

# 黑曲霉死菌与活性炭对直接耐晒翠蓝 FBL 的吸附性能

孟雪娇<sup>1</sup> 熊小京<sup>1\*</sup> 黄艺海<sup>2</sup> 卢昌义<sup>2</sup> 郑天凌<sup>3</sup>

(1 厦门大学环境科学研究中心, 厦门 361005)

2 厦门大学嘉庚学院环境科学与工程系, 厦门 361005

3 厦门大学生命学院应用环境微生物研究所, 厦门 361005)

**摘要** 采用批式实验, 系统考察了黑曲霉死菌和活性炭的粉剂投加量, 染料初始浓度, pH 和反应时间对酞菁染料 FBL 脱色效果的影响; 并采用扫描电镜图像, 分析吸附剂的结构变化。结果表明, 对于 FBL 染料的吸附处理, 黑曲霉死菌粉剂与活性炭粉剂适宜的吸附条件为: 酸性至弱碱性 pH 下, 投加量为 8 g/L; 黑曲霉死菌粉剂比活性炭粉剂的吸附速度快、脱色性能高、抗染料浓度负荷冲击能力强。扫描电镜图像分析显示, 黑曲霉死菌粉剂所具有的多层纤维结构为吸附染料分子提供较大的比表面。

**关键词** 黑曲霉死菌粉 活性炭粉 酞菁染料 吸附性能

中图分类号 X703.1 文献标识码 A 文章编号 1673-9108(2010)06-1317-04

## Adsorption behavior of phthalocyanine dye FBL by inactivated *Aspergillus niger* and activated carbon

Meng Xuejiao<sup>1</sup> Xiong Xiaojing<sup>1\*</sup> Huang Yihai<sup>2</sup> Lu Changyi<sup>2</sup> Zheng Tianling<sup>3</sup>

(1. Environmental Science Research Center, Xiamen University, Xiamen 361005, China)

2 Department of Environmental Science and Engineering Tan Kah Kee College, Xiamen University, Xiamen 361005, China

3 Institute of Applied Environmental Microbiology, School of Life Sciences, Xiamen University, Xiamen 361005, China)

**Abstract** By using the batch experiments, four factors such as initial dye concentration, dosage of adsorbent, pH and contact time on the adsorption behavior of phthalocyanine dye FBL by inactivated *Aspergillus niger* and activated carbon were investigated. The adsorbent samples were characterized by scanning electron microscope (SEM). Results showed that the best adsorption conditions of inactivated *Aspergillus niger* and activated carbon were lower pH values and the dosage of adsorbent 8 g/L. The inactivated *Aspergillus niger* possessed higher decolorization capacity and adsorption rate than activated carbon. SEM analysis showed that inactivated *Aspergillus niger* has fiber structure, which could adsorb more dye molecules.

**Key words** *Aspergillus niger*; activated carbon; phthalocyanine dye; adsorption behavior

生物吸附技术因其具有处理能力强, 使用方便, 二次污染小等特点, 在废水处理中的应用越来越受到关注<sup>[1]</sup>, 而生物吸附剂的选择及其使用条件的优化是该技术应用中的关键。霉菌因其制备简单、吸附性能高、固液分离容易等优点而成为生物吸附剂的开发热点<sup>[2]</sup>。研究表明, 霉菌活体和死体对污水中常见的重金属离子和部分染料分子均显示出不同程度的吸附效果<sup>[3-5]</sup>。

印染废水中含有多种生物难降解染料, 至今达标处理必须依赖活性炭吸附。为了开发比活性炭更高效的生物吸附剂, 考虑到霉菌活体存在着易产生有毒物质和容易变质等问题, 死体易于储存和运输

工艺过程简单等特点<sup>[6]</sup>, 本研究以黑曲霉死菌粉剂为生物吸附剂、活性炭粉剂为对照, 以酞菁类染料直接耐晒翠蓝 FBL 为处理对象, 系统考察吸附剂投加量, 染料初浓度, pH 以及吸附时间等因素对两类吸附剂的脱色性能影响, 并采用扫描电镜观察吸附剂的结构变化, 探讨该生物吸附剂在印染废水处理中

基金项目: 深港创新圈项目(08-Lh-04); 福建省科技计划项目(2009Y0048)

收稿日期: 2009-06-17 修订日期: 2009-10-05

作者简介: 孟雪娇(1984~), 女, 硕士研究生, 主要从事废水处理技术研究工作。E-mail: mengxuejiao@xmu.edu.cn

\* 通讯联系人, E-mail: xiongj@xmu.edu.cn

的应用可行性。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

#### 1.1.1 试剂

酞菁类直接耐晒翠蓝(福建省泉州三兴化工染料商行);黑曲霉菌种(厦门大学生命科学学院应用微生物研究所);马铃薯葡萄糖琼脂培养基,液体培养基成分如下:葡萄糖 10 g/L,  $K_2HPO_4$  2 g/L,  $CaCl_2$  0.1 g/L,  $MgSO_4 \cdot 7H_2O$  0.5 g/L,  $NH_4Cl$  0.1 g/L, 硫胺 0.002 g/L; 粉状活性炭(粒径 0.075 mm, 东莞晶茂炭素有限公司)

#### 1.1.2 仪器

UV-V is 9200紫外可见分光光度仪(北京瑞利分析仪器公司生产); inoLab pH720 pH计(德国WTW公司); SKY-2102C 恒温培养振荡器(上海苏坤实业有限公司); DHG-914A 烘箱(上海精宏实验设备有限公司); 高压灭菌锅(中国区域精艺兴业科技有限公司); XL-30 环境扫描电子显微镜(Philips-FEI公司)。

### 1.2 实验方法

#### 1.2.1 生物吸附剂的制备

将在冰箱冷冻保存的菌种接种于新鲜的固体培养基上, 30℃培养 4~7 d, 用无菌水冲洗长有孢子的斜面, 制成一定浊度的孢子悬液, 再按一定的接种量接种于灭过菌(121℃, 20 min)的培养基中, 摇床培养(30℃, 150 r/min) 72 h后, 经灭菌处理后用4层纱布过滤得死菌丝球, 用去离子水反复冲洗菌体数次, 于80℃下烘干至恒重, 研磨后过100目筛<sup>[7]</sup>, 得到黑曲霉死菌粉剂, 干燥保存备用。

#### 1.2.2 操作方法

准确称取一定量的干粉菌体或活性炭粉, 装入含有50 mL染料溶液的250 mL的锥形瓶中, 经HCl或NaOH调节pH至所需值, 置于恒温摇床, 在150 r/min, 30℃进行吸附反应。单因素影响试验时, 24 h后取样; 反应时间影响实验时, 按所设定的时间间隔进行取样; 经抽滤后得上清液, 用分光光度仪于染料最大吸收波长( $\lambda_{max} = 608 \text{ nm}$ )测得上清液吸光度, 分别算出吸附量和脱色率。

形态分析: 吸附剂经24 h的染料吸附处理后, 经离心分离, 清洗, 烘干后研磨成粉末状, 用环境扫描电子显微镜观察并采集吸附前后的吸附剂图像, 对死菌粉剂的内部结构进行分析。

### 1.2.3 吸附容量与脱色率

单位吸附剂的染料吸附量  $Q_e$  由下式算出:

$$Q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{W} \quad (1)$$

式中,  $Q_e$  为单位质量吸附剂吸附染料的量 (mg/g);  $C_0$  为染料溶液初始浓度 (mg/L);  $C_e$  为达到平衡后溶液中染料浓度 (mg/L);  $V$  为染料溶液的体积 (L);  $W$  为吸附剂的投加量 (g)。

脱色率  $\varphi$  由下式算出:

$$\varphi(\%) = \frac{(C_0 - C_e)}{C_0} \times 100\% \quad (2)$$

## 2 结果与讨论

### 2.1 吸附剂投加量对脱色效果的影响

染料初浓度为50 mg/L时, 黑曲霉死菌和活性炭的粉剂投加量与脱色率和吸附量的关系如图1所示。可以看出, 死菌粉剂的脱色率在投加量增至6 g/L时线性上升至88%, 在投加量至8 g/L以上时稳定于94.3%; 与之相对照, 活性炭粉剂的脱色率在投加量增至2 g/L时迅速升到63%, 之后随投加量的增加逐渐上升, 在投加量至8 g/L以上时稳定于96%。该结果表明, 2种吸附剂处理FBL染料的最适投加量应为8 g/L。

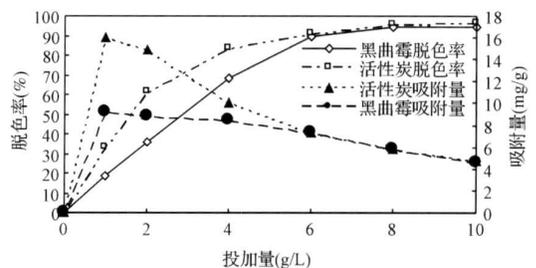


图1 投加量对脱色效果的影响

Fig. 1 Effects of adsorbent dosage on decolorization efficiency

图中还可看出, 黑曲霉死菌粉剂与活性炭粉对染料的吸附量均在投加量为1 g/L附近时达到最大, 之后随着投加量的增加逐渐降低, 当投加量从6 g/L增至10 g/L时, 2种吸附剂对染料的吸附容量相同, 从7.5 mg/g逐渐降至4.5 mg/g, 吸附量与脱色率总体上呈相反的变化趋势。此外, 与活性炭粉相比, 死菌粉剂的吸附量变化幅度较小, 表明投加量对死菌粉剂吸附性能的影响不明显, 因而对于水质

变动较大的染料废水处理, 使用死菌粉剂更为合适。

### 2.2 染料初浓度对吸附效果的影响

染料初浓度对脱色率与吸附容量的影响如图 2 所示。由图可知, 黑曲霉死菌粉剂与活性炭粉的脱色率, 在染料初浓度为 50 mg/L 时分别为 99.9% 和 97.8%, 而当初浓度增至 100 mg/L 时分别降为 95% 和 63%; 黑曲霉死菌的吸附量一直是高于活性炭粉剂, 当初浓度在 100 mg/L 以上增大时, 吸附量的差异逐渐加大; 染料初浓度在 200 mg/L 范围内增大时, 活性炭粉剂的吸附性能呈显著降低趋势, 而黑曲霉死菌粉剂的吸附性能的降低并不明显, 显示出良好的稳定性。由此可见与活性炭粉相比, 单位质量黑曲霉死菌粉剂具有更大的“纳污空间”, 即具有相对较强的抗染料浓度负荷冲击能力。

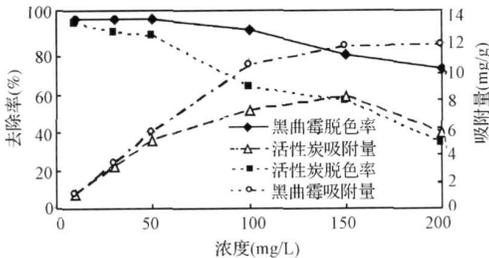


图 2 染料初浓度对脱色效果的影响

Fig 2 Effect of initial dye concentration on decolorization efficiency

### 2.3 pH 对脱色效果的影响

染料溶液 pH 对脱色效果的影响如图 3 所示。由图可知, 黑曲霉死菌粉剂的脱色率在溶液 pH 低于 3 时为 100%, 在 pH 由 3 增至 9 时逐渐降到 89%。据既往的报道, 低 pH 条件下死菌粉剂表面的功能基团被质子化<sup>[8]</sup>, 而染料分子带负电, 这有利于死菌粉剂靠静电引力作用吸附染料, 维持较高的脱色效果; 而在高 pH 时, 因菌体表面功能基团质子化程度的减小而使脱色效果下降。活性炭粉剂的脱色率, pH 在低于 2 和 3~9 时, 分别为 100% 和 91.3~97.8%。由于活性炭粉结构中含有的极性基团较少, 因而溶液 pH 的变化对表面吸附能的影响不明显。

### 2.4 反应时间对吸附量的影响

2 种粉剂对染料的脱色率与吸附量的时间变化如图 4 所示。由图可知, 黑曲霉死菌粉剂对染料的吸附非常快, 在开始的 5 min 内脱色率迅速升到

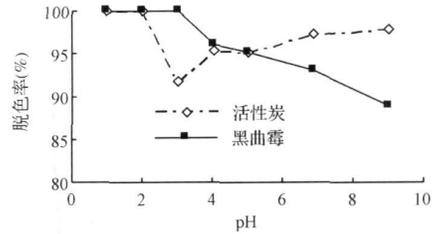


图 3 染料溶液 pH 对脱色效果的影响

Fig 3 Effect of pH on decolorization efficiency

73%, 吸附量已达到 4 mg/g 以上; 当反应至 40 min 时脱色率超过了 93%, 此时吸附已接近平衡点。而活性炭粉的吸附相对较慢, 反应进行到 180 min 时脱色率也只上升到 74% 左右, 此时的吸附量为 4.23 mg/g 之后吸附渐近平衡点, 在 300 min 时活性炭粉吸附量略有下降, 出现脱附现象, 说明活性炭粉对染料的结合力较弱。

从图 4 的数据可算出, 黑曲霉死菌粉剂与活性炭粉的最大吸附速度分别为 0.8 mg/(g·min) 和 0.023 mg/(g·min), 吸附速度约相差 35 倍。根据吸附速度差的数量级, 可初步判定黑曲霉死菌粉剂对染料的吸附作用, 不仅是靠表面力引起的物理吸附, 而且还需要菌体表面极性基团引起的化学吸附。

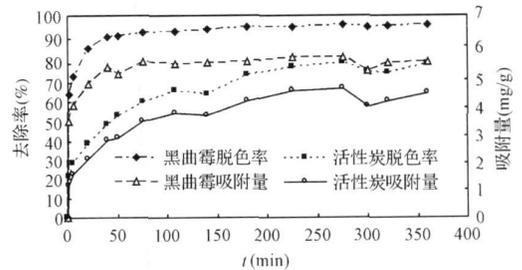


图 4 反应时间对脱色效果的影响

Fig 4 Effect of reaction time on decolorization efficiency

### 2.5 吸附前后两类吸附剂的 SEM 图像分析

黑曲霉死菌粉剂吸附前后的 SEM 图像如图 5(a) 和 (b) 所示。可观察到吸附前的黑曲霉死菌粉剂内部仍然保留有原菌所具有的多层纤维结构, 具有较大的吸附比表面。对比吸附后的图像, 发现死菌粉剂内部的纤维结构已模糊不清, 可以认为吸附反应是发生在纤维的内外表面。活性炭粉吸附前后的 SEM 图像如图 5(c) 和 (d) 所示。可观察到吸附前后的活性炭粉的瓦砾碎片结构清晰, 说

明吸附主要发生在碎片的内孔表面。可以推测,具有管状的纤维结构是黑曲霉死菌粉剂的吸附性能优于活性炭粉的主要原因。

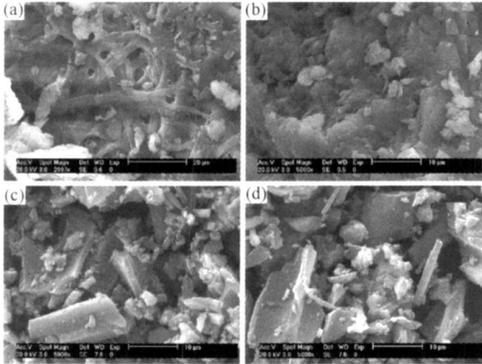


图5 吸附染料前后生物吸附剂(a b)和活性炭(c d)的SEM扫描图

Fig 5 SEM images of the biomass (a b) and activated carbon (c d) before and after adsorption

### 3 结论

对于FBL染料的吸附处理,黑曲霉死菌粉剂与活性炭粉剂适宜的投加量为8 g/L,可在酸性至弱碱性的pH范围内吸附脱色率均能保持在90%以上;由于黑曲霉死菌粉剂的最大吸附速度约为活性炭的35倍,黑曲霉死菌粉剂对染料的吸附是靠物理吸附

和化学吸附协同作用。扫描电镜图像分析表明,具有管状的纤维结构是黑曲霉死菌粉剂的吸附性能优于活性炭粉末的主要原因。

### 参考文献

- [1] 程永前, 蒋大和, 陆雍森. 白腐真菌脱色降解染料废水的试验研究. 给水排水, 2006, 32(3): 52~55
- [2] 张书军. 应用青霉菌 BX1 活体吸附水中活性艳蓝 KN-R. 环境科学, 2004, 25(1): 87~90
- [3] Kapoor A, V iiaraghavan T. Heavy metal bioadsorption sites in *A. niger*. Bioresource Technology, 1997, 61(3): 221~227
- [4] 刘桂萍, 陈晓霞, 刘长风, 等. 霉菌 TM-3 的成球条件及其对染料的吸附脱色研究. 环境保护科学, 2008, 34(2): 28~31
- [5] 刘效梅, 辛宝平, 徐文国, 等. 黑曲霉对水溶性染料的吸附研究. 化工环保, 2006, 25(5): 341~345
- [6] Jianlong W. Bioadsorption of copper (II) by chemically modified biomass of *Saccharomyces cerevisiae*. Process Biochem., 2002, 37(8): 847~850
- [7] Nepradit S., Thiravetyan P., Towprayoon S. Application of waste metal hydroxide sludge for adsorption of azo reactive dyes. Water Research, 2003, 37(4): 763~772
- [8] 张惠, 戴友芝, 唐受印. 曲霉菌体吸附水中六价铬的研究. 工业用水与废水, 2005, 36(2): 37~40