

饶毅萍,魏建华,叶湘瑜,等. 灵芝菌糠对水中重金属 Cu(Ⅱ)的吸附性能研究[J]. 湖北农业科学, 2021, 60(19): 55-58.

# 灵芝菌糠对水中重金属 Cu(Ⅱ)的吸附性能研究

饶毅萍<sup>1</sup>, 魏建华<sup>2</sup>, 叶湘瑜<sup>1</sup>, 余海侨<sup>1</sup>, 张淑怡<sup>1</sup>  
(1. 汕头职业技术学院, 广东 汕头 515041; 2. 汕头海关技术中心, 广东 汕头 515041)

**摘要:**通过改变投加量、pH、Cu(Ⅱ)浓度、吸附时长和温度等因素,研究灵芝菌糠对水中重金属 Cu(Ⅱ)的吸附性能。结果表明,灵芝菌糠对水中重金属 Cu(Ⅱ)具有较好的吸附性能,具有用于实际处理含 Cu(Ⅱ)废水的应用前景。灵芝菌糠对 Cu(Ⅱ)吸附的最佳条件是投加量 30 g/L、pH=6、吸附时长 90 min、温度 35 ℃。吸附过程较符合 Langmuir 等温吸附模型。

**关键词:**灵芝菌糠; Cu(Ⅱ)废水; 吸附性能; 等温吸附模型

中图分类号: X703.1      文献标识码: A

文章编号: 0439-8114(2021)19-0055-04

DOI: 10.14088/j.cnki.issn0439-8114.2021.19.012

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



## Study on the adsorption performance of *Ganoderma lucidum* bran on heavy metal Cu(Ⅱ) in water

RAO Yi-ping<sup>1</sup>, WEI Jian-hua<sup>2</sup>, YE Xiang-yu<sup>1</sup>, YU Hai-qiao<sup>1</sup>, ZHANG Shu-yi<sup>1</sup>  
(1. Shantou Polytechnic, Shantou 515041, Guangdong, China; 2. Shantou Customs Technical Center, Shantou 515041, Guangdong, China)

**Abstract:** *Ganoderma lucidum* bran was used as the adsorption material, by changing the factors such as the dosage of bran, pH value, Cu(Ⅱ) concentration, adsorption time and temperature, the adsorption of Cu(Ⅱ) was studied. The results showed that *Ganoderma lucidum* bran had a good adsorption property for Cu(Ⅱ) in water, and it could be used in practical treatment of wastewater containing Cu(Ⅱ). The best conditions for the adsorption of *Ganoderma lucidum* bran to Cu(Ⅱ) were the dosage of 30 g/L, pH=6, adsorption time of 90 min, and temperature of 35 ℃. The adsorption process accorded with Langmuir isothermal adsorption model.

**Key words:** *Ganoderma lucidum* bran; Cu(Ⅱ) wastewater; adsorption performance; isothermal adsorption model

菌糠是食用菌栽培采收后废弃的固体培养基质,由食用菌菌丝残体及经食用菌酶解、结构发生改变的粗纤维等成分组成,主要是菌丝体、纤维素、半纤维素、木质素及多种代谢产物<sup>[1,2]</sup>。中国食用菌产业规模庞大,采收后产生大量的菌糠。栽培 1.00 kg 食用菌约产菌糠 3.25 kg<sup>[3]</sup>。合理开发食用菌菌糠,使其高效利用,变废为宝,不仅能节约资源,减少环境污染,而且能降低生产成本,产生可观的经济效益。研究表明,废弃的菌糠可被再次利用作为食用菌的二次栽培<sup>[4,5]</sup>、有机肥料<sup>[6,7]</sup>、禽畜饲料<sup>[8-10]</sup>、水土改良剂和修复剂<sup>[11-13]</sup>、能源材料<sup>[14,15]</sup>、园艺栽培基质<sup>[16,17]</sup>等。

由于菌糠具有来源广泛、成本低、制备过程简单、比表面积大及表面阴离子官能团多等特点,吸附效率高,以菌糠作为生物吸附剂,适用于土壤及水体中重金属阳离子去除<sup>[18]</sup>。张宝杰等<sup>[18]</sup>研究黑木耳菌糠、平菇菌糠及金针菇菌糠吸附重金属 Cu(Ⅱ)和 Zn(Ⅱ);孙玉寒等<sup>[19]</sup>研究食用菌菌糠吸附水体的重金属 Pb(Ⅱ)和 Zn(Ⅱ);张芝利等<sup>[20]</sup>研究改性菌糠对水中 Cu(Ⅱ)的吸附能力;藏婷婷等<sup>[21]</sup>研究黑木耳菌糠对 Cu(Ⅱ)的吸附;胡晓婧等<sup>[22]</sup>研究平菇菌糠对废水中 Cu(Ⅱ)的吸附性能;胡晓婧<sup>[23]</sup>研究固定化菌糠吸附剂对镉污染废水的深度净化;刘健等<sup>[24]</sup>研究香菇菌糠对混合重金属溶液 Cr(Ⅲ)、Cd(Ⅱ)和 Pb(Ⅱ)

收稿日期: 2021-05-31  
基金项目: 2020 年广东省科技创新战略专项资金(“攀登计划”专项资金)立项项目(pdjh2020b1215); 2020 年度广东省普通高校特色创新项目(2020KTSX306); 广东省科技创新战略专项资金 2018 年省市纵向协同管理科技计划项目  
作者简介: 饶毅萍(1974-),女,福建上杭人,副教授,硕士,主要从事环境微生物学及生态学研究, (电话)13682989659(电子信箱)cyzryp@163.com。

的吸附,结果表明,食用菌菌糠有较强的吸附作用,对水中的重金属离子有较高的吸附率。本研究在前人研究基础上,采用灵芝菌糠作为生物吸附材料,研究不同条件下灵芝菌糠对重金属 Cu(Ⅱ)的吸附性能,应用不同吸附模型分析吸附过程,为灵芝菌糠对重金属废水处理技术提供数据参考。

1 材料与方法

1.1 试验材料和仪器设备

灵芝菌糠购于淘宝网悦蘑菇旗舰店。灵芝菌糠原料为木屑、麸皮、豆粕、水等,经几茬出菇后成菌糠。试验前,将灵芝菌糠用植物组织粉碎机粉碎,置于 80℃鼓风干燥箱中烘至恒重,过 40 目筛,经高压蒸汽灭菌后备用。

Cu(Ⅱ)溶液由 CuSO<sub>4</sub>(分析纯,天津市科密欧化学试剂有限公司)与去离子水配制而成;铜标准溶液(Cu<sup>2+</sup>浓度 1 000 mg/L,国家有色金属及电子材料分析测试中心)。

设备包括 AA-6800 型原子吸收分光光度计(日本岛津制作所)、FEJ-10000HD 型电子天平(福州富日衡之宝电子有限公司)、运邦 2500A 型粉碎机(永康市速锋工贸有限公司)、HY-2 型水平多用调速振荡器(常州普天仪器制造有限公司)、SPX-250BⅢ型生化培养箱(天津市泰斯特仪器有限公司)、DHG-9140 型电热恒温鼓风干燥箱(上海精密实验设备有限公司)、HH420 型数显恒温水浴箱(绍兴上虞祥达仪器制造有限公司)、希玛 pH848 型酸碱度测试笔(深圳市吉格机电设备有限公司)。

1.2 试验方法

1.2.1 铜标准曲线的绘制 将铜标准溶液分别配制浓度为 1、2、3、4、5 mg/L 的溶液,用原子吸收分光光度计测定,绘制标准曲线,用该标准曲线校正仪器误差。

1.2.2 菌糠投加量对 Cu(Ⅱ)吸附效果的影响 配制 6 组 10 mg/L 的 Cu(Ⅱ)溶液 50 mL,加入灵芝菌糠 10、20、30、40、50、60 g/L。置于振荡器上中速振荡 60 min,过滤,稀释,用原子吸收光谱法测定 Cu(Ⅱ)含量。每组设置 3 个平行试样。

1.2.3 溶液 pH 对 Cu(Ⅱ)吸附效果的影响 配制 5 组 10 mg/L 的 Cu(Ⅱ)溶液 50 mL,用 NaOH 和 HCl 溶液调节 pH 为 2、3、4、5、6,加入灵芝菌糠 20 g/L。置于振荡器上中速振荡 60 min,过滤,稀释,用原子吸收光谱法测定 Cu(Ⅱ)含量。每组设置 3 个平行试样。

1.2.4 Cu(Ⅱ)初始浓度对吸附效果的影响 配制 6 组初始浓度分别为 2、4、6、8、10、12 mg/L 的 Cu(Ⅱ)溶液 50 mL,加入灵芝菌糠 20 g/L。置于振荡器上中

速振荡 60 min,过滤,稀释,用原子吸收光谱法测定 Cu(Ⅱ)含量。每组设置 3 个平行试样。

1.2.5 吸附时长对 Cu(Ⅱ)吸附效果的影响 配制 6 组 10 mg/L 的 Cu(Ⅱ)溶液 50 mL,加入灵芝菌糠 20 g/L。置于振荡器上分别中速振荡 5、15、30、60、90、120 min。过滤,稀释,用原子吸收光谱法测定 Cu(Ⅱ)含量。每组设置 3 个平行试样。

1.2.6 温度对 Cu(Ⅱ)吸附效果的影响 配制 6 组 10 mg/L 的 Cu(Ⅱ)溶液 50 mL,加入灵芝菌糠 20 g/L。后置于温度分别为 20、25、30、35、40、45℃的恒温培养箱中 60 min。过滤,稀释,用原子吸收光谱法测定 Cu(Ⅱ)含量。每组设置 3 个平行试样。

1.3 数据分析

1.3.1 吸附率(R)的计算 测得溶液 Cu(Ⅱ)含量,取 3 个平行试样结果的平均值,计算吸附率(R)。R=[(c<sub>i</sub>-c<sub>f</sub>)/c<sub>i</sub>]×100%。式中,c<sub>i</sub>为 Cu(Ⅱ)初始质量浓度,mg/L;c<sub>f</sub>为 Cu(Ⅱ)处理后质量浓度,mg/L。

1.3.2 吸附等温模型的拟合 从上述试验中得出灵芝菌糠对 Cu(Ⅱ)吸附的最佳条件。在最佳条件下,配制 2、4、6、8、10、12 mg/L 的 Cu(Ⅱ)溶液 50 mL,加入灵芝菌糠,在振荡器上中速振荡进行吸附,过滤,测定吸附平衡时溶液中 Cu(Ⅱ)浓度 c<sub>e</sub>(mg/L),计算吸附容量 q<sub>e</sub>(mg/g)。q<sub>e</sub>=(c<sub>i</sub>-c<sub>f</sub>)V/m。式中,c<sub>i</sub>为 Cu(Ⅱ)初始质量浓度,mg/L;c<sub>f</sub>为 Cu(Ⅱ)处理后质量浓度,mg/L;V 为所取 Cu(Ⅱ)溶液的体积,L;m 为菌糠的投加量,g。

根据所得的数据,采用 Langmuir 等温吸附方程 1/q<sub>e</sub>=1/(abc<sub>e</sub>)+1/a 和 Fleundlich 等温吸附方程 lnq<sub>e</sub>=lnK+(1/n)ln c<sub>e</sub>分别进行拟合。式中,c<sub>e</sub>为吸附平衡浓度,mg/L;q<sub>e</sub>为平衡吸附容量,mg/g;a、b、K、n 为吸附常数。

2 结果与分析

2.1 灵芝菌糠投加量对 Cu(Ⅱ)吸附效果的影响 灵芝菌糠投加量对 Cu(Ⅱ)吸附效果的影响如图 1。随着菌糠投加量的增加,吸附率先增加后降

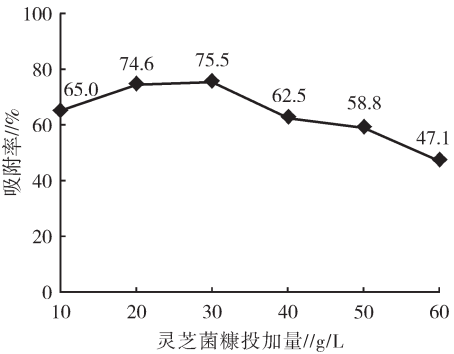


图 1 灵芝菌糠投加量对 Cu(Ⅱ)吸附效果的影响

低。灵芝菌糠投加量过少,不能充分吸附溶液中 Cu(Ⅱ),因而吸附率较低。随着菌糠量的增多,吸附率增加。灵芝菌糠投加量在 30 g/L 时,吸附率达到最大,为 75.5%。但当菌糠量过多时,菌糠之间黏结合紧密,比表面积变小,吸附率降低。

2.2 溶液 pH 对 Cu(Ⅱ) 吸附效果的影响

溶液 pH 对 Cu(Ⅱ) 吸附效果的影响如图 2。随着 pH 由 2 升至 6,吸附率逐渐增大。灵芝菌糠在 pH 为 6 时,吸附率达到最大,为 89.4%。原因是随着 pH 增大,溶液中 OH<sup>-</sup> 浓度增加,Cu(Ⅱ) 和 OH<sup>-</sup> 生成 Cu(OH)<sub>2</sub> 沉淀。pH 小于 6 时,随着溶液的碱性增强,对 Cu(Ⅱ) 的吸附能力增强。

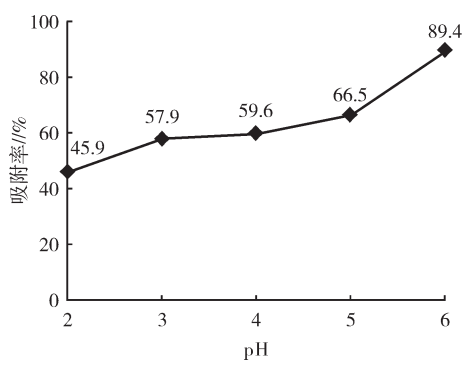


图2 溶液 pH 对 Cu(Ⅱ) 吸附效果的影响

2.3 Cu(Ⅱ) 初始浓度对吸附效果的影响

Cu(Ⅱ) 初始浓度对吸附效果的影响如图 3。在 Cu(Ⅱ) 初始浓度为 2 mg/L 时,菌糠的吸附率达到最大,为 74.0%。而后随着溶液中 Cu(Ⅱ) 初始浓度的增大,吸附率逐渐降低。对于一定量的菌糠,其吸附位点是一定的。当 Cu(Ⅱ) 的初始浓度低时,Cu(Ⅱ) 能够被菌糠充分吸附。当 Cu(Ⅱ) 浓度达到一定量后,菌糠的吸附能力达到了饱和,溶液中多余的 Cu(Ⅱ) 就不能被吸附,所以吸附率降低。

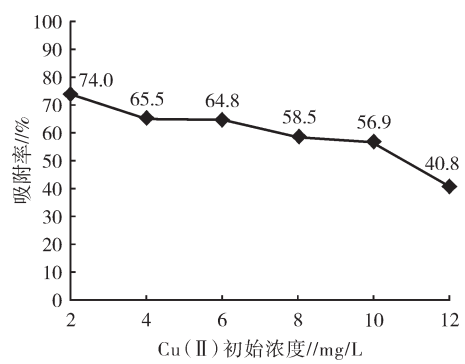


图3 Cu(Ⅱ) 初始浓度对吸附效果的影响

2.4 吸附时长对 Cu(Ⅱ) 吸附效果的影响

吸附时长对 Cu(Ⅱ) 吸附效果的影响如图 4。随着吸附时长的增加,灵芝菌糠的吸附率先逐渐增大,

而后大致趋于平稳。灵芝菌糠在吸附时长为 90 min 时,吸附率达到最大,为 68.9%。吸附时长太短,菌糠未能充分吸附 Cu(Ⅱ)。当达到一定的吸附时长时,菌糠的吸附位点吸附饱和,即使延长吸附时间,吸附率也不增大。

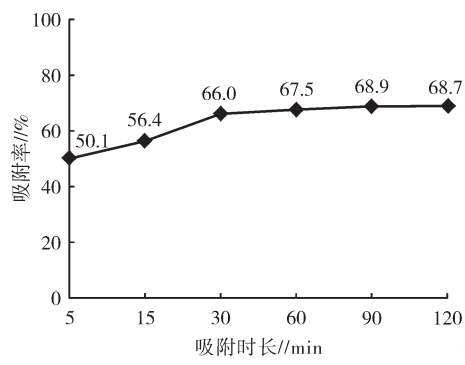


图4 吸附时长对 Cu(Ⅱ) 吸附效果的影响

2.5 温度对 Cu(Ⅱ) 吸附效果的影响

温度对 Cu(Ⅱ) 吸附效果的影响如图 5。随着吸附温度的逐渐升高,灵芝菌糠的吸附率先逐渐增大,然后又逐渐降低。灵芝菌糠在 35 ℃ 时,吸附率达到最大,为 71.9%。在较低温度下,不能达到菌糠表面活性基团的最适吸附温度,吸附效果不佳;温度太高时,菌糠表面基团会受到破坏,吸附效果也会降低。

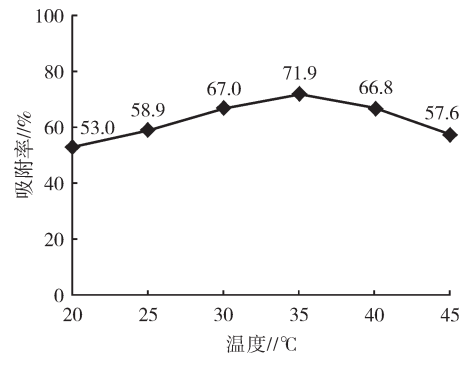


图5 温度对 Cu(Ⅱ) 吸附效果的影响

2.6 吸附等温模型的拟合

从试验得出灵芝菌糠对 Cu(Ⅱ) 吸附的最佳条件是投加量为 30 g/L、pH=6、吸附时长为 90 min、温度为 35 ℃。在最佳条件下,配制不同质量浓度的 Cu(Ⅱ) 溶液,用灵芝菌糠进行吸附,测定吸附平衡时溶液中 Cu(Ⅱ) 浓度  $c_e$ , 计算吸附容量  $q_e$ 。采用 Langmuir 吸附方程和 Fleundlich 吸附方程对数据进行拟合,结果如图 6、图 7。比较相关系数可见,灵芝菌糠对 Cu(Ⅱ) 的吸附过程更符合 Langmuir 等温吸附模型。说明灵芝菌糠表面均匀,吸附质之间没有相互作用,吸附是单层吸附,只发生在菌糠的外表面<sup>[25]</sup>。

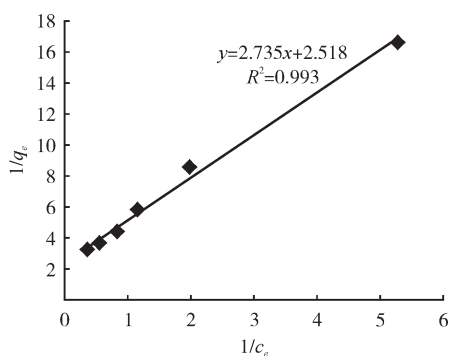


图6 Langmuir拟合

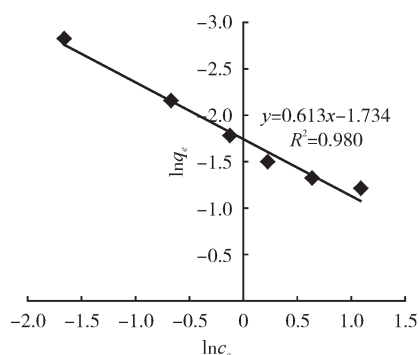


图7 Freundlich拟合

### 3 小结与讨论

重金属是矿产资源开发、金属冶炼和加工行业的主要污染物。随着中国经济的发展以及开发规模的扩大,重金属污染日益严重。进入环境的重金属不能被生物降解,往往参与食物链,在生物体内积累,破坏生物体正常代谢活动,危害人体健康。菌糠作为生物吸附剂,适用于水土重金属阳离子去除,是有效的“以废治废”的环境治理方法,值得实际应用推广。

采用灵芝菌糠作为Cu(Ⅱ)的吸附材料,与张宝杰等<sup>[18]</sup>、藏婷婷等<sup>[21]</sup>、胡晓婧等<sup>[22]</sup>采用的黑木耳菌糠和平菇菌糠吸附Cu(Ⅱ)相比较,最佳吸附条件略有不同,但吸附率都维持在70%~80%。与张芝利等<sup>[20]</sup>采用的草酸改性菌糠吸附Cu(Ⅱ)(吸附率可达91.94%)相比较,稍有不足。可进一步研究灵芝菌糠改性,以提高其对重金属离子吸附的效果。废水中并存多种金属离子,菌糠吸附金属离子还拟开展多种金属离子并存的吸附研究。仅利用菌糠进行一次吸附,其吸附效果还未达到最佳,拟进行菌糠多次吸附重金属离子试验效果研究。

食用菌菌糠对废水中重金属离子的吸附效果,受到了菌糠投加量、pH、重金属离子浓度、吸附时长和温度等多因素的影响<sup>[19-25]</sup>。灵芝菌糠对Cu(Ⅱ)吸附的最佳条件是投加量30 g/L、pH=6、吸附时长90

min、温度为35℃;吸附过程较符合Langmuir等温吸附模型。灵芝菌糠对水中重金属Cu(Ⅱ)具有较好的吸附性能,作为一种有效廉价环保的吸附剂,具有处理含Cu(Ⅱ)废水的应用前景。

#### 参考文献:

- [1] 吴 思,孙长龙,张倩楠,等.食用菌菌糠的综合利用现状[J].生物化工,2020,6(6):133-135.
- [2] 杨和川,谭一罗,苏文英,等.食用菌菌糠资源化利用研究进展[J].农业工程,2018,8(10):54-58.
- [3] 赵晓丽,陈智毅,刘学铭,等.菌糠的高效利用研究进展[J].中国食用菌,2012,31(2):1-3.
- [4] 张 娣,向殿军,王 森,等.菌糠二次利用栽培平菇试验研究[J].食用菌,2015,35(3):34-36.
- [5] 卢政辉,廖剑华,蔡志英,等.杏鲍菇菌渣循环栽培双孢蘑菇的配方优化[J].福建农业学报,2016,31(7):723-727.
- [6] 曾振基,陈逸湘,凌宏通.食用菌菌糠生产有机肥料研究[J].中国食用菌,2015,34(2):56-59.
- [7] 王 楠,李玉玺,姚 凯,等.添加平菇或香菇菌糠对木耳菌糠——鸡粪堆料腐殖质组成的影响[J].河南农业科学,2017,46(9):56-61.
- [8] 曹启民,张永北,宋绍红,等.灵芝菌糠发酵饲料对育肥猪生产性能的影响[J].中国饲料,2013(9):39-41.
- [9] 武佳韵,赵智远,刘 明,等.餐厨垃圾与菌渣混合发酵养殖蚯蚓的试验研究[J].生物学杂志,2016,33(2):110-112.
- [10] 赵志鹏,袁崇善,任东波,等.平菇菌糠对生长期肉兔饲喂效果的试验研究[J].内蒙古农业大学学报(自然科学版),2017(5):7-11.
- [11] 石 堃,崔大练,易杨钦,等.菌糠土壤改良剂对滩涂盐碱土壤主要理化性质的影响[J].国土与自然资源研究,2014(5):45-47.
- [12] 李 维.食用菌菌糠的腐熟及腐熟物在土壤改良中的应用[D].北京:北京理工大学,2016.
- [13] 舒 柳,周 舜,王 波,等.木耳菌糠在改良园林绿化用土中的作用[J].中国食用菌,2019,38(4):14-16.
- [14] 姚 利,袁长波,王艳芹,等.菌渣厌氧发酵制取沼气研究[J].山东农业科学,2014(2):77-81.
- [15] 王 星,张 敏.秸秆和菌糠沼气化利用研究进展[J].中国沼气,2015,33(6):50-54.
- [16] 刘 斌,韩亚男,袁旭峰,等.木耳菌糠的5种前处理对水稻育苗基质性质及稻苗生长的影响[J].中国农业科学,2016,49(16):3098-3107.
- [17] 康志林.园林花卉栽培中菌糠的应用[J].中国食用菌,2019,38(3):115-117.
- [18] 张宝杰,闫立龙,迟晓德.典型土壤污染的生物修复理论与技术[M].北京:电子工业出版社,2014.
- [19] 孙玉寒,周 飞,王钦钦,等.食用菌菌糠对重金属离子的吸附性[J].西安工程大学学报,2011,25(1):51-54.
- [20] 张芝利,周 飞.改性菌糠对水中铜离子的吸附能力[J].西安工程大学学报,2012(1):62-66.
- [21] 藏婷婷,胡晓婧,顾海东,等.黑木耳菌糠对Cu<sup>2+</sup>的生物吸附及其机理[J].环境科学学报,2014,34(6):1421-1428.
- [22] 胡晓婧,藏婷婷,顾海东,等.平菇菌糠对废水中铜离子的生物吸附性能[J].环境科学,2014,35(2):669-677.
- [23] 胡晓婧.固定化菌糠吸附剂对镉污染废水的深度净化[D].哈尔滨:东北农业大学,2015.
- [24] 刘 健,邵玉芳.香菇菌糠对重金属离子的吸附作用[J].江苏农业学报,2016(6):1336-1343.
- [25] 谢 莹,曹艳妮.一株低温真菌的筛选及其对重金属离子的吸附研究[J].环境工程,2018,36(6):58-62.