

# 脱茶叶咖啡碱树脂的筛选及吸附行为的研究

王杰, 吴晖

(华南理工大学轻工与食品学院, 广东广州 510640)

**摘要:** 以茶汤中咖啡碱的吸附率及吸附量为指标, 比较了静态吸附条件下 10 种树脂对茶叶咖啡碱的吸附效果, 筛选出吸附效果最佳的树脂 AL-1, 并对 AL-1 的吸附热力学及动力学特性进行了研究。结果表明, AL-1 对茶叶咖啡碱的吸附率高达 98.58%, 吸附焓变  $\Delta H=21.84$  kJ/mol, 说明 AL-1 对咖啡碱的吸附是吸热的物理吸附过程, 吸附自由能均为正值, 且随吸附温度增加而减少, 说明环境温度越高, 吸附越容易。平衡吸附数据符合 Langmuir 和 Freundlich 等温吸附方程, 说明吸附属单分子层吸附, 吸附速率符合准一级动力学方程, 吸附过程主要受液膜控制。

**关键词:** 树脂; 吸附; 咖啡碱; 热力学; 动力学

文章编号: 1673-9078(2012)3-263-266

## Selection and Adsorption Behavior of Resin for the Decaffeination of Tea

WANG Jie, WU Hui

(College of Light Industry and Food Sciences, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

**Abstract:** Taking the adsorption rate and adsorption capacity as indexes, the adsorption abilities of 10 kinds of resins were compared and the resin AL-1 was shown to be the best one with its caffeine-adsorption rate of 98.58%. Based on the thermodynamics and kinetics characteristics of the resin AL-1, the change of enthalpy was 21.84 kJ/mol, which indicated that the adsorption was exothermic physical absorption process. The value of free energy was positive and was reduced with the gradual increase of temperature. It indicated that the higher ambient temperature, the more easily caffeine was adsorbed. Equilibrium adsorption data was consistent with both Langmuir and Freundlich isotherms equation, which showed that it was single molecule layer adsorption. A Lagergren pseudo-first order rate equation was suitable to the adsorption process, which was mainly controlled by liquid film.

**Key words:** resin; adsorption; caffeine; thermodynamics; kinetics

咖啡碱是茶叶中主要的生理活性物质之一, 约占茶叶干重的 2%~5%, 其不仅对茶叶的色、香、味起到很好的调节作用, 同时长期饮用还具有祛病健身之功效<sup>[1,2]</sup>。然而, 茶叶中高含量咖啡碱的存在也限制了其在特定人群中的饮用, 对神经衰弱者、动脉粥样硬化、高血压、孕妇等人群而言, 过多的饮用高含量咖啡碱茶叶会使其产生一定的副作用, 如兴奋、心悸、胃部痉挛等诸多症状, 日本、美国等一些国家对茶制品中咖啡碱含量也相应作出了限量规定<sup>[3-7]</sup>。为此, 降低茶叶中的咖啡碱含量, 生产适合对咖啡碱敏感的特定人群需要的茶制品具有很大的市场空间和经济价值<sup>[8,9]</sup>。

目前, 茶叶脱咖啡碱主要有三氯甲烷萃取法<sup>[10]</sup>、沉淀转溶法<sup>[10]</sup>、超临界萃取法<sup>[11]</sup>、树脂吸附法<sup>[12]</sup>等。树脂吸附法是最近几年流行起来的, 主要用于对天然产物的分离与富集, 其具有很好的效果。本文通过静

态吸附实验对 10 种吸附树脂进行对比, 确定一种吸附咖啡碱效果最佳的树脂, 并对其吸附行为进行了研究, 旨在为树脂吸附法脱除咖啡碱在理论上提供一定的指导依据。

### 1 材料与方法

#### 1.1 材料与仪器

七子饼茶, 云南西双版纳勐海县天地人茶叶有限公司; 咖啡因(纯度 $\geq 99\%$ ), 购于美国Sigma-Aldrich公司; 树脂AB-8、NKA-9、001\*7、D61, 购于南开大学树脂厂; 树脂HPD-400、HPD-722、HPD-750, 购于沧州宝恩吸附材料科技有限公司; 树脂AL-1、AL-2、0U-2, 购于天津欧瑞生物科技有限公司; 其它试剂均为国产分析纯。树脂 001\*7、D61 为阳离子交换树脂, 其它树脂均为大孔吸附树脂(所用树脂均按常规方法进行预处理与再生), 大孔吸附树脂的理化性质见表 1。

Waters 高效液相色谱系统, 配有 Waters 600E 泵和 Waters 2996UV 二极管阵列检测器;

收稿日期: 2011-06-24

基金项目: 教育部新世纪优秀人才支持计划资助项目(NCET-06-0746)

作者简介: 王杰(1986-), 男, 硕士研究生, 研究方向: 天然产物化学

通讯作者: 吴晖, 教授, 博导, 研究方向: 食品安全与天然产物化学

Spectrumb 752s 紫外分光光度计, 上海棱光技术有限公司。

表1 大孔树脂的物理结构参数

**Table 1 Physical property of the resins**

树脂型号	极性	比表面积m <sup>2</sup> /g	孔径Å
AB-8	弱极性	480~520	130~140
HPD-722	弱极性	485~530	130~140
AL-1	弱极性	500~650	20~30
HPD-400	中级性	500~550	75~80
HPD-750	中级性	650~700	85~90
NKA-9	强极性	250~290	155~165
AL-2	强极性	100~150	25~35
OU-2	强极性	50~100	30~50

1.2 实验方法

1.2.1 制备茶叶浸出物(茶汤)

准确称取 24 g 茶叶于 1 L 的烧杯中, 加水 840 mL, 在 95 °C 温度下煮茶 2 h 后取出, 待冷却后真空抽滤, 收集滤液定容至 1 L, 低温保存。

1.2.2 大孔树脂的筛选

采用静态吸附法作为树脂筛选的主要方法, 并以茶多酚的吸附量作对照。分别取上述 10 种树脂各 5 g 于 250 mL 的锥形瓶中, 加入 100 mL 的茶汤, 在转速为 100 r/min, 温度为 30 °C 条件下静态吸附 24 h, 测定茶汤中咖啡碱、茶多酚的含量, 分别计算其吸附率及吸附量。

$$\text{吸附率} = \frac{\text{吸附前茶液前茶液体积} - \text{吸附后茶液液后茶液体积}}{\text{吸附前茶液浓度前茶液体积}} \times 100\%$$

$$\text{吸附量} = \frac{\text{吸附前茶液浓度前茶液体积} - \text{吸附后茶液浓度后茶液体积}}{\text{干树脂质量}} \times 100\%$$

1.2.3 静态吸附动力学特征

准确称取 5 g 树脂 AL-1 于 250 mL 的锥形瓶中, 加入茶汤 100 mL, 在 100 r/min, 30 °C 下静态吸附 24 h, 使其达到静态吸附饱和。在静置期间每隔 1 h 测定其咖啡碱、茶多酚含量。以吸附时间为横坐标, 吸附量为纵坐标, 绘制咖啡碱、茶多酚的静态吸附曲线。

1.2.4 茶多酚含量的测定

参照 GB/T 8313-2008 以没食子酸作标准品, 配制成浓度为 44.2 μg/mL 的溶液, 得到标准曲线为  $y=0.008x+0.013$ ,  $R^2=0.998$ 。

1.2.5 咖啡碱含量的测定

参照 GB/T 8312-2002 流动相为: 水:甲醇 (3:7); 流速为: 1 mL/min; 柱温为: 40 °C; 进样量为: 30 μL; 检测波长为: 274 nm; 用浓度分别为 1.74 μg/mL、1.39 μg/mL、1.04 μg/mL、0.696 μg/mL、0.348 μg/mL 的咖啡碱标准液进样, 得到咖啡碱标准曲线为

$$y=3316x-4703, R^2 = 0.999.$$

2 结果与讨论

2.1 大孔树脂对茶多酚、咖啡碱吸附含量的比较

表2 大孔树脂吸附生物碱、茶多酚能力的比较

**Table 2 The comparison of the absorption capability of the resin on alkaloid and tea polyphenols**

树脂型号	咖啡碱		茶多酚	
	吸附率/%	吸附量/(mg/g)	吸附率/%	吸附量/(mg/g)
OU-2	5.61	0.56	1.06	0.25
AL-1	98.58	9.85	37.69	8.88
AL-2	58.19	5.81	52.65	12.40
NKA-9	63.53	6.35	53.61	12.63
AB-8	65.46	6.54	52.76	12.43
HPD-400	64.81	6.47	54.46	12.83
HPD-722	76.61	7.65	51.70	12.18
HPD-750	62.40	6.23	45.75	10.78
001*7	23.53	2.35	8.49	2.00
D61	28.96	2.89	16.99	4.00

将上述 10 种树脂进行静态吸附实验, 比较其对茶多酚、咖啡碱的吸附率及吸附量, 见表 2。从表 2 可以看出, 3 种弱极性树脂 AL-1、HPD-722、AB-8 对咖啡碱的吸附率与吸附量都远高于中性性、强极性树脂, 而茶多酚的吸附率却不如其它树脂。在弱极性树脂 AL-1、HPD-722、AB-8 中, 发现树脂 AL-1 对咖啡碱的吸附率最好, 高达 98.6%, 茶多酚的吸附率却较低。为此, 考虑选用树脂 AL-1 作为实验树脂。

2.2 树脂 AL-1 静态吸附动力学特性

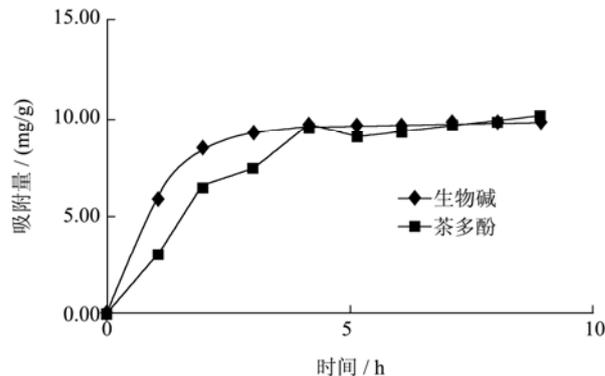


图 1 室温条件下树脂 AL-1 吸附动力学曲线

**Fig.1 Absorption kinetic curve of the resin AL-1 at room temperature**

由图 1 可知, 咖啡碱、茶多酚在开始阶段吸附速率较大, 2 h 后咖啡碱吸附缓慢, 吸附接近平衡, 而茶多酚在 4 h 后吸附才缓慢下来, 茶多酚的吸附饱和时间滞后于咖啡碱。对树脂 AL-1 吸附咖啡碱的动力学用准一级动力学方程 (1) 和准二级动力学方程 (2)

进行描述;

$$\ln[Q_e/(Q_e-Q_t)]=K_1t \dots\dots\dots (1)$$

$$1/(Q_e-Q_t)=K_2t \dots\dots\dots (2)$$

其中,  $Q_t$ :  $t$  时刻的树脂吸附量;  $Q_e$ : 平衡时树脂的吸附量;  $K_1$ 、 $K_2$  平衡速率常数。

由公式可以得到,  $K_1=0.52$ ,  $R^2=0.960$ ;  $K_2=2.598$ ,  $R^2=0.889$ , 表明茶汤中咖啡碱在树脂 AL-1 上的吸附动力学符合准一级动力学 ( $R^2=0.960$ )。

2.2.1 膜扩散控制模型

吸附过程包括膜扩散和粒内扩散, 两种扩散都有可能成为吸附的控制步骤<sup>[13]</sup>。当吸附过程为液膜控制时, 由  $\ln[Q_e/(Q_e-Q_t)]$  对  $t$  作图, 应得到一条通过原点的直线, 由准一级动力学方程 ( $R^2=0.96$ ) 且截距很小, 可推测吸附过程受到液膜扩散控制。

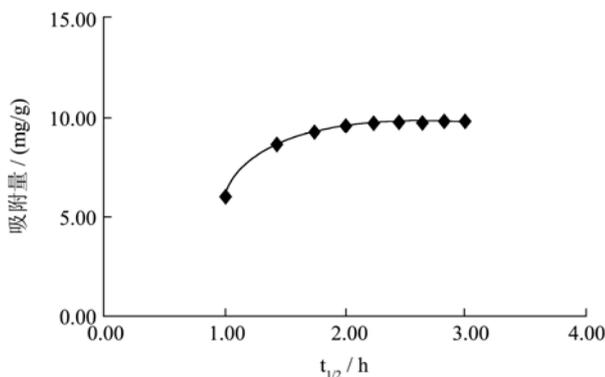


图2  $q_t$  与  $t_{1/2}$  的关系描述

Fig.2 Relation between  $q_t$  and  $t_{1/2}$

同时考察了其是否受粒内扩散控制<sup>[14]</sup>, 对于颗粒内扩散模型, 对其进行以下描述:  $q_t=k_p t^{1/2}+C$ , 式中  $k_p$  为颗粒内扩散速率常数,  $mg/(g \cdot h^{1/2})$ ;  $t$  为吸附时间,  $h$ 。当吸附过程为颗粒内扩散控制时, 由  $t^{1/2}$  对  $q_t$  作图应得到一条直线, 见图 2。由图 2 可推断, 茶汤中咖啡碱在树脂 AL-1 中的吸附过程受液膜扩散控制, 同时颗粒内扩散对吸附过程也有一定的影响。

2.2.2 吸附等温线

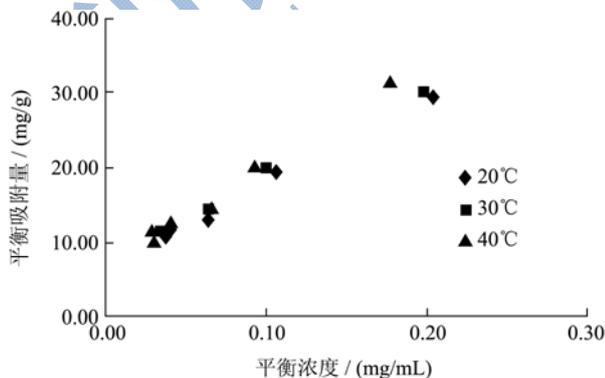


图3 不同温度下的吸附等温线

Fig.3 Isothermal adsorption curves of the resin

在温度为 20 °C、30 °C、40 °C 3 个梯度下, 分别

称取 1 g、2 g、3 g、4 g、5 g 树脂 AL-1 于 250 mL 的锥形瓶中, 加入茶汤 100 mL 静态吸附 24 h 后, 测定其咖啡碱含量, 计算吸附量、平衡浓度, 绘制吸附等温线, 见图 3。

从图 3 可以看出, 树脂 AL-1 的平衡吸附量跟吸附温度、平衡浓度成正相关, 随着吸附温度、平衡浓度的增大而增大, 根据 Langmuir 等温方程 (3) Freundlich 等温方程 (4), 对等温吸附数据进行拟合, 得到咖啡碱在树脂 AL-1 上的吸附等温方程拟合参数, 见表 3。

$$C_e/Q_e=C_e/q_m+1/K_L q_m \dots (3)$$

$$\ln Q_e=n^{-1} \ln C_e+\ln K_F \dots\dots (4)$$

其中  $C_e$ : 平衡浓度,  $mg/mL$ ;  $Q_e$ : 平衡吸附量,  $mg/g$ ;  $q_m$ : 饱和吸附量,  $mg/g$ ;  $n$ 、 $K_L$  和  $K_F$  都是特征常数。

表 3 Langmuir 和 Freundlich 吸附等温方程参数

T/K	Langmuir 等温方程			Freundlich 等温方程		
	$q_m$	$K_L$	$R^2$	$n$	$K_F$	$R^2$
293	56.15	4.94	0.954	1.703	17538.8	0.997
303	61.29	4.85	0.960	1.988	15739.8	0.996
313	93.36	3.16	0.986	1.9267	23173.9	0.991

由表 3 可知, Langmuir 和 Freundlich 等温方程都能对树脂 AL-1 吸附咖啡碱进行很好的描述, 且 Freundlich 等温方程的描述效果更好 ( $R^2>0.99$ ), 表明咖啡碱在树脂上的吸附属于单层吸附。同时在对树脂 AL-1 进行 Freundlich 等温方程描述时发现都有参数  $n>1$ , 表明树脂 AL-1 对咖啡碱的吸附为优惠吸附。

2.3 树脂 AL-1 对咖啡碱的吸附热力学<sup>[15,16]</sup>

焓变  $\Delta H$  反应了树脂吸附过程中的能量变化, 由 Van't Hoff 等量吸附焓变方程 (1), 可以得出焓变  $\Delta H$ 。

$$\ln C_e=\Delta H/(RT)+\ln K$$

其中:  $\Delta H$  为等量吸附焓变 ( $kJ/mol$ ),  $R$  为气体常数,  $K$  为常数,  $C_e$  为溶质在温度  $T$  时吸附平衡浓度 ( $mg/L$ )。

吸附自由能变  $\Delta G$  反应了吸附过程的方向及限度, 根据 Gibbs 方程及为 Freundlich 等温吸附方程得出  $\Delta G$ 。

$$\Delta G=-nRT$$

其中:  $n$  为 Freundlich 等温吸附方程中的常数,  $R$  为气体常数,  $T$  为绝对温度 ( $K$ )。

熵变  $\Delta S$  是指体系混乱程度的变化, 其大小反映系统所处状态的稳定情况。根据定义得出  $\Delta S=(\Delta H-\Delta G)/T$ , 树脂 AL-1 对茶汤中咖啡碱等量吸附焓变、吸附自由能变和吸附熵变的结果见表 4。

由表 4 可知, 咖啡碱在树脂 AL-1 上的吸附焓变为正值且小于 40  $kJ/mol$ , 表明该过程为吸热的物理吸

附过程, 升高温度有利于吸附的进行。同时, 由自由能变及熵变可知, 咖啡碱在树脂 AL-1 上的吸附过程能自发的进行, 当咖啡碱吸附到树脂上, 其混乱程度增加, 排列更为剧烈。

表 4 树脂 AL-1 的吸附热力学参数

Table 4 Absorption thermodynamic parameters of the resin

$\Delta H$ (kJ/mol)	AL-1					
	$\Delta G$ (kJ/mol)			$\Delta S$ (J/mol·K)		
	293K	303K	313K	293K	303K	313K
21.84	-4.15	-5.01	-5.02	88.70	88.61	88.1

### 3 结论

本实验通过对 10 种树脂的筛选, 发现弱极性树脂对咖啡碱的吸附能力均较强, 其中树脂 AL-1 的吸附效果最佳, 咖啡碱的吸附率高达 98.58%, 茶多酚的吸附率仅为 37.69%。并对树脂 AL-1 吸附咖啡碱的动力学及热力学进行了研究, 发现咖啡碱在树脂 AL-1 上的吸附符合一级动力学方程, 吸附主要受到液膜控制, 吸附为吸热的物理吸附过程。考虑到树脂 AL-1 的特性及使用环境, 在生产中我们可控制环境温度为 40 °C、相应的采取降低搅拌速度、扩大茶叶浸出物溶液的浓度等一系列措施来提高吸附能力。

### 参考文献

- [1] 杨贤强,王岳飞,陈留记.茶多酚化学[M].上海:上海科学技术出版社,2003
- [2] 杨晓萍.功能性茶制品[M].北京:化学工业出版社,2005
- [3] S Gokulakrishnan, K Chandraraj, Sathyanarayana N Gummadi. Microbial and enzymatic methods for the removal of caffeine [J]. *Enzyme and Microbial Technology*, 2005, 37: 225-232
- [4] Caroline S Weckerlea, Michael A Stutz, Thomas W Baumann. Purine alkaloids in Paullinia [J]. *Phytochemistry*, 2003, 64: 735-742
- [5] Jian-Liang Lu, Ming-Yan Wua, Xiao-Li Yang, et al. Decaffeination of tea extracts by using poly (acrylamide-co-ethylene glycol dimethylacrylate) as adsorbent [J]. *Journal of Food Engineering*, 2010, 97: 555-562
- [6] 杨巍.咖啡碱的药理作用与开发利用前景[J].*茶叶科学技术*, 2006,4:9-11
- [7] 姚永宏,柴友荣,李中林,等.降低茶叶咖啡碱的研究进展[J].*西南农业学报*,2009,22:1799-1802
- [8] 陆晨,张士康,朱科学,等.碱提酸沉法提取茶叶蛋白质的研究[J].*现代食品科技*,2011,27(6):673-677
- [9] 曹艳妮,刘通讯.多种普洱茶水浸提物体外抗氧化性质研究[J].*现代食品科技*,2010,26(9):944-947
- [10] 严鸿德,汪东风,王泽农,等.茶叶深加工技术[M].北京:中国轻工业出版社,1998
- [11] Smith ER, Fish C. Efficacy of supercritical fluid and Soxhlet extraction in removing caffeine from coffee [C]. 228th National Meeting of the American-Chemical-Society, USA, 2004: 324- 324
- [12] 纪小燕,王玉,丁兆堂,等.大孔吸附树脂对茶多酚和咖啡碱吸附及洗脱性能的研究[J].*食品工业科技*,2011,2:118-120
- [13] 史作清,施荣福.吸附分离树脂在医药工业中的应用[M].北京:化学工业出版社,2008
- [14] 张英,李卫民,高英.大孔树脂 AB-8 对黄柏提取液中总生物碱的吸附行为研究[J].*南方医科大学学报*,2010,30:1455-1457
- [15] 周芸,陶李明,周菊峰,等.大孔交联聚(对乙烯基苄基丁二酰亚胺)树脂对酚酸的吸附行为研究[J].*西南师范大学学报*, 2009,34:51-55
- [16] 韩德刚,高执棣,高盘良.物理化学[M].北京:高等教育出版社,2009