

溶液中褐藻胶低聚糖在活性炭上的吸附特性与机制研究

于 宇, 曹为安

(青岛农业大学 海洋科学与工程学院, 山东 青岛 266237)

摘要: 本文研究了不同 pH、反应时间、温度、初始糖浓度条件下溶液中褐藻胶低聚糖(AOS)在活性炭上的吸附性能及其吸附动力学和热力学机制。结果表明, 溶液 pH 对活性炭吸附 AOS 具有重要影响, 随 pH 降低, AOS 在活性炭上的吸附增强, pH=1 时吸附量可达 0.116 g/g。吸附反应在 5 min 内迅速发生, 60 min 后达到吸附平衡。活性炭吸附 AOS 符合准二级吸附动力学过程。吸附热力学研究表明, 吸附过程为自发的放热反应, 吸附等温线符合 Langmuir 模型。综上, 吸附过程为单分子层均相吸附, 降低 pH、低温有利于 AOS 在活性炭上的吸附。

关键词: 褐藻胶低聚糖; 活性炭; 吸附; pH; 热力学

中图分类号: P745 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-3096(2020)07-0216-06

DOI: 10.11759/hyqx20191106003

褐藻胶(Alginate)是一种来源于褐藻细胞壁的酸性多糖, 通常从巨藻、海带和马尾藻等褐藻中提取得到^[1]。褐藻胶是由 β -1, 4-D-甘露糖醛酸(M)和 α -1, 4-L-古罗糖醛酸(G)两种糖醛酸单体连接而成的直链多糖。褐藻胶低聚糖(Alginate oligosaccharides, AOS)是褐藻胶经过降解而得到的一种低分子聚合物, 降解后水溶性提高。研究表明, AOS 具有促进植物生长^[2], 增强植物抗盐^[3]、抗旱^[4]、抗有机污染物^[5]、抗重金属污染等活性, 还具有抑菌^[6]、抗肿瘤^[7]、抗氧化^[8-9]、增强免疫力^[10]、保护神经^[11]等多种生物活性, 在食品、医药、饲料添加、植物生长调节等领域应用前景广阔。AOS 经褐藻胶降解而制备得到, 常用的降解方法有物理降解法、化学降低法和酶降解法^[12]。在褐藻胶提取和降解的过程中, 会产生一系列不同聚合度的 AOS 以及蛋白、色素等其他杂质。对 AOS 进行分离纯化, 获得纯度高、单一聚合度的 AOS 对于揭示其化学结构与其生物活性间的构效关系具有重要意义^[9, 13]。

活性炭作为一种最常见的吸附剂, 具有多孔结构, 比表面积大。同时活性炭表面有丰富的官能团, 对气相和液相中多种有机物和无机物具有良好的吸附能力^[14-15]。活性炭被广泛应用于多糖和寡糖物质的分离纯化过程, 比如应用于离子交换色谱分离后的壳寡糖组分的脱盐纯化^[16], 应用活性炭柱对岩藻多糖组分进行初步分离^[17], 用活性炭对提取的褐藻胶粗多糖进行脱色处理等^[18]。但在

以往实践中, 活性炭分离纯化糖类物质的过程中样品损失严重。应用活性炭分离纯化糖类物质的原理是基于活性炭对糖的吸附反应, 但目前尚未见关于酸性糖在活性炭上吸附机制与性能的研究报道。因此研究活性炭对于酸性低聚糖的吸附性能对于应用活性炭分离纯化酸性低聚糖具有重要的指导作用。

本研究以一种酸性低聚糖 AOS 为研究对象, 研究溶液的 pH、反应时间、反应温度、初始浓度等条件对 AOS 在活性炭上吸附性能的影响, 进而揭示活性炭吸附 AOS 的动力学与热力学机制。本研究对于应用活性炭对 AOS 及其他海洋酸性多糖进行分离、脱色、脱盐等具有重要的指导意义。

1 材料与amp;方法

1.1 实验试剂

AOS 购于青岛博智汇力生物科技有限公司, 分子量 6 000 Da。活性炭 Darco G-60 购于 Sigma 化学有限公司(美国), 粒度为 100 目。实验中所用

收稿日期: 2019-11-06; 修回日期: 2019-12-23

基金项目: 中国科学院海洋研究所生态室开放基金(KLMEEES201805); 青岛农业大学人才基金(1114347)

[Foundation: The Open Fund of CAS Key Laboratory of Marine Ecology and Environmental Sciences, No. KLMEEES201805; the Talent Research Foundation of Qingdao Agricultural University, No.1114347]

作者简介: 于宇, 女, 蒙古族, 河北张家口人, 讲师, 博士, 主要从事海洋化学研究, 电话: 0532-86550511, E-mail: yuyu@qau.edu.cn

的硫酸和苯酚为优级纯试剂，其他化学试剂均为分析纯试剂。

1.2 吸附实验

准确量取 15 mL 2 g/L 的 AOS 溶液置于 150 mL 锥形瓶中，加入 0.25 g 活性炭，将锥形瓶置于恒温水浴振荡器在 25°C 下振荡 12 h 以达到吸附平衡。振荡结束后过滤吸附液，采用苯酚-硫酸法测定滤液中 AOS 浓度^[19]。AOS 在活性炭上的吸附量 q (g/g) 用以下公式计算：

$$q = \frac{(c_0 - c_t)V}{m}, \quad (1)$$

式中， C_0 为 AOS 溶液的初始浓度 (g/L)， C_t 为吸附后溶液中 AOS 浓度 (g/L)， V 为溶液体积 (L)， m 为活性炭质量 (g)。

研究溶液 pH 对吸附性能的影响时，将 AOS 溶液的 pH 用稀 HCl 或稀 NaOH 调节至 1~12，在 25°C 下以上述过程进行吸附实验。吸附动力学研究在 2 g/L，25°C 和 pH 5 条件下进行批量吸附实验，在不同的吸附时间 (5, 10, 20, 30, 40, 60, 120, 180, 240, 360 min) 取出锥形瓶迅速过滤，测定滤液中 AOS 浓度以研究不同吸附时间下的吸附量。吸附热力学研究中，AOS 初始浓度为 1, 1.5, 2, 2.5, 3, 3.5 g/L，溶液 pH 为 5，分别在 25, 35, 45, 55°C 温度下进行吸附实验，以研究初始浓度和温度对于吸附的影响。

2 结果和讨论

2.1 pH 对吸附效果的影响

溶液 pH 条件会影响活性炭和吸附质的特性，进而影响液相中活性炭的吸附行为^[20-21]。本文研究了 pH 1~12 条件下，AOS 在活性炭上的吸附容量变化，结果如图 1 所示。AOS 在活性炭上的吸附量随溶液 pH 的增大而迅速降低，酸性条件有利于活性炭吸附 AOS，吸附量在 pH 为 1 时达到最大值 0.116 g/g。AOS 糖环结构中含有一 COOH 基团，强酸性的条件下其解离减弱，以分子形式存在的羧酸增加，减少了其与活性炭表面的静电排斥作用，因此酸性越强，其在活性炭上的吸附量越大。pH 5 为褐藻胶低聚糖溶液的初始 pH 值，最为常用，且在 pH 5 条件下，AOS 的吸附量 (0.082 g/L) 已达到最大吸附容量的 71%，因此后续实验不再进行 pH 调整，均在此 pH 的条件下进行。

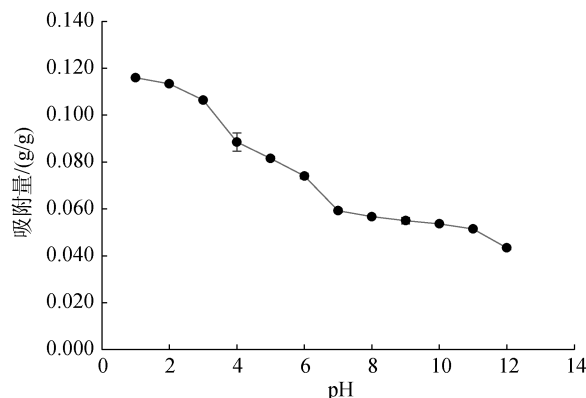


图 1 不同 pH 条件下 AOS 在活性炭上的吸附量 (g/g)
Fig.1 Adsorption capacities (g/g) of AOS on activated charcoal in the solutions with different pH values

2.2 吸附动力学研究

为了研究活性炭对于 AOS 的吸附机制，AOS 初始浓度 2 g/L，pH 5，25°C 条件下进行了吸附动力学实验研究。吸附量随时间变化曲线如图 2 所示。在初始 5 min，吸附量迅速增加，在第 5 min，吸附量已达 0.059 5 g/g，达到平衡吸附量的 71%。5~60 min，AOS 在活性炭上的吸附量增加缓慢，在 60 min 以后吸附量基本保持稳定，达到吸附平衡，最大吸附量为 0.083 7 g/g。

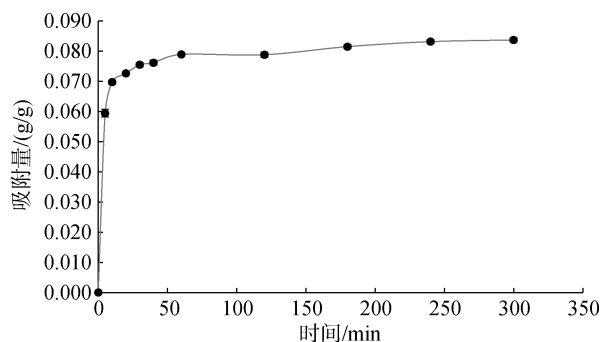


图 2 反应时间对 AOS 在活性炭上的吸附量 (g/g) 的影响
Fig. 2 Effects of contact time on the adsorption capacity (g/g) of AOS on activated charcoal

吸附动力学模型可以更好地反映吸附机制，AOS 吸附量随时间的变化曲线分别用准一级动力学和准二级动力学模型进行拟合。准一级吸附动力学模型假设吸附速率与吸附剂上未占用位点的数目成正比^[22]，公式如下：

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2.303} \times t, \quad (2)$$

式中 q_e 和 q_t 分别是平衡时和 t 时间时的单位吸附量(g/g), k_1 是一级吸附速率常数(1/min), t 为反应时间(min)。

准二级吸附动力学模型假设吸附速率与未占用吸附位点的数目的平方成正比^[23], 公式如下:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t, \quad (3)$$

其中 q_e 和 q_t 分别表示平衡时和 t 时间的单位吸附量(g/g), k_2 为准二级吸附速率常数(g/g min), t 为反应时间(min)。以 t 和 t/q_t 分别为横纵坐标作图, 拟合线性关系根据斜率和截距分别计算 q_e 和 k_2 值。

吸附动力学模型拟合结果如图 3 和表 1 所示。用准二级动力学模型拟合的相关系数更高, $R^2=1$, 且计算得到的吸附容量 q_e (0.083 4 g/g)与实验值(0.083 7 g/g)更加符合。因此 AOS 在活性炭上的吸附过程符合准二级吸附, 表明吸附过程不是简单的物理吸附, 还

存在化学吸附, AOS 与活性炭间的化学吸附是吸附过程的限速步骤^[23]。

2.3 吸附等温线

温度会影响活性炭的吸附性能。分别在 25°C, 35°C, 45°C, 55°C 温度下进行了不同初始浓度(1, 1.5, 2, 2.5, 3, 3.5 g/L)下的吸附实验, 吸附等温线如图 4a 所示。AOS 在活性炭上的吸附量随着初始浓度增大而升高。随着温度升高, 相同初始浓度下的吸附量降低, 表明 AOS 在活性炭上的吸附为放热反应。这与 Li 等^[24]报道的活性炭吸附中性糖-菊糖同样为放热反应的过程相似。

Langmuir 和 Freundlich 方程是常用的研究吸附热力学反应的模型, 分别用这两个模型来研究 AOS 在活性炭上的吸附热力学机制。Langmuir 模型假定吸附位点活性均一, 用于描述单分子层均相吸附, 其方程为:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_{\max}} + \frac{1}{k_L q_{\max}}, \quad (4)$$

式中, q_{\max} 是最大吸附容量(g/g), k_L (L/g)为平衡常数, 以 C_e 和 C_e/q_e 分别为横纵坐标作图, 根据拟合的线性关系的斜率和截距分别求得 q_{\max} 和 k_L 值。

Freundlich 模型假设吸附位点活性不均匀, 其方程为:

$$\ln q_e = \ln k_f + \frac{1}{n} \ln C_e, \quad (5)$$

式中, C_e 是吸附平衡时的 AOS 浓度(g/L), q_e 为相应平衡浓度时的吸附量(g/g), k_f (L/g) 和 $1/n$ 是与吸附容量和吸附强度有关的常数。以 $\ln C_e$ 和 $\ln q_e$ 分别为横纵坐标作图, 拟合线性关系根据斜率和截距分别求得 n 和 k_f 值。

两种吸附等温线模型拟合的结果如图 4b、c 和表 2 所示。结果显示, 在 35°C, 45°C 和 55°C 下, 吸附等温线用 Langmuir 模型模拟结果良好, R^2 大于 0.99。且 Langmuir 模型的 R^2 总体优于 Freundlich 模型的 R^2 值, 表明 AOS 在活性炭上的吸附更符合 Langmuir 等温线模型, 属于单分子层的均相吸附。

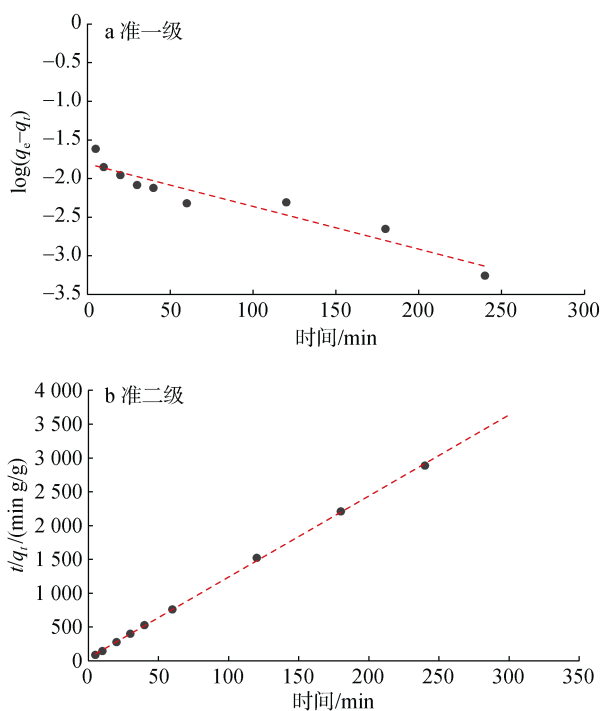


图 3 吸附动力学曲线

Fig. 3 Adsorption kinetic plots: (a) pseudo first-order model; (b) pseudo second-order model

注: a: 准一级动力学模型; b: 准二级动力学模型。

表 1 活性炭吸附 AOS 的动力学参数

Tab. 1 Kinetic parameters for the adsorption of AOS on activated charcoal

初始浓度 g/L	准一级动力学模型			准二级动力学模型		
	k_1 /min	q_e /(g/g)	R^2	k_2 /(g/g min)	q_e /(g/g)	R^2
2	0.013	0.016	0.911	3.733	0.083 4	1

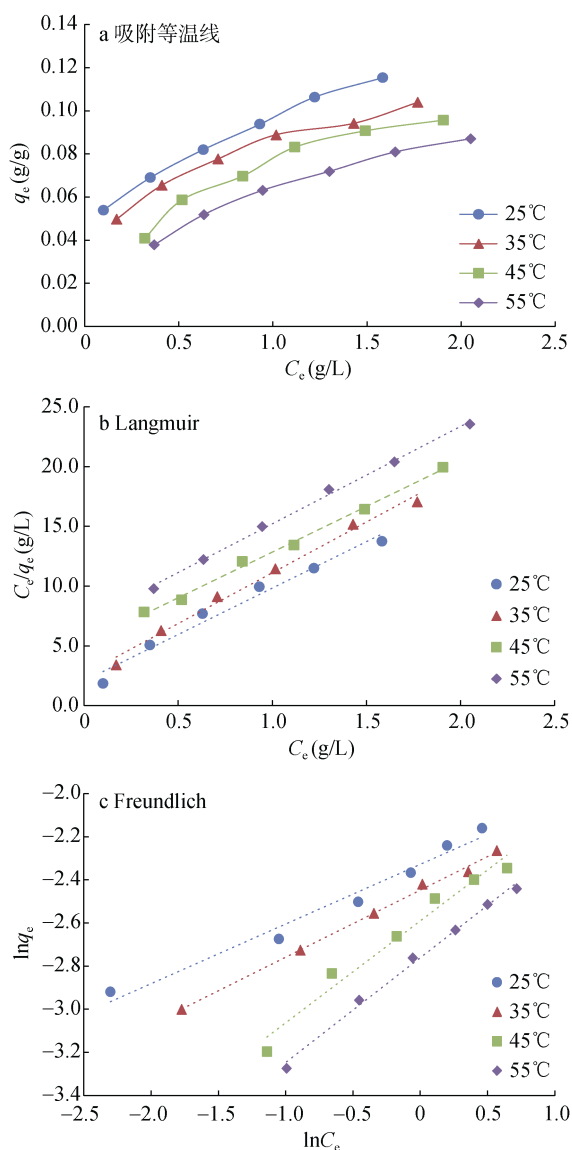


图 4 AOS 在活性炭上的吸附等温线(a); Langmuir 等温线模型(b); Freundlich 等温线模型(c)

Fig. 4 Adsorption isotherms of AOS on the (a) activated charcoal; (b) Langmuir model; (c) Freundlich model

表 2 Langmuir 和 Freundlich 吸附模型模拟参数

Tab. 2 Parameters for Langmuir and Freundlich isotherms models

温度/°C	Langmuir 模型			Freundlich 模型		
	q_{\max} /(g/g)	k_L /(L/g)	R^2	k_f /(L/g)	n	R^2
25	0.129	3.769	0.974 6	0.097 4	2.473	0.974 6
35	0.118	3.247	0.990 6	0.086 5	3.218	0.996 7
45	0.131	1.471	0.995 6	0.075	2.116	0.970 1
55	0.123	1.155	0.997 2	0.063 2	2.061	0.993 8

2.4 热力学计算

根据 Van't Hoff 方程及其推导公式^[25], 有如下关系:

$$\ln k_L = -\frac{\Delta H^0}{RT} + \frac{\Delta S^0}{R}, \quad (6)$$

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0, \quad (7)$$

式中, R 为气体常数(8.314 J/mol K), T 为绝对温度(K)。以 $1/T$ 和 $\ln k_L$ 分别为横纵坐标做图, 拟合线性关系, 如图 5 所示, 根据斜率和截距可以求得反应的焓变 ΔH^0 (kJ/mol)和熵变 ΔS^0 (kJ/mol K)。根据公式(7)进而可以计算得到反应的吉布斯自由能 ΔG^0 (kJ/mol)。计算结果如表 3 所示。反应的 ΔH^0 为 -35.2 kJ/mol, 证明 AOS 在活性炭上的吸附是放热反应。反应熵降低, ΔG^0 为负, 表明吸附是自发反应过程。 ΔG^0 随温度升高而增大, 表明低温更有利于吸附反应的进行。

3 结论

本研究以海洋来源酸性糖-褐藻胶低聚糖(AOS)为研究对象, 系统探讨了不同的溶液 pH、反应时间、温度、初始糖浓度条件下 AOS 在活性炭上的吸附性能及其动力学和热力学机制。结果表明, AOS 在活性炭上的吸附量随溶液 pH 降低而增大, pH 为 1 时吸附量可达 0.116 g/g。吸附量在最初的 5 分钟内达到平衡吸附量的 71%, 在 60 分钟后达吸附平衡, 吸附容量在 25°C, pH 5 条件下为 0.083 7 g/g。吸附过程符合准二级吸附动力学($R^2=1$), 表明吸附过程存在化学吸附。吸附热力学研究表明 AOS 在活性炭上的吸附为自发的放热反应, 低温有利于吸附过程的进行, 吸附等温线符合 Langmuir 模型, 为单分子层的均相吸附。

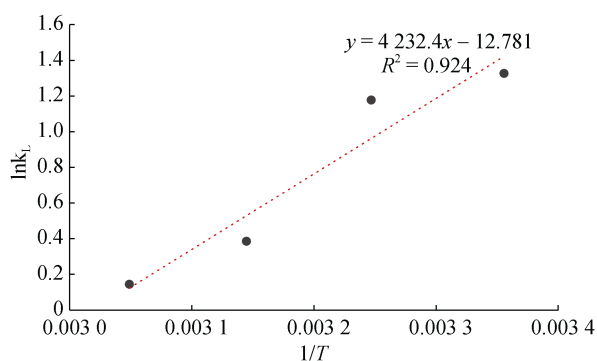


图 5 $\ln k_L$ 对 $1/T$ 的线性关系

Fig. 5 Linear correlations between $\ln k_L$ and $1/T$

表 3 不同温度下活性炭吸附 AOS 的热力学常数

Tab. 3 Thermodynamic parameters for the adsorption of AOS on activated charcoal at different temperatures

温度/°C	ΔH^0 /(kJ/mol)	ΔS^0 /(kJ/mol K)	ΔG^0 /(kJ/mol)
25			-3.52
35	-35.2	-0.106	-2.46
45			-1.40
55			-0.33

参考文献:

[1] 刘斌, 王长云, 张洪荣, 等. 海藻多糖褐藻胶生物活性及其应用研究新进展[J]. 中国海洋药物, 2004, 23(6): 42-47.
Liu Bin, Wang Changyun, Zhang Hongrong, et al. New progress in the research on bioactivities and applications of alginate, a kind of marine algal polysaccharide[J]. Chinese Journal of Marine Drugs, 2004, 23(6): 42-47.

[2] Zhang Y, Liu H, Yin H, et al. Nitric oxide mediates alginate oligosaccharides-induced root development in wheat (*Triticum aestivum* L.)[J]. Plant Physiology and Biochemistry, 2013, 71: 49-56.

[3] Tang J, Zhou Q, Chu H, et al. Characterization of alginate and elicitor-active oligosaccharides from *Gracilariabacillus a7* in alleviating salt stress for *Brassica campestris* L.[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2011, 59(14): 7896-7901.

[4] 刘航. 褐藻胶寡糖提高小麦抗旱能力的初步研究[J]. 天然产物研究与开发, 2015, 27(9): 1520-1525.
Liu Hang. Alginate oligosaccharides enhanced wheat resistant ability to drought stress[J]. Natural Product Research and Development, 2015, 27(9): 1520-1525.

[5] 张守栋, 张同作, 韩晓弟, 等. 褐藻胶寡糖对毒死蜱胁迫下小麦幼苗生理生化指标的影响[J]. 生态学杂

志, 2015, 34(5): 1277-1281.
Zhang Shoudong, Zhang Tongzuo, Han Xiaodi, et al. Alleviation effects of spraying alginate-derived oligosaccharide on physiological indexes of wheat seedlings under chloryrifos stress[J]. Chinese Journal of Ecology, 2015, 34(5): 1277-1281.

[6] 窦勇, 胡佩红. 褐藻胶寡糖制备及抑菌活性研究[J]. 广东农业科学, 2009(12): 161-163+179.
Dou Yong, Hu Peihong. Preparation of alginate oligosaccharide and studies on antimicrobial activity[J]. Guangdong Agricultural Sciences, 2009(12): 161-163+179.

[7] Hu X, Jiang X, Hwang H, et al. Antitumour activities of alginate-derived oligosaccharides and their sulphated substitution derivatives[J]. European Journal of Phycology, 2004, 39(1): 67-71.

[8] 孙丽萍, 薛长湖, 许家超, 等. 褐藻胶寡糖体外清除自由基活性的研究[J]. 中国海洋大学学报(自然科学版), 2005, (5): 811-814.
Sun Liping, Xue Changhu, Xu Jiachao, et al. A study of the antioxidant abilities of alginate oligosaccharides[J]. Periodical of Ocean University of China, 2005, (5): 811-814.

[9] Falkeborg M, Cheong L Z, Gianfco C, et al. Alginate oligosaccharides: enzymatic preparation and antioxidant property evaluation[J]. Food Chemistry, 2014, 164: 185-194.

[10] 李石磊, 木云雷, 滕炜鸣, 等. 四种因子对仿刺参幼参生长的影响[J]. 水产科学, 2016, 35(1): 21-26.
Li Shilei, Mu Yunlei, Teng Weiming, et al. Effects of probiotics, temperture, oligosaccharide and formulated feed on growth in juvenile sea cucumber *Apostichopus japonicus*[J]. Fisheries Science, 2016, 35(1): 21-26.

[11] Tusi S K, Khalaj L, Ashabi G, et al. Alginate oligosaccharide protects against endoplasmic reticulum and mitochondrial mediated apoptotic cell death and oxidative stress[J]. Biomaterials, 2011, 32(23): 5438-5458.

[12] 孙哲朴, 刘辉, 武欣雨, 等. 褐藻胶寡糖制备和生物活性的研究进展[J]. 食品工业, 2019, 40(2): 284-289.
Sun Zhepu, Liu Hui, Wu Xinyu, et al. Research progress on preparation and biological activity of alginate oligosaccharides[J]. The Food Industry, 2019, 40(2): 284-289.

[13] 胡婷. 系列褐藻胶寡糖的制备及其抗氧化相关生物学活性(拮抗酒精性肝损伤及防治帕金森症)研究[D]. 青岛: 中国海洋大学, 2014.
Hu Ting. Preparation of series alginate oligosaccharide and the study on their antioxidant-related bioactivities (protection against ethanol-induced liver injury and prevention of Parkinson's disease)[D]. Qingdao: Ocean University of China, 2014.

[14] Erdinç N, Göktürk S, Tunçay M. A study on the adsorption characteristics of an amphiphilic phenothiaz-

- ine drug on activated charcoal in the presence of surfactants[J]. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 2010, 75(1): 194-203.
- [15] Qadeer R. Adsorption behavior of ruthenium ions on activated charcoal from nirtic acid medium[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2007, 293(1): 217-223.
- [16] Li K, Liu S, Xing R, et al. Preparation, characterization and antioxidant activity of two partially N-acetylated chitotrioses[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2013, 92(2): 1730-1736.
- [17] Jin W, Wang J, Ren S, et al. Structural analysis of a heteropolysaccharide from *saccharina japonica* by electrospray mass spectrometry in tandem with collision-induced dissociation tandem mass spectrometry (ESI-CID-MS/MS)[J]. *Marine Drugs*, 2012, 10(10): 2138-2152.
- [18] 曹柳. 褐藻胶的提取纯化、氧化降解及体外活性研究[D]. 济南: 山东大学, 2015.
Cao Liu. Research isolation, purification, oxidative degradation and in vitro activities of alginate[D]. Jinan: Shandong University, 2015.
- [19] Dubois M, Gilles K A, Hamilton J K, et al. Colorimetric method for determination of sugars and related substances[J]. *Analytical Chemistry*, 1956, 28(3): 350-356.
- [20] Ma J W, Wang H, Wang F Y, et al. Adsorption of 2, 4-dichlorophenol from aqueous solution by a new low-cost adsorbent-activated bamboo charcoal[J]. *Separation Science & Technology*, 45(16): 2329-2336.
- [21] Yu Y, Li K C. Adsorption characteristics of chitooligosaccharides onto activated charcoal in aqueous solutions[J]. *Journal of Oceanology and Limnology*, 2019. <https://doi.org/10.1007/s00343-019-8327-2>.
- [22] Acemioglu B. Batch kinetic study of sorption of methylene blue by perlite[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2005, 106(1): 73-81.
- [23] Ho Y S and Mckay G. Pseudo-second order model for sorption processes[J]. *Process Biochemistry*, 1999, 34(5): 451-465.
- [24] Li K, Liu S, Xing R, et al. Liquid phase adsorption behavior of inulin-type fructan onto activated charcoal[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2015, 122: 237-242.
- [25] Tellinghuisen J. Van't Hoff analysis of $K^{\circ}(T)$: How good...or bad?[J]. *Biophysical Chemistry*, 2006, 120(2): 114-120.

Study on the characteristics and mechanism for adsorption of alginate oligosaccharides on activated charcoal

YU Yu, CAO Wei-an

(Marine Science and Engineering College, Qingdao Agricultural University, Qingdao 266237, China)

Received: Nov. 6, 2019

Key words: alginate oligosaccharides; activated charcoal; adsorption; pH; thermodynamics

Abstract: This study investigates the adsorption characteristics of alginate oligosaccharides (AOS) on activated charcoal at different pH values, contact times, temperatures, and initial AOS concentrations, and examines the kinetic and thermodynamic mechanisms of adsorption. The results of this study show that the pH value of the solution has a considerable effect on the adsorption of AOS on activated charcoal. The adsorption capacity increases with the decrease in pH, reaching up to 0.116 g/g at a pH value of 1. The adsorption occurred rapidly in the first 5 min and reached equilibrium after 60 min. The adsorption can be best described with a pseudo second-order kinetic model. The thermodynamic study reveals the spontaneous and exothermal characteristics of the adsorption, which are better suited to the Langmuir isotherm model. In conclusion, the adsorption of AOS on activated charcoal is homogeneous monolayer adsorption. Lower pH and temperature values are beneficial for adsorption.

(本文编辑: 杨悦)