

利用大孔吸附树脂提取食用仙人掌黄酮

梁 平 赖凤英 金 鑫

(华南理工大学轻工与食品学院, 广州, 510640)

摘 要 研究了4种树脂 AB-8、DM-130、860021 和 SD-300 对食用仙人掌黄酮类化合物的吸附性能, 考察了 pH、温度、树脂用量等因素对吸附性能的影响, 结果表明, AB-8 树脂对黄酮类化合物具有较好的吸附效果。

关键词 食用仙人掌, 黄酮类化合物, 大孔吸附树脂

食用仙人掌是一种集食用、保健、药用于一体的植物^[1], 它的活性成分为生物碱、黄酮类、甾醇类化合物。目前, 黄酮类物质的研究大多数具有显著的药理活性和生理作用, 如抗氧化作用和清除自由基^[2]、抗癌、对心血管有益作用等。在功能食品方面也越来越受重视, 例如将它作为一种天然的抗氧化剂、天然色素等应用于食品工业中。

目前, 从天然植物中富集分离黄酮类化合物的方法, 主要有有机溶剂萃取法^[3,4]、树脂法^[5,6]、超临界 CO₂ 萃取法^[7]和高速逆流色谱技术法等, 其中大孔吸附树脂提取简单易行, 与其他吸附树脂相比具有成本低、效率高、稳定性好及容易再生等优点, 因而在天然物质分离技术中已成主流。本文通过4种树脂对黄酮类化合物的吸附、分离的比较, 得出 AB-8 型树脂对食用仙人掌黄酮类化合物具有良好的吸附性能。

1 试验部分

1.1 试验仪器

pHs-3C 型精密 pH 计, KXS 恒温水浴锅, 7200 型分光光度计, JA2003 电子天平, 恒温水浴摇床。

1.2 试验材料

树脂: 大孔 DM-130 型树脂(山东鲁抗医药集团股份有限公司), AB-8、860021(南开大学化工厂), SD-300 型树脂(杭州争光树脂有限公司)。

食用仙人掌干粉: 海南仙科农业开发公司提供, 芦丁、亚硝酸钠、硝酸铝、氢氧化钠均为分析纯。

1.3 大孔吸附树脂的预处理

工业级新树脂使用前必须进行预处理, 以除去树脂中所含有少量的低聚物、有机物及有害离子。先用乙醇浸泡 24h, 以 2BV/h 的流速通过树脂层, 洗至流出液加水不呈白色浑浊, 并以同样流速洗净乙醇; 分

别用 2BV/h 的质量分数分别为 5% HCl 与 2% NaOH 以 4~6BV/h 的流速先后通过树脂层并浸泡 2~4 h, 后用水以同样的流速洗至流出液的 pH 为中性。

1.4 食用仙人掌黄酮类物质的测定

黄酮类物质的测定采用 NaNO₂-Al(NO₃)₃-NaOH。准确称取芦丁标准试剂 40.00 mg(预先在 105℃ 烘 1.5 h), 用甲醇定容至 100 mL 棕色容量瓶中, 分别取 1、2、3、4、5 mL 于 5 个 25 mL 容量瓶中, 加入体积分数 30% 的乙醇 12.5 mL 以及 0.7 mL 的质量分数 5% NaNO₂, 摇匀, 放置 5 min 后加入 0.7 mL 的质量分数 10% Al(NO₃)₃, 6 min 后再加入 5 mL 浓度为 1mol/L 的 NaOH; 摇匀, 用 30% 乙醇稀释至刻度, 10 min 后于 7200 型分光光度计上在 510nm 处测定吸光度 A (以试剂为空白参比)。

用最小二乘法作线性回归, 得芦丁浓度与吸光度的标准曲线方程: $A = 9.2438Y + 0.00117$, 相关系数 $R = 0.9995$ 。

1.5 静态吸附试验

1.5.1 食用仙人掌汁液的制备

食用仙人掌干粉按固液比 (mg: mL) 1: 20, 量取体积分数 80% 乙醇, 在温度 60℃ 条件下浸提 6 h^[8], 将浸提液过滤、离心除杂, 然后备用。

1.5.2 静态吸附试验方法

在带塞的三角瓶中, 加入一定量的预处理好的大孔吸附树脂和仙人掌浸出液于摇床上震荡, 每隔 2 h 测定其吸附前后黄酮类化合物的浓度变化, 然后用体积分数 95% 乙醇水溶液进行洗脱, 计算其吸附率 (%) 和吸附量 (mg/g), 计算式如下:

$$\text{吸附率}/\% = (C_0 - C)/C_0 \times 100$$

$$\text{吸附量}/\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} = (C_0 - C)/m \times V$$

式中, C_0 和 C 分别为吸附前后浸出液中黄酮类化合物的浓度 (mg/mL), m 为树脂的湿重 (g), V 为黄酮类化合物水溶液的体积 (mL)。

第一作者: 硕士研究生。

收稿时间: 2004-10-21

2 结果与讨论

2.1 吸附平衡时间的确定

吸附是一个以物理吸附为主、伴随化学吸附的过程,进行较缓慢。在温度为 45℃、仙人掌浸出液体积 $V = 100\text{ mL}$ 、树脂用量为 1.5g 时,用静态吸附法测定 4 种树脂对仙人掌浸出液中黄酮类化合物的吸附速率。由图 1 可以看出,随着时间的增加,4 种树脂的吸附率也随着增加。当时间达到 8 h 之后,吸附率曲线升高缓慢,树脂的吸附率也将达到最大。AB-8 树脂的吸附率达到了 88.7%。因此确定吸附时间约为 8~10 h。

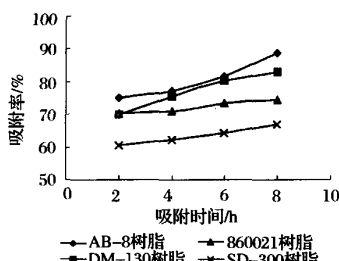


图1 吸附时间与吸附率的关系

2.2 pH与吸附率的关系

黄酮类化合物为多酚基酚类,呈弱酸性,因而要达到较好的效果必须在弱酸性或酸性的条件下吸附。试验中研究了浸出液 pH=3.03、4.05、5.02、6.05 时溶液 pH 与吸附率的关系。试验结果见图 2。由图 2 可以看出,当 pH=4.05 时,DM-130 的吸附率达到最大。这可能是由于在此条件下,黄酮类化合物保持分子状态,同时又会形成共价结构,以氢键的方式被吸附,符合“氢键吸附学说”。

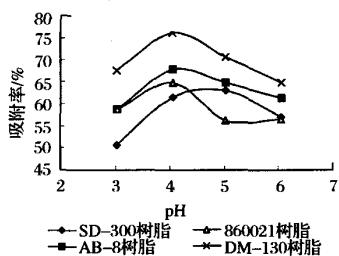


图2 pH与吸附率的关系

2.3 温度与吸附率的关系

选取温度在 35、45、55、65℃ 时对 4 种树脂吸附黄酮类化合物的性能进行了研究,结果见图 3。对于一定吸附体系,温度过低往往在短时间达不到平衡,温度升高有助于提高吸附,但吸附反应又是一放热反应,温度过高,解吸速率加大,不利于吸附,因此吸附

温度要适当。由图 3 知,吸附温度 50~55℃ 比较适宜。

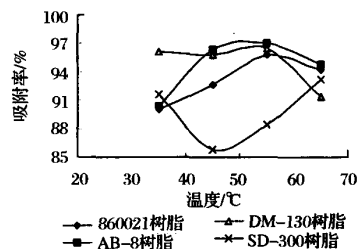


图3 温度与吸附率的关系

2.4 树脂用量与吸附率的关系

对于一定量的吸附质来说,吸附剂用量增大,意味着吸附比表面增大,从而吸附量增加。从经济角度讲,吸附剂用量过多,会导致成本增高,吸附选择性差等,所以吸附剂的用量要适当。由图 4 可知,AB-8、SD-300 树脂用量 600 mg[即提取液(mL):树脂用量(mg)=1:20]即可。DM-130 和 860021 树脂随着树脂的用量增加,吸附率也不断增大,由曲线趋势判定树脂约 1000mg 左右。DM-130 和 860021 树脂的用量太大,从经济角度来讲是不可取。

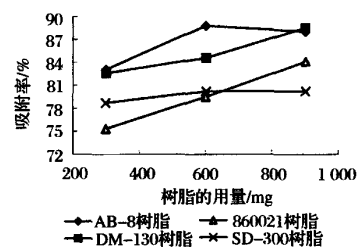


图4 树脂用量与吸附率的关系

2.5 洗脱剂及洗脱浓度的选择

黄酮类化合物易溶于甲醇、乙醇、丙酮、乙酸乙酯等有机溶剂中,但是考虑到甲醇的毒性和丙酮的挥发性,所以本试验选择乙醇水溶液作为洗脱剂。选取 30%、50%、70%、90% 不同体积分数的乙醇进行试验,其结果见图 5。由图 5 可知,70% 和 90% 的乙醇水溶液的洗脱效果比较好,达到了 90% 左右。但是考虑乙醇的挥发性,选择 70%~80% 的乙醇较好。

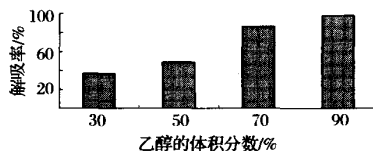


图5 洗脱剂及其浓度的选择

2.6 洗脱温度与解吸率的关系

脱附反应是一吸热反应,温度高有利于洗脱。但

是在使用乙醇作为洗脱剂时,由于它的沸点是 78℃ 左右,为防止挥发,解吸温度应低于沸点。从图 6 可以看出,随着温度的升高,解吸率也在增大,温度在 40℃ 和 50℃ 时,解吸率达到了 90% 以上,由此可确定洗脱温度在 40~50℃ 范围。

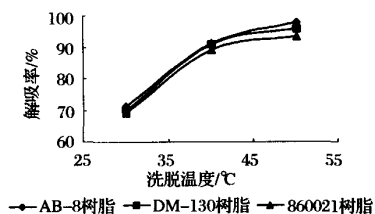


图 6 洗脱温度与解吸率的关系

2.7 洗脱时间的确定

洗脱过程是一个慢速进行的过程,试验中对不同时间内的洗脱效果进行考察。从图 7 中可以看出,在 0~4 h 内解吸率增加较快,4 h 之后,解吸率曲线趋于平缓,且解吸率已达到 90% 以上,可以认为时间达到 6 h 解吸完全。

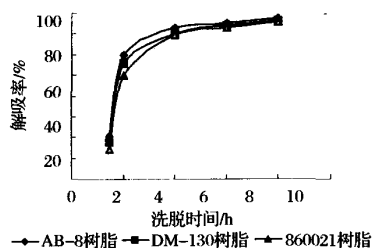


图 7 洗脱时间与洗脱率的关系

3 结 论

(1) 仙人掌浸出液在 pH4.05 左右,吸附温度为 50℃,吸附时间为 8~10 h,达到最大吸附效果;AB-8 树脂由于具有较大的孔径和高比表面积,对食用仙人掌中黄酮类化合物具有良好的吸附性能,有望在天然产物工业化生产中被用于提取分离。

(2) 通过对洗脱剂的选择,及洗脱温度、洗脱时间的试验,得出洗脱的较佳条件为:洗脱剂为乙醇水溶液、体积分数 70%~80%,洗脱温度 45~55℃,洗脱时间 6 h。

参 考 文 献

- 马立安,江涛,汤钦林. 仙人掌的营养保健价值与开发[J]. 食品研究与开发,2002,23(2):50~51
- 孙艳梅,徐雅琴,杨林. 天然物质类黄酮的抗氧化活性的研究[J]. 中国油脂,2003,28(3):54~55
- 陈冲,罗思奇. 银杏叶提取物的生产工艺条件研究[J]. 中草药,1997,28(7):402~404
- 张春秀,胡小玲,岳红等. 银杏黄酮类化合物的提取分离[J]. 应用化学,2001,18(4):338~339
- 胡敏,张声华. 银杏黄酮苷的不同提取精制方法比较[J]. 武汉大学学报,1998,18(1):255~258
- 张海德. 柚皮抗氧化物质的分离纯化研究[D]. 华南理工大学博士学位论文,2002:41~43
- 徐任生,陈仲良. 中草药有效成分提取与分离[M]. 上海,上海科学技术出版社,1981
- 梁平,赖凤英,金鑫. 食用仙人掌中黄酮类化合物的提取工艺[J]. 食品与发酵工业,2004,30(9):126~129

Study of Microporous Absorbent Resins in Separating Flavonoids from Edible Cactus

Liang Ping Lai Fengying Jin Xin

(Light Industry and Food College, South China University of Technology, Guangzhou, 510640, China)

ABSTRACT Four microporous absorbent resins including AB-8, DM-130, 860021 and SD-300 were studied concerning their abilities to absorb flavonoids from edible cactus. The influence of pH, temperature and the amount of resins to the reaction were investigated. Results showed that AB-8 microporous resin has higher absorbance ability than the others.

Key words edible cactus, microporous absorbent resin, flavonoids

信
息
窗

日本科学家开发高蛋白、低脂肪的新型健康食品——蛋白酪

日本科学家开发出一种高蛋白、低脂肪的新食品——蛋白酪,现已投放市场。其产品口感细嫩、无异味、有弹性、色泽清淡。蛋白酪可做保健食品食用,也可作为人造肉、人造蛋、人造奶酪等主要原料。

蛋白酪是用水萃取脱脂大豆,使蛋白溶解于水中。萃取液中至少含 2% 的蛋白。调节萃取液 pH 值为 5.4~8.0,并加热至 80~170℃,便可凝固为蛋白酪,经清洗、离心、成型即可。