

大孔吸附树脂对柚皮甙的吸附分离

董朝青^{1,2}, 蒋新宇¹, 周春山¹

(1. 中南大学 化学化工学院, 湖南 长沙, 410083;
2. 上海交通大学 化学化工学院, 上海, 200240)

摘要:通过比较 5 种吸附树脂对柚皮甙的吸附能力, 选择了对柚皮甙吸附能力较强, 且容易洗脱的吸附树脂 X-5, 实现了柚皮甙的吸附分离。研究了提取液浓度、pH 值、流速等因素对柚皮甙在该树脂上吸附的影响, 同时考察了解吸时洗脱剂浓度、pH 值、流速等因素对柚皮甙在吸附树脂上解吸的影响。研究结果表明:柚皮甙在 X-5 大孔吸附树脂的吸附行为可以用 Langmuir 方程进行描述;当提取液质量浓度为 2.7 g/L 时,树脂具有最大饱和吸附容量 32.6 mg/g;pH 值对其吸附影响较弱;当每小时通过的溶剂体积为树脂体积的 2 倍时,动态吸附时动态饱和吸附容量为 23.8 mg/g;pH 约为 10、体积分数为 60% 的乙醇水溶液为最佳洗脱剂;当每小时通过的洗脱剂体积为树脂体积的 1~2 倍时,洗脱率可达 85% 以上。

关键词:柚皮甙; 大孔吸附树脂; 吸附; 解吸

中图分类号:O647.3

文献标识码:A

文章编号:1672-7207(2005)01-0082-05

Adsorption and Separation of Naringin with Macroporous Resin

DONG Chao-qing^{1,2}, JIANG Xin-yu¹, ZHOU Chun-shan¹

(1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Central South University, Changsha 410083, China;
2. School of Chemistry and Chemical Engineering, Shanghai Jiaotong University, Shanghai 200240, China)

Abstract:X-5 resin, which has higher adsorption capacity and easier desorption, was selected from five kinds of macroporous resins. Effects of the concentration, pH value and flow velocity of naringin on the adsorption were studied. Meanwhile, these factors on the desorption were also evaluated. The results show that the adsorption isotherm can be described with the Langmuir equation. The static maximum adsorption capacity for naringin is 32.6 mg/g when the concentration is 2.7 g/L. The dynamic adsorption capacity for naringin is 23.8 mg/g when the flow velocity is 2 times of resins volume per hour. The optimal eluting solvent is 60% (volume fraction) ethanol-water solution with pH value of 10. The desorption rate overpasses 85% when the flow velocity is 1-2 times of resins volume per hour.

Key words:naringin; macroporous resin; adsorption; desorption

柚子为芸香科植物柚树的成熟果实。近年来国内柚子产量逐年增加,急需采用现代化工技术对柚子进行深加工,以提高柚子附加值。柚皮甙为柚子皮中主要的黄酮成分,具有抗氧化作用,可以作为生产天然抗氧化剂的原料^[1]。柚皮甙还具有多种生物活性和药理作用,如消炎,降低血液粘度,减少血脂

和血栓的形成。湖南江永香柚皮中柚皮甙含量较高,具有良好的工业开发前景。采用大孔吸附树脂吸附分离植物中有效活性成分,是近年来发展较快的一种高效提取分离技术^[2-8]。在此,作者采用大孔吸附树脂法对柚皮甙提取液中的柚皮甙进行分离纯化研究。

收稿日期:2004-05-12

基金项目:湖南省科技厅重点攻关项目(00NKY1010)

作者简介:董朝青(1980-),男,浙江金华人,博士研究生,从事天然植物有效成分的提取与分离研究

论文联系人:周春山,男,教授;电话:0731-8879672(O);E-mail: X-hgs@mail.csu.edu.cn

1 实验

1.1 试剂与仪器

1.1.1 试剂

试剂为:甲醇、乙醇、丙酮、乙酸、氨水等,均为分析纯;二次蒸馏水;S-8, AB-8, X-5, D4020 树脂(其物理结构参数见表1);柚皮甙标准品,购自中国药品生物制品检定所,纯度为98%。

1.1.2 仪器

仪器为:BT8100 高效液相色谱仪;BT8200 紫外检测器;Dynamic 混合器;C-R6A 积分仪;电子天平;756MCuv/vis 分光光度计;PHS-3C 精密 pH 计;蠕动泵;C₁₈ 反相色谱柱(其高×内径为 250 mm×4.6 mm,填料粒径为 5 μm)。

表1 吸附树脂的物理结构参数

Table 1 Physical parameters of macroporous resins

树脂	极性	粒径/mm	比表面积/ (m ² ·g ⁻¹)	平均孔径/ nm	孔容/ (mL·g ⁻¹)
S-8	极性	0.30~1.25	100~120	280~300	0.78~0.82
AB-8	弱极性	0.30~1.25	480~520	130~140	0.73~0.77
X-5	非极性	0.30~1.25	500~600	290~300	1.20~1.24
D4020	非极性	0.30~1.20	540~580	100~105	2.88~2.92

1.2 分析方法

1.2.1 色谱条件

采用高效液相色谱(HPLC)外标法检测,样品溶液经一次性滤膜过滤。色谱条件^[9]:色谱柱为 μ-Bondapak C₁₈ 柱;流动相为甲醇-乙酸-水(体积比为 38:0.5:62);流速为 0.8 mL/min;检测波长为 283 nm;柱温为 25 ℃。

1.2.2 标准曲线的测定

称取 2.500 mg 柚皮甙,用甲醇溶解并定容至 10 mL,配成质量浓度为 0.250 g/L 的柚皮甙标准溶液。再稀释成一系列不同浓度的溶液用 HPLC 法测定。采用最小二乘法建立线性回归方程。回归方程为:

$$A = 4829.97\rho - 50193.4, r = 0.9999.$$

其中: ρ 为柚皮甙标准溶液的质量浓度; A 为峰面积; r 为线性相关系数。柚皮甙溶液质量浓度在 20~60 mg/L 范围内与峰面积 A 呈良好的线性关系。

1.3 树脂的处理及实验

1.3.1 树脂的预处理

将用乙醇浸泡溶胀后的树脂用乙醇淋洗,直至流出液加适量水不呈白色浑浊现象为止,然后用蒸馏水洗净乙醇。用体积分数为 5% 的 HCl 溶液淋洗树脂,用蒸馏水淋洗至中性。用质量分数为 2% 的

NaOH 溶液淋洗树脂,再用蒸馏水洗至中性。用乙醇浸泡待用。

1.3.2 树脂的静态吸附实验

分别称取不同树脂于 120 mL 分液漏斗中,加入 50 mL 柚皮甙提取液振荡 3 h,然后取其过滤清液测定其平衡浓度 ρ_e ,计算树脂的单位饱和吸附容量 q 和吸附率 E 。

$$q = \frac{(\rho_0 - \rho_e) \times V}{m}; \quad (1)$$

$$E = \frac{\rho_0 - \rho_e}{\rho_0} \times 100\%. \quad (2)$$

其中: q 为树脂的单位饱和吸附容量,mg/g; ρ_0 为柚皮甙提取液浓度,g/L; ρ_e 为柚皮甙的平衡浓度,g/L; m 为树脂质量,g。

1.3.3 树脂的静态洗脱实验

分别称取已吸附饱和的树脂(吸附量已知)于 120 mL 分液漏斗中,加入 50 mL 洗脱液振荡 3 h,然后取其过滤清液测定其平衡浓度 ρ_e ,计算洗脱率 D 。

$$D = \frac{\rho_e \times V}{Q} \times 100\%. \quad (3)$$

其中: V 为溶液体积,mL; Q 为树脂吸附量,mg。

1.3.4 树脂的动态吸附实验

在玻璃层析柱中,采用常规湿法装填大孔吸附树脂柱,柱高与内径之比为 10:1,柱体积为 45 mL,采用蠕动泵控制流速,收集流出液,测定不同流出体积下的柚皮甙浓度 ρ 。

1.3.5 树脂的动态洗脱实验

在固定流速下动态吸附饱和树脂,测定其吸附量。然后,用蠕动泵控制不同流速,用洗脱液洗脱,收集流出液。测定不同流出体积下的柚皮甙浓度 ρ 。

2 结果与分析

2.1 不同树脂饱和吸附容量和吸附率比较

分别称取 2.000g(湿重)经预处理的 S-8, AB-8, X-5, 聚酰胺和 D4020 树脂于 120 mL 分液漏斗中,加入 50 mL 柚皮甙提取液,在室温(25 ℃)置于振荡器上振荡 3 h,然后取其过滤清液用 HPLC 检测其浓度 ρ_e ,计算树脂的单位饱和吸附容量 q 和吸附率 E ,结果如表 2 所示。

表2 不同类型树脂对柚皮甙的吸附能力

Table 2 Adsorption properties of naringin in different resins

树脂	吸附量/(g·L ⁻¹)	吸附率/%
S-8	21.54	75.98
AB-8	18.34	64.69
X-5	32.35	82.36
聚酰胺	8.31	29.31
D4020	15.74	55.52

由表 2 可知, X-5 树脂对柚皮甙的饱和吸附量最高。

2.2 不同树脂静态洗脱实验

分别称取 2.000 g(湿重)已吸附饱和的不同树脂(已知柚皮甙吸附量)置于 120 mL 的分液漏斗中, 分别加入 50 mL 水、甲醇、乙醇、丙酮, 振荡 2 h 进行静态洗脱, 用 HPLC 测定洗脱液中柚皮甙浓度 ρ_e , 计算洗脱率 D , 结果如表 3 所示。

表 3 不同洗脱剂时柚皮甙的洗脱率 D

Table 3 Desorption rate of naringin with different eluting solvents $D/\%$

树脂	洗脱剂			
	水	甲醇	乙醇	丙酮
S-8	1.56	85.81	66.83	68.17
AB-8	8.57	76.21	75.59	80.32
X-5	0.67	93.48	88.33	97.80
聚酰胺	48.85	93.26	91.77	95.32
D4020	10.21	72.84	59.37	75.54

由表 3 可知, 蒸馏水对大孔吸附树脂 S-8, AB-8 和 X-5 上的柚皮甙洗脱率比较低, 可以作为洗脱糖等杂质的洗脱剂。吸附在 X-5 的柚皮甙比较容易洗脱, 当选用 X-5 作为吸附柚皮甙的树脂时, 甲醇、乙醇和丙酮对 X-5 上柚皮甙洗脱率都比较高, 考虑到甲醇和丙酮对人体有毒害作用, 故选用乙醇作为洗脱剂。

2.3 吸附等温线的测定

称取 2.000 g(湿重) X-5 树脂于 120 mL 分液漏斗中, 加入 50 mL 不同浓度的柚皮甙提取液, 在室温下置于振荡器上振荡 3 h, 然后取其过滤清液测定柚皮甙浓度, 计算树脂在不同浓度下的平衡吸附量, 并对吸附平衡数据采用 Langmuir 和 Freundlich 方程进行线性拟合^[3]。结果表明, Langmuir 方程的相关系数较高, 能很好地描述柚皮甙在 X-5 树脂上的吸附平衡行为, 其吸附等温线如图 1 所示。

Langmuir 方程为:

$$\rho_e/q = 34.23911\rho_e - 45.82057, r = 0.9987;$$

Freundlich 方程为:

$$\lg q = 2.33586 \lg \rho_e - 0.99916, r = 0.9771.$$

2.4 提取液参数对 X-5 树脂吸附的影响

2.4.1 提取液质量浓度对树脂吸附的影响

分别称取 2.000 g(湿重)树脂于 120 mL 分液漏斗中, 加入 50 mL 不同浓度的柚皮甙提取液, 在室温下置于振荡器上振荡 3 h, 然后取其过滤清液测定柚皮甙浓度 ρ_e , 计算吸附量 q 和吸附率 E , 结果如图 2 所示。

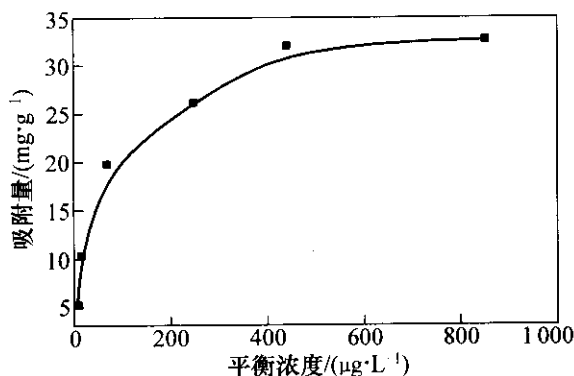
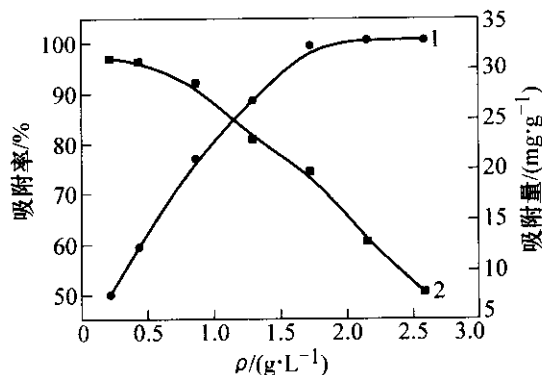


图 1 吸附等温线

Fig. 1 Absorption isotherms curve of naringin in X-5 resin



1—吸附量; 2—吸附率

图 2 提取液质量浓度 ρ 对树脂吸附的影响

Fig. 2 Influence of concentration on adsorption of naringin in X-5 resin

由图 2 可知, 当柚皮甙质量浓度小于 2.7 g/L 时, X-5 树脂吸附容量随着提取液质量浓度的增加而增加; 当柚皮甙质量浓度大于 2.7 g/L 时 X-5 树脂吸附容量达到平衡, 柚皮甙质量浓度为 2.7 g/L 时单位饱和吸附容量为 32.6 mg/g。显然, 在大孔吸附树脂中各吸附点以范德华力与游离分子相结合, 由于吸附树脂的比表面积有限, 吸附点有限; 随着浓度增大, 各吸附点逐渐被柚皮甙和杂质分子占据, 树脂吸附容量逐渐趋向平衡。吸附率则随着提取液质量浓度的增加, 逐渐下降。

2.4.2 提取液 pH 值对树脂吸附的影响

分别称取 2.000 g(湿重)树脂于 120 mL 分液漏斗中, 加入 50 mL 不同 pH 值的柚皮甙提取液, 在室温下置于振荡器上振荡 3 h, 然后取其过滤液测定柚皮甙质量浓度 ρ_e , 计算吸附率 E , 结果如图 3 所示。

由图 3 可知, 柚皮甙在树脂上吸附受酸度影响

相对较小。这可能与 X-5 树脂是大孔吸附树脂,吸附点一般以范德华力与分子基团相结合的性质有关,而吸附基团不一定为羟基。

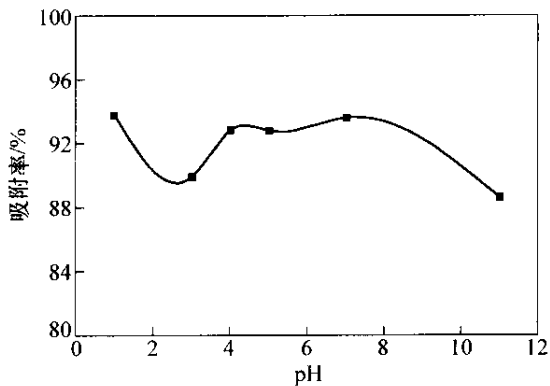


图 3 提取液 pH 值对树脂吸附的影响

Fig. 3 Influence of pH value on adsorption of naringin in X-5 resin

2.5 X-5 树脂静态洗脱实验

2.5.1 乙醇溶液体积分数对柚皮甙洗脱率的影响

分别称取 2.000 g(湿重)树脂于 120 mL 分液漏斗中,加入 50 mL 柚皮甙提取液,在室温下置于振荡器上振荡 3 h,然后过滤,取滤液测定柚皮甙质量浓度,计算吸附量。在分液漏斗中加入 50 mL 不同体积分数的乙醇溶液振荡 3 h,然后过滤,取滤液测定柚皮甙质量浓度,计算洗脱率 D ,结果如图 4 所示。

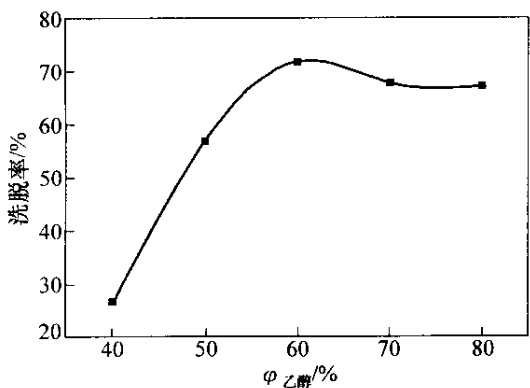


图 4 乙醇体积分数对柚皮甙洗脱率的影响

Fig. 4 Influence of volume fraction of ethanol on desorption rate of naringin from X-5 resin

由图 4 可知,乙醇的体积分数对柚皮甙的洗脱有较大影响,在一定范围内随着乙醇体积分数增加,柚皮甙的洗脱率增大。60%乙醇水溶液对柚皮甙的洗脱效果最好。这种结果与柚皮甙弱极性结构有关,随着洗脱液极性减弱,对柚

皮甙洗脱能力增强。

2.5.2 乙醇溶液 pH 值对柚皮甙洗脱率的影响

分别称取 2.000 g(湿重)树脂各于 120 mL 分液漏斗中,加入 50 mL 柚皮甙提取液,在室温下置于振荡器上振荡 3 h,然后过滤,取滤液测定柚皮甙浓度,计算吸附量。在分液漏斗中加入 50 mL 不同 pH 值的 60%乙醇溶液振荡 3 h,然后过滤,取滤液测定柚皮甙质量浓度,计算洗脱率 D ,结果如图 5 所示。

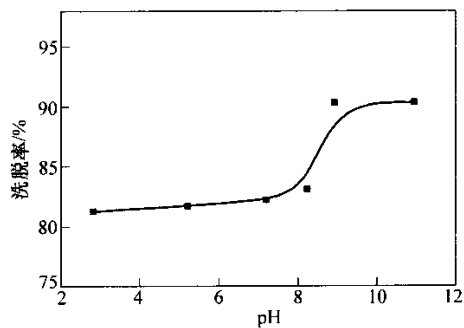


图 5 乙醇 pH 值对柚皮甙洗脱率的影响

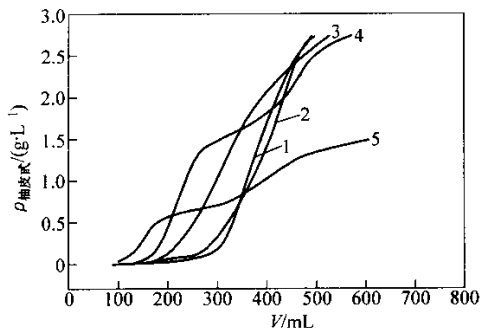
Fig. 5 Influence of pH value of ethanol on desorption rate of naringin from X-5 resin

由图 5 可知,乙醇水溶液的酸度对柚皮甙的洗脱有一定影响。酸度从 pH=2 变化到 pH=12 过程中洗脱效果有所增强,但变化幅度相对较小。因此,可以认为 X-5 树脂对柚皮甙基团吸附是非选择性的,部分吸附点与酚羟基结合,而对洗脱液酸度变化不敏感。

2.6 X-5 树脂动态吸附和洗脱实验

2.6.1 不同流速下的吸附透过曲线

用质量浓度约为 2.7 g/L 柚皮甙提取液进行树脂的动态吸附实验,采用蠕动泵控制每小时通过的洗脱剂体积分别为树脂体积的 1.0,2.0,3.0,4.0 和 5.6 倍数,收集流出液,测定不同流出体积下的柚皮甙质量浓度 ρ ,结果如图 6 所示。



$V_{\text{洗脱剂}} : V_{\text{树脂}} : 1-1.0; 2-2.0; 3-3.0; 4-4.0; 5-5.6$

图 6 不同流速下的吸附透过曲线

Fig. 6 Adsorption curve with different flow velocities

由图 6 可知,流速对柚皮甙在树脂上的吸附有很大影响。在洗脱剂体积为树脂体积的 1~2 倍时,吸附效果比较高,其动态吸附容量约为 23.8 mg/g。由于柚皮甙置换树脂吸附点溶剂并达到平衡需要一定时间,随着流速的增大,达到吸附平衡时间增长,使泄漏体积减小和树脂的饱和和吸附容量下降,导致树脂的吸附利用率下降。

2.6.2 流速对洗脱率的影响

在固定流速下动态吸附饱和树脂,合并泄漏液,测定柚皮甙浓度,计算其吸附量。然后用 pH=10 的 60%乙醇溶液为洗脱剂,控制洗脱剂体积分别为树脂体积的 1.0、2.0、3.0、4.0 和 6.0 倍进行洗脱,收集流出液,测定不同流出液体积下的柚皮甙质量浓度 ρ 。当柚皮甙质量浓度小于 60 mg/L 时洗脱结束,合并洗脱液测定柚皮甙质量浓度,计算洗脱率 D ,结果如图 7 所示。

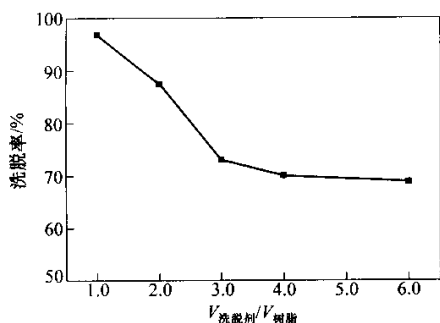


图 7 不同流速时的洗脱率曲线

Fig. 7 Curve of desorption rate with different flow velocities

由图 7 可知,流速对树脂上柚皮甙的洗脱率有较大影响。流速越大,柚皮甙洗脱率越低,当每小时洗脱剂体积为树脂体积的 1~2 倍时,其洗脱率较高。

3 结 论

a. X-5 大孔吸附树脂具有较大的孔径和比表面积,对柚皮甙具有良好的分离性能。

b. 柚皮甙在 X-5 大孔吸附树脂的吸附可以用 Langmuir 方程进行描述。

c. X-5 大孔吸附树脂的静态饱和和吸附量约为 32.6 mg/g,动态吸附容量约为 23.8 mg/g。

d. pH 约为 10 的 60%乙醇水溶液为最佳洗脱剂,当每小时通过的洗脱剂体积为树脂体积的 1~2 倍时洗脱率较高。

参考文献:

[1] 杨洋,余炼. 柚皮黄酮的提取工艺及其含量测定[J]. 广西轻工业, 2001, (4): 47-50.

YANG Yang, YU Lian. Study on Extraction Technology of Flavonoid from Pomelo Peel and Determination [J]. Guangxi Light Industry, 2001, (4): 47-50.

[2] 康强胜,李洪林,龚复俊,等. 大孔吸附树脂吸附分离紫草色素的研究[J]. 武汉植物学研究, 2002, 20(6): 463-466.

KANG Qiang-Sheng, LI Hong-Lin, GONG Fu-Jun, et al. Study on Adsorption of Skikonin Derivatives with Macroporous Resin [J]. Journal of Wuhan Botanical Research, 2002, 20(6): 463-466.

[3] 李剑君,李稳宏,高新,等. AB-8 型大孔吸附树脂吸附葛根素过程的研究[J]. 西安交通大学学报, 2000, 34(4): 78-81.

LI Jian-jun, LI Wen-hong, GAO Xin, et al. Adsorption Process of Puerarin with Macropore Resin [J]. Journal of Xi'an Jiaotong University, 2000, 34(4): 78-81.

[4] 严赞开,王朝晖,徐小万,等. 桔皮中提取橙皮甙的优化工艺[J]. 食品工业科技, 1999, 20(6): 33-34.

YAN Zan-kai, WANG Chao-hui, XU Xiao-wan, et al. The Optimum Study on the Process of Hesperidin Extraction from Orange Peel [J]. Science and Technology of Food Industry, 1999, 20(6): 33-34.

[5] 吴厚玖,焦必林,王华,等. 几种树脂对柚苷的吸附作用研究[J]. 食品与发酵工业, 1997, 23(4): 37-40.

WU Hou-jiu, JIAO Bi-lin, WANG Hua, et al. Study on the Sorption of Naringin by Resins [J]. Food and Fermentation Industries, 1997, 23(4): 37-40.

[6] 范云鸽,张秀莉,史作清,等. 大孔吸附树脂提取穿心莲总内酯的研究[J]. 离子交换与吸附, 2002, 18(1): 30-35.

FAN Yun-ge, ZHANG Xiu-li, SHI Zuo-qing, et al. Extraction and Purification of the Total Lactones in Adrographis Paniculate Using Macroporous Adsorptive Resins [J]. Ion Exchange and Adsorption, 2002, 18(1): 30-35.

[7] 张宏,张新申,刘卫国,等. 几种树脂对西红花糖苷的吸附性能的研究[J]. 离子交换与吸附, 2002, 18(4): 302-309.

ZHANG Hong, ZHANG Xin-shen, LIU Wei-guo, et al. Study on Adsorption of Saffron with Four Polymeric Adsorbents [J]. Ion Exchange and Adsorption, 2002, 18(4): 302-309.

[8] 田成旺,秦学功,高瑞昶,等. DF01 大孔树脂吸附苦参碱过程的研究[J]. 离子交换与吸附, 2002, 18(5): 406-411.

TIAN Cheng-wang, QIN Xue-gong, GAO Rui-chang, et al. Study on Adsorption Process of Matrine with DF01 Macroporous Resin [J]. Ion Exchange and Adsorption, 2002, 18(5): 406-411.

[9] PIERRE M, EMILE M G, ALAIN A, et al. Simultaneous Separation of Flavanone Glycosides and Polymethoxylated Flavanones in Citrus Juices Using Liquid Chromatography [J]. Journal of Chromatography A, 1998, 800(2): 171-179.