

生物炭基硫酸盐还原菌(SRB)对Cr(VI)的吸附效应及作用机制

朱晓丽, 李雪, 寇志健, 王军强, 尚小清, 陈超

引用本文:

朱晓丽, 李雪, 寇志健, 等. 生物炭基硫酸盐还原菌(SRB)对Cr(VI)的吸附效应及作用机制[J]. 农业环境科学学报, 2021, 40(4): 866-875.

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.11654/jaes.2020-1156>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

La改性羊粪生物炭吸附水体磷酸盐特性研究

冯弋洋, 罗元, 何秋平, 谢坤, 张克强, 沈仕洲, 王凤

农业环境科学学报. 2020, 39(10): 2380-2386 <https://doi.org/10.11654/jaes.2020-0417>

木屑和稻秆基生物炭对汞的吸附特性比较

赵凌宇, 王延华, 杨浩, 王红, 徐美娜, 王丹

农业环境科学学报. 2015(3): 556-562 <https://doi.org/10.11654/jaes.2015.03.019>

不同温度制备香根草生物炭对Cd²⁺的吸附特性与机制

邓金环, 郜礼阳, 周皖婉, 杜伟庭, 蔡昆争, 陈桂葵, 黄飞

农业环境科学学报. 2018, 37(2): 340-349 <https://doi.org/10.11654/jaes.2017-1066>

高铁酸钾/高锰酸钾改性生物炭对Cd²⁺的吸附研究

蒋子旻, 徐敏, 伍钧

农业环境科学学报. 2021, 40(4): 876-883 <https://doi.org/10.11654/jaes.2020-1123>

牛粪和核桃壳生物炭对水溶液中Cd²⁺和Zn²⁺的吸附研究

刘剑楠, 封吉猛, 李丹, 王欣泽, 单爱党

农业环境科学学报. 2019, 38(5): 1142-1150 <https://doi.org/10.11654/jaes.2018-0718>



关注微信公众号, 获得更多资讯信息

朱晓丽, 李雪, 寇志健, 等. 生物炭基硫酸盐还原菌(SRB)对Cr(VI)的吸附效应及作用机制[J]. 农业环境科学学报, 2021, 40(4): 866–875.

ZHU Xiao-li, LI Xue, KOU Zhi-jian, et al. The adsorption effects and mechanisms of biochar immobilized sulfate-reducing bacteria (SRB) on Cr(VI)[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2021, 40(4): 866–875.



开放科学 OSID

生物炭基硫酸盐还原菌(SRB)对Cr(VI)的吸附效应及作用机制

朱晓丽¹, 李雪¹, 寇志健¹, 王军强^{1,2}, 尚小清^{1,2}, 陈超²

(1. 西北大学城市与环境学院, 西安 710127; 2. 西安金博瑞生态科技有限公司, 西安 710065)

摘要: 分别在300、500℃和700℃下制备水稻、小麦和玉米秸秆生物炭, 对比以不同类型生物炭为载体制备的炭基硫酸盐还原菌(SRB)对Cr(VI)的吸附效应, 筛选出吸附效果最佳的炭基菌剂。采用扫描电镜、傅里叶红外光谱和比表面积测试仪对生物炭进行表征分析, 研究了溶液pH、吸附时间、生物炭添加量和Cr(VI)初始浓度对炭基SRB吸附Cr(VI)的影响, 并结合吸附动力学和等温吸附模型探讨其对Cr(VI)的吸附过程及作用机制。结果表明: 以700℃限氧热解小麦秸秆(XM700)为载体制备的炭基SRB(IBXM700)对Cr(VI)的吸附效果最佳, 其最佳吸附条件为pH=5、生物炭添加量0.6 g·100 mL⁻¹、吸附时间24 h、Cr(VI)的初始浓度100 mg·L⁻¹; IBXM700对Cr(VI)的吸附更符合拟一级动力学, 以离子交换和表面物理吸附为主, 以化学吸附作用为辅, 其等温吸附符合Langmuir模型, 属于单分子层吸附; SRB能还原SO₄²⁻为S²⁻, 或分泌还原酶将Cr(VI)还原为Cr(III), 从而达到去除目的。研究表明, IBXM700去除Cr(VI)的主要机制为吸附作用与还原作用。

关键词: 生物炭基载体; 硫酸盐还原菌(SRB); Cr(VI)污染; 吸附动力学; 最佳吸附条件

中图分类号: X703; X172 文献标志码: A 文章编号: 1672-2043(2021)04-0866-10 doi:10.11654/jaes.2020-1156

The adsorption effects and mechanisms of biochar immobilized sulfate-reducing bacteria (SRB) on Cr(VI)

ZHU Xiao-li¹, LI Xue¹, KOU Zhi-jian¹, WANG Jun-qiang^{1,2}, SHANG Xiao-qing^{1,2}, CHEN Chao²

(1. School of City and Environment, Northwest University, Xi'an 710127, China; 2. Xi'an Jinborui Ecological Technology Co., Ltd., Xi'an 710065, China)

Abstract: Biochars were produced from rice straw, wheat straw, and corn straw at 300, 500 °C, and 700 °C, respectively, and the adsorption effects of sulfate-reducing bacteria (SRB) immobilized by different biochars on Cr(VI) were compared. Subsequently, the SRB immobilized by XM700 (produced from rice straw pyrolysis under 700 °C) denoted as IBXM700 was chosen as experimental material based on its higher capability for Cr(VI) removal than that of other materials. The surface morphology and characteristics of IBXM700 were determined with Scanning Electron Microscope (SEM), Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR), and BET surface area (BET). Furthermore, the influence parameters related to the adsorption process, including pH, adsorption time, the amount of biochar added, and the initial concentration of Cr(VI), were investigated. In addition, the adsorption process was described using adsorption kinetics and an isothermal model. The results showed that the optimized conditions were as follows: a pH of 5.0, a biochar amount of 0.6 g·100 mL⁻¹, an adsorption

收稿日期: 2020-10-05 录用日期: 2021-01-05

作者简介: 朱晓丽(1975—), 女, 陕西周至人, 教授, 从事污染土壤和地下水的修复研究。E-mail: Xiaolizhu@nwu.edu.cn

基金项目: 国家重点研发计划项目(2019YFD1002404); 陕西省重点研发计划项目(2019NY-200, 2020ZDLNY06-06, 2020ZDLNY07-10); 西安市科技计划项目(2019-GXYD18.9, 20193057YF045NS045)

Project supported: National Key R&D Program of China (2019YFD1002404); The Key Science and Technology Program of Shaanxi Province, China (2019NY-200, 2020ZDLNY06-06, 2020ZDLNY07-10); Science and Technology Program of Xi'an City (2019-GXYD18.9, 20193057YF045NS045)

time of 24 h, and an initial Cr(VI) concentration of $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$. The adsorption process of Cr(VI) by IBXM700 was properly fitted by pseudo-first-order kinetics and the Langmuir model, which indicated that the adsorption of Cr(VI) by IBXM700 is based on monolayer adsorption with ion exchange, surface physical adsorption, and chemical adsorption. SRB could reduce SO_4^{2-} to S^{2-} and secrete reductase for the reduction of Cr(VI) to Cr(III), thus removing Cr(VI). Therefore, reduction and adsorption might be the main removal mechanisms of Cr(VI) by IBXM700.

Keywords: biochar carrier; sulfate-reducing bacteria; Cr(VI) pollution; adsorption kinetics; optimized conditions

随着人口增长和城市化、工业化进程的加速,重金属废水导致的污染日趋严重。铬及其化合物广泛应用于冶金、电镀、制革、印染等行业,含铬废水的不合理排放和铬渣的随意堆放,导致水体和土壤中的铬严重超标^[1]。铬在水体中主要以Cr(III)和Cr(VI)两种形态存在。其中,Cr(VI)是一种急性致癌物质,迁移性和毒性远高于Cr(III)。对人体而言,Cr(VI)的毒性比Cr(III)高100倍,其危害主要包括皮肤及呼吸系统溃疡、引起脑膜炎和肺癌等^[2-3]。

美国环保署、世界卫生组织《饮用水水质标准》和我国《饮用净水水质标准》都规定饮用水中Cr(VI)含量标准为 $\leq 0.05 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,我国水质标准中规定地表水中Cr(VI)浓度 $\leq 0.15 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,排放废水中Cr(VI)和总铬最大允许排放浓度分别为 $0.05 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $0.15 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ^[4]。2009年湖南娄底双峰县的铬污染饮用井水事件和2011年云南曲靖癌症村铬污染水体等事件,严重影响了当地的饮用水安全。因此,去除水中的铬,尤其是Cr(VI),对保护公众健康和生态环境具有重要意义。

目前,国内外对于含铬废水的处理方法主要包括物理法、化学法、物理化学法及生物法。生物固定化方法以其稳定性好、易于实现连续化、反应性好和处理效率高等优点,得到国内外学者的广泛关注^[5]。微生物能够使水中高毒、易溶于水的Cr(VI)还原成低毒、易于沉淀的 $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 。朱文杰^[6]在2008年,分离筛选出一株Cr(VI)还原白色杆菌(*Leucobacter* sp. CRB1),其生长细胞对Cr(VI)在38 h内的最大还原量为 $1\,820 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。韩怀芬等^[7]将土壤杆菌、假单胞菌和芽孢杆菌等5种能够还原Cr(VI)的细菌混合后对Cr(VI)的还原率最高达100%。

硫酸盐还原菌(Sulfate reducing bacteria, SRB)是一类能够将硫酸盐或者其他氧化态硫化物还原为 H_2S 的微生物,属于兼性厌氧细菌,广泛存在但不局限于缺氧环境中,可通过代谢产物 S^{2-} 与重金属反应,并将重金属转化为稳定的金属硫化物^[8]。近年来,利用不同载体固定化微生物处理重金属污染已经成为研究热点之一。生物炭能够通过离子交换、静电吸

附、表面沉淀和络合作用钝化重金属,而且其丰富的多孔结构能够对微生物生长起到保护作用,为接种菌株提供良好的生存环境,有利于接种的微生物更好地生长,使其在复杂环境中依然能稳定发挥高效的性能^[9]。因此,采用生物炭作为微生物生长的载体受到广泛关注。张杰等^[10]研究了生物炭固定化解磷菌对铅的吸附特性,发现生物炭固定化解磷菌对铅的最高吸附量可达 $89.39 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 。李猛等^[1]采用海藻酸钠包埋SRB处理低浓度含铬废水,当水中铬含量为 $1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,其去除率为92%。生物炭固定化SRB作为一种绿色经济材料,有一定的应用前景。

本研究以小麦、玉米、水稻秸秆生物炭为载体,采用具有耐受铬生长能力的SRB作为接种菌株制备固定化菌剂,研究不同生物炭制备的固定化菌剂对Cr(VI)的吸附效应,筛选出最优组合,并通过对其理化性质、吸附效应影响因素、吸附动力学及等温吸附模型的分析,探讨生物炭基SRB对Cr(VI)的吸附过程和机理,以期对铬污染废水及土壤修复提供一定的实验依据。

1 材料与方法

1.1 实验材料

1.1.1 供试菌株

以实验室从陕西某铬渣污染植物根际土中筛选的1株高效硫酸盐还原菌SRB6-2-1为固定化供试菌种,该菌株能够耐受 $600 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的Cr(VI)生长^[11],基于16S rDNA序列测定,SRB6-2-1经鉴定属于*Enterobacter* sp.。菌株在 -80°C 超低温冰箱冻存。

1.1.2 生物炭原料

选择小麦、玉米、水稻秸秆作为生物炭原料。3种秸秆均采自陕西省西安市长安区周边农村。将采集的秸秆用蒸馏水冲洗干净, 80°C 烘干至恒质量,采用粉碎机粉碎并过200目筛,用自封袋干燥保存。

1.1.3 培养基

(1)LB培养基:胰蛋白胨10 g,酵母浸粉5 g,NaCl 10 g,蒸馏水1 000 mL,pH 6.8~7.0, 121°C 灭菌20

min。

(2)生物炭基SRB培养基:蔗糖 10 g,牛肉膏 6 g,酵母浸膏 1.5 g,蒸馏水 1 000 mL, pH 7.0~7.4, 121 °C 灭菌 20 min。

(3)SRB 培养基: K_2HPO_4 0.5 g, $(NH_4)_2SO_4$ 2.5 g, $NaHCO_3$ 0.5 g, $CaCl_2$ 0.2 g, $MgSO_4$ 1.0 g, 乳酸钠 2.0 mL, 酵母膏 1.5 g, 半胱氨酸盐 0.5 g, 蒸馏水 1 000 mL, pH 7.0~7.2, 121 °C 灭菌 20 min; 半胱氨酸盐应过滤灭菌。

1.2 实验方法

1.2.1 生物炭的制备及表征

分别称取 200 g 小麦、玉米、水稻秸秆粉, 放置在马弗炉内, 通入氮气, 采用限氧控温炭化法^[11], 分别设置终温为 300、500 °C 和 700 °C, 每分钟增温 10 °C, 达到终温后继续炭化 2 h, 待温度降至室温后取出, 称质量, 计算炭化产率, 并转入自封袋, 分别标记为 XM300、XM500、XM700、YM300、YM500、YM700、DC300、DC500、DC700 (其中 XM、YM、DC 分别代表小麦、玉米、水稻, 300、500、700 代表终温), 干燥保存, 备用。

采用溴化钾压片法对生物炭进行傅里叶红外光谱 (FTIR, EQUINOX-55) 表征; 使用扫描电镜 (SEM, Zeiss-EVO18r) 进行表面形貌分析; 采用比表面积测试仪 (BET, NOVA4200E) 进行比表面积测定。

1.2.2 生物炭基菌剂的制备与筛选

分别取 0.6 g 不同类型的生物炭加入到 50 mL 固定化培养基中, 121 °C 灭菌 30 min, 接入 2% (体积比) SRB6-2-1, 在 28 °C、150 r·min⁻¹ 条件下的摇床里培养 18 h 后取出, 以 8 000 r·min⁻¹ 离心 10 min 后, 收集沉淀, 用 1% (m/V) 的无菌生理盐水洗涤, 离心, 重复洗涤 3 次后离心所得固体即为固定化菌剂, 分别标记为 IBXM300、IBXM500、IBXM700、IBYM300、IBYM500、IBYM700、IBDC300、IBDC500、IBDC700 (例如, IBXM300 表示使用 XM300 制备的固体化菌剂)。

将制备好的 9 种固定化菌剂, 分别加入到 50 mL 浓度为 400 mg·L⁻¹ 的 Cr(VI) 溶液中, 放置在 28 °C、120 r·min⁻¹ 的摇床中恒温振荡, 每隔 20 h 取一次样, 样品在 8 000 r·min⁻¹ 下离心 10 min, 收集上清液, 并用 0.45 μm 微孔滤膜过滤, 采用火焰原子吸收光谱仪 (AAS, Thermo iCE3000 SERIES) 测定滤液中 Cr(VI) 浓度。每个实验均设 3 组平行。

1.2.3 Cr(VI) 的吸附实验

(1) 生物炭添加量对 Cr(VI) 吸附的影响

分别将含 0、0.2、0.4、0.6、0.8 g 和 1.0 g 小麦秸秆生物炭的 IBXM700 加入到 50 mL 400 mg·L⁻¹ Cr(VI) 溶液中, 在 28 °C、120 r·min⁻¹ 的摇床里振荡培养 24 h, 随后取混合液, 在 8 000 r·min⁻¹ 下离心 10 min, 收集上清液, 并用 0.45 μm 微孔滤膜过滤, 采用火焰原子吸收光谱仪测定滤液中 Cr(VI) 浓度。每个实验均设 3 组平行。

(2) pH 对 Cr(VI) 吸附的影响

取 0.6 g IBXM700 到锥形瓶中, 加入 50 mL 浓度为 400 mg·L⁻¹ 的 Cr(VI) 溶液, 分别调节 pH 到 4、5、6、7、8、9, 然后振荡、离心、过滤并测定 Cr(VI) 浓度 (步骤同上)。

(3) IBXM700 对 Cr(VI) 的吸附动力学

取 0.6 g IBXM700 加入到含 400 mg·L⁻¹ Cr(VI) 溶液的锥形瓶中, 28 °C、120 r·min⁻¹ 恒温振荡, 分别在 0、2、4、8、18、24、30、42、54、66 h 和 90 h 取样。于 8 000 r·min⁻¹ 离心 10 min, 上清液过 0.45 μm 微孔滤膜, 采用火焰原子吸收光谱仪测定滤液中 Cr(VI) 浓度, 研究其动力学特征。

(4) IBXM700 对 Cr(VI) 的等温吸附

取 0.6 g IBXM700 加入到含 50 mL 不同浓度 (100、200、300、400、500 mg·L⁻¹ 和 600 mg·L⁻¹) Cr(VI) 溶液的锥形瓶中, 28 °C、120 r·min⁻¹ 恒温振荡 24 h, 取样, 并在 8 000 r·min⁻¹ 离心 10 min, 上清液过 0.45 μm 微孔滤膜, 采用火焰原子吸收光谱仪测定滤液中 Cr(VI) 浓度, 计算其等温吸附量。

1.2.4 IBXM700 对 Cr(VI) 的去除机理

(1) SRB6-2-1 对 Cr(VI) 的去除量

将 2% SRB6-2-1 接入到含 400 mg·L⁻¹ Cr(VI) 的 50 mL SRB 培养基中, 28 °C 培养 24 h, 每隔 4 h 取样, 8 000 r·min⁻¹ 离心 10 min, 收集上清液, 采用火焰原子吸收光谱仪测定 Cr(VI) 浓度, 计算 Cr(VI) 去除量。

(2) SRB6-2-1 产生 H₂S 还原 Cr(VI)

将 2% SRB6-2-1 接入到 50 mL 的 SRB 培养基中, 28 °C 培养 24 h, 8 000 r·min⁻¹ 离心 10 min, 收集上清液, 将 Cr(VI) 溶液加入到上清液中, 使其最终浓度为 400 mg·L⁻¹, 28 °C、120 r·min⁻¹ 恒温振荡 28 h, 每隔 4 h 取样, 其余步骤同 (1)。

(3) SRB6-2-1 细胞还原酶还原 Cr(VI)^[11]

将 2% SRB6-2-1 接入到 50 mL 灭菌后的 SRB 培养基中, 28 °C 培养 24 h, 8 000 r·min⁻¹ 离心 10 min, 收集菌体, 用 50 mL 浓度为 2.5 g·L⁻¹ 的 NaHCO₃ 缓冲溶液冲洗一次, 并重悬于该缓冲液中, 加入 Cr(VI) 溶

液,使其最终浓度为 $400\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $28\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 $120\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 恒温振荡 28 h ,每隔 4 h 取样,其余步骤同(1)。

(4)SRB6-2-1胞外聚合物对Cr(VI)的吸附^[11]

与步骤(3)相同,收集到菌体后,加入 50 mL 的 $\text{NaCl}(0.9\%)$,洗涤3次后,重新悬浮于该溶液中,用 NaOH 溶液调节 pH 为 11 ,慢速($100\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$)搅拌 10 min 后,滤膜过滤,得到胞外聚合物,随后向聚合物中加入 $50\text{ mL }400\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}\text{ Cr(VI)}$ 溶液, $28\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 $120\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 恒温振荡 28 h ,每隔 4 h 取样,其余步骤同(1)。

(5)IBXM700处理Cr(VI)前后的结构表征

取 0.6 g IBXM700加入到灭菌后含 $400\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}\text{ Cr(VI)}$ 的 50 mL SRB培养基中,恒温培养 24 h , $8\text{ }000\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 下离心 10 min ,收集菌体,进行SEM分析^[12]。

1.3 数据处理

采用Excel 2010进行数据处理,利用SPSS 19.0软件的单因素方差分析(One-way ANOVA)及多重比较分析(LSD)对不同处理间差异显著性进行比较,并通过Origin 2017软件绘图。

2 结果与讨论

2.1 固定化SRB生物炭基载体的筛选

2.1.1 生物炭的理化性质

生物炭的理化性质如表1所示,随热解温度的上升,3种生物炭产率均呈下降趋势,这是因为在热裂解过程中,随着温度升高,有机质逐渐降解,灰分逐渐增加^[13]。秸秆炭化过程中,其表面含氧官能团如—OH、羧酸的 $\text{C}=\text{O}$ 等会随着裂解温度的升高而消失,脂肪性官能团会随热解温度提升逐渐分解^[14],导致生物炭整体呈碱性,且随着裂解温度升高, pH 逐渐上升。3种生物炭比表面积随温度升高逐渐增大。 $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下

的小麦秸秆生物炭比表面积最大,为 $101.441\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$,这有利于富集污染物,促使污染物向生物炭聚集,提高微生物与污染物的接触几率,增加微生物对 Cr(VI) 的去除能力^[13-16]。

2.1.2 生物炭的FTIR分析

FTIR显示(图1),3种生物炭特征吸收峰基本相同,说明其表面官能团的种类基本相同,但是高温生物炭($700\text{ }^{\circ}\text{C}$)较低温生物炭官能团种类减少。官能团区:位于 $3\text{ }184\sim 3\text{ }219\text{ cm}^{-1}$ 的宽吸收峰来自羟基的—OH伸缩振动,随着温度升高,此处的吸收峰减弱,其原因可能是随着热解温度上升,与氢键缔合的—OH逐渐断裂^[17]。双键伸缩振动区:图2a中 $1\text{ }868\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰为芳环 $\text{C}=\text{C}$ 键的面内变形振动产生; $1\text{ }540\sim 1\text{ }646\text{ cm}^{-1}$ 之间的吸收峰由羧基、羰基、酯基的 $\text{C}=\text{O}$ 和芳环的 $\text{C}-\text{C}$ 骨架伸缩振动产生^[18-19],在波数 $1\text{ }640\text{ cm}^{-1}$ 和 $1\text{ }646\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰为 $\text{C}=\text{O}$ 键伸缩振动产生,由图1可知,高热解温度下($\geq 500\text{ }^{\circ}\text{C}$), $\text{C}=\text{O}$ 键吸收峰逐渐减弱直至消失,其原因在于 $\text{C}=\text{O}$ 键较易被热解为 CO 和 CO_2 ,芳香性增强^[20]。指纹区:由图1a可知,波数 $1\text{ }374\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰为烷烃— CH_3 伸缩振动引起,随着热解温度升高,吸收峰逐渐消失,表明高热解温度下,烷烃基团被分解。 $1\text{ }030$ 、 $1\text{ }037$ 、 $1\text{ }080$ 、 $1\text{ }081\text{ cm}^{-1}$ 和 $1\text{ }107\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰为 $\text{C}-\text{O}$ 键伸缩振动特征峰,热解温度增高后,这些吸收峰逐渐减弱消失,其原因在于纤维素和半纤维素在高温下被分解,提高了生物炭的芳香度^[21]。 950 、 976 cm^{-1} 和 977 cm^{-1} 处为 $\text{C}=\text{C}$ 键的变形振动吸收波峰, $668\sim 780\text{ cm}^{-1}$ 之间的吸收峰是芳烃的 $\text{C}-\text{H}$ 面外弯曲振动造成的,结合之前 $1\text{ }500\sim 1\text{ }600\text{ cm}^{-1}$ 处芳环的 $\text{C}-\text{C}$ 骨架伸缩振动吸收峰,表明秸秆生物炭产生

表1 生物炭的理化性质

Table 1 Physical and chemical properties of biochars

生物炭原料 Biochar stock	热解温度 Pyrolysis temperature/ $^{\circ}\text{C}$	pH	产率 Productivity/%	比表面积 Specific surface area/ ($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)	有机质 Organic matter/ ($\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)	速效磷 Available phosphorus/ ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)
小麦秸秆	300	7.31 ± 0.13	42.96	5.04 ± 0.25	945.38 ± 13.29	345.02 ± 10.99
	500	9.70 ± 0.24	27.39	21.47 ± 0.46	782.61 ± 7.59	581.93 ± 0.51
	700	10.01 ± 0.12	20.72	101.44 ± 0.84	712.09 ± 5.27	792.68 ± 1.32
玉米秸秆	300	7.86 ± 0.15	41.76	5.08 ± 0.04	829.32 ± 12.04	368.37 ± 0.42
	500	9.63 ± 0.12	30.26	8.28 ± 0.06	686.87 ± 3.86	524.85 ± 1.82
	700	10.39 ± 0.20	24.79	100.25 ± 0.76	593.21 ± 11.50	659.21 ± 4.14
稻草秸秆	300	7.55 ± 0.05	45.19	3.97 ± 0.08	524.66 ± 4.70	309.52 ± 0.33
	500	8.37 ± 0.12	29.36	8.44 ± 0.07	491.28 ± 3.87	547.01 ± 0.27
	700	9.21 ± 0.08	27.62	66.13 ± 0.14	340.05 ± 11.56	632.77 ± 0.64

芳香环结构,并且随着温度升高,其芳香程度增加。由图1可知,小麦秸秆生物炭的官能团种类更丰富,芳香程度较其他两种生物炭更高。

2.1.3 SEM 分析

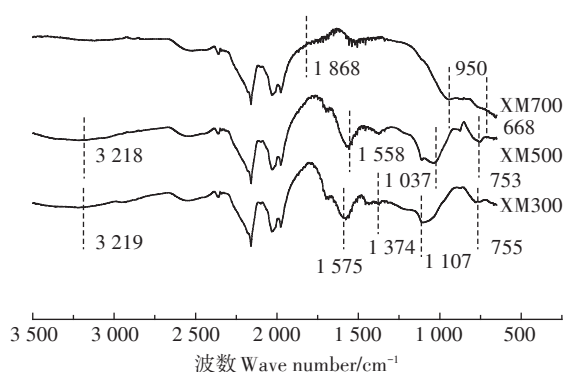
小麦秸秆生物炭的扫描电镜图见图2。从图可以看出,XM300的孔状结构不明显,XM500已经有排列规则清晰的孔状结构,XM700的孔壁变薄、孔隙变大、孔状结构变多,表明700℃制备的小麦秸秆生物炭孔隙结构更加发达,比表面积更大,这也与表1中的比表面积数据相一致。随着热解温度升高,比表面积逐渐变大,发达的孔隙结构也有助于微生物附着和

污染物吸附^[21]。

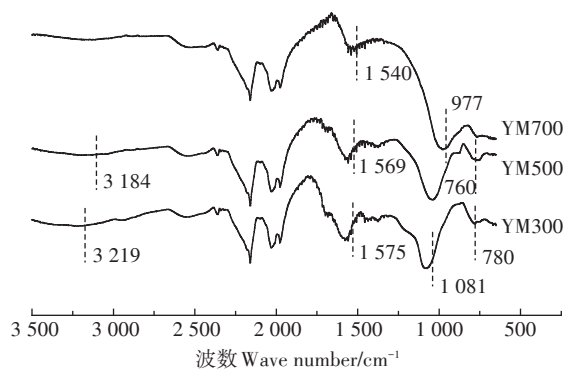
从图3可以看出,在生物炭的孔隙和表面都分布了大量菌体,说明SRB在生物炭载体上生长良好,生物炭有利于微生物的生长繁殖^[22]。

2.1.4 生物炭基菌体载体的筛选

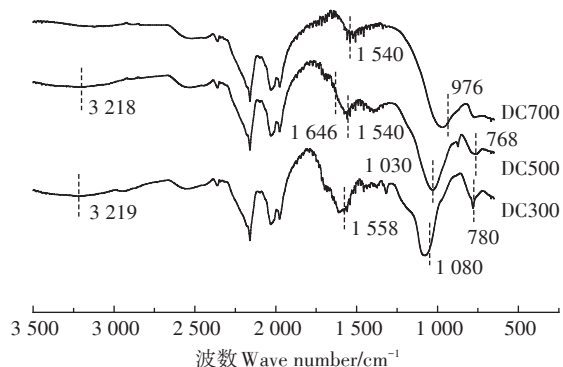
不同生物炭基SRB对Cr(VI)的吸附效果如图4所示,结果表明:随着时间增加,生物炭基固定化菌剂对Cr(VI)的吸附量显著高于游离SRB;其中IBXM700对Cr(VI)的去除量最大,达到286.54 mg·g⁻¹,分别比游离SRB、IBYM700和IBDC700提高了138.47%,21.12%和36.35%,其原因可能是小麦秸秆生物炭(XM700)的比表面积更大,芳香化程度高,营养丰富,使其静电吸附、表面络合、阳离子- π 、离子交换、还原等作用更强。综合考虑,XM700为最佳载体,且IBXM700对Cr(VI)的去除量最佳,因此选择



(a)小麦秸秆生物炭 Wheat straw biochar



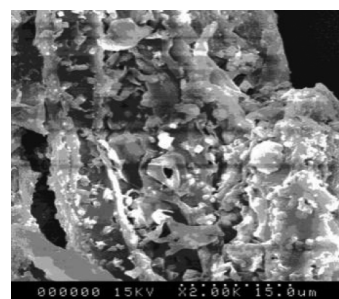
(b)玉米秸秆生物炭 Corn straw biochar



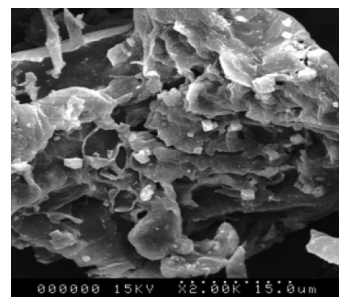
(c)水稻秸秆生物炭 Rice straw biochar

图1 不同秸秆生物炭FTIR谱图

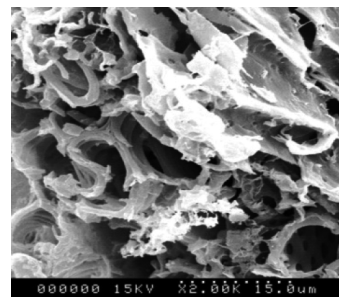
Figure 1 FTIR spectra of different straw biochars



(a)XM300



(b)XM500



(c)XM700

图2 不同温度制备的小麦秸秆生物炭的SEM图

Figure 2 SEM of biochars prepared from wheat straw under different pyrolysed temperature

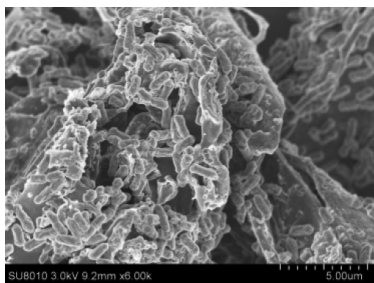


图3 IBXM700的SEM图

Figure 3 SEM of IBXM700

IBXM700进行后续实验。

2.2 生物炭基菌剂吸附影响因素

2.2.1 生物炭添加量对IBXM700吸附Cr(VI)的影响

以秸秆为材料,热解温度700℃时,添加不同质量的生物炭制备固定化菌剂,以考察其对污染物吸附性能的影响。结果如图5所示。

由图可知,污染物去除率随生物炭添加量的增加,呈现先增大后下降的趋势。当添加量从0增加到0.6 g时,Cr(VI)去除率从19.64%增加至74.47%,而随着添加量的进一步增加,Cr(VI)去除率呈下降趋势,因此,生物炭的最佳添加量为0.6 g。分析原因可能是:生物炭添加量过少,微生物生长密度较小,从而降低了菌剂对重金属的吸附性能;而生物炭添加量过大,由于生物炭表面官能团会使溶液pH逐渐增大至碱性,从而会影响微生物的正常生长,导致Cr(VI)去除率下降。

2.2.2 pH对IBXM700吸附Cr(VI)的影响

如图6所示,随着pH的增加,IBXM700对Cr(VI)的吸附量呈现缓慢升高再下降的趋势,pH为4~6时,吸附量先缓慢增加再减小,但是变化幅度较小;pH为

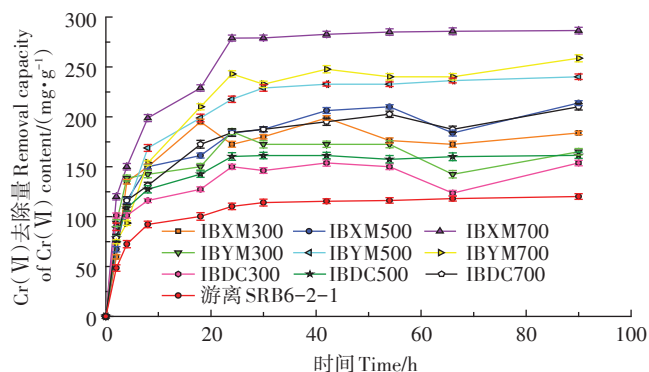
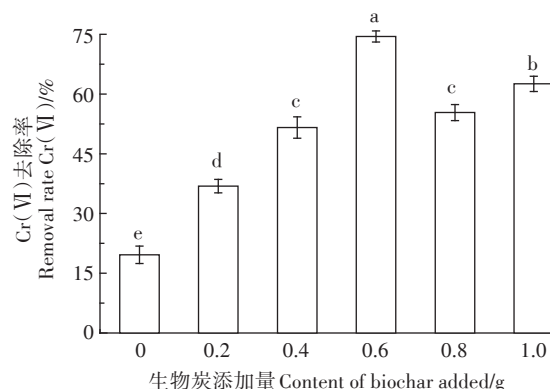


图4 不同生物炭基SRB对Cr(VI)的去除量

Figure 4 Removal capacity of Cr(VI) by SRB immobilized on different biochars



不同小写字母表示处理间差异显著($P<0.05$)。下同
Different lowercase letters indicate the significant difference among treatments($P<0.05$). The same below

图5 生物炭添加量对IBXM700吸附性能的影响

Figure 5 Effects of biochar addition content on adsorption performance of IBXM700

6~8时,吸附量逐渐减小,特别是当溶液呈碱性时,吸附量显著降低,pH为8~9时,吸附量缓慢增加,但明显低于pH为4~6时的吸附量。溶液pH为5时,达到最大吸附量231.58 mg·g⁻¹。

对于Cr(VI)阴离子基团,pH<7时,OH⁻与重金属阴离子Cr(VI)竞争吸附位点能力较弱,当pH>7时,溶液中OH⁻浓度增加,OH⁻与Cr(VI)竞争吸附位点的能力增强,导致吸附能力下降,另一个原因可能是溶液碱性环境对IBXM700的生长繁殖具有抑制作用^[22]。

2.3 吸附动力学

采用拟一级动力学方程(PF-order)、拟二级动力学方程(PS-order)、颗粒内扩散模型(IPD)对实验结果进行吸附动力拟合,方程如下^[23]:

$$\text{拟一级动力学方程: } Q_t = Q_e (1 - e^{-k_1 t}) \quad (1)$$

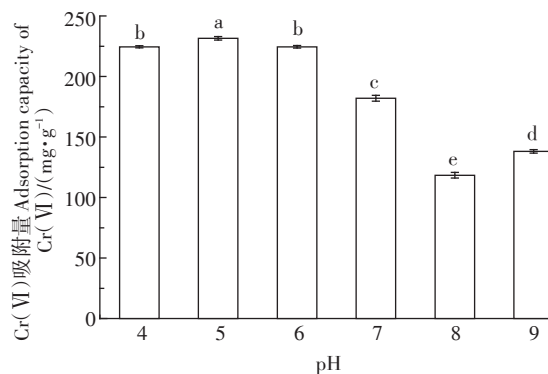


图6 pH对IBXM700吸附的影响

Figure 6 Effects of pH on adsorption of IBXM700

$$\text{拟二级动力学方程: } Q_t = \frac{k_2 Q_e^2 t}{1 + k_2 Q_e t} \quad (2)$$

$$\text{颗粒内扩散模型: } Q_t = k_p t^{0.5} + C \quad (3)$$

式中: Q_e 为平衡吸附量, $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$; $k_1 (\text{h}^{-1})$ 、 $k_2 (\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{h}^{-1})$ 分别是拟一级、拟二级动力学方程的速率常数; k_p 为颗粒内扩散模型速率常数, $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-0.5}$; C 是与边界层厚度相关的常数, $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

IBXM700 对 Cr(VI) 的吸附量随时间变化情况及其动力学拟合曲线如图 7 所示。IBXM700 对 Cr(VI) 的吸附量在初期迅速增加, 然后增速变缓, 直至达到平衡。因此, 可以将此过程分为快吸附和慢吸附两个阶段。由图可知, 0~8 h 为快吸附阶段, 吸附量为饱和吸附量的 69.6%, 8~24 h 为慢吸附阶段, 在 24 h 时的吸附基本达到平衡状态。因此, 本实验 IBXM700 对 Cr(VI) 的吸附平衡时间为 24 h。由表 2 可知, IBXM700 吸附 Cr(VI) 的拟一级动力学方程模型和拟二级动力学方程模型的 R^2 分别为 0.964 和 0.986, 均大于 0.9。此外, 拟一级动力学方程所得到的理论平衡吸附量 $Q_e (277.35 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1})$ 相比于拟二级动力学方程 ($303.74 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$) 更加接近实验吸附量 ($279.02 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$)。因此, 拟一级动力学方程能更好地描述 IBXM700 吸附 Cr(VI) 的动力学过程。

由表 2 可知, Cr(VI) 的颗粒内扩散模型 $R^2 < 0.9$, 因

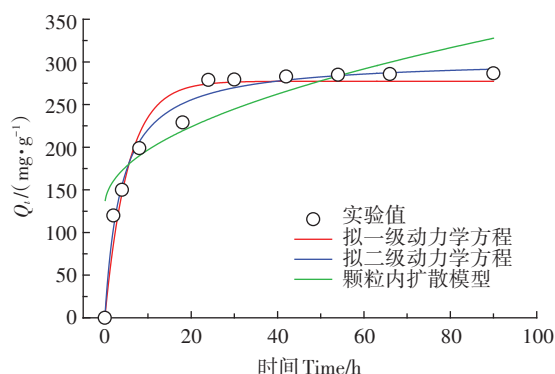


图 7 IBXM700 吸附 Cr(VI) 的动力学模型拟合曲线

Figure 7 Fitting curve of kinetic model for adsorption of Cr(VI) by IBXM700

此, 吸附过程不符合颗粒内扩散模型。其原因可能是在实验吸附过程中, 液相膜扩散吸附和表面吸附起主导作用。由于生物炭基 SRB 表面含氧官能团和 SRB 所产生的 S^{2-} 与重金属离子发生还原反应, 使得重金属离子不容易进入生物炭基 SRB 内部^[24]。其吸附可分为 3 个阶段: (1) Cr(VI) 通过液膜扩散附着在生物炭基 SRB 表面; (2) Cr(VI) 吸附在菌剂表面的吸附位点; (3) Cr(VI) 与生物炭基 SRB 表面的产物发生吸附反应, 有足够多的吸附位点结合, 不容易扩散到菌剂内部。

2.4 吸附等温线

图 8 为 IBXM700 在不同初始 Cr(VI) 浓度下的吸附率曲线, 随着初始 Cr(VI) 浓度上升, IBXM700 的吸附量显著增加。在 Cr(VI) 浓度为 $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 吸附率最大为 84.34%。

用 Freundlich (公式 4) 和 Langmuir (公式 5) 等温模型对实验结果进行拟合, 公式如下:

$$Q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n}} \quad (4)$$

$$Q_e = \frac{K_L Q_m C_e}{1 + K_L C_e} \quad (5)$$

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad (6)$$

式中: Q_e 和 Q_m 为菌剂达到吸附平衡和最大时的 Cr(VI)

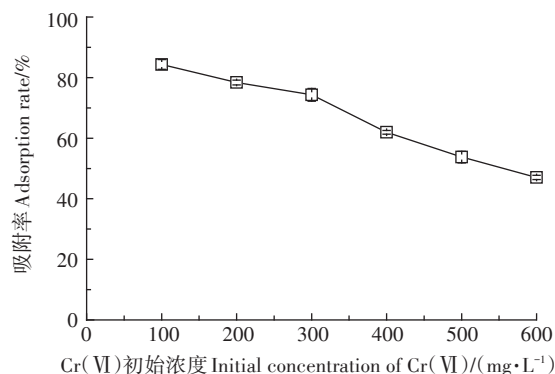


图 8 Cr(VI) 初始浓度对 IBXM700 吸附性能的影响

Figure 8 Effects of initial Cr(VI) concentration on adsorption ability of IBXM700

表 2 拟一级动力学方程、拟二级动力学方程、颗粒内扩散模型的拟合参数

Table 2 Fitting parameters of quasi first-order dynamic equation, quasi second-order dynamic equation and intra particle diffusion model

菌剂 Biochar based bacteria	重金属 Heavy metal	PF-order			PS-order			IPD		
		Q_e ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)	k_1/h^{-1}	R^2	Q_e ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)	k_2 ($\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$)	R^2	C ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)	k_p ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-0.5}$)	R^2
IBXM 700	Cr(VI)	277.35	0.19	0.964	303.74	0.09	0.986	131.29	20.71	0.778

吸附量, $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$; C_0 和 C_e 为初始及平衡浓度, $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$; K_L 为Langmuir常数, $\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$; R_L 为平衡常数, 判断反应是否可行; $K_f[(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})(\text{L} \cdot \text{mg}^{-1})^{1/n}]$ 和 n 均为Freundlich常数。

吸附等温线如图9所示, 拟合参数见表3。可以看出, Langmuir模型的 $R^2(0.978)$ 大于Freundlich模型(0.940), 表明IBXM700对Cr(VI)的吸附过程近似单分子层吸附, 由Langmuir模型计算得出 Q_m 值为 $485.89 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 。 R_L 是表示吸附剂亲和力的一个常数^[4], 当 $0 < R_L < 1$ 时, 说明有利于吸附, 当 $R_L > 1$ 时, 说明吸附过程难以进行, 当 $R_L = 1$ 时, 表明整个吸附过程呈线性关系。由表3可知, R_L 值均在0~1之间, 说明吸附容易进行, 且为非线性吸附。因此, 生物炭基SRB吸附Cr(VI)的过程包含多种机制。总体可概括为3个方面: (1)Cr(VI)与生物炭基SRB的含氧官能团等发生离子交换; (2)Cr(VI)与芳环C=C键发生阳离子- π 作用; (3)Cr(VI)与生物炭基SRB产生的 S^{2-} 发生还原反应。

2.5 IBXM700对Cr(VI)的去除机理

图10为SRB6-2-1产生 H_2S 及还原酶还原Cr(VI), 细胞外聚合物吸附Cr(VI)。由图可知, H_2S 和还原酶的还原作用为Cr(VI)的主要去除机理, SRB6-2-1能将 SO_4^{2-} 还原为 S^{2-} 而生成 H_2S , S^{2-} 和 H_2S 能还原Cr(VI)为Cr(III), 降低其毒性, 从而达到去除目的。除此之外, SRB6-2-1也能分泌一些还原酶来还原Cr(VI),

其作用机理为, 细胞膜上的还原酶将氧化还原辅酶NADH中的电子供给Cr(VI), 将其还原^[11]。在4 h以内, H_2S 与Cr(VI)的作用很快达到平衡, 随着时间增加, 还原量变化较小, 表明 S^{2-} 与Cr(VI)之间作用为化学反应。细胞外聚合物对Cr(VI)的吸附去除量特别小, 其原因在于Cr(VI)以阴离子基团存在^[25], 而胞外聚合物通常均带负电荷, 因此吸附量极低^[11]。

图11为XM700和IBXM700对Cr(VI)的去除量, 由图可知, XM700对溶液中Cr(VI)的最高去除量为 $255.68 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, 约在4 h内达到平衡, 而IBXM700约在24 h内达到平衡, 其原因在于SRB6-2-1在生物炭上的生长需要一定的时间^[25-27]。此外, IBXM700在未达到平衡之前, 对Cr(VI)的去除量略低XM700, 其原因可能是SRB6-2-1覆盖了部分生物炭吸附点位, 随着时间增加, IBXM700的最高去除量达到 $286.54 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, 分别比游离SRB6-2-1和XM700高 $166.3 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $30.86 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, 其原因可能为: (1)IBXM700具备了生物炭和SRB6-2-1去除Cr(VI)的双重功能; (2)生物炭增强了SRB6-2-1耐受高浓度Cr(VI)的生长能力, 另外, 生物炭能够为微生物提供营养物质和良好的生长环境, 与游离菌相比, IBXM700具有更高的繁殖率^[8-11]。因此, IBXM700具有较高的Cr(VI)去除能力^[28]。

3 结论

(1)不同生物炭基SRB中, IBXM700对Cr(VI)的

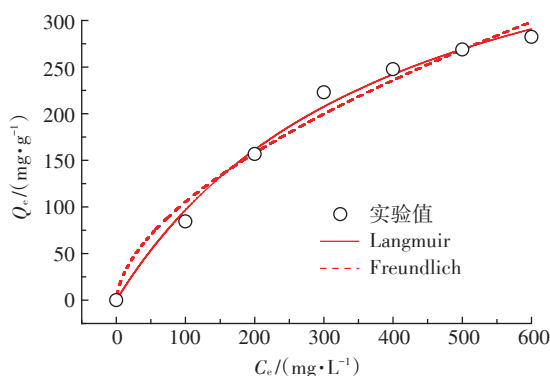


图9 IBXM700吸附Cr(VI)的吸附等温线

Figure 9 Adsorption isotherm of Cr(VI) adsorption by IBXM700

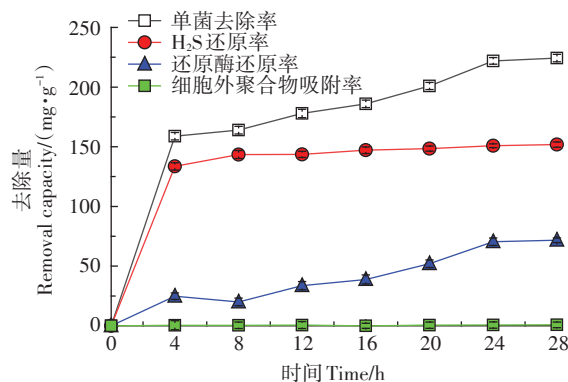


图10 SRB6-2-1对Cr(VI)的去除量

Figure 10 Removal capacity of Cr(VI) by SRB6-2-1

表3 Langmuir和Freundlich吸附等温线拟合参数

Table 3 Fitting parameters of Langmuir and Freundlich adsorption isotherms

菌剂 Biochar based bacteria	重金属 Heavy metal	Langmuir				Freundlich		
		$Q_m/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	$K_L/(\text{L} \cdot \text{mg}^{-1})$	R_L	R^2	$K_f/[(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})(\text{L} \cdot \text{mg}^{-1})^{1/n}]$	$1/n$	R^2
IBXM700	Cr(VI)	485.89	0.002 5	0.400 0~0.800 0	0.978	7.35	0.58	0.940

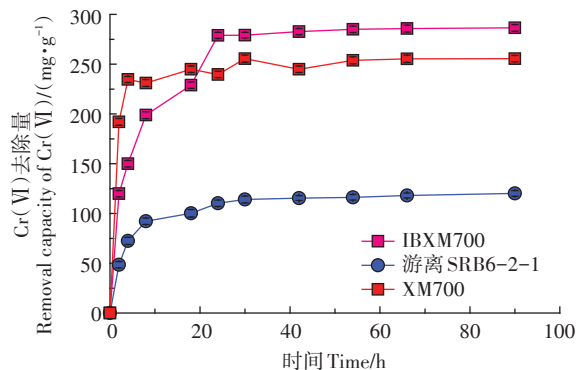


图11 XM700和IBXM700对Cr(VI)的去除量

Figure 11 Removal capacity of Cr(VI) by XM700 and IBXM700

吸附性能最好。

(2)IBXM700对Cr(VI)的最佳吸附条件为:pH 5, 生物炭添加量 $0.6 \text{ g} \cdot 100 \text{ mL}^{-1}$, 吸附时间 24 h, Cr(VI) 初始浓度 $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

(3)IBXM700吸附Cr(VI)符合拟二级动力学方程,但更符合拟一级动力学方程,而对内扩散模型拟合效果不好,表明该过程是以表面吸附为主,化学作用为辅。吸附过程可以很好地被Langmuir模型拟合,是单分子层吸附。

(4)SRB6-2-1通过还原 SO_4^{2-} 为 S^{2-} 或分泌一些还原酶将Cr(VI)还原为Cr(III),从而达到去除目的,因此IBXM700去除Cr(VI)的机制主要为吸附作用与还原作用。

参考文献:

- [1] 李猛, 张鸿郭, 周子倩, 等. 固定化SRB处理低浓度含铬废水[J]. 环境工程, 2016, 34(4): 25-29. LI Meng, ZHANG Hong-guo, ZHOU Zi-qian, et al. Treatment of the wastewater containing low concentration of chromium by immobilized SRB[J]. *Environmental Engineering*, 2016, 34(4): 25-29.
- [2] 徐衍忠, 秦绪娜, 刘祥红, 等. 铬污染及其生态效应[J]. 环境科学与技术, 2002, 25(增刊1): 8-9, 28. XU Yan-zhong, QIN Xu-na, LIU Xiang-hong, et al. The study of chromium pollution and ecological effects[J]. *Environmental Science and Technology*, 2002, 25(Suppl 1): 8-9, 28.
- [3] Shanker A K, Venkateswarlu B. Chromium: Environmental Pollution, health effects and mode of action[J]. *Encyclopedia of Environmental Health*, 2011: 650-659.
- [4] 王诗生, 刘齐齐, 王萍, 等. 凹凸棒石的表面修饰及对水中Cr(VI)吸附动力学和热力学研究[J]. 环境科学学报, 2017, 37(7): 2649-2657. WANG Shi-sheng, LIU Qi-qi, WANG Ping, et al. Synthesis of surface modified attapulgite and its adsorption kinetics and thermodynamics for Cr(VI) in aqueous solution[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2017, 37(7): 2649-2657.
- [5] 文晓凤, 杜春艳, 袁瀚宇, 等. 改性磁性纳米颗粒固定内生菌 *Bacillus nealsonii* 吸附废水中 Cd^{2+} 的特性研究[J]. 环境科学学报, 2016, 36(12): 4376-4383. WEN Xiao-feng, DU Chun-yan, YUAN Han-yu, et al. Adsorption of Cd^{2+} in wastewater through modified magnetic nanoparticles immobilizing endogenous bacterium *Bacillus nealsonii*[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2016, 36(12): 4376-4383.
- [6] 朱文杰. *Leucobacter* sp. CRB1 菌还原Cr(VI)的机理及其在铬渣解毒中的应用[D]. 长沙: 中南大学, 2008: 166. ZHU Wen-jie. Mechanism of Cr(VI) reduction with *Leucobacter* sp. CRB1 and its application in detoxification of chromite ore processing residue[D]. Changsha: Central South University, 2008: 166.
- [7] 韩怀芬, 蒲凤莲, 裴娟萍. 生物法修复铬污染土壤的研究[J]. 能源环境保护, 2003(2): 10-12. HAN Huai-fen, PU Feng-lian, QIU Juan-ping. The study in the bioremediation of chromium contaminated soil[J]. *Energy Environmental Protection*, 2003(2): 10-12.
- [8] Li X, Lan S, Zhu Z, et al. The bioenergetics mechanisms and applications of sulfate-reducing bacteria in remediation of pollutants in drainage: A review[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2018, 158: 162-170.
- [9] Hu B, Song Y, Wu S, et al. Slow released nutrient-immobilized biochar: A novel permeable reactive barrier filler for Cr(VI) removal[J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2019, 286: 110876.
- [10] 张杰, 朱晓丽, 尚小清, 等. 生物炭固定化解磷菌对 Pb^{2+} 的吸附特性[J]. 环境污染与防治, 2019, 41(4): 14-19. ZHANG Jie, ZHU Xiao-li, SHANG Xiao-qing, et al. Adsorption characteristics of Pb^{2+} on biochar immobilized phosphate-solubilizing bacteria[J]. *Environmental Pollution & Control*, 2019, 41(4): 14-19.
- [11] 张佳雯. 乙醇驯化的硫酸盐还原菌处理高浓度含铬废水实验研究[D]. 阜新: 辽宁工程技术大学, 2017. ZHANG Jia-wen. Ethanol domestication of sulfate reducing bacteria dealing with high concentration of experimental study on chromium containing waste water[D]. Fuxin: Liaoning Technical University, 2017.
- [12] 代光剑. 基于磷酸盐型载体的无机高分子复合抗菌剂的制备及其表征[D]. 广州: 暨南大学, 2012. DAI Guang-jian. Preparation and characterization of inorganic polymer composite antibacterial agent based on phosphate[D]. Guangzhou: Jinan University, 2017.
- [13] 郑凯琪, 王俊超, 刘姝彤, 等. 不同热解温度污泥生物炭对 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 的吸附特性[J]. 环境工程学报, 2016, 10(12): 7277-7282. ZHENG Kai-qi, WANG Jun-chao, LIU Shu-tong, et al. Adsorption characteristic of Pb^{2+} and Cd^{2+} with sludge biochars derived at different pyrolysis temperatures[J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2016, 10(12): 7277-7282.
- [14] 陈再明, 陈宝梁, 周丹丹. 水稻秸秆生物炭的结构特征及其对有机污染物的吸附性能[J]. 环境科学学报, 2013, 33(1): 9-19. CHEN Zai-ming, CHEN Bao-liang, ZHOU Dan-dan. Composition and sorption properties of rice-straw derived biochars[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2013, 33(1): 9-19.
- [15] 钱林波, 元妙新, 陈宝梁. 固定化微生物技术修复PAHs污染土壤的研究进展[J]. 环境科学, 2012, 33(5): 1767-1776. QIAN Lin-bo, YUAN Miao-xin, CHEN Bao-liang. Research progress about bioremediation of polycyclic aromatic hydrocarbons contaminated soil

- with immobilized microorganism technique[J]. *Environmental Science*, 2012, 33(5):1767-1776.
- [16] 王银善. 生物炭固定化白腐真菌修复 PAHs 污染土壤及作用机理[D]. 杭州:浙江大学, 2010:105. WANG Yin-shan. Remediation of PAHs contaminated soil by immobilized white-rot fungi with biochar as a carrier and its mechanism[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2010:105.
- [17] 高凯芳, 简敏菲, 余厚平, 等. 裂解温度对稻秆与稻壳制备生物炭表面官能团的影响[J]. 环境化学, 2016, 35(8):1663-1669. GAO Kai-fang, JIAN Min-fei, YU Hou-ping, et al. Effects of pyrolysis temperatures on the biochars and its surface functional groups made from rice straw and rice husk[J]. *Environmental Chemistry*, 2016, 35(8):1663-1669.
- [18] Bruun E W, Ambus P, Egsgaard H, et al. Effects of slow and fast pyrolysis biochar on soil C and N turnover dynamics[J]. *Soil Biology & Biochemistry*, 2012, 46:73-79.
- [19] 任爱玲, 王启山, 郭斌. 污泥活性炭的结构特征及表面分形分析[J]. 化学学报, 2006, 64(10):1068-1072. REN Ai-ling, WANG Qi-shan, GUO Bin. Structure characterization and surface fractal analysis of sludge activated carbon[J]. *Acta Chimica Sinica*, 2006, 64(10):1068-1072.
- [20] 王震宇, 刘国成, Monica Xing, 等. 不同热解温度生物炭对Cd(II)的吸附特性[J]. 环境科学, 2014, 35(12):4735-4744. WANG Zhen-yu, LIU Guo-cheng, Monica Xing, et al. Adsorption of Cd(II) varies with biochars derived at different pyrolysis temperatures[J]. *Environmental Science*, 2014, 35(12):4735-4744.
- [21] King P, Rakesh N, Lahari S B, et al. Biosorption of zinc onto *Syzygium cumini* L.: Equilibrium and kinetic studies[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2008, 144(2):181-187.
- [22] 王婷. 高效诱变菌与生物炭复合修复重金属污染土壤的研究[D]. 天津:南开大学, 2013:182. WANG Ting. The bioremediation of heavy metal contaminated soil by bioaugmentation of an active mutant bacterium assisted by biochar[D]. Tianjin: Nankai University, 2013:182.
- [23] Kołodźńska D, Wnętrzak R, Leahy J J, et al. Kinetic and adsorptive characterization of biochar in metal ions removal[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2012, 197:295-305.
- [24] 代丽花. 固定化硫酸盐还原菌稳定处理沉积物重金属污染的研究[D]. 长沙:湖南大学, 2017:67. DAI Li-hua. The research for enhanced biological stabilization of heavy metals in sediment using immobilized sulfate reducing bacteria beads with inner cohesive nutrient[D]. Changsha: Hunan University, 2017:67.
- [25] 李爱琴, 唐宏建, 王阳峰. 环境中铬污染的生态效应及其防治[J]. 中国环境管理干部学院学报, 2006(1):74-77. LI Ai-qin, TANG Hong-jian, WANG Yang-feng. Ecological effect and prevention of chromium pollution in the environment[J]. *Journal of Environmental Management College of China*, 2006(1):74-77.
- [26] Hale S E, Ailing V, Martinsen V, et al. The sorption and desorption of phosphate-P, ammonium-N and nitrate-N in cacao shell and corn cob biochars[J]. *Chemosphere*, 2013, 91(11):1612-1619.
- [27] 张辉, 李培军, 王桂燕, 等. 固定化混合菌修复油污染地表水的研究[J]. 环境工程学报, 2008, 2(12):31-35. ZHANG Hui, LI Pei-jun, WANG Gui-yan, et al. Bioremediation of oil-contaminated surface water using immobilized microbial mixtures[J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2008, 2(12):31-35.
- [28] Mao J, Zhang K, Chen B. Linking hydrophobicity of biochar to the water repellency and water holding capacity of biochar-amended soil[J]. *Environmental Pollution*, 2019, 253:779-789.