

网络出版时间:2018-12-04 10:11 DOI:10.13207/j.cnki.jnwafu.2019.06.017  
网络出版地址:<http://kns.cnki.net/kcms/detail/61.1390.S.20181204.1010.034.html>

# 模拟胃环境下柚子黄皮纤维素对 $Pb^{2+}$ 的吸附性能

庄远红<sup>1</sup>, 许曦锃<sup>2</sup>, 费鹏<sup>1</sup>, 刘静娜<sup>1</sup>, 庞杰<sup>3</sup>

(1 福建师范大学 生物科学与技术学院,福建 漳州 363000;

2 福州大学 生物科学与工程学院,福建 福州 350002;3 福建农林大学 食品科学学院,福建 福州 350002)

**[摘要]** 【目的】研究柚子黄皮纤维素在模拟人体胃环境下对  $Pb^{2+}$  的吸附效果,为开发廉价的功能性排铅产品提供理论参考。【方法】以柚子黄皮为原料,提取柚子黄皮纤维素,在模拟人体胃环境下,以  $Pb^{2+}$  吸附量和去除率为考察指标,分析人工胃液 pH、吸附时间、柚子黄皮纤维素添加量、 $Pb^{2+}$  初始质量浓度对  $Pb^{2+}$  吸附效果的影响,探索最佳的吸附条件,并研究柚子黄皮纤维素对  $Pb^{2+}$  的吸附平衡及吸附动力学特性,通过红外光谱分析柚子黄皮纤维素与  $Pb^{2+}$  作用的基团。【结果】柚子黄皮纤维素对  $Pb^{2+}$  的最佳吸附条件为:柚子黄皮纤维素添加量 1.0 g/L,  $Pb^{2+}$  初始质量浓度 20 mg/L, 胃液 pH 为 5, 吸附 240 min 达到吸附平衡,在此条件下  $Pb^{2+}$  的最大吸附量为  $(0.662 \pm 0.013)$  mg/g, 去除率为  $(94.83 \pm 0.705)\%$ ;用准二级动力学模型可以较好地拟合柚子黄皮纤维素的吸附过程,表明其对  $Pb^{2+}$  的吸附以化学吸附为主。红外光谱分析表明,−OH 是影响柚子黄皮纤维素吸附  $Pb^{2+}$  的主要基团。【结论】柚子黄皮纤维素对  $Pb^{2+}$  具有一定的吸附作用,可用来开发人体排铅产品。

**[关键词]** 柚子黄皮纤维素;模拟胃环境; $Pb^{2+}$  吸附动力学;红外光谱;人工胃液

**[中图分类号]** TS201.2;TS209

**[文献标志码]** A

**[文章编号]** 1671-9387(2019)06-0132-07

## Adsorption of $Pb^{2+}$ by yellow pomelo peel cellulose in simulated human stomach environment

ZHUANG Yuanhong<sup>1</sup>, XU Xizeng<sup>2</sup>, FEI Peng<sup>1</sup>, LIU Jingna<sup>1</sup>, PANG Jie<sup>3</sup>

(1 College of Biology Science and Technology, Minnan Normal University, Zhangzhou, Fujian 363000, China;

2 College of Biological Science and Engineering, Fuzhou University, Fuzhou, Fujian 350002, China;

3 College of Food Science, Fujian Agriculture and Forestry University, Fuzhou, Fujian 350002, China)

**Abstract:** 【Objective】The adsorption of  $Pb^{2+}$  on yellow pomelo peel cellulose was studied in simulated human gastric environment to provide reference for developing cheap and functional lead-removing products.【Method】Cellulose was extracted from yellow pomelo peel. Using  $Pb^{2+}$  adsorbing capacity and removal rate as indicators, the effects of pH of the gastric environment, adsorption time, adsorbent dosage and initial concentration of  $Pb^{2+}$ , on  $Pb^{2+}$  adsorption capacity of yellow pomelo peel cellulose were analyzed in simulated human gastric environment. Adsorption equilibrium and kinetics were also investigated, and the functional groups bonding with  $Pb^{2+}$  on yellow pomelo peel cellulose were characterized using an infrared spectrometer.【Result】The optimal adsorption conditions were adsorbent dosage of yellow pomelo peel cellulose 1.0 g/L,  $Pb^{2+}$  initial concentration 20 mg/L, pH of gastric juice 5 and time to adsorption equilibrium 240 minutes. The maximum adsorption capacity of  $Pb^{2+}$  was  $(0.662 \pm 0.013)$  mg/g, and the removal rate was  $(94.83 \pm 0.705)\%$  under these conditions. The pseudo-second-order kinetics model fitted well

**[收稿日期]** 2018-04-11

**[基金项目]** 福建省自然科学基金高校联合资助面上项目(2017J01642);福建省教育厅中青年教师教育科研项目(JAT170355);闽南师范大学杰出青年科研人才项目(MJ1602)

**[作者简介]** 庄远红(1981—),女,福建惠安人,讲师,硕士,主要从事功能性食品开发与质量安全研究。

E-mail: yuanhongzhuang@qq.com

with the adsorption process, suggesting that the main process was chemical adsorption. The infrared spectrum indicated that —OH was the main group of yellow pomelo peel cellulose for adsorbing Pb<sup>2+</sup>.【Conclusion】Yellow pomelo peel cellulose had certain adsorption effects on Pb<sup>2+</sup>, and can be used to remove Pb<sup>2+</sup> from human body.

**Key words:** yellow pomelo peel cellulose; simulated stomach environment; lead ions adsorption kinetics; infrared spectrum; artificial gastric juice

铅污染是重金属污染中最严重的问题之一,已成为当前食品安全研究的重点方向之一<sup>[1]</sup>。环境中普遍存在的铅一般会通过饮用水、食物等途径进入人体,其90%储存在骨骼中,10%随血液循环流动而分布到全身各组织和器官<sup>[2]</sup>,在体内的累积量超过一定水平就会损害健康,特别是对婴幼儿的生长发育造成影响。铅在人体中没有任何生理功能,理想的人体含铅量为0<sup>[3]</sup>,然而据报道,我国有一半以上儿童血铅含量超过安全指标<sup>[4-5]</sup>。目前针对中毒患者的口服药物排铅易造成体内必需微量元素失衡,且具有副作用<sup>[6]</sup>。因此,降低体内铅浓度,从日常保健中预防铅中毒,开发廉价的功能性排铅产品至关重要。纤维素是一种多毛细管的立体规整性高分子聚合物,比表面积大<sup>[7]</sup>,有羟基、羧基、磷酸基团等大量的吸附位点<sup>[8]</sup>,具有很强的离子吸附功能,常用于吸附废水中的重金属<sup>[9-11]</sup>。天然纤维素是一类不溶性膳食纤维,具有促进肠胃蠕动、助消化、减肥降脂等作用,而有关天然纤维素吸附肠胃铅的研究很少。柚子是福建漳州平和的特色水果,加工过程中会产生大量的皮渣,本试验拟以柚子黄皮为材料,从中提取天然纤维素,研究其在模拟胃环境下对Pb<sup>2+</sup>的吸附效果,以期为开发廉价的功能性排铅产品提供理论参考。

## 1 材料与方法

### 1.1 材料

柚子皮,由漳州平和蜜柚加工厂提供;硝酸铅(分析纯),西陇化工股份有限公司;胃蛋白酶(1:3 000),上海展云化工有限公司。

JHBE-50S闪式提取器,西安太康生物科技有限公司;UV-1100紫外分光光度计,上海美谱达仪器有限公司;SHZ-D(Ⅲ)循环水式真空泵、RE-301旋转蒸发器、RE-301恒温水油浴锅,巩义市予华仪器有限责任公司;DUG-9030A干燥箱,上海精宏实验设备有限公司;80-2台式电动离心机,金坛科析仪器有限公司;EL20型pH计,梅特勒-托利多仪器上海有限公司;AR124W电子天平,奥豪斯仪器(上

海)有限公司;HQY-C恒温振荡摇床,金坛市鸿科仪器厂;LG0.2型真空冷冻干燥试验机,沈阳新阳速冻设备制造有限公司;NICOLET iS 10型傅里叶红外分光光度计,美国赛默飞世尔公司。

### 1.2 柚子黄皮纤维素的制备

取新鲜柚子皮,去白皮,将黄皮切成8 mm×3 mm的小块,按照每克加5 mL水的比例加入蒸馏水,闪式提取器破碎80 s,然后水蒸气蒸馏40 min,用0.05 mm滤布过滤后,滤渣按液料比5:1加入体积分数40%乙醇,在60 °C水浴上回流浸提60 min,过滤后用蒸馏水洗涤滤渣,经真空冷冻干燥即得柚子黄皮纤维素,粉碎后备用。

### 1.3 人工胃液的配制

将3.2 g胃蛋白酶、2 g NaCl溶于800 mL蒸馏水,用HCl调节pH至1.2,摇匀后加水稀释至1 000 mL即得人工胃液<sup>[12]</sup>。

### 1.4 最佳吸附条件的确定

用Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>精确配制质量浓度为20 mg/L(以Pb<sup>2+</sup>计)的铅标准储备液,使用时用人工胃液稀释成一定质量浓度的标准使用液。称取一定质量的柚子黄皮纤维素,加入一定体积的铅标准使用液,用0.1 mol/L HCl调节溶液至一定pH,置于37 °C下以120 r/min振摇吸附一定时间后,于4 000 r/min条件下离心10 min,取上清液,用Pb(Ⅱ)-XO-CT-MAB分光光度法<sup>[13]</sup>测定吸附前后样品中Pb<sup>2+</sup>的质量浓度,根据以下公式计算柚子黄皮纤维素对Pb<sup>2+</sup>的吸附量和去除率<sup>[14]</sup>。

$$\text{吸附量: } q = \frac{(C_0 - C_e)V}{m}, \quad (1)$$

$$\text{去除率: } \alpha = \frac{(C_0 - C_e)}{C_0} \times 100\%. \quad (2)$$

式中:q为吸附量,mg/g;α为去除率,%;C<sub>0</sub>和C<sub>e</sub>分别为吸附前、后溶液中的Pb<sup>2+</sup>质量浓度,mg/L;V为Pb<sup>2+</sup>标准使用液的体积,L;m为柚子黄皮纤维素的添加质量,g。

#### 1.4.1 人工胃液pH值对Pb<sup>2+</sup>吸附效果的影响

试验设置Pb<sup>2+</sup>初始质量浓度20 mg/L,柚子黄皮纤

维素添加量 0.4 g/L, 吸附时间 240 min, pH 分别为 1, 2, 3, 4, 5, 6。

1.4.2 吸附时间对  $Pb^{2+}$  吸附效果的影响 试验设置  $Pb^{2+}$  初始质量浓度 20 mg/L, 柚子黄皮纤维素添加量 0.4 g/L, 人工胃液 pH=5, 吸附时间分别为 0, 15, 30, 45, 60, 90, 120, 150, 210, 270, 330, 390 min。

1.4.3 柚子黄皮纤维素添加量对  $Pb^{2+}$  吸附效果的影响 设置  $Pb^{2+}$  初始质量浓度 20 mg/L, 人工胃液 pH=5, 吸附时间 240 min, 柚子黄皮纤维素的添加量分别为 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0, 1.2 g/L。

1.4.4  $Pb^{2+}$  初始质量浓度对吸附效果的影响 试验设置柚子黄皮纤维素的添加量 1.0 g/L, 人工胃液 pH=5, 吸附时间 240 min,  $Pb^{2+}$  初始质量浓度分别为 10, 15, 20, 25, 30, 35 mg/L。

## 1.5 吸附动力学

利用 Lagergren 准一级动力学模型、准二级动力学模型、Weber 和 Morris 颗粒内部扩散模型<sup>[8,12]</sup>拟合柚子黄皮纤维素的  $Pb^{2+}$  吸附动力学数据。

(1) Lagergren 准一级吸附动力学模型:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (3)$$

(2) 准二级动力学方程<sup>[15]</sup>:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (4)$$

(3) Weber 和 Morris 颗粒内部扩散模型:

$$q_t = k_{id} t^{0.5} + C \quad (5)$$

式中:  $t$  为吸附时间, min;  $q_e$  和  $q_t$  分别表示吸附平衡及  $t$  时的吸附量, mg/g;  $k_1$  是 Lagergren 准一级吸附速率常数,  $\text{min}^{-1}$ ;  $k_2$  是准二级吸附速率常数,  $\text{g}/(\text{mg} \cdot \text{min})$ ;  $k_{id}$  是内扩散速率常数,  $\text{mg}/(\text{g} \cdot \text{min}^{0.5})$ ;  $C$  为常数, mg/g,  $C$  值越大, 则边界

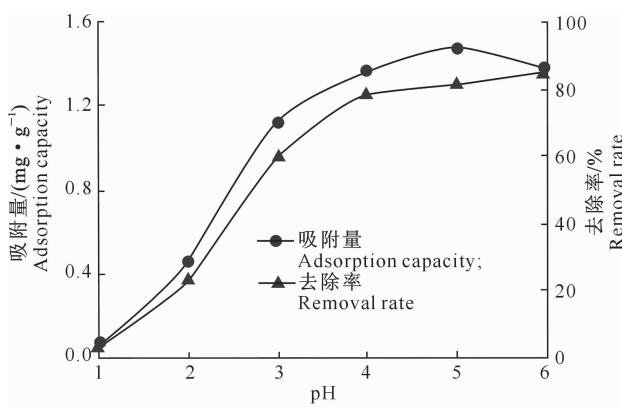


图 1 人工胃液 pH 值对柚子黄皮纤维素吸附  $Pb^{2+}$  效果的影响

Fig. 1 Effect of pH of artificial gastric liquid on yellow pomelo peel cellulose adsorbed  $Pb^{2+}$

层厚度越大, 对吸附的影响也越大。

分别采用上述 3 种模型对人工胃液 pH 为 3, 4, 5 和 6 时, 柚子黄皮纤维素对  $Pb^{2+}$  的吸附数据进行拟合。

## 1.6 红外光谱分析

红外光谱是一种分析、表征和鉴定物质材料表面官能团的高效方法。将吸附  $Pb^{2+}$  前、后的柚子黄皮纤维素干燥后, 采用傅里叶红外光谱仪进行红外光谱分析, 测试条件: 波数  $4\,000\sim500\text{ cm}^{-1}$ , 扫描 16 次, 分辨率  $4\text{ cm}^{-1}$ , DTGS 检测器<sup>[16]</sup>。

## 2 结果与分析

### 2.1 柚子黄皮纤维素吸附条件的确定

#### 2.1.1 人工胃液 pH 值对 $Pb^{2+}$ 吸附效果的影响

从图 1 可以看出, 随着人工胃液 pH 的增大, 柚子黄皮纤维素对  $Pb^{2+}$  的去除率逐渐增大,  $pH > 4$  后  $Pb^{2+}$  去除率增加缓慢; 吸附量呈先上升后下降的趋势, 由 pH 为 1 时的 0.07 mg/g 上升到 pH 为 5 时的 1.47 mg/g, 增加了 20 倍, 而  $pH > 5$  后, 黄皮纤维素对  $Pb^{2+}$  的吸附量又开始下降; 这可能是因为在 pH 较低时, 随着 pH 的增大,  $H^+$  浓度减小,  $H^+$  与  $Pb^{2+}$  之间的竞争吸附作用减弱, 柚子黄皮纤维素表面的吸附位点更多地被  $Pb^{2+}$  占据, 导致  $Pb^{2+}$  吸附量迅速增大; 而当  $pH > 5$  时, 溶液中的  $OH^-$  增多, 与纤维素上的吸附位点(如-OH)产生对  $Pb^{2+}$  的竞争结合, 并以悬浊态分散在溶液中, 导致  $Pb^{2+}$  的吸附量下降。综合不同 pH 条件下柚子黄皮纤维素对  $Pb^{2+}$  吸附量与去除率的变化趋势来看, 人工胃液 pH 为 5 时吸附效果最佳。

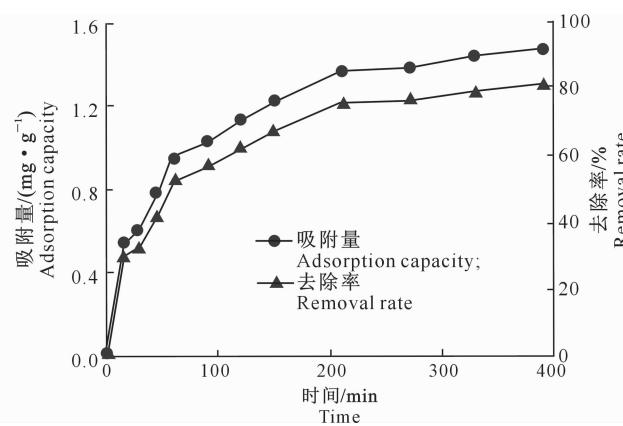


图 2 吸附时间对柚子黄皮纤维素吸附  $Pb^{2+}$  效果的影响

Fig. 2 Effect of adsorption time on yellow pomelo peel cellulose adsorbed  $Pb^{2+}$

2.1.2 吸附时间对Pb<sup>2+</sup>吸附效果的影响 从图2可以看出,随着吸附时间的延长,柚子黄皮纤维素对Pb<sup>2+</sup>的吸附量和去除率均逐渐增大,240 min以后基本达到吸附平衡。吸附过程可分为两个阶段:快速吸附阶段和吸附平衡阶段<sup>[17]</sup>。本试验中快速吸附阶段主要发生在吸附初期(0~240 min),Pb<sup>2+</sup>吸附在黄皮纤维素的外表面,吸附速率较快,但随着吸附时间的延长,溶液中的Pb<sup>2+</sup>浓度逐渐降低,溶液与纤维素表面的Pb<sup>2+</sup>浓度梯度降低,同时Pb<sup>2+</sup>向黄皮纤维素内部扩散的阻力逐渐增大,导致吸附速率变慢;吸附后期(240~400 min),纤维素的吸附位点被占满,达到吸附-解吸动态平衡阶段,此时吸附量和去除率趋于稳定<sup>[18]</sup>,因此柚子黄皮纤维素对Pb<sup>2+</sup>的吸附持续240 min可获得较高的吸附量和去除率。

2.1.3 柚子黄皮纤维素添加量对Pb<sup>2+</sup>吸附效果的影响 从图3可以看出,随着柚子黄皮纤维素添加量的增大,其对Pb<sup>2+</sup>的吸附量迅速降低,当添加量由0.2 g/L增大至1.2 g/L时,吸附量由1.05 mg/g降至0.5 mg/g。人工胃液中Pb<sup>2+</sup>的去除率随柚子黄皮纤维素添加量的增大表现为先迅速上升,后缓慢增大并趋于稳定,这是因为随着柚子黄皮纤

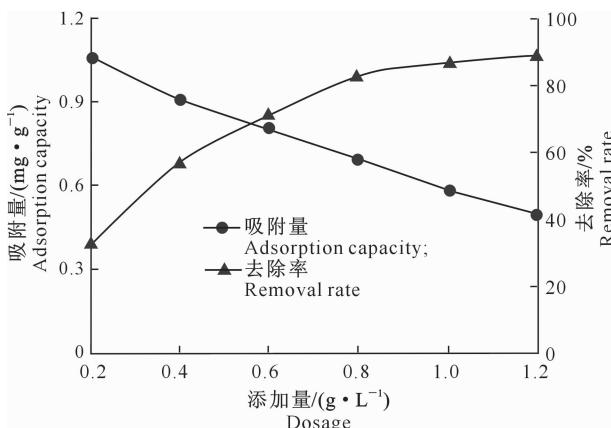


图3 柚子黄皮纤维素添加量对其吸附Pb<sup>2+</sup>效果的影响

Fig. 3 Effect of addition amount of yellow pomelo peel on cellulose adsorbed Pb<sup>2+</sup>

2.1.5 最佳吸附条件验证 试验设置柚子黄皮纤维素添加量1.0 g/L,人工胃液pH=5,Pb<sup>2+</sup>初始质量浓度20 mg/L,于37 °C吸附240 min达到吸附平衡,获得最佳条件下柚子黄皮纤维素在模拟胃环境中对Pb<sup>2+</sup>的最大吸附量为(0.662±0.013) mg/g,去除率为(94.83±0.705)%。

## 2.2 柚子黄皮纤维素对Pb<sup>2+</sup>的吸附动力学

由表1可以看出,准二级动力学方程模型的相

维素添加量的增大,其吸附活性位点增多,从而促进了对Pb<sup>2+</sup>的吸附,使去除率增大;在Pb<sup>2+</sup>质量浓度一定的情况下,溶液中的Pb<sup>2+</sup>被吸附趋于完全时,即使增加黄皮纤维素用量,去除率也不再提高。综合柚子黄皮纤维素对Pb<sup>2+</sup>吸附量与去除率的变化趋势来看,柚子黄皮纤维素的添加量以1.0 g/L为宜。

2.1.4 Pb<sup>2+</sup>初始质量浓度对吸附效果的影响 从图4可以看出,柚子黄皮纤维素对Pb<sup>2+</sup>的吸附量随着Pb<sup>2+</sup>初始质量浓度的增大而逐渐增加,由10 mg/L时的0.33 mg/g上升到35 mg/L时的1.05 mg/g,增加了2倍,而Pb<sup>2+</sup>的去除率呈下降趋势。这是由于随着Pb<sup>2+</sup>初始质量浓度的增大,单位体积人工胃液内Pb<sup>2+</sup>数量增加,产生的传质推动力增大,Pb<sup>2+</sup>的扩散速率加快,从而促进了柚子黄皮纤维素对Pb<sup>2+</sup>的吸附,因此吸附量增加;当黄皮纤维素添加量一定时,其表面活性位点所能吸附的Pb<sup>2+</sup>量是一定的,所以随着Pb<sup>2+</sup>初始质量浓度的增大,去除率逐渐降低。综合柚子黄皮纤维素对Pb<sup>2+</sup>吸附量与去除率的变化趋势来看,Pb<sup>2+</sup>的初始质量浓度以20 mg/L为宜。

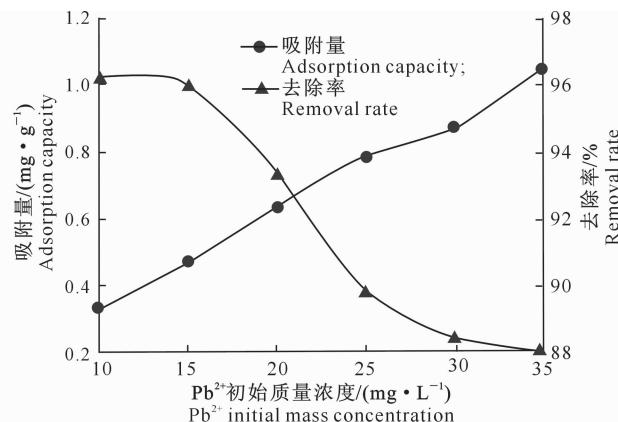


图4 Pb<sup>2+</sup>初始质量浓度对柚子黄皮纤维素吸附Pb<sup>2+</sup>效果的影响

Fig. 4 Effect of the initial mass concentration of Pb<sup>2+</sup> on yellow pomelo peel cellulose adsorbed Pb<sup>2+</sup>

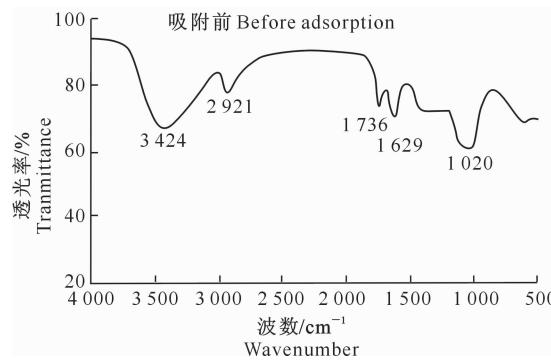
关系数R<sup>2</sup>在0.9825~0.9934,明显高于其他2种模型,能较好地拟合柚子黄皮纤维素对Pb<sup>2+</sup>的吸附动力学数据,说明柚子黄皮纤维素对Pb<sup>2+</sup>的吸附过程符合准二级动力学模型,吸附速率由纤维素表面吸附空位数决定,吸附过程主要受吸附剂与吸附质之间的化学反应或电子共享、电子转移的化学吸附机理控制<sup>[19-20]</sup>。

表 1 柚子黄皮纤维素吸附  $Pb^{2+}$  的动力学模型拟合参数Table 1 Parameters of kinetic models of yellow pomelo peel cellulose adsorbed  $Pb^{2+}$ 

pH	Weber 和 Morris 颗粒内部扩散模型 Particle diffusion model		准一级动力学模型 Pseudo-first order kinetic model		准二级动力学模型 Pseudo-second-order kinetic model		测值 Measured value $q_e$		
	$k_{id}$	$R^2$	$k_1$	$q_e$	$R^2$	$k_2$			
3	0.046 3	0.917 0	0.014 7	0.94	0.990 5	0.018 8	1.25	0.993 4	1.11
4	0.063 9	0.907 3	0.014 6	1.38	0.970 2	0.009 5	1.67	0.987 4	1.36
5	0.060 6	0.933 6	0.018 3	1.48	0.901 2	0.014 3	1.60	0.986 2	1.47
6	0.064 1	0.900 8	0.019 5	1.79	0.919 9	0.009 1	1.73	0.982 5	1.37

### 2.3 柚子黄皮纤维素吸附 $Pb^{2+}$ 的红外光谱分析

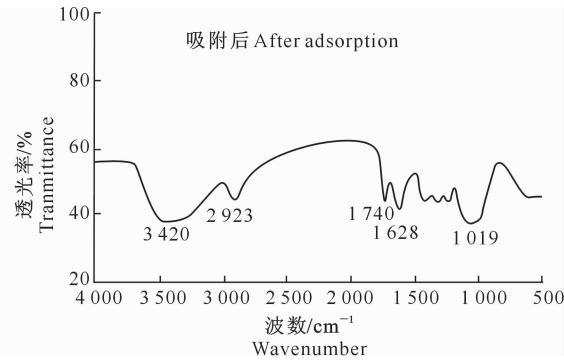
由图 5 可以看出,在吸附前、后相同的波数范围内,柚子黄皮纤维素出现了相似的振动吸收峰,说明吸附前、后其官能团相似,但是吸附后吸收峰强度的变化说明柚子黄皮纤维素结构发生了改变。吸附  $Pb^{2+}$  前柚子黄皮纤维素在  $3420\text{ cm}^{-1}$  附近有较宽的特征峰,是由  $-\text{OH}$  和  $-\text{NH}_2$  引起的<sup>[21]</sup>, $2920\text{ cm}^{-1}$  附近为  $-\text{CH}_2$  的伸缩振动吸收峰<sup>[22]</sup>, $1740\text{ cm}^{-1}$  附近为  $\text{C=O}$  的伸缩振动峰, $1630\text{ cm}^{-1}$  附近的吸收峰可能是由  $-\text{NH}_2$  的弯曲振动产生的, $1020\text{ cm}^{-1}$  附近有较宽的特征峰,是由  $-\text{C-O-H}$  引起的<sup>[23]</sup>。

图 5 吸附  $Pb^{2+}$  前、后柚子黄皮纤维素的红外光谱图Fig. 5 Infrared spectra of yellow pomelo peel cellulose before and after  $Pb^{2+}$  adsorption

## 3 讨论与结论

儿童铅中毒(儿童高血铅症)已成为一个严重的社会问题。近年来,随着含铅汽油的禁用以及对铅蓄电池行业的管理控制,我国儿童血铅总体水平均呈下降趋势,但 2015 年我国儿童血铅均值仍高达  $63.15\text{ }\mu\text{g/L}$ ,其中儿童血铅水平  $\geq 100\text{ }\mu\text{g/L}$  的占  $12.31\%$ <sup>[24]</sup>;与发达国家相比仍处于不容忽视的较高水平,还须继续从各方面进行干预。目前国内外关于解决铅污染问题的研究,主要集中在利用化学沉淀法、离子交换法、吸附法、膜分离法和生物化学法等去除水体环境中的铅。王清萍等<sup>[25]</sup>将稻壳洗涤后研碎,用来吸附废水中的  $Pb^{2+}$ ,其最高吸附量达  $72.09\text{ mg/g}$ ,去除率为  $83\%$ 。赵颖华等<sup>[26]</sup>利用微波对膨胀石墨进行改性,用其吸附废水中的  $Pb^{2+}$ ,取得了很好的吸附效果,对  $100\text{ mg/L}$  含铅溶

$\text{cm}^{-1}$  附近较宽的吸收峰可能是  $\text{C}-\text{OH}$  的振动吸收峰<sup>[23]</sup>。吸附  $Pb^{2+}$  后的柚子黄皮纤维素在  $2920$ ,  $1630$  以及  $1020\text{ cm}^{-1}$  附近的吸收峰均无明显变化,说明柚子黄皮纤维素  $-\text{CH}_2$ 、 $-\text{NH}_2$  等功能基团结构和含量没有显著变化,而  $1740\text{ cm}^{-1}$  附近吸收峰强度增大,说明  $-\text{COOH}$  参与了反应,在  $3420\text{ cm}^{-1}$  附近吸收峰变得宽而钝且峰强明显减弱,说明分子间氢键被破坏,发生了  $Pb^{2+}$  和  $-\text{OH}$  的结合,说明  $-\text{OH}$  参与了柚子黄皮纤维素对  $Pb^{2+}$  的吸附过程,并且是影响吸附的主要基团。



液  $Pb^{2+}$  的去除率能达到  $98\% \sim 99\%$ ,平衡吸附量能达到  $105\text{ mg/g}$  左右。

但除了水体,自然界很多生物体内也富集了大量的铅,并通过食物链传递到人体内,若通过口服药物排铅易造成体内微量元素失衡。本试验通过吸附法模拟去除胃液中的铅,提取柚子黄皮中的纤维素,研究其在人工胃液中对  $Pb^{2+}$  的吸附过程,结果表明柚子黄皮纤维对  $Pb^{2+}$  有着良好的吸附作用,最大吸附量为  $(0.662 \pm 0.013)\text{ mg/g}$ ,去除率为  $(94.83 \pm 0.705)\%$ ,这说明所制得的柚子黄皮纤维可以在人体胃液中有效吸附体内的铅,降低铅水平。柚子黄皮纤维素对  $Pb^{2+}$  的吸附过程符合准二级吸附动力学模型,吸附过程受化学吸附控制。这与高雁斐等<sup>[27]</sup>利用鸡源嗜铅菌 JT1 菌株体外吸附铅的研究结论一致。

柚子黄皮纤维对  $Pb^{2+}$  的吸附能力除了受添加

量、初始Pb<sup>2+</sup>浓度、吸附时间这些显而易见的因素影响之外,还容易受体系pH值的影响。蒋广震等<sup>[28]</sup>研究硅酸盐矿物体外吸附饲料Pb<sup>2+</sup>的效果发现,pH<4时,吸附剂对Pb<sup>2+</sup>的吸附率增加较快,以化学吸附为主;pH>4后,吸附率趋于平稳,以静电吸附为主。本试验中,柚子黄皮纤维对Pb<sup>2+</sup>的吸附主要是通过-OH以及-NH<sub>2</sub>、-COOH等官能团与Pb<sup>2+</sup>结合完成的,其基本原理是质子的竞争吸附作用。当pH<5时,溶液中的Pb<sup>2+</sup>与H<sup>+</sup>会竞争性结合柚子黄皮纤维素表面的结合位点,pH值越大,柚子黄皮纤维素的吸附效果越好;而当pH>5时,溶液中-OH与柚子黄皮纤维素表面的结合位点会竞争性结合溶液中的Pb<sup>2+</sup>,柚子黄皮纤维素的吸附效果开始变差。人体胃液主要成分为盐酸、胃蛋白酶和胃黏液<sup>[29]</sup>,在正常状态下,胃液pH为1~3,当酸性太大时,胃壁表面会分泌碳酸氢钠,以中和盐酸保护胃壁,所以胃壁附近pH在5~6<sup>[30]</sup>;唾液中的碳酸氢钠和黏液蛋白可中和胃酸<sup>[29]</sup>,因此唾液咽入胃中可明显降低胃液酸度;另外,一日三餐的摄入也会使胃液pH升高到4~6。因此,餐后服用柚子黄皮纤维素有利于对Pb<sup>2+</sup>的清除。

## [参考文献]

- [1] 阮涌,稽辛勤,文明,等.食品中铅污染检测技术研究进展[J].贵州畜牧兽医,2012,36(5):12-15.  
Ruan Y, Ji X Q, Wen M, et al. Research progress of lead contamination detection technology in food [J]. Guizhou Animal Science and Veterinary Medicine, 2012, 36(5): 12-15.
- [2] Toplan S, Ozcelik D, Gulysasar T, et al. Trace elements [J]. Medical Biology, 2004, 18(2): 178-182.
- [3] 同文强,叶政德.人体血铅检测方法的比较[J].中国误诊学杂志,2009,9(1):38.  
Yan W Q, Ye Z D. Comparison of human blood lead detection methods [J]. Chinese Journal of Misdiagnostics, 2009, 9(1): 38.
- [4] 韦友欢,黄秋婵.铅对人体健康的危害效应及其防治途径[J].微量元素与健康研究,2008,25(4):62-63.  
Wei Y H, Huang Q C. The toxicological effect of lead on the human health and its measures of preventing [J]. Studies of Trace Elements and Health, 2008, 25(4): 62-63.
- [5] 庞明利,杨海军.功能食品中膳食纤维的排铅功能研究进展[J].中国食品工业,2011(7):49-50.  
Pang M L, Yang H J. Research progress on lead function of dietary fiber in functional foods [J]. China Food Industry, 2011 (7): 49-50.
- [6] 朱国君.排铅功能性食品研究进展[J].粮食与油脂,2007(11):46-49.  
Zhu G J. Research progress of lead-removing functional food [J]. Cereals and Oils, 2007(11): 46-49.
- [7] Barakat M A. New trends in removing heavy metals from industrial wastewater [J]. Arabian Journal of Chemistry, 2011, 4 (4): 361-377.
- [8] 罗均,葛静微,杨晓波,等.改性柚皮纤维素对Pb<sup>2+</sup>的吸附动力学研究[J].食品科学,2010,31(3):87-90.  
Luo J, Ge J W, Yang X B, et al. Adsorption kinetics of modified pomelo peel cellulose towards lead ions [J]. Food Science, 2010, 31(3): 87-90.
- [9] 朱琳,顾冬雨,李敏晶,等.龙须菜纤维素去除水中铬(VI)离子的研究[J].广州化工,2017(1):56-58.  
Zhu L, Gu D Y, Li M J, et al. Study on removal of Cr(VI) from aqueous solutions using *Gracilaria lemaniformis* cellulose [J]. Guangzhou Chemical Industry, 2017(1): 56-58.
- [10] 吕爱超,刘彦明,李苗苗,等.改性杨絮纤维素对重金属离子的吸附[J].大连工业大学学报,2017,36(2):120-123.  
Lü A C, Liu Y M, Li M M, et al. Adsorption of heavy metal ions by modified populus cellulose [J]. Journal of Dalian Polytechnic University, 2017, 36(2): 120-123.
- [11] 唐文清,曾荣英,冯泳兰,等.柠檬酸改性柚子皮纤维素对废水中铜离子的吸附[J].过程工程学报,2012,12(5):776-780.  
Tang W Q, Zeng R Y, Feng Y L, et al. Adsorption of Cu<sup>2+</sup> from aqueous solution by polyacid modified shaddock shin [J]. The Chinese Journal of Process Engineering, 2012, 12 (5): 776-780.
- [12] Anonymous. The United States Pharmacopeia 23, simulated gastric fluid and simulated intestinal fluid, TS [M]. Rockville: The United States Pharmacopeial Convention, Inc., 1995.
- [13] 李伟.Pb(II)-XO-CTAMB光度法测定化妆品中的铅含量[J].化学分析计量,2005,14(6):35-36.  
Li W. Determination of lead (II) in cosmetics by the photometry of Pb(II)-XO-CTAMB [J]. Chemical Analysis and Meterage, 2005, 14(6): 35-36.
- [14] 倪平.改性柚皮纤维素的制备及其对金属离子Cd<sup>2+</sup>的吸附研究[D].武汉:华中农业大学,2011.  
Ni P. Studies on the cadmium(II) adsorption of the modification of cellulose from pomelo peel [D]. Wuhan: Huazhong Agricultural University, 2011.
- [15] 齐亚凤,何正艳,余军霞,等.改性甘蔗渣对Cu<sup>2+</sup>和Zn<sup>2+</sup>的吸附机理[J].环境工程学报,2013,7(2):585-590.  
Qi Y F, He Z Y, Yu J X, et al. Adsorption mechanism for Cu<sup>2+</sup> and Zn<sup>2+</sup> by modified bagasse [J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2013, 7(2): 585-590.
- [16] 赵巍,刘凡,冯雄汉,等.水钠锰矿吸附Pb<sup>2+</sup>亚结构变化的红外光谱研究[J].地球化学,2011,40(1):99-107.  
Zhao W, Liu F, Feng X H, et al. FTIR study on the variance of substructure of birnessite before and after Pb<sup>2+</sup> adsorption [J]. Geochimica, 2011, 40(1): 99-107.
- [17] 王保贵.污水深度处理方法去除二级出水有机物(EfOM)的效能及其缓解超滤膜污染研究[D].北京:北京工业大学,2013.  
Wang B G. Wastewater advanced treatment for the removal of

- Effluent Organic Matter (EfOM) and their efficiency for alleviating ultrafiltration membrane fouling [D]. Beijing: Beijing University of Technology, 2013.
- [18] 龙小平, 罗琳, 易建龙, 等. 壳聚糖对 Sb(Ⅲ) 的吸附动力学和热力学研究 [J]. 环境研究与监测, 2014, 27(1): 13-16.  
Long X P, Luo L, Yi J L, et al. Adsorption kinetic and thermodynamic studies of chitosan or Sb(Ⅲ) [J]. Environmental Study and Monitoring, 2014, 27(1): 13-16.
- [19] 齐亚凤, 何正艳, 余军霞, 等. 改性甘蔗渣对 Pb<sup>2+</sup>、Cd<sup>2+</sup> 的吸附行为研究 [J]. 环境科学与技术, 2012, 35(10): 58-61.  
Qi Y F, He Z Y, Yu J X, et al. Modified sugarcane bagasse for adsorption of Pb<sup>2+</sup> and Cd<sup>2+</sup> [J]. Environmental Science and Technology, 2012, 35(10): 58-61.
- [20] Ho Y S, Ofomaja A E. Pseudo-second-order model for lead ion sorption from aqueous solutions onto palm kernel fiber [J]. Journal of Hazardous Materials, 2006, 129(1): 137-142.
- [21] Li Z Z, Tang X W, Chen Y M, et al. Activation of firmiana simplex leaf and the enhanced Pb(Ⅱ) adsorption performance: equilibrium and kinetic studies [J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 169(1): 386-394.
- [22] Tang Q, Tang X W, Hu M M, et al. Removal of Cd(Ⅱ) from aqueous solution with activated firmiana simplex leaf: behaviors and affecting factors [J]. Journal of Hazardous Materials, 2010, 179(1): 95-103.
- [23] 杨乐萍, 欧阳小琨, 杨立业, 等. 竹木质纤维素吸附水溶液中铅离子的研究 [J]. 浙江海洋学院学报(自然科学版), 2014, 33(1): 97-99.  
Yang L P, Ouyang X K, Yang L Y, et al. Adsorption of Pb(Ⅱ) from aqueous solution on bamboo lignocellulose [J]. Journal of Zhejiang Ocean University (Natural Science Edition), 2014, 33(1): 97-99.
- [24] 吕玉桦, 石小飞, 刘珊渡, 等. 我国 0~6 岁儿童血铅水平及流行特征分析 [J]. 实用预防医学, 2015, 22(2): 149-154.  
Lü Y H, Shi X F, Liu S D, et al. Analysis of blood lead level and its epidemiological characteristics in children aged 0—6 years in China [J]. Practical Preventive Medicine, 2015, 22(2): 149-154.
- [25] 王清萍, 蔡晓奕, 金晓英, 等. 稻米壳吸附去除废水中的铜离子和铅离子 [J]. 环境保护与循环经济, 2009, 29(9): 39-43.  
Wang Q P, Cai X Y, Jin X Y, et al. Rice husk adsorption removal of copper and lead ions in wastewater [J]. Environmental Protection and Circular Economy, 2009, 29(9): 39-43.
- [26] 赵颖华, 李登新. 改性膨胀石墨对含铅废水吸附特性 [J]. 环境工程学报, 2012, 6(10): 3613-3617.  
Zhao Y H, Li D X. Adsorption characteristics of modified expanded graphite to wastewater containing lead [J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2012, 6(10): 3613-3617.
- [27] 高雁斐, 满兆红, 都启晶, 等. 鸡源嗜铅菌 JT1 菌株体外吸附铅的机理 [J]. 中国食品学报, 2017, 17(1): 12-19.  
Gao Y F, Man Z H, Du Q J, et al. Mechanism of lead binding of lead-resistant bacteria JT1 *in vitro* [J]. China Food Journal, 2017, 17(1): 12-19.
- [28] 蒋广震, 张永静, 张定东, 等. 硅酸盐矿物体外吸附剂对饲料铅的吸附效果及其对福瑞鲤生长的影响 [J]. 南京农业大学学报, 2016, 39(6): 996-1002.  
Jiang G Z, Zhang Y J, Zhang D D, et al. Silicate adsorbent on absorption of Pb<sup>2+</sup> and effects of dietary supplement of silicate adsorbent on FFRC strain common carp [J]. Journal of Nanjing Agricultural University, 2016, 39(6): 996-1002.
- [29] 徐瑞生. 人体胃液中盐酸功过的探讨 [J]. 化学与生活, 1995(11): 26.  
Xu R S. Discussion on the merits of hydrochloric acid in human gastric juice [J]. Education in Chemistry, 1995(11): 26.
- [30] 李海云, 王秀丽. 荔枝壳水不溶性膳食纤维吸附 NO<sub>2</sub><sup>-</sup>、胆酸钠的研究 [J]. 食品研究与开发, 2006, 27(8): 167-169.  
Li H Y, Wang X L. Study on the adsorptive ability for nitrite by the water-insoluble dietary fibre from igchee shell [J]. Food Research and Development, 2006, 27(8): 167-169.