

大孔树脂对八月瓜果皮总三萜的吸附特性研究

李雪峰¹, 符智荣¹, 张晓旭², 欧阳玉祝^{2*}¹吉首大学师范学院; ²吉首大学化学化工学院, 吉首 416000

摘要: 研究 XDA-1 型大孔树脂对八月瓜果皮总三萜的吸附特性。采用准一级动力学方程、准二级动力学方程、Van't Hoff 方程和吸附等温方程研究吸附动力学与吸附热力学参数。结果表明, XDA-1 大孔树脂对八月瓜果皮中总三萜的吸附符合准二级动力学方程描述; 吸附等温线符合 Freundlich 等温吸附方程; 吸附焓变 $\Delta H = -1.2792$ kJ/mol, 为物理吸附; 吉布斯自由能 $\Delta G < 0$, 吸附过程是自发过程; 吸附熵变 $\Delta S > 0$, 表明吸附是熵值增加的过程。

关键词: 八月瓜; 总三萜; 大孔树脂; 动力学; 热力学

中图分类号: TS202.3; TQ28

文献标识码: A

DOI: 10.16333/j.1001-6880.2017.12.001

Adsorption Characteristic of Total Triterpenes in *Akebia Trifoliata* Pericarp by Macroporous Resin

LI Xue-feng¹, FU Zhi-rong¹, ZHANG Xiao-xu², OUYANG Yu-zhu^{2*}¹Normal College of Jishou University; ²College of Chemistry and Chemical Engineering, Jishou University, Jishou 416000, China

Abstract: The adsorption characteristic of total triterpenes in *Akebia Trifoliata* pericarp was researched by XDA-1 macroporous resin. Adsorption dynamics and thermodynamic parameters were investigated by pseudo-first-order, pseudo-second-order model, Van't Hoff equation and adsorption isotherms. The results showed that adsorption of total triterpenes by XDA-1 macroporous resin is pseudo-second-order kinetics equation. The adsorption isotherm is freundlich adsorption isotherm equation. Its enthalpy changes $\Delta H = -1.2792$ kJ/mol, and is physical adsorption process. Gibbs free energy changes $\Delta G < 0$ indicated that the absorption is a spontaneous process. The entropy changes $\Delta S > 0$ demonstrated that the absorption process is the process of entropy increase.

Key words: *Akebia Trifoliata*; total triterpenes; macroporous resin; kinetics; thermodynamics

八月瓜是木通科木通属半落叶野生藤本药用植物三叶木通的果实, 是原生态无污染天然绿色水果, 有“土香蕉”之称, 广布于我国长江流域大部分地区的山坡、溪边和山谷疏林^[1,2]。目前, 八月瓜已由野生引种在湘西地区大面积种植, 已形成八月瓜产业。研究表明, 八月瓜果皮含有丰富的果胶、膳食纤维、类黄酮和三萜类化合物等活性成分^[3,4]。三萜类化合物主要有齐墩果酸、乙酰齐墩果酸和熊果酸等, 常以游离或苷的形式存在于植物中^[5,6]。三萜类化合物具有抑制肿瘤生长, 降低转氨酶活性, 促进肝细胞再生, 强心利尿, 降糖降脂, 增强免疫功能等多种功效, 是一种良好的免疫调节剂^[7,8]。大孔树脂是一种有机高分子化合物, 以其分离的高效性和高选择

性广泛用于天然产物活性成分的分离纯化^[9,10]。本文以八月瓜果皮为原料, 考察 XDA-1 型大孔树脂对八月瓜果皮总三萜的吸附动力学特性和热力学参数, 期望能为八月瓜总三萜的分离纯化提供依据。

1 材料与方法

1.1 实验仪器和材料

1.1.1 实验仪器与设备

UV-2450 型紫外可见分光光度计(日本岛津公司); ME204E/02 型电子天平[梅特勒-托利多仪器(上海)有限公司]; KQ-250E 型超声波清洗器(昆山市超声仪器有限公司); SHB-III 循环水式多用真空泵、DF-101S 集热式恒温加热磁力搅拌器(郑州长城科工贸有限公司); M22 型中量制备仪(天津玻璃厂)。

1.1.2 实验材料与试剂

八月瓜购于湘西州农科院; 齐墩果酸对照品购

收稿日期: 2017-03-27 接受日期: 2017-08-15

基金项目: 湖南省湘西自治州科技计划(2013-7)

* 通信作者 E-mail: ouyangxhg@163.com

于中国药品生物制品鉴定所(11323082),含量大于97%;无水乙醇、乙酸乙酯、香草醛、高氯酸、冰醋酸、硫酸、氢氧化钙等均为国产分析纯试剂;XDA-1购于郑州勤实科技有限公司。

1.2 实验方法

1.2.1 大孔树脂预处理

XDA-1型大孔吸附树脂按参考文献^[10]进行预处理。

1.2.2 八月瓜的预处理

将新鲜的八月瓜去皮、果肉分离后,果皮切成块状,太阳光下晒干,于60℃、0.08 MPa真空干燥,用植物粉碎机粉碎至30目,备用。

1.2.3 八月瓜果皮总三萜的提取分离

称取200 g干燥八月瓜果皮粉末,按1:25(g/mL)料液比加80%乙醇水溶液,70℃超声提取90 min,抽滤,滤液中加足量的饱和澄清石灰水溶液,50℃下沉淀30 min,抽滤,滤渣用3%稀硫酸分解,抽滤,滤液用乙酸乙酯萃取二次,合并萃取液,真空旋转蒸发溶剂,再用无水乙醇定容到500 mL容量瓶中,用高效液相色谱仪结合齐墩果酸对照品标准曲线测其浓度为1.672 mg/mL(计算果皮中总三萜含量为4.18 mg/g)。溶液转移至棕色试剂瓶中,使用时稀释成不同浓度。

1.2.4 静态吸附实验

通过LSA-21、XDA-1、HPD-600、HPD-100、X-5、AB-8和D-101等7种吸附树脂对总三萜的吸附与解吸实验,筛选出XDA-1的吸附量和解吸率最高,本实验采用XDA-1为吸附剂,研究XDA-1对总三萜的吸附特性。称取经预处理的湿树脂3.00 g于200 mL具塞锥形瓶中,加入30 mL 1.2.3法制备的总三萜提取液,置于恒温磁力搅拌器上搅拌(180 rpm),30℃静态吸附,每间隔30 min取样,按参考文献^[11]用紫外可见分光光度计测545 nm处的吸光度,直到吸附平衡。结合标准曲线的回归方程计算总三萜浓度,按(1)、(2)式计算吸附量和吸附率^[12]。

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t) v}{w} \quad (1)$$

$$A(\%) = \frac{(C_0 - C_e)}{C_0} \times 100\% \quad (2)$$

式中: q_t 为吸附 t 时刻的吸附量, $\mu\text{g/g}$; V 为溶液体积,mL; C_0 为总三萜溶液初始浓度, $\mu\text{g/mL}$; C_t 为吸附 t 时刻总三萜浓度, $\mu\text{g/mL}$; C_e 为吸附平衡时总三萜浓度, $\mu\text{g/mL}$; W 为湿树脂质量,g; A 为吸附

率,%。

1.2.5 吸附等温线

取1.2.3法制得的总三萜提取液稀释成浓度为12.34、19.63、25.50、35.48 $\mu\text{g/mL}$ 的总三萜提取液,称取经预处理的湿树脂3.00 g于200 mL具塞锥形瓶中,分别加入30 mL上述不同浓度的总三萜提取液,于不同温度下(30、40、50、60℃)恒温搅拌吸附直到吸附平衡,用紫外可见分光光度计测吸附平衡时的溶液浓度,建立吸附等温线。

1.3 分析方法

本实验以齐墩果酸标准品为对照测定提取液总三萜含量。准确配制1.0000 mg/mL标准母液,采用梯度稀释法配置浓度为2.00、4.00、8.00、12.00、16.00 $\mu\text{g/mL}$ 系列标准溶液,按参考文献^[12]方法分别测其吸光值,以吸光度为横坐标,浓度为纵坐标绘制标准工作曲线,数据经线性回归得回归方程和相关系数为:

$$C = 24.9550A - 1.3078 \quad R^2 = 0.9998$$

式中: C 为齐墩果酸标准溶液浓度, $\mu\text{g/mL}$; A 为标准溶液的吸光度; R 为相关系数。结果表明,在浓度为2~16 $\mu\text{g/mL}$ 范围内线性关系良好, R^2 为0.9998。

2 结果与分析

2.1 吸附动力学特性

2.1.1 吸附动力学曲线

为了考察总三萜的吸附量随吸附时间的变化,以确定平衡吸附量,按方法1.2.4进行静态吸附,实验结果以吸附时间为横坐标,吸附量为纵坐标绘图,结果如图1所示。

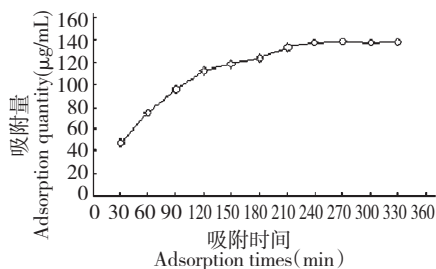


图1 30℃时大孔树脂吸附八月瓜果中总三萜的动力学曲线

Fig. 1 Dynamics curve of adsorption total triterpenes in *A. trifoliata* pericarp by XDA-1 macroporous resin at 30℃

图1结果表明,在120 min内总三萜在XDA-1

型大孔树脂上的吸附量快速增加,在 240 min 时,达到吸附平衡,平衡吸附量为 137.06 μg/g。

2.1.2 吸附动力学特性

吸附动力学方程主要包括受液膜扩散控制的一级动力学方程和受吸附剂颗粒内部内扩散控制的二级动力学方程。为了考察八月瓜果皮总三萜在 XDA-1 型大孔树脂上的吸附动力学参数,探讨大孔树脂对总三萜的吸附机理,用准一级动力学模型和准二级动力学模型描述吸附过程。动力学模型用(3)、(4)式表示^[13]:

准一级动力学方程:

$$\ln(q_e - q_t) = -k_1t + \ln q_e \quad (3)$$

准二级动力学方程:

$$\frac{1}{q_t} = \frac{1}{k_2q_e^2} \cdot \frac{1}{t} + \frac{1}{q_e} \quad (4)$$

式中:q_t 为时间 t 时的吸附量,μg/g;q_e 为平衡吸附量,μg/g;k₁ 为准一级动力学速率常数,min⁻¹;k₂ 为准二级动力学速率常数,g/μg·min。

图 1 实验数据分别以 t、1/t 为横坐标,ln(q_e-q_t)、1/q_t 为纵坐标绘制准一级、准二级动力学曲线,所得直线经线性回归得动力学参数,结果见表 1。

表 1 XDA-1 大孔树脂对八月瓜果皮总三萜的吸附动力学参数

Table 1 Adsorption dynamics parameter of XDA-1 macroporous resin on total triterpenes in *A. trifoliata* pericarp

动力学方程 Kinetic equation	回归方程 Regression equation	相关系数 Correlation coefficient
$\ln(q_e - q_t) = -k_1t + \ln q_e$	$y = -0.0155x + 5.0806$	0.9724
$\frac{1}{q_t} = \frac{1}{k_2q_e^2} \cdot \frac{1}{t} + \frac{1}{q_e}$	$y = 0.4657x + 0.0053$	0.9990

由表 1 可知,一级动力学模型和二级动力学模型的相关系数分别为 0.9724 和 0.9990,相比之下,二级动力学模型的相关系数更好,能够更好的描述该吸附的动力学行为。

2.2 吸附等温线

为了描述总三萜在 XDA-1 型大孔树脂上的吸附特性,按 1.2.4 方法进行静态吸附实验,测定 30、40、50、60 °C 温度下不同总三萜浓度的吸附量,结果见表 2。

表 2 不同温度下 XDA-1 树脂对总三萜的平衡吸附量

Table 2 Equilibrium adsorption amount of XDA-1 macroporous resin on total triterpenes at different temperature

样品号 No.	30 °C		40 °C		50 °C		60 °C	
	平衡浓度 Balance concentration (μg/mL)	平衡吸附量 Balance adsorption amount (mg/g)	平衡浓度 Balance concentration (μg/mL)	平衡吸附量 Balance adsorption amount (mg/g)	平衡浓度 Balance concentration (μg/mL)	平衡吸附量 Balance adsorption amount (mg/g)	平衡浓度 Balance concentration (μg/mL)	平衡吸附量 Balance adsorption amount (mg/g)
1	3.67	86.67	3.68	86.58	3.51	88.34	3.71	86.33
2	5.92	137.06	5.82	138.05	5.71	139.16	5.77	138.58
3	7.58	179.14	7.24	182.55	7.07	184.29	6.83	186.70
4	10.16	253.18	9.86	256.20	9.84	256.39	9.79	256.89

表 2 结果表明,在不同温度下,XDA-1 型树脂对八月瓜果皮总三萜的吸附等温线呈相似的变化趋势,即 q_e 随 C_e 的增加而增大,随温度的升高而增大。目前,描述吸附平衡最经典最常用的模型是 Langmuir 和 Freundlich 模型。Langmuir 模型^[14]是假设“吸附剂的表面只发生单分子层吸附”,Freundlich 模型^[15]是一种单组分吸附平衡的经验描述,是假设“结合位点的能量依赖于该位点的邻近位点是否被

占据”而建立的。这两个模型的方程式如式(5)、(6)所示^[16]。

Langmuir 方程:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m} \cdot C_e + \frac{1}{q_m K_L} \quad (5)$$

Freundlich 方程:

$$\ln q_e = \frac{1}{n} \cdot \ln C_e + \ln K_F \quad (6)$$

式中:q_m 为最大单层吸附量,μg/g;C_e 为平衡

吸附浓度, $\mu\text{g}/\text{mL}$; q_e 为平衡吸附量, mg/g ; K_L 为 Langmuir 常数, $\text{mL}/\mu\text{g}$; K_F 为 Freundlich 常数, $\mu\text{g}/\text{g} \cdot \text{mL}/\mu\text{g}$; $1/n$ 为 Freundlich 吸附指数。

用线性拟合来描述不同温度条件下不同质量浓

度吸附质和吸附剂的吸附平衡关系。以 C_e 为横坐标, C_e/q_e 为纵坐标对 Langmuir 方程进行线性拟合。同时,以 $\ln C_e$ 为横坐标, $\ln q_e$ 为纵坐标对 Freundlich 方程进行线性拟合。不同模型拟合的相关系数见表 3。

表 3 XDA-1 大孔树脂对总三萜的吸附等温线参数

Table 3 Adsorption isotherm parameter of XDA-1 macroporous resin on total triterpenes

温度 Temperature (K)	Freundlich			Langmuir		
	K_F	$1/n$	R^2	q_m	K_L	R^2
303	21.7628	1.0485	0.9972	1428.57	0.0147	0.9856
313	20.5837	1.1020	0.9983	1428.57	0.0156	0.9781
323	19.9235	1.1194	0.9999	1428.57	0.0165	0.8997
333	19.5994	1.1249	0.9994	1250.00	0.0174	0.9951

表 3 拟合结果表明, Langmuir 方程和 Freundlich 方程拟合的相关系数都较好, 相比之下, Freundlich 方程的相关系数更大, 说明 Freundlich 模型更能描述 XDA-1 型树脂对八月瓜果皮总三萜的吸附行为。 Freundlich 吸附等温式拟合的吸附指数 $1/n$ 大小能反映吸附性能的好坏^[17], $1/n$ 的数值在 1-1.2 之间, 表明八月瓜果皮总三萜能够较好地被 XDA-1 树脂吸附, 但吸附比较缓慢, 在实验范围内为非优惠型吸附模型, K_F 和 n 都随着温度的升高而降低, 说明该反应为放热反应^[18]。

2.3 吸附热力学

吸附自由能变化 ΔG 与平衡常数 K 有关, 而 K 与 Langmuir 常数 K_L 有关^[24], 结合表 2 数据按 (7) 式计算 K 值:

$$K = \frac{M}{K_L} \quad (7)$$

表 4 XDA-1 大孔树脂对总三萜的吸附热力学参数

Table 4 Adsorption thermodynamics parameter of XDA-1 macroporous resin on total triterpenes

ΔG (KJ/mol)				ΔS (J/mol·K)	ΔH (KJ/mol)	R^2
303K	313K	323K	333K			
-23.4871	-23.3393	-23.2144	-23.1011	70.5368	-1.2792	0.9994

表 4 结果表明, 四个温度的吸附自由能变化都是负值, 说明吸附质倾向于从溶液中吸附到吸附剂表面, 反应过程自发进行; $\Delta S > 0$ 同样说明此反应是自发过程, 八月瓜果皮总三萜在树脂上的吸附是熵推动的过程, 即吸附过程使体系的混乱度增大。四个自由能变的值相差不是很大, 说明在所做实验的温度范围内, 温度不是影响吸附的主要因素。 ΔG 随温度变化很小, 这体现了在吸附容量较低时熵的

式中: M 为齐墩果酸的摩尔质量, $456.7 \text{ g}/\text{mol}$, K_L 为 Langmuir 常数;

自由能变化 ΔG 可由 Gibbs 方程求解, 方程式见 (8) 式:

$$\Delta G = -RT \ln K \quad (8)$$

式中: R 是气体常数, $8.314 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$; T 为绝对温度, 273 K ;

焓变 ΔH 和熵变 ΔS 可由 Van't Hoff 方程 (9) 计算:

$$\ln K = -\frac{\Delta H}{RT} + \frac{\Delta S}{R} \quad (9)$$

以 $1/T$ 为横坐标, $\ln K$ 为纵坐标对 Van't Hoff 方程进行线性拟合, 焓变 ΔH 和熵变 ΔS 可由直线的斜率和截距计算。吸附焓变及拟合直线的相关系数 (R^2)、吸附自由能变、吸附熵变结果见表 4。

补偿作用^[19]。 $\Delta H < 0$, 说明此反应为放热反应, 与 2.2 得出的结论一致, 温度的升高不利于吸附的进行。但实验结果显示, 在温度 $30 \sim 60 \text{ }^\circ\text{C}$ 范围内, 随着温度的升高, 树脂的吸附量随之增加。其原因是温度升高, 吸附质的传质速率增加, 扩散速率加快, 使得吸附量增加, 此为动力学控制过程; 而温度升高不利于吸附导致吸附量减小, 为热力学控制过程; 但由于前者影响大于后者导致吸附量最终有所增加。

吸附焓变的绝对值为 1.2792 kJ/mol, 小于 43 kJ/mol, 为物理吸附^[20]。

3 结论

通过研究 XDA-1 型大孔树脂吸附八月瓜果皮中总三萜的动力学和热力学特性, 发现该吸附符合准二级动力学方程模型和 Freundlich 吸附等温线。吸附体系的 $\Delta H = -1.2792$ kJ/mol, 小于 43 kJ/mol, 是一种物理吸附过程。体系的 $\Delta S > 0$, $\Delta G < 0$, 表明反应过程是自发过程。

参考文献

- Liu LP(刘伦沛), Qian ZX(钱增秀). Determination of nutritional components in fruit of *Akebia trifoliata* koidz. *J South Guizhou Nat Tea Coll* (黔东南民族师范高等专科学校学报), 2002, 20:39-41.
- Wang MC(万明长), Liu XW(刘学武), Ban XZ(班小重), et al. The fruit character and nutrition composition of *Akebia trifoliata* (Thunb.) Koidz under the cultivation condition, *Guizhou Agri Sci* (贵州农业科学), 2008, 36:121-122.
- Zhang YJ(张燕君), Dang HS(党海山), Yang LL(杨路路), et al. Geographical distribution and resource survey of wild medicinal plant *Akebia trifoliata* subsp. *Trifoliata*. *Chin Wil Pla Res* (中国野生植物资源), 2013, 32:58-62.
- Ouyang YZ(欧阳玉祝), Li XF(李雪峰), Yao YH(姚懿桓), et al. Separation of total polyphenols from *Akebia trifoliata* Peel by calcium precipitation method. *Food Sci* (食品科学), 2014, 35:76-79.
- Li S(李杉), Wang YL(王亚楠), Wan ZL(万梓龙), et al. Study on extraction and purification of ursolic acid and oleanolic acid from hawthorn fruits. *Food Sci* (食品科学), 2007, 28:141-144.
- Chen J(陈晶), Li Q(李琪), Huang CP(黄春萍), et al. Preparation of flavonoids and triterpenoids from flowers of *Eriobotrya japonica* (Thunb.) Lindl by macroporous resins. *Food Sci* (食品科学), 2015, 36:58-61.
- Meira NA, Kleinjr LC, Rocha LW, et al. Anti-inflammatory and anti-hypersensitive effects of the crude extract, fractions and triterpenes obtained from *Chrysophyllum cainito* leaves in mice. *J Ethnopharmacol*, 2014, 15:975-983.
- Zheng YF, Wei JH, Fang SQ, et al. Hepatoprotective triter-

pene saponins from the roots of *Glycyrrhiza inflata*. *Molecule*, 2015, 20:6273-6283.

- Gao P(高萍), Yang GL(杨国林). Macroporous adsorption resin in the application of the isolation and purification of natural medicine. *Tianjin Pharm* (天津药学), 2006, 18:63-66.
- Ouyang YZ(欧阳玉祝), Lv CL(吕程丽), Zheng SF(郑胜丰), et al. Isolation of total polyphenols from *Lysimachia christinae* Hance by macroporous adsorbent resin. *Food Sci* (食品科学), 2009, 30:213-215.
- Xiang ZB(项昭保), Tang CH(唐春红), Chen G(陈岗), et al. Studied on colorimetric determination of oleanolic acid in Chinese quince. *Nat Prod Res Dev* (天然产物研究与开发), 2001, 13:23-26.
- Ouyang YZ(欧阳玉祝), Zhang CH(张辞海), Wei Y(魏燕). A kinetic model for adsorption characteristics of tannic acid from Chinese Gall "Beihua" on macroporous resin. *Food Sci* (食品科学), 2013, 34:122-125.
- Ho YS, Ng JCY, McKay G. Kinetics of pollutant sorption by biosorbents: review. *Sep Puri Meth*, 2000, 29:189-232.
- Liu Y, Shen L. From Langmuir kinetics to first-and second-order rate equations for adsorption. *J Surf Col*, 2008, 24:11625-11630.
- Donat R, Akdogan A, Erdem E, et al. Thermodynamics of Pb^{2+} and Ni^{2+} adsorption onto natural bentonite from aqueous solutions. *J Col Int Sci*, 2005, 286:43-52.
- Liu PW, Du YF, Zhang XW, et al. Rapid analysis of 27 components of *Isodon serra* by LC-ESI-MS-MS. *Chromatographia*, 2010, 72:265-273.
- Gu XR(顾惕人), Zhu TY(朱埜瑶), Li WL(李外朗), et al. Surface Chemistry (表面化学). Beijing: Science Publishing Press, 1994. 245-247.
- Kang JS(康家胜), Fang J(方菊), Wei FY(魏凤玉), et al. Adsorption equilibrium and kinetics of bamboo flavonoids on AB-8 resin. *Chem Ind Eng Progr* (化工进展), 2011, 30:2158-2162.
- Bulut Y, Aydm H. A kinetics and thermodynamics study of methylene blue adsorption on wheat shells. *Desalination*, 2006, 194:259-267.
- Gokmen V, Serpen A. Equilibrium and kinetic studies on the adsorption of dark colored compounds from apple juice using adsorbent resin. *J Food Eng*, 2002, 53:221-227.