

贝壳基吸附材料 对四种重金属吸附性能研究

宋 杨,刘雨霏,汤梦瑶,李智博,李 萌,李 芮,李 姚,赵前程*,祁艳霞*
(大连海洋大学食品科学与工程学院,辽宁省水产品分析检验
及加工技术科技服务中心,辽宁大连 116023)

摘 要:以贝壳为原材料,制备了贝壳粉以及贝壳粉为钙源的羟基磷灰石材料。采用制备的两种贝壳基材料与两种商品化的螯合树脂进行对比研究,考察四种材料对铅、镉、铬、铜四种重金属的脱除性能,对不同 pH 吸附平衡时间以及金属离子浓度下对应的吸附量进行了研究。并对四种材料的吸附动力学性质和吸附等温线进行了分析。结果表明:四种材料在 pH 为 7 时脱除重金属效果最佳,贝壳粉和羟基磷灰石材料的吸附平衡时间为 60 min,是商品化树脂吸附平衡时间的三分之一。四种材料中贝壳基羟基磷灰石对四种重金属都具有最高的吸附量,对铅、镉、铬、铜的平衡吸附量达到 20.0、2.5、9.5 和 7.5 mg/g。采用羟基磷灰石对贝肉蒸煮液中重金属进行了脱除研究,对铅、铬、镉、铜的脱除率分别达到 109.88%、51.68%、76.02%、52.17%。与商品化树脂相比,贝壳基材料对重金属离子具有更优的吸附效果。
关键词:贝壳 羟基磷灰石 重金属 树脂 吸附模式

Research for shell-based adsorbents on adsorption performance of four kinds of heavy metals

SONG Yang, LIU Yu-fei, TANG Meng-yao, LI Zhi-bo, LI Meng,
LI Rui, LI Yao, ZHAO Qian-cheng*, QI Yan-xia*

(Food Science and Engineering, Dalian Ocean University, Liaoning Province Aquatic Products Analysis
and Processing Technology Service Center, Dalian 116023, China)

Abstract: In this paper, the shell powder and hydroxyapatite material were prepared based on the shell. Two materials were comparatively studied with two commercialization of chelating resins on removal performance of lead, cadmium, chromium and copper. The pH values, adsorption equilibrium times and adsorption quantities of different concentration of metal ions were studied. And the adsorption dynamics and adsorption isotherm of heavy metals on the four kinds of material were analyzed. The results showed that the best pH value of removal heavy metals was 7, the adsorption equilibrium time of shell powder and hydroxyapatite material was 60 min, which was 1/3 of the adsorption equilibrium time of commercialization resins. The adsorption quantities of hydroxyapatite material for four kinds of heavy metal were the highest, the equilibrium adsorption quantities of lead, cadmium, chromium and copper were 20.0, 2.5, 9.5 and 7.5 mg/g. The hydroxyapatite was adopted to study the removal of heavy metals in cooking liquor of shellfish meat, the removal rates of lead, chromium, cadmium, copper were 109.88%, 51.68%, 76.02%, 52.17%, respectively. Compared with commercialization of chelating resins, the shell-based adsorbents had better performance on adsorption of heavy metals.

Key words: shell; hydroxyapatite; heavy metals; resin; adsorption modes

中图分类号: TS254.1

文献标识码: A

文章编号: 1002-0306(2017)06-0072-07

doi: 10.13386/j.issn1002-0306.2017.06.005

我国贝类资源十分丰富且产量很高,常见的主要有牡蛎、生蚝、贻贝、蛤仔等。贝类不仅营养丰富,而且美味可口,越来越受到消费者的喜爱。然而,随着我国经济和工业的迅猛发展,重金属对环境尤其

是对水体的污染越来越严重,加之贝类属于滤食性动物,移动范围有限且对重金属有较强的吸附蓄积能力,极易造成重金属含量超标^[1]。受重金属污染的食品,不仅对人类健康产生严重威胁,还会使中国对

收稿日期: 2016-08-16

作者简介: 宋杨(1991-),女,硕士研究生,研究方向: 食品营养与安全, E-mail: yangsong1329@outlook.com。

* 通讯作者: 赵前程(1966-),男,博士,教授,研究方向: 食品营养与安全, E-mail: qczhao@dlo.u.edu.cn。

祁艳霞(1982-),女,博士,副教授,研究方向: 食品安全与检测, E-mail: qiyanxia@dlo.u.edu.cn。

基金项目: 国家海洋公益项目子课题(201505030-6);大连市支持高层次人才创新支持计划项目(2016RQ068);国家科技支撑计划(2014BAK13B01)。

外贸易和经济遭受巨大损失^[2-3]。重金属的脱除技术可以使重金属超标产品达到食品安全标准或是高质量食品要求^[4-6]。贝类重金属脱除主要分为活体重金属脱除技术和酶解液重金属脱除技术^[7]。在贝类酶解液等副产物的重金属脱除过程中,常用的吸附剂有螯合树脂^[7-9]、壳聚糖^[10-12]、活性炭、沸石以及贝壳粉等^[13-17]。脱除重金属影响因素包括吸附剂种类、吸附时间、反应体系 pH、初始溶液浓度、吸附剂用量等^[18]。其中,吸附剂的选择是去除重金属的关键。

本文采用自制的贝壳粉、以贝壳粉为钙源的羟基磷灰石和商品化的螯合树脂对铅、镉、铬和铜四种元素进行吸附实验,考察不同吸附条件对吸附的影响,并利用吸附动力学和吸附等温曲线研究了材料的吸附特性。进一步对杂色蛤浓缩汁中重金属进行了脱除为提高贝类产品质量控制提供技术支持。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

杂色蛤贝壳 其他实验废弃;杂色蛤浓缩汁 辽宁安德食品有限公司;D401 型螯合树脂、D402 型螯合树脂 天津南开和成科技有限公司;Pb、Cr、Cd、Cu 离子标准储备液 北京世纪奥科生物技术有限公司;无水碳酸钠、磷酸氢二铵、磷酸二氢铵、冰乙酸、盐酸 均为分析纯;硝酸 优级纯,天津大茂化学试剂厂。

SX2-8 型箱式电阻炉 上海跃进医疗器械厂;BS224S 型分析天平 北京赛多利斯仪器系统有限公司;Jim-X II 型振荡器 Jim-X Scientific 公司;HH-4 型数显恒温水浴锅 国华电器有限公司;GZX-GF 型电热恒温鼓风干燥箱、LYA-200B 型恒温摇床 上海龙跃仪器设备有限公司;SHZ-D III 型循环水多用真空泵 郑州博科仪器设备有限公司;STARTER 2100 型 pH 计 奥豪斯仪器(上海)有限公司;ICP-OES Optima 8000 型电感耦合等离子体原子发射光谱仪 珀金埃尔默仪器有限公司。

1.2 实验方法

1.2.1 贝壳粉和羟基磷灰石的制备 取一定量废弃贝壳,洗净烘干后,在马弗炉中 600 °C 灼烧 2 h 去除有机物,冷却后用研钵磨碎成贝壳粉^[14]。

称取贝壳粉 25 g 缓慢加入配制好的 500 mL 1 mol/L HCl 溶液中,并不断搅拌,反应过程中产生大量的气泡。待贝壳粉完全溶解后立即进行过滤,将得到的滤液用浓度为 1.0 mol/L 的氢氧化钠溶液调节 pH 为 7.0。将调解 pH 后的溶液定容至 1000 mL,此时的溶液浓度约为 0.25 mol/L。

量取 100 mL 上述 CaCl₂ 溶液快速倒入装有配制好的 100 mL 0.25 mol/L 的碳酸钠溶液的烧杯中,剧烈搅拌 2 h,分别用无水乙醇和蒸馏水洗涤产物,抽滤,将所得固体产物放入 60 °C 烘箱中进行干燥,得到球形碳酸钙。

以球形碳酸钙为钙源,磷酸氢二铵与磷酸二氢铵为磷源,将 6.5 g 碳酸钙、1.7 g (NH₄)₂HPO₄、2.0 g NH₄H₂PO₄(原料的投入量以钙磷物质的量之比为

1.67 进行计算)和蒸馏水 60 mL 放入到 100 mL 水热釜中,将密封好的水热釜放入温度为 140 °C 的烘箱中,反应 24 h。将产物用乙醇进行一次洗涤,用去离子水洗涤数次,将所剩固体在温度为 60 °C 烘箱中干燥 6 h,得到贝壳羟基磷灰石^[15]。

1.2.2 螯合树脂活化 分别称取一定量的两种螯合树脂,先用蒸馏水反复洗净,再用无水乙醇浸泡 4 h,使其膨胀去除其中的杂质,用蒸馏水冲净乙醇,活化螯合树脂用 4% 的盐酸溶液浸泡 4 h,水洗至中性,再用 4% 的氢氧化钠浸泡 4 h,水洗至中性后在水中浸泡备用。

1.2.3 重金属脱除实验

1.2.3.1 反应时间对脱除能力的影响 取一定量的材料于离心管中,分别加入用醋酸-醋酸钠缓冲液调到所需 pH 的单元素 Pb、Cr、Cd、Cu 标准金属离子溶液,密封后用振荡器振荡混匀,放置在 25 °C 恒温摇床中振荡反应不同时间。具体实验参数见表 1。

表 1 不同反应时间下的实验参数

Table 1 The experimental parameters at different reaction time

材料	螯合树脂		贝壳粉	羟基磷灰石
	D401	D402		
材料量(mg)	150	150	30	30
加标体积(mL)	30	30	30	30
加标浓度(mg/L)	4	4	4	4
pH	6.0	6.0	6.0	6.0
反应时间(min)	10、30、60、120、180、240			3、5、10、30、60、120

1.2.3.2 pH 对脱除能力的影响 考察不同 pH 下材料脱除重金属的能力。实验步骤同 1.2.3.1,具体实验参数见表 2。

表 2 不同 pH 条件下的实验参数

Table 2 The experimental parameters at different pH conditions

材料	螯合树脂		贝壳粉	羟基磷灰石
	D401	D402		
材料量(mg)	150	150	30	30
加标体积(mL)	30	30	30	30
加标浓度(mg/L)	4	4	4	4
反应时间(min)	180	180	60	60
pH	4.0、6.0、7.0			

1.2.3.3 重金属浓度对脱除能力的影响 考察不同加标浓度对材料脱除重金属能力的影响。实验步骤同 1.2.3.1,具体实验参数见表 3。

1.2.3.4 羟基磷灰石对杂色蛤浓缩汁重金属脱除 取 30 mg 的羟基磷灰石于离心管中,加入 10 mg/L Pb、Cr、Cd、Cu 离子的杂色蛤浓缩汁 30 mL,密封后用振荡器振荡混匀,放置在 25 °C 恒温摇床中振荡 60 min。到反应时间后取出离心管,及时吸取金属溶液待测。取一定量反应完成后的样品溶液采用单硝酸湿法消化,得到的消化液用 ICP-OES 测量金属离子含量。

1.2.3.5 材料脱除重金属能力评价指标 本次实验选

表3 不同加标浓度下的实验参数
Table 3 The experimental parameters of different additive concentration

材料	螯合树脂 D401	螯合树脂 D402	贝壳粉	羟基磷灰石
材料量 (mg)	150	150	30	30
加标体积 (mL)	30	30	30	30
pH	7.0	7.0	7.0	7.0
反应时间 (min)	180	180	60	60
加标浓度 (mg/L)	2、4、8、10、20、25、30		2、4、8、10、15、20、25	

取三个对重金属吸附能力产生影响的因素,分别为时间、pH、金属浓度。其中在相同浓度下,不同时间、不同 pH 以材料吸附重金属的脱除率为评价指标,见公式(1)。而在相同条件下,不同金属浓度对材料脱除重金属能力采用吸附量 Q (mg/g) 来评价,见公式(2)。

$$\text{脱除率}(\%) = \frac{C_0 - C_1}{C_0} \times 100 \quad \text{式(1)}$$

式中, C_0 - 吸附前标准金属溶液的浓度 (mg/L); C_1 - 吸附后标准金属溶液的浓度 (mg/L)。

$$Q = \frac{(C_0 - C_1) \times V_{\text{aq}}}{M_{\text{材}}} \quad \text{式(2)}$$

式中, C_0 - 吸附前标准金属溶液的浓度 (mg/L); C_1 - 吸附后标准金属溶液的浓度 (mg/L); V_{aq} - 吸附样液的体积 (L); $M_{\text{材}}$ - 称取材料质量 (g); Q - 材料的吸附量 (mg/g)。

1.2.3.6 吸附动力学 控制不同时间下,取四种不同的材料分别吸附 Pb、Cr、Cd、Cu 四种金属离子做单标实验,由公式(2)计算不同时间对金属离子的吸附量,根据各个时间点的吸附量对吸附时间作图,得到四种材料的吸附曲线及其吸附动力学模型。

吸附动力学是探究吸附时间对材料吸附量的影响,可以反映出材料对金属离子的吸附速率进而评价材料对金属的吸附效率。其表达式分别如下:

$$\lg(Q_e - Q_t) = \lg Q_1 - \frac{k_1}{2.303} t \quad \text{式(3)}$$

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{k_2 Q_2^2} + \frac{t}{Q_2} \quad \text{式(4)}$$

式中, Q_e - 平衡时实际实验时测量吸附量 (mg/g); Q_t - 间隔 t 时的吸附量 (mg/g); t - 吸附时间 (h); k_1 - 一级吸附数率常数 (h^{-1}); k_2 - 二级动力学常数 ($\text{g}/\text{mg} \cdot \text{h}$); R_1^2 - 一级动力学方程的相关系数; R_2^2 - 二级动力学方程的相关系数; Q_1 - 一级动力学方程得出的理论饱和吸附量 (mg/g); Q_2 - 二级动力学方程得出的理论饱和吸附量 (mg/g)。

这些模型的有效性是根据所作直线的线性来验证拟合的,即 $\lg(Q_e - Q_t)$ 对 t 、 $\frac{t}{Q_t}$ 对 t 分别作图,得到一级动力学曲线和二级动力学曲线。

1.2.3.7 吸附等温线 吸附等温线是用来描述某一温度下树脂的饱和和吸附容量和金属离子平衡浓度关系的曲线。常用于描述吸附过程,可作为筛选最佳

吸附材料的依据。Langmuir 方程(5)和 Freundlich 方程(6)是在人们在实践中总结出来的能够较好的对吸附等温线加以解释和描述的数学模型。其表达式分别如下:

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{1}{Q_0 K_L} + \frac{C_e}{Q_0} \quad \text{式(5)}$$

$$\lg Q_e = \frac{1}{n} \lg C_e + \lg K_F \quad \text{式(6)}$$

式中, C_e - 吸附平衡后溶液中的金属离子浓度 (mg/mL); Q_e - 金属离子的平衡吸附量 (mg/g); Q_0 - 理论饱和吸附量 (mg/g); K_L - Langmuir 方程常数 (mL/mg), 其值越大表示吸附剂的吸附性能越强; K_F 和 n - Freundlich 常数。

Langmuir 方程中以 $\frac{C_e}{Q_e}$ 对 C_e 作图得到直线 $\frac{1}{Q_0}$ 和 $\frac{1}{Q_0 K_L}$ 分别是直线的斜率和截距,由此可计算出 Q_0 和 K_L 。此模型认为吸附剂表面只发生单分子层吸附,吸附剂表面每个具有吸附能力的分子吸附提供一个吸附位点。

通过对 $\lg C_e$ 和 $\lg Q_e$ 作图,可计算出 Freundlich 常数,其中 K_F 即理论饱和吸附量 (mg/g), n 反映了吸附推动力的大小, n 值越大表明吸附剂的吸附性能越优异,也可说明吸附过程是否为优惠吸附; $n > 1$ 表明吸附是优惠吸附, $n < 1$ 表示吸附是非优惠吸附。

1.3 数据处理

实验数据采用 Microsoft Excel 2010 软件进行数据处理、分析与作图。

2 结果与分析

2.1 不同时间下的脱除能力

考察不同时间下,材料对这四种金属离子的脱除率,实验结果见图 1~图 4。

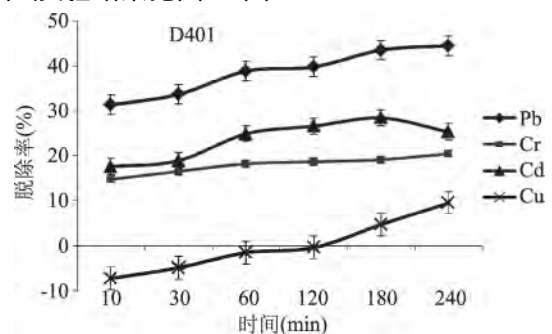


图1 不同时间下 D401 型螯合树脂对四种金属离子的脱除率

Fig.1 The removal rates of D401 type chelating resin for the four metal ions at different times

由图 1~图 4 可知,时间对脱除率的影响较大。图 1 中 D401 型螯合树脂对四种金属离子的吸附模式较为一致,随着时间的增加,脱除率逐渐上升,在 180 min 对四种金属离子基本达到吸附平衡。任丹丹^[19]等人用 D401 树脂脱除重金属实验中时间对脱除率具有相似的影响趋势。四条相对平行的线形体现了 D401 型螯合树脂对四种金属离子的选择性, $\text{Pb} > \text{Cd} > \text{Cr} > \text{Cu}$ 。对 Pb 的吸附效果最佳,脱除率达

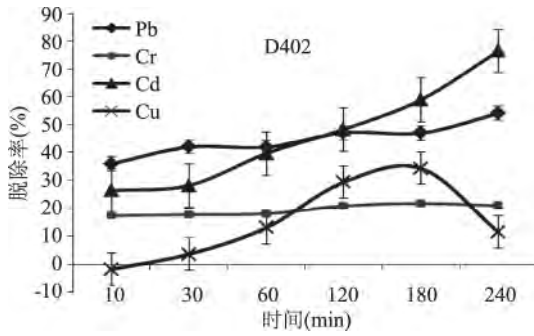


图2 不同时间下 D402 型螯合树脂对四种金属离子的脱除率

Fig.2 The removal rates of D402 type chelating resin for the four metal ions at different times

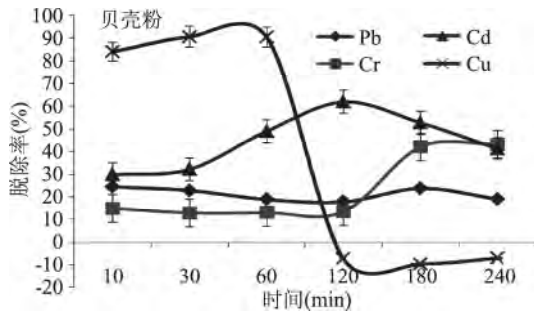


图3 不同时间下贝壳粉对四种金属离子的脱除率

Fig.3 The removal rates of shell powder for the four metal ions at different times

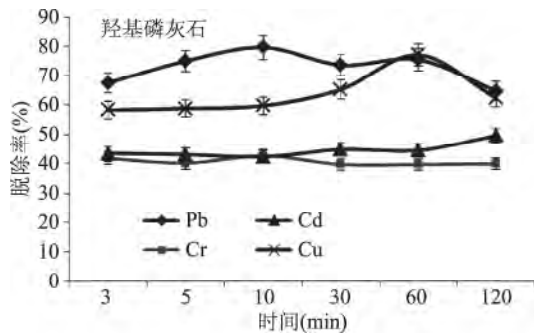


图4 不同时间下羟基磷灰石对四种金属离子的脱除率

Fig.4 The removal rates of hydroxyapatite for the four metal ions at different times

43.61%。图2中D402型螯合树脂于180 min后铜离子脱除率出现下降,虽然仍有两种金属离子脱除率呈上升模式,由于实际样品中多为混合重金属污染,因此选择对大部分金属离子脱除效果较好的时间180 min为最佳吸附时间。其中金属Cd、Pb的脱除率较高,分别达到58.99%、47.02%,相比D401脱除率均有增加,表现出比D401更强的重金属脱除能力。铜离子在两种商品化树脂上的吸附量相对较小,可能是测定误差较大导致脱除率出现负值的原因。铜离子在D402型螯合树脂上随着脱除时间的增加出现脱除率下降的情况,说明铜元素和吸附剂之间是不稳定的相互作用力。图3中贝壳粉在短时间内表现出了脱除重金属的性能,于60 min后铜离子的脱除率呈急速下降趋势,说明贝壳粉与铜离子

之间也是不稳定的相互作用力。在后续的实验选取60 min为贝壳粉的最佳吸附时间。图4中羟基磷灰石表现出较为平稳高效的脱除能力,于60 min达到最佳脱除时间。其中,对Pb离子的吸附选择性较高,脱除率达75.47%;对另三种金属离子的吸附效果也显著高于其它三种材料,对Cr离子的吸附最低,脱除率为39.69%。羟基磷灰石材料显示了比其它三种材料更高的吸附效率。

2.2 不同 pH 对脱除能力的影响

考察材料在不同 pH 条件下的脱除性能,实验结果见图5~图8。

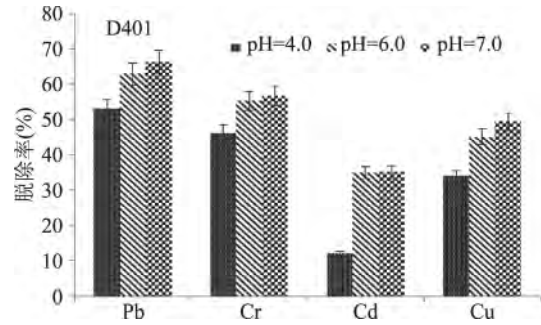


图5 不同 pH 时 D401 型螯合树脂对四种金属离子的脱除率

Fig.5 The removal rates of D401 type chelating resin for the four kinds of metal ions at different pH values

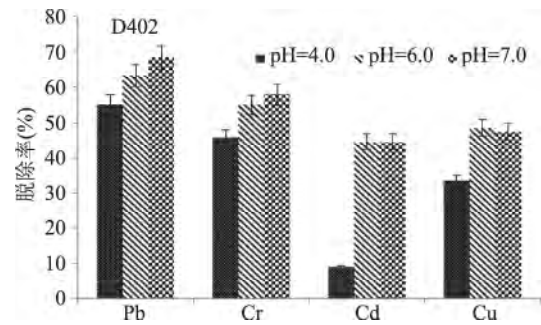


图6 不同 pH 时 D402 型螯合树脂对四种金属离子的脱除率

Fig.6 The removal rates of D402 type chelating resin for the four kinds of metal ions at different pH values

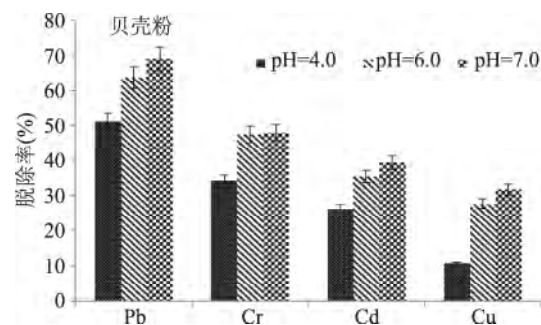


图7 不同 pH 时贝壳粉对四种金属离子的脱除率

Fig.7 The removal rates of shell powder for the four kinds of metal ions at different pH values

由图5~图8可知,pH对脱除率的影响较为显著,四种材料表现出相同的趋势,即在pH为4环境中的脱除率较低,当液体pH升高为6时,脱除率也

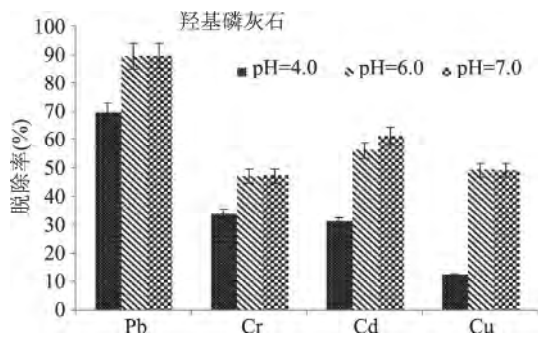


图8 不同pH时羟基磷灰石对四种金属离子的脱除率

Fig.8 The removal rates of hydroxyapatite

for the four kinds of metal ions at different pH values

显著增高。继续增大 pH (pH 为 7), 脱除率变化不大。溶液的 pH 影响重金属离子在水中存在的状态及溶解度, 同时影响吸附材料功能基质子化的程度。在酸性的较强条件下, 吸附剂功能基质子化的加强, 不易于重金属离子的吸附; 在碱性的条件下, 重金属离子的溶解度较小, 迁移能力减小, 所以强酸、强碱均不利于吸附剂对重金属离子的吸附^[20]。

2.3 不同浓度对吸附能力的影响

考察材料在不同加标浓度下的吸附性能, 实验结果见图 9~图 12。

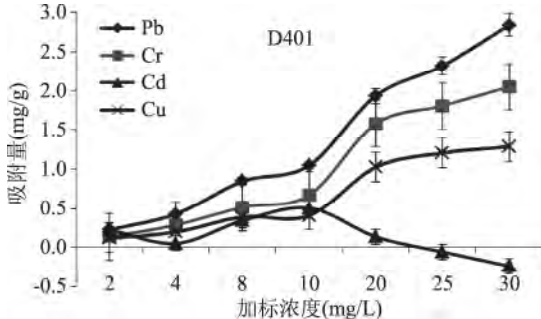


图9 不同加标浓度下 D401 型螯合树脂对四种金属离子的吸附量

Fig.9 The adsorption capacities of D401 type chelating resin for four kinds of metal ions at different concentrations

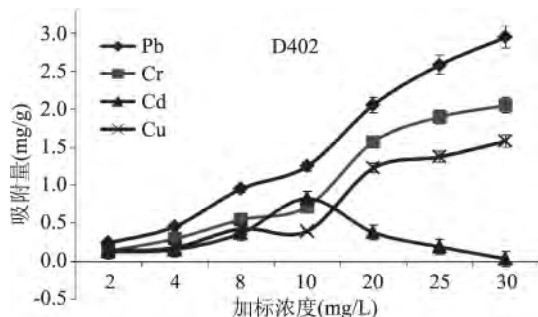


图10 不同加标浓度下 D402 型螯合树脂对四种金属离子的吸附量

Fig.10 The adsorption capacities of D402 type chelating resin for four kinds of metal ions at different concentrations

由图 9~图 12 可知, 总体呈现随着加标浓度加大吸附量增大的趋势, 其中 Pb、Cr、Cu 表现的比较明显。材料对金属离子吸附选择性为 Pb > Cr > Cu。由图 9~图 10 可知, 螯合树脂在四种金属离子中, 对 Pb

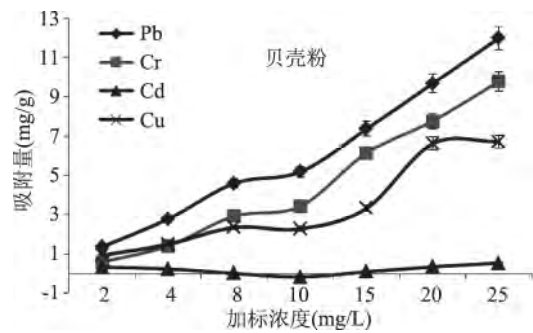


图11 不同加标浓度下贝壳粉对四种金属离子的吸附量

Fig.11 The adsorption capacities of shell powder

for four kinds of metal ions at different concentrations

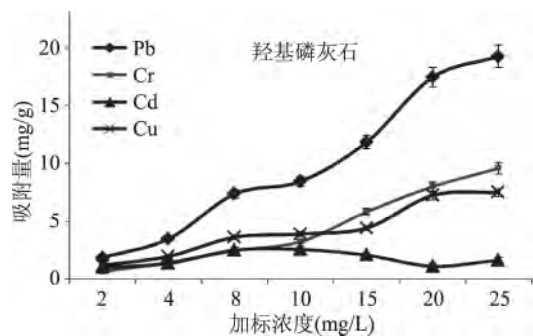


图12 不同加标浓度下羟基磷灰石对四种金属离子的吸附量

Fig.12 The adsorption capacities of hydroxyapatite for four kinds of metal ions at different concentrations

离子的吸附量最大为 3 mg/g。D401 和 D402 两种型号相比, D402 的性能较好。图 11 中贝壳粉对金属 Pb 的吸附量较高, 加标浓度为 25 mg/L 时吸附量达到 12 mg/g。对 Cr、Cu 的最大吸附量也较高, 分别为 9.8、6.7 mg/g。图 12 中, 羟基磷灰石对金属 Pb 的吸附量高达 20 mg/g, 表现出对铅离子较高的吸附选择性, 同时对 Cr、Cu 的吸附量也分别达到 9.5、7.5 mg/g。金科^[21]等人用蛤蜊壳羟基磷灰石对铅离子有同样具有良好吸附效果。综上所述, 在四种材料中, 羟基磷灰石的性能较优。

2.4 吸附动力学

将实验数据带入吸附动力学公式中, 其 k 值和相关系数 R^2 及理论饱和吸附量见表 4。

根据表 4 中一级、二级动力学相关系数 R^2 可知, 大部分的二级动力学相关系数较大, 即二级动力学模型优于一级动力学模型, 二级吸附动力学模型是以化学吸附为基础, 通过电子的得失或共用进行的化学反应。而 D402 螯合树脂吸附 Cd、Cu 是一级模型较优, 作用方式为非化学吸附的不稳定吸附。这与图 2 中铜在 D402 材料上吸附不稳定的结果相一致。由式 (3) 和式 (4) 得出的理论饱和吸附量 Q_1 和 Q_2 可知, Q_2 与实际吸附量更为接近, 由此得出, 几种材料吸附的过程与二级吸附动力学模型相符, 四种材料对 Pb、Cr、Cd、Cu 四种金属离子的吸附方式以化学吸附为主。

2.5 吸附等温线

相关的 Langmuir 方程和 Freundlich 方程参数见

表4 四种材料的吸附动力学参数

Table 4 The adsorption kinetic parameters of the four kinds of materials

材料	金属	Q _e (mg/g)	I			II		
			k ₁	Q ₁	R ₁ ²	k ₂	Q ₂	R ₂ ²
D401	Pb	0.349	-0.661	0.014	0.8604	-12.016	0.228	0.9759
	Cr	0.153	-1.230	0.001	0.9352	-26.461	0.110	0.9719
	Cd	0.228	-1.035	0.005	0.941	-15.206	0.119	0.9544
	Cu	0.037	-0.459	0.024	0.8951	-48.368	0.007	0.9848
D402	Pb	0.376	-0.858	0.006	0.6318	-10.865	0.269	0.9715
	Cr	0.173	-0.916	0.003	0.8808	-33.753	0.128	0.9999
	Cd	0.472	-0.647	0.044	0.9816	-8.782	0.168	0.9529
	Cu	0.274	-1.109	0.015	0.9604	42.250	-0.014	0.1835
贝壳粉	Pb	0.754	-	-	-	109.953	0.973	0.9977
	Cr	0.520	-	-	-	82.810	0.591	0.9888
	Cd	1.958	-	-	-	-86.325	1.196	0.9975
	Cu	3.616	-	-	-	-30.274	3.375	0.9974
羟基磷灰石	Pb	3.019	-1.115	0.058	0.0167	-39.629	2.900	0.9826
	Cr	1.588	-	-	-	103.372	1.663	0.9971
	Cd	1.781	6.669	23.442	0.9618	-109.341	1.718	0.999
	Cu	3.086	-1.039	0.286	0.9925	-24.329	2.326	0.9969

表5 四种不同材料的等温吸附相关参数

Table 5 The isothermal adsorption parameters of the four different materials

材料	金属	Langmuir 方程			Freundlich 方程		
		Q ₀	k _L	R ²	n	k _F	R ²
D401	Pb	8.237	0.031	0.9359	1.163	0.262	0.9987
	Cr	-32.051	-0.003	0.0573	0.976	0.104	0.9907
	Cd	-0.105	-0.122	0.3182	36.364	0.190	0.0013
	Cu	6.579	0.011	0.2538	1.123	0.080	0.9823
D402	Pb	7.413	0.043	0.8355	1.178	0.317	0.9814
	Cr	-41.322	-0.003	0.045	0.970	0.106	0.9931
	Cd	0.050	-0.192	0.5791	-5.821	0.295	0.039
	Cu	-48.309	-0.001	0.002	1.071	0.083	0.9348
贝壳粉	Pb	18.349	0.109	0.8285	1.507	2.038	0.9819
	Cr	-22.676	-0.021	0.5766	0.862	0.434	0.9933
	Cd	1.092	0.019	0.0058	20.325	0.184	0.0025
	Cu	12.887	0.045	0.2978	1.476	0.798	0.8889
羟基磷灰石	Pb	25.510	0.430	0.803	1.597	6.971	0.9191
	Cr	-28.090	-0.017	0.3937	0.911	0.466	0.9816
	Cd	1.400	-0.830	0.878	9.416	1.355	0.1028
	Cu	10.449	0.117	0.8045	1.685	1.362	0.9662

表5。

对比表5中Langmuir等温模型和Freundlich等温模型的拟合相关系数可知,在实验条件下,四种材料对Pb、Cr、Cu三种金属离子的吸附行为更加符合Freundlich等温吸附模型,对Cd的吸附行为更符合Langmuir等温模型。四种材料对Pb吸附的Freundlich等温吸附模型中n的大小为:羟基磷灰石(1.597) > 贝壳粉(1.507) > D402(1.178) > D401(1.163), n值越大表明吸附剂的吸附性能越优异,这与羟基磷灰石对Pb的吸附量最大相吻合。四种材料对Cu的吸附模型中n的大小为:羟基磷灰石(1.685) > 贝壳粉(1.476) > D401(1.123) > D402

(1.071),同样与四种吸附材料对Cu的吸附量大小相吻合。

2.6 羟基磷灰石对杂色蛤浓缩汁重金属脱除能力研究

由于杂色蛤浓缩汁中含有蛋白质、多糖等大分子,重金属离子浓度较低(未加标的浓缩液中重金属铅、铜、镉含量未检出,镉离子含量也较低),基体环境复杂,样液背景对实验的影响较大,无法达到预期实验效果,因此对实际样品中的重金属进行加标处理,增加重金属离子浓度,减小背景误差的影响,考察杂色蛤浓缩汁中重金属脱除率的变化,见表6。

由表6可知,样品中加入10 mg/L的金属标准液后,消除了未加标样品中背景误差的影响,可以较好的得到羟基磷灰石对实际样品的脱除率。其中,羟基磷灰石对铅离子的脱除能力较好,脱除率达到109.88%,对铬、镉、铜的脱除率分别达到51.68%、76.02%、52.17%。金科^[22]等人通过分析经过吸附后蚝油中铅离子含量及羟基磷灰石上吸附的铅离子含量,发现在蚝油中铅离子含量达2.33 mg/kg的条件下,羟基磷灰石对蚝油中铅离子的脱除率超过98%。说明羟基磷灰石对不同样品中铅离子的脱除性能较稳定。

表6 羟基磷灰石对杂色蛤浓缩汁重金属的脱除能力

Table 6 The ability of hydroxyapatite for removing heavy metals ions from shellfish meat cooking liquor

样品名称	Pb	Cr	Cd	Cu
金属加标浓缩汁(%)	109.88	51.68	76.02	52.17

3 结论

四种材料在pH为7时吸附重金属效果最佳,商品化树脂对重金属的吸附平衡时间为180 min左右,而贝壳粉和羟基磷灰石材料的吸附平衡时间为60 min。贝壳基羟基磷灰石对四种重金属具有最高的吸附量,对铅、镉、铬、铜的平衡吸附量分别达到20.0、2.5、9.5和7.5 mg/g。采用羟基磷灰石对杂色蛤浓缩汁中重金属进行了脱除研究,对铅、铬、镉、铜的脱除率分别达到109.88%、51.68%、76.02%、52.17%。因此,贝壳基吸附材料作为贝类产品脱除重金属较安全的一类吸附材料,有较好的实际应用前景。

参考文献

- [1] Kitagawa. Metal-organic frameworks: transported into fuel cells [J]. *Nat Chemo* 2009, 1(9): 689-690.
- [2] Habi S, Dada H. Plasmid incidence antibiotic and metal resistance among Enterobacteriaceae isolated from Algerian streams [J]. *Pak J Biol Sci* 2009, 12(22): 1474-1482.
- [3] 傅亚平, 吴卫国. 食品中重金属检测与脱除技术研究进展 [J]. *食品与机械* 2015, 31(2): 252-256.
- [4] KHAN S, CAO Q, ZHENG Y, et al. Health risks of heavy metals in contaminated soils and food crops irrigated with wastewater in Beijing, China [J]. *Environmental Pollution* 2008, 152(3): 686-692.
- [5] SNEŽANA S, MITIĆ MIRJANA V, OBRADOVIĆ MILAN N, et al. Elemental composition of various sour cherry and table grape cultivars using inductively coupled plasma atomic emission spectrometry method (ICP-AES) [J]. *Food Analytical Methods*, 2012, 5(2): 279-286.

- [6] 程东伟, 高学丽, 张丽娜, 等. 水产品中重金属污染现状及脱除研究进展 [C]. 2014年广东省食品学会年会论文集.
- [7] 张双灵, 张忍, 于春娣, 等. 贝类重金属脱除技术的研究现状与进展 [J]. *食品安全质量检测学报* 2013, 4(3): 857-862.
- [8] 日本专利号 2006-42613 [P].
- [9] 王国涛. 聚丙烯腈整合树脂的合成及其在重金属检测中的应用 [D]. 杭州: 浙江工商大学 2011.
- [10] 梁鹏, 吴晓萍, 徐慧, 等. 壳聚糖脱除牡蛎匀浆液中重金属镉的初步研究 [J]. *食品工业科技* 2010, 31(7): 107-109.
- [11] Liang P, Wu XP, Xu H, et al. Study on desorption of heavy metals of cadmium in oyster homogenate solution by chitosan [J]. *Sci Technol Food Ind* 2010, 31(7): 107-109.
- [12] 任丹丹, 张海丽, 曲词, 等. 硅胶负载壳聚糖/海藻酸钠 (SiO₂-CTS/SA) 脱除扇贝废弃物酶解液重金属的研究 [J]. *食品工业科技* 2016, 37(11): 109-112, 117.
- [13] 陈闽子, 高凯莎, 张家真, 等. 贝壳粉对铅(II)吸附性能的研究 [J]. *理化检验-化学分册* 2013, 49(3): 341-342, 369.
- [14] 陈立新, 王业松, 周原. 贝壳粉处理重金属离子废水的研究 [J]. *湖南工程学院院报* 2012, 22(4): 43-46.
- [15] 王润南, 张丹丹. 贝壳粉制备球形羟基磷灰石 [J]. *化工时刊* 2015, 29(4): 7-9.
- [16] 王莹莹. 水热法制备介孔羟基磷灰石微球及药物缓释性能的研究 [D]. 上海: 上海师范大学 2012.
- [17] 王彩. 有机改性羟基磷灰石的制备及吸附性能的研究 [D]. 沈阳: 沈阳大学 2013.
- [18] 税永红, 李前华, 唐欢. 吸附法处理重金属废水的研究现状及进展 [J]. *成都纺织高等专科学校学报*, 2016, 33(2): 207-213.
- [19] 任丹丹, 李佰磊, 王添娇, 等. D401树脂脱除扇贝废弃物酶解液重金属的研究 [J]. *食品工业科技* 2013, 34(17): 139-141, 153.
- [20] 肖羽堂, 李志花, 许双双, 等. pH对大孔弱碱性树脂吸附处理H₂SO₄废水的影响 [J]. *工业水处理* 2010, 30(9): 63-65.
- [21] 金科, 李振兴, 吴玟静, 等. 蛤蜊壳羟基磷灰石的制备及对Pb²⁺的吸附性能 [J]. *食品科学* 2013, 34(13): 39-44.
- [22] 金科, Tushar Ramesh Pavese, 李振兴, 等. 蛤蜊壳羟基磷灰石用于脱除蚝油中铅的初步研究 [J]. *中国渔业质量与标准* 2015, 5(6): 54-58.

(上接第61页)

- [23] 沈海月. 酱香型白酒香气物质研究 [D]. 无锡: 江南大学 2010.
- [24] 潘晓, 李海, 李海, 等. 酱香型白酒香气物质研究 [D]. 无锡: 江南大学 2010.
- [25] Fan W L, Qian M C. Headspace solid phase microextraction and gas chromatography-olfactometry dilution analysis of young and aged Chinese "Yanghe Daqu" liquors [J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 2005, 53(20): 7931-7938.
- [26] Chen S, Xu Y. The Influence of yeast strains on the volatile flavour compounds of Chinese rice wine [J]. *Journal of the Institute of Brewing* 2010, 116(2): 190-196.
- [27] 沈海月. 酱香型白酒香气物质研究 [D]. 无锡: 江南大学 2010.
- [28] Pang X L, Guo X F, Qin Z H, et al. Identification of aroma-active compounds in Jiashi muskmelon juice by GC-O-MS and OAV calculation [J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2012, 60(17): 179-185.
- [29] 汪玲玲. 酱香型白酒微量成分及大曲香气物质研究 [D]. 无锡: 江南大学 2013: 31-33.