

阴离子树脂分离橄榄苦苷的过程及性能研究

徐 钜¹,曾小成¹,吴学文¹,张有发²,熊 艳^{1*}

¹湘潭大学化工学院,湘潭 411105; ²湖南杰萃生物技术有限公司,湘潭 412007

摘要:目前橄榄苦苷的分离、纯化研究主要集中在大孔吸附树脂,但鲜有阴离子树脂分离、纯化橄榄苦苷的报道。为了研究阴离子树脂(LX-68M)吸附、分离过程及性能,采用吸附动力学及等温吸附模型来研究阴离子树脂静态吸附、解吸橄榄苦苷的行为。结果表明阴离子树脂对橄榄苦苷的吸附符合准二级动力学模型($R^2 = 0.993\ 4$),Freundlich 等温吸附模型($R^2 = 0.964\ 2$)。进一步通过动态实验优化阴离子树脂纯化橄榄苦苷工艺,最佳操作工艺为:上样浓度为 0.25 g/mL,解吸液为 45% 乙醇,吸附、解吸速率均为 2.0 BV/h。该条件下橄榄苦苷的吸附率、解吸率分别为 86.86%、87.08%,纯度为 52.33%。此外,阴离子树脂重复使用 4 次后吸附率为 54.9%,经再生处理后,吸附率恢复到 93.51%,表明其具有一定的工业化前景。阴离子树脂稳定性好、分离条件温和,适合用于橄榄苦苷及其他相似天然产物的分离纯化。

关键词:橄榄苦苷;阴离子树脂;吸附动力学;等温吸附行为;分离

中图分类号:R284.2

文献标识码:A

文章编号:1001-6880(2024)3-0512-09

DOI:10.16333/j.1001-6880.2024.3.014

Study on the separation process and performance of oleuropein by anionic resin

XU Feng¹, ZENG Xiao-cheng¹, WU Xue-wen¹, ZHANG You-fa², XIONG Yan^{1*}

¹College of Chemical Engineering, Xiangtan University, Xiangtan 411105, China;

²Hunan Jiecui Biotechnology Limited Company, Xiangtan 412007, China

Abstract:At present, the research on the isolation and purification of oleuropein mainly were focused on macroporous adsorbent resin, but there were few reports on the isolation and purification of oleuropein with anionic resin. To study the adsorption and separation process of anionic resin (LX-68M), adsorption kinetics and isothermal adsorption models were used to investigate the static adsorption and desorption behavior of oleuropein by anionic resin. The results showed that the adsorption of anionic resin on oleuropein was accordance with the pseudo-second-order kinetic model ($R^2 = 0.993\ 4$) and the Freundlich isothermal adsorption model ($R^2 = 0.964\ 2$). Further, the separation and purification of oleuropein through the anionic resin was optimized by dynamic experiments, and the optimal operating process was as follows: the extraction solution concentration was 0.25 g/mL, the desorption solution was 45% ethanol, and the adsorption and desorption rates were 2.0 BV/h. The adsorption and desorption rates of anionic resin for oleuropein under these conditions were 86.86% and 87.08%, respectively, and the purity of oleuropein was 52.33%. In addition, the adsorption rate of the anionic resin was 54.9% after four times of repeated use and recovered to 93.51% after regeneration treatment, indicating that it has prospect for industrialization. This anionic resin has good stability and mild separation conditions, and is suitable for the isolation and purification of oleuropein and other similar natural products.

Key words:oleuropein; anion resin; adsorption kinetics; isothermal adsorption behavior; separation

油橄榄(*Olea europaea* L.)属木犀科木犀榄属常绿乔木,在我国和地中海国家广泛种植,是这些国家和地区的主要农业经济作物之一^[1-4]。目前橄榄

资源的开发利用主要集中在果实的利用上,橄榄叶则作为废料被遗弃在种植园内,造成了极大的资源浪费,现代研究发现在橄榄叶中含有丰富的裂环烯醚萜类、酚类、五环三萜类以及黄酮类化合物^[1,5-7]。其中橄榄苦苷(oleuropein, OL)是最主要的活性物质,具有抗氧化、抗病毒、杀菌消炎、降血

收稿日期:2023-04-13 接受日期:2023-01-11

基金项目:湖南省自然科学基金-省市联合基金(2020JJ6098);湖南省教育厅重点项目(22A0107)

*通信作者 E-mail:xiongyan@xtu.edu.cn

糖、抗高血压、抗癌等作用,广泛应用于食品、医药、化妆品等领域^[6-13]。OL 属裂环烯醚萜苷类,易溶于水,乙醇,甲醇等溶剂,在酸、碱、高温、光照等条件下易分解成羟基酪醇^[5]。

目前,分离 OL 的方法主要有大孔树脂吸附、高速逆流萃取及超临界萃取等^[14-18]。其中,高速逆流萃取和超临界萃取分离效果较好,可以得到纯度很高的 OL,但这两种方法对于设备、人员操作等方面要求很高,不适合于大规模工业生产。大孔树脂具多孔结构,吸附性能优良,广泛应用于植物活性成分的富集、分离和纯化^[19-23]。大孔树脂富集、分离 OL 主要的机理是二者在一定条件下可通过氢键、范德华力发生可逆的相互作用,从而将其从提取液中选择性富集、分离^[22,23]。近年来,众多学者聚焦于非极性、弱极性树脂富集、分离橄榄叶提取物中的 OL。Tian 等^[5]利用大孔树脂 D101 富集分离 OL,经乙酸乙酯萃取得到纯度为 63.43% 的 OL 产品。Wang 等^[8]利用 AB-8 树脂富集分离 OL,纯度从 9.16% 提升到了 20.38%。Sahin 等^[21]研究发现 XAD 7HP 树脂吸附 OL 的机理符合准二级动力学。Liu 等^[24]研究发现大孔吸附树脂 BMKX-4 富集 OL 的机理符合准二级动力学、Freundlich 模型,并将 OL 的纯度提升到 47.59%。理论上来说,OL 属于多酚类化合物,阴离子树脂吸附机理可实现其富集、分离。然而,目前尚未见到有关阴离子树脂分离 OL 研究的报道,因此,我们采用阴离子树脂(LX-68M),研究其静态、动态吸附和解吸附 OL 的性能,进一步研究了 OL 的泄露曲线、洗脱曲线及阴离子树脂再生的稳定性,以期为阴离子树脂富集、分离、纯化 OL 及相似天然产物提供理论参考依据。

1 材料与方法

1.1 材料与设备

橄榄叶由湖南杰萃生物技术有限公司赠予,湖南中医药大学童巧珍教授鉴定为油橄榄(*Olea europaea* L.)的干燥叶,标本(2022001)存于湖南杰萃生物技术有限公司;OL 标准品(纯度 98%, MUST-21052502, 成都曼思特生物科技有限公司);色谱纯乙腈(天津市科密欧化学试剂有限公司);无水乙醇(湖南汇虹试剂有限公司)。

色谱柱(BDS HYPERSIL C₁₈, 5 μm, 4.6 mm × 250 mm);阴离子交换树脂(LX-68M, 粒径为 0.12 mm, 西安蓝晓科技新材料股份有限公司);双功能数显恒温振荡器(SHA-B, 上海梅香仪器有限公司);高

效液相色谱仪(LC-10Tvp, 赛智科技(杭州)有限公司);自动液相色谱分离层析仪(MB99-1, 上海沪西分析仪器厂有限公司)。

1.2 实验方法

1.2.1 液相条件

流动相为 0.1% 磷酸溶液:乙腈 = 77:23 等度洗脱;流速 1.00 mL/min;检测波长 231 nm;柱温 30 ℃。

1.2.2 标准曲线测定

准确称取 OL 标准品,配制成 1.0 mg/mL 的标准溶液,再依次配制成 0.025、0.05、0.10、0.15、0.20、0.30 mg/mL 的标准溶液,并用 HPLC 测定不同浓度标准溶液峰面积,取其峰面积平均值($n=3$)。以峰面积为纵坐标 Y, OL 浓度为横坐标 X,绘制标准曲线。回归方程为 $Y = 1.01 \times 10^7 X - 2.03 \times 10^5$, $R^2 = 0.9992$ 。相对标准偏差(RSD)为 1.74% ($n=6$),说明分析结果的精密度符合测量要求。

1.2.3 橄榄苦苷的提取

取干燥好的橄榄叶粉末加适量 70% 乙醇,浸泡过夜;将 70% 乙醇以 2 BV/h 的流速进行渗漉提取 5 h,提取液回收乙醇至无醇味后静置 8 h,过滤,将所得滤液浓缩至 0.50 g/mL(生药浓度,以下同),备用。

1.2.4 静态吸附和解吸实验

树脂预处理:将树脂(LX-68M)浸泡在体积分数为 95% 的乙醇溶液中溶胀 24 h,超纯水洗至无醇味,再浸泡于质量分数为 4% HCl 溶液中 12 h,洗至中性,最后在质量分数为 4% NaOH 溶液中浸泡 12 h,洗至中性备用。

静态吸附实验:称取预处理好的树脂 0.40 g(干重)于具塞锥形瓶中,加入 40.0 mL 浓度为 0.20 g/mL 的提取液;置于恒温振荡器每隔 1 h 取样,用 HPLC 测定吸附残液中 OL 的含量,按公式(1)计算树脂平衡吸附量。

$$Q_e = \frac{C_0 - C_e}{m} \quad (1)$$

其中, Q_e (mg/g) 为树脂平衡吸附量, C_0 、 C_e (g/mL) 分别表示提取液初始浓度及吸附平衡浓度, m (g) 为树脂质量, V (mL) 为提取液体积。

解吸附实验:将达到吸附平衡的 LX-68M 树脂用超纯水洗涤 3 次(3×40.0 mL)后,加入 40.0 mL 70% 的乙醇,置于恒温振荡器,每隔 1.0 h 取样,测定解吸液中 OL 的含量,共解吸 8.0 h。按公式(2)

计算解吸量。

$$Q_d = C_d \times V_d \quad (2)$$

其中, Q_d (mg/g) 为 OL 解吸量, C_d (g/mL) 为解吸液 OL 浓度, V_d (mL) 为解吸液体积。

1.2.5 提取液浓度对吸附性能的影响

称取树脂 0.20 g 于 50 mL 离心管中, 加入 20.0 mL 不同浓度 (0.05、0.10、0.15、0.20、0.25、0.30 g/mL) 的提取液, 置于恒温振荡器吸附 8.0 h 以上, 测定残液中 OL 的含量。

1.2.6 不同浓度乙醇对解吸性能的影响

将达到吸附平衡的 LX-68M 树脂用超纯水洗涤三次, 加入 20.0 mL 不同浓度 (0%、15%、30%、45%、60%、75%、90%) 的乙醇; 置于恒温振荡器解吸 8.0 h 以上, 测定解吸液中 OL 的含量。

1.2.7 LX-68M 树脂动态吸附-解吸研究

称取 LX-68M 树脂 5.0 g 采用湿法装柱, 层析柱规格为 1.0 cm × 40 cm。取浓度为 0.25 g/mL 的橄榄叶提取液, 在不同上样流速 (1.0、2.0、3.0、4.0、5.0 BV/h) 下上样。流出液中 OL 浓度超过提取液

OL 浓度的 10% 可视为树脂达到吸附饱和, 并绘制泄露曲线, 此时对应的体积为泄露体积。上样结束后, 先用超纯水进行洗涤, 待流出液检测基本无 OL 时; 再用 45% 乙醇溶液进行洗脱, 在不同流速 (1.0、2.0、3.0、4.0、5.0 BV/h) 下进行解吸, 每 1.0 BV 接一次解吸液, 测定洗脱液中 OL 的含量。

2 结果与讨论

2.1 树脂静态吸附、解吸性能

为获得 LX-68M 树脂的吸附、解吸性能参数, 对树脂进行静态吸附、解吸实验研究。静态吸附结果如图 1a 所示, LX-68M 树脂在起始 2.0 h 内快速吸附, 吸附量达到 27 mg/g 以上, 此后吸附速率增长变缓, 且在 7.0 h 后达到吸附平衡。因此, 选择 7.0 h 为树脂的吸附平衡时间。解吸实验结果如图 1b 所示, 70% 乙醇为解吸液时, 树脂解吸 OL 较快, 在 3.0 h 左右达到解吸附平衡; 为确保 OL 的回收率, 我们选择解吸时间为 4.0 h。图 1 表明树脂对于 OL 的吸附量大, 解吸速度较快, LX-68M 树脂可作为富集、分离、纯化 OL 的材料。

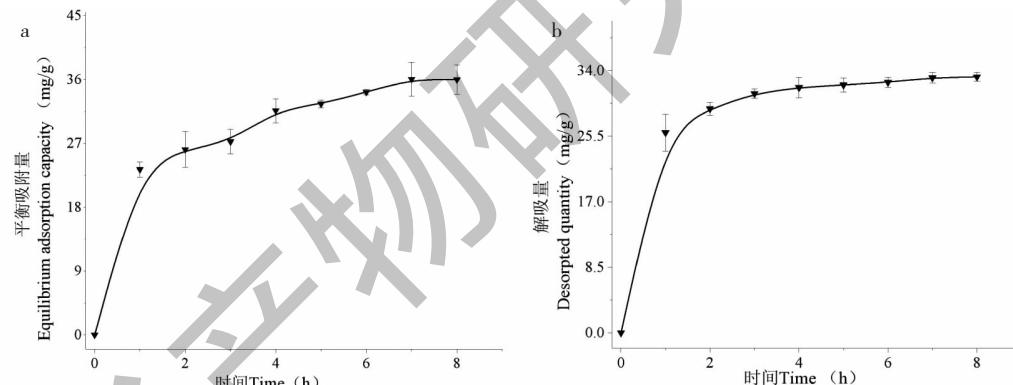


图 1 LX-68M 树脂橄榄苦苷静态吸附曲线(a)和静态解吸曲线(b)

Fig. 1 The static adsorption curve (a) and static desorption curve (b) f OL on LX-68M resin

2.2 LX-68M 树脂分离橄榄苦苷的影响因素

我们进一步研究了上样浓度、乙醇浓度对 LX-68M 树脂吸附 OL、解吸的影响规律。结果如图 2 所示, 上样浓度在 0.05~0.20 g/mL 范围内, 随着上样浓度的增加, OL 的平衡吸附量也在相应增加; 当上样浓度超过 0.25 g/mL 时, 树脂的吸附量达到平衡。这可能是因为浓度的增大, 上样液中其他成分的浓度也随之增大, 与 OL 形成吸附竞争, 使得树脂中的结合位点数减少, 导致树脂对于 OL 吸附能力的下降^[25]。因此, LX-68M 树脂对于 OL 的最佳上样浓度在 0.20~0.25 g/mL 之间。

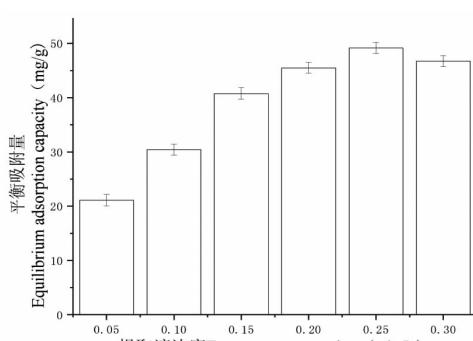


图 2 不同上样浓度橄榄苦苷吸附量

Fig. 2 OL adsorption capacity of different concentrations solution

为探索乙醇浓度对 LX-68M 树脂解吸性能及 OL 纯度的影响,选择 7 个不同浓度乙醇进行解吸实验。结果如图 3a 所示,解吸液乙醇浓度 $\leq 60\%$ 时,OL 的纯度随着乙醇浓度的升高而升高;解吸液乙醇浓度超过 60% 后,OL 的纯度开始下降。OL 属于弱极性物质,随着乙醇浓度的增加,解吸液极性下降,解吸率也在增加,但这也使得了其他弱极性物质被洗脱出来,最终导致 OL 纯度的下降。解吸率由如

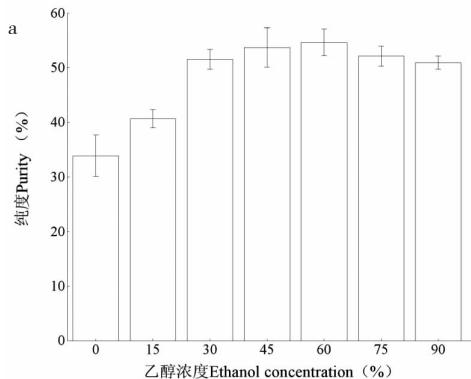


图 3b 所示,解吸液乙醇浓度 $\leq 45\%$ 时,OL 解吸率随着乙醇浓度的升高而增加,当解吸液乙醇浓度达到 45% 时,OL 解吸率达到最大。因此,综合考虑试剂消耗和对 OL 收率、纯度的影响,选择 45% 乙醇作为洗脱剂。提取原液、吸附残液和解吸液高效液相色谱图如图 4 所示,说明 LX-68M 树脂实现了橄榄苦苷的分离纯化。

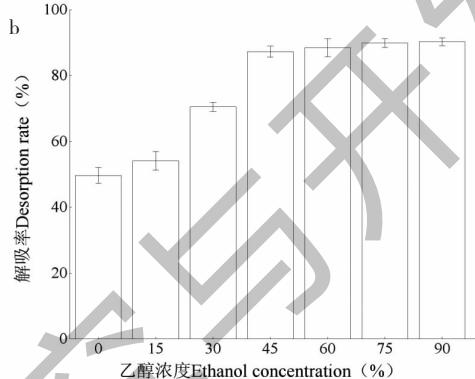


图 3 不同浓度乙醇解吸橄榄苦苷纯度(a)、解吸率(b)

Fig. 3 Purity (a) and desorption rate (b) of oleuropein by ethanol at different concentrations

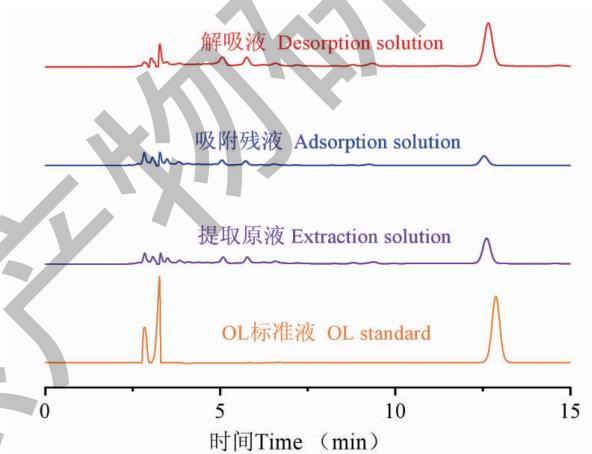


图 4 OL 标准品、提取原液、吸附残液、解吸液高效液相色谱图

Fig. 4 HPLC chromatogram of OL standard, extraction solution, adsorption solution, desorption solution

2.3 LX-68M 树脂吸附动力学

为研究 LX-68M 树脂对 OL 的吸附动力学机理和吸附速率的影响参数,采用准一级,准二级和 Elovich 等动力学模型对相关动力学数据进行分析(表 1)。其中实验数据和模型预测值之间的一致性由相关系数(R^2)表示。 R^2 值越高(接近或等于 1)表示树脂的吸附动力学机理与动力学模型越吻合^[26]。

吸附动力学参数如表 2 所示。以 R^2 值为参考指标,可以看出 LX-68M 树脂吸附 OL 的行为更符合准二级动力学模型($R^2 = 0.9934$)。此外,准二级动力学模型的理论吸附量 $Q_{el} = 39.46 \text{ mg/g}$,与实验所得的平衡吸附量 $Q_e = 36.79 \text{ mg/g}$ 最接近。结果表明 LX-68M 树脂吸附 OL 可能符合化学吸附原理,从而达到富集、分离、纯化 OL 的目标^[21,22,27,28]。进一步发现准二级动力学模型中初始吸附速率 $H(45.51$

表 1 静态吸附动力学模型

Table 1 Static adsorption kinetics model

	准一级动力学模型 Pseudo-first order kinetic model	准二级动力学模型 Pseudo-second order kinetic model	Elovich 动力学模型 Elovich kinetic model
通式 General formula	$\ln(Q_e - Q_t) = \ln q_e - kt$	$\frac{t}{q_t} + \frac{1}{H} + \frac{t}{Q_{el}}$ $H = k$	$Q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln t$
半吸附时间 Half adsorption time	-	$t_{1/2} = \frac{1}{kQ_{el}}$	-
参数的意义 Meaning of parameters	Q_e (mg/g) 为平衡吸附量; Q_t (mg/g) 为某个时间段的吸附量; q_e (mg/g) 为理论吸附量; k (h^{-1}) 为准一级动力学常数; t (h) 为吸附时间。	Q_{el} (mg/g) 为理论吸附量; q_t (mg/g) 为某个时间段的吸附量; k ($\text{g}/(\text{mg} \cdot \text{h})$) 为准二级动力学常数; H ($\text{mg}/(\text{g} \cdot \text{h})$) 为初始吸附速率; t (h) 为吸附时间。	α ($\text{mg}/(\text{g} \cdot \text{h})$) 表示初始吸附速率; β (g/mg) 与化学吸附表面覆盖和活化能有关

表 2 LX-68M 树脂静态吸附动力学模型参数

Table 2 Parameters of the LX-68M resin static adsorption kinetic models

准一级动力学模型 Pseudo-first order kinetic model	准二级动力学模型 Pseudo-second order kinetic model	Elovich 动力学模型 Elovich kinetic model
$\ln(Q_e - Q_t) = 3.14 - 0.41t$	$\frac{t}{qt} = 0.022 + 0.025t$	$Q_t = 25.00 + 5.88\ln t$
$Q_e = 23.10 \text{ mg/g}$	$t_{1/2} = 0.87 \text{ h}$	$\alpha = 412.26 \text{ mg}/(\text{g} \cdot \text{h})$
$q_e = 5.14 \text{ mg/g}$	$Q_{el} = 39.46 \text{ mg/g}$	$\beta = 0.17 \text{ g}/\text{mg}$
$k = 0.41 \text{ h}^{-1}$	$k = 0.03 \text{ g}/(\text{mg} \cdot \text{h})$	$R^2 = 0.9570$
$R^2 = 0.9067$	$H = 45.51 \text{ mg}/(\text{g} \cdot \text{h})$	
	$R^2 = 0.9934$	

mg/(g · h)) 较大, 半吸附时间 $t_{1/2}$ 小于 1 h, 表明 LX-68M 树脂是吸附 OL 的良好材料。

2.4 LX-68M 树脂静态等温吸附

等温吸附模型通常用来描述一定温度下吸附剂和被吸附物、平衡浓度与平衡吸附量以及各参数对吸附状态之间的相互作用关系。为确定 OL 的等温

吸附行为, 采用 Langmuir、Freundlich 等模型(表 3)对相关动力学数据进行拟合、分析。其中实验数据和模型预测值之间的一致性由相关系数(R^2)表示。 R^2 值越高(接近或等于 1)表示树脂的等温吸附与该等温静态吸附模型越符合。

表 3 Langmuir 和 Freundlich 等温静态吸附模型

Table 3 Langmuir and Freundlich isothermal static adsorption models

模型 Model	通式 General formula	模型介绍及参数 Model introduction and parameters
Langmuir 模型 Langmuir model	$\frac{1}{Q_e} = \frac{1}{bC_e Q_m} + \frac{1}{Q_m}$ $R_1 = \frac{1}{1 + bC_0}$	Langmuir 吸附模型描述的是均匀表面上的单层吸附, 其基本假设包括: 单分子层吸附; 固体表面是均匀的; 被吸附的分子之间无作用力; 平衡是动态平衡。其模型中的参数: C_e (mg/mL) 平衡吸附浓度; Q_m (mg/g) 最大吸附量; Q_e (mg/g) 平衡吸附量; b (mL/mg) 与吸附量相关的 Langmuir 常数。 C_0 (mg/mL) 檬榄苦苷的初始浓度; R_1 表示值吸附等温线的类型($R_1 > 1$, 不利于吸附; $R_1 = 1$, 线性吸附; $0 < R_1 < 1$, 有利于吸附; $R_1 = 0$, 不可逆吸附)。
Freundlich 模型 ^[26] Freundlich model	$\ln Q_e = \ln K_f + \frac{1}{n} \ln C_e$	Freundlich 等温线模型的基本假设是吸附物质在固体表面上的吸附量与吸附物质在溶液或气相中的浓度成正比。其模型中的参数: n 表示吸附强度的 Freundlich 常数(当 $1/n < 1$, 有利于吸附); K_f ($\text{mg}^{1-n}/(\text{g} \cdot \text{mL}^n)$) 是吸附容量的 Freundlich 常数; Q_e (mg/g) 表示平衡吸附量; C_e (mg/mL) 表示平衡浓度。

由表 4 数据可知, Langmuir 模型拟合曲线中,

LX-68M 树脂的 R_1 值在 0.96 和 0.99 之间, 说明在

生药浓度范围为 0.05~0.30 g/mL 有利于 OL 的选择性吸附。然而, Q_m 值(83.10 mg/g)与实验值 Q_e (36.79 mg/g)差距较大。因此, Langmuir 模型不能完全解释 LX-68M 树脂吸附 OL 的行为。Freundlich 模型拟合曲线的 $R^2 = 0.9642$, 大于 Langmuir 模型拟合曲线的 $R^2 = 0.8506$, 表明 Freundlich 模型能更好地描述 OL 在树脂上的吸附行为。且 Freundlich

模型中 $1/n$ 小于 1, 说明在该实验条件下有利于 OL 的吸附^[22,25,29,30]。树脂的 $K_f = 4.37 \text{ mg}^{1-n}/(\text{g} \cdot \text{mL}^n)$, 这进一步表明 LX-68M 树脂对 OL 具有合适的吸附位点和吸附能力^[22]。因此, LX-68M 树脂吸附 OL 的过程更符合 Freundlich 等温吸附模型。

表 4 LX-68M 树脂的 Langmuir 和 Freundlich 等温静态吸附参数

Table 4 Langmuir and Freundlich isothermal static adsorption parameters of LX-68M resin

模型 Model	方程 Equation	参数 Parameter
Langmuir	$Q_e = 36.79 \text{ mg/g}$	$R^2 = 0.8506$
Freundlich	$K_f = 4.37 \text{ mg}^{1-n}/(\text{g} \cdot \text{mL}^n)$	$Q_m = 83.10 \text{ mg/g}$ $0.96 < R_1 < 0.99$ $1/n = 0.37$

2.5 LX-68M 树脂动态吸附、解吸研究

采用动态吸附、解吸实验研究了上样速率、上样体积、洗脱速率、洗脱液体积对 LX-68M 树脂吸附、解吸性能的影响, 结果如图 5 所示。图 5a 显示上样浓度为 0.25 g/mL 时, 上样速率在 1.0~5.0 BV/h 范围内, 4.0 BV 流出液中 OL 的含量均小于 1%, 可看作吸附饱和。而上样速率在 1.0 BV/h 和 2.0 BV/h 下, 上样体积分别为 7.0 BV、6.0 BV 时流出液中 OL 浓度开始上升, 超过原液中 OL 浓度的 10%, 此时所对应的体积即为泄漏体积, 3.0~5.0 BV/h 上样速率下泄漏体积均为 5.0 BV。由图 5b 可知, 1.0~5.0 BV/h 洗脱速率下均在 2.0 BV 时 OL 解吸量最大, 并在洗脱液体积达到 10.0 BV 时, OL 的总解吸率分别为 87.85%、87.08%、81.14%、78.45%、75.12%。

总吸附量、解吸量如表 5、表 6 所示, 上样或解吸流速越快, 总吸附率、总解吸率越低, 原因可能是速率越快, 提取液、洗脱液与树脂接触的时间越短, 导致吸附、解吸率下降。且上样和洗脱速率超过 2.0 BV/h 后, 总吸附率和总解吸率均大幅度下降, 为保证较大的吸附、解吸率, 同时综合考虑吸附、解吸时间及溶剂消耗, 最终选择上样速率、洗脱速率均为 2.0 BV/h, 上样体积为 6 BV, 解吸液体积为 10.0 BV。

在选择的最佳条件下取 LX-68M 树脂 5.0 g 采用湿法装柱, 层析柱为 1.0 cm × 40 cm, 在上样浓度为 0.25 g/mL, 解吸液为 45% 乙醇, 吸附、解吸速率均为 2.0 BV/h 时, 所得到的 OL 纯度达到 52.33%, 吸附率、解吸率分别为 86.86%、87.08%。进一步说明 LX-68M 树脂是富集、分离、纯化 OL 的良好材料。

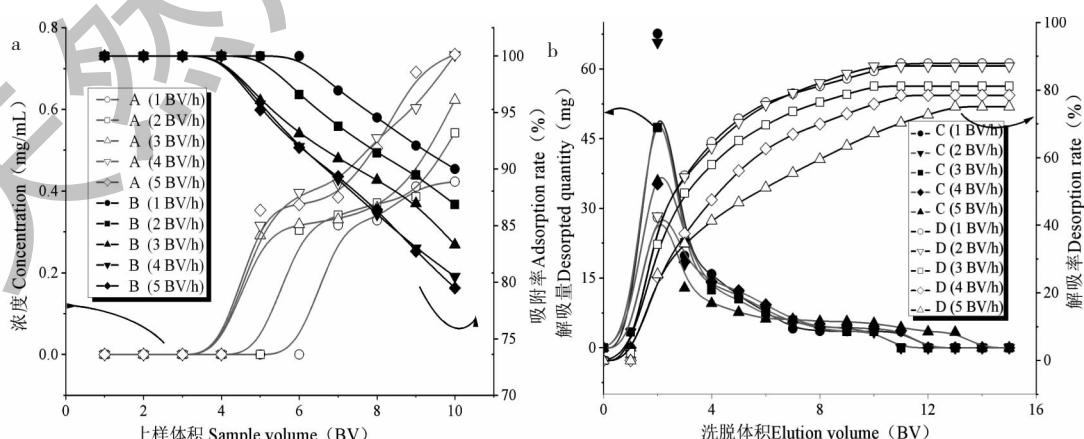


图 5 LX-68M 树脂不同流速下泄露曲线(a)、解吸曲线(b)

Fig. 5 Leakage curve (a), desorption curve (b) of LX-68M resin at different flow rates

注:A:泄露浓度;B:吸附率;C:解吸量;D:解吸率。Note: A:Leakage concentration; B:Adsorption rate; C:Desorption quantity; D:Desorption rate.

表 5 LX-68M 树脂动态吸附性能参数

Table 5 Performance parameters of LX-68M resin dynamic adsorption

上样流速 Sample loading flow rate (BV/h)	总吸附量 Total adsorption capacity (mg)	吸附量 Adsorption capacity (mg/g)	总吸附率 Total adsorption rate (%)
1.0	159.83	31.97	90.01
2.0	154.24	30.85	86.86
3.0	147.93	29.59	83.31
4.0	142.94	28.59	80.50
5.0	141.14	28.23	79.49

表 6 LX-68M 树脂动态解吸性能参数

Table 6 Performance parameters of LX-68M resin dynamic desorption

解吸流速 Desorption flow rate (BV/h)	总解吸量 Total desorption capacity (mg)	解吸量 Desorption capacity (mg/g)	总解吸率 Total desorption rate (%)
1.0	140.41	28.08	87.85
2.0	137.65	27.53	87.08
3.0	120.03	24.01	81.14
4.0	112.13	22.43	78.45
5.0	106.02	21.20	75.12

2.6 LX-68M 树脂再生

称取树脂 0.20 g 于 50 mL 离心管中, 加入 20.0 mL 0.25 g/mL 提取液, 置于恒温振荡器吸附 6.0 h, 用 45% 乙醇溶液解吸 4.0 h, 结果如图 6 所示。重复性实验表明, 经 4 次吸附-解吸后树脂的吸附量为初始吸附量的 54.9%。进一步, 将经 4 次吸附-解吸后的树脂进行再生处理: 先用 2% NaOH 溶液浸泡振荡 12 h, 用超纯水洗至中性, 再用 95% 乙醇浸泡振荡 12 h, 用超纯水洗至无醇味。对再生后的树脂进行吸附实验, 吸附率达到初始吸附率的 93.51%, 说

明 LX-68M 经过再生后仍具有良好的吸附效率, 具有一定工业化前景。

3 结论

等温吸附实验结果显示, Freundlich 等温吸附模型能很好地描述实验温度下 LX-68M 树脂吸附 OL 的过程, 相关系数 $R^2 = 0.9642$, 即吸附利于进行。LX-68M 树脂对 OL 的吸附更符合准二级动力学, $R^2 = 0.9934$, 表明 LX-68M 树脂对于 OL 的吸附为物理吸附和化学吸附同时发生, 且以化学吸附为主^[31], 其机理可能是树脂的基团与 OL 的官能团通过形成化学键。经静态、动态吸附与解吸附实验的优化得出最佳的分离条件为: 提取液浓度 0.25 g/mL, 洗脱液为 45% 乙醇, 上液速率为 2.0 BV/h, 上样体积为 6.0 BV, 解吸速率 2.0 BV/h, 解吸液体积为 10.0 BV; 此时的吸附率、解吸率分别为 86.86%、87.08%, 所得 OL 的纯度为 52.33%。当树脂吸附-解吸 4 次后吸附效率为 54.9%, 经再生后, 吸附率达到初始吸附率的 93.51%, 表明树脂再生后仍具有较好的吸附性能。上述结果说明, LX-68M 树脂对于 OL 具有良好富集、分离、纯化效率, 且与现有工艺相比, 本工艺为常温常压操作, 安全简便, 所用均为绿色无毒的溶剂, 可以为阴离子树脂在 OL 及

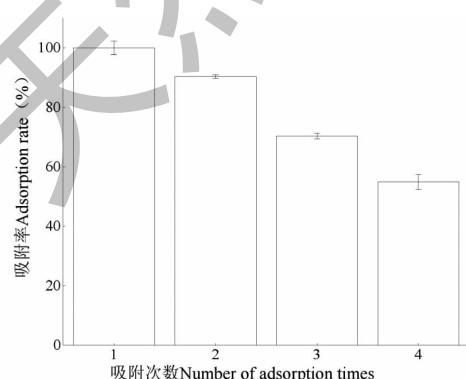


图 6 LX-68M 树脂重复利用实验

Fig. 6 Recycling experiments of LX-68M resin

相似天然产物分离纯化工业上的应用提供理论研究基础和技术支持。虽然本研究探讨了 LX-68M 树脂对 OL 的吸附过程,但杂质与 OL 产生的吸附竞争行为,也会对分离效率产生一定的影响。因此,仍需进行相关研究以确定相应的吸附机理,为 LX-68M 树脂的进一步开发利用提供理论依据。

参考文献

- Uzel RA. Effect of extraction method and extraction solvent on recovery of phenolic compounds from olive leaves in kemerpaşa-zmir(Turkey): oleuropein recovery as a case example [J]. Sep Sci Technol, 2018, 53:1531-1539.
- Monteleone JI, Sperlinga E, Siracusa L, et al. Water as a solvent of election for obtaining oleuropein-rich extracts from olive (*Olea europaea*) leaves [J]. Agronomy-Basel, 2021, 11: 465.
- Lamprou GK, Vlysidis A, Tzathas K, et al. Statistical optimization and kinetic analysis of the extraction of phenolic compounds from olive leaves [J]. J Chem Technol Biot, 2020, 95:457-465.
- Garcia-Martin JF, Cuevas M, Feng CH, et al. Energetic valorisation of olive biomass: olive-tree pruning, olive stones and pomaces [J]. Processes, 2020, 8:511.
- Tian ZX, Li J, Li ZQ, et al. Separation and process optimization of oleuropein from olive leaf extract [J]. Cent South Pharm(中南药学), 2019, 17:527-531.
- Lin QH, Chen WS, Bi TT, et al. Research progress on anti-tumor effects of oleuropein [J]. Food Drug(食品与药品), 2022, 24:16-20.
- Li N, Zhao XW, Guo MJ, et al. Advances in extraction and pharmacological activities of effective constituents from *Olea europaea* leaf [J]. Food Ind Technol(食品工业科技), 2020, 41:327-338.
- Wang XJ, Huang LX, Zhang CH, et al. Preparation and physicochemical properties of olive leaf extract [J]. Chem Ind Forest Prod(林产化学与工业), 2019, 39:83-90.
- Wu ZQ, Yue GZ, Zhu QP, et al. Purification, dynamic changes and antioxidant activities of oleuropein in olive (*Olea europaea* L) leaves [J]. J Food Bio chem, 2015, 39:566-574.
- Topuz S, Bayram M. Oleuropein extraction from leaves of three olive varieties (*Olea europaea* L): antioxidant and antimicrobial properties of purified oleuropein and oleuropein extracts [J]. J Food Process Pres, 2022, 46:e15697.
- Ozcan AA, Demirli S. Molecular imprinted solid-phase extraction system for the selective separation of oleuropein from olive leaf [J]. Sep Sci Technol, 2014, 49:74-80.
- Li C, Zheng YY, Wang XF, et al. Simultaneous separation and purification of flavonoids and oleuropein from *Olea europaea* L (olive) leaves using macroporous resin [J]. J Sci Food Agr, 2011, 91:2826-2834.
- Irakli M, Chatzopoulou P, Ekateriniadou L. Optimization of ultrasound-assisted extraction of phenolic compounds: oleuropein, phenolic acids, phenolic alcohols and flavonoids from olive leaves and evaluation of its antioxidant activities [J]. Ind Crop Prod, 2018, 124:382-388.
- Wang Y, Fan RN, Li HY, et al. Separation and preparation of oleuropein in olive leaves by high-speed countercurrent chromatography [J]. Chin Tradit Pat Med(中成药), 2018, 40: 979-982.
- Guo YY, Wang L, Luo JY, et al. Extraction and structure identification of oleuropein from *Olea europaea* leaves by supercritical carbon dioxide extraction technology [J]. Chem Ind Forest Prod(林产化学与工业), 2015, 35:73-78.
- Sahin S, Bilgin M, Dramur MU. Investigation of oleuropein content in olive leaf extract obtained by supercritical fluid extraction and soxhlet methods [J]. Sep Sci Technol, 2011, 46: 1829-1837.
- Otero DM, Oliveira FM, Lorini A, et al. Oleuropein: methods for extraction, purifying and applying [J]. Rev Ceres, 2020, 67:315-329.
- Li GL, Yan HX, Liu XP. Simultaneous purification and separation of syringoside and oleuropein from *Syringa oblata* Lindl. extract using macroporous resin [J]. J Chem, 2019, 2019:2924548.
- Fu S, Wan WQ, Yang WG, et al. Separation and purification of oleuropein from olive leaves [J]. Chin J Bioprocess Eng(生物加工过程), 2011, 9:31-34.
- Deng RX, Liu P, Yuan H, et al. Macroporous resin adsorption for purification of crude oleuropein extracted from *Syringa pubescens* Turcz [J]. Food Sci(食品科学), 2010, 31:56-59.
- Sahin S, Bilgin M. Selective adsorption of oleuropein from olive (*Olea europaea*) leaf extract using macroporous resin [J]. Chem Eng Commun, 2017, 204:1391-1400.
- Liu BQ, Liu JF, Huang DD, et al. Isolation and purification of oleuropein from olive leaves using boric acid affinity resin and a novel solvent system [J]. Colloid Surface A, 2021, 614:126145.
- Di DL, Liu YF, Liu Y. Adsorption behaviors of (-)-epigallocatechin gallate and caffeine on macroporous adsorption resins functionalized with carbazole and *n*-methylimidazole [J]. Pigm Resin Technol, 2020, 49:197-205.