

# 酿酒废酵母吸附 $\text{Cr}^{6+}$ 的动力学及吸附平衡研究

葛 凤,古丽娜孜,聂 威,孙 翠,武 运\*

(新疆农业大学食品科学学院,新疆乌鲁木齐 830052)

**摘 要:**对酿酒废酵母吸附  $\text{Cr}^{6+}$  的吸附动力学及等温吸附进行研究,结果表明:当  $\text{Cr}^{6+}$  初始浓度为 30mg/L 时, $\text{Cr}^{6+}$  在酿酒废酵母上的吸附可分为 2 个阶段,第 1 阶段为物理吸附且在 5min 内达到平衡; $\text{Cr}^{6+}$  在酿酒废酵母上的吸附过程可用准二级动力学方程描述,动力学参数  $k_2$  为 0.0174g/(mg·min), $q_e$  为 4.92mg/g;同时  $\text{Cr}^{6+}$  在酿酒酵母上的生物吸附也可用 Langmuir 方程和 Freundlich 方程来描述,但以 Langmuir 方程较好,最大吸附量  $q_{\max}$  为 6.38mg/g, $b$  为 0.2331g/(mg·min)。

**关键词:**  $\text{Cr}^{6+}$ , 酿酒废酵母, 动力学, 吸附平衡

## Kinetics and equilibrium of $\text{Cr}^{6+}$ biosorption by waste biomass of *saccharomyces cerevisia*

GE Feng, GULI Nazi, NIE Wei, SUN Cui, WU Yun\*

(College of Food Science, Xinjiang Agricultural University, Urumqi 830052, China)

**Abstract:** The biosorption characteristics of  $\text{Cr}^{6+}$  by the waste biomass of *Saccharomyces cerevisia* were investigated, including the biosorption kinetics as well as equilibrium isotherm. The results showed that when the initial  $\text{Cr}^{6+}$  concentration was 30mg/L, the process of  $\text{Cr}^{6+}$  biosorption onto the biomass of *S. cerevisia* could be divided into two stages, the first stage was physical sorption and reached equilibrium very quickly (within 5min). The biosorption kinetics could be described by the pseudo second-order equation quite well ( $R^2 = 0.9959$ ), and the kinetic parameters  $k_2$  and  $q_e$  were 0.0174g/(mg·min) and 4.92mg/g. The equilibrium isotherm could be fitted by the Langmuir and Freundlich models, with the maximum biosorption capacity of 6.38mg/g and  $b$  of 0.2331g/(mg·min).

**Key words:**  $\text{Cr}^{6+}$ ; waste biomass of beer yeast; kinetics; adsorption equilibrium

中图分类号: TS261.1<sup>+</sup>1

文献标识码: A

文章编号: 1002-0306(2012)10-0094-03

重金属在工业生产中使用较为广泛,由于含重金属污水的大量排放导致环境受到严重的污染,土壤和水源中重金属累积愈来愈多。目前对重金属废水的处理方法很多,近年来利用微生物吸附重金属离子在工业废水治理中日益受到人们的重视<sup>[1]</sup>,这是因为生物吸附法与其他方法相比具有成本低、高效等优点<sup>[2]</sup>。酿酒废酵母是酿造工业的重要微生物,每年有大量的废酵母被当作饲料使用或直接丢弃,不仅浪费,且增加了环境治理的负担。因此,本实验以酿酒废酵母为原料对废水进行处理,不仅达到了“以废治废”的目的,还使资源得到可持续利用。虽然有关重金属生物吸附的报道很多<sup>[3-5]</sup>,但有关  $\text{Cr}^{6+}$  的生物吸附动力学及吸附平衡的报道尚不多见。通过对酿酒废酵母吸附  $\text{Cr}^{6+}$  的吸附动力学和等温吸附的研究,得到相应的模型和参数,以期为污水中  $\text{Cr}^{6+}$  的治

理提供一些技术参数。

## 1 材料与方法

### 1.1 材料与设备

酿酒废酵母 新疆乌苏啤酒厂;  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  济南汇丰达化工有限公司; 丙酮 杭州长青化工有限公司; 二苯碳酰二肼 天津市光复精细化工研究所; 浓硫酸、浓磷酸 天津市化学试剂三厂; 以上试剂均为分析纯。

SHZ-82 型水浴恒温振荡器 江苏省金坛市医疗仪器厂; AR2130/C 型电子精密天平 奥豪斯国际贸易有限公司; pH5-4 型精密 pH 计 上海精密科学仪器有限公司; TV-1810 型紫外分光光度计 上海精密科学仪器有限公司; CS101-1 型电热鼓风干燥箱 重庆实验设备厂。

### 1.2 实验方法

1.2.1 菌体的制备 用去离子水洗涤酿酒废酵母 2~3 次,再于 3500r/min 离心 10min 后收集菌体,60℃ 烘干,冷却后研磨成细小粉末,干燥保存备用<sup>[6]</sup>。

1.2.2  $\text{Cr}^{6+}$  溶液的配制 取  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  放入干燥箱内

收稿日期: 2011-08-02 \* 通讯联系人

作者简介: 葛凤(1985-),女,硕士研究生,研究方向:食品生物技术。

基金项目:新疆维吾尔自治区自然科学基金(2012211A061)。

80℃干燥 24h, 冷却后快速称取 0.2829g 溶解后用蒸馏水定容至 1000mL, 溶液浓度为 100mg/L。

1.2.3 显色剂的配制 称取 0.50g 二苯碳酰二肼, 用 125mL 丙酮溶解后, 移入 250mL 容量瓶中用蒸馏水定容, 再与浓硫酸和浓磷酸各 31mL 混匀, 冷藏 12h, 避光保存。

1.2.4 吸附实验方法

1.2.4.1 吸附动力学实验 移取 300mL 30mg/L 的 Cr<sup>6+</sup> 溶液于容量瓶中, 分别加入 0.30g 酿酒废酵母。30℃恒温振荡, 0.08、0.25、0.5、0.75、1、2、3、4、5、6、7、8h 取样, 过滤后测定滤液中 Cr<sup>6+</sup> 浓度。

1.2.4.2 等温吸附实验 分别移取 25mL 浓度为 1、2、5、8、10、20、50、80、100mg/L Cr<sup>6+</sup> 溶液置于容量瓶中, 废酵母用量为 1g/L, 30℃恒温振荡, 振荡时间为动力学中吸附平衡时间, 取样, 测滤液中 Cr<sup>6+</sup> 的浓度。

1.3 指标测定

$$Q(\text{mg/g 干重}) = \frac{(\rho_0 - \rho_1) \times V}{M}$$

式中: Q-吸附量; V-吸附液体积(L); M-吸附剂用量, 干重(g); ρ<sub>0</sub>-吸附前溶液中的 Cr<sup>6+</sup> 质量浓度(mg/L); ρ<sub>1</sub>-吸附后溶液中的 Cr<sup>6+</sup> 质量浓度(mg/L)。

2 结果与分析

2.1 Cr<sup>6+</sup> 的吸附进程

酿酒废酵母对 Cr<sup>6+</sup> 吸附过程中时间与吸附量的关系如图 1 所示, 由图 1 可知, 酿酒酵母对 Cr<sup>6+</sup> 的吸附可分为两个阶段; 第一阶段为被动吸附, 5min 左右就趋于平衡, 这可能是由于酿酒酵母细胞的表面吸附作用, 这种作用的特点是快速、可逆, 不依赖于能量代谢, 随着时间的增加, 有脱吸附的现象发生(t 为 0.75~1h), Kaduková 等<sup>[7]</sup>研究了 Cu<sup>2+</sup> 在活 *Chlorella kessleri* 上的吸附也有微量脱附现象发生, 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 Cu<sup>2+</sup> 重新返回到溶液中, 同样, Chen 等<sup>[8]</sup>研究了 Cu<sup>2+</sup> 在死 *Pseudomonas putida* CZ1 菌体上的吸附, 也有相同的现象。随着时间的增加, 吸附量进一步增加, 直到 3h 达到平衡。这可能是因为是在吸附的第 2 阶段 Cr<sup>6+</sup> 与酵母表面的某些官能团或基团进行一些复杂的结合, 从而导致 Cr<sup>6+</sup> 进一步在细胞内部积累。

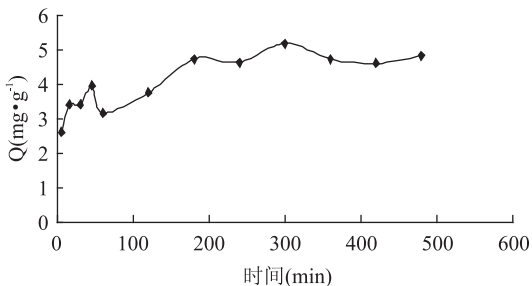


图 1 Cr<sup>6+</sup> 吸附量随时间变化关系  
Fig.1 Time course of Cr<sup>6+</sup> biosorption

2.2 Cr<sup>6+</sup> 吸附动力学

描述金属离子吸附过程的动力学方程有准一级动力学方程和准二级动力学方程<sup>[9-11]</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<sub>t</sub>、q<sub>e</sub> 分别为 t 时刻及平衡时的吸附量 (mg/g); k<sub>2</sub> 为准二级速率常数 g/(mg·min)。

利用 t/q<sub>t</sub> 与 t 作图, 可得到准二级动力学方程, 实验结果如图 2 所示。

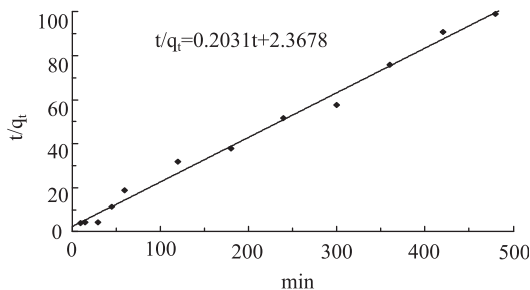


图 2 酿酒酵母吸附 Cr<sup>6+</sup> 的准二级动力学方程模拟结果  
Fig.2 Simulated result of pseudo second-order kinetics

由图 2 可以看出, 实验结果可以很好地用准二级动力学方程模拟, 相关系数 R<sup>2</sup> 达 0.9959, 平衡吸附量 q<sub>e</sub> 为 4.92mg/g, k<sub>2</sub> 为 0.0174g/(mg·min)。

2.3 Cr<sup>6+</sup> 等温吸附研究

对 Cr<sup>6+</sup> 吸附量与平衡浓度之间关系进行研究, 可得到 Cr<sup>6+</sup> 在酿酒废酵母上吸附平衡时的最大吸附量, 结果如图 3 所示。由图 3 可知, 在 Cr<sup>6+</sup> 平衡浓度较小 (C<sub>e</sub> < 10mg/L) 时, 吸附量随溶液中 Cr<sup>6+</sup> 浓度的增加而增大, 平衡浓度继续增大, 吸附量基本保持不变。这可能是因为当酿酒废酵母浓度不变时, 随着 Cr<sup>6+</sup> 平衡浓度的增加, 酵母表面的吸附位点逐渐被 Cr<sup>6+</sup> 占据的缘故。当溶液中 Cr<sup>6+</sup> 平衡浓度较低时 (3.50mg/L), 去除率较高 (56.90%), 而平衡浓度较高时 (95.10mg/L), 去除率很低 (4.80%)。可见酵母适用于去除溶液中低浓度的 Cr<sup>6+</sup>。

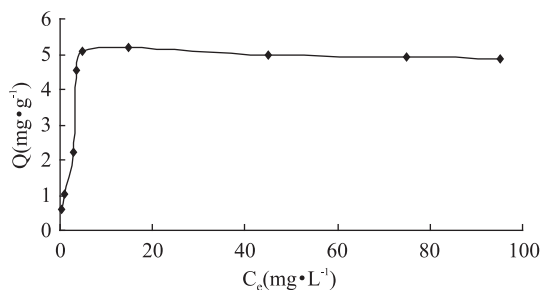


图 3 溶液中 Cr<sup>6+</sup> 平衡浓度与吸附量之间的关系  
Fig.3 Relationship between equilibrium concentrations of Cr<sup>6+</sup> and equilibrium uptake values

采用 Langmuir 方程和 Freundlich 方程对平衡吸附数据进行拟合, 其线性表达式见式 (1) 和式 (2)。由动力学研究结果可确定, 酿酒废酵母吸附 Cr<sup>6+</sup> 的吸附平衡时间是 3h, 当 Cr<sup>6+</sup> 初始浓度为 30mg/L 时, 得到图 4、图 5 所示的吸附等温线。

Langmuir 模型:  $\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_{\max}} + \frac{1}{(q_{\max} b) C_e}$  式(1)

Freundlich 模型:  $\ln q_e = \ln k_f + \frac{1}{n} \ln C_e$  式(2)

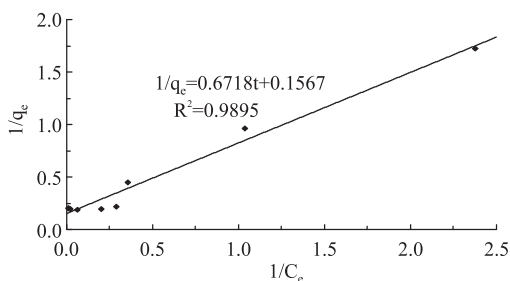


图4 Langmuir 方程模拟结果

Fig.4 Simulated result of Langmuir isotherm equation

由图4、图5知,酿酒废酵母吸附  $\text{Cr}^{6+}$  的过程可以用很好的用 Langmuir 方程和 Freundlich 方程进行模拟,但用 Langmuir 方程模拟的效果较好,其相关系数为 0.9895。根据图4可算出,Langmuir 方程的参数值,  $q_{\max} = 6.38 \text{ mg/g}$ ,  $b = 0.2331 \text{ g}/(\text{mg} \cdot \text{min})$ 。

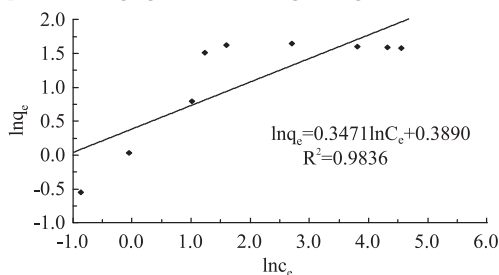


图5 Freundlich 方程模拟结果

Fig.5 Simulated result of Freundlich isotherm equation

### 3 结论

**3.1**  $\text{Cr}^{6+}$  在酿酒废酵母上的吸附可分为两个阶段;第一阶段为被动吸附,5min 左右就趋于平衡。吸附量随时间的增加而增大,直到 3h 达到平衡。吸附过程可以用准二级动力学方程模拟,其相关系数  $R^2$  为 0.9959,平衡吸附量  $q_e$  为  $4.92 \text{ mg/g}$ ,  $k_2$  为  $0.0174 \text{ g}/(\text{mg} \cdot \text{min})$ 。

**3.2** 等温结果表明,在温度为  $30^\circ\text{C}$  时  $\text{Cr}^{6+}$  在酿酒酵

母上的生物吸附可以用 Langmuir 和 Freundlich 方程来描述,但以 Langmuir 方程较好,其相关系数  $R^2$  为 0.9895,最大吸附量  $q_{\max}$  为  $6.38 \text{ mg/g}$ ,  $b$  为  $0.2331 \text{ g}/(\text{mg} \cdot \text{min})$ 。

### 参考文献

- [1] 张帅,程昊.啤酒废酵母对  $\text{Cr}(\text{VI})$  的吸附[J].环境工程学报,2009,3(3):489-490.
- [2] 郜瑞莹,王建龙.  $\text{Ni}^{2+}$  生物吸附动力学及吸附平衡研究[J].环境科学,2007,28(10):2315-2319.
- [3] 朱一民,苏秀娟,魏德洲,等.沉淀酵母菌对  $\text{Pb}(\text{II})$  的吸附机理研究[J].安全与环境学报,2006,6(6):63-66.
- [4] Wang JL, Chen C. Biosorption of heavy metals by *saccharomyces cerevisiae*: A review[J]. Biotechnology Advances, 2006,24(5):427-451.
- [5] 武运,刘永健,葛凤,等.固定化啤酒废酵母吸附  $\text{Cr}^{6+}$  的特性研究[J].食品科学,2010,31(19):194-196.
- [6] 徐惠娟,廖生赞,龙敏南,等.啤酒酵母生物吸附镉的研究[J].工业微生物,2004,34(2):10-14.
- [7] Kadukova J, Virekova E. Comparison of differences between copper bioaccumulation and biosorption [J]. Environ Int, 2005, 31:227-232.
- [8] Chen XC, Wang YP, Lin Q, et al. Biosorption of copper (II) and zinc (II) from aqueous solution by *Pseudomonasputida* CZ1 [J]. Colloids & Surfaces B: Biointerfaces, 2005,46:101-107.
- [9] Yan G Y, Viraraghavan T. Heavy-metal removal from aqueous solution by fungus *Mucor rouxii* [J]. Water Research, 2003,37:4486-4496.
- [10] Padmavathy V, Vasudevan P, Dhingra S C. Biosorption of nickel (II) ions on Baker's yeast [J]. Process Biochemistry, 2003,38:1389-1395.
- [11] Miretzky P, Saralegui A, Cirelli A F. Simultaneous heavy metal removal mechanism by dead macrophytes [J]. Chemosphere, 2006,62:247-254.
- [12] ... (text continues from previous page) ...
- [13] ... (text continues from previous page) ...
- [14] ... (text continues from previous page) ...
- [15] ... (text continues from previous page) ...
- [16] ... (text continues from previous page) ...
- [17] ... (text continues from previous page) ...
- [18] 张华.反式-2-烯醛类化合物和反,反-2,4-二烯醛类化合物在香精中的应用[J].香精香料化妆品,2006(2):30-34.
- [19] ELMORE J S, MOTTRAM D S, ENSER M, et al. Effect of the polyunsaturated fatty acid composition of beef muscle on the profile of aroma volatiles [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 1999,47:1619-1625.
- [20] FORSS D A. Odor and flavor compounds from lipids [J]. Prog Chem Fats and Other lipids, 1972(13):181-258.
- [21] VENTANAS J, CORDOBA J J, ANTEQUERA T, et al. Hydrolysis and Maillard reactions during ripening of Iberian ham [J]. Journal of Food Science, 1992,57:813-815.
- [22] HUANG T C, HO C T, FU H Y. Inhibition of lipid oxidation in pork bundles processing by superheated steam frying [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2004, 52: 2924-2928.
- [23] DAVID B, JOSEPHSON D. Identification of compounds contributing characterizing fishery flavors in fisher oils [J]. J Amer Oil Chem, 1989,66:953-960.
- [24] KANDLER O. Carbohydrate metabolism in lactic acid bacteria [J]. Antonie van Leeuwenhoek, 1983,49:209-224.
- [25] HU C K. Pyrazine formation from serine and threonine [J]. Journal of Agriculture and Food Chemistry, 1999,47:4332-4335.
- [26] DRUMM T D, SPANIER A M. Changes in the content of lipid autoxidation and sulfur-containing compounds in cooked beef during storage [J]. Journal of Agriculture and Food Chemistry, 1991,39:336-343.
- [27] DIEGO L, GARCIA G, NOELIA T, et al. Relationship between sensory attributes and volatile compounds qualifying dry-cured hams [J]. Meat Science, 2008,80(2):315-325.
- [28] 顾赛麒,王锡昌,刘源,等.不同新鲜度冷却猪肉中挥发物的变化 [J].江苏农业学报,2011,27(1):169-176.

(上接第 84 页)

*staphylococcus xylosus* at different temperatures and with different ingredient levels - part II. volatile compounds [J]. Meat Science, 1995,41(2):193-209.

[18] 张华.反式-2-烯醛类化合物和反,反-2,4-二烯醛类化合物在香精中的应用 [J].香精香料化妆品,2006(2):30-34.

[19] ELMORE J S, MOTTRAM D S, ENSER M, et al. Effect of the polyunsaturated fatty acid composition of beef muscle on the profile of aroma volatiles [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 1999,47:1619-1625.

[20] FORSS D A. Odor and flavor compounds from lipids [J]. Prog Chem Fats and Other lipids, 1972(13):181-258.

[21] VENTANAS J, CORDOBA J J, ANTEQUERA T, et al. Hydrolysis and Maillard reactions during ripening of Iberian ham [J]. Journal of Food Science, 1992,57:813-815.

[22] HUANG T C, HO C T, FU H Y. Inhibition of lipid oxidation in pork bundles processing by superheated steam frying [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2004, 52: 2924-