

大孔树脂对花生壳总黄酮的吸附热力学研究

张 斌, 伍亚华, 孙兰萍

(蚌埠学院 食品与生物工程学院, 安徽 蚌埠 233030)

摘要:通过静态吸附实验,选择 AB-8 型大孔树脂对花生壳总黄酮进行吸附,研究了吸附过程中的热力学特性。采用 Freundlich、Langmuir 和 Temkin 3 种常用的吸附等温方程拟合形成吸附等温线方程,在此基础上利用热力学函数计算吸附过程中的吸附焓变 ΔH 、熵变 ΔS 和自由能变 ΔG 。结果表明:该吸附是一个物理过程; Freundlich 吸附等温线模型能可靠地反映吸附过程, 20、25、30、35、40 °C 5 个温度下的特征参数 n 值都大于 1, 表明吸附是优惠吸附; 吸附过程中焓变 ΔH 大于 0 且与温度无关、熵变 ΔS 大于 0 和自由能变 ΔG 小于 0, 表明吸附是由熵推动的自发的吸热过程。

关键词:大孔树脂;花生壳总黄酮;吸附热力学

中图分类号:TS229;TS201

文献标识码:A

文章编号:1003-7969(2018)07-0036-05

Adsorption thermodynamics of total flavonoids from peanut hull by macroporous resin

ZHANG Bin, WU Yahua, SUN Lanping

(School of Food and Biological Engineering, Bengbu University, Bengbu 233030, Anhui, China)

Abstract: Through static adsorption experiments, thermodynamic characteristics of adsorption process were studied by choosing AB-8 type macroporous resin for adsorption of total flavonoids from peanut hull. The adsorption enthalpy variable ΔH , the entropy variable ΔS and the free energy variable ΔG in the adsorption process were calculated by using the thermodynamic function on the basis of the adsorption isotherm of Freundlich, Langmuir and Temkin. The results showed that the adsorption was a physical process; Freundlich adsorption isotherm model could reliably reflect the adsorption process, and the characteristic parameters n value under the five different temperatures including 20, 25, 30, 35, 40 °C were higher than 1, indicating that the adsorption was a preferential adsorption. In the process of adsorption, the enthalpy variable $\Delta H > 0$, which had nothing to do with the temperature, the entropy variable $\Delta S > 0$ and the free energy variable $\Delta G < 0$, indicating that the adsorption was a spontaneous endothermic process driven by entropy.

Key words: macroporous resin; peanut hull total flavonoids; adsorption thermodynamics

花生(*Arachis hypogaea* Linn.)是世界主要的油料作物之一^[1],在我国种植面积广泛。据统计,我国花生年产量达 1 450 万 t 以上,占世界总产量的 42%。花生在加工过程中会产生大量的花生壳废弃

物,每年约产生 450 万 t 花生壳,其中少量用于饲料生产、食用菌栽培等,绝大部分被当作燃料或废弃物丢弃,不仅浪费资源,而且污染环境。研究发现,花生壳中除含有 65.7%~79.3% 的粗纤维、多糖、矿物质等外,还含有以木犀草素为主的黄酮类化合物。因此,从花生壳中提取功能性黄酮类物质是花生壳综合利用的途径之一。目前,国内外学者对废弃花生壳的研究主要集中在功能性物质的提取、纯化以及抗氧化和抑菌等活性研究方面^[2-4]。但对花生壳总黄酮的吸附热力学研究尚未见报道。

收稿日期:2017-08-24;修回日期:2018-05-01

基金项目:安徽省高校学科(专业)拔尖人才学术资助项目(gxbjZD50);蚌埠学院学术带头人及后备人选项目;安徽省质量工程省级名师工作室(2016msgzs044)

作者简介:张 斌(1979),男,副教授,主要从事食品科学与工程专业教学和科研工作(E-mail)zhangbin207@163.com。

吸附法是黄酮类化合物纯化的常用方法,主要吸附材料有大孔树脂、微孔淀粉等^[5]。大孔吸附树脂具有不溶于有机溶剂、吸附量大、解吸率高、选择性好等特点^[6],在植物天然活性成分(如黄酮、生物碱、甾醇等)的分离纯化方面优势独特^[7]。笔者在前期对花生壳总黄酮提取工艺优化及大孔树脂吸附花生壳总黄酮的动力学研究基础上^[8-9],选择AB-8大孔树脂对花生壳总黄酮进行吸附实验,并进行吸附热力学分析,以期为大孔树脂吸附处理花生壳总黄酮的技术应用提供基础理论数据。

1 材料与方法

1.1 实验材料

1.1.1 原料与试剂

花生壳:花生果产于安徽省蚌埠市王庄花生基地,手工剥壳,粉碎后备用。大孔树脂:AB-8、LSA-10、S-8、LSA-21、DA-201、DM-301、HPD-100和X-5,8种树脂均为西安深蓝公司;芦丁:标准品,国药集团化学试剂有限公司;亚硝酸钠、硝酸铝、氢氧化钠、无水乙醇均为分析纯。

1.1.2 仪器与设备

BS110S电子天平;UV1102型紫外可见分光光度计;北京瑞利分析仪器公司;RE-52A旋转蒸发器;THZ-82型台式恒温振荡器;BSZ-160自动部分收集器;上海青浦沪西仪器厂;HL-2恒流泵;上海青浦沪西仪器厂。

1.2 实验方法

1.2.1 花生壳总黄酮溶液的制备

花生壳清洗→晾干→粉碎→过40目筛→取样200g→乙醇回流→过滤→2次醇提→合并滤液→浓缩→花生壳总黄酮溶液。

1.2.2 花生壳总黄酮质量浓度的测定

参考文献[8]采用芦丁法测定花生壳总黄酮的质量浓度。

1.2.3 吸附平衡实验

大孔树脂按参考文献[8]进行处理,筛选出AB-8大孔树脂进行花生壳总黄酮吸附实验。准确称取AB-8大孔树脂0.5g装入具塞磨口三角瓶中,精密加入已知质量浓度的花生壳总黄酮溶液50mL,置恒温振荡器上以100r/min的频率振荡,每30min取0.5mL,根据式(1)测定吸附量,当连续2次前后吸附量差别在5%内则认为吸附平衡,此时测定吸附量为平衡吸附量。

$$q = \frac{(C_0 - C_t) \times V}{M} \quad (1)$$

式中: q 为吸附量,mg/g; C_0 为花生壳总黄酮起

始质量浓度,mg/mL; C_t 为一定吸附时间后花生壳总黄酮质量浓度,mg/mL; V 为加入样品液体积,mL; M 为树脂质量,g。

1.2.4 吸附等温实验

在20、25、30、35、40℃5个实验温度分别进行吸附平衡实验。称取经过处理的AB-8大孔树脂5份各0.5g,置于5个具塞磨口三角瓶中,分别加入50mL质量浓度为0.3、0.6、0.8、1.0、1.2mg/mL的花生壳总黄酮溶液,将三角瓶浸入恒温水槽以控制温度恒定,开启搅拌器恒定在100r/min,分别测定不同初始质量浓度花生壳总黄酮溶液的吸附平衡量。

2 结果与分析

2.1 吸附等温线

将初始质量浓度为0.3、0.6、0.8、1.0、1.2mg/mL花生壳总黄酮溶液在20、25、30、35、40℃5个实验温度分别进行吸附平衡实验,吸附等温线结果如图1所示。

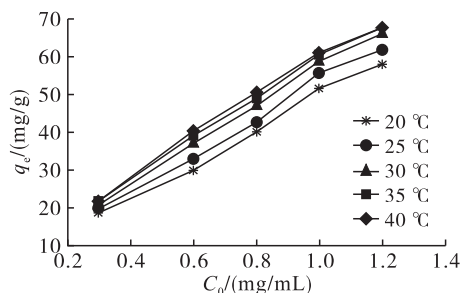


图1 吸附等温线

由图1可知,在同一实验温度下,大孔树脂吸附花生壳总黄酮的平衡吸附量随着花生壳总黄酮初始质量浓度的增大而增加,其原因可能是由于初始质量浓度的增大,溶液中的花生壳总黄酮分子数目增加,加大了吸附的可能性,因而平衡吸附量增加。随着温度的升高,同一初始质量浓度下的吸附量也会增加,这可能是因为温度升高,会使吸附剂的比表面积增大,升温有利于吸附的进行^[10]。由图1的吸附等温线表明AB-8大孔树脂吸附花生壳总黄酮溶液的吸附过程是一个吸热过程。

2.2 吸附等温线模型拟合

Freundlich、Langmuir和Temkin方程是3种常用的吸附等温方程^[11-14],其表达式分别为方程(2)、(3)和(4)。

$$\ln q_e = \frac{1}{n} \ln C_e + \ln k_f \quad (2)$$

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m k_1} + \frac{C_e}{q_m} \quad (3)$$

$$q_e = B_1 \ln k_t + B_1 \ln C_e \quad (4)$$

式中: q_e 为吸附平衡时的吸附量,mg/g; C_e 为吸附平衡时花生壳总黄酮溶液质量浓度,mg/mL; q_m 为吸附平衡时最大吸附量,mg/g; n 、 k_f 、 k_1 、 B_1 和 k_t 为 3 种吸附等温方程的特征常数。

根据实验方案,采用 AB-8 大孔树脂对初始质

量浓度分别为 0.3、0.6、0.8、1.0、1.2 mg/mL 的花生壳总黄酮溶液进行吸附实验,将所得实验数据根据方程(2)、(3)和(4)进行拟合,得到的拟合结果如图 2 所示,3 种等温线方程的特征常数如表 1 所示。

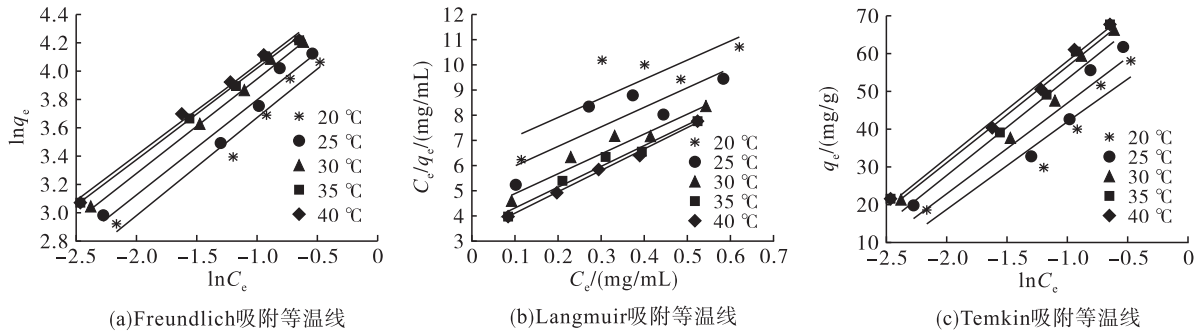


图 2 3 种吸附等温线模型拟合曲线

表 1 3 种吸附等温线模型特征常数

温度/°C	Freundlich 模型			Langmuir 模型			Temkin 模型		
	n	k_f	R	q_m	k_1	R	B_1	k_t	R
20	1.446 1	78.077 1	0.981 1	130.791 7	1.202 4	0.817 5	23.144 2	16.512 9	0.913 9
25	1.483 3	87.235 2	0.985 2	128.654 0	1.496 6	0.869 3	24.102 1	18.973 1	0.850 1
30	1.496 7	100.480 4	0.997 8	126.831 4	1.933 0	0.932 0	25.516 5	21.817 9	0.880 2
35	1.557 0	105.409 0	0.998 3	120.564 7	2.396 6	0.946 7	25.433 7	25.098 3	0.886 8
40	1.557 0	108.562 8	0.995 0	117.530 3	2.633 1	0.927 7	25.657 8	25.959 9	0.916 1

结合图 2 和表 1 可知,在 3 种吸附等温线模型拟合的结果中 Freundlich 吸附等温线模型的相关系数 R 高于 Langmuir 模型和 Temkin 模型的相关系数,因此可以认为 Freundlich 吸附等温线模型能可靠地反映 AB-8 大孔树脂吸附花生壳总黄酮的吸附过程。

由表 1 可知,随着温度的升高, Freundlich 吸附等温线模型中的特征参数 k_f 逐渐增加,但是增加的幅度逐渐减小,从最初的 11.73% 减小到 2.99%。这说明升温有利于大孔树脂对花生壳总黄酮的吸附,整个吸附过程是一个吸热的过程,但是随着温度的逐步升高,温度对吸附过程的影响减小,这与文献[9]中吸附动力学结果的分析结论是一致的。特征参数 n 反映了吸附的难易程度,在本实验中,5 个温度下的 n 值都大于 1,说明大孔树脂对花生壳总黄酮的吸附是优惠吸附,较容易吸附^[15]。

2.3 吸附热力学参数分析

通过对吸附热力学的参数分析可以了解吸附过程进行的程度和驱动力^[16]。在吸附热力学参数中,主要有 3 个热力学参数:焓变 ΔH 、熵变 ΔS 和自由能变 ΔG ^[17-20]。

焓变 ΔH 可以根据 Clausius - Clapeyron 方程

(5) 计算:

$$\ln C_e = -\ln k_0 + \frac{\Delta H}{RT} \quad (5)$$

式中: C_e 为等量吸附量下的花生壳总黄酮溶液吸附平衡质量浓度,mg/mL; R 为气体常数,8.314 J/(mol·K); T 为热力学温度; k_0 为常数。

自由能变 ΔG 的值可以通过 Gibbs 方程(6)从吸附等温线得到。

$$\Delta G = -RT \int_0^x \frac{dx}{x} \quad (6)$$

式中: x 为花生壳总黄酮溶液的浓度, mol/L; q 为吸附量,mg/g; R 为气体常数,8.314 J/(mol·K); T 为热力学温度。

如果吸附符合 Freundlich 吸附等温线模型,将 Freundlich 方程带入(6),得到:

$$\Delta G = -nRT \quad (7)$$

式中: n 为 Freundlich 吸附等温线模型中的特征参数。

熵变 ΔS 可按 Gibbs - Helmholtz 方程(8)计算:

$$\Delta S = \frac{\Delta H - \Delta G}{T} \quad (8)$$

选取吸附量 q_e 分别为 22、30、38、46、54、62

mg/g,并将其带入 Freundlich 吸附等温线拟合方程,计算出在 20、25、30、35、40 °C 的实验温度下等量吸附量所对应的 C_e 值,根据方程(5),将 $\ln C_e$ 与 $1/T$ 进行拟合,结果见图 3。同时根据图 3 中各拟合直线的斜率计算焓变 ΔH ,同时将表 1 中 Freundlich 吸附等温线模型的特征参数 n 带入方程(7),计算得自由能变 ΔG ,最后根据方程(8)计算出熵变 ΔS ,结果如表 2 所示。

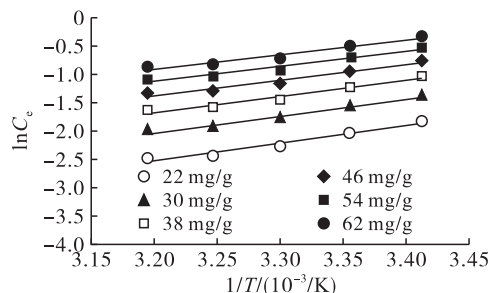


图 3 大孔树脂吸附花生壳总黄酮的焓变

表 2 大孔树脂吸附花生壳总黄酮的热力学参数

$q_e/(mg/mL)$	$\Delta H/(kJ/mol)$	$\Delta G/(kJ/mol)$					$\Delta S/(J/(mol \cdot K))$				
		293 K	298 K	303 K	308 K	313 K	293 K	298 K	303 K	308 K	313 K
22	26.101						101.106	99.921	98.586	97.689	96.341
30	24.696						96.311	95.206	93.949	93.127	91.852
38	23.625	-3.523	-3.675	-3.770	-3.987	-4.054	92.656	91.612	90.415	89.650	88.431
46	22.760						89.702	88.707	87.558	86.840	85.665
54	22.033						87.222	86.270	85.161	84.482	83.344
62	21.408						85.086	84.169	83.095	82.449	81.345

结合图 3 和表 2 可知,在不同吸附量水平下,将 $\ln C_e$ 对 $1/T$ 进行拟合,由斜率计算出的焓变 ΔH 都大于 0,说明大孔树脂对花生壳总黄酮的吸附是吸热过程,升温有利于吸附的进行。同时,所得直线几乎都处于平行状态,相关系数 R 都大于 0.99,焓变 ΔH 随着 q_e 的增大小幅度的减少,且减少幅度呈现递减趋势,从最初的 5.38% 减小到 2.84%,说明温度对吸附的影响随着吸附量的增加而减少,对焓变 ΔH 影响不明显,这个结果与 Clausius - Clapeyron 方程推导过程中假定认为焓变 ΔH 与 T 无关的条件相一致^[19]。

笔者之前在文献[9]中通过吸附动力学的分析求得吸附过程中的活化能,由于活化能值较小可以认为吸附过程是一个物理吸附过程。表 2 中所示,吸附焓变 ΔH 始终小于 40 kJ/mol,可以得到相同的结论,即大孔树脂吸附花生壳总黄酮的过程是物理吸附。通常情况下大部分的物理吸附过程是放热过程,但在本实验中,通过对焓变 ΔH 大于 0 的分析,此吸附过程是吸热过程。花生壳总黄酮是以溶液的形式存在的,水分子的数量远多于花生壳总黄酮分子的数量,树脂的吸附位点都被水分子所覆盖,所以树脂在吸附之初会吸附大量的水分子。本文中采用的 AB-8 大孔树脂是一种弱极性的吸附剂,而水分子是极性分子,根据相似相溶原理,大孔树脂对弱极性的黄酮溶液的吸附作用要强于对水分子的吸附作用,当树脂吸附黄酮分子时其实就是解吸水分子的过程。由于黄酮相对分子质量大于水相对分子质量,因此吸附一个黄酮分子就要解吸多个水分子,而

且水溶液中的水分子通过强度非常大的氢键相结合,解吸过程中的吸热要大于吸附过程中的放热,因此本文中 AB-8 大孔树脂吸附花生壳总黄酮的过程是吸热的物理过程^[21-22]。

自由能变 ΔG 小于 0 且绝对值小于 20 kJ/mol,随着温度的升高 ΔG 绝对值增加,说明大孔树脂吸附花生壳总黄酮的过程是自发进行的物理吸附且升温有利于吸附的自发进行过程^[15,22]。熵变 ΔS 大于 0,表明大孔树脂吸附花生壳总黄酮是由熵推动的吸附过程^[23]。随着温度升高吸附量增加,黄酮分子置换出更多的水分子,造成整个体系混乱度增加使得熵增加,但是由于温度对吸附量的影响呈现递减趋势,所以熵变 ΔS 会呈现一种递减趋势。

综上,大孔树脂吸附花生壳总黄酮的吸附过程是由熵推动的自发的吸热过程。

3 结论

通过静态吸附实验,选择 AB-8 型大孔树脂对花生壳总黄酮进行吸附,吸附过程中平衡吸附量随着花生壳总黄酮溶液初始质量浓度的增大而增加,随着温度的升高而增加;吸附等温线可用 Freundlich 方程描述,表征吸附能力的特征参数 k_f 随温度升高逐渐增加,这说明升温有利于大孔树脂对花生壳总黄酮的吸附,但是随着温度的逐步升高,温度对吸附过程的影响减小;特征参数 n 值都大于 1,说明大孔树脂对花生壳总黄酮的吸附是优惠吸附,较容易吸附;吸附焓变 ΔH 大于 0、自由能变 ΔG 小于 0、熵变 ΔS 大于 0 可知此吸附过程是由熵推动的自发的吸热过程。

参考文献:

- [1] 宋孝周,吴清林,傅峰,等. 农作物与其剩余物制备纳米纤维素研究进展[J]. 农业机械学报, 2011, 42(11): 106-112.
- [2] 邓斌,王存嫦,徐安武. 微波辅助提取花生壳黄酮类化合物及其抗氧化性研究[J]. 中国油脂, 2009, 34(3): 54-57.
- [3] 胡明明. 花生壳多酚的提取、纯化及其抗氧化、抑菌活性研究[D]. 南昌:南昌大学, 2012.
- [4] 林姣. 花生壳木犀草素的提取分离及抗菌作用的研究[D]. 南京:南京财经大学, 2013.
- [5] 范金波,周素珍,郑立红,等. 微波辅助提取花生壳总黄酮工艺参数的优化[J]. 中国食品学报, 2013, 13(11): 55-60.
- [6] 张云丰,汪立平. 大孔树脂纯化茶皂素工艺研究[J]. 中国油脂, 2014, 39(11): 69-73.
- [7] 朱洁,王红宝,孔佳君,等. 梨幼果多酚的纯化及其抗氧化性[J]. 食品科学, 2017, 38(5): 14-20.
- [8] 张斌,孙兰萍,马龙,等. 大孔树脂分离纯化花生壳总黄酮的研究[J]. 中国粮油学报, 2010, 25(2): 126-130.
- [9] 张斌,孙兰萍,伍亚华,等. 花生壳总黄酮的大孔树脂吸附动力学研究[J]. 中国油脂, 2017, 42(3): 122-126.
- [10] 欧阳玉祝,吕程丽,郑胜丰,等. 大孔树脂吸附法分离过路黄中的总多酚[J]. 食品科学, 2009, 30(22): 213-215.
- [11] 袁亚宏,蔡露阳,岳田利,等. 磁性壳聚糖微球吸附苹果渣多酚的动力学及热力学分析[J]. 农业工程学报, 2012, 28(16): 264-269.
- [12] 陈一良,潘丙才,孟凡伟,等. 苯酚及对硝基酚在大孔树脂上吸附等温线的研究[J]. 离子交换与吸附, 2004, 20(3): 205-213.
- [13] BULGARIU L, CEICA A, LAZAR L, et al. Equilibrium and kinetics study of nitrate removal from water by purolite A100 resin[J]. *Revista De Chim*, 2010, 61(11): 1136-1141.
- [14] QIU N X, GUO S G, CHANG Y H. Study upon kinetic process of apple juice adsorption de-coloration by using adsorbent resin[J]. *J Food Eng*, 2007, 81(1): 243-249.
- [15] 高振鹏. 猕猴桃中多酚的提取条件优化及其动力学模型构建[D]. 南京:南京农业大学, 2014.
- [16] 李兵,薛建明,许月阳,等. SO₂ 在活性炭上的吸附平衡、动力学及热力学研究[J]. 煤炭学报, 2014, 39(10): 2100-2106.
- [17] VASILIU S, BUNIA I, RACOVITA S, et al. Adsorption of cefotaxime sodium salt on polymer coated ion exchange resin microparticles: kinetics, equilibrium and thermodynamic studies[J]. *Carbohydr Polym*, 2011, 85(2): 376-387.
- [18] 李人伟,陈登宇,朱锡锋. 稻壳炭基高比表面多孔氧化硅的表征及 Cu(II) 吸附特性[J]. 化工学报, 2011, 62(12): 3434-3439.
- [19] ANIRUDHAN T S, RADHAKRISHNAN P G. Kinetics, thermodynamics and surface heterogeneity assessment of uranium(VI) adsorption onto cation exchange resin derived from a lignocellulosic residue[J]. *Appl Surface Sci*, 2009, 255(9): 4983-4991.
- [20] 舒月红,贾晓珊. CTMAB/膨润土从水中吸附氯苯类化合物的机理——吸附动力学与热力学[J]. 环境科学学报, 2005, 25(11): 1530-1536.
- [21] 王玥,杜守颖,徐冰. 大孔树脂吸附芍药苷的吸附热力学研究[J]. 北京中医药大学学报, 2011(8): 556-559.
- [22] 黄贱苟,徐满才,李海涛,等. D301 树脂对酚类的吸附热力学研究[J]. 离子交换与吸附, 2003, 19(1): 37-42.
- [23] 姚超,秦泽勇,吴凤芹. 直接耐酸性枣红在脱硅稻壳活性炭上的吸附热力学与动力学特性[J]. 化工学报, 2011, 62(4): 977-985.
- (上接第 35 页)
- [3] YOUSEFI A R, KOHRAM H, ZARE S A, et al. Comparison of the meat quality and fatty acid composition of traditional fat-tailed (Chall) and tailed (Zel) Iranian sheep breeds[J]. *Meat Sci*, 2012, 92(4): 417-422.
- [4] 李响. 乌珠穆沁羊羊尾的理化分析及羊油皂的研发[D]. 呼和浩特:内蒙古农业大学, 2014.
- [5] ENESER M, HILLETT K, HEWITT B, et al. Fatty acid content and composition of english beef, lamb and pork at retail[J]. *Meat Sci*, 1996, 42(4): 443-456.
- [6] 罗建学. 羊肉脂肪酸的研究概况[J]. 肉类研究, 2010(1): 12-15.
- [7] 陈华丽,吴登俊,施阳阳,等. 布拖黑绵羊及凉山半细毛羊改良羊脂肪酸组成及挥发性风味物质的研究[J]. 中国畜牧兽医, 2013, 40(10): 123-127.
- [8] RAES K, SMET S D, DEMEYER D. Effect of dietary fatty acids on incorporation of long chain polyunsaturated fatty acids and conjugated linoleic acid in lamb, beef and pork meat: a review[J]. *Anim Feed Sci Tech*, 2004, 113(4): 199-221.
- [9] 魏永生,郑敏燕,耿薇,等. 常用动、植物食用油中脂肪酸组成的分析[J]. 食品科学, 2012, 33(16): 188-193.
- [10] HU F B, CHO E, REXRODE K M, et al. Fish and long-chain omega-3 fatty acid intake and risk of coronary heart disease and total mortality in diabetic women[J]. *Circulation*, 2003, 107(14): 1852-1857.
- [11] BANDARRA N M, REMA P, BATISTA I, et al. Effects of dietary n-3/n-6 ratio on lipid metabolism of gilthead seabream (*Sparus aurata*) [J]. *Eur J Lipid Sci Tech*, 2011, 113(11): 1332-1341.
- [12] DALBY J T. Differential effect of total fat and n3/n6 fat ratios on eicosanoid production [J]. *Prostag Leukotr Ess*, 1992, 57(1): 45-49.
- [13] 张洪涛,单雷,毕玉平. n-6 和 n-3 多不饱和脂肪酸在人和动物体内的功能关系[J]. 山东农业科学, 2006(2): 115-120.