

响应面法优化茶叶渣改性吸附剂去除刚果红废水的研究

吕思妮, 程佳慧, 王 晶, 董子盈, 俞 晔, 梅 瑜*

浙江树人大学生物与环境工程学院, 浙江 杭州
Email: *imy1220@163.com

收稿日期: 2020年10月1日; 录用日期: 2020年10月23日; 发布日期: 2020年10月30日

摘 要

以戊二醛作为交联剂制备聚乙烯亚胺PEI改性的废弃茶叶渣, 进行SEM表征, 并研究其对染料废水中刚果红的吸附性能。在单因素的基础上, 通过中心组合试验设计原理, 运用Box-Behnken响应面法对PEI-WT的吸附工艺进行优化。以初始pH值、吸附温度和PEI-WT吸附剂投加量为考察因素, 进行三因素三水平试验, 并获得多元二次回归方程。结果表明, PEI改性废弃茶叶渣吸附刚果红的最佳工艺条件为: 初始pH为7.71、吸附温度为50.92℃和PEI-WT投加量为0.10 g。在此优化条件下, PEI-WT对水中刚果红的吸附最大量为11.46 mg/g, PEI-WT单位吸附量与模型预测值无显著性差异, 表明通过响应面法优化的方程具有一定的实践指导意义。吸附完成后, 将废弃PEI-WT制成花盆。

关键词

PEI, 改性, 茶叶渣, 吸附, 刚果红

Response Surface Methodology to Optimize the Removal of Congo Red Wastewater by Modified Tea Residue Adsorbent

Sini Lv, Jiahui Cheng, Jing Wang, Ziyong Dong, Ye Yu, Yu Mei*

School of Biological and Environmental Engineering, Zhejiang Shuren University, Hangzhou Zhejiang
Email: *imy1220@163.com

Received: Oct. 1st, 2020; accepted: Oct. 23rd, 2020; published: Oct. 30th, 2020

Abstract

Glutaraldehyde was used as a crosslinking agent to prepare polyethyleneimine PEI modified waste

*通讯作者。

文章引用: 吕思妮, 程佳慧, 王晶, 董子盈, 俞晔, 梅瑜. 响应面法优化茶叶渣改性吸附剂去除刚果红废水的研究[J]. 环境保护前沿, 2020, 10(5): 782-792. DOI: 10.12677/aep.2020.105094

tea dregs, which was characterized by SEM, and its adsorption performance for Congo red in dye wastewater was studied. On the basis of single factor, using the Box-Behnken response surface method to optimize the adsorption process of PEI-WT through the central combination experiment design principle. Taking the initial pH value, adsorption temperature and PEI-WT adsorbent dosage as the investigating factors, a three-factor three-level test was performed, and a multiple quadratic regression equation was obtained. The results showed that the optimal process conditions for the adsorption of Congo red by PEI modified waste tea residue were: the initial pH was 7.71, the adsorption temperature was 50.92°C and the dosage of PEI-WT was 0.10 g. Under this optimized condition, there is no significant difference between the unit adsorption capacity of PEI-WT and the predicted value of the model, indicating that the equation optimized by the response surface method has certain practical guiding significance. After the adsorption is completed, the waste PEI-WT is made into a flower pot.

Keywords

PEI Modification, Tea Residue, Adsorption, Congo Red

Copyright © 2020 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言(Introduction)

我国是染料生产大国,生产的染料品种大约已有 550 多个,染料的产量和销量都位居世界第一[1],造纸、制革和纺织等生产工艺流程中使用到大量的染料,产生染料废水,这些废水给自然水体水资源造成了极大的污染。刚果红是一种典型的联苯胺类直接偶氮的阴离子染料,其在生产和使用过程中流失率高,易进入水体,对生态环境具有破坏作用。刚果红染料废水具有水质变化大、色度和 COD 高等特点,是染料废水中常见的污染物之一[2] [3]。

吸附法[4] [5] [6]凸显优势,因操作简单,成本较低,可再生可重复利用等优点,是一种广泛使用的用于污水净化的方法。使用较多的吸附剂是沸石,活性炭,硅胶及生物材料等。自 C.W.Sheele (1773 年)对木炭吸附气体的现象进行观察以后,人们开始广泛研究各种物质对许多气体和液体的吸附性质。探讨吸附机理,以制备出具有合适比表面积和孔径分布,易再生,性质稳定的吸附剂。吸附剂应具有生态、无毒、高效等特点,因此寻找一种廉价的高效的吸附剂是研究的重点工作。

聚乙烯亚胺是通过乙醇胺、氯化氢、二氧化碳等的聚合作用下生成的一种水溶性聚合物[7]。它分为直线型的和支链型两种结构。聚乙烯亚胺可以对不同材料进行改性,利用其自身的性质去除废水中的污染物。但是因为聚乙烯亚胺是一种水溶性的聚合物,所以进行改性时,需要结合交联剂或是通过接枝反应,将聚乙烯亚胺固定在吸附剂表面以免其流失。

茶叶是最大的可再生资源之一,中国每年产 450 万 t 茶叶,占世界产量的 40%左右[8]。茶叶的结构比较特殊,它具有较高的比表面积和内嵌交错的网状构架的多孔结构。茶叶富含丰富的木质素,纤维素和多种有机物,比表面积较大,所以对废水中的污染物具有一定的吸附去除能力。但是天然茶叶往往吸附性能比较差,对污染物去除效率比较低,所以直接用于对污水的去除是不可取的。需要采用不同的方法对茶叶进行改性,可以大大增加其吸附能力,也能较好的应用于废水处理中。对天然茶叶采用一些处理方法,其吸附性能均会增强,但是目前对废弃茶叶渣改性的现有结果较少,仍需进行进一步研究。

2. 材料与方法(Materials and Methods)

2.1. 实验材料

废弃茶叶渣, 实验试剂(H_2SO_4 、 NaOH 、戊二醛、环氧氯丙烷、聚乙烯亚胺、刚果红)均为分析纯。

2.2. 实验设备

UV-765 紫外-可见分光光度计(北京普析通用仪器有限责任公司); DGG-9070A 型电热恒温鼓风干燥箱(上海森信实验仪器有限公司); IS-RSH2 型恒温摇床(苏州市培英实验设备有限公司); ZJY-FSTY 型含盐废水脱盐系统纯水机(杭州之江水处理设备厂)。

2.3. 实验方法

1) 废弃茶叶渣进行前处理: 茶渣用足量的去离子水浸泡, 过滤直至茶水无色, 在 50°C 恒温烘箱中进行干燥处理, 再将其研磨且剔除其中参杂的固体颗粒物和纤维状杂质, 并通过 32-24 目分子筛做过筛处理, 制成茶渣粉。

2) PEI-WT 吸附剂的制备: 选择戊二醛[9]交联剂。配制一定比例的 PEI 溶液, 通过戊二醛交联将 PEI 固定在茶渣粉表面, 按不同的 PEI 投加量、戊二醛投加量、反应温度、茶叶渣粒径进行固定。进行吸附实验, 用 UV-765 紫外分光光度计测量吸光度, 制作刚果红标椎曲线求得回归方程[10], 带入吸光度计算单位吸附量后发现, 最佳条件为 PEI 投加量、戊二醛投加量和粒径为 32-24 目的茶叶渣投加量按照配比 5:2:20, 温度 55°C 震荡 3 小时, 故采用最佳配比进行实验测试。然后用去离子水冲洗干净, 去除残余的 PEI 溶液, 重新烘干制得 PEI-WT。

3) PEI-WT 表面形状通过 SEM 测定。送样到检测机构进行表征。

4) 响应面法优化 PEI-WT 吸附条件

a) 单因素法考察条件为:

在一定的温度、接触时间、初始 pH、吸附剂投加量、染料初始浓度下分析了 PEI-WT 对刚果红的吸附变化规律。PEI-WT 吸附容量[11]按式(1)进行计算:

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad (1)$$

式中: q_e 为平衡吸附容量, mg/g ; C_0 、 C_e 分别为吸附前和吸附平衡时刚果红溶液的浓度, mg/L ; V 为吸附溶液的体积, L ; m 为吸附剂投加量, g 。

b) 响应面法:

在单因素法最佳条件基础上, 采用中心组合试验 Box-Behnken 响应面法对 PEI-WT 吸附性能进行进一步实验, 考察交互作用对 PEI-WT 吸附性能是否存在进一步优化。选择初始 pH, 温度, PEI-WT 投加量作为响应面实验的因素, 进行三因素三水平正交实验[12]。在响应面设计水平基础上, 进行 17 组实验。综合各响应值的结果进行分析, 确定实验方案。

5) 废弃 PEI-WT 再利用(花盆制作)。

3. 结果与讨论(Results and Discussion)

3.1. 电极的 SEM

如图 1 和图 2 所示, 改性茶叶与未改性茶叶进行了比较, 结果表明改性情况良好。图 1 中扫描电镜(SEM)图像表示, 改性前茶叶渣表面看到树叶的纹理和一些气孔。图 2 中电镜(SEM)图像表示, 改性后表

面的气孔不见。图 3 中电镜(SEM)图像表示, 放大到 25 千倍时, 表面有覆盖层。

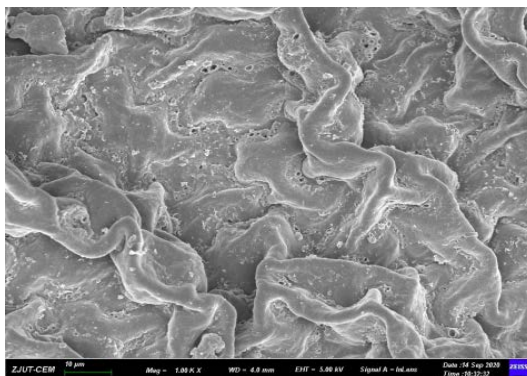


Figure 1. Unmodified tea leaves
图 1. 未改性茶叶

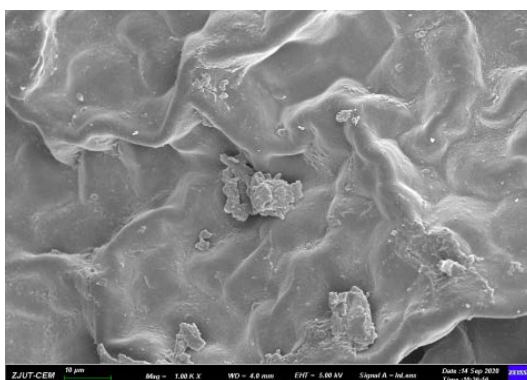


Figure 2. Modified tea
图 2. 改性茶叶

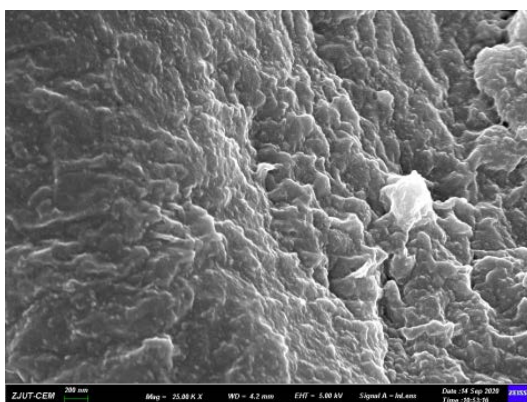


Figure 3. Modified tea leaves (magnified 25 thousand times)
图 3. 改性茶叶(放大 25 千倍)

3.2. PEI-WT 吸附剂的制备

1) 茶叶粒径的选取

如图 4 可知: 在茶叶粒径为 80-24 目内, 随着茶叶粒径的增大, PEI-WT 吸附剂的单位吸附量显著增加, 当茶叶粒径大于 24 目时趋于平稳, 故以下采用 32-24 目茶叶进行改性实验。

2) 改性温度的选取

如图 5 可知：在 30℃~55℃ 内，随着温度的升高，PEI-WT 吸附剂的单位吸附量随之升高；当温度超过 55℃，单位吸附量缓慢降低。故以下采用改性温度 55℃ 进行改性实验。

3) PEI 投加量的选取

如图 6 可知：在 PEI 投加量 3~5 g 内，随着 PEI 投加量的增加，PEI-WT 吸附剂的单位吸附量逐渐升高；当 PEI 投加量大于 5 g 时，单位吸附量开始降低，故以下选取 PEI 投加量 100 mL 25 g/L 进行改性实验。

4) 戊二醛投加量的选取

如图 7 可知：在戊二醛投加量 0~6 g 内，当戊二醛投加量小于 2 时，PEI-WT 的单位吸附量随着戊二醛投加量而增加；当戊二醛投加量超过 2 g 时，PEI-WT 的单位吸附量与不加戊二醛的效果相近，故以下选取 PEI 投加量 100 mL 10 g/L 进行改性实验。

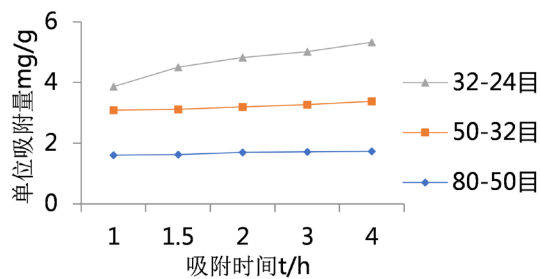


Figure 4. The influence of tea particle size on unit adsorption capacity

图 4. 茶叶粒径对单位吸附量的影响

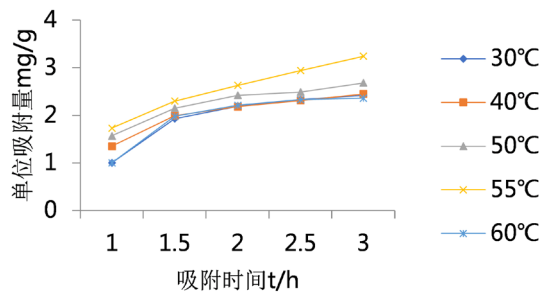


Figure 5. The effect of modification temperature on unit adsorption capacity

图 5. 改性温度对单位吸附量的影响

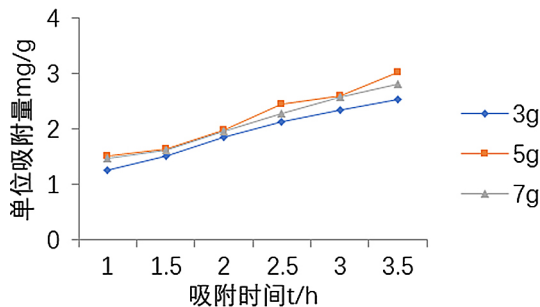


Figure 6. The influence of PEI dosage on unit adsorption capacity

图 6. PEI 投加量对单位吸附量的影响

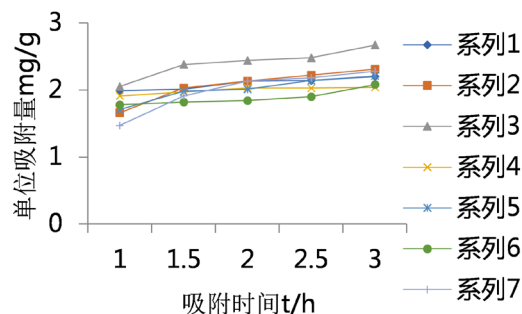


Figure 7. The influence of glutaraldehyde dosage on unit adsorption capacity

图 7. 戊二醛投加量对单位吸附量的影响

3.3. 响应面法优化吸附剂去除刚果红废水

单因素优化

选择 PEI-WT 投加量、初始 pH 值和温度先进行单因素考察。

1) PEI-WT 投加量对吸附容量的影响

准确移取 50 mL 10 mg/L 的刚果红溶液置于锥形瓶中，分别加入 0.06 g、0.09 g、0.12 g、0.15 g、0.18 g、0.21 g 的 PEI-WT，50℃下将其置于水浴恒温振荡器中，室温下振荡吸附 8 h 反应过程中，每隔一小时在可见分光光度计于波长为 498 nm 下测出吸光度，并计算吸附率。由图 8 可知，当 PEI-WT 投加量为 0.12 g 时，刚果红吸附率达到最大，之后再进一步增加吸附剂投加量，吸附率变化微小乃至下降，这表明染料废水中刚果红已经吸附完全，故后续实验选择吸附剂的投加量为 0.12 g。

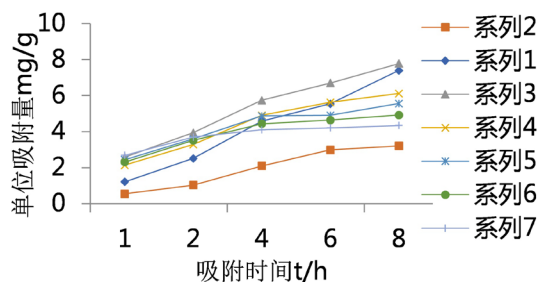


Figure 8. The influence of PEI-WT dosage on adsorption capacity

图 8. PEI-WT 投加量对吸附容量的影响

2) 初始 pH 对吸附容量的影响

准确移取 50 mL 10 mg/L 的刚果红溶液置于锥形瓶中，用硫酸和氢氧化钠调节刚果红溶液的初始 pH [13]值分别为 3.0、5.0、7.0、9.0、11.0，然后再加入 0.12 g PEI-WT，50℃下在水浴恒温振荡器中振 7 h，反应过程中，每隔一小时在可见分光光度计于波长为 498 nm 下测出吸光度，并计算吸附率，如图 9 所示。结果发现，pH 值为 7 时，刚果红的吸附效率最高，继续增大 pH 值，吸附率随之下降，这可能是因为随着 pH 值增加，溶液中 OH⁻离子数目增加，吸附剂荷正电程度降低以 OH⁻离子与刚果红阴离子染料存在竞争吸附，从而导致刚果红的吸附效率下降。

3) 温度对吸附容量的影响

准确移取 50 mL 10 mg/L 的刚果红溶液置于锥形瓶中，加入 0.12 g PEI-WT，分别于 30℃、40℃、50℃、60℃下将其置于水浴恒温振荡器中，室温下振荡吸附 8 h 反应过程中，每隔一小时在可见分光光度计于

波长为 498 nm 下测出吸光度，并计算吸附率。由图 10 可知，当吸附温度为 50℃ 时，刚果红吸附率达到最大，之后再进一步增加吸附剂投加量，吸附率变化微小，这表明染料废水中刚果红已经吸附完全，故后续实验选择吸附剂的投加量为 0.12 g。

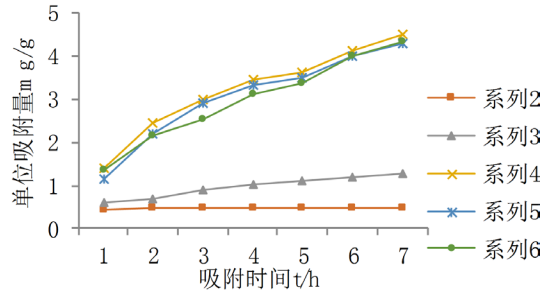


Figure 9. The effect of initial pH on adsorption capacity
图 9. 初始 pH 对吸附容量的影响

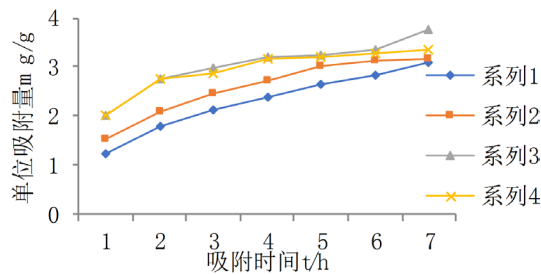


Figure 10. The effect of temperature on adsorption capacity
图 10. 温度对吸附容量的影响

3.4. 响应面法优化 PEI-WT 吸附剂的制备工艺

3.4.1. 响应面分析实验设计方案

在单因素实验中，得到以下结果：pH 为 7，吸附温度为 50℃，PEI-WT 投加量为 0.12 g。在单因素基础上，用响应面法对吸附容量进行进一步实验，考察交互作用对改性吸附剂吸附容量是否存在进一步优化。选择 pH，吸附温度，PEI-WT 投加量作为响应面实验的因素，见表 1。

Table 1. Response surface design factor level table
表 1. 响应面设计因素水平表

因素/水平	-1.00	0.00	1.00
pH	6	7	8
温度/℃	45℃	50℃	55℃
PEI-WT 投加量/g	0.1 g	0.12 g	0.14 g

在响应面设计水平基础上，进行以下 17 组实验，并测得结果见表 2。

综合各响应值的结果，模型预测最优响应值条件为中心点各因子值[14]，即 pH 为 7.71，吸附温度为 50.92℃，PEI-WT 投加量为 0.1 时，改性吸附剂的综合性能最优。重复验证试验多次得出响应值为吸附容量 = 5.79，与预测值接近，说明预测效果理想。

Table 2. Response surface analysis test results**表 2.** 响应面分析试验结果

实验	pH	温度/°C	PEI-WT 投加量/g	单位吸附量/mg/g
1	-1	-1	0	1.45
2	1	1	0	4.52
3	0	0	0	5.02
4	0	0	0	4.68
5	0	-1	1	3.43
6	-1	1	0	1.52
7	-1	0	1	1.78
8	1	0	-1	5.61
9	1	-1	0	4.54
10	0	0	0	5.81
11	0	0	0	5
12	0	1	-1	4.66
13	0	-1	-1	3.49
14	1	0	1	4.56
15	-1	0	-1	3
16	0	0	0	4.85
17	0	1	1	2.98

3.4.2. 响应面分析

用方差来分析的响应面模型见表 3。

Table 3. Analysis of variance table**表 3.** 方差分析表

方差来源	平方和	自由度	均方	F 值	P 值	
模型	29.63	9	3.29	25.38	0.0002	显著
A-pH	16.47	1	16.47	127.01	<0.0001	
B-温度	0.074	1	0.074	0.57	0.4744	
C-PEI-WT 投加量	2.01	1	2.01	15.50	0.0056	
AB	2.025E-003	1	2.025E-003	0.016	0.9041	
AC	7.225E-003	1	7.225E-003	0.056	0.8202	
BC	0.66	1	0.66	5.06	0.0593	
A2	4.07	1	4.07	31.40	0.0008	
B2	4.92	1	4.92	37.93	0.0005	
C2	0.52	1	0.52	4.00	0.0856	
残差	0.91	7	0.13			
失拟	0.15	3	0.051	0.27	0.8453	不显著
纯误差	0.76	4	0.19			
总离差	30.54	16				

注: P 值和 F 值是一个统计量, 用以检验回归系数是否显著[15] [16]。

由表 3 可知，二次回归模型中 F 值为 25.38，表示该模型是显著的。显著性来源于噪音的可能性只占 0.02%。P 值小于 0.0500，表明模型因子是显著的，失拟项(P 值为 0.8453)不显著，说明实验误差很小。

分析得到此模型复相关系数 R² 值为 0.9703，方差系数越接近于 1，说明回归方程的拟合程度越好，此模型的预测准确性较高。

运用响应面程序对响应值进行回归分析，经回归拟和后得到回归方程为：

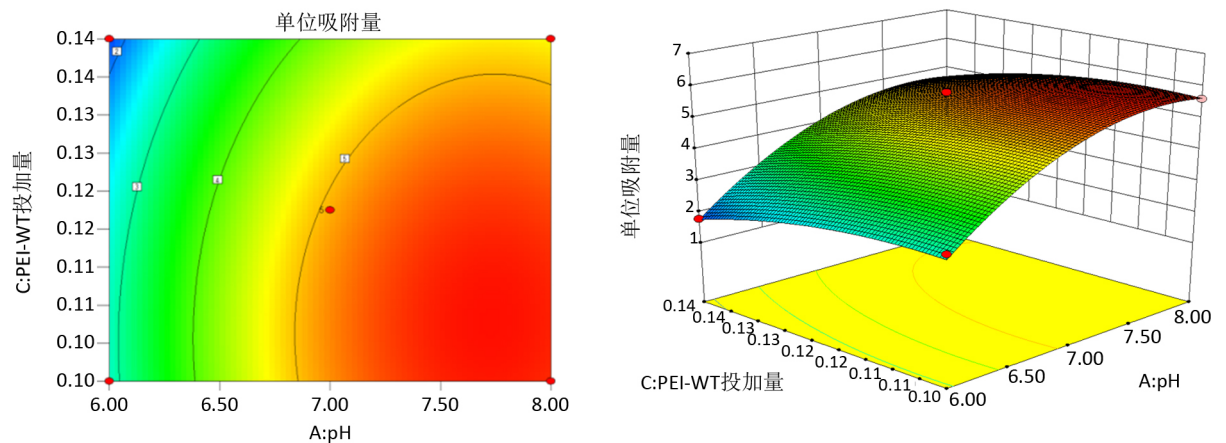
$$\text{单位吸附量} = 5.07 + 1.44 * A + 0.096 * B - 0.50 * C - 0.023 * A * B + 0.042 * A * C - 0.41 * B * C - 0.98 * A^2 - 1.08 * B^2 - 0.35 * C^2.$$

根据回归方程，作响应面图，考察拟合的响应面形状，单位吸附量与温度，pH，PEI-WT 投加量的影响，其等高线图和响应面图如图 11 所示。中心黑点越接近暗的部位，表示影响越显著。

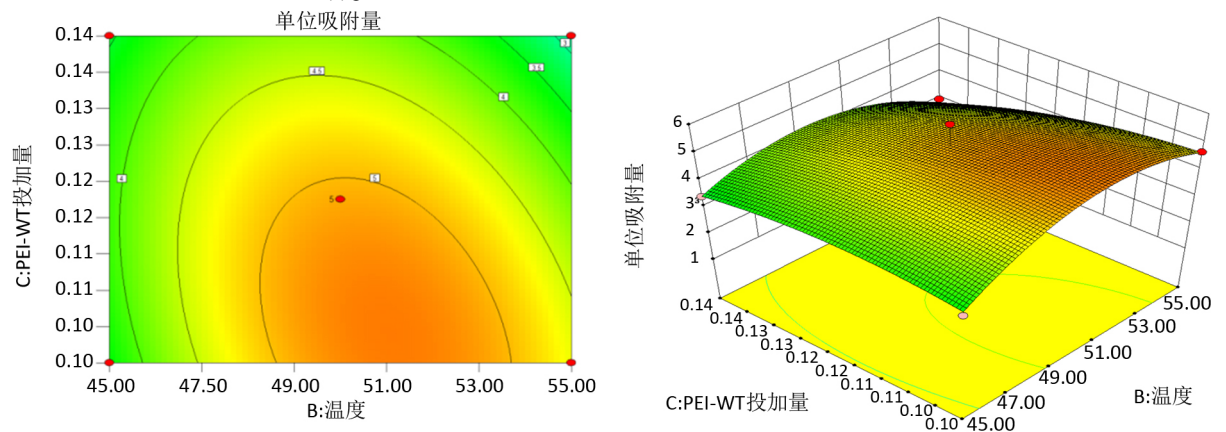
由图 11(a)知：同一 PEI-WT 投加量下，在 pH 6~8 范围内，随着 pH 的升高，单位吸附量逐渐升高，在 6~7.5 范围内单位吸附量升高显著。等高线密度沿 pH 方向变化较大，说明 pH 对单位吸附量的影响大于 PEI-WT 投加量的影响。

由图 11(b)知：同一温度下，在 PEI-WT 投加量 0.10 到 0.14 范围内，单位吸附量随着 PEI-WT 投加量增加而增加，且在 0.10~0.12 范围内增加显著。等高线密度沿温度方向变化较大，说明温度对单位吸附量的影响大于 PEI-WT 投加量。

由图 11(c)知：同一温度下，在 pH 6~8 范围内，随着 pH 的升高，单位吸附量逐渐升高，且在 6~7.5 范围内单位吸附量升高显著。等高线沿 pH 方向变化较大，说明 pH 对单位吸附量的影响大于温度。



(a) pH 和 PEI-WT 投加量对单位吸附量的等高线图和响应面图



(b) 温度和 PEI 投加量对单位吸附量的等高线图和响应面图

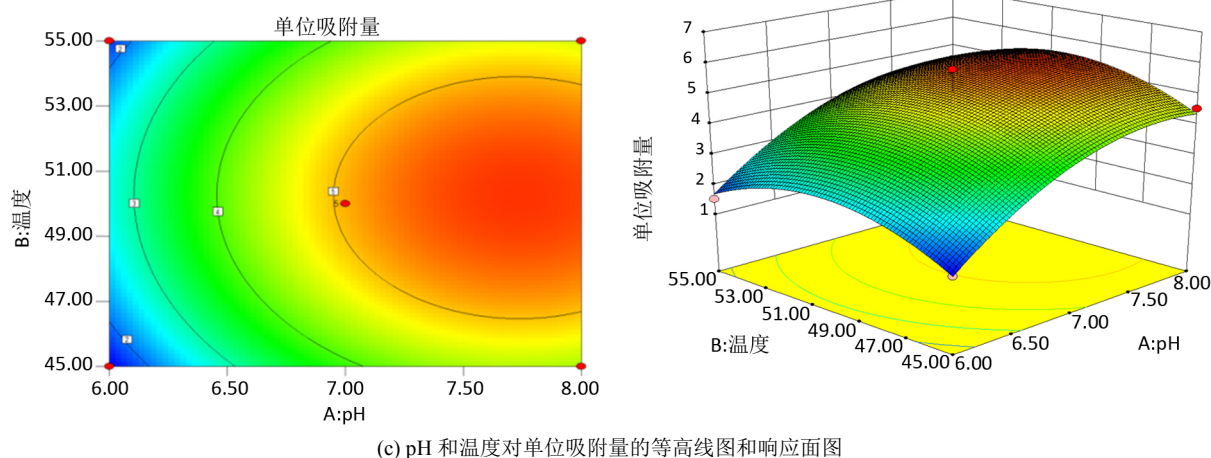


Figure 11. Contour plots and response surface plots of unit adsorption capacity and temperature, pH and PEI-WT dosage
图 11. 单位吸附量与温度, pH 和 PEI-WT 投加量的等高线图和响应面图

综上所述,利用响应面图形分析、函数求导等手段分析 pH、温度、PEI-WT 投加量 3 因素对目标(单位吸附率)响应值的影响,三因素对单位吸附量的影响顺序为: pH > 温度 > PEI-WT 投加量。经响应面法设计分析,较优吸附条件为 pH 7.71、温度 50.92℃、PEI-WT 投加量 0.10 g。

3.4.3. 较优提取条件验证

为了验证响应面法的可行性,在优化条件下制得 PEI-WT,考虑到实际操作和生产的便利,将各个工艺参数修正为 pH 7.5、温度 50℃、PEI-WT 投加量 0.10 g。在此条件下进行三次重复试验,平均单位吸附量为 5.85,相对标准偏差为 1.51%。表明吸附试验的重复性和精密度较好。

4. 结论(Conclusions)与应用前景展望

本论文系统考察了 PEI 改性废弃茶叶渣,采用 SEM 对吸附剂 PEI-WT 进行表征。响应面法优化吸附刚果红印染废水,考察了吸附剂吸附时间、温度、废水初始浓度以及吸附剂颗粒粒径等对吸附性能的影响。响应面法设计分析,较优吸附条件为 pH 7.71、温度 50.92℃、PEI-WT 投加量 0.10 g,在此优化条件下,PEI-WT 对水中刚果红的吸附最大量为 11.46 mg/g。

染废水在我国工业废水总量中排名前三,本项目立足资源循环利用,以废治废,充分利用废弃茶叶渣,通过 PEI 改性,研究 PEI-WT 对刚果红的吸附性能,为废弃茶叶渣等工业废弃物去除工业废水中染料提供理论依据。

参考文献

- [1] 陈婵维,付忠田,于洪蕾,等. 染料废水处理技术进展[J]. 环境保护与循环经济, 2010(4): 37-41.
- [2] 赵二劳,王欣,白建华,等. 高粱秸秆对刚果红的吸附性能分析[J]. 湖北农业科学, 2015, 50(22): 4562-4564.
- [3] 王家宏,童新豪,毕丽娟,等. 聚乙烯亚胺改性磁性吸附剂对水中腐殖酸的吸附[J]. 陕西科技大学学报, 2011, 36(1): 23-27.
- [4] Liu, J., Si, J., Zhang, Q., et al. (2011) Preparation of Negatively Charged Hybrid Adsorbents and Their Applications for Pb²⁺ Removal. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **50**, 8645-8657. <https://doi.org/10.1021/ie200023b>
- [5] Huang, Y., Wu, D., Wang, X., et al. (2016) Removal of Heavy Metals from Water Using Polyvinylamine by Polymer-Enhanced Ultrafiltration and Flocculation. *Separation and Purification Technology*, **158**, 124-136. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2015.12.008>
- [6] Gao, J., Sun, S., Zhu, W., et al. (2014) Chelating Polymer Modified P84 Nanofiltration (NF) Hollow Fiber Membranes

- for High Efficient Heavy Metal Removal. *Water Research*, **63**, 252-261. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2014.06.006>
- [7] Schulze, J., Hendrikx, S., Schulz-Siegmund, M., *et al.* (2016) Microparticulate Poly(vinyl alcohol) hydrogel Formulations for Embedding and Controlled Release of Polyethylenimine(PEI)-Based Nanoparticles. *Acta Biomaterialia*, **45**, 210-222. <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2016.08.056>
- [8] 潘云霞, 刘澜, 郑怀礼. NaOH 改性稻秆对亚甲基蓝染料吸附性能的研究[J]. 农机化研究, 2012, 34(8): 206-209.
- [9] Li, M., Xu, J., Chang, C., *et al.* (2014) Bioinspired Fabrication of Composite Nanofiltration Membrane Based on the Formation of DA/PEI Layer Followed by Cross-Linking. *Journal of Membrane Science*, **459**, 62-71. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2014.01.038>
- [10] 于杰, 白志川, 付超美. 人参茎叶总皂甙提取精制工艺研究[J]. 西南农业大学学报, 2004, 26(4): 479-482.
- [11] 王凯, 张颖颖, 曹洪玉, 魏杰, 刘佳慧. 聚乙烯亚胺改性蒙脱土对刚果红的吸附性能[J]. 赤峰学院学报(自然科学版), 2016, 32(19): 21-22.
- [12] 岳喜庆, 鲍宏宇, 于娜, 等. 响应面法优化卵黄蛋白质提取工艺[J]. 食品研究与开发, 2011, 32(4): 48-52.
- [13] Purkait, M.K., Maiti, A., Dasgupta, S., *et al.* (2007) Removal of Congo Red Using Activated Carbon and Its Regeneration. *Journal of Hazardous Materials*, **145**, 287-295. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.11.021>
- [14] 伍春, 徐立, 刘峻池, 等. 响应曲面法优化新疆药桑桑皮总多酚提取工艺[J]. 食品科学, 2011, 32(2): 104-107.
- [15] 张泽志, 高霞, 林钰, 等. 用响应面法优化微波提取花生壳总黄酮工艺[J]. 河南工业大学学报, 2010, 31(4): 32-36.
- [16] Francis, F., Sabu, A., Nampoothiri, K.M., *et al.* (2003) Use of Response Surface Methodology for Optimizing Process Parameters for the Production of α -Amylase by *Aspergillus oryzae*. *Biochemical Engineering Journal*, **15**, 107-115. [https://doi.org/10.1016/S1369-703X\(02\)00192-4](https://doi.org/10.1016/S1369-703X(02)00192-4)