

L-赖氨酸功能化纤维素对模拟苹果汁中铅的吸附特性研究

吴思邈, 蒋浩源, 安莹, 张丽冕, 李彭

Study on Adsorption Characteristics of Lead in Simulates Apple Juice by L-lysine Functionalized Cellulose

WU Simiao, JIANG Haoyuan, AN Ying, ZHANG Limian, and LI Peng

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.13386/j.issn1002-0306.2023050197>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

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 characteriation of lactic acid bacteria with high adsorption to lead in pickles

食品工业科技. 2018, 39(12): 108-113 <https://doi.org/10.13386/j.issn1002-0306.2018.12.020>

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 <https://doi.org/10.13386/j.issn1002-0306.2020120181>

黄土高原旱塬区不同品种苹果果实糖及有机酸含量比较分析

Comparative Analysis of Sugar and Organic Acid Contents of Different Apple Cultivars in Dryland of Loess Plateau

食品工业科技. 2021, 42(10): 248-254 <https://doi.org/10.13386/j.issn1002-0306.2020060350>

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 <https://doi.org/10.13386/j.issn1002-0306.2018.14.010>

虾壳基生物吸附剂的制备及对Cr(VI)吸附热力学研究

Thermodynamics of Cr(VI) Adsorption in Biological Adsorbent by Calcined Shrimp Shells

食品工业科技. 2018, 39(14): 44-48, 54 <https://doi.org/10.13386/j.issn1002-0306.2018.14.009>

多孔硅酸镁的表征及其对糖汁中没食子酸的吸附

Characterization of Porous Magnesium Silicate and Adsorption of Gallic Acid in Sugar Juice

食品工业科技. 2020, 41(9): 8-13 <https://doi.org/10.13386/j.issn1002-0306.2020.09.002>



关注微信公众号, 获得更多资讯信息

吴思邈, 蒋浩源, 安莹, 等. L-赖氨酸功能化纤维素对模拟苹果汁中铅的吸附特性研究 [J]. 食品工业科技, 2024, 45(8): 97-109. doi: 10.13386/j.issn1002-0306.2023050197

WU Simiao, JIANG Haoyuan, AN Ying, et al. Study on Adsorption Characteristics of Lead in Simulates Apple Juice by L-lysine Functionalized Cellulose[J]. Science and Technology of Food Industry, 2024, 45(8): 97-109. (in Chinese with English abstract). doi: 10.13386/j.issn1002-0306.2023050197

· 研究与探讨 ·

L-赖氨酸功能化纤维素对模拟苹果汁中铅的吸附特性研究

吴思邈*, 蒋浩源, 安莹, 张丽冕, 李 彭

(南京财经大学食品科学与工程学院, 江苏南京 210023)

摘要: 本研究采用微米级微晶纤维素 (microcrystalline cellulose, MCC) 和纳米级纤维素纤维 (cellulose nanofiber, CNF) 为基质, L-赖氨酸为接枝单体, 制备了 L-赖氨酸功能化纤维素基铅吸附剂, 探究吸附剂在果汁中的吸附性能及果汁中糖类与有机酸对吸附性能的影响。结果表明, 以单一铅体系为目标溶液, L-赖氨酸功能化高碘酸钠氧化的微晶纤维素 (L-lysine functionalized sodium periodate-oxidized MCC, L-g-POCM) 与 L-赖氨酸功能化四甲基哌啶体系氧化的纳米纤维素纤维 (L-lysine functionalized TEMPO-oxidized CNF, L-g-TOCF) 对铅 (20 mg L^{-1}) 有较好的吸附效果, 吸附效率分别高达 77.36% 和 96.16%。偏中性的糖类对吸附效果的影响属于较弱的竞争吸附, 高酸性的有机酸则属于较强的竞争吸附, 且 L-g-TOCF 受影响程度较小。在 pH 小于 4 时, L-g-TOCF 的吸附性能被抑制, 低至 7.54%, 而在 pH 大于 4 时, 最高可达 92.18%, 因此, L-g-TOCF 在低酸类果汁的重金属去除中有良好的前景。

关键词: 纤维素, 吸附剂, 铅, 糖, 有机酸, 竞争吸附

中图分类号: TS201.2⁺3

文献标识码: A

文章编号: 1002-0306(2024)08-0097-13

DOI: 10.13386/j.issn1002-0306.2023050197

本文网刊:



Study on Adsorption Characteristics of Lead in Simulates Apple Juice by L-lysine Functionalized Cellulose

WU Simiao*, JIANG Haoyuan, AN Ying, ZHANG Limian, LI Peng

(College of Food Science and Engineering, Nanjing University of Finance & Economics, Nanjing 210023, China)

Abstract: L-lysine functionalized cellulose-based lead adsorbents were prepared. The microcrystalline cellulose (MCC) and cellulose nanofiber (CNF) were performed as the matrix and L-lysine was used as the grafted monomer. In this study, the adsorption performance of the adsorbents for lead in fruit juice was explored. And the effects of sugars and organic acids on adsorption properties in fruit juice were deeply explored. Both L-lysine functionalized sodium periodate-oxidized-MCC (L-g-POCM) and L-lysine functionalized tetramethylpiperidine system-oxidized-CNF (L-g-TOCF) had excellent adsorption efficiency on lead ions, reaching 77.36% and 96.16%, respectively. The sugar solution was neutral. It had weak competitive adsorption with lead ions. The organic acids with high acidity had strong competitive adsorption with lead ions. Compared with L-g-POCM, L-g-TOCF was less affected. At pH less than 4, the adsorption efficiency of L-g-TOCF was strongly inhibited, as low as 7.54%. When pH greater than 4, it reached up to 92.18%. Thus, L-g-TOCF have a promising prospect of removal heavy metals in low-acid fruit juices.

Key words: cellulose; adsorbent; lead; sugar; organic acid; competitive adsorption

随着大量的农业活动和工业活动, 重金属污染愈加严重, 其广泛分布在大气、土壤和水体中。铅

(Pb^{2+}) 等重金属离子在生物上是不可降解的^[1-3], 它们会通过物质循环、食物链不断富集, 诱发多种人类

收稿日期: 2023-05-17

基金项目: 国家青年自然科学基金 (32001839); 江苏省青年自然科学基金项目 (BK20200836)。

作者简介/通信作者*: 吴思邈 (1990-) (ORCID: 0000-0002-3573-435X), 女, 博士, 讲师, 研究方向: 水处理和资源回收, E-mail: wusimiao@nufe.edu.cn。

疾病,从而产生各种社会经济问题^[4]。木本^[5]和草本^[6]水果所受重金属污染如 2019 年美国《消费者报告》报道,市售果汁中几乎一半的果汁产品中铅超标^[7-8]。研究者对山东省的 45 个果园的苹果进行有害离子检测,发现铅这种具有强毒性的重金属离子检出率均超过 93.0%^[9],山西省 13 个种植园的苹果中铅的检出率为 94.6%^[10]。因此,当务之急是选择安全性较高的方式去除水果制品如果汁饮料中的重金属。果汁的浓缩进一步提高了重金属离子浓度,铅是果汁中常见的重金属离子之一,主要侵入神经系统、造血器官和肾^[11]。

目前,吸附法一种很有前途的低铅浓度处理技术^[12-16]。吸附剂的选择是吸附过程的关键。传统吸附剂如活性炭、沸石、硅胶等的比表面积或者吸附位点有限,导致吸附效率和吸附容量通常有限。具有大表面积和更多活性位点的生物大分子材料受到越来越多的关注,在重金属去除方面更有前景。纤维素是自然界中最丰富的生物可再生资源,被认为是最适合合成绿色产品的候选原料之一,已然广泛用于食品领域等^[17-20]。根据提取物的大小和方法,纤维素可分为微米级纤维素(microcrystalline cellulose, MCC)和纳米级纤维素。其中,从植物中提取纳米级纤维素可分为纳米纤维素纤维(nanocellulose fibre, CNF)和纤维素纳米晶体(nanocellulose crystal, CNC)^[21-23]。纤维具有比表面积大、吸附活性位点多、无毒、低成本和生物相容性高等特点^[24-25],其结构上存在的大量羟基^[26],满足了表面化学改性的必要条件^[27-28],胺化与羧化是当前应用较多的纤维素改性方法。如今已有多种改性纤维素基吸附剂用于水体重金属的去除^[29-32],且去除效果良好。例如, Yakout 等^[33]将丙烯酰胺接枝到纤维素上,再与氧化石墨烯交联,合成的氨基纤维素在 pH 为 7, 25 ℃ 的条件下,对 Pb²⁺的最大吸附容量为 186.48 mg/g。

目前,改性所选化合物大多为有毒有害且价格高昂的高自由基密度化合物,例如丙烯酰胺^[34]、三乙烯四胺^[35]、1,2,3,4-丁烷四羧酸^[36]、氨基三唑^[37]等。在吸附处理重金属的过程中,易向水体引入毒害物质,因此在果汁重金属的去除中,寻找无毒无害又高效的改性化合物极其重要,对拓宽其适用性与实用价值具有重大作用,甚至还可应用于医药、液体食品等领域。果汁饮料中多存在葡萄糖、蔗糖、单宁酸及许多风味物质和营养物质,吸附剂与这些物质间的作用对重金属的吸附影响尚不清楚。

本研究在此背景下,采用大小不同的纤维素(MCC, CNF)为基质,选择无毒无害的 L-赖氨酸进行接枝改性。以 L-赖氨酸为单体,通过自由基聚合反应制成 L-赖氨酸功能化纤维素基吸附剂,对比研究了尺寸不同的基质纤维素在不同氧化条件下得到的吸附剂对单一铅体系中 Pb²⁺的吸附效果,后用于模拟果汁体系中 Pb²⁺的吸附,以期证实纤维素基无毒

害改性吸附剂在重金属去除上的潜力及探究其在果汁中重金属去除的可能性。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

纳米纤维素纤维分散液(1.60%) 购自浙江金加浩绿色纳米材料股份有限公司;氯化铅 PbCl₂、微晶纤维素 MCC、高碘酸钠 NaIO₄、乙二醇、赖氨酸 L-lys、硼氢化钠 NaBH₄、硝酸 HNO₃、二甲基亚砜 DMSO、四甲基哌啶酮 TEMPO、次氯酸钠 NaClO、溴化钠 NaBr、葡萄糖、果糖、蔗糖、苹果酸、柠檬酸试剂均为分析纯,购自国药集团化学试剂有限公司。

1260 高效液相色谱仪 美国 Agilen 公司; L-8900 全自动氨基酸分析仪 日本日立公司; M6 原子吸收分光光谱仪 美国 Thermo 公司; Nova nano 450 扫描电子显微镜 美国 FEI 公司; Spectrum Two 傅里叶红外光谱仪 美国 PerkinElmer 公司; ASAP 型比表面及孔隙分析仪 美国 Micromeritics 公司; D8 advance 型 X-射线衍射分析仪 德国 Bruker 公司; TG 209 F3 Tarsus®型热重分析仪 德国 Netzsch 公司; DHG-9240A 电热鼓风干燥箱 上海一恒科技公司; FE28 pH 计 上海梅特勒-托利多公司; 524G 恒温磁力搅拌器 上海梅颖浦公司; Smart-S15 实验室纯水系统 上海和泰公司。

1.2 实验方法

1.2.1 吸附剂的制备 根据之前的研究结果^[38],本论文选择使用 NaIO₄ 作为引发剂氧化活化 MCC 为双醛基微晶纤维素,从而接枝 L-赖氨酸得到 L-赖氨酸功能化微晶纤维素;使用 TEMPO/NaClO/NaBr 氧化体系作为引发剂氧化活化 CNF 为羧化纳米纤维素纤维,从而接枝 L-赖氨酸得到 L-赖氨酸功能化纳米纤维素纤维。

1.2.1.1 纤维素的引发活化 NaIO₄ 氧化微晶纤维素的制备: 首先配制 0.5 mol·L⁻¹ 的 NaIO₄ 溶液,并加以摇瓶、超声辅助溶解。称取 8 g MCC 固体样品,加入到 NaIO₄ 溶液并完全置于黑暗条件下,其中纤维素与 NaIO₄ 的质量比为 3:10,随即用 0.1 mol·L⁻¹ 盐酸溶液调 pH 至 4 后,以 800 r/min 的速度在 40 ℃ 条件下恒温水浴搅拌 3 h,再添加 9 mL 乙二醇以猝灭反应,调 pH 至 8 后继续搅拌 30 min 后将所得的反应悬浮液倒入透析袋(透析分子量: 3500 Da)中透析至 pH 达中性,以去除反应体系中过量的离子。旋转蒸发、冷冻干燥后得到双醛基化的纳米纤维素中间产物,即为 NaIO₄ 氧化后的微晶纤维素(Sodium periodate-oxidized MCC, POXM),研磨待用。

TEMPO 体系氧化纳米纤维素纤维的制备: 在烧杯中配制含 10 g TEMPO 和 1.0 g NaBr 的水溶液 1000 mL,称取 10 g CNF 加入后逐渐加入 1.6 mL NaClO 溶液,用 0.1 mol·L⁻¹ NaOH 溶液将反应溶液

的 pH 维持在 10 左右,并用磁力搅拌器与超声波清洗仪辅助氧化过程。室温继续反应 6 h 后加入 100 mL 甲醇,并继续搅拌反应 1 h。用 2:1 的乙醇猝灭反应并反复洗涤产物后倒入透析袋中透析至 pH 达中性,以去除反应体系中过量的离子。旋转蒸发、冷冻干燥后所得即为 TEMPO 氧化纳米纤维素纤维(TEMPO-oxidized cellulose nanofiber, TOCF),研磨待用。

1.2.1.2 L-赖氨酸功能化接枝 根据物质的量的比例为 1:1 进行混合,称取 8 g 上述所得氧化纤维素(POCM、TOCF)与 L-赖氨酸于 800 mL 水中,使得 L-赖氨酸的含量为 $0.4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,以 400 r/min 的转速在 40 °C 条件下搅拌 10 min 后滴加 5 mL 二甲基亚砜,并继续搅拌 6 h 直至溶液完全均匀。加入 5 g 硼氢化钠反应 3 h 至无气泡后用乙醇猝灭反应并反复洗涤产物;倒入透析袋中透析至 pH 达中性,以去除反应体系中过量的离子。旋转蒸发、冷冻干燥后即得所得 L-赖氨酸功能化纤维素吸附剂(Lysine-functionalized grafted cellulose, L-g-cellulose),并分别命名为 L-g-POCM、L-g-TOCF,合成路线见图 1。

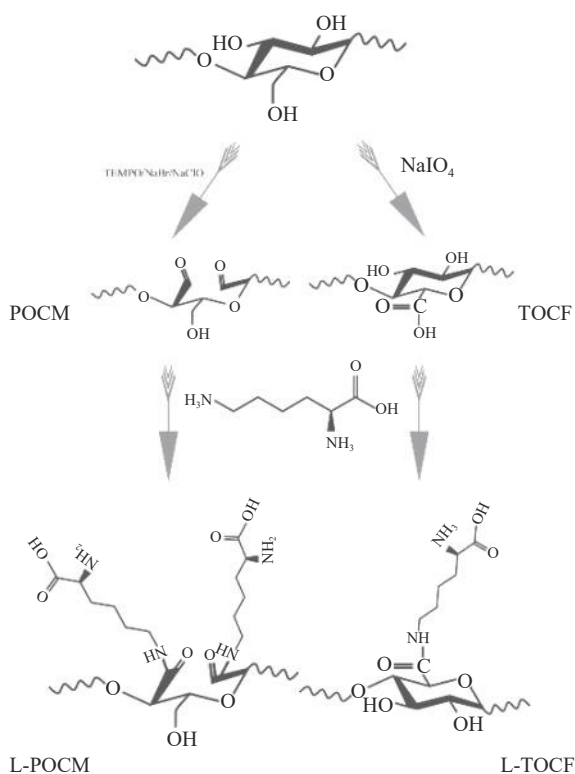


图 1 L-赖氨酸功能化纤维素基吸附剂的合成路线

Fig.1 Synthetic route of L-lysine functionalized cellulose-based adsorbent

1.2.2 储备溶液的配制

1.2.2.1 单一铅体系(浓度: 20 mg/L)的配制 取 500 mL 容量瓶,量取 10 mL Pb^{2+} 离子储备液于容量瓶中,添加超纯水并定容至 500 mL 混匀得到 20 mg/L 的铅离子溶液备用(考虑到苹果汁制备的每一项工艺流程的重金属含量,因此选择 20 mg/L 的

铅离子浓度作为常用浓度)。

模拟苹果果汁: 根据所用 NFC 浓缩苹果汁中有机质的测量结果,模拟苹果汁体系包括单一糖-铅体系、复合糖-铅体系、单一酸-铅体系、复合酸-铅体系和复合糖酸-铅体系,糖类分为葡萄糖、果糖、蔗糖,浓度分别为 1.9、1.3、1.0 g/L,有机酸分为 L-苹果酸、柠檬酸,浓度分别为 0.26、0.1 g/L;结合实际,每个体系作四个不同的浓度,分别由储备液稀释 10、100、1000 倍所得。

单一糖-铅体系储备液: 分别量取 0.19 g 葡萄糖、0.13 g 果糖、0.10 g 蔗糖到 100 mL 铅体系中,混匀备用,分别制得葡萄糖浓度为 1.9 g/L 的葡萄糖-铅体系、果糖浓度为 1.3 g/L 的果糖-铅体系和蔗糖浓度为 1.0 g/L 的蔗糖-铅体系。

复合糖-铅体系储备液: 量取 0.19 g 葡萄糖、0.13 g 果糖、0.10 g 蔗糖到 100 mL 铅体系中,混匀备用。

单一酸-铅体系储备液: 分别量取 0.026 g L-苹果酸、0.010 g 柠檬酸到 100 mL 铅体系中,混匀备用,分别制得 L-苹果酸浓度为 0.26 g/L 的 L-苹果酸-铅体系和柠檬酸浓度为 0.1 g/L 的柠檬酸-铅体系。

复合糖-酸-铅体系储备液: 量取 0.19 g 葡萄糖、0.13 g 果糖、0.10 g 蔗糖、0.026 g 苹果酸、0.010 g 柠檬酸,并选择性地加入到 100 mL 铅体系中,混匀备用,制得铅浓度为 $20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的复合糖-酸-铅体系。

1.2.3 表征分析

1.2.3.1 微观形貌与结构观察 采用扫描电子显微镜观察筛选后的基质纤维素、氧化纤维素和 L-赖氨酸功能化纤维素的微观形貌和表面形态的变化,样品在测试前均进行喷金处理以提高电导率,分别用 5000 和 50000 放大倍率记录图像。

1.2.3.2 表面官能团和元素分析 借助压片法测得筛选后的基质纤维素和 L-赖氨酸功能化纤维素的傅里叶红外光谱,扫描范围是 $4000 \sim 400 \text{ cm}^{-1}$,通过官能团分析探究材料的合成机理。采集 SEM-EDS 电子能谱图数据确定材料中各元素的分布情况,从而验证合成路径。

1.2.3.3 比表面及孔隙分析 在液氮条件下,借助比表面积分析仪进行 BET 和全孔分析,对筛选后的基质纤维素和 L-赖氨酸功能化纤维素进行氮气吸附/脱附实验,脱气温度为 90 °C,脱气时间为 5 h,采用 Barrett-Joyner-Halenda 和多点 Brunauer-Emmett-Teller 方法计算比表面积和孔径分布。

1.2.3.4 热稳定性分析 利用热重分析仪探究筛选后的基质纤维素和 L-赖氨酸功能化纤维素的热稳定性。通过热重分析,可更全面地了解吸附剂的应用范围。

1.2.4 吸附剂 Pb^{2+} 的吸附实验 在 100 mL 锥形瓶中加入 20 mL 单一铅溶液和不同剂量的吸附剂,将

锥形瓶封口后置于搅拌器上,在室温下以 400 r/min 的速度搅拌 30 min,用 0.45 μm 水相滤膜过滤后用原子吸收分光光谱仪 (Atomic absorption spectrometer, AAS) 测定清液中 Pb^{2+} 浓度,并计算其吸附效率 (%) 和吸附容量 (q_e , mg/g), 计算公式如下:

$$\text{吸附效率}(\%) = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100 \quad \text{式 (1)}$$

$$q_e = \frac{(C_0 - C_t) \times V}{m} \quad \text{式 (2)}$$

其中, 吸附效率: 体系中被去除的 Pb^{2+} 浓度与原始浓度的比值, %; C_0 : 原始体系中 Pb^{2+} 的浓度, mg/L; C_t : 吸附过后, 体系中 Pb^{2+} 的浓度, mg/L; q_e : 平衡状态下吸附剂对 Pb^{2+} 的吸附容量, mg/g; V : 铅离子溶液的体积, mL; m : 所用吸附剂的质量, g。

为了探究模拟苹果汁体系对吸附剂吸附性能的影响, 进行 Pb^{2+} 静态吸附实验, L-g-POCM 与 L-g-TOCF 剂量分别为优化后的剂量, Pb^{2+} 浓度为 20 mg/L, 体系的体积为 20 mL, 实验温度为室温 (25 $^{\circ}\text{C}$), 实验时间为 30 min, 用 0.45 μm 水相滤膜过滤后用 AAS 测定清液中 Pb^{2+} 浓度。并计算其吸附效率 (%) 和吸附容量 (q_e , mg/g)。所用模拟苹果汁包括葡萄糖-铅体系、果糖-铅体系、蔗糖-铅体系、复合糖-铅体系、L-苹果酸-铅体系、柠檬酸-铅体系、复合酸-铅体系、复合糖-酸-铅体系。

1.2.5 模拟苹果汁的品质研究 选择复合糖-酸-铅体系模拟苹果果汁, 探究 L-g-POCM 和 L-g-TOCF 对吸附前后模拟苹果汁品质的影响

1.2.5.1 基础指标 基础指标包括 pH、可溶性固形物 (Total soluble solid, TSS)、色值、透光率、糖类含量和有机酸含量。测定方法如下:

pH: 用 pH 计测试吸附前后苹果汁溶液的 pH。

TSS 含量: 参照 GB/T 12143-2008《饮料通用分析方法》中的方法, 用阿贝折光计读取吸附前后苹果汁溶液的可溶性固形物含量。

色值: 参照 GB/T 18963-2012《浓缩苹果汁》中的方法, 取一份待测试样 (吸附前后的模拟苹果汁), 加入等体积的乙醇溶液混匀后静置 30 min, 用 0.22 μm 滤膜过滤后转移至比色皿, 以蒸馏水为参比, 在紫外分光光度计波长 430 nm 处测定吸附前后苹果汁溶液的吸光度。

透光率: 参照 GB/T 18963-2012《浓缩苹果汁》中的方法, 用 1 cm 比色皿, 以蒸馏水为参比, 在紫外分光光度计波长 625 nm 处测定吸附前后苹果汁溶液的透光率。

1.2.5.2 吸附稳定性 吸附稳定性是衡量吸附剂吸附性能的重要指标, 主要从吸附前后吸附剂浸出量和有机质含量进行分析, 对苹果汁的品质影响具有重大意义。其中, L-g-POCM 和 L-g-TOCF 的吸附剂浸出量以 L-赖氨酸的物质的量为标准, 有机质包括果糖、葡萄糖、蔗糖等糖类和 L-苹果酸、柠檬酸等有

机酸。

吸附剂浸出量: 参照 GB 5009.124-2016《食品安全国家标准: 食品中氨基酸的测定》中的方法, 将吸附后的溶液经过水解、过膜后转移至仪器进样瓶, 供全自动氨基酸分析仪测定用, 经过计算可得溶液中赖氨酸的浸出量。

糖类含量: 参照 GB 5009.8-2016《食品安全国家标准: 食品中果糖、葡萄糖、蔗糖、麦芽糖、乳糖的测定》中的方法, 采用 HPLC 测定吸附前后模拟苹果汁中的糖类含量, 并计算其保留率。色谱条件为: 色谱柱为 COSMOSIL Packed Column Sugar-D (4.6 \times 250 mm), 柱温 40 $^{\circ}\text{C}$, 流速: 1.0 mL/min, 进样量: 20 μL , 流动相为 70% 乙腈-水溶液。

有机酸含量: 参照 GB 5009.157-2016《食品安全国家标准: 食品中有机酸的测定》中的方法, 采用 HPLC 测定吸附前后模拟苹果汁中的有机酸含量, 并计算其保留率。色谱条件为: 色谱柱为 CAPECELL PAK MG S5 C₁₈ (4.6 \times 250 mm, 5 μm), 柱温 40 $^{\circ}\text{C}$, 流速: 1.0 mL/min, 进样量: 20 μL , 流动相为 0.1% 磷酸溶液-甲醇。保留率计算公式如下:

$$\text{保留率}(\%) = \frac{\text{吸附后有机质的浓度}}{\text{吸附前有机质的浓度}} \quad \text{式 (3)}$$

1.3 数据处理

所有试验均重复进行 3 次, 结果以平均值 \pm 标准差表示。所有的数据使用 SPSS Statistics 18.0 进行 ANOVA 差异显著性分析及相关性分析, 当 $P < 0.05$ 时表示差异具有显著性。使用 Origin 2023 作图。

2 结果与分析

2.1 吸附剂的表征分析

2.1.1 微观形貌与结构观察 为了观察基质纤维素、氧化纤维素和 L-赖氨酸功能化纤维素的微观形貌和结构变化, 采用扫描电镜对制备的 MCC、POCM、L-g-POCM、CNF、TOCF、L-g-TOCF 吸附剂的表面形貌进行了初步探究。如图 2A 所示, 纯 MCC 为表面粗糙的棒状微米结构, 表面凹陷多而深, 平均粒径约为 20 μm 。使用 NaIO_4 对 MCC 氧化后, 其形状维持棒状不变, 平均粒径增加到 200 μm (图 2B), 其表面变得光滑, 但表面出现联系致密瘦长的“银鱼”结构, 初步判定这是由于 C2-C3 单键的断裂导致 POCM 分子间的作用力变大和团聚现象变强。L-赖氨酸功能化后, 平均粒径下降至 6 μm , 其形状在仍保持棒状结构的基础上同时呈片状发展, 瘦长“银鱼”结构发展成了较致密且不规则分布的球状“泡泡”结构 (图 2C)。初步判定, L-g-POCM 与 MCC、POCM 相比, L-赖氨酸的接枝使表面形貌发生了显著变化。如图 2D 所示, 纯 CNF 为表面光滑的丝状纳米结构, 团聚缠绕现象严重, 平均粒径约为 9.1 nm。使用 TEMPO 氧化体系对 CNF 氧化后, 平均粒径降低到 7.4 nm (图 2E), 团聚缠绕现象加剧,

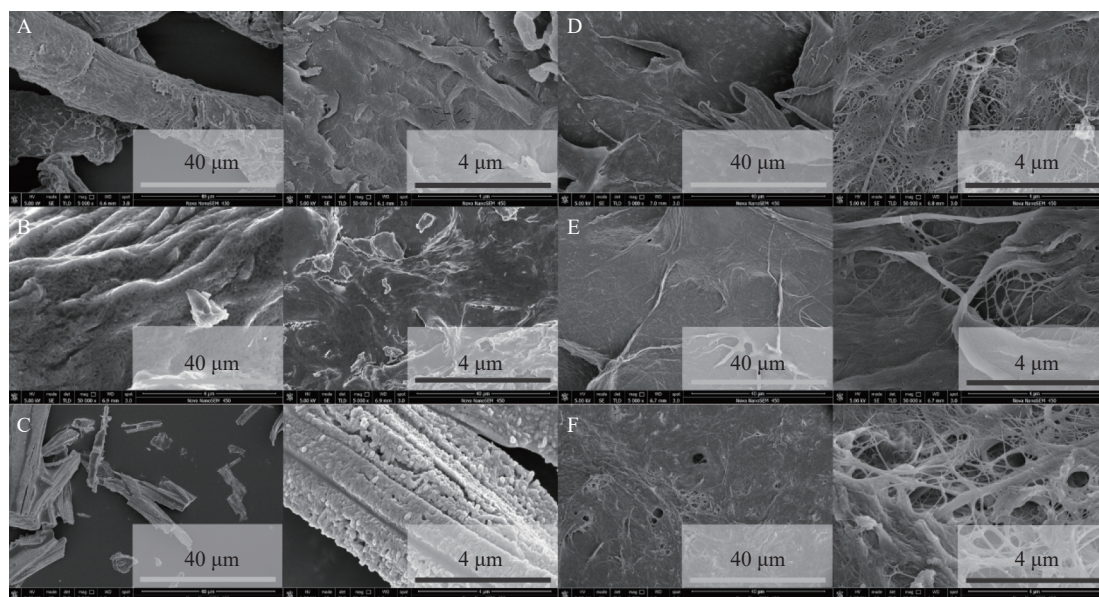


图 2 纤维素基材料在不同倍数下的 SEM 微观形貌图

Fig.2 SEM images at different scales of Cellulose-based materials

注: A. MCC; B. POCM; C. L-g-POCM; D. CNF; E. TOCF; F. L-g-TOCF。

非团聚的网状结构更为松散,初步判定这是由于 C6 伯羟基的氧化没有改变纤维素的基本骨架结构,但电荷的产生增强了分子间作用力、加重了团聚缠绕现象。但 L-赖氨酸功能化后,平均粒径下降至 8.5 nm,整体变得透明与肿胀,L-赖氨酸的接枝缓解了团聚缠绕现象(图 2F)。L-g-POCM、L-g-TOCF 材料在制备过程的形态和尺寸变化初步验证了引发活化和接枝的成功。

2.1.2 元素分布分析 为了进一步观察 L-g-POCM、L-g-TOCF 的内部结构,采用 SEM-EDS、XPS 进行 C、N、O 的元素分析,L-g-POCM、L-g-TOCF 的 SEM-EDS 元素分布分别如图 3A、图 3B 所示,利用

面扫得到的元素分布表如表 1 所示。L-g-TOCM 中氮元素的原子百分比为 8.60%;而 L-g-TOCF 中氮元素的原子百分比为 6.27%,证明 L-g-POCM、L-g-TOCF 中氮元素的存在进一步证明了赖氨酸成功地被接枝在 MCC 上,见表 1。

2.1.3 表面官能团分析 用 FT-IR 表征了原纤维素和改性材料的官能团变化。如图 4A、图 4B 所示,MCC、L-g-POCM、CNF、L-g-TOCF 在 3334、1632、1425、1322、1163 和 1033 cm^{-1} 处具有相同的峰值,分别对应-OH 拉伸振动峰、-OH 弯曲振动吸收峰、H-C-H 面内弯曲振动峰、O-C-H 面内弯曲振动峰、C-O-C 不对称拉伸振动峰和 C-O 拉伸振动峰。其

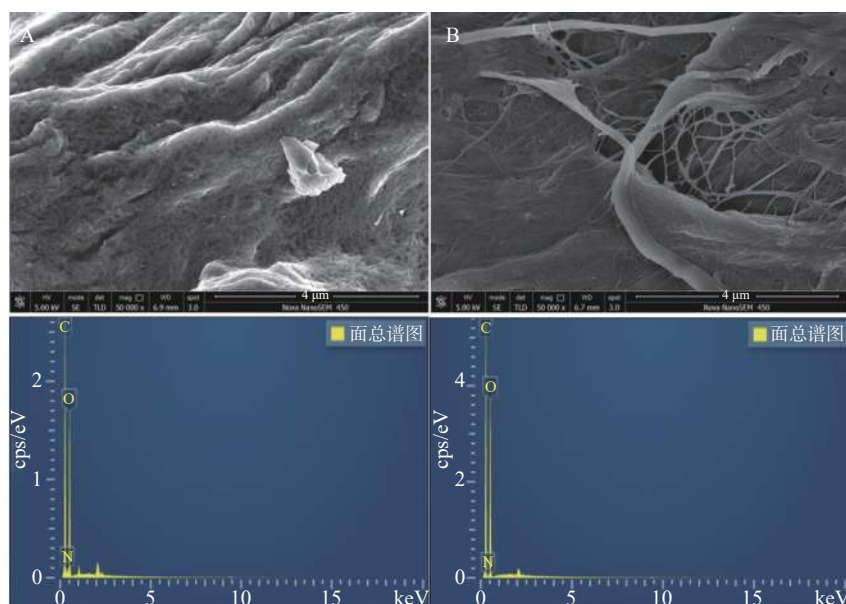


图 3 吸附剂的 EDS 能谱图

Fig.3 EDS spectra of the adsorbents

注: A. L-g-POCM; B. L-g-TOCF。

表1 由SEM-EDS分析得到的L-g-POCM、L-g-TOCF的元素分析

Table 1 Elemental analysis of L-g-POCM and L-g-TOCF from SEM-EDS

元素	L-g-POCM		L-g-TOCF	
	(wt%)	原子百分比	(wt%)	原子百分比
C	48.09	54.92	45.553	52.15
N	5.06	4.95	8.60	8.44
O	46.85	40.13	45.87	39.41
总量	100.00	100.00	100.00	100.00

中, 1163 和 1033 cm^{-1} 处的拉伸振动峰代表葡萄糖环的骨架振动^[39]。证明改性后 MCC 和 CNF 骨架结构不变, 说明 L-赖氨酸的接枝并没有破坏纤维素的基本骨架结构。NaIO₄ 选择性地断裂 MCC 的 C2 和 C3 上的 C-C 键, 将其氧化为醛基, 使其在 3334 cm^{-1} 处的吸收峰变窄, 吸光度降低。-NH₂ 的吸收峰在 3300~3500 cm^{-1} 之间, 通常与 -OH 的吸收峰重叠^[39], 而在图 4A 中, 3334 cm^{-1} 处的拉伸振动峰宽度变化不大, 证明了 N-H 吸收峰的存在, 间接证明了 L-赖氨酸成功接枝到 MCC 表面。每个 L-赖氨酸分子有一个羧基和两个氨基, 而 L-g-POCM 在 1406 cm^{-1} 处有羧基-OH 的弯曲振动吸收峰^[40], 证明了 L-g-POCM 的接枝是通过 L-赖氨酸上的 -NH₂ 与 POCM 上-CHO 的还原胺化反应实现的。

CNF 和 L-g-TOCF 的 FTIR 光谱如图 4B 所示。TEMPO 氧化体系成功地将 C6 上的羟基氧化为羧

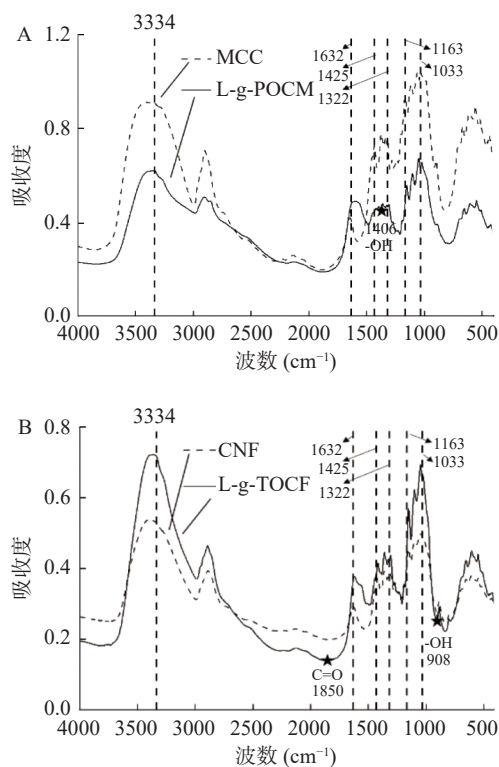


图4 改性前后材料的傅里叶红外谱图

Fig.4 Fourier transform infrared spectra of materials before and after modification

注: A. MCC、L-g-POCM; B. CNF、L-g-TOCF。

基^[38]。1850 cm^{-1} 处的羧基 C=O 弯曲振动峰和 908 cm^{-1} 处的 -OH 平面外弯曲振动峰均证明 L-赖氨酸成功接枝 CNF, 且接枝过程中 L-赖氨酸羧基未参与反应。因此, L-赖氨酸的 -NH₂ 与 TOCF 的 -COOH 缩合制备了 L-g-TOCF。

2.1.4 比表面积及孔径分析 图 5 为 L-g-POCM 和 L-g-TOCF 经 BET 分析后的氮气吸附-脱附等温曲线。二者都表现出 IV 型吸附-脱附等温线, 且回滞环均接近 H3 型, 这表明吸附剂中存在介孔结构, 有利于对铅离子吸附过程的进行。MCC、CNF、L-g-POCM 和 L-g-TOCF 的比表面积、孔容及孔径参数如表 2 所示。与 MCC、CNF 相比, 改性后材料添加了 L-赖氨酸, 具有更高的比表面积和孔容, 为吸附过程提供了更多的有效吸附位点, 更有利于吸附。

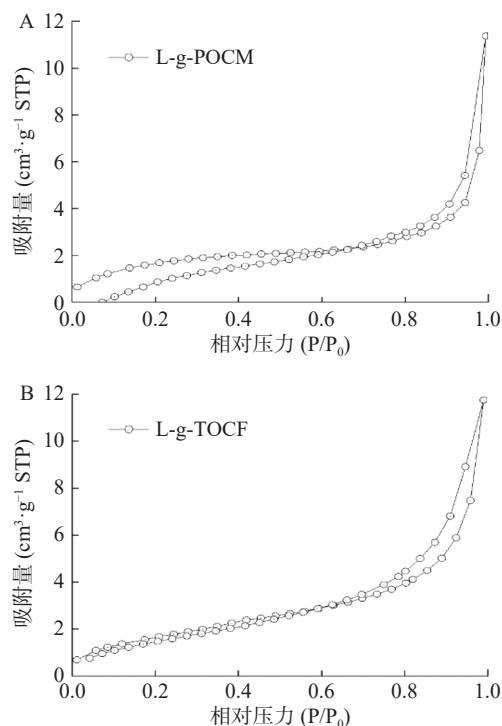


图5 吸附剂的 BET 分析图

Fig.5 BET analysis of the adsorbents

注: A. L-g-POCM; B. L-g-TOCF。

表2 L-g-POCM 和 L-g-TOCF 的 BET 拟合参数

Table 2 BET fitting parameters of L-g-POCM and L-g-TOCF

样品	比表面积(m^2/g)	孔容(m^3/g)	孔径(nm)
MCC	2.0968	0.0092	17.6206
CNF	5.6853	0.0127	8.9547
L-g-POCM	6.4148	0.0176	10.9675
L-g-TOCF	6.3119	0.0182	11.5200

2.1.5 热稳定性分析 图 6 表现了 L-g-POCM 和 L-g-TOCF 的 TG 和 DTG 分析曲线。L-g-POCM 在 28.6 $^{\circ}\text{C}$ 开始缓慢减重损失, 一直到 333.2 $^{\circ}\text{C}$ 处损失率为 39.55%; 再经过一段时间的升温, L-g-POCM 开始快速分解, 直至 554 $^{\circ}\text{C}$ 处损失率 79.97%, 最终在 701.6 $^{\circ}\text{C}$ 处达到平衡, 此时剩余样品质量 28.19%。

随着温度的升高, L-g-POCM 的 DTG 曲线呈现出三个峰形, 峰形的拐点分别为 224 °C、333.2 °C 和 381 °C。L-g-TOCF 在 27.41 °C 开始缓慢减重损失, 主要是水分蒸发和低分子化合物的分解, 一直到 312.4 °C 处损失率为 16.18%, 然后, 随着温度的继续升高, 试样在进一步快速分解, 312.4 °C 同时也是 L-g-TOCF 的初始降解温度, 直至 366.6 °C 处损失率高达 63.72%, 最终在 701.2 °C 处达到平衡, 此时剩余样品质量为 19.38%。随着温度的升高, L-g-TOCF 的 DTG 曲线呈现出一个峰形, 峰形的拐点为 366.6 °C。

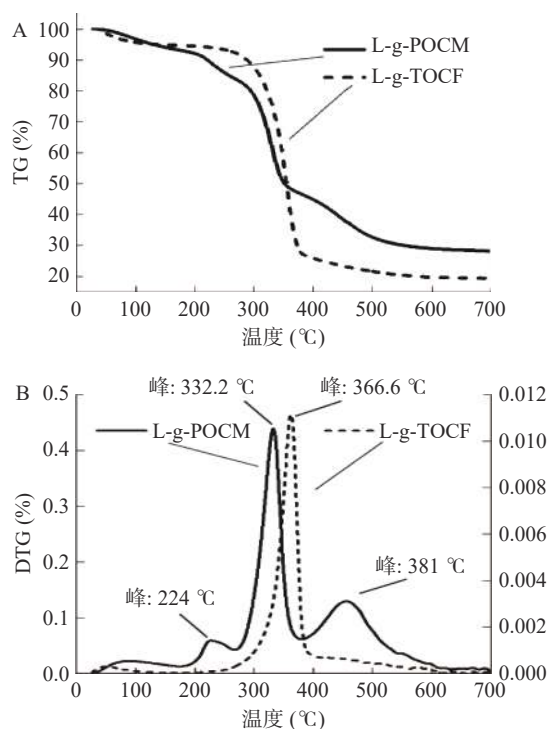


图 6 L-g-POCM 和 L-g-TOCF 的 TG(A) 和 DTG(B) 曲线
Fig.6 Thermogravimetric (TG) (A) and derivative thermogravimetric (DTG) (B) curves of L-g-POCM and L-g-TOCF

2.2 吸附实验

2.2.1 L-赖氨酸功能化纤维素与单一铅体系 图 7 显示了在 0.25~5.0 g/L 剂量范围内, L-g-POCM 对 Pb^{2+} 的吸附效率和吸附容量。当剂量从 0.25 g/L 增加到 0.5 g/L 时, 吸附效率和吸附容量也随之增加, 这是因为随着吸附位点的增加, L-g-POCM 逐渐达到了吸附饱和。当 L-g-POCM 的剂量为 0.5 g/L 时的吸附效率和吸附容量均能达到最高。随着 L-g-POCM 的剂量增加到 1.0 g/L, 吸附效率和吸附容量呈下降趋势, 可能是因为剂量的提高加重了 L-g-POCM 分子间的团聚现象, 导致了吸附位点的隐藏。L-g-POCM 具备“低耗高效”的潜在属性。此时, L-g-POCM 的吸附效率较 MCC 增长了 19.74 倍, 吸附容量增长了 22.63 倍。同样的, 3.0 g/L 的 L-g-TOCF 的吸附效率较 CNF 提高了 77.35%, 吸附容量提高了 98.42%。因此, 在后续的试验探究中, 将选用 0.5 g/L 作为 L-g-POCM 的优化剂量, 3.0 g/L 作

为 L-g-TOCF 的优化剂量。

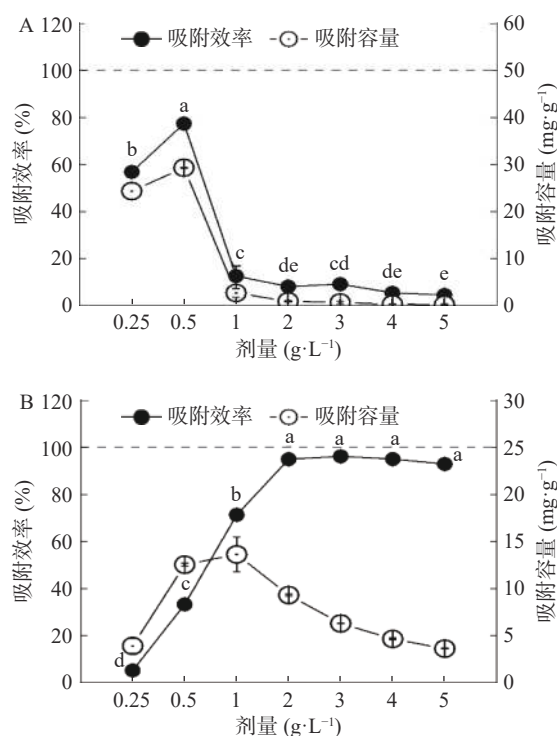


图 7 吸附剂剂量对 Pb^{2+} 吸附性能的影响

Fig.7 Influence of adsorbent dosage on the adsorption properties of Pb^{2+}

注: A. L-g-POCM; B. L-g-TOCF; 不同小写字母表示数据差异显著, $P < 0.05$; 图 8~图 11 同。

2.2.2 L-赖氨酸功能化纤维素与单一糖/铅体系

2.2.2.1 单一果糖/铅体系 如图 8A 所示, L-g-POCM 和 L-g-TOCF 在不同浓度的果糖-铅体系下对 Pb^{2+} 的吸附性能。随着浓度的降低, L-g-POCM 在三个较低浓度下的吸附性能无差异 ($P > 0.05$), L-g-TOCF 的吸附效果显著性增强 ($P < 0.05$)。在果糖存在的条件下, 两种吸附剂的吸附性能被抑制, 其中 L-g-POCM 在最高浓度时的吸附效率为 $9.42\% \pm 0.62\%$, 抑制率为 87.82%, 仅为 L-g-TOCF 的 14.96%, 完全不能做到有效吸附。除此以外, L-g-POCM 和 L-g-TOCF 均能做到有效吸附。随着糖浓度的逐步降低, L-g-POCM 吸附效率的增加主要体现在 1.3 g/L 处和 0.13 g/L 间断崖式增长。在 0.13、0.013、0.0013 g/L 三个糖浓度下, 果糖-铅体系对 L-g-POCM 吸附性能的抑制相对均一。L-g-TOCF 吸附性能的最大抑制率为 34.51%。在各个糖浓度下, 果糖-铅体系对 L-g-TOCF 吸附性能的抑制相对均一。果糖-铅体系对 L-g-POCM 吸附性能的抑制强, 对 L-g-TOCF 的抑制弱, 且抑制效果不均一。

2.2.2.2 单一葡萄糖/铅体系 如图 8B 所示, L-g-POCM 和 L-g-TOCF 在不同浓度的葡萄糖-铅体系下对 Pb^{2+} 的吸附性能, 同一吸附剂在各浓度下的吸附性能存在显著性差异 ($P < 0.05$)。果糖与葡萄糖互为同分异构体。与果糖-铅体系类似地是, L-g-POCM

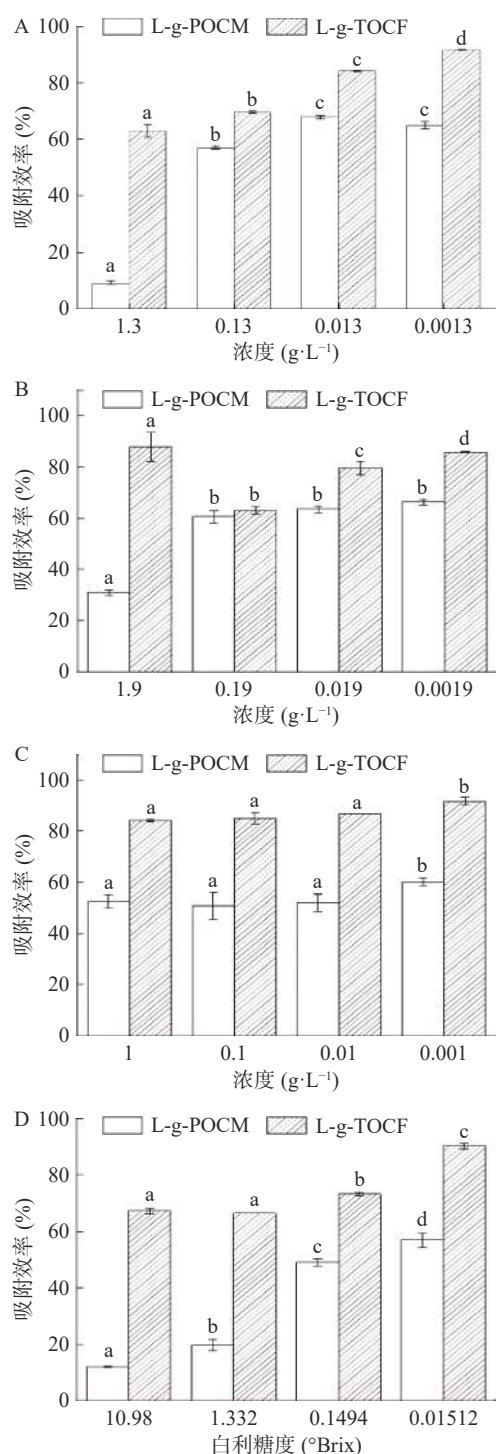


图8 不同条件下的不同糖-铅体系对吸附剂吸附性能的影响

Fig.8 Effects of different brix of saccharides-Pb²⁺ system on adsorbent properties

注: A. 果糖-铅体系; B. 葡萄糖-铅体系; C. 蔗糖-铅体系; D. 复合糖-铅体系; L-g-POCM: 0.5 g/L, L-g-TOCF: 3.0 g/L。

仅在最高糖浓度条件下依旧未能达到有效吸附,抑制率达到了 60.00%,低于果糖-铅体系,同时葡萄糖-铅体系对 L-g-POCM 吸附性能的抑制在 0.19、0.019 和 0.0019 g/L 三个糖浓度下相对均一。随着葡萄糖浓度的降低, L-g-POCM 的吸附效率缓慢提高。L-g-TOCF 的吸附效率在最高浓度时达到了最强的吸附效果,此时葡萄糖的抑制率为 8.66%。在三个糖浓度下,葡萄糖-铅体系对 L-g-POCM 吸附性能的抑制相

对均一。葡萄糖-铅体系对 L-g-POCM 的抑制较强,对 L-g-TOCF 的抑制较弱,且抑制效果不均一。

2.2.2.3 单一蔗糖/铅体系 如图 8C 所示, L-g-POCM 和 L-g-TOCF 在不同浓度下的蔗糖/铅体系的对 Pb²⁺ 的吸附性能, 前三个浓度下的吸附性能不存在显著性差异 ($P>0.05$)。蔗糖/铅体系中, 各个糖浓度下两种吸附剂的吸附性能相对均一, L-g-POCM 的吸附效率集中在 50.86%~60.06%, 最大抑制率为 34.26%; L-g-TOCF 的吸附效率集中在 84.20%~91.65%, 最大抑制率为 12.43%。该体系对两种吸附剂的吸附效率影响不大, 且 L-g-TOCF 更接近于单一铅体系中的效果, 最高可达 91.65%。蔗糖/铅体系对 L-g-POCM 的抑制较强, 对 L-g-TOCF 的抑制较弱。

2.2.2.4 复合糖/铅体系 图 8D 为 L-g-POCM 和 L-g-TOCF 在不同白利糖度的复合糖/铅体系下对 Pb²⁺ 的吸附性能, L-g-POCM 在前两个浓度下的吸附性能不存在显著性差异 ($P>0.05$), L-g-TOCF 在各浓度下的吸附性能存在显著性差异 ($P<0.05$)。在囊括了三种糖的复合糖铅体系中, L-g-POCM 吸附效果的增幅则相对稳定, 分别为 62.98%、149.41%、16.15%, 吸附效率最高为 56.88%, 为单一铅体系时的 73.52%。与 L-g-POCM 一样, 含有蔗糖的单一糖-铅体系对 L-g-TOCF 的吸附效果影响不大, 且接近于单一铅体系中的效果, 最高可达 91.65%。在复合糖-铅体系中, L-g-TOCF 的吸附效果也相对地稳定增长, 分别为 1.30%、10.20%、23.34%, 吸附效率最高为 90.29%, 为单一铅体系时的 93.89%, 在最高白利糖度条件下, L-g-TOCF 对 Pb²⁺ 的吸附效率为 67.30%, 为单一铅体系时的 69.99%。

低白利糖度 (0.01512°Brix~1.332°Brix) 的糖对 L-g-POCM 吸附效果的影响程度遵循以下规律: 总糖>果糖>葡萄糖>蔗糖, 高白利糖度 (10.98°Brix) 的糖对 L-g-POCM 吸附效果的影响程度遵循以下规律: 总糖>果糖>蔗糖>葡萄糖。糖对 L-g-TOCF 吸附效果的影响程度遵循以下规律: 总糖>葡萄糖>果糖>蔗糖。

原因主要如下: 三种糖的浓度不一, 葡萄糖最高, 蔗糖最低, 葡萄糖浓度约为蔗糖的两倍, 但 L-g-POCM 在高浓度葡萄糖体系中对 Pb²⁺ 的去除效果更佳; 果糖的甜度与粘度均为最高, 相对甜度分别为 1.5(果糖)、1.0(蔗糖)和 0.7(葡萄糖), 在糖-铅体系中与 L-g-POCM 发挥着竞争吸附作用, 从而降低了吸附效率; 葡萄糖与果糖互为同分异构体, 同属单糖, 蔗糖为一分子葡萄糖和一分子果糖组成的双糖, 其结构稳定性多强于单糖, 因而不易产生竞争吸附。因此, 糖对纤维素基吸附剂吸附效果的影响属于较弱的竞争吸附, 且对 L-g-POCM 的吸附性能所受影响更大。

2.2.3 L-赖氨酸功能化纤维素与单一酸-铅体系

2.2.3.1 L-苹果酸-铅体系 如图 9A 所示, L-g-POCM 和 L-g-TOCF 在不同浓度的 L-苹果酸-铅体系下对

Pb^{2+} 的吸附性能,同一吸附剂在各浓度下的吸附性能存在显著性差异($P<0.05$)。pH<5 时, L-g-POCM 的吸附性能被强烈抑制,吸附效率低于 10%,最大抑制率为 97.14%; L-g-TOCF 仅在 0.26 g/L 时被强烈抑制,抑制率为 97.11%。L-苹果酸具有较强的酸性和结合能力,从而导致 L-苹果酸对两种吸附剂均有很强的抑制性。

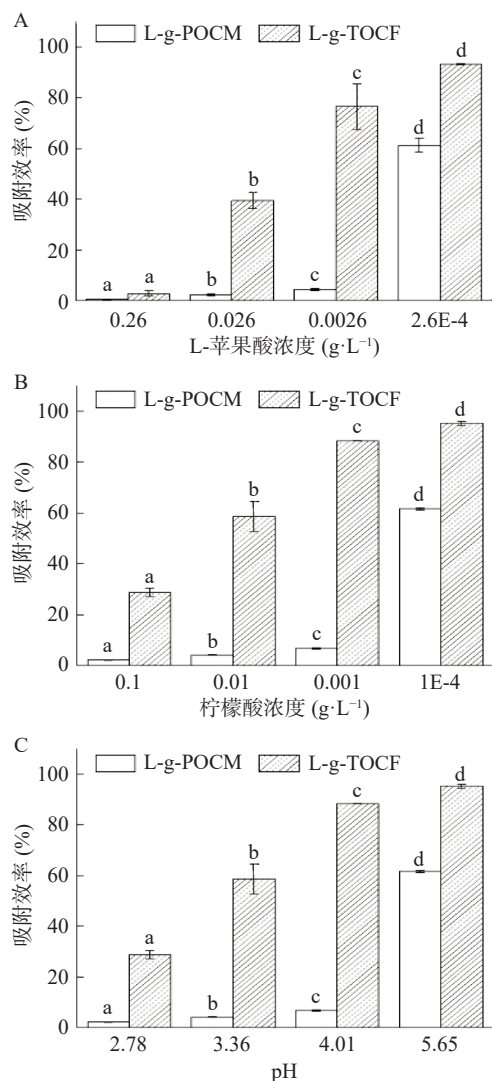


图 9 不同条件下的不同有机酸/铅体系对吸附剂吸附性能的影响,

Fig.9 Effects of different condition of different organic acid/ Pb^{2+} system on adsorbent properties,

注: A. L-苹果酸-铅体系; B. 柠檬酸-铅体系; C. 复合有机酸-铅体系。

2.2.3.2 柠檬酸-铅体系 如图 9B 所示, L-g-POCM 和 L-g-TOCF 在不同浓度的柠檬酸-铅体系下对 Pb^{2+} 的吸附性能,同一吸附剂在各浓度下的吸附性能存在显著性差异($P<0.05$)。在柠檬酸浓度为 0.1 g/L 时, L-g-POCM 的抑制率最大,为 99.44%; L-g-TOCF 的最大抑制率为 70.00%,其吸附性能虽被抑制,但可以在柠檬酸浓度为 0.01 g/L 条件下时达到有效吸附。柠檬酸对 L-g-POCM 的抑制较强,对 L-g-TOCF 的抑制较弱。

2.2.3.3 有机酸-铅体系 图 9C 表现了 L-g-POCM 和 L-g-TOCF 在不同 pH 下的有机酸-铅体系下对 Pb^{2+} 的吸附性能,同一吸附剂在各浓度下的吸附性能存在显著性差异($P<0.05$)。在低 pH 条件下(pH=3.0),酸-铅体系中 L-g-POCM 的吸附效果显著降低($P<0.05$),趋近于零,属于极强的竞争吸附作用。L-g-POCM 与 Pb^{2+} 间的静电吸附作用弱于苹果酸与柠檬酸与 Pb^{2+} 间的吸引力。有研究表明,苹果酸与柠檬酸也可作为重金属离子吸附剂的基质,其本身对重金属离子便有一定的去除效果。L-g-TOCF 的吸附效果在低 pH 条件下也显著降低($P<0.05$),但 L-g-TOCF 与 Pb^{2+} 间的静电吸附作用稍弱于苹果酸与柠檬酸与 Pb^{2+} 间的吸引力,在各有机酸浓度降低时, L-g-TOCF 的吸附性能得到极大的恢复。

酸对 L-g-POCM 与 L-g-TOCF 吸附性能的影响程度遵循以下规律:总酸>L-苹果酸>柠檬酸。推测 L-苹果酸与柠檬酸对吸附剂存在竞争吸附。此外,在低 pH 条件下,羧基在高 pH(4~6)下脱质子吸附带正电的重金属离子。但当 H^+ 的含量过高时,吸附剂难以有效发挥作用^[41]。酸-铅体系成酸性,且在高浓度有机酸条件下, pH 为 2.78~3.07,酸性较强。在强酸性条件下, H^+ 与吸附剂也存在竞争性吸附。由此可见, H^+ 与吸附位点之间的静电引力高于 Pb^{2+} 与吸附位点之间的静电引力,吸附剂上的 -COOH 结构更加稳定^[41]。有机酸对于纤维素基吸附剂吸附效果的影响属于较强的竞争吸附,且 L-g-POCM 的吸附效果所受影响更大。

2.2.4 L-赖氨酸功能化纤维素与复合糖-酸-铅体系

四个不同条件与上述一致,以 TSS 与 pH 进行区分,并分别以 I (TSS: 10.98, pH: 2.78)、II (TSS: 1.332, pH: 3.36)、III (TSS: 0.1494, pH: 4.01)、IV (TSS: 0.01512, pH: 5.65) 表示,结果如图 10 所示, L-g-POCM 在各浓度下的吸附性能存在显著性差异($P<0.05$), L-g-TOCF 在前两个浓度下的吸附性能存在显著性差异($P<0.05$)。各条件下的复合糖-酸体系对吸附剂吸附性能的影响程度遵循以下规律:糖/酸>总酸>总糖。在低 pH 条件下, L-g-POCM 与 L-g-TOCF 对 Pb^{2+} 的吸附效率分别为 0.91% 和 3.70%,分别仅为单一铅体系最大吸附效率的 1.18% 和 3.85%。主要是因为酸和糖均对吸附剂吸附 Pb^{2+} 有的竞争作用,复合糖-酸体系强化了竞争作用。但在高 pH 条件下,酸性减弱,糖类含量降低, pH 回升至 4~5.76, TSS 降低, L-g-TOCF 的表现良好,最高吸附效率为 83.71%。

2.3 模拟苹果汁品质研究

2.3.1 基础指标 为了探究 L-g-POCM 和 L-g-TOCF 在条件 I、II、III、IV 下吸附 Pb^{2+} 后对模拟苹果汁品质的影响,对比了吸附前后模拟果汁的 TSS、色值、透光率和 pH。由图 11 可知,吸附前后,吸附剂的添加对模拟苹果汁的 TSS、色值和透光率无显著影响($P>0.05$)。

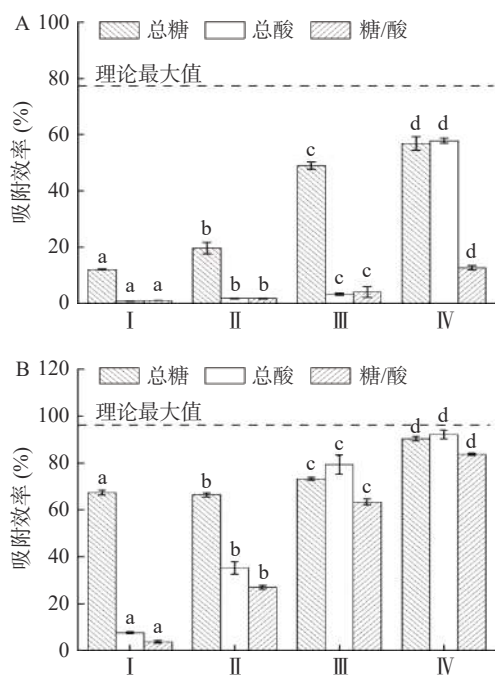


图 10 不同条件下的糖-酸-铅体系对吸附剂吸附性能的影响
Fig.10 Effects of different dilutions of sugar-acid-Pb²⁺ system on adsorbent properties of
注: A. L-g-POCM(0.5 g/L); B. L-g-TOCF(3.0 g/L)。

pH 和 TSS 值的变化结果表明吸附前后,在不同条件下,吸附剂的添加对模拟苹果汁的 pH 有显著影响($P<0.05$)。但对高糖度低 pH 的模拟苹果汁种无显著影响($P>0.05$),原因如下:a.在高酸性条件下,L-g-POCM 和 L-g-TOCF 的吸附性能被抑制;b.L-苹果酸和柠檬酸的在模拟苹果汁体系中较稳定,能够很好的保留在体系中,从而达到不影响苹果汁风味的目的。

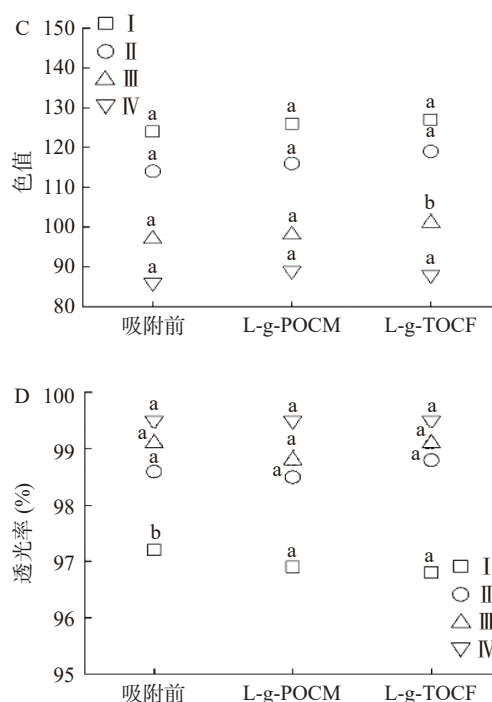
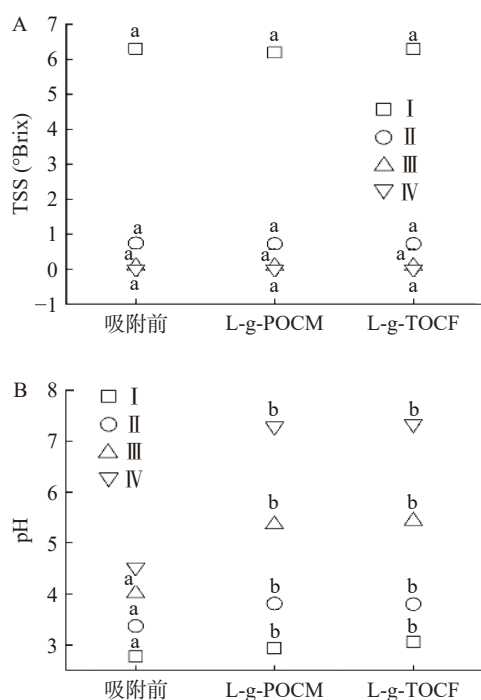
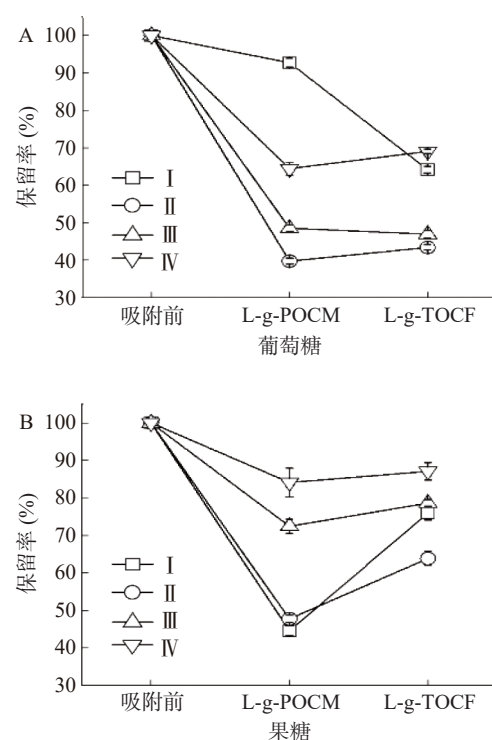


图 11 L-g-POCM(0.5 g/L)与 L-g-TOCF(3.0 g/L)吸附后对模拟苹果汁中品质的影响,
Fig.11 Effect of adsorption of L-g-POCM (0.5 g/L) and L-g-TOCF (3.0 g/L) on quality of simulated apple juice
注: A. TSS; B. pH; C. 色值; D. 透光率。

2.3.2 吸附稳定性 结果可得,经 L-g-POCM 和 L-g-TOCF 吸附后的模拟苹果汁中的 L-赖氨酸含量分别为 4.4 和 16.8 mmol L⁻¹,浓度极低,对苹果汁品质的影响较小。图 12~图 13 分别描述了吸附前后对糖类、有机酸的保留率。

经 L-g-POCM 吸附后,葡萄糖在条件 I 下保留率达 92.71%±1.21%,其他条件下保留率减少,说明



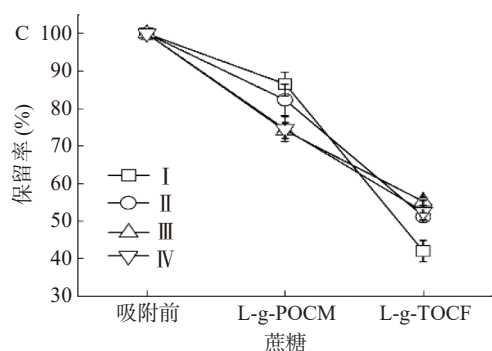


图 12 吸附后糖类的保留率

Fig.12 Residual rate of sugars after adsorption

注: A. 葡萄糖; B. 果糖; C. 蔗糖。

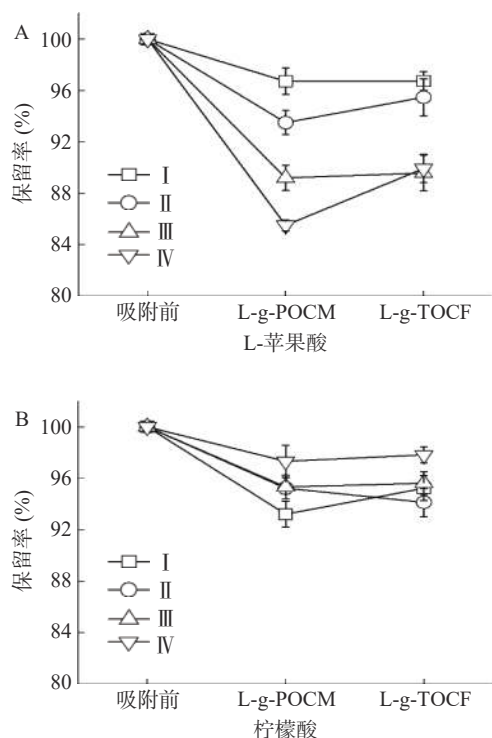


图 13 吸附后有机酸的保留率

Fig.13 Residual rate of organic acids after adsorption

注: A. L-苹果酸; B. 柠檬酸。

被吸附到 L-g-POCM 表面;蔗糖在各条件下保留率均较高,最高保留率为 $86.55\% \pm 3.15\%$;果糖在条件 I 和 II 下较易被吸附到 L-g-POCM 表面。相比于 L-g-POCM, L-g-TOCF 更容易吸附糖类物质,葡萄糖和蔗糖的保留率均低于 70%,可能是因为 L-g-TOCF 的丝状结构存在对粘性糖类物质的物理吸附作用,因此 L-g-POCM 的吸附稳定性强于 L-g-TOCF。经 L-g-POCM 和 L-g-TOCF 吸附后,L-苹果酸在条件 I、II、III、IV 下的保留率保持在 $85.5\% \sim 96.74\%$,柠檬酸的保留率保持在 $93.21\% \sim 97.83\%$ 。说明吸附剂本身与有机酸之间没有强的物理或化学吸附作用。

在含糖类和有机酸的体系中 L-g-TOCF 的性能远优于 L-g-POCM,可以很好地去除低酸类果汁中的 Pb^{2+} ,比如说香蕉、西瓜、番茄等。两者在高酸类

果汁和中酸果汁中的去除仍有所欠缺,在后续的实验 中,将关注不同改性纤维素对 Pb^{2+} 的吸附效果,以期 拓宽 pH 的适用范围达到更高的吸附效能。

3 结论

以纤维素为基质,绿色、无毒害的赖氨酸为单 体,通过自由基聚合反应制成吸附剂,研究了单一铅 体系和复合糖/酸/铅体系中吸附剂对 Pb^{2+} 的吸附效 果。在单一铅体系中,不同氧化法制得的 L-g-POCM 和 L-g-TOCF 吸附剂对 Pb^{2+} 均有良好的吸附效果, L-g-POCM 和 L-g-TOCF 分别在含量 0.5 和 3 g/L 处 吸附效率最高。在糖铅体系中,糖对于纤维素基吸附 剂吸附效果的影响属于较弱的竞争吸附。在酸铅体 系中,有机酸对于纤维素基吸附剂吸附效果的影响属 于较强的竞争吸附。糖和酸对 L-g-POCM 的吸附性 能影响更大。在糖酸铅体系中,糖和有机酸对于纤维 素基吸附剂的影响程度遵循以下规律:糖/酸>总 酸>总糖。在 L-g-POCM 和 L-g-TOCF 吸附剂对模 拟苹果汁的品质研究中,吸附剂的加入对其 TSS、色 值和透光率无显著影响。在高浓度条件下, L-g- POCM 和 L-g-TOCF 对模拟苹果汁的 pH 也没有显 著影响,对有机质的影响在可接受范围内。后续实验 中,将持续关注吸附剂的安全性和糖类的影响机制 研究。

© The Author(s) 2024. This is an Open Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution License (<https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>).

参考文献

- [1] SLOTA M, WASIK M, STOLTNY T, et al. Effects of environmental and occupational lead toxicity and its association with iron metabolism[J]. *Toxicol Appl Pharmacol*, 2022, 434: 115794.
- [2] WANG M, CHEN Z F, SONG W, et al. A review on cadmium exposure in the population and intervention strategies against cadmium toxicity[J]. *Bull Environ Contam Toxicol*, 2021, 106(1): 65-74.
- [3] KUMAR M, SETH A, SINGH A K, et al. Remediation strategies for heavy metals contaminated ecosystem: A review[J]. *Environ Sustainability Indic*, 2021, 12.
- [4] MUNIR N, JAHANGEER M, BOUYAHYA A, et al. Heavy metal contamination of natural foods is a serious health issue: A review[J]. *Sustainability*, 2021, 14(1): 161.
- [5] DOMKA A, JEDRZEJCZYK R, WAZNY R, et al. Endophytic yeast protect plants against metal toxicity by inhibiting plant metal uptake through an ethylene-dependent mechanism[J]. *Plant Cell Environ*, 2022, 46(1): 268-287.
- [6] BHUJBAL S, GAWADE V, SHELAR M. A review on heavy metal contamination in herbals[J]. *J Pharm Res Int*, 2021: 7-16.
- [7] 刘晨,王周利,岳田利,等. 苹果汁中重金属检测方法研究进展[J]. *食品安全质量检测学报*, 2018, 9(16): 4326-4332.
- [8] WANG Z, JACKSON L S, JABLONSKI J E. Factors affecting the levels of heavy metals in juices processed with filter aids[J]. *J Food Prot*, 2017, 80(6): 892-902.
- [9] 冯建国,陶训,张安盛,等. 苹果园农药和重金属污染及其治

- 理对策[J]. 中国农学通报, 1998, 14(3): 29-31. [FENG J G, TAO X, ZHANG A S, et al. The pollution of pesticides and heavy metal in apple orchards and its control countermeasures[J]. Chinese Agricultural Science Bulletin, 1998, 14(3): 29-31.]
- [10] 张翠花, 赵政阳. 陕西苹果产区果实重金属含量水平调查[J]. 西北农业学报, 2006, 15(4): 126-128. [ZHANG C H, ZHAO Z Y. Survey on heavy metals content of fruits in apple production area of shaanxi province[J]. Acta Agri Bore Sin, 2006, 15(4): 126-128.]
- [11] YANG W X, WANG J M, HAN Y, et al. Robust MOF film of self-rearranged UiO-66-NO₂ anchored on gelatin hydrogel via simple thermal-treatment for efficient Pb(II) removal in water and apple juice[J]. Food Control, 2021, 130: 108409.
- [12] LI X K, MING Q Y, CAI R, et al. Biosorption of Cd²⁺ and Pb²⁺ from apple juice by the magnetic nanoparticles functionalized lactic acid bacteria cells[J]. Food Control, 2020, 109.
- [13] ZHANG Y, QU J H, YUAN Y H, et al. Simultaneous scavenging of Cd(II) and Pb(II) from water by sulfide-modified magnetic pinecone-derived hydrochar[J]. J Cleaner Prod, 2022: 341.
- [14] WANG Y, PUSHIRI H, LOOI L J, et al. Applications of biofloculants for heavy metals removal: A systematic review[J]. International Journal of Environmental Research, 2022, 16(5).
- [15] XIANG H, MIN X, TANG C J, et al. Recent advances in membrane filtration for heavy metal removal from wastewater: A mini review[J]. J Water Process Eng, 2022, 49: 103023.
- [16] BAO Y, JIN J, MA M Y, et al. Ion exchange conversion of Na-birnessite to Mg-buserite for enhanced and preferential Cu(2+) removal via hybrid capacitive deionization[J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2022, 14(41): 46646-46656.
- [17] 曾俊, 魏健, 任小娜, 等. 农林副产品基纳米纤维素在食品工业中的应用[J]. 食品工业科技, 2023, 44(9): 431-436. [ZENG J, WEI J, REN X N, et al. Application of agroforestry by-product based nanocellulose in food industry[J]. Sci Technol Food Ind, 2023, 44(9): 431-436.]
- [18] 张爱武, 宋亭, 张丽媛, 等. 玉米秸秆纳米纤维素-淀粉膜的制备工艺优化及性能分析[J]. 食品工业科技, 2022, 43(11): 252-259. [ZHANG A W, SONG T, ZHANG L Y, et al. Preparation process optimization and property analysis of nanocellulose-starch film based on corn straw[J]. Sci Technol Food Ind, 2022, 43(11): 252-259.]
- [19] 赵冬梅, 初小宇, 张勇, 等. 基于纤维素的食物包装材料的进展[J]. 食品工业科技, 2022, 43(5): 432-439. [ZHAO D M, CHU X Y, ZHANG Y, et al. Research progress of food packaging materials based on cellulose[J]. Sci Technol Food Ind, 2022, 43(5): 432-439.]
- [20] 董秀瑜, 唐世英, 杨贺棋, 等. 纳米纤维素的制备及其在食品领域中的应用研究进展[J]. 食品工业科技, 2021, 42(24): 434-444. [DONG X Y, TANG S Y, YANG H Q, et al. Preparation of nano-cellulose in preparation and its application in food field[J]. Sci Technol Food Ind, 2021, 42(24): 434-444.]
- [21] LONG W, OUYANG H, HU X, et al. State-of-art review on preparation, surface functionalization and biomedical applications of cellulose nanocrystals-based materials[J]. Int J Biol Macromol, 2021, 186: 591-615.
- [22] LI Z X, WANG J, XU Y J, et al. Green and sustainable cellulose-derived humidity sensors: A review[J]. Carbohydr Polym, 2021, 270: 118385.
- [23] KHODAYARI A, THIELEMANS W, HIRN U, et al. Cellulose-hemicellulose interactions-A nanoscale view[J]. Carbohydr Polym, 2021, 270: 118364.
- [24] TORLOPOV M A, DROZD N N, PADERIN N M, et al. Hemocompatibility, biodegradability and acute toxicity of acetylated cellulose nanocrystals of different types in comparison[J]. Carbohydrate Polymers, 2021, 269: 118307.
- [25] 任海伟, 徐志航, 邢雪晔, 等. 纳米纤维素的制备、结构性质及应用研究进展[J]. 食品科学, 2023, 44(17): 215-224. [REN H W, XU Z H, XING X Y, et al. Preparation technology, structural properties and its applications of nanocellulose[J]. Food Sci, 2023, 44(17): 215-224.]
- [26] 孙海涛, 邵信儒, 瞿照婷, 等. 玉米秸秆纳米纤维素的制备及表征[J]. 食品科学, 2018, 39(8): 205-211. [SUN H T, SHAO X R, QU Z T, et al. Preparation and characterization of corn straw nanocellulose[J]. Food Sci, 2018, 39(8): 205-211.]
- [27] 王文涛, 韩丽娜, 翟晚松, 等. 微晶纤维素的醚化改性及其在淀粉膜中的应用[J]. 食品科学, 2021, 42(4): 65-71. [WANG W T, HAN L N, ZHAI X S, et al. Etherification of microcrystalline cellulose for application in starch films[J]. Food Sci, 2021, 42(4): 65-71.]
- [28] 陈秉彦, 林晓姿, 李维新, 等. 海藻酸钠-纳米纤维素胶粒对乳酸菌胃肠液耐受性的影响[J]. 食品科学, 2021, 42(3): 179-185. [CHEN B Y, LIN X Z, LI W X, et al. Effects of sodium alginate-nanocellulose beads on the viability of lactic acid bacteria in gastrointestinal fluid[J]. Food Sci, 2021, 42(3): 179-185.]
- [29] 皮荷杰, 廖剑宇, 苗家铭, 等. 棉花秆纤维素/壳聚糖改性蒙脱石复合水凝胶的制备及对 Pb(II)、Cd(II) 的吸附[J]. 塑料工业, 2022, 50(6): 100-108, 148. [PI H J, LIAO J Y, MIAO J M, et al. Preparation of cotton stalk cellulose/chitosan modified Montmorillonite composite hydrogel and adsorption of Pb(II) and Cd(II)[J]. China Plast Ind, 2022, 50(6): 100-108, 148.]
- [30] 李琦琪, 杨桂芳, 刘以凡, 等. 氨基改性纤维素气凝胶吸附 Pb²⁺ 的研究[J]. 纤维素科学与技术, 2022, 30(1): 34-46. [LI Q Q, YANG G F, LIU Y F, et al. Adsorption behavior of Pb²⁺ by amino-modified cellulose aerogel[J]. Cellulose Sci Tech, 2022, 30(1): 34-46.]
- [31] 苏钱斌, 高梦迪, 樊学晶, 等. 新型微晶纤维素基吸附剂在处理工业废水中的应用研究[J]. 应用化工, 2021, 50(11): 3177-3180. [SU Q Y, GAO M D, FAN X J, et al. Application of new microcrystalline cellulose based adsorbent in industrial wastewater treatment[J]. Appl Chem Ind, 2021, 50(11): 3177-3180.]
- [32] 罗业荣, 谢炎坤, 郭玉琨. 纤维素吸附剂相关进展[J]. 高分子通报, 2017(8): 67-71. [LUO Y S, XIE Y K, GUO Y Y. Advances in cellulose adsorbents[J]. Poly Bull, 2017(8): 67-71.]
- [33] YAKOUT A A, EL-SOKKARY R H, SHREADAH M A, et al. Cross-linked graphene oxide sheets via modified extracted cellulose with high metal adsorption[J]. Carbohydr Polym, 2017, 172: 20-27.
- [34] HASAN I, KHAN R A, ALHARBI W, et al. In situ copolymerized polyacrylamide cellulose supported Fe₃O₄ magnetic nanocomposites for adsorptive removal of Pb(II): Artificial neural network modeling and experimental studies[J]. Nanomaterials, 2019, 9(12): 1687-1711.
- [35] GHANBARIAN M, NABIZADEH R, NASSERI S, et al. Potential of amino-riched nano-structured MnFe₂O₄@cellulose for biosorption of toxic Cr(VI): Modeling, kinetic, equilibrium and comparing studies[J]. Int J Biol Macromol, 2017, 104: 465-480.
- [36] HASHEM A, FLETCHER A J, YOUNIS H, et al. Adsorption of Pb(II) ions from contaminated water by 1, 2, 3, 4-butanetetracarboxylic acid-modified microcrystalline cellulose: Isotherms,

kinetics, and thermodynamic studies[J]. *Intl J Biol Macromol*, 2020, 164: 3193–3203.

[37] MOHAMED A L, HASSABO A G, SHAARAWY S, et al. Benign development of cotton with antibacterial activity and metal sorpability through introduction amino triazole moieties and AgNPs in cotton structure pre-treated with periodate[J]. *Carbohydr Polym*, 2017, 178: 251–259.

[38] SIMIAO W, HAOYUAN J, JILAI L. Adsorptive performance and mechanism exploration of l-lysine functionalized celluloses for enhanced removal of Pb(II) from aqueous medium[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2023, 242: 124997.

[39] BISLA V, RATTAN G, SINGHAL S, et al. Green and novel adsorbent from rice straw extracted cellulose for efficient adsorption of Hg(II) ions in an aqueous medium[J]. *Intl J Biol Macromol*, 2020, 161: 194–203.

[40] HU H C, XU H Y, DONG X, et al. Novel kinetics model for the crosslinking reaction of 1,2,3,4-butanetetracarboxylic acid with cellulose within cotton fabrics[J]. *Cellulose*, 2021, 28(8): 5071–5085.

[41] SU Q Q, DENG L, YE Q, et al. KOH-activated geopolymer microspheres recycle Co(II) with higher adsorption capacity than NaOH-activated ones[J]. *ACS Omega*, 2020, 5(37): 23898–23908.