

# Ni<sup>2+</sup> 生物吸附动力学及吸附平衡研究

邵瑞莹, 王建龙\*

(清华大学核能与新能源技术研究院, 北京 100084)

**摘要:** 研究了金属离子 Ni<sup>2+</sup> 在酿酒酵母上的生物吸附特性, 内容包括生物吸附动力学和吸附等温线. 生物吸附动力学结果表明, 当 Ni<sup>2+</sup> 初始浓度为 65.6 mg/L 时, Ni<sup>2+</sup> 在酿酒酵母上的生物吸附可以分为 2 个阶段, 第 1 阶段为物理吸附, 在 10 min 内快速达到平衡. Ni<sup>2+</sup> 在酵母上的吸附过程可以很好地用准二级动力学方程来描述 ( $R^2 = 0.999$ ), 动力学参数  $k_2$  为 0.018 4 g/(mg·min),  $q_e$  为 5.96 mg/g. 吸附等温线结果表明, Ni<sup>2+</sup> 在酿酒酵母上的生物吸附可以用 Langmuir 和 Freundlich 方程来描述, 最大吸附量  $q_{\max}$  为 6.32 mg/g. 酿酒酵母可用于处理低浓度的含 Ni<sup>2+</sup> 废水.

**关键词:** Ni<sup>2+</sup>; 酿酒酵母; 重金属; 生物吸附; 动力学; 吸附平衡

中图分类号: X703.1 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2007)10-2315-05

## Kinetics and Equilibrium of Ni<sup>2+</sup> Biosorption by Waste Biomass of *Saccharomyces cerevisia*

GAO Rui-ying, WANG Jian-long

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

**Abstract:** The biosorption characteristics of Ni<sup>2+</sup> by the waste biomass of *Saccharomyces cerevisia* were investigated, including the biosorption kinetics as well as equilibrium isotherm study. The experimental results showed that when the initial Ni<sup>2+</sup> concentration was 65.6 mg/L, the process of Ni<sup>2+</sup> biosorption onto the biomass of *Saccharomyces cerevisia* could be divided into two stages: the first stage was physical sorption and reached equilibrium very quickly (within 10 minutes). The biosorption kinetics could be described by the pseudo second-order equation quite well ( $R^2 = 0.999$ ), and the kinetic parameters  $k_2$  and  $q_e$  were 0.018 4 g/(mg·min) and 5.96 mg/g, respectively. The equilibrium isotherm could be fitted by the Langmuir and Freundlich models, with the maximum biosorption capacity of 6.32 mg/g. The removal of Ni<sup>2+</sup> from wastewater by biosorption is feasible.

**Key words:** Ni<sup>2+</sup>; *Saccharomyces cerevisia*; heavy metal; biosorption; kinetics; equilibrium

工业生产中大量使用的重金属导致了严重的环境污染, 对人类和生物造成了严重的危害. 常用的一些去除水体中重金属离子的方法, 如离子交换、化学沉淀法、膜方法(反渗透、电渗析、超滤)、活性炭吸附等, 由于成本较高、低浓度条件下去除效果较差、易产生二次污染等原因, 其应用受到限制<sup>[1,2]</sup>. 因此, 需要寻找新的方法.

生物吸附法作为一种替代方法, 具有成本低廉、高效等优点. 常用的生物吸附材料包括细菌、真菌、藻类等. Wang 等<sup>[1]</sup>总结了近年来酿酒酵母生物吸附重金属的进展. 重金属离子在生物质上的吸附, 通常分为与代谢无关的生物吸附和与代谢有关的生物富集. 它们在重金属离子吸附过程中所起的作用以及相关机理, 近年来得到了一些研究<sup>[3~5]</sup>.

本文研究了 Ni<sup>2+</sup> 在酿酒酵母上生物吸附, 包括吸附平衡时间、初始浓度等对生物吸附的影响, 分析了生物吸附动力学及吸附等温方程, 并与文献报道的结果进行了比较.

## 1 材料与方法

### 1.1 吸附剂、吸附质

试验所用的酿酒酵母是由北京一家公司提供的成品干酵母, 不经处理直接利用. 不同浓度的 Ni<sup>2+</sup> 溶液由 Ni<sup>2+</sup> 储备液稀释而得, 储备液为由 Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 溶于去离子水所制备的浓度为 10 mmol/L 的溶液.

### 1.2 吸附试验方法

#### 1.2.1 吸附动力学试验

动力学试验是将 0.1 g 酵母与 50 mL 浓度为 65.6 mg/L 的 Ni<sup>2+</sup> 溶液混合置于 100 mL 锥形瓶中, 在 30℃, pH 为 4.0 的条件下恒温振荡(150 r/min). 每隔一定时间取样, 在离心机(10 000 r/min)上离心 10

收稿日期: 2006-10-29; 修订日期: 2007-02-01

基金项目: 国家自然科学基金项目(50325824); 清华大学基础研究基金项目(JC2002054)

作者简介: 邵瑞莹(1980~), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为水污染控制, E-mail: gry04@mails.tsinghua.edu.cn

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

min 后取上清液,测定  $\text{Ni}^{2+}$  浓度和 pH 值.

### 1.2.2 等温吸附试验

吸附平衡试验是将 0.1 g 酵母与 50 mL 不同浓度(0.16 ~ 8 mmol/L)的  $\text{Ni}^{2+}$  溶液混合置于 100 mL 锥形瓶中,在 30℃,pH 为 4.0 的条件下恒温振荡 3 h.平衡后,对溶液中  $\text{Ni}^{2+}$  浓度及 pH 进行分析.

### 1.3 分析方法

溶液的 pH 值用 HANNA223 酸度计进行测量, $\text{Ni}^{2+}$  浓度用火焰法原子吸收法测定(AAS6 VARIO).

## 2 结果与讨论

### 2.1 $\text{Ni}^{2+}$ 吸附进程

研究了  $\text{Ni}^{2+}$  在酵母上吸附量随时间的变化,结果如图 1 所示.

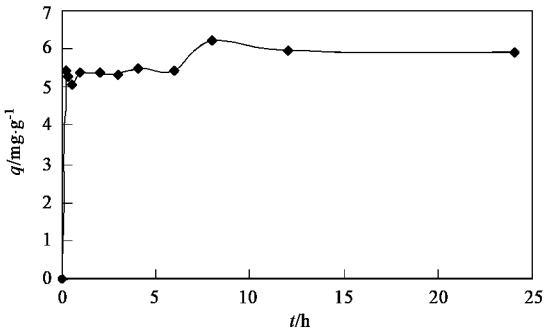


图 1  $\text{Ni}^{2+}$  吸附量随时间的关系  
Fig.1 Time course of  $\text{Ni}^{2+}$  biosorption

由图 1 可以看出, $\text{Ni}^{2+}$  在酵母上的吸附可以分为 2 个阶段,第 1 阶段为被动吸附,进行得非常迅速,10 min 左右就将近平衡(相对 24 h 的去除率 91.1%).类似的实验现象在很多报道中出现<sup>[6]</sup>.图 1 结果还表明,随着时间的增加,有脱附现象发生( $t$  为 0.33 ~ 1 h),但不十分明显.Kaduková 等<sup>[4]</sup>研究了  $\text{Cu}^{2+}$  在活 *Chlorella kessleri* 上的吸附,也观察到有微量脱附现象发生,他将之归结为细胞与铜溶液接触后因中毒使得其失去部分结合力,从而有部分  $\text{Cu}^{2+}$  重新返回到溶液中.同样,Chen 等<sup>[5]</sup>研究了  $\text{Cu}^{2+}$  在死的 *Pseudomonas putida* CZ1 菌体上的吸附,也发现了同样的现象.随着时间的增加,吸附量进一步增加,直到 12 h 达到平衡.这可能是因为  $\text{Ni}^{2+}$  在第 2 阶段的吸附过程中与酵母表面的某些基团或官能团进行一些复杂的结合,从而导致  $\text{Ni}^{2+}$  进一步在细胞内部积累.吸附 24 h 后, $\text{Ni}^{2+}$  的去除率为 18.1%,吸附量为 5.9 mg/g.

金属离子在生物质上的吸附平衡时间与很多因

素有关.如 Yan 等<sup>[7]</sup>表明平衡时间与溶液 pH 有关,pH 越小所需平衡时间越长,他得出  $\text{Ni}^{2+}$  在 pH 为 5 时,在 *Mucor rouxii* 上的吸附时间为 10 h,pH 为 6 时为 7 h. Padmavathy 等<sup>[8]</sup>研究表明,吸附平衡时间与溶液中生物质浓度有关,生物质浓度高时,吸附平衡所需的时间较短,而生物质浓度较低时,吸附平衡所需的时间较长.但总的来说, $\text{Ni}^{2+}$  在生物质上的生物吸附平衡所需时间较短<sup>[6,9]</sup>.

为了探讨  $\text{Ni}^{2+}$  在酵母上吸附过程中  $\text{H}^{+}$  释放与  $\text{Ni}^{2+}$  吸附的关系,通过测量平衡后溶液中 pH,得到吸附时间与溶液 pH 值变化的关系,如图 2 所示.

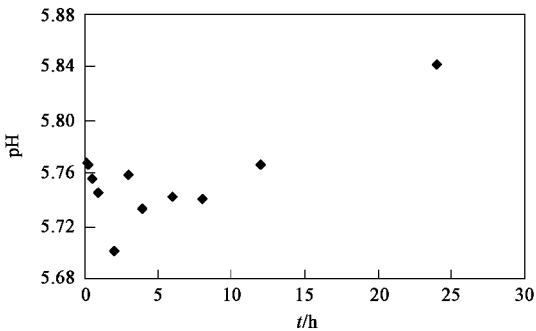


图 2 溶液的 pH 值与吸附时间的关系  
Fig.2 Relationship between pH value of solution and time

由图 2 可以看出,在吸附初期,随着时间的延长,pH 值逐渐降低.但当  $t > 4$  h 时,pH 值逐渐升高.该现象可以解释为,当溶液中  $\text{Ni}^{2+}$  被动吸附到生物表面时,因为  $\text{H}^{+}$  与  $\text{Ni}^{2+}$  竞争吸附,因此,生物表面原有的  $\text{H}^{+}$  不断被竞争下来,释放到溶液中.因此,当  $t < 4$  h 时,溶液中 pH 降低,此时溶液中  $\text{Ni}^{2+}$  浓度不断下降;而当溶液中  $\text{Ni}^{2+}$  由细胞表面向细胞内转移,细胞表面的  $\text{Ni}^{2+}$  减少,有一部分  $\text{H}^{+}$  又重新被吸附到细胞表面,因此溶液中的 pH 有一定程度的回升.实验现象可以说明, $\text{H}^{+}$  与  $\text{Ni}^{2+}$  之间存在竞争吸附作用, $\text{H}^{+}$  离子释放与  $\text{Ni}^{2+}$  在酵母表面吸附的量相关,与  $\text{Ni}^{2+}$  在酵母上的总吸附量无关.

### 2.2 $\text{Ni}^{2+}$ 吸附动力学

在生物吸附动力学研究中,人们通常用一级和二级动力学方程对试验数据进行模拟,来分析金属离子浓度随吸附时间的变化关系<sup>[7, 8, 10]</sup>.准二级动力学方程的线形表达式为:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t$$

式中,  $q_t$ 、 $q_e$  分别为  $t$  时刻及平衡时的吸附量 (mg/g);  $k_2$  为准二级速率常数 [ $\text{g} \cdot (\text{mg} \cdot \text{min})^{-1}$ ].

利用上述方程对试验数据进行模拟, 利用  $t/q_t$  与  $t$  作图, 可得到准二级动力学方程, 如图 3 所示.

由图 3 可以看出, 试验结果可以很好地用准二

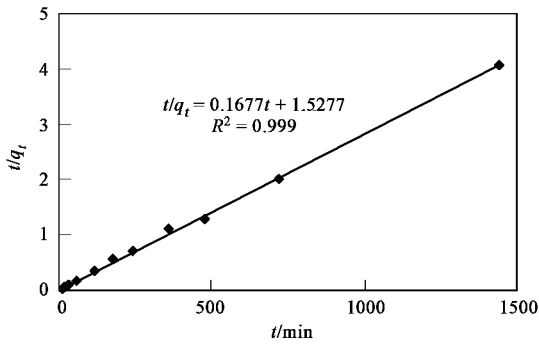


图 3 酵母吸附  $\text{Ni}^{2+}$  的准二级动力学方程模拟结果  
Fig.3 Simulated result of pseudo second-order kinetics

级动力学方程进行模拟, 相关系数  $R^2$  达 0.999. 由图 3 可以得出平衡吸附量  $q_e$  为 5.96 mg/g,  $k_2$  为 0.018 g/(mg•min). 表 1 列出了文献中的准二级动力学方程模拟结果.

2.3  $\text{Ni}^{2+}$  吸附平衡研究

为了得到  $\text{Ni}^{2+}$  在酵母上吸附平衡时的最大吸附量, 研究了溶液中  $\text{Ni}^{2+}$  平衡浓度与吸附量之间的关系, 结果如图 4 所示. 可以看出, 吸附量随溶液中  $\text{Ni}^{2+}$  浓度的增加而增加, 当溶液中  $\text{Ni}^{2+}$  浓度高达一定值时, 吸附量基本保持不变. 这可以解释为当酵母浓度不变时, 随着  $\text{Ni}^{2+}$  浓度的增加, 酵母表面的吸附位逐渐被  $\text{Ni}^{2+}$  占据. 当溶液中  $\text{Ni}^{2+}$  浓度较低时 (6.35 mg/L), 去除率较高 (33.1%); 当  $\text{Ni}^{2+}$  浓度较高时 (457.6 mg/L), 去除率较低 (2.6%). 可见酵母适合

表 1 文献中的准二级动力学方程模拟结果

| Table 1 Parameters of pseudo second-order kinetics in references |                                                                                  |                                   |                                                    |      |
|------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------|----------------------------------------------------|------|
| 菌体                                                               | 实验参数 <sup>1)</sup>                                                               | $q_e/\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ | $k_2/\text{g}\cdot(\text{mg}\cdot\text{min})^{-1}$ | 参考文献 |
| <i>Mucor rouxii</i>                                              | $c_0 = 10 \text{ mg/L}$ , $X = 0.67 \text{ g/L}$ , 125 r/min                     |                                   |                                                    | [7]  |
|                                                                  | pH = 4.0                                                                         | 2.54                              | 0.612 6                                            |      |
|                                                                  | pH = 5.0                                                                         | 5.38                              | 0.061                                              |      |
|                                                                  | pH = 6.0                                                                         | 6.16                              | 0.086 7                                            |      |
| Baker's yeast                                                    | $c_0 = 100 \text{ mg/L}$ , $X = 1 \text{ g/L}$ , 120 r/min, 24 h, 25℃, pH = 6.75 | 7.98                              | $8.45 \times 10^{-3}$                              | [8]  |
| <i>Saccharomyces cerevisia</i>                                   | $c_0 = 65.6 \text{ mg/L}$ , $X = 2 \text{ g/L}$ , 150 r/min, 3 h, 30℃, pH = 4    | 5.96                              | 0.018                                              | 本研究  |

1)  $c_0$  为镍在溶液中的初始浓度;  $X$  为溶液中菌种的浓度负荷

用于去除溶液中低浓度的  $\text{Ni}^{2+}$ .

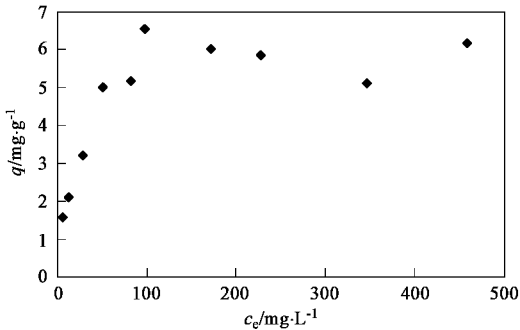


图 4 溶液中  $\text{Ni}^{2+}$  平衡浓度与吸附量之间的关系  
Fig.4 Relationship between equilibrium concentrations of  $\text{Ni}^{2+}$  and equilibrium uptake values

Freundlich 和 Langmuir 方程是 2 个经典的吸附等温模型. 本研究将所得数据用这 2 个方程进行模拟, 以求出不同  $\text{Ni}^{2+}$  浓度下的吸附量. 模拟结果如图 5 和图 6 所示.

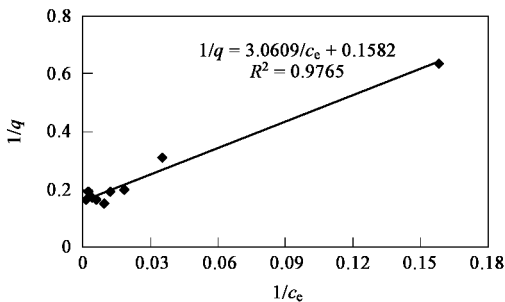


图 5 Langmuir 方程模拟结果  
Fig.5 Simulated result of Langmuir isotherm equation

可以看出, 试验结果用 Langmuir 方程模拟的效果较好, 而用 Freundlich 方程模拟的结果较差. 根据图 5 可以计算出 Langmuir 方程的参数值,  $q_{\max}$  为 6.32 mg/g,  $b$  为 0.052.

Langmuir 方程可以利用无量纲常量, 分离因子  $R_L$  来预测吸附剂与吸附质之间的结合力. 分离因子公式的定义为<sup>[11]</sup>:

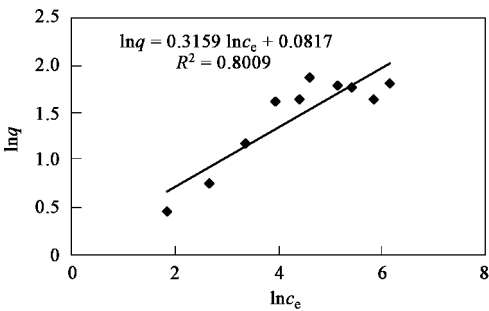


图 6 Freundlich 方程模拟结果

Fig.6 Simulated result of Freundlich isotherm equation

$$R_L = \frac{1}{1 + bc_0}$$

其评判准则见文献[11],  $\text{Ni}^{2+}$  在酵母上吸附的  $R_L$  值如图 7 所示. 图 7 表明,  $\text{Ni}^{2+}$  在酵母上的吸附很有利, 并且初始浓度越高, 吸附越有利.

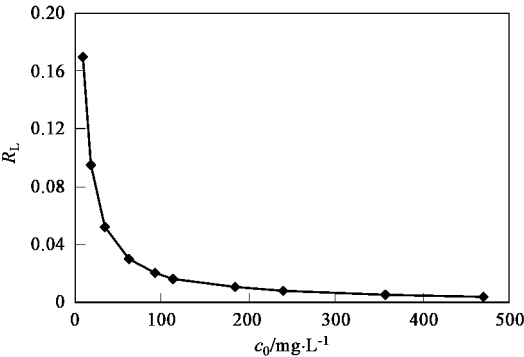


图 7 分离因子与初始浓度的关系曲线

Fig.7 Relationship between Separation factor and initial concentration of  $\text{Ni}^{2+}$

2.4  $\text{Ni}^{2+}$  吸附量与相关报道值的比较

对于同一种金属离子而言, 影响吸附量大小的因素有很多, 例如, 菌体的类型、菌体的浓度、菌体的预处理方式、菌体的活性、溶液的性质(如金属离子的初始浓度、溶液的 pH、是否存在其他金属离子等)以及操作条件, 如振荡速率、操作温度等. 不同条件下, 金属离子在生物质上的吸附程度不同, 对于不同文献中的数值, 需要考虑进行吸附实验的具体操作条件. 本研究给出了部分文献中  $\text{Ni}^{2+}$  的吸附量值, 如表 2 所示. 由表 2 可以看出,  $\text{Ni}^{2+}$  在各菌体上的最大平衡吸附量介于 0.36 ~ 57.4 mg/g 之间, 本研究所获得的最大吸附量 6.32 mg/g 在这个范围之内. 与文献 [8, 9, 13, 14] 中  $\text{Ni}^{2+}$  在酵母上的吸附量相对比, 本研所得结果略微偏小, 这或许与本试验采用的 pH (pH = 4) 较低有关.

表 2  $\text{Ni}^{2+}$  吸附值及其与文献报道结果的比较

Table 2 Uptake values of  $\text{Ni}^{2+}$  on biomass in references

| 菌体                                | $\text{Ni}^{2+}$ 吸附量/ $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ | 参考文献 |
|-----------------------------------|-----------------------------------------------------|------|
| <i>Saccharomyces cerevisia</i>    | 6.32                                                | 本研究  |
| <i>Rhizopus nigricans</i>         | 11.8                                                | [12] |
| <i>S. cerevisiae</i>              | 46.3                                                | [13] |
| <i>S. cerevisiae</i>              | 7.89                                                | [9]  |
| Baker's yeast                     | 11.4                                                | [8]  |
| Baker's yeast                     | 16.9                                                | [14] |
| <i>Zoogloea ramigera</i>          | 57.4                                                | [15] |
| <i>Chlorella vulgaris</i>         | 42.3                                                | [16] |
| <i>Scenedesmus obliquus</i>       | 18.7                                                | [16] |
| <i>Synechocystis</i> sp.          | 15.8                                                | [16] |
| <i>Candida</i> sp.                | 30.8                                                | [17] |
| <i>C. Vulgaris</i>                | 1.28                                                | [6]  |
| <i>C. Miniata</i>                 | 2.99                                                | [6]  |
| Cork biomass                      | 20.0                                                | [18] |
| <i>S. intermedia</i> (死)          | 3.5                                                 | [10] |
| <i>L. minor</i> (死)               | 3.3                                                 | [10] |
| <i>P. stratiotes</i> (死)          | 4.8                                                 | [10] |
| <i>Mucor rouxii</i> (活)           | 11.9                                                | [7]  |
| <i>Mucor rouxii</i> (死)           | 6.34                                                | [7]  |
| <i>Mucor rouxii</i> (immobilized) | 0.36                                                | [19] |

3 结论

(1)  $\text{Ni}^{2+}$  在酵母上第 1 阶段的吸附进行得很快, 10 min 即达平衡. 随着时间的推移,  $\text{Ni}^{2+}$  的吸附量略微增加.  $\text{Ni}^{2+}$  在酵母上的吸附可以用准 2 级动力学方程很好地描述 ( $R^2 = 0.999$ ),  $\text{Ni}^{2+}$  的平衡吸附量  $q_e$  为 5.96 mg/g,  $k_2$  为 0.0184 g/( $\text{mg}\cdot\text{min}$ ).

(2) 吸附平衡结果表明,  $\text{Ni}^{2+}$  在酵母上的吸附可以用 Langmuir 方程来描述.  $\text{Ni}^{2+}$  的最大吸附量 6.32 mg/g.

(3) 以酵母为生物吸附介质的生物吸附方法可用于处理低浓度的含  $\text{Ni}^{2+}$  废水.

参考文献:

[1] Wang J L, Chen C. Biosorption of heavy metals by *Saccharomyces cerevisia*: a review[J]. Biotechnology Advances, 2006, 24: 427 ~ 451.

[2] 陈灿, 王建龙. 酿酒酵母吸附重金属离子的研究进展[J]. 中国生物工程杂志, 2006, 26(1): 69 ~ 76.

[3] Wang J L. Biosorption of copper(II) by chemically modified biomass of *Saccharomyces cerevisiae*[J]. Process Biochemistry, 2002, 37: 847 ~ 850.

[4] Kaduková J, Vírčíková E. Comparison of differences between copper accumulation and biosorption[J]. Environment International, 2005, 31: 227 ~ 232.

[5] Chen X C, Wang Y P, Lin Q, et al. Biosorption of copper(II) and zinc(II) from aqueous solution by *Pseudomonas putida* CZ1 [J]. Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, 2005, 46: 101 ~ 107.

- [ 6 ] Wong J P K, Wong Y S, Tam N F Y. Nickel biosorption by two chlorella species, *C. vulgaris* ( a commercial species ) and *C. miniata* ( a local isolate ) [ J ]. Bioresource Technology, 2000, **73**: 133 ~ 137.
- [ 7 ] Yan G Y, Viraraghavan T. Heavy-metal removal from aqueous solution by fungus *Mucor rouxii* [ J ]. Water Research, 2003, **37**: 4486 ~ 4496.
- [ 8 ] Padmavathy V, Vasudevan P, Dhingra S C. Biosorption of nickel ( II ) ions on Baker ' s yeast [ J ]. Process Biochemistry, 2003, **38**: 1389 ~ 1395.
- [ 9 ] Al-Saraj M, Abdel-Latif M S, El-Nahal I, *et al.* Bioaccumulation of some hazardous metals by sol-gel entrapped microorganisms [ J ]. Journal of Non-Crystalline Solids, 1999, **248**: 137 ~ 140.
- [ 10 ] Miretzky P, Saralegui A, Cirelli A F. Simultaneous heavy metal removal mechanism by dead macrophytes [ J ]. Chemosphere, 2006, **62**: 247 ~ 254.
- [ 11 ] Al-Rub F A A, El-Naas M H, Benyahia F, *et al.* Biosorption of nickel on blank alginate beads, free and immobilized algal cells [ J ]. Process Biochemistry, 2004, **39**: 1767 ~ 1773.
- [ 12 ] Kogej A, Pavko A. Comparison of *Rhizopus nigricans* in a pelleted growth form with some other types of waste microbial biomass as biosorbents for metal ions [ J ]. World Journal of Microbiology & Biotechnology, 2001, **17**: 677 ~ 685.
- [ 13 ] Özer A, Özer D. Comparative study of the biosorption of Pb ( II ), Ni ( II ) and Cr ( VI ) ions onto *S. cerevisiae*: determination of biosorption heats [ J ]. Journal of Hazardous Materials, 2003, **B100**: 219 ~ 229.
- [ 14 ] Padmavathy V, Vasudevan P, Dhingra S C. Thermal and spectroscopic studies on sorption of nickel ( II ) ion on protonated baker ' s yeast [ J ]. Chemosphere, 2003, **52**: 1807 ~ 1817.
- [ 15 ] Sağ Y, Kutsal T. Biosorption of heavy metals by *Zoogloea ramigera*: use of adsorption isotherms and a comparison of biosorption characteristics [ J ]. Chemical Engineering Journal, 1995, **60**: 181 ~ 188.
- [ 16 ] Dönmez G Ç, Aksu Z, Öztürk A, *et al.* A comparative study on heavy metal biosorption characteristics of some algae [ J ]. Process Biochemistry, 1999, **34**: 885 ~ 892.
- [ 17 ] Dönmez G, Aksu Z. Bioaccumulation of copper ( II ) and nickel ( II ) by the non-adapted and adapted growing *Candida* sp. [ J ]. Water Research, 2001, **35**( 6 ): 1425 ~ 1434.
- [ 18 ] Chubar N, Carvalho J R, Correia M J N. Cork biomass as biosorbent for Cu ( II ), Zn ( II ) and Ni ( II ) [ J ]. Colloids and Surfaces A: Physicochem Eng Aspects, 2004, **230**: 57 ~ 65.
- [ 19 ] Yan G Y, Viraraghavan T. Heavy metal removal in a biosorption column by immobilized *M. rouxii* biomass [ J ]. Bioresource Technology, 2001, **78**: 243 ~ 249.