

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 Dan, DANG Zhi, ZHENG Liu-chun. Study on oil-spilled water treated by bio-modification of corn stalks[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2018, 37(2): 309–315.

生物改性玉米秸秆处理溢油污染水体的研究

彭 丹¹, 党 志², 郑刘春^{3*}

(1.深圳信息职业技术学院交通与环境学院, 广东 深圳 518172; 2.华南理工大学环境与能源学院, 广州 510006; 3.华南师范大学化学与环境学院, 广州 510006)

摘 要:为了减少石油泄漏对环境产生的严重污染和能源损失,采用固态发酵技术和生物酶技术开发出新的生物改性过程制备溢油吸附剂。采用 XRD、BET、SEM 手段表征改性玉米秸秆,同时,对吸附剂的投加量(0.1~0.5 g)、初始原油量(5~30 g)以及吸附动力学进行了研究。结果表明,两种改性技术均能降低秸秆的结晶度和比表面积,黑曲霉改性玉米秸秆的吸油量为 14.28 g·g⁻¹,纤维素酶改性玉米秸秆吸油量在 25 g·g⁻¹ 左右,与原材料(吸油量为 4.89 g·g⁻¹)相比,吸油效果均有明显提高。改性秸秆对原油的吸附在 60 min 可达到吸附平衡,吸附动力学与准二级动力学模型较好地拟合。利用生物酶和固态发酵技术改性的玉米秸秆是一种高效、环境友好型油污吸附剂。

关键词:玉米秸秆;废水;吸附;油;改性

中图分类号:X712 文献标志码:A 文章编号:1672-2043(2018)02-0309-07 doi:10.11654/jaes.2017-1177

Study on oil-spilled water treated by bio-modification of corn stalks

PENG Dan¹, DANG Zhi², ZHENG Liu-chun^{3*}

(1.School of Traffic & Environment, Shenzhen Institute of Information Technology, Shenzhen 518172, China; 2.School of Environment and Energy, South China University of Technology, Guangzhou 510006, China; 3.School of Chemistry and Environment, South China Normal University, Guangzhou 510006, China)

Abstract: Oil-spilled wastewater has resulted in many environmental and ecological problems all over the world. In this work, we have developed a new biotechnological procedure by using solid state fermentation and enzymes to produce a biodegradable oil-sorbent from corn stalk. After treatment with 100 U·g⁻¹ cellulase for 6 h at 45 °C, the obtained cellulose-modified corn stalk exhibited high sorption capacity of oils. *Aspergillus niger* was used for the solid-state fermentation of corn stalk, and the maximum oil sorption could be achieved after 6 days modification, with a solid-liquid ratio of 1:3, and a modification temperature of 30 °C. SEM was used to characterize the morphology and structural characteristics of the modified and unmodified corn stalks, along with XRD and BET for analyzing changes in crystallinity and surface area. Batch sorption experiments were conducted to investigate the effects of sorbent dose (0.1~0.5 g) and initial oil amount (5~30 g) on the oil sorption capacity. Sorption kinetics was also studied using different kinetic models. The results showed that the sorption of crude oil on modified corn stalk reached equilibrium at 60 min, and the sorption kinetics could be well described by the pseudo-second-order model. The results also indicated that the modification of corn stalk using solid state fermentation and enzyme is an efficient means of producing environment-friendly oil sorbents.

Keywords: corn stalk; wastewater; sorption; oil; modification

收稿日期:2017-08-29 录用日期:2017-10-17

作者简介:彭 丹(1983—),女,湖南人,博士,讲师,主要研究方向为农业固体废弃物资源化及其在水污染修复中的应用。

E-mail: pengdan987@hotmail.com

* 通信作者:郑刘春 E-mail: lczhengscnu1@163.com

基金项目:深圳市科技计划项目(JCYJ20150417094158012, JCYJ20150626102232416, JCYJ20160415114215737);国家自然科学基金项目(51508206);广东省自然科学基金项目(2015A030310328)

Project supported: The Shenzhen Science & Technology Project(JCYJ20150417094158012, JCYJ20150626102232416, JCYJ20160415114215737); The China National Science Fund Program(51508206); The Natural Science Foundation of Guangdong Province(2015A030310328)

随着社会经济的发展,全世界每年需要消耗数百万吨的原油,在原油的开采、运输、储存和利用过程中常常会造成石油泄漏而引起水体严重污染^[1]。因为石油泄漏会对环境和生物产生长久的危害,近年来吸引了大量的研究关注。为了有效治理受原油污染水体,多种处理技术被广泛应用,包括化学氧化还原、膜分离、萃取、浮选、吸附、生物降解、电渗析等^[2]。其中,吸附法与其他传统的除油方法相比,具有处理速度快、操作简单、经济性好、对环境污染小等优点^[3]。聚丙烯和聚氨酯等合成材料吸附效率高,然而,这类材料价格昂贵,且不可被生物降解,吸附后处理将遇到土地填埋困难,焚烧将导致严重的空气污染问题^[4]。近年来对环境友好型石油吸附剂的开发吸引了研究者的广泛关注^[5-6],它们大多是植物性生物质材料,主要优势为环保特性,缺点在于吸油效率较低、疏水性较差、漂浮性较差^[7]。因此,现在的研究热点在于如何改善生物质材料的吸油性能^[6,8-9]。

研究表明,椰纤维^[10]、棉花^[11]、木棉^[12]、剑麻^[13]、马利筋^[14]能吸附自身重量3~15倍的石油,吸油能力超过商用聚丙烯吸油毡。但是,大部分生物质废弃物在天然状态下的吸油能力有限,如木屑、稻草秸秆、玉米秸秆等^[15],为了提高生物质废弃物的亲油性能并降低亲水性,研究人员多采用物理、化学方法对原材料进行改性^[16]。大量研究表明,通常接枝^[4,17]、乙酰化^[18]、自水解^[19]和碳化^[20]等手段,能提高生物质废弃物对油的吸附能力。物理、化学方法一般需要大量有毒有机溶剂,改性条件严格,技术设备要求高,而生物法具有改性条件温和、有机溶剂使用少、能耗低等优势,引起研究者的关注^[21-22]。但是,用生物法改性玉米秸秆制备吸油剂的相关报道较少,本课题组较早开展相关研究^[23-24]。纤维素降解菌能分泌丰富的纤维素酶系,在适宜的条件下能将秸秆中的纤维素部分水解为单糖或者多糖,从而使得秸秆结构发生变化^[24]。纤维素酶根据作用方式分为3类,包括纤维素内切酶、纤维素外切酶和 β -葡萄糖酶^[25],用纤维素酶处理生物质可以提高纤维素纤维的折叠,并且部分水解纤维素,从而使得生物质材料润胀^[26]。由前人的研究成果和本课题组前期研究可以看出,利用纤维素酶和纤维素降解菌改性玉米秸秆制备吸油剂将会是一种有效绿色途径。

玉米是全球重要的经济作物,生产过程中产生大量的玉米秸秆、玉米芯、玉米叶等副产品^[27],其中,玉米秸秆在中国的年产量为1.22万~1.27万t,开发利用这些资源丰富、价格低廉的原材料是非常重要的,

因此,玉米秸秆在石油污染水体修复中的应用近年来备受关注^[28-29]。考虑到玉米秸秆原材料对油吸附能力较低,应采取一些改良方法生产高效吸油剂。为了减少改性过程中使用的化学试剂和产生的二次污染,本研究采用黑曲霉固态发酵技术和黑曲霉、纤维素酶改性玉米秸秆,将其制备成溢油吸附剂。

1 材料与方法

1.1 材料

供试原材料取自广州市大学城穗石村的玉米秸秆,用水清洗风干后,用小型植物粉碎机破碎,筛分的20~40目材料以备后续试验。供试黑曲霉(*Aspergillus niger*)为华南理工大学生物工程实验室保藏菌株,于4℃下低温保存在PDA斜面培养基上。本实验使用的纤维素酶来源于黑曲霉,购自Sigma-Aldrich,其活性为0.57 U·mg⁻¹。实验所采用的油来自广州石化集团,供试油性质:粘度0.028 Pa·s⁻¹,密度0.852 g·cm⁻³。

1.2 方法

1.2.1 黑曲霉的培养基组成

将玉米秸秆进行黑曲霉改性时,所使用的固体发酵培养基为察氏培养基(Czapek-Dox Medium),其组成如下:尿素0.3 g·L⁻¹,MgSO₄·7H₂O 0.5 g·L⁻¹,FeSO₄ 0.01 g·L⁻¹,KH₂PO₄·3H₂O 1 g·L⁻¹,KCl 0.5 g·L⁻¹,NaNO₃ 3 g·L⁻¹,蔗糖30 g·L⁻¹。

1.2.2 纤维素酶制备吸油剂

纤维素酶在50 mmol·L⁻¹ pH为4.5的乙酸钠缓冲溶液中对玉米秸秆改性。改性体系:底物中纤维素酶含量100 U·g⁻¹,在45℃的水浴振荡器中改性6 h,然后将反应体系置于85℃加热10 min以停止酶反应。离心分离固体残渣后,用大量蒸馏水洗涤沉淀物,干燥至恒定质量^[23]。制备的吸油剂标记为ACCS。

1.2.3 黑曲霉制备吸油剂

根据前期实验摸索,建立了黑曲霉改性玉米秸秆制备油污吸附剂的实验步骤:将1.5 g灭菌后的玉米秸秆置于锥形瓶中,添加察氏培养基,固液比为1:3,30℃下改性6 d^[24]。制备的油污吸附剂标记为ANCS。

1.2.4 溢油吸附剂的表征

(1) BET比表面积测定

利用美国麦克仪器公司全自动快速比表面积分析仪(ASPS2020),根据BET方程测定计算固态发酵前后玉米秸秆的比表面积变化。

(2) SEM(扫描电子显微镜)观察

将喷金后的待观察玉米秸秆材料置于样品载物

台中,用日本日立公司 SEM(S-3700N)观测改性前后材料的内部结构变化。

(3) XRD(X-射线衍射)分析

利用日本理学公司 XRD 仪(D/max-ⅢA),在 2θ 角为 $10^\circ\sim 40^\circ$ 区间内对改性前后玉米秸秆进行扫描(扫描速度为 $3^\circ\cdot\text{min}^{-1}$)。

玉米秸秆中结晶区所占百分比用 I_G 表示,它的计算公式如下:

$$I_G = \frac{I_{002} - I_{am}}{I_{002}} \times 100$$

其中, I_G 是结晶度指数, I_{am} 为纤维素非结晶区衍射峰的强度(在 18.7° 处); I_{002} 即为纤维素 002 结晶区衍射峰的强度(22.5° 处)。

1.2.5 吸油量的测定

在前人研究的基础上,采用重量法作为吸油量测定的方法^[24]:①称量吸油剂重量,本研究为 0.2 g 改性后的玉米秸秆($m_{\text{材料}}$);②称量恒重的表面皿重量、200 目吸油网的重量,分别记为 $m_1(\text{g})$ 和 $m_2(\text{g})$;③室温下,将吸油剂置于吸油网上,并没入含油的水体中,将吸油装置在 $60\sim 70 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 的摇床中振荡 1 h;④取出沥干 10 min 后,置于表面皿中称量,记为 $m_3(\text{g})$ 。利用以下公式计算得到单位质量秸秆的吸油量 q ,单位为 $\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 。

$$q = \frac{m_3 - m_1 - m_2}{m_{\text{材料}}}$$

2 结果与讨论

2.1 吸油量的比较

根据前期实验建立的方法,用黑曲霉菌体和纤维素酶改性玉米秸秆制备油污吸附剂,从图 1 可知,ANCS 的吸油量为 $14.28 \text{ g}\cdot\text{g}^{-1}$,ACCS 吸油量在 $25 \text{ g}\cdot\text{g}^{-1}$ 左右,ACCS 的吸油量是 ANCS 的 1.7 倍。但是两种改性玉米秸秆与天然玉米秸秆(RCS,吸油量为 $4.89 \text{ g}\cdot\text{g}^{-1}$)相比,吸油效果均有明显提高,说明黑曲霉改性和纤维素酶改性玉米秸秆对原油吸附效果明显优于天然玉米秸秆。

2.2 溢油吸附剂的表征

图 2、图 3 分别为 RCS、ACCS 和 ANCS 的 SEM

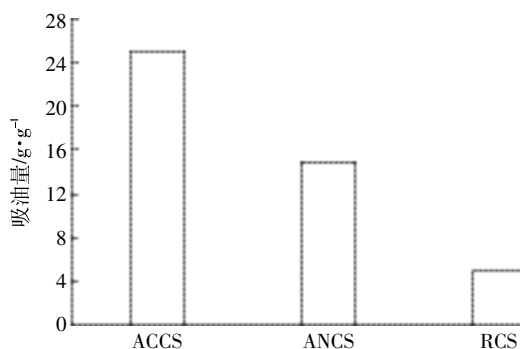


图 1 吸油量比较

Figure 1 Comparisons of oil sorption

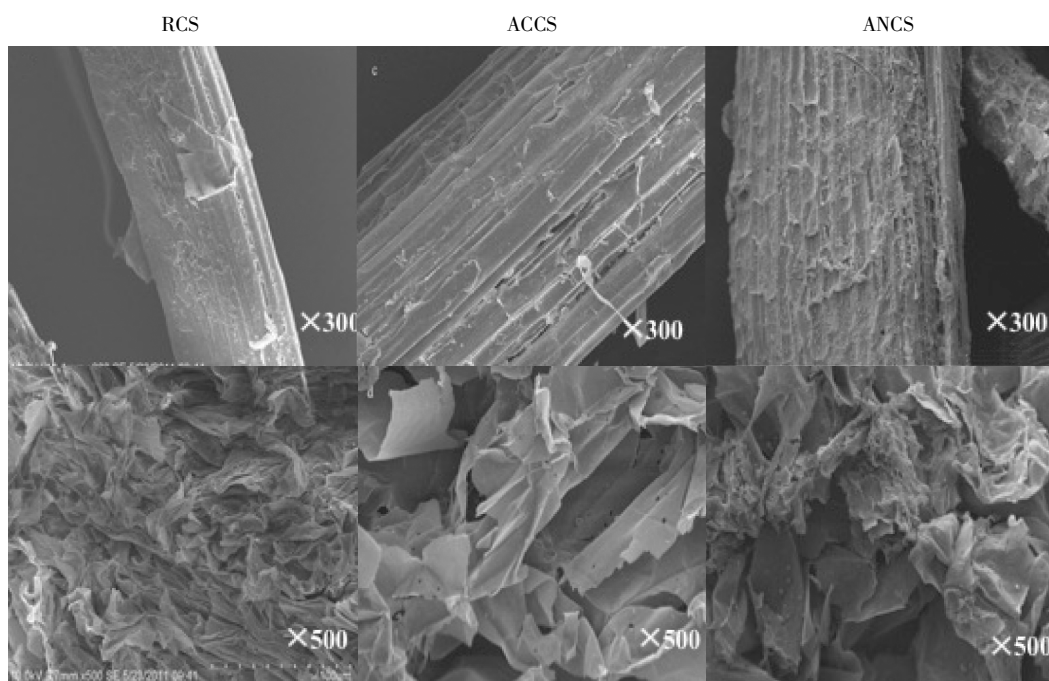


图 2 RCS、ACCS 和 ANCS 的 SEM 图

Figure 2 SEM of RCS、ACCS and ANCS

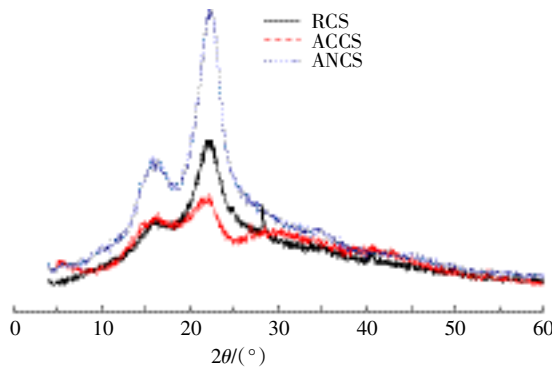


图 3 RCS、ACCS 和 ANCS 的 XRD 图
Figure 3 XRD of RCS, ACCS and ANCS

图和 XRD 图,从图中可以观察到油污吸附剂内部的微观变化。RCS 表面致密,内部纤维紧密排列,而 ACCS 表面出现丝状凹槽,同时内部层片状结构被撑开,出现孔状结构,ANCS 表面也呈现短凹槽,纤维层被真菌菌丝胀开。

为了探讨黑曲霉和纤维素酶改性对材料结晶度的影响,可以用公式计算结晶度(I_G),以比较 RCS、ACCS 和 ANCS 的结晶度,结果列于表 1。可以发现用两种方法处理玉米秸秆 I_G 值均降低,但黑曲霉和纤维素酶改性差异显著。ACCS 的 I_G 为 25.7%,而黑曲霉改性玉米秸秆的结晶度降低幅度较小(从 46.8%下降至 45.7%)。主要原因可能是纤维素酶可水解纤维素的无定形区和纤维素的结晶区,同时对木质素没有影响(木质素被认为是无定形的)^[26]。ACCS 具有最低的 I_G 和最大的比表面积,因此具有最好的吸油能力。这些都为改性材料提供理论依据:改性后,玉米秸秆呈现更大的比表面积,同时材料的结晶区也在减小,这样吸附材料才能够为油污分子提供更多的吸附位点。

2.3 投加量对吸油能力的影响

在 10 个 500 mL 烧杯中装入 20 g 原油和 150 mL 蒸馏水,将 0.1、0.2、0.3、0.4、0.5 g 的 ACCS 和 ANCS 分别投入含油水中,在转速为 70~80 r·min⁻¹ 下振荡吸附 1 h,测定材料的吸油量(图 4)。从图 4 可以看到,ACCS 和 ANCS 的吸油能力与吸附剂投加量呈负

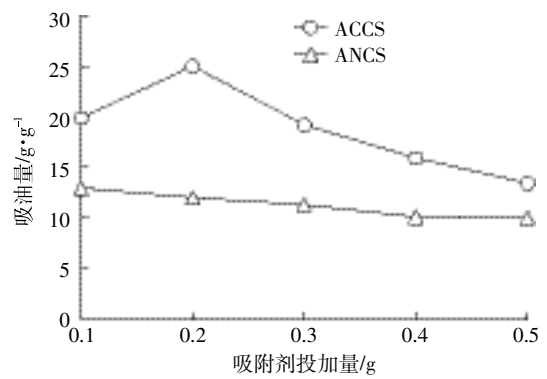


图 4 投加量的影响
Figure 4 Effect of sorbent dosage

相关性,即随着吸附剂投加量的增加,单位质量 ACCS 和 ANCS 的吸油量减少,ACCS 的最大吸油量为 24.98 g·g⁻¹,ANCS 的最大吸油量为 12.98 g·g⁻¹。这可能是因为投加的吸油剂越多,越容易引起团聚现象,使得吸油材料紧密粘附在一起,造成材料表面的吸附位点阻塞,不利于油分子吸附扩散,因而使得材料的吸附位点过剩^[23,30]。

2.4 初始原油量对吸油能力的影响

在 500 mL 烧杯中装入 150 mL 蒸馏水,分别加入原油 5、10、15、20、25 g 和 30 g,将 0.2 g 的 ACCS 和 ANCS 分别投入不同初始原油量的水中,在转速为 70~80 r·min⁻¹ 下振荡吸附 1 h,测定材料的吸油量(图 5)。从图 5 可以看到,在初始原油量为 5~20 g 时,ACCS 的吸油能力随着初始原油量增加而增加,在初始油量为 20 g 时达到最大值,为 24.98 g·g⁻¹;在初始原油量为 5~25 g 范围内,ANCS 的吸油能力随着初始原油量增加而增加,在初始原油量为 25 g 时达到最大值,为 13.61 g·g⁻¹。随着初始原油量的增加,形成的油层厚度也相应增加,两种吸油剂越更接触到油层下的水面,同时增加了原油分子,使得 ACCS 和 ANCS

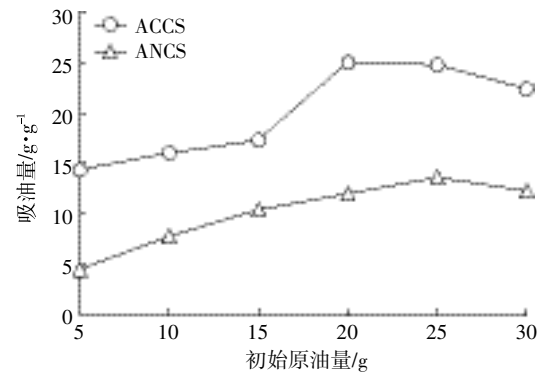


图 5 初始原油量的影响
Figure 5 Effect of initial oil amount

表 1 RCS、ACCS 和 ANCS 特性
Table 1 Characteristics of RCS, ACCS and ANCS

组分	比表面积/m ² ·g ⁻¹	I_G /%
RCS	2.31	46.8
ANCS	5.87	45.7
ACCS	9.37	25.7

接触粘附原油的机率更大。但是继续增加初始原油量,ACCS 和 ANCS 的吸油量均达到了平衡,不再随着初始原油量的增加而增加。这是因为吸油剂的吸油位点和空间已经饱和,油分子很难接触并吸附到吸油剂上^[31-32]。两者比较,可以看出 ACCS 吸油能力优于 ANCS,但是均较 RCS 有了提高,ACCS 和 ANCS 吸油能力是 RCS 的 5.1 倍和 2.9 倍,改性效果明显。从 XRD 和 BET 分析(表 1)可以看出,经过纤维素酶改性后,玉米秸秆的结晶度明显降低(纤维素的结晶区是很难进入化学试剂的),同时材料的比表面积增加,这样有利于为油分子提供更多的吸附位点和空间^[23]。

2.5 吸附动力学分析

图 6 为 ANCS 和 ACCS 的吸油量随吸附时间的变化,从图中可以看出,两种吸油材料在前 10 min 之内吸附较快,在 60 min 左右基本达到饱和。为了进一步阐明 ACCS 和 ANCS 对水中溢油的吸附动力学,利用准一级、准二级动力学模型进行分析^[33]。计算公式如下:

准一级动力学模型:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - \frac{k_1}{2.303} t$$

准二级动力学模型:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t$$

式中: q_e 为吸附原油达到平衡的量, $\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$; q_t 为在 t 时

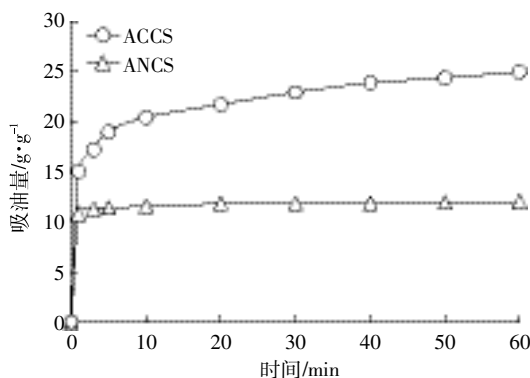


图 6 吸附时间的影响

Figure 6 Effect of sorption time

刻吸附的原油量, $\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$; K_1 为准一级动力学反应速率常数, min^{-1} ; K_2 为准二级动力学反应速率常数, $\text{g} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ 。

图 7 和图 8 分别为 ANCS 和 ACCS 的准一级动力学和准二级动力学拟合图,其拟合参数结果见表 2。结果表明,准二级动力学模型的决定系数 R^2 均大于 0.99,可以判定它能更好地解释 ACCS 和 ANCS 对油的吸附过程,同时,实际吸附量(实验值 $q_{e,\text{Exp}}$)与用准二级动力学模型估计的理论吸附量很好地吻合。准一级动力学模型只能在反应时间范围内使用,但准二级动力学模型可以在整个吸附时间内应用^[33]。油在改性玉米秸秆上的吸附均可以描述为化学吸附,因为

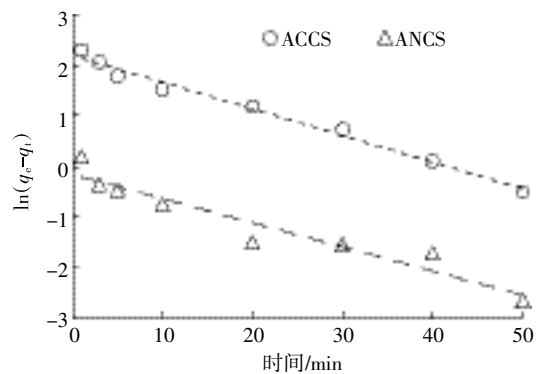


图 7 准一级动力学模型

Figure 7 Sorption kinetics of pseudo-first order

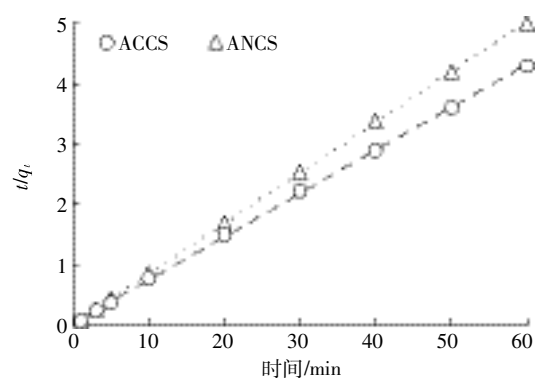


图 8 准二级动力学模型

Figure 8 Sorption kinetics of pseudo-second order

表 2 动力学参数

Table 2 The parameters of kinetics for oil sorption

吸附剂	实际吸附量 $q_{e,\text{Exp}}/\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$	准一级			准二级			吸附半平衡 时间 $t_{1/2}/\text{min}$	初始吸附速度 $h/\text{g} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$
		$q_e/\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$	k_1/min^{-1}	R^2	$q_e/\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$	$k_2/\text{g} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$	R^2		
ANCS	12.01	0.851	0.110	0.919 0	12.005	0.274	0.999 9	0.300	39.488
ACCS	24.98	9.845	0.060	0.981 3	25.450	0.019	0.998 7	2.068	12.079

这种吸附过程非常好地吻合了准二级动力学模型。表2中的数据表明,ACCS的平衡吸附能力高于ANCS。为了进一步讨论整个化学吸附过程,吸附半平衡时间 $t_{1/2}$ 和初始吸附速率 h 如表2所示,ANCS的初始吸附速率高于ACCS,吸附半平衡时间ANCS比ACCS短。虽然ACCS的吸附速率较低,但其吸附能力很高。这种现象可能归因于ANCS主要作用机制是吸附,而ACCS的吸附过程包括吸附和吸收,油可以通过吸收途径渗透通过玉米秸秆表面,这降低了整个吸附速率,但吸附量更高。

3 结论

(1)本研究以玉米秸秆为原材料,通过黑曲霉固态发酵技术和纤维素酶(来源黑曲霉)改性,制得了高效吸油剂。ANCS和ACCS最大吸油量分别是天然玉米秸秆的2.9倍和5.1倍。结果表明,两种方法对改良材料的吸油能力有较大影响,纤维素酶比黑曲霉改性效果更佳。但是,材料的疏水亲油性有待进一步提高。

(2)两种改性秸秆对原油的吸附均能在60 min内达到平衡,可用准二级动力学方程很好地拟合。ANCS的初始吸附速率高于ACCS,且较快达到吸附半平衡时间。虽然ACCS的吸附速率较低,但其吸附能力更高。接下来的研究将在吸附热力学方面做进一步阐述。

(3)通过纤维素酶和黑曲霉改性的玉米秸秆是良好的生物吸附剂,具有原材料来源广泛、制备所需化学试剂用量小、无二次污染等优点,既可以解决溢油污染水体修复问题,又能解决农业固体废弃物的处置问题。

参考文献:

- [1] Choi H M, Moreau J P. Oil sorption behavior of various sorbents studied by sorption capacity measurement and environmental scanning electron-microscopy[J]. *Microscopy Research Technique*, 1993, 25(5/6): 447-455.
- [2] Yang S, He W T, Fu Y, et al. A bio-based coating onto the surface Populus fiber for oil spillage cleanup applications[J]. *Industrial Crops and Products*, 2017, 98: 38-45.
- [3] Wang J T, Geng G H, Liu X, et al. Magnetically superhydrophobic kapok fiber for selective sorption and continuous separation of oil from water[J]. *Chemical Engineering Research and Design*, 2016, 115: 122-130.
- [4] Banerjee S S, Joshi M V, Jayaram R V. Treatment of oil spill by sorption technique using fatty acid grafted sawdust[J]. *Chemosphere*, 2006, 64(6): 1026-1031.
- [5] Guilharduci V V S, Martelli P B, Gorgulho H F. Efficiency of sugarcane bagasse-based sorbents for oil removal from engine washing wastewater[J]. *Water Sci Technol*, 2017, 75(1): 173-181.
- [6] Cao S B, Dong T, Xu G B, et al. Oil spill cleanup by hydrophobic natural fibers[J]. *Journal of Natural Fibers*, 2017, 14(5): 727-735.
- [7] Angelova D, Uzunov I, Uzunova S, et al. Kinetics of oil and oil products adsorption by carbonized rice husks[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2011, 172(1): 306-311.
- [8] Thompson N E, Emmanuel G C, Adagadzu K J, et al. Sorption studies of crude oil on acetylated rice husks[J]. *Archives of Applied Science Research*, 2010, 2(5): 142-151.
- [9] Tiwari S. Adsorption of emulsified oil from spent metalworking fluid using agro-waste of *Cajanus cajan*[J]. *Int J Environmental Technology and Management*, 2011, 14: 115-130.
- [10] Sabir S. Approach of cost-effective adsorbents for oil removal from oily water[J]. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 2015, 45(17): 1916-1945.
- [11] Deschamps G, Caruel H, Borredon M E, et al. Oil removal from water by selective sorption on hydrophobic cotton fibers. 1. Study of sorption properties and comparison with other cotton fiber-based sorbents[J]. *Environmental Science & Technology*, 2003, 37(5): 1013-1015.
- [12] Zheng Y A, Cao E J, Tu L X, et al. A comparative study for oil-absorbing performance of octadecyltrichlorosilane treated *Calotropis gigantea* fiber and kapok fiber[J]. *Cellulose*, 2016, 24(2): 989-1000.
- [13] Suni S, Kosunen A L, Hautala M, et al. Use of a by-product of peat excavation, cotton grass fibre, as a sorbent for oil-spills[J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2004, 49(11/12): 916-921.
- [14] Rengasamy R S, Das D, Karan C P. Study of oil sorption behavior of filled and structured fiber assemblies made from polypropylene, kapok and milkweed fibers[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2011, 186(1): 526-532.
- [15] 张思文, 党志, 彭丹, 等. $H_2O_2/NaOH$ 改性玉米秸秆制备石油吸附剂的实验研究[J]. *农业环境科学学报*, 2011, 30(11): 2384-2388. ZHANG Si-wen, DANG Zhi, PENG Dan, et al. Modification of corn stalk by $H_2O_2/NaOH$ for producing oil adsorbent[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2011, 30(11): 2384-2388.
- [16] Hokkanen S, Bhatnagar A, Sillanpaa M. A review on modification methods to cellulose-based adsorbents to improve adsorption capacity[J]. *Water Research*, 2016, 91: 156-173.
- [17] Mansour M T, Aqsha A, Mahinpey N. Development of oil-spill sorbent from straw biomass waste: Experiments and modeling studies[J]. *J Environ Manage*, 2016, 171: 166-176.
- [18] Teli M D, Valia S P. Acetylation of banana fibre to improve oil absorbency[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2013, 92(1): 328-333.
- [19] Sidiras D, Batzias F, Konstantinou I, et al. Simulation of autohydrolysis effect on adsorptivity of wheat straw in the case of oil spill cleaning[J]. *Chemical Engineering Research and Design*, 2014, 92(9): 1781-1791.
- [20] Hussein M, Amer A A, Sawsan I I. Oil spill sorption using carbonized pith bagasse 1. Preparation and characterization of carbonized pith bagasse[J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2008, 82(2): 205-211.

- [21] Liu J Y, Li E Z, You X J, et al. Adsorption of methylene blue on an agro-waste oiltea shell with and without fungal treatment[J]. *Sci Rep*, 2016, 6:38450.
- [22] 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.
- [23] Peng D, Lan Z L, Guo C L, et al. Application of cellulase for the modification of corn stalk; Leading to oil sorption[J]. *Bioresource Technology*, 2013, 137:414–418.
- [24] 蓝舟琳, 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 Zhou-lin, PENG Dan, GUO Chu-ling, 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.
- [25] Al-Zuhair S. The effect of crystallinity of cellulose on the rate of reducing sugars production by heterogeneous enzymatic hydrolysis[J]. *Bioresource Technology*, 2008, 99(10):4078–4085.
- [26] Edgar C D, Mansfield S D, Gübitz G M, et al. The synergistic effects of endoglucanase and xylanase in modifying douglas-fir kraft pulp[J]. *ACS Symp Ser*, 1998, 687:75–87.
- [27] Yang S, Ding W Y, Chen H Z. Enzymatic hydrolysis of corn stalk in a hollow fiber ultrafiltration membrane reactor[J]. *Biomass and Bioenergy*, 2009, 33(2):332–336.
- [28] Hussein M, Amer A A, El-Maghraby A, et al. A comprehensive characterization of corn stalk and study of carbonized corn stalk in dye and gas oil sorption[J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2009, 86(2):360–363.
- [29] 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, 52:516–524.
- [30] Zheng L, Dang Z, Zhu C, et al. Removal of cadmium(II) from aqueous solution by corn stalk graft copolymers[J]. *Bioresource Technology*, 2010, 101(15):5820–5826.
- [31] Sokker H H, El-Sawy N M, Hassan M A, et al. Adsorption of crude oil from aqueous solution by hydrogel of chitosan based polyacrylamide prepared by radiation induced graft polymerization[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2011, 190(1/2/3):359–365.
- [32] Aboul-Gheit A K, Khalil F H, Abdel-Moghny T. Adsorption of spilled oil from seawater by waste plastic[J]. *Oil & Gas Science and Technology*, 2006, 61(2):259–268.
- [33] Ho Y S, McKay G. Pseudo-second order model for sorption processes[J]. *Process Biochemistry*, 1999, 34(5):451–465.