

D-101 大孔吸附树脂吸附构树叶总黄酮的研究

汪 雁^{1*}, 徐荣华¹, 彭林彩², 王春芳¹, 唐家杨¹¹安徽科技学院生命科学学院, 凤阳 233100; ²四川文理学院化学化工学院, 达州 635000

摘要: 本论文通过研究大孔树脂对构树叶黄酮吸附过程中动力学与热力学的变化, 寻找大孔吸附树脂对该体系吸附能力的规律。结果表明, 大孔吸附树脂对构树叶黄酮的吸附在 9 h 后达到平衡, 且吸附过程符合二级动力学方程; 不同温度下该大孔吸附树脂对构树叶黄酮的吸附等温线采用 Freundlich 和 Langmuir 等温吸附方程进行拟合, 结果与 Freundlich 等温吸附模型拟合度较高, 说明该吸附为优惠吸附, 同时吸附焓变 $\Delta H < 0$ 、吸附自由能 $\Delta G < 0$ 、吸附熵变 $\Delta S > 0$, 说明大孔吸附树脂对构树叶黄酮的吸附过程是放热的, 该吸附过程为自发不可逆过程, 且吸附有明显的物理吸附特性。

关键词: D-101 大孔吸附树脂; 构树叶; 黄酮; 吸附动力学和热力学

中图分类号: R284.2

文献标识码: A

DOI: 10.16333/j.1001-6880.2017.6.012

Adsorption Study of Total Flavonoids from *Broussonetia papyrifera* Leaves by D-101 Macroporous Adsorption Resin

WANG Yan^{1*}, XU Rong-hua¹, PENG Lin-cai², WANG Chun-fang¹, TANG Jia-yang¹¹College of Life Sciences, Anhui Science and Technology University, Fengyang 233100, China;²School of Chemistry and Chemical Engineering, Sichuan University of Arts and Science, Dazhou 635000, China

Abstract: The dynamics and thermodynamics model about the process of macroporous resin adsorption for flavonoids in *Broussonetia papyrifera* leaves extracts has not been reported. In order to find the law of the process, this study investigated the adsorption kinetics and thermodynamics behavior of flavonoids in *B. papyrifera* leaves extracts on D-101-type macroporous adsorption resin. The results showed that the macroporous resin adsorption process for flavonoids in *B. papyrifera* leaves extracts reached balance after 9 hours. The adsorption fitted with the pseudo-second-order kinetic model. Static adsorption isotherms at different temperatures illustrated that the process of adsorption for flavonoids in *B. papyrifera* leaves extracts was well fitted by Freundlich-type isotherm equation and the adsorption was favorable type. $\Delta H < 0$, $\Delta G < 0$ and $\Delta S > 0$ indicated that the adsorption was an exothermic process and enthalpy promoting process.

Key words: D-101 macroporous adsorption resin; *Broussonetia papyrifera* leaves; flavonoids; adsorption dynamics and thermodynamics

构树 [*Broussonetia papyrifera* (L.) Vent] 为桑科植物, 在我国南方地区分布非常广泛。其叶、根、茎、皮、果实和乳汁均含有活性物质, 具有一定的医药用途。构树叶性甘、凉, 具有治疗吐血、水肿、癬疮、痢疾之功效^[1], 现代药理研究证实构树叶具有降血压、降血脂、抗氧化、抗癌、抗菌等作用^[2]。目前, 对构树叶的化学成分研究发现其中含有大量黄酮类物质, 主要有大波斯菊、槲皮素、芹菜素、甘草素等^[2-4], 极具开发价值。目前, 针对构树叶中黄酮这一主

要活性成分, 多采用溶剂提取法进行研究。然而, 提取液中含有许多杂质, 为了得到更多、纯度更高的黄酮成分, 研究必须采取有效的方法纯化粗提液, 提高活性成分的含量。大孔树脂吸附法是天然产物成分分离纯化的常用方法之一, 具有吸附容量大、吸附速度快、选择性好、再生简便、费用低廉等优点, 已广泛应用于天然产物的分离纯化^[5]。目前用大孔吸附树脂对不同植物中的黄酮类成分进行分离纯化的研究已有一些报道^[6-8], 而对于大孔树脂吸附黄酮类成分过程中树脂对该体系吸附过程的动力学、热力学研究还较少。目前, 对于大孔树脂吸附构树叶总黄酮过程中的动力学、热力学的研究还未见有相关报道, 其吸附分离生产缺乏相关理论指导。本实验通

收稿日期: 2016-11-01 接受日期: 2017-03-10

基金项目: 安徽科技学院人才引进项目; 微生物校级重点学科项目 (AKZDXK2015B02)

* 通信作者 Tel: 86-013516418210; E-mail: yanwang0129@126.com

过研究大孔树脂对构树叶总黄酮吸附过程中动力学与热力学的变化,寻找大孔吸附树脂对该体系吸附能力的规律,为工业化生产及进一步开发利用构树叶提供一定的理论参考和实验基础。

1 材料与方法

1.1 材料、试剂与仪器

构树 [*Broussonetia papyrifera* (L.) Vent] 叶,采自安徽科技学院;芦丁对照品(纯度 >98%,西安瑞林生物科技有限公司);氢氧化钠、无水乙醇、亚硝酸钠、石油醚(AR,国药集团化工试剂有限公司);硝酸铝(AR,西亚试剂);D-101 大孔吸附树脂购自国药集团化学试剂有限公司。

T6-1650E 紫外可见分光光度计(北京普析通用仪器有限公司);101-2AB 电热恒温鼓风干燥箱(上海森信实验仪器有限公司);QE-100 中草药粉碎机(浙江屹立工贸有限公司);FA2204B 电子天平(上海精科天美科学仪器有限公司);HZ-211KB 立式震荡培养箱(常州诺基仪器有限公司);JK-500B 超声波清洗器(合肥金尼克机械制造有限公司);SHZ-D(III) 循环水式真空泵(予华仪器有限公司);YRE-5299 旋转蒸发仪(巩义市予华仪器有限责任公司)。

1.2 实验方法

1.2.1 构树叶预处理

将采集好的构树叶进行茎叶分离,清洗后,置于 50 ℃ 恒温干燥箱中烘干至恒重,用粉碎机粉碎后通过 40 目、60 目筛,收集 40~60 目构树叶干粉备用。

1.2.2 大孔树脂的预处理

市售树脂中均残留有机溶剂,故使用前应根据应用需要,进行不同程度的预处理。本实验将 D-101 大孔吸附树脂置于乙醇溶液中浸泡 3~4 h,用乙醇洗至流出液与水 1:3 混合不浑浊为止,再用蒸馏水洗至无醇味,依次用 3% HCl、5% NaOH 溶液浸泡 3 h,用蒸馏水洗至中性,备用。

1.2.3 样品液制备及测定

称取一定质量的构树叶粉,放入锥形瓶内,于乙醇体积分数 60%、提取温度 60 ℃、超声时间 20 min、超声功率 500 W、料液比 1:20(g:mL)的条件下,进行超声提取;过滤,滤液用石油醚萃取,重复至石油醚层无色;脱脂后的水层经浓缩回收乙醇。以芦丁为对照品,采用 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3\text{-NaNO}_2$ 比色法在波长 506 nm 处测定总黄酮含量。

1.2.4 吸附动力学实验

取 11 份 D-101 型树脂(每份 2 g 树脂)装入锥形瓶中,然后分别加入一定浓度的构树叶提取液 15 mL,25 ℃ 下于立式震荡培养箱振荡,分别于 0.5、1、2、3、4、5、6、7、8、9、10 h 取样分析,测定其中总黄酮浓度,计算吸附量(吸附量公式如式 1-1 所示),绘制静态吸附动力学曲线。

$$Q = \frac{(C_0 - C_1)V}{W} \quad (1-1)$$

式中, Q ——吸附量(mg/g); C_0 ——吸附前总黄酮初始浓度(mg/L); C_1 ——吸附后总黄酮浓度(mg/L); V ——溶液体积(mL); W ——树脂质量(g)。

1.2.5 吸附热力学实验

精密称取 2 g 的 D-101 型树脂多份分装于锥形瓶中,分别加入不同浓度的构树叶提取液 15 mL,分别于 288 k、298 k、308 k 下振荡 24 h,取样分析,测定其在不同温度下经大孔吸附树脂吸附以后的平衡浓度 C_e ,按照公式 1-1 计算对应的吸附量 Q_e ,绘制吸附等温曲线。

2 结果与讨论

2.1 吸附动力学研究

2.1.1 吸附动力学方程

吸附动力学模型不仅可以用来描述整个吸附过程中吸附速率和吸附时间的相互关系,而且还可以根据吸附动力学模型对吸附进程及吸附结果进行预测。本研究分别采用 Lagergren 准一级动力学方程(pseudo-first-order equation)和准二级动力学方程(pseudo-second-order equation)对构树叶黄酮在 D-101 大孔吸附树脂上的吸附过程进行动力学拟合。

准一级动力学吸附方程如公式(2-1)所示:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (2-1)$$

其线性表达式为:

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2.303}t \quad (2-2)$$

式中, k_1 为一级吸附速率常数, min^{-1} ; q_e 为吸附平衡时的吸附量, mg/g; q_t 为时间 t 时的吸附量, mg/g。

准二级动力学吸附方程如公式(2-3)所示:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (2-3)$$

其线性表达式为:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (2-4)$$

式中, k_2 为二级吸附速率常数, $\text{g}/\text{mg} \cdot \text{min}$ 。

2.1.2 吸附动力学分析

按照 1.2.4 部分所述方法依次取样分析,测定其中总黄酮浓度,通过式(1-1)计算吸附量,绘制的吸附动力学曲线如图 1 所示。由图 1 可以看出,D-101 大孔吸附树脂对构树叶中总黄酮化合物的吸附开始时(0~3 h)较快,当吸附超过 3 h 后,吸附速率随着时间的延长而逐渐缓慢,在 3~9 h 范围内大孔吸附树脂对构树叶黄酮的吸附量缓慢增加,9 h 后吸附达到平衡,大孔吸附树脂对构树叶中总黄酮的吸附量不再增加。

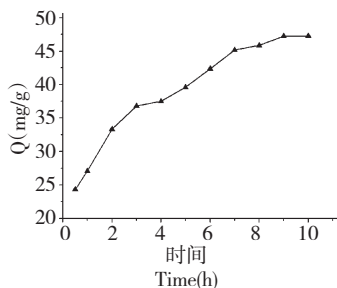


图 1 静态吸附动力学曲线

Fig. 1 Kinetic curve of adsorption on macroporous resin

依据公式(2-2)和公式(2-4),以吸附时间 t 为横坐标, $\log(q_e - q_t)$ 和 t/q_t 分别为纵坐标作图,对吸附动力学曲线分别进行线性拟合,结果如图 2 和图 3 所示,所得相关参数值见表 1。

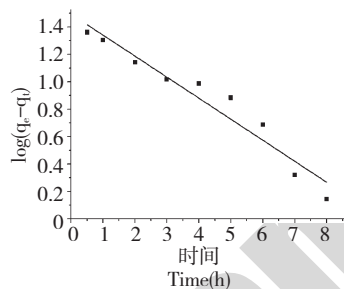


图 2 准一级动力学方程拟合曲线

Fig. 2 The fitted plots of the pseudo-first-order kinetic models

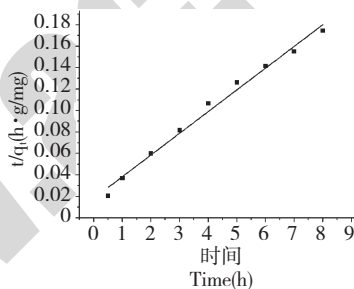


图 3 准二级动力学方程拟合曲线

Fig. 3 The fitted plots of the pseudo-second-order kinetic models

表 1 动力学方程拟合参数

Table 1 Parameters of pseudo-first-order and pseudo-second-order kinetic models

模型 Model	温度 Temperature	k_1	k_2	$q_{e,cal}(\text{mg/g})$	R^2
一级动力学方程 Pseudo-first-order kinetic model	298K	0.3535	-	31.2112	0.9340
二级动力学方程 Pseudo-second-order kinetic model	298K	-	0.02248	49.4071	0.9886

由表 1 中参数可知,采用准二级动力学吸附方程拟合的相关系数(R^2)比准一级动力学吸附方程拟合的相关系数大,并且通过准二级动力学吸附方程计算得到的黄酮平衡吸附量($q_{e,cal}$)更接近于实验得到的数值,说明采用准二级动力学吸附方程拟合的结果优于准一级动力学吸附方程拟合的结果,准二级动力学吸附方程能更好地预测实际吸附情况。

2.2 吸附热力学研究

2.2.1 吸附等温曲线

按照 1.2.5 部分所述方法依次取样分析,测定其中总黄酮浓度,通过式(1-1)计算吸附量,绘制的

吸附等温曲线如图 4 所示。由图 4 可看出,平衡吸附量(q_e)随着总黄酮平衡浓度(C_e)的增大而迅速

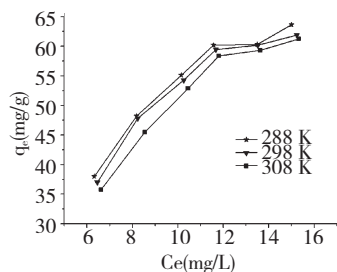


图 4 不同温度下的吸附等温曲线

Fig. 4 Adsorption isotherms of variable temperature

增加。随着平衡浓度的继续增大,吸附量的增加趋势放缓,说明吸附逐渐趋于饱和。此外,大孔吸附树脂对构树叶总黄酮的吸附量随着温度的升高而减少,说明低温更有利于吸附。

2.2.2 吸附等温方程分析

分别利用 Freundlich 和 Langmuir 吸附等温方程,对不同温度下大孔吸附树脂吸附构树叶中总黄酮的等温吸附曲线进行拟合,结果如图 5 和图 6 所示,相关参数见表 2。

根据表 2 中两种等温方程拟合的相关系数

表 2 Freundlich 和 Langmuir 模型的拟合参数

Table 2 Parameters of Langmuir and Freundlich models

等温吸附模型 Adsorption isotherm models	温度 Temperature (K)	R^2
Freundlich	288	0.9223
	298	0.9000
	308	0.9264
Langmuir	288	0.9166
	298	0.8843
	308	0.8573

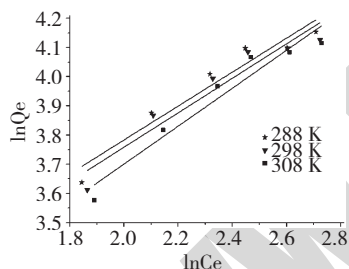


图 5 Freundlich 方程拟合曲线图

Fig. 5 Equation fitted of Freundlich model

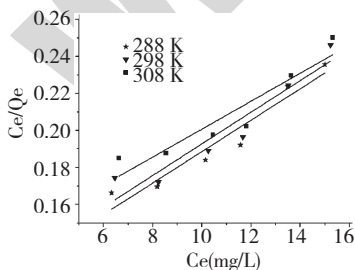


图 6 Langmuir 方程拟合曲线图

Fig. 6 Equation fitted of Langmuir model

2.2.3 吸附热力学结果

以 $\ln C_e$ 对 $1/T$ 作图,并进行线性拟合,根据

(R^2) 比较,在实验所测定的温度范围内,D-101 型大孔吸附树脂对构树叶黄酮的吸附用 Freundlich 吸附等温方程拟合程度更好,相关系数 R^2 均大于 0.90。在 Freundlich 方程中,一般认为, n 值越大吸附性能越好,当 n 为 1.0000 ~ 2.0000 时吸附容易进行,当 $n < 0.5000$ 时,吸附很难进行^[9]。经计算,288K、298K、308K 时等温曲线拟合的 Freundlich 方程中的 n 值分别为 1.7209、1.6954、1.5396,均大于 1.0,表明 D-101 型大孔吸附树脂对构树叶黄酮的吸附容易进行,为优惠型吸附。

Clausius-Clapeyron 方程和拟合曲线方程可计算出吸附焓变 ΔH 和熵变 ΔS ,焓变关系图如图 7 所示,再根据 Gibbs 方程计算不同温度下的 ΔG ,计算结果见表 3。

表 3 的计算结果显示, ΔH 的值始终为负,说明 D-101 型大孔吸附树脂对构树叶黄酮的吸附过程是放热的,低温有助于吸附的进行,这与实验结果相一致。此外, ΔH 的值在在 -20 ~ 40 kJ/mol 范围内时,表明该吸附过程有明显的物理吸附特性,较低的 ΔH 说明 D-101 大孔吸附树脂容易脱附再生。在本研究的温度范围内, ΔG 的值始终为负,说明该吸附过程是自发的。 ΔS 的值均大于零,显示该过程为熵增过程,即吸附过程中固-液界面上的无序度增加。

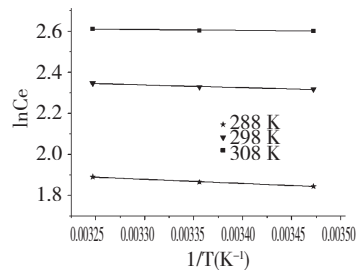


图 7 焓变关系图

Fig. 7 Enthalpy variation plot

表 3 吸附过程热力学参数

Table 3 Thermodynamic parameters for adsorption process

C_0 (mg/L)	ΔH (kJ/mol)	ΔS (J/mol·K)	ΔG (kJ/mol)		
			288K	298K	308K
11.4	-1.7016	21.2297	-4.2955	-4.3281	-4.3198
17.5	-1.0672	22.9587	-4.0524	-4.1268	-4.1532
21.5	-0.3560	22.8603	-3.5854	-3.7006	-3.7671

3 结论

本文主要研究了大孔吸附树脂对构树叶黄酮吸附过程的吸附特性,分别对其吸附动力学与热力学进行了研究。

由动力学曲线可以看出大孔吸附树脂对于构树叶黄酮吸附的特点,即吸附开始时较快,9 h 后吸附达到平衡;实验还对过程参数采用准一级动力学方程和准二级动力学方程进行拟合,结果表明,构树叶黄酮在 D-101 型大孔吸附树脂上的吸附符合准二级

动力学方程,其拟合的动力学方程为 $\frac{t}{q_t} = \frac{1}{0.0225q_e^2} + \frac{1}{q_e}t_0$ 。

吸附热力学研究表明,大孔吸附树脂对构树叶总黄酮的吸附量随温度的升高而减少,低温更有利于吸附,Freundlich 等温方程比 Langmuir 等温方程对吸附等温线的拟合效果更好,为优惠型吸附;热力学参数 ΔH 、 ΔG 和 ΔS 的计算结果表明该吸附过程具有明显的物理吸附特性,并且是自发和放热的。

参考文献

- Zhu KM (朱开梅), Liu JN (刘建楠), Gu SJ (顾生玖), et al. Progress on chemical constituents, pharmacological effects and clinical applications from *Broussonetia papyrifera*. *J ChinExpTradit Med* (中国实验方剂学), 2011, 17: 198-204.
- Chu FB (楚芳冰), Wu XY (吴小燕), Ding LX (丁来欣). Process optimization of extracting and separating flavonoids from *Broussonetia papyrifera* leaves. *J Anhui Agric Sci* (安徽农业科学), 2015, 43(14): 84-86.
- Li YY (李莹莹), Dou DQ (窦德强), Xiong W (熊伟). Chemical constituents of leaves of *Broussonetia papyrifera* (L.). *Mod Chin Med* (中国现代中药), 2012, 14(4): 7-9.
- Ma YM, Zhang ZW, Feng CL. Flavonoids of *Broussonetia papyrifera*. *Chem Nat Compd*, 2009, 45: 881-882.
- Wang B (王冰), Zheng F (郑凤), Guo L (郭雷), et al. Enrichment of iridoid glycosides in *Gardenia jasminoides* Ellis with macroporous resin. *Nat Prod Res Rev* (天然产物研究与开发), 2006, 18: 117-119.
- He ZY, Xia WS. Preparative separation and purification of phenolic compounds from *Canarium album* L. by macroporous resins. *J Sci Food Agric*, 2008, 88: 493-498.
- Ren P (任萍), Wang QW (王齐伟), Wu CL (武彩露), et al. Separation and purification of flavonoids from *Apocynum venetum* leaves by adsorption resin. *Ion Exc Adsorption* (离子交换与吸附), 2016, 32: 141-153.
- Bao JS (包京姍), Han FB (韩凤波), Bi B (毕博), et al. Purification process of total flavonoid from *Stigma maydis* by D-101 macroporous adsorption resins. *China Brew* (中国酿造), 2016, 35: 171-174.
- Wu YH (吴云海), Xie ZW (谢正威), Hu Y (胡玥), et al. Arsenic adsorption from aqueous solution by waste tea: kinetic and thermodynamics studies. *Hubei Agric Sci* (湖北农业科学), 2010, 49: 859-862.