

生物炭固定化微生物修复污染土壤研究进展

杜兆林, 陈洪安, 姚彦坡, 安毅

引用本文:

杜兆林, 陈洪安, 姚彦坡, 安毅. 生物炭固定化微生物修复污染土壤研究进展[J]. 农业环境科学学报, 2022, 41(12): 2584–2592.

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.11654/jaes.2022-1169>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

生物炭固定化微生物对U、Cd污染土壤的原位钝化修复

戚鑫, 陈晓明, 肖诗琦, 张祥辉, 田甲, 勾佳磊, 卓驰夫, 罗学刚

农业环境科学学报. 2018, 37(8): 1683–1689 <https://doi.org/10.11654/jaes.2018-0233>

复合菌和鸡粪生物炭对镍和镉污染土壤的修复效果研究

杨昶, 陈元晖, 张春燕, 张羽, 李明堂

农业环境科学学报. 2022, 41(8): 1709–1719 <https://doi.org/10.11654/jaes.2021-1491>

生物质材料与营养物配施对石油污染土壤的修复

王艳杰, 李法云, 荣湘民, 陈佳勃, 石丽芳

农业环境科学学报. 2018, 37(2): 232–238 <https://doi.org/10.11654/jaes.2017-1058>

生物质炭对长期铅镉复合污染土壤微生物群落丰度及活性的影响

邵佳, 赵远来, 冯琰玉, 潘洋, 于金珠, 秦华, 陈俊辉

农业环境科学学报. 2022, 41(1): 66–74 <https://doi.org/10.11654/jaes.2021-0478>

微生物固定化生物炭对水体铵态氮去除效果的研究

吴梦莉, 李洁, 智燕彩, 李刚, 赖欣, 居学海, 张贵龙

农业环境科学学报. 2021, 40(5): 1071–1078 <https://doi.org/10.11654/jaes.2020-1368>



关注微信公众号, 获得更多资讯信息

杜兆林, 陈洪安, 姚彦坡, 等. 生物炭固定化微生物修复污染土壤研究进展[J]. 农业环境科学学报, 2022, 41(12): 2584-2592.

DU Z L, CHEN H A, YAO Y P, et al. Research progress of biochar immobilized microorganism in soil pollution remediation[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2022, 41(12): 2584-2592.



开放科学 OSID

生物炭固定化微生物修复污染土壤研究进展

杜兆林, 陈洪安, 姚彦坡*, 安毅*

(农业农村部环境保护科研监测所, 天津 300191)

摘要:生物炭固定化微生物技术具有高效、成本低和环境友好性的优点,在土壤修复中展现出巨大的应用潜力,成为目前的研究热点。本文在系统总结国内外生物炭固定化微生物技术修复污染土壤的最新研究进展基础上,重点分析了生物炭作为载体的适宜性,探讨了微生物筛选的重要性,对比分析了固定化方法(如吸附法、包埋法、交联法和共价结合法等),探究了不同环境因素对生物炭固定化微生物技术修复污染土壤效果的影响,揭示了生物炭与微生物修复重金属和有机污染土壤过程中多种作用机制的协同效应,既包括生物炭作为固定化载体对微生物的保护及快速定殖作用,也包括生物炭对污染物的吸附作用,还包括微生物对污染物的降解作用。最后,对该技术在土壤污染修复中的应用提出了展望和建议。

关键词:生物炭;微生物;固定化;土壤修复

中图分类号:X172; X53 文献标志码:A 文章编号:1672-2043(2022)12-2584-09 doi:10.11654/jaes.2022-1169

Research progress of biochar immobilized microorganism in soil pollution remediation

DU Zhaolin, CHEN Hong'an, YAO Yanpo*, AN Yi*

(Agro-Environmental Protection Institute, Ministry of Agriculture and Rural Affairs, Tianjin 300191, China)

Abstract: The biochar immobilized microorganism technology is a highly efficient, low cost, and environmentally friendly technology. As it demonstrates great potential in soil remediation application, it has drawn tremendous research interest. This study systematically summarized the latest research progress of biochar immobilized microbial technology for remediation of contaminated soil in China and abroad. Based on this, the suitability of biochar as a carrier was analyzed, importance of microbial screening was discussed and comparative analysis of immobilization methods (such as adsorption, embedding, crosslinking, and covalent binding, among others) was carried out. Following this, the effects of different environmental factors on soil remediation performance by biochar immobilized microbial technology were investigated. The synergistic effect of multiple mechanisms of biochar and microbial remediation towards heavy metals and organic pollutants in soil was thus revealed. The mechanisms included the protection and rapid colonization of microorganisms by biochar as the immobilized carrier, the adsorption of pollutants by biochar, and the degradation of pollutants by microorganisms. Finally, the study put forward prospects and suggestions for the application of biochar immobilization microbial technology in soil pollution remediation.

Keywords: biochar; microorganism; immobilization; soil remediation

随着我国经济的快速增长,工矿业、农业等活动频繁加剧,累积了大量的环境风险,导致土壤污染问题愈发突出。《全国土壤污染状况调查公报》显示,全

国土壤环境状况总体不容乐观,总超标率为16.1%,耕地土壤环境质量堪忧,污染类型以无机型为主,如镉(Cd)、汞(Hg)、砷(As)、铅(Pb)、铬(Cr)等,有机型

收稿日期:2022-11-15 录用日期:2022-12-06

作者简介:杜兆林(1988—),男,山东泰安人,博士,助理研究员,主要从事水土环境的修复技术研发。E-mail:carlcarl1988@163.com

*通信作者:姚彦坡 E-mail:yao7707@126.com; 安毅 E-mail:anyi@aeppi.org.cn

基金项目:国家自然科学基金项目(42107081);中央级公益性科研院所基本科研业务费专项(2022-jbkyywf-dzl)

Project supported: The National Natural Science Foundation of China(42107081); Fundamental Research Funds for the Central Public Research Institutes (2022-jbkyywf-dzl)

次之,如六六六、滴滴涕和多环芳烃等^[1-2]。土壤污染严重制约社会经济发展、破坏生态环境、危害粮食安全、威胁人民生命健康。因此,亟需开展土壤污染修复,改善土壤环境质量,保障土地资源安全利用。

微生物修复技术具有廉价高效、绿色环保和施用方便等优点,被认为是土壤修复的首选方法^[3-4]。但当功能微生物被单独施用时,易受土著微生物竞争和外界不利环境的影响,导致其存活率差、定殖效率低,进而降低其对污染物的处理效果。固定化微生物技术为解决上述问题提供了有效途径^[5-6]。固定化微生物技术是一种通过物理、化学等方法将特定的微生物固定在载体材料上,借助载体保护为微生物提供良好的生存环境,使其高度密集、保持较高活性,在适宜条件下能够快速、大量增殖的生物技术^[7-8]。相较于游离微生物,固定化微生物具有环境适应性强、污染物降解效率高、污染物去除能力强、成本低可回收等其他方法无法比拟的优势^[5]。固定化微生物技术起始于1959年,HATTORI等^[7]以树脂作为载体固定大肠杆菌,主要用于工业发酵;20世纪70年代以后,广泛应用在水处理领域^[6];近年来,已成为土壤修复领域的研究热点^[4]。

载体的选择是固定化微生物技术的关键。生物炭作为一种新型载体,已成为当前固定化微生物技术领域的焦点^[9-10]。然而,迄今为止,鲜有综述系统报道生物炭固定化微生物技术对土壤污染的修复研究。为此,本文系统综述了国内外生物炭固定化微生物技术修复污染土壤的最新研究进展,重点分析了该技术的载体、微生物和固定化方法等关键要素,深入探讨了该技术修复污染土壤的影响因素及相关机制,为其在修复污染土壤中的应用提供参考。

1 生物炭固定化微生物技术

1.1 生物炭作为固定化载体的研究

1.1.1 固定化载体材料的选择

载体可为微生物提供适宜生存的环境,其性质(如比表面积、化学稳定性和机械强度等)直接影响微生物的负载量、活性和对土壤中污染物的修复效果^[5,11-12],是固定化微生物技术的关键要素之一。土壤修复时,一般不考虑载体的回收,因此,理想的固定化载体材料需要满足以下特点:对微生物无毒害,化学稳定性强,机械强度高,比表面积大,价廉易得和环境友好等。

目前常用的固定化载体主要包括无机载体、有机载体和复合载体,详见表1。无机载体可以利用自身的孔隙结构将微生物吸附在其表面,如活性炭、生物炭、硅藻土、高岭土、煤渣、多孔陶瓷等^[12],但微生物与无机载体的结合往往依靠较弱的物理吸附,因此,存在微生物吸附能力有限、容易脱落等问题。有机载体可以分为天然有机高分子载体(如海藻酸盐、琼脂、明胶、纤维素等)和合成有机高分子载体(如聚乙烯醇、聚丙烯胺、壳聚糖、聚氨酯泡沫等)^[13]。尽管有机载体对微生物有较强的附着力,但存在机械强度低、稳定性差等缺点^[12]。近年来,考虑到单一载体在实际应用中的局限性,研究人员常选择将有机和无机载体结合形成复合载体,从而实现优势互补,提高对微生物的固定化效果,但制备成本较高,工艺较复杂^[14]。

1.1.2 生物炭载体的适宜性分析

生物炭主要是由生物质原料在缺氧或有限氧气条件下热解形成的高碳(一般为40%~70%)固体残渣^[23]。与其他载体材料相比,生物炭作为载体固定微

表1 固定化载体种类及其优缺点

Table 1 Advantages and disadvantages of immobilization carriers

载体种类 Carrier type	材料名称 Material	优点 Advantage	缺点 Disadvantage	参考文献 Reference
无机载体	天然无机材料:砂、沸石、膨润土、硅藻土、高岭土、氧化铝等	机械强度高,稳定性好,材料来源广泛,成本低,环境友好性	微生物吸附能力有限,容易脱落	[15]
	合成无机材料:活性炭、生物炭、多孔玻璃、多孔硅等			[16-17]
有机载体	天然有机载体:海藻酸盐、琼脂、卡拉胶、明胶、甲壳素等	对微生物的毒性低,固定化密度高,环境友好	机械强度低,稳定性差	[18-19]
	合成有机载体:聚乙烯醇、聚乙二醇、聚丙烯酰胺等			[18,20]
复合载体	由有机和无机载体材料结合而成	水溶性膨胀能力、耐久性、成球性、渗透性、孔隙率等都得到了改善,处理效果得到了提高	制备工艺复杂,成本高	[21-22]

生物在降解或去除土壤污染物方面具有更多的优势^[24-25]。一方面,生物炭孔隙结构发达、比表面积大^[26],能使微生物高度富集,为其提供栖息的微环境,提升微生物活性和长效性;生物炭表面丰富的官能团如羧基、酚羟基和羰基等对微生物细胞膜有较强的亲和能力,进一步增强了生物炭对微生物的有效负载^[3,27]。与其他载体材料仅提供微生物保护相比,生物炭内的营养元素(如钾、镁、钠、氮、磷等)可富集周围环境中的盐离子,为微生物提供其生长繁殖所需的营养物质^[28]。另一方面,生物炭通过其发达的孔隙结构和丰富的官能团,对污染物有较强的吸附和固定能力,阻止其迁移扩散,有利于微生物和污染物的接触,促进微生物对污染物的降解^[29];同时,微生物降解还可以解决生物炭容易饱和吸附而“失活”再次释放污染物的缺陷,从而实现生物炭与微生物的“双赢”^[30]。此外,与其他载体材料相比,生物炭的碳素稳定性高、保肥能力强,其作为微生物固定化载体,施入土壤后,能有效提升土壤碳库和作物生产力的潜力^[31];生物炭的原料价廉易得、生产简单^[30],具有很强的应用潜力。因此,生物炭已成为微生物固定化载体的理想选择。

值得注意的是,不同原料[如农作物秸秆^[32]、林业废弃物^[33]、牲畜排泄物(猪粪和牛粪等)^[34]和城市污泥^[35]]、不同制备条件(如热解温度和热解时间等)下,生物炭的比表面积和官能团含量等差异很大^[36],这会影响其对微生物的负载,进而影响生物炭固定化微生物技术对污染物的降解或去除效果^[37]。牛粪、稻壳和秸秆等不同原料制备的生物炭在均通过吸附-包埋法固定化相同微生物(贪Cu菌属多环芳烃降解菌)下,其对土壤中的多环芳烃表现出不同的降解效果,降解率最高的是稻壳生物炭固定化微生物技术(31.34%)^[38]。

因此,后期生物炭载体的选择需要考虑原料和制备条件。

1.2 微生物的筛选

微生物是参与污染物降解的主体,决定了固定化微生物技术对污染物降解效率^[5],是固定化微生物技术的关键要素之一。目前,用于固定化的微生物主要有细菌、真菌和藻类^[8]。即使采用相同的载体材料和固定化方法,选用不同种类的微生物进行固定化,对同一污染物的降解能力差异很大^[39]。因此,针对目标污染物,筛选微生物尤为重要^[8]。如VACCA等^[40]从土壤中筛选多环芳烃高效降解菌,用于降解多环芳烃。卢方斌等^[41]从石油污染盐渍土壤中筛选出一株对液蜡乳化效果明显、对原油降解率达56.8%的菌株,以海藻酸钠和活性炭为包埋剂,对该菌株进行固定化,固定化微球对原油的降解率可达61.7%。杨雅茜^[42]采用琼脂稀释法从四种多环芳烃降解菌中筛选出具有耐Cr(VI)的优势菌F14,通过吸附包埋法将其固定在蒙脱石磁铁矿玉米秸秆生物炭,其对Cr(VI)的去除率达88.37%。

通常情况下,为提高微生物在复杂环境的适应性,增加对多种类型污染物的处理能力,研究人员会将多种微生物混合使用^[4]。KANG等^[43]研究了混合微生物对Pb、Cd和Cu的吸附能力,相较于单一微生物,该混合微生物具有更高的生物活性和繁殖能力,对重金属的去除能力更强。此外,考虑到土著微生物本身在污染土壤中具有良好的环境适应性,筛选和驯化土著微生物并将其固定在载体中来修复污染土壤^[39],往往比培养外源微生物更有优势。

1.3 固定化方法

固定化方法是连接生物炭载体与微生物的媒介,

表2 固定化方法比较
Table 2 Comparison of immobilization methods

方法 Method	原理 Principle	优点 Advantage	缺点 Disadvantage	参考文献 Reference
吸附法	固定化载体能够利用静电引力和粘附力等作用力将细菌吸附在固定化载体表面	操作简便 可反复利用 传质性能好 成本低	稳定性差 容易解吸 环境适应性差	[44]
包埋法	利用高分子聚合物等材料将微生物包裹在凝胶网状结构中,底物能够渗入其中	操作简便 可同时固定多种微生物或载体 微生物活性高	扩散受限 负载量有限	[3]
交联法	利用能够与微生物表面基团发生反应的化学剂使微生物相互交联形成网状结构,从而将微生物固定,类似絮凝反应	结合性强 稳定性好	操作复杂 反应条件苛刻 微生物易失活 成本高	[45]
共价结合法	固定化载体表面的活性基团与微生物发生反应生成共价键,使载体与微生物相结合	结合性强 稳定性好	操作复杂 微生物易失活	[3]

直接影响微生物的负载量、活性,进而影响对土壤中污染物的修复效果^[5],是固定化微生物技术的关键要素之一。根据微生物与载体之间的结合方式,微生物固定化方法可分为吸附法、包埋法、交联法、共价结合法等^[5,12]。微生物固定化方法的原理、优缺点如表2所示。

吸附法是最常见的方法,通常依靠较大的比表面积通过分子间作用力实现对微生物的吸附,但微生物和载体之间的结合力较弱,导致微生物在处理过程中被解吸,从而使得微生物固定化的稳定性较低^[46]。共价结合法主要依靠结合能力更强的共价键,能克服吸附法的缺陷,可大大增加微生物固定化的稳定性,但是其不可逆,在操作过程中会损伤微生物的生物活性^[3]。此外,载体和微生物可以通过交联剂连接,同时微生物细胞间的分子也可以通过交联剂连接^[45],这使得交联法对微生物的危害远小于共价结合法,但复杂的操作过程和苛刻的反应条件极大增加了其使用成本,且会用到毒害细胞的化学制剂,损伤微生物的活性。包埋法是将微生物包裹在凝胶网状结构中,使污染物可以渗入其中,此方法易于操作,且可以帮助微生物抵抗外部环境变化,保持高活性^[47];但受扩散

通道的限制,微生物负载量有限,而且一旦网状结构孔隙被拦截,载体就有可能发生堵塞^[3]。通常情况下,在微生物的固定化过程中,研究人员会采取复合固定化方法,即采用上述两种或两种以上的固定化方法的组合来固定微生物,从而抵消单一方法的局限性。复合固定化方法使微生物系统的活性更高、单位密度更大、微生物损失更少、耐受性更强、机械强度和生物稳定性更高,是一种非常具有前景的技术^[3]。

2 生物炭固定化微生物技术修复污染土壤的研究

目前,已有很多研究将生物炭固定化微生物技术用于土壤中重金属、石油烃、农药、多环芳烃等污染物的去除^[48]。现有研究涉及的生物炭种类、固定化的微生物、固定化方法以及对污染物的降解或去除效果等情况如表3所示。

2.1 影响因素

生物炭固定化微生物技术去除污染物的效果会受到多种因素的影响,包括温度、pH值、污染物的初始浓度和接触时间等。

表3 生物炭固定化微生物技术修复污染土壤研究案例

Table 3 Research on immobilized microorganism by biochar in soil pollution remediation

生物炭类型 Biochar type	固定化的微生物类型 Immobilized microorganism type	固定化方法 Immobilisation method	目标污染物类型 Target pollutant type	降解率 Degradation rate/%	作用时间 Action time/d	比游离菌降解率提高 More than degradation rate of free bacteria/%	参考文献 Reference
玉米芯炭	石油降解菌	吸附法	石油烃	70.10	60	28.80	[49]
海藻酸钠和活性炭	沙雷氏菌	包埋法	石油烃	61.70	10	4.90	[41]
甘蔗渣生物炭	威尼斯不动杆菌	吸附法	正十四烷烃	93.30	1.5	15.60	[50]
多孔木炭	阿特拉津高效降解菌	吸附法	阿特拉津	60.00	7	25.00	[51]
玉米秸秆-污泥生物炭	节杆菌	吸附法	阿特拉津	97.55	2	—	[52]
铁改性玉米秸秆生物炭	洛菲不动杆菌	吸附法	阿特拉津	98.90	7	8.80	[53]
多孔木炭	苜蓿磺隆高效降解菌	吸附法	苜蓿磺隆	68.50	28	8.50	[54]
生物炭	变栖克雷伯氏菌	包埋法	莠去津	87.67	11	23.57	[55]
菠萝皮生物炭	芽孢杆菌、微杆菌	包埋法	Cr(VI)	55.64 ^a	28	5.64 ^a	[56]
蒙脱石磁铁矿玉米秸秆生物炭	融合菌株 F14	吸附-包埋法	Cr(VI)	88.37 ^a	30	30.96 ^a	[42]
猪粪生物炭	枯草芽孢杆菌	吸附法	Hg(II)	80.66 ^a	60	31.29 ^a	[57]
			Pb(II)	96.06 ^a	60	73.73 ^a	
松木生物炭	假单胞菌	吸附法	Cd(II)	53.48 ^a	14	23.14 ^a	[58]
螃蟹壳生物炭	拉恩氏菌	吸附法	Cd(II)	42.17 ^a	63	13.71 ^a	[27]
牛粪生物炭	贪铜菌属多环芳烃降解菌	吸附-包埋法	多环芳烃 (混合物)	25.09	90	—	[38]
稻壳生物炭				31.34	90	—	
稻秆生物炭				26.43	90	—	
菠萝皮生物炭	芽孢杆菌、微杆菌	包埋法	莠	82.32	28	17.32	[56]
竹炭	苯酚降解菌	吸附法	苯酚	98.00	4	29.77	[59]

注:a为生物炭固定化微生物技术对重金属的去除率。

Note:a is the removal rate of heavy metals by biochar immobilized microbial technology.

2.1.1 温度的影响

对于大多数微生物来说,温度的提高可以增强其酶的活性,从而提高对污染物的降解或转化率^[60]。DE GROOT等^[61]发现温度超过最佳值,可能会诱发核糖体形态的变形,导致特定酶蛋白的减少。此外,温度还会影响反应系统中氧气的溶解度,间接影响微生物的活性^[62]。总体来说,大多数微生物生长的最佳温度范围是25~30℃^[3]。因此,温度过高或过低的土壤均不利于微生物活动所引起的生物化学过程和非生物的化学过程。

2.1.2 pH值的影响

不同的微生物需要不同的pH值范围来保持其稳定性并发挥相应的作用。大多数微生物在pH值为6.0~8.0的范围内生长,超过这一范围的pH值会影响微生物的活性,甚至改变功能团的电离状态^[63]。SUN等^[64]研究发现大肠杆菌DNB-S2和节杆菌ZH2在碱性条件(pH值为8.0~10.0)下对邻苯二甲酸二丁酯具有更好的降解效果。此外,pH值也会影响生物炭的结构形态和表面电荷特性,并进一步影响污染物和载体材料之间的结合作用。随着pH值的增加,生物炭固定化微生物对重金属阳离子和碱性染料的去除效率提高,对阴离子重金属和酸性染料的去除效率下降^[65]。

2.1.3 污染物初始浓度的影响

随着初始浓度增加,单位质量固定化微生物吸附污染物的数量会增加,降解或去除污染物的效果增强;然而,当初始浓度超过一定限值时,生物炭的吸附达到饱和,微生物生长受到一定程度的抑制,开始死亡、降解或去除污染物的效果下降^[62]。因此,合适的初始污染物浓度更有利于污染物的降解或去除。

2.1.4 接触时间的影响

在吸附过程中,生物炭对污染物的吸附效果开始会随时间的延长而增强,这可能是因为是在吸附过程的最初阶段,生物炭表面存在大量吸附活性位点,在短时间能使其对污染物的吸附容量急剧增加;而在一段时间后,生物炭表面活性位点达到饱和,导致对污染物的吸附容量不再增加^[66]。此外,接触时间也会直接影响到微生物的生长状态,进而影响对污染物的降解或去除效果。ABU TALHA等^[67]的研究发现椰壳生物炭固定短芽孢杆菌在与污染物接触反应6 d后,对染料去除效率接近95%,是接触反应1 d时的3倍。

2.2 生物炭固定化微生物技术修复污染土壤的作用机制

生物炭固定化微生物技术修复污染土壤的作用机制如图1所示。

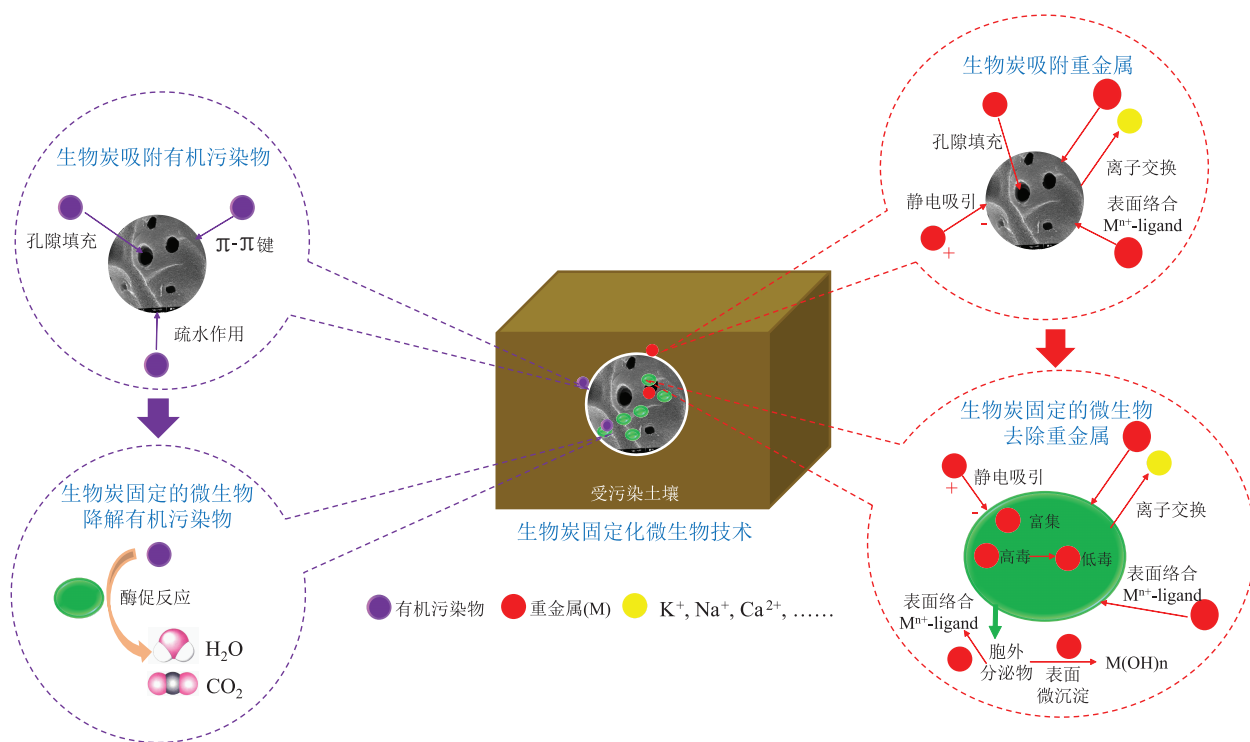


图1 生物炭固定化微生物技术修复污染土壤的作用机制

Figure 1 Mechanism of biochar immobilised microbial technology for remediation of contaminated soil

2.2.1 生物炭固定化微生物技术对有机污染物的降解机制

(1)生物炭对有机污染物的吸附。生物炭对有机污染物的吸附作用多数以分子形式进行物理吸附^[68],吸附机制主要涉及孔隙填充、 π - π 键和疏水作用等。

(2)微生物对有机污染物的降解。微生物可以摄取吸附在生物炭和自身表面的有机污染物,将其作为供自身生长代谢的碳源和能源,在相应酶系统作用下,通过酶促反应,将有机污染物催化降解为二氧化碳和水等无毒无害的小分子化合物^[68]。

ZHANG等^[69]将细菌固定在木屑生物炭上,用于降解烷烃和多环芳烃,研究发现,其去除烷烃和多环芳烃的机理主要是生物炭表面吸附、分配和隔离,还有在生物炭上细菌细胞紧密地聚集形成的生物膜进行的生物降解。

2.2.2 生物炭固定化微生物技术对重金属的去除机制

生物炭固定化微生物技术对重金属的修复机制主要包括生物炭对重金属的吸附、微生物对重金属的吸附和还原。

(1)生物炭对重金属的吸附。生物炭具有巨大的比表面积、发达的孔隙结构和丰富的官能团(如羧基等),可通过孔隙填充、静电吸引、离子交换和络合配位等作用来吸附重金属^[68]。

(2)微生物对重金属的去除。尽管微生物不能降解重金属,但其会借助细胞表面带负电荷的官能团(如羧基等),通过静电吸引和络合配位等作用来对重金属吸附;被吸附的重金属会穿过细胞膜进入细胞内,在微生物体内富集或被胞内酶(如还原酶等)将重金属还原成低毒状态,实现对重金属的转化。另外,微生物产生的胞外分泌物(如胞外蛋白等)可以通过络合配位等作用来固定重金属,或使重金属以氢氧化物等形式沉淀^[4,70]。

HUANG等^[71]将 *P.mirabilis* YC801 固定在水华藻生物炭上,用于去除Cr(VI),研究发现,其主要去除机理是生物炭吸附和微生物生物还原,生物炭表面的羧基和酰胺等各种官能团参与了吸附过程,同时微生物对Cr(VI)进行生物还原,转化成毒性更低的Cr(III)。

3 结论与展望

生物炭固定化微生物技术既能利用生物炭结构来保护微生物,还能通过生物炭吸附为微生物降解提供污染物;同时微生物降解又避免生物炭饱和后释放污染物,使其修复污染土壤的效果要好于单独的生物

炭或游离微生物,在土壤修复领域具有非常广阔的应用前景。但目前生物炭固定化微生物技术对污染土壤的修复仍局限于实验室阶段,未来需要开展该技术在实际应用中的研究,可能会面临如下挑战:

(1)实际的土壤环境中污染物成分比较复杂,需考虑如何培养高效的混合微生物来提高对土壤复合污染物的降解效果。

(2)针对近年来土壤中出现的抗生素、微塑料等新污染物,目前在特定微生物菌种筛选等方面的研究较少,且现有的生物炭载体需要进行改性来提高对新污染物的吸附量,便于提高对土壤污染物的降解效果。

参考文献:

- [1] 陈能场,郑煜基,何晓峰,等.《全国土壤污染状况调查公报》探析[J]. 农业环境科学学报, 2017, 36(9): 1689-1692. CHEN N C, ZHENG Y J, HE X F, et al. Analysis of the Report on the National general Survey of Soil Contamination[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2017, 36(9): 1689-1692.
- [2] YANG Q, LI Z, LU X, et al. A review of soil heavy metal pollution from industrial and agricultural regions in China: Pollution and risk assessment[J]. *Science of the Total Environment*, 2018, 642: 690-700.
- [3] GONG Y Z, NIU Q Y, LIU Y G, et al. Development of multifarious carrier materials and impact conditions of immobilised microbial technology for environmental remediation: A review[J]. *Environmental Pollution*, 2022, 314: 120232.
- [4] 金建勇,孙玉焕. 固定化微生物技术在重金属污染土壤修复中的研究进展[J]. 湖南生态科学学报, 2021, 8(2): 90-96. JIN J Y, SUN Y H. Research progress of immobilized microorganism technology in remediation of heavy metal contaminated soil[J]. *Journal of Hunan Ecological Science*, 2021, 8(2): 90-96.
- [5] 刘维涛,李剑涛,郑泽其,等. 微生物固定化技术修复石油烃污染土壤[J]. 应用技术学报, 2021, 21(4): 339-347. LIU W T, LI J T, ZHENG Z Q, et al. Microbial immobilization technology for bioremediation of petroleum hydrocarbon contaminated soil[J]. *Journal of Technology*, 2021, 21(4): 339-347.
- [6] 张松,卢静,刘锦卉,等. 固定化微生物技术对土壤中多环芳烃修复的研究进展[J]. 科技通报, 2018, 34(3): 1-5, 10. ZHANG S, LU J, LIU J H, et al. Research progress of the degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons in soil with immobilized microorganism technique[J]. *Bulletin of Science and Technology*, 2018, 34(3): 1-5, 10.
- [7] HATTORI T, FURUSAKA C. Chemical activities of *Escherichia coli* adsorbed on a resin[J]. *Biochimica et Biophysica Acta*, 1959, 31(2): 581-582.
- [8] 杨宗政,许文帅,吴志国,等. 微生物固定化及其在环境污染治理中的应用研究进展[J]. 微生物学通报, 2020, 47(12): 4278-4292. YANG Z Z, XU W S, WU Z G, et al. Microbial immobilization in environmental pollution treatment: A review[J]. *Microbiology China*, 2020, 47(12): 4278-4292.
- [9] ZHENG X, XU W, DONG J, et al. The effects of biochar and its appli-

- cations in the microbial remediation of contaminated soil: A review[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2022, 438: 129557.
- [10] 张太平, 肖嘉慧, 胡凤洁. 生物炭固定化微生物技术在去除水中污染物的应用研究进展[J]. *生态环境学报*, 2021, 30(5): 1084–1093.
- ZHANG T P, XIAO J H, HU F J. Research progress in the removal of contaminants from water by immobilized microorganisms combined with biochar[J]. *Ecology and Environmental Sciences*, 2021, 30(5): 1084–1093.
- [11] 王晓玲, 陈宏坤, 郑瑾, 等. 固定化技术提高微生物对土壤中石油烃降解性能研究进展[J]. *安徽农业科学*, 2018, 46(30): 13–17.
- WANG X L, CHEN H K, ZHENG J, et al. Research progress on microorganism immobilization technology for degradation of petroleum hydrocarbons in soil[J]. *Journal of Anhui Agricultural Sciences*, 2018, 46(30): 13–17.
- [12] JIANG Y, YANG F, DAI M, et al. Application of microbial immobilization technology for remediation of Cr(VI) contamination: A review[J]. *Chemosphere*, 2022, 286: 131721.
- [13] STOLARZEWCZ I A, BIAŁECKA-FLORJAŃCZYK E, MAJEWSKA E, et al. Immobilization of yeast on polymeric supports[J]. *Chemical and Biochemical Engineering Quarterly*, 2011, 25: 135–144.
- [14] 李海玲, 陈丽华, 肖朝虎, 等. 微生物固定化载体的研究进展[J]. *现代化工*, 2020, 40(8): 58–61, 66.
- LI H L, CHEN L H, XIAO C H, et al. Research progress in microorganisms immobilized carrier materials[J]. *Modern Chemical Industry*, 2020, 40(8): 58–61, 66.
- [15] 巩春娟, 苏丹, 王鑫, 等. 不同载体材料固定化耐低温混合菌修复PAHs污染土壤[J]. *生态学杂志*, 2018, 37: 3713–3720.
- GONG C J, SU D, WANG X, et al. Impacts of cold-resistant mixed strains immobilized by different carrier materials on remediation of PAHs polluted soils[J]. *Chinese Journal of Ecology*, 2018, 37: 3713–3720.
- [16] ANNADURAI G, BALAN S M, MURUGESAN T. Design of experiments in the biodegradation of phenol using immobilized *Pseudomonas pictorum* (NICM-2077) on activated carbon[J]. *Bioprocess Engineering*, 2000, 22(2): 101–107.
- [17] BONIN P, RONTANI J-F, BORDENAVE L. Metabolic differences between attached and free-living marine bacteria: Inadequacy of liquid cultures for describing *in situ* bacterial activity[J]. *FEMS Microbiology Letters*, 2001, 194(1): 111–119.
- [18] YAN B, WANG S, LIU Y. Development and application of materials used as cell immobilization carriers[J]. *Guangdong Chemical Industry*, 2010, 37(4): 11–12.
- [19] KRAJEWSKA B. Application of chitin- and chitosan-based materials for enzyme immobilizations: A review[J]. *Enzyme and Microbial Technology*, 2004, 35(2): 126–139.
- [20] OH Y S, MAENG J, KIM S J. Use of microorganism-immobilized polyurethane foams to absorb and degrade oil on water surface[J]. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 2000, 54(3): 418–423.
- [21] ZHANG S, NIU Y, CHEN Z, et al. Removal of Fe(III) from ethanol by silica-gel supported ester-terminated PAMAM dendrimers: Experimental and DFT calculation[J]. *Desalination and Water Treatment*, 2019, 164: 310–318.
- [22] ZHANG S, ZHANG H, LIU F, et al. Effective removal of Cr(VI) from aqueous solution by biochar supported manganese sulfide[J]. *RSC Advances*, 2019, 9(54): 31333–31342.
- [23] LEHMANN J. A handful of carbon[J]. *Nature*, 2007, 447(7141): 143–144.
- [24] LIU H, GUO L, LIAO S, et al. Reutilization of immobilized fungus *Rhizopus* sp. LG04 to reduce toxic chromate[J]. *Journal of Applied Microbiology*, 2012, 112(4): 651–659.
- [25] ZHANG S, WANG J. Removal of chlortetracycline from water by immobilized *Bacillus subtilis* on honeysuckle residue-derived biochar[J]. *Water, Air, & Soil Pollution*, 2021, 232(6): 236.
- [26] NASROLLAHZADEH M, SAJJADI M, IRAVANI S, et al. Carbon-based sustainable nanomaterials for water treatment: State-of-art and future perspectives[J]. *Chemosphere*, 2021, 263: 128005.
- [27] 杨仙妮. 富碳酸钙生物炭与固磷菌协同固定水稻土镉的机制: 根系分泌物和外源有机质的作用[D]. 扬州: 扬州大学, 2022.
- YANG X N. The synergistic effects of calcite enriched biochar and phosphorus solubilizing bacteria on cadmium immobilization in a paddy soil: The role of organic acids and organic matters[D]. Yangzhou: Yangzhou University, 2022.
- [28] 孙安琪. 炭基材料固定化微生物及其对PAHs污染土壤的修复研究[D]. 泉州: 华侨大学, 2019.
- SUN A Q. Study of biochar immobilized bacteria and its removal of PAHs in soil[D]. Quanzhou: Huaqiao University, 2019.
- [29] ZHANG J, CHEN S, ZHANG H, et al. Removal behaviors and mechanisms of hexavalent chromium from aqueous solution by cephalosporin residue and derived chars[J]. *Bioresource Technology*, 2017, 238: 484–491.
- [30] 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 X L, LI X, KOU Z J, 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.
- [31] 刘园. 秸秆生物炭施用对潮土肥力和固碳减排的影响[D]. 郑州: 河南农业大学, 2015.
- LIU Y. Effects of successive application of crop-straw biochar on soil fertility, carbon sequestration and greenhouse gas emission in cambosols[D]. Zhengzhou: Henan Agricultural University, 2015.
- [32] JEONG C Y, DODLA S K, WANG J J. Fundamental and molecular composition characteristics of biochars produced from sugarcane and rice crop residues and by-products[J]. *Chemosphere*, 2016, 142: 4–13.
- [33] UCHIMIYA M, OHNO T, HE Z. Pyrolysis temperature-dependent release of dissolved organic carbon from plant, manure, and biorefinery wastes[J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2013, 104: 84–94.
- [34] CHEN H, AWASTHI S K, LIU T, et al. Effects of microbial culture and chicken manure biochar on compost maturity and greenhouse gas emissions during chicken manure composting[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 389: 121908.
- [35] LU H, ZHANG W, WANG S, et al. Characterization of sewage sludge-derived biochars from different feedstocks and pyrolysis temperatures

- [J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2013, 102:137-143.
- [36] WANG Y, LIU Y, ZHAN W, et al. Stabilization of heavy metal-contaminated soils by biochar: Challenges and recommendations[J]. *Science of the Total Environment*, 2020, 729:139060.
- [37] REN H Y, WEI Z J, WANG Y, et al. Effects of biochar properties on the bioremediation of the petroleum-contaminated soil from a shale-gas field[J]. *Environmental Science and Pollution Research International*, 2020, 27(29):36427-36438.
- [38] 刘亮. 生物炭对土壤微生物及其强化修复多环芳烃污染的影响与机理研究[D]. 上海:上海交通大学, 2015. LIU L. The influence and mechanism of biochar on soil microbial and enhanced remediation of PAHs contamination[D]. Shanghai:Shanghai Jiaotong University, 2015.
- [39] 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 L B, YUAN M X, CHEN B L. Research progress about bioremediation of polycyclic aromatic hydrocarbons contaminated soil with immobilized microorganism technique[J]. *Environmental Science*, 2012, 33(5):1767-1776.
- [40] VACCA D J, BLEAM W F, HICKEY W J. Isolation of soil bacteria adapted to degrade humic acid-sorbed phenanthrene[J]. *Applied and Environmental Microbiology*, 2005, 71(7):3797-3805.
- [41] 卢方斌, 李荣超, 张蕾, 等. 一株石油烃降解菌的固定化及其降解特性研究[J]. *化学与生物工程*, 2015, 32(11):44-47. LU F B, LI R C, ZHANG L, et al. Immobilization and degradation characteristics of a petroleum-degrading strain[J]. *Chemistry & Bioengineering*, 2015, 32(11):44-47.
- [42] 杨雅茜. 矿物-生物炭固定化微生物去除土壤中Cr(VI)的研究[D]. 太原:中北大学, 2020. YANG Y Q. Study on removal of soil Cr(VI) by mineral-biochar immobilized microorganisms[D]. Taiyuan: North University of China, 2020.
- [43] KANG C H, KWON Y J, SO J S. Bioremediation of heavy metals by using bacterial mixtures[J]. *Ecological Engineering*, 2016, 89:64-69.
- [44] BOUABIDI Z, EL-NAAS M, ZHANG Z. Immobilization of microbial cells for the biotreatment of wastewater: A review[J]. *Environmental Chemistry Letters*, 2018, 17:241-257.
- [45] ASHJARI M, GARMROODI M, AHRARI F, et al. Soluble enzyme cross-linking via multi-component reactions: A new generation of cross-linked enzymes[J]. *Chemical Communications*, 2020, 56(67):9683-9686.
- [46] MEHROTRA T, DEV S, BANERJEE A, et al. Use of immobilized bacteria for environmental bioremediation: A review[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2021, 9(5):105920.
- [47] ALTINKAYNAK C, TAVLASOGLU S, YZDEMİR N, et al. A new generation approach in enzyme immobilization: Organic-inorganic hybrid nanoflowers with enhanced catalytic activity and stability[J]. *Enzyme and Microbial Technology*, 2016, 93/94:105-112.
- [48] WU P, WANG Z, BHATNAGAR A, et al. Microorganisms-carbonaceous materials immobilized complexes: Synthesis, adaptability and environmental applications[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 416:125915.
- [49] 马伶俐. 生物炭基固定化微生物及对石油污染土壤的修复研究[D]. 成都:西南石油大学, 2017. MA L L. Study on biocarbon based immobilized microorganism and its remediation of petroleum contaminated soil[D]. Chengdu:Southwest Petroleum University, 2017.
- [50] LIN J, GAN L, CHEN Z, et al. Biodegradation of tetradecane using acinetobacter venetianus immobilized on bagasse[J]. *Biochemical Engineering Journal*, 2015, 100:76-82.
- [51] 孟雪梅. 多孔木炭固定化微生物对土壤中阿特拉津的吸附与降解研究[D]. 合肥:安徽农业大学, 2007. MENG X M. Adsorption and degradation of atrazine in soil by the charcoal enriched with consortia of degradation bacteria[D]. Hefei: Anhui Agricultural University, 2007.
- [52] 高岩. 泥秆共热解生物炭耦合菌株 *Arthrobacter* sp. DNS10 对阿特拉津污染土壤的修复[D]. 哈尔滨:东北农业大学, 2020. GAO Y. Remediation of atrazine contaminated soil by co-pyrolysis biochar prepared by corn straw and sludge coupling strain *Arthrobacter* sp. DNS10[D]. Harbin:Northeast Agricultural University, 2020.
- [53] 胡松伯. 铁改性生物炭负载节杆菌 DNS32 强化降解阿特拉津[D]. 哈尔滨:东北农业大学, 2019. HU S B. Iron-modified biochar loaded *Acinetobacter lwoffii* DNS32 for enhanced degradation of atrazine[D]. Harbin:Northeast Agricultural University, 2019.
- [54] 张燕. 多孔木炭固定化微生物对土壤中苯噻磺隆的吸附与降解研究[D]. 合肥:安徽农业大学, 2009. ZHANG Y. Adsorption and degradation of bensulfuron-methyl in soil by the charcoal enriched with consortia of degradation bacteria[D]. Hefei: Anhui Agricultural University, 2009.
- [55] 朱承余, 潘泽群, 刘雪微, 等. 固定化变栖克雷伯氏菌对莠去津的降解特性[J]. *农药*, 2022, 61(3):177-183. ZHU C Y, PAN Z Q, LIU X W, et al. Immobilized *Klebsiella variicola* FH-1 study on degradation characteristics of atrazine[J]. *Agrochemicals*, 2022, 61(3):177-183.
- [56] 顾岭峰. 生物炭固定化菌群研制及其修复砒-Cr(VI)复合污染土壤研究[D]. 上海:上海大学, 2016. GU L F. Preparation of biochar immobilized consortium and its remediation of pyrene and Cr(VI) co-contaminated soils[D]. Shanghai:Shanghai University, 2016.
- [57] 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. WANG T. The bioremediation of heavy metal contaminated soil by bioaugmentation of an active mutant bacterium assisted by biochar[D]. Tianjin:Nankai University, 2013.
- [58] 牟珍珍. 生物炭固定化微生物钝化土壤重金属镉效果研究与机理初探[D]. 兰州:兰州交通大学, 2019. MOU Z Z. Study on the effect and mechanism of biocharcoal immobilized microorganism passivating heavy metal cadmium in soil[D]. Lanzhou:Lanzhou Jiaotong University, 2019.
- [59] 胡婷. 苯酚降解菌的固定化及其修复作用研究[D]. 杨凌:西北农林科技大学, 2014. HU T. The research of immobilized phenol degrading bacteria and its remediation[D]. Yangling: Northwest A&F University, 2014.
- [60] BARRIA C, MALECKI M, ARRAIANO C M. Bacterial adaptation to cold[J]. *Microbiology*, 2013, 159(12):2437-2443.
- [61] DE GROOT N S, VENTURA S. Effect of temperature on protein quali-

- ty in bacterial inclusion bodies[J]. *FEBS Letters*, 2006, 580 (27) : 6471–6476.
- [62] YANG L, CAI T, DING D, et al. Biodegradation of 2-hydroxyl-1, 4 naphthoquinone (lawsone) by *Pseudomonas taiwanensis* LH-3 isolated from activated sludge[J]. *Scientific Reports*, 2017, 7(1) : 6795.
- [63] BAYRAMOĞLU G, ARICA M Y. Removal of heavy mercury (II), cadmium (II) and zinc (II) metal ions by live and heat inactivated *Lentinus edodes* pellets[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2008, 143 (1) : 133–140.
- [64] SUN R, WANG L, JIAO Y, et al. Metabolic process of di-n-butyl phthalate (DBP) by *Enterobacter* sp. DNB-S2, isolated from mollisol region in China[J]. *Environmental Pollution*, 2019, 255 : 113344.
- [65] BHARTI V, VIKRANT K, GOSWAMI M, et al. Biodegradation of methylene blue dye in a batch and continuous mode using biochar as packing media[J]. *Environmental Research*, 2019, 171 : 356–364.
- [66] QU J, WANG S, JIN L, et al. Magnetic porous biochar with high specific surface area derived from microwave-assisted hydrothermal and pyrolysis treatments of water hyacinth for Cr(VI) and tetracycline adsorption from water[J]. *Bioresource Technology*, 2021, 340 : 125692.
- [67] ABU TALHA M, GOSWAMI M, GIRI B S, et al. Bioremediation of congo red dye in immobilized batch and continuous packed bed bioreactor by *Brevibacillus parabrevis* using coconut shell biochar[J]. *Bioresource Technology*, 2018, 252 : 37–43.
- [68] 黄真真, 陈桂秋, 曾光明, 等. 固定化微生物技术及其处理废水机制的研究进展[J]. *环境污染与防治*, 2015, 37 (10) : 77–85.
- HUANG Z Z, CHEN G Q, ZENG G M, et al. Research progress of immobilized microorganism technology and its mechanisms in wastewater treatment[J]. *Environmental Pollution & Control*, 2015, 37 (10) : 77–85.
- [69] ZHANG H, TANG J, WANG L, et al. A novel bioremediation strategy for petroleum hydrocarbon pollutants using salt tolerant *Corynebacterium variabile* HRJ4 and biochar[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2016, 47 : 7–13.
- [70] 王泽煌, 王蒙, 蔡昆争, 等. 细菌对重金属吸附和解毒机制的研究进展[J]. *生物技术通报*, 2016, 32 (12) : 13–18. WANG Z H, WANG M, CAI K Z, et al. Research advances on biosorption and detoxification mechanisms of heavy metals by bacteria[J]. *Biotechnology Bulletin*, 2016, 32 (12) : 13–18.
- [71] HUANG S W, CHEN X, WANG D D, et al. Bio-reduction and synchronous removal of hexavalent chromium from aqueous solutions using novel microbial cell/algal-derived biochar particles: Turning an environmental problem into an opportunity[J]. *Bioresource Technology*, 2020, 309 : 123304.

(责任编辑:叶飞)