

废啤酒酵母去除水中重金属镉的作用机理*

李小娜 戴友芝** 王未平 吴金钢 汪桂芝

(湘潭大学化工学院环境工程系, 重金属污染控制湖南省高校重点实验室, 湘潭, 411105)

摘 要 利用废啤酒酵母为生物吸附材料处理水溶液中的 Cd^{2+} . 为了考察废啤酒酵母表面官能团在生物吸附过程中的作用, 分别对废啤酒酵母进行甲醇、甲醛化学修饰, 使其表面的羧基发生酯化反应、胺基发生甲基化反应. 同时对反应前后溶液 pH 值的变化进行了监测. 结果表明, 酯化反应后, 废啤酒酵母吸附 Cd^{2+} 的能力降低, 证实羧基在 Cd^{2+} 吸附中起到了重要作用; 甲基化反应后, 废啤酒酵母吸附 Cd^{2+} 的能力升高, 是因为反应后 pH 值变化使 Cd^{2+} 发生无机微沉淀作用而去除. 表面官能团以及 pH 升高引起的沉淀对镉去除起重要作用.

关键词 废啤酒酵母, 化学修饰, 镉, 生物吸附, 等温线.

废啤酒酵母是啤酒生产过程产生的废弃物, 来源广, 成本低^[1], 作为生物吸附材料用于重金属废水处理具有广阔的前景^[2-3]. 已有研究表明, 对铅、锌、铜、镉等多种重金属离子均具有良好去除作用^[4-6]. 但由于废啤酒酵母成分复杂, 对其生物吸附机理的研究受到一定限制^[7-8], 因此, 目前相关报道较少.

本文试图通过对废啤酒酵母进行化学修饰, 研究其对水中 Cd^{2+} 吸附效果的影响, 考察废啤酒酵母表面不同官能团在重金属去除过程中的作用, 对其吸附机理进行一定探索. 这些研究将为化学改性提高废啤酒酵母的吸附能力或生物合成新型吸附剂等提供参考.

1 材料及方法

1.1 实验试剂及仪器

主要试剂: 用硝酸溶解金属 Cd 配成 $1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ (以 Cd^{2+} 计) 的储备液, 后续实验所需溶液由储备液稀释; 使用 NaOH 和 HNO_3 调节 pH 值, KH_2PO_4 与 NaOH 配备 pH 6.5 的缓冲溶液. 所有试剂均为分析纯.

主要仪器: AA-6300 火焰原子吸收分光光度计; 雷磁 pH 测定计; THZ-C 恒温气浴振荡器; 101-OAB 电热鼓风干燥箱; NICOLET 380 傅里叶红外光谱仪.

1.2 吸附剂制备

废啤酒酵母(记为 M): 取自湖南某啤酒厂, 蒸馏水水洗处理后, 于 $60 \text{ }^\circ\text{C}$ 烘箱中烘干, 经粉碎过 40 目筛, 保存于干燥器中备用.

酯化废啤酒酵母(记为 M1): 取 5 g 废啤酒酵母 M 于 500 mL 具塞三角瓶中, 加入 325 mL 无水甲醇和 3 mL 浓盐酸, 恒温振荡器中 $150 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 下振荡反应 6 h, 反应结束后依次用蒸馏水、 $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 碳酸钠溶液、蒸馏水洗, 至 pH 中性, 置于烘箱中 $60 \text{ }^\circ\text{C}$ 干燥 12 h, 保存于干燥器中备用.

甲基化废啤酒酵母(记为 M2): 取 5 g 废啤酒酵母 M 于 500 mL 具塞三角瓶中, 依次加入 100 mL 甲醛、200 mL 甲酸, 恒温振荡器中 $150 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 振荡反应 6 h, 反应结束后分别用蒸馏水洗、 $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 碳酸钠溶液、蒸馏水洗至 pH 为中性, 置于烘箱中 $60 \text{ }^\circ\text{C}$ 干燥 12 h, 保存于干燥器中备用.

1.3 吸附实验

分别称取等量的 M、M1 和 M2, 加入 20 mL 初始浓度分别为 10、20、30、40、50、60 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 初始 pH 值为 4.0 的含 Cd^{2+} 水溶液或含 Cd^{2+} 磷酸盐缓冲溶液(pH 6.5)中, 在恒温摇床中振荡反应 90 min. 反应结束后过滤, 检测滤液中 Cd^{2+} 浓度, 计算吸附量或去除率.

2012 年 1 月 6 日收稿.

* 水体污染控制与治理科技重大专项(2010ZX07212-008); 湖南省科学技术厅科技计划重点项目(2011SK2016)资助.

** 通讯联系人, E-mail: daiyouzhi202@163.com

1.4 测定及计算方法

镉离子浓度用火焰原子吸收分光光谱仪测定.

$$\text{生物吸附量: } q = \frac{(C_0 - C_t)V}{m_d} \quad (1)$$

$$\text{金属离子的去除率: } \eta = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \quad (2)$$

其中, m 为质量; C 为质量浓度; V 为反应溶液体积; 下角标 0 代表初始反应时刻, t 代表反应时间, d 表示干啤酒酵母.

2 结果与讨论

2.1 吸附剂(改性前后废啤酒酵母)傅里叶红外变换光谱分析

废啤酒酵母 M 及改性废啤酒酵母 M1、M2 的 IR 图谱如图 1、2 所示.

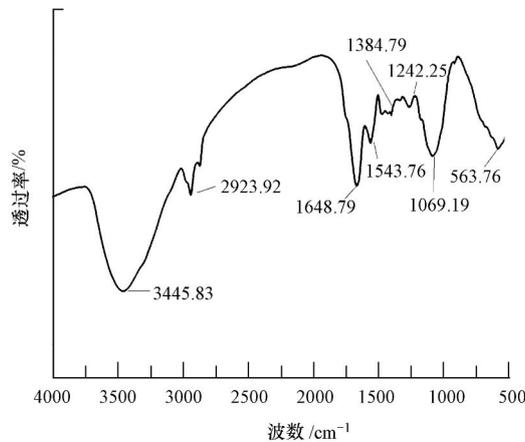


图 1 废啤酒酵母 M 的傅里叶红外变换光谱图

Fig. 1 The Fourier transform infrared spectra of waste beer yeast M

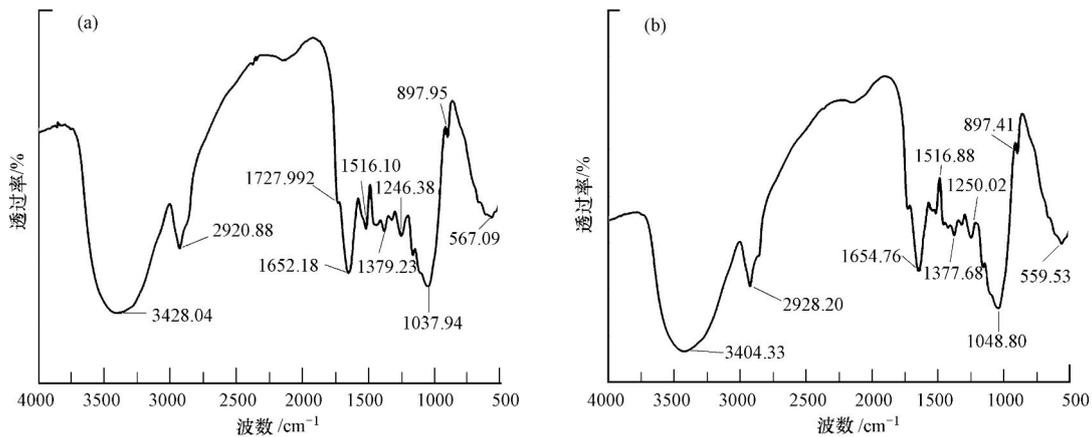


图 2 改性废啤酒酵母 M1 (a)、M2 (b) 的傅里叶红外变换光谱图

Fig. 2 The Fourier transform infrared spectra of modified waste beer yeast M1 and M2

图 1 中, $3700\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$ 有一宽吸收带, 最大吸收在 3445 cm^{-1} 处, 是由于废啤酒酵母中结合在纤维素、木质素等聚合体上的分子间氢键缔合的羟基和仲胺中的 N—H 伸缩振动引起^[9]. 2923 cm^{-1} 处的吸收峰为亚甲基的不对称伸缩振动峰. 1648 cm^{-1} 处的吸收峰为酰胺 I 带, 为羧酸的二聚体和羰基官能团的 C=O 的伸缩振动吸收峰; 1543 cm^{-1} 的吸收峰为酰胺 II 带, 是 N—H 的伸缩振动与 C=C 的骨架伸缩振动峰^[10].

图 2(a) 为 M1 的红外光谱分析图, 结果表明, 废啤酒酵母改性前 3445 cm^{-1} 处的伸缩振动峰移至 3428 cm^{-1} 处, 而酰胺 I 带和酰胺 II 带的 2 个强吸收峰 (1652 、 1516 cm^{-1}) 反应前后相对强度变化很小, 表明经甲醇修饰后材料的主要成分和结构仍保持完整. M1 在 1727 cm^{-1} 处出现一个新的吸收峰, 为酯羰基的特征峰, 同时 1037 cm^{-1} 处羰基中 $\text{C}=\text{O}$ 的吸收峰相对强度增大^[10-11]. 说明 M 表面的羧基部分转化为甲醇酯, 发生如下反应:

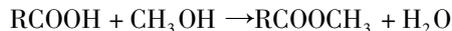
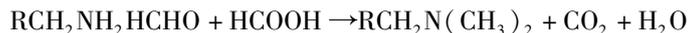


图 2(b) 为 M2 的红外光谱分析图, 废啤酒酵母改性前 2923 cm^{-1} 处的吸收峰移至 2928 cm^{-1} 处, 显示 3000 cm^{-1} 以下的饱和碳氢吸收存在, 且相对强度增大; 3445 cm^{-1} 处的峰移至 3404 cm^{-1} 处, 同时, 1377 cm^{-1} 处的甲基特征峰相对强度增大^[10-12], 说明 N—H 键被甲基或亚甲基取代, 发生如下反应:



2.2 改性前后废啤酒酵母对镉的吸附效果

废啤酒酵母 M 及改性废啤酒酵母 M1、M2 对 Cd^{2+} 的吸附效果见图 3, 结果显示, 当初始 pH 值为 4.0, 吸附剂投加量为 $5\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, M 对 Cd^{2+} 的饱和吸附量为 $10.4\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$, M1 对 Cd^{2+} 的生物吸附效果减弱至 $7.2\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 左右, 而 M2 对 Cd^{2+} 的吸附效果与 M 相比略有增加, 上升至 $11.3\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$.

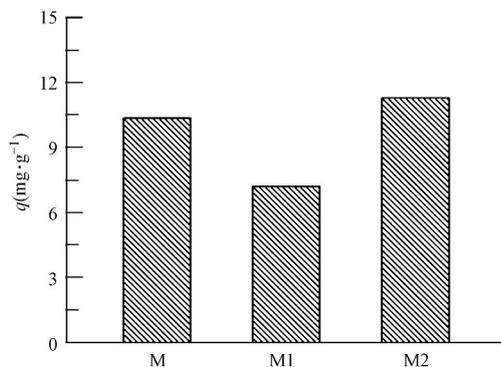


图 3 M、M1、M2 对 Cd^{2+} 的吸附效果

Fig. 3 Cadmium biosorption by M, M1, M2

2.3 pH 值对生物吸附的影响

图 4 为生物吸附剂 M、M1、M2 吸附 Cd^{2+} 后溶液的 pH 值变化, 吸附前 pH 值均为 4. 结果显示, M、M1、M2 吸附反应平衡后, pH 值分别上升, 并最后维持在 7.2、6.5、7.5 左右. 图 5 中 pH 与 Cd^{2+} 沉淀浓度的关系显示实验浓度范围内, 溶液 pH 值的变化可能导致 Cd^{2+} 出现无机沉淀现象而去除. Marques^[13] 等的研究结果也表明废啤酒酵母对 Cd^{2+} 的去除受溶液 pH 的变化影响很大.

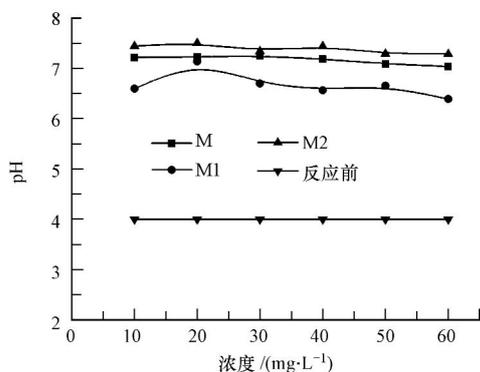


图 4 反应前后 pH 的变化

Fig. 4 Change of the pH after Cd^{2+} adsorption

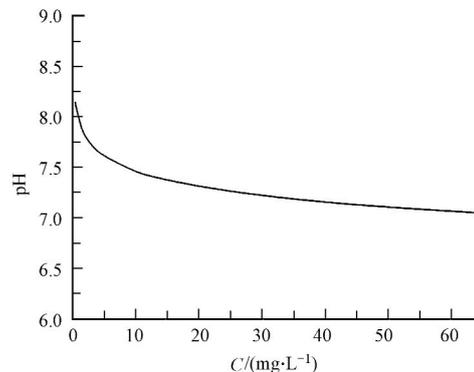


图 5 pH 与镉沉淀的关系

Fig. 5 Relationship between pH and the concentration of Cd(II)

为了进一步研究 pH 值在生物吸附过程中的作用, 进行了缓冲体系下, 吸附剂对 Cd^{2+} 的吸附实验. 结果如图 6 所示.

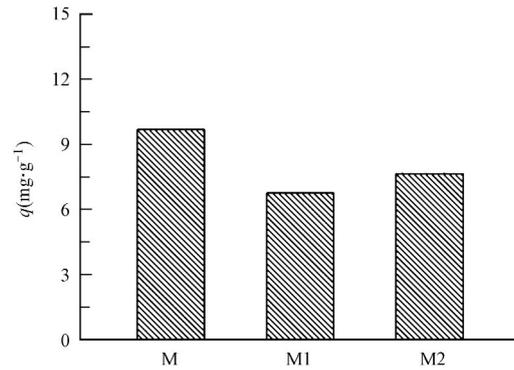


图6 pH 6.5 缓冲体系下,吸附剂对 Cd²⁺ 的吸附效果

Fig. 6 Cadmium biosorption by M, M1, M2 in pH 6.5 buffer system

在缓冲 pH 6.5, 吸附剂投加量为 $5.0 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的条件下, M1、M2 对 Cd²⁺ 的平衡吸附量较 M 均有不同程度下降, 由 $9.7 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 分别减少为 $6.8 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $7.6 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$. M2 对 Cd²⁺ 的去除效果除了吸附剂的吸附作用外, 还可能与溶液 pH 值升高的沉淀作用有关.

综合图 4、图 5、图 6 表明, 反应过程中 pH 值的增加对 M2 去除 Cd²⁺ 的效果产生影响, 羧基和胺基在废啤酒酵母的吸附过程中均起到重要作用, 并且甲醇修饰对吸附效果的影响较大, 说明废啤酒酵母表面的羧基基团在对 Cd²⁺ 的吸附中更为重要.

3 结论

实验采用了不同的化学试剂对废啤酒酵母进行修饰, 考察了废啤酒酵母表面不同官能团在 Cd²⁺ 去除过程中的作用.

(1) 甲醇和甲醛分别使废啤酒酵母表面的羧基和胺基发生了酯化反应和甲基化反应.

(2) 甲醇修饰使废啤酒酵母对 Cd²⁺ 的吸附下降, 羧基在吸附过程中起重要作用; 而甲醛修饰使其对 Cd²⁺ 的吸附能力略有上升, 缓冲体系下甲醛修饰则使其对 Cd²⁺ 的吸附效果下降, 胺基在吸附过程也起主要作用.

(3) 溶液 pH 值的升高导致 Cd²⁺ 沉淀, 掩蔽了胺基对吸附过程的影响, 使吸附效果增强. 去除过程中表面官能团起到了重要作用, 同时由于离子交换等其它因素引起的 pH 值升高也是吸附的机理之一.

参 考 文 献

- [1] 代群威, 董发勤, 张伟. 干废弃啤酒酵母菌对铅离子的吸附及 FTIR 分析[J]. 光谱学与光谱分析, 2009, 29(7): 1788-1792
- [2] 蔡俊雄, 周俊伟, 崔龙哲, 等. 废啤酒酵母吸附水溶液中 Ni(II) 和 Cd(II) 的性能[J]. 环境科学与技术, 2009, 32(4): 149-152
- [3] 陈灿, 王建龙. 酿酒酵母与 Ag⁺ 的相互作用机制研究[J]. 环境科学, 2008, 29(12): 3561-3567
- [4] Gülay B M, Yakup A. Construction of a hybrid biosorbent using *Scenedesmus quadricauda* and Ca-alginate for biosorption of Cu(II), Zn(II) and Ni(II): Kinetics and equilibrium studies[J]. Bioresour Technol, 2009, 100: 186-193
- [5] Nouredine B, Mohammed A, Abdelghani B, et al. Biosorption characteristics of Cadmium(II) onto *Scolymus hispanicus* L. as low-cost natural biosorbent[J]. Desalination, 2010, 258: 66-71
- [6] Runping H, Hongkui L. Biosorption of copper and lead ions by waste beer yeast[J]. J Hazard Mater, 2006, 137: 1569-1576
- [7] 陈灿, 王建龙. 酿酒酵母吸附 Zn(II) 过程中阳离子(K⁺, Mg²⁺, Na⁺, Ca²⁺) 的变化分析[J]. 环境科学, 2006, 26(11): 2261-2267
- [8] Eun W, Roger M R. Cadmium ion sorption onto lignocellulosic biosorbent modified by sulfonation: The origin of sorption capacity improvement [J]. Chemosphere, 2005: 1054-1061
- [9] 韩润平, 杨贯羽, 张敬华, 等. 光谱法研究酵母菌对铜离子的吸附机理[J]. 光谱学与光谱分析, 2006, 26(12): 2334-2337
- [10] 韩润平, 鲍改玲, 朱路. 酯化前后酵母菌的红外光谱比较[J]. 光谱学与光谱分析, 2004, 24(4): 820-822
- [11] Wang J. Biosorption of copper(II) by chemically modified biomass of *Saccharomyces cerevisiae*[J]. Process Biochem, 2002, 37: 847-850
- [12] Kapoor Anoop, Virarahavan T. Heavy metal biosorption sites in *Aspergillus Niger*[J]. Bioresour Technol, 1997, 61: 221-227
- [13] Marques Paula Alexandra, Pinheiro Helena Maria, Teixeira José António, et al. Removal efficiency of Cu²⁺, Cd²⁺ and Pb²⁺ by waste brewery biomass: pH and cation association effects[J]. Desalination, 1999, 124: 137-144

Mechanism of cadmium removal in aqueous solution by waste beer yeast

LI Xiaona DAI Youzhi* WANG Weiping WU Jingang WANG Guizhi

(Department of Environmental Science and Technology, Key Laboratory of Heavy Metal Pollution Control,
College of Hunan Province Xiangtan University, Xiangtan, 411105, China)

ABSTRACT

Waste beer yeast was used as an adsorbent for the removal of cadmium from water. The biomass was modified separately by methanol and formaldehyde in order to study the role played by the functional groups on the surface of the waste beer yeast in biosorption of cadmium. And the change of pH before and after adsorption was also monitored. Esterification of the carboxyl groups present in the biomass decreased the biosorption capacity of cadmium, which suggests that carboxylic acid played an important role in biosorption of cadmium. However, formaldehyde-treated biomass increased the biosorption capacity, due to the change of pH after the reaction and subsequent precipitation and removal of Cd^{2+} . Functional groups and the precipitation caused by pH increase are important for the removal of cadmium by the waste beer yeast.

Keywords: waste beer yeast, chemically modified, cadmium, biosorption, isotherm.

安捷伦科技公司推出高灵敏度蒸发光散射检测器

2012年11月20日,安捷伦科技公司推出两款新产品——1290 Infinity 蒸发光散射检测器和 1260 Infinity 蒸发光散射检测器,这两款产品的灵敏度比现行蒸发光散射检测器(ELSD)高9倍,效率和重现性也更高。

这两款检测器非常适合制药、药物开发、质保/质控、食品质量检测、保健品和精细化学品分析领域中不挥发和半挥发化合物的分析。二甲基亚砜是药物研发领域广泛应用的样品储存溶剂,这两款检测器可以消除二甲基亚砜的干扰,因而不需要进行繁琐的样品制备就可筛选药物化合物库,而且,这两种检测器还是 Agilent 6100 系列质谱系统的补充。

新型的基于激光的 1290 Infinity ELSD 的浓度检测下限比上一型号低了9倍。独特的蒸发器设计与其专有的气流程序,使其可以在低于环境温度的条件下分析半挥发化合物,而这些化合物是任何其它 ELSD 所难以检测的。

1260 Infinity ELSD 较高的性能得益于可靠的发光二极管(LED)光源和蒸发器设计,其具有理想的性价比。待机模式不仅节能,还能降低50%至75%的氮气消耗量。

本刊讯