D280 大孔树脂对苹果多酚动态吸附的工艺优化

李建新[1]，张晓宇[1]，王育红[2]，孙于庆[1]，艾志录[3]
（1. 中州大学化工食品学院，河南郑州 450044）（2. 河南农业职业学院食品科学系，河南中牟 451450）
（3. 河南农业大学食品科学技术学院，河南郑州 450002）

摘要：采用响应曲面法优化D280大孔树脂对苹果多酚的动态吸附工艺。在单因素试验的基础上，选择上样速率、样液质量浓度、样液pH值，进行三因素三水平的Box-Behnken 中心组合试验设计，采用响应曲面法(RSM)分析3个因素对响应值的影响。结果表明：最佳动态吸附工艺条件为上样速率1.52 mL/min，料液浓度2.50 mg/mL，pH值4.25，最大动态吸附量理论值为44.72 mg/g。该工艺稳定可靠，可在生产中应用。

关键词：苹果多酚；大孔树脂；动态吸附；响应曲面

文章篇号：1673-9078(2013)1-158-161

Optimization of the Adsorption Property of Apple Polyphenols on D280 Macroporous Resin

LI Jian-xin[1], ZHANG Xiao-yu[1], WANG Yu-hong[2], SUN Yu-qing[1], AI Zhi-lu[3]
(1.College of Chemical Engineering and Food Technology, Zhongzhou University, Zhengzhou 450044, China)
(2.Food Science Department, Henan Vocational College of Agriculture, Zhongmou 451450, China)
(3.College of Food Science and Technology, Henan Agricultural University, Zhengzhou 450002, China)

Abstract: In order to improve extract efficiency of apple polyphenols, the dynamic law of apple polyphenols (AP)adsorption D280 macroporous resin was researched to establish a mathematic model. The Response Surface Methodology(RSM)was used to investigate the effects of feeding rate, sample concentration and pH on the adsorption properties of macroporous resin and the effects of flow rate, eluent concentration and elution volume on the desorption properties of macroporous resin for apple polyphenols. The results showed that the optimum adsorption conditions were the feeding rate of 1.52 mL/min, sample concentration of 2.50 mg/mL, pH4.25. The D280 macroporous resin can be used as the best material to extract the apple polyphenols.

Key words: apple polyphenols; macroporous resin; response surface methodology

苹果多酚是苹果中所含多元酚类物质的总称，包含绿原酸、儿茶素、表儿茶素、根皮苷、根皮素、槲皮素、原花青素等活性物质[1]，具有很强的抗氧化性、清除体内自由基、抑菌、抗衰老、抗肿瘤、抗过敏、减肥降脂等[2,3,4]功效，因而广泛应用于医学、食品、制革和日用化工等领域，并发挥着不可替代的作用。目前苹果多酚传统的提取工艺产品收率和纯度较低，溶剂用量大，生产成本高，环境污染严重，不适于产业化。

D280 大孔吸附树脂是一类大孔强碱性苯乙烯系阴离子交换树脂，吸附树脂具有吸附性能好、效率高、再生容易等优点，是一种较为经济实用的新方法[5]。

本工作拟在 D280 大孔树脂吸附苹果多酚的单因素试验研究基础上，采用 Design-Expert 7.1.6 软件中响应曲面法的 Box-Behnken 模式对影响树脂吸附的主要因素进行研究，并优化树脂动态吸附工艺条件，以期为苹果多酚的工业化生产提供试验科学依据。

收稿日期：2012-08-03

作者简介：李建新(1980-)，男，硕士研究生，讲师，研究方向：功能性食品与农产品精深加工

1 材料与方法

1.1 试验材料

苹果渣，由三门峡富达果胶工业有限公司提供；D280 大孔树脂，购自天津南开化工厂；所有试剂均为分析纯。

1.2 主要仪器

MDS-6 型微波消解萃取仪，上海新仪微波工业有限公司；T-6 型紫外可见分光光度计，北京普析通用仪器有限公司；层析柱设备，上海沪西分析仪器厂有限公司。

1.3 试验内容与方法

1.3.1 苹果多酚的提取与测定

将干苹果渣粉碎过 140 目筛，采用文献[6]的微波辅助浸提工艺提取苹果多酚；苹果多酚总酚含量采用文献[7]的改进 FC-福林法测定，以没食子酸为基准物质，计算苹果多酚总酚含量，Folin-Ciocalteu 试剂参照文献[8]方法配制。

1.3.2 D280 大孔树脂的预处理

室温下，将 D280 树脂用无水乙醇密封浸泡 8 h，用去离子水洗去乙醇，然后用质量分数 5% NaOH 浸泡 8 h，用去离子水洗至中性，再用质量分数 5%的 HCL 浸泡 8 h，去离子水洗至中性备用。

1.3.3 单因素试验

1.3.3.1 不同浓度的苹果多酚溶液对比吸附量的影响

称取活化过的 D280 湿树脂各 1.0 g 置于具塞锥形瓶中，分别加入浓度为 0.5、1.0、2.0、2.5、3.0、4.0 mg/mL 的苹果多酚 120、60、30、24、20、15 mL，密封置于恒温振荡器，25 ℃、120 r/min，24 h 后从上清液中取样，测定溶液中苹果多酚含量，计算比吸附量。

1.3.3.2 不同 pH 值的苹果多酚溶液对比吸附量的影响

称取活化过的 D280 湿树脂各 1.0 g 置于具塞锥形瓶中，加入浓度 2.5 mg/mL 的苹果多酚提取液 25 mL，密封置于恒温振荡器，25 ℃、120 r/min，设置 pH 值分别为 1.5、2.5、3.5、4.5、5.5、6.5、9.5，24 h 后从上清液中取样，测定溶液中苹果多酚含量，计算比吸附量。

1.3.3.3 不同上样速率对比吸附量的影响

称取 30.0 g 预处理后的 D280 树脂装入 Φ1.6 cm×50.0 cm 玻璃层析柱并垂直固定于铁架台上。量取低速离心后的 300 mL 浓度为 2.5 mg/mL 的苹果多酚提取液，分别以 0.5、1.0、1.5、2.0、2.5 mL/min 的上柱流速循环过柱，考察上柱流速对 D280 树脂吸附的影响。直到苹果多酚溶液浓度达到 0.1 mg/mL 时，停止上柱，计算比吸附量，公式如下：

$$比吸附量（mg/g）=(C_0-C_1)\times V/M$$

式中：C_0-吸附前试液中总多酚的浓度（mg/mL），V-供试液体积（mL），C_1-吸附供试液中总多酚的浓度（mg/mL），M-树脂湿重（g）。

1.3.4 响应曲面法优化 D280 大孔树脂的动态吸附条件

根据单因素试验确定的范围，将样液 pH 值、样液质量浓度、上样速率作为动态吸附考察的 3 个因素，每个因素 3 个水平，借助 Design-Expert 7.1.6 软件中响应曲面设计程序的 Box-Behnken 设计，各产生 17 个试验，试验因素和水平分别见表 1。

1.3.5 数据处理

实验数据采用 Design-Expert 7.1.6 软件内部程序进行回归分析和方差分析。

2 结果与分析

2.1 单因素实验

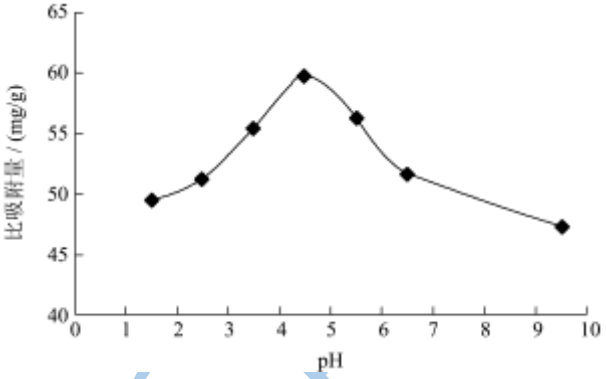


图 1 不同 pH 值对比吸附量的影响

Fig.1 Effect of pH on adsorption amount of D280 resin

图 1 表明在 pH 值＜4.5 时，比吸附量随 pH 值的增加而增大，pH 值为 4.5 时，比吸附量达到最大值 59.65 mg/g。pH＞4.5 后，比吸附量随 pH 值的增加而下降，原因主要是 pH 值对物质吸附的影响主要取决于化合物的酸碱度，酸性化合物在酸性溶液中易吸附，碱性化合物在碱性条件下易吸附。苹果多酚液呈弱酸性，故在酸性条件下吸附更好。

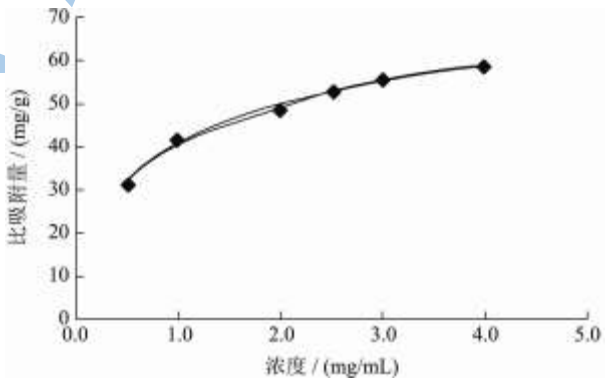


图 2 不同浓度的苹果多酚溶液对比吸附量的影响

Fig.2 Effect of different concentration on adsorption amount of D280 resin

图 2 表明随着多酚浓度的提高，多酚的吸附量也随着增加，但是当样液浓度超过 2.5 mg/mL 后，比吸附量逐渐趋于饱和，这可能是因为样液浓度升高到一定程度时，树脂接触表面多酚分子过多，影响了多酚分子在树脂内部的扩散，导致树脂吸附量有所下降。同时，浓度增加，样液中杂质含量增加，与多酚的竞争吸附也会增加。

图 3 表明在料液上样速率<1.5 mL/min 时，比吸附量随着料液上样速率的增加而增加，但当料液上样

速率>1.5 mL/min 后，比吸附量反而降低，这是由于当样液上样速率过大时，D280 大孔树脂对多酚物质还没有完全吸附，就被冲出柱子，从而造成吸附量快速下降。结果表明在一定范围内降低料液上样速率可以提高 D280 树脂对苹果渣中多酚物质的动态吸附效果。但上样速率过低又会影响到生产效率，使生产周期延长，生产成本增大。因此综合考虑各方面因素，料液上样速率以低于 2.0 mL/min 较为适宜。

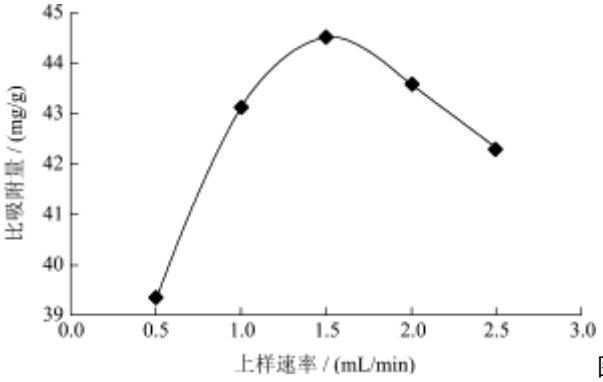


图 3 料液上样速率对比吸附量的影响

Fig.3 Effect of feeding rate on adsorption amount

表 1 D280 大孔树脂动态吸附条件优化因素水平

Table 1 Experimental factors and level in optimizing experiment of adsorption of D280

水平	因素		
	A (pH 值)	B[料液浓度(mg/mL)]	C[上样速率(mL/min)]
-1	3.5	1.5	1.0
0	4.5	2.0	1.5
+1	5.5	2.5	2.0

2.2 响应曲面法优化 D280 大孔树脂对苹果多酚的动态吸附工艺

根据前述的单因素试验确定的 D280 大孔树脂的动态吸附条件，采用响应曲面法进行优化，试验方案及结果见表 2 所示。用响应曲面法研究了各主要影响因素对 D280 大孔树脂动态吸附的影响，方差分析结果见表 3。由表 3 可见，料液 pH 值和料液浓度对 D280 大孔树脂的动态吸附有显著影响(P<0.05)，上样速率和料液浓度以指数形式动态吸附量有极显著影响(P<0.01)，上样速率在试验范围内对动态吸附没有显著影响(P>0.05)。而且三个因素之间不存在明显的交互作用。经逐步回归分析，得到最佳显著二次回归方程(P<0.0001)。回归诊断结果表明，得到的回归方程拟合度 R^2=0.9953，Adeq.Precision(信噪比)=41.6312＞4，表明回归方程效果良好，完全有效。回归方程如下：

Y(动态比吸附量)=42.672-0.16A+2.38B-0.34B^2-1.36C^2

表 2 D280 大孔树脂动态吸附优化试验表

Table 2 Optimization of dynamic adsorption on D280 resin

试验号	A	B	C	动态比吸附量/(mg/g)
1	1	1	0	44.52
2	0	1	-1	43.15
3	0	0	0	42.63
4	-1	1	0	44.69
5	0	0	0	42.81
6	-1	0	-1	41.29
7	0	0	0	42.98
8	1	-1	0	39.54
9	0	1	1	43.58
10	0	-1	-1	38.49
11	-1	-1	0	40.23
12	0	-1	1	38.65
13	1	0	1	41.13
14	-1	0	1	41.38
15	1	0	-1	41.09
16	0	0	0	42.41
17	0	0	0	42.53

表 3 D280 大孔树脂动态吸附量响应曲面方差分析表

Table 3 Variance analysis table for responses of dynamic adsorption on D280 resin

变异来源	SS	DF	MS	F value	P value
模型	54.31894	9	6.035438	165.838	<0.0001
A	0.214512	1	0.214512	5.894242	0.0456
B	45.26761	1	45.26761	1243.835	<0.0001
B×B	0.489604	1	0.489604	13.45304	0.0080
C×C	7.827925	1	7.827925	215.0909	<0.0001
残差	0.254755	7	0.036394		
失拟方差	0.050275	3	0.016758	0.327823	0.8068
误差	0.20448	4	0.05112		
总和	54.57369	16			

R^2=0.9953 Adj.R^2=0.9853 Pred. R^2=0.9794

Adeq. Precision=41.6312＞4

由于上样速率 C 对 D280 大孔树脂动态比吸附影响不显著，因此不考虑上样速率与 pH 值和料液浓度之间的关系。料液 pH 和料液浓度之间对 D280 大孔树脂的动态吸附影响的响应曲面如图 4 所示。在 1.5 至 2.5mg/mL 范围内随料液浓度升高呈近似直线性增强的趋势，这种趋势几乎不受料液 pH 的影响。

2.3 最佳吸附工艺条件的确定

使用 Design-Expert 7.1.6 软件优化的 D280 大孔树脂最优动态吸附条件为：上样速率 1.52 mL/min，料液

浓度 2.50 mg/mL，pH 值 4.25，最大动态吸附量理论值为 44.72 mg/g。王育红、刘杰超和孙建霞[9,10,11]选用的 XDA-5 树脂和 AB-8 树脂的动态吸附量分别是 22.34 mg/g、10.92 mg/g 和 12.03 mg/g，表明选用的 D280 树脂具有较好的动态吸附效果。

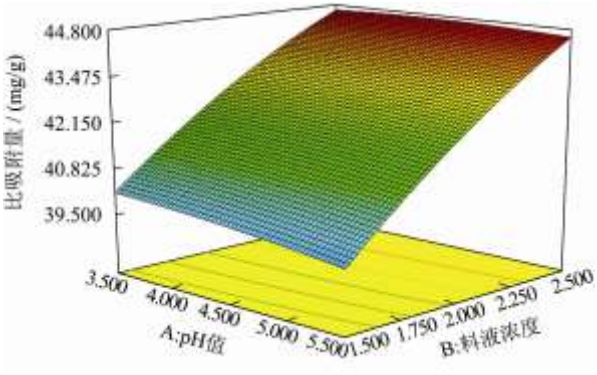


图 4 料液 pH 值和料液浓度对动态吸附量的影响

Fig.4 Effect of pH and concentration on dynamic adsorption amount

3 结论

利用 Design-Expert 7.1.6 软件，采用响应曲面法(RSM)建立了 D280 大孔树脂吸附苹果多酚的动态吸附的二次多项数学模型，方程经检验证明具有极显著性，拟合程度良好。同时利用模型的响应面对影响苹果多酚吸附特性的关键因子及相互作用进行探讨，优化得到 D280 大孔树脂对 AP 动态吸附的工艺参数为：上样速率 1.52 mL/min，料液浓度 2.50 mg/mL，pH 值 4.25，最大动态吸附量理论值为 44.72 mg/g。树脂的动态吸附回收率达到 80%以上，说明优化方案是可行的，优化的动态吸附与解吸工艺参数可应用于苹果渣中多酚物质的初步纯化。

参考文献

[1] 黄利华,张业辉,赵力超,等.贮藏条件对苹果多酚成分及抗氧化活性的影响[J].现代食品科技,2009,25(3):252-255

[2] Yingrong Lu, L Yeap Foo. Identification and quantification of major polyphenols in apple pomace [J].Food Chemistry, 1997, 59(2): 187-194.

[3] 王博,王新现,吕春茂,等.苹果渣中多酚类物质的提取和应用研究进展[J].食品工业科技,2011,32(6):421-423

[4] 李建新,王娜,王海军,等.苹果多酚的减肥降脂作用研究[J].食品科学,2008,29(8):597-599

[5] 李红,李炳奇,刘红,等.几种大孔树脂对甘草黄酮吸附及解吸性能的研究[J].现代食品科技,2007,23(1):11-12

[6] 艾志录,郭娟,王育红,等.微波辅助提取苹果渣中苹果多酚的工艺研究[J].农业工程学报,2006,22(6):188-191

[7] 郭娟,艾志录,崔建涛,等.苹果渣中多酚物质的福林法测定[J].食品工业科技,2006,27(2):178-180

[8] Singleton V L, Joseph A, Rossi J R. Colorimetry of total phenolics with phosphomolybdic-phosphotungstic acidre-agents [J]. Am. J. En01. Vitic, 1965, 16: 144-158

[9] 王育红,朱维军,潘治利,等.NKA-9大孔树脂对苹果多酚的动态吸附工艺优化[J].农业机械学报,2009,40(8):119-123

[10] 刘杰超.苹果汁中多酚物质的分离提取及其主要生物活性的研究[D].中国农业科学院,2003

[11] 孙建霞.苹果多酚的提取分离及其主要功能活性研究[D].山东农业大学,2005