

离子交换与吸附, 2020, 36(5): 443 ~ 450
ION EXCHANGE AND ADSORPTION
文章编号: 1001-5493(2020)05-0443-08
doi: 10.16026/j.cnki.iea.2020050443

大孔树脂对蜘蛛香总酚酸的吸附热力学和动力学研究*

刘兴赋¹ 程盛勇¹ 陈慧¹ 付洋¹ 杨军^{2**} 罗喜荣^{1**}

1 贵州医科大学药学院, 贵阳 550025

2 中国科学院地球化学研究所, 贵阳 550081

摘要: 通过静态吸附实验, 研究大孔吸附树脂对蜘蛛香总酚酸的吸附热力学和动力学特征。结果表明, AB-8 树脂对蜘蛛香总酚酸的吸附率和解吸率均为最高; 吸附等温线符合 Langmuir 模型; 热力学参数 $\Delta G < 0$ 、 $\Delta H < 0$ 、 $\Delta S < 0$, 说明其吸附过程为自发、熵减、放热的物理吸附; 准二级动力学方程可描述其吸附动力学特征; 吸附速率受薄膜扩散和颗粒内扩散的影响, 其中薄膜扩散为主要的速率控制步骤。

关键词: 蜘蛛香; 总酚酸; 大孔吸附树脂; 吸附热力学; 吸附动力学

中图分类号: O647.3 文献标识码: A

1 前言

蜘蛛香又名臭药、马蹄香、鬼见愁等, 系败酱科缬草属植物蜘蛛香 (*Valeriana jatamansi* Jones) 的干燥根茎及根, 其性温、味辛、微苦, 具有镇静安神、理气止痛、消炎止泻、祛风除湿之功效, 用于治疗脘腹胀痛、呕吐泄泻、风寒湿痹、小儿疳积等^[1-5]。本课题组前期研究表明, 酚酸类物质是蜘蛛香含量较高的化合物, 主要包括新绿原酸、绿原酸、隐绿原酸、咖啡酸、异绿酸 B、异绿酸 A、异绿酸 C 等有效成分^[6-10]。酚酸类化合物具有抗氧化、抑制突变、抗菌抗炎、活血降压和抗癌等药理作用, 有良好的研究和开发利用价值, 目前还尚未见有关蜘蛛香总酚酸分离纯化的研究报道^[11-12]。大孔吸附树脂技术被广泛应用于植物有效成分的分离纯化, 酚酸类成分含有较多的亲水基团, 易被大孔树脂吸附, 且易被乙醇等溶液洗脱下来, 操作简单易行^[13-14]。本实验选用不同大孔吸附树脂对蜘蛛香总酚酸进行吸附, 研究其对蜘蛛香总酚酸的吸附热力学和动力学行为, 为蜘蛛香总酚酸的分离纯化提供理论参考与借鉴。

* 收稿日期: 2019年12月12日

基金项目: 贵州省联合基金项目 (黔科合 LH 字[2014]7091 号); 贵州省社发攻关项目 (黔科合 SY 字[2015]3032 号); 贵州省中药现代化专项项目 (黔科合 ZY 字[2012]3010 号)。

作者简介: 刘兴赋(1979-), 男, 贵州省人, 硕士。 ** 通讯联系人: E-mail: yjstf@sohu.com; 1341323603@qq.com

2 实验部分

2.1 材料、试剂与仪器

材料与试剂：蜘蛛香采自贵州省惠水县，由贵州医科大学药学院覃容贵教授鉴定；绿原酸（纯度 99.39%，批号 MUST-15041814），购于成都曼思特生物科技有限公司；D-101 大孔树脂，购自天津市海光化工有限公司；AB-8、HPD600、HPD400 大孔树脂，购自北京索莱宝科技有限公司；树脂理化性质见表 1；水为重蒸水；其他试剂均为分析纯。

仪器：UV-2700 紫外可见分光光度计，岛津仪器（苏州）有限公司；BSA224S 型电子天平，赛多利斯科学仪器有限公司；SHZ-C 水浴恒温振荡器，上海浦东物理光学仪器厂；KQ3200E 型超声波清洗器，昆山市超声仪器有限公司；RE-52AA 旋转蒸发器，上海亚荣生化仪器厂；SHZ-III 循环水真空泵，上海亚荣生化仪器厂；HGZF-101-0 电热恒温鼓风干燥箱，上海跃进医疗器械有限公司。

2.2 实验方法

2.2.1 蜘蛛香总酚酸的提取

取蜘蛛香粉（过 60mesh 筛）适量，石油醚脱脂，按料液比 1:20 (g/mL) 加入 50%乙醇超声（功率 150W，频率 40kHz）提取 26min，将提取液真空浓缩得浸膏，加水溶解，滤过，制成吸附实验所需浓度的原料液，4℃保存备用。

2.2.2 蜘蛛香总酚酸含量的测定

以绿原酸为对照品，采用紫外分光光度法测定蜘蛛香总酚酸的含量^[6]。于波长 327nm 处测定绿原酸甲醇溶液吸光度，以吸光度 Y 为纵坐标、绿原酸质量浓度 X ($\mu\text{g/mL}$) 为横坐标绘制标准曲线，得回归方程 $Y=0.0677X+0.0063$ ， $R^2=0.9995$ 。

2.2.3 大孔吸附树脂的预处理

分别取一定量的各型号树脂用 95%乙醇浸泡 24h，湿法装柱，水洗至无醇味；以 5% HCl 溶液浸泡 4h，水洗至中性；再以 5% NaOH 溶液浸泡 4h，水洗至中性，抽滤去水分、于 110℃常压烘箱中干燥 6h，备用。

2.2.4 大孔吸附树脂型号的筛选

称取已预处理的各型号大孔吸附树脂 5.00g，分别置于 100mL 锥形瓶，加入“2.2.1”中总酚酸浓度为 2mg/mL 的蜘蛛香提取液 10mL，于 298K 下 120r/min 振摇 12h，滤过，测定残留液中的总酚酸浓度，按公式(1) 和公式(2) 计算各型号树脂的吸附容量及吸附率；滤出的树脂吸干水分后，加入 50%乙醇 30mL，于 298K 下 120r/min 振摇 12h，滤过，测定解吸液中的总酚酸浓度，按公式(3) 计算各型号树脂的解吸率。

$$Q_e = (C_0 - C_e)V/W \quad (1)$$

$$\text{吸附率}(\%) = (C_0 - C_e) \times 100\% \quad (2)$$

$$\text{解吸率}(\%) = \frac{C}{C_0 - C_e} \times 100\% \quad (3)$$

式中, Q_e 为吸附容量, mg/g; C_0 为加入的样品溶液总酚酸浓度, mg/mL; C_e 为吸附平衡时样品溶液的总酚酸浓度, mg/mL; V 为样品溶液体积, mL; W 为树脂质量, g; C 为解吸液中总酚酸浓度, mg/mL。

2.2.5 大孔吸附树脂的吸附热力学实验

称取 5×3 份已预处理的 AB-8 树脂 5.00g, 分别置于 100mL 锥形瓶, 加入 2.2.1 中不同总酚酸浓度的蜘蛛香提取液 10mL, 分别于 298K、308K、318K 下 120r/min 振摇 12h, 滤过, 测定残留液中的总酚酸浓度, 按公式(1) 和公式(2) 计算其吸附容量及吸附率, 绘制吸附等温线。

2.2.6 大孔吸附树脂的吸附动力学实验

称取已预处理的 AB-8 树脂 5.00g, 置于 100mL 锥形瓶, 加入 2.2.1 中总酚酸浓度为 2.66mg/mL 的蜘蛛香提取液 10mL, 于 298K 下 120r/min 振摇 8h, 分别于 0、5min、10min、15min、30min、45min、60min、120min、240min、360min 和 480min 取样 0.1mL, 测定液中总酚酸浓度, 按公式(4) 计算其不同时刻的吸附容量, 绘制吸附动力学曲线。

$$Q_t = (C_0 - C_t)V/W \quad (4)$$

式中, Q_t 为瞬时吸附容量, mg/g; C_t 为 t 时刻蜘蛛香总酚酸浓度, mg/mL。

3 结果与讨论

3.1 大孔吸附树脂型号的筛选

选取4种不同型号的大孔吸附树脂进行静态吸附和解吸实验, 结果见表1。由表1可知, AB-8树脂对蜘蛛香总酚酸的吸附容量、吸附率和解吸率均最高, 故选用AB-8树脂分离纯化蜘蛛香总酚酸。

Table 1 Static Adsorption and Desorption Properties of Four Macroporous Resins

| 树脂型号 | 性质 | 孔径 (nm) | 比表面积 (m ² /g) | 吸附容量 (mg/g) | 吸附率 (%) | 解吸率 (%) |
|---------|-----|---------|--------------------------|-------------|---------|---------|
| D-101 | 非极性 | 9~11 | 550~600 | 4.37 | 88.05 | 81.38 |
| AB-8 | 弱极性 | 13~14 | 480~520 | 4.62 | 92.93 | 84.24 |
| HPD-400 | 中极性 | 75~80 | 500~550 | 4.59 | 92.18 | 77.27 |
| HPD-600 | 极性 | 80 | 550~600 | 4.59 | 92.32 | 81.41 |

3.2 吸附热力学

3.2.1 吸附等温线

AB-8 树脂对蜘蛛香总酚酸的吸附等温线如图 1 所示。由图 1 可知, 随着温度升高, AB-8 树脂的吸附容量逐步降低, 说明升高温度不利于 AB-8 树脂对蜘蛛香总酚酸的吸附, 故吸附温度设置为 298K 最为适宜。

3.2.2 等温吸附模型

Langmuir 方程、Freundlich 方程和 Temkin 方程是 3 中常用的等温吸附模型, 其表达式分别见公式(5)~公式(7)。

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L q_m} + \frac{C_e}{q_m} \quad (5)$$

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (6)$$

$$q_e = B_1 \ln K_t + B_1 \ln C_e \quad (7)$$

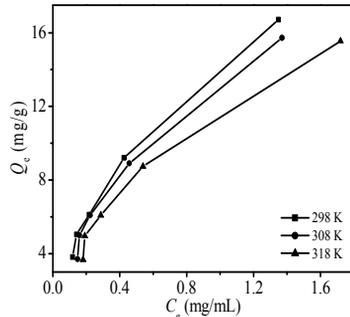


Fig. 1 Adsorption Isotherm of AB-8 Resin on Total Phenolic Acid from Valerianae Jatamansi Rhizoma et Radix

式中, C_e 为样液中总酚酸的平衡浓度, mg/mL; q_e 为总酚酸的平衡吸附容量, mg/g; K_L 为 Langmuir 常数, mL/mg; q_m 为总酚酸最大吸附容量, mg/g; K_F 为 Freundlich 常数, mL/mg; $1/n$ 为 Freundlich 经验常数, 表示吸附能力的大小; B_1 为 Temkin 常数, 与吸附热量相关; K_t 为 Temkin 平衡吸附常数, mL/mg。

分别采用公式(5)~公式(7) 拟合吸附等温线数据, 结果见表 2。由表 2 可知, 3 种模型的 R^2 均 >0.96 , 均能反映 AB-8 树脂对蜘蛛香总酚酸的吸附过程。Langmuir 方程的拟合参数 q_m 和 K_L 值、Freundlich 方程的拟合参数 K_F 值、Temkin 方程的拟合参数 B_1 和 K_t 值均随着温度的升高而减小, 证明其吸附过程为放热过程; Freundlich 方程的拟合参数 n 值均 >1 , 表明其吸附过程为优惠吸附。

Table 2 Regression Parameters of Three Isotherm Models

| $T(K)$ | Langmuir 模型 | | | Freundlich 模型 | | | Temkin 模型 | | |
|--------|-------------|-------|--------|---------------|--------|--------|-----------|--------|--------|
| | q_m | K_L | R^2 | n | K_F | R^2 | B_1 | K_t | R^2 |
| 298 | 24.155 | 1.611 | 0.9877 | 1.732 | 14.499 | 0.9859 | 5.177 | 16.700 | 0.9812 |
| 308 | 23.474 | 1.459 | 0.9767 | 1.698 | 13.577 | 0.9637 | 5.009 | 15.489 | 0.9855 |
| 318 | 22.936 | 1.214 | 0.9793 | 1.721 | 11.837 | 0.9623 | 5.002 | 12.167 | 0.9865 |

3.2.3 吸附热力学

ΔG 、 ΔH 和 ΔS 是表征吸附过程自发性和热量变化的标准态热力学参数, 其计算公式

见公式(8)~公式(9)。

$$\Delta G = -RT \ln K \quad (8)$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (9)$$

式中, ΔG 为自由能变, kJ/mol; ΔH 为焓变, kJ/mol; ΔS 为熵变, J/(mol·K); R 为气体常数, 8.314J/(mol·K); T 为绝对温度, K; K 为 Langmuir 模型中的吸附平衡常数 K_L 。

分别采用公式(8) 和公式(9) 计算热力学参数, 结果见表 3。由表 3 可知, ΔG 、 ΔH 、 ΔS 均 <0 , 表明 AB-8 树脂对蜘蛛香总酚酸的吸附属于物理吸附, 为自发进行、熵减小、放热的过程, 降温有利于吸附的进行。

Table 3 Thermodynamic Parameters

| T (K) | ΔG (kJ/mol) | 回归方程 | ΔH (kJ/mol) | ΔS [J/(mol·K)] |
|---------|---------------------|---|---------------------|------------------------|
| 298 | -1.181 | $\Delta G=0.0334T-11.167$ $R^2=0.9589$ | -11.167 | -33.4 |
| 308 | -0.967 | | | |
| 318 | -0.514 | | | |

3.3 吸附动力学

3.3.1 吸附动力学曲线

AB-8 树脂对蜘蛛香总酚酸的吸附动力学曲线如图 2 所示。由图 2 可知, 吸附时间在 45min 时吸附基本达到平衡, 表明 AB-8 树脂对蜘蛛香总酚酸的吸附为快速平衡型。

3.3.2 吸附动力学模型

吸附动力学模型主要有准一级动力学方程、准二级动力学方程和颗粒内扩散方程, 其表达式分别见公式(10)~公式(12)。

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - K_1 t \quad (10)$$

$$t/q_t = \frac{1}{K_2(q_e)^2} + \frac{t}{q_e} \quad (11)$$

$$q_t = K_3 t^{\frac{1}{2}} + C \quad (12)$$

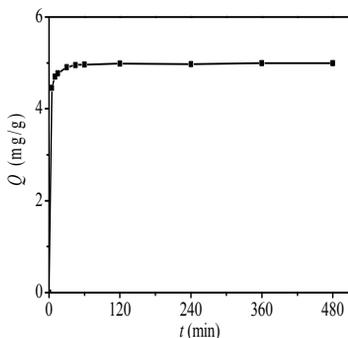


Fig. 2 Adsorption Kinetic Curve of AB-8 Resin on Total Phenolic Acid from Valerianae Jatamansi Rhizoma et Radix

式中, q_e 为总酚酸平衡吸附容量, mg/g; q_t 为 t 时刻树脂对总酚酸的吸附容量, mg/g; q_E 为总酚酸的理论平衡吸附容量, mg/g; K_1 为一级吸附速率常数, min^{-1} ; K_2 为二级吸附速

率常数, $\text{g}/(\text{mg}\cdot\text{min})$; K_3 为颗粒内扩散速率常数, $\text{mg}/\text{g}\cdot\text{min}^{1/2}$; t 为吸附时间, min ; C 为表示吸附剂的吸附边界层厚度的常数, mg/g 。

Table 4 Regression Equation and Parameters of Three Kinetic Models

| 动力学模型 | 回归方程 | 模型参数 | |
|----------|---|-------|---------|
| 准一级动力学方程 | $\ln(q_e - q_t) = -0.0927t - 0.3376$ | K_1 | -0.0927 |
| | | q_e | 0.713 |
| | | R^2 | 0.9911 |
| 准二级动力学方程 | $t/q_t = 0.2001t + 0.1164$ | K_2 | 0.3440 |
| | | q_e | 4.998 |
| | | R^2 | 1.0000 |
| 颗粒内扩散方程 | $q_t = 0.0027t^{1/2} + 4.9391$ (薄膜扩散) | K_3 | 0.0027 |
| | | C | 4.9391 |
| | | R^2 | 0.9321 |
| | $q_t = 0.1324t^{1/2} + 4.2178$ (颗粒内扩散) | K_3 | 0.1324 |
| | | C | 4.2178 |
| | | R^2 | 0.9104 |

分别采用公式(10)~公式(12) 拟合吸附动力学曲线数据, 结果见表 4。由表 4 可知, 3 种模型的 R^2 均 > 0.91 , 均能描述 AB-8 树脂对蜘蛛香总酚酸的吸附过程, 其中准二级动力学方程的 $R^2=1$, 平衡吸附量 q_e 的拟合值 $4.998\text{mg}/\text{g}$ 与实测值 $4.951\text{mg}/\text{g}$ 最为接近; 颗粒内扩散方程分析表明, AB-8 树脂对蜘蛛香总酚酸的吸附过程受薄膜扩散和颗粒内扩散共同控制, 颗粒内扩散的速率常数大于薄膜扩散的, 说明其吸附过程主要受薄膜扩散控制。

4 结 论

- (1) 通过静态吸附与解吸实验筛选 4 种大孔吸附树脂, 其中 AB-8 树脂对蜘蛛香总酚酸的吸附率和解吸率均为最高, 适合于用作蜘蛛香总酚酸的分离纯化。
- (2) 吸附热力学研究表明, 在 298~318K 范围内, AB-8 树脂对蜘蛛香总酚酸的吸附量随温度的升高而降低, 低温有利于吸附。等温吸附模型拟合结果表明, Langmuir 方程能更好地描述 AB-8 树脂对蜘蛛香总酚酸的吸附过程, 其吸附为优惠吸附。热力学参数 $\Delta G < 0$ 、 $\Delta H < 0$ 、 $\Delta S < 0$, 表明 AB-8 树脂对蜘蛛香总酚酸的吸附过程为自发进行、熵减小、放热的过程, 具有明显的物理吸附特性。
- (3) 吸附动力学研究表明, AB-8 树脂对蜘蛛香总酚酸的吸附为快速平衡型, 吸附平衡时间约为 45min。吸附动力学方程拟合结果表明, 准二级动力学方程能更好地描述 AB-8

树脂对蜘蛛香总酚酸的吸附行为,其吸附过程由薄膜扩散和颗粒内扩散共同控制,受薄膜扩散的影响较大。

参考文献

- [1] 国家药典委员会.《中国药典》(一部)[S].北京:中国医药科技出版社,2015,p368-369.
- [2] 罗喜荣,罗俊,杨军,等.蜘蛛香不同部位中总缬草三酯含量测定[J].安徽农业科学,2012,40(16):8884-9106.
- [3] 杨军,龙庆德,罗喜荣,等.超临界二氧化碳萃取蜘蛛香油工艺的研究[J].时珍国医国药,2012,23(1):157-158.
- [4] Verma R S, Verma R K, Padalia R C, et al. Chemical diversity in the essential oil of indian valerian (*Valeriana jatamansi* Jones) [J]. *Chem Biodivers*, 2011, 8(10): 1921-1929.
- [5] Singh R D, Gopichand, Meena L R, et al. Seasonal variation of bioactive components in *Valeriana jatamansi* from Himachal Pradesh, India [J]. *Ind Crops Prod*, 2010, 32(3): 292-296.
- [6] 刘开萍,杨军,罗喜荣,等.蜘蛛香中绿原酸及总酚酸的含量测定[J].湖北农业科学,2017,56(2):288-290.
- [7] 刘开萍,杨军,程盛勇,等.HPLC法同时测定蜘蛛香中7种成分含量[J].中药材,2018,41(4):922-924.
- [8] 程盛勇,付洋,郁林娜,等.蜘蛛香HPLC指纹图谱及化学模式识别研究[J].中国药学杂志,2019,54(6):489-493.
- [9] 程盛勇,付洋,郁林娜,等.蜘蛛香UPLC指纹图谱研究[J].中药材,2019,42(5):1080-1084.
- [10] 付洋,程盛勇,郁林娜,等.一测多评法测定蜘蛛香中9个成分的含量[J].药物分析杂志,2019,39(9):1666-1672.
- [11] Prochaska H J, Santamaria A B, Talalay P. Rapid detection of inducers of enzymes that protect against carcinogens [J]. *Proc Natl Acad Sci USA*, 1992, 89(6): 2394-2398.
- [12] Gali H U, PercheUet E M, PercheUet J P. Inhibition of tumor promoter-induced ornithine decarboxylase activity by tannic acid and other polyphenols in mouse epidermis in vivo. [J]. *Cancer Res*, 1991, 51(11): 2820-2825.
- [13] 王蕾,张宏贵,李多伟.采用大孔吸附树脂法分离纯化金花葵茎叶总黄酮的研究[J].离子交换与吸附,2018,34(6):559-567.
- [14] 章文,吴雪辉,蓝梧涛,等.大孔树脂对高良姜茎叶总黄酮的吸附动力学研究[J].离子交换与吸附,2019,35(1):88-96.

STUDY ON THERMODYNAMICS AND DYNAMICS OF ADSORPTION OF AB-8 RESIN TO TOTAL PHENOLIC ACID FROM VALERIANAE JATAMANSI RHIZOMA ET RADIX

LIU Xingfu¹ CHENG Shengyong¹ CHEN Hui¹
FU Yang¹ YANG Jun² LUO Xirong¹

1. School of Pharmaceutical Sciences, Guizhou Medical University, Guiyang 550025, China

2. Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550081, China

Abstract: The static adsorption kinetics and thermodynamics of total phenolic acid from Valerianae Jatamansi Rhizoma et Radix adsorbed on macroporous adsorption resin were studied by static adsorption experiments. The results showed that AB-8 resin had the best adsorption and desorption performance. The adsorption equilibrium data for total phenolic acid of Valerianae Jatamansi Rhizoma et Radix was accorded with Langmuir model. The thermodynamic parameters were $\Delta G < 0$, $\Delta H < 0$ and $\Delta S < 0$, which indicated the adsorption of total phenolic acid on AB-8 resin was a spontaneous physical adsorption process. The adsorption procedure was an exothermic and entropy decrease reaction. The Quasi-second-order rate equation was more suitable to describe the adsorption behavior of AB-8 resin on the total phenolic acid from Valerianae Jatamansi Rhizoma et Radix. The adsorption rate was affected by the diffusion of the membrane and intraparticle diffusion, and the diffusion of the membrane was the main rate control step.

Key words: Valerianae Jatamansi Rhizoma et Radix; Total phenolic acids; Macroporous resins; Adsorption thermodynamics; Adsorption dynamics.