

红树林内源真菌 *Fusarium* sp. #ZZF51 吸附 Cu^{2+} 的研究*

阳海斌¹, 谭倪¹, 邓昌爱¹, 孙曼¹, 余志刚², 林永成²

(1. 南华大学化学化工学院, 湖南 衡阳 421001;

2. 中山大学化学与化学工程学院, 广东 广州 510275)

摘要: 采用生物吸附法去除废水中 Cu^{2+} , 研究了南海红树林内源真菌 *Fusarium* sp. #ZZF51 吸附 Cu^{2+} 的行为特性、吸附模型及吸附机理。结果表明: 受试菌吸附 Cu^{2+} 的吸附平衡时间为 90 min, 常温常压下吸附最佳 pH 值为 6.5, Cu^{2+} 初始浓度 50 mg/L, 吸附时间 90 min, 此时受试菌对 Cu^{2+} 的吸附率和吸附容量分别为 82.14% 和 20.53 mg/g。Langmuir 方程比 Freundlich 方程能更好地描述该受试菌对 Cu^{2+} 的平衡吸附行为。通过比较受试菌吸附 Cu^{2+} 前后红外光谱图得知, 在吸附过程中, 羟基和羧基都起着十分重要的作用。

关键词: 红树林内源真菌; *Fusarium* sp. #ZZF51; 生物吸附; Cu^{2+}

中图分类号: X171.5 **文献标志码:** A **文章编号:** 0529-6579 (2012) 01-0063-04

Biosorption of Copper (II) by the Mangrove Endophytic Fungus *Fusarium* sp. #ZZF51

YANG Haibin¹, TAN Ni¹, DENG Chang'ai¹, SUN Man¹, SHE Zhigang², LIN Yongcheng²

(1. School of Chemistry and Chemical Engineering, University of South China, Hengyang 421001, China;

2. School of Chemistry and Chemical Engineering, Sun Yat-sen University, Guangzhou 510275, China)

Abstract: To remove copper (II) from wastewater, the biosorption of copper (II) by the mangrove endophytic fungus *Fusarium* sp. #ZZF51 from the South China Sea was studied in this work. The biosorption equilibrium time of copper (II) ions onto the tested fungus powders was determined to be 90 min. The optimized condition was pH 6.5, copper (II) initial concentration 50 mg/L, adsorption time 90 min with 82.14% of removal efficiency, and 20.53 mg/g of biosorption capacity. The experimental data were analyzed by using the Langmuir model and the Freundlich model. The result indicated that the Langmuir isotherm model provided better correlation with the experimental data. The FTIR analysis confirmed that hydroxyl and carboxyl groups both gave an important contribution to the copper (II) adsorption process.

Key words: mangrove endophytic fungus; *Fusarium* sp. #ZZF51; biosorption; copper (II)

含 Cu^{2+} 废水是最常见的重金属废水之一, 它多产自金属表面处理、电镀、冶炼、加工及石油化工等行业。铜虽然是人体生长所必需的微量元素, 但过量并难以降解的重金属铜通过食物链在人体内富集却具有较大的毒性, 可造成人体肝肾损害、肠胃痉挛及贫血等症状^[1]。目前, 处理含 Cu^{2+} 废水主要有化学沉淀、溶解、渗析、电解、反渗透、蒸

馏、树脂离子交换与活性炭吸附等方法^[2-5], 上述方法虽在一定程度上取得了较好效果, 但普遍存在二次污染, 且成本高, 尤其是对痕量含 Cu^{2+} 废水的处理效果较差, 正因如此, 它们的应用便受到了极大限制^[6]。生物吸附法以其高效廉价, 适应的 pH 值和温度范围宽, 选择性好且对低浓度废水 (重金属质量浓度 1 ~ 100 mg/L) 处理效果好等优

* 收稿日期: 2011-09-01

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (20072058); 湖南省科技发展资助项目 (2010FJ3014); 南华大学博士启动基金资助项目 (5-2007-XQD-002); 衡阳市科技发展资助项目 (2009KJ08)

作者简介: 阳海斌 (1983 年生), 男, 硕士研究生; 通讯作者: 谭倪; E-mail: tannii@21.cn

点而广受关注^[7-8]。在过去十多年里,生物吸附法处理含重金属离子废水已被广泛的研究^[9-10],就微生物吸附而言,之前对含 Cu^{2+} 废水进行处理的微生物主要来源于陆地^[11-12],而对海洋来源微生物的研究却非常少。由于海洋环境的特殊性(高盐、高压、低温、少光照、贫营养、局部高温等)和微生物在生态系统中的功能,海洋微生物现已具有自己特殊的种属及独特的代谢方式,并产生了许多结构新颖的代谢产物^[13-14],所以从海洋微生物中寻找优良的重金属吸附剂将为重金属污染废水处理提供一条新的途径。

红树林内源真菌 *Fusarium* sp. #ZZF51 采自湛江海域,前述工作初步表明,它具有强吸 Cu^{2+} 的能力^[15]。为全面系统地研究该受试菌对 Cu^{2+} 的生物吸附,本文从 Cu^{2+} 的初始浓度、pH 值、吸附时间等方面讨论受试菌对 Cu^{2+} 的吸附行为特性,并初步探讨其吸附模型和吸附机理。

1 实验材料和方法

1.1 实验材料

1.1.1 实验仪器 UV-8500 紫外仪(上海天美科学仪器有限公司)、PHS-3C pH 计(上海鹏顺科学仪器有限公司)、Spectrum GX 傅里叶-红外光谱仪(美国 Perkin Elmer 设备有限公司)。

1.1.2 实验药品及试剂 氯化铜、二乙基二氨基硫代甲酸钠、HCl 以及 NaOH 均为 AR,蛋白胨 BR、葡萄糖 CR、酵母膏 BR、粗海盐为微生物养殖用。

1.1.3 菌种 受试菌 *Fusarium* sp. #ZZF51,由中山大学林永成教授研究组提供。

1.2 菌种培养

以 PDA 为培养基,4 °C 保存。发酵培养基为 GYP: 葡萄糖 10 g/L,蛋白胨 2 g/L,酵母膏 1 g/L,粗海盐 2 g/L, pH 值 7.0。500 mL 三角瓶内装培养液 300 mL,经 121 °C (0.1 mPa) 高温灭菌 15 min 后,接菌 100 瓶,共计 30 L,25 °C 静置培养 22 d,过滤,收集菌体,菌体经烘干、研磨后,100 目过筛并置于干燥器中保存备用。

1.3 静态吸附实验方法

准确移取一定浓度(1~70 mg/L)的氯化铜溶液 50 mL 于锥形瓶中,用 0.1 mol/L 的 HCl 或 NaOH 调节 pH 值,投加 0.1 g 受试菌粉,室温下置于振荡器中反应一定时间,然后 3 000 r/min 离心分离 10 min,取上清液测量 Cu^{2+} 的浓度,计算受试菌对 Cu^{2+} 的吸附率和吸附量。实验研究吸附时间、pH 值、 Cu^{2+} 的初始浓度对受试菌吸附 Cu^{2+} 的影响。每个试样重复 2 次并做空白对照,取平均值。

1.4 计算方法

$$\text{吸附量 } Q = (C_0 - C_e)V/m$$

$$\text{吸附率 } \eta = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100\%$$

其中, C_0 和 C_e 分别为 Cu^{2+} 的初始和平衡浓度, V 为溶液的体积, m 为吸附剂的质量。

2 实验结果与讨论

2.1 吸附模型

用 Langmuir 和 Freundlich 方程来拟合受试菌对 Cu^{2+} 的等温吸附过程,其模型参数见表 1。具体拟合方法如下:对 Langmuir 方程,以 $1/C_e$ 为横坐标、 $1/Q$ 为纵坐标得到一条直线,求出常数 K_a 和最大理论吸附量 Q_m 。在 Freundlich 方程中, K 和 n 分别是方程的常数,它们分别表征吸附容量和吸附强度的大小, C 是溶液的浓度,将方程两边取对数后,以 $\ln C_e$ 为横坐标、 $\ln Q$ 为纵坐标得到一条直线,求出常数 K 和 n 。

由表 1 可知,两种吸附等温线均可用来拟合本实验研究结果,但 Langmuir 方程比 Freundlich 方程更优,根据 Langmuir 方程计算出理论饱和吸附量为 28.65 mg/g,而实验所得到的最大吸附量为 27.93 mg/g。

2.2 吸附时间对吸附效果的影响

准确移取 50 mg/L 的氯化铜溶液于一系列锥形瓶中,调节 pH 值为 6.5,改变吸附作用时间,测定溶液中 Cu^{2+} 的浓度,计算吸附率和吸附量值,实验结果如图 1。

表 1 最佳条件下 Langmuir 和 Freundlich 吸附方程参数

Table 1 Langmuir isotherm and Freundlich isotherm constants under optimal conditions

模型方程	$Q_m/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	$K_a/(\text{L} \cdot \text{mg}^{-1})$	$K_b/((\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}) \cdot (\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})^{-1/n})$	n	R
$Q = Q_m K_a C_e / (1 + K_a C_e)$	28.65	0.551 3	/	/	0.990 3
$Q = K C_e^{1/n}$	/	/	4.26	1.45	0.783 2

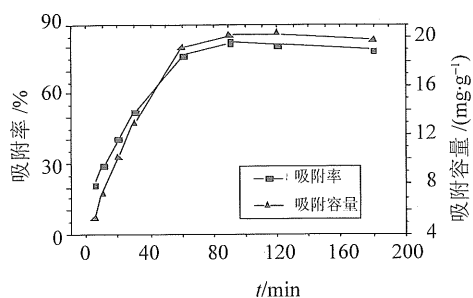


图 1 吸附时间的影响

Fig. 1 Effect of biosorption time on removal ratio

由图 1 可知, 随着时间的增加 (0 ~ 90 min), 菌体对 Cu^{2+} 的吸附量和吸附率值都迅速增大。在 90 min 时, Cu^{2+} 的吸附率达到最大 (82.14%), 同时菌体对 Cu^{2+} 的吸附容量为 20.53 mg/g。此后随着时间的增加, 溶液中 Cu^{2+} 的吸附量和吸附率不再增大。导致上述现象出现的原因可能为: 在吸附过程初期, 受试菌表面因具有大量活性吸附位点, 而吸附极有可能为单分子层吸附, 所以反应速度快, 吸附效率高。随着时间不断增加, 受试菌表面的吸附活性位点逐渐趋向饱和, 同时吸附过程中也伴有解吸现象, 因此溶液中 Cu^{2+} 的吸附率和吸附容量略有降低^[16]。

2.3 溶液 pH 值对吸附效果的影响

移取初始浓度为 50 mg/L 的氯化铜溶液于一系列锥形瓶中, 在室温下开展吸附实验, 结果表明: 受试菌对 Cu^{2+} 有较好的吸附, 不同初始 pH 值时的吸附情况如图 2。

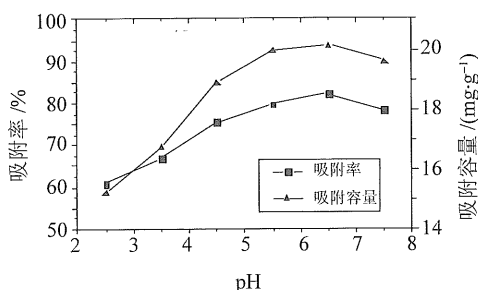


图 2 pH 值的影响

Fig. 2 Effect of initial pH of solutions on removal ratio

由图 2 可知, 当 pH 值为 6.5 时, 吸附量和吸附率同时达到最大。当 $\text{pH} < 6.5$ 时, 由于氢离子占据了大量的吸附活性位点, 即 Cu^{2+} 与细胞壁上官能团的结合几率相对较低, 因此吸附率和吸附容量均较小。随着 pH 值的增大, 官能团上的质子不断解离, 吸附率和吸附容量逐渐增大。但当 $\text{pH} > 6.5$ 时, 这对 Cu^{2+} 的吸附存在着不利影响, 因为

OH^- 本身是一种配位体, 它有和 Cu^{2+} 结合的倾向而形成沉淀, 因此吸附率和吸附容量反而下降^[12]。

2.4 初始浓度对吸附效果的影响

取不同浓度的 Cu^{2+} 溶液于一系列锥形瓶中, 调节 pH 值为 6.5, 各投加 0.1 g 受试菌粉, 室温下振荡吸附 90 min, 检测溶液中 Cu^{2+} 浓度, 计算吸附量和吸附率值 (如图 3)。

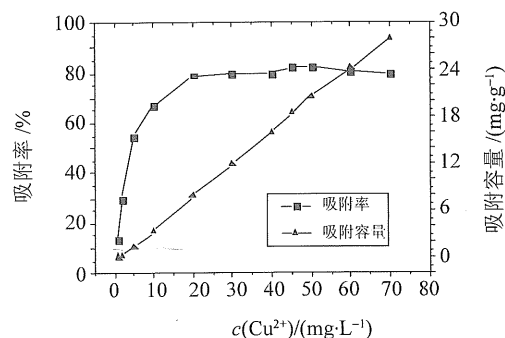


图 3 溶液初始浓度的影响

Fig. 3 Effect of initial concentration of solutions on removal ratio

由图 3 可知, 随着溶液中 Cu^{2+} 初始浓度的增大 (0 ~ 20 mg/L), 吸附量和吸附率迅速增加。 Cu^{2+} 浓度为 50 mg/L 时, 菌体对 Cu^{2+} 的吸附率达到最大 (82.14%)。 Cu^{2+} 浓度为 70 mg/L 时, 吸附量达到 27.93 mg/g。

2.5 红外光谱分析

据文献 [17 - 18] 报道, 细胞壁是重金属离子的主要积累场所, 金属离子可与细胞壁上的活性基团相结合。由图 4 (a) 可知: 在 3408 cm^{-1} 处观察到一个较宽的峰, 可能是 N—H 或 O—H 键的伸缩振动峰; 蛋白质是细胞壁的主要成分之一, 1649 cm^{-1} 处的吸附峰为酰胺 I 带 (由 C=O 的伸缩振动所产生), 1550 cm^{-1} 处的吸收峰为酰胺 II 带 (由 N—H 键的弯曲振动所产生), 1313 cm^{-1} 处的峰为酰胺 III 带 (由 C—N 键的伸缩振动所产生), 1313 cm^{-1} 处的吸收峰也可能由 P=O 与 C=S 的伸缩振动或 C—O 的伸缩振动所引起。 2920 cm^{-1} 和 1409 cm^{-1} 处的吸收峰分别为饱和烷烃 C—H 键的伸缩振动峰和弯曲振动峰。通过比较图 4 可以发现, 氨基或羟基的伸缩振动峰从 3408 cm^{-1} 移至 3450 cm^{-1} , 可能是由于氨基或羟基参与了吸附, 使得形成的氢键断开, 引起氨基或羟基的伸缩振动最大峰发生了位移。同时羰基的对称伸缩振动峰由 1649 cm^{-1} 移至 1631 cm^{-1} , 上述现象说明受试菌生物吸附 Cu^{2+} 时, 羟基和羰基都有着十分重要的贡献。

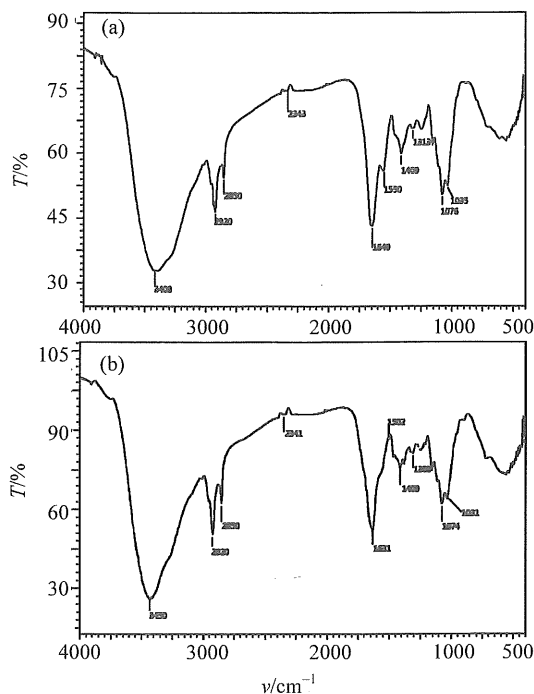


图 4 真菌 *Fusarium* sp. #ZZF51 吸附 Cu^{2+} 前 (a) 与吸附 Cu^{2+} 后 (b) 的红外光谱图

Fig. 4 FTIR spectra for *Fusarium* sp. #ZZF51 before (a) and after (b) absorption with copper (II)

3 结论

真菌 *Fusarium* sp. #ZZF51 对 Cu^{2+} 有一定的吸附能力, 其吸附 Cu^{2+} 的最佳吸附时间为 90 min, 最佳 pH 值为 6.5, 最佳浓度为 50 mg/L, 此时受试菌对 Cu^{2+} 的吸附容量为 20.53 mg/g, 吸附率为 82.14%。使用 Langmuir 方程和 Freundlich 方程对受试菌吸附 Cu^{2+} 进行拟合可知, 吸附过程更符合 Langmuir 方程。通过比较真菌 *Fusarium* sp. #ZZF51 吸附 Cu^{2+} 前后的红外光谱图得知, 在吸附过程中, 羟基和羰基都起着重要的作用。

参考文献:

- [1] KANDAH M, ABU AL-RUB F A, AL D N. The aqueous adsorption of copper and cadmium ions on sheep manure [J]. *Adsorpt Sci Technol*, 2003, 21: 501 - 509.
- [2] ACOSTA M P, VALAMAN E, LEITE S G F. Biosorption of copper by *Paenibacillus polymyxa* cells and their exopolysaccharide [J]. *World Journal of Microbiology & Biotechnology*, 2005, 21: 1157 - 1163.
- [3] 安会琴, 朱宝林, 吴红艳, 等. 钛酸盐纳米管与二硫化碳修饰钛酸盐纳米管的合成、表征及其去除重金属性能[J]. *高等学校化学学报*, 2008, 29(3): 439 - 444.
- [4] 姜玉, 庞浩, 廖兵. 甘蔗渣吸附剂的制备及其对 Pb^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Cr^{3+} 的吸附动力学研究[J]. *中山大学学报: 自然科学版*, 2008, 47(6): 32 - 36.
- [5] LOVELY D R, PHILLIPS E J P, GORBY Y A. Microbial reduction of uranium[J]. *Nature*, 1991, 350: 413.
- [6] SAEED A, IQBAL M, AKHTARM W. Removal and recovery of lead (II) from single and multimetal (Cd, Cu, Ni, Zn) solutions by crop milling waste (black gram husk) [J]. *Hazard Mater*, 2005, 117: 65.
- [7] GONG R, DING Y D, LIU H, et al. Lead biosorption by intact and pretreated spirulina maxima biomass [J]. *Chemosphere*, 2005, 58: 125 - 130.
- [8] ERTUGAY N, BAYHAN Y K. The removal of copper (II) ion by using mushroom biomass (*Agaricus bisporus*) and kinetic modeling [J]. *Desalination*, 2010, 255: 137.
- [9] OFAOMJA A E, NAIDOO E B, MODISE S J. Dynamic studies and pseudo-second order modeling of copper(II) biosorption onto pine cone powder [J]. *Desalination*, 2010, 251: 112.
- [10] 安鑫龙, 周启星, 李婷, 等. 田头菇菌丝体对镉、铅及其复合胁迫的生长与富集响应[J]. *中山大学学报: 自然科学版*, 2008, 9(47): 93 - 97.
- [11] 陈灿, 王建龙. 生物吸附法去除重金属离子的研究进展[J]. *环境科学学报*, 2010, 4(30): 673 - 701.
- [12] 谭倪, 邵长伦, 余志刚, 等. 海洋微生物次级代谢产物中醌类化合物的研究进展[J]. *中国天然药物*, 2009, 7(1): 71 - 80.
- [13] BUGNI T S, IRELAND C M. Marine-derived fungi: a chemically and biologically diverse group of microorganisms[J]. *Nat Prod Rep*, 2004, 21: 143 - 163.
- [14] TAN N, PAN J H, PENG G T, et al. A copper coordination compound produced by a marine fungus *Fusarium* sp. ZZF51 with active bioabsorption of Cu(II) ions [J]. *Chin J Chem*, 2008, 26(3): 516 - 521.
- [15] 朱一民, 沈岩柏, 魏德洲. 海藻酸钠吸附铜离子的研究[J]. *东北大学学报: 自然科学版*, 2003, 24(6): 589 - 591.
- [16] 白静, 秦芝, 王菊芳, 等. 粘红酵母对铀的吸附研究[J]. *光谱学与光谱分析*, 2009(5): 1218 - 1221.
- [17] 王战勇, 张晶, 苏婷婷. 啤酒废酵母菌对铜离子的吸附研究[J]. *南昌大学学报: 工科版*, 2007, 29(1): 62 - 65.
- [18] DANDAN L, QI L C, XIAO M L, et al. Kinetics and equilibrium of Cu(II) adsorption onto chemically modified orange peel cellulose biosorbents [J]. *Hydrometallurgy*, 2009, 95: 145 - 152.