超微粉碎对荸荠皮吸附重金属离子性能的影响

高志明，罗杨合，陈振林，解庆林
（贺州学院桂东特色资源研究与开发广西重点建设实验室，广西 贺州 542800）

摘 要：为研究超微粉碎对荸荠皮吸附重金属离子性能的影响，分别进行了粉碎10、30、60 min的荸荠皮超微粉和荸荠皮粗粉对Hg^{2+}、Cd^{2+}和Pb^{2+}的吸附试验。结果表明，超微粉碎处理能使荸荠皮对重金属离子的吸附能力显著增强，粉碎10 min的荸荠皮超微粉对Hg^{2+}、Cd^{2+}和Pb^{2+}的最大吸附量分别达到0.0148、35.25和100.46 μg/g，吸附能力比粗粉分别提高约142.62%、83.21%和153.43%。超微粉碎10 min后，荸荠皮对Cd^{2+}的吸附能力没有明显变化，但对Hg^{2+}和Pb^{2+}的吸附量有一定下降。3种重金属离子共存时产生了竞争吸附，其中Hg^{2+}和Pb^{2+}之间的竞争吸附较为明显。

关键词：超微粉碎；荸荠皮；吸附；重金属
中图分类号：TS255.36 **文献标识码**：A **文章编号**：1004-874X(2011)10-0091-03

Effect of ultra-fine pulverization on the adsorption capacity for heavy metal ions of *Eleocharis tuberose* peel

GAO Zhi-ming, LUO Yang-he, CHEN Zhen-lin, XIE Qing-lin
(*Province Key Construction Laboratory of Characteristic Resources Research and Development of East Guangxi, Hezhou University, Hezhou* 542800, *China*)

Abstract: To study the effect of ultra-fine pulverization on the adsorption capacity for heavy metal ions of *Eleocharis tuberose* peel, the adsorption for Hg^{2+}, Cd^{2+} and Pb^{2+} on the coarse powder and ultra-fine powder of *Eleocharis tuberose* peel is investigated, the ultra-fine powder was acquired by ultra-fine pulverization the *Eleocharis tuberose* peel for 10, 30 and 60 minutes. The results showed that the adsorption capacity for heavy metal ions of *Eleocharis tuberose* peel can be increased apparently by ultra-fine pulverization. The maximum adsorption amounts for Hg^{2+}, Cd^{2+} and Pb^{2+} by Eleocharis tuberose peel ultra-fine powder pulverized for 10 minutes arrived 0.0148, 35.25 and 100.46 μg/g respectively, that are higher than the coarse powder with maximum absorption amounts about 142.62%, 83.21% and 153.43% respectively. When the pulverization time was more than 10 minutes, no apparent change had been made to the adsorption capacity of the powder for Cd^{2+}, but decreased for Hg^{2+} and Pb^{2+}. Competitive adsorption was emerged when different ions were coexists, that will be more stiff between Hg^{2+} and Pb^{2+} when they coexist in the solution.

Key words: ultra-fine pulverization; *Eleocharis tuberose* peel; absorption; heavy metal ions

随着生活水平的提高和消费观念的转变，农业土壤中重金属的累积对食品安全和人类健康的威胁越来越受到人们的关注[1]。由于工业的快速发展，造成大面积的土壤和水源受到重金属污染，进而影响到食品原料的重金属污染。对于普通人而言，食物链是重金属进入人体的主要方式。食物链中重金属的生物累积能对人体健康产生严重危害。由于没有很好的机制消除重金属在人体内的累积和危害，长期低水平地摄入重金属也能对人体造成严重伤害[2]。

通过食物本身的吸附去除人体内的重金属是一种理想的选择。近年来有利用海带、苦荞麸皮、木瓜粉、改性纤维等物质吸附重金属离子的研究报道[3-6]，证明较大的比表面积和多糖都有助于食物对重金属的吸附。广西荸荠皮产量巨大，没有得到充分开发利用。荸荠皮含有丰富的膳食纤维[7]，同时含有多种抗氧化活性物质[8]，通过超微粉碎处理，能将其加工成优良的食物配料，既具有较大的比表面积，同时膳食纤维含量也能得到提高，有望增强其吸附重金属离子的能力。本研究考察了不同超微粉碎处理的荸荠皮分别对Hg^{2+}、Cd^{2+}和Pb^{2+}离子的吸附能力，并对多种离子之间的竞争吸附情况进行了考察，为荸荠皮超微粉的应用提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 试验材料

荸荠皮：收集于贺州市农贸市场，洗净晾干后在80℃下热风干燥3 h，保存备用。

主要试剂：硫酸镉、硝酸汞、乙酸铅等均为国产分析纯。

主要设备：6B-1型贝利微粉机（济南倍力粉体技术工程有限公司）；Solaar M6原子吸收分光光度计（美国热电公司）；CAFS-1201原子荧光分光光度计（北京海光）；MP200B电子天平（上海精科）；KDC-40低速离心机（安徽科大创新股份中佳分公司）；恒温水浴锅（北京科伟设备有

收稿日期：2011-03-21
基金项目：广西自然科学基金（桂科自0991267）；广西环境工程与保护评价重点实验室研究基金（桂科能0804K023）
作者简介：高志明（1981-），男，硕士，讲师，E-mail：gaozm2010@126.com
通讯作者：罗杨合（1969-），男，硕士，教授，E-mail：luoyanghe@tom.com

万方数据

限公司);HJ-4A 数显恒温多头磁力搅拌器 (金坛市杰瑞尔电器有限公司);FW200 型高速万能粉碎机 (北京中兴伟业仪器有限公司)。

1.2 试验方法

1.2.1 *荸荠皮超微粉碎处理* 荸荠皮经过常规粉碎得到荸荠皮粗粉,平均粒径为 351.75 μm。然后将水分含量约为 5%的荸荠皮粗粉在 0℃下分别进行 10、30 和 60 min 的超微粉碎,得到 3 种不同的荸荠皮超微粉。

1.2.2 *溶液中重金属离子含量检测* Pb^{2+}、Cd^{2+}的测定采用原子吸收光谱法,Hg^{2+}的测定采用原子荧光光谱分析法[9-11]。

1.2.3 *单一重金属离子吸附试验* 分别配置 50 mL 浓度为 1、3、5、7 和 9 μg/mL 的 Pb^{2+}和 Cd^{2+}溶液,以及浓度为 0.01、0.03、0.05、0.07 和 0.09 μg/mL 的 Hg^{2+}溶液。调节溶液 pH 值至 6.8,每份溶液中加入 1 g 待测粉末,在 37℃水浴中搅拌吸附 3 h,离心并取上清液测定其中重金属离子浓度。

1.2.4 *混合重金属离子吸附试验* 用超纯水分别配置 4 份 50 mL 溶液。其中第 1 份溶液为 Hg^{2+}和 Cd^{2+}混合液,Hg^{2+}浓度为 0.01 μg/mL、Cd^{2+}浓度为 1 μg/mL;第 2 份溶液为 Pb^{2+}和 Cd^{2+}混合液,两者浓度均为 1 μg/mL;第 3 份为 Hg^{2+}和 Pb^{2+}混合液,Hg^{2+}浓度为 0.01 μg/mL、Pb^{2+}浓度为 1 μg/mL;第 4 份为含有 3 种离子的混合液,其中 Hg^{2+}浓度为 0.01 μg/mL、Cd^{2+}浓度为 1 μg/mL、Pb^{2+}浓度为 1 μg/mL。分别调节 4 份溶液 pH 值至 6.8,然后各加入粉碎 10 min 的荸荠皮超微粉 1 g,在 37℃水浴中搅拌吸附 3 h,离心并取上清液测定其中重金属离子浓度。

1.2.5 *吸附量的计算方法* 吸附量 $(\mu g/g)=(C_1-C_2)\times 50/m_1$,式中,$C_1$ 为吸附前溶液中的离子浓度(μg/mL),C_2 为吸附后溶液中的离子浓度(μg/mL),m_1 为溶液中加入粉末的重量(g)。

2 结果与分析

2.1 荸荠皮超微粉对 Cd^{2+}的吸附性能

荸荠皮超微粉对 Cd^{2+}吸附性能如图 1 所示。与荸荠皮粗粉相比,粉碎 10 min 的荸荠皮超微粉对 Cd^{2+}的吸附能力显著增强。在同一浓度的 Cd^{2+}溶液中,分别粉碎 10、30 和 60 min 的荸荠皮超微粉对 Cd^{2+}的吸附能力没有明显差别。随着溶液中 Cd^{2+}浓度的增加,重金属离子与吸附剂活性位点接触几率增加,荸荠皮超微粉的吸附量也逐渐增加。当溶液中 Cd^{2+}浓度达到 5 μg/mL 时,荸荠皮对其吸附能力已接近饱和,为 32.21 μg/g。当溶液中 Cd^{2+}浓度为 9 μg/mL 时,吸附量达到最大(35.941 μg/g)。超微粉碎能使荸荠皮比表面积急剧增大,其吸附能力也随之增强。在 Cd^{2+}浓度为 9 μg/mL 的溶液中粉碎 10 min 的超微粉对其吸附能力比粗粉增加约 83.21%。

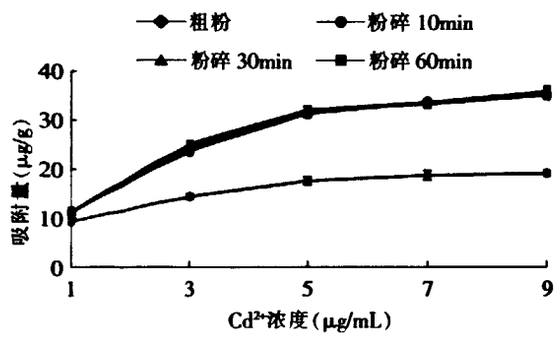


图 1 荸荠皮超微粉对 Cd^{2+}的吸附性能

2.2 荸荠皮超微粉对 Pb^{2+}的吸附性能

荸荠皮超微粉对 Pb^{2+}的吸附性能如图 2 所示。在相同 Pb^{2+}浓度的溶液中,粉碎 10 min 的荸荠皮超微粉比粗粉的吸附能力明显提高,在 Pb^{2+}浓度为 1 μg/mL 时约提高 85.87%,而在 Pb^{2+}浓度为 9 μg/mL 时约提高 153.43%,说明荸荠皮超微粉对 Pb^{2+}的吸附容量远远大于粗粉。当 Pb^{2+}溶液浓度为 3 μg/mL 时超微粉的吸附容量已接近饱和,为 99.14 μg/g。试验发现,随着粉碎时间的延长,荸荠皮超微粉对 Pb^{2+}的吸附量逐渐下降。这可能与超微粉的团聚现象有关。随着超微粉碎时间的延长,比表面积急剧增大的微粉之间会相互吸附而团聚,即“逆粉碎”现象。由于微粉团聚导致部分吸附活性位点被包裹在团聚体内部,使粉体的吸附容量下降。而 2.1 中超微粉对 Cd^{2+}的吸附量没有随着粉碎时间的延长而下降,这可能是因为 Cd^{2+}半径相对于 Pb^{2+}较小,空间位阻的影响不明显。

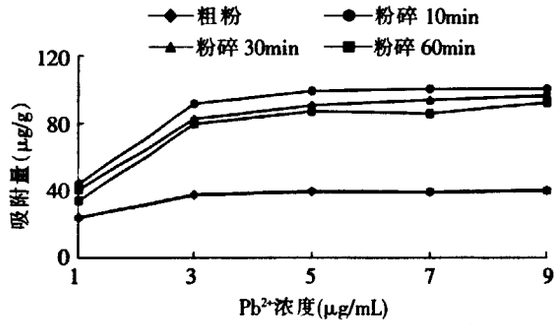


图 2 荸荠皮超微粉对 Pb^{2+}的吸附性能

2.3 荸荠皮超微粉对 Hg^{2+}的吸附性能

荸荠皮超微粉对 Hg^{2+}的吸附性能如图 3 所示。粉碎时间和离子浓度对荸荠皮超微粉吸附 Hg^{2+}吸附性能的影响趋势与 Pb^{2+}相似,即超微粉碎能显著提高荸荠皮对 Hg^{2+}的吸附能力,而随着粉碎时间的延长,其吸附能力出现下降。可能因为 Hg^{2+}半径与 Pb^{2+}半径接近,“逆粉碎”现象造成的影响相近。在浓度为 0.09 μg/mL 的 Hg^{2+}溶液中,荸荠皮超微粉对 Hg^{2+}的最大吸附量约为 0.0148 μg/g,比粗粉的吸附能力提高约 142.62%。

2.4 荸荠皮超微粉对 Cd^{2+}、Pb^{2+}、Hg^{2+}混合离子的吸附性能

万方数据

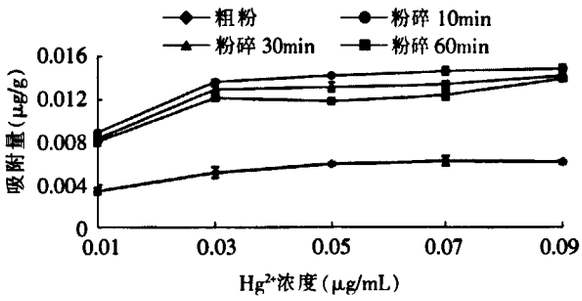


图 3 荸荠皮超微粉对 Hg^{2+}的吸附性能

表 1 荸荠皮超微粉对溶液中混合离子的吸附

竞争吸附	离子吸附量(μg/g)		
混合离子	Hg^{2+}	Cd^{2+}	Pb^{2+}
Hg^{2+}+Cd^{2+}	0.0081	10.82	
Hg^{2+}+Pb^{2+}	0.0038	10.24	33.94
Cd^{2+}+Pb^{2+}			37.37
Hg^{2+}+Cd^{2+}+Pb^{2+}	0.0025(0.0089)	9.48(11.15)	35.69(43.70)

注：括号内数字表示该离子在溶液中以相同浓度单独存在时，粉碎 10 min 的荸荠皮超微粉对该离子的吸附量。

不同重金属离子的存在对荸荠皮超微粉的吸附性能的影响如表 1 所示。当 Hg^{2+}与 Cd^{2+}同时存在时，相互影响不明显，荸荠皮超微粉对它们的吸附量只比他们单独存在时分别下降了 8.9%和 2.96%。当 Pb^{2+}与 Cd^{2+}同时存在时，吸附量相比单独存在时分别下降了 13.66%和 8.16%。当 Hg^{2+}和 Pb^{2+}同时存在时，荸荠皮超微粉对两者的吸附量分别下降了 57.30%和 22.33%，说明两者之间出现了明显的竞争吸附。可以推测，Hg^{2+}和 Pb^{2+}半径相近，竞争吸附相对明显，而 Cd^{2+}的半径较小，因而与其他离子共存时相互影响较小。当 Hg^{2+}、Cd^{2+}和 Pb^{2+}等 3 种离子同时存在时，荸荠皮超微粉对他们的吸收比单独存在时分别下降 71.91%、14.98%和 18.32%，可以看出其对 Hg^{2+}的吸附量下降明显，而对 Cd^{2+}和 Pb^{2+}的吸附也受到一定影响。

3 结论与讨论

超微粉碎处理能使荸荠皮对重金属离子的吸附能力显著增强，超微粉碎 10 min 的荸荠皮超微粉对 Hg^{2+}、Cd^{2+}和 Pb^{2+}的最大吸附量分别达到 0.0148、35.25 和 100.46 μg/g，吸附能力比粗粉分别提高约 142.62%、83.21%和 153.43%。超微粉碎 10 min 后，荸荠皮对 Cd^{2+}的吸附能力没有明显变化，但对 Hg^{2+}和 Pb^{2+}的吸附量却有一定下降，这可能是粉体团聚引起比表面积减小和空间位阻效应所致。当 3 种重金属离子共存时，产生了竞争吸附。其中 Hg^{2+}和 Pb^{2+}之间的竞争吸附较为明显，可能由于这两种离子半径和和电量相似导致。

超微粉碎处理能使荸荠皮比表面积急剧增加，吸附性能大大提高，并且超微粉碎处理使荸荠皮膳食纤维含量得到提高，这些都使得荸荠皮吸附重金属离子的性能显著提高。当荸荠皮超微粉以辅料形式添加到食品中后，可望在人体内起到良好的吸附重金属的作用，提高食品的保健功效。

参考文献：

[1] McLaughlin M J, Parker D R, Clarke J M. Metals and micronutrients safety issues [J].Field Crops Research, 1999,60 (1-2):63-143.

[2] Ellen G, Loon J W, Tolsma K. Heavy metals in vegetables grown in the Netherlands and in domestic and imported fruits [J]. Z Lebensm Unters Forsch, 1990, 190: 34-39.

[3] 付春香.改性海带对重金属离子的吸附性能[J].黑龙江生态工程职业学院学报,2010,23(1):9-10.

[4] 郑慧,王敏,于智峰,等.超微粉碎对苦荞麸功能特性的影响[J].农业工程学报,2007,23(12):258-262.

[5] 张丽华,徐怀德,李顺峰.木瓜微粉及其对胆酸钠和重金属吸附特性研究[J].西北植物学报,2009,29(1):180-186.

[6] 鲁敏,李彦英,关晓辉,等.细菌纤维素的制备及其吸附 Cd^{2+}的研究[J].东北大学学报(自然科学版),2010,31(8):1196-1199.

[7] 赵力超,毛新,黄利华,等.荸荠皮膳食纤维酶化学法提取工艺研究[J].食品工业科技,2009,30(11):244-246.

[8] 罗杨合,韦学峰,邓年方,等.微波辅助提取马蹄皮总黄酮的工艺研究[J].应用化工,2009(4):514-516.

[9] 中华人民共和国卫生部. GB/T 5009.12-2010 食品中铅的测定[S].北京:中国标准出版社,2010.

[10] 中华人民共和国卫生部.GB/T 5009.15-2003 食品中镉的测定[S].北京:中国标准出版社,2003.

[11] 中华人民共和国卫生部.GB/T 5009.17-2003 食品中总汞及有机汞的测定[S].北京:中国标准出版社,2003.

万方数据