

壳聚糖改性沸石对蔗糖溶液中酚酸的吸附性能研究

柳富杰, 吴海玲, 韦巧艳, 李大成, 苏龙

(广西科技师范学院食品与生化工程学院, 广西来宾 546119)

摘要: 为了降低制糖过程中蔗汁中酚类化合物的含量, 本研究以壳聚糖和沸石为原料, 通过共沉淀法制备壳聚糖改性沸石, 研究改性前后沸石表面结构和基团的变化, 考察时间、pH 及酚酸初始浓度等因素对改性沸石吸附蔗糖溶液中酚酸吸附效果的影响, 并对吸附动力学模型和吸附等温模型进行初步探讨。扫描电镜结果显示壳聚糖改性后沸石表面更加粗糙, 红外光谱显示改性后复合材料基团发生了改变, 壳聚糖成功地负载到了沸石上。吸附试验结果表明壳聚糖改性可以提高沸石对酚酸的吸附能力, 改性沸石对酚酸吸附的最佳 pH 值为 8.0, 吸附时间为 600 min, 此时酚酸吸附量达到了 33.41 mg/g; 酚酸初始浓度的提高有利于提高吸附效果; 吸附过程符合准二级吸附动力学模型和 Langmuir 等温吸附模型。壳聚糖改性沸石对蔗糖溶液中酚酸吸附效果良好, 是一种有前景的糖用澄清剂。

关键词: 沸石; 壳聚糖; 没食子酸; 酚酸; 吸附

文章编号: 1673-9078(2021)05-180-187

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2021.5.0932

Adsorption of Phenolic Acids from Sucrose Solution on Chitosan Modified Zeolite

LIU Fu-jie, WU Hai-ling, WEI Qiao-yan, LI Da-cheng, SU long

(College of Food and Biochemical Engineering, Guangxi Science and Technology Normal University, Laibin 546199, China)

Abstract: In order to reduce the content of phenolic compounds in sugarcane juice, chitosan modified zeolite was prepared by coprecipitation method with chitosan and zeolite as raw materials. The changes of surface structure and group of zeolite before and after modification were studied, and the effects of time, pH and initial concentration of phenolic acid on adsorption of phenolic acid from sucrose solution by modified zeolite were investigated. The adsorption kinetic model and adsorption isotherm model were discussed. The results of SEM showed that the surface of the modified zeolite was more rough. The results of infrared spectrum showed that the group of the composite was changed after modification, and chitosan was successfully loaded on the zeolite. The results show that chitosan modification could improve the adsorption capacity of phenolic acid on zeolite. The optimal pH value of modified zeolite was 8.0 and the adsorption time was 600 min. The adsorption capacity of phenolic acid reached 33.41 mg/g. The increase of initial concentration of phenolic acid was beneficial to improve the adsorption effect. The adsorption process was agreed to the pseudo second order adsorption kinetic model and Langmuir isothermal adsorption model. Chitosan modified zeolite had a good adsorption effect on phenolic acid in sucrose solution and is a promising clarifying agent for sugar.

Key words: zeolite; chitosan; gallic acid; phenolic acid; adsorption

引文格式:

柳富杰, 吴海玲, 韦巧艳, 等. 壳聚糖改性沸石对蔗糖溶液中酚酸的吸附性能研究[J]. 现代食品科技, 2021, 37(5): 180-187

LIU Fu-jie, WU Hai-ling, WEI Qiao-yan, et al. Adsorption of phenolic acids from sucrose solution on chitosan modified zeolite [J]. Modern Food Science and Technology, 2021, 37(5): 180-187

我国制糖产业主要原料为甘蔗, 在生产白砂糖的

收稿日期: 2020-10-10

基金项目: 广西高校中青年教师基础能力提升项目(2021KY0863); 广西科技基地和人才专项(桂科 AD16450040); 广西高校重点实验室培育(桂教科研[2016]6号)

作者简介: 柳富杰(1990-), 男, 讲师, 研究方向: 糖资源综合利用

通讯作者: 韦巧艳(1985-), 女, 高级实验师, 研究方向: 糖类物质的综合利用

过程中以甘蔗为原料通过压榨工艺得到甘蔗汁, 然后通过澄清工艺除去甘蔗汁中非糖分, 最后在煮糖工段中把甘蔗汁中蔗糖分通过结晶方法结晶生产出白砂糖^[1]。甘蔗汁中存在着大量的酚类物质, 主要是没食子酸、咖啡酸和阿魏酸^[2-5], 酚酸物质的存在会导致产品白砂糖的色值指标升高, 使其质量等级下降。目前甘蔗糖厂主要是在澄清工段中通过亚硫酸法或者碳酸法除去非糖分。亚硫酸法是通过加入二氧化硫和石灰作

为主要澄清剂去除非糖分的一种清净工艺,其具有操作简单、生产成本低和占地面积小等优点,但是亚硫酸法生产出的白砂糖残留着一定量的含硫物质,严重影响产品的质量^[6]。碳酸法是通过加入二氧化碳和石灰作为主要澄清剂的一种清净工艺,其清净效率优于亚硫酸法,但是碳酸法存在成本高且对环境压力大的缺点^[6]。有研究表明碳酸法和亚硫酸法清净工艺对蔗汁中的酚类物质去除效率不高^[7],残余的酚类物质会使糖品色值升高严重影响产品的质量。近年来国内外研究者对蔗汁中酚类色素的去除方法进行了研究,如采用微生物生产的生物澄清剂^[8]、臭氧脱色^[9]、膜分离脱色^[10]、和吸附脱色^[11,12]等。相较于其他方法,吸附法因为其投资少、实用性强和操作简单等特点被认为是最经济有效的方法^[13]。因此,开发一种新型的高效、环保和经济的蔗糖专用澄清剂具有重要的意义。

壳聚糖是几丁质脱乙酰生成的碱性多糖,具有良好的生物相容性、降解性和再生性^[14]。壳聚糖分子具有许多活性位点,其中含有大量羟基和氨基反应基团^[15]。因此,壳聚糖及其衍生物通常作为澄清剂用来清除水中的污染物^[16]。然而,壳聚糖单质在酸性溶液中稳定性差、力学性能差和吸附效率低等缺点限制了其进一步的研究和应用。

近年来研究表明沸石具有带负电的铝氧四面体结构和特殊的多孔骨架,且具有多孔道和比表面积大的特点,可以通过物理吸附和离子交换作用对水中的污染物进行吸附,是一种常用的环境友好型吸附剂^[17]。但是未经改性的沸石作为吸附剂时吸附量不高,需要通过改性提高其吸附性能。将壳聚糖和沸石改性结合,一方面可以有效的利用沸石的多孔骨架作为支撑,克服壳聚糖力学性能差的缺点;另一方面壳聚糖的引入可以有效增加沸石的比表面积和活性位点,提高其吸附能力,以期开发出一种高效和环保的新型蔗糖专用吸附剂。

本研究通过共沉淀法将壳聚糖与沸石结合制备成改性沸石材料以增强沸石的吸附性能,并考察其对甘蔗汁中酚酸的吸附效果。由于甘蔗汁中成分复杂,为了消除其他成分的干扰,采用没食子酸(甘蔗汁中主要酚类色素物质之一)和12%的蔗糖溶液组成模拟甘蔗汁体系,系统的研究壳聚糖改性沸石对模拟甘蔗汁的酚酸的吸附效果和机理。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

壳聚糖,脱乙酰度>85%,浙江一诺生物科技有限

公司;没食子酸,纯度>97%,阿达玛斯(adamas)试剂有限公司;白砂糖,一级,市售;福林酚,西亚试剂有限公司;氢氧化钠,化学纯,大茂化学试剂有限公司;盐酸,化学纯,国药集团化学试剂有限公司;沸石,化学纯,大茂化学试剂有限公司。

主要仪器:722S型可见分光光度计,上海仪电分析仪器有限公司;PHS-3C型pH计,上海智光仪器仪表有限公司;TS-100B型台式恒温振荡器,常州光启试验仪器有限公司;IRAffinity-1s型傅里叶红外光谱仪,日本津岛企业管理(中国)有限公司;SU8010型扫描电子显微镜,日本日立科技有限公司。

1.2 试验方法

1.2.1 吸附材料的制备

在50 mL 2%醋酸溶液中加入2 g壳聚糖并通过磁力搅拌器搅拌至完全溶解,配制成浓度为4% (g/mL)的壳聚糖溶液。在100 mL蒸馏水中加入沸石10 g,搅拌10 min后加入配制好的壳聚糖溶液,继续搅拌30 min。之后以0.1 mol/L NaOH溶液调节溶液pH值至10,调节过程中不断搅拌,并尽可能控制滴速,以避免大体积胶态沉淀的形成。反应结束后继续搅拌30 min。待冷却至30℃后加入10 mL浓度为2.5%的戊二醛,在30℃下交联24 h。交联结束后通过抽滤得到产品,用蒸馏水将产品的pH值冲洗至7.0左右,最后于60℃下烘干得到壳聚糖改性沸石。

1.2.2 酚酸检测方法^[16]

用分析天平准确称取0.110 g±0.001 g一水合没食子酸标品,以12%蔗糖溶液定容至100 mL,配置成1000 µg/mL没食子酸标准溶液。分别移取1.0 mL、2.0 mL、3.0 mL、4.0 mL、5.0 mL没食子酸标准溶液至100 mL容量瓶,以蔗糖溶液定容至100 mL,摇匀,配制成10 µg/mL、20 µg/mL、30 µg/mL、40 µg/mL、50 µg/mL的没食子酸溶液。

用移液管分别移取不同浓度的没食子酸溶液、蔗糖溶液(作空白对照用)和待测液各1 mL于试管中,在每个试管中分别加入5.0 mL 10%的福林酚试剂,摇匀反应3~8 min,加入4.0 mL 7.5%的碳酸钠溶液,摇匀。室温放置60 min。用10 mm比色皿,在765 nm波长下用分光光度计测定吸光度,得到12%糖液中没食子酸标准曲线。

1.2.3 吸附容量的计算

吸附试验结束后取出锥形瓶并以滤纸过滤得到滤液,取滤液测定吸光度后按式(1)计算吸附容量,按式(2)计算吸附率。

$$q = \frac{V(C_0 - C)}{m} \quad (1)$$

$$\eta = \frac{(C_0 - C)}{C_0} \times 100\% \quad (2)$$

其中: C_0 为吸附前酚酸初始浓度, g/L; C 为吸附后酚酸初始浓度, g/L; q 为吸附剂对酚酸的吸附量, mg/g; V 为加入的酚酸蔗糖溶液的体积, L; m 为所加入吸附剂的质量, g。 η 为吸附剂对酚酸的吸附率, %。

1.3 沸石和壳聚糖改性沸石表面微观形貌和

红外光谱表征

扫描电子显微镜表征方法: 对沸石和壳聚糖改性沸石材料在进行喷金操作后通过扫描电子显微镜在不同放大倍数下观测其表面微观结构。红外光谱表征方法: 利用 KBr 对沸石和壳聚糖改性沸石材料压片后通过红外光谱仪对样品结构进行表征。

1.4 不同因素对改性沸石吸附酚酸效果的影响

1.4.1 pH 对改性沸石吸附酚酸效果的影响

移取不同 pH 值 (5.0、6.0、7.0、8.0 和 9.0) 的浓度为 30 mg/L 酚酸蔗糖溶液 30 mL, 加入至带胶塞锥形瓶中。分别加入 0.03 g 改性沸石, 于恒温水浴振荡器中设置温度为 30 °C, 振荡频率为 200 r/min, 恒温振荡 600 min, 每个 pH 值做三组平行实验。振荡结束后取出锥形瓶并以滤纸过滤得到滤液, 取滤液测定并计算吸附量和吸附率。

1.4.2 时间对改性沸石吸附酚酸效果的影响

配制 30、40 和 50 mg/L 的酚酸蔗糖溶液, 调节 pH 值至 8.0。移取 30 mL 酚酸蔗糖溶液至带胶塞锥形瓶中, 加入 0.03 g 改性沸石, 于恒温水浴振荡器中设置温度为 30 °C, 振荡频率为 200 r/min, 恒温振荡 10、20、30、40、50、60、70、90、120、180、240、360、480、600、720 和 840 min, 每个时间值做三组平行实验。振荡结束后取出锥形瓶并以滤纸过滤得到滤液, 取滤液测定并计算吸附量和吸附率。

1.4.3 初始浓度对改性沸石吸附酚酸效果的影响

配制浓度分别为 20 mg/L、30 mg/L、40 mg/L、50 mg/L、60 mg/L 和 70 mg/L 的酚酸蔗糖溶液, 调节 pH 值至 8.0。移取不同浓度 30 mL 的酚酸蔗糖溶液至带胶塞锥形瓶中, 加入 0.03 g 改性沸石, 于恒温水浴振荡器中设置温度为 30 和 50 °C, 振荡频率为 200 r/min, 恒温振荡 600 min, 每个浓度做三组平行实验。振荡结束后取出锥形瓶并以滤纸过滤得到滤液, 取滤

液测定并计算吸附量和吸附率。

1.5 吸附动力学研究

本文所采用的准一级动力学模型见式 (3), 所采用的准二级动力学模型见式 (4), 所采用的颗粒内扩散模型见式 (5)。

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (3)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (4)$$

$$q_t = k_d t^{1/2} + c \quad (5)$$

式中: q_t 是时间 t (min) 时刻的吸附量, 单位为 (mg/g); q_e 为平衡时吸附量, 单位为 (mg/g); k_1 为准一级动力学吸附速率常数, 单位为 (min^{-1}); k_2 为准二级动力学吸附速率常数 $\text{g}/(\text{mg} \cdot \text{min})$; k_d 为颗粒内扩散速率常数, 单位为 $\text{mg}/(\text{g} \cdot \text{min}^{1/2})$, c 为边界层的厚度。

1.6 等温吸附线研究

本文采用的 Langmuir 等温吸附方程见式 (6), Freundlich 等温吸附方程见式 (7)。

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_m} + \frac{1}{q_m k_L} \quad (6)$$

$$\ln q_e = \ln k_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (7)$$

式(6)和(7)中: C_e 是壳聚糖改性沸石吸附酚酸达到平衡时吸附质的浓度, 单位为 mg/g; q_m 是壳聚糖改性沸石对酚酸的吸附达到饱和时的吸附量, 单位为 mg/g; q_e 是壳聚糖改性沸石对酚酸的吸附平衡时的吸附量, 单位为 mg/g; k_L 是 Langmuir 方程式的常数; k_F 是 Freundlich 方程式的常数; $1/n$ 为 Freundlich 方程式的特征常数。

1.7 数据处理

每个样品设置三个平行样测定和分析, 采用 Originpro 2018 和 SPSS 18.0 软件进行数据分析, 测定结果以平均值和其标准差进行表示。

2 结果与分析

2.1 改性沸石的表征

2.1.1 红外光谱表征

红外光谱是常用的材料表征方法, 通过红外表征可以获得物质分子上的化学键和官能团的信息。通过红外光谱对沸石和壳聚糖改性沸石进行表征, 探索改性前后沸石官能团的变化, 结果见图 1。壳聚糖的红

外谱图上, 3440 cm^{-1} 上的吸收峰是由羟基 (O-H) 和胺基 (N-H_2) 伸缩震动引起的^[18], 2920 cm^{-1} 上是吡喃糖环上 CH_2 的震动峰。谱图中在 1656 cm^{-1} 、 1589 cm^{-1} 和 1389 cm^{-1} 上的吸收峰分别是由壳聚糖糖上的 NH-C=O 、 N-H_2 和 C-O-C 官能团偏振引起的^[19]。在沸石的红外谱图上, 1090 cm^{-1} 附近的吸收峰是由 Si-O-Si 和 Al-O-Al 键的反对称伸缩震动引起的, 3440 cm^{-1} 上的特征峰与羟基 (O-H) 的震动有关^[20]。改性后, $2973\sim 3679\text{ cm}^{-1}$ 上的特征峰 (O-H 和 N-H_2) 震动增强, 这是因为改性引入的壳聚糖的极性基团引起的; 沸石改性后在 2920 cm^{-1} 上出现的 CH_2 的特征峰, 是壳聚糖上的 CH_2OH 基团的 CH_2 引起的, 这些变化都说明改性后壳聚糖成功的接入到沸石上。

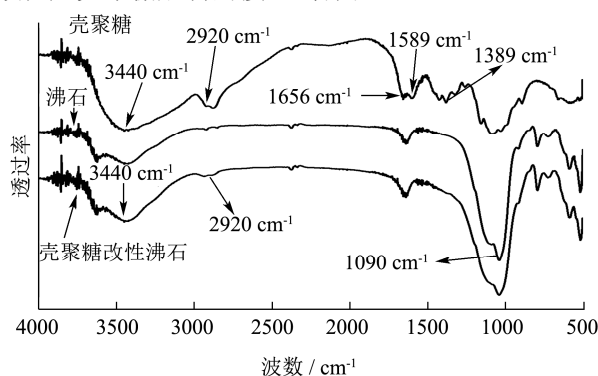


图1 沸石与壳聚糖改性沸石的 FT-IR 图

Fig.1 FT-IR spectra of zeolites and chitosan modified zeolites

2.1.2 SEM 表征

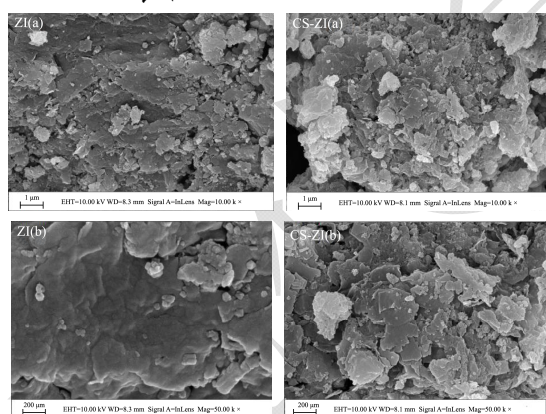


图2 沸石 (Zl) 与壳聚糖改性沸石 (CS-Zl) 的 SEM 图

Fig.2 SEM of zeolites (Zl) and chitosan modified zeolites (CS-Zl)

扫描电镜 (SEM) 是常用的表征物质表面微观形态的表征方法, 图 2 为沸石 (Zl) 和壳聚糖改性沸石 (CS-Zl) 的 SEM 结果。从图 Zl(a) 和 Zl(b) 可知未改性的沸石表面较光滑平整, 纳米小颗粒较少。CS-Zl(a) 和 CS-Zl(b) 为改性沸石的 SEM 图, 通过共沉淀法把壳聚糖引入沸石表面后, 壳聚糖小颗粒附着在沸石表面上使得改性沸石表面变得粗糙不平。改性后沸石较未

改性沸石的表面粗糙, 比表面积增加, 从而增大了对酚酸的吸附能力; 另一方面沸石表面壳聚糖小颗粒的存在增加了表面羟基和胺基的数量^[21], 从而增强其对蔗糖溶液中酚酸的吸附能力, 这与 2.1.1 的红外表征结果相符。

2.2 不同因素对改性沸石吸附酚酸效果的影响

2.2.1 pH 对改性沸石吸附酚酸效果的影响

如图 3 所示, 溶液的 pH 值对改性沸石的表面电荷和溶液中酚酸的理化性质有着显著的影响, pH 值是研究物质吸附性能的重要参考因素之一^[22]。如图 3 所示 pH 值从 5.0 升高到 8.0, 吸附量从 7.78 mg/g 上升到 33.41 mg/g , 吸附率从 13.73% 提高到 67.04%, pH 值继续提高到 9.0, 吸附量和吸附率变化都不大。羧基 ($-\text{COOH}$) 解离常数 (pKa) 约为 4.3^[23], 在 pH 值为 5.0~9.0 范围内时, 酚酸中的羧基 ($-\text{COOH}$) 会解离并形成带负电的 $-\text{COO}^-$ 基团, 同时壳聚糖改性沸石上的壳聚糖所带的氨基液会被质子化形成带正电的 NH_3^+ 。这些基团变化都使得改性沸石与酚酸之间静电力增强, 使得试验中溶液 pH 值从 5.0 提高到 8.0 的过程中吸附量提高, 继续提高到 9.0 吸附量变化不大, 可能是因为吸附剂吸附量已达到饱和状态。因此, 壳聚糖改性沸石对酚酸的最佳吸附 pH 值为 8.0, 后续的吸附试验选择 pH 值为 8.0。

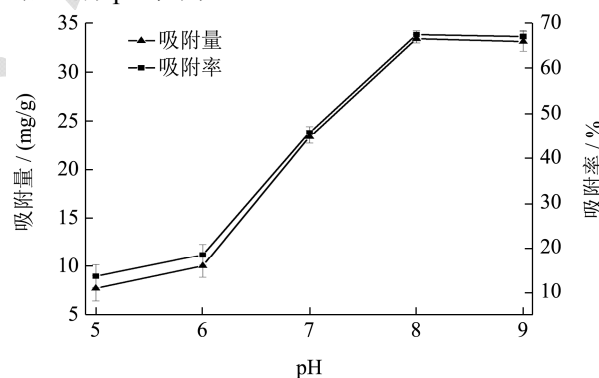


图3 pH 对改性沸石吸附酚酸的影响

Fig.3 Effect of pH on adsorption of phenolic acids on Modified Zeolites

2.2.2 时间对改性沸石吸附酚酸效果的影响

由图 4 可知, 在不同浓度的酚酸条件下, 改性沸石对酚酸的吸附量和吸附率均随着吸附时间的增加而升高。在酚酸浓度为 30 mg/L 、 40 mg/L 和 50 mg/L 的蔗糖溶液中改性沸石达到吸附平衡时吸附量分别为 22.64 mg/g 、 28.89 mg/g 和 33.38 mg/g , 吸附率分别为 75.49%、72.30% 和 66.56%, 这可能是因为酚酸溶液初始浓度较高时, 溶液中单位体积的酚酸浓度增大, 吸附动力增加, 吸附量增大, 但是由于吸附剂吸附位

点有限,所以吸附率下降。在前 120 min, 吸附速率较快, 吸附曲线较陡, 120~600 min 吸附速率变慢, 曲线较平缓, 600 min 后达到吸附平衡^[24]。这是因为吸附开始时酚酸浓度较高, 改性沸石上吸附位点较多, 所以前 120 min 吸附速率较快。随着吸附的进行, 部分酚酸被吸附到改性沸石上, 蔗糖溶液中酚酸浓度减少, 改性沸石上部分吸附位点被占据, 吸附动力减小, 所以吸附速率降低, 到 600 min 后达到饱和, 继续增长吸附时间, 吸附量变化不大, 吸附平衡时间为 600 min, 后续吸附试验时间选择 600 min。

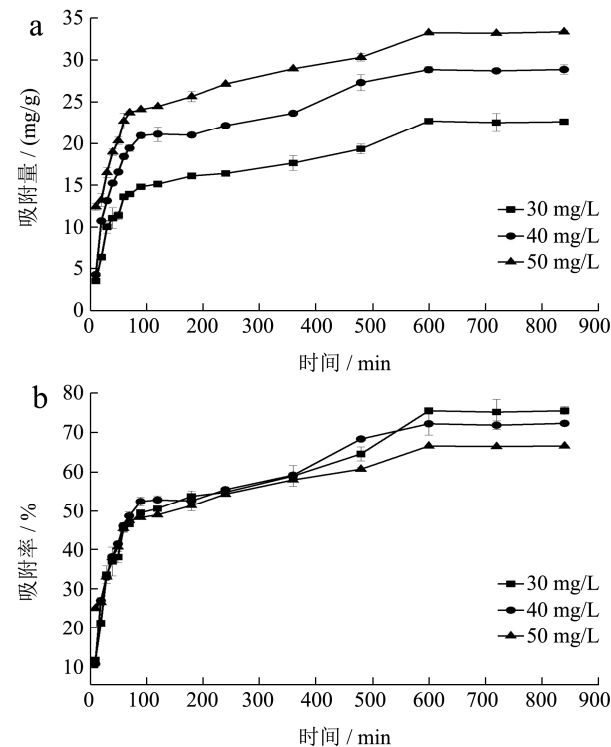


图4 时间对改性沸石吸附酚酸的影响

Fig.4 Effect of time on adsorption of phenolic acid on Modified Zeolite

2.2.3 初始浓度对改性沸石吸附酚酸效果的影响

如图5所示, 30℃下, 溶液中酚酸浓度从 20 mg/L 提高到 70 mg/L 的过程中, 壳聚糖改性沸石对酚酸的吸附容量呈现增加的趋势, 从 13.93 mg/g 提高到 39.14 mg/g; 吸附率呈现下降的趋势, 从 79.64%降低到 59.67%。可能是因为随着酚酸浓度的提高, 溶液中单

位体积的酚酸浓度增大, 吸附推动力增大, 吸附量增大; 但是改性沸石吸附位点有限, 随着酚酸初始浓度的提高, 吸附平衡后酚酸浓度也在提高, 导致了吸附率的下降。温度从 30℃提高到 50℃, 吸附量和吸附率升高, 这可能时因为温度升高一方面有利于酚酸的电离, 提高酚酸的电负性, 使得酚酸与吸附剂之间的静电力增加; 另一方面加速酚酸在溶液中的运动速度, 加速了酚酸与吸附剂的吸附位点的结合^[24], 从而有效提高了吸附量。

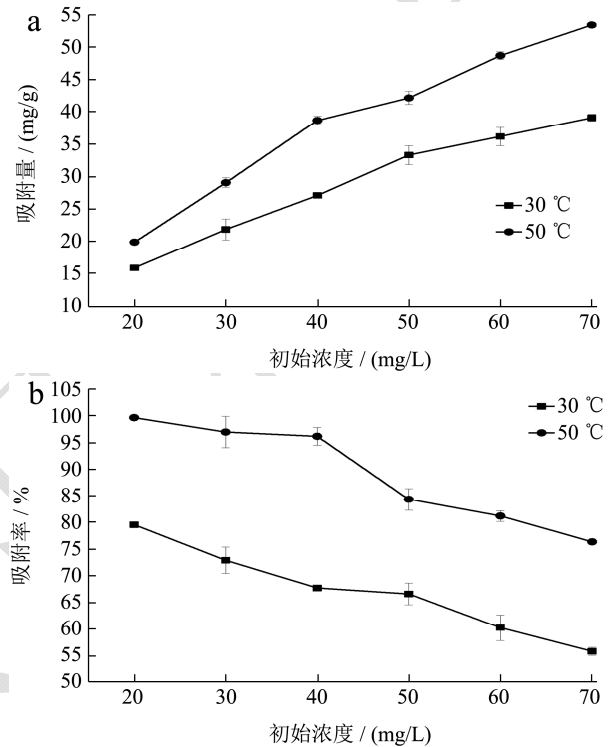


图5 初始浓度对改性沸石吸附酚酸的影响

Fig.5 Effect of initial concentration on adsorption of phenolic acid on Modified Zeolite

2.2.4 吸附动力学研究

吸附动力学是研究吸附过程中吸附容量随吸附时间变化的趋势曲线, 是探索吸附机理的重要工具。本文使用目前最常用的吸附动力学模型准一级动力学、准二级动力学和颗粒内扩散模型对试验数据进行分析研究。通过 2.2.2 试验数据进行吸附动力学拟合, 拟合结果见图 6、图 7 和表 1。

表 1 吸附动力学方程拟合参数

Table 1 Fitting parameters of adsorption kinetic equation

浓度/(mg/L)	$q_{e\text{exp}}/(\text{mg/g})$	准一级动力学			准二级动力学			颗粒内扩散	
		k_1	q_{1e}	R^2	k_2	q_{2e}	R^2	k_d	R^2
30	22.73	0.0062	17.63	0.829	7.20×10^{-4}	23.36	0.985	0.6519	0.858
40	28.89	0.0077	22.12	0.818	7.75×10^{-4}	30.12	0.992	0.8056	0.818
50	33.38	0.0066	21.04	0.8788	7.82×10^{-4}	34.01	0.995	0.8019	0.879

表2 等温吸附线拟合参数

Table 2 Fitting parameters of isotherm adsorption line

温度/°C	Langmuir			Freundlich		
	k_L	q_m	相关系数 R^2	k_F	n	相关系数 R^2
30	0.096	52.08	0.9908	8.847	2.180	0.9882
50	1.403	53.19	0.9872	359.896	5.886	0.9488

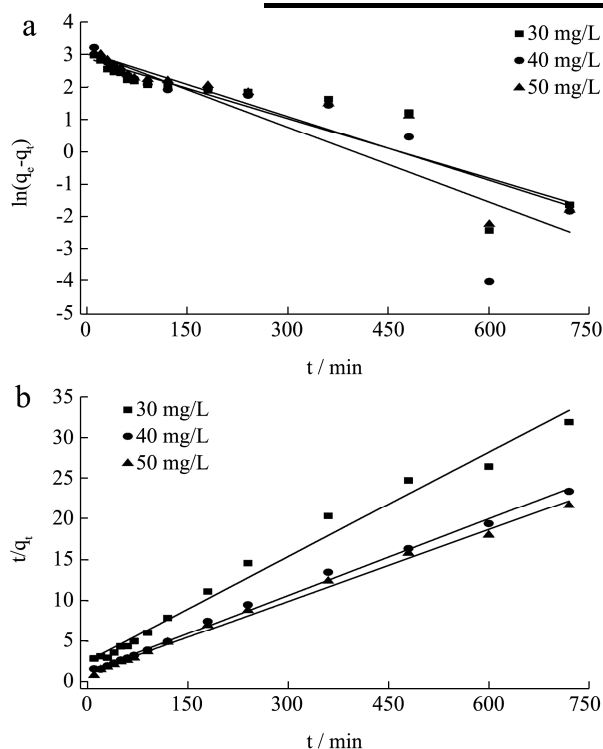


图6 准一级动力学 (a) 和准二级动力学 (b) 方程拟合

Fig.6 Fitting of quasi first order kinetic equation and quasi second order kinetic equation

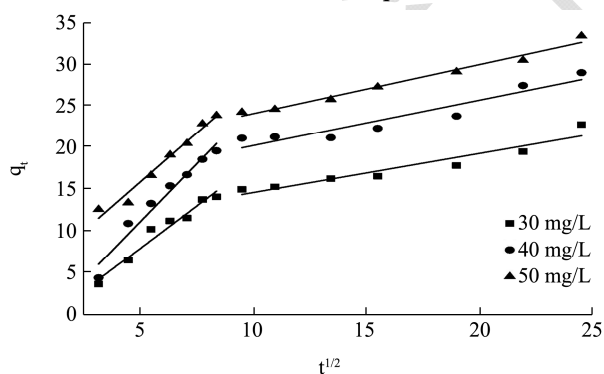


图7 颗粒内扩散方程拟合

Fig.7 Fitting of diffusion equation in particles

从图6和表1可知, 酚酸浓度为30、40和50 mg/L的吸附过程准二级动力学方程拟合的相关系数 (R^2) 分别为0.985、0.992和0.995, 均比准一级动力学方程拟合的相关系数 (R^2) 高, 且准二级动力学方程拟合的得到的 q_{2e} 分别为23.36、30.12和34.01 mg/g, 与实际值22.73、28.89和33.38 mg/g更接近, 所以准二级动力学模型更能准确的描述壳聚糖改性沸石对蔗糖溶

液中酚酸的吸附, 表明吸附过程同时存在着化学吸附和物理吸附^[25]。图7为颗粒内扩散动力学方程拟合图。由图可知, 酚酸在改性沸石上的吸附分为两段, 前半段吸附速率较快, 拟合的直线较陡, 后半段吸附速率降低, 拟合的直线较平缓, 显示出偏离直线的多层线性关系。结果表明吸附过程中存在着颗粒内扩散, 但是内扩散并不是影响吸附速率的唯一因素^[26]。

2.2.5 等温吸附线研究

通过等温吸附线模型的拟合可以进一步揭示改性沸石对蔗糖溶液中酚酸的吸附机理。本文采用目前最常用的Langmuir和Freundlich等温吸附模型^[27]进行研究。通过2.2.3的试验数据进行等温吸附线拟合, 得到结果见表2。如表2所示, Langmuir的拟合方程的相关系数 (R^2) 比Freundlich的大, Langmuir等温吸附模型更能准确的解释酚酸在改性沸石上的吸附过程。酚酸在壳聚糖改性沸石通过单层吸附进行吸附^[28]。通过参数 q_m 可知提高温度有利于提高吸附量, 说明升温有利于吸附的进行, 这与试验结果相符合。Freundlich方程式的特征常数 n 越大, 代表吸附剂的吸附性能越好^[29]。表2中 $n > 2$, 说明改性沸石可以很好的对酚酸进行吸附。 k_F 越大, 代表吸附改性沸石对酚酸的吸附能力越强, 表中温度提高, k_F 随着增大^[2], 说明升温有利于增强改性沸石的吸附性能, 与试验结果相符。

3 结论

蔗汁中酚类物质在制糖过程中会形成深色的色素物质, 使得成品糖的色值升高, 降低产品的品质。本试验以壳聚糖和沸石为原料, 通过共沉淀法制备壳聚糖改性沸石, 使用扫描电镜和红外光谱对改性沸石进行表征, 以壳聚糖改性沸石对蔗糖溶液中的酚酸进行了吸附研究。扫描电镜结果显示壳聚糖改性沸石相较沸石表面更粗糙, 红外光谱显示改性后复合材料基团发生了改变, 表征结果证明壳聚糖成功的负载到了沸石上。吸附试验结果表明壳聚糖改性沸石对酚酸的吸附量达到了33.41 mg/g, 改性沸石对蔗糖溶液中酚酸吸附的最佳pH值为8.0, 时间为600 min; 吸附过程符合准二级吸附动力学方程和Langmuir等温吸附模型。本研究对于改性沸石在甘蔗汁中酚酸吸附处理

具有一定的实际意义。

参考文献

- [1] 张昆华.甘蔗-柠檬复合饮料的研究[D].南宁:广西大学, 2019
ZHANG Kun-hua. Study on sugarcane lemon compound beverage [D]. Nanning: Guangxi University, 2019
- [2] Fan S L, Huang Z Q, Zhang Y J, et al. Magnetic chitosan-hydroxyapatite composite microspheres: preparation, characterization, and application for the adsorption of phenolic substances [J]. Bioresource Technology, 2019, 274: 48-55
- [3] Yi Z, Chen M S, Zhao Z G, et al. The antibiotic activity and mechanisms of sugarcane (*Saccharum officinarum* L.) bagasse extract against food-borne pathogens [J]. Food Chemistry, 2015, 185: 112-118
- [4] Zheng R, Su S, Li J B, et al. Recovery of phenolics from the ethanolic extract of sugarcane (*Saccharum officinarum* L.) bagasse and evaluation of the antioxidant and antiproliferative activities [J]. Industrial Crops & Products, 2017, 107: 360-369
- [5] Zheng R, Su S, Zhou H F, et al. Antioxidant/antihyperglycemic activity of phenolics from sugarcane (*Saccharum officinarum* L.) bagasse and identification by UHPLC-HR-TOFMS [J]. Industrial Crops & Products, 2017, 101: 104-114
- [6] 李慰霞.镁盐在糖汁澄清脱色中的应用研究[D].柳州:广西科技大学,2019
LI W X. Study on the application of magnesium salt in clarification and decolorization of sugar juice [D]. Liuzhou: Guangxi University of Science and Technology, 2019
- [7] 何惠欢,梁贤慧,陆登俊.蔗汁澄清过程各种酚类含量变化的研究[J].食品科技,2015,40(5):105-109
HE Hui-huan, LIANG Xian-hui, LU Deng-jun. Study on the changes of phenolic content in sugarcane juice clarification process [J]. Food Science and Technology, 2015, 40(5): 105-109
- [8] Lou Y Q, Liu C, Abbasi A M, et al. Screening of bioflocculant - producing bacteria and its application in clarification process of sugarcane juice [J]. International Sugar Journal, 2016, 118(1405) : 34-40
- [9] Rodrigues R, Sperandio L C C, Andrade C M G. Investigation of color and turbidity in the clarification of sugarcane juice by ozone [J]. Journal of Food Process Engineering, 2018, 41(3): 1-11
- [10] Nene S, Kaur S, Sumod K, et al. Membrane distillation for the concentration of raw cane-sugar syrup and membrane clarified sugarcane juice [J]. Desalination, 2002, 147(1): 157-160
- [11] 程昊,孙黎明,唐婷范,等.多孔硅酸镁的表征及其对糖汁中没食子酸的吸附[J].食品工业科技,2020,41(9):8-13
CHENG Hao, SUN Li-ming, TANG Ting-fan, et al. Characterization of porous magnesium silicate and its adsorption to gallic acid in sugar juice [J]. Food Industry Science and Technology, 2020, 41(9): 8-13
- [12] Chai B H, Meng H C, Zhao Z G, et al. Removal of color compounds from sugarcane juice by modified sugarcane bagasse: equilibrium and kinetic study [J]. Sugar Tech, 2016, 18: 317-324
- [13] Z-Flores E, Abatal M, Bassam A, et al. Modeling the adsorption of phenols and nitrophenols by activated carbon using genetic programming [J]. Journal of Cleaner Production, 2017, 161(9): 860-870
- [14] Song Z Y, Hu Y D, Qi L K, et al. An effective and recyclable deproteinization method for polysaccharide from oyster by magnetic chitosan microspheres [J]. Carbohydrate Polymers, 2018, 195: 558-565
- [15] Ramasamy P, Subhapradha N, Thinesh T, et al. Characterization of bioactive chitosan and sulfated chitosan from *Doryteuthis singhalensis* (Ortmann, 1891) [J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2017, 99: 682-691
- [16] 周友全,唐婷范,程昊,等.壳聚糖对蔗糖溶液中单宁酸的吸附性能研究[J].食品工业科技,2020,41(3):12-15,21
ZHOU You-quan, TANG Ting-fan, CHENG Hao, et al. Study on the adsorption properties of chitosan for tannic acid in sucrose solution [J]. Science and Technology of Food Industry, 2020, 41(3): 12-15, 21
- [17] 王静,孙美乔.壳聚糖改性沸石吸附性能的影响因素研究[J].供水技术,2019,13(2):6-9
WANG Jing, SUN Mei-qiao. Study on influencing factors of adsorption performance of chitosan modified zeolite [J]. Water Supply Technology, 2019, 13(2): 6-9
- [18] Aswin I, Viswanathan N. Development and reuse of amine-grafted chitosan hybrid beads in the retention of nitrate and phosphate [J]. Journal of Chemical and Engineering Data, 2018, 63(1): 147-158
- [19] Akyuz L, Kaya M, Koc B, et al. Diatomite as a novel composite ingredient for chitosan film with enhanced physicochemical prop-erties [J]. International Journal of

- Biological Macromolecules, 2017, 105: 1401-1411
- [20] Zhu L J, Lv X F, Tong S Y, et al. Modification of zeolite by metal and adsorption desulfurization of organic sulfide in natural gas [J]. Journal of Natural Gas Science and Engineering, 2019, 69: 1-9
- [21] Ying Ji, Xun Lin, Jicheng Yu. Preparation and characterization of oxidized starch-chitosan complexes for adsorption of procyanidins [J]. LWT-Food Science and Technology, 2020, 117: 1-7
- [22] Cheng W P, Wei G, Cui X Y, et al. Phenol adsorption equilibrium and kinetics on zeolite X/activated carbon composite [J]. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 2016, 62: 192-198
- [23] Xing R, Hu S, Chen X, et al. Graphene-sensitized microporous membrane/solvent microextraction for the preconcentration of cinnamic acid derivatives in *Rhizoma typhonii* [J]. Journal of Separation science, 2015, 37(17): 2307-2313
- [24] Song X R, Chai Z H, Zhu Y, et al. Preparation and characterization of magnetic chitosan-modified diatomite for the removal of gallic acid and caffeic acid from sugar solution [J]. Carbohydrate Polymers, 2019, 274: 48-55
- [25] 胡超,王有宁,郑足红,等.蒙脱石-壳聚糖复合物对磷吸附性能的研究[J].农业环境科学学报,2017,36(10):2086-2091
- HU Chao, WANG You-ning, ZHENG Zu-hong, et al. Study on phosphorus adsorption properties of montmorillonite chitosan complex [J]. Journal of Agricultural Environmental Sciences, 2017, 36(10): 2086-2091
- [26] 李桥.生物炭紫外改性及对 VOCs 气体吸附性能与机理研究[D].重庆:重庆大学,2016
- LI Qiao. UV modification of biochar and its adsorption performance and mechanism for VOCs [D]. Chongqing: Chongqing University, 2016
- [27] 邓起东,唐婷范,田玉红,等.壳聚糖对天冬酰胺的吸附性能研究[J].食品研究与开发,2019,40(1):46-50
- DENG Qi-dong, TANG Ting-fan, TIAN Yu-hong, et al. Study on the adsorption properties of chitosan for asparagine [J]. Food Research and Development, 2019, 40(1): 46-50
- [28] 王佳员,王运,杜保保,等.镁改性蒙脱土/纤维素复合凝胶的制备及对磷酸盐的吸附性能[J].材料导报,2019,33(12): 2076-2083
- WANG Jia-yuan, WANG Yun, DU Bao-bao, et al. Preparation of magnesium modified montmorillonite/cellulose composite gel and its adsorption capacity for phosphate [J]. Material Guide, 2019, 33(12): 2076-2083
- [29] 刘杰,朱宗强,朱义年,等.白果壳遗态 Fe/C 复合材料对水中磷的吸附特征[J].环境科学研究,2019,32(7):1239-1249
- LIU Jie, ZHU Zong-qiang, ZHU Yi-nian, et al. Adsorption characteristics of phosphorus in water by residual Fe/C composite of ginkgo shell [J]. Environmental Science Research, 2019, 32(7): 1239-1249

(上接第 159 页)

- [24] Kong F, Tang J, Rasco B, et al. Kinetics of salmon quality changes during thermal processing [J]. Journal of Food Engineering, 2007, 83(4): 510-520
- [25] Rao M A, Rizvi S S H. Engineering Property of Foods [M]. New York: Marcel Dekker Press, 1986: 61-70
- [26] Christian B, Gustavo F, Vilella, et al. Comparison of methods for measuring shear force and sarcomere length and their relationship with sensorial tenderness of longissimus muscle in beef [J]. Journal of Texture Studies, 2020, 51(2): 252-262
- [27] Sun X B, Huang J C, Li T T, et al. Effects of preslaughter shackling on postmortem glycolysis, meat quality, changes of water distribution, and protein structures of broiler breast meat [J]. Poultry Science, 2019, 98(9): 4212-4220
- [28] Sreenath P G, Abhilash S, Ravishanka C N, et al. Standardization of process parameters for ready-to-eat shrimp curry in tin-free steel cans [J]. Journal of Food Processing and Preservation, 2008, 32: 247-269
- [29] Ovissipour A, Rasco B, Sablani S S, et al. Kinetics of quality changes in whole blue mussel (*Mytilus edulis*) during pasteurization [J]. Food Research International, 2013, 53(1): 141-148
- [30] Pathare P B, Roskilly A P. Quality and energy evaluation in meat cooking [J]. Food Engineering Reviews, 2016, 8(4): 435-447