

马家柚柚皮果胶的提取及其吸附 Pb(II) 性能研究

冯硕儒¹, 曹雷鹏^{1*}, 高凯丽¹, 李聪苗¹, 刘玉环¹, 阮榕生²

(¹南昌大学食品科学与技术国家重点实验室及生物质转化教育部工程研究中心 南昌 330047

²美国明尼苏达大学生物制品与生态工程系 美国明尼苏达 55108)

摘要 以江西特色马家柚柚皮为原料,采用水提法、盐酸法和柠檬酸法分别提取马家柚柚皮中的果胶,分析果胶的理化性质,并探究不同果胶对 Pb(II) 的吸附性能及吸附机理,明确初始 pH 值、初始离子浓度、吸附时间等因素对 Pb(II) 吸附率的影响。结果显示,柠檬酸法提果胶(CEP)的提取率最高为 28.62%,其次是盐酸法(HEP, 12.68%)和水提法(WEP, 12.13%)。此外,CEP 的酯化度(58.20%)和分子质量(598.40 ku)显著低于 WEP 和 HEP($P < 0.05$),表明 CEP 具有较多的羧基和较高的溶解性。3 种提取方法得到的果胶吸附 Pb(II) 的最佳 pH 值为 5.0,并在吸附 120 min 后达到平衡。此外,CEP 对 Pb(II) 的吸附率显著高于 WEP 和 HEP。3 种提取方法得到的果胶吸附等温线均符合 Langmuir 单层吸附模型,其吸附动力学均符合拟一级动力学模型,对 Pb(II) 的吸附是物理和化学吸附共同作用的结果。结论:果胶的理化特性及其对 Pb(II) 的吸附能力与提取方法密切相关,其中 CEP 对 Pb(II) 具有较高的吸附率,可作为低成本、高效、天然环保型的 Pb(II) 吸附剂。

关键词 马家柚; 柠檬酸法; 柚皮果胶; Pb(II); 吸附作用; 动力学

文章编号 1009-7848(2023)12-0134-09 **DOI:** 10.16429/j.1009-7848.2023.12.015

铅是饮食中污染最严重及毒性最强的重金属,具有较高的稳定性、溶解性和富集性^[1-2],严重损害人体的神经系统、消化系统和生殖系统,特别是影响儿童大脑的正常发育^[3]。因此,降低饮食中 Pb(II) 污染以避免其在人体中的累积对人体健康具有重要意义。目前,去除 Pb(II) 的常用技术有化学沉淀技术、电化学技术、膜过滤法、离子交换及吸附法。其中,化学沉淀技术存在成本高、污染环境的缺陷,电化学技术较复杂、难控制且成本高,膜过滤法因需滤膜而成本较高,离子交换法则过程难控制且污染环境。吸附法因经济、无污染、易操作等特点而成为当前应用最广的技术之一^[4],然而其吸附效果主要依赖于吸附剂和结构特性。低成本、高效去除 Pb(II) 的吸附剂将成为未来研究的热点。

果胶作为一种天然、无毒的大分子酸性多糖,具有可持续、易降解、环保等优点,其含有丰富的羧基和羟基官能团,对金属离子有很强的亲和力,

被公认为最有前途的天然吸附剂之一^[5]。然而,果胶的来源及提取方式对其结构及官能团影响较大,使得其对重金属的吸附容量也不尽相同。江西柚类中以马家柚为代表的特色红心蜜柚产量丰富,在生产加工过程中会产生大量柚皮废弃物,且这些柚皮废弃物中果胶含量远高于绿茶^[6]、白木通^[7]、剑麻^[8]等,可作为制备果胶的主要原料。果胶的提取方法主要有水提法、化学提取法、生物酶法、微波辅助法、超声波辅助法等^[9],其中生物酶法条件温和、产量高,然而生物酶成本较高,不宜规模化生产。微波和超声辅助法虽能进一步提高提取率,但能耗较高,也不宜规模化生产。水提法和化学提取法因操作简单、成本低且易控制,是工业中生产果胶的常用方法。提取方法不仅影响果胶的提取率,而且影响其结构组成及功能特性。探讨马家柚柚皮中果胶的提取方法及吸附 Pb(II) 的性能,对实现柚皮资源高价值化利用和 Pb(II) 的去除具有重要的经济效益。

本研究采用水、盐酸及柠檬酸提取马家柚柚皮的果胶,明确提取方法对果胶理化特性及其吸附 Pb(II) 的影响。研究初始 pH 值、初始离子浓度、吸附时间等因素对 Pb(II) 吸附率的影响,分析果胶的吸附等温线模型及动力学模型,探究其

收稿日期: 2022-12-12

基金项目: 重庆市自然科学基金项目 (CSTB2022NSCQ-MSX1634, CSTB2022NSCQ-MSX0546)

第一作者: 冯硕儒,女,硕士

通信作者: 曹雷鹏 E-mail: caoleipeng2@163.com

吸附机理,为马家柚柚皮果胶的提取及其作为 Pb(II) 吸附剂的可行性提供技术支持。

1 材料与amp;方法

1.1 材料与试剂

马家柚,采摘于江西广丰农家果园。

盐酸、柠檬酸、硝酸等试剂(优级纯),西陇科技股份有限公司;*D*-半乳糖醛酸,索莱宝生物科技有限公司;硝酸铅(分析纯),天津大茂化学试剂厂。

1.2 仪器

ICP-MS 7800 电感耦合等离子体质谱仪,美国 Agilent 公司;Nicolet iS5 傅里叶红外光谱仪,美国 Thermo fisher 有限公司;UPLC-1260 高效液相色谱仪,美国 Agilent 公司;Nano ZCZEN2600 Zeta 电位仪,英国 Malvin 公司;UV-9000 紫外可见分光光度计,上海元析仪器有限公司;PHS-3G pH 计,杭州雷磁分析仪器厂。

1.3 果胶提取及其理化特性

新鲜的马家柚柚皮清洗干净,切成小块(2 cm×2 cm),55 ℃烘干粉碎,过筛(80 目)后装于自封袋中,于 4 ℃储存待用。

水提果胶(Water extraction pectin, WEP):称取 10 g 马家柚柚皮粉,加入 200 mL 去离子水,在 90 ℃搅拌提取 2 h,提取结束后,4 000 r/min 离心 10 min,95%乙醇沉淀 12 h 后,透析 48 h,冷冻干燥。

盐酸提果胶(Hydrochloric extraction pectin, HEP):称取 10 g 马家柚柚皮粉,加入 200 mL 盐酸溶液(pH 2.0),之后操作步骤与水提果胶相同。

柠檬酸提果胶(Citric extraction pectin, CEP):称取 10 g 马家柚柚皮粉,加入 200 mL 柠檬酸溶液(pH 2.0),之后操作步骤与水提果胶相同。

果胶的提取率如公式(1)所示。

$$\text{果胶提取率}(\%) = \frac{\text{提取的果胶质量}(\text{g})}{\text{柚皮粉质量}(\text{g})} \times 100 \quad (1)$$

果胶水分含量测定参照 GB 5009.3-2016^[10];灰分含量测定参照 GB 5009.4-2016^[11];采用咔唑-硫酸法^[12]测定半乳糖醛酸含量;采用苯酚-硫酸法^[13]测定中性糖含量;采用考马斯亮蓝法^[14]测定蛋

白质含量;采用滴定法^[15]测定果胶的酯化度;采用 Aligent UPLC-1260 测定果胶平均分子质量,色谱条件:柱温箱和 RID 温度均为 35 ℃;流动相为 0.1 mol/L NaCl 溶液(含 0.02% NaN₃);0.6 mL/min 流速;280 nm 紫外检测波长,20 μL 进样量;Ultra-hydrogel TM Linar 凝胶柱(300 mm×7.8 mm,0.25 μm),数据采集时间 30 min^[16]。

1.4 傅里叶红外光谱和 Zeta 电位测定

采用傅里叶变换红外光谱仪(Fourier Transform infrared Spectrometer, FTIR)分析吸附前后果胶结构的变化。2.0 mg 干燥样品和 0.2 g KBr 混匀研磨后压片,扫描波长范围为 4 000~400 cm⁻¹,分辨率为 4 cm⁻¹,扫描 64 次。

配置 1.0 mg/mL 果胶溶液,调节溶液 pH 值为 2.0~7.0,采用 Zeta 电位仪测量不同 pH 值条件下果胶溶液的电位。

1.5 果胶对 Pb(II) 的吸附能力及吸附模型

称取 1.5985 g Pb(NO₃)₂,溶于超纯水中,定容至 1.0 L,得到 1.0 g/L Pb(II) 溶液,探究果胶添加量为 1.0 mg/L 条件下溶液初始 pH 值(2.0~7.0)、初始 Pb(II) 质量浓度(50~500 mg/L)及吸附时间(10~480 min)对其吸附 Pb(II) 效果的影响。吸附过程在 180 r/min 和 37 ℃的恒温培养振荡器中进行。吸附结束后吸附液于 15 000 g 下离心 20 min 后,上清液过 0.22 μm 滤膜,采用 ICP-MS 测定滤液中 Pb(II) 浓度。果胶对 Pb(II) 吸附率 q_e (mg/g) 按照公式(2)计算。

$$q_e = \frac{(C_0 - C_t)V}{m} \quad (2)$$

式中: V ——溶液体积,L; C_0 ——溶液初始 Pb(II) 质量浓度,mg/L; C_t ——吸附 t min 后上清液中 Pb(II) 质量浓度,mg/L; m ——果胶添加量,g。

吸附等温模型:Langmuir 和 Freundlich 方程用来解释果胶与 Pb(II) 之间的相互作用,Langmuir 非线性方程如公式(3)和(4)表示,Freundlich 非线性方程如公式(5)表示^[17]。

$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (3)$$

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad (4)$$

$$q_e = K_f C_e^{1/n_f} \quad (5)$$

式中: q_m ——果胶的理论最大吸附容量,mg/g; K_L ——Langmuir 常数,L/mg; R_L ——无量纲相关分离常数; K_F 和 n_F 分别为 Freundlich 常数(L/mg)和吸附强度。

吸附动力学模型:采用拟一级和拟二级动力学模型评估果胶的吸附效率。拟一级动力学方程如公式(6)所示,拟二级动力学方程如公式(7)所示^[17]。

$$q_t = q_e(1 - e^{-K_1 t}) \quad (6)$$

$$q_t = \frac{K_2 q_e^2 t}{1 + K_2 q_e t} \quad (7)$$

式中: t ——吸附时间,min; q_t —— t min 的果胶吸附率,mg/g; K_1 ——拟一级动力学模型的速率常数, min^{-1} ; K_2 ——拟二级动力学模型的速率常数, $\text{g}/(\text{mg} \cdot \text{min})$ 。

1.6 数据处理与分析

全部试验均重复3次,结果为 $\bar{x} \pm s$ 。采用SPSS进行显著性分析、Origin 8.0制图, $P < 0.05$ 为数据差异显著。

2 结果与讨论

2.1 提取方法对果胶理化特性的影响

表1显示了水提法、盐酸法及柠檬酸法3种提取方法下马家柚柚皮果胶的提取率、果胶组分含量和理化特性的变化。结果表明柠檬酸法的果胶提取率(CEP, 28.62%)显著高于水提法(WEP, 12.13%)和盐酸法(HEP, 12.68%)($P < 0.05$)。水提

法、盐酸法及柠檬酸法所得果胶中的水分含量分别为7.11%、5.09%和4.83%,均符合《食品添加剂果胶》GB 25533-2010的国家质量标准($< 12\%$)^[18]。HEP的果胶灰分含量最高(3.80%),其次是WEP(3.02%)和CEP(2.06%),这可能是由于低pH值的盐酸溶液在提取过程中会溶解马家柚柚皮粉中的有机矿物成分而醇沉,从而增加了灰分含量。3种方法所提的果胶中蛋白含量均在5%左右。酸性条件下提取的果胶中性糖含量显著低于水提法。此外,CEP和HEP中半乳糖醛酸含量分别为73.19%和77.02%,达到《食品添加剂果胶》GB 25533-2010的国家质量标准($> 65\%$)。酯化度是果胶的主要结构特征,即果胶分子中酯化的半乳糖醛酸单体占总半乳糖醛酸单体的百分比,先前研究表明酯化度较低的果胶具有较高的重金属离子结合活性^[20]。CEP的酯化度(58.20%)显著低于WEP(91.93%)和HEP(73.24%),表明CEP与重金属的结合能力高于WEP和HEP。同时,3种提取方法得到的果胶酯化度均大于50%,也表明马家柚柚皮果胶是一种天然高酯果胶,该结果与先前用热酸法所得柚皮果胶的酯化度一致^[19]。高效液相色谱法测定果胶分子质量显示,CEP分子质量(598.40 ku)低于WEP(676.62 ku)和HEP(728.63 ku)($P < 0.05$),因而具有较高的溶解性及比表面积。因此,柠檬酸法相比于水和盐酸提取更有优势,可以作为商业果胶的提取方法。

表1 3种提取方法的果胶提取率、组分含量与其理化特性

Table 1 The pectin yield, component content and physicochemical properties of the three extraction methods

指标	WEP	HEP	CEP
提取率/%	12.13 ± 1.44 ^b	12.68 ± 0.58 ^b	28.62 ± 3.53 ^a
水分/%	7.11 ± 1.29 ^a	5.09 ± 1.24 ^{ab}	4.82 ± 0.31 ^b
灰分/%	3.02 ± 0.19 ^a	3.80 ± 1.05 ^a	2.06 ± 0.45 ^b
蛋白质/%	5.04 ± 0.56 ^a	4.82 ± 0.51 ^a	3.75 ± 0.44 ^a
半乳糖醛酸/%	63.03 ± 1.72 ^c	73.19 ± 0.35 ^b	77.02 ± 1.83 ^a
中性糖/%	15.81 ± 1.08 ^a	12.44 ± 1.11 ^b	10.89 ± 1.19 ^b
分子质量/ku	676.62 ± 49.97 ^b	728.63 ± 5.13 ^a	598.40 ± 10.21 ^c
酯化度/%	91.93 ± 0.46 ^a	73.24 ± 1.25 ^b	58.20 ± 0.86 ^c

注:不同字母代表显著性差异($P < 0.05$)。

2.2 提取方法对果胶 Zeta 电位的影响

吸附剂的表面电荷高低严重影响吸附剂与金

属离子结合能力^[21]。图1显示3种提取方法所得的果胶 Zeta 电位在不同pH值(2.0~7.0)条件下的

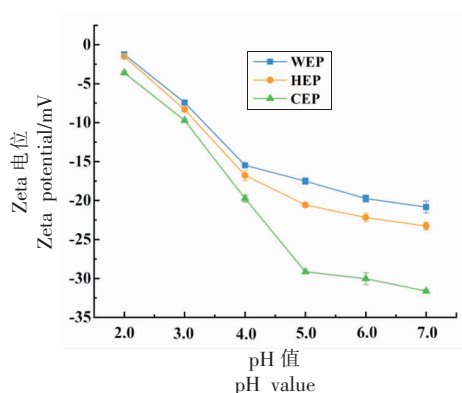


图 1 3 种果胶在不同 pH 值下的 Zeta 电位
Fig.1 Zeta potential of three kinds of pectin at different pH values

变化趋势,3 种果胶的 Zeta 电位在 pH 2.0~7.0 表现为负电荷,这可能与含有大量的 COO⁻基团有关^[22]。随着 pH 值的增加,果胶的 Zeta 电位降低,其表面带的负电荷越多,越有利于金属离子的吸附。然而,不同提取方法得到的果胶其 Zeta 电位略有不同,CEP 在 pH 5.0 时 Zeta 电位达到 -29.13 mV,显著低于 WEP(-17.50 mV)和 HEP(-20.57 mV),表明其与金属离子的结合能力较强。

2.3 果胶对 Pb(II) 的吸附能力

2.3.1 初始 pH 值对果胶吸附 Pb(II) 的影响 初

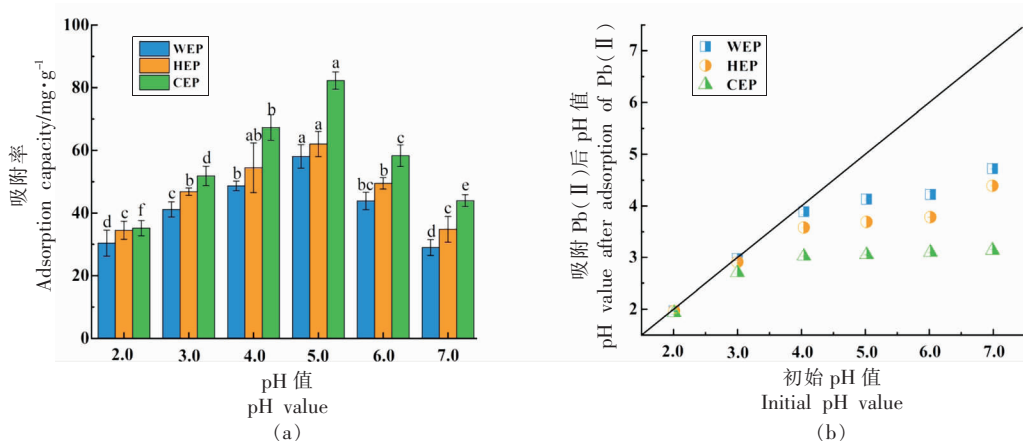


图 2 初始 pH 值对 3 种果胶吸附 Pb(II) 的影响(a)及吸附后溶液 pH 值变化(b)

Fig.2 Effect of initial pH value on adsorption of Pb(II) by three kinds of pectin (a) and change of pH value of solution after adsorption (b)

2.3.2 初始离子浓度对果胶吸附 Pb(II) 的影响
初始离子浓度也是影响果胶吸附效率的重要因素之一。由图 3 可知,在 pH 5.0 和果胶添加量 1.

始 pH 值是影响果胶吸附 Pb(II) 的重要因素之一,其主要影响金属离子的形态以及吸附剂的表面电荷等^[23]。初始 pH 值对果胶吸附 Pb(II) 的影响结果如图 2a 所示,在低 pH 值(<3.0)条件下,WEP、HEP 及 CEP 对 Pb(II) 的吸附能力均较弱,其可能是由于 pH 值低于果胶 pKa(3.6~4.1),果胶发生去质子化,使得 H⁺与带正电荷的 Pb(II) 竞争活性位点,Pb(II) 与果胶表面存在静电斥力作用,从而降低果胶对 Pb(II) 的结合^[24]。随着 pH 值逐渐增加至 5.0,果胶对 Pb(II) 的吸附率逐渐增加,其可能是由于果胶表面活性位点的静电斥力减小以及 H⁺的竞争效应减弱。在 pH 5.0 时,WEP、HEP 和 CEP 对 Pb(II) 的吸附率达到最大值,分别为 58.06,62.02 mg/g 和 82.29 mg/g,且 CEP 对 Pb(II) 的吸附率高于 WEP 和 HEP。随着 pH 值的进一步增加,溶液中 Pb(II) 的稳定性下降而逐渐析出^[25],导致 Pb(II) 浓度减小,使得果胶对 Pb(II) 的吸附率降低。图 2b 显示吸附后溶液的 pH 值均有所降低,这主要是由于吸附过程中 H⁺交换使得溶液酸性增强。此外,吸附 Pb(II) 后 CEP 溶液 pH 值远低于 WEP 和 HEP,表明 CEP 通过离子交换释放较多的 H⁺,从而对 Pb(II) 表现较强的吸附能力。

0 mg/mL 的条件下,当初始 Pb(II) 质量浓度为 0~300 mg/L 时,WEP、HEP 和 CEP 对 Pb(II) 的吸附率均随着初始 Pb(II) 质量浓度的增加而增加,这

可能是由于在低质量浓度下,果胶具有较多的可以与Pb(II)相互作用的位点,且表面吸附位点并未达到饱和,初始的Pb(II)浓度梯度是果胶吸附Pb(II)的主要驱动力^[26]。当初始Pb(II)质量浓度超过300 mg/L,3种果胶对Pb(II)的吸附率无显著性影响($P>0.05$),这可能是加入体系的果胶吸附位点的数量有限,当Pb(II)质量浓度达到300 mg/L时,果胶对Pb(II)的吸附率已经基本达到饱和。此外,CEP对Pb(II)的吸附率最高,其次是HEP和WEP。当初始Pb(II)质量浓度为300 mg/L时,CEP对Pb(II)的吸附率(84.73 mg/g)显著高于WEP(57.77 mg/g)和HEP(60.07 mg/g) ($P<0.05$)。

2.3.3 吸附时间对果胶吸附Pb(II)的影响 图4显示了吸附时间对3种果胶吸附Pb(II)的影响。结果表明在pH 5.0、300 mg/L初始离子浓度和果

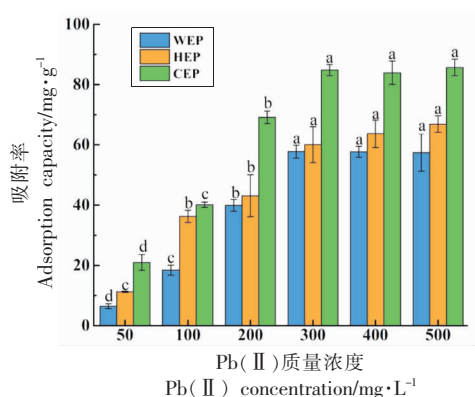


图3 初始浓度对3种果胶吸附Pb(II)的影响

Fig.3 Effect of initial concentration on adsorption of Pb(II) by three kinds of pectin

此外,观察到在任何条件下 CEP 对 Pb(II) 的吸附能力都是最高的。有研究表明,果胶的酯化度与其重金属离子结合能力呈负相关^[20],也有报道称分子质量较低的果胶更具去除重金属离子的潜力^[27]。而不同提取方式得到的果胶酯化度、分子质量存在差异,如表1所示,CEP酯化程度最低(58.20%)分子质量最小(598.40 ku),远小于WEP(91.93%,676.62 ku)和HEP(73.24%,728.63 ku),这可能是CEP具有较高Pb(II)吸附能力的原因。CEP的半乳糖醛酸含量也显著高于WEP和HEP,这也为Pb(II)的吸附创造了大量可用的结合位点,进一步提高了其吸附能力。

胶添加量为1.0 mg/mL的条件下,随着吸附时间的延长,果胶对Pb(II)的吸附率逐渐增加,在120 min达到吸附平衡,WEP、HEP和CEP对Pb(II)的吸附率均达到最大值,这与之前的研究结果相同^[8,26],表明果胶对Pb(II)的吸附是一个快速吸附的过程,这种快速吸附可能是吸附刚开始果胶上存在大量的吸附活性位点,并且溶液中Pb(II)浓度较高,使得其在果胶表面迅速吸附,随着吸附的进行,果胶表面的吸附位点逐渐被Pb(II)占据,导致果胶对Pb(II)的吸附率逐渐达到吸附饱和状态。此外,3种提取方式所得的果胶对Pb(II)的吸附有显著性差异($P<0.05$)。吸附达到平衡时(120 min),CEP对Pb(II)的吸附率(84.59 mg/g)高于WEP(54.61 mg/g)和HEP(66.84 mg/g),表明CEP对Pb(II)具有较好的吸附效果。

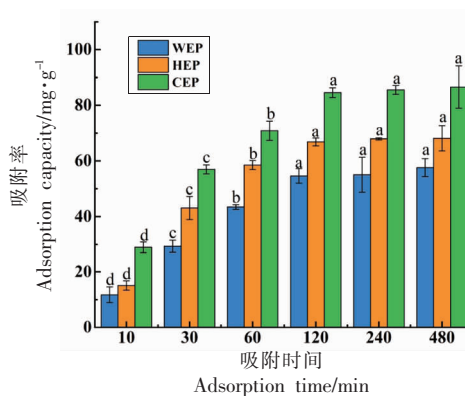


图4 吸附时间对3种果胶吸附Pb(II)的影响

Fig.4 Effect of adsorption time on adsorption of Pb(II) by three kinds of pectin

2.4 果胶吸附Pb(II)前后FTIR谱图分析

通过FTIR谱图研究果胶吸附Pb(II)前后官能团的变化,从图5可以看出3种提取方法得到的果胶样品FTIR谱图相似,都具有多糖的特征吸收峰,其中在3550~3400 cm⁻¹的宽强吸收峰表示O-H的伸缩振动,在3000~2800 cm⁻¹处的吸收峰表示C-H的伸缩振动,在1745 cm⁻¹处的吸收峰表示酯化羧基COO-R的伸缩振动,在1628和1441 cm⁻¹处的吸收峰表示游离羧基COO⁻的伸缩振动^[28]。吸附Pb(II)后3种果胶样品主要官能团的红外谱图强度和波数发生了变化,其中WEP O-H的伸缩振动峰从3439 cm⁻¹蓝移至3436

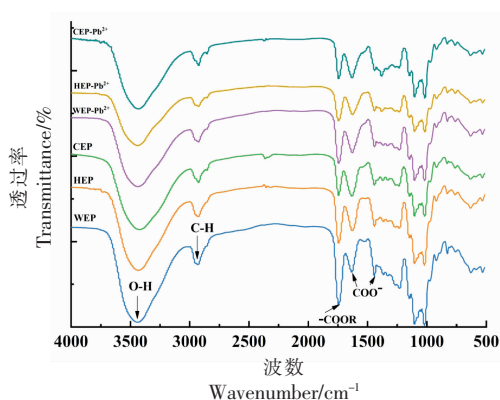


图 5 3 种果胶吸附 Pb(II) 前后 FTIR 谱图

Fig.5 FTIR results of three kinds of pectin before and after Pb(II) adsorption

cm^{-1} , HEP 从 3439 cm^{-1} 蓝移至 3432 cm^{-1} , CEP 从 3421 cm^{-1} 红移至 3430 cm^{-1} , 证明果胶与 Pb(II) 之间发生了电子转移, 1745 cm^{-1} 处的吸收峰蓝移至 1743 cm^{-1} 处, 说明 COO-R 在吸附过程中发挥作用, 果胶的羧基 COO-伸缩振动峰从 1628 cm^{-1} 和 1442 cm^{-1} 分别蓝移至 1627 cm^{-1} 和 1441 cm^{-1} 处, 说明吸附后羧基的键合模式发生了变化, 证明 COO-参与 Pb(II) 与果胶的结合^[24]。

2.5 果胶吸附模型分析

2.5.1 吸附等温线模型

吸附等温模型常用于探究金属离子和吸附剂之间的相互作用及吸附机理, 其主要包括 Langmuir 和 Freundlich 两个等温吸附模型。Langmuir 模型表示金属离子以单层形式吸附在吸附剂的均质表面, Freundlich 模型表示金属离子以多层形式吸附在吸附剂的非均相表面^[29]。图 6 显示 3 种果胶 Pb(II) 等温吸附模型拟合曲线及相关参数, Langmuir 模型 ($R^2, 0.9360 \sim 0.9963$) 比 Freundlich 模型 ($R^2, 0.8786 \sim 0.9300$) 更能描述 3 种果胶对 Pb(II) 的吸附趋势, 这表明 Pb(II) 在果胶上的吸附是基于表面均相结合位点的单层形式, 且化学吸附占主体作用, 3 种果胶的吸附等温线更符合 Langmuir 模型, 这与前人^[30]研究结果相同。然而, 也有研究认为果胶对重金属离子的吸附更符合 Freundlich 模型^[24], 这可能与果胶的来源、提取方法及形态密切相关。根据 Langmuir 模型曲线评估, CEP 对 Pb(II) 的最大吸附容量 q_{max} (100.97 mg/g) 显著高于 WEP (78.63 mg/g) 和 HEP (83.64 mg/g), 表明 CEP 对 Pb(II) 的结合能

力最强。 R_L 是评估吸附剂与吸附质亲和力的主要参数, 当 $R_L > 1$ 时, 不利于吸附, 当 $0 < R_L < 1$ 时, 表面吸附剂与吸附质具有更大的亲和力, 有利于吸附进行^[31]。3 种果胶 Langmuir 模型的 R_L 值 ($0.0136 \sim 0.2558$) 均低于 1.0, 表明 3 种果胶对 Pb(II) 的吸附亲和力良好, 且 CEP 的 Langmuir 模型 R_L 值 (0.0136) 显著低于 WEP 和 HEP, 表明其对 Pb(II) 的吸附亲和力高于 WEP 和 HEP。

2.5.2 吸附动力学模型

采用拟一级动力学模型和拟二级模型动力学模型探明果胶对 Pb(II) 的吸附过程。图 7 显示了 3 种果胶吸附动力学拟合模型曲线及相关参数, 拟一级动力学模型 ($R^2, 0.9962 \sim 0.9970$) 比拟二级动力学模型 ($R^2, 0.9848 \sim 0.9924$) 更能描述 3 种果胶对 Pb(II) 的吸附过程, 表明果胶对 Pb(II) 的吸附效率与传质作用有关^[32]。根据拟一级动力学模型得到 WEP、HEP 和 CEP 对 Pb(II) 的最大吸附率分别为 $55.56, 70.33 \text{ mg/g}$ 和 87.52 mg/g , 其对 Pb(II) 的吸附率明显高于之前研究报道的向日葵低酯果胶^[33]、白木通果胶^[34]等, 此外, CEP 的最大吸附率显著高于 WEP 和 HEP ($P < 0.05$), 表明 CEP 对 Pb(II) 具有高效的吸附率。

3 结论

采用水提法、盐酸法及柠檬酸法分别提取马家柚柚皮中的果胶, 所得均为优质天然高酯果胶, 其中 CEP 和 HEP 的水分含量和半乳糖醛酸含量均达到《食品添加剂 果胶》GB 25533-2010 的国家质量标准。FTIR 分析表明 Pb(II) 的吸附主要与果胶的羧基有关, 其与 Pb(II) 以配位键的方式形成配合物, 达到去除 Pb(II) 的目的, 在 pH 5.0 时 3 种果胶对 Pb(II) 的吸附率最大, 并在吸附 120 min 基本达到平衡。CEP 因分子质量较小、酯化度较低而对 Pb(II) 表现出较强的吸附能力, 最大吸附率可达到 87.26 mg/g 。Langmuir 模型 ($0.9360 \sim 0.9963$) 为 3 种果胶的最佳吸附等温模型, 表明果胶对 Pb(II) 的吸附为单层均相吸附, 化学吸附占主导地位。另外, 3 种果胶对 Pb(II) 的吸附过程符合拟一级动力学模型 ($0.9962 \sim 0.9970$), 说明果胶对 Pb(II) 的吸附效率与传质速率有关。结论: 3 种果胶对 Pb(II) 具有较高的结合活性和较好的吸

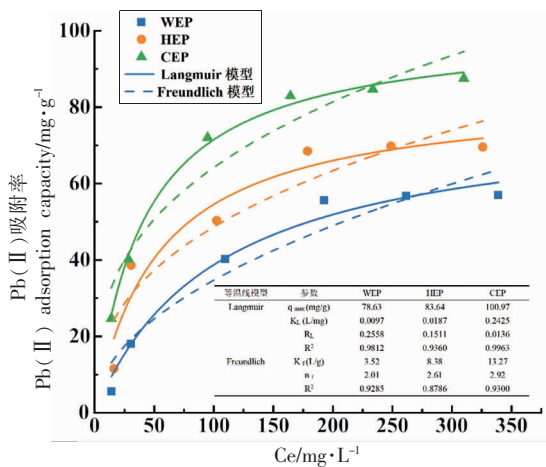


图6 3种果胶吸附等温线拟合曲线及相关参数

Fig.6 Three kinds of pectin adsorption isotherm fitting curve and related parameters

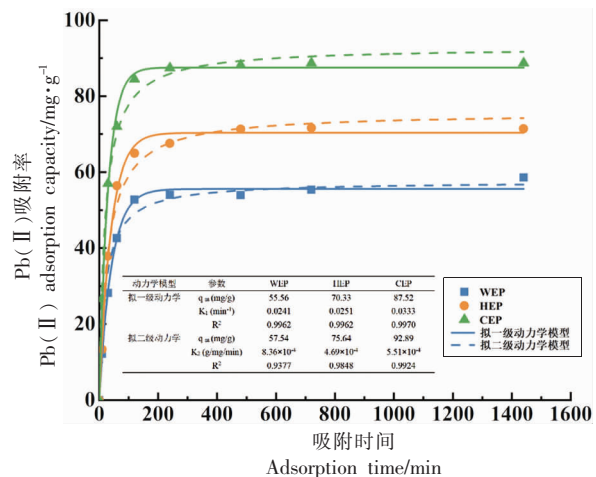


图7 3种果胶吸附动力学拟合曲线及相关参数

Fig.7 Three kinds of pectin adsorption kinetic fitting curve and related parameters

附能力,其中 CEP 对 Pb(II) 的吸附效果高于 WEP 和 HEP,可作为一种低成本、天然环保及高效型的 Pb(II) 吸附剂,广泛应用于食品和工业废水中,以减少 Pb(II) 污染带来的健康隐患。

参 考 文 献

[1] CHOWDHURY S, MAZUMDER M A J, AL-ATTAS O, et al. Heavy metals in drinking water: Occurrences, implications, and future needs in developing countries[J]. Science of the total Environment, 2016, 569: 476-488.

[2] LI F L, SHI W, JIN Z F, et al. Excessive uptake of heavy metals by greenhouse vegetables[J]. Journal of Geochemical Exploration, 2017, 173: 76-84.

[3] YANTASEE W, WARNER C L, SANGVANICH T, et al. Removal of heavy metals from aqueous systems with thiol functionalized superparamagnetic nanoparticles[J]. Environmental Science & Technology, 2007, 41(14): 5114-5119.

[4] WANG F, LU X W, LI X Y. Selective removals of heavy metals (Pb²⁺, Cu²⁺, and Cd²⁺) from wastewater by gelation with alginate for effective metal recovery [J]. Journal of Hazardous Materials, 2016, 308: 75-83.

[5] LI J, YANG Z L, DING T, et al. The role of surface functional groups of pectin and pectin-based materials on the adsorption of heavy metal ions and

dyes[J]. Carbohydrate Polymers, 2022, 276: 118789.

[6] ZHANG C, ZHU X X, ZHANG F P, et al. Improving viscosity and gelling properties of leaf pectin by comparing five pectin extraction methods using green tea leaf as a model material [J]. Food Hydro colloids, 2020, 98: 105246.

[7] 罗君兰, 刘玉珍, 熊华, 等. 不同提取方法对白木通果胶的结构及凝胶性与乳化性的影响[J]. 南昌大学学报(理科版), 2020, 44(5): 430-438.

LUO J L, LIU Y Z, XIONG H, et al. Effects of different extraction methods on the structural and gelation and emulsification of *Akebia trifoliata* var. australis pectin [J]. Journal of Nanchang University (Science Edition), 2020, 44(5): 430-438.

[8] ZHU W, YANG J, HU D, et al. Removing Pb²⁺ with a pectin-rich fiber from sisal waste[J]. Food & Function, 2021, 12(6): 2418-2427.

[9] 谢明勇, 李精, 聂少平. 果胶研究与应用进展[J]. 中国食品学报, 2013, 13(8): 1-14.

XIE M Y, LI J, NIE S P. A review about the research and applications of pectin[J]. Journal of Chinese Institute of Food Science and Technology, 2013, 13(8): 1-14.

[10] 中华人民共和国国家卫生和计划生育委员会. 食品中水分的测定: GB 5009.3-2016[S]. 北京: 中国标准出版社, 2016.

National Health and Family Planning Commission. Determination of water content in food: GB 5009.3-2016[S]. Beijing: Standards Press of China, 2016.

- [11] 中华人民共和国国家卫生和计划生育委员会. 食品中灰分的测定: GB 5009.4-2016[S]. 北京: 中国标准出版社, 2016.
National Health and Family Planning Commission. Determination of ash in food: GB 5009.4-2016[S]. Beijing: Standards Press of China, 2016.
- [12] 张小玲. 果胶的吡啶硫酸分光光度测定法研究[J]. 甘肃农业大学学报, 1999, 34(1): 75-78.
ZHANG X L. Spectrophotometric method for the determination of pectin with carbazole and sulphuric acid[J]. Journal of Gansu Agricultural University, 1999, 34(1): 75-78.
- [13] 谢建华, 谢明勇, 聂少平, 等. 苯酚-硫酸法测定青钱柳中多糖含量[J]. 食品工业, 2010, 4: 93-95.
XIE J H, XIE M Y, NIE S P, et al. Determination of polysaccharides from *Cyclocarya paliurus* (Batal.) Iljin'skja by phenol-sulfuric acid[J]. Food Industry, 2010, 4: 93-95.
- [14] 王文平, 郭祀远, 李琳, 等. 考马斯亮蓝法测定野木瓜多糖中蛋白质的含量[J]. 食品研究与开发, 2008, 29(1): 115-117.
WANG W P, GUO S Y, LI L, et al. The determination of protein content in polysaccharides from *stanuntionia chinensis* with coomassie brilliant blue method[J]. Food Research & Development, 2008, 29(1): 115-117.
- [15] PINHEIRO R E, SILVA I M D A, GONZAGA L V, et al. Optimization of extraction of high-ester pectin from passion fruit peel (*Passiflora edulis flavicarpa*) with citric acid by using response surface methodology[J]. Bioresource Technology, 2008, 99(13): 5561-5566.
- [16] 宗鑫妍, 徐德昌, 聂少平, 等. 玉竹多糖分离纯化, 理化性质及抗氧化功能[J]. 南昌大学学报(理科版), 2019, 43(1): 70-75.
ZONG X Y, XU D C, NIE S P, et al. Isolation, purification, physicochemical properties and antioxidant activity of polysaccharides from *Polygonatum odoratum*[J]. Journal of Nanchang University(Science Edition), 2019, 43(1), 70-75.
- [17] CAO L P, LI Z H, XIANG S Y, et al. Preparation and characteristics of bentonite-zeolite adsorbent and its application in swine wastewater[J]. Bioresource Technology, 2019, 284: 448-455.
- [18] 中华人民共和国卫生部. 食品添加剂 果胶: GB 25533-2010[S]. 北京: 中国标准出版社, 2010.
Ministry of Health of the People's Republic of China. Food additive pectin: GB 25533-2010[S]. Beijing: Standards Press of China, 2010.
- [19] 田宝明, 彭林, 吴金松, 等. 柚皮果胶理化性质的研究[J]. 食品工业科技, 2014, 35(8): 313-317.
TIAN B M, PENG L, WU J S, et al. Study on physicochemical properties of pomelo peel pectin[J]. Science & Technology of Food Industry, 2014, 35(8): 313-317.
- [20] KHOTIMCHENKO M Y, KOLENCHENKO E A, KHOTIMACHENKO Y S. Zinc-binding activity of different pectin compounds in aqueous solutions[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2008, 323(2): 216-222.
- [21] ONDITI M, ADELODUN A A, CHANGAMU E O, et al. Removal of Pb²⁺ and Cd²⁺ from drinking water using polysaccharide extract isolated from cactus pads (*Opuntia ficus indica*) [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2016, 133(38): 43913.
- [22] IBARRA-RODRÍGUEZ D, LIZARDI-MENDOZA J, LÓPEZ-MALDONADO E A, et al. Capacity of 'nopal' pectin as a dual coagulant-flocculant agent for heavy metals removal[J]. Chemical Engineering Journal, 2017, 323: 19-28.
- [23] LIANG R H, LI Y, HUANG L, et al. Pb²⁺ adsorption by ethylenediamine-modified pectins and their adsorption mechanisms[J]. Carbohydrate Polymers, 2020, 234: 115911.
- [24] ZHANG W, SONG J Y, HE Q L, et al. Novel pectin based composite hydrogel derived from grapefruit peel for enhanced Cu(II) removal[J]. Journal of Hazardous Materials, 2020, 384: 121445.
- [25] AKINYEYE O J, IBIGBAMI T B, ODEGA O. Effect of chitosan powder prepared from snail shells to remove lead(II) ion and nickel(II) ion from aqueous solution and its adsorption isotherm model[J]. American Journal of Applied Chemistry, 2016, 4: 146-156.
- [26] WANG R S, LI Y, SHUAI X X, et al. Pectin/activated carbon-based porous microsphere for Pb²⁺ adsorption: Characterization and adsorption behavior[J]. Polymers, 2021, 13(15): 2453.
- [27] KHOTIMCHENKO M, MAKAROVA K, KHOZ-HAENKO E, et al. Lead-binding capacity of calcium pectates with different molecular weight[J]. International Journal of Biological Macromolecules,

- 2017, 97: 526–535.
- [28] WANG X, CHEN Q R, LÜ X. Pectin extracted from apple pomace and citrus peel by subcritical water[J]. *Food Hydrocolloids*, 2014, 38: 129–137.
- [29] LIANG S, GUO X Y, FENG N C, et al. Isotherms, kinetics and thermodynamic studies of adsorption of Cu^{2+} from aqueous solutions by $\text{Mg}^{2+}/\text{K}^{+}$ type orange peel adsorbents[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 174(1/2/3): 756–762.
- [30] ARACHIGE M P M, MU T H, MA M M. Effect of high hydrostatic pressure-assisted pectinase modification on the Pb^{2+} adsorption capacity of pectin isolated from sweet potato residue[J]. *Chemosphere*, 2021, 262: 128102.
- [31] MALIK P K. Dye removal from wastewater using activated carbon developed from sawdust: Adsorption equilibrium and kinetics [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2004, 113(1/2/3): 81–88.
- [32] NIU H Y, LI X T, LI J S. Dithiocarbamate modification of activated carbon for the efficient removal of $\text{Pb}(\text{II})$, $\text{Cd}(\text{II})$, and $\text{Cu}(\text{II})$ from wastewater[J]. *New Journal of Chemistry*, 2022, 46(11): 5234–5245.
- [33] 彭晓夏, 崔泾洁, 逯晓青, 等. 向日葵盘低酯化果胶对重金属离子 Pb^{2+} 的吸附性能研究[J]. *食品工业科技*, 2022, 43(6): 25–32.
- PENG X X, CUI J J, LU X Q, et al. Study on the absorption of lead (II) ions by the low methoxy pectin from sunflower heads[J]. *Science & Technology of Food Industry*, 2022, 43(6): 25–32.
- [34] 罗君兰, 熊华, 赵强. 白木通果胶对水中重金属铅, 镉离子的吸附性能[J]. *中国食品学报*, 2021, 21(8): 102–110.
- LUO J L, XIONG H, ZHAO Q. Adsorption of Pb^{2+} and Cd^{2+} ions from aqueous solution by pectin from wood[J]. *Journal of Chinese Institute of Food Science and Technology*, 2021, 21(8): 102–110.

Studies on Preparation of Pectin from Majiayou Pomelo Peel and Its Adsorption Properties on $\text{Pb}(\text{II})$

Feng Shuru¹, Cao Leipeng^{1*}, Gao Kaili¹, Li Congmiao¹, Liu Yuhuan¹, Roger Ruan²

¹State Key Laboratory of Food Science and Technology, Engineering Research Center for Biomass Conversion, Ministry of Education, Nanchang University, Nanchang 330047

²Center for Biorefining and Dept. of Bioproducts and Biosystems Engineering, University of Minnesota, St. Paul, MN 55108, USA

Abstract This study aimed to extract pectin from local Majiayou pomelo (*Citrus grandis* (L.) Osbeck) peel in Jiangxi province with distilled water, hydrochloric acid and citric acid, respectively, and analyze the physicochemical components of pectin and its adsorption properties on $\text{Pb}(\text{II})$, and explicit the effect of adsorption parameters (initial pH value, initial ion concentration, adsorption time) on $\text{Pb}(\text{II})$ and its adsorption mechanism by adsorption isotherms and adsorption kinetics. The results showed that the yield of pectin by citric acid extraction (CEP) was highest (28.62%), followed by hydrochloric acid extraction (HEP) and distilled water extraction (WEP). In addition, the esterification degree (58.20%) and molecular weight (598.40 ku) of CEP were significantly lower than those of WEP and HEP ($P < 0.05$), indicating that CEP had more carboxyl and higher solubility. The three pectins showed optimal adsorption of $\text{Pb}(\text{II})$ at initial pH 5.0, and reached equilibrium after 120 min adsorption. In addition, the adsorption capacity of CEP on $\text{Pb}(\text{II})$ was significantly higher than that by WEP and HEP. The adsorption isotherms of the three pectins were in accordance with Langmuir monolayer adsorption model, and the adsorption kinetics of the three pectins was consistent with pseudo first-order kinetics model. The adsorptions of three pectins on $\text{Pb}(\text{II})$ were the result of physical and chemical adsorption. Conclusion: The physicochemical properties of pectin and its adsorption capacity on $\text{Pb}(\text{II})$ were closely related to the extraction method, and CEP has a high adsorption capacity on $\text{Pb}(\text{II})$, which could be used as a low-cost, efficient, natural and environmental friendly adsorbent for removal of $\text{Pb}(\text{II})$.

Keywords *Citrus grandis* (L.) Osbeck; citric acid extraction method; pomelo peel pectin; $\text{Pb}(\text{II})$; adsorption; dynamics