

DOI: 10.13718/j.cnki.xdzk.2020.11.016

黄原酸功能化蛋壳膜及其对 Pb(II) 的吸附研究

邹雪^{1,2}, 龚正君¹

1. 西南交通大学 地球科学与环境工程学院, 成都 611756;

2. 攀枝花学院 生物与化学工程学院, 四川 攀枝花 617000

摘要: 制备了黄原酸功能化蛋壳膜(XESM), 研究其对 Pb(II) 的吸附性能. 利用 SEM 和 FTIR 进行材料表征, 通过静态吸附实验考察 pH 值、吸附时间、初始 Pb(II) 质量浓度和共存物质等对吸附量的影响. XESM 对 Pb(II) 的吸附动力学符合准二级动力学方程, 吸附等温线符合 Langmuir 等温模型, 最大吸附量达到 33.11 mg/g, 约为未修饰蛋壳膜的 13.5 倍.

关键词: 蛋壳膜; 黄原酸功能化; Pb(II); 生物吸附

中图分类号: X703

文献标志码: A

文章编号: 1673-9868(2020)11-0141-06

对人体而言, 铅是多系统、多亲和性的毒物, 是不可生物降解的累积毒物, 可在肾脏、肝脏、骨骼和大脑等多个身体器官中缓慢积累, 即使长期低水平铅暴露也会对人类健康造成极大的伤害^[1-2]. 铅离子主要来源于金属回收(再生铅), 锡箔加工、冶炼和蓄电池制造等工业活动中. 为了治理重金属污染, 人们采用了很多方法, 如化学沉淀、离子交换、超滤、反渗透和电渗析等^[3]. 由于技术或经济上的限制, 传统的水处理程序通常不适合从地表水中有效去除低水平的重金属. 而对于某些类型的生物质, 即使是非常稀的水溶液, 也能够结合和浓缩金属, 因此生物吸附法从水溶液中去除和回收重金属越来越受到重视.

蛋壳膜表面含有大量的氨基以及羟基、羧基、二硫键胱氨酸残基、酰胺基等多种官能团, 已用于多种污染物的去除, 但吸附量较低, 功能化可有效提高其吸附性能. 目前已有采用氨基化^[4-5]、酸处理^[6]、巯基化^[7-8]和磺酸化^[9]等多种化学改性方法来提高其吸附能力. 黄原酸酯是一种含极性基团和非极性基团的阴离子捕收剂, 易于制备和金属配合物的高稳定性(低溶解性)产物, 在捕收剂中得到广泛应用, 加入蛋壳膜可提高蛋壳膜的巯基含量^[10-11]. 本研究旨在通过黄原酸功能化蛋壳膜, 并研究其去除水溶液中 Pb(II) 的性能.

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

电感耦合等离子体原子发射光谱仪(ICP-2060T, 江苏天瑞仪器股份有限公司), 扫描电镜(KYKY-3200, 北京中科科仪技术发展有限公司), 傅立叶变换红外光谱仪(以 KBr 压片测定). 超纯水仪(LD-50G-E, 重庆利迪实验仪器设备有限公司), 恒温振荡培养箱.

蛋壳膜(eggshell membrane, ESM): 用自来水冲洗后剥下 ESM, 用超纯水洗净, 放入 0.5 mol/L HCl 溶液中浸泡去除表面残存钙质, 用超纯水洗至中性, 煮沸 30 min, 再用超纯水洗净后于 80 °C 烘干, 剪碎即

收稿日期: 2019-11-21

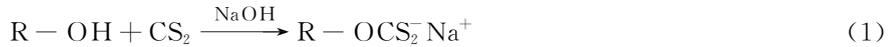
基金项目: 国家自然科学基金项目(21777131); 大学生创新创业训练计划项目(201811360025).

作者简介: 邹雪(1988-), 女, 硕士研究生, 助教, 主要从事水污染控制技术的研究.

得. Pb 标准储备溶液的质量浓度为 1 000 mg/L. 其余试剂均采用分析纯.

1.2 材料制备及表征

将 1 g ESM 浸入 50 mL 3.5 mol/L 的氢氧化钠中, 室温下搅拌 3 h, 加入 2 mL 二硫化碳溶液, 搅拌 3 h, 用超纯水洗至中性后, 再用 $V(\text{乙醇}) : V(\text{水})$ 为 70 : 30 的溶液洗涤 3 次, 最后再用无水乙醇洗涤 1 次, 在室温下干燥 24 h, 得到黄原酸功能化蛋壳膜(xanthate-modified eggshell membrane, XESM). 合成机理如化学反应方程式(1), 其中 R 代表蛋壳膜基体.



为了研究黄原酸功能化前后 ESM 的表面结构及官能团的变化, 分别用扫描电镜和红外光谱仪对 ESM 和 XESM 进行表征.

1.3 吸附实验

准确移取 50 mL 一定 pH 值的 Pb(II) 溶液至 100 mL 具塞锥形瓶中, 加入 50 mg XESM 后, 置于一定温度下的恒温摇床中, 振摇一段时间后(转速为 180 r/min), 测定上清液中 Pb(II) 的质量浓度, 计算 XESM 对 Pb(II) 的吸附量. 实验考察了 pH 值、吸附时间、共存物质对 XESM 去除 Pb(II) 的影响. 所有实验均进行 3 次平行实验, 结果取其平均值, 误差线表示标准差. Pb(II) 的吸附量 q 的计算公式为:

$$q = V(C_0 - C_e) / m$$

式中, q 为吸附量(mg/g), V 为溶液体积(L), C_0 为吸附前溶液中 Pb(II) 质量浓度(mg/L), C_e 为吸附平衡后溶液中 Pb(II) 质量浓度(mg/L), m 为吸附剂的质量(g).

Pb(II) 浓度采用电感耦合等离子体原子发射光谱仪测定, 仪器工作参数如下: 高频发生器功率, 900 W; 等离子气流量, 12 L/min; 辅助气流量, 0.6 L/min; 载气流速, 0.6 L/min; 泵速, 1.5 mL/min; 积分时间, 3 s; 读数延迟, 30 s.

2 结果与讨论

2.1 红外分析

为探究黄原酸功能化前后 ESM 的官能团变化情况, 利用红外光谱仪对 ESM 和 XESM 进行分析, 结果见图 1.

如图 1 所示, 通过对黄原酸化修饰前后的 ESM 进行红外光谱分析, 发现 ESM 的主要官能团化学键所对应的吸收峰强度都有所增加, 如 $3\ 200 \sim 3\ 600\ \text{cm}^{-1}$ 的吸收归属于 N—H 和 O—H 伸缩振动、 $1\ 631\ \text{cm}^{-1}$ 处的 N—H 弯曲振动、 $1\ 350 \sim 1\ 410\ \text{cm}^{-1}$ 的吸收归属于 C—N 伸缩振动和 C=O 伸缩振动、 $2\ 920\ \text{cm}^{-1}$ 属于饱和 C—H 键的伸缩振动^[4, 12], 这可能是因为碱性条件下, 部分蛋白质水解, 从而使末端官能团增加.

此外, 黄原酸盐极性基团的主要特征吸收带位于 $800 \sim 1\ 200\ \text{cm}^{-1}$ 区域^[13]. 显然, 与 ESM 相比, XESM 更强烈. XESM 在 $1\ 049\ \text{cm}^{-1}$ 处出现 $m\ \text{C}=\text{S}$ 的峰, C—S—S 对称拉伸的峰在 $1\ 076\ \text{cm}^{-1}$ 处. 在 $517\ \text{cm}^{-1}$ 附近也观察到 C—S 的非常微弱的振动, 表明已成功制备 XESM.

2.2 电镜扫描分析

为了进一步探究黄原酸功能化前后 ESM 表面结构的变化. 用扫描电镜对 ESM 和 XESM 进行表征, 结果见图 2.

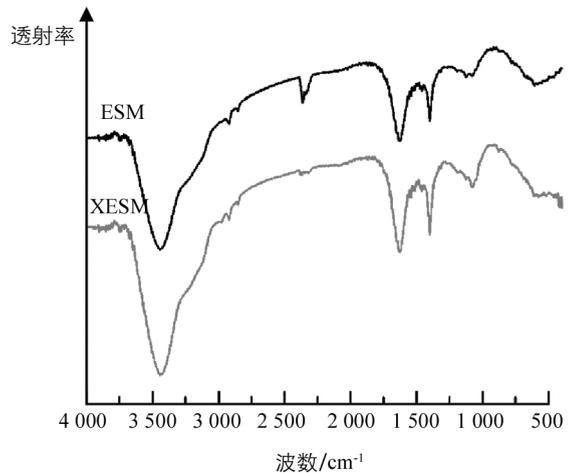


图 1 红外光谱图

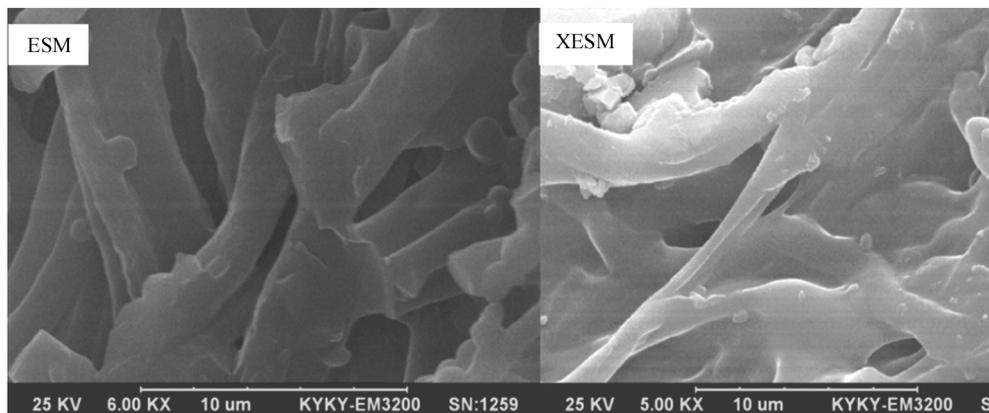


图 2 扫描电镜图

由图 2 可以发现, ESM 表面为网状, 有大量清晰的孔隙结构, 且孔隙内壁粗糙、分布不规则, 这些形态给 ESM 用作吸附剂提供了可能性, 众多的高度交织的大孔结构对于被吸附目标物在吸附剂中的扩散过程非常有利. 而 XESM 表面的网状结构有部分坍塌, 但仍然具有孔结构. 坍塌的原因可能是在引入黄原酸官能团的过程中 ESM 表面被破坏, 这与红外光谱图结果一致.

2.3 初始 pH 值对 Pb(II) 去除的影响

为了考察溶液初始 pH 值对吸附 Pb(II) 的影响, 并排除 Pb(II) 产生沉淀的干扰, 实验对 pH 值 2~6 范围进行了探究(图 3).

结果表明, 随着 pH 值增大, XESM 对 Pb(II) 的吸附量增加明显. 这可能是由于低 pH 值时, H^+ 与 Pb(II) 竞争吸附位点, 且黄原酸功能化结构容易被破坏. 随着 pH 值增加, 溶液中 H^+ 浓度降低, 与 Pb(II) 竞争作用降低, Pb(II) 与 XESM 表面上带负电荷的吸附位点发生静电引力, 使吸附量逐渐增加. 而 pH 值的变化对 ESM 的吸附性能影响不大.

2.4 吸附时间对去除的影响

如图 4 所示, XESM 及 ESM 对 Pb(II) 的吸附过程呈现出先快速后慢速最终达到动态吸附平衡的趋势. Pb(II) 在 XESM 上的吸附过程主要分为 3 个阶段: 吸附开始至 1 h 内, 是快速吸附阶段. 从 1 h 后, 为慢速吸附阶段; 到 11 h 后进入动态吸附平衡阶段. 可能是在吸附的初始阶段, 整个体系中 Pb(II) 质量浓度的均匀分布在吸附剂的表面, 因此初期吸附速度快, 吸附量增加得很快. 随着吸附时间的延长, 吸附剂附近的 Pb(II) 浓度下降, 远处的铅离子到达吸附剂表面需要的时间也越来越长, 吸附量增加缓慢, 直至整个吸附过程达到动态平衡. XESM 及 ESM 对 Pb(II) 的饱和和吸附量分别为 (29.43 ± 0.87) 和 (2.39 ± 0.02) mg/g, 可见黄原酸功能化对 ESM 吸附铅离子的吸附量影响显著.

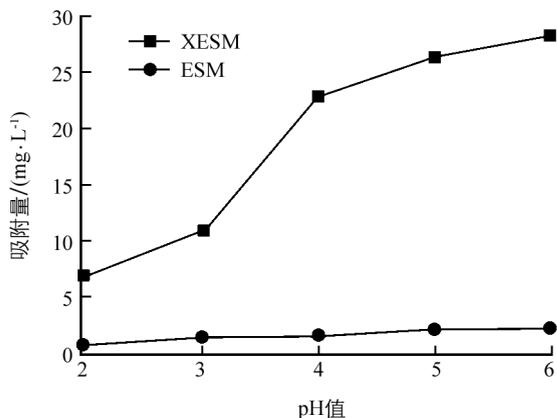


图 3 样品溶液初始 pH 值的影响

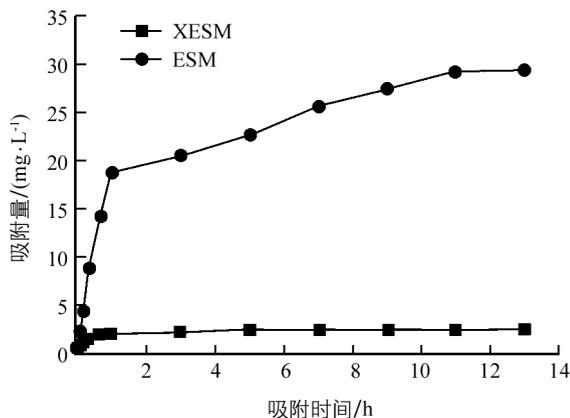


图 4 吸附时间的影响

采用准一级动力学模型(式 2)和准二级动力学模型(式 3)^[4]分别对 XESM 及 ESM 吸附 Pb(II)的吸附动力学特征进行拟合:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (2)$$

$$t/q_t = 1/\nu_0 + t/q_e \quad (3)$$

式中, q_e 表示吸附平衡时的吸附容量(mg/g), t 表示吸附的时间(min), q_t 表示时间 t 时蛋壳膜上铅离子的吸附量(mg/g), k_1 表示准一级动力学方程常数(min^{-1}), ν_0 表示初始吸附速率($\text{mg}/(\text{g} \cdot \text{min})$).

各拟合参数如表 1 所示, 发现准二级动力学较为符合 XESM 及 ESM 对 Pb(II)的吸附行为, 拟合值接近实验平衡时的吸附量, 且相关系数较高($r^2 > 0.99$). 这表明吸附过程是以吸附剂表面的功能活性位点主导的化学吸附为主^[14].

表 1 动力学模型拟合参数

吸附剂	实验值 $q_{e,\text{exp}}$	准一级			准二级		
	$/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	$q_e / (\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	k_1	r_2	$q_e / (\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	ν_0	r_2
XESM	29.43 ± 0.87	33.64	0.008 2	0.823 1	31.15	0.476 7	0.993 2
ESM	2.40 ± 0.02	0.72	0.007 3	0.862 5	2.44	0.201 7	0.999 9

2.5 吸附等温线

实验考察了 30 °C 条件下, XESM 及 ESM 对 Pb(II)的吸附等温曲线(图 5). 吸附量随 Pb(II)质量浓度的增加而增加. 这可能是在 Pb(II)浓度较低时, 吸附剂表面的活性位点相对较多, 随着铅离子浓度增加, Pb(II)占据的吸附位点增加, 当超过吸附剂表面可用吸附位点时, 主要发生在吸附剂表面的吸附接近饱和. 当 Pb(II)的质量浓度分别接近 5, 100 mg/L 时, ESM 及 XESM 对 Pb(II)的吸附趋于饱和, 吸附量分别为 (2.46 ± 0.52) 和 (30.48 ± 2.01) mg/g.

分别用 Langmuir 等温吸附模型和 Freundlich 等温吸附模型^[7]对实验数据进行拟合:

$$1/q_e = 1/q_{\text{max}} + (1/q_{\text{max}}b)(1/C_e) \quad (4)$$

$$\lg q_e = \lg k + (1/n) \lg C_e \quad (5)$$

式中, C_e 为吸附平衡浓度(mg/L), q_e 是平衡吸附量(mg/g), q_{max} 是理论最大吸附量(mg/g), b 为吸附能相关的 Langmuir 模型常数(L/mg), k 和 n 是与相对吸附容量和吸附强度相关的 Freundlich 吸附模型常数.

各拟合参数列于表 2, 可知, XESM 及 ESM 对 Pb(II)的吸附较为符合 Langmuir 等温方程式, 这表明吸附剂可均匀吸附铅离子, 但当吸附剂表面的活性位点吸附铅离子后则不再具有持续吸附的活性. Langmuir 模型拟合的 XESM 对 Pb(II)的最大吸附量为 33.11 mg/g, 约为 ESM 对 Pb(II)吸附量(2.46 mg/g)的 13.5 倍.

表 2 Langmuir 与 Freundlich 模型拟合参数

吸附剂	Langmuir 模型			Freundlich 模型		
	b	q_{max}	r^2	k	n	r^2
XESM	0.12	33.11	0.99 6	3.13	1.66	0.869 2
ESM	1.58	2.46	0.999 7	1.51	8.24	0.801 4

2.6 共存物质的影响

实验考察了水体中一些常见的共存物质, 如阳离子(Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Zn^{2+} , Al^{3+} 和 Fe^{3+})(表 3)、阴离子(Cl^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , NO_3^-)和自然有机物质(以腐殖酸为代表)等对吸附体系的影响.

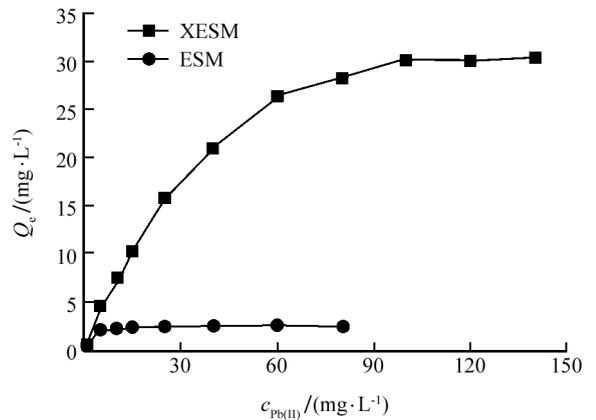


图 5 初始 Pb(II)浓度的影响

表 3 共存阳离子对 XESM 吸附 Pb(II) 的影响

共存离子	$C/(mg \cdot L^{-1})$	$q_e/(mg \cdot g^{-1})$	共存离子	$C/(mg \cdot L^{-1})$	$q_e/(mg \cdot g^{-1})$
Na ⁺	0	29.25	Zn ²⁺	0	29.25
	10	28.89		10	29.12
	50	29.77		50	29.15
	100	29.11		100	28.5
	500	27.42		500	26.33
K ⁺	0	29.25	Al ³⁺	0	29.25
	10	29.25		10	29.8
	50	30.14		50	28.11
	100	28.91		100	27.56
	500	26.74		500	24.92
Ca ²⁺	0	29.25	Fe ³⁺	0	29.25
	10	30.34		10	26.85
	50	28.05		50	25.69
	100	26.46		100	23.66
	500	23.05		500	22.54
Mg ²⁺	0	29.25			
	10	29.55			
	50	27.86			
	100	25.74			
	500	22.36			

从表 3 可知, Na⁺, K⁺ 的质量浓度远高于 Pb(II) 的质量浓度, 达到 500 mg/L 时, 吸附量的降低也不足 10%, 对吸附体系影响小. 价态较高的 Ca²⁺, Mg²⁺, Zn²⁺, Al³⁺ 和 Fe³⁺, 虽与黄原酸盐结合能力较弱, 但或多或少会与 Pb(II) 竞争吸附位点, 而对吸附 Pb(II) 产生抑制作用.

图 6 的结果显示, SO₄²⁻ 和 PO₄³⁻ 的存在有利于 Pb(II) 的去除, 这是由于吸附和沉淀的双重作用造成的. 而 Cl⁻ 和 NO₃⁻ 对 Pb(II) 吸附的抑制作用不超过 20%. 鉴于天然水样中共存阴离子的真实浓度远远低于实验中的浓度, 因此共存阴离子对吸附能力的影响可以忽略^[15]. 另外, 随着腐殖酸浓度的升高, XESM 对 Pb(II) 的吸附量略有降低, 这可能是由于水中的有机质会覆在吸附材料表面, 从而抑制了对水中 Pb(II) 的去除能力.

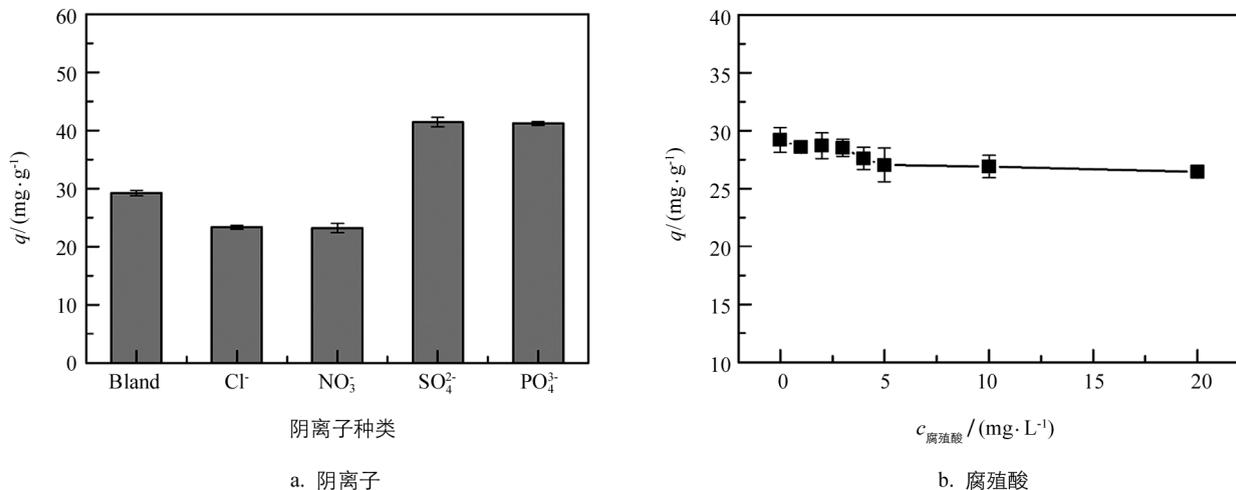


图 6 阴离子及腐殖酸的影响

参考文献:

- [1] NEEDLEMAN H. Lead Poisoning [J]. Annual Review of Medicine, 2004, 55(1): 209-222.
- [2] AL-SALEH I A S. The Biochemical and Clinical Consequences of Lead Poisoning [J]. Medicinal Research Reviews, 1994, 14(4): 415-486.
- [3] FU F L, WANG Q. Removal of Heavy Metal Ions from Wastewaters: a Review [J]. Journal of Environmental Management, 2011, 92(3): 407-418.
- [4] LIU B, HUANG Y M. Polyethyleneimine Modified Eggshell Membrane as a Novel Biosorbent for Adsorption and Detoxification of Cr(VI) from Water [J]. Journal of Materials Chemistry, 2011, 21(43): 17413-17418.
- [5] ZOU X, HUANG Y M. Solid-Phase Extraction Based on Polyethyleneimine-Modified Eggshell Membrane Coupled with FAAS for the Selective Determination of Trace Copper(II) Ions in Environmental and Food Samples [J]. Analytical Methods, 2013, 5(22): 64866-64893.
- [6] 汪卫东. 新型吸附材料在样品前处理技术中的应用研究 [D]. 重庆: 西南大学, 2009.
- [7] WANG S, WEI M H, HUANG Y M. Biosorption of Multifold Toxic Heavy Metal Ions from Aqueous Water Onto Food Residue Eggshell Membrane Functionalized with Ammonium Thioglycolate [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2013, 61(21): 4988-4996.
- [8] 王娟, 邹雪, 王厦, 等. 巯基功能化蛋壳膜对水溶液中 As(V) 的吸附去除研究 [J]. 西南大学学报(自然科学版), 2015, 37(7): 170-173.
- [9] 邵剑波. 磺酸功能化蛋壳膜生物材料对染料及纳米微粒的吸附性能研究 [D]. 重庆: 西南大学, 2014.
- [10] SONG S T, SAMAN N, JOHARI K, et al. Biosorption of Mercury from Aqueous Solution and Oilfield Produced Water by Pristine and Sulfur Functionalized Rice Residues [J]. Environmental Progress & Sustainable Energy, 2015, 34(5): 1298-1310.
- [11] TANHAEI B, AYATI A, SILLANPÄÄ M. Magnetic Xanthate Modified Chitosan as an Emerging Adsorbent for Cationic Azo Dyes Removal: Kinetic, Thermodynamic and Isothermal Studies [J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2019, 121: 1126-1134.
- [12] PILLAI S S, DEEPA B, ABRAHAM E, et al. Biosorption of Cd(II) from Aqueous Solution Using Xanthated Nano Banana Cellulose: Equilibrium and Kinetic Studies [J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2013, 98: 352-360.
- [13] SANKARARAMAKRISHNAN N, SANGHI R. Preparation and Characterization of a Novel Xanthated Chitosan [J]. Carbohydrate Polymers, 2006, 66(2): 160-167.
- [14] 付东东, 张琼洁, 范正权, 等. 微米级聚苯乙烯对铜的吸附特性 [J]. 中国环境科学, 2019, 39(11): 4769-4775.
- [15] QIANG Z M, BAO X L, BEN W W. MCM-48 Modified Magnetic Mesoporous Nanocomposite as an Attractive Adsorbent for the Removal of Sulfamethazine from Water [J]. Water Research, 2013, 47(12): 4107-4114.

Study on Adsorption Removal of Pb(II) by Xanthated Eggshell Membrane

ZOU Xue^{1,2}, GONG Zheng-jun¹

1. Faculty of Geosciences and Environmental Engineering, Southwest Jiaotong University, Chengdu 611756, China;

2. Faculty of Biological and Chemical Engineering, Panzhihua University, Panzhihua Sichuan 617000, China

Abstract: A novel xanthate-modified eggshell membrane (XESM) was synthesized, and used as an efficient adsorbent for the removal of lead ions from aqueous solutions. The structure of the adsorbent was analyzed by SEM and FTIR analysis. Batch biosorption experiments were carried out to evaluate the influences of pH, contact time, initial Pb(II) concentration and coexisting substances on the biosorption capacity. The experimental data of the Pb(II) removal fitted well with the Langmuir adsorption equation and the pseudo-second-order rate equation. The maximal equilibrium adsorption capacity of XESM to Pb(II) was 33.11 mg/g, which was about 13.5-fold higher than that of ESM.

Key words: eggshell membrane; xanthate-modified; Pb(II); biological adsorption

责任编辑 潘春燕