

漆酶增强黄麻去除水中亚甲基蓝的研究

孙秀贤, 孟昭福, 曹雪雯, 王腾, 胡啸龙, 王新欣, 刘欣

引用本文:

孙秀贤, 孟昭福, 曹雪雯, 等. 漆酶增强黄麻去除水中亚甲基蓝的研究[J]. 农业环境科学学报, 2021, 40(7): 1548–1556.

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.11654/jaes.2020-1434>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

改性秸秆-Fe₃O₄复合材料对染料废水中亚甲基蓝的去除研究

李林璇, 廖云开, 范世锁

农业环境科学学报. 2019, 38(5): 1130–1141 <https://doi.org/10.11654/jaes.2018-0993>

Cu/CuO改性碳纳米管对亚甲基蓝的吸附特征

李德云, 刘龙飞, 李成亮, 吴科堰

农业环境科学学报. 2018, 37(10): 2289–2296 <https://doi.org/10.11654/jaes.2017-1749>

氨基改性猪热解炭化物及对水中微量Cu(II)和Cu(II)-Cit的去除研究

傅瑞琪, 刘榆, 楼子墨, 孙悦, 周晓馨, 王卓行, 徐新华

农业环境科学学报. 2016, 35(10): 1998–2004 <https://doi.org/10.11654/jaes.2016-0428>

微波加热硝酸氧化改性稻壳基生物质炭对Pb(II)和亚甲基蓝的吸附作用

车晓冬, 丁竹红, 胡忻, 陈逸珺

农业环境科学学报. 2016, 35(9): 1773–1780 <https://doi.org/10.11654/jaes.2016-0285>

生物炭基硫酸盐还原菌(SRB)对Cr(VI)的吸附效应及作用机制

朱晓丽, 李雪, 寇志健, 王军强, 尚小清, 陈超

农业环境科学学报. 2021, 40(4): 866–875 <https://doi.org/10.11654/jaes.2020-1156>



关注微信公众号, 获得更多资讯信息

孙秀贤, 孟昭福, 曹雪雯, 等. 漆酶增强黄麻去除水中亚甲基蓝的研究[J]. 农业环境科学学报, 2021, 40(7): 1548–1556.

SUN X X, MENG Z F, CAO X W, et al. Laccase mediated jute enhancement for the removal of methylene blue from water[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2021, 40(7): 1548–1556.



开放科学 OSID

漆酶增强黄麻去除水中亚甲基蓝的研究

孙秀贤¹, 孟昭福^{1,2*}, 曹雪雯¹, 王腾¹, 胡啸龙¹, 王新欣¹, 刘欣¹

(1. 西北农林科技大学资源环境学院, 陕西 杨凌 712100; 2. 农业农村部西北植物营养与农业环境重点实验室, 陕西 杨凌 712100)

摘要:以段状黄麻(SJ)为基质,通过酶固定化方法,制备了系列漆酶-黄麻复合材料(0.1%L-SJ、0.5%L-SJ、1%L-SJ、5%L-SJ),通过批处理法研究了漆酶给酶量、温度、pH、离子强度及其再生对亚甲基蓝(MB)去除性能的影响,并通过红外光谱、扫描电镜及表面电荷特征等表征其官能团、表面形貌和电荷变化以探讨其对MB的去除机制。结果表明:漆酶的负载增大了黄麻对MB的去除,随漆酶给酶量的增加,MB去除率顺序为1%L-SJ>5%L-SJ>0.5%L-SJ>0.1%L-SJ>SJ,呈现先增加后减小的规律;5种材料对MB的去除均符合Sips吸附等温模型,1%L-SJ具有最高的去除率达95.12%,拟合吸附量(q_s)为1 097.11 mmol·kg⁻¹;5种材料对MB的去除均为自发过程,温度的升高、离子强度的增大和pH的降低均不利于MB去除;1%L-SJ经再生4次后仍保持76.66%的去除率。漆酶-黄麻复合材料对MB的去除机制是黄麻吸附与漆酶酶解的共同作用,黄麻吸附是主要形式,贡献率为91.12%,而漆酶的辅助作用贡献率为8.88%。黄麻吸附机制主要为静电相互作用和氢键作用,漆酶主要通过酶解和改变黄麻结构的形式增强对MB的去除。

关键词:漆酶-黄麻复合材料;吸附;酶解;亚甲基蓝;再生

中图分类号:X703 文献标志码:A 文章编号:1672-2043(2021)07-1548-09 doi:10.11654/jaes.2020-1434

Laccase mediated jute enhancement for the removal of methylene blue from water

SUN Xiuxian¹, MENG Zhaofu^{1,2*}, CAO Xuwen¹, WANG Teng¹, HU Xiaolong¹, WANG Xinxin¹, LIU Xin¹

(1. College of Natural Resources and Environment, Northwest A&F University, Yangling 712100, China; 2. Key Laboratory of Plant Nutrition and Agro-Environment in Northwest China, Ministry of Agriculture and Rural Affairs, Yangling 712100, China)

Abstract: In this study, laccase was loaded in a segment jute (SJ) matrix, and a series of laccase-jute composite materials (0.1%L-SJ, 0.5%L-SJ, 1%L-SJ, 5%L-SJ) were produced. The effects of laccase dosage, temperature, pH, ionic strength, and regeneration on the efficiency to remove methylene blue (MB) were studied using the batch method. Furthermore, Fourier Transform Infrared Spectroscopy, Scanning Electronic Microscopy, and the surface charge were assessed to characterize and explore the mechanism of MB removal. The results indicated that the laccase-loaded jute exhibited enhanced MB removal ability compared with that of raw jute. The order of MB removal rate was 1%L-SJ > 5%L-SJ > 0.5%L-SJ > 0.1%L-SJ > SJ, exhibiting a trend of first increasing and then decreasing. Additionally, the MB removal by the five materials conformed to the Sips adsorption isotherm model, where 1%L-SJ exhibited the highest removal rate of 95.12% and the fitted adsorption capacity (q_s) was 1 097.11 mmol·kg⁻¹. Furthermore, the removal process was spontaneous, and the increase in temperature and ionic strength and a decrease in pH were not conducive to MB removal. Finally, 1%L-SJ maintained a removal rate of 76.66% after being regenerated four times. The mechanism of MB removal by the laccase-jute composite was found to the synergistic action of jute adsorption and laccase enzymatic hydrolysis. Jute adsorption contributed to 91.12% of MB removal, while enzymatic hydrolysis of laccase contributed to 8.88% of MB removal. The adsorption mechanisms of jute mainly involved electrostatic interaction and hydrogen bonding, whereas laccase improved the MB removal by enzymatic hydrolysis and altering the jute structure.

Keywords: laccase-jute composite; adsorption; enzymolysis; methylene blue; regeneration

收稿日期:2020-12-13 录用日期:2021-03-08

作者简介:孙秀贤(1995—),女,山东滨州人,硕士研究生,研究方向为环境污染修复。E-mail:17392448277@163.com

*通信作者:孟昭福 E-mail:zfmeng1996@263.net

基金项目:国家自然科学基金项目(41271244);陕西省重点研发计划项目(2017SF-385)

Project supported: The National Natural Science Foundation of China(41271244); Key Research-Development Project in Shaanxi Province(2017SF-385)

随着印染、纺织等行业的发展,全球超过1万种、约70万t的人工合成染料被消耗,其中高达15%的染料会以污水的形式排入环境中^[1]。染料废水有机污染物含量高,毒性和三致性高,难以降解,成为国内外废水处理的重难点之一^[2]。其中,亚甲基蓝(MB)作为应用于化学中间体、医药试剂和化妆品等行业的重要染色剂^[1],是一种应用广泛且危害较大的染料,含MB染料的废水水质变化较大、颜色较深、难以生物降解,会造成严重的环境污染^[3]。如何有效便捷地去除水体中的MB,受到越来越多人的关注。

目前处理染料废水的技术主要集中在吸附、离子交换、反渗透、膜过滤、生物降解、电化学降解、光化学降解、超声波降解等技术^[1,4-5]。其中,吸附法具有能耗低、设备和操作简单、净化率高等特点^[5],是一种经济的处理技术。在针对染料废水的吸附材料方面目前研究较多,如农林废弃物(黄麻棒^[1,5]、秸秆^[6]、花生壳^[3])、生物炭^[7]、碳纳米管^[8]、交联聚合物^[9]、纤维素基^[10]等。但尚存成本较高、吸附能力不足、难以分离的问题,因此研究一种吸附好、成本低、易分离的吸附材料对于染料废水的处理具有实际意义。

黄麻(Jute)是一种数量丰富、廉价易得的材料^[11],具有较大的比表面积和多羟基、羧基^[12]等结构特点,其在染料废水方面的应用已见报道。研究显示^[1,5,10,13-15],麻类材料具有快速吸附能力、较高的吸附容量和一定的重复使用能力,中碱性、低温、低离子强度条件下更有利于染料的去除,而吸附机制主要以静电引力、氢键作用等为主。为了进一步增强麻类材料对染料的吸附能力,有学者采用物理、化学方法进行改性,如接枝^[4]、微波辐射^[14]、酸碱盐改性^[13-15]等,结果显示,改性后材料的吸附量增大1.2~10倍,且重复使用性能有所增强。

漆酶(Laccase)是一种多铜氧化还原酶,具有催化偶氮类染料分解^[16-18]和在吸附材料上固定修饰的能力,已有学者采用漆酶修饰壳聚糖^[16]、碳纳米管^[17]等以增强材料的去除性能、增加降解性能,但漆酶修饰麻类材料增强其去除性能的研究尚未见报道。采用漆酶对黄麻进行修饰,将黄麻的吸附性能和漆酶的酶解催化性能相结合,以期强化黄麻应用于染料废水的处置效应。

本文以易于分离的段状黄麻为基质,通过酶固定化方法,制备了系列漆酶-黄麻复合材料,以MB模拟染料废水,通过批处理法研究了复合材料对MB的去除性能及再生性能,同时考察了漆酶给酶量、温度、

pH及离子强度对MB去除性能的影响,并通过红外光谱、扫描电镜及表面电荷特征等表征其官能团、表面形貌和电荷变化,以探讨其对MB的去除机制,旨在为漆酶-黄麻复合材料在染料废水处理中的应用提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 实验材料

供试黄麻购自江苏宿迁,含纤维素60%、木质素12%、半纤维素14%、水分10%及少量果胶、灰分和脂蜡质^[11]等。漆酶源自米曲霉,活性为10 000 U·L⁻¹,购自西安欣禄生物科技有限公司。MB为分析纯,分子式为C₁₆H₁₈ClN₃S,分子量为319.85,购自成都市科龙化工试剂厂。其余化学试剂均为分析纯,购自天津天力化学试剂有限公司。实验用水均为去离子水。

1.2 漆酶-黄麻复合材料的制备

所购黄麻用自来水、去离子水各清洗数次,清洗晾干后切约2 cm段成为段状黄麻(SJ),放入60℃烘箱中烘干,干燥保存备用。用0.1 mol·L⁻¹ NaOH室温浸泡SJ 12 h,再将SJ用去离子水洗涤至中性,然后在60℃下烘至恒质量备用。将NaOH改性后的SJ浸入戊二醛溶液中,室温搅拌12 h,然后用去离子水冲洗,冷冻干燥备用。将戊二醛处理后的SJ放于不同体积浓度的漆酶溶液中,25℃恒温振荡48 h后,用柠檬酸盐/磷酸盐缓冲溶液(pH 4.5)洗涤3次,制备好的漆酶-黄麻复合材料(L-SJ)经冷冻干燥后于4℃条件下保存备用。以漆酶体积浓度表示漆酶给酶量,将原酶液分别稀释1 000、200、100、20倍后分别得到漆酶体积浓度0.1%、0.5%、1%、5%,所制备的复合材料分别为0.1%漆酶-黄麻、0.5%漆酶-黄麻、1%漆酶-黄麻和5%漆酶-黄麻,以0.1%L-SJ、0.5%L-SJ、1%L-SJ和5%L-SJ表示。

1.3 实验设计

采用吸附等温线的方式,供试黄麻样品设SJ、0.1%L-SJ、0.5%L-SJ、1%L-SJ和5%L-SJ,吸附剂用量为5 g·L⁻¹。以下实验每个处理均设2个重复。

1.3.1 动力学实验

动力学时间在10~480 min内设置16个取样点,MB浓度为0.63 mmol·L⁻¹(200 mg·L⁻¹),实验温度30℃,pH 5,背景溶液离子强度以0.005 mol·L⁻¹ KCl溶液控制。

1.3.2 漆酶给酶量

选取0.1%L-SJ、0.5%L-SJ、1%L-SJ和5%L-SJ 4

种样品,以SJ为对照,进行吸附等温实验,MB设置为0.016、0.031、0.063、0.16、0.31、0.63、0.94、1.25、1.56 mmol·L⁻¹共9个浓度(分别对应5、10、20、50、100、200、300、400、500 mg·L⁻¹),实验温度30℃,pH 5,背景溶液离子强度以0.005 mol·L⁻¹ KCl溶液控制。

1.3.3 条件实验

选取5种黄麻样品进行条件实验的研究,MB浓度为0.63 mmol·L⁻¹,考察温度、pH和离子强度对MB去除性能的影响。

温度:设20、30、40℃3个温度,pH均为5,背景溶液离子强度以0.005 mol·L⁻¹ KCl溶液控制。

pH:以盐酸/KOH溶液将MB的初始pH设为3、4、5、6、8、10、12,温度均设为30℃,背景溶液离子强度以0.005 mol·L⁻¹ KCl溶液控制。

离子强度:背景溶液离子强度分别以0.001、0.005、0.01、0.05、0.1 mol·L⁻¹ KCl溶液控制,温度均为30℃,pH均为5。

1.3.4 漆酶效应

为判断漆酶的效用,设置SJ、1%L(F)、1%L-SJ和1%L(D)-SJ 4种材料的MB去除实验。其中,1%L(F)表示体积浓度为1%的游离漆酶,单位为mL·L⁻¹;1%L(D)-SJ表示1%漆酶-黄麻(漆酶100℃灭活)。

1.3.5 再生实验

用吸附MB后的SJ、1%L-SJ进行再生实验。再生液选择pH 4.5的柠檬酸盐/磷酸盐缓冲溶液,再生吸附循环4次。重复操作时,MB浓度0.63 mmol·L⁻¹,实验温度30℃,pH 5,背景溶液离子强度以0.005 mol·L⁻¹ KCl溶液控制。

1.3.6 材料表征

以 Nicolet 5 DX 型傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR)测定SJ、5%L-SJ、SJ-MB和5%L-SJ-MB 4种样品的红外光谱,测试区间为600~4 000 cm⁻¹,其中SJ-MB和5%L-SJ-MB分别表示吸附MB的黄麻和5%漆酶-黄麻。以日本日立公司S-4800型扫描式电子显微镜(SEM)观察SJ、1%L-SJ供试样品的形貌。SJ、1%L-SJ的CEC测定采用乙酸钠-火焰光度法,表面羧基、羟基官能团数量的测定采用Boehm滴定法。

1.4 实验方法

动力学实验:准确称取0.100 0 g黄麻供试样品于16个50 mL玻璃离心管中,加入20 mL浓度为0.63 mmol·L⁻¹ MB溶液后,用封口膜密封,盖紧盖子,放于摇床中以100 r·min⁻¹的转速振荡,于设置的一系列时间点取出,取上清液测定MB剩余浓度,差减法计算

MB去除量。

平衡吸附实验:准确称取0.100 0 g黄麻供试样品于9个50 mL玻璃离心管中,分别加入20 mL不同浓度的MB溶液后,用封口膜密封,盖紧盖子,放于摇床中以100 r·min⁻¹的转速振荡2 h(动力学结果),吸附平衡后静置10 min,取上清液测定MB剩余浓度,差减法计算MB去除量和去除率。

再生实验:将吸附了MB的黄麻样品固液分离后,加入20 mL柠檬酸盐/磷酸盐缓冲溶液,用封口膜密封,盖紧盖子,放于摇床中以100 r·min⁻¹的转速振荡1 h后静置10 min,分离上清液和黄麻样品。解吸过程重复3次,供试样品以去离子水冲洗3次后,进行下一轮的吸附-再生实验。

MB测定采用MAPADA UV-3200紫外可见分光光度计于666 nm波长处测定。

1.5 数据处理

1.5.1 去除量和去除率

本文以去除量和去除率表示各黄麻样品对MB的去除性能。MB的去除量(q_e)^[19]和去除率(D)^[16]分别根据公式(1)和公式(2)计算:

$$q_e = \frac{(c_0 - c_e)V}{m} \quad (1)$$

$$D = \frac{c_0 - c_e}{c_0} \times 100\% \quad (2)$$

式中: c_0 和 c_e 分别为溶液中MB的初始浓度和平衡浓度,mmol·L⁻¹;V为加入MB溶液的体积,mL;m为吸附剂质量,g; q_e 为MB的去除量,mmol·kg⁻¹;D为MB的去除率,%。

1.5.2 吸附等温线的拟合

以Sips吸附等温方程^[20]拟合,其表达式为:

$$q_e = \frac{q_s (K_s c_e)^{1/n_s}}{1 + (K_s c_e)^{1/n_s}} \quad (3)$$

式中: K_s 为Sips模型的平衡常数,L·mmol⁻¹; q_s 为饱和吸附量,mmol·kg⁻¹; n_s 为吸附过程的异质性因子。当1/ n_s =1时,Sips模型变为Langmuir模型,故1/ n_s 越趋近于1,吸附剂的表面越均匀,1/ n_s 越高,吸附剂表面的不均匀性越强。

采用Origin 8.5进行模型拟合和图表绘制。

1.5.3 表观热力学参数

采用公式^[19](4)和公式(5)计算吸附自由能变:

$$K = \frac{q_e}{c_e} \quad (4)$$

$$\Delta G = -RT \ln K \quad (5)$$

式中: K 为去除平衡常数; q_e 、 c_e 意义与单位同公式(1);

ΔG 为吸附自由能变, $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$; R 为气体常数, $8.314\text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$; T 为开尔文温度, K 。

2 结果与分析

2.1 动力学结果

MB去除量随时间变化的关系曲线见图1。从图1可见, SJ和L-SJ在0~70 min为快速吸附阶段, 随后在70~120 min内去除量的增加趋势逐渐减缓, 在120 min左右去除量趋于稳定, 因此后续实验平衡时间均设置为2 h。

2.2 漆酶给酶量对MB去除量的影响

漆酶给酶量对MB去除量的影响如图2, 表1为Sips吸附等温模型的拟合参数。MB等温去除曲线通过Henry、Langmuir、Freundlich、Sips、D-R模型进行拟合, 其中Sips吸附等温模型表现出最佳的拟合结果, R^2 最高且均达到了极显著水平, 说明该拟合方程与实验数据符合良好。

图2显示, 随MB平衡浓度的升高, 各黄麻供试样品对MB的等温去除量曲线均具有较好的一致性, 且

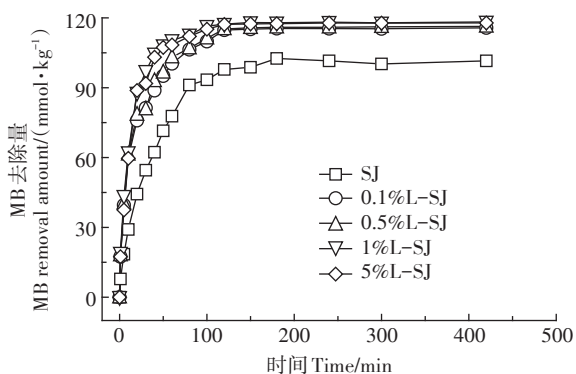


图1 MB动力学曲线

Figure 1 MB kinetic curve

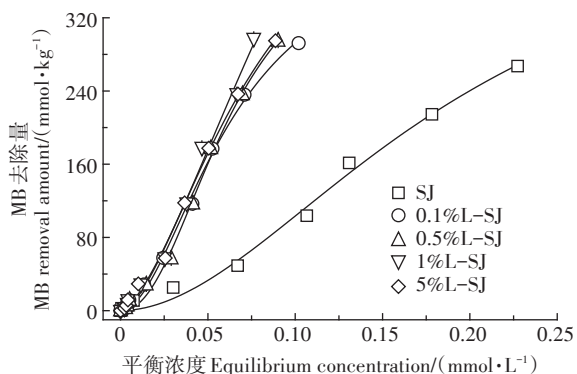


图2 MB等温去除曲线

Figure 2 MB isothermal removal curve

表1 不同黄麻材料对MB等温去除曲线的拟合参数

Table 1 Fitting parameters of MB isothermal removal curve by different jute materials

吸附剂 Adsorbent	Sips 模型拟合参数 Fitting parameters of Sips model			
	$q_s/(\text{mmol}\cdot\text{kg}^{-1})$	K_s	$1/n_s$	R^2
SJ	468.13	5.14	1.90	0.992 1**
0.1%L-SJ	416.27	15.77	1.89	0.996 1**
0.5%L-SJ	431.56	15.75	2.19	0.994 7**
1%L-SJ	1 097.11	6.72	1.52	0.990 5**
5%L-SJ	528.21	13.05	1.71	0.994 7**

注:**表示在0.01水平相关性显著。

Note:** indicates significance at 0.01 level.

在供试浓度范围内均未达到最大去除量, 去除量曲线依然呈现上升趋势。漆酶的负载增加了MB的去除量和去除率, 与SJ相比, L-SJ对MB的去除量提高了1.09~1.11倍, 去除率提高了8.02%~9.66%。MB去除量大小顺序为1%L-SJ>5%L-SJ>0.5%L-SJ>0.1%L-SJ>SJ, 随漆酶给酶量的增加, 不同漆酶处理的黄麻对MB去除量的差异较小, 在最高MB浓度下(1.56 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$), SJ和L-SJ对MB的去除量分别为267.17 $\text{mmol}\cdot\text{kg}^{-1}$ 和292.24~297.38 $\text{mmol}\cdot\text{kg}^{-1}$, 去除率分别为85.46%和93.48%~95.12%, Sips拟合饱和和吸附量顺序为1%L-SJ>5%L-SJ>SJ>0.5%L-SJ>0.1%L-SJ, 1%L-SJ具有最大的吸附能力, 最大饱和吸附量为1 097.11 $\text{mmol}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。对比5种材料的 $1/n_s$ 发现, $1/n_s$ 均高于1, 说明其不均匀性较强。SJ和L-SJ对MB的去除量随平衡浓度的变化呈现非线性变化趋势。

2.3 外界条件对黄麻去除MB的影响

2.3.1 温度

温度对MB去除性能的影响如图3所示, 在3个温度下, SJ与L-SJ对MB去除的变化趋势相似, 均随温度的升高而降低, 为放热反应特征, 具有一致性。温度从20℃升至40℃时, SJ和L-SJ对MB的去除量分别下降了约4 $\text{mmol}\cdot\text{kg}^{-1}$ 和6~13 $\text{mmol}\cdot\text{kg}^{-1}$, 去除率分别下降了3.83%和6.47%~10.42%。在实验温度范围内, SJ和L-SJ总体去除率的变化较小。

5种材料去除MB的热力学参数见表2, 除SJ在40℃时的 $\Delta G>0$ 外, 其他条件下去除反应的 ΔG 均小于0, 表明反应是自发性的。同一材料在不同温度下 $-\Delta G$ 的顺序为20℃>30℃>40℃, 证实各供试材料对MB的去除在低温条件下更有利, 具有物理吸附特征。

2.3.2 pH

溶液pH对MB去除性能的影响如图4所示, SJ与

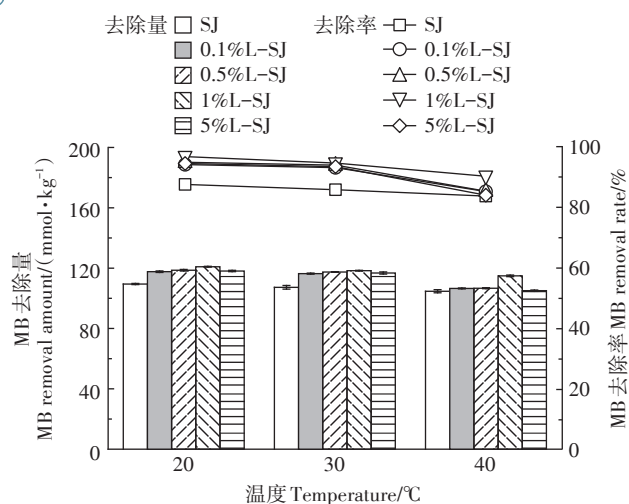


图3 温度对MB去除性能的影响

Figure 3 Effect of temperature on MB removal performance

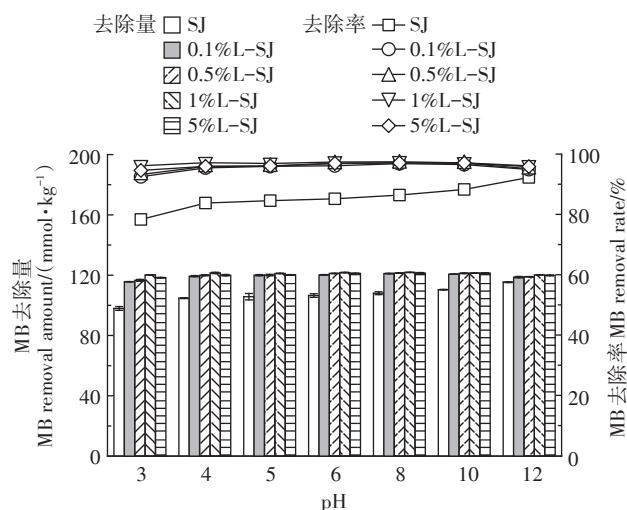


图4 pH对MB去除性能的影响

Figure 4 Effect of pH on MB removal performance

表2 不同黄麻材料对MB去除的热力学参数

Table 2 Thermodynamic parameters of MB removal by different jute materials

吸附剂 Adsorbent	20 °C		30 °C		40 °C	
	K	$\Delta G/(kJ \cdot mol^{-1})$	K	$\Delta G/(kJ \cdot mol^{-1})$	K	$\Delta G/(kJ \cdot mol^{-1})$
SJ	1.41	-0.84	1.00	-0.01	0.82	0.48
0.1%L-SJ	3.17	-2.85	2.69	-2.44	1.15	-0.35
0.5%L-SJ	3.68	-3.22	3.09	-2.79	3.68	-3.22
1%L-SJ	5.89	-4.38	3.10	-2.80	1.85	-1.52
5%L-SJ	3.39	-3.02	2.83	-2.57	1.05	-0.12

L-SJ具有不同的变化趋势。从pH3增至pH12时,SJ对MB的去除量和去除率均随pH的增大而增大,分别增大了17.40 mmol·kg⁻¹和13.91%。而L-SJ随着pH的升高,去除率总体变化较小,且不同L-SJ具有一致性:在pH 3~4时,去除率增大1.01%~2.94%,pH在4~12时,去除率稳定在94%~97%范围内,去除量稳定在115~120 mmol·kg⁻¹。

2.3.3 离子强度

图5为离子强度对MB去除性能的影响。SJ与L-SJ对MB的去除量和去除率受离子强度的影响呈现出相同的变化趋势,均随离子强度的增加而降低。在离子强度由0.001 mol·L⁻¹增加至0.01 mol·L⁻¹时,SJ与L-SJ对MB的去除量和去除率的变化趋势较小,去除量分别下降了7.12 mmol·kg⁻¹和5.18~9.84 mmol·kg⁻¹,去除率分别下降了5.69%和5.18%~9.84%;离子强度由0.05 mol·L⁻¹升至0.1 mol·L⁻¹时,对MB的去除量和去除率的变化趋势较大,去除量分别下降了15.69 mmol·kg⁻¹、7.55~15.13 mmol·kg⁻¹,去除率分别

下降了10.57%和7.55%~12.10%。相较而言,SJ的变化趋势较大,L-SJ的变化趋势相对较小。

2.4 再生次数对去除MB的影响

由图6可知,SJ、1%L-SJ对MB的去除率均随再生次数的增加而降低,SJ和1%L-SJ经过4次再生循环后去除率分别由80.33%和95.11%下降至53.21%和76.66%。在每一再生循环中,1%L-SJ对MB的去除率均高于SJ,去除率的下降程度均低于SJ,表明漆酶负载增强了SJ的重复使用性能。

2.5 红外光谱

图7为SJ、5%L-SJ、SJ-MB和5%L-SJ-MB的红外光谱图。3 380 cm⁻¹(—OH伸缩振动)、2 900 cm⁻¹(C—H对称与非对称拉伸振动)、1 630 cm⁻¹(—COOH

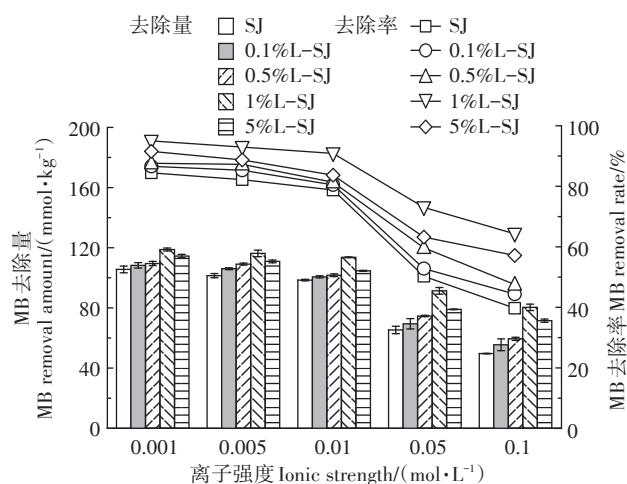


图5 离子强度对MB去除性能的影响

Figure 5 Effect of ionic strength on MB removal performance

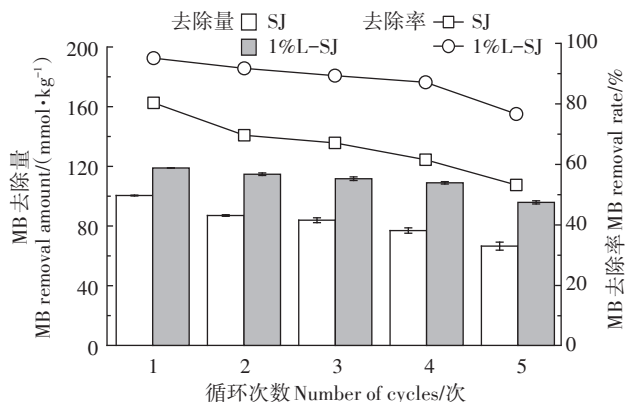


图6 循环次数对MB去除性能的影响

Figure 6 Effect of number of cycles on MB removal performance

的C=O拉伸振动)、 $1\ 160\text{ cm}^{-1}$ (C—O反对称伸缩振动)、 $1\ 060\text{ cm}^{-1}$ (C—O和C—O—C伸缩振动)、 600 cm^{-1} (—OH平面弯曲振动)和 $1\ 450\text{ cm}^{-1}$ (苯环骨架振动)等峰值,均为纤维素特征官能团吸收峰,说明SJ经酶处理后,基本结构未发生明显变化。漆酶的负载并未引起官能团的消失或增加,但官能团峰面积的变化(如 $2\ 900$ 、 $1\ 630$ 、 $1\ 060\text{ cm}^{-1}$ 处峰面积的变化)表明漆酶负载可能会使部分官能团的含量发生变化。对比吸附MB前后的SJ、5%L-SJ可以发现, 600 cm^{-1} 处的—OH发生蓝移,证明—OH与MB⁺形成了较强的静电作用或氢键作用。另外, $2\ 759\text{ cm}^{-1}$ 处出现的峰属于MB中C—H伸缩振动峰,表明MB明显存在于材料表面。

2.6 扫描电镜

SJ和1%L-SJ的表面形貌如图8所示。由图8(a)可知,SJ表面较为粗糙,内孔较多,因含有大量纤维素、半纤维素和木质素等而使表面呈纤维状,纤维之间被填充,并且附着有不规则的颗粒。图8(b)显示漆酶负载后,L-SJ表面形貌发生变化。与SJ相比较,1%L-SJ纤维状结构未发生明显变化,但纤维间的填充减少,不规则的颗粒消失,结构更为疏松。这是因为SJ经预处理后,NaOH将表面的果胶、油脂和蜡质等溶解,使得SJ表面结构发生改变。戊二醛和漆酶的附着使得SJ表面更为光滑。这与红外光谱显示的L-SJ纤维素结构变化较小的结果一致。

2.7 漆酶效用分析

图9为SJ、1%L(F)、1%L-SJ和1%L(D)-SJ对MB去除率的对照图,4种材料去除率的顺序为1%L-SJ>1%L(D)-SJ>SJ>1%L(F),去除率分别为94.16%、87.05%、85.80%和11.39%。1%L(D)-SJ对MB的去

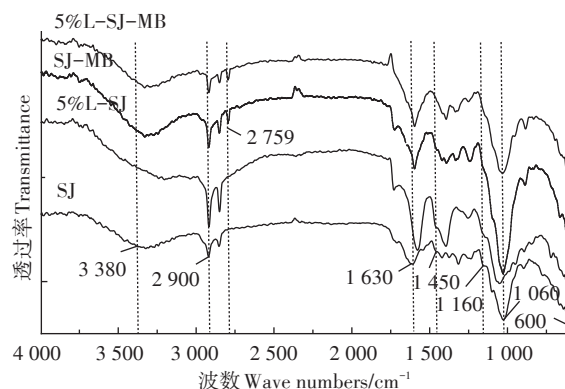


图7 不同材料的红外光谱图

Figure 7 FTIR spectra of different materials

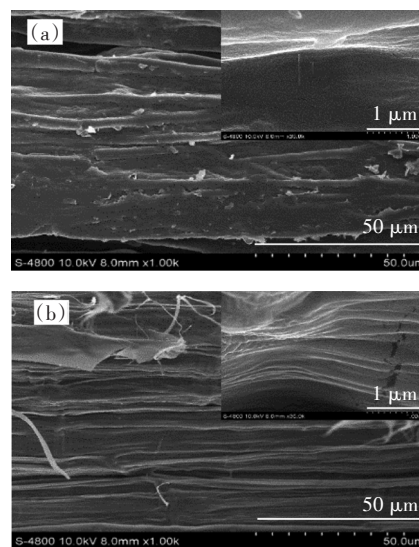


图8 SJ(a)和1%L-SJ(b)的扫描电镜图(×100 000倍)

Figure 8 SEM micrographs of SJ(a) and 1%L-SJ(×100 000 times)

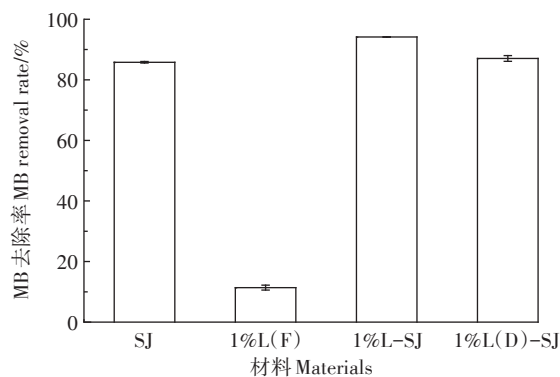


图9 漆酶效用对照图

Figure 9 Exploration chart of laccase utility

除率较1%L-SJ低7.11个百分点,该降低值与1%L(F)对MB的酶解率接近,证实了1%L-SJ中漆酶的酶

解作用,同时也说明漆酶对MB的酶解去除是一种辅助作用,而黄麻的吸附作用是MB去除的主要方式。计算结果表明,在MB去除率中,黄麻吸附贡献率为91.12%,漆酶的辅助作用贡献率为8.88%。

3 讨论

黄麻由大量纤维素、半纤维素和木质素等成分组成,表面较粗糙,具有较多的内孔、明显的纤维状结构和不规则颗粒,富含大量的羟基和羧基,可提供强氢键和交联基团^[2],表面具有负电荷吸附点位(CEC=102.01 cmol·kg⁻¹)。同时,木质素中的芳香环是相对疏水的区域,其可与MB的苯环产生 π - π 键^[21],有利于MB通过表面吸附、静电引力、氢键以及 π - π 键多种吸附方式吸附在黄麻表面,这一机制被红外光谱结果所证实。5种材料的等温去除曲线表现为非线性,表明其对MB的去除以表面吸附为主^[22],同时对MB去除的不均匀性,表明材料具有非均一的单分子层吸附特征^[23],非线性的吸附等温模型及其非均一的单分子层吸附特征也支持了上述吸附机制。

已有研究表明,漆酶与SJ的结合源自戊二醛的两个醛基(-CHO),一个-CHO与SJ表面基团结合,另一个-CHO与漆酶形成共价键,从而实现漆酶与SJ的结合^[16]。漆酶对MB去除的增强作用主要来源于两方面:一方面来源于漆酶的酶解作用,其主要通过将偶氮染料中的偶氮转化为分子氮而使染料分解^[18];另一方面,漆酶负载对黄麻结构的影响也会导致吸附的增强效应。漆酶负载后,L-SJ纤维状结构间填充减少,不规则的颗粒消失,结构更为疏松。有学者证实^[24],碱处理后的纤维材料其孔隙率增加、表面积增大,从而提高了传质效率,这一结果得到了扫描电镜结果的支持。同时官能团测定结果显示,1%L-SJ游离羧基、羟基的数量由SJ的2.55、9.54 mmol·g⁻¹分别下降到1.69、8.82 mmol·g⁻¹,但1%L-SJ的CEC却增加到114.28 cmol·kg⁻¹,这一结果说明漆酶负载提高了复合材料的电性吸附能力,但掩盖了部分黄麻表面的负电荷吸附点位,说明增加的负电荷点位来源于负载的漆酶,这一点也证实了漆酶对黄麻电性吸附的增强作用。这与由于漆酶覆盖使得L-SJ表面更为光滑的电镜结果相一致,也与红外光谱相关基团峰值的移动相呼应,同时也被1%L(D)-SJ对MB去除高于SJ的结果所支持。上述两方面的综合作用使漆酶的负载增强了黄麻去除MB的能力。1%L-SJ对MB去除的增强效应低于1%L(F)对MB的酶解率,显然这与漆酶的

固定化降低了酶的活性有关^[16]。

适宜的漆酶给酶量可以提高MB的去除率。孟庆辉^[25]认为,漆酶负载过程中,漆酶稀释倍数降低,漆酶单个分子所占空间相对减少,其与底物的亲和力相对降低,相对的漆酶活性会减弱,即漆酶负载过高会导致漆酶过度拥挤或团聚,这可能会对酶的活性位点产生空间位阻^[26]。而当稀释倍数较大时,漆酶浓度过低而无法保证载体的有效吸附,因此随漆酶给酶量的增加,对MB的去除呈现先上升后下降的趋势。

SJ和L-SJ对MB的去除呈现增温负效应,说明MB的去除主要为物理吸附过程,这与前述黄麻及漆酶负载黄麻对MB的表面吸附、静电引力、氢键以及 π - π 键多种作用吸附方式相一致,进一步证实了L-SJ对MB的去除是以黄麻的吸附作用为主。

MB在供试pH范围内主要以阳离子形式存在^[27],因此溶液pH主要影响SJ($pH_{PZC}=4.65^{[1]}$)的表面电荷类型和数量。当溶液pH< pH_{PZC} 时,SJ表面带净正电荷,当溶液pH> pH_{PZC} 时,SJ表面带净负电荷^[5],因此随着pH的升高,SJ对阳离子型MB的吸附增加,这一点佐证了MB静电引力的吸附机制^[5]。有研究表明,游离漆酶在pH 5时具有最大活性,在pH>7时,漆酶失活^[28]。本实验中,复合材料在pH>5时,MB去除率仍高于SJ,证实漆酶仍具有一定酶解活性,这可能是由于材料表面足够的电荷密度改变了酶的微环境^[29]。

离子强度主要通过降低MB活度系数、降低K⁺与MB⁺的竞争吸附来影响SJ、L-SJ对MB的去除^[30],这同样佐证了SJ、L-SJ对MB的静电吸附机制。但由于固定化后漆酶的结构稳定性增强,对盐浓度敏感性降低^[31],在一定程度上抑制了共存离子的竞争性对黄麻通过静电引力对MB吸附的影响,因此降低了L-SJ对离子强度的敏感性。

进一步对比国内外不同吸附材料,如黄麻棒粉末^[1]、磁性有序介孔炭^[7]、碳纳米管^[8]、 β -环糊精聚合物^[9]、纤维素/氧化石墨烯复合微球^[10]等材料对MB的最大吸附量分别能达到118.46、1112.99、370.82、353.59、884.39 mmol·kg⁻¹,本研究制备的1%L-SJ对MB具有良好的去除能力。同时漆酶-黄麻复合材料又具备处理工艺简便,易于回收、重复利用的优点,因此具有良好的实际应用前景。

4 结论

(1)漆酶负载有效增强了黄麻对MB的去除量和去除率。随漆酶给酶量的增加,MB去除量大小顺序

为1%L-SJ>5%L-SJ>0.5%L-SJ>0.1%L-SJ>SJ,呈现先增加后减小的规律;5种材料对MB的去除均符合Sips吸附等温模型,其中1%L-SJ具有最高的拟合吸附量和去除率;5种材料对MB的去除均为自发过程,温度和离子强度的升高及pH的降低均不利于MB去除;1%L-SJ经再生4次后仍保持76.66%的去除率。

(2)漆酶-黄麻复合材料对MB的去除机制是黄麻吸附与漆酶酶解的共同作用,其中黄麻吸附是主要的形式,贡献率为91.12%,漆酶的辅助作用贡献率为8.88%。黄麻吸附机制主要为静电相互作用和氢键作用,漆酶主要通过酶解和改变黄麻结构的方式增强对MB的去除。

参考文献:

- [1] NIPA S T, RAHMAN M W, SAHA R, et al. Jute stick powder as a potential low-cost adsorbent to uptake methylene blue from dye enriched wastewater[J]. *Desalination and Water Treatment*, 2019, 153: 279-287.
- [2] 梁波, 关杰. 吸附法处理亚甲基蓝研究[J]. 工业用水与废水, 2015, 46(1): 6-11. LIANG B, GUAN J. Study on methylene blue treatment by adsorption method[J]. *Industrial Water & Wastewater*, 2015, 46(1): 6-11.
- [3] 潘悦, 王利萍, 郑辛格, 等. 花生壳纤维素的制备及其对水中亚甲基蓝吸附的研究[J]. 化学研究与应用, 2016, 28(10): 1396-1404. PAN Y, WANG L P, ZHENG X G, et al. Studies on the preparation of peanut shell cellulose and its adsorption properties on methylene blue in water[J]. *Chemical Research and Application*, 2016, 28(10): 1396-1404.
- [4] ROY A. Removal of color from real textile dyeing effluent utilizing tannin immobilized jute fiber as biosorbent: Optimization with response surface methodology[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2021, 25(11): 12011-12025.
- [5] GHOSH R K, RAY D P, DEBNATH S, et al. Optimization of process parameters for methylene blue removal by jute stick using response surface methodology[J]. *Environmental Progress & Sustainable Energy*, 2019, 38(5): 13146.
- [6] 廖云开, 李林璇, 范世锁. 秸秆及磁性秸秆吸附剂对废水中亚甲基蓝的去除行为及机理[J]. 环境科学学报, 2019, 39(2): 359-370. LIAO Y K, LI L X, FAN S S. Removal behavior and mechanism of methylene blue in aqueous solution by rice straw and rice straw-Fe₃O₄ composite[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2019, 39(2): 359-370.
- [7] 田勇, 钟国英, 王秀芳, 等. 高比表面磁性有序介孔炭的合成及对亚甲基蓝的吸附性能[J]. 化工学报, 2012, 63(12): 4082-4088. TIAN Y, ZHONG G Y, WANG X F, et al. Preparation of high specific surface area magnetic ordered mesoporous carbons and adsorption property of methylene blue[J]. *CIESC Journal*, 2012, 63(12): 4082-4088.
- [8] 张延霖, 刘佩红, 舒绪刚. 亚甲基蓝在碳纳米管上的吸附及其热力学[J]. 华南师范大学学报(自然科学版), 2011(1): 70-73. ZHANG Y L, LIU P H, SHU X G. Adsorption of methylene blue from aqueous solution onto carbon nanotubes and its thermodynamics[J]. *Journal of South China Normal University (Natural Science Edition)*, 2011(1): 70-73.
- [9] 何昌华. β -环糊精衍生物的制备及其对重金属和有机染料的吸附性能研究[D]. 昆明: 昆明理工大学, 2015: 30-32. HE C H. Study on the synthesis of cyclodextrin derivatives and the adsorption performance for removal of heavy metals and dyes[D]. Kunming: Kunming University of Science and Technology, 2015: 30-32.
- [10] 师浩淳. 纤维素基复合吸附材料的制备及其应用[D]. 天津: 天津大学, 2014: 15-18. SHI H C. Preparation and application of cellulose-based composite adsorbent[D]. Tianjin: Tianjin University, 2014: 15-18.
- [11] 邓灿辉, 栗建光, 陈基权, 等. 黄麻吸附材料的研究及应用前景[J]. 中国麻业科学, 2017, 39(6): 306-311. DENG C H, SU J G, CHEN J Q, et al. Research progress on removal of pollutant in wastewater with jute-based materials[J]. *Plant Fiber Sciences in China*, 2017, 39(6): 306-311.
- [12] HUANG L Y, BOVING T B, XING B. Sorption of PAHs by aspen wood fibers as affected by chemical alterations[J]. *Environmental Science & Technology*, 2006, 40(10): 3279-84.
- [13] 时洋, 马春芳, 冯宁川. 胺化麻黄废渣生物吸附剂对水中阳离子染料的吸附[J]. 环境工程学报, 2015, 9(11): 5308-5314. SHI Y, MA C F, FENG N C. Adsorption of cationic dye from aqueous solution by aminated ephedra waste[J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2015, 9(11): 5308-5314.
- [14] 杜兆林, 郑彤, 王鹏, 等. 微波辅助羧基改性黄麻吸附材料的制备工艺优化[J]. 哈尔滨工业大学学报, 2017, 49(2): 54-61. DU Z L, ZHENG T, WANG P, et al. Optimization of microwave-assisted preparation process for the carboxyl modified jute fiber adsorbent[J]. *Journal of Harbin Institute of Technology*, 2017, 49(2): 54-61.
- [15] ZHOU Y M, ZHANG M, HU X Y, et al. Adsorption of cationic dyes on a cellulose-based multicarboxyl adsorbent[J]. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 2013, 58(2): 413-421.
- [16] NGUYEN T A, FU C C, JUANG R S. Effective removal of sulfur dyes from water by biosorption and subsequent immobilized laccase degradation on crosslinked chitosan beads[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2016, 304: 313-324.
- [17] ZHANG W X, YANG Q, LUO Q H, et al. Laccase-carbon nanotube nanocomposites for enhancing dyes removal[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2020, 242: 118425.
- [18] ABADULLA E, TZANKO T, COSTA S, et al. Decolorization and detoxification of textile dyes with a laccase from *Trametes hirsuta*[J]. *Applied and Environmental Microbiology*, 2000, 66(8): 3357-3362.
- [19] REN S, DENG J, MENG Z F, et al. Enhanced removal of phenol by novel magnetic bentonite composites modified with amphoteric-cationic surfactants[J]. *Powder Technology*, 2019, 356: 284-294.
- [20] STANCIU M C, NICHIFOR M. Influence of dextran hydrogel characteristics on adsorption capacity for anionic dyes[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2018, 199: 75-83.
- [21] NASAR A, MASHKOOR F. Application of polyaniline-based adsorbents for dye removal from water and wastewater: A review[J]. *Envi-*

- ronmental Science and Pollution Research, 2019, 26(6):5333-5356.
- [22] 柴琴琴, 呼世斌, 刘建伟, 等. 有机改性对凹凸棒黏土吸附四环素类抗生素的影响[J]. 中国环境监测, 2018, 34(5):95-103. CHAI Q Q, HU S B, LIU J W, et al. Effects of the organic modification on the attapulgite adsorption for tetracycline antibiotics[J]. *Environmental Monitoring in China*, 2018, 34(5):95-103.
- [23] 马培根, 张海涛, 丁文明. 颗粒改性活性氧化铝吸附除氟动力学和热力学的研究[J]. 北京化工大学学报(自然科学版), 2019, 46(3):1-6. MA P G, ZHANG H T, DING W M. Kinetics and thermodynamics of modified granular activated alumina for fluoride removal[J]. *Journal of Beijing University of Chemical Technology (Natural Science)*, 2019, 46(3):1-6.
- [24] 刘澜. 改性稻秆吸附剂表征及处理亚甲基蓝溶液的吸附性能研究[D]. 重庆:重庆大学, 2011:64-78. LIU L. Characterization of modified rice straw adsorbent and its adsorption properties for methylene blue solution[D]. Chongqing:Chongqing University, 2011:64-78.
- [25] 孟庆辉. 漆酶在交联聚乙二醇二丙烯酸酯上的固定化及性能研究[D]. 哈尔滨:哈尔滨工业大学, 2006:42-43. MENG Q H. Study of laccase immobilization on cross-linked polyglycol diacrylate and its performance[D]. Harbin:Harbin Institute of Technology, 2006:42-43.
- [26] ABDEL-NABY M A. Immobilization of *Paenibacillus macerans* NRRL B-3186 cyclodextrin glucosyltransferase and properties of the immobilized enzyme[J]. *Process Biochemistry*, 1999, 34(4):399-405.
- [27] REDDY D D, GHOSH R K, BINDU J P, et al. Removal of methylene blue from aqueous system using tobacco stems biomass: Kinetics, mechanism and single-stage adsorber design[J]. *Environmental Progress & Sustainable Energy*, 2017, 36(4):1005-1012.
- [28] CHEN X C, ZHOU Q Z, LIU F M, et al. Removal of nine pesticide residues from water and soil by biosorption coupled with degradation on biosorbent immobilized laccase[J]. *Chemosphere*, 2019, 233:49-56.
- [29] NGUYEN L N, HAI F I, DOSSETO A, et al. Continuous adsorption and biotransformation of micropollutants by granular activated carbon-bound laccase in a packed-bed enzyme reactor[J]. *Bioresource Technology*, 2016, 210:108-116.
- [30] 吴志坚, 刘海宁, 张慧芳. 离子强度对吸附影响机理的研究进展[J]. 环境化学, 2010, 29(6):997-1003. WU Z J, LIU H N, ZHANG H F. Research progress on mechanisms about the effect of ionic strength on adsorption[J]. *Environmental Chemistry*, 2010, 29(6):997-1003.
- [31] WU E H, LI Y X, HUANG Q, et al. Laccase immobilization on amino-functionalized magnetic metal organic framework for phenolic compound removal[J]. *Chemosphere*, 2019, 233:327-335.