

北京市售食用菌的重金属含量及其 对 Pb 的吸附特性研究

姜源 郝瑞霞[†] 杨诗琴

北京大学地球与空间科学学院, 北京 100871; [†] 通信作者, E-mail: rxhao@pku.edu.cn

摘要 分析几种常见食用菌(平菇、口蘑、木耳和蟹味菇)的重金属含量, 结合国家卫生标准对其安全性进行评估。结果表明, 常见食用菌子实体的重金属(Pb, Mn, Co, Ni, Cr, Zn, Fe, Cd, V, Cu)含量均低于国家食用菌卫生限量标准。利用不同种类食用菌作为生物吸附剂, 通过实验, 研究各种食用菌子实体对 Pb(II)的吸附特性、吸附模型以及吸附动力学特征。平菇、口蘑、木耳、蟹味菇的匀浆以及木耳活体的吸附过程均可用 Langmuir 方程进行拟合; 平菇活体适合 Freundlich 方程。平菇、口蘑、木耳和蟹味菇对 Pb(II)的最大吸附量可达 91.7, 123, 58.5 和 120 mg/g, 与其他生物吸附剂相比, 吸附效果更好。动力学研究发现, 准二阶模型更符合食用菌对 Pb(II)的吸附过程。研究结果揭示了食用菌用于治理重金属污染的可行性。

关键词 食用菌; 生物吸附; Pb(II); 等温吸附模型; 动力学模型

中图分类号 X142

Natural Bioaccumulation of Heavy Metals onto Common Edible Macrofungi and Equilibrium and Kinetic Studies on Biosorption of Pb(II) to Them

JIANG Yuan, HAO Ruixia[†], YANG Shiqin

School of Earth and Space Science, Peking University, Beijing 100871; [†] Corresponding author, E-mail: rxhao@pku.edu.cn

Abstract Natural bioaccumulation of heavy metals and biosorption of Pb(II) in some common edible macrofungi was studied. They include the following species: *Pleurotus ostreatus*, *Tricholomagambosum*, *Auricularia auricular*, and *Hypsizygus marmoreus* Bigelow. The present analysis of heavy metals (Pb, Mn, Co, Ni, Cr, Zn, Fe, Cd, V, and Cu) revealed distinct capabilities of metal accumulation among individual species. The concentrations of the metals have not reached a health risk level when cultivated in uncontaminated soil. The biosorption experiment by edible-macro-fungi shows that the equilibrium data of living sporocarp of *Auricularia auricular* and the homogenate of all the species follow well the Langmuir model; living sporocarp of *Pleurotus ostreatus* exhibits better fit to the Freundlich model. The maximum lead removal capacity of *Pleurotus ostreatus*, *Tricholomagambosum*, *Auricularia auricular*, *Hypsizygus marmoreus* Bigelow show a higher lead removal capacity than other biosorbents, reaching 91.7, 123, 58.5 and 120 mg/g respectively. The pseudo-second-order kinetics model best fits the biosorption processes. The effectiveness of edible macro-fungi as a potential biosorbent for Pb(II) is confirmed.

Key words common edible macro-fungi; biosorption; Pb(II); isotherm; kinetics

随着人类对资源需求水平的不断提高以及现代工业的发展, 含有重金属的废弃物质不断输入环境, 生态环境中的重金属污染不断加剧^[1], 食用菌产品

的质量安全形势越来越严峻。重金属污染具有隐蔽性、长期性、范围广、不能被降解、易积累、毒性大以及后果严重等特点, 可在生物体内富集和转化,

超过一定限量度的重金属将会导致癌症、儿童智力低下以及肝炎等多种疾病, 对环境和人类生活构成很大威胁^[2-4]。

目前国内外关于重金属污染修复的方法很多, 生物修复是其中一种。生物吸附是用生物材料吸附水溶液中的金属或非金属物质^[5-6]。大型真菌是近年来新兴的一种生物吸附剂, 与绿色植物相比, 多数大型真菌能够积累高浓度的重金属, 具有较高的修复潜力^[1,7-8]。食用菌是可供人类食用的, 能形成大型肉质、胶质、膜质、革质、木栓质、木质子实体或菌核的大型真菌的总称^[9], 种类繁多, 来源广泛, 具有很高的营养和药用价值^[7,9-11]。食用菌除污技术指利用具有高吸附性能的食用菌去除有毒污染物, 达到修复环境的目的^[12], 与传统的物理和化学方法相比, 具有生产投入少、无二次污染、效果明显、操作简单和循环利用周期短的特点^[13-15]。

本文对北京市所售鲜食用菌的重金属含量进行调查, 结合国家卫生标准, 对其安全性进行评价, 并利用不同种类食用菌作为生物吸附剂, 研究不同食用菌子实体对 Pb(II) 的吸附特性。本实验以几种易栽培的常见食用菌为原料, 进行重金属吸附特性的研究, 可以为今后大规模利用大型真菌进行污染环境的生态修复奠定理论基础, 对食用菌产业健康发展、保护生态环境、维护人体健康有重要的意义。

1 材料与方法

1.1 实验材料

在北京西苑早市购买 4 种常见食用菌: 平菇、口蘑、木耳和蟹味菇。将不同种类真菌子实体用自来水清洗 3 遍除去杂质, 再用纯水冲洗 3 遍, 备用。一组样品制成生物匀浆, 另一对照组直接将食用菌活体作为吸附剂。

不同浓度 Pb 溶液的配制: 称取一定量的分析纯硝酸铅, 溶解于去离子水中, 配制成 10000 mg/L 的储备液。然后将储备液进行梯度稀释, 得到不同浓度的 Pb 溶液。

1.2 实验方法

1.2.1 不同食用菌重金属含量测定

采用湿法消解技术对样品进行一次消解, 直接定容, 用电感耦合等离子体原子发射光谱法同时测定食用菌消解液中各种重金属的含量。先用去离子

水洗净食用菌样品, 每种食用菌样品设两个平行样, 每个样品称取 10.000 g, 分别置于用硝酸浸泡过夜并充分洗净的 50 mL 烧杯中, 同时做不加食用菌只加试剂的空白对照组。每份样品中添加 5 mL 硝酸, 摇匀后放置过夜, 加 1 mL 混合酸(体积比为 HNO₃: HClO₄=3:2), 置于电热板上加热消解, 直至消解完全, 待消解液冷却后, 加 1 mL H₂O₂, 使消解液脱色。再持续加热蒸发至白烟散尽, 将消解液蒸干至湿盐状态, 冷却, 用 2% 的去离子水将内容物转入 50 mL 容量瓶中, 定容备测。

将消解处理好的不同食用菌样品消化液用 ICP-AES(XSEKIES2, 美国)进行检测。

1.2.2 不同食用菌含水率的测定

根据每种食用菌的干重和湿重, 可以求得含水率。首先, 称取 5 份 m_0 g(10 g, 湿重)新鲜的食用菌样品, 冷冻、干燥(温度 -40~30°C, 压力 1000 Pa)直至样品的重量不再变化, 称量每份样品的干重分别为 m_i ($i=1, 2, 3, 4, 5$), 干重平均值 $m_d=(m_1+m_2+m_3+m_4+m_5)/5$, 含水率 $W=(m_0-m_d)/m_d \times 100\%$ 。

1.2.3 不同食用菌(活体和匀浆)对 Pb(II) 的吸附实验

在食用菌对 Pb 的吸附实验中, 吸附剂用量为 100 g/L。将金属储备液逐级稀释成不同浓度的溶液, 分别为 0, 50, 100, 200, 400, 600, 800 和 1000 mg/L。分别称取食用菌子实体活体和匀浆装入盛有 100 mL 不同浓度 Pb 溶液的 150 mL 三角锥形瓶中, 25°C 和 120 rpm 条件下震荡吸附。每隔一段时间取样, 用原子吸收光谱法(Z-5000, 日本)测定溶液中 Pb(II) 浓度的变化。实验设计两组对照样: 对照样 1, 三角瓶中只装同体积的 Pb 溶液, 用于检验瓶壁对重金属的吸附作用; 对照样 2, 三角瓶中装与试验组相同体积的去离子水和相同量的吸附剂, 验证吸附剂本身能否浸出一定量的重金属。每个实验重复 3 次, 且相对标准差不超过 5%。实验所用玻璃器皿均用浓度为 10% 硝酸溶液浸泡 24 小时。

1.2.4 数据分析

不同食用菌对 Pb²⁺ 的去除率($R\%$)通过以下公式计算:

$$R\% = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100, \quad (1)$$

式中, $R\%$ 为重金属去除率, C_0 为溶液中金属离子的初始浓度(mg/L), C_e 为吸附平衡时溶液中的金属离子浓度(mg/L)。

食用菌对 Pb^{2+} 的单位吸附量 q_e (mg/g) 用以下公式计算:

$$q_e = (C_0 - C_e) \times \frac{V}{m}, \quad (2)$$

式中, V 为溶液的体积(L), m 为食用菌的重量(g)。

2 结果与讨论

2.1 不同食用菌的重金属含量分析与评价

最先发现食用菌对重金属的富集现象是蘑菇属 *Agaricus* 对镉的高度累积作用^[5]。后来研究发现, 多种大型真菌都具有较强的富集重金属的能力, 但不同种类、不同菌株以及子实体的不同部位对重金属的富集能力和含量都有差异^[5]。食用菌中重金属的安全性评价方法采用国家食用菌卫生限量标准 (GB 7096-2014): 食用菌含 $\text{Pb} \leq 1 \text{ mg/kg}$, $\text{Cd} \leq 0.2 \text{ mg/kg}$ (香菇 $\text{Cd} \leq 0.5 \text{ mg/kg}$), $\text{Cr} \leq 0.5 \text{ mg/kg}$ (参照蔬菜标准)。

不同金属在食用菌中的含量见表 1。实验结果表明, 食用菌含有很多对人体有益的微量元素, 如锰、钴、锌、铁、钒、铜; 同一种元素在不同菌种内的含量差异很大, 并均在安全摄入范围内。食用菌中也含有少量的有害重金属元素, 随种类不同, 含量差异也很大。 Pb 在平菇、口蘑、木耳和蟹味菇中的含量分别为 0.19, 0.01, 0 和 0.12 mg/kg, 平菇最高, 木耳最低; Ni 在蟹味菇中含量最高, 是平菇和口蘑的 9 倍, 木耳中 Ni 含量低于检测限; Cd 在口蘑中含量最高, 蟹味菇中 Cd 含量低于检测限, 所有食用菌 Cd 含量均低于规定限量 0.2 mg/kg; Cr 在所有种类中都没有检出。

平菇、口蘑和蟹味菇中 Pb 的含量分别为国标 (GB 7096-2014) 的 19%, 1% 和 12%。平菇和口蘑中 Ni 的含量为国标的 1%, 蟹味菇的 Ni 含量为国标

的 9%, 不存在安全隐患。 Cd 含量均较低, 最高的口蘑中的含量只有国标的 15%。4 种食用菌的重金属平均含量顺序为 $\text{Cd} > \text{Pb} > \text{Ni} > \text{Cr}$, 均低于国标。所以, 食用菌中富集有益于人体健康的多种金属和矿物质, 有害重金属的含量比较低, 是一种安全的健康食品。

2.2 不同种类食用菌对 $\text{Pb}(\text{II})$ 的吸附实验

本文利用几种常见食用菌子实体活体和匀浆分别作为生物吸附剂, 研究不同食用菌对水中 $\text{Pb}(\text{II})$ 的吸附能力和吸附特性。

2.2.1 吸附热力学分析

等温吸附模型可以在一定程度上反映吸附剂与吸附物的特性以及恒温下不同重金属浓度对重金属吸附性的影响。通过吸附等温线模型可以得到吸附剂的最大吸附容量及一些动力学和热力学的相关参数。本文采用两种最常用的吸附等温式 Langmuir 和 Freundlich 模型来拟合吸附过程。

Langmuir 吸附模型用于描述短时间的单组分重金属吸附体系中金属离子吸附量与金属离子平衡浓度之间的关系^[5]。假设条件为: 在均一表面进行的单分子层吸附, 且被吸附分子之间无任何相互作用。Langmuir 方程所代表的能量关系为: 吸附热不随吸附而变化, 每一个吸附点的能量不变, 是一种理想的吸附。Langmuir 吸附模型广泛用于重金属吸附过程^[13,16], 表达式如下:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_m} + \frac{1}{K_L q_m}, \quad (3)$$

其中, q_m 表示最大吸附能力(mg/g); q_e 表示在吸附平衡时的单位吸附量(mg/g); K_L (L/mg) 为 Langmuir 等温吸附常数, 表征吸附剂与吸附质之间的亲和力, 是吸附能的函数; C_e 表示吸附平衡时溶液的平衡浓度(mg/L)。

表 1 几种食用菌的重金属含量
Table 1 Content of heavy metal in different edible macro-fungi

食用菌	元素含量 ω /(mg · kg ⁻¹)									
	Pb	Mn	Co	Ni	Cr	Zn	Fe	Cd	V	Cu
平菇	0.19±0.00	0.68±0.02	0.01±0	0.01±0.00	0	7.34±0.89	11.02±0.02	0.02±0.00	0.04±0.00	1.09±0.00
口蘑	0.01±0.00	0.46±0.00	0.00	0.01±0.00	0	4.33±0.05	5.45±0.00	0.03±0.00	0.01±0.00	3.18±0.03
木耳	0.00	0.70±0.01	0.01±0	0.00	0	0.39±0.02	7.06±0.01	0.01±0.00	0.06±0.01	0.04±0.00
蟹味菇	0.12±0.01	1.52±0.03	0.00	0.09±0.01	0	8.70±0.02	5.85±0.01	0.00	0.00	2.13±0.01
国标	≤1			1	0.5			≤0.2		

Freundlich 吸附模型是一个半经验方程, 适用于非理想条件下的表面吸附以及多分子层吸附, 吸附热随吸附量呈对数形式降低^[17]。表达式如下:

$$q_e = K_f e^{n_F}, \quad (4)$$

其中, K_f ($\text{mg}^{1-1/n_F} \text{L}^{1/n_F} \text{g}^{-1}$) 为 Freundlich 吸附常数; n_F 为与生物吸附剂和重金属种类相关的参数, 用来判断一个生物吸附反应发生的可能性。

将式(4)进行线性变换, 可以得到

$$\log q_e = \log K_f + n_F \log C_e. \quad (5)$$

通过式(5)可以求出 Freundlich 吸附模型的两个反应生物吸附规律的常数 K_f 和 n_F , 用于比较不同吸附剂的特性。 n_F 与吸附体系的性质有关, 通常大于 1, 其大小决定等温线的形状, 一般认为 $0.1 < n_F < 0.5$ 时易于吸附, $n_F > 2$ 时难以吸附。

将实验数据分别代入式(3)和(5), 得到不同种类食用菌吸附 $\text{Pb}(\text{II})$ 的 Langmuir 拟合方程和 Freundlich 拟合方程。

对于平菇、口蘑、木耳、蟹味菇的匀浆以及木耳的活体, 相关系数 $R_1^2 > R_2^2$, 所以 Langmuir 模型更适合描述这 5 种吸附剂对 Pb^{2+} 的吸附过程, 拟合曲线见图 1。

对于平菇活体, 与 Langmuir 方程相比, Freundlich 方程的拟合度较好, 平菇匀浆和蟹味菇匀浆吸附 Pb^{2+} 的 Freundlich 拟合方程的相关系数分别为 0.977 和 0.928, 均大于 0.9, 说明这两种吸附

剂对 Pb^{2+} 的吸附也符合 Freundlich 方程。拟合曲线见图 2。

口蘑活体和蟹味菇活体的吸附机制较为复杂, 不能用 Langmuir 和 Freundlich 模型解释, 仍需进一步研究。

Langmuir 方程和 Freundlich 方程的拟合参数和相关系数见表 2。Langmuir 方程参数 q_m 表示吸附剂吸附金属离子的最大能力。平菇、口蘑、木耳和蟹味菇的最大吸附量分别为 6.422, 8.953, 3.468 和 6.949 mg/g (按湿重), 吸附能力为口蘑>蟹味菇>平菇>木耳。 K_L 越大, $\text{Pb}(\text{II})$ 与食用菌结合的稳定性越强, K_L 顺序为口蘑>蟹味菇>平菇>木耳, 与吸附能力的顺序一致。几种食用菌吸附 Pb^{2+} 的 Freundlich 方程参数 K_f 为 0.008~5.882。平菇匀浆、口蘑匀浆、木耳活体和匀浆、蟹味菇匀浆的 n_F 在 0.1~0.5 之间, 说明它们容易吸附 Pb^{2+} ; 平菇匀浆和蟹味菇活体的 n_F 分别为 1.548 和 0.801, 较易吸附 Pb^{2+} 。

不同生物吸附剂对水中 Pb^{2+} 的最大吸附量列于表 3。对比发现, 与其他生物吸附剂相比, 食用菌的最大吸附能力(按干重)更高。对于同一种食用菌, 匀浆的吸附能力大于活体, 可能是因为食用菌制成匀浆后, 吸附剂与重金属离子的接触面积增加, 大大提高了吸附效率。

2.2.2 食用菌吸附的动力学分析

生物吸附的动力学研究主要是寻找与实验数据相符的最佳动力学模型, 从而解释吸附反应的主要

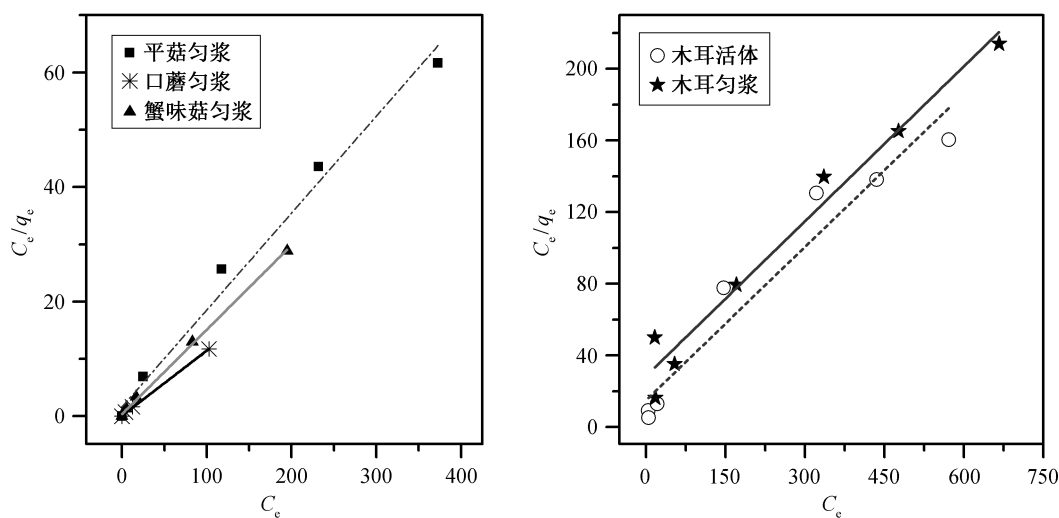


图 1 几种食用菌对 Pb^{2+} 吸附的 Langmuir 拟合曲线
Fig. 1 Langmuir plots in linear regression analysis for $\text{Pb}(\text{II})$ biosorption using homogenate and living sporocarp of some edible macro-fungi

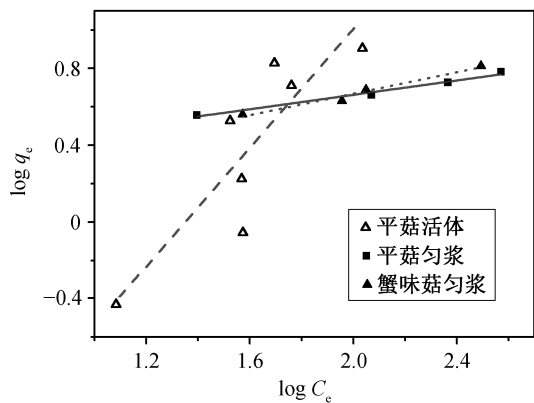


图 2 几种食用菌对 Pb²⁺ 吸附的 Freundlich 拟合曲线
Fig. 2 Freundlich plots in linear regression analysis for Pb(II) biosorption using homogenate and living sporocarp of some edible macro-fungi

机制。本文用准一阶动力学模型和准二阶动力学模型描述食用菌子实体对 Pb(II) 吸附的动力学过程。

准一级模型假定吸附受扩散步骤控制, 认为吸附速率与剩余空的吸附位点的数目成正比^[8], 表达式如下:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t, \quad (6)$$

其中, q_t 为 t 时刻吸附剂中金属的含量(mg/g), k_1 为一级动力学反应速率常数(h⁻¹)。

若 $\ln(q_e - q_t)$ 与 t 呈线性关系, 说明吸附机理符合准一级动力学模型, 从而可以计算出反应速率常数 k_1 , 与前面预先估算的 $q_{e,exp}$ 值对照, 可以看出吸附反应是否符合准一级反应动力学。

准二级模型假定吸附速率受化学吸附机理的控

表 2 不同食用菌对 Pb²⁺ 吸附的 Langmuir 和 Freundlich 模型拟合参数和相关系数
Table 2 The biosorption Langmuir and Freundlich constants of Pb(II) ion to various edible macro-fungi

食用菌		Langmuir			Freundlich		
		$q_m/(mg \cdot g^{-1})$	K_L	R_L^2	n_F	K_f	R_f^2
平菇	活体	—	-0.007	0.064	1.548	0.008	0.708
	匀浆	6.422	0.029	0.985	0.187	1.946	0.977
口蘑	匀浆	8.953	0.426	1.000	0.124	5.882	0.770
木耳	活体	3.505	0.019	0.932	0.320	0.439	0.852
	匀浆	3.468	0.010	0.967	0.448	0.189	0.734
蟹味菇	活体	—	0.005	-0.325	0.801	0.636	0.315
	匀浆	6.949	0.163	1.000	0.178	2.797	0.928

表 3 不同种类生物吸附剂对 Pb²⁺ 的最大吸附量比较
Table 3 Comparison of Pb(II) biosorption capacity of different biomasses

生物吸附剂	最大吸附量/(mg · g ⁻¹)	文献	生物吸附剂	最大吸附量/(mg · g ⁻¹)	文献
<i>Lactarius scrobiculatus</i>	56.2	[18]	<i>Amanita rubescens</i>	38.4	[23]
<i>Zoogloea ramigera</i>	10.4	[19]	<i>Ulva. lactuca</i>	34.7	[24]
<i>Rhizopus arrhizus</i>	15.5	[19]	<i>Agaricus bisporus</i>	33.78	[13]
<i>Aspergillus flavus</i>	4.14	[20]	<i>Pleurotus platypus</i>	27.10	[13]
<i>Saccharum bengalense</i>	5.78	[16]	<i>Calocybe indica</i>	23.41	[13]
<i>Lichen</i>	12.3	[3]	平菇匀浆	91.743	本文
<i>Lactarius scrobiculatus</i>	56.2	[18]	口蘑匀浆	122.630	本文
<i>Calophyllum inophyllum</i>	34.51	[21]	木耳匀浆	58.482	本文
<i>Phanerochaete chrysosporium</i>	69.8	[22]	蟹味菇匀浆	119.810	本文
<i>Pleurotus ostreatus</i>	121.21	[17]	平菇活体	3.505	本文
<i>Cephalosporium aphidicola</i>	36.9	[19]	蟹味菇活体	82.169	本文

制,且这种化学吸附涉及吸附剂与吸附质之间的电子共用或电子转移。准二级动力学模型认为吸附剂上活性位点被金属离子占据的速率与未被占据的活性位点数量的平方成正比。二级动力学方程表达式如下:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \left(\frac{1}{q_e} \right) t, \quad (7)$$

其中, k_2 为二级动力学反应速率常数($\text{g}/(\text{mg} \cdot \text{h})$)。

如果吸附过程符合二级动力学方程,则曲线将呈线性关系。二级动力学方程基于吸附剂吸附容量,能够用于预测整个吸附过程的正确性^[8]。

两种模型的拟合结果表明,对于平菇活体、口蘑活体和匀浆、木耳活体和匀浆、蟹味菇活体和匀浆,准二级模型的 R_2^2 值比相应的准一级模型 R_1^2 值高(表 4~7),整个吸附过程更符合准二级动力学

模型。另外,准二级模型拟合的平均理论吸附量($q_{e,2}$)与实验数据($q_{e,\text{exp}}$)基本上一致,拟合曲线见图 3~6。对于平菇匀浆,两种模型的拟合度都较低,但根据准二级动力学模型得到的理论吸附量($q_{e,2}$)与实验数据($q_{e,\text{exp}}$)能更好地相符。因此,我们可以得出,本研究所用的食用菌对溶液中 Pb^{2+} 的吸附机理符合准二级动力学模型,反应以化学吸附为主,实验结果与已报道的研究成果^[3,16,21,25-26]相符。

食用菌细胞壁成分主要由几丁质、甘露聚糖和葡聚糖等组成,其次为蛋白质、类脂,这些成分提供大量可以与金属离子结合的官能团。有的官能团可以通过失去质子而带有负电荷,依靠静电引力来吸附金属离子;有的官能团本身带孤对电子,可与金属离子形成配位键而络合。在重金属溶液体系中,这些官能团可以与重金属结合,形成有机金属化合物,从而固定重金属离子。食用菌活体和匀浆

表 4 平菇吸附 Pb^{2+} 的动力学方程拟合参数
Table 4 Adsorption kinetic parameters of *Pleurotus ostreatus* to $\text{Pb}(\text{II})$

$C_0/$ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	平菇活体							平菇匀浆						
	$q_{e,\text{exp}}$	准一级动力学方程			准二级动力学方程			$q_{e,\text{exp}}$	准一级动力学方程			准二级动力学方程		
		$q_{e,1}$	K_1	R_1^2	$q_{e,2}$	K_2	R_2^2		$q_{e,1}$	K_1	R_1^2	$q_{e,2}$	K_2	R_2^2
50	0.37	0.13	0.01	—	0.87	1.32	0.987	0.50	0.47	0.02	0.811	0.58	0.11	0.829
100	0.87	0.12	0.01	—	1.70	2.24	1.000	1.24	1.08	0.03	0.502	1.35	0.08	0.882
200	1.70	0.26	0.08	0.204	0.38	0.75	0.968	2.07	1.96	0.02	0.844	2.42	0.03	0.785
400	3.52	1.92	0.10	0.807	3.62	0.15	0.999	3.61	4.51	0.07	0.835	4.22	0.02	0.884
600	5.17	4.36	0.15	0.868	5.37	0.07	0.999	4.58	6.03	0.08	0.799	5.33	0.01	0.831
800	7.15	4.79	0.07	0.908	7.64	0.03	0.996	5.33	6.14	0.06	0.825	6.11	0.01	0.761
1000	8.70	7.25	0.06	0.982	9.33	0.02	0.991	6.05	5.65	0.03	0.824	6.92	0.01	0.860

表 5 口蘑吸附 Pb^{2+} 的动力学方程拟合参数
Table 5 Adsorption kinetic parameters of *Tricholomagam bosum* to $\text{Pb}(\text{II})$

$C_0/$ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	口蘑活体							口蘑匀浆						
	$q_{e,\text{exp}}$	准一级动力学方程			准二级动力学方程			$q_{e,\text{exp}}$	准一级动力学方程			准二级动力学方程		
		$q_{e,1}$	K_1	R_1^2	$q_{e,2}$	K_2	R_2^2		$q_{e,1}$	K_1	R_1^2	$q_{e,2}$	K_2	R_2^2
50	0.50	0.49	0.11	0.579	0.55	0.24	0.945	0.50	0.38	0.11	0.886	0.51	1.07	1.000
100	1.24	1.00	0.12	0.780	1.30	0.25	0.997	1.24	0.69	0.07	0.163	1.27	0.40	0.998
200	2.07	1.97	0.13	0.866	2.22	0.11	0.996	2.07	1.04	0.08	0.227	2.10	0.39	0.999
400	3.85	4.35	0.13	0.890	4.43	0.03	0.971	3.85	2.49	0.17	0.884	3.88	0.45	1.000
600	5.76	5.13	0.09	0.714	6.70	0.01	0.954	5.72	3.84	0.11	0.916	5.81	0.12	1.000
800	7.32	8.12	0.06	0.890	8.55	0.01	0.921	7.53	9.41	0.09	0.965	8.09	0.02	0.998
1000	9.27	8.68	0.08	0.985	10.18	0.01	0.990	8.75	13.23	0.10	0.936	9.64	0.01	0.998

表 6 木耳吸附 Pb²⁺的动力学方程拟合参数
Table 6 Adsorption kinetic parameters of *Auricularia auricula* to Pb(II)

$C_0/$ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	木耳活体							木耳匀浆						
	$q_{e,\text{exp}}$	准一级动力学方程			准二级动力学方程			$q_{e,\text{exp}}$	准一级动力学方程			准二级动力学方程		
		$q_{e,1}$	K_1	R_1^2	$q_{e,2}$	K_2	R_2^2		$q_{e,1}$	K_1	R_1^2	$q_{e,2}$	K_2	R_2^2
50	0.46	0.22	0.03	0.542	0.44	0.66	0.969	0.33	7201.18	-2.41	0.193	0.32	-1.00	0.972
100	0.94	0.71	0.06	0.904	1.00	0.19	0.982	1.07	103.94	0.08	-0.182	1.04	1.24	0.970
200	1.62	1.11	0.05	0.950	1.67	0.11	0.986	1.53	11016.73	0.13	-0.152	1.48	0.72	0.907
400	1.89	1.29	0.03	0.811	1.92	0.06	0.915	2.15	49.73	0.05	-0.185	2.12	0.12	0.837
600	2.46	0.67	0.03	0.132	2.36	0.28	0.983	2.40	18.57	0.02	-0.194	2.19	-0.15	0.907
800	3.15	1.83	0.05	0.827	3.34	0.06	0.980	2.88	16.25	0.10	-0.033	2.79	-0.25	0.902
1000	3.56	1.78	0.04	0.793	3.58	0.09	0.990	3.11	0.04	-0.35	0.743	2.97	-0.08	0.922

表 7 蟹味菇吸附 Pb²⁺的动力学方程拟合参数
Table 7 Adsorption kinetic parameters of *Hypsizygus marmoreus* Bigelow to Pb(II)

$C_0/$ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	蟹味菇活体							蟹味菇匀浆						
	$q_{e,\text{exp}}$	准一级动力学方程			准二级动力学方程			$q_{e,\text{exp}}$	准一级动力学方程			准二级动力学方程		
		$q_{e,1}$	K_1	R_1^2	$q_{e,2}$	K_2	R_2^2		$q_{e,1}$	K_1	R_1^2	$q_{e,2}$	K_2	R_2^2
50	0.42	0.37	0.08	0.885	0.45	0.45	0.994	0.58	0.53	0.13	0.878	0.60	0.74	0.998
100	0.99	0.65	0.07	0.886	1.04	0.33	0.998	0.94	0.95	0.20	0.999	0.98	0.40	0.998
200	1.91	1.36	0.15	0.970	1.95	0.43	0.999	1.86	2.02	0.35	0.987	1.93	0.24	0.997
400	3.92	2.54	0.15	0.947	3.99	0.23	0.999	3.51	2.08	0.06	0.910	4.14	0.02	0.919
600	5.01	4.18	0.12	0.945	5.31	0.05	0.998	4.94	3.97	0.08	0.824	5.21	0.04	0.999
800	5.93	2.10	0.06	0.629	6.13	0.06	0.998	6.39	5.26	0.06	0.973	6.87	0.02	0.999
1000	9.37	3.71	0.08	0.836	9.67	0.05	0.999	6.75	8.87	0.10	0.863	7.42	0.02	0.993

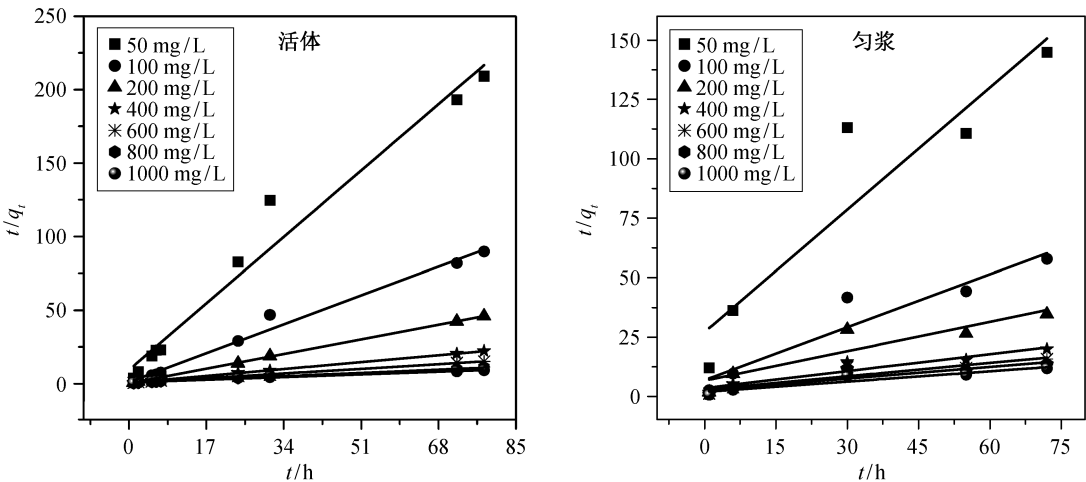


图 3 平菇吸附 Pb²⁺的准二级动力学拟合曲线
Fig. 3 Second-order kinetic model for biosorption of Pb²⁺ onto *Pleurotus ostreatus*

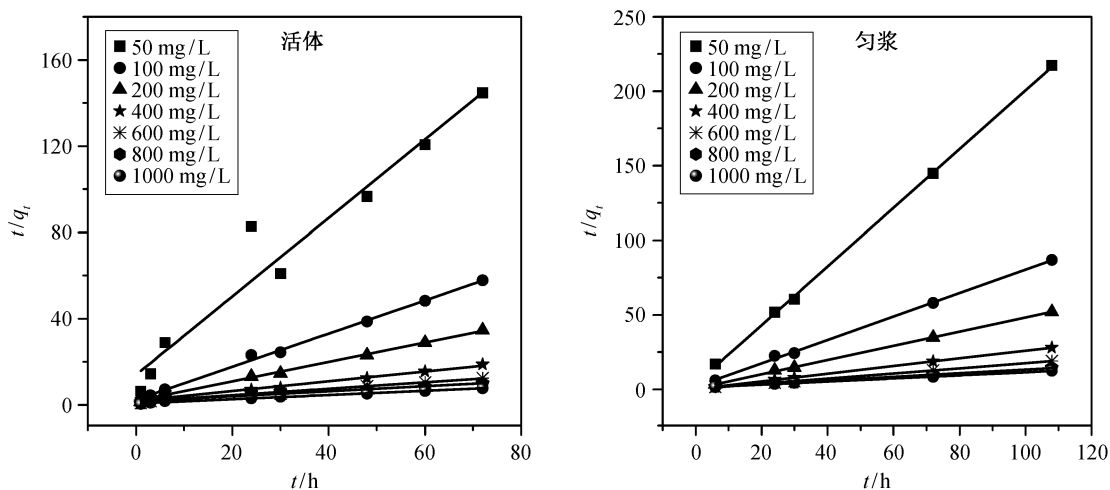

 图 4 口蘑吸附 Pb^{2+} 的准二级动力学拟合曲线

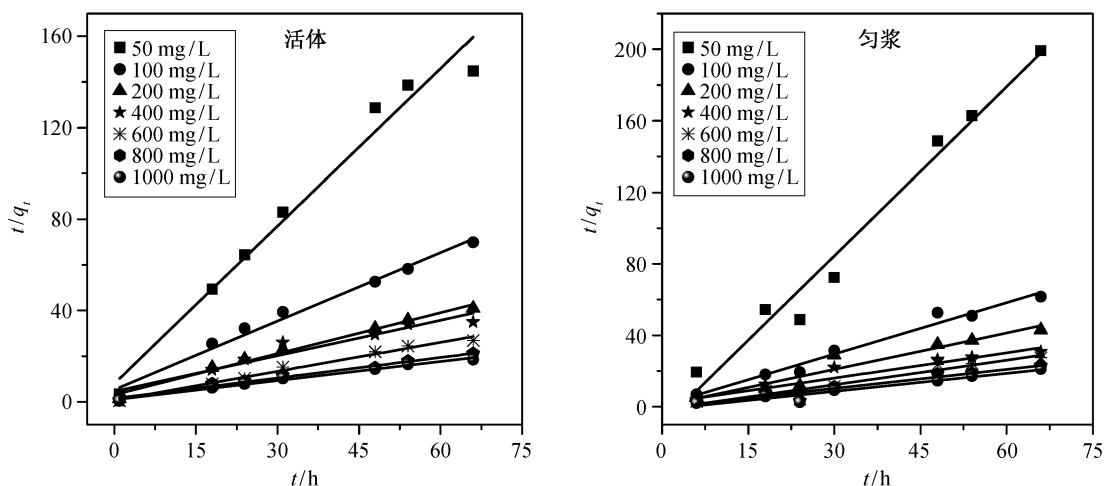
 Fig. 4 Second-order kinetic model for biosorption of Pb^{2+} onto *Tricholoma gambosum*

 图 5 木耳吸附 Pb^{2+} 的准二级动力学拟合曲线

 Fig. 5 Second-order kinetic model for biosorption of Pb^{2+} onto *Auricularia auricular*

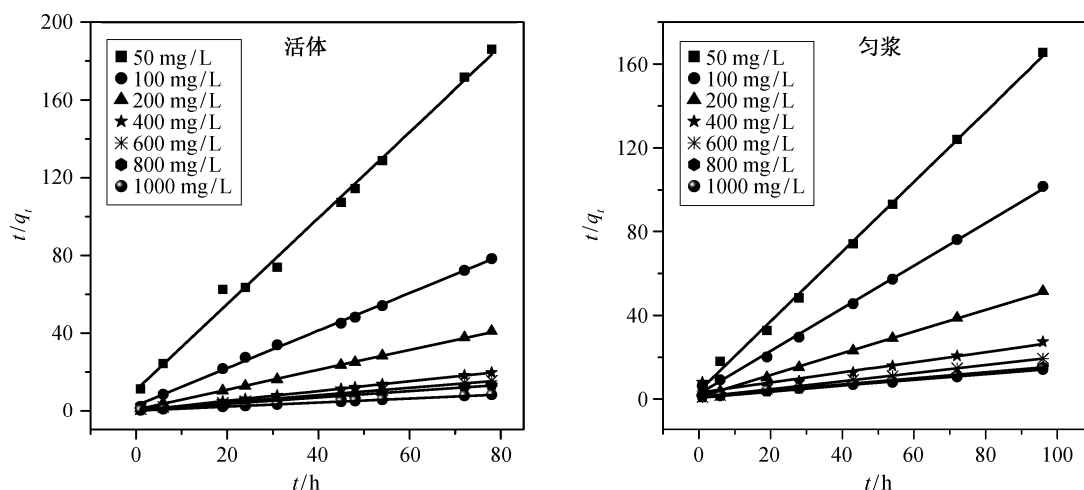
的吸附过程与准二级模型的 R_2^2 并无显著区别, 表明整个吸附过程是一个简单的胞外化学吸附过程, 不依赖于食用菌活体细胞的新陈代谢。因此, 在实际应用中, 可直接利用无活性的食用菌材料来吸附水中的重金属。

另外, 在食用菌用量固定的条件下, 重金属溶液体系的吸附速率随离子浓度增加而降低, 这可能与食用菌细胞壁有效吸附位点数量有关。当食用菌细胞密度一定时, 可供重金属离子吸附结合的官能团数量也一定, 重金属离子浓度越高, 可供吸附的活性官能团相对越少, 吸附率就降低。

3 结论

1) 食用菌对重金属离子的富集结果表明, 实验所用的食用菌子实体重金属含量均低于国家食用菌卫生限量标准。

2) 实验所用的每种食用真菌都具有吸附 $\text{Pb}(\text{II})$ 的能力, 但不同种类以及同一种食用菌的活体和匀浆, 对 $\text{Pb}(\text{II})$ 的吸附能力均有明显的差异, 其中, 平菇、口蘑、木耳和蟹味菇的最大吸附量可达 91.7, 123, 58.5 和 120 mg/g, 与其他生物吸附剂相比, 对 Pb^{2+} 的吸附效果更好。食用菌子实体作为吸

图6 蟹味菇吸附 Pb^{2+} 的准二级动力学拟合曲线Fig. 6 Second-order kinetic model for biosorption of Pb^{2+} onto *Hypsizygus marmoreus* Bigelow

附剂具有价格低、来源广、吸附能力强等许多优点,是很有潜力的生物吸附剂。

3) 通过对实验数据进行 Langmuir 和 Freundlich 方程拟合,发现平菇、口蘑、木耳、蟹味菇的匀浆和木耳活体符合 Langmuir 模型;对于平菇活体, Freundlich 方程的拟合度较好;口蘑活体和蟹味菇活体的吸附机制较为复杂,不能用 Langmuir 和 Freundlich 模型解释,仍需进一步研究。

4) 动力学研究发现,准二阶模型比准一阶模型能更好地拟合食用菌对 $\text{Pb}(\text{II})$ 的吸附过程,表明食用菌对 $\text{Pb}(\text{II})$ 的吸附反应为多步骤反应,不依赖于与食用菌活体细胞的新陈代谢。由二级动力学拟合曲线得出的理论平衡吸附量和实验获得的平衡吸附量比较吻合。

参考文献

- [1] 周启星, 安鑫龙. 大型真菌重金属污染生态学研究进展与展望. 应用生态学报, 2008, 19(8): 1848–1853
- [2] 郭平, 郭晓静. 固定化细菌对低浓度重金属 Pb^{2+} 的吸附特征及影响因素. 吉林大学学报: 理学版, 2007, 45(1): 143–147
- [3] Sari A, Tuzen M, Uluözlü O D, et al. Biosorption of $\text{Pb}(\text{II})$ and $\text{Ni}(\text{II})$ from aqueous solution by lichen (*Cladonia furcata*) biomass. Biochem Eng J, 2007, 37: 151–158
- [4] Soodan R K, Pakade Y B, Nagpal A, et al. Analytical techniques for estimation of heavy metals in soil ecosystem: a tabulated review. Talanta, 2014, 125

(11): 405–410

- [5] Vimala R, Charumathi D, Das N. Packed bed column studies on $\text{Cd}(\text{II})$ removal from industrial wastewater by macrofungus *Pleurotus platypus*. Desalination, 2011, 275: 291–296
- [6] Uluozlu O D, Sari A, Tuzen M, et al. Biosorption of $\text{Pb}(\text{II})$ and $\text{Cr}(\text{III})$ from aqueous solution by lichen (*Parmelina tiliaceae*) biomass. Bioresource Technology, 2008, 99(8): 2972–2980
- [7] Demirbaş A. Concentrations of 21 metals in 18 species of mushrooms growing in the East Black Sea region. Food Chem, 2001, 75(4): 453–457
- [8] 刘文钊. 几种大型真菌对重金属吸附特性的研究[D]. 长春: 吉林农业大学, 2011
- [9] 黎勇. 重庆市主要食用菌重金属含量及平菇菌丝体汞吸收特性研究[D]. 重庆: 西南农业大学, 2005
- [10] Muraleedharan T R, Venkobachar C, Leela I. Investigations of fungal fruiting bodies as biosorbents for the removal of heavy metals from industrial processing streams. Sep Sci Technol, 1994, 29(14): 1893–1903
- [11] 张徐惠群, 杨暄, 周忻, 等. 十八种食用菌铅、砷含量测定及其健康风险评估. 食用菌学报, 2012, 19(3): 91–96
- [12] 张建梅. 植物修复技术在环境污染治理中的应用. 环境科学与技术, 2003, 6(26): 55–58
- [13] Vimala R, Das N. Biosorption of cadmium(II) and lead(II) from aqueous solutions using mushrooms: a comparative study. J Hazard Mater, 2009, 168(1): 376–382

- [14] Sesli E, Tuzen M, Soylak M. Evaluation of trace metal contents of some wild edible mushrooms from Black sea region, Turkey. *J Hazard Mater*, 2008, 160(2/3): 462–467
- [15] Uçurum M. A study of removal of Pb heavy metal ions from aqueous solution using lignite and a new cheap adsorbent (lignite washing plant tailings). *Fuel*, 2009, 88(8): 1460–1465
- [16] Din M I, Hussain Z, Mirza M L, et al. Adsorption optimization of lead (II) using saccharum bengalense as a non-conventional low cost biosorbent: isotherm and thermodynamics modeling. *Int J Phytoremediation*, 2014, 16: 889–908
- [17] Pan X, Wang J, Zhang D. Biosorption of Pb(II) by *Pleurotus ostreatus* immobilized in calcium alginate gel. *Process Biochem*, 2005, 40(8): 2799–2803
- [18] Anayurt R A, Sari A, Tuzen M. Equilibrium, thermodynamic and kinetic studies on biosorption of Pb(II) and Cd(II) from aqueous solution by macrofungus (*Lactarius scrobiculatus*) biomass. *Chem Eng J*, 2009, 151: 255–261
- [19] Tunali S, Akar T, Özcan A S, et al. Equilibrium and kinetics of biosorption of lead(II) from aqueous solutions by *Cephalosporium aphidicola*. *Sep Purif Technol*, 2006, 47(47): 105–112
- [20] Akar T, Tunali S. Biosorption characteristics of *Aspergillus flavus* biomass for removal of Pb(II) and Cu(II) ions from an aqueous solution, 2006, 97(15): 1780–1787
- [21] Lawal O S, Sanni A R, Ajayi I A, et al. Equilibrium, thermodynamic and kinetic studies for the biosorption of aqueous lead(II) ions onto the seed husk of *Calophyllum inophyllum*. *J Hazard Mater*, 2010, 177: 829–835
- [22] Say R, Denizli A, Aröca M Y. Biosorption of cadmium(II), lead (II) and copper(II) with the filamentous fungus *Phanerochaete chrysosporium*, 2001, 76(1): 67–70
- [23] Sari A, Tuzen M. Kinetic and equilibrium studies of biosorption of Pb(II) and Cd(II) from aqueous solution by macrofungus (*Amanita rubescens*) biomass. *J Hazard Mater*, 2009, 164: 1004–1011
- [24] Sari A, Tuzen M. Biosorption of Pb(II) and Cd(II) from aqueous solution using green alga (*Ulva lactuca*) biomass. *J Hazard Mater*, 2008, 152: 302–308
- [25] Farooq U, Kozinski J A, Ain M, et al. Bioresource Technology Biosorption of heavy metal ions using wheat-based biosorbents—a review of the recent literature. *Bioresour Technol*, 2010, 101: 5043–5053
- [26] Tunali S, Arslan S, Alp T, et al. Biosorption potential of the waste biomaterial obtained from *Cucumis melo* for the removal of Pb²⁺ ions from aqueous media: equilibrium, kinetic, thermodynamic, and mechanism analysis. *Chem Eng J*, 2012, 185/186: 82–90