

酿酒废弃葡萄皮渣对 Cr(VI) 的吸附能力研究

邹磊

(中国环境管理干部学院, 河北秦皇岛 066004)

摘要: 利用酿酒后废弃葡萄皮渣(WGP)作为吸附剂,对溶液中六价铬离子Cr(VI)进行吸附试验,研究了吸附时间、粒径、用量、溶液pH、Cr离子浓度对吸附率的影响。结果如下:WGP对Cr(VI)的吸附4h就基本达到平衡,吸附率为87.97%;粒径小于60目的WGP表现出更强的吸附能力;吸附率与WGP用量正相关,用量1g以上吸附率趋于稳定在88%左右;WGP对Cr(VI)的吸附率随着pH值增加而下降,直至pH为3时,吸附率趋于平衡;溶液中Cr浓度越高,葡萄皮渣对Cr(VI)的吸附率越高。研究表明:酿酒后葡萄皮渣具有较强吸附铬Cr(VI)的能力,可作为铬吸附剂,用于废水治理。

关键词: 葡萄皮渣; 吸附; 铬

文章编号: 1673-9078(2012)8-930-932

Adsorption of Cr(VI) in Solution by Abandoned Wine Grape Pomace

ZOU Lei

(Environmental Management College of China, Qinhuangdao 066004, China)

Abstract: The abandoned wine grape pomace (WGP) was used as adsorbent to remove Cr(VI) in solution. The effects of adsorption time, particle size, WGP dosage, solution pH and Cr(VI) concentration on the adsorption were discussed. It was found that adsorption balance reached at 4 h and adsorption rate of Cr(VI) by WGP was 87.97%. WGP with particle size larger than 60 mesh showed the highest adsorption capability. Positive correlation was observed between adsorption rate and WGP dosage. The adsorption rate tended to peak (above 88%) when WGP dosage was above 1 g. Adsorption rate of Cr(VI) by WGP decreased with the increase of solution pH till the pH value reached 3. The higher Cr(VI) concentration, the higher adsorption rate was found. It can be concluded that WGP was a kind of effective adsorbent with strong adsorption ability to Cr(VI).

Key words: wine grape pomace (WGP); adsorption; chromium

环境中铬的污染主要来源有铬矿的采矿场、选矿厂、冶炼电镀工厂、染料厂、印刷厂、制药厂等工业部门排出的废水与烟尘^[1]。所有铬的化合物都有毒性。六价铬Cr(VI)的毒性最大。铬的化合物常以溶液、粉尘或蒸汽的形式污染环境,危害人体健康^[2],可引起起皮炎、湿疹,气管炎和鼻炎,引起变态反应并有致癌作用,如六价铬化合物可以诱发肺癌和鼻咽癌。因此,铬污染的治理十分重要。

葡萄酒酿造过程中产生大量的废弃物,其中比例较大的是葡萄皮渣。近年来国内外学者对葡萄皮渣的利用研究主要集中在提取功能成分,例如花色苷^[3,4]、葡萄籽油^[5,6]、类黄酮^[7]、色素^[8]。但有关葡萄皮渣吸附重金属的研究未见报道,将其作为治理重金属污染的天然材料,从其适用性、成本价格、可再生性等方面考虑都有很明显的优势。

收稿日期: 2012-05-04

基金项目: 河北省教育厅科研资助项目(Z2011295)

作者简介: 邹磊(1983-),男,硕士,讲师,研究方向: 现代食品加工技术及理论

为了探索葡萄酒副产品综合利用以及减少其对环境的污染,同时将废渣资源化与治理环境污染相结合,实现“以废治废”的可行性,研究了葡萄皮渣颗粒对Cr(VI)的吸附能力,考察了吸附时间、粒径、用量、溶液pH、Cr离子浓度对吸附效率的影响,这对开发新的廉价重金属吸附剂及后续进一步深入研究葡萄皮渣吸附重金属的机制有着重要的作用。

1 材料和方法

1.1 材料

葡萄皮渣: 昌黎某葡萄酒厂提供; 化学药剂: 重铬酸钾(基准物); 二苯碳酰二肼为分析纯。

1.2 仪器与设备

分光光度计, 上海菁华科技仪器有限公司; LD-5离心机, 江苏省金坛市荣华仪器制造有限公司; 药材粉碎机, 武义县屹立工具公司; 分样筛。

1.3 实验方法

1.3.1 葡萄皮渣干粉颗粒的制备

取一定量新鲜的葡萄酒皮渣置于 50 °C 的烘箱

中,干燥 48 h,干燥后用粉碎机粉碎,过筛,得到不同目数统一粒径的粉末,储存备用。

1.3.2 铬标准溶液的配制

准确称取重铬酸钾 0.2264 g,用少量纯水溶解后。移入 1000 mL 容量瓶中,加纯水至刻度。此标准溶液 80 mg/L。

二苯碳酰二肼试液:称取二苯碳酰二肼 0.125 g 溶解于 25 mL 丙酮和 25 mL 水配成的混合液中,现用现配,暗处保存。

1.3.3 Cr(VI)的吸附率的计算

取 1 mL 铬标准溶液,放入 50 mL 容量瓶内,加入 0.5 mL 硫酸(1+1)和 0.5 mL 磷酸(1+1),补足水分至刻度,加入二苯碳酰二肼 2 mL,摇匀。放置 15 分钟。于波长 540 nm 测定吸光度值。记为 A_0 。

各个不同吸附处理的样品溶液 1 mL,放入 50 mL 容量瓶内,加入 0.5 mL 硫酸(1+1)和 0.5 mL 磷酸(1+1),补足水分至刻度,加入二苯碳酰二肼 2 mL,摇匀。放置 15 min。于波长 540 nm 测定吸光度值。记为 A_1 。

$$\text{Cr(VI)的吸附率}(\%) = (A_0 - A_1) / A_0 \times 100\%$$

1.3.4 吸附时间对 Cr(VI)吸附影响分析

取 6 个烧杯,分别注入 50 mL 的 Cr 标准溶液和 1 克葡萄皮渣颗粒(60 目),25 °C 恒温条件下振荡吸附(转速 120 r/min)。分别在第 2、4、6、8、10、12 h 取样分析,离心,取上清液作为样品溶液备用。利用 1.3.3 中的公式计算出不同处理下铬的吸附率。

1.3.5 不同粒径对 Cr(VI)吸附影响分析

取 4 个烧杯,注入 50 mL 的 Cr 标准溶液,分别加入 1.000 g 未破碎、20 目、40 目、60 目葡萄皮渣颗粒,25 °C 恒温条件下振荡吸附(转速 120 r/min),4 h 后取出,离心,取上清液作为样品溶液备用。利用 1.3.3 的公式计算出不同处理下铬的吸附率。

1.3.6 葡萄皮渣用量对 Cr(VI)吸附影响分析

取 6 个烧杯,分别注入 50 mL 的 80 mg/L Cr 溶液和 0.2、0.4、0.6、0.8、1、1.2 克葡萄皮渣颗粒(60 目),25 °C 恒温条件下振荡吸附(转速 120 r/min)。4 h 后取出,离心,取上清液作为样品溶液备用。利用 1.3.3 的公式计算出不同处理下铬的吸附率。

1.3.7 pH 对 Cr(VI)吸附影响分析

取 6 个烧杯,注入 50 mL 的 Cr 标准溶液,分别用盐酸调整 pH 为 1、2、3、4、5、6。分别加入 1.000 g 葡萄皮渣颗粒(60 目),25 °C 恒温条件下振荡吸附(转速 120 r/min),4 h 后取出,离心,取上清液作为样品溶液备用。利用 1.3.3 的公式计算出不同处理下铬的吸附率。

1.3.8 铬浓度对葡萄皮渣吸附能力的影响分析

稀释配制浓度为 80 mg/L、60 mg/L、40 mg/L、20 mg/L Cr 溶液各 50 mL,分别加入葡萄皮渣 1.000 g(60 目),25 °C 恒温条件下振荡吸附(转速 120 r/min),4 h 后取出,离心,取上清液作为样品溶液备用。利用 1.3.3 的公式计算出不同处理下铬的吸附率。

2 结果与分析

2.1 吸附时间对吸附效果的影响

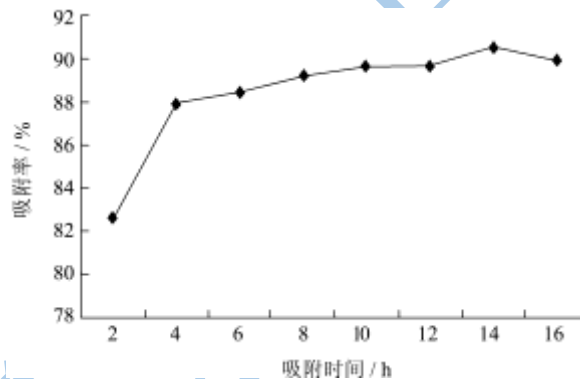


图1 不同吸附时间下葡萄皮渣对Cr(VI)的吸附率

Fig.1 The adsorption rate of Cr(VI) on WGP at different adsorption time

不同的吸附时间、葡萄皮渣对Cr(VI)的吸附效果差异较大,见图1。吸附主要发生在初期,葡萄皮渣吸附水溶液中Cr(VI)的吸附速度在初期较快,第2h吸附率就达到82.63%,随时间逐渐增加,4h吸附率达87.97%,之后吸附率趋于稳定,最高可达90.64%,并逐步达到吸附-解吸的动态平衡。

2.2 葡萄皮渣用量对吸附效果的影响

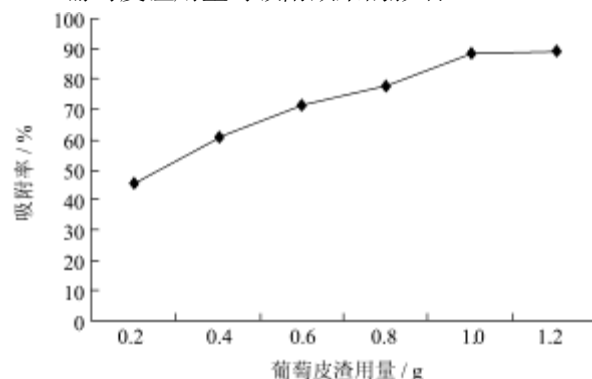


图2 不同葡萄皮渣用量对Cr(VI)的吸附率

Fig.2 Effect of WGP dosage on the adsorption rate of Cr(VI)

葡萄皮渣用量不同,其对Cr(VI)的吸附效果不同,结果见图2。随着葡萄皮渣用量从0.2g增加到1g,葡萄皮渣对Cr(VI)的吸附率不断增加,数据分析显示用量在0.2~1g范围内具有线性关系,相关系数 $R^2=0.9833$ 。用量为1.2g时,吸附率无显著增加,结果表明,利用葡萄皮渣吸附水溶液中重金属Cr(VI),应该选用适宜的

皮渣用量, 这在实际应用中十分重要。

2.3 粒径对吸附效果的影响

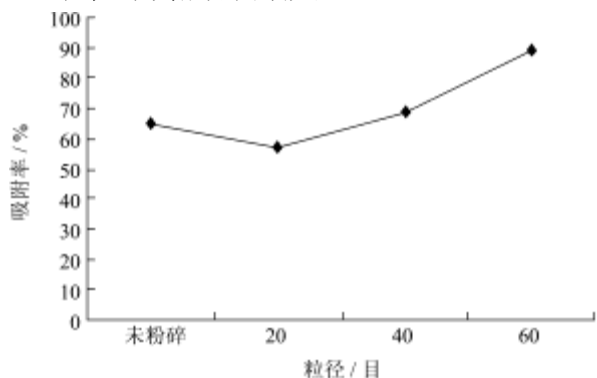


图3 不同粒径葡萄皮渣对Cr(VI)的吸附率

Fig.3 Effect of WGP particle size on the adsorption rate of Cr(VI)

不同粒径的葡萄皮渣颗粒重金属Cr(VI)的吸附情况见图3。结果显示未粉碎的葡萄皮渣与粉碎粒径为20、40目的吸附率差异不大, 但是60目的葡萄皮渣颗粒吸附率明显提高, 吸附率达88.84%。表明颗粒越细, 可提高葡萄皮渣对重金属Cr(VI)的吸附。

2.4 pH对吸附效果的影响

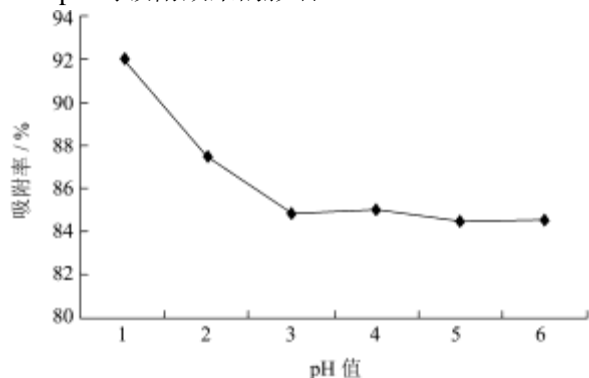


图4 不同pH溶液中葡萄皮渣对Cr(VI)的吸附率

Fig.4 The adsorption rate of Cr(VI) on WGP at different pH

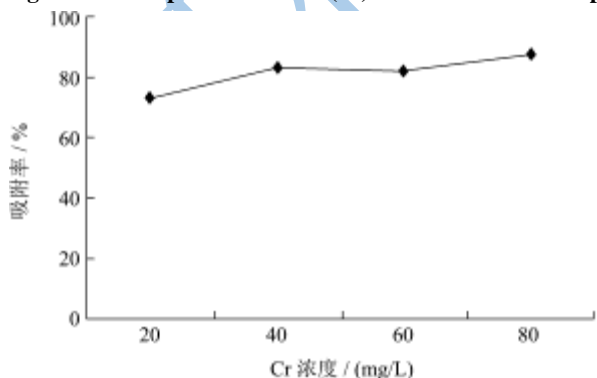


图5 葡萄皮渣对不同铬浓度溶液中Cr(VI)的吸附率

Fig.5 The adsorption rate of different concentration of Cr(VI) on WGP

不同pH环境对葡萄皮渣吸附重金属Cr(VI)有明显的差异, 结果见图4。当pH为1时, 葡萄皮渣对

Cr(VI)的吸附能力很强, 为92.04%, 葡萄皮渣对Cr(VI)的吸附率随着pH值增加而下降, 直至pH为3时, 吸附率不再显著增加; pH为3~6间, 葡萄皮渣对Cr(VI)的吸附率为84~85%之间。

2.5 Cr浓度对吸附效果的影响

不同Cr浓度对吸附效果的影响见图5。从图5可知, 溶液中Cr浓度越高, 葡萄皮渣对Cr(VI)的吸附率越高。溶液中Cr浓度为80mg/L, 葡萄皮渣对水溶液中Cr(VI)的吸附率达到87.97%。研究结果表明, 葡萄皮渣对水溶液中高浓度的重金属Cr(VI)吸附效果好, 这对处理高浓度重金属废水具有重要意义。

3 结论

葡萄皮渣对Cr(VI)的吸附4h就基本达到平衡, 吸附率为87.97%; 粒径小于60目的葡萄皮渣表现出更强的吸附能力; 吸附率与葡萄皮渣用量正相关, 用量1g以上吸附率趋于稳定在88%左右; 葡萄皮渣对Cr(VI)的吸附率随着pH值增加而下降, 直至pH为3时, 吸附率趋于平衡; 溶液中Cr浓度越高, 葡萄皮渣对Cr(VI)的吸附率越高。酿酒后葡萄皮渣具有较强吸附铬Cr(VI)的能力, 可作为铬吸附剂, 用于废水重金属铬的去除治理, 另外又可减少葡萄酒工业产生的废渣对环境的影响。

参考文献

- [1] Gao H, Liu Y, Zeng G, et al. Characterization of Cr(VI) removal from aqueous solutions by a surplus agricultural waste-Rice straw [J]. J Hazard Mater, 2007, 150 (2): 446-452
- [2] Sharma DC, Foster CF. Column studies into the adsorption of chromium (VI) using sphagnum moss peat [J]. Bioresource Technology, 1995, 52: 261-267
- [3] 邓洁红, 谭兴和, 潘小红, 等. 葡萄花色苷研究进展 [J]. 包装与食品机械, 2006, 24(6): 22-28
- [4] 马庆一, 宋彦显, 赵松涛. 葡萄籽原花青素的分离纯化及其自由基淬灭活性的研究(上) [J]. 现代食品科技, 2007, 23(4): 1-5
- [5] Thorsten Maier, Andreas Schieber, Dietmar R. et al. Residues of grape (*Vitis vinifera* L.) seed oil production as a valuable source of phenolic antioxidants [J]. Food Chemistry, 2009, 112(3): 551-559
- [6] 李瑞丽, 马润宇. 从葡萄籽中提取原花青素的工艺研究 [J]. 现代食品科技, 2008, 24(1): 61-63
- [7] 裴鹰, 钱洪. 葡萄酒中的槲皮酮的保健功能 [J]. 广州食品工业科技, 2004, 20(2): 140-142
- [8] 高昌勇. 酿酒葡萄皮渣色素提取及其稳定性测定 [J]. 中国酿造, 2010, 4: 127-130

现代食品科技