文章编号：1674－9057(2014)02－0301－05 doi:10.3969/j.issn.1674－9057.2014.02.015

蔗渣木质素对溶液中重金属离子的吸附性能

陈海珊[1]，蔡爱华[1]，赵志国[1]，蒙元会[1,2]，覃香香[1]，周玉恒[1]

（1. 广西壮族自治区、中国科学院广西植物研究所 广西植物功能物质研究与利用重点实验室，广西 桂林 541006；
2. 桂林理工大学 化学与生物工程学院，广西 桂林 541006）

摘 要：研究了蔗渣木质素在不同的吸附时间、pH值、溶液浓度、木质素用量等条件下对Pb^{2+}、Cd^{2+}、Hg^{2+}3种重金属离子的吸附作用，探讨了蔗渣木质素的等温吸附规律及吸附性能。实验结果表明：木质素吸附平衡时间约为15 min；溶液pH值是影响木质素对重金属吸附能力的主要因素，吸附量随pH值升高而增加；木质素对3种重金属离子皆有一定的吸附作用，吸附量次序为Pb^{2+}（21.62 mg/g）> Hg^{2+}（7.65mg/g）> Cd^{2+}（3.32 mg/g）。Redlich-Peterson与Langmiur等温吸附模型可以较好的描述蔗渣木质素对3种重金属离子的吸附特性，其吸附过程属于优惠吸附。本结果可为用蔗渣木质素开发吸附重金属食品添加剂提供科学依据。

关键词：蔗渣；木质素；重金属；吸附

中图分类号：O636.2；TS249.2；TS202 **文献标志码：**A

木质素与纤维素、半纤维素一起作为植物细胞壁的支撑材料，是地球上仅次于纤维素的第二大可再生资源。木质素是具有复杂化学结构的天然酚类高分子化合物，主要由苯丙基（C9）单元通过C—O键或C—C键呈交联网状结构连接而成，含有较多的甲氧基、醇羟基、酚羟基、羰基、羧基、共轭双键等多种功能基团或化学键[1－2]，这些基团中氧原子上的未共用电子对与金属离子形成配位键，生成木质素－金属螯合物，因此，可利用木质素作为水溶液中低成本的金属离子吸附材料[3－7]。

从木质纤维素中获得木质素的途径很多，但存在资源分散、收集困难、原料成分复杂等问题。蔗渣是在食糖生产过程中的大宗副产物，原料集中易得，是相对纯净的木质纤维素资源。目前蔗渣主要是作为制浆造纸原料，这只是利用了蔗渣的纤维素部分，木质素利用率也不高，半纤维素则被完全破坏，因此，实现蔗渣全组分生物炼制是提升其经济价值的有效途径，在水解半纤维素生产木糖、糠醛，纤维素生产纸浆、燃料乙醇等产品以外，如何提高蔗渣木质素的利用价值就显得格外重要。

近年来，虽然有研究报道发现通过接枝偕胺肟基等方式改性蔗渣纤维[8－9]，以蔗渣甲酸木质素[10]、蔗渣制浆废液中碱木质素[11]化学合成得到木质素衍生物，其对Cu^{2+}、Cd^{2+}、Pb^{2+}、Hg^{2+}等金属离子均有较好的吸附作用，但不同的处理方法所得到的木质素结构不同，其对金属离子的吸附能力亦有差异。

镉、铅、汞是危害人类健康的有毒重金属，主要通过食用受污染的食品而进入人体，这类金属不能被人体消化排出，易造成蓄积中毒。近年来，有研究报道通过在食物中添加一定量对重金属有吸附作用的膳食纤维[12]，有显著增加体内排出重金属的作用。本文通过碱液处理蔗渣得到木聚糖－木质素复合物，以木聚糖酶水解木聚糖制备低聚木糖后得到的木质素，在人体生理条件下（37 ℃，pH＝2～8），研究蔗渣木质素对Cd^{2+}、Pb^{2+}、Hg^{2+}等重

收稿日期：2014－03－18

基金项目：广西自然科学基金项目（2010GXNSFA013060；2013GXNSFBA019053）；广西科学研究与技术开发计划重点项目（桂科重1348002－5）；广西植物研究所基本业务费项目（桂植业10001；桂植业13007）；广西植物功能物质研究与利用重点实验室主任基金项目（ZRJJ2012－2；ZRJJ2013－2）

作者简介：陈海珊（1970—），男，副研究员，研究方向：生物质化学，chhs@gxib.cn。

引文格式：陈海珊，蔡爱华，赵志国，等. 蔗渣木质素对溶液中重金属离子的吸附性能［J］. 桂林理工大学学报，2014，34（2）：301－305.

金属离子的吸附作用，在实现蔗渣木质纤维素全组分分离利用的同时，为蔗渣木质素开发为低成本的吸附重金属食品添加剂提供科学依据。

1 材料与方法

1.1 材料

1.1.1 *蔗渣木质素* 取糖厂甘蔗榨糖脱髓后蔗渣 1 kg，按固液比1∶10加入5% NaOH，于121 ℃蒸煮1 h，取出榨取碱液，溶液调节 pH = 5.5，按 20 U/g 原料的比例加木聚糖酶，60 ℃水解 24 h，离心，沉淀用纯水洗涤脱盐、脱糖，沉淀（木质素）真空干燥，粉碎后过 100 目筛（0.15 mm）备用。

1.1.2 *仪器与试剂* 原子吸收光谱仪 990 型（北京普析通用）；SHA－B 水浴恒温振荡器（江苏精达仪器）；L－550 型台式离心机（湖南湘仪）。所用试剂均为分析纯。

1.2 方法

1.2.1 *标准溶液的配制* 按原子吸收光谱仪手册分别配制浓度为 1 000 mg/L 的 Pb^{2+}、Cd^{2+}、Hg^{2+} 标准溶液，分别吸取一定量溶液稀释成不同浓度的溶液，Cd^{2+} 和 Pb^{2+} 检测采用火焰原子化法，Hg^{2+} 检测采用硼氢化钾还原冷原子吸收法。在各金属元素测试条件下检测，根据检测结果绘制标准曲线。

1.2.2 *蔗渣木质素对溶液中重金属离子的吸附实验* 以纯水分别配制 100 mg/L 的 Pb^{2+}、Cd^{2+}、Hg^{2+} 离子溶液，各吸取 80 mL 溶液于三角瓶中，精密称取蔗渣木质素，在一定的温度、pH 条件下，150 r/min 恒温水浴摇床中分别振摇，取出后迅速以 4 000 r/min 离心 5 min，倾取上清液，按相应的金属试液分析条件在原子吸收光谱仪上检测，以未加样品的金属离子溶液为对照，根据各金属离子标准曲线按下式计算样品吸附量

$$Q = (C_0 - C_1)V/M,$$

式中：Q— 木质素吸附量(mg/g)；C_0— 吸附前重金属离子浓度(mg/L)；C_1— 吸附后重金属离子浓度(mg/L)；V— 试液体积(mL)；M— 试样质量(g)。

2 结果与分析

2.1 不同吸附时间木质素对重金属离子的吸附效果

振摇吸附时间分别为 5、10、15、20、30、60 min，反应温度 37 ℃，木质素用量 1.0 g，pH = 5.1。从实验结果(图 1)可看出，溶液中加入木质素振摇 5 min 后，对 Pb^{2+}、Cd^{2+} 的吸附即达到该溶液中最大吸附量的 90% 以上，对 Hg^{2+} 离子的吸附也达到了 59%，振摇 15 min 后基本达到吸附平衡。这与文献[9,11]报道的结果相似。

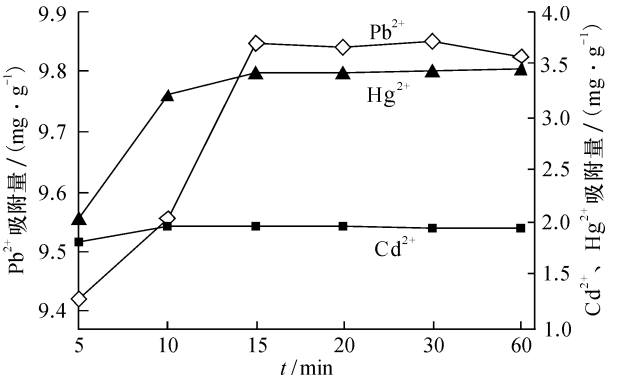


图 1 木质素吸附时间对溶液中重金属离子的影响

Fig. 1 Influence on heavy metals ion by the adsorption time of bagasse lignin

2.2 不同 pH 值溶液中木质素对重金属离子的吸附作用

由于 Pb^{2+}、Cd^{2+}、Hg^{2+} 离子在水中的溶解度受 pH 值影响，易形成氢氧化物沉淀，参考人体消化系统的 pH 值范围，Cd^{2+}、Hg^{2+} 溶液分别调 pH 值为 2～8，Pb^{2+} 溶液调 pH 值为 2～6，反应温度 37 ℃，木质素用量 1.0 g，振摇吸附时间为 15 min。木质素对重金属离子的束缚主要是化学吸附，受 pH 值影响较大：在低 pH 值条件下，木质素中羧基、酚酸等基团的解离减少，不利于这些基团与带正电的重金属阳离子结合，降低吸附效果；随着 pH 值的升高，这些基团更多的解离出来，木质素吸附能力增强[13]。从图 2 可看出，蔗渣木质素在较低 pH 值条件下对金属离子的吸附能力较弱，随着

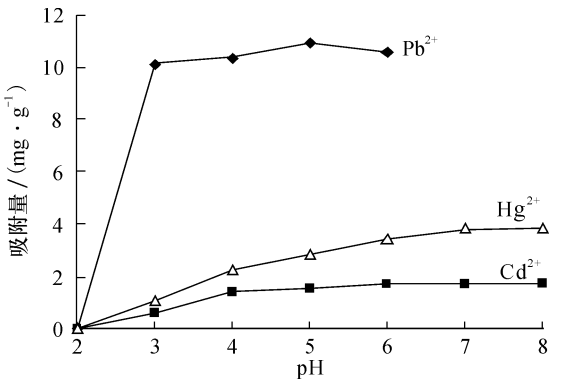


图 2 蔗渣木质素在不同 pH 值溶液中对重金属离子的吸附作用

Fig. 2 Adsorption properties for heavy metals by bagasse lignin in different pH

pH 值的升高，其吸附量逐渐增大，Pb^{2+} 在 pH = 3、Cd^{2+} 在 pH = 4 时即基本达到吸附平衡，离子吸附达到最大，Hg^{2+} 离子随着 pH 值的升高而逐步增大，至 pH = 6 时达到吸附平衡。人体小肠内 pH 值约为 4.8 ~ 8.2，实验结果可推测，木质素在食物进入小肠前端即可吸附重金属离子，且木质素不被生物体消化利用，从而降低小肠对重金属的吸附作用。

2.3　木质素用量对溶液中重金属离子的吸附作用

在 Pb^{2+}、Cd^{2+}、Hg^{2+} 溶液中分别添加木质素 0.1、0.5、1.0、2.0、5.0 g，pH = 6，37 ℃振摇 15 min。从图 3 可看出，Pb^{2+} 溶液中 0.1 和 0.5 g 木质素金属离子吸附值分别为 20.34 和 21.62 mg/g，从吸附后样液的浓度值也可看出，由于溶液中 Pb^{2+} 离子总量较大，0.1 g 木质素吸附饱和后溶液中仍有较高的离子浓度，当木质素用量增加时，0.5 g 木质素仍能饱和吸附，但在用量达到 1.0 g 时，木质素的吸附量与溶液浓度呈下降趋势。在相同的浓度条件下，Cd^{2+}、Hg^{2+} 溶液中 0.1 g 木质素用量

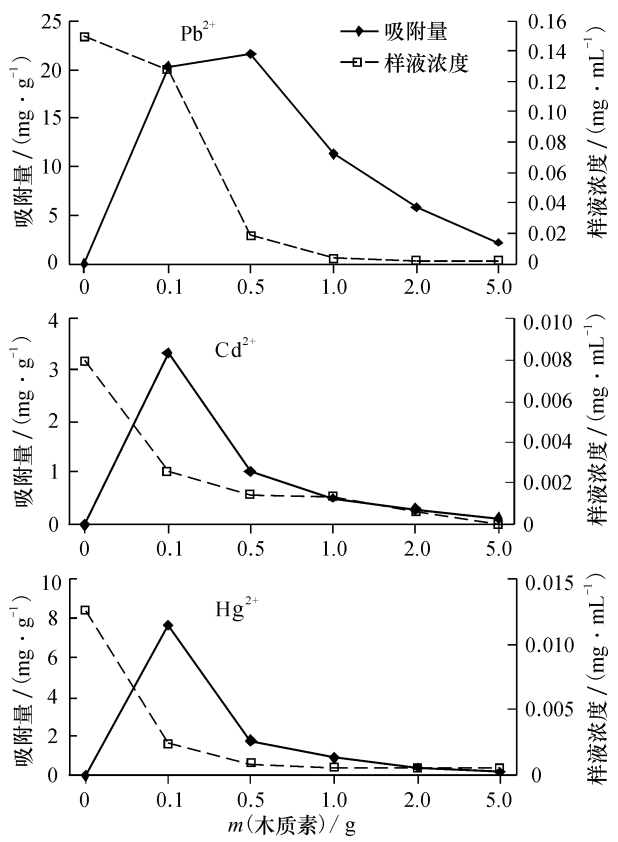


图 3　蔗渣木质素用量对重金属离子的吸附作用

Fig. 3　Heavy metals adsorption by using different dosage of bagasse lignin

即达到饱和吸附，吸附值分别为 3.32、7.65 mg/g，结果表明，随着木质素用量增加，总的吸附位点增多，而溶液中未被吸附的游离金属离子减少，多余的木质素酚羟基未能与金属离子结合，导致木质素的平均吸附量降低。

2.4　蔗渣木质素对重金属离子的等温吸附模型分析

木质素与重金属离子结合能力的大小，与木质素所含的吸附基团含量和空间网络结构有关[14]。等温吸附线反映了一定量吸附剂在溶液中达到吸附平衡后，吸附量与溶液浓度在液相中的平衡关系。通过建立 Langmuir、Freundlich、Redlich-Peterson 和 Temkin 等温吸附方程式，选择合适的吸附模型对描述蔗渣木质素吸附剂的表面性质、孔隙分布、吸附剂的吸附作用，优化吸附过程具有重要意义。

①Langmuir 等温吸附模型的表达式

$$Q_e = Q_m K_L C_e \times (1 + K_L C_e)^{-1},$$

式中：Q_e 为吸附平衡时木质素对金属离子的单位吸附量(mg/g)；Q_m 为单位吸附剂的最大吸附容量(mg/g)；K_L 为 Langmuir 吸附平衡常数(L/mg)；C_e 为溶液中金属离子的平衡浓度(mg/L)。

Langmuir 等温吸附模型参数

$$R_L = (1 + K_L C_0)^{-1},$$

式中：C_0 为溶液中金属离子的初始浓度(mg/L)。当 $R_L = 0$ 时，等温线类型属于不可逆吸附；$0 < R_L < 1$ 时属于优惠吸附；$R_L = 1$ 时属于线性吸附；$R_L > 1$ 时属于不利吸附[15-16]。

② Freundlich 等温吸附模型的表达式

$$Q_e = K_F C_e^{1/n},$$

式中：K_F 为 Freundlich 吸附平衡常数(L/mg)；n 为浓度指数，通常 $n > 1$。利用 K_F 和 $1/n$ 可以比较不同吸附剂的特性。通常认为，当 $1/n$ 值介于 0.1 ~ 0.5 时易于吸附，当 $1/n$ 值大于 2 时则难以吸附[17]。

③ Redlich-Peterson 等温吸附模型方程

$$Q_e = AC_e \times (1 + BC_e^q)^{-1},$$

式中：A 是一个和吸附量相关的常数；参数 B 是一个与吸附性能有关的经验常数；指数 q 也为经验常数，但要求其值介于 0 和 1 之间，否则拟合无意义[18]。

④Temkin 等温吸附模型方程

$$Q_e = RT \times b^{-1} \times \ln(K_T C_e)$$
$$= RT \times b^{-1} \times \ln K_T + RT \times b^{-1} \times \ln C_e。$$

式中：b 和 K_T 为常数[19]。

蔗渣木质素对 3 种重金属离子的 4 种等温吸附模型对实验数据的非线性拟合曲线如图 4，相关数据见表 1，可以看出，在这 4 种等温吸附模型中，模型的适用性依次为：Redlich-Peterson > Langmuir > Temkin > Freundlich，Redlich-Peterson 和 Langmuir 可以更好地描述实验中蔗渣木质素对重金属离子的等温吸附行为，Langmuir 模型参数在初始浓度为 2、10、50、100、500、1 000 mg/L 条件下的 R_L 值分别为 Pb^{2+}（0.04 ~ 0.679），Cd^{2+}（0.032 ~ 0.942），Hg^{2+}（0.006 ~ 0.761），均介于 0 ~ 1，说明蔗渣木质素对重金属离子的吸附过程属于优惠吸附；Freundlich 模型的 $1/n$ 值介于 0.1 ~ 0.5，进一步证明蔗渣木质素易于吸附重金属离子；Redlich-Peterson 模型 Pb^{2+} 与 Cd^{2+} 的 q 值接近 1，表明吸附行为接近于 Langmuir 型，但对 Hg^{2+} 拟合无意义。

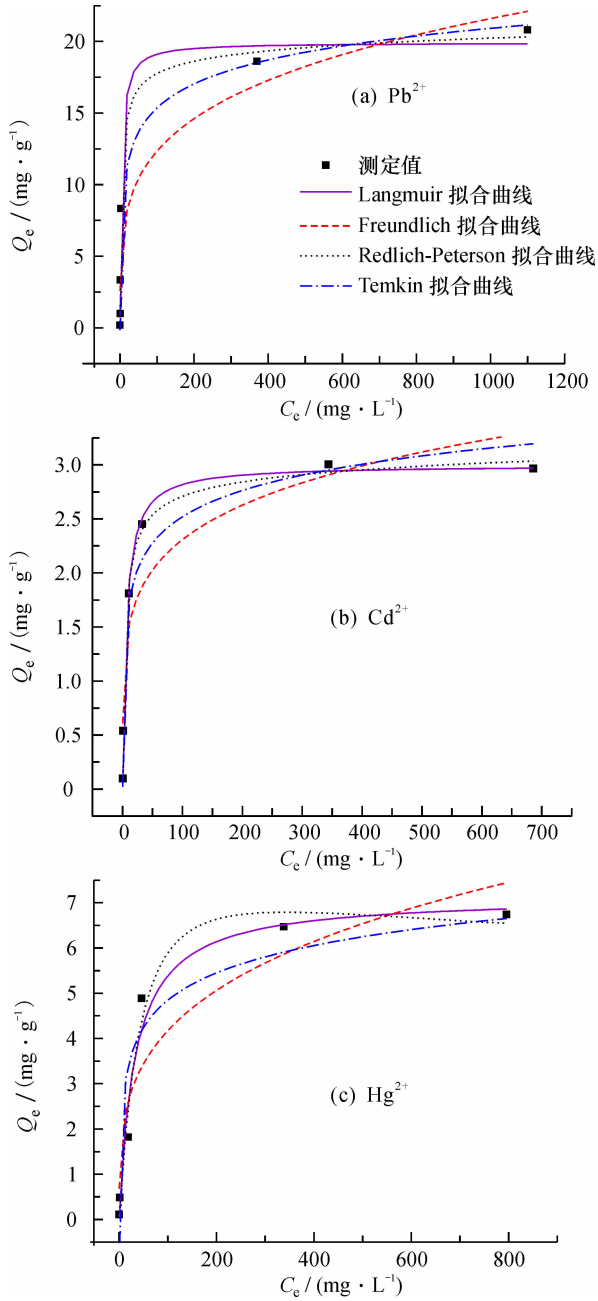


图 4 蔗渣木质素吸附重金属离子的等温吸附曲线

Fig. 4 Heavy metals adsorption isotherms for bagasse lignin

表 1 等温吸附模型常数和相关拟合系数

Table 1 Constants and correlation coefficients of isotherm models

等温吸附模型	拟合方程系数	Pb^{2+}	Cd^{2+}	Hg^{2+}
Langmuir	最大吸附量 Q_m（mg/g）	19.914 4	2.997 2	7.144 4
	等温吸附常数 K_L	0.236 5	0.156 9	0.030 5
	相关系数 R^2	0.990 4	0.993 7	0.975 8
Freundlich	等温吸附常数 K_F	4.029 9	0.975 5	1.153 1
	$1/n$	0.243 0	0.187 0	0.279 2
	相关系数 R^2	0.936 3	0.873 8	0.892 7
Redlich-Peterson	吸附量常数 A	5.289 0	0.689 1	0.167 3
	吸附性能常数 B	0.351 0	0.296 0	0.009 9
	常数 q	0.956 8	0.958 4	1.133 9
	相关系数 R^2	0.992 0	0.996 5	0.982 0
Temkin	$R_T \times b^{-1}$	2.411 8	0.350 5	0.871 5
	等温吸附常数 K_T	5.840 5	13.244 5	2.598 4
	相关系数 R^2	0.986 9	0.965 3	0.896 0

3 结 论

通过研究发现，溶液 pH 值是影响木质素对重金属吸附能力的主要因素，过低的 pH 值不利于活性基团与金属离子结合，随着 pH 值的升高，金属离子易形成氢氧化物沉淀，对 Pb^{2+} 离子吸附的适宜 pH 值为 3.0 ~ 6.0，Cd^{2+} 离子适宜 pH 值为 4.0 ~ 8.0，Hg^{2+} 离子适宜 pH 值为 6.0 ~ 8.0。蔗渣木质素在这 3 种重金属离子中对 Pb^{2+} 离子的吸附能力最强，吸附量次序为 Pb^{2+}（21.62 mg/g）> Hg^{2+}（7.65 mg/g）> Cd^{2+}（3.32 mg/g）。

蔗渣木质素对重金属离子的等温吸附行为符合 Redlich-Peterson 和 Langmuir 模型，吸附易于进行，属于优惠吸附。

作为直接从蔗渣中用碱提取、制备低聚木糖后分离得到的木质素，不被机体消化吸收。研究结果表明其对重金属离子有一定的吸附作用，有待进一步研究木质素的结构改造、接枝活性基团等方法，增强蔗渣木质素的金属离子吸附能力。经过相关的药理、毒理验证后，蔗渣木质素可开发为食品、饲料的重金属生物吸附添加剂。

本研究得到广西植物研究所陆树华副研究员的大力支持与协助，在此谨致谢意！

参考文献：

[1] Ralph J, Lapierre C, Marita J M, et al., Elucidation of new structures in lignins of CAD- and COMT-deficient plants by NMR [J]. Phytochemistry, 2001, 57 (6): 993 – 1003.

[2] Micic M, Radotic K, Jeremic M, et al. Study of the lignin model compound supramolecular structure by combination of near-field scanning optical microscopy and atomic force microscopy [J]. Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, 2004, 34 (1): 33 – 40.

[3] Srivastava S K, Singh A K, Sharma A. Studies on the uptake of lead and zinc by lignin obtained from black liquor – a paper industry waste material [J]. Environmental Technology, 1994, 15 (4): 353 – 361.

[4] Carrott P J M, Ribeiro Carrott M M L. Lignin – from natural adsorbent to activated carbon: A review[J]. Bioresource Technology, 2007, 98(12): 2301 – 2312.

[5] Guo X Y, Zhang S Z, Shan X Q. Adsorption of metal ions on lignin [J]. Journal of Hazardous Materials, 2008, 151 (1): 134 – 142.

[6] Šciban M B, Klašnja M T, Antov M G. Study of the biosorption of different heavy metal ions onto Kraft lignin [J]. Ecological Engineering, 2011, 37 (12): 2092 – 2095.

[7] Mahajan G, Sud D. Application of ligno-cellulosic waste material for heavy metal ions removal from aqueous solution [J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2013, 1 (4): 1020 – 1027.

[8] Hassan M L, El-Wakil N A. Heavy metal ion removal by amidoximated bagasse [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2003, 87 (4): 666 – 670.

[9] Karnitz Jr O, Gurgel L V A, De Melo J C P, et al. Adsorption of heavy metal ion from aqueous single metal solution by chemically modified sugarcane bagasse [J]. Bioresource Technology, 2007, 98 (6): 1291 – 1297.

[10] Peternele W S, Winkler-Hechenleitner A A, Gómez Pineda E A. Adsorption of Cd (II) and Pb (II) onto functionalized formic lignin from sugar cane bagasse [J]. Bioresource Technology, 1999, 68 (1): 95 – 100.

[11] Liu X, Zhu H, Qin C, et al. Adsorption of heavy metal ion from aqueous single metal solution by aminated epoxy-lignin [J]. BioResources, 2013, 8 (2): 2257 – 2269.

[12] 杨贤庆, 李来好, 戚勃. 4 种海藻膳食纤维对 Cd^{2+}, Pb^{2+}, Hg^{2+} 的吸附作用 [J]. 中国水产科学, 2007, 14 (1): 132 – 138.

[13] Zhang N, Huang C, Ou S. In vitro binding capacities of three dietary fibers and their mixture for four toxic elements, cholesterol, and bile acid [J]. Journal of Hazardous Materials, 2011, 186 (1): 236 – 239.

[14] 范娟, 詹怀宇, 刘明华. 木质素基吸附材料的研究进展 [J]. 中国造纸学报, 2004, 19 (2): 181 – 187.

[15] Hamdaoui O, Naffrechoux E. Modeling of adsorption isotherms of phenol and chlorophenols onto granular activated carbon: Part I. Two-parameter models and equations allowing determination of thermodynamic parameters [J]. Journal of Hazardous Materials, 2007, 147 (1): 381 – 394.

[16] Hameed B H, Tan I A W, Ahmad A L. Adsorption isotherm, kinetic modeling and mechanism of 2,4,6-trichlorophenol on coconut husk-based activated carbon[J]. Chemical Engineering Journal, 2008, 144(2): 235 – 244.

[17] Suen S Y. A comparison of isotherm and kinetic models for binary-solute adsorption to affinity membranes [J]. Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 1996, 65 (3): 249 – 257.

[18] van Hullebusch E D, Zandvoort M H, Lens P N L. Nickel and cobalt sorption on anaerobic granular sludges: Kinetic and equilibrium studies [J]. Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 2004, 79 (11): 1219 – 1227.

[19] Kim Y, Kim C, Choi I, et al. Arsenic removal using mesoporous alumina prepared via a templating method[J]. Environmental Science & Technology, 2004, 38(3): 924 – 931.

Absorption properties of bagasse lignin on heavy metal ion in solution

CHEN Hai-shan[1], CAI Ai-hua[1], ZHAO Zhi-guo[1], MENG Yuan-hui[1,2], QIN Xiang-xiang[1], ZHOU YU-heng[1]
(1. Guangxi Key Laboratory of Functional Phytochemicals Research and Utilization, Guangxi Institute of Botany, Guangxi Zhuang Autonomous Region and the Chinese Academy of Sciences, Guilin 541006, China; 2. College of Chemistry and Bioengineering, Guilin University of Technology, Guilin 541006, China)

Abstract: Absorption effects of bagasse lignin on Pb^{2+}, Cd^{2+} and Hg^{2+} in different absorption times, pH values, solution concentrations and amount of lignin were studied, and isothermal absorption laws and absorption properties were also discussed. The results were as following: 1) Absorption equilibrium time of lignin was 15 min; 2) pH of solution was the main factor for the effects of lignin on such heavy metal ions as Pb^{2+}, Cd^{2+} and Hg^{2+}, and the absorption amounts went up with the increase of pH; 3) Lignin had certain absorption function on three heavy metal ions, and the amounts of absorption were Pb^{2+} (21.62 mg/g) > Hg^{2+} (7.65 mg/g) > Cd^{2+} (3.32 mg/g. The absorption properties of bagasse lignin on heavy metal ions can be well described by Redlich-Peterson and Langmuir isothermal absorption models, and the process was favorable absorption. This study will provide scientific basis on developing food additives of adsorption heavy metals from bagasse lignin.

Key words: bagasse; lignin; heavy metal; absorption