

## 糖用树脂对美拉德色素的吸附性能分析\*

龙为<sup>1</sup>,张新林<sup>1</sup>,朱思明<sup>1</sup>,于淑娟<sup>1</sup>,高卫军<sup>2</sup>

1(华南理工大学轻工与食品学院,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** 研究了5种树脂D730、201×7、D202、SD300和D750对美拉德色素溶液的脱色效果,并研究了选定树脂对美拉德色素溶液脱色效果的最佳工艺条件和脱色性能。结果表明:D202树脂对美拉德色素溶液的脱色效果最好;优化的工艺条件是料液比为1:5(g:mL),温度60℃,吸附时间6h,此时脱色率为74.4%;D202树脂对美拉德色素溶液的吸附符合Freundlich等温吸附方程。

**关键词** 美拉德色素;糖用树脂;脱色率;温度;吸附性能

在制糖过程中,由于酶促褐变、非酶促褐变、微生物活动、工艺和设备等原因,制糖生产过程会产生大量色素类非糖分,具体包括美拉德色素、酚类色素、焦糖色素和己糖碱性降解色素等,这些色素的存在会影响糖的产量和品质<sup>[1]</sup>。原糖加工精制糖的工序主要包括原糖再溶、澄清、脱色、浓缩、结晶、分离、干燥、包装等,其中最重要的是脱色工序<sup>[2]</sup>。色素类非糖分的存在严重影响糖品的品质、糖品安全和糖分回收。制糖色素可用粉末活性炭吸附、膜分离、真菌生物漂白、离子交换等方法除去<sup>[3-4]</sup>。其中,活性炭吸附、膜分离因成本较高目前还未广泛应用,真菌生物漂白主要用于糖蜜酒精废液中可生物利用的有机色素类物质的降解。制糖糖浆精制脱色通常采用离子交换树脂法或大孔树脂<sup>[5]</sup>,离子交换树脂因具有离子交换与吸附的双重作用,能对物质进行有效的分离、纯化和浓缩。因此,糖浆离子交换树脂法脱色在制糖工业中得到了广泛的应用<sup>[6]</sup>,存在的问题是树脂的再生方法和再生废液处理<sup>[1]</sup>。利用离子交换树脂对制糖过程中产生的色素进行脱色的研究已比较成熟,但基本是围绕复合色素的综合脱色率展开的,而制糖色素是多种色素的混合,具体到制糖过程中产生的美拉德色素在树脂上的吸附规律的研究报道还少见。美拉德反应体系是一宗复杂的反应体系<sup>[7-8]</sup>,它是一种由碳水化合物(糖类)和氨基化合物(胺,氨基酸、肽

和蛋白质)在食品加工和储藏过程中发生的非酶褐变反应<sup>[9]</sup>,美拉德反应会使食品颜色变深并赋予食品的一定风味。本文模拟制糖过程中美拉德色素的产生过程,以葡萄糖在高温条件下与氨类反应自制美拉德色素,探讨其在大孔树脂上的吸附规律,并对其吸附性能进行分析和探讨。

## 1 材料与方法

## 1.1 材料和仪器

树脂,D730型,201×7型、D202型、SD300型和D750型,浙江争光实业股份有限公司生产;美拉德色素,自制;TU-1801PC型紫外可见光光度计,北京谱析通用仪器有限责任公司生产;0.22 μm微孔滤膜过滤器,上海精密科学仪器有限公司。

## 1.2 实验方法

## 1.2.1 树脂预处理

5种树脂各取50g,蒸馏水洗至出水无杂质,以质量分数8%的NaCl浸泡24h后水洗至出水无杂质,再以体积分数95%乙醇浸泡3h后水洗至出水无杂质,4% HCl溶液浸泡5h后,用蒸馏水洗至pH 4~5,再以质量分数4% NaOH溶液浸泡5h,用蒸馏水洗至pH中性,过滤,备用。

## 1.2.2 美拉德色素的制备

称取1 mol葡萄糖和1 mol谷氨酸钠,加200 mL蒸馏水,90℃下加热6h,冷却,定容至1 000 mL。0.22 μm微孔滤膜过滤<sup>[10]</sup>。

## 1.2.3 色率的测定

根据文献<sup>[11]</sup>,精确称取美拉德色素冻干粉1.00g,用蒸馏水溶解,配成0.1%的溶液,溶液经0.22 μm微孔滤膜过滤,用紫外可见光光度计于610 nm处测

第一作者:硕士研究生(朱思明教授为通讯作者,E-mail:lfsmzhu@scut.edu.cn)。

\*国家自然科学基金项目(U1203180);广东省科技计划项目(2013B020310006,2014A020209019);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)

收稿日期:2015-03-30,改回日期:2015-07-22

定其吸光值。

$$\text{色率 (EBC)} = A \times 20\,000 / 0.076$$

其中  $A$  为 610 nm 处色素溶液的吸光值。

#### 1.2.4 脱色率的测定

$$\text{脱色率} / \% = \frac{A_0 - A_1}{A_0} \times 100$$

其中:  $A_0$  为脱色前色素溶液 610 nm 处的吸光值;  $A_1$  为脱色后色素溶液 610 nm 处的吸光值。

## 2 结果和讨论

### 2.1 树脂的筛选

分别称取 3 g 经预处理后的 D730 型, 201 × 7 型, D202 型, SD300 型和 D750 型树脂于 5 个烧杯中, 分别加入经 0.22 μm 微孔滤膜过滤的美拉德色素 20 mL, 60 ℃ 摇床中, 100 r/min 转速下吸附 6 h 后过滤掉树脂, 留下的色素溶液经冷冻干燥后配成 0.1% 的溶液, 溶液经 0.22 μm 微孔滤膜过滤, 用紫外可见光光度计于 610 nm 处测定其吸光值, 计算脱色率, 结果见表 1。

表 1 不同树脂对美拉德色素的脱色效果  
Table 1 Decolorization effect of Maillard pigment on different resin

树脂	D750	SD300	D202	201 × 7	D730
脱色率/%	73.68	56.14	75.43	52.63	61.40

从表 1 可以看出, D750 和 D202 对于美拉德色素的脱色率明显优于其他 3 种树脂, 脱色率达到 70% 以上, D730 次之, SD300 和 201 × 7 脱色率较次, 均低于 60%。201 × 7 树脂脱色率比其它树脂低的可能原因是, 201 × 7 树脂只有离子交换作用, 而其他 4 种树脂对美拉德色素既有离子交换作用, 又有吸附作用。因此, 宜选用 D202 树脂, 进行后续工作。

### 2.2 温度对 D202 吸附美拉德色素的影响

分别称取 6 g 经预处理的 D202 树脂于 5 个烧杯中, 分别加入经 0.22 μm 微孔滤膜过滤的美拉德色素 30 mL, 分别在 30、40、50、60 和 70 ℃ 摇床中, 100 r/min 转速下吸附 6 h 后过滤掉树脂, 留下的色素溶液经冷冻干燥后配成 0.1% 的溶液, 溶液经 0.22 μm 微孔滤膜过滤, 用紫外可见光光度计于 610 nm 处测定其吸光值, 计算脱色率, 结果见图 1。

从图 1 中可以看出, 在 30 ~ 60 ℃, 随着温度的升高, D202 树脂对美拉德色素的吸附量增加, 脱色率逐渐上升, 在 60 ℃ 时样品溶液脱色率达到 74.42%, 温

度上升到 70 ℃ 时, 脱色率略有下降, 为 73.31%。同时根据厂家提供的树脂使用说明, D202 树脂的工作温度高于 60 ℃ 时会降低树脂的使用寿命。因此, D202 用于美拉德色素脱色的适宜温度为 60 ℃。

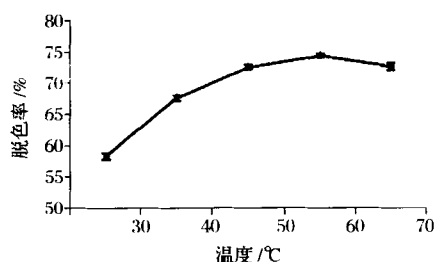


图 1 温度对 D202 树脂吸附美拉德色素的影响

Fig. 1 Influence of temperature on the adsorption of D202 resin for Maillard pigment

### 2.3 料液比对 D202 吸附美拉德色素的影响

分别取 6、3、2、1.5 和 1.2 g 经预处理的 D202 树脂于 5 个烧杯中, 分别加入经 0.22 μm 微孔滤膜过滤的美拉德色素 30 mL, 60 ℃ 摇床中, 100 r/min 转速下吸附 6 h 后过滤掉树脂, 留下的色素溶液经冷冻干燥后配成 0.1% 的溶液, 溶液经 0.22 μm 微孔滤膜过滤, 用紫外可见光光度计于 610 nm 处测定其吸光值, 计算脱色率, 结果见图 2。

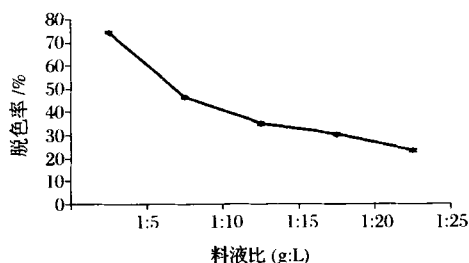


图 2 料液比树脂吸附美拉德色素的影响

Fig. 2 Influence of solid-liquid ratio on the adsorption of Maillard pigment using resin D202

由图 2 可知, 随着料液比的减小, D202 树脂对美拉德色素的吸附量逐渐下降, 脱色率减小, 料液比为 1:5 时, 脱色率最高, 表明此时 D202 树脂对美拉德色素的吸附已经达到饱和, 而增加 D202 树脂的量仍能继续对美拉德色素进行吸附, 降低美拉德色素的色值, 但在实际生产中, 糖液的色值并不会达到纯美拉德色素这么高, 且需要考虑到原料成本的问题, 通常可采用 1:10 ~ 1:8 的料液比进行吸附。

### 2.4 时间对 D202 吸附美拉德色素的影响

分别称取 6 g 经预处理后的 D202 树脂于 5 个烧杯中, 分别加入经 0.22 μm 微孔滤膜过滤的美拉德

色素 30 mL,置于 60 ℃ 摇床中,在 100 r/min 转速下分别吸附 3、4、5、6 和 7 h 后过滤掉树脂,留下的色素溶液经冷冻干燥后配成 0.1% 的溶液,溶液经 0.22 μm 微孔滤膜过滤,用紫外可见光光度计于 610 nm 处测定其吸光值,计算脱色率,结果见图 3。

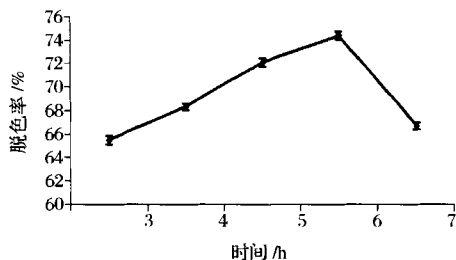


图3 时间对 D202 吸附美拉德色素的影响

Fig. 3 Influence of adsorption time on the adsorption of Maillard pigment using resin D202

由图 3 可知,随着时间的增加,D202 树脂对美拉德色素的吸附量逐渐增加,脱色率上升,吸附时间为 6 h 时,吸附量最大,脱色率达到最高 74.4%;进一步增加处理时间,吸附量开始下降,脱色率有所降低,说明吸附 6 h 后 D202 树脂对美拉德色素的吸附已经达到饱和,再增加吸附时间并不会对吸附有帮助,且吸附时间过长会降低树脂的使用效率,因此宜选用吸附时间为 6 h。

## 2.5 吸附等温式

吸附等温式是在温度固定的条件下,表达吸附量同溶液浓度之间关系的数学式。利用等温吸附方程能够说明吸附剂对吸附质的吸附类型,为吸附机理的研究和探讨提供依据。一般以 Langmuir 等温吸附方程和 Freundlich 等温吸附方程来描述大孔树脂对色素的吸附行为<sup>[12]</sup>。

Langmuir 等温吸附方程见公式(1),Freundlich 等温吸附方程见公式(2)。

$$\frac{C}{q} = \frac{C}{q_m} + \frac{1}{aq_m} \quad (1)$$

$$\ln q = \ln K + \frac{1}{n} \ln C \quad (2)$$

据资料<sup>[13]</sup>报道,当杂质的成分和浓度为未知时,可用杂质的某些特性如色度来提供浓度的数据。色素溶液色率与色素浓度成正比关系,因而可用色率间接地表示色素的浓度<sup>[13]</sup>。

记  $q = \frac{1-C^{[11]}}{m}$  (其中,  $C = \frac{S_1}{S_0}$ ,  $S_0$  为吸附前溶液色率,  $S_1$  为吸附后溶液色率,  $m$  为树脂量),则公式

(1)、(2)可改写成

$$\frac{mC}{1-C} = \frac{C}{q_m} + \frac{1}{aq_m} \quad (3)$$

$$\ln \frac{1-C}{m} = \ln K + \frac{1}{n} \ln C \quad (3)$$

将试验数据分别用 Langmuir 方程和 Freundlich 方程进行线性拟合,结果见图 4、图 5。

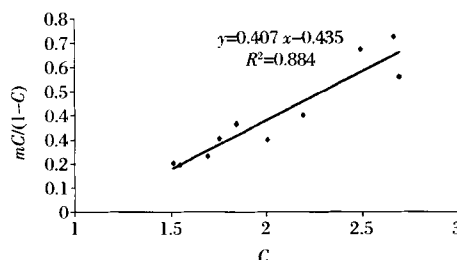


图4 Langmuir 方程线性拟合曲线

Fig. 4 The linear fitting curve of Langmuir equation

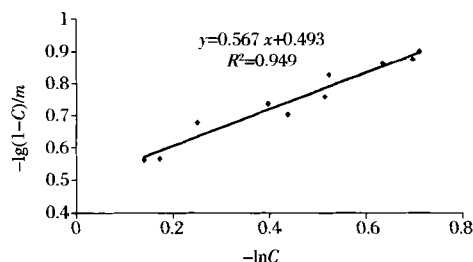


图5 Freundlich 方程线性拟合曲线

Fig. 5 The linear fitting curve of Freundlich equation

由线性方程的决定系数  $R^2$  的对比可知, Freundlich 方程的拟合程度更好,说明 Freundlich 等温吸附方程能更好地描述 D202 树脂对美拉德色素的吸附过程。式中,  $n, K$  均为常数,与物性及温度有关,  $1/n$  值表示吸附进行的难易程度,当  $1/n$  在 0.1 ~ 0.5 之间时,吸附容易进行<sup>[14]</sup>。该模型中  $1/n = 0.567$ ,表明 D202 树脂对美拉德色素的吸附过程较容易。

## 3 结论

(1) D730, 201 × 7, D202, SD300, D750 五种树脂对美拉德色素溶液的脱色效果最好的为 D202 树脂,最差的为 201 × 7。

(2) D202 树脂对美拉德色素溶液脱色的最佳工艺条件为温度 60 ℃,料液比 1:5,吸附时间 6 h,但在实际应用中考虑到成本问题可选用 1:10 ~ 1:8 的料液比进行吸附。

(3) Langmuir 方程和 Freundlich 方程 2 种吸附模型对吸附试验数据线性拟合的结果表明, D202 树

脂对美拉德色素溶液的吸附更符合 Freundlich 等温吸附方程,  $1/n = 0.567$ , D202 树脂对美拉德色素的吸附较容易进行。

(4) 研究结果及结论有助于理解制糖过程中离子交换树脂用于糖浆脱色的规律性, 为制糖脱色或澄清过程提供参考。

#### 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 - 110.
- [2] 张素丽, 周焕霞, 李宁, 等. 离子交换树脂用于液体糖脱色工艺研究[J]. 广西蔗糖, 2013(4): 25 - 30.
- [3] 冉艳红, 于淑娟. 蕈菌云芝用于酒精废液生物漂白及收获菌丝体的研究[J]. 现代化工, 2004, 24(4): 43 - 46.
- [4] 扈胜禄, 孙伟. 糖蜜酒精废液中色素提取工艺的研究[J]. 矿产与地质, 2003, 17(94): 71 - 74.
- [5] LI X L, LI T T, ZHANG F Q. Removal of caramel pigment from sauce wastewater by electrocoagulation process using aluminum electrodes[J]. Applied Mechanics and Materials, 2013, 260: 856 - 861.
- [6] Naden D. Ion Exchange Technology[M]. New York: J. Wiley and Sons, 1984: 22 - 23.
- [7] Mastrocola D, Munari M. Progress of the Maillard reaction and antioxidant action of Maillard reaction products in re-heated model systems during storage[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2000, 48(8): 3 555 - 3 559.
- [8] Carabasa-Giribet M. & Ibarz-Ribas A. Kinetics of colour development in aqueous glucose systems at high temperatures[J]. Journal of Food Engineering, 2000, 44(3): 181 - 189.
- [9] Maillard L C. Action of amino acids on sugars. Formation of melanoidins in a methodical way[J]. Compt Rend, 1912, 154: 66 - 68.
- [10] 于淑娟. 甘蔗渣阴离子交换纤维的制备、性能及再生机理研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2000.
- [11] 秦祖赠, 龙明贵. 焦糖色素的色率及红色指数与 pH 值关系的研究[J]. 中国调味品, 2003(1): 27 - 29.
- [12] 赵二芳, 王欣欣, 白建华, 等. 高粱秸秆对刚果红的吸附性能分析[J]. 湖北农业科学, 2011, 50(22): 562 - 4564.
- [13] 赖凤英, 林庆生, 许喜林, 等. 活性炭对糖浆脱色效能的研究[J]. 中国甜菜糖业, 1999(5): 2 - 4.
- [14] 史作清, 施荣富. 吸附分离树脂在医药工业中的应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2008: 28 - 29.

## Adsorption performance analysis of Maillard pigment on sugar resins

LONG Wei<sup>1</sup>, ZHANG Xin-lin<sup>1</sup>, ZHU Si-ming<sup>1</sup>, YU Shu-juan<sup>1</sup>, GAO Wei-jun<sup>2</sup>

1(College of Light Industry and Food Science, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

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

**ABSTRACT** In this study, five resins of D730, 201 × 7, D202, SD300 and D750 were used to study the decolorization effect on Maillard pigment solution, and the optimum decolorizing conditions and decolorizing performance of the selected resin were also studied. Results showed that resin D202 exhibited the strongest adsorption effect on Maillard pigment. The optimal conditions of resin D202 adsorbing Maillard pigment were as follows: solid-liquid ratio 1:5, temperature 60 ℃, adsorption time 6 h. Under the optimal conditions, the decolorization rate was 74.4%, and the adsorption of D202 resin on Maillard pigment was well fit with Freundlich isotherm equation.

**Key words** Maillard pigment; sugar resins; decolorization rate; temperature; adsorption performance