

# 偕胺肟螯合纤维的吸附性能 及对果汁中金属离子的吸附研究

耿建暖<sup>1,2</sup>, 于建军<sup>3</sup>, 仇农学<sup>2</sup>

(1. 中国环境管理干部学院, 河北秦皇岛 066004; 2. 陕西师范大学食品工程系, 陕西西安 710062;  
3. 河北科技师范学院土木建筑系, 河北秦皇岛 066004)

**摘要:**为获得用于吸附果汁中金属离子的螯合纤维, 本文以铅、铜离子为吸附对象, 研究了溶液的 pH 和吸附时间对偕胺肟螯合纤维的吸附性能的影响, 并确定了其吸附等温线, 并将其用于浓缩苹果汁中吸附金属离子。结果表明: 该纤维吸附速度较快, 20~30min 即达到吸附平衡, 其吸附性能受温度、pH 等因素的影响, 且其吸附过程符合 Freundlich 模型。此螯合纤维对果汁中的铜、铅离子具有较好的去除效果, 去除率可达到 80% 以上。

**关键词:**偕胺肟螯合纤维, 吸附, 金属离子, 苹果汁

## Study on properties of the cheating fiber and its adsorption of metal ions in apple juice

GENG Jian-nuan<sup>1,2</sup>, YU Jian-jun<sup>3</sup>, QIU Nong-xue<sup>2</sup>

(1. Environmental Management College of China, Qinhuangdao 066004, China;

2. Department of Food Engineering, Shaanxi Normal University Xi'an 710062, China;

3. Department of Civil Engineer, Hebei Normal University of Science and Technology, Qinhuangdao 066004, China)

**Abstract:** In order to obtain chelating fiber for adsorbing the metal ions in apple juice, the effect of different conditions on adsorption properties of chelating fiber for  $\text{Cu}^{2+}$  and  $\text{Pb}^{2+}$  were discussed, such as pH and the time of adsorption. The desorption and its regeneration were simply discussed. The results showed that the chelating fiber had good kinetic property and the adsorbed equilibrium completed almost within 20~30min; the adsorption properties was influenced by the temperature and pH and the adsorption process was fit for the isothermal equation of Freundlich. The chelating fiber could be used repeatedly. This chelating fiber had better adsorption effect on the metal ions in apple juice, such as Cu and Pb. The removal efficiency approximated to 80%.

**Key words:** chelating fiber containing amidoxime group; adsorption; metal ions; apple juice

中图分类号: TS201.2<sup>+</sup>3

文献标识码: A

文章编号: 1002-0306(2008)03-0070-04

螯合纤维是一类多配位型聚合物, 是近年来发展起来的一种新型离子交换纤维, 其吸附金属离子具有选择性高、易洗脱、容易再生等优点, 广泛应用于从水溶液中回收、浓缩、富集和分离金属离子。Tomoyuki<sup>[1,2]</sup>采用电子束辐照在无氧的条件下将聚丙烯纤维接枝丙烯腈和甲基丙烯酸, 经胺肟化反应制得了胺肟基螯合纤维, 并将其用于扇贝加工中回收镉, 但氧的去除不仅使反应的操作变得复杂, 同时还可能引入一些不稳定因素。姚占海等<sup>[3]</sup>将丙烯腈与经<sup>60</sup>Co- $\gamma$ 射线在空气中预辐照处理的聚丙烯纤维接枝共聚, 得到了胺肟类螯合纤维, 该螯合纤维的亲水性差, 吸附速度较慢。为了在空气条件下, 获得亲水性较好的螯合纤维材料, 并使其能够用于果汁加工, 适应连续化生产的需要, 本实验选择以 PP 无纺

布作为基材, 在空气中采用电子束预辐照, 通过将丙烯腈(AN)和丙烯酸(AA)共接枝制备纤维材料。实验中对纤维的吸附性能作了细致的研究; 以铜、铅为研究对象, 对该纤维用于去除苹果汁中的有毒有害金属离子作了初步分析。

## 1 材料与方法

### 1.1 材料与仪器

苹果浓缩汁 陕西恒兴果汁饮料公司眉县分公司; 偕胺肟螯合纤维 自制; 其它试剂 均为分析纯。

pHS-3C 型精密 pH 计 上海雷磁仪器厂; 电子天平 AB204-N 型, 日本 Metter-Toledo Group; TAS-986 原子吸收分光光度计 北京普析通用仪器有限公司。

### 1.2 实验方法

1.2.1 吸附实验 准确称取一定量的偕胺肟纤维, 用蒸馏水润湿挤干, 置于一定浓度一定体积, 已调节 pH 的金属离子溶液中, 在一定温度下放置一定时

收稿日期: 2007-07-23

作者简介: 耿建暖(1979-), 女, 从事食品科学专业的教学工作。

基金项目: 国家 863 计划资助项目(2002AA245091)。

间,取出纤维,用原子吸收分光光度法测定母液中金属离子浓度,根据吸附前后溶液中的金属离子浓度  $C_0$ 、 $C$  及溶液体积  $V$ ,计算偈胺纤维的吸附容量  $Q$ 。

$$Q = (C_0 - C)V/w$$

式中  $Q$  为饱和吸附容量; $C_0$  和  $C$  分别为溶液中金属离子的初始浓度和吸附后的浓度; $V$  为溶液体积; $w$  为干纤维重。

1.2.1.1 溶液的 pH 对吸附容量的影响 溶液 pH 与纤维的吸附容量密切相关。将 pH 分别调至 1、2、3、4、5,称取 5 份相同质量的纤维,分别在 200 $\mu\text{g}/\text{mL}$  的溶液中,室温下静态吸附 24h,测定吸附前后溶液中的离子浓度,计算吸附量,绘制相关曲线。

1.2.1.2 吸附时间对吸附容量的影响 吸附时间同样影响着纤维的吸附容量,将一定量的纤维置于 50mL 50 $\mu\text{g}/\text{mL}$  (pH=4) 的金属离子溶液中(加入的金属离子的总量应小于该纤维对金属离子的最大吸附量),分别在 5、10、15、20、30、40、60min 时,取 1mL 溶液,测定其金属离子浓度,计算吸附量,绘制相关曲线。

1.2.2 吸附等温线的绘制 分别用浓度为 20、50、100、200、500 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 、pH=4 的溶液 50mL,分别在室温、40、60 $^{\circ}\text{C}$  下静态吸附 24h,测定吸附前后溶液中的金属离子浓度,计算吸附量,按吸附后溶液的平衡浓度及对应的吸附量绘制曲线,并用吸附等温线模型确定吸附等温线。

1.2.3 纤维对果汁中金属离子的吸附研究

1.2.3.1 纤维添加量对去除率的影响 分别将不同质量的纤维(0、0.02、0.05、0.1、0.2、0.5g)加入 50mL 糖度为 11.5Brix 的苹果汁中,在室温、40、60 $^{\circ}\text{C}$  下静态吸附 24h,分别取吸附前后的溶液 5mL,消化后定容至 50mL,测定溶液中的金属离子浓度,计算去除率。

1.2.3.2 吸附时间对去除率的影响 称取 0.4g 纤维,加入 100mL 果汁(糖度为 11.5Brix)中,分别在 40、60 $^{\circ}\text{C}$  下吸附,每隔 20min 搅拌一次,每 30min 取出 5mL 进行消化,定容至 50mL,测定其中的金属离子浓度,计算去除率,绘制相关曲线。

## 2 结果与讨论

### 2.1 螯合纤维的吸附性能研究结果

2.1.1 螯合纤维饱和吸附容量的测定结果 采用静态吸附方法,分别称取螯合纤维 25mg 于 3 个带塞锥形瓶中,分别加入  $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Pb}^{2+}$ 、 $\text{As}^{3+}$  的溶液 50mL,调节 pH 为 4,室温下静态吸附 24h,测定溶液中的金属离子浓度,计算饱和吸附容量,结果如表 1。

表 1 螯合纤维对金属离子的饱和吸附容量

被吸附离子	$\text{Cu}^{2+}$	$\text{Pb}^{2+}$	$\text{As}^{3+}$
吸附容量(mmol/g)	1.38	0.965	0.079

由表 1 可知:在对金属离子的吸附中,对 Cu、Pb 离子的吸附容量较大,而对砷的吸附能力较弱。以下实验中以 Cu、Pb 离子为研究对象,来研究其吸附性能。

2.1.2 pH 对吸附容量的影响结果 分别称取 25mg 纤维,置于 50mL pH 为 1、2、3、4、5 的金属离子溶液中,溶液浓度为 200 $\mu\text{g}/\text{mL}$ ,在室温下静置 24h,测定

溶液中吸附前后的金属离子浓度,计算吸附容量,以 pH 为横坐标,吸附容量为纵坐标,可得纤维对各种金属离子的吸附容量随 pH 变化的曲线,如图 1。

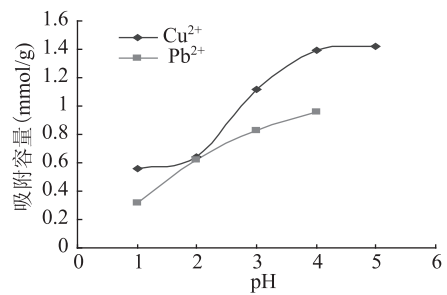


图 1 吸附容量随 pH 变化曲线

由图 1 可知:随着 pH 的增大,吸附容量开始时迅速增加,当  $\text{pH} > 3$  时,增加趋于缓慢,因为在 pH 较低时,胺基与  $\text{H}^+$  结合,使其与金属离子的配位能力下降,因而吸附容量较低<sup>[4]</sup>。

2.1.3 吸附时间的影响结果 将 50 $\mu\text{g}/\text{mL}$  的金属离子溶液调节至最佳 pH,加入一定量的纤维,分别在 5、10、15、20、30、40、60min 时取出 1mL,测定金属离子浓度,计算吸附容量,以吸附时间为横坐标,吸附容量为纵坐标,可得纤维对各种金属离子的吸附容量随吸附时间变化的曲线,如图 2。

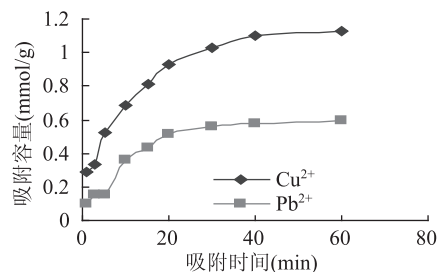


图 2 吸附容量随吸附时间变化曲线

由图 2 可知,随着吸附时间的延长,纤维对金属离子的吸附趋于饱和,螯合纤维对 Cu、Pb 离子的吸附速度较快,在 20~30min 时达到平衡。吸附量与金属离子的接触时间有关<sup>[5]</sup>,一般说来,接触时间越长,吸附量越大,残留溶液中的金属离子浓度越低。这是因为离子交换反应速度取决于离子在溶液及纤维内部的扩散速度<sup>[3]</sup>。对于胺基螯合纤维,其纤维丝很细,比表面积很大,胺基基团含量高,因此离子扩散过程所需时间大为缩短,从而使纤维吸附金属离子的速度大大加快。但接触时间达到某一值后,纤维吸附已达到饱和,若再延长时间,则金属离子浓度几乎不变,以此时的接触时间为最少处理时间。

2.1.4 吸附等温线 吸附等温线是液相中溶质的浓度和固相颗粒吸附溶质浓度的平衡关系图,把等温线数据放入等温线模型中进行分析是发现合适吸附模型的重要步骤,合适的模型可以用来进一步进行数据分析。本实验中分别用 20、50、100、200、500 $\mu\text{g}/\text{mL}$  pH4 的铜离子和铅离子溶液 50mL,在室温、40 $^{\circ}\text{C}$  和 60 $^{\circ}\text{C}$  静态吸附 24h,计算吸附量,分别对吸附后溶液的平衡浓度( $C_e$ )和吸附量( $Q$ )取对数,以  $\text{Ln}C_e$  为横坐标, $\text{Ln}Q$  为纵坐标作图。

由图 3、图 4 中可知: $\text{Ln}Q - \text{Ln}C_e$  呈直线关系,符

合 Freundlich 吸附等温式, 即  $Q = kC_e^{1/n}$ ,  $\ln Q = 1/n \ln C_e + \ln k$ , 其中  $k$  和  $1/n$  是 Freundlich 常数, 由直线的斜率和截距可求出, 见表 2、表 3。

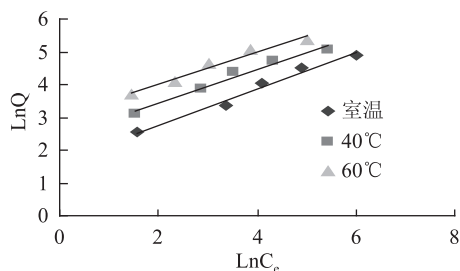


图3 吸附铜 Freundlich 等温线

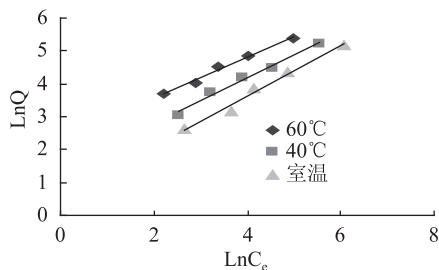


图4 吸附铅 Freundlich 等温线

表2 吸附  $Cu^{2+}$  Freundlich 参数

温度(°C)	K	1/n	$r^2$
室温	5.2367	0.553	0.9832
40	11.2133	0.515	0.9737
60	20.8990	0.4909	0.9696

表3 吸附  $Pb^{2+}$  Freundlich 参数

温度(°C)	K	1/n	$r^2$
室温	1.7549	0.7661	0.9862
40	4.0169	0.6941	0.9855
60	9.7855	0.6328	0.9896

结果显示, 纤维吸附溶液中的铜、铅离子的数据能很好地符合 Freundlich 模型, 在不同温度下相关系数均超过 0.90。1/n 的数值大小表明反应进行的难易程度<sup>[6]</sup>, 通常在 2 以上表明吸附反应难以进行, 在 0.1~0.5 之间说明反应极易进行, 此处 1/n 值在 0.5 左右, 说明吸附反应从动力学上看是较易进行的。

同时从图 3、图 4 可知, 随着温度的升高, 吸附容量逐渐增大。这种现象可能与胺基纤维吸附金属离子是一个吸热反应<sup>[7,8]</sup>有关。温度越高, 越有利于吸附反应的进行; 又由于胺基的结构为  $NH_2 - C = N - OH$ , 同时具有  $-NH_2$  和  $-OH$  两种极性基团, 这两种基团对金属离子都有强的结合作用。

## 2.2 纤维对果汁中的金属离子的吸附研究结果

2.2.1 纤维添加量对去除率的影响结果 分别以纤维的添加量为横坐标, 金属离子的去除率为纵坐标, 可得去除率随纤维的添加量变化的曲线, 如图 5、图 6。

由图 5 和图 6 可看出: 随着纤维添加量的增加, 金属离子的去除率增加, 当纤维的量达到 0.2g 后, 再增加时, 去除效果没有明显增加, 而且还可以看出, 去除率随着温度的升高而升高。原因在于温度升高, 降低了黏度, 加快了离子的运动, 从而促进了其在纤维表面的吸附; 另一方面, 温度升高, 纤维发生

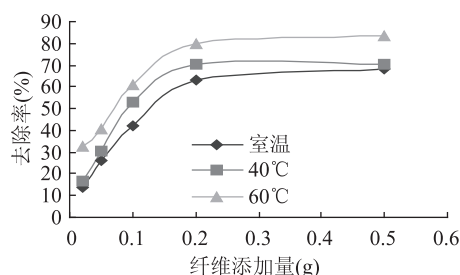


图5 纤维添加量在不同温度时对铜离子去除率的影响

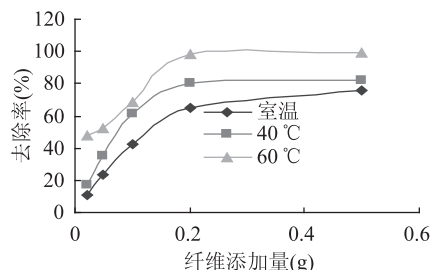


图6 纤维添加量在不同温度时对铅离子去除率的影响

膨胀, 使纤维上的螯合基团在空间的伸展和自由度增大, 容纳金属离子的能力增大, 吸收率变大。但当温度过高时, 纤维膨胀失去原有的形状, 纤维质量受损。以下的纤维用量均选用 0.2g/50mL。

2.2.2 吸附时间对去除率的影响结果 分别以吸附时间为横坐标, 去除率为纵坐标作图, 得去除率随吸附时间变化曲线, 如图 7、图 8。

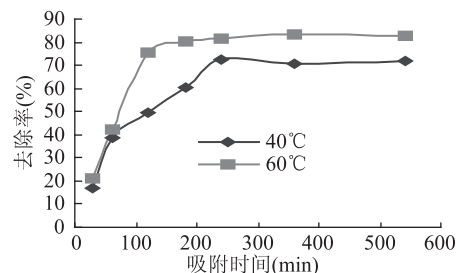


图7 铜的去除率随吸附时间的变化曲线

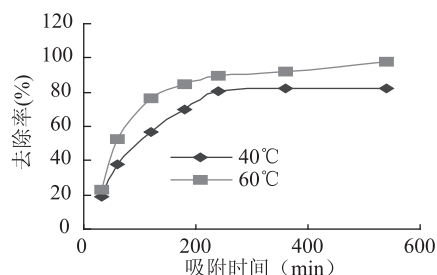


图8 铅的去除率随吸附时间的变化曲线

由图中可知: 果汁中金属离子的去除率随着吸附时间的延长而增大, 且随着温度的升高吸附速率加快, 在 40°C 时吸附 4h 以后, 去除率达到 80% 以上, 60°C 时 3h 就能达到 80% 以上。当果汁中的金属离子含量足够低时, 纤维已不能再将其吸附, 因此, 再延长时间去去除率的增大较缓慢。

## 3 结论

该接枝螯合纤维对铜、铅离子具有较强的吸附能力, 对砷离子的吸附能力较弱。吸附容量受溶液

(下转第 75 页)

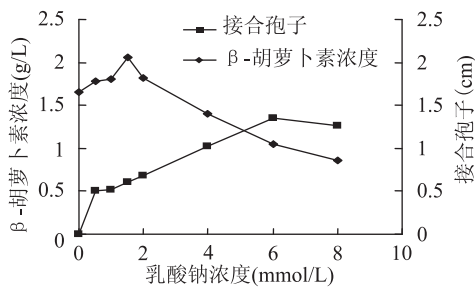


图1 不同浓度乳酸钠

对β-胡萝卜素合成和接合孢子形成的影响

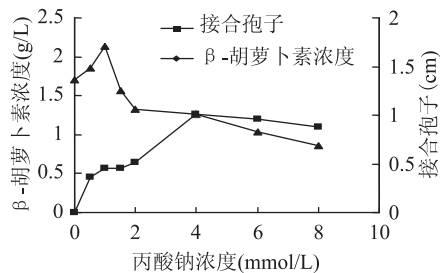


图2 不同浓度丙酸钠

对β-胡萝卜素合成和接合孢子形成的影响

### 3 讨论

三孢布拉霉异性菌株混合发酵比单独发酵可获得更高产量β-胡萝卜素。接合孢子作为毛霉属的有性结构,它的形成与β-胡萝卜素的合成并不呈线性关系。麦汁平板上的结果说明,接合孢子的形成是退化菌株对的表现,细胞转至休眠状态可能是它们在不利条件下存活的一种适应机制,这一特征为快速选育出优良菌株对提供了很好的依据。

抑制实验进一步说明了接合孢子的形成与β-胡萝卜素的关系,当β-胡萝卜素合成受抑制时,接合孢子形成明显受阻。β-胡萝卜素不仅是性激素三孢酸合成的前体,也是接合子形成的必要条件。

类胡萝卜素的提高和有性形态的变化(如接合孢子的形成)被认为是毛霉目有性生殖不可分割的

(上接第72页)

pH的影响,最佳pH在4左右,室温(20±2℃)时对Cu<sup>2+</sup>、Pb<sup>2+</sup>和As<sup>3+</sup>的饱和吸附量分别为1.39、0.965、0.079mmol/g。该纤维吸附速度快,20~30min即可达到吸附平衡,且吸附过程符合Freundlich模型;螯合纤维对果汁中的铜铅离子具有较好的去除效果,去除率可达到80%以上。本研究为螯合纤维用于果汁加工提供了理论依据。

#### 参考文献:

[1] Tomoyuki Shiraiishi, Masao Tamada, Kyouichi Saito, et al. Recovery of Cadmium from waste of scallop processing with amidoxime adsorbent synthesized by graft-polymerization[J]. Radiation Physics and Chemistry, 2003, 66(1): 43~47.  
 [2] Tomomi Kawai, Kyoichi Saito, Kazuyuki Sugit, et al. Preparation of hydrophilic amidoxime fibers by cografting acrylonitrile and methacrylic acid from an optimized monomer

两个方面,小分子羧酸盐与这两者之间有着微妙的关系,微量的羧酸盐不被作为碳源来改变类胡萝卜素的代谢,相反可能作为一种阻止有性类胡萝卜素合成的信号,促进接合孢子的形成,同时我们还发现接合孢子的增加往往发生在没有高β-胡萝卜素浓度的情况下,说明接合孢子的形成与高β-胡萝卜素含量不存在必然联系。

#### 参考文献:

[1] Feofilova E P, Tereshina V M, Vakulova L A. On the biological function of trisporic acids in Mucorous Fungi [J]. Mikrobiologiya, 1994, 63(1): 17~22.  
 [2] Bekhtereva M N. Physiologo-biochemical study of microorganisms in relation to biosynthesis of biologically active and other compounds [C]. Extended Abstract of Doctoral (Biol) Dissertation, Moscow: INMI ANSSSR, 1973.  
 [3] Mehta B J, E Cerdá-Olmedo. Mutants of carotene production in *Blakeslea trispora* [J]. Appl Microbiol Biotechnol, 1995, 42: 836~838.  
 [4] Austin D J, J D Bullock, D Darke. The biosynthesis of trisporic acids from β-Carotene via retinal and trisporol [J]. Experientia, 1970, 26: 348~349.  
 [5] Schmidt-Dannert C, Umeno D, Arnold F H. Molecular breeding of carotenoid biosynthetic pathways [J]. Nat Biotechnol, 2000, 18(7): 750~753.  
 [6] Feofilova E P, Pakhlavuni I K, The effect of some inhibitors of β-Carotene synthesis on the formation of trisporic acids by the fungus *Blakeslea trispora* [J]. Mikrobiologiya, 1972, 29(2): 260~268.  
 [7] Vera Kuzina, Enrique Cerda-Olmedo. Modification of sexual development and carotene production by acetate and other small carboxylic acids in *Blakeslea trispora* and *Phycomyces blakesleeanus* [J]. Applied and Environmental Microbiology, 2006, 72: 491~492.  
 composition [J]. Radiation Physics and Chemistry, 2000, 59(4): 405~411.  
 [3] 姚占海, 杨慧丽, 徐俊, 聚丙烯酰胺螯合纤维的辐射合成及对金属离子的吸附性能 [J]. 辐射研究与辐射工艺学报, 1997, 15(3): 134~138.  
 [4] 吴惠明, 郭慧清, 李锦文, 等. 含脲胺基纤维对铬离子吸附性能的初步研究 [J]. 离子交换与吸附, 2000, 16(1): 78~82.  
 [5] 吴惠明, 徐敏, 张詮, 等. 含脲胺基纤维对锰的吸附性能研究 [J]. 广州化学, 2003, 28(2): 19~22.  
 [6] 北川浩, 铃木谦一郎. 吸附的基础与设计 [M]. 北京: 化学工业出版社, 1983. 33.  
 [7] 符若文, 陆耘, 曾汉民. 含脲胺基团无纺布的氧化还原反应动力学研究 I—对 Au(III) 的还原动力学 [J]. 离子交换与吸附, 1993, 9(1): 19~25.  
 [8] 吴之传, 陶庭先, 高红军, 等. 改性聚丙烯腈纤维对铅镉离子的吸附性能研究 [J]. 水处理技术, 2003, 29(2): 92~95.