

朱学亮, 罗文亚, 李 光, 等. γ -聚谷氨酸水凝胶对 Cd^{2+} 、 Pb^{2+} 的吸附性能[J]. 江苏农业科学, 2018, 46(13): 255-259.
doi:10.15889/j.issn.1002-1302.2018.13.059

γ -聚谷氨酸水凝胶对 Cd^{2+} 、 Pb^{2+} 的吸附性能

朱学亮, 罗文亚, 李 光, 陈双喜

(河南大学生命科学学院微生物工程研究所, 河南开封 475004)

摘要:以 γ -聚谷氨酸(γ -PGA)为原料, 乙二醇缩水甘油醚为交联剂, 采用溶液聚合法合成了新型 γ -PGA 水凝胶重金属吸附剂(γ -PGA-GDE), 并研究 γ -聚谷氨酸水凝胶对 Cd^{2+} 、 Pb^{2+} 的吸附特性。采用傅里叶红外光谱及扫描电镜对吸附材料进行表征, 同时研究 pH 值、温度、吸附时间和重金属离子初始浓度对 γ -聚谷氨酸水凝胶吸附特性的影响。结果表明, pH 值为 5 利于 γ -聚谷氨酸水凝胶对重金属离子的吸附, 温度对其吸附重金属离子影响不大。 γ -聚谷氨酸水凝胶对 Cd^{2+} 、 Pb^{2+} 重金属离子的吸附速率非常快, 符合准二级动力学方程。其对重金属的吸附符合 langmuir 等温式, 对 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 饱和吸附量分别为 526.22、255.54 mg/g, 与试验值非常接近。 γ -聚谷氨酸水凝胶经盐酸洗脱可再生, 再生后可循环使用至少 6 次。

关键词: γ -聚谷氨酸; 水凝胶; 电感耦合等离子体发射光谱仪; 重金属; 吸附

中图分类号: X703 **文献标志码:** A **文章编号:** 1002-1302(2018)13-0255-05

随着工业化迅猛发展, 特别是含重金属工业废水的排放, 使得环境中积累了大量的重金属, 由于重金属具有高毒、难降解等特性, 严重危害人类健康和社会可持续发展, 所以, 重金属污染的治理已经成为一个亟需解决的全球性问题^[1-2]。铅

(Pb)和镉(Cd)是2种对人体毒性高且无生理功能的重金属元素^[3], 即使微量也会对成年人和儿童的健康造成极大的损害^[4]。有研究显示, 儿童体内 Pb 含量一旦高出 100 $\mu\text{g/L}$ 时, 会影响儿童脑部发育, 且 Pb 每上升 100 $\mu\text{g/L}$ 时, 儿童的智力会下降 1~3 分^[5]。此外, Cd 会引起肺癌、肺腺癌、前列腺增生病变、骨折、肾功能不全和高血压等诸多疾病^[6]。目前, 重金属污水处理中所使用的物理化学及生物方法包括化学沉淀、离子交换、过滤、反渗透、吸附、膜生物反应器和电化学等。其中吸附法因其成本低、效率高、可选择吸附剂多等诸多优点而被广泛用于重金属污染的处理。而在所有吸附剂中, 生物质吸附剂的开发受到人们的高度重视^[7]。

收稿日期: 2017-09-03

基金项目: 河南省科技发展规划(编号: 152102210049)。

作者简介: 朱学亮(1991—), 男, 河南长葛人, 硕士研究生, 主要研究方向 γ -聚谷氨酸发酵过程的调控及其实际应用。E-mail: 513061038@qq.com。

通信作者: 陈双喜, 博士, 教授, 主要研究方向微生物资源开发与利用。Tel: (0371) 23887799; E-mail: csx1231@126.com。

[J]. 农业工程学报, 2012, 28(8): 230-234.

[8] Chen L H, Cong R G, Shu B R, et al. A sustainable biogas model in China; the case study of Beijing Deqingyuan biogas project [J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2017, 78: 773-779.

[9] 韦佳培, 刘源源. 我国资源性农业废弃物价值的时空分异[J]. 求索, 2014(6): 65-70.

[10] 李国志, 王焯冰. 农户秸秆资源化利用的影响因素分析[J]. 江苏农业科学, 2017, 45(16): 291-294.

[11] 杨 捷, 吕卫光. 上海崇明岛农作物秸秆的利用现状和技术对策研究[J]. 中国农学通报, 2009, 25(3): 271-274.

[12] 郑 军, 史建民. 我国农作物秸秆资源化利用的特征和困境及出路——以山东为例[J]. 农业现代化研究, 2012, 33(3): 354-358.

[13] 王雨辰, 陈 浮, 朱 伟, 等. 江苏省秸秆资源量估算及其区域分布研究[J]. 江苏农业科学, 2013, 41(6): 305-310.

[14] 黄红英, 常志州, 叶小梅, 等. 区域畜禽粪便产生量估算及其农田承载预警分析——以江苏为例[J]. 江苏农业学报, 2013, 29(4): 777-783.

[15] 顾骅珊. 农业废弃物的循环利用模式探讨——以浙江嘉兴为例[J]. 嘉兴学院学报, 2009(1): 47-51.

[16] 吴志坚, 吴志勇, 徐晓云, 等. 畜禽粪便综合养分管理计划在规模猪场的实践探索——以江西绿丰生态农业园有限公司为例

[J]. 江西畜牧兽医杂志, 2015(3): 1-6.

[17] 王晓玉. 以华东、中南、西南地区为重点的大田作物秸秆资源量及时空分布的研究[D]. 北京: 中国农业大学, 2014: 32-40.

[18] 田宜水, 赵立欣, 孙丽英, 等. 农业生物质能资源分析与评价[J]. 中国工程科学, 2011, 13(2): 24-28.

[19] 龚海涛, 张晟义. 新疆能源生物质资源的估算及分布特点[J]. 新疆财经, 2011(2): 50-54.

[20] 中国农业科学院农业环境与可持续发展研究所, 环境保护部南京环境科学研究所. 畜禽养殖业产污系数与排污系数手册[Z/OL]. [2017-12-14]. <https://wenku.baidu.com/view/c1ee9509581b6bd97f19ea00.html>.

[21] 石立春. 决胜生物质[M]. 北京: 中国农业大学出版社, 2011: 298-299.

[22] 张 田, 卜美东, 耿 维. 中国畜禽粪便污染现状及产沼气潜力[J]. 生态学杂志, 2012, 31(5): 1241-1249.

[23] 宋 立, 邓良伟, 尹 勇, 等. 羊、鸭、兔粪厌氧消化产沼气潜力与特性[J]. 农业工程学报, 2010, 26(10): 277-282.

[24] 汤云川, 张卫峰, 马 林, 等. 户用沼气产气量估算及能源经济效益[J]. 农业工程学报, 2010, 26(3): 281-288.

[25] 中华人民共和国农业部. 2015 中国农业统计资料[M]. 北京: 中国农业出版社, 2016: 180-183.

γ -聚谷氨酸(γ -PGA)是一种由微生物合成的氨基酸聚合物,由 D 型和 L 型谷氨酸通过 α -NH 和 γ -COOH 之间形成的酰胺键连接而成,分子链上具有大量活性较高的游离侧链—COOH^[8],对污染物具有很高的亲和力,有利于其与重金属结合。 γ -PGA 具有水溶性、无毒性、可生物降解和可食用等特性,因此被广泛用于制药,食品加工,化妆品生产和水处理等领域^[9]。国内外许多学者已经研究了将 γ -PGA 用于重金属的去除^[10-11]。但是,由于 γ -PGA 具有很强的水溶性,吸附重金属后,如果不能找到合适的载体,吸附剂就难以回收再利用,从而造成资源的极大浪费。为了降低经济成本,实现吸附剂的重复利用,本研究以 γ -PGA 为原料,乙二醇缩水甘油醚为交联剂,采用溶液聚合合法合成了新型 γ -PGA 水凝胶重金属吸附剂,合成后的吸附剂既保留了其吸附特性,又可以回收再使用,而且对 Pb^{2+} 和 Cd^{2+} 表现出极高的吸附能力,可以作为良好的生物质重金属吸附材料。

1 材料与方法

1.1 仪器与试剂

仪器:FD-1E-E80 超低温真空冷冻干燥机(上海比朗仪器制造有限公司),TS-2102 恒温摇床(上海智城分析仪器有限公司),ZWY-110X30 往复恒温水浴摇床,Optima-8000 电感耦合等离子体发射光谱仪(铂金埃尔默仪器有限公司),AL-104 分析天平(梅特勒-托利多仪器有限公司),Spectrum Two 傅里叶变换红外光谱仪(铂金埃尔默仪器有限公司)。

试剂: $Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ 、 $Pb(NO_3)_2$ 、 HNO_3 、 $NaOH$ 、 HCl 、乙二醇缩水甘油醚均为分析纯,聚谷氨酸(实验室自制,分子量为 600 ku)。

1.2 γ -PGA 水凝胶的制备

精确称取 1.6 g γ -PGA 放入 50 mL 的三角瓶中,再将 10 mL pH 值为 5 的蒸馏水加入三角瓶中,使用磁力搅拌器搅拌,使 γ -PGA 充分溶解,而后加入交联剂聚乙二醇缩水甘油醚 0.32 g,振荡混匀后置于 40 °C 的恒温水浴摇床中,振荡反应 48 h 后,取出胶体,放入 2 000 mL 量杯中,加入过量的蒸馏水。每隔 24 h,将量杯中的蒸馏水换 1 次。待胶体充分吸水后,将胶体取出,放入超低温真空冷冻干燥机冻干,制得 γ -PGA-GDE 吸附剂。

1.3 红外光谱

将吸附重金属后的 γ -PGA-GDE 和未吸附重金属的 γ -PGA-GDE 经超低温真空冷冻干燥机冻干后,溴化钾压片,使用 Spectrum Two 型傅里叶变换红外光谱仪进行扫描分析。

1.4 扫描电镜

将冷冻干燥过的 γ -PGA-GDE 样品固定到导电胶布上,竖直放置到离子溅射仪的样品台上,抽真空 1 min,离子溅射 30 s 对样品进行离子溅射镀膜。然后将样品放入 SEC 扫描电镜中,高真空模式观察其组织形态。

1.5 吸附试验

取 250 mL 锥形瓶,分别加入 20 mg γ -PGA-GDE 和 50 mL 含不同浓度的重金属离子溶液(Cd^{2+} 、 Pb^{2+})。将三角瓶放入恒温摇床中,25 °C 振荡反应 3 h 后,取出三角瓶,将吸

附剂过滤后,使用 ICP(电感耦合等离子体发射光谱仪)测溶液中残留重金属浓度。

1.6 脱附和再生

吸附过后,将吸附剂分离,使用 20 mL 0.05 mol/L 盐酸溶液洗脱 1 h,超纯水洗脱数次后用于再一次的吸附,测量吸附-脱附的溶液金属浓度变化。计算每次脱附后再吸附时吸附剂的吸附容量。

1.7 数据处理

γ -PGA 水凝胶对重金属吸附效果可以用吸附容量来表示。其计算公式为

$$Q_e = \frac{C_0 V_0 - C_e V_e}{m} \quad (1)$$

式中: Q_e 为吸附达到平衡时 γ -PGA-GDE 吸附重金属离子量,mg/g; C_0 为吸附前水溶液中金属离子的浓度,mg/L; V_0 为吸附前溶液体积,mL; C_e 为吸附平衡时溶液中金属离子的浓度,mg/L; V_e 为吸附平衡时溶液的体积,mL; m 为吸附剂的干质量,g。

2 结果与分析

2.1 材料表征

2.1.1 红外光谱分析 对 γ -PGA、 γ -PGA-GDE、吸附金属后的 γ -PGA-GDE 的傅里叶红外光谱结果进行分析,结果如图 1 所示,3 386.64 cm 处的吸收峰为 N—H 对称伸缩振动带,在 2 932.30 cm 处为饱和 C—H 键伸缩振动带,1 597.98 cm 处为酰胺基中 C=O 的伸缩振动带(酰胺吸收带 I),1 448.92 cm 处吸收带是 N—H 弯曲振动和 C—N 伸缩振动的缔合(酰胺吸收带 II),两者结合说明了酰胺键的存在。1 125.70 cm 是 γ -PGA-GDE 分子侧链脂肪醚 C—O—C 的非对称伸缩振动,也是 γ -PGA-GDE 和 γ -PGA 红外光谱图的主要差别所在。 γ -PGA-GDE 在 1 596.5 cm 为羧酸上 C=O 的伸缩振动,结构中的大 π 键的共轭效应使其吸收峰向低波数处移动^[12],此峰在吸附重金属 Cd^{2+} 后强度降低。由此推测可能是羧基中的碳氧键与金属 Cd 发生配位。而 γ -PGA-GDE 吸附 Pb^{2+} 后,其在 1 596.5 cm 处的吸收峰消失,说明羧基参与了 Pb^{2+} 的吸附。

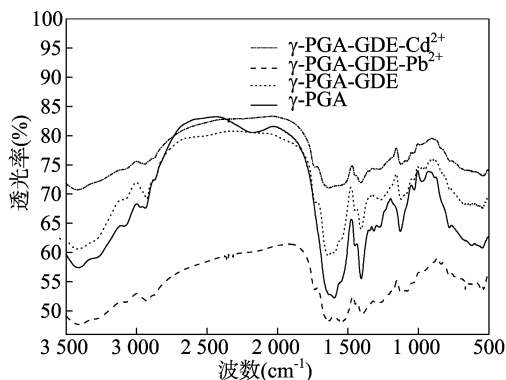


图1 γ -PGA、 γ -PGA-GDE、 γ -PGA-GDE- Cd^{2+} 、 γ -PGA-GDE- Pb^{2+} 的红外光谱

2.1.2 扫描电镜分析 γ -PGA-GDE 扫描电镜如图 2 所示, γ -PGA-GDE 中含有极性基团并且有一定交联度。在 γ -PGA 和乙二醇缩水甘油醚以及其聚合物反应后,高分

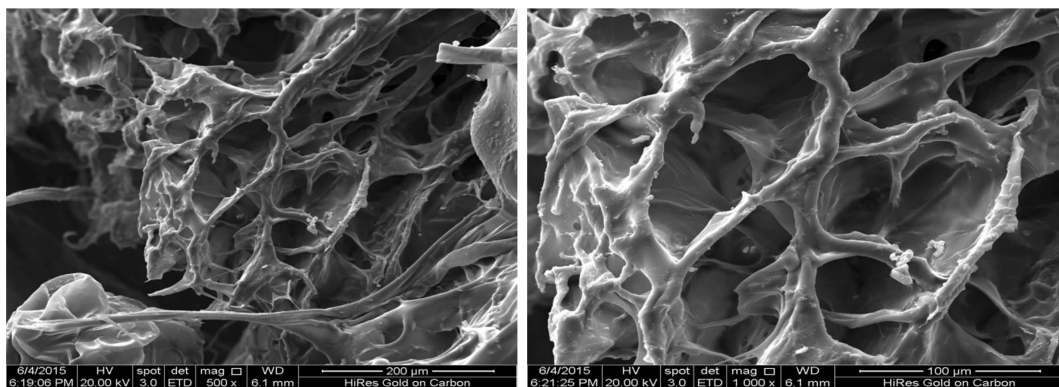


图2 γ -PGA-GDE 的 SEC 扫描电镜形态观察[500 倍(左) 1 000 倍(右)]

子链相互缠绕在一起,彼此交联成网状结构。这极大地增加了 γ -PGA-GDE 的比表面积,即增大了吸附剂与重金属的接触面积,有利于对重金属的吸附。

2.2 pH 值对吸附的影响

pH 值是影响吸附剂吸附性能的重要因素,因为它不仅影响吸附剂表面的电荷,而且还影响被吸附物的电离程度和形态。不同金属离子在不同的 pH 值下会以不同的形式存在于溶液中,为了防止金属离子形成沉淀^[13],影响吸附效果,对不同的金属选择不同的试验范围(Cd^{2+} :2~7, Pb^{2+} :2~6)进行研究。水凝胶对不同 pH 值的 Cd^{2+} 和 Pb^{2+} 的吸附结果如图 3 所示, Cd^{2+} 和 Pb^{2+} 在 pH 值为 5 时有最大吸附容量,分别是 255.3、525.1 mg/g; 当 pH 值 < 5 时,随着 pH 值的升高, γ -PGA-GDE 对重金属的吸附容量逐渐增加;在 pH 值 > 5 时, γ -PGA-GDE 对金属离子的吸附容量开始减小。

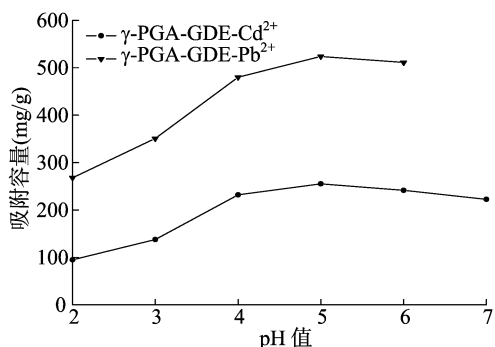


图3 溶液 pH 值对 γ -PGA-GDE 吸附 Cd^{2+} 、 Pb^{2+} 的影响

在溶液 pH 值较低时, γ -PGA-GDE 对重金属的吸附容量较低,这是因为在低 pH 值情况下,溶液中存在大量的 H^+ , γ -PGA-GDE 吸附剂的表面活性位点被质子化^[14], H^+ 与金属离子竞争吸附位点。因此,金属离子难以被吸附,而在偏中性或者中性条件下,会有更多带有负电荷的吸附位点出现,带有正电荷的金属离子可以被充分吸附。而在高 pH 值的条件下,金属离子将形成氢氧化物沉淀,同时金属离子将处于 OH^- 包围中,不利于和吸附剂反应,影响吸附效果。

2.3 温度对吸附的影响

温度也是影响吸附过程的一个重要因素,研究温度对 γ -PGA-GDE 吸附效果的影响,确定 γ -PGA-GDE 对重金属离子的吸附是放热还是吸热反应,对 γ -PGA-GDE 的实际应用有着重要意义。

从图 4 可以看出,对于 Cd^{2+} 和 Pb^{2+} 来说,在 15 ~ 45 $^{\circ}\text{C}$

的范围内,随着温度的升高, γ -PGA-GDE 对其吸附量基本不变,分别稳定在 255 mg/g、525 mg/g 左右。

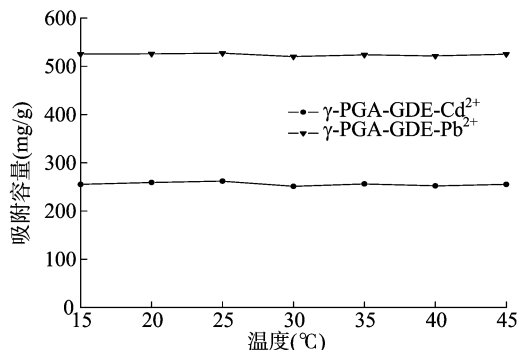


图4 温度对 γ -PGA-GDE 吸附 Cd^{2+} 、 Pb^{2+} 的影响

总体来说,温度对 γ -PGA-GDE 吸附重金属离子的能力影响不大,因此对其吸附行为的探索可以在常温下进行。

2.4 吸附动力学

在 25 $^{\circ}\text{C}$ 条件下,吸附容量随吸附时间的变化如图 5 所示,从图中可以看出, γ -PGA-GDE 对重金属的吸附速率非常快,能很快达到吸附平衡。 γ -PGA-GDE 对 Cd^{2+} 和 Pb^{2+} 的吸附在 25 min 能达到吸附平衡,分别稳定在 255、525 mg/g 左右。

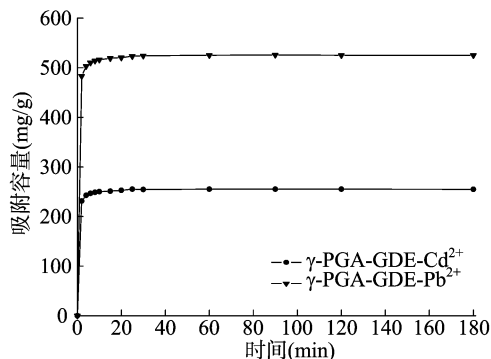


图5 γ -PGA-GDE 吸附 Cd^{2+} 、 Pb^{2+} 的吸附动力学

吸附动力学模型不仅可以估计吸附效率,还可以从动力学的深层次来表达反应进行的可能原理。对 Cd^{2+} 和 Pb^{2+} 的吸附动力学结果进行准一级动力学和准二级动力学方程拟合。准一级动力学、准二级动力学方程表达式分别为

$$\lg(Q_e - Q_t) = \lg Q_e - \frac{K_1}{2.303} t; \quad (2)$$

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{K_2 Q_e^2} + \frac{1}{Q_e} t。$$
 (3)

式中: Q_e 、 Q_t 分别为吸附平衡时和 t 时的吸附量, mg/g; K_1 为准一级吸附速率常数, min; K_2 为准二级吸附速率常数, g/(mg · min); t 为吸附时间, min。

表 1 γ -PGA-GDE 吸附 Cd^{2+} 、 Pb^{2+} 的动力学参数拟合

金属离子	$Q_{e,exp}$ (mg/g)	准一级动力学方程		R^2	准二级动力学方程		
		$Q_{e,cal}$ (mg/g)	K_1 (min)		$Q_{e,cal}$ (mg/g)	K_2 [g/(mg · min)]	R^2
Cd^{2+}	255.3	243.335	1.220 4	0.913	255.548 9	0.018 6	0.999
Pb^{2+}	525.1	352.234	0.098	0.865	526.223 7	0.010 5	0.999

注: exp 表示试验值, cal 表示计算值。

2.5 等温吸附

图 6 是 25 ℃ 条件下 γ -PGA-GDE 对 Cd^{2+} 、 Pb^{2+} 的等温吸附线。它表示在一定的温度下, 当达到吸附平衡时, 溶液中重金属残留浓度与平衡吸附量之间的关系。从图 6 可以看出, 在低初始浓度范围内, 水凝胶对 2 种重金属离子的吸附量随着初始浓度的增加而迅速增大; 当初始浓度逐渐增大到较高值时, 吸附量的变化趋于平缓, 分别稳定在 255、525 mg/g 左右。

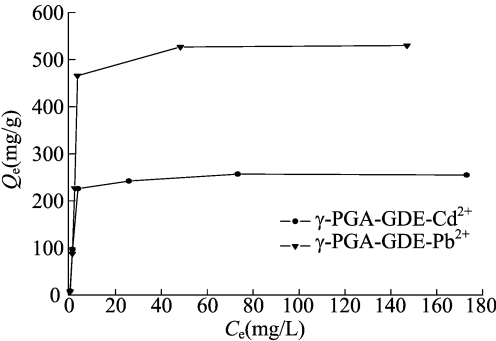


图 6 γ -PGA-GDE 对 Cd^{2+} 、 Pb^{2+} 的吸附等温线

利用 Langmuir 模型、Freundlich 模型对上述试验数据进行处理。

Langmuir 模型线性简化式为

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{C_e}{Q_m} + \frac{1}{Q_m K_L}。$$
 (4)

Freundlich 模型线性简化式为

$$\ln Q_e = \frac{1}{n} \ln C_e + \ln K_f。$$
 (5)

式中: C_e 是金属溶液平衡时残留浓度, mg/L; Q_m 是吸附剂理论最大吸附量, mg/g; K_L 是 Langmuir 吸附平衡常数, L/mg; n 为水凝胶与重金属亲和力, K_f 为吸附剂的吸附能力, mg/g。

从表 2 比较 Langmuir 模型、Freundlich 模型的参数可以发现, Langmuir 模型的拟合度更好, 更能描述 γ -PGA-GDE 对重金属的吸附过程。说明 γ -PGA-GDE 的吸附过程属于单分子层吸附, 这可能是水凝胶中—COO—基团与二价金属离子发生配位反应所致。这种点对点的结合更符合 Langmuir 等温吸附理论的假设, 即吸附剂表面的吸附位点均匀分布且具有相同的亲和力, 吸附剂与吸附质间形成单分子层吸附。而 Freundlich 方程仅是一个经验方程, 其本身并没有实际的物理意义。

2.6 再生试验

试验研究了已经吸附重金属的 γ -PGA-GDE 的再生方

从表 1 可以看出, γ -PGA-GDE 吸附重金属离子的准二级动力学的相关系数为 Cd^{2+} (0.999)、 Pb^{2+} (0.999), 均大于准一级动力学的相关系数, 而且计算值均与试验值更接近。因此, 可推测水凝胶对这 2 种金属的吸附动力学过程均为准二级动力学吸附, 吸附速率被化学吸附所控制。

表 2 γ -PGA-GDE 吸附 Cd^{2+} 、 Pb^{2+} 的等温方程拟合参数

金属离子	Langmuir 模型			Freundlich 模型		
	Q_m (mg/g)	K_L (L/mg)	R^2	K_f (mg/g)	n	R^2
Cd^{2+}	254.68	0.211	0.994	113.3	2.12	0.77
Pb^{2+}	525.76	0.043	0.994	145.3	2.56	0.61

法, 将已吸附 Cd^{2+} 、 Pb^{2+} 的 γ -PGA-GDE 用 0.05 mol/L HCl 解吸 1 h, 并用得到的样品进行再吸附试验, 结果如图 7 所示。从图 7 可以看出, 再生后的 γ -PGA-GDE 进行吸附试验, 吸附能力降低很少, 6 个循环之后, 对 Cd^{2+} 、 Pb^{2+} 的吸附容量仍能达到 245.6、511.3 mg/g。 γ -PGA-GDE 吸附剂的吸附性能仍能保持 90% 以上, 即 γ -PGA-GDE 吸附剂至少可以循环使用 6 次。

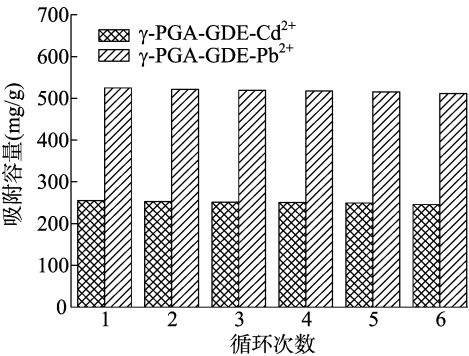


图 7 γ -PGA-GDE 的重复使用性能

3 结论和讨论

γ -PGA-GDE 对重金属有较高的吸附容量。试验证明, 溶液 pH 值对吸附效果影响明显, 在实际应用过程中, 可以控制溶液 pH 值以提高吸附容量; 温度对吸附效果影响不大, 其吸附可以在常温下进行。红外光谱分析发现其吸附机理可能是羧基和金属离子形成配位化合物。 γ -PGA-GDE 对 Cd^{2+} 、 Pb^{2+} 的吸附能在 25 min 内达到吸附平衡, 吸附动力学可以用准二级动力学方程很好地描述, Langmuir 方程拟合效果优于 Freundlich 方程。 γ -PGA-GDE 对 Cd^{2+} 、 Pb^{2+} 的饱和吸附量分别为 255.3、525.1 mg/g。与其他吸附剂相比, 本研究制得的吸附剂对 Cd^{2+} 、 Pb^{2+} 具有较好的吸附性能和较高的吸附容量(表 3); 再生能力强, 经 6 次循环后, 吸附性能降低很少; 可以作为一种理想的重金属废水处理和回收材料。

表 3 不同吸附剂吸附容量对比

吸附剂	最大吸附量 (mg/g)	
	Pb ²⁺	Cd ²⁺
甘草渣制备活性炭 ^[15]	449.19	294.17
羟基磷灰石纳米粒子 ^[16]	303.00	250.00
天然 Ca-膨润土 ^[17]	85.47	31.25
原位氧化的 Fe ₃ O ₄ 膜 ^[18]	2.25	0.80
旱柳 (<i>Salix matsudana</i>) 活性炭 ^[19]	59.01	58.48
聚天冬氨酸-蒙脱土复合材料 ^[20]	92.59	67.57
玉米秸秆生物炭 ^[21]	28.99	38.91
壳聚糖纳米纤维 ^[22]	118.00	60.85
矿物吸附剂 ^[23]	143.30	47.00
γ -PGA-GDE (本试验)	526.22	255.54

参考文献:

- [1] Bian Z, Miao X, Lei S, et al. The challenges of reusing mining and mineral-processing wastes [J]. Science, 2012, 337 (6095): 702-705.
- [2] Jin L, Zhang G, Tian H. Current state of sewage treatment in China [J]. Water Research, 2014, 66: 85-98.
- [3] Hu S, Su Z, Jiang J, et al. Lead, cadmium pollution of seafood and human health risk assessment in the coastline of the southern China [J]. Stochastic Environmental Research & Risk Assessment, 2016, 30(5): 1379-1386.
- [4] Arshadi M, Abdolmaleki M K, Mousavinia F, et al. Nano modification of NZVI with an aquatic plant azolla filiculoides to remove Pb(II) and Hg(II) from water; aging time and mechanism study [J]. Journal of Colloid & Interface Science, 2017, 486: 296-308.
- [5] 顾济沧, 赵娟. 云南省土壤重金属污染现状及治理技术研究 [J]. 环境科学导刊, 2010, 29(5): 68-71.
- [6] Li Z, Ma Z, Yuan Z, et al. A review of soil heavy metal pollution from mines in China: pollution and health risk assessment [J]. Science of the Total Environment, 2014, 468-469: 843-853.
- [7] Abdolali A, Ngo H H, Guo W, et al. Application of a breakthrough biosorbent for removing heavy metals from synthetic and real wastewaters in a lab-scale continuous fixed-bed column [J]. Bioresource Technology, 2017, 229: 78-87.
- [8] Fan Z, Jin C, Xiang W, et al. The main byproducts and metabolic flux profiling of γ -PGA-producing strain *B. subtilis* ZJU-7 under different pH values [J]. Journal of Biotechnology, 2013, 164(7): 67-74.
- [9] Bajaj I, Singhal R. Poly (glutamic acid)—An emerging biopolymer of commercial interest [J]. Bioresource Technology, 2011, 102(10): 5551-5559.
- [10] Rajan Y C, Inbaraj B S, Chen B H. *In vitro* adsorption of aluminum by an edible biopolymer poly (γ -glutamic acid) [J]. Journal of Agricultural & Food Chemistry, 2014, 62(20): 4803-4811.
- [11] Inbaraj B S, Chen B H. *In vitro* removal of toxic heavy metals by poly (γ -glutamic acid)-coated superparamagnetic nanoparticles [J]. International Journal of Nanomedicine, 2012, 7: 4419-4432.
- [12] 疏秀林, 施庆珊, 林小平, 等. γ -聚谷氨酸/壳聚糖多孔复合支架材料的制备、表征及性能的研究 [J]. 天然产物研究与开发, 2013, 25(4): 514-518.
- [13] Zhou G, Liu C, Chu L, et al. Rapid and efficient treatment of wastewater with high-concentration heavy metals using a new type of hydrogel-based adsorption process [J]. Bioresource Technology, 2016, 219: 451-457.
- [14] Sakamoto S, Kawase Y. Adsorption capacities of poly- γ -glutamic acid and its sodium salt for cesium removal from radioactive wastewaters [J]. Journal of Environmental Radioactivity, 2016, 165: 151-158.
- [15] Ma C, Fan W, Zhang J, et al. Study of Pb²⁺, Cd²⁺ and Ni²⁺ adsorption onto activated carbons prepared from glycyrrhiza residue by KOH or H₃PO₄ activation [J]. Water Science & Technology, 2015, 72(3): 451-462.
- [16] Chand P, Pakade Y B. Synthesis and characterization of hydroxyapatite nanoparticles impregnated on apple pomace to enhanced adsorption of Pb(II), Cd(II), and Ni(II) ions from aqueous solution [J]. Environmental Science & Pollution Research International, 2015, 22(14): 10919-10929.
- [17] Anna B, Kleopas M, Constantine S, et al. Adsorption of Cd(II), Cu(II), Ni(II) and Pb(II) onto natural bentonite: study in mono- and multi-metal systems [J]. Environmental Earth Sciences, 2014, 73(9): 1-10.
- [18] Zhu M, Zhu L, Wang J, et al. Adsorption of Cd(II) and Pb(II) by in situ oxidized Fe₃O₄ membrane grafted on 316L porous stainless steel filter tube and its potential application for drinking water treatment [J]. Journal of Environmental Management, 2017, 196: 127-136.
- [19] Shu Y, Li K, Song J, et al. Single and competitive adsorption of Cd(II) and Pb(II) from aqueous solution by activated carbon prepared with *Salix matsudana* Kiodz [J]. Water Science & Technology, 2016, 74: 2751-2761.
- [20] Elsherbiny A S, El-Hefnawy M E, Gemeay A H. Adsorption efficiency of polyaspartate-montmorillonite composite towards the removal of Pb(II) and Cd(II) from aqueous solution [J]. Journal of Polymers & the Environment, 2018, 26(2): 411-422.
- [21] Chi T, Zuo J, Liu F. Performance and mechanism for cadmium and lead adsorption from water and soil by corn straw biochar [J]. Frontiers of Environmental Science & Engineering, 2017, 11(2): 157-164.
- [22] Liu D, Li Z, Zhu Y, et al. Recycled chitosan nanofibril as an effective Cu(II), Pb(II) and Cd(II) ionic chelating agent: adsorption and desorption performance [J]. Carbohydrate Polymers, 2014, 111(1): 469-476.
- [23] Chen G, Shah K J, Shi L, et al. Removal of Cd(II) and Pb(II) ions from aqueous solutions by synthetic mineral adsorbent: performance and mechanisms [J]. Applied Surface Science, 2017, 409: 296-305.