

鸡蛋膜的生物吸附作用研究新进展

彭游, 王学泰, 尹健美, 何建武

(九江学院化学与环境工程学院, 江西省生态化工工程技术研究中心, 九江 332005)

摘要: 由于人类社会的工业发展和重大安全事故, 重金属离子与有机污染物不断向环境排放, 造成土壤和水体的污染日益严重。鸡蛋膜 (eggshell membrane, ESM) 作为一个独特的富含二硫键的天然生物吸附材料在环境水污染处理中应用研究不断拓展。综述近年来鸡蛋膜及改性材料对重金属离子及有机污染物的吸附研究进展, 为充分利用廉价吸附材料鸡蛋膜研究提供参考。

关键词: ESM; 生物吸附; 重金属离子; 染料

中图分类号: TS201.2; X792

文献标识码: A

文章编号: 1672-352X (2016)06-0957-04

Research progress in the biosorption of eggshell membrane

PENG You, WANG Xuetai, YIN Jianmei, HE Jianwu

(Department of Chemistry and Environment Engineering, Jiujiang University, Jiangxi Province Engineering Research Center of Ecological Chemical Industry, Jiujiang 332005)

Abstract: Due to the industrial development and major security incidents in human society, heavy metal ions and organic pollutants continue to discharge into the environment. The pollution of soil and water is becoming increasingly serious. As a unique natural biological material, ESM(eggshell membrane) enriches two sulfur bonds and its application in the treatment of water pollution is increasing. In this paper, the research progress in the adsorption of heavy metal ions and organic pollutants by ESM and its modified materials in recent years were reviewed. It would provide research information for utilization of ESM as a cheap adsorption material for pollution control.

Key words: ESM; biosorption; heavy metal ion; dye

随着科学技术的迅速发展和重大安全事故的时有发生, 重金属和有机污染物不断向环境排放, 造成土壤和水体的污染日益严重^[1-3]。如何有效治理和去除水体中污染物已成为社会共同关注的问题^[4]。生物吸附材料对重金属、有机污染物的吸附以其原料低廉、来源广泛、结合位点丰富、吸附容量大等优势, 被广泛应用于工业/生活废水的处理及痕量重金属的分离富集^[5]。自从 20 世纪 70 年代生物吸附引起人们的广泛关注以来, 生物吸附成为日益活跃的研究领域。

ESM 作为食品废弃物, 是一个独特的富含二硫键的多孔生物膜 (图 1)^[6], 它是位于蛋壳与蛋清之间的纤维状薄膜, 厚度为 65~69 μm , 孔径为 1.5~3 μm , 也存在一定量的 5~6 μm 孔径, ζ 电位在低

pH 时带正电, 在高 pH 时带负电, 零电点位为 pH5.45^[7]。ESM 总含水量约为 20%, 由外蛋壳膜和内蛋壳膜构成。主要成分是蛋白质, 以糖蛋白形式存在的蛋白占膜总重的 90% 左右, 另外还有约 3% 的脂质体及 2% 的糖类。ESM 中的蛋白质是以角蛋白为主的与黏多糖类相结合的复合蛋白质, 因而具有与微生物细胞表面相似的化学官能团, 可以提供类似的吸附重金属离子的有效位点。由于 ESM 内层比表面积大、功能团丰富, 已被用作固定化的载体、生物吸附剂等多种新型材料^[5, 8-11]。

1 鸡蛋膜及改性鸡蛋膜的制备

鸡蛋膜的制备: 收集工厂、学校食堂每天产生大量的废弃鸡蛋壳, 洗净, 用一定浓度的醋酸或盐

收稿日期: 2016-04-20

基金项目: 国家自然科学基金 (81160412) 资助。

作者简介: 彭游, 博士, 教授。E-mail: trihydracid@126.com

酸浸泡相应时间,剥壳,45~50℃干燥,粉碎得100~200目的吸附材料^[4-5,7]。

巯基化鸡蛋膜(TESM)的制备:去除生鸡蛋中的蛋黄和蛋清,从鸡蛋气室处将内膜小心剥离,用15%(V/V)HCl和蒸馏水反复洗净后干燥。随后称取50 mg鸡蛋内膜浸泡于20 mL巯基乙酸铵中,过夜。次日将其取出并用蒸馏水洗涤多次,于50℃恒温干燥,研磨成20~40目备用^[5,7,12]。

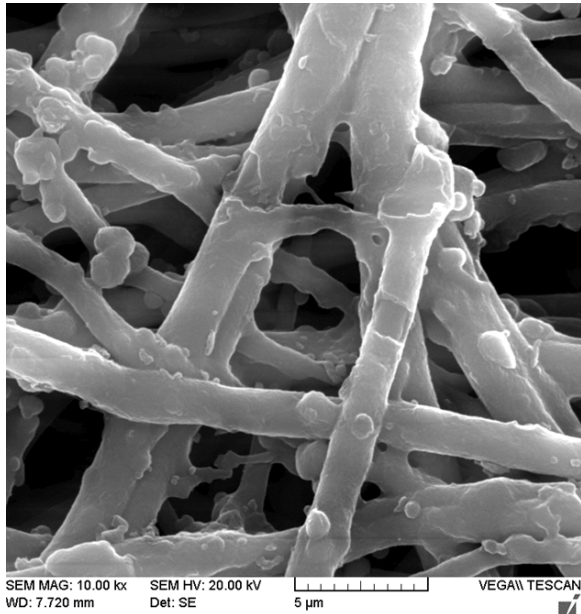


图1 鸡蛋多孔生物膜的电镜扫描

Figure 1 Scanning electron microscope images for ESM

甲基化鸡蛋膜的制备:在80℃下,将制备好的ESM 100 mg加入到50 mL含2% HCl甲醇溶液中10 h,酯化完毕后,将甲基化鸡蛋膜用去离子水反复洗涤干净,50℃干燥,研磨成20~40目备用^[13-14]。

2 生物吸附机理

重金属及有机污染物的生物富集是一个复杂的过程。其机理取决于被吸附粒子的化学性质、生物材料的表面性质、生理状态及环境因素,因此,不同的生物材料吸附同一种金属离子时,其机理也会不同。按照细胞的活性,可以将生物吸附机理大体分为两类:不依赖代谢的被动吸附和基于代谢的主动吸收。被动吸附主要发生在细胞表面,即细胞壁或细胞膜,因为细胞表面可以为重金属的吸附提供丰富的结合位点,如羧基、羟基、氨基、亚氨基、巯基等多种官能团,因而可以选择性的结合重金属离子。结合位点和金属离子的吸附主要基于静电吸引、离子交换、络合作用以及结晶和微沉淀。由于生物吸附机理的复杂性,重金属离子在细胞表面的

结合通常是多种机理同时作用的结果^[5,15-18]。

3 鸡蛋膜对重金属离子的吸附

3.1 鸡蛋膜对金的吸附回收

Ishikawa等^[19]利用ESM从废旧电路板回收金元素(氰金酸钾(I),四氯金酸盐(III))。Au在ESM上的吸附受到了溶液的pH、温度、溶液中共存离子的影响,pH值为3时,ESM对Au的吸附效果最好。ESM对Au的吸附热力学符合Langmuir模型,最大吸附容量Au(I)为147 mg·g⁻¹,Au(III)为618 mg·g⁻¹。该实验还表明,ESM对金属离子的亲和力为Au>Ag>Co>Cu>Pb>Ni>Zn。

3.2 鸡蛋膜对钴、镍和孔雀绿的吸附

孙雪芳^[4]主要研究了ESM对金属离子Co、Ni和有机物孔雀绿的吸附性能及吸附条件对吸附效果的影响。在此基础上,将其应用于环境水体中微量Co和Ni的去除以及分析测定。探讨ESM作为吸附剂对Co的吸附性能,并将ESM吸附分离法与石墨炉原子吸收光谱法联用,建立了利用ESM吸附分离Co的新方法,并将其应用于实际样品。将ESM吸附分离法与火焰原子吸收光谱法联用,研究了其对Ni的吸附行为,建立起了ESM吸附分离Ni的新方法,并将其应用于实际水样,取得较好效果。采用ESM去除废水中的孔雀绿,并探讨了pH值、吸附剂用量、反应时间和吸附质浓度对孔雀绿吸附作用的影响。

3.3 鸡蛋膜对铬、汞、铜、铅、镉和银的吸附

Koumanova等^[20]研究了ESM对Cd的吸附,考察了pH值、被吸附物质的浓度、吸附剂量、吸附剂粒子大小、温度及搅拌速率等对吸附的影响,ESM对Cd的吸附动力学与吸附热力学性质。

Zou等^[21]证实ESM选择性保留吸附Cr(VI)的还原吸附过程。首先Cr(VI)吸附到ESM上,通过不稳定物种Cr(V)和Cr(IV)在ESM上的电荷转移,Cr(VI)还原成Cr(III)。在连续进样的电热原子吸收光谱测定中,新的铬物种产生。包括pH值为2时在ESM上Cr(VI)的分离、预富集、洗脱和测定,Cr(III)转化为Cr(VI)以及总Cr分析,求出Cr(III)。样品体积1000 mL,富集因子13.3,线性范围0.05~1.25 mg·L⁻¹(Cr(VI)),检测限0.01 mg·L⁻¹,在浓度为0.5 mg·L⁻¹时,精确度为3.2%。

Wang等^[7]通过对ESM巯基化改性制备了新型的吸附材料,用于对Cr(VI)、Hg(II)、Cu(II)、Pb(II)、Gd(II)和Ag(I)等重金属离子的吸附。结果发现巯基化鸡蛋膜(TESM)的吸附能力分别提高1.6、5.5、

7.7、12.4、12.7 和 21.1 倍。TESM 可以用于污水的重金属吸附材料。可以看到, TESM 对 Cr(VI)的吸附变化不大。而 ESM 巯基化后, 产生大量的功能基-SH, 巯基较大的变形性, 酸性强, 极大的改善了对阳离子的吸附能力。

4 鸡蛋膜对非金属元素的吸附

4.1 鸡蛋膜对砷的吸附

Zhang 等^[22]研究了 ESM 作为固相萃取剂在氢化物发生-原子荧光光谱法俘获 As(V)。考察了解吸、pH、流速、样品体积、ESM 用量、NaCl 的含量以及共存离子对回收率的影响。在优化条件下, As(V)能被 ESM 萃取, 最大吸附量为 $3.9 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 。检测限 $0.001 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 富集因子为 33.3, 对 $0.6 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 As 溶液相对标准偏差为 2.1% ($n=11$), 柱间标准偏差小于 5%。该方法成功用于分析液态环境样品, 表明 ESM 能作为优良的固相萃取剂用于真实样品的前处理。Chen 等^[14]用改性的鸡蛋膜(甲基化鸡蛋膜 MESM)吸附 As(V), 吸附能力提高 200 倍, As(V)与 As(III)选择性高达 256:1, pH 值为 6 时, 10 mg MESM 对 As(V)的吸附量为 $2 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

4.2 鸡蛋膜对硒的吸附

杨婷等^[5,12]使用巯基乙酸将 ESM 表面的二硫键拆分生成巯基来制备 TESM。通过扫描电镜及拉曼光谱等手段分析了表征。TESM 仍保持 ESM 原有的纤维网状结构, 但对两种无机 Se 形态的吸附机理明显不同。机理研究表明, Se(VI)通过静电引力结合在巯基化 ESM 表面, 用 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 硝酸可将其选择性洗脱, 而 Se(IV)则被还原为单质 Se 而沉积于 TESM 表面。利用吸附机理和性能的差异, 建立了 TESM 微填充柱在线分离富集石墨炉原子吸收法测定 Se(VI)的方法。

5 鸡蛋膜对放射性元素的吸附

5.1 鸡蛋膜对铀和钍的吸附

为了除去废水中的放射性元素, Ishikawa 等^[23]用 ESM 吸附放射性元素 Th 和 U。研究了 pH、时间对 ESM 吸附 Th、U 的能力影响。实验结果表明, 在 pH 6 时, ESM 对 U 的吸附容量最大, 在 pH 3 时对 Th 的吸附能力最强。吸附平衡表明, ESM 对 Th 和 U 的吸附符合 Langmuir 和 Freundlich 模型。在 Langmuir 模型, 最大吸附量为 U $240 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 Th $60 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 。吸附能力随盐的浓度增加而增加。在一定的 pH 条件下 ESM 也能富集 U。结果表明, ESM 能有效的吸附铜系元素, 有望用于从水溶液中分离

铜系元素。

5.2 鸡蛋膜对锶的吸附

本课题组 Yin 等^[6]测定了 ESM 对 Sr(II)的吸附, 发现在 pH 7 时具有最大吸附容量 $23.12 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 。吸附动力学表明, 符合假二级动力学模型, 吸附热力学表明, ESM 对 Sr(II)的吸附符合 Langmuir 模型。

6 鸡蛋膜对有机污染物染料的吸附

6.1 鸡蛋膜对含氯苯酚的吸附

Koumanova 等^[20]研究了 ESM 对氯代苯酚(对氯苯酚, 2,4-二氯苯酚和 3,5-二氯苯酚)染料的吸附, 考察了 pH、被吸附物质的浓度、吸附剂用量、吸附剂粒子大小、温度及搅拌速率等对吸附的影响。研究表明, ESM 对含氯苯酚染料的吸附热力学符合 Langmuir 和 Redlich-Peterson 模型。在 pH 值为 2 时、染料的吸附量达到最大, 随着 pH 的增大而迅速减小。

6.2 鸡蛋膜对亚甲基蓝的吸附

Tsai 等^[24]研究了鸡蛋壳和 ESM 的结构和吸附性能。由红外光谱发现, 鸡蛋壳主要由含碳矿物组成, ESM 的纤维蛋白上存在有氨基及酰胺基等。吸附亚甲基蓝的等温线表明, 吸附热力学更符合 Freundlich 模型。ESM 对碱性染料甲基蓝的吸附容量不超过 $1.0 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

6.3 鸡蛋膜对直接红和酸兰的吸附

Arami 等^[25]研究了 ESM 对染料直接红 DR80 和酸兰 AB25 的吸附能力。发现吸附等温线在 $(20 \pm 1) ^\circ\text{C}$, ESM 的表面的物理特征和存在的功能基被证实; 红外光谱表明, ESM 表面存在羟基、氨基和羧基等, 比表面积为 $2.2098 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 。研究了初始染料浓度、pH、接触时间、粒子大小以及 ESM 的用量对吸附容量的影响, 并在不同的 pH 条件下, 研究了吸附热力学和吸附动力学。结果显示, 在 pH 值为 12 时, 所有染料的最大吸附容量达到 81.8%。ESM 可以作为天然的、环境友好的可用于环境中有机污染物的俘获剂。

7 展望

吸附分离技术被认为是目前污水治理中最彻底、最经济的一种方法, 并且在推动废水处理技术向无毒、无害、无二次污染方向发展方面具有不可低估的作用。ESM 作为一种独特的生物吸附材料因其来源丰富、成本低, 吸附性能好, 易操作等优点在金属离子吸附和有机污染物的去除方面拥有广阔的发展前景。但是由于 ESM 作为一种蛋白质, 其在酸碱性工作环境中, 可能发生降解而不稳定, 需

要引起重视,同时吸附了污染物的鸡蛋膜的后处理值得进一步研究,比如回收循环利用、固封填埋(放射性元素)等处理。

参考文献:

- [1] WANG Y, ZOU B, GAO T, et al. Synthesis of orange-like $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PPy}$ composite microspheres and their excellent Cr(VI) ion removal properties[J]. *J Mater Chem*, 2012, 22(18): 9034-9040.
- [2] ZHU Y, YU H, WANG J, et al. Heavy metal accumulations of 24 asparagus bean cultivars grown in soil contaminated with Cd alone and with multiple metals (Cd, Pb, and Zn)[J]. *J Agric Food Chem*, 2007, 55(3): 1045-1052.
- [3] BORDAJANDI L R, GÓMEZ G, ABAD E, et al. Survey of persistent organochlorine contaminants (PCBs, PCDD/Fs, and PAHs), heavy metals (Cu, Cd, Zn, Pb, and Hg), and arsenic in food samples from Huelva (Spain): levels and health implications[J]. *J Agric Food Chem*, 2004, 52(4): 992-1001.
- [4] 孙雪芳. 鸡蛋膜吸附废水中微量钴镍和孔雀绿的研究[D]. 武汉: 武汉工业学院, 2012.
- [5] 杨婷. 巯基化鸡蛋膜对硒的生物吸附及无机硒形态分析[D]. 沈阳: 东北大学, 2010.
- [6] YIN J M, PENG Y. Biosorption of radioactive nuclide from aqueous water onto food residue eggshell membrane[C]//International conference on new energy and renewable resources. Guangzhou, 2015.
- [7] WANG S, WEI M, HUANG Y. Biosorption of multifold toxic heavy metal ions from aqueous water onto food residue eggshell membrane functionalized with ammonium thioglycolate[J]. *J Agric Food Chem*, 2013, 61(21): 4988-4996.
- [8] NAKANO T, IKAWA N I, OZIMEK L. Chemical composition of chicken eggshell and shell membranes[J]. *Poult Sci*, 2003, 82(3): 510-514.
- [9] XIAO D, CHOI M M. Aspartame optical biosensor with bienzyme-immobilized eggshell membrane and oxygen-sensitive optode membrane[J]. *Anal Chem*, 2002, 74(4): 863-870.
- [10] ISHIKAWA S, SUYAMA K, ARIHARA K, et al. Selective recovery of uranium and thorium ions from dilute aqueous solutions by animal biopolymers[J]. *Biol Trace Elem Res*, 2002, 86(3): 227-236.
- [11] SUYAMA K, FUKAZAWA Y, UMETSU Y. A new biomaterial, hen egg shell membrane, to eliminate heavy metal ion from their dilute waste solution[J]. *Appl Biochem Biotechnol*, 1994, (45/46): 871-879.
- [12] 杨婷, 陈明丽, 王建华. 巯基鸡蛋膜在线分离富集-石墨炉原子吸收测定水中硒形态[J]. *分析化学*, 2009, 37(增刊): 13.
- [13] ISHIKAWA S, SEKINE S, MIURA N, et al. Removal of selenium and arsenic by animal biopolymers[J]. *Biol Trace Elem Res*, 2004, 102(1/3): 113-127.
- [14] CHEN M L, GU C B, YANG T, et al. A green sorbent of esterified egg-shell membrane for highly selective uptake of arsenate and speciation of inorganic arsenic[J]. *Talanta*, 2013, 116: 688-694.
- [15] GODLEWSKA-ZYLKIEWICZ B. Microorganisms in inorganic chemical analysis[J]. *Anal Bioanal Chem*, 2006, 384(1): 114-123.
- [16] 胡厚堂, 王海宁. 生物吸附法处理水体中的重金属的现状与展望[J]. *环境技术*, 2004, 22(1): 35-38.
- [17] PODSTAWCZYK D, WITEK-KROWIAK A, CHOJNACKA K, et al. Biosorption of malachite green by eggshells: mechanism identification and process optimization[J]. *Bioresour Technol*, 2014, 160: 161-165.
- [18] ELABBAS S, MANDI L, BERREKHIS F, et al. Removal of Cr(III) from chrome tanning wastewater by adsorption using two natural carbonaceous materials: Eggshell and powdered marble[J]. *J Environ Manage*, 2016, 166: 589-595.
- [19] ISHIKAWA S, SUYAMA K, ARIHARA K, et al. Uptake and recovery of gold ions from electroplating wastes using eggshell membrane[J]. *Bioresour Technol*, 2002, 81(3): 201-206.
- [20] KOUMANOVA B, PEEVA P, ALLEN S J, et al. Biosorption from aqueous solutions by eggshell membranes and *Rhizopus oryzae*: equilibrium and kinetic studies[J]. *J Chem Technol Biotechnol*, 2002, 77(5): 539-545.
- [21] ZOU A M, CHEN X W, CHEN M L, et al. Sequential injection reductive bio-sorption of Cr(vi) on the surface of egg-shell membrane and chromium speciation with detection by electrothermal atomic absorption spectrometry [J]. *J Anal At Spectrom*, 2008, 23(3): 412-415.
- [22] ZHANG Y, WANG W, LI L, et al. Eggshell membrane-based solid-phase extraction combined with hydride generation atomic fluorescence spectrometry for trace arsenic(V) in environmental water samples[J]. *Talanta*, 2010, 80(5): 1907-1912.
- [23] ISHIKAWA S, SUYAMA K, SATOH I. Biosorption of actinides from dilute waste actinide solution by egg-shell membrane[J]. *Appl Biochem Biotechnol*, 1999(77/78/79): 521-533.
- [24] TSAI W T, YANG J M, LAI C W, et al. Characterization and adsorption properties of eggshells and eggshell membrane[J]. *Bioresour Technol*, 2006, 97(3): 488-493.
- [25] ARAMI M, YOUSEFI LIMAEI N, MAHMOODI N M. Investigation on the adsorption capability of egg shell membrane towards model textile dyes[J]. *Chemosphere*, 2006, 65(11): 1999-2008.