

# 外加磁场作用下强化磁性树脂吸附 葛根黄酮的应用效能

李冰, 张霞, 赵巍, 李琳\*

(华南理工大学轻工与食品学院, 广东 广州 510640)

**摘要:** 在外加磁场磁感应强度为 1.0T 时, 对原液质量浓度为 4.88mg/ml 的葛根黄酮溶液, 在 pH 值为 7 的中性环境下, 分别研究磁性树脂的静态和动态吸附, 并就使用次数与普通树脂进行比较。结果显示: 静态吸附时磁性树脂与普通树脂的吸附效能相差不大; 当吸附流速为 2BV/h 时, 磁性树脂达到饱和和吸附时可处理 12BV 量的黄酮溶液, 优于普通树脂; 在使用 4 次后, 磁性吸附树脂的吸附效果明显优于 AB-8 树脂。

**关键词:** 外加磁场; 磁性吸附树脂; 葛根黄酮

## Adsorption of Puerarin Flavonoids by Magnetic Resins in External Magnetic Field

LI Bing, ZHANG Xia, ZHAO Wei, LI Lin\*

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

**Abstract:** Magnetic absorption resins displays more unique characteristics than ordinary adsorption resins due to its magnetism. The absorption efficiencies of magnetic resin in external magnetic field were investigated. The static and dynamic adsorption and reuse cycles of magnetic resin and AB-8 resin were compared with the intensity of the magnetic field at 1.0 T and pH=7, The results showed no significant difference between magnetic resin and AB-8 resin during static absorption, while in dynamic absorption when the flow rate of adsorption was 2 BV/h, magnetic resin was able to adsorb 12 BV flavonoids solution. After reusing 4 times, the adsorption of magnetic adsorption resin was better than AB-8 resin.

**Key words:** external magnetic field; magnetic absorption resin; puerarin flavonoids

中图分类号: Q647.32

文献标识码: A

文章编号: 1002-6630(2009)23-0013-04

葛根又名葛藤、葛麻叶、甜葛藤、粉葛藤等, 是豆科多年生缠绕藤本种植物。葛根在食品、医药、农业等方面均得到深入的应用和研究<sup>[1]</sup>。葛根含多种黄酮类成分, 主要活性成分为大豆素、大豆甙、葛根素、葛根素木糖甙等<sup>[2]</sup>。葛根黄酮在心脑血管病<sup>[3-4]</sup>、肝脏病<sup>[5]</sup>、糖尿病、耳鼻喉疾病和视网膜疾病<sup>[6]</sup>等方面具有明显的药理活性。

吸附树脂技术是 20 世纪 60 年代发展起来的一种利用有机高分子聚合物吸附剂分离有效成分的分离方法, 已成为植物黄酮纯化的常用方法。但是, 常用的吸附树脂经多次使用后, 刚性不强、易破碎, 混入药液易造成二次污染; 而且, 使用普通树脂其吸附效果易受流速

和溶质浓度的影响, 流速过大会造成树脂柱床层挤压过紧, 出现树脂颗粒部分破碎, 或者有效成分来不及扩散到固相就流出, 树脂的利用率降低。此外, 如果溶液中含有一定量的悬浮固体物或为混浊黏稠的浆体时, 普通树脂与溶液两相间固液分离非常困难。针对上述问题, 科技工作者提出了可利用磁性吸附树脂, 将磁场引入吸附过程中, 优化工艺操作。

磁性吸附树脂是将磁性物质加入常规制剂中而制得的含有均匀分布于树脂网络的磁性吸附剂。它由于具有磁性而显示出许多特殊的功能, 可以把粉状树脂作用速度快和一般树脂处理方便的优点结合起来<sup>[7-9]</sup>。一般来说, 磁性吸附树脂在磁场作用下能很快的集结成大块絮

收稿日期: 2009-06-30

基金项目: 国家“863”计划项目(2007AA10Z302); “十一五”国家科技支撑计划项目(2006BAD27B04);

广东省教育厅高校重点实验室建设项目(B12N9060240)

作者简介: 李冰(1972—), 女, 副教授, 博士, 研究方向为食品化工与生物化工。E-mail: bli@scut.edu.cn

\* 通讯作者: 李琳(1962—), 男, 教授, 博士, 研究方向为糖类物质及其药物的制备与生物利用。

E-mail: felinli@scut.edu.cn

状物而快速沉降,沉降后的树脂仍能保持疏松的絮状物形式,可以直接泵送而不易磨损,延长了树脂的使用寿命;所沉降的絮状物经搅动又能以细微粒的形式分散开来,从而进行进一步化学反应或再生<sup>[10-12]</sup>。显然,磁性树脂的这些特性使得基于简单设备建立大规模连续接触的处理系统成为可能<sup>[13]</sup>。由此可见,磁性吸附树脂的出现可以克服现行吸附操作过程的不足,有利于大面积动态吸附,提高吸附速度和分离速度,实现连续化操作。

课题组前期研究发现发现 AB-8 树脂与其他型号树脂相比,对葛根黄酮的吸附效果最好。本实验采用外加磁场强化磁性树脂吸附葛根黄酮的应用效能,并与 AB-8 树脂的应有效果进行比较,为磁性树脂的进一步应用提供了有效地依据。

## 1 材料与方法

### 1.1 材料与试剂

葛根(*radix pueraria*) 广东省翁源市青云山制药厂。

葛根样品经烘干、粉碎、过 20 目筛,塑料袋密封备用。经索氏提取法测定,该葛根干粉中总黄酮含量为 3.28%。

葛根素(*puerarin*)标准品(分子式为  $C_{21}H_{20}O_9$ ) 广东省大日生物化学药业有限公司; AB-8 树脂 天津南开大学化工厂; Fe(标准样品); 聚乙二醇( $M_w = 4000$ ); 去离子水; 乙醇(95%)、过氧化苯甲酰、正庚烷、油酸、无水乙醇均为分析纯。

### 1.2 仪器与设备

Sartorius, BS 300S 精密电子天平 北京赛多利斯仪器天平有限公司; RE-52 AAA 旋转蒸发器 上海嘉鹏科技有限公司; UV-2102 PC 紫外-可见分光光度计 上海 Unico 公司; ETHOS SEL 微波萃取仪 意大利 Milestone 公司; DZF-6050 真空干燥箱 上海一恒科技有限公司; DHL-B 电脑定时恒流泵 上海沪西分析仪器厂; 可调磁处理设备 研究室自制; CTS24 霍尔效应数字磁强计 上海震宏实业公司; JJ-1 电动搅拌器、HH-S 恒温水浴锅 江苏省金坛市医疗仪器厂; SIGMA3k30 离心机 德国 Sigma 公司。

### 1.3 方法

#### 1.3.1 葛根黄酮的测定

精密称取葛根素标准品 5.0000mg 于 25ml 容量瓶中,以 95% 乙醇溶解并稀释至刻度,摇匀。吸取 0.2、0.4、0.6、0.8、1.0ml 分别置于 10ml 容量瓶中,各加 1.0ml 95% 乙醇,再用蒸馏水稀释至刻度,摇匀,同时以 1.0ml 95% 乙醇加水至 10ml 作空白对照,在 250nm(用紫外-可见分光光度计在 200~400nm 范围内进行连续波长扫描得到的

一个最大吸收波长,在最大波长处测定吸光度,对吸光度与葛根素浓度作图。进行一元线性回归,得吸光度与浓度的关系式为:

$$A = 65.241c \quad (R^2 = 0.9993) \quad (1)$$

式中: A 为吸光度; c 为葛根素溶液的浓度(mg/ml)。

#### 1.3.2 葛根黄酮的提取

称取 5.000g 粉碎好的葛根干粉置于微波萃取罐中,加入一定量 95% 乙醇,在一定条件下进行微波萃取。萃取完毕后,过滤,去杂质,滤液经真空浓缩( $T < 70^\circ\text{C}$ )至一定体积,真空干燥,得黄褐色提取物(Pu-1)。

称取 Pu-1 样品 20.000mg 于 100ml 容量瓶中,以 95% 乙醇溶解并稀释至刻度,摇匀,吸取 1.0ml 于 50ml 容量瓶中,以蒸馏水稀释至刻度,摇匀,在 250nm 波长处测定其吸光度。微波辐射下,提取物中葛根黄酮浓度按公式(1)计算。

#### 1.3.3 葛根黄酮提取液制备

称取适量如 1.3.2 节中制备的 Pu-1,加入 95% 乙醇,充分搅拌,超声处理 10 min,离心、过滤,去除沉淀,浓缩后得葛根黄酮提取液<sup>[14]</sup>,经测定其黄酮含量为 4.88mg/ml。

#### 1.3.4 吸附树脂的预处理

工业级新树脂使用前必须进行预处理,以去除树脂中含有的少量未聚合单体、交联剂、致孔剂以及其他有害的有机、无机杂质。具体步骤见参考文献[15]。

#### 1.3.5 磁性吸附树脂的制备

磁性吸附树脂的制备参见文献[16-18]。

#### 1.3.6 葛根黄酮的静态吸附

将经过预处理的吸附树脂去除表面水后,各取 5.000g 分别置于具塞磨口三角瓶中,加入葛根黄酮提取液 200ml,于恒温振荡器中振荡 24h,使树脂充分吸附黄酮后,过滤,测定剩余溶液中的黄酮浓度。

#### 1.3.7 葛根黄酮的静态解吸

吸附在树脂上的生物活性成分还需要进一步解吸下来,才能获是较纯的活性成分产品。因此,在实际生产上不仅希望树脂吸附量大,还要求解吸率高。解吸率也是选择树脂的重要参数。

取 1.3.6 节滤出的已吸附饱和的树脂,水洗后,加入 95% 乙醇浸泡振荡 24h,过滤。测定滤液中黄酮浓度。

#### 1.3.8 葛根黄酮的动态吸附-解吸

称取已处理好的吸附树脂,湿法装柱于树脂柱中(15mm × 300mm),用乙醇洗至流出液加水不混浊为止,然后,用水洗至流出液不含乙醇,将葛根黄酮提取液以一定流速流过树脂床。吸附结束后,用水和乙醇进

行解吸, 收集解吸液, 浓缩干燥, 得葛根黄酮产品。

### 1.3.9 外加磁场作用下磁性树脂的使用次数

称取 5.000g 已处理好的磁性吸附树脂, 湿法装柱于树脂柱中(15mm × 300mm), 用乙醇洗至流出液加水不混浊为止, 然后, 用水洗至流出液不含乙醇, 将 2.12mg/ml 的葛根黄酮提取液以 3BV/h 的流速流过树脂床至吸附饱和。吸附结束后, 用 70% 乙醇进行解吸, 收集解吸液, 此过程为一个周期。重复上述周期, 分别将各次解吸液浓缩、干燥, 测定各产物的黄酮提取率。

## 2 结果与分析

### 2.1 外加磁场作用下磁性吸附树脂的静态吸附曲线

分别取 5.000g AB-8 树脂、磁性吸附树脂置于初始浓度为 4.88mg/ml 的葛根黄酮溶液中, 在 1.0T 外加磁场作用下于室温下吸附, 定时测定各自溶液的平衡浓度, 其实验结果如图 1 所示。

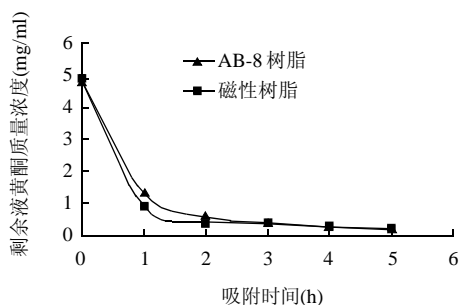


图1 外加磁场作用下两种树脂对葛根黄酮的静态吸附曲线  
Fig.1 Static absorption curve of two resins with magnetic treatment

图1显示, 两种吸附树脂的吸附效能无明显差异。已有的研究<sup>[15]</sup>表明, 葛根黄酮具有酚羟基和糖甙链, 有一定的极性和亲水性, 葛根黄酮物质能与溶剂分子以及黄酮分子本身形成氢键。当施加外加磁场时, 磁场的作用使形成氢键的电子云极化, 产生感应磁力矩, 导致氢键的能量发生变化, 引起氢键的削弱或弯曲, 从而使葛根黄酮溶液的黏度降低, 加快扩散速度, 有利于提高树脂的吸附速率。当磁性树脂置于外加磁场时, 磁性树脂本身被磁化, 被感应出一磁场, 两者叠加, 使磁性树脂附近的磁力线发生了变形, 形成了梯度磁场。由图1可见, 外加磁场作用下, 普通吸附树脂与磁性吸附树脂的静态吸附曲线差异不大。这可能是因为静态吸附时, 外加磁场为主导作用, 在外加磁场强度相同时, 两种树脂的吸附效应相差不大。

### 2.2 外加磁场作用下磁性树脂的动态吸附性能

将质量浓度为 4.88mg/ml 的葛根黄酮提取液分别通入装有 5.000g AB-8 树脂、磁性树脂的树脂柱中, 后者置

于磁感应强度为 1.0T 的磁场中, 流速为 2BV/h, 测定每 1BV 流出液中葛根黄酮浓度, 直至树脂吸附饱和为止, 绘制吸附曲线, 实验结果如图 2 和图 3 所示。

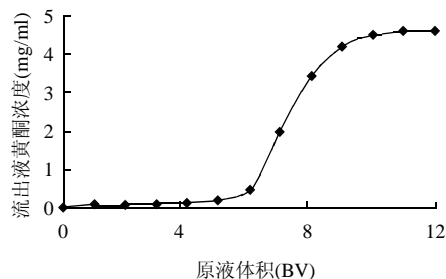


图2 AB-8树脂对葛根黄酮的动态吸附曲线  
Fig.2 Kinetic absorption curve for pueraria isoflavones with AB-8 resin

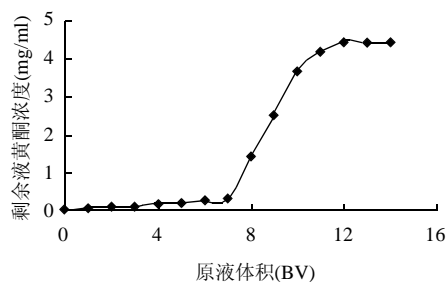


图3 外加磁场作用下磁性树脂对葛根黄酮的动态吸附曲线  
Fig.3 Kinetic absorption curve of magnetic resin with magnetic treatment

对比图2和图3显示, 5.000g AB-8树脂吸附黄酮质量浓度为 4.88mg/ml 的料液时, 从第5个树脂床体积起有泄漏, 树脂达到饱和和吸附时可处理 10BV 量的黄酮溶液。而采用磁性吸附树脂在外加磁场的作用下, 由于葛根黄酮溶液的流动产生的摩擦力会使用磁性树脂在微环境中受扰动, 这样磁性树脂会对磁力线进行切割, 那么, 在磁性树脂上又产生了一个诱导磁场, 不同磁性树脂颗粒上磁场极性会不同, 就会出现颗粒间吸引或排斥, 同时结合重力、流体力等作用, 颗粒能稳定悬浮, 使得颗粒间的空隙增大, 有利于树脂进行吸附, 所以, 在第7个树脂床体积处才有泄漏, 树脂吸附饱和和吸附时可处理 12BV 量的葛根黄酮溶液。

### 2.3 外加磁场作用下磁性吸附树脂的解吸曲线

在外加磁场作用下对磁性树脂与 AB-8 树脂进行解吸动力学实验, 图 4 为两种树脂的静态解吸动力学曲线。

吸附与解吸是一个相对立的过程, 外加磁场有利于吸附过程的进行, 那么对于解吸来说, 磁场阻碍了解吸的进行, 以至于在解吸开始的前 2h 内, 磁性树脂的

解吸率较 AB-8 树脂的解吸率低, 并且是一个逐渐上升的过程。随着时间的延长, 磁性树脂与 AB-8 树脂的解吸率逐渐一致。同时, 磁性树脂比 AB-8 树脂的解吸率稍高, 可能是因为经过长时间的磁场处理后, 乙醇的表面张力下降, 溶解度有所增加的缘故。

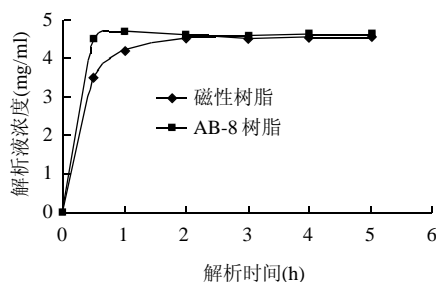


图4 外加磁场作用下两种树脂的解吸曲线

Fig.4 Desorption curve of AB-8 and magnetic resin with magnetic treatment

## 2.4 外加磁场作用下磁性树脂的使用次数

表1 外加磁场作用下两种树脂稳定性实验结果

Table 1 Stabilization by AB-8 and magnetic resin with magnetic treatment

吸附-解吸次数	葛根黄酮提取率(%)	
	AB-8 树脂	磁性吸附树脂
1	93.7	90.4
2	91.2	88.6
3	85.9	88.1
4	76.4	80.2

由表1可知, 对于普通吸附树脂, 在吸附过程中, 由于床层压降的影响使得树脂易于破碎, 破碎的树脂碎片会堵塞床层空隙, 而降低树脂吸附效率。采用磁性吸附树脂强化了树脂的机械强度, 并且利用其对磁场的良好响应性, 延长了树脂的使用周期, 在使用4次后, 磁性吸附树脂的吸附效果略优于 AB-8 树脂。

## 3 结 论

在外加磁场的作用下, 由磁性吸附树脂代替普通吸附树脂, 增大了树脂与液相的接触面积, 降低了树脂

柱中不能利用的树脂量, 再加上磁场的增强作用, 因此与 AB-8 树脂相比, 本实验制备磁性吸附树脂对葛根黄酮的吸附能力不因磁化处理而降低, 在处理混浊物料及提高操作流速方面更体现了磁性树脂的优势。这说明实验制备的磁性树脂在较好保持原来吸附性能同时, 利用自身的优势适当放宽了对物料的预处理条件。

## 参考文献:

- [1] 廖洪波, 贺稚非, 王光慈, 等. 葛根的研究进展及展望[J]. 食品工业科技, 2003, 24(2): 81-83.
- [2] 郑皓. 葛根的研究与开发现状[J]. 氨基酸和生物资源, 2006, 28(2): 24-26.
- [3] 马翔凌, 王莉. 葛根素氯化钠注射液治疗急性脑梗死的疗效观察[J]. 中国临床保健杂志, 2005, 8(4): 335-336.
- [4] 于守江, 尹相凤. 联合应用葛根素尼莫地平治疗椎基底动脉供血不足性眩晕[J]. 安徽医药, 2003, 7(3): 190-191.
- [5] 彭旭阳, 齐振华, 陈方平. 普乐林诱导 HL-60 细胞分化和凋亡研究[J]. 湖南医科大学学报, 2001, 26(2): 126-128.
- [6] RONG H, STEVENS J F, DEINZER M L, et al. Identification of isoflavones in the roots of pueraria lobata[J]. Planta Medica, 1998, 64: 620-627.
- [7] BOLTO B A, SPURLING T H. Water purification with magnetic particles [J]. Environmental Monitoring and Assessment, 1991, 19(2/3): 139-143.
- [8] BOLTO B A. Magnetic particle technology: desalination and water reuse application[J]. Desalination, 1996, 106(1/3): 137-143.
- [9] BOLTO B A. The use of soluble organic polymers in waste treatment[J]. Water Science and Technology, 1996, 34(9): 117-124.
- [10] BOLTO B A. Magnetic particle technology for wastewater treatment[J]. Waste Management, 1990, 10:11-21.
- [11] ANDERSON N J, BOLTO B A, ELDRIDGE R J, et al. Polyampholytes for water treatment with magnetic particles[J]. Reactive and Functional Polymers, 1993, 19(1/3): 87-95.
- [12] 邱广明, 杨春雁, 孙宗华. 单分散亚微米级磁性微球的合成[J]. 功能高分子学报, 1996, 9(4): 565-571.
- [13] 林启寿. 中草药化学成分[M]. 北京: 科学出版社, 1977: 280-390.
- [14] 何炳林, 黄文强. 离子交换与吸附树脂[M]. 上海: 上海科技教育出版社, 1995: 319-325.
- [15] 王华锋, 潘见, 徐洪霞. 电磁诱导大孔树脂对葛根素的吸附分离特性研究[J]. 安徽化工, 2004(3): 39-40.
- [16] 王胜利, 朱以华, 吴秋芳, 等. 微悬浮聚合合法合成聚苯乙烯磁性微球[J]. 华东理工大学学报, 2001, 27(4): 364-367.
- [17] 周利民, 刘峙嵘, 黄群武. 氨基化丙烯酸基磁性树脂对  $\text{Cu}^{2+}$  的吸附特性[J]. 石油化工高等学校学报, 2008, 21(4): 6-10.
- [18] 王煦漫, 张彩宁, 古宏晨.  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  磁流体制备及磁性能研究[J]. 化工新型材料, 2009, 37(1): 66-68.