

doi:10.6041/j.issn.1000-1298.2015.10.041

苹果汁中展青霉素的去除动力学与热力学研究*

高振鹏 张丹 刘瑞 袁亚宏 岳田利

(西北农林科技大学食品科学与工程学院, 陕西杨凌 712100)

摘要: 利用 Langmuir、Freundlich 及 Temkin 吸附等温模型对 LSA-800B 型树脂吸附苹果汁中展青霉素的等温线数据进行拟合, 确定较佳吸附模型, 并且对吸附过程的热力学性质进行研究。此外, 利用 Lagergren 拟一级、McKay 拟二级吸附速率模型和 Weber-Morris 颗粒内扩散模型对 LSA-800B 型树脂吸附苹果汁中展青霉素的静态吸附过程进行分析, 确定较佳的吸附速率模型及吸附机理。结果表明: LSA-800B 型树脂吸附苹果汁中展青霉素符合 Freundlich 吸附等温模型; 吸附自由能变量 $\Delta G < 0$, 证明 LSA-800B 型树脂对展青霉素的吸附是自发的物理过程; 吸附焓变量 $\Delta H < 0$, 说明吸附过程是放热过程, 温度降低有利于展青霉素的吸附; 吸附熵变量 $\Delta S < 0$, 说明水分子不易对被吸附的展青霉素进行解析, 解析过程需要其他溶剂; Lagergren 拟一级吸附速率模型适合描述吸附过程的动力学, Weber-Morris 颗粒内扩散模型揭示其吸附过程由液膜扩散和颗粒内扩散共同控制。

关键词: 苹果汁 展青霉素 大孔吸附树脂 动力学 热力学

中图分类号: TS201.6 文献标识码: A 文章编号: 1000-1298(2015)10-0304-07

Adsorption Thermodynamics and Kinetics of Patulin Separation from Apple Juice Using Adsorbent Resin

Gao Zhenpeng Zhang Dan Liu Rui Yuan Yahong Yue Tianli

(College of Food Science and Engineering, Northwest A&F University, Yangling, Shaanxi 712100, China)

Abstract: China is the biggest apple juice producer in the world. High content of patulin in apple juice can cause severe food safety problem. Adsorbent resins have been applied to apple juice treatment to remove patulin due to their high adsorption abilities. However, the adsorption thermodynamics and kinetics studies of patulin separation from apple juice using adsorbent resin are still limited. The adsorption characteristics of patulin in apple juice were investigated using LSA-800B resin, with the aim to reduce the content of patulin and improve apple juice security. Results showed that the adsorption ability (q_e) of the LSA-800B resin decreased with the increase of temperature. The Freundlich isotherm was found to describe the adsorption equilibrium satisfactorily ($R^2 > 0.97$). Thermodynamic parameters including the changes of free energy (ΔG), enthalpy (ΔH), and entropy (ΔS) were evaluated at 30, 40 and 50°C. The result of free energy change ($\Delta G < 0$) demonstrated that it's a spontaneous adsorption process and involved physical adsorption. The enthalpy change $\Delta H < 0$ indicated that the adsorption was exothermal in nature. The kinetic data was best described by the pseudo first-order model. The Weber-Morris model showed that the adsorption mechanism was not limited solely by intra-particle diffusion. It is proposed that the result of this theoretical study of patulin adsorption of apple juice using LSA-800 resin can be a basis for industry control of patulin in the producing of apple juice.

Key words: Apple juice Patulin Macroporous adsorption resin Kinetics Thermodynamics

收稿日期: 2015-04-26 修回日期: 2015-06-02

* 陕西省科技统筹创新工程计划资助项目(2015KTCL02-02)和“十二五”国家科技支撑计划资助项目(2012BAD31B01)

作者简介: 高振鹏, 副教授, 主要从事食品加工及安全控制研究, E-mail: gzp5988@163.com

通讯作者: 岳田利, 教授, 博士生导师, 主要从事食品生物技术及食品安全控制研究, E-mail: yuetl@nwsuaf.edu.cn

引言

展青霉素是多种真菌产生的次级代谢产物^[1], 具有潜在的细胞、动物毒性和致畸、致癌、致突变作用^[2]。展青霉素广泛存在于苹果、葡萄等水果及其制品中, 特别在苹果汁中尤为突出^[3]。由于展青霉素的毒性较大, 世界卫生组织对苹果汁中展青霉素的限量作了严格规定, 要求低于 50 $\mu\text{g}/\text{L}$, 欧盟规定在婴幼儿苹果制品中展青霉素低于 10 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 因此, 展青霉素问题已成为影响我国苹果汁质量安全的重要问题。苹果汁中展青霉素的含量已成为反映苹果汁质量安全的重要指标之一^[4-7]。

苹果中含有的展青霉素可通过水洗、剔除腐烂果的方法去除^[8-9]; 苹果清汁中含有的展青霉素可利用活性炭、大孔吸附树脂、失活乳酸菌和酵母吸附的方法去除^[10-13]; 果酱及浊汁中含有的展青霉素只能通过微波、超声波、 γ 射线辐照、脉冲光、臭氧处理的方式降解去除^[7, 14-18]。在苹果清汁超标的展青霉素去除方法中, 能用于工业化的方法主要为活性炭和大孔吸附树脂吸附法, 其中, 活性炭吸附法存在一些缺点, 如吸附的选择性较差, 展青霉素被吸附时, 其他成分如可溶性固形物、酸类及色素也被大量吸附, 此外, 活性炭的再生性也较差, 企业的生产成本较大^[18], 相比较而言, 大孔吸附树脂吸附法则克服了上述不足, 优势明显, 被果汁加工厂广泛应用于工业化生产中^[19]。

大孔吸附树脂具有吸附和对被吸附物质的筛选功能, 被广泛应用于环保、化工、医药和食品等众多领域^[19-21]。目前, 大孔吸附树脂已被用于去除苹果汁中含有的展青霉素^[11], 但未发现大孔吸附树脂去除苹果汁中展青霉素的动力学、热力学及吸附速率方面的报道。本文对大孔树脂吸附苹果汁中展青霉素的动力学、热力学及吸附速率进行研究, 旨在为利用大孔树脂去除苹果汁中展青霉素的工业化应用提供依据。

1 材料与方 法

1.1 试验材料

苹果汁: 陕西海升果业发展股份有限公司提供; 大孔吸附树脂: 陕西蓝深特种树脂有限公司生产。

1.2 试剂

展青霉素(色谱纯, 美国 Sigma-Aldrich 公司)、乙醇、乙酸、乙酸乙酯、HCl、 Na_2CO_3 、NaOH、无水 Na_2SO_4 (均为分析纯, 西安化学试剂厂)。

1.3 主要仪器与设备

HH-6 型数显恒温水浴锅(常州国华电器有限

公司)、RE-5205 型旋转蒸发器(上海亚荣生化仪器厂)、SHB-III 型水循环式多用真空泵(郑州长城科工贸有限公司)、LC-20AD 型高效液相色谱仪(日本岛津公司)。

1.4 试验方法

1.4.1 处理苹果汁的制备

将 70° Brix 浓缩苹果汁用蒸馏水稀释至 12° Brix, 在稀释果汁中添加相应浓度的展青霉素溶液。

1.4.2 树脂预处理

将已筛选出对展青霉素吸附量最大的大孔吸附树脂 LSA-800B 作为研究对象^[11]。首先将 LSA-800B 树脂用蒸馏水冲洗后再用 95% 乙醇溶液浸泡 24 h, 用 95% 乙醇溶液冲洗至无白色浑浊物出现后, 再用蒸馏水冲洗至无乙醇残留。然后用 5% HCl 溶液浸泡 2~3 h, 再用蒸馏水冲洗至中性, 接着用 5% 的 NaOH 溶液浸泡 2~3 h, 再用蒸馏水洗至中性即可。

1.4.3 展青霉素提取与测定

展青霉素的提取: 取 10 mL 含有展青霉素的苹果汁, 置于分液漏斗中, 加入 20 mL 乙酸乙酯振荡 1 min, 静置分层后, 分离出下层果汁, 再重复提取 2 次, 合并乙酸乙酯。60 mL 乙酸乙酯再转入分液漏斗中, 加入 4 mL 饱和 Na_2CO_3 溶液, 振荡 30 s, 静置分层后, 取上层乙酸乙酯, 用 15 g 无水 Na_2SO_4 过滤后置于心形瓶中, 在 40°C 条件下用旋转蒸发器蒸干。用 1 mL 酸化水冲洗瓶中展青霉素, 移入 1 mL 离心管中, 用 0.22 μm 滤纸过滤, 待测。

展青霉素的测定: 采用高效液相色谱法测定。色谱条件: VP-ODS 型色谱柱(柱径 4.6 mm; 柱长 250 mm), 流动相乙腈与水的体积比为 1:9, 流速 1.0 mL/min, 柱温 30°C, 紫外检测器(检测波长 276 nm), 进样量 20 μL 。

1.4.4 吸附等温试验

分别向 5 个 250 mL 锥形瓶中加入 150 mL 苹果汁, 然后添加展青霉素溶液, 使苹果汁中展青霉素的质量浓度分别为 20、40、60、80、100 $\mu\text{g}/\text{L}$, 再分别向每个锥形瓶中加入 1.5 g 预处理的 LSA-800B 型大孔吸附树脂。上述锥形瓶分别在 30、40、50°C 条件下, 振荡吸附 5 h, 测定吸附平衡浓度及计算吸附容量, 以平衡浓度为横坐标和吸附容量为纵坐标绘制吸附等温线, 利用 Langmuir、Freundlich 及 Temkin 方程对试验数据进行拟合处理。

1.4.5 吸附动力学试验

分别向 10 个 250 mL 锥形瓶中加入展青霉素质量浓度为 100 $\mu\text{g}/\text{L}$ 的苹果汁 150 mL, 再分别加入

1.5 g 预处理的 LSA-800B 型大孔吸附树脂。上述锥形瓶在 30℃ 水浴锅中按固定频率振荡,每隔 0.5 h 取 1 个锥形瓶,取样测苹果汁中残留的展青霉素含量,做静态吸附曲线。再利用 Lagergren 拟一级速率方程、McKay 拟二级速率方程和 Weber-Morris 颗粒内扩散方程对试验数据进行拟合处理。

1.5 相关公式

吸附容量计算公式^[22]为

$$q_e = \frac{C_0 V_0 - C_e V_1}{m} \quad (1)$$

式中 q_e ——吸附容量, $\mu\text{g}/\text{g}$

C_0, C_e ——吸附前、后苹果汁中展青霉素质量浓度, $\mu\text{g}/\text{L}$

V_0, V_1 ——吸附前、后苹果汁的体积, L

m ——吸附树脂质量, g

Langmuir 等温线模型^[22-24]为

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_0 K_L} + \frac{C_e}{q_0} \quad (2)$$

式中 q_0 ——最大饱和和吸附容量, $\mu\text{g}/\text{g}$

K_L ——结合常数, $\text{L}/\mu\text{g}$

Freundlich 等温线模型^[23,25]为

$$\ln q_e = \ln K_f + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (3)$$

式中 K_f, n ——等温吸附特征常数

Temkin 等温线方程^[22,26]为

$$q_e = \frac{RT}{b} \ln K_t + \frac{RT}{b} \ln C_e \quad (4)$$

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

T ——绝对温度, K

b, K_t ——等温吸附特征常数

吸附焓变量^[22,27]满足公式

$$\ln C_e = \frac{\Delta H}{RT} + C \quad (5)$$

式中 ΔH ——吸附焓变量, kJ/mol

C ——常数

吸附自由能变量^[22]计算公式为

$$\Delta G = -nRT \quad (6)$$

式中 ΔG ——吸附自由能变量, kJ/mol

吸附熵变量^[22,24]计算公式为

$$\Delta S = \frac{\Delta H - \Delta G}{T} \quad (7)$$

式中 ΔS ——吸附熵变量, $\text{J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$

Lagergren 拟一级速率方程^[22,28]为

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (8)$$

式中 q_t —— t 时刻时的树脂吸附量, $\mu\text{g}/\text{g}$

k_1 ——拟一级速率常数, min^{-1}

t ——吸附所用时间, min

McKay 拟二级动力学方程^[22,28]为

$$\frac{t}{q_t} = \frac{t}{q_e} + \frac{1}{k_2 q_e^2} \quad (9)$$

式中 k_2 ——拟二级速率常数, $\text{g}/(\mu\text{g} \cdot \text{min})$

Weber-Morris 颗粒内扩散方程^[24-25]为

$$q_t = k_i t^{0.5} + I \quad (10)$$

式中 k_i ——颗粒内扩散速率常数, $\mu\text{g}/(\text{min}^{0.5} \cdot \text{g})$

I ——常数

2 结果与分析

2.1 树脂的吸附等温线及模型

吸附等温线是不同温度下被吸附物质吸附平衡后的树脂吸附容量与吸附平衡浓度之间的关系曲线^[29]。通过吸附等温线的研究,能够较好地评价吸附剂与被吸附物质之间的特性。本试验测定了 30、40、50℃ 条件下 LSA-800B 型大孔树脂对苹果汁中展青霉素的吸附等温线,结果如图 1 所示。

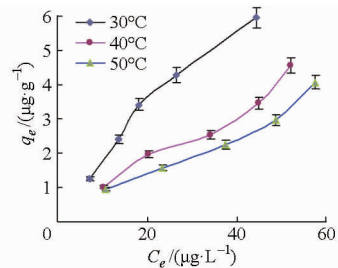


图 1 LSA-800B 型树脂吸附展青霉素的吸附等温线

Fig. 1 Adsorption isotherms of patulin onto LSA-800B resin

由图 1 可知,树脂的吸附容量随着苹果汁中展青霉素质量浓度的增加而增加,此外,随着温度的升高,树脂的吸附容量降低,说明低温有利于 LSA-800B 型树脂吸附苹果汁中展青霉素。大孔吸附树脂对苹果汁中展青霉素吸附,实质上是展青霉素与其他成分一起被竞争吸附的过程。为了研究 LSA-800B 型树脂对苹果汁中展青霉素的吸附特性,利用 Langmuir、Freundlich 及 Temkin 等温线模型对试验数据进行拟合,确定 LSA-800B 型树脂吸附苹果汁中展青霉素的较佳模型。

利用 Langmuir 等温线模型分析试验数据,并根据式(2),做 $\frac{C_e}{q_e}$ 与 C_e 的模型曲线,如图 2 所示,Langmuir 方程中的相关参数如表 1 所示。

利用 Freundlich 等温线模型分析试验数据,根据式(3),绘制 $\ln q_e$ 与 $\ln C_e$ 的曲线,如图 3 所示,利用曲线的斜率和截距计算参数 K_f 和 n ,相关参数如表 1 所示。

利用 Temkin 等温线模型分析试验数据,根据

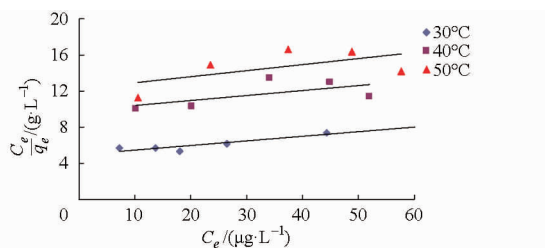


图 2 LSA-800B 型树脂吸附苹果汁中展青霉素的 Langmuir 方程拟合曲线

Fig. 2 Fitting curves of equilibrium adsorption data using Langmuir model

表 1 不同温度下 Langmuir、Freundlich 和 Temkin 吸附等温线回归方程和吸附参数

Tab. 1 Regression equation and model parameters of Langmuir, Freundlich and Temkin at different temperatures

等温线模型	温度/°C	回归方程	模型参数		
			$K_L/(L \cdot g^{-1})$	$q_0/(\mu g \cdot g^{-1})$	R^2
$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_0 K_L} + \frac{C_e}{q_0}$	30	$C_e/q_e = 0.0511 C_e + 4.947$	0.0103	19.569	0.786
	40	$C_e/q_e = 0.0562 C_e + 9.8187$	0.0057	17.794	0.401
	50	$C_e/q_e = 0.0687 C_e + 12.21$	0.0056	14.556	0.3508
$\ln q_e = \ln K_f + \frac{1}{n} \ln C_e$	30	$\ln q_e = 0.8623 \ln C_e - 1.3957$	$K_f/(L \cdot g^{-1})$	n	R^2
	40	$\ln q_e = 0.8566 \ln C_e - 1.9707$	1.322	1.160	0.978
	50	$\ln q_e = 0.819 \ln C_e - 2.0567$	0.747	1.167	0.976
$q_e = \frac{RT}{b} \ln K_t + \frac{RT}{b} \ln C_e$	30	$q_e = 2.6 \ln C_e - 4.1031$	b	K_t	R^2
	40	$q_e = 1.9326 \ln C_e - 3.7145$	968.90	1.562	0.9542
	50	$q_e = 1.6636 \ln C_e - 3.2855$	1346.52	0.76	0.951
			1614.22	0.68	0.8479

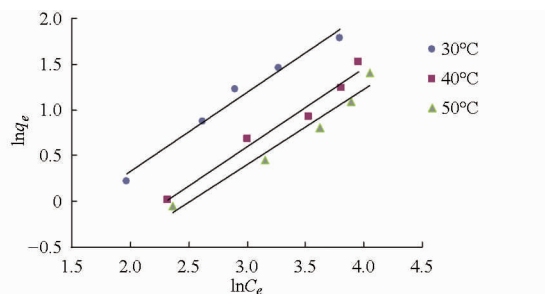


图 3 LSA-800B 型树脂吸附苹果汁中展青霉素的 Freundlich 方程拟合曲线

Fig. 3 Fitting curves of equilibrium adsorption data using Freundlich model

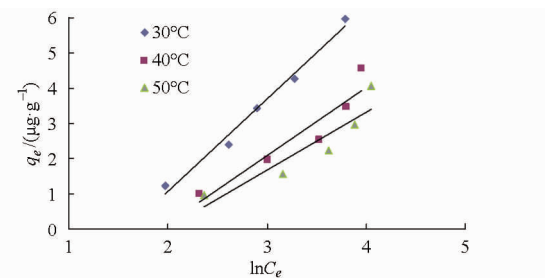


图 4 LSA-800B 型树脂吸附苹果汁中展青霉素的 Temkin 方程拟合曲线

Fig. 4 Fitting curves of equilibrium adsorption data using Temkin model

式(4), 绘制 q_e 与 $\ln C_e$ 的曲线, 如图 4 所示, 利用曲线的斜率和截距计算参数 b 和 K_t , 相关参数如表 1 所示。

由图 2、3、4 及表 1 可知, 比较 LSA-800B 型树脂吸附苹果汁中展青霉素的 Langmuir、Freundlich 和 Temkin 吸附等温模型, 发现其中的 Freundlich 方程能更好地描述 LSA-800B 型树脂对苹果汁中展青霉素的吸附过程。Freundlich 吸附等温方程中 n 值为特征常数, 当 $2 < n < 10$ 时, 说明被吸附物质容易被树脂吸附; 当 $n < 0.5$ 时, 说明被吸附物质难以被

树脂吸附^[25]。本研究得到的 Freundlich 方程的 n 值均大于 1, 说明 LSA-800B 型树脂对苹果汁中展青霉素较容易吸附。

2.2 吸附热力学性质研究

树脂吸附热力学参数能够反应吸附过程中的能量变化情况^[29], 热力学参数主要包括熵变量 (ΔS)、焓变量 (ΔH) 及自由能变量 (ΔG)。为了揭示树脂吸附苹果汁中展青霉素的热力学性质, 利用式(5), 以 $\ln C_e$ 为纵坐标, T^{-1} 为横坐标绘制焓变量曲线, 并进行曲线拟合, 如图 5 所示。并利用式(5)~(7) 计算吸附过程的焓变量、自由能变量和熵变量, 如表 2 所示。

由表 2 可知, 吸附焓变量 ΔH 为负值, 说明 LSA-800B 型树脂对苹果汁中展青霉素的吸附过程属于放热过程, 降低温度有利于展青霉素的吸附, 这与图 1 的变化结果一致。吸附自由能变量为负值, 即 $\Delta G < 0$, 说明 LSA-800B 型大孔吸附树脂吸附苹果汁中展青霉素的过程自发进行, 且自由能越小, 自发程度越大。温度为 303 K 时, 自由能变量最小, 更有利于展青霉素的吸附。吸附熵变量为负值, 即 $\Delta S < 0$, 说明当展青霉素被树脂吸附后, 水分子不容易解析被吸附在树脂上的展青霉素, 解析过程需要其他

表2 LSA-800B型大孔吸附树脂吸附展青霉素的热力学参数

Tab.2 Thermodynamic parameters for patulin adsorption onto LSA-800B resin

q_e /($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	ΔH /($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)	ΔG /($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)			ΔS /($\text{J}\cdot(\text{mol}\cdot\text{K})^{-1}$)		
		303 K	313 K	323 K	303 K	313 K	323 K
20	-16.336				-44.27	-42.49	-40.42
40	-22.042				-63.10	-60.72	-58.09
60	-29.870	-2.922	-3.037	-3.279	-88.94	-85.73	-82.33
80	-25.089				-73.16	-70.45	-67.52
100	-10.643				-25.48	-24.30	-22.80

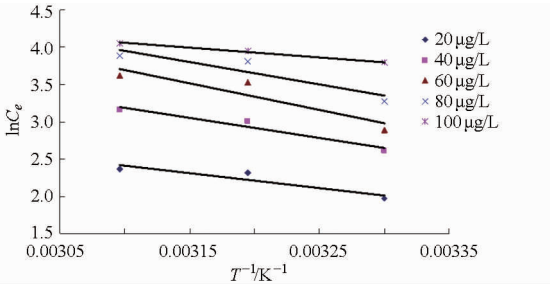


图5 LSA-800B型树脂吸附展青霉素的焓变图

Fig.5 Isothermic enthalpy changes of adsorption for patulin onto LSA-800B resin

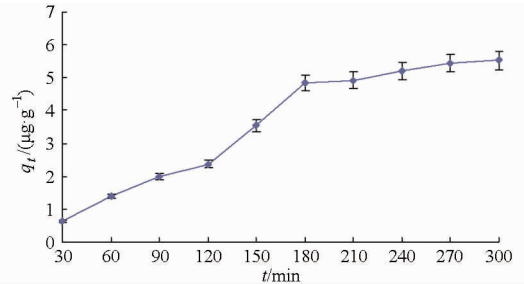


图6 LSA-800B型大孔吸附树脂静态吸附曲线

Fig.6 Adsorption static curve of patulin adsorbed onto LSA-800B resin

溶剂作用。

2.3 吸附动力学及吸附控制机理研究

吸附动力学反映大孔吸附树脂吸附被吸附物质的速率^[30]。为了进一步研究 LSA-800B 型树脂吸附机理和吸附速率,研究了在 30℃ 下 LSA-800B 型大孔树脂吸附苹果汁中展青霉素的变化情况,如图 6 所示。由图 6 可见,在 0~180 min 期间,吸附速率较快,180 min 后吸附速率变缓,逐渐趋于平衡。

为了揭示吸附过程机理和分析树脂的吸附速率,利用 Lagergren 拟一级吸附速率方程、McKay 拟二级吸附速率方程及 Weber-Morris 颗粒内扩散方程对数据进行模拟。通过吸附速率研究,揭示 LSA-800B 型吸附树脂对苹果汁中展青霉素吸附的动力学机理。

利用 Lagergren 拟一级吸附速率方程分析试验数据,根据式(8),以 $\ln(q_e - q_t)$ 对 t 作曲线,如图 7 所示,方程参数 k_1 和 q_e 由曲线的斜率和截距决定,拟一级吸附速率方程的参数结果如表 3 所示。

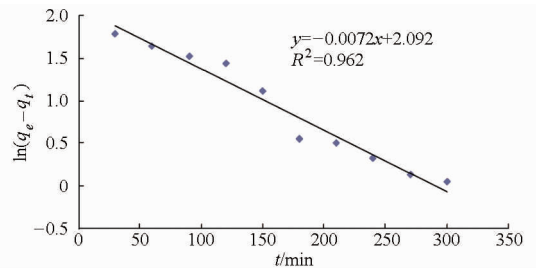


图7 拟一级吸附速率方程拟合曲线

Fig.7 Fitting curve of kinetics data using Pseudo first-order kinetics model

表3 不同模型的回归方程及动力学参数

Tab.3 Kinetic parameters for patulin adsorption onto LSA-800B resin

动力学模型	回归方程	模型参数		
		K/min^{-1}	$q_e/(\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1})$	R^2
Lagergren 拟一级动力学模型	$\ln(q_e - q_t) = -0.0072t + 2.092$	0.0072	8.058	0.962
McKay 拟二级动力学模型	$\frac{t}{q_t} = 0.0385t + 39.569$	3.75×10^{-5}	25.974	0.712
		$k_i/(\mu\text{g}\cdot(\text{g}\cdot\text{min}^{0.5})^{-1})$	$I/(\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1})$	R^2
Weber-Morris 方程动力学模型	$q_t = 0.194t^{0.5} + 2.197$ (第2段)	0.194	2.197	0.965
	$q_t = 0.493t^{0.5} - 2.412$ (第1段)	0.493	-2.412	0.920

利用 McKay 拟二级吸附速率方程分析试验数据,根据式(9),以 $\frac{t}{q_t}$ 对 t 作图,如图 8 所示,方程参数 k_2 和 q_e 可利用拟合曲线进行计算,拟二级吸附速

率方程的参数结果如表 3 所示。

为了证明 LSA-800B 型树脂吸附苹果汁中展青霉素的控制机理,通过 Weber-Morris 颗粒内扩散方程进一步揭示树脂吸附过程的速率限制步骤^[24]。

利用 Weber - Morris 颗粒内扩散方程对树脂静态吸附苹果汁中展青霉素的数据进行分析, 根据式(10), 作 q_t 与半衰期 $t^{0.5}$ 的曲线, 如图 9 所示, 参数如表 3 所示。

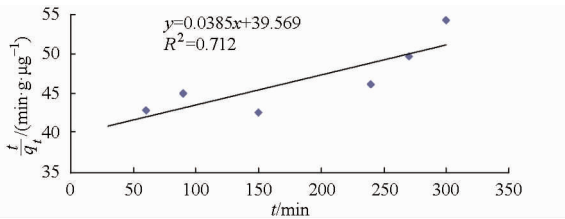


图 8 拟二级吸附速率方程拟合曲线

Fig. 8 Fitting curve of kinetics data using Pseudo second-order kinetics model

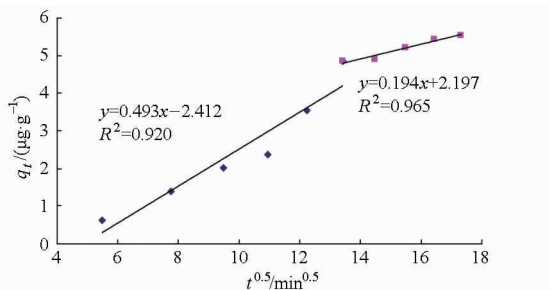


图 9 Weber - Morris 内扩散方程拟合曲线

Fig. 9 Fitting curves of kinetics data using Weber - Morris intra-particle diffusion model

由图 7、8 和表 3 可知, 比较 Lagergren 拟一级吸附速率方程和 McKay 拟二级吸附速率方程发现, Lagergren 拟一级吸附速率方程的决定系数 $R^2 = 0.962$ 大于拟二级吸附方程, 并且拟一级吸附速率方程拟合得到的平衡吸附量比拟二级吸附速率方程更接近试验值, 符合拟一级吸附速率方程适合低浓

度溶液吸附的动力学假设^[31-32]。因此, Lagergren 拟一级吸附速率方程更适合描述 LSA - 800B 型树脂对苹果汁中展青霉素的吸附动力学规律。Weber - Morris 内扩散方程拟合曲线如图 9 及表 3 所示, 曲线分为两部分, 不是一条直线, 并且都没通过坐标原点^[22], 揭示 LSA - 800B 型树脂对苹果汁中展青霉素吸附过程中内扩散不是唯一的吸附速率限制步骤, 而是由液膜扩散和颗粒内扩散共同控制吸附速率。

3 结论

(1) 通过 LSA - 800B 型树脂的吸附等温线研究发现, 30℃ 时, 苹果汁中展青霉素被吸附的效果较好; 随吸附时间增加, LSA - 800B 型树脂对苹果汁中展青霉素的吸附量呈现上升趋势。对比 3 种吸附等温模型发现, Freundlich 吸附等温模型更适合描述吸附过程。

(2) 吸附热力学性质研究表明, 吸附自由能变量 $\Delta G < 0$, 说明吸附过程是自发的物理吸附过程; 吸附焓变量 $\Delta H < 0$, 说明吸附反应是放热过程, 温度的降低有利于苹果汁中展青霉素的吸附; 吸附熵变量 $\Delta S < 0$, 说明展青霉素被吸附后, 水分子不容易对其进行解析, 解析过程需要其他溶剂。

(3) 吸附动力学及机理研究表明, Lagergren 拟一级吸附速率方程更适合描述 LSA - 800B 型树脂吸附苹果汁中展青霉素的动力学。Weber - Morris 颗粒内扩散模型证明 LSA - 800B 型树脂吸附苹果汁中展青霉素由液膜扩散和颗粒内扩散共同控制。

参 考 文 献

- 1 Dombink-Kurtzman M A, Blackburn J A. Evaluation of several culture media for production of patulin by penicillium species[J]. International Journal of Food Microbiology, 2005, 98(3): 241 - 248.
- 2 Morales H, Marin S, Centelles X, et al. Cold and ambient deck storage prior to processing as a critical control point for patulin accumulation[J]. International Journal of Food Microbiology, 2007, 116(2): 260 - 265.
- 3 Saxena N, Ansari K M, Kumar R, et al. Patulin causes DNA damage leading to cell cycle arrest and apoptosis through modulation of Bax, P53 and P21/WAF1 proteins in skin of mice[J]. Toxicology and Applied Pharmacology, 2009, 234(2): 192 - 201.
- 4 蒋雄图, 虞左向. 棒曲霉素[J]. 无锡轻工业学院学报, 1989, 8(2): 73 - 84.
- 5 Leggott N L, Vismer H F, Sydenham E W, et al. Occurrence of patulin in the commercial processing of apple juice[J]. South African Journal of Science, 2000, 96: 241 - 243.
- 6 周克权. 展青霉素的化学检测方法[J]. 国外医学卫生学分册, 2001, 28(1): 29 - 32.
- 7 高振鹏, 岳田利, 袁亚宏, 等. 苹果汁中展青霉素的超声波降解[J]. 农业机械学报, 2009, 40(9): 138 - 142.
Gao Zhenpeng, Yue Tianli, Yuan Yahong, et al. Ultrasonic degradation of patulin in apple juice[J]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2009, 40(9): 138 - 142. (in Chinese)
- 8 Sydenham E W, Vismer A F, Marasas W F, et al. Reduction of patulin in apple juice samples—influence of initial processing[J]. Food Control, 1995, 6(4): 195 - 200.
- 9 Acar J, Gokmen V, Taydas E E. The effects of processing technology on the patulin content of juice during commercial apple juice concentrate production[J]. Zeitschrift fur Lebensmittel-Untersuchung und Forschung A—Food Research and Technology, 1998, 207(4): 328 - 331.

- 10 Kadakal C, Nas S. Effect of activated charcoal on patulin, fumaric acid and some other properties of apple juice[J]. *Nahrung*, 2002,46:31-33.
- 11 朱振宝,易建华,寇晓康. 苹果汁中棒曲霉素的吸附动力学研究[J]. *食品科学*, 2006,27(6):91-95.
Zhu Zhenbao, Yi Jianhua, Kou Xiaokang. Study on kinetics of adsorption of patulin in apple juice[J]. *Food Science*, 2006, 27(6):91-95. (in Chinese)
- 12 Hatab S, Yue T, Mohamad O. Removal of patulin from apple juice using inactivated lactic acid bacteria[J]. *Journal of Applied Microbiology*, 2012, 112(5):892-899.
- 13 Guo C, Yue T, Hatab S, et al. Ability of inactivated yeast powder to adsorb patulin from apple juice[J]. *Journal of Food Protection*, 2012,75(3):585-590.
- 14 张小平,李元瑞,师俊玲,等. 微波处理对苹果汁中棒曲霉素的破坏作用[J]. *农业机械学报*, 2006, 37(3):64-67.
Zhang Xiaoping, Li Yuanrui, Shi Junling, et al. Patulin destabilization in acid solution using microwave [J]. *Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery*, 2006,37(3):64-67. (in Chinese)
- 15 Nagy H A, Loutfy A, Moussa A. Influence of gamma-radiation on mycotoxin producing moulds and mycotoxins in fruits[J]. *Food Control*, 2002,13(4-5):281-288.
- 16 Funes G J, Gomez P L, Resnik S L, et al. Application of pulsed light to patulin reduction in McIlvaine buffer and apple products [J]. *Food Control*, 2013, 30(2):405-410.
- 17 McKenzie K S, Sarr A B, Mayura K, et al. Oxidative degradation and detoxification of mycotoxins using a novel source of ozone [J]. *Food and Chemical Toxicology*, 1997,35(8):807-820.
- 18 Moake M M, Padilla-Zakour O I, Worobo W R. Comprehensive review of patulin control methods in foods [J]. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, 2005,4(1):8-21.
- 19 乐爱山,付兴隆,姚秉华,等. 树脂吸附技术在果汁加工中的应用进展[J]. *食品科技*, 2010,35(4):88-92.
Yue Aishan, Fu Xinglong, Yao Binghua, et al. Applicational development of adsorption technology of resins on juice processing [J]. *Food Science and Technology*, 2010,35(4):88-92. (in Chinese)
- 20 高振鹏,岳田利,袁亚宏,等. 苹果汁中溴氰菊酯残留的大孔树脂吸附分离[J]. *农业机械学报*, 2009,40(6):124-128.
Gao Zhenpeng, Yue Tianli, Yuan Yahong, et al. Separation of deltamethrin residue in apple juice with macroporous adsorption resin [J]. *Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery*, 2009,40(6):124-128. (in Chinese)
- 21 Qiu N X, Guo S G, Chang Y H, et al. Study upon kinetic process of apple juice adsorption de-coloration by using adsorbent resin [J]. *Journal of Food Engineering*, 2007, 81(1):243-249.
- 22 Gao Z P, Yu Z F, Yue T L, et al. Adsorption isotherm, thermodynamics and kinetics studies of polyphenols separation from kiwifruit juice using adsorbent resin [J]. *Journal of Food Engineering*, 2013,116(1):195-201.
- 23 Bulgariu L, Ceica A, Lazar L, et al. Equilibrium and kinetics study of nitrate removal from water by purolite A100 resin [J]. *Revista de Chimie*, 2010, 61(11):1136-1141.
- 24 Chabani M, Amrane A, Bensmaili A. Kinetics of nitrates adsorption on Amberlite IRA 400 resin [J]. *Desalination*, 2007, 206(1-3):560-567.
- 25 Vasiliu S, Bunia I, Racovita S, et al. Adsorption of cefotaxime sodium salt on polymer coated ion exchange resin microparticles: kinetics, equilibrium and thermodynamic studies [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2011, 85(2):376-387.
- 26 Bayramoglu G, Altintas B, Arica M Y. Adsorption kinetics and thermodynamic parameters of cationic dyes from aqueous solutions by using a new strong cation-exchange resin [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2009, 152(2-3):339-346.
- 27 Anirudhan T S, Radhakrishnan P G. Kinetics, thermodynamics and surface heterogeneity assessment of uranium(VI) adsorption onto cation exchange resin derived from a lignocellulosic residue [J]. *Applied Surface Science*, 2009, 255(9):4983-4991.
- 28 Shek T H, Ma A, Lee V K, et al. Kinetics of zinc ions removal from effluents using ion exchange resin [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2009,146(1):63-70.
- 29 Ding L, Deng H P, Wu C, et al. Affecting factors, equilibrium, kinetics and thermodynamics of bromide removal from aqueous solutions by MIEX resin [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2012,181:360-370.
- 30 Liu W, Zhang S, Zu Y G, et al. Preliminary enrichment and separation of genistein and apigenin from extracts of pigeon pea roots by macroporous resins [J]. *Bioresource Technology*, 2010,101(12):4667-4675.
- 31 Liu F Q, Chen J L, Long C, et al. Adsorption of 1,2,4-acid by weakly basic resin: isotherms, thermodynamics and kinetics [J]. *Chinese Journal of Polymer Science*, 2004, 22(3):219-224.
- 32 王虎玄,岳田利,胡仲秋,等. 陕西浓缩苹果汁中高渗醋母分离鉴定[J]. *农业机械学报*, 2015,46(4):246-251.
Wang Huxuan, Yue Tianli, Hu Zhongqiu, et al. Identification of osmotolerant yeast in apple juice concentrate from Shaanxi Province [J]. *Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery*, 2015,46(4):246-251. (in Chinese)