姜友军 涨云松 ,王仁国 ,等. 2011. KMnO4修饰面包酵母菌对 Cd²⁺的吸附研究 [J]. 环境科学学报 31(7):1386-1395 Jiang Y J , Zhang Y S , Wang R G , *et al.* 2011. Cd²⁺ adsorption by KMnO4 modified baker's yeast [J]. Acta Scientiae Circumstantiae 31(7):1386-1395

$KMnO_4$ 修饰面包酵母菌对 Cd^{2+} 的吸附研究

姜友军'张云松',王仁国^{1,*},尹元江',曾武',肖朝萍²

1. 四川农业大学生命科学与理学院 雅安 625014

2. 中国科学院成都有机化学研究所 成都 610041

收稿日期:2010-10-11 修回日期:2010-11-18 录用日期:2010-11-21

摘要:研究了用 KMnO₄修饰面包酵母菌对溶液中 Cd²⁺的吸附作用,探讨了不同 KMnO₄浓度、pH、吸附时间、Cd²⁺初始浓度、修饰酵母菌用量等 5 个因素对 KMnO₄修饰面包酵母菌吸附 Cd²⁺的影响. 结果表明,随着修饰剂 KMnO₄浓度的增大,修饰面包酵母菌的吸附能力增强,KMnO₄浓度 达到 20 mmol·L⁻¹时,吸附能力是相同条件下原菌的 2 倍. 在 pH 为 5.0~7.0 范围内,吸附效果最好;反应 30 min 后,吸附可达到平衡; Cd²⁺ 初 始浓度为 100 mg·L⁻¹时,吸附基本达到饱和; KMnO₄修饰面包酵母菌的最佳用量为 6 g·L⁻¹左右. KMnO₄修饰面包酵母菌吸附 Cd²⁺ 的过程适 宜用准二级速率方程来描述,而 Langmuir 方程对其吸附等温线的描述效果最好. SEM、FTIR、XPS 等分析结果表明,面包酵母菌主要通过表面的 羟基、羧基、氨基、磷酰基等基团进行吸附. KMnO₄修饰可使面包酵母菌表面变得较为粗糙,表面结构发生变化,提高菌表面吸附镉活性位点的 数量. 同时,KMnO₄氧化面包酵母菌时在表面被还原成纳米 MnO₂和 Mn²⁺,其对 Cd²⁺吸附也起到了协同作用.

关键词:面包酵母菌; KMnO4; 化学修饰; Cd2+; 生物吸附

文章编号:0253-2468(2011)07-1386-10 中图分类号:X703.1 文献标识码:A

Cd²⁺ adsorption by KMnO₄ modified baker's yeast

JIANG Youjun¹, ZHANG Yunsong¹, WANG Renguo^{1,*}, YIN Yuanjiang¹, ZENG Wu¹, XIAO Chaoping²

1. College of Life and Science , Sichuan Agricultural University , Ya'an 625014

2. Chengdu Institute of Organic Chemistry , Chinese Academy of Sciences , Chengdu 610041

Received 11 October 2010; received in revised form 18 November 2010; accepted 21 November 2010

Abstract: The adsorption of aqueous Cd^{2+} by baker's yeast modified by KMnO₄ was explored. Several factors , including the concentration of KMnO₄ used to modify the baker's yeast , pH , adsorption time , the initial concentration of Cd^{2+} , and the dosage of KMnO₄ modified yeast , were investigated to evaluate the adsorption effect. The results showed that the adsorption capacity of modified baker's yeast was improved with the increasing KMnO₄ concentration and the optimal amount of KMnO₄ modified baker's yeast was about 6 g·L⁻¹. When the concentration of KMnO₄ was 20 mmol·L⁻¹ , the adsorption capacity was double that of untreated yeast under the same conditions. In the range of pH 5.0 ~ 7.0 , the adsorption was the best; adsorption equilibrium was reached at 30 min. When the initial concentration of Cd^{2+} was 100 mg·L⁻¹ , KMnO₄ modified baker's yeast attained saturated adsorption. Kinetics studies indicated that the adsorption behavior can be described with a pseudo-second-order rate equation. The Langmuir adsorption isotherm exhibited the best fit to the experimental data. The biosorbent was characterized with SEM , FTIR and XPS , the results show that Cd^{2+} was adsorbed by functional groups on the surface of the biosorbent , such as -OH , -COOH , $-NH_2$ and $-PO_4^{3-}$. KMnO₄ modification not only makes the surface of baker's yeast become rougher , but also changes the surface structure , and increases the number of active sites. Simultaneously , on the surface of baker's yeast , KMnO₄ was reduced to nano-MnO₂ and Mn^{2+} , which also played a role in the adsorption of Cd^{2+} . **Keywords**: baker's yeast; KMnO₄; chemical modification; Cd^{2+} ; biosorption

1 引言(Introduction)

由于生物吸附在治理低浓度重金属污染方面 的优越性及其预期的广阔应用前景,目前已成为环 境保护研究的热点之一(王建龙等,2010). 真菌作为生物吸附剂之一也得到了广泛的应用研究,已报道了赭盖鹅膏(Amanita rubescens)、牡蛎菇(Pleurotus platypus)等大型真菌对镉的吸附(Sari et al., 2009;

基金项目: 四川农业大学"双支计划"基金

Supported by the "Double Support Plan" Foundation of Sichuan Agricultural University

作者简介:姜友军(1987—),男,E-mail: jiangyoujun2007@126.com; * 通讯作者(责任作者),E-mail: wangrg60@163.com Biography: JIANG Youjun(1987—), male,E-mail: jiangyoujun2007@126.com; * Corresponding author,E-mail: wangrg60@163.com

Vimala et al., 2009) Dai 等(2008) 研究了啤酒酵母 (Saccharomyces cerevisiae) 对镉的去除能力. 这些报 道均是用菌直接吸附金属离子,然而通过对菌表面 进行适当的修饰 能够增加和提高菌表面与重金属 离子进行配位的基团数量和活性 从而提高菌对重 金属的吸附能力.例如,Wang(2002)用甲醇、甲醛和 戊二醛处理啤酒酵母,其对铜的吸附表明,甲醇和 甲醛处理后菌体的吸附能力均增强 成二醛处理对 菌体吸附能力的影响不大; Selatnia 等(2004) 用 NaOH 对 Streptomyces rimosus 进行处理后吸附镉 结 果表明,其吸附量明显高于未处理的菌株; Zhang 等 (2010) 用乙醇和 NaOH 处理面包酵母菌后,其对铜 的吸附表现为面包酵母、乙醇、NaOH 处理面包酵母 对 Cu²⁺ 的吸附能力依次增强. 用酸碱及有机溶剂等 修饰微生物后 对重金属离子的吸附能力均产生了 不同程度的影响 而关于用氧化剂修饰微生物后对 重金属离子的吸附影响研究,目前国内外还鲜有 报道.

酵母是一类廉价、易得、安全的真菌资源,已广 泛应用于工业微生物研究中.常见氧化剂有 HNO₃、 H₂O₂、Br₂、HCIO、KMnO₄、K₂ Cr₂O₇等,而 HNO₃、 H₂O₂、Br₂、HCIO、K₂Cr₂O₇等存在修饰后效果不明显 或易产生二次污染等不足,因此,本文以 KMnO₄为 氧化剂,选用面包酵母菌作为生物吸附剂,用 KMnO₄对面包酵母菌进行修饰并用于吸附水中 Cd²⁺,研究影响 KMnO₄修饰面包酵母菌对 Cd²⁺ 吸附 能力的主要因素,包括 pH 值、吸附时间、Cd²⁺ 初始 浓度、酵母菌用量等,并探讨相关吸附过程的动力 学和等温吸附特性,同时采用 SEM、FTIR、XPS 等方 法对菌表面进行分析.以期为开发新的处理重金属 废水的生物吸附剂提供参考.

2 材料与方法(Materials and methods)

2.1 仪器与试剂

仪器: 80-2 型离心机,FW100 型万能粉碎机, DHG-9240A 型电热恒温鼓风干燥箱,台湾艾柯(KL-UP-Ⅱ-20) 超纯水机,电子天平 BT124S、pHS-25 精 密酸度计 90-2 型定时恒温磁力搅拌器,日本岛津 (AA-6300) 原子吸收光谱仪,日本岛津(H-8000) 红 外光谱仪,扫描电镜(日本 JSM-5900LV),XSAM800 多功能表面分析电子能谱仪(英国 Kratos 公司).

试剂:面包酵母购于哈尔滨玛利酵母公司;KBr 为光谱纯, $CdSO_4$ 、 $MnSO_4$ 、 Na_2SO_3 、 $KMnO_4$ 均为分析 纯; Cd^{2+} 标准溶液由国家钢铁材料测试中心提供, 为 $CdSO_4$ 标准储备液 $c(Cd^{2+}) = 1000 \ \mu g \cdot mL^{-1}$,用 时稀释至所需浓度.

2.2 菌样的制备

面包酵母菌用 10 倍体积的去离子水搅拌、洗 涤、离心(4000 r•min⁻¹ 5 min),重复3次,洗去营养 离子和固载食用胶,至中性后置于恒温烘箱中 80℃ 恒温烘干 12 h,粉碎,过 100 目筛,储于干燥器中 备用.

KMnO₄修饰面包酵母菌: 取 20 g 备用面包酵母 菌样于 200 mL (pH = 2.0) 的不同浓度 KMnO₄溶液 中,室温下磁力搅拌 10 min,加入一定量的 Na₂SO₃ 溶液除去过量 KMnO₄,离心(4000 r•min⁻¹ 5 min)、 洗涤至中性,在 80 ℃下烘干 12 h,粉碎,过 100 目 筛,储于干燥器中备用.

2.3 实验方法

移取 25.00 mL Cd²⁺溶液,置于 250 mL 锥形瓶 中,加入 0.15 g 菌样,室温下,恒温磁力搅拌器上反 应 30 min,取吸附液离心(4000 r•min⁻¹ 3 min),用 火焰原子吸收光谱仪测定上清液中 Cd²⁺浓度,计算 酵母菌单位吸附量 q(mg•g⁻¹)和吸附率 Q.

$$q = (c_0 - c_e) V/m$$
 (1)

$$Q = (c_0 - c_e) / c_0 \times 100\%$$
 (2)

式中 c_0 为吸附前 Cd^{2+} 的初始浓度(mg•L⁻¹) c_e 为 吸附平衡时 Cd^{2+} 浓度(mg•L⁻¹) , *V* 为溶液体积 (L) *m* 为酵母菌质量(g).

2.4 菌样的表征

FTIR 分析: 分别称取 5 mg 待测样品与 150 mg 光谱纯 KBr 充分混匀,压片,在同样条件下测定红 外吸收光谱图.

XPS 测试:用 XPS 仪分析吸附镉前后菌样表面 的锰状态 测试条件: Al 靶(1486.6 eV) X 光枪工作 在 12 kV × 15 mA 功率下,分析室本底真空 2 × 10⁻⁷ Pa 采用 FAT 方式,谱仪用 Cu2P_{3/2}(932.67 eV), Ag3d_{5/2}(368.30 eV),Au4f_{7/2}(84.00 eV)标样校正. 数据采用污染碳 C1s(284.8 eV)校正.

SEM 测试: 菌样用戊二醛固定,酒精脱水后喷金,在扫描电镜上观察菌样细胞的形态.

2.5 锰的测定

面包酵母菌和 KMnO₄修饰面包酵母菌吸附镉 前后分别进行消化 ,用火焰原子吸收光谱法测定菌 样中的锰含量.

结果(Results) 3

3.1 吸附条件的优化

不同浓度 KMnO₄修饰面包酵母菌吸附 Cd²⁺ 3.1.1 的影响 配制 pH = 2.0 的不同浓度 $KMnO_4$ 溶液 其 浓度梯度分别为 1、5、10、20、30、50 mmol・L⁻¹ ,进行 修饰面包酵母菌. 在初始 Cd^{2+} 浓度为 50 mg·L⁻¹、 pH = 6.0、菌量 6 g·L⁻¹的条件下,在磁力搅拌器上 吸附 15 min 离心后取上清液 测定 Cd²⁺浓度 求出 菌样的吸附量和吸附率 具体见表 1.

表1 不同浓度 $KMnO_4$ 修饰面包酵母菌对 Cd^{2+} 吸附比较

Table 1 Comparis	son of the Cd^{2+} adsorption by	baker's yeast modified							
with different concentrations of KMnO4									
KMnO ₄ 浓度 /(mmol•L ⁻¹)	吸附量	吸附率Q							
0	3.28	46.43%							
1	4.42	62.28%							
5	5.29	74.87%							
10	5.89	83.32%							
20	6.45	91.34%							
30	6.62	93.52%							
50	6.87	97.23%							

从表1可以看出,KMnO₄修饰面包酵母菌对 Cd²⁺的吸附效果均比原菌强,且随 KMnO₄浓度的增 大,吸附效果逐渐增强,在 KMnO₄ 浓度为 20~50 $mmol \cdot L^{-1}$ 时 $KMnO_4$ 修饰面包酵母菌对 Cd^{2+} 的吸附 量约为原菌的2倍.研究表明, Saccharomyces cerevisiae 对镉的吸附量为 2.4~86.3 mg·g⁻¹(Kapoor et al., 1995; Vasudevan et al., 2003), NaOH 处理 Aspergillus niger 对镉的吸附量为 3.43 mg•g⁻¹,吸附 量比未处理前提高了 2.12 mg·g⁻¹(Kapoor et al., 1999) 这表明不同菌在不同条件下对镉的吸附能 力不同.王建龙等(2010)总结了不同细菌、真菌和 酵母菌对镉吸附能力的排序为: Protonated biomass: Bacillus lentus ($\approx 30 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$) > Aspergillus oryzae > Saccharomyces cerevisiae(<5 mg•g⁻¹). 在后续实验 中本文主要选用 20、30、50 mmol·L⁻¹ 3 种浓度的 KMnO₄修饰面包酵母菌进行研究.同时 ,KMnO₄浓度 不宜过高 KMnO₄浓度过高会将面包酵母菌碳化. 3.1.2 pH 对 KMnO₄修饰面包酵母菌吸附 Cd²⁺ 的 影响 溶液 pH 对生物吸附剂吸附重金属离子的影 响非常大,它能通过影响细胞表面金属吸附位点、 金属离子的化学状态和重金属的形态,进而直接影 响诸如水解、有机或无机配体的络合作用、氧化还

原反应、沉淀反应等(Wang et al., 2006),因此,在 研究酵母菌吸附 Cd²⁺的影响因素中首先应考虑 pH 的影响.

图 1 是不同 pH 对 KMnO₄修饰面包酵母菌吸附 Cd²⁺的影响. 从图 1 可以看出,在 pH 测试范围内 (常温下,c(Cd²⁺) = 50 mg·L⁻¹,当 pH > 7.42 时, Cd^{2+} 发生沉淀),KMnO₄修饰面包酵母菌对 Cd^{2+} 均 具有一定的吸附能力. 溶液初始 pH 值对 Cd^{2+} 的去 除影响不大,适宜的初始 pH 值范围较宽. 当初始 pH值为3.0时,修饰面包酵母菌吸附率较低,这是 因为溶液中存在的大量 H⁺ 会与 Cd²⁺ 竞争吸附剂上 的活性基团,使吸附剂质子化,进而增加了吸附剂 对 Cd²⁺的静电斥力(Margues et al., 1999); 随着初 始 pH 值的升高,修饰面包酵母菌对 Cd²⁺ 的吸附率 有所增加 这是因为吸附剂周围的金属阳离子浓度 升高 ,H⁺从活性基团上解离下来 ,暴露出更多带负 电荷的活性基团,有利于 Cd²⁺的结合;但当 pH 值大 于 5.0 时,修饰面包酵母菌对 Cd²⁺的吸附率基本不 变. 溶液的初始 pH 为 5.0~7.0 之间时,修饰后的 酵母菌对 Cd²⁺的吸附效果较好. 李国新等(2009) 研



究了 pH 对穗花狐尾藻吸附镐的影响,结果表明,吸 附的最适 pH 为 5.0,与本研究结果类似; Yang 等 (2005)用 *Aspergillus niger* 吸附镐的最适 pH 为 6.0, Dai 等(2008)研究了啤酒酵母吸附镐的最适 pH 为 6.0,均与本研究结果相符.可以看出,不同生物吸附 剂吸附镐的最佳 pH 为 5.0 或 6.0. pH 过高时,Cd²⁺ 与 OH⁻形成 Cd(OH)⁺和 Cd(OH)₂,影响吸附过程 的进行,本研究中溶液的初始 pH 值大于 7.42 之 后,Cd²⁺会发生沉淀现象.

3.1.3 吸附时间对 KMnO₄修饰面包酵母菌吸附 Cd²⁺的影响 常温下,在初始 Cd²⁺浓度为 50 mg•L⁻¹、pH = 6.0、KMnO₄修饰面包酵母菌的用量为 6 g•L⁻¹时 不同吸附时间对 KMnO₄修饰面包酵母菌 吸附 Cd²⁺的吸附量及吸附率的影响如图 2 所示. 从 图 2 可以看出 ,KMnO₄修饰面包酵母菌对 Cd²⁺的吸 附进程很快 ,反应 5 min ,Cd²⁺的吸附量达 6 mg•g⁻¹ 以上 吸附率达 78% 以上 ,而后吸附量及吸附率都 缓慢增加 ,30min 后吸附达到平衡.



Fig. 2 Effect of time on adsorption of Cd²⁺ (a. bios quantity; b. adsorption rate)

3.1.4 Cd²⁺初始浓度对 KMnO₄修饰面包酵母菌吸 附 Cd^{2+} 的影响 室温下,在 pH = 6.0、3 种不同 $KMnO_4$ 浓度修饰面包酵母菌用量为 $6 g \cdot L^{-1} \cdot Cd^{2+}$ 起 始浓度为 20、50、75、100、125、150、200 mg•L⁻¹ 磁力 搅拌器上吸附 30 min 的条件下,测定吸附平衡时 Cd^{2+} 浓度 c_s (具体可参见 3.3 节中的吸附等温线). 结果发现,随 Cd²⁺ 起始浓度的增大,吸附量升高且 逐渐趋于平缓 ,Cd²⁺ 的去除率随之下降. 在实验浓 度范围内,Cd²⁺的吸附率在30%以上.这可能是因 为当菌样加入量一定时,其所含的活性基团数量也 一定 随着 Cd²⁺浓度增大 ,Cd²⁺ 与吸附剂之间有效 碰撞的概率增大,使得吸附量随之增大.达到饱和 吸附后,吸附量不再随 Cd²⁺ 浓度的增大而增大,这 主要是因为菌表面吸附位点被占据,无更多吸附位 点所致.从本实验得到的结果来看,Cd²⁺的初始浓 度达到 $100 \text{ mg} \cdot L^{-1}$ 时 吸附已达到饱和.

3.1.5 菌体投加量对 $KMnO_4$ 修饰面包酵母菌吸附 Cd^{2+} 的影响 $KMnO_4$ 修饰面包酵母菌对 Cd^{2+} 的吸 附量及吸附率与其投加量的关系如图 3 所示. 从图 3 可以看出 随着 $KMnO_4$ 修饰面包酵母菌用量的增 加 , Cd^{2+} 的吸附率提高 ,吸附量则减小. 实际生产中 除考虑 Cd^{2+} 的去除效果外 ,还应考虑生物吸附 材料的使用效率. 在本研究条件下 , $KMnO_4$ 修饰酵母 菌的投加量超过 6 g·L⁻¹后 , Cd^{2+} 去除率的增加趋 势有所减缓 ,而 $KMnO_4$ 修饰面包酵母菌的单位质量 吸附量却持续显著降低 ,说明此时再增加 $KMnO_4$ 修 饰面包酵母菌的用量对 Cd^{2+} 的去除已经没有多大帮助 ,反而会增加成本. 因此 ,本研究确定的吸附 Cd^{2+} 的 $KMnO_4$ 修饰面包酵母菌的最佳用量为 6





g•L⁻¹左右.

3.2 吸附的相关动力学探究

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、准二级速率方程、Elovich 方程、双 常数速率方程(Vasudevan *et al.*, 2003; Ho *et al.*, 2006; Febriantoa *et al.*, 2009; 倪晓宇等, 2008),具 体如式(3)~(6) 所示.

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \tag{3}$$

$$t/q_{t} = k_{2}q_{e}^{2} + t/q_{e}$$
 (4)

$$a_{\cdot} = a + b \ln t \tag{5}$$

 $\ln q_i = a + b \ln t \tag{6}$

式中 q_e 为平衡吸附量($mg \cdot g^{-1}$) q_i 为 t 时的吸附量 ($mg \cdot g^{-1}$) k_1 为准一级速率方程常数(min^{-1}) k_2 是 准二级速率方程常数($g \cdot mg^{-1} \cdot min^{-1}$) $a_x b$ 为动力 学常数. 对二价重金属离子的吸附常采用准二级速 率方程(Aharoni *et al.*, 1991)来描述,分别用上述 方程对在室温条件下的吸附动力学数据(图 2) 进行 拟合 除准一级速率方程的拟合度较差不予列表 外 其它方程的拟合结果见表 2.

表2	KMnO ₄	修饰酵母菌吸附	Cd ²⁺	的动力学方程参数
----	-------------------	---------	------------------	----------

Fable 2 Kinetic equation parameters of Cd^{2+} of adsorption by KMnO ₄ modified baker's
--

菌样 -	Elovich 方程		双常数速率方程			准二级速率方程			
	a	b	R^2	a	b	R^2	a	b	R^2
1	5.883	0.255	0.857	1.776	0.039	0.847	6.944	0.259	1.000
2	1.896	0.019	0.892	1.896	0.019	0.892	7.194	0.508	1.000
3	7.144	0.128	0.808	1.067	0.017	0.806	7.634	0.746	1.000

注: 菌样 1. 20 mmol·L⁻¹KMnO₄处理 10 min; 菌样 2. 30 mmol·L⁻¹KMnO₄处理 10 min; 菌样 3. 50 mmol·L⁻¹KMnO₄处理 10 min.

从表 2 可以看出,准二级速率方程拟合的决定 系数比 Elovich 方程和双常数速率方程均高,该结果 与众多关于重金属离子生物吸附动力学的报道结 果一致(Vasudevan *et al.*, 2003; Aharowi *et al.*, 1991),说明用准二级速率方程能较好地模拟 KMnO₄修饰面包酵母菌对 Cd²⁺的吸附过程.同时, 对于 Cd²⁺生物吸附的其他研究(Sari *et al.*, 2009; Vasudevan *et al.*, 2003; Ho *et al.*, 2006; Mata *et al.*, 2009)也均采用准二级速率方程进行描述, 而本研究利用准二级速率方程计算的 Cd²⁺平衡吸 附量与实测值也十分接近,因此,适宜用准二级动 力学参数计算 Cd²⁺的平衡吸附量、吸附率等.

3.3 吸附等温线

图 4 是 3 种浓度 KMnO₄修饰菌样的等温吸附 线. 从图 3 可以看出 ,在 Cd²⁺ 浓度达到 100 mg•L⁻¹ 时 3 种浓度 KMnO₄修饰面包酵母菌对的 Cd²⁺ 吸附 已经达到饱和.





Fig. 4 Adsorption isotherm of Cd2+ on three different biosorbents

用 Freundlich 方程(式(7))和 Langmuir 方程 (式(8))的线性表达式对 3.1.4 节中的数据进行拟 合 *3* 种菌样的 Freundlich 和 Langmuir 等温吸附方 程参数见表 3.

 $\lg q = \lg K + (1/n) \lg c_e \tag{7}$

 $c_{\rm e}/q = c_{\rm e}/q_{\rm m} + 1/bq_{\rm m}$ (8)

式中 $K n \in \text{Freundlich}$ 常数 $b \in \text{Langmuir}$ 常数 c_e 是吸附平衡后 Cd^{2+} 浓度(mg·L⁻¹), $q \in \mathbb{Q}$ 附量 (mg·g⁻¹) q_m 是理论饱和生物吸附量(mg·g⁻¹). Freundlich 和 Langmuir 等温吸附方程参数

Table 3 Freundlich and Langmuir isotherm equation parameters Freundlich 方程 Langmuir 方程 菌样 R^2 $q_{\rm m} / ({\rm mg} \cdot {\rm g}^{-1})$ b/(L•mg⁻¹) R^2 K 1/n6.577 0.118 0.826 1 12.08 0.21 0.989 7.464 0.135 0.931 0.20 0.990 2 14.88 0.883 18.97 3 11 668 0 095 0.36 0 991

注: 菌样 1. 20 mmol・L⁻¹KMnO₄处理 10 min; 菌样 2. 30 mmol・L⁻¹KMnO₄处理 10 min; 菌样 3. 50 mmol・L⁻¹KMnO₄处理 10 min.

结果显示, Langmuir 方程的 R^2 值比 Freundlich 方程更接近与 1,表明用 Langmuir 方程能较好地拟 合 3 种菌样对 Cd^{2+} 的吸附过程,也说明它们对 Cd^{2+} 的吸附多为单分子层吸附. 这是由于修饰作用可能 使对金属阳离子具有强烈亲和性的蛋白质更加暴 露,比表面增大,吸附位点增多,进而使饱和吸附量 q_m 变大,亲和常数 b 值变大,菌样对 Cd^{2+} 的亲和力 增大.

表3

3.4 菌样的表征

а

3.4.1 FTIR 分析 红外光谱是鉴定有机官能团的

重要手段,图 5 是面包酵母菌和 50mmol·L⁻¹KMnO₄ 修饰面包酵母菌吸附 Cd²⁺前后的红外光谱图.从图 中可以看出,面包酵母菌和 KMnO₄修饰面包酵母菌 所含组分复杂,在整个波数范围内均有吸收峰.面 包酵母菌的主要成分是碳水化合物、蛋白质和磷酰 基团。张云松等(2008) 用红外光谱研究了面包酵 母菌表面的主要活性基团,主要有羧基(-COO)、 羰基(C=O)、羟基(-OH)、氨基(-NH)、酰胺基 (CONH--)、磷酰基(P-O-C)等活性基团.



h

Fig. 5 IR spectra of baker's yeast and KMnO4 modified baker's yeast before and after adsorption of Cd2+

对比图 5a 中两条图谱可以发现 ,KMnO4 修饰面

包酵母菌表面的主要基团没有发生较大变化,但

C—H不对称伸缩振动峰、酰胺Ⅱ带峰、—COOH和 R—CHO(酯肪醛) 的单键振动吸收峰等发生了不同 程度的红移;分子间缔合的多聚一OH、酰胺] 带峰、 酰胺Ⅲ带峰、糖类的 C—O 伸缩振动峰或脂肪族的 P--O--C 振动峰及 P---N 伸缩振动峰等发生了不同 程度的蓝移. KMnO₄修饰面包酵母菌在 1310cm⁻¹ (饱和羧酸二聚体的 C—O 伸缩振动峰)、1134 cm⁻¹ (脂肪仲胺的 C-N 伸缩振动峰)处出现较弱的新 峰,可能是由于面包酵母菌壁上糖类、蛋白质经 KMnO4氧化后 羰基、氨基更加暴露. 另外 KMnO4修 饰面包酵母菌表面在 576 cm⁻¹、526 cm⁻¹处出现微 弱的振动峰,可能是 α -MnO₂晶体中 [MnO₆]八面体 的 Mn-O 振动吸收峰(马淳安等,2004). 总之,经 过 KMnO₄修饰面包酵母菌表面各活性基团都更加 暴露,结合 Cd²⁺的空间位阻减小,特别是蛋白质的 酰胺带吸收峰增强且更加分散.

对比图 5b 中面包酵母菌和及吸附 Cd^{2+} 后的红 外光谱图发现,面包酵母菌吸附 Cd^{2+} 后表面基团更 加分散,分子间缔合的多聚羟基、 NH_4^+ 、— $CONH_2$ 、 酰胺 I 带、酰胺 II 带及磷酰基吸收峰明显变窄且吸 收波数均发生了蓝移;吸附 Cd^{2+} 后 921 cm⁻¹处的峰 消失,表明羟基、羰基、氨基、磷酰基直接参与 Cd^{2+} 的吸附.

对比图 5c 中 KMnO₄修饰面包酵母菌及其吸附 Cd²⁺后的红外光谱图可知,分子间缔合的多聚羟 基、NH₄⁺、—CONH₂发生了 44 cm⁻¹的蓝移,酰胺 II 带和羧基发生了 8 cm⁻¹的蓝移,磷酰基发生了 19 cm⁻¹的蓝移;1310 cm⁻¹处羧酸二聚体峰吸附 Cd²⁺ 后消失,914 cm⁻¹处的峰吸附 Cd²⁺ 后消失,576 cm⁻¹、526 cm⁻¹出现的微弱 Mn—O 振动峰吸附 Cd²⁺后也消失.推测可知,KMnO₄修饰面包酵母菌 表面的羟基、羧基、羰基、氨基、磷酰基对吸附 Cd²⁺ 起到了重要作用,而 Mn—O 振动峰处的锰化合物也 对 Cd²⁺的吸附起到一定的作用.

3.4.2 XPS 分析 目前, XPS 已被广泛用于鉴定有 机物或聚合物表面成分的定性分析(Andreas *et al.*, 2009).本研究主要通过 XPS 研究 KMnO₄修饰面包 酵母菌表面锰的状态,从而进一步探究 KMnO₄修饰 面包酵母菌的吸附机理.图 6 是 50 mmol·L⁻¹ KMnO₄修饰面包酵母菌的 XPS 全谱图,可知 KMnO₄ 修饰面包酵母菌表面含 C₅O₅N₅P₅Mn 5 种元素.





图 7 是 KMnO₄修饰面包酵母菌及其吸附 Cd²⁺ 后 Mn(2p)的 XPS 谱图 图谱中均出现了两个峰,其 中,图 7a 中的峰位分别为 642.0 eV、653.5 eV,是 MnO₂中的锰;图 7b 中的峰位分别为 642.3 eV、 653.3 eV 峰位分别位移 0.3 eV、0.2 eV,表明被还 原生成的 MnO₂参与了 Cd²⁺吸附. Dash 等(2009)研究 KMnO₄氧化有机物的结果表明,KMnO₄会还原成 MnO₂且与有机基团结合形成络合物,本研究中 KMnO₄氧化面包酵母菌时还原成 MnO₂并与有机基 团结合形成络合物吸附 Cd²⁺.同时,也有文献报道



二氧化锰对重金属具有很好的吸附效果(Dong et al., 2010).

3.4.3 SEM 分析 用扫描电镜对修饰前后面包酵 母菌的微观形貌变化进行分析与表征,能够对重金 属在其表面的吸附行为有更清晰的认识(Kuyucak *et al.*,1989; Drake *et al.*,1996).图 8 为面包酵母 菌、50mmol·L⁻¹ KMnO₄修饰面包酵母菌的扫描电镜 图.由图 8a 可知,面包酵母菌细胞呈卵圆形,面包酵 母菌有一圈透明物质存在,菌长、宽分别约为 3 ~ 4 μ m、2 ~ 3 μ m.



- 图 8 修饰菌体的扫描电镜图(a. 面包酵母菌; b. KMnO₄修饰面 包酵母菌)
- Fig. 8 The SEM image of modified baker's yeast (a. baker's yeast; b. $KMnO_4$ modified baker's yeast)

经 KMnO₄ 修饰后的酵母菌,细胞形态变化较小,细胞表面变得较粗糙,表现出一定程度的粘连(图 8b),这可能是面包酵母菌细胞经 KMnO₄氧化后,还原生成的 Mn²⁺与 OH⁻形成不同形式的氢氧化物胶体附着在面包酵母菌表面,以及 Mn²⁺在菌与菌间通过有机官能团桥联的结果. KMnO₄的强氧化作用使面包酵母菌内蛋白质变性,细胞壁破坏,导致部分细胞结构塌陷、破损,细胞的通透性增加,细胞壁中暴露有机官能团数量增多.图 8b 中 KMnO₄修饰酵母菌表面和周围存在纳米状态的 MnO₂颗

粒 .通过 XPS 分析也可以证实 ,其来源于制备过程 中存在的 $2MnO_4^- + 3Mn^{2+} + 2H_2O \rightarrow 5MnO_2 + 4H^+$ (Dash *et al.*, 2009) 反应. 这种形态的 MnO_2 颗粒通 过水合形成胶态对 Cd²⁺起吸附作用. 杨威等(2007) 研究发现 ,KMnO₄还原法制备的水合二氧化锰胶体 对污染物具有良好的吸附特性.

3.5 锰的测定

 $KMnO_4$ 修饰面包酵母菌对 Cd^{2+} 的吸附通过表 面的羟基、羧基、氨基、磷酰基等基团进行 , $KMnO_4$ 修 饰面包酵母菌还原产物对 Cd^{2+} 的吸附也起到了一 定的协同作用 ,XPS 和 SEM 分析证实了 MnO_2 的存 在. 而 $KMnO_4$ 还原产物中同时还有 Mn^{2+} 的存在 ,菌 样吸附 Cd^{2+} 前后锰的含量(原菌中锰在实验条件下 未能检出) 的变化如图 9 所示 ,其中 ,菌样 1、2、3 分 别表示 20、30、50 mmol·L⁻¹ $KMnO_4$ 修饰.



- 图 9 面包酵母菌中锰的含量(a.吸附 Cd²⁺前;b.吸附 Cd²⁺ 后)
- Fig. 9 The amount of manganese on the baker's yeast(a. before the adsorption of Cd^{2+} ; b. after the adsorption of Cd^{2+})

从图 9a 可以看出,随着修饰 $KMnO_4$ 浓度的增 大 吸附 Cd^{2+} 前面包酵母菌中锰的含量逐渐增加. 图 9b 表明 , $KMnO_4$ 修饰面包酵母菌吸附 Cd^{2+} 后,酵 母菌中锰的含量相应减少 ,20、30、50 mmol • L^{-1} $KMnO_4$ 修饰面包酵母菌中的锰含量较吸附 Cd^{2+} 前 分别减少 0.41、0.42、0.57 mg·g⁻¹ 表明菌样中锰与 镉存在离子交换.也有报道认为厌氧污泥中的微生 物吸附镉存在离子交换(Hawari *et al.*,2006),显然 在本实验条件下,第 IIB 族元素镉的配位交换能力 比锰强.

4 结论(Conclusions)

1) KMnO₄修饰面包酵母菌对溶液中的 Cd²⁺ 有 较强的吸附能力,且随 KMnO₄浓度的增加吸附能力 增强,KMnO₄浓度为 20 mmol·L⁻¹时 吸附能力可达 相同条件下原菌的 2 倍.在 pH 为 5.0~7.0 范围 内,KMnO₄修饰面包酵母菌对 Cd²⁺ 的吸附效果最 好;反应 30 min 后,吸附可达到平衡; Cd²⁺ 初始浓度 为 100 mg·L⁻¹,可达到吸附饱和; KMnO₄修饰面包 酵母菌的最佳用量为 6 g·L⁻¹左右.

2) 吸附 Cd²⁺的动力学过程适宜用准二级速率 方程来描述,且 k₂随着 KMnO₄浓度的增大而增大. KMnO₄修饰面包酵母菌对 Cd²⁺的等温吸附过程可 用 Langmuir 方程描述,吸附 Cd²⁺也多为单分子层 吸附.

3) KMnO₄ 修饰使面包酵母菌表面的活性基团 数量增加 ,菌表面结构发生改变 ,进而使吸附能力 升高; KMnO₄ 修饰面包酵母菌表面还形成了纳米 MnO₂ ,其对 Cd²⁺存在吸附作用; 同时 ,KMnO₄ 修饰 面包酵母菌吸附 Cd²⁺的过程中 ,还原产物之一的锰 与镉存在离子交换作用. 因此 ,KMnO₄修饰面包酵母 菌对 Cd²⁺的吸附是三者之间相互协同促进的结果.

责任作者简介:王仁国(1946—),男,教授,硕士生导师,主要从事纳米材料及微生物环境保护研究.E-mail: wangrg60 @163.com.

参考文献(References):

- Andreas L Zdenek R H , Bohumil V. 1995. Biosorption of heavy metals (Cd , Cu , Ni , Pb , Zn) by chemically-reinforced biomass of marine algae[J]. Journal of Chemical Technology and Biotechnology , 62 (30): 279–288
- Aharoni C , Sparks D L , Levinson S , et al. 1991. Kinetics of soil chemical reactions: Relationships between empirical equations and diffusion models[J]. Soil Science Society of America Journal , 55 (9/10): 1307–1313
- Dai S J , Wei D Z , Zhou D Q , et al. 2008. Removing cadmium from electroplating wastewater by waste saccharomyces cerevisiae [J]. Trans. Nonferrous Met. Soc , 18: 1008–1013

Dash S , Patel S , Mishra B K. 2009. Oxidation by permanganate:

synthetic and mechanistic aspects [J]. Tetrahedron , 65: 707-739

- Drake L R , Lin S , Rayson G D. 1996. Chemical modification and metal binding studies of *Datura innoxia* [J]. Environ Sci Technol , 30: 110–114
- Dong L J , Zhu Z L , Ma H M , et al. 2010 Simultaneous adsorption of lead and cadmium on MnO₂-loaded resin [J]. Journal of Environmental Sciences , 22(2): 225–229
- Febrianto J , Kosasiha A N , Sunarso J , et al. 2009. Equilibrium and kinetic studies in adsorption of heavy metals using biosorbent: A summary of recent studies[J]. Journal of Hazardous Materials , 162 (2/3): 616–645
- Hawari A H , Mulligan C N. 2006. Biosorption of lead(II) , cadmium (II) , copper(II) and nickel(II) by anaerobic granular biomass [J]. Bioresource Technology ,97: 692–700
- Ho Y S. 2006. Second-order kinetic model for the sorption of cadmium onto *tree fern*: A comparison of linear and non-linear methods [J]. Water Research , 40 (1): 119–125
- Kapoor A , Viraraghavan T. 1995. Fungal biosorption—An alternative treatment option for heavy metal bearing wastewaters: A review[J]. Bioresource Technology , 53(3): 195–206
- Kapoor A , Viraraghavan T , Cullimore D R. 1999. Removal of heavy metals using the fungus Aspergillus niger [J]. Bioresource Technology , 70(1): 95–104
- Kuyucak N , Volesky B. 1989. Desorption of cobalt-laden algal biosorbent [J]. Biotechnology and Bioengineering ,33(7): 815-822
- 李国新,薛培英,李庆召,等. 2009. pH 对穗花狐尾藻吸附重金属 镉的影响[J]. 环境科学研究,22(11): 1329-1333
- Li G X , Xue P Y , Li Q Z , et al. 2009. Effect of pH on cadmium biosorption by Myriophyllum spicatum [J]. Research of Environmental Sciences , 22(11): 1329–1333(in Chinese)
- 马淳安, 楼颖伟, 赵峰鸣, 等. 2004. 纳米 MnO₂的制备及电化学性 能研究[J]. 中国有色金属学报, 14(10): 1736–1740
- Ma C A, Lou Y W, Zhao F M, et al. 2004. Synthesis and characterization of nano-size manganese dioxide [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 14(10): 1736–1740(in Chinese)
- Mata Y N, Blázquez M L, Ballester A, et al. 2009. Biosorption of cadmium, lead and copper with calcium alginate xerogels and immobilized *Fucus vesiculosus* [J]. Journal of Hazardous Materials, 163(2/3): 555–562
- Marques P A, Pinheiro H M, Teixeira J A, *et al.* 1999. Removal efficiency of Cu²⁺, Cd²⁺, Pb²⁺ by waste brewery biomass: pH and cation association effects [J]. Desalination, 124(1/3): 137–144
- 倪晓宇,吴涓. 2008. 铅离子的生物吸附动力学及吸附热力学研究[J]. 生物技术,18(2): 29-32
- Ni X Y , Wu J. 2008. Study of biosorotion kinetics and thermodynmnics of lead [J]. Biotechnology , 18(2): 29-32(in Chinese)
- Sari A , Tuzen M. 2009. Kinetic and equilibrium studies of biosorption of Pb(II) and Cd(II) from aqueous solution by macrofungus (*Amanita rubescens*) biomass [J]. Journal of Hazardous Materials , 164 (2/ 3): 1004–1011
- Selatnia A , Bakhti M Z , Madani A , et al. 2004. Biosorption of Cd^{2+} from aqueous solution by a NaOH-treated bacterial dead Streptomyces

rimosus biomass [J]. Hydrometallurgy , 75: 11-24

- Vasudevan P , Padmavathy V , Dhingra C. 2003. Kineties of biosorption of cadmium on baker's yeast [J]. Bioresour Technol , 89 (3): 281–287
- Vimala R , Das N. 2009. Biosorption of cadmium (II) and lead (II) from aqueous solutions using mushrooms: A comparative study [J]. Journal of Hazardous Materials , 168(1): 376–382
- Wang J L. 2002. Biosorption of copper (II) by chemically modified biomass of Saccharomyces cerevisiae [J]. Process Biochemistry , 30 (4): 847–850
- Wang J L , Chen C. 2006. Biosorption of heavy metals by Saccharomyces cerevisiae: a review [J]. Biotechnology Advances ,24(5): 427-451
- 王建龙,陈灿. 2010. 生物吸附法去除重金属离子的研究进展[J]. 环境科学学报,30(4): 673-701
- Wang J L , Chen C. 2010. Research advances in heavymetal removal by biosorption[J]. Acta Scientiae Circumstantiae , 30 (4): 673 –701 (in Chinese)
- Yang Q , Wang J L , Xiang Z. 2005. Biosorption of cadmium by fungal

biomass of *Aspergillus niger* [J]. Biomedical and Environmental Sciences , 18: 141-145

- 杨威,杨艳玲,李星,等.2007.胶态水合二氧化锰絮凝粒子的结构 形貌及其混凝机理[J].环境科学,28(5):1050-1055
- Yang W , Yang Y L , Li X , et al. 2007. Image and coagulation behavior of colloidal hydrated manganese dioxide flocculate particles [J]. Environmental Science , 28(5): 1050–1055(in Chinese)
- 张云松,王仁国,代先祥,等.2008.修饰作用对面包酵母细胞形貌 及其吸附 Cu²⁺性能的影响比较 [J].环境科学学报,28(5): 897-901
- Zhang Y S , Wang R G , Dai X X , et al. 2008. Study on comparison of the cell morphology of baker's yeast biomass modified by chemical treatment and their characteristics of Cu adsorption [J]. Acta Scientiae Circumstantiae , 28(5):897–901(in Chinese)
- Zhang Y S , Liu W G ,Xu M. 2010. Study of the mechanisms of Cu²⁺ biosorption by ethanol/caustic-pretreated baker's yeast biomass [J]. Journal of Hazardous Materials ,178: 1085–1093