

向日葵盘低酯果胶对水中重金属铜离子的吸附性能

彭晓夏, 逯晓青, 高蕊蕊, 弓强, 张源, 包若雯, 张翠霞, 窦志芳*

(山西中医药大学基础医学院, 山西晋中 030619)

摘要: 该研究探讨了向日葵盘中的天然低酯果胶对水溶液中重金属铜离子(Cu^{2+})的吸附性能, 检测了果胶用量、果胶溶液的pH值、吸附温度、吸附时间及共存离子的影响作用。结果表明, 随着果胶的用量增加, Cu^{2+} 的去除率不断升高, 但吸附量先增大后降低。而吸附量和去除率均随吸附温度的升高和时间的延长先增大后不变、随果胶溶液pH值的升高先增大后降低, 并受共存离子的影响, 随二价金属离子含量的增加而降低。 Cu^{2+} 初始质量浓度在0~200 mg/L范围时, 利用Langmuir等温方程拟合得到向日葵盘果胶对 Cu^{2+} 的最大吸附量为29.94 mg/g。热力学分析表明该吸附反应是自发的、熵值增加的吸热反应。动力学分析证明该吸附过程遵循准二级动力学方程, 以静电吸引作用和络合作用为主要驱动力。可见, 向日葵盘低酯果胶具有较强的 Cu^{2+} 吸附性能, 可作为一种安全、高效、环保的生物吸附材料应用在 Cu^{2+} 废水的处理中。

关键词: 向日葵盘; 低酯果胶; 重金属离子; 铜离子; 吸附作用

文章编号: 1673-9078(2023)09-196-204

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2023.9.1254

Adsorption of Copper (II) Ions in Water by Low-methoxy Pectin from Sunflower Heads

PENG Xiaoxia, LU Xiaoqing, GAO Ruirui, GONG Qiang, ZHANG Yuan, BAO Ruowen, ZHANG Cuixia, DOU Zhifang*

(College of Basic Medical Sciences, Shanxi University of Chinese Medicine, Jinzhong 030619, China)

Abstract: The adsorption capacity of natural low-methoxy pectin from sunflower heads on heavy metal copper ions (Cu^{2+}) in aqueous solution was studied, and the effects of dosage, pH, adsorption temperature and time, and coexisting ions were investigated. Our results indicated that with increasing the pectin dosage, the removal rate of Cu^{2+} was continuously increased, whereas the adsorption capacity was initially increased and then decreased. Both adsorption capacity and removal rate increased initially and then remained unchanged with the increase in adsorption temperature or time. Similarly, both increased initially and then decreased with the increase in pH of pectin, whereas they decreased with the increase in concentration of divalent metal ions (coexisting ions) owing to the effect of coexisting ions. When the initial concentration of Cu^{2+} was in the range of 0~200 mg/L, the Langmuir isothermal equation was used to obtain the maximum Cu^{2+} adsorption capacity of pectin, which was 29.94 mg/g. Thermodynamic analysis showed that the adsorption process was a spontaneous and endothermic reaction with increasing entropy. Kinetics analysis revealed that the adsorption process followed the pseudo-second-order kinetic equation with electrostatic attraction and complexation as the main driving force. Thus, pectin derived from sunflower heads exhibits a strong Cu^{2+} sption capacity, making it a viable option as a safe, effective, and eco-friendly biosorption material for the treatment of Cu^{2+} -contaminated wastewater.

Key words: sunflower head; low-methoxylpectin; heavy metal ion; copper (II) ion; adsorption

引文格式:

彭晓夏, 逯晓青, 高蕊蕊, 等. 向日葵盘低酯果胶对水中重金属铜离子的吸附性能[J]. 现代食品科技, 2023, 39(9): 196-204

PENG Xiaoxia, LU Xiaoqing, GAO Ruirui, et al. Adsorption of copper (II) ions in water by low-methoxy pectin from sunflower heads [J]. Modern Food Science and Technology, 2023, 39(9): 196-204

收稿日期: 2022-09-30

基金项目: 山西省自然科学基金青年项目(202103021223313); 山西中医药大学科技创新能力培育计划“太行本草”专项资助项目(2022PY-TH-23); 山西省高等学校科技创新项目(2019L0716); 山西省科技创新人才青年团队项目(202204051001028); 山西省高等学校大学生创新创业训练计划项目(20220744)

作者简介: 彭晓夏(1986-), 女, 博士, 讲师, 研究方向: 天然产物结构与功能, E-mail: pengxiaoxia039@126.com

通讯作者: 窦志芳(1971-), 女, 博士, 教授, 研究方向: 中医药基础理论及临床研究, E-mail: dzfxl@163.com

虽然在发展工业的过程中大力发展环保技术,但工业化带来的环境问题并没有消失,采矿业、印染工业、电池和玻璃制造业都不同程度地造成了重金属污染^[1]。而重金属污染具有持久性、难降解、易富集等特点,对环境及人类健康造成了严重危害^[2],如摄入过量的铜离子会抑制多种酶的活性、刺激神经及消化系统,造成腹痛呕吐、记忆力减退等症状^[3];还会导致过量活性氧自由基的产生,破坏 DNA 及蛋白质的结构,造成毛细血管损伤、肾脏衰竭,甚至引发癌变^[4]。因此,包括氧化还原、化学沉淀、膜分离、电解及吸附在内的各种技术均已应用于重金属水污染处理中,以减少废水排放、减轻重金属的危害^[5,6]。其中,吸附技术具有操作简便、效率高、成本低等优点,具有不可阻挡的发展趋势^[7]。从农、林业废弃物中提取的纤维素^[8]、果胶^[9]、海藻酸盐^[10]、壳聚糖^[11]等生物吸附剂具有来源广、成本低、安全无毒的优点,具有广阔的应用前景,特别是果胶具有良好的亲水性使其降解性优于纤维素、海藻酸盐及壳聚糖^[12]。

果胶是一类存在于植物细胞壁及胞间层的阴离子杂多糖,主要由 D-半乳糖醛酸(D-GalA)通过 α -(1 $\rightarrow$ 4)糖苷键连接构成^[13]。根据主链和支链结构的不同,将果胶分为半乳糖醛酸聚糖(Homogalacturonan, HG)、I 型鼠李半乳糖醛酸聚糖(Rhamngalacturonan I, RG-I)和 II 型鼠李半乳糖醛酸聚糖(Rhamngalacturonan II, RG-II)^[14]。果胶分子中的 GalA 残基常被甲氧基等基团酯化,并将甲酯化 GalA 的比例记作果胶的甲酯化度(Degree of Methylation, DM)。DM 是果胶的一个重要参数,影响着果胶的溶解性、凝胶性及乳化稳定性。根据 DM 的差异将果胶分为高酯果胶(DM>50%)和低酯果胶(DM<50%)。研究报道,甘薯^[15]、橘皮^[16]、甜菜粕^[17]等农业副产物中的果胶具有较好的重金属吸附作用,且随 DM 的增加而降低,推测分子中解离的羧基和羟基是其吸附重金属的主要官能团^[16,18]。因此,与高酯果胶相比,低酯果胶是更为有效的重金属吸附剂。目前商品果胶主要是从橘皮或苹果渣中提取的高酯果胶,低酯果胶则由酸或碱处理高酯果胶而得,不仅生产成本较高,还会导致果胶降解、影响其性能^[19],而农业废弃物向日葵盘中含有丰富的低酯果胶。我们前期研究显示,采用草酸溶液提取获得的向日葵盘果胶富含 GalA (86.34%)、DM 较低(23.93%)、分子量较高(257 ku),主要由 HG 型果胶构成,仅含有少量分支度较低的 RG-I 型果胶,并且能够较好地吸附水溶液中的 Pb^{2+} ,吸附量达 44.57 mg/g^[20-22]。本文在前期研究的基础上,进一步分析向日葵盘果胶对

Cu^{2+} 的吸附作用,以期防治重金属水污染提供一种安全有效的天然生物吸附材料。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

向日葵盘(菊科向日葵属白葵杂六号),购自山西省五寨县;低酯果胶由课题组提取制备^[20-22];1 000 mg/L 的铜标准品,国家钢铁材料测试中心;0.22 μm 一次性针头过滤器,广州洁特生物过滤股份有限公司;五水硫酸铜、氢氧化钠、盐酸、氯化钠、氯化钙等均为分析纯级。

2zebuilt700P 型火焰原子吸收分光光度计,德国耶拿分析仪器有限公司;Unique-R20 实验室纯水仪,沃特世生物工程有限公司;pH 酸度计,雷磁分析仪器厂;SN-MS-1D 磁力搅拌器,上海尚普仪器设备有限公司;HH-S3 电热恒温水浴锅,巩义市予华仪器有限责任公司;HC-2062 离心机,中科中佳科学仪器有限公司。

1.2 Cu^{2+} 标准溶液和 Cu^{2+} 待吸附液的配置

准确量取 1.00 mL 1 000 mg/L 的铜标准品于 100 mL 容量瓶中,加入去离子水至刻度,混合均匀,即得 100 mg/L 的铜标准液。依次取 0.50、1.00、1.50、2.00 和 2.50 mL 100 mg/L 铜标准液于 100 mL 容量瓶中,分别加入去离子水至刻度,混合均匀即为 0.50、1.00、1.50、2.00 和 2.50 mg/L 的铜标准液。以去离子水为参比,应用 2zebuilt 700P 型火焰原子吸收分光光度计测定 0.50~2.50 mg/L 铜标准液的吸光度,绘制 Cu^{2+} 浓度与吸光度 A 之间的标准曲线^[23]。

$$A=0.181\ 442\ 7C+0.006\ 044\ 6, R^2=0.999\ 7$$

Cu^{2+} 待吸附液的配置:称取 1.18 g 五水硫酸铜,加入去离子水溶解,定容至 1 L,即为 300 mg/L Cu^{2+} 贮备液。取 50 mL Cu^{2+} 贮备液,加去离子水定容至 1 L,即为 15 mg/L 的 Cu^{2+} 待吸附液。应用原子吸收分光光度法测定待吸附液中的 Cu^{2+} 准确浓度,为 15.44 mg/L。

1.3 果胶用量对其 Cu^{2+} 吸附能力的测定

将向日葵盘果胶配置成浓度不同(20、40、80、100、120、160、200、240、280、320 和 400 mg/L)的溶液,并将 pH 值调整至 8.0。取 Cu^{2+} 待吸附液和果胶溶液各 10 mL,混合均匀,并于 30 $^{\circ}C$ 条件下反应 40 min。用 0.22 μm 针头过滤器过滤吸附液,并将滤液稀释 5 倍,采用原子吸收分光光度法检测其中的 Cu^{2+} 浓度^[23]。

1.4 不同 pH 值下 Cu^{2+} 吸附能力的测定

将向日葵盘果胶配置成 120 mg/L 的溶液, 用 0.1 mol/L 的 H_2SO_4 或 NaOH 溶液将果胶溶液的 pH 值分别调整至 2.0~10.0。取 10 mL 15.44 mg/L 的 Cu^{2+} 待吸附液, 加入 10 mL pH 值不同的各果胶溶液, 并于 30 °C 条件下反应 40 min。后续处理、检测方法参照 1.3。

1.5 不同温度下 Cu^{2+} 吸附能力的测定

取 15.44 mg/L Cu^{2+} 待吸附液和 pH 值为 8.0 的 120 mg/L 果胶溶液各 10 mL, 混合均匀, 分别于 20、30、40、50、60 及 80 °C 下反应 40 min。后续处理、检测方法参照 1.3。并根据热力学方程计算反应的焓变、熵变和吉布斯自由能。

1.6 不同吸附时间下果胶对 Cu^{2+} 吸附能力的测定

取 10 mL 15.44 mg/L Cu^{2+} 待吸附液, 加入 10 mL pH 值为 8.0 的 120 mg/L 果胶溶液, 混合均匀, 分别于 30 °C 条件下反应 0、5、10、15、20、30 和 40 min。后续处理、检测方法参照 1.3, 并进行吸附动力学分析。

1.7 共存离子对果胶吸附作用的影响

取 10 mL 15.44 mg/L Cu^{2+} 待吸附液, 加入不同浓度的 NaCl 或 CaCl_2 溶液, 使 Na^+ 或 Ca^{2+} 的质量浓度分别为 10、20 和 40 mg/L, 并加入 10 mL pH 值为 8.0 的 120 mg/L 果胶溶液, 混合均匀, 于 30 °C 条件下反应 40 min。后续处理、检测方法参照 1.3。

1.8 Cu^{2+} 初始浓度对果胶吸附作用的影响

将向日葵盘果胶配置成 2.0 g/L 的溶液, 调节 pH 至 6.0, 备用。取 10 mL 果胶溶液, 加入 10 mL 不同浓度的 Cu^{2+} 溶液, 使其初始质量浓度分别为: 5.0、7.5、10、15、20、30、40、50、60、80、100、150 和 200 mg/L, 混合均匀, 于 30 °C 条件下反应 40 min。后续处理、检测方法参照 1.3。

1.9 吸附量和去除率的计算

按照式 1 和 2 计算各实验组中果胶对 Cu^{2+} 的平衡吸附量 Q_e 和 t 时刻的吸附量 Q_t [20]。

$$Q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad (1)$$

$$Q_t = \frac{(C_0 - C_t)V}{m} \quad (2)$$

式中:

Q_e 、 Q_t ——分别为吸附平衡时、 t 时的吸附量, mg/g;

V —— Cu^{2+} 溶液的体积, L;

C_0 、 C_e 、 C_t ——分别为吸附前、平衡时、 t 时混合液中的 Cu^{2+} 浓度, mg/L;

m ——果胶的用量, g。

按照式 3 计算各实验组中 Cu^{2+} 的去除率 β [20]。

$$\beta = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100\% \quad (3)$$

式中:

β —— Cu^{2+} 的去除率, %;

C_0 、 C_t ——分别为吸附前、 t 时的 Cu^{2+} 浓度, mg/L。

1.10 数据分析

所有实验均重复进行 3 次, 应用 SPSS 20.0 进行数据分析, 采用 t 检验进行组间分析, $P < 0.05$ 表示两组数据之间具有显著差异, $P < 0.01$ 表示两组数据之间具有极显著差异, 应用 Origin 8.5 软件作图。

2 结果与分析

2.1 向日葵盘果胶用量对其吸附性能的影响

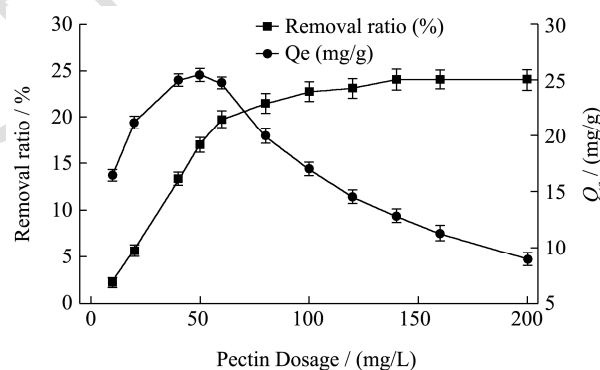


图 1 向日葵盘果胶的用量对其吸附性能的影响

Fig.1 Effect of pectin dosage on its adsorption properties

在其他条件不变的情况下, 检测了果胶用量对其吸附性能的影响, 如图 1 所示。随果胶用量的增加去除率先增大后不变, 当果胶用量低于 60 mg/L 时, 去除率几乎呈线性增大的趋势; 当果胶用量高于 60 mg/L 时, 去除率增加逐渐变缓慢; 果胶用量高于 140 mg/L 时, 去除率不再增加, 说明此时既存在果胶对 Cu^{2+} 的吸附作用, 又有解吸附作用。但吸附量随果胶用量的增加先增大后降低, 在果胶用量为 50 mg/L 时达到最大值, 为 25.42 mg/g。这与 Mata 等 [24] 和周宇等 [25] 的研究结果一致, 随着果胶用量的增加, 其中的重金属结合位点不断增多, 吸附去除的 Cu^{2+} 随之增多; 但是溶液中 Cu^{2+} 的总量是不变的, 随着果胶的不断添加, 单

位质量果胶的 Cu^{2+} 吸附量反而下降, 故出现先增大后降低的变化趋势。从充分利用资源的角度考虑, 综合去除率和吸附量这两个因素, 向日葵盘果胶吸附水相中 Cu^{2+} (7.72 mg/L) 的最佳用量为 60 mg/L, 吸附量为 24.67 mg/g, 去除率为 19.73%。

2.2 pH 值对向日葵盘果胶吸附性能的影响

果胶溶液的 pH 值显著地影响果胶分子中羧基的解离和带电情况, 从而对果胶的重金属结合活性影响较大。如图 2 所示, 吸附量和去除率均随果胶溶液 pH 值的升高而先增大后迅速降低, 当果胶溶液的 pH 值为 8.0 时达最大值, 该变化趋势与 Arachchige 等^[15]的结果一致。在前期研究中笔者发现果胶分子中的脱质子化羧基为其吸附重金属离子的主要结合位点, 果胶与重金属离子形成的“蛋盒”络合结构是其主要的吸附作用机制^[20], 而“蛋盒”结构是指一个金属离子与果胶分子中 4~6 个相近的脱质子化羧基或羟基络合形成的结构^[23]。当 pH 值 < 4.0 时, 果胶分子中的重金属结合位点被 H^+ 占据着, 较难吸附 Cu^{2+} , 导致果胶的重金属结合活性较低; 随着 pH 值的升高, 羧基不断脱质子化, 重金属结合位点逐渐暴露, 导致吸附量和去除率都逐渐增大; 当 pH 值高于 8.0 时, 果胶分子开始降解、变得不稳定, 且 Cu^{2+} 也会反应生成溶解度较低的氢氧化物, 从而导致吸附量和去除率都迅速降低。因此, 采用 pH 值为 8.0 的向日葵盘果胶溶液吸附水相中 Cu^{2+} (7.72 mg/L) 的效果最佳。

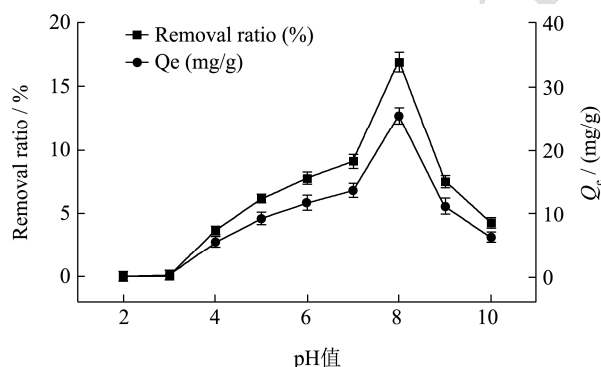


图 2 pH 值对向日葵盘果胶吸附性能的影响

Fig.2 Effect of pH value on the adsorption properties of pectin from sunflower heads

2.3 吸附温度对向日葵盘果胶吸附性能的影响

通常工业废水的温度高于室温, 明确温度对果胶吸附性能的影响有助于其工业化应用。如图 3 所示, 随温度的升高, 吸附量和去除率均先迅速增大后保持不变, 40 °C 为最佳吸附温度, 此时吸附量为 25.32 mg/g, 去除率为 16.95%。该变化趋势与 Zhou

等^[26]和 Desta 等^[27]的研究结果基本一致, 这是因为随着温度的升高, 溶液中重金属离子的运动速度不断加快, 果胶分子表面吸附基团的电解程度也不断增大, 从而有利于果胶与 Cu^{2+} 的相互作用。

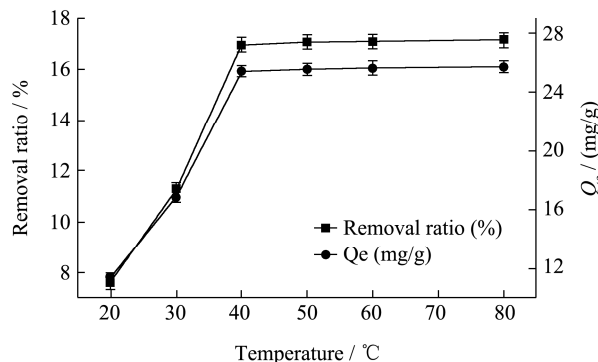


图 3 吸附温度对向日葵盘果胶吸附性能的影响

Fig.3 Effect of adsorption temperature on the adsorption properties of pectin from sunflower heads

2.4 吸附时间对向日葵果胶吸附性能的影响

吸附时间是应用吸附剂去除重金属的一个重要参数, 对后续大规模应用具有重要意义^[28]。如图 4 所示, 吸附量和去除率均随吸附时间的延长先迅速增加后几乎不变, 10 min 即可达到最大值, 与 Ahata 等^[29]的研究结果一致。在吸附开始阶段, 不仅果胶分子中的吸附官能团大多处于游离状态, 溶液中 Cu^{2+} 的浓度也比较高, 有利于反应的发生; 然而随着吸附时间的延长, 果胶的吸附位点和 Cu^{2+} 浓度都不断降低, 吸附反应趋于平缓直至反应平衡。因此, 果胶吸附水相中 Cu^{2+} (7.72 mg/L) 的最佳时间为 10 min。

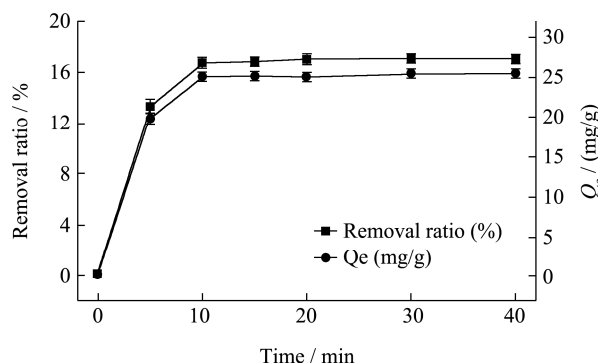


图 4 吸附时间对向日葵盘果胶吸附性能的影响

Fig.4 Effect of adsorption time on the adsorption properties of pectin from sunflower heads

2.5 共存离子对向日葵盘果胶吸附性能的影响

在处理重金属污染水样时, 还需要考虑其他共存离子对果胶重金属吸附性能的影响, 因为共存离子可能会竞争性地抑制果胶与重金属离子的结合, 而使果

胶的吸附性能降低^[30]。添加质量浓度分别为 5、10 和 20 mg/L 的一价 Na⁺和二价 Ca²⁺，考察共存阳离子对果胶吸附性能的影响。如图 5 所示，Na⁺与少量 Ca²⁺对果胶吸附性能的影响较小，但当 Ca²⁺的添加量高于 10 mg/L 时，吸附量和去除率均显著降低 ($P<0.01$)，该变化趋势与冯宁川等^[31]的结果一致。分析原因，果胶吸附 Cu²⁺的主要作用机制是分子中的脱质子化羧基与 Cu²⁺的静电吸引作用并形成“蛋盒”络合结构^[32]，一价的 Na⁺对“蛋盒”结构的形成影响不大，故对果胶的吸附性能影响较小；但二价的 Ca²⁺也能够与果胶形成“蛋盒”络合结构^[33]，从而竞争性地抑制果胶与 Cu²⁺的结合，导致吸附量和去除率下降。从而，进一步说明羧基与 Cu²⁺的络合作用是向日葵盘果胶吸附 Cu²⁺的重要驱动力。

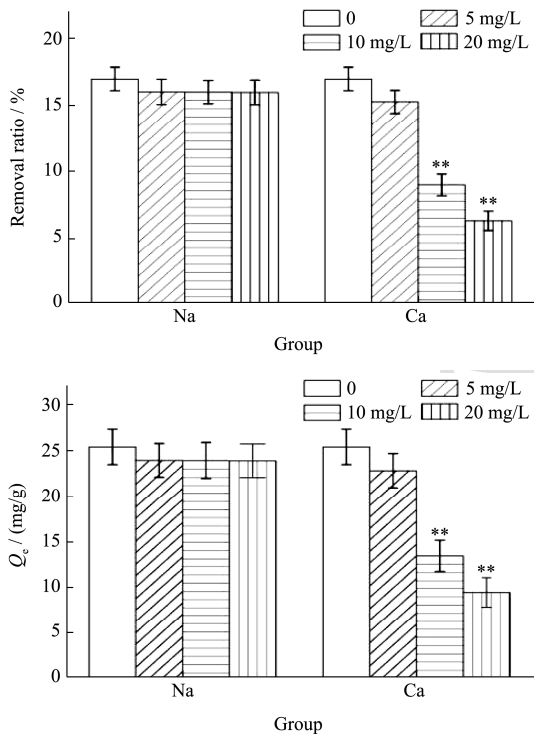


图 5 共存阳离子对向日葵盘果胶吸附性能的影响

Fig.5 Effect of coexisting ions on the adsorption properties of pectin from sunflower heads

注：与不加共存离子的对照组比较，** $P<0.01$ 。

2.6 等温吸附分析

25 ℃下 Cu²⁺初始质量浓度为 0~200 mg/L 范围内向日葵盘果胶对 Cu²⁺的等温吸附曲线如图 6 所示。可见吸附量随溶液中 Cu²⁺的增大而增加，最后基本达到吸附平衡。采用 Langmuir (式 4) 和 Freundlich (式 5) 吸附等温式对果胶吸附 Cu²⁺的情况进行模拟。

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{1}{Q_m b} + \frac{C_e}{Q_m}$$
 (4)

式中：

Q_m ——果胶的饱和吸附量，mg/g；

b ——Langmuir 吸附常数，L/mg；

Q_e ——果胶的平衡吸附量，mg/g；

C_e ——Cu²⁺的平衡质量浓度，mg/L。

$$\log Q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e$$
 (5)

式中：

K_F ——Freundlich 常数；

n ——异质常数。

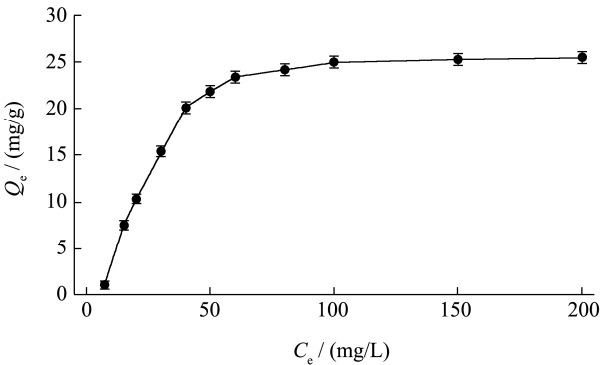


图 6 Cu²⁺初始质量浓度对向日葵盘果胶吸附量的影响

Fig.6 Effect of initial concentration of Cu²⁺ on the adsorption properties of pectin from sunflower heads

表 1 向日葵盘低酯果胶吸附 Cu²⁺的 Langmuir 和 Freundlich 方程的参数及相关系数

Table 1 The parameters and correlation coefficients of Langmuir and Freundlich equations about the adsorption of Cu²⁺ by pectin from sunflower heads

Langmuir 模型			Freundlich 模型		
$Q_m/(mg/g)$	$b/(L/mg)$	R^2	k_F	n	R^2
29.94	0.047	0.989 5	1.775	1.59	0.942 7

由表 1 可知，Langmuir 和 Freundlich 等温吸附模型均能较好地描述向日葵盘果胶对溶液中 Cu²⁺的等温吸附过程。其中 Langmuir 等温吸附方程的线性关系更好 (R^2 为 0.989 5)，说明果胶对 Cu²⁺的吸附以化学吸附为主，吸附过程是单分子层吸附^[31]。据此等温式计算出向日葵盘果胶对 Cu²⁺的饱和吸附量为 29.94 mg/g。与其他天然生物吸附剂如稻米壳、活性炭、咖啡渣相比 (表 2)，向日葵盘果胶对 Cu²⁺的吸附能力更强，其与碱处理的橘皮果胶和榴莲皮果胶的吸附能力基本相当，但比部分果胶与其他吸附剂复合形成的微球或纳米材料的吸附能力低。

表 2 生物吸附材料对 Cu²⁺吸附容量的比较

Table 2 Comparison of adsorption capacities of various biosorption materials for Cu ²⁺		
吸附剂	结构特征或组成	Q _e /(mg/g)
稻米壳 ^[34]		0.62
活性炭 ^[35]		1.21×10 ⁻⁴ mol/g, 即 7.74 mg/g
咖啡渣 ^[35]		1.41×10 ⁻⁴ mol/g, 即 9.02 mg/g
橘皮果胶 CP ^[23]	DM=60.81%	根据吸附率核算得 Q _e =26.08 mg/g
碱处理改性橘皮果胶 MCP ^[23]	DM=22.33%	核算得 Q _e =31.55 mg/g
榴莲皮果胶 DRP ^[23]	DM=52.55%	核算得 Q _e =18.96 mg/g
碱处理改性榴莲皮果胶 MDRP ^[23]	DM=42.07%	核算得 Q _e =26.08 mg/g
甜菜果胶凝胶 (pH 值 5.0) ^[24]		0.855 mmol/g, 即 54.72 mg/g
果胶修饰的磁性纳米材料 ^[36]	铁盐共沉淀法合成纳米复合吸附剂, 然后用果胶涂层直接包封	48.99
果胶-壳聚糖复合膜 ^[37]	28 mL 1.0%果胶, 2 mL 1.0%壳聚糖, 60 °C	29.20
果胶-纤维素微纤维复合微球 ^[38]	50 mL 2.0%果胶, 50 mL 0.116%纤维素微纤维	88.48
果胶-壳聚糖复合微球 ^[39]	1 g 果胶, 2 g 壳聚糖, 100 mL 0.1 mol/L 溶液, 于 1 mol/L NaOH 溶液孵育	169.4
果胶壳聚糖-Fe ₃ O ₄ 复合磁性微球 ^[40]	果胶和壳聚糖复合成聚电介质复合物, 再用 Fe ₃ O ₄ 修饰制备复合磁性微球	20.33

表 3 向日葵盘低酯果胶吸附 Cu²⁺的热力学参数

Table 3 The thermodynamics parameters for adsorption of Cu ²⁺ by the pectin from sunflower heads					
C ₀ /(mg/L)	ΔH°/(kJ/mol)	ΔS°/[J/(mol·K)]	T/K	ΔG°/(kJ/mol)	R ²
7.72	33.15	116.86	293	-1.09	0.998 3
			303	-2.26	
			313	-3.43	

2.7 热力学分析

按照式 6~9 所示的方程, 对实验数据进行处理, 计算热力学参数。

$$\Delta G = -RT \ln K_c \tag{6}$$

$$K_c = \frac{Q_e}{C_e} \tag{7}$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \tag{8}$$

$$\text{推导出: } \ln K_c = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT} \tag{9}$$

式中:

ΔG、ΔH——分别为反应的吉布斯自由能和焓变, kJ/mol;

ΔS——熵变, J/(mol·K);

Q_e——平衡吸附量, mg/g;

C_e——平衡时 Cu²⁺的质量浓度, mg/L;

K_c——某特定温度的吸附常数;

R——摩尔气体常数, 8.314 J/(mol·K);

T——热力学温度, K。

分别以 1 000/T、lnK_c 作为横、纵坐标, 绘制拟合曲线, 并由拟合线的斜率和截距计算 ΔH 和 ΔS, 将

20、30 和 40 °C 拟合的热力学参数列于表 3。焓变 ΔH 是正值, 说明果胶吸附 Cu²⁺的反应是吸热的。在实验中也观察到当吸附温度升高时, 吸附量和去除率均有所增大, 同样也证实了该吸附过程为吸热反应。有文献报道, ΔH 在 2.1~20.9 kJ/mol 范围内说明是物理吸附, 而 ΔH 处于 20.9~418.4 kJ/mol 范围时说明该吸附过程为化学反应^[41]。向日葵盘果胶吸附 Cu²⁺的 ΔH 为 33.15 kJ/mol, 即为化学吸附。熵变 ΔS>0, 说明果胶吸附 Cu²⁺时, 反应体系的自由度及无序性不断增加, 这是由于果胶吸附 Cu²⁺后, 原本吸附在活性位点的 H⁺和 Na⁺进入水相, 而游离出来的 H⁺和 Na⁺比吸附的 Cu²⁺多, 导致吸附体系的混乱度增加^[42]。

2.8 吸附动力学分析

采用准一级(式 10)和准二级动力学方程(式 11)对向日葵盘果胶吸附 Cu²⁺的过程进行动力学拟合。

$$\log(Q_e - Q_t) = \log Q_e - \frac{k_1 t}{2.303} \tag{10}$$

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{k_2 Q_e^2} - \frac{t}{Q_e} \tag{11}$$

式中:

k_1 ——准一级动力学常数, min^{-1} ;

k_2 ——准二级动力学常数, $\text{g}/(\text{mg}\cdot\text{min})$;

Q_e 、 Q_t ——分别为吸附平衡和 t 时的吸附量, mg/g 。

比较拟合图(图 7)及其参数(表 4)可发现,与准一级动力学方程($R^2=0.641$)相比,准二级动力学方程能够更好地拟合向日葵盘果胶对 Cu^{2+} 的吸附反应($R^2=0.999$),而且通过拟合方程计算出的吸附量 $Q_{e,\text{cal}}$ (26.178 mg/g)与实验测定值(25.798 mg/g)更相近。说明,化学作用是果胶吸附 Cu^{2+} 的限速步骤,特别是

表 4 向日葵盘低酯果胶吸附 Cu^{2+} 的反应与准一级、准二级动力学方程的拟合参数

Table 4 Fitting parameters of pectin adsorption on Cu^{2+} with quasi-first-order or quasi-second-order kinetic equations

准一级动力学模型			准二级动力学模型			$Q_{e,\text{exp}}/(\text{mg/g})$
k_1/min^{-1}	$Q_{e,\text{cal}}/(\text{mg/g})$	R^2	$k_2/[\text{g}/(\text{mg}\cdot\text{min})]$	$Q_{e,\text{cal}}/(\text{mg/g})$	R^2	
0.083	6.955	0.641	1.061	26.178	0.999	25.798

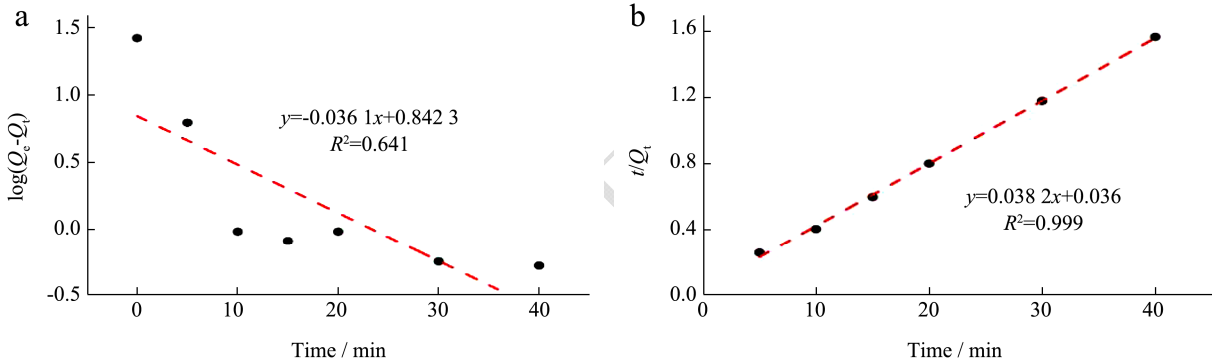


图 7 向日葵盘低酯果胶对 Cu^{2+} 的吸附反应与准一级(a)和准二级(b)动力学方程的拟合线

Fig.7 The fitting lines of Cu^{2+} adsorption reaction by pectin with quasi-first-order (a) and quasi-second-order (b) kinetic equations

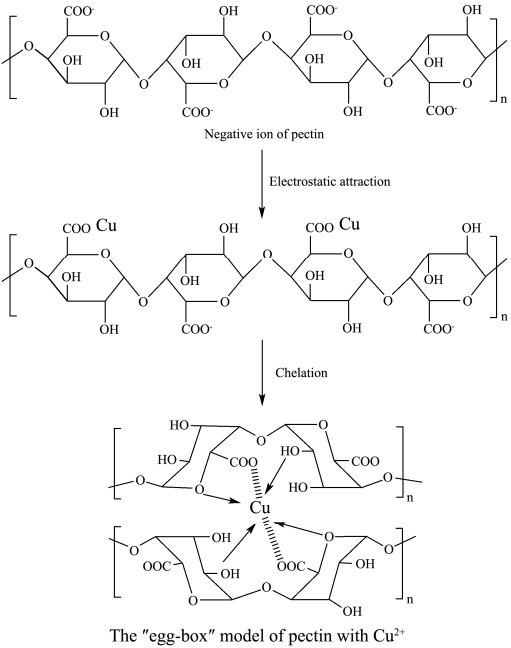


图 8 向日葵盘低酯果胶吸附 Cu^{2+} 的作用机制

Fig.8 The proposed mechanism of adsorption of Cu^{2+} on the pectin from sunflower heads

离子交换作用在吸附过程中发挥着重要作用^[43]。结合吸附条件对果胶重金属吸附作用的影响及吸附热力学、动力学研究结果,推测向日葵盘果胶吸附 Cu^{2+} 的作用机制如图 8 所示。首先,果胶分子中带负电荷的羧基通过静电相互作用与 Cu^{2+} 结合,随后脱质子化的羧基和羟基这些富电子官能团作为络合基团与 Cu^{2+} 形成“蛋盒”样的络合结构。可见,果胶分子中羧基、羟基的含量决定了其对重金属离子的吸附能力^[44],在后续研究中可通过化学改性的方法增加这两种官能团的含量,进一步改善果胶的重金属吸附能力。

3 结论

向日葵盘中的天然低酯果胶能够吸附水溶液中的 Cu^{2+} ,并且果胶用量、果胶溶液的 pH 值、吸附温度、吸附时间等均显著影响果胶的重金属吸附性能。共存离子在一定程度上影响果胶的 Cu^{2+} 吸附性能,其中一价金属离子(Na^+)的影响较小,而一定浓度的二价金属离子(Ca^{2+})将导致吸附性能的显著下降。 Cu^{2+} 初始质量浓度在 0~200 mg/L 范围时,利用 Langmuir 等温方程拟合得到向日葵盘果胶对 Cu^{2+} 的最大吸附量为 29.94 mg/g 。热力学分析表明该吸附反应是一种熵值增加的、自发的吸热反应,动力学研究证明该吸附反应符合准二级动力学模型。推测果胶分子中脱质子化的羧基与 Cu^{2+} 之间的静电吸引作用和羧基、羟基与 Cu^{2+} 之间的络合作用是向日葵盘果胶吸附 Cu^{2+} 的主要作用力。本文的研究为处理重金属水污染问题提供了思路,为开发重金属生物吸附剂提供了依据,但对向日葵盘果胶吸附 Cu^{2+} 作用机制的研究还不够深入,其构效关系也有待进一步的研究。

参考文献

- [1] Wang X D, Li Y, Dai T T, et al. Preparation of pectin/poly (m-phenylenediamine) microsphere and its application for Pb^{2+} removal [J]. Carbohydrate Polymers, 2021, 5: 117811.
- [2] Laura C, Luisa B, Felisa G, et al. Heavy metal adsorption using biogenic iron compounds [J]. Hydrometallurgy, 2018, 179: 44-51.
- [3] 王亚丽,杨宁,崔素萍,等.高炉渣对废水中 Cu^{2+} 的吸附率和吸附行为[J].北京工业大学学报,2021,47(2):186-193.
- [4] 刘学,张璐,高鸣霞,等.磁性羧甲基纤维素基水凝胶的制备及其对 Cu^{2+} 的吸附行为[J].东北林业大学学报,2020,48(4): 109-113, 124.
- [5] Roberto C M, Luisa G M, Octavio G D. Ongoing progress on novel nanocomposite membranes for the separation of heavy metals from contaminated water [J]. Chemosphere, 2020, 270: 129421-129437.
- [6] Zhang X, Fu W, Yin Y, et al. Adsorption-reduction removal of Cr(VI) by tobacco petiole pyrolytic biochar: Batch experiment, kinetic and mechanism studies [J]. Bioresource Technology, 2018, 268: 149-157.
- [7] Wang Z, Xu J, Yellezuome D, et al. Effects of cotton straw-derived biochar under different pyrolysis conditions on Pb (II) adsorption properties in aqueous solutions [J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2021, 157(1): 105214.
- [8] Guo W, Zhao Z, Yang F, et al. Control of the separation order of Au(III), Pd(II), and Pt(IV) achieved by site-controllable carboxyl-functionalized diethylaminoethyl celluloses [J]. Cellulose, 2020, 27(17): 10167-10181.
- [9] Celus M, Kyomugasho C, Kermani Z J, et al. Fe^{2+} adsorption on citrus pectin is influenced by the degree and pattern of methylesterification [J]. Food Hydrocolloids, 2017, 73: 101-109.
- [10] Gao X, Guo C, Hao J, et al. Adsorption of heavy metal ions by sodium alginate based adsorbent-a review and new perspectives [J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2020, 164: 4423-4434.
- [11] Bukhari A, Elsayed N H, Monier M. Designing and characterization of copper (II) ion-imprinted adsorbent based on isatin functionalized chitosan [J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2020, 155: 795-804.
- [12] Li J, Yang Z, Ding T, et al. The role of surface functional groups of pectin and pectin-based materials on the adsorption of heavy metal ions and dyes [J]. Carbohydrate Polymers, 2022, 276(118789): 1-14.
- [13] Sabtos E E, Amaro R C, Bustamante C, et al. Extraction of pectin from agroindustrial residue with an ecofriendly solvent: use of FT-IR and chemometrics to differentiate pectins according to degree of methyl esterification [J]. Food Hydrocolloids, 2020, 107: 105921.
- [14] Ning X, Liu Y, Jia M, et al. Pectic polysaccharides from *Radix Sophorae tonkinensis* exhibit significant antioxidant effects [J]. Carbohydrate Polymers, 2021, 262(2): 117925.
- [15] Arachige M, Mu T, Ma M. Effect of high hydrostatic pressure-assisted pectinase modification on the Pb^{2+} adsorption capacity of pectin isolated from sweet potato residue [J]. Chemosphere, 2021, 262: 128102.
- [16] 梁瑞红,李鹏琳,贺小红,等.不同酯化度的柑橘果胶对 Pb^{2+} 的吸附作用影响及其机理研究[J].食品工业科技,2018,39(6):13-18.
- [17] Dronnet V M, Axelos M, Renard C, et al. Improvement of the binding capacity of metal cations by sugar-beet pulp. 2. binding of divalent metal cations by modified sugar-beet pulp [J]. Carbohydrate Polymers, 1998, 35(3-4): 239-247.
- [18] Khotimchenko M, Makarova K, Khozhaenko E, et al. Lead-binding capacity of calcium pectates with different molecular weight [J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2017, 97: 526-535.
- [19] Iglesias M T, Lozano J E. Extraction and characterization of sunflower pectin [J]. Journal of Food Engineering, 2004, 62(3): 215-223.
- [20] 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 Pb^{2+} 的吸附性能研究[J].食品工业科技,2022,43(6):25-32.
- [21] Peng X, Yang G, Shi Y, et al. Box-Behnken design based statistical modeling for the extraction and physicochemical properties of pectin from sunflower heads and the comparison with commercial low-methoxyl pectin [J]. Scientific Reports, 2020, 10: 3595.
- [22] Peng X, Yang G, Yue Q, et al. The film-forming characterization and structural analysis of pectin from sunflower heads [J]. International Journal of Polymer Science, 2021, 3: 1-12.
- [23] Wai W W, Alkarkhi A, Easa A M. Comparing biosorbent ability of modified citrus and durian rind pectin [J]. Carbohydrate Polymers, 2010, 79(3): 584-589.
- [24] Mata Y N, Blázquez M L, Ballester A, et al. Sugar-beet pulp pectin gels as biosorbent for heavy metals: preparation and determination of biosorption and desorption characteristics [J]. Chemical Engineering Journal, 2009, 150(2-3): 289-301.
- [25] 周宇,何媛,周文俊.果胶对钡的吸附及其在有机合成中的

- 应用[J].应用化学,2015,32(12):1402-1409.
- [26] Zhou Y, Liu Z, Bo A, et al. Simultaneous removal of cationic and anionic heavy metal contaminants from electroplating effluent by hydrotalcite adsorbent with disulfide (S^{2-}) intercalation [J]. Journal of Hazardous Materials, 2019, 382: 121111.
- [27] Desta M B. Batch sorption experiments: Langmuir and freundlich isotherm studies for the adsorption of textile metal ions onto teff straw (*Eragrostis tef*) agricultural waste [J]. Journal of Thermodynamics, 2013: 6: 375830.
- [28] 罗君兰,熊华,赵强.白木通果胶对水中重金属铅、镉离子的吸附性能[J].中国食品学报,2021,21(8):102-110.
- [29] Agata J K, Milewski A K, Mitko K, et al. Preparation of pectin - Based biosorbents for cadmium and lead ions removal [J]. Separation Science and Technology, 2014, 49: 1679-1688.
- [30] 宋泽峰,石晓倩,刘卓,等.芦苇生物炭的制备,表征及其吸附铜离子与双酚A 的性能[J].环境化学,2020,8:2196-2205.
- [31] 冯宁川,郭学益,梁莎,等.皂化改性橘子皮生物吸附剂对重金属离子的吸附[J].环境工程学报,2012,6(5):1467-1472.
- [32] Khotimchenko M, Khozhaenko E, Kolenchenko E A. Equilibrium studies of sorption of lead (II) ions by different pectin compounds [J]. Journal of Hazardous Materials, 2007, 149(3): 693-699.
- [33] Borgogna, Massimiliano, Skjåkbræk, et al. On the initial binding of alginate by calcium ions. The tilted egg-box hypothesis [J]. Journal of Physical Chemistry B, 2013, 117(24): 7277-7282.
- [34] 王清萍,蔡晓奕,金晓英,等.用稻米壳吸附去除废水中的铜离子和铅离子[J].环境保护与循环经济,2009,29(9):39-43.
- [35] Minamisawa M, Minamisawa H, Yoshida S, et al. Characterization of adsorption gels prepared from plant biomaterials [J]. Green Chemistry, 2005, 7(8): 595-601.
- [36] Gong J L, Wang X Y, Zeng G M, et al. Copper (II) removal by pectin-iron oxide magnetic nanocomposite adsorbent [J]. Chemical Engineering Journal, 2012, 185-186(15): 100-107.
- [37] Martins J G, Facchi D P, Berton S, et al. Removal of Cu(II) from aqueous solutions imparted by a pectin-based film: Cytocompatibility, antimicrobial, kinetic, and equilibrium studies [J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2020, 152: 77-89.
- [38] Lessa E F, Medina A L, Ribeiro A S, et al. Removal of multi-metals from water using reusable pectin/cellulose microfibers [J]. Arabian Journal of Chemistry, 2020, 13: 709-720.
- [39] Shao Z, Lu J, 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.
- [40] 黄辉,黄河,杨进进,等.果胶壳聚糖复合磁性微球制备及吸附性能[J].内江师范学院学报,2014,29(10):41-45.
- [41] Kilic M, Yazici H, Solak M. A comprehensive study on removal and recovery of copper (II) from aqueous solutions by NaOH-pretreated *Marrubium globosum* ssp. *globosum* leaves powder: Potential for utilizing the copper (II) condensed desorption solutions in agricultural applications [J]. Bioresource Technology, 2009, 100(7): 2130-2137.
- [42] 张瑞霞,吕向菲,董岁明,等.疏浚底泥活化吸附剂的制备及其吸附铜离子研究[J].化工新型材料,2022,50(1):217-221.
- [43] Onaran G, Gvrel L, Argun H. Detoxification of waste hand paper towel hydrolysate by activated carbon adsorption [J]. International Journal of Environmental Science and Technology, 2020, 17(2): 799-808.
- [44] Kodoth A K, Badalamoole V. Silver nanoparticle-embedded pectin-based hydrogel for adsorptive removal of dyes and metal ions [J]. Polymer Bulletin, 2020, 77: 541-564.