撞击流一水力空化制备壳聚糖/蒙脱土 复合材料及其应用

Preparation of chitosan/bentonite composites by impingement flow-hydraulic cavitation and its application

王 宁^{1,2} 黄承都^{1,2} 庞 溪^{1,2} 黄永春^{1,2}

WANG Ning^{1,2} HUANG Chengdu^{1,2} PANG Xi^{1,2} HUANG Yongchun^{1,2} (1. 广西糖资源绿色加工重点实验室〔广西科技大学〕,广西 柳州 545006;

2. 蔗糖产业省部共建协同创新中心, 广西 南宁 530004)

(1. Guangxi Key Laboratory of Green Processing of Sugar Resources [Guangxi University of Science and Technology], Liuzhou, Guangxi 545006, China; 2. Province and Ministry Co-sponsored Collaborative Innovation Center of Sugarcane and Sugar Industry, Nanning, Guangxi 530004, China)

摘要:目的:解决传统机械搅拌制备壳聚糖/蒙脱土复合 材料耗时长且不利于放大生产的问题。方法:利用撞击 流-水力空化的方法制备壳聚糖/蒙脱土复合材料,考察 了壳聚糖用量、壳聚糖相对分子质量、反应时间和反应温 度4个因素对复合材料有机烧失率的影响,进而采用 L₉(3⁴)正交试验优化制备材料的最佳方法。通过红外光 谱、X射线衍射、扫描电镜、比表面分析仪对复合材料进 行结构表征。结果:制备壳聚糖/蒙脱土复合材料的最优 方案为:壳聚糖用量 25g、壳聚糖相对分子质量 150万、 空化时间 20 min、空化反应温度 80 ℃。在此条件下制备 的复合材料的有机烧失率为 37.42%,表征结果证明壳聚 糖已成功负载到蒙脱土上,且复合材料依然具有蒙脱土 的多孔结构。结论:撞击流一水力空化法与传统机械搅 拌方法制备的复合材料相比,结构更疏松,比表面更大, 有机烧失率、蔗汁脱色率更高,且撞击流-水力空化制备 法更节省时间。

关键词:壳聚糖;蒙脱土;撞击流;水力空化;有机烧失率; 甘蔗汁澄清

Abstract: Objective: In order to solve the problem that the preparation of chitosan/montmorillonite composites by traditional

基金项目:广西自然科学基金联合资助培育项目(编号: 2018GXNSFAA138107);广西自然科学基金重点项目 (编号:2019GXNSFDA245025);广西糖资源绿色加工 重点实验室开放课题(编号:2022TZYKF03)

作者简介:王宁,男,广西科技大学在读硕士研究生。

通信作者:黄承都(1977—),男,广西科技大学副教授,博士。 E-mail: gx-hcd@163.com

收稿日期:2022-12-14 改回日期:2023-10-14

mechanical stirring was time-consuming and not conducive to Methods: Chitosan/montmorillonite scale-up production. composites were prepared by impinging stream hydrodynamic cavitation, the effects of four factors, namely chitosan dosage, chitosan molecular weight, reaction time and reaction temperature on the organic ignition loss were investigated, and then the optimum method of preparation was optimized by using the $L_9(3^4)$ orthogonal test. The structure of the composite was characterized by scanning electron microscopy, infrared spectroscopy, X-ray diffraction and Specific surface analyzer. Results: The optimal solution for the preparation of chitosan/ montmorillonite composites was: chitosan dosage 25 g, chitosan relative molecular weight 1 500 000. Hydrodynamic cavitation time 20 min and hydrodynamic cavitation reaction temperature 80 °C. The composites prepared under these conditions had a organic ignition loss rate of 37.42%. The characterization results demonstrate that chitosan has been successfully loaded onto montmorillonite and the composite still has the porous structure of montmorillonite. Conclusion: Comparing the impinging stream hydrodynamic cavitation method to the composites prepared by the conventional mechanical mixing method, the structure of the composite is looser, and the specific surface area is larger, the organic ignition loss rate and decolorization rate of sugar cane juice is higher, and the hydrodynamic cavitation preparation method is timesaving.

Keywords: chitosan; montmorillonite; impinging stream; hydrodynamic cavitation; organic ignition loss rate; sugar cane juice clarification

壳聚糖和蒙脱土材料在有色食品脱色方面有着广泛 的使用,例如利用膨润土负载壳聚糖用于处理陈醋,效果 好,沉降比传统处理省时间,也易于过滤^[1]。在蔗糖澄 清[2]、藜麦酒的澄清[3],以及植物油脱色中[4]也有应用。 壳聚糖在酸性溶液中会带正电荷,而蒙脱土显示负电性。 将这两种材料结合在一起所得的复合物具有优异吸附性 能且兼具两者的优势,并协同增效。在壳聚糖/膨润土复 合材料的制备方式中,传统机械搅拌方式是采用最多的, 即对壳聚糖和膨润土^[5]进行宏观混合。但壳聚糖存在太 黏稠、不容易搅拌的问题,所以传统的机械搅拌液混合不 够均匀、稳定,而且反应时间长、能耗大,不便用于工业化 生产。水力空化能够实现微观混合,并且较传统机械搅 拌效果好、设备简单、反应时间短、可连续性生产、易于工 业放大。撞击流技术具有良好的混合特性,可以强化悬 浮液中细微颗粒的碰撞。因为气一固两相高速相向流动 撞击,碰撞后会形成高度湍动、颗粒浓度最高的撞击区。 但是撞击流物料在撞击区的停留时间较短,撞击流单独 使用受到很大限制。撞击流-水力空化是一种极有潜力 的水力空化形式,利用撞击流与文丘里管的特性耦合,有 改善体系反应环境、强化空化过程、提高反应速率的效 果。它对强化热、质传递有着十分有利的作用[6],撞击流 空化技术在近些年也有较多研究,如对于撞击流水力空 化器的设计[7]、羟自由基制备工艺优化[8]、空化撞击流内 外流场进行分析及纳米级 5-Fu 壳聚糖微球的制备。研 究拟将撞击流一水力空化用于强化壳聚糖和钠基膨润土 的混合制备壳聚糖/钠基膨润土复合材料(CTS/MMT), 并对壳聚糖在钠基膨润土上的负载量及其吸附性能的影 响进行研究,以期为水力空化制备其他复合材料提供 思路。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

1.1.1 材料与试剂

壳聚糖:脱乙酰度 90%,相对分子质量 5万,30万, 50万,100万,150万,200万,500万,深圳市中发生源生 物科技有限公司;

钠基蒙脱土:500 g/袋,山东优索化工科技有限公司; 原糖蔗汁:以广西鹿寨县甘蔗园的糖蔗进行榨汁; 乙酸:分析纯,西陇科学股份有限公司。

1.1.2 主要仪器设备

撞击流一水力空化装置(图 1):实验室自制;

高压漩涡泵:1/2DW-750型,浙江奥龙科技开发有限 公司;

智能低温恒温槽:SLDC-0506型,南京顺流仪器有限 公司;

鼓风干燥箱:DHG-9023A型,上海一恒科学仪器有限公司;



1. 溶液贮箱 2. 泵 3、5. 真空压力表 4. 空化反应器 6. 温度 计 7. 夹套冷却贮箱 V1、V2、V3. 阀门

图1 装置示意图

Figure 1 Device diagram

马弗炉:LT15/12/B410型,德国纳博热工业炉有限公司;

红外光谱仪:PerkinEler型,苏州众艾机械有限公司; SEM 场发射扫描电镜:Zeiss Merlin compact型,德 国蔡司公司;

集热式恒温加热磁力搅拌器:DF-101S型,河南予华 仪器有限公司;

X射线衍射仪:Rigaku-Dmax-rA型,日本理学公司;

BET 物理吸附分析: ASAP 2460 型, 美国麦克仪器 公司;

循环水式多用真空泵:SHB-B95A型,郑州长城科工 贸有限公司;

阿贝折光仪:2WAJ型,上海申光仪器仪表有限公司; 紫外可见分光光度计:UV5100H型,上海元析仪器 有限公司;

电子分析天平:BS224S型,北京赛多利斯仪器系统 有限公司。

1.2 试验方法

1.2.1 壳聚糖/蒙脱土复合材料制备

(1)撞击流一水力空化法:称取 16.0 g 钠基蒙脱土加 入到 400 mL 的蒸馏水中,先用玻璃棒适当搅拌,并在一 定温度下倒入水力空化储液罐,然后启动泵进行撞击 流一水力空化处理,使其充分混匀。将壳聚糖溶于 1 000 mL 适量浓度乙酸溶液中,先用玻璃棒搅拌让其溶 解于乙酸溶液;之后缓慢加入到空化储液罐中的钠基蒙 脱土悬浮液中,进行撞击流一水力空化反应一定时间,空 化反应结束后,静置沉淀 12 h。去除上层清液,得到的沉 淀物放入烘箱,于 60 ℃干燥 12 h,研磨,称重,测定有机 烧失率,最终制得撞击流一水力空化制备的 CTS/MMT 复合材料。

(2)机械搅拌法:将 3.0 g 壳聚糖搅拌充分溶解于
 250 mL、体积分数为 0.5%的冰醋酸溶液中。钠基蒙脱土
 取 4.0 g,将其加入到 100 mL 蒸馏水中,磁力搅拌 2 h,搅

拌温度采取 30 ℃,把壳聚糖溶液倒入并在 50 ℃下搅拌 6 h,静置过夜。去除上层清液,得到的沉淀物 60 ℃烘干 磨粉^[9-10]。

1.2.2 单因素试验

(1) 反应温度:在壳聚糖用量 12g、壳聚糖相对分子 质量 30万,反应时间 20 min 的条件下,改变反应温度,考 察其对复合材料有机烧失率的影响。

(2)反应时间:在壳聚糖用量 12g、壳聚糖相对分子 质量 30万,反应温度 50℃的条件下,改变反应时间,考 察其对复合材料有机烧失率的影响。

(3) 壳聚糖用量:在反应温度 50 ℃、壳聚糖相对分子 质量 30 万,反应时间 20 min 的条件下,改变壳聚糖用量, 考察其对复合材料有机烧失率的影响。

(4) 壳聚糖相对分子质量:在壳聚糖用量 12 g、反应 温度 50 ℃,反应时间 20 min 的条件下,改变壳聚糖相对 分子质量,考察其对复合材料有机烧失率的影响。

1.2.3 正交试验 以有机烧失率为考察指标,通过单因 素试验,考察温度、时间、壳聚糖用量、壳聚糖相对分子质 量对材料有机含量的影响,按照四因素三水平 L₉(3⁴)进 行正交试验。

1.3 分析方法

1.3.1 CTS/MMT 复合材料负载量测定 参照文献[5— 6],用电子分析天平称取 1.0 g 复合材料样品置于坩埚 (坩埚先烘干至恒重记录重量为 m_0)中,置于马弗炉 105 ℃下1 h 去除水分,恒重后并记其质量为 m_1 ,再置于 800 ℃下灼烧 1 h,冷却后质量为 m_2 。马弗炉程序升温加 热至 800 ℃,升温速率为 3 ℃/min。按式(1)计算样品有 机烧失率。

$$S = \frac{m_1 - m_2}{m_1 - m_0} \times 100\%,$$
式中:

S ——样品有机化含量,%;

 m_0 ——坩埚恒重,g;

 m_1 ——坩埚和1g样品失去水分恒重,g;

 m_2 ——坩埚和1g样品灼烧1h后重量,g。

1.3.2 结构表征

(1) 红外光谱(FT-IR)分析:试样 KBr 压片处理,以 漫反射法进行分析。将样品进行 FT-IR 扫描,扫描范围 4 000~400 cm⁻¹,分析 CTS/MMT 样品主要成分、官能 团并进行对比。

 (2) X 射线衍射(XRD)分析:采用 X 射线衍射仪对 CTS/MMT 样品进行晶型结构分析。测试条件为 CuK α 辐射(λ=0.154 nm),管电压 40 kV,电流 200 mA,扫描范 围 2θ=3°~40°,扫描速度 2 (°)/min。

(3) 电镜扫描(SEM)分析:CTS/MMT 样品经喷金 处理后进行电镜扫描,电压设置 25 kV,放大倍数设置 10 000.

(4) 比表面(BET)分析:真空脱气预处理样品4h,
 N₂分压为0~0.3 MPa,液氮温度(-196 ℃),进行 N₂吸脱附试验。计算样品比表面积。

1.3.3 蔗糖色值测定 使用紫外分光光度计测量糖汁波 长 560 nm 的吸光度,同时原糖也进行测定(室温,蒸馏水 空白对照),光锤度用阿贝折光仪测量,温度计测量此时 原糖温度,后查表得出观测锥度与视密度。

(1) 糖汁色值计算^[10]:

$$U = \frac{1\ 000 \times A}{b \times c},\tag{2}$$

式中:

U----560 nm 处的糖汁色值;

A----560 nm 时测得样液的吸光度;

b----比色皿厚度(1 cm);

c——固溶物的修正质量浓度(20 ℃),g/mL。

(2) 脱色率计算:

$$D = \frac{U_{\hat{m}} - U_{\hat{m}}}{U_{\hat{m}}} \times 100 \,\% \,, \tag{3}$$

式中:

D---糖汁脱色率,%;

$$U_{ii}$$
——原糖汁色值;

U_后——脱色后糖汁色值。

2 结果与分析

2.1 单因素试验

2.1.1 反应温度对复合材料有机烧失率的影响 由 图 2(a)可以看出,随反应温度的升高,复合材料有机烧失 率逐渐升高,在70℃之后,有机烧失率降低。温度较低 时体系黏度大,分子运动慢,壳聚糖对蒙脱土的改性作用 减弱;温度逐渐上升,壳聚糖分子活动增强,氢键作用变 弱,促进壳聚糖与蒙脱土的复合反应,更易负载到蒙脱土 上,经过水力空化处理,体系快速达到均匀的混合,壳聚 糖在短时间内负载到了蒙脱土之上,生成结构稳定的材 料。但温度过高,壳聚糖会发生降解反应,其负载量下 降,有机烧失率降低。所以反应温度取 70℃较好。

2.1.2 反应时间对复合材料有机烧失率的影响 由 图 2(b)可以看出,由于撞击流一水力空化能使物料体系 在短时间内达到均匀的混合,在 10~25 min 时随反应时 间增加,有机烧失率略有上升,在反应时间为 25 min 时达 到最高,随后有机烧失率下降,可能是由于部分壳聚糖在 水力空化的作用下发生了脱附或降解,因而负载量下降。 因反应溶液总体积相较传统机械搅拌法多了 3 倍,为保 证混合均匀,在壳聚糖不发生脱附或降解的前提下,尽量 延长反应时间,所以反应时间取 25 min 为宜。

2.1.3 壳聚糖用量对复合材料有机烧失率的影响 由 图 2(c)可以看出,复合材料有机烧失率与壳聚糖用量呈



Figure 2 Effect of preparation conditions of chitosan/montmorillonite composites on organic burning loss rate

正相关,说明经过水力空化处理,壳聚糖在短时间内负载 到了蒙脱土之上,增加壳聚糖用量可提高壳聚糖的负载 量。所以壳聚糖用量采用 20 g 较好。

2.1.4 壳聚糖相对分子质量对复合材料有机烧失率的影响 由图 2(d)可以看出,有机烧失率随壳聚糖相对分子 质量的增大而提高,当相对分子质量到达 100 万时复合 材料的有机烧失率达最高,然后有机烧失率随壳聚糖相 对分子质量的提高呈降低趋势。可能是壳聚糖分子质量 在 100 万以内时,相对分子质量增大对负载作用有积极 影响。但是,相对分子质量再增加可能不利于壳聚糖的 附着和进入活性白土中,所以壳聚糖相对分子质量采用 100 万较好。

2.2 正交试验

正交试验因素水平表见表 1。正交试验结果见表 2。 由表 2 可知,影响有机烧失率的因素主次顺序为: A>C>B>D,最佳条件为 A₃C₃B₁D₃,即壳聚糖用量为 25 g、壳聚糖相对分子质量为 150 万、反应时间为 20 min、

反应温度为80℃。按该条件进行3次验证实验,其有机

2.3 结构表征

烧失率平均值为 37.42%。

2.3.1 扫描电镜分析 图 3 为两种条件制备的 CTS/ MMT 扫描电镜图,在 5 万倍下可以清楚地看见,两者仍 保持着蒙脱土的结构,壳聚糖呈片状堆叠、卷曲在蒙脱土

表 1 正交试验因素水平表

Table 1	Factors and	l levels of	orthogonal	test
---------	-------------	-------------	------------	------

水平	A 売聚糖 用量/g	B时间/ min	C 温度/ ℃	D 壳聚糖相对 分子质量/万
1	15	20	60	50
2	20	25	70	100
3	25	30	80	150

表 2 正交试验结果

Table 2 Results of orthogonal test

试验号	А	В	С	D	有机烧失率/%
1	1	1	1	1	7.55
2	1	2	2	2	8.60
3	1	3	3	3	12.79
4	2	1	2	3	20.66
5	2	2	3	1	15.23
6	2	3	1	2	9.60
7	3	1	3	2	29.74
8	3	2	1	3	21.57
9	3	3	2	1	19.94
k_1	9.647	19.317	12.907	14.240	
k_2	15.163	15.133	16.400	15.980	
<i>k</i> 3	23.750	14.110	19.253	18.340	
极差R	14.103	5.207	6.346	4.100	
最优工艺	A_3	C_3	B_1	D_3	



 $2 \mu m$

(a) 撞击流一水力空化制备样品



(b) 传统机械搅拌制备样品
 图 3 CTS/MMT 扫描电镜图
 Figure 3 Scanning electron microscope images of CTS/MMT (×50 000)

的表面,其分布比较均匀,CTS/MMT 复合材料的表面比 较疏松,边缘略粗糙,仍具有多孔结构^[9]。两图的主要区 别在于,在撞击流一水力空化制备的样品中发现有壳聚 糖片段被包埋于蒙脱土中,而传统机械搅拌制备的样品 在检测区域内未发现壳聚糖片段,可能是由于分布不均 或壳聚糖进入层间所致。

2.3.2 红外光谱(FT-IR)分析 从图 4 可以看出,撞击 流一水力空化制备的 CTS/MMT 与机械搅拌制备的谱图 形状相似,出峰位置基本一致,有部分基团吸收峰发生了 迁移,是由于撞击流一水力空化反应更充分,CTS 上的羟 基和氨基,与MMT片层上的一Si-OH和-Al-OH化



学键合作用的缘故。说明 CTS 成功插入到 MMT 中。 1 386,1 419,1 564,1 647 cm⁻¹处分别为一CH₂的 C−H 变形振动吸收峰、−CH₃的 C−H 变形振动吸收峰、 N−H伸缩振动峰,出现的这些峰皆为壳聚糖的特征 峰^[11-12];518,792,912,3 475 cm⁻¹处的振动峰是蒙脱土 的特征峰。说明壳聚糖的氨基基团已经负载于蒙脱土 上,所得 CTS/MMT 复合材料仍保持蒙脱土的结构,并且 形成了较为稳定的复合结构。

2.3.3 X射线衍射分析 由图 5 可以看出,撞击流一水 力空化制备的 CTS/MMT 与机械搅拌制备的 XRD 谱图 形状也很相似,出峰位置基本一致,撞击流一水力空化制 备的样品峰形较为弥散,峰强度相对较弱,说明撞击流一 水力空化制备的样品相比机械搅拌制备的壳聚糖在蒙脱 土上的分散度更高,两者混合更加均匀。撞击流一水力 空化制备的 CTS/MMT 样品在 $2\theta = 5.398°$ 处出现衍射峰 (蒙脱土结构的 001 峰)^[12],由布拉格方程计算得到其层 间距为 1.635 nm;而机械搅拌制备的 CTS/MMT 样品在 $2\theta = 5.788°$ 处出现 d001 峰,计算得到其层间距为 1.525 nm,可知撞击流一水力空化制备的 CTS/MMT 由 于有较多的壳聚糖进入蒙脱土层间,所以层间距较大。

2.3.4 比表面、有机烧失率、脱色率的分析对比 从图 6 可以看出,撞击流一水力空化制备的 CTS/MMT 的比表 面要高于传统机械搅拌制备的。从图 3 可以看出,撞击 流一水力空化制备的复合材料更疏松,层间孔隙明显。 从图 6(b)可以看出,在撞击流一水力空化正交验证条件 下制备的 CTS/MMT 与机械搅拌制备的相比有机烧失率 更高,原因是前者制备方法壳聚糖负载量更多。从 图 6(c)可以看出,在同一条件下撞击流一水力空化制备 的 CTS/MMT 的脱色率为 92.3%,机械搅拌制备的 CTS/ MMT 的脱色率为 92.3%,机械搅拌制备的 CTS/ MMT 的脱色率为 88.4%,撞击流一水力空化制备的 CTS/MMT 复合材料效果略好一些,因为较高的比表面 和更多孔隙有利于对吸附质的吸附。使用撞击流一水力 空化比使用机械搅拌要省更多的时间,且有机烧失率和



图 5 CTS/MMT 的 X 射线衍射图 Figure 5 XRD spectra of CTS/MMT



Figure 6 Comparison of specific surface, organic burn rate and decolorization rate

脱色率效果更佳。

3 结论

采用壳聚糖、钠基蒙脱土进行撞击流一水力空化制 备壳聚糖/蒙脱土复合材料,利用制备的壳聚糖/蒙脱土 复合材料进行其有机烧失率的测定以及对原糖蔗汁脱色 试验。考察了不同试验条件对壳聚糖/蒙脱土复合材料 有机烧失率的影响,在最优的制备方案下有机烧失率为 37.42%,优于传统机械搅拌制备方式的。撞击流一水力 空化制备方式的材料脱色效果也较优。表征分析证明壳 聚糖已成功负载到蒙脱土上,所得复合材料依然具有蒙 脱土的多孔结构。水力空化较传统机械搅拌效果好、设 备简单、反应时间缩短、可连续性生产、易于工业放大。

参考文献

[1] 马勇, 王恩德, 邵悦, 等. 膨润土负载壳聚糖对陈醋的澄清作用[J]. 食品科学, 2004, 25(3): 119-121.

MA Y, WANG E D, SHAO Y, et al. Clarifying effect of bentonite loaded chitosan on aged vinegar [J]. Food Science, 2004, 25 (3): 119-121.

- [2] CHAI Z H, LI C L, ZHU Y, et al. Arginine-modified magnetic chitosan: Preparation, characterization and adsorption of gallic acid in sugar solution [J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2020, 165: 506-516.
- [3] 孔晓妍,姚高毅,王书琪,等.不同澄清剂对藜麦酒澄清作用的研究[J]. 食品工程, 2021(3): 46-49.
 KONG X Y, YAO G Y, WANG S Q, et al. Study on the clarifying effect of different clarifiers on quinoa wine[J]. Food Engineering, 2021(3): 46-49.
- [4] 黄俊圻,张海龙,吕晓雅,等.蒙脱土对植物油脱色效果的综合 评价[J].中国油脂, 2022, 47(6):15-20.
 HUANG J J, ZHANG H L, LU X Y, et al. Comprehensive evaluation of the decolorization effect of montmorillonite on vegetable oil[J]. China Oils and Fats, 2022, 47(6):15-20.
- [5] 王春艳, 吴泽. 膨润土的开发与应用[J]. 化学工程师, 2002(5): 36-38.

WANG C Y, WU Z. Development and application of bentonite[J]. Chemical Engineer, 2002(5): 36-38.

- [6] 张建伟, 张忠闯, 冯颖, 等. 撞击流流场与混合特性多尺度分析 研究进展[J]. 工程热物理学报, 2022, 43(11): 2 944-2 956.
 ZHANG J W, ZHANG Z C, FENG Y, et al. Research progress on multi-scale analysis of impact flow field and mixing characteristics
 [J]. Journal of Engineering Thermophysics, 2022, 43(11): 2 944-2 956
- [7] 高海燕. 撞击流水力空化器及其强化效应的实验研究[D]. 杭州: 浙江工业大学, 2014: 24-29.
 GAO H Y. Experimental study on impact flow hydraulic cavitator

and its strengthening effect[D]. Hangzhou: Zhejiang University of Technology, 2014: 24-29.

- [8]任晓敏,黄永春,杨锋,等.基于撞击流一射流空化效应的羟自由基制备工艺优化[J].食品与机械,2018,34(6):197-201. REN X M, HUANG Y C, YANG F, et al. Optimization of hydroxyl radical preparation process based on impact flow-jet cavitation effect[J]. Food & Machinery, 2018, 34(6): 197-201.
- [9] 黄承都, 艾硕, 黄永春, 等. 壳聚糖/蒙脱土复合糖用澄清剂的制备工艺及优化[J]. 中国食品添加剂, 2020, 31(4): 35-41.
 HUANG C D, AI S, HUANG Y C, et al. Preparation process and optimization of clarifying agent for chitosan/montmorillonite complex sugars[J]. China Food Additives, 2020, 31(4): 35-41.
- [10] 黄承都, 黄永春, 任仙娥, 等. CTS/MMT 糖用澄清剂的制备及 其糖汁脱色工艺研究[J]. 中国调味品, 2019, 44(12): 31-34.
 HUANG C D, HUANG Y C, REN X E, et al. Preparation of CTS/ MMT sugar fining agent and its sugar juice decolorization process
 [J]. China Condiment, 2019, 44(12): 31-34.
- [11] 徐云龙,肖宏,钱秀珍. 壳聚糖/蒙脱土纳米复合材料的结构与 性能研究[J]. 功能高分子学报, 2005, 18(3): 383-386.
 XU Y L, XIAO H, QIAN X Z. Structure and properties of chitosan/montmorillonite nanocomposites[J]. Journal of Functional Polymers, 2005, 18(3): 383-386.
- [12] 程华丽,李瑾,王涵,等. 壳聚糖/蒙脱土插层复合物对活性红 染料的吸附热力学研究[J]. 中国海洋大学学报(自然科学版), 2014(6): 90-96.

CHENG H L, LI J, WANG H, et al. Adsorption thermodynamics of chitosan/montmorillonite intercalation complex on reactive red dye [J]. Journal of Ocean University of China (Natural Science Edition), 2014(6): 90-96.