

重金属离子的生物吸附容量与离子性质之间的关系

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: 利用金属离子毒性评价和预测领域中的 QSAR 方法, 探讨了重金属离子性质对生物吸附容量的影响. 选用啤酒工业废弃的酿酒酵母为生物吸附剂, 进行了 10 种金属离子 Ag^+ , Cs^+ , Zn^{2+} , Pb^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+} , Sr^{2+} , Cd^{2+} , Cr^{3+} 的生物吸附实验. 选用 22 种参数来表征金属离子的物理化学性质, 建立了金属的离子特性与生物吸附容量之间的关系. 利用 Langmuir 方程计算得到酵母吸附金属离子的理论最大吸附量 $q_{\max}$, 由大到小排序为 $\text{Pb}^{2+} > \text{Ag}^+ > \text{Cr}^{3+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Co}^{2+} > \text{Sr}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Cs}^+$. 离子性质与吸附量之间的线性拟合分析结果表明, 共价指数 $X_m^2 r$ 与 $q_{\max}$ 具有良好的线性关系, 共价指数越高, 离子吸附量越大, 金属离子与吸附剂表面官能团共价结合所占比重越大, 键结合越牢固. 对金属离子进行分类(按价态或离子的软硬性质)可以改善拟合效果. 极化力 Z^2/r 、水解常数 $|\lg K_{\text{OH}}|$ 、电离势 IP 等多种物化性质与不含软离子的离子之间的理论最大吸附量也表现出良好的线性关系.

关键词: 离子特性; QSAR; 生物吸附; 酿酒酵母; 重金属离子

中图分类号: X52 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2007)08-1732-06

Relationship of Biosorption Capacity of Heavy Metal Ions by *Saccharomyces cerevisiae* and Their Ionic Characteristics

CHEN Can, WANG Jian-long

(Laboratory of Environmental Technology, Institute of Nuclear and New Energy Technology, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract: Utilizing similar methods and ideas of QSAR in metal toxicity assessment, we tried to establish the relationship between the ion characteristics of heavy metals and the biosorption capacity by waste biomass of *Saccharomyces cerevisiae*, obtained from a local brewery. The biosorption experiment was carried out and the maximum biosorption capacity ($q_{\max}$) was determined by the Langmuir isotherm model. The values of $q_{\max}$ decreased in order on mole basis: $\text{Pb}^{2+} > \text{Ag}^+ > \text{Cr}^{3+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Co}^{2+} > \text{Sr}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Cs}^+$. The biomass prefer to bind class B ions (Pb^{2+} and Ag^+), then borderline ions, and last hard ions (Sr^{2+} and Cs^+) based on the HASB principle. Twenty two parameters of physiochemical characteristics of ions were selected to correlate $q_{\max}$. Linear regression analysis showed that only one parameter, i. e., the covalent index $X_m^2 r$ was correlated well to $q_{\max}$ for all metal ions tested. The greater the covalent index value of metal ion was, the greater was potential to form covalent bonds with biological ligands, and the larger was the metal ion biosorption. Classification of metal ions (for divalent ion or for soft-hard ion) improved the models. More properties such as polarizing power Z^2/r or the first hydrolysis constant $|\lg K_{\text{OH}}|$ or ionization potential IP were statistically significant. $X_m^2 r$ seemed to be suitable to account for metal ions containing soft ions, whereas Z^2/r , $|\lg K_{\text{OH}}|$ and IP suitable for only soft ions or metal ions without soft ions.

Key words: ion characteristics; QSAR; biosorption; *Saccharomyces cerevisiae*; heavy metal ions

生物吸附法是一种新兴的废水处理方法, 适宜处理大体积低浓度重金属废水. 近年来发表了大量关于生物吸附的文章, 大部分集中于反应条件的研究, 其次是利用仪器分析和表面分析等方法, 如红外 IR, 扫描电镜 SEM, 透射电镜 TEM 方法研究金属离子的吸附机理. 关于金属离子本身性质对吸附容量的影响, 还鲜见报道^[1].

QSAR (quantitative structure activity relationships) 广泛应用于有机物药物学和毒理学研究, 在金属离子毒性评价领域中也都有所应用. 由于金属离子物种、络合作用、与生物体的相互关系复杂, 离子毒性预测和评价较为困难. 金属离子特征-活性关系表明, 金属阳离子毒性与某些物理化学结构参数确实存在某

种关系, 可以评价和预测离子毒性^[2]. 近年来金属离子毒性评价领域的研究逐渐活跃^[2~8].

金属离子性质-活性关系的研究, 其理论基础是金属离子的分类、金属离子与生物体表面官能团的相互作用、HSAB (hard soft acid base principle) 理论. 重金属生物吸附中, 离子被吸附的重要机理包括络合和离子交换等, 羧基、羟基、氨基和巯基等在离子吸附中发挥了重要作用^[9,10]. 因此, 可以尝试将离子

收稿日期: 2006-09-08; 修订日期: 2006-10-13

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, 博士研究生, 主要研究方向为水污染控制技术.

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

毒性研究的 QSAR 方法和成果应用于金属离子生物吸附领域,探索离子性质对生物体吸附量的影响,研究生物体-金属离子相互作用机理,甚至预测重金属离子的吸附量. Avery 等^[11]利用 HSAB 原则成功地解释了酵母吸附 Sr^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} , Tl^{+} 的行为,以及离子与生物细胞表面配体结合的键的性质. Tsezos 等^[12]的工作表明,基于 HSAB 原则的金属离子的 Pearson 分类方法,对于解释 Pd、Au、U、Y、Ag、Ni 离子之间竞争吸附现象,是一个有用的工具.

利用废弃的酿酒酵母处理重金属废水,可以达到以废治废的目的. 本研究利用工业废弃的酿酒酵母 *Saccharomyces cerevisiae* 作为吸附剂,吸附 10 种金属离子,包括 Ag^{+} , Cs^{+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+} , Sr^{2+} , Cd^{2+} , Cr^{3+} . 根据 Nieboer 离子分类^[13]和 Pearson 分类^[14],并稍作调整,将金属离子分为 3 类: A 类,硬离子 (Sr^{2+} 和 Cs^{+}); B 类,软离子 (Pb^{2+} 和 Ag^{+}) 以及中间离子 (Zn^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+} , Cr^{3+}). 用 Langmuir 模型计算得到金属离子最大理论吸附量 $q_{\max}$, 并以其表征吸附容量. 选择 22 种结构参数表征金属离子的各类理化性质. 利用经济计量学软件 Eviews 4.1 对 $q_{\max}$ 与离子性质 (结构参数) 进行模拟,得到一系列线性模型,并在显著性水平 0.05 上通过 F 检验.

1 材料与方法

1.1 吸附剂

废弃的酿酒酵母由燕京啤酒厂提供. 研磨后过 100 目 (150 μm) 筛. 保存于干燥器中备用.

1.2 吸附试验

用去离子水将分析纯金属硝酸盐分别配制为 Ag^{+} , Cs^{+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+} , Sr^{2+} , Cd^{2+} , Cr^{3+} 浓度 10 mmol/L 的储备液,使用前稀释.

取 0.1 g 酵母粉置于 100 mL 三角瓶. 量取 50 mL 重金属离子溶液倒入三角瓶中,迅速置于恒温摇床上振荡 (30 $^{\circ}\text{C}$, 150 r/min). 一定时间后取下离心分离 (12 000 r/min, 5 min), 收集上清液进行分析. 为避免缓冲溶液中的成分可能干扰酵母对金属离子的吸附,溶液 pH 值不用缓冲溶液调节. 各金属离子溶液的初始 pH 值用优级纯稀硝酸调节为 4.0 左右,以避免或减少金属离子的沉淀.

ICP-AES (全谱直读等离子体发射光谱仪, 仪器型号: 美国热电 IRIS Intrepid II XSP) 或者火焰原子吸收法 (AAS 6 Vario) 测定上清液金属离子的浓度.

吸附等温线试验中离子初始浓度设计为: 0.16、

0.32、0.6、1.0、1.6、2.0、3.0、4.0、6.0 和 8.0 mmol/L. 预实验表明,除 Cr^{3+} 吸附平衡需要 18 h 外,其他离子 3 h 即可达到吸附平衡.

1.3 吸附容量的确定

利用 Langmuir 方程的线性表达式: $1/q_e = 1/q_{\max} + 1/(q_{\max} b) c_e$. 拟合吸附等温线数据得到参数 $q_{\max}$ 作为金属离子吸附容量. 式中, q_e 是平衡吸附量; c_e 是平衡浓度 (mmol/L); $q_{\max}$ 是理论饱和吸附容量 (mmol/g); b 是 Langmuir 常数,与吸附能量有关.

1.4 金属离子性质和模型拟合方法

选择了 22 种结构参数 (变量) 表征金属离子的各种物理化学性质. 其中, 参数 AN , r ($\text{\AA}$), ΔIP (eV), ΔE_0 (V), X_m , $|\lg K_{\text{OH}}|$, $X_m^2 r$, Z^2/r , $AN/\Delta IP$, σ_ρ 的数值来源于文献 [15]; OX , AR , AW , IP , AR/AW 来源文献 [6]; Z^* , Z^{*2}/r 和 N 来源于文献 [16]; Z/r^2 , Z/AR^2 , Z/r , Z/AR 可根据文献 [6, 15] 计算.

各参数简单说明如下:

AN = 原子序数, 可反映离子大小; r = Pauling 离子半径 ($\text{\AA}$); ΔIP = 元素在 OX 以及 OX^{-1} 状态间电离势的变化 (eV); ΔE_0 = 电化学势, 反映离子变价能力 (V); X_m = Pauling 电负性, 反映接受电子能力; $|\lg K_{\text{OH}}|$ = 第一水解常数自然对数的绝对值, 反映离子水解能力; $X_m^2 r$ = 共价指数, 反映共价相互作用相对于离子相互作用的重要性; Z^2/r = 极化力或离子指数 (Z = 离子电荷), 反映静电相互作用和形成离子键的趋势; $AN/\Delta IP$ = 原子序数/电离势变化, 反映了金属离子与配体的相互作用; σ_ρ = 软指数; 定义为 $[(\text{Coordinate bond energy of the metal fluoride}) - (\text{Coordinate bond energy of the metal iodide})]/(\text{Coordinate bond energy of the metal fluoride})$; OX = 氧化数; AR = 原子半径; AW = 原子量; IP = 电离势, 反映了轨道能; AR/AW = 原子半径和原子量之比, 反映离子电子密度; Z^* = 有效离子电荷; Z/r^2 , Z/r 和 Z^{*2}/r , 类似于 Z^2/r , 是极化力的其他其达形式. Z/AR^2 以及 Z/AR : 似极化力参数. 根据 Wolterbeek 等建议^[6], 在选择离子性质时, 宜首先采用更一般、更易获得的物化性质. 例如, 用原子半径 AR 代替离子半径 r . 因此仿照极化力参数的表达式, 将 r 改为 AR , 产生 2 个似极化力参数 Z/AR^2 以及 Z/AR ; N = 阳离子价层电子数, 反映了电子构型.

离子特性与 $q_{\max}$ 之间的线性模型通过经济计量学软件 EViews 4.1 得到. 显著性水平设为 $\alpha = 0.05$.

2 结果与讨论

2.1 最大理论吸附量 $q_{\max}$

利用 Langmuir 方程拟合, 计算得到 *S. cerevisiae* 吸附各种重金属离子的最大吸附容量, 列于表 1.

表 1 根据 Langmuir 方程计算的 *S. cerevisiae* 吸附重金属的最大吸附容量

Table 1 Maximum biosorption capacity ($q_{\max}$) by <i>S. cerevisiae</i> from Langmuir model			
金属离子	$q_{\max}/\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$	R^2	离子分类
Pb^{2+}	0.413	0.917	B 类(软离子)
Ag^+	0.385	0.991	B 类(软离子)
Cr^{3+}	0.247	0.935	中间离子
Cu^{2+}	0.161	0.976	中间离子
Zn^{2+}	0.148	0.956	中间离子
Cd^{2+}	0.137	0.954	中间离子
Co^{2+}	0.128	0.967	中间离子
Sr^{2+}	0.114	0.973	A 类(硬离子)
Ni^{2+}	0.108	0.977	中间离子
Cs^+	0.092	0.982	A 类(硬离子)

以摩尔为基础(mmol/g), 酿酒酵母对重金属离子的亲和力顺序为: $\text{Pb}^{2+} > \text{Ag}^+ > \text{Cr}^{3+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Co}^{2+} > \text{Sr}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Cs}^+$. 吸附容量 $q_{\max}$ 亲和力顺序表明, 细胞对软离子的吸附量最高(Pb^{2+} 和 Ag^+), 其次是中间离子(Cr^{3+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Co^{2+}), 吸附量最低的是硬离子(Sr^{2+} 和 Cs^+). 作为中间离子, Ni^{2+} 吸附量偏低, 低于硬离子 Sr^{2+} . Tobin 等^[17]报道, *R. arrhizus* 甚至不吸附碱金属 K^+ , Na^+ 和 Cs^+ 等硬离子. 这与许多文献报道吻合或接近^[1]. 例如, *Rhizopus arrhizus* 的吸附量为^[18](以摩尔为基础): $\text{Pb}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Mn}^{2+} > \text{Sr}^{2+}$; 糖蜜渣的理论吸附量为^[19](利用 Langmuir 模型计算): $\text{Pb}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Ni}^{2+}$. *Rhizopus arrhizus* 的吸附量^[17]: $\text{UO}_2^{2+} > \text{Cr}^{3+} > \text{Pb}^{2+} > \text{Ag}^+ > \text{Ba}^{2+} > \text{La}^{3+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Hg}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Mn}^{2+} > \text{Na}^+$, K^+ 、 Rb^+ 、 Cs^+ 均为 0.

通常, 软离子主要以共价键与生物体配体相互作用, 而硬离子主要通过静电相互作用与生物相互作用. Ni^{2+} 吸附量低, Reddad 等^[19]也有所报道, 认为离子交换是糖蜜渣吸附 Ni^{2+} 唯一机理. Sr^{2+} 是硬离子, 在生物吸附中仍然存在一定程度的共价结合, 尽管离子结合作用比重大得多^[11]. 本研究再一次证明, HSAB 理论是一种有用的工具, 可对金属生物吸附行为做出一定的解释.

在相同反应条件下, 酿酒酵母对各种重金属离子亲和力顺序性的不同, 反映了金属离子性质对吸

附容量 $q_{\max}$ 的影响.

2.2 离子性质与 $q_{\max}$ 的线性模型关系

2.2.1 所有受试金属离子

利用经济计量学软件 EVIEWS 4.1 分析了金属离子特性与 $q_{\max}$ 之间的关系, 见表 2. 其中的统计学参数如下: n = 样本数(参加模型拟合的金属离子个数); R^2 = 决定系数; R_{adj}^2 = 调整复相关系数的平方; SE = 模型回归标准偏差; F 值 (F 检验); p = 显著概率; MAPE = 预测值与实验值的平均绝对百分误差 (mean absolute percent error).

结果表明(表 2), 22 种结构参数中仅共价指数 $X_{\text{m}}^2 r$ 特别显著, 而 AR/AW 以及 Z^* 仅一般显著(未显示). $X_{\text{m}}^2 r$ 可以解释 $q_{\max}$ 的 67% 的变化. 模型预测平均百分误差约 27%.

表 2 金属离子最大吸附容量($q_{\max}$)与离子性质之间的关系 ($n = 10$)

Table 2 Linear regression analysis of relationship between $q_{\max}$ and metal ion characteristics for all metal ions tested ($n = 10$)						
模型	R^2	R_{adj}^2	SE	F	p	MAPE
$q_{\max} = 0.029 + 0.061 (X_{\text{m}}^2 r)$	0.70	0.67	0.067	19.04	0.002	27.36

各种重金属离子的 $X_{\text{m}}^2 r$ 与其理论最大吸附容量之间的关系如图 1 所示.

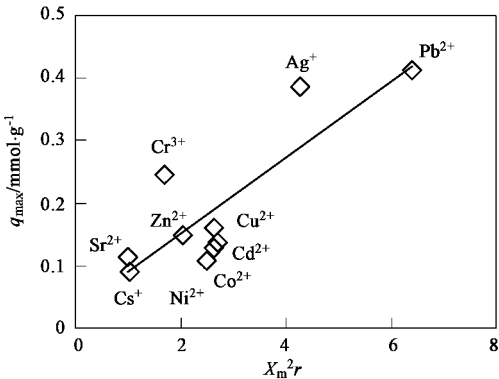


图 1 金属离子的最大吸附容量 $q_{\max}$ 与共价指数 $X_{\text{m}}^2 r$ 之间的关系

Fig.1 Relationship between maximum biosorption capacity with corresponding covalent index values

图 1 表明, 金属离子的共价指数越大, 相应的吸附量越大. Brady 等^[18]报道了 $X_{\text{m}}^2 r$ 与冷冻干燥细胞 *R. arrhizus* 对金属离子 (Sr^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} , Pb^{2+}) 的平衡吸附量和 *R. nigrican* 对金属离子的 (Fe^{2+} , Ag^+ , Fe^{3+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} , Sr^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Li^+ , Al^{3+}) 的理论吸附容量呈正相关关系.

X_m^2r 表明共价相互作用相对离子相互作用的重要性. X_m^2r 的数值越大, 金属-生物体共价结合越牢固, 离子吸附量越大. 根据文献[13], X_m^2r 数值越大, 离子越软, 越具有 B 类离子的性质, 这些离子就以 $S \rightarrow N \rightarrow O$ 的亲合力顺序与生物体相应官能团结合. B 类软金属易于与含 S 和 N 的基团形成稳定配合物, 如 S^{2-} , RS^- , R_2S , CN^- , H^- , R^- , 其次是 R_2NH , R_3N , $=N-$, $-CO-N-R$, RNH_2 , 最不稳定的是与含氧基团 ROH , $RCOO^-$, $C=O$, ROR , HPO_4^{2-} , OH^- , O^{2-} , H_2O , NO_3^- , $ROSO_3^-$, CO_3^{2-} 等形成的配合物. 相反, A 类(硬离子)首先与含氧基团形成稳定配合物, 顺序是 $O > N > S$. 当 X_m^2r 可以解释吸附行为时, 离子-生物体之间的共价相互作用不可忽视, 在离子吸附机理中可能发

挥了重要作用.

2.2.2 二价阳离子

研究工作表明, 根据离子价态对金属离子进行分类模拟, 可以改善模型预测效果^[5, 15]. 本研究结果显示, 对金属离子分类后(按价态或软硬性质分类)确实可以改善模型拟合效果.

本研究对个数最多的二价阳离子进行拟合, 发现不仅改善了表 1 中 3 个变量 X_m^2r , AR/AW , Z^* 的模拟结果, 而且更多的变量 AN , $AN/\Delta IP$, AW 变得显著, 结果见表 3. 结果表明, 吸附量 q_{max} 与原子序数 AN , $AN/\Delta IP$, 原子量 AW 以及有效核电荷 Z^* 呈正相关关系, 而与 AR/AW 呈负相关关系. 显然, X_m^2r 仍然是最显著的变量, 可以对 q_{max} 进行最好地解释(87%)和预测(平均误差 22.3%).

表 3 金属离子(二价)最大吸附容量(q_{max})与离子性质之间的关系($n = 8$)

Table 3 Linear regression analysis of relationship between q_{max} and metal ion characteristics for divalent cations ($n = 8$)

模型	R^2	R^2_{adj}	SE	F	p	MAPE
$q_{max} = -0.026 + 0.005 (AN)$	0.83	0.79	0.049	24.01	0.004	24.20
$q_{max} = 0.060 (X_m^2r)$	0.89	0.87	0.039	39.77	0.001	22.30
$q_{max} = 0.039 + 0.026 (AN/\Delta IP)$	0.59	0.50	0.076	7.07	0.045	32.30
$q_{max} = 0.002 + 0.002 (AW)$	0.84	0.81	0.047	25.94	0.004	23.14
$q_{max} = -0.24 + 0.028 (Z^*)$	0.65	0.58	0.069	9.35	0.028	30.38

2.2.3 中间离子和硬离子(不含软离子)

Pb^{2+} 被 Pearson^[14] 以及 Nieboer 等^[13] 都分类为中间离子(borderline). 但是由于 Pb^{2+} 吸附量高、毒性类似于软离子^[1, 15], 本研究将 Pb^{2+} 看作软离子进行拟合. 其实, Nieboer 等已指出, Pb^{2+} 是最具有 B 类性质

的中间离子. 从后面的拟合效果来看, 将 Pb^{2+} 作为软离子(B 类)是可行的, 更有利于理解酵母吸附亲和力和力顺序以及金属离子与生物体之间的相互作用关系. 不含软离子的拟合结果见表 4.

对不含软离子的离子进行拟合, Z^2/r , $|lgK_{OH}|$,

表 4 金属离子(中间离子与硬离子)最大吸附容量(q_{max})与离子性质之间的关系($n = 8$)

Table 4 Linear regression analysis of relationship between q_{max} and ion characteristics for borderline and hard ions ($n = 8$)

模型	R^2	R^2_{adj}	SE	F	p	MAPE
$q_{max} = -0.013 + 0.077 (OX)$	0.75	0.71	0.026	17.76	0.005	15.94
$q_{max} = 0.042 + 0.011 (\Delta IP)$	0.65	0.59	0.031	11.19	0.015	15.24
$q_{max} = 0.273 - 0.013 (lg K_{OH})$	0.83	0.80	0.021	29.21	0.002	12.01
$q_{max} = 0.079 + 0.011 (Z^2/r)$	0.87	0.85	0.019	39.21	0.001	10.20
$q_{max} = 0.047 + 0.006 (IP)$	0.80	0.77	0.023	24.42	0.003	11.80
$q_{max} = 0.077 + 0.019 (Z/r^2)$	0.77	0.73	0.025	19.74	0.004	12.97
$q_{max} = 0.069 + 0.07 (Z/AR^2)$	0.63	0.57	0.031	10.20	0.019	15.92
$q_{max} = 0.053 + 0.035 (Z/r)$	0.77	0.73	0.025	20.09	0.004	13.01
$q_{max} = 0.044 + 0.069 (Z/AR)$	0.69	0.64	0.029	13.47	0.010	14.52
$q_{max} = 0.102 + 0.02 (Z^{*2}/r)^{1)}$	0.14	0.00	0.048	0.945	0.369	17.46

1) 变量 Z^{*2}/r 在 0.05 水平上对 q_{max} 不显著($\alpha = 0.05$)

IP 则变得非常显著. 极化力 Z^2/r 表征金属-细胞间离子相互作用强度. 没有软离子, 金属-细胞间的离子相互作用显得重要起来. 极化力具有丰富的含义,

可以解释许多现象, 例如化合物颜色、溶解性等, 离子水解能力等. 已经报道, 极化力与 $|lgK_{OH}|$ 存在负线性关系. 数值极化力越大, 离子水解能力越大,

$|\lg K_{\text{OH}}|$ 数值越小^[20], $|\lg K_{\text{OH}}|$ 和 q_{max} 间的密切关系揭示了水解现象在金属生物吸附过程中的重要作用. 特别是半径小、电荷大的离子, 极化力大, 水合能力大, 水解能力强, 易于形成微沉淀 (micro-precipitate), 比如 Pb^{2+} ^[21]. Cr^{3+} 具有较高的吸附量可能与其所带电荷大、具有强烈水解能力有关^[17]. Newman 等发现 $|\lg K_{\text{OH}}|$ 能很好地预测金属离子毒性, 被认为反映了金属离子与中间配体如含氧基团的结合趋势^[3]. 极化力表达式中, Z^2/r 拟合效果最好. 不过其他极化力参数 Z/r^2 和 Z/r 拟合效果也非常显著. 似极化力参数 Z/AR^2 、 Z/AR 拟合效果稍差, 但是仍然显著. 值得注意的是考虑了有效核电荷和电子构型的极化力参数 Z^*/r 与 q_{max} 似乎不存在线性关系. 在对中间离子 (不含硬离子) 的拟合中也可得到同样的规律 (未显示). 另外, 更易得到数值、更具普遍性的参数 IP 拟合效果优于 ΔIP 、 $\Delta E_0(\text{V})$, X_m , σ_p , Z^*/r 似乎与 q_{max} 没有明显、直接的关系.

2.3 离子性质与 q_{max} 关系的进一步讨论

对于含有软离子的离子, 共价指数 $X_m^2 r$ 是所有 22 个变量中拟合效果最好的理化参数, 预测价值最高. 对于不含软离子的离子, 水解常数、电离势以及极化力成为 q_{max} 预测中最有价值的 3 个离子结构参数. 极化力越大, $|\lg K_{\text{OH}}|$ 数值越小, 离子水解能力越大. 易水解离子可形成金属氢氧化物等微沉淀, 可能是金属生物吸附去除机理之一, 部分解释了 Pb^{2+} 和 Cr^{3+} 离子的吸附量高的现象.

有时, 不同的离子参数反映了离子相同的性质, 或者相同的离子性质影响不同的离子参数值大小. 例如, 电离势 IP 反映了电负性 X_m , 二者都表示电子亲和力. 离子电荷, 离子半径都影响共价指数和离子指数. 但是, 这些离子性质却往往不能同时较好地拟合 q_{max} . 即使拟合效果较好的离子性质, 有时也难以从生物吸附角度给出有价值的物理意义, 探讨吸附机理. 另外, 离子配体的相互作用, 受到反应条件的影响, 如离子初始浓度, pH 值等, 都会影响生物吸附机理. 因此在利用 QSAR 模型, 用离子性质来解释吸附现象时应该注意反应条件, 得出的结论应谨慎.

尽管离子性质对吸附容量的解释有其局限性, 但是本研究表明, 利用 QSAR 方法研究离子性质对生物吸附的影响是可行的, 为探讨离子-生物体的相互作用机理提供了新的思路和方法. 显然, 还需要做更多的工作, 来了解离子性质-生物吸附行为之间相互关系, 从而理解隐藏在其中的生物吸附机理.

3 结论

(1) 酿酒酵母 Langmuir 理论最大吸附容量 q_{max} 的大小顺序 (以摩尔为基础) 是: $\text{Pb}^{2+} > \text{Ag}^+ > \text{Cr}^{3+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Co}^{2+} > \text{Sr}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Cs}^+$. 酵母细胞对软离子 (Pb^{2+} 和 Ag^+) 的吸附量高, 其次是中间离子 (Cr^{3+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Co^{2+}), 对硬离子 (Sr^{2+} 和 Cs^+) 吸附量最低, 符合酸碱 (HSAB) 原则. 作为中间离子 Ni^{2+} 吸附量偏低.

(2) 用 22 种重金属离子特性参数对所有受试离子 q_{max} 进行拟合, 发现共价指数 $X_m^2 r$ 拟合效果最好, 可解释 q_{max} 67% 的变异. 离子的 $X_m^2 r$ 数值越高, 吸附量越大, 离子与细胞的共价结合程度越高, 对配体的亲和力顺序是: $\text{S} > \text{N} > \text{O}$.

(3) 对金属离子按照价态分类拟合, 或者按照酸碱原则进行分类拟合, 可以改善模型. 极化力、水解常数、电离势等多种物化性质与不含软离子的离子之间的理论最大吸附量也表现出良好的线性关系.

参考文献:

- [1] Wang J L, Chen C. Biosorption of metal by *Saccharomyces cerevisiae*: a review [J]. *Biotechnology Advances*, 2006, **24**(5): 427 ~ 451.
- [2] Walker J D, Enache M, Dearden J C. Quantitative cationic-activity relationships for predicting toxicity of metals [J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2003, **22**(8): 1916 ~ 1935.
- [3] Newman M C, McCloskey J T. Predicting relative toxicity and interactions of divalent metal ions: Microtox (R) bioluminescence assay [J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 1996, **15**(3): 275 ~ 281.
- [4] Newman M C, McCloskey J T, Tataru C P. Using metal-ligand binding characteristics to predict metal toxicity: Quantitative ion character-activity relationships (QICARs) [J]. *Environ Health Perspect*, 1998, **106**: 1419 ~ 1425.
- [5] Tataru C P, Newman M C, McCloskey J T, et al. Use of ion characteristics to predict relative toxicity of mono-, di- and trivalent metal ions: *Caenorhabditis elegans* LC50 [J]. *Aquat Toxicol*, 1998, **42**(4): 255 ~ 269.
- [6] Wolterbeek H T, Verburg T G. Predicting metal toxicity revisited: general properties vs. specific effects [J]. *Sci Total Environ*, 2001, **279**(1 ~ 3): 87 ~ 115.
- [7] Ownby D R. Predicting metal interactions with a novel quantitative ion character-activity relationship (QICAR) approach [D]. Virginia, USA: The College of William and Mary, 2002. 2 ~ 28.
- [8] Ownby D R, Newman M C. Advances in quantitative ion character-activity relationships (QICARs): Using metal-ligand binding characteristics to predict metal toxicity [J]. *QSAR Comb Sci*, 2003, **22**(2): 241 ~ 246.

[9] Remacle J. The cell wall and metal binding [A]. In: Volesky B. Biosorption of heavy metals [C]. Boca Raton: CRC Press, 1990. 83 ~ 92.

[10] Volesky B. Removal and recovery of heavy metals by biororption [A]. In: Volesky B. Biosorption of Heavy Metals [C]. Boca Raton: CRC press, 1990. 7 ~ 44.

[11] Avery S V, Tobin J M. Mechanism of adsorption of hard and soft metal ions to *Saccharomyces cerevisiae* and influence of hard and soft anions [J]. Applied and Environmental Microbiology, 1993, **59**(9): 2851 ~ 2856.

[12] Tsezos M, Remoudaki E, Angelatou V. A study of the effects of competing ions on the biosorption of metal [J]. International Biodeterioration and Biodegradation, 1996, **38**(1): 19 ~ 29.

[13] Nieboer E, Richardson D H S. The replacement of the nodescript term ‘ heavy metals ’ by a biologically and chemically significant classficiation of metal ions [J]. Environmental Pollution Series B, 1980, **1**: 3 ~ 26.

[14] Pearson R G. Hard and soft acids and bases [J]. Journal of the American Chemical Society, 1963, **85**: 3533 ~ 3539.

[15] McCloskey J T, Newman M C, Clark S B. Predicting the relative toxicity of metal ions using ion characteristics: Microtox (R) bioluminescence assay [J]. Environmental Toxicology and Chemistry, 1996, **15**(10): 1730 ~ 1737.

[16] 张运陶, 肖盛兰. 金属硫化物溶解性的结构信息挖掘 [J]. 计算机与应用化学, 2004, **21**(5): 690 ~ 694.

[17] Tobin J M, Cooper D G, Neufeld R J. Use of metal ions by *Rhizopus arrhizus* biomass [J]. Applied and Environmental Microbiology, 1984, **47**(4): 821 ~ 824.

[18] 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.

[19] 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.

[20] 蒋玉香, 金漫漫, 乌凤岐. 离子极化理论在无机化学中的应用 [J]. 辽宁师专学报, 2006, **8**(2): 16 ~ 17.

[21] Volesky B, Holan Z R. Biosorption of Heavy-Metals [J]. Biotechnology Progress, 1995, **11**(3): 235 ~ 250.