

松香基吸附树脂纯化三七总皂苷及吸附机理

黄金福, 姜利娟, 李文, 谢文博, 胡迎丽, 白丽娟, 罗国友, 雷福厚*

(广西民族大学化学化工学院, 林产化学与工程国家民委重点实验室, 广西林产化学与工程重点实验室协同创新中心, 广西南宁 530006)

摘要: 该研究以氢化松香(β -丙烯酰氧乙基)酯、甲基丙烯酸为单体, 二乙烯基苯为交联剂合成了新型松香基吸附树脂(Rosin-Based Adsorption Resin, RBAR), 采用 FT-IR、TGA、粒径分析、SEM 和氮气吸附-脱附等温线对 RBAR 进行了表征, 并研究了 RBAR 对三七总皂苷(*Panax notoginseng* Saponins, PNS)的吸附。结果表明 RBAR 具有良好的热稳定性、均一的颗粒粒径、规整的球形、较高的比表面积($563.37 \text{ m}^2/\text{g}$)和丰富的微/介孔结构。在 PNS 初始质量浓度 6 mg/mL , 温度 328 K , 固液比 0.046 g/mL , 吸附时间 180 min 下, 平衡吸附量 127.97 mg/g , 树脂用 $\phi=70\%$ 乙醇再生, 重复使用 10 次后吸附率为 97% 以上。最佳条件下用 RBAR 对 PNS 初提物纯化, 三七总皂苷质量分数从 46% 提升到 80%, 与商业树脂 D101 相比有更好的解吸和纯化效果。通过吸附动力学、吸附等温线、热力学模型拟合和孔结构分析探讨了吸附机理。吸附动力学符合准一级动力学, 主要由液膜扩散控制传质过程; 吸附等温线符合 Freundlich 模型; 吸附机理为非均质多层物理吸附, 主要由疏水作用、氢键作用和孔隙填充效应共同提供吸附驱动力。为三七总皂苷纯化新技术的开发提供了理论依据。

关键词: 分离纯化; 三七总皂苷; 松香基吸附树脂; 吸附机理

文章编号: 1673-9078(2023)10-201-212

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2023.10.1360

Purification of *Panax notoginseng* Saponins by Rosin-based Adsorption

Resin and the Associated Adsorption Mechanism

HUANG Jinfu, JIANG Lijuan, LI Wen, XIE Wenbo, HU Yingli, BAI Lijuan, LUO Guoyou, LEI Fuhou*

(Key Laboratory of Chemistry and Engineering of Forest Products, State Ethnic Affairs Commission, Guangxi Key Laboratory of Chemistry and Engineering of Forest Products, Guangxi Collaborative Innovation Center for Chemistry and Engineering of Forest Products, College of Chemistry and Chemical Engineering, Guangxi Minzu University, Nanning 530006, China)

Abstract: A new type of rosin-based adsorption resin (RBAR) was synthesized using divinylbenzene as a cross-linker and hydrogenated rosin (β -acryloxyethyl) ester and methacrylic acid as functional monomers. The RBAR was characterized by FT-IR, TGA, particle size analysis, SEM, and N_2 adsorption-desorption isotherm analysis. Moreover, the adsorption of RBAR for *Panax notoginseng* saponins (PNS) was also examined. The results showed that RBAR had good thermal stability, uniform particle size distribution, a regular spherical shape, a relatively high specific surface area ($563.37 \text{ m}^2/\text{g}$), and a highly micro/mesoporous structure. Moreover, RBAR exhibited a high adsorption capacity (127.97 mg/g) for PNS under the following conditions: initial concentration of 6 mg/mL , temperature of 328 K , a solid-liquid ratio of 0.046 g/mL , and adsorption time of 180 min . The resin can be regenerated with 70% ethanol; after being reused ten times, the adsorption rate remained $>97\%$. Under optimal conditions, the PNS mass fraction increased from 46% to 80% following purification by RBAR. Additionally, RBAR exhibited better desorption and purification than commercial resin D101. Through adsorption kinetics, isotherm evaluation,

引文格式:

黄金福, 姜利娟, 李文, 等. 松香基吸附树脂纯化三七总皂苷及吸附机理[J]. 现代食品科技, 2023, 39(10): 201-212

HUANG Jinfu, JIANG Lijuan, LI Wen, et al. Purification of *Panax notoginseng* saponins by rosin-based adsorption resin and the associated adsorption mechanism [J]. Modern Food Science and Technology, 2023, 39(10): 201-212

收稿日期: 2022-10-27

基金项目: 国家自然科学基金项目 (32060325); 广西研究生教育创新计划项目 (YCBZ2022103)

作者简介: 黄金福 (1997-), 男, 硕士研究生, 研究方向: 天然药物分离, E-mail: 1140269061@qq.com

通讯作者: 雷福厚 (1965-), 男, 博士, 教授, 研究方向: 生物基高分子分离天然药物, E-mail: leifuhou@163.com

thermodynamic model fitting, and pore structure characterization, the adsorption mechanism of RBAR for PNS was explored. The mass transfer process was primarily controlled via liquid film diffusion, conforming to the pseudo-first-order kinetics. Furthermore, the adsorption isotherms conformed to the Freundlich isotherm model, and the adsorption mechanism comprised heterogeneous multilayer physical adsorption. More specifically, hydrophobic interactions, hydrogen bonding, and pore filling collectively contribute to the driving force behind the adsorption of PNS. These findings offer a theoretical foundation for developing new PNS purification technologies.

Key words: separation; purification; *Panax notoginseng* saponins; rosin-based adsorption resin; adsorption mechanism

三七[*Panax notoginseng* (Burk.) F. H. Chen]主产于云南、广西等地,药用价值极高,有悠久的药食两用历史,其主要化学成分有皂苷类、黄酮类、氨基酸类、糖类和挥发油类等^[1]。其中皂苷类是三七的主要活性成分,均为达玛型四环三萜类化合物,有多重药理作用(止血活血、对心脑血管系统和中枢神经系统多种积极作用、抗炎作用、抗肿瘤作用、抗衰老和抗氧化作用),有庞大的药物制剂和保健食品的需求^[1-7]。人参皂苷 Rg1、Re、Rb1、Rd 和三七皂苷 R1 约占三七总皂苷(*Panna notoginseng* Saponins, PNS)的 90%^[5,8],作为 PNS 的质量把控指标。

大孔吸附树脂已经成功运用于 PNS 的纯化,具有高效、经济、简便、稳定、绿色安全的优点,易于工业化利用。非极性大孔吸附树脂 D-101 型等最常用于 PNS 分离纯化的研究^[4,9-11]。欧来良等^[12]用 ADS-2 强极性大孔吸附树脂对三七粗提液进行纯化工艺研究,用 50%乙醇溶液洗脱得到人参皂苷 Rg1、Rb1、Re 和三七皂苷 R1 的加和质量分数为 72.59%。郭枫等^[13]用 D-301 离子交换树脂纯化三七粗提液,对 60%乙醇洗脱的皂苷成分运用液质联用技术检测 11 种人参皂苷的质量分数,其中的三七皂苷 R1 和四种人参皂苷 Rg1、Re、Rb1、Rd 质量分数为 60.78%。目前吸附树脂对 PNS 的分离纯化技术研究多限于使用商业化树脂进行工艺优化,新型吸附树脂材料研究较少。药典中明确三七总皂苷的质量分数 75%以上,对三七总皂苷纯化技术提出了新要求。

松香是从松树分泌物中提取的树脂酸,分子式为 $C_{19}H_{29}COOH$ ^[14]。松香分子结构中的菲环结构具有疏水性、刚性和化学稳定性,有助于改善材料性能。由松香改性后合成的松香基高分子材料在天然药物分离纯化中取得了良好的效果^[6,15-22]。松香菲环结构和三七中皂苷的四环三萜结构相似,合成的松香基树脂对 PNS 进行分离具有明显优势^[6]。前期胡迎丽等^[22]合成了带有羧基、酯基和羟基的松香基大孔吸附树脂,证明羧基型树脂和三七皂苷 R1 更能形成较强氢键,但是松香基吸附树脂(Rosin-Based Adsorption Resin, RBAR)的比表面积较小,对 PNS 的吸附量较小。本工作以二乙烯基苯为交联剂,氢化松香(β -丙烯酰氧

乙基)酯和甲基丙烯酸为功能单体制备了较高比表面积的松香基吸附树脂,提高了吸附量,并讨论吸附机理,为松香基材料分离纯化 PNS 提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

氢化松香(β -丙烯酰氧乙基)酯(质量分数 95%),广西鼎弘树脂有限公司;二乙烯基苯(80%异构体)、甲基丙烯酸(分析纯),均购于上海麦克林生化科技有限公司;乙腈(色谱级),美国 Thermo fisher 公司;分析标准品三七皂苷 R1 和人参皂苷 Rg1、Re、Rb1 和 Rd(质量分数>98%)、三七粗提物(PNS 质量分数约 46%),均购于南京源植生物科技有限公司;D101 大孔吸附树脂(16~60 目),购自郑州和成新材料科技有限公司;其他试剂均为国产分析纯。

1.2 仪器与设备

LC-15C 型号高效液相(HPLC)系统、IRTrace-100 型红外光谱仪,日本岛津公司;THZ-82A 型水浴恒温振荡器,常州易晨仪器制造有限公司;TGA 4000 型热重分析仪,美国珀金埃尔默仪器有限公司;Mastersizer 3000 激光衍射粒度分析仪,英国马尔文仪器有限公司;场发射扫描电子显微镜,德国 CarlZeiss 公司;ASAP 2020M 全自动表面积和孔隙率分析仪,美国麦克公司。

1.3 松香基吸附树脂(RBAR)的制备

将 11 g 氢化松香丙烯酸乙二醇酯(HRE),71 g 二乙烯基苯(DVB),18 g 甲基丙烯酸(MAA)的单体、致孔剂(正庚烷:甲苯 1:1,质量比)和适量引发剂(偶氮二异丁腈)混合均匀作为油相。将 0.05 g 分散剂(明胶)和 25 g NaCl 溶解于 500 mL 去离子水加入三颈烧瓶。将油相加入三颈烧瓶,搅拌速度 150 r/min,温度 80 °C 进行悬浮聚合,聚合 4 h 后,升温至 100 °C 聚合 2 h。反应结束后,用筛网收集 855.6~256.7 μm 的白球,经无水乙醇索氏抽提 8 h 两次。将树脂在 $\phi=95\%$ 乙醇溶液中充分浸泡溶胀,经去

离子水与95%乙醇溶液交替浸泡至流出液与水混合不浑浊,再依次用1 mol/L NaOH、1 mol/L HCl溶液和

去离子水浸泡冲洗树脂至中性,抽滤树脂备用。制备过程如图1所示。

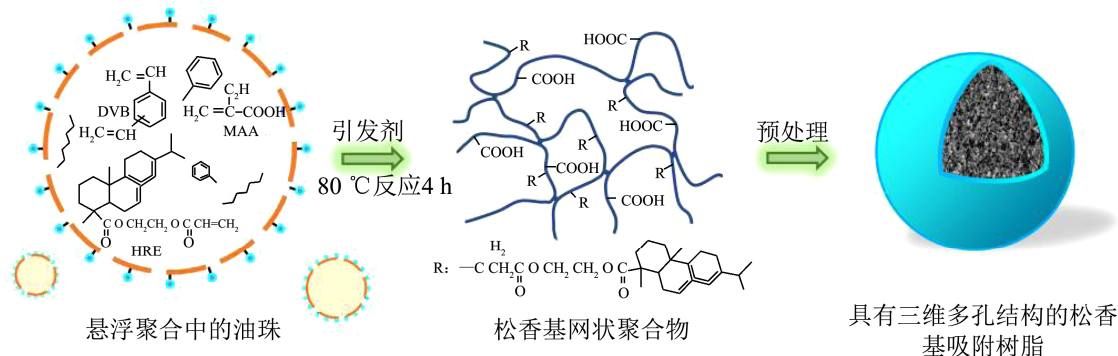


图1 RBAR 的制备示意图

Fig.1 Preparation process of therosin-based adsorption resin (RBAR)

1.4 吸附树脂的表征

样品的红外光谱 (FT-IR) 采用红外光谱仪在范围 400~4 000 cm^{-1} 分析; 热重分析 (TGA) 由热重分析仪在氮气氛围, 升温速率 10 K/min 测定范围 30~800 K 测得; 粒径分布由激光衍射粒度分析仪测定; 表面形貌由扫描电子显微镜 (SEM) 获得; 氮气吸附-脱附等温线由全自动表面积和孔隙率分析仪在 77 K 测得, 分别采用 Brunauer-Emmett-Teller (BET)、Barrett-Joyner-Halenda (BJH) 和 Horvath-Kawazoe (HK) 理论模型分别计算比表面积、介孔和微孔参数。

1.5 吸附实验

1.5.1 PNS 样品的 HPLC 检测

参照《中国药典》2020 版中 HPLC 条件: 用安捷伦 Eclipse Plus C18 色谱柱 (4.6×250 mm, 5 μm); 水 (A) 和乙腈 (B) 为流动相, 梯度洗脱程序: 0~20 min, 20% B; 20~45 min, 20%~46% B; 45~55 min, 46%~55% B; 55~60 min, 55% B; 柱温 30 $^{\circ}\text{C}$, 流速 1.5 mL/min; 检测波长为 203 nm, 进样体积 20 μL 。用 70% 甲醇 (色谱纯) 溶液配制成含三七皂苷 R1 3.65 mg/mL、人参皂苷 Rg1、Re、Rb1 和 Rd 分别为 1.16、3.65、1.03、4.11 和 1.23 mg/mL 的混合标准溶液, 分别以 1、3、5、10、15、20 和 25 μL 进样得到标准曲线。峰面积 (Y) 与质量浓度 (X) 线性关系如下, 三七皂苷 R1, $Y=4\,496\,998.81X-8\,516.90$, $R^2=0.999\,9$; 人参皂苷 Rg1, $Y=4\,633\,476.30X-27\,743.86$, $R^2=0.999\,9$; 人参皂苷 Re, $Y=4\,230\,558.85X+17\,882.62$, $R^2=0.999\,8$; 人参皂苷 Rb1, $Y=3\,264\,540.67X+163\,092.48$, $R^2=0.999\,3$; 人参皂苷 Rd, $Y=4\,111\,393.76X+22\,716.59$, $R^2=0.999\,9$ 。

1.5.2 RBAR 吸附 PNS 影响因素研究

考察温度对吸附能力的影响, 准确称取 2.500 0 g

湿树脂 (含水率 54.3%) 和量取 25 mL 初始质量浓度为 6 mg/mL 的 PNS 粗提物溶液于 50 mL 具塞三角瓶中, 改变温度在 25~65 $^{\circ}\text{C}$ 间, 150 r/min 吸附 4 h; 考察固液比的影响, 改变湿树脂投加量在 1.000 0~4.000 0 g 间; 考察吸附时间的影响, 配制初始质量浓度分别为 5、6 和 7 mg/mL 的 PNS 溶液, 以 20 min 时间间隔取样检测; 考察洗脱剂乙醇体积分数的影响, 在上述条件下吸附后, RBAR 经 25 mL 去离子水震荡清洗三次, 用 25 mL 的 $\phi=30\%\sim 95\%$ 乙醇溶液在 25 $^{\circ}\text{C}$ 下解吸 2 h。解吸液于 80 $^{\circ}\text{C}$ 烘箱 3 h 挥干, 取适量固体产品 70% 甲醇溶解待测。用 HPLC 测定溶液质量浓度, 分别用公式 (1)~(4) 计算吸附量、吸附率、解吸率和质量分数。

$$Q_e = \frac{(C_0 - C_e) V_a}{m} \quad (1)$$

$$A = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100\% \quad (2)$$

$$D = \frac{C_d \times V_d}{Q_e} \quad (3)$$

$$P = \frac{C_p \times V_p}{m_p} \times 100\% \quad (4)$$

式中:

Q_e ——对 PNS 的吸附量, mg/g;

A ——对 PNS 的吸附率, %;

D ——对 PNS 的解吸率, %;

P ——对 PNS 的质量分数, %;

m 和 m_p ——干树脂质量和 PNS 固体质量, g;

V_a 、 V_d 和 V_p ——PNS 吸附溶液、解吸溶液和产品溶液体积, mL;

C_0 、 C_e 、 C_d 和 C_p ——PNS 的初始质量浓度、平衡质量浓度、解吸液质量浓度和 PNS 固体产品溶液质量浓度, 均由 R1、Rg1、Re、Rb1 和 Rd 质量浓度加和得到, mg/mL。

1.5.3 RBAR 再生和与非极性大孔 D101 对比实验

在上述 RBAR 吸附影响因素的优选条件: PNS 初始质量浓度 6 mg/mL, 温度 328 K, 固液比 0.046 g/mL, 吸附时间 180 min 下, 树脂用 70%乙醇再生, 进行连续 10 次静态吸附-再生实验, 将 RBAR 和商业 D101 在相同条件下对 PNS 的吸附、解吸和纯化效果进行对比。

1.5.4 RBAR 吸附 PNS 的动力学模型拟合

采用准一级动力学公式 (5) 和准二级动力学公式 (6) 非线性拟合动力学曲线, 更进一步用 Weber-Mirror 颗粒内扩散 (7)、Boyd 的液膜扩散模型和颗粒内扩散模型线性拟合来说明传质过程。采用式子 (8) 计算初始吸附因子 R_i , 描述吸附剂初始快速吸附的能力。

$$Q_t = Q_e (1 - e^{(-K_1 t)}) \quad (5)$$

$$Q_t = \frac{Q_e^2 K_2 t}{1 + Q_e K_2 t} \quad (6)$$

$$Q_t = k_i t^{0.5} + C_i \quad (7)$$

$$R_i = 1 - \left(\frac{C_i}{Q_e} \right) \quad (8)$$

式中:

Q_t ——RBAR 在时间 t (min) 的吸附量, mg/g;

Q_e ——RBAR 在时间 t (min) 的平衡吸附量, mg/g;

K_1 ——是准一级模型吸附速率常数, 1/min;

K_2 ——是准二级模型吸附速率常数, g/(mg·min);

k_i ——是 i 阶段的颗粒内部扩散速率常数, mg/(g·min^{0.5});

C_i ——是 i 阶段的颗粒内部扩散速率截距;

C_i ——边界层厚度。

为了进一步确定传质过程的控制阶段, 常采用 Body 液膜扩散和内扩散方程线性拟合。Boyd 液膜扩散方程可以写成式子 (9) [15,23,24], Reichenberg (1953) 将 Boyd 内扩散方程写成式子 (10) 和 (11) [25,26]。

$$-\ln \left(1 - \frac{Q_t}{Q_e} \right) = R t + b_1 \quad (9)$$

$$B t = -0.4977 - \ln(1 - F(t)), F(t) > 0.85 \quad (10)$$

$$B t = \left(\sqrt{\pi} - \sqrt{\pi - \frac{\pi^2 F(t)}{3}} \right), F(t) \leq 0.85 \quad (11)$$

$$B = \frac{\pi^2 \times D_i}{r^2} \quad (12)$$

式中:

R ——液膜扩散常数, 1/min;

$F(t)$ ——时间 t 的吸附比例 (Q_t/Q_e), 将 $B t$ 对 t 做线性拟合

得到斜率 B , 结合树脂颗粒半径 r (0.0252 cm) 由公式 12 可以得到有效扩散系数 D_i (cm²/min);

b_1 和 b_2 ——为 Body 液膜扩散和内扩散拟合直线截距。

1.5.5 RBAR 吸附 PNS 的吸附等温线研究

配制不同初始质量浓度的 PNS 提取液, 称取 0.5 g 湿树脂和 25 mL 溶液于 50 mL 具塞三角瓶中, 保持 55 °C 水浴震荡, 吸附 48 h。采用 Freundlich 模型 (13) 和 Langmuir 模型 (14) 对吸附等温线进行拟合。

$$Q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (13)$$

$$Q_e = \frac{Q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (14)$$

式中:

Q_e ——平衡吸附量, mg/g;

C_e ——平衡质量浓度, mg/L;

K_F ——Freundlich 常数, L^{1/n}·mg^{1-1/n}/g;

n ——评估吸附作用力参数;

Q_m ——理论最大吸附量, mg/g;

K_L ——Langmuir 常数, L/mg。

1.5.6 RBAR 吸附 PNS 的热力学研究

初始质量浓度 6 mg/mL 的 PNS 溶液 20 mL, 加入 0.5 g 湿树脂, 于 25~55 °C 下吸附 48 h。常采用将 Van't Hoff 方程 (15) 代入 Gibbs-Helmholtz 方程 (16) 和得到式子 (17), 用式子 (17) 的 $\ln K_d^\theta$ 对 $1/T$ 进行线性拟合的方法, 计算热力学参数吉布斯自由能 (ΔG^θ , kJ/mol)、焓变 (ΔH^θ , kJ/mol) 和熵变 (ΔS^θ , J/(mol·K))。

$$\Delta G^\theta = -RT \ln K_d^\theta \quad (15)$$

$$\Delta G^\theta = \Delta H^\theta - T \Delta S^\theta \quad (16)$$

$$\ln K_d^\theta = \frac{-\Delta H^\theta}{RT} + \frac{\Delta S^\theta}{R} \quad (17)$$

$$K_d = \frac{Q_e}{C_e} \quad (18)$$

K_d (L/kg) 为吸附分配系数, 可通过公式 (19) 转化为无量纲的标准吸附平衡常数 K_d^θ [27]

$$K_d^\theta = K_d \frac{C^\theta}{Q^\theta} \quad (19)$$

式中:

ΔG^θ ——吉布斯自由能, kJ/mol;

ΔH^θ ——焓变, kJ/mol;

ΔS^θ ——熵变, J/(mol·K);

T ——溶液温度, K;

R ——理想气体常数, 8.314 J/(mol·K);

$C^\theta=1$ mol/L, $Q^\theta=1$ mol/kg。

1.5.7 数据处理

吸附实验均平行重复三次, 数据表示为平均值 $\pm$ 标准差, 用 Excel 2019 和 Origin 2019 进行数据整理、统计学分析、模型拟合及作图。

2 结果与讨论

2.1 RBAR 的表征

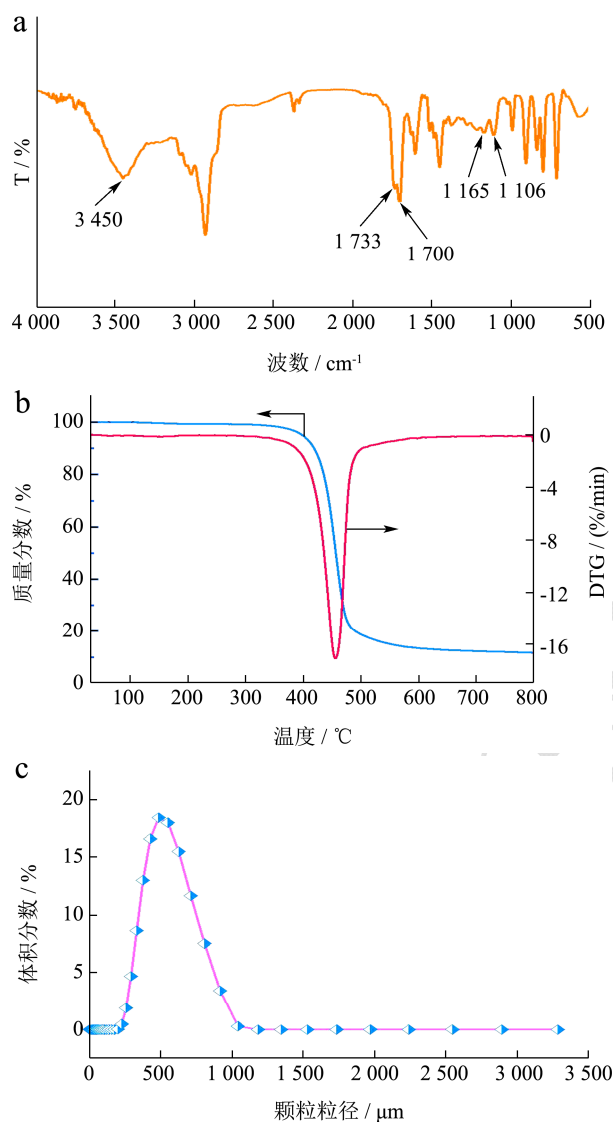


图2 (a) rbar 的红外光谱图, (b) 热失重和热失重速率曲线, (c) 粒径分布

Fig.2 (a) FT-IR spectra, (b) TGA and DTG curves, (c) partical size distribution of RBAR

由图 2a 红外光谱图中可见, $2\ 930\text{ cm}^{-1}$ 附近是 $-\text{CH}_2$ 和 $-\text{CH}_3$ 伸缩振动吸收峰。在 $1\ 733\text{ cm}^{-1}$ 和 $1\ 703\text{ cm}^{-1}$ 分别对应酯基和羧基中的 $\text{C}=\text{O}$ 伸缩振动吸收峰, $3\ 450\text{ cm}^{-1}$ 较宽的吸收峰是羧基中 $-\text{OH}$ 峰伸缩振动吸收峰, $1\ 603$ 、 $1\ 510\text{ cm}^{-1}$ 和 $1\ 450\text{ cm}^{-1}$ 对应苯环的伸缩振动吸收峰, $1\ 165\text{ cm}^{-1}$ 和 $1\ 106\text{ cm}^{-1}$ 为 $\text{C}-\text{O}$ 伸缩

振动吸收峰, 说明 RBAR 制备成功^[28]。

热稳定性是高分子稳定性的重要指标, 由图 2b 热失重和失重速率曲线结果知, RBAR 表现为一步降解, 其外延起始分解温度约为 $427\text{ }^{\circ}\text{C}$, 外延分解终止温度约为 $480\text{ }^{\circ}\text{C}$, 最大分解温度约在 $456\text{ }^{\circ}\text{C}$, RBAR 有良好的耐热性能, 因为氢化松香的类菲环结构增加分子链的空间位阻和限制分子链的运动, 能改善聚合物的热稳定性^[29-31]。

由图 2c 粒径分析所示, RBAR 的粒径都主要分布在 $916.10\sim 255.58\text{ }\mu\text{m}$, RBAR 平均粒径为 $503\text{ }\mu\text{m}$, 体积分布曲线峰型良好, 说明 RBAR 颗粒分布均一集中。

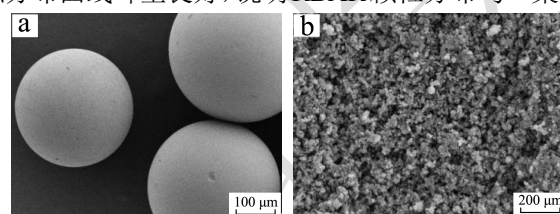


图3 RBAR 的扫描电镜图

Fig.3 SEM images of RBAR

注: (a) 外形貌, (b) 内部结构。

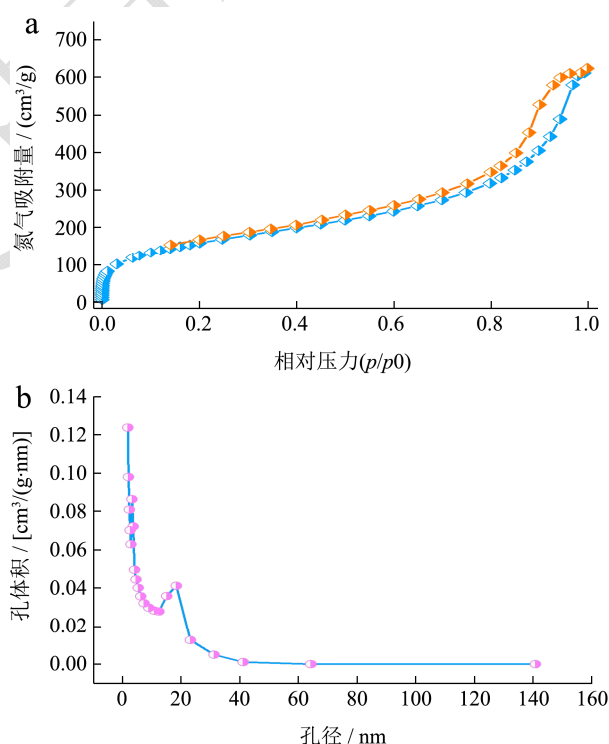


图4 (a) 氮气吸附-脱附等温线, (b) BJH 孔径分布

Fig.4 (a) N_2 adsorption-desorption isotherms and (b) BJH pore size distributions of RBAR

通过 SEM 照片可以直接观察吸附剂材料的表面形态和内部孔结构。图 3a 可见 RBAR 树脂呈规整的圆球形貌, 由于油相中甲基丙烯酸降低了油水界面张力, 悬浮聚合过程中油珠成型稳定^[28]。RBAR 内部结构由图 3b 可见, 其内部结构是分级连通的“永久”孔隙

和粗糙的内表面。

由图 4a 所示 RBAR 的氮气吸附-脱附等温线属于 IV 型, 其氮气吸附量在 P/P_0 接近 0 和大于 0.8 时快速增加, 有明显的 H1 型滞回环, 表明有大量的微孔和介孔^[32,33]; 由 BJH 孔径分布图 4b 和孔隙结构表征知, RBAR 的 BET 比表面积 $563.37 \text{ m}^2/\text{g}$, 孔体积 $0.95 \text{ cm}^3/\text{g}$ 远高于先前报道的松香基吸附树脂^[15,22]。其多级孔隙结构主要分布在 2~40 nm, 能提供吸附位点和扩散通道给分子较大的皂苷。

2.2 RBAR 吸附 PNS 影响因素

2.2.1 吸附温度的影响

温度能影响吸附质分子的移动^[34]。图 5 中所示在 298 K 到 328 K 间, 随着温度的提高, PNS 的吸附率明显从 88.28% 提高到 99.57%, 表明 RBAR 对 PNS 的吸附是吸热过程, 且 RBAR 对 PNS 吸附作用力强, 从而在皂苷成分浓度较低时, 达到高吸附率。328 K 以后, 吸附量趋于平稳, 因此选取 328 K 温度继续优化研究。

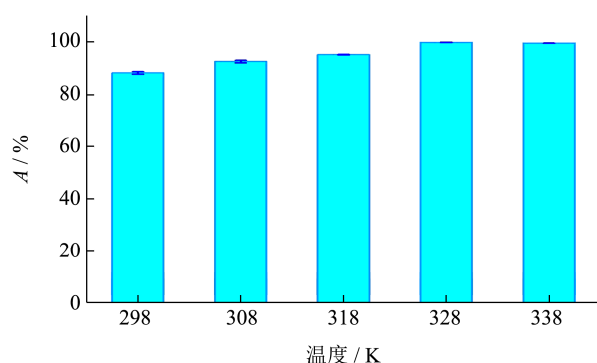


图 5 温度的影响

Fig.5 Influence of temperature

2.2.2 固液比的影响

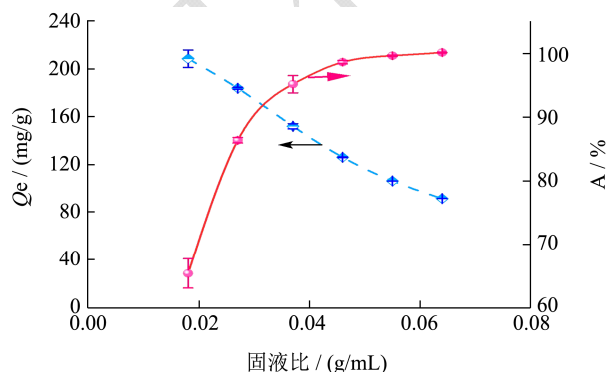


图 6 固液比的影响

Fig.6 Influence of adsorbent dosage

吸附剂的固液比 (干树脂质量/药液体积, g/mL) 能反映吸附剂的吸附效能, 并且适宜的固液比能提高吸附剂效能和减少药液的浪费。图 6 中当固液比从

0.018 g/mL 增加到 0.064 g/mL 时, 溶液中 PNS 的吸附率先快速增长后趋于平缓, RBAR 的吸附量从 209.01 mg/g 持续降低到 91.57 mg/g 。固液比达到 0.046 g/mL 后, 对 PNS 吸附率基本稳定, 而 RBAR 的吸附量继续下降, 这是因为吸附剂用量过多, 溶液中残留的 PNS 浓度较低, 所以最佳固液比选择 0.046 g/mL 。

2.2.3 吸附时间的影响

由图 7 可见, 在吸附时间前 100 min, RBAR 对 PNS 的吸附量快速提升, 此后吸附速度减缓, 180 min 后基本保持不变。随着吸附初始质量浓度从 5 mg/mL 增加到 7 mg/mL , RBAR 吸附 PNS 的吸附量在 180 min 内从 108.93 mg/g 提高到 147.11 mg/g , 但是对溶液中 PNS 的吸附率从 97.50% 下降到 95.12%。虽然较高的吸附质浓度有助于物质传递到吸附剂表面, 但随着吸附活性位点的占据比例增大, 平衡时间变长, 导致 180 min 时 PNS 的吸附率下降^[34]。PNS 的初始质量浓度在 6 mg/mL 、吸附时间 180 min 时, RBAR 的吸附量较高, 吸附率略微下降。为了高效利用 RBAR, 在 6 mg/mL 初始质量浓度下, 选择最佳吸附时间为 180 min。

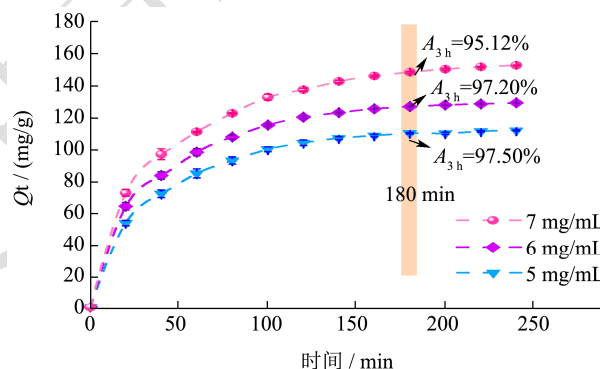


图 7 吸附时间对 RBAR 吸附性能的影响

Fig.7 Influence of contact time

注: A_{3h} 为吸附时间 180 min 时, RBAR 对 PNS 的吸附率。

2.2.4 解吸剂乙醇体积分数的影响

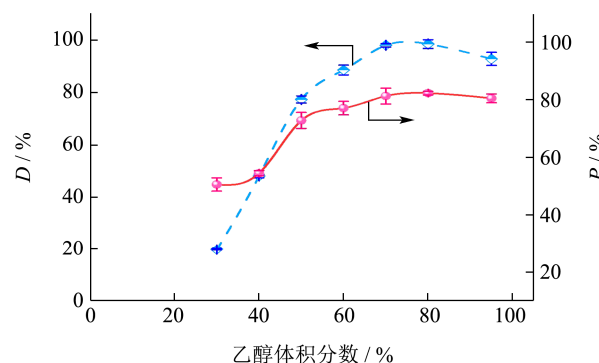


图 8 乙醇体积分数的影响

Fig.8 Influence of ethanol concentration

解吸剂的选择对目标物质的回收和质量分数有重要影响。用不同体积分数的乙醇溶液作解吸剂见图 8

中,当乙醇体积分数从30%增加到70%,PNS的解吸率从19.70%快速增加到97.76%和质量分数趋于稳定在80%以上;而在乙醇体积分数95%时,PNS的解吸率下降。这是因为解吸剂中乙醇分数的提高,一方面RBAR溶胀增强和舒张的孔结构对PNS的结合减弱,解吸作用随着解吸剂的疏水性增加而加强;另一方面乙醇体积分数70%~80%一般较适合PNS的溶解和提取。所以选择体积分数70%的乙醇溶液作为回收PNS的解吸剂。

2.3 RBAR的再生性能、与D101纯化比对和

HPLC谱图分析

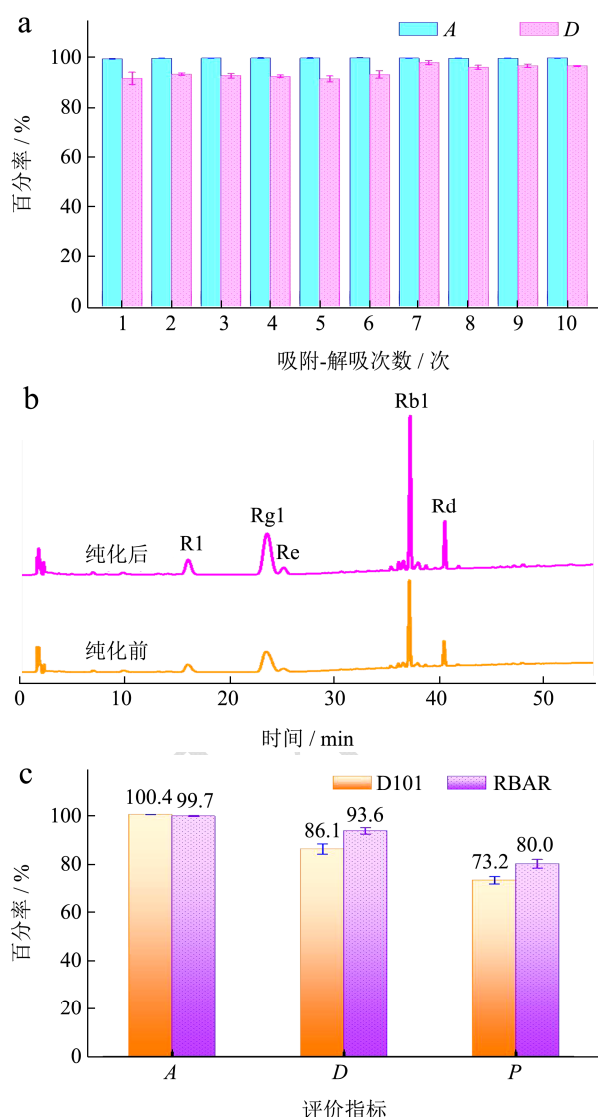


图9 (a) RBAR的再生性能, (b) PNS纯化前后的HPLC色谱图, (c) RBAR与D101型吸附树脂纯化效果比对

Fig.9 (a) Reusability of RBAR, (b) HPLC chromatograms of PNS before and after purification and (c) purification effect of RBAR compared to D101

在上述优化条件下,用RBAR对PNS提取液进行10次吸附-再生实验,体积分数70%乙醇溶液既是RBAR的解吸剂也是再生剂。由图9a所示,10次循环中一直保持较高的吸附率(97%以上)和解吸率(90%以上),说明RBAR对PNS纯化重复使用性好。

用RBAR对PNS粗提物按照优化条件进行纯化,三七总皂苷质量分数约从46%提升到80%,主要皂苷成分出峰时间一致。纯化前后HPLC色谱图见图9b,三七皂苷R1、人参皂苷Rg1、Re、Rb1和Rd的质量分数分别为纯化前4.74%、16.44%、2.16%、17.67%和4.89%;纯化后分别提升到8.28%、28.61%、3.66%、31.02%和8.40%。结果优于《中国药典》中2020版中三七皂苷R1、人参皂苷Rg1、Re、Rb1、Rd的质量分数分别不低于5.0%、25.0%、2.5%、30.0%和5.0%及总量不得低于75%(供口服用)的要求。比较RBAR和D101纯化PNS的效果由图9c所示,二者吸附率达99.7%以上,RBAR的解吸率和三七总皂苷质量分数分别为93.6%和80.0%,高于D101的86.3%和73.2%,说明RBAR有更好的解吸和纯化效果。

2.4 吸附机理

2.4.1 RBAR动力学及传质过程解析

动力学分析用来描述吸附速率、吸附剂的吸附能力和传质机理。大多数情况下,准一级动力学模型更适合描述扩散控制吸附速率的吸附过程,准二级动力学则更适用描述吸附速率控制步骤在活性位点上的情况^[23]。准一级和准二级动力学的拟合曲线由图10a所示,结合统计学和模型参数见表1,准二级动力学有很高的相关程度,但预测的平衡吸附量(Q_e)和实验平衡吸附量($Q_{e,exp}$)相差较大,不符合实际吸附机理。准一级动力学同样有很高的拟合程度,同时预测的 Q_e 和 $Q_{e,exp}$ 相接近,所以准一级动力学更适合描述该吸附过程。

传质过程可以分为吸附质穿过液膜到达吸附剂外表面(液膜扩散阶段),从外表面进入吸附剂内部孔隙中扩散-结合(颗粒内部扩散)和颗粒内表面上的吸附-解吸阶段,由传质速度最小的阶段控制^[35]。Weber-Mirror颗粒内扩散模型假设如果传质过程受颗粒内扩散控制, Q_t 和 $t^{0.5}$ 会成线性关系且经过原点($C_i=0$);若 $C_i>0$,颗粒内扩散不是唯一的传质控制阶段, C_i 值越大,边界层效应越大^[36-38]。如图10b所示内扩散线性方程能分成三段线性关系且不过原点,说明颗粒内扩散不是唯一控速阶段。将PNS吸附到RBAR的过程分成三个阶段:第一阶段(快速上升过程)是液膜

扩散阶段, PNS 在颗粒表面快速获得吸附继而进入孔中, 或沿着孔壁向颗粒内部爬行^[37]; 第二阶段(缓慢吸附)是颗粒内部扩散阶段, 边界层的影响随 C 值一起增大; 第三阶段(最终平衡阶段)由于 PNS 浓度较低和可用吸附位点较少, 颗粒内扩散开始减慢^[15,36]。液膜扩散阶段前的初始吸附现象用 R_i 描述, 其中 $0.5 < R_i < 1$, 所以 PNS 在 RBAR 外表面上的初始吸附均属于中等强度^[37,38]。平衡阶段随着 PNS 初始质量浓度的增加, 内扩散速率增加, 但 RBAR 的吸附位点不足, 溶质分子向微孔缓慢移动, 达成吸附平衡的时间变长^[37,39]。Lizethl 等^[40]认为如果忽略颗粒周围的物质传质阻力, 第一阶段描述吸附质分子在边界层大孔中扩散, 则第二阶段描述分子在更小孔径的介孔和微孔中扩散。

Boyd 液膜扩散模型用来描述液膜扩散控制的吸附过程, 如果仅受液膜扩散控制, 则拟合直线会经过原点。图 10c 的液膜扩散线性方程对 180 min 前过程拟合呈现很好的线性关系 ($R^2 > 99\%$), 且拟合直线都靠近原点, 说明液膜扩散是吸附过程的主要控速阶段, 还伴随其他控速阶段^[15]。Boyd 内扩散模型假设吸附过程由颗粒内扩散控制, Bt 对 t 线性拟合会得到一条通过原点的直线, 如果拟合结果是非线性或直线不通过原点, 则认为限速步骤是液膜扩散或者化学反应^[25]。如图 10d, 整个 RBAR 吸附 PNS 过程中 Bt 与 t 之间呈现较差的线性关系且不通过原点, 说明 PNS 吸附到 RBAR 上的过程主要由液膜扩散控制。

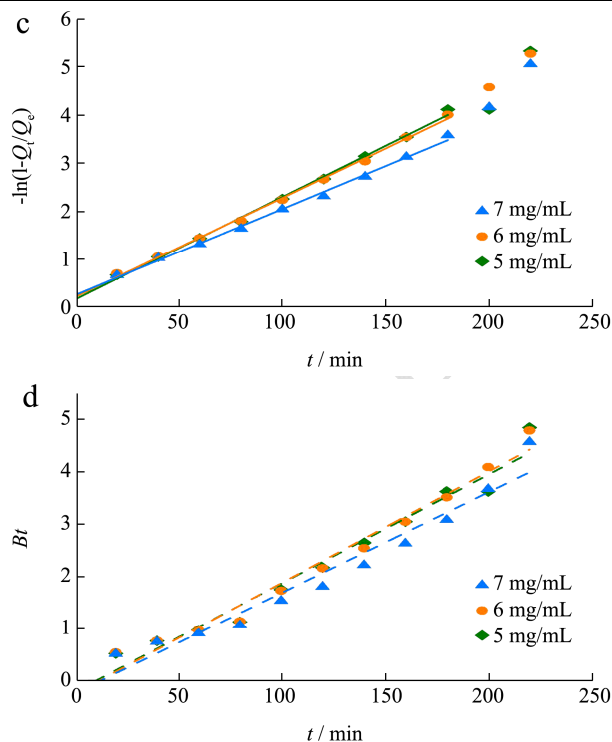
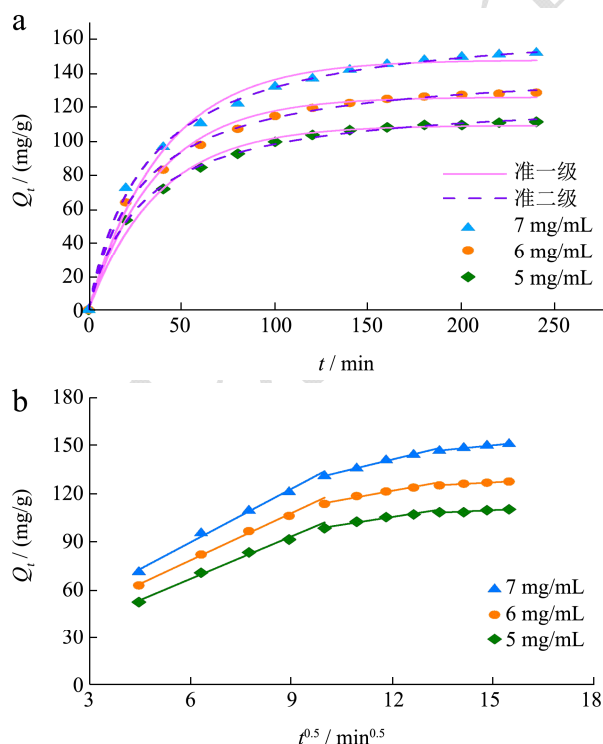


图 10 RBAR 吸附 PNS 过程的动力学模型拟合

Fig.10 Dynamic models fitting for PNS adsorption by RBAR

注: (a) 准一级和准二级模型; (b) Weber-Mirror 模型; (c) Boyd 液膜扩散; (d) Boyd 颗粒内扩散模型。

2.4.2 吸附等温线

吸附等温线能通过模型来描述吸附相关机理。Freundlich 模型常用来描述多层非均质活性位点面上的吸附。Langmuir 模型是理论公式, 常用来描述宏观上均一的单层吸附。线性拟合常会改变数值变化趋势, 引入参数误差, 用非线性拟合能提供准确的参数^[24,26]。结合图 11a 和表 2 的 Freundlich 和 Langmuir 模型拟合结果知, Freundlich 模型拟合效果更好, 统计学参数上有明显更小的方差 (SSE), 更高的相关系数 (R^2) 和调整相关系数 (R^2_{Adj})。这表明 RBAR 对 PNS 的吸附更倾向于非均质吸附过程, 这可能因为活性位点主要分布在小孔径区域和发生孔填充效应^[41]。 $0.1 < 1/n < 0.5$ 说明吸附容易进行^[15]。实验得到的 RBAR 最大吸附量 396.54 mg 大于 Langmuir 模型计算的 Q_m , 说明吸附容量很大。

2.4.3 热力学分析

吸附热力学参数可以反映吸附过程的热力学行为和吸附机制。热力学拟合结果如图 11b 所示, 在 298 K 至 328 K 间直线拟合相关度高, 其方程参数换算成热力学参数见表 3。在 298 K 和 328 K 间, $\Delta G^\theta < 0$ 说明 PNS 吸附在 RBAR 上的过程是自发过程。常认为 $|\Delta H^\theta| < 40$ kJ 属于物理吸附过程^[42], 该过程 ΔH^θ 为

18.86 kJ/mol, 所以在 298 K 和 328 K 间为吸热过程并且属于物理吸附范围。 $\Delta S^\theta > 0$ 说明吸附过程是混乱度增加的, 因 RBAR 吸附 PNS 的同时释放了大量分子

量相对小很多的水分子, 从而整体表现为混乱度增加的过程^[42-44]。热力学上说明 RBAR 吸附 PNS 过程的可行性。

表 1 RBAR 吸附 PNS 动力学模型参数

Table 1 Parameters of kinetic model for PNS adsorption onto RBAR				
动力学模型	参数	初始质量浓度/(mg/mL)		
		5	6	7
准一级动力学	$Q_{e,exp}/(\text{mg/g})$	110.73±0.32	127.97±0.09	151.35±0.08
	Q_e	108.67	125.30	147.16
	$K_1/(1/\text{min})$	2.68×10^{-2}	2.74×10^{-2}	2.54×10^{-2}
	R^2_{Adj}	0.991	0.988	0.995
	SSE	104.32	181.06	324.35
准二级动力学	Q_e	125.59	144.26	171.13
	$K_2/[\text{g}/(\text{mg} \cdot \text{min})]$	2.79×10^{-4}	2.52×10^{-4}	1.91×10^{-4}
	R^2_{Adj}	0.998	0.998	0.998
	SSE	19.33	28.47	38.31
Weber-Mirror 模型	$k_1/[\text{mg}/(\text{g} \cdot \text{min}^{0.5})]$	8.79	9.76	11.08
	C_1	14.62	20.38	23.64
	R^2_{Adj}	0.991	0.995	0.991
	$k_2/[\text{mg}/(\text{g} \cdot \text{min}^{0.5})]$	3.25	3.78	5.07
	C_2	66.99	76.79	80.78
	R^2_{Adj}	0.965	0.974	0.995
	$k_3/[\text{mg}/(\text{g} \cdot \text{min}^{0.5})]$	0.96	1.11	2.05
	C_3	95.80	110.86	119.85
	R^2_{Adj}	0.824	0.986	0.977
	R_i	0.868	0.841	0.844
Boyd 液膜扩散模型	$R/(1/\text{min})$	2.14×10^{-2}	2.07×10^{-2}	1.80×10^{-2}
	b_1	0.144	0.193	0.234
	R^2_{Adj}	0.997	0.997	0.996
Boyd 颗粒内扩散模型	$D_i/(\text{cm}^2/\text{min})$	1.34×10^{-6}	1.37×10^{-6}	1.24×10^{-6}
	b_2	-0.215	-0.253	-0.241
	R^2_{Adj}	0.966	0.973	0.949

表 2 Freundlich 和 Langmuir 吸附等温线非线性拟合参数

Table 2 Parameters for the adsorption isotherms fitted by Freundlich and Langmuir isotherm models in nonlinear method

吸附等温线模型	模型参数	统计学参数		
		SSE	R^2	R^2_{Adj}
Freundlich	$K_F=143.27 \text{ L}^{1/n} \cdot \text{mg}^{1-1/n}/\text{g}; n=8.04$	13.41	0.997 0	0.996 6
Langmuir	$Q_m=363.21 \text{ mg/g}; K_L=0.029 \text{ L/mg}$	419.34	0.906 5	0.893 2

表 3 RBAR 吸附 PNS 的热力学参数

Table 3 Thermodynamic parameters of the PNS adsorption by RBAR						
R^2	$\Delta H^\theta/(\text{kJ/mol})$	$\Delta S^\theta/[\text{J}/(\text{mol} \cdot \text{K})]$	$\Delta G^\theta/(\text{kJ/mol})$			
			298	308	318	328
0.982	18.86	102.10	-11.54	-12.56	-13.76	-14.53

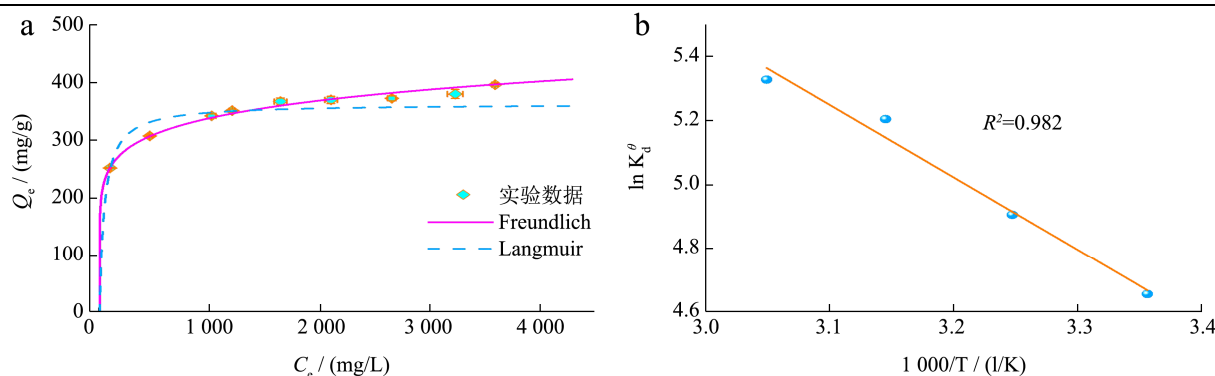
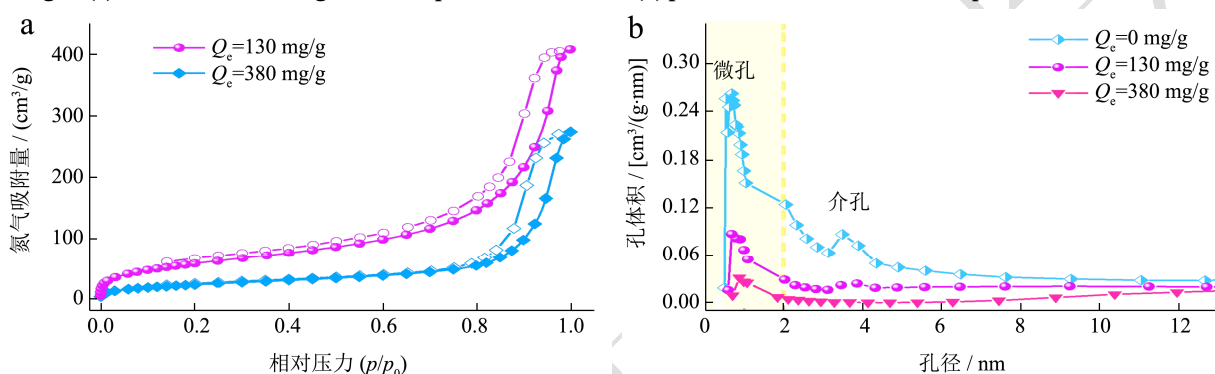
图 11 (a) Freundlich 和 Langmuir 吸附等温线; (b) $\ln K_d$ 对 $1/T$ 线性拟合Fig.11 (a) Freundlich and Langmuir adsorption isotherms and (b) plot of $\ln K_d$ versus $1/T$ for adsorption of PNS onto RBAR

图 12 (a) 不同吸附量下氮气吸附-脱附等温线; (b) RBAR 的孔径分布

Fig.12 (a) N_2 adsorption-desorption isotherms and (b) pore size distributions of RBAR with different adsorption capacity

2.4.4 吸附前后孔结构分析

图 12a 中 RBAR 氮气吸附-脱附等温线显示随着 PNS 吸附量的增加, 相对压力 0.8 以下部分的氮气吸附量明显减少但吸附接近饱和 (380 mg/g) 时保留了明显滞回环, 故有畅通的介孔通道。图 12b 孔径分布和可见, 减少的微孔和部分介孔体积可认为被皂苷分子填充, PNS 的吸附主要发生在小于 5 nm 的孔上, 与皂苷分子的结构匹配^[45]。吸附势的叠加会加强它们间的吸附亲和性, 从而发生了孔隙填充效应^[46-48]。

3 结论

以 FT-IR、TG、粒径、SEM 和氮气吸附-脱附等温线分析, 说明 RBAR 具有良好的热稳定性、均一的颗粒粒径、规整的球形、较高的比表面积和丰富的微/介孔结构。

研究 RBAR 对 PNS 的静态吸附实验, 优化 RBAR 对 PNS 的纯化条件, RBAR 将 PNS 粗提物的总皂苷质量分数约从 46% 提升到 80%。RBAR 在 PNS 初始质量浓度 6 mg/mL, 温度 328 K, 固液比 0.046 g/mL, 吸附时间 180 min 下, 平衡吸附量 127.97 mg/g, 吸附率 97% 以上, 70% (体积分数) 乙醇溶液作解吸剂和再生剂, 重复使用性好, 比商业树脂 D101 有更好的解吸和纯化效果。

结合吸附动力学、吸附等温线、热力学模型拟合和孔结构表征探讨其吸附机理。吸附动力学符合准一级动力学, 主要由液膜扩散控制传质过程; 吸附等温线符合 Freundlich 模型; 吸附机理符合非均质多层物理吸附, 吸附作用主要由疏水作用、氢键作用和孔隙填充效应共同提供吸附驱动力。

参考文献

- [1] 刘耀晨, 张铁军, 郭海彪, 等. 三七的研究进展及其质量标志物预测分析[J]. 中草药, 2021, 52(9): 2733-2745.
- [2] 王莹, 褚扬, 李伟, 等. 三七中皂苷成分及其药理作用的研究进展[J]. 中草药, 2015, 46(9): 1381-1392.
- [3] XIA Pengguo, GUO Hongbo, RU Mei, et al. Accumulation of saponins in *Panax notoginseng* during its growing seasons [J]. Industrial Crops and Products, 2017, 104: 287-292.
- [4] LIU Fang, MA Ni, XIA Fangbo, et al. Preparative separation of minor saponins from *Panax notoginseng* leaves using biotransformation, macroporous resins, and preparative high-performance liquid chromatography [J]. Journal of Ginseng Research, 2019, 43(1): 105-115.
- [5] LI Yanwei, GUO Qingwan, HUANG Junqing, et al. Antidepressant active ingredients from Chinese traditional herb *Panax notoginseng*: A pharmacological mechanism

- review [J]. *Frontiers in Pharmacology*, 2022, 13: 922337.
- [6] XIE Wenbo, LI Hao, SUN Yao, et al. Separating and purifying of *Panax notoginseng* saponins using a rosin-based polymer-bonded with silica as a high-performance liquid chromatography stationary phase [J]. *Microchemical Journal*, 2022, 176: 107234.
- [7] Peng Ming, Yi Ya X, Zhang Tong, et al. Stereoisomers of saponins in *Panax notoginseng* (Sanqi): A review [J]. *Frontiers in Pharmacology* 2018, 9: 188.
- [8] 王玥,丁燕,朱靖博.三七中皂苷类标准物质的规模化制备分离[J].大连工业大学学报,2021,40(5):325-328.
- [9] 谢茵,邢桂琴,刘秀芬.三七提取液中三七总皂苷的分离纯化工艺研究[J].山西医科大学学报,2006,37(6):613-615.
- [10] 林伟鑫,姚曦,李勇,等.三七总皂苷提取、大孔树脂纯化工艺研究[J].食品与药品,2015,17(3):156-161.
- [11] 崔翰明,张秋燕,林海,等.三七总皂苷的大孔吸附树脂纯化工艺和质量分析研究[J].中草药,2012,43(11):2177-2182.
- [12] 欧来良,史作清,施荣富,等.强极性大孔吸附树脂对三七皂苷的分离纯化研究[J].中草药,2003,34(10):44-46.
- [13] 郭枫,刘焕焕,王彩艳,等.阴离子交换树脂纯化三七总皂苷的液质联用分析[J].科学技术与工程,2017,17(31):199-203.
- [14] 李伟源,廖春玉,余海清,等.松香基阴离子交换树脂的制备及其对己糖碱性降解色素的吸附作用[J].现代食品科技, 2022,38(10):1-12.
- [15] LI Pengfei, QIN Liting, WANG Ting, et al. Preparation and adsorption characteristics of rosin-based polymer microspheres for berberine hydrochloride and separation of total alkaloids from *Coptidis rhizoma* [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 392: 123707.
- [16] LI Pengfei, WANG Ting, LEI Fuhou, et al. Preparation and evaluation of paclitaxel-imprinted polymers with a rosin-based crosslinker as the stationary phase in high-performance liquid chromatography [J]. *Journal of Chromatography A*, 2017, 1502: 30-37.
- [17] LI Hao, XIE Wenbo, ZENG Lei, et al. Development and evaluation of a hydrogenated rosin (beta-acryloxyl ethyl) ester-bonded silica stationary phase for high-performance liquid chromatography separation of paclitaxel from yew bark [J]. *Journal of Chromatography A*, 2022, 1665: 462815.
- [18] SUN Yao, LI Pengfei, WANG Ting, et al. Alkaloid purification using rosin-based polymer-bonded silica stationary phase in HPLC [J]. *Journal of Separation Science*, 2019, 42(24): 3646-3652.
- [19] 谢文博,夏璐,李浩,等.改性松香键合二氧化硅高效液相色谱固定相的制备及其对三七总皂苷的分离[J].色谱,2022, 40(3):234-241.
- [20] 易冯梅,谢文博,李浩,等.核壳型 SiO₂@松香基高分子高效液相制备柱的制备及其对喜树碱的分离纯化[J].林产化学与工业,2021,41(6):67-75.
- [21] WANG Ting, LI Pengfei, SUN Yao, et al. Camptothecin-imprinted polymer microspheres with rosin-based cross-linker for separation of camptothecin from *Camptotheca acuminata* fruit [J]. *Separation and Purification Technology*, 2020, 234: 116085.
- [22] 胡迎丽,黄金福,杨建林,等.松香基大孔吸附树脂对三七总皂苷的吸附特性研究[J].食品工业科技,2022,43(4):1-15.
- [23] WANG Jianlong, GUO Xuan. Adsorption kinetic models: physical meanings, applications, and solving methods [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 390: 122156.
- [24] Boyd G E, Adamson A W, Myers L S. The exchange adsorption of ions from aqueous solutions by organic zeolites. II. kinetics [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1947, 69(11): 2836-2848.
- [25] Viegas Rui M C, Campinas Margarida, Costa Helena, et al. How do the HSDM and Boyd's model compare for estimating intraparticle diffusion coefficients in adsorption processes [J]. *Adsorption*, 2014, 20: 737-746.
- [26] WANG Jianlong, GUO Xuan. Adsorption isotherm models: classification, physical meaning, application and solving method [J]. *Chemosphere*, 2020, 258: 127279.
- [27] CHEN Tao, DA Tianxing, MA Yan. Reasonable calculation of the thermodynamic parameters from adsorption equilibrium constant [J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2021, 322: 114980.
- [28] 余彩莉,王丰昶,蔡溢达,等.含松香的羧基化聚合物微球制备和表征[J].功能材料,2016,47(1):1023-1027.
- [29] FU Fei, SHEN Mingui, WANG Dan, et al. A rosin-based dielectric polymer with intrinsic low dielectric constant and comprehensively excellent properties [J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2021, 9(38): 13144-13156.
- [30] LIU Pin, LIU Xiongmin, Saburi Tei, et al. Thermal stability evaluation of resin acids and rosin modified resins [J]. *ACS Omega*, 2020, 5(45): 29102-29109.
- [31] XIE Weidi, YAN Qiming, FU Heqing. Study on novel rosin-based polyurethane reactive hot melt adhesive [J]. *Polymers for Advanced Technologies*, 2021, 32(11): 4415-4423.
- [32] 范云鸽,李燕鸿,马建标.交联聚苯乙烯型多孔吸附剂的中孔性质研究[J].高等学校化学学报,2002,8:1622-1626.
- [33] Sing K S W, Everett D H, Haul R A W, et al. Reporting

- physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Recommendations 1984) [J]. Pure and Applied Chemistry, 1985, 57(4): 603-619.
- [34] GUO Liyun, LU Haiqin, Rackemann Darryn, et al. Quaternary ammonium-functionalized magnetic chitosan microspheres as an effective green adsorbent to remove high-molecular-weight invert sugar alkaline degradation products (HISADPs) [J]. Chemical Engineering Journal, 2021, 416: 129084.
- [35] 李文,焦丽,廖春玉,等.糖用脱色树脂吸附己糖碱性降解色素传质机理解析[J].食品科学,2022,43(16):53-60.
- [36] LIN Jianwei, ZHAN Yanhui. Adsorption of humic acid from aqueous solution onto unmodified and surfactant-modified chitosan/zeolite composites [J]. Chemical Engineering Journal, 2012, 200-202: 202-213.
- [37] Lizethly Caceres-Jensen, Jorge Rodriguez-Becerra, Mauricio Escudey, et al. Nicosulfuron sorption kinetics and sorption/desorption on volcanic ash-derived soils: Proposal of sorption and transport mechanisms [J]. Journal of Hazardous Materials, 2020, 385(5): 121576.
- [38] Wu Fengchin, Tseng Ruling, Juang Rueyshin. Initial behavior of intraparticle diffusion model used in the description of adsorption kinetics [J]. Chemical Engineering Journal, 2009, 153: 1-8.
- [39] WANG Xuekai, WANG Jinshu, DU Yucheng, et al. A diatomite-template self-sacrificing route for Mg-chlorite and its adsorption behavior towards Pb(II)/Cd(II) [J]. Surfaces and Interfaces, 2022, 29: 101775.
- [40] Lizethly Caceres-Jensen, Jorge Rodriguez-Becerra, Joselyn Parra-Rivero, et al. Sorption kinetics of diuron on volcanic ash derived soils [J]. Journal of Hazardous Materials, 2013, 261: 602-613.
- [41] YANG Pingping, HU Xuejiao, TU Yizhou, et al. The synthesis of a DMpillar[5]arene-based porous polymer with ultrafast adsorption rate and high adsorption capacity for organic micropollutants from water [J]. Chemical Engineering Journal, 2022, 435: 132418.
- [42] 宗晨冉,时振伟,丁冲,等.D-101 大孔吸附树脂吸附赭实子总黄酮的热力学、动力学研究[J].中成药,2021,43(10):2779-2783.
- [43] 舒月红,贾晓珊.CTMAB-膨润土从水中吸附氯苯类化合物的机理-吸附动力学与热力学[J].环境科学学报,2005,25(11):102-108.
- [44] 张丹丹,刘绍刚,董慧峪,等.松香基三烯丙酯交联聚合树脂的合成及其对水中 Pb(II)、Cd(II)和 Cu(II)的吸附性能与机制[J].环境科学学报,2022,42(3):162-175.
- [45] ZHANG Wei, LI Qian, CONG Jingxiang, et al. Mechanism analysis of selective adsorption and specific recognition by molecularly imprinted polymers of ginsenoside Re [J]. Polymers, 2018, 10(2): 216.
- [46] HOU Jifei, LI Xuede, LI Jie, et al. Enhanced adsorption of o-phenylphenol on zeolites: a combining pore filling and hydrophobic effects [J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2020, 294: 109860.
- [47] 李博文,汪若衡,黎丽,等.碱活化多孔碳用于分离甲苯及活化/吸附机理[J].高等学校化学学报,2020,41(2):284-292.
- [48] LIU Shuai, PENG Yue, CHEN Jianjun, et al. A new insight into adsorption state and mechanism of adsorbates in porous materials [J]. Journal of Hazardous Materials, 2020, 382: 121103.