

高大响,黄小忠,陈智豪. 利用黄浆水降解甲基橙的条件优化及动力学分析[J]. 江苏农业科学,2020,48(19):293-299.
doi:10.15889/j.issn.1002-1302.2020.19.060

利用黄浆水降解甲基橙的条件优化及动力学分析

高大响,黄小忠,陈智豪

(江苏农林职业技术学院,江苏句容 212400)

摘要:通过单因素试验、正交试验及动力学分析,研究不同条件对黄浆水降解甲基橙的影响,尤其考察温度、初始 pH 值及湿豆渣对反应速率的影响及其动力学关系。结果表明,黄浆水放置一段时间能生成较多脂质氢氧化物和自由基等活性成分,并且在低氧或缺氧状态下更有利于甲基橙脱色。抗氧化剂表没食子茶素没食子酸酯(EGCG)和壳聚糖对甲基橙脱色产生明显的抑制作用,在光照条件下,添加草酸铵能明显加快甲基橙的脱色速率。温度、pH 值和湿豆渣用量对甲基橙脱色均有显著影响效应,其脱色反应均符合准一级动力学关系。通过考察各因素对甲基橙脱色反应速率的影响发现,湿豆渣添加量的影响最显著,当甲基橙初始质量浓度为 8 mg/L 时,最佳脱色工艺为温度 35 ℃,pH 值 5,湿豆渣添加量 6 g/L。

关键词:黄浆水;甲基橙;脱色;抗氧化剂;草酸铵;湿豆渣;反应动力学

中图分类号:S188 **文献标志码:**A **文章编号:**1002-1302(2020)19-0293-07

偶氮染料是合成染料中品种最多的一类,以甲基橙为代表的偶氮染料,被广泛应用于纺织、造纸、印染、制药和食品工业中,由此产生大量工业废水。由于偶氮染料结构复杂、化学性质稳定、毒性较大,大多数传统方法很难使其降解,从而造成严重的环境问题。目前,甲基橙染料废水的处理方法主要有超声法^[1]、光催化法^[2-3]、电化学氧化法^[4]、Fenton 法^[5-6]及生物酶法^[7]。超声法、光催化法、电化学氧化法及 Fenton 法分别通过超声空化、紫外光、电催

化及引入化学试剂产生的自由基为主要氧化剂来氧化甲基橙等偶氮染料,这些方法存在技术复杂、设备投入大、运行费用高等问题。生物酶法主要利用漆酶的氧化作用来实现偶氮染料的生物脱色,从而消除有毒的芳香胺,但是漆酶只能对偶氮染料进行部分降解,并且对小分子偶氮染料的降解还需要介体。因此,找到一种廉价、实用的降解方法具有重要的现实意义。

脂氧合酶(lipoxygenase,简称 LOX)广泛分布于动植物体内,特别是在大豆种子中含量较高,豆制品加工过程中产生的废水(如大豆乳清废水)中含有较多高活性的 LOX^[8-9]。LOX 可以通过分子内加氧的方式催化多不饱和脂肪酸氧化^[10]。脂质过

收稿日期:2020-01-06

基金项目:江苏农林职业技术学院科技项目(编号:2019kj049)。

作者简介:高大响(1969—),男,安徽颍上人,硕士,副教授,主要从事农业生物技术方面的研究。E-mail:1183772425@qq.com。

[10]汪庆.基于土地利用变化下的生态系统服务价值评估[D].合肥:安徽农业大学,2015.

[11]Alphan H, Yilmaz K T. Monitoring environmental changes in the mediterranean coastal landscape; the case of Cukurova, Turkey[J]. Environmngtal Management, 2005, 35(5): 607-619.

[12]赵景柱,肖寒,吴刚.生态系统服务的物质质量与价值量评价方法的比较分析[J].应用生态学报,2000,11(2):290-292.

[13]罗俊,王克林,陈洪松.喀斯特地区土地利用变化的生态服务功能价值响应[J].水土保持通报,2008,28(2):19-24.

[14]Turner S J. Landscape ecology concepts, methods and applications[J]. Landscape Ecology, 2005, 20(7): 1031-1033.

[15]Zhao S Q, Fang J Y, Miao S L, et al. The 7-decade degradation of a large freshwater lake in central Yangtze River, China[J]. Environmental Science & Technology, 2005, 39(2): 431-436.

[16]谢高地,张彩霞,张雷明,等.基于单位面积价值当量因子的生态系统服务价值化方法改进[J].自然资源学报,2015,30(8):1243-1254.

[17]Guo Z W, Xiao X M, Gan Y L, et al. Ecosystem functions, services and their values - a case study in Xingshan County of China[J]. Ecological Economics, 2001, 38(1): 141-154.

[18]靳芳,余新晓,鲁绍伟.中国森林生态服务功能及价值[J].中国林业,2007,26(4):40-41.

[19]胥彦玲.基于景观生态学的生态系统服务功能评价——以甘肃省为例[D].西安:西北大学,2003.

[20]吴大千,刘建,贺同利,等.基于土地利用变化的黄河三角洲生态服务价值损益分析[J].农业工程学报,2009,25(8):256-261.

[21]李琳.基于3S技术的现代黄河三角洲湿地生态服务功能价值评估研究[D].青岛:山东科技大学,2011.

氧化过程复杂、产物多,包括脂质氢过氧化物、自由基、醛、酮等一系列生理活性物质^[11],其中脂质氢过氧化物和自由基是 LOX 催化反应的初期产物,化学性质非常活泼,具有氧化剂作用,易与其他分子发生反应,例如可直接与蛋白质、核酸发生反应^[12],利用 LOX 耦联氧化降解类胡萝卜素、叶绿素等^[13],因此 LOX 在面粉漂白、面筋结构改变、面条加工等方面有很多应用^[14-16]。目前,尚未见脂质氢过氧化物和自由基等初期产物在其他工业染料降解脱色方面的研究报道。

笔者在试验过程中发现,豆制品加工过程中产生的黄浆废水,在经过酶促氧化后,会产生脂质氢过氧化物、自由基等活性成分,并且这些活性成分能对甲基橙进行有效的降解脱色。本试验对黄浆水使甲基橙脱色的条件进行研究并分析其动力学关系,旨在为有效利用豆制品废水降解甲基橙提供依据。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

主要材料:大豆,市售;甲基橙、壳聚糖、草酸铵均为国产分析纯;锐钛型纳米二氧化钛,产品纯度为 99.9%,平均粒径为 20 nm;表没食子儿茶素没食子酸酯(EGCG),纯度为 95%。

主要仪器:九阳豆浆机;格兰仕微波炉;高压灭菌锅,购自上海三申医疗器械有限公司;生化培养箱,购自江苏天翎仪器有限公司;恒温摇床培养箱,购自常州冠军仪器制造有限公司;723 型可见分光光度计,购自上海菁华科技仪器有限公司。

1.2 试验方法

1.2.1 黄浆水的制备 将大豆浸泡于水中,水的质量为大豆的 6 倍,浸泡 14 h 后滤去浸泡水,按湿豆、水质量比为 1:6 加入豆浆机中打浆,打浆结束后用 80 目滤网过滤得湿豆渣,备用。将过滤所得豆浆煮沸 5 min 后冷却至 85 ℃,加入质量为干豆质量的 4% 的无水硫酸钙,静置 10 min,用 80 目滤网过滤,将收集的黄浆水于 30 ℃ 下敞口静置 24 h 后备用。

1.2.2 甲基橙脱色率的计算 取敞口静置 24 h 的黄浆水,用双层纱布滤除沉淀并适当稀释后,加入甲基橙,配制成不同质量浓度(0~10 mg/L)的甲基橙溶液。利用分光光度计在可见光波段进行扫描,发现其最大吸收波长在 469 nm 处。在波长为 469 nm 处,吸光度(y)与甲基橙质量浓度(x)呈良好

的线性关系,其线性方程为 $y = 0.0716x - 0.0022$ 。

黄浆水经稀释后,调节其 pH 值为 5。取 50 mL 稀释液加入 150 mL 三角瓶中,并加入一定量的甲基橙,使其质量浓度为 8 mg/L,混匀后,于恒温培养箱中,在不同温度下进行脱色反应。在不同的时间点于 469 nm 波长处测定吸光度并按下式计算脱色率:

脱色率 =

$$\frac{\text{反应前后最大吸收波长处的吸光度变化值}}{\text{反应前最大吸收波长处的吸光度}} \times 100\%$$

1.2.3 抗氧化剂的选择 取 2 只 150 mL 三角瓶,1 只装入一定量黄浆水后,添加 25 mg/L EGCG,另 1 只装入等量黄浆水和 10 g/L 壳聚糖,摇匀后沉淀 10 min,用滤纸滤除沉淀物后使用。另取 1 只 150 mL 三角瓶装入等量黄浆水,未添加 EGCG 和壳聚糖处理,用于空白对照。3 只三角瓶中溶液的 pH 值均为 5,甲基橙质量浓度均为 8 mg/L。在不同的反应时间点于 469 nm 波长处测定吸光度并计算脱色率。

1.2.4 供氧条件 分别取 2 只 50 mL 具玻璃塞磨口试管和 2 只 150 mL 三角瓶,均装入一定量黄浆水,甲基橙质量浓度为 8 mg/L。2 只试管均装满黄浆水至管口,其中 1 只试管敞口,另 1 只加塞密封,2 只试管均静置于 35 ℃ 恒温培养箱内;2 只 150 mL 的三角瓶,1 只于恒温培养箱敞口静置,另 1 只敞口置于 35 ℃ 恒温摇床中,在转速为 120 r/min 条件下振荡,然后在不同的反应时间点于 469 nm 波长处测定吸光度并计算脱色率。

1.2.5 黄浆水静置时间的选择 在 30 ℃ 下,分别将新制备的黄浆水敞口静置 0、12、24、36 h,取静置后的黄浆水 50 mL 分别装入 150 mL 三角瓶中,调 pH 值为 5,添加甲基橙质量使其浓度为 8 mg/L。混匀后,静置于 35 ℃ 恒温培养箱中,在不同的反应时间点于 469 nm 波长处测定吸光度并计算脱色率。

1.2.6 草酸铵条件 取 4 只 150 mL 三角瓶,其中 1 只装入 50 mL 去离子水和 0.1 g 草酸铵,另外 3 只均加入 50 mL 黄浆水。在 3 只装有 50 mL 黄浆水的三角瓶中,其中 1 只添加 0.1 g 草酸铵,1 只添加 0.05 g 的纳米二氧化钛,剩余 1 只做空白对照。4 只三角瓶中的溶液 pH 值均为 5,甲基橙质量浓度均为 8 mg/L。将 4 只三角瓶均置于温度为 35 ℃、光照度为 30000 lx 的光照培养箱中,在不同的反应时间点于 469 nm 波长处测定吸光度并计算脱色率。

1.2.7 湿豆渣用量的选择 取 6 只 150 mL 三角

瓶,向每只三角瓶中加入 50 mL 黄浆水,然后分别添加 0、1、2、4、6、8 g/L 湿豆渣,调节 pH 值为 5,甲基橙质量浓度为 8 mg/L。混匀后,置于 35 ℃ 恒温培养箱中,在不同的反应时间点于 469 nm 波长处测定吸光度并计算脱色率。

1.2.8 初始 pH 值的选择 取 5 只 150 mL 三角瓶分别装入 50 mL 黄浆水,分别调 pH 值为 3、4、5、6、7,在不同的反应时间点于 469 nm 波长处测定吸光度并计算脱色率。

1.2.9 温度的选择 取 4 只 150 mL 三角瓶分别装入 50 mL 黄浆水,调 pH 值为 5,甲基橙质量浓度均为 8 mg/L。混匀后,分别将 4 只三角瓶置于 25、30、35、40 ℃ 恒温培养箱中,在不同的反应时间点于 469 nm 波长处测定吸光度并计算脱色率。

1.2.10 动力学方程的拟合 将反应液在 469 nm 处的吸光度与反应时间按照反应动力学进行线性拟合,考察不同条件下的动力学关系,降解反应若属一级反应,则速率方程如下:

$$\frac{dC_t}{dt} = kC_t \quad (1)$$

等式两边积分,可得如下动力学方程:

$$-\ln \frac{C_t}{C_0} = kt + A_0 \quad (2)$$

降解反应若属二级反应,则速率方程如下:

$$-\frac{dC_t}{dt} = kC_t^2 \quad (3)$$

对该方程进行积分后得如下动力学方程:

$$\frac{1}{C_t} - \frac{1}{C_0} = kt \quad (4)$$

降解反应若属零级反应,则动力学方程如下:

$$C_0 - C_t = kt \quad (5)$$

式中: t 为甲基橙降解脱色的反应时间, min; C_t 为 t 时刻黄浆水中的甲基橙质量浓度, mg/L; C_0 为黄浆水中甲基橙的初始质量浓度, mg/L; k 为反应速率常数, min⁻¹。

1.2.11 试验数据分析方法 用 Excel 2018 进行数据统计和相关性分析,正交试验采用 $L_9(3^4)$ 设计,正交试验数据采用 SPSS 17.0 运用邓肯氏法 (Duncan's) 进行方差分析。

2 结果与分析

2.1 抗氧化剂对甲基橙脱色率的影响

如图 1 所示,添加 EGCG 及壳聚糖沉淀处理对甲基橙脱色的影响较为明显,加入 EGCG 及壳聚糖

沉淀后 20 h 内,脱色率极低。EGCG 为茶多酚类抗氧化剂,具有稳定脂质氢过氧化物和消除游离自由基的能力^[17]。另外,茶多酚对 LOX 活性也有明显的抑制作用,茶多酚的强还原性使得 LOX 的活性态 Fe^{3+} 变为非活性态 Fe^{2+} ,从而使酶活性丧失^[18]。壳聚糖沉淀后的过滤液也未能对甲基橙实现有效的脱色,可能原因是壳聚糖的大分子链上分布着许多羟基、氨基及一些 N -乙酰氨基等基团,能提供大量 H^+ ,具有较强的还原力以及清除自由基和抗脂质氧化的能力^[19],从而阻碍了脂质氢过氧化物的氧化作用。EGCG 及壳聚糖的加入抑制了黄浆水对甲基橙的脱色作用,由此可见,黄浆水中对甲基橙起降解作用的成分主要是酶促脂肪酸氧化产生的脂质氢过氧化物、自由基等产物。

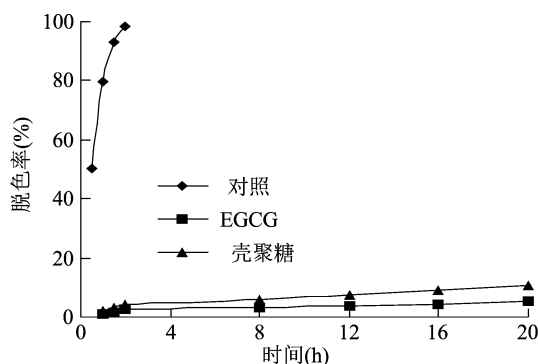


图1 抗氧化剂对甲基橙脱色率的影响

2.2 供氧对甲基橙脱色率的影响

如图 2 所示,具塞密封试管中的甲基橙脱色率最高,其次是无塞试管中的甲基橙,脱色率较高,并且实际观察发现,下层甲基橙比上层甲基橙脱色快,管口处脱色最慢;而敞口三角瓶中的甲基橙脱色率比敞口试管、密封试管中低。摇床上 1 个敞口三角瓶中的甲基橙脱色不明显。尽管 LOX 催化多不饱和脂肪酸生成脂质氢过氧化物、自由基的反应通常在需氧条件下进行,但是甲基橙脱色反应在低氧或缺氧状态下比在富氧状态下快。有研究发现,在缺氧情况下,LOX 也有活性,可以催化从脂肪酸中提取氢自由基的反应,这个提取出的脂肪酸自由基可接着启动进一步的自由基反应^[20]。

2.3 新制备黄浆水静置时间对甲基橙脱色率的影响

在 30 ℃ 下,分别将新制备的黄浆水敞口放置 12、24、36 h,研究不同放置时间的黄浆水对甲基橙降解脱色的影响。如图 3 所示,新制备的黄浆水对甲基橙的脱色较慢,放置时间越长,甲基橙完全脱

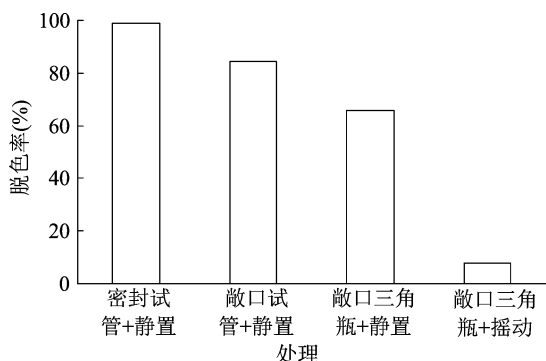


图2 供氧对甲基橙脱色率的影响

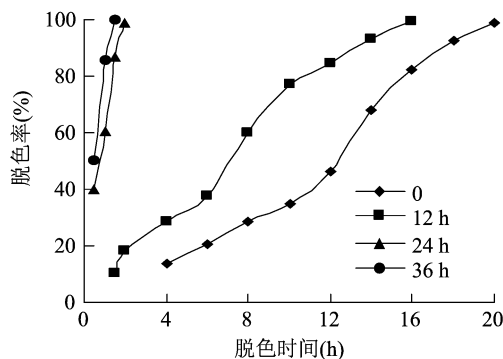


图3 不同静置时间对甲基橙脱色率的影响

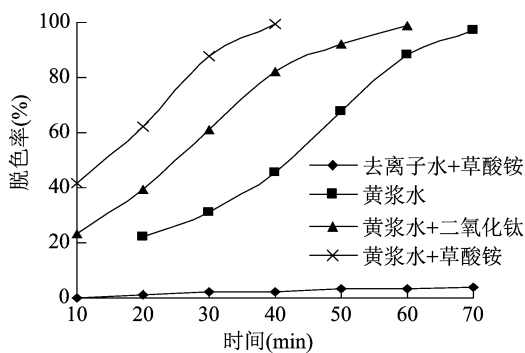


图4 光照下草酸铵对甲基橙脱色率的影响

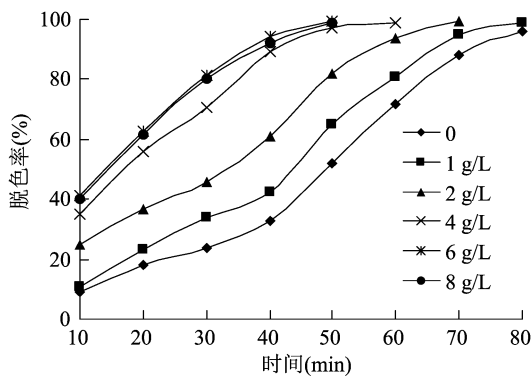


图5 湿豆渣用量对甲基橙脱色率的影响

色所用时间越短,主要是由于经过高温处理后,新制备的黄浆水中脂质氢过氧化物、自由基等活性成分较少,放置一定时间后,经过残存的少量 LOX 促氧化,产生的脂质氢过氧化物、自由基等成分增加,使甲基橙脱色进程相应加快。考虑到时间成本及黄浆水变质等因素,本试验中黄浆水的静置时间选择 24 h。

2.4 草酸铵对甲基橙脱色率的影响

如图 4 所示,单一的草酸铵水溶液对甲基橙的脱色并无明显效果,但当在黄浆水中加入少量草酸铵时,在光照条件下明显加快了黄浆水对甲基橙的脱色进程,优于单一的黄浆水处理,也优于在黄浆水中加入少量光催化剂纳米二氧化钛处理。草酸铵加快甲基橙脱色的原因可能是草酸根离子能与废水中游离状态的、蛋白质结合状态的 Fe^{3+} 形成草酸铁配合物,草酸铁是应用于光催化反应的一类光催化剂,在光催化下发生“富氧化点”的类 Fenton 反应^[22],生成强氧化性自由基 $\cdot\text{OH}$,进而氧化甲基橙。已有研究发现,草酸铁对部分 450~500 nm 的可见光也有少量吸收,并发生光化学反应,产生 $\cdot\text{OH}$ ^[23]。

2.5 湿豆渣用量对甲基橙脱色率的影响

如图 5 所示,湿豆渣的用量对甲基橙脱色有明显影响,当湿豆渣用量为 0~6 g/L 时,添加量越大,甲基橙脱色越快;当湿豆渣用量增至 8 g/L 时,脱色

反应速率不再提高,可能是由于湿豆渣中含有一定的 LOX^[24],其添加量越大,酶促氧化反应产生的初级氧化活性成分越多,协同氧化甲基橙脱色反应就会同步加快^[25]。

进一步考察湿豆渣用量与甲基橙脱色反应的动力学关系。由图 6、表 1 看出, $\ln(C_t/C_0)$ 与 t 之间呈现良好的线性关系,脱色反应符合准一级动力学关系。湿豆渣用量为 2、4、6 g/L 时拟合的一级动力学方程分别为 $\ln(C_t/C_0) = -0.0131t + 0.1564$ 、 $\ln(C_t/C_0) = -0.0181t + 0.0387$ 、 $\ln(C_t/C_0) = -0.0224t - 0.234$ 。由此可见,在一定范围内,湿豆渣的添加量越高,其反应速率常数(k)越大,脱色反应越快。

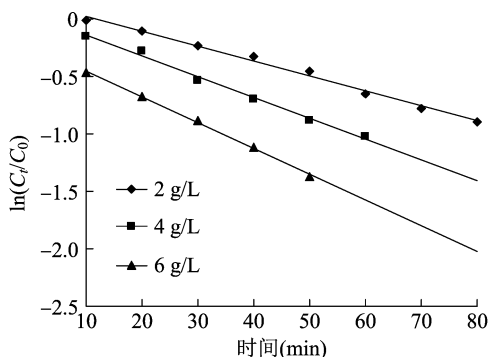


图6 不同湿豆渣用量下的一级动力学曲线

表 1 不同湿豆渣用量下的脱色反应动力学参数

湿豆渣用量 (g/L)	零级		一级		二级	
	$k(\text{min}^{-1})$	R^2	$k(\text{min}^{-1})$	R^2	$k(\text{min}^{-1})$	R^2
2	0.001 4	0.956 6	0.013 1	0.990 6	0.080 5	0.989 9
4	0.004 7	0.965 4	0.018 1	0.993 5	0.094 0	0.984 1
6	0.006 3	0.959 4	0.022 4	0.997 7	0.075 8	0.950 4

注: R^2 为动力学线性关系拟合优度,表 2、表 3、表 4 同。

2.6 初始 pH 值对甲基橙脱色率的影响

如图 7 所示,不同黄浆水初始 pH 值对甲基橙脱色反应的影响较明显。当黄浆水初始 pH 值为 5 时,甲基橙脱色最快;其次是黄浆水初始 pH 值为 6 时的脱色速率;当黄浆水初始 pH 值为 7 时,脱色较慢;当黄浆水初始 pH 值为 3 时,脱色效果最差。pH 值为 4 以下时, H^+ 质量浓度较高,脂质氢过氧化物、自由基的稳定性较差;而碱性较强时,自由基的分解速度加快^[26],从而限制了甲基橙的进一步降解。

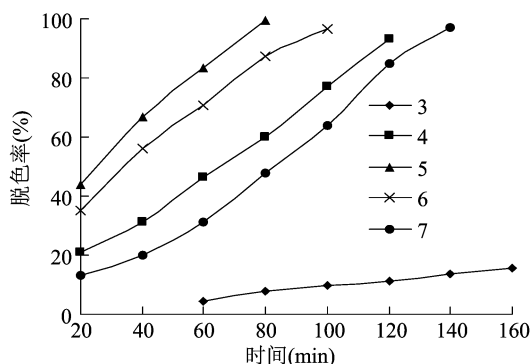


图 7 不同黄浆水初始 pH 值对甲基橙脱色率的影响

另外,试验还发现,24 h 后黄浆水初始 pH 值为 5 的反应液无异味,再放置 2 d 仍未变质,表明混合

液 pH 值为 5 时,既可保证降解脱色效果,又能保证合适的酸性环境,有利于防腐;黄浆水初始 pH 值为 7 的反应液在放置 2 d 后出现异味,容易腐败变质。

进一步考察动力学关系发现,在不同 pH 值下, $\ln(C_t/C_0)$ 与 t 之间呈良好的线性关系,甲基橙的脱色反应符合准一级动力学关系。黄浆水初始 pH 值为 4、5、6 时,拟合的动力学方程分别为 $\ln(C_t/C_0) = -0.001 4t - 0.124 7$ 、 $\ln(C_t/C_0) = -0.019 7t + 0.321 9$ 、 $\ln(C_t/C_0) = -0.008 t + 0.321 9$ 。从反应速率来看,黄浆水初始 pH 值为 5 时,反应速率常数最大,达到 $0.019 7 \text{ min}^{-1}$ (图 8、表 2)。

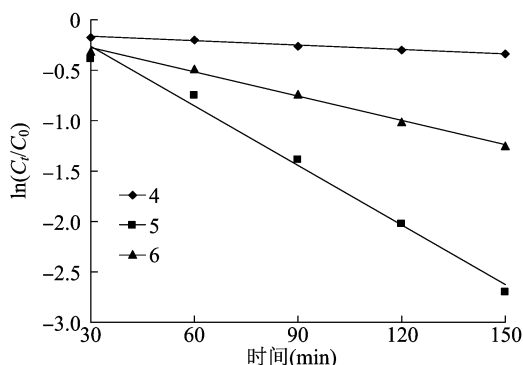


图 8 不同 pH 值的脱色反应一级动力学曲线

表 2 不同 pH 值的脱色反应动力学参数

pH 值	零级		一级		二级	
	$k(\text{min}^{-1})$	R^2	$k(\text{min}^{-1})$	R^2	$k(\text{min}^{-1})$	R^2
4	0.000 7	0.990 0	0.001 4	0.992 0	0.002 9	0.993 1
5	0.003 2	0.954 2	0.019 7	0.990 4	0.122 8	0.949 7
6	0.002 0	0.991 9	0.008 0	0.995 0	0.034 5	0.967 0

2.7 温度对甲基橙脱色率的影响

如图 9 所示,温度为 $35\text{ }^{\circ}\text{C}$ 左右甲基橙脱色最快;温度在 $35\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以下时,随着反应温度的提高,反应体系中甲基橙分子扩散速率加快,脱色反应相应加快;当温度达到 $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时,前期甲基橙出现明显脱色,后期脱色较慢。由此可见,反应温度最好控制在 $35\text{ }^{\circ}\text{C}$ 左右。

进一步考察动力学关系发现, $\ln(C_t/C_0)$ 与反应时间 t 之间呈良好的线性关系,甲基橙脱色反应符合准一级动力学关系,在温度为 25 、 30 、 35 、 $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ 条件下,一级动力学方程分别为 $\ln(C_t/C_0) = -0.011 5t - 0.106 4$ 、 $\ln(C_t/C_0) = -0.126 t - 0.067 5$ 、 $\ln(C_t/C_0) = -0.023 7t - 0.042$ 、 $\ln(C_t/C_0) = -0.019 5t - 0.065$ 。随着温度的升高,脱色反应速

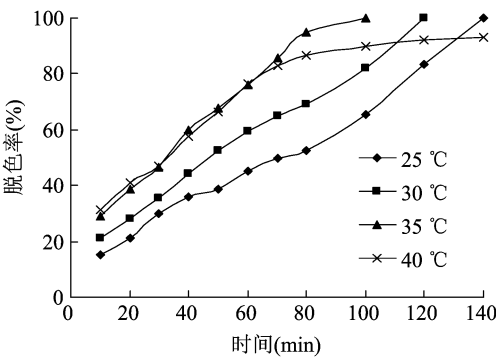


图9 不同温度对甲基橙脱色率的影响

率加快, k 值逐渐增大,当温度为 35 ℃ 时, k 值达到最大值,为 $0.023\ 7\ \text{min}^{-1}$;当温度为 40 ℃ 时,反应速率开始降低, k 值为 $0.019\ 5\ \text{min}^{-1}$ (图 10、表 3)。

进一步经过高温试验发现,黄浆水经过微波加热处理 5 min、121 ℃ 高压灭菌锅保温处理 30 min、100 ℃ 恒温水浴 40 min 后均不能使甲基橙脱色,说

明原有黄浆水中存在的脂质氢过氧化物等活性成分在高温下极不稳定,易分解^[27],而且 LOX 活性在高温条件下受到严重破坏,也在一定程度上影响了甲基橙的降解脱色反应。大量研究发现,多数 LOX 的最适反应温度在 30 ~ 45 ℃ 之间,活性在低温下能保持较高水平,温度高于 40 ℃ 后,活性急剧下降^[28]。

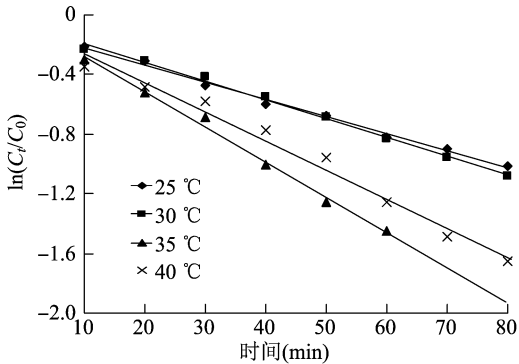


图10 不同温度的脱色反应一级动力学曲线

表 3 不同温度下的动力学参数

温度 (℃)	零级		一级		二级	
	$k(\text{min}^{-1})$	R^2	$k(\text{min}^{-1})$	R^2	$k(\text{min}^{-1})$	R^2
25	0.002 5	0.970 4	0.011 5	0.999 2	0.055 4	0.983 4
30	0.002 7	0.992 6	0.012 6	0.981 5	0.063 0	0.974 6
35	0.004 3	0.989 8	0.023 7	0.994 1	0.153 2	0.971 6
40	0.003 0	0.989 9	0.019 5	0.981 3	0.145 8	0.954 7

2.8 正交试验及方差分析

在单因素试验的基础上,分别以 3 个水平的温度、pH 值和湿豆渣用量设计正交试验,试验及方差分析结果见表 4、表 5。

正交试验和方差分析结果表明, $F_D = 346.88 > F_C = 220.19 > F_B = 23.89$,且 $P < 0.05$,即 3 个因素对甲基橙脱色反应速率均有显著效应,显著性效应排序为 $A > B > C$ 。因此,在甲基橙初始质量浓度为 8 mg/L 时的最佳脱色工艺如下:温度为 35 ℃,pH 值为 5,湿豆渣添加量为 6 g/L。

按照最佳工艺条件进行试验,当温度为 35 ℃、pH 值为 5、豆渣用量为 6 g/L 时,经试验得出甲基橙脱色反应速率为 $0.021\ 4\ \text{min}^{-1}$ 。

3 结论

黄浆水敞口放置一段时间后,会产生较多脂质氢过氧化物和自由基等成分,有利于甲基橙的降解脱色,而甲基橙脱色反应的速度在低氧或缺氧状态下比在富氧状态下要快。EGCG 和壳聚糖会明显抑

表 4 甲基橙脱色反应的正交试验设计

试验 编号	A:温度 (℃)	B:pH 值	C:湿豆渣用量 (g/L)	反应速率常数 (min^{-1})	R^2
1	30	4	4	0.003 8	0.995 1
2	35	5	5	0.016 4	0.983 1
3	40	6	6	0.018 4	0.965 4
4	30	5	6	0.026 1	0.996 4
5	35	6	4	0.002 5	0.992 6
6	40	4	5	0.011 6	0.978 5
7	30	6	5	0.008 9	0.994 2
8	35	4	6	0.016 3	0.987 9
9	40	5	5	0.015 4	0.989 0
k_1	0.007 9	0.007 5	0.010 0		
k_2	0.018 4	0.015 9	0.011 5		
k_3	0.012 5	0.014 5	0.013 6		
R	0.012 9	0.012 6	0.011 7		

注:反应速率常数为一级动力学常数, R^2 为一级动力学线性关系拟合优度; k_1 、 k_2 、 k_3 是以反应速率常数为因变量对应的各相关均值。

制黄浆水对甲基橙的脱色效果,而添加一定质量浓度的草酸铵后,能加快甲基橙的脱色反应。一定范

表 5 各因素对甲基橙脱色反应速率影响的方差分析结果

方差来源	Ⅲ型平方和	自由度	均方	<i>F</i> 值	<i>P</i> 值
校正模型	0 ^a	6	7.34×10^{-5}	196.99	0.005
截距	0.002	1	0.002	4 242.96	0
A	1.75×10^{-5}	2	8.92×10^{-6}	23.89	0.04
B	0	2	8.22×10^{-5}	220.19	0.005
C	0	2	0	346.88	0.003
误差	7.45×10^{-7}	2	3.73×10^{-7}		
总计	0.002	9			
校正总计	0	8			

注:上角 a 表示 $R^2=0.998$ (调整 $R^2=0.993$); $P<0.05$ 差异显著。

围的温度、pH 值和湿豆渣用量有利于甲基橙的脱色反应,并且对甲基橙脱色均有显著效应,其脱色反应均符合准一级动力学关系。正交试验和方差分析结果表明,最佳工艺条件为温度 35 ℃、pH 值 5、湿豆渣添加量 6 g/L。

参考文献:

- [1] 梁山景,程建萍,陈长琦. 功率超声处理甲基橙废水的实验研究[J]. 合肥工业大学学报(自然科学版),2010,33(10):1564-1565.
- [2] 白春华,徐志永,李光辉,等. 纳米 TiO₂/硅藻土复合材料光催化降解甲基橙的研究[J]. 应用化工,2017,46(4):701-705.
- [3] 王洁,王莉琼,曹江平,等. WO₃/BiOBr 复合催化剂的制备及可见光催化降解甲基橙[J]. 工业催化,2017,25(11):44-47.
- [4] 孙广垠,宋萌. 低温等离子体技术降解甲基橙染料废水[J]. 中国给水排水,2016,32(21):96-99.
- [5] 阿旺次仁,李红娜,唐哲仁,等. 以一种黏土矿物材料为非均相类芬顿催化剂对甲基橙的降解[J]. 环境科学研究,2017,30(11):1769-1776.
- [6] 秦聪丽,傅吉全. 植物法改性类 Fenton 反应催化剂降解甲基橙[J]. 化工环保,2016,36(3):312-316.
- [7] Cristóvão R O, Tavares A P M, Ribeiro A S, et al. Kinetic modelling and simulation of laccase catalyzed degradation of reactive textile dyes[J]. Bioresource Technology,2008,99(11):4768-4774.
- [8] 储力前,付永彬. 膜分离技术在大豆蛋白废水处理中的应用研究[J]. 给水排水,2000,26(5):36-38.
- [9] Sorgentini D A, Wagner J R. Comparative study of structural characteristics and thermal behavior of whey and isolate soybean proteins[J]. Journal of Food Biochemistry,2010,23(5):489-507.
- [10] 石彦国,任莉. 大豆制品工艺学[M]. 北京:中国轻工业出版社,1998.
- [11] Gieseg S, Duggan S, Gebicki J M. Peroxidation of proteins before lipids in U937 cells exposed to peroxyl radicals[J]. Biochemical Journal,2000,350(1):215-218.
- [12] 于清峰,肖莹,倪坤仪,等. 脂氧合酶催化双高-γ-亚麻酸

- 脂质过氧化产生的碳自由基的结构确证分析化学[J]. 2009,37(12):1815-1819.
- [13] 胡廷章,胡宗利,屈霄霄,等. 植物脂肪氧化酶的研究进展[J]. 生物工程学报,2009,25(1):1-9.
 - [14] 王丹丹,毛晓英,孙领鸽,等. 氢过氧化物氧化对核桃蛋白结构和乳化特性的影响[J]. 中国食品学报,2019,19(12):60-68.
 - [15] 姜闪,张志国. 大豆乳清废水提取脂肪氧合酶对面条加工特性的影响[J]. 食品科学,2019,40(14):48-53.
 - [16] Cato L, Halmos A L, Small D M. Measurement of lipoxygenase in Australian white wheat flour: the effect of lipoxygenase on the quality properties of white salted noodles[J]. Journal of the Science of Food & Agriculture,2010,86(11):1670-1678.
 - [17] 胡秀芳,沈生荣,朴宰日,等. 茶多酚抗氧化机理研究现状[J]. 茶叶科学,1999,19(2):93-103.
 - [18] 熊卫东,章银良,马庆一,等. 脂氧合酶活性抑制剂的筛选及应用保鲜的研究[J]. 食品科技,2004(9):84-87.
 - [19] 刘欢,夏光辉. 壳聚糖及其衍生物抗氧化活性的研究[J]. 食品科技,2015,40(5):274-278.
 - [20] 李兴军. 谷物脂氧合酶的生理生化特性[J]. 粮食科技与经济,2011,36(3):34-37.
 - [21] 田其英,尹贵中,华欲飞. 大豆脂肪氧合酶同工酶活性的影响因素研究[J]. 食品工业科技,2008,29(1):156-157.
 - [22] 谢银德,陈峰,何建军,等. Photo-Fenton 反应研究进展[J]. 感光科学与光化学,2000,18(4):357-365.
 - [23] 张婷,吴少林,朱振兴. Fe(Ⅲ)草酸盐络合物的光化学性质及应用[J]. 江西化工,2008(1):26-29.
 - [24] 秦明仁,石琳. 豆渣制备高纤维添加粉的研究[J]. 广州食品工业科技,1993(4):39.
 - [25] 王常青,段光明,苏芝业. 豆渣脱色及脱臭方法[J]. 食品科学,1992(9):20-25.
 - [26] 储金字,樊迪. 自由基降解甲基橙溶液试验[J]. 江苏大学学报(自然科学版),2010,31(4):469-472.
 - [27] 何志平,庞林江. 油脂氧化检测方法研究进展[J]. 安徽农业科学,2010,38(21):11460-11462.
 - [28] 陈书婷,孔祥珍,华欲飞,等. 大豆脂肪氧合酶的分离纯化及其性质研究[J]. 食品工业科技,2011,10(5):176-182.