

基于水滑石的全蛋液中磷吸附与解吸及动力学模型研究

迟玉杰¹ 何 晶¹ 赵 英² 马艳秋¹ 安瑞琪¹

(1. 东北农业大学食品学院, 哈尔滨 150030; 2. 东北农业大学农学院, 哈尔滨 150030)

摘要: 全蛋液营养全面, 含有人体所需的蛋白质、脂类、糖类和维生素等多种成分。基于肾病患者低磷饮食的需求, 采用水滑石 (Layered double hydroxide, LDH) 吸附法减少全蛋液中磷的含量, 开发一款低磷型液蛋制品, 为肾病患者提供专用型饮食。实验研究了不同吸附温度下, 吸附时间、磷初始质量浓度及 LDH 添加量对 LDH 磷吸附量及蛋白质溶解度的影响, 并对其动力学模型进行分析; 同时探究了解吸液体体积、解吸时间对 LDH 解吸特性的影响以及 LDH 重复利用情况。实验结果表明: 在 1 ~ 7 h 内, 吸附量与吸附时间成正比; 各温度下 (20 ~ 45℃) 吸附量和溶解度均随磷初始质量浓度的增加而升高; 当 LDH 添加量为 10 g/L 时, 各温度下吸附效果均较好。在模型分析中, Langmuir 等温式和准二级动力学模型拟合度较高, 尤其吸附温度在 25℃ 和 30℃ 时拟合效果最佳。解吸实验中, 最佳条件为解吸时间 5 h, 液料比 1.00 L/g, 且循环利用前 2 次可维持较好吸附效果。脱磷后必需氨基酸占总氨基酸的质量分数大于 40%, 必需氨基酸与非必需氨基酸的质量百分比大于 60%, 对蛋白质营养性的影响较小。综上所述, LDH 是一种适于去除全蛋液中磷的吸附材料, 可用于专用型液蛋制品的开发。

关键词: 全蛋液; 水滑石; 磷吸附; 模型分析

中图分类号: TS253 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-1298(2019)04-0346-10

Adsorption and Desorption of Layered Double Hydroxide with Phosphorus in Whole Egg Liquid and Its Kinetic Model

CHI Yujie¹ HE Jing¹ ZHAO Ying² MA Yanqiu¹ AN Ruiqi¹

(1. College of Food Science, Northeast Agricultural University, Harbin 150030, China

2. College of Agriculture, Northeast Agricultural University, Harbin 150030, China)

Abstract: Whole egg liquid is nutritious, and contains proteins, lipids, carbohydrates, vitamins and other components needed by human body. Based on the demand of low phosphorus' diet in patients with kidney disease, layered double hydroxide (LDH) adsorption method was used to reduce the phosphorus content of whole egg liquid, aiming to develop a low phosphorus liquid egg product and provide a special diet for patients with kidney disease. The effects of initial phosphorus concentration, adsorption time and the amount of LDH on the quantity of adsorption and solubility at different adsorption temperatures were studied, and the kinetic models were also analyzed. Meanwhile, the effects of volume and desorption time on desorption characteristics of LDH and the reuse of LDH were investigated. The results showed that the quantity of adsorption of phosphorus was proportional to absorption time within 1 ~ 7 h, and the values of the quantity of adsorption and solubility were increased with the increase of initial phosphorus concentration at all temperatures (20 ~ 45℃). When the LDH content was 10 g/L, the adsorption degree was good at all temperatures. In the model analysis, Langmuir isothermal model and quasi-second-order kinetic model had high fitting degree, especially at 25℃ and 30℃. In the thermodynamic model, ΔG was negative and ΔH was positive, and the adsorption was spontaneous and endothermic. In the desorption experiment, the optimum condition was desorption for 5 h, the ratio of desorption liquid to LDH was 1.00 L/g, and the two times in cyclic utilization could maintain a better adsorption degree. After dephosphorization, the percentages of essential amino acids in total amino acids and in non-essential amino acids were more than 40% and 60%, respectively, which had little effect on protein nutrition. In conclusion, LDH was a suitable adsorptive material for removing phosphorus from whole egg liquid, and can be used for the development of special liquid egg products for patients with kidney disease.

Key words: whole egg liquid; layered double hydroxide; phosphorus adsorption; model analysis

收稿日期: 2018-10-23 修回日期: 2018-12-14

基金项目: 国家重点研发计划项目(2018YFD0400304)和现代农业产业技术体系建设专项资金项目(CARS-40-K25)

作者简介: 迟玉杰(1963—),女,教授,博士生导师,主要从事食品化学及农畜产品深加工研究,E-mail: yjchi323@126.com

0 引言

肾脏是人体内磷代谢的重要场所,当其发生病变时,机体就会出现磷代谢紊乱,并伴随许多并发症^[1]。慢性肾脏病(Chronic kidney disease, CKD)高磷血症是世界上高发病率和死亡率的疾病之一,国外有 46.7% 的肾病患者存在高磷血症,国内情况更为严重,发生率高达 81%^[2-4]。目前,患者主要依靠透析和药物治疗维持机体的磷代谢水平,其专用饮食较为短缺,肾病患者饮食既需要优质蛋白质,又同时要求磷含量较低,磷/蛋白质(Phosphorus/Protein, P/Pro)质量比值要求控制在 10~12 mg/g 范围内^[5-6],要求日常膳食磷的摄入量为 3.3~16.0 mg/(100 kJ),透析治疗后磷的摄入量为 6.0~16.0 mg/(100 kJ)^[7]。全蛋液营养全面且丰富,其蛋白质生物价高达 100,易被人体吸收^[8-10],是患者优选的蛋白来源。全蛋液中磷质量浓度为 2 268~2 289 mg/L, P/Pro 质量比值为 16.15~19.09 mg/g^[11],基于肾病患者低磷饮食的需求,需进行全蛋液脱磷技术的开发,制备适于肾病患者的专用型食品配料。

目前,关于磷酸基团的去除方法已有一定的研究,主要包括酶法、超滤膜、离子交换树脂及吸附法等^[12-16]。其中,采用吸附剂进行磷的去除易于工业化生产,是一种方便、快速的加工方式。水滑石(Layered double hydroxide, LDH)是一种常见的用于吸附磷酸盐离子的材料^[17],其由带正电荷的主体层板和层间阴离子通过非共价键相互作用组装而成,层间阴离子可与各种阴离子,包括无机离子、有机离子、杂多酸离子以及配位化合物的阴离子进行交换^[18]。本实验采用的吸附剂为 Mg-Al LDH,是一种典型的天然矿物,其层板由镁八面体和铝氧八面体组成,具有较强的碱性^[19]。相比其他吸附剂,LDH 对阴离子如磷酸根离子具有吸附效率高、无二次污染及价格低廉等优点,且在高温焙烧时具有记忆效应,高温形成的无定形物可以通过水合重构结构,利于进行循环使用^[20]。LDH 是一种碱性材料,已广泛应用于医药和食品行业,且已作为胃药成分被收入英国药典^[20]。LDH 在药物缓释方面已有大量研究^[20-23]。同时,利用 LDH 制备的食品包材具有良好的抗菌特性,可有效延长食品货架期^[23]。目前,采用 LDH 进行磷吸附已具备一定的研究基础,学者们进行了不同层次吸附机理的探究。贾云生等^[24]采用 Ca-Al LDH 进行磷吸附,吸附规律符合 Langmuir 吸附等温方程,吸附动力学过程符合准二级动力学方程。FROST 等^[25]则研究了 LDH 吸附磷

的机理,研究表明,热处理可以提高 LDH 对磷的吸附效率,同时层间阴离子的组成受 pH 值影响较大,且碱性条件下吸附较高价态的磷酸根离子。

本文通过吸附等温线、吸附动力学、吸附热力学表征 LDH 除磷机理,测定吸附过程中全蛋液蛋白质溶解度的变化及氨基酸含量变化,分析 LDH 进行全蛋液磷吸附的适用性。同时基于绿色、经济的实验原则,对 LDH 进行循环利用。

1 材料与方法

1.1 原料与仪器

新鲜鸡蛋,市售;Mg-Al LDH,邵阳天堂助剂化工有限公司;磷酸二氢钾标准品,纯度 99.99% 以上,上海阿拉丁生化科技股份有限公司;邻苯二酚、钼酸铵、亚硫酸钠、硫酸铜、氯化钠、氢氧化钠、盐酸及硫酸等均为国产分析纯。

KSW-5-12A 型马弗炉,天津市中环实验电炉有限公司;日立 L-8800 型氨基酸自动分析仪,日本日立公司;TU-1810 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-B 型水浴恒温振荡器,常州亿通分析仪器制造有限公司;高速台式冷冻离心机,上海安亭科学仪器厂。

1.2 样品的制备

将新鲜鸡蛋经清洗、打蛋,转速 135 r/min 下搅拌至均匀,采用尼龙网纱(筛分粒度 100 目)过滤系带等杂质得到全蛋液。加入 0.20 mol/L NaOH 溶液,40℃ 搅拌(135 r/min) 1.5 h,冷却恢复至室温(20℃)后采用 0.10 mol/L HCl 溶液调节 pH 值至 8.5。按国家标准进行全蛋液中磷含量的测定^[26],样品磷质量浓度为 2 200 mg/L。采用去离子水稀释全蛋液样品,制备一系列磷质量浓度梯度的全蛋液,分别为 25、50、75、100、125、150 mg/L。

1.3 LDH 吸附实验

参照 SHIN 等^[27]的方法,取稀释全蛋液 100 mL 至锥形瓶中,分别加入 2.5、5.0、7.5、10.0、12.5、15.0 g/L 的 LDH,吸附温度为 20、25、30、35、40、45℃,吸附时间为 0、1、2、3、4、5、6、7 h,搅拌(转速 135 r/min)吸附后采用尼龙网纱(筛分粒度 300 目)过滤混合物,并分别收集全蛋液样品和 LDH,测定全蛋液中磷含量及蛋白质溶解度,LDH 对全蛋液中磷的吸附量以及蛋白质溶解度^[28]计算公式为

$$Q_t = (C_0 - C_t) V_0 / m \tag{1}$$

式中 Q_t —— t 时刻吸附量,mg/g
 C_0 ——吸附初始吸附质的质量浓度,mg/L
 C_t ——吸附后吸附质的质量浓度,mg/L
 V_0 ——样品初始体积,L

m ——吸附剂质量, g

$$S = \frac{P_1}{P} \times 100\%$$

(2)

式中 S ——蛋白质溶解度, %

P ——样品中总蛋白质质量, g

P_1 ——上清液中蛋白质质量, g

1.4 吸附等温式

Langmuir 吸附等温式的前提条件是吸附表面均匀并且为单分子层,其线性表达式为

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{C_e}{Q_m} + \frac{1}{bQ_m}$$

(3)

式中 C_e ——吸附质的平衡质量浓度, mg/L

Q_e ——吸附剂的实验平衡吸附量, mg/g

Q_m ——最大吸附量, mg/g

b ——Langmuir 常数, L/mg

Langmuir 吸附等温式重要的平衡参数为 R_L , 定义为

$$R_L = \frac{1}{1 + bC_0}$$

(4)

Freundlich 吸附等温式应用于非均匀吸附剂的多层吸附,其线性表达式为

$$\ln Q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e$$

(5)

式中 K_F ——吸附能力 Freundlich 常数

n ——吸附强度 Freundlich 常数

1.5 吸附动力学及热力学模型

准一级动力学模型即 Lagergren 一级动力学模型,用于研究液相-固相体系的吸附过程,公式为

$$\ln(Q_e - Q_t) = \ln Q_e - tK_1$$

(6)

式中 t ——吸附时间, min

K_1 ——准一级动力学模型常数, min⁻¹

准二级动力学模型由 HO 和 MCKAY 提出^[29], 方程线性化后为

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{Q_e^2 K_2} + \frac{t}{Q_e}$$

(7)

式中 K_2 ——准二级动力学模型常数, g/(mg·min)

热力学参数是吸附过程实际应用中的重要指标,包括 Gibbs 自由能变 (ΔG)、焓变 (ΔH) 和熵变 (ΔS)。

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

(8)

$$\Delta G = \Delta H - RT \ln K$$

(9)

其中
$$\ln K = -\frac{\Delta H}{R} \frac{1}{T} + \frac{\Delta S}{R}$$

(10)

$$K = \frac{C_e}{Q_e}$$

(11)

式中 ΔG ——吸附自由能变, kJ/mol

ΔH ——吸附焓变, kJ/mol

ΔS ——吸附熵变, J/(mol·K)

R ——摩尔气体常数,取 8.314 J/(mol·K)

T ——热力学温度, K

K ——固液分配系数

1.6 LDH 的解吸及重复利用

1.6.1 解吸实验

将吸附后分离得到的 LDH, 在室温下利用 0.6 mol/L 的 NaCl 进行解吸,液料比(解吸液体积与 LDH 质量比)分别为 0.25、0.50、0.75、1.00、1.25、1.50 L/g,解吸时间为 1~8 h,解吸率计算公式为

$$R_d = \frac{C_d V_d}{m Q_d} \times 100\%$$

(12)

式中 R_d ——解吸率, %

C_d ——解吸液中吸附质的质量浓度, mg/L

V_d ——解吸液的体积, L

Q_d ——吸附-解吸平衡的吸附量, mg/g

1.6.2 重复利用

经过 NaCl 解吸后的 LDH 进行 500℃ 焙烧 4 h, 冷却后使用^[19],其添加量为 7.5 g/L,吸附时间 5 h,全蛋液磷初始质量浓度 125 mg/L,吸附温度 30℃, pH 值 8.5。按式(1)计算 Q_i 。

1.7 氨基酸含量测定

精确称取 10 mL 全蛋液/脱磷全蛋液,参照 WANG 等^[9]方法测定蛋液中各氨基酸含量。

1.8 数据处理

实验中所有结果都是 3 次测定的平均值,计算标准偏差,采用 SPSS 19.0 进行显著性分析。采用 Origin 8.6 软件对数据进行分析与制图,模型拟合采用 Curve Expert 32 软件。

2 结果与分析

2.1 LDH 吸附时间对吸附量及溶解度的影响

图 1、2 分别为温度 20~45℃ 范围内,不同吸附时间(1~7 h) LDH 对吸附量及溶解度影响结果。由图 1 可知,随着吸附时间的增加,LDH 的吸附量逐渐增加($P < 0.05$),实验中 LDH 对全蛋液中磷的最大吸附量超过 10 mg/g。SHIN 等^[27]的研究中也采用 LDH 进行磷的吸附,研究得到相同的吸附趋势,随着吸附时间的增加吸附效果逐渐提高。本实验中 5~7 h 吸附时间内的吸附量曲线交叉重叠较多,吸附时间达到 6 h 时,40℃ 和 45℃ 的吸附趋于饱和。LI 等^[30]的研究中采用天然磁黄铁矿进行磷的吸附,得到了与本实验相似的结论,较长时间吸附后增长率降低,吸附接近饱和。同时,实验中发现 LDH 吸附前 6 h 内较高温度吸附量较大,而 6 h 后较低温度的吸附量超过较高温度的吸附。这可能是由

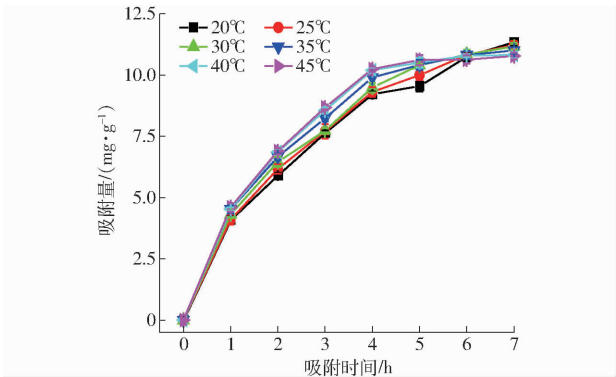


图 1 LDH 吸附时间对全蛋液中磷吸附量的影响

Fig. 1 Effect of LDH adsorption time on quantity of adsorption of phosphate in whole egg liquid

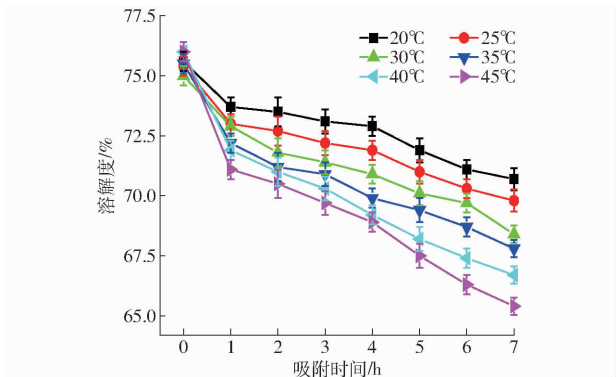


图 2 LDH 吸附时间对全蛋液溶解度的影响

Fig. 2 Effect of LDH adsorption time on solubility in whole egg liquid

于在吸附初期,温度越高,分子运动越快,吸附强度也越大($P < 0.05$)。而长时间吸附后,热处理的蛋液发生凝固现象^[31-34],严重影响吸附剂与吸附质的接触,且温度越高热凝固的影响越大。吸附 6 h 后各温度下吸附量数值接近,差异不显著($P > 0.05$)。

不同温度下,利用 LDH 进行全蛋液中磷的吸附,溶解度呈下降趋势($P < 0.05$),且各温度吸附的下降趋势相似,较低温度吸附时溶解度始终高于高温吸附($P < 0.05$),这也与全蛋液的热凝固密切相关。蛋白质受热后形成网状交联结构,甚至出现不溶性热聚集体,导致溶解度下降^[35]。AMR 等^[36]研究了热处理对溶解度的影响,升高 20℃ 溶解度损失 13%。本实验中温度升高 20℃ 后,溶解度损失不超过 10%。这主要是由于全蛋液含水率高于 AMR 的实验,在一定程度上较高的含水率利于蛋白质稳定存在于体系中,宏观表现为溶解度较高。

2.2 初始质量浓度对吸附量及溶解度的影响

通过去离子水稀释得到一系列磷质量浓度梯度的全蛋液,分别为 25、50、75、100、125、150 mg/L。图 3、4 分别为全蛋液中磷的初始质量浓度对 LDH 吸附量和溶解度的影响,较低初始质量浓度时,LDH 分散性好,温度高的全蛋液中磷的吸附效果相对较

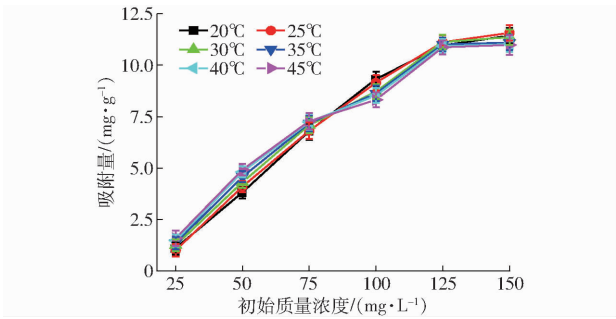


图 3 磷的初始质量浓度对 LDH 吸附量的影响

Fig. 3 Effect of initial concentration of phosphate on its quantity of adsorption of LDH adsorption

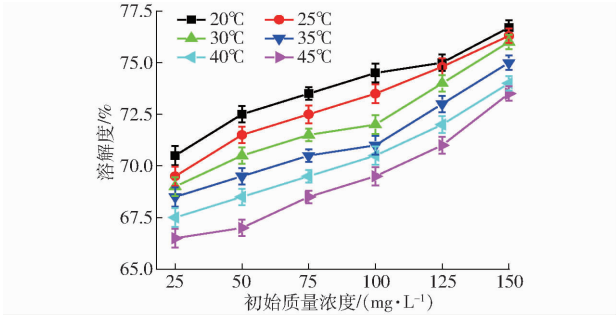


图 4 磷的初始质量浓度对全蛋液溶解度的影响

Fig. 4 Effect of initial concentration of phosphate on solubility in whole egg liquid

好,但各温度下吸附量差异不显著($P > 0.05$)。当初始质量浓度达到 75 mg/L 后,较低温度(20、25、30℃)的吸附量高于较高温度吸附量(35、40、45℃)。初始质量浓度超过 125 mg/L 后,较高温度的吸附增长率显著降低,吸附趋于平衡,而相对低温的吸附仍具有较高的增长率。这主要是与蛋液的耐热性有关,全蛋液浓度较高时易造成热聚集,稀释的蛋液热聚集程度相对较低^[31]。随着蛋液中磷质量浓度的增加,LDH 对磷的吸附量逐渐增大($P < 0.05$)。在 YAO 等^[37]的研究中采用红色和灰色陶瓷黏土进行磷吸附,认为磷的初始质量浓度、吸附温度、吸附量三者间的相关性较强。而本实验中磷初始质量浓度对吸附影响显著,而温度对吸附量影响较弱。这可能是由于实验所用材料的不同,本实验采用的 LDH 具有热稳定性,而 YAO 等^[37]的研究中采用的陶瓷黏土更易受温度影响。在 SARKAR 等^[38]的研究中发现吸附浓度对吸附的影响程度较弱,这可能与吸附质性质有关,SARKAR 等研究中吸附质为酚类有机物(如苯酚、1,2-二羟基苯、1,3-二羟基苯和 1-羟基-4-硝基苯),所带电荷小于本实验中的吸附质磷。吸附质所带电荷越高,吸附强度越大^[13]。从图 4 可知,溶解度受磷初始质量浓度的影响显著($P < 0.05$),均为逐渐增加的趋势。同时,磷的初始质量浓度越小溶解度越低,这是由于过度稀

释蛋液会造成蛋白质水合膜的破坏,蛋白质可溶性降低^[31]。溶解度的变化与图 2 结果接近,且温度较低时全蛋液中溶解度较高($P < 0.05$)。

2.3 LDH 添加量对吸附量及溶解度的影响

图 5、6 分别为 LDH 的添加量对全蛋液中磷的吸附量和溶解度的影响,随着添加量的增加,LDH 对全蛋液中磷的吸附量先增加后降低,溶解度逐渐降低。当 LDH 的添加量在 2.5 ~ 10 g/L 范围内,温度对 LDH 吸附效果影响显著($P < 0.05$),且吸附温度越高其磷酸根吸附量越高。当添加量为 10 g/L 时,各温度下磷的吸附量均达到最高值。LDH 的添加量超过 10 g/L 后,其对全蛋液中磷的吸附量显著下降,但此时温度对吸附效果影响不显著,各温度下 LDH 的吸附量无明显差异($P > 0.05$)。这可能是由于当添加量较大时,造成 LDH 的聚集现象,减小了吸附质与 LDH 的接触面积,降低其吸附效果。实验中发现添加量达到 10 g/L 时,出现结块现象,需通过搅拌辅助其分散于全蛋液体系中。陈蘅莉等^[16]也研究了吸附剂添加量对吸附量的影响,其研究也表明添加量较大时,可得到较好的吸附效果。本实验还研究了全蛋液中溶解度的变化,LDH 添加量对溶解度的影响与图 2 结果相似,随着添加量的增加溶解度逐渐下降。这可能是大量的 LDH 加入到全蛋液中,会造成全蛋液体系黏度增加,随着搅拌的进行,全蛋液中蛋白质等组分形成絮状物,可溶性降低^[39]。与图 2、4 结论相似,温度对全蛋液中溶解度影响显著($P < 0.05$),温度较低时全蛋液中溶解度相对较高。

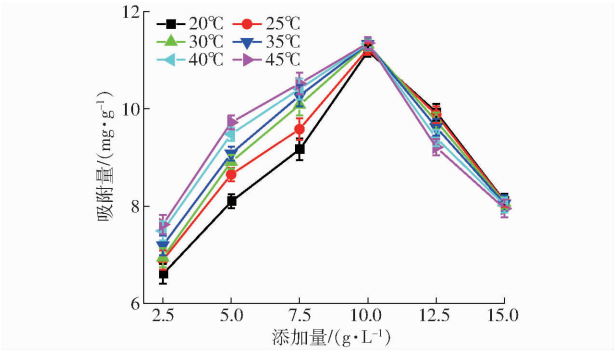


图 5 LDH 添加量对全蛋液中磷吸附量的影响
Fig. 5 Effect of LDH addition on quantity of adsorption of phosphate in whole egg liquid

2.4 LDH 吸附等温式、吸附热力学及吸附动力学

Langmuir 吸附等温式的前提条件是吸附表面均匀并且为单分子层,而 Freundlich 吸附等温式应用于非均匀吸附剂的多层吸附^[40]。Langmuir 吸附等温式中根据 R_L 的值判断吸附过程是否良好, $0 < R_L < 1$ 时,吸附过程良好; $R_L > 1$ 时,吸附过程较

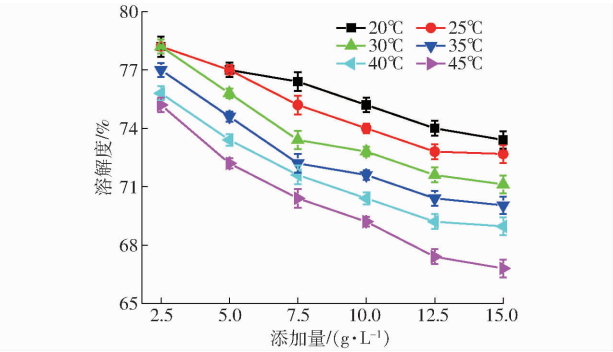


图 6 LDH 添加量对全蛋液溶解度的影响
Fig. 6 Effect of LDH addition on solubility in whole egg liquid

差; $R_L = 1$ 时,吸附过程符合线性吸附; $R_L = 0$ 时,吸附过程不可逆;Freundlich 吸附等温式中,若 $0 < 1/n < 1$,则吸附过程可行且良好^[18]。由表 1 可知 LDH 吸附数值的拟合情况,各温度条件下 R^2 均较高,拟合程度较高。Langmuir 等温式中 $0 < R_L < 1$ 时, Freundlich 等温式中 $0 < 1/n < 1$,表明吸附过程可行且良好。Langmuir 等温式拟合优于 Freundlich 等温式,表明 LDH 对全蛋液中磷的吸附中以单分子层吸附为主。本实验中熵变 ΔS 为 31.38 J/(mol·K),焓变 ΔH 为正值 4.50 kJ/mol, Gibbs 自由能变 ΔG 为负值,分别为 - 9.19、- 9.36、- 9.50、- 9.67、- 9.82、- 9.98 kJ/mol,表明温度在 20 ~ 45℃ 范围内,LDH 对全蛋液中磷的吸附均能自发反应且为吸热反应。JUNG 等^[41]采用花生壳生物炭进行磷吸附时,吸附过程良好且具有与本实验接近的热力学参数。但其研究中花生壳生物炭对磷的吸附过程只符合 Langmuir 模型,而 Freundlich 拟合程度较低。KHALDI 等^[42]研究了 LDH 的吸附特性,但其吸附温度比本实验高 10 ~ 20℃。由此可知,LDH 对全蛋液中磷的吸附良好且对温度要求相对较低,吸附过程能自发进行且条件较为温和。实验中各温度下 (20 ~ 45℃), LDH 对全蛋液中磷的吸附过程的动力学模型拟合数据见表 2。20 ~ 45℃ 吸附温度下,准二级动力学模型拟合度均高于准一级动力学模型,但两种模型都得到了较好的拟合效果,说明此吸附过程中同时存在物理吸附与化学吸附^[43-44]。许多学者对吸附动力学进行了研究,KUZAWA 等^[45]的研究中 LDH 对磷的吸附也同时符合准一级动力学和准二级动力学模型。同时,本实验中 ΔG 在 - 20 ~ 0 kJ/mol 范围内,表明 LDH 对全蛋液中磷的吸附以物理吸附为主^[46]。

2.5 LDH 的解吸特性

图 7、8 为 LDH 解吸实验结果,由实验数据可知吸附温度对 NaCl 解吸磷的影响显著($P < 0.05$),吸

表 1 LDH 对全蛋液中磷的吸附等温式及热力学参数

温度/ ℃	Langmuir 等温式				Freundlich 等温式			热力学参数		
	$Q_m/$	$b/$	R_L	R^2	K_F	$1/n$	R^2	$\Delta G/$	$\Delta H/$	$\Delta S/$
	($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	($\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}$)						($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)	($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)	($\text{J}\cdot(\text{mol}\cdot\text{K})^{-1}$)
20	18.48	0.013 2	0.43	0.972 9	0.63	0.55	0.958 3	-9.19	4.50	31.38
25	18.06	0.014 5	0.42	0.990 1	0.68	0.54	0.924 4	-9.36		
30	17.71	0.015 1	0.40	0.982 7	0.70	0.53	0.931 5	-9.50		
35	17.15	0.016 3	0.38	0.986 9	0.73	0.53	0.960 1	-9.67		
40	16.86	0.017 4	0.36	0.983 6	0.77	0.51	0.943 6	-9.82		
45	15.92	0.018 6	0.35	0.989 9	0.81	0.50	0.947 1	-9.98		

表 2 LDH 对全蛋液中磷的吸附动力学模型参数

温度/℃	准一级动力学模型		准二级动力学模型	
	方程	R^2	方程	R^2
20	$\ln(Q_e - Q_t) = -8.7489 \times 10^{-4}t + 0.8935$	0.976 5	$1/Q_t = 2.1334/t + 0.0921$	0.989 9
25	$\ln(Q_e - Q_t) = -9.3014 \times 10^{-4}t + 0.8612$	0.972 4	$1/Q_t = 2.0873/t + 0.0917$	0.985 1
30	$\ln(Q_e - Q_t) = -9.7634 \times 10^{-4}t + 0.8239$	0.964 6	$1/Q_t = 2.0287/t + 0.0910$	0.997 6
35	$\ln(Q_e - Q_t) = -9.6247 \times 10^{-4}t + 0.7753$	0.960 8	$1/Q_t = 1.9875/t + 0.0902$	0.984 9
40	$\ln(Q_e - Q_t) = -9.5226 \times 10^{-4}t + 0.6860$	0.977 4	$1/Q_t = 1.9023/t + 0.0897$	0.980 7
45	$\ln(Q_e - Q_t) = -9.4962 \times 10^{-4}t + 0.7011$	0.952 5	$1/Q_t = 1.8892/t + 0.0843$	0.979 1

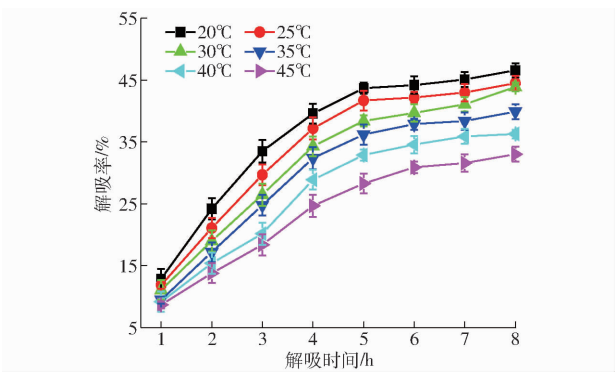


图 7 LDH 解吸时间对磷解吸率的影响
Fig.7 Effect of desorption time of LDH on rate of desorption of phosphate

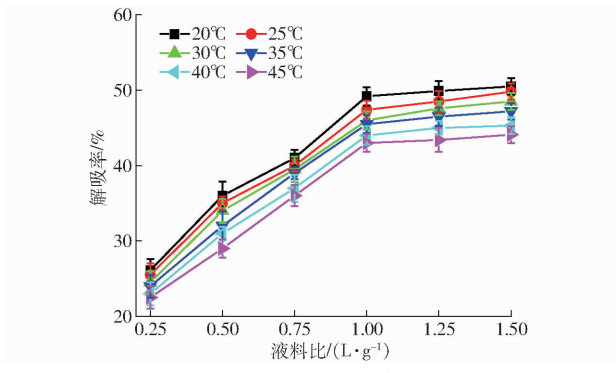


图 8 液料比对磷解吸率的影响
Fig.8 Effect of ratio of desorption liquid to LDH on rate of desorption of phosphate

附温度越低,LDH 上吸附的磷的解吸效果越好,具有更大的解吸率。这是由于较低温度吸附时,磷与 LDH 结合方式主要为物理结合,磷吸附于 LDH 层

板表面,结合力较低,易于解吸。吸附温度越高,化学吸附程度越大,磷与 LDH 层间镁离子、铝离子的结合越多,解吸难度增大。图 7 中随着解吸时间的增加,磷酸根解吸率逐渐增加 ($P < 0.05$),解吸 5 h 后解吸率增长缓慢。李克超等^[47]采用 LDH 对棉酚进行解吸的研究中,解吸时间长达 12 h。本实验达到解吸最大的时间相对较短,这可能与吸附质的性质有关。相对于棉酚,磷离子更易于被 NaCl 溶液解吸。通过李克超的研究可知棉酚在解吸的同时发生降解,重新吸附于 LDH 表面,所以需要更长的解吸时间。如图 8 所示,随着解吸液的增加,解吸率逐渐增加 ($P < 0.05$),各温度下初始增长呈线性,吸附温度对解吸率影响显著 ($P < 0.05$),温度越低解吸效果越好。当液料比超过 1.00 L/g 后解吸率增长缓慢。此时,LDH 中结合较弱的磷都已脱除,继续增加解吸液用量,不能达到很好的解吸效果又会造成试剂的浪费。因此,最佳的解吸条件为:1 g LDH 采用 1 L NaCl 解吸液进行磷解吸,解吸时间为 5 h。

2.6 LDH 的循环使用

为探究 LDH 的可再生性,对 LDH 进行循环使用,经过 NaCl 解吸后的 LDH 进行 500℃ 焙烧 4 h,冷却后使用。焙烧温度为 500℃ 时,可以将影响磷酸根吸附的层间阴离子释放出来,增加材料的比表面积,同时焙烧产物与水混合后可以恢复原有结构^[19]。将 LDH 焙烧产物应用于全蛋液吸附实验中,其对磷的吸附效果如图 9 所示。随着使用次数

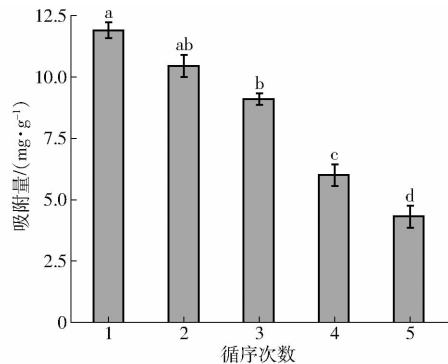


图9 LDH 循环次数对全蛋液中磷吸附量的影响

Fig.9 Effect of cycle times of LDH on quantity of adsorption of phosphate in whole egg liquid

的增加,LDH 对磷的吸附量逐渐降低。前 2 次对磷的吸附量差异不显著,第3次使用时降低为10mg/g 以下,在第 4 次和第 5 次使用时吸附量降低到 6 mg/g 以下。在循环使用中,采用高温处理水滑石, LDH 片层发生断裂、移位和重排^[17],形成大量微孔结构,利于物理吸附的进行。相似地,殷实等^[48] 研究中采用微波预处理和传统焙烧加热相结合的方式处理生物炭,形成丰富的微孔和介孔,形成了多级孔道结构。本实验进行多次循环使用时,LDH 表面的吸附位点被占用,对阴离子磷的吸附效果降低。目前,关于吸附剂循环使用的研究较少,李克超等^[47]

对 LDH 进行了循环利用,在前 3 次吸附棉酚的效果较好。一定次数的循环使用,可以较大程度地发挥吸附剂的吸附作用。本实验中 LDH 最佳使用次数为 2 次,使用 3 次也基本满足吸附要求。

2.7 对氨基酸含量的影响

鸡蛋中氨基酸含量丰富,且蛋白模式与人体的蛋白模式相似,可以被人体全面吸收^[49]。实验中测定了各温度下(20 ~ 45℃)磷吸附处理对全蛋液中氨基酸的影响,进而研究脱磷对蛋白质营养性的影响,如表 3 所示。实验结果表明氨基酸中丝氨酸含量有一定程度的降低,这是由于鸡蛋蛋白质中含有高度磷酸化的丝氨酸,特别是 Ser₁₂₈ ~ Ser₁₄₁ 之间,有 14 个丝氨酸残基连续排列^[50]。王芳^[13] 的研究中得到了相同的结论,鸡蛋蛋白质脱除的磷主要来自于丝氨酸,脱磷对侧链含磷酸基团的氨基酸影响显著。根据 FAO/WHO 提出的优蛋白质组成条件,8 种必需氨基酸占总氨基酸质量分数应在 40% 以上,必需氨基酸与非必需氨基酸质量百分比应超过 60%。由表 3 可知,采用 LDH 进行磷吸附后全蛋液中必需氨基酸占总氨基酸质量分数始终大于 40%,必需氨基酸与非必需氨基酸质量百分比也一直高于 60%,表明 LDH 脱磷对全蛋液中蛋白质营养性的影响较小,这也对应了图 2、4、6 中溶解度的结果。综上可

表 3 全蛋液及脱磷全蛋液的氨基酸质量分数

Tab.3 Analysis of amino acids in whole egg liquid and dephosphorization whole egg liquid		% 脱磷全蛋液					
氨基酸种类	全蛋液	20℃	25℃	30℃	35℃	40℃	45℃
必需氨基酸	苏氨酸	0.66	0.62	0.61	0.61	0.58	0.55
	赖氨酸	0.71	0.72	0.70	0.68	0.67	0.66
	亮氨酸	1.17	1.03	0.99	0.96	0.94	0.91
	异亮氨酸	0.63	0.61	0.59	0.58	0.55	0.52
	蛋氨酸	0.43	0.43	0.44	0.45	0.43	0.44
	苯丙氨酸	0.72	0.72	0.71	0.70	0.69	0.69
	缬氨酸	0.87	0.46	0.43	0.41	0.39	0.38
	色氨酸	1.02	1.01	0.99	0.99	0.98	0.97
	天冬氨酸	1.64	1.64	1.65	1.67	1.68	1.69
非必需氨基酸	丝氨酸	1.62	0.87	0.89	0.87	0.86	0.82
	谷氨酸	1.49	1.51	1.52	1.53	1.54	1.55
	甘氨酸	0.51	0.50	0.49	0.49	0.47	0.46
	丙氨酸	0.99	0.75	0.75	0.74	0.72	0.70
	胱氨酸	0.51	0.49	0.48	0.48	0.46	0.45
	酪氨酸	0.45	0.44	0.43	0.43	0.42	0.40
	组氨酸	0.52	0.49	0.51	0.52	0.53	0.53
	精氨酸	0.06	0.05	0.05	0.05	0.05	0.04
	脯氨酸	1.21	1.19	0.97	0.92	0.89	0.87
	总氨基酸	15.21	13.53	13.20	13.08	12.85	12.56
	必需氨基酸	6.21	5.60	5.46	5.38	5.23	5.11
	必需氨基酸占总氨基酸质量分数	40.83	41.39	41.36	41.13	40.70	40.68
	必需氨基酸与非必需氨基酸质量百分比	69.00	70.62	70.54	69.87	68.64	68.59

知,采用 LDH 进行脱磷的同时可以保持全蛋液中蛋白质的营养性,适用于低磷液蛋制品的开发。

3 结论

(1)采用 LDH 进行全蛋液中磷的吸附,最佳吸附条件为:吸附时间 6 h,磷初始质量浓度 125 mg/L,LDH 添加量 10 g/L。

(2)实验中 LDH 的最大吸附量超过 10 mg/g,同时溶解度下降幅度在 10% 以内;Langmuir 等温式、Freundlich 等温式、准一级动力学和准二级动力学模型均可表征 LDH 对磷的吸附,Langmuir 等温式和准二级动力学模型拟合度较高,尤其在 25℃ 和 30℃ 吸附温度时拟合效果最佳。

(3) ΔS 为 31.38 J/(mol·K), ΔH 为 4.50 kJ/mol, ΔG 小于 -9 kJ/mol,在温度 20 ~ 45℃ 范围下均能自发反应且为吸热反应。

(4)解吸实验中,最佳条件为解吸时间 5 h,液料比为 1.00 L/g。循环利用时,LDH 最佳使用次数为 2 次。

(5)脱磷后全蛋液必需氨基酸占总氨基酸的质量分数大于 40%,必需氨基酸与非必需氨基酸的质量百分比大于 60%,LDH 脱磷对蛋白质营养性的影响较小。

(6)LDH 适用于全蛋液中磷的去除,其对磷的吸附效果良好且可保持蛋白质的营养性,吸附过程简单又可以重复使用,有利于低磷全蛋液的工业化开发。

参 考 文 献

[1] YU G C, LEE D B N. Clinical disorders of phosphorus metabolism[J]. Western Journal of Medicine, 1987, 147(5): 569 - 576.

[2] PICCOLI G B, LEONE F, ATTINI R, et al. Association of low-protein supplemented diets with fetal growth in pregnant women with CKD[J]. Clinical Journal of the American Society of Nephrology, 2014, 9(5): 864 - 873.

[3] BELLIZZI V N L, DI I B. Restriction of dietary protein and long-term outcomes in patients with CKD[J]. American Journal of Kidney Diseases, 2009, 54(1): 183 - 184.

[4] KUMAR P A, CHITRA P S, REDDY G B. Metabolic syndrome and associated chronic kidney diseases: nutritional interventions[J]. Reviews in Endocrine & Metabolic Disorders, 2013, 14(3): 273 - 286.

[5] PICCOLI G B, CAPIZZI I, VIGOTTI F N, et al. Low protein diets in patients with chronic kidney disease: a bridge between mainstream and complementary-alternative medicines? [J]. BMC Nephrology, 2016, 17(1): 76.

[6] ANDERSON C A, NGUYEN H A, RIFKIN D E. Nutrition interventions in chronic kidney disease[J]. Medical Clinics of North America, 2016, 100(6): 1265 - 1283.

[7] 国家卫生和计划生育委员会. GB 29922—2013 食品安全国家标准 特殊医学用途配方食品通则[S]. 北京:中国标准出版社, 2013.

[8] IMMERSEEL F V, NYS Y, BAIN M, et al. Improving the safety and quality of eggs and egg products. Volume 2: egg safety and nutritional quality[J]. Proceedings of the American Mathematical Society, 2011, 20(2): 45 - 50.

[9] WANG J, CHI Y, CHENG Y, et al. Physicochemical properties, in vitro digestibility and antioxidant activity of dry-heated egg white protein[J]. Food Chemistry, 2018, 246: 18 - 25.

[10] 迟玉杰, 李胤楠, 赵英. 动态高压微射流对蛋清蛋白致敏性及体外消化的影响[J/OL]. 农业机械学报, 2017, 48(6): 312 - 318.

CHI Yujie, LI Yinnan, ZHAO Ying. Effect of dynamic high-pressure microfluidization on egg white protein allergenicity and digestibility[J/OL]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2017, 48(6): 312 - 318. http://www.jcsam.org/jcsam/ch/reader/view_abstract.aspx?flag=1&file_no=20170641&journal_id=jcsam. DOI:10.6041/j.issn.1000-1298.2017.06.041. (in Chinese)

[11] 迟玉杰. 蛋制品加工技术[M]. 2 版. 北京:中国轻工业出版社, 2018: 28 - 32.

[12] BINGHAM E W, JR H F, DAHL K J. Removal of phosphate groups from casein with potato acid phosphatase[J]. Biochimica et Biophysica Acta, 1976, 429(2): 448 - 460.

[13] 王芳. 低磷鸡蛋蛋白粉的制备及功能特性研究[D]. 无锡:江南大学, 2016.

WANG Fang. Preparation and functional properties of low-phosphorus egg protein powders[D]. Wuxi: Jiangnan University, 2016. (in Chinese)

[14] 杨文申, 郎林, 王凤昂, 等. CoAPSO - 5 分子筛膜制备与 CO₂/CH₄ 分离性能实验[J/OL]. 农业机械学报, 2013, 44(9): 114 - 117.

YANG Wenshen, LANG Lin, WANG Fengchan, et al. CO₂/CH₄ separation performance and CoAPSO - 5 zeolite membrane preparation[J/OL]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2013, 44(9): 114 - 117. http://www.jcsam.org/jcsam/ch/reader/view_abstract.aspx?file_no=20130921&flag=1. DOI:10.6041/j.issn.1000-1298.2013.09.021. (in Chinese)

[15] 金盈, 吴友吉, 胡章文, 等. 阴离子交换纤维对磷酸根离子吸附性能及机理研究[J]. 化学世界, 2010, 51(12): 729 - 733.

JIN Ying, WU Youji, HU Zhangwen, et al. Research on adsorption capacity and mechanism of anion-exchange fiber for phosphate anion[J]. Chemical World, 2010, 51(12): 729 - 733. (in Chinese)

[16] 陈衡莉, 金燕, 喻鑫, 等. 污泥活性炭对含磷废水的处理研究[J]. 工业水处理, 2018, 38(6): 70 - 73.

CHEN Hengli, JIN Yan, YU Xin, et al. Research on the treatment of phosphorus-containing wastewater by sludge activated carbon[J]. Industrial Water Treatment, 2018, 38(6): 70 - 73. (in Chinese)

- [17] 赵宁, 廖立兵. 水滑石类化合物及其制备、应用的研究进展[J]. 材料导报, 2011, 25(增刊1): 543–548.
ZHAO Ning, LIAO Libing. Research and application progress of hydrotalcite-like compounds[J]. Materials Review, 2011, 25(Supp.1): 543–548. (in Chinese)
- [18] 程翔. 类水滑石吸附和蓝铁石沉淀回收污水中磷的研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2010.
CHENG Xiang. Phosphorus recovery from sewage water by layered double hydroxides as an adsorbent and by vivianite precipitation[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2010. (in Chinese)
- [19] 杨飘萍, 吴通好. 水滑石的结构性质、合成及催化应用[J]. 石化技术与应用, 2005, 23(1): 61–66.
- [20] WANG Q, O'HARE D. Recent advances in the synthesis and application of layered double hydroxide (LDH) nanosheets[J]. Chemical Reviews, 2012, 112(7): 4124–4155.
- [21] FRANTISEK K, ZUZANA M, PETR K. Intercalation of paracetamol into the hydrotalcite-like host[J]. Journal of Solid State Chemistry, 2011, 184(12): 3329–3335.
- [22] AMBROGI V, FARDELLA G, GRANDOLINI G, et al. Intercalation compounds of hydrotalcite-like anionic clays with anti-inflammatory agents, II: uptake of diclofenac for a controlled release formulation[J]. AAPS PharmSciTech, 2002, 3(3): 77–82.
- [23] COSTANTINO U, NOCCHETTI M, TAMMARO L, et al. Modified hydrotalcite-like compounds as active fillers of biodegradable polymers for drug release and food packaging applications[J]. Recent Patents on Nanotechnology, 2012, 6(3): 218–230.
- [24] 贾云生, 王火焰, 赵雪松, 等. CaAl 类水滑石的磷酸根吸附性能及其影响因素研究[J]. 化学学报, 2015, 73(11): 1207–1213.
JIA Yunsheng, WANG Huoyan, ZHAO Xuesong, et al. Exploring and evaluation of CaAl hydrotalcite-like adsorbents on phosphate recycling[J]. Acta Chimica Sinica, 2015, 73(11): 1207–1213. (in Chinese)
- [25] FROST R L, MUSUMECI A W, KLOPPROGGE J T, et al. Raman spectroscopy of hydrotalcites with phosphate in the interlayer: implications for the removal of phosphate from water[J]. Journal of Raman Spectroscopy, 2010, 37(7): 733–741.
- [26] 国家食品药品监督管理总局, 国家卫生和计划生育委员会. GB 5009.87—2016 食品安全国家标准 食品中磷的测定[S]. 北京: 中国标准出版社, 2016.
- [27] SHIN H S, KIM M J, NAM S Y, et al. Phosphorus removal by hydrotalcite-like compounds (HTLCs)[J]. Water Science & Technology, 1996, 34(1–2): 161–168.
- [28] 毋引子, 赵英, 李胤楠, 等. NaCl 对冻藏期间冰全蛋功能性质的影响[J]. 食品科学, 2016, 37(24): 299–305.
WU Yinzi, ZHAO Ying, LI Yinnan, et al. Effect of NaCl on the functional properties of frozen whole egg during frozen storage[J]. Food Science, 2016, 37(24): 299–305. (in Chinese)
- [29] 高振鹏, 张丹, 刘瑞, 等. 苹果汁中展青霉素的去除动力学与热力学研究[J/OL]. 农业机械学报, 2015, 46(10): 304–310.
GAO Zhenpeng, ZHANG Dan, LIU Rui, et al. Adsorption thermodynamics and kinetics of patulin separation from apple juice using adsorbent resin apple juice using adsorbent resin[J/OL]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2015, 46(10): 304–310. http://www.j-csam.org/jcsam/ch/reader/view_abstract.aspx?flag=1&file_no=20151041&journal_id=jcsam. DOI:10.6041/j.issn.1000-1298.2015.10.041. (in Chinese)
- [30] LI R, KELLY C, KEEGAN R, et al. Phosphorus removal from wastewater using natural pyrrhotite[J]. Colloids & Surfaces A Physicochemical & Engineering Aspects, 2013, 247(24): 13–18.
- [31] HAMIDSAMIMI M, SWARTZEL K R, HRJR B. Flow behavior of liquid whole egg during thermal treatments[J]. Journal of Food Science, 2010, 49(1): 132–136.
- [32] 刘剑秋, 迟玉杰. 通过酶改性技术提高鸡蛋的热凝固温度[J]. 食品与发酵工业, 2003, 29(10): 99–101.
- [33] SHINGAREVA T, GLUSHAKOV M, SKAPTSOVA N, et al. Research of the parameters of thermoacidic milk protein coagulation[J]. Food Chemistry & Technology, 2012, 46(2): 72–80.
- [34] RAIKOS V, CAMPBELL L, EUSTON S R. Rheology and texture of hen's egg protein heat-set gels as affected by pH and the addition of sugar and/or salt[J]. Food Hydrocolloids, 2007, 21(2): 237–244.
- [35] 陈立, 马稚昱, 许仲祥. 血粉蛋白质热变性温度变化规律的研究[J]. 农业机械学报, 2004, 35(3): 102–104.
CHEN Li, MA Zhiyu, XU Zhongxiang. Regulation of thermal denatured temperature changes of blood meal protein[J]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2004, 35(3): 102–104. (in Chinese)
- [36] AMR P, BARTHOLOMAI G B, CHIRIFE J, et al. Effect of heat treatment on sorption isotherms and solubility of flour and protein isolates from bean *Phaseolus vulgaris*[J]. Journal of Food Science, 2015, 47(4): 1288–1290.
- [37] YAO Y L, LU C Y, GUAN W S, et al. Removal of phosphate species from solution by adsorption onto red and grey ceramic clay used as adsorbent[J]. Applied Mechanics & Materials, 2014, 675–677: 434–439.
- [38] SARKAR M, ACHARYA P K, BHATTACHARYA B. Modeling the adsorption kinetics of some priority organic pollutants in water from diffusion and activation energy parameters[J]. Journal of Colloid & Interface Science, 2003, 266(1): 28–32.
- [39] ANSARI A, JONES C M, HENRY E R, et al. The role of solvent viscosity in the dynamics of protein conformational changes[J]. Science, 1992, 256(5065): 1796–1798.
- [40] 杜衍红, 蒋恩臣, 李治宇, 等. 稻壳炭对铵态氮的吸附机理研究[J/OL]. 农业机械学报, 2016, 47(2): 193–199, 214.
DU Yanhong, JIANG Enchen, LI Zhiyu, et al. Adsorption mechanism of ammonium nitrogen onto rice husk biochar[J/OL]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2016, 47(2): 193–199, 214. http://www.j-csam.org/jcsam/ch/reader/view_abstract.aspx?flag=1&file_no=20160225&journal_id=jcsam. DOI:10.6041/j.issn.1000-1298.2016.02.025. (in Chinese)
- [41] JUNG K W, HWANG M J, AHN K H, et al. Kinetic study on phosphate removal from aqueous solution by biochar derived from peanut shell as renewable adsorptive media[J]. International Journal of Environmental Science & Technology, 2015,

- 12(10): 3363 – 3372.
- [42] KHALDI M, BADREDDINE M, LEGROURI A, et al. Preparation of a well-ordered layered nanocomposite from zinc-aluminum-chloride layered double hydroxide and hydrogenophosphate by ion exchange[J]. *Materials Research Bulletin*, 1998, 33(12): 1835 – 1843.
- [43] ALJEBOREE A M, ALSHIRIFI A N, ALKAIM A F. Kinetics and equilibrium study for the adsorption of textile dyes on coconut shell activated carbon[J]. *Arabian Journal of Chemistry*, 2014, 150(Supp. 2): 3381 – 3393.
- [44] THAWATCHAI M, JOHAN L, YANJUN D, et al. Activated carbon derived from carbon residue from biomass gasification and its application for dye adsorption: kinetics, isotherms and thermodynamic studies[J]. *Bioresource Technology*, 2016, 200: 350 – 359.
- [45] KUZAWA K, JUNG Y J, KISO Y, et al. Phosphate removal and recovery with a synthetic hydrotalcite as an adsorbent[J]. *Chemosphere*, 2006, 62(1): 45 – 52.
- [46] LIU C C, WANG M K, LI Y S. Removal of nickel from aqueous solution using wine processing waste sludge[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2005, 44(5): 1438 – 1445.
- [47] 李克超, 王承明, 汪雪瑞, 等. 焙烧镁铝水滑石对棉粕水提液中棉酚的吸附性能及吸附机理研究[J]. *中国粮油学报*, 2018, 33(2): 82 – 88.
- LI Kechao, WANG Chengming, WANG Xuerui, et al. Adsorption properties and mechanism of gossypol in extract of cottonseed meal by Mg – Al calcined layered double hydroxide[J]. *Journal of the Chinese Cereals and Oils Association*, 2018, 33(2): 82 – 88. (in Chinese)
- [48] 殷实, 朱玲君, 刘银聪, 等. 柳桉快速热裂解炭改性制取多级孔道活性炭的研究[J/OL]. *农业机械学报*, 2017, 48(12): 306 – 310, 326.
- YIN Shi, ZHU Lingjun, LIU Yincong, et al. Upgrading of char from lauan pyrolysis for production of activated char with multilevel pore structure[J/OL]. *Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery*, 2017, 48(12): 306 – 310, 326. http://www.j-csam.org/jcsam/ch/reader/view_abstract.aspx?flag=1&file_no=20171237&journal_id=jcsam. DOI: 10.6041/j.issn.1000-1298.2017.12.037. (in Chinese)
- [49] 刘静波, 于志鹏, 赵文竹, 等. 蛋清肽酶解工艺及血管紧张素转化酶抑制活性研究[J]. *农业机械学报*, 2010, 41(7): 147 – 152.
- LIU Jingbo, YU Zhipeng, ZHAO Wenzhu, et al. Technology for ACE-inhibitory peptides from egg white[J]. *Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery*, 2010, 41(7): 147 – 152. (in Chinese)
- [50] BYRNE B M, VAN HET SCHIP A D, VAN DE KLUNDERT J A M, et al. Amino acid sequence of phosvitin derived from the nucleotide sequence of part of the chicken vitellogenin gene[J]. *Biochemistry*, 1984, 23(19): 4275 – 4279.

(上接第 338 页)

- [19] GOWEN A A, O'SULLIVAN C, O'DONNELL C P. Terahertz time domain spectroscopy and imaging: emerging techniques for food process monitoring and quality control[J]. *Trends in Food Science & Technology*, 2012, 25(1): 40 – 46.
- [20] 欧阳玲花, 冯健雄, 朱雪晶, 等. 花生原料贮藏技术研究进展与展望[J]. *食品研究与开发*, 2014(8): 125 – 128.
- OUYANG Linghua, FENG Jianxiong, ZHU Xuejing, et al. Research progress and prediction of storage technology in peanuts[J]. *Food Research and Development*, 2014(8): 125 – 128. (in Chinese)
- [21] 刘翠玲, 邢瑞芯, 吴静珠, 等. 基于太赫兹衰减全反射技术的花生品种快速鉴别[J/OL]. *农业机械学报*, 2018, 49(3): 361 – 366.
- LIU Cuiling, XING Ruixin, WU Jingzhu, et al. Rapid discrimination of peanut varieties using Terahertz attenuated total reflection spectroscopy[J/OL]. *Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery*, 2018, 49(3): 361 – 366. http://www.jcsam.org/jcsam/ch/reader/view_abstract.aspx?flag=1&file_no=20180345&journal_id=jcsam. DOI: 10.6041/j.issn.1000-1298.2018.03.045. (in Chinese)
- [22] 韩晓惠, 张瑾, 杨晔, 等. 基于太赫兹时域光谱技术的光学参数提取方法的研究进展[J]. *光谱学与光谱分析*, 2016, 36(11): 3449 – 3454.
- HAN Xiaohui, ZHANG Jin, YANG Ye, et al. Review on the methodology for optical parameter extraction with Terahertz time-domain spectroscopy[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2016, 36(11): 3449 – 3454. (in Chinese)
- [23] 张浩, 王建林, 赵利强, 等. 基于加窗插值 FFT 的加速度传感器信号处理方法[J]. *仪表技术与传感器*, 2016(2): 12 – 14.
- ZHANG Hao, WANG Jianlin, ZHAO Liqiang, et al. Signal processing method of accelerometers based on windowed interpolation FFT[J]. *Instrument Technique and Sensor*, 2016(2): 12 – 14. (in Chinese)
- [24] 张文涛, 李跃文, 占平平, 等. 基于太赫兹时域光谱技术与 PCA – SVM 的转基因大豆油鉴别研究[J]. *红外与激光工程*, 2017, 46(11): 149 – 154.
- ZHANG Wentao, LI Yuewen, ZHAN Pingping, et al. Recognition of transgenic soybean oil based on Terahertz time domain spectroscopy and PCA – SVM[J]. *Infrared and Laser Engineering*, 2017, 46(11): 149 – 154. (in Chinese)
- [25] 齐亮, 赵茂程, 赵婕, 等. 基于太赫兹光谱分析的猪肉 K 值无损检测方法[J/OL]. *农业机械学报*, 2017, 48(12): 346 – 353.
- QI Liang, ZHAO Maocheng, ZHAO Jie, et al. Non-destructive detection method of K in pork with Terahertz spectroscopy[J/OL]. *Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery*, 2017, 48(12): 346 – 353. http://www.jcsam.org/jcsam/ch/reader/view_abstract.aspx?flag=1&file_no=20171243&journal_id=jcsam. DOI: 10.6041/j.issn.1000-1298.2017.12.043. (in Chinese)