

doi:10.3969/j.issn.0253-2417.2016.04.011

AB-8 大孔树脂吸附黑枸杞中花青素行为研究

王 宏¹, 付燕秋¹, 韩 静^{1*}, 赵宇明¹, 刘 栋²

(1. 沈阳药科大学 制药工程学院, 辽宁 沈阳 110016;

2. 济南博纳生物科技公司, 山东 济南 250101)

摘 要: 通过平衡吸附实验、等温吸附实验及柱吸附实验,研究了黑枸杞中花青素在 AB-8 大孔树脂中的吸附行为及吸附机理。结果表明:AB-8 大孔树脂对花青素的吸附可用 Elovich 动力学模型描述,且吸附符合 Freundlich 及 Langmuir 等温吸附模型,Freundlich 模型的线性拟合性更好;此外,花青素的等温吸附焓变为正值且绝对值小于 40 kJ/mol,吉布斯自由能为负值,熵变为正,说明吸附过程为多层物理吸附,吸附可自发进行;由粒子内部扩散模型和 Boyd 模型可知吸附机理很复杂,主要受粒子扩散的影响;Adams-Bohart 模型分析表明,在柱吸附分离纯化花青素过程中,应减小流动相的流量和床层高度,增加花青素质量浓度。

关键词: 花青素;动力学;热力学;吸附机理;分离纯化

中图分类号:TQ35

文献标识码:A

文章编号:0253-2417(2016)04-0079-08

引文格式:王宏,付燕秋,韩静,等. AB-8 大孔树脂吸附黑枸杞中花青素行为研究[J]. 林产化学与工业,2016,36(4):79-86.

Adsorption Behavior of AB-8 Resin for Anthocyanins from *Lycium ruthenicum* Murray

WANG Hong¹, FU Yan-qiu¹, HAN Jing¹, ZHAO Yu-ming¹, LIU Dong²

(1. School of Pharmaceutical Engineering, Shenyang Pharmaceutical University, Shenyang 110016, China;

2. Jinan Bohner Biological Technology Co., Ltd., Jinan 250101, China)

Abstract: The adsorption performance of AB-8 resin for anthocyanin from *Lycium ruthenicum* Murray and adsorption mechanism were analyzed by equilibrium adsorption experiment, isothermal adsorption experiment and column adsorption experiment. The results showed that the adsorption kinetics process of AB-8 resin for anthocyanin could well fit with Elovich kinetic model. The linear straight of regression displayed that the Freundlich model was more suitable. Moreover, the enthalpy changes were positive and the absolute value was less than 40 kJ/mol. This indicated the adsorptions of AB-8 resin for anthocyanins were endothermic and physical changes. The Gibbs free energy changes were negative. It indicated that the adsorption process occurred spontaneously. The positive value of entropy changes indicated the increased randomness during the adsorption process. The adsorption mechanism was complicated and the adsorption process was mainly affected by particle diffusion. Adams-Bohart model analysis showed that in the process of column adsorption purification anthocyanins, the flow of mobile phase and the bed height should be reduced and the quality of anthocyanin concentrations should be increased.

Key words: anthocyanin; kinetics; thermodynamics; adsorption mechanism; separation purification

黑枸杞是一种有着独特营养价值及医药价值的食材,主要分布于中国西北的盐碱沙化地区。黑枸杞独特的抗干旱及耐盐碱性使得其成为用于改善沙漠化及对抗盐碱土壤的理想作物,成为中国西北边缘地区一种重要的经济及生态作物^[1-3]。此外,黑枸杞是一种著名的中药材,用于治疗心脏病、月经不调、更年期疾病等^[2]。研究发现黑枸杞含有的主要化学成分为花青素,花青素是一种黄酮类的花色苷,

收稿日期:2015-10-16

基金项目:国家基础科学人才培养基金(J1103606)

作者简介:王 宏(1990—),男,安徽六安人,硕士生,主要从事生物化工方面研究工作

* 通讯作者:韩 静,教授,硕士生导师,从事生物化工、制药工程方面研究;E-mail: HJ-8080@163.com。

具有独特的药理活性^[3-4]。花青素的生物活性包括抗氧化性、神经保护、抗癌性、抗糖尿病、视力保护和皮肤保健等^[5]。因此,花青素的提取纯化制备工艺受到越来越多的研究者关注。传统提取花青素的方法是通过有机溶剂浸提,然而这种方法只适用于低浓度的花青素分离制备,此外该提取方法存在操作周期长、过程繁琐、有机溶剂消耗量大、成本高等不足^[6-8]。现在有一些新的技术可作为辅助手段用于花青素提取纯化,如微波辅助提取和超临界 CO₂ 提取技术,这些新技术的确可以使花青素的纯度及生产效率有所改善,但是成本也远远高于传统方法^[7]。树脂吸附法是一种合理有效、经济可行的方法,该方法操作设备简单且纯化效果理想。树脂吸附法已广泛用于天然有效成分分离纯化,如大孔树脂吸附茄尼醇^[6],大孔树脂吸附湘西节节草多糖^[9],大孔树脂分离甘草根中的甘草酸^[10],大孔树脂分离纯化黄芩中的黄芩苷与次黄芩苷^[11],大孔吸附树脂从花生豆芽中分离纯化制备白藜芦醇^[12]等等。为系统地研究大孔树脂的吸附行为及相关特性,本研究通过平衡吸附、等温吸附及柱吸附等方法,从动力学、热力学的角度考察大孔树脂对花青素的吸附行为,为 AB-8 大孔树脂分离纯化花青素提供理论依据。

1 实验

1.1 原料、试剂与仪器

黑枸杞(*Lycium ruthenicum* Murray),购买于甘肃省,45℃干燥3h,去除芒刺,粉碎过孔径247.2 μm的筛,待用;AB-8大孔树脂,弱极性,粒径0.3~1.25 mm,比表面积450~530 m²/g,平均孔径13.0~14.0 nm,购于天津兴南允能树脂股份有限公司;儿茶素标准品,购于上海江莱生物科技有限公司;甲醇、异丙醇、甲酸,均为色谱纯;冰乙酸、香草醛、浓盐酸、柠檬酸,均为国产分析纯。

RRHP-200型万能高速粉碎机,欧凯莱芙(香港)有限公司;DF-101S集热式恒温加热磁力搅拌器;SHZ-D(Ⅲ)循环水式真空泵;V-1700紫外可见分光光度计;BT100J-1A蠕动泵。

1.2 实验方法

1.2.1 AB-8大孔树脂的预处理 称取一定量AB-8大孔树脂用95%乙醇浸泡12h,蒸馏水洗至流出液无醇味;再用5% HCl溶液浸泡3h,蒸馏水洗至中性;最后用5% NaOH溶液浸泡3h,蒸馏水洗至中性,待用。

1.2.2 黑枸杞花青素溶液的制备 称取经干燥粉碎黑枸杞粉末,按固液比1:10(g:mL),加入pH值≤3、1 mol/L的柠檬酸水溶液,置于恒温磁力搅拌器上,45℃下200 r/min提取1h,离心过滤,收集滤液,待用。

1.2.3 黑枸杞花青素含量测定 以表茶儿素为对照品,采用香草醛-盐酸法^[13]、紫外分光光度法测定并绘制标准曲线,用于测定粗提样品及纯化后样品中的花青素含量。

1.2.4 吸附等温线 称取3.000 g树脂分别加入250 mL锥形瓶中,再向其中分别加入150 mL的0.157、0.317、0.478、0.639、0.799和0.960 g/L花青素溶液,再置于恒温磁力搅拌器上,25℃下100 r/min连续搅拌12h,然后过0.45 μm滤膜,测定花青素浓度。30和35℃下按上述条件进行等温吸附实验,所有溶液pH值均为3。

1.2.5 吸附热力学 在温度分别为25、30和35℃时,考察AB-8树脂吸附黑枸杞花青素的热力学参数。

1.2.6 吸附动力学 通过AB-8树脂静态吸附花青素实验考察吸附动力学。称取3 g的树脂放入250 mL的锥形瓶中,向其中加入一定质量浓度(0.516、0.684和0.876 g/L)的花青素水溶液150 mL,溶液的pH值为3,然后放在恒温磁力搅拌器上,25℃下100 r/min进行搅拌。间隔一定时间后,取锥形瓶内的溶液过0.45 μm滤膜,然后溶液在紫外可见分光光度计测定花青素浓度。

1.2.7 动态吸附实验 玻璃柱(10 mm×300 mm)中加入AB-8树脂,在柱子出口处接蠕动泵,用于控制流速。室温条件下,柱子入口加入花青素溶液,一定时间间隔后收集流出液测定花青素浓度。主要考察入口处花青素溶液质量浓度(C_0 ,g/L)、流速(Q ,mL/min)及树脂的床层高度(Z ,cm)等3个参数对工艺的影响。

2 结果与讨论

2.1 等温吸附

2.1.1 温度的影响 25、30 和 35 ℃ (298 ~ 308 K) 下 AB-8 树脂吸附花青素的吸附等温线见图 1。由图 1 可见,在25 ~ 35 ℃ 范围内饱和吸附曲线趋势相似,但是在相同起始浓度下不同温度吸附量不同,温度越高吸附容量越大。结果表明:在该温度范围内吸附过程为吸热吸附过程,高温促进吸附进行。

2.1.2 等温吸附模型 采用 Langmuir 和 Freundlich 等温吸附模型对吸附数据进行拟合分析^[14],其模型如式(1)和(2)所示,结果见表 1。

Langmuir 吸附模型:

$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e}$$
 (1)

式中: q_e —平衡吸附容量,mg/g; q_m —单层饱和吸附量,mg/g; C_e —吸附平衡时花青素质量浓度,g/L; K_L —Langmuir 结合常数,与吸附自由能有关,L/g。

Freundlich 吸附模型:

$$q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n}}$$
 (2)

式中: K_F —Freundlich 常数,(mg/g)·(L/g)^{1/n},与吸附量键合能有关,1/n 为不均匀系数。

Langmuir 等温吸附模型假设吸附质只在吸附剂表面进行单层吸附,被吸附在吸附剂表面的吸附质间没有相互作用;而 Freundlich 模型假设吸附过程没有任何限定,吸附过程倾向于多层吸附^[15-16]。由表 1 可见,Freundlich 模型拟合效果好, R^2 值均在 0.999 以上,故 Freundlich 模型更适用于描述吸附过程,即吸附过程为多层吸附。其中 Freundlich 模型常数 1/n 为 0.214 ~ 0.242 (0 < 1/n < 1),说明吸附过程自发进行。

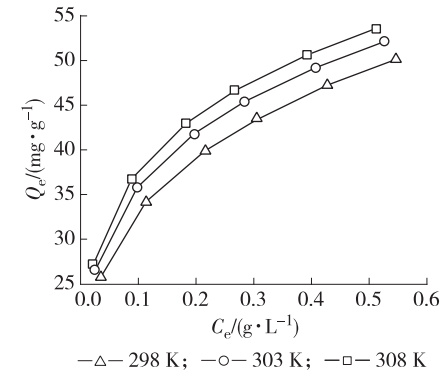


图 1 AB-8 树脂对花青素的吸附等温线
Fig. 1 Adsorption isotherm curves for anthocyanin on AB-8 resins

表 1 花青素在 AB-8 树脂上吸附等温拟合结果

Table 1 Isotherm parameters for anthocyanin on AB-8 resin

T/K	Langmuir			Freundlich		
	$q_m/(mg \cdot g^{-1})$	$K_L/(L \cdot g^{-1})$	R^2	$K_F/((mg \cdot g^{-1}) \cdot (L \cdot g^{-1})^{1/n})$	$1/n$	R^2
298	49.893	26.240	0.872	57.995	0.242	0.99994
303	51.540	32.240	0.903	60.158	0.223	0.99999
308	52.270	39.332	0.891	61.880	0.214	0.99999

2.2 吸附热力学

热力学参数焓变 (ΔH) 按范托夫定律^[17]计算,如式(3)所示:

$$\ln C_e = K_1 + \frac{\Delta H}{RT}$$
 (3)

式中: C_e —平衡吸附时花青素的质量浓度,g/L; R —通用气体常数,8.314 J/(K·mol); K_1 —热力学常数。

吸附焓变 (ΔH) 通过 $\ln C_e$ 对 $1/T$ 拟合直线的斜率得到,见图 2。

吉布斯自由能 (ΔG)^[14] 计算如式(4)所示:

$$\Delta G = -RT \ln K$$
 (4)

式中: K —热力学平衡参数,通过 $\ln(q_e/C_e)$ 对 q_e 所成直线截距所得,见图 3。

由吉布斯-亥姆霍兹方程得到熵变 (ΔS)^[12],如式(5)所示:

$$\Delta S = \frac{\Delta H - \Delta G}{T}$$

(5)

AB-8 树脂对花青素吸附的热力学参数见表 2。由表 2 可知, ΔH 为正值, 说明吸附过程为吸热过程, 该温度范围内升温有利吸附进行, 这与等温吸附图中吸附量随温度变化趋势相符; ΔH 绝对值均小于 40 kJ/mol, 表明吸附为物理吸附; ΔG 为负值, 表明吸附自发进行, ΔG 绝对值小于 20 kJ/mol, 且随温度变化不大, 再次说明吸附过程为物理吸附行为; ΔS 为正值, 说明吸附过程混乱度增加, 为熵增过程。

表 2 AB-8 树脂对花青素的吸附热力学参数

Table 2 Thermodynamic properties for anthocyanin on AB-8 resin

吸附量/(g·L ⁻¹) adsorbed amount	$\Delta H/$ (kJ·mol ⁻¹)	$\Delta G/$ (kJ·mol ⁻¹)			$\Delta S/$ (J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹)		
		298K	303K	308K	298K	303K	308K
26.608	38.805				148.191	146.565	144.773
41.828	12.320	-5.356	-5.605	-5.786	41.343	40.661	40.001
52.098	5.131				17.221	16.936	16.661

2.3 吸附动力学

2.3.1 吸附时间与初始质量浓度的影响 图 4 为不同吸附时间及初始质量浓度下树脂对花青素的吸附量。由图 4 可见, 0.516 ~ 0.876 g/L 范围内, 树脂对花青素吸附趋势相似, 都分为 3 个阶段。第一阶段: 0 ~ 40 min, 随着时间增加花青素的吸附量显著增加, 这是由于在初始吸附阶段, 树脂颗粒表面有充足的有效吸附位点, 此外树脂颗粒表面与溶液中浓度梯度很大, 使得吸附量在前 40 min 显著增加; 第二阶段: 40 ~ 180 min, 随着吸附时间的增加吸附量的增加趋势变缓, 一方面由于已经吸附在树脂上的花青素的排斥使得树脂获取溶液中的花青素变得困难, 另外树脂与溶液中浓度梯度减小使得吸附速率降低; 第三阶段, 吸附量的增加极其微小, 可以认为吸附达到平衡。

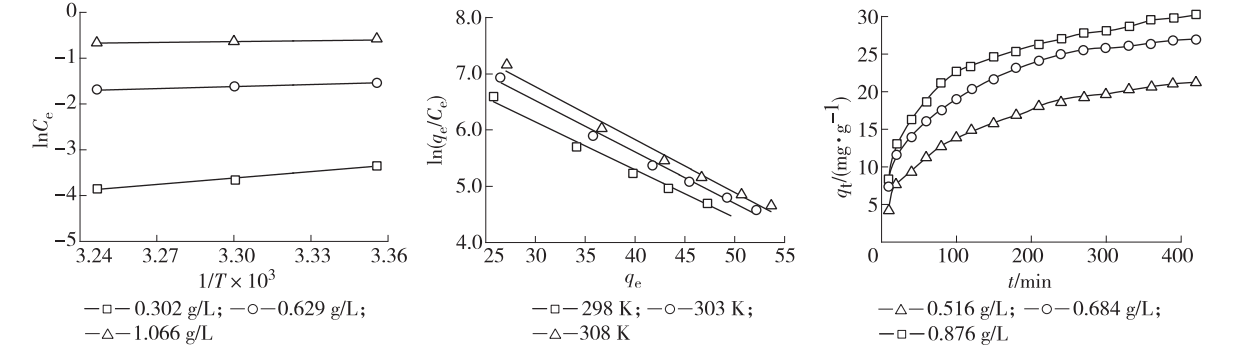


图 2 $\ln C_e$ 对 $1/T$ 的关系图 图 3 $\ln q_e/C_e$ 对 q_e 关系图 图 4 AB-8 树脂的吸附动力学

Fig. 2 The plots of $\ln C_e$ vs. $1/T$ Fig. 3 The plots of $\ln q_e/C_e$ vs. q_e Fig. 4 Adsorbed kinetics on AB-8 resins

此外, 由图 4 可见, 吸附时间相同时, 吸附量随着溶液初始质量浓度的增加而增加, 如 210 min 处, 溶液初始质量浓度从 0.516 ~ 0.876 g/L 对应吸附量从 18.03 ~ 26.30 mg/g。可能由于高浓度提供的动力足以克服传质阻力。此外, 高浓度下花青素分子与表面吸附位点作用更加强烈。

2.3.2 动力学模型 吸附量的计算见式(6):

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t)V}{m}$$

(6)

式中: q_t — t 时间的吸附量, mg/g; C_0 —花青素的初始质量浓度, mg/L; C_t —吸附 t 时间花青素的质量浓度, mg/L; V —溶液体积, L; m —树脂质量, g。

目前广泛使用的吸附扩散模型主要有准一级动力学模型、准二级动力学模型和 Elovich 模型^[18], 具体见式(7) ~ (10)。

准一级动力学模型:

$$q_t = q_e [1 - \exp(-k_1 t)]$$

(7)

式中: q_e —平衡吸附量, mg/g ; k_1 —准一级动力学模型速率常数, min^{-1} ; t —吸附时间, min 。

准二级动力学模型:

$$q_t = \frac{k_2 q_e^2 t}{1 + k_2 q_e t}$$

(8)

式中: k_2 —准二级动力学模型速率常数, $\text{g}/(\text{mg} \cdot \text{min})$ 。

$t = 0$ 时吸附速率 ($h, \text{mg}/(\text{g} \cdot \text{min})$) 为^[19]:

$$h = k_2 q_e^2$$

(9)

Elovich 模型:

$$q_t = 1/\beta \ln(1 + \alpha \beta t)$$

(10)

式中: α —初始吸附速率, $\text{mg}/(\text{g} \cdot \text{min})$; β —与化学吸附表面覆盖度及活化能相关的常数, g/mg 。

准一级动力学模型假设吸附速率正比于有效吸附位点数,即物理吸附过程;准二级动力学模型假设吸附过程是由于吸附剂与吸附质间通过共用电子或者交换电子完成的,即化学吸附过程;Elovich 模型综合了准一级与准二级动力学模型的边界条件范围,即同时存在物理吸附与化学吸附^[19]。AB-8 树脂吸附花青素的动力学模型拟合曲线见图 5,动力学参数见表 3。

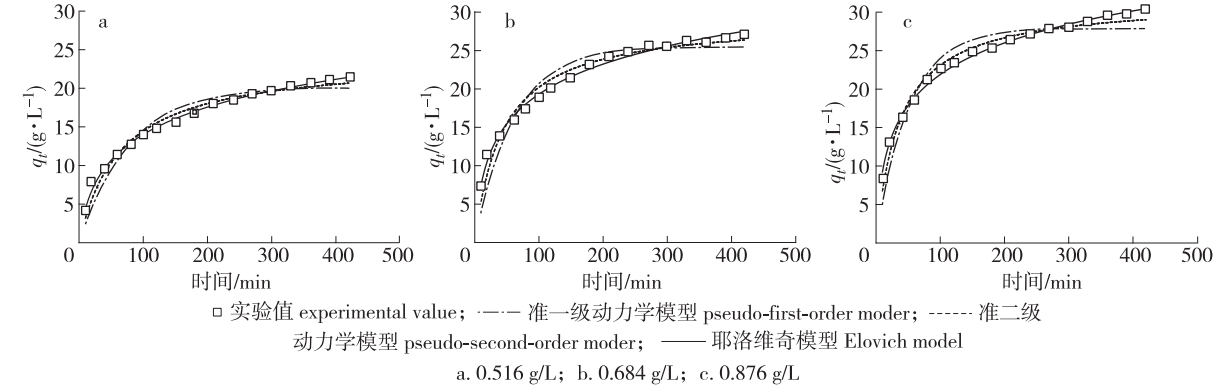


图 5 AB-8 树脂吸附花青素

Fig.5 Different adsorption kinetics model of anthocyanin on AB-8 resin

由表 3 可见,实验数据与准一级动力学模型及准二级动力学模型的拟合效果不好,而 Elovich 模型线性相关系数 0.993 9~0.996 0,标准误差 0.101~0.215,线性相关系数 (>0.99) 最大,标准误差 (<0.5) 最小。故 Elovich 模型更适合于描述 AB-8 树脂吸附花青素过程。故吸附过程不是单一吸附机理,是存在多种吸附复杂过程^[19]。

表 3 AB-8 树脂吸附花青素动力学模型参数¹⁾

		准一级动力学模型 pseudo first order model			准二级动力学模型 pseudo second order model				耶洛维奇模型 Elovich model		
$C_0/$ ($\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	$q_t/$ ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)	$k_1/$ ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$)	$q_{e,\text{cal}}/$ ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)	R^2	$k_2 \times 10^3/$ ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$)	$q_{e,\text{cal}}/$ ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)	$h/$ ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$)	R^2	α	β	R^2
0.516	21.321	0.0128	20.132	0.9358	0.646	23.856	0.368	0.9963	0.679	0.187	0.9963
0.684	26.963	0.0166	25.525	0.9097	0.779	29.137	0.662	0.9939	1.540	0.171	0.9939
0.876	30.218	0.0198	27.894	0.9123	0.867	31.543	0.863	0.9794	2.179	0.165	0.9960

1) $q_{e,\text{exp}}$:实验值 experimental value; $q_{e,\text{cal}}$:计算值 calculated value

2.3.3 扩散机理 采用粒子内部扩散模型^[18]考察 AB-8 树脂吸附花青素扩散机理,见式(11):

$$q_t = k_{\text{id}} t^{1/2} + C_i$$

(11)

式中: k_{id} —粒子内部扩散模型比例参数, $\text{mg}/(\text{g} \cdot \text{min}^{1/2})$; C_i —与厚度、边界层相关的常数, mg/g 。

根据粒子内部扩散模型^[19-23],如果 q_t 对 $t^{1/2}$ 成线性关系,且直线通过原点则粒子内部扩散是仅有的控制吸附速率的机理,否则其他吸附机理也影响到吸附速率。AB-8 树脂吸附花青素的粒子内部扩散模

型数据拟合曲线见图6。由图6可见, q_t 对 $t^{1/2}$ 既不成线性也不过原点, 然而有相同的变化趋势, 都能够分为三段, 每段都成线性, 具体参数见表4。说明不止粒子内部扩散一种吸附机理影响吸附速率。

表4 粒子扩散模型线性相关系数及相关常数

Table 4 Constants and correlation coefficients of intra-particle diffusion model of anthocyanin on AB-8 resin									
$C_0/$ ($\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	第一段 the first stage			第二段 the second stage			第三段 the third stage		
	$k_{\text{id1}}/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1/2})$	C_1	R^2	$k_{\text{id2}}/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1/2})$	C_2	R^2	$k_{\text{id3}}/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1/2})$	C_3	R^2
0.516	2.723	-4.403	0.998	1.048	3.111	0.992	0.567	9.854	0.992
0.684	3.181	-2.687	0.999	1.271	6.063	0.997	0.395	18.902	0.989
0.876	3.601	-3.033	0.999	1.755	5.184	0.998	0.722	15.659	0.993

由表4可见, 第一段比例常数 k_{id1} 在 $2.723 \sim 3.601 \text{ mg}/(\text{g} \cdot \text{min}^{1/2})$, 这一阶段可能为溶液中的花青素粒子与树脂表面进行膜扩散或边界粒子扩散; 第二段比例常数 k_{id2} 在 $1.048 \sim 1.755 \text{ mg}/(\text{g} \cdot \text{min}^{1/2})$, 这一阶段为粒子吸附速率受粒子内部扩散控制; 第三段(最后一阶段)为平衡吸附阶段, 这一阶段吸附量很少, 吸附速率可能受到多种因素的影响。

膜扩散、粒子扩散及其他的扩散机理都参与到整个吸附过程, Boyd 模型用于进一步考查吸附过程主要受到膜扩散、粒子扩散或其他扩散中的哪种扩散机理影响。Boyd 模型^[18]公式见式(12):

$$B_b t = -0.4977 - \ln(1 - q_t/q_e)$$

(12)

式中: B_b —膜扩散系数。

由 Boyd 模型, 如果模型变量 $-\ln(1 - q_t/q_e)$ 对时间 t 成线性关系(见图7)且通过原点, 说明吸附过程主要受到粒子扩散的影响, 否则主要受到膜扩散模型影响^[18]。

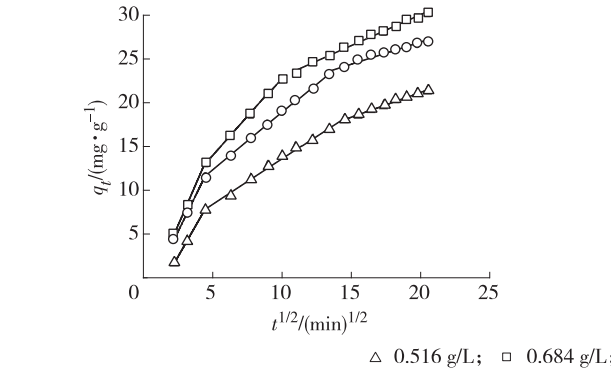


图6 AB-8树脂吸附的粒子内部扩散模型拟合图
Fig. 6 Plots of intra-particle diffusion model for the adsorption of anthocyanin on AB-8 resin

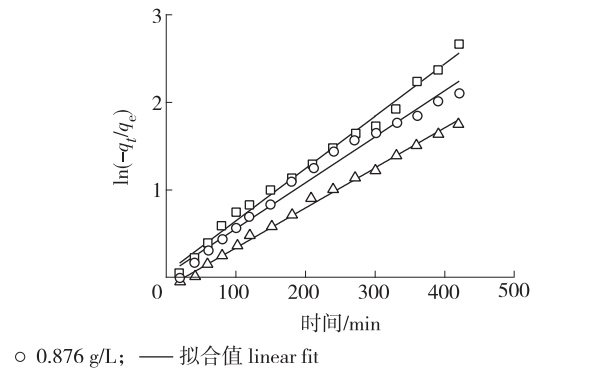


图7 AB-8树脂吸附的 Boyd 模型拟合图
Fig. 7 Boyd plots for adsorption of anthocyanin on AB-8 resin

由图7可见, $-\ln(1 - q_t/q_e)$ 对 t 在整个吸附过程成线性。表5中线性相关系数 $0.9805 \sim 0.9948$ ($R^2 > 0.98$), 说明 Boyd 模型适合于描述吸附过程, 截距 $-0.1175 \sim 0.0497$, 考虑到误差认为直线通过原点, 即吸附过程主要受到粒子扩散的影响。

表5 Boyd模型的线性相关系数及常数

Table 5 Constants and correlation coefficients of Boyd model for anthocyanin adsorption on AB-8 resin				
$C_0/(\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	斜率 slope	截距 intercept	R^2	SSE
0.876	0.00598	0.04972	0.9885	0.0988
0.684	0.00526	0.03113	0.9805	0.1303
0.516	0.00457	-0.11750	0.9948	0.0261

2.4 动态吸附试验

采用 Adams-Bohart 模型^[23-24]用于动态吸附试验分析, 见式(13):

$$\ln(C_0/C_t - 1) = \ln[e^{kN_0(Z/U_0)} - 1] - kC_0t \tag{13}$$

式中: C_0, C_t —分别为入口浓度及 t 时出口浓度, g/L ; Z —床层高度, cm ; U_0 —空塔流速, cm/min ; N_0 —单位质量树脂饱和吸附量, mg/g ; k —动力学常数, $\text{L}/(\text{g} \cdot \text{min})$ 。

方程中指数项($e^{kN_0(Z/U_0)}$)比整体($e^{kN_0(Z/U_0)} - 1$)大得多,故用指数项代替整体,方程简化为^[25]:

$$\ln\left(\frac{C_0}{C_t} - 1\right) = kN_0 \frac{Z}{U_0} - kC_0t \tag{14}$$

流量 1 mL/min , 床层高度 5 cm , 入口质量浓度 0.3 g/L , Adams-Bohart 模型拟合见图 8, (相关系数 $R^2 > 0.9963$), 不同流速、浓度和床层高度条件下的线性相关系数及模型参数如表 6 所示, R^2 均大于 0.97, 说明 Adams-Bohart 模型适用于本次研究。由表 6 可以看出, 增加流量(V)能够使得 k 增加, N_0 减小, 表明 k 主要受到流动相的质量传递影响, V 增加后 AB-8 表面的吸附位点不足以供应到水溶液中所用的花青素分子, 故 N_0 减小; 花青素入口浓度(C_0)增加, k 减小, N_0 增加, 增加 C_0 意味着增加树脂表面与溶液中的花青素浓度梯度, 即增加质量传递动力; 增加床层高度时, 即单位高度内的活化花青素数量减小, k 增加, N_0 减小。综上所述, 在柱吸附分离纯化花青素中, 应该减小流动相的流量, 增加入口花青素浓度, 减小床层高度。

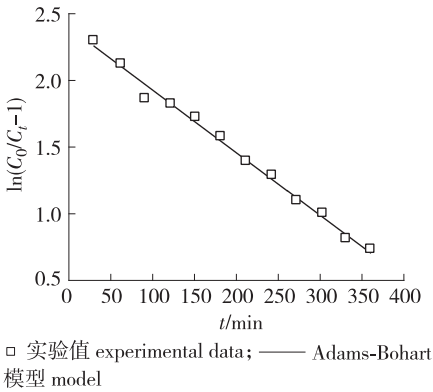


图 8 Adams-Bohart 模型拟合图
Fig.8 Fitted values of Adams-Bohart

表 6 不同实验条件下 Adams-Bohart 模型的参数

Table 6 The parameters of Adams-Bohart model corresponding to experimental conditions						
序号 No.	流量/ $(\text{mL} \cdot \text{min}^{-1})$ flow	$C_0/(\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	Z/cm	$k/(\text{L} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1})$	$N_0/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	R^2
1	0.5	0.30	5	0.0240	25.062	0.9947
2	1	0.30	5	0.0373	24.208	0.9963
3	1.5	0.30	5	0.0619	18.109	0.9897
4	1	0.36	3	0.0231	35.271	0.9937
5	1	0.36	5	0.0373	24.208	0.9879
6	1	0.36	7	0.0666	16.042	0.9887
7	1	0.30	5	0.0373	24.208	0.9963
8	1	0.49	5	0.0228	35.383	0.9921
9	1	0.64	5	0.0127	37.935	0.9779

3 结论

- 3.1 通过平衡吸附实验、等温吸附实验及柱吸附实验考查 AB-8 树脂吸附黑枸杞中花青素的性能。AB-8 树脂吸附花青素适用 Elovich 动力学模型, 吸附过程是多层吸附。由粒子内部扩散模型和 Boyd 模型可知吸附机理很复杂, 吸附过程主要受到粒子扩散的影响。对等温吸附实验数据对 Freundlich 及 Langmuir 等温吸附模型的拟合, 发现 Freundlich 模型更适用。
- 3.2 吸附过程焓变为正, 且焓变绝对值小于 40 kJ/mol , 表明吸附过程为吸热过程, 且为物理变化; 吉布斯自由能为负, 说明吸附过程自发进行; 熵变为正, 说明吸附过程是一个熵增过程。
- 3.3 动态吸附试验采用到 Adams-Bohart 模型用于工艺分析及设计, 在一定范围内, 减小流量, 增加入口浓度及减小床层高度有利于花青素的分离纯化。

参考文献:

[1] LIU Zeng-gen, SHU Qing-yan, WANG Lei, et al. Genetic diversity of the endangered and medically important *Lycium ruthenicum* Murr. revealed by sequence-related amplified polymorphism (SRAP) markers[J]. Biochemical Systematics and Ecology, 2012, 45: 86-97.

[2] PENG Qiang, LÜ Xiao-peng, XU Qing-song, et al. Isolation and structural characterization of the polysaccharide LRGP1 from *Lycium ruthenicum* [J]. Carbohydrate Polymers, 2012, 90(1): 95-101.

- [3] ZHENG Jie, DING Chen-xu, WANG Liang-sheng, et al. Anthocyanins composition and antioxidant activity of wild *Lycium ruthenicum* Murr. from Qinghai-Tibet Plateau[J]. Food Chemistry, 2011, 126(3): 859–865.
- [4] LIU Tong-xun, CAO Yan-ni, ZHAO Mou-ming. Extraction optimization, purification and antioxidant activity of procyanidins from hawthorn (*C. pinnatifida* Bge. var. *major*) fruits[J]. Food Chemistry, 2010, 119(4): 1656–1662.
- [5] HAREYAMA M D, IMAI M D K, KUBO K. Effect of radiation on the expression of carcinoembryonic antigen of human gastric adenocarcinoma cells[J]. Cancer, 1991, 67(9): 2269–2274.
- [6] DU Xue-ling, YUAN Qi-peng, LI Ye. Equilibrium, thermodynamics and breakthrough studies for adsorption of solanesol onto macroporous resins[J]. Chemical Engineering and Processing, 2008, 47(8): 1420–1427.
- [7] ZHOU Hua-ying, LIU Chun-zhao. Microwave-assisted extraction of solanesol from tobacco leaves[J]. Journal of Chromatography A, 2006, 1129(1): 135–139.
- [8] ZHAO Yu-hua, WANG Yu-wen, SHI Jun-ping. Exact multiplicity of solution and S-shaped bifurcation curve for a class of semilinear elliptic equations[J]. Journal of Mathematical Analysis and Applications, 2007, 331(1): 263–278.
- [9] 陈莉华, 张俊生, 朱士龙. 大孔吸附树脂对湘西节节草多糖的吸附特性及机理[J]. 林产化学与工业, 2013, 33(5): 55–60.
CHEN Li-hua, ZHANG Jun-sheng, ZHU Shi-long. Adsorption characteristics and mechanism of macroporous resin to polysaccharide from *Equisetum ramosissimum* Desf. [J]. Chemistry and Industry of Forest Products, 2013, 33(5): 55–60.
- [10] CHARPE T W, RATHOD V K. Separation of glycyrrhizic acid from licorice root extract using macroporous resin[J]. Food and Bioproducts Processing, 2015, 93: 51–57.
- [11] DU Zhan-quan, WANG Kun, TAO Yuan, et al. Purification of baicalin and wogonoside from *Scutellaria baicalensis* extracts by macroporous resin adsorption chromatography[J]. Journal of Chromatography B, 2012, 908: 143–149.
- [12] XIONG Qing-ping, ZHANG Qiang-hua, ZHANG Dan-yan, et al. Preliminary separation and purification of resveratrol from extract of peanut (*Arachis hypogaea*) sprouts by macroporous adsorption resins[J]. Food Chemistry, 2014, 145: 1–7.
- [13] 李春阳, 许时婴, 王璋. 香草醛-盐酸法测定葡萄籽、梗中原花青素含量的研究[J]. 食品科学, 2004, 25(2): 157–161.
LI Chun-yang, XU Shi-ying, WANG Zhang. Vanillin-HCl assay for the proanthocyanidins content of grape seed and stem[J]. Food Science, 2004, 25(2): 157–161.
- [14] ZOU Shu-ping, LIU Miao, WANG Qiu-liang, et al. Preparative separation of echinocandin B from *Aspergillus nidulans* broth using macroporous resin adsorption chromatography[J]. Journal of Chromatography B, 2015, 978/979: 111–117.
- [15] CRINI G, PEINDY H N, GIMBERT F, et al. Removal of C. I. Basic Green 4 (Malachite Green) from aqueous solutions by adsorption using cyclodextrin-based adsorbent: Kinetic and equilibrium studies[J]. Separation and Purification Technology, 2007, 53(1): 97–110.
- [16] ÖZAGCAR M S, ŞENGİL İ A. Adsorption of metal complex dyes from aqueous solutions by pine sawdust[J]. Bioresource Technology, 2005, 96(7): 791–795.
- [17] MARTINEZ S, STERN I. Thermodynamic characterization of metal dissolution and inhibitor adsorption processes in the low carbon steel/mimosa tannin/sulfuric acid system[J]. Applied Surface Science, 2002, 199(1/2/3/4): 83–89.
- [18] KHAMBHATY Y, MODY K, BASHA S, et al. Kinetics, equilibrium and thermodynamic studies on biosorption of hexavalent chromium by dead fungal biomass of marine *Aspergillus niger*[J]. Chemical Engineering Journal, 2009, 145(3): 489–495.
- [19] KHAMBHATY Y, MODY K, BASHA S. Efficient removal of Brilliant Blue G (BBG) from aqueous solutions by marine *Aspergillus wentii*: Kinetics, equilibrium and process design[J]. Ecological Engineering, 2012, 41: 74–83.
- [20] ÖZAGCAR M, ŞENGİL İ A. Adsorption of reactive dyes on calcined alunite from aqueous solutions[J]. Journal of Hazardous Materials, 2003, 98(1/2/3): 211–224.
- [21] BULUT E, ÖZACAR M, ŞENFİL İ A. Equilibrium and kinetic data and process design for adsorption of Congo Red onto bentonite[J]. Journal of Hazardous Materials, 2008, 154(3): 613–622.
- [22] TONG K S, KASSIM M J, AZRAA A. Adsorption of copper ion from its aqueous solution by a novel biosorbent *Uncaria gambir*: Equilibrium, kinetics, and thermodynamic studies[J]. Chemical Engineering Journal, 2011, 170(1): 145–153.
- [23] HAN Run-ping, WANG Yi, ZOU Wei-hua, et al. Comparison of linear and nonlinear analysis in estimating the Thomas model parameters for methylene blue adsorption onto natural zeolite in fixed-bed column[J]. Journal of Hazardous Material, 2007, 145(1/2): 331–335.
- [24] TATYCOSTODES V C, FAUDUET H, PORTE C, et al. Removal of lead (II) ions from synthetic and real effluents using immobilized *Pinus sylvestris* sawdust: Adsorption on a fixed-bed column[J]. Journal of Hazardous Materials, 2005, B123(1/2/3): 135–144.
- [25] GHORAI S, PANT K K. Equilibrium, kinetics and breakthrough studies for adsorption of fluoride on activated alumina[J]. Separation and Purification Technology, 2005, 42(3): 265–271.