

# 大孔吸附树脂分离纯化红小豆多酚工艺及效果

陶莎<sup>1</sup>, 黄英<sup>1</sup>, 康玉凡<sup>2</sup>, 辰巳英三<sup>3</sup>, 张惠<sup>1</sup>, 薛文通<sup>1\*</sup>

(1. 中国农业大学食品科学与营养工程学院, 北京 100083; 2. 中国农业大学农学与生物技术学院, 北京 100083;  
3. 日本国际农林水产业研究中心, 筑波 305-8686)

**摘要:** 为开发利用红小豆加工副产物中的生理活性物质, 该研究采用大孔树脂吸附法对煮制红小豆水的多酚类物质进行分离纯化, 比较了 5 种不同型号大孔树脂对红小豆多酚的吸附分离效果, 从中筛选出 HPD 600 型树脂作为理想的吸附剂; 研究了 HPD 600 树脂对红小豆多酚的吸附等温线, 结果表明, 该吸附等温线与 Langmuir、Freundlich 函数曲线的拟合程度非常高, 且采用 Langmuir 模型的拟合效果略优于 Freundlich 模型。静态和动态吸附、洗脱试验结果表明: 样品液浓度、温度、pH 值、乙醇浓度、上样流速及洗脱流速等因素均对 HPD 600 树脂吸附分离红小豆多酚有影响。较理想的工艺参数为: 30℃ 是较适宜的静态吸附温度; 保持煮制红小豆水本身的多酚浓度 0.96 mg/mL 和 pH 值 6.8, 上样体积 200 mL, 上样流速 1.0 mL/min 进行动态吸附; 吸附饱和平衡后, 采用 50 mL 60%乙醇溶液, 以 1.5 mL/min 的流速进行动态洗脱。依此得到的红小豆多酚纯化液, 其总酚含量和总抗氧化能力均有显著提高, 约为纯化前的 2.2 倍。

**关键词:** 树脂, 吸附, 工艺, 红小豆水, 多酚, 抗氧化作用

doi: 10.3969/j.issn.1002-6819.2013.23.038

中图分类号: TS201.1

文献标志码: A

文章编号: 1002-6819(2013)-23-0276-10

陶莎, 黄英, 康玉凡, 等. 大孔吸附树脂分离纯化红小豆多酚工艺及效果[J]. 农业工程学报, 2013, 29(23): 276—285.

Tao Sha, Huang Ying, Kang Yufan, et al. Technology of separation and purification and its efficiency of adzuki bean polyphenols with macroporous adsorption resins[J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering (Transactions of the CSAE), 2013, 29(23): 276—285. (in Chinese with English abstract)

## 0 引言

红小豆是一种高蛋白、低脂肪、营养价值很高的杂粮类食物<sup>[1]</sup>, 同时又具有清热解毒、消肿排脓、健脾止泻等功效<sup>[2]</sup>, 素有“粮食中红珍珠”的美誉, 在中国得到广泛种植。据国家粮食局发布的中国粮食年鉴记载, 2005 年中国红小豆播种面积达 2 366 km<sup>2</sup>, 总产量 353 000 t<sup>[3]</sup>, 居世界首位。目前中国红小豆最主要的用途是作为豆沙、豆馅加工原料, 用于制作各种糕点及冷饮<sup>[4-6]</sup>。但在工业生产红豆沙、红豆馅的过程中无论是加水蒸煮, 还是破碎制沙、洗沙工序, 都会产生大量的洗沙水。绝大多数生产企业对此多采取厌氧好氧法进行处理<sup>[7]</sup>, 虽可在一定程度上减轻对环境的污染, 但是煮制红小豆水中所含的没食子酸、儿茶素、单宁等多酚类物

质并没有得到充分利用, 同时对企业污水处理的能力提出很高要求。因此研究红豆沙加工副产物的综合利用方法不仅可以使原料资源得到充分利用, 同时可以提高企业的经济效益。

经大量查阅资料发现, 迄今为止, 关于红小豆加工副产物开发利用的报道多为日本的专利文献, 中国及世界上其他国家关于这方面的研究报道极少。早在 1987 年, Honten<sup>[8]</sup>将加工红豆沙产生的废弃物与无机氮源、水混合, 用酵母进行发酵和自动代谢反应, 制备出一种液态调味料, 创造了甜食加工废弃物的应用新方法。

李春阳<sup>[9]</sup>于 1991 年对某豆沙厂生产豆沙后所剩的废水进行了分析, 并对其利用做了初步探索和研究。豆沙水经加压蒸煮, 去除豆腥味和胀气因子后, 加入甜味剂、酸味剂, 再经高压均质使悬浮微粒均匀分散在水中不沉淀, 调节酸度后, 灌装, 高温短时灭菌, 得到具有独特风味和外观的小豆汤饮料。

Shokken<sup>[10]</sup>于 1994 年将红豆馅制备过程中产生的副产物混合加入饼干或蛋糕等甜食中, 从而使其得到了有效的利用。Ken<sup>[11]</sup>以豆沙废弃物为原材料, 与米糠等调和制成人工栽培蘑菇品种的培养基, 用这种含有豆沙废弃物的培养基栽培出的蘑菇品

收稿日期: 2013-01-23 修订日期: 2013-10-23

基金项目: 国家现代农业产业技术体系 (CARS-09-G15)

作者简介: 陶莎 (1985—), 女, 北京, 博士生, 农产品加工与贮藏专业。北京 中国农业大学食品科学与营养工程学院, 100083。

Email: taosha20070608@163.com

\*通信作者: 薛文通 (1962—), 男, 教授, 博士, 博士生导师, 农产品加工与贮藏专业。北京 中国农业大学食品科学与营养工程学院, 100083。Email: xwt315@hotmail.com

质好、产量高、价格便宜。Nakano 等<sup>[12]</sup>从红豆沙或红小豆加工过程产生的废液中,经去除不溶性物质和减压浓缩,得到一种含有有用物质的浓缩液,该有用物质具有出色的自由基清除能力、抗氧化功能,并能提高食物的营养价值,可用于食品和药品中,用于高血脂、癌症、过敏、糖尿病、脂肪肝和代谢综合征的预防和治疗。

目前常用的多酚类物质分离纯化方法主要包括大孔树脂吸附法、膜分离技术及逆流色谱技术等。其中大孔树脂吸附法因其具有选择性好、吸附容量大、吸附速度快、生产效率高、解吸容易、溶剂用量少、成本低且操作简便易行,树脂可再生重复利用等优点,已在工业化制备天然产物中得到广泛应用<sup>[13]</sup>。虽然采用大孔树脂分离纯化多酚类物质的研究已有大量报道,但以苹果<sup>[14]</sup>、葡萄<sup>[15]</sup>、枣类等<sup>[16]</sup>的研究居多,鲜见红小豆或煮制红小豆水中多酚类物质分离纯化的报道。张铁英等<sup>[17]</sup>采用大孔吸附树脂进行红豆多酚的提取,取得了较理想效果。徐忠等<sup>[18]</sup>证实红皮色素在 AB-8 大孔树脂上的吸附为多分子层吸附,吸附平衡时间约为 120 min,吸附效率随色素溶液浓度的提高而增加。

本文采用大孔树脂吸附法对工业生产红豆沙洗沙过程中产生的废水进行处理,以期分离纯化得到多酚类物质。文章分别比较了 5 种大孔树脂对红小豆多酚的吸附分离效果,从中筛选出最佳吸附树脂类型;并通过静态、动态吸附和解吸试验,研究了红小豆多酚在最佳大孔吸附树脂上的吸附特性,得到其吸附动力学曲线、吸附等温线以及动态吸附、解吸曲线等;同时研究了温度、浓度、pH 值、流速等因素对大孔树脂吸附分离红小豆多酚的影响,确定了红小豆多酚分离纯化的工艺参数。本研究为从工业生产红豆沙过程中产生的废水中回收红小豆多酚提供了一种新的生产工艺,为进一步提高红小豆的附加价值、工业化生产红小豆多酚提供新的解决途径。

## 1 材料与方法

### 1.1 材料与仪器

#### 1.1.1 材料

红小豆:北京美廉美超市(学清路店)。

大孔树脂:HPD 600 型,沧州宝恩吸附材料科技有限公司;NKA-9 型、D4020 型、AB-8 型、S-8 型,天津市海光化工有限公司。

#### 1.1.2 仪器与试剂

T6 新世纪紫外可见分光光度计(北京普析通用仪器有限责任公司);MA 150 水分测定仪(德国赛多利斯集团);MS2 旋涡混合器(江苏金坛市科

通实验仪器厂);层析柱( $\Phi 10\text{ mm}\times 110\text{ mm}$ ,上海锦华层析设备厂)。

福林酚试剂(北京索莱宝科技有限公司);没食子酸(天津市科密欧化学试剂有限公司);总抗氧化能力测定试剂盒(南京建成生物工程研究所);其他试剂均为国产分析纯。

表 1 大孔吸附树脂的物理参数  
Table 1 Physical properties of resins

树脂类型 Resin type	外观特征 Appearance characteristic	极性 Polarity	粒径范围 Range of particle size/mm	比表面积 Specific surface area ( $\text{m}^2\text{ g}^{-1}$ )	平均孔径 Average pore diameter/ $\text{\AA}$
S-8	黄色不透明球状	极性	0.315~1.25	100~120	280~300
HPD 600	白色不透明球状	极性	0.3~1.2	550~600	80
D4020	白色不透明球状	非极性	0.3~1.25	540~580	100~105
AB-8	白色不透明球状	弱极性	0.3~1.25	480~520	130~140
NKA-9	白色不透明球状	极性	0.3~1.25	250~290	155~165

注:以上信息由大孔树脂生产厂家提供。

Note: Above information is provided by macroporous resin manufacturers.

## 1.2 试验方法

### 1.2.1 煮制红小豆水的制备

称取 200 g 红小豆,洗净、沥干,加入 1 200 mL 自来水,大火煮沸后,保持沸腾 30 min,收集汤液;重新加入 800 mL 水,大火煮沸后,改小火煮制 30 min。收集、合并 2 次煮豆水,混匀。静置冷却后,取上清液备用(红豆沙煮制工艺由廊坊占祥粮油食品有限公司提供,在实验室中制备得到)。

### 1.2.2 样品液的制备

将制备好的煮制红小豆水置于离心管中,3 500 r/min 离心 10 min;将上清液用布氏漏斗抽滤两次,取滤液备用。根据试验需要,用蒸馏水稀释配制成不同多酚浓度的样品溶液;用 0.01 mol/L NaOH 及 0.01 mol/L HCl 调至所需 pH 值。

### 1.2.3 树脂的预处理

将适量大孔树脂用 95%乙醇浸泡 24 h,对其进行初步除杂,并使其充分溶胀;之后用 95%乙醇淋洗,直至洗出液加适量水后无白色浑浊现象出现时止;再用去离子水洗至中性无醇,滤出树脂,滤纸吸干多余水分,即可使用。

### 1.2.4 最佳树脂类型的选择

#### 1) 吸附量的计算

准确称取预处理后的湿树脂 0.50 g,置于 250 mL 具塞三角瓶中,加入煮制红小豆水(多酚浓度为  $C_0$ )的 10 倍稀释液 50 mL,置恒温水浴振荡器上,30℃、120 r/min 振荡 24 h,期间每隔一定时间从上清液中取样,测定溶液中剩余多酚浓度  $C_1$ 。根据公式(1)计算吸附量<sup>[19]</sup>

$$Q_s = \frac{(C_0 - C_1) \times V}{M} \quad (1)$$

式中,  $Q_s$  为吸附量, mg/g;  $C_0$  为吸附前溶液初始多酚质量浓度, mg/mL;  $C_1$  为吸附后溶液剩余多酚质量浓度, mg/mL;  $V$  为溶液体积, mL;  $M$  为树脂质量, g。

## 2) 解析率的计算

将充分吸附 24 h 后的树脂取出, 过滤, 滤出的树脂置于 250 mL 具塞三角瓶中, 加入体积分数为 70% 的乙醇 50 mL, 置恒温水浴振荡器上, 30℃、120 r/min 振荡, 每隔一定时间取少量解吸液, 测定其多酚浓度  $C_2$ 。根据公式 (2) 计算解吸率<sup>[20]</sup>

$$D = \frac{C_2 \times V'}{W} \times 100\% \quad (2)$$

式中,  $D$  为解吸率, %;  $C_2$  为解吸液多酚质量浓度, mg/mL;  $V'$  为解吸液体积, mL;  $W$  为多酚吸附总质量, mg。

## 1.2.5 静态吸附、解吸试验

### 1) 吸附等温线

准确称取 6 份预处理过的湿树脂各 0.50 g, 分别置于 250 mL 具塞三角瓶中, 加入不同浓度的煮制红小豆水样品液, 30℃、120 r/min 下恒温水浴振荡 24 h 后, 从上清液中取样测定溶液中剩余多酚含量, 计算不同浓度下树脂对多酚的吸附量。并以平衡浓度为横坐标, 吸附量为纵坐标, 绘制吸附等温线。

### 2) 温度、样品液浓度对吸附量的影响

准确称取 6 份预处理过的湿树脂各 0.50 g, 分别置于 250 mL 具塞三角瓶中, 加入不同浓度和体积 (多酚总量相同) 的煮制红小豆水样品液, 于 25℃、120 r/min 下恒温水浴振荡吸附 24 h 后, 测定样品液剩余多酚含量, 计算树脂吸附量。其余操作完全相同, 分别于 30、35℃ 温度下恒温水浴振荡吸附, 研究不同温度对树脂吸附量的影响。

### 3) pH 值对吸附量的影响

煮制红小豆水样品原液 (pH 值=6.8) 用 0.01 mol/L NaOH 和 0.01 mol/L HCl 分别调节 pH 值至 2.5、4.5、8.5、10.5。准确称取 5 份预处理后的湿树脂各 0.50 g, 分别置于 250 mL 具塞三角瓶中, 加入不同 pH 值 (包括样品液原始 pH 值 6.8) 的煮制红小豆水 15 mL, 于 30℃、120 r/min 下恒温水浴振荡吸附 24 h 后, 测定剩余多酚含量, 计算树脂吸附量。研究不同 pH 值对树脂吸附量的影响。

### 4) 乙醇体积分数对静态解吸率的影响

准确称取 7 份预处理后的湿树脂各 0.50 g, 分别置于 250 mL 具塞三角瓶中, 加入已知多酚浓度的煮制红小豆水样品液 25 mL, 于 30℃、120 r/min 下恒温水浴振荡吸附 24 h 后, 测定样品液剩余多酚浓度, 计算树脂多酚吸附量。将吸附平衡的树脂取出, 过滤, 滤出的树脂置于 250 mL 具塞三角瓶中,

分别加入体积分数为 30%、40%、50%、60%、70%、80%、90% 的乙醇溶液 50 mL, 于 30℃、120 r/min 恒温水浴振荡解吸 24 h 后, 测定解吸液中多酚浓度, 计算解吸率。比较不同体积分数乙醇溶液的静态解吸效果。

## 1.2.6 动态吸附、洗脱试验

### 1) 动态吸附曲线

称取筛选出的预处理后的湿树脂 5.0 g, 湿法装入  $\Phi 10 \text{ mm} \times 110 \text{ mm}$  的层析柱中, 平衡一段时间后, 煮制红小豆水以 1.0 mL/min 的流速进行上样吸附, 收集流出液, 测定不同体积流出液中的多酚浓度。以流出液体积为横坐标, 流出液多酚浓度为纵坐标, 绘制动态吸附曲线。

### 2) 动态洗脱曲线

树脂吸附饱和后, 用少量蒸馏水洗去树脂表面的杂质, 然后用 60% 乙醇溶液以 1.0 mL/min 的流速进行洗脱, 收集洗脱液, 测定不同体积洗脱流出液中的多酚浓度。以流出液体积为横坐标, 流出液多酚浓度为纵坐标, 绘制动态洗脱曲线。

### 3) 上样流速对吸附量的影响

称取预处理后的湿树脂 5.0 g, 湿法装柱, 平衡后, 将多酚浓度为 0.96 mg/mL 的煮制红小豆水, 分别以 0.5、1.0、1.5、2.0 mL/min 的流速进行上样吸附, 收集流出液, 测量流出液的体积及其多酚浓度, 计算不同上样流速条件下树脂对多酚的吸附量。

### 4) 乙醇洗脱流速对解吸率的影响

5.0 g 湿树脂置于烧杯中, 加入多酚浓度为 0.96 mg/mL 的煮制红小豆水样品液 200 mL, 室温静置吸附 24 h 后, 测定样品液中剩余多酚含量, 计算吸附量。湿法装柱, 用少量蒸馏水洗去树脂表面杂质, 然后用 60% 乙醇溶液分别以 0.5、1.0、1.5、2.0 mL/min 的流速进行洗脱, 收集洗脱液, 测量洗脱液的体积及其多酚浓度, 计算不同洗脱流速条件下的动态解吸率。

## 1.2.7 大孔树脂对红小豆多酚的纯化效果

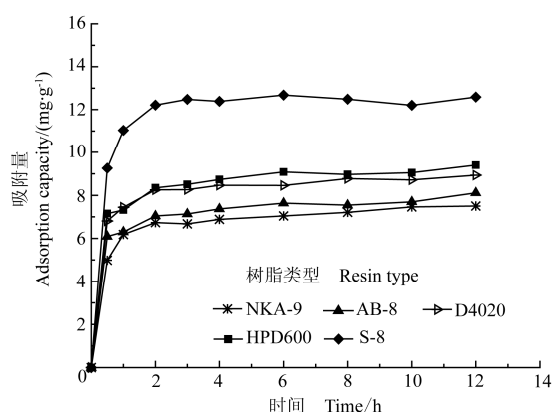
将纯化前的煮制红小豆水原液、纯化后的红小豆多酚乙醇洗脱液, 均用体积分数 60% 的乙醇溶液稀释 10 倍。取稀释液上清液于 200~600 nm 波长范围内进行光谱扫描。同时, 采用 Folin-Ciocalteu (FC) 法测定二者的总酚含量, 即 1 mL 样品稀释液, 加入 20% FC 试剂 5 mL, 15%  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  溶液 2 mL, 混匀, 蒸馏水定容至 10 mL, 室温反应 50 min 后, 于 770 nm 波长处测定吸光度, 依据没食子酸标准曲线计算出红小豆多酚含量。之后使用总抗氧化能力 (total antioxidative capacity, T-AOC) 测定试剂盒对纯化前后红小豆液体进行测定, 研究纯化对总抗氧化能力的影响, 确定大孔吸附树脂的纯化效果。

## 2 结果与分析

### 2.1 最佳树脂类型的筛选

#### 2.1.1 不同树脂对红小豆多酚的吸附性能

5 种不同型号的大孔树脂, 加入煮制红小豆水稀释液进行静态吸附, 于不同时间取样测定剩余多酚浓度, 并计算树脂多酚吸附量。以时间为横坐标, 吸附量为纵坐标, 绘制不同树脂的静态吸附动力学曲线, 如图 1 所示。



注: 不同型号树脂于 30℃、120 r/min 恒温水浴振荡吸附 24 h 后测定吸附量。  
Note: The different type of resin has been put in constant temperature water bath at 30℃, 120 r/min for 24h, and then adsorption capacity was determined.

图 1 不同型号树脂的静态吸附动力学曲线

Fig.1 Static absorptive dynamics curves of different types of resins

由图 1 可知, 5 种树脂均能在短时间内吸附较多的红小豆多酚类物质, 随着时间的增加, 吸附速率变得缓慢, 吸附量逐渐达到饱和, 12 h 左右基本达到吸附平衡。不同型号树脂对红小豆多酚的吸附量有所差异。其中, S-8 树脂的吸附量最大, 达 12.6 mg/g; 其次为 HPD 600, 其吸附量为 9.4 mg/g; D4020、AB-8 的吸附量分别为 8.9、8.1 mg/g; 而 NKA-9 树脂的吸附量最低, 仅为 7.5 mg/g。

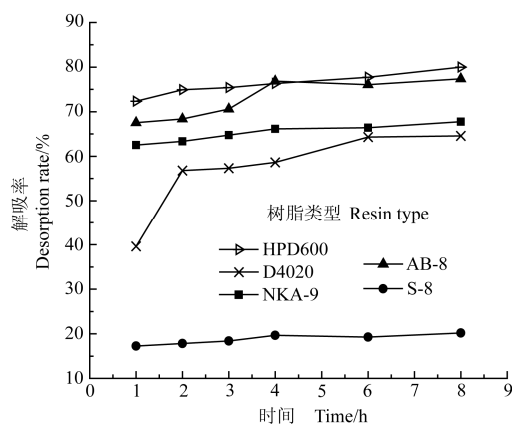
这一现象说明, 大孔树脂对红小豆多酚类物质的吸附存在一定的选择性。结合 5 种树脂的物理性质 (表 1), 不难发现多酚吸附量与树脂极性关系不大, 可能与树脂的比表面积及平均孔径有关。说明大孔树脂对红小豆多酚的吸附主要是利用多孔网状结构及高比表面积形成的分子筛作用, 而不是树脂与多酚物质之间的范德华力或氢键<sup>[13,21]</sup>。

一般认为, 树脂的吸附量随着比表面积的增大而增大, 而除 S-8 以外, 其余 4 种型号树脂也的确呈现此种趋势, 但是 S-8 的比表面积是 5 种树脂中最小的, 吸附量却是最大的, 说明吸附还与树脂的孔径有关, S-8 树脂的孔径更有利于多酚物质进入到树脂中去。

#### 2.1.2 不同树脂对红小豆多酚的解吸性能

吸附饱和的 5 种树脂, 加入 70%乙醇溶液于

30℃、120 r/min 转速进行振荡解吸, 在不同时间取样测定解吸液中多酚浓度, 计算解吸率。以时间为横坐标, 解吸率为纵坐标, 绘制不同树脂的静态解吸曲线 (图 2)。



注: 加入体积分数 70% 的乙醇 50 mL, 于 30℃ 恒温水浴、120 r/min 振荡解吸。  
Note: Resin with the volume fraction of 70% ethanol 50 mL was desorbed in the 30℃, 120 r/min constant temperature water bath.

图 2 不同型号树脂的静态解吸曲线

Fig.2 Static desorption curves of different types of resins

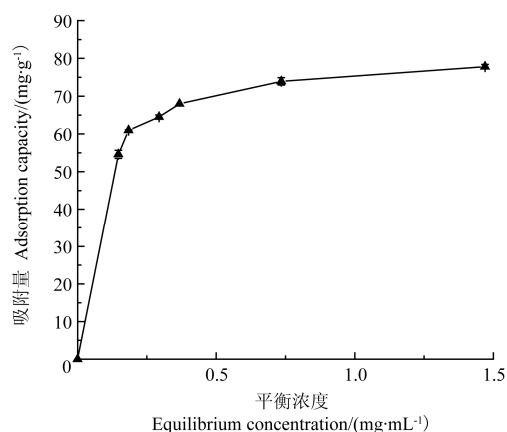
由图 2 可知, 不同型号树脂对红小豆多酚的解吸性能存在一定差异, 主要表现在解吸速率以及红小豆多酚解吸率等方面。HPD 600 树脂解吸速率最快, 1 h 内的解吸率即可高达 72.34%, 其最大解吸率为 79.98%; 其次是 AB-8 和 NKA-9, 最大解吸率分别为 77.38%、67.74%, 解吸平衡时间均为 4 h 左右; D4020 树脂对红小豆多酚的解吸率随时间呈现明显的上升趋势, 约 6 h 后达到解吸平衡, 最大解吸率为 64.59%; S-8 大孔树脂的极性最强, 因而解吸效果最差, 即使解吸 8 h 后, 多酚解吸率仍仅为 20.17%。说明除 S-8 以外, 其余 4 种型号的大孔树脂均具有较好的解吸性能, 能在较短时间内将大部分红小豆多酚物质洗脱下来。

综合考虑吸附量和解吸率 2 个参数, 5 种不同型号的大孔树脂中, HPD 600 型大孔树脂对煮制红小豆水中的多酚类物质不仅具有较强的吸附能力, 而且解吸率高、洗脱容易, 是吸附分离红小豆多酚类物质的最佳树脂类型, 故以下试验选取 HPD 600 大孔树脂作为吸附剂, 进一步研究其对红小豆多酚的分离纯化效果。

### 2.2 静态吸附、解吸试验

#### 2.2.1 红小豆多酚在 HPD 600 大孔树脂上的吸附等温线

红小豆多酚在 HPD600 大孔树脂上的吸附等温线如图 3 所示, 由图可知随着样品溶液中多酚浓度的增加, 树脂对多酚类物质的吸附量也在逐渐增大, 当多酚浓度增加到一定程度后, 吸附量增长曲线渐趋平缓。



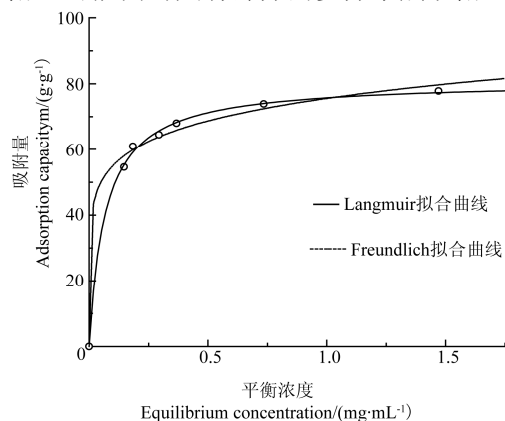
注：于 30℃、120 r/min 恒温水浴振荡吸附 24 h 后测定吸附量  
Note: HPD 600 resins have been put in constant temperature water bath at 30℃, 120r/min for 24 h, and then adsorption capacity was determined.

图 3 HPD 600 大孔树脂对红小豆多酚的吸附等温线

Fig.3 Adsorption isotherm of HPD 600 resin for polyphenols from adzuki beans

采用 Langmuir 和 Freundlich 模型<sup>[22]</sup>方程式对上述吸附等温线进行非线性曲线拟合（图 4）。结果 HPD 600 树脂对红小豆多酚的吸附等温线与 Langmuir、Freundlich 函数的曲线均较一致，且采用 Langmuir 模型的拟合效果（ $R^2=0.9986$ ）略优于

Freundlich 模型（ $R^2=0.9943$ ）（表 2）。此外，根据 Langmuir 模型计算出的最大饱和吸附量 80.9 mg/g 略高于图 3 吸附等温线中的实际最大吸附量 77.8 mg/g，这可能是因为 Langmuir 属于单分子层吸附模型，而实际吸附系统中并非理想的单分子层吸附，可能同时具有部分的多分子层吸附<sup>[23]</sup>。



注：于 30℃、120 r/min 恒温水浴振荡吸附 24 h 后测定吸附量  
Note: HPD 600 resins have been put in constant temperature water bath at 30℃, 120r/min for 24h, and then adsorption capacity was determined.

图 4 吸附等温线的非线性回归拟合曲线

Fig.4 Non-linear regression curves of experimental data for sorption isotherm

表 2 红小豆多酚吸附模型 Langmuir 和 Freundlich 函数中各参数估算值

Table 2 Estimated parameters of Langmuir and Freundlich models for adsorption of polyphenols from adzuki beans

方程模型 Equation model	函数关系式 Functional relation	参数 Parameter					Correlation coefficient ( $R^2$ )
		$K_L$	$a_L$	$Q_m$	$K_F$	$b_F$	
Langmuir	$q_s=1189.84C_s/(1+14.707C_s)$	1189.84	14.7072	80.9018	--	--	0.9986
Freundlich	$q_s=75.5791C_s^{0.1375}$	--	--	--	75.5791	0.1375	0.9943

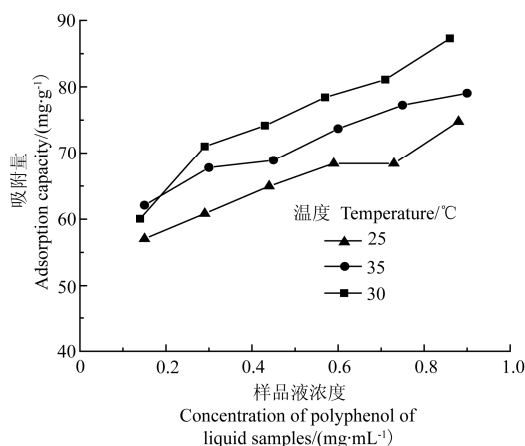
注： $q_s$  为单位质量树脂所吸附的溶质浓度； $C_s$  为平衡时溶液中溶质的浓度； $K_L$  为液相传质系数； $a_L$  为吸附解吸速率常数的比值； $Q_m$  为完全被单分子层覆盖时树脂的最大吸附能力； $K_F$  为吸附能力； $b_F$  为吸附强度。

Note:  $q_s$  is the solute concentration of unit quality resin;  $C_s$  is the concentration of solutes in balance;  $K_L$  is liquid-phase mass transfer coefficient;  $a_L$  is the ratio of adsorption rate constant and desorption rate constant;  $Q_m$  is the maximum adsorption capacity of resin;  $K_F$  is adsorption capacity;  $b_F$  is adsorption strength.

## 2.2.2 温度、样品液浓度对吸附量的影响

预处理后的湿树脂，加入不同多酚浓度的煮制红小豆水样品液，分别于 25、30、35℃ 温度下进行恒温水浴振荡吸附，研究不同温度、不同样品液浓度对树脂吸附量的影响。结果见图 5。

由图 5 中可以看出，不同温度下，树脂吸附量表现出相同的变化趋势，即随样品液中多酚浓度的增加而增大，这种现象可能是由于样品液中较高的多酚浓度，增加了多酚类物质分子与树脂接触的机会，从而导致树脂对多酚的吸附增多。此外图 5 还说明，温度对 HPD 600 大孔树脂的吸附也有一定影响。在试验所选的 3 个温度水平中，30℃ 时的吸附量最大，其次是 35℃，25℃ 时的吸附量最小。这可能是因为大孔树脂的吸附原理主要是物理吸附作用，低温不利于吸附，并且吸附过程会释放一定热量，随着温度的升高，多酚分子动能增加，不易滞留在大孔树脂表面，反而降低了吸附量。因此，30℃ 是较适宜的静态吸附温度。



注：于 120 r/min 恒温水浴振荡吸附 24 h 后测定吸附量  
Note: HPD 600 resins have been put in constant temperature water bath at 120 r/min for 24 h, and then adsorption capacity was determined.

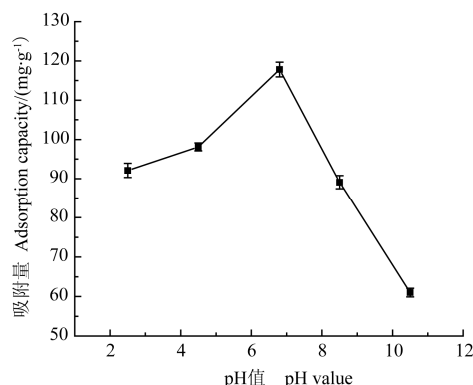
图 5 温度、样品液浓度对吸附量的影响

Fig.5 Influence of sample solution concentration and temperature on absorption capacity

## 2.2.3 pH 值对吸附量的影响

pH 值对吸附量的影响如图 6 所示。图中过低、

过高的 pH 环境均不利于 HPD 600 树脂对红小豆多酚的吸附。在 pH 值较低的情况下, HPD 600 树脂对红小豆多酚的吸附量随 pH 值的增大而增加, pH 值=6.8 时, 吸附量最大, 达到 118.4 mg/g; pH 值>6.8 以后, 随着 pH 值的增加, HPD 600 树脂对红小豆多酚的吸附能力急剧下降。



注: 将 HRP600 树脂于 30℃、120 r/min 恒温水浴振荡吸附 24 h 后测定吸附量。  
Note: HPD 600 resins have been put in constant temperature water bath at 120 r/min for 24h, and then adsorption capacity was determined.

图 6 样品液 pH 值对吸附量的影响

Fig.6 Influence of pH value of sample solution on absorption capacity

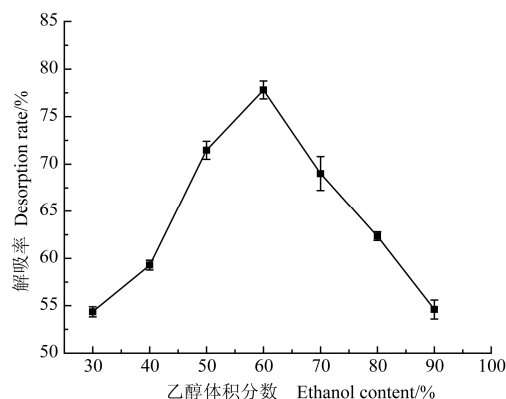
出现这种变化趋势的原因可能是因为煮制红小豆水中除含有少量没食子酸、原儿茶酸等有机酸以外, 更多的是煮制过程中豆皮溶解出的花青素类多酚物质, 该类物质稳定性不高, 易受 pH 值的影响而变性。因此, 近中性的样品原液调节为酸性或碱性溶液后, 花青素类物质的性质发生改变而不易被大孔树脂吸附, 表现为树脂吸附量的降低。因此, HPD 600 树脂在分离纯化煮制红小豆水中的多酚类物质时, 保持其本身的 pH 值(约 7.0)为宜, 无需进行 pH 值的调节。

#### 2.2.4 乙醇体积分数对静态解吸率的影响

通常来说, 丙酮、甲醇、乙醇等极性溶剂对多酚类物质均有较高的解吸率<sup>[24-25]</sup>, 洗脱效果较好的, 但考虑到红小豆多酚将主要应用于食品及医药行业, 因此本试验选用价廉易得、安全无毒性的乙醇作为解吸剂。而不同体积分数乙醇对静态解吸效果的影响如图 7 所示。由图可以看出乙醇体积分数对红小豆多酚解吸率具有较大影响, 随着乙醇体积分数的增加, 解吸率逐渐升高, 当乙醇体积分数为 60% 时, 解吸率达到最大, 为 77.8%; 但继续增加乙醇体积分数, 解吸率反而明显下降。

这可能是由于煮制红小豆水中的多酚均为水溶性物质, 其解吸需要一定的含水环境; 当乙醇体积分数过低时因极性溶剂含量不足, 从而导致较低的解吸率; 而当乙醇体积分数过高时, 解吸剂中的

含水量较少, 红小豆多酚同样难以溶出, 因此解吸率也较低。此外, 乙醇体积分数过高, 不仅增加成本, 挥发性也增大, 生产操作上较难控制。所以, 综合考虑成本及解吸效果, 宜选用 60% 乙醇溶液作为红小豆多酚的解吸剂。



注: 将树脂于 30℃、120 r/min 下恒温水浴振荡解吸 24 h。

Note: Resins were absorbed in the 30℃, 120 r/min constant temperature water bath for 24 h.

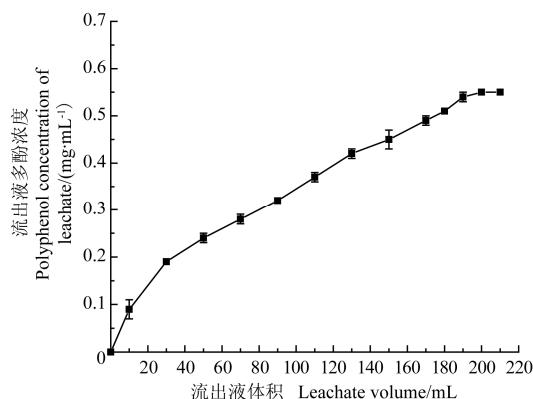
图 7 乙醇体积分数对静态解吸率的影响

Fig.7 Influence of ethanol volume fraction on static desorption percentage

### 2.3 动态吸附、洗脱试验

#### 2.3.1 动态吸附曲线

HPD 600 树脂对红小豆多酚的动态吸附曲线如图 8 所示。由图可知, 10 mL 流出液时即有少量的多酚泄露, 随着流出液体积的继续增大, 流出液中多酚浓度呈现匀速、平缓的递增趋势, 当流出液体积为 200 mL 时, 基本达到吸附平衡。因此, 选用 200 mL 作为该柱型号条件下的上样体积。



注: 煮制红小豆水以 0.1 mL/min 的流速进行动态吸附

Note: Hot water extracts of adzuki beans for dynamic adsorption in the flow velocity of 1.0 mL/min.

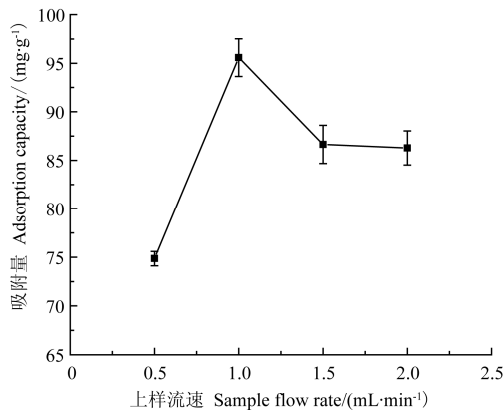
图 8 HPD 600 树脂对红小豆多酚的动态吸附曲线

Fig.8 Dynamic adsorption curve of HPD 600 resin for polyphenols from adzuki beans

该曲线为非理想的“S”形动态吸附曲线; 实际上, 因吸附树脂及样品溶液各不相同, 同时受 pH

值、流速、温度、柱型号等众多因素的影响,动态吸附曲线一般很难呈现理想的对称“S”形曲线。

本试验多酚物质发生泄露现象的时间比大多数试验的结果早<sup>[26]</sup>,分析原因可能是由于上样速度较快引起的,当流速较快时,料液中部分多酚物质会来不及扩散到树脂内表面就被冲出柱子,导致流出液中过早出现多酚物质。之所以将上样速度定为 1 mL/min,是因为此时的 HPD 600 树脂对红小豆多酚的动态吸附量最高,可以达到 95.58 mg/g;降低流速(0.5 mL/min)虽然会使多酚的泄露时间延后,但此时树脂对多酚的吸附量也较低,为 74.85 mg/g;相反,如果进一步提高流速,达到 1.5 mL/min,此时不仅多酚的溢出时间会更提前,此时树脂对红小豆多酚的吸附量也会下降,综合考虑确定中等上样流速 1.0 mL/min 为宜(图 9)。



注:多酚浓度为 0.96 mg/mL 的煮制红小豆水 200 mL,以不同流速进行动态吸附。

Note: 200 mL hot water extracts of adzuki beans with the polyphenols concentration of 0.96mg/mL for dynamic adsorption in different flow velocity.

图 9 上样流速对吸附量的影响

Fig.9 Influence of sample flow on adsorption capacity

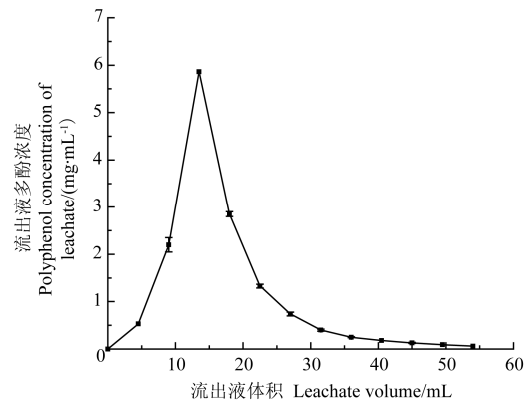
### 2.3.2 动态洗脱曲线

红小豆多酚的动态洗脱曲线,如图 10 所示。由图可知,流出液体积仅为 5 mL 时即有少量红小豆多酚被洗脱出,随后,洗脱液中的多酚浓度急剧上升,15 mL 左右达到最大值,为 5.9 mg/mL;以后多酚浓度逐渐降低,25 mL 左右已低于 1.0 mg/mL,当洗脱液体积达 50 mL 时,流出液中的红小豆多酚浓度极低,红小豆多酚基本洗脱完全。因此选用 50 mL 作为洗脱剂使用体积。该曲线证明,动态条件下 HPD 600 树脂上吸附的红小豆多酚物质极易被洗脱,且洗脱剂用量少,洗脱峰相对集中、对称,无拖尾现象。

### 2.3.3 乙醇洗脱流速对解吸率的影响

吸附饱和的 HPD 600 大孔树脂,用少量蒸馏水洗去树脂表面杂质,然后用 60%乙醇溶液分别以 0.5、1.0、1.5、2.0 mL/min 的流速进行洗脱,结果

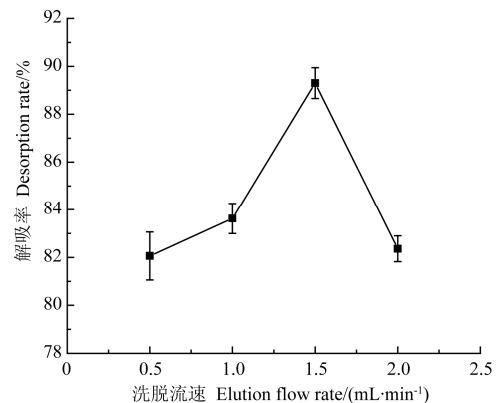
见图 11。从图中可知,各洗脱流速下的解吸率均较高(82.1%~89.3%),说明 60%乙醇对红小豆多酚的动态洗脱效果也非常好;同时可看出,在一定流速范围内,动态解吸率随乙醇洗脱流速的增大而逐渐升高,1.5 mL/min 流速时,解吸率达到最高(89.3%);进一步增大洗脱流速,导致洗脱剂与多酚没有充分接触、作用的时间即流出柱子,解吸率反而有所下降。因此,乙醇动态洗脱的流速以 1.5 mL/min 为宜。



注:采用体积分数 60%的乙醇溶液,以 1.0 mL/min 流速进行动态洗脱。  
Note: Using volume fraction of 60% ethanol solution for dynamic desorption in the flow velocity of 1.0 mL/min.

图 10 红小豆多酚的动态洗脱曲线

Fig.10 Dynamic desorption curve of polyphenols from adzuki beans



注:采用体积分数 60%的乙醇溶液,以不同流速进行动态洗脱。

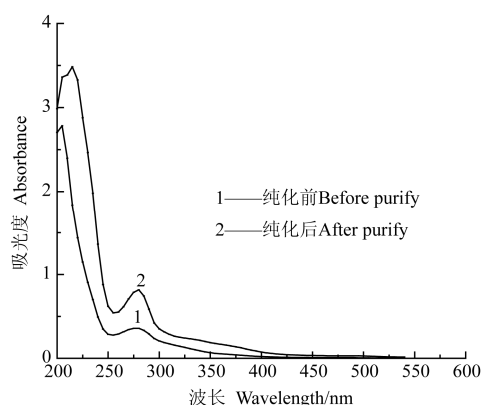
Note: Using the volume fraction of 60% ethanol solution for dynamic desorption in different flow velocity.

图 11 乙醇洗脱流速对动态解吸率的影响

Fig.11 Influence of ethanol flow on dynamic desorption percentage

### 2.4 HPD 600 大孔树脂对红小豆多酚的纯化效果

将煮制红小豆水原液、红小豆多酚乙醇洗脱液,均用体积分数 60%的乙醇溶液稀释 10 倍,于 200~600 nm 波长范围内进行光谱扫描,二者的吸收曲线如图 12 所示。同时,采用 FC 法和 T-AOC 测定试剂盒,研究纯化前后总酚含量及总抗氧化能力的变化,结果见表 3。



注：样品液均用 60%乙醇溶液稀释 10 倍，于 200~600 nm 进行光谱扫描。  
Note: All of the sample solution was diluted 10 times with the volume fraction of 60% ethanol solution, and then was scanned from 200 nm to 600 nm.

图 12 红小豆多酚溶液纯化前后的吸收曲线

Fig.12 Absorption curve of adzuki bean polyphenols solution before and after purification

由图 12 可知，煮制红小豆水原液和红小豆多酚纯化液在 200~600 nm 波长范围内具有几乎完全相同的吸收曲线；并且吸光度峰值均出现在小于 400 nm 的紫外波长范围内，即 280 nm 左右，该波长是多酚类物质的特征吸收波长。在该波长下，红小豆多酚纯化液的吸光度约为煮制红小豆水的 2.3 倍；说明 HPD 600 大孔吸附树脂对红小豆多酚类物质具有较好的吸附、富集作用。

表 3 纯化前后总酚含量和总抗氧化能力的比较

Table 3 Comparison of total phenolics content and total antioxidant activity before and after purification

评价指标 Evaluation index	纯化前 Before purify	纯化后 After purify
总酚 Total phenolics content/(mg·g <sup>-1</sup> )	0.91±0.01	1.97±0.04
总抗氧化能力 Total antioxidant activity/(U·mL <sup>-1</sup> )	181.7±2.3	391.4±13.4

由表 3 可以看出，经 HPD 600 大孔吸附树脂分离纯化后，溶液的总酚含量和总抗氧化能力均有显著提高，其中，总酚含量由纯化前的 0.91 mg/g 提高到 1.97 mg/g，总抗氧化能力由纯化前的 181.7 U/mL 提高到 391.4 U/mL。两项指标提高的程度相当，均约为纯化前的 2.2 倍，表明 HPD 600 大孔树脂较适用于煮制红小豆水中多酚类物质的分离纯化，由此得到的结果为从豆沙馅生产废水中工业化回收红小豆多酚提供了一定的理论参考。

### 3 结 论

1) 比较了 S-8、NKA-9、AB-8、D4020、HPD 600 这 5 种不同型号大孔树脂对红小豆多酚的吸附分离效果，从中筛选出最佳吸附树脂类型：综合考虑吸附量和解吸率 2 个参数，认为 HPD 600 型大孔树脂对煮制红小豆水中的多酚类物质不仅具有较

强的吸附能力，而且解吸率高、洗脱容易，是分离纯化红小豆多酚类物质的理想吸附剂。

2) 研究了 HPD 600 树脂对红小豆多酚的吸附等温线，结果表明：随着多酚平衡浓度的增加，树脂吸附量逐渐增大，当多酚浓度增加到一定程度后，吸附量增长趋势逐渐平缓。与 Langmuir、Freundlich 吸附模型进行非线性曲线拟合，发现该吸附等温线与 Langmuir、Freundlich 函数曲线的拟合程度非常高，相关系数  $R^2$  均大于 0.99，采用 Langmuir 模型的拟合效果 ( $R^2=0.9986$ ) 略优于 Freundlich 模型 ( $R^2=0.9943$ )。

3) 静态吸附、解吸试验和动态吸附、洗脱试验结果表明：温度、样品液浓度、pH 值、乙醇浓度、上样流速及洗脱流速等因素对 HPD 600 大孔树脂吸附分离红小豆多酚均有较大的影响。得到 HPD 600 树脂分离纯化红小豆多酚的工艺参数为：30℃是较适宜的静态吸附温度；保持煮制红小豆水本身的多酚浓度 0.96 mg/mL 和 pH 值 6.8，上样体积 200 mL，上样流速 1.0 mL/min 进行动态吸附，吸附量 95.58 mg/g；吸附饱和平衡后，采用 50 mL 60%乙醇溶液，以 1.5 mL/min 的流速进行动态洗脱，解吸率可达 89.3%，洗脱峰相对集中、对称，无拖尾现象。

4) 对 HPD 600 树脂分离纯化红小豆多酚的效果进行了考察，得出：红小豆多酚纯化液与煮制红小豆水原液的吸光度峰值波长均为 280 nm 左右，该波长下红小豆多酚纯化液的吸光度约为煮制红小豆水的 2.3 倍；经 HPD 600 大孔树脂分离纯化后，溶液总酚含量和总抗氧化能力均有显著提高，约为纯化前的 2.2 倍，说明 HPD 600 大孔吸附树脂对红小豆多酚类物质具有较好的吸附、富集作用，适用于煮制红小豆水中多酚类物质的分离纯化。

### 【参 考 文 献】

- [1] 李安智，傅翠真. 中国食用豆类营养品质鉴定与评价[M]. 北京：中国农业科技出版社，1993，2—4.
- [2] 于章龙，段欣，武晓娟，等. 红小豆功能特性及产品开发研究现状[J]. 食品工业科技，2011(1): 360—363. Yu Zhanglong, Duan Xin, Wu Xiaojuan, et al. Research progress in function characteristic of red bean and its food development[J]. Science and Technology of Food Industry, 2011(1): 360—363. (in Chinese with English abstract)
- [3] 国家粮食局. 2006 中国粮食年鉴[M]. 北京：经济管理出版社，2006，581.
- [4] 武晓娟，薛文通，王小东，等. 红豆沙加工工艺及功能特性研究进展[J]. 食品工业科技，2011(3): 453—455. Wu Xiaojuan, Xue Wentong, Wang Xiaodong, et al. Research progress on processing and functional



- properties of red bean paste[J]. Science and Technology of Food Industry, 2011(3): 453—455. (in Chinese with English abstract)
- [5] 霍丽芬, 王强. 红豆乳饮料及其制备方法[P]. 中国专利, CN1465279, 2004-01-07.  
Huo Lifen, Wang Qiang. Red bean milk beverage and its preparation method[P]. Chinese Patent, CN1465279, 2004-01-07. (in Chinese with English abstract)
- [6] 梁永海, 李凤林, 庄威, 等. 红小豆双歧杆菌发酵保健饮料生产工艺的研究[J]. 冷饮与速冻食品工业, 2005(4): 18—20.  
Liang Yonghai, Li Fenglin, Zhuang Wei, et al. Processing techniques of vigna angularis health drinks fermented with bifidobacteria[J]. Beverage and Fast Frozen Food Industry, 2005(4): 18—20. (in Chinese with English abstract)
- [7] 刘艳娟. 厌氧好氧法处理豆沙馅废水试验研究[D]. 北京: 中国地质大学, 2006.  
Liu Yanjuan. Study on Biodegradation of Sweetened Bean Paste Wastewater under Anaerobic Acidification and Aerobic Biooxidation Condition[D]. Beijing: China University of Geosciences, 2006. (in Chinese with English abstract)
- [8] Yoneya Honten K K. Seasoning liq. prepn.-by mixing red bean jam waste with inorganic nitrogen cpd. and water, fermenting and auto-metabolising[P]. Japan Patent, JP62115257-A, 1987-05-26.
- [9] 李春阳. 豆沙废水的利用[J]. 食品工业科技, 1991(5): 45—47.  
Li Chunyang. The application of sweetened bean paste wastewater[J]. Science and Technology of Food Industry, 1991(5): 45—47. (in Chinese with English abstract)
- [10] Nippon Shokken K K. Confectionery contg. waste of red bean jam-obtd. by mixing waste with confectionery, e.g. cookies or cakes[P]. Japan Patent, JP6225685-A, 1994-08-16.
- [11] Mie Ken. Culture medium for artificial cultivation of hatakeshimaji mushroom like *Lyophyllum* decastes, uses bean jam waste pulses as raw material[P]. Japan Patent, JP2000295920-A, 2000-10-24.
- [12] Hashiguchi K, Nakano T. Useful material for pharmaceuticals, comprises concentrate concentrated under reduced pressure, after removing insoluble material from adzuki-bean jam or waste liquid obtained in manufacturing process of adzuki bean[P]. Japan Patent, JP2007151537-A, 2007-06-21.
- [13] 汪洪武, 刘艳清. 大孔吸附树脂的应用研究进展[J]. 中药材, 2005(4): 353—356.  
Wang Hongwu, Liu Yanqing. Progress in the application of macroporous adsorption resin[J]. Journal of Chinese Medicinal Materials, 2005(4): 353—356. (in Chinese with English abstract)
- [14] 王振宇, 刘春平. 大孔树脂 AB-8 对苹果多酚的分离纯化[J]. 食品研究与开发, 2009(4): 21—24.  
Wang Zhenyu, Liu Chunping. Separation and purification of apple polyphenol with the macroporous resins[J]. Food Research and Development, 2009(4): 21—24. (in Chinese with English abstract)
- [15] 张建, 毛晓英, 李宝坤. 大孔树脂吸附纯化粗提葡萄糖梗单宁研究[J]. 安徽农业科学, 2008(36): 15767—15769.  
Zhang Jian, Mao Xiaoying, Li Baokun. Study on the purification of crude extract of tannin from grape stalks by macroporous resin adsorption[J]. Journal of Anhui Agriculture Science, 2008(36): 15767—15769. (in Chinese with English abstract)
- [16] 王雅, 樊明涛, 赵萍, 等. 大孔树脂对沙枣多酚的动态吸附解析性能研究[J]. 西北农林科技大学学报: 自然科学版, 2010(12): 215—220.  
Wang Ya, Fan Mingtao, Zhao Ping, et al. Dynamic absorption and desorption of polyphenols from *Elaeagnus angustifolia* L. by macroporous absorbent resins[J]. Journal of Northwest A&F University: Natural Science Edition, 2010(12): 215—220. (in Chinese with English abstract)
- [17] 张铁英. 红豆中多酚类物质的提取及其含量测定的研究[J]. 中国食品添加剂, 2004(5): 99—100.  
Zhang Tieying. Study on extracting and determination polyphenols in red bean[J]. China Food Additives, 2004(5): 99—100. (in Chinese with English abstract)
- [18] 徐忠, 张亚丽. 大孔树脂对红豆皮色素的吸附性能研究[J]. 食品研究与开发, 2002(2): 10—11.  
Xu Zhong, Zhang Yali. Study on the adsorption of red beans skin pigment on macro-porous absorb resin[J]. Food Research and Development, 2002(2): 10—11. (in Chinese with English abstract)
- [19] 刘清, 李虎虎, 姚惠源, 等. 大孔吸附树脂分离富集大麦多酚的研究[J]. 食品科学, 2007(11): 98—102.  
Liu Qing, Li Huhu, Yao Huiyuan, et al. Study on isolation and enrichment of barley polyphenols by macroporous resin[J]. Food Science, 2007(11): 98—102. (in Chinese with English abstract)
- [20] 李春美, 徐淑芬, 党美珠, 等. 芒果多酚的提取纯化工艺研究[J]. 食品科技, 2010(5): 214—218.  
Li Chunmei, Xu Shufen, Dang Meizhu, et al. Study on the extracting and purifying technology of mango polyphenol[J]. Food Science and Technology, 2010(5): 214—218. (in Chinese with English abstract)
- [21] 黎海彬, 李小梅. 大孔吸附树脂及其在天然产物研究中的应用[J]. 广东化工, 2005(3): 22—25.  
Li Haibin, Li Xiaomei. Application of macroporous adsorbing resins in natural products research[J]. Guangdong Chemical Industry, 2005(3): 22—25. (in Chinese with English abstract)
- [22] Silva E M, Pompeu D R, Larondelle Y, et al. Optimisation of the adsorption of polyphenols from *Inga edulis* leaves on macroporous resins using an

- experimental design methodology[J]. Separation and Purification Technology, 2007(3): 274—280.
- [23] 袁竹连, 陈山, 韩忠, 等. 大孔树脂分离纯化糖厂混合汁浮渣多酚的初步研究[J]. 食品与发酵工业, 2007(3): 68—71.
- Yuan Zhulian, Chen Shan, Han Zhong, et al. Study on separation and purification of polyphenol from frothing scums in the sugar cane mixture by macroporous resin[J]. Food and Fermentation Industries, 2007(3): 68—71. (in Chinese with English abstract)
- [24] Karamac Magdalena, Kosinska Agnieszka, Rybarczyk Anna, et al. Extraction and chromatographic separation of tannin fractions from tannin-rich plant material[J]. Polish Journal of Food and Nutrition Sciences, 2007(4): 471—474.
- [25] Itoh T, Kobayashi M, Horio F, et al. Hypoglycemic effect of hot-water extract of adzuki (*Vigna angularis*) in spontaneously diabetic KK-A(y) mice[J]. Nutrition, 2009(2): 134—141.
- [26] 陈岗. 橄榄中多酚类物质的分离纯化及功能性研究[D]. 重庆: 西南大学, 2009.
- Chen Gang. Studies on Separation, Purification and Functionalities of Polyphenols from *Canarium Album*[D]. Chongqing: Southwest University, 2009. (in Chinese with English abstract)

## Technology of separation and purification and its efficiency of adzuki bean polyphenols with macroporous adsorption resins

Tao Sha<sup>1</sup>, Huang Ying<sup>1</sup>, Kang Yufan<sup>2</sup>, Tatsumi Eizo<sup>3</sup>, Zhang Hui<sup>1</sup>, Xue Wentong<sup>1\*</sup>

(1. College of Food Science and Nutritional Engineering, China Agricultural University, Beijing 100083, China; 2. College of Agriculture and Biotechnology, China Agricultural University, Beijing 100083, China; 3. Japan International Research Center for Agricultural Sciences, Tsukuba 305-8686, Japan)

**Abstract:** In the process of adzuki bean paste production, lots of wastewater is produced. The cost of traditional anaerobic wastewater treatment is high, and the materials rich in adzuki bean water can't be fully used, such as polyphenols. It is also not good for enterprises to increase product added value. This paper focuses on the separation and purification technology of adzuki bean polyphenols. The adzuki bean polyphenols were purified using a macroporous adsorption resins method. By comparing the adzuki bean polyphenols separation effect of five different types (S-8, NKA-9, AB-8, D4020, and HPD 600) of macroporous resin, HPD 600 was selected as the ideal adsorbent as it had a strong adsorption ability and a high desorption rate. The adsorption isotherm of HPD 600 resin was studied, and the results showed that with the increase of polyphenols equilibrium concentration, the adsorptive amount of HPD 600 increased gradually. After the polyphenols concentration increased to a certain degree, the adsorption amount growth trend gradually smoothed. Through a nonlinear curve fitting with the Langmuir and Freundlich adsorption models, it was found that the fitting degree of adsorption isotherm and Langmuir and Freundlich function curve was very high, and the correlation coefficient  $R^2$  was greater than 0.99. The fitting effect of the Langmuir model ( $R^2=0.9986$ ) was slightly better than the Freundlich model ( $R^2 = 0.9943$ ). Static and dynamic adsorption, and desorption experiment results indicated that sample concentration, temperature, pH value, ethanol concentration, sample flow velocity, and desorption flow velocity had great influence on macroporous resin in the process of adsorbing and separating adzuki bean polyphenols. The ideal technological parameters were keeping the temperature for 30°C, the original concentration and pH value of hot water extracts of adzuki beans, sample volume 200 mL, flow velocity 1.0 mL/min until reaching adsorption balance, dynamically elute with 50 mL 60% ethanol, and the desorption flow velocity was 1.5 mL/min. After being separated and purified by HPD 600 resin, the total phenol content and total antioxidant capacity significantly was improved about 2.2 times. This showed that HPD 600 resin had better adsorption and enrichment impact for the polyphenols in adzuki bean, and was more suitable for the separation and purification of the polyphenols in adzuki bean wastewater.

The materials in this experiment were water samples made from simulated industrial production of adzuki bean paste; the species and content of polyphenols in these samples were similar to the actual production. Therefore, the polyphenols adsorption condition optimized in this test can meet the requirement for wastewater treatment in adzuki bean paste production. The research provides a theoretical reference for the industrial production and further utilization of adzuki bean polyphenols. Extraction and purification of polyphenols from adzuki bean wastewater can not only ease the burden of wastewater treatment for a bean paste enterprise, but can also increase added economic value and benefit.

**Key words:** resins, adsorption, technology, hot water extracts of adzuki beans, polyphenols, antioxidant ability

(责任编辑: 刘丽英)