

白腐菌处理染料废水的研究进展

边名鸿, 叶光斌, 杨跃寰

(四川理工学院生物工程学院, 四川 自贡 643000)

摘要:白腐菌是一种特殊的真菌,通过分泌特殊酶系能够降解多种人工合成的染料。对染料废水的处理方法及特点、白腐菌生物学特征及降解机理、白腐菌处理染料废水的优势进行概述,并介绍了白腐菌降解染料的研究现状,展望了白腐菌在染料废水处理方面的应用前景。

关键词:白腐菌;染料废水;降解;脱色

中图分类号:X791

文献标志码:A

引言

近年来,环境污染日益严重,其中水污染是重要因素之一,它严重地影响了人们的身体健康和生活质量。印染行业是用水大户,占整个纺织工业的80%^[1]。随着印染工业的迅速发展,染料品种和数量不断增加,目前我国产量已达到 1.5×10^5 t,位居世界前列,其中约有10% - 15%的染料随废水排入环境,对环境造成严重的污染^[2]。杂环类染料由于颜色鲜艳、发色强度高、牢固性能好,具有良好的染色性能而被广泛研究,这也意味着对该类染料的生产及使用中产生的废水的处理难度加大。随着国家对环境保护力度的加强和人们环境保护意识的增强,染料工业污染物排放标准的制定工作已经启动,这使染料废水的排放更加规范化,同时提高了对该类废水的处理要求。越来越多的企业力求有效的废水处理技术,越来越多的相关科学研究工作者也参与到了废水处理技术研究中。染料废水有机含量高,COD高,BOD/COD低,而且色度高,成分复杂,有毒性^[2-6],因此有关染料废水的有效处理及对环境、人体影响研究成为许多环保工作者的重要课题。

1 染料废水处理的方法及特点

染料废水是废水处理的难点,也是研究热点。从二

十世纪50年代起,相关科学工作者作了大量研究,形成了许多废水的处理方法。目前,染料废水处理方法分三种:化学法,物理处理法和生物法。

1.1 化学处理法

化学处理法有混凝法、氧化法及电化学法等方法。这几种方法的特点见表1。

表1 化学处理法

化学处理法	特 点
混凝法	向废水中添加化学物质,通过物理化学作用将原先溶于废水中或呈细微状态,不容易下沉、过滤的污染物,集集成大颗粒便于分离。这种方法投资少,处理量大,对疏水物质效果好。但对亲水性染料脱色效果差,COD去除率低。
电化学法	废水在直流电的作用下污染住址颗粒被极化、电泳,同时在两极发生强氧化和强还原作用,氧化或还原水溶性污染物。此法具有设备小、占地少、操作简单、COD去除率高的优点。但处理量不大,成本高。
氧化法	分为化学氧化法、超临界水氧化法和光电催化氧化法等。其特点为:COD去除率和脱色率都很高,但处理成本高,处理量不大。

1.2 物理处理法

物理方法主要有过滤法、吸附法、沉淀法及膜分离法等。这几种方法的特点见表2。

收稿日期:2013-03-05

基金项目:酿酒生物技术及应用四川省重点实验室项目(NJ2010-10)

作者简介:边名鸿(1979-),女,四川彭州人,讲师,硕士,主要从事发酵工程方面的研究,(E-mail)14659799@qq.com

表2 物理处理法特点

物理处理法	特 点
过滤法及沉淀法	常用于印染废水治理的预处理阶段,主要除去污水中颗粒悬浮物和其他容易沉淀的杂质,为后序工作做准备。
吸附法	利用多孔性物质吸附除去废水杂质。常用活性炭、活性硅藻土等。活性炭吸附,COD去除率和脱色率都在80%以上,但对不溶性杂质及悬浮固体基本没有吸附能力。活性硅藻土脱色率在90%以上,但耗酸量大,脱色过程中产生大量污泥。
膜分离法	成本高,但处理效果好,尤其是有机膜处理法。据报道纳米膜色度去除率几乎达到100%,COD去除率达98%。

1.3 生物学方法

物理、化学法脱色效果都很好,但是成本过高。因而生物法目前仍然是主要的染料废水处理方法,包括投菌法、表面活性污泥法及接触氧法等。传统的生物法缺点在于:微生物对培养条件有一定要求,难以适应染料废水水质波动大、染料种类多、毒性高的特点,除此还存在占地面积大、COD去除率低等特点^[7]。真菌技术是近来被引入到废水处理技术中的,主要是利用以黄孢原毛平革菌为代表的白腐菌对各种有害的、难降解的、在环境中宿存的异生物质,具有广谱、高效、低耗、适用性强的生物降解能力^[8]。

2 白腐菌对染料废水的降解机理及其优势

2.1 白腐菌的生物学特征

白腐菌属于担子菌纲,腐生在木材或死树桩上,引起木质腐烂,故此得名^[9]。其菌丝体为多核,少有隔膜,无锁状联合。多核的分生孢子常为异核,但孢子是同核体,存在同宗配合和异宗配合两种交配系统^[10-11]。它是整个碳素循环的中心,是已知的唯一能在纯系培养中将木质素降解成 CO_2 和 H_2O 的一类微生物^[5]。

白腐菌种类很多,其中典型的有:黄孢原毛平革菌(*phanerochaete chrysosporium*)、*Tinctoporia sp.*、特罗格粗毛盖菌(*Funaliatrogii*)、变色栓菌(*T. versicolor*)等。目前研究比较深入的是黄孢原毛平革菌(*phanerochaete chrysosporium*)。

2.2 白腐菌对染料废水的降解机理

白腐菌的降解活动发生在次级代谢过程。在培养基中营养物限制情况下,菌体细胞内会形成一系列酶系。首先产生 H_2O_2 的氧化酶,如胞内的葡萄糖氧化酶和胞外的乙二醛氧化酶。这些氧化酶在分子氧的参与下,氧化相应底物,而形成 H_2O_2 , H_2O_2 激活相应的过氧化物酶,过氧化物酶是反应启动者,先形成高度活性的

自由基中间体,然后以链反应方式产生许多不同自由基,促使底物氧化。其中比较重要的有LiP和MnP。LiP是一系列含有 Fe(III) -卟啉环(IX)血红素辅基的同功酶,能通过单电子氧化并引起一系列自由基反应。催化氧化富含电子的非酚类芳香族底物。而MnP是一系列血红素的同功酶,能催化氧化酚类、胺类等底物。此外,还有漆酶、还原酶、蛋白酶及其他酶的产生。从总体来看,白腐菌的降解机制就是产生 H_2O_2 的氧化酶和需要 H_2O_2 的过氧化物酶,形成一个有多种酶组成的降解系统,然后由酶启动一系列自由基链式反应降解底物^[12-13]。

2.3 白腐菌在染料废水处理方面的优势

白腐菌在处理废水特别是难降解的染料废水时,有以下几方面优势^[13-14]。

(1)非专一性。由白腐菌降解机制可知,白腐菌发酵产生的酶系催化降解有机物的反应是自由基反应,这种反应高度非特异性和无立体选择性,使得白腐菌能够降解各种不同结构的有机污染物,而不象酶和底物那样专一性强。

(2)动力学优势。细菌对基质的降解多为酶促反应,遵循米氏动力学,因此在对底物进行降解的时候需要一定浓度的污染物才能诱导相应的降解酶系产生。而白腐真菌的降解酶的诱导与底物无关,是靠营养物限制来启动的。因此白腐菌能够降解低微浓度的污染物,并能达到基本完全降解的程度。

(3)对其他微生物有拮抗作用。白腐菌生长pH值低,在营养物限制的培养环境中,不利于其他微生物的生长。同时能产生自由基氧化其它微生物的蛋白质、DNA致使其死亡。因而在整个降解系统中保持竞争上的优势。

(4)对营养物要求不高,能利用木屑、秸秆等农业废弃物,降低成本。

3 白腐菌发酵处理染料废水的主要影响因子

3.1 温度及pH

培养温度除黄孢原毛平革菌(37℃)外一般为30℃左右。茱荣^[15]等人对染料脱色真菌的选育及对合成染料的脱色实验中,发现在35℃时可获得较高的脱色率,此温度绝大部分菌种都能对实验染料有70%的脱色率,有的甚至达到90%。所有的白腐菌适宜的培养pH值都在4.5~5.0之间。大于5.5或小于3.5则显著抑制酶活。木质素降解酶对pH值很敏感,因此培养基中要给予足够的缓冲液以便有效地控制pH值^[16-18]。

3.2 培养基成分

3.2.1 碳源、氮源

培养基中碳源、氮源对木质素降解酶系统具有重要作用。碳源影响 H_2O_2 的产生,从而影响木质素酶活。木质素等物质的降解通常需要另外加入生长物质——共物质(cosubstrate)。共物质被认为是木质素降解系统各组分合成的能源。氮源对白腐菌生长影响不大,但大多数白腐菌只有在氮源不足的情况下才能在次级代谢阶段产生木质素过氧化酶和锰过氧化酶,从而诱发对染料的脱色和降解。木质素降解能力与培养基 C/N 比值有关,而与碳源和氮源的绝对含量无关。白腐菌种类不同,氮源的影响程度也有差异。培养基中的氮源浓度对 *phanerochaete chrysosporium* 的木质素降解酶酶活有很复杂的影响,增加氮源浓度会抑制酶活,增加碳水化合物反而有利于酶活增加。

3.2.2 微量元素的影响:

在培养基中加入 Zn^{2+} 、 Mg^{2+} 和 Mn^{2+} 等可以显著提高酶活,茱荣^[15]等研究表明 Mn^{2+} 、 Pb^{2+} 及 Fe^{2+} 可促进脱色, Ag^+ 、 Ca^{2+} 及 Hg^{2+} 对脱色存在抑制作用。另外,Tween80 也可以显著提高酶活。此外,硫脲、叠氮化钠、氰化物等会抑制白腐菌对染料的脱色和降解。

3.3 搅拌或者振荡

一般认为白腐菌在悬浮培养时,适当的搅拌有利于物质之间的传递,提高脱色和降解效果,如果剧烈搅拌或者振荡将抑制木质素降解酶的酶活。

3.4 溶氧

与假单胞菌属等要求厌氧环境来降解染料分子的情况不同,白腐菌发酵脱色和降解过程是一个氧化过程,需要高含氧环境。增加氧气量可促进脱色,分子氧也可诱导 *phanerochaete chrysosporium* 的木质素降解酶的产生。

除了上述影响因子外,染料成分的结构,进水浓度等因素也会影响白腐菌发酵处理染料废水的效率。当取代基为羟基、氨基、胺基时,白腐真菌对染料的脱色比较容易;而当取代基为甲基、甲氧基、羧基等基团时,白腐真菌对染料的脱色比较困难。此外有些分子结构非常相似的染料由于电子分布电荷密度及某些空间结构的差异也会引起降解效果的显著差异。

4 国内外相关研究现状及应用

20 世纪 80 年代《Science》首次报道了白腐菌中的黄孢原毛平革菌能向胞外分泌降解木质素的酶。Glenn^[19]等人于 1983 年首次报道了白腐菌黄孢原毛平

革菌对某些聚合染料废水的脱色作用,他们以 PolyB-411、PolyR-481、PolyY-606 三种染料为处理对象,实验表明这些聚合染料能够在木质素过氧化氢酶催化下降解。Yu Xing Wong^[20]等对白腐菌 *Trametes versicolor* 降解染料进行了研究,发现这类真菌在降解中漆酶起着重要作用,并且与染料的结构关系密切。Zhang Fu ming^[21]等从工业化和商业化应用的角度出发,详细研究了各种因素对白腐真菌降解染料废水的影响,认为菌种的耐冷性能和对廉价碳源的利用程度是实现商业化必须要解决的重要问题。

在白腐菌发酵反应器设计方面,国外科学家已试验了如流化床、生物转盘、生物滤池等多种反应器^[22]。Zhang Fu ming^[23]等多种反应器进行了对比研究,认为间歇进料流化床最适合染料 Orange II 的脱色。Mielgo I^[22]利用气相扰动床反应器对白腐真菌降解 Poly-478 进行了研究,脱色率在 65%~80% 之间,整个系统稳定运行 90 天。唐婉莹^[24]用白腐真菌处理还原染料和蒽醌染料废水时,效果很明显。

5 展望

(1)从上述分析可以看出,白腐菌可以在一定程度上改善对染料工业废水的处理效果,为工业废水处理开辟了新的思路。白腐菌可以进行液态和固态发酵,并且由于其酶系的非专一性,可以处理液态废水,也可以处理固态垃圾,进行土壤修复,因而应用前景极广。

(2)我国在应用白腐菌处理染料工业废水的研究时间不长,取得了很多成果,但仍有不少理论研究和实际应用问题需进一步探究。可以从以下几个方面进一步研究:①寻找、选育产酶稳定并对多种结构染料都能有效降解的菌种;②染料废水一般为碱性,如果可以通过细胞融合或基因工程方法获得在碱性条件下生长良好且有很好降解能力的菌株,将很大程度地节约成本;③进一步研究已有菌株的代谢调控机制,优化反应条件和发酵反应器的设计。

参考文献:

- [1] 徐成勇.白腐菌对染料脱色的降解作用的研究进展[J].生物工程进展,2002(1):57-60.
- [2] 李家珍.染料、染色工业废水处理[M].北京:化学工业出版社,1997.
- [3] 田玉萍,曾抗美.染料废水生化处理研究动态[J].资源开发与市场,2006,22(1):63-66.
- [4] 丁虹,高景峰,林世静.染料废水的微生物脱色的研

- 究进展[J].北京石油化工学院学报,2010,18(4):13-16.
- [5] 金敏,李君文.白腐菌处理染料废水的研究进展[J].环境污染治理技术与设备,2003,4(3):54-58.
- [6] Aggelis G, Ehaliotis C, Nerud F, et al. Evaluation of white-rot fungi for detoxification and decolorization of effluents from the green olive debittering process[J]. Appl. Microbial Biotechno, 2002, 59: 353-360.
- [7] 刘红梅.印染废水处理技术研究进展[J].纺织学报, 2007, 28(1): 116-119.
- [8] 程云,周启星.染料废水的研究进展[J].环境污染治理技术与设备,2003,24(6):56-60.
- [9] 朱建军.白腐真菌处理染料废水研究进展[J].四川环境,2006,25(6):86-90.
- [10] 阚振荣.白腐真菌对染料废水脱色及降解的研究进展[J].河北大学学报,2003,23(2):209-214.
- [11] 李望,韩文质.对污染物有独特降解作用的白腐真菌[J].生物学通报,1997,32(12):10-12.
- [12] Cameron M D, Timofeevski S. Enzymology of *Phanerochaete chrysosporium* with respect to the degradation of recalcitrant compounds and xenobiotics[J]. Appl Microbial Biotechno, 2000, 54: 751-758.
- [13] Dawen Gao, Lina Du, Jiaoling Yang, et al. A critical review of the application of white rot fungus to environmental pollution control[J]. Critical Reviews in biotechnology, 2010, 30(1): 70-77.
- [14] 袁素红.白腐菌处理染料废水动力学研究[D].焦作:河南理工大学,2011.
- [15] 茱荣,周业亭,刘自平.杂料脱色真菌的选育及其对合成染料的脱色作用[J].安徽大学学报:自然科学版,2004,18(1):64-68.
- [16] 谭国民,柳荣展.白腐菌对染料脱色及降解的影响因素[J].中国造纸学报,2003,18(1):131-134.
- [17] 徐雁.黄孢原毛平革菌降解偶氮染料的氮源调控及机理研究[J].净水技术,2007,26(3):50-53.
- [18] 常天俊.白腐真菌对染料脱色的培养条件研究[J].环境工程学报,2007(2):54-58.
- [19] Glenn J K, Gold M H. Decolorization of several polymeric dyes by the lignin-degrading Basidiomycete *Phanerochaete chrysosporium* [J]. Appl. Environ Microb, 1983, 45(6): 1741-1747.
- [20] Yu X W, Yu J. Laccase-catalyzed decolorization of synthetic dyes[J]. Water Research, 1999, 33(16): 3512-3520.
- [21] Zhang Fuming, Jeremy S K, Kelvin N. Tapley. Wat. Res. Decolorisation of cotton bleaching effluent with wood rotting fungus[J]. water Research, 1999, 33(4): 919-928.
- [22] Zhang F M, Jeremy S K, Kelvin N. Development of bioreactor systems for decolorization of orange II using white rot fungus[J]. Enzyme and Microbial Technology, 1999(24): 48-53.
- [23] Mielgo I N, Moveira M T, Feijoo G, et al. Biodagration of a polymetic dye in a pulsed bed bioreactor by immobilized *Phanerochaete chrysosporium* [J]. Wat. Res., 2002(36): 1896-1901.
- [24] 唐婉莹.白腐真菌用于有机废水处理的效果研究[J].化工环保.1999,19(5):197-198.

Research Progress in Treatment of Dyes Effluent by White Rot Fungus

BIAN Ming-hong, YE Guang-bin, YANG Yue-huan

(School of Biotechnology Engineering, Sichuan University of Science & Engineering, Zigong 643000, China)

Abstract: White rot fungus is a kind of special fungus which can degrade artificial dyes by special enzymes. The treatment methods of dye effluent, the biological characters of white rot fungus, and its mechanism of pollutant is briefly introduced. The recent research progress about dye degradation by white rot fungus is reviewed as well. In addition, some suggestions on the prospective application in the treatment method of dyeing effluent by white rot fungus is presented.

Key words: white rot fungus; dye effluent; degradation; decolorization