

文章编号 :1009-038X(2003)01-0082-04

大孔吸附树脂对大豆异黄酮的吸附与洗脱性能

冯建光, 谷文英

(江南大学 食品学院 江苏 无锡 214036)

摘 要 :研究了几种大孔吸附树脂对母液中大豆异黄酮的吸附与洗脱性能,从中筛选出了 D4020 树脂,对母液中的大豆异黄酮进行了纯化,纯化后产品的纯度可达 40% 以上,能够满足市场的要求。

关键词 :大孔吸附树脂 ;大豆 ;异黄酮

中图分类号 :S 565.1

文献标识码 :A

The Adsorption and Desorption Properties of Macroporous Resins for Soybean Isoflavone

FENG Jian-guang, GU Wen-ying

(School of Food Science and Technology, Southern Yangtze University, Wuxi 214036, China)

Abstract : The properties of static and dynamic adsorption and desorption of macroporous resin for soybean isoflavone were investigated. The D4020 resin was selected to purify soybean isoflavones in solutions. The purity of the product is over 40% and can satisfy the market requirements.

Key words : macroporous resin ; soy ; isoflavone

大豆异黄酮(soybean isoflavone)是一类具有特殊功效的多酚类化合物,主要包括染料木素(genistein)、大豆黄素(daidzein)和黄豆黄素(glycitein)及其 7-O-葡萄糖苷。大豆异黄酮具有改善妇女更年期综合症、预防心血管疾病、防止骨质疏松及抑制癌细胞生长等作用^[1-2]。大孔吸附树脂作为一种新型吸附剂,广泛应用于中草药水提液中分离天然产物和初步发酵液中分离发酵产物^[3-5]。对于从大豆提取液中分离异黄酮,国外已有报道。作者对国产大孔吸附树脂在大豆异黄酮的吸附与洗脱性能方面进行了研究,初步了解了大孔吸附树脂对大豆异黄酮的吸附与洗脱特性,并从中筛选出合适的吸附树脂,用以分离纯化大豆异黄酮。

1 材料与方法

1.1 材料

提取液 :用体积分数 70% 的乙醇溶液从大豆豆粕中提取大豆异黄酮,提取液经浓缩去除乙醇后得到 ;母液 :将提取液经过树脂初步纯化后得到 ;大孔吸附树脂 :具体型号及物理结构参数见表 1。

1.2 仪器

UV-754 紫外分光光度计 :上海分析仪器厂产品 ;HZS-H 恒温振荡水浴 :哈尔滨市东联电子技术开发有限公司产品 ;403 型电热真空干燥箱 :天津实验仪器厂产品 ;R-201 旋转蒸发器 :上海申科机械研究所产品 ;SHB-Ⅲ 水环真空泵 :郑州长城科工贸有限公司产品。

收稿日期 :2002-09-18 ; 修回日期 :2002-10-22。

作者简介 :冯建光(1973-)男,湖南湘阴人,食品科学与工程硕士研究生。

万方数据

表 1 吸附树脂的型号及物理结构参数

Tab.1 Physical properties and types of macroporous resins					
型号	粒径/ mm	比表面积/ (m ² /g)	平均孔径/ nm	外观	极性
NKA-9	0.6 ~ 0.8	870	17	乳白 小球	极性
D4020	0.4 ~ 0.6	500 ~ 600	300	乳白 小球	非极性
AAS	0.4 ~ 0.6	1040	134	浅棕 小球	弱极性
D4006	0.3 ~ 1.0	400 ~ 440	65 ~ 75	乳白 小球	非极性
H-103	0.3 ~ 0.6	1000 ~ 1100	85 ~ 95	乳白 小球	非极性
AB-8	0.4 ~ 0.6	500 ~ 600	130 ~ 140	乳白 小球	非极性
S-8	0.5 ~ 0.6	600 ~ 700	—	乳黄 小球	极性
X-5	0.3 ~ 1.0	540 ~ 580	100 ~ 105	乳白 小球	非极性

1.3 大豆异黄酮的检测

紫外三波长比色法^[6].

1.4 吸附树脂的预处理

吸附树脂用工业酒精浸泡 24 h ,然后用工业酒精冲洗至洗出液加水不出现浑浊 ,再用 2 倍柱体积的 5% 的 NaOH 溶液清洗 ,最后用去离子水洗至中性 .从预处理的树脂中取少量样品于 65℃ 下真空干燥 24 h 备用 .

1.5 吸附树脂静态吸附量、吸附率和解吸率测定

分别取经预处理并干燥的大孔吸附树脂各 1.0 g 于 150 mL 的锥形瓶中 ,加入 50 mL 工业乙醇 ,浸泡 24 h 移去乙醇 ,用去离子水洗去残留的乙醇 ,吸干吸附树脂表面的水分 ,加入母液 50 mL ,于 25 ℃ 恒温水浴中 ,以 135 r/min 振摇 12 h ,测定此时溶液中异黄酮的质量浓度 ,计算异黄酮的吸附量 (q_e) 和吸附率 (E)^[7].

$$E = (\rho_0 - \rho_e) / \rho_0$$

(1)

$$q_e = \frac{ (\rho_0 - \rho_e) \times V }{ m }$$

(2)

式中 ρ_0 为溶液中异黄酮的初始质量浓度 , ρ_e 为吸附平衡后溶液中异黄酮的质量浓度 , V 为母液体积 , m 为树脂干重 .

树脂和母液振摇 12 h 后吸出母液 ,用去离子水洗涤 3 次 ,去除树脂表面残留的溶液 ,加入 50 mL 乙醇溶液 (体积分数为 65%) ,于 25 ℃ 的恒温水浴中以 135 r/min 振摇 12 h ,测定解吸液中异黄酮的质量浓度 ,按下式计算异黄酮的解吸率 .

解吸率 = 乙醇溶液中异黄酮的质量 / 树脂中异黄

酮的吸附质量

1.6 静态吸附动力学曲线的测定

实验方法同 1.5 ,以吸附树脂与母液接触时为 0 时刻 ,每隔一定时间取样 0.5 mL ,测定其中异黄酮的质量浓度 ,计算此时树脂的吸附量 .以 t 时刻溶液中异黄酮的质量浓度 ρ_e 对此时吸附树脂的吸附量 q_t 作图 ,可得吸附树脂的静态吸附动力学曲线^[7].

1.7 吸附树脂静态吸附等温线的测定

准确称取经预处理并真空干燥的树脂 400 , 800 ,1 200 ,1 600 ,2 400 ,3 200 mg 共 6 份 ,置于 150 mL 的锥形瓶中 ,加入 50 mL 母液 ,于 25 ℃ 的恒温水浴中振摇 12 h ,测定达到吸附平衡时异黄酮的质量浓度 ρ_e ,计算此时的平衡吸附量 q_e ,以 q_e 对 ρ_e 作图得该树脂的吸附等温线^[8].

1.8 实际吸附效果实验

根据以上实验结果选定 D4020 进行实际吸附效果实验 (选定依据为树脂的吸附量、解吸率) .取经预处理好的 D4020 大孔吸附树脂 ,装入 D 5.5 cm $\times$ 60 cm 的玻璃柱中 ,吸附剂装填高度为 50 cm ,以 3 倍柱体积的去离子水洗涤后通入母液 ,流量为 23.7 mL/min .当流出液中检测到大豆异黄酮存在时 ,即认为达到异黄酮的穿透点 ,停止进样 ,此时流过吸附柱母液的体积为吸附通量 .上样完毕后 ,以 3 倍柱体积的去离子水洗涤柱子 ,再用体积分数 40% 的乙醇溶液进行洗脱 ,洗脱液去除乙醇后 ,在 80 ℃ 下进行真空干燥 ,测定干物质的质量 ,计算异黄酮的纯度 .

2 结果与讨论

2.1 不同大孔吸附树脂的平衡吸附量和吸附率的比较

从表 2 可知 :各种吸附树脂对母液中异黄酮的吸附量有较大的差异 ,并且其解吸率的差异也比较明显 ,这一结果与大孔吸附树脂对豆粕提取液浓缩液中大豆异黄酮的吸附效果不一致^[9] ,主要体现在随树脂的吸附量增加 ,各个树脂的吸附量有明显的差异 .豆粕提取液和母液的组成不一样 ,在豆粕提取液中杂质比较多 ,杂质与异黄酮在树脂的表面发生竞争性吸附 ,使得树脂吸附异黄酮的比表面积减小 ,吸附量下降 ;而母液是由豆粕提取液浓缩后经树脂柱吸附再用乙醇溶液洗脱而来 ,其中的杂质 ,如蛋白质、多糖等含量大大减少 ,使得母液中异黄酮的纯度有较大的提高 ,可达 15% 左右 (豆粕提取液中异黄酮的纯度仅在 2% 左右) .由于杂质对异黄

酮的竞争性吸附影响较小,树脂的吸附量随之增加.在所选的树脂中,NKA-9,D4020,D4006,X-5 的静态吸附量较大,每克树脂都能吸附 70 mg 以上的大豆异黄酮,而且树脂的解吸率都在 90% 左右,其中又以 D4020 的吸附与洗脱效果最佳,所以选用 D4020 树脂进行实际吸附效果实验.

表 2 不同吸附树脂对大豆异黄酮的平衡吸附性质
Tab.2 Adsorption properties of different macroporous resins on soy isoflavone

树脂 型号	平衡吸附量/ (mg/g)	吸附率/ %	解吸率/ %
NKA-9	74.43	83.70	90
D4020	76.23	85.72	91
AAS	68.05	76.26	86
D4006	70.01	75.01	91
H-103	60.05	67.53	78
AB-8	69.74	78.43	88
S-8	68.77	78.46	79
X-5	72.22	81.21	90

2.2 吸附树脂的吸附动力学特征

单用吸附树脂的静态吸附量来评价其吸附性质是不够的,合适的吸附树脂除了具有较大的吸附量和解吸率外,同时还应具有较快的吸附速度,所以有必要比较它们的吸附动力学特征.

以吸附剂与母液接触的时刻为 0 时刻,每隔一定时间取样 0.5 mL,测定其中异黄酮的质量浓度. t 时刻溶液中的异黄酮的质量浓度与此时吸附树脂的表观吸附量 q_t 的关系为

$$q_t = \sum (\rho_{i-1} - \rho_i) \times V_0 - 0.5i \times m$$

其中, m 为吸附剂的干重(g).

从图 1 可见,吸附树脂对大豆异黄酮的吸附为快速平衡型,7 h 即可达到平衡,慢速吸附只有 AAS 比较明显,这可能与 AAS 的比表面积很大,难以达到吸附平衡有关.在所选的 8 种树脂中,D4020 的吸附量最大,H-103 的吸附量最小.吸附达到近平衡状态时,不同吸附树脂对大豆异黄酮吸附量的差异是比较显著的,此时 D4020 的吸附量是 H-103 吸附量的 1.4 倍.

吸附剂的结构特性和被吸附物质的性质同时决定了吸附树脂的吸附速度.大豆异黄酮糖苷的相对分子质量为 300 ~ 600,是由 $C_6-C_3-C_6$ 组成的近平面分子,所以吸附树脂对极性溶剂中的非极性或弱极性物质具有较强的吸附力.大豆异黄酮被吸附时通常不进入微球相,而是被吸附在微球相的表

面^[10,11].另外所选用的 8 种吸附树脂对母液中的大豆异黄酮苷元有较强的疏水作用力和电子云“堆叠”产生的色散力,所以吸附树脂对大豆异黄酮的吸附速度快,吸附量较大.特别是 NKA-9,D4020,D4006,X-5 等 4 种树脂对异黄酮的吸附量、吸附速度优于其它 4 种树脂,所以仅测定以上 4 种树脂的吸附等温线.

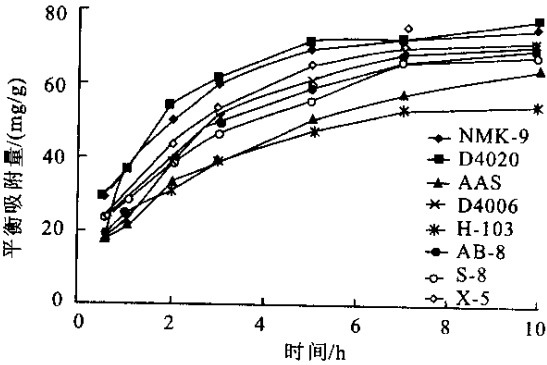


图 1 大豆异黄酮的吸附动力学曲线
Fig.1 The dynamic adsorption curve of soy isoflavone

2.3 吸附树脂对异黄酮的吸附等温线

由图 2 可知,随着溶液中大豆异黄酮平衡质量浓度的增大,树脂的吸附量增大,且逐步趋于稳定,这说明大孔吸附树脂对大豆异黄酮的吸附符合 Langmuir 模型,属于单分子层吸附^[12].

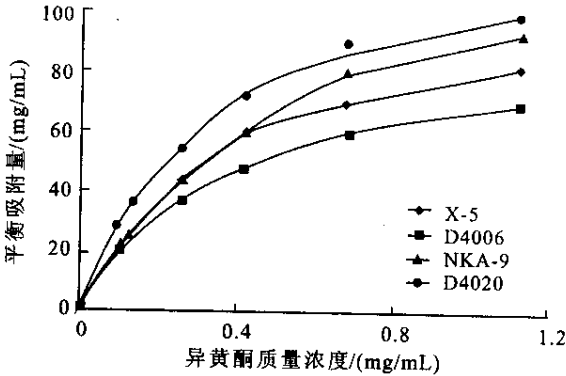


图 2 25 ℃时吸附树脂对母液中异黄酮的吸附等温线
Fig.2 The adsorption isotherm of four macroporous resins for isoflavone

2.4 D4020 吸附树脂对母液中异黄酮的实际吸附效果

表 3 为 D4020 吸附树脂的实际吸附实验结果,母液中的大豆异黄酮经 D4020 纯化后,大豆异黄酮产品的纯度由原先的 15% 左右提高到 40% 以上,提高幅度将近 3 倍,说明 D4020 树脂分离纯化的效果很好,得到的大豆异黄酮产品可直接作为保健食品或药品的原料.

表 3 D4020 的实际吸附效果

Tab.3 The adsorption effect of D4020

项 目	体积/ mL	异黄酮质量浓度/ (mg/mL)	异黄酮质量/ g	各部分所占 质量分数/%	干物质的质量浓度/ (mg/mL)	异黄酮纯度/ %
上样液	1000	19.343	19.343	100	113.8	17.0
水洗液	2120	1.712	3.628	18.76	—	—
体积分数 40% 的乙醇洗液	2580	5.217	13.458	66.58	12.541	41.6

3 结 语

它具有吸附量大、吸附解吸速度快等优点 ,对大豆异黄酮的吸附方式为单分子层吸附.母液中大豆异黄酮经 D4020 树脂纯化后 ,其纯度在 40% 以上 ,产品能够满足市场的要求.

通过树脂筛选 ,包括动静态吸附解吸实验 , D4020 树脂适合于从母液中分离纯化大豆异黄酮 ,

参考文献：

[1] Aedin Cassidy , Bryn Hanley , Rosa M. Isoflavones ,lignans and stilbenes-origins ,metabolism and potential importance to human health[J].**J Sci Food Agric** , 2000 ,80 :1044 – 1047.

[2] Stephen Barnes. Evolution of the health benefits of soy isoflavones[J].**PSEBM** ,1998 ,217 :38 – 42.

[3] 马建标 ,王利民.新型吸附树脂 S-038 对绞股蓝皂苷的吸附性能及其在绞股蓝皂苷和三七皂苷提取、纯化中的应用[J].离子交换与吸附 ,1993 ,(2) :97 – 101.

[4] 李朝兴 ,印寿根.大孔树脂对绞股蓝皂苷的吸附研究[J].离子交换与吸附 ,1994 ,(3) :203 – 207.

[5] 张红 ,章明容.大孔吸附树脂提取喜碱的研究[J].离子交换与吸附 ,1995 ,(2) :145 – 150.

[6] 董怀海.大豆异黄酮的三波长比色法测定研究[D].无锡 :江南大学 ,2002.

[7] 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.

[8] 叶振华.吸附分离过程基础[M].北京 :化学工业出版社 ,1998.

[9] 谷利伟. BX 型吸附剂对异黄酮吸附性的研究[D].无锡 :无锡轻工大学 ,2001.

[10] 钱庭宝.离子交换剂[M].天津 :天津科学技术出版社 ,1984.

[11] 钱庭宝 ,刘维林 ,李金和.吸附树脂及其应用[M].北京 :化学工业出版社 ,1990.

[12] Shi Zuoqing ,Xu Mancai. Study on the resin adsorption of polyphenolic compound[J]. **Reactive Polymers** ,2000 ,(1) :34.

(责任编辑 朱 明)