

文章编号:1673-1689(2009)01-0136-04

NKA-9 大孔吸附树脂对元宝枫绿原酸吸附 与洗脱性能的研究

李丹, 刘波, 司辉清*

(西南大学食品科学学院, 重庆 400716)

摘要: 利用 NKA-9 大孔吸附树脂对元宝枫绿原酸的吸附与洗脱性能进行了研究。测定其静态吸附率为 72.30%, 静态解吸率为 79.74%。吸附时间为 6 h, 吸附基本达到最大, 解吸时间为 2 h, 解吸基本达到最大。上样液质量浓度为 0.26 mg/mL, pH 2.5, 吸附效果最佳。乙醇解析液体积分数为 30% 时, 解析率最大。经吸附、解吸和干燥后, 产品纯度达到 26.62%。

关键词: 大孔吸附树脂; 元宝枫; 绿原酸; 吸附; 解吸

中图分类号: S 792.35

文献标识码: A

Research on the Performance of Adsorption and Desorption for Chlorogenic Acid with NKA-9 Resins

LI Dan, LIU Bo, SI Hui-Qing*

(College of Food Science, Southwest University, Chongqing 400716, China)

Abstract: The adsorption and desorption performance of macroporous resin NKA-9 to the chlorogenic acid was studied. The static adsorption and desorption index of NKA-9 was 72.30% and 79.74%, respectively. The adsorption quantity reached at the maximum value when the adsorption time was 6 hours, and the desorption quantity achieved the maximum value eluted about 2 hours. The optimum conditions for adsorption and desorption was 0.26 mg/L (pH 2.5) sample concentration and 30% ethanol concentration, respectively. By the optimum conditions, the product purity was achieved at 26.62%.

Key words: macroporous resins, *Acer truncatum* Bunge, chlorogenic acid, adsorption, desorption

绿原酸(chlorogenic acid),又名 3-咖啡酰奎尼酸(3-caffeoylquinic acid),是植物在有氧呼吸过程中,经磷酸戊糖途径的中间体合成的一类苯丙素类化合物,具有很强的药理活性,对消化系统、血液系统和生殖系统疾病有显著疗效^[1]。同时,绿原酸是多种药材和中成药抗菌解毒、消炎利胆的主要有

效成分和质量控制的重要指标^[2]。

绿原酸在各类植物中的存在很普遍,但含量高的植物并不多见。近年的研究表明:元宝枫(*Acer truncatum* Bunge)叶中绿原酸含量较丰富,质量分数达 4% 左右^[3]。绿原酸的提取分离一般都使用有机溶剂,但该方法存在溶剂残留和生产成本高的缺

收稿日期:2008-01-17

* 通讯作者: 司辉清(1958-),男,四川南充人,副教授,主要从事茶叶加工与贸易研究。Email:shq464@126.com

点。而大孔树脂具有物理化学稳定性高,吸附选择性强,富集效果好,解吸条件温和,再生简便,使用周期长等优点^[4]。研究表明 NKA-9 型树脂对杜仲、金银花中的绿原酸有较好的分离纯化效果^[5-6]。作者就 NKA-9 树脂对元宝枫绿原酸吸附、洗脱的动力学进行了研究,使用紫外分光光度法测定样品中绿原酸含量。初步了解了该大孔树脂对元宝枫绿原酸的吸附、洗脱特性。

1 材料与方法

1.1 材料

1.1.1 原料 元宝枫叶:采摘自重庆璧山凤湖仙山生态农业开发有限公司林地;NKA-9 树脂:上海摩速科学器材有限公司产品。

1.1.2 试剂 盐酸,乙醇,氢氧化钠,蒸馏水,甲醇,三氯甲烷,乙酸乙酯:均为分析纯试剂。

1.2 实验方法

1.2.1 元宝枫绿原酸母液的制备方法 用体积分数 70%乙醇,每克料的提取剂体积为 25 mL,70 ℃水浴,提取元宝枫绿原酸,再经浓缩、脱蛋白、脱脂,乙酸乙酯萃取等初步纯化后得到母液。

1.2.2 静态吸附率的测定 称取 1.0 g 处理好的湿树脂 NKA-9 于 150 mL 的锥形瓶中,加入 50 mL 稀释 10 倍的元宝枫绿原酸母液(质量浓度 1.05 mg/mL),25 ℃水浴振荡 24 h,测定元宝枫绿原酸的质量浓度。计算大孔吸附树脂对绿原酸的吸附量 q_e 和吸附率 E 。

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) \times V}{m}$$

$$E = \frac{(C_0 - C_e)}{C_0} \times 100\%$$

式中, C_0 表示溶液中元宝枫绿原酸的初始质量浓度, C_e 表示吸附平衡后溶液中绿原酸的质量浓度, V 表示溶液体积, m 表示树脂湿重(用滤纸吸干)。

1.2.3 静态解吸率的测定 将上述吸附后的溶液,滤去上清液,用蒸馏水洗涤树脂,过滤后加入 50 mL 体积分数 50%乙醇,在 25 ℃水浴振荡 24 h,测定绿原酸质量浓度。

解吸率=(乙醇液中绿原酸的质量/树脂中绿原酸的吸附质量)×100%

1.2.4 静态吸附动力学曲线的测定 分别称取 1.0 g 湿树脂于 150 mL 的锥形瓶中,加入 50 mL 稀释 10 倍的绿原酸母液,25 ℃水浴振荡吸附,以树脂与母液接触时为 0 时刻,每隔 1 h,测定一次绿原酸的质量浓度。

1.2.5 静态解吸动力学曲线的测定 将吸附后的溶液,滤去上清液,用 3 倍蒸馏水洗涤树脂,滤过后的树脂中加入 50 mL 体积分数 50%的乙醇,在 25 ℃水浴振荡解吸,每 1 h 测定一次解吸液中绿原酸的质量浓度。

1.2.6 pH 值与吸附率的关系实验 分别称取 1.0 g 湿树脂于 150 mL 的锥形瓶中,加入 50 mL 由 HCl 调 pH 值为 1.5、2.5、3.5、4.5、5.5 的绿原酸母液。25 ℃水浴振荡吸附,6 h 后计算其吸附率。

1.2.7 解吸实验 对吸附了绿原酸的树脂依次用体积分数 10%、30%、50%、70%、90%乙醇 50 mL 解吸 6 h,测定绿原酸含量,计算解吸率。

1.2.8 实际吸附效果实验 将预处理好的 NKA-9 大孔吸附树脂装入 $D 2.0 \text{ cm} \times 40 \text{ cm}$ 的玻璃柱中,树脂装填高度为 12.5 cm,以 3 倍柱体积的蒸馏水洗涤后,通入绿原酸母液,控制体积流量为 1.5 mL/min。每 15 mL 流出液测一次流出液中绿原酸的质量浓度,流出液中检测到绿原酸存在时,停止进样,绘制实际吸附曲线。

上样完毕后,以 3 倍柱体积的蒸馏水洗涤玻璃柱,再用体积分数 30%的乙醇溶液进行洗脱,收集洗脱液,每 15 mL 流出液测定一次洗脱液中绿原酸的质量浓度,绘制实际解吸曲线。

1.2.9 提取物中绿原酸质量浓度的测定 收集实际吸附实验中绿原酸的洗脱液,在 70 ℃水浴,0.085 MPa 下浓缩至 1/3 体积,冷冻干燥后测定产物的吸光值,计算产物中绿原酸纯度。

1.3 测定方法

1.3.1 绿原酸的紫外测定方法 吸取 1 mL 待测样品于 10 mL 容量瓶中,体积分数 50%甲醇定容至刻度,在 328 nm 下测定其吸光值。

1.3.2 绿原酸标准曲线的绘制 分别取质量浓度为 0.1、0.2、0.4、0.6、0.8、1.0 mg/mL 的绿原酸标准品于 10 mL 容量瓶中,用体积分数 50%甲醇定容至 10 mL,在 328 nm 下测定其吸光值。得到绿原酸的线性回归方程为:

$$y = 0.1755x + 0.0008, R^2 = 0.9994.$$

2 结果与分析

2.1 NKA-9 树脂静态吸附、解吸率的测定

由表 1 可以看出 NKA-9 大孔吸附树脂在静态吸附时对绿原酸有较高的吸附量,解析效果也较好。因为 NKA-9 树脂是极性树脂,其比表面积为 250-290 m²/g,平均孔径 15.5~16.5 nm。而绿原酸因含有酚羟基,具极性。因此,吸附效果较好,可

认为 NKA-9 大孔吸附树脂适宜用于纯化元宝枫绿原酸。

表 1 NKA-9 大孔吸附树脂静态吸附、解析情况

Tab. 1 Performance of adsorption and desorption for chlorogenic acid with NKA-9 resins

吸附量(以湿树脂计)/ (mg/g)	吸附 率/%	解析量/ mg	解吸 率/%
37.96	72.30	30.27	79.74

2.2 静态吸附与解析动力学研究

图 1 表明, NKA-9 树脂在 6~8 h 达到吸附饱和, 吸附饱和平衡时间较长。图 2 表明, NKA-9 树脂在 2 h 左右基本解析完全, 解析速度较快。

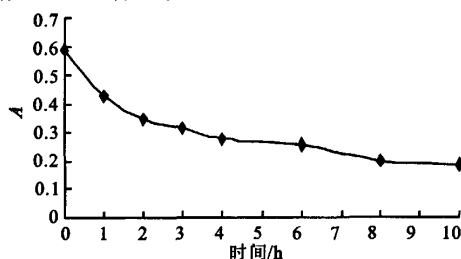


图 1 NKA-9 树脂静态吸附动力学曲线

Fig. 1 Static adsorption curve of NKA-9 resins

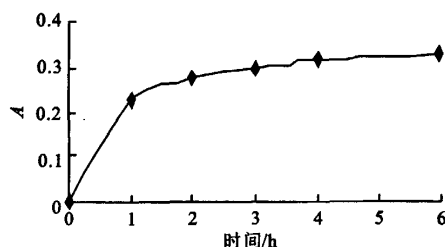


图 2 NKA-9 树脂静态解析动力学曲线

Fig. 2 Static desorption curve of NKA-9 resins

2.3 pH 值对绿原酸吸附率的影响

从图 3 中可以看出, 当 pH 值为 2.5 左右时, 吸附效果最好, 吸附率可达 68.9%。绿原酸这类的多酚基酚酸, 在酸性条件下呈分子形式而易被吸附。但是在强酸和碱性环境下易分解^[6]。

2.4 进样液浓度对吸附率的影响

大孔树脂的吸附量一般与进样液质量浓度成反比, 在低质量浓度下对吸附有利^[7]。实验结果表明, 质量浓度在 0.3 mg/mL 左右时能达到该树脂的最佳吸附效果。之后随着进样液质量浓度的上升, 吸附量逐级降低。

2.5 乙醇体积分数对绿原酸解析率的影响

绿原酸呈弱酸性, 可以选用乙醇来进行梯度洗

脱。从图 5 中可以看到, 体积分数 30% 乙醇的洗脱率最高。而体积分数 10%、90% 乙醇洗脱率都较低。因此选择体积分数 30% 乙醇对绿原酸进行洗脱。

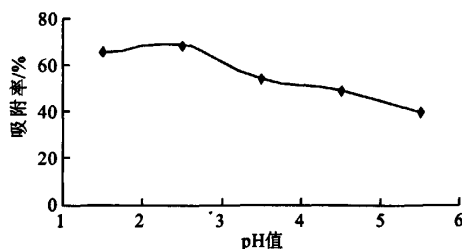


图 3 进样液 pH 值对绿原酸吸附率的影响

Fig. 3 Effects of pH value on the adsorption ability of chlorogenic acid

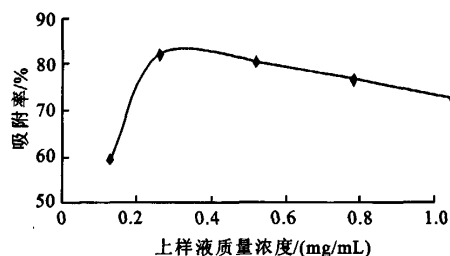


图 4 上样液质量浓度对绿原酸吸附率的影响

Fig. 4 Effects of the concentrations on the adsorption ability of chlorogenic acid

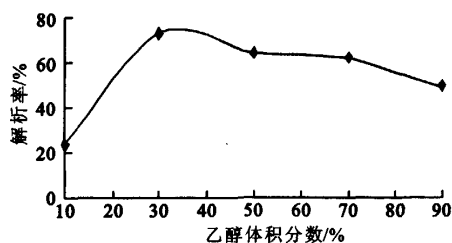


图 5 乙醇体积分数对绿原酸解吸率的影响

Fig. 5 Effects of ethanol concentrations on the desorption of chlorogenic acid

2.6 实际吸附效果实验

将 25 g NKA-9 大孔树脂装入 $D 2.0 \text{ cm} \times 40 \text{ cm}$ 的玻璃柱中进行树脂的动态吸附、解吸附实验, 树脂装柱后体积为 40 mL。实验结果见图 6, 7。从图 6 可知, 该树脂可处理 4~5 倍柱床体积的进样液。洗脱曲线表明, 用 4 倍树脂床体积的洗脱液基本上可将绿原酸洗脱下来, 且洗脱峰较为集中。

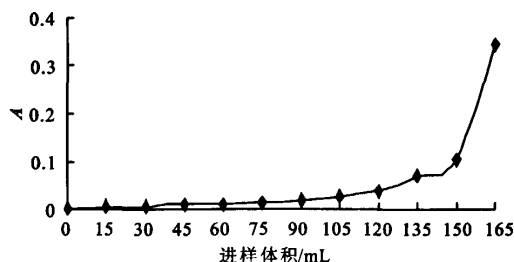


图6 NKA-9树脂动态吸附曲线

Fig. 6 Dynamic adsorption curve of NKA-9 resins

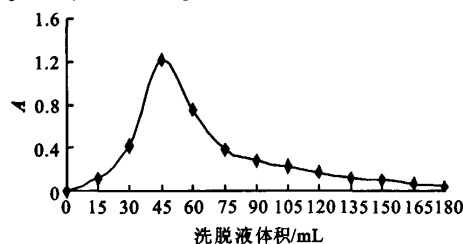


图7 NKA-9树脂动态洗脱曲线

Fig. 7 Dynamic desorption curve of NKA-9 resins

2.7 绿原酸提取物中绿原酸含量的测定

收集体积分数30%的乙醇洗脱,减压浓缩,低温干燥后,按1.3方法测定绿原酸质量浓度。计算得绿原酸粗品中绿原酸质量分数26.62%,收率为83.69%。

3 结 语

研究结果表明:NKA-9树脂对元宝枫绿原酸具有较大的吸附容量,且易被解吸附,洗脱峰集中,分离效果较好。同时得到分离纯化的最佳条件为:进样液质量浓度0.26 mg/mL, pH 2.5,进样液体积为树脂柱床体积的4~5倍,体积流量1.5 mL/min。用体积分数30% 4倍床体积的乙醇对树脂进行洗脱,可得到纯度为26.62%的绿原酸粗品,收率达83.69%。

参考文献(References):

- [1] 罗铭清. 中草药有效成分理化与药理特征[M]. 长沙:湖南科学技术出版社,1982.
- [2] 中华人民共和国卫生部药典委员会. 中华人民共和国药典[M]. 北京:人民卫生出版社,2000.
- [3] 王兰珍,王性炎. 元宝枫有效成分动态变化研究[J]. 西北林学院学报. 1997,12(4):68-71.
WANG Lan-zhen, WANG Xing-yan. A study on the seasonal variations of the bioactive constituents in the leaves of acer-truncatum[J]. *Journal of Northwest Forestry University*, 1997,12(4):68-71. (in Chinese)
- [4] 钱竹,徐鹏,章克昌. 大孔树脂分离提取发酵液中灵芝三萜类物质[J]. 食品与生物技术学报. 2006,25(6):111-114.
QIAN Zhu, XU Peng, ZHANG Ke-chang. Extraction of ganoderic triterpenes from fermented broth by macroporous resin. [J]. *Journal of Food Science and Biotechnology*, 2006,25(6):111-114. (in Chinese)
- [5] 李进飞,黄可龙,李春华. NKA-9型树脂对绿原酸吸附分离性能的研究[J]. 华西药学杂志. 2004,19(1):1-4.
LI Jin-fei, HUANG Ke-long, LI Chun-hua. Adsorption and desorption properties of NKA-9 resin for purification of chlorogenic acid [J]. *West China Journal of Pharmaceutical Sciences*, 2004,19(1):1-4. (in Chinese)
- [6] 沈奇,赵厚民,张卫民. 蒲公英绿原酸提取分离工艺的研究[J]. 食品科学. 2006,27(7):140-144.
SHEN Qi, ZHAO Hou-min, ZHANG Wei-min. Study on extraction and separation technology of chlorogenic acid in dandelion[J]. *Food Science*, 2006,27(7):140-144. (in Chinese)
- [7] 刘斌,石任兵,余超. 影响大孔吸附树脂吸附分离中药化学成分的因素[J]. 中草药,2002,33(5):475-476.
LIU Bin, SHI Ren-bing, YU Chao. A study on the influence of abrupture chemic component from herbal drugs with macroporous resin[J]. *Chinese Traditional and Herbal Drugs*, 2002,33(5):475-476. (in Chinese)

(责任编辑:朱 明)