

NKA-9 大孔树脂对苹果多酚的动态吸附工艺优化^{*}

王育红¹ 朱维军² 潘治利¹ 李建新³ 周向辉¹ 艾志录¹

(1. 河南农业大学食品科学技术学院, 郑州 450002; 2. 河南农业职业学院食品科学系, 中牟 451450;
3. 中州大学化工食品学院, 郑州 450044)

【摘要】 为了提高对苹果多酚的分离效率, 以实现工业化生产, 在单因素试验得出的工艺基础上, 采用响应曲面法建立了 NKA-9 大孔树脂对苹果多酚(AP)动态吸附和动态解吸的二次多项数学模型, 验证了模型的有效性。考察了上样速率、样液质量浓度、样液 pH 值对 AP 动态吸附量以及洗脱速率、洗脱剂体积分数和洗脱剂用量对 AP 动态解吸的影响。优化出 NKA-9 大孔树脂的动态吸附工艺参数为: 上样速率 1.10 mL/min, 样液质量浓度 2.50 mg/mL, pH 值 4.83; 动态解吸工艺参数为: 洗脱速率 0.61 mL/min, 洗脱剂体积分数 59.48%, 洗脱剂用量 125.73 mL。

关键词: 苹果多酚 大孔树脂 动态吸附 动态解吸 工艺参数 优化

中图分类号: TS255.36

文献标识码: A

Optimization of the Adsorption Property of Apple Polyphenols on NKA-9 Macroporous Resin

Wang Yuhong¹ Zhu Weijun² Pan Zhili¹ Li Jianxin³ Zhou Xianghui¹ Ai Zhilu¹

(1. College of Food Science and Technology, Henan Agricultural University, Zhengzhou 450002, China

2. Food Science Department, Henan Vocational College of Agriculture, Zhongmou 451450, China

3. College of Chemical Engineering and Food Technology, Zhongzhou University, Zhengzhou 450044, China)

Abstract

In order to improve extract efficiency of apple polyphenols, the dynamic law of apple polyphenols (AP) adsorption and desorption to NKA-9 macroporous resin was researched to establish a mathematic model. The Response Surface Methodology (RSM) was used to investigate the effects of feeding rate, sample concentration and pH on the adsorption properties of macroporous resin and the effects of flow rate, eluent concentration and elution volume on the desorption properties of macroporous resin for apple polyphenols. The results showed that the optimum adsorption conditions were the feeding rate of 1.10 mL/min, sample concentration of 2.50 mg/mL, pH 4.83. The optimum desorption parameters were the flow rate 0.61 mL/min, eluent concentration 59.48%, elution volume 125.73 mL. In conclusion, the NKA-9 macroporous resin can be used as the best material to extract the apple polyphenols.

Key words Apple polyphenols, Macroporous resin, Dynamic adsorption, Dynamic desorption, Processing parameters, Optimization

引言

苹果多酚(apple polyphenols, 简称 AP)是苹果次生代谢产物, 是苹果中所含多元酚类物质的总称,

具有广阔的应用前景^[1-3]。从苹果提取物中分离纯化苹果多酚, 大多采用传统的液-液萃取法, 此法在一定程度上可实现苹果多酚的初步分离纯化, 但操作繁琐, 产品收率和纯度低, 溶剂用量大, 生产成

收稿日期: 2009-01-12 修回日期: 2009-04-01

^{*} 河南省高等学校青年骨干教师资助项目(豫教高[2005]461号)

作者简介: 王育红, 讲师, 主要从事果蔬加工及功能性食品研究, E-mail: wyh720310@163.com

通讯作者: 艾志录, 教授, 主要从事农产品精深加工与功能性食品研究, E-mail: zhila@163.com

本高,环境污染严重,不适于产业化。

大孔吸附树脂是一类有机高分子聚合物吸附剂,具有吸附量大、容易洗脱、选择性好、强度大、可重复使用等优点,已经广泛地应用于天然植物有效成分的提取、纯化方面^[4~6]。目前,应用大孔树脂纯化苹果多酚的研究已有报道^[7~8],但只是孤立地考虑单因素对吸附和解吸的影响,忽略了各因素间的交互作用。

本文在 NKA-9 大孔树脂吸附苹果多酚的单因素试验研究基础上^[9],采用 Design-Expert 7.0 (Stat-Ease Inc., U. S. A.) 软件中响应曲面法的 Box-Behnken 模式对影响树脂吸附和解吸的主要因素进行研究,并优化树脂动态吸附和动态解吸工艺条件,以期苹果多酚的工业化生产提供科学依据。

1 材料与方法

1.1 试验材料

苹果渣由三门峡富达果胶工业有限公司提供;NKA-9 大孔树脂购自西安电力树脂厂;所有试剂均为分析纯。

1.2 主要仪器

MDS-6 型微波消解萃取仪,上海新仪微波工业有限公司;T-6 型紫外可见分光光度计,北京普析通用仪器有限公司;层析柱设备,上海沪西分析仪器厂有限公司。

1.3 试验内容与方法

1.3.1 苹果多酚的提取与测定

将干苹果渣粉碎过 140 目筛,采用文献[10]的微波辅助浸提工艺提取苹果多酚;苹果多酚总酚含量采用文献[11]的改进 FC-福林法测定,以没食子酸为基准物质,计算苹果多酚总酚含量,Folin-Ciocalteu 试剂参照文献[12]方法配制。

1.3.2 NKA-9 大孔树脂的预处理

室温下,将 NKA-9 树脂用无水乙醇密封浸泡 8 h,用去离子水洗去乙醇,然后用质量分数 5% NaOH 浸泡 8 h,用去离子水洗至中性,再用质量分数 5% 的 HCl 浸泡 8 h,去离子水洗至中性待用。

1.3.3 NKA-9 大孔树脂动态吸附量与解吸率

称取预处理后的 NKA-9 树脂 30.0 g,滤干水分,湿法装入 $\phi 1.6 \text{ cm} \times 50.0 \text{ cm}$ 玻璃层析柱中。按照试验方案,将苹果多酚样品液分别通过层析柱,进行动态吸附,直到样品液质量浓度达到 0.1 mg/mL 时,停止上样。用少量去离子水洗去可溶性多糖等杂质,然后采用乙醇水溶液进行洗脱。动态吸附量和动态解吸率计算公式分别为

$$D_a = (C_0 - C_1) V / M$$

$$D_d = C_2 V_1 / [(C_0 - C_1) V - C_3 V_2]$$

式中 D_a ——动态吸附量,mg/g

D_d ——动态解吸率,%

C_0 ——吸附前溶液中总多酚质量浓度,mg/mL

C_1 ——吸附后样液中总多酚质量浓度,mg/mL

C_2 ——解吸溶液中总多酚的质量浓度,mg/mL

C_3 ——除杂用水中总多酚的质量浓度,mg/mL

V ——供试溶液体积,mL

V_1 ——解吸溶液体积,mL

V_2 ——除杂用水体积,mL

M ——树脂湿质量,g

1.3.4 响应曲面法优化 NKA-9 大孔树脂的动态吸附和动态解吸附条件

根据单因素试验确定的范围,将上样速率、样液质量浓度、样液 pH 值作为动态吸附考察的 3 个因素,将洗脱速率、洗脱剂体积分数、洗脱剂用量作为动态解吸附考察的 3 个目标,每个因素 3 个水平,借助 Design-Expert 7.0 软件中响应曲面设计程序的 Box-Behnken 设计,各产生 17 个试验,试验因素和水平分别见表 1 和表 2。

表 1 NKA-9 大孔树脂动态吸附条件优化因素水平

Tab.1 Experimental factors and levels in optimizing experiment of adsorption of NKA-9

水平	因素		
	上样速率 A /mL·min ⁻¹	样液质量浓度 B/mg·mL ⁻¹	pH 值 C
-1	0.5	1.5	3.5
0	1.0	2.0	4.5
1	1.5	2.5	5.5

表 2 NKA-9 大孔树脂动态解吸条件优化因素水平

Tab.2 Experimental factors and levels in optimizing experiment of elution of NKA-9

水平	因素		
	洗脱速率 E /mL·min ⁻¹	洗脱剂体积 分数 F/%	洗脱剂用 量 G/mL
-1	0.5	50	100
0	1.0	60	120
1	1.5	70	140

1.3.5 数据处理

实验数据采用 Design-Expert 7.0 软件内部程序进行回归分析和方差分析。

2 结果与分析

2.1 NKA-9树脂动态吸附工艺条件的优化

用响应曲面法研究影响因素对 NKA-9 大孔树脂动态吸附的影响,试验结果和方差分析结果分别见表 3 和表 4。

表 3 NKA-9 大孔树脂动态吸附优化试验结果
Tab.3 Optimization of dynamic adsorption on NKA-9 resin

试验序号	A	B	C	动态吸附量/ $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$
1	0	1	1	22.11
2	0	1	-1	22.26
3	0	0	0	19.70
4	-1	-1	0	15.84
5	1	-1	0	16.59
6	1	0	-1	18.28
7	1	1	0	20.92
8	-1	0	1	16.05
9	-1	0	-1	16.23
10	0	-1	-1	17.11
11	0	-1	1	17.48
12	-1	1	0	20.34
13	0	0	0	19.90
14	0	0	0	19.53
15	1	0	1	18.61
16	0	0	0	18.75
17	0	0	0	18.86

由表 4 可知,上样速率和样液质量浓度对大孔树脂的动态吸附有显著影响 ($p < 0.05$),且以指数形式影响动态吸附量 ($p < 0.05$),而 pH 值在试验范围内对动态吸附没有显著影响 ($p > 0.05$)。对各影响因素进行回归分析,得到最佳显著二次回归方程。回归诊断结果表明,取得的回归方程拟合度 $R^2 = 0.9501$,信噪比 25.175 (> 4),表明回归方程效果良好,完全有效。回归方程为: $D_a = 19.19 + 0.74A + 2.33B - 1.71A^2 + 0.74B^2$ 。

由于样液 pH 值对 NKA-9 大孔树脂动态吸附影响不显著,因此不考虑样液 pH 值与上样速率和样液质量浓度之间的关系。上样速率和样液质量浓度对 NKA-9 大孔树脂动态吸附量影响的响应曲面图如图 1 所示。在 1.5~2.5 mg/mL 的质量浓度范围内随样液质量浓度升高呈近似直线增强的趋势,这种趋势几乎不受上样速率的影响。上样速率对 NKA-9 大孔树脂的动态吸附的影响较为复杂,从等高线可明显看出,上样速率为 0~1.25 mL/min

时,动态吸附量随上样速率增加而增强,超过 1.25 mL/min 吸附量下降,并且上样速率越高动态吸附量下降越快,此变化受样液质量浓度的影响不大。

表 4 NKA-9 大孔树脂动态吸附量响应曲面方差分析表
Tab.4 Variance analysis table for responses of dynamic adsorption on NKA-9 resin

变异来源	平方和	自由度	均方	F 值	p 值
模型	61.76	4	15.44	57.08	<0.0001
A	4.41	1	4.41	16.30	0.0016
B	43.29	1	43.29	160.04	<0.0001
A ²	12.29	1	12.29	45.42	<0.0001
B ²	2.32	1	2.32	8.58	0.0126
残差	3.25	12	0.27		
失拟	2.19	8	0.27	1.03	0.5241
纯误差	1.06	4	0.26		
总和	65.01	16			

由回归方程确定的 NKA-9 大孔树脂最优动态吸附条件为:上样速率 1.10 mL/min,样液质量浓度 2.50 mg/mL, pH 值 4.83,树脂的最大动态吸附量理论值为 22.34 mg/g(验证值 22.26 mg/g)。

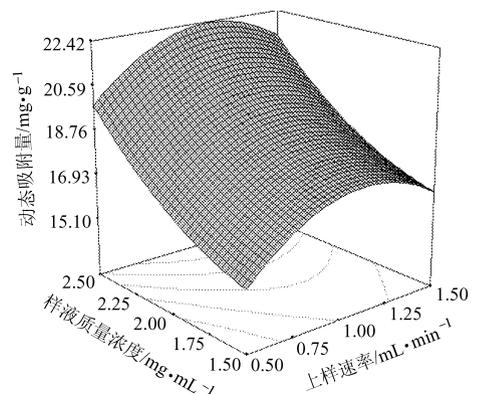


图 1 上样速率和样液质量浓度对动态吸附量的影响
Fig.1 Effect of feeding rate and sample concentration on dynamic adsorption amount of NKA-9 on AP

2.2 NKA-9树脂动态解吸工艺条件的优化

用响应曲面法研究影响因素对 NKA-9 大孔树脂的动态解吸的影响,试验结果和方差分析分别见表 5 和表 6。

由表 6 可见,洗脱速率、洗脱剂体积分数和洗脱剂用量对 NKA-9 大孔树脂的动态解吸率均有显著影响 ($p < 0.05$),且以指数形式影响动态解析率 ($p < 0.05$)。而且洗脱速率和洗脱剂用量之间,洗脱剂体积分数和洗脱剂用量之间具有显著交互作用。对各影响因素进行回归分析,得到最佳显著二次回归方程。回归诊断结果表明,得到的回归方程

的拟合度 $R^2 = 0.9965$, 信噪比 $40.031 (>4)$, 表明回归方程效果良好, 完全有效。

表 5 NKA-9 大孔树脂动态解吸优化试验结果
Tab.5 Optimization of dynamic desorption on NKA-9 resins

试验序号	E	F	G	动态解吸率/%
1	0	0	0	87.11
2	0	-1	1	82.05
3	1	0	-1	77.53
4	0	1	-1	82.42
5	1	0	1	77.88
6	-1	-1	0	86.13
7	-1	1	0	88.24
8	0	1	1	86.11
9	0	0	0	86.71
10	1	-1	0	76.59
11	1	1	0	77.06
12	0	0	0	86.92
13	0	0	0	86.72
14	0	-1	-1	83.83
15	-1	0	-1	85.68
16	0	0	0	86.58
17	-1	0	1	88.08

表 6 NKA-9 大孔树脂动态解吸率方差分析表
Tab.6 Variance analysis table for responses of dynamic desorption NKA-9 resins

变异来源	平方和	自由度	均方	F 值	p 值
模型	273.46	9	30.38	220.63	<0.000 1
E	190.81	1	190.81	1385.53	<0.000 1
F	3.42	1	3.42	24.83	0.001 6
G	2.71	1	2.71	19.71	0.003 0
EF	0.67	1	0.67	4.88	0.062 8
EG	1.05	1	1.05	7.63	0.028 0
FG	7.48	1	7.48	54.32	0.000 2
E ²	39.34	1	39.34	285.63	<0.000 1
F ²	12.84	1	12.84	93.26	<0.000 1
G ²	8.96	1	8.96	65.08	<0.000 1
残差	0.96	7	0.14		
失拟	0.79	3	0.26	6.09	0.056 7
纯误差	0.17	4	0.043		
总和	274.42	16			

回归方程为

$$D_d = 86.81 - 4.88E + 0.65F + 0.58G - 0.41EF - 0.51EG + 1.37FG - 3.06E^2 - 1.75F^2 - 1.46G^2$$

洗脱速率和洗脱剂用量对 NKA-9 树脂动态解吸率影响的响应曲面如图 2 所示。在 0.50 ~ 1.50 mL/min 范围内, 洗脱速率较低时, 树脂动态解吸率随着洗脱速率增大而略有增加, 继续增加洗脱速率, 树脂动态解吸率呈明显下降趋势, 而且几乎不受洗脱剂用量的影响。NKA-9 树脂动态解吸率在 100 ~ 140 mL 范围内随洗脱剂用量增加呈缓慢上升趋势, 此变化受洗脱速率变化的影响很大。

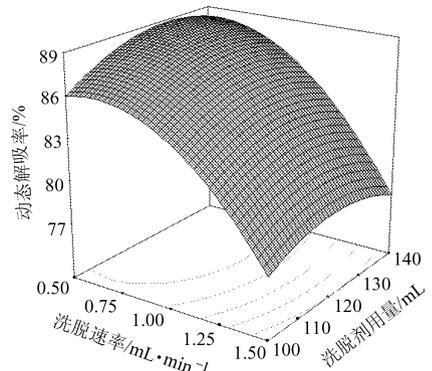


图 2 洗脱速率和洗脱剂用量对动态解吸率的影响
Fig.2 Effect of elution flow rate and elution volume on dynamic desorption ratio of NKA-9 on AP

洗脱剂用量和洗脱剂体积分数存在显著的交互作用, 如图 3 所示。在 50% ~ 70% 范围内, 体积分数较低时, NKA-9 树脂动态解吸率随洗脱剂用量增加呈下降趋势, 而在体积分数较高时, NKA-9 树脂动态解吸率随洗脱剂用量增加呈增加趋势。

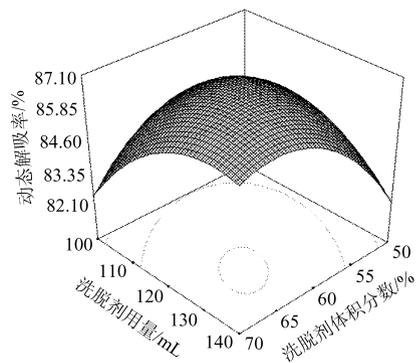


图 3 洗脱剂体积分数和洗脱剂用量对动态解吸率的影响

Fig.3 Effect of eluent concentration and elution volume on dynamic desorption ratio of NKA-9 on AP

由回归方程确定的最优动态解吸条件为: 洗脱速率 0.61 mL/min, 洗脱剂体积分数 59.48%, 洗脱剂用量 125.73 mL, NKA-9 树脂的最优动态解吸率理论值为 88.84% (验证值 88.37%)。

3 结束语

利用 Design-Expert 7.0 软件, 采用响应曲面法 (RSM) 建立了 NKA-9 大孔树脂吸附苹果多酚的

动态吸附和动态解吸的二次多项数学模型,两个方程经检验证明具有极显著性,拟合程度良好。同时利用模型的响应面对影响苹果多酚吸附特性的关键因子及相互作用进行探讨,优化得到 NKA-9 大孔树脂对 AP 动态吸附的工艺参数为:上样速率 1.10 mL/min,样液质量浓度 2.50 mg/mL, pH 值 4.83,最大动态吸附量理论值为 22.34 mg/g(验证

值 22.26 mg/g);优化得到 NKA-9 大孔树脂对 AP 动态解吸的工艺参数为:洗脱速率 0.61 mL/min,洗脱剂体积分数 59.48%,洗脱剂用量 125.73 mL,最高动态解吸率理论值为 88.84%(验证值 88.37%)。树脂的动态吸附回收率达到 80%以上,说明优化方案是可行的,优化的动态吸附与解吸工艺参数可应用于苹果渣中多酚物质的初步纯化。

参 考 文 献

- 1 Lu Yinrong, Yeap Foo L. Antioxidant and radical scavenging activities of polyphenols from apple pomace[J]. Food Chemistry, 2000, 68(1): 81~85.
- 2 艾志录,王育红,塔西买买提·马合苏木,等. 苹果多酚的促排铅功效研究[J]. 食品科学, 2007, 28(8): 468~470.
Ai Zhilu, Wang Yuhong, Taximaimaiti Mahesumu, et al. Study on effects of apple polyphenols on lead discharging in mice [J]. Food Science, 2007, 28(8): 468~470. (in Chinese)
- 3 Maria Leontowicz, Shela Gorinstein, Hanna Leontowicz, et al. Apple and pear and pulp and their influence on plasma lipids and antioxidant potentials in rats fed cholesterol-containing diets[J]. J. Agric. Food Chem, 2003, 51(19): 5780~5785.
- 4 何炳林,史作清. 大孔离子交换树脂及新型吸附树脂的结构与性能[J]. 高分子通报, 2005(4): 13~19.
He Binglin, Shi Zuoqing. The structure and properties of macroporous ion exchange resins and new type of adsorbents[J]. Chinese Polymer Bulletin, 2005(4): 13~19. (in Chinese)
- 5 高振鹏,岳田利,袁亚宏,等. 苹果汁中溴氰菊酯残留的大孔树脂吸附分离[J]. 农业机械学报, 2009, 40(6): 124~128, 152.
Gao Zhenpeng, Yue Tianli, Yuan Yahong, et al. Separation of deltamethrin residue in apple juice with macroporous adsorption resin[J]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2009, 40(6): 124~128, 152. (in Chinese)
- 6 吴彩娥,方升佐,冯宗帅,等. 青钱柳黄酮大孔树脂纯化工艺[J]. 农业机械学报, 2009, 40(6): 133~137.
Wu Caie, Fang Shengzuo, Feng Zongshuai, et al. Purification process of total flavonoids in *Cyclocarya paliurus* with macroporous resins[J]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2009, 40(6): 133~137. (in Chinese)
- 7 刘杰超. 苹果汁中多酚物质的分离提取及其主要生物活性的研究[D]. 郑州:中国农业科学院郑州果树研究所, 2003.
Liu Jiechao. Studies on extraction of polyphenol compounds from apple juice and their biological activities[D]. Zhengzhou: Zhengzhou Fruit Research Institute, CAAS, 2003. (in Chinese)
- 8 张泽生,徐英. 大孔吸附树脂对苹果渣中苹果多酚吸附性能的研究[J]. 食品研究与开发, 2006, 27(9): 24~27.
Zhang Zesheng, Xu Ying. The study on adsorption performance of macroporous resins for apple polyphenols in apple pomace [J]. Food Research and Development, 2006, 27(9): 24~27. (in Chinese)
- 9 艾志录,王育红,王海,等. 大孔树脂对苹果渣中多酚物质的吸附研究[J]. 农业工程学报, 2007, 23(8): 245~248.
Ai Zhilu, Wang Yuhong, Wang Hai, et al. Absorption of polyphenols from apple pomace by macroporous absorbent resins[J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering, 2007, 23(8): 245~248. (in Chinese)
- 10 艾志录,郭娟,王育红,等. 微波辅助提取苹果渣中苹果多酚的工艺研究[J]. 农业工程学报, 2006, 22(6): 188~191.
Ai Zhilu, Guo Juan, Wang Yuhong, et al. Microwave-assisted extraction technique of apple polyphenols in apple pomace[J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering, 2006, 22(6): 188~191. (in Chinese)
- 11 郭娟,艾志录,崔建涛,等. 苹果渣中多酚物质的福林法测定[J]. 食品工业科技, 2006, 27(2): 178~180.
Guo Juan, Ai Zhilu, Cui Jiantao, et al. Determination of polyphenols in apple pomace by folin method[J]. Science and Technology of Food Industry, 2006, 27(2): 178~180. (in Chinese)
- 12 Singleton V L, Joseph A, Rossi J R. Colorimetry of total phenolics with phosphomolybdic-phosphotungstic acid reagents [J]. Am. J. Enol. Vitic, 1965, 16: 144~158.