

# 大孔吸附树脂对鼠尾藻多酚的 吸附解析性能研究

曾淦宁<sup>1</sup>, 史文悦<sup>1</sup>, 许梦楠<sup>1</sup>, 张鹏<sup>2</sup>, 陈冰<sup>3</sup>

(1. 浙江工业大学海洋学院, 浙江杭州 310014;

2. 浙江省海洋水产养殖研究所, 浙江温州 325005;

3. 加拿大纪念大学工程与应用科学学院, 加拿大 A1C5S7)

**摘要:**研究了 XDA-1B 大孔吸附树脂柱层析法对鼠尾藻多酚吸附解析条件。结果表明:最佳静态吸附条件为:温度 30 ℃、样品中多酚浓度 2.5 mg/mL, XDA-1B 大孔吸附树脂适用于鼠尾藻多酚的分离纯化。上样流速 2.0 mL/min, 洗脱流速 2.0 mL/min 条件下, XDA-1B 大孔吸附树脂对鼠尾藻多酚的吸附和脱附速率较快, 2 h 之后趋向吸附饱和和脱附完全。Freundlich 吸附经验公式适于其吸附曲线模拟。

**关键词:**鼠尾藻多酚, XDA-1B 大孔吸附树脂, 吸附, 解吸

## Study on Preparative Separation of Total Polyphenols from *Sargassum thunbergii* by Column Chromatography

ZENG Gan-ning<sup>1</sup>, SHI Wen-yue<sup>1</sup>, XU Meng-nan<sup>1</sup>, ZHANG Peng<sup>2</sup>, CHEN Bing<sup>3</sup>

(1. Ocean College, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310014, China;

2. Marine Fishery Institute of Zhejiang Province, Wenzhou 325005, China;

3. College of Engineering and Applied Sciences, Memorial University, A1C5S7 Canada)

**Abstract:** In this paper, the analytical conditions for the adsorption of polyphenols on the seaweed by XDA-1B macroporous resin were studied. The results showed that the optimal conditions for static adsorption were as follows: temperature 30 ℃, polyphenol concentration in the sample 2.5 mg/mL, and XDA-1B macroporous adsorption resin was suitable for the separation and purification of polyphenols from *Sargassum thunbergii*. With the sample flow rate of 2.0 mL/min and the elution flow rate of 2.0 mL/min, the adsorption and desorption rate of the polyphenols on the XDA-1B macroporous resin was faster and the adsorption equilibrium was reached after 2 h, and Freundlich adsorption empirical formula is suitable for the adsorption curve simulation.

**Key words:** *Sargassum thunbergii* polyphenol; XDA-1B macroporous resin; adsorption; desorption

中图分类号: TS254.1

文献标识码: A

文章编号: 1002-0306(2018)22-0017-04

doi: 10.13386/j.issn1002-0306.2018.22.004

引文格式: 曾淦宁, 史文悦, 许梦楠, 等. 大孔吸附树脂对鼠尾藻多酚的吸附解析性能研究[J]. 食品工业科技, 2018, 39(22): 17-20.

鼠尾藻(*Sargassum thunbergii*)是一种大型海藻,鼠尾藻组分中的鼠尾藻多酚具有较强的抗氧化活性,结构特殊、具有生物活性和医药价值的天然海洋生物活性化合物,但因其含量少、结构复杂、不易纯化等诸多问题,使提取分离纯化此类化合物成了一大难题。国内外目前多是对其抑菌、神经保护等性能进行试验研究<sup>[1-3]</sup>,缺乏面向工业化开发的探索,这也致使市场上到目前为止还没有鼠尾藻多酚的产品。

目前提取分离鼠尾藻多酚的方法还是以传统浸

提、微波辅助和索式回流法为主<sup>[4-6]</sup>。传统方法虽然操作简单,技术较为成熟,但是有机溶剂消耗量大,提取时间长,提取率不高。大孔吸附树脂由于其具有理化性质稳定性高、比表面积大、吸附容量大、再生处理方便等诸多优点,越来越多地应用于植物多酚提取分离。如 Samee Haider 等<sup>[7]</sup>则通过比较三种不同柱填料(大孔树脂、硅胶、聚乙烯吡咯烷酮)对软叶马尾藻多酚的吸附性能,得出大孔吸附树脂的吸附及解吸性能最佳,可得到的软叶马尾藻纯度为 62.43%。刘晓丽等<sup>[8]</sup>通过 5 种大孔吸附树脂(XDA-1、

收稿日期: 2018-02-06

作者简介: 曾淦宁(1977-),男,博士,副教授,研究方向:海洋环境科学, E-mail: gnzeng@zjut.edu.cn。

基金项目: 国家自然科学基金海外及港澳学者合作研究基金(51728902);浙江省科技厅公益项目(LGF18D060002)。

LSA-10、H103、S-8、AB-8)对海带多酚的吸附性能比较,发现 XDA-1 大孔吸附树脂表现出较好的吸附性能与解吸效果,优化条件下可得到纯度为 80.5% 的海带多酚。冯进等<sup>[9]</sup>用非极性 HPD400 树脂吸附较弱极性的蓝莓叶多酚,经过 HPD400 树脂的纯化,蓝莓叶多酚的纯度由原来的 38.75% 提高到 69.38%。

已有的研究表明,大孔吸附树脂在分离多酚的领域具有广阔的应用前景。基于鼠尾藻多酚属于极性物质,根据相似相溶的原理,结合对常用大孔吸附树脂的主要参数分析<sup>[10-11]</sup>,在大孔吸附树脂对亲水性酚类衍生物吸附作用的研究<sup>[12-13]</sup>,以及多种适用于多酚提取的树脂筛分<sup>[14-15]</sup>等工作基础上,本实验采用 XDA-1B 大孔吸附树脂来对鼠尾藻多酚进行吸附研究,探索得到适于鼠尾藻多酚分离纯化的大孔吸附树脂及优化的分离提纯参数,并对其吸附及解吸动力学和等温吸附进行考察。

## 1 材料与方法

### 1.1 材料与仪器

鼠尾藻 采自浙江省温州水产养殖研究所洞头基地;XDA-1B 大孔吸附树脂 郑州勤实科技有限公司;钨酸钠、钼酸钠、没食子酸(3,4,5-三羟基苯甲酸) 阿拉丁试剂(上海)有限公司;浓磷酸、浓盐酸、硫酸锂、液溴乙醚、无水碳酸钠、无水乙醇、氢氧化钠、无水乙酸钠等 均为分析纯。

HY-6 双层调速多用振荡器、SHA-C 数显水浴恒温振荡器 金坛市江南仪器厂;中草药粉碎机 天津市泰斯特仪器有限公司;UV-3200PCS 紫外可见分光光度计 上海美谱达仪器有限公司;智能磁力加热搅拌器 SHZ-D(III) 循环水式真空泵 LZB-2 常规型玻璃转子流量计 巩义市予华仪器有限责任公司;RE-52AA 旋转蒸发器 上海亚荣生化仪器厂。

### 1.2 实验方法

1.2.1 鼠尾藻的预处理 取已晒干的鼠尾藻藻体顶部,用自来水冲洗干净,除去附生生物和泥土等杂质,放入烘箱 110 ℃ 充分烘干,然后用中草药粉碎机将其粉碎,将粉碎后的鼠尾藻藻粉过 80 目筛装入袋中,密封保存。

取适量上述藻粉于 250 mL 锥形瓶中,然后加入体积分数为 85% 的乙醇溶液过量,置摇床上转速 150 r/min 常温提取 12 h。将提取液用旋转蒸发仪减压蒸馏除去乙醇,得到鼠尾藻多酚粗提物。

1.2.2 鼠尾藻粗提物红外光谱测定 采用傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR)测定样品的表面官能团信息。扫描条件:KBr 压片,分辨率 4 cm<sup>-1</sup>,4000~400 cm<sup>-1</sup>扫描。分析测试前样品进行真空干燥处理,110 ℃ 干燥 12 h。

1.2.3 大孔吸附树脂预处理 XDA-1B 大孔吸附树脂做吸附实验前需要进行预处理,先将 XDA-1B 大孔吸附树脂用无水乙醇室温下密封浸泡 24 h,蒸馏水洗后再用 5% (体积分数) 盐酸溶液浸泡 8 h,水洗至中性,再用 5% 氢氧化钠溶液浸泡 8 h,水洗至中性,备用。

1.2.4 标准曲线的建立 参考 GB/T 8313-2008,选用没食子酸对多酚含量进行测定。分别取 0、0.5、1.0、1.5、2.0、2.5、3.0 mL 0.1 mg/mL 没食子酸标准液于 7 个 50 mL 容量瓶中,各加 30 mL 蒸馏水,摇匀。加入 2.5 mL FC 试剂充分摇匀。1 min 之后,加入 7.5 mL 20% 碳酸钠溶液,混匀定容。水浴 75 ℃ 下反应 10 min,冷却至室温。即得 0、1、2、3、4、5、6 μg/mL 的没食子酸溶液。

取适量 0、2 μg/mL 的没食子酸溶液于比色皿中,0 μg/mL 没食子酸溶液作为空白对照组,用紫外-可见分光光度计在 680~800 nm 波长之间测定 2 μg/mL 没食子酸溶液的吸光度,取其吸光度最大的波长为最佳吸收波长为 760 nm,分别取适量不同浓度的没食子酸溶液于比色皿中测定,建立标准曲线,线性回归方程为  $y = 0.0773x + 0.0028$  ( $R^2 = 0.9985$ )。

1.2.5 XDA-1B 大孔吸附树脂静态吸附和解吸的动力学特性测定 称取 0.5 g 已预处理的 XDA-1B 大孔吸附树脂三份,分别置于 100 mL 锥形瓶中,各加入 50 mL 鼠尾藻多酚粗提物,水浴摇床 30 ℃,转速 150 r/min 下振荡吸附。每隔 1 h 取 0.5 mL 粗提物悬液于 50 mL 容量瓶中,再各加入 30 mL 蒸馏水,摇匀,再各加入 2.5 mL FC(福林)试剂,7.5 mL 20% 碳酸钠溶液,混匀定容。水浴 75 ℃ 下反应 10 min,冷却后,分别取适量于比色皿中,将其与空白组于最佳吸收波长 760 nm 下比色,测定其吸光度,并通过标准曲线计算得出鼠尾藻多酚浓度,取其平均值。再按公式(1、2)计算出每个时段的吸附量  $Q$  (mg/g),以  $Q$  对时间  $t$  (h) 作图,得树脂对鼠尾藻多酚的吸附动力学曲线。

上述溶液吸附平衡后,抽滤,洗涤两次,取树脂分别置于 3 个 100 mL 锥形瓶中,各加入 80 mL 80% (体积分数) 乙醇,水浴摇床 30 ℃ 下振荡解吸。每隔 1 h 取 0.5 mL 溶液于 50 mL 容量瓶中,再各加入 30 mL 蒸馏水,摇匀,各加入 2.5 mL FC 试剂,7.5 mL 20% 碳酸钠溶液,混匀定容。水浴 75 ℃ 下反应 10 min,冷却后,分别取适量于比色皿中,将其与空白组于最佳吸收波长 760 nm 下比色,测定其吸光度,并通过标准曲线计算得出鼠尾藻多酚浓度,取其平均值。

根据测定的结果,按下式计算 XDA-1B 大孔吸附树脂的吸附量及解吸率:

$$Q = \frac{(C_0 - C_1) \times V_1}{W} \quad \text{式(1)}$$

$$\zeta(\%) = \frac{C_2 \times V_2}{Q \times W} \times 100 \quad \text{式(2)}$$

式中: $Q$  为树脂吸附量, (mg/g);  $C_0$  为鼠尾藻多酚初始浓度, (mg/mL);  $C_1$  滤液中鼠尾藻多酚的浓度, (mg/mL);  $V_1$  为滤液体积, (mL);  $C_2$  为洗脱液鼠尾藻多酚浓度, (mg/mL);  $V_2$  为洗脱液体积, mL;  $W$  为大孔树脂湿重, (g);  $\zeta$  为解吸率 (%)。

1.2.6 XDA-1B 大孔吸附树脂等温吸附曲线的测定 分别称取 0.5 g XDA-1B 大孔吸附树脂于 6 个 100 mL 锥形瓶中,各加入浓度分别为 0.5、1.0、1.5、2.0、2.5、3.0 mg/mL 的鼠尾藻多酚水溶液 50 mL,置于转速 150 r/min 水浴摇床,在不同温度(20、30、40、

50 ℃)下振荡吸附 3 h 后,然后各取 1 mL 于 50 mL 容量瓶中,再各加入 30 mL 蒸馏水,摇匀,再各加入 2.5 mL FC 试剂,7.5 mL 20% 碳酸钠溶液,混匀定容。水浴 75 ℃ 下反应 10 min,冷却后,分别取适量于比色皿中,将其与空白组于最佳吸收波长 760 nm 下比色,测定其吸光度,并通过标准曲线计算得出鼠尾藻多酚浓度,取其平均值,再按公式(1、2)计算出每个时段的吸附量  $Q_e$  (mg/g),以  $Q_e$  对多酚吸附平衡浓度  $C_e$  作图,得树脂对鼠尾藻多酚的等温吸附曲线,得到的实验数据用 Langmuir 和 Freundlich 模型拟合。

Langmuir 吸附等温式:

$$\frac{c_e}{Q_e} = \frac{1}{K_L Q_m} + \frac{c_e}{Q_m} \quad \text{式(3)}$$

Freundlich 吸附经验公式:

$$\ln Q_e = n \ln c_e + \ln K_F \quad \text{式(4)}$$

式中:  $Q_e$  - 平衡吸附容量, mg/g;  $Q_m$  - 单分子层吸附达到饱和时对应的吸附容量, mg/g;  $C_e$  - 吸附平衡浓度, mg/mL;  $K_L$  - Langmuir 吸附平衡常数, mL/mg;  $K_F$  - Freundlich 吸附平衡常数, mL/mg;  $n$  - 常数。

## 2 结果与讨论

### 2.1 粗提物中多酚类物质的红外光谱检测

鼠尾藻粗提物固体的红外光谱图,如图 1 所示。在大致 3300  $\text{cm}^{-1}$  和 1250  $\text{cm}^{-1}$  有特征峰,这分别代表酚中-OH 和 C-O 的伸缩振动,说明该粗提物中含有多酚物质<sup>[16]</sup>。另外,2926.5  $\text{cm}^{-1}$  处特征峰代表了 -CH<sub>2</sub>- 的不对称伸缩振动,1618.5  $\text{cm}^{-1}$  和 1416  $\text{cm}^{-1}$  两个特征峰代表了 -CH<sub>3</sub> 的弯曲振动,1078.6  $\text{cm}^{-1}$  代表了 C-O-C 醚键的一个伸缩振动,而图 1 中两个小于 1000  $\text{cm}^{-1}$  的特征峰则表示碳碳双键面外的一个弯曲振动。

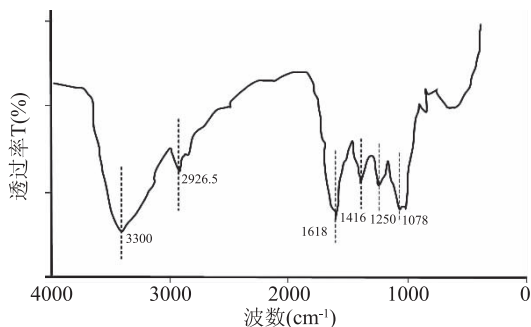


图1 鼠尾藻多酚粗提物红外光谱图

Fig.1 Infrared spectrum of crude extract of *Sargassum thunbergii* polyphenol

### 2.2 XDA-1B 大孔吸附树脂吸附及解吸动力学

XDB-1A 大孔吸附树脂静态吸附及解吸动力学曲线见图 2。鼠尾藻多酚初始浓度为 2.5 mg/mL 时, XDB-1A 大孔吸附树脂在 0~2 h 之间,对鼠尾藻多酚的吸附速率较快,2 h 之后趋向饱和吸附量 81.0 mg/g,而且趋于平衡状态,说明 XDA-1B 大孔吸附树脂对鼠尾藻多酚的吸附时间较短。上样流速 2.0 mL/min,洗脱流速 2.0 mL/min 条件下,XDA-1B 对鼠尾藻多酚

的解吸速率较快,2 h 之后趋向饱和解吸率,而且趋于平衡状态,XDA-1B 大孔吸附树脂对鼠尾藻多酚的解吸时间较短,突显出了柱层析法分离鼠尾藻多酚快捷高效的优点。

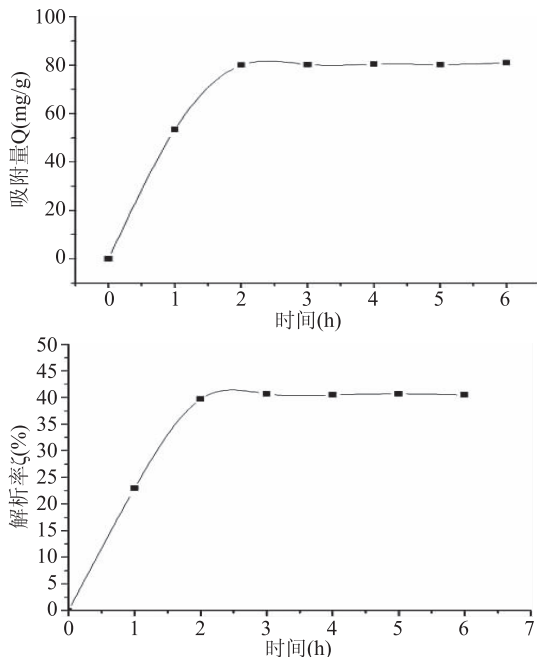


图2 XDA-1B 大孔吸附树脂对鼠尾藻多酚的静态吸附及吸动力学曲线

Fig.2 Static adsorption and desorption kinetics curves of XDA-1B on *Sargassum thunbergii* polyphenol

### 2.3 XDA-1B 大孔吸附树脂的等温吸附

不同温度下 XDA-1B 大孔吸附树脂对鼠尾藻多酚的等温吸附曲线见图 3。Langmuir 和 Freundlich 等温吸附方程拟合得到的相关参数见表 1,计算得到的四个温度下饱和和吸附量为 185、270、156、140 mg/g,呈现一个先上升后下降的趋势,所以 30 ℃ 是最适合 XDA-1B 大孔吸附树脂吸附鼠尾藻多酚的温度。在各个温度下,当粗提物多酚初始浓度增加到一定数值后,吸附量反而降低,说明鼠尾藻多酚浓度不是越高越好。

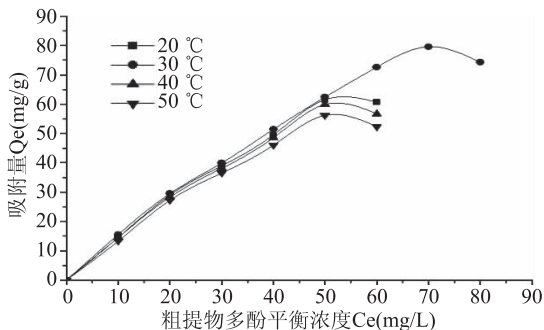


图3 XDA-1B 大孔吸附树脂对鼠尾藻多酚的等温吸附曲线  
Fig.3 Adsorption isotherm of *Sargassum thunbergii* polyphenols onto XDA-1B at different temperatures

拟合得到的模型参数列于表 1,从表 1 的数据可以看出,XDA-1B 大孔吸附树脂对鼠尾藻多酚的等温吸附曲线比较符合 Freundlich 方程。在各个温度



表1 XDA-1B大孔吸附树脂对鼠尾藻多酚的Langmuir及Freundlich拟合

Table 1 Models isotherm constants for the *Sargassum thunbergii* polyphenols adsorption onto XDA-1B

温度(°C)	Langmuir 吸附等温式			Freundlich 吸附经验公式		
	$Q_m$ (mg/g)	$K_L$ (mL/mg)	$R^2$	$K_F$ (mL/mg)	$n$	$R^2$
20	185	5.59	0.8509	29	0.7256	0.9724
30	270	8.32	0.9569	29	0.8274	0.9989
40	156	4.62	0.8320	29	0.6973	0.9524
50	140	4.38	0.7873	30	0.6609	0.9404

下, Freundlich 方程的回归系数均大于 Langmuir 方程回归系数, Freundlich 方程的回归系数均在 0.9 以上, Freundlich 吸附经验公式进行拟合比较合适。Langmuir 和 Freundlich 吸附等温式都可以用来描述单分子层吸附, 可以判断在 30 °C 下, XDA-1B 大孔吸附树脂对鼠尾藻多酚的吸附都是单分子层吸附。XDA-1B 大孔吸附树脂的 Freundlich 模型中的常数  $n$  均介于 0~1 之间, 属于“优惠吸附”<sup>[17-18]</sup>, 说明鼠尾藻多酚在 XDA-1B 大孔吸附树脂上的吸附还是比较容易实现的。

### 3 结论

采用 XDA-1B 大孔吸附树脂柱层析法对鼠尾藻多酚吸附解析条件进行探讨, 表明 XDA-1B 大孔吸附树脂适用于鼠尾藻多酚分离纯化, 当样品溶液中鼠尾藻多酚初始浓度为 2.5 mg/mL 时, 温度为 30 °C 时, XDA-1B 大孔吸附树脂对鼠尾藻多酚的静态吸附量是最大的, 饱和吸附量 81.0 mg/g; 上样流速 2.0 mL/min, 洗脱流速 2.0 mL/min 条件下, 鼠尾藻多酚的吸附和解吸速率较快, 2 h 之后均完成吸附和解吸。

### 参考文献

- [1] 郭奇, 魏玉西, 刘淇, 等. 鼠尾藻多酚分级组分的抑菌活性研究[J]. 渔业科学进展, 2010, 31(1): 117-121.
- [2] 刘尊英, 王晓梅, 梁晓红, 等. 鼠尾藻多酚提取纯化及其抗菌活性研究[J]. 农产品加工. 学刊, 2007(7): 34-36.
- [3] Xie Y, Chen J, Xiao A, et al. Antibacterial activity of polyphenols: structure - activity relationship and influence of hyperglycemic condition[J]. Molecules, 2017, 22(11): 1913.
- [4] 李淳, 李双石, 兰蓉, 等. 葡萄梗多酚物质的提取和成分分析[J]. 食品研究与开发, 2015, 36(4): 50-53.
- [5] 于润, 李凤林. 微波辅助提取法提取金针菇多糖的工艺研究[J]. 吉林农业, 2010(12): 75-79.
- [6] 郑生宏, 缪叶旻子, 严芳, 等. 复合酶辅助浸提绿茶多酚工艺条件优化[J]. 食品工业科技, 2016, 37(8): 211-214.
- [7] Samee Haider, Li Zhenxing, Lin Hong, et al. Optimization of

preparative separation and purification of total polyphenols from *Sargassum tenerrimum* by column chromatography [J]. Oceanic and Coastal Sea Research, 2009, 8(4): 425-430.

- [8] 刘晓丽, 吴克刚, 柴向华, 等. 大孔树脂对海带多酚的吸附研究[J]. 食品研究与开发, 2010, 31(4): 1-4.
- [9] 冯进, 李敏, 曾晓雄, 等. 大孔树脂纯化蓝莓叶多酚及其组成分析[J]. 食品科学, 2013, 34(10): 86-91.
- [10] 郭丽冰, 王蕾. 常用, 等. 大孔吸附树脂的主要参数和应用情况[J]. 中国现代中药, 2006, 8(4): 26-32.
- [11] 娄嵩, 刘永峰, 白清清, 等. 大孔吸附树脂的吸附机理[J]. 化学进展, 2012, 24(8): 1427-1436.
- [12] 高岩, 陈亚军, 杨春娟, 等. 大孔吸附树脂在分离酚酸和生物碱中的应用[J]. 化学工程师, 2016, 30(1): 46-49.
- [13] Li H, Lin L, Feng Y, et al. Enrichment of antioxidants from soy sauce using macroporous resin and identification of 4-ethylguaiacol, catechol, daidzein, and 4-ethylphenol as key small molecule antioxidants in soy sauce [J]. Food Chemistry, 2018, 240: 885-892.
- [14] Ci Q, Dan-dan R, Xian-jian R, et al. Study on extraction process of polyphenols from *Sargassum thunbergii* kjellmanianum and anti-microbial activities [J]. The Food Industry, 2016, 11: 47.
- [15] Hou X, Yuan Q, Tian H. Optimization of polyphenols separation from Pomegranate seeds by macroporous resins and study on antioxidant activity of the extraction [J]. Food Science and Technology, 2010, 1: 58.
- [16] 李颖畅, 王玉华, 韩美洲, 等. 蓝莓叶多酚组成成分分析[J]. 食品科学, 2016, 37(6): 106-110.
- [17] Haghdoust S. Comparison of activated carbon, multiwalled carbon nanotubes, and cadmium hydroxide nanowire loaded on activated carbon as adsorbents for kinetic and equilibrium study of removal of safranin o [J]. Spectroscopy Letters, 2012, 45(7): 500-510.
- [18] Shi T, Yang D, Yang H, et al. Preparation of chitosan crosslinked modified silicon material and its adsorption capability for chromium (VI) [J]. Applied Clay Science, 2017, 142: 100-108.

《食品工业科技》  
愿为企业铺路、搭桥!