

D301 树脂对沙苑子酚类物质的吸附动力学研究

张清安¹, 范学辉², 张志琪³

(1. 陕西师范大学食品工程与营养科学学院, 陕西西安 710062) (2. 陕西师范大学体育学院, 陕西西安 710062)
(3. 陕西师范大学化学化工学院, 陕西西安 710062)

摘要: 本文以 D301 树脂对沙苑子甲醇粗提取物中酚类物质的吸附特性为研究内容, 具体分析了 D301 树脂的静态吸附动力学、吸附等温线、吸附热力学性质和动态吸附参数, 并用所优化的条件对沙苑子甲醇粗提取物中酚类物质进行了纯化。结果表明, 在静态吸附实验条件下, D301 树脂对沙苑子酚类物质的吸附是吸热过程, 等温线略向上凸起属具有物理吸附特性的优惠吸附类型, 吸附参数能用 Freundlich 方程较好地拟合, 相关系数均大于 0.99; 动态吸附研究表明, 用 70% 的乙醇作为洗脱剂即可获得较高的解吸率; 提取物上样浓度在 13.5 mg/mL、流速为 2.0 mL/min 时有利于吸附且能使吸附很快达到平衡; 经 D301 树脂吸附纯化处理后, 粗提取物中总酚含量由 10.2% 提高到 34.3% 是原来的近 3.4 倍。本研究表明, 可以用 D301 树脂对沙苑子酚类物质进行较好的纯化。

关键词: 沙苑子; 提取物; 树脂; 纯化; 吸附

文章编号: 1673-9078(2013)7-1471-1476

Adsorption Properties of D301 Resins on Phenols in Methanol Extracts of *Astragalus Complanatus* R. Br.

ZHANG Qing-an¹, FAN Xue-hui², ZHANG Zhi-qi³

(1. School of Food Engineering and Nutritional Science, Shaanxi Normal University, Xi'an 710062, China)

(2. College of Sports, Shaanxi Normal University, Xi'an 710062, China)

(3. School of Chemistry and Chemical Engineering, Shaanxi Normal University, Xi'an 710062, China)

Abstract: This work studied the adsorption properties of D301 resin on the phenols in methanol extracts of *Astragalus Complanatus* R. Br., including static equilibrium adsorption isotherms and thermodynamic adsorptions. The results for static equilibrium adsorption isotherms showed that the adsorption of D301 resin on phenols in methanol extracts was an endothermic process, favorable physical adsorption. The Freundlich adsorption law was applicable to the adsorption of D301 resin on phenols within the conditions studied, since the relative coefficient was above 0.99. The results of dynamic adsorptions showed that 70% ethanol was the most suitable de-adsorption solvent. The adsorption equilibrium can be reached at the sample concentration of 13.5 mg/mL and flow of 2.0 mL/min for methanol extracts. After adsorption purification of D301, the purity of phenols in the methanol extracts was increased by more than three times. The results suggested that D301 resin can be used for purifying the phenols in the methanol extracts of *Astragalus Complanatus* R. Br.

Key words: Semen Astragali Complanati; extracts; resin; purification; adsorption

沙苑子 (*Semen astragali complanati*) 为豆科植物扁茎黄芪 (*Astragalus complanatus* R. Br.) 干燥成熟的种子, 由于含有丰富的酚类、萜类、多糖、铁、锌等功能成分, 使其成为开发功能食品的良好原料, 对于沙苑子的研究目前主要集中在其药理作用和化学成分方面^[1]。对于沙苑子中多酚类物质的提取, 虽已有不

收稿日期: 2013-04-13

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (31101324); 陕西省自然科学基金资助项目 (2011JQ2003); 中央高校基本科研业务费专项资金资助项目 (GK201302039 GK20100214)

作者简介: 张清安 (1976-), 男, 博士 (后), 副教授, 从事功能食品开发和食品加工过程控制方面研究

少研究报道, 但尚未见到采用大孔树脂对沙苑子酚类粗提取物进行纯化研究的报道。

由于酚类物质提取过程中并不能完全做到高度选择性, 提取物中常混有诸如糖类、淀粉、蛋白质、色素、杂质等非目标物, 因此需对粗提取物进行纯化以提高目标物的纯度。常用的纯化方法有: 沉淀法、结晶法、盐析法、透析法、柱层析法和膜分离法等。

大孔树脂是一种具有大孔结构的高分子吸附剂, 通过表面吸附、表面电性或形成氢键而起到较好的吸附作用, 因具有网状结构和很高的比表面积而有一定的筛选性能; 同时, 大孔树脂吸附法由于具有简便、快速、重现性好和价格低等优点, 成为目前报道最多、

工业应用最普遍的方法之一。

由于大孔树脂分为弱极性、中等极性和强极性等几类,因此在使用时应根据拟被吸附纯化物质的性质对树脂进行筛选:如被分离的化合物分子量较大时,应选择大孔径树脂;反之则可选用小孔径而表面积大的树脂,以增加吸附力。并在此基础上对树脂的吸附条件进行优化,根据被分离化合物分子体积的大小以及分子中是否含有羧基、酚羟基或碱性氮原子来确定树脂孔径和洗脱剂等参数。

本研究在课题组前期筛选研究的基础上,使用D301大孔树脂对沙苑子甲醇粗提物中的酚类物质进行纯化,并对其吸附性能或可能机理进行了探讨,以使研究结果更具工业应用价值。

1 材料和方法

1.1 原料、试剂和设备

D301树脂由浙江争光实业股份有限公司友情提供;沙苑子购自西北药材市场,由王炳利教授鉴定为正宗大荔沙苑子,沙苑子酚类甲醇提取物的制备参考本实验室所用方法^[1]。

Folin-Ciocalteu(福林酚)购自Wolsen公司;甲醇、乙醇、丙酮(分析纯)购自国药集团化学试剂有限公司;碳酸钠(分析纯)购自天津市致远化学试剂有限公司;NaOH(分析纯)购自天津市化学试剂三厂;HCL(分析纯)购自天津市河东区红岩试剂厂。

PHS-3C精密pH计:上海精密科学仪器有限公司;KQ-200KDE型高功率数控超声仪:昆山市超声仪器有限公司;ESJ120-4分析天平(精确至0.0001 g):沈阳龙腾电子有限公司;TU-1810紫外-可见分光光度计:北京普析通用仪器有限责任公司;恒温摇床:北京科伟永兴仪器有限公司;移液枪:上海大龙医疗设备有限公司。

1.2 实验方法

1.2.1 D301 大孔树脂的预处理

先用95%乙醇浸泡D301树脂24 h,后用95%的乙醇淋洗至流出液与水混匀(1:5)无白色浑浊为止,然后依次用纯化水、2% NaOH溶液、纯化水、2% HCL溶液冲洗,最后用纯化水洗至中性备用。

1.2.2 D301 树脂对沙苑子酚类物质的静态吸附动力学研究

准确称取处理好的D301树脂(滤纸吸干表面水分)5.000 g,加入已知浓度的沙苑子酚类提取物溶液200.00 mL,24 h内定时取样(4 h一次),测定吸附液中酚类含量^[1],绘制静态吸附动力学曲线。

1.2.3 D301 树脂对沙苑子酚类物质的静态吸

附等温线

称取处理好的D301树脂各1.000 g共12份分别置于具塞三角瓶中(平均分为3组),向每组瓶中依次加入4种不同浓度沙苑子酚类提取物溶液5.00 mL,盖塞后分别将3组样品置于恒温摇床中在25 °C、35 °C、45 °C条件下振荡吸附24 h,过滤后测定滤液中总酚含量,计算吸附量并绘制静态吸附等温线;并用经验吸附方程Freundlich模型对实验数据进行拟和分析^[2-3]。

1.2.4 D301 树脂对沙苑子酚类物质的吸附热力学性质研究

分别根据 Clausius-Clapeyron 方程、Garcia-Delgado 公式、Gibbs-Helmholz 方程计算 ΔH 、 ΔG 和 ΔS 并对结果进行分析^[4-6]。

1.2.5 D301 树脂对沙苑子酚类物质的动态吸附研究

1.2.5.1 乙醇浓度对 D301 树脂解吸效果的影响

精密称取9份D301树脂各1.000 g分别置于具塞三角瓶中,加入已知浓度的沙苑子粗提物溶液10.00 mL恒温摇床中震荡吸附24 h,饱和后取出树脂并测定吸附平衡液中酚类含量,计算吸附量;然后将饱和树脂放入另外9个具塞三角瓶中,并分别加入10%、20%、30%、40%、50%、60%、70%、80%和90%乙醇溶液各10.00 mL于恒温摇床中震荡解吸24 h,测定洗脱液中沙苑子酚类含量从而计算洗脱率,绘制乙醇浓度洗脱曲线,比较乙醇浓度对D301树脂解吸效果的影响。

1.2.5.2 沙苑子酚类物质上样浓度对 D301 树脂吸附效果的影响

分别用13.5 mg/mL、5.8 mg/mL和2.7 mg/mL3种不同浓度沙苑子甲醇提取物溶液,以1.0 mL/min速度上D301树脂吸附柱(柱体积20.00 mL),用试管接流出液每管20 mL,测定流出液中沙苑子酚类物质浓度变化,直至流出液中酚类物质浓度变化趋于稳定后停止上样,绘制上样浓度对吸附效果曲线图,从而确定合适的沙苑子酚类提取物上样浓度。

1.2.5.3 沙苑子酚类物质上样速度对 D301 树脂吸附效果的影响

用1.2.5.2中较优浓度的沙苑子甲醇提取物溶液,分别以0.5 mL/min、1.0 mL/min和2.0 mL/min流速上D301树脂柱吸附(柱体积20.00 mL),用试管接流出液每管20 mL,测定流出液中沙苑子酚类物质浓度变化,直至流出液中酚类物质浓度变化趋于稳定后停止上样,绘制上样流速对吸附效果曲线图,从而确定合适的沙苑子酚类提取物上样流速。

1.2.6 D301 大孔树脂对沙苑子酚类物质的纯

化效果

取树脂装柱(柱体积为40.00 mL), 以确定的上样浓度和流速上D301树脂柱吸附, 测定流出液中总酚浓度, 直至流出液中总酚浓度趋于稳定后停止上样, 然后用水洗上述吸附饱和的树脂至洗脱液接近无色, 再用70%乙醇洗脱, 每管接一定体积洗脱液并测定其总酚浓度, 直至洗脱液中总酚浓度趋于稳定后停止洗脱, 计算洗脱液中多酚含量并将洗脱液浓缩、冷冻干燥, 最后计算沙苑子甲醇提取物中酚类物质经D301树脂处理后的纯度。

2 结果与分析

2.1 D301 树脂对沙苑子酚类物质的静态吸附动力学特性

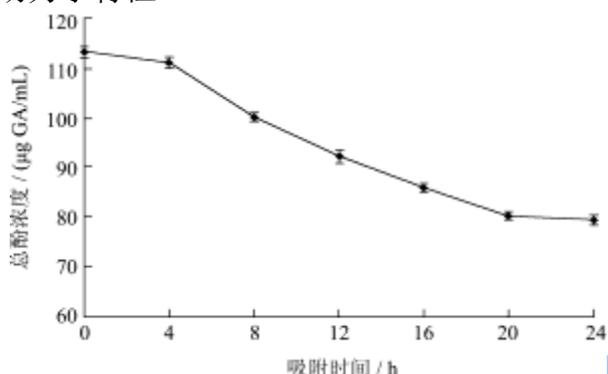


图1 D301 树脂对沙苑子甲醇提取物中酚类物质的静态吸附动力学曲线

Fig.1 Dynamic adsorption curve of D301 adsorbent on phenols in methanol extracts at a static state

由图1可知, 随着树脂吸附的进行, 吸附液中酚类物质的浓度不断降低; 在前20 h中降幅较大, 20~24 h间变化不大基本趋于稳定, 说明在实验条件下20 h即可使D301树脂基本达到吸附饱和状态。

2.2 静态吸附等温线研究结果

吸附等温线是一定温度下, 达到平衡态时吸附剂中溶质的浓度与吸附液中溶质浓度间的关系。由图2可以看出, 在相同的平衡浓度下, 随着温度的升高吸附量也随之增大, 表明D301树脂对沙苑子甲醇提取物中酚类物质的吸附是一个吸热过程。等温线略向上凸起属优惠吸附类型, 说明在提取物浓度较低时D301树脂也可以很好的吸附、富集提取物^[4-5]。

用经验 Freundlich 吸附方程^[3]对实验数据进行拟和分析:

$$\ln Q_e = 1/n \ln C_e + \ln K_f$$

式中 Q_e 、 C_e 分别为平衡吸附量($\mu\text{g GA/g resin}$)和平衡浓度($\mu\text{g GA/mL}$), K_f 为平衡吸附常数, n 为特征常数。在 Excel 中对相关数据作图并进行回归, 结果见

图3和表1。

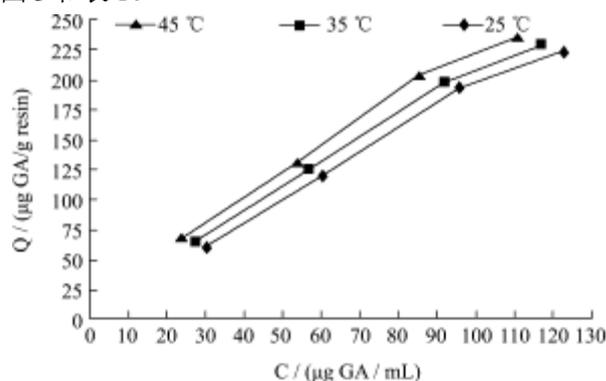


图2 D301 树脂对沙苑子甲醇提取物中酚类物质的吸附等温线

Fig.2 Adsorption isotherm of D301 resin on phenols in methanol extracts

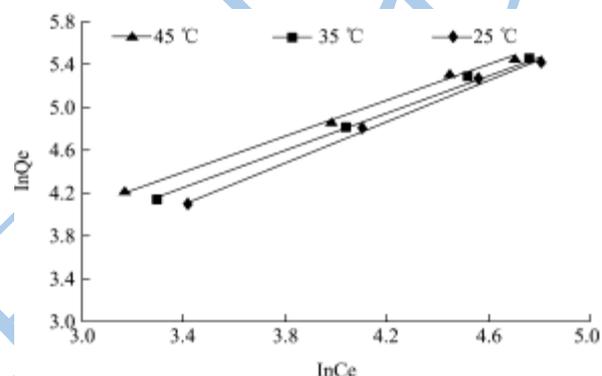


图3 $\ln Q_e$ 与 $\ln C_e$ 的线性关系图

Fig.3 The linear relationship between $\ln Q_e$ and $\ln C_e$

表1 Freundlich 拟合方程及参数

Table 1 Fitted Freundlich equations and parameters

T/K	Fitted equation	$\ln K_f$	n	R^2
298	$\ln Q_e = 0.9561 \ln C_e + 0.8515$	0.8515	1.046	0.9960
308	$\ln Q_e = 0.8631 \ln C_e + 1.3188$	1.3188	1.158	0.9927
318	$\ln Q_e = 0.8315 \ln C_e + 1.5703$	1.5703	1.203	0.9970

由表1看到, 回归方程相关系数均大于0.99, 表明可以应用 Freundlich 方程对相关数据进行拟和, 结果是可靠的。 K_f 和 n 值可看作是吸附能力和吸附优惠性的体现^[4]。 K_f 随着温度的升高而增大, 说明升温更有利于树脂对提取物的吸附, 在不同温度下, n 均大于1表明在所研究范围内D301树脂对沙苑子甲醇提取物中酚类物质的吸附为优惠吸附过程^[6-7], 可以用来吸附纯化沙苑子甲醇提取物中的酚类。

2.3 D301 树脂对沙苑子酚类物质的吸附热力学性质

2.3.1 D301 树脂吸附焓变 ΔH 的计算

焓是状态函数, 通过计算 ΔH 的大小可以推知吸附是吸热过程还是放热过程。 ΔH 可根据 Clausius-Clapeyron(克劳修斯-克拉贝龙)方程^[3]进行计算:

$$\ln C_e = \Delta H/RT + K$$

注： C_e 是吸附量为 Q_e 时的平衡浓度， T 为热力学温度(K)， R 为理想气体常数 (8.314 J/mol·K)， ΔH 为等量吸附焓 (kJ/mol)， K 为常数。

根据图2中不同温度下的吸附等温线做不同吸附量时的吸附等量线 ($\ln C_e - 1/T$ 关系图)，结果见图4和表2所示：

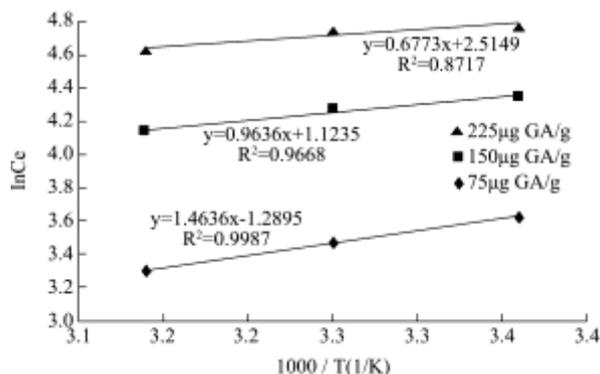


图4 $\ln C_e$ 与 $1/T$ 的线性关系图

Fig.4 The linear relationship between $\ln C_e$ and $1/T$

表2 D301 树脂对沙苑子酚类物质的吸附热力学参数

Table 2 Thermodynamic parameters for the adsorption of D301 resin on phenols

Q_e ($\mu\text{g GA/g}$)	ΔH (kJ/mol)	ΔG (kJ/mol)			ΔS (J/mol·K)		
		298K	308K	318K	298K	308K	318K
75	12.168	-2.592	-2.965	-3.181	49.530	49.133	48.267
150	8.011	-2.592	-2.965	-3.181	35.582	35.637	35.196
225	5.631	-2.592	-2.965	-3.181	27.594	27.909	27.711

由表2数据可以看出， $\Delta H > 0$ ，表明D301树脂对沙苑子甲醇提取物中酚类的吸附过程为吸热反应，升温有利于吸附，同时吸附焓随着吸附量的增加逐渐降低，这可能与已吸附分子偶极矩的存在以及树脂表面吸附中心的能量不同有关。一般来说，吸附焓的大小取决于溶质吸附热和溶剂脱附热之间的差值^[8]。

从本质上讲，树脂的吸附是一个放热过程，但由于D301树脂要吸附酚类提取物就必须先解吸很多结构远比自己小的水分子，因此导致吸附过程所放出的热量小于解吸过程所需要的热，从而使整个过程表现为吸热。而且吸附焓(5 kJ/mol~12 kJ/mol)接近氢键的键能范围(8 kJ/mol~50 kJ/mol)之内^[6]，因此可以判断D301树脂对沙苑子甲醇提取物中酚类的吸附是通过氢键作用进行的。

2.3.2 D301 树脂吸附自由能 ΔG 的计算

ΔG 的计算可按 Garcia-Delgado, et al.^[9]提出的方程并结合适用于本吸附体系的弗伦德利希(Freundlich)吸附等温方程式所导出的相关参数进行：

$$\Delta G = -nRT$$

式中： n 为Freundlich方程指数(数据见表1)， T 为热

力学温度 (K)， R 为理想气体常数 (8.314 J/mol·K)。计算结果见表2。

由表2结果可知 $\Delta G < 0$ ，说明吸附过程为自发的不可逆过程，而且随着温度的升高， ΔG 的绝对值越大、吸附过程的自发趋势也越大。

2.3.3 D301 树脂吸附熵变 ΔS 的计算

ΔS 可按 Gibbs-Helmholtz(吉布斯-亥姆霍兹)方程^[9]计算，结果见表2。

$$\Delta S = (\Delta H - \Delta G) / T$$

由表2结果可知 $\Delta S > 0$ ，说明吸附过程固相/液相界面上分子运动更为混乱，可能原因是吸附酚类物质的同时又有大量紧密有序排列的水分子被解吸下来，从而造成体系整体混乱导致熵增；同时随着温度升高吸附熵增呈先增后减趋势，说明在实验条件下35℃更有利于吸附。

2.4 D301 树脂对沙苑子酚类物质的动态吸附研究

2.4.1 乙醇浓度对 D301 树脂解吸效果的影响

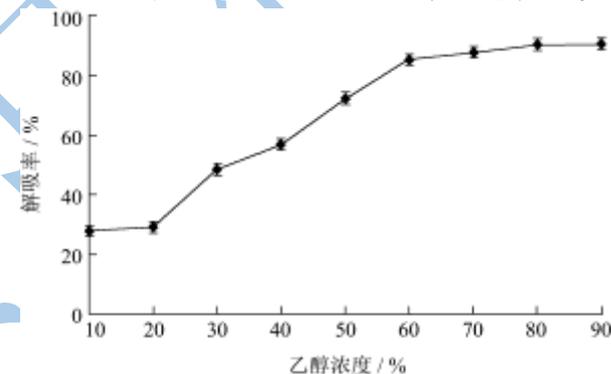


图5 乙醇浓度对 D301 树脂解吸率的影响

Fig.5 The relationship between ethanol concentration and De-adsorption ratio of D301 resin

由图5可知随着乙醇浓度的增加，洗脱率逐步提高，即洗脱液中酚类的含量不断增加，乙醇浓度超过70%后洗脱率增加并不显著，所以本研究中用70%的乙醇作为洗脱液。

2.4.2 沙苑子酚类物质上样浓度对 D301 树脂吸附效果的影响

由图6中各浓度提取物上样曲线可知，上样浓度越高流出物的浓度达到平衡越快，即在实验范围内高浓度有利于吸附，能使树脂较快达到吸附平衡，流出液在第30管(每管20.00 mL)左右时即基本达到平衡。沙苑子甲醇提取物3个不同浓度溶液 (13.5 mg/mL、5.8 mg/mL和2.7 mg/mL) 中初始总酚和最后一管流出液中总酚含量分别为：70 $\mu\text{g GA/mL}$ 、88 $\mu\text{g GA/mL}$ 、92 $\mu\text{g GA/mL}$ 和44 $\mu\text{g GA/mL}$ 、71 $\mu\text{g GA/mL}$ 、91 $\mu\text{g GA/mL}$ ，即在实验条件下高浓度上柱液已经使D301树脂柱达到

了吸附平衡。因此,为使吸附尽快达到平衡可选用提取物的上样浓度在13.5 mg/mL左右即可。

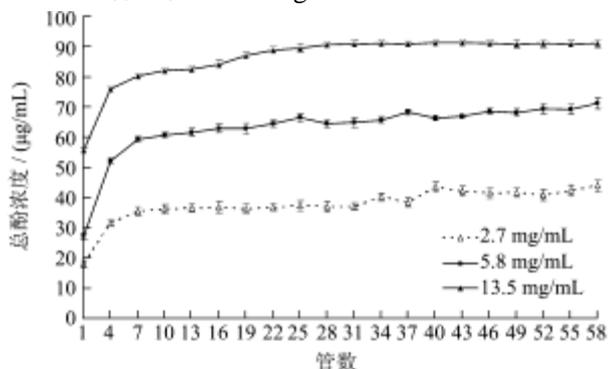


图6 沙苑子酚类物质不同上样浓度对 D301 树脂吸附效果的影响

Fig.6 The effect of methanol extracts concentrations on the adsorption of D301 resin

2.4.3 沙苑子酚类物质上样速度对 D301 树脂吸附效果的影响

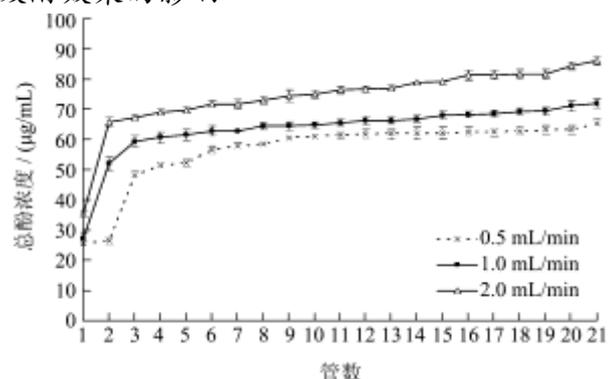


图7 沙苑子酚类物质不同上样流速对 D301 树脂吸附效果的影响

Fig.7 The effect of methanol extracts flows on the adsorption of D301 resin

由图7可知,在实验选定参数条件下上样液流速越大, D301树脂达到吸附平衡越快(即流出液中总酚浓度达到或接近上柱前溶液的总酚含量,沙苑子甲醇提取物溶液最初总酚含量为87 µg GA/mL);当上样液流速为2.0 mL/min时,上样体积为400 mL左右(每管20×20.00 mL)即可使D301树脂基本达到吸附平衡。

2.5 所选 D301 树脂对沙苑子酚类物质的纯化效果

由图8可知,用一定浓度沙苑子甲醇提取物以2.0 mL/min上D301树脂柱后,在实验条件下,流出液在第90管左右时总酚浓度已接近初始未上柱时的浓度,表明D301树脂已基本达到吸附平衡,此时停止上样。然后用水洗上述经吸附平衡的D301树脂至洗脱液接近澄清、无色,再用70%乙醇洗脱并测定洗脱液中总酚浓度,在洗脱液接到35管时停止洗脱(见图9),合并洗脱液并

将其浓缩、冷冻干燥,称重并计算经纯化后提取物中酚类的纯度为34.3%,是纯化前10.2%的近3.4倍。

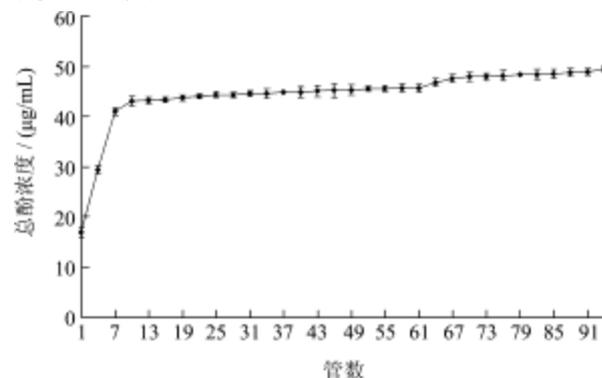


图8 D301 树脂对沙苑子酚类物质的吸附图

Fig.8 The adsorption effect of D301 resin on the phenols in methanol extracts

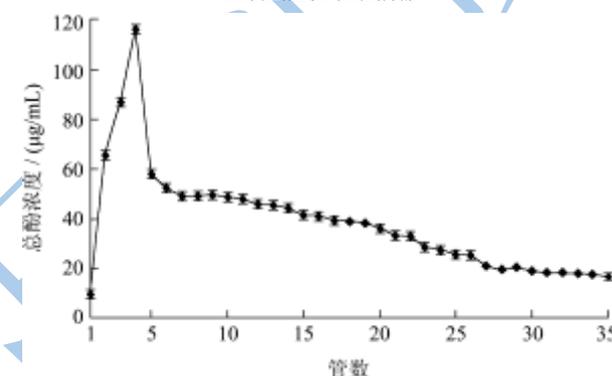


图9 D301 树脂对沙苑子酚类物质的解吸图

Fig.9 De-adsorption of D301 resin on the phenols in methanol extracts

3 结论

3.1 静态吸附研究表明: D301树脂对沙苑子酚类物质的吸附是吸热过程;吸附过程中 $\Delta H > 0$, $\Delta G < 0$, $\Delta S > 0$,具有物理吸附特性的优惠吸附类型;吸附参数能用 Freundlich 方程较好拟和。

3.2 动态吸附研究表明:用70%的乙醇作为洗脱剂即可获得较高的解吸率;在实验条件下,上样浓度在13.5 mg/mL左右、流速为2.0 mL/min时有利于吸附,能使吸附尽快达到平衡。纯化研究表明:经D301树脂处理后,粗提取物中总酚含量由10.2%提高到34.3%。综合以上研究结果表明,可以用D301树脂对沙苑子酚类物质进行较好的纯化。

参考文献

[1] 张清安,范学辉,张志琪,等.沙苑子提取物中多酚含量的测定[J].食品科学,2010,31(14):178-181
Zhang Q A, Fan X H, Zhang Z Q, et al. Study on the Phenolic Determination of Extracts from Semen Astragali Complanati

- [J]. Food Science, 2010, 31(14): 178-181
- [2] 何炳林,黄文强.离子交换与吸附树脂[M].上海:上海科技教育出版社,1995
- He B L, Huang W Q. Ion Exchange and Adsorption Resin [M]. Shanghai: Shanghai Science and Technology Press, 1995
- [3] 傅献彩.物理化学(第五版)[M].北京:高等教育出版社,2006
- Fu X C. Physical Chemistry (Fifth Edition) [M]. Beijing: Higher Education Press, 2006
- [4] 王全喜,陈孟林,何星存,等.D301树脂对活性深蓝 K-R 的吸附性能[J].化学研究,2006,17(2):60-64.
- Wang Q X, Chen M L, He X C, et al. Adsorption Behavior of D301 Resin for Reactive Deep Blue K-R [J]. Chemical Research, 2006, 17(2): 60-64
- [5] 李晓弢,潘丙才,孟凡伟,等.氯酚在D301树脂上吸附机理的研究[J].离子交换与吸附,2005,21(3):209-215.
- Li X T, Pan B C, Meng F W, et al. Study of Sorption Mechanism of o-Chlorophenol and p-Chlorophenol onto D301 [J]. Ion Exchange and Adsorption, 2005, 21(3): 209-215
- [6] 黄贱苟,徐满才,李海涛,等.D301树脂对酚类的吸附热力学研究[J].离子交换与吸附,2003,19(1):37-42
- Huang J G, Xu M C, Li H T, et al. A Thermodynamic Study on Adsorption of Phenols onto D301 Resin [J]. Ion Exchange and Adsorption, 2003, 19(1): 37-42
- [7] Jiang Z M, Li A M, Cai J G, et al. Adsorption of Phenolic Compounds from Aqueous Solutions by Aminated Hypercrosslinked Polymers [J]. Journal of Environmental Sciences, 2007, 19: 135-140.
- [8] 袁彦超,陈丙稔,王瑞香,等.新型交联壳聚糖树脂的制备及其对苯甲酸的吸附行为研究[J].化学学报,2004,62(8): 842-846
- Yuan Y C, Chen B R, Wang R X, et al. Studies on Preparation of the Novel Crosslinked Chitosan Resin and Adsorption of Benzoic Acid [J]. Acta Chimica Sinica, 2004, 62(8): 842-846
- [9] Garcia-Delgado R A, Cotoruelo-Minguez L M, Rodriguez J J. Equilibrium Study of Single-Solute Adsorption of Anionic Surfactants with Polymeric XDA Resins [J]. Separation Science Technology, 1992, 27(7): 975-987