花椒籽黑种皮超微粉吸附 Pb^{2+}的动力学及热力学研究

杨沫，薛媛，王小晶，雷宏杰，徐怀德

（西北农林科技大学食品科学与工程学院，陕西杨凌 712100）

摘要：本文以花椒籽黑种皮粉为生物吸附剂，首先探讨了不同粒度花椒籽黑种皮粉对 Pb^{2+}的吸附特性影响，进而选择吸附性最强的花椒籽黑种皮超微粉探究其对 Pb^{2+}的吸附机理，系统研究了花椒籽黑种皮超微粉对 Pb^{2+}的吸附等温线、热力学及动力学特征。结果表明，花椒籽黑种皮超微粉对 Pb^{2+}具有最高的吸附效果，最高吸附量为 15.54 mg/g。Pb^{2+}初始质量浓度为 10~90 mg/L 时，花椒籽黑种皮超微粉对 Pb^{2+}的吸附效果符合 Langmuir 模型，说明该吸附为单分子层吸附。吸附动力学方程符合准二级速率方程，且受薄膜扩散和内扩散共同影响，其中薄膜扩散为主要速率控制步骤。吸附温度为 25~45 ℃，吸附自由能变量（ΔG）、焓变量（ΔH）和熵变量（ΔS）均小于零，表明花椒籽黑种皮超微粉对 Pb^{2+}的吸附是自发的、放热的物理吸附。

关键词：花椒籽黑种皮；超微粉；Pb^{2+}；吸附

文章篇号：1673-9078(2017)11-49-54 DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2017.11.008

Kinetics and Thermodynamics of Pb (Ⅱ) Absorption by Black Seed Coat Superfine Powder of Pepper

YANG Mo, XUE Yuan, WANG Xiao-jing, LEI Hong-jie, XU Huai-de

(College of Food Science and Engineering, Northwest A&F University, Yangling 712100, China)

Abstract: The black seed coat powder of pepper was used as the biological adsorbent in this study. First, the adsorption effects of particle sizes black seed coat powder of pepper on Pb^{2+} were discussed, and then the adsorption mechanism of the black seed coat superfine powder of pepper, was studied. The adsorption isotherm, thermodynamics and kinetics during adsorption process were investigated. Results showed that the black seed coat superfine powder of pepper exhibited an effective adsorbability of Pb^{2+}among the coarse powder and fine powder, and the maximum adsorption quantity was 15.54 mg/g. When the initial concentration of Pb^{2+} was 10~90 mg/L, the adsorption equilibrium could be described by the Langmuir isotherm, which indicated that the biosorption of Pb^{2+} by superfine powder was a monomolecular layer adsorption. The biosorption kinetics was described by the pseudosecond-order model, which could be affected by film diffusion and intra-particle diffusion, and the former was the rate-limiting step. When the temperature was in the range of 25~45 ℃, thermodynamic parameters including the changes of free energy (ΔG), enthalpy (ΔH) and entropy (ΔS) were less than 0, suggesting that the adsorption process was spontaneous, exothermic process and belonging to physical adsorption.

Key words: black seed coat of pepper; superfine powder; Pb^{2+}; adsorption

重金属污染已是目前水体污染中最为严重的污染之一。据估算，全球每年有百万吨的有毒重金属被排放，其中铅的排放量约为 34.6 万吨，并且各种有毒重金属离子的排放量仍在呈逐年上升的趋势[1]。Pb 是动植物的非必需元素，因能与氨基酸侧链上的 N 原子发生作用，而具有很高的毒性[2]。为防止重金属污染，吸附剂法、化学沉淀法、膜法和电化学法等多种去除废水中重金属离子的方法已被应用[3]。其中活性炭吸附法工艺简单、操作方便，但活性炭成本高、再生困难，很大程度上限制了其大规模的使用[4]。

近些年的研究热点吸附剂-生物质材料，如贝壳、秸秆、核桃壳和花生壳等，具有产量丰富、来源广、成本低等优点，因此被广泛的应用于实际研究中。Gao[5]发现牡蛎壳粉对 Cd^{2+}和 Co^{2+}的吸附在 24 h 达到吸附平衡，且对 Cd^{2+}的吸附效果优于 Co^{2+}；杜磊[6]以苹果渣为生物吸附剂，研究其对 Cr^{6+}的吸附性能，发现吸附温度、时间等对吸附效果均有影响。Yen 等[7]发现将牡蛎壳粉经过高温煅烧后，其对 Ni^{2+}的去除效果几乎可达 100%。王丹等[8]发现核桃壳对 Cd^{2+}和 Pb^{2+}的吸附属自发吸热过程，且较易发生。此外发现经超微粉碎处理后的粉体具有更优越的吸附性能，高志明

收稿日期：2017-06-04

基金项目：陕西省科技统筹创新工程计划项目（K332021402）

作者简介：杨沫（1992-），女，硕士研究生，研究方向：农产品加工与贮藏

通讯作者：徐怀德（1964-），男，教授，研究方向：果品蔬菜贮藏与加工和天然产物提取

等[9]发现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。

花椒籽作为花椒果皮生产中的副产物，产量是花椒果皮的 1.2 倍，其年产量高达 30 万吨。花椒籽种皮为黑色，易剥离收集，但长期以来没有得到合理利用，被当作燃料燃烧或当作废物丢弃，既浪费资源，又污染环境[10]。超微粉粒径小、均匀、比表面积大，具有良好吸附性和亲和性，易消化吸收，生物利用率高[11,12]。因此本文以花椒籽黑种皮超微粉为吸附剂，初步探究其对 Pb^{2+}的吸附特性与吸附机理，为利用花椒籽黑种皮粉吸附水中重金属离子提供理论依据，同时也为花椒籽黑种皮粉资源的高值化利用提供支持。

1 材料与方法

1.1 原料

花椒籽黑种皮采自陕西韩城。

硝酸铅，西陇化工有限公司。其他试剂均为分析纯。

1.2 主要仪器与设备

PTX-FA1004 电子天平温州华志科学仪器有限公司；SPH-2012C 恒温培养摇床上海世平实验设备有限公司；日立 Z-2000 偏振塞曼分光光度计日本日立公司。

1.3 试验方法

1.3.1 花椒籽黑种皮前处理

花椒籽黑种皮脱脂：将花椒籽黑种皮用石油醚以 1:3 的料液比脱脂处理 24 h 后抽滤、烘干，得到脱脂后的花椒籽黑种皮。

1.3.2 花椒籽黑种皮粉制备

花椒籽黑种皮超微粉：500 g 花椒籽黑种皮放入高能纳米冲击磨中，球磨介质为氧化锆球，球料体积比 2:1，介质氧化锆球直径为 12 mm，冷却介质为水，粉碎过程中温度为 16 ℃，粉碎时间为 5 h 得到超微粉[12]。

花椒籽黑种皮细粉：将花椒籽黑种皮用 MJ-04 多功能粉碎机粉碎，过 120 目的标准筛，按粒度大小将大于 120 目的定为细粉。

花椒籽黑种皮粗粉：将花椒籽黑种皮用 MJ-04 多功能粉碎机粉碎，分别过 40 和 120 目的标准筛，按粒度大小将 40~120 目的定为粗粉。

将粉碎好的花椒籽黑种皮粉密封后放入干燥器中保存。

1.3.3 不同粒度花椒籽黑种皮粉对 Pb^{2+}的吸附能力测定

取不同粒度的花椒籽黑种皮粉各 0.05 g 于 50 mL 锥形瓶中，加入 25 mL 不同浓度的 Pb^{2+}溶液（C_0=30、50、70、90 mg/L），35 ℃下恒温振荡 6 h 后过滤，取上清液用原子吸收分光光度计测定 Pb^{2+}浓度，按式(1)计算 Pb^{2+}的吸附量。

$$\text{吸附量}(\text{mg/g})=\frac{(C_0-C_e)\times V}{m} \quad (1)$$

式中 C_e 为吸附后 Pb^{2+}的平衡质量浓度，mg/L；V 为 Pb^{2+}溶液的体积，mL；m 为花椒籽黑种皮粉的质量，g。

1.3.4 吸附等温线模型

两种常用于描述溶液中溶质吸附情况的吸附等温线模型[13]：Langmuir 模型和 Freundlich 模型，被用来深入了解花椒籽黑种皮超微粉对 Pb^{2+}的吸附情况。

Langmuir 等温线描述单分子层间的同质吸附，吸附发生于固定吸附位点，吸附分子间无相互作用[14]。表达式如下：

$$\frac{C_e}{q_e}=\frac{C_e}{q_m}+\frac{1}{K_L q_m} \quad (2)$$

Freundlich 等温线描述多分子层间的异质吸附[15]表达式如下：

$$\ln q_e=\ln K_f+\frac{1}{n}\ln C_e \quad (3)$$

式中 C_e 为吸附后 Pb^{2+}的平衡质量浓度，mg/L；q_e 为花椒籽黑种皮超微粉对 Pb^{2+}的平衡吸附量，mg/g；q_m 为超微粉对 Pb^{2+}的最大吸附量，mg/g；K_L 为 Langmuir 模型的平衡常数；K_f 为 Freundlich 模型的吸附常数；n 为 Freundlich 模型的吸附指数。

1.3.5 吸附动力学方程

在恒温固液体系中，固体吸附剂对吸附质的吸附情况可采用吸附动力学模型描述，即其可以揭示吸附量随吸附时间的变化情况[16]。通常采用准一级和准二级速率方程[17]来描述和分析溶液中的吸附过程，用 Weber and Morris 颗粒内扩散模型[18]来分析扩散机理。具体方程如下：

准一级速率方程

$$\ln(q_1-q_t)=\ln q_1+K_1 t \quad (4)$$

准二级速率方程

$$\frac{t}{q_t}=\frac{1}{K_2 q_2^{\,2}}+\frac{t}{q_2} \quad (5)$$

Weber and Morris 颗粒内扩散模型

$$q_t=K_i t^{\frac{1}{2}}+\mathrm{I} \quad (6)$$

式中 q_t 为 t 时刻的吸附量，mg/g；q_1 为准一级模型的平衡

吸附量，mg/g；K_1 为准一级速率方程常数，1/min；q_2 为准二级模型的平衡吸附量，mg/g；K_2 为准二级速率方程常数，g/(mg·min)；K_i 为颗粒内扩散速率常数，mg/(min$^{1/2}$·g)；I 为常数。

1.3.6 吸附热力学公式

吸附热力学的主要参数包括焓变（Δ*H*，kJ/mol）、自由能变化（Δ*G*，kJ/mol）和熵变（Δ*S*，kJ/(mol·K)）[19]。通过对这些参数进行分析，我们可进一步了解到吸附后内在能量的变化以及吸附机制等情况[20]，其值的计算和相互间的计算方程如下：

$$\ln C_e = \frac{\Delta H}{RT} + C \quad (7)$$

$$\Delta S = \frac{\Delta H - \Delta G}{T} \quad (8)$$

$$\Delta G = -RT\ln K_L \quad (9)$$

式中 R 为理想气体常数，值为 8.314 J/(mol·K)；T 为绝对温度，K；C 为常数；K_L 为 Langmuir 模型中的平衡常数。

1.3.7 花椒籽黑种皮超微粉吸附试验

准确量取质量浓度为 10、30、50、70、90 mg/L 的 Pb^{2+}溶液 25 mL 于 50 mL 锥形瓶中，加入 0.05 g 的花椒籽黑种皮超微粉，当吸附温度过高时会加快解吸速率的进程，使吸附持续进行的难度有所增加；而温度过低时，存在着运行成本较大和不利于吸附平衡达到等方面的问题，因此选择 25、35、45 ℃的温度下 120 r/min 振荡吸附 6 h，过滤取上清液，用原子吸收分光光度计测定 Pb^{2+}浓度，按式（1）计算 Pb^{2+}的吸附量。然后进行 Langmuir 等温线和 Freundlich 等温线的拟合。

准确量取 25 mL 质量浓度为 50 mg/L 的 Pb^{2+}溶液于 50 mL 锥形瓶中，加入 0.05 g 的花椒籽黑种皮超微粉，在 35 ℃、120 r/min 条件下振荡，每隔一段时间过滤取上清液测定 Pb^{2+}的吸附量。然后进行准一级动力学、准二级动力学方程和 Weber and Morris 颗粒内扩散模型的拟合。

1.3.8 数据分析

每组试验重复 3 次，试验数据采用统计软件 Minitab 16 和绘图软件 excel 进行方差分析和相关图表的绘制及模型的拟合，多重比较采用 Tukey 法，显著水平 $p<0.05$。

2 结果与讨论

2.1 不同粒度花椒籽黑种皮粉对 Pb^{2+}吸附特性分析

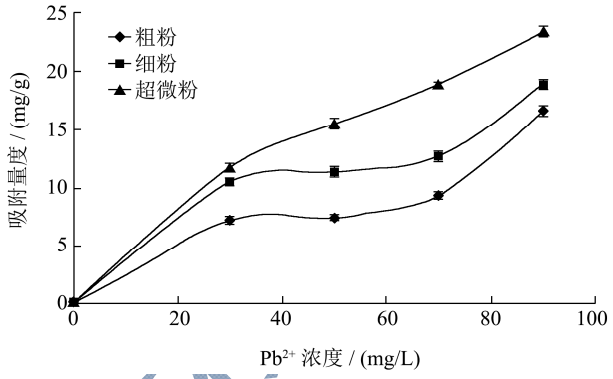


图 1 不同粒度花椒籽黑种皮粉对 Pb^{2+}的吸附量

Fig.1 The adsorpotion capacity of Pb^{2+} absorbed by black seed coat powder of pepper with different particle sizes

由图 1 可知，随着 Pb^{2+}浓度的增大，不同粒度花椒籽黑种皮粉的吸附量呈逐渐增加的趋势；同一 Pb^{2+}浓度条件下，花椒籽黑种皮超微粉对 Pb^{2+}的吸附量最高。这与 Yang[21]等的研究结果一致，可能的原因是经超微粉碎后，粉体的均匀性更好，羧基、羟基等基团更充分的暴露出来，其与金属离子的接触也更充分，从而使得花椒籽黑种皮超微粉对重金属离子 Pb^{2+}的吸附能力较高。

通过对不同粒度花椒籽黑种皮粉对 Pb^{2+}的吸附特性可得出，花椒籽黑种皮超微粉的吸附能力较强，因此，进一步将选择花椒籽黑种皮超微粉研究其吸附动力学特性。

2.2 花椒籽黑种皮超微粉对 Pb^{2+}的吸附等温线模型

表 1 不同温度下 Langmuir 和 Freundlich 吸附等温线模型拟合回归方程和吸附参数

Table 1 Model fitting and adsorption datas of Langmuir and Freundlich isotherm models at different temperatures

温度/℃	Langmuir 方程				Freundlich 方程			
	回归方程	模型参数			回归方程	模型参数		
		q_m	K_L	R^2		K_f	n	R^2
25	$1/q_e=0.012/C_e+0.060$	16.72	4.94	0.995	$lnq_e=0.091lnC_e-2.460$	10.99	11.71	0.99
35	$1/q_e=0.014/C_e+0.061$	16.29	4.42	0.998	$lnq_e=0.125lnC_e-2.395$	10.97	7.97	0.98
45	$1/q_e=0.020/C_e+0.066$	15.13	3.37	0.996	$lnq_e=0.163lnC_e-2.299$	9.97	6.14	0.94

吸附等温线描述了一定温度下溶质分子在两相界面上进行吸附，达到平衡时溶质分子在两相中浓度之间的关系。

由表 1 可发现，Langmuir 和 Freundlich 吸附等温线模型的拟合效果总体来说均较好，表明可用这两种模型描述花椒籽黑种皮超微粉吸附 Pb^{2+}的等温吸附过程。此外，通过对比两种模型的相关系数可以看出，相对于 Freundlich 模型而言，Langmuir 模型可用于更好地描述花椒籽黑种皮超微粉对 Pb^{2+}的吸附作用，这表明该吸附为单分子层吸附，且花椒籽黑种皮超微粉表面较为均一。K_L 作为 Langmuir 方程中的模型参数，其值大于 1 时，表明该吸附反应可作为一个良好的吸附过程。由表 1 可知，不同温度下的 KL 值均大于 1，说明 Pb^{2+}易被花椒籽黑种皮超微粉吸附。q_m 是 Langmuir 方程的另一特征常数，随着温度的升高，q_m 值逐渐降低，表明高温不利于吸附的进行，花椒籽黑种皮超微粉对 Pb^{2+}的吸附是一个放热过程。

平衡系数 R_L 也可用于 Langmuir 等温模型中特征的描述，$0<R_L<1$，表示有利吸附；若 $R_L>1$，吸附性能不好；若 $R_L=1$，则属于线性关系；若 R_L 趋于 0 时表示吸附过程不可逆[22]。

$$R_L = \frac{1}{1+K_L C_0} \quad (10)$$

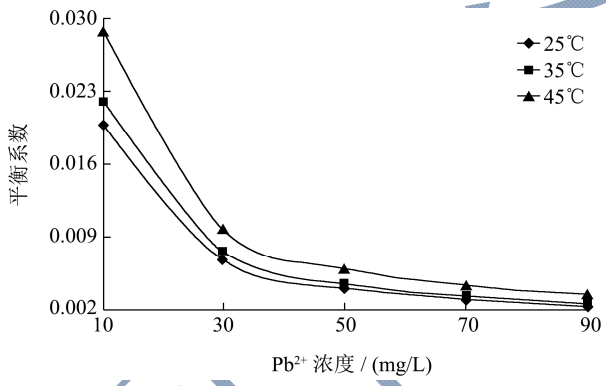


图 2 不同初始浓度 Pb^{2+}的平衡系数

Fig.2 The equilibrium parameters of Pb^{2+} at different concentrations

由图 2 可看出，在不同温度和不同 Pb^{2+}浓度下，花椒籽黑种皮超微粉吸附 Pb^{2+}的平衡系数 R_L 均大于 0 小于 1，说明花椒籽黑种皮超微粉吸附 Pb^{2+}的性能良好。这可能是由于花椒籽黑种皮超微粉中所含的蛋白质能够大量吸附 Pb^{2+}[23]。

2.3 花椒籽黑种皮超微粉对 Pb^{2+}的吸附动力学研究

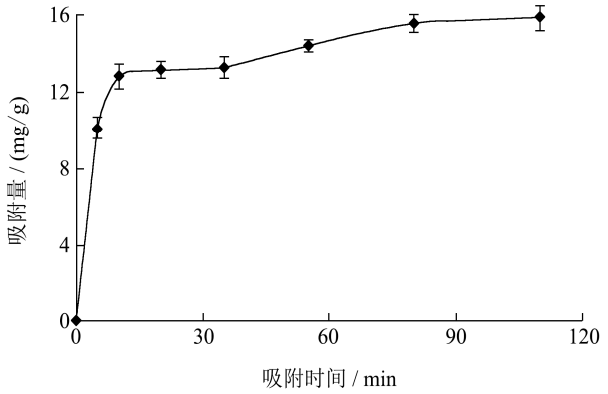


图 3 花椒籽黑种皮超微粉对 Pb^{2+}的静态吸附曲线

Fig.3 Adsorption static curve of Pb^{2+} absorbed by the black seed coat superfine powder of pepper

由图 3 可知，花椒籽黑种皮超微粉对 Pb^{2+}的吸附 2 h 内基本达到平衡。花椒籽黑种皮超微粉对 Pb^{2+}的吸附量随着吸附时间的增加而逐渐升高，其中在 0~10 min 内有较快的吸附速率，这可能是因为吸附刚开始时超微粉表面存在着足够的、可以被利用的自由吸附位点；10~80 min 的增长速率降低，可能是超微粉上吸附的 Pb^{2+}与体相之间的排斥力，使那些空闲的吸附位点很难被利用；吸附量在 80 min 后逐渐趋于平衡，最大吸附量为 15.54 mg/g。可见，Pb^{2+}较容易被花椒籽黑种皮超微粉吸附。

溶液中的吸附是一个较复杂的过程，吸附质从液相中被吸附到吸附剂颗粒上，可分为吸附剂周围流体界膜中吸附质的迁移（即薄膜扩散）、吸附剂颗粒内扩散和吸附剂内的吸附反应等几个过程[24]。为了更清楚地了解花椒籽黑种皮超微粉对 Pb^{2+}的吸附机理，吸附动力学的分析非常重要。

由表 2 可看出，与准一级速率方程的相关系数相比，准二级速率方程的相关系数较高，为 0.9961。此外，准二级速率方程模型拟合出的平衡吸附量是 15.73 mg/g，比准一级速率方程的 14.77 mg/g 更接近试验结果，由此可见准二级速率方程更适合描述花椒籽黑种皮超微粉对 Pb^{2+}的吸附。Weber and Morris 颗粒内扩散方程的拟合曲线结果可分为两种情况：拟合结果为一条直线且又通过原点，说明在花椒籽黑种皮超微粉对 Pb^{2+}的吸附过程中，内扩散可作为唯一的吸附速率限制步骤；拟合结果不是一条直线且未通过原点，说明吸附过程是由薄膜扩散和内扩散两种扩散过程共同控制[25]。由表 2 可知，拟合曲线已被分为两段，表明吸附过程同时被薄膜扩散和颗粒内扩散过程控制，此外对比两阶段的速率常数 ki 可发现，薄膜扩散为速率控制的关键步骤。

表 2 动力学模型拟合方程及模型参数

Table 2 Kinetic models and parameters of Pb^{2+}absorbed by the black seed coat superfine powder of pepper

模型类型	拟合方程	模型参数	
准一级速率方程	$\ln(14.77-q_t)=2.69+0.21t$	K_1/(min)	0.21
		q_1/(mg/g)	14.77
		R^2	0.98
准二级速率方程	$t/q_t=0.18+t/15.74$	K_2/(min)	0.02
		q_2/(mg/g)	15.73
		R^2	0.99
颗粒内扩散方程	$q_t=0.20+4.12t^{1/2}$（第一阶段）	K_i/[mg/ ($min^{1/2}$·g)]	4.11
		I	0.20
		R^2	0.99
	$q_t=12.05+0.36t^{1/2}$（第二阶段）	K_i/[mg/ ($min^{1/2}$·g)]	0.36
		I	12.05
		R^2	0.94

2.4 花椒籽黑种皮超微粉对 Pb^{2+}的吸附热力学分析

由表 3 可知，花椒籽黑种皮超微粉吸附焓变值 $\Delta H<0$，表明花椒籽黑种皮超微粉对 Pb^{2+}的吸附过程属于放热过程，低温条件更有利于吸附反应的进行，这与 Langmuir 模型的拟合结果一致。在 25、35 和 45 ℃，以及不同初始 Pb^{2+}浓度下，吸附过程的自由能 $\Delta G<0$，且其值随着温度的升高而不断变大，说明超微粉对 Pb^{2+}的吸附为自发反应，自由能越小，自发程度越大。因此，进一步说明 Pb^{2+}的吸附在低温条件下较容易进行。此外 $\Delta G<20$ kJ/mol，说明花椒籽黑种皮超微粉对 Pb^{2+}的吸附属于物理吸附。吸附熵均为负值，即 $\Delta S<0$，表明系统在吸附达到平衡时趋于有序运动，这可能是因为附着物紧紧吸附在吸附剂表面，Pb^{2+}被吸附到超微粉上比它在溶液中运动受到更大的限制，使体系的相变减小，溶液中自由度减小，并且在反应体系中，还可能存在其他反应限制吸附反应的进行，故花椒籽黑种皮超微粉吸附 Pb^{2+}的熵变小于零[26]。

表 3 花椒籽黑种皮超微粉吸附 Pb^{2+}的热力学参数

Table 3 Thermodynamic parameters of Pb^{2+} adsorbed by the black seed coat superfine powder of pepper

Pb^{2+}初始浓度 C_0/(mg/L)	焓变 ΔH/(kJ/mol)	自由能变化 ΔG/(kJ/mol)			熵变 ΔS/(kJ/mol/K)		
		25 ℃	35 ℃	45 ℃	25 ℃	35 ℃	45 ℃
10	-18.83	-3.96	-3.81	-3.21	-49.87	-48.74	-49.88
30	-15.47				-38.60	-37.84	-39.15
50	-7.98				-13.48	-13.53	-15.23
70	-8.54				-15.36	-15.35	-17.02
90	-7.41				-11.57	-11.68	-13.41

3 结论

3.1 随着粉碎粒度的不断减少，花椒籽黑种皮粉对 Pb^{2+}的吸附量逐渐增减，且在同一 Pb^{2+}浓度下，花椒籽黑种皮超微粉的吸附量最高，因此选择花椒籽黑种皮超微粉进行动力学研究。

3.2 花椒籽黑种皮超微粉对 Pb^{2+}的最高吸附量为 15.54 mg/g。等温吸附结果表明，在温度为 25~45 ℃，Pb^{2+}质量浓度为 10~90 mg/L 范围内，花椒籽黑种皮超微粉对 Pb^{2+}的吸附量随温度的升高而降低，随 Pb^{2+}含量的升高而升高。对比两种等温线模型的拟合结果发现，Langmuir 等温线模型更能较好的描述花椒籽黑种皮超微粉对 Pb^{2+}的吸附过程（$R^2>0.99$）。

3.3 吸附动力学及机理研究结果表明，准二级速率方程更适合描述花椒籽黑种皮超微粉对 Pb^{2+}的吸附过程；Weber and Morris 颗粒内扩散模型表明，花椒籽黑种皮超微粉对 Pb^{2+}的吸附由薄膜扩散和内扩散共同控制，且薄膜扩散为主要速率控制步骤。

3.4 吸附热力学参数 $\Delta G<0$，且其值随着温度的升高而变大，说明该吸附过程是自发进行的；$\Delta H<0$，表明该吸附过程为放热反应，低温更有利于吸附反应的进行；$\Delta S<0$，表明吸附平衡时系统趋于有序。

参考文献

[1] 纪丽丽,宋文东,王雅颖,等.煅烧紫贻贝壳粉对 Cd^{2+}和 Pb^{2+}的吸附热力学研究[J].现代食品科技,2017,33(6):1-6
JI Li-li, SONG Wen-dong, WANG Ya-ying, et al. Thermodynamics of Cd (Ⅱ) and Pb(Ⅱ) adsorption in calcined mussel shells [J]. Modern Food Science and Technology, 2017, 33(6): 1-6

[2] Nordberg G F, Sandström B, Becking G, et al. Essentiality and toxicity of metals [J]. Heavy Metals in the Environment, 2002

[3] 邹照华,何素芳,韩彩芸,等.重金属废水处理技术研究进展[J].水处理技术,2010,36(6):17-21
ZOU Zhao-hua, HE Su-fang, HAN Cai-yun, et al. Progress of heavy metals liquid waste processing technique [J]. Technology of Water Treatment, 2010, 36(6): 17-21

[4] 蔡佳亮,黄艺,郑维爽,等.生物吸附剂对废水重金属污染物的吸附过程和影响因子研究进展[J].农业环境科学学报,2008,27(4):1297-1305
CAI Jia-liang, HUANG Yi, ZHENG Wei-shuang, et al. Research development of biosorption process and impact factors on biosorbent for the treatment of wastewater containing heavy metals [J]. Journal of Agro-Environment Science, 2008, 27(4): 1297-1305

[5] Gao Y J. Removal of cadmium and cobalt from heavy metal solution using oyster shells adsorbent [J]. Asian Journal Of Chemistry, 2013, 25(15): 8537-8540

[6] 杜磊.苹果渣对 Cr(Ⅵ)吸附性能的研究[J].食品科学,2012,33(21):78-82
DU Lei. Bioabsorption of Cr (Ⅵ) by apple pomace [J]. Food Science, 2012, 33(21): 78-82

[7] Yen H Y, Li J Y. Process optimization for Ni (Ⅱ) removal from wastewater by calcined oyster shell powders using Taguchi method [J]. Journal of Environmental Management, 2015, 161: 344-349

[8] 王丹,何少华,孔庆秋,等.天然核桃壳对废水中 Cd^{2+}和 Pb^{2+}的吸附热力学研究[J].水科学与工程技术,2015,1:60-63
WANG Dan, HE Shao-hua, KONG Qing-qiu, et al. Thermodynamic studies for adsorption of Cd^{2+} and Pb^{2+} from waster on natural walnut shell [J]. Water Science and Engineering Technology, 2015, 1: 60-63

[9] 高志明,罗杨合,陈振林,等.超微粉碎对荸荠皮吸附重金属离子性能的影响[J].广东农业科学,2011,38(10):91-93
GAO Zhi-ming, LUO Yang-he, CHEN Zhen-lin, et al. Effect of ultra-fine pulverization on the adsorption capacity for heavy metal ions of *Eleocharis Tuberose* peel [J]. Guangdong Agricultural Sciences, 2011, 38(10): 91-93

[10] 杨沫,薛媛,任璐,等.不同粒度花椒籽黑种皮粉理化特性研究[J].食品科学,2017
YANG Mo, XUE Yuan, REN Lu, et al. Physicochemical characteristics of black seed coat powder of pepper with different particle size [J]. Food Science, 2017

[11] Zhu F M, Du B, Li J. Effect of ultrafine grinding on physicochemical and antioxidant properties of dietary fiber from wine grape pomace [J]. Food Science and Technology International, 2014, 20(1): 55-62

[12] Yang L W, Zhao X Y, Li T, et al. Ultrafine grinding and its effects on traditional Chinese medicine [J]. World Science and Technology Modernization of Traditional Chinese Medicine and Material Medicine, 2008, 10(6): 77-81

[13] Gao Z P, Yu Z F, Yue T L, et al. Adsorption isotherm, thermodynamics and kinetics studies of polyphenols separation from kiwifruit juice using adsorbent resin [J]. Journal of Food Engineering, 2013, 116(1): 195-201

[14] Ramírez E R, Norma L G O, Cesar A C S, et al. Adsorption isotherm studies of chromium (VI) from aqueous solutions using sol-gel hydrotalcite-like compounds [J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 172: 1527-1531

[15] 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 & Products, 2009, 30(1): 152-161

[16] 杨丽霞,岳田利,袁亚宏,等.失活酵母菌吸附猕猴桃汁中氯吡脲的动力学及热力学研究[J].现代食品科技,2016,4:128-135
YANG Li-xia, YUE Tian-li, YUAN Ya-hong, et al. Kinetics and thermodynamics of forchlorfenuron biosorption from kiwifruit juice by inactivated yeast biomass [J]. Modern Food Science and Technology, 2016, 4: 128-135

[17] 董媛媛.大孔吸附树脂吸附南五味子总三萜的动力学和热力学分析[J].中国实验方剂学杂志,2014,20(17):5-9
DONG Yuan-yuan. Adsorption kinetics and thermodynamics analysis of macroporous resin for total triterpenoids in schizandrae sphenantherae fructus [J]. Chinese Journal of Experimental Traditional Medical Formulae, 2014, 20(17): 5-9

（下转第 15 页）