

辣木籽对 Cu(II) 的吸附性能研究

伍斌, 郑毅, 汪丽梅 (攀枝花学院生物与化学工程学院, 四川攀枝花 617000)

摘要 [目的]研究辣木粉对 Cu(II) 的吸附性能。[方法]采用回归正交试验探讨了辣木籽生物吸附 Cu(II) 的特性,并用 X 射线衍射和傅里叶变换红外光谱对辣木籽进行表征。[结果]辣木籽对 Cu(II) 的吸附主要发生在 $2\,928$ 、 $1\,615\text{ cm}^{-1}$ 的羰基功能团以及 $1\,354\text{ cm}^{-1}$ 的羧基功能团上。影响辣木籽吸附 Cu(II) 各因素的主次顺序依次为:反应 pH、反应温度、初始 Cu(II) 浓度,且反应 pH 和反应温度对辣木籽吸附 Cu(II) 有显著影响。在考察条件范围内,辣木籽吸附 Cu(II) 的效率随着 pH 的增加、反应温度的升高和 Cu(II) 初始浓度的增加而增大。[结论]在 pH 7、反应温度 $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、初始 Cu(II) 浓度 40 mg/L 条件下辣木籽吸附 Cu(II) 的效率最高可达 90%。

关键词 生物吸附剂;辣木籽;回归正交试验;Cu(II)

中图分类号 S181 文献标识码 A

文章编号 0517-6611(2019)05-0074-03

doi:10.3969/j.issn.0517-6611.2019.05.020



开放科学(资源服务)标识码(OSID):

Research on the Adsorption Properties of *Moringa oleifera* Seed to Cu(II)

WU Bin, ZHENG Yi, WANG Li-mei (School of Biological and Chemical Engineering, Panzhihua University, Panzhihua, Sichuan 617000)

Abstract [Objective] To study the adsorption properties of *Moringa oleifera* seed to Cu(II). [Method] The adsorption properties of *M. oleifera* seed to Cu(II) were discussed by regression orthogonal experiment, and *M. oleifera* seeds were characterized by X-ray diffraction (XRD) and Fourier transform infrared spectrum (FTIR). [Result] The adsorption of *M. oleifera* seed to Cu(II) mainly occurred in the carbonyl functional groups ($1\,615$, $2\,928\text{ cm}^{-1}$) and carboxyl functional groups ($1\,354\text{ cm}^{-1}$). The order of factors influencing the adsorption of *M. oleifera* seed to Cu(II) was pH > reaction temperature > the initial Cu(II) concentration, and the effects of pH and reaction temperature were remarkable. Within the scope of the inspection conditions, the adsorption efficiency of *M. oleifera* seeds to Cu(II) increased with the increase of pH value, reaction temperature and Cu(II) initial concentration. [Conclusion] Under the conditions of pH 7, reaction temperature $60\text{ }^{\circ}\text{C}$, the initial Cu(II) concentration of 40 mg/L , the adsorption efficiency of *M. oleifera* seeds to Cu(II) was the highest, reaching 90%.

Key words Biological adsorbent; *Moringa oleifera* seed; Regression orthogonal experiment; Cu(II)

含铜废水主要来自冶金工业和电子工业产生大量铜粉洗涤废水、电镀废水和印刷电路板生产过程的碱氨蚀刻废液^[1]。含铜废水经济价值较高,但对人体和环境都有危害。铜作为生命必需的有益元素,其本身毒性较小,但人体吸入过量的铜后会刺激消化系统引起腹痛呕吐,长期过量吸入可造成肝硬化。铜对低等生物和农作物毒性也较大,水体中铜含量达 $0.1\sim 0.2\text{ mg/L}$ 即可使鱼类致死;对于农作物,铜是重金属中毒性最高的,它以离子的形态固定于根部,影响养分吸收,使农作物发生病害^[2-3]。生物吸附技术是近年发展起来的一种有效处理低浓度重金属离子废水的生物处理技术,具有吸附容量大、选择性强、效率高、消耗少、费用低等优点,该技术在含铜废水的处理中也有广泛报道。董新姣^[4]以从电镀厂废水淤泥中分离到的抗铜细菌为铜绿假单胞菌,研究发现其对 $10\sim 80\text{ mg/L}$ 的含铜废水处理效果较好;胡志锋^[5]研发的高效微生物菌剂治理电镀废水最高效率达到 95%。由于死的生物比活的微生物更易保存,铜离子生物吸附剂的发展逐渐会从活的微生物向死亡的微生物或生物发展。辣木属于辣木属,原产自印度喜马拉雅大部区域,目前在我国西南地区已有广泛引种。该树种因生物量丰富、生长周期快和其种子具有天然絮凝净水功能而著称,非常适合作为生物吸附剂。国外对辣木生物吸附剂吸附去除重金属废水已有许多研究^[6-10],但国内仅有少量文献报道^[11-12]。笔者

在前期单因素试验和正交试验的基础上,利用一次回归正交试验探讨了辣木籽吸附 Cu(II) 的特性。

1 材料与方法

1.1 生物吸附剂的制备 试验用辣木籽采摘自干热河谷特色生物资源种植基地,自然晾干后研磨成细粒,过 40 目筛,然后在 $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下干燥 24 h,装入密封袋备用。经处理后辣木籽呈乳白色,有清新油香。

1.2 药品与仪器

1.2.1 药品。试验中使用的所有试剂(除原子吸收测试用标样外)均为分析纯。整个试验使用的水均为经过 2 次蒸馏得到的去离子水。贮备液($1\,000\text{ mg/L}$)是将 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 溶于水而配制成的,将贮备液进一步稀释,得到试验所需的 Cu(II) 浓度。用盐酸、氢氧化钠和缓冲溶液来调节溶液的 pH。

1.2.2 仪器。用傅里叶变换红外分光光度计(Spectrum II, PerkinElmer)分析生物吸附剂的有机官能团;用原子吸收分光光度计(WFX-810,北京瑞利)测定试验中 Cu(II) 的浓度;使用 X 射线衍射仪(XRD-6000,日本岛津公司)扫描辣木籽分子结构。

1.3 吸附试验 将一定浓度和 pH 的 50 mL Cu(II) 溶液移入 250 mL 锥形瓶中,加入 1.5 g 辣木籽。将锥形瓶密封后放入恒温振荡箱中,将振荡速率调至 300 r/min ,温度调至试验所需温度。静态反应 60 min 后,用高速离心机过滤滤液,将辣木籽分离出来,采用原子吸收法(AAS)分析滤液中 Cu(II) 的浓度。

辣木籽吸附 Cu(II) 的吸附效果用反应前后溶液中 Cu(II) 的浓度变化表示,计算公式如下:

基金项目 攀西特色资源大学生创新实验室(苗子工程)项目(2015RZ0029);四川省教育厅项目(15ZB0416)。

作者简介 伍斌(1981—),女,湖南衡阳人,副教授,硕士,从事环境工程材料和环境污染治理新技术研究。

收稿日期 2018-09-09

$$\eta = \frac{C_0 - C_i}{C_0} \times 100\% \quad (1)$$

式中, C_0 和 C_i 分别表示反应前和反应后溶液中 Cu(II) 的浓度。

2 结果与分析

2.1 辣木籽的表征

2.1.1 X 射线衍射. 辣木籽的 X 射线衍射图谱如图 1 所示, 图 1 显示辣木籽中存在大量非晶体结构的木质素和单宁酸。

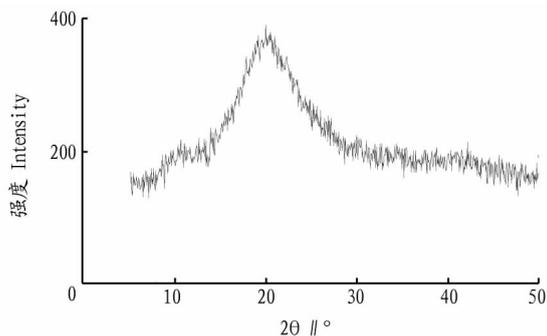
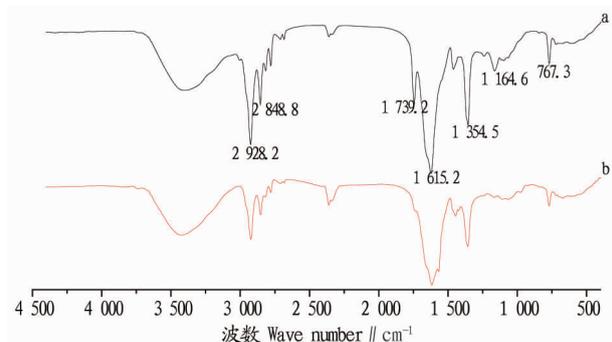


图 1 辣木籽的 X 射线衍射图谱

Fig. 1 X-ray diffraction chart of *M. oleifera* seeds

2.1.2 傅里叶变换红外光谱 (FTIR). 辣木籽的傅里叶变换红外光谱见图 2。图 2 显示辣木籽中存在很多官能团, 这些官能团表明辣木籽生物吸附剂具有复杂的性质。在 3420 cm^{-1} 处有一个很大的波峰, 表示存在羟基; 在 2928 和 1615 cm^{-1} 处各有一个波峰, 分别是由于 NH_2CO -基团中 C-H 和 C=O 的伸缩振动而引起的; 1354 cm^{-1} 的波段指示存在羧酸类物质。辣木籽吸附 Cu(II) 后 (图 2a), 2928 、 1615 和 1354 cm^{-1} 的频谱震动明显加强, 表明 Cu(II) 的吸附主要发生在辣木籽的羧基和羰基功能团上。



注: a. 吸附 Cu(II) 后; b. 吸附 Cu(II) 前

Note: a. After adsorbing Cu(II); b. Before adsorbing Cu(II)

图 2 吸附 Cu(II) 前后辣木籽的 FTIR 图谱

Fig. 2 FTIR spectra of *M. oleifera* seeds before and after adsorbing Cu(II)

2.2 单因素试验

2.2.1 投加量对辣木籽 Cu(II) 吸附效率的影响. 室温 ($25\text{ }^\circ\text{C}$) 下反应 60 min , 不同辣木籽用量下 $50\text{ mL } 40\text{ mg/L } \text{Cu}^{2+}$ 的去除效果如图 3 所示。从图 3 可以看出, 随着辣木籽投加量的增加, 吸附效率有所增加, 但投加量大于 1.0 g 后 Cu^{2+} 的去除效率上升趋势。虽然此时吸附效率仍在增长, 但

单位质量吸附剂的吸附量已明显下降, 辣木籽没有被完全吸附, 所以最佳的辣木籽投加量应为 $0.5\text{ g 辣木籽/mg } \text{Cu}^{2+}$ 。后续试验均按此量投加辣木籽。

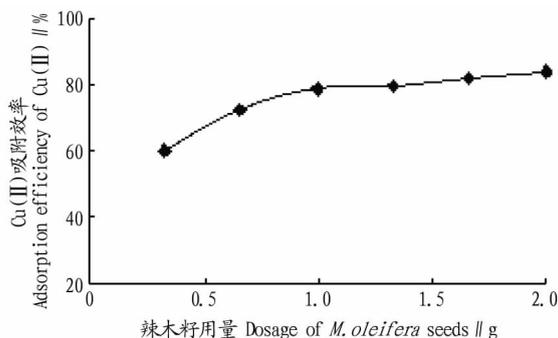


图 3 辣木籽用量对辣木籽 Cu(II) 吸附效率的影响

Fig. 3 The effects of dosage of *M. oleifera* seeds on the adsorption efficiency of Cu(II)

2.2.2 pH 对辣木籽 Cu(II) 吸附效率的影响. 室温下, 当初始 Cu(II) 浓度为 40 mg/L 时, pH 对辣木籽吸附 Cu(II) 效率的影响见图 4。由图 4 可知, 在低 pH $1\sim 3$ 条件下辣木籽对 Cu(II) 的吸附作用很弱, 在此范围内溶液中 Cu(II) 主要以 Cu^{2+} 存在, 其吸附能力取决于 Cu^{2+} 与辣木籽细胞壁上的羧基组 ($-\text{COOH}$) 的结合稳定程度, 由于此时溶液中存在大量的氢离子发生的竞争性吸附, 所以此时的 Cu^{2+} 吸附效率很低; 当 pH 为 $3\sim 6$ 时, 辣木籽对 Cu(II) 的吸附效率增加明显, 一方面 H^+ 的影响随着 pH 的升高而减弱, 另一方面此时溶液中 Cu(II) 以 Cu^{2+} 和 $\text{Cu}(\text{OH})^+$ 存在, $\text{Cu}(\text{OH})^+$ 与 OH^- 络合的离子形态在吸附剂表面更容易形成络合吸附。当 pH 大于 6 后, 溶液又出现蓝色沉淀, Cu(II) 沉淀反应发生, 因此不适宜再增大 pH 进行吸附试验。

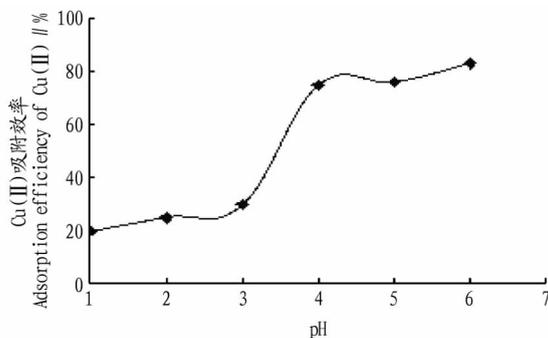


图 4 pH 对辣木籽 Cu(II) 吸附效率的影响

Fig. 4 The effects of pH on the adsorption efficiency of *M. oleifera* seeds to Cu(II)

2.2.3 初始浓度对辣木籽 Cu(II) 吸附效率的影响. 室温下初始 Cu(II) 浓度对辣木籽吸附效率的影响见图 5。从图 5 可以看出, 并不是金属的初始浓度越低吸附效率越高, 与很多相关吸附研究结果不同。从吸附平衡理论来看, 当溶液浓度太低时, 此时解吸比吸附更容易进行。当 Cu(II) 初始浓度为 $30\sim 40\text{ mg/L}$ 时辣木籽的吸附效率最高, 此后吸附效率随着 Cu(II) 初始浓度的增加而降低。因为溶液中重金属离子的浓度较高时, 吸附剂表面的吸附位与溶液中金属离子数量的

比值较低,因此减少了金属离子与吸附剂反应的概率,故去除率逐渐降低。

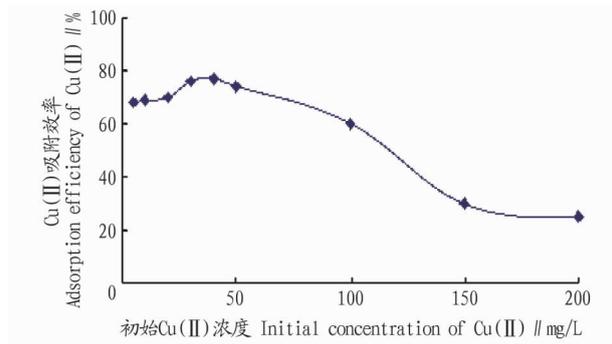


图5 初始Cu(II)浓度对辣木籽Cu(II)吸附效率的影响

Fig. 5 The effects of the initial concentration of Cu(II) on adsorption efficiency of *M. oleifera* seeds to Cu(II)

2.2.4 反应温度对辣木籽Cu(II)吸附效率的影响。考察了反应温度对辣木籽吸附Cu(II)的影响,结果见图6。从图6可以看出,随着温度的升高,辣木籽对Cu(II)的吸附效率有所提高;当反应温度超过60℃后,辣木籽对Cu(II)的吸附效率基本不再变化,且在反应温度为80℃时溶液中出现黏稠状物质,推测是辣木籽在高温下发生了化学反应。由此可见,一定范围内的温度升高,可以加大辣木籽活性基团的作用以及金属离子与吸附活性位的碰撞接触,加快吸附过程。

2.3 回归正交试验 上述单因素试验结果表明,溶液pH、反应温度以及反应液中Cu(II)的初始浓度对辣木籽吸附

Cu(II)的效率有较大影响。为进一步探索这3个影响因素与吸附效果之间的关系,在前期试验数据的基础上进行回归正交试验。回归正交试验的因素水平设计及结果见表1~2。

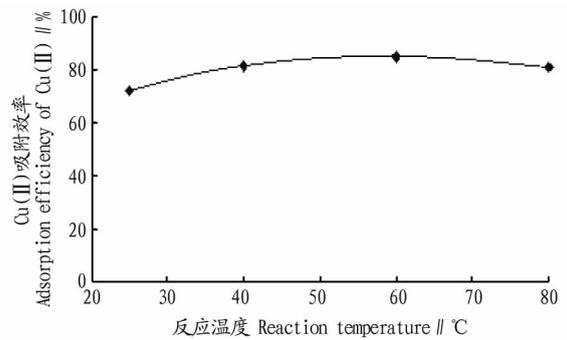


图6 反应温度对辣木籽Cu(II)吸附效率的影响

Fig. 6 The effects of reaction temperature on adsorption efficiency of *M. oleifera* seeds to Cu(II)

表1 回归正交试验因素与水平设计

Table 1 Factor and level design of regression orthogonal experiment

水平 Level	因素 Factor		
	pH (Z_1)	反应温度 (Z_2) Reaction temperature °C	Cu(II)初始浓度 (Z_3) Initial concentration of Cu(II) //mg/L
1	6	60	40
-1	1	20	10
0	4	40	25

表2 回归正交试验结果

Table 2 The result of regression orthogonal experiment

试验号 Test No.	Z_1	Z_2	Z_3	去除率 Removal rate(Y) //%	Y^2	Z_1Y	Z_2Y	Z_3Y
1	1	1	1	90.00	5 090.82	71.35	71.35	71.35
2	1	1	-1	68.51	4 693.62	68.51	68.51	-68.51
3	1	-1	1	54.50	2 970.25	54.50	-54.50	54.50
4	1	-1	-1	45.10	2 034.01	45.10	-45.10	-45.10
5	-1	1	1	45.43	2 063.88	-45.43	45.43	45.43
6	-1	1	-1	30.80	1 664.64	-40.80	40.80	-40.80
7	-1	-1	1	30.85	951.72	-30.85	-30.85	30.85
8	-1	-1	-1	25.04	627.00	-25.04	-25.04	-25.04
9	0	0	0	65.24	4 256.26	0	0	0
10	0	0	0	65.05	4 231.50	0	0	0
11	0	0	0	65.43	4 281.08	0	0	0
Σ				577.30	32 864.78	97.34	70.60	22.68

由表2数据计算可得: $a = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n Y_i = \frac{577.3}{11} = 52.48$, $b_1 =$

$$\frac{\sum_{i=1}^n Z_1 Y_i}{m_c} = \frac{97.34}{8} = 12.17, b_2 = \frac{\sum_{i=1}^n Z_2 Y_i}{m_c} = \frac{70.6}{8} = 8.83, b_3 = \frac{\sum_{i=1}^n Z_3 Y_i}{m_c} = \frac{22.68}{8} = 2.84。$$

辣木籽吸附Cu(II)的含有因素、水平编码的回归方程:

$$Y = 52.48 + 12.17Z_1 + 8.83Z_2 + 2.84Z_3。$$

因为 $|b_1| > |b_2| > |b_3|$,所以影响辣木籽吸附Cu(II)离子因素的主次顺序依次为反应pH、反应温度、初始Cu(II)浓度。此外,由于各偏回归系数都为正数,所以这些影响因素取1时,试验指标最好,即pH 6、反应温度60℃、初始Cu(II)浓度40 mg/L时辣木籽吸附Cu(II)的效率最高,可达80.5%。

方差分析表明,因素 Z_1 、 Z_2 (反应pH、反应温度)对试验指标Y(铜离子去除率)有显著影响,二者之间存在显著的线

(下转第79页)

产乙醇的原料,具有极大的开发利用价值。

表 1 样品发酵产乙醇含量

Table 1 Sample fermentation results of ethanol production

植物 Plant	乙醇含量 Ethanol //%	
	发酵时间 20 h Fermentation time 20 h	发酵时间 44 h Fermentation time 44 h
芦苇 Reed	0.43~0.47	0.30~0.32
秸秆 Straw	0.29~0.31	0.20~0.24

3 结论

纤维素、半纤维素是可发酵糖的来源,由 C6 糖通过酿酒酵母发酵生成乙醇是很成熟的工艺^[7]。该试验通过对几种海滨植物的成分分析,其中芦苇纤维素和半纤维素含量均高于玉米秸秆,浒苔中也有较高含量的半纤维素。表明芦苇和浒苔作为自然生长的植物具有重要的研究价值。

在糖化试验中,芦苇、浒苔通过酸化酶解,均产生较高含量的糖,在对芦苇初步发酵产乙醇的试验中,产生一定含量的乙醇。试验表明,芦苇、浒苔等可以作为第 2 代乙醇生物质原料,特别是芦苇具有较高研究利用的价值。

在天然木质纤维素降解产乙醇的试验中,当前仍然面临诸多困难。首先,需要对生物质原料进行预处理,破坏其结晶结构。预处理的效果、成本及对环境的影响是选择不同原料预处理方法的关键因素。该试验中芦苇纤维成分含量高,但相同酸化条件下,酶解后产生的糖并不高,需要通过优化选择合适的预处理工艺方法。目前,用于植物木质纤维素原料预处理的方法包括:物理化学方法、液氮冷冻爆破法、超临界 CO₂ 法和微波处理等^[8],如杨培周等^[9]将超声波法和稀 H₂SO₄ 相结合进行预处理能提高纤维素酶酶活。其次,在酶

(上接第 76 页)

性关系。因素 Z₃[Cu(II)的初始浓度]相对因素 Z₁、Z₂ 效果不明显,影响相对较弱。

3 结论

(1) 辣木籽为非晶体结构,Cu(II)的吸附主要发生在辣木籽的羧基和羰基功能团上。

(2) 回归正交试验结果表明,影响辣木籽吸附 Cu(II) 离子反应条件的主次顺序为反应 pH、反应温度、初始 Cu(II) 浓度。在考察条件范围内,辣木籽吸附 Cu(II) 的效率随着 pH 的增大、反应温度的升高和 Cu(II) 初始浓度的增加而增大。在 pH 7、反应温度 60 °C、初始 Cu(II) 浓度 40 mg/L 条件下辣木籽吸附 Cu(II) 的效率最高,可达 90%。

(3) 反应 pH 和反应温度对辣木籽吸附 Cu(II) 效率有显著影响,且二者间存在明显线性关系。

参考文献

[1] 李博,刘述平.含铜废水的处理技术及研究进展[J].矿产综合利用,2008,20(5):33-38.
[2] 郭仁东,吴昊,张晓颖.高浓度含铜废水处理方法的研究[J].当代化工,2004,33(5):280-281,310.

解糖化时,纤维素酶酶活低及酶解液中可能存在对酶解及发酵有抑制性的物质等,如宋晓川等^[10]研究比较几种纤维降解产物对酵母发酵的毒性大小,分别为:甲酸>乙酸>糠醛>羟甲基糠醛。此外,半纤维素降解后能产生大量木糖,该试验可以看到芦苇糖化液中也有较高含量的木糖,而当前市售的酿酒酵母是不能利用木糖的。当前,能同时利用木糖和葡萄糖发酵的酵母正处于实验室研究阶段,如孙博等^[11]通过基因工程手段将能利用木糖的树干毕赤酵母相关基因编码植入酿酒酵母中,构建能同时利用木糖和葡萄糖的酵母基因系列。因此,在利用这些海滨植物原料进行产生物乙醇的试验仍然有待进一步的深入研究。

参考文献

[1] 汪多仁.生物乙醇汽油市场展望[J].化学工业,2009,27(10):30-32.
[2] 王敏,王倩,吴荣荣.木质纤维素生产燃料乙醇预处理技术研究进展[J].衡水学院学报,2010,12(4):106-109.
[3] 王玉万,徐文玉.木质纤维素固体基质发酵物中半纤维素、纤维素和木素的定量分析程序[J].微生物学通报,1987,14(2):81-84.
[4] 杭怡琼,薛惠琴,郁怀丹,等.白腐真菌对稻草秸秆的降解及其有关酶活性的变化[J].菌物系统,2001,20(3):403-407.
[5] MILLER G L. Use of dinitrosalicylic acid reagent for determination of reducing sugar[J]. Anal Chem, 1959,31(3):426-428.
[6] 李胤,陆健,顾国贤.啤酒中戊聚糖的测定——地衣酚-盐酸法[J].食品与发酵工业,2003,29(9):35-38.
[7] 袁丽婷.玉米秸秆发酵生产乙醇的工艺研究[J].安徽农业科学,2009,37(3):922-925.
[8] 张木明,徐振林,张兴秀,等.预处理对稻草秸秆纤维素酶解产糖及纤维素木质素含量的影响[J].农产品加工,2006(3):4-6.
[9] 杨培周,姜绍通,潘雨军,等.超声波/稀 H₂SO₄ 预处理对玉米秸秆液体发酵产纤维素酶的影响[J].安徽农业科学,2010,38(1):520-521,537.
[10] 宋晓川,储秋露,朱均均,等.碳水化合物降解产物对酿酒酵母乙醇发酵的影响[J].林产化学与工业,2011,31(1):9-12.
[11] 孙博,葛菁萍.树干毕赤酵母(*Pichia stipitis*)木糖还原酶(xyl1)基因克隆与序列分析[J].生物信息学,2011,9(2):131-133,137.

[3] 姚志春.含铜废水处理及资源循环利用的应用研究[J].甘肃科技,2005,20(12):96-98.
[4] 董新姣.一株高耐铜菌株的分离及特性的研究[J].环境保护科学,2003,29(1):16-19.
[5] 胡志锋.SC 菌剂对废水中 Cu²⁺ 去除的初步研究[J].四川环境,2000,19(2):26-29.
[6] BHATTI H N, MUMTAZ B, HANIF M A, et al. Removal of Zn(II) ions from aqueous solution using *Moringa oleifera* Lam. (horseradish tree) biomass[J]. Process biochemistry, 2007,42(4):547-553.
[7] SHARMA P, KUMARI P, SRIVASTAVA M M. Ternary biosorption studies of Cd(II), Cr(III) and Ni(II) on shelled *Moringa oleifera* seeds[J]. Biore-source technology, 2007,98(1):474-477.
[8] REDDY D H K, SESHAIHAH K, REDDY A V R, et al. Biosorption of Pb²⁺ from aqueous solutions by *Moringa oleifera* bark: Equilibrium and kinetic studies[J]. Journal of hazardous materials, 2010,174(1/2/3):831-838.
[9] ALVES V N, COELHO N M M. Selective extraction and preconcentration of chromium using *Moringa oleifera* husks as biosorbent and flame atomic absorption spectrometry[J]. Microchemical journal, 2013,109:16-22.
[10] GUPTA V K, SHRIVASTAVA A K, JAIN N. Biosorption of chromium(VI) from aqueous solutions by green algae *Spirogyra* species[J]. Water research, 2001,35(17):132-137.
[11] 伍斌,邹一.辣木籽对水中 Cr(VI) 的吸附机理及吸附动力学研究[J].山东农业大学学报(自然科学版),2015,46(4):576-580.
[12] DE CARVALHO H P. 电絮凝/辣木籽吸附耦合技术在分批系统中处理染料废水的研究[D].长春:吉林大学,2015.