

# 凹凸棒土对梨果汁中棒曲霉素的吸附作用

张 珊<sup>1</sup>, 张 蕊<sup>1</sup>, 薛华丽<sup>2\*</sup>, 马亚云<sup>2</sup>, 毕 阳<sup>1</sup>, 宗元元<sup>2</sup>

(1. 甘肃农业大学食品科学与工程学院, 甘肃 兰州 730070;

2. 甘肃农业大学理学院, 甘肃 兰州 730070)

**摘 要:** 为了有效去除梨果汁中棒曲霉素, 研究凹凸棒土对梨果汁中棒曲霉素的吸附作用, 分析吸附等温线、热力学和动力学特征, 比较吸附前后梨果汁营养品质的变化。结果表明: 当温度在30~50 ℃时, 温度升高有利于凹凸棒土对棒曲霉素的吸附, 吸附等温线符合Freundlich方程 ( $R^2 > 0.99$ ), 该吸附是自发的吸热过程, 且凹凸棒土不易被水分子解吸。动力学数据分析表明, 凹凸棒土对梨汁中棒曲霉素的吸附符合准一级动力学模型。吸附过程中梨果汁营养品质如可溶性固形物、还原糖、黏度、总酸、总酚水平显著下降 ( $P < 0.05$ ), 透光率、色值下降缓慢。综合比较, 当棒曲霉素初始质量浓度为3  $\mu\text{g/mL}$ 、凹凸棒土添加量为4.15 g/L、吸附温度为40 ℃、吸附时间为24 h时, 营养成分变化率最大的为总酸质量浓度 (46.96%), 最小的为透光率 (2.64%)。在静态吸附曲线中, 凹凸棒土添加量为4.15 g/L、吸附温度为40 ℃时, 吸附24 h时吸附率最大, 为70.57%, 即该条件下凹凸棒土能最大程度地减少梨果汁中棒曲霉素含量。

**关键词:** 凹凸棒土; 吸附; 梨果汁; 棒曲霉素; 品质

## Adsorption Efficiency of Attapulgite Towards Patulin in Pear Juice

ZHANG Shan<sup>1</sup>, ZHANG Rui<sup>1</sup>, XUE Huali<sup>2\*</sup>, MA Yayun<sup>2</sup>, BI Yang<sup>1</sup>, ZONG Yuanyuan<sup>2</sup>

(1. College of Food Science and Engineering, Gansu Agricultural University, Lanzhou 730070, China;

2. College of Science, Gansu Agricultural University, Lanzhou 730070, China)

**Abstract:** In order to effectively remove patulin from pear juice, the adsorption of attapulgite towards patulin in pear juice was studied. The adsorption isotherms were determined at different temperatures and the thermodynamics and kinetics of the adsorption process were analyzed. Besides, the changes in nutritional quality of pear juice before and after adsorption were examined. The results showed that increasing temperature in the range of 30–50 ℃ was conducive to the adsorption of patulin. The adsorption isotherms accorded with Freundlich equation ( $R^2 > 0.99$ ). The adsorption was a spontaneous endothermic process and the adsorbed patulin was not easily desorbed. At the same time, the adsorption kinetics conformed with the pseudo first-order kinetics model. Nutritional analysis showed that the contents of total acids, reducing sugar, soluble solids and total phenols as well as viscosity in pear juice decreased significantly ( $P < 0.05$ ), while light transmittance and color values decreased at a slow rate during the adsorption process. The maximum and minimum rate of change in total acidity (46.96%) and light transmittance (2.64%), respectively were observed of the tested parameters when the adsorption was performed at 40 ℃ for 24 h at an initial patulin concentration of 3  $\mu\text{g/mL}$  with the addition of 4.15 g/L of attapulgite. According to the static adsorption curves, the maximum adsorption efficiency of 70.57% was obtained after 24 h of adsorption at 40 ℃ with 4.15 g/L of attapulgite. Under these conditions, attapulgite could reduce the content of patulin to the maximum extent.

**Keywords:** attapulgite; adsorption; pear juice; patulin; quality

DOI:10.7506/spkx1002-6630-20180910-101

中图分类号: TS201.6

文献标志码: A

文章编号: 1002-6630 (2019) 15-0057-07

收稿日期: 2018-09-10

基金项目: “十三五”国家重点研发计划重点专项 (2016YED0400902); 国家自然科学基金地区科学基金项目 (31560475)

第一作者简介: 张珊 (1992—) (ORCID: 0000-0003-4492-7222), 女, 硕士研究生, 研究方向为食品质量与安全。

E-mail: 1445089163@qq.com

\*通信作者简介: 薛华丽 (1977—) (ORCID: 0000-0002-3007-4604), 女, 教授, 博士, 研究方向为食品质量与安全。

E-mail: xuehuali77@sina.com

引文格式:

张珊, 张蕊, 薛华丽, 等. 凹凸棒土对梨果汁中棒曲霉素的吸附作用[J]. 食品科学, 2019, 40(15): 57-63. DOI:10.7506/spkx1002-6630-20180910-101. <http://www.spkx.net.cn>

ZHANG Shan, ZHANG Rui, XUE Huali, et al. Adsorption efficiency of attapulgite towards patulin in pear juice[J]. Food Science, 2019, 40(15): 57-63. (in Chinese with English abstract) DOI:10.7506/spkx1002-6630-20180910-101. <http://www.spkx.net.cn>

‘皇冠’梨是我国常年种植的梨果品种, 因其独特的香味、甜度和鲜度受到人们的关注<sup>[1-2]</sup>, 将其加工成梨汁饮料, 既充分利用了梨果实资源, 又提高了梨果实的利用价值<sup>[3]</sup>。梨汁是梨果的主要加工品之一, 随着人们生活水平的提高和消费观念的转变, 梨汁的潮流化已趋于必然<sup>[4]</sup>。

青霉病是梨果实采后的一种重要病害, 该病害不仅造成果实采后巨大的经济损失<sup>[5]</sup>, 还会在果实体内代谢产生棒曲霉素<sup>[6]</sup>。棒曲霉素会产生严重的急性和慢性毒性, 包括致癌性和诱变作用等人类健康问题<sup>[7]</sup>。在青霉病苹果中, 不仅果实病部组织中存在棒曲霉素的污染, 周围健康组织中也检测到了该毒素<sup>[8]</sup>。棒曲霉素在水果制品中污染现象极为普遍。目前, 欧盟和美国食品和药品监督管理局规定苹果汁中棒曲霉素限量标准为50  $\mu\text{g}/\text{kg}$ <sup>[9-10]</sup>, 用于婴幼儿的果汁和食品中最高质量浓度为10  $\mu\text{g}/\text{L}$ <sup>[11]</sup>。因此, 果汁中棒曲霉素的含量及控制技术和安全性应当引起人们的重视。

目前, 主要采用物理、化学、生物等方法去除果汁中的棒曲霉素<sup>[12]</sup>。凹凸棒土作为一种水合镁铝硅酸盐黏土矿物, 具有来源广泛、价格低廉、结构独特、性能优异的优势<sup>[13-15]</sup>。同时, 凹凸棒土由于具有独特的三维空间结构, 且具有比表面积大、悬浮液黏度大、吸附能力强等特点, 其在农业、工业、环保等领域得到了广泛的应用; 在环境研究领域, 它被用于吸附染料<sup>[16]</sup>。1990年朱振海等对凹凸棒土安全性及毒理学的研究证明, 凹凸棒土是一种安全性较高的新型天然吸附剂<sup>[17]</sup>。凹凸棒土结构中的八面体结构中阳离子 $\text{Al}^{3+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 在加热的酸溶液中能够被溶解, 阳离子的溶解顺序为:  $\text{Mg}^{2+} > \text{Fe}^{2+} > \text{Fe}^{3+} > \text{Al}^{3+}$ <sup>[18]</sup>。有研究表明, 凹凸棒土在酸性溶液中, 144 h内 $\text{Al}^{3+}$ 的释放量小于1  $\mu\text{mol}/25 \text{ mL}$ <sup>[19]</sup>, 符合我国食品安全标准( $\leq 100 \text{ mg}/\text{kg}$ )。在食品领域中, 凹凸棒土目前已应用于菜籽油和大豆油油脂脱色、黏稠度高的产品脱色及精制<sup>[20]</sup>, 提高啤酒中非生物稳定性、葡萄酒类的澄清和饮用水的净化等吸附作用<sup>[21-23]</sup>。GB 2760—2014《食品安全国家标准 食品添加剂使用标准》已将凹凸棒土列入食品中允许使用的加工助剂, 但国际上还没有凹凸棒土的相应标准。然而, 关于凹凸棒土吸附去除果汁中真菌毒素的研究还鲜见报道。

本研究选用凹凸棒土吸附梨汁中的棒曲霉素, 在单因素试验的基础上, 研究凹凸棒土对梨汁中棒曲霉素吸附等温线、热力学及动力学特性, 并对比吸附前后梨果汁营养品质变化, 为梨在实际生产加工中提供可靠的理论依据。

## 1 材料与方法

### 1.1 材料与试剂

皇冠梨(7成熟, 240~260 g)于2017年9月采自甘肃省景泰县条山农场。

凹凸棒土(80~150目)为砖红色粉末, 由甘肃西部凹凸棒石应用研究院提供。

棒曲霉素(纯度99.8%) 青岛普瑞邦科技有限公司;  
果胶酶(酶活力40 000 U/g) 索莱宝生物科技有限公司;  
乙腈(色谱纯)、乙酸乙酯 上海康稳生物科技有限公司;  
邻苯二甲酸氢钾、冰乙酸、福林-酚 天津市大茂化学试剂厂; 没食子酸、3,5-二硝基水杨酸 成都市科隆化学制品有限公司。

### 1.2 仪器与设备

FL2200-2型高效液相色谱仪 浙江分析仪器股份有限公司;  
MX-S型涡漩混合器 上海然泰生物科技有限公司;  
3K-15高速冷冻离心机 美国Sigma公司;  
SPX-250-Z-S振荡培养箱 上海跃进医疗器械有限公司;  
JC-WD-24水浴氮吹仪 青岛聚创环保设备有限公司;  
RE-2000B型旋转蒸发器 上海亚荣生化仪器厂;  
TU-1901双光束紫外-可见分光光度计 北京普析通用仪器有限责任公司;  
NDJ-8S旋转式黏度计 上海右一仪器有限公司;  
阿贝折光仪 上海艾测电子科技有限公司;  
CC-600(R) plus原汁机 图们惠人电子有限公司。

### 1.3 方法

#### 1.3.1 梨汁的制备

取无明显病害的皇冠梨, 清洗后去核, 在用酒精棉擦拭的工作台上按质量比1:10加入蒸馏水在原汁机中进行榨汁, 再加入质量浓度为0.02 g/L的果胶酶, 玻璃棒搅拌均匀, 50  $^{\circ}\text{C}$ 条件下水浴进行1 h酶解, 冷却, 5 000 r/min离心5 min取上清液, 保存备用。

#### 1.3.2 凹凸棒土前处理

将凹凸棒土先用蒸馏水清洗2~3次, 浸泡24 h,

每间隔8 h搅拌一次,最后用去离子水反复清洗至中性(pH 7),60 ℃烘箱烘干,磨碎后保存,待用。

### 1.3.3 凹凸棒土吸附梨汁中的棒曲霉素

在40 ℃下,经4.15 g/L凹凸棒土吸附梨汁样品24 h,5 000 r/min离心5 min取上清液,在分液漏斗中用乙酸乙酯等体积重复提取3次,提取液放入圆底烧瓶中在40 ℃旋转蒸发器中浓缩至干,浓缩结束用2 mL pH 4的乙酸进行溶解,经0.45 μm微孔滤膜过滤,取滤液。

### 1.3.4 棒曲霉素质量浓度的测定

分别取吸附前的梨汁和1.3.3节的梨汁滤液,采用高效液相色谱法测定其中棒曲霉素质量浓度,具体根据GB 5009.185—2016《食品安全国家标准 食品中展青霉素的测定》<sup>[24]</sup>中方法,并稍作修改。色谱柱: C<sub>18</sub>反相柱(250 nm×4.6 nm, 5 μm); 检测器: 紫外检测器; 波长: 276 nm; 流动相: V(乙腈):V(水)=1:9; 流速: 1.0 mL/min; 柱温: 30 ℃; 进样量20 μL。

棒曲霉素的吸附率计算见式(1)<sup>[25]</sup>。

$$\text{吸附率}/\% = \frac{\rho_0 - \rho_e}{\rho_0} \times 100 \quad (1)$$

式中:  $\rho_0$ 和 $\rho_e$ 分别为梨汁中棒曲霉素初始质量浓度/(μg/mL)和吸附后平衡质量浓度/(μg/mL)。

### 1.3.5 热力学吸附实验

准确配制棒曲霉素初始质量浓度( $\rho_0$ )分别为3、5、8、10、12、15 μg/mL的梨果汁200 mL,分别取20 mL于150 mL锥形瓶中,加入4.15 g/L经处理的凹凸棒土,放置在温度为30、40、50 ℃的振荡培养箱中,在120 r/min条件下振荡吸附24 h,离心分离,取上清液测定棒曲霉素质量浓度,得到平衡吸附量( $q_e$ ),绘制等温线。然后用Langmuir和Freundlich等温线方程进行拟合。

#### 1.3.5.1 热力学吸附等温线模型

Langmuir模型是假设在均匀的表面上进行单层吸附,不存在吸附物之间的迁移现象,该模型适用于具有有限多个相同位置的表面单层吸附。Freundlich模型认为吸附是一个多分子层的物理吸附过程,常用于描述在不均匀表面的吸附过程。

吸附过程通常由Langmuir和Freundlich等温线方程描述分子与吸附剂表面的相互作用,这2种吸附等温线模型分别见公式(2)、(3)<sup>[26]</sup>。

$$\frac{\rho_e}{q_e} = \frac{1}{q_m K_L} + \frac{\rho_e}{q_m} \quad (2)$$

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

式中:  $\rho_e$ 为凹凸棒土吸附后棒曲霉素的平衡质量浓度/(μg/mL);  $q_e$ 为吸附平衡条件下每克吸附剂的吸附量/(μg/g);  $q_m$ 为凹凸棒土吸附过程中单层吸附容量/(μg/g);  $K_L$ 是有关吸附自由能和吸附亲和力的

Langmuir吸附平衡常数;  $K_f$ 为Freundlich模型中与吸附容量有关的常数;  $n$ 为Freundlich模型中与吸附强度有关的经验参数,随材料的非均匀性而变化。

#### 1.3.5.2 热力学公式

吸附过程的自发性可以通过计算吉布斯自由能( $\Delta G/(\text{kJ/mol})$ )、焓变( $\Delta H/(\text{kJ/mol})$ )和熵变( $\Delta S/(\text{kJ}/(\text{mol} \cdot \text{K}))$ )等热力学参数来确定,根据 $\Delta G$ 预测自发性的程度,其值为负即容易发生吸附<sup>[27]</sup>。 $\Delta G$ 、 $\Delta H$ 、 $\Delta S$ 的计算分别见方程(4)~(6)。

$$\ln \rho_e = \frac{\Delta H}{RT} + C \quad (4)$$

$$\Delta G = -nRT \quad (5)$$

$$\Delta S = \frac{\Delta H - \Delta G}{T} \quad (6)$$

式中:  $R$ 为理想气体常数(8.314 J/(mol·K));  $T$ 为绝对温度/K;  $C$ 为常数;  $n$ 为Freundlich模型中的吸附指数。

### 1.3.6 动力学吸附实验

准确配制棒曲霉素质量浓度3.0 μg/mL的梨果汁20 mL于150 mL锥形瓶中,加入4.15 g/L经处理的凹凸棒土,放入40 ℃振荡培养箱中,在120 r/min条件下振荡分别振荡3、6、9、12、15、18、21、24、27、30、33、36 h,离心分离,取上清液测定棒曲霉素质量浓度。

为了了解凹凸棒土在梨果汁中的吸附动力学,采用准一级(式(7))和准二级(式(8))动力学模型来描述和分析<sup>[28]</sup>。

$$\ln(q_1 - q_t) = \ln q_1 - k_1 t \quad (7)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{t}{q_2} + \frac{1}{k_2 q_2^2} \quad (8)$$

式中:  $q_t$ 为 $t$ 时刻的吸附量/(μg/g);  $q_1$ 、 $q_2$ 分别为为准一级、准二级动力学模型平衡吸附量/(μg/g);  $k_1/\text{min}^{-1}$ 、 $k_2/(\text{g}/(\mu\text{g} \cdot \text{min}))$ 分别为为准一级、准二级动力学模型的平衡吸附速率常数。

### 1.3.7 凹凸棒土吸附对梨汁品质的影响

#### 1.3.7.1 凹凸棒土吸附梨汁处理

在150 mL锥形瓶中加入20 mL梨汁,加入4.15 g/L经处理的凹凸棒土,然后放于30、40、50 ℃恒温振荡培养箱中吸附0、6、9、12、15、18、21、24、27 h,离心备用。

#### 1.3.7.2 梨汁品质指标测定

取1.3.7.1节中40 ℃条件下吸附不同时间的梨汁进行品质指标测定。总酸质量浓度采用直接滴定法测定;还原糖质量分数采用3,5-二硝基水杨酸法测定<sup>[29]</sup>;总酚质量浓度采用福林-酚比色法测定<sup>[30]</sup>;可溶性固形物质量分数采用折光仪法测定;黏度采用旋转黏度计测定;色值以420 nm波长处果汁的吸光度表示;在625 nm波长处测定果汁的透光率。

品质指标变化率计算见公式(9)。

$$\text{品质指标变化率}/\% = \frac{|A_2 - A_1|}{A_2} \times 100 \quad (9)$$

式中： $A_1$ 为吸附后梨汁中品质指标水平； $A_2$ 为吸附前梨汁中品质指标水平。

### 1.3.7.3 感官评价

感官评价小组由6名(3男、3女)食品专业背景知识的评价员组成,参照戈振扬<sup>[31]</sup>、张梦月<sup>[32]</sup>等的感官评价方法,根据本实验梨汁的实际情况进行修改,在30、40、50℃下对梨汁组织状态、色泽、气味3个方面进行评价,评价标准见表1。最终感官评分为这3个指标得分之和,当总分之和在8~10分时,表示易接受;在5~8分时,表示可以接受;在0~5分时表示很难接受。

表1 梨汁产品的感官评分标准

Table 1 Criteria for sensory evaluation of pear juice

感官指标(总分)	评分标准(得分)		
组织状态(3分)	均匀液状,澄清透亮 (2.4~3.0分)	较均匀,有少许杂质 (1.4~2.4分)	不均匀,有明显的杂质 (0~1.4分)
色泽(3分)	具有梨汁应有的色泽 (2.4~3.0分)	颜色偏暗或偏淡 (1.4~2.4分)	色泽太暗或太淡 (0~1.4分)
气味(4分)	具有香气,无异味 (3.2~4.0分)	香气不明显 (2.2~3.2分)	无香气,有异味 (0~2.2分)

## 1.4 数据统计与分析

采用Microsoft Excel 2003软件进行平均值和标准差的计算;采用SPSS 17.0软件的Duncan's多重比较进行差异显著性分析;采用Origin 9.0软件进行线性回归分析及作图。

## 2 结果与分析

### 2.1 凹凸棒土对梨果汁中棒曲霉素的吸附等温线及模型

吸附等温线表示吸附过程达到平衡状态时吸附分子在液相和固相之间的分布情况。通过拟合不同温度的等温线模型对实验数据进行分析,是寻找适合设计模型的重要步骤。用理论方程或经验方程关联平衡数据对于实际吸附系统的设计和操作也是非常必要的<sup>[33]</sup>。在不同温度下,凹凸棒土对梨果汁中棒曲霉素的吸附等温线如图1所示,随着梨汁中棒曲霉素初始质量浓度的增加,凹凸

棒土对棒曲霉素的吸附量也逐渐增加,这可能是吸附剂表面的孔径增大和活化所致<sup>[34]</sup>。3条等温线中,30℃时吸附量最少,说明低温不利于凹凸棒土对棒曲霉素的吸附,40℃和50℃时吸附量相对较高,说明高温有利于凹凸棒土的吸附,且40℃时吸附量最高。

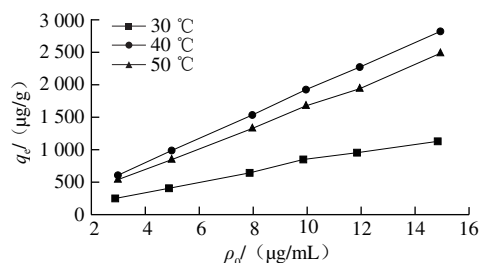


图1 凹凸棒土对梨果汁棒曲霉素吸附等温线

Fig. 1 Adsorption isotherms at different temperatures

为了研究吸附等温线,用Langmuir和Freundlich模型拟合等温线数据,分别得到不同温度下的相关参数(表2)。2种模型拟合效果均较好( $R^2 > 0.98$ )。对比两种模型 $R^2$ 可以看出, Freundlich模型能更好地反映凹凸棒土对棒曲霉素的吸附作用。Freundlich方程中的 $n$ 可反映吸附效果,当 $0 < \frac{1}{n} < 1$ 时,吸附效果不明显;当 $\frac{1}{n} = 1$ 时,吸附是单向进行的;当 $\frac{1}{n} > 1$ 时,吸附效果较好。表2显示,当温度为30℃时, Freundlich模型中的 $0 < \frac{1}{n} < 1$ ,说明吸附效果不明显;而当温度为40℃和50℃时, $\frac{1}{n} > 1$ ,表明凹凸棒土对棒曲霉素有较好的吸附效果。吸附温度的升高对凹凸棒土吸附棒曲霉素是有利的,表明该实验的吸附属于吸热过程。同时, $K_f$ 是Freundlich模型的特征常数,随着温度的升高 $K_f$ 值增大,也表明凹凸棒土对棒曲霉素的吸附是一个吸热过程。

### 2.2 凹凸棒土吸附梨果汁中棒曲霉素的热力学参数

由表3可知, $\Delta H > 0$ ,说明凹凸棒土对梨果汁中棒曲霉素的吸附属于吸热过程,这与吸附等温线所得吸热过程相一致。3种不同温度下 $\Delta G < 0$ ,说明吸附过程是

表2 不同温度下Langmuir和Freundlich吸附等温线模型拟合回归方程和吸附参数  
Table 2 Model fitting and adsorption data of Langmuir and Freundlich isotherm models

温度/℃	Langmuir模型				Freundlich模型			
	回归方程	$K_L$	$q_m$	$R^2$	回归方程	$K_f$	$n$	$R^2$
30	$\frac{1}{q_e} = 0.0042 \frac{1}{\rho_e} + 0.0004$	0.09524	2500	0.9903	$\ln q_e = 0.7744 \ln \rho_e + 5.4684$	237.0805	1.2913	0.9926
40	$\frac{1}{q_e} = 0.0028 \frac{1}{\rho_e} - 0.0008$	0.2857	-1250	0.9907	$\ln q_e = 1.8211 \ln \rho_e + 6.167$	476.7537	0.5491	0.9969
50	$\frac{1}{q_e} = 0.0022 \frac{1}{\rho_e} - 0.0003$	-0.1364	-3333.33	0.9834	$\ln q_e = 1.2197 \ln \rho_e + 6.2437$	514.7596	0.8199	0.9933



自发反应,也说明凹凸棒土对棒曲霉素具有很强的亲和力。在固体体系中的吸附过程是两个过程的组合,包括吸附的溶剂(水)分子的解吸和吸附物种的吸附<sup>[35]</sup>。 $\Delta S>0$ ,说明棒曲霉素在溶剂中的运动受到抑制,且吸附后不易被水分子解吸,利于吸附反应的进行,可能是因为吸附时棒曲霉素固定在交换点上,降低了系统的自由度,使凹凸棒土对棒曲霉素的吸附更容易。

表3 凹凸棒土吸附梨汁中棒曲霉素的热力学参数

Table 3 Thermodynamic parameters of patulin adsorption by attapulgite

棒曲霉素初始质量 浓度/( $\mu\text{g/mL}$ )	$\Delta H/$ ( $\text{kJ/mol}$ )	$\Delta G/$ ( $\text{kJ/mol}$ )			$\Delta S/$ ( $\text{J}/(\text{mol}\cdot\text{K})$ )		
		30 $^{\circ}\text{C}$	40 $^{\circ}\text{C}$	50 $^{\circ}\text{C}$	30 $^{\circ}\text{C}$	40 $^{\circ}\text{C}$	50 $^{\circ}\text{C}$
3	18.80				72.74	64.59	64.98
5	28.31				104.14	94.98	94.4357
8	31.53	-3.254 5	-1.429 6	-2.202 8	114.74	105.25	104.38
10	32.59				118.25	108.65	107.68
12	34.11				123.26	113.49	112.37
15	35.51				127.86	117.95	116.69

### 2.3 凹凸棒土对梨果汁中棒曲霉素的吸附动力学模型

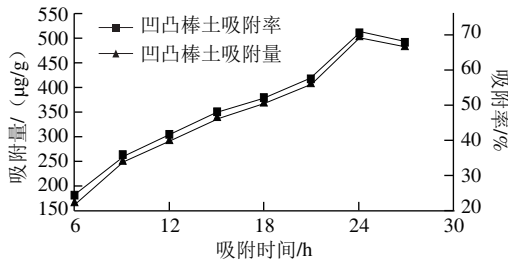


图2 凹凸棒土对梨果汁棒曲霉素静态吸附曲线

Fig. 2 Adsorption static curves of patulin in pear juice by attapulgite

凹凸棒土对梨汁中棒曲霉素的静态吸附如图2所示,随着吸附时间的延长,凹凸棒土对棒曲霉素吸附量先增加后降低,其中在24 h时吸附量和吸附率最大,分别为510.07  $\mu\text{g/g}$ 和70.57%。

表4 动力学模型拟合方程及模型参数

Table 4 Kinetic models and parameters for patulin adsorption

模型类型	拟合方程	模型参数
准一级 速率方程	$\ln(604 - q_t) = 6.403 5 - 0.060 4 t$	$k_1/\text{min}^{-1} = 0.060 4$ $q_1/(\mu\text{g/g}) = 604$ $R^2 = 0.992 7$
准二级 速率方程	$\frac{t}{q_t} = 0.029 1 + 0.001 t$	$k_2/(\text{g}/(\mu\text{g}\cdot\text{min})) = 0.034 36$ $q_2/(\mu\text{g/g}) = 864$ $R^2 = 0.946 3$

由表4可知,准二级模型预测的平衡吸附量( $q_2$ )总高于准一级动力学模型预测的平衡吸附量( $q_1$ ),但准一级速率方程的 $R^2$ 大于准二级速率方程,说明准一级动力学模型能更好地反映实验结果。本研究是准一级动力学模型拟合效果较好的少数几种情况之一,在吸附期的大部分时间内,吸附速率受各种扩散方式的控制,动力

学模型被认为能更好地反映实际化学和物理现象发生的经验方程式<sup>[36]</sup>。吸附时间与吸附量、吸附率之间的非线性关系表明,在吸附过程中,有离子交换、螯合和物理吸附等作用机制。

### 2.4 凹凸棒土吸附对梨果汁品质的影响

#### 2.4.1 品质指标

表5 凹凸棒土吸附过程中梨果汁理化指标水平的变化

Table 5 Changes of physicochemical indexes levels of pear juice during the adsorption process by attapulgite

吸附 时间/h	还原糖质量 分数/%	总酸质量 浓度/( $\text{g/L}$ )	总酚质量浓度/ ( $\text{mg/mL}$ )	可溶性固形物 质量分数/%	黏度/ ( $\text{mPa}\cdot\text{s}$ )	透光率/%	色值
0	$7.11\pm0.0^{\text{a}}$	$1.15\pm0.01^{\text{a}}$	$3.51\pm0.12^{\text{a}}$	$13.21\pm0.02^{\text{a}}$	$3.08\pm0.04^{\text{a}}$	$89.67\pm0.35^{\text{a}}$	$85.27\pm0.75^{\text{a}}$
6	$6.32\pm0.04^{\text{b}}$	$0.85\pm0.01^{\text{b}}$	$3.27\pm0.04^{\text{b}}$	$12.72\pm0.07^{\text{b}}$	$2.82\pm0.08^{\text{b}}$	$88.80\pm1.05^{\text{b}}$	$82.90\pm0.66^{\text{b}}$
9	$6.20\pm0.07^{\text{b}}$	$0.74\pm0.02^{\text{c}}$	$3.18\pm0.11^{\text{b}}$	$12.26\pm0.06^{\text{c}}$	$2.20\pm0.07^{\text{c}}$	$88.57\pm0.35^{\text{b}}$	$81.47\pm0.86^{\text{c}}$
12	$5.49\pm0.16^{\text{c}}$	$0.71\pm0.00^{\text{d}}$	$2.77\pm0.21^{\text{c}}$	$11.64\pm0.30^{\text{d}}$	$1.87\pm0.03^{\text{d}}$	$88.83\pm1.07^{\text{b}}$	$80.97\pm0.47^{\text{d}}$
15	$5.07\pm0.05^{\text{d}}$	$0.63\pm0.00^{\text{e}}$	$2.62\pm0.03^{\text{d}}$	$11.29\pm0.08^{\text{e}}$	$1.80\pm0.01^{\text{e}}$	$88.73\pm1.33^{\text{b}}$	$79.63\pm0.96^{\text{d}}$
18	$4.94\pm0.05^{\text{de}}$	$0.62\pm0.01^{\text{e}}$	$2.49\pm0.07^{\text{de}}$	$10.85\pm0.09^{\text{f}}$	$1.73\pm0.03^{\text{e}}$	$89.17\pm0.55^{\text{b}}$	$79.73\pm0.77^{\text{d}}$
21	$4.83\pm0.06^{\text{d}}$	$0.61\pm0.01^{\text{e}}$	$2.37\pm0.04^{\text{d}}$	$10.52\pm0.05^{\text{f}}$	$1.72\pm0.01^{\text{e}}$	$88.37\pm1.59^{\text{b}}$	$77.83\pm1.40^{\text{e}}$
24	$4.78\pm0.05^{\text{d}}$	$0.62\pm0.00^{\text{e}}$	$2.28\pm0.00^{\text{f}}$	$10.40\pm0.15^{\text{f}}$	$1.73\pm0.00^{\text{e}}$	$87.30\pm0.79^{\text{b}}$	$72.93\pm0.61^{\text{f}}$
27	$4.71\pm0.09^{\text{d}}$	$0.61\pm0.02^{\text{e}}$	$2.31\pm0.44^{\text{f}}$	$10.31\pm0.08^{\text{f}}$	$1.71\pm0.01^{\text{e}}$	$88.00\pm1.90^{\text{b}}$	$74.30\pm0.62^{\text{f}}$

注:同列肩标小写字母不同表示差异显著( $P<0.05$ )。

如表5所示,随着吸附时间的延长,总酸、还原糖、黏度、可溶性固形物、总酚水平显著下降,而透光率、色值下降速率较慢。

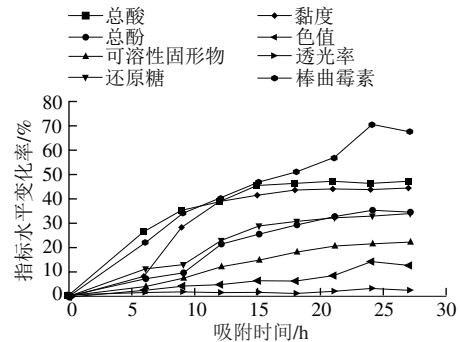
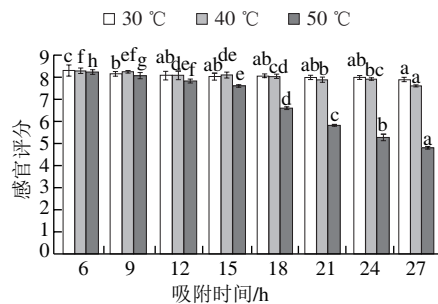


图3 凹凸棒土吸附过程中梨果汁棒曲霉素及理化指标水平的变化率

Fig. 3 Change rate of patulin and physicochemical indexes levels of pear juice during the adsorption process by attapulgite

由图3可知,随着吸附时间的延长,棒曲霉素质量浓度及各品质指标变化率不断增加,其中总酸质量浓度变化率最大,可能是凹凸棒土在吸附过程中阳离子与溶液阴离子结合所致。还原糖质量分数和总酚质量浓度减少是因为凹凸棒土对这两种物质也起了脱除效果。透光率和色值均变化较小。在吸附过程中各品质指标水平最大变化率分别为:还原糖33.78%、总酸46.96%、总酚34.97%、可溶性固形物21.95%、黏度44.73%、透光率2.64%、色值14.46%。当棒曲霉素初始质量浓度为3  $\mu\text{g/mL}$ 时,凹凸棒土吸附24 h后,棒曲霉素的吸附率高达70.57%(图2)。综合比较,凹凸棒土在有效去除棒曲霉素的同时一定程度地保留了营养物质。

## 2.4.2 感官评价



同一温度小写字母不同表示差异显著 ( $P < 0.05$ )。

图4 梨汁经凹凸棒土吸附后的感官评分

Fig. 4 Sensory scores of pear juice after adsorption

从图4中可以看出, 在所有实验吸附时间范围内 (6~27 h), 30 °C和40 °C组的梨汁感官评分都在7.5分以上, 梨汁溶液均匀, 香味在可接受的范围内。当温度上升到50 °C时, 随着吸附时间的延长, 梨汁的香气逐渐消失且产生异味, 变得不可接受, 这可能是因为温度的升高加速了非酶褐变, 产生了令人不愉快的气味。综合比较下, 温度低于50 °C时, 梨汁的感官评价结果在可接受范围内。

## 3 结论

热力学分析结果表明, 凹凸棒土对梨汁中棒曲霉素有较好的吸附效果, 且该吸附是自发吸热的过程, Freundlich等温线可以更好地反映不同温度下凹凸棒土对棒曲霉素的平衡吸附。动力学研究结果表明, 相比于准二级动力学模型, 准一级动力学模型更能反映本实验结果, 并在吸附过程中伴随有离子交换、螯合和物理吸附等作用机制; 且当梨汁中棒曲霉素初始质量浓度为3 μg/mL时, 4.15 g/L凹凸棒土在40 °C条件下吸附24 h时, 对棒曲霉素的吸附量和吸附率最大, 分别为510.07 μg/g和70.57%。

梨汁在经吸附过程中, 总酸、还原糖、黏度、可溶性固形物、总酚水平显著下降, 透光率、色值下降速率较慢。对梨汁进行感官评价, 综合比较得到吸附温度在30~40 °C时梨汁感官特性总体在可接受范围内。本研究发现, 相比较其他吸附条件, 棒曲霉素初始质量浓度为3 μg/mL、温度40 °C、凹凸棒土吸附24 h能很大程度地减少棒曲霉素含量。

## 参考文献:

- [1] 龚新明, 崔彦红, 关军锋, 等. 黄冠梨果皮多酚氧化酶的酶学特性[J]. 安徽农业科学, 2008, 36(31): 13541-13543.
- [2] KOU X H, LI Y F, ZHANG Y, et al. Gene expression and activity of enzymes involved in sugar metabolism and accumulation during "Huangguan" and "Yali" pear fruit development[J]. Transactions of Tianjin University, 2018, 24(2): 101-110. DOI:10.1007/s12209-017-0104-8.
- [3] 陈美花, 程雪冰, 黄海, 等. 乳清分离蛋白对鲜榨黄冠梨汁澄清效果的研究[J]. 食品工业科技, 2017, 38(3): 186-191. DOI:10.13386/j.issn1002-0306.2017.03.027.
- [4] 张亚伟, 陈义伦. 不同品种梨汁酶促褐变因子及相关性[J]. 中国农业科学, 2011, 44(9): 1880-1887. DOI:10.13386/j.issn1002-0306.2017.03.027.
- [5] SUN C, FU D, LU H P, et al. Autoclaved yeast enhances the resistance against *Penicillium expansum*, in postharvest pear fruit and its possible mechanisms of action[J]. Biological Control, 2018, 119(8): 51-58. DOI:10.1016/j.biocontrol.2018.01.010.
- [6] ANDERSEN B, SMEDSGAARD J, FRISVAD J C. *Penicillium expansum*: consistent production of patulin, chaetoglobosins, and other secondary metabolites in culture and their natural occurrence in fruit products[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2004, 52(8): 2421-2428. DOI:10.1021/jf035406k.
- [7] REDDY K R N, SPADARO D, LORE A, et al. Potential of patulin production by *Penicillium expansum*, strains on various fruits[J]. Mycotoxin Research, 2010, 26(4): 257-265. DOI:10.1007/s12550-010-0064-5.
- [8] BERETTA B, GAIASCHI A, GALLI C L, et al. Patulin in apple-based foods: occurrence and safety evaluation[J]. Food Additives & Contaminants, 2000, 17(5): 399-406. DOI:10.1080/026520300404815.
- [9] WANG Y T, WEN Y J, LING Y C. Graphene oxide-based magnetic solid phase extraction combined with high performance liquid chromatography for determination of patulin in apple juice[J]. Food Analytical Methods, 2017, 10(1): 210-218. DOI:10.1007/s12161-016-0570-y.
- [10] Food and Agriculture Organization (FAO). Commission Regulation (EC): No.1425/2003[EB/OL]. [2017-12-10]. <http://www.fao.org/faolex/results/details/en/c/LEX-FAOC034471>.
- [11] Directorate-General Health and Consumer Protection. Assessment of dietary intake of patulin by the population of EU member States[R]. Brussels: Directorate-General Health and Consumer Protection, 2002: 19-20.
- [12] MOAKE M M, PADILLA-ZAKOUR O I, WOROBO R W. Comprehensive review of patulin control methods in foods[J]. Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety, 2005, 4(1): 8-21. DOI:10.1111/j.1541-4337.2005.tb00068.x.
- [13] ZHENG W S, WANG H L, ZHU Z L, et al. Adsorption performance of polydopamine-modified attapulgite granular adsorbent for methylene blue[J]. Water Science & Technology, 2018, 77(1): 167-176. DOI:10.2166/wst.2017.482.
- [14] 黎珊, 戴红旗, 孔泳, 等. 凹凸棒土的应用研究进展[J]. 化工进展, 2013, 32(12): 2934-2939. DOI:10.3969/j.issn.1000-6613.2013.12.024.
- [15] 张洪生, 唐璐. 我国凹凸棒土发展现状与展望[J]. 中国非金属矿工业导刊, 2002(4): 12-14. DOI:10.3969/j.issn.1007-9386.2002.04.003.
- [16] 肖雷, 马惠荣, 姚善华, 等. 凹凸棒土对黄曲霉毒素B<sub>1</sub>的吸附特性[J]. 江苏农业科学, 2012, 40(8): 285-286. DOI:10.3969/j.issn.1002-1302.2012.08.113.
- [17] 朱振海, 沈容, 李光, 等. 新型天然食品加工助剂凹凸棒粘土安全性及毒理学研究[J]. 非金属矿, 1990(6): 26-30.
- [18] 史晓莉. 凹凸棒土表面特性及其与重金属离子的界面作用[D]. 合肥: 合肥工业大学, 2005: 21-29.
- [19] SINGER A. Dissolution of two Australian Palygorskites in dilute acid[J]. Clays and Clay Minerals, 1977, 25(2): 126-130. DOI:10.1346/CCMN.1977.0250209.
- [20] LIU Y F, HUANG J H, WANG X G. Adsorption isotherms for bleaching soybean oil with activated attapulgite[J]. Journal of

- the American Oil Chemists's Society, 2008, 85(10): 979-984. DOI:10.1007/s11746-008-1278-y.
- [21] 张国生. 凹凸棒石净化矿化饮用水的研究[J]. 水处理技术, 1997(1): 55-59. DOI:10.16796/j.cnki.1000-3770.1997.01.011.
- [22] 史经略, 王传荣. 酸改性凹凸棒石对红葡萄酒澄清工艺优化[J]. 食品科学, 2011, 32(4): 42-48.
- [23] 张丙云, 李志忠. 凹凸棒土对啤酒稳定性的影响研究[J]. 酿酒科技, 2007(7): 40-41. DOI:10.13746/j.njkj.2007.07.008.
- [24] 国家卫生和计划生育委员会. 食品安全国家标准 食品中展青霉素的测定: GB 5009.185—2016[S]. 北京: 中国标准出版社, 2016: 1-7.
- [25] FERNANDES A N, ALMEIDA C A P, DEBACHER N A, et al. Isotherm and thermodynamic data of adsorption of methylene blue from aqueous solution onto peat[J]. Journal of Molecular Structure, 2010, 982(1/2/3): 62-65. DOI:10.1016/j.molstruc.2010.08.006.
- [26] LIU Y F, HUANG J H, WANG X G. Adsorption isotherms for bleaching soybean oil with activated attapulgite[J]. Journal of the American Oil Chemists's Society, 2008, 85(10): 979-984. DOI:10.1007/s11746-008-1278-y.
- [27] MOHANTA D, AHMARUZZAMAN M. Bio-inspired adsorption of arsenite and fluoride from aqueous solutions using activated carbon@ SnO<sub>2</sub>, nanocomposites: isotherms, kinetics, thermodynamics, cost estimation and regeneration studies[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2018, 6(1): 356-366. DOI:10.1016/j.jece.2017.11.076.
- [28] SHAN T J, SUN W B, WANG X H, et al. Purification of ustiloxins a and B from rice false smut balls by macroporous resins[J]. Molecules, 2013, 18(7): 8181-8199. DOI:10.3390/molecules18078181.
- [29] 周春丽, 钟贤武, 范鸿冰, 等. 果蔬及其制品中可溶性总糖和还原糖的测定方法评价[J]. 食品工业, 2012, 33(5): 89-92.
- [30] SAEEDUDDIN M, ABID M, JABBAR S, et al. Quality assessment of pear juice under ultrasound and commercial pasteurization processing conditions[J]. LWT-Food Science and Technology, 2015, 64(1): 452-458. DOI:10.1016/j.lwt.2015.05.005.
- [31] 戈振扬, 吴荣书. 野生梨汁饮料生产工艺研究[J]. 食品工业科技, 2001(6): 40-41. DOI:10.3969/j.issn.1002-0306.2001.06.015.
- [32] 张梦月. 苹果汁在感应电场处理下的理化品质变化研究[D]. 无锡: 江南大学, 2018: 30-31.
- [33] LIU Q S, ZHENG T, WANG P, et al. Adsorption isotherm, kinetic and mechanism studies of some substituted phenols on activated carbon fibers[J]. Chemical Engineering Journal, 2010, 157(2/3): 348-356. DOI:10.1016/j.ccej.2009.11.013.
- [34] TAN I A W, AHMAD A L, HAMEED B H. Adsorption of basic dye on high-surface-area activated carbon prepared from coconut husk: equilibrium, kinetic and thermodynamic studies[J]. Journal of Hazardous Materials, 2008, 154(1/2/3): 337-346. DOI:10.1016/j.jhazmat.2007.10.031.
- [35] SRIVASTAVA V C, MALL I D, MISHRA I M. Adsorption thermodynamics and isosteric heat of adsorption of toxic metal ions onto bagasse fly ash (BFA) and rice husk ash (RHA)[J]. Chemical Engineering Journal, 2007, 132(1/2/3): 267-278. DOI:10.1016/j.ccej.2007.01.007.
- [36] HAMEED B H, ELKHAIARY M I. Sorption kinetics and isotherm studies of a cationic dye using agricultural waste: broad bean peels[J]. Journal of Hazardous Materials, 2008, 154(1/2/3): 639-648. DOI:10.1016/j.jhazmat.2007.10.081.