

文章编号: 1000-8551(2012)01-0102-05

水稻秸秆中硅体的光催化活性研究

曹得华 马欢 刘斌美 吴跃进

(中国科学院合肥物质科学研究院 技术生物与农业工程研究所, 安徽 合肥 230031)

摘要: 采用干燥-灼烧-煅烧工艺从水稻秸秆中制备硅体, 并对硅体进行表征和光催化活性研究。结果表明, 制备的硅体由无定形的微米、纳米二氧化硅颗粒组成, 并具有光驱类脱氢酶活性和光催化降解甲基紫的能力。在模拟的光源下, 在人工模拟的光源下, 硅体催化红四氮唑(TTC)迅速转变成不溶于水的三苯甲腓(TPF), 硅体的光驱类脱氢酶活力值达到 $2622 \mu\text{g TPF} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$; 光催化降解甲基紫染料的结果表明硅体对甲基紫的去除率 2 h 内达到 94.4%。秸秆中硅体的光催化特性为生物质资源的开发利用提供新途径, 同时也对自然界中生物材料结构与功能的研究提供了新的思路。

关键词: 秸秆; 硅体; 光催化; 脱氢酶活性; 甲基紫

PHOTOCATALYTIC ACTIVITY OF SILICA BODIES IN RICE STRAW

CAO De-hua MA Huan LIU Bin-mei WU Yue-jin

(Institute of Technical Biology and Agricultural Engineering of Chinese Academy of Sciences, Hefei, Anhui 230031)

Abstract: Silica bodies were prepared from rice straw using desiccation-ignition-calcination method, and the prepared silica bodies characterization and photocatalytic ability were studied. It was found that the silica bodies were composed of amorphous micro and nano silica particles, presented Light-driven Dehydrogenase-like Activity (LDA) and photocatalytic activity for the degradation of methyl violet. Triphenyltetrazolium chloride (TTC) was quickly catalysed to water-insoluble Triphenylformazan (TPF) by silica bodies under the artificial sunlight, value of the LDA was high up to $2622 \mu\text{g TPF} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$; The results of photocatalytic degradation of methyl violet showed that photocatalytic degradation rate of methyl violet could reach 94.4% in the present of silica bodies after 2h photocatalytic reaction. The study provides a new way for the development and utilization of biomass resources, meanwhile, offers new ideas to researches about the structure and function of biomaterial in natural.

Key words: straw; silica bodies; photocatalysis; dehydrogenase activity; methyl violet

生物矿化物是一类具有特殊形貌和结构的生物材料, 广泛存在于动物、植物和微生物中, 具有重要的生理功能^[1,2]。植物体内形成的生物硅矿化物通常称为硅体(或植硅石), 一般认为, 它们在植物体内起着物理屏障的作用^[3]。水稻是一种典型富集硅元素的植物, 其体内的硅含量可高达干重的 10% 左右^[4]。硅体通常沉淀于叶片表皮层和特定细胞内(硅细胞和泡状

细胞), 并具有哑铃型、扇形、方形和不规则形^[5,6]等不同的形状。

国内外有关水稻硅体的研究主要集中在其抗旱性、抗病性、增强植物叶片直立和增加产量等方面^[7-10]。而水稻中硅体由微米、纳米二氧化硅颗粒组成, 并包含植物体内金属元素和有机大分子^[11], 从材料学的角度来看, 其类似于掺杂金属离子的纳米材料,

收稿日期: 2011-03-07 接受日期: 2011-05-06

基金项目: 国家自然科学基金(10975153), 中国科学院知识创新工程(085FCQ0126, KJCX2-YW-N34)

作者简介: 曹得华(1986-), 男, 安徽安庆人, 硕士, 研究方向为环境生物物理学。E-mail: dhcao@yahoo.cn

通讯作者: 吴跃进(1958-), 男, 安徽巢湖人, 研究员, 博士生导师, 主要研究方向为离子束农业生物技术。Tel: 0551-5593172; E-mail: yjwu@ipp.

ac.cn

可能具有纳米二氧化硅的光催化能力^[12,13]。要考察光催化材料的光催化能力,从酶学的角度来看,脱氢酶活力是其重要指标之一。实验室常用的红四氮唑(TTC)是一种氧化还原受体,可用于脱氢酶活性的检测和评价^[14,15];并且在光催化剂的研究中,常用有机染料来模拟有机污染物,评价材料的光催化降解能力^[16],因此可采用脱氢酶活性检测和有机染料降解能力结合的方法来考察光催化材料的性能。本文以水稻秸秆中硅体为材料,采用干燥-灼烧-煅烧制备工艺得到纯化硅体,研究其在模拟太阳光下的光催化活性,旨在探索水稻秸秆中硅体的光催化特性,为水稻秸秆的利用提供新的方法,同时也为硅体的生理功能研究提供新的思路。

1 材料与方 法

1.1 材料

水稻秸秆从本实验室试验田收获。四氮唑红(TTC)和甲基紫均为 Sigma 公司产品,丙酮、甲苯和氯化钠等均为分析纯。

1.2 方法

1.2.1 硅体的制备 按照干燥-灼烧-煅烧工艺^[17],将洗净的秸秆放入马弗炉中,500℃下充分煅烧 4~6h 后收集灰分,称取 5g 灰分放入组织粉碎机中加水研磨成匀浆,过滤去除可溶性盐分。将滤纸上的残留物在水的冲洗下过 400 目筛,收集过筛的颗粒。将过筛颗粒悬浮于 250ml 烧杯后,自然沉淀 2~3min,然后去除上层悬浊液。重复 6~8 次自然沉淀过程后,得到大约 1g 纯净的硅体。

1.2.2 硅体的表征 采用场扫描电子显微镜(FE-SEM, Sirion 200)分析硅体的形态及其表面微观结构,电压 10kV,分辨率为 1.5nm,利用与扫描电镜相连的 Oxford INCA 能谱仪对硅体表面的微区进行元素分析。硅体的结构分析由多功能 X 射线系统衍射仪(Philips, Netherlands)完成。Cu/K α 放射源波长为 1.5418Å,在电流 40mA,电压 45kV 下记录光谱。扫描范围 2 θ 为 5°~40°,步宽为 0.03°,扫描速率为 10.0s/step。红外光谱分析由美国 NICOL ET 公司的 NEXU 型傅里叶红外拉曼光谱仪(FTIR)完成,采用 KBr 压片法,波数范围 400~4000cm⁻¹,分辨率高于 0.09cm⁻¹。

1.2.3 光驱类脱氢酶活性检测 由于硅体为无机矿物质,且完成催化反应需要光的参与,因此定义硅体催化 TTC 的活性为光驱类脱氢酶活性。光驱类脱氢酶活性检测方法参考文献[18]:在 0.1% TTC(w/V%)

5ml 中加入 10mg 硅体,在模拟太阳光下(500W 氙灯)进行催化反应试验,氙灯与样品距离为 30cm,照光反应 5min 后,加入 3ml 丙酮和 1ml 饱和氯化钠溶液,振荡后静置 5min,再加入 5ml 甲苯萃取;将萃取后的上层澄清移入比色皿,于紫外-可见光分光光度计 490nm 测定吸光值。对照组与试验组相同,但放于暗处反应 20min,空白组不加入硅体。试验重复 3 次。

光驱类脱氢酶活力的单位为(U),以 1g 样品在 1min 内生成的 1 μ g 甲簪的量为一个酶活力单位 U(μ g TPF \cdot g⁻¹ \cdot min⁻¹)。根据公式(1)计算所测样品的脱氢酶的活性:

$$LDA(U) = \frac{B}{A \times C} \quad (1)$$

式中 B 为根据实测 OD_{490nm} 值从标准曲线计算得到的 TPF 值;A 和 C 分别为样品的质量(g)和光反应时间(min)。

1.2.4 光催化降解甲基紫 在直径 10cm 培养皿中加入 25mg/L、pH=6.5 的甲基紫溶液 20ml 和 40mg 硅体后,于暗处静置 30min,使染料与硅体到达吸附平衡后启动光催化反应。以此时的染料吸光值为起始反应值,6000r/min 离心 5min 后,将上清液于 UV-vis 分光光度计 200~700nm 处进行波谱扫描,测量染料吸收光谱,并每隔 30min 取样检测甲基紫的浓度。光催化降解甲基紫试验重复 3 次。

2 结果与分析

2.1 材料的表征

2.1.1 电子扫描电镜和扫描电镜元素分析结果 通过扫描电镜图片 SEM(图 1-A、B)发现从秸秆灰分中纯化的硅体有扇形和方形 2 种形状,大小为 50 μ m 左右,硅体表面由 100nm 左右的球形颗粒组成(图 1-C);虽然有文献报道水稻叶片中还有哑铃型的硅体^[19],而电镜图片中并未发现,其原因可能是在纯化过程中丢失;硅体表面所观察到的纳米颗粒说明硅体是由这些颗粒堆集组成的^[20,21]。硅体表面球形颗粒的组成元素通过扫描电镜元素分析 EDX 显示主要是 Si 和 O,并含有微量的 K 元素(图 2)。

2.1.2 X 射线衍射和傅里叶红外光谱结果 从硅体的 X 射线衍射(XRD)谱图中并未观察到晶体二氧化硅特征峰,而是呈现出弥散的峰谱(图 3),说明制备的硅体是无定形二氧化硅^[22]。从傅里叶红外光谱(FTIR)红外光谱中可以观察到制备的硅体具有与二氧化硅相同的红外吸收峰(图 4),1098cm⁻¹、796cm⁻¹

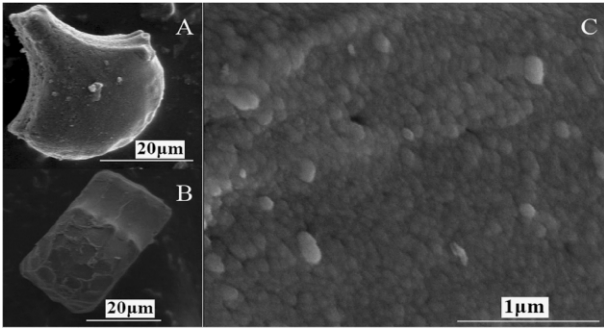


图 1 水稻叶片中制备的硅体扫描电镜图

Fig. 1 SEM image of silica bodies prepared from rice leaf blades

A: 扇形硅体; B: 方形硅体; C: 硅体表面的球形纳米颗粒
A: The fan-shaped silica bodies; B: The square-shaped silica bodies; C: The nanoparticles of silica bodies

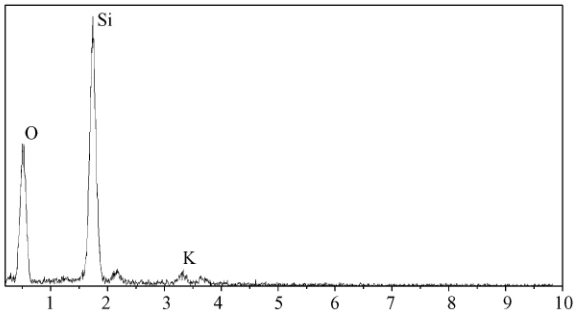


图 2 水稻叶片中制备的硅体表面能谱分析图

Fig. 2 EDX analysis spectrum of silica bodies prepared from rice leaf blades

和 467cm^{-1} 分别是 Si-O 反对称伸缩振动峰、O-Si 对称伸缩振动峰和 Si-O-Si 伸缩振动峰, 3440cm^{-1} 和 1631cm^{-1} 分别是 H_2O 中 O-H 的伸缩弯曲振动峰^[23]。说明经过干燥-灼烧-煅烧制备工艺,并未改变硅体在植物体内天然的无定形结构。

2.2 光驱类脱氢酶活性

结果显示 TTC 溶液在模拟光源的照射下由无色变为红色, 试验组(加入硅体)能迅速使溶液变红;而在黑暗中并未观察到 TTC 溶液颜色发生变化。图 5 表示检测到的硅体光驱类脱氢酶活性情况, 试验组的光驱类脱氢酶活性为对照组(不加硅体)的 3 倍左右, 分别为 2622 和 $889\mu\text{g TPF}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$, 而置于黑暗中的 TTC 溶液并未检测到任何光驱类脱氢酶活性, 说明硅体具有光催化剂的作用。

2.3 光催化降解甲基紫

在 $\text{PH} = 6.5$ 下甲基紫的最大吸收峰在 578nm 左右, 在未加入硅体作为光催化剂的情况下反应 120min

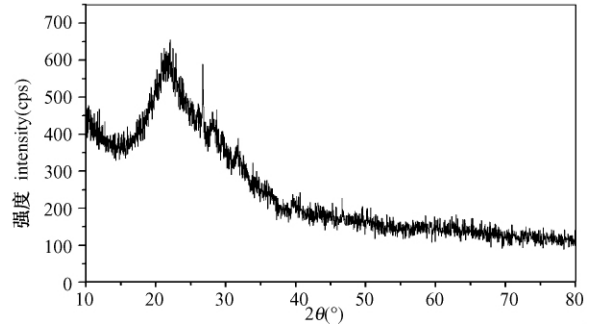


图 3 水稻叶片中硅体的 X 射线衍射能谱图

Fig. 3 XRD pattern of silica bodies prepared from rice leaf blades

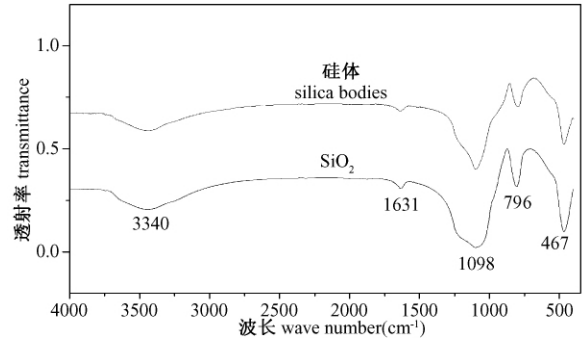


图 4 水稻叶片中硅体的傅里叶红外光谱图

Fig. 4 FTIR spectrum of silica and silica bodies prepared from rice leaf blades

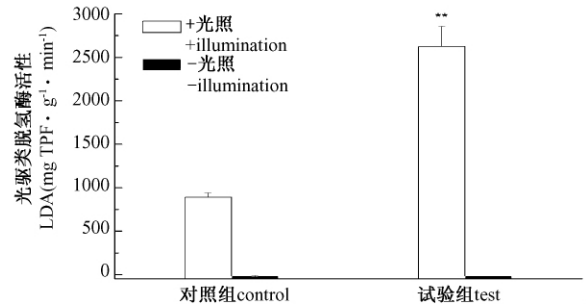


图 5 硅体在人工光源(氙灯)下的光驱类脱氢酶活性

Fig. 5 Light-driven Dehydrogenase-like Activity (LDA) of silica bodies under artificial sunlight (Xenon lamp)

双星号表示显著性差异 ($P < 0.01$)

Double asterisks represent statistical significant difference ($P < 0.01$)

后, 甲基紫的最大吸收峰强度并未有明显的变化。图 6 和图 7 分别表示了硅体对甲基紫的光催化降解速率和吸收峰强度变化情况, 当加入硅体在光照下反应 120min 后, 硅体对甲基紫的去除率达到 94.4% (图 6), 类似的结果也能从图 7 中看出, 随着光照时间的

增加,溶液中甲基紫的吸收峰强度不断降低,120min后在578nm处仅观察到微弱的吸收峰,并且溶液的颜色也变得几乎透明,同时在365nm左右,发现吸收峰强度随反应时间的增加逐渐增强,其原因可能是降解的小分子量的产物引起^[13]。说明硅体在模拟太阳光的照射下能够光催化降解甲基紫,随着反应的进行大分子的染料分子被分解为小分子物质。

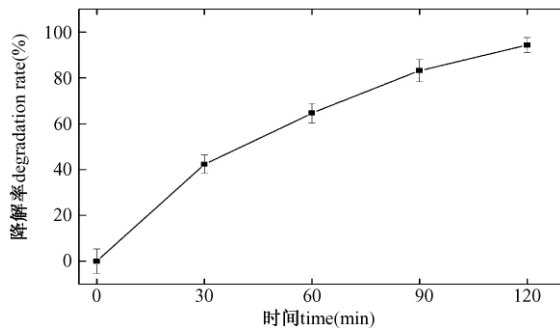


图6 不同时间内硅体对甲基紫的光催化降解率变化
Fig. 6 Photocatalytic degradation rate by silica bodies at different times

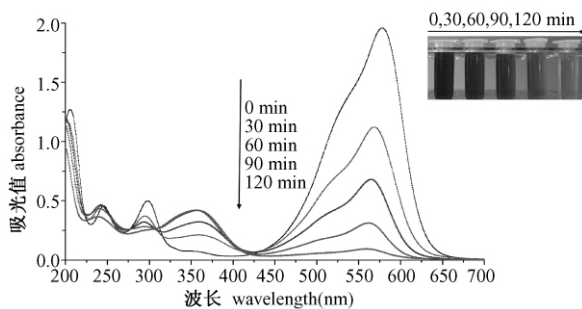


图7 不同时间内溶液中甲基紫的吸收光谱图
Fig. 7 Absorption spectra of methyl violet dye at different timescale

3 讨论

从水稻秸秆中制备并纯化得到的硅体是由无定形纳米二氧化硅组成的,颗粒大小在100nm左右,这些颗粒相互聚集形成微米-纳米级结构的不同的形状的硅体,并包含了植物体内的少量金属元素,因而可将其看成掺杂了金属的二氧化硅材料。由于纳米颗粒的尺寸效应,在一定条件下引起颗粒的催化性质、化学活性和光学性能的变化,硅体表面的纳米二氧化硅颗粒的存在,可能使得硅体具有了光催化的能力^[12],从而使得硅体在模拟太阳光照射下表现出光驱类脱氢酶活性和光催化降解甲基紫的能力。从降解有机染料甲基紫

的吸收光谱中也可以看出,大分子的有机物在硅体光催化作用下逐渐降解成小分子物质,使得在365nm吸收峰强度随着时间的增加而增强。此外,试验中发现,直接使用煅烧灰分代替纯化的硅体作为光催化剂,对有机染料表现出高于单一硅体的光催化降解能力(数据未发表),推测认为灰分中其他无机成分(如无机盐等)可能提高了硅体的光催化活性。因此,今后将对灰分中无机盐分提高硅体的光催化活性,以及硅体光催化效率的条件优化作进一步的研究;此外,也将进一步探讨硅体的光驱类脱氢酶活性与其在植物体内的生理作用的关系。

采用干燥-灼烧-煅烧工艺制备的硅体具有利用太阳光光催化降解有机染料的能力。可将该制备工艺用于处理生产中的秸秆废渣等^[24],从中制备硅体并利用太阳光处理有机废水,因此其具有以废治废、变废为宝的应用前景。同时,体外模拟酶催化TTC试验显示硅体具有光驱类脱氢酶活性,这种光催化能力可能在硅体出现的细胞或组织内参与生理功能,因此本研究对生物矿化物在植物体内的生理功能研究也具有一定的借鉴意义。

参考文献:

- [1] Matsunaga T, Okamura Y, Tanaka T. Biotechnological application of nano-scale engineered bacterial magnetic particles [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2004, 14(14): 2099-2105
- [2] Olszta M J, Cheng X G, Jee S S, et al. Bone structure and formation: A new perspective [J]. *Materials Science & Engineering R-Reports*, 2007, 58(3): 77-116
- [3] 王荔军,李敏,李铁津,王运华,张福锁. 植物体内的纳米结构SiO₂ [J]. *科学通报*, 2001, 46(8): 625-631
- [4] Ma J F, Yamaji N. Silicon uptake and accumulation in higher plants [J]. *Trends in Plant Science*, 2006, 11(8): 392-397
- [5] Dietrich D, Hemeltjen S, Meyer N, et al. A new attempt to study biomineralised silica bodies in *Dactylis glomerata* L [J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2002, 374(4): 749-752
- [6] Neethirajan S, Gordon R, Wang L J. Potential of silica bodies (phytoliths) for nanotechnology [J]. *Trends in Biotechnology*, 2009, 27(8): 461-467
- [7] Namaganda M, Krekling T, Lye K A. Leaf anatomical characteristics of Ugandan species of *Festuca* L (Poaceae) [J]. *South African Journal of Botany*, 2009, 75(1): 52-59
- [8] 盛殿阁,王一凡. 硅氮磷颗粒对水稻吸收NP的影响 [J]. *核农学报*, 1993, 7(2): 105-109
- [9] Wang L J, Nie Q, Li M, et al. Biosilicified structures for cooling plant leaves: A mechanism of highly efficient midinfrared thermal emission [J]. *Applied Physics Letters*, 2005, 87(19)
- [10] 丁梯平,田世红,孙立,马国瑞,周剑雄,吴良欢,万德芳,水茂兴,王成玉,陈振宇,高建飞. 植物中硅矿化作用的硅同位素示

- 踪研究[J]. 地球学报, 2009, 30(2): 129 - 142
- [11] Currie H A, Perry C C. Silica in plants: Biological, biochemical and chemical studies[J]. Annals of Botany, 2007, 100(7): 1383 - 1389
- [12] Badr Y, El-Wahed M G A, Mahmoud M A. Photocatalytic degradation of methyl red dye by silica nanoparticles[J]. Journal of Hazardous Materials, 2008, 154(1): 245 - 253
- [13] Mahmoud M A, Poncheri A, Badr Y, et al. Photocatalytic degradation of methyl red dye[J]. South African Journal of Science, 2009, 105(7): 299 - 303
- [14] Pandey S, Singh D K. Soil dehydrogenase, phosphomonoesterase and arginine deaminase activities in an insecticide treated groundnut (*Arachis hypogaea* L.) field[J]. Chemosphere, 2006, 63: 869 - 880
- [15] Praveen K, Tarafdar J C. 2,3,5-Triphenylterazolium chloride (TTC) as electron acceptor of culturable soil bacteria, fungi and actinomycetes[J]. Biology and fertility of soils, 2003, 38(3): 186 - 189
- [16] Kuo W S, Ho P H. Solar photocatalytic decolorization of methyl violet in water[J]. Chemosphere, 2001, 45: 77 - 83
- [17] 马欢, 刘士清, 吴跃进, 刘伟伟. 源于生物质的光催化材料及制备方法[P]. 中国专利: 200910116298.1. 2010-04-07
- [18] 刘士清, 刘伟伟, 马欢, 孙传伯, 廖梓良, 李永利. 农业生物环境中基础酶技术研究法修建探讨[J]. 农机化研究, 2008, 10: 162 - 166
- [19] Yamanaka S, Takeda H, Komatsubara S, et al. Structures and physiological functions of silica bodies in the epidermis of rice plants[J]. Applied Physics Letters, 2009, 95(12): 123703
- [20] Laue M, Hause G, Dietrich D, et al. Ultrastructure and microanalysis of silica bodies in *Dactylis Glomerata* L. [J]. Microchimica Acta, 2006, 156(1): 103 - 107
- [21] Kalapathy U, Proctor A, Shultz J. A simple method for production of pure silica from rice hull ash[J]. Bioresource Technology, 2000, 73(3): 257 - 262
- [22] Zaky R R, Hessien M M, El-Midany A A, et al. Preparation of silica nanoparticles from semi-burned rice straw ash [J]. Powder Technology, 2008, 185(1): 31 - 35
- [23] Yang J, Chen J R, Song J H. Studies of the surface wettability and hydrothermal stability of methyl-modified silica films by FT-IR and Raman spectra[J]. Vibrational Spectroscopy, 2009, 50(2): 178 - 184
- [24] 陕红, 李书田, 刘荣乐. 秸秆和猪粪的施用对土壤镉有效性的影响和机理研究[J]. 核农学报, 2009, 23(1): 139 - 144

(责任编辑 裴颖)



(上接第94页)

- [7] 郭庆功, 马雪莲, 张弘. 低强度瞬态电磁场脉冲作用于不同动物细胞形成电穿孔的实验比较[J]. 四川大学学报(自然科学版), 2002, 39(3): 580 - 582
- [8] 高永毅, 焦群英, 方加志. 植物细胞质膜的分布电荷所引起的电场和内压力[J]. 生物物理学报, 2002, 9(3): 277 - 281
- [9] 何雄辉, 高永毅, 周并举, 唐果, 郭朝晖. 圆筒型植物细胞质膜的分布电荷所引起的电场和对细胞内压力的影响[J]. 湘潭大学自然科学学报, 2006, 3(28): 60 - 65
- [10] 刘振宇, 郭玉明. 高压矩形脉冲电场果蔬预处理微观结构变形机理的研究[J]. 农产品加工学刊, 2009, (10): 22 - 25
- [11] 殷之文. 电介质物理学[M]. 北京: 科学出版社, 2006: 262 - 264
- [12] 刘晓艳, 丘泰球, 胡爱军, 刘石生. 几种物理方法对细胞膜通透性的影响[J]. 生物技术, 2002, 12(2): 52 - 53
- [13] 杨艳芹, 谢菊芳, 夏利霞, 侯义峰, 肖磊. 脉冲电场致细胞膜电穿孔的机理分析[J]. 湖北大学学报(自然科学版), 2006, 28(2): 165 - 167
- [14] 肖华娟, 严萍, 牟群. 强脉冲电场致细胞膜电穿孔的实验研究[J]. 中国科学院研究生院学报, 2005, 22(4): 462 - 465
- [15] 杨艳芹, 谢菊芳, 夏利霞, 侯义峰, 肖磊. 低强度瞬态电磁场作用下电穿孔机理探讨[J]. 湖北大学学报(自然科学版), 2006, 28(1): 55 - 57

(责任编辑 裴颖)