

啤酒酵母去除水中 Cd^{2+} 和 Cu^{2+} 的吸附动力学和解吸特性

管逢宇^{1,2}, 霍守亮², 席北斗^{2*}, 赵秀兰³

1. 安徽师范大学环境科学学院, 安徽 芜湖 241000; 2. 中国环境科学研究院, 北京 100012; 3. 西南大学资源环境学院, 重庆 400716

摘要: 生物吸附法是一种经济有效的处理大规模低浓度重金属废水的生物技术, 其中啤酒酵母 (*Saccharomyces cerevisiae*) 是具有实用潜力的生物吸附剂。通过以实验室培养的啤酒酵母作生物吸附剂, 研究了啤酒酵母对 Cu^{2+} 、 Cd^{2+} 吸附的动力学解吸特性, 结果表明: 非固定化啤酒酵母对重金属的吸附是一个快速的、不依赖于生物代谢的过程, 经过 2 h 后 Cd^{2+} 达吸附平衡, Cu^{2+} 为 3 h。它们的吸附动力学过程均可用 Elovich 方程、抛物线扩散方程、双常数方程、二级动力学方程、Langmuir 动力学方程来拟合, 对 Cd^{2+} 来说, 以二级动力学方程的拟合效果最佳, Cu^{2+} 以 Elovich 方程最佳。固定化啤酒酵母吸附 Cd^{2+} 的平衡时间为 60 h, Cu^{2+} 为 24 h, 吸附速率大大降低。固定化啤酒酵母对重金属的吸附动力学也可用 Elovich 方程、抛物线扩散方程、双常数方程、二级动力学方程、Langmuir 动力学方程拟合, 但 Cd^{2+} 以 Elovich 方程最佳, Cu^{2+} 以 Langmuir 动力学方程最佳。固定化碱处理啤酒酵母可用 HCl 作为解吸剂进行解吸, 使吸附剂得到再生, 具有较大的开发应用潜力。

关键词: 啤酒酵母; 生物吸附; 生物吸附剂; 重金属

中图分类号: X132

文献标识码: A

文章编号: 1674-5906 (2009) 06-2108-05

水体中重金属的去除方法主要包括化学沉淀法、电解法、离子交换法、膜分离技术(反渗透、电渗析、超滤)及活性炭吸附法等, 但由于成本高、低浓度条件下去除效果差、易产生二次污染等原因, 使其应用受到限制。生物吸附法是一种处理大规模低浓度重金属废水的理想方法^[1-4], 其中, 酿酒厂的废菌体啤酒酵母 (*Saccharomyces cerevisiae*) 是具有实用潜力的生物吸附剂, 也是研究重金属吸附机理的理想材料, 它可吸附多种重金属离子和放射性核素, 水中的一些常见的离子 K^+ 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 及盐度对吸附的影响很小或不影响^[5-11]。但由于啤酒酵母本身结构组成的复杂性, 吸附的影响因素繁多, 研究还不够深入。本文对含 Cd^{2+} 和 Cu^{2+} 废水进行了非固定化和固定化啤酒酵母吸附动力学研究, 得出了相应的吸附动力学方程, 并对固定化啤酒酵母解吸回收重金属效果进行实验分析, 本文的研究结果可以为含 Cd^{2+} 和 Cu^{2+} 废水的生物吸附实际处理应用提供一些技术参数, 也希望为其机理研究提供有益借鉴。

1 材料与方法

1.1 实验材料

本实验采用的菌种、固定化载体和培养基以及非固定化和固定化啤酒酵母生物吸附剂的制备方法见文献^[12]。

1.2 实验方法

移取 25 ml 20 mg·L⁻¹ Cd^{2+} 或 Cu^{2+} 溶液于 100 ml

离心管中, 分别加入 0.05 g 啤酒酵母, 恒温振荡不同时间取样, 用 0.45 μm 的微孔滤膜过滤, 测定滤液中的 Cd^{2+} 、 Cu^{2+} 浓度。移取 300 ml 20 mg·L⁻¹ Cd^{2+} 或 Cu^{2+} 溶液于 1 000 ml 三角瓶中, 分别加入 0.5 g 固定化啤酒酵母颗粒, 恒温振荡, 于不同的时间取样, 测定吸附液中 Cd^{2+} 、 Cu^{2+} 的浓度。用文献^[12]中的公式计算吸附量和吸附率。将所得的不同时段啤酒酵母对 Cd^{2+} 、 Cu^{2+} 的吸附量用表 1 所列举的常用的动力学方程模拟, 寻求最优方程, 以模型线性化的相关系数的大小判断模型优劣, 计算与吸附速率和强度有关的参数。

表 1 供拟合的动力学方程
Table 1 Dynamic equations used

模型名称	模型
Elovich 方程	$S = a + b \ln t$
抛物线扩散方程	$S = a + b \sqrt{t}$
双常数方程	$\ln S = a + b \ln t$
Langmuir 动力学方程	$S = at / (t + b)$
二级动力学方程	$1/S = a + b/t$

S 为某一时刻的吸附量, a、b 为模型参数

2 结果与讨论

2.1 非固定化啤酒酵母对 Cd^{2+} 和 Cu^{2+} 的吸附动力学特性

图 1 为吸附时间对 Cd^{2+} 、 Cu^{2+} 的吸附量的影响, 由图中可以看出啤酒酵母对重金属的吸附是一个

基金项目: 安徽高校优秀青年人才基金项目 (No. 2009SQRZ028); 国家“水体污染控制与治理”科技重大专项(2008ZX07209-007)

作者简介: 管逢宇(1979-), 女, 博士研究生, 讲师, 主要从事水污染控制研究。

*通讯联系人: huoshouliang@126.com

收稿日期: 2009-10-19

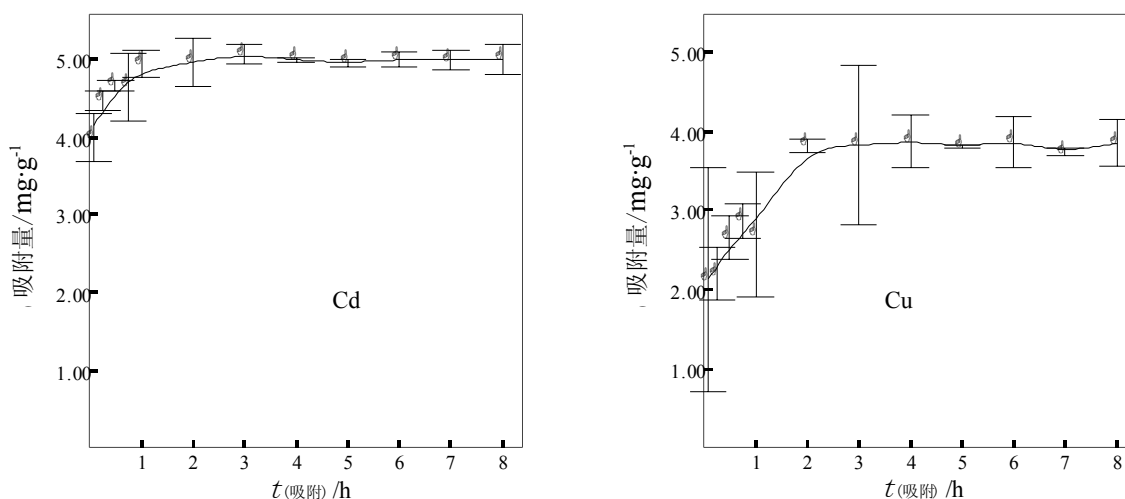


图1 吸附时间对 Cd²⁺、Cu²⁺的吸附量的影响

Fig.1 Effect of reaction time on Cd²⁺ and Cu²⁺ biomass capacity

快速的过程，但 Cd²⁺与 Cu²⁺之间存在差异。在吸附开始的 5 min 内，Cd²⁺吸附量已达最大吸附量的 83.93%，而 Cu²⁺的吸附量仅达最大吸附量的 55.64%；随着时间的延长，吸附量亦有所增加，但 Cd²⁺增加的速度相对于 Cu²⁺来说较慢，经 2 h 后，Cd²⁺达吸附平衡，而 Cu²⁺在 3 h 后才达平衡。吸附率的变化趋势（见图 2）与吸附量的变化趋势相似，即随着时间的延长，吸附率缓慢增加，当吸附到达平衡后，Cd²⁺吸附率为 80%左右，Cu²⁺为 43%左右。从它们的吸附动态变化过程中看出，啤酒酵母对 Cd²⁺和 Cu²⁺的吸附分为开始阶段的快反应和随后的慢反应过程。

啤酒酵母对 Cd²⁺、Cu²⁺的吸附在很短时间内完成，推测主要是由于啤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。啤酒酵母的细胞壁 85%都是由葡聚糖和甘露聚糖，侧链上连有蛋白质和磷酸酯，它们中的氨基和磷酸基能吸附重金属；而且，与磷酸酯结合形成的磷甘露聚糖的磷酸二酯键可能带有负电荷，造成啤酒酵母细胞壁带负电荷，也能吸附重金属。

动力学方程拟合（表 2）结果表明，Elovich 方程、抛物线扩散方程、双常数方程、二级动力学方程、Langmuir 动力学方程均能较好的拟合非固定化啤酒酵母吸附 Cd²⁺、Cu²⁺的动力学过程，其相关系数除抛物线扩散方程对 Cd²⁺的拟合过程只达显著水平外，其余均达极显著水平。

从试验结果看出，Cd²⁺达吸附平衡的时间也比 Cu²⁺短，Langmuir 方程中拟合的吸附常数 b 值，也

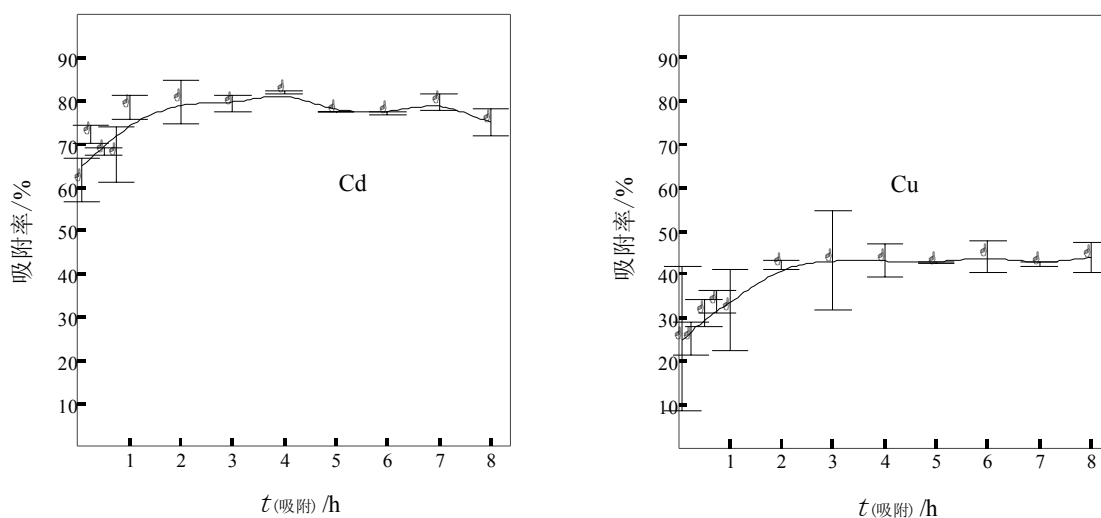


图2 吸附时间对 Cd²⁺、Cu²⁺吸附率的影响

Fig.2 Effect of reaction time on Cd²⁺ and Cu²⁺ removal rate

表 2 非固定化啤酒酵母吸附 Cu、Cd 的动力学方程拟合

Table 2 The fitting of dynamic equations of cadmium and copper adsorption on free *Saccharomyces cerevisiae* at natural pH value

拟合方程	Cd ²⁺			Cu ²⁺		
	a	b	r	a	b	r
Elovich 方程	4.7342	0.1503	0.8834**	3.1442	0.4165	0.9564**
抛物线扩散方程	4.4732	0.2139	0.7558*	2.3609	0.6312	0.8714**
双常数方程	1.5532	0.0323	0.8856**	1.1209	0.1394	0.9538**
二级动力学方程	0.2032	0.0029	0.8868**	0.2775	0.0184	0.8750**
Langmuir 动力学方程	4.9348	0.0152	0.8788**	3.8248	0.1169	0.9183**

* $\alpha = 0.01$ ** $\alpha = 0.001$

即是吸附达到 $S_{max}/2$ 时所需的时间^[28], 表明 Cd 的吸附速率比 Cu 快, 而且图 1 的吸附量变化曲线也证明了这一点, Cd 吸附的变化曲线的斜率明显比 Cu 低。

2.2 固定化啤酒酵母对 Cd²⁺ 和 Cu²⁺ 的吸附动力学特性

图 3 和图 4 分别为时间对固定化啤酒酵母吸附 Cd²⁺ 和 Cu²⁺ 的吸附量的影响, 从图中可以看出, 随着时间的增加, 吸附逐渐达平衡, 达平衡的时间 Cd²⁺ 为 60 h, Cu²⁺ 为 24 h, 与非固定化的啤酒酵母相比, 海藻酸钙包埋固定大大降低了啤酒酵母吸附重金属的速度, 延长了吸附达到平衡的时间。其主要原

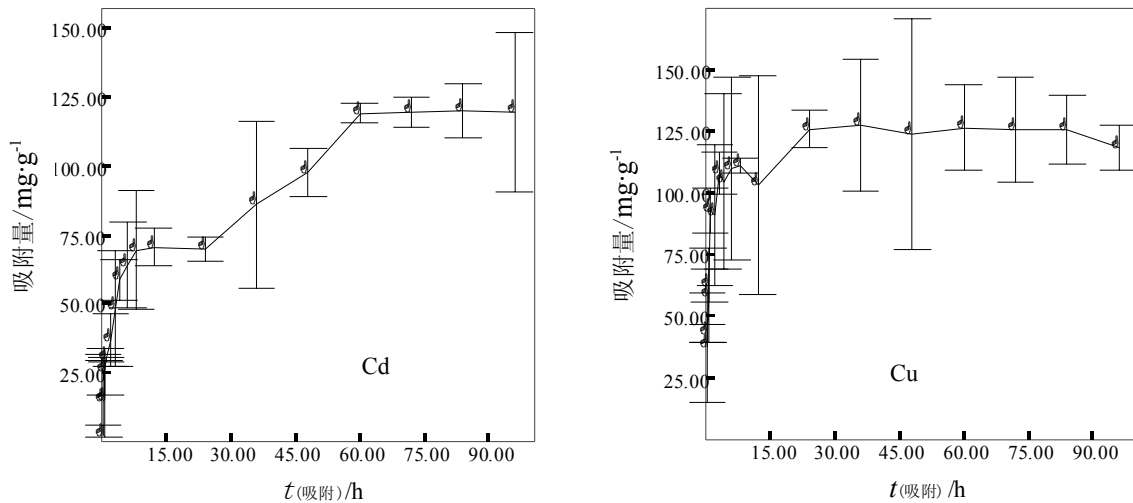


图 3 时间对固定化啤酒酵母吸附 Cd²⁺ 和 Cu²⁺ 的吸附量的影响

Fig.3 Effect of reaction time on Cd²⁺ and Cu²⁺ biomass capacity for immobilized *Saccharomyces cerevisiae*

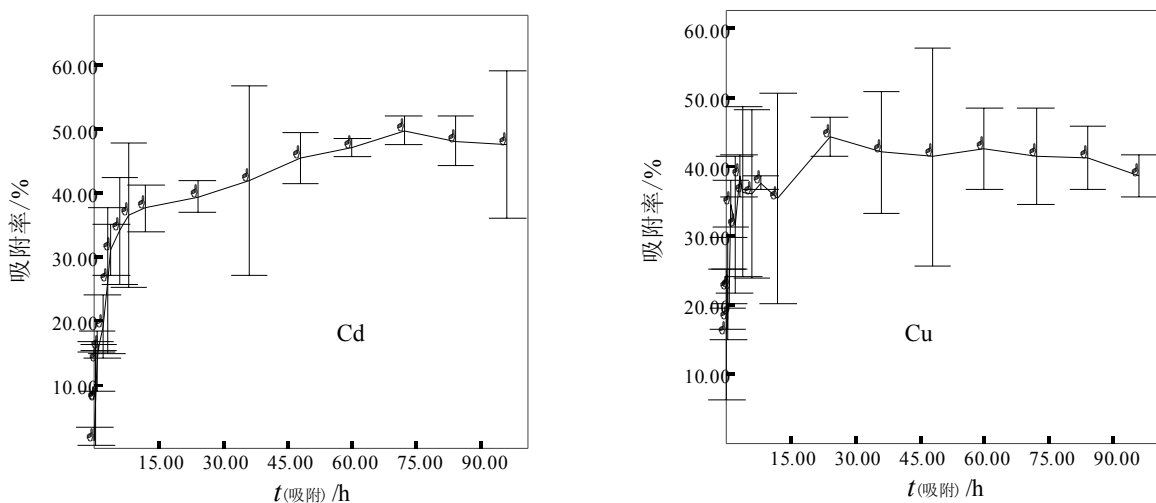


图 4 时间对固定化啤酒酵母吸附 Cd²⁺ 和 Cu²⁺ 的吸附率的影响

Fig.4 Effect of reaction time on Cd²⁺ and Cu²⁺ removal rate for immobilized *Saccharomyces cerevisiae*

因可能是因为经过包埋固定化后，球体颗粒表面上的孔隙控制重金属离子进入球体颗粒内部，从而降低了重金属离子在啤酒酵母表面上的传质和扩散速度，而 Cd²⁺达平衡的时间远远大于 Cu²⁺也正好说明了这一点，因为 Cd²⁺的离子半径大于 Cu²⁺，因而它比起 Cu²⁺来说，进入内部的速度就要比 Cu²⁺慢。吸附率的变化趋势亦是如此，随着时间的增长，吸附率也趋于平衡，当吸附到达平衡后，Cd²⁺吸附率接近 50%，Cu²⁺则为 40%左右。从固定化啤酒酵母对 Cd²⁺和 Cu²⁺的吸附动态变化过程可知，它对 Cd²⁺和 Cu²⁺的吸附也分为开始阶段的快反应和随后的慢反应过程。

固定化啤酒酵母吸附时间的延长，可能会影响它在实际的工业废水处理中的应用。如果采用填充床操作，不仅可弥补这个缺点，提高吸附效率^[13]，还可实现连续吸附操作过程，减少因振荡或搅拌而带来的能耗。

动力学方程拟合（表 3）结果表明，固定化啤酒酵母对 Cd²⁺和 Cu²⁺吸附动力学的过程也可用

Elovich 方程、双常数方程、二级动力学方程、Langmuir 动力学方程进行拟合，其相关系数均达极显著水平，Cd²⁺的拟合以 Elovich 最佳，Cu²⁺以 Langmuir 动力学方程的拟合效果最佳。

以 Langmuir 动力学方程拟合的吸附常数 b 值来看， $b_{Cu} < b_{Cd}$ ，这也表明固定化啤酒酵母对 Cu²⁺的吸附比 Cd²⁺快，因而在吸附前期，对 Cu²⁺表现出较大的吸附速率，Cd²⁺达到平衡所需的时间也要明显的比 Cu²⁺长。

2.3 固定化啤酒酵母的吸附解吸试验

为避免二次污染和吸附剂的循环利用，必须采取适当的解吸方法进行。生物吸附法的优势之一就是使用一般的化学方法就可以解吸生物量上吸附的重金属，并且使生物吸附剂得到再生，延长使用周期，降低处理成本。由前面的分析可知 pH 对吸附有很大影响，当溶液 pH 较低时，H⁺与金属离子竞争吸附剂表面的结合位置，导致吸附量减少。由于表面吸附是可逆的，所以从理论上讲，通过降低溶液 pH 便可解吸吸附剂上的金属离子，此外，Cl⁻可与重金属

表 3 固定化啤酒酵母吸附 Cd、Cu 的动力学方程拟合

Table 3 The Fitting of dynamic equation of Cd and Cu biosorption by immobilized *Saccharomyces cerevisiae*

拟合方程	Cd			Cu		
	a	b	r	a	b	r
Elovich 方程	29.7330	18.7664	0.9806**	77.3164	12.2127	0.9013**
二级动力学方程	-0.0132	0.0832	0.8991**	0.0085	0.0034	0.9765**
抛物线方程	19.4861	11.5843	0.9574**	75.8892	6.1999	0.7237**
Langmuir 动力学方程	115.2253	4.7911	0.9619**	121.4376	2.1436	0.9800**
双常数方程	2.9787	0.4614	0.8887**	4.2710	0.1515	0.8604**

* $\alpha = 0.01$ ** $\alpha = 0.001$

离子形成络合物，从而使重金属离开吸附剂上的官能团而与之结合。利用盐酸作为解吸剂，对固定化啤酒酵母进行三次吸附解吸操作后的吸附量的变化百分率、解吸率和浓缩倍数的变化见表 4。

从表 4 中可看出，80%左右的 Cd²⁺可被解吸下来，而且经过三次吸附解吸后，并未降低固定化啤

其原因可能为：在解吸过程中不仅把 Cd²⁺离子解吸下来，而且把细胞表面的其他离子也一并解吸下来，使细胞表面暴露出更多可结合金属离子的位置，从而导致吸附量的增大。对于 Cu²⁺来说，基本上所有的 Cu²⁺都可被解吸下来，具有一定的应用前景；但是，当进行第二次吸附时，固定化颗粒出现破损，其具体原因还有待于进行进一步的试验探明，这说明如果将固定化啤酒酵母进行实际的工业应用，还要进行加强其机械稳定性方面的研究。重金属经过解吸后，放大了其在溶液中的浓度，这将大大的有利于重金属的回收利用。

根据 Langmuir 方程前后两次的拟合结果，啤酒酵母对 Cd²⁺和 Cu²⁺的吸附平衡常数都是 $K_{Cd} > K_{Cu}$ ，这说明啤酒酵母无论是否经过碱处理和固定化其对 Cd²⁺的结合强度都比 Cu²⁺要牢固，这说明啤酒酵母对 Cd²⁺的结合强度比 Cu²⁺要牢固，与 Cu²⁺相比，更不易从啤酒酵母上解吸下来。从第一次的解吸率来看， $R_{Cd} > R_{Cu}$ ，也证明了这一点。

表 4 重金属的解吸效果

Fig.4 Desorption effect of heavy metal from biomass

次数	Cd			Cu		
	吸附量变化百分率/%	解吸率/%	浓缩倍数	吸附量变化百分率/%	解吸率/%	浓缩倍数
第 1 次	100	84.85	2.67	100	98.23	2.37
第 2 次	101.19	76.56	3.06	-	-	-
第 3 次	102.72	78.21	3.32	-	-	-

酒酵母对 Cd²⁺的吸附能力，说明将固定化啤酒酵母开发作为生物吸附剂，进行实际的工业应用是可行的，此外，它还表现出了比原来更强的吸附能力，

3 结论

(1) 非固定化啤酒酵母对重金属的吸附是一个快速的、不依赖于生物代谢的过程, 经过 2 h 后 Cd^{2+} 达吸附平衡, Cu^{2+} 为 3 h。它们的吸附动力学过程均可用 Elovich 方程、抛物线扩散方程、双常数方程、二级动力学方程、Langmuir 动力学方程来拟合, 对 Cd^{2+} 来说, 以二级动力学方程的拟合效果最佳, Cu^{2+} 以 Elovich 方程最佳。

(2) 固定化啤酒酵母吸附 Cd^{2+} 的平衡时间为 60 h, Cu^{2+} 为 24 h, 与非固定化啤酒酵母的相比, 分别延长了 30 倍和 8 倍, 吸附速率大大降低。固定化啤酒酵母对重金属的吸附动力学也可用 Elovich 方程、抛物线扩散方程、双常数方程、二级动力学方程、Langmuir 动力学方程拟合, 但 Cd^{2+} 以 Elovich 方程最佳, Cu^{2+} 以 Langmuir 动力学方程最佳。

(3) 固定化碱处理啤酒酵母可用 HCl 作为解吸剂进行解吸, 使吸附剂得到再生, 具有较大的开发应用潜力。对于吸附了 Cd^{2+} 的吸附剂, 经过三次吸附解吸后, 仍保持原来的吸附性能。但吸附了 Cu^{2+} 的吸附剂经过一次吸附解吸后, 出现了破损, 表现出较低的机械稳定性。 Cu^{2+} 的解吸率高于 Cd^{2+} , 与 Cu^{2+} 相比, Cd^{2+} 更不易从啤酒酵母上解吸下来。

参考文献:

- [1] CHANG J, LAW R, CHANG C. Biosorption of lead, copper and cadmium by biomass *Pseudomonas aeruginosa* PU21[J]. Water Research, 1997, 31(7): 1651-1658.
- [2] SCHIEWER S, VOLSKY B. Modelling of the proton-metal ion exchange in biosorption[J]. Environmental Science and Technology, 1995, 29: 349-358.
- [3] TING Y P, LAWSON F, PRINCE I G. Uptake of cadmium and zinc by alga *Chlorella vulgaris*. Part I: Individual ion species[J]. Biotechnology Bioengineering, 1989, 34: 990-999.
- [4] SAG Y, KUTSAL T. Copper (II) and nickel (II) adsorption by *Rhizopus arrhizus* in batch stirred reactors in series[J]. Chemistry Engineering, 1995, 58: 265-273.
- [5] RIORDAN C, BUSTARD M, PUTT R, et al. Removal of uranium from solution using residual brewery yeast: combined biosorption and precipitation[J]. Biotechnology Letters, 1997, 19(4): 385-387.
- [6] SZILVA J, KUNCOVA G, PATZA M, et al. The application of a sol-gel technique to preparation of a heavy metal biosorbent from yeast cells[J]. Journal of Sol-Gel Science and Technology, 1998, 13: 289-294.
- [7] ALOYSIUS R, KARIM M I A, AR A B. The mechanism of cadmium removal from aqueous solution by nonmetabolizing free and immobilized live biomass of *Rhizopus oligosporus*[J]. World Journal of Microbiology & Biotechnology, 1999, 15: 571-578.
- [8] MARISTELLA A D, HEIZIR F C, PATRICIA F P, et al. Removal of heavy metals from stainless steel effluents by waste biomass from Brazilian alcoholic beverage production[J]. World Journal of Microbiology & Biotechnology, 2000, 16: 107-108.
- [9] VIANNA L N L, ANDRADE M C, JACQUES R N. Screening of waste biomass from *Saccharomyces cerevisiae*, *Aspergillus oryzae* and *Bacillus lentus* fermentations for removal of Cu, Zn and Cd by biosorption[J]. World Journal of Microbiology & Biotechnology, 2000, 16: 437-440.
- [10] KEDARI C S, DAS S K, GHOSH S. Biosorption of long lived radionuclides using immobilized cells of *Saccharomyces cerevisiae*[J]. World Journal of Microbiology Biotechnology, 2001, 17: 789-793.
- [11] LIU N, LUO S Z. Biosorption of americium-241 by *Saccharomyces cerevisiae*[J]. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 2002, 252(1): 187-191.
- [12] 笱逢宇, 霍守亮, 席北斗, 等. 啤酒酵母吸附去除水中 Cd^{2+} 的影响因素研究[J]. 化工进展, 2010, 29(2): 1-8.
ZAN fengyu, HUO Shouliang, XI Beidou, et al. Influence factors of biosorption of Cd^{2+} by *Saccharomyces cerevisiae*[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2010, 29(2): 1-8.
- [13] 柯斯乐·E·L, 译者:王宇新 姜忠义. 扩散: 流体系统中的传质[M]. 北京: 化学工业出版社, 2002: 199.
CUSSLER E L. (Author). WAN, X Y, JIANG Z Y. (Translator). Diffusion-Mass Transfer in Fluid Systems[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2002: 199.

Characteristics of sorption dynamics and desorption of Cd^{2+} and Cu^{2+} by *Saccharomyces cerevisiae*

ZAN fengyu^{1,2} HUO Shouliang^{2*} XI Beidou² ZHAO Xiulan³

¹ School of Environment Science, Anhui Normal University, Wuhu 241000, China; ² Chinese Research Academy of Environmental Sciences, Beijing 100012, China; ³ College of Resource and Environment; Southwest University; Chongqing 400716

Abstract: Biosorption is regarded as a cost-effective biotechnology for the treatment of high volume and low concentration complex wastewaters containing heavy metal(s). *Saccharomyces cerevisiae* is one promising biosorbents for heavy metal removal. This paper investigated the characteristics of sorption dynamics and desorption of Cd^{2+} and Cu^{2+} by *Saccharomyces cerevisiae*. The results presented that the sorption dynamics of free *Saccharomyces cerevisiae* is quick and independent on metabolic activity. The equilibrium biosorption time for Cd^{2+} and Cu^{2+} is 2 and 3 hours, respectively. The equations including Elovich equation, Parabola diffused equation, Double-invariable equation, Two-stage dynamic equation, and Langmuire dynamic equation, were fitted for simulating the dynamic process of Cd^{2+} and Cu^{2+} biosorption, in which the best equation was Two-stage dynamic equation for Cd^{2+} and Elovich equation for Cu^{2+} , respectively, by the evaluation of their correlation coefficients. The equilibrium biosorption time for Cd^{2+} and Cu^{2+} by caustic-treated yeast immobilized in alginate is 60 and 24 h respectively. The biosorption tempo was decreased greatly. Same as the adsorption dynamics of free yeast, it can be simulated by the equations including Elovich equation, Parabola diffused equation, Double-invariable equation, Two-stage dynamic equation, and Langmuire dynamic equation, but in which the best equation was Elovich equation for Cd^{2+} and Langmuire dynamic equation for Cu^{2+} , respectively, by the evaluation of their correlation coefficients. The caustic-treated yeast immobilized in alginate heaving adsorbed Cd^{2+} and Cu^{2+} can be reused by the simple adsorbents HCl.

Key words: *Saccharomyces cerevisiae*; Biosorption; biosorbents; heavy metal