

海带吸附银离子机制的研究

孙道华, 李清彪, 王琳, 傅谋兴, 凌雪萍
(厦门大学 化学工程与生物工程系, 福建 厦门 361005)

摘要: 生物吸附金属作用机制的研究, 有助于提高生物吸附剂的吸附能力。文章以前期优选出的对银具有较强吸附能力的海带为生物吸附材料, 从静电吸附作用、离子交换作用、络合作用、沉淀作用几方面研究了其吸附 Ag^+ 过程可能存在的作用机制。结果表明: 海带吸附银离子不依赖于静电吸附作用; 吸附 Ag^+ 前后溶液中 Na^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 质量浓度的变化说明吸附过程中存在离子交换机制; 海带表面的羧基、氨基和脂类基团经化学屏蔽后, 对 Ag^+ 的吸附量明显下降, 结合红外光谱分析结果, 确定酰胺基 $CO-NH$ 和离子化羧基 COO^- 为海带与银离子发生络合作用的主要官能团; 电镜结果表明海带在吸附过程中可以和 Ag^+ 形成沉淀沉积在细胞表面。

关键词: 生物吸附; 银; 海带; 机制

中图分类号: X 172 文献标识码: A 文章编号: 1005-9954(2007)01-0001-04

Study on mechanisms of silver biosorption by *Laminaria japonica*

SUN Dao-hua, LI Qing-biao, WANG Lin, FU Mou-xing, LING Xue-ping

(Department of Chemical and Biochemical Engineering

Xiamen University, Xiamen 361005, Fujian Province, China)

Abstract The study on mechanisms of metal biosorption is helpful to improve the biosorption ability of organism. Mechanisms of silver biosorption by *Laminaria japonica* were discussed from several aspects such as electrostatic adsorption, ion exchange, complexation and deposition. The results show that silver biosorption by *Laminaria japonica* doesn't depend on electrostatic adsorption, while ion exchange is responsible for biosorption because of increase of the mass concentration of Na^+ , K^+ , Mg^{2+} in solution before and after biosorption. Adsorptive capacity of Ag^+ distinctly decreases after functional groups such as carboxyl, amino and lipid groups in *Laminaria japonica* cell wall are chemically modified respectively. Combined with FTIR spectra, carboxyl and amino groups are confirmed to be the main active groups which can combine with silver ion. Precipitation can take place on the cell wall of *Laminaria japonica* through SEM characterization.

Key words biosorption; silver; *Laminaria japonica*; mechanism

生物吸附的概念最早是由 Ruchhoft 在 1949 年提出, 与传统贵金属回收方法 (化学沉淀法、电解法、离子交换法、膜分离法和活性炭吸附法) 相比, 生物吸附法具有: 在低浓度下, 可以选择性去除某种金属离子; 处理效率高; pH 值和温度范围宽 (pH 值 3—9, 温度 4—90 °C); 易于分离回收重金属; 吸附剂易再生等优点^[1-2]。

生物吸附金属主要发生在生物体的细胞壁上, 是个不依赖于代谢的过程。生物对重金属的吸附作用取决于吸附剂本身的性质 (如活性位点的类型)、金属种类及其在水溶液中的离子状态, 同时也受外

界环境因素的影响^[3]。由于生物吸附剂结构的复杂性, 生物吸附金属的机制十分复杂, 当生物吸附剂和吸附离子一定时, 生物吸附机制主要有静电吸附、离子交换、络合和沉淀等作用。一种生物吸附剂可以通过上述机制中的一种或多种吸附某一金属离子。研究生物吸附过程的机制, 将有助于提高生物吸附剂的吸附能力, 从而提高金属离子的回收效率。

银作为一种重要的贵金属, 被广泛应用于医药、电子、摄影、化学工业等领域。在应用银的过程中产生大量的含银废水和废渣。若能合理地回收利用, 不仅能减少对环境的污染, 而且其经济效益亦十分

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (20376067)

作者简介: 孙道华 (1975—), 女, 讲师, 主要从事生物催化方面的研究; 李清彪 (1963—), 男, 教授, 博士生导师, 通讯联系人, 主要从事生物化工、多相催化方面的研究。E-mail: kekq@jingxian.xmu.edu.cn

可观。海带作为前期优选出的对银具有较强吸附能力的生物材料^[4], 本文将着重对其生物吸附 Ag^+ 的作用机制展开研究。

1 实验部分

1.1 材料

化学试剂: $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、 CH_3OH 、 HCOOH 、 HCHO 、丙酮、 KBr 均为分析纯。

海带粉: 购自于青岛市场的海带 (*Laminaria japonica*) 烘干待用。

1.2 吸附实验

$[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$ 吸附液的配制: 在 50 mL Ag^+ 质量浓度为 1000 mg/L 的 AgNO_3 溶液中, 逐滴加入质量分数为 1.3% 的 NaCl 溶液 2 mL, 待沉淀充分形成后, 再逐滴加入 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 溶液 2 mL, 沉淀恰好消失, 定容至 100 mL, 配成 Ag^+ 质量浓度为 500 mg/L 的 $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$ 溶液。

Ag^+ 质量浓度的测定: 采用原子吸收分光光度计法 (TAS-986)。

1.3 离子交换作用的考察

在 10 mL 的超纯水中加入 0.02 g 生物吸附剂, 振荡 2 h 离心取上清液, 用原子吸收分光光度计测定溶液中 Na^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 质量浓度。同上条件将吸附液换成 10 mL 100 mg/L 的 Ag^+ 溶液, 吸附 2 h 后再次测定溶液中 Na^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 质量浓度。

1.4 屏蔽基团处理

屏蔽生物吸附剂细胞表面酯类物质 (丙酮酯): 75 mL 丙酮中加入 1 g 海带粉, 加热回流 6 h, 洗涤 3 次, 离心收集、烘干、研磨备用。

屏蔽生物吸附剂细胞表面的羧基 (酯化羧基): 50 mL 甲醇中加入 1 g 海带粉和 0.5 mL 的浓 HNO_3 , 30 °C 振荡 6 h, 洗涤 3 次, 离心、烘干、研磨备用。

屏蔽生物吸附剂细胞表面的氨基 (氨基甲基化): 40 mL 甲酸中加入 1 g 海带粉和 20 mL 甲醛, 30 °C 振荡 6 h, 洗涤 3 次, 离心、烘干、研磨备用。

1.5 能量散布分析仪 (EDS) 表征

将吸附了 Ag^+ 的生物细胞离心、烘干、研磨后于溅射仪中镀金, 采用能量散布分析仪 (LEO-1530 EDS) 定性定量分析表面元素。

1.6 傅立叶变换红外光谱仪 (FTIR) 表征

取少量吸附了 Ag^+ 的生物细胞粉末与 KBr 均匀混合, 研磨、压片。采用傅立叶变换红外光谱仪 (740SX) 分析。

2 实验结果和讨论

2.1 静电吸附作用

微生物细胞壁的基本组成物质多为两性物质, 如果静电吸附为某生物吸附重金属的主要机制, 那么对于阴、阳离子最佳吸附 pH 值应该截然不同^[2]。在 pH 值较低的情况下, 吸附剂表面正电荷足够多时, 静电吸附作用导致其对阴离子吸附量的提高; 而在 pH 值较高的情况下, 对阳离子的吸附效果较好。

实验分别考察了这种吸附剂对阳离子 Ag^+ 和阴离子基团 $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$ 的吸附作用。

图 1 表明, 海带吸附 Ag^+ 和 $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$ 的最佳 pH 值范围分别为 4—6 和 5—6 很接近; 吸附量随溶液 pH 值的变化趋势也相似。因此推断海带吸附 Ag^+ 不主要依赖于静电吸附作用。

图 1 中 q 为吸附量, mg/g; ρ_i 为吸附液初始质量浓度, mg/L; ρ_b 为干菌体质量浓度, g/L。

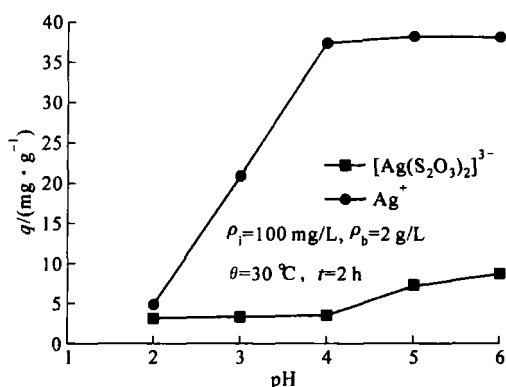


图 1 pH 值对海带吸附 Ag^+ 和 $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$ 的影响

Fig 1 Effect of pH on Ag^+ and $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$ biosorption

2.2 离子交换作用

微生物细胞壁含有大量结构多糖, 这些多糖常常能表现出和离子交换树脂类似的特性, 能与溶液中的金属离子发生离子交换作用。为了探讨海带吸附 Ag^+ 是否存在离子交换机制, 实验考察了海带吸附 Ag^+ 前后溶液中 Na^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 质量浓度的变化, 见表 1。

表 1 海带吸附 Ag^+ 前后溶液中 Na^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 质量浓度的变化*

Table 1 Change of the mass concentration of Na^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} after biosorption

吸附状态	$\rho / (\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$			
	Na^+	K^+	Mg^{2+}	Ag^+
吸附前	7.75	13.16	1.48	100
吸附后	9.75	22.47	3.50	25.95

* $\rho_i = 100 \text{ mg/L}$, $\rho_b = 2 \text{ g/L}$, $\text{pH} = 6$, $\theta = 30 \text{ }^\circ\text{C}$, $t = 2 \text{ h}$

结果表明, 海带吸附 Ag^+ 前后溶液中的 Na^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 质量浓度均有不同程度的增加, 吸附后 1 L 吸附液中 Na^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 共增加了 13.33 mg, 说明海带吸附 Ag^+ 的过程中均存在着一定程度的离子交换作用。EDS 定性定量分析表面元素的结果也证明了这个推断, 见表 2。

表 2 吸附 Ag^+ 前后海带细胞表面各元素质量分数的变化
Table 2 Change of element mass fraction on cell wall after bioadsorption

元素	w %		
	吸附前 细胞表面	吸附后 细胞表面	吸附前 溶液中
C	38.94	36.10	-
O	45.97	44.33	-
Na	0.8	0	0.39
Mg	2.85	0	0.074
K	3.85	0.75	0.66
Ag	0	11.32	0

2.3 络合作用

生物细胞壁含有巯基、羟基、羧基、咪唑基、胺基、胍基、亚胺基等活性基团, 这些基团中的 N、O、P、S 等均可以提供孤对电子与金属离子形成络合物或螯合物, 使溶液中金属离子被吸附。实验分别用屏蔽功能基团法和 FTIR 技术研究海带吸附 Ag^+ 过程是否存在络合作用机制。

2.3.1 功能基团的屏蔽

对未洗涤的海带粉分别进行丙酮提脂、酯化羧基和氨基甲基化处理, 然后用于吸附 Ag^+ 的实验, 结果见表 3。

表 3 功能基团屏蔽处理对海带粉吸附 Ag^+ 的影响*
Table 3 Effect of chemical modification of active groups on Ag^+ bioadsorption by *Laminaria japonica*

屏蔽基团	$q/(mg \cdot g^{-1})$	与未经屏蔽处理的吸附量差异 $\Delta q/(mg \cdot g^{-1})$
未屏蔽	41.27	
丙酮提脂	36.09	5.18
酯化羧基	7.40	33.88
氨基甲基化	5.93	35.34

* $\rho_i = 100 \text{ mg/L}$, $\rho_0 = 2 \text{ g/L}$, $\text{pH} = 6$, $t = 2 \text{ h}$, $\theta = 30 \text{ }^\circ\text{C}$ 。

屏蔽基团处理后海带吸附 Ag^+ 的吸附量明显下降, 屏蔽氨基后的吸附量下降最大, 然后依次是屏蔽羧基和提脂处理。说明 $-COOH$ 、 $-NH_2$ 和脂类物

质均为生物吸附 Ag^+ 的活性基团, 其中氨基对 SH10 菌体和海带吸附 Ag^+ 的作用最大, 这与软离子, 如 Ag^+ 、 Hg^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Pb^{2+} 等, 易与 CN^- 、 RS^- 、 SH^- 、 NH_2^- 等配位基以共价键结合的报道一致^[3]。

2.3.2 FTIR 分析

分析海带吸附 Ag^+ 前的 FTIR 图谱 (图 2 中曲线 a), 位于 1657 cm^{-1} 左右的特征吸收峰属于生物体共有的生物酰胺 1 带, 即酰胺结构 $CO-NH$ 中的羰基官能团的伸缩振动特征峰; 此峰同时与海带细胞离子化羧基 COO^- 的对称振动产生的吸收峰重叠; 位于 1540 cm^{-1} 左右的特征吸收峰属于生物酰胺 2 带, 即酰胺结构中 $N-H$ 变角振动与 $C-N$ 伸缩振动耦合产生的吸收峰。

海带吸附 Ag^+ 后 (图 2 中曲线 b), 位于 1657 cm^{-1} 和 1540 cm^{-1} 左右的特征吸收峰分别迁移至 1654 cm^{-1} 和 1534 cm^{-1} 处。这是由于细胞酰胺结构中的 O、N 在吸附过程中通过配位络合等方式与 Ag^+ 相互作用, 从而降低了酰胺 $C=O$ 、 $N-H$ 和 $C-N$ 等有机键的电子云密度, 改变了它们的振动频率。同时, 菌体细胞在 1392 cm^{-1} 处的吸收峰在吸附 Ag^+ 后迁移至 1384 cm^{-1} 处, 这表明离子化羧基 COO^- 与 Ag^+ 相结合形成了一 $COOAg$ 使羧基的不对称伸缩振动方式发生了变化。一 $COOAg$ 的对称伸缩振动吸收峰位置也相应移动至 1654 cm^{-1} 附近, 与改变了振动频率的酰胺羰基伸缩振动吸收峰重合。

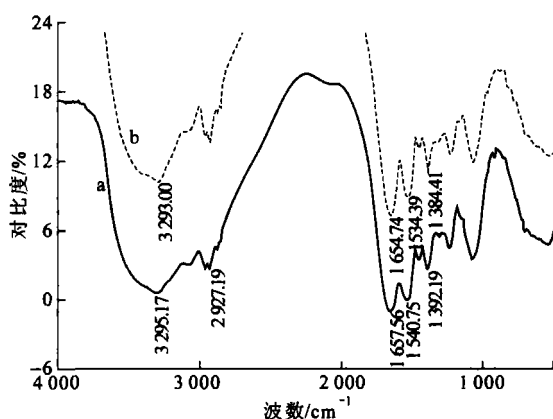


图 2 海带吸附前后的 FTIR 图谱

Fig 2 FTIR spectra of bioadsorption by *Laminaria japonica*

海带吸附 Ag^+ 前后的红外谱图的变化说明: 海带细胞有机官能团中的酰胺 $CO-NH$ 和离子化羧基 COO^- 等官能团参与了 Ag^+ 在海带细胞上的吸附过程, 这与其他学者对生物吸附活性位点的研究结论一致^[5]。

2.4 沉淀作用

观察海带与 Ag^+ 溶液的混合液, 当初始溶液 $\rho_1 > 300 \text{ mg/l}$ 时, 溶液产生浑浊。同时进行 TEM 分析 (如图 3), 发现上述生物吸附剂表面存在电子不透明颗粒, 表明 Ag^+ 在吸附剂细胞的表面形成沉淀。

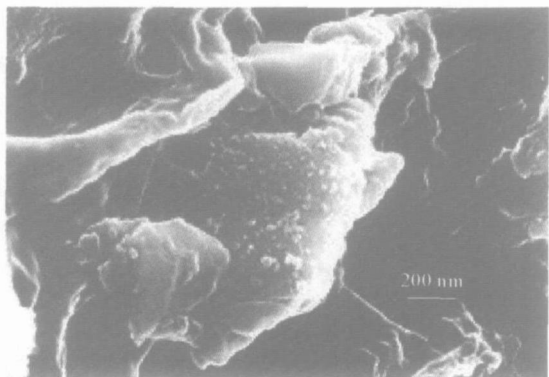


图 3 海带吸附 Ag^+ 的 SEM 表征

Fig 3 SEM characterization of *Lamnaria japonica* adsorbing Ag^+

3 结论

(1) 静电吸附作用不是海带吸附银离子的主要机制。

(2) 海带吸附 Ag^+ 前后溶液中的 Na^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 质量浓度的变化并结合 EDS 表征证明: 离子交换作用是海带吸附银离子的机制之一。

(3) 海带经氨基甲基化, 羧基酯化和丙酮提脂处理后对 Ag^+ 的吸附量减少, 结合 FTIR 分析结果表明: 海带吸附 Ag^+ 过程中存在络合反应机制, 细胞表面的酰胺基和离子化羧基为海带与银离子发生络合作用的主要官能团。

(4) 电镜结果表明海带吸附 Ag^+ 过程中存在沉淀作用。

参考文献:

- [1] Figueira M M, Volesky B, Ciminelli V S T. Assessment of interference in bioadsorption of a heavy metal [J]. Biotechnology and Bioengineering 1997, 54(4), 344—350
- [2] 张秀丽, 刘月英. 贵、重金属的生物吸附 [J]. 应用与环境生物学报, 2002, 8(6): 668—671
- [3] 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—247.
- [4] 王琳, 李清彪, 傅谋兴, 等. 海带吸附 Ag^+ 的物理化学特性研究 [J]. 离子交换与吸附, 2004, 20(1): 32—39.
- [5] Pethkar A V, Kulkarni S K, Paknkar K M. Comparative studies on metal bioadsorption by two strains of *Cladosporium cladosporioides* [J]. Bioresource Technology 2001, 80(3): 211—215
- [6] Klaus T, Joerges R, Olsson E, et al. Bacteria as workers in the living factory: metal accumulating bacteria and their potential for materials science [J]. Trends in Biotechnology 2001, 19(1): 15—20
- [7] 吴涓, 李清彪. 黄孢原毛平革菌吸附铅离子机制的研究 [J]. 环境科学学报, 2001, 21(3): 291—295
- [8] 杨洪, 宁黔冀, 祝红杰. 养殖海带对 Pb^{2+} 、 Ni^{2+} 吸附性能的初步研究 [J]. 海洋通报, 2002, 21(3): 50—54
- [9] 傅锦坤, 张伟德, 刘月英, 等. 细菌吸附还原贵金属离子特性及表征 [J]. 高等学校化学学报, 1999, 20(9): 1452—1454
- [10] 王建龙, 韩英健, 钱易. 微生物吸附金属离子的研究进展 [J]. 微生物学通报, 2000, 27(6): 449—452
- [11] 王亚雄, 郭瑾瑜, 刘瑞霞. 微生物吸附剂对重金属的吸附特性 [J]. 环境科学, 2001, 22(6): 72—75.

浙江丰利旋风磨获首届浙江省工业设计大赛金奖

2006年首届浙江省工业设计大奖赛日前揭晓, 国家重点高新技术企业浙江丰利粉碎设备有限公司选送的高效节能 HWV 系列旋风磨荣获金奖。这是该产品整机及其耐磨装置获国家专利; 通过省级新产品鉴定, 认定为浙江省高新技术产品; 荣获中国石油和化学工业协会科学技术奖和中国机械工业科学技术奖之后的又一殊荣。

专家认为该产品设计新颖, 技术创新, 解决了热敏性、纤维性物料在常温下的超微粉碎同时进行干燥操作、表面改性的难题, 其主要性能指标处于国内领先, 国际先进水平。

据悉, 此次工业设计大奖赛由浙江省经济贸易委员会组织, 在对考核入围作品的自主知识产权、市场占有率、市场发展前景、产品质量、环保、安全等各项指标综合考核的基础上, 共评出了特等奖 2 件、金奖 10 件、银奖 30 件和铜奖 60 件; 并在浙江省人民政府主办的首届中国浙江工业博览会上举行了隆重的颁奖仪式。

浙江丰利销售热线: 0575-3105888 3185888 3100888

网址: www.zjfengli.com

电话: 0575-6899158

传真: 0575-6047158

网址: www.fttj.cn