

向日葵盘低酯化果胶对重金属离子Pb²⁺的吸附性能研究

彭晓夏, 崔泾洁, 逯晓青, 张丽波, 龚春春, 弓强, 杨李阳, 窦志芳

Study on the Absorption of Heavy Metal Ion Pb²⁺ by the Low Methoxy Pectin from Sunflower Heads

PENG Xiaoxia, CUI Jingjie, LU Xiaoqing, ZHANG Libo, GONG Chunshun, GONG Qiang, YANG Liyang, and DOU Zhifang

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.13386/j.issn1002-0306.2021060121>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

不同酯化度的柑橘果胶对Pb²⁺的吸附作用影响及其机理研究

Effects of citrus pectin with different degree of esterification on adsorption of Pb²⁺ and its mechanism

食品工业科技. 2018, 39(6): 13–18

果胶/聚间苯二胺凝胶珠的制备和表征及其对铅(II)吸附性能的研究

Study on Preparation and Characterization of Pectin/poly-m-phenylenediamine Gel Bead and Its Adsorption Performance on Lead (II)

食品工业科技. 2021, 42(15): 85–95

进口俄罗斯食品重金属含量检测分析

Analysis of heavy metal in imported Russian food

食品工业科技. 2017(08): 53–57

泡菜中对铅有高吸附性的乳酸菌的分离鉴定及特性研究

Isolation, identification and characterization of lactic acid bacteria with high adsorption to lead in pickles

食品工业科技. 2018, 39(12): 108–113

乌贼墨黑色素的制备及体内外铅吸附效果研究

Preparation of Sepia Ink Melanin and its Lead Adsorption Effect *in vitro* and *in vivo*

食品工业科技. 2018, 39(14): 49–54

五种魔芋中主要营养成分及重金属元素分析

Analysis of Main Nutrients and Heavy Metal in Five Konjac

食品工业科技. 2020, 41(14): 234–239, 248



关注微信公众号，获得更多资讯信息

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. doi: 10.13386/j.issn1002-0306.2021060121

PENG Xiaoxia, CUI Jingjie, LU Xiaoqing, et al. Study on the Absorption of Heavy Metal Ion Pb^{2+} by the Low Methoxy Pectin from Sunflower Heads[J]. Science and Technology of Food Industry, 2022, 43(6): 25–32. (in Chinese with English abstract). doi: 10.13386/j.issn1002-0306.2021060121

· 研究与探讨 ·

向日葵盘低酯化果胶对重金属离子 Pb^{2+} 的吸附性能研究

彭晓夏, 崔泾洁, 逯晓青, 张丽波, 耿春春, 弓 强, 杨李阳, 窦志芳^{*}
(山西中医药大学基础医学院, 山西晋中 030619)

摘要: 重金属污染由于缺乏有效的治理方法而对公众健康有严重威胁, 为了开发吸附重金属离子的生物新材料, 本文以向日葵盘为原料提取天然的低酯化果胶 LAHP, 并研究 LAHP 对水溶液中 Pb^{2+} 的吸附性能、优化 LAHP 吸附 Pb^{2+} 的条件。采用草酸溶液 80 °C 提取、乙醇沉淀的方法获得 LAHP, 产率为 14.68%±0.76%。质量分析显示 LAHP 符合国家质量标准对食品添加剂果胶的要求, 结构分析说明 LAHP 主要由半乳糖醛酸 (GalA, 86.34%) 组成, 甲酯化度为 23.93%±1.57%, 分子量为 257 kDa, 是天然的低酯化果胶。LAHP 对 Pb^{2+} 的吸附能力受果胶用量、溶液 pH、吸附温度和干扰离子等因素的影响, 优化确定了 LAHP 吸附 Pb^{2+} 的最佳条件: 果胶添加量为 30 mg/L (Pb^{2+} 浓度为 11.0 mg/L)、溶液的 pH=8.0、处理温度 30 °C。LAHP 对 Pb^{2+} 的最大吸附量为 44.57±2.50 mg/g, 二价金属离子会在一定程度上影响 LAHP 对 Pb^{2+} 的吸附能力。因此, 从向日葵盘中提取的低酯果胶是一种良好的天然重金属吸附剂, 具有广阔的应用前景。

关键词: 向日葵盘, 低酯化果胶, 重金属, 铅, 吸附作用

中图分类号: Q539 文献标识码: A 文章编号: 1002-0306(2022)06-0025-08

DOI: 10.13386/j.issn1002-0306.2021060121

本文网刊:



Study on the Absorption of Heavy Metal Ion Pb^{2+} by the Low Methoxy Pectin from Sunflower Heads

PENG Xiaoxia, CUI Jingjie, LU Xiaoqing, ZHANG Libo, GENG Chunchun, GONG Qiang,
YANG Liyang, DOU Zhifang^{*}

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

Abstract: Heavy metal pollution poses a serious threat to public health due to lacking of effective treatment methods. In order to develop new biological materials for adsorption of heavy metal ions, the natural low-methoxyl pectin (termed LAHP) was extracted from dried heads of sunflower in this study. The adsorption capacity of LAHP for Pb^{2+} in aqueous solution was studied and the conditions for the adsorptions were optimized. LAHP was extracted by oxalic acid solution at 80 °C and precipitated by ethanol with the yield of 14.68%±0.76%. The composition analysis showed that LAHP met the requirements of national quality standard for pectin as a food additive. The structure analysis showed that LAHP was natural low-methoxyl pectin, which was mainly composed of galacturonic acid (GalA, 86.34%) with a low degree of methyl esterification (23.93%±1.57%) and high molecular weight (257 kDa). The adsorption capacity of Pb^{2+} by LAHP was affected by the amount of pectin, pH of solution, temperature and interference ions. The optimal conditions for the adsorption of Pb^{2+} were determined as follows: pectin dosage was 30 mg/L (concentration of Pb^{2+} was 11.0 mg/L), pH of solution was 8.0, and the temperature was 30 °C. The maximum adsorption capacity of LAHP for Pb^{2+} was 44.57±2.50 mg/g,

收稿日期: 2021-06-17

基金项目: 山西省高等学校科技创新项目 (2019L0716); 山西中医药大学博士科研启动基金项目 (2016BK05); 山西中医药大学科技创新能力培育计划“基础研究专项”项目 (2020PY-JC(Y)-06)。

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研究, E-mail: pengxiao@126.com。

* 通信作者: 窦志芳 (1971-), 女, 博士, 教授, 研究方向: 中医教学科研及临床工作, E-mail: dzfrxl@163.com。

and would be reduced to some extent affected by divalent metal ions. Therefore, the low-methoxyl pectin from sunflower heads would be a kind of natural heavy metal adsorbent, which had a wide application prospect.

Key words: sunflower heads; low-methoxyl pectin; heavy metal; lead; adsorption capacity

重金属在自然环境中普遍存在,特别是工业排放的废水中往往含有大量的重金属离子。众所周知,重金属如 Hg、Pb、Cr、Ni、Cu、Cd、Zn 等在生物体内容易积累,被人体吸收后超过所适应的浓度时,不同元素间固有的比例被破坏,会对人体的健康产生危害^[1]。随着科技和工业的发展,向环境中释放的 Pb²⁺不断增加,由于其毒性、在食物链中的富集作用和在生态系统中的持久性,对环境和公众健康构成了极大的威胁^[2]。过量重金属进入人体后,将导致机体器官受损,引发心血管疾病,产生慢性或急性中毒,且重金属中毒对人体的危害是多器官、多系统、多指征、终生不可逆的^[3]。

重金属污染防治一直是国际环保界的难点和研究热点,多年来已发展出若干技术,如过滤、化学沉淀、吸附、电沉积和膜处理系统等^[4]。但是这些方法都有其固有的优点和局限性,在处理重金属超标废水时,大多数方法或比较昂贵,或效率较低,至今尚未找到普适有效的治理方法^[5]。如何消除重金属的危害并有效地回收贵重金属是当今环境保护工作面临的突出问题。近年来,聚合物与重金属离子结合的研究成果显著,已广泛应用于核化学、电化学、湿法冶金和环境保护等领域,其作用原理主要是利用聚合物分子的三维结构来螯合去除重金属离子^[6]。应用这种方法,有毒的重金属离子被去除,无害的离子被释放到环境中。最好的螯合金属离子的材料是生物聚合物,如纤维素^[7]、海藻酸盐^[8]、壳聚糖^[9]和果胶^[10]等,主要来源于农业副产物,具有来源广、成本低、天然无毒等特点,在重金属污染废水处理中很有吸引力,具有广阔的应用前景。

果胶(pectin)是广泛存在于高等植物中的一种酸性离子多糖,主要由 D-半乳糖醛酸残基(D-GalA)通过 α -(1→4)糖苷键连接构成^[11-12]。果胶作为食品添加剂(凝胶剂、增稠剂、乳化剂和稳定剂)^[13-15]和药用辅料^[16],已广泛应用于食品和医药行业。果胶分子中 GalA 的羧基有不同程度的甲酯化修饰,根据甲酯化度(Degree of Methylation, DM)的不同可将果胶分为高酯化果胶(HMP)和低酯化果胶(LMP)^[17]。与 HMP 相比, LMP 对 Pb²⁺等重金属离子的亲和力更大^[18]。但是,目前商品 LMP 主要是由酸或碱处理 HMP 生产而来,不仅产品的生产成本较高,而且在反应过程中很容易造成果胶分子的降解,影响其性能。向日葵是我国重要的油料作物,脱籽后的向日葵盘作为农业废料常被丢弃或焚烧,不仅会污染空气,还会造成资源的浪费。成熟的向日葵盘中富含天然的低酯化果胶,含量高达 15%~25%^[19]。本论文首次研究了农业废弃物向日葵盘中的低酯化果胶对重金属离

子 Pb²⁺的吸附性能,摸索果胶吸附 Pb²⁺的最佳条件。大规模应用该果胶吸附去除工业废水中的重金属离子,不仅能够充分利用自然资源、避免大量焚烧农业废料造成环境污染,还将为吸附、回收重金属离子提供一种安全稳定有效的新型方法,具有重要的经济效益和社会效益。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

向日葵盘 购自山西省五寨县;铅标准储备液 由国家钢铁材料测试中心钢铁研究总院提供;0.22 μm 针头滤器(JET), Pb(NO₃)₂、HCl、NaOH、NaCl、CaCl₂、草酸、乙醇等其他试剂 均为国产分析纯。

2zebuit700P 型火焰原子吸收分光光度计 德国耶拿分析仪器股份公司;PHS-3C 酸度计 杭州雷磁分析仪器厂;HSS-1 数字式超级恒温水浴槽 上海精宏实验设备有限公司;十功能自动煎药机 北京东华原医疗设备有限责任公司;ZMF-320G 多级闪蒸仪 河南智晶生物科技发展有限公司;LC-4012 低速离心机 安徽中科中佳科学仪器有限公司;HC-2062 高速离心机 安徽中科中佳科学仪器有限公司。

1.2 实验方法

1.2.1 向日葵盘低酯化果胶的提取 按照课题组前期^[20-22]优化确定的方法,提取向日葵盘低酯化果胶 LAHP。具体操作简述如下:称取干燥的向日葵盘 250 g,切成小块后加水浸泡过夜,弃去上清,加入 5 L 0.2% 草酸,80 °C 提取 1 h,120 目尼龙布过滤,收集滤液,再向滤渣中加入 5 L 0.2% 草酸重复提取一次,收集滤液。将两次提取的滤液合并,浓缩至 1 L 左右,离心(4500 r/min, 15 min),取上清进行乙醇沉淀:边搅拌边加入 4 倍体积的 95% 乙醇,使溶液中乙醇浓度达 80% 左右,静置 4 h,离心(4500 r/min, 15 min),收集沉淀。向沉淀中加入 1 L 蒸馏水复溶,离心(4500 r/min, 15 min),取上清,用同样的方法再次醇沉,收集沉淀。将沉淀依次用 95% 乙醇和无水乙醇洗涤 2 次后,置于真空干燥箱中室温干燥,得淡棕色粉末状果胶样品 LAHP。

1.2.2 向日葵盘低酯化果胶的质量分析 按照中华人民共和国国家标准(GB 25533-2010)对食品添加剂果胶的质量要求^[23],依次测定向日葵盘低酯化果胶 LAHP 的干燥失重、灰分、酸不溶灰分、总半乳糖醛酸、甲酯化度、重金属 Pb 的含量。

1.2.3 向日葵盘低酯化果胶的结构分析 采用酸水解-PMP 衍生化-HPLC 检测的方法,测定 LAHP 的

单糖组成^[22]。取 2 mg 果胶样品依次用 1 mL 1 mol/L 的盐酸-甲醇溶液 80 ℃ 水解反应 16 h、0.5 mL 2 mol/L 三氟乙酸(TFA)120 ℃ 水解反应 1 h, 加入无水乙醇, 60 ℃ 水浴蒸干。向水解产物中加入 0.5 mL 1-苯基-3-甲基-5-吡唑啉酮(PMP)溶液和 0.5 mL 0.3 mol/L NaOH 溶液, 充分溶解, 70 ℃ 水浴反应 30 min。离心(10000 r/min, 5 min), 取上清, 并向其中加入 0.05 mL 0.3 mol/L HCl 溶液和 0.05 mL 蒸馏水, 振荡混匀, 加入 1 mL 三氯甲烷, 萃取除去过量的 PMP, 水层用 0.22 μm 滤膜过滤, 备测。应用高效液相色谱系统(HPLC)测定 LAHP 的单糖组成: 取 10 μL 样品上样于 DIKMA Inertsil ODS-3 色谱柱(4.6 mm×150 mm), 选择 Shimadzu HPLC 系统(SPD-10AVD 紫外光检测器), 检测波长为 245 nm, 流速为 1.0 mL/min, 流动相为乙腈:PBS=17.5:82.5(V/V)。

应用傅里叶变换红外光谱法(FT-IR)检测 LAHP 在 400~4000 cm⁻¹ 范围内的红外吸收光谱。

应用高效凝胶渗透色谱法(HPGPC)分析 LAHP 的分子量及其分布情况^[21]。将 0.22 μm 滤膜过滤后的 20 μL 4 mg/mL 果胶溶液上样于 TSK-gel G-4000 PW_{XL} 色谱柱, 流动相为 0.2 mol/L NaCl, 流速为 0.5 mL/min, 检测系统为 Shimadzu LC-10ATVP 高效液相色谱, 采用 RID-10A 示差折光检测器进行检测, Shimadzu CLASS-Vp 工作站进行数据处理和分析。

1.2.4 向日葵盘低酯化果胶吸附铅离子的实验研究

1.2.4.1 果胶用量对 LAHP 吸附铅离子性能的影响

用超纯水溶解 $Pb(NO_3)_2$ 配制成 Pb^{2+} 浓度为 22 mg/L 的溶液, 备用。移取 10 mL Pb^{2+} 溶液于烧杯中, 并向各烧杯中加入 10 mL 不同浓度的 LAHP 溶液, 使果胶的终浓度分别为 5、10、15、20、30、40、50、60、70、80 和 100 mg/L。用 0.5 mol/L HCl 或 NaOH 调节溶液 pH 至 6.0, 30 ℃ 恒温搅拌(200 r/min)40 min。吸附结束后, 采用 0.45 μm 水系滤膜过滤, 取滤液稀释, 用原子吸收分光光度计测定溶液中 Pb^{2+} 的含量, 并计算 LAHP 对 Pb^{2+} 的平衡吸附量 Q_e 和 Pb^{2+} 的去除率 β 。

1.2.4.2 pH 对 LAHP 吸附铅离子性能的影响 移取 1.2.4.1 中配制的 Pb^{2+} 溶液 10 mL 于烧杯中, 加入 60 mg/L LAHP 溶液 10 mL, 并用 0.5 mol/L HCl 或 NaOH 调节溶液 pH 至 2.0、3.0、4.0、5.0、6.0、7.0、8.0、9.0 和 10.0, 30 ℃ 恒温搅拌(200 r/min)40 min。吸附结束后, 用 0.45 μm 滤膜过滤, 取滤液, 稀释, 用原子吸收分光光度计测定溶液中 Pb^{2+} 的含量, 并计算 LAHP 对 Pb^{2+} 的平衡吸附量 Q_e 和 Pb^{2+} 的去除率 β 。

1.2.4.3 温度对 LAHP 吸附铅离子性能的影响 移取 1.2.4.1 中配制的 Pb^{2+} 溶液 10 mL 于烧杯中, 加入 60 mg/L LAHP 溶液 10 mL, 采用 0.5 mol/L HCl 或 NaOH 调节溶液 pH 至 8.0, 分别于不同温度(20、30、40、50、60 和 80 ℃)下恒温搅拌(200 r/min)40 min。

吸附结束后, 采用 0.45 μm 滤膜过滤, 取滤液, 稀释, 应用原子吸收分光光度计测定溶液中 Pb^{2+} 的含量, 并计算果胶对 Pb^{2+} 的平衡吸附量 Q_e 和 Pb^{2+} 的去除率 β 。

1.2.4.4 干扰离子对 LAHP 吸附铅离子性能的影响

移取 1.2.4.1 中配制的 Pb^{2+} 溶液 10 mL 于烧杯中, 分别添加不同浓度的干扰离子(离子种类: Na^+ 、 Ca^{2+} , 干扰离子与 Pb^{2+} 的质量浓度比分别为 1:0.5、1:1 和 1:2), 并加入 10 mL 60 mg/L 的 LAHP 溶液, 采用 0.5 mol/L HCl 或 NaOH 溶液调节 pH 至 8.0, 30 ℃ 恒温搅拌(200 r/min)40 min。吸附结束后, 用 0.45 μm 滤膜过滤, 取滤液, 稀释, 用原子吸收分光光度计测定溶液中 Pb^{2+} 的含量, 并计算果胶对 Pb^{2+} 的平衡吸附量 Q_e 和 Pb^{2+} 的去除率 β 。

1.2.4.5 平衡吸附量 Q_e 和 Pb^{2+} 去除率 β 的计算

a. 平衡吸附量 Q_e 的计算

按照下述公式(1)计算各实验组中 LAHP 对 Pb^{2+} 的平衡吸附量 Q_e ^[24]。

$$Q_e = V(C_0 - C_e)/m \quad (1)$$

式中, Q_e 为吸附达平衡时果胶对 Pb^{2+} 的吸附量 (mg/g); V 为加入 Pb^{2+} 溶液的体积(L); C_0 为吸附前溶液中 Pb^{2+} 的初始浓度(mg/L); C_e 为吸附平衡后溶液中 Pb^{2+} 的浓度(mg/L); m 为果胶的用量。

b. Pb^{2+} 去除率 β 的计算

按照下述公式(2)计算各实验组中 Pb^{2+} 的去除率 β ^[25]。

$$\beta(\%) = (C_0 - C_e)/C_0 \times 100 \quad (2)$$

式中, β 为果胶处理后, Pb^{2+} 的去除率(%); C_0 为吸附前溶液中 Pb^{2+} 的初始浓度(mg/L); C_e 为吸附平衡后溶液中 Pb^{2+} 的浓度(mg/L)。

1.3 数据处理

采用 SPSS 20.0 软件进行数据分析, 采用 Origin-Pro 8.0 软件进行作图, 实验数据以“平均值±标准偏差”(Mean±SD)表示。组间分析采用 *t* 检验, $P<0.05$ 表示两组之间具有显著性差异, $P<0.01$ 表示两组之间具有极显著性差异。

2 结果与分析

2.1 向日葵盘低酯化果胶的提取及质量分析

从向日葵盘中提取得到淡黄褐色絮状果胶样品(LAHP), 得率为 14.68%±0.76%。按照国家质量标准对食品添加剂果胶的要求, 对 LAHP 进行质量分析, 结果如表 1 所示。从表 1 中可以看出, LAHP 的各项指标均达到了国家质量标准的要求。其中, 灰分含量为 3.21%±0.17%, 低于采用六偏磷酸钠溶液提取获得的果胶的灰分含量^[26~27]; 总半乳糖醛酸的含量高达 86.34%±4.25%, 与文献^[28~29]中的结果一致; 而甲酯化度为 23.93%±1.57%, 说明 LAHP 为天然的低酯化果胶。因此, 向日葵盘是一种天然低酯化果胶的优质来源, 采用草酸溶液提取法可以获得收率较

表 1 向日葵盘低酯化果胶的质量分析

Table 1 Quality analysis of low methoxyl pectin from sunflower heads

项目	GB 25533-2010指标	LAHP
干燥失重(%)	≤12	7.15±0.38
灰分(%)	≤5	3.21±0.17
酸不溶灰分(%)	≤1	0.42±0.03
总半乳糖醛酸含量(%)	≥65	86.34±4.25
重金属含量(mg/kg)	≤5	0.34±0.04
酯化度(%)		23.93±1.57

高、品质较好的天然低酯化果胶。

2.2 向日葵盘低酯化果胶的结构分析

单糖组分分析显示, LAHP 主要由半乳糖醛酸(GalA, 86.34%)组成, 与质量分析的结果一致, 此外, 还含有少量的鼠李糖(Rha, 6.5%)、半乳糖(Gal, 2.5%)和阿拉伯糖(Ara, 3.6%), 其中 Rha 与 GalA 的比值为 0.074, 推测 LAHP 的结构主要为同型半乳糖醛酸聚糖(Homogalacturonan, HG)。而且, LAHP 中不含有葡萄糖(Glc), 说明在提取过程中没有混入纤维素和淀粉样葡聚糖等杂质, 进一步证明该提取方法能够获得质量较好的向日葵盘果胶。采用 FT-IR 分析 LAHP 的结构特征, 结果如图 1 所示。LAHP 分别在 3400 和 2800 cm^{-1} 处有羟基的伸缩振动特征吸收峰和 C-H 的伸缩和弯曲振动吸收峰^[30], 在 1740 和 1610 cm^{-1} 处的吸收峰分别对应于酯化羧基和游离羧基的伸缩振动特征峰^[31]。而且 1740 和 1610 cm^{-1} 处的峰面积比与果胶分子中酯化羧基和游离羧基的数目之比正相关^[32], 即果胶的甲酯化度与 $A_{1740}/(A_{1740}+A_{1610})$ 成正比。据此推测 LAHP 的甲酯化度为 25%, 与质量分析得到的结果相符, 此结果稍低于应用草酸铵提取的向日葵盘果胶^[28-29], 稍高于应用柠檬酸钠提取的向日葵盘果胶^[33]。因此, 采用本文的提取方法能够获得向日葵盘中的天然低酯化果胶。

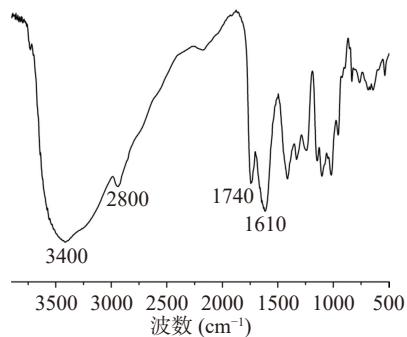


图 1 向日葵盘低酯化果胶的红外光谱图

Fig.1 FT-IR spectra of the low methoxyl pectin from sunflower heads

采用 HPGPC 分析 LAHP 的分子量, 结果如图 2 所示。LAHP 呈分布范围较宽的吸收峰, 最高吸收值出现在 15.42 min 处, 根据标准右旋葡萄糖校准的曲线计算 LAHP 的分子量为 257 kDa。此结果低于草酸铵提取的向日葵盘果胶的分子量(605.6 kDa)^[29],

高于六偏磷酸钠溶液提取的果胶(39~52 kDa)^[26] 和亚临界水萃取法提取的果胶(11.5 kDa)^[34], 而与柠檬酸钠提取获得的果胶(256.40 kDa)^[33] 基本一致。这可能是因为向日葵盘的来源和贮藏时间以及提取溶液、温度等条件均会影响果胶的分子量。

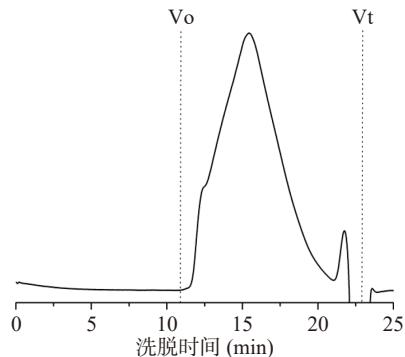


图 2 HPGPC 分析 LAHP 的分子量分布

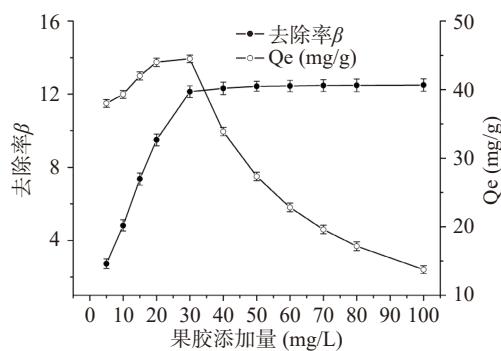
Fig.2 HPGPC elution profiles of LAHP on TSK-G4000 column

注: Vo 为外水体积; Vt 为总体积。

2.3 向日葵盘低酯化果胶吸附铅离子的研究

吸附剂的用量、溶液 pH、吸附温度及干扰离子等条件均会影响 LAHP 对重金属离子的吸附性能。本研究分析了这四种吸附因素对 LAHP 吸附 Pb^{2+} 的平衡吸附量 Q_e 和 Pb^{2+} 去除率 β 的影响。

2.3.1 果胶用量对吸附铅离子性能的影响 固定溶液中 Pb^{2+} 的浓度, 向其中加入终浓度不同的 LAHP, 分析 LAHP 的用量对 Pb^{2+} 的吸附量 Q_e 和去除率 β 的影响, 结果如图 3 所示。随着 LAHP 用量的增加, LAHP 对 Pb^{2+} 的吸附量先增加后减少, 而 Pb^{2+} 的去除率 β 则先逐渐增加后保持不变, 当 LAHP 的添加量为 30 mg/L 时, Pb^{2+} 的吸附量最大, 为 $44.57\pm2.50 \text{ mg/g}$ 。这可能是因为随着果胶用量的增加, LAHP 与 Pb^{2+} 的接触面积不断增加, 果胶的活性吸附点也不断增加, 但 Pb^{2+} 的量不变, 使得单位质量的果胶吸附 Pb^{2+} 减少, 所以吸附量不断降低^[35]。因此, 从节约资源的角度考虑, LAHP 吸附水溶液中 Pb^{2+} (11.0 mg/L)的最佳用量为 30 mg/L。

图 3 果胶添加量对 Pb^{2+} 吸附量 Q_e 和去除率 β 的影响Fig.3 Effects of LAHP dosage on the Pb^{2+} adsorption Q_e and the removal rates β

2.3.2 溶液 pH 对果胶吸附铅离子性能的影响 溶液的 pH 对果胶吸附重金属的性能影响较大, 一方面会影响金属离子的存在形式, 另一方面会影响吸附材料表面官能团的结构和电荷情况, 图 4 显示了 LAHP 在不同 pH 溶液中对 Pb^{2+} 的吸附情况。总体而言, 随着溶液 pH 的增加, LAHP 对 Pb^{2+} 的吸附性能呈先增大后减少的趋势, 在 pH=8.0 时达到最大吸附量。当 pH 小于 8.0 时, 随着溶液 pH 的升高, LAHP 对 Pb^{2+} 的吸附量 Q_e 和去除率 β 都逐渐增加, 这可能是由于 pH 越低, 果胶分子中羧基质子化的比例越高, 重金属离子结合位点的数量就越少^[18]。当 pH 高于 8.0 时, 随着 pH 的升高, LAHP 对 Pb^{2+} 的吸附性能反而降低, 可能是因为碱性溶液导致果胶分子变得不稳定, 而且溶液中的 Pb^{2+} 会形成不可溶的氢氧化物^[36]。因此, LAHP 吸附水溶液中 Pb^{2+} (11.0 mg/L) 的最佳 pH 为 8.0。

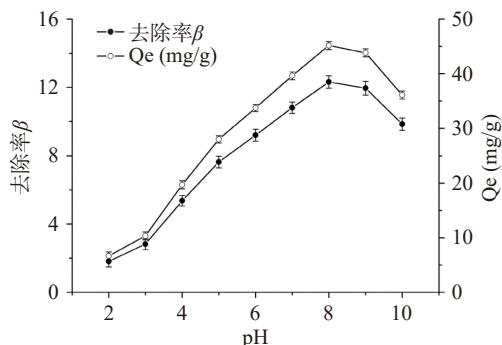


图 4 溶液 pH 对 Pb^{2+} 吸附量 Q_e 和去除率 β 的影响

Fig.4 Effect of pH on the Pb^{2+} adsorption Q_e and the removal rates β

2.3.3 吸附温度对果胶吸附铅离子性能的影响 在 20~80 °C 温度范围内检测了 LAHP 对 Pb^{2+} 的吸附能力, 结果如图 5 所示。当吸附温度低于 30 °C 时, 随温度的升高, LAHP 对 Pb^{2+} 的吸附量 Q_e 和 Pb^{2+} 的去除率 β 均迅速增加; 当吸附温度高于 30 °C 时, 随温度的升高, Q_e 和 β 的增加速率变得较为缓慢; 当温度高于 60 °C 时, Q_e 和 β 几乎不随温度的升高而增加。虽然当吸附温度为 60 °C 时, LAHP 对 Pb^{2+} 的吸附量才能达到最大值(46.10%±0.31%), 但是为了节约能

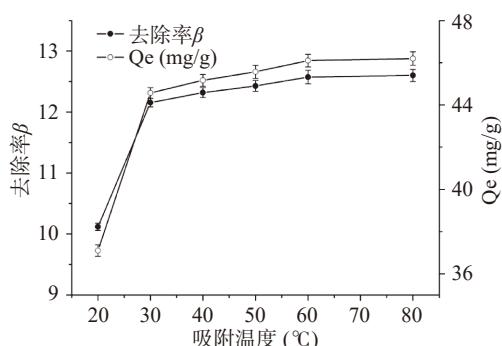


图 5 吸附温度对 Pb^{2+} 吸附量 Q_e 和去除率 β 的影响

Fig.5 Effects of temperature on the Pb^{2+} adsorption Q_e and the removal rates β

源, 在应用 LAHP 吸附水溶液中 Pb^{2+} 时, 吸附温度可以设置为 30 °C, 此时果胶对 Pb^{2+} 的吸附容量为 44.57±0.25 mg/g。

2.3.4 干扰离子对果胶吸附铅离子性能的影响 实际环境污染水样中常常是有害重金属离子与多种阴阳离子共存的, 其他的阳离子是否会影响 LAHP 对重金属离子的吸附性能, 也是一个需要考虑的重要问题。因此, 本实验设计向 Pb^{2+} 溶液中添加干扰离子 Na^+ 和 Ca^{2+} (与 Pb^{2+} 的质量比依次控制为 0.5:1、1:1 和 2:1)以研究其对 LAHP 吸附 Pb^{2+} 性能的影响, 结果如图 6 所示。 Na^+ 和低浓度的 Ca^{2+} 不影响 LAHP 对 Pb^{2+} 的吸附性能, 当 Ca^{2+} 与 Pb^{2+} 的质量比高于 1:1 时, LAHP 对 Pb^{2+} 的吸附量和 Pb^{2+} 的去除率均降低, 而且随 Ca^{2+} 浓度的增加, 两者的降低程度也增加。因此, 推测 LAHP 吸附 Pb^{2+} 的作用机制是利用果胶分子中的-COO⁻ 与 Pb^{2+} 形成“蛋盒”络合物结构而吸附去除 Pb^{2+} 的^[18]。一价的 Na^+ 不影响“蛋盒”结构的形成, 因此几乎不影响 LAHP 的重金属吸附能力; 而二价的 Ca^{2+} 能够与果胶分子形成“蛋盒”结构^[37], 占据 Pb^{2+} 的结合位点, 从而导致果胶分子对 Pb^{2+} 的吸附能力降低。

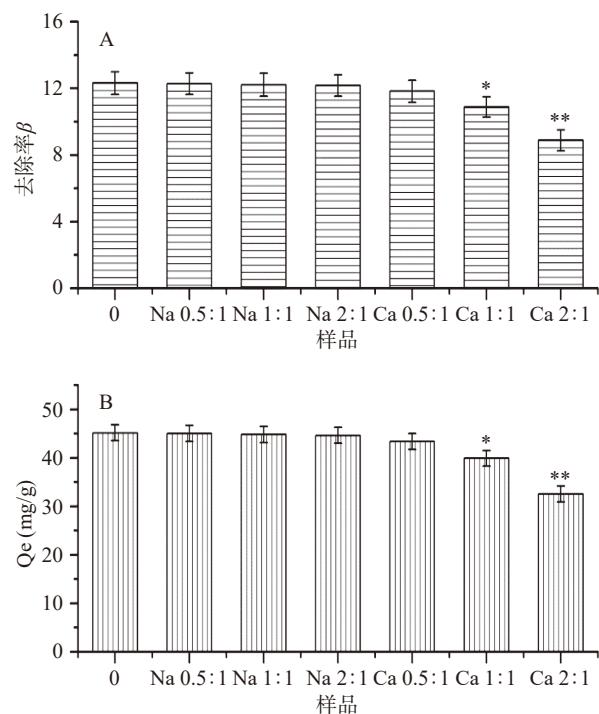


图 6 干扰离子对 Pb^{2+} 吸附量 Q_e (A) 和去除率 β (B) 的影响

Fig.6 Effects of interfering ions on the Pb^{2+} adsorption Q_e (A) and the removal rates β (B)

注: * 表示与不加干扰离子的数据相比差异显著 ($P<0.05$); ** 表示差异极显著 ($P<0.01$)。

3 讨论

果胶是一类酸性多糖, 主要由 D-吡喃型半乳糖醛酸(D-GalpA)通过 α -1,4 糖苷键连接构成。甲酯化度 DM 是果胶的重要性能指标, 影响着果胶的凝胶性、流变性和增稠性等性质^[32,38], 如高酯化果胶(HMP)

在可溶性糖含量 $\geq 60\%$ 、pH 为 2.6~3.4 时形成非可逆的凝胶^[39], 分子间的疏水作用和氢键是其形成凝胶的主要作用力; 而低酯化果胶(LMP)与 Ca^{2+} 等二价金属离子交联即可形成凝胶, 不受糖含量、pH 的影响^[40], 两者之间的桥联作用是其形成凝胶的主要作用力。目前, 商品果胶主要是以橘皮、苹果渣、柚皮、橙皮和柠檬皮等农业副产物为原料提取的, 这些果胶均为 HMP。而商品 LMP 一般是由酸或碱处理 HMP 转化而来, 价格较高, 而且容易造成果胶分子的降解、影响果胶的性能^[26]。向日葵盘中富含天然的 LMP^[19~22,41], 但是目前脱籽后的向日葵盘常被丢弃或焚烧, 不仅会污染环境, 还会造成资源浪费。本论文采用草酸溶液提取、乙醇沉淀的方法提取向日葵盘中的天然低酯化果胶 LAHP, 收率达 $14.68\% \pm 0.76\%$ 。质量分析显示, LAHP 符合国家质量标准对食品添加剂果胶的各项质量要求, 具有较高的安全性。结构分析显示, LAHP 的 GalA 含量较高、甲酯化度较低、分子量较高, 是一种天然的低酯化果胶。本论文的研究不仅可以丰富商品果胶的种类和来源, 还有助于充分利用自然资源、减少环境污染。

重金属污染对公众健康有严重威胁, 即使在低浓度时也有很大的毒性, 在食物链中积累增加, 并在环境中稳定存在^[2]。 Pb^{2+} 是工业上最常用的重金属之一, 工业废水和土壤中的 Pb^{2+} 含量不断升高, 对人民特别是儿童的健康构成了严重威胁。一些生物聚合物如果胶, 可用于去除工业废水中的重金属离子^[10,24~25,42]。其机理是金属离子可以与果胶分子中作为结合位点的未酯化羧基结合形成“蛋盒”结构, 而所谓的“蛋盒”结构即果胶分子中 4~6 个结构单元的活性羧基与一个金属离子形成的络合结构^[43]。前人的研究证实果胶对金属的吸附量与果胶的化学结构有关, 并随酯化度的增加而降低^[42,44]。这是因为 HMP 中的大部分 GalA 残基与甲基酯化, 阻止其与金属离子的相互作用^[45], 而 LMP 则被认为是更有效的金属结合剂^[18]。本文选择向日葵盘中的天然低酯化果胶 LAHP 作为重金属吸附剂, 并进一步研究了果胶用量、溶液 pH、温度、时间和干扰离子等吸附条件对 LAHP 吸附 Pb^{2+} 性能的影响。吸附时间对 LAHP 吸附 Pb^{2+} 的影响较小, 在 1 min 时即达到最大吸附量的 90% 以上, 这是因为低酯化果胶与金属离子形成“蛋盒”络合结构的速度非常快^[43]。溶液的 pH 对 LAHP 的 Pb^{2+} 吸附性能影响较大, 这是因为溶液的 pH 影响果胶分子中羧基的电离程度^[46], 去质子化的羧基是 Pb^{2+} 的结合位点。因此, 随着溶液 pH 的升高, LAHP 羧基的去质子化程度增加, 其对 Pb^{2+} 的吸附量也随之增加。但是 pH 过高会导致果胶分子的降解^[47] 和 Pb^{2+} 不溶性氢氧化物的形成^[36]。干扰离子对果胶吸附 Pb^{2+} 性能的影响情况进一步证明 LAHP 吸附 Pb^{2+} 是通过形成“蛋盒”络合结构而实现的, 二价的 Ca^{2+} 能够与果胶形成“蛋盒”结构^[44], 从而

与 Pb^{2+} 竞争果胶分子中的金属结合位点, 使得果胶对重金属的吸附量降低; 而一价的 Na^+ 不与果胶形成“蛋盒”结构, 不影响果胶的重金属吸附性能。因此, 本研究获得的低酯化果胶作为重金属吸附剂可以安全、有效地去除水体中的 Pb^{2+} 。

4 结论

采用草酸溶液 80 ℃ 提取、乙醇沉淀和常规干燥的方法从向日葵盘中提取获得果胶 LAHP, 其半乳糖醛酸含量为 $86.34\% \pm 4.25\%$, 酯化度为 $23.93\% \pm 1.57\%$, 分子量为 257 kDa, 是天然的低酯化果胶。LAHP 对 Pb^{2+} 的吸附性能受果胶用量、溶液 pH、吸附温度及干扰离子的影响。确定了 LAHP 吸附 Pb^{2+} 的最佳条件: 果胶用量为 30 mg/L(Pb^{2+} 浓度为 11.0 mg/L)、溶液的 pH=8.0、处理温度为 30 ℃, 此时 LAHP 对 Pb^{2+} 的吸附量为 $44.57 \pm 2.50 \text{ mg/g}$ 。 Na^+ 等一价金属离子不影响 LAHP 吸附 Pb^{2+} 的性能, 而较高浓度的二价金属离子 Ca^{2+} 等会在一定程度上影响 LAHP 对 Pb^{2+} 的吸附能力。因此, 推测 LAHP 除去重金属离子的作用机制可能是 Pb^{2+} 与果胶分子中的 COO^- 形成“蛋盒”结构而络合除去。本文的研究为开发安全、有效的重金属吸附剂提供了思路, 具有较好的理论意义和实际应用价值。但是, 本文对 LAHP 吸附 Pb^{2+} 机制的研究还不完善, 果胶分子的结构如分子量、甲酯化度、分支度等对其重金属吸附性能的影响有待后续进一步的研究。

参考文献

- [1] PUJARI M, KAPOOR D. Heavy metals in the ecosystem: Sources and their effects[J]. Heavy Metals in the Environment, 2021; 1~7.
- [2] DAS D, CHAKRABORTY S, BHATTACHARJEE C, et al. Biosorption of lead ions (Pb^{2+}) from simulated wastewater using residual biomass of microalgae[J]. Desalination & Water Treatment, 2016, 57(10): 4576~4586.
- [3] 叶萌祺, 杜宗军, 陈冠军. 食品中重金属去除技术研究进展[J]. 现代食品科技, 2017, 33(10): 308~318. [YE Mengqi, DU Zongjun, CHEN Guanjun. Advance of the removal technology of heavy metals in foods[J]. Modern Food Science and Technology, 2017, 33(10): 308~318.]
- [4] MOSTAFAZADEH A K, BENGUIT A T, CARABIN A, et al. Development of combined membrane filtration, electrochemical technologies, and adsorption processes for treatment and reuse of laundry wastewater and removal of nonylphenolethoxylates as surfactants[J]. Journal of Water Process Engineering, 2019, 28: 277~292.
- [5] 孙宁, 王兆苏, 卢然, 等. “十三五”重金属污染综合防治思路和对策研究[J]. 环境保护科学, 2016, 42(2): 1~7. [SUN Ning, WANG Zhaosu, LU Ran, et al. Study of ideas and countermeasures of comprehensive prevention and control of heavy metal pollution during the 13th five-year plan period[J]. Environmental Protection Science, 2016, 42(2): 1~7.]
- [6] WURMFREDERIK R. Binding matters: Binding patterns con-

- trol the degradation of phosphorus-containing polymers[J]. *Green Materials*, 2016, 4(4): 135–139.
- [7] 殷晓春, 思广慧, 师玉卓, 等. 纳米纤维素的改性及其吸附重金属离子的应用研究[J]. 高分子通报, 2019, 11: 15–25. [YIN Xiaochun, SI Guanghui, SHI Yuzhuo, et al. A Review on adsorption of heavy metal ions by modified nanocellulose-based materials [J]. *Polymer Bulletin*, 2019, 11: 15–25.]
- [8] 郑国围, 魏方方, 杨万文, 等. 海藻酸钙复合物凝胶对水中铅和汞重金属离子的吸附性能研究[J]. 轻工科技, 2017(7): 90–91. [ZHENG Guowei, WEI Fangfang, YANG Wanwen, et al. Study on the adsorption capacity of calcium alginate complex gel for lead and mercury in water [J]. *Light Industry Science and Technology*, 2017(7): 90–91.]
- [9] 唐凯. 壳聚糖基吸附剂去除水中重金属离子的研究进展[J]. *应用化工*, 2019, 48(7): 1749–1753. [TANG Kai. Research progress on removal of heavy metal ions in water by chitosan adsorbent [J]. *Applied Chemical Industry*, 2019, 48(7): 1749–1753.]
- [10] 王学栋, 李娅, 戴涛涛, 等. 果胶/聚间苯二胺凝胶珠的制备和表征及其对铅(II)吸附性能的研究[J]. 食品工业科技, 2021, 15: 85–95. [WANG Xuedong, LI Ya, DAI Taotao, et al. Study on preparation and characterization of pectin/poly-m-phenylenediamine gel bead and its adsorption performance on lead (II) [J]. *Science and Technology of Food Industry*, 2021, 15: 85–95.]
- [11] NOREEN A, NAZLI Z I H, AKRAM J, et al. Pectins functionalized biomaterials; a new viable approach for biomedical applications: A review[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2017, 101: 254–272.
- [12] WILLATS W, KNOX J P, MIKKELSEN J D. Pectin: New insights into an old polymer are starting to gel[J]. *Trends in Food Science & Technology*, 2006, 17(3): 97–104.
- [13] LIEW S Q, CHIN N L, YUSOF Y A, et al. Comparison of acidic and enzymatic pectin extraction from passion fruit peels and its gel properties[J]. *Journal of Food Process Engineering*, 2016, 39(5): 501–511.
- [14] QI P X, CHAU H K, HOTCHKISS A, et al. Molecular characterization of interacting complexes and conjugates induced by the dry-state heating of β -lactoglobulin and sugar beet pectin[J]. *Food Hydrocolloids*, 2019, 91: 10–18.
- [15] 胡晓波, 李梦圆, 刘咏, 等. 不同提取方法对橙皮果胶乳化特性的影响[J]. 食品与发酵工业, 2019, 45(21): 187–194. [HU Xiaobo, LI Mengyuan, LIU Yong, et al. Effect of different extraction methods on emulsification properties of pectins from orange peel [J]. *Food and Fermentation Industries*, 2019, 45(21): 187–194.]
- [16] HUQ T, VU K D, RIEDL B, et al. Development of probiotic tablet using alginate, pectin, and cellulose nanocrystals as excipients[J]. *Cellulose*, 2016, 23(3): 1967–1978.
- [17] GUO Xiaobing, GUO Xiaoming, MENG Hecheng, et al. Influences of different pectins on the emulsifying performance of conjugates formed between pectin and whey protein isolate[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2018, 123: 246–254.
- [18] KHOTIMCHENKO M, KOVALEV V, KHOTIMCHENKO Y. Equilibrium studies of sorption of lead (II) ions by different pectin compounds[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2007, 149(3): 693–699.
- [19] KIM W J, SOSULSKI F, CAMPBELL S J. Formulation and characteristics of low-ester gels from sunflower pectin[J]. *Journal of Food Science*, 2010, 43(3): 746–749.
- [20] 彭晓夏. 向日葵盘果胶的分析及果胶甲酯化方法的研究[D]. 长春: 东北师范大学, 2016. [PENG Xiaoxia. Study on pectin from sunflower head and the methyl-esterification of pectin[D]. Changchun: Northeast Normal University, 2016.]
- [21] PENG Xiaoxia, YANG Guang, SHI Yun, et al. Box-Behnken design based statistical modeling for the extraction and physico-chemical properties of pectin from sunflower heads and the comparison with commercial low-methoxylpectin[J]. *Scientific Reports*, 2020, 10: 3595.
- [22] PENG Xiaoxia, YANG Guang, YUE Qi, 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] 中华人民共和国卫生部. 中华人民共和国国家标准 GB 25533-2010 食品安全国家标准食品添加剂果胶[S]. [Ministry of health of the people's republic of China. The state standard of the people's republic of China GB25533-2010 National food safety standard food additive pectin[S].]
- [24] 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. [FENG Ningchuan, GUO Xueyi, LIANG Sha, et al. Adsorption of heavy metal ions by saponified orange peel [J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2012, 6(5): 1467–1472.]
- [25] 王晓波, 车海萍, 陈海珍, 等. 榴莲壳内皮果胶多糖和黄酮对重金属吸附作用的研究[J]. 食品工业科技, 2011(25): 129–131, 135. [WANG Xiaobo, CHE Haiping, CHEN Haizhen, et al. Study on pectin polysaccharides and flavonoids extraction of durian inner shell on adsorption capacity of heavy metals [J]. *Science and Technology of Food Industry*, 2011(25): 129–131, 135.]
- [26] IGLESIAS M T, LOZANO J E. Extraction and characterization of sunflower pectin[J]. *Journal of Food Engineering*, 2004, 62(3): 215–223.
- [27] SAHARI M A, AKBARIAN A, HAMEDI M. Effect of variety and acid washing method on extraction yield and quality of sunflower head pectin[J]. *Food Chemistry*, 2003, 83(1): 43–47.
- [28] WANG Kun, HUA Xiao, YANG Ruijin, et al. Hydrodynamic behavior and gelling properties of sunflower head pectin in the presence of sodium salts[J]. *Food Hydrocolloids*, 2014, 36: 238–244.
- [29] HUA Xiao, WANG Kun, YANG Ruijin, et al. Rheological properties of natural low-methoxyl pectin extracted from sunflower head[J]. *Food Hydrocolloids*, 2015, 44: 122–128.
- [30] PATIL S N, PARADESHI J, CHAUDHARI P B, et al. Biotherapeutic potential and cytotoxicity assessment of pectin-mediated synthesized nanostructured cerium oxide[J]. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 2016, 180(4): 1–17.
- [31] YAPO B M, LEROUGE P, THIBAULT J F, et al. Pectins from citrus peel cell walls contain homogalacturonans homogenous

- with respect to molar mass, rhamnogalacturonan I and rhamnogalacturonan II[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2007, 69(3): 426–435.
- [32] CHATJIGAKIS A K, PAPPAS C, PROXENIA N, et al. FT-IR spectroscopic determination of the degree of esterification of cell wall pectins from stored peaches and correlation to textural changes [J]. *Carbohydrate Polymers*, 1998, 37(4): 395–408.
- [33] KANG Jiaqi, HUA Xiao, YANG Ruijin, et al. Characterization of natural low-methoxyl pectin from sunflower head extracted by sodium citrate and purified by ultrafiltration[J]. *Food Chemistry*, 2015, 180: 98–105.
- [34] MA Xuemei, JING Jing, WANG Jingbao, et al. Extraction of low methoxyl pectin from fresh sunflower heads by subcritical water extraction[J]. *ACS Omega*, 2020, 5(25): 15095–15104.
- [35] 周宇, 何媛, 周文俊. 果胶对钯的吸附及其在有机合成中的应用 [J]. *应用化学*, 2015, 32(12): 1402–1409. [ZHOU Yu, HE Yuan, ZHOU Wenjun. Adsorption of palladium by pectin and its application in organic synthesis[J]. *Chinese Journal of Applied Chemistry*, 2015, 32(12): 1402–1409.]
- [36] 田月月, 胡沁蕊, 孔祥珍, 等. 水溶性大豆多糖体外吸附 Pb²⁺的研究 [J]. *食品与生物技术学报*, 2018, 37(4): 50–54. [TIAN Yueyue, HU Qinrui, KONG Xiangzhen, et al. *In vitro* binding of lead by soybean soluble polysaccharides[J]. *Journal of Food Science and Biotechnology*, 2018, 37(4): 50–54.]
- [37] BORGOGNA, MASSIMILIANO, SKJÅK-BRÆK, 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.
- [38] LÖFGREN C, HERMANSSON A-M. Synergistic rheological behaviour of mixed HM/LM pectin gels[J]. *Food Hydrocolloids*, 2007, 21(3): 480–486.
- [39] GENOVESE D B, YE A, SINGH H. High methoxyl pectin/apple particles composite gels: effect of particle size and particle concentration on mechanical properties and gel structure[J]. *Journal of Texture Studies*, 2010, 41(2): 171–189.
- [40] CÁRDENAS A, GOYCOOLEA F M, RINAUDO M. On the gelling behaviour of ‘nopal’ (*Opuntia ficus indica*) low methoxyl pectin[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2008, 73(2): 212–222.
- [41] MIYAMOTO A, CHANG K C. Extraction and physicochemical characterization of pectin from sunflower head residues[J]. *Journal of Food Science*, 2010, 57(6): 1439–1443.
- [42] 梁瑞红, 李鹏琳, 贺小红, 等. 不同酯化度的柑橘果胶对 Pb²⁺的吸附作用影响及其机理研究. *食品工业科技*, 2018, 39(6): 13–18. [LIANG Ruihong, LI Penglin, HE Xiaohong, et al. Effects of citrus pectin with different degree of esterification on adsorption of Pb²⁺ and its mechanism[J]. *Science and Technology of Food Industry*, 2018, 39(6): 13–18.]
- [43] 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.
- [44] 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.
- [45] MANUNZA B, DEIANA S, PINTORE M, et al. Interaction of Ca²⁺ and Na⁺ ions with polygalacturonate chains: A molecular dynamics study[J]. *Glycoconjugate Journal*, 1998, 15(3): 297–300.
- [46] FISHMAN M L, CHAU H K, QI P X, et al. Characterization of the global structure of low methoxyl pectin in solution[J]. *Food Hydrocolloids*, 2015, 46: 153–159.
- [47] PENG Xiaoxia, YANG Guang, FAN Xingchen, et al. Controlled methyl-esterification of pectin catalyzed by cation exchange resin[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2016, 137: 650–656.