

松香基阴离子交换树脂的制备及其对己糖碱性降解色素的吸附作用

李伟源¹, 廖春玉¹, 余海清¹, 韦伟¹, 李文^{1,2,3*}, 雷福厚¹

(1. 广西民族大学化学化工学院, 林产化学与工程国家民委重点实验室, 广西林产化学与工程重点实验室, 广西林产化学与工程协同创新中心, 广西南宁 530006) (2. 江苏久吾高科技股份有限公司, 江苏省博士后创新实践基地, 江苏南京 211808) (3. 南京工业大学化工学院, 江苏南京 211816)

摘要: 蔗糖在生产过程中产生的己糖碱性降解色素 (Alkaline degradation products of hexoses, HADPs) 会导致成品糖色值增加, 从而降低成品糖品质。采用悬浮聚合法制备新型松香基阴离子交换树脂 (Rosin-based anionic exchange resin, RAER), 用于除去糖汁 HADPs。采用扫描电子显微镜、氮气吸附-脱附比表面积及孔径分布测试仪、同步热分析仪等对 RAER 进行表征, 结果表明树脂孔隙结构丰富且热稳定性好。研究了 RAER 对 HADPs 的吸附性能, 在树脂投加量为 0.05 g/mL, 吸附温度为 70 °C, 接触时间为 10 h, pH 值为 7 及 HADPs 浓度为 100 mg/L, RAER 对 HADPs 的脱色率可达到 100%, 再生 20 次后脱色率仍有 92.2%, RAER 具有良好的重复使用性能。Zeta 电位分析表明, RAER 吸附 HADPs 行为存在静电吸引作用 (离子交换)。RAER 吸附 HADPs 动力学符合准二级动力学模型 ($R^2 \geq 0.99$), 等温线符合 Freundlich 模型 ($R^2 \geq 0.98$), 热力学参数 $\Delta H = 62.32$ kJ/mol, 吸附机理是以化学吸附为主的多层吸附过程。

关键词: 松香; 阴离子交换树脂; 己糖碱性降解色素; 吸附

文章编号: 1673-9078(2022)10-187-197

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2022.10.1414

Rosin-based Anion Exchange Resin: Synthesis and Performance toward Adsorption of Alkaline Degradation Products of Hexoses

LI Weiyuan¹, LIAO Chunyu¹, YU Haiqing¹, WEI Wei¹, LI Wen^{1,2,3*}, LEI Fuhou¹,

(1. Key Laboratory of Chemistry and Engineering of Forest Products, State Ethnic Affairs Commission; Guangxi Key Laboratory of Chemistry and Engineering of Forest Products, Guangxi Collaborative Innovation Center for Chemistry and Engineering of Forest Products, Guangxi University for Nationalities, Nanning 530006, China) (2. Postdoctoral Innovation Practice Base of Jiangsu Province, Jiangsu Jiuwu Hi-Tech Company Limited, Nanjing 211808, China) (3. College of Chemical Engineering, Nanjing Tech University, Nanjing 211816, China)

Abstract: The alkaline degradation products of hexoses (HADPs) produced during the production of sucrose increase the color value of the finished sugar, thereby reducing the quality of the latter. In this study, a novel rosin-based anion-exchange resin (RAER) was prepared by suspension polymerization to remove HADPs from sugar solutions. The RAER was characterized by scanning electron microscopy, Brunauer–Emmett–Teller measurement (with nitrogen), and synchronous thermogravimetric analysis. The results showed that the RAER possesses a highly porous structure and exhibits excellent thermal stability. The performance of the RAER toward HADP adsorption was investigated. The results suggested that the removal rate of HADPs (decolorization) was up to 100% (under the following experimental

引文格式:

李伟源, 廖春玉, 余海清, 等. 松香基阴离子交换树脂的制备及其对己糖碱性降解色素的吸附作用[J]. 现代食品科技, 2022, 38(10): 187-197

LI Weiyuan, LIAO Chunyu, YU Haiqing, et al. Rosin-based anion exchange resin: synthesis and performance toward adsorption of alkaline degradation products of hexoses [J]. Modern Food Science and Technology, 2022, 38(10): 187-197

收稿日期: 2021-12-15

基金项目: 广西自然科学基金青年科学基金项目 (2021GXNSFBA076002); 国家自然科学基金青年科学基金项目 (32001741)

作者简介: 李伟源 (1995-), 男, 硕士研究生, 研究方向: 绿色制糖理论与技术, E-mail: Lee_Weiyuan@126.com

通讯作者: 李文 (1987-), 男, 博士, 讲师, 研究方向: 绿色制糖理论与技术, E-mail: liwen@gxun.edu.cn

added RAER: 0.05 g/mL; temperature: 343 K; reaction time: 10 h; pH: 7.0; and initial HADP concentration: 100 mg/L). After 20 regeneration cycles, the decolorization rate of HADPs by the RAER was still as high as 92.2%, indicating that the RAER can be effectively reused and exhibits high performance over long-term operation. Zeta potential measurement confirmed the existence of electrostatic attraction (ion exchange) during HADP adsorption by the RAER. Studies on the kinetics, isotherms, and thermodynamics demonstrated that the adsorption of HADPs by the RAER agrees well with the pseudo-second-order kinetic model ($R^2 \geq 0.99$) and the Freundlich isotherm model ($R^2 \geq 0.98$), with $\Delta H = 62.321$ kJ/mol. These results indicated that HADP adsorption by the RAER follows a multi-layer endothermic process dominated by chemical adsorption.

Key words: rosin; anion-exchange resin; alkaline degradation products of hexoses; adsorption

蔗糖是以甘蔗为原料, 经过压榨、澄清、浓缩及结晶等工序获取的食品甜味剂或工业原料。在蔗糖生产过程中, 酶促褐变、非酶促褐变、高温及微生物等多种因素均会使糖汁中产生大量的有色物质, 导致成品白糖的色值偏高, 从而影响蔗糖的品质。在精制蔗糖的过程中, 导致成品白糖色值升高的有色类物质(色素)主要是美拉德色素、焦糖色素、酚类色素与己糖碱性降解色素 (Alkaline Degradation Products of Hexoses, HADPs) [1]。

去除糖汁中的色素是制糖工业上一个关键的工序。糖汁常用的脱色方法是亚硫酸法与碳酸法[2,3]。采用亚硫酸法制备的蔗糖会存在成品白糖硫化物残留量高的问题, 对于特定的医药、生物等行业不具备使用资格。而使用碳酸法对糖汁进行脱色, 则会存在生产工艺成本过高问题, 而且制糖生产过程中产生的碱性废弃物难以处理, 会造成环境污染[4]。为解决上述问题, 研究者开发了一系列方法用于糖汁脱色, 包括臭氧、热处理、超声、导电、膜分离及吸附等[5-8]。在以上方法中, 吸附是一种广泛采用的方法。这是因为吸附法具有以下优势: 吸附剂种类丰富, 原料来源广泛, 且具有良好的再生能力; 吸附剂制备工艺简单, 易于实现产业化, 且操作简便。Simaratanamongkol 等[9]及 Mudoga 等[10]利用蔗渣、甜菜糖泥等制糖副产品制备活性炭材料对糖汁进行脱色。Chai 等[3]及 Song 等[11]通过对壳聚糖进行改性制备磁性壳聚糖材料用于吸附酚类色素(没食子酸)以达到糖汁脱色的目的。以上研究均取得了较好的成果, 充分展现了吸附分离技术在制糖工业中具有广阔的应用前景。

松香源于松属树木, 是一种可再生的天然化合物, 其主要组成成分是树脂酸[12]。松香及松香类衍生物具备三元菲环的刚性结构, 在分子上与环状芳香类化合物存在一定的相似度, 且松香类衍生物具有可降解性与无毒性, 因此松香类衍生物是一种理想的可替代石油类芳香族化合物的新型材料[13]。本课题组于前期研究中制备了各种松香基高分子吸附剂用于吸附分离不

同物质。Li 等[14,15]通过对松香进行改性制备松香基高分子聚合物用于分离盐酸小檗碱与紫杉醇等中草药。Huang 等[16]制备松香类氨基衍生树脂用于吸附水中铅、镉等重金属离子。Li 等[17]制备核壳型松香基吸附剂吸附糖汁中的美拉德色素。

基于课题组前期研究, 本研究以氢化松香(β -丙烯酰氧基乙基)酯和甲基丙烯酸乙二醇酯为交联剂, 甲基丙烯酸二甲氨乙酯为功能单体, 通过悬浮聚合制备松香基阴离子交换树脂 (Rosin-based Anionic Exchange Resin, RAER) 用于糖汁脱色。采用扫描电子显微镜 (Scanning Electron Microscope, SEM)、X 射线能谱仪 (Energy-dispersive X-ray Spectrometer, EDX)、氮气吸附-脱附比表面积及孔径分布测试仪 (Nitrogen Physical Adsorption Apparatus, BET)、同步热重分析仪 (Thermogravimetric Analysis, TGA)、傅立叶变换红外光谱仪 (Fourier Transform Infrared Spectrometer, FT-IR) 和 Zeta 电位分析仪系统地表征树脂的结构性能。以 HADPs 作为糖汁中色素模拟底物, 探究 RAER 对 HADPs 的吸附性能及吸附机理, 以期 RAER 应用于制糖工业中的糖汁脱色提供理论基础。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

氢化松香 (β -丙烯酰氧基乙基) 酯, 广西林产化学与工程协同创新中心; 甲基丙烯酸乙二醇酯, 西陇科学股份有限公司; 甲基丙烯酸二甲氨乙酯, 上海阿拉丁生化科技股份有限公司; 偶氮二异丁腈, 上海阿拉丁生化科技股份有限公司; 聚乙烯醇, 西陇科学股份有限公司; 十二烷基硫酸钠, 西陇科学股份有限公司; 乙酸乙酯, 西陇科学股份有限公司; 其他试剂为国产化学纯。

1.2 仪器与设备

KQ3200DB 型超声波清洗器, 昆山市超声仪器有

有限公司; CD-UPF-II-20T 型超纯水器, 成都超纯科技有限公司; JB300-D 型强力电动搅拌器, 上海标本模型厂; SZCL-2A 型数显智能控温磁力搅拌器, 巩义市予华仪器有限公司; PHS-3E 型 pH 计, 上海仪电科学仪器股份有限公司; NicoletiS10 型傅里叶变换红外光谱仪, 美国热电公司; SHZ-88 型水浴恒温振荡仪, 江苏金怡仪器科技有限公司; ASAP2020 型比表面积及微孔物理吸附仪, 美国 Micromeritics 公司; Sigma300 型场发射扫描电子显微镜 (镜头 Gemini), 德国 Carl Zeiss 公司; Smartedx 型 X 射线能谱仪, 美国 SMART 公司; STA449F3 型热重分析仪, 德国 Netzsch-Geratebau 公司; Zetasizer Nano ZS 型 Zeta 电位分析仪, 英国 Malven 公司。

1.3 松香基阴离子交换树脂的制备

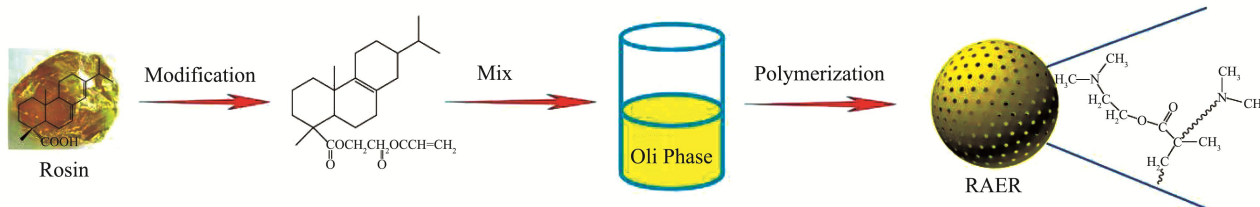


图 1 RAER 的制备

Fig.1 Synthesis schematic of RAER

1.4 己糖碱性降解色素的制备

HADPs 的制备参照 LUO 等^[18]方法。

1.5 松香基阴离子交换树脂的表征

采用氮气吸附-脱附比表面积及孔径分布测试仪测定 RAER 的孔结构, 表征 RAER 的比表面积、孔径分布及孔体积。采用扫描电子显微镜观察 RAER 表面形貌, 同时配备 X 射线能谱仪研究 RAER 的元素组成及分布。采用同步热重分析仪测定 RAER 热稳定性。采用傅里叶变换红外光谱对 RAER 进行官能团结构分析。采用细胞计数试剂盒 (CCK-8 法) 对 GES-1 细胞进行细胞毒性测定, 以表征 RAER 的食品安全性。用 Zeta 电位分析仪以水为分散介质在不同的 pH 值条件下测定 RAER 与 HADPs 的 Zeta 电位, 以探究 RAER 与 HADPs 的互相作用机理^[19-22]。

1.6 松香基阴离子交换树脂对己糖碱性降解色素的吸附

在装有 10 mL 的 HADPs 溶液的锥形瓶中分批投加 RAER, 探究在不同投加量、时间、温度、pH 的吸

RAER 制备过程如下: 称取定量的氢化松香(β -丙烯酰氧基乙基)酯、甲基丙烯酸乙二醇酯、甲基丙烯酸二甲氨乙酯、乙酸乙酯、致孔剂聚丙二醇 (分子量 5 400~6 600 u) 与偶氮二异丁腈置于烧杯中 (氢化松香 (β -丙烯酰氧基乙基) 酯、甲基丙烯酸乙二醇酯、甲基丙烯酸二甲氨乙酯、乙酸乙酯、致孔剂、偶氮二异丁腈质量比为 1:10:1.5:5.5:3:0.08), 超声混合至均一稳定的油相; 称取定量的聚乙烯醇、十二烷基硫酸钠, 用去离子水加热溶解搅拌均匀作为水相 (去离子水、聚乙烯醇、十二烷基硫酸钠质量比 100:0.5:0.05)。将水相转移至三口烧瓶中, 温度升至 60 °C 后加入油相。对体系进行 75~100 °C 的程序升温聚合。反应完成后把聚合物先后用乙酸乙酯、工业酒精、去离子水索提。索提后在 70 °C 真空干燥 12 h 即可得到 RAER, RAER 的得率为 50.76%±4.13%。其制备过程如图 1 所示。

附条件下, RAER 对 HADPs 的吸附情况。锥形瓶置于 120 r/min 的水浴摇床中, 吸附完成后对上清液用 0.22 μ m 的微孔膜过滤, 采用紫外分光光度计在 420 nm 处测试过滤后溶液中色素残留浓度。按公式 (1) 计算 RAER 对 HADPs 的吸附量 q_t , 公式 (2) 计算 RAER 对 HADPs 的脱色率 R (%)^[23]:

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t)V}{M} \quad (1)$$

$$R = \frac{(C_0 - C_t)V}{C_0} \times 100\% \quad (2)$$

式中:

C_0 ——初始 HADPs 溶液质量浓度, mg/L;

C_t —— t 时刻 HADPs 溶液质量浓度, mg/L;

V ——溶液体积, L;

M ——RAER 质量, g。

1.7 松香基阴离子交换树脂再生实验

RAER 的再生程序按照李宏鹏^[24]的方法进行。通过过滤法从溶液中分离已吸附 HADPs 的 RAER, 并用浓度为 0.05 mol/L 的 NaHCO_3 溶液对 RAER 洗脱 24 h。洗脱结束后, 用浓度为 0.000 1 mol/L 的 HCl 除去洗脱液中残留的 NaHCO_3 。用去离子水对 RAER 进

行数次洗涤, 过滤, 用其继续吸附质量浓度为 100 mg/L 的 HADPs 溶液。

1.8 松香基阴离子交换树脂吸附己糖碱性降

解色素的动力学模型

采用准一级动力学公式 (3)、准二级动力学公式 (4) 模型研究不同浓度下 RAER 在 HADPs 吸附过程中的动力学行为^[23,25]:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_{e,cal} - k_1 t \quad (3)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_{e,cal}^2} + \frac{t}{q_{e,cal}} \quad (4)$$

式中:

q_t —— t (min)时刻 HADPs 的吸附量, mg/g;

q_e ——平衡时 HADPs 的吸附量, mg/g;

$q_{e,cal}$ ——理论计算下 HADPs 的最大吸附量;

k_1 ——准一级动力学吸附速率常数, min^{-1} ;

k_2 ——准二级动力学吸附速率常数, $\text{mg}/(\text{g}\cdot\text{min})$ 。

1.9 松香基阴离子交换树脂吸附己糖碱性降

解色素的热力学模型

为确定 RAER 对 HADPs 的吸附是自发的还是非自发进行的, 需要计算吉布斯自由能 (ΔG)、焓 (ΔH) 和熵 (ΔS) 的变化, 以获得 RAER 吸附 HADPs 的热力学行为。实验在 313、323、333、343 和 353 K 下进行, HADPs 的初始质量浓度为 200 mg/L, 维持 pH 值为 7.0, RAER 投加量为 0.05 g/mL, 恒温震荡 24 h 后测定 HADPs 溶液的剩余质量浓度, 采用 van't-Hoff 方程进行运算^[26], 有关方程式如下:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (5)$$

$$K = \frac{q_e}{C_e} \quad (6)$$

$$\ln K = \frac{-\Delta H}{RT} + \frac{\Delta S}{R} \quad (7)$$

$$\Delta G = -RT \ln K \quad (8)$$

式中:

K ——吸附平衡常数;

R ——理想气体常数, $8.314 \text{ J}/(\text{mol}\cdot\text{K})$;

T ——吸附温度, K。

根据方程, 可以由 $\ln K$ 与 $1/T$ 曲线图的斜率 ($\Delta H/R$) 和截距 ($\Delta S/R$) 计算出 ΔH 和 ΔS 的值。

1.10 松香基阴离子交换树脂吸附己糖碱性降

解色素的等温线模型

吸附等温线用于描述吸附材料的吸附量 (q_e) 与平衡时溶液剩余溶质的质量浓度 (C_e) 之间的关系。利用该曲线分析 RAER 的吸附特性, 并对 HADPs 的吸附效率进行预测。

Langmuir 等温吸附模型用于描述树脂的单分子层均相吸附。Langmuir 等温吸附模型假定有效功能单体在树脂表面均一稳定分布, 所有的吸附位都是容量相同的, 吸附质之间无相互作用。基于这些假设的 Langmuir 方程的形式如公式 (9)^[23]:

$$q_e = \frac{q_m \cdot k_L \cdot C_e}{1 + k_L \cdot C_e} \quad (9)$$

式中:

q_e ——RAER 在平衡时单位质量吸附量, mg/g;

C_e ——平衡时液相中 HADPs 残留质量浓度, mg/L;

q_m ——RAER 在 HADPs 的最大吸附量, mg/g;

k_L ——Langmuir 吸附常数 (它与吸附量有关), L/mg。

Freundlich 等温吸附模型是描述树脂对吸附质吸附行为的经验方程。Freundlich 吸附等温模型假定树脂表面有效官能基团是非均相分布的, 树脂与吸附质之间不局限于单分子层区域吸附, 存在多分子层的相互作用。Freundlich 模型表示如公式 (10)^[27]:

$$q_e = k_F \cdot C_e^{\frac{1}{n}} \quad (10)$$

式中:

k_F ——Freundlich 吸附容量常数, mg/g;

n ——Freundlich 方程中 RAER 与 HADPs 吸附强度相关的常数, 与温度有关。

1.11 数据处理与分析

采用 Microsoft Office 2018 软件处理数据, 数据以平均值±标准差表示, 采用 Origin 8.0 软件绘图。

2 结果与分析

2.1 松香基阴离子交换树脂的结构表征

2.1.1 松香基阴离子交换树脂的表面形貌分析

通过 SEM 对 RAER 表面形貌进行观测。由图 2a 可以观察到, 在高倍数扫描下 RAER 内部具有明显三维网状结构。这是由于松香基单体具有刚性结构, 它与交联剂甲基丙烯酸乙二醇酯及甲基丙烯酸二甲氨乙酯共聚时有利于形成内部多孔网状结构。同时, 采用的致孔剂聚丙二醇是分子量介于 5 400~6 600 u 的大分子物质, 在制备 RAER 过程中, 致孔剂可丰富 RAER 的孔隙结构。

采用 X 射线能谱仪分析 RAER 表面的元素种类、含量和分布位置^[28], 结果如图 2b、2c、2d 和表 1 所示。

根据表 1 可知, RAER 主要元素是 C、N 和 O, 同时, 图 2c 中 EDX 元素图谱表明, N 元素均匀分布在 RAER 表面, 代表了官能团叔胺基团均匀分布在树脂表面。由于 HADPs 是与叔胺基团通过静电吸引作用附着在 RAER 表面, 结合 SEM 和 EDX 结果分析, 叔胺基团能有利于 RAER 对 HADPs 的吸附。

表 1 RAER 各元素的重量百分比含量

Table 1 Weight percentage contents of each element of RAER

Element	C	N	O
RAER/%	74.61	15.58	9.81

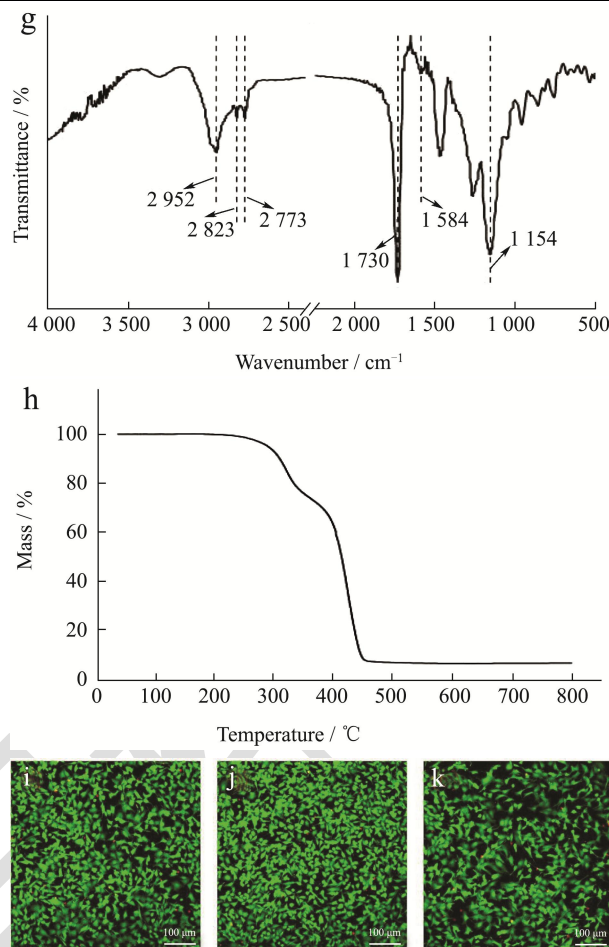
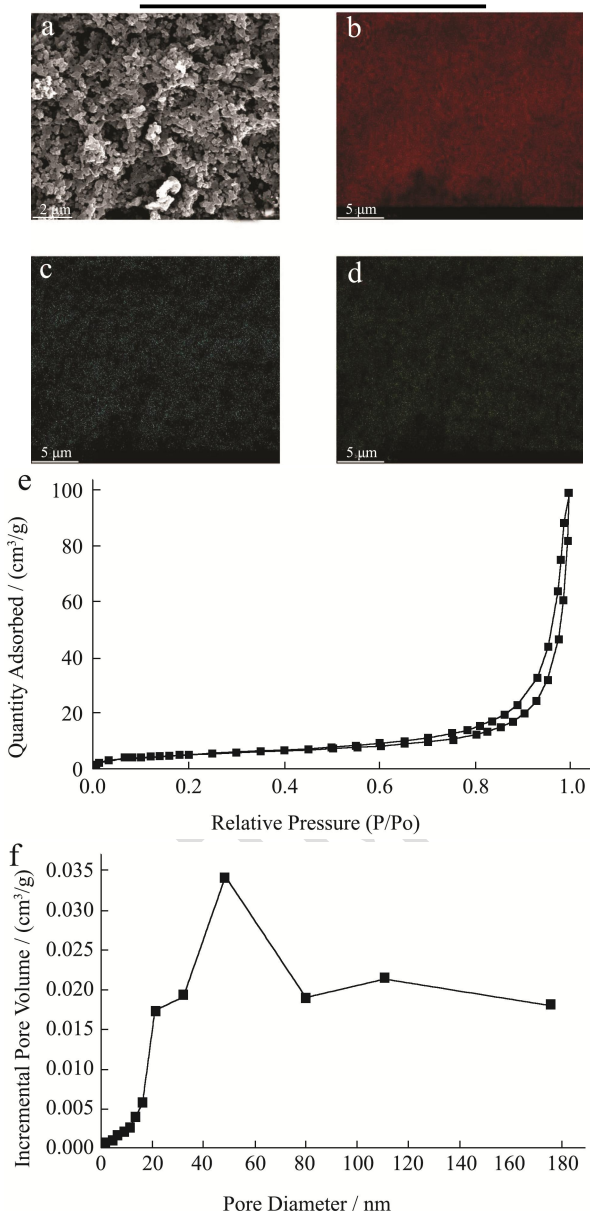


图 2 RAER (a) 扫描电镜图 (5 000×); (b) 碳、(c) 氮和 (d) 氧元素的 EDX 元素映射图像; (e) 氮气-吸附脱附等温线与 (f) 孔径分布图; (g) 傅里叶红外变换光谱图; (h) 热失重曲线; RAER 浸提液质量浓度为 10 (i)、50 (j) 和 100 µg/mL (k) 下培育 72 h 后 GES-1 细胞的生存状态

Fig.2 (a) Scanning electron micrographs of RAER (5 000×); EDX element mapping images for (b) C, (c) N, (d) O of RAER; (e) Nitrogen-adsorption desorption isotherms and (f) pore size distribution of RAER; (g) FT-IR spectra of RAER; (h) Weight loss curves of RAER; The survival state of GES-1 cells after 72 h of incubation with 10 µg/mL (i) RAER extract, 50 µg/mL (j) RAER extract, and 100 µg/mL (k) RAER extract

2.1.2 松香基阴离子交换树脂的孔结构分析

RAER 的孔结构可以使用氮气吸附-脱附等温曲线评价。如图 2e 所示, RAER 的氮气吸附-脱附等温线类似于 IV 型等温曲线^[29]。从图 2e 吸附-脱附等温线可知, 在相对压力较低区域, 曲线上凸, 出现拐点, 该拐点的出现表明在单分子层区域的吸附量达到了饱和状态, 拐点之后, 在较高的相对压力下, 多层吸附逐步完成。等温线出现的滞回环属于 H3 型滞回环^[30], 说明 RAER 孔结构是不规则粒子堆积形成的狭缝孔。从图 2f 孔径分布图可得知, RAER 孔径分布在

20~180 nm, 主要以大孔形式存在。

2.1.3 松香基阴离子交换树脂的红外光谱分析

采用傅里叶红外光谱分析 RAER 的官能团结构。如图 2g 所示, 在 2823 cm^{-1} 与 2773 cm^{-1} 处的吸收峰是属于 $-\text{R}-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ 中 $-\text{CH}_3$ 的 C-H 反对称伸缩振动^[31], 2952 cm^{-1} 处的吸收峰是 $-\text{CH}_2-$ 中的 C-H 的伸缩振动^[32], 1154 cm^{-1} 处的吸收峰是属于 C-N 的伸缩振动^[33], 这说明聚合物上具备有叔胺基官能团。在 1730 cm^{-1} 处的吸收峰是 C=O 的伸缩振动^[17,34,35], 在 1584 cm^{-1} 处的吸收峰是 C=C 双键的伸缩振动^[35], 这是氢化松香 (β -丙烯酰氧基乙基) 酯的官能团结构。综上所述, RAER 已制备成功。

2.1.4 松香基阴离子交换树脂的热失重分析

采用热失重分析仪测定 RAER, 获取热失重曲线。如图 2h 所示, RAER 起始的分解温度为 $281\text{ }^\circ\text{C}$, 完全分解时的温度为 $450\text{ }^\circ\text{C}$, 说明该新型松香基阴离子交换树脂具有良好热稳定性^[36]。在制糖工业生产过程中, 糖汁温度普遍维持在 $70\text{ }^\circ\text{C}$, RAER 在该温度下能保持良好的化学活性, 具备应用于糖汁脱色的条件。

2.1.5 松香基阴离子交换树脂的细胞毒性

采用 CCK8 法测定 RAER 对 GES-1 细胞的毒性影响, 图 2i、2j 和 2k 是细胞毒性的测定结果, 其中绿色细胞代表存活细胞, 红色细胞代表死亡细胞。由图 2k 可以得知, 在 RAER 浸提液质量浓度达到 $100\text{ }\mu\text{g/mL}$ 时, 细胞呈现的生物活性无明显差异, 存活率可达到 95.82% 。与商业树脂 SBAR 对比可得^[17], GES-1 细胞在 RAER 浸提液中的存活率显著高于商业树脂, 这说明 RAER 具备低毒性^[37], 因此 RAER 与糖汁具有良好的生物相容性, 是一种绿色的新型树脂。

2.2 松香基阴离子交换树脂对己糖碱性降解

色素的吸附工艺

2.2.1 树脂投加量对松香基阴离子交换树脂吸附己糖碱性降解色素的影响

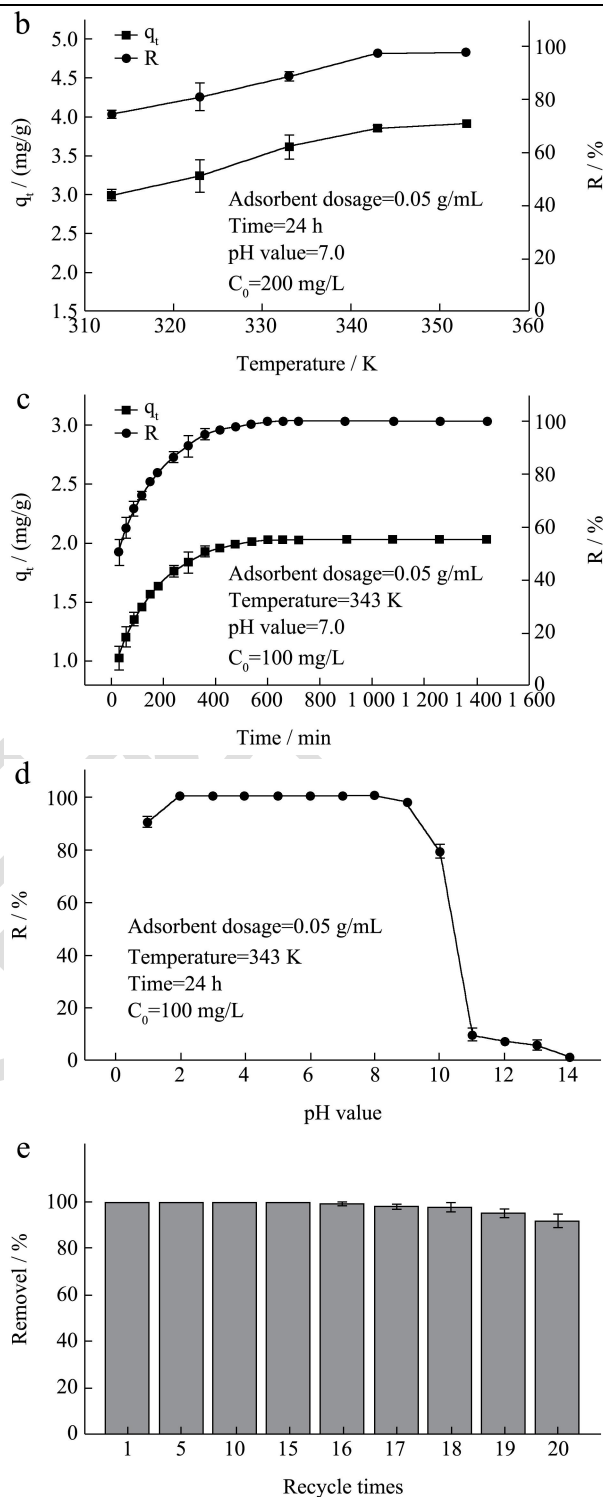
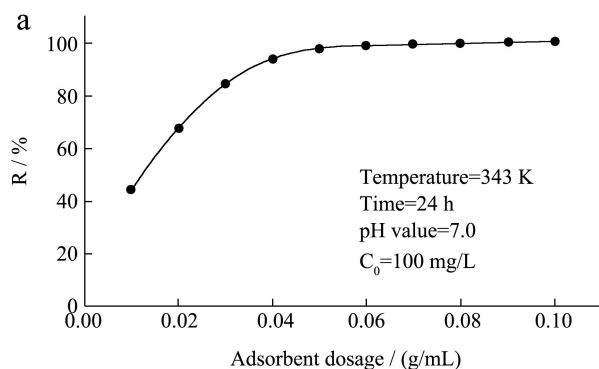


图 3 (a) 树脂投加量; (b) 吸附温度; (c) 吸附时间; (d) pH 值; (e) 再生循环次数对 RAER 吸附 HADPs 的影响

Fig.3 Effect of (a) adsorbent dosage, (b) temperature, (c) time, (d) pH, (e) the number of regeneration cycles on adsorption capacity and removal rate of RAER for HADPs

在 10 mL 的初始质量浓度为 100 mg/L 的 HADPs 溶液中, 分别投加 $0.1\sim 1\text{ g}$ (梯度为 0.1) 的 RAER, 在温度为 343 K 的水浴摇床中以 120 r/min 恒温震荡 24 h 。从图 3a 可以看出, 随着 RAER 投加量的增加,

RAER 对 HADPs 的脱色率 (R%) 也随着上升。当 RAER 投加量从 0.01 g/mL 升至 0.05 g/mL 时, 脱色率从 41.17% 升至 97.95%, 考虑经济成本, 继续选择增加 RAER 投加量已经不能明显提高对 HADPs 的脱色率, 所以后续实验采用 0.05 g/mL 的投加量。

2.2.2 吸附温度对松香基阴离子交换树脂吸附己糖碱性降解色素的影响

在 10 mL 的初始质量浓度为 200 mg/L 的 HADPs 溶液中, 投加 0.5 g RAER, 在 303~353 K (梯度为 10 K) 的温度下, 在水浴摇床以 120 r/min 恒温震荡 24 h。从图 3b 可以看出, 当吸附温度从 303 K 升至 343 K 时, RAER 对 HADPs 的脱色率从 74.42% 升至 97.34%, 吸附量从 3.00 mg/g 升至 3.85 mg/g; 当吸附温度从 343 K 升至 353 K 时, RAER 对 HADPs 的脱色率与吸附量无明显变化。HADPs 是一种高分子聚合羧酸^[8], 在高温的情况下解离度增大, 有利于吸附进行; 随着 RAER 吸附位点被占据, 升高温度已无法进一步吸附 HADPs。结合制糖工业实际, 采用 343 K 的温度进行后续实验。

2.2.3 吸附时间对松香基阴离子交换树脂吸附己糖碱性降解色素的影响

在 10 mL 的初始质量浓度为 100 mg/L 的 HADPs 溶液中, 投加 0.5 g RAER, 在 343 K 的温度下测定不同的吸附时间对 RAER 吸附 HADPs 的影响。从图 3c 可知, 随着吸附时间的增加, 脱色率与吸附量快速上升。当吸附时间达到 600 min 时, 脱色率接近 100%, 趋于平缓的趋势。此时 RAER 对 HADPs 的去除量为 2.02 mg/g, 因此后续实验吸附时间为 10 h。

2.2.4 pH 对松香基阴离子交换树脂吸附己糖碱性降解色素的影响

在 10 mL 初始质量浓度为 100 mg/L 的 HADPs 溶液中, 投加 0.5 g RAER, 使用浓度为 0.1 mol/L 的 HCl 与 NaOH 溶液调节色素溶液的 pH 值 1~14, 在 343 K 的温度下恒温震荡 24 h, 结果如图 3d 所示。从图 3d 可以看出, 随着 pH 的升高, RAER 对 HADPs 的脱色率先升高后降低, 在 pH 值 2~8 时, 脱色率达到 100%。当 pH 值 > 10 时, RAER 对 HADPs 脱色率急剧下降

至 10% 以下。因此, 结合糖厂的制糖工艺条件, 最合适的 pH 值为 7.0。

2.2.5 松香基阴离子交换树脂的再生吸附实验

从经济角度看, 树脂的再生可以有效降低工业原料消耗, 提高资源的利用效率。吸附实验结束后, 通过过滤法把 RAER 从吸附后的 HADPs 溶液中分离出来, 然后按照方法 1.7 对 RAER 进行再生, 并在下一轮 HADPs 吸附实验中重复使用。当 HADPs 溶液初始质量浓度为 100 mg/L 时, RAER 对 HADPs 的脱色率为 100%。图 3e 表明, 经过 20 次重生周期循环后, RAER 对 HADPs 的脱色率仍保持在 92.18% 以上, 表明制备的 RAER 具有良好的可回收性, 且易于再生。

2.3 松香基阴离子交换树脂对己糖碱性降解

色素的吸附机理

2.3.1 松香基阴离子交换树脂吸附己糖碱性降解色素的动力学模型探究

采用准一级动力学、准二级动力学模型分别拟合实验数据, 获得相应的拟合曲线图 4a、4b 和动力学参数表 2。

表 2 显示了 $q_{2e,cal}$ 比 $q_{1e,cal}$ 更接近 $q_{e,exp}$ 。此外, 准二级动力学模型 ($R^2 \geq 0.99$) 的相关系数 (R^2) 高于准一级动力学模型 ($R^2 < 0.99$)。因此, 准二阶动力学模型比准一阶动力学模型更能描述 HADPs 在 RAER 上的吸附行为。此外, RAER 对 HADPs 色素的吸附主要为化学吸附^[11]。通过 RAER 上的叔胺基团所带有孤电子对吸引溶液中 HADPs 上的羧酸基团解离的氢离子, 这可使得 RAER 表面带正电荷, 后可以与失去氢离子的带负电荷 HADPs 色素进行正负电荷吸引^[38]; 或 RAER 上的叔胺基团与 HADPs 色素上所带有羟基氢之间通过共享电子达到吸附去除色素的目的^[39]。因此, 色素分子与树脂之间涉及电子共享或交换的化学相互作用是速率限制步骤^[40]。在初始质量浓度为 50、100 和 150 mg/L 的 HADPs 溶液中, 准二级动力学吸附速率常数为 0.99、0.48 和 0.32 mg/(g·min), 表明在较低的初始质量浓度下, RAER 对色素吸附是有利的。

表 2 RAER 吸附 HADPs 的准一级动力学、准二级动力学模型参数

Table 2 The pseudo-first-order and pseudo-second-order model kinetic constants and correlation coefficients of HADPs adsorption on

RAER

Concentration/(mg/L)	$q_{e,exp}/(mg/g)$	Pseudo-first-order kinetic			Pseudo-second-order kinetic		
		$q_{e,cal}/(mg/g)$	$k_1/(min^{-1})$	R^2	$q_{e,cal}/(mg/g)$	$k_2/[g/(mg \cdot min)]$	R^2
50	0.99	0.89	0.017	0.96	1.01	0.081	0.99
100	2.03	1.72	0.009 3	0.98	2.10	0.014	0.99

2.3.2 松香基阴离子交换树脂吸附己糖碱性降解色素的热力学模型探究

热力学参数的计算值如表 3 所示。从表 3 可以看出, ΔG 恒为负值, 表明反应是自发进行的。 ΔG 数值随着反应温度的上升而下降, 表明在较高的温度下, 有利于促进 RAER 对 HADPs 的吸附行为^[3]。 ΔH 为正值, 说明 RAER 对 HADPs 的吸附过程是一个吸热行为。文献证明, 当化学反应热为 5~100 时, 吸附过程可识别为化学吸附^[41], RAER 对 HADPs 吸附过程中 ΔH 值为 62.32 kJ/mol。 ΔS 为正值, 证明吸附固液表面的自由度在吸附过程中增加, 推测是由于吸附过程中存在于 RAER 表面的水合离子或水分子在吸附 HADPs 的过程中被释放。RAER 对 HADPs 的吸附过程以化学吸附为主, 可能存在一定的物理吸附。

表 3 松香基阴离子交换树脂 (RAER) 吸附己糖碱性降解色素 (HADPs) 热力学参数

Table 3 Thermodynamic parameters of HADPs adsorption on RAER

T/K	ΔG /(kJ/mol)	ΔH /(kJ/mol)	ΔS /(J/(mol·K))	R^2
313	-10.52±0.20			
323	-12.09±1.11			
333	-13.99±0.57	62.32±5.26	232.51±16.34	0.98
343	-18.85±1.06			
353	-19.93±0.44			

2.3.3 松香基阴离子交换树脂吸附己糖碱性降解色素的等温线模型探究

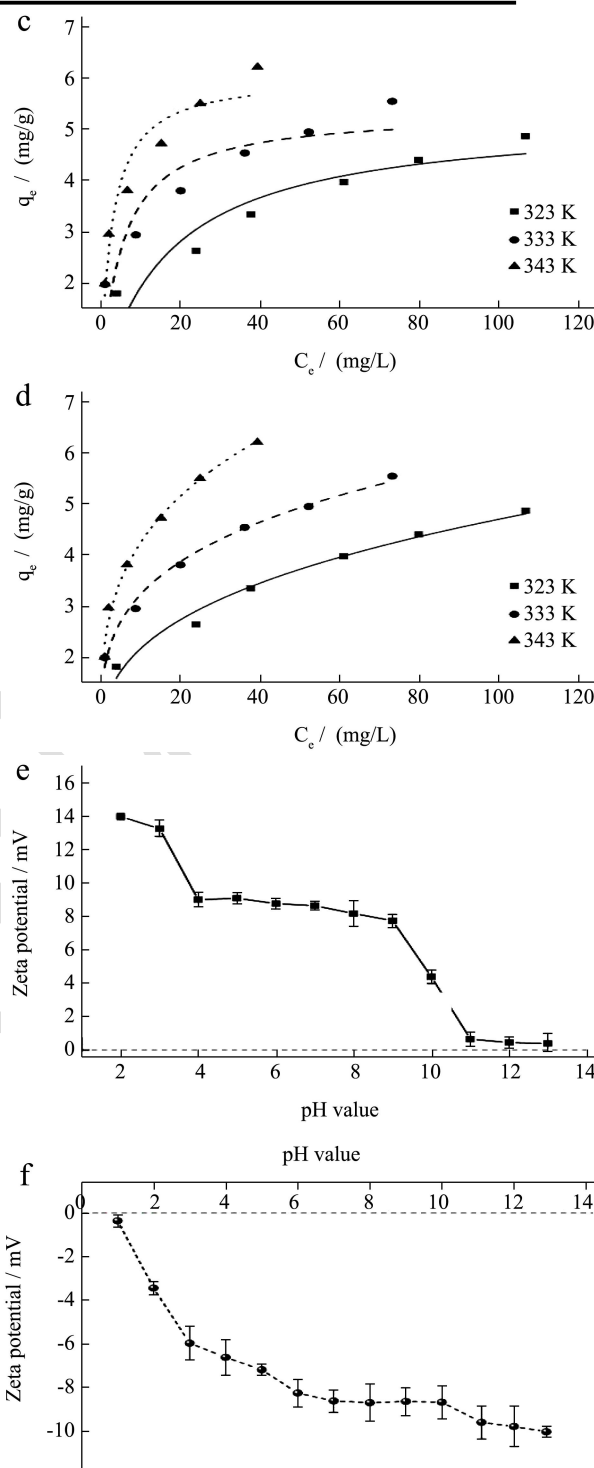
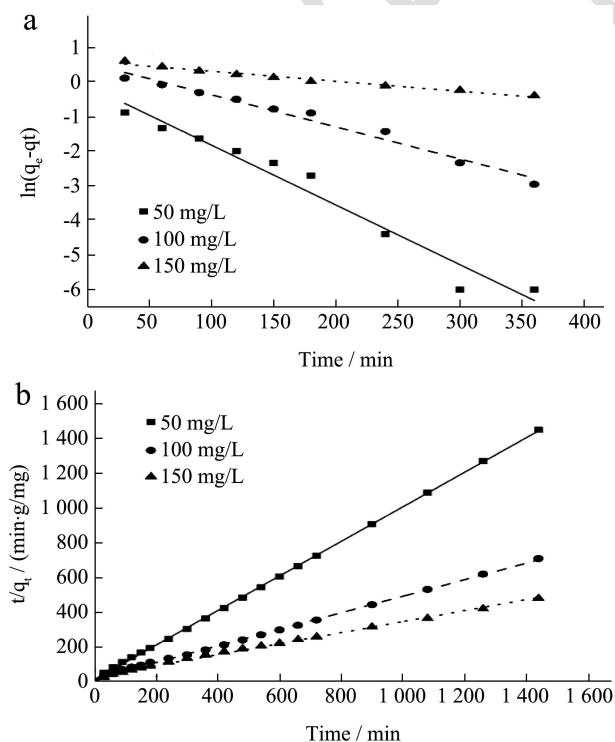


图 4 RAER 吸附 HADPs 的 (a) 准一级动力学模型; (b) 准二级动力学模型; (c) Langmuir 吸附等温模型; (d) Freundlich 吸附等温模型; (e) RAER 和 (f) HADPs 在不同 pH 的 Zeta 电位

Fig.4 (a) The pseudo-first-order kinetic, (b) the pseudo-second-order kinetic model of HADPs absorbed by RAER; Model fits of the (c) Langmuir isotherm model and (d) Freundlich isotherm model for the adsorption of HADPs by RAER; Zeta potentials of (e) RAER and (f) HADPs solution

(667 mg/L) at various pH

吸附等温实验在 323、333 和 343 K 下进行, HADPs 的初始质量浓度为 100~350 mg/L, RAER 投加量为 0.05 g/mL, 调节溶液 pH 值为 7, 恒温震荡 24 h 后测定 HADPs 的剩余质量浓度。

Langmuir 与 Freundlich 吸附等温模型的拟合结果如图 4c 和 4d 所示。通过对表 4 中给出的 R^2 值的比较, 我们可以得出结论: 目标物 HADPs 在 RAER 上的吸附, Freundlich 方程比 Langmuir 方程更符合平衡时的吸附实验数据, 表明 Freundlich 吸附等温模型能更好地描述树

表 4 RAER 吸附 HADPs 的 Langmuir 和 Freundlich 吸附等温模型参数

Table 4 Langmuir and Freundlich adsorption isotherm parameters of HADPs adsorption by RAER

T/K	Langmuir model parameters			Freundlich model parameters		
	$q_m/(mg/g)$	$k_L/(L/mg)$	R^2	k_F	$1/n$	R^2
323	5.27	0.058	0.80	0.99	0.34	0.98
333	5.35	0.19	0.74	1.75	0.26	0.99
343	6.06	0.38	0.91	2.21	0.28	0.99

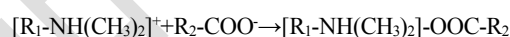
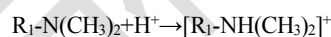
2.3.4 松香基阴离子交换树脂与己糖碱性降解色素的 Zeta 电位测定分析

为了进一步分析 RAER 吸附 HADPs 的机理, 选择对 RAER 与 HADPs 分别进行 Zeta 电位测定, 结果如图 4e、4f 所示。由图 4e 可知, 在不同的 pH 值下, RAER 表面电位均为正值, 且伴随 pH 值的增加, RAER 的电位在降低, 这表明 RAER 表面正电荷含量伴随溶液的 pH 值增大呈下降趋势。本文主要研究 RAER 吸附 HADPs 过程中主要作用的功能基团, 即叔胺基, 据文献可知, $R-N(CH_3)_2$ 基团在溶液中可进行质子化反应, 生成带正电荷 $[R-N(CH_3)_2]^+$ 基团^[33,44]。同时测定不同 pH 值下 HADPs 的 Zeta 电位, 结果如图 4f 所示, HADPs 电位也随着 pH 值的升高呈下降趋势, 且不同 pH 值下 HADPs 电位均小于 0。当 pH 值在 1~3 范围时, 可明显看出 HADPs 的 Zeta 电位下降趋势增快, 说明 HADPs 分子表面所带的负电性在增强, 这是由于色素上所附带羧酸基团解离所造成的^[18,35,45]。

REAR 吸附 HADPs 的过程中是存在静电吸引作用(离子交换)。结合图 4e、4f 中 RAER 与 HADPs 的 Zeta 电位数据, 可知 RAER 与 HADPs 的静电吸引作用是由 RAER 中已质子化的叔胺基团与 HADPs 解离后的羧酸根离子相互作用所致。结合图 3d 分析, pH 值在 4~8 时, RAER 能保持对 HADPs 稳定的脱色率, 当 pH 值从 8 增长至 13 时, RAER 对 HADPs 的脱色率由 100% 下降至 5.69%。如图 4e 所示, pH 值为 4 和 8 时的 RAER 表面电荷分别为 8.98 和 8.16 mV, 当 pH 值为 13 时, RAER 表面电荷仅为 0.38 mV, 而 HADPs 的表面电荷则在 pH 值为 4~13 时, 从 -6.64 mV 降至 -10.06 mV。以上数据表

脂对有色化合物的吸附过程。所以, RAER 对 HADPs 的吸附过程涉及多分子层化学吸附^[40]。这一事实表明, RAER 的吸附位点集中在树脂表面或孔隙中的非均一聚合物层^[42], 这可能是由于 RAER 表面的功能单体叔胺所致^[43]。测得吸附过程的 Freundlich 吸附容量常数 k_F 分别为 0.99、1.75 和 2.21。这表明 RAER 的吸附容量随温度的升高而增大, 说明 RAER 对 HADPs 的吸附过程是一个吸热反应过程。这一结果与 2.2.2 节和 2.3.2 节中提出的结论互相印证。在所有溶液温度下, $1/n$ 值均介于 0~1 之间, 表明 HADPs 是有利于被 RAER 吸附的^[4,11,42]。

明质子化叔胺基团与羧酸根离子之间静电吸引作用是促进 RAER 吸附 HADPs 过程的主要影响因素。RAER 与 HADPs 的吸附反应机理可用以下反应描述^[4]:



3 结论

本研究采用悬浮聚合法制备了新型松香基阴离子交换树脂, 并将其应用于吸附糖汁中色素模拟物己糖碱性降解色素。采用 SEM、EDX、BET、FTIR 和 TGA 等手段对 RAER 进行表征, 结果表明 RAER 具有良好的热稳定性, 且树脂内部孔隙结构丰富, 功能基团叔胺基均匀分布, 有利于吸附 HADPs。采用细胞毒性实验测定 RAER 的残留物毒性, 结果显示 RAER 不存在可诱导细胞死亡的残留物, 是一款安全无毒的绿色新型吸附树脂。

探究 RAER 对 HADPs 的吸附性能, 结果表明, 在 RAER 投加量为 0.05 g/mL, 接触时间为 600 min, 吸附温度为 343 K, pH 值为 7.0 及 HADPs 溶液初始质量浓度为 100 mg/L 的条件下, RAER 对 HADPs 的脱色率可达到 100%。分析 RAER 对 HADPs 的吸附动力学模型, 结果显示准二级动力学模型能更好地描述 RAER 吸附 HADPs 的过程 ($R^2 \geq 0.99$), 表明吸附过程主要受到化学吸附因素的影响, 结合 Zeta 电位分析, RAER 吸附 HADPs 的主要机理可能是静电相互作用。Freundlich 吸附等温模型对 RAER 吸附 HADPs 有较好的拟合程度 ($R^2 \geq 0.98$), 说明 RAER 对 HADPs 的吸附行为存在非均相的多分子层吸附。热力学数据

表明RAER对HADPs的吸附是自发进行的吸热过程。回收实验表明,重生20次后RAER对HADPs的脱色率仍有92.18%,这证明了RAER作为一款新型吸附树脂用于去除糖汁中的HADPs具备可行性。

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
- [2] Arslanoglu H, Tumen F. A study on cations and color removal from thin sugar juice by modified sugar beet pulp [J]. Journal of Food Science & Technology, 2012, 49(3): 319-327
- [3] CHAI Zhihui, LI Chenglin, ZHU Yuan, et al. Arginine-modified magnetic chitosan: preparation, characterization and adsorption of gallic acid in sugar solution [J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2020, 165(Pt A): 506-516
- [4] FAN Songlin, HUANG Zuqiang, ZHANG Yanjuan, et al. Magnetic chitosan-hydroxyapatite composite microspheres: preparation, characterization, and application for the adsorption of phenolic substances [J]. Bioresource Technology, 2018, 274: 48-55
- [5] Panigrahi C, Vishwakarma S, Mishra H N, et al. Kinetic modeling for inactivation of polyphenoloxidase and peroxidase enzymes during ozonation of sugarcane juice [J]. Journal of Food Processing and Preservation, 2020, 45: e15094
- [6] Medeiros J K D, Sarkis J R, Jaeschke D P, et al. Thermosonication for peroxidase inactivation in sugarcane juice [J]. LWT - Food Science and Technology, 2021, 140(3): 110730
- [7] Giannakopoulos E, Deligiannakis Y. Interfacial thermodynamics of gallic acid adsorption on a chargeable hydrophobic surface [J]. Journal of Colloid & Interface Science, 2011, 358(2): 575-581
- [8] Vu T, Leblanc J, Chou Chungchi. Clarification of sugarcane juice by ultrafiltration membrane: Toward the direct production of refined cane sugar [J]. Journal of Food Engineering, 2019, 264: 109682
- [9] Simaratanamongkol A, Thiravetyan P. Decolorization of melanoidin by activated carbon obtained from bagasse bottom ash [J]. Journal of Food Engineering, 2010, 96(1): 14-17
- [10] Mudoga H L, Yucel H, Kincal N S. Decolorization of sugar syrups using commercial and sugar beet pulp based activated carbons [J]. Bioresource Technology, 2008, 99(9): 3528-3533
- [11] SONG Xiaorong, CHAI Zhihui, ZHU Yuan, 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, 219: 316-327
- [12] Mandal M, Bardhan P, Mandal M, et al. Development of wood polymer composites with thermosetting resin from soybean oil cross-linked with rosin derivative [J]. European Journal of Wood and Wood Products, 2020, 9: 1-14
- [13] MA Qiangqiang, LIU Xiaoqing, ZHANG Ruoyu, et al. Synthesis and properties of full bio-based thermosetting resins from rosin acid and soybean oil: the role of rosin acid derivatives [J]. Green Chemistry, 2013, 15(5):1300
- [14] LI Pengfei, WANG Ting, LEI Fuhou, et al. Rosin-based molecularly imprinted polymers as the stationary phase in high-performance liquid chromatography for selective separation of berberine hydrochloride [J]. Polymer International, 2014, 63(9): 1699-1706
- [15] LI Pengfei, WANG Ting, LEI Fuhou, et al. Preparation and evaluation of paclitaxel-imprinted polymers with a rosin-based crosslinker as the stationary phase in high-performance liquid chromatography [J]. Journal of Chromatography A, 2017, 1502: 30-37
- [16] HUANG Wanting, DIAO Kaisheng, TAN Xuecai, et al. Mechanisms of adsorption of heavy metal cations from waters by an amino bio-based resin derived from rosin [J]. Polymers, 2019, 11(6): 969
- [17] LI Wen, E Yuyu, CHENG Liyun, et al. Rosin-based polymer@silica core-shell adsorbent: preparation, characterization, and application to melanoidin adsorption [J]. LWT - Food Science and Technology, 2020, 132(2): 109937
- [18] LUO Wenjing, LU Haiqin, LEI Fuhou, et al. Structural elucidation of high-molecular-weight alkaline degradation products of hexoses [J]. Food Science & Nutrition, 2020, 8(6): 2848-2853
- [19] LUO Chao, YANG Qun, LIN Xinyu, et al. Preparation and drug release property of tanshinone IIA loaded chitosan-montmorillonite microspheres [J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2019, 125: 721-729
- [20] WANG Bulei, ZHANG Hui, CHEN Lijun, et al. Extraction, purification, and determination of the gastroprotective activity of glucomannan from *Bletilla striata* [J]. Carbohydrate Polymers, 2020, 246: 116620

- [21] 冯航,方一帆,刘心越,等.葛根中黄嘌呤氧化酶抑制剂对 GES-1 细胞诱导的氧化应激保护作用[J].湖北理工学院学报,2021,37(3):44-50
- [22] WANG Di, WANG Meiyue, WANG Anhe, et al. Preparation of collagen/chitosan microspheres for 3D macrophage proliferation *in vitro* [J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2019, 572: 266-273
- [23] WANG Ruifeng, DENG Ligao, LI Kai, et al. Fabrication and characterization of sugarcane bagasse-calcium carbonate composite for the efficient removal of crystal violet dye from wastewater [J]. Ceramics International, 2020, 46(17): 27484-27492
- [24] 李宏鹏.基于离子交换的低盐废水处理技术研究[D].济南: 济南大学,2020
- [25] WU Zhanchao, WANG Zhaozhan, LIU Jie, et al. Removal of Cu(II) ions from aqueous water by L-arginine modifying magnetic chitosan [J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2016, 499: 141-149
- [26] 石凯,李巧玲.多孔煤矸石吸附剂的制备及其吸附热力学研究[J].中北大学学报(自然科学版),2020,41(1):79-84,90
- [27] CHEN Wei, LIU Zhujun, TANG Qian, et al. Assessment of a novel aminated magnetic adsorbent with excellent adsorption capacity for dyes and drugs [J]. Journal of Environmental Management, 2021, 293: 112809
- [28] Anbazhagan S, Thiruvengadam V, Sukeri A. An amberlite IRA-400 Cl⁻ ion-exchange resin modified with *Prosopis juliflora* seeds as an efficient Pb²⁺ adsorbent: adsorption, kinetics, thermodynamics, and computational modeling studies by density functional theory [J]. RSC Advances, 2021, 11(8): 4478-4488
- [29] YUAN HaiKuan, MA XiaoHua, XU ZhenLiang. Pore structure analysis of PFSA/SiO₂ composite catalysts from nitrogen adsorption isotherms [J]. Science China Chemistry, 2011, 54(1): 257-262
- [30] 刘超文,徐广通,邹亢,等.介孔二氧化硅微球的制备及其形成机理探究[J].硅酸盐通报,2018,37(9):2787-2793
- [31] 冯小华.叔胺化吸附树脂的制备及吸附对甲基苯甲酸性能研究[J].聚酯工业,2020,33(4):19-22
- [32] FAN Jieping, YUAN Tiantao, XU Xiaokang, et al. Preparation and characterization of mock strawberry-like aminopropyl-modified mesoporous silica for column chromatographic purification of paclitaxel in *Taxus × Media* [J]. Chemical Engineering Journal, 2019, 359: 1509-1517
- [33] Othman n A F, Selambakkannu S, Yamanobe T, et al. Radiation grafting of DMAEMA and DEAEMA-based adsorbents for thorium adsorption [J]. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 2020, 324(1): 429-440
- [34] Thomas P S, Guerbois J P, Russell G F, et al. FTIR study of the thermal degradation of poly (vinyl alcohol) [J]. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2001, 64(2): 501-508
- [35] ZHU Zhongyan, LI Kai, LI Wen. Preliminary structural analysis of high molecular weight alkaline degradation products of sucrose [J]. Sugar Tech, 2021, 23(2): 461-465
- [36] XU Tao, LIU He, SONG Jie, et al. Synthesis and characterization of maleated rosin-modified fluorosilicone resin and its fluorosilicone rubber [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2015, 132(16)
- [37] GUO Liyun, LU Haiqin, Rackemann D, et al. Quaternary ammonium-functionalized magnetic chitosan microspheres as an effective green adsorbent to remove high-molecular-weight invert sugar alkaline degradation products (HISADPs) [J]. Chemical Engineering Journal, 2021, 416: 129084
- [38] DAI Shanshan, LI Xiaojiang, ZHAO Jihe, et al. A hybrid extraction of oily sludge by tertiary amines and protonated tertiary amines [J]. Chemical Engineering & Technology, 2020, 43(11): 2160-2166
- [39] 全贵婵,金光宇,云桂春,等.应用弱碱性阴离子交换树脂去除饮用水源中的微量重金属及有机污染物[J].给水排水, 2000,26(3):9-13
- [40] CHAI Bohua, MENG Hecheng, ZHAO Zhengang, et al. Removal of color compounds from sugarcane juice by modified sugarcane bagasse: equilibrium and kinetic study [J]. Sugar Tech, 2016, 18(3): 317-324
- [41] Ünlü N, Ersoz M. Adsorption characteristics of heavy metal ions onto a low cost biopolymeric sorbent from aqueous solutions [J]. Journal of Hazardous Materials, 2006, 136(2): 272-280
- [42] CHEN Suhong, YUE Qinyan, GAO Baoyu, et al. Equilibrium and kinetic adsorption study of the adsorptive removal of Cr (VI) using modified wheat residue [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2010, 349(1): 256-264
- [43] Anirudhan T S, Rauf T A, Rejeena S R. Removal and recovery of phosphate ions from aqueous solutions by amine functionalized epichlorohydrin-grafted cellulose [J]. Desalination, 2012, 285: 277-284
- [44] FAN Lulu, ZHANG Ying, LI Xiangjun, et al. Removal of

alizarin red from water environment using magnetic chitosan with alizarin red as imprinted molecules [J]. Colloids Surf B Biointerfaces, 2012, 91: 250-257

components formed in sugar beet processing [J]. Food Chemistry, 2004, 86(3): 421-433

[45] Coca M, Garcia M T, Gonzalez G, et al. Study of coloured

