

文章编号:1671-6833(2011)02-0019-04

## 大孔树脂对大豆异黄酮的吸附性能研究

李 华, 赵振贵, 李 丹, 王红凯, 刘 娟

(郑州大学 化工与能源学院, 河南 郑州 450001)

**摘 要:**以新鲜豆渣为原料,以分离和提纯大豆异黄酮为目的,比较了 AB-8、LSA-10、LSA-20、ADS-8 等 4 种大孔吸附树脂对大豆异黄酮的吸附性能.结果表明,4 种树脂对吸附量依次减小:AB-8 > LSA-10 > LSA-20 > ADS-8.采用 AB-8 大孔吸附树脂对大豆异黄酮进行静态和动态吸附与解吸实验,绘制了吸附等温线、吸附动力学曲线、穿透曲线及脱附曲线,AB-8 树脂固定床的吸附穿透曲线表明,高浓度样液以较低的流速通过树脂层可以提高动态吸附的吸附速率.

**关键词:**豆渣;大豆异黄酮;大孔吸附树脂;吸附动力学;吸附等温线

**中图分类号:** TQ461;R284.2

**文献标志码:** A

### 0 引言

大豆异黄酮是存在于大豆中的生物活性物质,它是一种多酚类混合物,其组成、存在形式主要包括染料木素(金雀异黄素, Genistein)、大豆黄素(Daidzein)和黄豆黄素(Glycitein),大豆中天然存在的大豆异黄酮总共有 12 种.研究发现大豆异黄酮除其自身具有抗氧化作用外,还对人体具有多种生理功能.豆渣是大豆加工中的主要副产物,产量极其丰富,因此对大豆豆渣的综合利用具有重要的意义<sup>[2-3]</sup>.大孔吸附树脂是一类新型的非离子型高分子化合物,它在分离生物活性物质中应用的较为广泛<sup>[4-5]</sup>.笔者以新鲜豆渣为原料,以分离和提纯大豆异黄酮为目的,选用 AB-8、LSA-10、LSA-20、ADS-8 4 种大孔吸附树脂对大豆异黄酮的选择性吸附进行了研究.4 种树脂中,AB-8 大孔吸附树脂对大豆异黄酮有较高的吸附量和解吸率,是分离提纯大豆异黄酮的较好树脂,因此,在大孔吸附树脂对大豆异黄酮选择性吸附研究的基础上,选用 AB-8 大孔吸附树脂对大豆异黄酮进行吸附特性的研究<sup>[6]</sup>.笔者通过对大豆异黄酮溶液的饱和吸附、吸附和脱附实验,绘制了吸附等温线、吸附动力学曲线、穿透曲线及脱附曲线,并拟合了方程.从工业生产角度进行讨论,从而为进一步确定 AB-8 树脂是分离提纯大豆异黄酮的较佳树脂.

### 1 材料与方法

#### 1.1 主要材料与试剂

金雀异黄素,新鲜豆渣,AB-8、LSA-10、LSA-20、ADS-8 4 种大孔吸附树脂,无水乙醇(分析纯),环己烷(分析纯),乙酸乙酯(分析纯),体积分数为 5% 盐酸,体积分数为 5% 氢氧化钠等.

#### 1.2 主要仪器与设备

WFZUV-2102 型紫外分光光度计,尤尼柯仪器有限公司;HZS-H 型振摇床,哈尔滨东联电子技术公司;800 型离心沉淀器,上海手术器械厂;R201C 型旋转蒸发器,郑州长城科贸有限公司;玻璃层析柱:Φ15×300 mm.

#### 1.3 实验方法

##### 1.3.1 树脂的预处理

将一定体积的大孔吸附树脂置于 250 mL 广口锥形瓶中,并加入相当于树脂体积 0.4~0.5 倍的体积分数为 95% 乙醇,浸泡 24 h 后将新树脂置于玻璃层析柱中,用 2 BV(BV 为柱床层体积)的 95% 乙醇,以 2 BV·h<sup>-1</sup> 的流速通过树脂层,并浸泡 4~5 h.然后用 95% 乙醇,以 2 BV·h<sup>-1</sup> 的流速通过树脂层洗至流出液加蒸馏水不显白色浑浊为止.并以蒸馏水以同样的流速洗净乙醇(无乙醇味).最后进行酸碱处理,用 2BV 体积分数为 5% 的 HCl 溶液,以 4~6 BV·h<sup>-1</sup> 的流速通过树脂层,并浸泡 2~4 h,而后用蒸馏水以同样的流速

收稿日期:2010-06-10;修订日期:2010-11-04

基金项目:河南省教育厅自然科学基金资助项目(2011A530007)

作者简介:李华(1967-),女,河南郑州人,郑州大学教授,博士,主要从事天然产物分离的研究.

洗至流出液 pH 中性;然后以同样步骤用 5% NaOH 溶液进行碱处理,水洗至中性后使用。

1.3.2 大豆异黄酮的定量检测方法

采用金雀异黄酮为标准品的紫外分光光度法<sup>[7]</sup>,扫描波长后在 262 nm 处有最大吸收,绘制标准曲线得到回归方程: $C=9.7318 \times A - 0.2539$ ,其中  $A$  代表溶液的吸光度, $C$  代表金雀异黄酮溶液质量浓度, $R^2=0.9984$ ,在  $1.02 \sim 7.04 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$  浓度范围内线性关系良好。

1.3.3 大豆异黄酮粗提液的制备

在 80 ℃ 条件下将湿豆渣干燥 48 h 至恒重,过筛得到约 420 μm 大小的颗粒,用环己烷脱脂 24 h,去除滤液(含脂),烘干滤渣。称取已处理豆渣 5.0 g,加入 100 mL 体积分数为 70% 的乙醇溶液,在 80 ℃ 下提取 2 h。抽滤,二次提取后合并两次提取液,转移到圆底烧瓶中减压旋蒸(水浴温度控制在 60 ℃)浓缩至一定体积,即得粗提液。为了得到较纯样品,再次脱脂脱蛋白并及去除色素和可溶性糖,最后得到的液体稀释即为样液。

1.3.4 AB-8 大孔树脂静态吸附量、吸附率和解吸率的测定

称取 2.0 g 湿树脂于 100 mL 锥形瓶中,并向其中加入 50 mL 一定浓度的异黄酮样液,在 25 ℃ 下置于摇床振荡 24 h 后,取上层液 1 mL,适当稀释后,测其吸光度。然后滤去上液,用去离子水洗涤树脂,过滤后,加入 50 mL 体积分数为 70% 的乙醇,在 25 ℃ 下置于摇床振荡 24 h 后,取上层液 1 mL,适当稀释后,测其吸光度。

2 结果与分析

2.1 大孔吸附树脂的选择

选用 AB-8、LSA-10、LSA-20、ADS-8 4 种大孔吸附树脂对大豆异黄酮的选择性吸附进行研究,如表 1 所示。从表 1 可以看出,4 种树脂的吸附量从上到下依次减小,其中,AB-8 有较高的吸附量和解吸率,是分离提纯大豆异黄酮的较好树脂。在此基础上,用 AB-8 进行了详细的静态和动态吸附与解吸实验。

表 1 大孔吸附树脂对大豆异黄酮的选择性吸附

Tab. 1 The adsorption and desorption properties of reins on soybean isoflavone

吸附树脂	吸附量/(mg · g <sup>-1</sup> )	解吸率/%
AB-8	93.9	86.5
LSA-10	70.0	60.0
LSA-20	68.0	55.0
ADS-8	45.8	85.7

2.2 AB-8 树脂静态吸附量、吸附率和解吸率

$$\text{平衡吸附量 } q = (C_0 - C_v) \times V_0 / G \quad (1)$$

$$\text{吸附率 } E_1 = (C_0 - C_1) / C_0 \times 100\% \quad (2)$$

$$\text{解吸率 } E_2 = C_2 / (C_0 - C_1) \times 100\% \quad (3)$$

式中: $q$  为平衡吸附量,mg/(g 树脂); $C_0$  为初始质量浓度,mg · mL<sup>-1</sup>;  $C_1$  为 24 h 后上清液中异黄酮的质量浓度,mg · mL<sup>-1</sup>;  $C_v$  为异黄酮浓度的平衡质量浓度,mg · mL<sup>-1</sup>;  $C_2$  为解吸液中异黄酮的质量浓度,mg · mL<sup>-1</sup>;  $V_0$  为加入的样液体积,mL;  $G$  为树脂重,g。

按照前述 1.3.4 的实验条件,测得:

$$\text{吸附率 } E_1 = 100\% \times (0.182 - 0.0167) \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1} / 0.182 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1} = 90.8\% ;$$

$$\text{解吸率 } E_2 = 100\% \times 0.142 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1} / ((0.182 - 0.0167) \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}) = 86.5\% .$$

可见,AB-8 树脂对大豆异黄酮具有较高的吸附率和解吸率。

2.3 AB-8 大孔树脂静态吸附与解吸

2.3.1 静态吸附等温线

称取 3 份湿树脂于 100 mL 锥形瓶中,并向其中加入 50 mL 浓度相同的大豆异黄酮溶液,分别在 20,30,50 ℃ 下置于摇床振荡,定时取样,适当稀释后测其吸光度,静态吸附等温线如图 1 所示。由图 1 可以看出,树脂在 30 ℃ 时的吸附效果最好,AB-8 树脂的吸附量已达到饱和和吸附量的 90.8%。温度过高或过低,树脂的平衡吸附量均下降。这是由于高温时大豆异黄酮的溶解性增加,低温时大豆异黄酮的水溶性降低。静态吸附试验结果表明,经 10 h 后,树脂基本达到吸附平衡。

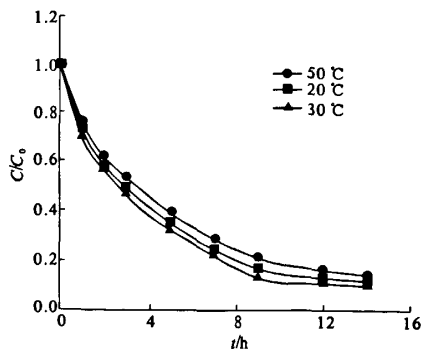


图 1 静态吸附等温线

Fig. 1 The static adsorption isotherm

2.3.2 静态吸附动力学曲线

称取 4 份湿树脂放于 100 mL 锥形瓶中,并加入 50 mL 质量浓度分别为 182.0,127.5,92.27,

57.23  $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$  的大豆异黄酮溶液,在 25  $^{\circ}\text{C}$  置于摇床振荡,定时取样,适当稀释后,测其吸光度. 每 5 mL 为一接取单位,经过  $i$  次取样后,大豆异黄酮质量浓度  $C$  与吸附量  $q$  间的关系用下式表示<sup>[8]</sup>:

$$q = \frac{\sum (C_{i-1} - C_i)(V_0 - 5i)}{G} \quad (i = 1 \sim n) \quad (4)$$

式中:  $V_0$  为加入的样液体积, mL;  $G$  为树脂重, g.

以吸附量  $q$  为纵坐标, 时间  $t$  为横坐标, 绘制出树脂吸附动力学曲线如图 2 所示.

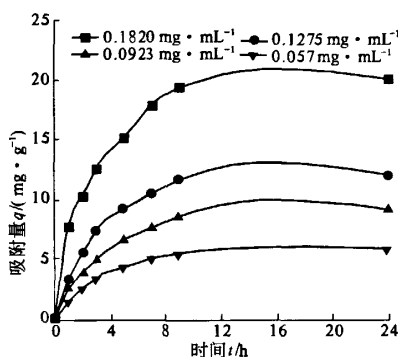


图2 静态吸附动力学曲线

Fig. 2 The static adsorption dynamic curve

由图 2 可以看出, 浓度越大, 吸附效果越好; AB-8 树脂吸附异黄酮起初速度很快, 即单位时间内对异黄酮的吸附量大; 4 h 后吸附速度逐渐减慢, 8 h 后开始趋于平缓. 这说明当单位质量树脂吸附量达到一定程度时, 随着时间的延长, 吸附速度吸附量增量迅速减少. 因此, 工业生产中选择吸附时间为 4 ~ 8 h. 从生产周期、产品得率等方面考虑, 笔者选择 5 h 作为上柱液静态吸附时间, 此时大孔树脂的吸附量已达到饱和和吸附量的 90.8%.

### 2.3.3 静态解吸曲线

分别称取已吸附大豆异黄酮饱和的树脂于 100 mL 锥形瓶中, 并加入 50 mL 体积分数分别为 50%、70%、90% 的乙醇溶液, 在 25  $^{\circ}\text{C}$  下置于摇床振荡, 定时取样, 适当稀释后测其吸光度, 结果如图 3 所示. 由不同时间测得的解吸量与时间的关系, 可以得到解吸动力学曲线,  $C$  为流出液中异黄酮的质量浓度. 从图 3 可以看出, 体积分数为 70% 乙醇溶液解吸效果最好, 5 h 时解吸基本完全, 解吸率为 86.5%.

## 2.4 AB-8 大孔树脂动态吸附与解吸

### 2.4.1 动态吸附穿透曲线

室温 25  $^{\circ}\text{C}$  下, 将 58 mL AB-8 树脂湿法装柱,

原料液上柱, 流速为 1  $\text{BV} \cdot \text{h}^{-1}$ , 以每 10 mL 流出液为接取单位, 绘制动态吸附透过曲线并考查其吸附特性<sup>[9]</sup>, 结果如图 4 所示. 由图 4 可知, 随着上样液体积  $V$  的增加, 流出液中大豆异黄酮的含量也在增加. 当上样液体积由 10 ~ 25 mL 时, 流出液中大豆异黄酮的含量缓慢增加; 当上样液体积达到 35 mL 时, 流出液中大豆异黄酮的含量陡然增加; 最后达到最大值时, 吸附达到饱和. 通过对 AB-8 动态吸附穿透曲线的分析, 笔者选择 30 ~ 35 mL 作为上液体积, 此时流出液中大豆异黄酮的含量较高, 可以达到较高的大豆异黄酮回收率.

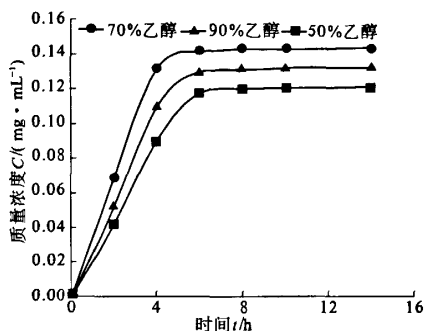


图3 静态解吸动力学曲线

Fig. 3 The static desorption dynamic curve

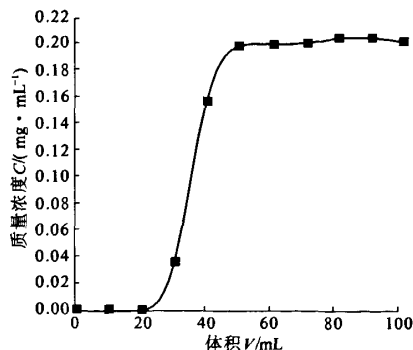


图4 动态吸附穿透曲线

Fig. 4 The dynamic adsorption breakthrough curve

### 2.4.2 动态解吸曲线

将上步骤中吸附大豆异黄酮的饱和树脂用去离子水洗至流出液无色, 再用体积分数为 70% 乙醇溶液洗脱, 流速为 1  $\text{BV} \cdot \text{h}^{-1}$ , 以每 10 mL 流出液为接取单位, 绘制动态解吸曲线并考查其解吸特性, 如图 5 所示.

从图 5 可以看出, 随着洗脱液体积  $V$  的增加, 流出液中大豆异黄酮的浓度也增加, 但在 25 mL 后大豆异黄酮浓度开始下降, 在 50 mL 后流出液

中的含量逐渐减少,至90 mL时已基本洗脱完全。其动态解吸曲线比较尖锐且不拖尾,可以看出,AB-8树脂对大豆异黄酮有较高的解吸率,产品回收率较高。

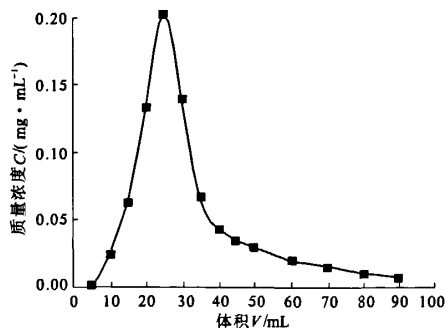


图5 动态解吸曲线

Fig.5 The dynamic desorption curve

### 3 结论

在考察 AB-8、LSA-10、LSA-20、ADS-8 4 种大孔吸附树脂对大豆异黄酮的选择性吸附研究的基础上,选择 AB-8 大孔吸附树脂为吸附剂,用 AB-8 大孔吸附树脂对大豆异黄酮进行了静态和动态吸附与解吸实验。

(1) 由静态吸附等温线得出,树脂在 30 ℃ 时的吸附效果最好;由静态吸附动力学曲线得出,上样浓度越大吸附效果越好;由静态解析动力学曲线得出,体积分数为 70% 乙醇解吸效果最好;

(2) 由动态穿透曲线可知,上样液体积在 30 ~ 35 mL 比较合适;由动态解析曲线可知,AB-8 树脂对吸附的大豆异黄酮洗脱量大而且速度快,解吸容易。

(3) AB-8 树脂的吸附量大,速率快,解吸容易,在工业生产中节约时间,对设备要求也较低,是分离纯化大豆异黄酮的较佳大孔吸附树脂。

### 参考文献:

- [1] 孙玲,魏振平.大豆异黄酮提取纯化及其抗衰老作用的初探[J].食品科学,2002,23(8):267-270.
- [2] 李华.超声辅助法提取分离大豆皂苷的实验研究[J].食品工业科技,2007,29(5):168-171.
- [3] 李华.微波辅助法从大豆废料中提取分离大豆皂苷的实验研究[J].食品科技,2007,33(4):230-233.
- [4] 刘国庆,朱翠萍,王占生.大孔树脂对大豆乳清废水中异黄酮的吸附特性研究[J].离子交换与吸附,2003,19(3):230.
- [5] 阮洪生,毛越,王海燕,等.豆粕中大豆异黄酮提取工艺的研究[J].粮食与食品工业,2006,13(6):18-20.
- [6] 王路.大豆异黄酮 AB-8 树脂吸附梯度洗脱纯化精制工艺研究[J].中国粮油学报,2006,21(3):136-139.
- [7] 袁金斌,卢建中.紫外分光光度法测定大豆总异黄酮的含量[J].大豆科学,2004,23(2):147.
- [8] 芦春明.大孔吸附树脂吸附大豆异黄酮的特性研究[J].食品与发酵工业,2004,30(1):92-95.

## Adsorption Properties of Macroporous Resin for Soybean Isoflavones

LI Hua, ZHAO Zhen-gui, LI Dan, WANG Hong-kai, LIU Juan

(School of Chemical Engineering and Energy, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China)

**Abstract:** Using fresh bean dregs as raw materials, the performance of adsorption with four macro porous resins AB-8, LSA-10, LSA-20, ADS-8 were investigated in order to separate and purify the soybean isoflavone. The results show that the adsorption efficiency of these four macro porous resins decreased in turn according to AB-8, LSA-10, LSA-20 and ADS-8, so AB-8 was most suitable adsorbent. AB-8 was also selected as adsorbent in the static and dynamic adsorption experiments, and adsorption equilibrium and kinetics of soybean isoflavone by using macroporous resin AB-8 were studied in detail. It had been found that the absorption isotherms at different temperatures and the adsorption kinetics curve equations with liquid soybean isoflavone concentration and time for the parameters. When the AB-8 resin column absorbed isoflavone, better effects can be absorbed in the condition of higher concentration and lower elution rate.

**Key words:** soybean isoflavone; macroporous adsorbent resin; kinetics of adsorption; adsorption isotherm