



## 盐酸改性豆渣不溶性膳食纤维对亚硝酸盐的吸附特性及机理

王金玉<sup>1,2</sup>, 王赛男<sup>1,2</sup>, 卢佳宏<sup>1,2</sup>, 张莹<sup>1,2</sup>, 房佳琦<sup>1,2</sup>, 于寒松<sup>1,2</sup>, 程志强<sup>3</sup>, 张钊<sup>4</sup>

(1. 吉林农业大学 食品科学与工程学院, 吉林 长春 130118; 2. 国家大豆产业技术体系加工研究室, 吉林 长春 130118; 3. 吉林农业大学 资源与环境学院, 吉林 长春 130118; 4. 山东嘉华生物科技股份有限公司, 山东 聊城 252400)

**摘要:**为研究 HCl 改性豆渣不溶性膳食纤维 (HPIDF) 对亚硝酸盐的吸附特性及机理, 以亚硝酸盐为目标污染物, 通过 HCl 改性 HPIDF 制备出 HCl-HPIDF。采用粒度分析、扫描电子显微镜 (SEM)、傅立叶变换红外 (FT-IR) 光谱、X-射线衍射 (XRD) 和热重分析对 HCl-HPIDF 的形貌结构进行表征, 同时, 测定 HCl-HPIDF 的基础组成成分, 研究其在不同条件下其对  $\text{NO}_2^-$  吸附效果的影响以及吸附动力学、吸附热力学。结果可知, HCl-HPIDF 相比酸改性前对  $\text{NO}_2^-$  的去除率提高了 20.87%, 蛋白质和灰分组成含量不同程度的减少, 总膳食纤维的含量相对增加。颗粒比表面积增大, 表面由原来的褶皱沟壑状变为蜂巢孔洞状结构, 暴露更多的含氧官能团且结晶度、热稳定性提高; 吸附过程研究表明: HCl-HPIDF 对  $\text{NO}_2^-$  的吸附动力学过程符合准二级动力学模型; Freundlich 等温吸附模型可较好地描述 HCl-HPIDF 对  $\text{NO}_2^-$  的吸附过程, 吸附热力学表明吸附过程为吸热过程且非自发进行; 采用 HCl 改性 HPIDF 后, 对  $\text{NO}_2^-$  的吸附去除率显著提高。

**关键词:**亚硝酸盐; 膳食纤维; 结构特征; 吸附

## Adsorption Characteristics and Mechanism of Hydrochloric Acid Modified Okara Insoluble Dietary Fiber to Nitrite

WANG Jin-yu<sup>1,2</sup>, WANG Sai-nan<sup>1,2</sup>, LU Jia-hong<sup>1,2</sup>, ZHANG Ying<sup>1,2</sup>, FANG Jia-qi<sup>1,2</sup>, YU Han-song<sup>1,2</sup>, CHENG Zhi-qiang<sup>3</sup>, ZHANG Zhao<sup>4</sup>

(1. College of Food Science and Engineering, Jilin Agricultural University, Changchun 130118, China; 2. National Soybean Industry Technology System Processing Laboratory, Changchun 130118, China; 3. College of Resources and Environment, Jilin Agricultural University, Changchun 130118, China; 4. Shandong Jiahua Biotechnology Co., Ltd., Liaocheng 252400, China)

**Abstract:** In order to study the adsorption characteristics and mechanism of HCl modified soybean residue to nitrite, the insoluble dietary fiber (HPIDF), HCl-HPIDF was prepared by modifying HPIDF with nitrite as the target pollutant. The morphology and structure of HCl-HPIDF were characterized by particle size analysis, scanning electron microscopy (SEM), Fourier Transform infrared spectroscopy (FT-IR), X-ray diffraction (XRD), and thermogravimetric analysis. Meanwhile, the basic composition of HCl-HPIDF was determined, and its influence on  $\text{NO}_2^-$  adsorption effect under different conditions, adsorption kinetics and adsorption thermodynamics were studied. The results showed that the removal rate of  $\text{NO}_2^-$  by HCl-HPIDF was increased by 20.87% compared with that before modification and the content of protein and ash decreased to varying degrees, while the content of total dietary fiber increased relatively. The specific surface area of HCl-HPIDF particles increased. The surface of HCl-HPIDF particles changed from folds to honeycomb holes, exposed more oxygen-containing functional groups, and increased crystallinity and thermal stability. The adsorption kinetics of HCl-HPIDF for  $\text{NO}_2^-$  accords with the quasi-second-order kinetic model. Freundlich isothermal adsorption model can describe the adsorption process of  $\text{NO}_2^-$  by HCl-HPIDF, and the adsorption thermodynamics showed that the adsorption process was endothermic and non-spontaneous. After HCl modification of HPIDF, the adsorption removal rate of  $\text{NO}_2^-$  was significantly improved, which provided a theoretical basis for the subsequent adsorption of nitrite in the human body by soybean residue insoluble dietary fiber as a natural adsorbent.

**Keywords:** nitrite; dietary fiber; structural characteristics; adsorption

豆渣是豆浆、豆腐等传统豆制品加工过程中的主要副产物, 其年产量超过 2 000 万 t<sup>[1]</sup>, 小部分被用作禽畜饲料, 但大都作为加工废弃物直接丢弃, 导致了严重的资源浪费和环境污染问题。豆渣富含多种营养物质, 尤其是被誉为“第七营养素”的膳

食纤维, 约占豆渣干物质的 70.3%, 其中不溶性膳食纤维的含量高达 90% 以上。已有研究表明, 不溶性膳食纤维 (Insoluble Dietary Fiber, IDF) 对亚硝酸盐 ( $\text{NO}_2^-$ ) also 具有很好的吸附作用, 可减少机体内致癌物亚硝胺的形成<sup>[2]</sup>。

收稿日期: 2022-01-17

基金项目: 国家现代农业产业技术体系 (CARS-04); 中青年科技创新创业卓越人才 (团队) 项目 (创新类) (20210509015RQ)。

第一作者: 王金玉 (1995—), 女, 硕士研究生, 主要从事大豆精深加工及副产物综合利用研究。E-mail: xinmu0128@126.com。

通讯作者: 于寒松 (1979—), 男, 博士, 教授, 主要从事大豆精深加工及副产物综合利用研究。E-mail: yuhansong@163.com;

程志强 (1976—), 男, 博士, 教授, 主要从事环境工程材料及对环境污染物质降解处理研究。E-mail: czq5974@163.com。

亚硝酸盐由于具有防腐、护色作用常作为加工肉制品中的食品添加剂<sup>[3]</sup>,除此之外,大量氮肥的施用,工业污染均会导致人体对亚硝酸盐的外源性摄入<sup>[4-5]</sup>。据研究表明,亚硝酸盐会引发内分泌紊乱,生殖器官受损等,对肝脏、胸腺、肾脏、胃等器官有一定的致癌性,对人体健康产生有害影响<sup>[6-7]</sup>。利用天然吸附剂吸附亚硝酸盐阻止其转化为亚硝胺,成为人们越来越关注的方向。已有关于米糠IDF<sup>[8]</sup>、人参IDF<sup>[9]</sup>、西瓜皮IDF<sup>[10]</sup>和柠檬膳食纤维<sup>[11]</sup>等材料用于NO<sub>2</sub><sup>-</sup>吸附效果的研究。目前,针对豆渣不溶性膳食纤维对NO<sub>2</sub><sup>-</sup>吸附作用的研究较少,且缺少关于IDF的基础成分、结构特性和吸附机理的深入探究。

本课题组前期研究发现高纯度豆渣不溶性膳食纤维(High Purity Insoluble Dietary Fiber, HPIDF)对亚硝酸盐、胆酸钠、胆固醇、重金属离子均有良好的吸附能力<sup>[12]</sup>,且经过HCl改性后的HPIDF对NO<sub>2</sub><sup>-</sup>的吸附能力最强,吸附容量显著提高。并且此改性方法具有操作简便、成本较低,绿色无污染等优点。因此,本研究通过HCl对HPIDF进行改性获得HCl-HPIDF,以提高其对NO<sub>2</sub><sup>-</sup>吸附的功能特性,通过结构表征(粒度分析、SEM、FT-IR、XRD和热重分析)及吸附动力学、吸附热力学、吸附等温线模型,研究HCl-HPIDF的吸附特性及吸附机理,以期为后续以豆渣不溶性膳食纤维对人体内的亚硝酸盐吸附提供理论依据。

## 1 材料与方法

### 1.1 材料

豆渣不溶性膳食纤维(>90.5%),由本实验室(国家大豆产业技术体系加工研究室)自制<sup>[12]</sup>。

亚硝酸钠,北京化工厂有限责任公司;盐酸苯乙二胺、对氨基苯磺酸,上海阿拉丁生化科技股份有限公司;盐酸、氢氧化钠,北京化工厂有限责任公司。实验所用的水均为去离子水。

### 1.2 仪器与设备

高速冷冻离心机(Sigma 3K15),美国Sigma公司;分析天平(ME54E/204E)、数显pH计(DELTA 320),梅特勒-托利多仪器(上海)有限公司;GDE酶标仪,意大利VELP公司;扫描电子显微镜(SSX-550)、傅立叶变换红外光谱仪(IRTTracer-100)、X-射线衍射仪(XRD-7000),岛津企业管理(中国)有限公司;HCT-3型微机差热天平,北京恒久科学仪器厂;BT-9300HT激光粒度分布仪,丹东市百特仪器有限公司。

### 1.3 方法

1.3.1 HCl-HPIDF的制备 HPIDF与0.4 mol·L<sup>-1</sup> HCl溶液以料液比1:50混合,59℃恒温水浴振荡(100 r·min<sup>-1</sup>)1 h后,离子水洗涤至中性,抽滤,冻干,即可得到所需样品。

1.3.2 基础成分分析 依照国家标准GB5009.88-2014<sup>[13]</sup>、GB5009.3-2016<sup>[14]</sup>、GB5009.5-2016<sup>[15]</sup>、GB5009.4-2016<sup>[16]</sup>分别测定膳食纤维、水分、蛋白质、总灰分的含量。

1.3.3 HCl-HPIDF与HPIDF对NO<sub>2</sub><sup>-</sup>的吸附效果比较 HCl-HPIDF与HPIDF分别以料液比为12.5 g·L<sup>-1</sup>与pH2、初始浓度为10 mg·L<sup>-1</sup>的NO<sub>2</sub><sup>-</sup>溶液混合,在37℃条件下恒温水浴振荡(振荡速率100 r·min<sup>-1</sup>),吸附时间为75 min,立即进行离心(10 000 r·min<sup>-1</sup>,20 min)收集上清液,分别对NO<sub>2</sub><sup>-</sup>进行吸附,得出去除率和吸附容量。

1.3.4 粒度测定 HPIDF和HCl-HPIDF均采用湿法进样,以蒸馏水为分散介质进行粒度测定。

1.3.5 扫描电镜(SEM)测定 参照Du等<sup>[17]</sup>的方法进行修改,将样品溶于无水乙醇中进行超声处理后,滴在导电硅片上,将其固定在样品台上,镀金,观察形貌。

1.3.6 傅立叶变换红外(FT-IR) 光谱测定参照Niu等<sup>[18]</sup>的方法进行适当修改,将样品与溴化钾充分混匀,研磨后压片,在4 000~400 cm<sup>-1</sup>的范围扫描,扫描次数为64次,分辨率为4 cm<sup>-1</sup>。

1.3.7 X-射线衍射(XRD)测定 参照Wu等<sup>[19]</sup>的方法进行适当修改,测试条件为Cu-Kα辐射源;λ=0.154 18 nm,工作电压:40 kV,工作电流:30 mA,扫描范围:5°~90°,步长:0.02°,扫描速度:4°·min<sup>-1</sup>,结晶度(CrI)计算方法如公式(1):

$$CrI(\%) = \frac{I_{002} - I_{am}}{I_{002}} \times 100 \quad (1)$$

其中, $I_{002}$ 是结晶区衍射峰的最大强度( $2\theta = 21.88^\circ$ ), $I_{am}$ 是无定形区的衍射强度( $2\theta = 18^\circ$ )。

1.3.8 热重分析 参照詹颖菲<sup>[20]</sup>的方法进行适当修改,以10℃·min<sup>-1</sup>的升温速率,由初始温度25℃升至最终温度600℃,氮气流速为50 mL·min<sup>-1</sup>,绘制TG曲线。

1.3.9 不同条件对吸附效果的影响试验 试验方法同1.3.3,稍做修改。分别探究NO<sub>2</sub><sup>-</sup>初始浓度(10,20,30,40,50,60,70,80,90,100 mg·L<sup>-1</sup>),pH(2,3,4,5,6,7),接触时间(15,30,45,60,75,90 min)对NO<sub>2</sub><sup>-</sup>的去除率及吸附容量的影响。

1.3.10 吸附动力学 HCl-HPIDF以料液比为

12.5 g·L<sup>-1</sup>,加入 pH2、浓度为 10 mg·L<sup>-1</sup>的 NO<sub>2</sub><sup>-</sup> 溶液,混合后水浴振荡 2 h,每隔 15 min 取出,离心取上清,测定吸附后对 NO<sub>2</sub><sup>-</sup> 的去除率及吸附容量。吸附动力学相关方程式如下:准一级动力学方程见式(2),准二级动力学方程见式(3):

$$\lg(Q_e - Q_t) = \lg Q_e - K_1 t$$

(2)

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{K_2 Q_e^2} + \frac{t}{Q_e}$$

(3)

式中:Q<sub>e</sub> (mg·g<sup>-1</sup>) 是平衡时的吸附容量,Q<sub>t</sub> (mg·g<sup>-1</sup>)是 t 时刻 NO<sub>2</sub><sup>-</sup> 的吸附容量,t 为吸附时间(min),K<sub>1</sub> (min<sup>-1</sup>)为准一级速率常数,K<sub>2</sub> (g·mg<sup>-1</sup>·min<sup>-1</sup>)为准二级速率常数。

1.3.11 吸附等温线及吸附热力学试验 HCl-HPIDF 与不同浓度(10,20,30,40,50,60,70,80,90,100 mg·L<sup>-1</sup>),pH2 的 NO<sub>2</sub><sup>-</sup> 溶液,以料液比为 12.5 g·L<sup>-1</sup> 的比例混合,并在 310,320 和 330 K 的条件下,水浴振荡 75 min,离心取上清液,测定吸附后对 NO<sub>2</sub><sup>-</sup> 的去除率及吸附容量。吸附等温线相关方程式如下:Langmuir 模型方程式见式(4),Freundlich 模型方程式见式(5);并计算 HCl-HPIDF 对 NO<sub>2</sub><sup>-</sup> 吸附的热力学参数的变化。吉布斯自由能(ΔG)的变化可以使用公式(6)计算<sup>[21]</sup>;焓(ΔH)和熵(ΔS)的变化可以使用 Van't Hoff 方程来算<sup>[22]</sup>,Van't Hoff 方程见式(7)。

$$Q_e = \frac{K_L Q_m C_e}{1 + K_L C_3}$$

(4)

表 1 HPIDF 和 HCl-HPIDF 对 NO<sub>2</sub><sup>-</sup> 的吸附效果

Table 1 Adsorption effect of HPIDF and HCl-HPIDF on NO<sub>2</sub><sup>-</sup>

指标 Index	HPIDF	HCl-HPIDF
去除率 Removal rate/%	50.25 ± 0.66	71.12 ± 0.92
吸附容量 Adsorption capacity/(mg·g <sup>-1</sup> )	0.40 ± 0.01	0.57 ± 0.01

2.2 基础成分分析

由表 2 可以看出,改性后的 HCl-HPIDF 的蛋白质和灰分组成含量均有不同程度的减少,蛋白质由 3.20% 减少至 1.73%,灰分由 1.09% 减少至 0.74%,这可能是由于纤维素以微纤丝作为骨架载体,主要是通过半纤维素或木质素与氢键连接,嵌

$$\lg q_e = \ln K_F + \ln C_e$$

(5)

$$\Delta G = -RT \ln K_F$$

(6)

$$\ln K = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT}$$

(7)

其中,Q<sub>m</sub> (mg·g<sup>-1</sup>)是完全单分子层饱和吸附容量,C<sub>e</sub> (mg·L<sup>-1</sup>)是吸附平衡时 NO<sub>2</sub><sup>-</sup> 的质量浓度,Q<sub>e</sub> (mg·g<sup>-1</sup>)是平衡时的吸附容量,K<sub>L</sub> (L·mg<sup>-1</sup>)为 Langmuir 等温吸附方程常数,K<sub>F</sub> (L·mg<sup>-1</sup>)和 n 为 Freundlich 方程的等温吸附特征常数,K (L·mg<sup>-1</sup>)为吸附分配系数,R 为气体常数(8.314 J·mol<sup>-1</sup>·K<sup>-1</sup>),T(K)为热力学温度。

1.4 数据分析

每组试验均平行重复操作 3 次,通过软件 Design-Expert. V8.0.6、SPSS 22.0 和 Origin 9.5 对所得试验数据进行统计分析。

2 结果与分析

2.1 HCl-HPIDF 与 HPIDF 对 NO<sub>2</sub><sup>-</sup> 的吸附效果比较

由表 1 可知,HCl-HPIDF 对浓度为 10 mg·L<sup>-1</sup> 的 NO<sub>2</sub><sup>-</sup> 的吸附能力较 HPIDF 提高了 20.87%,吸附容量由 0.40 mg·g<sup>-1</sup> 升高到 0.57 mg·g<sup>-1</sup>,提高了 42.5%。

入木质素和半纤维素的结构中,而在酸改性过程中,盐酸渗入细胞壁,破坏了纤维素和木质素的化学交联,从而降低了不溶性的半纤维素和木质素的含量,同时对蛋白以及糖苷键进行破坏<sup>[23]</sup>。由此,改性后的组成成分和结构发生显著变化,为吸附 NO<sub>2</sub><sup>-</sup> 提供更多的便利条件。

表 2 HPIDF 和 HCl-HPIDF 的基础成分

Table 2 The basic components of HPIDF and HCl-HPIDF

单位:%

	总膳食纤维 TDF	不溶性膳食纤维 IDF	可溶性膳食纤维 SDF	蛋白质 Protein	水分 Moisture	灰分 Ash
HPIDF	87.11 ± 0.38 b	86.38 ± 0.36 a	0.73 ± 0.02 b	3.20 ± 0.03 a	7.44 ± 0.19 a	1.09 ± 0.03 a
HCl-HPIDF	90.09 ± 0.69 a	84.95 ± 0.63 b	4.68 ± 0.04 a	1.73 ± 0.01 b	6.81 ± 0.30 a	0.74 ± 0.01 a

注:不同小写字母表示 P<0.05 水平差异显著。  
Note:Different lowercase indicates there is significant difference at P<0.05 level.



2.3 粒径分析

由图 1 可以看出,HPIDF 和 HCl-HPIDF 的粒径分布曲线均呈单峰分布,且分布相对均匀。HCl-HPIDF 粒径分布向左偏移,说明 HCl 改性后可以有效减小 HPIDF 的粒径。由表 3 可知,HCl-HPIDF 的中位径较 HPIDF 降低了 32.82%,比表面积增大了 40.29%。有研究表明,同质量下,粒径越小,颗粒越多,样品分散度越高,在食品中的溶解度越高,使得分散更加均匀<sup>[24]</sup>;粒径的减小,不仅仅增加了膳食纤维颗粒的比表面积,还会增加 NO<sub>2</sub><sup>-</sup> 与其吸附位点的接触,继而使吸附能力增强<sup>[25]</sup>。由此说明,HCl-HPIDF 可为 NO<sub>2</sub><sup>-</sup> 提供更大的吸附表面积和更多的吸附位点,使其吸附性能增强。

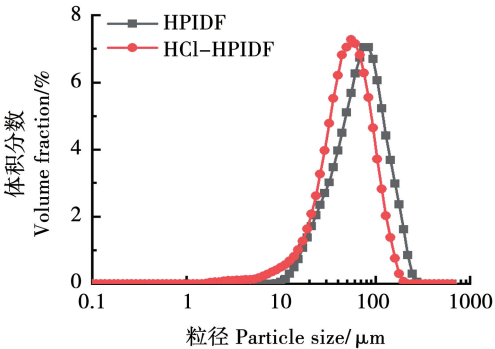


图 1 HPIDF 和 HCl-HPIDF 的粒径分布图  
Fig. 1 The particle size distribution of HPIDF and HCl-HPIDF

表 3 HPIDF 和 HCl-HPIDF 的粒度分析  
Table 3 The particle size analysis of HPIDF and HCl-HPIDF

纤维类型 Fiber type	D25/μm	D75/μm	D50/μm	体积平均径 Volume mean diameter/μm	面积平均径 Area mean diameter/μm	长度平均径 Length mean diameter/μm	比表面积 Specific surface area/( m <sup>2</sup> · kg <sup>-1</sup> )
HPIDF	33.48	136.50	77.66	94.72	28.44	6.722	68.03
HCl-HPIDF	18.48	97.35	52.17	64.22	20.27	6.634	95.44

2.4 微观结构分析

HPIDF 和 HCl-HPIDF 的扫描电镜图如图 2 所示,可见改性后 HCl-HPIDF 整体形貌发生改变,颗粒表面更加粗糙,由原来的褶皱沟壑状变为蜂巢孔

洞状结构,由此,颗粒的比表面积和总孔体积增大,增加了其吸附位点,提高了其对 NO<sub>2</sub><sup>-</sup> 的吸附能力,使其具有良好的吸附性能。

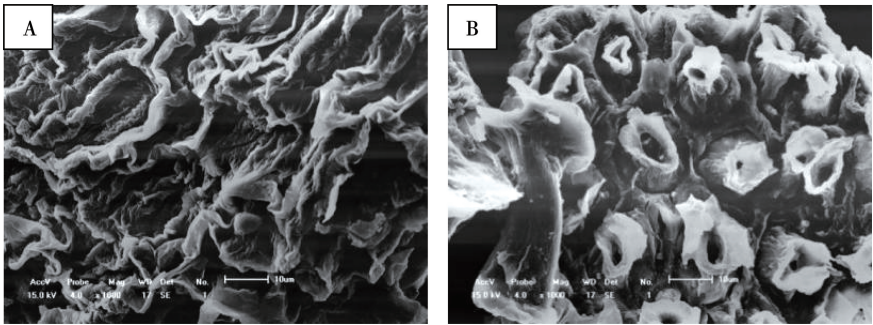


图 2 HPIDF(A)和 HCl-HPIDF(B)的扫描电子显微镜图(×1000)  
Fig. 2 The scanning electron microscopy of HPIDF(A) and HCl-HPIDF(B) ( ×1000)

2.5 傅立叶红外光谱分析

如图 3 所示,HPIDF 与 HCl-HPIDF 有典型的糖类特征吸收峰,如 3 370 cm<sup>-1</sup>,2 925 cm<sup>-1</sup>,1 733 cm<sup>-1</sup>,1 637 cm<sup>-1</sup>等附近的振动峰,说明其存在羟基、羧基、羰基等含氧官能团。HCl-HPIDF 在 1 160 cm<sup>-1</sup>处出现新的吸收峰(C - O),且 3 370 cm<sup>-1</sup>(O - H)和 1 637cm<sup>-1</sup>(C = O)处的含氧官能团的吸收强度都不同程度增加。HCl-HPIDF 的表面含氧官能团使其对

NO<sub>2</sub><sup>-</sup> 有较好的吸附作用。酸处理使更多的含氧基团暴露,为 NO<sub>2</sub><sup>-</sup> 的吸附提供了便利条件。膳食纤维吸附 NO<sub>2</sub><sup>-</sup> 主要是由于膳食纤维中含有活性物质—酚酸基团。在酸性条件下,亚硝酸根离子和氢离子结合生成亚硝酸,继而生成大量氮氧化物,主要是具有强亲电子物质三氧化二氮可与带负电荷的氧原子结合,达到吸附能力增强的效果<sup>[26]</sup>。

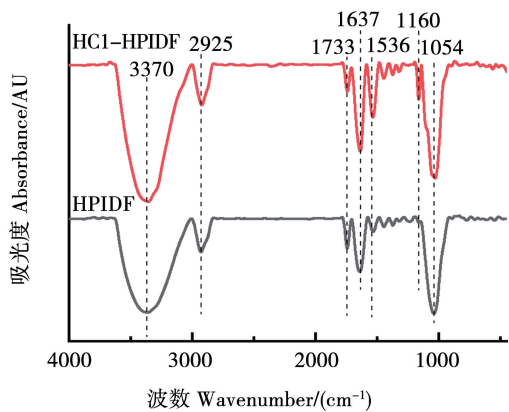


图3 HPIDF 和 HCl-HPIDF 的傅立叶红外光谱图

Fig. 3 The FT-IR images of HPIDF and HCl-HPIDF

2.6 X-射线衍射分析

HCl-HPIDF 和 HPIDF 的 XRD 谱图如图 4 所示,HPIDF 在衍射角 15.94°和 20.58°处、HCl-HPIDF 在衍射角 18.60°和 21.40°处均出现强烈的衍射峰,是典型的纤维素 I 型晶体结构。经过酸处理后 HCl-HPIDF 的衍射角没有发生明显波动,说明酸改性后其晶体结构未发生明显改变。经计算 HCl-HPIDF 与 HPIDF 的结晶度分别为 25.99% 和 18.43%。结晶度的增加主要是 HPIDF 未处理而含有大量的木质素和半纤维素导致呈现大量的无定形区域,而酸处理后氢离子的进入并破坏了纤维素的无定形区域,且对非结晶区蛋白以及糖苷键进行破坏,降低了无定形区域,导致聚合度降低,从而提高了纤维素的反应活性,因此提高了 HCl-HPIDF 的结晶度。

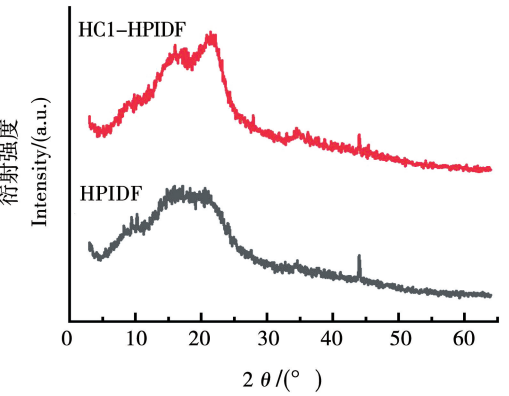


图4 HPIDF 和 HCl-HPIDF 的 XRD 谱图

Fig. 4 The XRD patterns of HPIDF and HCl-HPIDF

2.7 热重分析

热重(TG)可体现样品 HPIDF 与 HCl-HPIDF 的温度与质量之间的关系,如图 5 所示,样品 HPIDF 与 HCl-HPIDF 失重,在 3 个温度范围(25 ~ 200 °C、200 ~ 400 °C 和 400 ~ 600 °C)下均表现出显著变化,降

解率有所不同。第一个失重阶段为干燥阶段,此阶段主要是由于膳食纤维内部残留的水挥发导致,HPIDF 和 HCl-HPIDF 的重量损失分别为 2.52% 和 7.97%;第二个失重阶段为碳化阶段,此阶段代表半纤维素和纤维素的燃烧裂解,重量损失速度最快,损失重量最大<sup>[27]</sup>,HPIDF 和 HCl-HPIDF 的重量损失分别为 81.17% 和 79.99%,由于膳食纤维中各类化学成分含量不同,往往会有不同的热分解温度。研究表明,在温度为 210 ~ 350 °C 时,膳食纤维中的半纤维素迅速降解<sup>[28-29]</sup>,在 315 ~ 450 °C 时,膳食纤维中的纤维素迅速降解<sup>[30]</sup>,最后一个阶段温度范围为 450 ~ 600 °C 时,主要是残留的样品碳化和残留木质素的分解,该阶段热重曲线趋于平缓,此过程膳食纤维的结构被破坏,HPIDF 与 HCl-HPIDF 的保留率分别为 12.75% 和 15.34%,结果表明 HCl-HPIDF 的热稳定性较好,这一点也验证了 X-射线衍射的分析结果,也与 Qi 等<sup>[31]</sup>的研究结果有一致规律。改性后,HCl-HPIDF 结晶度增加,从而耐热性提高,因此对 NO<sub>2</sub><sup>-</sup> 的吸附能力增强。

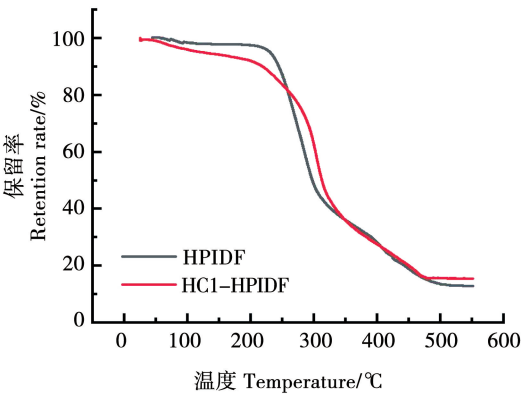


图5 HPIDF 和 HCl-HPIDF 的热重分析

Fig. 5 The thermogravimetric analysis of HPIDF and HCl-HPIDF

2.8 吸附试验

2.8.1 反应条件对 NO<sub>2</sub><sup>-</sup> 吸附的影响 NO<sub>2</sub><sup>-</sup> 初始浓度、pH 以及吸附时间对 NO<sub>2</sub><sup>-</sup> 的去除率和吸附容量的影响显著。

如图 6A 所示,随着 NO<sub>2</sub><sup>-</sup> 初始浓度的增加,去除率和吸附容量呈剂量依赖性增长。这可能是由于 NO<sub>2</sub><sup>-</sup> 的初始浓度增大,会使更多的 NO<sub>2</sub><sup>-</sup> 和 HCl-HPIDF 表面吸附位点接触。

如图 6B 所示,随着 pH 的升高,去除率及吸附容量急剧下降,在 pH 2 时,去除率与吸附容量均达到最大。这可能是由于在酸性条件下,亚硝酸根离子和氢离子结合生成亚硝酸,进而生成三氧化二氮,而三氧化二氮是强亲电子物质,与酚酸中呈负

电荷的氧原子结合,进而产生吸附作用<sup>[32]</sup>。

如图 6C 所示,随着接触时间的延长,HCl-HPIDF 对 NO<sub>2</sub><sup>-</sup> 的去除率和吸附容量增大直至趋于稳定,在吸附时间为 75 min 时,逐渐达到吸附平衡,这可能是由于在不继续添加吸附质 HCl-HPIDF 的条件下,HCl-HPIDF 表面可利用的吸附位点大量减少,对 NO<sub>2</sub><sup>-</sup> 的吸附量已达到饱和。

2.8.2 吸附动力学分析 为了研究 HCl-HPIDF 对 NO<sub>2</sub><sup>-</sup> 的吸附过程中吸附速率的影响,采用吸附动力

学模型对试验数据进行拟合。拟合计算参数详见表 4,拟合结果详见图 7。进一步表明,吸附时间为 75 min 时,吸附趋于平衡状态。由吸附动力学分析还可以看出,吸附时间较短即可达到吸附平衡,这将极大地降低操作成本和操作时间。由于准二级动力模型的拟合相关系数(0.994 1)大于准一级动力模型的 R<sup>2</sup>(0.939 2),说明吸附曲线与准二级动力学方程拟合较好,HCl-HPIDF 对亚硝酸盐的吸附过程主要是受到化学吸附的影响,如离子交换或静电吸引<sup>[33]</sup>。

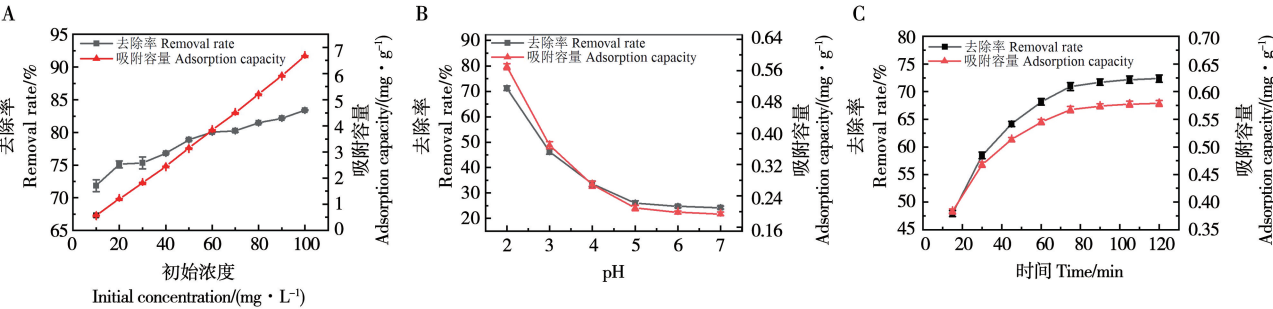
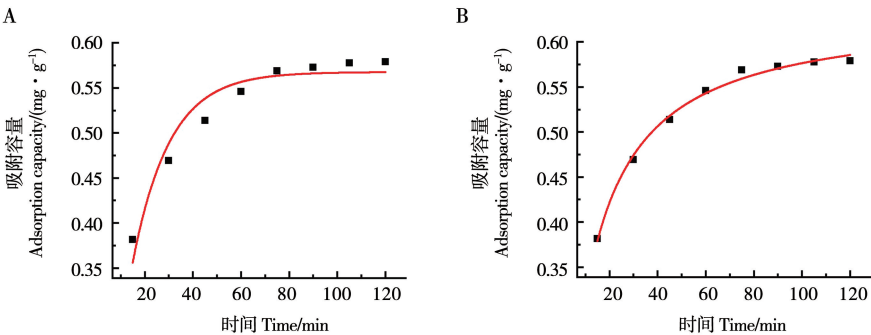


图 6 NO<sub>2</sub><sup>-</sup> 初始浓度 (A)、pH (B)、时间 (C) 对 NO<sub>2</sub><sup>-</sup> 去除率和吸附容量的影响  
Fig. 6 Influence of NO<sub>2</sub><sup>-</sup> initial concentration (A), pH (B) and time (C) on NO<sub>2</sub><sup>-</sup> removal rate and adsorption capacity

表 4 吸附动力学模型参数  
Table 4 The adsorption kinetics model parameters

C(NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> )/(mol · L <sup>-1</sup> )	准一级动力学模型 Quasi first order dynamics model			准二级动力学模型 Quasi second order dynamics model		
	Q <sub>e</sub> /(mg · g <sup>-1</sup> )	K <sub>1</sub> /(min <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>	Q <sub>e</sub> /(mg · g <sup>-1</sup> )	K <sub>2</sub> /(g · mg <sup>-1</sup> · min <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>
10	0.5676	0.0657	0.9392	0.6347	0.1554	0.9941



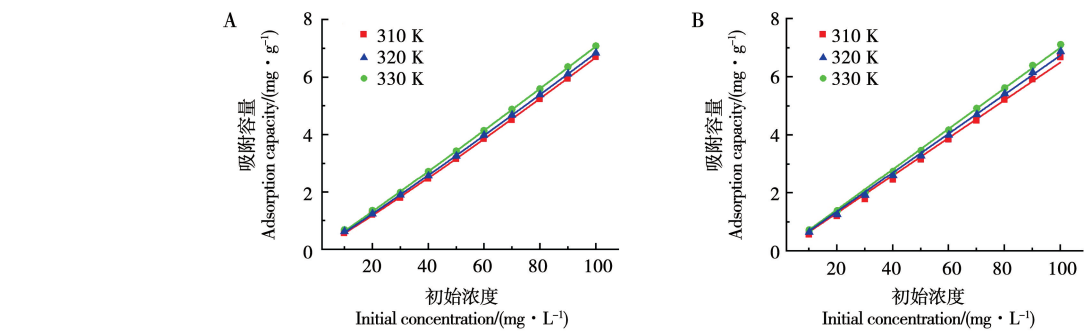
注: A. 准一级动力学拟合曲线; B. 准二级动力学拟合曲线。  
Note: A. Quasi first order kinetic fitting curve; B. Quasi second order kinetic fitting curve.

图 7 HCl-HPIDF 对 NO<sub>2</sub><sup>-</sup> 的吸附动力学曲线  
Fig. 7 Adsorption kinetics curve of NO<sub>2</sub><sup>-</sup> by HCl-HPIDF

2.8.3 吸附等温线分析 利用 Langmuir 模型和 Freundlich 模型对不同温度(310, 320 和 330 K)下 HCl-HPIDF 对 NO<sub>2</sub><sup>-</sup> 的吸附容量数据进行拟合。如图 8 所示, NO<sub>2</sub><sup>-</sup> 的吸附容量与 NO<sub>2</sub><sup>-</sup> 初始浓度和温

度呈正比例增长。在温度达到 330 K 时, 吸附容量达到最大, 说明升高温度有利于 HCl-HPIDF 对 NO<sub>2</sub><sup>-</sup> 的吸附作用。吸附等温线拟合参数如表 5 所示, Freundlich 模型的相关系数 R<sup>2</sup> 均大于 Langmuir 模

型,且  $R^2$  均达到 0.999 9,因此,该吸附过程遵循 Freundlich 模型,说明 HCl-HPIDF 对  $\text{NO}_2^-$  的吸附过程可能涉及到吸附分子之间相互作用的多分子层吸附,且 HCl-HPIDF 的表面相对不均匀<sup>[34]</sup>。



注:A. Freundlich 模型拟合曲线;B. Langmuir 模型拟合曲线。  
Note: Freundlich model fitting curve; B. Langmuir model fitting curve.

图 8 HCl-HPIDF 对  $\text{NO}_2^-$  的吸附等温线  
Fig. 8 Adsorption isotherms of  $\text{No}_2^-$  by HCl-HPIDF

表 5 等温吸附模型拟合参数  
Table 5 The fitting parameters of isothermal adsorption model

温度 Temperature/K	Langmuir 模型 Langmuir model			Freundlich 模型 Freundlich model		
	$Q_e/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	$K_L/(\text{min}^{-1})$	$R^2$	$n$	$K_F/(\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1})$	$R^2$
310	6644.1387	9.7847	0.9970	0.9256	0.0459	0.9999
320	5187.9161	1.2968	0.9982	0.9387	0.0516	0.9999
330	4438.1543	1.5681	0.9990	0.9595	0.0579	0.9999

通过温度对吸附平衡的试验数据计算,结果详见表 6, $\Delta H > 0$ ,说明 HCl-HPIDF 对  $\text{NO}_2^-$  的吸附过程是吸热过程,在温度 310,320 和 330 K 的条件下, $\Delta G$  均大于 0,说明 HCl-HPIDF 对  $\text{NO}_2^-$  的吸附是非自发的。

表 6 吸附热力学参数  
Table 6 Adsorption thermodynamic parameter

$C(\text{NO}_2^-)/$ ( $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ )	$\Delta H/$ ( $\text{KJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ )	$\Delta S/$ ( $\text{KJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ )	$\Delta G/(\text{KJ} \cdot \text{mol}^{-1})$		
			310 K	320 K	330 K
10	9.9108	0.0063	7.9427	7.8816	7.8157

3 讨论

膳食纤维的成分、结构等的不同,会引起吸附能力的量变与质变<sup>[35-36]</sup>。本研究对 HPIDF 和 HCl-HPIDF 进行基础成分测定和相关结构表征,经改性后,HCl-HPIDF 中蛋白质和灰分组成含量均有所下降,这可能是由于有少量不溶性的半纤维素和木质素的连接键断裂进而转化为可溶性的短链小分子物质,酸性改性过程中,盐酸渗入细胞壁,可能破坏了纤维素和木质素的化学交联,导致纤维表面的破

坏和内部结构的暴露<sup>[37]</sup>,另一种可能性是由于改性后,纤维素微原结构致密性降低,糖苷键断裂和纤维大分子降解所致,进而留下了细胞壁及结构的多糖外壳<sup>[38]</sup>,因此,HCl-HPIDF 颗粒呈蜂巢孔洞状结构,粒径显著减小,比表面积增大,进而增加了其吸附位点,提高了其对  $\text{NO}_2^-$  的吸附能力。本研究采用 HCl 改性后的 HCl-HPIDF 对  $\text{NO}_2^-$  的平衡吸附容量达到  $0.5676 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ,较 Luo 等<sup>[39]</sup>和 Gan 等<sup>[40]</sup>的研究结果提高了数倍,且相对去除率达到 70.95%。此外,本研究发现 HCl-HPIDF 对  $\text{NO}_2^-$  的吸附过程



是以化学吸附为主的多分子层吸附的过程,与 Katal 等<sup>[41]</sup>的研究结果相同。而刘静娜等<sup>[10]</sup>研究结果显示西瓜不溶性膳食纤维对 NO<sub>2</sub><sup>-</sup> 的吸附过程是以化学吸附为主的单分子层吸附。由此可知,吸附剂种类来源、处理方式的不同,均会导致吸附过程的差异。

因此,盐酸改性豆渣不溶性膳食纤维具有对 NO<sub>2</sub><sup>-</sup> 的吸附能力高、吸附速率快且原料来源广泛,价格低廉等优点,是一种高潜力并值得开发的生物吸附剂,前景广阔,然而其是否可吸附人体内的亚硝酸盐,阻止其转化为致癌物亚硝胺还有待进行体内试验来进一步揭示。

4 结论

本研究结果表明,相比改性处理前,HCl-HPIDF 对 NO<sub>2</sub><sup>-</sup> 的去除率提高了 20.87%;通过对 HCl-HPIDF 进行扫描电镜、红外光谱、X-衍射等结构分析发现:颗粒表面呈孔洞状结构;粒度降低、比表面积增大;含氧官能团增加;结晶度升高,无定形区域降低。HCl-HPIDF 对 NO<sub>2</sub><sup>-</sup> 的吸附特性分析结果表明:HCl-HPIDF 对 NO<sub>2</sub><sup>-</sup> 的吸附过程是吸热过程且非自发性的,主要是受到化学吸附的影响,与此同时可能涉及到吸附分子之间相互作用的多分子层吸附作用。

参考文献

[1] WANG S, SUN W, SWALLAH M S, et al. Preparation and characterization of soybean insoluble dietary fiber and its prebiotic effect on dyslipidemia and hepatic steatosis in high fat-fed C57BL/6J mice [J]. Food & Function, 2021, 12 (18): 8760-8773.

[2] XU Z, XIONG X, ZENG Q, et al. Alterations in structural and functional properties of insoluble dietary fibers-bound phenolic complexes derived from lychee pulp by alkaline hydrolysis treatment [J]. LWT-Food Science and Technology, 2020, 127: 109335.

[3] XIANG G Q, WANG Y L, ZHANG H, et al. Carbon dots based dual-emission silica nanoparticles as ratiometric fluorescent probe for nitrite determination in food samples[J]. Food Chemistry, 2018, 260: 13-18.

[4] CARREY R, BALLESTE E, BLANCH A R, et al. Combining multi-isotopic and molecular source tracking methods to identify nitrate pollution sources in surface and groundwater[J]. Water Research, 2020, 188:116537.

[5] LI W, LIU J M, ZHEN Y M, et al. Simultaneous removal of nitrite and organics in a biofilm-enhanced high-salt wastewater treatment system via mixotrophic denitrification coupled with sulfate reduction [J]. Journal of Water Process Engineering, 2021, 40(11): 101976.

[6] ALI E, AHMED-FARID O A, OSMAN A, et al. Bone marrow-derived mesenchymal stem cells ameliorate sodium nitrite-induced hypoxic brain injury in a rat model [J]. Neural Regeneration Research, 2017, 12: 1990-1999.

[7] HUANG Y, JIA X Z, YU J J, et al. Effect of different lactic acid bacteria on nitrite degradation, volatile profiles, and sensory quality in Chinese traditional paocai [J]. LWT-Food Science and Technology, 2021, 147.

[8] 胡国华. 米糠膳食纤维对 NO<sub>2</sub><sup>-</sup> 吸附作用研究 [J]. 粮食与油脂, 2001(11): 2-3. (HU G H. Study on rice bran dietary fiber binding NO<sub>2</sub><sup>-</sup> in vitro [J]. Cereals & Oils, 2001(11): 2-3. )

[9] JIANG G H, BAI X S, WU Z G, et al. Modification of ginseng insoluble dietary fiber through alkaline hydrogen peroxide treatment and its impact on structure, physicochemical and functional properties [J]. LWT-Food Science and Technology, 2021, 150(1):111956.

[10] 刘静娜, 庄远红. 盐酸改性西瓜皮不溶性膳食纤维对亚硝酸盐的吸附作用 [J]. 食品科学技术学报, 2019, 37(4): 72-77. (LIU J N, ZHUANG Y H. Adsorption of nitrite by hydrochloric acid modified insoluble dietary fiber in watermelon peel [J]. Journal of Food Science and Technology, 2019, 37(4): 72-77. )

[11] 雷激, 石秀梅, 李铁志. 柠檬膳食纤维对午餐肉中亚硝酸盐残留量的影响 [J]. 食品科学, 2015, 36(4): 19-22. (LEI J, SHI X M, LI T Z. Effect of lemon dietary fiber on residual nitrite level in pork luncheon meat [J]. Food Science, 2015, 36(4): 19-22. )

[12] LYU B, WANG H, SWALLAH M S, et al. Structure, properties and potential bioactivities of high-purity insoluble fibre from soybean dregs (okara) [J]. Food Chemistry, 2021: 130402.

[13] 中华人民共和国国家卫生和计划生育委员会. 食品安全国家标准食品中膳食纤维的测定:GB5009.88-2014[S]. 北京:中国标准出版社, 2015. (National Health and Family Planning Commission of China. State criteria for food safety determination of dietary fiber in foods: GB 5009.88-2014[S]. Beijing: Standards Press of China, 2015. )

[14] 中华人民共和国国家卫生和计划生育委员会. 食品安全国家标准食品中水分的测定: GB 5009.3-2016[S]. 北京:中国标准出版社, 2017. (National Health and Family Planning Commission of China. State criteria for food safety determination of moisture in foods:GB 5009.3-2016[S]. Beijing: Standards Press of China, 2017. )

[15] 中华人民共和国国家卫生和计划生育委员会, 国家食品药品监督管理总局. 食品安全国家标准食品中蛋白质的测定: GB 5009.5-2016[S]. 北京:中国标准出版社, 2016. (National Health and Family Planning Commission of China, China Food and Drug Administration. State criteria for food safety determination of protein in foods: GB 5009.5-2016[S]. Beijing: Standards Press of China, 2016. )

[16] 中华人民共和国国家卫生和计划生育委员会. 食品安全国家标准食品中灰分的测定:GB 5009.4-2016[S]. 北京:中国标准出版社, 2016. (National Health and Family Planning Commission of China. State criteria for food safety Determination of ash in foods:GB 5009.4-2016[S]. Beijing: Standards Press of China, 2016. )

[17] DU X J, WANG L, HUANG X, et al. Effects of different



extraction methods on structure and properties of soluble dietary fiber from defatted coconut flour [J]. LWT-Food Science and Technology, 2021, 143(1): 111031.

[18] NIU Y, NA L, QI X, et al. Comparisons of three modifications on structural, rheological and functional properties of soluble dietary fibers from tomato peels [J]. LWT-Food Science and Technology, 2018, 88: 56-63.

[19] WU C L, TENG F, MCCLEMENTS D J, et al. Effect of cavitation jet processing on the physicochemical properties and structural characteristics of okara dietary fiber [J]. Food Research International, 2020, 134: 109251.

[20] 詹颖菲. 纳米纤维材料构建及其油水分离和重金属吸附性能 [D]. 武汉: 武汉大学, 2017. (ZHAN Y F. Nanofiber based functional materials and oil/water separation and heavy metal adsorption performance [D]. Wuhan: Wuhan University, 2017. )

[21] KIM J H, CHA B J, KIM Y D, et al. Kinetics and thermodynamics of methylene blue adsorption on the Fe-oxide nanoparticles embedded in the mesoporous SiO<sub>2</sub> [J]. Advanced Powder Technology, 2019, 31(2): 816-826.

[22] WU C, LOU X F, HUANG A M, et al. Thermodynamics and kinetics of pretilachlor adsorption: Implication to controlled release from organobentonites [J]. Applied Clay Science, 2020, 190: 105566.

[23] WANG S, DAI G, YANG H, et al. Lignocellulosic biomass pyrolysis mechanism: A state-of-the-art review [J]. Progress in Energy & Combustion Science, 2017, 62: 33-86.

[24] CHEN Y, ZHANG B C, SUN Y H, et al. Physicochemical properties and adsorption of cholesterol by okra (*Abelmoschus esculentus*) powder [J]. Food & Function, 2015, 6 ( 12 ): 3729-3736.

[25] GAO W, CHEN F, WANG X, et al. Recent advances in processing food powders by using superfine grinding techniques: A review [J]. Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety, 2020, 19(2): 2222-2255.

[26] HUA M, LU J, QU D, et al. Structure, physicochemical properties and adsorption function of insoluble dietary fiber from ginseng residue: A potential functional ingredient [J]. Food Chemistry, 2019, 286: 522-529.

[27] JOHAR N, AHMAD I, DUFRESNE A. Extraction, preparation and characterization of cellulose fibres and nanocrystals from rice husk [J]. Industrial Crops and Products, 2012, 37(1): 93-99.

[28] YANG H, YAN R, CHEN H, et al. Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis [J]. Fuel, 2006, 86 (12): 1781-1788.

[29] RM A, FV B, SK B, et al. Improved thermo-mechanical properties by the addition of natural fibres in starch-based sustainable biocomposites- science direct [J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2011, 42(1): 30-40.

[30] LIU Y, ZHANG H, YI C, et al. Chemical composition, structure, physicochemical and functional properties of rice bran dietary fiber modified by cellulase treatment [J]. Food Chemistry, 2020, 342(1): 128352.

[31] QI J, WALLACE Y, KINGSLEY G M, et al. Structural and physico-chemical properties of insoluble rice bran fiber: Effect of acid-base induced modifications [J]. RSC Advances, 2015, 5 (97): 79915-79923.

[32] 王志宏, 薛建斌, 平晓丽, 等. 陈皮膳食纤维对亚硝酸盐的吸附作用 [J]. 中国实验方剂学杂志, 2012(8): 92-95. (WANG Z H, XUE J B, PING X L, et al. Research on the absorption of pericarpium citri reticulatae dietary fiber on nitrite [J]. Chinese Journal of Experimental Traditional Medical Formulae, 2012(8): 92-95.

[33] HUI C, GUO X X, SUN P F, et al. Removal of nitrite from aqueous solution by bacillus amyloliquefaciens biofilm adsorption [J]. Bioresource Technology, 2018, 248: 146-152.

[34] 李国亭, 李康丽, 张帅阳, 等. 木质纤维素生物炭对亚甲基蓝和四环素的吸附对比研究 [J]. 江苏农业科学, 2021, 49 ( 18 ): 234-240. (LI G T, LI K L, ZHANG S Y, et al. Comparative study on adsorption of methylene blue and tetracycline by lignocellulosic biochar [J]. Jiangsu Agricultural Sciences, 2021, 49 ( 18 ): 234-240. )

[35] 程明明. 西番莲果皮水不溶性膳食纤维提取、改性及功能特性研究 [D]. 广州: 华南农业大学, 2016. (CHENG M M. Study on extraction, modified and functional features of dietary fiber from passiflora edulis rind [D]. Guangzhou: South China Agricultural University, 2016. )

[36] 李伟伟, 周才琼. 豆渣膳食纤维的改性研究进展 [J]. 食品工业科技, 2018, 39 ( 19 ): 333-338. (LI W W, ZHOU C Q. Research progress of modification of dietary fiber from soybean residue science and technology of food industry [J]. Science and Technology of Food Industry, 2018, 39(19): 333-338. )

[37] JI Z, ZHANG X, LING Z, et al. Tissue specific response of *Miscanthus x giganteus* to dilute acid pretreatment for enhancing cellulose digestibility [J]. Carbohydrate Polymers, 2016: 247-256.

[38] GUO Y, LIU W, WU B, et al. Modification of garlic skin dietary fiber with twin-screw extrusion process and *in vivo* evaluation of Pb binding [J]. Food Chemistry, 2018, 268(DEC.1): 550-557.

[39] LUO X, WANG Q, FANG D, et al. Modification of insoluble dietary fibers from bamboo shoot shell: Structural characterization and functional properties [J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2018, 120: 1461-1467.

[40] GAN J, HUANG Z Y, YU Q, et al. Microwave assisted extraction with three modifications on structural and functional properties of soluble dietary fibers from grapefruit peel [J]. Food Hydrocolloids, 2020, 101: 105549.

[41] KATAL R, BAEI M S, RAHMATI H T, et al. Kinetic, isotherm and thermodynamic study of nitrate adsorption from aqueous solution using modified rice husk [J]. Journal of Industrial & Engineering Chemistry, 2012, 18(1): 295-302.