

文章编号: 1674-5566(2020)03-0355-09

DOI:10.12024/j.sou.20190502691

响应面优化玉米芯对 Cu^{2+} 的吸附

王月月¹, 李娟英¹, 鲁玉渭¹, 汤春宇¹, 邵 留^{1,2}

(1. 上海海洋大学 海洋生态与环境学院, 上海 201306; 2. 上海海洋大学 水域环境生态上海高校工程研究中心, 上海 201306)

摘 要: 以农业废弃物玉米芯作为吸附剂, 研究其对水产养殖废水中重金属铜的吸附效果。通过单因素实验研究了 pH、水温及废水初始 Cu^{2+} 质量浓度对铜离子去除率的影响。在此基础上对上述 3 种因素采用 Box-Behnken 响应面优化设计和实验, 以期获得最佳去除条件。单因素实验结果表明, 3 个因素均对玉米芯去除 Cu^{2+} 产生较大影响, 影响主次顺序: 初始 Cu^{2+} 质量浓度 > 温度 > pH。响应面设计分析得到玉米芯吸附养殖废水中铜离子的最佳条件为 pH = 7、温度 18.8 °C、初始质量浓度 0.4 mg/L, 在此条件下铜离子去除率为 86.65%, 接近于理论值(88.11%)。回归模型的 $P < 0.0001$, 失拟项的 P 为 0.5838, 说明回归方程极显著, 用以分析玉米芯吸附养殖废水中的铜离子。

关键词: 玉米芯; Cu^{2+} ; 吸附; 养殖废水; 影响因素; 响应面分析

中图分类号: X 714; O 647.3 **文献标志码:** A

养殖水产品由于具有肉质松软、较低脂肪、维生素含量丰富等特点而深受人们的喜爱, 是我国居民重要的水产消费品^[1]。近年来, 随着我国水环境的持续恶化, 养殖水体中的重金属含量也逐渐增多。重金属由于其高富集性、高致毒性和非生物降解性而备受关注^[2-3], 重金属在水产品中的残留问题已成为我国水环境领域研究的热点问题^[4-5]。其中, 重金属铜由于废水中铜离子浓度的升高及养殖过程中含铜药物的盲目使用而增长最为明显^[6-7], 养殖区域铜离子含量严重超标现象频见于报道^[8]。如庞洋洋等^[9]调查发现养殖水体中 Cu^{2+} 浓度可高达 0.1605 mg/L, 超过《渔业水质标准》(GB 11607—1989), 超标率达 96.9%。养殖水体中铜超标会对水生动物产生毒性、造成生物中毒反应, 导致养殖对象死亡, 甚至会通过食物链累积到人体内。因此, 研究养殖水体中铜离子的去除技术可为养殖环境的可持续发展提供保障和支持。

传统的去除水中重金属铜的方法主要包括

电化学法、化学沉淀法和离子交换法等^[10], 这些方法对于铜重金属离子较高的废水处理效果较好, 但对于低浓度的养殖废水, 面临处理成本高, 并伴有二次污染等问题^[11]。生物吸附法, 是利用生物本身的化学结构及其成分特性来吸附溶解于水体中的重金属, 再经过固液分离来去除水体中重金属的方法^[12]。目前, 应用于生物吸附法的生物质材料主要有农林废弃物、活性污泥等^[13-14]。农林废弃物由于其廉价、高效、无污染等特点被人们广泛应用于污水处理, 一般用于去除重金属的农林废弃物包括花生壳、小麦、玉米芯等^[15]。玉米芯由于其廉价和环保的特点, 在环境领域越来越受到重视, 尤其是在水环境污染治理方面显示出良好的前景^[16]。现有的有关利用玉米芯去除废水中重金属离子的报道主要集中于重金属离子含量比较高的工业废水^[17-18], 但利用玉米芯净化养殖环境中重金属的研究却鲜见报道。

响应面法 (response surface methodology,

收稿日期: 2019-05-31 修回日期: 2019-12-05

基金项目: 国家自然科学基金(31502172); 十三五”水专项(2017ZX07205); 河道水环境质量提升技术集成研究与示范项目(19DZ1204500)

作者简介: 王月月(1991—), 女, 硕士研究生, 研究方向为水处理。E-mail: wangyueyueqsd@126.com

通信作者: 邵 留, E-mail: l-shao@shou.edu.cn

RSM)是将实验设计与实验数据相结合的一种方法,利用多元二次回归方程来拟合因素和响应值之间的函数关系,通过对回归方程的分析来找到最优的工艺参数,是用于解决多变量问题的一种统计方法^[19]。响应面法具有周期短、实验次数少等特点,能有效节省时间和成本。此外,响应面法还可以通过对二次方程模型的拟合与方差的分析来评价每个因子及其交互作用对所得去除率的影响,从而可快速有效地预测多因子系统的最佳条件,这些是传统方法所不能达到的^[20]。

本文以农业废弃物玉米芯为吸附材料,以pH、温度和重金属初始质量浓度为自变量,以对重金属Cu²⁺的去除率为响应值,运用响应面优化设计方法,以期获得玉米芯去除养殖废水中重金属铜的最佳工艺条件,旨在为玉米芯的资源化利用及其在养殖废水处理中的推广提供理论依据和参考。

1 材料与方法

1.1 材料、主要试剂及仪器

实验所用玉米芯原材料购自上海周边农村,粉碎成粒径为0.5 cm的玉米芯颗粒,清水冲淋后烘干备用。

主要试剂:铜单元素标准溶液,硝酸,氢氧化钠,均为分析纯。

主要仪器:FA2104N 电子分析天平、DHG-9145A 电热鼓风干燥箱、DKY-II 恒温调速回转式摇床、ASC-990 原子吸收分光光度计、PB-10pH计、Basic-Q15-IT 纯水机。

1.2 单因素吸附实验

利用 Design-Expert 软件,在现有文献[18, 21]的基础上,选取对玉米芯吸附性能有显著影响的3个因素(pH、温度、铜离子初始质量浓度)进行单因素实验,每个因素设置5个水平。具体方法为:称取1 g烘干后的玉米芯加入到100 mL含铜废水中,在拟定条件下以160 r/min分别振荡一段时间后抽滤,分别测定玉米芯加入前后水样中的Cu²⁺质量浓度。采用铜单元素标准溶液配置不同浓度的含铜废水,并用ASC-990原子吸收分光光度计测定样品溶液中Cu²⁺质量浓度。利用0.1 mol/L的分析纯硝酸和氢氧化钠来调节溶液的pH,并用PB-10 pH计来测定溶液的pH。以玉米芯对Cu²⁺的去除率为评价指标,研究不同

条件下玉米芯对废水中铜离子的吸附效果,设计方案详见表1。为保证实验的精确度与准确度,所有实验均设置3个平行组。

表1 单因素实验设计

Tab. 1 Single factor experimental design

序号 No.	因素 Factors	水平 Levels
A	pH	5, 6, 7, 8, 9
B	温度 Temperature/°C	4, 12, 20, 28, 36
C	初始质量浓度 Initial mass concentration/(mg/L)	0.01, 0.1, 0.4, 1.2, 2

1.3 响应面实验

基于单因素实验结果,利用响应面设计对所选的3个因素进行进一步优化,设计方案详见表2。具体实验方法同单因素吸附实验。

表2 Box-Behnken 中心组合实验设计方案

Tab. 2 Box-Behnken center combination test design plan

序号 No.	因素 Factors		
	A pH	B 温度 Temperature/°C	C 初始质量浓度 Initial mass concentration/(mg/L)
1	6.75	28	0.30
2	7.50	36	0.21
3	8.25	28	0.30
4	6.75	12	0.21
5	7.50	20	0.21
6	9.00	20	0.21
7	7.50	20	0.21
8	7.50	20	0.21
9	7.50	20	0.21
10	7.50	20	0.21
11	7.50	20	0.01
12	6.75	28	0.11
13	7.50	20	0.21
14	6.75	12	0.11
15	8.25	28	0.11
16	8.25	12	0.30
17	6.00	20	0.21
18	7.50	4	0.21
19	7.50	20	0.40
20	8.25	12	0.11

1.4 数据处理

本文中Cu²⁺去除率 η 及吸附量 Q 计算公式如下:

$$\eta = (C_0 - C_t) / C_0 \quad (1)$$

$$Q = (C_0 - C_t) V / m \quad (2)$$

式中: C_0 为模拟废水的初始质量浓度, mg/L; C_t 为吸附后废水的质量浓度, mg/L; V 为模拟废水的体积, L; m 为吸附剂的质量, g; η 为去除率, %; Q 为吸附量, mg/g。

2 结果与分析

2.1 单因素实验结果与分析

由图 1 可以看出, pH 在 5~9 范围内, 随着 pH 的升高, 玉米芯对 Cu^{2+} 的去除率呈现先增加后降低的趋势。当 $\text{pH} < 7$ 时, 随着 pH 增加, 玉米芯对 Cu^{2+} 的去除率也随之增加, 这主要是由于在酸性环境下, 水体中 H^+ 浓度较高, 活动性强, 大量的 H^+ 会占据着吸附位点, 与 Cu^{2+} 形成了竞争吸附。当 $\text{pH} < 7$ 时, 随着 pH 增加, 水体中 H^+ 浓度逐步降低, 玉米芯对 Cu^{2+} 的去除率随之增加^[22]; 当 $\text{pH} = 7$ 时, 玉米芯对重金属的去除率达到最大值; 当 $\text{pH} > 7$ 时, 重金属去除率明显下降, 可能是由于当 pH 继续增大至碱性时, 溶液中会有大量的 OH^- 电离出来, 会与重金属离子形成沉淀, 使得吸附过程受影响^[23]。

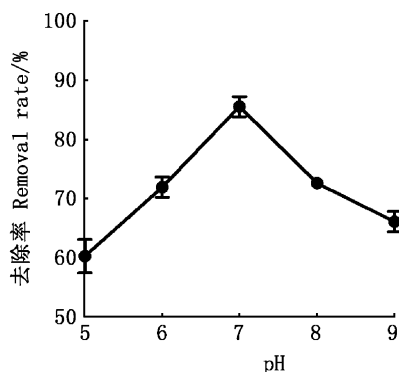


图 1 pH 对玉米芯去除 Cu^{2+} 的影响

Fig. 1 Effect of pH on Cu^{2+} removal from corn cob

2.1.2 温度对玉米芯吸附性能的影响

由图 2 可知, 重金属在不同温度条件下, 玉米芯对 Cu^{2+} 的去除率具有明显差异, 当温度小于 28 °C 时, 玉米芯对 Cu^{2+} 的去除率随着水温的增加而显著增加, 当温度大于 28 °C 时随着温度的升高, 玉米芯对 Cu^{2+} 的去除率反而有所降低, 这主要是由于在温度较低时分子的运动比较缓慢, 而温度较高时分子运动比较剧烈, 高温下吸附的离子比较容易被解吸出来, 导致重金属的去除率下降^[24]。

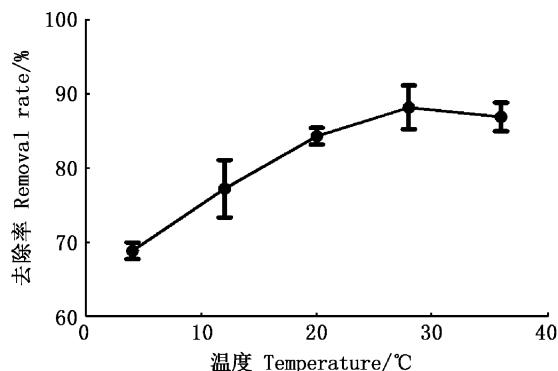


图 2 温度对玉米芯去除 Cu^{2+} 的影响

Fig. 2 Effect of temperature on Cu^{2+} removal from corn cob

2.1.3 Cu^{2+} 浓度对玉米芯吸附性能的影响

由图 3 可以看出, 在不同的 Cu^{2+} 初始质量浓度下, 玉米芯对重金属铜的去除率具有明显差异。当废水中 Cu^{2+} 初始质量浓度小于 0.4 mg/L 时, 玉米芯对重金属的去除率随着初始质量浓度的增加而增大; 当废水中 Cu^{2+} 初始质量浓度超过 0.4 mg/L 后, 继续增加 Cu^{2+} 的初始质量浓度, 玉米芯对 Cu^{2+} 的去除率增加不太显著。这可能是由于相同数量的吸附剂, 其吸附位点是相同的, 即吸附的 Cu^{2+} 大致相当, 当初始质量浓度较大时, 去除率就增加缓慢甚至有减小的趋势^[25]。考虑到养殖废水中铜离子浓度的实际情况, 后续响应面优化实验选择最高 Cu^{2+} 的初始质量浓度为 0.4 mg/L。

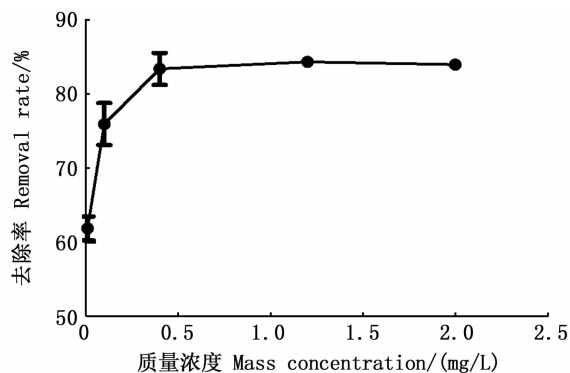


图 3 初始质量浓度对玉米芯去除 Cu^{2+} 的影响

Fig. 3 Effect of initial mass concentration on Cu^{2+} removal from corn cob

2.2 响应面优化实验结果分析

2.2.1 实验结果

响应面法中心组合设计及其实验结果见表 3。

表 3 实验设计及结果
Tab.3 Experimental design and results

序号 No.	pH	温度 Temperature/ ℃	初始质量浓度 Initial mass concentration/(mg/L)	去除率 Removal rate/%
1	6.75	28	0.3	84.698
2	7.5	36	0.21	70.769
3	8.25	28	0.3	81.533
4	6.75	12	0.21	79.570
5	7.5	20	0.21	78.049
6	9.0	20	0.21	66.995
7	7.5	20	0.21	78.974
8	7.5	20	0.21	81.592
9	7.5	20	0.21	70.157
10	7.5	20	0.21	77.157
11	7.5	20	0.01	54.545
12	6.75	28	0.11	74.766
13	7.5	20	0.21	86.700
14	6.75	12	0.11	63.063
15	8.25	28	0.11	73.874
16	8.25	12	0.3	74.564
17	6.0	20	0.21	74.112
18	7.5	4	0.21	58.462
19	7.5	20	0.4	88.594
20	8.25	12	0.11	53.333

对 20 个实验样点响应值采用 Design-expert 8.0.6 软件进行回归分析,并建立关于去除率的二元回归响应面模型:

$$Y = 79.1 - 2.06A + 4.31B + 7.71C + 1.33AB + 0.31AC - 2.52BC - 1.89A^2 - 3.38B^2 - 1.64C^2 \quad (3)$$

式中:Y 为去除率预测值;A、B、C 分别为 pH、温度和初始质量浓度的编码值。由式 3 对回归模型的

方差分析, $P(\text{Prob} > F) < 0.01$, 说明模型显著性较高,适于该参数优化研究。3 个单因素对玉米芯去除重金属效果的影响大小为 Cu^{2+} 质量浓度 > 温度 > pH, 二次项中温度和初始质量浓度的交互影响程度最大, pH 和初始质量浓度的交互影响程度最小,且 A^2, B^2, C^2 呈显著水平,失拟项用来表示所用模型与实验拟合度,即为二者的差异程度,失拟项的 P 为 $0.5838 > 0.05$, 说明模型的失拟不显著,拟合可靠。

由表 4 可知: F 为 17.82, 多元回归系数 $R^2 = 0.9413$, 表明 94.13% 的去除率变化可以由此模型解释^[19], 说明此模型对实际情况的拟合较好; Model $P > F < 0.0001$ ($P > F < 0.05$ 视为模型显著), 表明此模型具有高度显著,可以用来进行响应值的预测。校正决定系数 $R_{\text{Adj}}^2 = 0.8885$, 表明 88.85% 的实验数据变异性可以用这个回归模型进行解释,变化系数即 C_v 越低,实验的精确度和可信度就越高, C_v 值为 4.55%, 远远小于 10%, 说明该实验具有较强的稳定性,精确度和可信度较好;精密性 (adeq precision) 表示有效信号与噪声之比,大于 4.0 即视为合理,本实验精密性高达 14.130。因素 B 和 C 对玉米芯去除重金属的线性效应显著,而 A 不显著; AB 和 BC 对重金属去除率的交互影响显著,而 AC 不显著; B^2 对重金属去除率的曲面效应显著,而 A^2 和 C^2 不显著。二次项系数均为负值,说明该方程拥有最大值。

表 4 回归模型方差分析
Tab.4 Regression model variance analysis

方差来源 Source of variation	平方和 Seq SS	自由度 Degree of freedom	均方 Mean square	F	P	显著性 Significance
模型 model	1 819.47	9	202.16	17.82	<0.000 1	* *
A	68.17	1	68.17	6.01	0.034 2	*
B	294.17	1	297.17	26.20	0.000 5	* *
C	952.14	1	952.14	83.94	<0.000 1	* *
AB	14.26	1	14.26	1.26	0.288 5	
AC	0.75	1	0.75	0.066	0.802 2	
BC	50.74	1	50.74	4.47	0.060 5	
A^2	129.77	1	129.77	11.44	0.007 0	* *
B^2	354.77	1	354.77	31.28	0.000 2	* *
C^2	102.37	1	102.37	9.03	0.013 2	*
残差 residual	113.43	10	11.34			
失拟项 lack of fit	51.09	5	10.22	0.82	0.583 8	
纯误差 pure error	62.35	5	12.47			
总误差 total error	1 932.90	19				

$R^2 = 0.9413$ $R_{\text{Adj}}^2 = 0.8885$
 $C_v = 4.55\%$ Adeq Precision = 14.130

注: * * 表示差异极显著 ($P < 0.01$), * 表示差异显著 ($P < 0.05$)

Notes: * * indicates that the difference is extremely significant ($P < 0.01$), and * indicates a significant difference ($P < 0.05$)

2.2.2 响应面分析

响应曲面法,即多元非线性回归法。根据拟合得到回归二次方程,由此做出等高线图和响应曲面图。等高线的形状能够反映出交互作用的大小,圆形表示两个因素的交互作用不显著,椭圆则表示为交互作用显著,即椭圆的扁平程度越大交互作用越显著^[28];响应曲面图则可用于解释

变量之间的相互关系,也可用来测定取得最大响应值时各个变量的最佳水平。由此,可以针对任何 2 个因素之间的交互作用而影响玉米芯对重金属的去除率进行分析和评价。本论文以玉米芯对 Cu²⁺ 的去除率为响应值,对选取的 pH、温度和 Cu²⁺ 初始质量浓度 3 个因素进行响应面分析,其响应结果见图 4~6。

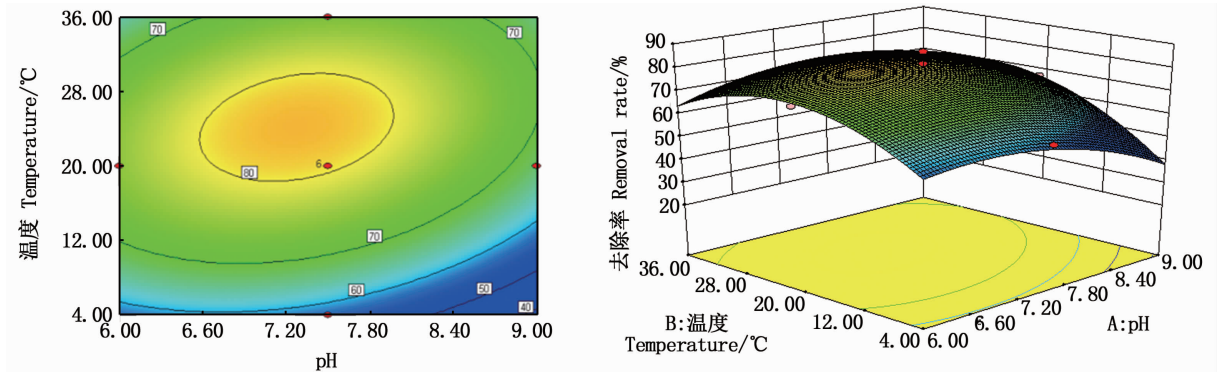


图 4 pH 和温度交互作用的等高线和响应面图

Fig. 4 Contour line and response surface plots of pH and temperature interactions

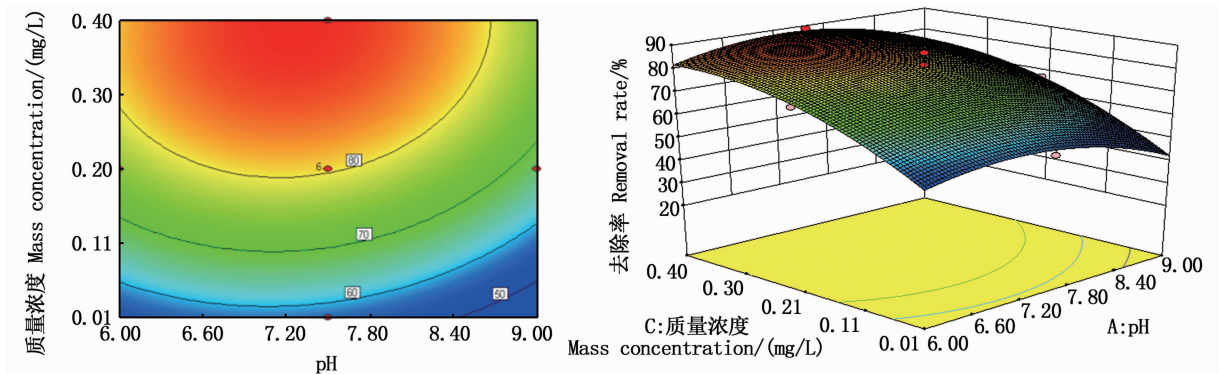


图 5 pH 和初始质量浓度交互作用的等高线和响应面图

Fig. 5 Contour line and response surface plots of pH and initial mass concentration interactions

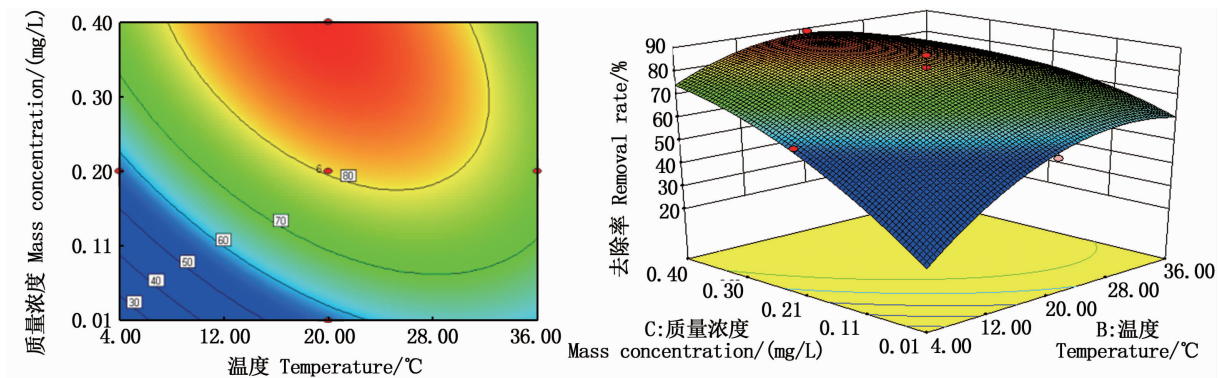


图 6 温度和初始质量浓度交互作用的等高线和响应面图

Fig. 6 Contour line and response surface plots of temperature and initial mass concentration interactions

图 4 显示了初始 Cu^{2+} 质量浓度为 0.1 mg/L 时, pH 和温度对玉米芯去除 Cu^{2+} 的交互影响。从图 4 等高线可以看出, 等高线椭圆性较差, 表明 pH 和温度交互作用不显著, 这与表 4 结论是一致的。在温度为 28 °C, pH 约为 8 时, 玉米芯对 Cu^{2+} 的去除率可达 81.5 %, 而在 20 °C 时, pH 在 7 左右就可以达到同等的去除率, 说明降低温度可以降低废水对 pH 的条件。

图 5 显示了在 25 °C 条件下, pH 和 Cu^{2+} 初始质量浓度对玉米芯去除 Cu^{2+} 的影响。从图 5 可以看出, 等高线偏圆形, 表明 pH 和 Cu^{2+} 初始质量浓度两因素交互作用不显著。当 Cu^{2+} 初始质量浓度 0 ~ 0.3 mg/L 时, pH 对 Cu^{2+} 去除率影响较大; 当 Cu^{2+} 初始质量浓度在 0.3 ~ 0.4 mg/L 时, 随着 pH 的增高, 玉米芯对 Cu^{2+} 的去除率先增高后降低; 在 pH 为 7.2 ~ 9 时, 去除率变化较为明显, 在 Cu^{2+} 初始质量浓度 0.3 mg/L, pH 为 7 的条件下, 可获得玉米芯对 Cu^{2+} 去除率的最大值, 最大值在 86 % 左右。

图 6 显示了在 pH 为 7 的条件下, 温度和 Cu^{2+} 初始质量浓度对玉米芯去除 Cu^{2+} 的影响。从图 6 可以看出, 随着温度和 Cu^{2+} 初始质量浓度的增大, 等高线趋于椭圆, 说明两者的交互作用趋于加强。温度控制在 15 ~ 30 °C, Cu^{2+} 初始质量浓度控制在 0.25 ~ 0.4 mg/L, 可使得玉米芯对 Cu^{2+} 的去除率不低于 80 %。

总体来说, 3 个因素中 Cu^{2+} 初始质量浓度对重金属去除率的影响最为明显, Cu^{2+} 初始质量浓度和温度的交互作用对重金属去除率的影响相对比较较大。

2.3 最佳工艺参数优化及验证

通过 Design-expert 软件模拟出的等高线图和响应曲面图可以看出存在最大值点, 根据 RSM 预测的最优值为 88.11%, 优化的最佳条件为 pH = 7, 温度为 18.8 °C, 重金属初始质量浓度为 0.4 mg/L。

为了验证实验的可靠性, 在实验室所能够达到的精度范围下, 对模型做出的回归分析结果进行实验验证, 其结果见表 5。

由表 5 可以看出, 与预测最优值(88.11%) 相比, 实验所测平均去除率(86.65%) 基本吻合, 表明实验的优化结果和拟合的回归方程合理, 能够比较准确地反映 pH、温度和 Cu^{2+} 初始质量浓

度 3 种因素对玉米芯去除重金属的影响情况。

表 5 实验结果验证

Tab. 5 Verification of experimental results %

实验号 No.	去除率 Removal rate	平均去除率 Average removal rate
1	86.33	
2	88.05	86.65
3	85.27	

3 讨论

与正交设计相比, 响应面法实验设计在分析几种因素之间的交互作用时, 能比较全面地反映各因素水平的效果, 而且能减少实验次数。本实验应用响应面分析法建立了玉米芯对 Cu^{2+} 的去除率为响应值的工艺数学模型, 并在此基础上, 进行了工艺优化模拟实验, 变异系数(C_V)能够反映模型的可信度, C_V 值越低, 表明模型的科学性越高, 当 $C_V < 10\%$ 时, 可以认为模型是合适的^[28], 本实验的 C_V 值为 4.55%, 说明可信度较高, 该模型的方程能较好地反映出真实的实验值。模型方程的拟合度可通过回归系数即 R^2 的值来验证^[29], 本实验的模型 $R^2 = 0.9413$, 说明 94.13% 的 Cu^{2+} 去除率在实验研究的 3 个因素中, 模型方程的拟合度比较好, 同时也能说明实验误差比较小, 从而可以使用模型所得回归方程来代替真实结果进行分析。响应面法由于具有节省时间和成本等优点, 近年来越来越多的被科研人员应用于最佳条件的优选中。如: 王雅辉等^[30] 采用 Box-Behnken 响应面优化实验设计对胡敏素吸附 Cu^{2+} 进行了优化研究, 最佳条件下铜的去除率可达 80.78%; THUAN 等^[31] 利用响应面法优化 KOH 活性炭对香蕉皮中 Cu^{2+} 的吸附研究得出最大吸附量为 14.3 mg/g; KALANTARI 等^[32] 通过利用响应面优化应用复合材料对 Cu^{2+} 进行吸附, 最高去除率达 72.15%。本文同样利用响应面法快速得出最佳条件下玉米芯处理低质量浓度养殖废水重金属去除率可高达 86.65%。相较于改性香蕉皮、复合纳米材料等, 以玉米芯作为吸附剂具有更好的推广及应用价值。

近年来, 利用玉米芯吸附废水中的重金属已有较多报道。但绝大多数文献都是基于改性玉米芯对高质量浓度工业废水中重金属的去除研

究。如李楠等^[23]研究改性玉米芯对高质量浓度 Cu^{2+} 的吸附量为 96.4 mg/g;王旭峰等^[33]研究改性玉米芯对高质量浓度 Cu^{2+} 废水的吸附量为 51.43 mg/g。玉米芯经过改性之后可明显提升其对重金属的吸附量^[17-18],但玉米芯经过改性,吸附性能提高的同时,技术成本也会增加。利用原玉米芯进行吸附研究,可大大降低其技术成本和经济成本,同时能带来更大的环境效益。本文利用原玉米芯作为吸附剂,去除养殖废水中的重金属 Cu^{2+} ,达到以废治废的目的,符合环保理念。

吸附饱和后的玉米芯可以考虑用盐酸解吸再生,以达到重复使用的目的^[34]。郑小燕等^[35]通过将饱和玉米芯进行吸附饱和和再生实验发现,经过 6 次再生,玉米芯对 Cu^{2+} 的去除率仍高达 50% 以上,表明玉米芯材质较稳定,能实现再生循环利用,在实际应用中既能降低其吸附成本又不会产生二次污染。

4 结论

本论文以玉米芯为吸附原料,在单因素实验的基础上,利用响应面法优化了玉米芯去除废水中重金属铜的工艺条件。结果表明:温度、pH 及铜离子初始质量浓度对玉米芯去除废水中的铜均具有较大影响,其中温度和铜离子初始质量浓度对去除效应影响显著,pH 影响效果相对较弱;最佳条件下,玉米芯对水中铜离子去除率达 86.65%。因此,以玉米芯为吸附剂净化养殖废水具有较好的推广及应用价值。

参考文献:

[1] 许云明. 浅谈淡水养殖的生产经营状况及收益[J]. 南方农业, 2015, 9(24): 140-141.
XU Y M. On the production and management status and income of freshwater aquaculture [J]. South China Agriculture, 2015, 9(24): 140-141.

[2] BOCHER P, CAURANT F, MIRAMAND P, et al. Influence of the diet on the bioaccumulation of heavy metals in zooplankton-eating petrels at Kerguelen archipelago, Southern Indian Ocean [J]. Polar Biology, 2003, 26(12): 759-767.

[3] 孙维萍, 刘小涯, 潘建明, 等. 浙江沿海经济鱼类体内重金属的残留水平[J]. 浙江大学学报(理学版), 2012, 39(3): 338-344.
SUN W P, LIU X Y, PAN J M, et al. Levels of heavy metals in commercial fish species from the near-shore of Zhejiang Province [J]. Journal of Zhejiang University (Science Edition), 2012, 39(3): 338-344.

[4] 张玲. 水体重金属污染的现状 & 生态效应[J]. 江西化工, 2017(3): 138-139.
ZHANG L. Current situation and ecological effect of heavy metal pollution in water [J]. Jiangxi Chemical Industry, 2017(3): 138-139.

[5] 官章琴. 农林废弃物对废水中 $\text{Cr}(\text{VI})$ 、 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Pb^{2+} 的吸附特性研究[D]. 青岛: 中国海洋大学, 2010.
GUAN Z Q. Adsorption characteristics of $\text{Cr}(\text{VI})$ 、 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Pb^{2+} from wastewater by agricultural and forestry residues [D]. Qingdao: China Ocean University, 2010.

[6] KHRISTOFOROVAN K, TSYGANKOVV Y, LUKYANOVAO N, et al. The Kuril Islands as a potential region for aquaculture: trace elements in chum salmon [J]. Environmental Pollution, 2016, 213: 727-731.

[7] SQUADRONES, BRIZIOP, STELLAC, et al. Presence of trace metals in aquaculture marine ecosystems of the northwestern Mediterranean sea (Italy) [J]. Environmental Pollution, 2016, 215: 77-83.

[8] 王津, 刘娟, 陈永亨, 等. 珠江口典型水产品中 5 种重金属的来源分析[J]. 安徽农学通报, 2013, 19(11): 11-12.
WANG J, LIU J, CHEN Y H, et al. Source analysis of five heavy metals in typical aquatic products in pearl river estuary [J]. Anhui Agronomy Bulletin, 2013, 19(11): 11-12.

[9] 庞洋洋, 罗伟, 李文红, 等. 淡水鱼塘中重金属 Cu、Zn 含量及其综合生态风险水平的年际变化趋势分析[J]. 广东农业科学, 2015, 42(15): 127-134.
PANG Y Y, LUO W, LI W H, et al. Analysis of interannual variation of Cu, Zn contents and comprehensive ecological risk level in polyculture fish ponds [J]. Guangdong Agricultural Sciences, 2015, 42(15): 127-134.

[10] 梅越民, 刘明亚, 毕远伟. 重金属废水处理技术研究进展[J]. 中国高新技术企业, 2017(12): 124-125.
MEI Y M, LIU M Y, BI Y W. Research progress of heavy metal wastewater treatment technology [J]. China High Technology Enterprises, 2017(12): 124-125.

[11] HE J S, CHEN J P. A comprehensive review on biosorption of heavy metals by algal biomass: Materials, performances, chemistry, and modeling simulation tools [J]. Bioresource Technology, 2014, 160: 67-78.

[12] 王建龙, 文湘华. 现代环境生物技术[M]. 2 版. 北京: 清华大学出版社, 2008.
WANG J L, WEN X H. Environmental biotechnology [M]. 2nd ed. Beijing: Tsinghua University Publishing House, 2008.

[13] MUSSATTO S I, FERNANDES M, ROCHA G J M, et al. Production, characterization and application of activated carbon from brewer's spent grain lignin [J]. Bioresource Technology, 2010, 101(7): 2450-2457.

[14] IMYIM A, PRAPALIMRUNGS E. Humic acids removal from water by aminopropyl functionalized rice husk ash [J]. Journal of Hazardous Materials, 2010, 184(1/3): 775-781.

[15] MOHAN D, SARSWAT A, OK Y S, et al. Organic and

- inorganic contaminants removal from water with biochar, a renewable, low cost and sustainable adsorbent-A critical review[J]. *Bioresource Technology*, 2014, 160: 191-202.
- [16] 胡振东. 改性稻草秸秆对重金属的吸附性能探究[D]. 合肥: 安徽建筑大学, 2016.
HU Z D. Study on the adsorption performance for heavy metal of modified straw stalk [D]. Hefei: Anhui Jianzhu University, 2016.
- [17] 陈燕敏, 黄顺江, 邢玮玮. 羧甲基改性玉米芯的制备及其 Cu^{2+} 吸附性能研究[J]. *应用化工*, 2019, 48(3): 616-619.
CHEN Y M, HUANG S J, XING W W. Carboxymethyl modified corncobs: preparation and adsorption property for Cu^{2+} [J]. *Applied Chemical Industry*, 2019, 48(3): 616-619.
- [18] 王光荣, 高世霞, 于晓锋, 等. 改性玉米芯对 Zn^{2+} 和 Cu^{2+} 的吸附性能研究[J]. *轻工学报*, 2019, 34(2): 56-62.
WANG G R, GAO S X, YU X F, et al. Research of modified corncob on the adsorption properties of Zn^{2+} , Cu^{2+} [J]. *Journal of Light Industry*, 2019, 34(2): 56-62.
- [19] 葛菁萍, 刘国明, 孙红兵, 等. 响应面法优化玉米芯半纤维素水解条件[J]. *中国农学通报*, 2011, 27(18): 64-68.
GE J P, LIU G M, SUN H B, et al. Response surface methodology to optimize the hydrolysis condition of corncob Hemicellulose [J]. *Chinese Agricultural Science Bulletin*, 2011, 27(18): 64-68.
- [20] 刘亚珍, 武荣芳, 赵梦梦, 等. 响应面法优化污水处理厂改性污泥对水中 Cu^{2+} 的吸附作用[J]. *化学研究*, 2018, 29(3): 279-282, 293.
LIU Y Z, WU R F, ZHAO M M, et al. Adsorption of Cu^{2+} in aqueous solution with modification sludge from wastewater treatment plants by response surface methodology [J]. *Chemical Research*, 2018, 29(3): 279-282, 293.
- [21] 陈惠雨, 严素定, 揭武, 等. 改性玉米芯对含铜废水的吸附特性[J]. *工业用水与废水*, 2013, 44(1): 54-57.
CHEN H Y, YAN S D, JIE W, et al. Treatment of copper-containing wastewater by modified corncobs [J]. *Industrial Water & Wastewater*, 2013, 44(1): 54-57.
- [22] ANNADURAI G, JUANG R S, LEE D J. Adsorption of heavy metals from water using banana and orange peels [J]. *Water Science and Technology*, 2003, 47(1): 185-190.
- [23] 李楠, 吕美, 齐森, 等. 改性玉米芯吸附污水中重金属的研究[J]. *粮食加工*, 2014, 39(5): 61-63.
LI N, LV M, QI S, et al. Study on adsorption of heavy metals in sewage by modified corncob [J]. *Grain Processing*, 2014, 39(5): 61-63.
- [24] 张庆芳, 朱宇斌, 李金平, 等. 改性花生壳和改性玉米芯吸附重金属的对比实验研究[J]. *花生学报*, 2009, 38(2): 6-10.
ZHANG Q F, ZHU Y B, LI J P, et al. Compared experiment on heavy metal removal by modified peanut shell and corncob [J]. *Journal of Peanut Science*, 2009, 38(2): 6-10.
- [25] LAROUS S, MENIAI A H, LEHOCINE M B. Experimental study of the removal of copper from aqueous solutions by adsorption using sawdust [J]. *Desalination*, 2005, 185(1/3): 483-490.
- [26] 郭艳华, 刘延湘, 刘立, 等. 柚子皮生物吸附剂的制备及其对重金属铅离子的吸附应用[J]. *江汉大学学报(自然科学版)*, 2017, 45(5): 411-417.
GUO Y H, LIU Y X, LIU L, et al. Preparation of pomelo peel based biosorbent and its adsorption behavior for heavy metal lead ions [J]. *Journal of Jianghan University (Natural Science Edition)*, 2017, 45(5): 411-417.
- [27] MURALIDHAR R V, CHIRUMAMILA R R, MARCHANT R, et al. A response surface approach for the comparison of lipase production by *Candidacylindracea* using two different carbon sources [J]. *Biochemical Engineering Journal*, 2001, 9(1): 17-23.
- [28] GRANATO D, CALADO V M D A, JARVIS B. Observations on the use of statistical methods in Food Science and Technology [J]. *Food Research International*, 2014, 55: 137-149.
- [29] ROMERO-GARCIA J M, LAMA-MUÑOZ A, RODRÍGUEZ-GUTIÉRREZ G, et al. Obtaining sugars and natural antioxidants from olive leaves by steam-explosion [J]. *Food Chemistry*, 2016, 210: 457-465.
- [30] 王雅辉, 吕文英, 邹雪刚, 等. 响应面法优化胡敏素对 Cu^{2+} 的吸附及机理研究[J]. *环境科学学报*, 2017, 37(2): 624-632.
WANG Y H, LV W Y, ZOU X G, et al. The study of adsorption mechanism of $\text{Cu}(\text{II})$ from aqueous solutions by Humin with response surface methodology [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2017, 37(2): 624-632.
- [31] VAN THUAN T, QUYNH B T P, NGUYEN T D, et al. Response surface methodology approach for optimization of Cu^{2+} , Ni^{2+} and Pb^{2+} adsorption using KOH-activated carbon from banana peel [J]. *Surfaces and Interfaces*, 2017, 6: 209-217.
- [32] KALANTARI K, AHMAD M B, MASOUMI H R F, et al. Rapid adsorption of heavy metals by $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Talc}$ Nanocomposite and optimization study using response surface methodology [J]. *International Journal of Molecular Sciences*, 2014, 15(7): 12913-12927.
- [33] 王旭峰, 郑立安, 刘毛, 等. 改性玉米芯生物炭对废水中铜和氨氮的吸附[J]. *工业水处理*, 2017, 37(1): 37-40.
WANG X F, ZHENG L A, LIU M, et al. Adsorption characters of Cu^{2+} and NH_4^+-N in wastewater by modified corncob biochar [J]. *Industrial Water Treatment*, 2017, 37(1): 37-40.
- [34] 王志超, 茹婷婷, 傅浩洋, 等. 玉米芯生物炭质吸附剂的制备[J]. *轻工科技*, 2017, 33(2): 88-89.
WANG Z C, RU T T, FU H Y, et al. Preparation of corncob

- biochar adsorbent [J]. Light Industry Science and Technology, 2017, 33(2): 88-89.
- [35] 郑小燕, 陈良霞, 陶红, 等. 改性玉米芯对 Pb^{2+} 、 Cu^{2+} 的吸附动力学和热力学的实验研究[J]. 水资源与水工程学报, 2015, 26(4): 120-125.

ZHENG X Y, CHEN L X, TAO H, et al. Experiment on adsorption kinetics and thermodynamics of Pb^{2+} and Cu^{2+} by modified corncob[J]. Journal of Water Resources and Water Engineering, 2015, 26(4): 120-125.

Optimization of Cu^{2+} adsorption on corncob by response surface methodology

WANG Yueyue¹, LI Juanying¹, LU Yuwei¹, TANG Chunyu¹, SHAO Liu^{1,2}

(1. College of Marine Ecology and Environment, Shanghai Ocean University, Shanghai 201306, China; 2. Engineering Research Center of Water Environment Ecology, Shanghai Ocean University, Shanghai 201306, China)

Abstract: Agricultural waste corncob was used as adsorbent to study its adsorption effect on Cu^{2+} in aquaculture wastewater. The effects of pH, water temperature and initial Cu^{2+} concentration on the removal rate of copper ions were studied by single factor experiments. Box-Behnken response surface methodology was used to optimize the design and experiment of the above three factors in order to obtain the best removal conditions. The results of single factor test showed that the three factors all had great influence on removal of Cu^{2+} by corncob, and the order of influence was initial Cu^{2+} mass concentration > temperature > pH. Response surface design analysis showed that the optimal conditions for adsorption of copper ions from wastewater were pH = 7, temperature 18.8 °C, initial mass concentration 0.4 mg/L. Under these conditions, the removal rate of copper ions was 86.65%, which was close to the theoretical value (88.11%). The regression model has $P < 0.0001$ and the P value of lack of fit is 0.5838, which indicates that the regression equation is extremely significant and can be used to analyze the adsorption of copper ions in the cultivation wastewater by corncob.

Key words: corncob; Cu^{2+} ; adsorption; aquaculture wastewater; influence factor; response surface analysis