

# 介孔 SiO<sub>2</sub> 固定化漆酶降解 2,4-DCP

杨宇翔<sup>1</sup>, 张亚妮<sup>1</sup>, 邵建国<sup>2</sup>, 陈娅如<sup>1</sup>

(1. 华东理工大学 化学与分子工程学院, 上海 200237; 2. 扬州大学 化学化工学院, 江苏 扬州 225002)

**摘要:** 以 M-NH<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> 为载体, 戊二醛为交联剂制备固定化漆酶, 研究 2,4-DCP(2,4-二氯苯酚)浓度、溶液酸度、温度对固定化漆酶降解 2,4-DCP 的影响. 结果表明, 固定化漆酶降解 2,4-DCP 最佳条件为: 当 2,4-DCP 质量浓度为 5 mg · L<sup>-1</sup>, 溶液 pH 为 5.5, 温度为 30℃ 时, 降解去除率为 42.28%. 固定化漆酶具有最大活性时的溶液 pH 值相比于自由酶的最佳 pH 向碱性偏移; 与自由漆酶相比, 固定化漆酶有良好的稳定性和重复使用性.

**关键词:** 介孔 SiO<sub>2</sub>; 固定化漆酶; 降解率; 重复使用性

**中图分类号:** Q 814.2; X 592; O 613.72 **文献标识码:** A

## Degradation of 2, 4 - DCP by Immobilized Laccase on Mesoporous Silica

YANG Yuxiang<sup>1</sup>, ZHANG Yani<sup>1</sup>, SHAO Jianguo<sup>2</sup>, CHEN Yaru<sup>1</sup>

(1. College of Chemistry and Molecular Engineering, East China University of Science & Technology, Shanghai 200237, China; 2. College of Chemistry & Chemical Engineering, Yangzhou University, Yangzhou 225002, China)

**Abstract:** Laccase was immobilized on M-NH<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> with glutaraldehyde as crosslinking agent. The effects on the activity of immobilized laccase, such as concentration of 2,4-DCP (2,4-dichlorophenols), acidity of solution, temperature were studied. The results show when concentration of 2,4-DCP is 5 mg · L<sup>-1</sup>, pH of solution is 5.5, and the temperature is at 30℃, the highest removal rate of 2,4-DCP is 42.28%. The results show that the optimal pH for immobilized laccase is higher than the best pH for free enzyme. Compared with the free enzyme, its stability and repetition are considerably improved.

**Key words:** mesoporous SiO<sub>2</sub>; immobilized laccase; degradation rate; repetition

泛用于有机合成, 用于制造农药除草醚(2,4-DCP, 2,4-D 衍生物(杀菌剂等)、伊比磷及医药硫双二氯酚的中间体, 以及防蛀、防腐和种子消毒的某些甲基化合物. 在生产过程中, 2,4-DCP 很容易释放到自然环境中, 造成污染, 尤其是水体污染. 2,4-DCP 属于多氯酚中的一种, 氯酚的毒性随其氯化程度的增大而增大, 且难降解, 能够在环境中长期存在和积累. 因而, 如何促使这些有机氯农药有效降解成为国内外研究热点之一. 目前的降解方法大多为湿式氧化、光氧化、臭氧氧化等<sup>[1]</sup>, 都没能推广使用. 美国学者 Lloyd J N 用白腐菌降解 DDTs, GC-MS 分析表明, 最终降解产物为 4-CBA, 对被污染土壤具有较高的修复潜力<sup>[2]</sup>; 由于细菌降解有机化合物的本质是酶促降解, 因此推论, 细菌中起降解作用的酶体系主要为氧化酶体系. 漆酶是一种含铜的多酚氧化酶, 属于蓝色多铜氧化酶家族<sup>[3]</sup>, 具有很强的分解有机物能力, 对氯代农药也具有降解作用, 在没有 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 和其他次级代谢产物时, 可催化氯酚等有机污染物的氧化, 而漆酶催化氯酚氧化是通过 4 个铜离子协同传递电子和价态变化实现的<sup>[4]</sup>. 陈辉等采用漆酶催化降解 2,4-DCP, 4-DCP 和 2-DCP, 研究了反应时间、pH 值、反应温度、氯酚浓度以及漆酶浓度对其降解效果的影响<sup>[5]</sup>. 由于固定化漆酶比游离漆酶有着较好的稳定性、较高的使用效率等优点, 使得固定化漆酶在农药降解方面具有较好的应用前景.

本实验采用交联过的载体(未固定漆酶的载体)和固定酶在相同条件下吸附的方法, 扣除吸附因素的影响, 计算出固定酶对 2,4-DCP 的降解率, 即总降解率 = 去除率 - 吸附率, 同时研究影响降解 2,4-DCP 的因素以及固定酶的重复使用性.

## 1 实验部分

### 1.1 仪器

电热恒温鼓风干燥箱, 高速离心分离机, 超级恒

2,4-DCP(2,4-二氯苯酚, 2,4-dichlorophenols)广

收稿日期: 2010-05-05

基金项目: 国家自然科学基金(20971043, 20577010)

第一作者: 杨宇翔(1965—), 男, 教授, 博士生导师, 理学博士, 主要研究方向为纳米材料、环境化学. E-mail: yxyang@ecust.edu.cn

温水槽,TQZ-312 型台式全温振荡器(以上皆为上海精宏实验设备有限公司生产),752 紫外-可见分光光度计(上海菁华科技仪器有限公司产品),PHSJ-3F 实验室 pH 计(上海雷磁仪器厂)。

## 1.2 试剂

十六烷基三甲基溴化铵(CTAB),硝酸,正硅酸四乙酯,甲基磺酸,甲苯,氨丙基三甲氧基硅烷(APTES),NaCl,无水 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>,铁氰化钾,磷酸二氢钾,磷酸氢二钾,氨水,4-氨基安替比林(以上皆为 A. R. 级,国药集团化学试剂有限公司产品),2,4-DCP(A. R. 级,阿拉丁试剂),漆酶(试剂级,瑞士 Fluca 公司产品)。

## 1.3 实验方法

### 1.3.1 NH<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> 载体的制备

取 1.01 g 的 CTAB,12.5 mL 的 2 mol·L<sup>-1</sup> 硝酸溶液和 3.48 mL 正硅酸乙酯,在 30 ℃ 下反应 24 h 后,将合成的介孔 SiO<sub>2</sub> 在 550 ℃ 下煅烧 6 h。将 1.5 g 煅烧后的介孔 SiO<sub>2</sub> 在 50 mL 一定浓度的甲基磺酸水溶液中回流反应 4 h,洗涤至中性,真空干燥 2 h,得到活化后的介孔 SiO<sub>2</sub>。取活化的介孔 SiO<sub>2</sub> 1.0 g 在 50 mL 干甲苯溶液中,加入 0.5 mL APTES,在 125 ℃ 下搅拌回流 24 h,产物用无水乙醇洗涤,然后在 60 ℃ 下真空干燥 2 h,得 NH<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> 载体。

### 1.3.2 固定化漆酶的制备

取 0.1 g 的 M-NH<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> 样品,与 10 mL 4% (质量分数,下同)的戊二醛溶液在 25 ℃ 下反应 8 h,离心分离得到交联载体。在 10 mL 0.2 g·L<sup>-1</sup> 漆酶溶液中加入 10 mL NaAc-HAc 缓冲溶液(pH=5.4)后,再加入交联载体反应 6 h<sup>[6]</sup>,即得固定化漆酶。

### 1.3.3 标准曲线的测定

向 100 mL 去离子水及含有 2,4-DCP 分别为 1, 2,3,4,5 mg·L<sup>-1</sup> 的 100 mL 标准溶液中,加入 2.5 mL 的 0.5 mol·L<sup>-1</sup> 的 NH<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O 溶液,用磷酸盐缓冲溶液,调节 pH 至 7.9,依次加入 1.0 mL 的 2% 的 4-氨基安替比林溶液、1.0 mL 的 80 g·L<sup>-1</sup> 的 K<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>] 溶液,混匀。在室温下反应 15 min 后,以去离子水和试剂的混合溶液为空白,在 510 nm 处读取标准溶液的吸光度<sup>[7]</sup>。将吸光度对 2,4-DCP 的标准浓度作图,可以得到 2,4-DCP 的标准工作曲线,如图 1。

### 1.3.4 2,4-DCP 的测定

测定时,取待测 2,4-DCP 溶液 10 mL,用去离子水稀释至 100 mL,加入 2.5 mL 的 0.5 mol·L<sup>-1</sup> 的 NH<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O 溶液,用磷酸盐缓冲溶液调节 pH 至 7.9,依次加入 1.0 mL 的 2% 的 4-氨基安替比林溶液、

1.0 mL 的 80 g·L<sup>-1</sup> 的 K<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>] 溶液,在 510 nm 处测吸光度,并根据标准曲线,找出降解后对应的 2,4-DCP 浓度。

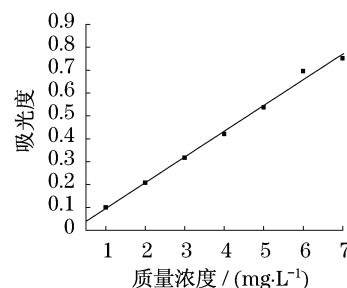


图 1 标准工作曲线

Fig.1 The standard curve of 2,4-DCP

### 1.3.5 去除率、降解率和吸附率的计算

在利用固定化漆酶降解 2,4-DCP 的过程中,除了漆酶催化降解外,载体介孔 SiO<sub>2</sub> 由于具有较大的比表面积,也会对 2,4-DCP 具有一定的吸附作用,所以在计算降解率的时候,要考虑载体对 2,4-DCP 的吸附作用。实验中,采用交联过的载体(未固定化漆酶的载体)在相同条件下吸附的方法,扣除吸附因素的影响。

#### 2,4-DCP 去除率

$$\alpha = [(C_0 - C_d)/C_0] \times 100\% \quad (1)$$

#### 2,4-DCP 吸附率

$$\beta = [C_0 - C_a/C_0] \times 100\% \quad (2)$$

#### 2,4-DCP 降解率

$$\gamma = \alpha - \beta \quad (3)$$

式中:  $C_0$  为 2,4-DCP 的初始质量浓度;  $C_a$  为吸附后溶液中的 2,4-DCP 的质量浓度;  $C_d$  为 2,4-DCP 经固定化漆酶降解后的质量浓度。

### 1.3.6 不同比表面积介孔 SiO<sub>2</sub> 对降解过程的影响

#### (1) 不同比表面积介孔 SiO<sub>2</sub> 样品的制备

取 1.01 g 的 CTAB,12.5 mL 的 2 mol·L<sup>-1</sup> 硝酸溶液和 3.48 mL 正硅酸乙酯,分别加入 5.88 g 的 NaCl,3.33 g 无水 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>,在 30 ℃ 下反应;另取 1.01 g 的 CTAB,12.5 mL 的 2 mol·L<sup>-1</sup> 硝酸溶液和 3.48 mL 正硅酸乙酯,也在 30 ℃ 下反应;3 种样品反应 24 h 后,均置于高温炉中,在 550 ℃ 下煅烧 6 h。所得介孔 SiO<sub>2</sub> 样品分别记为 SP-1,SP-2 和 SP-3。

#### (2) 不同比表面介孔 SiO<sub>2</sub> 固定酶降解 2,4-DCP

分别将 SP-1,SP-2 和 SP-3 按照步骤 1.3.1 和 1.3.2 中实验方法,制备带有氨基的 SP-1,SP-2 和 SP-3 样品,并且以此固定化漆酶。

分别取 0.2 g 的固定化酶于 10 mL 的  $5\text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  的 2,4-DCP 溶液中,加入 10 mL 的 pH 为 5.5 的 NaAc-HAc 缓冲溶液,在  $30\text{ }^{\circ}\text{C}$  下反应 6 h 后,过滤,收集滤液.利用交联载体在相同条件下做吸附实验,吸附平衡后,收集滤液.

1.3.7 2,4-DCP 浓度对降解过程的影响

分别配制不同浓度的 2,4-DCP 溶液,向 10 mL 的 2,4-DCP 溶液中加入相同体积的 NaAc-HAc 缓冲溶液,控制溶液的 pH 为 5~6;分别取 0.2 g 固定化漆酶于该溶液中,在  $30\text{ }^{\circ}\text{C}$  下反应 6 h 后,过滤,收集滤液.利用交联载体在相同条件下做吸附实验,吸附平衡后,收集滤液.

1.3.8 酸度对降解过程的影响

配制  $10\text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  的 2,4-DCP 溶液,分别取 0.2 g 固定化漆酶于 10 mL 的  $10\text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  的 2,4-DCP 溶液中,加入 10 mL 不同 pH 的 NaAc-HAc 缓冲溶液,在  $30\text{ }^{\circ}\text{C}$  下反应 6 h 后,过滤,收集滤液.利用交联载体在相同条件下做吸附实验,吸附平衡后,收集滤液.

1.3.9 温度对降解过程的影响

分别取 0.2 g 固定化漆酶于 10 mL 的  $10\text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  的 2,4-DCP 溶液中,加入 10 mL 的 pH 为 5.5 的 NaAc-HAc 缓冲溶液,在不同温度下反应 6 h 后,过滤,收集滤液.利用交联载体在相同条件下做吸附实验,吸附平衡后,收集滤液.

分别取上述 1.3.6,1.3.7,1.3.8 和 1.3.9 节中的滤液 10 mL,依据 1.3.4 节的方法测定降解和吸附后的 2,4-DCP 浓度.另外,2,4-DCP 溶液的初始浓度也依据 1.3.4 节的方法测定.然后,根据式(1)~(3),分别计算出各 2,4-DCP 在不同比表面积的载体下,在各浓度、酸度和温度下的去除率、吸附率和降解率.

分别以去除率、吸附率及降解率对比表面积、2,4-DCP 浓度及其酸度和温度作图.

2 实验结果及讨论

2.1 固定化酶降解 2,4-DCP

2.1.1 载体介孔  $\text{SiO}_2$  比表面积对降解过程的影响

(1) 载体结构参数的表征

采用氮气吸附法,分析测定出 SP-1,SP-2,SP-3 和  $\text{NH}_2\text{-SP-3}$  的结构参数,如表 1 所示.

从表 1 可以看出,SP-3 样品比表面积、平均孔

径和孔体积参数均最大,而 SP-1 均最小.  $\text{NH}_2\text{-SP-3}$  样品为 SP-3 样品经过氨基化改性后的介孔  $\text{SiO}_2$  载体,孔体积为  $0.39\text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ . 由于漆酶的分子量

表 1 SP-1,SP-2,SP-3 和  $\text{NH}_2\text{-SP-3}$  的比表面积、孔径和孔体积参数  
Tab.1 The specific surface,particle size and pore volume of SP-1,SP-2,SP-3 and  $\text{NH}_2\text{-SP-3}$

样品	比表面积/ $(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	平均孔径/nm	孔体积/ $(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$
SP-1	460.70	2.02	0.34
SP-2	827.20	2.16	0.53
SP-3	1 259.48	2.64	0.68
$\text{NH}_2\text{-SP-3}$	566.36	2.30	0.39

为 59~80 ku,根据每个碱基对分子量大约 618 u 及碱基对双螺旋上升高为  $0.34\text{ nm}^{[8-9]}$  计算,漆酶分子的长度大约在  $32.5\sim 44.0\text{ nm}$  ( $= (32.5\sim 44.0) \times 10^{-7}\text{ cm}$ ). 根据文献意见<sup>[8]</sup>,可以将漆酶分子看成 1 个长  $3.25\sim 4.4 \times 10^{-6}\text{ cm}$ 、直径为  $2 \times 10^{-7}\text{ cm}$  的圆柱体,那么,它的体积为  $(1.0\sim 1.4) \times 10^{-19}\text{ cm}^3$ ,远小于  $\text{NH}_2\text{-SP-3}$  样品的孔体积.说明该尺寸漆酶分子可以进入改性后  $\text{SiO}_2$  载体的介孔.

(2) 改性前后的 SP-3 孔径分布图

图 2 为 SP-3 改性前后的孔径分布图.改性前的  $\text{SiO}_2$  具有单一的较窄的孔径分布,改性后孔径变小,由原来的平均孔径 2.64 nm 变为 2.30 nm.由于大部分的氨基基团位于介孔的内表面,漆酶在孔道中可以通过戊二醛与载体相偶联而不易脱落.

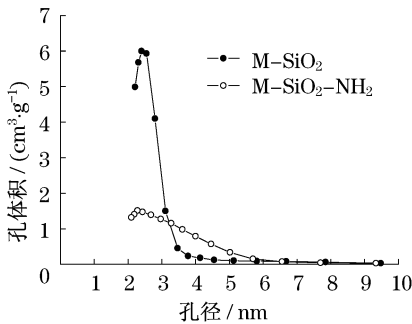


图 2 SP-3 的孔径分布  
Fig.2 Pore size distribution of SP-3

(3)  $\text{SiO}_2$  比表面积对降解过程的影响

从图 3 可以看出,吸附率、去除率均是随着比表面积的增大而增大的,而降解率随着比表面积的增大而减小.这是因为载体的比表面积越大,孔径越大,吸附率也增加,并造成载体与漆酶的结合点比较

分散,使降解率降低.

### 2.1.2 2,4-DCP 质量浓度对降解过程的影响

从图 4 可以看出,固定化漆酶对 2,4-DCP 的降解率随着 2,4-DCP 的浓度增大而增大,但当 2,4-DCP 的质量浓度接近  $5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  时,降解率达到最大,吸附率最低;而当质量浓度继续增大时,降解率变小,吸附率又开始增加.

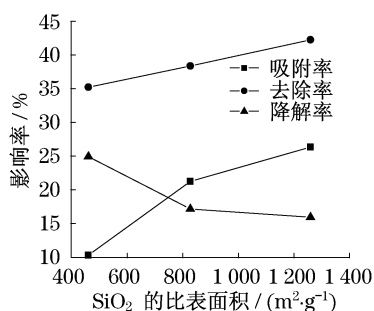


图 3 载体比表面积的 SiO<sub>2</sub> 对固定酶降解 2,4-DCP 的影响

Fig.3 Effect of specific surface of SiO<sub>2</sub> on degradation rate of 2,4-DCP by immobilized laccase

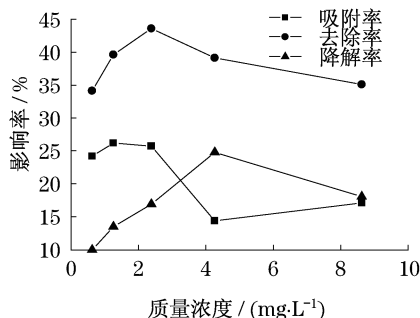


图 4 2,4-DCP 质量浓度对固定酶降解 2,4-DCP 的影响

Fig.4 Effect of 2,4-DCP concentration on degradation rate of 2,4-DCP by immobilized laccase

由于介孔 SiO<sub>2</sub> 载体本身就有一定的吸附作用,所以在实验中要考虑到吸附的因素.当 2,4-DCP 的浓度较低时,这时吸附起主要作用,大部分的 2,4-DCP 被吸附在载体上面,较少一部分与固定酶作用,导致降解率比较低;当 2,4-DCP 质量浓度超过  $5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  时,吸附又开始占主要作用.原因是:一方面于载体上固定酶的分子数量是一定的,所以只能降解一定数量的 2,4-DCP,另一方面过多的 2,4-DCP 分子聚集在固定化漆酶的周围,容易产生空间位阻,阻止其他的 2,4-DCP 分子与酶接触.综合各个方面的因素,考虑选择质量浓度为  $5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  的 2,4-DCP 溶液比较合适.

### 2.1.3 酸度对降解过程的影响

从图 5 可以看出,在 pH 为 4.0 附近,固定化漆酶催化降解 2,4-DCP 的降解率较低;当 pH 为 5.5 时,降解率和去除率都达到最大;当 pH 为 6.5 时,降解率最低,因为漆酶部分失活.吸附率整体波动不大.

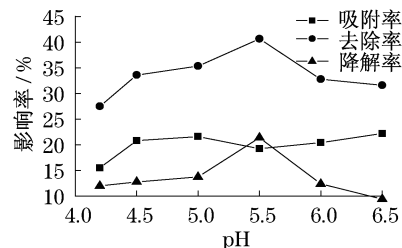


图 5 溶液的 pH 值对固定酶降解 2,4-DCP 的影响

Fig.5 Effect of pH value on degradation rate of 2,4-DCP by immobilized laccase

实验发现,固定酶降解 2,4-DCP 的最佳 pH 值与固定酶的最适作用 pH 值稍有不同,表明后者与底物的化学结构有关.随着酚芳环上氯原子数目的增多,过氧化物酶的最适 pH 值将随之下降,pH 值从四氯酚的 8.3 降到二氯酚的 6.5 到三氯酚的 6.1 到五氯酚的 5.4<sup>[10]</sup>.相比于自由漆酶的最佳 pH 值 5.0<sup>[6]</sup>,固定化酶的最佳 pH(5.5)向碱性方向偏移.最适 pH 的变化是由载体的静电荷决定的,由于介孔 SiO<sub>2</sub> 的等电点在 2~3<sup>[11]</sup>,而实验最佳 pH 在 5.5,因此,载体介孔 SiO<sub>2</sub> 表面始终呈负电荷.当酶被结合到负电荷载体上时,酶蛋白的负电荷增多,造成固定化酶反应区域 pH 值比外部溶液偏酸.这样,实际上酶的反应是在反应液的 pH 偏酸的一侧进行的,从而使最适 pH 值转移到了碱性一侧<sup>[12]</sup>.这与作为阳离子型载体的壳聚糖结果完全相反<sup>[6]</sup>.

从图 6 中看出,自由酶降解 2,4-DCP 的降解率在 pH 为 5.0 处最大,因为此时自由酶的活性最大.与图 5 相比,可以看出,固定化酶的 pH 范围比自由酶大,因为固定化后酶的空间结构受到载体的影响,

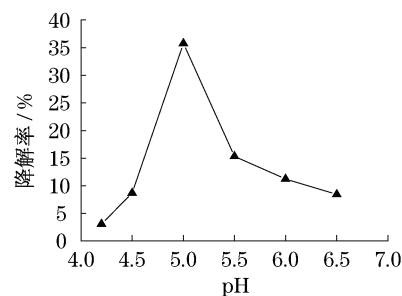


图 6 溶液 pH 值对自由酶降解 2,4-DCP 的影响

Fig.6 Effect of pH value on degradation rate of 2,4-DCP by free laccase

降低了固定化酶对 pH 变化的敏感度. 由此可以得出固定化酶比自由酶更耐酸碱条件变化的结论.

#### 2.1.4 温度对降解过程的影响

由图 7 可以看出, 30 °C 时降解率达到最佳状态, 去除率的总趋势是增大的. 在 40 °C 时, 吸附率达到最大, 固定化漆酶与 2,4-DCP 的作用以吸附为主. 这是因为温度增大能使漆酶活性增大, 但也会造成漆酶活性的损失; 温度升高, 也会使体系中的溶解氧随之减少, 不利于酶的催化反应.

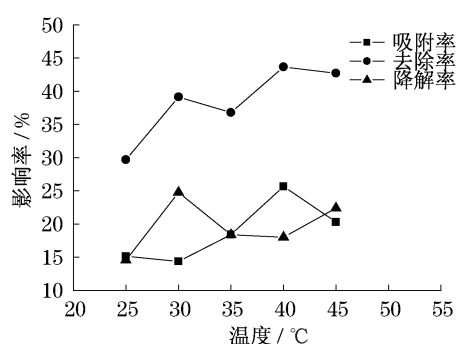


图 7 温度对固定酶降解 2,4-DCP 的影响

Fig. 7 Effect of temperature on the removal rate of 2,4-DCP by immobilized laccase

总的来说, 在 30~45 °C 范围内, 固定化漆酶对 2,4-DCP 的去除率及降解率比较高, 说明固定化漆酶可以在较宽的温度范围内对 2,4-DCP 降解. 这是由于漆酶被固定以后, 空间结构受载体的影响, 温度的变化对酶空间结构的影响变弱, 使得固定化酶对温度的变化变得不太敏感. 这一实验结果也说明, 利用固定化酶降解废水中的农药具有潜在的应用价值, 因为自由漆酶对温度很敏感, 易受环境温度的影响而变性失活, 不易推广, 而固定酶可以在较宽的温度范围内应用, 使实际操作成为可能.

#### 2.2 固定化漆酶的重复利用性

取 0.2 g 固定化漆酶于 10 mL 的  $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  的 2,4-DCP 溶液中, 加入 10 mL pH 为 5.5 的 NaAc-HAc 缓冲溶液, 在 30 °C 下反应 6 h 后, 过滤, 取 10 mL 2,4-DCP 滤液, 按 1.3.4 节方法测定降解后的 2,4-DCP 浓度. 利用交联载体在相同条件下做吸附实验, 同样测定出吸附后 2,4-DCP 的浓度.

每次实验过后, 将分离得到的固定酶及空白载体用去离子水洗涤干净, 放在冰箱中冷藏, 第二天重复上述实验, 连续重复 4 次, 用测得吸光度计算出 2,4-DCP 的去除率、吸附率及降解率, 并按使用次数制图 (图 8).

实验发现, 固定化漆酶对 2,4-DCP 的去除率和降解率随着使用次数的增加而逐渐减低. 第 1 次使用时, 其去除率和降解率分别为: 42.28% 和 15.93%; 重复使用 4 次后, 分别为 19.23% 和 2.57%. 但是与自由漆酶相比, 固定化漆酶的可重复使用性明显提高.

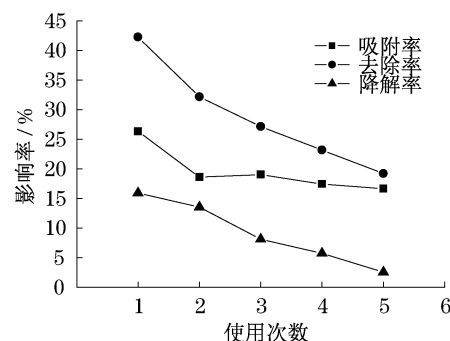


图 8 固定化漆酶连续重复使用去除 2,4-DCP

Fig. 8 Continuous use immobilized laccase to elimination 2,4-DCP

Nelson 等指出, 在固定化漆酶降解废水中的酚类物质时, 使用效率主要受两个方面的影响, 一是反应过程中产生的有色产物吸附在载体表面, 二是漆酶催化氧化酚类产生的不溶物<sup>[13]</sup>. 前者阻止了载体和酶分子与氯酚分子的进一步接触, 造成在反复使用的过程中, 降解率和吸附率都下降, 而采用高离子浓度的缓冲溶液反复洗涤固定化漆酶, 可以降低其对酶活力的影响. 后者是非酶反应步骤形成的, 在重复使用固定化漆酶时, 沉淀物的积累导致流速变慢甚至堵塞, 阻碍 2,4-DCP 的催化降解. 另外, 由于在重复使用的过程中可能由于分离及洗涤时有一小部分酶流失, 在振荡过程中一部分酶的活性会损失, 也会降低固定化漆酶对 2,4-DCP 的降解率.

### 3 结论

以  $\text{NH}_2\text{-SiO}_2$  为载体, 戊二醛作为交联剂, 制得固定化漆酶来催化降解 2,4-DCP. 降解率达到最大的条件是: 2,4-DCP 的质量浓度为  $5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ , 反应液的 pH 值为 5.5, 温度为 30 °C, 在此条件下, 2,4-DCP 的降解率为 24.77%. 固定化漆酶对 2,4-DCP 的去除率和降解率随着使用次数的增加而逐渐减低, 当重复使用 4 次后, 去除率为 19.23%, 降解率为 2.57%. 但是与自由漆酶相比, 固定化漆酶的可重复使用性还是明显提高了.

(下转第 1393 页)