

离子交换与吸附, 2003, 19(3): 229 ~ 234
ION EXCHANGE AND ADSORPTION
文章编号: 1001-5493(2003)03-0229-06

大孔树脂对大豆乳清废水中异黄酮的吸附特性研究*

刘国庆 朱翠萍 王占生

清华大学环境科学与工程系, 北京 100084

摘要: 通过比较 10 种大孔吸附树脂对大豆乳清中异黄酮的吸附特性发现, 弱极性和非极性吸附树脂有利于大豆乳清中异黄酮的吸附。研究结果表明, D312 和 AB-8 树脂对异黄酮的吸附量大, 解吸容易, 可以应用于大豆乳清废水资源化工艺之中。适宜的操作条件为温度 20℃ 左右、pH 值 7.5 左右。

关键词: 大豆乳清; 大孔树脂; 异黄酮; 吸附

中图分类号: O647.3 **文献标识码:** A

1 前言

作为世界上最重要的粮油作物之一, 大豆中不仅含有丰富、优质的蛋白质和油脂, 近年来的研究还发现其中含有多种有益的生物活性物质, 如低聚糖、胰蛋白酶抑制剂、皂甙、异黄酮等。这些生物活性物质的含量虽然很少, 但是其应用意义却绝不小于含量颇丰的蛋白质和脂肪。以大豆异黄酮为例, 大豆中含有的这一类被称作“植物雌激素”的物质具有下述诸多生物生理效应: 对多种癌症具有预防和治疗效果; 可以防治妇女绝经后的骨质疏松; 可以调节血脂、降低胆固醇, 预防心血管疾病; 可以预防和减轻妇女更年期综合症等等。所以, 从各种大豆原料中提取这些生物活性物质是目前世界范围内的一个热门课题。目前大豆异黄酮在国际市场上供不应求, 具有光明的开发前景^[1-4]。

大豆分离蛋白 (简称 SPI) 作为一种蛋白质含量达 90% 以上的功能性食品添加剂, 被广泛地应用于肉制品、冷饮制品和烘焙食品的生产。目前世界大豆分离蛋白的年产量已在 500,000t 以上, 而且增长势头十分强劲, 我国的设计年产量也已超过 50,000t。在典型的碱溶酸沉工艺中, 每生产 1t SPI 会排放大约 30m³~50m³ 的大豆乳清废水。目前大多是对其采用传统的厌氧-好氧生物处理, 此法虽然可以在一定程度上减少环境污染, 但是处理效果尚很难达到令人满意的程度; 而且乳清废水中的多种生物活性物质也被浪费了; 废水处理的成本也必然会缩小企业的效益空间^[5-8]。本文以大豆乳清废水资源化为目标, 对应用大孔

* 收稿日期: 2003 年 1 月 20 日

项目基金: 清华同方研发 9904

作者简介: 刘国庆(1974-), 男, 河北省人, 博士研究生。

树脂从大豆乳清中回收大豆异黄酮进行了研究。

2 实验材料与方法

2.1 实验仪器、材料与试剂

UV-754 紫外可见分光光度计 (上海市分析仪器总厂), PHS-3C 精密酸度计 (上海雷磁仪器厂), SHA-B 恒温水浴振荡器 (江苏国华电器有限公司), 玻璃层析柱 ($\Phi 15 \times 300 \text{ mm}$), 索氏提取器等。

大豆低温豆粕从山东禹王实业公司购得, 大豆异黄酮含量为 1.584 mg/g 。

共选择了 10 种树脂进行实验, 其中 ZTC-黄 (黄酮专用) 树脂购自天津正天成澄清技术有限公司; NKA-9、S-8、AB-8、D4020、X-5 购自天津南开大学化工厂; D201、D301、XAB-8、D312 购自山东东大化工集团公司树脂研究所。所用 10 种树脂均为交联聚苯乙烯型, 各种树脂的物性参数列于表 1 中。金雀异黄素对照品购自美国 SIGMA 公司, 纯度 $\geq 98\%$ 。其他试剂均为分析纯。

表 1 吸附树脂的主要物理性质

名称	极性	功能基	吸附容量 (mmol/g)	粒径范围 (mm)	比表面积 (m^2/g)	平均孔径 (nm)	孔隙率 (%)	孔容 (ml/g)
ZTC-黄	极性			0.3~1.25	250~300	15~16.5	45~50	
NKA-9	极性			0.3~1.25	250~290	15.5~16.5	46~50	
S-8	极性			0.3~1.25	100~120	28~30		0.78~0.82
D201	极性	$\text{N}(\text{CH}_3)_3$	3.8	0.315~1.25				
AB-8	弱极性			0.3~1.25	480~520	13~14	42~46	0.73~0.77
D301	弱极性	$\text{N}(\text{CH}_3)_2$	4.8	0.315~1.25				
XAB-8	弱极性	酯基		0.315~1.25	400~500			
D4020	非极性			0.3~1.25	540~580	10~10.5	74~78	2.88~2.92
X-5	非极性			0.3~1.25	500~600	29~30	50~60	1.2~1.4
D312	非极性			0.315~1.25	500~650	10~20		

2.2 实验方法

2.2.1 树脂的预处理

首先在去离子水中筛取 16mesh~50mesh 的指定树脂, 用 95%乙醇反复浸泡使其充分溶胀和初步除杂。然后, 将树脂置入索氏提取器中用 95%乙醇提取, 直至淋洗下来的乙醇在 254nm 的紫外吸收值小于 0.03 为止。再用去离子水洗尽醇, 最后转入酸碱处理 (用 4BV 的 5% HCl 溶液, 以 5BV/h 的流速通过树脂层, 并浸泡 3h, 而后用去离子水以同样流速洗至出水 pH 值为中性; 然后以上述同样步骤用 5% NaOH 溶液进行碱处理)。

2.2.2 大豆异黄酮的检测

大豆总异黄酮含量的测定采用以金雀异黄素为对照品的紫外分光光度法。参照文献^[9]方法得到的回归方程为: $C(\text{异黄酮含量 mg/L}) = 6.7495A(\text{吸光度值}) + 0.0054$, $R^2 = 0.9998$ 。

2.2.3 大豆乳清的配制与预处理

大豆乳清采用传统的碱溶酸沉工艺在实验室配制, 具体工艺参数如下: 在 50℃ 下将豆粕与去离子水以 1:13 的比例混合均匀; 加 NaOH 溶液调节 pH 8.5 左右恒温搅拌 40min; 降温至 40℃; 加 HCl 溶液调节 pH 4.5 左右, 恒温搅拌 20min; 3000r/min 离心 5min 得到上清液 (大豆乳清)。实验测得大豆乳清中总异黄酮含量约为 130mg/L, 即异黄酮的溶出比率约为 75% (每处理 10g 豆粕大约可以得到 90ml 大豆乳清)。

大豆乳清进行树脂吸附之前先经下述预处理: 调节至 pH 7.5 左右使之发生絮凝, 然后经离心、微滤、超滤得到本研究所用的原料液。大豆异黄酮在絮凝离心和微滤过程中的损失近乎可以忽略, 在超滤过程中的截留率约为 15%, 所得原料液的异黄酮含量为 100mg/L~110mg/L。超滤工艺本身是为了提取废水中的大豆胰蛋白酶抑制剂 KTI, 而同时达到减轻树脂吸附负荷的目的。此外, 经树脂吸附、脱色的流出液可以用于提取大豆低聚糖, 所以, 整个大豆乳清废水资源化工工艺由于其连续提取多种生物活性物质的特点而体现出成本上的优势。

2.2.4 静态吸附与洗脱实验

精确量取一定体积经预处理的树脂装入磨口塞三角瓶中, 精确加入原料液, 在 25℃ 于恒温振荡器上中速振摇 20h 之后将树脂滤出, 测定滤液中剩余异黄酮浓度。将吸附平衡的树脂马上放入磨口塞三角瓶中, 精确加入 95% 乙醇, 再于 25℃ 振摇 20h, 然后再将树脂滤出, 测定洗脱液中的异黄酮浓度。吸附量和解吸率按下述公式计算:

$$Q = (C_0 - C_s) \cdot V_1 / W; \quad R = 100 \cdot C_x \cdot V_2 / [(C_0 - C_s) \cdot V_1]$$

式中: Q 为吸附量 (mg/ml); R 为解吸率 (%); C_0 为初始浓度 (mg/L); C_s 为剩余浓度 (mg/L); C_x 为洗脱液浓度 (mg/L); V_1 为原料液体积 (L); V_2 为乙醇体积 (L); W 为树脂用量 (ml)。

2.2.5 吸附动力学实验

根据吸附率和解吸率的比较, 选择几种较为理想的树脂, 以树脂的静态吸附量对时间作图, 评价其吸附动力学特性和吸附速率。

3 结果与讨论

3.1 静态吸附与洗脱实验

吸附实验中每种树脂量取 2ml, 加入原料液 100ml, 原料液异黄酮浓度 $C_0 = 103\text{mg/L}$; 洗脱实验中 95% 乙醇用量均为 20ml。从表 2 的结果可见, 树脂 S-8、D312、AB-8、D301

具有较大的吸附量; 解吸率较高的树脂为 NKA-9、D312、XAB-8 和 AB-8。

表 2 树脂对大豆乳清废水中异黄酮的吸附量和解吸率比较

树 脂	ZTC-黄	NKA-9	S-8	D201	AB-8	D301	XAB-8	D4020	X-5	D312
剩余浓度 (mg/L)	78.54	81.42	48.26	71.82	60.28	61.42	66.24	67.84	64.40	57.72
吸附量 (mg/ml)	1.223	1.079	2.737	1.559	2.136	2.079	1.838	1.758	1.930	2.264
洗脱浓度 (mg/L)	101.7	104.2	86.68	34.72	197.3	36.72	171.6	99.19	127.9	214.1
解吸率 (%)	83.16	96.57	31.67	22.27	92.37	17.66	93.36	56.42	66.27	94.57

树脂的极性 (功能基) 是影响吸附性能的重要因素, 实验所用树脂有极性、弱极性、非极性 3 种类型。分析表 2 可见, 弱极性和非极性的树脂对大豆异黄酮的吸附量较大。这是因为在 SPI 生产工艺中, 由于加热、碱溶等过程的影响, 会有相当一部分异黄酮葡萄糖苷和丙二酰基异黄酮葡萄糖苷水解为游离的异黄酮甙元^[10]。各种葡萄糖苷具有多酚羟基和糖苷链, 所以有一定的极性和亲水性; 而异黄酮甙元的极性则小一些。反映在大豆乳清中异黄酮的吸附特性上, 表现为主要通过范德华力进行吸附, 但是也有一定的生成氢键的能力, 从而有利于弱极性和非极性树脂的吸附。树脂 S-8 是一个例外, 这可能与该树脂功能基本身有关; 但是, 在某些情况下, 吸附作用力强, 解吸起来就会困难, S-8 就是这种情况, 虽然吸附量大, 但是其解吸率较低, 不适用于分离。

表 3 所提取的大豆异黄酮膏状物成分分析

活性物质	大豆异黄酮	大豆皂甙	大豆乳清蛋白	大豆低聚糖
干基含量 (%)	42.67	21.78	20.99	11.88

综上所述, D312 和 AB-8 树脂对异黄酮的吸附量大, 解吸容易, 适于本研究应用。对 D312 树脂进行的动态吸附初步试验结果表明, 该树脂对低聚糖几乎不吸附, 而且具有不错的脱色效果; 洗脱液经回收溶剂和进一步分离, 可以得到异黄酮纯度 40% 以上的膏状物。该膏状物的成分分析如表 3 所示, 其中的大豆异黄酮和大豆皂甙为高效液相色谱 (HPLC) 分析的结果。

3.2 静态吸附动力学探讨

对 D312、AB-8 和 XAB-8 3 种树脂进行了吸附动力学实验, 其结果如图 1 所示。从中可见, AB-8 和 D312 树脂的吸附速度相当, 经过 8h, 其吸附量可达平衡吸附量

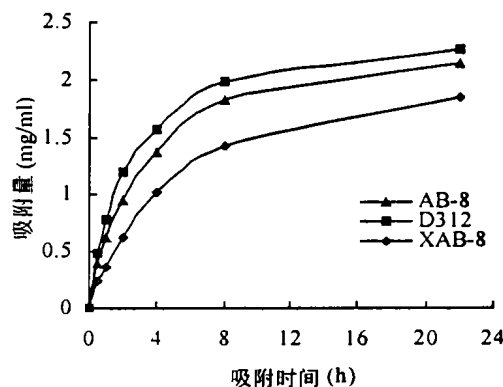


图 1 3 种树脂的吸附动力学曲线

的 85%以上;而 XAB-8 要稍慢一些。应用鲛岛关于多孔吸附剂中小孔径细孔吸附速率方程^[11], 即 $Q = K \ln(t) + B$ (其中 K 和 B 为常数) 对 3 种树脂的吸附动力学曲线进行拟合, 可以得到异黄酮吸附量 Q (mg/ml) 与吸附时间 t (h) 之间的关系:

$$Q = 0.4909 \ln(t) + 0.6796 \quad r = 0.9935 \text{ (AB-8)}$$

$$Q = 0.4937 \ln(t) + 0.8389 \quad r = 0.9942 \text{ (D312)}$$

$$Q = 0.4489 \ln(t) + 0.4305 \quad r = 0.9906 \text{ (XAB-8)}$$

3.3 操作温度和原料液 pH 值对异黄酮吸附的影响

选择 D312 树脂, 对操作温度和原料液 pH 值对异黄酮吸附的影响作了实验研究。从图 2 可见, 最适宜的操作温度为 20℃ 左右。温度太低对吸附是不利的, 但是在 20℃ 以上, 随着温度的升高, 吸附量有较明显的下降, 这也证明了吸附过程是以物理吸附为主的。

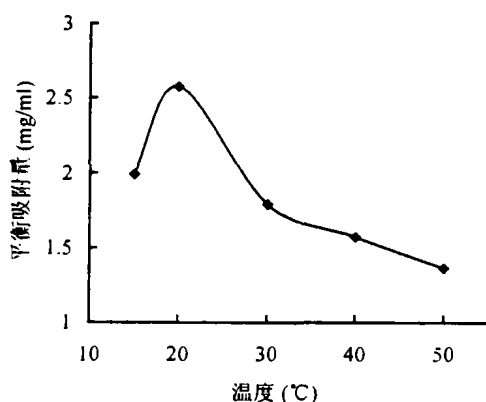


图 2 操作温度对吸附的影响 (pH 7.5)

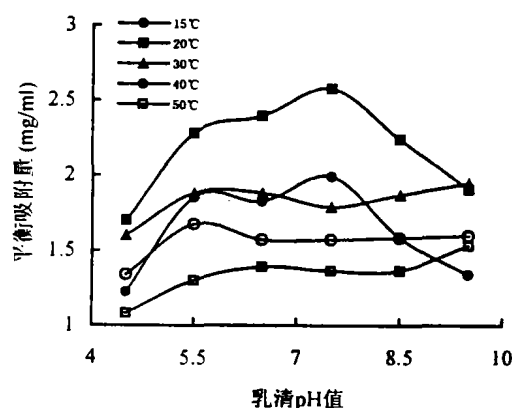


图 3 乳清 pH 值对吸附的影响

从图 3 可见, 在 30℃ 以上, 乳清 pH 值对吸附的影响很小。而在 15℃ 和 20℃ 下, 乳清 pH 值对吸附的影响呈现出一种极值特点, 在 pH 7.5 时吸附达到最佳; 在 pH > 7.5 的情况下, 由于碱性的增强会使得大豆异黄酮亲水性增强, 从而使得吸附量明显下降。这与应用吸附树脂从废水中脱除苯酚的情况有一定的相似之处^[11]。

综上所述, 在 20℃、pH 7.5 左右的范围内, 大豆乳清中异黄酮的吸附效果最佳。在该操作参数下, D312 树脂对乳清原料液中大豆异黄酮的平衡吸附量可以达到 2.575 mg/ml (吸附后乳清中大豆异黄酮平衡浓度为 51.5 mg/L)。

4 结 论

通过对 10 种吸附树脂的吸附特性的比较实验研究, 发现弱极性和非极性吸附树脂对

于大豆乳清废水中的异黄酮吸附效果比较好。综合考虑多方面因素, D312 树脂具有适当孔径、较大比表面积, 对大豆异黄酮的吸附量大, 而且解吸容易, 是一种良好的大豆异黄酮吸附剂, AB-8 树脂仅次之。应用 D312 树脂进行的进一步实验表明, 在 20℃、pH 7.5 左右的范围内, 大豆乳清中异黄酮的吸附效果最佳。若配合以适当的工艺条件, 可望进一步实现大豆乳清废水的资源化。

参考文献

- [1] 崔洪斌 主编, 大豆生物活性物质的开发与应用 [M], 北京: 中国轻工业出版社, 2001
- [2] 吴永宁, 赵云峰, 王绪卿, 中国食品卫生杂志 [J], 2000, 12(1): 40
- [3] 刘志胜, 李里特, 辰巳英三, 食品工业科技 [J], 2000, 21(1): 78
- [4] 郝征红, 李桂凤, 秦宏伟 等, 粮油食品科技 [J], 1998, 1: 9
- [5] 沈再春, 沈 群, 费晓书 等, 粮食与饲料工业 [J], 1998, 3: 35
- [6] 刘志同, 李晓炼, 叶 光, 中国油脂 [J], 1999, 24(4): 61
- [7] 韩丽华, 中国油脂 [J], 1999, 24(4): 67
- [8] 施玉书, 徐 建, 马建萍, 中国沼气 [J], 1999, 17(1): 34
- [9] 张玉梅, 孙学斌, 高旭年 等, 中国食品卫生杂志 [J], 2000, 12(4): 7
- [10] 潘志芬, 潘开文, 四川农业大学学报 [J], 1999, 17(2): 217
- [11] 北川浩, 铃木谦一郎 著, 吸附的基础与设计 [M], 鹿政理 译, 北京: 化学工业出版社, 1983

STUDY ON ADSORPTION EFFECTS OF MACROPOROUS RESINS TO RECOVER ISOFLAVONES FROM SOY WHEY

LIU Guoqing ZHU Cuiping WANG Zhansheng

Dept. of Environment Science and Eng., Tsinghua University, Beijing 100084, China

Abstract: Comparative research showed that non-polar and low-polar macroporous resins adsorb isoflavones from soy whey better than polar ones. Among them D312 and AB-8 were recommended and the suitable operation conditions are as following: temperature of about 20℃ and pH 7.5.

Key words: Soy whey; Macroporous resin; Isoflavones; Adsorption.