

聚氨酯复合物对鲍鱼多糖中重金属离子的吸附

杨 雪, 章 骞, 魏 洁, 陈晓梅

(集美大学海洋食品与生物工程学院, 福建 厦门 361021)

[摘要] 为了脱除鲍鱼多糖中的 Hg(II)、Pb(II)、Cd(II), 利用廉价、易得的贝壳粉 (oyster shell, OS) 功能化聚氨酯泡沫 (polyurethane, PU), 得到吸附重金属离子的复合材料 PU/OS; 利用火焰原子吸收光谱法, 研究 OS 添加量、pH 值、吸附时间对 PU/OS 吸附重金属离子的影响, 并结合吸附动力学和吸附等温曲线探讨了吸附机理。结果表明, 在温度为 45 ℃、pH = 5.0、平衡时间为 180 min 的吸附条件下, PU/OS 对 Hg(II)、Pb(II)、Cd(II) 的最大吸附容量分别达到 54.62, 57.80, 82.64 mg/g, 吸附遵循准一级动力学模型和 Langmuir 等温吸附模型, 吸附过程为单分子层吸附。利用 PU/OS 处理鲍鱼多糖后, PU/OS 对 Hg(II)、Pb(II)、Cd(II) 的脱除率分别为 59.61%, 73.17%, 85.71%, 对其中的多糖、氨基态氮、蛋白质的保存率分别为 83.66%, 72.50%, 83.21%。结果说明, PU/OS 可有效降低鲍鱼多糖中 Hg(II)、Pb(II)、Cd(II) 的残留量, 保障鲍鱼多糖的食用安全性。

[关键词] 聚氨酯; 鲍鱼多糖; 重金属; 脱除; 贝壳粉

[中图分类号] TS 254.9

Polyurethane Composite for the Adsorption of Heavy Metals in Abalone Polysaccharide

YANG Xue, ZHANG Qian, WEI Jie, CHEN Xiaomei

(College of Ocean Food and Biological Engineering, Jimei University, Xiamen 361021, China)

Abstract: Aiming at the removal of Hg(II), Pb(II) and Cd(II) from abalone polysaccharides, a cheap and available shell powder functionalized polyurethane foam (PU/OS) was prepared and applied as an adsorbent for heavy metal ions. The adsorption conditions of PU/OS for heavy metal ions were optimized and the adsorption mechanism was investigated by adsorption kinetics and adsorption isotherm curves. Based on the results, under the conditions of the adsorption temperature of 45 ℃, pH at 5.0 and the adsorption equilibrium time of 180 min, the PU/OS composites is able to adsorb Hg(II), Pb(II) and Cd(II) as much as 54.62, 57.80 and 82.64 mg/g, respectively. The adsorption processing follows the pseudo-first-order kinetic model and Langmuir isotherm adsorption model. Dealing abalone polysaccharide with PU/OS, the removal rate of Hg(II), Pb(II) and Cd(II) was 59.61%, 73.17% and 85.71%; the retention rates of polysaccharides, amino acid nitrogen and protein were 83.66%, 72.50% and 83.21%, respectively. Therefore, PU/OS could significantly reduce the amount of Hg(II), Pb(II), Cd(II), and improve the edible safety of abalone polysaccharide for the consumers.

Keywords: polyurethane; abalone polysaccharide; heavy metal; removal; shell powder

[收稿日期] 2021-10-28

[基金项目] 国家自然科学基金项目 (32072299); 福建省自然科学基金项目 (2020J01677); 厦门市青年创新基金项目 (3502Z20206023)

[作者简介] 杨雪 (1997—), 女, 硕士生, 从事食品加工与安全研究。通信作者: 陈晓梅 (1981—), 女, 教授, 从事食品安全研究。E-mail: xmchen@jmu.edu.cn

<http://xuebaobangong.jmu.edu.cn/zkb>

0 引言

水产品中的重金属残留分布广、蓄积性强、毒性大,限制了水产品及其深加工产业的发展^[1-2]。鲍鱼多糖是从鲍鱼中提取的一种生物活性物质,具有降血栓、抗氧化、抗疲劳等作用。然而,作为提取原料的鲍鱼,由于其营底栖的特殊生活方式,容易受到 Hg(II)、Pb(II)、Cd(II) 等重金属的污染,再加上鲍鱼多糖提取工艺中涉及浓缩及富集过程,往往导致鲍鱼多糖产品中的重金属超标,影响消费者的食用安全性^[3]。因此,如何有效脱除重金属残留成为开发鲍鱼多糖产品的关键技术难题。

目前,国内外针对鲍鱼多糖中重金属脱除的研究十分有限。从其他水产品重金属的脱除方法来看,吸附法的工艺相对简单,对环境危害较小,且可以通过吸附剂的修饰改性来提高其吸附性能,因此受到研究者的广泛关注^[4]。吸附剂作为吸附工艺的核心材料,其制造成本和吸附性能对于吸附工艺的推广至关重要。在前期研究工作中,本课题组利用石墨烯及石墨烯泡沫吸附贝毒素、双酚 A、对虾加工下脚料中的重金属离子等有害物质,积累了一定的研究经验^[5-7]。然而,石墨烯功能化需要高温高压条件,且价格较为昂贵,不适合大面积推广使用。贝壳粉(OS)是贝壳经高温煅烧后的产物,具有较大的孔隙率和比表面积,作为一种新型吸附材料,在农药脱除、抑菌保鲜等领域得到了广泛的应用^[8-9]。然而,将 OS 应用于液相污染物的脱除时,由于粉体粒径太小,无法通过简便的方法将其从吸附液中有效分离出来,限制了 OS 的广泛应用^[10]。聚氨酯泡沫(PU)是以多元醇、多异氰酸酯为主要原料,在泡沫稳定剂、催化剂、发泡剂、交联剂等助剂存在下形成的一种高开孔率多孔材料^[11-12]。因此,为了脱除鲍鱼多糖中的重金属离子,本文通过一步法将 OS 固定在 PU 中,制得新型泡沫状的 PU/OS 复合材料,利用扫描电子显微镜、傅里叶红外光谱、X 射线衍射仪对 PU/OS 进行表征,将 PU/OS 用于 Hg(II)、Pb(II)、Cd(II) 的脱除,比较不同制备、吸附条件对 PU/OS 吸附性能的影响,考察 PU/OS 对鲍鱼多糖中重金属离子的脱除,以及对多糖、氨基态氮、蛋白质保存率的影响,综合评价 PU/OS 在鲍鱼多糖加工中的应用价值。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

鲍鱼、菲律宾帘蛤购自厦门集美农贸市场;聚醚多元醇 HSH 330 购自江苏省海安石油化工所;异氰酸酯 MDI-50 购自烟台万华聚氨酯股份有限公司;三乙烯二胺、异辛酸锡购自麦克林化工有限公司;二甲基硅油、浓硫酸等购自广东西陇化工股份有限公司。

1.2 仪器与设备

AAS-986 型火焰原子吸收仪,北京普析有限公司;SX2-12-10 型箱式电阻炉,济南精密科学仪器仪表有限公司;S-4800 SEM 型扫描电镜,日本株式会社;Alph 傅里叶变换红外光谱仪,德国 Bruker 公司;X'PertPro 型 X 射线衍射仪,荷兰帕纳科仪器有限公司;Instron236 型万能材料试验机,美国英斯特朗公司。

1.3 方法

1.3.1 PU/OS 泡沫的制备

菲律宾帘蛤去除表面杂质后,用 0.1 mol/L 盐酸浸泡 1 h,再用蒸馏水洗净,置于 550 °C 电热炉中煅烧 1 h,粉碎后用 100 目筛网过筛,得到 OS。

将 5.00 g 多元醇 HSH 330、0.08 g 硅油、15 μ L 异辛酸锡、200 μ L 蒸馏水、0.75 g OS 进行混合,接着在 1 000 r/min 下搅拌 5 min,此时混合物呈均匀乳白色。接着将 2.50 g 异氰酸酯 MDI-50 迅速加入到上述混合物中,在 1 000 r/min 下搅拌 30 s,此时混合液开始发泡。待泡沫高度不再变化后,将混合物转移到 60 °C 烘箱,熟化 24 h。

1.3.2 吸附性能指标

脱除率(R)的计算见式(1);吸附容量(Q)的计算见式(2)。

$$R/\% = [(C_0 - C)/C_0] \times 100, \quad (1)$$

<http://xuebaobangong.jmu.edu.cn/zkb>

$$Q = (C_0 - C)V/m. \quad (2)$$

其中: C_0 为吸附前溶液中金属离子的质量浓度 (mg/L); C 为吸附平衡时溶液中金属离子的质量浓度 (mg/L); V 为吸附液的体积 (mL); m 为吸附剂量 (mg)。

1.3.3 鲍鱼多糖的制备

从本地海鲜市场购买鲍鱼, 利用酶解法制得鲍鱼多糖。鲍鱼去壳取肉 (包括内脏) 后, 用组织捣碎机进行匀浆, 加蒸馏水混合均匀, 于 60 °C 中浸提 6 h, 离心分离后, 不溶物再次加水重复提取 2 次。上清液加入质量分数为 0.05% 的木瓜蛋白酶, 60 °C 水浴中孵化 6 h。煮沸 5 min 灭酶, 冷却至室温, 过滤, 滤液加入 3 倍体积的 95% 乙醇溶液, 醇沉 12 h, 取沉淀冷冻干燥后, 得到鲍鱼多糖。

取 5 g 鲍鱼多糖, 利用原子吸收法测定鲍鱼多糖中 Hg(II)、Pb(II)、Cd(II) 的含量。为了进一步分析 PU/OS 对鲍鱼多糖中 Hg(II)、Pb(II)、Cd(II) 的脱除效果, 选用 5 mg/L 的模拟溶液进行进一步实验。

1.3.4 单因素吸附实验

取 100 mL 质量浓度均为 5 mg/L 的 Hg(II)、Pb(II)、Cd(II) 的模拟溶液, 分别加入 50 mg 吸附剂, 吸附时间为 180 min, pH = 5.0, 在 500 r/min 下进行磁力搅拌。OS 的添加量以 PU 的质量为基准, 将 OS 添加量设置为 0%, 5%, 10%, 15%, 20%。吸附后, 静置溶液, 取上清液测定 Hg(II)、Pb(II)、Cd(II) 的含量, 计算脱除率。

取 100 mL 质量浓度均为 5 mg/L 的 Hg(II)、Pb(II)、Cd(II) 的模拟溶液, 分别加入 50 mg 吸附剂, 吸附时间为 180 min, OS 添加量为 10%, 在 500 r/min 下进行磁力搅拌。用 0.1 mol/L 盐酸和 0.1 mol/L 氢氧化钠溶液调节溶液 pH 值为 2, 3, 4, 5, 6, 7。

取 100 mL 质量浓度均为 5 mg/L 的 Hg(II)、Pb(II)、Cd(II) 的模拟溶液, 分别加入 30 mg 吸附剂, OS 添加量为 10%, pH = 5.0, 在 500 r/min 下进行磁力搅拌。吸附时间设置为 2, 5, 10, 30, 60, 90, 120, 180, 240, 300, 360 min。吸附后, 静置溶液, 取上清液测定 Hg(II)、Pb(II)、Cd(II) 的含量, 计算脱除率。

1.3.5 吸附动力学

在不同时间下分别用 PU/OS 对 Hg(II)、Pb(II)、Cd(II) 进行吸附, 记录 PU/OS 对 Hg(II)、Pb(II)、Cd(II) 的吸附容量, 根据吸附容量与吸附时间之间的关系, 得到线性曲线。再利用吸附动力学模型中的拟一级、拟二级动力学模型拟合实际吸附过程, 分析吸附时间对吸附的影响, 评价其吸附效率。

1.3.6 吸附等温线

取 100 mL 质量浓度均为 5 mg/L 的 Hg(II)、Pb(II)、Cd(II) 的模拟溶液, 分别加入 30 mg 吸附剂, OS 添加量设置为 10%, pH = 5.0, 吸附时间设置为 180 min, 在 500 r/min 下进行磁力搅拌。吸附初始质量浓度分别设置为 2, 5, 10, 20, 50, 100, 200 mg/L, 考察不同温度下 (25, 35, 45 °C) 的吸附量。

1.3.7 PU/OS 对金属离子的吸附选择性

将 100 mL 质量浓度均为 5 mg/L 的 Hg(II)、Pb(II)、Cd(II)、Mg(II)、Mn(II)、Ni(II) 的混合模拟溶液调节其 pH = 5.0, 利用 50 mg PU/OS 进行吸附, 吸附时间设置为 180 min, 在 500 r/min 下进行磁力搅拌, 计算脱除率。

1.3.8 吸附剂的再生

将吸附 Hg(II)、Pb(II)、Cd(II) 后的 50 mg PU/OS 置于质量分数为 5% 的硫脲和 0.1 mol/L 盐酸洗脱液中依次洗脱。利用洗脱后的 PU/OS 重新进行吸附实验, 循环吸附 8 次, 测定 PU/OS 对 Hg(II)、Pb(II)、Cd(II) 的脱除率。

1.3.9 鲍鱼多糖中营养指标的测定

采用凯式定氮法测定鲍鱼多糖中蛋白质的含量^[13]。利用甲醛滴定法测定鲍鱼多糖中氨基态氮的

含量^[14]。采用苯酚-硫酸法测定多糖的含量^[15]。

本实验取鲍鱼多糖 10 g 溶于 100 mL 水中, 制得鲍鱼多糖溶液。利用 PU/OS 对鲍鱼多糖溶液进行吸附, 测定吸附前后蛋白质、氨基态氮、多糖的含量, 利用 3 种指标的保存率来衡量 PU/OS 吸附过程中鲍鱼多糖营养损失的情况, 其计算公式如下:

$$\text{保存率}/\% = [1 - (C_0 - C)/C_0] \times 100, \quad (3)$$

其中: C_0 为吸附前蛋白质、氨基态氮、多糖的质量浓度 (mg/L); C 为对应的吸附后蛋白质、氨基态氮、多糖的质量浓度 (mg/L)。

2 结果与分析

2.1 PU/OS 复合物表征

2.1.1 扫描电子显微镜表征

利用扫描电子显微镜观察材料的形貌, PU 和 PU/OS 的电子显微镜结果如图 1 所示。由图 1 可见, PU 表面具有丰富的大孔结构, 二者表面均有许多孔洞。相对而言, 添加 OS 后, PU/OS 泡沫的孔洞更多, 表面更粗糙, 说明 OS 的添加影响孔洞的尺寸, 这些孔洞可为吸附重金属离子提供更多的吸附空间。

为了探究 Hg(II)、Pb(II)、Cd(II) 是否被吸附在 PU/OS 上, 本实验利用能谱分析法对 PU/OS 进行定性分析, 对吸附前后的吸附剂进行能量色散光谱学表征, 其结果如图 2 (a) 所示, 其中 Au 是由表征中喷金操作造成的, 喷金是为了增加材料的导电性, 制备的复合材料上的 Ca 元素来自 OS 的添加。由图 2 的 (b)、(c)、(d) 图发现, Pb(II)、Hg(II)、Cd(II) 存在于 PU/OS 中, 说明 PU/OS 成功吸附了 Hg(II)、Pb(II)、Cd(II)。

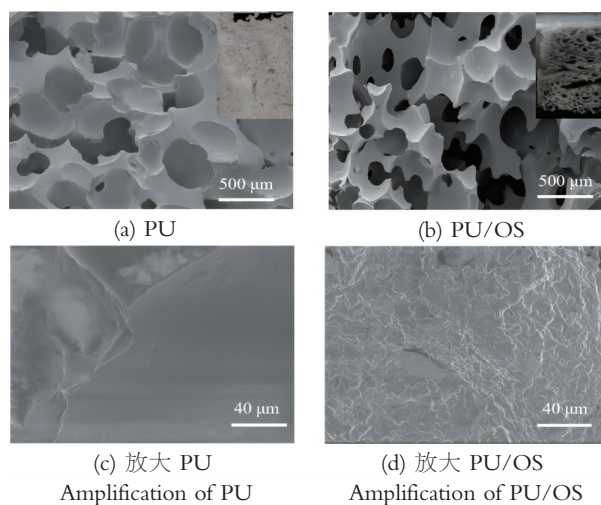


图 1 PU 和 PU/OS 的扫描电镜图

Fig.1 Scanning electron microscope of PU and PU/OS

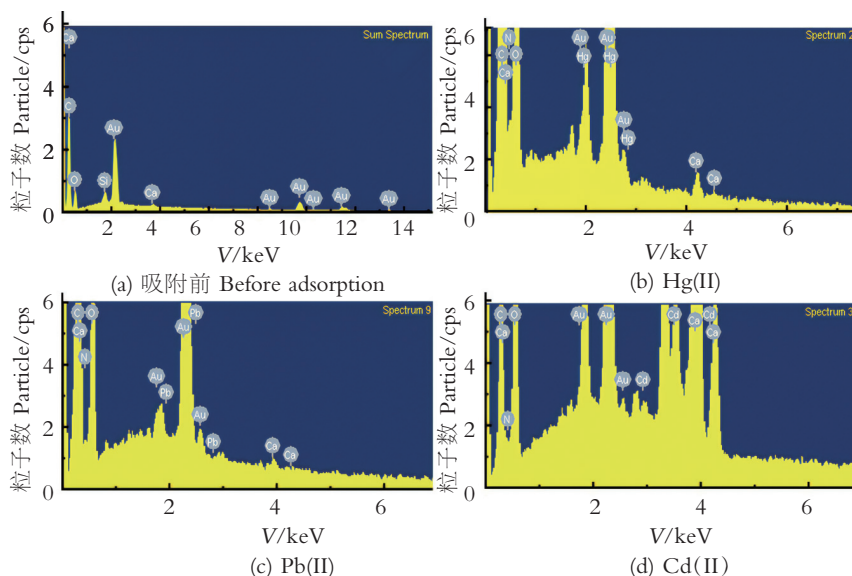


图 2 PU/OS 吸附前和吸附 Hg(II)、Pb(II)、Cd(II) 后的元素分析

Fig.2 The EDS of PU/OS and PU/OS after adsorption of Hg(II), Pb(II), Cd(II)

2.1.2 傅里叶变换红外光谱表征

图3是PU和PU/OS的傅里叶变换红外光谱表征图。2400~2300 cm^{-1} 是—NCO的特征峰,图3中没有该特征峰,表明聚氨酯原材料中—NCO和—OH已经完全反应^[16]。PU在2925 cm^{-1} 处出现CH₂的对称拉伸振动峰,2865 cm^{-1} 处出现CH₂的不对称拉伸振动峰,1631 cm^{-1} 处为C=O的伸缩振动峰,1106 cm^{-1} 处是醚基中的C—O伸缩振动峰,这些均为PU的红外特征吸收峰^[17]。相比而言,PU/OS在877 cm^{-1} 和667 cm^{-1} 处出现来自OS的CO₃²⁻的面内外伸缩振动峰,说明OS被成功组装到PU上。

2.1.3 X射线衍射表征

为了进一步分析材料的各种性能,本研究利用X射线衍射对材料进行表征。图4为OS、PU和PU/OS的X射线衍射图谱。由图4可见,OS在 $2\theta = 29.3^\circ$ 处具有特征峰,而PU没有明显的特征峰。添加OS后的PU/OS在29.3°处同样出现OS的特征峰,进一步证明OS被成功添加到PU/OS中。

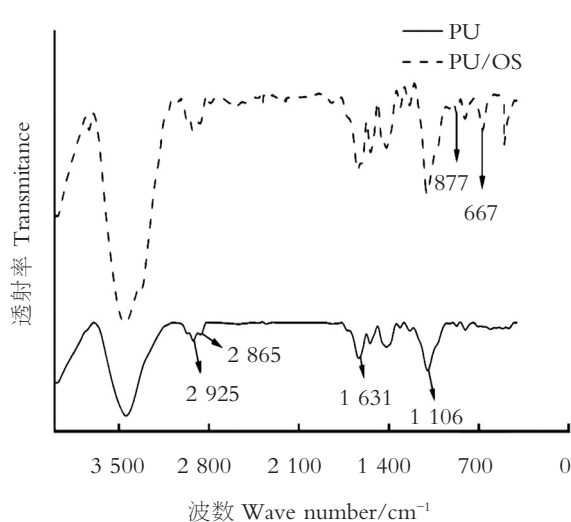


图3 PU、PU/OS的傅里叶变换红外光谱图

Fig.3 FTIR spectra of the PU and PU/OS

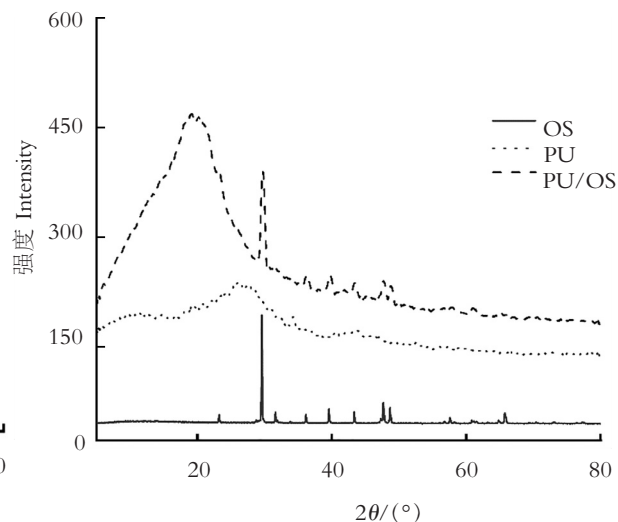


图4 OS、PU、PU/OS的X射线衍射图

Fig.4 The XRD spectra of OS, PU and PU/OS

2.2 吸附条件优化

2.2.1 OS添加量对PU/OS吸附性能的影响

考察OS添加量对PU/OS吸附性能的影响,结果见图5。由图5可以看出,单纯PU对Hg(II)、Pb(II)、Cd(II)的脱除率很低,加入OS后,脱除率明显上升。这是由于PU结构中的氮原子上存在孤对电子,对过渡金属具有一定的配位作用;当OS质量分数增加到10%时,PU/OS对3种金属离子的脱除率均达到70%以上,进一步增加OS含量,Hg(II)、Pb(II)、Cd(II)的脱除率基本保持不变。这是由于当OS含量过高时,一方面,多余的OS作为成核剂,使体系熔体强度高,会降低结构的均匀性,PU/OS泡孔数目减少;另一方面,OS作为PU的固体填料,与PU相比,添加OS后的PU/OS的拉伸强度从0.30增加到0.88。但是当OS过高时,会引发团聚,成核位点不均匀,影响成核效率,不利于

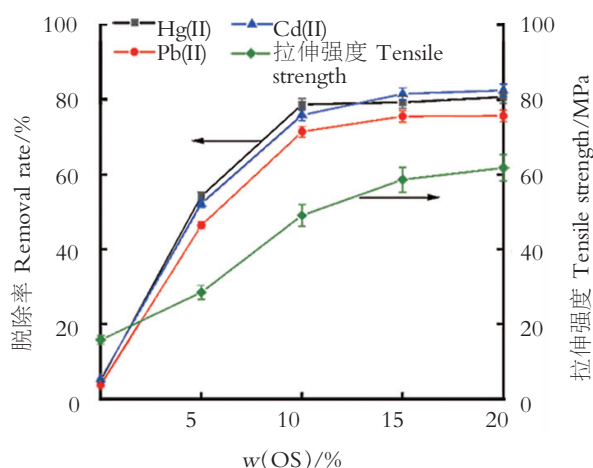


图5 OS添加量对重金属离子脱除率和PU/OS拉伸性能的影响

Fig.5 Effects of OS addition amount on the removal efficiency of heavy metal ions and tensile strength

在实际体系中的使用^[18]。综上所述, 后续实验选用 10% 的 OS 添加量来制备 PU/OS。

2.2.2 pH 值对 PU/OS 吸附性能的影响

由于重金属离子在水中的吸附效果会受到溶液酸碱度的影响, 因此, pH 值是影响吸附剂吸附重金属的重要参数之一。图 6 是 pH = 2 ~ 7 的 PU/OS 对 Hg(II)、Pb(II)、Cd(II) 的脱除效果, 可见, 在较低 pH 值下, PU/OS 对 Hg(II)、Pb(II)、Cd(II) 的脱除率较低。这是由于吸附剂表面活性基团发生质子化作用, 一方面降低了吸附位点的利用效率, 另一方面使吸附剂表面呈正电性, 由于静电斥力作用, 降低了对金属离子的吸附效果, 同时溶液中氢离子浓度高, 与重金属离子竞争结合位点。pH 值升高, 质子化程度减弱, PU/OS 对 Hg(II)、Pb(II)、Cd(II) 的脱除率呈上升趋势。当 pH = 5 时, PU/OS 对 3 种金属离子的脱除率均达到最高值, 而 pH 值继续升高, 金属离子易结合氢氧根离子, 造成脱除率降低。综合考虑, 选择吸附液 pH 值为 5。

2.2.3 吸附时间对 PU/OS 吸附性能的影响

吸附时间是影响吸附过程的另一个重要参数。图 7 是吸附时间与 Hg(II)、Pb(II)、Cd(II) 吸附量之间的关系。PU/OS 没有达到吸附平衡时, 它对 Hg(II)、Pb(II)、Cd(II) 的吸附量随着吸附时间的增加而增加。这是由于 PU/OS 上大量的吸附位点迅速与 Hg(II)、Pb(II)、Cd(II) 结合, 使得吸附初期的 PU/OS 对 Hg(II)、Pb(II)、Cd(II) 的吸附容量迅速提高。当吸附时间达到 180 min 时, 其表面的吸附位点逐渐被金属离子占据, 吸附位点逐渐耗尽, 对 Hg(II) 和 Pb(II) 的吸附量几乎不变, 对 Cd(II) 的吸附也接近饱和。

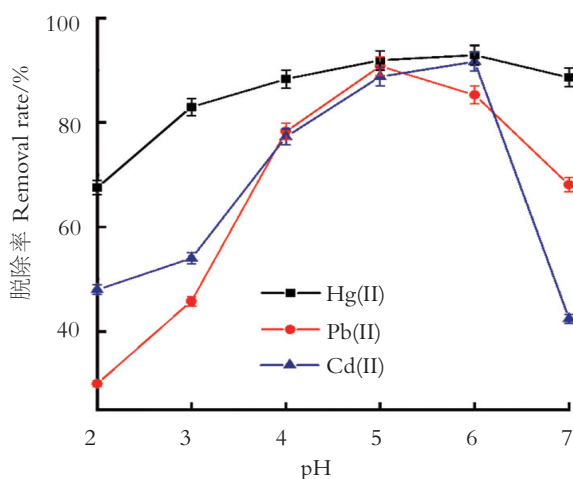


图 6 pH 值对 PU/OS 吸附重金属离子的影响

Fig.6 The effect of pH value on the adsorption of heavy metal ions by PU/OS

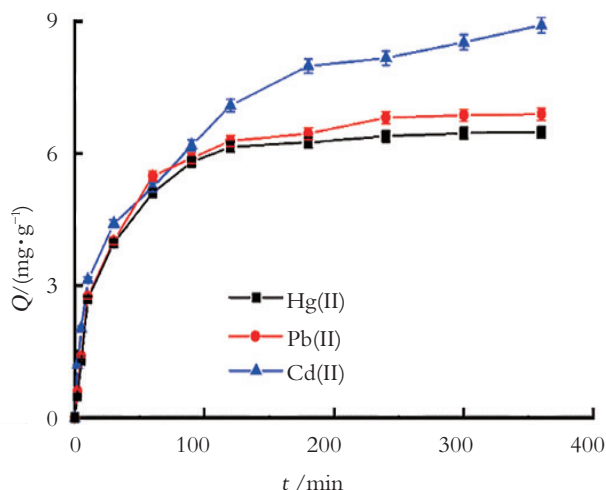


图 7 吸附时间对 PU/OS 吸附重金属离子的影响

Fig.7 The effect of adsorption time on the adsorption of heavy metal ions by PU/OS

2.3 吸附机理分析

2.3.1 吸附动力学

吸附速率是有效吸附重金属的关键因素之一。根据拟一级和拟二级动力学方程得出的相关参数如表 1 所示。比较可得, 拟一级动力学模型拟合得到的 Hg(II)、Pb(II)、Cd(II) 的吸附容量 Q (7.50, 7.10, 11.13 mg/g) 与实验值 Q (8.58, 8.00, 11.49 mg/g) 更为接近, 且相关系数更高, 表明吸附过程更符合拟一级动力学模型。

2.3.2 吸附等温线

利用 Freundlich 和 Langmuir 吸附模型, 分析 PU/OS 吸附 Hg(II)、Pb(II) 和 Cd(II) 的吸附机理。3 种温度下, PU/OS 对 Hg(II)、Pb(II) 和 Cd(II) 的等温吸附曲线参数见表 2, 由表 2 可知, 随着温度的升高, 吸附量也在增加, 说明吸附过程是自发吸热的。同时, Langmuir 模型拟合后, 相关系数均大于 0.99, 说明 PU/OS 对 3 种金属离子的吸附更符合 Langmuir 模型, 吸附剂表面能量分布均

匀, 吸附为单分子层吸附。根据吸附等温线的拟合, 得到 PU/OS 对 Hg(II)、Pb(II) 和 Cd(II) 的吸附容量最高可达 54.62, 57.80, 82.64 mg/g。

表 1 PU/OS 对 Hg(II)、Pb(II)、Cd(II) 的吸附准一级和准二级模型参数
Tab. 1 Parameters for pseudo-first-order, pseudo-second-order adsorption models of Hg(II), Pb(II) and Cd(II) on PU/OS

动力学模型 Kinetic model	参数 Parameters	Hg(II)	Pb(II)	Cd(II)
准一级 Pseudo-first order	Q_e	7.500	7.100	11.130
	k_1	0.009	0.010	0.006
	R^2	0.978	0.983	0.986
准二级 Pseudo-second-order	Q_e	11.130	9.770	14.770
	k_2	0	0.001	0.001
	R^2	0.923	0.911	0.926

表 2 PU/OS 吸附 Hg(II)、Pb(II)、Cd(II) 的 Freundlich 和 Langmuir 等温吸附模型参数
Tab. 2 Parameters for Freundlich and Langmuir adsorption isotherms models of Hg(II), Pb(II) and Cd(II) on PU/OS

重金属离子 Heavy metal ions	温度 Temperature/°C	Freundlich			Langmuir		
		n	K_F	R^2	Q_e	K_L	R^2
Cd(II)	25	1.601	3.328	0.975	79.30	0.024	0.991
	35	1.672	5.317	0.897	81.96	0.039	0.990
	45	1.694	4.841	0.885	82.64	0.041	0.991
Pb(II)	25	1.748	3.212	0.950	56.49	0.034	0.998
	35	1.779	3.502	0.941	57.14	0.038	0.997
	45	1.929	4.309	0.950	57.80	0.041	0.999
Hg(II)	25	1.747	3.033	0.935	52.08	0.035	0.996
	35	1.791	3.539	0.876	52.91	0.042	0.991
	45	1.833	3.937	0.863	54.62	0.045	0.991

2.4 PU/OS 对金属离子的吸附性能

2.4.1 吸附剂的选择性

图 8 是 PU/OS 对 Hg(II)、Pb(II)、Cd(II)、Mn(II)、Mg(II)、Ni(II) 混合溶液的脱除情况。由图 8 可知, 在多种金属离子共存的溶液中, PU/OS 对 Hg(II)、Pb(II)、Cd(II) 的混合脱除率与单独重金属离子的 (Hg(II) 为 70.81%, Pb(II) 为 77.21%, Cd(II) 为 85.42%) 基本没有差别。相对于其他金属离子, PU/OS 对 Hg(II)、Pb(II)、Cd(II) 仍然保持较高的脱除率, 分别为 69.81%, 75.39%, 81.58%, 而对 Mn(II)、Mg(II)、Ni(II) 的脱除率分别为 22.68%, 20.54%, 9.65%。说明在多种金属离子混合体系中, PU/OS 仍可以选择性脱除 Hg(II)、Pb(II) 和 Cd(II), 基本不受其他离子的干扰。由红外谱图可知, PU/OS 表面有丰富的羟基、羧基等官能团, 这些官能团能与重金属离子通过化学键或静电吸附等作用力相结合, 而不同重金属离子的水合半径、电荷数等不同, 造成重金属离子与 PU/OS 的结合常数不同, 这是导致 PU/OS 选择性吸附重金属离子的一个重要原因。此外, OS 中的碳酸根离子与重金属离子的溶度积常数不同, 因此, 在吸

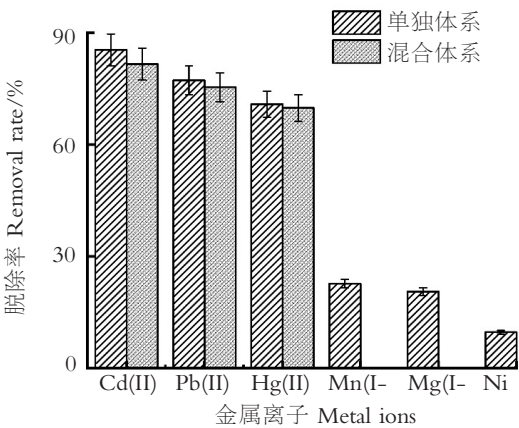


图 8 PU/OS 对金属离子的吸附选择性
Fig.8 The adsorption selectivity of PU/OS towards metal ions

附中存在重金属离子和钙离子的交换反应，这也是造成吸附效果差异性的一个原因。

2.4.2 吸附剂的再生

吸附剂的循环再生可以降低吸附成本，对于吸附工艺的应用推广有重要意义。选用质量分数为 5% 的硫脲和 0.1 mol/L 盐酸洗脱液对 PU/OS 进行再生，结果发现，经过 8 个连续的吸附-解吸之后，PU/OS 对 Hg(II)、Pb(II)、Cd(II) 的脱除率分别由 88.79%，90.81%，92.92% 减少为 68.88%，72.50%，74.30%（见图 9）。尽管在循环过程中 PU/OS 部分结合位点损失，造成其对金属离子脱除率的小幅下降，但在连续 8 次使用后，其脱除率仍保持在 70% 左右，说明 PU/OS 具有较好的再生能力，可重复利用。

2.4.3 与其他吸附剂的对比

为了进一步考察本实验制备的吸附剂的吸附性能，比较了 PU/OS 和文献中报道的活性炭、花生壳、牡蛎壳、蜗牛壳等生物质吸附材料的吸附性能，将吸附容量 Q 作为衡量吸附性能的指标。虽然各个文献中实验的条件不同，但通常吸附容量越高，说明材料的吸附性能越好。表 3 是不同吸附剂与本研究的对比结果。

2.5 PU/OS 对鲍鱼多糖中重金属的脱除

测定吸附前后鲍鱼多糖提取液中多糖、氨基态氮、蛋白质的含量，结果如表 4 所示。由表 4 可见，鲍鱼多糖溶液中多糖、氨基态氮、蛋白质含量的保存率分别为 83.66%，72.50%，83.21%，说明 PU/OS 对鲍鱼多糖营养物质的影响较小。由表 5 可见，利用 PU/OS 处理鲍鱼多糖后，对 Hg(II)、Pb(II)、Cd(II) 的脱除率分别 59.61%，73.17%，85.71%。与模拟溶液相比，PU/OS 对鲍鱼多糖溶液中的 Hg(II)、

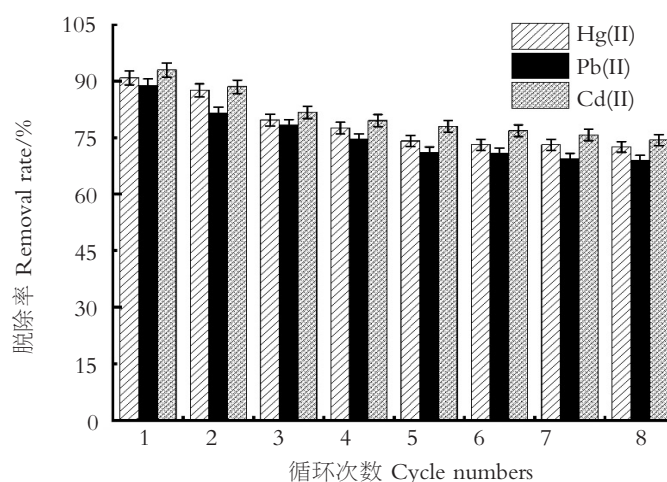


图 9 PU/OS 的可回收性

Fig.9 The recyclability of PU/OS

表 3 PU/OS 与其他吸附剂的对比

Tab.3 Comparison of PU/OS with other adsorbents

吸附剂 Adsorbent	$Q/(mg \cdot g^{-1})$		
	Cd(II)	Pb(II)	Hg(II)
改性哈密瓜皮 Modified cantaloupe peel ^[19]	45.4	143.2	—
煅烧牡蛎壳 Calcined oyster shell ^[9]	29.5	—	—
腰果壳 Cashew nut shell ^[20]	11.2	28.6	—
蜗牛壳 Snail shell ^[21]	20.0	—	—
金苹果蜗牛壳 Golden apple snail shell ^[22]	81.3	—	—
花生壳 Peanut husk ^[23]	11.3	27.0	—
聚乙烯亚胺改性活性炭 Polyethylenimine modified activated carbon ^[24]	—	—	16.3
煅烧双色牡蛎壳 Calcined Cardita bicolor oyster shell ^[25]	—	—	42.0
本实验 This work	82.6	57.8	54.6

Pb(II)、Cd(II) 的脱除率有所降低。这是由于虽然大部分 Hg(II)、Pb(II)、Cd(II) 在水产品以游离态形式存在，但是仍然有少部分 Hg(II)、Pb(II)、Cd(II) 与多糖、蛋白质以结合态形式存在，难以彻底脱除。酶提法提取的鲍鱼多糖中 Hg(II)、Pb(II)、Cd(II) 质量比为 0.51，1.41，1.28 mg/kg。最新国家标准《食品中污染物限量》（GB 2762—2017）^[26] 规定，水产品中双壳类动物铅的限量为 ≤ 1.5 mg/kg，镉的限量为 ≤ 2.0 mg/kg，水产动物及其制品（除肉食性鱼类及其制品）中甲基汞的限量为 ≤ 0.5 mg/kg。因此，本实验提取的鲍鱼多糖中的 Cd(II) 和 Pb(II) 没有超标，而 Hg(II) 质量含量为 0.51 mg/L，超出国家标准《食品中污染物限量》（GB 2762—2017）水产动物及其制品中甲基汞

的限量,经过脱除后的 Hg(II) 质量含量为 0.2 mg/L,含量大大降低。

表 4 鲍鱼多糖经 PU/OS 处理后的营养损失情况
Tab. 4 Nutrition loss in abalone polysaccharide after dealing with PU/OS

吸附情况	$w(\text{多糖})$ Polysaccharide)/%	$w(\text{氨基态氮})$ Amino nitrogen)/%	$w(\text{蛋白质})$ Protein)/%	保存率 Preservation rate/%			RSD/% (n = 3)		
				多糖 Polysac- charide	氨基态氮 Amino nitrogen	蛋白质 Protein	多糖 Polysac- charide	氨基态氮 Amino nitrogen	蛋白质 Protein
吸附前 Before adsorption	10.4	5.8	26.2	83.66	72.50	83.21	3.21	4.03	3.17
吸附后 After adsorption	8.7	4.2	21.8						

表 5 鲍鱼多糖经 PU/OS 处理后的重金属脱除情况
Tab. 5 Removal rate of heavy metal in abalone polysaccharide after dealing with PU/OS

吸附情况	$\rho(\text{Pb(II)})/$ (mg · L ⁻¹)	$\rho(\text{Cd(II)})/$ (mg · L ⁻¹)	$\rho(\text{Hg(II)})/$ (mg · L ⁻¹)	脱除率 Removal rate/%			RSD/% (n = 3)		
				Pb(II)	Cd(II)	Hg(II)	Pb(II)	Cd(II)	Hg(II)
吸附前 Before adsorption	1.41	1.28	0.51	73.17	85.71	59.61	2.10	3.11	4.51
吸附后 After adsorption	0.37	0.18	0.20						

3 结论

本文利用廉价的贝壳粉制备 PU/OS,将其应用于鲍鱼多糖中 Hg(II)、Pb(II)、Cd(II) 的脱除。实验结果表明,当吸附温度为 45 ℃、pH = 5.0、平衡时间为 180 min 时,PU/OS 对 Hg(II)、Pb(II)、Cd(II) 的最大吸附容量分别达到 54.62,57.80,82.64 mg/g,吸附过程遵循拟一级动力学和 Langmuir 等温吸附模型。说明 PU/OS 对 Hg(II)、Pb(II)、Cd(II) 的吸附过程为单分子吸附,吸附过程自发吸热,温度能够促进吸附的进行。此外,PU/OS 具有良好的离子选择性和再生性能,PU/OS 对不同金属离子吸附性能不同,对 Cd(II) 的吸附能力要优于 Hg(II) 和 Pb(II)。PU/OS 在脱除鲍鱼多糖中 Hg(II)、Pb(II)、Cd(II) 的同时,氨基态氮、蛋白质、多糖的损失较少。因此,PU/OS 可应用于鲍鱼多糖中重金属的脱除。

[参考文献]

[1] 王增焕,林钦,王许诺,等. 华南沿海牡蛎重金属含量特征及其风险评估 [J]. 水产学报,2011,35(2): 291-297.

[2] 陈胜军,李来好,杨贤庆,等. 我国水产品安全风险来源与风险评估研究进展 [J]. 食品科学,2015,36(17): 300-304.

[3] 杨川,张婷婷,蔡珊玲,等. 鲍鱼性腺多糖中有害重金属的脱除 [J]. 中国食品学报,2017,17(2): 148-151.

[4] 娄晓祎,汤云瑜,田良良,等. 我国贝类重金属污染现状及其脱除技术研究进展 [J]. 食品安全质量检测学报,2017,8(8): 2841-2846.

[5] 郑敏莉,邱赞竹,杨雪,等. 三维石墨烯泡沫脱除对虾加工副产物中 Hg(II) 的研究 [J]. 食品工业科技,2021,42(4): 1-5, 11.

[6] PENG J W, ZHAO Z X, ZHENG M L, et al. Electrochemical synthesis of phosphorus and sulfur co-doped graphene quantum dots as efficient electrochemiluminescent immunomarkers for monitoring okadaic acid [J]. Sensors and Actuators B-Chemical, 2020, 304: 127383.

- [7] HE S G, MA Y, ZHOU J Y, et al. A direct "touch" approach for gold nanoflowers decoration on graphene/ionic liquid composite modified electrode with good properties for sensing bisphenol A [J]. *Talanta*, 2019, 191: 400-408.
- [8] 李宇彬, 胡力信, 袁嘉明. 改性壳聚糖/贝壳粉复合物对含重金属废水的吸附作用研究 [J]. *世界有色金属*, 2019 (18): 269-270.
- [9] ALIDOUST D, KAWAHIGASHI M, YOSHIKAWA S, et al. Mechanism of cadmium biosorption from aqueous solutions using calcined oyster shells [J]. *Journal of Environmental Management*, 2015, 150: 103-110.
- [10] CHOONG C E, LEE G, JANG M, et al. Fabrication of seashell-incorporated polyurethane for sustainable remediation of Fe(II) -Contaminated acidic wastewater [J]. *Journal of Polymers and the Environment*, 2018, 27(2): 309-317.
- [11] TEODOSIU C, WENKERT R, TOFAN L, et al. Advances in preconcentration/removal of environmentally relevant heavy metal ions from water and wastewater by sorbents based on polyurethane foam [J]. *Reviews in Chemical Engineering*, 2014, 30(4): 403-420.
- [12] LEMOS V A, PASSOS A S D, NOVAES G D S, et al. Determination of cobalt, copper and nickel in food samples after pre-concentration on a new pyrocatechol-functionalized polyurethane foam sorbent [J]. *Reactive and Functional Polymers*, 2007, 67(6): 573-581.
- [13] 中华人民共和国国家卫生和计划生育委员会. 食品安全国家标准 食品中蛋白质的测定: GB 5009.5—2016 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2016.
- [14] 中华人民共和国国家卫生和计划生育委员会. 食品安全国家标准 食品中氨基酸态氮的测定: GB 5009.235—2016 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2016.
- [15] 国家质量监督检验检疫总局. 食品安全国家标准 肉制品总糖含量测定: GB/T 9695.31—2008 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2008.
- [16] 孔丽颖. 改性聚氨酯泡沫复合材料的制备及其在染料吸附和油水分离中的应用 [D]. 镇江: 江苏大学, 2017.
- [17] PASHAEI S, HOSSEINZADEH S. Investigation on physicomechanical, thermal and morphological of dipodal silane-modified walnut shell powder-filled polyurethane green composites and their application for removal of heavy metal ions from water [J]. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 2018, 57(12): 1197-1208.
- [18] LI T T, DAI W, HUANG S Y, et al. Spring-like sandwich foam composites reinforced by 3D concave-convex structured fabric: manufacturing and low-velocity cushion response [J]. *Composites Part B-Engineering*, 2020, 197: 108191.
- [19] TRAN H N, CHAO H P. Adsorption and desorption of potentially toxic metals on modified biosorbents through new green grafting process [J]. *Environmental Science and Pollution Research International*, 2018, 25(13): 12808-12820.
- [20] COELHO G F, GONCALVES JR A C, TARLEY C R T, et al. Removal of metal ions Cd (II), Pb (II), and Cr (III) from water by the cashew nut shell *Anacardium occidentale* L [J]. *Ecological Engineering*, 2014, 73: 514-525.
- [21] HOSSAIN A, BHATTACHARYA S R, ADITYA G. Biosorption of cadmium from aqueous solution by shell dust of the freshwater snail *Lymnaea luteola* [J]. *Environmental Technology & Innovation*, 2015, 4: 82-91.
- [22] ZHAO B, ZHANG J E, YAN W, et al. Removal of cadmium from aqueous solution using waste shells of golden apple snail [J]. *Desalination and Water Treatment*, 2016, 57(50): 23987-24003.
- [23] ABDELFAHATTAH I, ISMAIL A A, SAYED F A, et al. Biosorption of heavy metals ions in real industrial wastewater using peanut husk as efficient and cost effective adsorbent [J]. *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management*, 2016, 6: 176-183.
- [24] SALEH T A, SARI A, TUZEN M. Optimization of parameters with experimental design for the adsorption of mercury using polyethylenimine modified-activated carbon [J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2017, 5(1): 1079-1088.
- [25] TEIMOURI A, ESMAEILI H, FOROUTAN R, et al. Adsorptive performance of calcined *Cardita bicolor* for attenuating Hg(II) and As(III) from synthetic and real wastewaters [J]. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 2017, 35(2): 479-488.
- [26] 中华人民共和国国家卫生和计划生育委员会. 食品安全国家标准 食品中污染物限量: GB 2762—2017 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2017.

(责任编辑 马建华 英文审校 刘静雯)