

改性牡蛎壳粉优化制备及其对草甘膦的吸附性能

张 伟^{1,2}, 梁 哲³, 汪爱河^{1,2}, 舒金锴^{1,2}, 胡孟源¹

(1. 湖南城市学院市政与测绘工程学院, 湖南益阳 413000;

2. 湖南省村镇饮用水水质安全保障工程技术研究中心, 湖南益阳 413000;

3. 沈阳建筑大学市政与环境工程学院, 辽宁沈阳 110168)

[摘要] 草甘膦是造成水体富营养化的典型有机磷。通过高温掺杂合成改性牡蛎壳粉,并用其对模拟草甘膦废水进行吸附研究。结果表明,改性牡蛎壳粉最优制备条件:煅烧温度 900 ℃,过筛粒径 120 目(125 μm),淀粉用量(淀粉质量/牡蛎壳粉质量)15%,煅烧时间 2.5 h,并进行碱处理。XRD 表明,制备的改性牡蛎壳粉表面成分为 CaCO₃ 和 Ca(OH)₂;表面分析结果表明,改性牡蛎壳粉比表面积相较未改性前增大 21.3%;红外光谱分析表明,制备的改性牡蛎壳粉存在羟基官能团。改性牡蛎壳粉吸附草甘膦过程符合准二级动力学模型和 Langmuir 模型,最大吸附量为 66.06 mg/g。

[关键词] 牡蛎壳粉;改性;优化制备;草甘膦;吸附

[中图分类号] X592 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-829X(2022)03-0090-08

Optimized preparation of modified oyster shell powder and its adsorption performance for glyphosate

ZHANG Wei^{1,2}, LIANG Zhe³, WANG Aihe^{1,2}, SHU Jinkai^{1,2}, HU Mengyuan¹

(1. School of Municipal and Geomatics Engineering, Hunan City University, Yiyang 413000, China; 2. Hunan

Province Engineering & Technology Research Center for Rural Water Quality Safety, Yiyang 413000, China;

3. School of Municipal and Environmental Engineering, Shenyang Jianzhu University, Shenyang 110168, China)

Abstract: Glyphosate is a typical organic phosphorus that causes eutrophication of water. The modified oyster shell powder was synthesized by high temperature doping. The adsorption of simulated glyphosate wastewater by modified oyster shell powder was studied. The results showed that the optimum preparation conditions were as follows: calcination temperature 900 ℃, sieved particle size 120 mesh (125 μm), starch dosage (starch quality/oyster shell powder quality) 15%, calcination time 2.5 h and alkali treatment. X-ray diffraction showed that the surface compositions of the modified oyster shell powder were CaCO₃ and Ca(OH)₂. Surface analyzer results showed that the specific surface area of modified oyster shell powder increased by 21.3% compared with that of the unmodified powder. Infrared spectrum analysis showed that there were hydroxyl group appeared in the modified oyster shell powder. The adsorption process of modified oyster shell powder conformed to the pseudo second-order kinetic model and Langmuir model, and the maximum adsorption capacity was 66.06 mg/g.

Key words: oyster shell powder; modified; optimized preparation; glyphosate; adsorption

草甘膦是一种高效、阴离子、非选择性的除草剂,主要作用方式是抑制生长酶^[1-4]。草甘膦的应用较广,农业方面主要用于消除竞争杂草,非农业方面可用于如人行道、车道、住宅草坪和高尔夫球场等杂

草的控制。应用过程中,大量的草甘膦及其降解代谢物(如氨甲基磷酸和甘氨酸等)会通过表面径流、过度喷洒、使用过程中漂移、废弃物不当处理等途径传播到水生环境,导致地表水、地下水和生态系统受

[基金项目] 国家自然科学基金项目(42071122)

到污染^[5-8]。近期的研究发现,草甘膦会导致严重的人类健康问题,如癌症、肝和组织破裂、内胚层破坏、淋巴瘤等^[9-12]。

目前,处理废水中草甘膦的方法包括膜分离法、生物法、吸附法等。其中,膜分离法以具有选择透过性的无机或高分子材料作为分离层,但由于草甘膦废水具有高盐分、高有机物、含磷酸根等特点,容易造成膜孔堵塞。因草甘膦废水中含有高浓度的总磷,采用生物法处理草甘膦废水效果不佳^[13]。吸附法则以其简单、成本低、操作方便、大多数污染物去除率高等特点而得到广泛关注^[14]。其中,单壁碳纳米管和多壁碳纳米管等材料由于其高比表面积的特点,多用于吸附研究,但其价格较为昂贵^[15-16]。废弃牡蛎壳由于廉价、环保并具有独特的多孔结构,被视为一种天然的、具有应用前景的吸附剂^[17]。

本研究通过热处理、掺杂和酸碱处理的方法对废弃牡蛎壳进行改性,并以草甘膦为目标污染物,确定了改性牡蛎壳粉的最优制备条件。借助扫描电镜、表面分析仪、红外光谱、X衍射光谱等表征手段探究了制备的改性牡蛎壳粉的表面结构与官能团特征,并通过吸附动力学和热力学探讨了其对草甘膦的吸附特性,以期为草甘膦废水深度处理提供参考。

1 材料与方法

1.1 仪器与材料

实验仪器:UV-4802S型紫外可见分光光度计;KSY-14-16型马弗炉;GJ-2型密封式制样粉碎机;XSB-88型顶击式振筛机;LLS-20-L型超纯水机;YC-S30恒温水浴摇床;实验室用SJ-6型pH计;0.22 μm水系针筒过滤器。

实验材料:废弃牡蛎壳,取自中国广东省;草甘膦(质量分数≥95%),购于上海士锋生物科技有限公司;氢氧化钠(分析纯),购于天津恒兴化学试剂制造有限公司;溴化钾(分析纯),购于国药集团化学试剂有限公司;亚硝酸钠(分析纯),购于上海阿拉丁生化科技股份有限公司;硫酸(质量分数95%~98%),购于株洲市星空化玻有限公司。实验用水为超纯水。

1.2 实验方法

1.2.1 改性牡蛎壳粉的优化制备

首先用钢丝球清洗废弃牡蛎壳的表面,洗净后多次冲洗,然后放入鼓风干燥箱中于65℃烘干。将

烘干的牡蛎壳放入密封式制样粉碎机中粉碎10 min,过筛,添加淀粉辅料混合、造粒、干燥后,放入马弗炉中煅烧。冷却后,经酸碱处理制得改性牡蛎壳粉。

采用单因素变量法考察煅烧温度、过筛粒径、淀粉用量(淀粉质量/牡蛎壳粉质量)、煅烧时间、酸碱处理等对改性牡蛎壳粉吸附草甘膦效果的影响,以确定最优制备条件。每次实验平行进行3次,实验条件如表1所示。每次实验取100 mL 1 000 mg/L的草甘膦溶液于锥形瓶中,投入1 g不同条件下制得的改性牡蛎壳粉,在温度为25℃,转速为160 r/min的条件下吸附6 h。

表1 改性牡蛎壳粉制备条件

Table 1 Preparation conditions of modified oyster shell powder

项目	实验条件				
	煅烧温度/℃	过筛粒径/μm	淀粉用量/%	煅烧时间/h	酸碱处理
煅烧温度的影响	500、600、700、800、900、1 000	105	20	1	—
过筛粒径的影响	900	200(80目)、150(100目)、125(120目)、105(140目)、97(160目)、88(180目)、75(200目)	20	1	—
淀粉用量的影响	900	125	0.5、10、15、20、25	1	—
煅烧时间的影响	900	125	15	0.5、1、1.5、2、2.5、3	—
酸处理的影响	900	125	15	2.5	酸处理
碱处理的影响	900	125	15	2.5	碱处理

注:淀粉用量为淀粉质量/牡蛎壳粉质量。煅烧升温速率5~6℃/min。

1.2.2 吸附动力学实验

将100 mL初始质量浓度为1 000 mg/L的草甘膦溶液置于250 mL锥形瓶中,调节溶液初始pH为4.0±0.2,然后加入0.5 g改性牡蛎壳粉,在25℃、160 r/min条件下振荡7 h。每隔0.5 h取样一次,测定草甘膦浓度并计算吸附量。每次实验平行进行3次。利用准一级动力学模型、准二级动力学模型和颗粒内扩散模型对实验数据进行拟合。

1.2.3 吸附热力学实验

在若干250 mL锥形瓶中加入100 mL初始质量浓度为1 000、900、800、700、600、500 mg/L的草甘膦溶液,调节溶液初始pH为4.0±0.2,然后加入0.2 g改

性牡蛎壳粉,在 15、25、35 ℃,160 r/min 条件下振荡 6 h。取样,测定草甘膦浓度并计算吸附量。每个温度梯度分别进行 3 次平行实验。采用 Langmuir 方程、Freundlich 方程对实验数据进行拟合。并依据实验数据计算吉布斯自由能、标准反应焐变、标准反应熵。

1.3 草甘膦浓度测定方法

实验按照《草甘膦水剂》(GB 20684—2017)中的亚硝化紫外分光光度法测定草甘膦浓度。草甘膦标准曲线方程: $y=0.041\ 35x+0.215\ 26$,其中 y 为吸光度, x 为草甘膦质量浓度(mg/L), $R^2=0.999\ 81$ 。

2 结果与讨论

2.1 改性牡蛎壳粉的优化制备

2.1.1 煅烧温度的影响

不同煅烧温度下制备的改性牡蛎壳粉对草甘膦的吸附效果如图 1 所示。

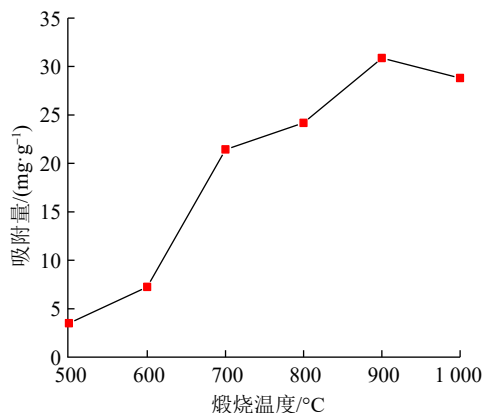


图 1 煅烧温度对吸附效果的影响

Fig. 1 Effect of calcination temperature on adsorption effect

由图 1 可知,当煅烧温度为 500~900 ℃时,随着煅烧温度的增加,制备的改性牡蛎壳粉对草甘膦的吸附量逐渐增加,当煅烧温度为 900 ℃时吸附量达到最大值,为 30.87 mg/g。随着煅烧温度的增加,有机质的逸出和碳酸钙的分解加快,增大了改性牡蛎壳粉的比表面积^[18],从而提高了其吸附性能。继续提高煅烧温度至 1 000 ℃,吸附量略有降低,主要是因为煅烧温度达到 900 ℃时,改性牡蛎壳粉结构已趋于稳定,继续提高温度可能会破坏其结构。

2.1.2 过筛粒径的影响

不同过筛粒径下制备的改性牡蛎壳粉对草甘膦

的吸附效果如图 2 所示。

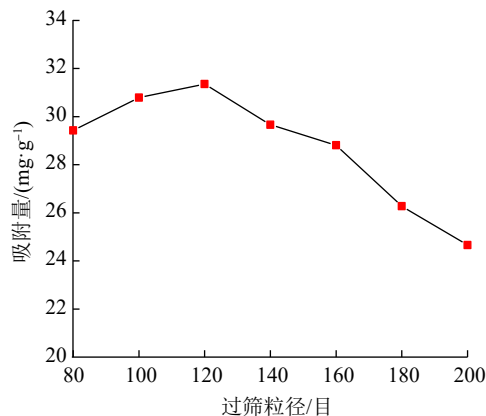


图 2 过筛粒径对吸附效果的影响

Fig. 2 Effect of sieving particle size on adsorption effect

由图 2 可知,过筛粒径为 80 目(200 μm)~120 目(125 μm)时,随着过筛粒径目数的增加,制备的改性牡蛎壳粉对草甘膦的吸附量逐渐增加,当过筛粒径为 120 目(125 μm)时吸附量达到最大值,为 31.35 mg/g。过筛粒径目数越大,颗粒直径越小,比表面积越大,从而提升了吸附效果。过筛粒径为 120 目(125 μm)~200 目(75 μm)时,随着过筛粒径目数的增加,制备的改性牡蛎壳粉对草甘膦的吸附量逐渐降低。这是因为虽然比表面积变大,但过度粉碎可能导致牡蛎壳表面吸附点受到破坏,吸附量反而逐渐降低^[19]。

2.1.3 淀粉用量的影响

不同淀粉用量下制备的改性牡蛎壳粉对草甘膦的吸附效果如图 3 所示。

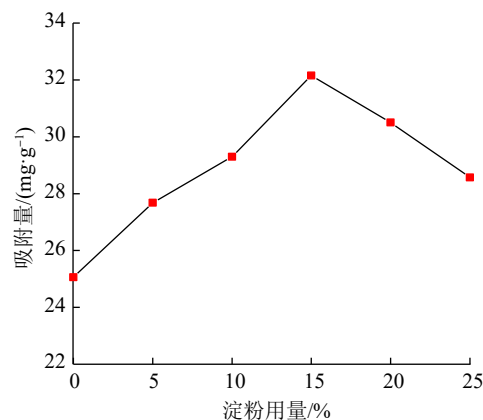


图 3 淀粉用量对吸附效果的影响

Fig. 3 Effect of proportion of starch on adsorption effect

由图 3 可知,淀粉用量为 0~15% 时,随着淀粉用

量的增加,制备的改性牡蛎壳粉对草甘膦的吸附量逐渐增加,当淀粉用量为15%时吸附量达到最大值,为32.16 mg/g。随着淀粉用量的增加,改性牡蛎壳粉的流动性增加,从而改善了改性牡蛎壳粉的吸附性能。但淀粉用量为15%~25%时,随着淀粉用量的增加,制备的改性牡蛎壳粉对草甘膦的吸附量逐渐降低,这主要是因为过多的淀粉减少了改性牡蛎壳粉的吸附位点。

2.1.4 煅烧时间的影响

不同煅烧时间下制备的改性牡蛎壳粉对草甘膦的吸附效果如图4所示。

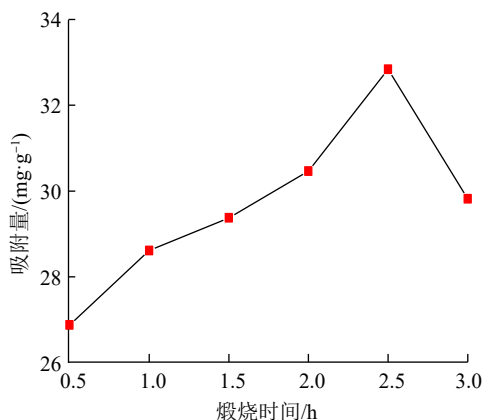


图4 煅烧时间对吸附效果的影响

Fig. 4 Effect of calcination time on adsorption effect

由图4可知,煅烧时间为0.5~2.5 h时,随着煅烧时间的增加,制备的改性牡蛎壳粉对草甘膦的吸附量逐渐增加,当煅烧时间为2.5 h时吸附量达到最大值,为32.84 mg/g。随着煅烧时间的增加,有机质的逸出和碳酸钙的分解更加完全^[18],改性牡蛎壳粉比表面积变大。继续增加煅烧时间,吸附量略有降低,这主要是因为煅烧时间达到2.5 h时,改性牡蛎壳粉结构已趋于稳定,继续延长煅烧时间会破坏其结构。

2.1.5 酸碱处理的影响

酸碱处理对制备的改性牡蛎壳粉吸附草甘膦的影响如图5所示。其中,酸处理是将改性牡蛎壳粉置于1 mol/L H₂SO₄溶液中浸泡10 min;碱处理是将改性牡蛎壳粉置于1 mol/L NaOH溶液中浸泡10 min。

由图5可知,经酸处理后的改性牡蛎壳粉对草甘膦的吸附量最低,仅为24.18 mg/g;经碱处理后的改性牡蛎壳粉对草甘膦的吸附量最大,达到49.61 mg/g。由于牡蛎壳的成分大部分为碳酸钙,经高温

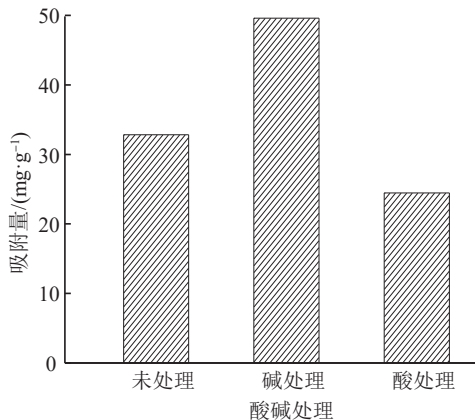


图5 酸碱处理对吸附效果的影响

Fig. 5 Effect of acid and alkali treatment on adsorption effect

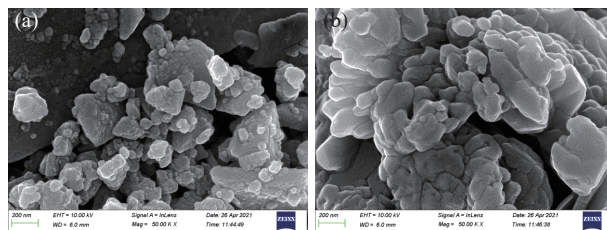
煅烧后一部分转化为氧化钙,酸与其反应可破坏孔结构,导致吸附效率降低。碱处理时氢氧化钠会与牡蛎壳内残余脂类物质反应^[18],从而提高了其吸附效果。

通过单因素实验确定了改性牡蛎壳粉最优制备条件:煅烧温度900℃,过筛粒径120目(125 μm),淀粉用量15%,煅烧时间为2.5 h,并经碱处理。后续均采用最优条件下制备的改性牡蛎壳粉进行实验。

2.2 改性牡蛎壳粉表征

2.2.1 表面形貌分析

采用扫描电镜对改性前后的牡蛎壳粉进行表面形貌分析,结果如图6所示。



(a) 改性前 (b) 改性后

图6 改性前后牡蛎壳粉的SEM图

Fig. 6 SEM images of natural oyster shell powder and modified oyster shell powder

由图6可知,改性前,牡蛎壳粉末表面呈层状,表面紧密;改性后,牡蛎壳粉表面呈微小块状,出现裂缝且较为松散,表面更均匀。

2.2.2 比表面积、孔容及孔径分析

采用表面分析仪对改性前后牡蛎壳粉的比表面积、孔容及孔径进行分析,结果见表2。

由表2可知,相较于改性前,改性后牡蛎壳粉的

表2 不同牡蛎壳粉表面结构特征参数

Table 2 Surface structure characteristic parameters of different oyster shell powders

样品	比表面积/ ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	孔容/ ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	平均孔径/ nm
改性前牡蛎壳粉	5.225	0.018 9	14.48
改性后牡蛎壳粉	6.336	0.028 2	21.15

比表面积、孔容和孔径均增大,属于介孔吸附,比表面积增大21.3%。经过高温煅烧,牡蛎壳粉内有机质逸出、碳酸钙分解,从而提高了其比表面积、孔容和孔径。

2.2.3 XRD 表征

改性前后牡蛎壳粉的XRD表征结果如图7所示。

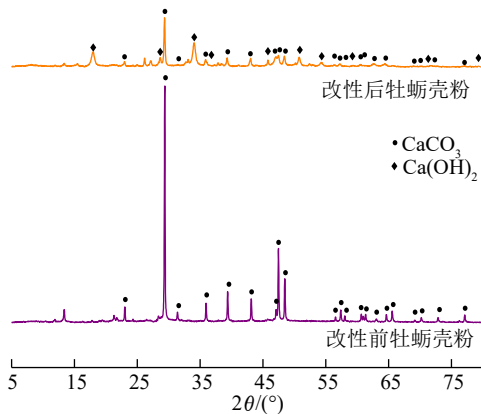


图7 改性前后牡蛎壳粉的XRD图谱

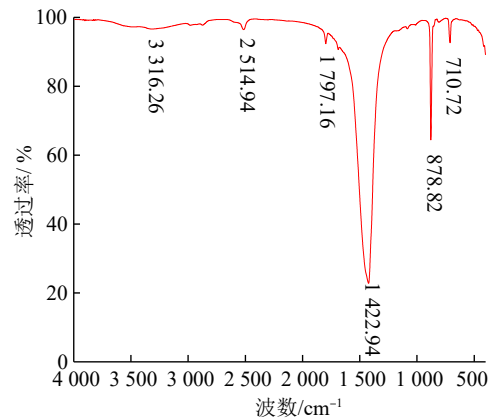
Fig. 7 XRD patterns of natural oyster shell powder and modified oyster shell powder

由图7可知,改性前后的牡蛎壳粉均在 23.02° 、 29.38° 、 31.4° 、 35.96° 、 39.4° 、 43.14° 、 47.1° 、 47.48° 、 48.48° 、 56.56° 、 57.4° 、 58.04° 、 60.66° 、 60.98° 、 61.36° 、 63.06° 、 64.66° 、 65.58° 、 69.18° 、 70.22° 、 72.88° 、 73.64° 、 76.28° 、 77.14° 、 78.08° 处出现碳酸钙峰,与PDF#72-1937标准卡片吻合。此外,改性后的牡蛎壳粉在 17.94° 、 28.62° 、 34.04° 、 36.1° 、 47.06° 、 50.78° 、 54.26° 、 55.94° 、 59.22° 、 62.62° 、 64.16° 、 71.56° 、 79.32° 处还出现了氢氧化钙峰,与PDF#72-0156标准卡片吻合,说明改性将一部分碳酸钙转化为了氢氧化钙。改性后牡蛎壳粉的组分主要为碳酸钙和氢氧化钙。

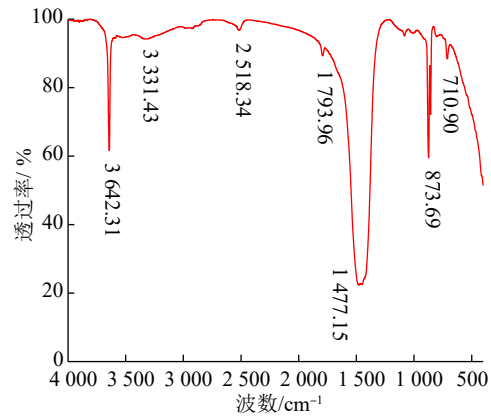
2.2.4 表面官能团分析

采用红外光谱对改性前后的牡蛎壳粉进行官能

团分析,结果如图8所示。



(a) 改性前



(b) 改性后

图8 改性前后牡蛎壳粉的红外光谱

Fig. 8 The infrared spectrum of natural oyster shell powder and modified oyster shell powder

由图8可知,牡蛎壳粉改性前在 1422.94 cm^{-1} 附近和改性后在 1477.15 cm^{-1} 附近出现的峰,可能是C—H特征峰;牡蛎壳粉改性前在 878.82 cm^{-1} 附近和改性后在 873.69 cm^{-1} 附近出现的峰,可能是C—C特征峰。改性后牡蛎壳粉在 3642.31 cm^{-1} 附近出现的峰,可能是一OH的伸缩振动峰。

2.3 改性牡蛎壳粉对草甘膦吸附研究

2.3.1 吸附动力学

改性牡蛎壳粉对草甘膦的吸附动力学研究结果如图9所示。

由图9可知,在最初的5 h内,吸附量逐渐上升,5 h时达到最高值,为 49.61 mg/g 。在5~7 h内,改性牡蛎壳粉对草甘膦的吸附趋于饱和,吸附量不再增加。采用准一级、准二级和颗粒内扩散动

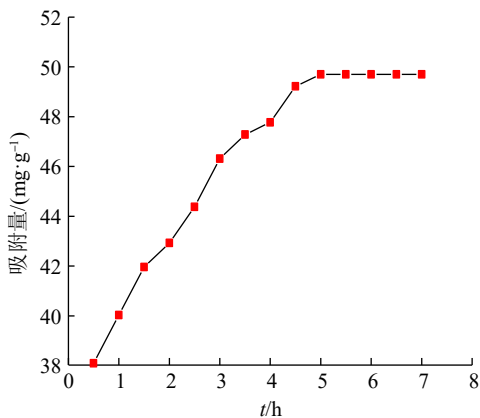


图9 吸附时间对改性牡蛎壳粉去除草甘膦的影响
Fig. 9 Effect of adsorption time on glyphosate removal by modified oyster shell powder

表3 改性牡蛎壳粉吸附草甘膦的吸附动力学拟合参数

$q_e/(mg \cdot g^{-1})$	准一级动力学模型			准二级动力学模型			颗粒内扩散动力学模型			
	$q_{cal}/(mg \cdot g^{-1})$	k_1	R^2	$q_{cal}/(mg \cdot g^{-1})$	k_2	R^2	k_{1p}	k_{2p}	k_{3p}	R^2
49.61	21.49	0.011	0.877	52.25	0.001	0.999	0.91	0.76	0.09	0.991

注: k_1 单位为 min^{-1} ; k_2 单位为 $g/(mg \cdot min)$; k_{1p} 、 k_{2p} 、 k_{3p} 单位均为 $mg/(g \cdot min^{1/2})$ 。

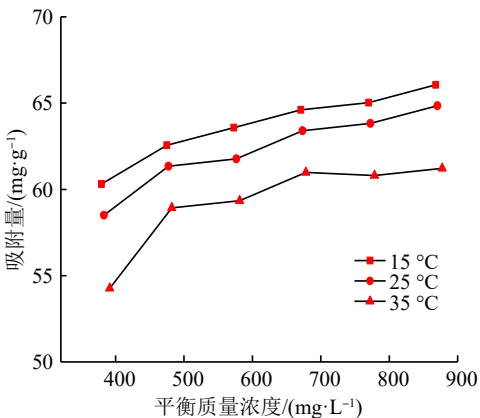


图10 改性牡蛎壳粉对草甘膦的吸附等温线
Fig. 10 Adsorption isotherm of glyphosate onto modified shell powder

由图10可知,随着温度的提高,吸附量略有减少,表明低温有利于吸附,该吸附为放热反应过程。在15℃条件下,其最大吸附量为66.06 mg/g。采用Langmuir和Freundlich方程对实验数据进行拟合,得到的拟合参数见表4。

由表4可知,Langmuir吸附等温线对实验数据的拟合程度更高,能更好地描述改性牡蛎壳粉对草甘膦的吸附过程。Freundlich吸附等温线拟合所得

力学模型对实验数据进行拟合,得到的拟合参数见表3。

由表3可知,改性牡蛎壳粉对草甘膦的吸附符合准二级动力学模型。改性牡蛎壳粉对草甘膦的吸附过程可分为3个阶段:首先是吸附的初始阶段即快速吸附阶段,该阶段主要以吸附剂外部的液膜扩散为主;在吸附的第2个阶段,吸附速率降低,吸附过程逐渐转为以颗粒内扩散或孔扩散为主;吸附的第3个阶段为吸附平衡阶段,此时吸附速率最小,之后吸附量不再发生变化^[20]。

2.3.2 吸附热力学

改性牡蛎壳粉对草甘膦的吸附热力学实验结果如图10所示。

表4 改性牡蛎壳粉吸附草甘膦的吸附等温线拟合参数

温度/ °C	Langmuir 方程			Freundlich 方程		
	$q_{cal}/(mg \cdot g^{-1})$	$b/(L \cdot mg^{-1})$	R^2	$1/n$	$\ln K$	R^2
15	70.82	0.015 4	0.999 98	0.103 7	3.491	0.971 4
25	70.32	0.013 3	0.999 94	0.117 3	3.380	0.947 4
35	67.20	0.012 6	0.999 64	0.134 4	3.220	0.749 5

参数 $1/n$ 值均在0.1~0.5之间,说明在温度15~35℃范围内该吸附过程容易进行。

改性牡蛎壳粉吸附草甘膦的热力学参数如表5所示。

表5 改性牡蛎壳粉吸附草甘膦热力学参数

温度/°C	$\Delta G/(kJ \cdot mol^{-1})$	$\Delta H/(kJ \cdot mol^{-1})$	$\Delta S/(kJ \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1})$
15	-11.17	-3.235	0.028
25	-11.49	-3.235	0.028
35	-11.72	-3.235	0.028

由表5可以看出, $\Delta H < 0$,说明吸附为放热反应; $\Delta S > 0$,表明随着吸附反应的进行,系统的熵值增加;

$\Delta G < 0$, 表明改性牡蛎壳粉吸附草甘膦为自发进行的反应。

2.3.3 吸附材料对比分析

为了考察改性牡蛎壳粉对草甘膦的吸附能力, 将改性牡蛎壳粉与其他吸附剂作对比, 结果如表6所示。

表6 改性牡蛎壳粉与其他吸附剂对草甘膦吸附量的对比

Table 6 Comparison of glyphosate adsorption capacity between modified oyster shell powder and other adsorbents

吸附剂	投加量/(g·L ⁻¹)	q_m /(mg·g ⁻¹)	来源
给水厂废弃铁铝泥	0.5	37.9	[21]
活性炭	1.4	0.017 3	[22]
天然黄铁矿	1	4.73	[23]
红壤和生物炭	10	5.03~6.13	[24]
改性膨润土	0.5	4.53	[25]
改性牡蛎壳粉	2	66.06	本研究

由表6可知, 与其他吸附剂相比, 改性牡蛎壳粉对草甘膦的吸附能力最高, 且改性牡蛎壳粉价格低于其他材料。

3 结论

(1) 通过单因素实验确定了改性牡蛎壳粉的最优制备条件: 煅烧温度 900 °C, 过筛粒径 120 目, 淀粉用量 15%, 煅烧时间为 2.5 h, 并经碱处理。

(2) 制备的改性牡蛎壳粉相较于改性前比表面积增大 21.3%, 且存在许多介孔结构; 其主要成分为 CaCO₃ 和 Ca(OH)₂。

(3) 改性牡蛎壳粉对草甘膦的吸附过程符合准二级动力学模型及 Langmuir 吸附等温模型, 在 15 °C 条件下, 其最大吸附量为 66.06 mg/g。与其他吸附剂相比, 改性牡蛎壳粉具有廉价且吸附能力较强的优点。

参考文献

- [1] POLLEGIONI L, SCHONBRUNN E, SIEHL D. Molecular basis of glyphosate resistance-different approaches through protein engineering[J]. FEBS Journal, 2011, 278(16): 2753-2766.
- [2] ZHOU Changyin, JIA Dongmei, LIU Xinmin. Adsorption of glyphosate from aqueous solution onto surfactant-modified resin[C]// 7th International Conference on Manufacturing Science and Engineering, Paris: Atlantis Press, 2017: 293-296.
- [3] SEN K, DATTA J K, MONDAL N K. Box-Behnken optimization of glyphosate adsorption on to biofabricated calcium hydroxyapatite: Kinetic, isotherm, thermodynamic studies [J]. Applied Nanosci-

ence, 2020, 11(2): 687-697.

- [4] 李俊仪, 王毅力. 磁性环氧丙基三甲基氯化铵- β -环糊精复合水凝胶对草甘膦的吸附性能[J]. 环境工程学报, 2020, 14(11): 2969-2979.
LI Junyi, WANG Yili. Adsorption performance of magnetic glycidyl trimethyl ammonium chloride- β -cyclodextrin composite hydrogel toward glyphosate[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2020, 14(11): 2969-2979.
- [5] OKADA E, ALLINSON M, BARRAL M P, et al. Glyphosate and aminomethylphosphonic acid (AMPA) are commonly found in urban streams and wetlands of Melbourne, Australia[J]. Water Research, 2019, 168(3): 115139.
- [6] ESPINOZA-MONTERO P J, VEGA-VERDUGA C, ALULEMA-PULLUPAXI P, et al. Technologies employed in the treatment of water contaminated with glyphosate: A review[J]. Molecules, 2020, 25(23): 5550.
- [7] MATOZZO V, FABRELLO J, MASIERO L, et al. Ecotoxicological risk assessment for the herbicide glyphosate to non-target aquatic species: A case study with the mussel *Mytilus galloprovincialis*[J]. Environmental Pollution, 2018, 233: 623-632.
- [8] BENBROOK C M. Trends in glyphosate herbicide use in the United States and globally [J]. Environmental Sciences Europe, 2016, 28(1): 3.
- [9] BAI S H, OGBOURNE S M. Glyphosate: Environmental contamination, toxicity and potential risks to human health via food contamination [J]. Environmental Science & Pollution Research International, 2016, 23(19): 18988-19001.
- [10] TARAZONA J V, COURT-MARQUES D, TIRAMANI M, et al. Glyphosate toxicity and carcinogenicity: A review of the scientific basis of the European Union assessment and its differences with IARC[J]. Archives of Toxicology, 2017, 91(8): 2723-2743.
- [11] INGARAMO P, ALARCÓN R, MUÑOZ-DE-TORO M, et al. Are glyphosate and glyphosate-based herbicides endocrine disruptors that alter female fertility? [J]. Molecular and Cellular Endocrinology, 2020, 518: 110934.
- [12] IGHALO J O, AJALA O J, ADENIYI A G, et al. Ecotoxicology of glyphosate and recent advances in its mitigation by adsorption[J]. Environmental Science and Pollution Research International, 2020, 28(3): 2655-2668.
- [13] 刘媛. 草甘膦废水的除磷研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2014.
LIU Yuan. Study on phosphorus removal of glyphosate wastewater[D]. Zhejiang: Zhejiang University, 2014.
- [14] LI Yajuan, ZHAO Chuanqi, WEN Yujuan, et al. Adsorption performance and mechanism of magnetic reduced graphene oxide in glyphosate contaminated water [J]. Environmental Science and Pollution Research, 2018, 25(21): 21036-21048.
- [15] 赵玉敏, 万海勤, 许昭怡. 碳纳米管吸附还原溴酸盐研究[J]. 南京大学学报: 自然科学, 2017, 53(2): 286-291.
ZHAO Yumin, YAN Haiqin, XU Zhaoyi. Adsorption and reduction

- of bromate over carbon nanotubes[J]. Journal of Nanjing University: Natural Sciences, 2017, 53(2): 286-291.
- [16] ALLENJAREGHI M J, RASHIDI A, KAZEMI A, et al. Highly efficient and recyclable spongy nanoporous graphene for remediation of organic pollutants[J]. Process Safety and Environmental Protection, 2021, 148: 313-322.
- [17] 蒙浩焱, 杨名帆, 罗国芝, 等. 载铁牡蛎壳粉对水中磷的吸附性能及机理[J]. 环境工程学报, 2021, 15(2): 446-456.
- MENG Haoyan, YANG Mingfan, LUO Guozhi, et al. Adsorption performance and mechanism of magnetic modified oyster shell powder on phosphorus in water[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2021, 15(2): 446-456.
- [18] 蔡璐. 基于贻贝壳的新型光催化剂制备及其对有机染料的降解性能研究[D]. 上海: 东华大学, 2020.
- CAI Lu. Preparation of mussel shell-based novel photocatalysts and their applications in degradation of organic dyes[D]. Shanghai: Donghua University, 2020.
- [19] 王晶. 紫贻贝粉对镉的吸附特性及其最佳吸附条件优化[D]. 沈阳: 沈阳农业大学, 2020.
- WANG Jing. Adsorption characteristics of mussel for cadmium and optimization of its optimum adsorption conditions[D]. Shenyang: Shenyang Agricultural University, 2020.
- [20] 邓林. 镁铝水滑石基复合材料吸附去除水中铬(VI)、磷酸盐的研究[D]. 长沙: 湖南大学, 2015.
- DEN Lin. Study on removal of chromium(VI) and phosphate from aqueous solution using Mg-Al hydrotalcite-based composites[D]. Changsha: Hunan University, 2015.
- [21] 赵媛媛, 裴元生, 洪尔超. 溶液化学环境对给水厂废弃铁铝泥吸附草甘膦的影响[J]. 环境工程学报, 2016, 10(9): 4711-4718.
- ZHAO Yuanyuan, PEI Yuansheng, HONG Erchao. Effects of solution chemistry on glyphosate adsorption by Fe/Al drinking water treatment residuals[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2016, 10(9): 4711-4718.
- [22] HERATH G A D, POH L S, NG W J. Statistical optimization of glyphosate adsorption by biochar and activated carbon with response surface methodology[J]. Chemosphere, 2019, 277: 533-540.
- [23] 胡俊松. 天然矿物人工湿地处理含草甘膦废水及相关机理研究[D]. 南京: 南京大学, 2015.
- HU Junsong. Treatment of glyphosate-containing wastewater with natural mineral artificial wetlands and related mechanism[D]. Nanjing: Nanjing University, 2015.
- [24] 王林, 邹明, 刘晓东, 等. 土壤及生物炭对草甘膦的吸附作用[J]. 水土保持学报, 2019, 33(3): 372-377.
- WANG Lin, ZHOU Ming, LIU Xiaodong, et al. Adsorption of glyphosate by soil and biochar[J]. Journal of Soil and Water Conservation, 2019, 33(3): 372-377.
- [25] 张晓丽, 黄颖. 改性膨润土对水溶液中草甘膦的吸附研究[J]. 福建分析测试, 2008, 17(4): 5-9.
- ZHANG Xiaoli, HUANG Ying. Study on the adsorption of glyphosate in the aqueous solution by the modified bentonite[J]. Fujian Analysis & Testing, 2008, 17(4): 5-9.
- 【作者简介】 张伟(1973—), 博士, 教授. E-mail: 877126365@qq.com. 通讯作者: 梁哲, 硕士研究生. E-mail: 249713349@qq.com.
- 【收稿日期】 2021-11-30(修改稿)

(上接第 89 页)

- [32] WU Fengchang, SUN Fuhong, WU Shan, et al. Removal of antimony(III) from aqueous solution by freshwater cyanobacteria *Microcystis* biomass[J]. Chemical Engineering Journal, 2012, 183: 172-179.
- [33] MAQUELIN K, KIRSCHNER C, CHOO-SMITH L P, et al. Identification of medically relevant microorganisms by vibrational spectroscopy[J]. Journal of Microbiological Methods, 2002, 51(3): 255-271.
- [34] ZHOU Lu, LI Ang, MA Fang, et al. Combining high electron transfer efficiency and oxidation resistance in nZVI with coatings of microbial extracellular polymeric substances to enhance Sb(V) reduction and adsorption[J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 395: 125168.
- [35] PRADHAN S, SINGH S, RAI L C. Characterization of various functional groups present in the capsule of *Microcystis* and study of their role in biosorption of Fe, Ni and Cr[J]. Bioresource Technology, 2007, 98(3): 595-601.
- [36] LI Jiayu, ZHENG Bohong, HE Yangzhou, et al. Antimony contamination, consequences and removal techniques: A review[J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2018, 156: 125-134.
- 【作者简介】 王宇飞(1997—), 硕士. E-mail: wyf2542019137@163.com. 通讯作者: 王西峰, 副教授. E-mail: wxfwk88@163.com.
- 【收稿日期】 2021-12-01(修改稿)