

含酮基吸附剂对莱鲍迪甙 A 的吸附选择性研究*

陈天红 张 杨 史作清 刘晓航 何炳林

(南开大学高分子化学研究所 吸附分离功能高分子材料国家重点实验室 天津 300071)

摘 要 合成了一系列具有不同骨架结构的中极性含酮基大孔吸附树脂,研究了树脂极性与骨架结构的关系,讨论了树脂对甜菊糖中两种主要糖甙甜菊甙及莱鲍迪甙 A 的吸附能力和吸附选择性,并设计通过树脂柱的动态色层法从甜菊甙含量高的甜菊糖中成功地分离出高莱鲍迪甙 A 糖产品。

关键词 中极性吸附树脂,吸附选择性,莱鲍迪甙 A,分离

大孔吸附树脂是近二十年才迅速发展起来的新型高分子吸附剂,它主要是通过吸附剂与吸附质分子之间的特殊相互作用来实现对物质的富集与分离^[1]。然而,由于人们对吸附树脂的吸附机理及其与吸附质之间所产生的弱相互作用的实质缺乏深刻的认识,因此在树脂的设计、合成和应用方面还存在一定程度的盲目性,特别是在开发吸附树脂对天然产物的提取分离方面更是缺乏相应的理论指导。

莱鲍迪甙 A (rebaudioside A 简称 RA)是从甜菊叶中提取分离出的 8 种甜味成份中质量好、甜度最高的成份,近年来在国际甜味剂市场上倍受青睐。但是,由于甜菊糖中 8 种甜味成份的分子结构和极性都非常接近,使莱鲍迪甙 A 的提取分离十分困难。特别是从甜菊甙 (stevioside 简称 SS) 含量高的甜菊叶中提取高莱鲍迪甙 A 糖产品^[2,3]收率低,成本较高。本文以分离甜菊糖中相对含量最高的两种糖甙(即甜菊甙和莱鲍迪甙 A)为目的,设计合成了一系列具有不同骨架结构的中极性含酮基大孔吸附树脂,研究了它们对这两种糖甙的吸附能力,并探讨了树脂极性及其物理结构对吸附选择性的影响规律。

1 实验部分

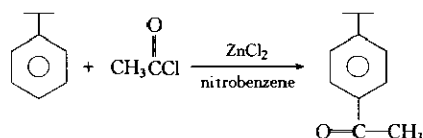
1.1 原料与试剂

甜菊糖由天津凯地甜菊糖厂提供,总甙含量为 90%。苯乙烯、二乙烯基苯(*m*-, *p*-DVB 含量 51.3%)由南开大学化工厂提供,过氧化苯甲酰(BPO)使用前经重结晶处理,其它试剂均为分析纯。

1.2 树脂的合成与功能基化

以甲苯和液蜡为混合致孔剂,使苯乙烯与二乙烯基苯进行悬浮共聚,通过调节交联度和混合致孔剂的组份比控制所制备树脂的骨架结构。筛选 40~80 目的白球进行付氏酰基化反应,如下式:

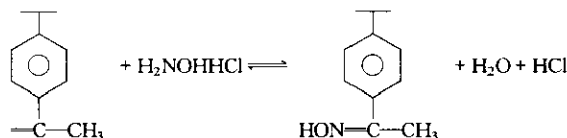
* 1998-04-10 收稿, 1999-03-04 修稿; 国家博士后基金(基金号 97No. 7)资助项目和吸附分离功能高分子材料国家重点实验室基金(基金号 kf97036)资助项目



功能基化后的树脂分别用乙醇、石油醚反复抽提, 50℃ 以下真空干燥, 产品呈浅黄色。

1.3 树脂的功能基含量与骨架结构表征

使酮基树脂与过量的盐酸羟胺反应(如下式), 然后通过酸碱滴定法可测得酮基含量^[4]。



树脂的表观密度(ρ_a)由汞比重瓶法测定。骨架密度(即真密度 ρ_t)由正庚烷比重瓶法测定。比表面积(S)由 BET 法测定。孔体积(V)由表观密度和骨架密度值计算; 平均孔径(r)由孔积体和比表面积值计算^[5]。

1.4 酮基树脂对甜菊甙和莱鲍迪甙 A 的吸附量与吸附选择性测定

精确称取 0.2g 干燥的大孔树脂置于 50mL 锥形瓶中, 加入 25mL、4mg/mL 的甜菊糖水溶液, 于 25℃ 摇床上摇动至吸附平衡, 然后滤出残液, 用上海第三分析仪器厂 UV-754 型紫外可见分光光度计检测残液中总糖甙浓度, 计算吸附量。再用 Waters 型高效液相色谱仪测定树脂对甜菊甙和莱鲍迪甙 A 的吸附选择性, 色谱条件为: 5 μm NH_2 基色谱柱, 流动相为乙腈-水(75:25 V/V), 流速 1.2mL/min, 室温, 紫外检测波长 210nm。

1.5 酮基树脂对莱鲍迪甙 A 的动态色层分离方法

量取 10mL 湿树脂, 装入内径约为 1.0cm 的交换柱中, 使 4mg/mL 的甜菊糖水溶液以每小时 1 个床体积(1BV/h)的流速流经树脂床。自泄漏点起等体积接收流出液, 并用 HPLC 进行监测, 直至流出液中莱鲍迪甙 A 和甜菊甙的相对比值(以 PA/SS 表示)与原液基本相等时停止接收。树脂用 70% 的乙醇再生, 再用水洗净后可反复使用。

2 结果与讨论

2.1 树脂的物理结构对吸附性能的影响

由于具有疏水性骨架结构的树脂在水体系中的吸附行为主要是以物理吸附为主^[6], 因此增加树脂与吸附质之间的接触面积更有利于吸附作用的发生。由表 1 可见, 提高交联度可显著增加树脂的比表面积, 进而提高吸附量。此外, 增加致孔剂中良溶剂(即甲苯)的相对含量也有利于提高比表面积(表 2)。但当比表面积提高到 500m²/g 以上时, 吸附量虽随比表面的增大而提高, 但变化不大。这说明比表面积不是影响吸附量的唯一因素。随着比表面积的增大, 树脂内微孔的平均孔径尺寸明显减小, 而甜菊甙和莱鲍迪甙 A 的分子尺寸又比较大, 故当平均孔径小至不能使吸附质分子顺利扩散至微孔内部时, 吸附就不能进行。

Table 1 Effect of cross-linking degree on the skeleton structure and the adsorption capacity

Resin [*]	Cross-linking degree (%)	Skeleton density(ρ_s) (g/mL)	Apparent density(ρ_a) (g/mL)	Specific surface area (m^2/g)	Average pore radius (nm)	Pore volume (mL/g)	Adsorption capacity (mg/g)
1	12.7	0.87	0.64	29.9	27.7	0.41	98.0
2	25.5	0.89	0.55	95.4	15.0	0.71	183.1
3	38.3	0.90	0.50	266.5	6.7	0.89	224.9
4	51.3	0.95	0.45	552.1	4.2	1.17	347.9

* Preparation condition: porogenic agent, toluene/paraffin = 2/1; porogenic agent/monomer = 2:1; content of carbonyl unit 0.9~1.0mmol/g

Table 2 Effect of porogenic agents on the skeleton structure and the adsorption capacity

Resin [*]	Porogenic agents (toluene/paraffin g/g)	Skeleton density(ρ_s) (g/mL)	Apparent density(ρ_a) (g/mL)	Specific surface area (m^2/g)	Average pore radius (nm)	Pore volume (mL/g)	Adsorption capacity (mg/g)
4	2:1	0.95	0.45	552.1	4.2	1.17	347.9
5	1:1	0.99	0.41	459.9	6.3	1.44	269.5
6	4:1	1.04	0.54	586.4	3.1	0.91	349.8
7	1:0	0.97	0.63	531.5	2.1	0.56	320.0

* Preparation condition: cross-linking degree 51.3%; porogenic agent/monomer = 2:1; content of carbonyl unit 0.9~1.0mmol/g

树脂的吸附选择性与吸附质分子在水中的溶解度有关^[1]. 与莱鲍迪甙 A 相比, 甜菊甙的分子极性及其在水中的溶解度都相对较小, 因此更容易被树脂吸附. 在静态吸附实验中, 酮基树脂对甜菊甙的吸附率略高于莱鲍迪甙 A, 从而使吸附残液中的 RA/SS 比值高于原溶液. 这种弱选择性作用随吸附量的增大而被放大, 故由表 3 可以看出, 吸附量大的树脂其吸附选择性也相对较高. 对于吸附量较为接近的树脂, 其选择性作用又受微孔结构的影响.

Table 3 Effect of skeleton structure on the adsorption selectivity

Resin [*]	Adsorption efficiency of stevioside (%)	Adsorption efficiency of rebudioside A (%)	RA/SS ratio in residual solution
1	27.5	26.4	0.73
2	48.3	43.5	0.79
3	60.0	54.1	0.83
4	87.3	81.9	1.02
5	71.0	66.4	0.83
6	85.6	81.3	0.94
7	81.8	78.2	0.86

* Preparation condition: cross-linking degree 51.3%; porogenic agent: toluene/paraffin = 2/1; porogenic agent/monomer = 2:1; content of carbonyl unit 0.9~1.0mmol/g

2.2 树脂极性对吸附性能的影响

酮基的引入主要改变了树脂的极性及其微孔结构(见表 4). 这种变化既与功能基的性质、数量有关,也与起始共聚物的孔结构及交联度有关^[5]. 少量酮基的引入可使树脂微孔内产生静电排斥效应而使孔径略有增大,但当酮基引入量较高时,由于树脂的极性 & 亲水性增强,在干燥时容易引起微孔收缩而导致平均孔径和孔容的下降.

Table 4 Effect of polarity on the skeleton structure

Resin *	Content of carbonyl unit (mmol/g)	Skeleton density (ρ_s) (g/mL)	Apparent density (ρ_a) (g/mL)	Specific surface area (m ² /g)	Average pore radius (nm)	Pore volume (mL/g)
8	0.0	1.05	0.53	610.0	3.0	0.93
9	0.45	1.03	0.51	564.5	3.6	0.99
10	0.73	0.97	0.46	558.9	4.1	1.15
4	0.96	0.95	0.45	552.1	4.2	1.17
11	1.84	1.01	0.50	537.0	3.7	1.00
12	3.74	1.03	0.57	518.7	3.0	0.78

* Preparation condition: cross-linking degree 51.3%; porogenic agent toluene/paraffin = 2/1; porogenic agent/monomer = 2:1

此外,树脂引入极性功能基对其吸附量及吸附选择性也有显著影响(见表 5). 与具有类似骨架结构而未功能基化的树脂相比,含酮基树脂对甜菊糖总甙的吸附量在比表面积变化不大甚至略有减小的情况下有明显提高. 引入功能基后树脂的亲水性得到改善,使树脂的内外表面都更容易被溶液浸润,吸附质分子也就更容易扩散至吸附剂表面而被吸附. 不仅如此,适当功能基化后的树脂可能与甜菊甙分子有着更为接近的分子极性,因此根据极性相近的原则使得树脂的吸附量及吸附选择性有所提高. 此外,树脂的吸附选择性受孔径影响也较为显著. 选择合适的孔径尺寸,使体积略小的甜菊甙分子能够自由进出而莱鲍迪甙 A 分子不易扩散进微孔内部,有利于提高树脂的吸附选择性. 由表 5 数据表明,树脂平均孔径在 4.0nm 左右时对甜菊甙分子的吸附选择性最高.

Table 5 Effect of polarity on the adsorption capacity and the adsorption selectivity

Resins *	Content of carbonyl unit (mmol/g)	Adsorption capacity (mg/g)	Adsorption efficiency of stevioside (%)	Adsorption efficiency of rebaudioside A (%)	RA/SS ratio in residual solution
8	0.00	314.5	80.3	78.7	0.78
9	0.45	334.2	84.1	80.4	0.88
10	0.73	330.9	84.3	78.9	0.96
4	0.96	347.9	87.3	81.9	1.02
11	1.84	345.7	85.0	80.9	0.92
12	3.74	337.5	87.0	84.8	0.84

* Preparation condition: cross-linking degree 51.3%; porogenic agent: toluene/paraffin = 2/1; porogenic agent/monomer = 2:1

总之,中极性含酮基吸附树脂对甜菊甙与莱鲍迪甙 A 的吸附量与吸附选择性主要取决于树脂的极性、比表面积及其微孔结构.一般认为,增加比表面积有利于提高吸附量,适当调整孔径尺寸和树脂极性对于提高吸附量和吸附选择性也有很大影响.对于本实验所合成的树脂,酮基含量在 0.9~1.0mmol/g,平均孔径尺寸在 4.0nm 左右,且比表面积高于 500m²/g 时对甜菊甙及莱鲍迪甙 A 的吸附量和吸附选择性最高.

2.3 含酮基树脂对莱鲍迪甙 A 的动态色层分离

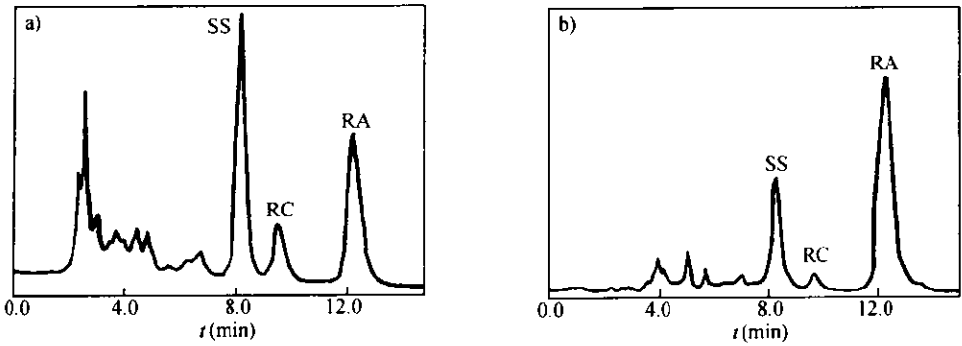


Fig.1 HPLC spectra of stevia glycosides solution
a) Original solution, b) effluent

Table 6 Dynamic separation effect of the resin with carbonyl unit

	RA/SS	RA/(RA + SS + RC)	RC/(RA + /SS + RC)	(RA + SS + RC)/Total
Original Solution	0.72	0.36	0.15	0.65
Effluent* (mL)				
150~170	2.24	0.64	0.08	0.91
170~190	1.96	0.61	0.08	0.91
190~210	1.54	0.56	0.08	0.95
210~250	1.18	0.48	0.11	0.90
250~290	0.91	0.41	0.13	0.85

* Breaking point is after 150mL

在静态吸附研究中我们发现,含酮基树脂对甜菊甙与莱鲍迪甙 A 分子的吸附具有明显的吸附选择性,如果将这一选择性作用通过动态色层效应逐级放大,最终可分离出高莱鲍迪甙 A 含量的甜菊糖产品,从根据上改善甜菊糖的味质,并增强甜度.实验结果表明(见图 1,表 6),经过动态色层分离的甜菊糖溶液中 RA/SS 的比值最高可达到 2.24,比原糖提高约 3 倍.而且处理后的甜菊糖中味质较苦的莱鲍迪甙 C(rebaudioside C 简称 RC)的相对含量有所降低,杂质也明显减少,其在 420nm 处的吸光度值小于 0.04.此外,这种分离方法的优越性还在于实验操作简单,不需用到甲醇等有毒试剂,一次可处理高莱鲍迪甙 A 糖的容量也较大,被吸附于树脂上的甜菊糖可以被洗脱,树脂可再生反复利用,比较适合开发工业化应用.

REFERENCES

- 1 He Bingling(何炳林). Shiyou Huagong(石油化工), 1977, 6(3):263~283
- 2 Katanami T, Kitatsume M. JP Pat, 特开平 07, 177, 862. 1995-07-18
- 3 Chen Tianhong, Zhang Yang, Lu Xiaohang, Shi Zuoqing, Sun Juntan, He Binglin. Science in China(Series B)(中国科学 B 辑), 1998, 41(4):436~441
- 4 Chen Yaozu(陈耀祖). Organic Analysis(有机分析). Beijing(北京): Advance education press(高等教育出版社), 1982. 252~254
- 5 He Binglin(何炳林), Huang Wenqiang(黄文强). Lizi Jiaohuan Yu Xifu Shuzhi(离子交换与吸附树脂). Shanghai(上海): Science and education press(科技教育出版社), 1995. 93~121
- 6 Maity N, Payne G F. Langmuir, 1991, (7):1247~1254

STUDIES ON THE ADSORPTIVE SELECTIVITY OF THE POLAR RESIN WITH CARBONYL GROUP ON REBAUDIOSIDE A

CHEN Tianhong, ZHANG Yang, SHI Zuoqing, LIU Xiaohang, HE Binglin

(Institute of Polymer Chemistry, State Key Laboratory of Functional Polymeric Materials for Adsorption and Separation, Nankai University, Tianjin 300071)

Abstract A series of polar resins based on polystyrene with carbonyl groups were synthesized and their polarity and skeleton structure were characterized. The relationship of polarity with the physical structure of the resins was investigated, and the adsorption capacity and the adsorptive selectivity properties of these resins toward stevioside and rebaudioside A were discussed in great detail. The results showed that polar resin with carbonyl group content at about 0.9~1.0 mmol/g, average pore radius at around 4.0 nm and specific surface area above 500 m²/g exhibited the highest adsorptive selectivity toward stevioside. A new method for separating rebaudioside A from other stevia glycosides is also developed.

Key words Polar resin, Adsorptive selectivity, Rebaudioside A, Separation