

板栗壳对水中 Cu^{2+} 吸附性能的研究

戚建华¹, 姚增玉², 邓西平³, 梁宗锁¹, 胡彩燕¹

(1 西北农林科技大学 生命科学学院, 陕西 杨凌 712100; 2 中国科学院 沈阳应用生态研究所, 辽宁 沈阳 110016;

3 中国科学院 水土保持研究所, 陕西 杨凌 712100)

[摘要] **【目的】**研究食品加工剩余物板栗壳对水中 Cu^{2+} 的吸附性能, 为其用于含铜废水的处理提供理论依据。**【方法】**研究吸附质溶液 pH、 Cu^{2+} 质量浓度、吸附剂用量、粒径、吸附温度和时间对板栗壳吸附 Cu^{2+} 效果的影响, 探讨吸附剂和吸附剂循环利用次数对解吸和再生的影响; 并采用穿透曲线和洗脱曲线对动态吸附进行了分析。**【结果】**吸附质溶液 pH 值为 6、 Cu^{2+} 起始质量浓度为 20 mg/L、吸附剂粒径为 0.25 mm 时的吸附效果较好, 该吸附为放热过程, 升高温度虽然可以加快吸附进程, 但却降低了吸附量和去除率。 Na^+ 和 Ca^{2+} 对 Cu^{2+} 的解吸置换能力较弱, 0.1 mol/L HCl 可使 96.1% 的 Cu^{2+} 得以解吸回收。通过 Thomas 模型预测, 在固定床柱吸附条件下饱和吸附量为 10.94 mg/g。**【结论】**板栗壳对水中 Cu^{2+} 的吸附性能较好, 因而具有很好的应用前景。

[关键词] 铜; 板栗壳; 污水处理; 重金属污染

[中图分类号] X52

[文献标识码] A

[文章编号] 1671-9387(2009)04-0197-06

Absorption capability of chestnut shells for copper removal from aqueous solution

QI Jian-hua¹, YAO Zeng-yu², DENG Xi-ping³, LIANG Zong-suo¹, Hu Cai-yan¹

(1 College of Life Sciences, Northwest A&F University, Yangling, Shaanxi 712100, China;

2 Institute of Applied Ecology, Chinese Academy of Sciences, Shenyang, Liaoning 110016, China;

3 Institute of Soil and Water Conservation, Chinese Academy of Sciences, Yangling, Shaanxi 712100, China)

Abstract: **【Objective】**In order to exploit chestnut shells, a residue of the food processing industry, in heavy metal waste treatment, the ability of chestnut shells to remove copper from aqueous solution by adsorption was studied. **【Method】**The effects of pH, mass concentration, dose and size of the adsorbent, contact time and temperature on the removal of Cu^{2+} , and desorption and regeneration were studied by batch process. Breakthrough capacity and desorption were studied by column process. **【Result】**Optimum adsorption condition occurred at pH 6, initial mass concentration 20 mg/L, particle size 0.25 mm. The adsorption process was endothermic. Na^+ and Ca^{2+} affected desorption slightly and 96.1% of Cu^{2+} were recovered with 0.1 mol/L HCl. Thomas model showed the maximum solid-phase concentration was 10.94 mg/g. **【Conclusion】**Chestnut shells have good adsorption capability for Cu^{2+} , and therefore have prospect for Cu^{2+} removal from aqueous solution.

Key words: copper; chestnut shell; waste treatment; heavy metal pollution

工业、农业生产和生活垃圾中的重金属污染水体, 会通过食物链影响人类的健康。铜是生产和生

* [收稿日期] 2008-05-29

[基金项目] “东北之春”人才培养计划项目(06Y2C1101; 06Y2C1102)

[作者简介] 戚建华(1977—), 女, 山东济宁人, 讲师, 在读博士, 主要从事植物资源利用研究。E-mail: jhq1977@163.com

[通信作者] 梁宗锁(1965—), 男, 陕西扶风人, 教授, 博士生导师, 主要从事植物生理生态学和药用植物学研究。

E-mail: liangzs@ms.iswc.ac.cn

活中广泛使用的一种重金属元素,如其在电子工业、电镀工业、杀菌剂、防污漆等方面应用较多。在动植物中,铜是一些酶、色素、蛋白质的组成部分,是生物必需的微量元素之一^[1]。但铜的过量摄入会对人体造成毒害,并在大脑、皮肤、肝脏、胰脏、心肌等组织中沉积^[2]、致癌并且促进组织过氧化^[3]。去除和回收水溶液中重金属的常规方法有化学沉淀、离子交换、化学氧化或还原、反渗透、电渗析、超滤、溶剂萃取等方法,但这些方法都存在一定的局限性,如处理费用高、操作条件严格、易形成二次污染并增加处理成本等^[4]。近年来发展起来的生物修复和植物修复技术,由于经济合算及其非破坏性和容易保持等优点而被认为是未来解决污染问题的主要途径^[5]。但生物修复和植物修复也有其不足之处,如微生物并不能降解重金属,而只能改变其存在形式;而植物修复仅对中低度污染有效,并且起效慢、时间长^[5-6]。利用活性碳对重金属进行吸附,也是一种有效去除水体中重金属的方法,但由于成本和再生损耗高等缺点,限制了其在发展中国家的应用^[4]。近年来,人们将注意力转向以更为廉价的生物材料作为替代吸附剂,这些生物材料以大规模工农业生产的副产品或废弃物为主^[3-4]。

我国是板栗(*Castanea mollissima*)生产大国,每年板栗产量约为 100 万 t。板栗壳是板栗食品加工过程中产生的下脚料,目前仅有将其用于天然色素生产的研究报道^[7-8],但并未应用于生产实践。Ke 等^[9]用酒石酸淋洗重金属污染土壤,并用板栗壳吸附酒石酸溶液中的重金属,试验结果显示,在合适的条件下其可以除去溶液中 80% 以上的镉、铅、铜和锌,使淋洗溶剂得以再生。该研究结果表明,板栗壳有望成为一种有效且环境友好的重金属污水处理的吸附剂。

针对板栗壳具有重金属吸附潜力,且目前相关研究较少的现状,本试验研究了板栗壳对水溶液中 Cu^{2+} 的吸附性能,并对其吸附工艺进行了优化,以期板栗壳在污水处理中的应用提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 吸附剂

板栗果实购于陕西杨凌当地市场,手工剥取板栗壳(果皮和种皮),用蒸馏水洗去板栗壳上黏着的灰尘和残余果肉,然后在 60~65 ℃ 烘 24 h,最后经植物样品粉碎机粉碎后过 0.15~0.84 mm (20~100 目)筛,装入广口瓶中备用。

1.2 吸附质溶液

将 $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (分析纯)溶于蒸馏水中,配制成 Cu^{2+} 含量为 1 000 mg/L 的母液,试验中根据需要进行稀释。

1.3 静态吸附

称取一定量的吸附剂放入三角瓶中,加入一定量一定质量浓度的 Cu^{2+} 溶液,在控温水浴摇床中以 120 r/min 振荡一定时间后过滤。然后用原子吸收光谱仪(GBC-902 型,澳大利亚)测定滤液中 Cu^{2+} 的质量浓度。

1.3.1 吸附质溶液 pH 对吸附效果的影响 取 8 只烧杯,每只加入 50 mg/L Cu^{2+} 溶液 100 mL,然后用 HCl 或 NaOH 溶液将其 pH 值分别调为 1,2,3,4,5,6,7,8。分别从中取 50 mL Cu^{2+} 溶液置于三角瓶,加入 0.5 g 吸附剂,在 30 ℃ 下振荡 240 min,过滤并测定吸附前、后溶液中的 Cu^{2+} 质量浓度。

1.3.2 吸附质质量浓度对吸附效果的影响 在 5 个三角瓶中分别加入 50 mL 质量浓度为 5,10,20,50 和 100 mg/L 的 Cu^{2+} 溶液和 0.5 g 吸附剂,在 30 ℃ 下振荡 240 min,过滤并测定滤液中的 Cu^{2+} 质量浓度。

1.3.3 吸附剂用量对吸附效果的影响 在 5 个三角瓶中分别加入 0.1,0.25,0.5,0.75 和 1 g 吸附剂和 50 mL 50 mg/L 的 Cu^{2+} 溶液,在 30 ℃ 下振荡 240 min,过滤并测定滤液中的 Cu^{2+} 质量浓度。

1.3.4 吸附剂粒径对吸附效果的影响 在 5 个三角瓶中分别加入 50 mL 50 mg/L 的 Cu^{2+} 溶液和粒径分别为 0.15,0.18,0.25,0.42,0.84 mm 的吸附剂 0.5 g,在 30 ℃ 下振荡 240 min,过滤并测定滤液中的 Cu^{2+} 质量浓度。

1.3.5 温度和接触时间对吸附效果的影响 在各三角瓶中分别加入 0.5 g 吸附剂和 50 mL 50 mg/L 的 Cu^{2+} 溶液,分别在 20,30 和 40 ℃ 振荡 5,15,30,60,120,240,2 880,5 760 min,过滤并测定滤液中的 Cu^{2+} 质量浓度。

1.3.6 解吸试验 在各三角瓶中分别加入 0.5 g 吸附剂和 50 mg/L 的 Cu^{2+} 溶液 50 mL,在 30 ℃ 下振荡 4 d,过滤并测定滤液中的 Cu^{2+} 质量浓度。滤渣用蒸馏水洗涤 5 次,以除去未吸附的 Cu^{2+} 。然后将滤渣放入三角瓶,分别加入 50 mL 0.1 mol/L 的 NaCl、 CaCl_2 、HCl 及 50 mL 0.05 mol/L 的 HCl 溶液,在 30 ℃ 下振荡 4 d,过滤并测定滤液中的 Cu^{2+} 质量浓度。

1.3.7 再生试验 在各三角瓶中分别加入 0.5 g 吸附剂和 50 mg/L Cu^{2+} 溶液 50 mL,在 30 ℃ 下振

荡 4 d, 过滤并测定滤液中的 Cu²⁺ 质量浓度。滤渣用蒸馏水冲洗 5 次, 并置于三角瓶中, 然后加入 0.1 mol/L HCl 溶液 50 mL, 在 30 ℃ 下振荡 4 d, 过滤并测定滤液中的 Cu²⁺ 浓度。滤渣用蒸馏水冲洗 5 次, 以除去过量的 HCl, 然后继续用于吸附 Cu²⁺, 吸附-解吸如此反复 5 次。

1.4 动态吸附

将 4.0 g 吸附剂装入内径为 0.6 cm 的色谱柱, 装柱高度为 18 cm。以 50 mg/L Cu²⁺ 溶液上柱, 流速为 1 mL/min。流出液分段收集, 每段 50 mL, 并测定其 Cu²⁺ 质量浓度。连续上柱 27 h 后, 用蒸馏水洗去未吸附的 Cu²⁺, 然后用 0.1 mol/L HCl 洗脱, 洗脱流速为 1 mL/min。分段收集洗脱液, 每段 10 mL, 并测定其 Cu²⁺ 质量浓度。

1.5 数据分析

1.5.1 评价指标 以去除率(*R*)和吸附量(*q*)作为板栗壳吸附 Cu²⁺ 效果的评价指标, 计算方法如下:

$$R/\% = (c_0 - c_e)/c_0 \times 100/\%;$$
$$q/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}) = (c_0 - c_e) \times V/m/1\,000。$$

式中:*c*₀ 和 *c*_{*e*} 分别为吸附质溶液中 Cu²⁺ 的起始质量浓度和平衡时的质量浓度, mg/L; *V* 为吸附质溶液体积, mL; *m* 为吸附剂用量, g。

每处理重复 3 次, 以其平均值作为测定结果, 以标准差衡量试验误差。

1.5.2 Thomas 模型预测 Thomas 模型是固定床吸附柱设计和柱性能理论研究方面普遍采用的一种简单的动力学模型^[10]。其表达式为:

$$c_t/c_0 = 1/(1 + \exp(K_{\text{TH}}/Q(q_{\text{eq}}m - c_0V_{\text{eff}})))。$$

线性化后, 其表达式为:

$$\ln(c_0/c_t - 1) = K_{\text{TH}}q_{\text{eq}}m/Q - K_{\text{TH}}c_0t。$$

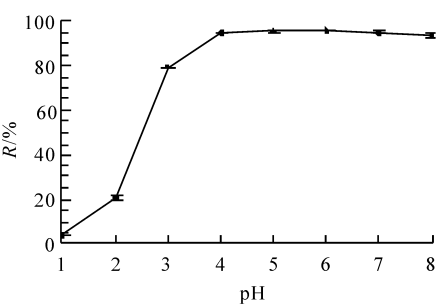


图 1 pH 对板栗壳吸附 Cu²⁺ 效果的影响
Fig. 1 Effects of pH on Cu²⁺ absorption in chestnut shells

2.2 吸附质溶液起始质量浓度对板栗壳吸附 Cu²⁺ 效果的影响

起始质量浓度是影响吸附过程中吸附质在液相

式中:*K*_{TH} 为 Thomas 速率常数, mL/(min · mg); *q*_{eq} 为饱和吸附容量, mg/g; *m* 为吸附柱中吸附剂的质量, g; *V*_{eff} 为流出体积, mL; *c*₀ 为吸附质的初始浓度, mg/L; *c*_{*t*} 为时间 *t* (min) 时吸附质的流出浓度, mg/L; *Q* 为柱流速, mL/min。

2 结果与分析

2.1 pH 值对板栗壳吸附 Cu²⁺ 效果的影响

溶液 pH 决定着吸收质的存在形式和吸收剂活性功能位点的解离。图 1 为不同 pH 下板栗壳对 Cu²⁺ 的去除率。图 1 表明, pH=1 时去除率较低, 仅为 3.6%; 随着 pH 值的增加, 去除率迅速增大; 当 pH 高于 4 后, 随 pH 值增加 Cu²⁺ 去除率的变化趋于平缓; 在 pH=6 时去除率达到最高, 为 95.9%。

在 pH=6 时, 水中的铜以以下 3 种形式存在^[11]:

- (1) Cu²⁺ (少量)。
- (2) CuOH⁺ ⇌ Cu(OH)₂ (大量)

他们与板栗壳颗粒表面通过粒子交换或氢键相结合; 其化学反应式为:

- (1) 2(−ROH) + Cu²⁺ → (−RO)₂Cu + 2H⁺;
- (2) −ROH + CuOH⁺ → (−RO)CuOH + H⁺;
- (3) 2(−ROH) + Cu(OH)₂ → (−ROH)₂Cu(OH)₂。

式中:*R* 代表板栗壳颗粒。上面 3 个化学反应式中, (1) 和 (2) 属于离子交换, (3) 属于氢键结合。当 pH 值较低时, 氢离子与 Cu²⁺ 竞争板栗壳上的结合位点, 同时板栗壳颗粒表面趋于带正电荷, 因而阻碍了带正电荷的 Cu²⁺ 的结合; 在 pH 值大于 6 时, 形成了 Cu(OH)₂, 不利于其吸附^[10]。

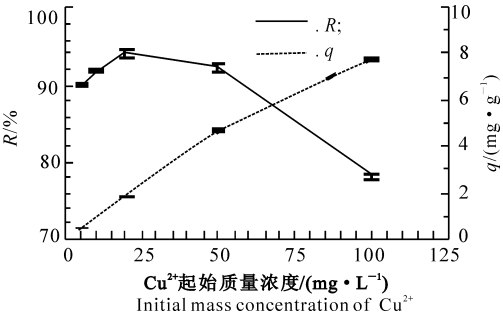


图 2 Cu²⁺ 起始质量浓度对板栗壳吸附 Cu²⁺ 效果的影响
Fig. 2 Effects of initial mass concentration on Cu²⁺ absorption in chestnut shells

和固相之间传质的重要因素, 是吸附的重要驱动力之一。因此, 较高的起始浓度通常会有较高的吸附效率。由图 2 可以看出, 在试验条件下, Cu²⁺ 吸附

量随吸附质溶液起始质量浓度的增加线性增大 ($R^2=0.991\ 2$), 去除率却呈先增大后减小的变化趋势, 在吸附质起始质量浓度为 20 mg/L 时达到最高, 为 94.2% 。这是由于低起始质量浓度的吸附质溶液不利于 Cu^{2+} 的吸附, 而起始质量浓度过高又会使 Cu^{2+} 相对于板栗壳出现过剩, 因而虽然吸附量增大, 但去除率反而下降。

2.3 吸附剂用量对板栗壳吸附 Cu^{2+} 效果的影响

图 3 表明, 随着吸附剂用量从 0.1 g 增至 1.0 g , 去除率由 83.4% 上升至 96.8% , 而 Cu^{2+} 吸附量则由 8.34 mg/g 下降至 0.97 mg/g 。这是由于随着

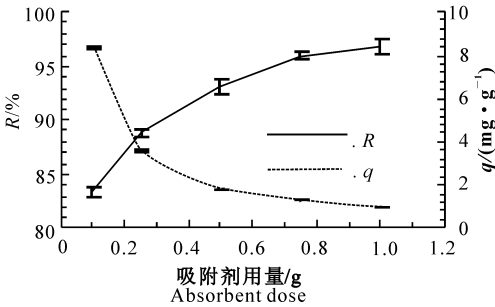


图 3 吸附剂用量对板栗壳吸附 Cu^{2+} 效果的影响
Fig. 3 Effects of absorbent dose on Cu^{2+} absorption in chestnut shells

2.5 温度和时间板栗壳吸附 Cu^{2+} 效果的影响

由图 5 可以看出, 在吸附质与吸附剂开始接触的 $5\sim60\text{ min}$ 内, 清除率随着温度的升高而增大。这是由于随着温度的升高, 分子动能增大, 传质速度和反应速度加快, 从而在短时间内增加了吸附量, 提高了去除率。在 30 和 $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ 条件下, 吸附作用持续 240 min 后, 去除率不再随吸附时间的延长而增大, 达到了吸附平衡状态, 而在 $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 条件下, 吸附作用进行 $5\ 760\text{ min}$ 后才能达到吸附平衡, 且达到吸附平衡时, 去除率随温度升高而降低。由于起始 Cu^{2+} 质量浓度相同, 因此该结果说明吸附量随温度升高而降低, 即降低温度有利于平衡向吸附方向移动, 而升高温度有利于平衡向解吸方向移动, 说明板栗壳对 Cu^{2+} 的吸附过程为放热过程。

2.6 解吸和再生

2.6.1 解吸试验 以 0.1 mol/L NaCl 和 CaCl_2 及 $0.05, 0.1\text{ mol/L HCl}$ 为解吸剂, 采用振荡平衡法解吸 Cu^{2+} 的吸附, 所得结果见表 1。由表 1 可以看出, NaCl 和 CaCl_2 的解吸效果较差, 0.1 mol/L HCl 的解吸效果最好。说明板栗壳上吸附的 Cu^{2+} 可用 H^+ 置换出来, 而 Na^+ 和 Ca^{2+} 的置换能力较弱。采

吸附剂用量的增加, 吸附位点数量或吸附剂表面积增加, 从而使得随吸附剂用量增大, 吸附质清除率提高^[12]。但吸附剂用量过大后, 吸附剂相对于 Cu^{2+} 出现过剩, 未能达到吸附饱和, 因而单位质量吸附剂的 Cu^{2+} 吸附量相对降低。

2.4 吸附剂粒径对板栗壳吸附 Cu^{2+} 效果的影响

吸附剂粒径是影响传质的因素之一。由图 4 可见, 与其他试验因素相比, 粒径对吸附效果的影响相对较小, $0.15\sim0.84\text{ mm}$ 的板栗壳粉末对 Cu^{2+} 的去除率为 $94.1\%\sim94.7\%$, 其中以 0.25 mm 板栗壳粉的去除率最高。

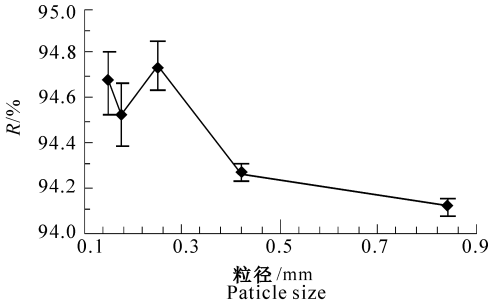


图 4 吸附质粒径对板栗壳吸附 Cu^{2+} 效果的影响
Fig. 4 Effects of particle size on Cu^{2+} absorption in chestnut shells

用离位淋洗法修复 Cu^{2+} 污染土壤时, 土壤中的 Na^+ 和 Ca^{2+} 会带入淋洗废液中, 这两种离子对板栗壳上吸附的 Cu^{2+} 的置换能力较弱, 有利于板栗壳用于重金属污染土壤淋洗废液中 Cu^{2+} 的回收利用。以 0.1 mol/L HCl 作为解吸剂时解析率可达 96.1% , 说明用 0.1 mol/L HCl 可以有效回收板栗壳上吸附的 Cu^{2+} , 同时也表明板栗壳对 Cu^{2+} 的吸附主要是通过离子交换的形式进行的。

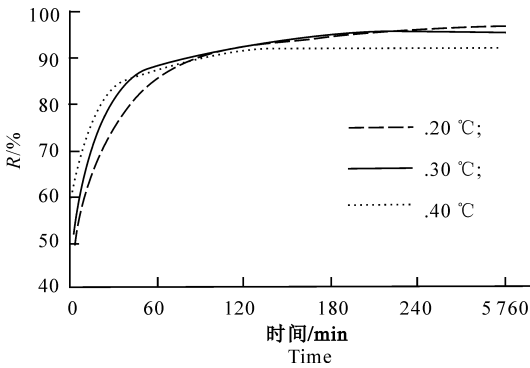


图 5 温度和接触时间对板栗壳吸附 Cu^{2+} 效果的影响
Fig. 5 Effects of temperature and contact time on Cu^{2+} absorption in chestnut

表 1 不同解吸剂对 Cu²⁺ 解吸效果的影响
Table 1 Desorption of Cu²⁺ by various eluents

解吸剂 Eluent	浓度/(mol·L ⁻¹) Concentration	回收率/% Recovery	解吸剂 Eluent	浓度/(mol·L ⁻¹) Concentration	回收率/% Recovery
NaCl	0.1	7.3±0.2	HCl	0.05	93.7±0.5
CaCl ₂	0.1	19.0±0.8	HCl	0.1	96.1±0.6

2.6.2 再生试验 由图 6 可以看出,在前 3 次循环中,随着循环次数的增加,去除率从 93.6%下降至 85.2%,第 3~5 次循环的去除率无明显差异。而对回收率而言,前 2 次循环中的回收率并无明显差异,但从第 3 次循环开始,回收率大幅下降。因此,板栗壳用于水中 Cu²⁺ 的吸附时,可以循环利用 2 次。

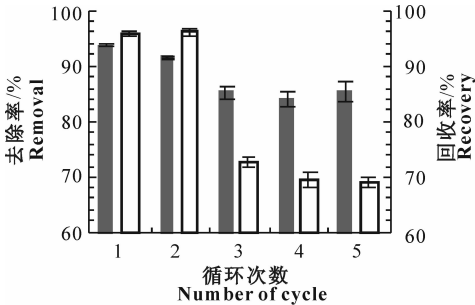


图6 板栗壳作为Cu²⁺吸附剂的再生效果分析
■.去除率; □.回收率
Fig.6 Effects of regeneration on the absorption and desorption of Cu²⁺ in chestnut shells
■.Removal; □.Recovery

2.7 穿透曲线和洗脱曲线

流出液 Cu²⁺ 质量浓度随时间变化的穿透曲线

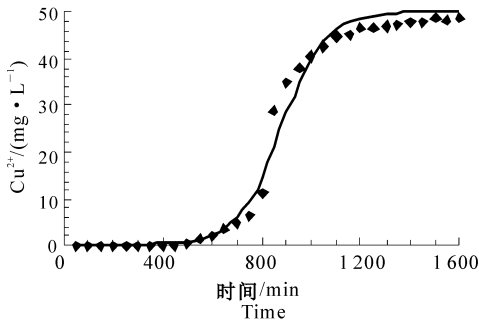


图 7 Cu²⁺ 在板栗壳上的吸附穿透曲线
◆. 试验值; —. 理论值
Fig. 7 Breakthrough curve for Cu²⁺ absorption using chestnut shells
◆. Experimental value; —. Theoretical value

3 结论与讨论

本研究表明,板栗壳吸附水溶液中 Cu²⁺ 的优化工艺条件为:吸附质溶液 pH 值为 6,起始质量浓度

如图 7 所示。由图 7 可知,前 350 mL 流出液中未检测到 Cu²⁺,由于吸附质起始质量浓度为 50 mg/L,因此相当于首先流出的 350 mL 溶液中所含的 17.5 mg Cu²⁺ 被完全吸收。穿透时间为 550 min($c/c_0 = 0.026$),耗竭时间为 1 150 min($c/c_0 = 0.907$)。在穿透点与耗竭点之间,随时间延长,流出液中的 Cu²⁺ 质量浓度迅速增加,耗竭点之后,Cu²⁺ 质量浓度增加速率变缓。根据穿透曲线进行定量模拟,是柱吸附工艺设计的常用方法^[13]。由 Thomas 模型表达式中 $\ln(c_0/c_t - 1)$ 对 t 回归直线的斜率和截距,求得动力学常数 K_{TH} 为 0.000 228 mL/(min·mg),饱和吸附量为 10.94 mg/g。

洗脱曲线是研究柱吸附洗脱行为的方法之一。本研究中,以 290 mL 0.1 mol/L HCl 为洗脱剂,回收 Cu²⁺ 34.70 mg,占吸附总量的 94.6%,且洗脱比较集中,前 50 mL(仅相当于穿透体积 1 150 mL 的 4.35%)洗脱液的回收率达到 83.8%,前 100 mL(仅相当于穿透体积的 8.70%)洗脱液的回收率达 93.1%(图 8),因此 0.1 mol/L HCl 可以高效地解吸富集于板栗壳上的 Cu²⁺,使 Cu²⁺ 得以回收。

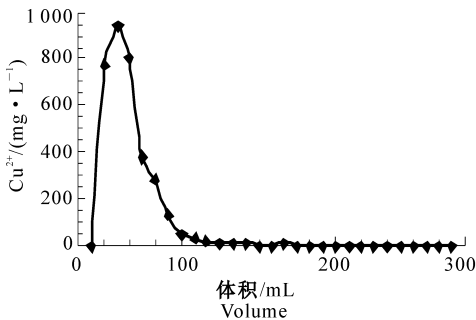


图 8 板栗壳上所吸附 Cu²⁺ 的解吸曲线
Fig. 8 Desorption curve of Cu²⁺ absorbed on chestnut shells

为 20 mg/L,吸附剂粒度为 0.25 mm。该吸附过程为放热过程,升高温度可以加快吸附,但降低了吸附量和去除率。Na⁺ 和 Ca²⁺ 对 Cu²⁺ 的解吸影响较弱,0.1 mol/L HCl 可使 96.1% 的 Cu²⁺ 得以解吸回收。

通过 Thomas 模型预测,在固定床柱吸附条件下,饱和吸附量为 10.94 mg/g。

纤维素、半纤维素、木质素、脂质、蛋白质、淀粉等生物质的基本成分中,含有各种可以与重金属离子络合的官能团,赋予了农业废弃物吸附重金属的潜力;独特的化学组成、丰富的资源及其可再生性和高效低成本等特点,赋予了农业废弃物用于重金属污染修复时经济且环境友好的特点^[4]。文献[14]对用农副产品吸附水溶液中 Cu²⁺ 的研究报道进行了总结,指出胡桃壳、榛子壳、杏壳等废弃物对 Cu²⁺ 的吸附量普遍较低,均未超过 7 mg/g,而胡萝卜渣、甜菜泥、酸橙渣的吸附量均在 20 mg/g 以上。板栗壳对 Cu²⁺ 的吸附量为 10.94 mg/g,虽然低于大豆壳、胡萝卜渣、甜菜泥、酸橙渣等农副产品,但高于胡桃壳、榛子壳、杏壳等废弃物,说明其具有较好的 Cu²⁺ 吸附性能。我国是人口大国,农业资源相对短缺,萝卜渣、甜菜泥、酸橙渣等农副产品用于饲料工业时的利用价值更高,而板栗壳作为一种食品加工时的固体废弃物,资源丰富、易于收集,用于吸附污水中的 Cu²⁺,可以以废治废,实现社会效益与经济效益双赢,因此具有很好的应用前景。

[参考文献]

[1] 商 翎,提福魁,王淑华,等. 元素生态地球化学及其应用 [M]. 沈阳:辽宁大学出版社,1996:154-164.
Shang L,Ti F K,Wang S H,et al. Research and application of elements ecological geochemistry [M]. Shenyang:Liaoning University Press,1996:154-164. (in Chinese)

[2] Davis T,Volesky B,Vieira R H S F. Sargassum seaweed as biosorbent for heavy metals [J]. Water Research, 2000, 34 (17):4270-4278.

[3] Wan M W,Kan C C,Lin C H,et al. Adsorption of copper (II) by chitosan immobilized on sand [J]. Chia-Nan Annual Bulletin, 2007, 33:96-106.

[4] Sud D,Mahajana G,Kaur M P. Agricultural waste material as

potential adsorbent for sequestering heavy metal ions from aqueous solutions — A review [J]. Bioresource Technology, 2008,99(14):6017-6027.

[5] Vidali M. Bioremediation:an overview [J]. Pure and Applied Chemistry, 2001,73:1163-1172.

[6] Ghosh M,Singh S P. A review on phytoremediation of heavy metals and utilization of its byproducts [J]. Applied Ecology and Environmental Research, 2005,3(1):1-18.

[7] 陈连文,刘 晶,张金良. 板栗壳色素的提取及应用研究 [J]. 江西食品工业, 2005(3):13-14.
Chen L W,Liu J,Zhang J L. Study on extraction and application of pigment from chestnut shell [J]. Jiangxi Food Industry, 2005(3):13-14. (in Chinese)

[8] 吴雪辉,黄敏胜,张远志,等. 板栗壳食用色素的提取工艺条件研究 [J]. 食品科技, 2004(4):57-59.
Wu X H,Huang M S,Zhang Y Z,et al. Study on the extraction technology of food pigment extracted from chestnut shell [J]. Food Science and Technology, 2004(4):57-59. (in Chinese)

[9] Ke X,Li P J,Zhou Q X,et al. Removal of heavy metals from a contaminated soil using tartaric acid [J]. Journal of Environmental Sciences, 2006,18(4):727-733.

[10] Malkoc E,Nuhoglu Y. Removal of Ni(II) ions from aqueous solutions using waste of tea factory: adsorption on a fixed-bed column [J]. Journal of Hazardous Materials B, 2006,135:328-336.

[11] Ajmal M,Khan A H,Ahmad S,et al. Role of sawdust in the removal of Cu(II) from industrial waste [J]. Water Research, 1998,32:3085-3091.

[12] Mall I D,Srivastava V C,Agarwal N K. Removal of Orange-G and methyl violet dyes by adsorption onto bagasse fly ash-kinetic study and equilibrium isotherm analyses [J]. Dyes and pigments, 2006,69(3):210-223.

[13] Yan G,Viraraghavan T. Heavy metal removal in a biosorption column by immobilized M. rouxii biomass [J]. Bioresource Technol, 2001,78:243-249.

[14] Altun T,Pehlivan E. Removal of copper (II) ions from aqueous solutions by walnut-, hazelnut- and almond-shells [J]. Clean, 2007,35(6):601-606.