

大孔树脂对甘蔗糖蜜色素的 吸附性能和动力学

张新林¹, 龙 为¹, 于淑娟¹, 杨永军², 朱思明¹

(1. 华南理工大学轻工研究所, 广东广州 510640;

2. 新疆绿翔糖业有限责任公司, 新疆塔城 834600)

摘要: 探究了大孔树脂对糖蜜色素的吸附性能及动力学。本文采用静态法考察了5种树脂对甘蔗糖蜜的脱色及再生特性。结果表明, 大孔离子交换树脂D750具有最高的脱色性能和较好的再生性能。单因素实验结果表明, D750对100 mL IU₅₆₀约13500, 锤度约12 °Bx的糖浆脱色的最优工艺条件为树脂用量10 g、时间6 h、温度60 °C和糖蜜pH7.04, 此时脱色率为86.90%。进一步地吸附性能和动力学研究结果表明, D750对甘蔗糖蜜脱色过程符合Freundlich方程, 脱色过程的吸附动力学符合颗粒扩散模型, 扩散速率常数为0.09 min⁻¹。

关键词: 吸附动力学, 吸附性能, 吸附等温线, 树脂, 糖蜜

Adsorption performance and kinetics of macroporous resin on sugarcane molasses pigments

ZHANG Xin-lin¹, LONG Wei¹, YU Shu-juan¹, YANG Yong-jun², ZHU Si-ming¹

(1. Research Institute of Light Industry and Chemical Engineering, South China University of Technology,
Guangzhou 510640, China;

2. Xinjiang Green Xiang Sugar Industry Co., Ltd., Tacheng 834600, China)

Abstract: In order to probe the adsorption properties and dynamics of macroporous resin on sugarcane molasses pigments, the decolorization and regeneration performance of five types of macro-porous resin on sugarcane molasses was compared using a static method. As a result, a macro-porous and ion-exchanging resin D750 was the best. The effect of resin usage, processing time, adsorption temperature and the pH of molasses on decolorization efficiency was also researched. The optimized syrup-decolorizing technology conditions of resin D750 was as follows: resin usage 10 g, processing time 6 h, adsorption temperature 60 °C and pH7.04. The usage, IU₅₆₀ and brix of molasses was 100 mL, 13500 and 12 °Bx, respectively. Decolorization rate was 86.90% under the optimized technology conditions. Further research results of adsorption performance and kinetics showed that the adsorption isotherm of D750 complied with the Freundlich equation. Moreover, the adsorption kinetics of D750 was consistent with the particle diffusion model with 0.09 min⁻¹ diffusion rate constant.

Key words: adsorption kinetics; adsorption performance; adsorption isotherm; resin; molasses

中图分类号: TS244⁺2

文献标识码: A

文章编号: 1002-0306(2015)22-0111-05

doi: 10.13386/j.issn1002-0306.2015.22.014

制糖生产过程中由于酶促褐变、非酶促褐变、微生物活动、高温、美拉德反应、预灰处理和原料本身的原因产生大量色素类非糖分, 包括酚类色素、焦糖色素、美拉德色素和己糖碱性降解色素等, 影响成品糖的产量和质量^[1]。这些色素具有高附加值, 其中焦糖色素广泛应用于酿造、焙烤、糖果、饮料等行业, 作

为食品添加剂, 具有色、香、味的强化功能且食用安全^[2]。美拉德色素和酚类色素则具有抗氧化作用, 同时还具有耐高温等特点^[3]。

制糖工业常用的脱色方法有活性炭吸附法、膜分离法、真菌漂白法、树脂法等^[4-5]。其中, 活性炭吸附法和膜分离法用于制糖脱色单元成本较高; 真菌漂

收稿日期: 2015-02-05

作者简介: 张新林(1989-), 男, 硕士研究生, 研究方向: 制糖综合利用, E-mail: scut_sparkler@163.com。

* 通讯作者: 朱思明(1976-), 男, 博士, 教授, 主要从事制糖工厂综合利用方面的研究, E-mail: lfszmzhu@scut.edu.cn。

基金项目: 国家自然科学基金项目(U1203183); 广东省科技计划项目(2013B020310006、2014A020209019和2015A020210039); 华南理工大学中央高校基本科研业务费专项资金资助项目(2014ZZ0050)。

白法不能直接用于制糖脱色过程,且脱色效果有限;树脂法相比活性炭法和膜分离法更经济,具有较高的脱色性能,相比其他方法,树脂法用于制糖脱色更具可行性。树脂用于糖浆脱盐或色层分离可以提高糖分回收率,降低工艺损失^[5]。树脂用于制糖脱色的主要依据在于离子交换和大孔吸附。制糖过程中的色素按极性分类可分为高、中、低三种极性色素,据文献报道,脱色过程中仍有18%(质量分数)的弱极性和非极性色素尚未分离^[6],原因在于科技工作者普遍关注树脂脱色过程的离子交换作用,而忽略或不重视树脂的大孔吸附作用。

本文旨在关注树脂材料的新发展,在研究组近20年工作基础上,考察大孔离子交换树脂对糖浆的脱色规律,既关注树脂的吸附和离子交换作用,又关注不同极性色素的分离,研究其吸附性能和动力学,为分离不同极性的制糖色素、获取高附加值的色素物质打下基础。

1 材料与方 法

1.1 材料与仪器

糖蜜 广东省翁源县茂源糖业有限公司提供;树脂201×7、SD300、D730、D750和D202 杭州争光树脂有限公司提供;盐酸、氢氧化钠和氯化钠 天津市致远化学试剂有限公司,分析纯;再生剂 12%氯化钠和0.5%氢氧化钠,自配。

TU-1901型紫外可见分光光度计 北京普析通用仪器有限责任公司;SHA-BA型水浴恒温振荡器 金坛市宏华仪器厂;CS101-AB型电热鼓风干燥箱 上海仪器仪表有限公司;BSA124S型分析天平 赛多利斯科学仪器(北京)有限公司;FE20实验室pH计 梅特勒-托利多仪器(上海)有限公司。

1.2 实验方法

1.2.1 树脂和糖蜜的预处理 树脂使用前按厂家提供方法预处理,具体的操作步骤为:将树脂置于烧杯中,用蒸馏水洗至洗出液澄清无气泡和杂质,其次用约2 BV(树脂体积,下同)的10%的氯化钠浸泡24 h,然后用约2 BV的95%乙醇处理2 h,再分别用2 BV的4%的盐酸和2 BV的4%氢氧化钠各处理5 h,每次处理后都用蒸馏水洗至中性,过滤后备用。

将糖蜜稀释2倍,经0.45 μm微孔滤膜过滤器过滤后备用。使用前再将经过处理的糖蜜稀释5倍,稀释后的糖蜜IU₅₆₀约为13500,锤度约为12 °Bx。

1.2.2 树脂的筛选

1.2.2.1 树脂脱色效果的比较 取经过预处理的树脂201×7、SD300、D730、D750和D202各5 g,分别装入250 mL带塞的锥形瓶,加入经过预处理的浓度一致的稀释糖蜜100 mL,在温度60 °C、转速100 r/min的条件下振荡6 h,然后用紫外可见分光光度计在ICUMSA方法4规定的560 nm下测定脱色糖蜜及空白对照组的吸光值。

1.2.2.2 树脂再生效果的比较 用蒸馏水将脱色后的树脂洗涤至出水澄清无色,再与2 BV的再生剂作用^[7]。在60 °C、转速100 r/min的条件下振荡6 h,将再生后的树脂洗净,各加入100 mL稀糖蜜,再进行一次

脱色操作,并测定OD_{560 nm}。

1.2.3 糖蜜的静态脱色 称取一定质量经预处理的树脂,分别装入250 mL具塞锥形瓶中,加入100 mL一定pH的稀释糖蜜,在一定温度、转速的条件下振荡一定时间,然后测定脱色后糖蜜及空白对照组的吸光值OD_{560 nm}。

1.2.4 单因素实验设计 以树脂用量10 g,脱色时间6 h,脱色温度60 °C,糖蜜pH7.04为基本实验条件,在基本条件保持不变的情况下,分别改变树脂用量、脱色时间、脱色温度和糖蜜pH,研究各因素对树脂脱色糖蜜过程的影响,实验单因素水平如下:树脂用量1、2、5、10、15、20 g;实验温度40、50、60、70、80 °C;反应时间0.5、1、2、3、4、5、6、7 h;糖蜜pH 5.14、6.01、7.04、8.00、9.01。

1.2.5 脱色率和树脂吸附量的计算 为防止滤膜过滤不完全造成的浊度对实验结果的影响^[6],样品需在10000 r/min下离心5 min,取上清液测定OD_{560 nm}。实验过程为静态,脱色前后稀糖蜜锤度变化极小,因此脱色率计算公式简化为式(1),树脂吸附量的计算公式见式(2):

$$E(\%)=100 \times (A_{\text{对照}} - A_{\text{脱色}}) / A_{\text{对照}} \quad \text{式(1)}$$

式中:E为脱色率(%),A_{对照}为对照组(未经脱色的稀糖蜜)的吸光度,A_{脱色}为糖蜜脱色后的OD_{560 nm}。

$$q=(1-c) / M \quad \text{式(2)}$$

式中:q为单位质量的树脂从脱色开始至结束时的吸附量,c为脱色结束时糖蜜中色素的残留浓度,以A_{脱色}/A_{对照}表示,M为树脂的质量(g)。

1.2.6 等温吸附实验 取1、2、4、8、15 g树脂在60 °C下进行实验,分别在560 nm下测定脱色后糖蜜及对照组的吸光值。使用式(2)计算出平衡吸附量q_e和平衡浓度(即脱色达平衡状态时糖蜜中色素的残留浓度)c_e,用q_e和c_e作图。

1.2.7 树脂的吸附动力学探究 树脂对糖蜜脱色的过程可用动边界模型描述,分三个步骤:色素由溶液经液膜扩散到树脂表面;色素由树脂表面向树脂内部扩散;色素在树脂内活性基团位置上的交换与吸附。即脱色过程受液膜扩散、颗粒扩散和化学反应3个步骤的影响,其中速度最慢的一步为树脂脱色过程的速度控制步骤^[8]。动边界模型的液膜扩散、颗粒扩散和化学反应控制方程如式(3)~式(5)^[9]所示。实验具体操作与1.2.4单因素实验设计中时间单因素实验一致。

$$\text{液膜扩散: } -\ln(1-F)=kt \quad \text{式(3)}$$

$$\text{颗粒扩散: } 1-3(1-F)^{2/3}+2(1-F)=kt \quad \text{式(4)}$$

$$\text{化学反应: } 1-(1-F)^{1/3}=kt \quad \text{式(5)}$$

式中:F=q_t/q_e,q_t表示t时刻的吸附量,q_e代表脱色过程达到平衡时的吸附量;t为时间(h);k为温度T下的扩散系数(h⁻¹)。

1.3 数据分析

所有实验或分析重复三次,在Microsoft Excel 2010软件中进行统计分析,测定数据的平均值及标准偏差,在图中以误差线体现;组间差异比较采用SPSS 19.0统计软件进行分析,检验的置信水平为p=95%,具有

统计学意义。

2 结果与分析

2.1 树脂的筛选

2.1.1 树脂脱色效果的比较 树脂的脱色能力是衡量树脂性能的一项重要指标。由图1结果可知:在五种树脂中,D750的脱色率最高,在相同实验条件下,脱色率为74.71%,D730次之,为71.45%,其余三种树脂脱色效果不理想。

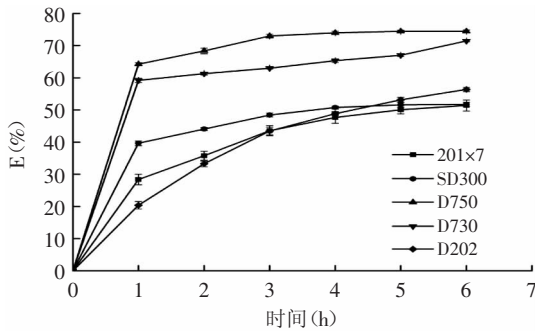


图1 五种树脂脱色能力比较

Fig.1 Comparison of decoloring ability of five types of resins

2.1.2 树脂再生能力的比较 树脂的再生是筛选树脂的一项重要指标。五种树脂再生能力结果如表1所示。由表1可知D202再生率为93.29%,再生能力最强,D750次之,为84.44%。201x7与D750的再生率之间差异不显著,其余各组间均差异显著。由此可知,D202适于长期使用,对成本的控制有所帮助;D750的再生能力也较为理想。综合脱色率和再生率的比较,选择D750进行后续实验。

表1 五种树脂再生能力对比

Table 1 Comparison of regeneration ability of five types of resins

树脂	再生率 (%)
201x7	83.11±1.10 ^b
SD300	57.11±0.76 ^d
D750	84.44±1.36 ^b
D730	76.54±1.03 ^c
D202	93.29±0.70 ^a

注:同列不同小写字母表示差异显著($p < 0.05$)。

2.2 树脂吸附性能单因素实验结果与分析

2.2.1 树脂用量对糖蜜脱色效果的影响 由图2可知,随着树脂用量增加,脱色率逐渐增大。在1~10 g的区间内,脱色率随树脂用量的增加而呈现快速增长;在树脂用量为10 g时,脱色率达到80.21%,较为理想;树脂用量的增加,吸附和离子交换能力增强,促进了对糖蜜中色素的吸收。在10~20 g的树脂用量范围内,脱色率随树脂用量增加而增加的速率相对缓慢,可能是树脂用量过多而糖蜜总体用量恒定即色素总量有限,使得脱色树脂不能充分吸附糖蜜中的色素,脱色能力不能完全发挥,造成树脂浪费。综合考虑,在本实验条件下,10 g的树脂用量较为合理。

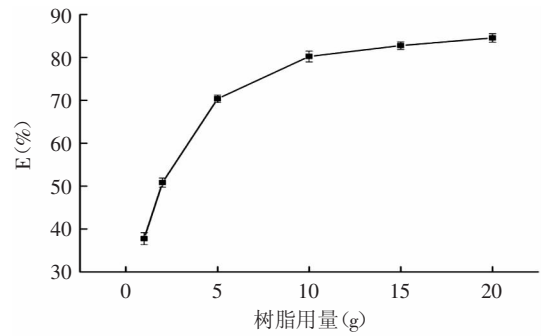


图2 树脂用量对糖蜜脱色的影响

Fig.2 Effect of resin usage on the decolorization of molasses using resin D750

2.2.2 脱色时间对糖蜜脱色效果的影响 由图3可知,0.5 h时脱色率已达到一个较高水平,随着实验时间的增加,脱色率的增加趋势变缓,时间为7 h时,相较于6 h的增加的已经很小,可以认为在7 h时,树脂的吸附和离子交换已经达到平衡或接近平衡的状态,由于过长的脱色时间会增加能耗、加快设备的损耗,故选择6 h作为最优实验时间进行下一步实验。

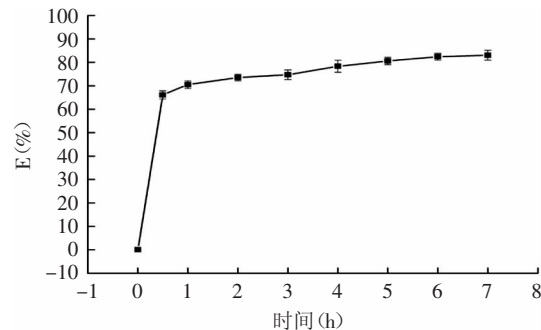


图3 脱色时间对糖蜜脱色的影响

Fig.3 Effect of decoloring time on the decolorization of molasses using resin D750

2.2.3 脱色温度对糖蜜脱色效果的影响 由图4可知,当温度低于60℃时,脱色率随着温度的升高而升高,而后呈现下降的趋势。料液的温度不仅对脱色效果产生影响,而且对脱色树脂产生影响。在60℃及以下的温度内,糖蜜粘度随温度的升高而降低,增强了糖蜜的流动性,促进糖蜜色素向树脂扩散,有利于树

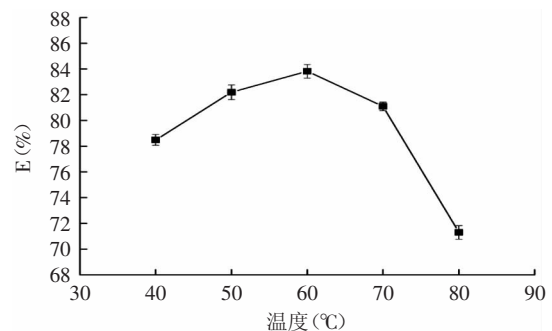


图4 操作温度对糖蜜脱色的影响

Fig.4 Effect of processing temperature on the decolorization of molasses using resin D750

脂的吸附,因而脱色率呈现上升的趋势;由于树脂脱色是一个吸附和解析同时发生的过程,温度继续升高,解析速度大于吸附速度,造成脱色率下降,D750的最高使用温度是75℃,因而当温度达到80℃时,树脂结构遭到破坏,脱色率进一步下降。故选择60℃进行后续实验。

2.2.4 糖蜜pH对脱色效果的影响 如图5所示,pH为7.04时,脱色率最高。在低pH下,蔗糖发生转化,造成蔗糖分降低;较高的pH下以阴离子形式存在的弱酸性色素易与树脂的活性基团发生离子交换反应,但高pH下蔗糖又易发生碱分解及与氨基酸、还原糖发生羰氨反应产生深色物质,影响脱色率^[10]。实验结果表明,糖蜜的最佳脱色pH为7.04,此时树脂用量10g,脱色时间6h,脱色温度60℃,脱色率可达86.90%。

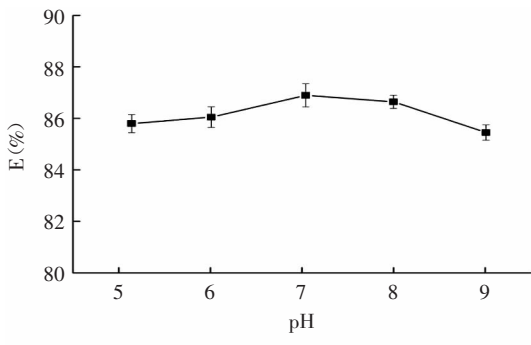


图5 糖蜜pH对脱色效果的影响

Fig.5 Effect of pH on the decolorization molasses using D750

2.3 吸附等温实验

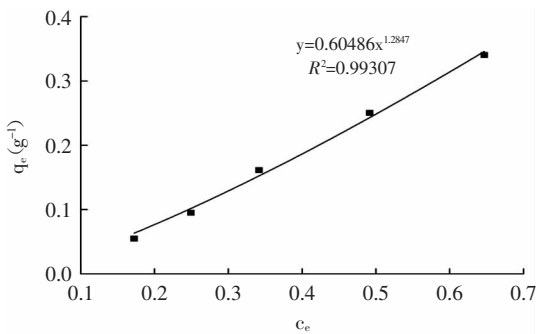


图6 脱色树脂吸附性能等温线

Fig.6 Adsorption isotherm of D750

由图6可知, q_e 随 c_e 的增加而增加,说明树脂与色素的相互作用小于色素之间的相互作用^[11]。吸附量随着浓度的增加而增加,因而推断本实验不会出现最大吸附量 q_m ,不适合使用Langmuir方程进行拟合,因此使用Freundlich方程(6)进行拟合^[12]。

$$\lg q_e = 1/n \lg c_e + \lg K \quad \text{式(6)}$$

式中: q_e 为平衡吸附量, c_e 为平衡浓度,分别使用式(2)计算; K 为吸附平衡常数; n 为特征常数,表明吸附剂表面的不均匀性和吸附强度的相对大小。以 $\lg q_e$ 对 $\lg c_e$ 作图得等温吸附曲线,如图7所示。

由图7可知,Freundlich方程能很好的拟合实验数据,相关系数 $R^2 > 0.99$,说明Freundlich方程对本实

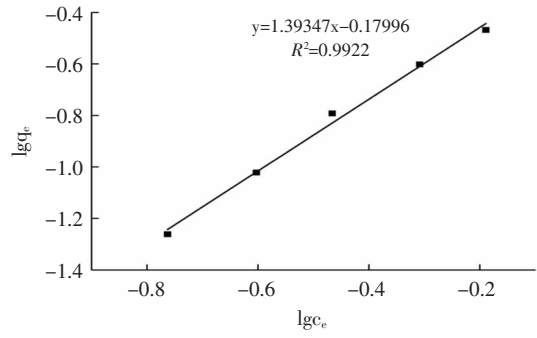


图7 脱色树脂Freundlich吸附等温线

Fig.7 Freundlich adsorption isotherms of decoloring resin D750

验的吸附体系是可靠的。通过图7的拟合公式进一步求出 $n=0.7176$, $K=0.6607$ 。进而可以推断本实验的脱色过程属于表面不均一的单分子层吸附^[13]。

2.4 吸附动力学模型

将图3的数据用于吸附动力学模型的拟合,得到图8。由图8可知, $1-3(1-F)^{2/3}+2(1-F)$ 与 t 的线性关系

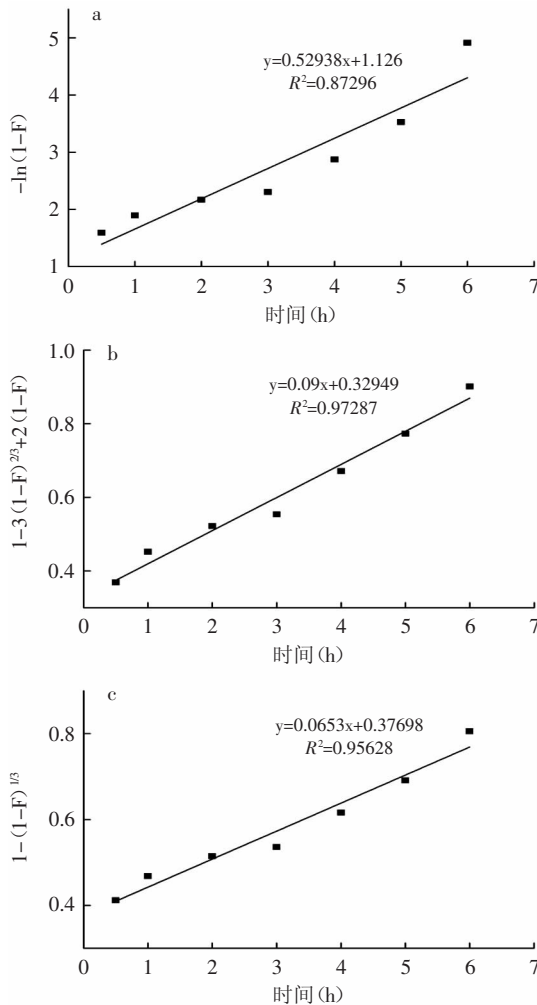


图8 树脂D750对糖蜜脱色的动力学模型分析

Fig.8 Kinetic models analysis of the decolorization of molasses using resin D750

注:(a) $-\ln(1-F)$ 与 t 的关系;(b) $1-3(1-F)^{2/3}+2(1-F)$ 与 t 的关系;(c) $1-(1-F)^{1/3}$ 与 t 的关系。

(下转第120页)

promoting properties[J]. Annual Review of Food Science and Technology, 2010, 1: 163-187.

[13] Cabrita F. Colour and stability of the six common anthocyanin 3-glucosides in aqueous solutions[J]. Food Chemistry, 2000, 68: 101-107.

[14] Fernandes I, Faria A, Calhaub C, et al. Bioavailability of anthocyanins and derivatives[J]. Journal of Functional Foods, 2014, 7: 54-66.

[15] Talavera S, Felgines C, Texier O, et al. Anthocyanins are efficiently absorbed from the small intestine in rats[J]. The Journal of Nutrition, 2004, 134: 2275-2279.

[16] He J, Wallace TC, Keatley KE, et al. Stability of black raspberry anthocyanins in digestive tract lumen and transport efficiency into gastric and small intestinal tissues in rat[J]. Journal of Agricultural Food Chemistry, 2009, 57: 3141-3148.

[17] Khazaei K M, Jafari S M, Ghorbani M, et al. Application of maltodextrin and gum Arabic in microencapsulation of saffron petal's anthocyanins and evaluating their storage stability and color[J]. Carbohydrate Polymers, 2014, 105: 57-62.

[18] Buchweitz M, Brauch J, Carle R, et al. Colour and stability assessment of blue ferric anthocyanin chelates in liquid pectin-stabilised model systems[J]. Food Chemistry, 2013, 138: 2026-2035.

[19] Buchweitz M, Speth M, Kammerer D R, et al. Impact of pectin type on the storage stability of black currant (*Ribes nigrum*

L.) anthocyanins in pectic model solutions[J]. Food Chemistry, 2013, 139: 1168-1178.

[20] Mertins O, Marcelo S, Adriana R P. Production of soybean phosphatidylcholine-chitosan nanovesicles by reverse phase evaporation: a step by step study[J]. Chemistry and Physics of Lipids, 2005, 138: 29-37.

[21] 赵圣书, 王振宇. 响应面法优化黑加仑花色苷脂质体制备工艺的研究[J]. 食品工业科技, 2012, 13: 258-262.

[22] 牛文慧, 冯所兰, 周浙赞, 等. pH梯度结合逆相蒸发法制备黑米麸皮花青素脂质体的研究[J]. 食品工业科技, 2015, 16: 238-247.

[23] 刘琴, 李敏, 胡秋辉. 黑米麸皮与紫色菜花青素提取物的组成、抗氧化性与稳定性比较研究[J]. 食品科学, 2012, 33(19): 113-118.

[24] Malien C, Dangles O. Color stability of commercial anthocyanin-based extracts in relation to the phenolic composition. Protective effects by intra- and intermolecular copigmentation[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2001, 49: 170-176.

[25] 范一文, 鲁群, 李地才, 等. 茶多酚脂质体的制备和物化性质研究[J]. 现代食品科技, 2011, 27(10): 1187-1191.

[26] 旷英姿, 马全红, 郝小祯, 等. 茶多酚脂质体的制备研究[J]. 中国生化药物杂志, 2006, 27(1): 28-31.

[27] 何秋星, 王学文, 宋平. 维生素C和水杨酸复合脂质体的制备[J]. 精细化工, 2011, 28(1): 64-68.

(上接第114页)

最好, $k=0.09 \text{ min}^{-1}$, 其次是 $1-(1-F)^{1/3}$, 因此颗粒扩散是本实验的主要控速步骤。但从图8中也可以看到, 三条曲线均未过原点, 且其他两条曲线的线性关系也较高, 说明脱色速率除了受到颗粒扩散的影响之外, 还受到化学反应及液膜扩散的共同影响。

3 结论

对201×7、SD300、D730、D750和D202五种脱色树脂进行了初步筛选, 其中筛选出的D750大孔离子交换树脂的脱色率和再生率均较高, 适合用于糖蜜脱色研究。D750树脂的脱色单因素的最优因素为树脂用量10 g、脱色时间6 h、脱色温度60℃、糖蜜pH7.04, 此时脱色率为86.90%。60℃下糖蜜在D750树脂上的静态等温吸附规律可以用Freundlich方程表示, 该过程属于表面不均一性的单分子层吸附, 且拟合参数 $n=0.7176$, $K=0.6607$ 。60℃下糖蜜在D750树脂上的静态吸附动力学过程符合颗粒扩散方程, $k=0.09 \text{ min}^{-1}$, 吸附速率较快。该吸附过程还同时受到化学反应和液膜扩散的共同作用。

参考文献

[1] 朱思明, 扶雄, 于淑娟, 等. 制糖脱色脱钙树脂的偶合再生及其废液的回用[J]. 华南理工大学学报: 自然科学版, 2010, 38(12): 105-109, 119.

[2] 王标诗, 刘慧霞, 张吉, 等. 大孔树脂对酒精废液中色素物吸附特性的研究[J]. 现代食品科技, 2005(1): 55-57.

[3] 吴振强. 甘蔗糖蜜酒精废液色素提取及其特性研究[D]. 广州: 华南理工大学, 1997.

[4] 于淑娟, 闵亚光. 膜分离技术在制糖工业中的应用[J]. 中国甜菜糖业, 1999(1): 11-14.

[5] Gula F, Burris B, Lancrenon X. The use of ion exchange resins for beet sugar juice processing[J]. International Sugar Journal, 2007, 109(1300): 235.

[6] Chen J C P. Cane Sugar Handbook[M]. New York: John Wiley & Sons Inc, 1985: 734-7481.

[7] 邓琼, 冯长根, 曾庆轩. 离子交换纤维在碳法甘蔗糖汁脱色中的应用[J]. 食品与发酵工业, 2004, 30(7): 12-16.

[8] 张平军, 于淑娟, 李丹. 阳离子交换树脂静态脱除糖蜜酒精废液中钾离子的动力学研究[J]. 离子交换与吸附, 2010, 26(5): 439-446.

[9] 马红梅, 朱志良, 张荣华, 等. 弱碱性环氧阴离子交换树脂去除水中铜的动力学研究[J]. 离子交换与吸附, 2006, 22(6): 519-526.

[10] 陈维钧, 许斯欣. 甘蔗制糖原理与技术: 蔗汁清净[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 2001.

[11] 钟坚, 黄永春, 杨锋, 等. 大孔树脂对甘蔗清汁脱色性能的影响[J]. 食品科学, 2009, 30(22): 84-87.

[12] 赵毅, 于淑娟, 朱思明, 等. 大孔树脂对制糖焦糖色素的吸附性能分析[J]. 甘蔗糖业, 2013(2): 28-32.

[13] 张磊, 徐环昕, 刘坐镇. HZ816大孔树脂对番茄红素的吸附特性研究[J]. 现代食品科技, 2009, 25(3): 232-236.