

pH 和铁磁纳米颗粒对菌丝球吸附 EE2 的影响研究

孔祥震¹, 郭海娟², 马放¹, 耿明月¹, 肖霄¹

(1. 哈尔滨工业大学城市水资源与水环境国家重点实验室, 黑龙江 哈尔滨 150001;
2. 辽宁大学环境学院, 辽宁 沈阳 110036)

摘要:以菌丝球作为生物质吸附剂,对 17 α -乙炔雌二醇 (EE2) 进行去除效果实验,研究了 pH 变化和铁磁纳米颗粒的加入对菌丝球吸附 EE2 的效果影响。结果表明:在 pH 为 5.6 时,菌丝球吸附 EE2 的效果最好,去除率可达 99%;菌丝球吸附 EE2 的效率随着 EE2 初始浓度的升高而提高,当 EE2 初始浓度超过一定范围时,由于传质驱动力的降低,使得菌丝球吸附 EE2 的效率有明显下降;铁磁纳米颗粒的加入对菌丝球吸附 EE2 有十分明显的抑制作用。

关键词:菌丝球;雌激素;pH;铁磁纳米颗粒;17 α -乙炔雌二醇

中图分类号: X52

文献标志码: A

DOI: 10.16803/j.cnki.issn.1004-6216.2022.02.017

Effect of ferromagnetic nanoparticles and pH on adsorption of EE2 by mycelial pellets

KONG Xiangzhen¹, GUO Haijuan², MA Fang¹, GENG Mingyue¹, XIAO Xiao¹

(1. State Key Laboratory of Urban Water Resources and Environment, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China;
2. School of Environment, Liaoning University, Shenyang 110036, China)

Abstract: Mycelial pellets were used to absorb 17 α -ethynylestradiol as the biomass absorbent, and experiments were conducted to investigate the influence of variation of pH and addition of ferromagnetic nanoparticles on removal effects. The results showed that the adsorption effect of EE2 by mycelial pellets was optimal and the removal efficiency could reach 99% at the pH of 5.6. The adsorption efficiency increased with the initial EE2 concentration increasing. However when the initial EE2 concentration exceeded the certain range, the adsorption efficiency of EE2 by mycelial pellets decreased obviously with the decreasing mass transfer driving force. The addition of ferromagnetic nanoparticles inhibited the adsorption efficiency of EE2 by mycelial pellets drastically.

Keywords: mycelial pellets; estrogen; pH; ferromagnetic nanoparticles; 17 α -ethynylestradiol

CLC number: X52

菌丝球是一种由真菌孢子在特定水力剪切力条件下萌发的菌丝体不断生长缠绕所自发形成的微生物颗粒,具有生物活性良好、沉降速度快和易于分离等特点^[1]。在以往水处理研究领域,菌丝球被广泛用于染料和重金属废水的处理^[2],对染料和重金属离子具有良好的脱除效能^[3]。

铁磁性纳米材料目前已广泛应用于医学、食品等领域。在水处理领域,磁性纳米颗粒仍处于探索和研究阶段。目前,也有研究人员尝试将磁性纳米颗粒材料引入生化系统,对传统活性污泥系统进行改进^[4-5]。由于磁性纳米颗粒具有比表面积大、吸

附活性强和在磁场作用下易分离的特点,仅在污染物的去除方面是具有一定优点的。但是,磁性纳米颗粒对于微生物的影响作用还不明确。

近年来,环境领域对于污水中出现的新型微污染物越来越重视。雌激素类物质是新兴污染物的代表之一,其在水环境中的含量低,但仍会对人类和动物造成影响和危害^[6-7]。常规的水处理技术和手段往往难以将雌激素有效的去除。因此,在该研究中,尝试采用菌丝球作为优质生物质吸附材料,对代表性雌激素(17 α -乙炔雌二醇,EE2)进行吸附去除效果的研究,并在吸附过程中加入铁磁纳米颗

收稿日期: 2021-05-29

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51878237)

作者简介: 孔祥震(1989-),男,硕士研究生。研究方向:环境微生物、生物强化。E-mail: kxz_19890510@163.com

通信作者: 马放(1963-),男,博士、教授、博士研究生导师。研究方向:生态流域、环境微生物和生物强化。E-mail: mafang@hit.edu.cn

引用格式: 孔祥震,郭海娟,马放,等. pH 和铁磁纳米颗粒对菌丝球吸附 EE2 的影响研究[J]. 环境保护科学, 2022, 48(2): 85-88.

粒, 研究其对菌丝球吸附效果的影响作用。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

培养菌丝球所用的药品均购自国药集团化学试剂有限公司(优级纯), 试验时所用 EE2 及预处理和分析样品时所用的甲醇、乙腈、乙酸乙酯均购自 Sigma 公司(色谱纯)。EE2 使用甲醇配制标准储备液, 试验时根据不同浓度需要稀释加入反应容器中。

1.2 真菌菌种选择和菌丝球的培养

培养菌丝球所用的真菌采用城市水资源国家重点实验室保存的黑曲霉 *Aspergillus niger* Y3, 培养基成分为葡萄糖 10 g/L, NH_4Cl 1 g/L, $\text{KH}_2\text{PO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 1 g/L, $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 0.5 g/L, 110 °C, 20 min 条件下灭菌。

接种方式采用孢子悬液接种法, 接种量为: $0.025 \times 0.10\% \times$ 液体培养基体系/孢子悬液吸光度。接种后放入摇床中, 在 30 °C, 150 r/min 条件下进行培养^[8]。

1.3 铁磁纳米颗粒的制备

将 100 mL、2 mol/L 的 FeCl_2 和 400 mL、1 mol/L 的 FeCl_3 置于烧杯中, 加入转子置于磁力搅拌器上, 用碱式滴定管滴加 500 mL、5 mol/L 的氨水, 控制滴加速度, 缓慢滴加, 待反应完毕后将转子取出反复冲洗, 洗液收集在原烧杯中, 烧杯下部放置磁铁, 倒出上清液, 移开磁铁反复清洗 3~4 次, 最后取 500 mL 去离子水于冲洗完毕后的铁磁纳米颗粒中, 超声 5 min 后倒出密封保存^[9]。

1.4 试验方法

在 pH 对菌丝球吸附 EE2 影响作用试验中, 称取 2 g 菌丝球(湿重)放入若干 100 mL 三角瓶中, 共分为 4 组, 分别加入用 0.1 mol/L 的磷酸缓冲液调至预定 pH 的去离子水溶液, pH 分别为 2.5、3.8、

4.7、5.6、6.5 和 7.8 共 6 组, 根据采样时间顺序进行标记, 并加入 50 μL 的 1 g/L EE2 标准储备液, 使稀释后的 EE2 浓度为 1 mg/L。另在各 pH 条件下均设置一组在 90 °C, 30 min 下的灭活菌丝球平行试验, 定时取样检测。

在不同底物浓度下菌丝球对 EE2 的吸附作用试验中, 在之前确定的最优 pH 条件下, 于 EE2 浓度分别 10、7.5、5、2.5 和 1 mg/L 条件下进行吸附试验。定时取样检测。

在铁磁纳米颗粒对菌丝球吸附 EE2 影响作用试验中, 于 pH 为 4.7、5.6、6.5 和 7.8 条件下加入 10 mL 铁磁纳米颗粒储备液。EE2 浓度为 1 mg/L, 定时取样检测。

1.5 水样的预处理

吸取 10 mL 在预定时间下取出的水样到玻璃离心管中, 加入 2 mL 乙酸乙酯, 盖紧管塞振荡萃取 5 min, 静置 5 min 待液面分层后洗出上层有机相到 KD 浓缩瓶中, 再次向水样加入 0.5 mL 乙酸乙酯进行二次萃取, 振荡 5 min, 静置 5 min 待液面分层后再次吸出上层有机相与第 1 次萃取的液体合并, 旋转蒸发至乙酸乙酯全部挥发后, 用甲醇定容至 1 mL, 使用 0.45 μm 滤膜过滤后装入液相小瓶, 放入 4 °C 冰箱保存等待检测。

1.6 分析方法

预处理后样品采用 HPLC 法检测。流动相为乙腈:水=50:50, C18 柱, 柱温 30 °C, 进样量 25 μL , 保留时间 5 min。

2 结果与讨论

2.1 菌丝球的培养及表面特征

经孢子悬液接种培养 72 h 后形成的菌丝球 SEM 图像, 见图 1。

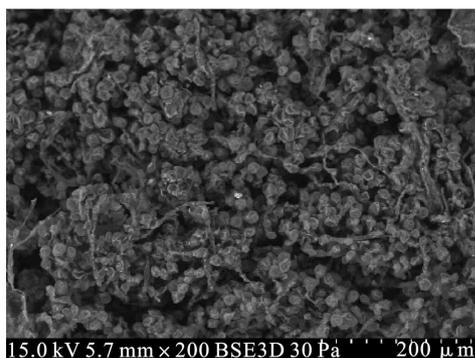
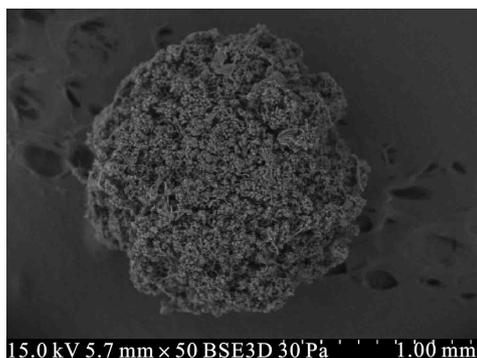
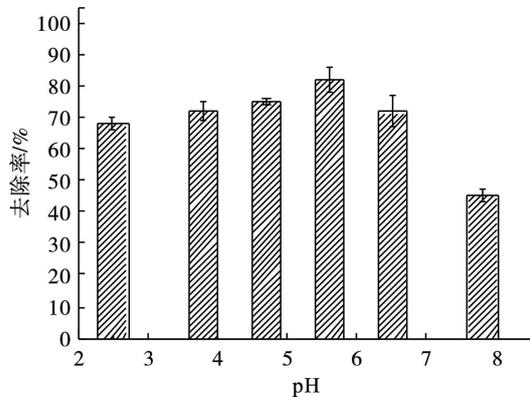


图 1 菌丝球表面特征 SEM 图像

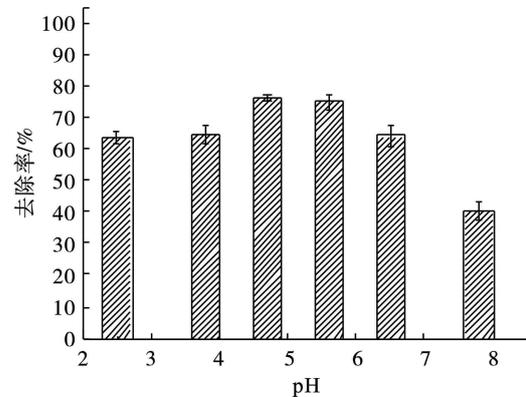
图 1 可知, 经过 72 h 培养后形成的菌丝球, 其整体呈完整的球体, 结构紧实, 菌丝相互缠绕团聚。表面疏松, 提供了大量的附着空间和结合位点。



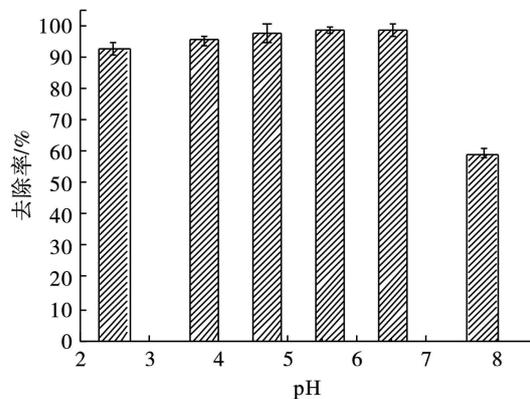
a) 12 h 后菌丝球对 EE2 去除效果

2.2 pH 对菌丝球吸附 EE2 的影响

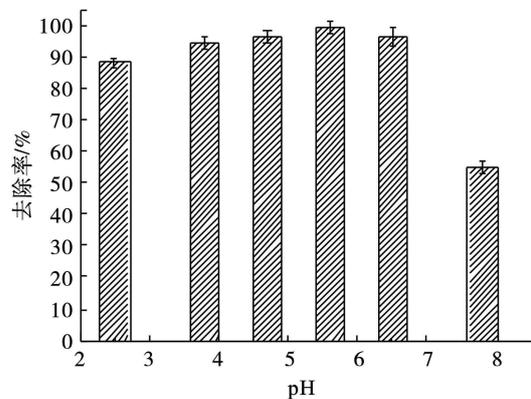
菌丝球与灭活后的菌丝球在不同 pH 条件下对 EE2 的静态吸附结果, 见图 2。



b) 12 h 灭活菌丝球对 EE2 去除效果



c) 24 h 后菌丝球对 EE2 去除效果



d) 24 h 后灭活菌丝球对 EE2 去除效果

图 2 菌丝球与灭活后的菌丝球对 EE2 的去除效果

菌丝球是由真菌孢子具有充足的氧和营养时, 在特定水流剪切力条件下, 所萌发的菌丝体不断生长和缠绕所形成的球形颗粒。图 2 可知, 菌丝球在具有活性和灭活条件下, 分别在 12 h 和 24 h 时对 EE2 的去除作用几乎没有差别, 因此菌丝球本身对 EE2 的降解作用可忽略不计, 对 EE2 的去除主要为吸附作用。

图 2 还可知, pH 的变化对菌丝球吸附 EE2 有较为明显的影响。当 pH 在 2.5~6.5 范围区间内, 可以发现菌丝球对 EE2 均具有比较明显的吸附作用, 当 pH 为 5.6 和 6.5 时, 在 24 h 内菌丝球对 EE2 的吸附去除作用可达到 99%, 在 pH<5.6 时, 菌丝球对 EE2 的吸附去除也可达到 90% 以上, 而 pH=5.6 时, 菌丝球对 EE2 吸附速率明显高于其他 pH 条件。而当 pH>6.5, 即 pH=7.8 时, EE2 的吸附去除速率明显下降, 在 24 h 时, 菌丝球对 EE2 的去除仅能达到 53.23%。由此可见, 菌丝球对 EE2 的最佳吸附 pH 为 5.6 左右。此前, 王昌稳等^[10]在

pH 为 6~7 条件下采用颗粒活性炭对 EE2 进行吸附去除, 在 EE2 初始浓度为 500 ng/L, 颗粒活性炭 5 g/L 的条件下, 10 min 可达到吸附平衡, 45 min 吸附结果后, EE2 的去除率为 82.88%。段妹悦^[11]考察了初始 pH 对复合絮凝剂改性后的菌丝球吸附雌酮、17 β -雌二醇和雌三醇效能影响, 发现当初始 pH 接近 7 的时候, 菌丝球对以上 3 种物质的吸附能力较强, 而当 pH 降低或升高时, 菌丝球的吸附能力逐渐减弱, 且酸性条件下的吸附能力要优于碱性条件下。林胜红等^[12]在研究 pH 对复合菌丝球对孔雀绿的吸附脱色时发现, 在碱性条件下, 多糖溶解度升高, 复合菌丝球的胞外聚合物稳定性下降, 菌丝球会出现一定的自溶现象, 因此对染料的吸附性也会下降。

2.3 不同初始底物浓度下菌丝球对 EE2 的吸附作用

不同 EE2 初始浓度下菌丝球对其吸附效果, 见图 3。

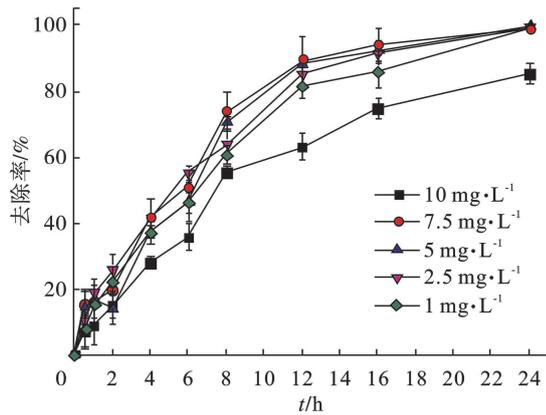
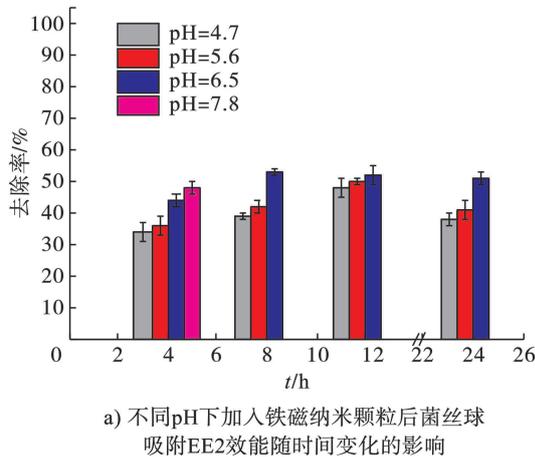


图 3 不同 EE2 初始浓度下菌丝球对其吸附效果

图 3 可知, 在 1 ~ 7.5 mg/L 范围内, 随着浓度升高, 菌丝球对 EE2 的吸附效率呈现上升趋势。这一结果是由于 EE2 初始浓度上升导致的传质驱动力

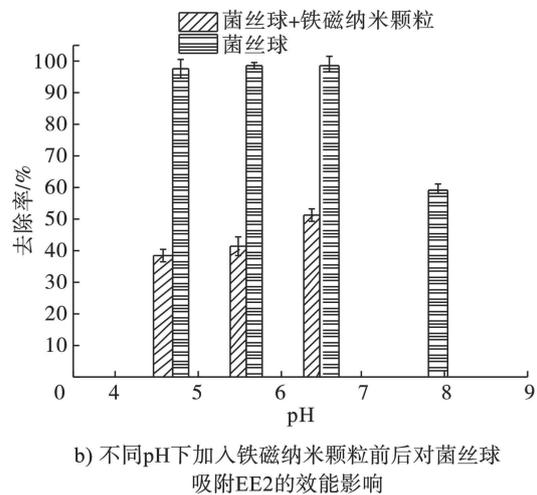


a) 不同 pH 下加入铁磁纳米颗粒后菌丝球吸附 EE2 效能随时间变化的影响

增加, 这一驱动力的增加可以使得 EE2 从溶液中向菌丝球转移的速率升高。当 EE2 初始浓度高于 7.5 mg/L, 达到 10 mg/L 时, 菌丝球对其去除效率有明显的下降, 这是由于 EE2 的初始浓度过高, 使得菌丝球对其的吸附容量很快就趋向于饱和, 同时传质驱动力降低的较为迅速, 若要进一步提升去除效率, 则需要进一步提高传质驱动力。此外, EE2 从溶液中转移到固相中被吸附在菌丝球表面, 是否会被进一步从表面吸附至内部的多孔网状结构内, 需要进一步的探究。

2.4 铁磁纳米颗粒对菌丝球吸附 EE2 的影响

铁磁纳米颗粒在不同 pH 条件下对菌丝球吸附 EE2 的影响效果, 见图 4。



b) 不同 pH 下加入铁磁纳米颗粒前后对菌丝球吸附 EE2 的效能影响

图 4 铁磁纳米颗粒对菌丝球吸附 EE2 的影响

相比于 2.2 的结果, 图 4a) 可知, 铁磁纳米颗粒的加入对菌丝球吸附 EE2 产生了较为明显的抑制作用。当 pH=5.6 时, 在 24 h 时的 EE2 吸附效率相比不加入铁磁纳米颗粒由 99% 降低至 40.91%; 当 pH=6.5 时, 在前 8 h 的 EE2 去除率最高可达到 53.44%, 此后随着吸附时间的延长又有明显下降。而当 pH=7.8 时, 在前 4 h 菌丝球混合铁磁纳米颗粒对 EE2 去除率还可达到 48.52%, 而在 8 h 后, 去除率急剧下降直至降低到几乎为 0%。

菌丝球在形成的过程中, 可分泌胞外聚合物, 主要由多糖和蛋白组成, 含有大量的羟基、羧基等基团, 提供了丰富的吸附位点。同时, 成熟菌丝球的表面带正电荷^[13]。EE2 的化学结构具有 1 个苯环, 2 个六元环和 1 个五元环, 在 3 号位和 17 号位上各有 1 个羟基, 并在 17 号位上有 1 个 3 键。通过对 EE2 结构的分析, 菌丝球对 EE2 的吸附作用应当是通过对羟基的吸附来达成。而铁磁纳米

颗粒在水中极易与水发生配位作用而使表面羟基化, 形成 $\text{—FeOH}^{[14]}$, 使其在结构上与 EE2 在菌丝球进行吸附的过程中形成竞争, 降低了菌丝球吸附 EE2 的效率。同时, 铁磁纳米颗粒的零电点在 6.5 左右^[15], 当 $\text{pH} > 6.5$ 时, 磁性纳米颗粒表面带负电荷, 与表面带正电荷的菌丝球可形成静电吸引。当 $\text{pH}=7.8$ 时, 铁磁纳米颗粒与菌丝球产生了静电吸引作用, 在前 4 h, 菌丝球对 EE2 还有一定的吸附效果, 而随着吸附时间的延长, 由于菌丝球与铁磁纳米颗粒的静电吸引和竞争作用, 已被吸附的 EE2 被水溶液中的铁磁纳米颗粒从吸附位点上置换出来, 使得菌丝球对 EE2 的吸附效率明显下降直至降至为 0%, 见图 4b)。

3 结论

菌丝球对 EE2 的去除作用主要通过吸附作用
(下转第 101 页)