

重金属的生物吸附机理及吸附平衡模式研究*

刘瑞霞* 汤鸿霄

(中国科学院生态环境研究中心环境水化学国家重点实验室 北京 100085)

劳伟雄

(香港理工大学应用生物与化工技术系 香港九龙)

摘 要 各种生物吸附剂包括海洋微生物、发酵工业的菌丝体废渣及活性污泥的提取物等对金属离子的吸附特性已被广泛研究,本文就生物体对金属离子的吸附机理及吸附平衡模式研究进行了综述,阐明了今后的研究方向。

关键词 生物吸附机理 吸附模式 重金属

中图分类号: O 645. 1; O 614; O 647. 3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1005-281X (2002)02-0087-06

Advances in Biosorption Mechanism and Equilibrium Modeling for Heavy Metals on Biomaterials

Liu Ruixia Tang Hongxiao

(State Key Laboratory of Environmental Aquatic Chemistry, Research Center for Eco-Environmental Science, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085, China)

Lo Weihung

(Department of Applied Biology and Chemical Technology, The Hong Kong Polytechnic University, Hong Kong, China)

Abstract The biosorption properties of various biomaterials for metal ions have been widely investigated. The biosorption mechanism and equilibrium modeling of metal ions on biomass are reviewed, and the development tendency in this field is also elucidated.

Key words biosorption mechanism; adsorption modeling; heavy metals

一、引言

随着电镀、制革、染料和防腐工业的发展,重金属对水体的污染越来越严重。因此,如何使废水中重金属含量降低到排放标准以下,是当前水处理领域十分迫切的任务。生物吸附法,由于其具有原料来源丰富、品种多、成本低,在低浓度下处理效果好、吸附容量大、速度快、选择性好,吸附设备简单、易操作等特点,在去除水中重金属方面有广阔的应用前景。广

泛开展对生物吸附机理、吸附平衡模式研究,不仅对预测水的净化工艺过程中金属离子的吸附行为具有重要的理论意义,而且在选择新型高效生物吸附材料,进一步改进其吸附特性方面起着重要的指导作用。

二、金属离子的吸附机理探讨

生物体吸收金属离子的过程主要有两个阶段,第一个阶段是金属离子在细胞表面的吸附,即细胞

收稿: 2000 年 10 月, 收修改稿: 2001 年 1 月

* 国家自然科学基金资助项目(编号: 20177027); 香港研究基金会资助项目(编号: polyU. 5001/00E)

** 通讯联系人 email: Rachel@mail.rcees.ac.cn



外多聚物、细胞壁上的官能基团与金属离子结合的被动吸附;另一阶段是活体细胞的主动吸附,即细胞表面吸附的金属离子与细胞表面的某些酶相结合而转移至细胞内,它包括传输和沉积。尽管许多作者采用多种测试手段和方法开展了对生物吸附机理的研究,但由于细胞本身结构组成的复杂性,对吸附机理的理解还不够深入。在此,本文就被动吸附过程的吸附机理开展讨论。

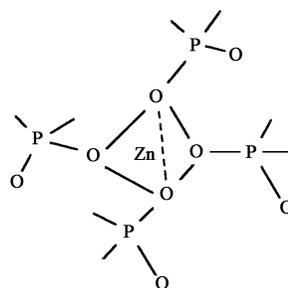
1 离子交换机理

细胞壁与金属离子的交换机理,通常借助于在细胞吸附重金属离子的同时,伴随有其它阳离子的释放而被进一步证实。Kuyucak 和 Volesky 的研究发现^[1],非活性海藻 *A scop hyllum nodosium* 中含有 3.8% 的钙离子,当与不含 Co(II) 离子的溶液接触时,仅有 0.1% 的钙离子从细胞进入溶液,而当溶液中含有 Co(II) 离子时,吸附 Co(II) 离子后的细胞中,钙离子含量只有 0.4%,同时还发现溶液中钾、钙和镁离子增多,经扫描电镜 X 射线能量散射及红外光谱分析进一步证明,这是 Co(II) 离子与细胞中阳离子发生离子交换的结果。非活性真菌 *Pycnosporns sanguineus* 是去除重金属离子的好吸附剂^[2,3],X 射线能量散射光谱分析表明,钾和钙元素作为细胞壁的基本组成元素,在吸附 Pb(II)、Cu(II) 和 Cd(II) 离子的过程中,逐渐被取代而释放到溶液中,吸附重金属离子后生物体的能量散射光谱中,出现了重金属的谱峰,而钙和钾峰消失。除了采用仪器方法对重金属的吸附机理进行研究和探讨外,Matheickal 和 Yu 还找出了从藻类生物体释放出的钙、镁和氢离子的总量与被吸附的金属离子之间存在等当量关系,这进一步验证了离子交换机理的存在^[4]。Brady 等研究了非活性少根根霉对 Sr(II)、Mn(II)、Zn(II)、Cd(II)、Cu(II) 和 Pb(II) 的吸附,也发现 Ca²⁺、Mg²⁺ 和 H⁺ 离子从生物体上被置换下来进入溶液,吸附量越大,释放出来的 Ca²⁺、Mg²⁺ 和 H⁺ 离子总量也越大,交换下来的离子总量与被吸附金属离子的总量相比只是很小的一部分,说明离子交换机理并非主要吸附机理^[5]。

2 表面络合机理

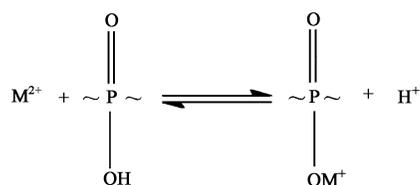
当生物体暴露在金属溶液中时,首先与金属离子接触的是细胞壁,细胞壁的化学组成和结构决定着金属离子与它的相互作用特性。通常,微生物的细胞表面主要由多聚糖、蛋白质和脂类组成,这些组成中可与金属离子相结合的主要官能基团有羧基、磷酸基、羟基、硫酸脂基、氨基和酰胺基等,其中氮、氧

磷、硫作为配位原子与金属离子配位络合。真菌 *P. chrysogenum* 的细胞壁对重金属离子有很高的络合特性^[6],经 X 射线吸收精细光谱分析可知:在 2.6×10^{-3} — 0.15 mmol/g 的吸附量范围内,Zn(II) 离子主要以四面体构型配位到 4 个磷酸基上:



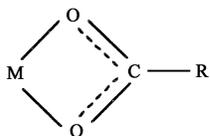
当 Zn(II) 离子浓度达到饱和状态时,小部分 Zn(II) 离子与羧基形成络合物。而细胞对 Pb(II) 离子的吸附,则在较低的吸附量下 ($5.6 \times 10^{-3} \text{ mmol/g}$),首先与羧基发生络合,形成 $-(\text{COO})_n\text{-Pb}$ 络合物,然后再形成 $-(\text{PO}_4)_n\text{-Pb}$ 络合物。

微生物的细胞壁中,含有丰富的磷酸脂基团,核糖醇胞壁酸中磷的含量大约为 12%,即每克干细胞含磷约为 $1.6 \times 10^{-3} \text{ mol}$ 。在冷冻干燥的 *S. longwoodensis* 细胞中,经分光光度法测定,磷含量为 5%。如果每一个磷酸脂基能结合一个铀酰离子,则每克干细胞能结合 0.38 g 铀,此估算值与实验值 (0.3 g 铀/g 细胞干重) 非常吻合,因此,铀酰离子与磷酸脂络合反应式可表示为^[7]:



红外光谱技术已广泛应用于研究金属在细胞上的吸附行为,通过比较生物体吸附金属离子前后的光谱变化来探讨其吸附机理。Guibal 等研究表明^[8],真菌 *A. niger*, *P. chrysogenum* 和 *M. miehei* 的细胞壁主要含有聚氨基葡糖和糖蛋白纤维,铀酰离子在细胞上的吸附导致了氨基或酰胺基红外吸收峰强度的降低,这表明铀酰离子主要与细胞壁上氨基发生配位络合。为了证明这一点,研究了铀酰离子在聚氨基葡糖上的吸附,吸附铀酰离子后的聚氨基葡糖光谱出现了类似的变化。Volesky 等采用不同的仪器分析技术,在分子水平上对 Cd(II) 和 Pb(II)^[9] 以及 Fe(II) 和 Fe(III)^[10] 在海藻 *Sargassum flui-*

tans 上的吸附机理开展了研究, 经过对这种生物体进行脂化反应后, 应用电位滴定法测得了不同脂化产物中羧基的含量, 并测定了各产物对金属离子的吸附容量。研究发现, 脂化产物中羧基含量与金属吸附容量存在良好的线性关系, 吸附 Cd(II) 离子后生物材料的红外光谱出现了羧基伸缩振动峰的明显漂移 (C=O 从 1 738 到 1 630 cm^{-1} , C—O 从 1 238 到 1 415 cm^{-1}), 这种漂移主要是由于 Cd(II) 离子与羧基中氧原子配位络合的结果, 其络合物结构可设想为^[11]:



其中 M 为金属离子。经 X 射线光电子能谱对吸附 Fe(II) 和 Fe(III) 后的海藻材料进行分析可知, 在吸附过程中, 部分 Fe(II) 被氧化成 Fe(III), 而 Fe(III) 与海藻中磺酸基团发生络合, 因此, 结合红外光谱分析结果可以得出结论: 海藻 *S. fluitans* 中羧基基团能同时与两种价态铁形成络合物, 而磺酸基团可与 Fe(III) 配位络合。Teszós 等通过比较吸附钍和铀前后的细胞壁红外光谱图的变化发现, 在吸附了钍后, 谱图中出现了钍-氮键振动峰, 他们认为是甲壳质上的氮和钍发生了络合作用^[12, 13]。Tobin 在研究中发现碱金属离子不被微生物所吸附, 这从另一侧面证实了生物细胞与金属离子的结合的确是含 N、P、S 等配位原子的特殊官能团有关^[14]。

3 氧化还原及无机微沉淀机理

变价金属离子在具有还原能力的生物体上吸附, 有可能发生氧化还原反应, 如: 小球藻 *Chlorella vulgaris* 对 Au(III) 离子具有很高的吸附能力, 光谱实验证实, 在吸附金的细胞上有元素金的存在, 在用适当的洗脱液解吸后, 只有 Au(I) 离子从细胞上脱附, 这表明在吸附过程中, Au(III) 首先被还原为 Au(I), 然后又被还原为单质金^[15, 16]。

通常, 易水解而形成聚合水解产物的金属离子在细胞表面易形成无机沉淀物。通过对钨在细胞 *Saccharomyces cerevisiae* 上的吸附研究表明, 钨是沉积在细胞表面, 并且形成 0.2 μm 的针状纤维层, 这种沉积层可采用化学方法洗脱, 从而使细胞吸附剂重复使用^[17]。

三、金属离子的吸附平衡模式

成功的数学模式对预测污染物的吸附行为、优化吸附过程是十分重要的, 因此, 建立适配的吸附平衡模式也是开展生物吸附金属离子研究的一个重要分支。

1 Langmuir 型和 Freundlich 型吸附模式

Langmuir 型 (L 型) 吸附模式是常用的描述吸附体系中金属离子吸附量与溶液中金属离子平衡浓度之间关系的平衡模式。实验证明, 对单组分吸附体系, 如 Pb(II) 或 Cd(II) 离子在真菌 *Rhizopus oligosporus* 上^[18, 19], Ni(II) 离子分别在 *Rhizopus sp.*、*Penicillium sp.*、*Aspergillus sp.*、*Trichoderma sp.*、*Byschoclamyss sp.* 和 *Maucor sp.* 上^[20], Pb(II)、Cu(II) 或 Cd(II) 离子在细菌 *Pseudomonas aeruginosa* PU 21 上^[21] 以及 Pb(II) 或 Cd(II) 离子分别在酵母菌 *Saccharomyces cerevisiae*^[22] 和 *Rhodotorula rubra*^[23] 上的吸附数据, 均能很好地符合经典的 L 型吸附模式。Freundlich 型 (F 型) 吸附等温式是基于吸附质在多相表面上的吸附建立的经验吸附平衡模式。对 Cd(II)、Zn(II)、Co(II) 或 Cu(II) 离子在藻类 *Ulva lactuca* 上的吸附^[24] 及 Cu(II) 或 Cr(III) 离子在 *Chlorella vulgaris* 上^[25] 的吸附能很好地用 F 型吸附等温式来描述。对单一组分吸附体系, 除了上述经典吸附模式外, Redlich 和 Peterson 建立了 Redlich-Peterson 吸附等温式^[26], 该模式结合了 L 型和 F 型吸附等温式特征, 用三个参数来表征吸附体系, 其表达式为:

$$Q = \frac{K_R \times C_e}{1 + a_R \times C_e^\beta} \quad (1)$$

其中 K_R , a_R 和 β 是三个常数, β 在 0—1 之间变化。当 $\beta = 1$ 时, (1) 式可转变成 L 型吸附等温式, 当 $\beta = 0$ 时, (1) 式可转变为 Henry's 定律。Ho 和 McKay^[27] 将 Redlich-Peterson 等式引入到 Pb(II) 离子在泥炭上的吸附体系, 其模式拟合数据与实测数据具有很好的相关性。

由于实际吸附体系的复杂性, 经典 L 型和 F 型吸附模式已经不能满足要求, 尤其是对多组分吸附体系, 各离子之间存在竞争吸附现象。因此, Butler 和 Ockrent 在经典 L 型吸附模式的基础上, 发展了竞争吸附模式, 又称为扩展 L 型吸附模式, 并将扩展 L 型吸附模式应用于多组分吸附体系^[28]。对二元体系, 扩展 L 型吸附等温式 (模式 1) 为:

$$Q_1 = \frac{Q_{\max 1} \times a_1 \times C_{e1}}{1 + a_1 \times C_{e1} + a_2 C_{e2}} \quad (2)$$

$$Q_2 = \frac{Q_{\max 2} \times a_2 \times C_{e2}}{1 + a_1 \times C_{e1} + a_2 C_{e2}} \quad (3)$$

其中 a_1 和 a_2 是组分 1 和组分 2 的 Langmuir 吸附常数, $Q_{\max 1}$ 和 $Q_{\max 2}$ 是组分 1 和 2 的饱和吸附容量, Q_1 和 Q_2 是组分 1 和 2 分别在平衡浓度为 C_{e1} 和 C_{e2} 时的吸附量。模式 1 又称为三参数模式, 若在此基础上引入另外两个经验常数 n_1 和 n_2 , 则得到下列五参数吸附模式(模式 2)^[29-31]:

$$Q_1 = \frac{Q_{\max 1} \times a_1 \times C_{e1}}{1 + a_1 \times C_{e1}^{n_1} + a_2 C_{e2}^{n_2}} \quad (4)$$

$$Q_2 = \frac{Q_{\max 2} \times a_2 \times C_{e2}}{1 + a_1 \times C_{e1}^{n_1} + a_2 C_{e2}^{n_2}} \quad (5)$$

将模式 2 与 F 型吸附等温式相结合得到 Langmuir-Freundlich 型模式(模式 3)^[30, 32]:

$$Q_1 = \frac{Q_{\max 1} \times a_1 \times C_{e1}^{n_1}}{1 + a_1 \times C_{e1}^{n_1} + a_2 C_{e2}^{n_2}} \quad (6)$$

$$Q_2 = \frac{Q_{\max 2} \times a_2 \times C_{e2}^{n_2}}{1 + a_1 \times C_{e1}^{n_1} + a_2 C_{e2}^{n_2}} \quad (7)$$

Al-Ashah 和 Duvnjak^[33] 将 Cu(II)-Cd(II)、Cu(II)-Ni(II) 和 Cd(II)-Ni(II) 二元体系在松树皮上吸附平衡数据分别用模式 1、模式 2 和模式 3 来描述, 得到的结果表明, 三种模式都能很好地描述吸附数据, 其中模式 3 对三个体系实验数据进行模拟, 所得到的偏差最小。

1973 年 Jain 和 Snoeyink 建立了在非理想体系中二元有机物在活性炭上的吸附预测模式^[34]。他们认为, 即使对二元体系, Langmuir 理论也是以无竞争吸附为依据的, 因此, 在扩展 L 型吸附模式中, 引入了非竞争吸附项, 得到 Jain-Snoeyink (JS) 模式:

$$Q_1 = \frac{Q_{\max 1} \times a_1 \times C_{e1}}{1 + a_1 \times C_{e1} + a_2 C_{e2}} + \frac{(Q_{\max 1} - Q_{\max 2}) \times a_1 \times C_{e1}}{1 + a_1 \times C_{e1}} \quad (8)$$

$$Q_2 = \frac{Q_{\max 2} \times a_2 \times C_{e2}}{1 + a_1 \times C_{e1} + a_2 C_{e2}} + \frac{(Q_{\max 1} - Q_{\max 2}) \times a_2 \times C_{e2}}{1 + a_1 \times C_{e2}} \quad (9)$$

在研究 Cu(II)-Ni(II) 二元体系在泥炭上吸附行为时, Ho 和 Mckay 分别在扩展 L 型吸附等温式^[35]及 JS 模式^[36]中引入一个相互作用系数 $\eta(Q/Q_{\max})$, 以 C_{e1}/η 和 C_{e2}/η 分别代替模式中的 C_{e1} 和 C_{e2} 。由于 η 不是常数而是表面覆盖率的函数, 因此, 与原始模式相比较, 引入相互作用系数的模式计算结果与实验值具有较好的相关性。

Fritz^[37]和 Mckay^[38]先后发展了扩展 F 型吸附等温式, 并用于描述二元混合体系吸附行为:

$$Q_1 = \frac{K_{f1} + C_{e1}^{n_1+x_1}}{C_{e1}^{x_1} + y_1 \times C_{e2}^{z_1}} \quad (10)$$

$$Q_2 = \frac{K_{f2} \times C_{e2}^{n_2+x_2}}{C_{e2}^{x_2} + y_2 \times C_{e1}^{z_2}} \quad (11)$$

其中 K_{f1} , n_1 和 K_{f2} , n_2 是组分 1 和组分 2 各自的 F 型吸附等温式的经验常数, x_1 , y_1 , z_1 和 x_2 , y_2 , z_2 是组分 1 和组分 2 竞争效应系数, Aksu 等应用扩展 L 型和扩展 F 型吸附等温式描述 Cu(II)-Cr(VI) 二元体系在藻类 *Chlorella vulgaris* 上的吸附特性^[25], 并比较了这两种模式对实验数据的拟合效果, 结果表明, 在所研究的浓度范围内, 扩展 F 型吸附模式均能较好地模拟吸附实验数据, 而扩展 L 型吸附模式数据与实验值出现较大偏差。

2 表面络合模式

尽管 L 型或 F 型吸附模式已被广泛应用于吸附行为描述, 但它们在解释吸附机理方面缺乏物理意义, 并且吸附模式参数需要通过实验得到, 因此, 有必要建立一个有实际物理意义、能够解释多离子及酸度效应的真正吸附模式。表面络合模式是基于溶液中配位化学反应平衡理论, 把络合反应固有常数 (K_{int}) 加以电荷校正后作为条件平衡常数 (K_c) 建立的吸附模式, 并通过质量作用定律进行模式计算:

$$K_c = K_{int} \exp(F\Psi_s/RT) \quad (12)$$

其中, F 和 R 是法拉第常数和气体常数, T 是绝对温度, Ψ_s 是固体表面电位。

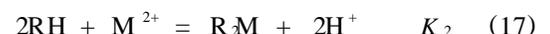
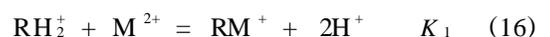
Kim 等认为^[39], 海洋藻类 *Undaria pinnatifida* 细胞含有各种官能基团如: 羧基、氨基、羟基及氨基酸等, 细胞表面氨基酸及其它官能基团的酸碱两性可以表示为下列反应:



其中 RH_2^+ 、 RH 和 R^- 分别代表正电性、中性及负电性表面吸附位, 则总表面吸附位 X_T 为:

$$X_T = \{RH_2^+\} + \{RH\} + \{R^-\} \quad (15)$$

K_{a1} 和 K_{a2} 是等式(13)和(14)的平衡常数。当体系中存在 Pb(II) 离子时, Pb(II) 的主要形态为 Pb^{2+} 、 $Pb(OH)^+$ 和 $Pb(OH)_2$ 。假设溶液 $pH < 6$, 则 Pb(II) 的主要存在形态仅为 Pb^{2+} , 其表面络合反应可表示为 ($M = Pb$):



Pb(II) 离子的总吸附容量 Q_T 为:

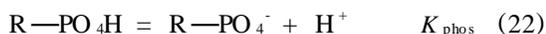
$$Q_T = \{RM^+\} + \{RM\} = [M^{2+}] \times \left[\frac{K_1\{RH_2\}}{[H^+]^2} + \frac{K_2\{RH\}^2}{[H^+]^2} + K_3\{R^-\}^2 \right] \quad (19)$$

当溶液 $pH < pH_{ZPC}$ 时, 负电性表面官能基团 R^- 对去除 Pb(II) 离子的贡献可以忽略, 则(19)式可以简化为:

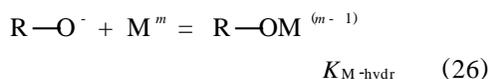
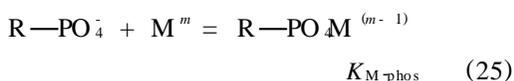
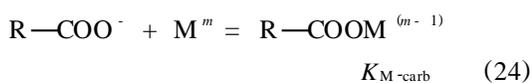
$$Q_T = [M^{2+}] \left[\frac{K_1\{RH_2\}}{[H^+]^2} + \frac{K_2\{RH\}^2}{[H^+]^2} \right] \quad (20)$$

依据非线性最小二乘法原理, 采用 MNEQL+ 计算机程序, 测定的 K_1 和 K_2 值分别为 4.17×10^{-3} 和 6.30×10^{-7} 。这种模式包含了 pH 值对金属离子吸附容量、金属离子形态及浓度的影响, 并且当多离子存在时可以预测每一种离子的吸附容量。

Daughney 等依据表面络合原理对 H^+ 、Cu(II)、Cd(II) 和 Pb(II) 离子分别在细菌 *B. acillus subtilis*^[40] 和 *B. acillus licheniformis*^[41] 上的吸附行为进行了描述。*B. subtilis* 和 *B. licheniformis* 细胞壁主要含有羧基、磷酸脂和羟基活性基团, 它们的脱质子反应分别表示为:



其中 R 代表连接活性基团的细胞壁, K 代表各自反应的平衡常数。金属离子与细胞壁上的活性基团反应可以表示为:

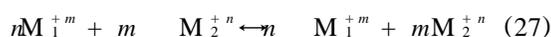


该作者把羧基、磷酸脂基或羟基分别作为唯一的表面吸附位, 得到 one-site 模式; 把三种官能基团中任意两种如羧基-磷酸脂、羧基-羟基或磷酸脂-羟基作为表面吸附位, 得到 two-site 模式。采用恒定容量模式和基本 Stern 层模式对不同体系的吸附数据进行计算, 结果表明, 当细菌的浓度较高时, one-site 模式能很好模拟实验数据, 通过对三种金属离子的表面络合常数测定可知, Cd(II) 离子对细胞壁的亲合力最弱, 而 Cu(II) 和 Pb(II) 离子的被吸附能力几乎相同, 细菌对这三种离子的亲合力大小与金属离子-羧基络合物的稳定性强弱顺序是一致的, 因此可以推断, 羧基是参与细胞表面吸附的主要基团。在

two-site 模式中, 羧基-磷酸脂和羧基-羟基吸附位模式更能准确地反映金属离子的吸附行为, 而前者具有明显的化学意义^[42]。

3 离子交换模式

许多研究已经表明, 离子交换是生物吸附重金属离子的主要机理之一。因此, 将经典的离子交换概念引入到生物吸附剂-水界面之间作用体系, 从而建立和发展了生物吸附离子交换模式。固体-水两相间的离子交换反应可表示为:



在理想状态下, 式(27)的平衡常数为:

$$K_{M_1, M_2} = \frac{q_{M_1}^n \times C_{M_2}^m}{C_{M_1}^n \times q_{M_2}^m} \quad (28)$$

$$\frac{q_{M_1}}{Q} = \frac{1}{1 + (C_{M_2}/K_{M_1, M_2} C_{M_1})} \quad (29)$$

其中 Q 代表固体表面, q 和 C 是固相和液相中 M 平衡浓度。离子交换等温式通常以无量纲形式表示, 对二元体系, 总吸附容量 $Q = q_{M_1} + q_{M_2}$, 液层总浓度 $C_0 = C_{M_1} + C_{M_2}$, 则: 设 $x_{M_1} = C_{M_1}/C_0$; $x_{M_2} = C_{M_2}/C_0$; $y_{M_1} = q_{M_1}/Q$, 则二元体系的离子交换等温式为:

$$y_{M_1} = \frac{1}{1 + (x_{M_2}/K_{M_1, M_2} x_{M_1})} \quad (30)$$

Figueira 研究表明^[43], Cd(II) 在预处理后的海藻 *Durvillaea*, *Laminaria*, *Ecklonia* 和 *Hamostira* 上吸附的同时, 伴随有 K、Ca 和 Mg 等离子的释放, 因此, 应用离子交换等温线来模拟吸附实验数据得到良好的拟合效果。另外, 依据铀离子在非活性质子化海藻 *Sargassum fluitans* 上的吸附机理^[44], 建立了水化铀离子与海藻中氢离子之间的离子交换模式, 这种模式能够拟合和预测不同 pH 值及不同铀平衡浓度下的吸附等温线。

四、结论与展望

综上所述, 对生物吸附微观机理研究, 目前多采用红外光谱分析及扫描电子显微镜-X 射线能量散射光谱技术, 今后的研究重点应该是多种仪器并用, 如: 透射电镜-X 射线能量散射光谱、核磁共振、X 射线光电子能谱、X 射线吸收及衍射分析来研究金属在细胞表面及内部的结合部位和形态、金属与细胞特定官能团结合能变化及官能团结构和特征。由于细胞表面的复杂性, 宏观吸附模式的发展也是开展吸附机理研究的重要方面。尽管许多研究者采用 Langmuir 和 Freundlich 型等温式对金属吸附行为进行描述, 并得到较好效果, 但由于它们仅是一种现

象模式,并不能反映真正吸附机理,因此,建立和发展具有物理和化学意义的吸附模式是很有必要的。表面络合模式在生物吸附金属离子方面的应用还仅仅只是个开始,尤其是将微观机理与宏观模式结合起来探讨金属离子的吸附行为是今后的研究方向之一。

参 考 文 献

- [1] Kuyucak N, Volesky B. *Biotechnol Bioeng*, 1989, 33: 823—831
- [2] Mashitah M D, Zulfadhly Z, Bhatia S. *Art Cells, Blood Subs, and Immo Biotech*, 1999, 27(5&6): 441—448
- [3] Kapoor A, Viraraghavan T. *Biotechnol Prog*, 1995, 13: 60—70
- [4] Matheickal J T, Yu Q. *Dev. Chem. Eng Mineral Process*, 1997, 5(1/2): 101—114
- [5] Brady J M, Tobin J M. *Enzy. Microbial Technol*, 1995, 17: 791—798
- [6] Sarret G, Manceau A, Spadini L, Roux J C, Hazemann J L, Soldo Y, Eybert-Béard L, Menthonnex J J. *Environ. Sci Technol*, 1998, 32: 1648—1655
- [7] Friis N, Myers-Keith P. *Biotech Bioeng*, 1986, 28: 21—28
- [8] Guibal E, Roulph C, Cloirec P L. *Environ. Sci Technol*, 1995, 29: 2496—2504
- [9] Fourest E, Volesky B. *Environ. Sci Technol*, 1996, 30: 277—282
- [10] Figueira M M, Volesky B, Mathieu H J. *Environ. Sci Technol*, 1999, 33: 1840—1846
- [11] Nakamoto K. *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*. New York: John Wiley & Sons, 1997, 60—78
- [12] Teszos M, Volesky B. *Biotech and Bioeng*, 1982, 24: 385—391
- [13] Teszos M, Volesky B. *Biotech and Bioeng*, 1982, 24: 955—964
- [14] Tobin J M, Cooper D G, Neufel R J. *Appl Environ Microbiol*, 1984, 4: 821—829
- [15] Hosea M, Greene B, McPherson R. *Inorganica Chimica Acta*, 1986, 123: 161—169
- [16] Greene B, Hosea M, McPherson R. *Environ. Sci Technol*, 1986, 20: 627—635
- [17] Strandberg G W. *Appl Environ Microbiol*, 1981, 41: 237—246
- [18] Ariff A B, Mel M, Hasan M A, Karim M I A. *World Journal of Microbiology & Biotechnology*, 1999, 15: 255—260
- [19] Aloysius R, Karim M I A, Ariff A B. *World Journal of Microbiology & Biotechnology*, 1999, 15: 571—578
- [20] Mogollón L, Rodríguez R, Larrota N, Ramirez N, Torres R. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 1998, 70—72: 593—601
- [21] Chang J S, Law R, Chang C C. *Wat Res*, 1997, 31(7): 1651—1658
- [22] Ashkenazy R, Yannai S, Rahman R, Rabinovitz E, Gottlieb L. *Appl Microbiol Biotechnol*, 1999, 52: 608—611
- [23] Salinas E, Eborza de Orellano M, Rezza I, Martinez L, Marchesvsky E, Sanz de Tosetti M. *Bioresource Technology*, 2000, 72: 107—112
- [24] Webster E A, Murphy A J, Chudek J A, Gadd G M. *Biometals*, 1997, 10: 105—117
- [25] Aksu Z, Acikel Ü, Kutsal T. *Separation Science and Technology*, 1999, 34(3): 501—524
- [26] Redlich O, Peterson D L. *J. Physical Chem.*, 1959, 63: 1024—1035
- [27] Ho Y S, McKay G. *Trans IChemE*, 1999, 77, part B: 165—173
- [28] Butler J A V, Ockrent C. *Journal of Physical Chemistry*, 1930, 34: 2841—2859
- [29] Yon C M, Turnock P H. *Am. Inst Chem. Eng. Symp.*, 1971, 67: 75
- [30] Fritz W, Schuender E U. *Chem. Eng. Ser.*, 1974, 29: 1279—1288
- [31] Chong K H, Volesky B. *Biotechnol Bioeng*, 1995, 47: 451—460
- [32] Liapis A I, Rippin D W T. *Chem. Eng. Sci*, 1977, 32: 619—627
- [33] Al-Ashah S, Duvnjak Z. *Separation Science and Technology*, 1998, 33(9): 1303—1329
- [34] Jain J S, Snoeyink V L. *Journal Water Pollution Control Federation*, 1973, 45: 2463—2479
- [35] Ho Y S, McKay G. *Adsorption*, 1999, 5: 409—417
- [36] Ho Y S, McKay G. *Chemical Engineering Science*, 2000, 55: 825—871
- [37] Fritz W, Schluender E. *Chem. Eng. Sci*, 1974, 29: 1279
- [38] McKay G, Duri B A. *Chem. Eng. J.*, 1989, 41: 9—15
- [39] Kim Y H, Park J Y, Yoo Y J. *Korean J. Chem. Eng.*, 1998, 15(2): 157—163
- [40] Fein J B, Daughney C J, Yee N, Davis T A. *Geochemistry and Cosmochimica Acta*, 1997, 61(16): 3319—3328
- [41] Daughney C J, Fein J B, Yee N. *Chemical Geology*, 1998, 144: 161—176
- [42] Daughney C J, Fein J B. *Journal of Colloid and Interface Science*, 1998, 198: 53—77
- [43] Figueira M M, Volesky B, Cimellini V S T, Roddick F A. *Wat Res*, 2000, 34(1): 196—204
- [44] Yang J, Volesky B. *Environ. Sci Technol*, 1999, 33: 4079—4085