

白腐真菌降解染料废水的研究进展

李文龙^{1,2}, 周继红³, 张芳芳², 翟登攀², 崔佳凤², 吴薇^{1*} (1. 佳木斯大学应用微生物研究所, 黑龙江佳木斯 154007; 2. 佳木斯大学生命科学学院, 黑龙江佳木斯 154007; 3. 浙江省湖州市第二中学, 浙江湖州 313000)

摘要 本文阐述了白腐真菌对染料废水进行生物降解的研究背景, 白腐真菌对染料吸附脱色、降解脱色的机理及降解率的影响因素, 并对投入实际应用时需要解决的问题进行了综述, 对未来研究和发展的方向进行展望。

关键词 白腐菌; 染料废水; 降解; 脱色

中图分类号 S273.5 **文献标识码** A **文章编号** 0517-6611(2013)34-13332-03

Research Progress of Dye Wastewater Degradation by White Rot Fungi

LI Wen-long et al (Institute of Applied Microbiology, University of Jiamusi, Jiamusi, Heilongjiang 154007)

Abstract The research background of dye wastewater degradation by white rot fungus was elaborated, as well as the absorption and degradation bleaching mechanism and influencing factors, the existing problems in practical application were reviewed, the research and development direction was forecasted.

Key words White rot fungus; Dye wastewater; Degradation; Bleaching

染料是一种被广泛应用于纺织、造纸、制革、食品等工业的不可缺少的工业产品。现在应用于工业的常用染料有几千种, 并且染料的种类和数量随着工业的发展在递增。据不完全统计, 世界染料消耗量可达 8×10^6 t/年, 并且有大约 10% 的染料废水直接排入自然水体中^[1], 是致使环境污染的主要污染源之一。这些染料废水处理不彻底排放到河流和湖泊, 减少了阳光在自然水体的渗透, 降低了水体的光合活性和溶解氧浓度, 从而产生很多毒性物质^[2]。染料废水不仅造成水体污染、水生动植物的死亡, 而且还会直接或间接的对人产生巨大危害。由于近年来我国纺织工业的快速发展, 目前我国各种染料消耗量已高达 8×10^5 t/年, 是世界染料消耗大国之一, 而染料废水对环境严重污染, 所以对于染料污水进行降解处理已迫在眉睫。

1 研究背景

白腐菌属担子菌纲 (*Basidiomycetes*), 是一种丝状真菌, 它侵入木质的细胞腔内, 并释放降解木质素、果胶、纤维素、半纤维素等木质组分的酶, 致使木质腐朽成淡白色海绵状团块白腐^[3], 故得名白腐菌。白腐菌的菌丝体为多核, 一般无隔膜和锁状联合, 存在异宗配合和同宗配合两类交配系统^[4]。

近些年, 随着对白腐菌的深入研究发现, 其在染料降解方面具有重要作用。20 世纪 80 年代末 90 年代初, 最先开始了白腐菌生物降解染料的研究, 被最早用于染料脱色降解研究的白腐菌是黄孢原毛平革菌^[5-6]。1983 年, Glenn 和 Gold^[7]通过试验, 首次证明了黄孢原毛平革菌对于一些聚合染料具有脱色作用, 他们分别以 Poly Y-606、Poly R-481 和 Poly B-411 三种染料作处理对象, 证明这些聚合染料被白腐

菌分泌的木质素过氧化物酶不同程度的催化降解。1988 年, Bumpus 和 Brock^[8]通过试验研究发现, 碱性紫 5BN 此种三苯甲烷染料能被黄孢原毛平革菌脱色降解, 其降解过程存在去甲基化作用。1990 年, Cripps 等^[9]发现黄孢原毛平革菌能降解偶氮染料和杂环染料。此后, 开始了白腐真菌对染料废水进行脱色降解处理的研究。

现在多使用各种物理和化学方法有效地处理纺织废水, 但是这一整治过程的运行和维护花费过高, 并且会产生二次污染物, 而生物修复染料废水具有操作简单以及成本低的巨大优势^[10]。近年来, 使用白腐真菌完成生物修复过程已经进行开发和优化工作, 相关研究人员已开展了菌种的鉴定、分离和纯化工作, 已经筛选出来许多具有降解作用的白腐真菌新品种^[11]。

2 作用机制

白腐菌的染料脱色方式包括生物吸附和生物降解两种。白腐菌的种类决定了染料脱色方式, 有些真菌只能进行吸附而不发生脱色降解, 有些真菌不仅能吸附染料, 而且可以对染料进行彻底的脱色降解, 白腐菌大多数可以进行先吸附再降解。这些显著差异的存在是白腐菌的脱色降解机制造成。

2.1 吸附脱色 Sumathi S 等通过研究臭曲霉 (*Aspergillus foetidus*) 表明, *A. foetidus* 对染料色度不仅具有很高的去除率, 而且具有极强的脱色能力, 脱色方式为非专一性生物吸附脱色^[12]。Chryso sporium 等通过研究黄孢原毛平革菌 (*P. chryso sporium*) 发现其对染料的吸附效果和 pH、温度都有密切关系, 他们还对 *P. chryso sporium* 吸附过程的动力学模型进行研究, 发现此菌株对活性蓝 4 的吸附过程可以用 Tem kin 模型和 Freundlich 模型描述^[13]。白腐菌对染料的吸附作用虽然解决了染料废水处理中色度去除难的问题, 但是染料废水仍没有得到彻底降解而是随污泥一起排出, 造成了二次污染, 所以人们开始将研究重点投入到了白腐菌的降解脱色上。

2.2 降解脱色 染料被白腐菌降解脱色过程是先被吸附, 然后被白腐菌产生的 LiP(木质素过氧化物酶)、Lcc(漆酶)、MnP(锰过氧化物酶) 等胞内或胞外酶完成染料彻底降解。

基金项目 佳木斯大学自然科学校级课题面上项目 (L2013-076)。

作者简介 李文龙 (1990 -), 男, 山东人, 学士, 专业: 应用微生物。
* 通讯作者, 讲师, 硕士, 研究方向: 应用微生物。

鸣谢 本文研究内容承蒙黑龙江省自然科学基金项目 (项目编号: C201214) 资助。

收稿日期 2013-11-03

由于白腐菌进行降解有关的酶只有在碳、氮、硫等主要的营养元素成为限制因素时才能够形成,所以白腐真菌只在次生代谢阶段对污染物有降解作用。降解相关的酶主要有 H_2O_2 氧化酶,在细胞内产生的葡萄糖氧化酶,在细胞外产生的乙二醛氧化酶。这 3 种酶进行降解的启动是通过利用分子氧对底物进行氧化形成 H_2O_2 ,激活过氧化物酶进行的, H_2O_2 为 LiP(木质素过氧化物酶)、MnP(锰过氧化物酶)的最初氧化剂。LiP 能够降解非酚类芳香族底物,MnP 能够降解酚类、胺类和染料等,并且 LiP、MnP 都是在胞内合成,胞外分泌。此外还有还原酶、蛋白酶、Lcc(漆酶)、甲基化酶等其他酶参与。其中白腐真菌降解系统的主体由漆酶、锰过氧化物酶、木质素过氧化物酶等一系列的同工酶共同组成。

3 影响因素

白腐菌降解染料废水的能力是不稳定的,各种环境参数对白腐菌降解染料废水都有很大的影响,如纺织废水中染料的种类与白腐菌的接种量、温度、含碳量和含氮量等因素都会影响染料废液的降解效果^[14]。要寻求最优的白腐菌生物降解参数,就需要探究各种环境因素对降解干扰的原理及关系。

3.1 温度 白腐菌主要靠自身所产生的各种酶类对染料废水进行降解除色,而生物体内酶的活性受到温度的影响。因而,温度对白腐菌处理染料废水起着很重要的作用。白腐菌属中温菌,适宜脱色降解的温度为 25~45℃。当温度高于 50℃时,白腐菌对染料废水,降解除色能力下降,说明其产生的酶在此温度下失活^[15]。茱荣等^[16]通过在温度分别为 20、28、35、40、50℃条件下白腐菌对染料废水的脱色效果的试验,发现在 35℃时白腐菌对染料脱色效果良好,此时大多数白腐菌对试验染料的脱色率都可达 70%,有的高达 90% 以上。

3.2 pH 值 染料废水的 pH 也是为影响脱色降解效果的一个重要因素。且同种类的染料废水,白腐菌进行降解的 pH 适宜范围也不同。一般来讲,白腐菌对染料进行脱色降解的最适 pH 范围为 2.5~4.5^[16]。李慧蓉等^[17]通过黄孢原毛平革菌对 6 种染料进行脱色降解的试验,发现该白腐菌旺盛生长和木质素过氧化物酶合成的最适 pH = 4.5。Asgher M, Yasmeen Q 和 Iqbal H M N 研究发现,太阳能艳红 80 在 pH 为 4.5 时,最大脱色率达到了 84.8%^[18]。

3.3 染料类别 白腐菌对染料降解是否完全与染料类别也有很大关系。李慧蓉等^[17]通过黄孢原毛平革菌处理染料活性艳蓝 KN-R、天青蓝 A、活性翠蓝 KN-G、金莲橙 O、直接冻黄 G 及刚果红的试验发现,当液体静培养体系培育到 30 天时,黄孢原毛平革菌对活性艳蓝 KN-R、天青蓝 A 和金莲橙 O 只达到了 70%,而对直接冻黄 G、活性翠蓝 KN-G 及刚果红的脱色率能达到 92%~99%。所以不同染料降解除色所需白腐菌种类是不同的,对于一些复合染料则需要有针对性筛选培育白腐菌。

3.4 染料的电子分布和电子密度 染料的电子分布和电子密度不同也会影响其被降解的效果。JISI Knapp 等^[19]通过

研究白腐菌对染料直接菊黄与染料亮黄的脱色降解,染料直接菊黄与染料亮黄的结构非常相似,而由于电子云分布不同,结果染料亮黄容易被降解而染料直接菊黄却难被降解。所以,结构非常相似的染料,由于微观电子的排布及电子密度不同,其被白腐菌降解的效果也会出现很大的差异。

3.5 染料芳环上的取代基种类 染料芳环上的取代基种类对白腐菌降解效果也有很大影响。通常认为,白腐菌脱色降解比较容易的染料上取代基多为氨基(-NH₂)、羟基(-OH)、胺基(-N=);而白腐菌进行脱色降解比较困难的染料上取代基多为磺酸基(-SO₃-)、甲氧基(-OCH₃)、羧基(-COO-)、甲基(-CH₃)和硝基(-NO₂)。Jack T I Spadro 等^[20]通过黄孢原毛平革菌降解偶氮类染料的试验证明,白腐菌对带-OH、-NO₂、-N(CH₃)₂和-NH₂的芳香环染料更易于降解。

3.6 氮源的浓度 白腐菌产酶对染料进行降解还受到氮浓度的显著影响。氮源浓度过高会降低酶的性能,对酶的活性有抑制作用,而在低氮源浓度下,白腐菌对染料废水的脱色率和降解率都很高。谭国民等^[22]用采集、分离、纯化后获得的 3 株白腐菌处理 6 种不同染料:酸性大红 GR、碱性品绿、分散蓝 2BLN、活性艳红 X-3B、直接冻黄 G、活性翠蓝 KN-G,培养基的氮源浓度用 NH₄Cl 进行调控,当 NH₄Cl 用量为 0.15、0.30、0.60、1.00 g/L 时,发现当培养基的 NH₄Cl 用量为 0.15 g/L 时,白腐菌降解处理染料的效果最好,此时对 6 种染料的脱色率和降解率达到 80% 以上。研究表明^[22-23],培养基处理过程中的氧浓度和处理的时间以及 C/N 比值等都对白腐菌降解除色效果有不同程度的影响。

3.7 白腐菌细胞生活状态 白腐菌的作用机理表明,白腐菌对染料的脱色降解主要靠分泌的胞外或胞内酶,所以白腐菌细胞的生活状态对染料的降解效果造成很大程度的影响。Mohamedy 试验表明,活细胞主要通过生物降解进行脱色,它们能产生如 LiP(木质素过氧化物酶)、MnP(锰过氧化物酶)、Lcc(漆酶)等各种酶类通过降解染料进行脱色,而死细胞因为没有酶类的作用,主要进行吸附作用来对染料进行脱色^[25]。

4 问题及展望

研究应用白腐真菌处理染料废水,在我们国家开展的时间较短,仍然有很多理论研究和实际应用的问题急需解决。具体有以下几点:①在降解过程中白腐菌产生的参与降解的胞外酶在实际废水处理的应用过程中容易流失,因而白腐菌对染料废水降解性能下降。②白腐真菌生长周期长,需要 5~6 d 才能产生酶活。在反应体系中白腐真菌能否保持优势菌种地位,仍需进一步考察研究。③现有的试验研究处理对象大多为单一染料,缺乏以成分复杂的复合染料和实际工业染料废水作为处理对象的研究;市场上染料品种在不断增多,且抗光解、抗氧化能力增强,有机成分更加复杂。

我们应该广泛发掘具有染料脱色能力的其他真菌资源和基因资源,建立相应数据库,筛选具有实际应用价值的工程菌,定位具有降解能力的基因。对白腐菌染料脱色降解机制进行进一步深入研究,探究白腐菌脱色降解作用效果最佳

时的碳氮源浓度、温度、pH 等各项指标。以实际染料废水作为试验对象,筛选培养出针对混合染料可投入实际应用的优秀菌株,将白腐菌处理染料废水技术早日应用于生产当中去,为我国工业染料废水处理作出贡献。

参考文献

- [1] PALMIERI G, CENNAMO G, SANNIA G. Remazol Brilliant R decolorisation by the fungi *Pleurotus ostreatus* and its oxidative enzymatic system[J]. *Enzyme Microb Technol*, 2005, 36: 17–27.
- [2] ASGHER M, NOREEN S, BHATTI H N. Decolorization of dye-containing textile industry effluents using *Ganoderma lucidum* IBL-05 in still cultures[J]. *Water Environment Research*, 2010, 82(4): 357–361.
- [3] KIRK T K, SHIMADA M. Lignin biodegradation: the microorganisms involved and the physiology and biochemistry of degradation by white rot fungi[J]. *Biosynthesis and Biodegradation of Wood Components*, 1985, 3(1): 579–605.
- [4] 李慧蓉. 白腐真菌在碳素循环中的地位和作用[J]. *微生物学通报*, 1996, 23(2): 105–109.
- [5] CRIPPS C, BUMPUS J A, AUST S D. Biodegradation of azo and heterocyclic dyes by *Phanerochaete chrysosporium*. *Appl Environ Microbiol*, 1990, 56(4): 1114–1118.
- [6] BUMPUS J A, BROCK B J. Biodegradation of crystal violet by the white rot fungus *Phanerochaete chrysosporium*[J]. *Appl Environ Microbiol*, 1988, 54(5): 1143–1150.
- [7] 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.
- [8] BUMPUS J A, BROCK B J. Biodegradation of crystal violet by the white rot fungus *Phanerochaete chrysosporium*[J]. *Appl Environ Microb*, 1988, 54(5): 1143–1150.
- [9] CRIPPS C, BUMPUS J A, AUST S D. Biodegradation of azo and heterocyclic dyes by *Phanerochaete chrysosporium*[J]. *Appl Environ Microb*, 1990, 56(4): 1114–1118.
- [10] JEBAPRIYA G R, GNANADOSS J J. Bioremediation of textile dye using

white rot fungi: A review[J]. *Int J Cur Res Rev*, 2013, 5(3): 1–13.

- [11] ASGHER M, AZIM N, BHATTI H N. Decolorization of practical textile industry effluents by white rot fungus *Coriolus versicolor* IBL-04[J]. *Biochemical Engineering Journal*, 2009, 47(1): 61–65.
- [12] SUMATHI S, MANJU B S. Uptake of reactive textile dyes by *Aspergillus foetidus*[J]. *Enzyme & Microb Technol*, 2000, 7: 347–355.
- [13] BAYRAMOĞLU G, ÇELİK G, ARICA M Y. Biosorption of reactive blue 4 dye by native and treated fungus *Phanerochaete chrysosporium*: Batch and continuous flow system studies[J]. *J Hazardous Mat*, 2006, 137: 1689–1697.
- [14] ASSADI M M, ROSTAMI K, SHAHVALI M, et al. Decolorization of textile wastewater by *Phanerochaete chrysosporium*[J]. *Desalination*, 2001, 141: 331–336.
- [15] 李华钟, 章燕芳. 白腐菌与染料废水的处理[J]. *工业水处理*, 2001, 21(5): 1–5.
- [16] INUI H, UEYAMA Y, SHIOTA N, et al. Herbicide metabolism and cross-tolerance in transgenic potato plants expressing human CYP1A1[J]. *Pestic Biochem Physiol*, 1999, 64(1): 33–46.
- [17] DOTY S L, SHANG T Q, WILSON A M, et al. Enhanced metabolism of halo-genated hydrocarbons in transgenic plants containing mammalian cytochrome P450 2E1[J]. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2000, 97(12): 6287–6291.
- [18] ASGHER M, YASMEEN Q, IQBAL H M N. Enhanced Decolorization of Solar Brilliant Red 80 textile dye by an indigenous White rot fungus *Schizophyllum commune* IBL-06[J]. *Saudi Journal of Biological Sciences*, 2013, 20(4): 347–352.
- [19] INUI H, SHIOTA N, MOTOI Y, et al. Metabolism of herbicides and other chemicals in human cytochrome P450 species and in transgenic potato plants co-expressing human CYP1A1, CYP2B6 and CYP2C19[J]. *J Pestic Sci*, 2001, 26(1): 28–40.
- [20] KAWAHIGASHI H, HIROSE S, HAYASHI E, et al. Phytotoxicity and metabolism of ethofumesate in transgenic rice plants expressing the human CYP2B6 gene[J]. *Pestic Biochem Physiol*, 2002, 4(3): 139–147.
- [21] 谭国民, 柳荣展, 李群. 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.

(上接第 13331 页)

在各个激素的含量配比中,三者呈现密切关系,ABA 和 GA 是从甲羟戊酸通过光敏素系统转化而成,在长日照下产生 GA,在短日照下则产生 ABA,虽然两者的生理作用完全不同,但却存在内在联系。Irving^[10]等最早发现在短日照(SD)下木岑叶槭叶片内源 ABA 类物质含量增加,而 GA 含量下降,抗寒性随之增强;在长日照(LD)和日温 25℃、夜温 5℃条件下,叶片内 ABA 类物质含量变化不大,而 GA 类物质含量降低很多,抗寒性也大大增强,但不同品种或同种不同生境下 ABA、GA 的贡献率不同。植物激素在植物抗寒力调控中起重要作用,植物激素可能通过某种平衡状态(如 ABA/GA 高或 GA/ABA 低时)启动抗寒基因表达或(和)对维持膜结构功能起作用。这与该研究结果一致。ABA/IAA 比值先升高后降低,GA/IAA 则随着低温胁迫时间延长呈上升趋势,暗示激素的比值更能清楚描述鹿蹄草在适应低温过程中的作用。暗示对低温适应起作用的并非某一类激素,而是不同激素间的平衡。

综合以上分析,叶片内源激素含量可以作为鹿蹄草抗寒能力的评价指标,不同种内源激素在鹿蹄草抗寒过程中呈现出不同的变化趋势。在植物低温逆境胁迫过程中,环境条件

的变化(温度降低、日照渐短等)或发育的内生节奏的改变导致植物体内内源激素平衡状况发生变化,从而启动抗寒基因表达,改变代谢途径,合成和积累抗寒物质,促进植物抗寒性的增强。

参考文献

- [1] 胡文光, 胡琳贞. 中国植物志. 第 56 卷[M]. 北京: 科学出版社, 1990: 158–193.
- [2] 王学臣, 李颖章. 植物医学的抗逆生物学基础[M]. 北京: 中国农业大学出版社, 1996.
- [3] 曾韶西, 王以柔, 李美如. 不同胁迫预处理提高水稻幼苗抗寒性期间膜保护系统的变化比较[J]. *植物学报*, 1997, 39(4): 308–314.
- [4] XU X, LAMMEREN A A M, VERMEER E, et al. The role of gibberellin, abscisic acid, and sucrose in the regulation of potato tuber formation in vitro[J]. *Plant Physiology*, 1993, 72: 249–254.
- [5] 王保民. 植物激素的酶联免疫吸附测定法[M]. 北京: 中国农业大学出版社, 2002.
- [6] 葛辛. 高级植物分子生物学[M]. 北京: 科学出版社, 2004: 123–145.
- [7] 刘祖祺, 张石诚. 植物抗性生理学[M]. 北京: 中国农业大学出版社, 1994: 50–66.
- [8] 赵春江, 康书江, 纪纪华, 等. 植物内源激素与不同基因型小麦抗寒性关系的研究[J]. *华北农学报*, 2000, 15(3): 51–54.
- [9] HOWELL G S, DENNIS F G. In Olien CR, Smith MN. Analysis and improvement of Plant Cold Hardness[M]. NY: CRC Press, 1981.
- [10] 罗正荣. 植物激素与抗寒力的关系[J]. *植物生理学通讯*, 1989(3): 1–5.