

利用农业固体废弃物去除水环境中多环芳烃 污染物和有机磷农药的研究进展

王丽娟, 姜琳琳, 余颖, 汤水粉, 钱卓真

(福建省水产研究所, 福建省海洋生物增殖与高值化利用重点实验室, 福建 厦门 361013)

摘要: 随着经济和人口的增长, 环境污染特别是水环境污染日益加剧, 对水生生物和人体健康皆造成了威胁。农业固体废弃物因成本低、吸附能力强、易修饰和操作简单, 而成为一种有潜力的传统吸附剂替代品。本文以多环芳烃污染物 (PAHs) 和有机磷农药 (OPs) 为分析对象, 就农业固体废弃物的性质、吸附机理、影响因素及其作为吸附剂对水环境中 PAHs 和 OPs 的吸附性能等方面进行综述, 并对其应用进行了展望。

关键词: 农业固体废弃物; 水环境污染; 多环芳烃污染物 (PAHs); 有机磷农药 (OPs)

中图分类号: O657 **文献标识码:** A **文章编号:** 2096-9848(2023)02-0202-11

随着人类对地球资源的开采和利用, 越来越多的污染物被排放到环境中。水体环境中的污染物通过环境迁移和食物链向动物传递, 从而对人体造成危害。作为水环境中污染物, 多环芳烃 (Polycyclic aromatic hydrocarbons, PAHs) 污染物和有机磷农药 (Organophosphorus pesticides, OPs) 因具有分布广和高毒等特点, 而受到广泛关注。

PAHs 指由两个或两个以上苯环以直线状、角状或者簇状相连的碳氢化合物^[1]。PAHs 来源广泛, 其特点是物理化学性质稳定、难降解, 且易在生物体内富集, 是自然环境中持久性有机污染物的主要代表^[2]。1979年, 美国环保局 (EPA) 将 16 种 PAHs {萘、苊烯、苊、芴、菲、蒽、荧蒽、芘、苯并 [a] 蒽、芘、苯并 [b] 荧蒽、苯并 [k] 荧蒽、苯并 [a] 芘、二苯并 [a, h] 蒽、苯并 [g, h, i] 芘、茚并 [1, 2, 3-cd] 芘} 列为优先监测污染物^[3]。其对人体

健康的危害主要是致畸、致癌和致突变 (三致) 效应和光致毒性。

OPs 通常指含 C-P、C-S-P、C-O-P 或 C-N-P 键的有机化合物^[4], 大部分 OPs 不溶于水, 溶于有机溶剂, 在中性和酸性条件下稳定, 在碱性条件下易被水解而失效。其具有半衰期短、易降解和残留低等特点, 因此其在农林业和渔业中被广泛使用, 占农药总用量的 50% 以上。大部分 OPs 属于高毒性农药, 可引起急性中毒^[5]; 而对于某些 OPs, 若长期低剂量接触, 会对机体产生致畸、致癌、致突变 (三致) 效应。

控制水环境中 PAHs 和 OPs 污染物的含量对于保护环境和维护人类健康至关重要。目前, 去除水体中有机污染物的常用技术有吸附法、氧化还原法、生物降解法和膜分离法等^[6], 相对于其他方法, 吸附法在处理低浓度污染物具有无法比拟的优势, 如环保、经济和高效, 然而昂贵的

收稿日期: 2022-08-22

基金项目: 福建省省属公益类科研院所基本科研专项 (2020R10130013); 厦门市自然科学基金 (3502Z20227428)

作者简介: 王丽娟 (1980—), 女, 助理研究员, 主要从事水产品质量安全和渔业环境监测研究。

E-mail: wangguoqinli@163.com

制造成本,使得活性炭等传统吸附剂在处理水环境中污染物的广泛应用受到限制。

我国是一个农业大国,每年会产生大量的农业固体废弃物,给生态环境造成严重压力。作为吸附材料,农业固体废弃物具有成本低等优点,对持久性有机污染物有较高的吸附能力,且易被改造成吸附能力更强的材料,即使针对低浓度污染物也具有出色的清除能力等。尽管这一领域已有不少相关研究,但是目标污染物以重金属为主,仍缺少对有机污染物的研究。本文就农业固体废弃物性质、改性、吸附机理及其在 PAHs 和 OPs 的应用情况进行简单概述,为开发更高效的作为吸附剂的农业固体废弃物并用于清除环境中的 PAHs 和 OPs 提供了一定的研究思路。

1 农业固体废弃物吸附特性

作为农业大国,我国每年产生的农业固体废弃物达几十亿吨,大量的农业固体废弃物对土壤、空气和水体等生态环境造成了大量污染,巨大的副产物处理及其成本引起了人们的重视^[7]。其实农业固体废弃物蕴藏着巨大资源,在水体环境污染物消除方面合理的资源化利用具有巨大潜力。

1.1 农业固体废弃物的种类及其来源

农业固体废弃物是指在农、林、牧、副、渔等各类生产生活中被丢弃的有机固体废物,其来源广泛^[8],具体包括:农业和林业生产中,作物和林木生产所不需要、多余的植物体,如农作物的秸秆、果壳、枯枝落叶等;畜牧业和渔业生产中的动物残余体,如动物毛皮、水产品外壳等;农业加工以及深加工过程中所产生的加工类废弃物,如木屑、水产品下脚料等;人们生产生活中的固体废物,如甘蔗渣、枣核、饼渣、香蕉皮、咖啡废渣等;畜禽排泄物包括畜禽粪尿、畜禽垫料等。

1.2 农业固体废弃物主要成分及其吸附机理

利用农业固体废弃物和副产物制备的生物吸附剂,按组成主要分为木质素、纤维素、半纤维素及甲壳素^[9]等。木质纤维素是农作物秸秆、椰子壳等植物细胞壁的主要组成部分,主要由纤

维素、半纤维素及木质素组成,还包括少量脂类、蛋白质、淀粉和其他有机成分,官能团主要有羟基、羧基和硅醇等活性基团^[10]。而甲壳素主要来源于节肢动物,如虾、蟹等外壳,由 2-乙酰氨基-2-脱氧- β -D-葡萄糖以 β -1,4-糖苷键连接而成的多糖,可以被几丁质酶降解^[11]。壳聚糖由甲壳素脱乙酰基后获得,含有的官能团如羟基、氨基、甲基羧基、乙酰基、酰胺等^[12]。以木质纤维素和甲壳素为主要成分的农业吸附剂通过物理化学作用,对污染物具有吸附效果,目前有机污染物在生物吸附剂上的吸附机理仍然具有争议。已有的研究表明,吸附机理主要包括分配作用、表面吸附和孔隙截留及其共同作用,其中表面吸附包括静电吸附等物理吸附,以及官能团作用的氢键、离子偶极键、配位键或 π - π 键等化学吸附^[13-14]。

1.3 影响农业固体废弃物吸附的因素

不同来源的农业固体废弃物,其成分的差别和污染物的性质对吸附效果有重要影响,农业固体废弃物的化学结构、官能团和比表面积是决定其吸附过程的主要因素。

不同农业固体废弃物的化学组成差别较大。植物残渣如木质材料椰子壳、菠萝叶、香蕉茎、甘蔗渣、咖啡渣等的纤维素含量较高 (>40%)。木质素含量较高的出现在软木、椰子壳和树皮等生物质 (>30%)。吸附剂的吸附性能受其极性、芳香性等因素的影响,其中木质素是有机污染物的主要储存介质,木质素含量越高,其与持久性有机污染物的亲和力越高^[15]。此外,木质纤维素的灰分含量对有机污染物在这些材料上的吸附过程也起着重要作用。二氧化硅在灰分含量中的离子结构提供了吸附极性分子的能力,例如酚类。甲壳素是一种天然的黏多糖,由大量的生物产生,如螃蟹等节肢动物的外骨骼和一些真菌的细胞壁,被认为是自然界生物合成量仅次于纤维素的天然聚合物。甲壳素/壳聚糖的一个重要特征是其分子化学结构,具有高度疏水性,不溶于水 and 大多数有机溶剂^[11];壳聚糖中高含量的极性官能团使其对 PAHs 吸附能力不及木质纤维素材料。

官能团在污染物的吸附中起着重要作用。如木质素、纤维素和壳聚糖中的羟基、氨基、甲基

羧基、乙酰基、酰胺等官能团,可与水环境中的有机污染物形成氢键等而具有吸附作用^[16-17]。尤其壳聚糖中大量的丰富官能团,为后续的改性提供条件,使其成为一种高潜力材料^[12]。

最后一个显著影响因素是吸附剂的表面积,而吸附材料表面形态也会对木质纤维素吸附能力有影响^[18]。Islam M A 等^[19]采用扫描电镜表征指出,使用过的茶叶渣表面的孔隙和开孔结构是吸附噻硫磷的主要原因。

不同有机污染物极性、疏水性、芳香性、分子大小等因素也影响其在农业固体废弃物上的吸附行为^[20],还有环境条件如溶液 pH、共存离子、温度、溶解性有机质含量也会影响生物吸附剂对有机污染物的吸附作用^[21]。

1.4 农业固体废弃物的改性

大多数天然的农业固体废弃物是由多种复杂的高分子有机化合物组成的复合体,含有大量的活性官能团,如羟基、羰基、氨基、甲基等,为改性提供了条件。通过对农业固体废弃物的活化改性改善其比表面积、孔结构以及表面基团,从而提高其吸附性能^[22]。

活化方法包括物理方法和化学方法。物理活化包括热处理、高压处理、破碎和冷冻干燥等^[23]。Valili S 等^[24]报道,由于有机污染物吸附材料对总有机碳含量和孔隙度的依赖,热解是一种生产高效生物吸附剂的好方法。研究表明,热处理生物吸附剂比煤制吸附剂更有利于去除有机污染物。化学活化是常见的方法,按照改性剂的种类,可分为酸/碱改性、氧化/还原改性、金属改性、有机化改性、功能材料改性等^[25-33],详见表1。Zhao X 等^[26]用磷酸二氢铵预处理玉米秸秆,其比表面积、孔隙度和空容量都有很大的提升,且相对于原始生物质来说,对莠去津的吸附效果也得到了大大提升。化学活化方法目前主要是对其进行酸/碱处理,通过加入柠檬酸、盐酸、 H_3PO_4 等酸改性去除矿物元素,以提高吸附剂的酸性^[27-28],从而提高生物吸附剂的亲水性。Li Y 等^[29]报道了木质素是天然植物残体的主要芳香性组分,木质素强大的吸附潜力被共存的多糖(极性组分)严重抑制,通过酸解去除糖类组分,改性植物残体的吸附能力可显著提高。

2 农业固体废弃物对污染物的吸附效果

尽管目前农业固体废弃物的吸附性能不及传统吸附剂如活性炭等,但其具有传统吸附剂无可比拟的优势(不同吸附剂比较见表2),如成本低、细胞的毛细管结构使其具有较高表面积(多孔性)、不溶于水、对于低浓度废水更加有效、可再生、易于改性等^[34]。其作为吸附剂为农业固体废弃物的处理提供了一条新途径,在废水污染物清理中成为高潜力的吸附剂^[35-37]。本文主要就其对水环境中 OPs 和 PAHs 的吸附进行总结。

2.1 农业固体废弃物应用于吸附水环境中 PAHs

从表3可以看到,目前应用于吸附 PAHs 的农业固体废弃物多种多样,主要包括植物残渣如竹材、松木、松针、甘蔗渣等,米糠和生活废弃物如虾蟹等外壳。研究发现,由木质纤维素为来源的生物吸附剂,相比以壳聚糖为原料的生物吸附剂,对 PAHs 吸附效果更好,其原因有可能是 PAHs 芳香性强,而木质素是天然植物残体的主要芳香性组分,从而提高吸附效率。

2.1.1 天然产物的吸附能力

某些天然废弃物材料对 PAHs 具有优异的吸附性能,可用于去除水环境中的 PAHs。Pal D^[38]研究表明,一些生物吸附剂对 PAHs 的吸附能力依次为椰子壳 > 甘蔗渣 > 米糠,吸附结果与 Freundlich 模型吻合较好。在另一项研究中,Chen B 等^[39]使用了木屑、黑麦草根、橙皮、竹叶和松针等农业生物材料来吸附菲、萘、蒎、芴等 PAHs,对 PAHs 的吸附量大小顺序为松针 > 竹叶 > 橘子皮 > 黑麦草 > 木屑。Olivella M A 等^[40]使用软木废料(原始形式)去除13种 PAHs,表明这种材料对 PAHs 表现出一定的吸附能力。Crisafully R 等^[41]采用天然原料甘蔗渣、椰壳、甲壳素、壳聚糖等低成本吸附剂对石油化工废水中的 PAHs 进行了脱除研究,对 PAHs 的吸附量依次为椰壳 > 甘蔗渣 > 甲壳素 > 壳聚糖,绿椰壳对 PAHs 的吸附性能与某些传统吸附剂如离子交换树脂相当。而 Lin D H 等^[42]发现,原始茶叶和煮沸过的茶叶对菲都呈现相对较高的吸附亲和力,提出脂肪性组分而不是芳香

性组分调控茶叶粉末对菲的吸附。

表 1 农业固体废弃物的改性活化及其理化特性

Tab. 1 Modification and physicochemical properties of agricultural solid waste

方法 Methods	改性剂 Modifying agent	常用方式或成分 Common ways or components	理化特性 Physical and chemical properties
物理改性 Physical modification	—	高压灭菌、热处理、真空冷冻干燥、切割、研磨、破碎、蒸汽	比表面积增大, 吸附位点增多
	酸	H_3PO_4 、 HNO_3 、 HCl 、 H_2SO_4	比表面积和总孔容积提升, 多孔结构更为显著, 有利于对水中阳离子的静电吸附
	碱	KOH 、 $NaOH$ 、 $Ca(OH)_2$ 、氨水、尿素、碳酸盐、碳酸氢盐等碱式盐	可使材料表面产生正电荷, 有助于吸附带负电的物质 ^[30]
化学改性 Chemical modification	氧化剂/ 还原剂	H_2O_2 、 $KMnO_4$ 、过硫酸盐; $NaBH_4$ 、 Na_2SO_3 、 $FeSO_4$	使羧基、羟基和羰基的含量提高, 提高材料的比表面积, 去除表面更多的无机灰分, 提高表面积 易形成纳米颗粒, 其比表面积大、活性高, 具有未配位的原子和不饱和键, 易与吸附质原子结合, 产生的羟基等活性基团提供特异性吸附位。将铁作为其中的组分之一, 以适当掺杂比混合后可以得到金属磁性生物炭, 材料吸附后可快速回收 ^[31]
	金属	Fe_3O_4 、 MgO 、 MnO_2 、 $MgFe_2O_4$ 、 $MnFe_2O_4$	
	有机物	乙二胺四乙酸、乙二胺、 β -环糊精、二甲基甲酰胺、十六烷基三甲基溴化铵、乙二醇、甲醇等	活化材料表面羧基、羰基、酯基和醚基等含氧官能团, 使其与有机物间形成多种化学键合, 以提升材料吸附量 ^[32]
	功能材料	壳聚糖、石墨烯、氧化石墨烯、碳纳米管、锌纳米管、锌纳米晶等	功能性颗粒能够改善孔隙结构和热稳定性, 提高比表面积并丰富表面官能团的种类 ^[33]

表 2 不同吸附剂的比较

Tab. 2 Comparison of different adsorbents

吸附剂 Adsorbent	优点 Advantage	不足 Shortage
活性炭 Activated carbon	具有高的比表面积和孔隙度, 以及优异的吸附性能	对小分子吸附性能较差、再生困难、回收率低、投资和应用成本较高
大孔树脂 Macroporous adsorption resin	具有价格低廉、选择性高、操作便捷、可重复利用等特点	实际应用中出现树脂吸附能力下降或降解问题, 以及废弃树脂的环保问题
石墨烯 Graphene	独特的面吸附特性、高比表面积、良好的化学稳定性及机械稳定性	高昂的制备费用、难以回收、容易产生二次污染等
黏土 Clay	比表面积和孔径较大、成本廉价	对非极性的污染物的吸附能力较弱、需改性
农业固体废弃物 Agricultural solid waste	来源广泛、可再生、环境相容性好、实用、廉价等	缺乏在实际应用中稳定性和商业化可行性的相关研究数据

2.1.2 生物材料的改性

脂肪碳和芳香碳是 PAHs 主要的吸附结构,生物吸附剂的结构特性(例如极性和芳香性)显著影响其吸附性能。通过对废弃物的修饰改性,可提高其吸附效率^[43-44]。

1) 经过高温处理,材料的表面积增大,可以提高对 PAHs 的吸附效果。Kong H 等^[18]以芝麻秆为原料,在菲浓度为 312.5 mg/L、炭化温度为 700℃ 时,其去除率接近 100%。Kong H 等^[45]还研究了不同温度下大豆秸秆碳化所得的活性炭对水溶液中的萘、菲、芘等的吸附效果,吸附能力随碳化温度的升高而增强,700℃ 下碳化得到的活性炭对萘、菲、芘的去除率分别达到 99.89%、100%、95.64%。

2) 通过对原始植物残体进行酸解处理脱糖,去除大部分半纤维素和部分无定型纤维素^[46],产生的基质具有更多的芳香基团、较低的极性,且比未处理的木材纤维的孔隙率更高,改性植物残体的吸附性能大大增强。Xi Z M 等^[15]使用植物废弃物如竹木、松木、松针和松树皮作为生物吸附剂去除菲、萘、芘和芘,此研究比较了不同的原料和修饰方法对 PAHs 的去除效果,试验证实经酸水解脱糖后的材料具有更高的吸附容量;例如对于原料竹子,最大吸附量为 $1\ 553.88 \times 10^{-3}$ mg/g,而其脱糖后提高了 10 倍。Li Y^[29]等证实脱糖改性植物样品的吸附能力皆比相应原始样品显著提高。

3) 近年来不断有新型复合改性材料应用于水环境中 PAHs 的吸附。孙璇^[47]采用 3 种作物原料(小麦秸秆、玉米秸秆和花生壳)制备的生物炭、改性产物及用生物炭制备的凝胶颗粒,比较其对芘的吸附特性。经氨水改性的生物炭平衡吸附量更高,采用凝胶颗粒制备的填充柱对溶液芘具有较好的动态吸附能力。

2.1.3 吸附机理的探讨

大部分研究认为,植物等天然有机质对 PAHs 的吸附机理主要以分配作用为主,疏水效应、孔隙填充效应以及 $\pi - \pi$ 共轭反应共同起作用^[48-53]。张默等^[48]利用颗粒内扩散模型表征玉米生物炭对萘的吸附均为多重线性,表明孔隙填充对萘的吸附发挥重要作用。吴晴雯等^[6]采用在 500℃ 热解温度下自制的芦苇秸秆生物炭为

吸附剂,对水中菲进行吸附,结果表明吸附机制包括表面吸附作用和分配作用,污染物分子体积和相对极性是影响总体吸附的主要因素;含氧、含氢官能团及 $\pi - \pi$ 相互作用对生物炭吸附有机污染物有重要贡献。Nguyen T H 等^[49]研究了萘、菲等污染物在不同温度制备的木屑生物炭上的吸附行为,发现木炭吸附有机污染物的过程由孔填充作用主导,有机污染物的最大吸附量随有机化合物分子尺寸减小而增大。Zhu D 等^[50]研究了木炭吸附 PAHs(例如:萘、菲、芘),发现排除生物炭表面含氧官能团的影响,不同有机化合物在生物炭上的吸附能力顺序与它们在石墨上的一致,表明木炭上类似石墨片层的结构可与有机化合物的苯环结构形成 $\pi - \pi$ 作用。Zhu D Q 等^[51]对木质生物炭加氢和再氧化处理,结果表明萘、菲、芘等有机污染物的吸附并没有发生变化,否定了形成氢键的吸附过程,推测高度芳香性生物炭与苯环有机化合物之间通过 $\pi - \pi$ 电子供受体作用力实现化学吸附过程。张晗等^[52]以不同来源的生物质(荔枝树枝、小麦和水稻秸秆)为原料制备生物炭,考察其对菲的吸附性能,结果表明生物炭吸附菲的可能机制有疏水效应、孔隙填充效应以及 $\pi - \pi$ 共轭反应等。

2.2 农业固体废物应用于吸附水环境中 OPs

利用农业废物进行水环境中农药的清除已有一些报道,然而对于 OPs 吸附的报道比较有限(表 4)。Zolgharnein J 等^[54]采用甘蔗渣进行水环境中的马拉硫磷的清除,吸附容量可达到 2.08×10^{-3} mg/g。Ahmad T 等^[55]采用大米的谷壳和麸皮分别进行水环境中甲基对硫磷的清除,其清除率分别为 (101.94 ± 2.33) 、 (113.59 ± 2.62) mg/g。Akhtar M 等^[56]比较了稻糠、甘蔗渣、豆荚、稻壳生物炭对甲基对硫磷的吸附效果,结果表明稻糠生物炭的吸附效果最好。吸附容量和稳定性可通过对吸附剂的物理化学改性而增强,通过热解和酸处理等技术改性有利于提高生物吸附剂对 OPs 的吸附能力。增温对吸附材料的比表面积和孔容增加具有明显的提升作用,这种提升作用主要是构成废弃物的纤维素、半纤维素和木质素在升温过程中逐渐分解所形成的孔隙结构。孙蕾等^[57]以乐果为目标污染物、制糖工

业产生的废弃物甘蔗渣为炭吸附剂原材料, 系统研究裂解温度、蔗渣炭用量、溶液温度和乐果浓度等因素对蔗渣炭吸附去除乐果性能影响, 蔗渣炭对乐果的理论最大吸附能力为 48.17 mg/g。Mohammad S G 等^[58]采用杏核制备有机农药固定化活性炭, 用 H_3PO_4 和 500℃ 高温、HCl 对杏核进行改性, 制备出去除乙草磷的活性炭, 其单层最大吸附量为 20.04 mg/g。Islam M A 等^[59]采用茶叶为原料制备了生物炭, 研究了其对 8 种 OPs 的吸附效果, 最大吸附率可达 96.3% 以上, 表明茶叶有作为廉价吸附剂从水体中去除 OPs 的潜力。Abdeen Z 等^[60]采用虾壳制备的壳聚糖清除水环境中的灭线磷, 对吸附剂剂量、农药初始浓度和接触时间等参数进行了考察, 结果表明壳聚糖作为一种低成本生物吸附剂, 可用于去除水溶液中 OPs。

已有对农业固体废弃物进行化学改性并制备获得的复合材料应用于 OPs 的相关报道。杨婕^[61]采用棉花秸秆为原料, 通过氨基改性制备改性纳米纤维素, 毒死蜥去除率达到 90% 以上; 经过氨基改性的纳米纤维素表面富含氨基和羟基官能团, 通过氢键、静电吸引和氨基活性位点吸

引更多的毒死蜥分子。所凤阅^[27]采用玉米来源生物质进行水热碳化法制备的活性炭中, 碳纤维素氧化石墨烯复合物的吸附性能最好, 在最佳条件下对 6 种 OPs 的吸附率均可达 90% 以上, 且多次重复利用后, 材料的吸附性能仍旧较好。王秋华^[62]采用农业固体废弃物甘蔗渣为原材料制备出壳聚糖-甘蔗渣复合活性炭, 对水溶液中的敌敌畏进行吸附, 结果表明复合活性炭更具稳定性和长效性, 单位比表面积去除率大于甘蔗渣活性炭, 其机理主要分为 3 个方面: 有机农药的水解过程, 复合活性炭对敌敌畏的去除 (包括活性炭本身以及活性炭和壳聚糖的共同作用) 以及复合活性炭上的官能团对敌敌畏的去除。目前以农业固体废弃物为原料制备新型吸附剂也已有报道, 如 Hala H M 等^[63]采用辣木种子废弃物为原料制备了一种新型纳米级吸附剂, 并首次应用于毒死蜥污染废水的处理, 结果表明此种纳米级废弃物对毒死蜥的最大吸附量比常规固体废弃物提高了 2.75 倍, 并优于大多数已有报道的绿色吸附剂; 在 pH 为 7、接触时间为 30 min 的条件下, 其清除率达到 81%, 吸附机理主要是氢键、疏水、静电和 $\pi-\pi$ 相互作用。

表 3 农业固体废弃物在吸附水环境中 PAHs 的应用

Tab. 3 Application of agricultural solid waste removal of PAHs in the water environment

来源 Materials	制备方法 Methods	被吸附物 Adsorbate	吸附能力 Sorption capacity	环境条件 Environment
芦苇秸秆 Reed straw	高温热解	菲	最大去除率为 81.87% ^[6]	水体
竹木、松木、 松针和松树皮 Bamboo wood, pine wood, pine needles, and pine bark	酸水解	菲、萘、 芘和苊	酸水解后吸附能力显著提高, 其中菲提高 6~18 倍, 萘和芘为 6~8 倍, 苊为 5~8 倍 ^[15]	水体
芝麻秆 Sesame stalk	高温热解、 KOH	菲	清除率可达到 100% ^[18]	水体
松树皮 Pine bark	索氏提取、 皂化、 酸水解	菲和芘	通过酸水解, 吸附量显著增加, 提高 4~17 倍, 但由于菲吸附竞争抑制, 芘吸附量减少了 16%~34% ^[29]	水体
甘蔗渣、椰子壳和米糠 Sugarcane bagasse, coconut shells, and rice husk	天然原料	萘、苊、 芘和苊	K_f 的数量级为萘 > 苊 > 菲 > 芘, 对 PAHs 的吸收能力依次为椰子壳 > 甘蔗渣 > 稻壳, 符合 Freundlich 模型 ^[38]	水体

续表 3

来源 Materials	制备方法 Methods	被吸附物 Adsorbate	吸附能力 Sorption capacity	环境条件 Environment
木屑、黑麦草根、 橙皮、竹叶和松针 Sawdust, ryegrass root, orange peel, bamboo leaves, and pine needles	天然原料	菲、萘、蒎、 芴、芘	$K_d = (2\,484 \pm 24.24) \sim (5\,306 \pm 92.49) \text{ L/kg}^{[39]}$	水体
软木废料 Cork waste	天然原料	13 种 PAHs	Freundlich 和 Langmuir 等温线都很好地拟合了吸附过程,对芘、蒎和菲的吸附亲和性最高 ^[40]	水体
甘蔗渣、绿椰子壳、 甲壳素和壳聚糖 Sugarcane bagasse, green coconut shells, chitin, and chitosan	天然原料	萘、蒎、 蒎、芘	吸附等温线符合 Freundlich 模型,吸附量依次为绿椰子壳 > 甘蔗渣 > 甲壳素 > 壳聚糖,绿椰子壳的吸附性能与传统吸附剂如琥珀石吸附性能相当 ^[41]	水体
茶叶 Tea leaf powders	煮沸	菲	12 种茶叶吸附量 6 960 ~ 32 900 mL/g ^[42]	水体
米糠 Activated rice husk	磷酸活化、 高温热解	萘、芘和菲	吸附容量可以和传统吸附剂相媲美 ^[43]	水体
麻疯树籽壳 Husk ash of jatropha curcas seed	磷酸活化、 高温热解	萘、蒎、 菲、芘	萘、蒎、芘和菲的去除率分别为 97.4%、94.6%、93.1% 和 92.1%,服从 Langmuir 方程,萘、蒎、芘和菲的饱和吸附量分别为 8.849、8.547、8.097、7.633 mg/g ^[44]	水体
黄豆秆 Soybean stalk	磷酸活化、 高温热解	菲、萘和蒎	对菲、萘和蒎的最佳去除率分别为 99.89%、100% 和 95.64%,制备的活性炭的性能优于商业活性炭,对 PAHs 的去除效率依次为菲 > 萘 > 蒎 ^[45]	水体
杨木纤维 Aspen wood fibers	漂洗和水解	菲和芘	符合 Freundlich 方程,漂白纤维对菲和芘吸附能力均最低;高热水解后因其芳香碳含量高、极性低而具有最高吸附能力 ^[46]	水体
小麦秸秆、玉米秸秆 和花生壳 Wheat stalks, corn stalks, and peanut husks	高温、 氨水改性、 高温加热 凝胶颗粒	芘	高热小麦秸秆、玉米秸秆和花生壳饱和吸附量分别为 714、1 667、370 $\mu\text{g/g}$,氨水改性后分别为 909、1 754、476 $\mu\text{g/g}$,玉米秸秆制备的凝胶颗粒饱和吸附量达 80 $\mu\text{g/g}$ ^[47]	水体
玉米秸秆 Corn stalk	高温热解	萘	对萘的平衡吸附量大于 50 mg ^[48]	水体
木炭 Wood char	—	菲、萘	两种化合物的最大吸附量随分子直径的减小依次为菲 < 萘 ^[49]	水体
荔枝树枝、小麦和 水稻秸秆 Litchi branches, wheat straw and rice straw	高温热解	菲	荔枝树枝生物炭对菲的吸附能力要明显大于小麦秸秆和水稻秸秆制备所得的生物炭,随着热解温度的升高,生物炭对菲的吸附能力明显增强 ^[52]	水体
香蕉皮 Banana peel	磷酸活化、 高温热解	萘、芴、菲	符合 Freundlich 模型 ^[53]	水体

表 4 农业固体废弃物在吸附水环境中 OPs 的应用
Tab. 4 Application of agricultural solid waste removal of OPs in the water environment

来源 Materials	吸附剂形态 Methods	被吸附物 Adsorbate	吸附能力 Sorption capacity	环境条件 Environment
玉米 Corn	磷酸热解、水热碳化	6 种 OPs	吸附率可达 90% 以上 ^[27]	水体
甘蔗渣 Sugarcane bagasse	天然原料	马拉硫磷	吸附容量可达到 $2.08 \times 10^{-3} \text{ mg/g}$ ^[54]	水体
大米谷壳和麸皮 Husk and bran of rice	天然原料	甲基对硫磷	清除率分别为 (101.94 ± 2.33) 、 $(113.59 \pm 2.62) \text{ mg/g}$ ^[55]	水体
稻糠、甘蔗渣、豆荚、稻壳 Rice bran, sugarcane bagasse, moringa oleifera pods and rice husk	热解和酸处理	甲基对硫磷	稻糠生物炭的吸附效果最好 ^[56]	水体
甘蔗渣 Sugarcane bagasse	高温热解	乐果	蔗渣炭对乐果的理论最大吸附能力为 48.17 mg/g ^[57]	水体
杏核 Apricot stone	高温、酸水解	乙草磷	单层最大吸附量为 20.04 mg/g ^[58]	水体
茶叶 Tea leaves	高温热解	8 种 OPs	最大吸附率可达 96.3% 以上 ^[59]	水体
虾壳 Shells of the shrimp	酸碱法制备壳聚糖	灭线磷	清除率为 89.234% ^[60]	水体
棉花秸秆 Cotton stalks	氨基改性	毒死蜱	去除率达到 90% 以上 ^[61]	水体
甘蔗渣 Sugarcane bagasse	ZnCl ₂ 活化、高温碳化、壳聚糖交联聚合	敌敌畏	最大吸附量为 16.06 mg/g ^[62]	水体
辣木种子 Moringa oleifera seed	机械研磨到纳米级别	毒死蜱	清除率达到 81% ^[63]	水体

3 总结和展望

采用农业固体废弃物作为吸附剂处理废水, 目前其对重金属吸附的报道较多, 而对于有机污染物吸附的研究任重而道远。尽管已有报道农业固体废弃物的吸附效率可以和商业吸附剂相媲美, 但是其吸附性能还有一定差距。实现农业固体废弃物高容量吸附, 可通过对原材料进行修饰, 以提高吸附性能, 并研发新型高性能吸附剂, 如近年出现的几种废弃物 (含有不同官能团和不同化学性质) 联合使用制备复合材料, 实现高效吸附; 多形态生物吸附剂如流动柱吸附剂, 可持续再生和循环使用, 一方面可减少废水处理的成本, 另一方面可进一步优化性能, 满足不同需求。总之, 采用农业固体废弃物作为生物吸附剂来处理工业和城市废水是目前较有吸引力的解决途径之一, 通过使用一种废物 (固体) 处理另一种废物 (水), 从而减少污染, 尽管目前实验室理论研究较多而实际应用较少, 但利用

农业固体废弃物开发高效的生物吸附剂是一种有前途、低成本、绿色的技术。

参考文献:

- [1] 包贞, 潘志彦, 杨晔, 等. 环境中多环芳烃的分布及降解 [J]. 浙江工业大学学报, 2003, 31 (5): 528 - 533, 544.
- [2] 王丽娟. 水产品中多环芳烃的检测方法及污染特征研究进展 [J]. 渔业研究, 2016, 38 (4): 343 - 350.
- [3] 杨若明. 环境中有毒有害化学物质的污染与监测 [M]. 北京: 中央民族大学出版社, 2001: 21 - 178.
- [4] 陈进. 有机磷农药分析方法的研究 [D]. 金华: 浙江师范大学, 2010.
- [5] Vose S C, Holland N T, Eskenazi B, et al. Lyso-phosphatidylcholine hydrolases of human erythrocytes, lymphocytes, and brain: sensitive targets of conserved specificity for organophosphorus delayed neurotoxicants [J]. Toxicology and Applied Pharmacology, 2007, 224 (1): 98 - 104.
- [6] 吴晴雯, 孟梁, 张志豪, 等. 芦苇秸秆生物炭对

- 水中中和 1, 1 - 二氯乙烯的吸附特性 [J]. 环境科学, 2016, 37 (2): 680 - 688.
- [7] 王维东. 农业废弃物可持续发展现状及对策分析 [J]. 现代农村科技, 2021 (4): 103 - 104.
- [8] 郑露露, 闫晓明, 陶敬, 等. 农业固体废弃物循环利用现状及循环利用方式 [J]. 浙江农业科学, 2016, 57 (7): 1112 - 1114.
- [9] Tran V S, Ngo H H, Guo W S, et al. Typical low cost biosorbents for adsorptive removal of specific organic pollutants from water [J]. *Bioresource Technology*, 2015, 182: 353 - 363.
- [10] Krishnani K K, Meng X, Christodoulatos C, et al. Biosorption mechanism of nine different heavy metals onto biomatrix from rice husk [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, 153: 1222 - 1234.
- [11] Kumar M N V R. A review of chitin and chitosan applications [J]. *Reactive Functional Polymers*, 2000, 46: 1 - 27.
- [12] Bhatnagar A, Sillanpää M. Applications of chitin - and chitosan - derivatives for the detoxification of water and wastewater - a short review [J]. *Advances in Colloid and Interface Science*, 2009, 152: 26 - 38.
- [13] 李晓娜, 宋洋, 贾明云, 等. 生物质炭对有机污染物的吸附及机理研究进展 [J]. 土壤学报, 2017, 54 (6): 1313 - 1325.
- [14] Al - Zaben M I, Mekhamer W K. Removal of 4 - chloro - 2 - methyl phenoxy acetic acid pesticide using coffee wastes from aqueous solution [J]. *Arabian Journal of Chemistry*, 2017, 10: 1523 - 1529.
- [15] Xi Z M, Chen B L. Removal of polycyclic aromatic hydrocarbons from aqueous solution by raw and modified plant residue materials as biosorbents [J]. 环境科学学报 (英文版), 2014, 26 (4): 737 - 748.
- [16] 韩林. 生物炭和改性生物炭对有机污染物的吸附 - 转化性能及作用机理 [D]. 杭州: 浙江大学, 2017.
- [17] Sud D, Mahajan 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.
- [18] Kong H, He J, Wu H, et al. Phenanthrene removal from aqueous solution on sesame stalk - based carbon [J]. *Clean - Soil Air Water*, 2012, 40: 752 - 759.
- [19] Islam M A, Sakkas V, Albanis T A. Application of statistical design of experiment with desirability function for the removal of organophosphorus pesticide from aqueous solution by low - cost material [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 170: 230 - 238.
- [20] 姜媛. 不同生物质制备的高温生物炭对水中芳香性有机污染物的吸附机制及规律 [D]. 杭州: 浙江大学, 2017.
- [21] Parshetti G K, Chowdhury S, Balasubramanian R. Hydrothermal conversion of urban food waste to chars for removal of textile dyes from contaminated waters [J]. *Bioresource Technology*, 2014, 161: 310 - 319.
- [22] Nataša K, Alexandra S M, Teodorovi A, et al. Bio - waste valorisation: agricultural wastes as biosorbents for removal of (in) organic pollutants in wastewater treatment [J]. *Chemical Engineering Journal Advances*, 2022, 9: 100239.
- [23] 奚泽民. 植物残体对水中多环芳烃的生物吸附性能及构效关系 [D]. 杭州: 浙江大学, 2013.
- [24] Valili S, Siavalas G, Karapanagioti H K, et al. Phenanthrene removal from aqueous solutions using well - characterized, raw, chemically treated, and charred malt spent rootlets, a food industry by - product [J]. *Journal of Environmental Management*, 2013, 128: 252 - 258.
- [25] 王靖宜, 王丽, 张文龙, 等. 生物炭基复合材料制备及其对水体特征污染物的吸附性能 [J]. 化工进展, 2019, 38 (8): 3838 - 3851.
- [26] Zhao X, Ouyang W, Hao F, et al. Properties comparison of biochars from corn straw with different pretreatment and sorption behaviour of atrazine [J]. *Bioresource Technology*, 2013, 147: 338 - 344.
- [27] 所风阅. 玉米秸秆生物炭的研制及其对水体中农药的吸附机制研究 [D]. 沈阳: 沈阳农业大学, 2018.
- [28] El Bakouri H, Usero J, Morillo J, et al. Adsorptive features of acid - treated olive stones for drin pesticides: equilibrium, kinetic and thermodynamic modeling studies [J]. *Bioresource Technology*, 2009, 100: 4147 - 4155.
- [29] Li Y, Chen B, Zhu L. Enhanced sorption of polycyclic aromatic hydrocarbons from aqueous solution by modified pine bark [J]. *Bioresource Technology*, 2010, 101: 7307 - 7313.
- [30] 胡锋平, 罗文栋, 彭小明, 等. 改性生物炭去除水中污染物的研究进展 [J]. 工业水处理, 2019, 39 (4): 1 - 4.
- [31] Cederlund H, Borjesson E, Lundberg D, et al. Adsorption of pesticides with different chemical properties to a wood biochar treated with heat and iron [J]. *Wa-*

- ter Air & Soil Pollution, 2016, 227: 1–12.
- [32] 张汝壮. 功能化改性木屑材料的制备及其吸附/光催化性能研究 [D]. 上海: 华东理工大学, 2015.
- [33] 许朝贵. 生物炭功能材料的制备及对有机污染物的去除研究 [D]. 济南: 齐鲁工业大学, 2020.
- [34] Kyzas G Z, Kostoglou M. Green adsorbents for waste waters: a critical review [J]. *Materials*, 2014, 7 (1): 333–364.
- [35] Rio S, Martin P. Removal of metal ions from aqueous solution by adsorption onto low-cost biosorbent [J]. *Environmental Technology*, 2012, 33 (19): 2211–2215.
- [36] Abdel-Halim E S, Al-Deyab S S. Chemically modified cellulosic adsorbent for divalent cations removal from aqueous solutions [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2012, 87 (2): 1863–1868.
- [37] Nanseu-Njiki C P, Dedzo G K, Ngameni E. Study of the removal of paraquat from aqueous solution by biosorption onto ayous triplochiton schleroxylon sawdust [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 179: 63–71.
- [38] Pal D. Adsorption of polycyclic aromatic hydrocarbons using agricultural wastes – effect of lignin content [C]. *International Conference on Chemical, Ecology and Environmental Sciences (ICEES' 2012)*, 2012, 14: 4–57.
- [39] Chen B, Yuan M, Liu H. Removal of polycyclic aromatic hydrocarbons from aqueous solution using plant residue materials as a biosorbent [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2011, 188: 436–442.
- [40] Olivella M A, Jove P, Oliveras A. The use of cork waste as a biosorbent for persistent organic pollutants – study of adsorption/desorption of polycyclic aromatic hydrocarbons [J]. *Journal of Environmental Science and Health Part A*, 2011, 46: 824–832.
- [41] Crisafulli R, Milhome M A L, Cavalcante R M, et al. Removal of some polycyclic aromatic hydrocarbons from petrochemical wastewater using low-cost adsorbents of natural origin [J]. *Bioresour. Technology*, 2008, 99: 4515–4519.
- [42] Lin D H, Pan B, Zhu L Z, et al. Characterization and phenanthrene sorption of tea leaf powders [J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2007, 55: 5718–5724.
- [43] Yakout S M, Daifullah A A M. Removal of selected polycyclic aromatic hydrocarbons from aqueous solution onto various adsorbent materials [J]. *Desalination and Water Treatment*, 2013, 51: 6711–6718.
- [44] 史兵方, 仝海娟, 左卫元, 等. 麻疯树籽壳生物质炭的制备及其吸附水中PAHs性能研究 [J]. *中国环境科学*, 2016, 36 (4): 1059–1066.
- [45] Kong H, He J, Gao Y, et al. Removal of polycyclic aromatic hydrocarbons from aqueous solution on soybean stalk-based carbon [J]. *Journal of Environmental Quality*, 2011, 40 (6): 1737–1744.
- [46] Huang L Y, Boving T B, Xing B S. Sorption of PAHs by aspen wood fibers as affected by chemical alterations [J]. *Environmental Science & Technology*, 2006, 40: 3279–3284.
- [47] 孙璇. 不同作物原料生物炭对多环芳烃的吸附特性及其改性研究 [D]. 南京: 南京农业大学, 2014.
- [48] 张默, 贾明云, 卞永荣, 等. 不同温度玉米秸秆生物炭对萘的吸附动力学特征与机理 [J]. *土壤学报*, 2015, 52 (5): 1106–1115.
- [49] Nguyen T H, Cho H, Poster D L, et al. Evidence for a pore-filling mechanism in the adsorption of aromatic hydrocarbons to a natural wood char [J]. *Environmental Science & Technology*, 2007, 41: 1212–1217.
- [50] Zhu D, Pignatello J J. Characterization of aromatic compound sorptive interactions with black carbon (charcoal) assisted by graphite as a model [J]. *Environmental Science & Technology*, 2005, 39: 2033–2041.
- [51] Zhu D Q, Kwon S, Pignatello J J. Adsorption of single-ring organic compounds to wood charcoals prepared under different thermochemical conditions [J]. *Environmental Science & Technology*, 2005, 39 (11): 3990–3998.
- [52] 张晗, 林宁, 黄仁龙, 等. 不同生物质制备的生物炭对菲的吸附特性研究 [J]. *环境工程*, 2016, 34 (10): 166–171.
- [53] Gupta H, Gupta B. Adsorption of polycyclic aromatic hydrocarbons on banana peel activated carbon [J]. *Desalination Water Treat*, 2016, 57: 9498–9509.
- [54] Zolgharnein J, Shahmoradi A, Ghasemi J. Pesticides removal using conventional and low-cost adsorbents: a review [J]. *Clean – Soil Air Water*, 2011, 39: 1105–1119.
- [55] Ahmad T, Rafatullah M, Ghazali A, et al. Removal of pesticides from water and wastewater by different adsorbents: a review [J]. *Journal of Environmental Science and Healthy Part C*, 2010, 28: 231–271.

- [56] Akhtar M, Hasany S M, Bhanger M I, et al. Low cost sorbents for the removal of methyl parathion pesticide from aqueous solutions [J]. *Chemosphere*, 2007, 66: 1829 – 1838.
- [57] 孙蕾, 罗伟, 袁丹, 等. 蔗渣炭吸附有机磷农药乐果的过程机制 [J]. *环境科学与技术*, 2018, 41 (7): 36 – 43.
- [58] Mohammad S G. Biosorption of pesticide onto a low cost carbon produced from apricot stone (*Prunus armeniaca*): equilibrium, kinetic and thermodynamic studies [J]. *Journal of Applied Sciences Research*, 2013, 9: 6459 – 6469.
- [59] Islam M A, Sakkas V, Albanis T A. Application of statistical design of experiment with desirability function for the removal of organophosphorus pesticide from aqueous solution by low – cost material [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 170: 230 – 238.
- [60] Abdeen Z, Mohammad S G. Study of the adsorption efficiency of an eco – friendly carbohydrate polymer for contaminated aqueous solution by organophosphorus pesticide [J]. *Open Journal of Organic Polymer Materials*, 2014, 4 (1): 16 – 28.
- [61] 杨婕. 改性农业废弃生物质对水体中杀虫剂的吸附特性研究 [D]. 石河子: 石河子大学, 2021.
- [62] 王秋华. 壳聚糖 – 甘蔗渣活性炭的制备及其处理有机农药污染物的性能研究 [D]. 长沙: 湖南农业大学, 2018.
- [63] Hamadeen H M, Elkhatib E A, Badawy M E I, et al. Green low cost nanomaterial produced from *Moringa oleifera* seed waste for enhanced removal of chlorpyrifos from wastewater: mechanism and sorption studies [J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2021, 9 (4): 105376.

Review of removal of polycyclic aromatic hydrocarbons and organophosphorus pesticides by low – cost agricultural solid waste in water environment

WANG Lijuan, JIANG Linlin, YU Ying, TANG Shuifen, QIAN Zhuozhen
(Key Laboratory of Cultivation and High – value Utilization of Marine Organisms in Fujian Province, Fisheries Research Institute of Fujian, Xiamen 361013, China)

Abstract: With the development of economy and population, the environmental pollution, especially water pollution, is becoming more and more serious. This poses a threat to aquatic life and human health. Agricultural solid waste has served as a high potential alternative kind of materials for conventional sorbents because of the low cost, high adsorption capacity, easy modification and simple operation. In this paper, when agricultural solid waste was used as adsorbent, the properties of agricultural waste, adsorption mechanism, influencing factors and adsorption performance of PAHs and OPs in water environment were reviewed. The applications of agricultural wastes as adsorbents were also prospected.

Key words: agricultural solid waste; water pollution; polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs); organophosphorus pesticides (OPs)