

酿酒酵母对 Ag^+ 的吸附特性研究

陈灿, 王建龙*

(清华大学核能与新能源技术研究院环境技术研究室, 北京 100084)

摘要:为了深入探讨酿酒酵母吸附贵金属离子 Ag^+ 的特性, 研究了吸附时间、离子浓度、初始 pH 值、温度对废弃酿酒酵母吸附 Ag^+ 的影响, 并分析了动力学、热力学以及等温吸附特性。结果表明, 酵母吸附 Ag^+ 的过程进行得很快, 当 Ag^+ 初始浓度为 1 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 、细胞浓度 2 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 条件下, 反应 10 min, Ag^+ 可以达到平衡吸附量的 86% 以上。随后在 24 h 内吸附量缓慢增加, 去除率基本维持在 51% ~ 55% 左右。酵母吸附 Ag^+ 的过程可以用准一级和准二级动力学方程描述, 后者模拟效果更好。酵母吸附 Ag^+ 的等温吸附过程可以用 Langmuir 方程描述, 但 Freundlich 方程拟合效果较差。当 Ag^+ 初始浓度为 0 ~ 8 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 、酵母浓度 2 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 条件下, 酵母吸附 Ag^+ 的 Langmuir 理论饱和生物吸附容量为 0.385 $\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ 。在 pH 2.0 ~ 7.2 范围内, 吸附量随着溶液初始 pH 值升高而升高。10 ~ 40°C 范围内, 温度对酵母吸附 Ag^+ 的影响不如 pH 值的影响显著, 特别是在低离子浓度下尤其如此。酵母吸附 Ag^+ 的较适宜温度为 20 ~ 30°C。热力学分析表明, 酵母吸附 Ag^+ 具有自发性、熵增特征。

关键词: 酿酒酵母; 生物吸附; Ag^+ ; 动力学

中图分类号: X703.1 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2008)11-3200-06

Characteristics of Ag^+ Biosorption by the Waste Biomass of *Saccharomyces cerevisiae*

CHEN Can, WANG Jian-long

(Laboratory of Environmental Technology, INET, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract: To understand the characteristics of Ag^+ biosorption by the waste biomass of *Saccharomyces cerevisiae*, the effect of environmental factors on metal biosorption were studied, including sorption time, initial concentration of metal ions, temperature, initial pH value, ionic strength. The relevant kinetics, equilibrium and thermodynamics were discussed. The results showed that biosorption of Ag^+ on the biomass were very rapid processes. Ag^+ uptake quantity within 10 min arrived at 86% of that of the equilibrium uptake during 24 h uptake when initial concentration of Ag^+ was 1 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ and the biomass concentration was 2 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$. Ag^+ uptake process followed the pseudo-first and the pseudo-second order kinetics. The pseudo-second order kinetic gave better fitting results than the pseudo-first order kinetic. The equilibrium data could be fitted well with the Langmuir model, better than the Freundlich model. The maximum sorption capacity obtained from the Langmuir model was 0.385 $\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ when initial Ag^+ concentration was 0~8 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ and the biomass concentration of 2 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$. The values of the thermodynamic constants of biosorption were calculated and demonstrated that the biosorption process of Ag^+ was spontaneous and the entropy increased. The biosorption process by the waste yeast was favorable for the removal and recovery of Ag^+ from wastewater.

Key words: *Saccharomyces cerevisiae*; biosorption; Ag^+ ; kinetics

银是一种贵金属, 广泛应用于现代工业、医学、宇宙航空以及科学研究中心, 主要用作感光材料、电池材料、电接触材料、电子浆料、钎料、装饰材料、催化材料、抗菌材料和医药医用材料等^[1, 2]。银自然资源缺乏, 对细胞毒性大, 又是一种污染元素, 从废水中回收和去除银具有重要的经济意义和环境意义。生物吸附法是一种新颖的废水处理方法^[3]。有报道利用细菌 *Bacillus subtilis*^[4]、真菌 *Aspergillus niger*^[5]、*Rhizopus arrhizus*^[6]、*Lactobacillus* sp.^[7]、酿酒酵母^[8~10]、*Rhodotorula mucilaginosa*^[11]、*Myxococcus xanthus*^[12]、藻类^[13]等生物体吸附 Ag^+ 。酿酒酵母(*Saccharomyces cerevisiae*)是一类重要工业微生物, 广泛应用于食品和饮料工业。利用发酵工业产生的废弃酵母作为原材料, 可以降低生物吸附剂生产成本,

具有廉价、来源稳定、量大、易于获得和安全的特点, 有利于生物吸附的工业化应用, 而且酿酒酵母是理想的模式生物, 有关研究还可为其他生物物种提供有价值信息。相对于其他重金属离子的生物吸附, 废弃酿酒酵母吸附 Ag^+ 的特性, 包括影响因素、 Ag^+ 与细胞的相互作用机制方面还缺乏研究。本实验研究了反应时间、初始离子浓度、温度、初始 pH 值等因素对啤酒厂废弃干燥酿酒酵母吸附 Ag^+ 的影响, 并讨论了相关动力学、等温吸附特性以及热力学, 为利用发酵工业的废弃菌丝体回收和去除水体中贵金属

收稿日期: 2007-11-20; 修订日期: 2008-03-16

基金项目: 国家自然科学基金项目(50278045); 清华大学基础研究基金项目(JC2002054)

作者简介: 陈灿(1973~), 女, 博士, 主要研究方向为水污染控制。

* 通讯联系人, E-mail: wangl@tsinghua.edu.cn

Ag^+ 提供参考.

1 材料与方法

1.1 菌株

干燥酿酒酵母(下面有时简称酵母)由燕京啤酒厂提供,研磨后过 100 目($150 \mu\text{m}$)筛,保存于干燥器中备用.

1.2 试剂

用去离子水将分析纯 AgNO_3 配制为 Ag^+ 浓度为 $10 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的储备液,使用前用去离子水稀释.除特别说明,反应前 Ag 离子溶液初始 pH 值用硝酸调节为 4.0 左右.

1.3 生物吸附试验方法

取 0.1 g(干重)酵母细胞、50 mL AgNO_3 溶液于 100 mL 锥形瓶中,此时酵母细胞浓度为 $2 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$.置于恒温摇床上振荡($30^\circ\text{C}, 150 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$)一段时间,然后离心分离($12000 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}, 5 \text{ min}$),收集上清液测量 Ag^+ 浓度并测量 pH 值,计算酵母吸附量.2 个平行样,1 个空白样,取平均值.

在动力学实验(时间系列)中, Ag^+ 初始浓度设为 $1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, 取样时间点设置为 10 min、20 min、0.5 h、1 h、2 h、3 h、4 h、6 h、8 h、12 h、24 h. 在吸附等温线(离子浓度系列)实验中, Ag^+ 初始浓度设计为 8 个($\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$): 0.16、0.32、1.0、1.6、2.0、3.0、4.0、6.0、8.0. 吸附反应 3 h 后取样分析(根据前面的吸附动力学曲线确定干酵母吸附 Ag^+ 3 h 已达到平衡). 在热力学(温度系列)实验中, 温度设置为: 10、20、30、40℃, 反应 3 h, Ag^+ 初始浓度范围 $0.08 \sim 2.0 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$. 在初始 pH 值影响实验中, 溶液初始 pH 值用 HNO_3 和 NaOH 分别调节为 2、3、4、5、6、7 左右, 具体 pH 值由 pH 计测定. 反应 3 h, Ag^+ 初始浓度为 $1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, 酵母浓度 $2 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$.

1.4 分析方法

用 ICP-AES(全谱直读等离子体发射光谱仪,美国热电 IRIS Intrepid II XSP)测定上清液重金属离子浓度. 用 pH 计(意大利 HANNA HI223 或美国热电 ORION 4 STAR)测量溶液 pH 值.

1.5 计算方法

生物吸附量:

$$q_t (\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}) = [(c_0 - c_t) \times V/W]/1000 \quad (1)$$

去除率:

$$\eta (\%) = (c_0 - c_t)/c_0 \times 100 \quad (2)$$

式中, t : 反应时间(h); c_0 : 重金属离子初始浓度

($\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$); c_t : 反应 t 时刻溶液中重金属离子的浓度($\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$); V : 反应溶液体积(mL); W : 酵母细胞干重(g).

2 结果与讨论

2.1 时间对 Ag^+ 吸附的影响及其动力学分析

在无缓冲溶液体系中(初始 $\text{pH} = 4.0$), 干酵母($2 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$)对初始浓度为 $1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 Ag^+ 的生物吸附量、去除率随时间的变化如图 1 所示. 可以看出, 酵母吸附 Ag^+ 的过程进行得很快, 反应 10 min, Ag^+ 可以达到平衡吸附量的 86% 以上, 随后吸附量缓慢增加, 去除率基本维持在 51% ~ 55% 左右. 该过程符合诸多文献报道的快速吸附特征^[3]. 对于干酵母吸附 Ag^+ 而言, 3 h 可作为吸附平衡时间.

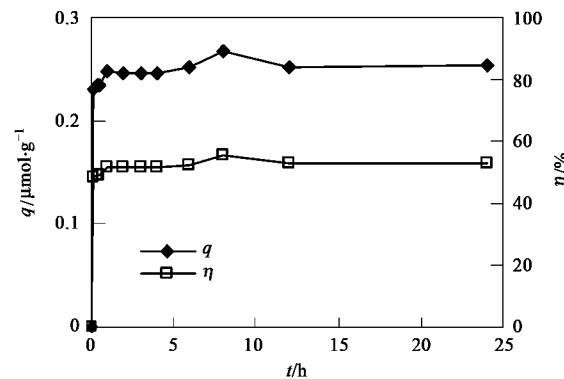


图 1 吸附时间对酵母吸附 Ag^+ 的影响

Fig. 1 Influence of time on Ag^+ uptake (q) and removal efficiency (η)

通常, 用于描述生物吸附过程的动力学方程有准一级速率方程和准二级速率方程^[14, 15].

$$\lg(q_e - q_t) = \lg q_e - \frac{k_1}{2.303} t \quad (3)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{v_2} + \frac{t}{q_e} \quad (4)$$

式中, q_e 为平衡吸附量($\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$); k_1 为准一级速率方程常数(h^{-1}); v_2 为准二级方程初始吸附速率 [$\text{mmol}\cdot(\text{g}\cdot\text{h})^{-1}$]. 对本实验数据进行拟合, 得到动力学方程参数, 结果见表 1. 表 1 中, v_1 是准一级方程初始吸附速率, $v_1 = k_1 q_e$; k_2 是准二级速率方程常数. 显然准二级速率方程模拟效果优于准一级速率方程, 该结果与众多关于重金属离子的生物吸附动力学的报道一致^[3, 14]. 利用准二级速率方程计算的离子平衡吸附量与实测值十分接近, 因此准二级动力学参数可以用于平衡吸附量、去除率等的计算, 初始吸附速率和速率常数等也有助于反应器的

表 1 废弃干酿酒酵母吸附 Ag^+ 的准一级和准二级动力学方程参数Table 1 Parameters of the pseudo-first order rate equation and the pseudo-second order rate equation of Ag^+ by the waste yeast

准一级方程				准二级方程			
$q_e/\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$	k_1/h^{-1}	$v_1/\text{mmol}\cdot(\text{g}\cdot\text{h})^{-1}$	R^2	$q_e/\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$	$k_2/\text{g}\cdot(\text{mmol}\cdot\text{h})^{-1}$	$v_2/\text{mmol}\cdot(\text{g}\cdot\text{h})^{-1}$	R^2
0.248	15.188	3.768	0.986	0.255	106.192	6.906	1.000

设计^[16].

2.2 Ag^+ 等温吸附过程及模型拟合

酵母细胞($2 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$)吸附 Ag^+ (初始离子浓度 $0.16 \sim 8.0 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, 初始 $\text{pH} = 4$)的吸附等温线, 见图 2.

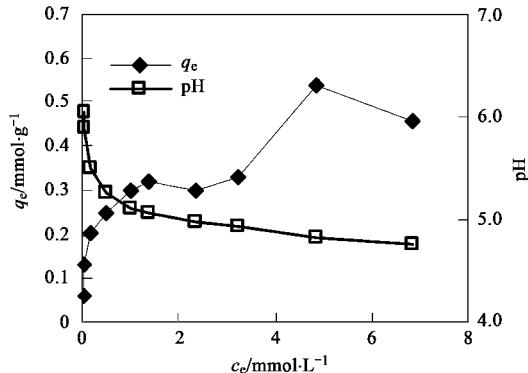
图 2 Ag^+ 吸附等温线

Fig. 2 Isotherm of Ag^+ biosorption by the yeast and the final pH with equilibrium Ag^+ concentration

从图 2 可以看出, 随着 Ag^+ 平衡浓度的升高, 酵母的吸附量逐步升高且趋于平缓, Ag^+ 的去除率随之下降, 在研究浓度范围内, 去除率达到 $82.8\% \sim 11.8\%$ (结果未显示). Akthar 等^[5] 曾报道利用真菌 *Aspergillus niger* 吸附初始浓度为 $2.5 \sim 1000 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 Ag^+ , 去除率也在 10% 以上.

利用 Langmuir 方程以及 Freundlich 方程的线性表达式对本实验数据进行拟合.

$$1/q_e = 1/q_{\max} + 1/(q_{\max} \cdot b \cdot c_e)$$

$$\ln q_e = \ln K_F + 1/n (\ln c_e)$$

式中, q_{\max} 是理论饱和生物吸附容量 ($\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$), b 是 Langmuir 常数, 与吸附能量有关 ($\text{L}\cdot\text{mmol}^{-1}$). K_F 是表征吸附能力的 Freundlich 方程常数 [$\text{mmol}^{(1-1/n)}\cdot\text{L}^{1/n}\cdot\text{g}^{-1}$], n 是 Freundlich 方程常数. 对 Langmuir 方程: 得到参数 $q_{\max} = 0.385$, $b = 5.15$, 可决系数 $R^2 = 0.991$; 对 Freundlich 方程, 得到参数 $K_F = 0.266$, $n = 2.812$, 可决系数 $R^2 = 0.886$. 显然, Langmuir 方程比 Freundlich 方程能更好地描述废弃酿酒酵母吸附 Ag^+ 的等温吸附过程, 也反映了酵母

表面不均匀性质和吸附系统的复杂性^[17].

根据文献[18], 从 Langmuir 方程中, 可以定义一个无量纲分离因子 R_L , 表达式为:

$$R_L = 1/(1 + b \cdot c_0) \quad (5)$$

当 R_L 值在 $0 \sim 1$ 范围内, 表明生物吸附过程有利于重金属离子的去除. 在本实验条件下 (Ag^+ 初始浓度为 $0.16 \sim 8.0 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$), R_L 值为 $0.559 \sim 0.024$. 因此, 废弃干燥酿酒酵母有利于吸附 Ag^+ .

本文得到的废弃酿酒酵母对 Ag^+ 的 Langmuir 理论饱和生物吸附容量 (q_{\max}) 值为 $41.2 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$. 可以看出, 一些真菌对 Ag^+ 的饱和生物吸附容量比废弃酿酒酵母低, 为 $15 \sim 23 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ^[19], Gomes 等^[11] 利用氰法炼金工艺中分离到的红酵母 *Rhodotorula mucilaginosa* (4 种酵母菌株以及 1 种模式菌株) 对 Ag^+ (初始浓度 $1 \sim 65 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) 的 Langmuir 理论饱和生物吸附容量在 $3.4 \sim 22.2 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$. 其他文献报道酿酒酵母吸附 Ag^+ 的量大约为 $4.7 \sim 59 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ^[20, 21], 本试验中酵母对 Ag^+ 的吸附量基本在文献报道值范围内.

图 2 还显示, 随着 Ag^+ 平衡浓度(初始浓度)的升高, 吸附量升高, 生物吸附体系 pH 值却不断降低(抑制了体系 pH 值升高幅度), 说明 Ag^+ 与 H^+ 可能存在竞争关系可以降低酵母吸附 H^+ 的程度, 或者与细胞表面 H^+ 发生交换作用, 表现出 Ag^+ 与细胞表面的结合具有部分共价结合性质^[6]. Ag^+ 作为一种软离子, 伴随 H 质子交换, 表现出共价结合性质, 这与金属离子的软硬分类原则是一致的^[10, 22]. Ag^+ 作为软离子, 易优先与细胞表面 S 结合, 其次是 N, 结合力最弱的为 O^[23].

2.3 溶液初始 pH 值对酵母吸附 Ag^+ 的影响

溶液 pH 值强烈影响细胞表面金属吸附位点和金属离子的化学状态和物种形成, 直接影响如水解、有机或无机配体的络合作用、氧化还原反应、沉淀反应等, 因此, 对于大多数吸附过程, 系统 pH 值是影响重金属生物吸附量的决定性因素^[3].

当 Ag^+ 初始浓度为 $1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, 酵母浓度 $2 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, 在初始 pH 值 $2.0 \sim 7.2$ 范围内, Ag^+ 吸附量受 pH 值影响较大, 随着 pH 值的增加而增加(图 3). pH

值从 2.0 上升到 4.0, 吸附量增加了 33.5%, pH 值从 2.0 增加到 7.2, 吸附量增加了 43.6%。不过, 在 pH 4 ~ 5、pH 6.2 ~ 7.2 酵母对 Ag^+ 的吸附量受 pH 值影响不大。在低 pH 值时, 吸附效果不好, 可能是因为水合氢离子占据了生物吸附剂表面重金属的吸附位点, 因斥力作用阻碍重金属离子接近细胞壁。增加 pH 值, 可以降低水中与 Ag^+ 竞争细胞表面吸附位点的 H^+ 浓度, 有助于酵母对 Ag^+ 的吸附。Korenevskii 等^[19]也报道多种真菌对 Ag^+ 的吸附随着 pH 值的增加而增加。与本研究结果类似, Singelton 等^[10]研究了 1 株工业酿酒酵母对 Ag^+ 的吸附, 在初始 pH 值 2.3 ~ 6.5 之间, 吸附量随着 pH 值升高而升高, 但是 pH 4.1 与 pH 6.5 时吸附量差别不大, pH 值从 6.5 下降到 2.3, 吸附量下降了 33.6%。孙道华等^[24, 25]分别利用气单胞菌 *Aeromonas* 以及海带吸附 Ag^+ , 在 pH 2 ~ 6 之间, 吸附量随着 pH 值迅速升高, 然后在 pH 4 ~ 6 趋于平稳达到最佳吸附, 吸附量基本不受 pH 值影响。真菌 *A. niger* 吸附 Ag^+ 在 pH 5 ~ 7 范围内不受初始 pH 值影响^[5]。而 pH 值对 *Rhizopus arrhizus* 吸附 Ag^+ 的影响小^[26]。然而细菌乳酸杆菌 *Lactobacillus* sp. 对 Ag^+ 的吸附存在一个最佳 pH 值 4.5^[7]。Cordery 等^[27]利用 2 株绿藻 *Chlorella vulgaris* 吸附 Ag^+ , 发现当 Ag^+ 浓度高时吸附量强烈依赖于溶液 pH 值, 而低浓度 Ag^+ 的吸附基本不受 pH 值的影响。显然, 不同的生物吸附系统, 不同的反应条件下, 溶液 pH 值对酵母吸附 Ag^+ 的影响不尽相同。但总体说来较高的 pH 值有利于生物体对 Ag^+ 的吸附, 这与绝大多数报道的 pH 值对于金属阳离子生物吸附规律吻合^[3]。pH 值也不能过高, 防止出现金属离子的沉淀而降低生物吸附量。

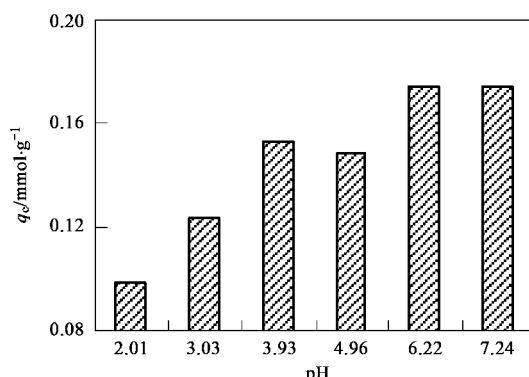


图 3 初始 pH 值对酵母吸附 Ag^+ 的影响

Fig.3 Influence of initial pH on Ag^+ biosorption by the waste yeast cells

2.4 温度对酵母吸附 Ag^+ 的影响及其热力学

当 Ag^+ 初始浓度在 $0.08 \sim 2 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 温度 (10、20、30、40℃) 对酵母吸附 Ag^+ 的影响见图 4。

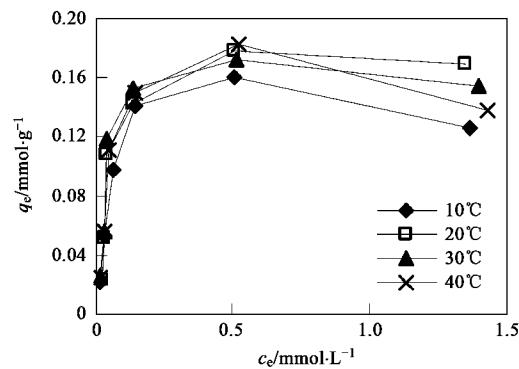


图 4 温度对酵母吸附 Ag^+ 的影响

Fig.4 Influence of temperature on Ag^+ biosorption by the waste yeast cells

结果表明, 低离子平衡浓度下温度影响不大, 吸附量近似。当 Ag^+ 平衡浓度大于 $1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 相对于一般温度 20℃、30℃, 低温 10℃ 和高温 40℃都不利于酵母吸附 Ag^+ 。平衡浓度为 $1.36 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 20℃ 吸附量比 10℃ 吸附量高 25%。总体说来, 温度对酵母吸附 Ag^+ 的影响不如 pH 值影响大。低温 10℃ 不利于废弃干酵母对 Ag^+ 的吸附, 20 ~ 30℃ 是废弃干酵母吸附 Ag^+ 的较适温度。但是, 有报道一些真菌对 Ag^+ 的最佳吸附温度为 30 ~ 50℃^[19]。Singelton 等^[10]研究了 4 ~ 50℃ 范围内温度对 1 株工业酿酒酵母吸附 Ag^+ (初始浓度为 $1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$) 的影响, 发现尽管 Ag^+ 吸附量随着温度的升高有轻微下降趋势 (4°C 为 $0.185 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$, 50°C 为 $0.168 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$, 下降了 9%), 但是温度对酵母吸附 Ag^+ 影响不大。傅锦坤等^[7]利用冷冻干燥乳酸杆菌吸附 Ag^+ (初始浓度 $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$), 发现在 6、20、30、40、50℃ 下, 吸附量分别为 101、103、116、116、120 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$, 认为吸附量受温度影响小, 属非依赖温度的生物吸附过程, 即吸附 Ag^+ 所需吸附活化能低, 为常温利用提供了实验依据。有研究结果表明, 温度过高或过低都会对生物体的金属吸附能力造成影响。在一定范围内温度对金属吸附量有一定影响, 但影响不大, 不如 pH 值那么明显, 这在一定程度上说明生物吸附过程的离子交换机制, 因为离子交换受温度影响小^[28]。温度的影响相对较小, 也暗示了酵母吸附 Ag^+ 的过程不依赖于细胞能量, 是纯粹的物理化学吸附过程^[10]。

根据文献[29, 30], 采用热力学公式:

$$\Delta G^0 = -RT \ln K \quad (6)$$

$$\ln K = -\frac{\Delta H^0}{RT} + \frac{\Delta S^0}{R} \quad (7)$$

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \quad (8)$$

式中, ΔG^0 是表观 Gibbs 自由能变; ΔH^0 是表观 焓变; ΔS^0 是表观 熵变; K 是吸附平衡常数, 可由 Langmuir 方程中的 b 值代替, 为表观平衡常数^[29, 31]; R 是气体平衡常数, 数值为 $8.314 \text{ J} \cdot (\text{mol} \cdot \text{K})^{-1}$; T 是绝对温度(K)。

结果表明, $10 \sim 40^\circ\text{C}$ 条件下, ΔG^0 为 $-19.17 \sim -21.65 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, ΔH^0 为 $3.88 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, ΔS^0 为 $81.82 \text{ J} \cdot (\text{K} \cdot \text{mol})^{-1}$. 表观 Gibbs 自由能变 ΔG^0 全部为负值, 说明 Ag^+ 吸附到酵母表面具有高度自发性. Ag^+ 表观焓变为正说明吸附可能具有吸热性质, 也表明 Ag^+ 可能与酵母表面有强烈结合作用. 熵变为正, 说明吸附过程中固液界面的无序度增加, 正熵变也反映了酵母和 Ag^+ 离子之间相互作用产生了结构变化^[30, 31]. 大量文献报道了重金属离子的生物吸附的熵变为正而自由能变为负的结果, 如椰粉对 Cd^{2+} 的吸附^[30]、假单胞菌(*Pseudomonas putida*)对 Pb^{2+} 、 Cu^{2+} 的吸附^[31]. 上述结果表明, 酵母吸附 Ag^+ 具有自发性、熵增特征. 在该过程中, 吸附的自发性主要取决于熵增^[29].

3 结论

(1) 酵母吸附 Ag^+ 很快, 反应 10 min , Ag^+ 可以达到平衡吸附量的 86% 以上. 吸附过程可以用准一级和准二级动力学方程, 并且后者模拟效果更好.

(2) 酵母吸附 Ag^+ 的等温吸附过程可以用 Langmuir 方程描述. 当 Ag^+ 初始浓度为 $0 \sim 8 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 、酵母浓度 $2 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 条件下, 酵母吸附 Ag^+ 的 Langmuir 理论饱和生物吸附容量为 $0.385 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$.

(3) 在 $\text{pH } 2.0 \sim 7.2$ 范围内, 吸附量随着溶液初始 pH 值升高而升高. $10 \sim 40^\circ\text{C}$ 范围内, 温度对酵母吸附 Ag^+ 的影响不如 pH 值大, 特别是在低离子浓度下尤其如此.

(4) 酵母吸附 Ag^+ 的较适宜温度为 $20 \sim 30^\circ\text{C}$, 温度过高或过低都不利于酵母吸附 Ag^+ .

(5) 热力学分析表明, 酵母吸附 Ag^+ 具有自发性、熵增特征. 废弃酿酒酵母可用于从废水中吸附回收 Ag^+ .

参考文献:

[1] 宁远涛, 赵怀志. 银纳米材料[J]. 贵金属, 2003, 24(3): 54-60.

- [2] 戴全裕. 含银废水生物净化处理及其生产性应用研究[J]. 地球科学进展, 1991, 6(1): 88-89.
- [3] Wang J L, Chen C. Biosorption of heavy metal by *Saccharomyces cerevisiae*: a review[J]. Biotechnology Advances, 2006, 24(5): 427-451.
- [4] Tsezos M, Remoudaki E, Angelatou V. A systematic study on equilibrium and kinetics of biosorptive accumulation-the case of Ag and Ni[J]. International Biodeterioration and Biodegradation, 1995, 35(1-3): 129-153.
- [5] Akthar N, Sastry S, Mohan M. Biosorption of silver ions by processed *Aspergillus niger* biomass [J]. Biotechnology Letters, 1995, 17(5): 551-556.
- [6] Brady J M, Tobin J M. Binding of hard and soft metal ions to *Rhizopus arrhizus* biomass [J]. Enzyme and Microbial Technology, 1995, 17(9): 791-796.
- [7] 傅锦坤, 刘月英, 吉萍英, 等. 乳酸杆菌 A90 吸附还原 $\text{Ag}^{(\text{I})}$ 的谱学表征[J]. 物理化学学报, 2000, 16(9): 779-782.
- [8] Gomes N C M, Rosa C A, Pimentel P F, et al. Uptake of free and complexed silver ions by yeasts isolated from a gold mining industry in Brazil [J]. Journal of General and Applied Microbiology, 1999, 45(3): 121-124.
- [9] Simmons P, Singleton I. A method to increase silver biosorption by an industrial strain of *Saccharomyces cerevisiae* [J]. Applied Microbiology and Biotechnology, 1996, 45(1-2): 278-285.
- [10] Singelton I, Simmons P. Factors affecting silver biosorption by an industrial strain of *Saccharomyces cerevisiae* [J]. Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 1996, 65(1): 21-28.
- [11] Gomes N C M, Rosa C A, Pimentel P F, et al. Uptake of free and complexed silver ions by different strains of *Rhodotorula mucilaginosa* [J]. Brazilian Journal of Microbiology, 2002, 33(1): 62-66.
- [12] Merroun M L, Ben Omar N, Alonso E, et al. Silver sorption to *Myxococcus xanthus* biomass [J]. Geomicrobiology Journal, 2001, 18(2): 183-192.
- [13] 李映苓, 王若南, 赵逸云, 等. 斜生栅藻和汉氏菱形藻对 $\text{Ag}^{(\text{I})}$ 离子吸附的比较研究[J]. 贵金属, 2004, 25(1): 7-10.
- [14] Ho Y S, McKay G. Pseudo-second order model for sorption processes [J]. Process Biochemistry, 1999, 34(5): 451-465.
- [15] Ho Y S, McKay G. The kinetics of sorption of divalent metal ions onto sphagnum moss flat [J]. Water Research, 2000, 34(3): 735-742.
- [16] Ozer A, Ozer D, Ekiz H I. The equilibrium and kinetic modelling of the biosorption of copper(II) ions on *Cladophora crispata* [J]. Adsorption, 2004, 10(4): 317-326.
- [17] Reddad Z, Gerente C, Andres Y, et al. Adsorption of several metal ions onto a low-cost biosorbent: kinetic and equilibrium studies [J]. Environmental Science and Technology, 2002, 36(9): 2067-2073.
- [18] Gunay A, Arslankaya E, Tosun I. Lead removal from aqueous solution by natural and pretreated clinoptilolite: Adsorption equilibrium and kinetics [J]. Journal of Hazardous Materials, 2007, 146(1-2): 362-371.
- [19] Korenevskii A A, Khamidova K, Avakyan Z A, et al. Silver biosorption by micromycetes [J]. Microbiology, 1999, 68(2): 139-

- 145.
- [20] Bustard M, McHale A P. Biosorption of heavy metals by distillery-derived biomass [J]. Bioprocess Engineering, 1998, **19**(5): 351-353.
- [21] Volesky B, Holan Z R. Biosorption of heavy metals [J]. Biotechnology Progress, 1995, **11**(3): 235-250.
- [22] Nieboer E, Richardson D H S. The replacement of the nodescript term ‘heavy metals’ by a biologically and chemically significant classification of metal ions [J]. Environmental Pollution, Series B, 1980, **1**: 3-26.
- [23] Chen C, Wang J L. Influence of metal ionic characteristics on their biosorption capacity by *Saccharomyces cerevisiae* [J]. Applied Microbiology and Biotechnology, 2007, **74**: 911-917.
- [24] 孙道华, 李清彪, 凌雪萍, 等. 气单胞菌SH10吸附银离子机制的研究[J]. 环境科学学报, 2006, **26**(7): 1107-1110.
- [25] 孙道华, 李清彪, 王琳, 等. 海带吸附银离子机制的研究[J]. 化学工程, 2007, **35**(1): 1-4.
- [26] Fourest E, Canal C, Roux J C. Improvement of Heavy Metal Biosorption by Mycelial Dead Biomasses (*Rhizopus arrhizus*, *Mucor miehei* and *Penicillium chrysogenum*)-pH Control and Cationic Activation [J]. FEMS Microbiology Reviews, 1994, **14**(4): 325-332.
- [27] Cordery J, Wills A J, Atkinson K, et al. Extraction and recovery of silver from low-grade liquors using microalgae [J]. Minerals Engineering, 1994, **7**(8): 1003-1015.
- [28] 王建龙. 生物固定化技术与水污染控制 [M]. 北京: 科学出版社, 2002.233-248.
- [29] 孟昭福, 张一平. 有机修饰改性土对镉离子的吸附及温度效应 [J]. 土壤学报, 2005, **42**(2): 238-246.
- [30] Ho Y S, Ofomaja A E. Biosorption thermodynamics of cadmium on coconut copra meal as biosorbent [J]. Biochemical Engineering Journal, 2006, **30**(2): 117-123.
- [31] Uslu G, Tanyol M. Equilibrium and thermodynamic parameters of single and binary mixture biosorption of lead(II) and copper(II) ions onto *Pseudomonas putida*: effect of temperature [J]. Journal of Hazardous Materials, 2006, **135**(1-3): 87-93.