

# 来安花红果渣纤维制备及其Pb(II)吸附特性

张余\*, 陈志宏, 刘洋

(滁州学院生物与食品工程学院, 安徽滁州 239000)

**摘要:** 为探讨花红果渣纤维的理化功能性质, 文中分别采用水、1.25 g/100 mL 盐酸和 1.25 g/100 mL 氢氧化钠溶液从中分别提取得到 WF、AF 和 AKF 等 3 种纤维样品。在对原料及纤维样品主要理化功能性质分析基础上, 对其 Pb(II) 吸附性质和机理进行了分析比较。结果显示, 来安花红原果渣中含有 27.64 g/100 g 的粗纤维, 所得 WF、AF 和 AKF 中粗纤维含量分别为 48.60、54.14 和 64.72 g/100 g。Pb(II) 吸附实验结果显示, 三种果渣纤维具有相似的吸附性质, 在 1~4  $\mu\text{g/mL}$  范围内, 随 Pb(II) 初始质量浓度增加, 平衡吸附量和吸附速率均显著增加 ( $P \leq 0.05$ )。初始质量浓度为 4  $\mu\text{g/mL}$  时, AKF 平衡吸附量和吸附速率最高, 分别为 394.86  $\mu\text{g/g}$  和 33.18  $\mu\text{g/min}$ , 其次是 AF, WF 最低。吸附动力学和热力学研究结果显示, 三种果渣纤维对 Pb(II) 的吸附过程更符合准二级动力学模型, 吸附方式以化学吸附为主, 吸附过程为放热反应, 适当低温有利吸附进行。结果表明, 花红果渣纤维具有良好的吸水、吸油特性, 对水溶液中 Pb(II) 具有较强的吸附能力, 在功能性食品添加剂和水处理领域有很好的应用前景。

**关键词:** 来安花红果渣; 纤维素; Pb(II) 吸附; 平衡吸附量

文章编号: 1673-9078(2024)10-293-301

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2024.10.1117

## Preparation and Pb(II) Adsorption Characteristics of the Fibers from *Laian Malus asiatica* Fruit Pomace

ZHANG Cuan\*, CHEN Zhihong, LIU Yang

(School of Biological Science and Food Engineering, Chuzhou University, Chuzhou 239000, China)

**Abstract:** In order to explore the physicochemical and functional properties of three kinds of fiber samples, namely WF, AF and AKF, were extracted from *Malus asiatica* fruit pomace using water, 1.25 g/100 mL hydrochloric acid and 1.25 g/100 mL sodium hydroxide solution. Based on the analysis of the main physicochemical and functional properties of original fruit pomace and derived fiber samples, their Pb(II) adsorption properties and mechanism were analyzed and compared. The result shows that the fruit pomace of *Malus asiatica* contained 27.64 g/100 g crude fiber, and the crude fiber contents in the WF, AF and AKF samples were 48.60, 54.14 and 64.72 g/100 g, respectively. The results of Pb(II) adsorption experiments shows that the three fiber samples from fruit pomace had similar adsorption properties. Within the concentration range of 1~4  $\mu\text{g/mL}$ , with the increase of the initial Pb(II) concentration, both the equilibrium adsorption capacity and adsorption rate increased significantly ( $P \leq 0.05$ ). When the initial concentration was 4  $\mu\text{g/mL}$ , the AKF had the highest equilibrium adsorption capacity and adsorption rate (which were 394.86  $\mu\text{g/g}$  and 33.18  $\mu\text{g/min}$ , respectively), followed by AF, with the WF being the lowest. The results of adsorption kinetics and thermodynamics tests showed that the adsorption processes of Pb(II) by the

引文格式:

张余, 陈志宏, 刘洋. 来安花红果渣纤维制备及其Pb(II)吸附特性[J]. 现代食品科技, 2024, 40(10): 293-301.

ZHANG Cuan, CHEN Zhihong, LIU Yang. Preparation and Pb(II) adsorption characteristics of the fibers from laian *Malus asiatica* fruit pomace [J]. Modern Food Science and Technology, 2024, 40(10): 293-301.

收稿日期: 2023-09-18

基金项目: 滁州市来安县省级农业科技园区科技计划项目 (2022)

作者简介: 张余 (1970-), 女, 博士, 教授, 研究方向: 食品化学与营养学、农副产品深加工方向的研究, E-mail: zhangchuan2005@126.com

three fibers from the fruit pomace were more in line with a quasi-second-order kinetic model, with chemical adsorption being the main adsorption mode. The adsorption process was an exothermic reaction, with an appropriate low temperature being conducive to the adsorption. The results showed that fibers from Laian *Malus asiatica* fruit pomace have good water- and oil-absorption properties, and a strong adsorption ability for Pb(II) in aqueous solutions, which will lead to good application prospects in the fields of functional food additives and water treatment.

**Key words:** Laian *Malus asiatica* fruit residue; fiber; Pb(II) adsorption properties; equilibrium adsorption capacity

花红 (*Malus asiatica*) 属蔷薇科 (*Rosaceae*) 苹果属 (*Malus*) 落叶小乔木, 又名林檎、沙果、亚洲苹果。在中国内蒙、甘肃、山西、山东等地有广泛的野生资源分布和人工种植<sup>[1]</sup>。来安花红 (*Laian Malus asiatica*) 是安徽滁州本地特色水果之一, 与怀远石榴、砀山黄梨、萧县葡萄并称“安徽四大水果”。有关来安花红在《滁州地方志》和清版《来安县志》中均有记述<sup>[2]</sup>。

来安花红鲜果中含蛋白质 0.64 g/100 g, 还原糖 5.35 g/100 g, 可溶总糖 6.57 g/100 g, 有机酸 0.56 g/100 g, 磷 0.031 g/100 g<sup>[2]</sup>。除鲜食外, 因来安花红不耐贮藏, 果肉易发面 (Mealiness) 进而失去加工价值。因此, 适时采收、贮藏保鲜和尽快加工是花红果实资源利用的重点。花红鲜果皮薄多汁、酸甜可口、风味浓郁, 非常适合加工果汁。在其果汁加工过程中, 产生大量的果渣, 其中含有丰富的多酚物质和膳食纤维, 可作为多酚和膳食纤维的主要来源<sup>[3-4]</sup>。

不同来源的膳食纤维具有不同的理化功能性质, 纤维的提取方式, 也是影响其功能性质的主要因素<sup>[5,6]</sup>。大量研究表明, 果渣中膳食纤维具有多种功能性质, 如吸水性、吸附性、离子交换作用、菌群调节、预防肥胖、清洁肠道等<sup>[7,8]</sup>。植物膳食纤维是一种呈弱酸性的有机多糖分子, 分子中丰富的羟基、羧基、氨基等基团, 使其具有较强的离子交换作用, 可以直接吸附各种矿物质元素, 包括饮食中的重金属离子 (铅、镉、铜等), 可减少重金属离子对人体细胞的危害, 并促进其排出体外<sup>[9,10]</sup>。

为了解花红果渣纤维对重金属离子的吸附效果, 文中分别用水、1.25 g/100 mL 盐酸和 1.25 g/100 mL 氢氧化钠溶液处理来安花红果渣, 从中提取制备三种纤维样品, 对其理化功能性质和 Pb(II) 吸附性能进行了初步分析, 为其后续开发利用提供理论依据。

## 1 材料与方法

### 1.1 材料与试剂

#### 1.1.1 实验材料

来安花红果渣: 2023年7月采摘来安花红鲜果, 榨汁后剩余的果渣, -18℃冷冻保藏, 备用。

化学试剂: 浓硫酸、浓盐酸、氢氧化钠、铅离子标准溶液、柠檬酸铵、盐酸羟胺、三氯甲烷、福林酚试剂等, 均为分析纯试剂, 国药集团化学试剂有限公司。

#### 1.1.2 主要仪器设备

FA2204B 分析天平, 上海越平; B5100 型多功能榨汁机, AIYFYHTE 艾菲特; L550 型离心机, 长沙湘仪; 3nh 精密色差仪, 深圳市三恩时; L6 型紫外可见分光光度计, 上海仪电; 磁力加热搅拌器 (79-1), 金坛市虹盛仪器厂; 多功能粉碎机 (FW80), 天津泰斯特; ANKOM 200 型半自动纤维分析仪器, 美国; BA-4-10A 型陶瓷纤维马弗炉, 上海本昂。

### 1.2 实验方法

#### 1.2.1 样品前处理

取冷冻的花红果渣, 室温下自动解冻后, 将其于 60℃烘箱中烘干, 粉碎, 过 40 目筛网, 装入自封袋内, 备用。

#### 1.2.2 营养组分分析

(1) 水分含量: 采用直接干燥法测定 (GB 5009.3-2010)。

(2) 灰分含量: 采用灼烧称重法测定 (GB 5009.4-2016)。

(3) 粗纤维含量: 采用植物类食品中粗纤维的测定 (GB 5009.10-2003)。

(4) 可溶性固形物含量 (Soluble Solids Content, SSC) 测定: 参考段艳军等<sup>[11]</sup>的研究方法并稍作改进: 称取一定量果渣样品, 加水浸提、离心 (4 000 r/min, 5 min), 取上清液, 沉淀加水重复浸提 2 次。合并上清液, 定容至 100 mL, 吸取提取液 10 mL, 放入已经恒重的铝盒中, 于 100 °C 烘箱中干燥至恒重, 称量、计算结果。

(5) 果胶含量的测定: 采用重量法测定<sup>[12]</sup>。

(6) 总酚含量测定: 花红果渣中总酚含量采用福林酚法测定<sup>[13]</sup>。

样品处理方法如下: 取 3~5 g 果渣纤维样品, 加入 10 倍量 0.5 mol/L 盐酸溶液, 在 70~80 °C 水浴中加热回流 30 min, 取出, 过滤, 取滤液, 用 2 mol/L NaOH 溶液中和后, 转入 100 mL 容量瓶中, 用去离子水定容后, 测定其中总酚含量。

### 1.2.3 膳食纤维制备

(1) 水不溶性纤维 (Water Insoluble Fiber, WF): 称取 10 g 果渣至 500 mL 烧杯中, 加入 10 倍量去离子水, 于 80 °C 以上水浴中提取 30 min, 离心 (4 000 r/min, 5 min), 取沉淀, 加适量去离子水, 重复提取 2 次, 最后离心, 取出沉淀, 于 60 °C 下烘干, 粉碎, 过 60 目筛网, 即得水不溶性纤维样品, 装入自封袋内, 备用<sup>[14]</sup>。

(2) 酸不溶性纤维 (Acid Insoluble Fiber, AF): 称取 10 g 果渣至 500 mL 烧杯中, 加入 10 倍量 1.25 g/100 mL HCl 溶液, 于 50 °C 水浴中提取 30 min, 离心 (4 000 r/min, 5 min), 取沉淀, 加适量去离子水, 重复提取 2 次, 离心, 将沉淀取出, 水洗至中性, 最后在 60 °C 下烘干, 粉碎, 过 60 目筛网, 即得酸不溶性纤维样品, 装入自封袋内, 备用<sup>[15]</sup>。

(3) 碱不溶性纤维 (Alkali Insoluble Fiber, AKF): 称取 10 g 果渣至 500 mL 烧杯中, 加入 10 倍量 1.25 g/100 mL NaOH 溶液, 于 50 °C 水浴中提取 30 min, 离心 (4 000 r/min, 5 min), 取沉淀, 加适量去离子水, 重复提取 2 次, 离心, 将沉淀取出, 水洗至中性, 最后在 60 °C 下烘干, 粉碎, 过 60 目筛网, 即得碱不溶性纤维样品, 装入自封袋内, 备用<sup>[15]</sup>。

### 1.2.4 纤维素样品理化功能性质测定

#### 1.2.4.1 色差

用色差仪测定, 测定  $L^*$  值 (亮度值),  $a^*$  值 (红/绿值) 以及  $b^*$  值 (黄/蓝值)<sup>[16]</sup>。

#### 1.2.4.2 堆积密度

准确称取 20.0 g 纤维样品, 放入量筒中, 轻轻敲

击量筒外壁, 排出样品间空气, 准确读取体积 (mL), 以质量/体积表示样品堆积密度 (g/mL)<sup>[17]</sup>。

#### 1.2.4.3 吸水性 (WHC)

参考文献<sup>[17,18]</sup>中的方法进行测定。

#### 1.2.4.4 吸油性 (OHC)

参考文献<sup>[17,18]</sup>中的方法进行测定。

### 1.2.5 Pb(II)含量测定

采用二硫脲比色法测定 (GB 5009.12-2017)。以不同浓度 Pb(II) 标准溶液, 绘制标准曲线, 得到回归方程为:  $y=0.351x+0.0244$ ,  $R^2=0.9976$ 。

### 1.2.6 纤维素对Pb(II)的静态吸附动力学

配制不同质量浓度的 Pb(II) 溶液 (1.0、2.0、4.0  $\mu\text{g/mL}$ ) 各 200 mL, 放入烧杯中, 置于磁力搅拌器之上。加入纤维素样品 2.00 g 到烧杯中, 启动磁力搅拌, 开始计时。每隔一定时间, 从烧杯中吸取 5.0 mL 溶液, 测定其中 Pb(II) 质量浓度, 以此计算被纤维素吸附的 Pb(II) 吸附量, 绘制吸附曲线、吸附速率曲线和吸附量变化曲线等<sup>[9,19]</sup>。

静态吸附量 ( $Q$ ) 计算公式:

$$Q = \frac{[(C_0 - C_e) \times V]}{m} \quad (1)$$

式中:

$Q$ ——静态吸附量,  $\mu\text{g/g}$ ;

$C_0$ ——初始质量浓度,  $\mu\text{g/mL}$ ;

$C_e$ ——平衡质量浓度,  $\mu\text{g/mL}$ ;

$V$ ——体积, mL;

$m$ ——纤维素质量, g。

### 1.2.7 吸附等温线

取一定质量的纤维素样品, 加入到 200 mL 不同质量浓度 (Pb(II) 初始质量浓度分别为 1.0、2.0、4.0  $\mu\text{g/mL}$ ) 的 Pb(II) 溶液中, 在不同温度下 (20、30、40 °C) 磁力搅拌 2 h, 每隔 5 min 吸取 5.0 mL 溶液, 过滤, 测定其中 Pb(II) 质量浓度, 分别计算三种纤维素在不同温度下的平衡吸附量 ( $Q_e$ ), 用 Freundlich 和 Langmuir 两种模型进行拟合<sup>[10,20]</sup>。

Freundlich 吸附等温方程为:

$$\ln Q_e = \frac{1}{n} \times \ln C_e + \ln K_f \quad (2)$$

式中:

$Q_e$ ——平衡吸附量,  $\mu\text{g/g}$ ;

$C_e$ ——初始质量浓度,  $\mu\text{g/mL}$ ;

$n$ ——吸附分子与吸附剂表面作用强度有关的常数;

$K_f$ ——Freundlich 常数。

Langmuir 吸附等温方程为:

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{1}{\alpha Q_{\max}} + \frac{C_e}{Q_{\max}} \quad (3)$$

式中:

$C_e$ ——平衡质量浓度,  $\mu\text{g}/\text{mL}$ ;

$Q_e$ ——平衡吸附量,  $\mu\text{g}/\text{g}$ ;

$Q_{\max}$ ——最大吸附量,  $\mu\text{g}/\text{g}$ ;

$\alpha$ ——常数项。

### 1.2.8 吸附动力学模型

为研究果渣纤维对 Pb(II) 的吸附机理, 利用准一级动力学方程和准二级动力学方程分别对其吸附过程进行拟合, 用两种模型线性化后所得方程的相关系数  $R^2$  来检验拟合结果<sup>[10,21]</sup>。

常用的准一级动力学模型的数学表达式为:

$$\ln(Q_e - Q_t) = \ln Q_e - K_1 t \quad (4)$$

准二级动力学模型的数学表达式为:

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{K_2 Q_e^2} + \frac{t}{Q_e} \quad (5)$$

式中:

$Q_e$ ——吸附平衡吸附量,  $\mu\text{g}/\text{g}$ ;

$Q_t$ ——时间  $t$  时的吸附量,  $\mu\text{g}/\text{g}$ ;

$t$ ——吸附时间,  $\text{min}$ ;

$K_1$ ——准一级动力学速率常数,  $\text{min}^{-1}$ ;

$K_2$ ——准二级动力学速率常数,  $\text{g}/\mu\text{g}\cdot\text{min}$ 。

### 1.2.9 吸附热力学性质分析

利用吸附热力学参数吉布斯自由能 ( $\Delta G$ )、焓变 ( $\Delta H$ ) 和熵变 ( $\Delta S$ ) 等可以揭示吸附过程中, 温度对吸附效果的影响趋势。吸附动力学方程可通过温度对吸附平衡的影响, 由果渣纤维对 Pb(II) 的吸附等温线的绘制, 计算出吸附焓  $\Delta H$  及不同温度下 (20、30、40  $^{\circ}\text{C}$ ) 的吸附 Gibbs 自由能  $\Delta G$  和吸附熵  $\Delta S$ <sup>[20,21]</sup>。热力学方程如下:

$$K_d = \frac{Q_e}{C_e} \quad (6)$$

$$\ln K_d = -\frac{\Delta H}{RT} + \frac{\Delta S}{R} \quad (7)$$

$$\Delta G = -RT \ln K_d \quad (8)$$

式中:

$R$ ——气体常数,  $\text{J}/(\text{mol}\cdot\text{K})$ ;

$T$ ——绝对温度,  $\text{K}$ ;

$K_d$ ——热力学常数;

$\Delta H$ ——焓变,  $\text{kJ}/\text{mol}$ ;

$\Delta S$ ——熵变,  $\text{J}/\text{mol}\cdot\text{K}$ ;

$\Delta G$ ——吉布斯自由能,  $\text{kJ}/\text{mol}$ 。

### 1.3 数据处理方法

试验数据采用 Excel 绘制图表, 采用 SPSS 统计软件进行数据处理和差异显著性分析。所有项目测定 3 次, 最终结果以平均值  $\pm$  SD 表示。

## 2 结果与分析

### 2.1 花红果渣及纤维素样品理化性质分析

干燥后的来安花红果渣以及三种果渣纤维样品中主要组分含量如表 1 所示。结果显示, 干燥来安花红果渣中可溶性固形物含量 (SSC) 达  $35.32 \text{ g}/100 \text{ g}$ , 以糖、酸为主。此外, 其中含果胶  $2.77 \text{ g}/\text{kg}$ 、粗纤维  $27.64 \text{ g}/100 \text{ g}$ 、灰分  $3.20 \text{ g}/100 \text{ g}$  和总酚  $5.62 \text{ g}/\text{kg}$ 。由此可知, 来安花红果渣是膳食纤维的良好来源。提取的 WF、AF、AKF 三种纤维样品中粗纤维含量依次为  $48.60 \text{ g}/100 \text{ g}$ 、 $54.14 \text{ g}/100 \text{ g}$  和  $64.72 \text{ g}/100 \text{ g}$ , 与原果渣相比, 粗纤维含量均得到显著提升。不同提取方法所得纤维样品中粗纤维含量差异显著 ( $P \leq 0.05$ ), 只有 WF 中残留少量果胶 ( $0.37 \text{ g}/\text{kg}$ ), AF 和 AKF 中没有果胶检出。此外, 三种纤维样品中灰分含量差异显著 ( $P \leq 0.05$ ), 其中, AF 中灰分含量最低, AKF 含量最高 ( $2.18 \text{ g}/100 \text{ g}$ ), WF 中残留  $0.64 \text{ g}/100 \text{ g}$ 。说明果渣中的灰分主要是水溶性矿物元素, 约占比 80%, 碱不溶纤维 (AKF) 中保留了较多的矿物质元素, 这与矿物质元素在碱性条件下的溶解性降低有关。

表 1 来安花红果渣及纤维素样品主要组分分析

Table 1 Content of main components in Laian *Malus asiatica* fruit residue and its cellulose samples

样品	SSC/(g/100 g)	果胶/(g/kg)	粗纤维/(g/100 g)	灰分/(g/100 g)	总酚/(g/kg)	样品得率/(g/100 g)
干燥原果渣	$35.32 \pm 0.87$	$2.77 \pm 0.02^a$	$27.64 \pm 0.32^a$	$3.20 \pm 0.14^a$	$5.62 \pm 0.12^a$	—
WF	ND	$0.37 \pm 0.01^b$	$48.60 \pm 0.94^b$	$0.64 \pm 0.07^b$	$0.48 \pm 0.02^b$	$57.06 \pm 0.81^a$
AF	ND	ND	$54.14 \pm 1.91^c$	$0.01 \pm 0.00^c$	$0.21 \pm 0.01^c$	$51.86 \pm 0.79^b$
AKF	ND	ND	$64.72 \pm 1.32^d$	$2.18 \pm 0.11^d$	$0.07 \pm 0.002^d$	$41.53 \pm 0.67^c$

注: 同列数值右上方不同字母代表差异显著 ( $P \leq 0.05$ )。表中组分含量均为干基含量, “ND” 指未检出。

表 2 花红果渣纤维理化功能性质

Table 2 Physicochemical functional properties of *Laian malus asiatica* fruit residue fiber

项目	干燥果渣	WF	AF	AKF
$L^*$	$58.24 \pm 0.59^a$	$65.44 \pm 1.36^b$	$62.64 \pm 1.14^{bc}$	$60.81 \pm 1.50^{ac}$
$a^*$	$5.81 \pm 0.04^a$	$5.47 \pm 0.03^a$	$7.85 \pm 0.06^b$	$8.76 \pm 0.02^c$
堆积密度/(g/mL)	$0.73 \pm 0.12^a$	$0.70 \pm 0.02^a$	$0.64 \pm 0.01^b$	$0.80 \pm 0.01^c$
吸水性/(g/g)	$6.54 \pm 0.03^a$	$7.93 \pm 0.04^b$	$9.63 \pm 0.05^c$	$10.70 \pm 0.03^d$
吸油性/(g/g)	$3.37 \pm 0.02^a$	$3.89 \pm 0.03^b$	$8.88 \pm 0.04^c$	$6.26 \pm 0.02^d$

注: 同行数值右上方不同字母代表差异显著 ( $P \leq 0.05$ )。

所得纤维样品得率以 WF 得率最高, 为  $57.06 \text{ g}/100 \text{ g}$ , 其次是 AF ( $51.86 \text{ g}/100 \text{ g}$ ), AKF 得率最低 ( $41.53 \text{ g}/100 \text{ g}$ ), 相互间差异明显 ( $P \leq 0.05$ ) (表 1)。在  $1.25 \text{ g}/100 \text{ mL}$  氢氧化钠溶液中, 果渣中的果胶、蛋白质以及脂类物质, 均可去除, 因此, AKF 得率最低, 但其中粗纤维含量最高。从样品得率和环保方面考虑, WF 更适合作为功能性食品添加剂使用。

## 2.2 花红果渣纤维理化功能性质

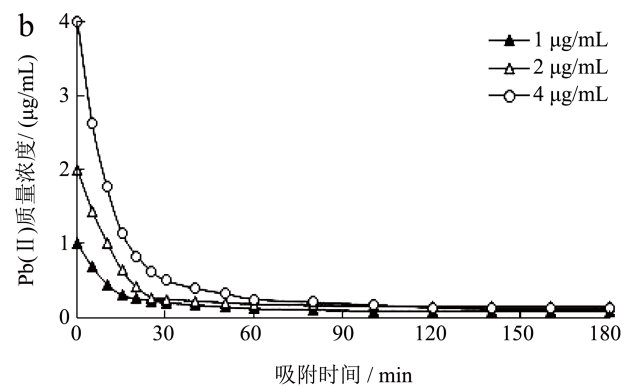
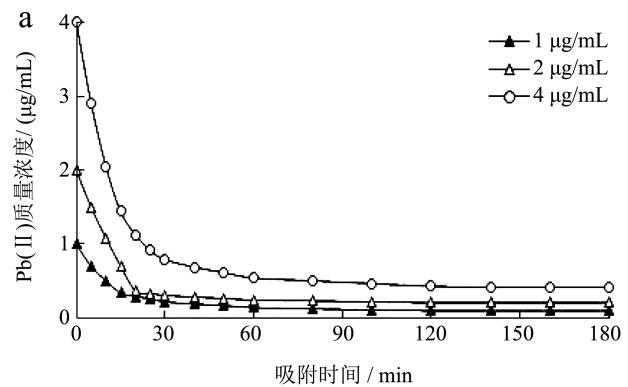
干燥后果渣及所提三种纤维样品部分理化功能性质如表 2 所示。结果显示, 所有样品的颜色均呈棕红色, 其中, WF 样品的颜色较浅, AKF 颜色较深, 与原料果渣接近。AKF 样品的堆积密度最高, AF 的最低, WF 的堆积密度与原料果渣接近。说明 AKF 样品堆积时孔隙小, 颗粒粒径分布范围较集中, AF 样品颗粒间孔隙较大, 颗粒的粒径分布范围较宽。

此外, 与花红果渣相比, 采用三种方法得到的纤维样品的吸水性和吸油性差异显著 ( $P \leq 0.05$ )。其中, AF 和 AKF 的吸水性显著高于果渣, 尤其是 AKF 样品的吸水性最高, 达到  $10.70 \text{ g/g}$ , 增加了  $63.61\%$ ; 其次是 AF ( $9.63 \text{ g/g}$ ), WF 的吸水性最低 (表 2)。该结果与纤维样品中的粗纤维含量呈正相关 (表 1)。三种纤维样品中 AF 表现出最强的吸油性, 达到  $8.88 \text{ g/g}$ , 与原果渣相比, 提高了  $1.64$  倍; 其次是 AKF, 提高了  $85.76\%$ , 只有 WF 的吸油性略高于花红果渣。结果表明, AF 具有更强的吸油性, 而 AKF 的吸水性更强。导致这种结果的原因除了粗纤维含量以外, 纤维样品的比表面积、结合在纤维素表面的其他物质组分, 如金属离子、多酚物质等其他因素也影响其亲水、亲油性。Perez 等<sup>[7]</sup>研究表明葡萄皮中的多酚物质会影响纤维素的抗氧化性质。Wang 等<sup>[22]</sup>研究发现经动态高压微流处理, 大豆水不溶纤维的表面积得到明显增加, 并使其对 Pb(II) 的最大吸附量提高了  $1.13$  倍。

## 2.3 花红果渣纤维对 Pb(II) 的吸附性质

### 2.3.1 花红果渣纤维对 Pb(II) 的静态吸附曲线

图 1 分别是 WF、AF 和 AKF 对水溶液中 Pb(II) 的静态吸附曲线。从中可以看出, 在初始质量浓度  $1 \sim 4 \mu\text{g/mL}$  范围内, WF 对 Pb(II) 的静态吸附平衡时间分别为  $60$ 、 $80$  和  $120 \text{ min}$  左右, 即随着初始质量浓度的升高, 吸附达到平衡所需时间也越长, 快速吸附主要在前  $30 \text{ min}$  内 (图 1)。在不同初始质量浓度下, AF 和 AKF 的静态吸附平衡时间比较接近, 但比 WF 的稍长, 分别为  $100$ 、 $120$  和  $140 \text{ min}$  左右。此外, 达到吸附平衡时, 溶液中残留铅 (II) 质量浓度, 三种纤维差异较大, 其中 WF 的明显高于 AF 和 AKF。说明在相同条件下, AF 和 AKF 吸附的铅 (II) 量更多。



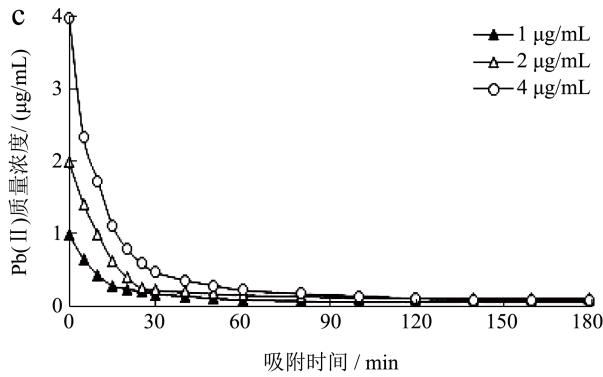


图1 三种来安花红果渣纤维对 Pb(II) 的静态吸附曲线  
Fig.1 Static adsorption curves of Pb(II) on three kinds of fibers extracted from Laian *Malus asiatica* fruit residue with different methods

注: (a) WF; (b) AF; (c) AKF。图4、5同。

### 2.3.2 来安花红果渣纤维的最大吸附速率

不同 Pb(II) 浓度下, 三种花红果渣纤维的最大吸附速率如图2所示。结果显示, 随体系中 Pb(II) 质量浓度增加, 三种果渣纤维的 Pb(II) 最大吸附速率均呈显著增加, 且与 Pb(II) 初始质量浓度呈显著线性正相关 ( $R^2 > 0.99$ )。此外, 不同初始质量浓度下, WF、AF 和 AKF 对 Pb(II) 的最高吸附速率均出现在 5 min 内。在 Pb(II) 初始质量浓度为 4 µg/mL 时, WF、AF 和 AKF 的最大吸附速率分别为: 21.76、27.56 和 33.18 µg/min, 其变化趋势与三种样品中粗纤维含量变化一致。此外, 据文献报道, 经动态高压微流处理的大豆纤维和豌豆膳食纤维的吸附量都有显著提高<sup>[22,23]</sup>。因此, AKF 的高吸附量(图3)及高吸附速率也可能与其表面结构不同有关, 具体原因有待进一步研究。

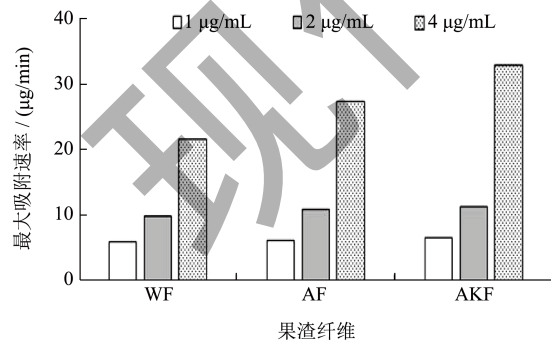


图2 来安花红果渣纤维对 Pb(II) 的最大吸附速率  
Fig.2 The maximum adsorption rate of Pb(II) on Laian *Malus asiatica* fruit residue fibers

### 2.3.3 来安花红果渣纤维对的静态平衡吸附量

三种果渣纤维对 Pb(II) 的静态平衡吸附量 ( $Q_e$ ) 如图3所示, 结果显示, 随 Pb(II) 初始质量浓度的增加, 三种果渣纤维的  $Q_e$  呈显著增

加 ( $P \leq 0.01$ )。相同初始质量浓度下, AKF 的  $Q_e$  稍高于 AF 和 WF, 但三者之间的差异并不明显 ( $P \leq 0.05$ )。在 Pb(II) 初始质量浓度为 4 µg/mL 时, WF、AF 和 AKF 三种纤维对溶液中 Pb(II) 的静态平衡吸附量分别为 348.03、377.59 和 394.86 µg/g(图3)。

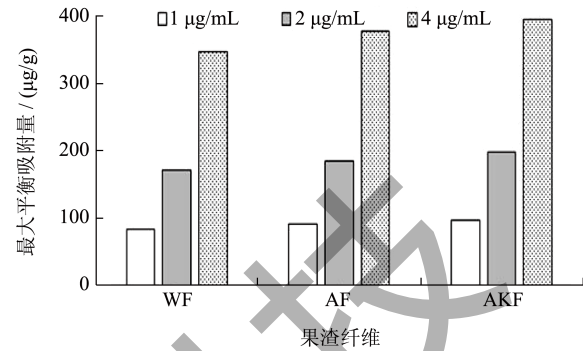


图3 三种果渣纤维对 Pb(II) 的静态平衡吸附量  
Fig.3 Static equilibrium adsorption capacity of Pb(II) on three fruit residue fibers

果渣纤维对 Pb(II) 的  $Q_e$  与其初始质量浓度呈显著正相关, 与其最大吸附速率的变化趋势也一致(图2)。在初始质量浓度为 4 µg/mL 时, AKF 的平衡吸附量与 Pb(II) 质量浓度 ( $c$ ) 间的回归方程为:  $Q_e = 98.994c - 0.935$  ( $R^2 = 1$ )。若据此推算, 当 Pb(II) 初始质量浓度为 100 µg/mL 时,  $Q_e$  可达到 9.89 mg/g。当然, 该结果仅为理论推算, 还有待试验验证。

Wang 等<sup>[22]</sup>报道, 在 Pb(II) 初始质量浓度为 3.3 mg/mL 时, 大豆水不溶性纤维对 Pb(II) 的最大平衡吸附量为 12.83 mg/g。已接近 AKF 的理论推算值 9.89 mg/g (初始质量浓度为 10 µg/mL)。由此推测, 来安花红果渣纤维似乎具有比大豆水不溶性纤维更强的 Pb(II) 吸附作用。

### 2.3.4 来安花红果渣纤维对 Pb(II) 的吸附动力学模型

分别以  $\ln(Q_e - Q_t)$  对  $t$ 、 $t/Q_t$  对  $t$  作图, 结果如图4、图5所示, 相应模型下的参数见表3。从吸附动力学模型拟合曲线及其参数来看, 三种果渣纤维对 Pb(II) 的吸附均可用准二级动力学模型很好地模拟, 相关系数  $R^2$  均在 0.9 以上(表3), 而准一级动力学模型的拟合效果较差, 说明其吸附动力学更接近准二级动力学模型, 花红果渣纤维对 Pb(II) 的吸附更接近于化学吸附。该结果与龚志莲等<sup>[24]</sup>研究改性小麦秸秆吸附 Cu(II) 的动力学结果一致。此外, 吴晶晶等<sup>[25]</sup>的研究结果提示, 多酚物质与纤维素分子会相互作用, 因此, 花红果渣纤维中残留的多酚物质, 也会增强纤维素对 Pb(II) 的化学吸附作用。

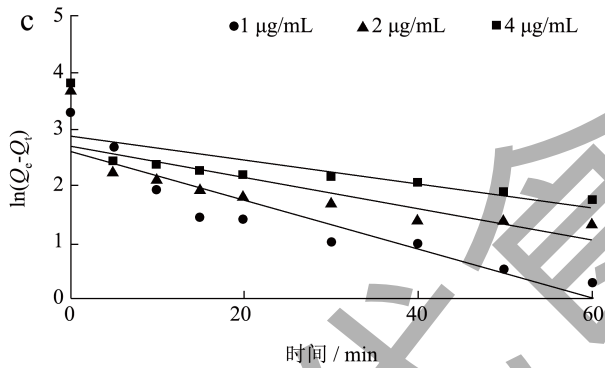
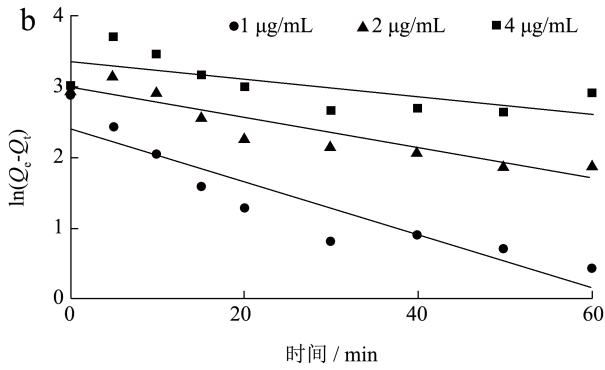
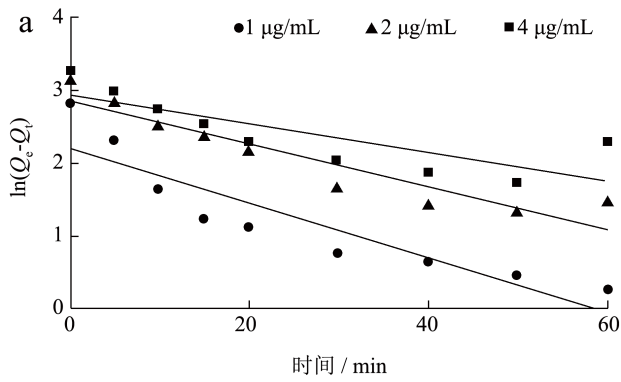


图4 果渣纤维对 Pb(II) 吸附的准一级拟合方程曲线  
Fig.4 Quasi first-order fitting equation curve of Pb( II ) adsorption by the fruit residue fibers

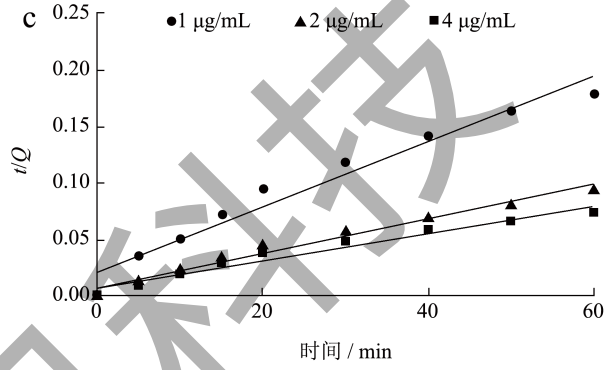
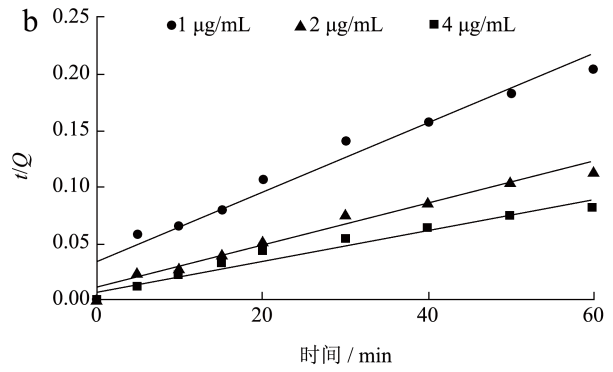
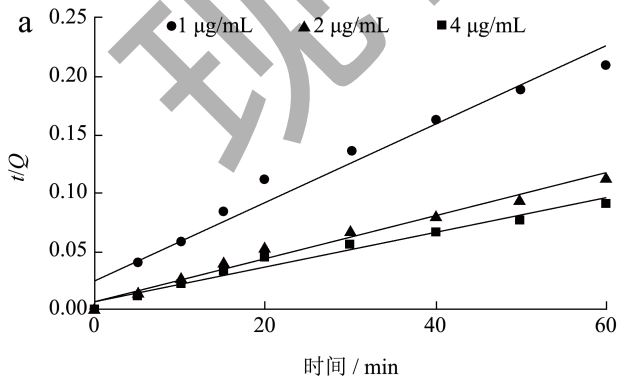


图5 果渣纤维对 Pb(II) 吸附的吸附准二级拟合方程曲线  
Fig.5 Quasi second order fitting equation curve of adsorption of Pb( II ) by the fruit residue fibers

### 2.3.5 花红果渣纤维的吸附热力学

不同温度下, 三种果渣纤维对 Pb( II ) 的吸附数据, 由公式 7 对  $\ln K_d$  和  $1/T$  作图 (图 6) 并得到拟合方程, 再根据拟合方程计算相应热力学参数 (表 4)。结果表明, 果渣纤维对 Pb( II ) 吸附过程中, 不同温度下的  $\Delta G$  值均为负值, 说明该吸附过程可自发进行;  $\Delta S^2 > 0$ , 表明吸附过程为熵增加过程, 即在固液界面吸附过程的无序性增加<sup>[24]</sup>。果渣纤维对 Pb( II ) 的吸附焓变  $\Delta H$  均为负值, 说明该吸附过程为放热反应, 吸附容量随着温度的升高而减小, 适当低温有利吸附进行。龚志莲等<sup>[24]</sup>采用  $ZnCl_2$  结和微波改性所得小麦秸秆纤维的焓变  $\Delta H$  为正值 (3.10 kJ/mol), Zhuang 等<sup>[26]</sup>采用  $KMnO_4$  改性所得菠萝纤维的焓变  $\Delta H$  也为正值 (9.49 kJ/mol), 均是吸热过程。说明金属离子参与的化学改性纤维, 对其吸附方式可能会产生影响。

表 3 花红果渣纤维对Pb(II)的准一级和准二级吸附动力学模拟方程参数

Table 3 Parameters of quasi first and quasi second order adsorption kinetics simulation equations for Pb(II) on the fruit residue fibers

样品	质量浓度 ( $\mu\text{g/mL}$ )	准一级方程参数			准二级方程参数		
		$K_1/(\text{min}^{-1})$	$Q_e/(\mu\text{g/g})$	$R^2$	$K_2(\text{g/g}\cdot\text{min})$	$Q_e/(\mu\text{g/g})$	$R^2$
WF	1	0.038 3	29.90	0.838 7	0.000 42	303.03	0.963 7
	2	0.030 0	69.10	0.877 8	0.000 34	555.56	0.975 0
	4	0.020 1	128.03	0.668 0	0.000 28	666.67	0.972 5
AF	1	0.037 5	31.25	0.860 6	0.000 30	322.58	0.946 7
	2	0.021 3	81.39	0.857 8	0.000 34	526.32	0.975 1
	4	0.012 3	157.62	0.477 4	0.000 20	769.23	0.959 2
AKF	1	0.043 6	42.87	0.848 4	0.000 39	344.83	0.961 6
	2	0.027 0	97.24	0.632 9	0.000 31	588.24	0.943 9
	4	0.021 2	216.27	0.554 9	0.000 19	833.33	0.962 4

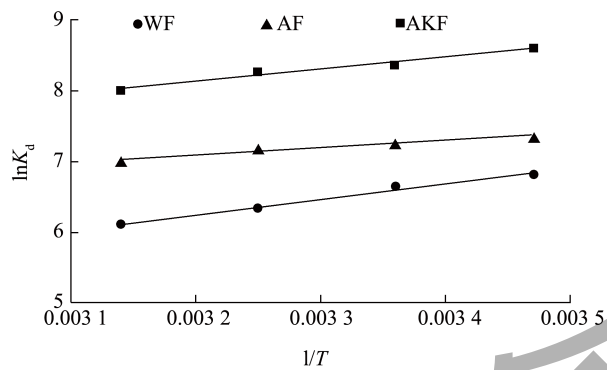


图 6 三种果渣纤维对 Pb(II) 的吸附热力学拟合曲线

Fig.6 Adsorption thermodynamic fitting curves to Pb(II) by three fruit residue fibers

表 4 三种果渣纤维对Pb(II)的吸附热力学参数

Table 4 Thermodynamic parameters of adsorption to Pb(II) by three fruit residue fibers

纤维 样品	$\Delta H/$ (kJ/mol)	$\Delta S/$ (J/mol·K)	$R^2$	$\Delta G/(\text{kJ/mol})$		
				298K	308K	318K
WF	-14.19	21.42	0.988 2	-20.46	-21.57	-21.71
AF	-9.27	37.14	0.980 9	-18.33	-18.64	-18.87
AKF	-10.22	38.27	0.977 9	-16.27	-17.81	-20.91

### 3 结论

文中以来安花红鲜果榨汁产生的果渣为原料,分别采用水、1.25 g/100 mL 盐酸和 1.25 g/100 mL 氢氧化钠溶液从果渣中提取得到三种果渣纤维:WF、AF 和 AKF。理化功能性质分析的结果显示,来安花红原果渣中含有丰富的可溶性固形物、果胶和粗纤维,含量分别为 35.32 g/100 g、2.71 g/kg

和 27.64 g/100 g。提取所得 WF、AF 和 AKF 中粗纤维含量得到显著提高,分别为 48.60、54.14 和 64.72 g/100 g。

Pb(II) 吸附实验结果显示,三种果渣纤维的静态吸附曲线呈现相似的变化趋势,最大吸附速率均出现在开始吸附的 5 min 内,随 Pb(II) 初始浓度增加,吸附达到平衡所需时间也越长。Pb(II) 初始浓度与各纤维样品的平衡吸附量间呈显著正相关 ( $R^2 > 0.99$ )。三种果渣纤维中,AKF 对 Pb(II) 的平衡吸附量最高,但不同纤维样品间无显著差异 ( $P > 0.05$ )。Pb(II) 初始浓度为 4  $\mu\text{g/mL}$  时,WF、AF 和 AKF 的平衡吸附量分别为:348.03、377.59 和 394.86  $\mu\text{g/g}$ ,说明三种果渣纤维对 Pb(II) 均具有较强的吸附作用。吸附动力学和热力学研究结果显示,三种果渣纤维对 Pb(II) 的吸附过程符合准二级动力学模型,吸附方式以化学吸附为主,物理吸附为辅,且该吸附过程为放热反应,适当低温有利吸附进行。研究表明,花红果渣纤维具有良好的吸水、吸油特性,对水溶液中 Pb(II) 具有较强的吸附能力,在功能性食品添加剂和水处理领域有一定的应用前景。

### 参考文献

- [1] 李慧峰,吕德国,王海波,等.6个沙果品种果实香气成分分析[J].山西农业大学学报(自然科学版),2012,32(2):136-139.
- [2] 金乐忠.来安花红品种特性及发展状况[J].园艺与种苗,2019,39(4):61-62.
- [3] 牛广财,朱丹,肖盾,等.花红可溶性膳食纤维的抗氧化活性[J].食品科学,2011,32(19):100-103.



- [4] 朱丹,朱立斌,牛广财,等.沙果渣膳食纤维超高压处理条件优化及其微观结构表征[J].天然产物研究与开发,2020,32(1):118-126.
- [5] 汪睿,姜彩霞,刘晓兰,等.酶法制备玉米皮膳食纤维的工艺优化及其功能性研究[J].食品工业科技,2022,43(21):203-210.
- [6] 陈雪峰,李列琴,熊正宇,等.苹果渣纤维素提取工艺的优化[J].陕西科技大学学报,2018,36(2):45-49.
- [7] PEREZ-J J, SERRANO J, TABERNERO M, et al. Bioavailability of phenolic antioxidants associated with dietary fiber: plasma antioxidant capacity after acute and long-term intake in humans [J]. *Plant Foods for Human Nutrition*, 2009, 64: 102-107.
- [8] FULLER S, BECK E, SALMAN H, et al. New horizons for the study of dietary fiber and health: a review [J]. *Plant Foods Human Nutrition*, 2016, 71: 1-12
- [9] 赵冬梅,白莉,刘宇,等.吸附重金属离子的核壳纤维的制备与研究[J].功能材料,2018,49(12):12107-12112.
- [10] MANCILLA H B, RODRIGUEZ P M, GRIJALVA P A, et al. Effective removal of Cr (VI) ions using low-cost biomass leaves (*Sambucus nigra* L.) in aqueous solution [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2023, 30: 106982-106995.
- [11] 段艳军,田春娇,朱英,等.不同取汁方法对枣果可溶性固形物含量测定的影响[J].中国南方果树,2022,51(6):218-220.
- [12] 姜婧,王忠民,李瑾瑜,等.番茄酱中果胶含量与番茄粉品质特性相关性研究[J].食品科学,2010,31(9):45-48
- [13] KAPCSANDI V, LAKATOS E H, SIK B, et al. Antioxidant and polyphenol content of different *Vitis vinifera* seed cultivars and two facilities of production of a functional bakery product [J]. *Chemical Papers*, 2021, 75: 5711-5717.
- [14] 夏洁,薛浩岩,贾祥泽,等.刺梨果渣水不溶性膳食纤维提取工艺优化[J].现代食品科技,2020,36(7):227-234.
- [15] 谭惠珊.碱法制浆黑液中木质素的提取与纯化[D].天津:天津科技大学,2017.
- [16] 余依敏,夏强,杨林林,等.魔芋葡甘聚糖-可得然胶共凝胶替代动物脂肪对乳化肠品质特性的影响[J].食品科学,2021,42(16):46-53.
- [17] 赵萌萌.青稞麸皮加工特性研究及开发应用[D].西宁:青海大学,2021.
- [18] 易甜,崔文文,王明锐,等.锦橙皮渣膳食纤维微粉化及其功能特性分析[J].食品科学,2019,40(10):8-14.
- [19] 吴珏,张聪男,吴青兰,等.米糠不溶性膳食纤维的提取及吸附铅离子探究[J].中国食品学报,2020,20(2):154-161.
- [20] 蒋浩源.L-赖氨酸功能化纤维素基吸附剂去除苹果汁中Pb(II)的研究[D].南京:南京财经大学,2023.
- [21] MASAHIRO U, YOSHIKI K, KENTA M, et al. Fluoride ion adsorption isotherms, kinetics, and thermodynamics on iron(III) oxyhydroxide powders containing cellulose nanofibrils [J]. *Environmental Science and Pollution Research International*, 2023, 30 (16): 48201-48210.
- [22] WANG H, HUANG T, TU Z. The adsorption of lead (II) ions by dynamic high pressure micro-fluidization treated insoluble soybean dietary fiber [J]. *Journal of Food Science and Technology*, 2016, 53(6): 2532-2539.
- [23] JI W, SHENG G H, NAN X J, et al. Dynamic high-pressure microfluidization of pea dietary fiber: modified structural and adsorption properties and interaction with chlorogenic acid [J]. *Food and Bioprocess Technology*, 2023, 16: 2611-2621.
- [24] 龚志莲,李勇,陈钰,等.改性小麦秸秆吸附Cu<sup>2+</sup>的动力学和热力学研究[J].地球与环境,2014,42(4):561-566.
- [25] 吴晶晶,倪洋,李燕,等.白果壳纤维素对不同种类多酚的吸附行为及其动力学研究[J].食品与发酵工业,2022, 11:126-133.
- [26] ZHUANG Y H, LIU J N, CHEN J F, et al. Modified pineapple bran cellulose by potassium permanganate as a copper ion adsorbent and its adsorption kinetic and adsorption thermodynamic [J]. *Food and Bioproducts Processing*, 2020, 122: 82-88.