

文章编号:1000-0615(2011)03-0410-07

DOI:10.3724/SP.J.1231.2011.17092

## 壳聚糖对 $\text{Cd}^{2+}$ 和 $\text{Pb}^{2+}$ 的吸附作用

程珊珊, 杨锡洪, 章超桦\*, 解万翠, 秦小明, 卢虹玉

(广东海洋大学食品科技学院, 水产品深加工广东普通高校重点实验室, 广东 湛江 524088)

**摘要:** 为开发新型吸附剂, 降低重金属对水体的污染, 研究了壳聚糖对  $\text{Cd}^{2+}$  和  $\text{Pb}^{2+}$  的吸附条件, 探讨了 pH、温度、反应时间、壳聚糖添加量和金属离子初始浓度等因素对壳聚糖吸附性能的影响。结果表明, pH 7~8 和 pH 5~6 条件下壳聚糖对  $\text{Cd}^{2+}$  和  $\text{Pb}^{2+}$  的吸附能力最强; 低温有利于壳聚糖的吸附; 在 8 h 时壳聚糖对  $\text{Cd}^{2+}$  的吸附容量达到最大, 而对  $\text{Pb}^{2+}$  的吸附在实验时间内是随着吸附时间的延长而增大; 随着壳聚糖添加量的增加, 其对  $\text{Cd}^{2+}$  和  $\text{Pb}^{2+}$  的吸附能力也增强; 初始金属离子浓度的变化对  $\text{Cd}^{2+}$  的影响不大, 而在高的金属浓度下对  $\text{Pb}^{2+}$  的吸附率显著降低。壳聚糖对  $\text{Cd}^{2+}$ 、 $\text{Pb}^{2+}$  的吸附动力学和热力学分别符合 Lagergren 方程二级吸附模型和 Langmuir 吸附方程。研究表明, 壳聚糖对不同金属离子的吸附能力不同, 在单一金属溶液中, 壳聚糖对  $\text{Cd}^{2+}$  的吸附能力要强于对  $\text{Pb}^{2+}$  的吸附能力。系统地研究了壳聚糖对  $\text{Cd}^{2+}$  和  $\text{Pb}^{2+}$  的吸附条件及性能, 为壳聚糖作为重金属吸附剂的应用提供理论依据。

**关键词:** 壳聚糖; 吸附; 镉离子; 铅离子

中图分类号: O 647.32

文献标识码: A

近海环境中重金属污染受到广泛关注<sup>[1-5]</sup>, 离子交换、沉淀、吸附、膜处理等方法都被尝试用来清除重金属离子<sup>[6-8]</sup>。其中, 吸附法被认为是去除水中污染重金属的既有效又经济的方法<sup>[9-11]</sup>。

壳聚糖(chitosan, CTS)是甲壳素脱乙酰基产物<sup>[12-13]</sup>, 由水产加工副产物——虾壳、蟹壳等制备。研究表明, CTS 中的氨基是与金属离子结合的最佳活性位点, 对金属离子有稳定的配位作用, 而乙酰基的增多会降低 CTS 对重金属的最大结合容量<sup>[14-16]</sup>。同时, 由于壳聚糖具有生物降解能力、生物相容性、生物活性以及无毒等独特的性能, 近年来壳聚糖及其衍生物在水处理领域已得到高度重视和广泛研究<sup>[17-20]</sup>。

镉和铅作为联合国粮农组织(FAO/WHO)公布的对人体毒性最强的 3 种重金属(铅、镉、汞)中的 2 种, 广泛地分布并共存于自然界中, 是环境中常见的化学毒物, 已引起人们的高度重视<sup>[21]</sup>。

目前, 对这两种金属离子吸附作用的系统实验结果还鲜见报道。本文系统地研究了壳聚糖对  $\text{Cd}^{2+}$  和  $\text{Pb}^{2+}$  的吸附条件及性能, 为壳聚糖作为重金属吸附剂的应用提供理论依据。

### 1 材料与方法

#### 1.1 主要试剂与仪器

壳聚糖, 脱乙酰度 ≥90%, 食品级, 江苏南通兴城生物制品厂; 氯化镉、醋酸铅、氢氧化钠、盐酸等分析纯; 硝酸, 优级纯。

pHS-25 pH 计(上海雷磁仪器厂); 岛津 AUY220 分析天平(日本); SKY-1120C 恒温摇床(苏坤实业有限公司); CR22G II 高速冷冻离心机(日本日立公司); Thermo M6 原子吸收光谱仪美国(Thermo Fisher 科技有限公司)。

#### 1.2 实验方法

pH 的影响 量取 7 份  $\text{Cd}^{2+}$  和  $\text{Pb}^{2+}$  溶液(100 mg/L) 40 mL, 分别置于一系列锥形瓶中。

收稿日期: 2010-09-01 修回日期: 2010-12-09

资助项目: 现代农业产业技术体系(贝类 47)建设专项资金

通讯作者: 章超桦, E-mail: zhangch@gdou.edu.cn

用 0.1 mol/L HCl 和 0.1 mol/L NaOH 溶液依次调节 pH 值为 2.0、3.0、4.0、5.0、6.0、7.0 和 8.0, 然后定容至 50 mL, 分别加入 200 mg 壳聚糖。在摇床中恒温振荡反应 4 h, 温度为 25 °C, 振荡速度为 100 r/min。反应液于 10 000 r/min 离心 10 min, 取适量上清液用火焰原子分光光度法进行测定。使用公式(1)计算吸附率。

$$\text{吸附率} = (C_0 - C)/C_0 \times 100\% \quad (1)$$

式中,  $C_0$ 、 $C$  分别为吸附前后溶液中 Cd<sup>2+</sup> 浓度 (mg/L)。

**温度的影响** 采用上述实验确定的 pH, 温度分别为 25、30、35、40、45、50 和 60 °C。

**反应时间的影响** 采用上述实验确定的 pH, 依次在摇床中恒温振荡反应 1、2、4、6、8 和 12 h, 温度为 25 °C, 其他同上。

**壳聚糖加入量的影响** 采用上述实验确定的 pH, 分别加入 100、150、200、250、300、400 和 500 mg 的壳聚糖。其他同上。

**初始金属离子浓度的影响** 分别量取 7 份 Cd<sup>2+</sup> 和 Pb<sup>2+</sup> 溶液 40 mL, 浓度分别为 100、150、200、250、300、400 和 500 mg/L, 置于一系列锥形瓶中。采用上述实验确定的 pH, 其他同上。使用公式(2)计算吸附容量。

$$Q = V(C_0 - C)/W \quad (2)$$

式中,  $V$  为离子溶液体积 (mL),  $W$  为吸附剂干重 (g),  $C_0$  为吸附前溶液中离子浓度 (mg/mL),  $C$  为吸附后溶液中离子浓度 (mg/mL),  $Q$  为吸附容量 (mg/g)。

## 2 结果与讨论

### 2.1 pH 值的影响

随着 pH 值的加大, 壳聚糖对 Cd<sup>2+</sup>、Pb<sup>2+</sup> 的吸附率增大(图 1), 这一结果与梁辉<sup>[22]</sup>对贻贝蒸煮液中 Cd<sup>2+</sup> 的研究和罗道成等<sup>[23]</sup>对电镀废水中 Cd<sup>2+</sup>、Pb<sup>2+</sup> 的研究一致。因为在低 pH 值条件下, 溶液中的离子强度增大, H<sup>+</sup> 和金属离子与壳聚糖上的结合部位竞争性的结合, 发生质子化作用, 壳聚糖上的 -NH<sub>2</sub> 形成 -NH<sub>3</sub><sup>+</sup>, 对 Cd<sup>2+</sup>、Pb<sup>2+</sup> 的络合能力大大的减小, 从而对 Cd<sup>2+</sup> 和 Pb<sup>2+</sup> 的吸附率减小; 随着 pH 值的升高, 壳聚糖中的 -NH<sub>2</sub> 游离出来, 对 Cd<sup>2+</sup>、Pb<sup>2+</sup> 的络合能力也随之增加, 吸附率逐渐增大。同时, 在相同的 pH 条件下, 壳聚糖对 Cd<sup>2+</sup>、Pb<sup>2+</sup> 的吸附能力也不同。Cd<sup>2+</sup> 在 pH

8.0 时出现沉淀, 而 Pb<sup>2+</sup> 在 pH 6.0 时就出现少许沉淀, 故分别选择 pH 7.0 和 5.0 作为 Cd<sup>2+</sup>、Pb<sup>2+</sup> 吸附的最佳 pH 值, 进行其它单因素实验。

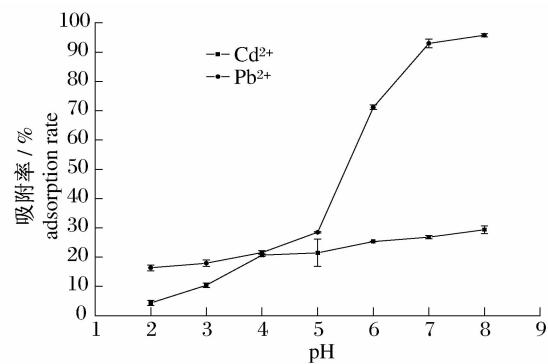


图 1 pH 值对壳聚糖吸附 Cd<sup>2+</sup>、Pb<sup>2+</sup> 的影响

Fig. 1 Effect of pH on adsorption rate of CTS for Cd<sup>2+</sup> and Pb<sup>2+</sup>

### 2.2 温度的影响

随着温度的升高, 壳聚糖对重金属 Cd<sup>2+</sup> 的吸附率降低(图 2), 说明高温不利于 Cd<sup>2+</sup> 的吸附, 因此该反应为放热反应, 这与 SUN 等<sup>[24-25]</sup>用 N, O-羧甲基壳聚糖对 CuSO<sub>4</sub> 和 CuCl<sub>2</sub> 溶液中 Cu<sup>2+</sup> 的研究结果一致。而壳聚糖对重金属 Pb<sup>2+</sup> 的吸附率, 随着温度的升高先减小后增大, 这与温度对 N, O-羧甲基壳聚糖吸附 Cu(Ac)<sub>2</sub> 溶液中 Cu<sup>2+</sup> 的影响不同<sup>[25]</sup>。

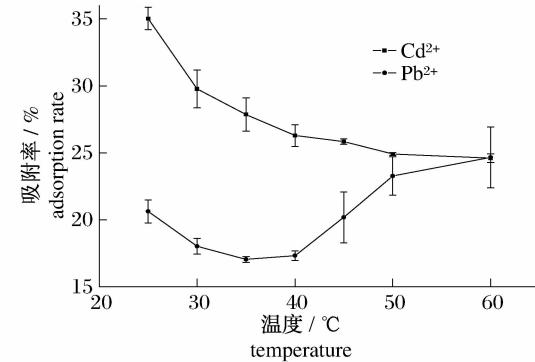


图 2 温度对壳聚糖吸附 Cd<sup>2+</sup>、Pb<sup>2+</sup> 的影响

Fig. 2 Effect of temperature on adsorption rate of CTS for Cd<sup>2+</sup> and Pb<sup>2+</sup>

### 2.3 时间的影响

随着反应时间的增长, 壳聚糖对重金属 Cd<sup>2+</sup> 的吸附率增大, 超过 8 h 后, 重金属 Cd<sup>2+</sup> 的吸附率下降, 因为随着反应的进行, 壳聚糖不断地与 Cd<sup>2+</sup>

结合,到达8 h后,吸附达到最大量,而时间的继续延长,使得已结合的络合物趋于分解,这与梁辉<sup>[24]</sup>的报道相一致;而壳聚糖对重金属Pb<sup>2+</sup>的吸附,是随着时间的增长而增加,反应至8 h时已趋向于平衡,这与对Pb<sup>2+</sup>的研究相似<sup>[26-28]</sup>(图3)。

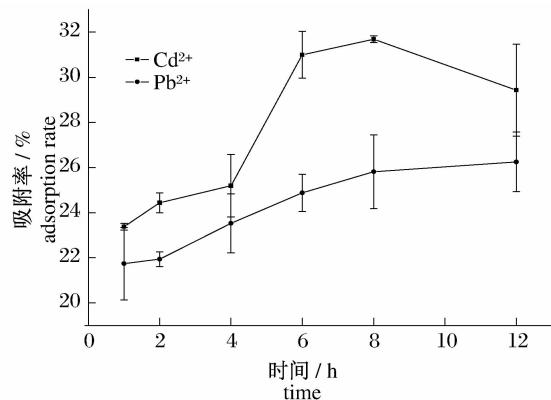


图3 时间对壳聚糖吸附Cd<sup>2+</sup>、Pb<sup>2+</sup>的影响  
Fig.3 Effect of reaction time on adsorption rate of CTS for Cd<sup>2+</sup> and Pb<sup>2+</sup>

#### 2.4 壳聚糖加入量的影响

随着壳聚糖添加量的增加,其对重金属Cd<sup>2+</sup>、Pb<sup>2+</sup>的吸附率增强,其中对Cd<sup>2+</sup>的吸附迅速增加,而对Pb<sup>2+</sup>的吸附在添加100~300 mg,增加缓慢,添加在300~500 mg,迅速上升。这是因为壳聚糖的增加导致了有效吸附基团的增多,即增加了与金属离子的配位活性点,使得对金属离子去除率提高。这与SANKARARAMAKRISHNAN等<sup>[29]</sup>对电镀废水氯化物中Cd<sup>2+</sup>的研究和罗道成等<sup>[23]</sup>对Cd<sup>2+</sup>、Pb<sup>2+</sup>的研究结果类似(图4)。

#### 2.5 壳聚糖吸附动力学

反应时间会影响壳聚糖对Cd<sup>2+</sup>、Pb<sup>2+</sup>的吸附。壳聚糖对Cd<sup>2+</sup>的吸附在6 h时趋于平衡,而对Pb<sup>2+</sup>的吸附在8 h时趋于平衡,且壳聚糖对Cd<sup>2+</sup>的吸附要大于Pb<sup>2+</sup>。壳聚糖对Cd<sup>2+</sup>、Pb<sup>2+</sup>的吸附容量分别为6.43和5.32 mg/g(图5)。

用Lagergren速率方程对吸附速率进行处理<sup>[30-31]</sup>。

一级动力学方程线性表达式为

$$\lg(Q_e - Q) = \lg Q_e - \frac{k_1}{2.303}t \quad (3)$$

二级动力学方程线性表达式为

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

式中,t为吸附时间(min);Q和Q<sub>e</sub>分别为吸附时间t和吸附平衡时的吸附量(mg/g);k<sub>1</sub>为一级反应速率常数(1/min);k<sub>2</sub>为二级反应速率常数[g/(mg·min)]。

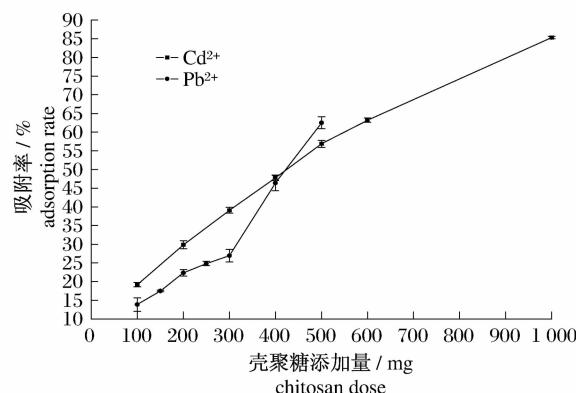


图4 壳聚糖加入量对其吸附Cd<sup>2+</sup>、Pb<sup>2+</sup>的影响

Fig.4 Effect of chitosan dose on adsorption rate of CTS for Cd<sup>2+</sup> and Pb<sup>2+</sup>

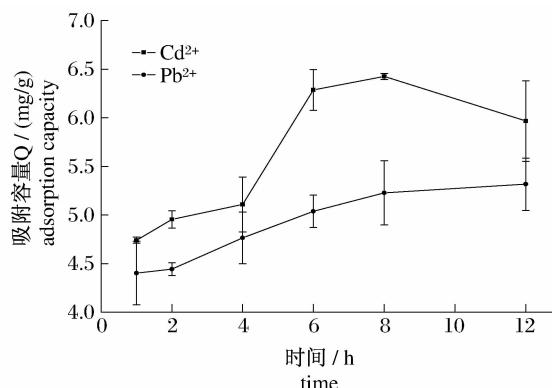


图5 壳聚糖的吸附曲线

Fig.5 The adsorption curve of CTS

利用图5中的Q-t曲线数据,分别以Lg(Q<sub>e</sub>-Q)和t/Q<sub>e</sub>对t作图可得到图6,同时可获得壳聚糖对Cd<sup>2+</sup>、Pb<sup>2+</sup>溶液的一、二级吸附速率线性方程。结合式(3),由此方程的斜率和截距可分别计算出一级吸附速率常数k<sub>1</sub>和模型平衡吸附量Q<sub>ee</sub>;结合式(4),由此方程的斜率和截距可算出Q<sub>ee</sub>和二级吸附速率常数k<sub>2</sub>。表1给出了壳聚糖对Cd<sup>2+</sup>、Pb<sup>2+</sup>溶液吸附的一级和二级反应动力学参数。

表1表明,与一级吸附模型相比,其二级模型的平衡吸附量Q<sub>ee</sub>更接近于实验数据,且对两种离子吸附的相关系数R<sup>2</sup>均大于0.98,这说明二级吸附机制起主要作用,吸附过程反映了金属离子与壳聚糖之间形成了配位结合<sup>[32]</sup>。

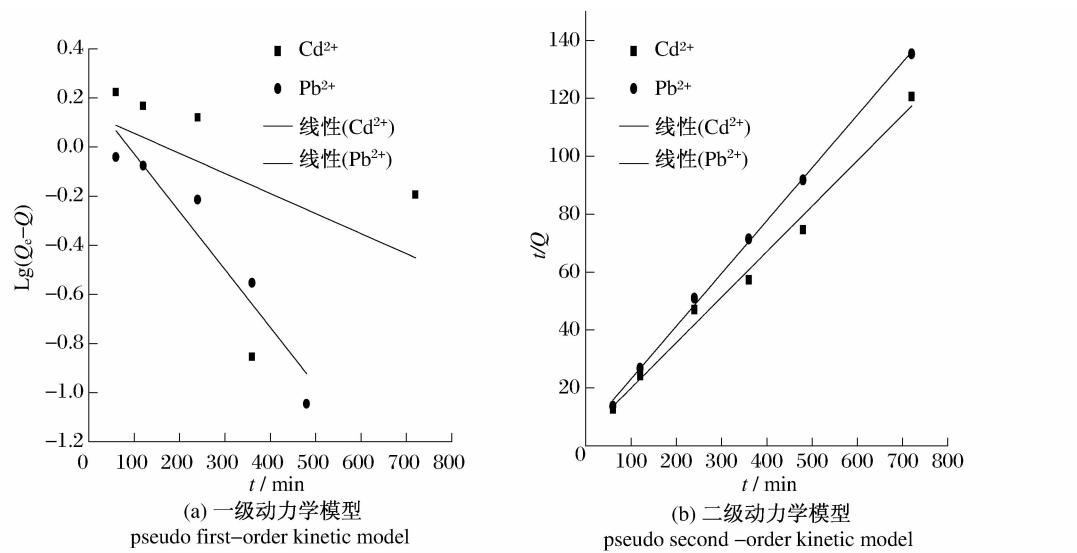


图 6 线性吸附动力学

Fig. 6 Linearization of adsorption kinetics

表 1 壳聚糖吸附 Cd<sup>2+</sup>、Pb<sup>2+</sup> 的动力学参数Tab. 1 The kinetic parameters of CTS adsorption for Cd<sup>2+</sup> and Pb<sup>2+</sup>

金属离子 metal ions	一级反应动力学 pseudo first-order kinetics			二级反应动力学 pseudo second-order kinetics			
	$Q_e$ (mg/g)	$Q_{ee}$ (mg/g)	$k_1$ (/min)	$R^2$	$Q_{ee}$ (mg/g)	$k_2$ [g/(mg · min)]	$R^2$
Cd <sup>2+</sup>	6.43	1.37	0.0018	0.2277	6.37	0.0059	0.9899
Pb <sup>2+</sup>	5.32	1.61	0.0055	0.9227	5.49	0.0069	0.9988

## 2.6 壳聚糖吸附热力学

以平衡吸附量  $Q_e$  对吸附平衡时的浓度  $C_e$  作图, 得到壳聚糖对 Cd<sup>2+</sup>、Pb<sup>2+</sup> 的吸附容量, 即等温吸附曲线, 由图 7 可知, 随着 Cd<sup>2+</sup> 浓度的增加, 平衡时的吸附量也在增加, 因为随着金属离子浓度的增大, 吸附反应推动力增大, 吸附量增大, 这与唐星华等<sup>[33]</sup> 的结果一致; 而壳聚糖对 Pb<sup>2+</sup> 的吸附容量, 在低浓度时随着 Pb<sup>2+</sup> 浓度的增加而增加, 在较高浓度下是随着 Pb<sup>2+</sup> 浓度的增加而缓慢降低。

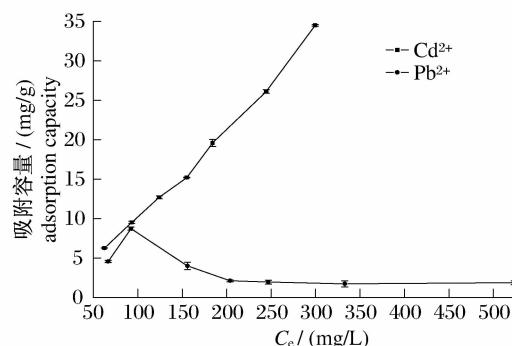
进行吸附热力学描述的理论依据是 Langmuir 等温式, 它描述在一定温度的平衡状态下, 溶液中金属离子的含量  $C_e$  与被吸附的金属量  $Q_e$  的关系<sup>[34]</sup>。

Langmuir 方程的线性化形式为

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{C_e}{Q_m} + \frac{1}{K_b Q_m} \quad (5)$$

式中,  $C_e$  为吸附平衡浓度 (mg/L);  $Q_e$  为平衡吸附量 (mg/g);  $Q_m$  为单分子层饱和吸附量 (mg/g);  $K_b$  为 Langmuir 常数 (L/mg),  $Q_m$  和  $K_b$  值可

以从  $C_e/Q_e$  对  $C_e$  作出的图中的直线的截距和斜率计算出来。

图 7 壳聚糖对 Cd<sup>2+</sup>、Pb<sup>2+</sup> 的吸附等温线Fig. 7 The adsorption isotherm of CTS for Cd<sup>2+</sup> and Pb<sup>2+</sup>

用 Langmuir 吸附方程对上图中的数据进行拟合, 由图 8 直线的截距和斜率分别计算 Langmuir 常数  $K_b$  和  $Q_m$ , 列于表 2 中。由表 2 中数据知, 两线性回归方程的相关系数  $R^2$  均在 0.9 以上, 该吸附过程符合 Langmuir 型吸附, 说明

$\text{Cd}^{2+}$ 、 $\text{Pb}^{2+}$ 与壳聚糖之间通过配位键形成络合结构,因此发生单分子层吸附。

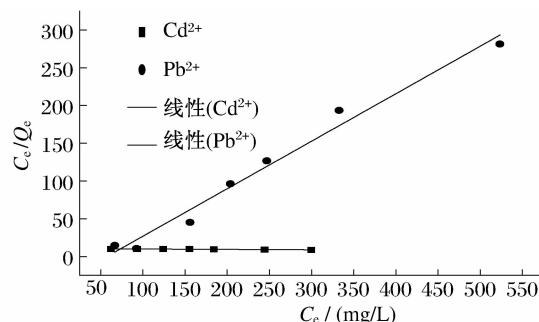


图8 线性化朗缪尔吸附等温式

Fig.8 Linearization of Langmuir adsorption isotherm

表2 壳聚糖对  $\text{Cd}^{2+}$ 、 $\text{Pb}^{2+}$  等温吸附常数

Tab.2 The adsorption isotherms constant of CTS for  $\text{Cd}^{2+}$  and  $\text{Pb}^{2+}$

$t$ (℃)	$\text{Cd}^{2+}$			$\text{Pb}^{2+}$		
	$Q_m$ (mg/g)	$K_b$ (L/mg)	$R^2$	$Q_m$ (mg/g)	$K_b$ (L/mg)	$R^2$
25	196.08	-0.0049	0.9143	1.59	-0.0174	0.9814

### 3 结论

本文研究了壳聚糖在不同 pH、温度、反应时间、壳聚糖添加量和初始金属离子浓度下,对  $\text{Cd}^{2+}$ 、 $\text{Pb}^{2+}$  两种金属离子水溶液的吸附能力。结果表明,分别在 pH 7.0 ~ 8.0 和 pH 5.0 ~ 6.0 壳聚糖对  $\text{Cd}^{2+}$  和  $\text{Pb}^{2+}$  的吸附能力最佳;低温有利于壳聚糖的吸附;在 8 h 时壳聚糖对  $\text{Cd}^{2+}$  的吸附能力达到最大,而壳聚糖对  $\text{Pb}^{2+}$  的吸附在实验时间内是随着反应时间的延长而增大的;随着壳聚糖添加量的增加,其对  $\text{Cd}^{2+}$  和  $\text{Pb}^{2+}$  的吸附能力也增强;初始金属离子浓度的变化对  $\text{Cd}^{2+}$  的影响不大,而在高的金属浓度下对  $\text{Pb}^{2+}$  的吸附率显著降低。同时还从动力学和热力学两方面探讨了壳聚糖对  $\text{Cd}^{2+}$ 、 $\text{Pb}^{2+}$  两种金属离子水溶液的吸附性能,它们分别符合 Lagergren 方程二级吸附模型和 Langmuir 吸附方程,结果表明,重金属离子与壳聚糖通过配位键形成络合结构,发生单分子层吸附,且壳聚糖对不同金属离子的吸附能力不同,在单一金属溶液中,壳聚糖对  $\text{Cd}^{2+}$  的吸附能力要强于  $\text{Pb}^{2+}$ 。

### 参考文献:

[1] LI N, BAI R. Copper adsorption on chitosan-

cellulose hydrogel beads: behaviors and mechanisms [J]. Separation and Purification Technology, 2005, 42:237 - 247.

- [2] AMIARD J C, GEFFARD A, AMIARD-TRIQUET C, et al. Relationship between the lability of sediment-bound metals ( Cd, Cu, Zn ) and their bioaccumulation in benthic invertebrates [J]. Estuarine Coastal and Shelf Science, 2007, 72: 511 - 521.
- [3] 宋德宏. 大连近岸海域贝壳与海水重金属含量的相关性研究[D]. 大连: 大连海事大学, 2007.
- [4] 马元庆, 张秀珍, 孙玉增, 等. 椎孔扇贝对重金属的富集效应研究[J]. 水产学报, 2010, 34(10): 1572 - 1578.
- [5] 陈海刚, 林钦, 蔡文贵, 等. 3 种常见海洋贝类对重金属 Hg Pb 和 Cd 的积累与释放特征比较[J]. 农业环境科学学报, 2008, 27(3): 1163 - 1167.
- [6] 徐根良, 肖大松, 肖敏. 重金属废水处理技术综述[J]. 水处理技术, 1991, 17(2): 77 - 86.
- [7] Urs von Gunten. Ozonation of drinking water: Part I. Oxidation kinetics and product formation [J]. Water Research, 2003, 37: 1443 - 1467.
- [8] 黄君涛, 熊帆, 谢伟立, 等. 吸附法处理重金属废水研究进展[J]. 水处理技术, 2006, 32(2): 9 - 12.
- [9] LOTHENBACK B, FURRER G, SCHARLI H, et al. Immobilization of Zinc and Cadmium by montmorillonite compounds: Effects of aging and subsequent acidification [J]. Environ Sci Technol, 1999, 33(17): 2945 - 2952.
- [10] CELIS R, HERMOSIN M C, CORNEJO J. Heavy metal adsorption by functionalized clays[J]. Environ Sci Technol, 2000, 34(21): 4593 - 4599.
- [11] KRAEMER S M, XU J, RAYMOND K N, et al. Adsorption of Pb( II ) and Eu( III ) by oxide minerals in the presence of natural and synthetic hydroxamate siderophores[J]. Environ Sci Technol, 2002, 36(6): 1287 - 1291.
- [12] 李学鹏, 励建荣, 段青源. 泥蚶对重金属铜、铅、镉的生物富集动力学[J]. 水产学报, 2008, 32(4): 592 - 600.
- [13] 王爱勤. 甲壳素化学[M]. 北京: 科学出版社, 2008.
- [14] EVANS J R, DAVIDS W G, MACRAE J D, et al. Kinetics of cadmium uptake by chitosan-based crab shells[J]. Water Res, 2002, 36(13): 3219 - 3226.
- [15] GUIBAL E. Interactions of metal ions with chitosan-based sorbents: a review [J]. Separation and Purification Technology, 2004, 38: 43 - 74.

- [16] PAULINO A T, SIMIONATO J I, GARCAI J C, *et al.* Characterization of chitosan and chitin produced from silkworm chrysalides [J]. Carbohydrate Polymers, 2006, 64: 98–103.
- [17] 王茹, 唐兰模. 壳聚糖吸附水溶液中微量 Pb<sup>2+</sup> 的研究[J]. 四川大学学报: 工程科学版, 2001, 33(3): 55–57.
- [18] 相波, 李义久, 封盛. DTC 改性壳聚糖的合成及其对重金属捕集性能的研究[J]. 水处理技术, 2006, 32(1): 10–13.
- [19] LEE M Y, HONG K J, KAJIUCHI T, *et al.* Synthesis of chitosan-based polymeric surfactants and their adsorption properties for heavy metals and fatty acids [J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2005, 36: 152–158.
- [20] WU F C, TSENG R L, JUANG R S. A review and experimental verification of using chitosan and its derivatives as adsorbents for selected heavy metals [J]. Journal of Environmental Management, 2009: 1–9.
- [21] FAO/WHO. Application of risk analysis to food standards issues[C]//Report of a Joint FAO/WHO Expert Consultation. Geneva: Switzerland WHO, 1995.
- [22] 梁辉. 降低贻贝蒸煮液中重金属镉、铬含量的工艺优化研究[D]. 杭州: 浙江工商大学, 2007.
- [23] 罗道成, 易平贵, 刘俊峰, 等. 改性壳聚糖对电镀废水中重金属离子的吸附[J]. 材料保护, 2002, 35(1): 11–13.
- [24] SUN S L, WANG A Q. Adsorption properties of carboxymethyl-chitosan and cross-linked carboxymethyl-chitosan resin with Cu(II) as template [J]. Separation and Purification Technology, 2006, 49: 197–204.
- [25] SUN S L, WANG A Q. Adsorption kinetics of Cu(II) ions using N, O-carboxymethyl-chitosan [J]. Journal of Hazardous Materials B, 2006, 131: 103–111.
- [26] SUN S L, WANG L, WANG A Q. Adsorption properties of crosslinked carboxymethyl-chitosan resin with Pb(II) as template ions [J]. Journal of Hazardous Materials, 2006, 136: 930–937.
- [27] PAULINO A T, GUILHERME M R, REIS A V, *et al.* Capacity of adsorption of Pb<sup>2+</sup> and Ni<sup>2+</sup> from aqueous solutions by chitosan produced from silkworm chrysalides in different degrees of deacetylation [J]. Journal of Hazardous Materials, 2007, 147: 139–147.
- [28] CHEN A H, LIU S C, CHEN C Y, *et al.* Comparative adsorption of Cu(II), Zn(II), and Pb(II) ions in aqueous solution on the crosslinked chitosan with epichlorohydrin [J]. Journal of Hazardous Materials, 2008, 154: 184–191.
- [29] SANKARARAMAKRISHNAN N, SARMA A K, SANGH R. Novel chitosan derivative for the removal of cadmium in the presence of cyanide from electroplating waste water [J]. Journal of Hazardous Materials, 2007, 148: 353–359.
- [30] SCHMUHL R, KRIEG H M, KEIZER K. Adsorption of Cu(II) and Cr(VI) ions by chitosan: Kinetics and equilibrium studies [J]. School for Chemistry and Biochemistry, 2001, 1(27): 1–7.
- [31] 谷月霞, 李涛, 矫强, 等. 沸石负载壳聚糖对铬(VI)的吸附平衡和动力学研究[J]. 环境科学与管理, 2009, 9(34): 83–86.
- [32] NGAH W S, AB GHANI S, KAMARI A N. Adsorption behaviour of Fe(II) and Fe(III) ions in aqueous solution on chitosan and cross-linked chitosan beads [J]. Bioresource Technology, 2005, 96: 443–450.
- [33] 唐星华, 张小敏, 周爱玲. 不同组分下三乙烯四胺交联壳聚糖对重金属离子的吸附性能[J]. 应用化学, 2008, 25(3): 350–355.
- [34] 陈春云, 庄源益, 刘斐, 等. 染料在干污泥上的吸附平衡和动力学[J]. 安全与环境学报, 2003, 3(3): 46–50.

## Adsorption of Cd<sup>2+</sup> and Pb<sup>2+</sup> by chitosan

CHENG Shan-shan, YANG Xi-hong, ZHANG Chao-hua\*,  
XIE Wan-cui, QIN Xiao-ming, LU Hong-yu

(Key Laboratory of Aquatic Product Advanced Processing of Guangdong Higher Education Institutes,  
College of Food Science & Technology, Guangdong Ocean University, Zhanjiang 524088, China)

**Abstract:** At present, with the development of industry and agriculture, heavy metal contamination of environment is intensifying, and the toxic effects on the human beings have attracted extensive attention. For the development of new adsorbent, reducing the pollution of heavy metals in water body, the chitosans were used to investigate the adsorptions of two metals of Cd<sup>2+</sup> and Pb<sup>2+</sup> in an aqueous solution. The absorption properties of chitosan were evaluated by the effects of pH, temperature, reaction time, adsorbent dose and initial metal ion concentration. The results showed that at pH 7–8 and pH 5–6, the chitosan had the best absorption of Cd<sup>2+</sup> and Pb<sup>2+</sup>, respectively; low temperature was beneficial to absorption; the maximum absorption of Cd<sup>2+</sup> was at 8 h, but of Pb<sup>2+</sup> it always increased in the experimental period; the absorption of Cd<sup>2+</sup> and Pb<sup>2+</sup> was enhanced with the increase of chitosan amount; initial metal ion concentration had little effect to Cd<sup>2+</sup>, but at high metal concentration, the absorption of Pb<sup>2+</sup> was significantly reduced. At the same time, the dynamical and the equilibrium isotherm adsorption studies of Cd<sup>2+</sup> and Pb<sup>2+</sup> followed the Lagergren second-order kinetic equation and the Langmuir isotherm equation in the concentration range studied, respectively. Conclusion: the adsorption capacity of chitosan is different with the changes of metal ions, in single metal solution, the adsorption capacity of chitosan for Cd<sup>2+</sup> is stronger than Pb<sup>2+</sup>. Finally, this work systematically studies the adsorption conditions and performance of chitosan for Cd<sup>2+</sup> and Pb<sup>2+</sup> which may provide theory basis for chitosan as heavy metals adsorbent.

**Key words:** chitosan; adsorption; Cd<sup>2+</sup>; Pb<sup>2+</sup>

**Corresponding author:** ZHANG Chao-hua. E-mail: zhangch@gdou.edu.cn