

# 羧甲基壳聚糖对啤酒酵母脱苦的特性研究

叶盛权<sup>1</sup>, 韩锐<sup>2</sup>, 林常春<sup>2</sup>, 姜秋焕<sup>2</sup>

(1. 广东省水产品加工与安全重点实验室, 广东普通高等学校水产品深加工重点实验室, 广东海洋大学食品科技学院, 广东湛江 524088) (2. 湛江绿源食品药品研究院, 广东湛江 524005)

**摘要:** 为了脱除啤酒酵母泥中主要的苦味, 利用羧甲基壳聚糖 (CMCS) 吸附啤酒酵母泥中的苦味物质, 研究表明在 35 min 内, 羧甲基壳聚糖对破壁的酵母泥脱苦速率大于未破壁酵母泥的脱苦速率。通过傅里叶变换红外 (FT-IR) 光谱仪对吸附前后羧甲基壳聚糖的表征以及对羧甲基壳聚糖吸附啤酒酵母中苦味物质过程中的吸附热力学特性、吸附动力学的分析, 研究了羧甲基壳聚糖对啤酒酵母脱苦特性。结果表明: 羧甲基壳聚糖脱苦未破壁和破壁酵母泥的化学基团可能相同, 羧甲基壳聚糖对啤酒酵母泥脱苦过程中参加反应的主要基团是 -COOH, -OH 也参与了反应。羧甲基壳聚糖对未破壁和破壁的啤酒酵母泥的吸附热力学特性符合 Langmuir 等温线性模型, 吸附动力学过程遵循拟二级动力学模型, 吸附过程以单层化学吸附为主。

**关键词:** 羧甲基壳聚糖; 啤酒酵母泥; 脱苦; 吸附

文章编号: 1673-9078(2017)4-149-153

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2017.4.023

## Debittering Effect of Carboxymethyl Chitosan on Beer-brewing Yeast

### Slurry

YE Sheng-quan<sup>1</sup>, HAN Rui<sup>2</sup>, LIN Chang-chun<sup>2</sup>, JIANG Qiu-huan<sup>2</sup>

(1. Key Laboratory of Aquatic Product Advanced Processing of Guangdong Higher Education Institutes, College of Food Science and Technology, Guangdong Ocean University, Zhanjiang 524088, China) (2. Zhanjiang Lvyuan Research Institute of Food and Drug, Zhanjiang 524005, China)

**Abstract:** To remove the main bitter taste in beer brewing yeast slurry, carboxymethyl chitosan was used to adsorb the key bitter-tasting substances. The results showed that the debittering rate of carboxymethyl chitosan on the yeast slurry with cell wall disruption was higher than that on the intact yeast slurry over 35 min. Carboxymethyl chitosan was characterized by Fourier transform infrared (FT-IR) spectroscopy before and after adsorption, the adsorption thermodynamics and adsorption dynamics during the adsorption of the bitter-tasting substances by carboxymethyl chitosan were analyzed, and the characteristics of the debittered beer brewing yeast slurries were studied. The results indicated that the chemical groups of carboxymethyl chitosan involved in the debittering process of the yeast slurries with and without cell wall disruption were probably the same; the main group participating in the debittering process was the carboxyl group (-COOH), and the hydroxyl group (-OH) might also be involved. The adsorption thermodynamics followed the Langmuir model. The adsorption kinetics were well described by the pseudo-second-order equation, which indicated that the adsorption process was dominated by single-layer chemical adsorption.

**Key words:** carboxymethyl chitosan; beer brewing yeast slurry; debittering; adsorption

羧甲基壳聚糖 (Carboxymethyl chitosan, CMCS) 是壳聚糖 (CTS) 羧甲基化反应的一种重要的水溶性衍生物。由于 CMCS 独特的物理、化学和生物学性质, 在医学、保健卫生 and 环境保护等领域引起了众多学者的兴趣。有研究表明, CMCS 对溶液中  $\text{Ni}^{2+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$  和

收稿日期: 2016-04-08

基金项目: 省部产学研专项资金企业创新平台 (2013B090800033); 湛江市财政资金科技专项竞争性分配项目高新技术产业化重点专题 (2013A02004)  
作者简介: 叶盛权 (1966-), 男, 博士, 教授, 研究方向: 食品加工与安全  
通讯作者: 韩锐 (1985-), 男, 工程师, 研究方向: 海洋活性物质研究与开发

$\text{Co}^{2+}$  的吸附行为, 羧甲基壳聚糖对金属离子的吸附一般以化学吸附为主, 其中又以配位吸附的结合力最强, 但不同金属离子与羧甲基壳聚糖之间的相互作用不尽相同, 且 CMCS 对这几种重金属离子的吸附都可以用准二级动力学和热力学模型 Langmuir 吸附方程来描述<sup>[1]</sup>。有研究表明利用羧甲基壳聚糖磁性纳米颗粒开发成吸附牛血清蛋白的磁性亲和吸附剂, 取得了良好效果<sup>[2]</sup>。高浓度的羧甲基壳聚糖和少量的交联剂枝接对  $\text{Ag}^+$  有较高的吸附能力<sup>[3]</sup>, 羧甲基壳聚糖水凝胶珠吸附部分金属离子的吸附行为是一种单层的化学吸附, 吸附等温线遵循 Langmuir 模型, 吸附动力学能适

用 pseudo-second 二阶方程来描述<sup>[4]</sup>。

啤酒酿造后, 残留于发酵槽和贮槽的泥状酵母是啤酒工业的副产品之一, 称之为啤酒废酵母, 亦称啤酒酵母泥, 在欧美等发达国家对此利用率较高, 而我国大部分厂仍将此作为废弃物处理, 既污染了环境又浪费。啤酒酵母虽含有丰富的营养物质, 却不能直接食用, 这主要是由于啤酒酿造后的酵母菌体细胞具有浓烈的苦味。因此要充分利用啤酒酵母泥, 去除苦味是必须首先要解决的问题<sup>[5]</sup>。啤酒酵母泥中存在的主要苦味物质为异  $\alpha$ -酸, 异  $\alpha$ -酸具有强烈的苦味, 它在水中的溶解度较  $\alpha$ -酸高, 过去, 人们大多利用氢氧化钠、碳酸氢钠等碱性物质去除异  $\alpha$ -酸<sup>[6]</sup>。王仁雷<sup>[7]</sup>利用  $\text{NaHCO}_3$  对啤酒酵母泥脱苦, 从处理过的废酵母的氨基酸含量、香气、口味和颜色几个方面进行评定, 得出浓度为 0.5%  $\text{NaHCO}_3$  脱苦效果最佳, 处理过的酵母泥颜色棕黄色, 肉香味鲜味无苦味。目前 CTS 在脱苦方面有一定的研究, 但 CTS 和 CMCS 应用到啤酒酵母泥脱苦上的研究较少。李海燕<sup>[8]</sup>以 CTS 为原料采用反相悬浮交联法制备了壳聚糖树脂 (RCM) 和壳聚糖铈配合物树脂 (RCCM), 将其应用到橙汁脱苦工艺中。

本研究主要通过 FT-IR 光谱分析和吸附试验来研究 CMCS 脱苦啤酒酵母泥的吸附动力学, 探讨 CMCS 对啤酒酵母泥的脱苦机制。

## 1 材料与方 法

### 1.1 材料与试剂

羧甲基壳聚糖, 广州生物科技有限公司; 啤酒酵母泥, 广东省湛江市啤酒厂; 盐酸, 广州化学试剂厂; 氢氧化钠, 天津市百世化工有限公司; 异辛烷, 广东光华科技股份有限公司。

### 1.2 仪器及设备

电子分析天平, 日本岛津; UV 2550 紫外分光光度计, 岛津仪器 (苏州) 有限公司; GR22GII 型离心机, 日本日立 ATTACHI; GRB606s 高压均质机, 上海东华高压均质机厂。

### 1.3 实验方法

#### 1.3.1 红外光谱实验

采用 KBr 压片法将产物粉末在红外光谱仪上进行测试, 波数范围为  $400\sim 4000\text{ cm}^{-1}$ 。

#### 1.3.2 吸附热力学

苦味值(BU)是啤酒产品的一个重要指标, 啤酒酵母泥中存在的主要苦味物质为异  $\alpha$ -酸, 为了用苦味质

表征异  $\alpha$ -酸浓度, 使两者在数值上一致, 1 BU 的苦味质等于 1 mg/L 的异  $\alpha$ -酸浓度, 将样品酸化后用异辛烷萃取其中的苦味物质, 在 275 nm 波长下测定吸光度, 用紫外分光光度法以测定异  $\alpha$ -酸相对含量即为苦味值(BU)。苦味质测定受干扰因素较多, 与异  $\alpha$ -酸浓度在数值上差异较大, 其结果只是个经验值<sup>[9]</sup>。

在恒定的温度下, 吸附量与溶液平衡浓度之间的关系, 称为等温吸附规律, 表达这一关系的数学式称为吸附等温式, 根据这一关系绘制的曲线图称为吸附等温线。

本实验采用常见 Langmuir 等温式对吸附热力学数据进行模拟, 其线性表达式为:

$$C_e/q_e = 1/K_L q_m + C_e/q_m \quad (1)$$

式中:  $C_e$  为吸附平衡浓度(BU/g);  $q_e$  为平衡吸附量(BU/g);  $q_m$  为单分子层饱和吸附量(BU/g);  $K_L$  为 Langmuir 常数(g/BU)。  $C_e/q_e$  对  $C_e$  呈线性, 作图得到吸附等温线模型图。由直线斜率 ( $=1/q_m$ ) 和截距 ( $=q_m/k_L$ ) 可分别求出  $q_m$  和  $k_L$  的值。

#### 1.3.3 吸附动力学

分别称取未破壁和破壁酵母泥 15 g 于 250 mL 的烧杯中, 量取 50 mL 蒸馏水于烧杯中, 根据早前实验所确定的影响因素最适值, 用 0.1 mol/L 的 HCl 和 NaOH 溶液依次将 pH 值调节为 7.5 和 7.2, 分别加入 0.3 g 和 0.15 g CMCS, 在室温下分别反应 15、35、55、75、95 min, 用分光光度法测定其苦味值。上述实验均重复三次。

根据吸附前后酵母泥中苦味值的大小, 按公式(2) 计算羧甲基壳聚糖吸附剂容量  $Q$ (BU/g):

$$Q = m_0 \times (c_0 - c) / m \quad (2)$$

式中:  $Q$  为单位吸附量(BU/g),  $c_0$  为吸附前酵母泥的苦味质的浓度 (即苦味值),  $c$  为吸附平衡时酵母泥的苦味值(BU/g),  $m_0$  为酵母泥的质量(g),  $m$  为吸附剂用量(g)。

## 2 结果与讨论

### 2.1 红外光谱表征

通过分析 CMCS 脱苦啤酒酵母泥前后的 FT-IR 表征的变化来探讨 CMCS 对啤酒酵母泥的脱苦特性。图 1 显示了 CMCS 在脱苦啤酒酵母泥前后的 400 至 4000  $\text{cm}^{-1}$  区间的 FT-IR 光谱图。对比羧甲基壳聚糖吸附前后样品的光谱, 可观察到其中的差异变化。

图中 a、b 和 c 分别表示 CMCS、CMCS 脱苦未破壁酵母泥的产物和 CMCS 脱苦破壁酵母泥的产物的红外光谱图。羧甲基壳聚糖红外吸收光谱中 1600  $\text{cm}^{-1}$  和 1416  $\text{cm}^{-1}$  处出现了羧甲基钠盐的特征吸收峰。比较

a 和 b 和 c 三条谱线, 脱苦后, CMCS 的所有基团几乎都有相应的变化, 所有的基团吸收峰都有相应的减弱。1600  $\text{cm}^{-1}$  处 CMCS 脱苦前归属 C=O 的吸收峰移向了 1640  $\text{cm}^{-1}$ ; 代表 O-H 伸缩振动的吸收峰, 由脱苦前 3457  $\text{cm}^{-1}$  移向了 3281  $\text{cm}^{-1}$ , 且吸收强度明显减弱; 反映 C-H 伸缩振动的吸收峰, 由 CMCS 脱苦前的 2970  $\text{cm}^{-1}$  移向了脱苦后的 3070  $\text{cm}^{-1}$ ; 1436  $\text{cm}^{-1}$  归属于 CMCS 中羧基的伸缩振动吸收峰, 在脱苦后移向了 1409  $\text{cm}^{-1}$ , 羧基的伸缩振动吸收峰向低波方向移动。1734  $\text{cm}^{-1}$  处的吸收峰归属于羧基(-COO-)的伸缩振动吸收峰, 在吸附后移向 1730  $\text{cm}^{-1}$ , 羧基伸缩振动吸收峰向低波方向移动。这些说明羧基(-COO-)可能是主要的作用基团, 并且-OH 等其他基团均可能参与了反应。由图中可以明显看出, CMCS 脱苦酵母泥后的红外光谱图基本一致, 这说明 CMCS 脱苦未破壁和破壁酵母泥的化学基团可能相同。

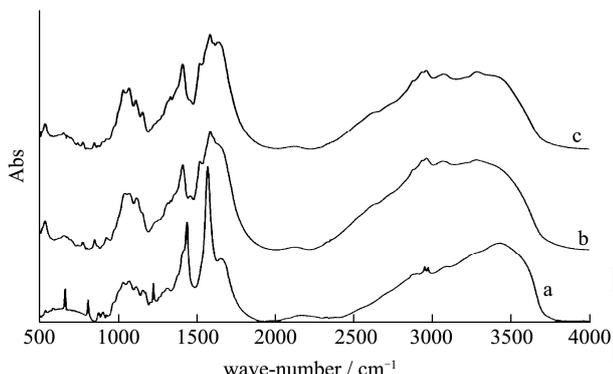


图1 CMCS 脱苦啤酒酵母泥前后的红外光谱图

Fig.1 FT-IR spectra of CMCS before and after the debittering of beer brewing yeast slurry

## 2.2 吸附热力学特性

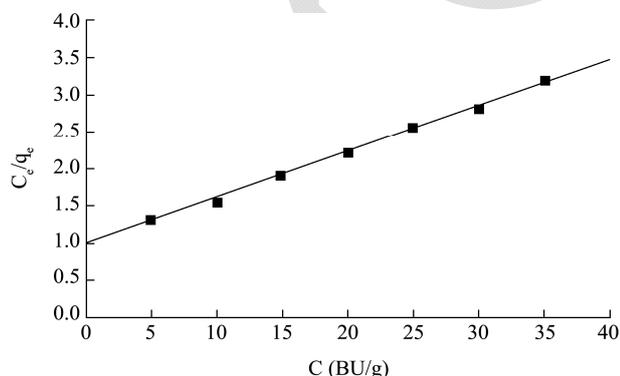


图2 未破壁酵母泥的  $C_e/q_e-C_e$

Fig.2  $C_e/q_e-C_e$  curve of intact beer brewing yeast slurry

羧甲基壳聚糖对啤酒酵母脱苦的吸附等温线模型如图2和图3所示。随着苦味质浓度的增加, 吸附剂的吸附容量出现明显的增大。在低浓度区吸附容量随着苦味质浓度增加较快, 主要是由于 CMCS 上有足够

的吸附位点, 苦味质更好地从整体溶液中转移到吸附剂的吸附位点上。但在高浓度时, 吸附容量增加速率减小, 这是因为吸附剂表面的吸附位点的数量被占据, 限制了吸附量的增加。

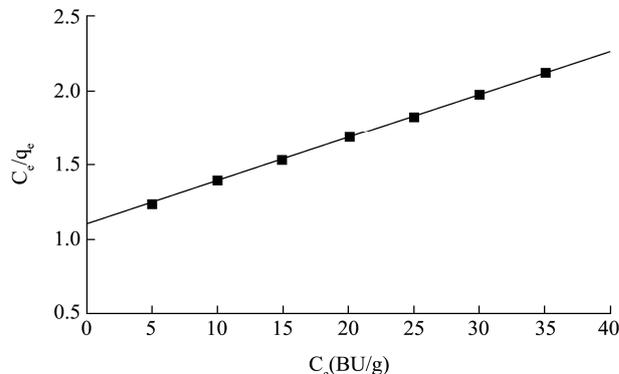


图3 破壁酵母泥的  $C_e/q_e-C_e$ 图

Fig.3  $C_e/q_e-C_e$  curve of disrupted beer brewing yeast slurry

表1 CMCS 对两种啤酒酵母泥的等温吸附参数

Table 1 Adsorption isotherm parameters for the adsorption of two kinds of beer brewing yeast slurry by CMCS

样品	$q_m(\text{BU/g})$	$K_L(\text{g/BU})$	$R^2$
未破壁酵母泥	16.04	0.0638	0.998
破壁酵母泥	34.69	0.0263	0.999

表1中列出 Langmuir 等温线性模型参数, 其模型中  $q_m$  和  $K_L$  值结合式(1)计算。Langmuir 等温线性模型假定吸附剂固体表面有大量的活性吸附中心点构成, 且吸附只在这些活性中心发生。活性中心的吸附作用范围大体与分子大小相同, 每个活性中心也只能吸附一个分子; 当表面的吸附活性中心全部被占满时, 吸附量则达到饱和值, 在吸附剂表面上分布着被吸附物质的单分子层<sup>[10]</sup>。从表中可以看出, 较高的相关系数( $R^2$ 都在0.99以上)说明了 Langmuir 模型能够很好地描述吸附剂 CMCS 对两种啤酒酵母泥的吸附过程。Langmuir 模型的参数  $q_m$  代表在吸附剂表面全部被苦味质覆盖情况下, 吸附剂实际的极限吸附容量。换言之,  $q_m$  说明了吸附剂的最大吸附容量, 而  $1/K_L$  则表示三种吸附剂与金属离子之间的吸附反应的键能。如表2所示, CMCS 对两种啤酒酵母泥最大的吸附容量分别为 16.04 BU/g, 34.69 BU/g, 说明了 CMCS 对破壁酵母泥有更好的吸附效果, 表示不同金属离子与吸附剂之间存在化学亲和力方面的差异。

## 2.3 吸附动力学特性

吸附动力学是表征吸附速度的物理量, 吸附速度是指单位重量的吸附剂在单位时间范围内所吸附的物理量。一般而言, 吸附速率主要由扩散速率和空隙扩散速率控制的, 吸附速率决定了吸附剂对吸附质的吸

附过程, 吸附剂对溶液中吸附质的吸附过程基本可以分为三个阶段<sup>[11]</sup>: 第一阶段, 颗粒外部扩散阶段(又称膜扩散阶段), 主要是吸附质扩散到吸附剂的表面。第二阶段, 空隙扩散阶段, 在吸附剂空隙中的吸附质继续向吸附点扩散。第三阶段, 吸附反应阶段, 吸附质被吸附在吸附剂空隙内的活性官能团上。

为了进一步研究羧甲基壳聚糖对啤酒酵母泥脱苦吸附动力学机理, 通常采用拟一级动力学方程式、拟二级动力学方程式对实验数据进行拟合<sup>[12,13]</sup>。

拟一级动力学线性方程表达式为:

$$q_t = q_e [1 - \exp(-k_1 t)] \quad (3)$$

式中:  $k_1(\text{min}^{-1})$ 为拟一级反应速率常数;  $t(\text{min})$ 为吸附时间;

$q_t(\text{BU/g})$ 和  $q_e(\text{BU/g})$ 分别为  $t$  时和吸附平衡时的吸附容量。由非线性拟合可求得  $k_1$  和  $q_e$  的值。

拟二级动力学线性方程表达式为:

$$t/q_t = t/q_e + 1/(k_2 \times q_e^2) \quad (4)$$

式中:  $t(\text{min})$ 为吸附时间;  $q_t(\text{BU/g})$ 和  $q_e(\text{BU/g})$ 分别为  $t$  时和吸附平衡时的吸附容量;  $k_2(\text{g} \cdot \text{BU}^{-1} \cdot \text{min}^{-1})$ 为二级反应速率常数。通过以  $t/q_t$  对  $t$  画图获得。

利用前述 Q-t 曲线数据, 分别得到 CMCS 对脱苦啤酒酵母泥的拟一级、二级动力学模型曲线。由最佳的吸附动力学模型用来评估吸附动力学机理, 拟合得到相关的吸附动力学参数如表 2 所示。

表 2 CMCS 对两种啤酒酵母泥的吸附动力学参数

Table 2 Kinetic parameters of adsorption of two kinds of beer brewing yeast slurry by CMCS

样品	拟一级反应动力学			拟二级反应动力学		
	$q_e(\text{BU/g})$	$k_1(\text{min}^{-1})$	$R^2$	$q_e(\text{BU/g})$	$k_2[\text{g}(\text{BU} \cdot \text{min})^{-1}]$	$R^2$
未破壁酵母	15.19	0.0825	0.9305	16.45	0.0094	0.998
破壁酵母	19.49	0.0855	0.8803	21.51	0.0064	0.998

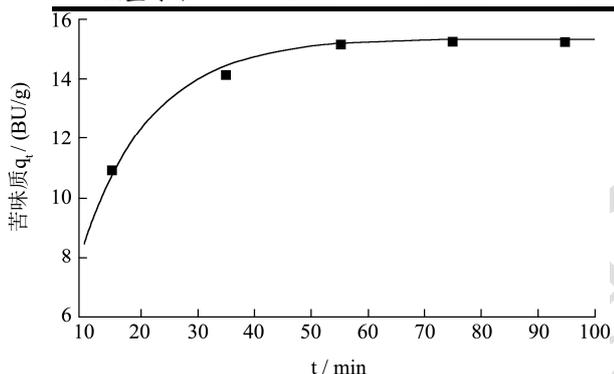


图 4 CMCS 脱苦未破壁酵母泥的拟一级动力学模型曲线

Fig.4 Pseudo-first-order model of the debittering of intact beer brewing yeast slurry by CMCS

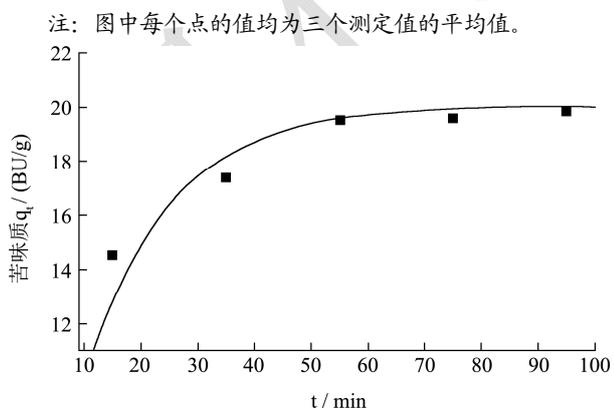


图 5 CMCS 脱苦破壁酵母泥的拟一级动力学模型曲线

Fig.5 Pseudo-first-order model of the debittering of disrupted beer brewing yeast slurry by CMCS

注: 图中每个点的值均为三个测定值的平均值。

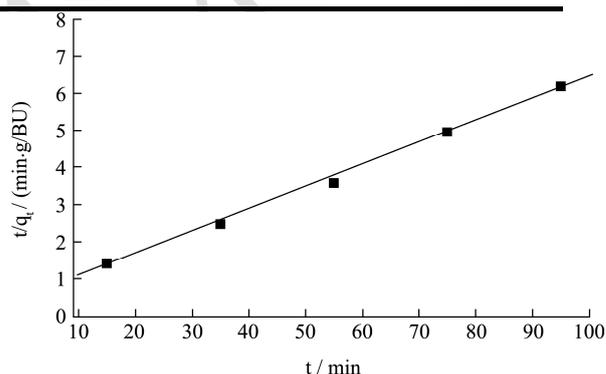


图 6 CMCS 脱苦未破壁酵母泥的拟二级动力学线性模型

Fig.6 Pseudo-first-order kinetics linear model of the debittering of intact beer brewing yeast slurry by CMCS

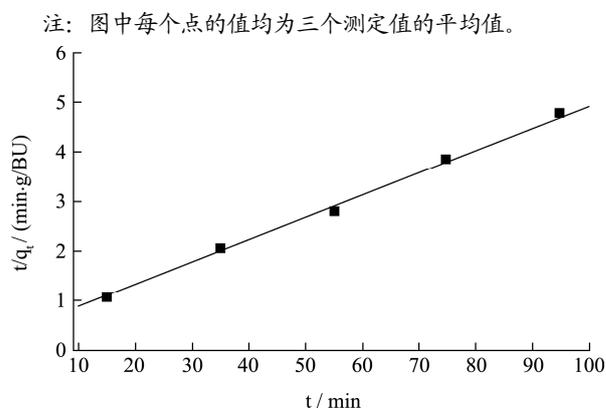


图 7 CMCS-1 脱苦破壁酵母泥的拟二级动力学线性模型

Fig.7 Pseudo-first-order kinetics linear models of CMCS-1 debittering broken beer paste

注: 图中每个点的值均为三个测定值的平均值。

图4和6分别表示CMCS脱苦未破壁啤酒酵母泥的拟一、二级动力学模型曲线,图5和7分别表示CMCS脱苦破壁啤酒酵母泥的拟一、二级动力学模型曲线。由图4和5的拟一级动力学曲线可知,CMCS对两种啤酒酵母泥的吸附机理基本符合吸附剂对溶液中吸附质吸附过程。初始阶段吸附速率较大,随着时间的延长速率逐渐减小,55 min后吸附过程基本达到平衡。这是由于在吸附的初始阶段,苦味质只要吸附在CMCS的外表面,吸附速率较大;随着反应过程的进行,苦味质的含量逐渐减小,表面吸附也逐渐接近饱和,苦味质向内部扩散,其扩散阻力不断增大,导致吸附速率减小;后期,主要在CMCS的内表面吸附,且苦味质浓度推动力越来越小,吸附过程基本趋于平衡。但增大的幅度和特征各有不同。CMCS在开始的35 min内,对破壁的酵母泥脱苦速率大于未破壁酵母泥的脱苦速率,且对破壁的酵母泥脱苦,CMCS在20 min前就有明显的吸附速度。这是由于破壁的酵母泥中,原本粘附在酵母细胞表面上的苦味质脱附下来,导致在保证相同量的酵母泥溶液中,破壁酵母泥溶液中苦味质浓度大,更易于CMCS的吸附。

根据表2中拟一级反应动力学模型较低的相关系数可知,拟一级动力学模型不适合描述CMCS脱苦啤酒酵母泥的吸附机理。而CMCS对啤酒酵母泥的吸附实验数据更加符合拟二级动力学模型,因其具有很好的相关系数( $R^2 > 0.99$ )。由图6和7可知,实验数据与拟二级动力学模型的拟合程度较高,具有良好的拟合性。由于化学键的形成是影响二级动力学吸附作用的主要因子<sup>[14]</sup>,因此可推断化学吸附为该吸附过程的主要吸附作用。

化学吸附指溶质与吸附剂发生化学反应,形成牢固的吸附化学键和表面络合物,吸附质分子不能在表面自由移动。吸附时放热量较大,与化学反应的反应热相近,约84~420 kJ/mol。化学吸附有选择性,即一种吸附剂只对某种或特定几种物质有吸附作用,一般为单分子层吸附。通常需要一定的活化能,在低温时,吸附速度较小。这种吸附与吸附剂的表面化学性质和吸附质的化学性质有密切的关系<sup>[15]</sup>。

一般情况下化学吸附过程是不可逆的,而物理吸附过程是可逆的;化学吸附速率慢,达到吸附平衡所需要的时间长,物理吸附速率快,时间短;温度逐步增加的过程中,化学吸附过程的吸附率和吸附容量都会增大,不同的是,物理吸附过程中的吸附速率和脱附速率都会提高,最后,吸附容量不会有明显增加<sup>[14]</sup>。

### 3 结论

CMCS对啤酒酵母泥的脱苦过程中参加反应的主要基团是-COOH, -OH等其他基团均可能参与了反应,配位络合、离子交换以及净电吸引均可能强化吸附过程。CMCS对未破壁和破壁的啤酒酵母泥的吸附动力学过程不符合拟一级动力学模型,但与拟二级动力学模型具有较好的拟合性,吸附过程以单层化学吸附为主。

### 参考文献

- [1] 邸娜. 羧甲基壳聚糖对重金属离子的吸附研究[D]. 保定: 河北大学, 2011  
DI Na. Study on the adsorption of heavy metal ions by carboxymethyl chitosan [D]. Baoding: Hebei University, 2011
- [2] Zhou-li Wang, Tian-li Yue, Ya-hong Yuan, et al. Kinetics of adsorption of bovine serum albumin on magnetic carboxymethyl chitosan nanoparticles [J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2013, 58(7): 57-65
- [3] MENG Zhang, YAN Zhang, Robert Helleurb. Selective adsorption of  $Ag^+$  by ion-imprinted O-carboxymethyl chitosan beads grafted with thiourea-glutaraldehyde [J]. Chemical Engineering Journal, 2015, 264: 56-65
- [4] HAN Yan-an, JIE Dai, ZHEN Yang, et al. Enhanced and selective adsorption of copper (II) ions on surface carboxymethylated chitosan hydrogel beads [J]. Chemical Engineering Journal, 2011, 174(2-3): 586-594
- [5] Haseleu G D, Intelmann, T Hofmann. Structure determination and sensory evaluation of novel bitter compounds formed from  $\beta$ -acids of hop (*Humulus lupulus* L.) upon wort boiling [J]. Food Chemistry, 2009, 116(1): 71-81
- [6] Hall A J, Babish G, Darland K, et al. Safety, efficacy and anti-inflammatory activity of rho iso-alpha-acids from hops [J]. Phytochemistry, 2008, 69(7): 1534-1547
- [7] 王仁雷. 基于功能性调味剂开发的啤酒废酵母自溶工艺条件的研究[J]. 中国调味品, 2010, 8(35): 40-42  
WANG Ren-lei. The study of waste beer yeast autolysis process conditions for the functional flavoring agents development [J]. China Condiment, 2010, 8(35): 40-42
- [8] 李海燕. 壳聚糖及壳聚糖铈配合物树脂的吸附行为与应用研究[D]. 青岛: 中国海洋大学, 2008  
LI Hai-yan. Study on the adsorption activities and applications of resins of chitosan-Ce(IV) and chitosan microspheres [D]. Qingdao: China Ocean University, 2008
- [9] 王安平, 刘卫红, 王宏华, 等. 啤酒苦味物质测定方法的探讨

- [J].啤酒科技, 2015,10(10):37-40
- WANG An-ping, LIU Wei-hong, WANG Hong-hua, et al. Study on the determination method of the beer bitter-tasting substances [J]. Beer Technology, 2015, 10(10): 37-40
- [10] Vasconcelos H L, Camargo T P, Gonc N S, et al. Chitosan crosslinked with a metal complexing agent: synthesis, characterization and copper (II) ions adsorption [J]. Reaction and Function Polymers, 2008, 68(2): 572-579
- [11] 赵纪强.壳聚糖改性及其对重金属离子吸附性能研究[D].青岛:青岛科技大学,2005
- ZHAO Ji-qiang. A study on modification of chitosan and its adsorption properties for heavy metal ions [D]. Qingdao: Qingdao University of Science and Technology, 2008
- [12] Wu F C, Tseng R L, Juang R S. Kinetic modeling of liquid-phase adsorption of reactive dyes and metal ions on chitosan [J]. Water Research, 2001, 35(3): 613-618
- [13] Justi K C, Favere V T, Laranjeira M C M, et al. Kinetics and equilibrium adsorption of Cu(II), Cd(II) and Ni(II) ions by chitosan functionalized with 2[-bis-(pyridylmethyl) amino-methyl]-4-methyl-6-formylphenol [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2005, 291(2): 369-374
- [14] HO Y S. Second order kinetic model for the sorption of cadmium onto tree fern: A comparison of linear and non linear methods [J]. Water Research, 2006, 40(1): 119-125
- [15] 韩锐.羧甲基壳聚糖与菠萝皮渣复配物吸附铜离子和镉离子的特性研究[D].湛江:广东海洋大学,2012
- HAN Rui. Research on the absorption property of Cu<sup>2+</sup> and Cd<sup>2+</sup> by carboxymethyl-chitosan/pineapple peel compounds [D]. Zhanjiang: Guangdong Ocean University, 2012