

罗隽, 胡勇有, 仲海涛. 2007. 烟束曲霉菌丝球对 Cr(VI) 的去除——还原与吸附作用 [J]. 环境科学学报, 27(10): 1585 - 1592

Luo J, Hu Y Y, Zhong H T. 2007. Removal of Cr(VI) in solution by *Aspergillus fumisynnematus* mycelia: reduction and biosorption [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 27(10): 1585 - 1592

## 烟束曲霉菌丝球对 Cr(VI) 的去除——还原与吸附作用

罗隽<sup>1</sup>, 胡勇有<sup>1,\*</sup>, 仲海涛<sup>2</sup>

1. 华南理工大学环境科学与工程学院, 广州 510640

2. 华南农业大学资源与环境学院, 广州 510642

收稿日期: 2006-10-29 录用日期: 2007-07-16

**摘要:**采用投加烟束曲霉(*Aspergillus fumisynnematus*)菌丝球的方法去除含铬废水中的 Cr(VI), 通过研究模拟含铬废水中 Cr(VI) 与总 Cr 浓度及 pH 值的变化规律来确定烟束曲霉菌丝球对 Cr(VI) 的去除作用。结果表明, 烟束曲霉菌丝球对 Cr(VI) 的去除作用包括还原与吸附, 以还原作用为主, 兼有一定程度的吸附。适宜条件(30℃, 150 r·min<sup>-1</sup>, pH=1.30, 投加量 10.0 g)下菌丝球能在 48 h 内将 100 mL 浓度为 10~200 mg·L<sup>-1</sup> Cr(VI) 溶液中的 Cr(VI) 全部去除, 其中对总 Cr 的吸附率为 30%~50%, 对 Cr(VI) 的还原率则达到了 99% 以上, 吸附平衡后解吸出来的 Cr 的形态 95% 以上为 Cr(III)。考察了溶液初始 pH 值、Cr(VI) 初始浓度、菌丝球投加量及温度对菌丝球去除 Cr(VI) 作用的影响。结果表明, 菌丝球只有在低 pH 值时才能达到对 Cr(VI) 较好的去除效果。溶液初始 pH 值及 Cr(VI) 初始浓度的降低、菌丝球投加量及温度的升高均能提高菌丝球对 Cr(VI) 的去除率, 溶液初始 pH 值的降低及菌丝球投加量的增加均可提高菌丝球对总 Cr 的吸附率, 温度则主要通过改变菌丝球的结构形态来影响菌丝球对总 Cr 的吸附作用。菌丝球对 Cr(VI) 及 Cr(III) 均存在吸附作用, 吸附在菌丝球上的 Cr(VI) 在酸性环境下易被还原成 Cr(III)。

**关键词:**烟束曲霉; 菌丝球; 还原; 吸附; Cr(VI)

文章编号: 0253-2468(2007)10-1585-08 中图分类号: X703.1 文献标识码: A

## Removal of Cr(VI) in solution by *Aspergillus fumisynnematus* mycelia: reduction and biosorption

LUO Jun<sup>1</sup>, HU Yongyou<sup>1,\*</sup>, ZHONG Haitao<sup>2</sup>

1. College of Environmental Science and Engineering, SCUT, Guangzhou 510640

2. College of Resource and Environment, SCAU, Guangzhou 510642

Received 29 October 2006; accepted 16 July 2007

**Abstract:** The live fungus, *Aspergillus fumisynnematus*, is capable of reducing Cr(VI) to Cr(III), adsorbing Cr onto its surface, and thus removing Cr(VI) from solution. The concentration of Cr(VI) and total Cr, and pH were determined to investigate the removal of Cr(VI) by the live mycelia from an artificial Cr(VI)-containing solution. The results indicate that the live mycelia could remove Cr(VI) within 48 h from a solution with initial Cr(VI) concentration from 10 to 200 mg·L<sup>-1</sup>. The adsorption rate of Cr was 30%~50%, while the removal rate could reach 95%. Desorption experiments indicated that mainly Cr(III) was bound to the surface of the mycelia. The influence of pH, Cr(VI) concentration, biomass concentration and temperature on Cr(VI) removal were also evaluated. The pH was the most significant impact factor and a higher removal rate depended on a lower pH. The Cr removal rate increased with a decrease in pH and Cr(VI) concentration, and with an increase in biomass concentration and temperature. In general, the adsorption rate increased with an increase in biomass concentration and a decrease in pH, and temperature affected the adsorption rate by affecting the structural conformation of the mycelia. Cr(VI) and Cr(III) were adsorbed by the mycelia at the same time. When adsorbed on the mycelia surface, the Cr(VI) was converted to Cr(III) in a short time in an acid environment (pH 1.5).

**Keywords:** *Aspergillus fumisynnematus*; mycelia; reduction; adsorption; Cr(VI)

基金项目: 广州市环境保护局资助项目(穗计[006])

Supported by the Environment Bureau Foundation of Guangzhou (No. 006)

作者简介: 罗隽(1983—), 男, 硕士研究生, E-mail: luojunji@ gmail. com \* 通讯作者(责任作者)

Biography: LUO Jun (1983—), male, E-mail: luojunji@ gmail. com \* Corresponding author

## 1 引言 (Introduction)

采用生物法去除含铬废水中 Cr(VI) 是目前研究的热点之一, 海草 (Park *et al.*, 2005a)、藻类 (Gupta *et al.*, 2001)、真菌 (Seki *et al.*, 2005)、细菌 (Nourbakhsh *et al.*, 2002) 及其它如米糠 (Singh *et al.*, 2005)、麦秆 (Li *et al.*, 2004) 等生物材料均被用作 Cr(VI) 的去除剂, 并取得了不错的效果。在众多生物材料中, 真菌由于容易获取、成本低廉, 对 Cr(VI) 的去除效果良好, 目前备受研究者的关注, 其中研究最多的一种为真菌根霉属。根霉属是一种广谱生物吸附剂, 对染料及重金属等均有良好的吸附作用。土耳其的 Sag 和 Kutsal 以及印度的 Bai 和 Abraham 等人在对根霉活体及化学改性后的死菌体吸附 Cr(VI) 的作用、吸附热力学及吸附动力学等展开的系列研究 (Sag *et al.*, 1998, 2000; Bai *et al.*, 2001, 2002) 中发现, 少根根霉吸附 Cr(VI) 的最佳 pH 值为 2.0, 最佳温度为 45℃, 在最佳条件下菌体对浓度为  $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  及  $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  的 Cr 的吸附率可分别达到 100% 和 99%。此外, 对酵母菌去除 Cr(VI) 的研究也有较多报道, Muter 等人细致研究了处于对数增长期的假丝酵母 (*Candida utilis*) 活菌对 Cr(VI) 的去除作用及培养基对 Cr(VI) 去除的影响 (Muter *et al.*, 2001, 2002) 后指出, 假丝酵母对 Cr(VI) 有很强的吸附能力, 但实验中培养基对 Cr(VI) 的还原作用应引起足够的关注。尹华等对酵母菌活菌体吸附 Cr(VI) 的生物化学特性、影响因素及作用机理进行了探讨, 并将其与活性污泥联用处理实际电镀废水 (尹华等, 2004; 叶锦韶等, 2005), 结果显示, 其对 Cr(VI) 的最高去除率可达 99.5%。近年来, 也有研究者开展采用曲霉去除 Cr(VI) 的研究工作, 其中最有代表性的是韩国的 Park 等 (2005b) 采用黑曲霉 (*Aspergillus niger*) 进行 Cr(VI) 的去除性能的研究, Deepa 等对黄曲霉活体及经热处理和化学处理过的菌体在 Cr(VI) 稀溶液及含铬废水中的吸附作用也进行过相关的探讨 (Deepa *et al.*, 2006)。

一直以来, 人们的研究工作主要偏重于菌体对 Cr(VI) 的吸附上, 对被菌体吸附后 Cr(VI) 的转化规律则关注不多, 且对吸附机理的解释往往局限于“阴离子的交换吸附”作用。最近 Park 等在采用黑曲霉 (*Aspergillus niger*) 死菌体及化学改性后的昆布 (*Ecklonia sp.*) 去除 Cr(VI) 的研究中, 对 Cr(VI) 去

除机理提出了新的观点 (Park *et al.*, 2005a, 2005b)。他们认为, 在酸性环境下 Cr(VI) 极易被生物体还原成 Cr(III), 而大多数 Cr(VI) 是通过还原作用去除的。菌体对 Cr(VI) 及 Cr(III) 均有吸附作用, 被吸附的 Cr(VI) 会不断被转化成 Cr(III)。但他们的观点至今尚未得到广泛认同及充分的实验数据支持。

本实验室筛选到一株 Cr(VI) 高效去除菌烟束曲霉 (*Aspergillus fumisynnematus*), 并确定了烟束曲霉菌丝球在模拟含铬废水中去除 Cr(VI) 的适宜条件 (胡勇有等, 2005)。在此基础上, 本文拟对其活体菌丝球在模拟含铬废水中 Cr(VI) 的去除作用及其生物体形态结构的变化进行详细的研究, 测定烟束曲霉菌丝球对 Cr(VI) 的吸附率和还原率, 探索初始 pH 值、Cr(VI) 初始浓度、投加量、温度等对其除 Cr(VI) 作用的影响, 并对菌丝球去除 Cr(VI) 的机理进行初步讨论。本研究旨在为揭示曲霉生物除 Cr(VI) 过程中 Cr(VI) 的转化规律及去除机理, 以及为生物法在实际含铬废水处理中的应用提供基础理论依据。

## 2 材料与方法 (Materials and methods)

### 2.1 材料

2.1.1 仪器与试剂 UV-2000 型紫外可见分光光度计 (美国 Unico 公司), BS110S 型电子天平 (德国 SARTORIUS 公司), CRMDX-280 型高压灭菌锅 (上海申安医疗器械厂), SPX-150 型生化培养箱 (上海跃进医疗器械厂), HZQ-Q 全温振荡器 (哈尔滨东联电子技术开发有限公司), 便携式 pH/ORP 测定仪 (新加坡 EcoScan 公司), GZX-DH 电热恒温干燥箱 (上海跃进医疗器械厂)。

2.1.2 供试菌株 烟束曲霉 (*Aspergillus fumisynnematus*), 为半知菌从梗孢科曲霉属, 筛选自广东省广州市某电镀厂下水道活性污泥, 于 2004 年由本实验室分离纯化获得, 并由广东省微生物分析测试中心鉴定。

2.1.3 培养基 葡萄糖 10 g,  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  1 g,  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  1 g,  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  0.5 g,  $\text{NaCl}$  0.5 g,  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  0.75 g, 酵母浸膏 1 g, 三蒸水 1000 mL。

2.1.4 供试水样 用三蒸水及在电热恒温干燥箱中 150℃ 下干燥 2 h 的分析纯  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  试剂定量配制模拟含铬废水储备液, Cr(VI) 浓度为  $1000 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ , 冰箱保存。实验时用储备液稀释制得实验水样。

## 2.2 Cr(VI)浓度及总Cr浓度测定方法

Cr(VI)浓度采用二苯碳酰二肼分光光度法于540 nm波长处测定。总Cr浓度采用高锰酸钾高温氧化及二苯碳酰二肼分光光度法测定。

## 2.3 实验设计

**2.3.1 菌丝球使用前的预处理** 从富集培养基中取出培养了72 h的烟束曲霉菌丝球,为消除培养基对Cr(VI)去除的影响,先用三蒸水清洗3遍,后移入100 mL离心管中,加满三蒸水;在5000 r·min<sup>-1</sup>转速下离心10 min,滤去上层清液,再用三蒸水清洗2次,过滤并用滤纸充分吸干菌丝球中的水分后备用。

**2.3.2 菌丝球对模拟含铬废水中Cr(VI)的去除实验** 实验在250 mL锥形瓶中进行,Cr(VI)溶液体积准确定量至100 mL。以菌丝球投加量为10.0 g,Cr(VI)初始浓度为50 mg·L<sup>-1</sup>,pH值为1.30,温度为30℃及振荡速度为150 r·min<sup>-1</sup>为基本条件进行实验。测定溶液中Cr(VI)浓度、总Cr浓度、COD及pH值等4个指标的变化。

**2.3.3 菌丝球对Cr(III)的去除实验** 以100 mL 50 mg·L<sup>-1</sup>的Cr(III)溶液为模拟含铬废水,其它基本条件不变进行实验,测定溶液中Cr(VI)浓度、总Cr浓度、COD及pH值等4个指标的变化以考察菌丝球对Cr(III)的吸附性能。

**2.3.4 菌丝球对Cr吸附平衡后的解吸实验** 分别用100 mL 0.5 mol·L<sup>-1</sup>的H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>及100 mL 1.0 mol·L<sup>-1</sup>的NaOH溶液对Cr吸附平衡的菌丝球进行解吸,解吸时间为24 h。

## 2.3.5 不同因素对菌丝球去除Cr(VI)的影响实验

在基本条件下,分别改变其中1个影响因素,测定去除实验过程中溶液Cr(VI)浓度及总Cr浓度的变化以考察其对菌丝球去除Cr的影响,这些因素包括:**① 初始pH值:**以H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>及NaOH调节溶液初始pH值,每隔1.0为1个梯度,pH值范围为1.0~7.0,并与基本条件时进行对比;**② Cr(VI)的初始浓度:**10、25、50、100 mg·L<sup>-1</sup>及200 mg·L<sup>-1</sup>;**③ 投加量:**7.5 g, 10.0 g及15.0 g;**④ 温度:**20℃,30℃和40℃。

## 2.4 吸附及去除性能的表征

以去除率(*R*)表示菌丝球在溶液中对Cr(VI)的还原性能,以吸附率(*A*)表示菌丝球对总Cr的吸附性能,分别用以下2式计算:

$$R = \frac{C_{1,0} - C_{1,t}}{C_{1,0}} \times 100\% \quad (1)$$

式中,*R*为去除率;*C<sub>1,0</sub>*为Cr(VI)初始浓度;*C<sub>1,t</sub>*为时间*t*时Cr(VI)浓度。

$$A = \frac{C_{2,0} - C_{2,t}}{C_{2,0}} \times 100\% \quad (2)$$

式中,*A*为吸附率;*C<sub>2,0</sub>*为总Cr初始浓度;*C<sub>2,t</sub>*为时间*t*时总Cr浓度。

## 3 结果(Results)

### 3.1 烟束曲霉菌丝球对Cr(VI)的还原与吸附作用

在上述基本条件下测定了溶液中Cr(VI)浓度、总Cr浓度及pH值随时间的变化情况,并据此计算出溶液中Cr(III)随时间的变化情况(如图1所示)。溶液中Cr(VI)的浓度随时间迅速降低,24 h内浓度降为0。而Cr(III)的浓度则在24 h内上升至34.2 mg·L<sup>-1</sup>,48 h时为33.9 mg·L<sup>-1</sup>。在8 h内,溶液的pH值从1.30上升为1.60, Cr(VI)被完全去除后溶液pH值不再升高而有轻微下降。48 h时溶液pH值为1.42,比初始时上升了0.12个单位。

由图1还可看出,48 h时溶液中总Cr浓度为33.9 mg·L<sup>-1</sup>,即约有32.2%的总Cr被菌丝球吸附。在8 h内溶液中总Cr浓度持续下降,至8 h时,总Cr浓度降至最低值30.9 mg·L<sup>-1</sup>(吸附率39.2%);8 h后溶液总Cr浓度有所波动,其中24 h时总Cr浓度升高至34.2 mg·L<sup>-1</sup>(吸附率31.6%),而48 h时总Cr的浓度又降低至33.9 mg·L<sup>-1</sup>(吸附率32.2%)。由图1可见,24 h与48 h时的吸附率基本一致,故可认为48 h时菌丝球对

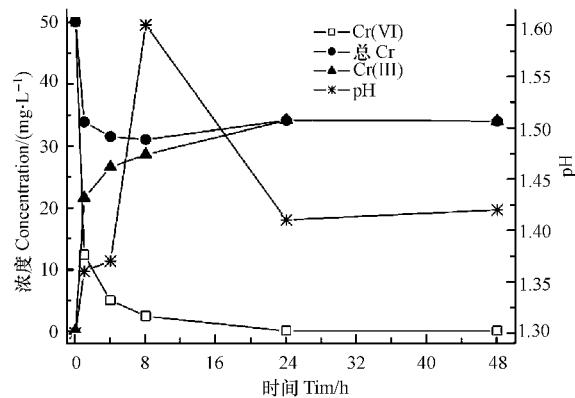


图1 总Cr、Cr(VI)、Cr(III)及溶液中的pH值随时间的变化

Fig. 1 Total Cr, Cr(VI), Cr(III) and pH over time (Initial conditions: 10.0 g mycelia, pH 1.30, 30℃, 150 r·min<sup>-1</sup>, Cr(VI) 50 mg·L<sup>-1</sup>)

Cr的吸附已达平衡.

随去除实验的进程菌丝球壁逐渐变薄，并发生菌丝球的解体情况，溶液中漂浮着的离散菌丝球的数量随时间不断增加.

### 3.2 Cr吸附平衡后的烟束曲霉菌丝球中Cr的解吸及其形态

用强酸做解吸剂易将被吸附的Cr解吸，但解吸的同时会将被吸附的Cr(VI)转化成Cr(III). 用强碱解吸虽然速度较慢，但不会发生Cr(VI)的还原作用(Park *et al.*, 2005a, 2005b). 故分别用H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>及NaOH溶液做解吸剂对吸附48h(吸附平衡)的菌丝球进行解吸，结果如表1所示. 由表可知，被H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>解吸的Cr全部为Cr(III)，而被NaOH溶液解吸的Cr超过95%为Cr(III)，仅极少量为Cr(VI). 这表明，吸附在菌丝球上的Cr的形态绝大部分为Cr(III).

表1 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>及NaOH溶液对菌丝球上Cr的解吸效果

Table 1 Variation of Cr desorption of live mycelia by H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and NaOH digestion mg

解吸剂	Cr(VI)解吸量	Cr(III)解吸量
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0	1.61
NaOH	0.07	1.52

### 3.3 烟束曲霉菌丝球对Cr(III)的吸附作用

为了解烟束曲霉菌丝球对不同形态Cr的吸附作用，本次实验还考察了基本条件下菌丝球在Cr(III)溶液中对Cr的吸附效果，结果如图2所示. 在48 h内菌丝球对Cr(III)的最大吸附率仅约15%，远低于在Cr(VI)溶液中8 h的最大吸附率(39.2%). 在Cr(III)的吸附过程中，溶液pH值随着菌丝球对Cr吸附率的增加而降低. 菌丝球的解

体不明显，48 h后仍可保持原来的完整形状.

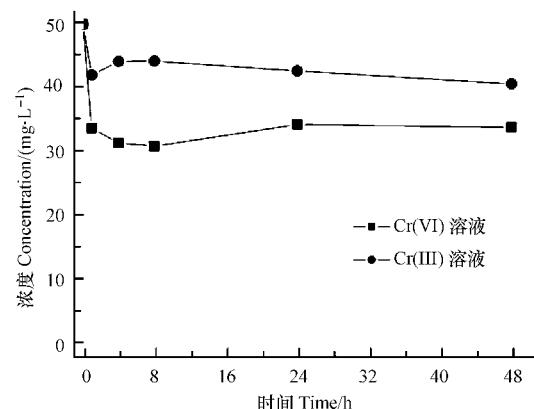


图2 菌丝球吸附作用下在Cr(VI)及Cr(III)溶液中总Cr的变化

Fig. 2 Variation of total Cr in Cr(VI) and Cr(III) solution while being adsorbed by live mycelia (Initial conditions: 10.0 g mycelia, pH 1.30, 30 °C, 150 r·min⁻¹, Cr(III) 50 mg·L⁻¹)

### 3.4 烟束曲霉菌丝球质量及溶液中COD的变化

为定量描述菌丝球在去除实验中形态结构的改变程度，测定了基本条件下初始溶液分别为50 mg·L⁻¹的Cr(VI), 50 mg·L⁻¹的Cr(III)及三蒸水(空白试样)时48 h后烟束曲霉菌丝球质量及溶液中COD的变化(见表2). 48 h后，空白试样的菌丝球质量减轻了2.80 g，Cr(III)溶液中的菌丝球质量减轻了2.70 g；而Cr(VI)溶液中的菌丝球质量则减轻了4.21 g，与空白试样及Cr(III)溶液中菌丝球的减重相比，减重量大大增加. 初始时各试样的COD均为0 mg·L⁻¹(Cr(VI)溶液中扣除了Cr(VI)对COD测定的影响)，实验过程各试样的COD不断增加. 48 h后，空白样的COD增加至223.6 mg·L⁻¹，Cr(III)溶液中COD增加至220.4 mg·L⁻¹，而Cr(VI)溶液中COD则高达1322.9 mg·L⁻¹.

表2 48 h时体系总重量、菌丝球质量及COD浓度变化

Table 2 Variation of total weight, weight of mycelia and COD concentration over 48 h

处理	总质量/g		菌丝球质量/g		菌丝球减质量 (48h)/g	COD/(mg·L⁻¹)	
	0h	48h	0h	48h		0h	48h
Cr(VI)50mg·L⁻¹	216.1	215.8	10.07	5.86	4.21	0	1322.9
Cr(III)50mg·L⁻¹	217.6	217.4	10.07	7.30	2.70	0	220.4
三蒸水	215.0	214.8	10.07	7.27	2.80	0	223.6

### 3.5 不同因素对烟束曲霉菌丝球去除Cr的影响

3.5.1 溶液初始pH值 图3为溶液初始pH值为1.0~4.0时烟束曲霉菌丝球对Cr(VI)的去除效果. 结果显示，还原Cr(VI)的较佳初始pH值为2.0

以下，此时烟束曲霉菌丝球在48 h内可将100 mL浓度为50 mg·L⁻¹的Cr(VI)完全还原. 菌丝球还原Cr(VI)的能力随溶液初始pH值的增大而减弱，当初始pH值为4.0时，其48h时的还原率仅为43.5%，

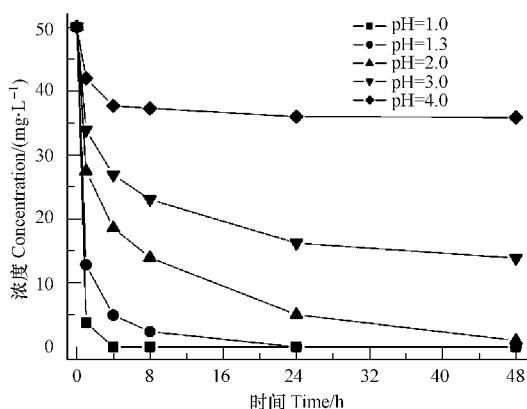


图3 不同pH值下菌丝球对Cr(VI)的去除效果

Fig. 3 Effect of pH on Cr(VI) removal by live mycelia (Initial conditions: 10.0 g mycelia, 30°C, 150 r·min<sup>-1</sup>, Cr(VI) 50 mg·L<sup>-1</sup>)

还原作用已大为减弱,至24 h时,还原作用停止,此时溶液pH值为6.96,接近中性。

表3为不同初始pH值下48 h内所测得的烟束曲霉菌丝球对Cr(VI)最大去除率、对Cr的最大吸附率及达到时所需要的时间。由表可见,达到对Cr的最大吸附率的时间总要比达到对Cr(VI)的最大去除率的要短。当菌丝球对Cr(VI)的去除率达到最大时,其对Cr的吸附率并非最大值。初始pH值为1.3时,对Cr的吸附率最大且作用时间最短,8 h时对Cr的吸附率为39.2%。初始pH为2.0,对Cr的吸附率也可达到39.2%,但需要24 h。其余初始pH值下菌丝球对Cr的最大吸附率与之相比均要低一些。

表3 不同初始pH时菌丝球对Cr最大去除率及所需时间

Table 3 Time and maximum removal rates of Cr at different initial pH values

初始pH	Cr(VI)		Cr	
	最大去除率	所需时间/h	最大去除率	所需时间/h
1.0	100%	4	34.9%	1
1.3	100%	24	39.2%	8
2.0	100%	48	39.2%	24
3.0	72.3%	48	34.2%	48

3.5.2 Cr(VI)初始浓度 如图4所示,在基本条件下初始浓度为10~200 mg·L<sup>-1</sup>的Cr(VI)均可在48 h内被完全去除,其时间-去除率曲线较为相似。起始1 h内是菌丝球对Cr(VI)快速去除阶段,此时的去除速率(单位时间的去除率)很高,且初始浓度越低其去除速率就越高。1 h时菌丝球对不同

初始pH	Cr(VI)		Cr	
	最大去除率	所需时间/h	最大去除率	所需时间/h
4.0	31.1%	48	24.5%	8
5.0	28.2%	48	18.8%	24
6.0	27.3%	48	16.5%	24
7.0	26.5%	48	15.1%	24

初始浓度的Cr(VI)的去除率均在45%以上,对初始浓度为10 mg·L<sup>-1</sup>时的Cr(VI)去除率达到了100%。随着溶液中Cr(VI)浓度的不断降低,去除速率也不断降低。

图5是不同Cr(VI)初始浓度下烟束曲霉菌丝球对溶液中Cr的吸附情况。对应于不同Cr(VI)初

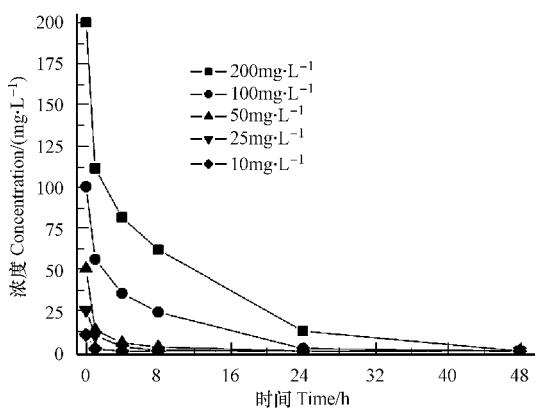


图4 菌丝球对不同初始浓度Cr(VI)的去除

Fig. 4 Effect of initial Cr(VI) concentration on Cr(VI) removal by live mycelia (Initial conditions: 10.0 g mycelia, pH 1.30, 30°C, 150 r·min<sup>-1</sup>)

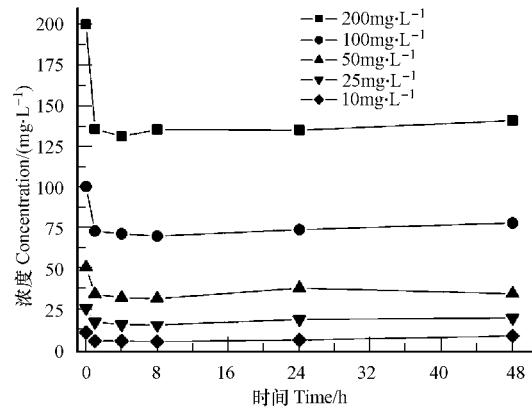


图5 菌丝球对不同初始浓度总Cr的去除

Fig. 5 Effect of initial Cr(VI) concentration on total Cr removal by live mycelia (Initial conditions: 10.0 g mycelia, pH 1.30, 30°C, 150 r·min<sup>-1</sup>)

始浓度菌丝球对总Cr的吸附率顺序为： $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} > 25 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} > 50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} > 100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} > 200 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ，其中初始浓度为 $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时的吸附率最大(达56.9%)，而初始浓度为 $200 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时的最大吸附率只有30.7%。对应于不同Cr(VI)初始浓度单位质量菌丝球对Cr的吸附量顺序为： $200 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} > 100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} > 50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} > 25 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} > 10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ，初始浓度为 $200 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时单位质量菌丝球对Cr的吸附量最大，达到 $0.614 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ (湿重)。

**3.5.3. 菌丝球投加量** 如图6所示，随着菌丝球投加量的增大，单位时间内菌丝球对Cr(VI)的去除量也相应增加。不同投加量的菌丝球对Cr(VI)去除效果在前8 h内是有差异的，8 h后不同投加量的菌丝球对Cr(VI)的去除效果相差不大。此外，投加量为7.5 g时，对Cr(VI)的去除效果与投加量为10.0 g及15.0 g的差别较大，最大时可超过16%；而投加量10.0 g与15.0 g的Cr(VI)去除效果差异就小得多。

菌丝球对Cr的吸附有着类似的规律。投加量越大菌丝球对Cr的吸附量就越大。不同菌丝球投加量的时间-总Cr去除曲线形状相似，对Cr的最大吸附量均在4~8 h时达到最大，此后逐渐趋于稳定。

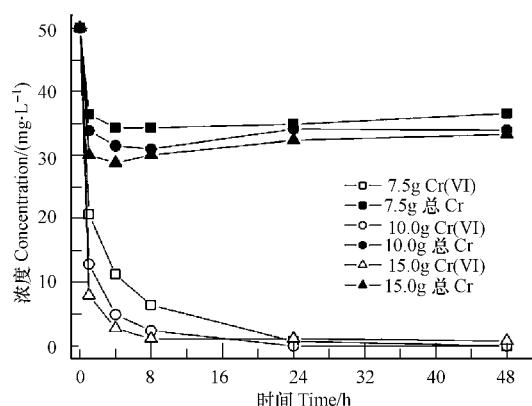


图6 不同投加量时菌丝球对Cr的去除

Fig. 6 Effect of biomass concentration on Cr removal by live mycelia Initial conditions: pH 1.30, 30°C, 150 r·min<sup>-1</sup>, Cr(VI) 50 mg·L<sup>-1</sup>

**3.5.4. 温度** 如图7所示，不同温度下烟束曲霉菌丝球对Cr(VI)的去除效果排序为： $40^\circ\text{C} > 30^\circ\text{C} > 20^\circ\text{C}$ 。 $20^\circ\text{C}$ 和 $30^\circ\text{C}$ 时菌丝球对Cr(VI)的去除曲线基本重叠，完全去除 $100 \text{ mL}$ 浓度 $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的Cr(VI)均需要24 h，而 $40^\circ\text{C}$ 时则只要4 h。

不同温度下反应1 h时的菌丝球对Cr的吸附

率几乎相同，约为35%，但1 h以后 $40^\circ\text{C}$ 时的吸附率明显下降，至24 h以后维持在12%左右， $30^\circ\text{C}$ 及 $20^\circ\text{C}$ 时的吸附率则大致为32%~38%。 $48 \text{ h}$ 内按温度的吸附效果排序为： $20^\circ\text{C} > 30^\circ\text{C} > 40^\circ\text{C}$ 。观察到 $40^\circ\text{C}$ 时菌丝球的解体现象十分明显，到 $48 \text{ h}$ 时大部分菌丝球已解体，溶液变得十分浑浊。

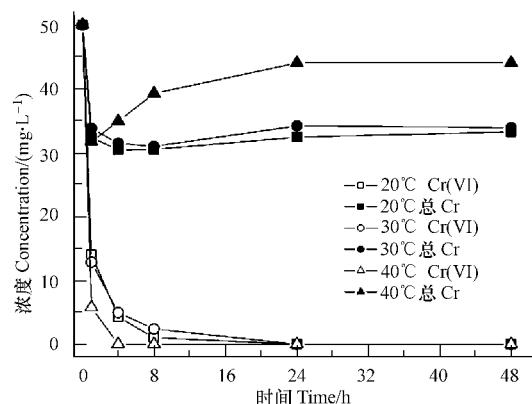


图7 不同温度时菌丝球对Cr的去除

Fig. 7 Effect of temperature on Cr removal by live mycelia (Initial conditions: 10.0 g mycelia, pH 1.30, 150 r·min<sup>-1</sup>, Cr(VI) 50 mg·L<sup>-1</sup>)

#### 4 讨论 (Discussion)

##### 4.1 烟束曲霉菌丝球对Cr(VI)的还原作用

酸性环境中Cr(VI)有着极高的氧化还原电位(标准状态下约+1.3 V)，与生物体接触时极易被生物还原成Cr(III)。菌丝球对Cr(VI)的完全还原需建立在溶液中足够的H<sup>+</sup>存在的基础上(Park et al., 2005a)。菌丝球的还原能力很大程度上依赖溶液初始pH值的大小，溶液的初始pH值越小可提供的H<sup>+</sup>越多，菌丝球对Cr(VI)的还原效率也就越高。随着溶液初始pH值的升高，菌丝球对Cr(VI)的还原效率不断降低，当初始pH值高于3.0时，溶液中的H<sup>+</sup>已经不足以维持菌丝球对Cr(VI)的还原作用，此时菌丝球对Cr(VI)的还原率会停留在一个相对较低的水平上而无法达到对Cr(VI)的完全去除。

##### 4.2 烟束曲霉菌丝球对Cr的吸附作用

Park等指出，在Cr(VI)溶液中菌丝球可能同时存在对Cr(VI)及Cr(III)2种吸附作用，且这2种吸附作用同步进行。在强酸性环境中，被吸附在菌丝球上的Cr(VI)作为电子受体，菌丝球自身作为电子供体，菌丝球所吸附的Cr(VI)会逐渐被还原成Cr(III)。由于与菌体表面上的带正电基团间

发生排斥作用,还原所得的Cr(III)一部分会被释放至溶液中去,而另一部分则被菌丝球上的亲Cr(III)基团(主要是邻近的带负电基团)所吸附,继续留在菌丝球上(Park *et al.*, 2005a, 2005b).本实验中,烟束曲霉菌丝球对Cr(III)溶液中Cr的吸附率只有15%左右,而在Cr(VI)溶液中对Cr的吸附率则维持在30%~40%之间;解吸实验显示,此时吸附在菌丝球上的Cr形态绝大部分是Cr(III).很显然,单以菌丝球对Cr(III)的吸附能力很难达到如此高吸附率,而唯一合理的解释便是菌丝球对Cr(VI)和Cr(III)均有一定的吸附作用.由于菌丝球在酸性环境下对Cr(VI)的强还原能力导致菌丝球上吸附的Cr(VI)逐渐被还原成Cr(III),从而解吸实验中被解吸的Cr绝大部分为Cr(III).这与Park等的观点是吻合的.

#### 4.3 Cr的还原与吸附过程中菌丝球的变化

三蒸水中菌丝球的减重及COD浓度的变化情况表明,在强酸性且不添加营养物的环境中,菌丝球容易发生内源呼吸作用导致菌丝球质量有一定程度的减轻及溶液中COD浓度的升高,但变化幅度并不大.Cr(III)溶液中的情况与三蒸水中基本类似,但Cr(VI)溶液中菌丝球的减重及COD浓度的变化则大得多.这表明烟束曲霉菌丝球在Cr(VI)溶液中除同样具有内源呼吸作用外,还作为主要的还原剂在氧化-还原反应中被消耗,生成了分子量较小的有机物.在这一过程中,菌丝球球壁会不断变薄、破碎、解体,其中一部分反应生成物会溶解在溶液里,结果导致菌丝球质量的大幅度减轻及溶液中COD浓度的相应地大幅升高.

#### 4.4 菌丝球对Cr的吸附过程特征

理论上,当菌丝球对Cr的吸附达到平衡时,溶液中总Cr的浓度应维持在一定水平上保持相对稳定.然而,实验测得在菌丝球达到对Cr的最大吸附后总Cr浓度出现波动,在温度为40℃时最为明显.推断其原因,其一,被吸附到菌丝球上的Cr(VI)被还原成Cr(III)并部分释放至溶液中去,使得溶液中的总Cr浓度有所升高;其二,菌丝球发生解体并溶解,原本吸附在菌丝球上的Cr被重新释放至溶液中去,此时菌丝球上H<sup>+</sup>亦会被同时释放,故可观察到溶液pH值降低的现象.40℃下吸附1 h后溶液中总Cr浓度随时间不断升高,其主要原因是菌丝球强烈的解体.而在基本条件下24 h时溶液中总Cr浓度较之8 h时升高的现象则与上述2个

原因均有关系.这是因为基本条件下菌丝球的解体相对40℃时要轻微得多,当菌丝球表层脱落溶解后,菌丝球的主体结构仍在,会重新吸附溶液中的Cr,致使48 h时溶液中的总Cr浓度又会降低.

#### 4.5 菌丝球还原与吸附Cr的影响因素

溶液的初始pH值无疑是影响菌丝球对Cr的去除(吸附与还原)最为关键的因素,菌丝球在pH值低于2.0时对Cr有良好的去除效果,在48 h内可将100 mL浓度为10~200 mg·L<sup>-1</sup>的Cr(VI)完全还原.实际电镀废水中Cr的浓度常在此范围内,且一般具有强酸性,可见烟束曲霉对电镀废水中铬的去除将会有良好的应用前景.菌丝球的投加量越大,对Cr的去除效果就越好,但投加量的增加与去除效果的提高并不成比例,过量菌丝球的投加量并不能有效提高其对Cr的去除效果.在100 mL Cr(VI)溶液中菌丝球的投加量以10.0 g为宜,加大投加量对去除作用的提高并不明显.较高的温度对Cr(VI)的还原是有利的,40℃时的还原速率远远大于30℃及20℃时的情况就可以证明这一点.然而较高的温度却不能提高菌丝球对Cr的吸附率,反而使菌丝球严重解体,导致菌丝球对Cr的吸附率随时间不断减小.

### 5 结论(Conclusions)

1) 在pH值为1.30、温度为30℃、投加量为10.0 g、Cr(VI)初始浓度为50 mg·L<sup>-1</sup>的基本条件下,烟束曲霉菌丝球可在48 h内完全去除溶液中的Cr(VI).其去除机理以还原作用为主,同时还有一定程度的吸附作用.

2) 溶液初始pH值、Cr(VI)初始浓度、菌丝球的投加量及温度均对菌丝球去除Cr(VI)的效果产生影响.只有在pH值低于2.0的条件下,菌丝球对Cr(VI)才能完全去除,在pH值为1.3时能达到对Cr(VI)最好的吸附及还原效果,菌丝球对初始浓度为10~200 mg·L<sup>-1</sup> Cr(VI)溶液中的Cr(VI)均可完全去除.菌丝球的投加量以10.0 g为宜,温度以30℃时较佳,温度更高时会影响菌丝球的结构形态,从而影响菌丝球对Cr(VI)的吸附作用.

3) 烟束曲霉菌丝球对Cr(VI)及Cr(III)均有吸附作用,吸附在菌丝球上的Cr(VI)在酸性环境下易被还原成Cr(III),导致最终吸附在菌丝球上的Cr的形态几乎全部转化为Cr(III).

**责任编辑简介:** 胡勇有(1964—),男,教授,博士生导师,主要从事水污染控制技术方面研究。E-mail: ppyyhu@scut.edu.cn。

#### References:

- Bai S R, Abraham T E. 2001. Biosorption of Cr(VI) from aqueous solution by *Rhizopus arrhizus* [J]. *Bioresource Technology*, 79: 73—81
- Bai S R, Abraham T E. 2002. Studies on enhancement of Cr(VI) biosorption by chemically modified biomass of *Rhizopus nigricans* [J]. *Water Res*, 36:1224—1236
- Deepa K K, Sathishkumar M, Binupriya A R, et al. 2006. Sorption of Cr(VI) from dilute solutions and wastewater by live and pretreated biomass of *Aspergillus flavus* [J]. *Chemosphere*, 62: 833—840
- Gupta V K, Shrivastava A K, Jain N. 2001. Biosorption of chromium (VI) from aqueous solutions by green algae *Spirogyra* species [J]. *Water Res*, 35(17): 4079—4085
- Hu Y Y, Liu T M. 2005. Screening and adsorptivity to Cr(VI) of *Aspergillus Fumisynnematus* Strain in HLS-6 [J]. *Journal of South China University of Technology (Natural Science Edition)*. 33(9): 73—76 (in Chinese)
- Li C, Chen H Z, Li Z H. 2004. Adsorptive removal of Cr(VI) by Fe-modified steam exploded wheat straw [J]. *Process Biochemistry*, 39:541—545
- Mutter O, Patmalnieks A, Rapoport A. 2001. Interrelations of the yeast *Candida utilis* and Cr(VI): metal reduction and its distribution in the cell and medium [J]. *Process Biochemistry*, 36:963—970
- Mutter O, Lubinya I, Millers D, et al. 2002. Cr(VI) sorption by intact and dehydrated *Candida utilis* cells in the presence of other metals [J]. *Process Biochemistry*, 38:123—131
- Nourbakhsh M N, Kilicarslan S, Ilhan S, et al. 2002. Biosorption of Cr<sup>6+</sup>, Pb<sup>2+</sup> and Cu<sup>2+</sup> ions in industrial waste water on *Bacillus* sp. [J]. *Chem Eng Jour*, 85: 351—355
- Park D, Yun Y S, Park J M. 2005a. Studies on hexavalent chromium biosorption by chemically -treated biomass of *Ecklonia* sp. [J]. *Chemosphere*, 60: 1356—1364
- Park D, Yun Y S, Jo J H, et al. 2005b. Mechanism of hexavalent chromium removal by dead fungal biomass of *Aspergillus niger* [J]. *Water Res*, 39: 533—540
- Sağ Y, Aksu Ü A Z, Kutsal T. 1998. A comparative study for the simultaneous biosorption of Cr(VI) and Fe(III) on *C. vulgaris* and *R. arrhizus*: application of the competitive adsorption models [J]. *Process Biochemistry*, 33(3): 273—281
- Sağ Y, Kutsal T. 2000. Determination of the biosorption heats of heavy metal ions on *Zoogloea ramigera* and *Rhizopus arrhizus* [J]. *Biochemical Engineering Journal*, 6: 145—151
- Sağ Y, Aktay Y. 2002. Kinetic studies on sorption of Cr(VI) and Cu(II) ions by chitin, chitosan and *Rhizopus arrhizus* [J]. *Biochemical Engineering Journal*, (12):143—153
- Seki H, Suzuki A, Maruyama H. 2005. Biosorption of chromium(VI) and arsenic(V) onto methylated yeast biomass [J]. *Colloid and Interface Science*, 281: 261—266
- Singh K K, Rastogi R, Hasan S H. 2005. Removal of Cr(VI) from wastewater using rice bran [J]. *Colloid and Interface Science*, 290: 61—68
- Ye J S, Yin H, Peng H, et al. 2005. Biosorption on chromium waste water by *Sporobolomycetaceae* sp. [J]. *Journal of Jinan University (Natural Science)*, 26(3):401—405 (in Chinese)
- Yin H, Ye J S, Peng H, et al. 2004. Adsorbing capability of chromium-galvanized waste water by yeast-active sludge [J]. *Environmental Science*. 25(3):61—64 (in Chinese)

#### 中文参考文献:

- 胡勇有, 刘铁梅. 2005. 烟束曲霉 HLS-6 的筛选及其对 Cr(VI) 的吸附特性[J]. 华南理工大学学报, 33(9):73—76
- 叶锦韶, 尹华, 彭辉, 等. 2005. 捷孢酵母对含铬废水的生物吸附[J]. 暨南大学学报(自然科学版), 26(3):401—405
- 尹华, 叶锦韶, 彭辉, 等. 2004. 酵母菌-活性污泥法吸附处理含铬电镀废水的性能[J]. 环境科学, 25(3):61—64