

糖用松香基脱色树脂吸附焦糖色素相互作用微观机制

韦艳红, 王佳欣, 焦 丽, 廖春玉, 雷福厚, 李 文*

(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 530008)

摘 要:精制糖生产中, 回溶糖浆脱色是最为关键的工序。目前普遍应用苯系阴离子交换树脂吸附脱色, 但其单体缓慢释放可能会危及食品安全。本研究通过合成绿色、环境友好型松香基大孔阴离子吸附树脂, 用于高效捕获糖浆中焦糖色素。结果表明, 树脂对焦糖色素的平衡吸附量为86 mg/g, 对应色素去除率高达90%, 且经5次循环使用后, 脱色效率仅下降5%, 体现出其优异的可重复利用性。此外, 基于量子化学理论计算中静电势、静电势相互作用、平均局部电离能、前沿分子轨道、独立梯度模型及Hirshfeld表面分析, 于分子、原子及电子水平多维度可视化松香基糖汁脱色树脂吸附焦糖色素相互作用微观机制。结果表明, 吸附过程发生正负电势中和、电势相互穿透, 相互作用机制主要由羧酸根与质子化叔胺基团之间亲电反应介导, 其次是弱的氢键作用, 且树脂为氢键供体。本实验所提出耦联多重量子化学理论计算可视化吸附相互作用微观机制的研究方法可为探明深层次吸附行为机理提供新视阈, 具有一定理论贡献与实践价值。

关键词: 食糖; 色素; 机制; 回溶糖浆; 量子化学理论计算

Microscopic Mechanism of the Interaction in the Adsorption of Caramel Pigments onto Rosin-Based Decolorizing Resin for Sugar

WEI Yanhong, WANG Jiabin, JIAO Li, LIAO Chunyu, LEI Fuhou, LI Wen*

(Guangxi Collaborative Innovation Center for Chemistry and Engineering of Forest Products, Guangxi Key Laboratory of Chemistry and Engineering of Forest Products, Key Laboratory of Chemistry and Engineering of Forest Products (State Ethnic Affairs Commission), School of Chemistry and Chemical Engineering, Guangxi Minzu University, Nanning 530008, China)

Abstract: Decolorization of remelt syrup is the most critical step in sugar refining. Currently, benzene-based anion-adsorption resins are commonly used in remelt syrup decolorization, but their slow release of monomers may endanger food safety. In this study, a green and environmentally friendly rosin-derived macroporous anion-adsorbing resin was synthesized and used to efficiently capture the caramels in remelt syrup. The results showed that the equilibrium adsorption capacity of the resin for caramels was 86 mg/g, and the corresponding decolorization efficiency was as high as 90%. Following five cycles of repeated use, the decolorization efficiency decreased by only 5%, indicating excellent reusability. The focus was on the multidimensional visualization of the micro-mechanism of the interaction in the adsorption of caramels by the rosin-based resin at the molecular, atomic, and electronic levels on the basis of quantum chemical theoretical calculations (including electrostatic potential, electrostatic potential interaction, average local ionization energy, frontier molecular orbitals, independent gradient model, and Hirshfeld surface analyses). The results indicated that the adsorption occurred with positive-negative potential neutralization and interpenetration. The interaction mechanism was primarily mediated by the electrophilic reaction between carboxylate and protonated tertiary amine groups, followed by weak hydrogen bonding, with the resin acting as a hydrogen bond donor. The combined use of multiple quantum chemical theory calculations to visualize

收稿日期: 2024-02-06

基金项目: 国家自然科学基金青年科学基金项目(32001741); 广西创新驱动发展专项资金项目(桂科AA22117014-4); 广西自然科学基金青年科学基金项目(2021GXNSFBA076002)

第一作者简介: 韦艳红(1999—)(ORCID: 0009-0009-2848-0994), 女, 硕士研究生, 研究方向为新型吸附材料开发及应用。

E-mail: weiyanhong620@163.com

*通信作者简介: 李文(1987—)(ORCID: 0000-0002-2579-7963), 男, 副教授, 博士, 研究方向为分离过程强化理论与技术。

E-mail: liwen@gxmzu.edu.cn

the micro-mechanism of the adsorption interaction can provide novel insights into exploring the adsorption behavior and mechanism at a deeper level, which has a theoretical contribution and practical value.

Keywords: sugar; pigments; mechanism; remelt syrup; quantum chemical theoretical calculations

DOI:10.7506/spkx1002-6630-20240206-046

中图分类号: TS244.2

文献标志码: A

文章编号: 1002-6630 (2024) 24-0017-09

引文格式:

韦艳红, 王佳欣, 焦丽, 等. 糖用松香基脱色树脂吸附焦糖色素相互作用微观机制[J]. 食品科学, 2024, 45(24): 17-25.

DOI:10.7506/spkx1002-6630-20240206-046. <http://www.spkx.net.cn>

WEI Yanhong, WANG Jiabin, JIAO Li, et al. Microscopic mechanism of the interaction in the adsorption of caramel pigments onto rosin-based decolorizing resin for sugar[J]. Food Science, 2024, 45(24): 17-25. (in Chinese with English abstract) DOI:10.7506/spkx1002-6630-20240206-046. <http://www.spkx.net.cn>

糖是生活必需品及国家战略物资, 为食品产业之灵魂^[1]。在精制糖生产中, 回溶糖浆脱色是最为关键的工序, 目前普遍采用离子交换树脂吸附去除糖浆中有色物质^[2]。回溶糖浆色素大多数为带羧基化合物, 呈电负性^[3]。市售糖汁脱色树脂主要是以苯乙烯和二乙烯基苯为交联基体、胺基为功能基团合成的大孔阴离子交换树脂。但苯乙烯和二乙烯基苯均对人类健康有害, 已被国际癌症研究机构列为2B类致癌物^[3]。在食糖纯化过程中使用苯系树脂, 苯乙烯和二乙烯基苯单体的缓慢释放可能会危及食品安全。且苯乙烯和二乙烯基苯单体均来源于石油, 为不可再生资源。因此, 开发高效、环保且可循环利用的绿色糖汁脱色树脂至关重要。

松香是一种从松属树木分泌物中提取的绿色生物材料, 它具有耦联双键的三元菲环大骨架结构, 在分子刚性和热稳定性方面显著优于芳香族化合物^[4]。因此, 松香及其衍生物是替代苯乙烯和二乙烯基苯作为交联骨架, 合成高机械强度大孔吸附树脂的理想材料。关于制备松香基大孔吸附树脂应用于回溶糖浆脱色已有少量研究报道, 如Li Wen等^[5]研究松香基核壳型吸附树脂去除美拉德色素的性能; Wei Wei等^[6]合成松香基阴离子交换树脂去除己糖碱性降解色素; 李伟源等^[7]采用甲基丙烯酸二甲氨乙酯功能化松香基大孔吸附树脂, 并将其用于去除糖浆中己糖碱性降解色素。然而, 以上研究均存在色素吸附量低的局限性, 无法满足实际应用场景的需求。因此, 松香基树脂处理回溶糖浆色素吸附性能差仍是一个亟待解决的问题, 需要进一步优化树脂以提高其工业应用可行性。

本研究以氢化松香(β -丙烯酰氧基乙基)酯(hydrogenated rosin ethylene glycol acrylate, HREGA)(骨架材料)、甲基丙烯酸乙二醇酯(ethylene glycol dimethacrylate, EGDMA)(交联单体)和甲基丙烯酸二甲氨乙酯(2-(dimethylamino)ethyl methacrylate, DMAEMA)(功能单体)为原料, 经自由基悬浮聚合制备松香基大孔阴离子吸附树脂(rosin-derived macroporous

anion-adsorption resin, RDMAAR), 取代苯乙烯-二乙烯基苯系树脂用于回溶糖浆脱色, 并以回溶糖浆中顽固性色素——焦糖色素为模型底物, 系统评估RDMAAR吸附糖汁色素性能。RDMAAR是在本团队前期研究^[7]的基础上, 对松香基糖汁脱色树脂进一步优化所制得, 以显著提高其吸附色素能力。此外, 本研究重点基于量子化学理论计算中静电势、静电势相互作用、平均局部电离能、前沿分子轨道、独立梯度模型及Hirshfeld表面分析, 于分子、原子及电子水平下多维度可视化RDMAAR吸附焦糖色素相互作用微观机制, 旨在为探明深层次吸附行为机理提供新视阈。

1 材料与方法

1.1 试剂

HREGA 广西鼎弘树脂有限公司; EGDMA、十二烷基硫酸钠(sodium dodecyl sulfate, SDS) 西陇科学股份有限公司; DMAEMA及偶氮二异丁腈(2,2'-azobis(2-methylpropionitrile), AIBN) 上海阿拉丁生化科技股份有限公司; 聚丙二醇(poly propylene glycol, PPG) 鱼台县科威化工产品有限公司。

1.2 仪器与设备

Sigma 3000扫描电子显微镜(scanning electron microscope, SEM) 德国Carl Zeiss公司; SMART能量色散X射线光谱仪(energy dispersive spectroscopy, EDS) 美国EDAX公司; ASAP 2020比表面积及孔径分布测试仪 美国麦克仪器公司; IRTracer-100傅里叶变换红外光谱仪(Fourier transform infrared spectrometer, FTIR)、UV-1800型分光光度计 日本岛津公司; SHZ-88型水浴恒温振荡仪 江苏金怡仪器科技有限公司。

1.3 方法

1.3.1 RDMAAR及焦糖色素制备

RDMAAR是在本团队前期研究^[7]基础上对松香基糖汁脱色树脂进一步优化制得, 树脂合成具体步骤如下:

HREGA (1.32 g)、EGDMA (13.00 g)、DMAEMA (5.16 g)、甲苯 (5.84 g)、AIBN (0.06 g) 和PPG (9.74 g) 均匀混合; 将SDS (0.01%, 质量分数, 后同) 和明胶 (0.4%) 溶于105 mL水中配成溶液, 将溶液加入烧瓶中, 烧瓶配置有搅拌器、回流冷凝装置和温度计; 在323 K条件下搅拌 (160 r/min), 将上述有机试剂缓慢加入烧瓶中, 加热至348 K引发聚合反应, 在348 K条件下保持反应体系2 h; 聚合完成后, 产物分别在358 K和373 K条件下固化2 h; 用去离子水冲洗聚合物, 直到刺激性气味消失, 用乙醇进行索氏提取纯化即可得到RDMAAR。焦糖色素的制备参照Xiong Yanshu等^[8]方法: 将蔗糖溶解于水中配制成质量分数60%的蔗糖溶液, 将溶液置于反应釜中, 于393 K条件下反应12 h, 应用微孔滤膜过滤去除反应体系中可能存在的悬浮杂质; 采用截留分子质量为8~14 kDa的透析袋透析去除反应体系中未反应的蔗糖与小分子中间产物, 取出透析袋中色素溶液, 冷冻干燥后得到纯的固体焦糖色素备用。

1.3.2 RDMAAR表征

采用SEM联合EDS分析RDMAAR表面微观形貌和元素组成; 应用氮气吸附-脱附比表面积及孔径分布测试仪分析RDMAAR比表面积及孔结构; 使用FTIR分析RDMAAR官能团组成; 通过CCK-8结合LIVE/DEAD细胞活力评估法^[3,9]测定RDMAAR食品安全性。

1.3.3 RDMAAR吸附焦糖色素实验

准确称取一定量RDMAAR投加至装有15 mL色素溶液的锥形瓶中, 将锥形瓶置于恒温振荡器中 (转速为150 r/min), 于设定温度条件下进行吸附实验至设定时间, 取上层清液用微孔滤膜过滤。测量RDMAAR吸附前后焦糖色素溶液于420 nm波长处吸光度^[5,9], 吸附至 t 时刻溶液中焦糖色素残余质量浓度采用式 (1) 计算; RDMAAR在 t 时刻对焦糖色素吸附量及去除率分别采用式 (2)、(3) 计算^[10]:

$$\rho_t = \rho_0 \times \frac{A_t}{A_0} \quad (1)$$

$$Y_t = \frac{(\rho_0 - \rho_t) \times V}{m} \quad (2)$$

$$R = \frac{\rho_0 - \rho_t}{\rho_0} \times 100 \quad (3)$$

式中: ρ_0 为焦糖色素溶液初始质量浓度/(mg/L); ρ_t 为RDMAAR吸附至 t 时刻焦糖色素溶液质量浓度/(mg/L); A_0 为RDMAAR吸附前焦糖色素溶液于420 nm波长处吸光度; A_t 为RDMAAR吸附至 t 时刻焦糖色素溶液于420 nm波长处吸光度; Y_t 为 t 时刻RDMAAR对焦糖色素的吸附量/(mg/g); V 为焦糖色素溶液体积/L; m 为RDMAAR投加量/g; R 为RDMAAR对焦糖色素的去除率/%。

1.3.4 RDMAAR吸附焦糖色素相互作用微观机制解析

基于量子化学理论计算, 拟采用静电势 (electrostatic potential, ESP)、平均局部电离能 (average local ionization energy, ALIE)、前沿分子轨道、独立梯度模型及Hirshfeld表面分析, 于分子、原子及电子水平多维度可视化RDMAAR吸附焦糖色素深层次微观机制。采用Gaussian软件于B3LYP/6-31G*基组水平上^[11], 对RDMAAR和焦糖色素进行几何优化; ESP、ALIE、前沿分子轨道、独立梯度模型和Hirshfeld表面使用Multiwfn和Visual Molecular Dynamics软件^[12-13]进行可视化分析。拟优化出两种RDMAAR吸附焦糖色素相互作用构型, 构型I是优化至收敛, 能量最低且构象最稳定的最优构型; 构型II是选取优化过程与构型I的构象相差较大的次优构型, 用于与构型I作对比分析。

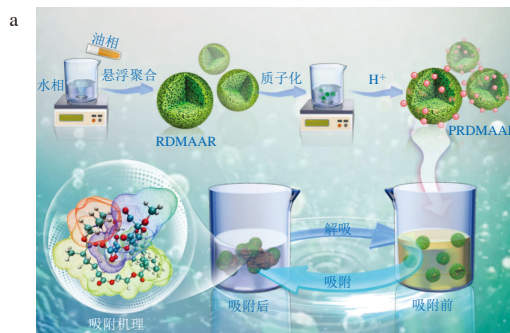
1.4 数据处理及分析

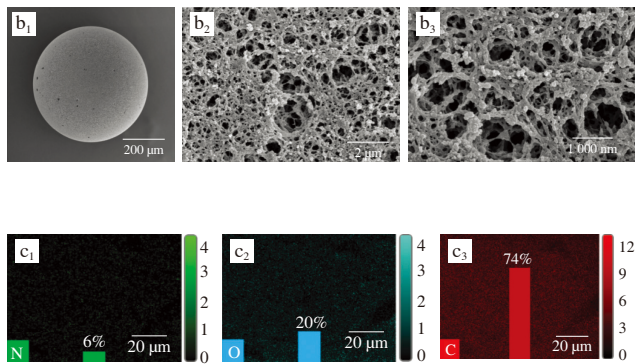
采用Excel软件处理数据, 结果以 $\bar{x} \pm s$ 表示。采用Origin软件绘图。RDMAAR制备和应用原理图采用Adobe Photoshop软件绘制。

2 结果与分析

2.1 RDMAAR表征结果

RDMAAR制备及应用原理如图1a所示。利用SEM-EDS研究RDMAAR表面微观形貌和元素组成, 如图1b所示, RDMAAR颗粒呈规则的球形并显示出连通良好的三维多级多孔结构, 可为吸附焦糖色素暴露充足的活性位点。根据RDMAAR表面EDS元素扫描分析结果可知, RDMAAR由C、N及O 3种元素组成, 且皆均匀分布于RDMAAR表面, 其相对含量分别为74%、6%及20% (图1c), N元素的存在证实吸附剂已成功引入叔胺靶向功能基团。为进一步证实RDMAAR的成功合成, 采用FTIR对RDMAAR特征官能团进行分析, 如图2a所示, 在1 730 cm^{-1} 处的吸收峰归属于酯基的C=O伸缩振动^[14], 在2 820 cm^{-1} 和2 770 cm^{-1} 处的吸收峰归属于—R—N(CH₃)₂—CH₃的C—H对称伸缩振动^[7]; 1 154 cm^{-1} 处的吸收峰归属于C—N的伸缩振动^[15], 说明靶向功能基团叔胺已被引入RDMAAR。以上表征分析结果充分表明RDMAAR已制备成功。





$b_1 \sim b_3$ 分别为放大不同倍数; $c_1 \sim c_3$ 分别为 N、O 及 C 元素扫描结果。

图1 RDMAAR制备及应用原理图(a)、RDMAAR的SEM显微图(b)及EDS元素映射图(c)

Fig. 1 Preparation and application (a), SEM micrographs (b) and EDS element mapping images (c) of RDMAAR

RDMAAR氮气吸附-脱附等温曲线及孔径分布曲线如图2b所示。在图2b插图中(RDMAAR孔径分布曲线), 纵坐标 $dV/d\lg D$ 是用来显示孔径分布的常用方式, 表示单位孔径范围内的孔体积, 其中 D 是孔径, dV 是对应孔径范围内的孔体积, $d\lg D$ 是孔径的对数范围。RDMAAR氮气吸附-脱附曲线为典型的II型曲线和H3型滞回环, 表明RDMAAR具有大孔结构, 其表面具有丰富的不规则狭缝孔^[16]。根据Barrett-Joyner-Halenda (BJH) 模型^[17]计算出RDMAAR平均孔径为8.75 nm及孔体积为0.26 cm^3/g , 由Brunauer-Emmett-Teller (BET) 模型^[17]计算出比表面积为118.67 m^2/g , 如此高的比表面积有利于提供更多的活性位点以捕获焦糖色素。

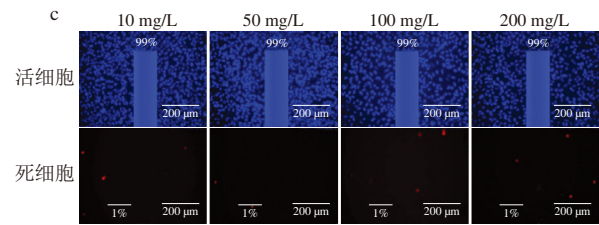
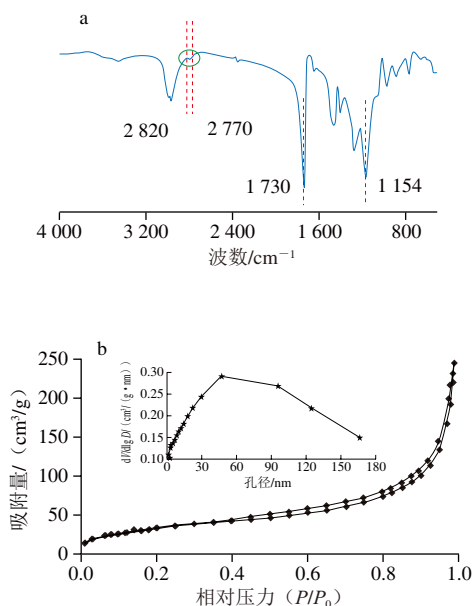


图2 RDMAAR的FTIR光谱图(a)、RDMAAR氮气吸附-脱附等温曲线及孔径分布曲线(b)以及不同质量浓度RDMAAR浸提液培育GES-1细胞的生存状态(c)

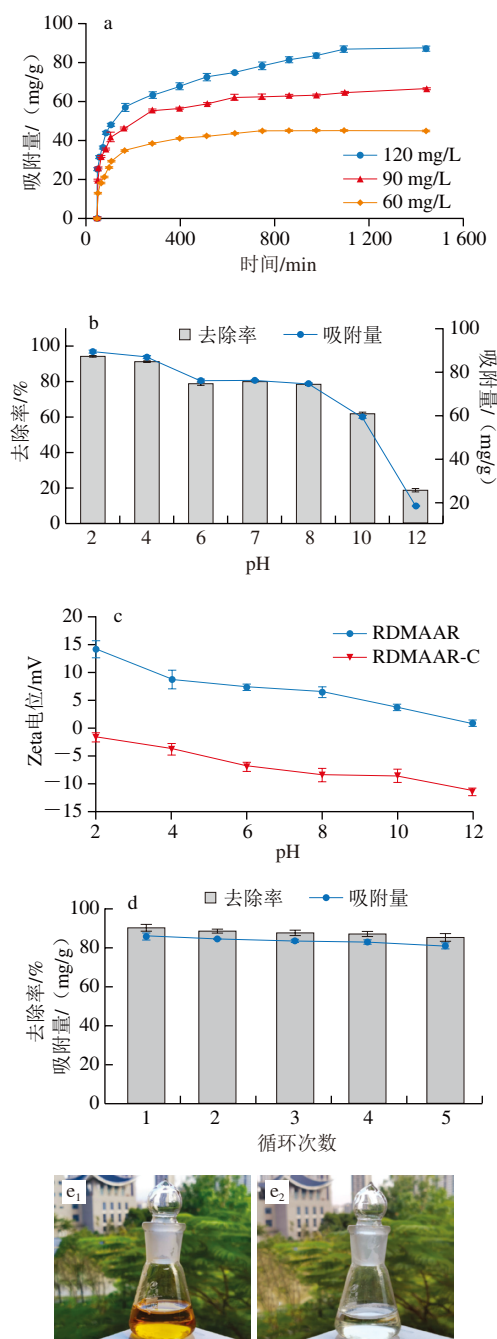
Fig. 2 FTIR spectra of RDMAAR (a), nitrogen adsorption-desorption isotherm and pore size distribution of RDMAAR (b) and survival states of GES-1 cells incubated with different concentrations of RDMAAR extracts (c)

采用CCK-8结合LIVE/DEAD细胞活力评估法进行体外细胞毒性实验^[3,9], 以证实RDMAAR为绿色无毒吸附剂, 结果如图2c所示。用10、50、100、200 mg/L的RDMAAR浸提液培育细胞(72 h)后, 细胞存活率均为99%。在所有不同质量浓度样品中, 均存在大量存活细胞(蓝色)及少数死亡细胞(红色), 显示出良好的细胞存活状态^[18]。当细胞存活率超过70%时, 可认为该吸附剂是绿色无毒的材料^[19-20]。即使在最高测试质量浓度条件下(200 mg/L), 细胞存活率仍超过99%。因此, 在处理含有色物质的回溶糖浆时, 可以忽略RDMAAR对人体及生态系统的毒性影响。

2.2 RDMAAR静态吸附分析

2.2.1 吸附时间及初始质量浓度对RDMAAR吸附焦糖色素影响

探究吸附时间及初始浓度对RDMAAR吸附焦糖色素性能的影响(实验条件: $m/V=1.27 \text{ g/L}$; $T=333 \text{ K}$), 结果如图3a所示。在吸附初始阶段, 由于RDMAAR上存在大量活性位点, 其对焦糖色素吸附量迅速增加。随着吸附过程不断进行, 吸附位点逐渐被焦糖色素占据, 溶液中焦糖色素含量逐渐降低, 吸附逐渐趋于平衡。焦糖色素初始质量浓度越大, 溶液中焦糖色素含量越高, 达到吸附平衡所需时间越长。当焦糖色素初始质量浓度从60 mg/L增加到120 mg/L时, RDMAAR对焦糖色素的平衡吸附量从47 mg/g增加到86 mg/g, 相应焦糖色素去除率从约100%下降到约90%。在低焦糖色素质量浓度条件下(60 mg/L), RDMAAR对色素去除率达到约100%, 但低焦糖色素质量浓度意味着吸附体系中色素含量相对较低, 导致RDMAAR对焦糖色素吸附量较低。在高焦糖色素浓度下(120 mg/L), 吸附体系中焦糖色素含量相对较高, 吸附传质驱动力增大, 使RDMAAR对焦糖色素吸附量增加; 但RDMAAR对色素吸附容量有限, 在高焦糖色素浓度下, 不能将吸附体系中焦糖色素完全去除, 故此时色素去除率降至约90%。



a. 色素初始质量浓度与时间对RDMAAR吸附色素性能影响;
b. 溶液pH值对RDMAAR吸附色素性能影响; c. RDMAAR吸附
色素前后Zeta电位变化; d. RDMAAR再生性能; e. RDMAAR
吸附前后色素溶液颜色变化, 下标1. 吸附前, 下标2. 吸附后。

图3 RDMAAR静态吸附分析

Fig. 3 Static adsorption analysis of RDMAAR

2.2.2 pH值对RDMAAR吸附焦糖色素影响

研究溶液pH值对RDMAAR捕获焦糖色素性能的影响 (实验条件: $m/V=1.27\text{ g/L}$; $T=333\text{ K}$; $\rho_0=120\text{ mg/L}$; $t=24\text{ h}$), 以初步确定潜在吸附相互作用机制, 结果如图3b所示。溶液pH值可能会影响焦糖色素存在形式和RDMAAR表面电荷, 从而影响焦糖色素去除效率。

RDMAAR上涉及焦糖色素捕获的官能团主要是叔胺 ($-R_3N$), 在酸性条件下 $-R_3N$ 很容易质子化形成带正电荷的质子化 $-R_3N$ ($-R_3NH^+$)^[5,21], 从而有利于色素捕获。如图3c所示, RDMAAR和RDMAAR吸附焦糖色素 (RDMAAR adsorbed with caramel, RDMAAR-C) 的Zeta电位均随溶液pH值增加而降低。焦糖色素表面携带负电荷, 且在pH值为1~7时, 电荷绝对值明显增加, 这是焦糖色素分子中 $-RCOO^-/-RCOOH$ 的存在所致^[22]。当溶液pH低于4时, RDMAAR中 $-R_3N$ 基团易质子化形成带正电荷的 $-R_3NH^+$; 此时, 焦糖色素分子易被RDMAAR捕获, 在该pH值范围内, 焦糖色素吸附量较高 (图3b)。但过酸的pH值易导致糖汁中蔗糖水解, 从而降低成品糖产率。当溶液pH值为6~8时, 焦糖色素中 $-RCOOH$ 基团充分解离, 在溶液中呈现电负性的 $-RCOO^-$, 与正电性 $-R_3NH^+$ 紧密结合; 因此, 在pH为6~8时, RDMAAR对焦糖色素捕获能力较强。但当溶液pH值达到12时, RDMAAR对焦糖色素吸附量下降至18 mg/g, 这可能是由于溶液中 OH^- 浓度增加, 有效抑制了吸附质和吸附剂间静电亲和作用, 这可归因于 OH^- 和 $-RCOO^-$ (焦糖色素) 之间竞争。此外, 在强碱性条件下, $-R_3N$ 质子化程度显著降低, RDMAAR携带正电荷减少, 也会导致RDMAAR对焦糖色素吸附性能较差。因此, RDMAAR对焦糖色素吸附主要由 $-RCOO^-/-RCOOH$ (焦糖色素) 和 $-R_3NH^+$ (RDMAAR) 之间亲电反应介导。

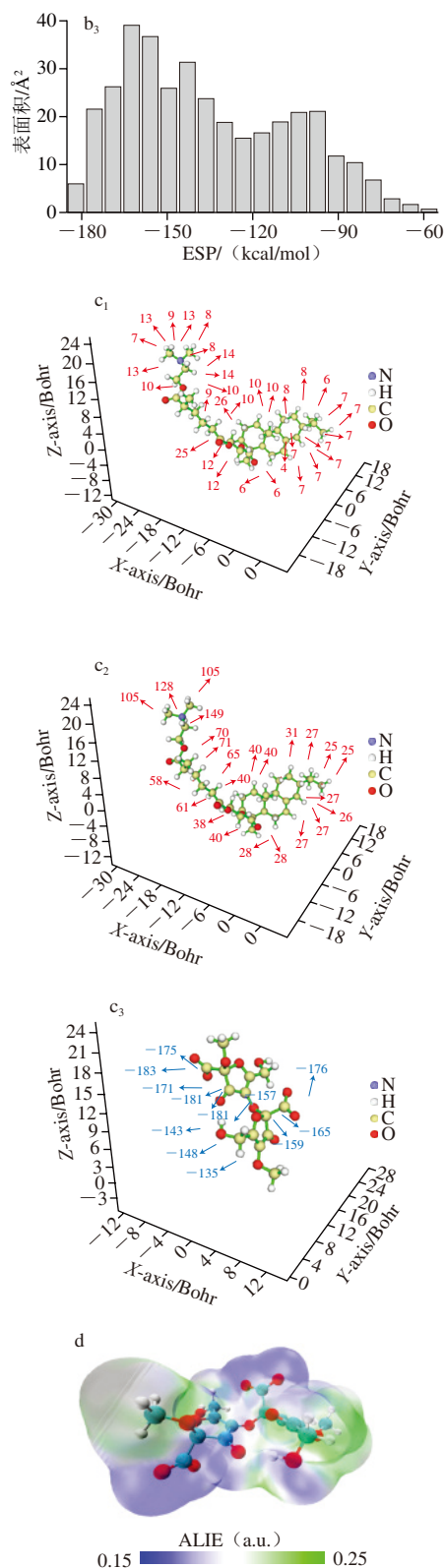
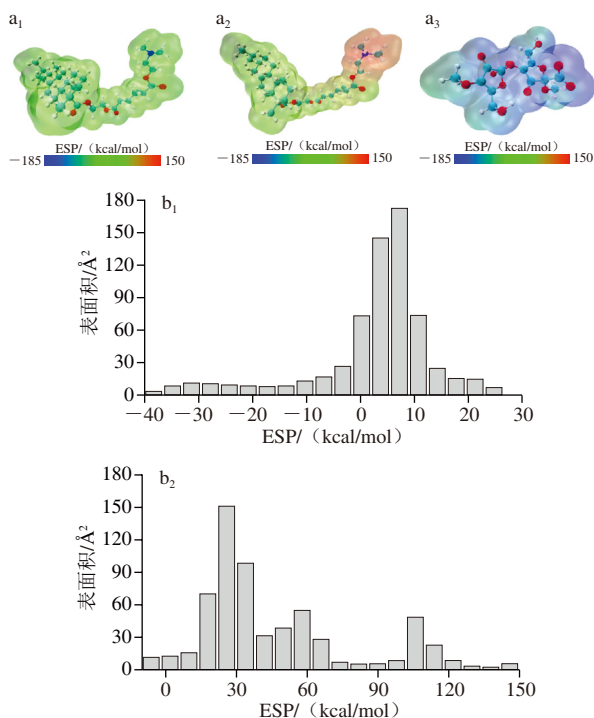
2.2.3 RDMAAR重复利用性能

树脂良好的再生性能可有效减少工业原料消耗, 提高资源利用效率。因此, 进行5次吸附-解吸循环实验评估RDMAAR可重复利用性 (实验条件: $m/V=1.27\text{ g/L}$; $T=333\text{ K}$; $\rho_0=120\text{ mg/L}$; $t=24\text{ h}$)。将吸附色素后的树脂在1.0 mol/L氢氧化钠溶液和无水乙醇混合液中 (1:1, V/V) 洗脱12 h, 用去离子水冲洗树脂至中性。将再生后的RDMAAR用滤纸轻轻擦拭, 去除其表面残留水分, 再用于吸附焦糖色素。如图3d所示, 经5次循环后, 去除率仅下降约5%, 这可能是部分树脂洗涤损失, 或残留焦糖色素占据部分 $-R_3NH^+$ 吸附位点及堵塞RDMAAR内部孔道所致^[23]。再生实验结果表明RDMAAR具有良好再生性能, 可反复再生用于焦糖色素去除。如图3e所示, 焦糖色素溶液经过RDMAAR处理后, 颜色从棕色变为几乎无色, 说明RDMAAR对回溶糖浆中焦糖色素具有良好的去除效果。为进一步评估RDMAAR的工业应用潜力, 本研究还对比RDMAAR与两款市售糖汁脱色树脂对回溶糖浆真实料液体系的脱色性能, 发现RDMAAR性能并不亚于市售糖汁脱色树脂, 展现出较大的工业应用潜力。

2.3 RDMAAR吸附焦糖色素相互作用微观机制

2.3.1 ESP分析

为从分子及原子水平上阐明RDMAAR吸附焦糖色素相互作用微观机制,本研究对RDMAAR和焦糖色素ESP进行定量分析。采用RDMAAR与焦糖色素化学结构中代表性片段求解其ESP^[8], RDMAAR在吸附体系中主要以两种形式存在:未质子化RDMARR (unprotonated RDMAAR, URDMAAR) 及质子化RDMAAR (protonated RDMAAR, PRDMAAR)。图4a为分子表面ESP等值面,可直观反映ESP在分子表面分布。由图4a可确定ESP在分子表面上统计分布,结果如图4b所示。URDMAAR表面ESP范围为-40~30 kcal/mol,在水溶液(吸附体系)中RDMAAR上-R₃N易被质子化(PRDMAAR),此时H⁺供体与-R₃N紧密结合,形成正电荷高的一R₃NH⁺,所以PRDMAAR整体ESP(-10~150 kcal/mol)远大于URDMAAR,且分子表面绝大部分分布在正电荷区域。焦糖色素ESP范围为-185~-55 kcal/mol,分子表面绝大部分分布在负电荷区域,具有较高负电性值。从量子化学理论角度分析可知,正负电势差值越高,相互作用越强^[17],所以带正电荷高的RDMAAR可有效吸附带负电荷的焦糖色素。图4c是树脂及焦糖色素ESP分布三维构型,图中红色及蓝色小球分别对应分子表面ESP极大值和极小值。-R₃NH⁺周围氢原子存在许多红色小球且ESP极值最高,而-RCOO⁻/RCOOH(焦糖色素)上氧原子周围存在ESP极值最低的蓝色小球。由此可知,RDMAAR对焦糖色素吸附主要由-RCOO⁻/RCOOH上氧原子与-R₃NH⁺周围氢原子间电荷相互作用介导。



a.分子表面彩色ESP分布云图; b. ESP在分子表面上的统计分布; c. URDMAAR、PRDMAAR和焦糖色素的三维ESP分析; d.焦糖色素分子表面平均局部电离能分布云图。下标1. RDMAAR; 下标2. PRDMAAR; 下标3. 焦糖色素。

图4 ESP与ALIE分析

Fig. 4 Analysis of ESP and ALIE

2.3.2 ALIE分析

由ESP分析可知, RDMAAR对焦糖色素吸附涉及亲电效应, 为进一步探究吸附机理, 对焦糖色素表面ALIE进行分析, 所得结果如图4d所示。ALIE为一空间函数, 表示分子局部区域电子的电离能, 可预测焦糖色素表面吸附反应位点^[24]。图4d中蓝色区域对应分子表面较低ALIE数值, 极易发生亲电反应^[25]。焦糖色素上 $\text{—RCOO}^-/\text{—RCOOH}$ 位于ALIE较低的蓝色区域, 表明 $\text{—RCOO}^-/\text{—RCOOH}$ (焦糖色素) 易与 $\text{—R}_3\text{NH}^+$ (PRDMAAR) 发生电荷相互作用, 这与上述ESP分析结果相印证。

2.3.3 ESP相互作用分析

基于上述发现可知, RDMAAR对焦糖色素的吸附主要通过 $\text{—RCOO}^-/\text{—RCOOH}$ 和 $\text{—R}_3\text{NH}^+$ 之间电荷相互作用介导。采用Gaussian软件优化出RDMAAR捕获焦糖色素的两种构型, 所得结果如图5a所示。吸附过程发生电势中和, 接触区域电势趋于零, 吸附剂和吸附质正、负ESP相互中和, 体现出强的ESP相互作用。构型I中 $\text{—RCOO}^-/\text{—RCOOH}$ 与 $\text{—R}_3\text{NH}^+$ 充分对接, 大部分区域为绿色, 而构型II对接区域较少且存在少量蓝色区域, 表明构型I电势相互作用强于构型II。为进一步探究吸附相互作用, 对构型I及构型II吸附剂与吸附质之间电势相互穿透进行可视化, 所得结果如图5b所示。对接后两分子正负电势相互穿透, 穿透区域主要体现在 $\text{—R}_3\text{NH}^+$ (PRDMAAR) 与 $\text{—RCOO}^-/\text{—RCOOH}$ (焦糖色素) 之间, 体现出静电相互作用。RDMAAR吸附焦糖色素构型I结合能为 -10.78 eV , 而构型II结合能为 -5.43 eV , 结合能越低表明吸附剂与吸附质相互作用更强, 体系结构更稳定^[26-27]。构型I中焦糖色素上 $\text{—RCOO}^-/\text{—RCOOH}$ (蓝色区域) 与PRDMAAR上 $\text{—R}_3\text{NH}^+$ (红色区域) 明显重叠, 而构型II只有少部分重叠。综上, 构型I相对稳定, RDMAAR吸附焦糖色素以构型I为主。

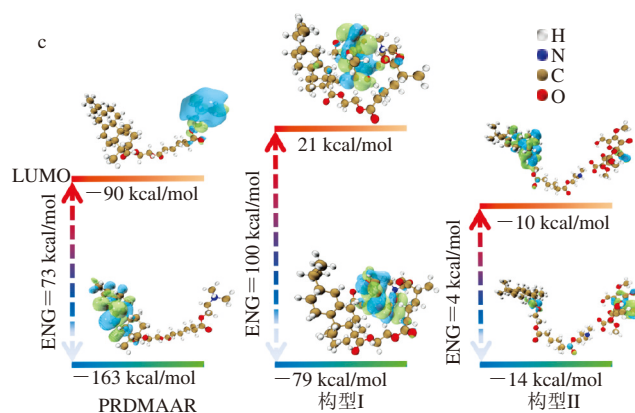
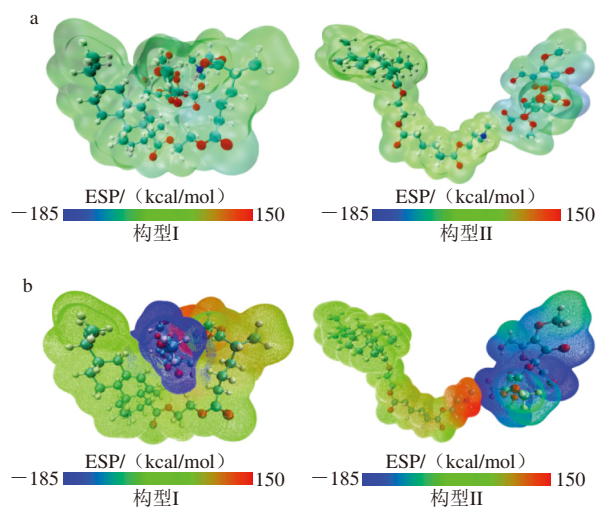


图5 RDMAAR吸附焦糖色素ESP相互作用 (a)、ESP穿透图 (b) 以及 RDMAAR吸附焦糖色素前后HOMO、LUMO能量和ENG (c)

Fig. 5 ESP interaction for caramel adsorption onto RDMAAR (a), ESP penetration for caramel adsorption onto RDMAAR (b), HOMO and LUMO energy and ENG values of RDMAAR before and after adsorption of caramels (c)

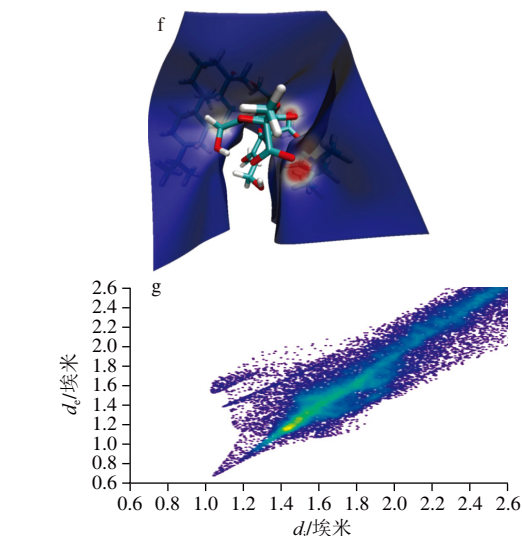
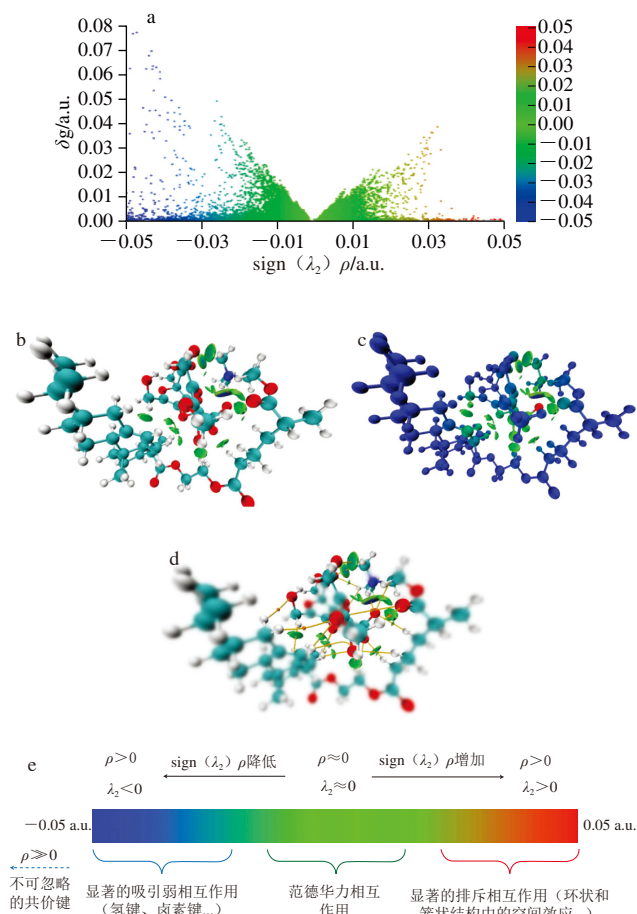
2.3.4 前沿分子轨道分析

采用前沿分子轨道分析来研究RDMAAR对焦糖色素捕获的结合模式, 并反映其结合稳定性和反应性, 所得结果如图5c所示。贡献电子的能力越强, 对应越高的最高占据分子轨道 (highest occupied molecular orbital, HOMO) 能量绝对值^[28]; 相反, 接受电子的能力越强, 最低未占据分子轨道 (lowest unoccupied molecular orbital, LUMO) 能量绝对值就越高^[28]。构型I及构型II中RDMAAR吸附焦糖色素后 (RDMAAR-C), 与RDMAAR相比, HOMO和LUMO能量均发生了变化 (图5c), 表明RDMAAR对焦糖色素捕获过程中发生了化学反应。LUMO和HOMO之间能量差的绝对值定义为能隙 (energy gap, ENG)^[24]。构型I及构型II中RDMAAR吸附焦糖色素的ENG分别为 100 kcal/mol 及 4 kcal/mol , 构型I的ENG远高于构型II。ENG越高, 体系结构越稳定, 进一步说明构型I较稳定, 构型II相比构型I甚至可以忽略^[29]。因此, 在随后的研究中, 于最优构型I的基础上进行更深入探索。

2.3.5 独立梯度模型分析

由上述分析结果可知, RDMAAR捕获焦糖色素主要由 $\text{—RCOO}^-/\text{—RCOOH}$ 和 $\text{—R}_3\text{NH}^+$ 之间强的电荷相互作用介导。为进一步探究吸附过程是否存在弱相互作用, 采用独立梯度模型分析RDMAAR和焦糖色素相互作用。在模拟过程中, RDMAAR或焦糖色素分子的每个结构单元均被认为是独立的片段。图6a中负的 $\text{sign}(\lambda_2)\rho$ (反应相互作用强度函数 $\rho(r)$ 及反应相互作用类型函数 $\text{sign}(\lambda_2)$ 的乘积结果) 值表示主要的吸引相互作用

(氢键), 红色区域正的 $\text{sign}(\lambda_2)\rho$ 值表示弱的排斥力(空间位阻), 原点附近绿色区域表示范德华力相互作用^[30]。如图6a所示, 在 δg 约为0.08 a.u.处有一个清晰的峰值对应 $\text{sign}(\lambda_2)\rho$ 约为-0.05 a.u., 说明焦糖色素和RDMAAR间存在氢键相互作用, 而在 $\text{sign}(\lambda_2)\rho$ 约为0.03 a.u.处出现一个弱峰, 代表范德华力相互作用^[31]。如图6b、e所示, 蓝色等值面为主要的吸引力, 绿色区域为范德华力, $-\text{RCOO}^-/-\text{RCOOH}$ (焦糖色素)上的氧原子与 $-\text{R}_3\text{NH}^+$ (RDMAAR)中氮原子周围的氢原子间存在氢键相互作用。将原子 δg 指数映射到分子结构上, 可以直观地呈现出不同原子对片段间相互作用的相对重要性(图6c)。颜色更红的原子表示具有更大的原子 δg 指数, 被定义为片段间相互作用的“热点原子”^[24-25]。相反, 蓝色原子 δg 指数接近于零, 对片段间的相互作用几乎没有贡献^[24-25]。此外, 结合分子中的原子拓扑图可进一步可视化其键合路径, 揭示焦糖色素与RDMAAR间的弱相互作用(氢键)。从图6d可知, 氢键主要发生在 $-\text{R}_3\text{NH}^+$ 周围氢原子与焦糖色素上含有孤对电子的氧原子之间; 这一现象可以解释为: 在 $-\text{R}_3\text{NH}^+$ 上具有高正电性的氮原子从其附近氢原子中掠夺电子, 使氢原子形成空轨道, 与焦糖色素中羧基上含孤对电子的氧原子共用电子。



a. RDMAAR与焦糖色素间弱相互作用散点图; b.可视化弱相互作用区域图; c.原子 δg 指数着色分子结构; d. RDMAAR吸附焦糖色素的键合路径; e.独立梯度模型彩色刻度说明; f、g.分别为RDMAAR吸附焦糖色素Hirshfeld表面分析及对应指纹图谱。

图6 独立梯度模型与Hirshfeld表面分析

Fig. 6 Independent gradient model and Hirshfeld surface analyses

2.3.6 Hirshfeld表面分析

为进一步研究氢键供体-受体关系, 对焦糖色素Hirshfeld表面及其指纹图谱进行分析, 所得结果如图6f、g所示。在图6f中, d_{norm} 为映射函数, 红色部分(焦糖色素中氧原子)对应更小的 d_{norm} 值, 是氢键相互作用导致更紧密的接触^[29]。焦糖色素Hirshfeld表面有红色部分, 说明焦糖色素与RDMAAR间存在氢键相互作用。根据图6g指纹图谱峰值, d_f 值大于 d_e 值(d_f 是指从分析点到分子表面内的其他部分的距离, 而 d_e 是指从分析点到分子表面外的其他部分的距离, 二者可帮助描述分子内部和外部的电子密度分布, 从而可以更好地理解分子间的相互作用), 说明焦糖色素作为氢键的受体, 而RDMAAR则是氢键的供体^[32]。这种现象可归因于RDMAAR上高正电性的氮原子($-\text{R}_3\text{NH}^+$)从其附近的氢原子中掠夺电子, 使氢原子形成空轨道, 与焦糖色素($-\text{RCOO}^-/-\text{RCOOH}$)上含孤对电子的氧原子共用电子, 这也与上述独立梯度模型分析结果相印证。

3 结论

本研究结果表明, RDMAAR具有良好的球形度、丰富的三维多级多孔结构、高比表面积、丰富的靶向功能基团 $-\text{R}_3\text{N}$ ($-\text{R}_3\text{NH}^+$)及绿色无毒等优势, 可高效捕获回溶糖浆中典型有色物质(焦糖色素)。RDMAAR对焦糖色素的平衡吸附量为86 mg/g, 对应色素去除率高达90%, 经过5次循环后, 色素去除率仅下降5%, 具有良好的可重复利用性能。RDMAAR吸附焦糖色素过

程发生正负电势中和、电势相互穿透, 吸附相互作用机制主要由 $-RCOO^-/-RCOOH$ (焦糖色素) 和 $-R_3NH^+$ (RDMAAR) 之间亲电反应介导, 其次是弱的氢键作用, 且RDMAAR为氢键供体。本研究所提出耦联多重量子化学理论计算可视化吸附相互作用微观机制的研究方法可为阐明深层次吸附行为机理提供新视阈, 具有一定理论贡献与实践价值。RDMAAR用于去除回溶糖浆中有色物质展现出较大潜力, 但其综合成本仍高于现有苯系阴离子交换树脂, 因此糖用松香基脱色树脂的优化升级将是未来研究工作的重点。

参考文献:

- [1] SUSANTO H, ROIHATIN A, WIDIASA I N. Production of colorless liquid sugar by ultrafiltration coupled with ion exchange[J]. Food and Bioproducts Processing, 2016, 98: 11-20. DOI:10.1016/j.fbp.2015.12.002.
- [2] 李文, 朱璠之, 漆虹, 等. 陶瓷膜超滤净化石灰法制糖清汁[J]. 食品科学, 2019, 40(2): 252-258. DOI:10.7506/spkx1002-6630-20180111-145.
- [3] XIAO Y, LU H Q, SHI C R, et al. High-performance quaternary ammonium-functionalized chitosan/graphene oxide composite aerogel for remelt syrup decolorization in sugar refining[J]. Chemical Engineering Journal, 2022, 428: 132575. DOI:10.1016/j.cej.2021.132575.
- [4] HUANG X J, YANG X X, LIU H, et al. Bio-based thermosetting epoxy foams from epoxidized soybean oil and rosin with enhanced properties[J]. Industrial Crops and Products, 2019, 139: 111540. DOI:10.1016/j.indcrop.2019.111540.
- [5] LI W, E Y Y, CHENG L Y, et al. Rosin-based polymer@silica core-shell adsorbent: preparation, characterization, and application to melanoidin adsorption[J]. LWT-Food Science and Technology, 2020, 132: 109937. DOI:10.1016/j.lwt.2020.109937.
- [6] WEI W, JIAO L, LI W Y, et al. Removal of high-molecular-weight hexose alkaline degradation products by rosin-based anion adsorbent: kinetics, thermodynamics, and mechanisms[J]. Food Control, 2023, 145: 109410. DOI:10.1016/j.foodcont.2022.109410.
- [7] 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. DOI:10.13982/j.mfst.1673-9078.2022.10.1414.
- [8] XIONG Y S, LI M X, JIA R, et al. Polyethyleneimine/polydopamine-functionalized self-floating microspheres for caramel adsorption: Interactions and phenomenological mass transfer kinetics[J]. Separation and Purification Technology, 2023, 313: 123315. DOI:10.1016/j.seppur.2023.123315.
- [9] GUO L Y, LU H Q, 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. DOI:10.1016/j.cej.2021.129084.
- [10] 李文, 焦丽, 廖春玉, 等. 糖用脱色树脂吸附己糖碱性降解色素传质机理解析[J]. 食品科学, 2022, 43(16): 53-60. DOI:10.7506/spkx1002-6630-20211021-227.
- [11] HARIHARAN P C, POPLER J A. Accuracy of AH_n equilibrium geometries by single determinant molecular orbital theory[J]. Molecular Physics, 1974, 27(1): 209-214. DOI:10.1080/00268977400100171.
- [12] LU T, CHEN F W. Multiwfn: a multifunctional wavefunction analyzer[J]. Journal of Computational Chemistry, 2012, 33(5): 580-592. DOI:10.1002/jcc.22885.
- [13] HUMPHREY W, DALKE A, SCHULTEN K. VMD: visual molecular dynamic[J]. Journal of molecular graphics, 1996, 14(1): 33-38. DOI:10.1016/0263-7855(96)00018-5.
- [14] ZHU Z Y, LI K, LI W. Preliminary structural analysis of high molecular weight alkaline degradation products of sucrose[J]. Sugar Tech, 2021, 23(2): 461-465. DOI:10.1007/s12355-020-00902-2.
- [15] OTHMAN N A F, SELAMBAKKANNU S, YAMANOBÉ 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. DOI:10.1007/s10967-020-07078-9.
- [16] WANG R F, DENG L G, LI K, 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. DOI:10.1016/j.ceramint.2020.07.237.
- [17] 韦伟, 余海清, 唐小松, 等. 松香基弱碱型阴离子吸附树脂去除糖蜜酒精废液中类黑精[J]. 环境科学学报, 2023, 43(8): 96-110. DOI:10.13671/j.hjkxxb.2023.0082.
- [18] GONG X L, LU H Q, LI K, et al. Effective adsorption of crystal violet dye on sugarcane bagasse-bentonite/sodium alginate composite aerogel: characterisation, experiments, and advanced modelling[J]. Separation and Purification Technology, 2022, 286: 120478. DOI:10.1016/j.seppur.2022.120478.
- [19] BADANO J A, BRABER N V, ROSSI Y, et al. Physicochemical, *in vitro* antioxidant and cytotoxic properties of water-soluble chitosan-lactose derivatives[J]. Carbohydrate Polymers, 2019, 224: 115158. DOI:10.1016/j.carbpol.2019.115158.
- [20] TANG J Y, XIONG Y S, LI M X, et al. Hyperbranched polyethyleneimine-functionalised chitosan aerogel for highly efficient removal of melanoidins from wastewater[J]. Journal of Hazardous Materials, 2023, 447: 130731. DOI:10.1016/j.jhazmat.2023.130731.
- [21] ZHOU L S, LU H Q, JIA R, et al. Insights into mass transfer mechanism and micro-interaction of melanoidin adsorption on polyethyleneimine-functionalised pomelo-peel-derived aerogel[J]. Separation and Purification Technology, 2023, 310: 123079. DOI:10.1016/j.seppur.2022.123079.
- [22] LUO W J, LU H Q, LEI F H, et al. Structural elucidation of high-molecular-weight alkaline degradation products of hexoses[J]. Food Science & Nutrition, 2020, 8(6): 2848-2853. DOI:10.1002/fsn3.1584.
- [23] AHMED S, UNAR I N, KHAN H A, et al. Experimental study and dynamic simulation of melanoidin adsorption from distillery effluent[J]. Environmental Science and Pollution Research International, 2020, 27(9): 9619-9636. DOI:10.1007/s11356-019-07441-8.
- [24] XU H H, ZHU S D, LU K R, et al. Preparation of hierarchically floral ZIF-8 derived carbon@polyaniline@Ni/Al layered double hydroxides composite with outstanding removal phenomenon for saccharin[J]. Chemical Engineering Journal, 2022, 450: 138127. DOI:10.1016/j.cej.2022.138127.
- [25] XU H H, ZHU S D, XIA M Z, et al. Three-dimension hierarchical composite via *in situ* growth of Zn/Al layered double hydroxide plates onto polyaniline-wrapped carbon sphere for efficient naproxen removal[J]. Journal of Hazardous Materials, 2022, 423: 127192. DOI:10.1016/j.jhazmat.2021.127192.
- [26] ZHANG Y, ZHAO L, KANG M D, et al. Insights into high CO-SCR performance of CuCoAlO catalysts derived from LDH/MOFs composites and study of H_2O/SO_2 and alkali metal resistance[J]. Chemical Engineering Journal, 2021, 426: 131873. DOI:10.1016/j.cej.2021.131873.
- [27] GUO W, DUN C C, YU C, et al. Mismatching integration-enabled strains and defects engineering in LDH microstructure for high-rate and long-life charge storage[J]. Nature Communications, 2022, 13(1): 1409. DOI:10.1038/s41467-022-28918-0.
- [28] HE Q Q, ZHAO H J, TENG Z D, et al. Efficient recovery of phosphate by Fe_3O_4 /La-MOF: an insight of adsorption performance and mechanism from electrochemical properties[J]. Separation and Purification Technology, 2023, 314: 123529. DOI:10.1016/j.seppur.2023.123529.
- [29] JIA R, NONG X M, LU H Q, et al. Multidimensional decipherment of interactions in invert sugar-amino acid co-degradation colorants (IACDCs) capture by polyamine co-modified shaddock peel cellulose/graphene oxide aerogel[J]. Separation and Purification Technology, 2024, 337: 126299. DOI:10.1016/j.seppur.2024.126299.
- [30] LI M X, LI W, XIONG Y S, et al. Preparation of quaternary ammonium-functionalized metal-organic framework/chitosan composite aerogel with outstanding scavenging of melanoidin[J]. Separation and Purification Technology, 2023, 316: 123785. DOI:10.1016/j.seppur.2023.123785.
- [31] DU N, HUANG L Y, XIONG Y S, et al. Micro-mechanism insights into the adsorption of anionic dyes using quaternary ammonium-functionalised chitosan aerogels[J]. Carbohydrate Polymers, 2023, 313: 120855. DOI:10.1016/j.carbpol.2023.120855.
- [32] ZHENG W Q, LI X, WANG X Y, et al. Assessing the recyclability of superbase-derived ionic liquids in cellulose processing: an insight from degradation mechanisms[J]. Chemical Engineering Journal, 2023, 465: 142718. DOI:10.1016/j.cej.2023.142718.