

壳聚糖-果胶凝胶珠吸附剂的改性及其去除藻蓝蛋白中Pb(II)的应用

刘玉环, 关瑞, 曹雷鹏, 周悦, 黄正花, 薛命雄, 周佳文

Modification of Chitosan-Pectin Beads Adsorbent and Its Application for the Removal of Pb(II) from C-phycoyanin

LIU Yuhuan, GUAN Rui, CAO Leipeng, ZHOU Yue, HUANG Zhenghua, XUE Mingxiong, and ZHOU Jiawen

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.13386/j.issn1002-0306.2023020098>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

果胶/聚间苯二胺凝胶珠的制备和表征及其对铅(II)吸附性能的研究

Study on Preparation and Characterization of Pectin/poly-m-phenylenediamine Gel Bead and Its Adsorption Performance on Lead(II)

食品工业科技. 2021, 42(15): 85-95 <https://doi.org/10.13386/j.issn1002-0306.2020120181>

改性冰糖橙皮渣对结晶紫及亚甲基蓝的吸附性能

Adsorption Properties of Modified Citrus Sinensis Osbeck Peel Residue for Crystal Violet and Methylene Blue

食品工业科技. 2020, 41(10): 7-12,18 <https://doi.org/10.13386/j.issn1002-0306.2020.10.002>

改性磁性壳聚糖对胭脂红的吸附性能评价

Evaluation of Adsorption Property of Modified Magnetic Chitosan to Carmine

食品工业科技. 2020, 41(1): 25-31,37 <https://doi.org/10.13386/j.issn1002-0306.2020.01.005>

藻蓝蛋白-壳聚糖复合膜的制备及性能表征

Preparation and Characterization of Phycocyanin-Chitosan Composite Films

食品工业科技. 2020, 41(23): 25-29,36 <https://doi.org/10.13386/j.issn1002-0306.2020020174>

壳聚糖改性蒙脱石对蔗糖溶液中酚酸的吸附性能研究

Adsorption of Phenolic Acids from Sucrose Solution by Chitosan Modified Montmorillonite

食品工业科技. 2021, 42(21): 17-24 <https://doi.org/10.13386/j.issn1002-0306.2020100058>

菠萝蜜果皮吸附亚甲基蓝的研究

Study on Adsorptive Performance of Jackfruit Peel on Methylene Blue

食品工业科技. 2019, 40(12): 65-69,76 <https://doi.org/10.13386/j.issn1002-0306.2019.12.011>



关注微信公众号, 获得更多资讯信息

刘玉环, 关瑞, 曹雷鹏, 等. 壳聚糖-果胶凝胶珠吸附剂的改性及其去除藻蓝蛋白中 Pb(II) 的应用 [J]. 食品工业科技, 2023, 44(22): 68-75. doi: 10.13386/j.issn1002-0306.2023020098

LIU Yuhuan, GUAN Rui, CAO Leipeng, et al. Modification of Chitosan-Pectin Beads Adsorbent and Its Application for the Removal of Pb (II) from C-phycoyanin[J]. Science and Technology of Food Industry, 2023, 44(22): 68-75. (in Chinese with English abstract). doi: 10.13386/j.issn1002-0306.2023020098

· 研究与探讨 ·

壳聚糖-果胶凝胶珠吸附剂的改性及其去除藻蓝蛋白中 Pb(II) 的应用

刘玉环¹, 关瑞¹, 曹雷鹏^{1,*}, 周悦¹, 黄正花², 薛命雄³, 周佳文¹

(1.南昌大学食品科学与技术国家重点实验室, 生物质转化教育部工程研究中心, 江西南昌, 330047;

2.江西省农业科学院农产品质量安全标准研究所, 江西南昌, 330200;

3.广西北海生巴达生物科技有限公司, 广西北海 536000)

摘要:壳聚糖-果胶凝胶珠 (Chitosan-pectin gel beads, CPB) 吸附去除食品中重金属具有较高的潜力, 为提高其稳定性、再生利用性及吸附能力, 本文采用明胶 (Gel) 和羧甲基纤维素钠 (CMC) 对 CPB 进行改性, 利用扫描电镜 (SEM)、比表面积与孔隙度分析 (BET)、傅里叶变换红外光谱 (FTIR)、热重分析 (TG)、Zeta 电位仪、X 射线光电子能谱 (XPS) 及等技术表征其结构特性, 优化吸附解析条件, 并评估其对藻蓝蛋白中 Pb(II) 的实际去除效果。结果显示, 与 CPB 和 Gel-CPB 相比, CMC 改性的 CPB (CMC-CPB) 热稳定性高、表面粗糙多孔、比表面积大 ($20.28 \pm 1.35 \text{ m}^2/\text{g}$) 及 Zeta 电位低, 对金属离子吸附能力强, 且解析再生利用率高。FTIR 图谱分析显示改性前后 CPB 官能团结构未发生明显变化, 其主要结构官能团为羧基、羟基和氨基。TG 分析表明改性前后的 CMC-CPB 的热稳定性显著高于 CPB 和 Gel-CPB ($P < 0.05$)。XPS 光谱分析表明三种吸附剂成功吸附了 Pb(II), 其中 CMC-CPB 对 Pb(II) 的吸收峰最强。三种吸附剂 (CPB、Gel-CPB 和 CMC-CPB) 去除 Pb(II) 的最佳 pH 和温度分别为 6.0 和 60 °C, 对 Pb(II) 的吸附过程均符合 Langmuir 吸附等温模型 ($R^2 = 0.9543 \sim 0.9811$) 和准二级动力学模型 ($R^2 = 0.9963 \sim 0.9991$), 该吸附属于单分子层化学吸附, 即-COO、-OH、-CO-NH 与 Pb(II) 之间的络合作用。根据 Langmuir 模型曲线评估, CMC-CPB 对 Pb(II) 的最大吸附容量 q_{max} 为 69.37 mg/g, 显著高于 Gel-CPB 和 CPB ($P < 0.05$)。综合在藻蓝蛋白中的应用效果, CMC-CPB 低成本高效安全地去除藻类和藻蓝蛋白食品中 Pb(II) 具有更广阔的前景。

关键词:壳聚糖-果胶凝胶珠, 改性, 吸附, 藻蓝蛋白, Pb(II)

中图分类号: TS201.1

文献标识码: A

文章编号: 1002-0306(2023)22-0068-08

DOI: 10.13386/j.issn1002-0306.2023020098



本文网刊:

Modification of Chitosan-Pectin Beads Adsorbent and Its Application for the Removal of Pb(II) from C-phycoyanin

LIU Yuhuan¹, GUAN Rui¹, CAO Leipeng^{1,*}, ZHOU Yue¹, HUANG Zhenghua²,
XUE Mingxiong³, ZHOU Jiawen¹

(1. Engineering Research Center for Biomass Conversion, State Key Laboratory of Food Science and Technology, Ministry of Education, Nanchang University, Nanchang 330047, China;

2. Research Institute of Quality, Safety and Standards of Agricultural Product, Jiangxi Academy of Agricultural Sciences, Nanchang 330200, China;

3. Beihai Shengbada Biotechnology Limited Company, Beihai 536000, China)

收稿日期: 2023-02-13

基金项目: 食品科学与资源挖掘国家重点实验室自由探索项目 (SKLF-ZZB-202122); 江西省博士后择优资助项目; 重庆市自然科学基金 (CSTB2022NSCQ-MSX0546, CSTB2022NSCQ-MSX1634)。

作者简介: 关瑞 (1996-), 女, 硕士研究生, 研究方向: 食品资源开发与利用, E-mail: 904926236@qq.com。

* 通信作者: 曹雷鹏 (1986-), 男, 博士, 助理研究员, 研究方向: 食品资源开发与利用, E-mail: caoleipeng2@163.com。

Abstract: Chitosan-pectin gel beads (CPB) have high potential for removing heavy metals from food. This study aimed to improve their stability, recyclability, and adsorption capacity by modified CPB with gelatin (Gel) and carboxymethyl cellulose sodium (CMC). The structural characteristics of the modified CPBs were characterized using Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), thermogravimetric analysis (TG), Zeta potential, scanning electron microscopy (SEM), pore size distribution analysis (BET), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), specific surface area analysis. The adsorption-resolution conditions of modified CPB were optimized, and their actual removal efficiency for Pb(II) in C-phycoerythrin was evaluated. Results showed that CMC-modified CPB (CMC-CPB) had higher thermal stability, rougher and more porous surface, larger specific surface area ($20.28 \pm 1.35 \text{ m}^2/\text{g}$), lower zeta potential, stronger metal ion adsorption capacity, and higher regeneration efficiency compared with CPB and Gel-CPB. FTIR showed the functional group of CPB had significant difference after modification, and the main group in CPB were carboxyl, hydroxyl, and amino groups. TG analysis presented the thermal stability of CMC-CPB was higher than that of CPB and Gel-CPB. XPS analysis showed CMC-CPB had the strongest absorption peak for Pb(II). The optimal pH and temperature for the three adsorbents (CPB, Gel-CPB, and CMC-CPB) to remove Pb(II) were 6.0 and $60 \text{ }^\circ\text{C}$, respectively. The Pb(II) adsorption process of all three adsorbents fit the Langmuir isotherm model ($R^2=0.9543\sim 0.9811$) and the pseudo-second-order kinetic model ($R^2=0.9963\sim 0.9991$), and the adsorption process belonged to the monolayer chemical adsorption, involving the complexation of $-\text{COO}$, $-\text{OH}$, $-\text{CO-NH}$, and Pb(II). Based on the Langmuir model curve, the maximum adsorption capacity (q_{max}) of CMC-CPB for Pb(II) was 69.37 mg/g , significantly higher than that of Gel-CPB and CPB ($P < 0.05$). Combining application effect of three adsorbents in C-phycoerythrin, CMC-CPB showed a great prospect to efficiently remove Pb(II) in food of algae and C-phycoerythrin at low-cost and environment friendly.

Key words: Chitosan-pectin gel beads; modification; adsorption; C-phycoerythrin; Pb(II)

藻蓝蛋白(C-PC)是一种存在于蓝藻细胞中的色素蛋白复合物^[1-2],占藻类细胞质量的10%~20%左右,具有抗炎、抗氧化、抗肿瘤、免疫增强、肝肾保护功能等保健功能,C-PC既可以广泛应用于食品添加剂、安全染料、化妆品等行业,也可作为功能性成分应用于生物医药领域,具有极大的开发为药物的潜力^[3-4],其产量与消费逐年递增。近十年来,随着工业废水排放量的持续增加和水质的显著下降,螺旋藻对水体中重金属具有较强的富集作用^[5],导致藻类及其蛋白提取物中的重金属含量严重超标(如Pb(II) $\leq 2.0 \text{ mg/kg}$),从而直接或间接危害动物及人类健康^[6-7]。因此,开发绿色高效无害的重金属去除技术对环境保护、健康问题和资源循环利用具有重要意义。

目前,去除水中重金属的常用方法主要有化学沉淀、电极法、离子交换、膜过滤和生物吸附^[8-9],其中生物吸附技术是一种低成本、简单、快速高效的重金属去除方法,但该技术的吸附效果与吸附剂的成本、安全性和容量的密切相关^[10-11]。因此,从天然生物废弃物中获取生物高聚物制备吸附剂受到越来越多的关注,如果胶、壳聚糖、纤维素和海藻酸盐^[12]。先前研究报道CPB富含氨基、羧基和羟基,对金属离子具有较强的亲和力,有效解决了壳聚糖和果胶的不稳定、机械强度差、吸附能力低和回收难等缺陷^[13-14],被认为是一种很有前途的生物吸附剂,但其CPB对重金属的吸附能力和解析能力较低,使得其回收利用率不高。此外,当前关于果胶凝胶珠的研究主要集中在果胶与不同化合物(如琼脂、海藻酸钠、阿拉伯胶、黄原胶等)交联形成凝胶珠的吸附能力,而关于凝胶珠改性方面的研究缺乏报道^[15]。因此,如何有效提高CPB对重金属的吸附能力及其重复利用

率将成为未来的主要研究方向。

江西柚类中以马家柚为代表的特色红心蜜柚产量丰富,在生产加工过程中会产生大量柚皮废弃物^[16],且这些柚皮废弃物中果胶含量远高于绿茶^[17]、白木通^[18]、剑麻^[19]等,可作为制备果胶的主要原料。然而,至今为止,采用废弃柚皮中的果胶或果胶基凝胶珠作为吸附剂去除重金属的研究报道较少。

因此,本研究以江西马家柚皮果胶为原料,利用果胶与壳聚糖的交联作用制备CPB(Chitosan-pectin gel beads, CPB)吸附剂去除Pb(II),并通过明胶和羧甲基纤维素等物质对CPB进行化学改性,表征其结构特性,优化其最佳吸附条件和解析条件。此外,评估改性后的最佳CPB对螺旋藻藻蓝蛋白提取液中Pb(II)的去除效果。该研究成果将为果胶基凝胶珠的回收利用、重金属去除回收和柚皮资源化高值化利用提供技术支撑和理论指导。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

果胶 由本实验室采用柠檬酸法从江西广丰所产的马家柚皮中提取所得^[14];藻蓝蛋白提取液 经超声耦合高压均质破碎螺旋藻细胞后,两步盐析纯化制得^[20];壳聚糖、明胶(Gelatin, Gel)、羧甲基纤维素钠(Carboxymethylcellulose sodium, CMC)、盐酸、氢氧化钠、硝酸铅 分析纯,广州西陇科学股份有限公司。

ICP-MS 7800 电感耦合等离子质谱仪 美国 Aglient 公司; Nicolet iS5 傅里叶红外光谱仪 美国 Thermo fisher 有限公司; Nano ZCZEN2600 Zeta 电位仪 英国 Malvin 公司; pH-3G pH 计 杭州雷磁分析仪器厂; TGA4000 型热重分析仪 美国 PE 公

司; JW-BK132F 型比表面积和孔隙率分析仪 中国精微高博公司; JSM-6701F 型扫描电子显微镜、能量色散 X 射线光谱仪 日本 Jeol 公司。

1.2 实验方法

1.2.1 壳聚糖-果胶凝胶珠的制备与改性 壳聚糖-果胶凝胶珠 (Chitosan-pectin gel beads, CPB) 的制备: 参考 Shao 等^[14] 报道的方法: 将 2.0 g 壳聚糖与 1.0 g 果胶混匀后溶解于 100 mL 0.1 mol/L HCl 中, 在 45 °C 下搅拌均匀形成水溶胶, 将水溶胶滴入 1.0 mol/L NaOH 中形成 CPB, 并在 NaOH 溶液中搅拌加固 2 h 后过滤。过滤后的 CPB 采用超纯水冲洗至水溶液为 pH6.0~7.0 后冷冻干燥得到干燥的 CPB。

CPB 的改性: 将 2.0 g 壳聚糖与 0.5 g 明胶/0.5 g 羧甲基纤维素钠混匀后融入 100 mL 0.1 mol/L HCl 中, 之后再加入 1.0 g 果胶, 继续在 45 °C 下搅拌直至形成水溶胶, 之后操作上述 CPB 制备相同, 最后可分别得到明胶改性 CPB (Gelatin-CPB, Gel-CPB) 或羧甲基纤维素改性 CPB (Carboxymethylcellulose-CPB, CMC-CPB)。

1.2.2 微观及结构特性表征 利用扫描电镜 (SEM) 分析 CPB 改性前后的表现形态; 采用比表面积分析仪 (BET 分析) 根据 N₂ 吸附-脱附数据研究吸附剂的比表面积与孔隙度; 采用傅里叶变换红外光谱仪 (FTIR) 分析 CPB 改性及其吸附前后结构的变化, 其扫描波长范围为 4000~400 cm⁻¹, 分辨率为 4 cm⁻¹, 扫描 64 次; 采用热重分析仪 (TG 分析) 探究吸附剂的热稳定性及分解过程; 采用 Zeta 电位仪测量不同 pH (2.0~7.0) 条件下 1.0 mg/mL 吸附剂溶液的电位^[10]; X 射线光电子能谱 (XPS) 分析吸附剂中的主要元素 (C、O) 和目标金属 (Pb(II))。

1.2.3 pH 与温度对吸附 Pb(II) 的影响 凝胶珠吸附剂 (40 mg) 与 40 mL 100 mg/L Pb(II) 溶液混合均匀后, 采用 1.0 mol/L NaOH 或 1.0 mol/L HCl 调控溶液 pH 至 2.0~7.0 后, 在温度 30~70 °C 下振荡 (200 r/min) 吸附 4 h 过滤 (每组单因素固定因素为 pH6.0, 30 °C), 分析测定滤液中的 Pb(II) 含量。

1.2.4 解析和再生实验 解析再生实验参照王学栋等^[15] 报道的方法, 将 50 mg 吸附剂与 50 mL 100 mg/L Pb(II) 溶液在 pH7.0 和 30 °C 下进行吸附实验。为优化解析时间, 将吸附 Pb(II) 后的吸附剂在 pH7.0 和 30 °C 下进行解析。此外, 为了进行再生研究, 将吸附 Pb(II) 后的吸附剂放置 0.1 mol/L HNO₃ 溶液中, 并在 20~25 °C 下搅拌 24 h。然后分离吸附剂并用蒸馏水洗涤, 并用于下一次吸附实验, 重复吸附-解吸循环 5 次以确定吸附剂的可重复使用性。

1.2.5 吸附等温模型实验 40 mg 凝胶珠吸附剂与 40 mL 0~1.0 g/L Pb(II) 溶液混合均匀后, 在 30 °C 和 pH 6.0 下振荡 (200 r/min) 吸附 4 h, 最后过滤去除凝胶珠吸附剂, 采用电感耦合等离子质谱仪 (Induc-

tively coupled plasma mass spectrometry, ICP-MS) 分析测定滤液中的 Pb(II) 含量。

1.2.6 吸附动力学模型实验 1.0 mg/mL 凝胶珠吸附剂与 50 mL 100 mg/L Pb(II) 溶液混合均匀后, 在 30 °C 和 pH 6.0 条件下振荡 (200 r/min) 吸附 0~5 h, 最后过滤去除凝胶珠吸附剂, 采用 ICP-MS 分析测定滤液中的 Pb(II) 含量。

1.2.7 吸附剂在藻蓝蛋白提取液中 Pb(II) 去除的应用 根据螺旋藻藻蓝蛋白提取液中 Pb(II) 的浓度 (68.54 mg/L) 及 pH 6.2, 将改性后的 CPB 在最佳条件下应用于螺旋藻藻蓝蛋白提取液中, 之后采用过滤的方式回收吸附剂, 并分析测定螺旋藻藻蓝蛋白提取液中的 Pb(II) 含量。

1.3 数据处理

以上实验均重复 3 次, 实验数据以 “mean±Std” 表示, 组间不同字母表示两组之间具有显著性差异 ($P < 0.05$)。采用 SPSS 23.0 进行数据分析和 Origin 9.0 软件进行作图。

2 结果与分析

2.1 SEM 与 BET 分析

采用 SEM 对改性前后的 CPB 微观形貌进行了表征, 如图 1 所示。结果显示, 与 CPB 相比之下, 改性后的 Gel-CPB 和 CMC-CPB 具有更粗糙的表面, 这可能是由于改性物质与 CPB 的自组装和聚合。此外, CMC-CPB 表面其具有更多的空隙结构, 非均质表面有望提供更大的比表面积, 因此可以增加重金属离子的吸附位点从而促进重金属的吸附^[9]。

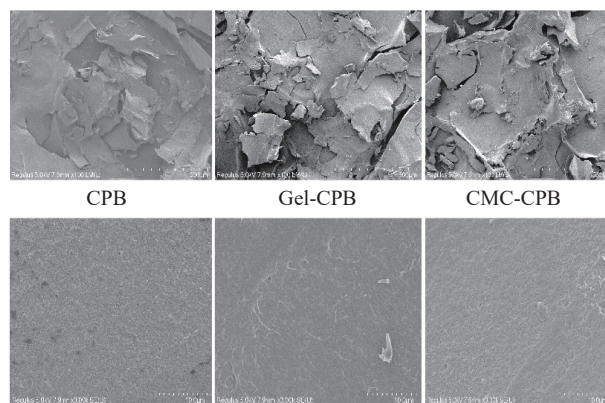


图 1 改性前后 CPB 的 SEM 分析

Fig. 1 SEM analysis of CPBs before and after modification
注: 上排放大倍数为 (5000×); 下排放大倍数为 (1000×)。

表 1 改性前后的 CPB 表面特性参数

Table 1 Surface characteristic parameters of CPB before and after modification

样品	比表面积(m ² /g)	孔体积(cm ³ /g)	平均孔径(nm)
CPB	3.48±0.06 ^a	0.04±0.01 ^a	25.25±1.12 ^a
Gel-CPB	10.96±0.35 ^b	0.13±0.05 ^b	19.08±0.96 ^b
CMC-CPB	20.28±1.35 ^c	0.27±0.09 ^c	21.21±0.88 ^c

注: 同列不同字母表示差异显著性 ($P < 0.05$)。

表 1 显示改性前后的 CPB 比表面积变化。结果显示, 改性后的 CPB 比表面积明显提高, Gel-CPB 和 CMC-CPB 的比表面积分别为 10.96 和 20.28 m²/g, 显著高于 CPB(3.48 m²/g)(*P*<0.05), 这与 SEM 分析的结果基本一致。孔体积的增大以及平均孔径的减小表明改性后的凝胶珠孔隙度更大。

2.2 CPB 改性前后的结构特性

2.2.1 红外与热重分析 FTIR 光谱主要用于分析样品结构特性。图 2a 显示了改性前后 CPB 官能团的变化, 结果显示改性前后 CPB 官能团结构未发生明显变化, 其主要特征峰如下: 3000~3600 cm⁻¹ 处的吸收峰对应于 O-H 伸缩振动峰; 2800~3000 cm⁻¹ 处的吸收峰为 C-H 对称及非对称拉伸振动峰; 1300~1000 cm⁻¹ 对应的吸收峰为羧酸和醇的伸缩振动峰^[20-21]。3455 cm⁻¹ 处的吸收峰对应于 O-H 和 N-H 的伸缩振动吸收峰; -COO 对称及非对称拉伸振动峰分别为 1635 和 1436 cm⁻¹, 与羧基(-COO)密切相关^[22]。

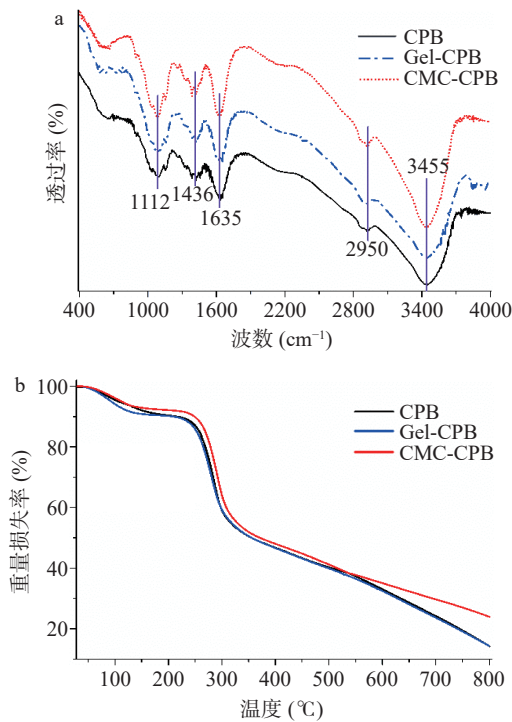


图 2 改性前后的 CPB 红外光谱(a)和热重分析(b)
Fig.2 Infrared spectrum (a) and thermogravimetric analysis (b) of CPB before and after modification.

热重(TG)分析主要了解吸附剂商业化应用的热稳定性。图 2b 显示改性前后的 CPB 重量损失情况。结果显示改性前后的 CPB 重量损失主要分为 3 个阶段: 在第 1 阶段(50~250 °C), CPB、Gel-CPB 和 CMC-CPB 的热重量损失率分别为 10.27%、10.06% 和 8.60%, 这可能是由于吸附剂表面的吸附水和表面水的蒸发; 在第 2 阶段(250~550 °C), CPB、Gel-CPB 和 CMC-CPB 的热重量减轻分别约为 51.55%、51.62% 和 53.29%, 可能是由于长碳水化合物链的降解和片

段的解聚所致; 在第 3 阶段(550~800 °C), 吸附剂的重量损失率逐渐下降, CPB、Gel-CPB 和 CMC-CPB 的热重量损失仅为 23.44%、23.44% 和 13.92%, 其可能归因于剩余化合物已经碳化而稳定。当温度达到 800 °C 时, CMC-CPB 的热重量损失(75.82%)显著(*P*<0.05)低于 CPB 和 Gel-CPB 的热损失(85.34%)。因此, 改性前后的 CPB 最佳热稳定均应低于 250 °C, 且 CMC-CPB 的热稳定性高于 CPB 和 Gel-CPB。

2.2.2 改性前后吸附剂的 Zeta 分析 先前研究报道吸附剂的表面负电荷越多, 其结合金属离子能力越强^[23]。图 3 显示改性前后 CPB 的 Zeta 电位在不同 pH(3.0~10.0)条件下的变化趋势, 改性前后 CPB 的 Zeta 电位在 pH3.0~10.0 均表现为负电荷, 这可能与含有大量的 COO⁻基团有关^[15]。随着 pH 的增加, 吸附剂的 Zeta 电位呈先降低后增加的趋势, 并在 pH7.0 条件下其表面带的负电荷最大, 表明其吸附重金属离子能力最佳。此外, 不同物质改性得到 CPB 的 Zeta 电位也有很大的差异。在 pH7.0 条件下, CMC-CPB 的 Zeta 电位达到-34.95 mV, 明显低于 Gel-CPB(-32.6 mV)和 CPB(-28 mV), 表明 CMC-CPB 与金属离子的结合能力较强。

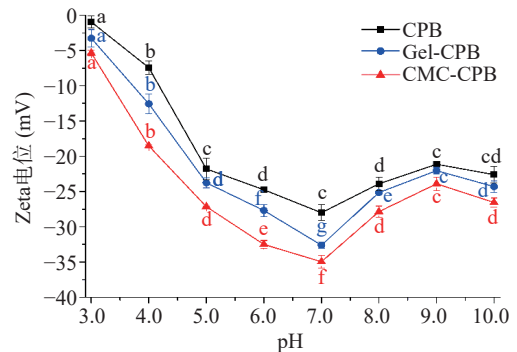


图 3 改性前后 CPB 的 Zeta 电位分析
Fig.3 Zeta potential analysis of CPB before and after modification

注: 不同字母表示不同 pH 的同种样品, 数据差异显著(*P*<0.05); 图 5~图 6、图 9 同。

2.2.3 XPS 光谱分析 XPS 谱图分析广泛用于探究样品与金属离子之间的吸附机制。图 4 显示了改性吸附剂中的 C、O、N 及其吸附 Pb(II) 后的 XPS 谱图。图 4a 和图 4b 显示三种吸附剂成功吸附了 Pb(II), 此外, CMC-CPB 对 Pb(II) 的吸收峰最强, 表明其吸附 Pb(II) 的量较多。在 Pb4f 谱图中(图 4b), 143 和 138 eV 处的高强度峰可分别归因于 Pb4f_{5/2} 和 Pb4f_{7/2}, 后者可能 PbCO₃ 和 Pb(OH)₂ 有关, 表明由于电子供体, 羧基和羟基参与了 Pb(II) 的吸附^[10]。图 4c(O1s) 显示 -C=O 对应的吸收峰位置, 在吸附 Pb(II) 后发生偏移, 表明 O 原子与 Pb(II) 之间发生了相互作用。在 O1s 谱图中, CMC-CPB 吸附 Pb(II) 后, 其 -C=O 的谱图由 532.8 eV 迁移至 532.95 eV。在 C1s 谱中(图 4d), C=C、C-O 和 C=O 的吸收峰分

别位于 284.8、286.4、288.1 eV, 吸附 Pb(II) 后, 其碳原子吸收峰的位置发生迁移, 表明 -COO-、-CO-NH- 和 -C=O 参与了 Pb(II) 的配位。

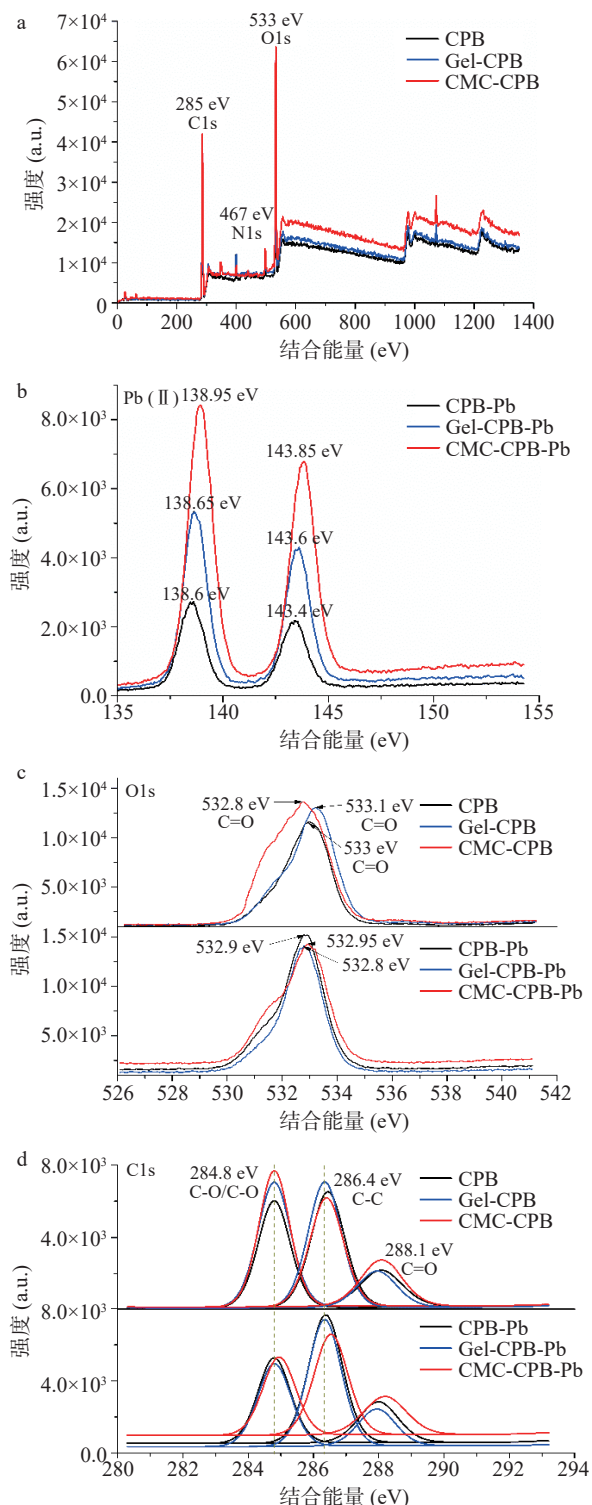


图4 改性前后CPB的XPS谱图

Fig.4 XPS spectra of CPB before and after modification

2.3 pH 和温度对吸附剂吸附容量的影响

pH 可影响吸附过程中吸附物的形态和吸附剂的表面性质。在 pH 高于 7.0 的情况下, 会产生沉淀 Pb(OH)₂, 这会导致吸附的结果不准确。因此在 pH2.0~7.0 的条件下进行了间歇吸附实验。图 5a

显示 pH 对改性前后吸附 Pb(II) 能力的影响, 结果显示随着 pH 从 2.0 增加至 6.0, CPB 对 Pb(II) 的吸附能力逐渐增加, 且改性后的凝胶珠 (CMC-CPB 和 Gel-CPB) 吸附能力显著高于 CPB ($P < 0.05$)。在 pH2.0 条件下, 吸附剂对 Pb(II) 的吸附能力相对较差主要归因于吸附剂表面上 H⁺ 与 Pb(II) 对结合位点的激烈竞争, 之后随 pH 增加至 6.0, 吸附剂会暴露出越来越多的 -COO、-OH、-NH₃ 和 -NH₂ 可用于 Pb(II) 的吸附^[20]。在 pH7.0 条件下, 吸附剂对 Pb(II) 的吸附能力逐渐下降, 其可能是 -OH 与 -NH₃ 的反应, 从而降低了吸附 Pb(II) 的官能团数量^[24]。此外, 在所有 pH 下, 改性后的 CPB 对 Pb(II) 的吸附能力显著提高 ($P < 0.05$)。在 pH6.0 条件下, CMC-CPB 和 Gel-CPB 对 Pb(II) 的吸附容量分别为 58.58 和 48.00 mg/g, 明显高于 CPB (44.27 mg/g)。因此, 为了使所有的吸附剂都达到较大的吸附容量以及便于比较, 采用 pH6.0 进行后续试验。

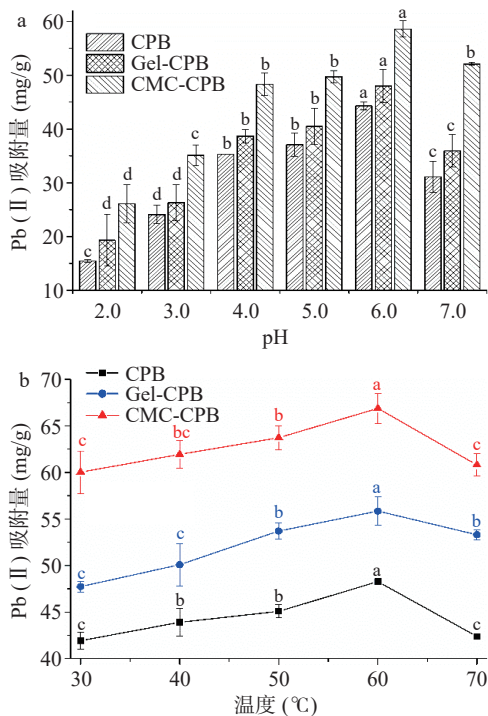


图5 pH(a)和温度(b)对三种吸附剂去除 Pb(II) 能力的影响
Fig.5 Effect of pH (a) and temperature (b) on Pb(II) removal ability of three adsorbents

工业废水的温度通常高于室温 (25±2 °C), 因此, 探究不同温度下 CPB 改性前后对 Pb(II) 吸附能力的影响。图 5b 显示随着温度逐渐增加至 70 °C, 三种吸附剂对 Pb(II) 的吸附能力呈先增加后降低的趋势。随着温度增加至 60 °C 时, CPB、Gel-CPB 和 CMC-CPB 对 Pb(II) 的吸附能力分别由 41.92、47.74 和 60.03 mg/g 显著增加至 48.27、55.85 和 66.88 mg/g ($P < 0.05$), 该结果表明稍高的温度 (<60 °C) 可以通过加速分子热运动来促进吸附剂与 Pb(II) 的接触, 从而提高吸附剂对金属的吸附能力, 这与文献 [10,25] 报道的结果基本一致。当温度高于 60 °C 时, 因分子热

运动加速导致许多 Pb(II)脱离吸附剂表面而进入溶液中,降低了边界层的厚度,最终导致吸附能力的下降。此外,在 60℃ 条件下,CMC-CPB 和 Gel-CPB 对 Pb(II)的吸附量分别达到 66.88 和 55.85 mg/g,明显高于 CPB 的吸附量(48.27 mg/g),这可能是由于改性后的 CPB 暴露了更多的金属结合位点。

2.4 改性前后 CPB 的解吸再生利用性

吸附剂的解析再生能力是评价其吸附性能的重要指标。图 6 显示了改性前后 CPB 对 Pb(II)的解析再生吸附情况。结果表明在 5 次解析再生利用过程中,CPB 对 Pb(II)的去除率逐渐降低至 47.97%,比第 1 次降低了 14.85%。而经过化学改性后,Gel-CPB 对 Pb(II)的去除率下降了 6.59%,其可能的原因是由于吸附剂内部的部分吸附位点与重金属稳定结合,不能完全解吸^[26]。CMC-CPB 对 Pb(II)的去除率基本保持稳定值,维持在 86.92%,且改性后的 CPB 对 Pb(II)的去除率显著提高($P<0.05$)。此外,在第 5 次重复利用后,CMC-CPB 和 Gel-CPB 对 Pb(II)的去除率分别达到 84.37% 和 70.56%,明显高于 CPB (47.97%)。因此,经过改性后,CMC-CPB 对 Pb(II)的去除率显著提高,且具有较好的回收利用率。

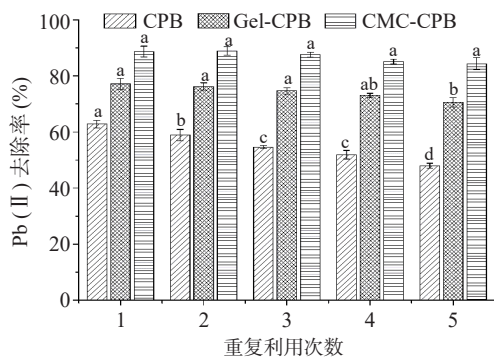


图 6 三种吸附剂对 Pb(II)的解吸再生利用率

Fig.6 Desorption and regeneration utilization of Pb(II) by three adsorbents

2.5 吸附机理分析

2.5.1 吸附等温模型 吸附等温模型常用于探究金属离子和吸附剂之间的相互作用及吸附机理,其主要包括 Langmuir 和 Freundlich 两个等温吸附模型。Langmuir 模型表示金属离子以单层形式吸附在吸附剂的均质表面,Freundlich 模型表示金属离子以多层形式吸附在吸附剂的非均相表面^[27]。图 7 及表 2 显示了 CPB 改性前后对 Pb(II)的吸附等温模型拟合曲线及相关参数,Langmuir 模型 ($R^2=0.9543\sim 0.9811$) 比 Freundlich 模型 ($R^2=0.7428\sim 0.9372$) 更能描述三种吸附剂对的吸附趋势,这表明 Pb(II)在果胶上的吸附是基于表面均相结合位点的单层形式,且化学吸附占主体作用,改性后的 CPB 对 Pb(II)的吸附等温线更符合 Langmuir 模型,这与文献 [10,13] 结果基本一致。根据 Langmuir 模型曲线评估,CMC-CPB 和 Gel-CPB 对 Pb(II)的最大吸附容量 q_{max} 分别为 69.37

和 62.50 mg/g,显著高于 CPB(55.86 mg/g)($P<0.05$),表明改性后的 CPB 对 Pb(II)的结合能力最强,其中以 CMC 改性效果最佳。b 值是评估吸附剂与吸附质亲和力的主要参数,当 $b>1$ 时,不利于吸附,当 $0<b<1$ 时,表面吸附剂与吸附质具有更大的亲和力,有利于吸附进行^[28]。CPB、Gel-CPB 和 CMC-CPB 吸附 Pb(II)的 Langmuir 模型 b 值在 0.0121~0.1584,均低于 1.0,表明三种吸附剂对 Pb(II)的吸附亲和力良好,且改性后的 CMC-CPB 的 Langmuir 模型 b 值(0.0121)低于 Gel-CPB(0.0935)和 CPB(0.1584),表明其对 Pb(II)的吸附亲和力高于 Gel-CPB 和 CPB。

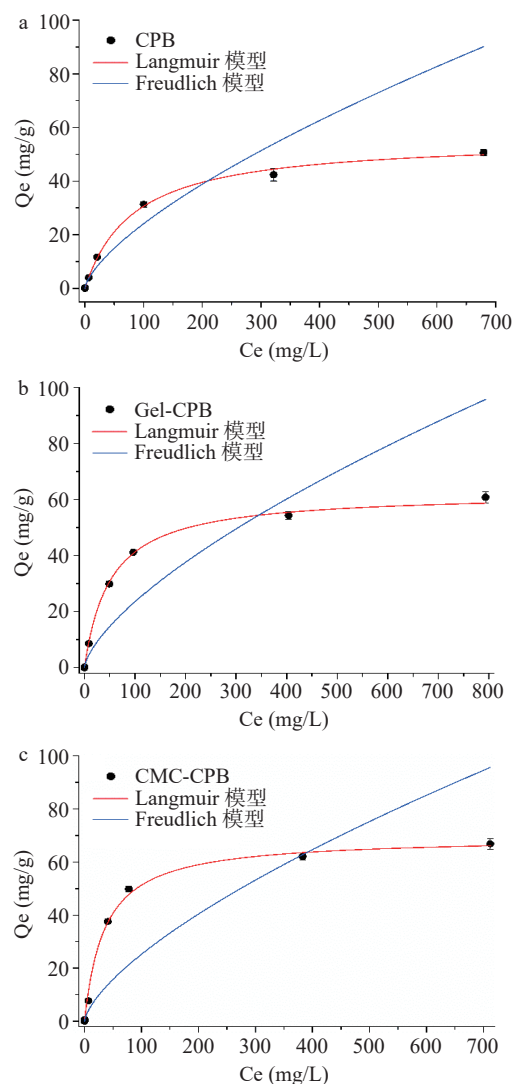


图 7 改性前后的 CPB 吸附等温模型及相关参数

Fig.7 Adsorption isotherm model and related parameters of CPB before and after modification

表 2 改性前后的 CPB 吸附等温线模型参数

Table 2 Adsorption isotherm parameters of chitosan-pectin gel beads before and after modification

样品	Q_{max} (mg/g)	Langmuir模型		Freundlich模型		
		b值(L/mg)	R^2	k	1/n	R^2
CPB	55.86 ^c	0.1584	0.9543	1.014	1.453	0.9372
Gel-CPB	62.50 ^b	0.0935	0.9975	1.040	1.476	0.7635
CMC-CPB	69.37 ^a	0.0121	0.9811	1.112	1.475	0.7428

2.5.2 吸附动力学 吸附动力学是评估吸附过程效率的重要参数。吸附动力学取决于吸附剂和吸附体系的物理化学性质,可用扩散过程来描述^[29]。采用一级动力学模型和二级模型动力学模型预测 CPB 改性前后对 Pb(II)吸附过程的机理。图 8 及表 3 显示了改性前后 CPB 的吸附动力学拟合模型曲线及相关参数,拟二级动力学模型($R^2=0.9963\sim 0.9991$)比拟一级动力学模型($R^2=0.9768\sim 0.9932$)更能描述三种吸附剂对 Pb(II)的吸附过程,表明三种吸附剂对 Pb(II)的吸附效率受化学吸附控制,即这个吸附过程主要是化学吸附^[30]。根据拟二级动力学模型得到 CPB、

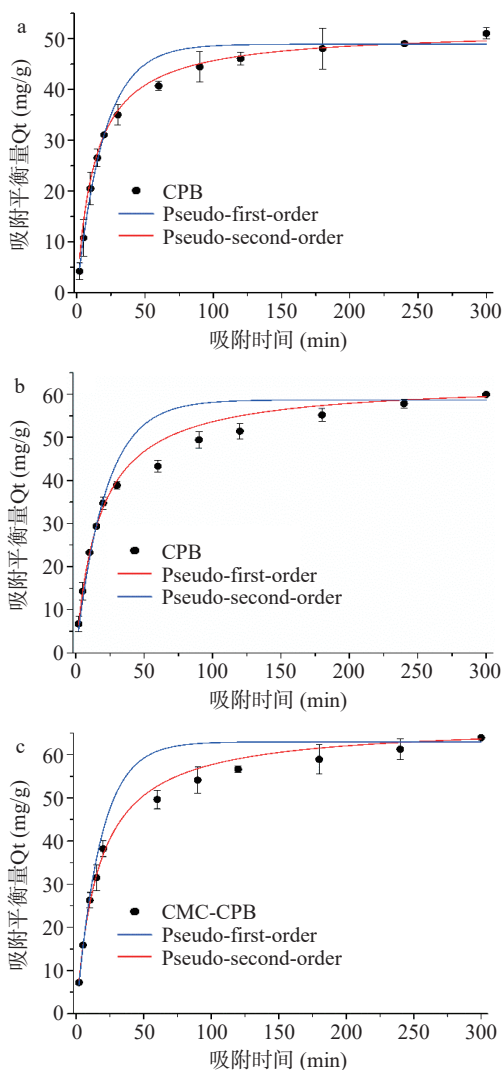


图 8 改性前后的 CPB 吸附动力学拟合曲线及相关参数
Fig.8 Adsorption kinetics fitting curve and related parameters of CPB before and after modification

表 3 改性前后的 CPB 吸附等温线模型参数

Table 3 Adsorption isotherm parameters of CPB before and after modification

样品	准一级			准二级		
	Qt(mg/g)	k ₁ (min ⁻¹)	R ²	Qt(mg/g)	k ₂ (g/mg·min)	R ²
CPB	48.89 ^c	0.0503	0.9932	51.77 ^e	0.0014	0.9988
Gel-CPB	58.67 ^b	0.0465	0.9768	62.87 ^b	0.0009	0.9963
CMC-CPB	62.96 ^a	0.0562	0.9927	67.12 ^a	0.0009	0.9991

Gel-CPB 和 CMC-CPB 对 Pb(II)的吸附平衡量分别为 51.77、62.87 和 67.12 mg/g,CMC-CPB 和 Gel-CPB 的吸附平衡量明显高于 CPB ($P<0.05$),表明改性后的 CPB 对 Pb(II)的吸附平衡量明显提高。

2.6 吸附剂的实际应用效果

在实际样品溶液中,样品可能对目标金属离子存在物理吸附作用,其与吸附剂可能存在竞争性吸附,从而降低吸附剂对目标金属离子的吸附能力。因此,为了评估吸附剂在实际应用中效果,本文以本实验室制备的藻蓝蛋白提取液(Pb(II)含量 68.54 mg/L)为样品,用于探究改性前后的 CPB 及其吸附解析 5 次后对藻蓝蛋白溶液中 Pb(II)的去除能力,其实际应用效果如图 9 所示,结果表明,三种吸附剂对 Pb(II)的去除能力均有所降低,其可能是由于藻蓝蛋白与吸附剂存在竞争性吸附。其中,CMC-CPB 对藻蓝蛋白中 Pb(II)去除率达到 78.29%,显著高于 Gel-CPB(65.38%)和 CPB(55.69%)($P<0.05$)。在利用吸附解析 5 次后三种吸附剂对藻蓝蛋白中 Pb(II)的吸附能力均有明显下降,但 CMC-CPB 对 Pb(II)去除率仍可达到 70.55%。综上所述,CMC-CPB 具有较好的实际应用效果和稳定性,可广泛用于食品中的 Pb(II)去除。

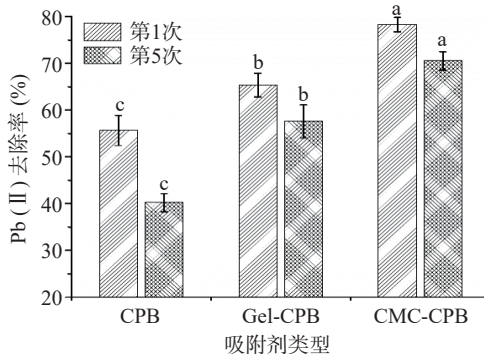


图 9 改性前后的 CPB 对藻蓝蛋白中 Pb(II)的去除效果
Fig.9 Removal of Pb(II) from C-phycoerythrin by CPB before and after modification

3 结论

本文采用明胶(Gel)及羧甲基纤维素钠(CMC)对壳聚糖-果胶凝胶珠(CPB)进行化学改性有效提高了吸附金属离子能力及其解析再生利用率。改性后的 CPB 中羧基、羟基及氨基数量均有所提高,吸附位点和网孔隙结构增多,比表面积和热稳定性提高,Zeta 电位明显降低,有效提高了吸附 Pb(II)能力和解析利用率,其中以 CMC-CPB 最佳,吸附最适 pH 值和温度为 6.0 和 60 °C。此外,改性前后的 CPB 对 Pb(II)的吸附过程均符合 Langmuir 吸附等温模型和准二级动力学模型,属于单分子层且吸附过程由羧基、羟基、胺和酰胺与 Pb(II)之间的络合作用为主导。根据 Langmuir 模型曲线评估,CMC-CPB 和 Gel-CPB 对 Pb(II)的最大吸附容量 q_{max} 分别为 69.37 和 62.50 mg/g,明显高于 CPB(55.86 mg/g)。此外,

CMC-CPB 及其吸附解析后均具有较好的实际应用效果,可更好地用于去除藻蓝蛋白及藻类中的 Pb(II)。

参考文献

- [1] CALELLA P, DIO M D, CERULLO G, et al. Antioxidant, immunomodulatory, and anti-inflammatory effects of Spirulina in disease conditions: a systematic review[J]. *International Journal of Food Sciences and Nutrition*, 2022, 196: 46–53.
- [2] 关瑞, 王玉, 曹雷鹏, 等. 螺旋藻中分析级藻蓝蛋白的高效制备[J]. *南昌大学学报(理科版)*, 2023, 47(2): 157–164. [GUAN R, WANG Y, CAO L P, et al. Efficient production of analytical-grade phycocyanin from Spirulina platensis[J]. *Journal of Nanchang University (Natural Science)*, 2023, 47(2): 157–164.]
- [3] LAFARGA T, FERNANDEZ-SEVILLA J M, LOPEZ C G, et al. Spirulina for the food and functional food industries[J]. *Food Research International*, 2020, 137: 109–356.
- [4] SONI R A, SUDHAKAR K, RANA RS. *Spirulina* from growth to nutritional product: A review[J]. *Trends in Food Science & Technology*, 2017, 69: 157–171.
- [5] BLANCO-VIEITES M, SUAREZ-MONTES D, DELGADO F, et al. Removal of heavy metals and hydrocarbons by microalgae from wastewater in the steel industry[J]. *Algal Research*, 2022, 64: 102700.
- [6] 彭晓夏, 崔泾洁, 逯晓青, 等. 向日葵盘低酯化果胶对重金属离子 Pb²⁺ 吸附性能研究[J]. *食品工业科技*, 2022, 43(6): 25–32. [PENG X X, CUI J J, LU X Q, et al. Study on the absorption of heavy metal ion pb²⁺ by the low methoxy pectin from sunflower heads[J]. *Science and Technology of Food Industry*, 2022, 43(6): 25–32.]
- [7] LIU J H, ZHU C W, LI Z P, et al. Screening of *Spirulina* strains for high copper adsorption capacity through Fourier transform infrared spectroscopy[J]. *Frontiers in Microbiology*, 2022, 13: 1–10.
- [8] XIANG H R, MIN X B, TANG C J, et al. Recent advances in membrane filtration for heavy metal removal from wastewater: A mini review[J]. *Journal of Water Process Engineering*, 2022, 49: 103023.
- [9] XU Z, ZHANG Q R, LI X C, et al. A critical review on chemical analysis of heavy metal complexes in water/wastewater and the mechanism of treatment methods[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 429: 131688.
- [10] WANG R S, LIANG R H, DAI T T, et al. Pectin-based adsorbents for heavy metal ions: A review[J]. *Trends in Food Science & Technology*, 2019, 91: 319–329.
- [11] ARACHCHIGE M P M, MU T H, MA M M. Effect of high hydrostatic pressure-assisted pectinase modification on the Pb²⁺ adsorption capacity of pectin isolated from sweet potato residue[J]. *Chemosphere*, 2021, 262: 128102.
- [12] CHANG C, ZHAN Y F, WU Y, et al. TiO₂/rectorite-trapped cellulose composite nanofibrous mats for multiple heavy metal adsorption[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2021, 183: 245–253.
- [13] AHMAD M, MANZOOR K, IKRAM S. Versatile nature of hetero-chitosan based derivatives as biodegradable adsorbent for heavy metal ions: A review[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2017, 105: 190–203.
- [14] SHAO Z Y, LU J L, DING J, et al. Novel green chitosan-pectin gel beads for the removal of Cu(II), Cd(II), Hg(II) and Pb(II) from aqueous solution[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2021, 176: 217–225.
- [15] 王学栋, 李娅, 戴涛涛, 等. 果胶/聚间苯二胺凝胶珠的制备和表征及其对铅吸附性能的研究[J]. *食品工业科技*, 2021, 42(15): 85–95. [WANG X D, LI Y, DAI T T, et al. Preparation and characterization of pectin/poly (m-phenylenediamine) gel beads and their adsorption properties for lead (II)[J]. *Science and Technology of Food Industry*, 2021, 42(15): 85–95.]
- [16] NIE Z P, WAN C P, CHEN C Y, et al. Comprehensive evaluation of the postharvest antioxidant capacity of Majiayou pomelo harvested at different maturities based on PCA[J]. *Antioxidants*, 2019, 8(5): 8050136.
- [17] ZHANG C, ZHU X X, ZHANG F P, et al. Improving viscosity and gelling properties of leaf pectin by comparing five pectin extraction methods using green tea leaf as a model material[J]. *Food Hydrocolloids*, 2020, 98: 105246.
- [18] 罗君兰, 刘玉珍, 熊华, 等. 不同提取方法对白玉通果胶的结构及凝胶性与乳化性的影响[J]. *南昌大学学报:理科版*, 2020, 44(5): 430–438. [LUO J L, LIU Y Z, XIONG H, et al. Effects of different extraction methods on the structure, gelatinization and emulsification of Albatron pectin[J]. *Journal of Nanchang University: Science Edition*, 2020, 44(5): 430–438.]
- [19] ZHU W, YANG J, HU D, et al. Removing Pb²⁺ with a pectin-rich fiber from sisal waste[J]. *Food & Function*, 2021, 12(6): 2418–2427.
- [20] ZHANG W, SONG J, HE Q, et al. Novel pectin based composite hydrogel derived from grapefruit peel for enhanced Cu(II) removal[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2019, 384: 121445.
- [21] KARMAKAR M, MONDAL H, MAHAPATRA M, et al. Pectin-grafted terpolymer super-adsorbent via N-H activated strategic protrusion of monomer for removals of Cd(II), Hg(II) and Pb(II)[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2019, 206: 778–791.
- [22] ONDITI M, ADELONUN A A, CHANGAMU E O, et al. Removal of Pb²⁺ and Cd²⁺ from drinking water using polysaccharide extract isolated from cactus pads (*Opuntia ficus indica*) [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2016, 133(38): 43913.
- [23] IBARRA-RODRIGUEZ D, LIZARDI-MENDOZA J, LOPEZ-MALDONADO E A, et al. Capacity of ‘Nopal’ pectin as a dual coagulant-flocculant agent for heavy metals removal[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 323: 19–28.
- [24] DARVANJOOGHI M, DAVOODI S M, DURSUN A, et al. Application of treated eggplant peel as a low-cost adsorbent for water treatment toward elimination of Pb(II): Kinetic modeling and isotherm study[J]. *Adsorption Science & Technology*, 2018, 36(3-4): 1112–1143.
- [25] ZHOU Y, LIU Z, BO A, et al. Simultaneous removal of cationic and anionic heavy metal contaminants from electroplating effluent by hydrotalcite adsorbents with disulfide (S₂) intercalation[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 382: 121111.
- [26] FENG G R, MA J C, ZHANG X P, et al. Magnetic natural composite Fe₃O₄-chitosan@bentonite for removal of heavy metals from acid mine drainage[J]. *Journal of Colloid & Interface Science*, 2019, 538: 132–141.
- [27] LIANG S, GUO X Y, FENG N C, et al. Isotherms, kinetics, and thermodynamic studies of adsorption of Cu(II) from aqueous solutions by Mg²⁺/K⁺ type orange peel adsorbents[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 174(1-3): 756–762.
- [28] MALIK P K. Dye removal from wastewater using activated carbon developed from sawdust: Adsorption equilibrium and kinetics[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2004, 113(1-3): 81–88.
- [29] YU L L, JIANG L N, WANG S Y, et al. Pectin microgel particles as high adsorption rate material for methylene blue: Performance, equilibrium, kinetic, mechanism and regeneration studies[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2018, 112: 383–389.
- [30] NIU H Y, LI X T, LI J S. Dithiocarbamate modification of activated carbon for the efficient removal of Pb(II), Cd(II), and Cu(II) from wastewater[J]. *New Journal of Chemistry*, 2022, 46(11): 5234–5245.