

# 漆酶改性玉米秸秆髓的制备及其吸油特性

范廷玉<sup>1</sup>,李文洁<sup>1</sup>,彭丹<sup>2\*</sup>,程书平<sup>1</sup>,郭学涛<sup>3</sup> (1.安徽理工大学地球与环境学院,安徽 淮南 232001; 2.深圳信息职业技术学院交通与环境学院,广东 深圳 518172; 3.西北农林科技大学资源与环境学院,陕西 杨凌 712100)

**摘要:** 采用绿色生物酶技术改性玉米秸秆髓(CSP),在 CSP 表面由漆酶催化接枝十八胺,以提高材料的亲油疏水性能,制得高效吸油剂 LCSP.研究了改性温度、改性时间、TEMPO 浓度、漆酶用量及十八胺浓度等因素对 LCSP 亲油疏水性能的影响,同时采用 SEM、BET、XRD、接触角、FTIR、XPS 等分析技术对改性前后 CSP 理化特性进行表征,并进行了吸油研究.结果表明,在 35℃下,投加 100U/g 的漆酶、4.48mmol/LTEMPO、8.91mmol/L 十八胺,改性 CSP6h,制得的材料吸油量最大、吸水量最小,油吸附量从 13.24g/g 提升至 40.82g/g,水吸附量从 13.76g/g 降至 3.83g/g,吸附过程符合准二级动力学模型,吸附剂的重复利用实验表明本方法制备的材料具有良好回收再利用能力.

**关键词:** 玉米秸秆髓; 漆酶; 疏水; 绿色改性; 吸油剂

中图分类号: X703.1 文献标识码: A 文章编号: 1000-6923(2020)09-3810-11

**Preparation of laccase modified corn stover pith as oil sorbent and its properties.** FAN Ting-yu<sup>1</sup>, LI Wen-jie<sup>1</sup>, PENG Dan<sup>2\*</sup>, CHENG Shu-ping<sup>1</sup>, GUO Xue-tao<sup>3</sup> (1.School of Earth and Environment, Anhui University of Science and Technology, Huainan 232001, China; 2.School of Traffic & Environment, Shenzhen Institute of Information Technology, Shenzhen 518172, China; 3.College of Natural Resources and Environment, Northwest A & F University, Yangling 712100, China). *China Environmental Science*, 2020,40(9): 3810~3820

**Abstract:** With the green enzyme technology, the surface of corn stover pith (CSP) was grafted with octadecylamine by laccase to improve the hydrophilic and hydrophobic properties, which produced the efficient oil absorbent LCSP. A set of methods, like SEM, BET, XRD, contact angle, FTIR, and XPS, were used to characterize the physicochemical properties of CSP before and after modification in order to investigate the effects of modification temperature, time, TEMPO concentration, laccase dose, and octadecylamine concentration on the hydrophilic and hydrophobic properties. The results showed that the maximum oil and minimum water adsorption could be obtained after 6h modification under 35℃ when the dosage of laccase, TEMPO and octadecylamine were 100U/g, 4.48mmol/L and 8.91mmol/L, respectively. The oil adsorption capacity increased from 13.24g/g to 40.82g/g, and the water adsorption capacity decreased from 13.76g/g to 3.83g/g. The adsorption kinetics was best fitted by the pseudo-second order model. Further sorbent recycling experiments showed that LCSP had a good recycling potential.

**Key words:** corn stover pith; laccase; hydrophobicity; green modification; oil sorbent

在石油产品开采、运输、工业排放、倾倒或泄露等过程中有大量石油烃进入水体<sup>[1]</sup>,对生态系统产生巨大影响<sup>[2]</sup>.目前处理海上溢油和含油废水最为常用的办法是吸附法,其原理是利用材料的吸附特性使油分子粘附在材料表面及内部<sup>[3]</sup>.常用吸附剂可分为三类:无机矿物类(如粘土<sup>[4]</sup>、粉煤灰<sup>[5]</sup>),其存在吸油量低、油水选择性和再生利用性差等问题;有机合成材料(如树脂<sup>[6]</sup>、聚氨酯泡沫<sup>[7]</sup>等),由于制备成本高、产生吸油副产品、不可降解等限制了其应用;天然有机材料(如秸秆<sup>[8]</sup>、果壳<sup>[9]</sup>等),具有量大且廉价、可生物降解等不可比拟的优势,可作为原材料通过改性手段制备成环境友好型高效吸油剂<sup>[10]</sup>.

玉米秸秆在我国来源广、产量高<sup>[11]</sup>,是富含木质纤维素的天然高分子原料,但它们绝大多数被弃置

田间或焚烧,造成资源浪费和环境二次污染<sup>[12]</sup>.玉米秸秆由叶、外皮、髓三大部分组成,大量研究集中于全玉米秸秆开发,制备出重金属吸附剂<sup>[13]</sup>、染料吸附剂<sup>[14]</sup>和溢油吸附剂<sup>[15]</sup>.但是,木质纤维素含量、材料结构、材料性质在秸秆不同部分具有显著差异,其中,玉米秸秆髓(CSP)具有密度低、多孔、表面大量活性官能团等特点,是优异的吸附原材料.由于 CSP 中含有大量亲水性羟基,无法直接应用于水体吸油,因此需采用改性手段提高其亲油疏水性.研究普遍采用物理化学方法改性,使吸附材料表面具有新的疏

收稿日期: 2020-01-22

**基金项目:** 广东省自然科学基金资助项目(2018A030313363);广东省教育厅青年创新人才项目(2017GkQNCX068);国家自然科学基金资助项目(41402309);校级科研团队项目(SZIT2019KJ024,SZIT2019KJ007)

\* 责任作者, 副教授, pengdan987@hotmail.com

水亲油性官能团及活性结合位点,以此增强吸附性能<sup>[16]</sup>。但物理、化学改性大多能耗高、对化学试剂需求大、易产生二次污染、改性条件严苛,不符合绿色生产的要求,而生物改性技术,特别是生物酶技术具有高效、绿色、经济的特点,比传统物理化学工艺更具潜力和优势<sup>[17]</sup>。用生物改性技术制备吸附材料的相关报道较少,本课题组较早开展相关研究,其中利用纤维素酶作为改性剂制备的吸油剂对原油吸附量可达 27.23g/g<sup>[18]</sup>,利用绿色木霉改性玉米秸秆可使吸油量提升 1.1 倍<sup>[19]</sup>。在前期研究中,玉米秸秆的吸油能力得到提升,但疏水性还有待加强,因此,如何利用生物酶技术提升秸秆基材料在水体中对油类的选择性吸附是本文的研究重点。

漆酶因其独特的催化性能和不产生有毒副产物的优点引起研究人员的广泛关注<sup>[20]</sup>。漆酶催化技术多应用于造纸领域,Aracri 等<sup>[21]</sup>利用漆酶接枝植物酚对剑麻纸浆进行生物漂白和功能性化;Moldes 等<sup>[22]</sup>将磺化酚化合物作为漆酶介体比较其对桉树纸浆生物漂白效果;Garcia-Ubasart 等<sup>[23]</sup>采用漆酶将纸浆纤维与疏水性月桂基没食子酸偶联,以提升纸浆内部疏水能力,但是利用漆酶-介体体系改性秸秆基材料制备吸附剂的研究未见报道。

本研究利用漆酶和 2,2,6,6-四甲基-1-哌啶氮氧化物(TEMPO)介体体系,在玉米秸秆髓纤维素上催化接枝疏水性化合物,探究其最佳改性条件,从而制备出高效秸秆基吸油剂,通过表征分析其改性机理,并对其吸油性能进行初步评价。

## 1 材料与方法

### 1.1 材料与试剂

本研究用玉米秸秆取自广西百色市,洗净风干后,将秸秆皮、髓分离,粉碎筛分得到 20~40 目玉米秸秆髓(CSP)待用。实验供试油为壳牌 5W-40 机油,20℃下密度为 0.843g/cm<sup>3</sup>,黏度 14.45cP。漆酶(产自 *Trametes versicolor*)和 TEMPO 均购于 Sigma-Aldrich 公司,十八胺(90%,上海阿拉丁生化科技公司),其它试剂均为分析纯。

### 1.2 方法

**1.2.1 制备方法** 在锥形瓶中加入 CSP(经过高温蒸馏水预处理),均匀地加入 pH=4.8 的乙酸-乙酸钠缓冲溶液,再按设计依次加入一定量的 TEMPO、十

八胺和漆酶,在水浴振荡器 150r/min 下反应一定时间。反应结束后将抽滤所得样品清洗干净(其中乙醇超声清洗是为了去除材料表面残留的十八胺),放入烘箱 50℃烘干至恒重,得到漆酶改性玉米秸秆髓吸油剂(LCSP)。

**1.2.2 制备条件优化实验** 通过前期预实验,将初始条件设置为:反应时间 8h、反应温度 45℃、底物中漆酶用量 100U/g、TEMPO 浓度 3.01mmol/L、十八胺浓度 5.94mmol/L。探索单因素改性条件的影响时使用系列设置值,其它因素保持为初始条件值。分析材料吸油、吸水性能后更改为最优条件,再进行下一因素的探索,探究每个影响因素时设置 3 组平行实验。影响因子设为:反应时间(4,6,8,10 和 12h),反应温度(35,40,45,55 和 65℃),漆酶含量(0,50,100,150,200 和 250U/g),TEMPO 用量(0,1.92,3.01,4.48,4.99 和 6.02mmol/L),十八胺(0,3.01,5.94,8.91,13.36 和 18.55mmol/L)。

**1.2.3 吸附实验** (1)纯油纯水体系:探究最优制备条件时使用纯油纯水体系测试吸附性能。将 0.05g 吸附剂装入无纺布滤袋中热熔封口,置于纯油或纯水体系吸附 1h,取出沥干 3min,吸附前后质量差即为吸附量。

(2)油水混合体系:探究改性材料吸附性能时,即吸附时间、吸附剂投加量影响时使用油水混合体系评价。将 20g 机油加入 150mL 蒸馏水中形成油水混合物,放入装有 0.05g 吸附剂的无纺布滤袋,在室温、100r/min 转速下振荡吸附一定时间后取出,沥干 3min。用重量法计算吸油量<sup>[18]</sup>,其计算公式如下:

$$q = \frac{m_2 - (m_0 + m_1)}{m_0} \quad (1)$$

式中: $q$  为材料吸油量,g/g; $m_0$  为吸附剂质量,g; $m_1$  为滤袋质量,g; $m_2$  为吸附后的总质量,g。计算时去除空白滤袋粘附的油量,取 3 次平行实验的平均值作为实验结果。

### 1.3 表征

利用扫描电子显微镜(GeminiSEM 300,德国 zeiss)观察漆酶改性前后秸秆的微观表面形态;利用比表面积和孔隙度分析仪(ASAP 2460,美国 Micromeritics)以 N<sub>2</sub> 为吸附质测定材料改性前后的比表面积、孔容及孔径变化;通过元素分析仪(Vario EL Cube,德国 Elementar)测定 C、H、O、N 元素含量;

通过接触角测量仪(OCA25,德国 Dataphysics)观察材料对机油和水的表面湿润性能;通过 XRD (D8ADVANCE,德国 BRUKER)分析结晶度变化;通过 FTIR(Vector 33 型,德国 Bruker)及 XPS(ESCALAB XI+, 美国 Thermo Fisher Scientific)比较材料官能团变化。

## 2 结果与讨论

### 2.1 最优制备条件分析

**2.1.1 改性时间的影响** 由图 1 可知,漆酶改性时间从 4~6h 时,材料疏水亲油性能变化最为明显,6h 时改性效果最佳,吸油量达到 26.4g/g,相较原材料(13.24g/g)提高了近 2 倍,而吸水量降至 6.11g/g,相较原材料(13.76g/g)降低了 225%。但随改性时间的继续增加,材料吸油量逐渐降低,吸水量变化不大(稍有增加,变化量在 1g/g 左右),这可能与以下两方面原因有关:漆酶-TEMPO 介体体系将秸秆纤维羟基氧化成醛基后,醛基继续与十八胺的胺基发生席夫碱反应,从而使亲水性秸秆纤维表面疏水化,但是在漆酶、TEMPO 和秸秆纤维量一定的条件下,随着反应时间的继续延长,将羟基转化为醛基的数量不会继续增加,且秸秆表面能够接枝的十八胺量一定,因此材料的吸水量变化不大;同时,漆酶又对木质素有一定的解聚降解作用,反应时间超过 6h 后漆酶降解秸秆木质素增加,从而破坏材料结构,导致秸秆内部塌陷,从而使材料吸油量明显降低<sup>[24]</sup>。综合考虑,在下述实验中选择改性时间 6h 继续探究。

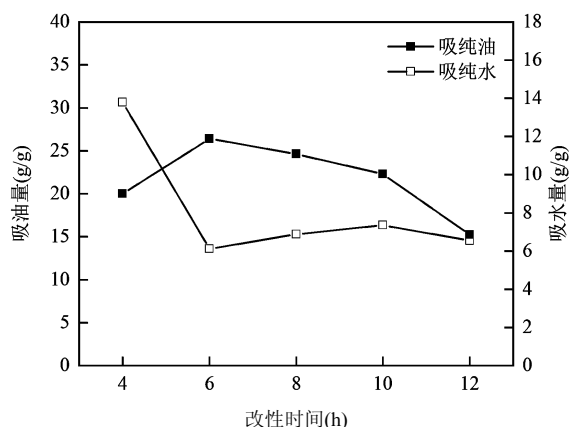


图 1 改性时间对 LCSP 吸附性能的影响

Fig.1 The effect of modification time on the adsorption of LCSP

**2.1.2 改性温度的影响** 如图 2 所示,随着温度的

升高,材料的吸油能力逐渐减弱,而吸水量则呈递增趋势。当反应温度控制在 35℃ 时,材料的吸油性和疏水性最优,吸油可达到 28.11g/g,吸水量则低至 5.49g/g 相较原材料降低了 250%。这与漆酶在不同温度下反应活性有关<sup>[25]</sup>。漆酶具有最适温度范围或临界点,其活性在最适温度下最高,偏离此最适温度都会使其活性降低,酶的催化作用也会受到影响。当反应温度为 65℃ 时,疏水改性效果最差,材料吸水量为 9.40g/g。漆酶属于低温酶,温度过高会让酶蛋白变性以及失活,所以下述实验中设定改性温度为 35℃。

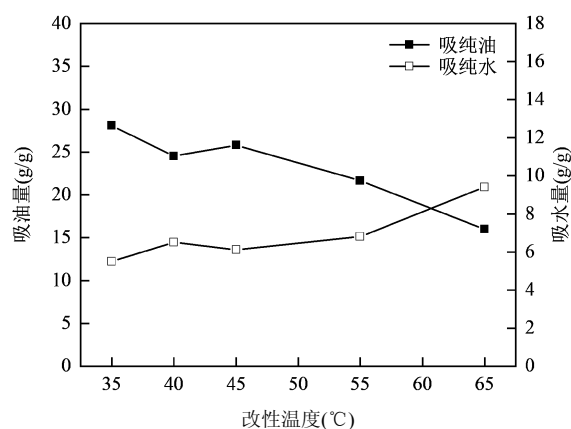


图 2 改性温度对 LCSP 吸附性能的影响

Fig.2 The effect of modification temperature on the adsorption of LCSP

**2.1.3 漆酶用量的影响** 如图 3 所示。当实验不添加漆酶时,材料吸水量为 16.1g/g,较原材料吸水稍大 2.34g/g,这是因为高温水蒸煮及 TEMPO 氧化作用,去除了表面蜡质脂质、同时使秸秆内部结构疏松,从而吸水能力增强,虽加入了十八胺,但十八胺仅物理吸附在秸秆表面并未与纤维素链结合,其在乙醇超声清洗后洗脱,未能成功修饰材料。当添加漆酶时,材料吸水量显著下降,漆酶使用与否对材料疏水性影响明显,说明漆酶直接决定了十八胺的接枝效果。机油吸附量先随漆酶用量的增大而增大,用量达到 100U/g 时材料吸油量最大(31.92g/g),吸水量维持在较低水平。过高的酶浓度反而不利于改性效果,此时酶包覆在所形成的聚合物上影响了酶活性的发挥,使其催化氧化反应效率降低<sup>[26]</sup>,同时,过量漆酶参与降解秸秆木质纤维素,破坏材料内部结构,所以综合考虑吸油吸水量与成本的节约,选择漆酶使用量 100U/g 为最优改性条件。

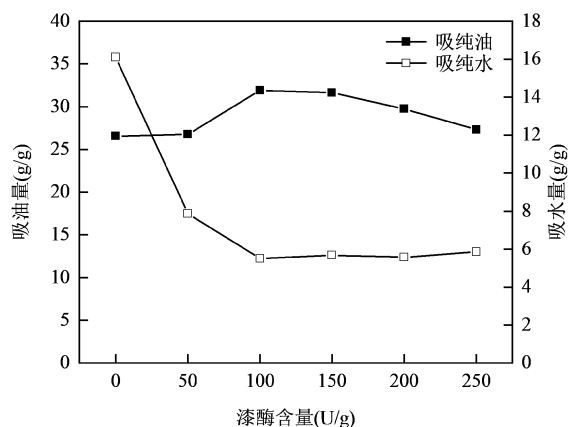


图3 漆酶用量对 LCSP 吸附性能的影响

Fig.3 The effect of laccase dosage on the adsorption of LCSP

**2.1.4 TEMPO 浓度的影响** 纤维素大分子中的每个葡萄糖基环上均有 3 个羟基,是强亲水基团. TEMPO 是一种具有稳定氮氧自由基结构的环状化合物,可选择性氧化纤维素中伯羟基为醛基和羧基,为十八胺提供更多的活性接合基团,减少亲水性羟基,以降低生物质的亲水性<sup>[27]</sup>. TEMPO 主要起加强氧化和缩短反应时间的催化作用,其加入量对最终氧化程度的影响显著<sup>[28]</sup>. 如图 4 所示,加入少量 TEMPO 时(1.92mmol/L),漆酶-TEMPO-十八胺体系疏水改性有一定的效果,吸水量从 17.42g/g 降低至 12.01g/g,但体系外多余漆酶的降解作用使材料吸油量小幅下降.随着 TEMPO 用量的增加,吸油量递增,吸水量递减,当 TEMPO 浓度为 4.48mmol/L 时,材料吸油量可达到 36.40g/g,继续增加 TEMPO 至 4.99mmol/L,制得的材料吸油和吸水量基本保持稳定,变化仅为 0.88g/g.但 TEMPO 浓度增加至 6.02mmol/L 时,改性所得材料亲油疏水性都有所下降,这可能是因为在高剂量 TEMPO 的氧化处理下,纤维素羟基会更多的氧化成羧基,从而影响了后续十八胺接枝反应.为兼顾制得吸油剂的亲油性和疏水性,在下述实验中,将设定 TEMPO 使用量为 4.48mmol/L 进行改性.

**2.1.5 十八胺浓度的影响** 本研究选用十八烷基胺作为接枝物对玉米秸秆髓进行改性,使材料具有疏水性<sup>[29]</sup>.如图 5 所示,十八胺投加量为 0mmol/L 时材料吸水量高达 26.75g/g.说明漆酶-TEMPO 氧化纤维素产生大量亲水性活性基团,同时疏水性木质素被修饰降解,从而使材料吸水量较原材料明显增加.随着十八胺浓度的增加,材料吸水量减少,当十八胺

浓度达到 8.91mmol/L,吸水量最低仅为 3.83g/g.在漆酶疏水改性中,十八胺接枝量与秸秆纤维素氧化量有直接关系.当 TEMPO 和秸秆量一定时,十八胺中的胺团与秸秆纤维素的结合位点量一定,在合适的配比反应下,材料表面均匀结合上极性基团,再提高十八胺浓度,纤维素没有与之键合的位点,所以改性效果不会继续优化<sup>[30]</sup>.并且继续提升十八胺用量时,十八胺分子长烷基链会相互堆叠,阻碍漆酶与纤维素上接枝位点的接触反应,导致吸水量反而升高.

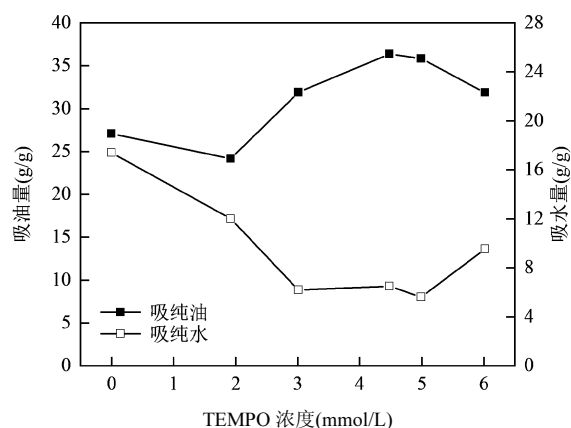


图4 TEMPO 浓度对 LCSP 吸附性能的影响

Fig.4 The effect of TEMPO concentration on the adsorption of LCSP

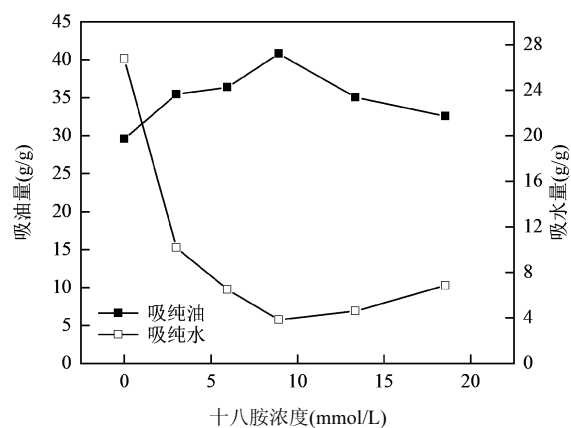


图5 十八胺浓度对 LCSP 吸附性能的影响

Fig.5 The effect of octadecylamine concentration on the adsorption of LCSP

## 2.2 材料表征分析

### 2.2.1 表面形态及结构分析 (SEM、BET、XRD)

通过 SEM 观察改性前后 CSP 材料表面形态的变化如图 6,对比放大 500 倍 CSP(a)和 LCSP(b)的图可以看出,CSP 原材料表面较为光滑有序,改性后材

料孔状结构增加,出现片层结构和不规则性褶皱.对比更高放大倍数下 CSP(c)和 LCSP(d)的显微形貌,CSP 原材料表面平整且致密,LCSP 表面粗糙度增加且呈纤维丝状,更有利于吸附.材料的 BET 分析结果见表 1 和图 7.LCSP 的 N<sub>2</sub> 吸附-脱附等温线为典型的 IV 型曲线<sup>[31]</sup>,在  $P/P_0=0.1\sim0.9$  的范围内出现了明显的 H3 型滞后环,表明存在一定的介孔,并且相对压力接近 1 时曲线中吸附体积快速增加,说明大孔在吸附中存在一定的作用<sup>[32]</sup>.由改性前后

材料的孔径分布图可以看出,CSP 存在微孔及一定数量的中孔,而 LCSP 主要是孔径为 2~50nm 的介孔及少量大孔,增加了储油空间和毛细管作用.由表 1 材料表面特性可知,LCSP 的平均孔径是 CSP 的 7.5 倍,孔径的增大使得材料比表面积减小,孔容明显增加.由此可见,LCSP 对油的吸附受孔结构影响,大量孔洞的出现和孔径变大使机油大分子更好的吸附并保持在孔中,从而有利于材料对机油的吸附作用<sup>[33]</sup>.

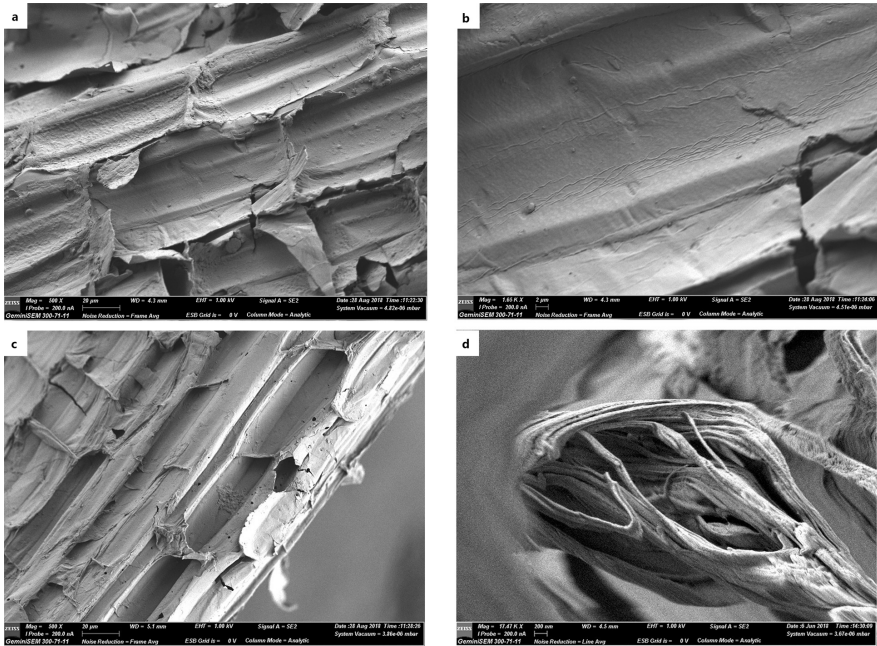


图 6 CSP 和 LCSP 的扫描电镜图

Fig.6 SEM images of CSP and LCSP

a:CSP,500 倍;b:LCSP,500 倍;c:CSP,1650 倍;d:LCSP,1747 倍

表 1 CSP 和 LCSP 的表面特性

Table 1 Surface characteristics of CSP and LCSP

| 表面特性                        | 测试项目          | 材料     |         | 备注                                                                                  |
|-----------------------------|---------------|--------|---------|-------------------------------------------------------------------------------------|
|                             |               | CSP    | LCSP    |                                                                                     |
| 比表面积<br>(m <sup>2</sup> /g) | 单点比表面积        | 3.1558 | 2.2047  | CSP:相对压力( $P/P_0$ )=0.301<br>LCSP:相对压力( $P/P_0$ )=0.160                             |
|                             | BET 比表面积      | 3.7999 | 2.7244  | 使用 BET 计算模型得到                                                                       |
|                             | BJH 吸附累计孔内表面积 | 4.8200 | 0.7540  | 孔径范围为 1.7~300nm                                                                     |
|                             | BJH 脱附累计孔内表面积 | 7.1775 | 0.8430  | 孔径范围为 1.7~300nm                                                                     |
| 孔容<br>(cm <sup>3</sup> /g)  | 单点吸附总孔容       | 0.0038 | 0.0207  | CSP:当 $P/P_0=0.995$ 时,小于临界孔直径 410 的总孔体积<br>LCSP:当 $P/P_0=0.990$ 时,小于临界孔直径 193 的总孔体积 |
|                             | BJH 吸附累计孔容    | 0.0048 | 0.0144  | 孔径范围为 1.7~300nm                                                                     |
|                             | BJH 吸附累计孔容    | 0.0060 | 0.0150  | 孔径范围为 1.7~300nm                                                                     |
| 孔径<br>(nm)                  | 平均吸附孔径        | 4.0311 | 30.4210 | 由 $4V/A$ 计算获得,其中 $A$ 值分别对应每项为吸附 BET 比表面积                                            |
|                             | BJH 吸附平均孔径    | 3.9429 | 5.8661  | 值、吸附累积孔内表面积值、脱附累积孔内表面积值; $V$ 为气体                                                    |
|                             | BJH 脱附平均孔径    | 3.3644 | 5.4202  | 吸附量                                                                                 |

注:BJH 为孔径分布算法.

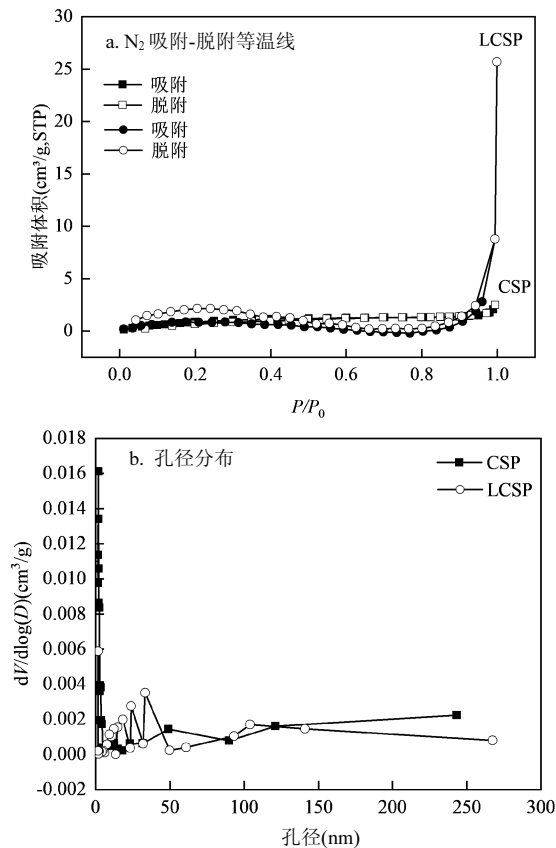


图 7 CSP 与 LCSP 的 N<sub>2</sub> 吸附-脱附曲线及孔径分布  
Fig.7 N<sub>2</sub> adsorption-desorption isotherms and pore size distribution of CSP and LCSP

改性前后材料的 XRD 见图 8,谱图形状相似,两个特征衍射峰没有偏移,说明改性没有明显改变材料的晶形结构.为探讨 TEMPO-十八胺-漆酶体系对材料结晶度的影响,可以根据 Segal 公式计算<sup>[34]</sup>:

$$\text{CrI} = \frac{I_{22.1^\circ} - I_{16.3^\circ}}{I_{22.1^\circ}} \times 100 \quad (2)$$

式中:CrI 为结晶度指数,%; $I_{22.1^\circ}$ 是纤维素结晶区衍射峰( $2\theta=22.1^\circ$ 处)强度; $I_{16.3^\circ}$ 为无定形区衍射峰( $2\theta=16.3^\circ$ 处)的强度.经计算,CSP 的 CrI 为 50.15%,LCSP 的 CrI 为 40.37%,经改性材料结晶度降低,材料的无定形区增加,有利于油分子进入材料内部结构,为其提供更多的吸附空间,从而提高了吸油性能.

木质素是生物质的结构支撑骨架,经预处理脱除和漆酶部分降解,使秸秆木质纤维素秸秆解聚,油分子更易进入材料内部结构.同时接枝共聚反应使材料本身输水亲油性增强,提高了油分子在材料表面的粘附.这些为材料吸油能力增强提供了理论依据.

2.2.2 元素分析(EA) 对 CSP 与 LCSP 进行元素分

析,各含量占比见表 2,十八胺分子式为  $\text{C}_{18}\text{H}_{39}\text{N}$ ,改性后的材料 C、H、N3 种元素含量均有增加,其中 N 元素含量增加近 1 倍,说明胺基成功与材料木质纤维素发生了席夫碱缩合反应.

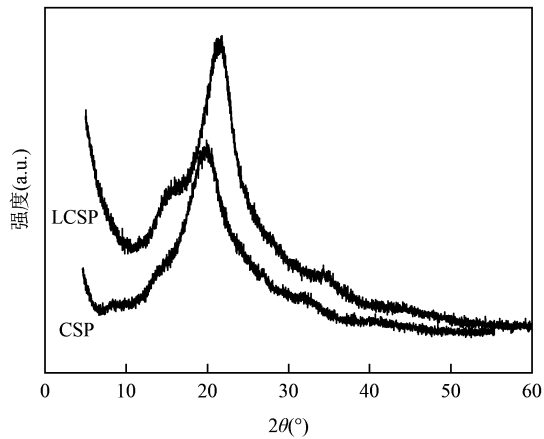


图 8 CSP 和 LCSP 的 X 射线衍射图  
Fig.8 XRD patterns of CSP and LCSP

表 2 CSP 和 LCSP 元素分析对比

| 样品   | 元素含量(%) |       |        |      |
|------|---------|-------|--------|------|
|      | C       | H     | O      | N    |
| CSP  | 44.23   | 6.128 | 49.312 | 0.33 |
| LCSP | 45.47   | 6.69  | 47.23  | 0.61 |

2.2.3 接触角(CA) 对改性前后材料进行油接触角(OCA)、水接触角(WCA)测试可直观判断材料的亲油性和疏水性(图 9).原材料的 OCA 为  $52.8^\circ$ ,而改性后 OCA 降至  $33.5^\circ$ ,且油珠瞬间被 LCSP 材料吸附,说明改性增强了吸油剂的亲油性.CSP 的 WCA 为  $58.8^\circ$ ,表现出亲水性,这主要是亲水性纤维素、半纤维素引起.而经过十八胺修饰的材料 WCA 从  $58.8^\circ$  增大到  $142.5^\circ$ ,材料疏水性明显增强.说明在 TEMPO-十八胺-漆酶体系下原材料被成功接枝十八胺分子,使其表面获得疏水的烷基链.

2.2.4 红外光谱(FTIR)分析 如图 10 所示,原材料在  $3331\text{cm}^{-1}$  出现的宽而强的峰是由纤维素中的  $-\text{OH}$  伸缩振动引起的,LCSP 吸油前后此峰偏移至  $3379\text{cm}^{-1}$  且明显减弱,证实 LCSP 的纤维素羟基减少, $1727\text{cm}^{-1}$  处为醛基中的  $-\text{C}=\text{O}$  伸缩振动峰,改性后材料的此峰变强,证实漆酶-TEMPO 氧化纤维素分子上的羟基为醛基,同时  $1635\text{cm}^{-1}$  处的  $\text{C}=\text{N}$  伸缩

振动峰增强也可证实秸秆表面接枝上了十八胺<sup>[35]</sup>.  $1038\text{cm}^{-1}$  附近的吸收峰可归属于木质素特征峰,观察到改性后此峰减弱,这可能与漆酶对木质素降解作用相关. $2926$  和  $2852\text{cm}^{-1}$  处分别归属为甲基( $-\text{CH}_3$ )和亚甲基( $-\text{CH}_2$ )的特征峰<sup>[30]</sup>,是机油中脂肪烃基的官能团,LCSP 吸油后 $-\text{CH}_3/-\text{CH}_2$ 对应峰明显增强,可证实材料吸附了大量油,并且  $2362\text{cm}^{-1}$  附近出现较强的峰为三键和累积双键(如  $\text{C}\equiv\text{C}$ ,  $\text{C}\equiv\text{N}$ ,  $\text{C}=\text{C}=\text{C}$  等)的伸缩振动区,说明材料对机油的吸附可能存在化学键力的作用. $1456, 1374\text{cm}^{-1}$  处可归属为  $\text{C}-\text{H}$  的弯曲振动峰,吸附油后也明显增强.

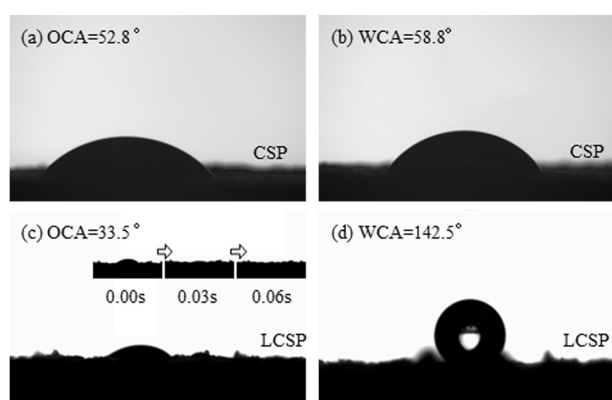


图9 CSP 及 LCSP 的油接触角及水接触角

Fig.9 OCA and WCA of CSP and LCSP

(c)图中以油珠刚接触到材料为0s开始计时,0.06s内油珠被LCSP材料完全吸收

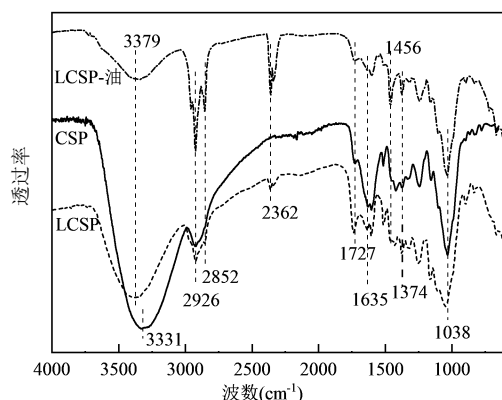


图10 CSP 和 LCSP 吸附前后的红外谱图

Fig.10 FTIR spectra of CSP and LCSP before and after oil adsorption

**2.2.5 X 射线光电子能谱(XPS)** 如图 11 可见,结合能为  $290$  和  $535\text{eV}$  附近有强峰,分别归属于  $\text{C}$  元素及  $\text{O}$  元素,结合能在  $400\text{eV}$  附近的峰归属于  $\text{N}$  元素.比较改性前后材料 XPS 谱图,可观察到 CSP 材料

表面其  $\text{C}$ 、 $\text{O}$  元素谱峰相对强度相近,经改性后  $\text{O}$  元素峰强高于  $\text{C}$  元素.这是漆酶-TEMPO 将 CSP 纤维素中伯羟基选择性氧化为醛基或羧基的结果.改性后  $\text{N}1\text{s}$  谱峰强度也有所增强,证明材料表面接枝上了十八胺分子.

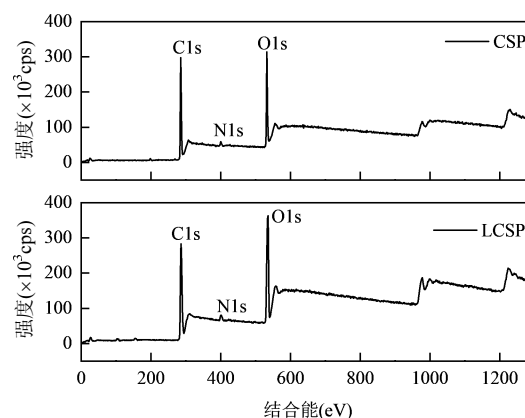


图11 CSP 和 LCSP 表面的 XPS 宽带图谱

Fig.11 XPS spectra of the surface of CSP and LCSP

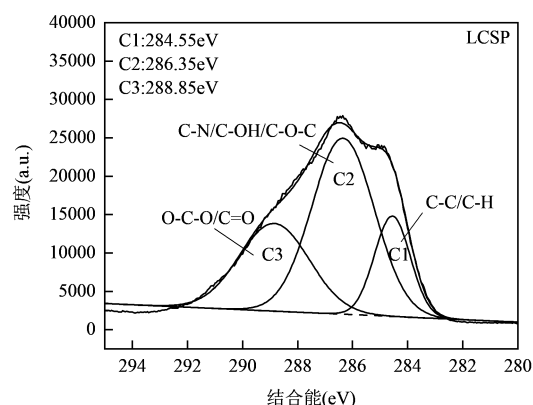
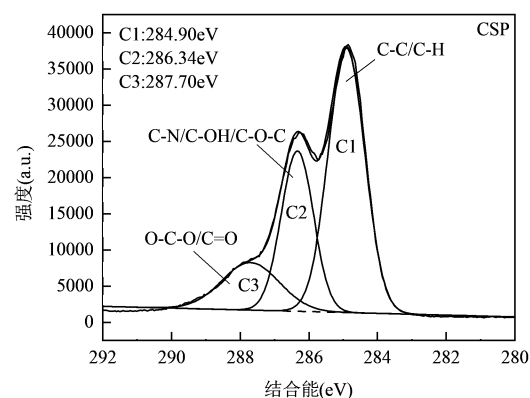


图12 CSP 和 LCSP 表面  $\text{C}1\text{s}$  的 XPS 图谱

Fig.12 XPS  $\text{C}1\text{s}$  spectra of the surface of CSP and LCSP

图 12 是 CSP 与 LCSP 材料的  $\text{C}1\text{s}$  谱峰,外轮廓线下通过 XPSpeak 软件分出 3 个峰分别代表不同化学结构的碳原子,分别为  $\text{C}1$ 、 $\text{C}2$ 、 $\text{C}3$ ,且外轮廓与分

出 3 个小峰的合成曲线基本重叠,说明拟合良好. CSP 和 LCSP 3 个峰结合能及峰面积见表 3,可观察到未改性时 CSP 表面物质以结合能在 284.90eV 处 C-C/C-H 为主(55.09%),即 CSP 最外层主要物质构架为木质纤维素结构中的烃类.而结合能 287.70eV 处主要为氧化态较高的 O-C-O/C=O 键,其含量较低(15.45%).经改性,各谱峰强度关系发生显著变化,其中 C-C/C-H 含量从 55.09%大幅降低至 17.31%,这表明改性后材料中脂类物质大幅减小.材料表面结构中 O-C-O/C=O 含量提升至 29.55%,且向高结合能方向偏移,证明漆酶-TEMPO 体系有效刻蚀材料内部组织并进行氧化,羰基和羧基等强极性基团增多<sup>[36-37]</sup>.而改性后结合能 286.35eV 处代表 C-N/C-OH/C-O-C 的谱峰含量占 53.14%,说明此处理手段破坏木质纤维素中的氢键,成功引入十八胺,使材料疏水亲油性增加.

2.3 吸附性能分析

2.3.1 投加量对吸附效果的影响 吸附剂的投加量是影响吸附效果的重要因素之一.如图 13 所示,在 30℃下对油水混合体系吸附 60min,CSP 投加 0.01g 时吸油量为 20.65g/g,随吸附剂用量的增加,CSP 吸油量维持在 14g/g 左右,这与原材料的亲水性有关.而 LCSP 投加 0.01g 时,吸油量可达到 46.79g/g,但增加到 0.2g 时吸油量降至 33.51g/g,这可能是因为 LCSP 比 CSP 蓬松,相同质量下改性后的材料体积更大、孔隙更多.所以,在相同大小的滤袋中,LCSP 投加量越多,越容易引起团聚现象,材料粘附在一起阻塞了表面的吸附位点与油的接触,不利于油分子扩散,因而单位质量材料吸油量减少<sup>[18,38]</sup>.但是,去除率和吸附剂投加量呈正相关性<sup>[39]</sup>,使用 0.2gCSP 时,机油去除率为 27.64%,而 LCSP 的去除率可以达到 67.03%.

2.3.2 不同油类型对吸附效果的影响 由图 14 可知,改性前后材料吸水量由 13.76g/g 降至 3.83g/g,降低了 359%,疏水改性效果明显.试验材料对大豆油、柴油和机油都具有较好的吸附效果,但吸附能力有差异,LCSP 的吸附能力明显优于 CSP,对机油的吸附量提升最多,达到了 308%,对大豆油的吸附提升了 251%,对柴油的吸附能力提升最小,但也有 242%.这与不同油品的特性有关,同种材料对不同油品的吸附能力的差异与油品黏度和密度有关,机油黏度最

大更有利于粘附于材料上,大豆油密度最大,相同吸附容量下孔隙内所储油的质量最大(表 3).

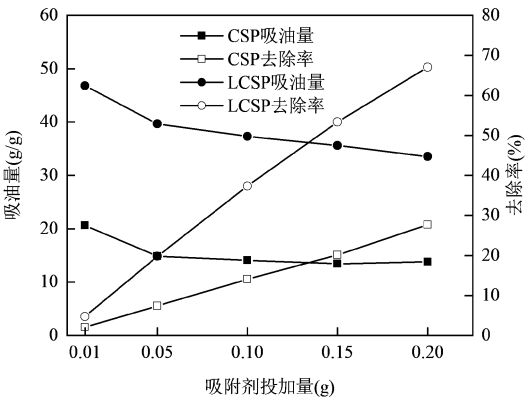


图 13 投加量对吸附效果的影响  
Fig.13 The effect of dosage of adsorbent on the oil adsorption

表 3 不同油品的密度和黏度<sup>[3,40]</sup>

| Table 3 Density and viscosity of different oils |                        |        |
|-------------------------------------------------|------------------------|--------|
| 油品                                              | 密度(g/cm <sup>3</sup> ) | 黏度(cP) |
| 大豆油                                             | 0.923                  | 8.61   |
| 柴油                                              | 0.839                  | 6.50   |
| 机油                                              | 0.843                  | 14.45  |

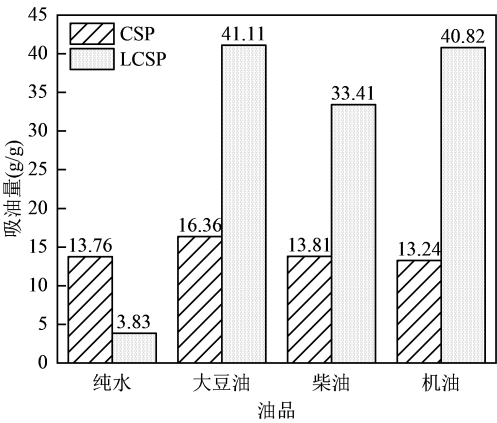


图 14 对不同油品吸油量比较  
Fig.14 Comparison of oil absorption for different oil products

2.3.3 吸附时间对吸附效果的影响 如图 15 所示,增加吸附时间会增加吸油剂与油分子之间的相互作用,从而提高除油效率,吸附剂在初始阶段显示出快速的吸附能力,此时机油被吸附在材料外表面且吸附速率远远大于解吸速率,同时吸水量极低.在 1~10min 内,LCSP 表面未进入材料内部孔道扩散吸附或化学吸附的油分子部分解吸.10min 以后,由于



材料保油性能良好,吸油量继续缓慢增加直至趋于平衡.由于吸附剂表面吸附位点有限,吸附平衡后再增加吸附时间对吸附效果影响不大<sup>[41]</sup>.从图 15 中可知,LCSP 的吸附容量较 CSP 高 2 倍.为了分析材料的吸附机制,用准一级、准二级吸附动力学模型拟合了 CSP 及 LCSP 的吸附结果,计算参数见表 4.CSP 和 LCSP 用准二级吸附动力学拟合的相关系数  $R^2$  分别为 0.9974,0.9899,较准一级吸附动力学更高,且拟合得到的平衡吸附量(14.025,33.003g/g)与试验值(15.181,33.528g/g)非常接近,说明准二级吸附动力学模型能更好地描述两种材料的吸附机制,表明材料对机油的吸附速率由化学吸附控制.经过改性后,材料表面疏水亲油性位点增加,油分子进入 LCSP 达到饱和和吸附所需时间增加,因此吸附常数  $k_2$  小于 CSP,但是其平衡吸油量远大于原材料.

进一步对漆酶-TEMPO-十八胺体系改性 CSP 制备吸油剂的改性原理及吸附机理进行梳理和分析.利用漆酶-TEMPO 催化体系将纤维素分子上的伯羟基选择性氧化为醛基<sup>[27]</sup>,再与具有疏水性能的十八胺分子中胺基发生席夫碱反应,得到氧化纤维素与十八胺的缩合物.改性剂对 CSP 材料致密有序的木质纤维素结构有破坏作用,增加了表面粗糙度以及有效吸附位点,使机油更易在疏水作用力和毛细作用力下进入材料,LCSP 吸油过程更好的符合准二级动力学方程,

说明机油通过化学键作用吸附在材料内部.本研究的改性产物 LCSP 疏水亲油性明显提高,并且饱和吸油量可达到 40.82g/g,是原材料吸附量的 3.08 倍,较其它纤维素基吸油剂更具优势(表 5).

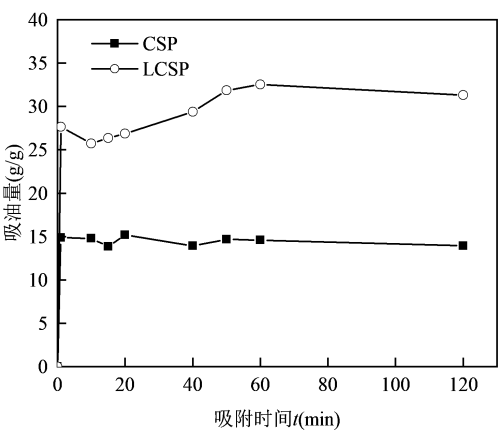


图 15 CSP 和 LCSP 吸附量随时间的变化

Fig.15 The variation of CSP and LCSP adsorption capacity with time

表 4 CSP 及 LCSP 吸附动力学参数

Table 4 Kinetic parameters for the adsorption of CSP and LCSP

| 吸附剂  | $q_{e,exp}(\text{g/g})$ | 准一级动力学                  |       |        | 准二级动力学                  |       |        |
|------|-------------------------|-------------------------|-------|--------|-------------------------|-------|--------|
|      |                         | $q_{e,cal}(\text{g/g})$ | $k_1$ | $R^2$  | $q_{e,cal}(\text{g/g})$ | $k_2$ | $R^2$  |
| CSP  | 15.181                  | 0.652                   | 0.006 | 0.1026 | 14.025                  | 0.861 | 0.9974 |
| LCSP | 33.528                  | 4.937                   | 0.018 | 0.1643 | 33.003                  | 0.017 | 0.9899 |

表 5 不同纤维素基材料吸油量的比较

Table 5 Comparison of oil adsorption by various cellulose-based adsorbents

| 原材料     | 改性方法                                | 油品  | 吸附量(g/g) | 文献   |
|---------|-------------------------------------|-----|----------|------|
| 稻糠      | 利用多巴胺自聚合、固载 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ | 机油  | 6.29     | [42] |
| 玉米秸秆    | 黑曲霉处理                               | 原油  | 14.28    | [38] |
| 玉米须     | NBS 催化乙酰化                           | 原油  | 16.68    | [43] |
| 棉花      | 蜂蜡和木质素混合表面改性                        | 大豆油 | 17       | [44] |
| 木质纤维素纤维 | 甲醛和三聚氰胺缩聚反应                         | 机油  | 18       | [45] |
| 玉米秸秆    | 甲基丙烯酸丁酯、苯乙烯悬浮聚合                     | 原油  | 20.12    | [10] |
| 玉米秸秆    | ZnO 共价沉积                            | 原油  | 20.4     | [46] |
| 小麦秸秆    | 棕榈酸酯化                               | 柴油  | 24.31    | [47] |
| 玉米秸秆髓心  | 漆酶-TEMPO-十八胺体系                      | 机油  | 40.82    | 本研究  |

**2.3.4 吸附剂的重复利用性** 将吸油后材料真空抽滤,浸入无水乙醇恒温振荡洗脱 2h,再洗净烘干,之后评估 LCSP 的吸附稳定性.如图 16 所示,循环次数 0 对应了 LCSP 原始吸附容量,循环使用 4 次后,LCSP 的最大吸油量维持在 35.05g/g,相比于第一次利用时

仍保有 85.9%的吸附容量,这说明漆酶-TEMPO-十八胺体系改性的 CSP 具有良好的重复利用性.吸附量稍有下降的原因可能是在清洗、干燥过程中,造成吸附剂内部结构变化、表面活性位点减少和发生颗粒材料团聚等原因.

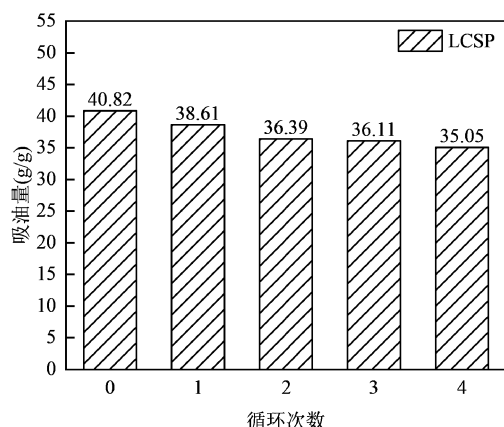


图 16 LCSP 吸附容量随再生周期的变化

Fig.16 Variation of the adsorption capacity of LCSP as a function of regeneration cycles

### 3 结论

**3.1 漆酶-TEMPO-十八胺体系改性 CSP 的最优条件为:**在反应温度 35℃下,投加 4.48mmol/LTEMPO、8.91mmol/L 十八胺、100U/g 漆酶反应 6h,制得的吸油剂吸油量可达到 40.82g/g,是原材料吸附量的 3.08 倍,吸水量降至 3.83g/g,相较 CSP 降低了 359%。

**3.2 对 CSP 及 LCSP 进行各项表征分析,SEM、BET、XRD 分析表明**改性后材料表面变得粗糙、孔径增大、结晶度降低,有利于材料接触并吸附机油。EA、XPS、FTIR 分析表明,成功将十八胺接枝在材料木质纤维素结构上,使得疏水性能提升,且活性基团增多,材料吸附能力增强。LCSP 吸附机制更符合准二级动力学模型,说明其发生了化学吸附。

**3.3 本研究利用漆酶-TEMPO 体系将 CSP 中的纤维素伯羟基选择性氧化成醛基,再与十八胺的胺基发生席夫碱缩合反应。此改性方法显著提高 CSP 的疏水亲油性能,其饱和吸油量优于大多数文献报道,并且原材料来源及制备方法对环境友好,是具有一定的发展前景的吸油剂。**

### 参考文献:

- [1] Doshi B, Sillanpää M, Kalliola S. A review of bio-based materials for oil spill treatment [J]. *Water Research*, 2018,135:262-277.
- [2] Alonso-Alvarez C, Perez C, Velando A. Effects of acute exposure to heavy fuel oil from the Prestige spill on a seabird [J]. *Aquatic Toxicology*, 2007,84(1):103-110.
- [3] 李晓君,张世林,韩飞燕,等.4 种油料作物生物质吸油性能研究 [J]. *中国油脂*, 2019,44(2):42-45.  
Li X J, Zhang S L, Han F Y, et al. Oil adsorption properties of four kinds of oil crops biomass materials [J]. *China Oils and Fats*, 2019, 44(2):42-45.

- [4] Carmody O, Frost R, Xi Y, et al. Adsorption of hydrocarbons on organo-clays—implications for oil spill remediation [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2007,305(1):17-24.
- [5] Karakasi O K, Moutsatsou A. Surface modification of high calcium fly ash for its application in oil spill clean up [J]. *Fuel*, 2010,89(12): 3966-3970.
- [6] 杨双华,邵高聳,卢林刚.常见吸油材料的研究进展及展望 [J]. *应用化工*, 2019,48(4):926-931,937.  
Yang S H, Shao G S, Lu L G. Progress and prospect of common oil adsorption materials [J]. *Applied Chemical Industry*, 2019,48(4):926-931,937.
- [7] 武元鹏,周昌亮,薛诗山,等.羧甲基纤维素钠修饰的聚氨酯泡沫制备磁性吸油材料 [J]. *高分子学报*, 2017,(3):516-523.  
Wu Y P, Zhou C L, Xue S S, et al. Preparation and oil absorption of magnetic and porous materials based on carboxymethyl cellulose sodium modified polyurethane foams [J]. *Acta Polymerica Sinica*, 2017,(3):516-523.
- [8] Tijani M M, Aqsha A, Mahinpey N. Development of oil-spill sorbent from straw biomass waste: Experiments and modeling studies [J]. *Journal of Environmental Management*, 2016,171:166-176.
- [9] Bhatnagar A, Sillanpää M, Witek-Krowiak A. Agricultural waste peels as versatile biomass for water purification - A review [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2015,270:244-271.
- [10] 朱超飞,赵雅兰,郑刘春,等.改性玉米秸秆材料的制备及吸油性能的研究 [J]. *环境科学学报*, 2012,32(10):2428-2434.  
Zhu C F, Zhao Y L, Zheng L C, et al. An experimental investigation of corn stalk grafted by physico-chemical crosslinking as sorbent materials for oil spills [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2012,32(10): 2428-2434.
- [11] 罗冬,谢翼飞,谭周亮,等.NaOH 改性玉米秸秆对石油类污染物的吸附研究 [J]. *环境科学与技术*, 2014,37(1):28-32,42.  
Luo D, Xie Y F, Tan Z L, et al. Optimization of NaOH modified corn stalk and its adsorption of petroleum pollutants [J]. *Environmental Science & Technology*, 2014,37(1):28-32,42.
- [12] 孙明湖,咸惠军,南方.大工业应用是解决秸秆问题的根本途径 [J]. *中国生态农业学报*, 2005,13(3):196-198.  
Sun M H, Xian H J, Nan F. The industrial utilization is the essential way to solve the problem of agricultural stalks [J]. *Chinese Journal of Eco-Agriculture*, 2005,13(3):196-198.
- [13] Cao W, Wang Z, Ao H, et al. Removal of Cr(VI) by corn stalk based anion exchanger: the extent and rate of Cr(VI) reduction as side reaction [J]. *Colloids and Surfaces A*, 2018,539:424-432.
- [14] Fathi M R, Asfaram A, Farhangi A. Removal of Direct Red 23 from aqueous solution using corn stalks: isotherms, kinetics and thermodynamic studies [J]. *Spectrochim Acta Part A*, 2015,135:364-372.
- [15] Peng D, Ouyang F, Liang X J, et al. Sorption of crude oil by enzyme-modified corn stalk vs. chemically treated corn stalk [J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2018,255:324-332.
- [16] Hokkanen S, Bhatnagar A, Sillanpää M. A review on modification methods to cellulose-based adsorbents to improve adsorption capacity [J]. *Water Research*, 2016,91:156-173.
- [17] Skals P B, Krabek A, Nielsen P H, et al. Environmental assessment of enzyme assisted processing in pulp and paper industry [J]. *The International Journal of Life Cycle Assessment*, 2007,13(2):124-132.
- [18] Peng D, Lan Z, Guo C, et al. Application of cellulase for the modification of corn stalk: Leading to oil sorption [J]. *Bioresource Technology*, 2013,137:414-418.
- [19] 蓝丹琳,彭丹,郭楚玲,等.绿色木霉改性玉米秸秆溢油吸附剂的制备及其性能研究 [J]. *环境科学*, 2013,34(4):1605-1610.  
Lan Z L, Peng D, Guo C L, et al. Preparation and performance investigation of trichoderma viride-modified corn stalk as sorbent materials

- for oil spills [J]. *Environmental Science*, 2013,34(4):1605–1610.
- [20] Kudanga T, Nyanhongo G S, Guebitz G M, et al. Potential applications of laccase-mediated coupling and grafting reactions: a review [J]. *Enzyme and Microbial Technology*, 2011,48(3):195–208.
- [21] Aracri E, Colom J F, Vidal T. Application of laccase-natural mediator systems to sisal pulp: an effective approach to biobleaching or functionalizing pulp fibres [J]. *Bioresource Technology*, 2009,100(23): 5911–5916.
- [22] Moldes D, Vidal T. New possibilities of kraft pulp biobleaching with laccase and sulfonated mediators [J]. *Process Biochemistry*, 2011, 46(3):656–660.
- [23] Garcia-Ubasart J, Colom J F, Vila C, et al. A new procedure for the hydrophobization of cellulose fibre using laccase and a hydrophobic phenolic compound [J]. *Bioresource Technology*, 2012,112:341–344.
- [24] 汪 涛,郝佳瑞,严春杰.高岭土干法有机改性及效果评价 [J]. *非金属材料*, 2009,32(2):51–53.
- Wang T, Hao J R, Yan C J. The dry organic modified on kaolin and the effect evaluation [J]. *Non-Metallic Mines*, 2009,32(2):51–53.
- [25] 李 晓,王 宇,姚二民,等.漆酶降解梗丝中木质素工艺条件的优化 [J]. *食品与生物技术学报*, 2019,38(1):156–159.
- Li X, Wang Y, Yao E M, et al. Optimization of the process conditions for the degradation of the lignin in the cut stem by laccase [J]. *Journal of Food Science and Biotechnology*, 2019,38(1):156–159.
- [26] 刘云庆,王兴磊,李 强,等.木质素酶法处理含油废水的研究 [J]. *山东农业大学学报(自然科学版)*, 2019,50(1):128–132.
- Liu Y Q, Wang X L, Li Q, et al. Study on the method of ligninolytic enzymes disposing of oily wastewater [J]. *Journal of Shandong Agricultural University (Natural Science Edition)*, 2019,50(1):128–132.
- [27] Aracri E, Vidal T, Ragauskas A J. Wet strength development in sisal cellulose fibers by effect of a laccase-TEMPO treatment [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2011,84(4):1384–1390.
- [28] 杨建校,章丽萍,左宋林,等.TEMPO 氧化法制备氧化纤维素纳米纤维 [J]. *东北林业大学学报*, 2011,39(3):96–98,105.
- Yang J X, Zhang L P, Zuo S L, et al. Production of cellulose nanofibers by TEMPO oxidation approach [J]. *Journal of Northeast Forestry University*, 2011,39(3):96–98,105.
- [29] 罗晓民,魏梦媛,曹 敏.耐腐蚀超疏水铜网的制备及其在油水分离中的应用 [J]. *材料工程*, 2018,46(5):92–98.
- Luo X M, Wei M Y, Cao M. Preparation of superhydrophobic Cu mesh with corrosion resistance and applications in oil-water separation [J]. *Journal of Materials Engineering*, 2018,46(5):92–98.
- [30] Wang H, Wang E, Liu Z, et al. A novel carbon nanotubes reinforced superhydrophobic and superoleophilic polyurethane sponge for selective oil-water separation through a chemical fabrication [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015,3(1):266–273.
- [31] 王彩云,刘 恋,李 创,等.MWCNTs 改性凹凸棒土对水中 Cr(VI)的吸附研究 [J]. *中国环境科学*, 2017,37(6):2179–2186.
- Wang C Y, Liu L, Li C, et al. Adsorption of Cr(VI) on the MWCNTs/attapulgite composites [J]. *China Environmental Science*, 2017,37(6):2179–2186.
- [32] 罗文文,徐应明,王 农,等.NaOH 改性鱼骨粉材料对 Cd(II)的吸附 [J]. *中国环境科学*, 2019,39(9):3824–3831.
- Luo W W, Xu Y M, Wang N, et al. The absorption of Cd(II) on NaOH modified fish bone meal function materials [J]. *China Environmental Science*, 2019,39(9):3824–3831.
- [33] 刘晓晖,曹亚峰,李 沅,等.玉米秸秆基吸油材料的制备与表征 [J]. *林产化学与工业*, 2016,36(5):37–44.
- Liu X H, Cao Y F, Li Y, et al. Preparation and characterization of oil absorbent material derived from corn stalk [J]. *Chemistry and Industry of Forest Products*, 2016,36(5):37–44.
- [34] Segal L, Greely J J, Martin A E, et al. An empirical method for estimating the degree of crystallinity of native cellulose using the X-ray diffractometer [J]. *Textile Research Journal*, 1959,29(10):786–794.
- [35] 王姝凡,徐卫华,刘云国,等.壳聚糖/改性平菇复合吸附剂对 Cr(VI)的吸附特性 [J]. *中国环境科学*, 2019,39(8):3264–3270.
- Wang S F, Xu W H, Liu Y G, et al. Characteristics of Cr(VI) removal by cross-linked chitosan/tartaric acid modified *Pleurotus ostreatus* composite adsorbent [J]. *China Environmental Science*, 2019,39(8): 3264–3270.
- [36] 杜官本.表面光电子能谱(XPS)及其在木材科学与技术领域的应用 [J]. *木材工业*, 1999,(3):17–20,29.
- Du G B. Application of X-ray photoelectron spectroscopy in wood science and technology [J]. *China Wood Industry*, 1999,(3):17–20,29.
- [37] Cao W, Wang Z, Zeng Q, et al. <sup>13</sup>C NMR and XPS characterization of anion adsorbent with quaternary ammonium groups prepared from rice straw, corn stalk and sugarcane bagasse [J]. *Applied Surface Science*, 2016,389:404–410.
- [38] 彭 丹,党 志,郑刘春.生物改性玉米秸秆处理溢油污染水体的研究 [J]. *农业环境科学学报*, 2018,37(2):309–315.
- Peng D, Dang Z, Zheng L C. Study on oil-spilled water treated by bio-modification of corn stalks [J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2018,37(2):309–315.
- [39] 王彤彤,崔庆亮,王丽丽,等.AI 改性柠条生物炭对 P 的吸附特性及其机制 [J]. *中国环境科学*, 2018,38(6):2210–2222.
- Wang T T, Cui Q L, Wang L L, et al. Adsorption characteristics and mechanism of phosphate from aqueous solutions on AI modification biochar produced from *Caragana Korshinskii* [J]. *China Environmental Science*, 2018,38(6):2210–2222.
- [40] Li D, Zhu F Z, Li J Y, et al. Preparation and characterization of cellulose fibers from corn straw as natural oil sorbents [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2013,52(1):516–524.
- [41] Wahi R, Chuah L A, Choong T S Y, et al. Oil removal from aqueous state by natural fibrous sorbent: An overview [J]. *Separation and Purification Technology*, 2013,113:51–63.
- [42] 李 旭,汪子孺,杨 莉,等.稻糠基磁性高吸油材料的仿生制备及性能研究 [J]. *材料导报*, 2018,32(2):219–222,227.
- Li X, Wang Z R, Yang L, et al. Synthesis and performance of magnetic oil absorption material with rice chaff support [J]. *Materials Review*, 2018,32(2):219–222,227.
- [43] Asadpour R, Sapari N B, Isa M H, et al. Acetylation of corn silk and its application for oil sorption [J]. *Fibers and Polymers*, 2015,16(9): 1830–1835.
- [44] Zhang Y, Zhang Y, Cao Q, et al. Novel porous oil-water separation material with super-hydrophobicity and super-oleophilicity prepared from beeswax, lignin, and cotton [J]. *Science of the Total Environment*, 2020,706:135807.
- [45] Kang L, Wang B, Zeng J, et al. Degradable dual superlyophobic lignocellulosic fibers for high-efficiency oil/water separation [J]. *Green Chemistry*, 2020,22(2):504–512.
- [46] Zang D, Zhang M, Liu F, et al. Superhydrophobic/superoleophilic corn straw fibers as effective oil sorbents for the recovery of spilled oil [J]. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 2016,9(9):2449–2456.
- [47] Tang M, Zhang R, Pu Y, et al. Wheat straw modified with palmitic acid as an efficient oil spill adsorbent [J]. *Fibers and Polymers*, 2018, 19(5):949–955.

**作者简介:** 范廷玉(1982-),女,江苏灌云人,副教授,博士,主要研究方向水资源环境保护.发表论文 21 篇。