

不同理化预处理对麦秸 Pb^{2+} 吸附的影响

曹瑶瑶 肖卫华 沈广辉 张 阳 高崇凤 韩鲁佳

(中国农业大学工学院, 北京 100083)

摘要: 以麦秸为研究对象,利用碱处理、微波处理、酸处理和水热处理等手段制备不同预处理的麦秸样本,探究其微观结构、化学组分变化以及 Pb^{2+} 吸附效果差异,以期为研究麦秸 Pb^{2+} 吸附机理、提高吸附效果提供理论依据。结果表明:经水热、硫酸、磷酸-双氧水、微波、碱和碱-双氧水等不同理化预处理的麦秸,其 Pb^{2+} 吸附量分别为 1.01、1.51、3.99、6.57、9.56、9.76 mg/g。酸性条件可以有效去除半纤维素,微波处理对麦桔组分的改变相对较弱,碱性条件主要有利于去除木质素,双氧水进一步增强了对木质素的降解作用。定量分析结果表明,麦桔化学组分质量分数与 Pb^{2+} 吸附量存在一定量化关系,其中半纤维素质量分数与 Pb^{2+} 吸附量间呈正相关,木质纤维组分影响麦桔 Pb^{2+} 吸附的重要性从大到小依次为:AIL(酸不溶木质素)、半纤维素、木质素、其他组分、纤维素、ASL(酸溶木质素),表明半纤维素和木质素在麦桔 Pb^{2+} 吸附中占据权重最高。

关键词: 麦桔; 理化预处理; Pb^{2+} 吸附; 木质纤维组分; 吸附机理

中图分类号: S216 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-1298(2019)12-0341-07

Effects of Physicochemical Pretreatments on Pb^{2+} Adsorption of Wheat Straw

CAO Yaoyao XIAO Weihua SHEN Guanghui ZHANG Yang GAO Chongfeng HAN Lujia
(College of Engineering, China Agricultural University, Beijing 100083, China)

Abstract: Aiming to enhance the adsorption capacity of heavy metal onto lignocellulosic biomass and reveal the adsorption mechanism involved, wheat straw samples pretreated by hydrothermal, sulfuric acid, phosphoric acid-hydrogen peroxide, microwave, alkali and alkali-hydrogen peroxide, respectively were prepared. The changes in the microstructure, chemical components, and Pb^{2+} adsorption capacity were analyzed. The results revealed that the physicochemical pretreatments of wheat straw, such as hydrothermal, sulfuric acid, phosphoric acid-hydrogen peroxide, microwave, alkali and alkali-hydrogen peroxide, had different adsorption effects on Pb^{2+} , and the adsorption capacity of Pb^{2+} was 1.01 mg/g, 1.51 mg/g, 3.99 mg/g, 6.57 mg/g, 9.56 mg/g and 9.76 mg/g, respectively. The hemicellulose can be removed effectively by the acidic conditions, lignin can be removed mainly by the alkaline conditions, and the degradation of lignin was further enhanced by the hydrogen peroxide, while microwave treatment was relatively weak. The quantitative analysis showed that the Pb^{2+} adsorption capacity was mainly positively correlated with content of hemicellulose, which can be described by the following equation $Y = 0.44X - 0.09$ ($R^2 = 0.83$), and negatively correlated with content of lignin as the following linear relationships $Y = -0.33X + 12.95$ ($R^2 = 0.81$). Moreover, the importance of components to Pb^{2+} adsorption capacity in descending order was acid-insoluble lignin (AIL), hemicellulose, lignin, other components, cellulose and acid-soluble lignin (ASL). Thus, the content of hemicellulose was a key factor affecting the Pb^{2+} adsorption capacity of wheat straw. Therefore, the research result would help to establish the foundation for elucidating the quantitative correlations between lignocellulosic components and adsorption capacity and adsorption mechanism.

Key words: wheat straw; physicochemical pretreatment; Pb^{2+} adsorption; lignocellulosic component; adsorption mechanism

收稿日期: 2019-05-17 修回日期: 2019-06-25

基金项目: 教育部创新团队发展计划项目 (IRT_17R105)

作者简介: 曹瑶瑶(1988—),女,博士生,主要从事生物质与生物处理工程研究,E-mail: caoyao@cau.edu.cn

通信作者: 韩鲁佳(1964—),女,教授,博士生导师,主要从事生物质与生物处理工程研究,E-mail: hanlj@cau.edu.cn

0 引言

随着工业化的快速发展,全球面临重金属污染等环境问题^[1-2]。重金属污染主要来源于采矿、冶炼、农药和工业废水,重金属因难以降解、极易富集等特点,对人类健康和环境造成严重威胁^[3-4]。传统的重金属处理技术(如离子交换法、化学沉淀法、膜分离法等)效率低、成本高,而吸附法具有成本低、操作简单等优点,受到研究者的广泛关注^[1,5]。

已有研究表明,木质纤维类生物质可用于重金属吸附及其污染治理^[6-7]。木质纤维类生物质原料中,纤维素上羟基可与重金属发生吸附作用^[1-2],半纤维素中羟基和羧基可与重金属共价结合^[8],木质素不仅含有少量羧基,而且具有酚羟基和羰基等官能团,这些基团通过络合和 π 电子等作用与重金属发生反应^[9-11]。但是上述木质纤维类原料不同组分对重金属的吸附贡献不同^[5]。

本文以麦秸为研究对象,采用不同理化预处理方法,制备组分含量不同的麦秸样本,系统表征不同样本微观结构和木质纤维化学组分等变化,分析比较不同理化预处理对麦秸 Pb^{2+} 吸附的影响,以期为深入揭示麦秸 Pb^{2+} 吸附机理提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 样本采集与制备

小麦秸秆采集于中国农业大学上庄试验田。首先,利用铡刀将其切短至3~5 cm;再用RT-34型粉碎机(泓荃制药机械公司,中国香港)过1.00 mm筛,所获麦秸样本记作CK-WS。

以CK-WS为原料,根据文献[12]研究方法,分别制备不同理化预处理麦秸,具体步骤如下:

水热处理麦秸^[13]:将20 g CK-WS置于盛有200 mL蒸馏水的高压反应釜内,反应温度180℃,反应时间1 h。处理结束后利用抽滤,将反应完毕的样本转移至抽滤装置中进行固液相分离,并用去离子水洗涤可溶性物质至出水pH值恒定。所获固体样本记作H-WS。

硫酸处理麦秸^[14]:将20 g CK-WS与2%硫酸混合后,于高压灭菌锅中120℃条件下停留2 h进行酸预处理。处理结束后利用抽滤,将反应完毕的样本转移至抽滤装置中进行固液相分离,并用去离子水洗涤可溶性物质至出水pH值恒定。所获固体样本记作S-WS。

磷酸-双氧水处理麦秸^[15]:将20 g CK-WS和 $\text{H}_3\text{PO}_4\text{-H}_2\text{O}_2$ (80% H_3PO_4 和1.77% H_2O_2)配置至液固比为10 mL/g,40℃水浴处理2 h。处理结束后

利用抽滤,将反应完毕的样本转移至抽滤装置中进行固液相分离,并用去离子水洗涤可溶性物质至出水pH值恒定。所获固体样本记作PO-WS。

微波处理麦秸^[16]:CK-WS和水(液固比为10 mL/g)混合后放置于微波消解炉中,180℃微波辐照0.5 h。处理结束后利用抽滤,将反应完毕的样本转移至抽滤装置中进行固液相分离,并用去离子水洗涤可溶性物质至出水pH值恒定。所获固体样本记作M-WS。

碱处理麦秸^[17]:将20 g CK-WS与1.5% NaOH溶液(液固比为10 mL/g)混合,于高压灭菌锅中120℃条件下保留2 h。处理结束后利用抽滤,将反应完毕的样本转移至抽滤装置中进行固液相分离,并用去离子水洗涤可溶性物质至出水pH值恒定。所获固体样本记作A-WS。

碱-双氧水处理麦秸^[14]:将20 g CK-WS和NaOH- H_2O_2 (50% H_2O_2 ,用2 mol/L NaOH调pH值至11.5)混合,液固比为10 mL/g,50℃水浴处理1 h。处理结束后利用抽滤,将反应完毕的样本转移至抽滤装置中进行固液相分离,并用去离子水洗涤可溶性物质至出水pH值恒定。所获固体样本记作AO-WS。

将上述制备样本于45℃干燥至质量恒定,并密封保存。

1.2 不同样本 Pb^{2+} 吸附试验

参考秸秆 Pb^{2+} 的优化吸附条件研究结果^[6-7],分别称取0.25 g不同理化预处理麦秸样本(CK-WS、H-WS、S-WS、PO-WS、M-WS、A-WS和AO-WS),置于25 mL 100 mg/L $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 溶液(pH值5.0)中,于冷冻水浴恒温振荡器25℃、150 r/min条件下反应3 h,上清液过0.45 μm 滤膜,并稀释到相应的浓度范围,利用原子吸收光谱仪(德国耶拿公司)进行测定,每组样品均测定3次。

单位质量麦秸所吸附 Pb^{2+} 量记为 q_e , Pb^{2+} 溶液的去除率记为 R_e ,公式为

$$q_e = [(C_0 - C_e)/W]V \quad (1)$$

$$R_e = (C_0 - C_e)/C_0 \times 100\% \quad (2)$$

式中 C_0 ——初始 Pb^{2+} 溶液质量浓度,mg/L

C_e ——吸附平衡时 Pb^{2+} 溶液质量浓度,mg/L

W ——麦秸质量,g

V ——溶液体积,L

1.3 样本理化性质的表征方法

1.3.1 微观形貌观察

首先将样本置于样品台上的导电胶上,喷金处理1 min;利用S-4800型场发射扫描电子显微镜(日本日立公司)观察样本的结构特征,分析不同预处理麦秸的形貌特点。

1.3.2 化学组分测定

根据文献[18]的方法,测定麦秸中纤维素、半纤维素和木质素(包括酸溶木质素(ASL)和酸不溶木质素(AIL))的含量,每组样品均测定 3 次。

1.3.3 纤维素结晶度测定

X 射线衍射分析(XRD):将样品铺平于载玻片的样品槽中,利用 XD-3 型 X 射线衍射分析仪(北京普析通用仪器有限责任公司)测定结晶度。仪器参数设置为:X 光管铜靶,40 kV 管电压,30 mA 管电流,在 2θ(衍射角)为 5°~40°范围以 0.02°步宽、1(°)/min 速度扫描,每组样品均测定 2 次。纤维素结晶度 C 计算公式^[19]为

C = (I₀₀₂ - I_{am}) / I₀₀₂ × 100% (3)

式中 I₀₀₂——衍射峰强度最大值

I_{am}——2θ = 18.0°处无定型区的衍射强度

1.3.4 官能团变化表征

傅里叶变换红外光谱分析 (FTIR):将样本和 KBr 混合(质量比为 1:100)、研磨并压片,在 Spectrum 400 型傅里叶变换红外光谱仪(美国 PerkinElmer 公司)上选取 4 000~400 cm⁻¹、分辨率为 4 cm⁻¹、扫描 64 次采集光谱数据。每组样品均测定 2 次。

1.4 数据分析与处理

试验结果采用平均值 ± 标准差表示,方差分析基于 Duncan 单因素方差检验,通过 SPSS 20.0 软件对试验数据进行统计分析。利用 jade 6 软件对 XRD 图谱进行物相定性分析,利用 OPUS 7.2 软件对红外光谱进行基线校正等处理分析。留一交叉验证法(LOOCV)和曲线拟合通过 Matlab R2014b 和 Origin 8.0 软件完成。

利用偏最小二乘法(PLS)建立不同理化预处理麦秸化学组分特性与 Pb²⁺ 吸附量的模型,V_j值表示各个变量对麦秸 Pb²⁺ 吸附效果的影响,该值越大表示其对麦秸 Pb²⁺ 吸附越重要^[20],公式为

V_j = \sqrt{\frac{\sum_{f=1}^F w_{jf}^2 S_f J}{S_{total} F}} (4)

式中 V_j——变量 j 的重要程度

w_{jf}——变量 j 在主成分 f 上的权重

S_f——主成分 f 解释方差的平方和

J——变量个数

S_{total}——总解释方差的平方和

F——主成分个数

2 结果和讨论

2.1 不同理化预处理麦秸 Pb²⁺ 吸附效果

不同理化预处理麦秸 Pb²⁺ 吸附效果如表 1 所示。

表 1 不同理化预处理麦秸样本 Pb²⁺ 吸附效果

Tab.1 Pb²⁺ adsorption capacity of different physicochemical pretreated wheat straw samples

预处理样本	q _e /(mg·g ⁻¹)	R _e /%
CK-WS	(7.39 ± 0.11) ^e	(74.33 ± 1.12) ^e
H-WS	(1.01 ± 0.23) ^a	(10.21 ± 2.32) ^a
S-WS	(1.51 ± 0.06) ^b	(15.21 ± 0.61) ^b
PO-WS	(3.99 ± 0.15) ^c	(40.17 ± 1.53) ^c
M-WS	(6.57 ± 0.01) ^d	(66.15 ± 0.02) ^d
A-WS	(9.56 ± 0.04) ^f	(96.25 ± 0.39) ^f
AO-WS	(9.76 ± 0.03) ^f	(98.20 ± 0.31) ^f

注:同列不同字母表示差异性显著(p<0.01),下同。

可以看出,CK-WS 的 q_e 为 (7.39 ± 0.11) mg/g。不同理化预处理麦秸对 Pb²⁺ 的吸附效果存在显著差异(p<0.01),且 q_e 和 R_e 强弱顺序从大到小依次为 AO-WS、A-WS、CK-WS、M-WS、PO-WS、S-WS、H-WS。这表明,酸性条件(水热、硫酸和磷酸-双氧水)不利于提高麦秸 Pb²⁺ 吸附效果,原因可能是半纤维素含量降低,导致麦秸 Pb²⁺ 吸附量减弱。麦秸经过碱或碱-过氧化氢处理后,其 q_e 分别为 (9.56 ± 0.04) mg/g 和 (9.76 ± 0.03) mg/g, Pb²⁺ 吸附量显著提高(p<0.01)。文献[1]开展了不同理化预处理甘蔗渣和小麦秸秆对重金属 Pb²⁺ 的吸附效果试验研究,指出经过 NaOH 预处理组的重金属吸附效果显著优于对照组、HNO₃ 预处理组和 H₂SO₄ 预处理组。此外,文献[21]以不同比例混合茶叶废物、枫叶和柑橘皮制备吸附剂用于去除水溶液中 Pb²⁺ 离子,结果表明,吸附剂经 NaOH 和 NaOH + CaCl₂ + 乙醇预处理后的吸附效果显著优于对照和经其他预处理样本(HCl、HNO₃、H₂SO₄ 和甲醛等)。该结果与已有研究结果一致,主要原因为碱性条件一方面使木质素与木聚糖间的酯键断裂(被氧化为羧基),部分木质素脱除,另一方面打破了半纤维素和其他物质间紧密的木质纤维结构,增加了吸附反应的结合位点^[5, 22-23]。因此,碱和碱-过氧化氢预处理,是增强麦秸 Pb²⁺ 吸附效果的有效手段。

2.2 不同样本的理化性质变化

2.2.1 微观形貌

图 1 为不同理化预处理麦秸的扫描电镜图像。其中,麦秸原样 CK-WS 表面组织完整且致密,表明纤维素、半纤维素被木质素包裹的致密结构使纤维结构破坏程度最小。H-WS 样本表面呈现簇状的球形颗粒,主要由于水热处理导致秸秆的木质素组分溶出,形成了微小球形沉淀物^[24-25],同时样本的蜡质层脱落,表面存在起伏,高度差增大。S-WS 样本表面出现层状、片状结构,结构疏松,并且存在一定的孔隙结构,表明硫酸处理后木质素纤维素管

束部分破裂。PO-WS 样本表面相对光滑,可以清晰地看到麦秸表面的纤维素条状结构,说明磷酸-双氧水处理过程打破了麦秸表面蜡质层的屏障作用。M-WS 样本表现出与麦秸原样类似的形貌结构且破坏程度较小,表面有碎片状脱落。A-WS 样本表面呈光滑、整齐的纤维丝状结构,表现出碱处理的丝

光作用^[14]。AO-WS 样本表面有明显的翘皮及层状结构,同时伴随细小的孔状破裂,经碱-过氧化氢处理的麦秸结构变化较大。

2.2.2 化学组分

表 2 为不同理化预处理麦秸样本的化学组分含量。

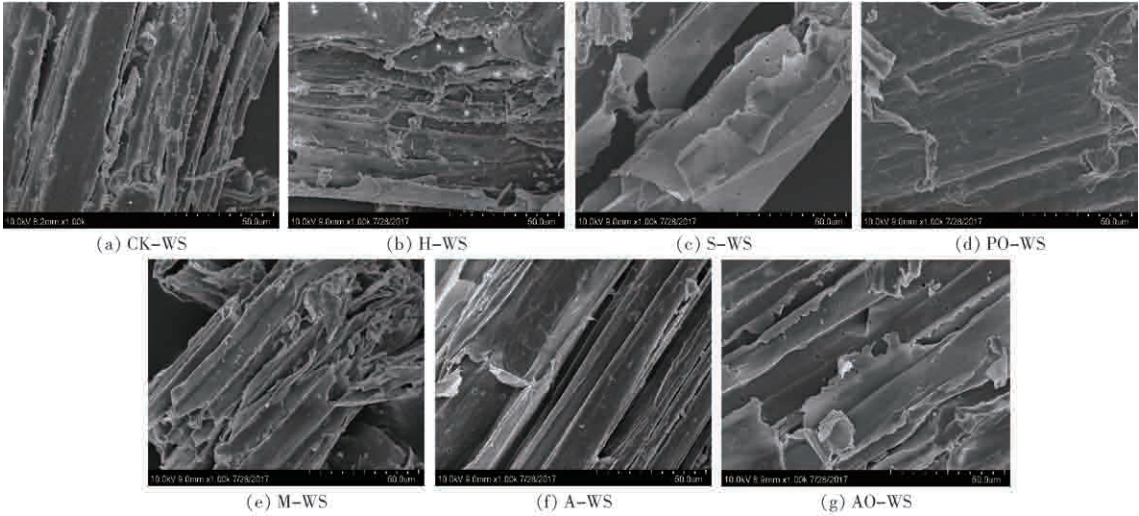


图 1 不同理化预处理麦秸样本的扫描电镜图像(1 000 ×)

Fig. 1 Scanning electron microscopy images of different physicochemical pretreated wheat straw samples (1 000 ×)

表 2 不同理化预处理麦秸样本的化学组分质量分数

预处理 样本	纤维素质量分数	半纤维素质量分数	木质素质量分数			其他组分 质量分数
			ASL	AIL	总和	
CK-WS	(33.34 ± 0.69) ^a	(16.98 ± 0.39) ^d	(3.41 ± 0.08) ^c	(19.57 ± 0.07) ^b	(22.99 ± 0.01) ^{bc}	(26.70 ± 1.07) ^c
H-WS	(58.67 ± 1.26) ^c	(2.89 ± 0.06) ^b	(1.72 ± 0.15) ^b	(31.22 ± 0.16) ^d	(32.94 ± 0.01) ^d	(5.50 ± 1.33) ^a
S-WS	(59.68 ± 0.90) ^c	(1.68 ± 0.12) ^a	(1.15 ± 0.06) ^a	(32.06 ± 0.12) ^d	(33.20 ± 0.06) ^d	(5.44 ± 0.93) ^a
PO-WS	(44.94 ± 1.20) ^b	(15.13 ± 0.49) ^c	(1.83 ± 0.26) ^b	(19.94 ± 1.38) ^b	(21.77 ± 1.12) ^b	(18.16 ± 2.81) ^b
M-WS	(43.52 ± 1.89) ^b	(16.67 ± 0.56) ^d	(1.40 ± 0.11) ^{ab}	(23.71 ± 0.77) ^c	(25.12 ± 0.88) ^c	(14.70 ± 1.57) ^b
A-WS	(57.09 ± 0.75) ^c	(19.07 ± 0.16) ^e	(0.97 ± 0.08) ^a	(8.21 ± 1.71) ^a	(9.17 ± 1.79) ^a	(14.66 ± 0.88) ^b
AO-WS	(58.41 ± 0.56) ^c	(19.32 ± 0.23) ^e	(0.99 ± 0.04) ^a	(7.77 ± 0.41) ^a	(8.76 ± 0.37) ^a	(13.52 ± 0.70) ^b

麦秸原样 CK-WS 中纤维素、半纤维素和木质素的质量分数分别为 33.34%、16.98% 和 22.98%，其中酸溶木质素(ASL)和酸不溶木质素(AIL)分别为 3.41% 和 19.57%，此外,CK-WS 中其他组分质量分数为 26.70%，主要包括了蛋白、淀粉、果胶和脂质等。

H-WS 的纤维素和木质素含量都显著增高($p < 0.01$),而半纤维素和其他组分含量显著降低($p < 0.01$),其木质素中 ASL 降低而 AIL 显著增高,表明水热处理可以显著去除麦秸中半纤维素,同时有效去除木质素中的 ASL 及其他组分,从而增加了纤维素和 AIL 的比重。该现象主要由于水热处理环境为酸性条件,有利于去除半纤维素、ASL 和其他酸性组分^[23]。经过酸处理(硫酸和磷酸-双氧水),样本 S-WS 和 PO-WS 的组分表现出与水热处理

麦秸 H-WS 相似的变化规律:纤维素含量和木质素含量显著增高,而半纤维素含量显著降低($p < 0.01$),该结论与已有研究一致^[26]。与 CK-WS 相比,M-WS 主要体现为 ASL 和其他组分含量减少,而 AIL 含量显著增高,纤维素含量增加($p < 0.01$)。样本 A-WS 和 AO-WS 中 ASL 和 AIL 都显著降低,木质素含量降低,而纤维素和半纤维素含量增高^[23,27]。

进一步分析发现,酸性条件可以有效去除半纤维素,且去除效果从大到小依次为 S-WS、H-WS、PO-WS;而微波处理对麦秸组分的改变相对较弱;碱性条件则主要有利于去除木质素,双氧水进一步增强了对木质素的降解作用^[24]。

2.2.3 纤维素结晶度

图 2 为不同理化预处理麦秸样本的 XRD 图谱,

可以发现在 $2\theta = 35^\circ$ 处, 预处理麦秸的纤维素晶型特征峰消失^[28], 表明不同理化预处理均对麦秸的纤维素晶体结构造成了破坏。根据式(3) 计算样本结晶度从大到小依次为: A-WS (57.74%)、S-WS (54.48%)、AO-WS (52.70%)、H-WS (51.20%)、PO-WS (50.43%)、M-WS (49.78%)、CK-WS (48.36%)。除了磷酸-双氧水麦秸样本和微波处理麦秸样本, 其他理化预处理麦秸样本的结晶度均显著增加。产生这一现象的主要原因可能是各种理化预处理对纤维素的结晶区和无定性区的作用强度不同。磷酸-双氧水处理主要使纤维素的晶体结构向无定形态转变, 从而降低纤维素的结晶度^[29]。因此, PO-WS 的结晶度显著低于酸性条件下的样本 H-WS 和 S-WS ($p < 0.01$)。

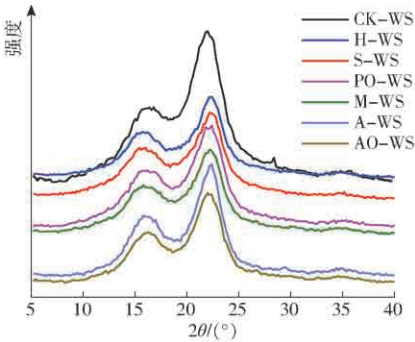


图 2 不同理化预处理麦秸样本的 XRD 图谱
Fig.2 XRD pattern of different physicochemical pretreated wheat straw samples

2.2.4 官能团变化

不同理化预处理麦秸样本的 FTIR 图谱如图 3 所示。麦秸原样 CK-WS 的 FTIR 图谱呈现典型木质纤维类生物质的特征峰, $2\,918 \sim 2\,850\text{ cm}^{-1}$ 附近肩峰对应 CH_2 , $3\,337\text{ cm}^{-1}$ 处对应 O—H, $1\,732\text{ cm}^{-1}$ 处键主要是羧基和酯类等所含 $\text{C}=\text{O}$, $1\,595$ 、 $1\,507\text{ cm}^{-1}$ 主要为芳香环的特征吸收带^[30]。酸处理后, H-WS 和 S-WS 在 $1\,732\text{ cm}^{-1}$ 处的特征峰明显减弱, 主要由于酸性条件对半纤维素的降解作用, 而 PO-WS 在 $1\,732\text{ cm}^{-1}$ 处的特征峰则没有明显变化, 表明磷酸-双氧水对 $\text{C}=\text{O}$ 作用较弱, 这与其半纤维素含量较 CK-WS 的半纤维素含量仅减少 1.09% 的化学分析结果一致。M-WS 的红外图谱与麦秸原样的最为相似, 表明微波处理没有改变麦秸化学组分的官能团。A-WS 和 AO-WS 的红外谱图中 $1\,595\text{ cm}^{-1}$ 和 $1\,507\text{ cm}^{-1}$ 处的特征峰强度减弱, 表明碱处理使麦秸的木质素含量降低, 同时, $1\,732\text{ cm}^{-1}$ 处 $\text{C}=\text{O}$ 特征峰减弱, 是碱性条件下木质素与木聚糖间的酯键被断裂所致, 这进一步证实了碱性条件对木质素的降解作用^[23,27]。

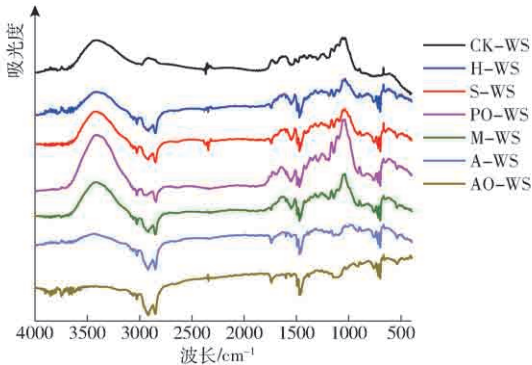


图 3 不同理化预处理麦秸样本的 FTIR 图谱
Fig.3 FTIR pattern of different physicochemical pretreated wheat straw samples

2.3 木质纤维组分含量与 Pb²⁺ 吸附量相关关系

不同理化预处理手段对麦秸的木质纤维组分含量及其纤维素晶体结构特性等产生了不同的作用, 从而影响其 Pb^{2+} 吸附效果。已有研究显示, 木质纤维类生物质吸附重金属主要是化学吸附机制。文献[6] 利用水稻秸秆对 Cd^{2+} 进行吸附研究, 表明吸附作用机理主要作用机制为离子交换和络合作用。文献[7] 对麦秸吸附剂的性能进行了评价, 其对 Cu^{2+} 、 Ni^{2+} 和 Zn^{2+} 等的吸附作用机制不仅包括碱金属的离子交换作用, 同时存在 C—O 和 O—H 等的络合作用。文献[30] 研究了不同尺度机械粉碎对麦秸 Pb^{2+} 吸附效果的影响及其机理, 结果表明, 粒径、比表面积和孔容积等表面微观结构的改变, 并非是影响麦秸 Pb^{2+} 吸附的主要因素。因此, 本研究开展了麦秸不同化学组分与其 Pb^{2+} 吸附量的相关关系研究。

表 3 所示为经不同理化预处理的麦秸样本的木质纤维组分质量分数和 Pb^{2+} 吸附量的 Pearson 分析结果。麦秸 Pb^{2+} 吸附量与半纤维素质量分数正相关, 与木质素质量分数负相关(主要由于与其 AIL 质量分数负相关), 而与纤维素质量分数及其他组分质量分数没有明显的 Pearson 相关性。

图 4 为麦秸样本化学组分质量分数与 Pb^{2+} 吸附量的变化关系。纤维素通过羟基的络合作用与 Pb^{2+} 结合^[30-31]。纤维素及其结晶度本身对麦秸 Pb^{2+} 吸附效果的影响作用较弱。而比较样本 A-WS 和 AO-WS 的 Pb^{2+} 吸附效果, 发现降低纤维素结晶度有利于提高麦秸 Pb^{2+} 吸附效果。半纤维素 Pb^{2+} 吸附的主要机制为羧基对重金属的络合作用^[5]。半纤维素质量分数与麦秸 Pb^{2+} 吸附量呈现显著的线性关系 $Y = 0.44X - 0.09$ ($R^2 = 0.83$), 表明半纤维素含量增加有利于提高 Pb^{2+} 吸附效果。因此, 碱处理麦秸(A-WS 和 AO-WS) 的 Pb^{2+} 吸附效果强于酸处理麦秸(S-WS 和 PO-WS) 的 Pb^{2+} 吸

表 3 麦秸样本木质纤维组分质量分数与其 Pb²⁺ 吸附量的 Pearson 分析结果

Tab.3 Pearson's correlation analysis between lignocellulosic components and Pb²⁺ adsorption capacity of wheat straw samples

	纤维素 质量分数	结晶度	半纤维素 质量分数	木质素 质量分数	ASL 质量分数	AIL 质量分数	其他组分 质量分数	q_e
纤维素质量分数	1							
结晶度	0.75	1						
半纤维素质量分数	-0.44	-0.05	1					
木质素质量分数	-0.06	-0.39	-0.85 ^a	1				
ASL 质量分数	-0.83 ^a	-0.73	0.08	0.27	1			
AIL 质量分数	0.01	-0.33	-0.88 ^b	0.99 ^b	0.19	1		
其他组分质量分数	-0.87 ^a	-0.46	0.74	-0.40	0.70	-0.47	1	
q_e	-0.20	0.19	0.92 ^b	-0.92 ^b	-0.06	-0.93 ^b	0.57	1

注：a 表示指标之间显著相关 ($p < 0.05$)，b 表示指标之间极显著相关 ($p < 0.01$)。

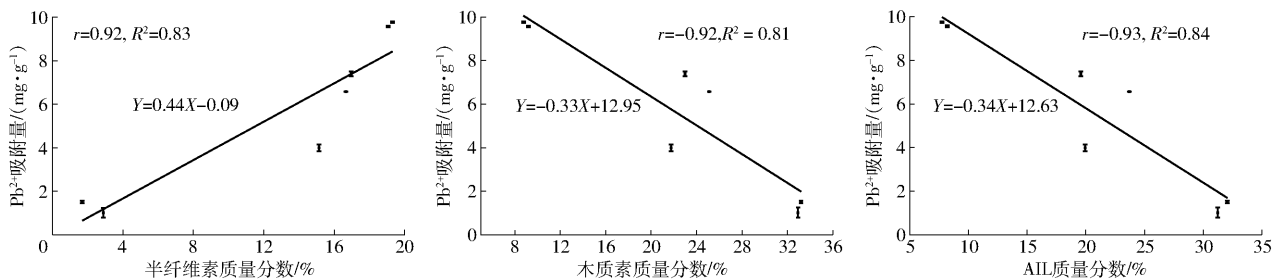


图 4 麦秸木质纤维组分质量分数与 Pb²⁺ 吸附量的变化关系

Fig.4 Quantitative correlations between lignocellulosic components and Pb²⁺ adsorption capacity of wheat straw samples

附效果。木质素含有丰富的官能团,包括酚羟基、碳基共扼双键等,可以通过络合和 π 电子与 Pb²⁺ 结合形成络合物^[9-11]。而木质素质量分数与麦秸 Pb²⁺ 吸附量显著负相关,可以表示为 $Y = -0.33X + 12.95$ ($R^2 = 0.81$),表明麦秸中木质素含量升高对其 Pb²⁺ 吸附效果产生抑制作用。其中,AIL 质量分数与麦秸 Pb²⁺ 吸附量显著负相关,ASL 质量分数与麦秸 Pb²⁺ 吸附量的相关性不显著。除纤维素、半纤维素和木质素外,其他组分质量分数与麦秸 Pb²⁺ 吸附量的相关性也不显著。这主要由于其他组分组成复杂,包括蛋白、脂质和淀粉等,而不同理化预处理对各个组分的去除效果不同,从而导致其他组分中组成和含量复杂且变化规律不明确。因此,半纤维素含量是影响麦秸 Pb²⁺ 吸附的关键因素。

根据不同理化预处理麦秸样本木质纤维组分 Pb²⁺ 吸附量吸附贡献 PLS 模型的 V_j 值,可以得到:木质纤维组分影响麦秸 Pb²⁺ 吸附的重要性从大到小依次为:AIL (2.28)、半纤维素 (2.26)、木质素 (2.22)、其他组分 (0.87)、纤维素 (0.11)、ASL (0.01),表明半纤维素和木质素在麦秸 Pb²⁺ 吸附中占据权重最高。

3 结论

(1)经水热、硫酸、磷酸-双氧水、微波、碱和碱-双氧水等不同理化预处理麦秸,其 Pb²⁺ 吸附量分别为 1.01、1.51、3.99、6.57、9.56、9.76 mg/g。碱和碱-过氧化氢预处理是增强麦秸 Pb²⁺ 吸附效果的有效手段。

(2)麦秸经过不同理化预处理,其木质纤维组分含量显著变化。水热、硫酸和磷酸-双氧水预处理有效去除了半纤维素,微波预处理对麦秸组分的改变相对较弱,碱和碱-双氧水预处理主要作用于木质素,同时双氧水进一步增强了对木质素的降解作用。此外,磷酸-双氧水可以使纤维素晶体结构转变为无定型,而降低其结晶度。

(3)麦秸木质纤维组分质量分数与 Pb²⁺ 吸附量存在一定量化关系,其中半纤维素质量分数与 Pb²⁺ 吸附量间呈正相关,相关关系方程为 $Y = 0.44X - 0.09$ ($R^2 = 0.83$)。木质纤维组分影响麦秸 Pb²⁺ 吸附的重要性从大到小依次为:AIL(酸不溶木质素)、半纤维素、木质素、其他组分、纤维素、ASL(酸溶木质素),表明半纤维素和木质素在麦秸 Pb²⁺ 吸附中占据权重最高。

参 考 文 献

[1] MAHMOOD-UL-HASSAN M, SUTHAR V, RAFIQUE E, et al. Kinetics of cadmium, chromium, and lead sorption onto chemically modified sugarcane bagasse and wheat straw[J]. Environmental Monitoring and Assessment, 2015, 187(7): 470.

- [2] AL-GHOUTI M A, LI J, SALAMH Y, et al. Adsorption mechanisms of removing heavy metals and dyes from aqueous solution using date pits solid adsorbent[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 176(1–3): 510–520.
- [3] WANG J L, CHEN C. Biosorbents for heavy metals removal and their future[J]. *Biotechnology Advances*, 2009, 27(2): 195–226.
- [4] AGHABABAEI A, NCIBI M C, SILLANPÄÄ M. Optimized removal of oxytetracycline and cadmium from contaminated waters using chemically-activated and pyrolyzed biochars from forest and wood-processing residues[J]. *Bioresource Technology*, 2017, 239: 28–36.
- [5] GARCIA-REYES R B, RANGEL-MENDEZ J R. Contribution of agro-waste material main components (hemicelluloses, cellulose, and lignin) to the removal of chromium (Ⅲ) from aqueous solution[J]. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 2009, 84(10): 1533–1538.
- [6] DING Y, JING D B, GONG H L, et al. Biosorption of aquatic cadmium (Ⅱ) by unmodified rice straw[J]. *Bioresource Technology*, 2012, 114: 20–25.
- [7] GORGIEVSKI M, BOŽIĆ D, STANKOVIĆ V, et al. Kinetics, equilibrium and mechanism of Cu^{2+} , Ni^{2+} and Zn^{2+} ions biosorption using wheat straw[J]. *Ecological Engineering*, 2013, 58: 113–122.
- [8] DÁVILA-GUZMÁN N E, CERINO-CÓRDOVA F D J, SOTO-REGALADO E, et al. Copper biosorption by spent coffee ground: equilibrium, kinetics, and mechanism[J]. *Clean—Soil, Air, Water*, 2013, 41(6): 557–564.
- [9] GHAFAR S H. Aggregated understanding of characteristics of wheat straw node and internode with their interfacial bonding mechanisms[D]. London: Brunel University, 2016.
- [10] HARMITA H, KARTHIKEYAN K G, PAN X. Copper and cadmium sorption onto kraft and organosolv lignins[J]. *Bioresource Technology*, 2009, 100(24): 6183–6191.
- [11] YANG Y, WEI Z J, WANG C Y, et al. Lignin-based Pickering HIPEs for macroporous foams and their enhanced adsorption of copper (Ⅱ) ions[J]. *Chemical Communications (Cambridge, England)*, 2013, 49(64): 7144–7146.
- [12] CHEN L J, LI J B, LU M S, et al. Integrated chemical and multi-scale structural analyses for the processes of acid pretreatment and enzymatic hydrolysis of corn stover[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2016, 141: 1–9.
- [13] 张建红, 徐信武, 周定国. 水热处理对麦秸化学构成的影响[J]. *南京林业大学学报(自然科学版)*, 2004, 28(3): 31–33.
ZHANG Jianhong, XU Xinwu, ZHOU Dingguo. Application of FTIR method in chemical analysis of hot-water treated wheat straw[J]. *Journal of Nanjing Forestry University(Natural Sciences Edition)*, 2004, 28(3): 31–33. (in Chinese)
- [14] 李骏宝. 玉米秸秆不同预处理及其酶解产物的化学与结构表征研究[D]. 北京: 中国农业大学, 2015.
LI Junbao. Studies on chemical and structural characterization of different pretreatments and enzymatic hydrolysis of corn stover [D]. Beijing: China Agricultural University, 2015. (in Chinese)
- [15] WANG Q, HU J G, SHEN F, et al. Pretreating wheat straw by the concentrated phosphoric acid plus hydrogen peroxide (PHP): investigations on pretreatment conditions and structure changes[J]. *Bioresource Technology*, 2016, 199: 245–257.
- [16] 潘晓辉. 微波预处理玉米秸秆的工艺研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2007.
PAN Xiaohui. Study on microwave pretreatment of corn stover[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2007. (in Chinese)
- [17] ŠČIBAN M, KLAŠNJA M, ŠKRBLČ B. Adsorption of copper ions from water by modified agricultural by-products[J]. *Desalination*, 2008, 229(1–3): 170–180.
- [18] SLUITER J B, RUIZ R O, SCARLATA C J, et al. Compositional analysis of lignocellulosic feedstocks. 1. Review and description of methods[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2010, 58(16): 9043–9053.
- [19] SEGAL L, CREELY J J, MARTIN JR A E, et al. An empirical method for estimating the degree of crystallinity of native cellulose using the X-ray diffractometer[J]. *Textile Research Journal*, 1959, 29(10): 786–794.
- [20] JI G Y, XIAO W H, GAO C F, et al. Mechanical fragmentation of wheat and rice straw at different scales: energy requirement in relation to microstructure properties and enzymatic hydrolysis[J]. *Energy Conversion and Management*, 2018, 171: 38–47.
- [21] ABDOLALI A, NGO H H, GUO W S, et al. Characterization of a multi-metal binding biosorbent: chemical modification and desorption studies[J]. *Bioresource Technology*, 2015, 193(Supp. C): 477–487.
- [22] FENG N C, GUO X Y, LIANG S. Adsorption study of copper (Ⅱ) by chemically modified orange peel[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 164(2–3): 1286–1292.
- [23] MOOD S H, GOLFESHAN A H, TABATABAEI M, et al. Lignocellulosic biomass to bioethanol, a comprehensive review[J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2013, 27(6): 77–93.
- [24] ALVIRA P E, TOMÁS-PEJÓ B M, NEGRO M J. Pretreatment technologies for an efficient bioethanol production process based on enzymatic hydrolysis: a review[J]. *Bioresource Technology*, 2010, 101(13): 4851–4861.
- [25] KRISTENSEN J B, THYGESEN L G, FELBY C, et al. Cell-wall structural changes in wheat straw pretreated for bioethanol production[J]. *Biotechnology for Biofuels*, 2008(1): 5.
- [26] SEIDL P R, GOULART A K. Pretreatment processes for lignocellulosic biomass conversion to biofuels and bioproducts[J]. *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry*, 2016, 2: 48–53.
- [27] AGBOR V B, CICEK N, SPARLING R, et al. Biomass pretreatment: fundamentals toward application[J]. *Biotechnology Advances*, 2011, 29(6): 675–685.
- [28] JI G Y, GAO C F, XIAO W H, et al. Mechanical fragmentation of corncob at different plant scales: impact and mechanism on microstructure features and enzymatic hydrolysis[J]. *Bioresource Technology*, 2016, 205: 159–165.
- [29] ZHANG J H, ZHANG J Q, LIN L, et al. Dissolution of microcrystalline cellulose in phosphoric acid-molecular changes and kinetics[J]. *Molecules*, 2009, 14(12): 5027–5041.
- [30] CAO Y Y, XIAO W H, SHEN G H, et al. Mechanical fragmentation of wheat straw at different plant scales: Pb^{2+} adsorption behavior and mechanism[J]. *Bioresources*, 2018, 13(3): 6613–6630.
- [31] ACEMIOGLU B, ALMA M H. Equilibrium studies on adsorption of Cu (Ⅱ) from aqueous solution onto cellulose[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2001, 243(1): 81–84.