

柳忠玉,毛碧莹,潘明,等. 皂化虎杖药渣对铜离子( $\text{Cu}^{2+}$ )的吸附性能[J]. 江苏农业科学,2017,45(23):299-302.  
doi:10.15889/j.issn.1002-1302.2017.23.081

# 皂化虎杖药渣对铜离子( $\text{Cu}^{2+}$ )的吸附性能

柳忠玉<sup>1,2</sup>, 毛碧莹<sup>2</sup>, 潘明<sup>2</sup>, 董伟<sup>2</sup>, 马立安<sup>2</sup>, 余知和<sup>2</sup>, 程小会<sup>3</sup>

(1. 长江大学/湿地生态与农业利用教育部工程研究中心, 湖北荆州 434025;

2. 长江大学生命科学学院, 湖北荆州 434025; 3. 广州市农业科学研究院, 广东广州 510308)

**摘要:**以废弃的虎杖药渣为原料,经乙醇、氢氧化钠处理,得到皂化虎杖药渣生物吸附剂,将其用于对重金属铜离子( $\text{Cu}^{2+}$ )的吸附研究。采用扫描电镜对皂化虎杖药渣进行表征,并考察吸附剂投加量、溶液 pH 值、初始  $\text{Cu}^{2+}$  浓度、吸附温度与时间对吸附性能的影响。此外,研究吸附动力学、等温吸附模型以及吸附剂的循环再生性能。结果表明,虎杖药渣经过皂化处理后表面变得疏松多孔,在吸附剂投加量 5.0 g/L、溶液 pH 值 5.5、初始  $\text{Cu}^{2+}$  浓度 50 mg/L、吸附温度 30 ℃、吸附时间 120 min 的条件下,皂化虎杖药渣对  $\text{Cu}^{2+}$  的吸附率达 87.2%。吸附剂对  $\text{Cu}^{2+}$  的吸附符合准二级动力学模型,等温吸附符合 Langmuir 模型,根据 Langmuir 模型计算可知,30 ℃时饱和吸附量为 34.482 mg/g。解吸再生试验表明,吸附剂可以再生重复使用 4 次。

**关键词:**皂化虎杖药渣; $\text{Cu}^{2+}$ ;生物吸附;重金属污染;生物吸附修复

**中图分类号:** X131 **文献标志码:** A **文章编号:** 1002-1302(2017)23-0299-04

如何消除重金属污染的危害是当今环境保护工作面临的突出问题。目前,处理含铜离子( $\text{Cu}^{2+}$ )废水的传统方法主要有化学沉淀、离子交换、反渗透、氧化还原、活性炭吸附等,这些方法在处理重金属废水时具有费用高、能耗大、操作繁琐、易造成二次污染等不足,不适于含铜废水的处理。生物吸附作为一种具有低成本、高效、易回收等特点的新技术,近年来发展迅速,成为该领域的研究热点<sup>[1]</sup>。且生物吸附剂原料来源广泛,例如玉米秸秆<sup>[2]</sup>、花生壳<sup>[3]</sup>、小麦秸秆<sup>[4]</sup>、橘皮渣<sup>[5]</sup>等,许多是农业、林业的废弃物,可以达到以废治废的目的。中药渣是一种废弃物,其干物质中富含纤维素、半纤维素和木质素等多聚物,含有羟基、羧基和氨基等官能团,是一种很好的重金属吸附剂<sup>[6]</sup>。相关研究显示,柴胡<sup>[7]</sup>、苦豆子<sup>[8]</sup>、板蓝根<sup>[9]</sup>等中药渣都具有吸附重金属的能力。

虎杖(*Polygonum cuspidatum* Sieb. et Zucc.)是蓼科多年生草本植物,其根茎中重要的药物成分为白藜芦醇、白藜芦醇苷,这 2 种成分具有抗肿瘤、抗衰老、保护心血管系统等广泛的生物学功能<sup>[10]</sup>。提取虎杖根茎有效药物成分后,会留下大量残渣。有关虎杖药渣处理的研究较少,但未见将其作为重金属吸附剂的相关报道。本试验以虎杖药渣为原料,经乙醇、氢氧化钠处理,得到皂化虎杖药渣吸附剂,采用静态吸附试验,考察吸附剂投加量、溶液 pH 值、吸附温度、吸附时间、 $\text{Cu}^{2+}$  初始浓度对吸附性能的影响,分析其生物吸附动力学及等温吸附模型,以期生物吸附剂的开发利用和扩大资源提供理论依据。

收稿日期:2016-07-22

基金项目:长江大学湿地生态与农业利用教育部工程研究中心开放基金(编号:KF201511)。

作者简介:柳忠玉(1978—),女,湖北潜江人,博士,讲师,主要从事环境污染与生态修复的研究。E-mail:zyliu2004@126.com。

通信作者:程小会,硕士,农艺师,主要从事农业资源开发利用的研究。E-mail:chengxiaohui2016@126.com。

## 1 材料与方法

### 1.1 材料、试剂与仪器

虎杖药渣,来自湖北潜江制药股份有限公司。 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、HCl、 $\text{H}_2\text{SO}_4$ 、NaOH 等均为分析纯试剂,购自国药集团化学试剂有限公司。

普析 A3 系列原子吸收分光光度计(北京普析通用仪器有限责任公司);XL-30 型扫描电子显微镜(荷兰飞利浦电子光学有限公司);PHS-3C 酸度计(上海仪电科学仪器股份有限公司);HZQ-F160 型恒温振荡培养箱(江苏省太仓市实验设备厂);FW80 型高速万能粉碎机(天津鑫博得仪器有限公司)。

### 1.2 制备皂化虎杖药渣

虎杖药渣经蒸馏水洗净后于 70 ℃烘干至恒质量,粉碎,过 40 目筛。称取 50 g 经过预处理的虎杖药渣粉末放入 500 mL 烧杯中,加入 250 mL 无水乙醇及 250 mL 0.4 mol/L NaOH 溶液,浸泡 16~20 h 后,水洗至 pH 值近中性,离心过滤,干燥研磨后,过 40 目筛,得乙醇-NaOH 处理的皂化虎杖药渣吸附剂。

### 1.3 吸附试验

**1.3.1 吸附剂投加量对吸附性能的影响** 在 30 ℃的条件下,向 50 mg/L  $\text{Cu}^{2+}$  溶液中分别加入虎杖药渣吸附剂 1.0、2.5、5.0、10.0、15.0 g/L,调节溶液的 pH 值为 4.5,于恒温振荡培养箱中振荡 120 min,离心分离后,取上清液测定  $\text{Cu}^{2+}$  浓度,计算虎杖药渣吸附剂对  $\text{Cu}^{2+}$  的吸附率、吸附量。

**1.3.2 溶液 pH 值对吸附性能的影响** 在 30 ℃的条件下,向 50 mg/L  $\text{Cu}^{2+}$  溶液中加入 5 g/L 虎杖药渣吸附剂,分别调节溶液的 pH 值为 1.5、2.5、3.5、4.5、5.5,于恒温振荡培养箱中振荡 120 min,离心分离后,取上清液,测定  $\text{Cu}^{2+}$  浓度,计算虎杖药渣吸附剂对  $\text{Cu}^{2+}$  的吸附率和吸附量。

**1.3.3 吸附温度对吸附性能的影响** 向 50 mg/L  $\text{Cu}^{2+}$  溶液

中加入 5 g/L 虎杖药渣吸附剂,设置溶液的 pH 值为 5.5,分别调节温度为 20、30、40 ℃,于恒温振荡培养箱中振荡 120 min,离心分离后,取上清液测定  $\text{Cu}^{2+}$  浓度,计算虎杖药渣吸附剂对  $\text{Cu}^{2+}$  的吸附率和吸附量。

**1.3.4 吸附时间对吸附性能的影响** 在 30 ℃ 的温度下,向 50 mg/L  $\text{Cu}^{2+}$  溶液中加入 5 g/L 虎杖药渣吸附剂,调节溶液的 pH 值为 5.5,于恒温振荡培养箱中,分别振荡 5、10、20、30、60、120、240、360、480 min,离心分离后,取上清液测定  $\text{Cu}^{2+}$  浓度,计算虎杖药渣吸附剂对  $\text{Cu}^{2+}$  的吸附率和吸附量。

**1.3.5 初始  $\text{Cu}^{2+}$  的浓度对吸附性能的影响** 分别配制浓度为 5、25、50、100、150、200、300、400、500、600 mg/L 的  $\text{Cu}^{2+}$  溶液,加入 5 g/L 虎杖药渣吸附剂,调节溶液的 pH 值为 5.5,在 30 ℃ 的条件下,于恒温振荡培养箱中振荡 120 min,离心分离后,取上清液,测定  $\text{Cu}^{2+}$  浓度,计算虎杖药渣吸附剂对  $\text{Cu}^{2+}$  的吸附率和吸附量。

**1.3.6 解吸附与再吸附试验** 在初始  $\text{Cu}^{2+}$  浓度为 50 mg/L、溶液 pH 值为 5.5、吸附温度为 30 ℃、虎杖药渣吸附剂投加量为 5 g/L、吸附时间为 120 min 的条件下进行吸附试验。将达到吸附平衡的虎杖药渣吸附剂与溶液离心分离,向虎杖药渣吸附剂中加入一定量的 0.1 mol/L HCl,恒温振荡 120 min,离心收集虎杖药渣吸附剂,用蒸馏水洗至中性,烘干。再生后的虎杖药渣吸附剂被反复使用。

#### 1.4 分析方法

用扫描电子显微镜观察皂化处理后虎杖药渣的表面特征。用原子吸收分光光度计测定离心分离后上清液中  $\text{Cu}^{2+}$  浓度,分别按照式(1)、式(2)计算吸附量  $q$ 、吸附率  $r$ :

$$q = (C_0 - C_1) V / m; \quad (1)$$

$$r = [(C_0 - C_1) / C_0] \times 100\%。 \quad (2)$$

式中: $q$  为  $t$  时刻的吸附量,mg/g; $r$  为  $t$  时刻的吸附率,%; $C_0$  为  $\text{Cu}^{2+}$  的初始浓度,mg/L; $C_1$  为  $t$  时刻  $\text{Cu}^{2+}$  的浓度,mg/L; $V$  为溶液体积,L; $m$  为吸附剂用量,g。

## 2 结果与分析

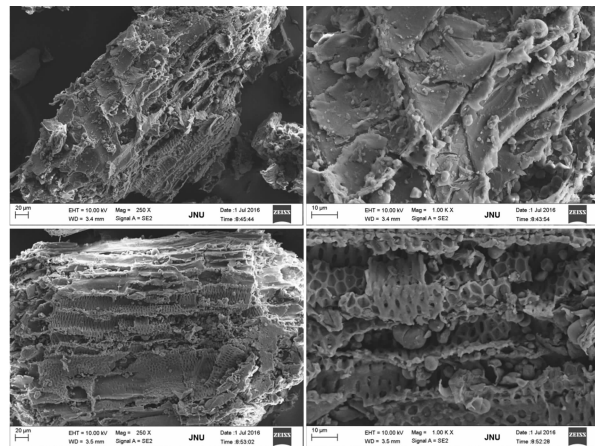
### 2.1 扫描电镜表征结果

由图 1 可以看出,虎杖药渣皂化前,表面较平整,微孔较少,内部结构裸露少,比表面积小(图 1-A、图 1-B);虎杖药渣皂化后,表面凹凸不平,疏松多孔(图 1-C、图 1-D)。这种粗糙的结构使吸附剂比表面积增大,更多的活性官能团暴露,有利于吸附过程的进行<sup>[11-12]</sup>。

### 2.2 皂化虎杖药渣投加量对吸附性能的影响

吸附剂投加量是影响金属离子吸附的重要因素<sup>[13]</sup>。在初始  $\text{Cu}^{2+}$  浓度为 50 mg/L、溶液 pH 值为 4.5、吸附温度为 30 ℃、吸附时间为 120 min 的吸附条件下,考察皂化虎杖药渣投加量对  $\text{Cu}^{2+}$  吸附率的影响。由图 2 可见,随着皂化虎杖药渣投加量的增加, $\text{Cu}^{2+}$  吸附率逐渐提升,投加量达到 5.0 g/L 时,吸附率达到 80.2%;此后增加吸附剂投加量, $\text{Cu}^{2+}$  吸附率增幅缓慢。究其原因,吸附剂投加量的增加意味着吸附位点的增加,吸附率随之提高;当吸附剂投加量增加到一定程度时,吸附达到饱和,导致吸附率趋于平缓<sup>[14-15]</sup>。因此,本研究中选择吸附剂的最适宜用量为 5.0 g/L。

### 2.3 溶液 pH 值对吸附性能的影响



A—皂化前虎杖药渣(250×); B—皂化前虎杖药渣(1 000×); C—皂化后虎杖药渣(250×); D—皂化后虎杖药渣(1 000×)

图1 皂化前后虎杖药渣吸附剂表层扫描电镜结果

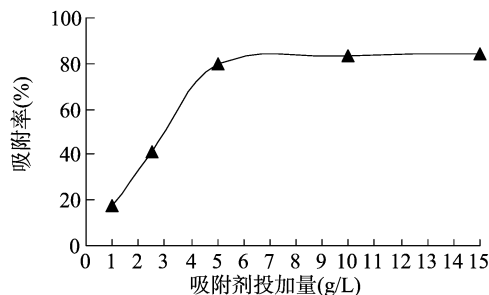


图2 皂化虎杖药渣投加量对  $\text{Cu}^{2+}$  吸附的影响

溶液的 pH 值也是影响生物吸附的重要因素,它能影响重金属离子的化学形态及生物吸附剂的活性位点<sup>[16]</sup>。在初始  $\text{Cu}^{2+}$  浓度为 50 mg/L、吸附剂投加量为 5.0 g/L、吸附温度为 30 ℃、吸附时间为 120 min 的吸附条件下,考察 pH 值对皂化虎杖药渣吸附  $\text{Cu}^{2+}$  的影响。由图 3 可见,当 pH 值为 1.5 左右时,皂化虎杖药渣对  $\text{Cu}^{2+}$  的吸附作用很弱,吸附率仅为 4.74%;随着 pH 值的增加, $\text{Cu}^{2+}$  吸附率逐渐提升,当 pH 值为 5.5 时,吸附率达到最高值 87.1%。较低的 pH 值不利于  $\text{Cu}^{2+}$  的吸附,可能因为  $\text{H}^+$  和  $\text{Cu}^{2+}$  竞争吸附剂上的活性位点,而  $\text{H}^+$  能够优先被吸附<sup>[17-18]</sup>;随着 pH 值升高,吸附剂表面逐渐去质子化,能够提供的吸附位点也随之增多,因此吸附率也提高,当 pH 值升高到 6.0 时,部分  $\text{Cu}^{2+}$  会以  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  的沉淀形式存在,从而影响了  $\text{Cu}^{2+}$  的吸附效果<sup>[19-20]</sup>。因此,本研究中选择溶液最适 pH 值为 5.5。

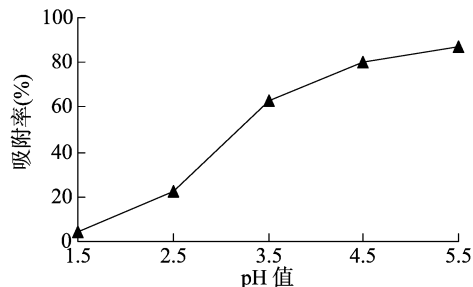


图3 溶液 pH 值对皂化虎杖药渣吸附  $\text{Cu}^{2+}$  的影响

### 2.4 吸附温度对吸附性能的影响

在初始  $\text{Cu}^{2+}$  浓度为 50 mg/L、溶液 pH 值为 5.5、吸附剂

投加量为 5.0 g/L、吸附时间为 120 min 的吸附条件下,考察吸附温度对皂化虎杖药渣吸附  $\text{Cu}^{2+}$  的影响。由图 4 可见,随着温度的升高,皂化虎杖药渣对  $\text{Cu}^{2+}$  的吸附率有所提升,温度从 20 ℃ 增加到 40 ℃ 时,吸附率从 85.2% 增至 88.3%。由此可见,升高温度对提升吸附率有一定作用,但效果不是太明显,后续试验中应控制温度在 30 ℃。

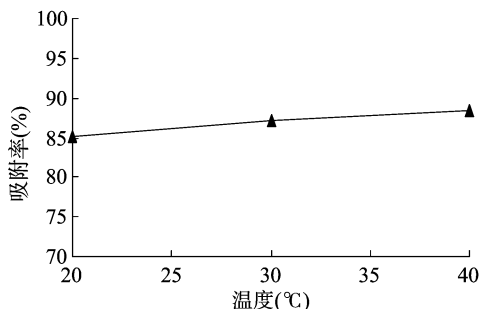


图4 吸附温度对皂化虎杖药渣吸附  $\text{Cu}^{2+}$  的影响

## 2.5 吸附时间对吸附性能的影响

在初始  $\text{Cu}^{2+}$  浓度为 50 mg/L、溶液 pH 值为 5.5、吸附剂投加量为 5.0 g/L、吸附温度为 30 ℃ 的吸附条件下,考察吸附时间对皂化虎杖药渣吸附  $\text{Cu}^{2+}$  的影响。由图 5 可见,在吸附初始的 30 min 时间内,吸附率迅速提高,达到 79.2%,吸附时间达 120 min 时,吸附率达 87.2%,吸附时间达 120 min 以后,吸附趋于平衡。这可能是由于吸附初始阶段所有的吸附位点都是空的,且溶液中的  $\text{Cu}^{2+}$  浓度较高,传质推动力大,所以吸附较快;随着吸附的进行,吸附剂表面未被占据的活性位点、溶液中  $\text{Cu}^{2+}$  逐渐减少, $\text{Cu}^{2+}$  吸附变缓<sup>[21]</sup>。为确保达到吸附平衡,本研究中选择吸附时间为 120 min。

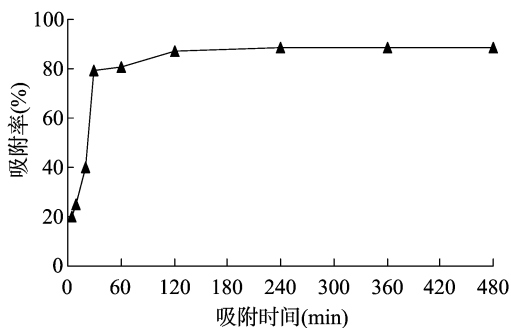


图5 吸附时间对皂化虎杖药渣吸附  $\text{Cu}^{2+}$  的影响

## 2.6 皂化虎杖药渣对 $\text{Cu}^{2+}$ 的吸附动力学特征

为了研究吸附剂的吸附规律、吸附机制和吸附特点,通常用准一级动力学方程、准二级动力学方程对试验数据进行拟合。

准一级动力学方程的线性表达式:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t; \quad (3)$$

准二级动力学方程的线性表达式:

$$t/q_t = 1/(k_2 q_e^2) + t/q_e. \quad (4)$$

式中: $q_t$  为  $t$  时刻的吸附量,mg/g; $q_e$  为吸附平衡时的吸附量,mg/g; $k_1$  为准一级动力学方程速率常数,min; $k_2$  为准二级动力学方程速率常数,g/(mg·min)。依据式(3)、式(4)进行动力学吸附模型拟合。由表 1 可以看出,准二级动力学模型  $R^2$  达到 0.998,并且  $q_e$  的理论值与试验值接近,准二级动力学模型的线性相关系数优于准一级动力学模型。结果表明,皂化虎杖药渣对  $\text{Cu}^{2+}$  的吸附过程遵循准二级反应机制,吸附速率被化学吸附所控制<sup>[22]</sup>。

表 1 吸附动力学参数

$q_e$ 试验值 (mg/g)	准二级动力学模型			准一级动力学模型		
	$k^2$ [g/(mg·min)]	$R^2$	$q_e$ 理论值(mg/g)	$k_1$ (min)	$R^2$	$q_e$ 理论值(mg/g)
7.14	0.093	0.998	7.18	0.015	0.899	6.15

## 2.7 初始 $\text{Cu}^{2+}$ 浓度对吸附性能的影响及等温吸附分析

在吸附剂投加量为 5.0 g/L、溶液 pH 值为 5.5、吸附温度为 30 ℃、吸附时间为 120 min 的条件下,考察初始  $\text{Cu}^{2+}$  浓度对皂化虎杖药渣吸附  $\text{Cu}^{2+}$  的影响。由图 6 可见:吸附量随初始  $\text{Cu}^{2+}$  浓度的增加而增加,初始  $\text{Cu}^{2+}$  浓度由 5 mg/L 增加至 400 mg/L 时,吸附量由 0.95 mg/g 增加至 31.01 mg/g;继续提高初始  $\text{Cu}^{2+}$  浓度至 500 mg/L 时,吸附量无明显增加。可以看出,随着初始  $\text{Cu}^{2+}$  浓度的增大,吸附量逐渐增大并趋于平衡,这主要是因为定量吸附剂的吸附位点是相对稳定的,当溶液中  $\text{Cu}^{2+}$  达到一定浓度时,吸附剂的吸附位点就处于饱和状态,对  $\text{Cu}^{2+}$  无法进一步吸附<sup>[23]</sup>。

Langmuir 和 Freundlich 吸附等温模型用于描述吸附量和平衡浓度的关系。用 Langmuir 和 Freundlich 吸附等温模型对图 6 数据进行拟合。Langmuir 方程如式(5)所示:

$$C_e/q_e = C_e/q_m + 1/(K_L q_m); \quad (5)$$

式中: $C_e$  为平衡浓度,mg/L; $q_e$  为平衡吸附量,mg/g; $q_m$  为吸附剂饱和吸附量,mg/g; $K_L$  为吸附常数; $q_m$ 、 $K_L$  由  $C_e/q_e$  对  $C_e$  作直线方程的斜率  $1/q_m$ 、截距  $1/(K_L q_m)$  求出,如图 7 所示。

Freundlich 方程如式(6)所示:

$$\ln q_e = \ln K_F + (1/n) \ln C_e. \quad (6)$$

式中: $K_F$ 、 $n$  为吸附常数, $n$ 、 $K_F$  分别由  $\ln q_e$  对  $\ln C_e$  作直线方程的斜率  $1/n$ 、截距  $\ln K_F$  求出,如图 8 所示。

用 Langmuir、Freundlich 方程对试验数据进行拟合。由表 2 可知,皂化虎杖药渣对  $\text{Cu}^{2+}$  的吸附更符合 Langmuir 等温方程,Langmuir 等温方程是单分子层吸附模式,显示该吸附剂对  $\text{Cu}^{2+}$  的吸附以化学吸附为主,从吸附状态看属于单层吸附<sup>[24]</sup>。根据 Langmuir 等温方程计算,皂化虎杖药渣吸附  $\text{Cu}^{2+}$  的饱和和吸附量为 34.482 mg/g。用 Freundlich 等温方程亦可较好地拟合两者之间的吸附,特征常数  $1/n$  为 0.510,说明吸附特性良好,吸附过程易于进行。

## 2.8 解吸再生试验

吸附试验后离心收集吸附剂,将已经吸附了  $\text{Cu}^{2+}$  的吸附剂放入 0.1 mol/L HCl 溶液中进行解吸试验,并用回收的吸附剂进行再吸附性能试验。由图 9 可以看出,用再生后的吸附剂进行吸附试验,吸附能力稳定,循环 4 次后  $\text{Cu}^{2+}$  的吸附率仍在 85% 左右,说明吸附剂至少可以循环使用 4 次。

## 3 结论

通过静态吸附试验,考察皂化虎杖药渣吸附剂对  $\text{Cu}^{2+}$  的吸附性能。本研究表明,虎杖药渣经过皂化处理后表面变得

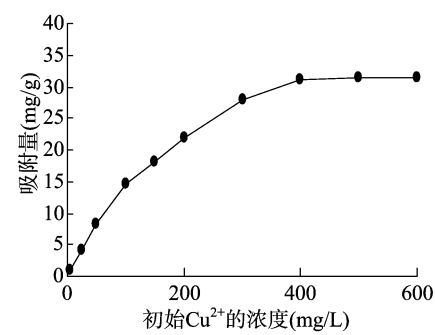


图6 初始 Cu<sup>2+</sup> 的浓度对吸附性能的影响

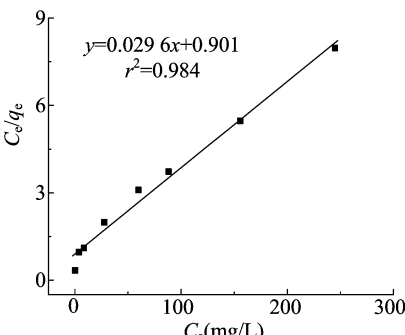


图7 Langmuir 吸附等温模型

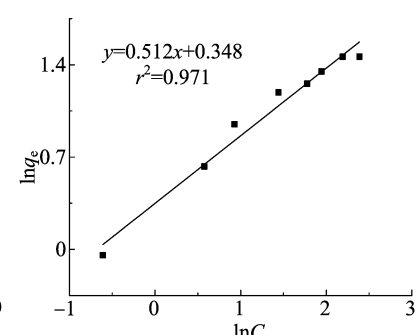


图8 Freundlich 吸附等温模型

表 2 等温方程参数

Langmuir 方程			Freundlich 方程		
$R^2$	$q_m$ (mg/g)	$K_L$	$R^2$	$K_F$	$n$
0.984	34.482	0.032	0.971	2.228	1.960

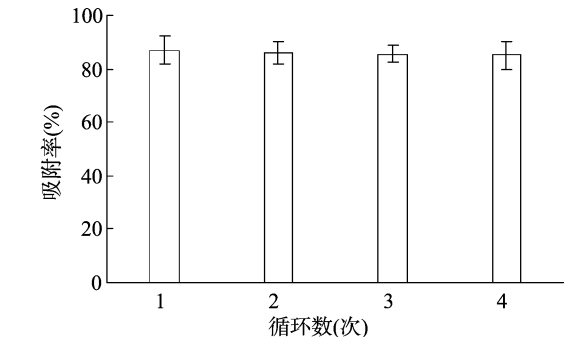


图9 皂化虎杖药渣吸附剂的再生性能试验结果

疏松多孔。皂化虎杖药渣的投加量为 5.0 g/L、吸附 pH 值为 5.5 时,吸附 120 min 就达到吸附平衡,温度对吸附率的影响不大。准二级动力学模型能较好地拟合试验数据,其  $R^2$  达到 0.998。皂化虎杖药渣对  $\text{Cu}^{2+}$  的吸附符合 Langmuir 等温吸附模型,30 ℃ 时饱和吸附量为 34.482 mg/g,该吸附剂通过 HCl 溶液解吸再生,至少可以循环使用 4 次。

参考文献:

[1] Tran V S, Ngo H H, Guo W, et al. Typical low cost biosorbents for adsorptive removal of specific organic pollutants from water [J]. *Bioresource Technology*, 2015, 182: 353 – 363.

[2] 朱灵峰, 王小敏, 郭毅萍, 等. 改性玉米秸秆对含铜废水溶液中  $\text{Cu}^{2+}$  的去除效果[J]. *江苏农业科学*, 2015, 43(3): 311 – 313.

[3] Witek – Krowiak A, Szafran R G, Modelski S. Biosorption of heavy metals from aqueous solutions onto peanut shell as a low – cost biosorbent[J]. *Desalination*, 2011, 265(1/2/3): 126 – 134.

[4] 朱灵峰, 龚诗雯, 郭毅萍, 等. 小麦秸秆对农田土壤中重金属 Cu 吸附的影响[J]. *江苏农业科学*, 2016, 44(1): 326 – 328.

[5] Santos C M, Dweck J, Viotto R S, et al. Application of orange peel waste in the production of solid biofuels and biosorbents [J]. *Bioresource Technology*, 2015, 196: 469 – 479.

[6] 谭显东, 王向东, 黄健盛, 等. 中药渣资源化技术研究进展[J]. *中成药*, 2010, 32(5): 847 – 849.

[7] 代群威, 王 岩, 赵玉连, 等. 柴胡药渣对锌离子的吸附动力学特性[J]. *科技导报*, 2014, 32(21): 21 – 25.

[8] 朱立平, 孙宜坤, 范 玮, 等. 苦豆子药渣生物吸附剂对  $\text{Cu}^{2+}$ 、

$\text{Cd}^{2+}$  的吸附[J]. *宁夏医科大学学报*, 2015, 37(6): 638 – 641.

[9] 白 鹭, 吴春英, 谷 风. 改性板蓝根渣对铅离子吸附性能研究[J]. *湖北农业科学*, 2015, 54(24): 6219 – 6222.

[10] Saiko P, Szakmary A, Jaeger W, et al. Resveratrol and its analogs: defense against cancer, coronary disease and neurodegenerative maladies or just a fad? [J]. *Mutation Research*, 2007, 658(1/2): 68 – 94.

[11] Kumar B, Smita K, Sánchez E, et al. Andean Sacha Inchi (*Plukenetia volubilis* L.) shell biomass as new biosorbents for  $\text{Pb}^{2+}$  and  $\text{Cu}^{2+}$  ions[J]. *Ecological Engineering*, 2016, 93: 152 – 158.

[12] Moubarik A, Grimi N. Valorization of olive stone and sugar cane bagasse by – products as biosorbents for the removal of cadmium from aqueous solution[J]. *Food Research International*, 2015, 73: 169 – 175.

[13] 马沛勤, 陈 莉. 皂化菠萝皮渣对重金属  $\text{Zn}^{2+}$  的吸附[J]. *环境工程学报*, 2015, 9(6): 2835 – 2839.

[14] 郭学益, 公琪琪, 梁 沙, 等. 改性柿子生物吸附剂对铜和铅的吸附性能[J]. *中国有色金属学报*, 2012, 22(2): 599 – 603.

[15] Sulaymon A H, Mohammed A A, Al – Musawi T J. Competitive biosorption of lead, cadmium, copper, and arsenic ions using algae [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2013, 20(5): 3011 – 3023.

[16] 司春英, 高景峰, 张志红. 改性黄豆粕对废水中  $\text{Cu}^{2+}$  的生物吸附特性[J]. *安全与环境学报*, 2013, 13(5): 44 – 51.

[17] Altun T, Pehlivan E. Removal of Cr(VI) from aqueous solutions by modified walnut shells[J]. *Food Chemistry*, 2012, 132(3): 693 – 700.

[18] 陈月芳, 曹丽霞, 林 海, 等. 中药渣和麦麸对模拟矿山酸性废水中  $\text{Cu}^{2+}$  的吸附[J]. *中国有色金属学报*, 2013, 23(6): 1775 – 1782.

[19] Hu X J, Gu H D, Zang T T, et al. Biosorption mechanism of  $\text{Cu}^{2+}$  by innovative immobilized spent substrate of fragrant mushroom biomass [J]. *Ecological Engineering*, 2014, 73: 509 – 513.

[20] 胡晓婧, 藏婷婷, 顾海东, 等. 平菇菌糠对废水中铜离子的生物吸附性能[J]. *环境科学*, 2014, 35(2): 669 – 677.

[21] 李兰松, 杨永珍, 贾虎生, 等. 铜抗性菌株的筛选及其对  $\text{Cu}^{2+}$  的吸附性能[J]. *化工学报*, 2013, 64(9): 3381 – 3389.

[22] Zhong Q Q, Yue Q Y, Li Q, et al. Removal of Cu(II) and Cr(VI) from wastewater by an amphoteric sorbent based on cellulose – rich biomass[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2014, 111(20): 788 – 796.

[23] 林 海, 曹丽霞, 陈月芳, 等. 香菇培养基废料吸附矿山酸性废水中铜离子[J]. *北京科技大学学报*, 2013, 35(9): 1119 – 1125.

[24] Abdolali A, Ngo H H, Guo W S, et al. Development and evaluation of a new multi – metal binding biosorbent [J]. *Bioresource Technology*, 2014, 160(2): 98 – 106.