研究论文

DOI：10.11949/0438-1157.20260866

茶皂素纯化过程中大孔树脂吸脱附性能的衰退机理研究

杨子杰[1]，张欣宇[1]，刘静祎[1]，吴世照[1]，李国华[1,2]

（[1]浙江工业大学化学工程学院 浙江杭州 310032；[2]绿色化学合成与转化技术国家重点实验室 浙江杭州 310032）

摘要：大孔树脂是天然产物分离及纯化的关键材料，其吸脱附性能不仅影响天然产物的纯度，而且决定着天然产物分离及纯化经济可行性。本文在剖析茶皂素纯化过程中大孔树脂（HPD-100）的使用和活化次数与茶皂素纯度和回收率关联性的基础上，结合大孔树脂的氮气吸脱附法和压泵法比表面积测试结果，以及红外光谱分析结果，探讨了茶皂素纯化过程中大孔树脂的吸脱附性能衰变机理，结果发现：连续使用在相当程度上会造成大孔树脂大孔的破坏，活化在一定程度上也会损伤其大孔；连续使用在一定程度上会导致大孔树脂介孔的堵塞或损伤，活化能够较好地恢复其介孔；使用和活化导致的表面性质演变是大孔树脂吸脱附性能变化的本质，也是决定纯化过程中茶皂素纯度和回收率的关键因素。依据上述研究结果提出了大孔树脂吸脱附性能衰退的物理及化学双重机理，这为设计高性能和长寿命大孔树脂提供了理论借鉴，也为提升大孔树脂的应用性能及延长其使用寿命指明了方向。

关键词：大孔树脂；吸脱附；性能；衰退；机理

中图分类号：TQ 425　　**文献标志码**：A

文章编号：0438-1157（XXXX）XX-0001-18

Property decay mechanism of the adsorption-desorption property of macroporous resin during purification of tea saponin

YANG Zijie[1], ZHANG Xinyu[1], LIU Jingyi[1], WU Shizhao[1], LI Guohua[1,2]

([1]*College of Chemical Engineering, Zhejiang University of Technology, Hangzhou, 310032, Zhejiang, China*; [2]*State Key Laboratory of Green Chemical Synthesis and Conversion, Hangzhou, 310032, Zhejiang, China*)

Abstract: Macroporous resin is a vital material for the separation and purification of natural products, its performance does not only affect the purity of the natural product, but also determinate the economic feasibility of its separation and purification at industrial scale. In this paper, based on the correlativity between the use and activation times of macroporous resin (HPD-100) and the purity and recover rate of the tea saponin, and combined the results of the specific surface areas measured by nitrogen adsorption-desorption and pressure pump methods, and that of infrared spectroscopy of macroporous resin during the process of the purification of tea saponin, the decay mechanism of the adsorption-desorption property of macroporous resin was investigated, and the results show that continuous use will damage the macropores of the macroporous resin to a considerable extent, and activation will clog or damage the macropore of the macroporous resin to some extent; continuous use will result in clogging or damaging the mesopores of the macroporous resin to some extent, and activation can recover the mesopore of the

收稿日期：2026-06-23　　**修回日期**：2026-08-30

通信作者：李国华(1966—)，男，博士，教授，nanozjut@zjut.edu.cn

第一作者：杨子杰(2001—)，男，硕士研究生，1710296013@qq.com

基金项目：赣州市重点研发计划项目(2025KPCE0004)

引用本文：杨子杰, 张欣宇, 刘静祎, 吴世照, 李国华. 茶皂素纯化过程中大孔树脂吸脱附性能的衰退机理研究[J]. 化工学报, XXXX, XX(XX): 1-18

Citation: YANG Zijie, ZHANG Xinyu, LIU Jingyi, WU Shizhao, LI Guohua. Property decay mechanism of the adsorption-desorption property of macroporous resin during purification of tea saponin[J]. CIESC Journal, XXXX, XX(XX): 1-18

resin well; the evolution of the surface natures induced by the continuous use and activation of the macroporous resin is the essence for the change of the adsorption-desorption ability of the macroporous resin, and it is also the key factor to determinate the purity and recover rate of the tea saponin during its purifying process. Furthermore, one physical and chemical dual mechanism on the decay of the adsorption-desorption property of the macroporous resin is proposed. These set a theoretic foundation to design the macroporous resin with high performance and long lifespan, and explore a direction to improve the performance and lifespan of the macroporous resin.

Keywords: macroporous resin; adsorption-desorption; ability; decay; mechanism

引 言

茶皂素作为一种天然非离子型表面活性剂，不仅具有清洁、发泡和乳化等作用[1-2]，高纯度茶皂素还同时具有抗炎[3]、抑菌[4-5]、抗癌[6]和降血脂[7]等生物活性，并广泛应用于化工和医药等行业，但高纯度茶皂素的工业化生产面临诸多挑战，其中，最具代表性的是：生产过程中的关键材料—大孔树脂吸脱附性能与茶皂素的纯度和回收率，及其规模化生产成本的关联性，这也是高纯度茶皂素产业化的关键技术问题。因此，大孔树脂吸脱附性能的演变及其衰退机理研究成为了茶皂素等天然产物生产领域研究的热点之一。

大孔吸附树脂是一类具有多孔结构和高比表面积的高分子材料，通常由苯乙烯与二乙烯基苯或与丙烯酸类物质聚合而制成[8-9]，具有优秀的吸附性能，广泛应用于黄酮类[10-11]、多酚类[12-15]、皂苷类[16-18]和生物碱类[19]天然产物的分离纯化。在皂苷类天然产物的分离纯化过程中，由于与其它皂苷类物质相比，茶皂苷（茶皂素）具有平面结构且含有性能优越的五环三萜，一方面，致使其易与大孔树脂产生π-π堆积作用[20]；另一方面，茶皂素复杂的糖链及酸性基团增强了其整体分子的疏水性。因此，大孔树脂对茶皂素的吸附选择性强，两者结合相对牢固，有利于茶皂素的高效分离与纯化而在茶皂素分离及纯化过程中倍受关注。何荣荣[21]等使用X-5大孔树脂纯化粗茶皂素，使茶皂素纯度由27.68 %上升至85.40 %，回收率可达77.13 %；陶娟娟[22]等采用预处理上样液等措施以防止杂质堵塞树脂；钟世顺[23]等的测试结果表明，连续52次，D101大孔吸附树脂的比吸附量依然高达到74.5 %；姜浩宇等[24]为延长D101大孔树脂在纯化茶皂素过程中的使用寿命，先将上样液经陶瓷膜预过滤以减少杂质，进一步结合大孔树脂再生等手段取得了良好的效果。基于大孔树脂使用时吸脱附性能和寿命的变化，前人对其衰退机理有了初步的认识：豆振江[25]等人使用大孔树脂对双氧水进行再生，通过表征手段分析无法脱附的杂质，如2-甲基环己基醋酸酯等来选择活化再生方式；刘玉龙[26]等人提出，树脂性能衰退主要是因沉淀物堵塞树脂通道造成功能基团物理失效，以及亲基性杂质元素占据功能基团造成功能基团化学失效。值得注意的是，目前这些研究仍未从大孔树脂的结构和表面性质等方面深层次、综合性地揭示影响大孔树脂吸脱附性能衰退及寿命短的本质。

本文依据茶皂素纯化过程中大孔树脂的使用和活化次数与其吸脱附性能演变的关联性，结合循环使用过程中大孔树脂比表面积、孔结构和表面性质的动态演变对吸脱附性能的影响，揭示了使用和活化导致的表面性质演变是大孔树脂吸脱附性能衰退的本质，也是决定纯化过程中茶皂素纯度和回收率的关键因素，首次提出了大孔树脂吸脱附性能衰退的物理及化学双重机理。这既可为设计高性能和长寿命大孔树脂提供理论支撑，也可为提升大孔树脂应用性能及延长其使用寿命指明方向，更可为提高茶皂素等天然产物的纯度，以及增强生产的经济可行性开拓新路径。

1 材料与方法

1.1 材料

原料：低纯度茶皂素（60 %，市售，陕西昊辰生物科技有限公司）。

吸附材料：HPD-100大孔吸附树脂（无极性，市售，广东英德市东鸿化工有限公司）。

试剂：浓硫酸（98 %）、浓盐酸（38 %）、氢氧化钠（96 %）、α-萘酚、无水乙醇（≥99.7 %）、乙酸酐（≥98.5 %）和丙酮（99.5 %），上述试剂均为分析纯，购于国药集团化学试剂有限公司；茶皂素标准品（95 %，市售，上海麦克林生化科技股份有限公司），香草醛（98 %，市售，杭州吉工生物科技有限公司）。

1.2 实验方法与过程

1.2.1 大孔树脂的预处理与活化

大孔树脂的预处理分五个步骤，每次纯化实验使用的大孔树脂床层体积为8 L。具体处理方法如下：①用5倍左右树脂体积的95 %乙醇浸泡2 h于大口宽敞的容器，不时搅动，使树脂充分溶胀。②将树脂装柱，关闭柱底活塞，加入1/3待加树脂体积的水，再加入树脂。③用4 %~5 %盐酸流经树脂，用量为树脂体积2~3倍，完成后用去离子水洗至流出液pH值为5~6。④用4 %~5 %氢氧化钠溶液流经树脂，完成后用去离子水洗至pH值为7~8。⑤将酸碱处理后的树脂，用95 %乙醇通过树脂层，至流出液加水稀释不变浑浊，醇处理后，将去离子水以6 BV/h~8 BV/h流速通过树脂层，至流出液无醇味即可。

大孔树脂的活化过程与预处理过程的后三步相同，即分别使用4 %~5 %盐酸、4 %~5 %氢氧化钠、95 %乙醇和去离子水对树脂进行洗涤，并达到相应的要求即可。

1.2.2 茶皂素的纯度和回收率

茶皂素的纯化参照Yang[17]等和Guo[27]等报道的步骤进行。在茶皂素纯化过程中，结合具体实验过程中原料的实际情况，采用单因素变量法对工艺参数进行了优化，并获得了茶皂素上样液的浓度，水洗和醇洗除杂的溶剂用量与流速，醇洗产品脱附的溶剂用量与流速，以及溶剂回收的温度和压力等优化工艺参数。纯化实验操作如下：①上样：配置粗茶皂素水溶液，按照一定上样浓度与上样流速上样。②杂质洗脱：依次使用一定体积的去离子水、20 %浓度的乙醇，使用一定的流速进行洗脱来洗去杂质。③产物回收：使用一定体积的80 %浓度的乙醇洗脱，收集洗脱液，使用旋转蒸发仪浓缩（-0.098 MPa，≤40 ℃）并回收溶剂乙醇，浓缩液置于60 ℃烘箱烘干，得到初步纯化茶皂素样品。

活化再生：新树脂在完成预处理及加到层析柱内之后，进行上述纯化实验过程，连续完成五个上样—杂质洗脱—产物回收循环后，才对柱内大孔树脂进行活化（详见1.2.1）；第一次活化完成后连续使用5次，即连续进行五个上样—杂质洗脱—产物回收循环，再进行第二次活化再生；第二次活化完成后连续使用5次，即连续进行五个上样—杂质洗脱—产物回收循环。这便是每个阶段使用5次的实现过程。

1.2.3 茶皂素含量的测定

(1)重量法依据国家标准GB/T 41549[28]，具体步骤如下：首先，酸解处理：准确称取3.000 g茶皂素样品于圆底烧瓶中，依次加入20.0 mL超纯水及25.0 mL 36 %(v/v)盐酸溶液，搅拌均匀后置于油浴装置中，在100 ℃下回流酸解2 h，待冷却至室温后，过滤产物，并用去离子水洗涤滤渣至滤液呈中性（pH 6.5-7.5）；其次，皂苷元质量测定：将上述滤渣连同滤纸在60 ℃下干燥至恒重，以丙酮为萃取剂，在75±5 ℃下连续萃取6 h后收集萃取液，采用旋转蒸法（40 ℃, 0.09 MPa）脱除萃取液中的溶剂，然后将残留物在105 ℃下干燥至恒重，即可获得皂苷元的质量；然后，纯度的计算：

$$w = \frac{(m_3 \quad m_4) \times \frac{1223.54}{602}}{m_5} \times 100\% \qquad (1)$$

式中，w表示纯化后茶皂素的纯度；m_3表示恒重后皂苷元和接受瓶总质量（g）；m_4表示接受瓶接收瓶质量（g）；m_5表示待测样品质量（g）；1223.54为茶皂素理论平均分子量；602为皂苷元理论平均分子量。

干燥标准：两次称量间隔1 h，质量差异＜0.2 %判定为恒重。

回收率的计算：

$$y = \frac{m1 \times w1}{M1 \times w0} \times 100\% \qquad (1)$$

式中，y为纯化实验的茶皂素回收率（%）；m_1为纯化实验得到茶皂素的质量（g）；w_1为对应茶皂素的纯度（%）；M_1为当次纯化实验投料质量（粗茶皂素）（g）；w_0为粗茶皂素的纯度（%）。

(2)分光光度法参照陈莹[29]和张团结[30]报道的方法，依据具体情况有所改进，具体如下：①制备显色试剂：将0.80 g香草醛溶解于无水乙醇中，定容至10 mL，制得8 %(w/v)香草醛-乙醇溶液。②绘制标准曲线：准确称取25.0 mg茶皂素标准品，用80 %乙醇溶解并定容至25 mL，制得1.00 mg/mL母液；取1、2、3、4和5 mL母液至5个10 mL的不同容量瓶中，用80 %乙醇定容，分别得到浓度梯度为0.10、0.20、0.30、0.40和0.50 mg/mL的标准系列溶液；取1.0 mL标准溶液加入1.0 mL香草醛后至于冰水浴中，缓慢加入8.0 mL 77 %(v/v)硫酸，混匀后于60 ℃水浴反应20 min，冰浴冷却10 min，再静置至室温，同时使用80 %乙醇进行相同操作作为空白；用紫外分光光度计于545 nm处测定标准溶液的吸光度（A），建立

A-C线性回归方程;绘制的标准曲线,如图1所示,标准曲线为A=0.77865C+0.01045,其中R^2=0.99997。③测定样品中茶皂素纯度:取1.0 mL试样溶液于比色管中,加入1.0 mL香草醛后置于冰水浴(0-4 ℃)中,再缓慢加入8.0 mL 77 %(v/v)硫酸,混匀后于60 ℃水浴反应20 min,反应结束后,冰浴冷却10 min,再静置至室温,同时使用80 %乙醇进行相同操作作为空白。冷却后立刻用紫外分光光度计于545 nm处测定溶液的吸光度(A)。根据标准曲线计算试样中茶皂素的浓度,后计算出茶皂素的纯度,为:

$$w = \frac{(A \quad 0.01045) \times D}{C0 \times 0.77865} \times 100\% \tag{2}$$

式中,w为茶皂素纯度(%),C_0为配置的待测样品的质量浓度(g/mL),A为分光光度计所测的吸光度,D为测试时待测样品液的稀释倍数。

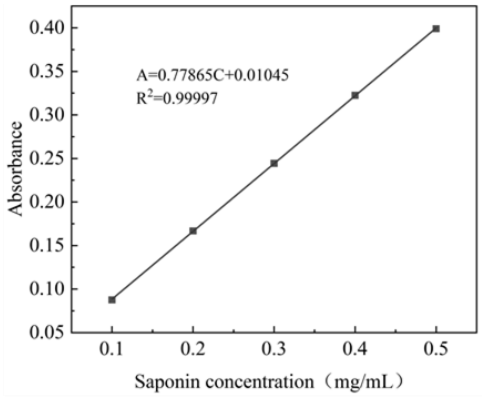


图1　茶皂素的标准曲线

Fig.1　Standard Curve of Tea Saponin

1.2.4　大孔树脂比表面积和孔径测试

(1)氮气吸脱附(BET)采用型号为3Flex防腐型高通量表面特性分析仪(Micromeritics)测试大孔树脂的孔结构和比表面积,测试过程中,大孔树脂先经预处理(置于真空脱气装置中,在100 °C条件下脱气6 h),以去除表面吸附的水分及挥发性杂质;然后以系统自由空间经校准后进行氮气的吸脱附测试,数据经过MicroActive仪器软件分析,比表面积由机器直接计算给出;同时得到以相对压力(Relative Pressure, P)为横坐标,吸附量(Quantity Adsorbed, Q)为纵坐标的氮气吸脱附曲线,然后使用软件中HK(Horvath-Kawazoe)方法可以直接将相对压力换算成以孔径,HK方法可简述为:

$$RT\ln(\frac{P}{P0}) = U0 + Pa \tag{3}$$

其中,T为温度(K),P/P_0为相对压力,U_0为吸附质分子与单侧孔壁之间相互作用的最小势能(吸附势),P_a为另一侧孔壁引入的附加势能,孔径d决定了两侧孔壁的距离,故P_a与孔径直接相关,因此计算出d。将测试得到的吸附量(累计孔容)做微分,得到微分孔容(dv/dw Pore Volume),再以孔径为横坐标,微分孔容为纵坐标得出孔容分布图,最后对该曲线孔径范围做面积计算,即可得出该孔径范围下的孔容。

(2)压汞法(MIP)采用型号为AutoPore V 9620高性能全自动压汞仪(美国Micromeritic)测试经过预处理(方法同BET测试)后的大孔树脂样品的孔结构和比表面积,测试过程中,孔径的测试范围为0.005~800 μm,压力范围:0.1-61000 psia。测试后得到以压力(psia)为横坐标,累积压汞量(Cumulative Intrusion)为纵坐标的压汞曲线,使用Washburn方程:

$$d = \frac{4\gamma\cos\theta}{Pi} \tag{4}$$

式中,d为孔径,γ与θ为汞的表面张力与接触角,一般为γ = 0.48 N/m,θ = 140°,P_i为进汞压力;经过MicroActive软件计算,将压力换算成孔径(Pore size diameter);然后,对纵坐标进行对数微分,得到对数微分压汞量(Log Differential Intrusion),可得出以孔径为横坐标,对数微分压汞量为纵坐标的孔径分布密度函数;最后对范围孔径的函数做面积计算,得到该范围孔径下的孔容。

1.2.5　场发射电子扫描显微镜(SEM)

场发射扫描电子显微镜表征(Scanning Electron Microscope, SEM)采用德国ZEISS公司的Gemini 500型场发射扫描电子显微镜,额定加速电压为5 kV。由于材料的导电性能较差,对实验所用的大孔树脂样品进行喷金(Pt)处理,时间120 s。

1.2.6　傅里叶变换红外光谱(FT-IR)

茶皂素及大孔树脂的表面性质采用傅里叶变换红外光谱在FT-IR光谱仪(Nicolet 6700,美国ThermoNicolet公司)上进行测定表征,表征前先将干燥后的样品与溴化钾晶体混合,混合物经研磨和压片后开始表征,表征过程中的扫描范围为400~4000 cm^{-1}。

2　实验结果与讨论

2.1　大孔树脂的使用和活化次数与茶皂素纯化效果的关联性

图2为大孔树脂使用和活化次数与茶皂素纯度

的关联性。在图2中，大孔树脂每连续使用5次活化1次，预处理后连续使用5次、一次活化后连续使用5次和二次活化后再连续使用5次，共计使用15次过程中茶皂素纯度的变化情况，且纯度值是重量法和分光光度计法测试结果的平均值。

预处理后连续使用5次，茶皂素的纯度分别为是91.9 %、92.4 %、89.9 %、89.5 %和82.2 %。从中可看出：前2次使用，即从第1到第2次使用，茶皂素的纯度由91.9 %上升至92.4 %；后4次使用，即从第2和5次使用，茶皂素的纯度从92.4 %逐步下降至82.2 %。上述结果说明，在茶皂素纯化过程中大孔树脂的吸脱附性能整体保持相对稳定，在第2次使用时开始衰退。

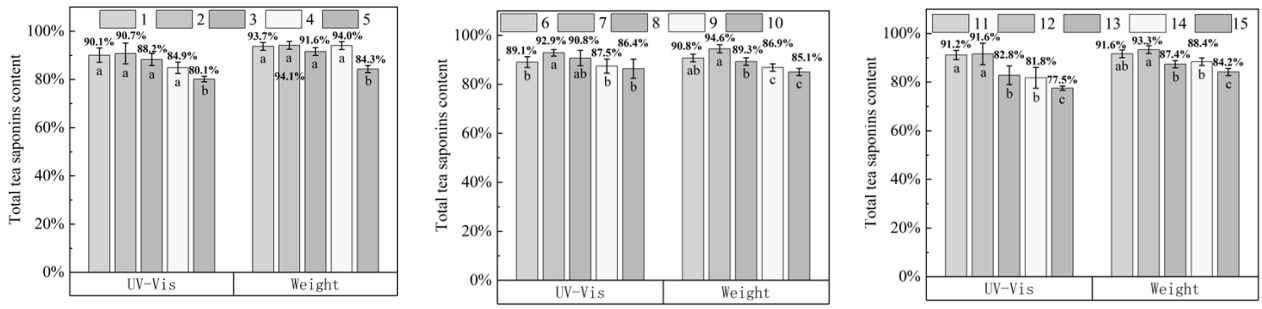


图2 大孔树脂使用和活化次数与茶皂素纯度的关联性

Fig.2 Correlation between the macroporous resin reuse/regeneration cycles and the purity of tea saponin.

注:(a)预处理后连续使用5次 (b) 一次活化后连续使用5次 (c) 二次活化后连续使用5次

一次活化后连续使用5次，茶皂素的纯度分别为是89.9 %、93.7 %、90.1 %、87.2 %和85.8 %。从中可看出：前2次使用，即从第6到第7次使用，茶皂素的纯度由89.9 %上升至93.7 %；后4次使用，即从第7和10次使用，茶皂素的纯度从93.7 %逐步下降至85.8 %。上述结果说明，与未活化大孔树脂的吸脱附性能相比，一次活化后大孔树脂的吸脱附性能不仅保持，且有一定程度的上升；相对于未活化，活化后的大孔树脂的吸脱附性能衰退的趋势相同，但衰退幅度相对较小。这说明活化可在一定程度上恢复大孔树脂的吸脱附性能。

二次活化后再连续使用5次，茶皂素的纯度分别为是91.4 %、92.5 %、85.1 %、85.1 %和80.9 %。从中可看出，前2次使用，即从第11到12次使用，茶皂素的纯度略有升高，从91.4 %到92.5 %；后4次使用，即从第12到15次使用，茶皂素的纯度从92.5 %逐步下降至80.9 %。

分析比较一次活化与二次活化的结果可知，与一次活化后大孔树脂的吸脱附性能相比，二次活化后大孔树脂的吸脱附性能略有降低；相对于一次活化，二次活化的大孔树脂的吸脱附性能衰退的趋势相同，但衰退量幅度相对较大。这反映大孔树脂的孔结构可能受到了一定程度的损坏。

仔细分析大孔树脂的使用和活化次数与茶皂素纯度的关联性（图2）可看到，无论是分光光度法，还是重量法，茶皂素的纯度在每5次使用的前期(前2次)均稳定且略有提升，中后期(后4次)则逐步下降，且下降幅度存在一定差异，并与活化次数有一定的相关性，其中，第2次活化后出现了较大幅度的降低；另一方面，基于预处理后、一次活化和二次活化三个阶段的纯度分析结果，从检测方法的稳定性和灵敏度角度来看，重量法的分析结果均表现更好的稳定性。这说明分光光度法在拥有高灵敏度的同时，稳定性略逊于重量法。进一步计算表明，分光光度法和重量法的茶皂素分析结果的平均偏差均为3.7 %，在误差允许范围内（< 5 %），表明这两种方法在检测茶皂素含量时的误差允许范围内，且测量结果较为一致，虽存在一定的系统性偏差，但可相互印证。相对于重量法而言，分光光度法实验速度快，紫外测试更精密，而重量法需要多次测量质量，不易控制系统误差，故本文采用分光光度法为主要的分析方法，并将其结果应用于后续的回收率计算。

图3为在茶皂素纯化过程中大孔树脂的使用和活化次数对茶皂素回收率的影响。从图3中可以看出，随着大孔树脂使用次数的增加，茶皂素的回收率呈现明显的波动现象；预处理后连续使用5次，即大孔树脂的第1至第5次使用，茶皂素的回收率介于77 %-82 %之间，回收率相对较低，但基本稳定；经一次活化后连续使用5次，即第6至10次使用，茶

皂素的回收率介于82 %–85 %，与未活化的回收率相比更加稳定且所有提升，最高可达85 %；经二次活化后再连续使用5次，即第11至15次使用，茶皂素的回收率介于66 %–84 %之间，与未活化和一次活化相比，回收率明显降低，特别是自第12次使用起，茶皂素的回收率开始逐步下降，第13次使用，回收率明显下降，至第15次使用，回收率降至66 %。这表明大孔树脂对茶皂素的吸脱附性能在二次活化的第12次使用开始明显衰退。

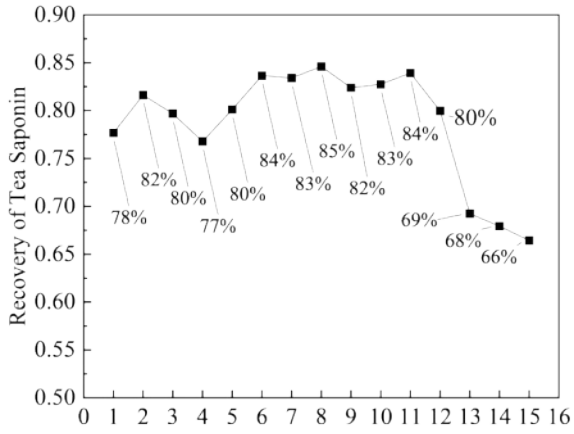


图3　大孔树脂的使用和活化次数对茶皂素回收率的影响

Fig.3　Influence of macroporous resin reuse and regeneration cycles on the recovery rate of tea saponin

综上所述，大孔树脂在连续使用的情况下对茶皂素的吸脱附性能初期下降较慢，但使用次数超过11次后，性能衰退明显；活化可在一定程度上恢复大孔树脂的吸脱附性能，延长其使用寿命，并获得较高的茶皂素回收率，但不能完全恢复其吸脱附性能。

2.2　使用和活化次数与大孔树脂的微孔及介孔孔容的关联性

图4为大孔树脂使用及预处理后的氮气吸脱附曲线。从图4中可以看出，在低压区 ($p/p^0 < 0.1$) 吸脱附曲线是缓慢上升的，表明材料具有一定的微孔结构；在中压区 ($p/p^0 = 0.2\sim0.9$) 吸附曲线届呈缓慢上升趋势，显示了介孔的存在；在高压区 ($p/p^0 > 0.9$) 吸附曲线迅速上升，表现出多层吸附及毛细凝聚现象，通常是大孔或介孔材料的特征。从图5中还可看出，吸附和脱附曲线之间存在明显的滞后回线，这表明大孔树脂内存在一定的介孔结构；各个样品的滞后回线类型类似于H3型滞后回线（IUPAC分类标准），该类型常与片层状、裂隙状孔道结构相关，这说明大孔树脂兼有介孔和大孔材料的特征。

从图4中嵌入的孔径分布图可以看到，大孔树脂的微孔孔径为1.7–2 nm，其介孔的孔径范围包括：2–10 nm、10–30 nm和30–50 nm，各孔径区间的绝对孔容值通过峰面积计算得出，具体结果已在图中注明；上述孔径范围的孔容与大孔树脂使用和活化次数的关联性如图5所示，结合BET分析结果，与大孔树脂的孔容相比，上述孔径范围的孔容变化相对比例如表1所示。

（1）1.7–2 nm孔径范围的孔容变化情况。从图5和表1中可看出，在该孔径范围内，与预处理后的大孔树脂的孔容相比，活化对其孔容的增减在1.0 %范围内；连续使用5次后，预处理后大孔树脂在该孔径范围的孔容略有下降，一次活化使用5次后和二次活化再使用5次后其孔容明显增加，且增加量与活化次数呈正相关。上述结果说明，在茶皂素纯化过程中，与预处理后的大孔树脂相比，活化对1.7–2 nm范围的孔径恢复影响有限；茶皂素的吸脱附作用有利于该孔径范围的孔容恢复，导致该孔径范围的孔隙在整体孔隙中所占比例上升。这反映大孔树脂内存在微孔，吸脱附作用导致1.7–2 nm范围的孔径有所调整。

（2）2–10 nm孔径范围的孔容变化情况。从图5和表1中可看出，在该孔径范围内，与预处理后的大孔树脂的孔容相比，活化导致其孔容的增加在5.0 %以内；未活化使用5次后、一次活化使用5次后和二次活化再使用5次后其孔容明显增加，增加幅度超过10 %，且与活化次数呈正相关。上述结果说明，在茶皂素纯化过程中，与预处理后的大孔树脂相比，活化对大孔树脂2–10 nm范围的孔径有良好的恢复作用；茶皂素的吸脱附作用有利于该孔径范围孔容的扩大；该范围的孔径具有优良的稳定性、可逆性和扩展性。这可能与茶皂素在大孔树脂上的反复吸脱附导致孔结构的调整或部分相对封闭的孔隙得于开放有关。

（3）10–30 nm孔径范围的孔容变化情况。从图5和表1中可看出，在该孔径范围内，与预处理后的大孔树脂的孔容相比，活化使其孔容的增加在4.0 %之内；预处理后使用5次后、一次活化使用5次后和二次活化再使用5次后其孔容有所下降，且下降在6.0 %之内。上述结果说明，在茶皂素纯化过程中，与预处理后的大孔树脂相比，活化对10–30 nm孔径范围的孔容有一定的恢复作用；茶皂素的吸

脱附作用在一定程度上损伤了该孔径范围的孔隙。这反映茶皂素在大孔树脂上的反复吸脱附作用导致部分该孔径范围的孔受到破坏,孔容降低。

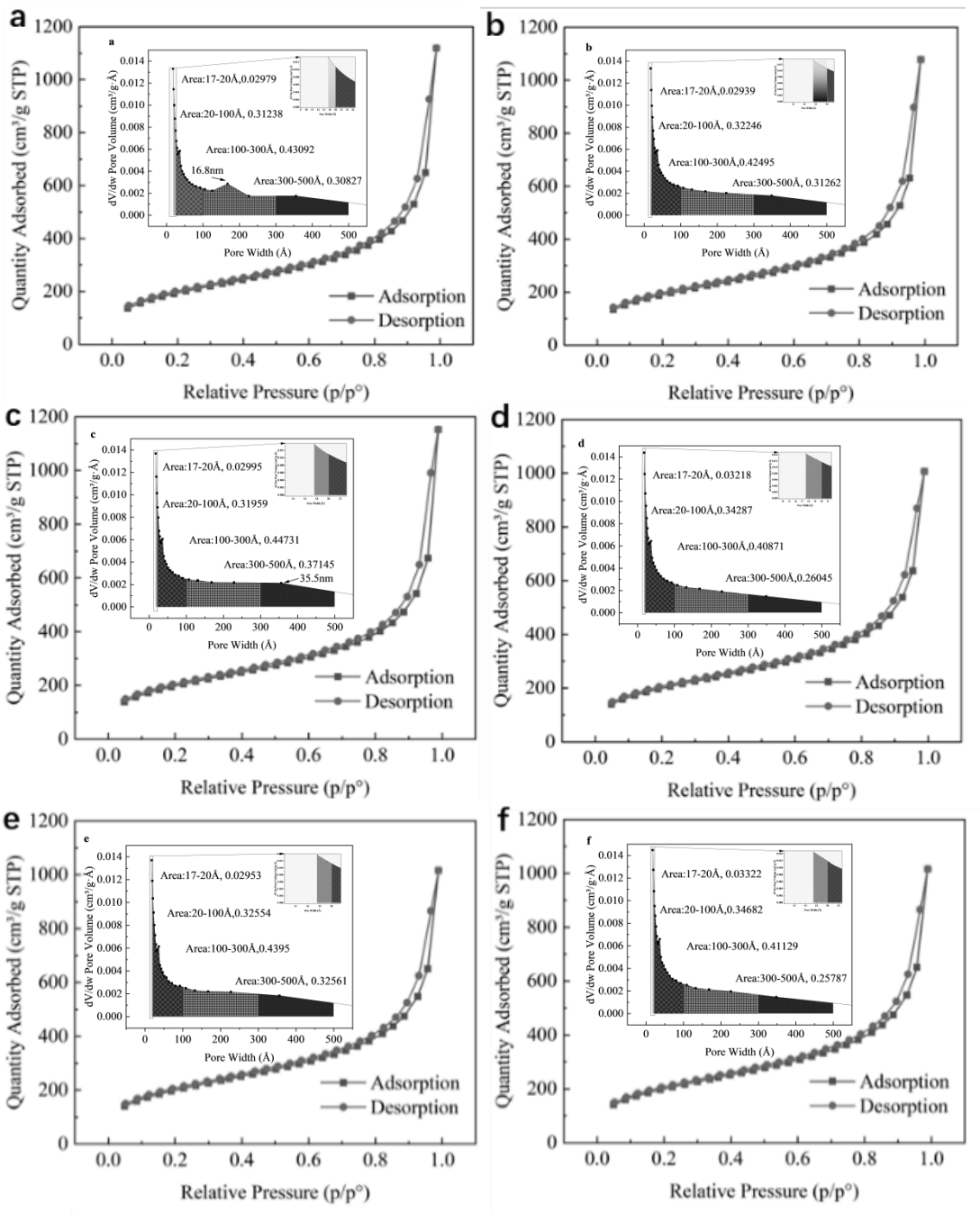


图4 大孔树脂的氮气吸脱附曲线及孔径分布

Fig.4 Nitrogen adsorption-desorption isotherms and pore size distribution of macroporous resin.

注:(a)预处理后;(b)未活化使用5次;(c)一次活化;(d)一次活化后使用5次;(e)二次活化;(f)二次活化后使用5次

(a) Pretreated; (b) Used for 5 times without regeneration; (c) Regenerated firstly; (d) Used 5 for times after first regeneration; (e) Second regeneration; (f) Used for 5 times after second regeneration

(4)30-50 nm孔径范围的孔容变化情况。从图5和表1中可看出,在该孔径范围内,与预处理后的大孔树脂的孔容相比,活化使其孔容的增加显著,特别是一次活化,其孔容增加幅度超过20 %;预处理后使用5次后,其孔容虽有所增加,但一次活化使用5次后和二次活化再使用5次后其孔容明显下

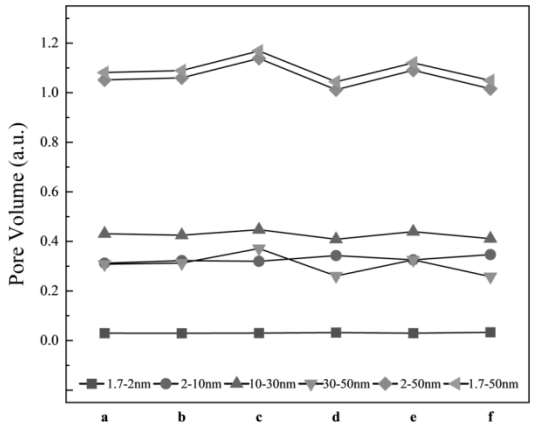


图5　大孔树脂的微孔和介孔孔容变化与使用和活化的关联性

Fig.5　Variation in micropore and mesopore volumes of the macroporous resin

注:(a) 预处理后;(b)未活化使用5次;(c)一次活化;(d)一次活化后使用5次;(e)二次活化;(f)二次活化后使用5次

(a) Pretreated; (b) Used for 5 times without regeneration; (c) Regenerated firstly; (d) Used 5 for times after first regeneration; (e) Second regeneration; (f) Used for 5 times after second regeneration

表1　使用和活化次数对大孔树脂的微孔和介孔孔容的影响(与预处理后的大孔树脂相比)

Table 1　Effect of use and activation times on the micropore and mesopore volumes of macroporous resin (compared with macroporous resin after pretreatment)

大孔树脂	孔容变化情况			
	1.7~2nm	2~10nm	10~30nm	30~50nm
一次活化	0.54 %	2.31 %	3.80 %	20.50 %
二次活化	−0.87 %	4.21 %	1.99 %	5.62 %
预处理后使用5次	−1.34 %	3.23 %	−1.39 %	1.41 %
一次活化后使用5次	8.02 %	9.76 %	−5.15 %	−15.51 %
二次活化后再使用5次	11.51 %	11.03 %	−4.56 %	−16.35 %

降,且下降幅度超过16 %。上述结果说明,在茶皂素纯化过程中,与预处理后的大孔树脂相比,活化对30−50 nm孔径范围的孔容明显的恢复作用;茶皂素的吸脱附作用导致该孔径范围的孔隙损伤。这反映茶皂素在大孔树脂上的反复吸脱附作用导致该孔径范围的相当一部分被破坏,孔容降低。

(5)介孔(2−50 nm)和微−介孔(1.7−50 nm)的变化情况。微孔与介孔在吸附过程中性质相似,此处将其一起讨论。从图5的上部可看到,大孔树脂的介孔(2−50 nm)和微−介孔(1.7−50 nm)的孔容变化趋势基本一致,整体呈明显的波动变化。深入分析可知,活化后,对大孔树脂的孔容有明显的恢复作用;连续使用5次,随着使用次数的增加,大孔树脂的介孔和微−介孔孔容明显下降,这一特征与中介孔(10−30 nm)和大介孔(30−50 nm)的孔容变化特征一致。对比每次纯化后的孔容,发现孔容呈现出递减的趋势,说明,活化无法完全修复孔的损伤,反复吸脱附过程会导致树脂结构的永久性损伤。这充分说明,在茶皂素纯化过程中,大孔树脂的孔容变化主要是由其介孔孔容的变化所决定的。由此可推断,茶皂素纯化过程中,大孔树脂吸脱附性能的变化也主要是由介孔孔容的改变所致,介孔结构的稳定性是其对茶皂素吸脱附性能好坏的关键,也是其纯化茶皂素效果好坏的关键。

2.3　使用和活化次数与大孔树脂的大孔孔容的关联性

图6为大孔树脂使用及活化后的压汞曲线及孔容,图6中横坐标为孔径大小,左纵坐标为累积压汞量,表示所有孔径大于当前横坐标值的孔隙所容纳的汞体积,右纵坐标为压汞量的对数微分,表示在相应孔径的孔容,孔径x所对应的孔容值可以通过对数微分压汞量曲线在右轴上直接读出。从图6中可以看到,大孔树脂的使用及活化次数对其压汞曲线的影响基本相近,在第一个拐点到第二个拐点的区间(约10^5 nm)内,通常对应的是颗粒间空隙的孔容;当曲线进入平缓的平台区间(大约10^3−10^4 nm)时,表明大孔树脂的颗粒在压缩过程中,且汞开始逐渐被压入其毛细孔和微孔中;大孔树脂孔径范围分布非常广,除了微孔和介孔外,还含有几十纳米到几百纳米大孔的孔径,其孔容分布较为均匀,且接近正态分布。

大孔树脂大孔的孔径范围包括:50−100 nm、100−200 nm、200−500 nm和500−1000 nm。不同孔径范围的孔容变化情况如图7所示,结合压汞分析结果,与预处理后大孔树脂的孔容相比,上述孔径范围孔容的变化相对比例如表2所示。

(1)50−100 nm孔径范围的孔容变化情况。从图7和表2中可看出,在该孔径范围内,与预处理后的大孔树脂相比,活化导致其孔容略微下降,且幅度在3 %之内;连续使用,随着使用的增加,其孔容初期和中期下降不明显,后期下降明显;二次活化后连续使用5次,其孔容下降幅度接近20 %。上述结果说明,活化无法完全修复连续使用后的该孔径范围的孔结构,而且活化会对孔容造成一定程度的损伤;茶皂素的吸脱附作用导致该孔径范围的孔隙

明显受到破坏,孔容降低。

(2)100-200 nm孔径范围的孔容变化情况。从图7和表2中可看出,在该孔径范围内,与预处理后的大孔树脂相比,活化导致其孔容略微下降,且幅度在2 %之内;连续使用,随着使用的增加,其孔容下降逐步明显,后期下降最明显;二次活化后连续使用5次,其孔容下降幅度超过25 %。上述结果说明,活化无法完全修复连续使用后的该孔径范围的孔结构,而且活化会对孔容造成一定程度的损伤;茶皂素的吸脱附作用导致该孔径范围的孔隙明显受到破坏,孔容降低。

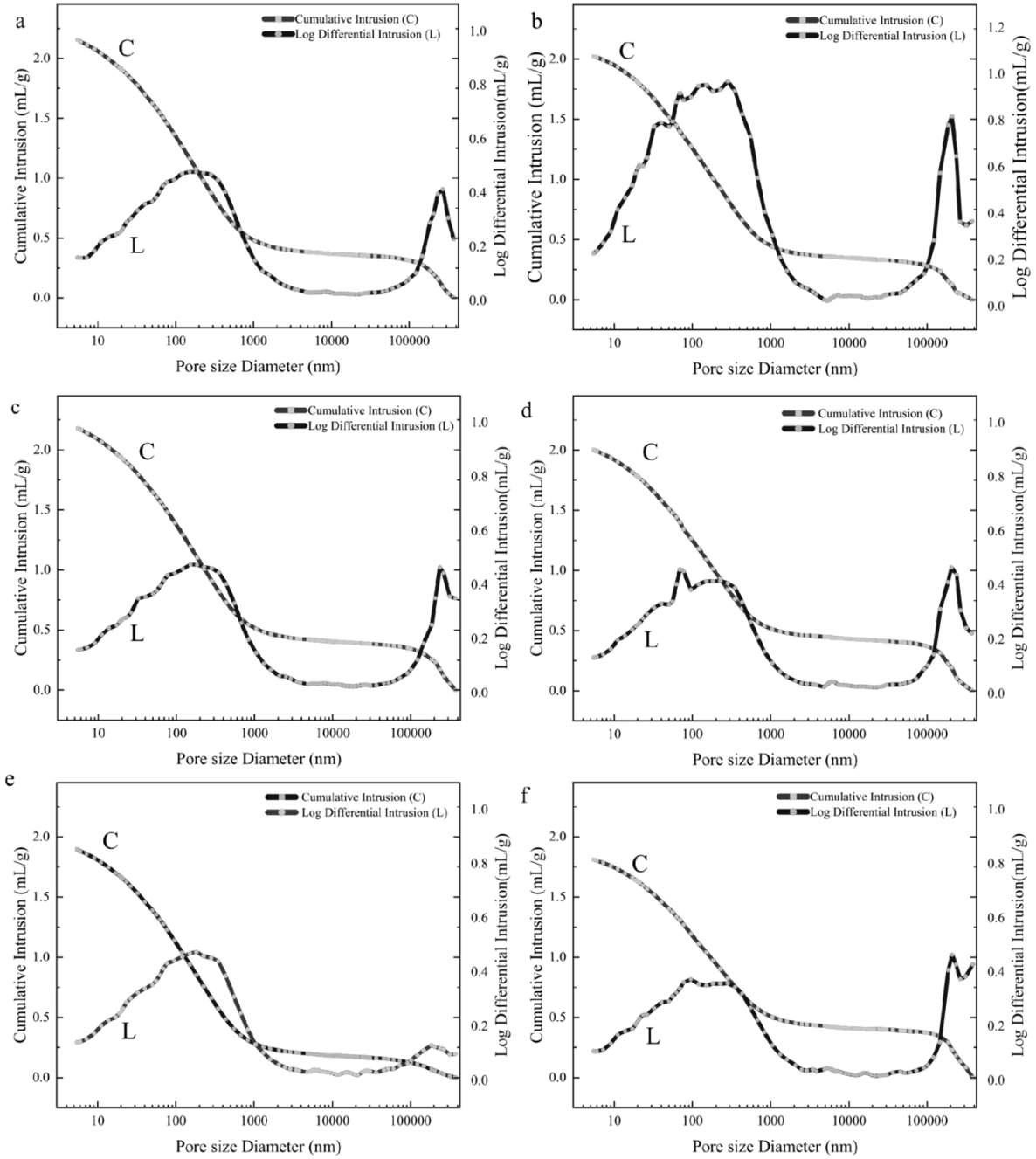


图6 大孔树脂的压汞曲线及全孔范围的孔径分布

Fig.6 Mercury intrusion curves and pore size distribution over the full pore range of macroporous resin.

注:(a) 预处理后;(b)未活化使用5次;(c)一次活化;(d)一次活化后使用5次;(e)二次活化;(f)二次活化后使用5次

(a) Pretreated; (b) Used for 5 times without regeneration; (c) Regenerated firstly; (d) Used 5 for times after first regeneration; (e) Second regeneration; (f) Used for 5 times after second regeneration

（3）200-500 nm孔径范围的孔容变化情况。从图7和表2中可看出，在该孔径范围内，与预处理后的大孔树脂相比，活化导致其孔容略微下降，且幅度在3.2 %之内；连续使用，随着使用的增加，其孔容下降逐步明显，后期下降最明显；二次活化后连续使用5次，其孔容下降幅度接近23 %。上述结果说明，活化无法完全修复连续使用后的该孔径范围的孔结构，；茶皂素的吸脱附作用导致该孔径范围的孔隙明显受到破坏，孔容降低。

（4）500-1000 nm孔径范围的孔容变化情况。从图7和表2中可看出，在该孔径范围内，与预处理后的大孔树脂相比，活化导致其孔容略微下降，幅度接近7 %；连续使用，随着使用的增加，其孔容初期下降不明显，中期下降最明显，后期下降也明显；一次活化后连续使用5次，其孔容下降幅度超过22 %。上述结果说明，活化无法完全修复连续使用后的该孔径范围的孔结构；茶皂素的吸脱附作用导致该孔径范围的孔隙明显受到破坏，孔容降低，导致吸脱附性能变差。

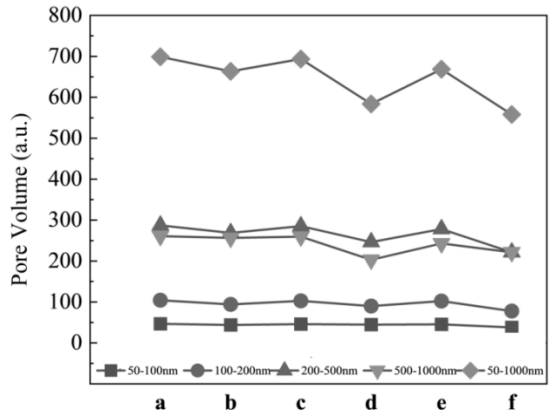


图7 大孔树脂大孔的相对孔容与使用和活化次数的关联性

Fig.7 Variation in relative macropore volume of macroporous resin.

注：(a)预处理后；(b)使用5次；(c)一次活化；(d)一次活化后使用5次；(e)二次活化；(f)二次活化后使用5次

(a) Pretreated; (b) Used for 5 times without regeneration; (c) Regenerated firstly; (d) Used 5 for times after first regeneration; (e) Second regeneration; (f) Used for 5 times after second regeneration

（5）大孔（50-1000 nm）的孔容变化情况。从图7上部可看出，在该孔径范围内，与预处理后的大孔树脂相比，活化导致其孔容略微下降；连续使用，随着使用的增加，其孔容下降更为明显。上述结果说明，连续使用大孔树脂会对其造成相当程度的破坏，活化对其孔容的恢复未其明显作用，对部分孔容具有一定程度的损伤；茶皂素的吸脱附作用导致该孔径范围的孔隙明显受到破坏，孔容降低。由此可推断，茶皂素纯化过程中，大孔树脂吸脱附性能的变化与大孔孔容的改变有关，大孔结构的稳定性也是其吸脱附性能好坏的制约因素之一。

表2 使用和活化次数对大孔树脂大孔孔容的影响（与预处理后的大孔树脂相比）

Table 2 Effect of use and activation times on the macropore volume of macroporous resin (compared with unused macroporous resin after pretreatment)

大孔树脂	孔容的变化情况			
	50~100nm	100~200nm	200~500nm	500~1000nm
一次活化	−1.58 %	−1.40 %	−0.69 %	−0.50 %
二次活化	−2.65 %	−1.86 %	−3.19 %	−6.89 %
预处理后使用5次	−5.79 %	−9.76 %	−6.39 %	−1.65 %
一次活化后使用5次	−4.32 %	−13.73 %	−14.25 %	−22.20 %
二次活化后使用5次	−18.96 %	−25.34 %	−22.96 %	−15.20 %

扫描电子显微镜（SEM）照片可以通过最直观的方式观察到大孔树脂表面。图8从上到下a、b与c依次为预处理后的大孔树脂、预处理后使用五次的大孔树脂与一次活化后使用的大孔树脂的SEM照片，其中a_1、b_1、c_1分别为其表面形貌图，a_2、b_2、c_2为放大的孔隙结构图。从图8中可以看出，对于三个阶段的树脂表面，其形貌无明显差别，均表现出无规律且杂乱无章的表面结构；从更大倍率的图中可以看出其孔隙结构：预处理后的树脂表面更加细腻，具有较多数量的颗粒；使用五次后树脂表面细小颗粒减少，且其边界变得更加圆润；一次活化后的树脂的表面，颗粒数量减少，细小颗粒消失，颗粒表面圆，且滑颗粒间的孔隙变大。SEM所揭示的上述现象与BET及MIP测试的结果基本吻合，这一定程度上说明连续使用大孔树脂会对其造成相当程度的破坏，活化孔容造成一定的损伤。

2.4 使用次数和活化与大孔树脂的比表面积及平均孔径的关联性

表3是依据氮气吸脱附测试（BET）的结果换算的大孔树脂的比表面积与平均孔径。从表3中可以看出，与预处理后的大孔树脂相比，活化对其比表面积的影响有限，一次活化对其平均孔径大小有一定的影响，二次活化对其平均孔径大小没有明显的影响；连续使用5次后，其比表面积大小变化不明显，平均孔径的逐步变小，二次活化后连续使用5

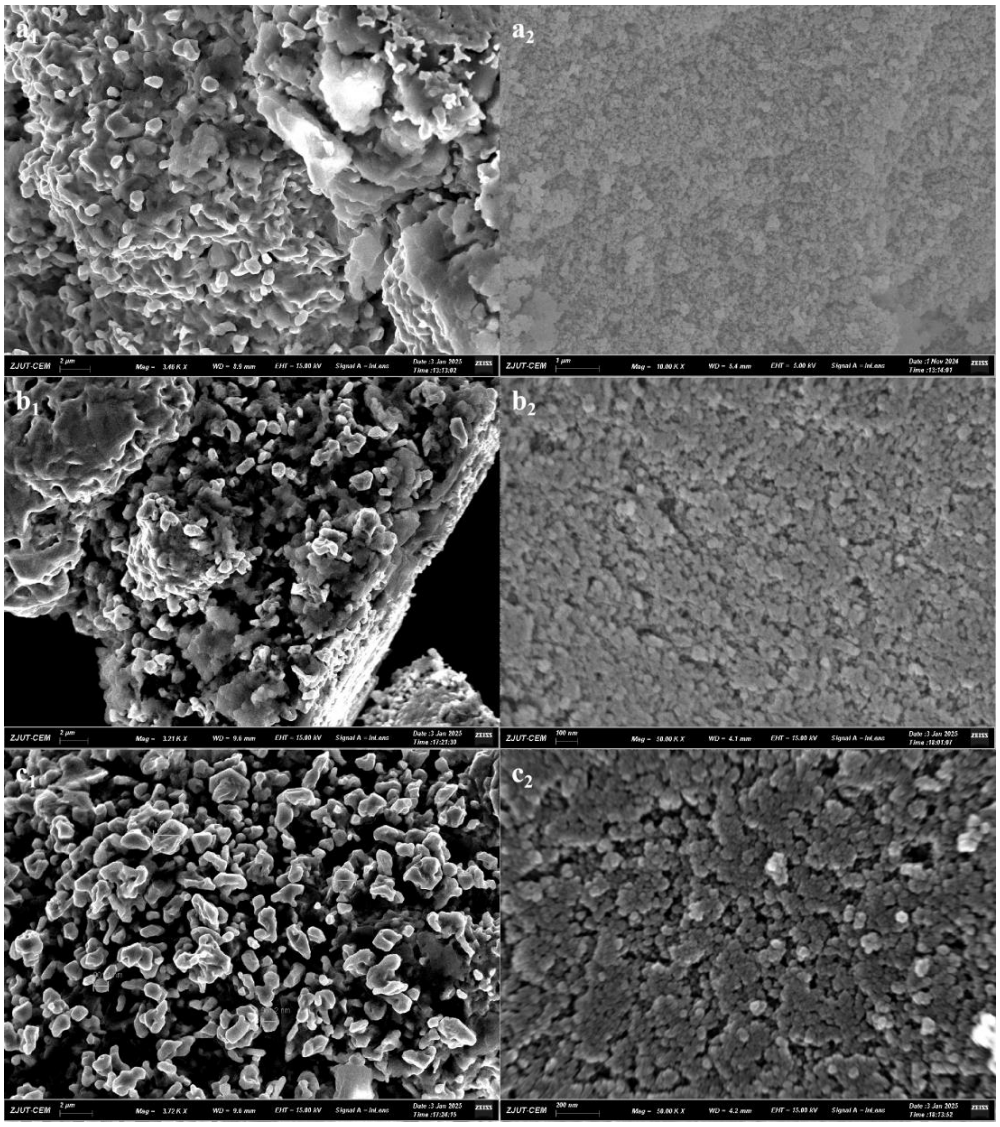


图8 大孔树脂的SEM图片(a:预处理后;b:使用5次后;c一次活化后)

Fig.8 SEM images of macroporous resin (a: pretreated; b: Used for 5 times; c: Regenerated firstly)

次,平均孔径变小至50.0 nm。这说明活化对大孔树脂的比表面积恢复的作用有限,茶皂素的吸脱附作用对其比表面积的影响也有限;活化对大孔树脂的平均孔径有不同程度的影响,茶皂素的吸脱附作用也对其平均孔径有一定程度的影响。这反映,活化和吸脱附作用均会造成其孔结构一定程度的改变。

2.5 使用和活化次数与大孔树脂表面性质的关联性

在茶皂素的纯化过程中,涉及多酚类物质、茶皂素和羧酸类等天然产物的吸脱附作用,这些天然产物在大孔树脂的表面吸附后相对难解析,借助红外光谱分析(FI-IR)结果可判断大孔树脂表面性质及上述天然产物在大孔树脂表面的吸附残留情况,

表3 使用和活化次数对大孔树脂的比表面积和平均孔径的影响

Table 3 Effect of use and activation times on the specific surface area and average pore diameter of the macroporous resin

大孔树脂	BET比表面积(m^2/g)	平均孔径大小(nm)
预处理后	691.91	55.89
一次活化	709.83	60.13
二次活化	711.91	55.10
预处理后使用5次	678.38	54.19
一次活化后使用5次	705.70	53.91
二次活化后使用5次	702.25	50.00

分析结果如图9所示,结合FI-IR分析结果,与预处理后大孔树脂的表面性质相比,大孔树脂在茶皂素

纯化过程中的表面基团如表4所示。

(1)预处理后的大孔树脂的表面性质,FI-IR分析结果如图9a所示。从图9a和表4中可观察到,预处理后的大孔树脂在波数为710cm^{-1}、800cm^{-1}、830cm^{-1}和900cm^{-1}等处出现了不同强度的吸收峰,可归属为芳环C-H键的面外弯曲振动,900cm^{-1}的峰代表在苯环上含有大量含孤立的氢,表明树脂上苯环的链接方式以三取代或者间位取代为主;在波数990cm^{-1}处的吸收峰可归属为烯烃=C-H键的面外弯曲振动;在波数为1460cm^{-1}处的吸收峰可归属于烷基C-H键的弯曲振动;在波数为1490cm^{-1}、1510cm^{-1}和1600cm^{-1}处的吸收峰可归属于芳环骨架的伸缩振动;在波数为2920cm^{-1}和2965cm^{-1}处的吸收峰可归属于烷基C-H键的伸缩振动;在波数为3020cm^{-1}处的吸收峰可归属于芳环=C-H键的伸缩振动。上述结果充分证明了大孔树脂的苯乙烯-二乙烯苯的骨架结构,未见极性基团表明树脂无极性。

(2)与预处理后的大孔树脂相比,连续使用5次后大孔树脂在900cm^{-1}处的峰形曲线平滑,反映苯环上孤立氢的化学环境趋向均一,说明在连续使用5次后树脂被充分活化;其在1450cm^{-1}处的峰形曲线也变平滑,说明多次使用后甲基的化学环境也趋向均一,孔道被打开;在2920 cm^{-1}和2965 cm^{-1}处出现了微弱的2940 cm^{-1}肩峰,二处峰的特征与大孔树脂的骨架特征峰完全一致; 2920cm^{-1}处原先的单峰发生分裂,说明树脂孔道结构被打开,更多的甲基暴露到了树脂表面或是有一定量未能被清除的有机物附着在树脂表面。上述结果说明,在茶皂素纯化过程中大孔树脂使用的初始阶段,茶皂素的吸脱附性能具有良好的可逆性。

(3)与预处理后的大孔树脂相比,经一次活化的大孔树脂在830 cm^{-1}处的峰发生了分裂,说明苯环上的取代结构发生了一定变化;其在1588cm^{-1}处的肩峰信号增强,反映苯环上共轭体系的增加,反映连续使用5次及一次活化很好地增加了树脂的活性;与活化前的树脂相比,其在2920cm^{-1}处的峰与新树脂的单峰结构一样,说明连续使用5次后被吸附的有机物通过活化已被去除;其在羟基的弯曲振动区3325 cm^{-1}和3514cm^{-1}处出现了微弱的峰来源于活化后大孔树脂表面残留的水分,这可能是活化后大孔树脂表面残留的水分所致。

(4)与预处理后的大孔树脂相比,一次活化后使用5次的大孔树脂在波数为559 cm^{-1}、1540cm^{-1}、1682cm^{-1}、3275cm^{-1}和3590cm^{-1}等处出现了吸收峰,其中,在波数为559 cm^{-1}处的吸收峰可归属于C - C=O 键的面内弯曲振动,1540cm^{-1}和1682cm^{-1}两处吸收峰可分别归属于酰胺的N-H 键弯曲振动和羰基的C=O键伸缩振动,3275cm^{-1}和3590cm^{-1}两处吸附峰均归属于羟基弯曲振动。由于只观测到了酰胺的N-H 弯曲振动与羰其的C=O键的伸缩振动,而未观测到C-N键的伸缩振动,且波数1682cm^{-1}处的吸收峰可归属于酰胺中羰基,且应与苯环共轭。与一次再生后的树脂相比,1588cm^{-1}处肩峰信号减弱代表苯环共轭体系的减少,说明有未被洗脱的茶皂素或者类似物质被吸附;2920cm^{-1}处的峰再次发生分裂说明含有甲基的有机物再次附着。上述结果反映,在茶皂素的纯化过程中,大孔树脂表面仅仅存在酰胺的残留;大孔树脂表面羟基的存在增加了其极性。

(5)与预处理后的大孔树脂相比,二次活化的大孔树脂在波数为575 cm^{-1}、626 cm^{-1}、640 cm^{-1}、1100cm^{-1}、1540cm^{-1}、1725cm^{-1}、3322cm^{-1}、3440cm^{-1}和3525cm^{-1}处出现了吸收峰,其中,575 cm^{-1}、626 cm^{-1}和

640 cm^{-1}等处的吸收峰可归属于C - C=O 键的面内弯曲振动,1100 cm^{-1}处的吸收峰可归属于酯基的弯曲振动,1540 cm^{-1}处的吸收峰可归属于酰胺弯曲振动,1725 cm^{-1}可归属于 C=O 键的伸缩振动,3322 cm^{-1}、3440 cm^{-1}和3525 cm^{-1}处的吸收峰右归属于羟基的伸缩振动。此外,1450 cm^{-1}处峰分裂,代表出现了不同环境的甲基或亚甲基,即存在有共轭与非共轭的甲基与亚甲基;2920 cm^{-1}处峰形变宽,且峰形曲线变粗糙;说明此处甲基的构象变无序,出现了多种不同化学状态的甲基,说明在活化之后树脂表面有未被清除的有机物且被酸洗碱洗后结构发生变化或者树脂孔道出现坍塌;羰基伸缩振动峰由二次活化前的1682 cm^{-1}位移至1725 cm^{-1},说明在经过活化之后,酚类物质被氧化导致共轭效应减弱。上述结果说明,二次活化后,大孔树脂的表面有其它天然产物的残留。这可能是其表面有大量的羟基存在,导致其极性增加所致。

(6)与预处理后的大孔树脂相比,二次活化使用5次的大孔树脂在新增了波数为450cm^{-1}、579 cm^{-1}、600 cm^{-1}、1100 cm^{-1}、1747 cm^{-1}、3360 cm^{-1}和3525 cm^{-1})等处的吸收峰,其中,450 cm^{-1}可归属于羟基的伸缩振动,1100 cm^{-1}处的吸收峰可归属于酯基

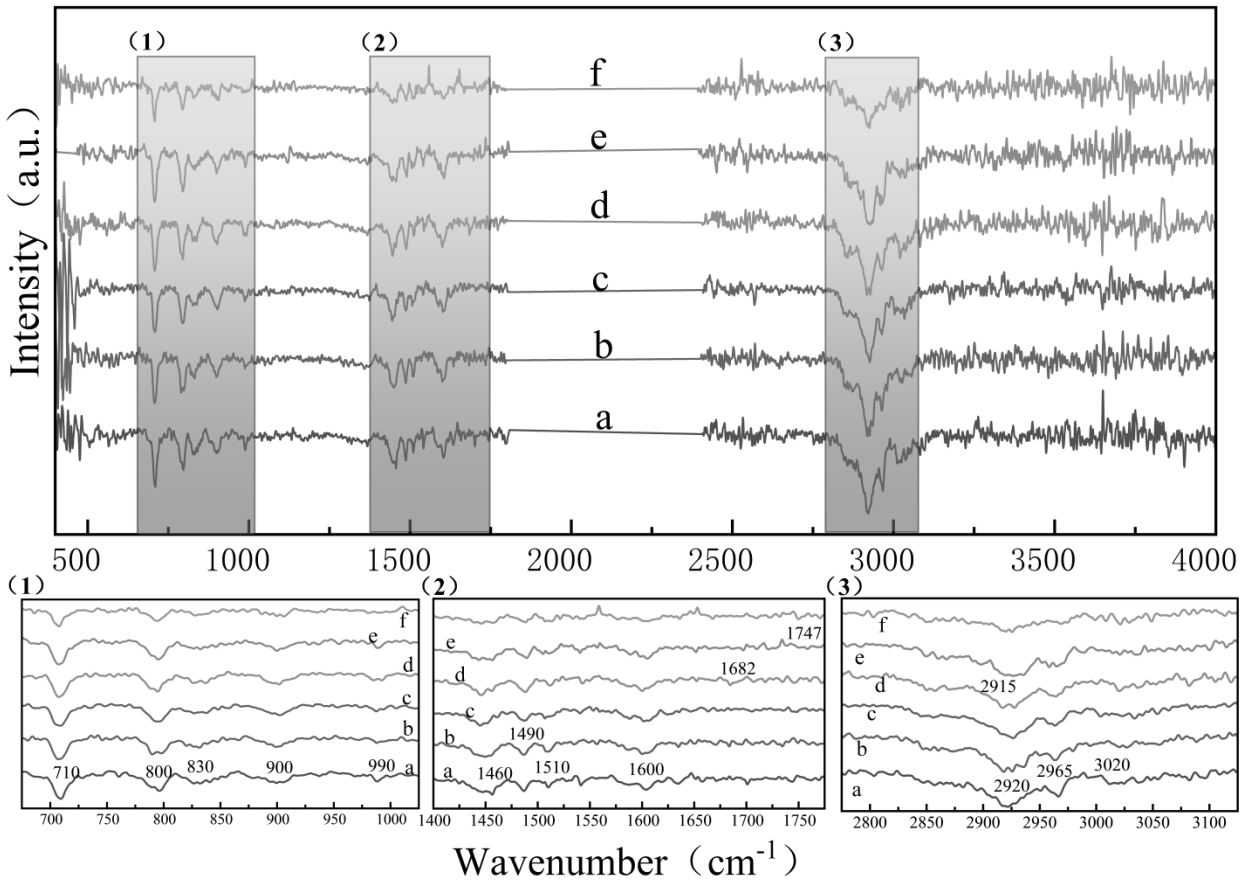


图9 大孔树脂的红外吸收光谱分析结果

Fig.9 FT-IR spectra of the macroporous resin.

注:(a)预处理后;(b)使用5次;(c)一次活化;(d)一次活化后使用5次;(e)二次活化;(f)二次活化后使用5次

(a) Pretreated; (b) Used for 5 times without regeneration; (c) Regenerated firstly; (d) Used 5 for times after first regeneration; (e) Second regeneration; (f) Used for 5 times after second regeneration

表4 大孔树脂的红外光谱分析结果

Table 4 Infrared spectral analysis results of the macroporous resin

官能团	对应振动	大孔树脂					
		预处理后	未活化使用5次	一次活化	一次活化使用5次	二次活化	二次活化使用5次
芳环	C-H面外弯曲振动	505、710、800、830、900	710、797、830、900	710、797、830、900	710、797、830、900	710、800、830、900	710、800、830、900
	骨架伸缩振动	1490、1510、1600	1490、1510、1600	1490、1510、1600	1490、1510、1600	1490、1510、1600	1490、1510、1600
	=C-H伸缩振动	3020	3020	3020	3020	3020	3020、3848
烷基	C-H弯曲振动	1460	1460	1460	1454	1460	1460
	C-H伸缩振动	2920、2965	2920、2940、2965	2920、2965	2920、2965	2920、2965	2920、2965
C=C	=C-H面外弯曲振动	990	990	990	990	990	990
羰基	C=O伸缩振动	–	–	–	1682	1725	1747
	C–C=O面内弯曲振动	–	–	–	559	575、626、640	579、600
酯基	C-O-C伸缩振动	–	–	–	–	1100	1100
酰胺	N-H弯曲振动	–	–	–	1540	1540	–
羟基	O-H面外弯曲振动	–	–	–	–	–	450
	O-H伸缩振动	–	–	3325、3514	3275、3590	3322、3440、3525	3360、3525

的弯曲振动，1747 cm^{-1}可归属于羰基C=O键的伸缩振动，3322 cm^{-1}、3440 cm^{-1}和3525cm^{-1}处的吸收峰右归属于羟基的伸缩振动。此外，710 cm^{-1}、800 cm^{-1}、830 cm^{-1}处苯环特征峰强度明显降低，代表苯环含量减少，树脂上的苯环结构被破坏，900 cm^{-1}处的孤立氢结构特征峰变无序、1600 cm^{-1}处的峰变宽变无序能够佐证这一点；与二次活化后的树脂相比，2920 cm^{-1}处峰变宽且强度也发生明显降低，代表树脂上的甲基变得更加无序，说明孔道结构破碎或大量不同化学性质的有机物被吸附到了树脂表面未能去除；1747 cm^{-1}羰基特征吸收峰再次蓝移也说明共轭结构被破坏与极性官能团的附着。上述结果说明，二次活化连续使用5次后，大孔树脂的表面也有其它天然产物的残留。这可能是其表面有大量的羟基存在，导致其极性增加所致。

分析对比上述FI-IR结果可知，未活化大孔树脂呈现纯净的非极性骨架结构，仅含有芳环与烷基特征峰，未检测到其它极性官能团；未活化使用5次后，其表面基本无残留极性物质，表面性质与未活化的大孔树脂基本一致；一次活化的大孔树脂在3325 cm^{-1}与3514 cm^{-1}处出现O-H伸缩振动峰，表明活化后在大孔树脂表面引入了极性较强的羟基；一次活化后使用5次，其表面残留有含氮及羰基的天然产物，其中，氮元素来自于粗茶皂素中的油茶的植物蛋白质，反映其表面性质开始改变；二次活化的大孔树脂的表面，除了大量的羟基基团外，进一步新增酯基（C-O-C及C=O），说明表面残留有含酰胺的天然产物，反映二次活化发生了酯化或氧化酯化反应，其中，由于粗茶皂素中含有一定量的单宁类物质（鞣花酸、没食子酸等结构），这类富含有机酸的结构可能会与残留在树脂表面的糖类结构或者残留在树脂间的乙醇在活化所使用的酸、碱环境下发生反应，从而生成了酯类结构，在一定程度上改变了大孔树脂的表面性质；二次活化后再使用5次，其表面含有大量的羰基，同时伴有相当量的羟基和一定量的C-O-C基团，反映其表面的残留物以稳定的酯基结构留存。

综上所述，大孔树脂表面由初始的非极性状态，逐步演变为以羟基为主的极性状态，并在活化及天然产物的吸脱附过程中逐步形成含酯基及含氮基团的复杂极性表面；随着活化和使用次数的增加，大孔树脂表面性质由清洁表面逐渐过渡为含氮、羰基和羟基等极性基团的复杂表面，并最终向稳定的酯类残留物转变。这种表面性质的改变是制约大孔树脂吸脱附性能变化，特别是其选择性吸脱附性能变化的关键，也是茶皂素纯化过程中其纯度和回收率的决定因素。

2.6 大孔树脂吸脱附性能变化对茶皂素纯度和回收率的影响

2.6.1 *使用和活化次数对茶皂素纯度和回收率的影响* 表5为大孔树脂的使用和活化次数对茶皂素比表面积、纯度和回收率的影响。从表5中可以看出，在茶皂素纯化过程中，与预处理后的大孔树脂相比，活化可增加大孔树脂的比表面积，

虽然增加量可达20.00 m^2/g，但相对增加幅度在3.0 %之内；未活化前连续使用5次，比表面积有所减小，减小幅度在2.0 %之内。与未活化连续使用5次的大孔树脂相比，一次活化的大孔树脂的茶皂素纯度提高了9.4 %，二次活化的大孔树脂的茶皂素纯度提高了11.2 %，一次活化后使用5次的大孔树脂的茶皂素纯度提高了4.4 %，二次活化后使用5次的大孔树脂的茶皂素纯度则降低了1.6 %。与未活化连续使用5次的大孔树脂相比，一次活化的大孔树脂的茶皂素回收率提高了5.0 %，二次活化的大孔树脂的茶皂素回收率也提高了5.0 %，一次活化后使用5次的大孔树脂的茶皂素回收率提高了3.8 %，二次活化后使用5次的大孔树脂的茶皂素回收率则降低了17.5 %。需要引起注意的是，与一次活化的大孔树脂相比，一次活化后连续使用5次的大孔树脂的比表面积、茶皂素纯度及回收率均呈现不同程度的下降；特别是，与二次活化的大孔树脂相比，二次活化后连续使用5次的大孔树脂的比表面积、茶皂素纯度及回收率的下降幅度更加明显。综上所述，大孔树脂的活化不仅可增加其比表面积，还可提升其在纯化过程中的茶皂素纯度和回收率；在茶皂素纯化过程中，连续使用会导致大孔树脂的比表面积减小，减小的幅度不仅与连续使用次数相关，更与活化次数密切相关。这反映大孔树脂的吸脱附性能具有较好的可恢复性，但使用及活化均在一定程度上导致其孔结构受到破坏，导致孔容降低，吸脱附能力变差。

2.6.2 *孔径变化对茶皂素纯度和回收率的影响* 茶皂素的分子量一般在1200~2000 Da之间，其直径约为15~30Å，所以茶皂素在大孔树脂上的吸脱附作用和在纯化过程中的传质主要依赖于尺寸较大的介孔（2-50 nm）和大孔（>50 nm），其中，介孔是主

表5 大孔树脂的使用和活化次数对茶皂素比表面积、纯度和回收率的影响

Table 5 Effect of macroporous resin reuse and regeneration cycles on the specific surface area, purity, and recovery of tea saponin

大孔树脂	比表面积(m^2/g)	纯度(%)	回收率(%)	比表面积(变化)	纯度(变化)	回收率(变化)
预处理后	691.91	/	/	/	/	/
使用5次	678.38	82.2	80	−13.53(−2.0 %)	/	/
一次活化	709.83	89.9	84	+17.92(+2.6 %)	+7.7(+9.4 %)	+4(+5.0 %)
二次活化	711.91	91.4	84	+20.00(+2.9 %)	+9.2(+11.2 %)	+4(+5.0 %)
一次活化使用5次	705.70	85.8	83	+13.79(+2.0 %)	+3.6(+4.4 %)	+3(+3.8 %)
二次活化使用5次	702.25	80.9	66	+10.34(+1.5 %)	−1.3(−1.6 %)	−14(−17.5 %)

要影响茶皂素在纯化过程中的吸脱附作用,大孔则主要制约茶皂素地纯化过程中的传质效率。因此,在大孔树脂连续使用的纯化过程中,若介孔发生损伤或堵塞,茶皂素的纯度会受到比较大的影响;若孔径在50 nm以上的大孔发生损伤或破坏,会严重影响传质效率,茶皂素的回收率必然下降。

大孔树脂中小于2 nm的微孔孔容在茶皂素纯化过程中总体呈现增加趋势。由于其孔径大小与茶皂素分子的直径大小相当或更小,致使茶皂素难与其产生吸脱附作用,因此,这部分孔容在茶皂素纯化过程中的作用有限,与茶皂素的纯度和回收率的关联性可以忽略。

大孔树脂中2−30 nm孔径范围的介孔孔容在茶皂素纯化过程中的稳定性与可逆性最好。这部分孔容随着大孔树脂使用次数的增加略有降低,但幅度较小,且活化后可很好地恢复。在实际实验结果也很好地支撑上述结论,特别是,与未活化的大孔树脂相比,一次活化后的大孔树脂在茶皂素的纯化过程中获得了更高的茶皂素纯度及回收率。这可能是活化增加了2−30 nm孔径范围的孔容和吸附容量,致使大孔树脂表面的有效吸附位点增多,从而提升了茶皂素纯度、回收率和纯化效果。红外光谱的分析结果从大孔树脂的表面性质方面支持上述观点。活化后大孔树脂表面的极性基团增加,这些极性基团能与茶皂素的糖苷形成氢键,有帮于茶皂素的有效吸脱附,从而使活化后的大孔树脂的吸脱附性能强于未活化的大孔树脂。

大孔树脂中30−50 nm孔径范围的介孔孔容在茶皂素纯化过程中是受损最严重的。与活化后的该孔径范围的孔容相比,一次活化后使用5次其孔容下降大幅超过35 %。活化可很好地恢复该孔径范围的径容,这一方面说明,该孔径范围的孔隙具有很好的稳定性和可逆性;另一方面,茶皂素纯化过程中的吸脱附作用又不可避免地会对其造成一定程度的损伤,而活化不能很好地修复已经损伤的孔容,这致使大孔树脂在二次活化后对茶皂素的吸脱附性能出现明显的衰退。

所有大孔孔容均随着大孔树脂使用和活化次数的增加而下降,其中,以孔径范围在100−200 nm和200−500 nm之间的大孔孔容最为敏感,二次活化后再使用5次,其孔容下降均超过了20 %,这可能是大孔树脂吸脱附性能衰退的主要原因。虽然活化对大孔孔容的恢复有较好效果,但是活化无法完全修复损伤的孔隙,这导致大孔树脂二次活化后茶皂素的纯度开始明显下降,回收率也出现大幅下降,回收率从80 %断崖式下降至69 %。这可能是作为传质通道的大孔树脂的大孔部分坍塌,致使茶皂素分子无法进入大孔树脂内的介孔吸附孔道所致。

3 分析与讨论

茶皂素是一种三萜齐墩果烷型皂苷,结构包含疏水的皂苷元和亲水的糖链、有机酸[4],其中,茶皂素的三萜能与大孔树脂骨架的苯环发生相互作用以及π−π堆积作用[20]。这两种相互作用力是大孔树脂能够吸附茶皂素的关键作用力。此外,氢键和静电作用也有利于茶皂素的吸附。但是由于粗品原料中含有多酚类物质,若大孔树脂表面存在氢键,必然增强其对多酚的吸附能力,从而影响茶皂素的纯度和回收率。因此,在选择大孔树脂时,选择了表面没有氢键作用的无极性大孔树脂,从而在茶皂素纯化过程中能够有效地提升其纯度和回收率。

在茶皂素的纯化过程中,茶皂素的疏水皂苷元能与HPD−100大孔树脂的由苯乙烯、二乙烯基苯所聚合而成的非极性骨架中的苯环结构发生相互作用,在极性水溶液中,疏水部分倾向于结合。同时,由于π−π堆积作用,多酚类物质含有芳香性苯环,

其π–π堆积作用会比无芳香性的茶皂素更强，致使从茶皂素中分离多酚类物质困难。这也使得在茶皂素的纯化过程中多次洗脱后未能很好地去除多酚和羧酸等残留物。这是因为，一方面，多酚类物质的化学结构与茶皂素有许多相似之处，比如，皆含芳环和羟基等基团，它们通过茶皂素与大孔树脂相同的作用力与大孔树脂结合，并与茶皂素竞争大孔树脂的表面活性吸附位点；另一方面，相对茶皂素而言，多酚类物质或分子更小或极性更强，能深入大孔树脂的内部孔道或形成更强的氢键，这必然导致其吸脱附过程更加复杂，也更难有效清除，即使是活化也无法完全去除这些物质[30]。在活化过程中，这些物质同时能与酸、碱和残留于大孔树脂表面的物质发生化学反应，从而改变大孔树脂表面的性质和极性基团，导致表面吸附位点的活性变化。

红外光谱分析结果揭示了大孔树脂表面性质，特别是表面官能团的渐进式演变，据此可分析其对茶皂素吸脱附性能的影响。预处理后的大孔树脂表现出明显的芳环与烷基的特征峰，印证了大孔树脂的苯乙烯–二乙烯基苯聚合物的骨架结构；使用5次后，其表面性质仍保持，这说明茶皂素的吸脱附以可逆的物理作用为主；一次活化后，大孔树脂表面存在大量的羟基，其余结构与预处理后的大孔树脂相比变化不明显，说明一次活化过程没有带来明显损伤；一次活化后使用5次，大孔树脂表面开始出现含氮基团与羰基，这表面其表面已经有了不可逆化学吸附，相应的茶皂素纯度和回收率也较峰值下降；二次活化虽能在一定程度上恢复大孔树脂的初始性质，但其表面酯基的出现反映大孔树脂在茶皂素纯化和活化过程中发生了氧化和酯化作用，致使二次活化后再使用5次，大孔树脂表面被一定数量的稳定的非共轭酯基覆盖，这些基团为先前活化步骤残留下的酯基或者是因树脂表面极性的变化从而被新吸附上来的来自酚或者糖的酯基或者含氧基团，且表面羟基的量进一步增加。

结合BET、MIP与FI–IR结合分析可知，大孔树脂表面活性呈现一种持续累积且不可逆的活性下降，可能与以下几个方面有关：首先，部分多酚类物质通过各种的分子间作用被强吸附于大孔树脂表面，并占据了表面的大量吸附位点；其次，大孔树脂在二次活化后的多次使用过程中，其表面残留不少糖苷类物质，导致大孔树脂表面微孔通道增多或者孔道坍塌，以及糖类等小分子堵塞孔道，从而影响液体在大孔树脂孔道中的传质性能；最后，多酚等杂质在活化过程中与酸反应氧化生成羧酸与酯类，这些氧化产物会残留在大孔树脂表面，从而导致表面吸附位点的活性变化。这可能是大孔树脂在茶皂素纯化过程中吸脱附性能衰退的化学机制。

上述分析表明：一方面，在茶皂素纯化过程中，大孔树脂的活化和茶皂素的吸脱附作用对大孔树脂的孔结构能造成不同程度的堵塞和损伤，活化操作可以在一定程度上修复孔道结构，恢复吸脱附性能，但无法完全修复；另一方面，大孔树脂表面性质的改变导致其与茶皂素之间相互作用显著削弱，对茶皂素的选择性吸脱附作用下降，此时，大孔树脂表面失活的吸附位点增加，以及表面残留酯层在相当程度上阻碍着纯化过程中的传质与扩散。这些因素致使茶皂素的纯度和回收率骤降。这充分说明，大孔树脂吸脱附性能的衰退包括孔结构变化和表面性质改变两个方面，其吸脱附性能衰退机理涉及物理化学双重机制。

4 结 论

（1）在茶皂素的纯化过程中，大孔树脂的使用和活化次数对茶皂素的纯度和回收率有明显的影响，对其自身的吸脱附性能也有影响。在连续使用的情况下，大孔树脂对茶皂素的吸脱附性能初期下降较慢，但超过一定次数后性能明显衰退；活化可在一定程度上可恢复大孔树脂的吸脱附性能，延长其使用寿命，并获得较高的茶皂素回收率，但是纯化过程中反复吸脱附过程对树脂造成的永久性损伤无法完全修复；活化对大孔树脂的介孔具有明显的恢复作用，对大孔不仅没有恢复作用，还有相当程度的损伤；随着使用次数的增加，大孔树脂的介孔和微–介孔孔容明显下降，大孔也明显受到破坏，孔容明显下降。

（2）在茶皂素纯化过程中，随着活化和使用次数的增加，大孔树脂表面性质由清洁表面逐渐过渡为含氮、羰基和羟基等极性基团的复杂表面，并最终向稳定的酯类残留物转变。这种表面性质的演变是制约大孔树脂吸脱附性能衰退的本质，也是决定茶皂素纯度和回收率的关键因素。

（3）大孔树脂吸脱附性能的衰退包括其孔结构变化和表面性质改变的两个方面，即其吸脱附性能衰退机理涉及物理和化学双重机制。物理方面，连

续使用(茶皂素的吸脱附作用)和活化对大孔树脂的孔结构能够造成的堵塞和损伤;化学方面,大孔树脂表面性质的改变导致其与茶皂素之间相互作用显著削弱,表面失活的吸附位点增加,选择性吸脱附作用能力下降,表面残留酯层阻碍着纯化过程中的传质与扩散作用。这两方面的机理致使茶皂素的纯度下降和回收率骤降。

参考文献

[1] Zhu Z B, Wen Y, Yi J H, et al. Comparison of natural and synthetic surfactants at forming and stabilizing nanoemulsions: Tea saponin, Quillaja saponin, and Tween 80[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2019, **536**: 80-87.

[2] Yang Z, Li W Y. Extraction and surface activity of tea saponin from Pu′er tea seeds[J]. IOPConference Series: Earth and Environmental Science, 2020, **585**(1): 012149.

[3] Xiao X M, He L M, Chen Y Y, et al. Anti-inflammatory and antioxidative effects of Camellia oleifera Abel components[J]. Future Medicinal Chemistry,2017, **9**(17): 2069-2079.

[4] 赵亚鑫, 赵楠杉, 梁宗锁, 等. 茶皂素的生物活性及应用[J]. 中国粮油学报, 2024, **39**(7): 225-234.
Zhao Y X, Zhao N S, Liang Z S, et al. Biological activity and application of tea saponin[J]. Journal of the Chinese Cereals and Oils Association, 2024, **39**(7): 225-234.

[5] 孙国志, 梁宗锁, 杨东风, 等. 茶皂素对铜绿假单胞菌的抑菌活性及抑菌机制研究[J]. 中国粮油学报, 2024, **39**(8): 175-183.
Sun G Z, Liang Z S, Yang D F, et al. Study on bacteriostatic activity and mechanism of inhibition of pseudomonas aeruginosa by tea saponin[J]. Journal of the Chinese Cereals and Oils Association, 2024, **39**(8): 175-183.

[6] Li Y, Yan H Q, Zeeshan Ul Haq M, et al. Physiological and transcriptional analysis provides insights into tea saponin biosynthesis and regulation in response to SA in camellia vietnamensis Huang[J]. Horticulturae, 2024, **10**(1): 8.

[7] Yoshikawa M, Sugimoto S, Kato Y, et al. Acylated oleanane-type triterpene saponins with acceleration of gastrointestinal transit and inhibitory effect on pancreatic lipase from flower buds of Chinese tea plant (Camellia sinensis)[J].Chemistry & Biodiversity, 2009, **6**(6): 903-915

[8] 李伯庭, 王湘, 李小进. 大孔吸附树脂在天然产物分离中的应用[J]. 中草药, 1990, **21**(8): 42-44.
Li B T, Wang X, Li X J. Application of macroporous adsorption resin in the separation of natural products[J], Chinese Traditional and Herbal Drugs, 1990, **21**(8): 42-44.

[9] 何炳林, 张全兴, 李效白, 等. 新型大孔吸附剂——H系列吸附树脂的合成和应用[J]. 高等学校化学学报, 1981, **2**(3): 397-399.
He B L, Zhang Q X, Li X B, et al. Synthesis and application of a novel macroporous adsorbent: H-series adsorption resins[J]. Chemical Journal of Chinese Universities, 1981,**2**(3): 397-399.

[10] Shen D B, Labreche F, Wu C E, et al. Ultrasound-assisted adsorption/desorption of jujube peel flavonoids using macroporous resins[J]. Food Chemistry, 2022, **368**: 130800.

[11] Zhou Y F, Chen M X, Huo X Y, et al. Separation of flavonoids and purification of chlorogenic acid from bamboo leaves extraction residues by combination of macroporous resin and high-speed counter-current chromatography[J]. Molecules, 2023, **28**(11): 4443.

[12] Liu Y F, Bai Q Q, Liu Y, et al. Simultaneous purification of tea polyphenols and caffeine from discarded green tea by macroporous adsorption resins[J]. European Food Research and Technology, 2014, **238**(1): 59-69.

[13] Yang L F, Nie W, Cui Y P, et al. Purification with macroporous resin and antioxidant activity of polyphenols from sweet potato leaves[J]. Chemical Papers, 2024, **78**(1): 181-188.

[14] Wang C S, You Y L, Huang W D, et al. Efficient recovery of procyanidins from grape residue by UAE-NADES and macroporous resin[J]. Ultrasonics Sonochemistry, 2025, **119**: 107400.

[15] Musdzalifah M, Fahrurrozi M, Sediawan W B, et al. Separation of proanthocyanidin from red sorghum seed extract using macroporous resin[J]. IOP Conference Series: Earth and Environmental Science, 2022, **963**(1): 012043.

[16] Liu M T, Li Y, Liu X Q. Method for the separation of soybean saponins from soybean meal by a macroporous adsorbent resin: optimization and property characterization[J]. ACS Food Science & Technology, 2023, **3**(10): 1736-1746.

[17] Yang P J, Zhou M D, Zhou C Y, et al. Separation and purification of both tea seed polysaccharide and saponin from camellia cake extract using macroporous resin[J]. Journal of Separation Science, 2015, **38**(4): 656-662.

[18] Mi J N, Zhang M, Ren G X, et al. Enriched separation of protopanaxatriol ginsenosides, malonyl ginsenosides and protopanaxadiol ginsenosides from Panax ginseng using macroporous resins[J]. Journal of Food Engineering, 2012, **113**(4): 577-588.

[19] Sevillano D M, van der Wielen L A M, Hooshyar N, et al. Resin selection for the separation of caffeine from green tea catechins[J]. Food and Bioproducts Processing, 2014, **92**(2): 192-198.

[20] 娄嵩, 刘永峰, 白清清, 等. 大孔吸附树脂的吸附机理[J]. 化学进展, 2012, **24**(8): 1427-1436.
Lou S, Liu Y F, Bai Q Q, et al. Adsorption mechanism of macroporous adsorption resins[J]. Progress in Chemistry, 2012, **24**(8): 1427-1436.

[21] 何荣荣, 陈献翔, 陈海明, 等. 大孔树脂分离纯化茶枯饼中的茶皂素[J]. 食品工业, 2020, **41**(1): 20-23.
He R R, Chen X X, Chen H M, et al.Separation and purification of tea saponin from tea cake by macroporous resin[J]. The Food Industry, 2020, **41**(1): 20-23.

[22] 陶娟娟, 胡佑彪, 王玉, 等. 大孔树脂吸附银杏叶萜类内酯的使用寿命及强化再生的研究[J]. 农产品加工, 2023, (1): 17-19.
Tao J J, Hu Y B, Wang Y, et al. Study on the service life and enhanced regeneration of macroporous resin adsorption of ginkgo biloba terpenoid lactones[J], Agricultural Products Processing, 2023, (1): 17-19.

[23] 钟世顺, 彭拓华, 张少俊, 等. 大孔树脂吸附人参总皂苷的使用寿命及强化再生的研究[J]. 今日药学, 2011, **21**(5): 272-273, 276.
Zhong S S, Peng T H, Zhang S J, et al. Study on work life and intensified regeneration technology for extracting total ginsenosides with macroporous resins[J]. Pharmacy Today, 2011, **21**(5): 272-273, 276.

[24] 姜昊宇. 油茶籽壳中茶皂素的提取纯化及性质初步研究[D]. 上海: 上海师范大学, 2015.
Jiang H Y. Extraction, purification, and preliminary study on the properties of tea saponin from camellia seed shell [D]. Shanghai: Shanghai Normal University, 2015

[25] 豆振江, 杜玮辰, 韩林, 等. 双氧水吸附净化工艺中失活树脂的失活机制及再生方法研究[J]. 南京工业大学学报(自然科学版), 2024, **46**(1): 20-27.
Dou Z J, Du W C, Han L, et al.Study on deactivation mechanism and regeneration method of deactivated resin in hydrogen peroxide adsorption purification process[J]. Journal of Nanjing University of Technology (Natural Science Edition), 2024, **46**(1): 20-27.

[26] 刘玉龙, 胡南, 陈祥标, 等. 强碱性阴离子树脂对铀的循环吸附-淋洗性能及动力学分析[J]. 化工进展, 2023, **42**(10): 5574-5583.
Liu Y L,Hu N, Chen X B, et al.Circulating adsorption-desorption properties and kinetic analysis of uranium by strong basic anion resins[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2023, **42**(10): 5574-5583.

[27] Guo J J, Zhao N S, Zhao Y X, et al. The extraction using deep eutectic solvents and evaluation of tea saponin[J]. Biology, 2024, **13**(6): 438.

[28] GB/T 41549—2022 油茶皂素质量要求[S].GB/T 41549—2022 Quality requirement of camellia saponin[S].

[29] 陈莹, 刘松柏, 何良兴, 等. 油茶籽粕和茶皂素中皂苷的定量检测方法研究[J]. 中国粮油学报, 2012, **27**(2): 105-111.
Chen Y, Liu S B, He L X, et al. Quantitative analysis of saponins in camellia seed cake and tea saponins[J] Journal of the Chinese Cereals and Oils Association, 2012, **27**(2): 105-111.

[30] Zhang P J, Wang L P, Fang S. Modeling of the adsorption/desorption characteristics and properties of anthocyanins from extruded red cabbage juice by macroporous adsorbent resin[J]. International Journal of Food Engineering, 2019, **15**(1/2): 20180239.