干废弃啤酒酵母菌对铅离子的吸附及 FTIR 分析

代群威^{1,2},董发勤^{1*},张 伟¹

1. 固体废物处理与资源化省部共建教育部重点实验室,四川 绵阳 621010

2. 西南科技大学环境与资源学院, 四川 绵阳 621010

摘要以啤酒厂废弃啤酒酵母菌为原料,利用原子吸收光谱(AAS)、扫描电子显微镜/X射线能谱仪(SEM/EDS)、傅里叶红外光谱(FTIR)等手段,研究其对Pb²⁺的生物吸附规律,并对吸附机理进行了探讨。 结果发现实验条件下,啤酒酵母菌对Pb²⁺的吸附是一个快速过程,实验进行30min时酵母菌的吸附量为 47.6mg·g⁻¹,吸附效率已达到91.6%,90min时基本达到吸附平衡,此时酵母菌实验吸附量为48.8mg· g⁻¹,吸附效率接近94.0%以上。SEM分析发现吸附Pb²⁺后部分酵母菌出现细胞壁破裂和脱离现象,且认 为胞内的溶出物质为酵母菌对Pb²⁺后期吸附有一定贡献。EDS分析进一步证明Pb²⁺被吸附到酵母菌细胞 上。FTIR分析发现,不同pH和吸附时间红外光谱图均有所差异,特别是羟基、羧基及酰胺的氨基等基团 变化显著,认为细胞上的多糖、蛋白质酰胺更多地参与了对Pb²⁺的化学吸附过程。利用啤酒厂废弃啤酒酵 母菌菌体为原料处理工业污水中的Pb²⁺是一种价格低廉,吸附效果理想的有效途径。

关键词 啤酒酵母菌; 生物吸附; 铅离子; 生物吸附剂; 傅里叶红外光谱 中图分类号: Q939.9 文献标识码: A DOI: 10.3964/j.issn.1000-0593(2009)07-1788-05

引 言

工业和尾矿带来的重金属污染已在全世界范围内成为亟 待解决的重要环境问题。为克服传统处理方法的耗能高、效 率低以及成本高等不足,近年来一些国内外学者探讨了不同 生物吸附剂对废水中重金属的吸附效果和机理^[1,2]。生物吸 附是利用生物体(死体或活体)对液相中重金属离子进行吸附 富集的方法。目前利用较多的生物体包括细菌^[3,4]、真 菌^[5,6]、藻类^[7,8]和植物^[9,10],其中酵母菌,包括面包酵母和 啤酒酵母菌由于具有量大、价格低廉等特点逐渐受到研究者 的关注。尽管目前已有关于啤酒酵母菌吸附重金属 Pb²⁺ 的 研究,但研究所呈结果有所差别,且对其具体复杂的吸附机 理还没完全解释清楚^[11-13]。

本文利用工业废弃啤酒酵母菌为原料,通过其对 Pb²⁺ 的吸附条件探讨及相关机理的分析,进一步展现了啤酒酵母 菌作为一种来源广、经济高效型生物吸附剂的优点。

1 材料与方法

1.1 实验材料的选取

-7

实验用微生物为取自绵阳某啤酒厂废弃啤酒酵母菌,于 60 烘箱中 24 h 烘干成粉后备用; Pb(NO₃)₂(分析纯),天 津市科密欧化学试剂开发中心。

1.2 实验方法

称取一定量的 Pb(NO₃)₂ 溶解于无菌水中,配制成 10.0 mmol ·L⁻¹的 Pb(NO₃)₂ 溶液 1 000 mL 作为储备液,并梯度 稀释获得 1.0 和 0.1 mmol ·L⁻¹的 Pb²⁺溶液。溶液 p H 值用 0.5 mmol ·L⁻¹的 HNO₃ 和 NaOH 调节。在实验过程中,称 取实验所需重量啤酒酵母菌,加入装有 100 mL Pb²⁺溶液的 250 mL 锥形瓶中,在 28 ,120 rpm 水浴振荡器中振荡,每 次取样 2 mL,取出后在盖玻片上滴加混合样制备 SEM 测试 样;剩余样品立即在 6 000 rpm 下离心 8 min,取上清液于 4

下保存为 AAS 试样,待测;所得沉淀用无菌蒸馏水反复 洗涤并离心 3 次后收集,在 45 下烘干 24 h 作为 FTIR 和 EDS 试样。

文中 q_t 是吸附剂吸附重金属的量, mg · g⁻¹; n 是吸附 剂吸附重金属的效率, %; c_0 是初始溶液中重金属离子的浓 度, mg · L⁻¹; c_m 是投加吸附剂浓度, g · L⁻¹。

1.3 主要仪器设备

AA700型AAS(美国 PE 公司), LEO S440型 SEM/

收稿日期: 2008-06-02, 修订日期: 2008-09-06

基金项目: 国家自然科学基金项目(10776027)和科技部欧盟国际合作专项项目(06zg0101)资助 作者简介: 代群威, 1978年生, 西南科技大学环境与资源学院助理研究员 e-mail:qw_dai @163.com *通讯联系人 e-mail:fqdong @swust.edu.cn EDS(英国 L EICA 公司), Nicolet5700 型 FTIR(美国 NICO-L ET 公司)。

第7期





Biosorption conditions: T: 28 °C; c_m : 4 g · L⁻¹; pH 4.5 1: $n \cdot c_0 = 1.0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$; 2: $q_t \cdot c_0 = 10.0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$; 3: $n \cdot c_0 = 0.1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$; 4: $q_t \cdot c_0 = 1.0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$; 5: $n \cdot c_0 = 10.0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$; 6: $q_t \cdot c_0 = 0.1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$





Biosorption conditions: $c_0 = 1.0 \text{ mmol} \cdot L^{-1}$; t = 90 min; T: 28 °C; 1: q_t pH 3.5; 2: q_t pH 4.5; 3: n pH 3.5; 4: n pH 4.5

2 结果及讨论

2.1 酵母菌吸附研究

吸附时间和菌体浓度对啤酒酵母菌吸附效果的影响见 图 1和图 2。

由图 1 可知,酵母菌吸附量随 Pb²⁺的初始浓度的增高 而增大,而吸附效率则在 Pb²⁺初始浓度 1.0 mmol·L⁻¹时出 现最大值。初始浓度为 10.0 mmol·L⁻¹时,菌体吸附量达到 了 82.4 mg·g⁻¹,比初始浓度为 1.0 mmol·L⁻¹时增加了近 1 倍,而吸附效率只有 18.4%,初始浓度为 0.1 mmol·L⁻¹ 时,吸附效率最大只有 66.0%,反映了低浓度重金属离子环 境中,酵母菌自身有一定抗重金属吸附能力。在 15 min 时, 吸附量为 42.3 mg·g⁻¹,吸附效率达到 81.5%左右;到 30 min 时基本上达到吸附平衡,吸附量为 47.6 mg·g⁻¹,吸附 效率达到 91.6%,在此后的 90 min 内,吸附量只增加了 1.2 mg·g⁻¹,吸附效率增加了 2.3%,且在 90~120 min 反应期 间,吸附效果基本上没有明显增加。说明实验所用啤酒酵母 菌对 Pb²⁺的吸附速度快,吸附效果好。

图 2 显示,当加入菌体量达到 4 0 g ·L⁻¹时,菌体吸附 效率达到 90 %以上,但随着吸附效率的增加,单位菌体吸附 量随之降低,菌体量为 1.0 g ·L⁻¹时,单位菌体吸附量为 60.0 mg ·g⁻¹,但吸附效率仅为 29.2 %,且 p H 对其吸附能 力影响严重,初始溶液为 p H 3.5 时,单位菌体吸附量仅为 29.1 mg ·g⁻¹,只有 p H 4.5 时的一半。可能是由于 p H 越 低,溶液中有更多 H⁺与 Pb²⁺竞争吸附点位,在酵母菌吸附 Pb²⁺的同时,H⁺又从菌体上解吸 Pb²⁺,使菌体吸附和解吸 两个过程同时存在,并趋向于动态平衡。

2.2 SEM/ EDS 分析

为了确保酵母菌对溶液中 Pb²⁺ 的有效吸附,确定实验 条件下菌体最佳浓度为4.0g·L⁻¹。用4.0g·L⁻¹啤酒酵母 菌对 1.0 mmo·L⁻¹的 Pb²⁺溶液吸附 90 min 后进行 SEM 分 析,结果如图 3 所示。正常情况下啤酒酵母菌菌体表面光滑, 衰亡期的菌体虽然变瘪[见图 3(a) 右下角],但仍比较平滑。 吸附 Pb²⁺后,胞外产生细小颗粒物并附着于菌体表面,部分



Fig. 3 SEM/ EDS micrographs of waste beer yeast cells (a) : Before Pb^{2+} loaded; (b) : After Pb^{2+} loaded; (c) : EDS spectrum after Pb^{2+} loaded $c_0 = 1.0 \text{ mmol } \cdot L^{-1}$; t = 90 min; T: 28; $c_m: 4 \text{ g} \cdot L^{-1}$; p H 4.5

啤酒酵母菌细胞壁出现破裂,细胞壁继而从裂口处开始卷曲 脱离菌体,造成酵母菌细胞壁膜分离,裸露的细胞内部物质 与 Pb²⁺进一步发生作用[见图 3(b)]。对啤酒酵母菌吸附 Pb²⁺后菌体进行 EDS 分析[见图 3(c)],菌体上有大量 Pb 元 素,进一步证明 Pb²⁺被吸附到酵母菌细胞上。

SEM 分析发现啤酒酵母菌吸附 Pb²⁺ 过程中出现了壁膜 分离现象, Pb²⁺ 离子进而与膜内有机物质结合。Pb²⁺ 与酵母 菌细胞壁结合过程中,破坏细胞壁的正常结构,特别是与细 胞壁相对薄弱位点结合时可能使其破裂,上图中破裂处可能 发生在酵母菌出芽生殖留下的芽痕处,芽痕在整个细胞壁上 相对其他部分有所差异。但要确定破裂是在细胞壁上随机发 生或在芽痕处发生还需进一步研究。另外不难想象,随着 Pb²⁺浓度的增加或作用时间的延长,这种破壁现象应该会越 来越严重。低浓度或吸附过程初期阶段,细胞壁吸附占据主 导地位^[2],而胞内物质吸附会使酵母菌整体吸附量有所增 加。这可能从一定程度解释前述(图 1)的前 30 min 的快速吸 附占据整个吸附过程(120 min)吸附总量的 98 %左右,而剩 余 90 min 中吸附总量只缓慢增加了 2 %。

2.3 FTIR分析

酵母菌主要的吸收谱带归属如下^[2,14,15]:3 334 cm⁻¹附 近范围强宽谱峰为缔合的来自 O — H 的伸缩振动, 是 O — H 和 N — H 键伸展振动吸收,来自多糖、脂肪酸和蛋白质等组 分的贡献。2 927 和 2 960 cm⁻¹处的谱峰分别来自蛋白质和 脂类的 as (CH₂) 和 as (CH₃), 是典型的脂碳链(--CH₃, =CH₃, =CH⁻) 的 C – H 键的伸展振动吸收带, 它反 映脂肪酸、各种膜和细胞壁组分的亲水脂分子的信息。1 643 和1544 cm⁻¹两处谱峰主要来自蛋白质酰胺 带和酰胺 带,其中前者来自 C=O 的伸缩振动,后者来自 N-H 弯曲 振动和 C --- N 伸缩振动。1 240 cm⁻¹ 处为为酰胺 带 C --- N 和 N — H 的混合振动峰, 可能还有 P=O 伸缩振动。1 456 和 1 402 cm⁻¹附近的吸收带分别属于蛋白质分子中甲基的反 对称和对称弯曲振动峰[as(CH3)]和[s(CH3)]。1175~ 1 150 cm⁻¹处的吸收谱带主要来自细胞壁的主要成分-碳水 化合物中多聚糖中 C-O 键的伸缩振动。1 080 cm⁻¹处峰为 糖环的振动。1042 cm⁻¹处峰为多糖骨架振动吸收带,主要 是糖类的 C --- O H 的伸缩振动,可能也含 P --- O --- C 伸缩振 动。1 100 cm⁻¹附近为 —C=C=C-, —C=C=O-, 一N=C=C- 等累积双键的指纹区。

图 4 是啤酒酵母菌主要的吸附 Pb²⁺不同时间后的 FTIR 图。由图 4 可以看出,作用 30 和 90 min 后,O—H 的振动峰 均向低波数偏移 9 cm⁻¹,说明在吸附 Pb²⁺的过程中,O原子 参与了对 Pb²⁺的络合,使O—H 的键长增加,振动峰发生红 移。作用 90 min 后 2 927 cm⁻¹处峰强度明显降低。Pb²⁺与蛋 白质作用结果主要表现在蛋白质酰胺 带、 带和 带处振 动峰的变化情况,作用 30 min 后 1 643 和 1 544 cm⁻¹处峰分 别向高波数偏移了 3 和 4 cm⁻¹,而作用 90 min 后仅 1 643 cm⁻¹向高波数偏移了 3 cm⁻¹。图 4 显示 1 042 cm⁻¹处峰相对 增强,使得在此区域峰形发生了明显变化,对于 1 544 和 1 402 cm⁻¹两处峰相对强度变化关系为 $D_{1544/1402}$ (90 min) > $D_{1544/1402}$ (30 min) = 1.0 > $D_{1544/1402}$ (对照)。1 100 和1 080 cm⁻¹处峰强度在 30 和 90 min 处逐渐降低。



Fig. 4 FTIR spectra of lead-loaded yeast at different contact time

a: t=90 min; b: t=30 min; c: Control; Biosorption conditions: c₀=1.0 mmol • L⁻¹; pH 4.5; T: 28 °C; c_m: 4 g • L⁻¹



a: pH=4.5; b: pH 3.5; c: Control; Biosorption conditions: $c_0=1.0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$; t=90 min; T: 28 °C; c_{m} : 4 g · L⁻¹

图 5 为不同起始 p H 下酵母菌主要的吸附 Pb²⁺ 后的 FT-IR 图。由图 5 可以看出,对于不同初始 p H, p H4.5 的试验 组结果与前述 90 min 的初始条件一致,这与前面 4 中结果一 致。对于 p H 3.5 试验组而言,存在几处明显峰形变化, 1 544和 1 253 cm⁻¹两处峰消失,1 643 cm⁻¹处峰平移到 1 629 cm⁻¹,在1 116 cm⁻¹处出现最高峰,而1 042 和1 080 cm⁻¹两处峰基本消失,其在1 200~900 cm⁻¹间的峰形相反。

综上结果,可以说明啤酒酵母菌吸附 Pb²⁺的过程的确 存在化学吸附过程,相对而言,细胞上的多糖、蛋白质酰胺 成分更多地参与了对 Pb²⁺的吸附过程。

3 结 论

(1)实验条件下,啤酒酵母菌对 Pb²⁺ 的吸附是一个快速

过程,实验进行 30 min 时酵母菌的吸附量为 47.6 mg \cdot g⁻¹,吸附效率已达到 91.6%,90 min 时基本达到吸附平衡,此时酵母菌实验吸附量为 48.8 mg \cdot g⁻¹,吸附效率接近 94.0%以上。

(2) SEM 发现,啤酒酵母菌吸附 Pb²⁺ 后,菌体表面失去 原来的光滑,并附着有大量细小颗粒;另外出现菌体细胞壁 膜分离现象,使裸露的细胞内部物质与 Pb²⁺进一步发生作 用。EDS 分析进一步证明 Pb²⁺ 被吸附到酵母菌细胞上。

(3) FTIR 分析发现,不同 p H 和不同吸附时间红外光谱 图的部分峰形和峰位出现了变化,认为细胞上的多糖、蛋白 质酰胺更多地参与了对 Pb²⁺的化学吸附过程。

- 参考文献
- [1] Akar T, Cabuk A, Tunali S, et al. Journal of Environmental Science and Health Part A-Toxic/ Hazardous Substances & Environmental Engineering, 2006, 41(11): 2587.
- [2] YUAN Hong-li, LI Zhi-jian, WANG Neng-fei, et al (袁红莉, 李志建, 王能飞, 等). Science in China, Ser. D(中国科学 D 辑), 2005, 35: 219.
- [3] Selatnia A, Boukazoula A, Kechid N, et al. Biochemical Engineering Journal, 2004, 19 (2): 127.
- [4] Cabuk A, Akar T, Tunali S, et al. Journal of Hazardous Materials, 2006, 136(2): 317.
- [5] BKiran I, Akar T, Tunali S. Process Biochemistry, 2005, 40(11): 3550.
- [6] Dursun A Y. Biochemical Engineering Journal, 2006, 28(2): 187.
- [7] Bayramoglu G, Tuzun I, Celik G. International Journal of Mineral Processing, 2006 81(1): 35.
- [8] Vilar V J P, Botelho C M S, Boaventura R A R. Process Biochemistry, 2005, 40 (10): 3267.
- [9] Ucun H, Bayhan Y K, Kaya Y, et al. Desalination, 2003, 154(3): 233.
- [10] Liu Y W, Chang XJ, Guo Y, et al. Journal of Hazardous Materials, 2006, 135(1-3): 389.
- [11] LI Zhirdong, LI Na, QIU Feng, et al(李志东, 李 娜, 邱 峰, 等). Chemistry & Bioengineering(化学与生物工程), 2006, 23(10): 37.
- [12] Han R P, Li H K, Li Y H, et al. Journal of Hazardous Materials, 2006, 137(3): 1569.
- [13] Goksungur Y, Uren S, Guvenc U. Bioresource Technology, 2005, 96(1): 103.
- [14] HAN Run-ping, YANG Guar-yu, ZHANG Jing-hua, et al(韩润平,杨贯羽,张敬华,等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与 光谱分析), 2006, 26(12): 2334.
- [15] CI Yun-xiang, ZANG Kai-sai, GAO Ti-yu(慈云祥, 臧凯赛, 高体育). Chemical Journal of Chinese Universities(高等学校化学学报), 2002, 23(6): 1047.

Biosorption of Lead Ions on Dried Waste Beer Yeast and the Analysis by FTIR

DAI Qun-wei^{1,2}, DONG Fa-qin^{1*}, ZHANG Wei¹

- 1. Key Laboratory of Solid Waste Treatment and the Resource Recycle (SWUST, Ministry of Education), Mianyang 621010, China
- 2. Institute of Environment and Resource, Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621010, China

Abstract The biosorption of lead ions on dried waste beer yeast was investigated with respect to the adsorption conditions and the biosorption mechanism was analyzed with the instruments of AAS, SEM/ EDS and FTIR. The results show that the metal uptake value obtained was 47. 6 mg \cdot g⁻¹ and the adsorptive efficiency was above 90 %. Under our experiment conditions, the biosorption of Pb²⁺ on dried waste beer yeast is a fast process. The biosorption quantity of Pb²⁺ on beer yeast cells was 47. 6 mg

 $\cdot g^{-1}$ and the adsorption efficiency obtained was 91. 6 % in first 30 min, then the metal uptake value obtained was 48. 8 mg $\cdot g^{-1}$ and the adsorptive efficiency was above 94 % at 90 min. The cells cracking and breaking off were seen after the biosorption of lead ions on beer yeast through SEM analysis, and the cytoplasts from yeast cell should be responsible for the last period biosorption of lead ions. EDS analysis also proved that lead ions were absorbed on the yeast cells. FTIR analysis showed that the infrared spectrograms are different at different p H and biosorption time, especially hydroxyl groups, carboxylate groups and amide groups have obviously changed. Amylase and amide of protein were considered as main components to participate the chemical absorption of lead ions on yeast cells. Consequently, dried waste beer yeast is an inexpensive, readily available adsorbent for metals and especially has a high adsorption capacity for lead ions.

Keywords Waste beer yeast; Biosorption; Lead ions; Biosorbent; FTIR

(Received Jun. 2, 2008; accepted Sep. 6, 2008)

* Corresponding author

《光谱学与光谱分析》2009年征订启事

欢迎投稿 欢迎订阅

《光谱学与光谱分析》1981年创刊,国内统一刊号: CN 11-2200/O4,国际标准刊号: ISSN 1000-0593,CODEN 码: GYGFED,国内外公开发行,大16开本,288页,月刊;是中国科协主管,中国光学学会主办,钢铁研究总院、中国科学院物理研究所、北京大学、清华大学共同承办的学术性刊物。北京大学出版社出版,每期售价35.00元,全年420元;国内邮发代码82-68,国外发行代码M905。刊登主要内容:激光光谱测量、红外、拉曼、紫外、可见光谱、发射光谱、吸收光谱、X射线荧光光谱、激光显微光谱、光谱化学分析、国内外光谱化学分析领域内的最新研究成果、开创性研究论文、学科发展前沿和最新进展、综合评述、研究简报、问题讨论、书刊评述。

《光谱学与光谱分析》适用于冶金、地质、机械、环境保护、国防、天文、医药、农林、化学化工、商 检等各领域的科学研究单位、高等院校、制造厂家、从事光谱学与光谱分析的研究人员、高校有关专业的 师生、管理干部。

《光谱学与光谱分析》为我国首批自然科学核心期刊,中国科协优秀科技期刊,中国科协择优支持基础 性、高科技学术期刊,中国科技论文统计源刊,"中国科学引文数据库","中国物理文摘","中国学术期刊 文摘",同时被国内外的 CSCD, SCI, AA, CA, Ei, , , MEDL INE 等文献机构收录。根据国家科技部 信息研究所发布信息,中国科技期刊物理类影响因子及引文量《光谱学与光谱分析》都居前几位。欢迎国 内外厂商在《光谱学与光谱分析》发布广告(广告经营许可证: 京海工商广字第 8094 号)。

《光谱学与光谱分析》的主编为黄本立院士。

欢迎新老客户到全国各地邮局订阅,若有漏订者可直接与光谱学与光谱分析期刊社联系。

- 联系地址:北京市海淀区学院南路 76 号,光谱学与光谱分析期刊社 邮政编码: 100081 联系电话: 010-62181070,62182998
- 电子信箱:chngpxygpfx @vip. sina. com; 修改稿专用邮箱: gp2008 @vip. sina. com

网址: http://www.gpxygpfx.com