

柿单宁在重金属吸附中的应用研究进展

谢 枫 樊在军 张青林 郭大勇 罗正荣

华中农业大学园艺植物生物学教育部重点实验室, 武汉 430070

摘要 柿单宁是一种来源丰富的天然高分子, 由于其分子结构中的 B 环含有丰富的邻位酚羟基, 对金属离子具有很强的降价吸附能力。以柿单宁为有效成分的金属吸附剂具有成本低、环保和高效等优势, 近年来发展迅速。本文主要介绍柿单宁的结构特点及其吸附重金属(放射性元素、贵金属、有毒重金属等)离子的研究进展, 初步探讨其吸附重金属离子的机理, 并对该金属吸附剂的发展趋势进行展望。

关键词 柿; 柿单宁; 吸附; 重金属; 吸附机理

中图分类号 S 665. 2; TB 34 **文献标识码** A **文章编号** 1000-2421(2012)03-0391-06

我国是柿(*Diospyros kaki* Thunb.)的原产国, 也是目前世界上柿树栽培面积最大、柿果产量最高的国家, 2009 年我国柿树种植面积和产量分别为 703 930 hm² 和 2 871 202 t, 分别占世界的 89. 71% 和 71. 50%(FAO, 2010)。根据果实能否自然脱涩及其与种子数目和果肉褐斑形成的关系, 柿品种一般分为完全甜柿、不完全甜柿、不完全涩柿和完全涩柿 4 大类^[1], 我国以完全涩柿生产为主。存在于柿果并使其呈涩感的多酚类物质称为柿单宁(persimmon tannin 或 kaki tannin), 部分溶于水, 涩柿果实中单宁含量在 0. 13%~1. 54% 之间, 是单宁含量最高的一种水果^[2]。根据单宁的化学结构特征可分为水解单宁和缩合单宁, 其中柿单宁属于缩合单宁^[3-4]。根据柿单宁在醇溶液的溶解性不同, 可将其分为可溶性单宁和不溶性单宁 2 大类, 可溶性单宁是产生涩感的主要物质。柿单宁具有复杂的化学结构, 一般认为其由 2~5 个由 4 种多酚化合物(儿茶素: 儿茶素-3-鞣酸: 鞣儿茶素: 鞣儿茶素-3-鞣酸=1: 1: 2: 2)排列而成的基本单位串联而成, 平均相对分子质量为 $1. 38 \times 10^4$ ^[5]; Piretti 等^[6] 获得了相似的结果, 但 4 种单体比例有差异, 其推测可能与品种不同有关。柿单宁分子中的 B 环含有大量的邻位酚羟基, 且其部分 C 环的 C₃ 位上还接有鞣酰基结构, 增加了柿单宁分子中酚羟基的数量, 使柿单宁的性质更为活泼。

无论哪类柿品种, 其幼果期(花后 5~7 周)单宁含量较高, 生理落果较多, 这些脱落的幼果以及人工疏除的病虫果、畸形果等数量可观。此外, 我国近 50% 柿果用于加工(以柿饼为主), 产生大量的柿皮废弃物, 也含有丰富的柿单宁。柿单宁作为一种天然的高分子多酚化合物, 我国自古就有用其制作家具、建材、渔具及雨具的涂料以及用于印染纺织品的习惯。在日本通常利用柿单宁作清酒的澄清剂, 以柿单宁为有效成分的吸附剂可去除清酒酿制用水中的低浓度铁离子^[7]。另外, 柿单宁还有结合蛋白质^[8]、抗氧化^[9]、抗菌与抗微生物^[10]、抑制蛇毒活性^[11]、鞣制皮革^[12]、用于生物降解材料的辅助材料^[13]、作为生物吸水剂^[14] 以及作为药用成分用于医疗保健^[11] 等众多功能。

重金属是指密度 4. 0 g/cm³ 以上的约 60 种元素或密度在 5. 0 g/cm³ 以上的 45 种元素^[15], 包括对大气、水体、土壤、生物圈等环境污染比较严重的汞(Hg)、镉(Cd)、铅(Pb)、铬(Cr)及类金属砷(As)和对环境具有一般毒性的铜(Cu)、钴(Co)、镍(Ni)、锡(Sn)、钒(V)等元素; 还包括具有较高的经济价值和战略地位的金(Au)、铂(Pt)、钯(Pd)等贵金属元素及放射性元素以及稀土元素等。清除、回收工业和生活污水以及电子垃圾等“二次资源”中的重金属具有重要的经济和环保意义。目前, 在生产中利用较多的单宁种类如黑荆树单宁、落叶松单宁、杨梅单宁

收稿日期: 2011-08-24

基金项目: 中央高校基本科研业务费专项(2009PY024)和公益性行业(农业)科研专项(201203047)

谢 枫, 博士研究生, 研究方向: 柿单宁对重金属离子的效应, E-mail: xfeng415@163. com

通讯作者: 罗正荣, 博士, 教授, 研究方向: 种质资源学、细胞与分子育种, E-mail: luozhr@mail. hzau. edu. cn

等其原料基本来自林业,主要为木材加工业的副产物树皮。柿单宁的原料来源一般为自然脱落和人工疏除的幼果、病虫果、畸形果以及柿果加工后的柿皮等废弃物,相比其他单宁种类具有来源可持续、成本低、环保等特点,市场潜力大。近年来,利用各种植物单宁吸附和回收重金属的报道较多,如金合欢单宁^[16]、白坚木单宁^[17]、杨梅单宁^[18]、落叶松单宁^[19]、橡碗单宁^[20]、黑荆树单宁^[21]、葡萄单宁^[22]、红树单宁^[23]等,本文介绍柿单宁在重金属吸附和回收中的研究进展。

1 柿单宁对铀(U)等放射性元素的高效吸附

目前世界核电产量约占总发电量的 10%,我国核电装机容量约 900 万 kW(占总发电量 2%),2020 年计划提高到 6 000~7 000 万 kW,目前已运营的核电站有 7 座,在建的有 11 座,筹建的有 25 座。随着我国核电站装机容量的增加,对核燃料的需求将大幅增加,而核燃料生产过程中产生的放射性废水也会随之增加,而且铀(U)资源的不足也是今后核能利用面临的新问题。铀(U)主要来自铀矿石,也微量存在于稀土类金属矿石之中。一方面有限的铀矿储备需要节约使用;另一方面,核燃料(燃料棒)生产过程中和铀矿冶炼过程中产生的废水中的铀需要安全、经济的回收再利用。

柿单宁易与铀(U)形成稳定络合物。基于这一原理,Sakaguchi 等^[24]首先发表了采用柿单宁吸附、回收铀(U)和钍(Th)的研究结果,发现采用 14 种醛类物质和 4 种无机酸作为固化剂获得的固化柿单宁对铀(U)的吸附效果差别不明显;固化柿单宁对钍(Th)的吸附效率很高,18.4 mg 吸附剂可在 1 h 内吸附 100 mL 9.3 mg/L 的钍(Th),且吸附的铀(U)和钍(Th)均易被稀盐酸和稀硫酸解吸。Nakajima 等^[25]利用固化柿单宁吸附、回收铀精炼废水中的铀(U),发现铀(U)的质量浓度在 1~50 mg/L 范围内均能被 100%吸附;0.1 mol/L 的盐酸能比较完全地将吸附的铀(U)解吸,且解吸不会造成吸附剂的吸附能力下降。Inoue 等^[26]直接以制作柿饼后废弃的柿皮为原料,通过交联反应制成成本更低的以柿单宁为有效成分的吸附剂,可有效吸附环境中尤其是稀土元素中作为杂质微量存在的放射性铀(U)和钍(Th);该吸附剂对 U(VI)、Th(IV)、Lu(III)的吸附能力为 Th(IV)> U(VI)> Lu(III);在装填有

该凝胶的分离柱中对 U(VI)和 Lu(III)混合物进行吸附和洗脱,亦可获得较好的分离效果。目前,有关的研究论文或专利除日本外,其他国家还不多见。如果明确柿单宁对放射性废水中铀(U)等放射性元素的高效吸附、分离作用并应用于我国的核能工业,可望有效降低核能工业的运行成本。

2 柿单宁对金、铂等贵金属的高效回收

贵金属通常是指重金属中的钌(Ru)、铑(Rh)、钯(Pd)、银(Ag)、锇(Os)、铱(Ir)、铂(Pt)、金(Au)等 8 种金属,广泛用于航天航空、电子和石油化工等行业。贵金属资源稀少,冶炼较为困难。废弃的手机、电视机、计算机等电子垃圾中的黄金含量一般均高于原矿。据统计,1 t 随意搜集的电子板卡中约含有 0.45 kg Au^[27];研究表明,1 t 电子废弃物中约含银 329 g,金 27 g,钯 5 g^[28],而 1 t 金矿石仅能提炼出大约 5 g Au^[29]。随着石油、化工、环保等工业的发展,铂族金属催化剂的用量不断增加,催化剂在使用过程中会因各种原因失去活性,需要定期更换。更换下来的废催化剂中铂含量一般为千分之几至万分之几,但仍远远高于一般铂矿石中的铂含量,具有极高的回收价值^[30-31]。因此,从含贵金属的废料和废水等“二次资源”中回收贵金属具有重要的经济和社会意义。

Nakajima 等^[32]首次利用柿单宁来吸附金离子。利用甲醛对柿单宁进行固化得到的凝胶能够从四氯金酸溶液中高效快速的吸附 Au(III),被吸附的 Au(III)能够很容易被 1 mol/L 硫脲溶液(pH=3)洗脱,且洗脱过程对凝胶的吸附能力影响不大。为降低柿单宁凝胶的生产成本,Parajuli 等^[33]利用废弃柿皮中的柿单宁与醛类在浓硫酸作用下发生固化反应,生成不溶性凝胶,用于吸附回收盐酸溶液中的 Au(III)。发现该凝胶只对 Au(III)有高效的吸附,而对 Cu(II)、Fe(III)、Pd(II)、Pt(VI)、Sn(VI)、Zn(II)等离子没有或仅有少量的吸附;采用 XRD 和显微照片对吸附金离子后的凝胶进行研究,直观证明了在吸附过程中发生了 Au(III)被还原为 Au(0)的反应;同时将该凝胶与富含单宁的绿茶、乌龙茶以及几种有机酸(如维生素 C、草酸等)进行了比较,证明了在吸附过程中是单宁将 Au(III)还原为了 Au(0)。Kawakita 等^[34]也得到了类似的结论,并认为柿皮凝胶对 Au(III)的高选择性吸附归因于 Au(III)降价至 Au(0)的还原反应。然而柿皮凝胶

对 Au(Ⅲ)的吸附量有限,且对其他贵金属离子如 Pd(Ⅱ)、Pt(Ⅳ)等无选择性吸附能力。为提高柿皮凝胶对贵金属离子的吸附能力,Xiong 等^[35-36]利用二甲胺改性柿皮凝胶,得到了1种新型的凝胶(DMA-PW)。该凝胶在盐酸介质中不仅吸附 Au(Ⅲ),对 Pd(Ⅱ)、Pt(Ⅳ)等贵金属同样也有选择性吸附,但是对 Cu(Ⅱ)、Zn(Ⅱ)、Fe(Ⅲ)、Ni(Ⅱ)等金属离子却几乎没有吸附;试验还对 DMA-PW 与未经二甲胺改性的凝胶(PW)进行了比较,发现 PW 只吸附 Au(Ⅲ)而对 Pd(Ⅱ)和 Pt(Ⅳ)的吸附很弱。根据这一性质,作者将 PW 和 DMA-PW 联合使用,首先使用 PW 将 Au(Ⅲ)从实际工业样品溶液分离出来,然后用 DMA-PW 将 Pd(Ⅱ)和 Pt(Ⅳ)分离出来,回收率很高,分别为 94.2%、92.9%、96.1%。另外,经过硫脲洗脱后,凝胶可以重复使用多次。

3 柿单宁对其他重金属离子的高效清除

据 2010 年 6 月发布的《中国环境状况公报》,2009 年全国废水排放总量 589.2 亿 t,比上年增加 3.0%。其中,工业废水排放量 234.4 亿 t,占废水排放总量的 39.8%。电子、电镀、采矿、化工、汽车和其他工业在生产中大量使用各类重金属或重金属化合物,其产生的垃圾和废水中含有大量的重金属,未经处理或处理不当就被排放,会严重污染环境进而危害动植物^[37-38]及人类健康。因此,治理重金属污染的技术受到人们的极大重视。

柿单宁对低浓度的重金属离子具有很高的吸附效率。Nakajima 等^[7]分别采用甲醛和过硫酸钾做固化剂固化柿单宁,用以吸附清酒酿制用水中的低浓度 Fe(Ⅱ)和 Fe(Ⅲ)。研究发现过硫酸钾凝胶对 Fe(Ⅱ)和 Fe(Ⅲ)均有很高的吸附效率,分别可达到 85%和 91%;甲醛凝胶只对 Fe(Ⅲ)有很高的吸附效率(91%),而对 Fe(Ⅱ)的吸附效率相对更低(57%);吸附效果主要受 pH 值、离子浓度和吸附剂用量的影响,且吸附的 Fe 易被 0.1 mol/L 盐酸洗脱,洗脱过程不会降低凝胶的吸附性能。随后,该研究团队^[39]采用电子自旋共振(ESR)方法进一步研究了柿单宁凝胶吸附钒(V)的吸附效应,发现该凝胶能从含有 VOCl_2 和 NH_4VO_3 水溶液中高效吸附钒;ESR 分析表明,柿单宁凝胶从 NH_4VO_3 溶液吸附钒的过程发生了 VO_3^- 转变为 VO^{2+} 的还原反应;柿单宁凝胶从 VOCl_2 溶液中高效吸附钒(V)的

能力归因于 VO^{2+} 与凝胶中的邻位酚羟基能形成稳定的络合物。

铬(Cr)特别是 Cr(VI)对环境的危害很大。Nakajima 等^[40]研究发现柿单宁凝胶能从含铬(Cr)溶液中高效吸附 Cr(VI),pH 值为 3 时达到最大吸附量,但对 Cr(Ⅲ)却几乎不吸附;与 VO^{2+} 和 Fe^{3+} 相比,该凝胶对 Cr(VI)吸附更快,并且符合朗格谬尔(Langmuir)吸附等温线。Inoue 等^[41]利用柿废料凝胶选择性吸附 Zn(Ⅱ)和其他金属离子溶液中的 Cr(VI),得到了与 Nakajima 相似的结果,但吸附量相比更高;研究中还发现,在 pH 小于 3 时,该凝胶对混合溶液中的 Fe(Ⅲ)、Zn(Ⅱ)、Pb(Ⅱ)、Cd(Ⅱ)、Cr(Ⅲ)等离子几乎不吸附,从而可以将 Cr(VI)和其他离子分离开来。

钼是一种贵重的工业原料。Xiong 等^[42]利用甲醛为交联剂对涩柿粉末(柿单宁含量为 18.0%)进行化学改性,用以吸附钼(Mo)、铼(Re)共存废水中的钼(Mo),发现得到的吸附剂对 Mo(VI)具有非常高的选择性吸附效果。吸附受溶液中盐酸浓度的影响很大,当溶液中盐酸浓度高于 1 mol/L 时,该吸附剂只对 Mo(VI)具有高效吸附,而对其他共存离子 Fe(Ⅲ)、Cu(Ⅱ)、Pb(Ⅱ)、Ni(Ⅱ)、Mn(VII)和 Zn(Ⅱ)等几乎不吸附,但在溶液中不同浓度盐酸下,对 Re(VII)和 Ca(Ⅱ)都吸附的很少。

4 柿单宁吸附重金属离子的机理

从水溶液中吸附重金属离子是一个复杂的反应过程,包含的反应机制有络合或螯合、离子交换、表面吸附等。由于单宁的化学结构非常复杂,对重金属离子的吸附机理的研究长期滞后于其应用效果。近年来,该领域的研究取得了一些新的进展。关于单宁对金属离子的吸附机理,目前主要有两种观点:一是单宁的邻位酚羟基与金属离子配位结合形成五元螯合环,二是氧化还原吸附。

单宁对重金属离子的吸附能力,一般认为是其分子 B 环中存在大量邻位酚羟基(邻苯二酚或邻苯三酚)与金属离子进行配体交换反应形成稳定的螯合物(图 1)并在不同 pH 值下沉淀而致。单宁分子的 A 环由于不存在邻位酚羟基而在吸附金属离子中的直接作用不大,但其 C_6 和 C_8 位点具有很强的亲核性,可与醛(如甲醛)结合而使单宁固化。Oh 等^[8]进一步揭示 A 环的 C_6 位可能为单宁与甲醛的结合位点。柿单宁的部分 C 环的 C_3 位上还接有梣

酰基结构,大大增加了其分子结构中酚羟基的数量,使其对重金属的络合能力更强。当分子结构中富含邻苯三酚基团时,单宁具有更强的吸附金属离子的能力^[43-44];其第 3 个酚羟基虽然没有参与配位,但其促进配合物的形成及稳定^[44]。Sakaguchi 等^[24]认为柿单宁中邻苯三酚结构结合铀(U)离子的能力约为邻苯二酚结构的 2 倍,但在结合其他重金属离子时是否也存在类似比值还不完全清楚。柿单宁对重金属离子的吸附过程是吸热的,Nakajima 等^[25]测得柿单宁凝胶对铀离子的吸附反应的焓为 89.6 kJ/mol。

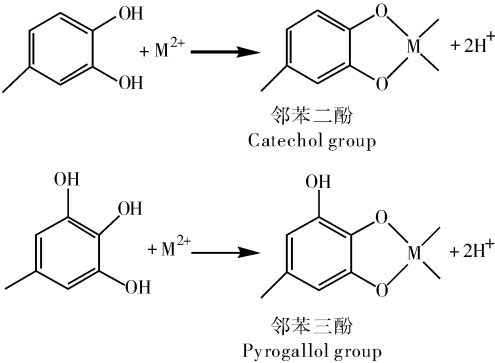


图 1 柿单宁(邻苯二酚、邻苯三酚结构)与金属离子配位结合示意图(M²⁺代表二价金属离子)

Fig. 1 Schemes of catechol and pyrogallol groups of persimmon tannin and its chelating interaction with metallic ions (M²⁺ are divalent metallic ions)

柿单宁对重金属离子的吸附也可以用软硬酸碱理论解释。酚羟基上的氧基由于存在非键合电子对,通常被认为是一种很强的路易斯碱。利用这些电子对,通过氧基与路易斯酸金属离子发生配位作用可以形成配合物^[45]。Nakajima 等^[7]认为 Fe(Ⅲ)作为一种硬酸可以与邻位酚羟基(硬碱)紧密结合,而 Fe(Ⅱ)作为一种临界酸不能与硬碱紧密结合。Nakajima 等^[40]进一步的研究结果认为 Cr(VI)是铬酸盐与柿皮凝胶中的儿茶酚发生酯化作用,亦即 Cr(VI)以 CrO₂²⁺形式作为硬酸与儿茶酚(硬碱)结合而被吸附。

日本的一些研究者在对柿单宁吸附金的研究中发现,柿单宁对 Au(Ⅲ)的吸附反应可能为降价吸附反应,吸附过程可能发生了氧化还原反应,即离子态 Au 最终转变成金属态 Au 而被吸附,而不是络合反应。Nakajima 等^[32]首先发现柿单宁对 Au(Ⅲ)的吸附既不是物理吸附,也不是简单的离子交换,而是一个更为复杂的化学反应。柿单宁对 Au(Ⅲ)的吸

附可以分为 3 个步骤^[33-34,46]:(1)Au(Ⅲ)和柿单宁凝胶中的羟基(主要是邻位酚羟基)发生配体交换反应;(2)Au(Ⅲ)被柿单宁凝胶还原为 Au(0);(3)柿单宁凝胶吸附生成的 Au(0)。Kawakita 等^[34]认为柿皮凝胶对高酸性溶液中 Au(Ⅲ)的高选择性吸附是因为发生了 Au(Ⅲ)到 Au(0)的还原反应而非吸附作用。同样, Kim 和 Nakano^[47]利用黑荆树单宁凝胶吸附 Pd(Ⅱ),吸附过程中发生了氧化还原反应, Pd(Ⅱ)被还原为 Pd(0)。

在相同的条件下,柿单宁对各金属离子的吸附能力往往不同,即柿单宁对某些重金属离子具有选择性吸附能力,如在一定条件下柿单宁凝胶只吸附 Au(Ⅲ)^[33],而对其他金属离子吸附很少。柿单宁对金属离子吸附能力的强弱取决于该金属离子半径大小、电荷高低及其电子构型的类型。在其他条件一致的情况下,离子半径越大(水化半径越小)的金属离子,吸附剂对其吸附量越大^[48]。

5 展 望

天然高分子材料具有环境友好、来源广泛的独特优势,并符合现代可持续发展的观点^[49]。单宁资源丰富,是产量仅次于纤维素、木质素、半纤维素的天然高分子材料。最近,以缩合单宁为有效成分的吸附剂研究很活跃,人们通过氨改性^[50-51]和硝酸改性^[52]分别提高了单宁树脂对硼(B)和铁(Fe)的吸附能力;同时其应用范围也正在逐渐扩大,最近有研究者将其应用到吸附类金属硼(B)^[51]、含染料、表面活性剂等污水的净化^[50],以及通过负载铁(Fe)后用以吸附水溶液中的磷酸盐^[52]、负载钯(Pd)后制备良好的钯催化剂^[53-54]等,并均获得不错的效果。

单宁含量较高的幼果期生理落果较多,生产上也常常人工疏除病虫果、畸形果;此外,制作柿饼后产生大量柿皮残留物。利用这些脱落的果实和废弃的果皮制备以柿单宁为有效成分的金属吸附剂兼具经济、生态和社会效益。柿单宁的研究在国内目前总体上还处在一个从广义上认知的程度,对柿单宁吸附重金属的研究国内还鲜见报道。柿单宁的功能扩展研究将为柿的综合利用提供科学依据,从而推动我国柿产业的又好又快发展。

参 考 文 献

[1] SUGIURA A. The origin of persimmon and its cultivar differentiation[J]. Recent Advances in Plant Breeding, 1984, 25: 30-

- 37.
- [2] 董新海, 张宝善, 苏百宽. 柿果单宁组成及其生物学特性的研究状况[J]. 中国林副特产, 2008(1): 91-93.
- [3] 孙达旺. 植物单宁化学[M]. 北京: 中国林业出版社, 1992: 1-6.
- [4] 石碧, 狄莹. 植物多酚[M]. 北京: 科学出版社, 2000: 5, 16.
- [5] MATSUO T, ITO S. The chemical structure of kaki-tannin from immature fruit of the persimmon (*Diospyros kaki* L.) [J]. Agricultural Biology Chemistry, 1978, 42: 1637-1643.
- [6] PIRETTI M V, PISTORE R, RAZZOBONI C. On the chemical constitution of kaki tannin[J]. Annual Chemistry, 1985, 75: 137-144.
- [7] NAKAJIMA A, SAKAGUCHI T. Uptake and removal of iron by immobilized persimmon tannin[J]. Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 2000, 75: 977-982.
- [8] OH H, HOFF J. pH dependence of complex formation between condensed tannins and protein[J]. Journal of Food Science, 1987, 52: 1267-1269.
- [9] 顾海峰, 李春美, 徐玉娟, 等. 柿子单宁的制备及其抗氧化活性研究[J]. 农业工程学报, 2007, 23(5): 241-245.
- [10] WEI Z X, WAN M X, LIN T, et al. Polyaniline nanotubes doped with sulfonated carbon nanotubes made via a self-assembly process[J]. Advanced Materials, 2003, 15: 136-139.
- [11] TAKASHI O, ZENPACHIRO H, AKIRA O, et al. Detoxification by persimmon tannin of snake venoms and bacterial toxins [J]. Toxicon, 1979, 17(5): 524-527.
- [12] JIN F, LIU Y. Enhanced electron emission from functionalized carbon nanotubes with a barium strontium oxide coating produced by magnetron sputtering[J]. Carbon, 2007, 45: 587-593.
- [13] HASH D, BOSE D, GOVINDAN T R, et al. Simulation of the dc plasma in carbon nanotube growth[J]. Journal of Applied Physics, 2003, 93: 6284-6290.
- [14] 王勇, 邢凯华, 邓雷, 等. 柿单宁-丙烯酸系纳米级高吸水树脂的合成研究[J]. 功能材料, 2008, 39: 1406-1409.
- [15] 贾广宁. 重金属污染的危害与防治[J]. 有色矿冶, 2004, 20: 39-42.
- [16] OGATA T, NAKANO Y. Mechanisms of gold recovery from aqueous solutions using a novel tannin gel adsorbent synthesized from natural condensed tannin[J]. Water Research, 2005, 39: 4281-4286.
- [17] YURTSEVER M, SENGIL AI. Biosorption of Pb(II) ions by modified quebracho tannin resin[J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 163: 58-64.
- [18] HUANG X, LIAO X P, SHI B. Tannin-immobilized mesoporous silica bead (BT-SiO₂) as an effective adsorbent of Cr(III) in aqueous solutions[J]. Journal of Hazardous Materials, 2010, 173: 33-39.
- [19] 候旭, 廖学品, 石碧. 原位固化落叶松单宁对 Cr(VI) 的氧化还原吸附[J]. 林产化学与工业, 2007, 27(6): 1-7.
- [20] ÖZACAR M, SENGIL AI, TURKMENLER H. Equilibrium and kinetic data, and adsorption mechanism for adsorption of lead onto valonia tannin resin[J]. Chemical Engineering Journal, 2008, 143: 32-42.
- [21] SENGIL AI, ÖZACAR M. Biosorption of Cu(II) from aqueous solutions by mimosa tannin gel[J]. Journal of Hazardous Materials, 2008, 157: 277-285.
- [22] CHAND R, NARIMURA K, KAWAKITA H, et al. Grape waste as a biosorbent for removing Cr(VI) from aqueous solution[J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 163: 245-250.
- [23] OO C W, KASSIM M J, PIZZI A. Characterization and performance of Rhizophora apiculata mangrove polyflavonoid tannins in the adsorption of copper (II) and lead (II) [J]. Industrial Crops and Products, 2009, 30: 152-161.
- [24] SAKAGUCHI T, NAKAJIMA A. Accumulation of uranium by immobilized persimmon tannin[J]. Separation Science and Technology, 1994, 29: 205-221.
- [25] NAKAJIMA A, SAKAGUCHI T. Recovery of uranium refining waste water by using immobilized persimmon tannin[J]. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 1999, 242: 623-626.
- [26] INOUE K, KAWAKITA H, OHTO K, et al. Adsorptive removal of uranium and thorium with a crosslinked persimmon peel gel[J]. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 2006, 267: 435-442.
- [27] 李金惠, 温雪峰. 电子废弃物处理技术[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 2006: 8-9.
- [28] 苏鸿英. 警惕废电器和电子设备回收中的贵金属流失[J]. 资源再生, 2009(2): 32-33.
- [29] 夏世德, 王杰红, 谢刚, 等. 电子废弃物处理与处置技术研究[J]. 中国稀土学报, 2010, 28: 688-692.
- [30] 王武州. 从废铂/氧化铝催化剂中回收铂技术[J]. 金山油化纤, 1995(1): 30-33.
- [31] 刘时杰. 铂族金属提取冶金技术进展[J]. 贵金属, 1997, 18: 53-57.
- [32] NAKAJIMA A, SAKAGUCHI T. Uptake and recovery of gold by immobilized persimmon tannin[J]. Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 1993, 57: 321-326.
- [33] PARAJULI D, KAWAKITA H, INOUE K, et al. Persimmon peel gel for the selective recovery of gold[J]. Hydrometallurgy, 2007, 87: 133-139.
- [34] KAWAKITA H, YAMAUCHI R, PARAJULI D, et al. Recovery of gold from hydrochloric acid by means of selective coagulation with persimmon extract[J]. Separation Science and Technology, 2008, 43: 2375-2385.
- [35] XIONG Y, ADHIKARI C R, KAWAKITA H, et al. Selective recovery of precious metals by persimmon waste chemically modified with dimethylamine[J]. Bioresource Technology, 2009, 100: 4083-4089.
- [36] XIONG Y, ADHIKARI C R, KAWAKITA H, et al. Recovery of precious metals by selective adsorption on dimethylamine-modified persimmon peel[J]. Waste and Biomass Valorization, 2010, 1: 339-345.
- [37] 陈辉辉, 覃剑晖, 刘海超, 等. 典型重金属、多环芳烃及菊酯类农药对唐鱼的急性毒性效应[J]. 华中农业大学学报, 2011, 30

(4):511-515.

[38] 王伟,杨野,郭再华,等. 铝胁迫对不同耐铝小麦品种根生理结构及活性氧代谢酶的影响[J]. 华中农业大学学报, 2010, 29 (6):715-720.

[39] NAKAJIMA A. Electron spin resonance study on the vanadium adsorption by persimmon tannin gel[J]. Talanta,2002,57: 537-544.

[40] NAKAJIMA A,BABA Y. Mechanism of hexavalent chromium adsorption by persimmon tannin gel [J]. Water Research, 2004,38:2859-2864.

[41] INOUE K, PAUDYAL H, NAKAGAWA H, et al. Selective adsorption of chromium(VI) from zinc(II) and other metal ions using persimmon waste gel [J]. Hydrometallurgy, 2010, 104:123-128.

[42] XIONG Y,WANG H T, LOU Z N, et al. Selective adsorption of molybdenum(VI) from Mo-Re bearing effluent by chemically modified astringent persimmon [J]. Journal of Hazardous Materials,2011,186:1855-1861.

[43] LIAO X P, LI L, SHI B. Adsorption recovery of thromium (IV) by Myrica rubra tannin and larch tannin immobilized onto collagen fibres [J]. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry,2004,260:619-625.

[44] ÖZACAR M,SOYKAN C,SENGİL AI. Studies on synthesis, characterization,and metal adsorption of mimosa and valonia tannin resins[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2005, 102:786-797.

[45] TATY-COSTODES V C,FAUDUET H,PORTE C,et al. Removal of Cd(II) and Pb(II) ions,from aqueous solutions,by adsorption onto sawdust of *Pinus sylvestris* [J]. Journal of Hazardous Materials,2003,105:121-142.

[46] NAKAJIMA A,OHE K,BABA Y,et al. Mechanism of gold adsorption by persimmon tannin gel[J]. Analytical Sciences, 2003,19:1075-1077.

[47] KIM Y H, NAKANO Y. Adsorption mechanism of palladium by redox within condensed-tannin gel [J]. Water Research, 2005,39:1324-1330.

[48] KAOSER S,BARRINGTON S,ELEKTOROWICZ M, et al. Effect of Pb and Cd on Cu adsorption by sand-bentonite liners [J]. Canadian Journal of Civil Engineering, 2005,32:241-249.

[49] 张俐娜. 天然高分子改性材料及应用[M]. 北京:化学工业出版社,2006:2.

[50] BELTRÁN-HEREDIA J, SÁNCHEZ-MARTÍN J, DÁVILA-ACEDO M A. Optimization of the synthesis of a new coagulant from a tannin extract [J]. Journal of Hazardous Materials, 2011,186:1704-1712.

[51] MORISADA S,RIN T, OGATA T, et al. Adsorption removal of boron in aqueous solutions by amine-modified tannin gel[J]. Water Research,2011,45:4028-4034.

[52] OGATA T,MORISADA S,OINUMA Y,et al. Preparation of adsorbent for phosphate recovery from aqueous solutions based on condensed tannin gel[J]. Journal of Hazardous Materials, 2011,192:698-703.

[53] HUANG X,MAO H, LIAO X P, et al. Highly dispersed heterogeneous palladium catalysts by the introduction of plant tannin into porous Al₂O₃ supports[J]. Catalysis Communications, 2011,12:1000-1004.

[54] MAO H,CHEN C,LIAO X P, et al. Catalytic hydrogenation of quinoline over recyclable palladium nanoparticles supported on tannin grafted collagen fibers[J]. Journal of Molecular Catalysis A:Chemical,2011,341:51-56.

Advances in using persimmon tannin to adsorb heavy metals

XIE Feng FAN Zai-jun ZHANG Qing-lin GUO Da-yong LUO Zheng-rong

Key Laboratory of Horticultural Plant Biology, Ministry of Education ,
Huazhong Agricultural University, Wuhan 430070, China

Abstract Persimmon tannin is abundant as a kind of natural polymer, which has strong depreciate adsorption with heavy metal ions for the rich adjacent hydroxyl groups in the B ring. The metal adsorbents made by persimmon tannin developed rapidly during recent years because of the low cost, environment friendly and high adsorption efficiency. Here we reviewed the structure characteristics of persimmon tannin, the advances of adsorbing heavy metal ions concluding radioactive elements, precious metals, toxic heavy metals and so on by persimmon tannin and the preliminary description of mechanism in adsorbing heavy metal ions by persimmon tannin. In addition, the development of the adsorption materials made by persimmon tannin is also prospected.

Key words persimmom; persimmon tannin; adsorption; heavy metals; adsorption mechanism
(责任编辑:陆文昌)