

# 球形活性炭对溶菌酶的吸附研究

冯秀文, 梁晓恽\*, 顾 钧, 杨全俊, 余 盼

(华东理工大学, 化学工程联合国家重点实验室, 上海 200237)

**摘要:** 制备了4种球形活性炭, 利用溶菌酶模拟中分子尿毒症毒素 $\beta_2$ -微球蛋白, 测定了球形活性炭对溶菌酶的吸附等温线、吸附动力学曲线以及2 h 吸附率, 从而推测其对 $\beta_2$ -微球蛋白的吸附能力。结果表明, 吸附等温线拟合结果符合 Langmuir 等温式, 吸附动力学曲线拟合结果符合伪二级动力学方程。球形活性炭的中孔比表面积越大, 对溶菌酶的吸附量越大。2 h 内, 4种球形活性炭对溶菌酶的吸附率均达到72%以上(最高可达86.9%), 表明其对溶菌酶具有良好的吸附能力, 由此推测其对 $\beta_2$ -微球蛋白也具有较好的吸附能力。

**关键词:** 球形活性炭; 溶菌酶;  $\beta_2$ -微球蛋白; 吸附

**中图分类号:** TQ016

**文献标志码:** A

**文章编号:** 0253-4320(2016)08-0060-04

**DOI:** 10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2016.08.014

## Adsorption of lysozyme by spherical activated carbons

FENG Xiu-wen, LIANG Xiao-yi\*, GU Jun, YANG Quan-jun, YU Pan

(State Key Laboratory of Chemical Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China)

**Abstract:** Four kinds of spherical activated carbons are prepared. By using lysozyme to simulate  $\beta_2$ -microglobulin, one of the middle molecule uremic toxins, the adsorption isotherms, adsorption kinetic curves and 2 h adsorption rates of lysozyme by spherical activated carbons are measured. Their adsorption capacity of lysozyme is also evaluated. The results show that the adsorption isotherms of lysozyme could be well described by Langmuir isotherm model. The adsorption kinetic curves fit well with pseudo-second-order kinetic equation. The adsorption amount of lysozyme is increased with the mesopore specific surface area. 2 h Adsorption rates of lysozyme for four spherical activated carbons are all higher than 72% (up to 86.9%). It indicates that the spherical activated carbons have good adsorption capacity of lysozyme as well as  $\beta_2$ -microglobulin.

**Key words:** spherical activated carbon; lysozyme;  $\beta_2$ -microglobulin; adsorption

活性炭具有发达的孔隙结构、高比表面积和高表面活性等性质, 是一种广泛使用的高效吸附剂<sup>[1]</sup>。球形活性炭除了具备一般活性炭的特点之外, 还具有强度高、比重大、表面光滑、流阻小等突出优点<sup>[2]</sup>, 在血液净化清除尿毒症毒素方面的应用一直受到广泛关注<sup>[3-4]</sup>。商品微孔球形活性炭 AST-120(Kremezin)已被证明对肌酐、尿素等具有良好的吸附效果。Takahito Mitomea 等<sup>[5]</sup>也研究了中孔球形活性炭对吡啶的吸附作用。这些都是球形活性炭对小分子尿毒症毒素的吸附研究, 而关于中分子尿毒症毒素的吸附研究却鲜有报道。

$\beta_2$ -微球蛋白是一种典型的中分子尿毒症毒素<sup>[6-7]</sup>, 已被临床证明会引发透析相关淀粉样变性 & 心血管疾病<sup>[6,8]</sup>。因此, 研究球形活性炭对 $\beta_2$ -微球蛋白的吸附能力具有重要意义。 $\beta_2$ -微球蛋白难以在体外获取并保存, 而溶菌酶在分子质量及分子尺寸上与其相近, 且化学性质稳定易保存。笔者制

备了4种球形活性炭, 利用溶菌酶模拟 $\beta_2$ -微球蛋白, 研究球形活性炭对溶菌酶的平衡吸附和吸附动力学, 从而推测其对 $\beta_2$ -微球蛋白的吸附能力, 考察球形活性炭用于吸附中分子尿毒症毒素的可能性。

## 1 实验方法

### 1.1 球形活性炭的制备

以苯乙烯-二乙烯苯离子交换树脂球为前驱体, 在 $N_2$ 保护下升温至 $900^\circ C$ 炭化2 h, 用水蒸气活化30~120 min。通过调控活化时间制备出4种不同的球形活性炭, 命名为S-X(X表示活化时间分别为30、60、90 min和120 min)。

### 1.2 球形活性炭表面形貌及孔结构表征

利用Nava Nano SEM-450型扫描电子显微镜(美国, FEI)观察球形活性炭表面形貌。

采用Quadrasorb SI(美国, 康塔)测量 $N_2$ 吸脱附等温线, 在液氮温度77 K下进行。比表面积用BET

收稿日期: 2016-01-11

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(21177038)

作者简介: 冯秀文(1991-), 女, 硕士生, 研究方向为活性炭的制备及应用, fwx1224@163.com; 梁晓恽(1973-), 男, 博士, 教授, 研究方向为新型碳材料的开发与应用, 通讯联系人, xyliang@ecust.edu.cn。

方法计算求得,总孔容由相对压力为0.99时的氮气吸附量换算为液氮体积求得,利用BJH模型计算中孔孔径分布,微孔孔容和微孔比表面积利用 $t$ -plot方法计算求得,由总孔容与微孔孔容的差值、比表面积与微孔比表面积的差值可计算得到活性炭的中孔孔容和中孔比表面积,以中孔孔容与总孔容的比值表示中孔率。

### 1.3 球形活性炭对溶菌酶吸附性能的测定

#### 1.3.1 溶菌酶溶液标准曲线的测定

配置不同质量浓度的溶菌酶溶液,用紫外可见分光光度计(TU-1800PC型,北京普析生产)在280 nm波长处测定溶液吸光度,并绘制质量浓度和吸光度之间的标准曲线。

#### 1.3.2 吸附等温线的测定

在不同初始质量浓度、体积均为25 mL的溶菌酶溶液中加入0.2 g S-120,37℃恒温振荡24 h,测定其吸附平衡质量浓度 $\rho_e$ 。用式(1)可求得相应的平衡吸附量 $q_e$ ,用 $q_e$ 对 $\rho_e$ 作图,即为吸附等温线。对于其余3种球形活性炭,重复以上操作并作图。

$$q_e = [(\rho_0 - \rho_e) \times V] / m \quad (1)$$

式中: $\rho_0$ 为初始质量浓度,mg/L; $\rho_e$ 为吸附平衡质量浓度,mg/L; $q_e$ 为平衡吸附量,mg/g; $V$ 为溶液体积,L; $m$ 为所加球形活性炭的质量,g。

#### 1.3.3 吸附动力学曲线的测定

分别配制初始质量浓度为100 mg/L,体积为1 L的溶菌酶溶液,加入2 g S-120,37℃恒温搅拌,在不同时间点 $t$ 测量其质量浓度。根据式(2)计算其吸附量 $q_t$ ,用 $q_t$ 对 $t$ 作图。对于其余3种球形活性炭,重复以上操作并作图。

$$q_t = [(\rho_0 - \rho_t) \times V] / m \quad (2)$$

式中: $\rho_t$ 为 $t$ 时刻质量浓度,mg/L; $q_t$ 为 $t$ 时刻吸附

量,mg/g。

#### 1.3.4 测定2 h 吸附率

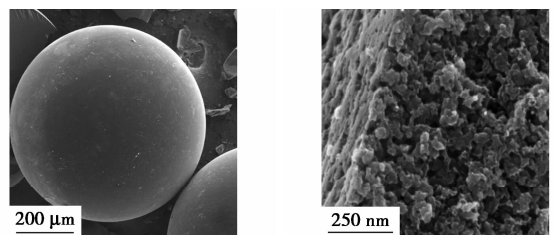
分别在初始质量浓度为50 mg/L,体积为25 mL的溶菌酶溶液中加入0.25 g S-120,37℃恒温振荡2 h,测定此时质量浓度 $\rho_t$ ,按式(2)和式(3)计算吸附量和吸附率。对于其余3种球形活性炭,重复以上操作并进行计算。

$$\text{吸附率} = [(\rho_0 - \rho_t) / \rho_0] \times 100\% \quad (3)$$

## 2 结果与讨论

### 2.1 球形活性炭的表面形貌及孔结构特征

S-120的SEM图如图1所示。由图1可见,球形活性炭表面光滑,其内部孔隙呈无规则蜂窝状分布,具有发达的孔隙结构,存在大量中孔。



(a) 表面形貌

(b) 内部孔隙结构

图1 S-120的SEM图

4种球形活性炭的 $N_2$ 吸脱附曲线及BJH孔径分布曲线如图2所示,其 $N_2$ 吸脱附等温线均为IV型。在相对压力为0~0.1的范围内,吸附量明显上升,这是由于微孔填充的作用;随后曲线趋于平缓,吸附量增加幅度减小;在相对压力为0.8~1.0的范围内吸附量又明显上升,出现滞后环,这是由于球形活性炭内部存在中孔,产生毛细管凝聚现象<sup>[9]</sup>。由图2(b)可知,4种球形活性炭的中孔孔径在9~20 nm之间。

(上接第59页)

- [13] Gromadzki D, Makuška R, Netopilik M, et al. Comb copolymers of polystyrene-poly(tert-butyl(meth)acrylate) prepared by combination of nitroxide mediated polymerization and photoinduced iniferter technique[J]. *European Polymer Journal*, 2008, 44(1): 59-71.
- [14] Parlett C M A, Durdell L J, Wilson K, et al. Selective oxidation of allylic alcohols over highly ordered Pd/meso- $Al_2O_3$  catalysts[J]. *Catalysis Communications*, 2014, 44(10): 40-45.
- [15] Cheng S S, Liu J Y, Tsai K H, et al. Chemical composition and mosquito larvicidal activity of essential oils from leaves of different cinamomumsmophloeumprovenances[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2004, 52(14): 4395-4400.
- [16] Vinod C P, Willson K, Lee A F. Recent advances in the heterogene-

ously catalysed aerobic selective oxidation of alcohols[J]. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 2011, 86(2): 161-171.

- [17] 孟建,陈璐璐,高保娇.在非水介质中表面引发接枝聚合法制备接枝微粒 PMAA/SiO<sub>2</sub> 及其对阿魏酸的氢键吸附性能研究[J]. *过程工程学报*, 2015, 15(4): 646-652.
- [18] Anirudhan T S, Senan P. Adsorptive potential of sulfonated poly(glycidylmethacrylate)-grafted cellulose for separation of lysozyme from aqueous phase: Mass transfer analysis, kinetic and equilibrium profiles[J]. *Colloids and Surfaces A*, 2011, 377(1/3): 156-166.
- [19] Liaigre D, Breton T, Belgsir E M. Kinetic and selectivity control of TEMPO electro-mediated oxidation of alcohols[J]. *Electrochemistry Communications*, 2005, 7(3): 312-316. ■

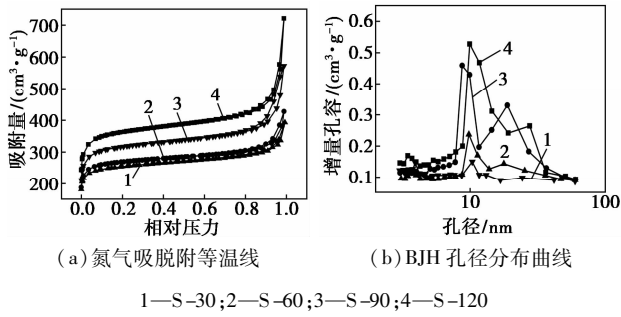


图2 4种球形活性炭的氮气吸脱附等温线及BJH孔径分布曲线

4种球形活性炭的孔结构参数如表1所示。活化过程中样品与水蒸汽反应,产生许多微孔,随着活化时间的延长,微孔不断扩大形成中孔。S-30、S-60、S-90和S-120的比表面积和总孔容依次递增,中孔比表面积和中孔孔容也依次递增,样品中孔率均在42%以上。

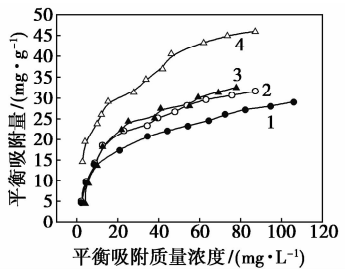
表1 4种球形活性炭的孔结构参数

活性炭	比表面积/ (m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup> )	微孔比表面积/ (m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup> )	中孔比表面积/ (m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup> )	总孔容/ (cm <sup>3</sup> ·g <sup>-1</sup> )	微孔孔容/ (cm <sup>3</sup> ·g <sup>-1</sup> )	中孔孔容/ (cm <sup>3</sup> ·g <sup>-1</sup> )	中孔率/%
S-120	1235	1037	198	1.12	0.48	0.64	57.1
S-90	1075	905	170	0.89	0.42	0.47	52.8
S-60	914	782	133	0.66	0.36	0.30	45.5
S-30	860	737	123	0.61	0.35	0.26	42.6

## 2.2 活性炭对溶菌酶的吸附研究

### 2.2.1 吸附等温线

4种球形活性炭对溶菌酶的吸附等温线如图3所示。



1—S-30;2—S-60;3—S-90;4—S-120

图3 4种球形活性炭对溶菌酶的吸附等温线

由图3可知,在较低平衡质量浓度(0~40 mg/L)区间内,4种球形活性炭对溶菌酶吸附等温线迅速上升,平衡吸附量迅速增大;在较高平衡质量浓度(40~80 mg/L)区间内,吸附等温线上升趋势平缓,平衡

吸附量的增加逐渐减慢。这是因为随着吸附量的增加,球形活性炭表面未被占据的吸附位点数量逐渐减少,球形活性炭与溶菌酶分子的亲和力因此而减弱<sup>[10]</sup>。用Langmuir等温线方程[式(4)]对溶菌酶吸附等温线进行拟合处理,拟合参数如表2所示。

$$\rho_e/q_e = (1/q_m)\rho_e + 1/K_L q_m \quad (4)$$

其中: $\rho_e$ 为吸附平衡质量浓度,mg/L; $q_e$ 为平衡吸附量,mg/g; $q_m$ 为饱和吸附量,mg/g; $K_L$ 为Langmuir吸附平衡常数,L/mg。

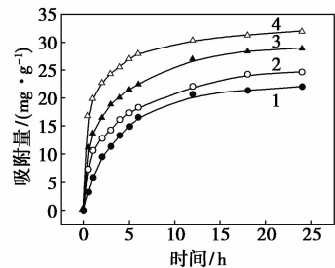
表2 4种球形活性炭对溶菌酶的吸附等温线拟合参数表

活性炭	$K_L$	$q_m/(mg \cdot g^{-1})$	$R_L^2$
S-120	0.084	50.4	0.984
S-90	0.066	37.8	0.991
S-60	0.068	36.5	0.993
S-30	0.065	31.7	0.987

由表2可知,4种球形活性炭对溶菌酶的吸附等温线用Langmuir方程拟合结果较好,相关系数均达到0.98以上,说明溶菌酶在球形活性炭表面是以单分子层形式进行吸附。Langmuir方程中 $K_L$ 是吸附质在吸附剂上吸附强弱的度量, $K_L$ 越大,吸附势能也越大; $q_m$ 则与吸附剂能够吸附吸附质的最大吸附面积相关<sup>[11]</sup>。S-120、S-90、S-60、S-30 4种球形活性炭的 $K_L$ 和 $q_m$ 均依次减小,即对溶菌酶的吸附势能和吸附面积依次减小。因此,在所研究的浓度范围内,4种球形活性炭对溶菌酶平衡吸附量大小为S-120>S-90>S-60>S-30。

### 2.2.2 吸附动力学曲线

4种球形活性炭对溶菌酶的吸附动力学曲线如图4所示。



1—S-30;2—S-60;3—S-90;4—S-120

图4 4种球形活性炭对溶菌酶的吸附动力学曲线

由图4可知,4种球形活性炭对溶菌酶的吸附量变化具有相同规律,前2h内吸附速率较快,吸附量显著上升;2~12h内吸附速率逐渐降低,吸附量

上升趋势;12~24 h内,吸附量变化很小。

溶菌酶分子尺寸为4.5 nm×3.0 nm×3.0 nm,实验中,对溶菌酶起吸附作用的主要是中孔。结合表1可知,4种球形活性炭对溶菌酶的吸附量与其中孔比表面积呈相同变化趋势,即S-120>S-90>S-60>S-30。由于吸附主要发生在有效吸附位点上,中孔比表面积越大,有效吸附位点越多,越有利于吸附的进行。S-120、S-90、S-60和S-30的中孔比表面积依次减小,即有效吸附位点依次减少,因此对溶菌酶的吸附能力也依次减小。

将吸附动力学数据用伪二级动力学方程[式(5)]进行拟合处理。拟合参数如表3所示。

$$t/q_t = t/q_e + 1/kq_e^2 \quad (5)$$

其中: $t$ 为时间,h; $q_e$ 为平衡吸附量,mg/g; $q_t$ 为 $t$ 时刻的吸附量,mg/g; $k$ 为伪二级动力学方程吸附速率常数,g/(mg·h)。

表3 4种球形活性炭对溶菌酶的吸附动力学拟合参数表

活性炭	$k_2$	$q_e/(mg \cdot g^{-1})$	$R^2$
S-120	0.033	33.3	0.999
S-90	0.019	30.8	0.997
S-60	0.017	26.4	0.995
S-30	0.011	25.6	0.999

由表3可知,4种球形活性炭对溶菌酶的吸附动力学数据用伪二级动力学方程拟合时,相关系数均为0.99以上,说明伪二级动力学方程可以很好地描述溶菌酶的吸附过程。4种球形活性炭对溶菌酶的吸附速率常数均依次减小,即S-120>S-90>S-60>S-30,与其中孔比表面积的变化趋势一致,表明球形活性炭的中孔比表面积是影响溶菌酶吸附的重要因素。

### 2.3 活性炭对溶菌酶的2 h 吸附率

4种球形活性炭对溶菌酶的2 h 吸附率如表4所示。

表4 4种球形活性炭对溶菌酶的2 h 吸附率

活性炭	吸附量/(mg·g <sup>-1</sup> )	吸附率/%
S-120	4.4	86.9
S-90	4.0	80.0
S-60	3.9	78.2
S-30	3.6	72.1

由表4可知,S-120在2 h内对溶菌酶的吸附

率高达86.9%,其余3种球形活性炭在2 h内对溶菌酶的吸附率均达到72%以上,表明2 h内球形活性炭能有效地吸附溶菌酶,这意味着利用球形活性炭也能有效吸附中分子尿毒症毒素 $\beta_2$ -微球蛋白。

## 3 结论

(1)球形活性炭对溶菌酶的吸附等温线拟合结果符合Langmuir等温式,吸附动力学曲线拟合结果符合伪二级动力学方程。球形活性炭的中孔比表面积越大,对溶菌酶的吸附量越大。由此可以推测球形活性炭对 $\beta_2$ -微球蛋白具有相似的吸附机理及规律。

(2)球形活性炭在2 h内能有效地吸附溶菌酶,即在2 h内能有效地吸附 $\beta_2$ -微球蛋白,为球形活性炭应用于医学领域吸附中分子尿毒症毒素提供了理论依据。

## 参考文献

- [1] 张本簇,刘运权,叶跃元. 活性炭制备及其活化机理研究进展[J]. 现代化工,2014,(3):34-39.
- [2] 谢志刚,刘成伦. 活性炭的制备及其应用进展[J]. 工业水处理,2005,25(7):10-13.
- [3] 滕娜,梁晓峰,刘朝军,等. 沥青基球状活性炭对几种生理分子的吸附性能[J]. 新型炭材料,2007,21(4):326-330.
- [4] Howell C A, Sandeman S R, Zheng Y, et al. New dextran coated activated carbons for medical use[J]. Carbon,2016,97:134-146.
- [5] Mitome T, Uchida Y, Egashira Y, et al. Adsorption of indole on KOH-activated mesoporous carbon[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects,2013,424:89-95.
- [6] Drücke T B, Massy Z A. Progress in uremic toxin research: beta 2-microglobulin[J]. Seminars in Dialysis,2009,22(4):378-380.
- [7] Okuno S, Ishimura E, Kohno K, et al. Serum  $\beta_2$ -microglobulin level is a significant predictor of mortality in maintenance haemodialysis patients[J]. Nephrology Dialysis Transplantation, 2009, 24(2): 571-577.
- [8] Liabeuf S, Lenglet A, Desjardins L, et al. Plasma beta-2 microglobulin is associated with cardiovascular disease in uremic patients[J]. Kidney International,2012,82(12):1297-1303.
- [9] 近藤精一,石川达雄,安部郁夫. 吸附科学[M]. 李国希,译. 北京:化学工业出版社,2010:63-70.
- [10] 王际童,刘小军,李泽斯,等. 沥青基球形活性炭对葡萄糖分子的吸附行为研究[J]. 离子交换与吸附,2011,27(3):247-256.
- [11] 范飞超. 芳烃化合物和含氮化合物对活性炭脱硫的影响[D]. 上海:华东理工大学化工学院,2012. ■