

李璐, 杨朝晖, 孙珮石, 等. 2009 基于响应面优化条件下柚皮对 Pb^{2+} 的吸附 [J]. 环境科学学报, 29(7): 1426-1433

Li L, Yang ZH, Sun P S, *et al*. 2009 Optimization of the biosorption of Pb^{2+} by citron peel using response surface methodology [J]. Acta Scientiae Circumstantiae 29(7): 1426-1433

基于响应面优化条件下柚皮对 Pb^{2+} 的吸附

李璐¹, 杨朝晖^{1*}, 孙珮石², 黄兢¹, 曾光明¹, 周长胜¹

1 湖南大学环境科学与工程学院, 长沙 410082

2 云南大学环境与湖泊研究院, 昆明 650091

收稿日期: 2008-09-08 修回日期: 2008-12-28 录用日期: 2009-05-04

摘要: 采用 Plackett-Burman (P-B)法和中心复合设计 (Central Composite Design 简称 CCD)对影响柚皮吸附 Pb^{2+} 的 6 个条件进行筛选优化. P-B 实验设计与统计学分析表明: pH 值、 Pb^{2+} 初始浓度、吸附剂用量是影响吸附率的 3 个关键因素. 以吸附率为响应目标, 对 3 因素进行中心复合设计, 并经响应面法优化分析得到影响吸附率的二阶模型, 确定了 Pb^{2+} 吸附实验的最优操作条件: pH 值 5.4, Pb^{2+} 初始浓度为 265.86 $mg L^{-1}$, 吸附剂用量为 2.56 $g L^{-1}$, 实测吸附率达到 92.47%, 吸附量为 96.01 $mg g^{-1}$. 整个吸附过程吸附剂柚皮没有经过任何化学预处理, 效果优于一般的天然吸附剂. 研究表明, 柚皮是一种很具潜力的环保型廉价吸附剂.

关键词: 柚皮; 吸附率; Plackett-Burman 设计; 中心复合设计; 响应面优化

文章编号: 0253-2468(2009)07-1426-08 中图分类号: X703 文献标识码: A

Optimization of the biosorption of Pb^{2+} by citron peel using response surface methodology

LI Lu¹, YANG Zhaohui^{1*}, SUN Peishi², HUANG Jing¹, ZENG Guangming¹, ZHOU Changsheng¹

1 College of Environmental Science & Engineering Hunan University Changsha 410082

2 Institute of Environmental & Lakes Yunnan University, Kunming 650091

Received 8 September 2008 received in revised form 28 December 2008 accepted 4 May 2009

Abstract Plackett-Burman (P-B) design and Central Composite Design (CCD) were applied to optimize 6 factors for the biosorption of Pb^{2+} by citron peel. The P-B design and its following statistical analysis indicate that the pH, initial $Pb(II)$ concentration and adsorbent dosage were the 3 key factors significantly influencing Pb^{2+} removal. Considering biosorption as the response objective, a quadratic model was obtained by CCD for the 3 factors by analysis of response surface optimization. At the optimal biosorption conditions, i.e. pH 5.4, initial Pb^{2+} concentration 265.86 $mg L^{-1}$ and adsorbent dosage 2.56 $g L^{-1}$, the Pb^{2+} removal achieved 92.47% or 96.01 $mg g^{-1}$. Citron peel does not need any chemical pre-treatment and the effect is better than most other natural biosorbents. In this study, the results show that citron peel biosorbent is a potential environmentally-friendly material which can be applied in wastewater treatment with low cost.

Keywords citron peel; biosorption; Plackett-Burman design; central composite design; response surface optimization

1 引言 (Introduction)

近年来, 铅的严重污染和危害, 使得含铅废水处理成为热门研究课题. 采用新型高效的廉价吸附剂, 如农业废弃物处理重金属离子既能降低废水处理成本, 又能充分利用现有的绿色资源, 受到越来

越多的重视. 但是, 大多的廉价吸附剂都需经过预处理以提高吸附能力, 这样既提高了生产成本, 并且对环境也可能造成污染, 针对这一问题, 近年来出现了很多天然农业废弃物吸附材料方面的报道, 例如谷壳 (Kishore *et al*, 2008)、麦秆 (Dang *et al*, 2008)、葡萄茎 (Mart *et al*, 2006)、松果等 (Brasil

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (No. 50478053); 长江学者和创新团队发展计划资助; 湖南省自然科学基金重点项目 (No. 05JJ2004)

Supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 50478053), the Program for Changjiang Scholars and Innovative Research Team in University and the Natural Science Foundation of Hunan Province (No. 05JJ2004)

作者简介: 李璐 (1982-), 女, E-mail: lulilil3333@yeah.com.cn * 通讯作者 (责任作者), E-mail: yzh@hnu.cn

Biography: LI Lu (1982-), female, E-mail: lulilil3333@yeah.com.cn * Corresponding author, E-mail: yzh@hnu.cn

etal, 2006 Lima et al, 2007). 这些天然材料对水体中有毒物质都有较强的吸附能力. 对于柚皮对水中重金属的吸附, 特别是将 PB 筛选和响应面分析联合应用于此吸附过程, 国内外未见此类报道.

本研究中选择湖南特产柑橘属沙田柚废弃物为重金属吸附剂, 研究其对 Pb^{2+} 的吸附特性. 柚皮主要成分为木质素、纤维素、半纤维素和大部分的果胶质. 果胶质的聚半乳糖醛酸中含有大量的羧基, 具备较强的金属离子结合能力. Reddad(2008)通过实验证明, 果胶质中的大量羧基是甜菜渣吸附金属离子的活性部位. Plackett-Burman 设计法和响应面分析法是 20 世纪中后叶发展起来的优化试验条件统计学方法, 在微生物培养条件优化中已有广泛应用, Plackett-Burman 法从众多变量间快速筛选出主效应因素, 与响应面方法 (Response Surface Methodology, 简称 RSM) 结合确定重要因素的最佳水平, 利用 Design Expert 软件分析实验数据, 得出回归模型和最佳水平后, 进行实验验证. 响应面方法是优化和评价影响生物产量的各种自变量水平和交互作用的有效方法之一. 目前, 这两种方法已经成功应用于诸多领域. 本研究中采用 Plackett-Burman (P-B) (Plackett et al, 1946) 法和中心复合设计 (Central Composite Design, 简称 CCD) 对影响柚皮吸附 Pb^{2+} 的 6 个条件进行筛选优化, 通过统计学筛选得出 3 个关键因素, 并进一步对 3 个关键因素进行响应面优化分析, 确定最优的吸附条件, 旨在高效吸附水中 Pb^{2+} .

2 材料与方法 (Materials and methods)

2.1 主要仪器和试剂

试剂: 准确称取一定质量的分析纯 $Pb(NO_3)_2$, 滴加少量高浓度的 HNO_3 , 用双蒸水定容于 1000 mL 的容量瓶中, 待用. 溶液 pH 值的调节采用 0.1 mol/L 的 HNO_3 和 0.1 mol/L 的 $NaOH$.

主要仪器: 3510 原子吸收分光光度计 (AAS); HY-5 回旋式振荡器; LD4-2A 离心机; DGF30/23-III A 电热鼓风干燥箱; PB-10 型 pH 剂; FA 1004N 电子天平.

2.2 吸附剂的制备

将废弃的柚子皮用清水洗净后去掉最外层的青黄色表皮, 室温下风干后切成 1 cm^2 大小的碎片, 将其用蒸馏水洗数遍后再于室温下风干; 然后在 65°C 下烘 48h 制成粒径 $600 \mu\text{m}$ 以下的吸附微粒, 置

于干燥器内待用.

2.3 吸附试验

取 50mL 一定质量浓度的 $Pb(NO_3)_2$ 溶液于 250mL 锥形瓶中, 调节所需 pH 值后加入定量吸附剂于恒温摇床振荡, 吸附过程完成后取样, 样品经 4500 r min^{-1} 离心 10 min, 下层为吸附了铅的吸附剂, 用 3510 原子吸收分光光度计测定上清液中的铅离子浓度. 按照公式 (1) 计算 Pb^{2+} 的吸附率.

$$R = \left[1 - \frac{C}{C_0} \right] \times 100\% \quad (1)$$

式中, R 为吸附率; C_0 为吸附前溶液中金属离子浓度 ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$); C 为吸附后溶液中金属离子浓度 ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$).

2.4 筛选实验设计

Plackett-Burman 设计法是一种经济有效的两水平实验设计方法, 该法主因素为正交设计, 两因素间的交互作用仅部分与主因素产生混淆. 虽然此设计方法不能考察各因子之间的交互作用, 但它可以利用最少的实验次数, 从众多的考察因素中快速而有效地筛选出主要的影响因子, 故而广泛地用于因子主效应的估计中. 根据植物废弃物吸附重金属的一般规律和前期试验, 本阶段试验选用试验次数 $N = 12$ 应用 'Design Expert' 软件 (Stat-Ease Inc., Minneapolis, USA) 对吸附过程的 6 个主要因素进行筛选: 即吸附体系 pH 值、 Pb^{2+} 初始浓度 ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)、吸附剂用量 ($\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)、吸附温度 ($^\circ\text{C}$)、吸附时间 (h)、摇床速度 (r min^{-1}), 外加 5 个虚拟变量作为误差分析. 每个变量分别确定 (+) 和 (-) 2 个水平, 对 6 个因素进行考察, 响应值为 Pb^{2+} 的吸附率. 实验设计中, 应用线性函数进行因素筛选, 忽略交互作用 (Plackett et al, 1946) 线性模型方程如式 (2) 所示:

$$Y = \beta_0 + \sum \beta_i X_i \quad (i = 1, \dots, k) \quad (2)$$

式中, Y 为 Pb^{2+} 吸附率响应值; X_i 是考察因素的实际值; β_i 是回归系数, 反映了 X_i 的影响程度, 每一因素的影响由下述方程计算:

$$E(X_i) = \frac{2\sum(M_{i+} - M_{i-})}{N} \quad (3)$$

式中, $E(X_i)$ 是所考察因素的主要影响水平, 用以衡量其显著性. M_{i+} 和 M_{i-} 为因素 i 在实验中所测得的 Pb^{2+} 吸附率达到的最大值和最小值, N 是实验次数.

表 1 P-B设计因子水平

Table 1 Range of different factors investigated by the P-B design

变量	吸附条件 (单位)	低水平 (-)	高水平 (+)
X_1	pH值	2	8
X_2	Pb^{2+} 初始浓度 ($mg L^{-1}$)	200	400
X_3	吸附温度 ($^{\circ}C$)	20	40
X_4	吸附剂用量 ($g L^{-1}$)	2	6
X_5	吸附时间 (h)	1	2
X_6	摇床速度 ($r min^{-1}$)	100	200
$X_7, X_8, X_9, X_{10}, X_{11}$	虚拟因素	-	-

2.5 优化实验设计

CCD法是响应面分析法(Response Surface Methodology, 简称RSM)(Myers *et al.*, 2003)中应用广泛的优化工艺条件的有效方法,可用于确定实验因素及其交互作用在工艺过程中对指标响应值的影响,精确地表述因素和响应值之间的关系.本阶段实验采用响应面设计法,对P-B筛选出的重要因

素进行 CCD实验设计,拟合模型并寻找最优值.试验中一般采用二阶经验模型对变量的响应行为进行表征:

$$Y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i X_i + \sum_{i=1}^k \beta_{ii} X_i^2 + \sum_{i=1}^{j-1} \sum_{j=i+1}^k \beta_{ij} X_i X_j \quad (4)$$

式中, Y 代表系统响应, $\beta_0, \beta_i, \beta_{ii}$ 分别是偏移项、线性偏移和二阶偏移系数, β_{ij} 是交互效应系数, X_i 是各因素水平值(表4).根据方程分析各因素的主效应和交互效应,最后在水平范围内求取最佳值.

3 结果 (Results)

3.1 P-B实验设计结果与分析

P-B实验设计结果见表2 $X_1 \sim X_6$ 分别为影响吸附率的6个因素, $X_7 \sim X_{11}$ 为5个虚拟因素.采用‘Design Expert’软件对表2中的吸附量数据进行回归分析,得到各影响因子的偏回归系数及其显著性(表3).

表 2 P-B实验设计结果

Table2 P-B experimental design and response values

试验	X_1	X_2	X_3	X_4	X_5	X_6	X_7	X_8	X_9	X_{10}	X_{11}	吸附率
1	1	-1	1	1	1	-1	-1	-1	1	-1	1	72.17%
2	1	1	-1	1	1	1	-1	-1	-1	1	-1	62.03%
3	1	1	-1	-1	-1	1	-1	1	1	-1	1	67.48%
4	-1	-1	1	-1	1	1	-1	1	1	1	-1	69.43%
5	-1	1	1	1	-1	-1	-1	1	-1	1	1	51.52%
6	1	1	1	-1	-1	-1	1	-1	1	1	-1	67.58%
7	-1	1	1	-1	1	1	1	-1	-1	-1	1	57.15%
8	-1	1	-1	1	1	-1	1	1	1	-1	-1	51.98%
9	1	-1	1	1	-1	1	1	1	-1	-1	-1	71.39%
10	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	69.25%
11	-1	-1	-1	1	-1	1	1	-1	1	1	1	65.23%
12	1	-1	-1	-1	1	-1	1	1	-1	1	1	75.31%

表 3 偏回归系数及影响因子的显著性分析

Table 3 Partial regression coefficients and analyses of their significance

因素	回归系数	$E(X_i)$	平方和	显著性
截距	65.04			
X_1	4.28	8.57	32.82%	显著
X_2	-5.42	-10.84	52.56%	显著
X_3	0.60	1.20	0.63%	-
X_4	-2.66	-5.31	12.63%	显著
X_5	-0.36	-0.73	0.24%	-
X_6	0.41	0.82	0.30%	-
X_7	-0.27	-0.54	0.13%	-
X_8	-0.53	-1.05	0.49%	-
X_9	-0.23	-0.34	0.052%	-
X_{10}	0.14	0.28	0.033%	-
X_{11}	-0.23	-0.46	0.097%	-

以因素 X_1 (pH值)为例:其偏回归系数为4.28,影响水平为 $E(x_1) = 8.57$,表明因素 X_1 对吸附率的影响为正效应,即随着pH值的增加,吸附率呈增加趋势,因此在后继因素优化试验中应该提高 X_1 值;因素 X_1 的平方和百分值为32.82%,较之因素 $X_3, X_5, X_6, X_7, X_8, X_9, X_{10}, X_{11}$ 的相应值明显增高,因此显著性分析结果为显著.由表3可明显看出,因素 X_1 (pH值)、 X_2 (Pb^{2+} 初始浓度)、 X_4 (吸附剂用量)为主要影响因子,其影响值分别为32.82%、52.56%和12.63%;而其他因素影响不显著,但这并不意味着它们对吸附没有作用.只是在第一阶段因子筛选实验中,该3种因素的取值已接近最佳值,故而可将其作为本阶段优化实验的定值来看待.依

据 Plackett-Burman 实验因子水平动态预测图, 取值为吸附温度 $30^{\circ}C$ 、吸附时间 $1.5h$ 摇床速度 $150 r \cdot min^{-1}$, 而 5 个虚拟因素 X_7 、 X_8 、 X_9 、 X_{10} 、 X_{11} 对响应值吸附量的低值影响 (0.13%、0.49%、0.052%、0.035% 和 0.097%) 表明了该线性模型的适用性. 通过逐步回归分析获得最优多元一次回归方程为:

$$Y = 65.04 + 4.28x_1 - 5.42x_2 - 2.66x_4 \quad (5)$$

式中, $x_1 = (X_1 - 5) / 2$; $x_2 = (X_2 - 300) / 100$; $x_4 = (X_4 - 4) / 2$. Y 为响应值吸附率, x_1 、 x_2 、 x_4 分别为 pH 值、 Pb^{2+} 初始浓度、吸附剂用量的编码值. 对表 3 的数据进行方差分析, 模型的 $Prob(P) > F$ 值为 < 0.0001 ($Prob(P) > F < 0.05$ 视为模型显著), 表明所得回归方程达到显著水平, 即该模型在被研

究的整个回归区域拟合很好; 复相关系数 $R^2 = 0.9801$, 说明相关性很好; 校正决定系数 $Adj R^2 = 0.9726$, 表明 97.26% 的实验数据的变异性可用此回归模型来解释; CV 值等于 1.99%, 表示 P-B 实验的可信度和精确度很好; 精密度 (Adeq precision) 是有效信号与噪声的比值, 大于 4.0 视为合理, 本实验精密度达到 33.131.

3.2 CCD 优化设计结果与响应面分析

3.2.1 CCD 优化设计结果 根据 P-B 实验结果设定各显著因素的取值范围, 诸因子实验水平编码分别为 -1.682 、 -1.000 、 $+1.682$, 如表 4 所示. 根据表 4 的取值所得实验结果如表 5 所示.

表 4 中心组合设计各因素水平

Table 4 Range of different factors investigated with CCD design

因素	吸附条件 (单位)	水平				
		-1.682	-1	0	1	+1.682
X_1	pH	1.64	3.00	5.00	7.00	8.36
X_2	Pb^{2+} 初始浓度 ($mg \cdot L^{-1}$)	215.91	250.00	300	350.00	384.09
X_4	吸附剂用量 ($g \cdot L^{-1}$)	1.66	2.00	2.50	3.00	3.34

表 5 中心组合设计及结果

Table 5 CCD design and response values

试验	编码值			实际值			吸附率
	A	B	C	X_1	$X_2 / (mg \cdot L^{-1})$	$X_4 / (g \cdot L^{-1})$	
1	-1.682	0.000	0.000	1.64	300.00	2.50	57.07%
2	1.000	1.000	1.000	7.00	350.00	3.00	66.03%
3	1.000	-1.000	-1.000	7.00	250.00	2.00	78.36%
4	0.000	-1.682	0.000	5.00	215.91	2.50	86.86%
5	0.000	0.000	0.000	5.00	300.00	2.50	86.12%
6	-1.000	-1.000	-1.000	3.00	250.00	2.00	71.24%
7	0.000	1.682	0.000	5.00	384.09	2.50	54.23%
8	0.000	0.000	0.000	5.00	300.00	2.50	88.28%
9	1.682	0.000	0.000	8.36	300.00	2.50	73.54%
10	-1.000	1.000	1.000	3.00	350.00	3.00	54.50%
11	0.000	0.000	0.000	5.00	300.00	2.50	89.28%
12	0.000	0.000	0.000	5.00	300.00	2.50	88.15%
13	-1.000	1.000	-1.000	3.00	350.00	2.00	48.13%
14	1.000	1.000	-1.000	7.00	350.00	2.00	63.23%
15	-1.000	-1.000	1.000	3.00	250.00	3.00	75.12%
16	0.000	0.000	0.000	5.00	300.00	2.50	88.75%
17	0.000	0.000	0.000	5.00	300.00	2.50	88.09%
18	1.000	-1.000	1.000	7.00	250.00	3.00	78.12%
19	0.000	0.000	1.682	5.00	300.00	3.34	75.45%
20	0.000	0.000	-1.682	5.00	300.00	1.66	65.27%

通过对 pH 值、Pb²⁺ 初始浓度、吸附剂用量进行中心组合设计,得到相应的二次方程模型:

$$Y = 88.25 + 4.72A - 9.21B + 2.19C + 2.06AB - 0.96AC + 0.69BC - 8.26A^2 - 6.40B^2 - 6.47C^2 \quad (6)$$

式中, $A = (X_1 - 5) / 2$, $B = (X_2 - 300) / 50$, $C = (X_4 - 2.5) / 0.5$, Y 为响应值 Pb²⁺ 吸附率; A 、 B 、 C 分别为 pH 值、Pb²⁺ 初始浓度、吸附剂用量的编码值。

通过对实验结果进行拟和的二次模型方差分析表明: F 值为 200.79, $\text{Prob}(P) > F$ 值为 < 0.0001 , 失拟项 $\text{Prob}(P) > F$ 值为 0.3586, 失拟不显著; 多元相关系数为 $R^2 = 0.9945$, 说明模型可以解释 99.41% 实验所得 Pb²⁺ 吸附率的变化, 表示方程拟合很好。CV 值为 1.86%, 较低, 说明实验操作可信。综上所述, 回归方程给 Pb²⁺ 吸附率提供了一个合适的模型。对二次模型中回归系数进行显著性检验表明: 因素 X_1 、 X_2 、 X_4 对吸附效果的线性效应显著, 因

素 X_1 、 X_2 、 X_4 对吸附效果的曲面效应显著; X_1 、 X_2 对吸附效果的交互影响显著。

3.2.2 响应面分析 图 1、图 2 和图 3 是由多元回归方程式 (6) 所做的响应曲面图及其等高线图。

图 1 显示了吸附剂用量在中心值条件下 pH 值和 Pb²⁺ 初始浓度对吸附量的影响, 从等高线图可以直观的看出, pH 值和 Pb²⁺ 初始浓度交互作用显著, 因为等高线的形状反映出交互效应的强弱大小, 圆形表示两因素交互作用不显著, 而椭圆形则表示两因素交互作用显著 (Muralidhar *et al.*, 2001)。当 pH 值处于低水平时 (3~4), 吸附率随 Pb²⁺ 初始浓度增高而降低; 当 pH 值增大到 5~6 吸附率随 Pb²⁺ 初始浓度的增高稍有升高; 随着 pH 值的继续升高, 吸附率一直呈降低趋势。由此可知, 适当提高 pH 值 (5~6), 保持 Pb²⁺ 初始浓度较低水平能获得较高的吸附率。

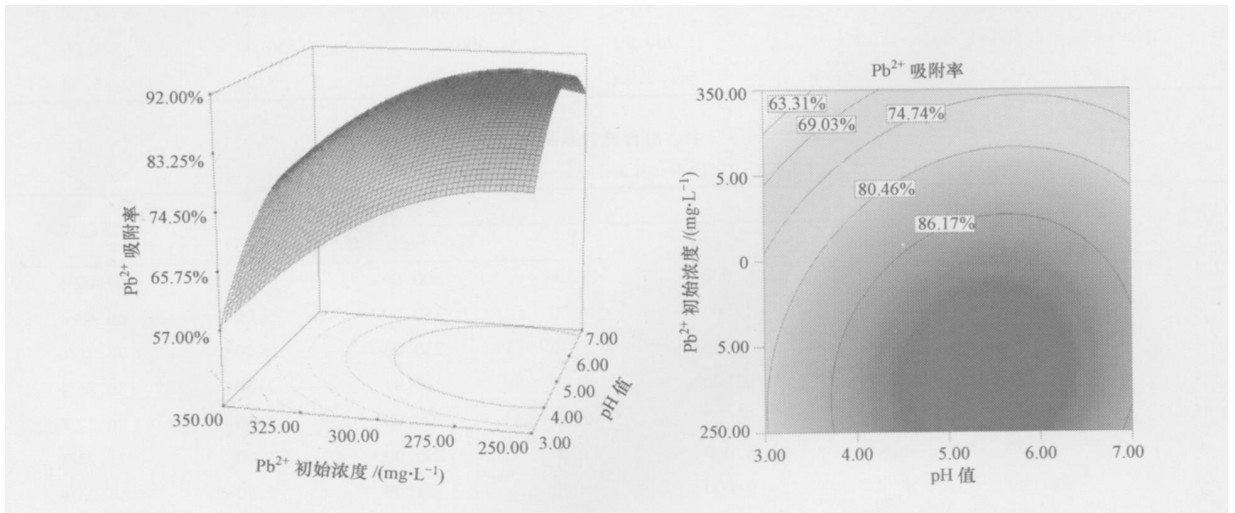


图 1 pH 值和 Pb²⁺ 初始浓度和对 Pb²⁺ 吸附率影响的三维曲面图和等高线图

Fig 1 Surface and contour plots for the effect of pH and initial concentration on Pb²⁺ removal

图 2 显示了 Pb²⁺ 初始浓度在中心值条件下 pH 值和吸附剂用量对吸附率的影响。由等高线图可以看出, 两者交互影响不显著。当吸附剂用量从 2 g L⁻¹ 提高到 2.5 g L⁻¹, 吸附率由 80% 上升到 90% 左右。随着吸附剂用量继续增加, 吸附率开始下降。由此可见, 吸附剂用量的最佳值在 2.5 g L⁻¹ 左右, 又因吸附剂用量与 pH 值的交互影响不显著, pH 值仍应保持在 5.5 左右。

图 3 显示了 pH 值在中心值条件下吸附剂用量和 Pb²⁺ 初始浓度对吸附率的影响。研究表明, 提高

吸附剂用量与金属初始浓度的比值可以取得较高的金属去除率。从图中可以看出, 当吸附剂用量小于 2.5 g L⁻¹, 吸附率随吸附剂用量的增加、Pb²⁺ 初始浓度降低而提高, 而高的吸附剂浓度不利于吸附的进行, 所以, 当吸附剂浓度大于 2.5 g L⁻¹ 时要想获取理想的金属去除率应当提高金属的初始浓度。

对吸附率二次多项式数学模型解逆矩阵得知, Pb²⁺ 吸附率最大预测值为 93.45%。此时最优吸附条件为: 关键因素 pH 值 5.4, Pb²⁺ 初始浓度 265.86 mg L⁻¹, 吸附剂用量 2.56 g L⁻¹。

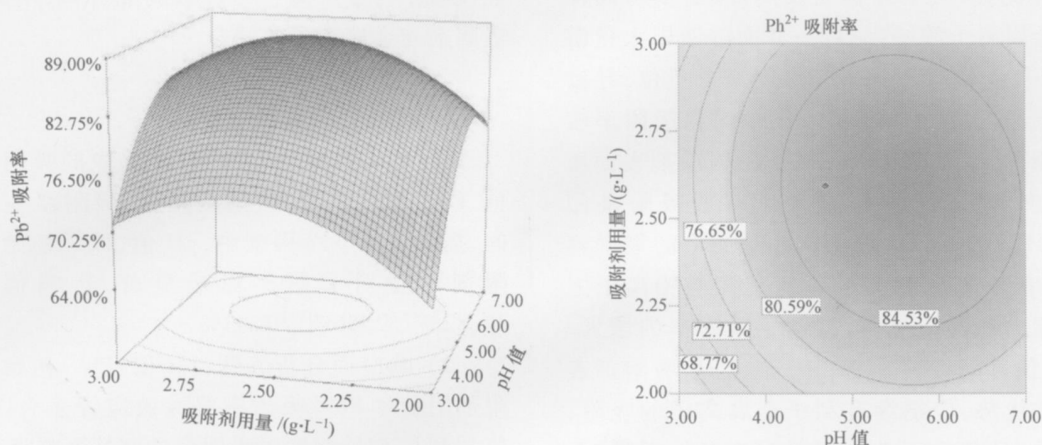


图2 pH值和吸附剂用量对 Pb^{2+} 吸附率影响的三维曲面图和等高线图

Fig. 2 Surface and contour plots for the effect of pH and adsorbent dosage on Pb^{2+} removal

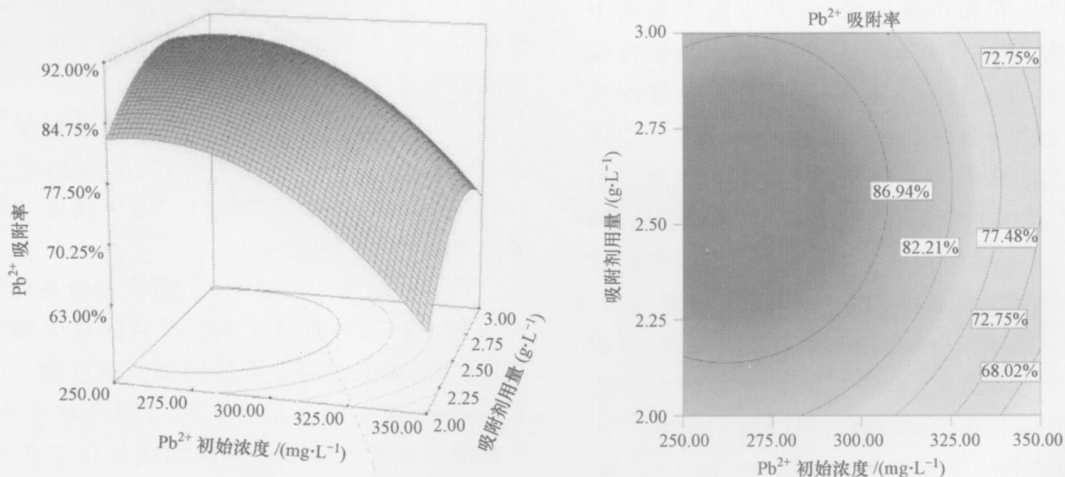


图3 吸附剂用量和 Pb^{2+} 初始浓度对 Pb^{2+} 吸附率影响的三维曲面图和等高线图

Fig. 3 Surface and contour plots for the effect of adsorbent dosage and initial concentration on Pb^{2+} removal

3.3 验证实验

按照优化后的吸附条件: $pH = 5.4$, Pb^{2+} 初始浓度为 265.86 mg L^{-1} 、吸附剂用量为 2.56 g L^{-1} 、吸附温度为 30°C 、吸附时间为 1.5 h 、摇床速度为 150 r min^{-1} 进行了吸附验证实验, 实测吸附率达到 92.47% , 与预测值 93.15% 接近, 预测精度达 99.26% ; 表明了 P-B 和 CCD 方法联用的可行性, 也证明了该套统计学实验设计与分析方法在去除废水中重金属过程应用中的准确性和可靠性。当 Pb^{2+} 吸附率为 92.47% 时, 柚皮对铅的吸附量达 96.01 mg g^{-1} , 明显优于一般的天然生物物质吸附剂的吸附效果 (Amarasinghe *et al.*, 2007; Bulut *et al.*, 2006; Zulkali *et al.*, 2006; Han *et al.*, 2005); 并且柚皮不

需要经过任何化学预处理, 来源广泛, 是一种很具潜力的廉价吸附剂。

4 讨论 (Discussion)

4.1 pH 对吸附率的影响

众多试验表明: 只有在适宜的 pH 值范围内生物吸附才是行之有效的 (吴海锁等, 2004)。此外, 当 $pH > 7.0$ 后, 溶液中部分 Pb^{2+} 可与 OH^- 结合, 从而以 $Pb(OH)_2$ 沉淀的形式被去除 (Hawari *et al.*, 2006)。实验中为了避免吸附去除与沉淀去除的混淆, 未考虑 $pH > 7.0$ 后的吸附性能。pH 值对吸附过程的影响主要由 pH_{zpc} (电荷零点 pH 值) 决定。当环境 pH 值远小于吸附剂 pH_{zpc} 时, 一方面, 吸附剂表面

的正电荷占优势,质子化程度较高,减弱了与同样带正电的金属离子的结合;另一方面溶液中大量游离的 H_3O^+ 与金属离子竞争吸附剂结合点位,导致吸附率较低.这和图中 pH 值小于 4 时铅吸附率较低的现象相符合.随着 pH 值的升高,吸附剂表面质子化程度减弱,逐渐暴露出大量有效吸附基团(如 $-\text{COOH}$, $-\text{OH}$ 等基团),这些基团上的氢键容易丢失,表现出电负性,增强了官能团与铅离子之间的结合能力和反应机率,推动了吸附率的增大.当环境 pH 值升高到吸附剂 pH_{zpc} 以上时,吸附剂表面负电荷占优势,应继续有利于金属离子的吸附,而图中显示 pH 值大于 5.5 时吸附率开始下降.此变化规律最合理的解释为可溶性羟氢氧基联合体的形成 (Meena *et al.*, 2008)

4.2 Pb^{2+} 初始浓度对吸附率的影响

随着 Pb^{2+} 初始浓度的增加,其吸附率逐渐下降,在浓度为 $250\sim 260\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时吸附率能保持较高水平,说明柚皮对低浓度 Pb^{2+} 有较好的吸附作用.这可能是由于吸附剂柚皮表面吸附金属的位点是一定的,当溶液中 Pb^{2+} 较低时,达到铅吸附平衡时吸附剂能提供的吸附位比较充分,吸附率较高;当溶液中 Pb^{2+} 浓度较高时,柚皮表面的金属吸附位点逐渐达到饱和,因而对 Pb^{2+} 的吸附率逐渐降低.此变化规律与其他研究者的研究结果相一致(曹焯等, 2006).姚磊(2007)在研究好氧颗粒污泥吸附 Pb^{2+} 时发现,颗粒污泥的吸附容量随着初始 Pb^{2+} 浓度的升高而不断增大,而吸附率则呈现出下降趋势.

4.3 吸附剂用量对吸附率的影响

当吸附剂用量处于较低水平时,吸附率随吸附剂用量的增加而升高;这是因为吸附反应并没有达到平衡,吸附剂用量的增加扩大了有效吸附面与金属浓度的比值,推动了平衡的进行,从而使得吸附率升高.而当吸附剂用量大于 $2.7\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,吸附率开始下降.这种变化规律的可能原因是:①达到吸附平衡后溶液中吸附质浓度很低,吸附质扩散至吸附剂表面并被吸附的驱动力已很小,而解吸的趋势增大;②过量的吸附剂聚集使吸附剂的有效表面积增加有限;③过量吸附剂间参与吸附的相邻活性基团彼此干扰对方的吸附.张得敏(2008)在研究铜离子和孔雀绿在磷酸酯化改性豆壳上的吸附行为时发现,当吸附剂用量达到一定量时,吸附率不随吸附剂用量增加而改变.Meena等认为,吸附剂浓度过高抑制了能与金属离子结合的有效吸附基团,很可

能使质子与金属离子结合形成配合体,从而减少了吸附剂与金属离子的结合.

5 结论 (Conclusions)

1) P-B 实验设计表明:在选取的吸附体系 pH 值、 Pb^{2+} 初始浓度、吸附剂用量、吸附温度、吸附时间、摇床速度 6 个因素中, pH 值、 Pb^{2+} 初始浓度、吸附剂用量对吸附率影响显著,影响值分别为 32.82%、52.56%、12.63%.

2) 响应面分析表明: pH 值、 Pb^{2+} 初始浓度、吸附剂用量对 Pb^{2+} 吸附率线性效应皆显著;因素 pH 值与 Pb^{2+} 初始浓度对吸附率的交互影响显著. Pb^{2+} 初始浓度与吸附剂用量以及 pH 值与吸附剂用量对其交互影响效应不显著.

3) 模型方程的 3-D 图及其等高线图表明:在 pH 值为 5.5 左右, Pb^{2+} 初始浓度在 $260\sim 270\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 吸附剂用量为 $2.5\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的吸附条件下可获得 90% 左右的吸附率

4) 对吸附率二次多项式数学模型解逆矩阵得知:在 pH 值、 Pb^{2+} 初始浓度、吸附剂用量分别为 $5.426586\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $2.56\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 时可获得 Pb^{2+} 最大吸附率,预测值为 93.43%.

5) 验证试验结果表明,在最佳吸附条件下吸附率为 92.47%,与回归方程所得到的最大预测值与非常接近,说明回归方程能较真实地反映各筛选因素的影响,建立的模型与实际情况是非常吻合的.因此用 P-B 统计学筛选响应面法优化方法对 Pb^{2+} 吸附条件进行优化,不仅科学合理,而且快速有效.

责任作者简介:杨朝晖(1963—),男,教授,博导,主要研究方向为环境生物技术, E-mail: yzh@hnu.cn

参考文献 (References):

- Amarasinghe B M, Williams R A. 2007. Tea waste as a low cost adsorbent for the removal of Cu and Pb from wastewater [J]. *Chemical Engineering* 132: 299—309
- Brasil R R, Milcharek C D, Martins L C, *et al.* 2006. Statistical design of experiments as a tool for optimizing the batch conditions to Cr (VI) biosorption on *Araucaria angustifolia* wastes [J]. *Hazardous Material* 133: 143—153
- Bulut Y, Baysal Z. 2006. Removal of Pb (II) from wastewater using wheat bran [J]. *Environmental* 78: 107—113
- 曹焯, 金春姬, 刘兴超, 等. 2006 碱渣对铜 (II) 离子吸附特征的研究 [J]. *环境化学*, 25(4): 414—419
- Cao X, Jin C, Jia X, *et al.* 2006. Adsorption characteristics of copper ions on alkaline sludge [J]. *Environmental Chemistry* 25(4): 414—

- 419 (in Chinese)
- Dang V B H, Doan H D, Dang V, *et al*. 2008. Equilibrium and kinetics of biosorption of cadmium (II) and copper(II) ions by wheat straw [J]. *Bioresource Technology*, 98: 1726—1735
- Han R J, Zhang Z, Liu S. 2005. Equilibrium biosorption isotherm for lead ion on chaff [J]. *Hazardous Materials* 125: 266—271
- Havari A H, Mulligan C N. 2006. Biosorption of lead(II), cadmium(II), copper(II) and nickel(II) by anaerobic granular biomass [J]. *Bioresource Technology*, 97(4): 692—700
- Kishore K K, Meng X G, Christodouktos C, *et al*. 2008. Biosorption mechanism of nine different heavy metals onto biomass from rice husk [J]. *Hazardous Materials* 153: 1222—1234
- Lina E C, Royer B J, Vaghetti C P, *et al*. 2007. Adsorption of Cu(II) on *Aspergillus niger* wastes: determination of the optimal conditions by statistical design of experiments [J]. *Hazardous Materials* 140: 211—220
- Martínez M, Miralles M N, Poch J, *et al*. 2006. Removal of lead(II) and cadmium(II) from aqueous solutions using grape stalk waste [J]. *Hazardous Materials* 133: 203—211
- Meena A K, Kadirvelu K. 2008. Adsorption of Pb(II) and Cd(II) metal ions from aqueous solutions by mustard husk [J]. *Hazardous Materials* 150: 619—625
- Muralidhar R V, Chinumani R R, Marchant R, *et al*. 2001. A response surface approach for the comparison of lipase production by *Candida cylindracea* using two different carbon sources [J]. *Biochemical Engineering* 9: 17—23
- Myers W R, Shiba Y. 2003. *Response surface methodology* [M]. New York: Marcel Dekker: 858—869
- Packett R L, Buman J P. 1946. The design of optimum multifactorial experiments [J]. *Biometrika* 33: 305—325
- Reddad S B, Patil S Y. 2008. Pectin-rich fruit wastes as biosorbents for heavy metal removal: equilibrium and kinetics [J]. *Bioresource Technology*, 99: 1896—1903
- 吴海锁, 张洪玲, 张爱茜, 等. 2004. 小球藻吸附重金属离子的试验研究 [J]. *环境化学*, 23(2): 173—177
- Wu H S, Zhang H L, Zhang A X, *et al*. 2004. Biosorption of heavy metals by chlorella [J]. *Environmental Chemistry*, 23(2): 173—177 (in Chinese)
- 姚磊, 叶正芳, 王中友, 等. 2007. 好氧颗粒污泥对 Pb^{2+} 的吸附特性研究 [J]. *科学通报*, 52(20): 2434—2438
- Yao L, Ye Z F, Wang Z Y, *et al*. 2007. Adsorption characteristics of copper ions Pb^{2+} on aerobic granular sludge [J]. *Chinese Science Bulletin* 52(20): 2434—2438 (in Chinese)
- 张德敏, 高洁, 孙进, 等. 2008. 铜离子和孔雀绿在磷酸酯化改性豆壳上的吸附行为 [J]. *环境科学学报*, 28(4): 720—725
- Zhang D M, Gao J, Sun J, *et al*. 2008. Sorption behavior of copper ion and malachite green on phosphoric acid esterified soybean hull [J]. *Acta Scientiarum Circumstantiae* 28(4): 720—725 (in Chinese)
- Zulkali M D, Ahmed A C. 2006. Non-lignin *N. O. riza* sativa husk as heavy metal adsorbent: optimization with lead as model solution [J]. *Bioresource Technology*, 97: 21—25