

戚 鑫, 陈晓明, 肖诗琦, 等. 生物炭固定化微生物对U、Cd污染土壤的原位钝化修复[J]. 农业环境科学学报, 2018, 37(8): 1683–1689.

QI Xin, CHEN Xiao-ming, XIAO Shi-qi, et al. In situ remediation of U- and Cd-contaminated soils by immobilized microorganisms and biochar[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2018, 37(8): 1683–1689.

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¹, 陈晓明^{1,2*}, 肖诗琦¹, 张祥辉¹, 田 甲¹, 勾佳磊¹, 卓驰夫¹, 罗学刚¹

(1. 西南科技大学生命科学与工程学院, 四川 绵阳 621010; 2. 西南科技大学国防重点实验室, 四川 绵阳 621010)

摘 要:为考察固定化微生物对铀(U)、镉(Cd)污染土壤的钝化效果, 研究筛选出对U、Cd都有较高去除率的微生物组合, 以生物炭为固定化载体, 通过吸附和包埋两种固定方法制作成复合钝化剂, 探究施加两种复合钝化剂和单独施加生物炭3种处理对土壤理化性质和可提取态U、Cd的影响。研究表明: 四种微生物组合对U、Cd都有去除作用, 综合考虑枯草芽孢杆菌、柠檬酸杆菌和蜡样芽孢杆菌等比组合的去除率最优, 用于进一步研究。各钝化处理后, 土壤的pH值升高, 且随着钝化剂添加量的增加, pH呈上升趋势。各钝化处理组中土壤阳离子交换量与有机质含量均有所升高, 其中, 生物炭处理组对土壤阳离子交换量的提高效果最为显著。3个处理组相比, 生物炭处理组和吸附固定微生物生物炭处理组中有机质增加较包埋固定微生物生物炭处理组效果显著。各钝化处理后, 土壤中可提取态的U、Cd含量均有所下降, 且随着钝化时间的延长, 可提取态的U、Cd含量持续降低。3种钝化剂的钝化效果有所差异, 即吸附固定微生物生物炭处理组>生物炭处理组>包埋固定微生物生物炭处理组, 随着添加量的增加, 钝化效果显著。该研究表明, 固定化微生物方法在修复土壤重金属污染方面有着很大的潜在应用价值。

关键词: U、Cd污染; 生物炭; 固定化微生物; 可提取态

中图分类号: X53 文献标志码: A 文章编号: 1672-2043(2018)08-1683-07 doi:10.11654/jaes.2018-0233

In situ remediation of U- and Cd-contaminated soils by immobilized microorganisms and biochar

QI Xin¹, CHEN Xiao-ming^{1,2*}, XIAO Shi-qi¹, ZHANG Xiang-hui¹, TIAN Jia¹, GOU Jia-lei¹, ZHUO Chi-fu¹, LUO Xue-gang¹

(1. College of Life Science and Engineering, Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621010, China; 2. Defense Key Laboratory, Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621010, China)

Abstract: The objectives of the current study are to investigate the effects of immobilized microorganism technology on passivation of uranium(U) and cadmium(Cd). For these effects, this study screened the mixture of certain proportions of three bacteria on U and Cd for high removal efficiency. In addition, three kinds of passivators, including (i) biochar, (ii) bacterial mixture adsorbed fixation by biochar, and (iii) embedded fixation with sodium alginate after biochar adsorption, were applied to assess the effects on soil physicochemical properties and extractable U and Cd. The results showed that U and Cd were effectively removed from aqueous solutions by four kinds of bacterial mixtures; particularly, a mixture of equal amounts of *Bacillus subtilis*, *Citrobacter*, and *Bacillus cereus* resulted in the best removal rate. Soil pH increased after passivation treatments. Moreover, with an increase in the amount of the passivator applied, the soil pH increased. Soil cation exchange capacity and organic matter content increased in the passivation treatments. In addition, soil cation exchange capacity was highest in the biochar treatment than that in other treatments. Soil organic matter content was significantly higher for the biochar treatment and adsorption fixation treatment than that in the embedding fixation treatment. Extractable U and Cd content in soils showed a steady decrease with an increase in passivation time in the passivation treatments. The effects were significantly different when the different passivation treatments were used, and they could be ordered as follows: Adsorption fixation treatment>biochar treatment>embedding fixation treatment;

收稿日期: 2018-02-24 录用日期: 2018-05-09

作者简介: 戚 鑫(1992—), 男, 硕士研究生, 研究方向为土壤污染的生物修复。E-mail: 497513094@qq.com

*通信作者: 陈晓明 E-mail: chenxiaoming@swust.edu.cn

基金项目: 国家核设施退役及放射性废物治理科研重点项目(16ZG6101); 国家重点基础研究发展计划项目(2014CB846003); 四川省科技厅项目(18YYJC0927)

Project supported: The National Defense Science and Technology Foundation of China(16ZG6101); The National Basic Research Program of China(2014CB846003); Science and Technology Department of Sichuan Province(18YYJC0927)

moreover, as the amount of passivator increased, the passivation effects increased. The results show that the immobilized microorganism technology has potential applications in the remediation of heavy metal pollutants present in soil.

Keywords: U and Cd contamination; biochar; immobilized microorganism; extractable fractions

随着全球经济的迅速发展,特别是在矿石的开发、冶炼、加工、运输等过程中,会产生大量含重金属的废弃物,从而造成土壤和水源的严重污染,且重金属可以通过食物链富集在人类体内,危害人类健康^[1-2]。现今土壤重金属污染治理主要包括物理、化学、生物三类方法。微生物被应用于土壤重金属污染的治理,是利用某些微生物的活性,对重金属污染物进行吸附、吸收、溶解、沉淀、转化等,以达到降低重金属污染物含量或其生物活性的目的^[3-4]。

固定化微生物修复是微生物修复的一种,是利用物理或化学方法,使游离微生物固定在一个区域并保持高度富集和活性,来满足应用的生物技术^[5]。相比游离微生物,固定化微生物具有富集浓度高、活性较高、生物稳定性较好、环境的耐受性较强、可以长时间保存且重复使用等优势^[6-7]。固定化微生物技术在土壤中主要应用于石油等有机污染中^[8],但在重金属污染土壤治理中的应用研究相对较少。载体的选择对固定化微生物技术尤为重要,生物炭是具有高度多孔性和较高比表面积碳质材料,表面含有多种含氧官能团,主要的基团包括羧基、羰基、酚羟基、内酯等^[9]。这些性质就使得生物炭本身具有良好的吸附性能,因此,理论上可以作为固定化载体应用于环境污染控制方面的研究。

本研究采用实验室前期研究的3株对铀(U)具有高耐受性和高去除率的菌株进行菌种组合,筛选出对U、镉(Cd)去除效果最好的组合。以玉米秸秆生物炭为载体,采用吸附固定和包埋固定两种不同的方法制备固定化微生物,用于研究其对U、Cd污染土壤的修复效果。

1 材料与方法

1.1 供试菌种

选取本实验室前期研究的3株对U具有高耐受性和高去除率的菌株枯草芽孢杆菌(革兰氏阳性菌)、柠檬酸杆菌(革兰氏阴性菌)和蜡芽孢杆菌(革兰氏阳性菌),分别记为A、B、C。

1.2 供试土壤

土壤取自西南科技大学校园实验田,挑拣出植物残体及石子后,阴凉处风干并磨碎过1 mm筛。将一定量的CdCl₂与UO₂(CH₃COO)₂·H₂O溶解于去离子

水溶液,喷洒到四分之一份供试土壤中,搅拌均匀,再将剩余四分之三份土壤放入且不断搅拌使之充分混匀,置于20℃培养箱继续老化一个月,待用。最终土壤中重金属浓度、有机质(OM)含量及阳离子交换量(CEC)见表1。

表1 供试土壤理化性质及重金属含量
Table 1 Physical-chemical properties of the soil

pH	OM/g·kg ⁻¹	CEC/cmole·kg ⁻¹	Cd/mg·kg ⁻¹	U/mg·kg ⁻¹
7.3	7.9	12.6	3.1	24.1

1.3 实验设计

1.3.1 生物炭的制备与表征

玉米秸秆粉碎后分别放入坩埚中,置于马弗炉内350℃缺氧炭化2 h,待马弗炉温度降至室温后取出黑色残渣,磨碎,过100目筛得到生物炭。用CHNS-O元素分析仪测定生物炭C、H、N、O元素的百分含量。

1.3.2 微生物对U、Cd的去除作用

本研究通过考察单个菌种与菌种组合(两两及三者等比混合)对U、Cd的吸附能力,筛选出对U、Cd同时具有高去除率的微生物或组合作为固定化材料。将3种菌分别接种到100 mL LB液体培养基中,在30℃、120 r·min⁻¹条件下培养至对数生长期,离心收集菌体,将菌体A、B、C分别用0.85%的生理盐水制成10 g·L⁻¹的菌悬液,再两两及三者等比混合后制成终浓度为10 g·L⁻¹的微生物组合菌液,记为A-B、A-C、B-C、A-B-C。用0.85%的生理盐水配制U、Cd浓度分别为30 mg·L⁻¹和3 mg·L⁻¹的溶液,于250 mL锥形瓶中灭菌,吸取上述7种菌悬液2 mL分别加于各锥形瓶中,同时均设加2 mL无菌水的处理组为空白对照,所有处理组均设3个平行样。各处理在30℃、125 r·min⁻¹条件下培养2 d,离心20 min,用电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS)测定各处理上清液中U、Cd浓度,计算微生物对U、Cd去除率。

$$\text{去除率} = \frac{C - C_0}{C} \times 100\%$$

式中:C为空白处理中U、Cd浓度;C₀为微生物处理组中U、Cd浓度。

1.3.3 固定化微生物制备

选取1.3.2中U、Cd去除作用最好的微生物菌液

用于制备固定化微生物。

(1)吸附固定:生物炭和菌悬液以 10:100(*m*:*V*)的比例分组混合于锥形瓶中,置于 30℃、120 r·min⁻¹振荡器上振荡 24 h后过滤,用无菌水充分清洗后再经过真空冷冻干燥得到复合钝化剂。

(2)包埋固定:生物炭和菌悬液以 10:100(*m*:*V*)的比例混合于锥形瓶中,置于 30℃、120 r·min⁻¹振荡器上振荡 2 h,然后与配制的 2%(*m*:*V*)海藻酸钠溶液等体积混合,充分搅拌均匀后用注射器逐滴加入到灭菌的 200 mL 4% CaCl₂溶液中,边滴边搅拌,形成固定化小球,小球保留在 CaCl₂溶液中硬化 12 h,用无菌水充分清洗后真空冷冻干燥得到复合钝化剂。

1.3.4 钝化剂对 U、Cd 污染土壤的钝化

供试土壤风干粉碎后过 20 目筛,称取经预处理的供试土壤于盆中,每盆 200 g(以干质量计)。设置 4 个处理,未添加钝化剂的土壤作为对照(CK),另外 3 个处理中分别加入生物炭(C)、吸附固定微生物生物炭(X)和包埋固定微生物生物炭(G)。每个处理设置 3 个添加量,分别为土壤质量的 1%、2%、3%(均以干质量计),充分混匀,并调节到土壤田间持水量的 70%,同时每个处理设 3 个重复。在培养过程中,分别于第 15、45、75 d 采集样品,测定土壤样品可提取态 U、Cd 含量。

1.4 土壤可提取态重金属测定

DTPA 复合提取剂浸提:称取 1.967 g DTPA 溶于 15.6 mL 三乙醇胺和少量水中,再将 1.47 g CaCl₂·2H₂O 溶于水,一并转入 1000 mL 容量瓶中,加水至约 950 mL,用 6 mol·L⁻¹ HCl 调节 pH 至 7.30,最后用水定容。

浸提步骤:称取 25 g 风干过 20 目筛的土样放入 150 mL 硬质玻璃三角瓶中,加入 50 mL DTPA 浸提剂,于室温下往复振荡,3000 r·min⁻¹ 离心 60 min,再用 ICP-MS 测定上清液中 U、Cd 的含量。

1.5 数据分析

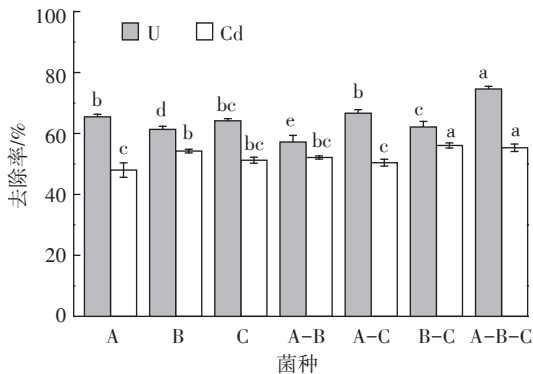
采用 Origin 9.0、SPSS 22.0 等软件进行数据统计处理,文章所出现的图表数据都是 3 次重复的平均值±标准差(SE),并采用单因素方差分析(One-way ANOVA)和最小显著差异法(LSD)比较不同数据的差异。

2 结果与分析

2.1 微生物对 U、Cd 的去除作用

纯种菌株及按一定比例组合后对 U、Cd 的去除作用如图 1 所示。纯种菌株 A、B、C 对 U 去除率分别为

65.45%、61.34%、64.15%,菌种组合 A-B、A-C、B-C 对 U 去除率分别为 57.18%、66.66%、62.12%,A-B-C 组合对 U 的去除率最高,达到 74.58%(*P*<0.05)。该结果表明 3 株微生物组合对 U 的去除具有协同效应。B-C 和 A-B-C 处理对 Cd 的去除率最高,分别为 56.06%、55.31%。可见含 B-C 的组合对去除 Cd 具有协同作用。综合以上结果,选取 A-B-C 对 U、Cd 同时具有高去除率的微生物组合作为固定化材料进一步研究。



不同小写字母表示处理间差异显著(*P*<0.05)。下同

图 1 U 和 Cd 的去除率

Figure 1 Removal percentages of U and Cd

2.2 生物炭的表征

生物炭的理化性质及元素组成如表 2 所示。研究所用生物炭 pH 值为碱性,有研究表明,生物炭施放到土壤能够提高土壤的 pH、增加土壤表面活性位点,从而提高土壤对重金属离子的吸附能力^[10]。同时供试生物炭具有较高的 OM 含量与 CEC,分别为 55.9 g·kg⁻¹和 118.2 cmol·kg⁻¹,因此理论上具有较高的改良土壤、提高土壤肥力和对重金属离子的离子交换能力。元素组成分析是判断物质结构与性质的最简单的重要方法之一,高温缺氧会改变秸秆原料的表面元素组成比例,提高产物生物炭对极性污染物的亲和能力,例如生物炭表面可以与重金属离子发生吸附作用^[11-12]。

生物炭的扫描电镜图片见图 2。炭化后的生物炭骨架结构清晰,热解作用使得生物质内部不稳定、易挥发的结构消失,从而形成松散多孔的结构。图 2 为各个角度下生物炭的结构,可以看出其具有表面凹

表 2 生物炭性质及元素组成

Table 2 Physical-chemical properties and elemental composition of biochar

理化性质			元素组成/%			
pH	OM/g·kg ⁻¹	CEC/cmol·kg ⁻¹	C	N	H	O
9.2	55.9	118.2	52.8	1.2	1.5	23.4

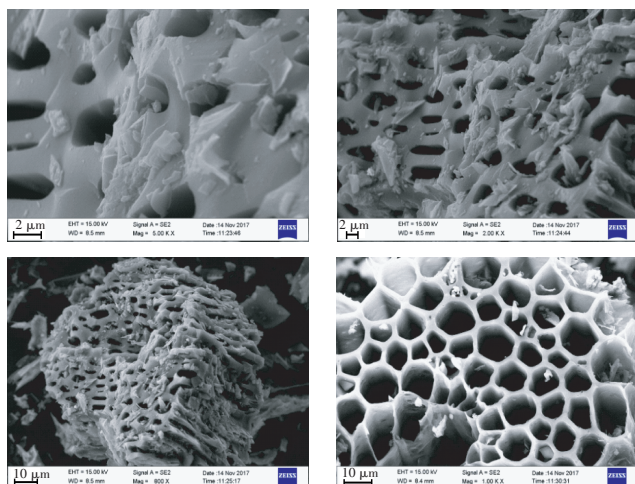


图2 生物炭的SEM图

Figure 2 SEM photography of biochar

陷的多孔颗粒状结构,微孔密集地分布于炭层上,形成镂空形态,而表面向内凹陷形成塌陷的孔隙,又大大增加了生物炭的比表面积。生物炭具有多孔结构,在施入土壤后能够增强透气性,可为土壤中微生物提供生存繁殖的空间,促进养分转化,并起到改良土壤物理结构的作用^[12-13]。

图3为生物炭的FTIR图,确定了生物炭表面存在的官能团。3430 cm^{-1} 附近的峰型是由于-OH的伸缩振动引起,2920 cm^{-1} 处是脂肪性-CH₂不对称伸缩振动^[14],1570 cm^{-1} 和1437 cm^{-1} 处对应芳香环上的C=O伸缩振动^[15],1030 cm^{-1} 上的强吸收峰是由纤维素上的脂肪族醚类(C-O-C)和醇羟基(-OH)等含氧官能团的振动引起的^[16]。876 cm^{-1} 和789 cm^{-1} 处的吸收峰为呋喃 γ -CH以及吡喃 β 环等杂环化合物伸缩振动引起,这说明生物炭具有高度芳香化和杂环化结构^[17]。上述表面官能团活性的存在是生物炭与重金属离子之间发生吸附作用的原因。

2.3 钝化剂对土壤中可提取态重金属的影响

添加钝化剂后各处理土壤的钝化效果如图4所示。在对照组中,随着时间的延长土壤中可提取态的U、Cd含量无显著变化。同时可以看出,对于重金属Cd的提取,DTPA可提取出的重金属浓度较高,约占土壤总Cd含量的73%。对于重金属U的提取,DTPA可提取出的重金属浓度较低,约占土壤总U含量的3%。

各钝化剂处理后,土壤中可提取态的U、Cd含量均有所下降,钝化45 d时,各处理组可提取态重金属的去除率已达显著水平,其中X3组(添加3%吸附固定微生物生物炭)达到了52%、37%。且随着钝化时间的延长,可提取态的U、Cd含量持续降低。土壤经

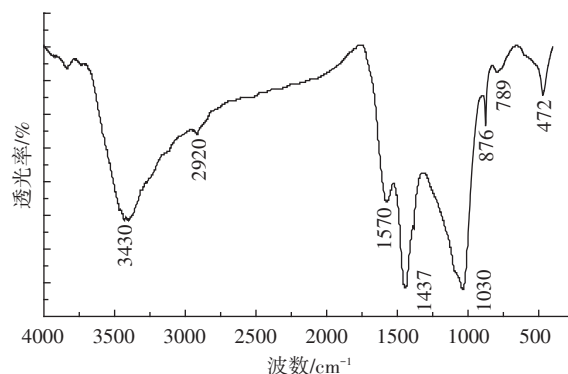


图3 生物炭的FTIR图谱

Figure 3 FTIR spectrogram of biochar

75 d钝化处理后达到更好的钝化效果,X3处理组钝化效果最为显著($P<0.05$),75 d处理后,土壤中可提取态的U、Cd含量分别下降了69%、56%。3种钝化剂的钝化效果呈现显著差异,即 $X>C>G$,添加量越大,钝化效果越显著,这一结果与很多文献^[118-119]一致。因此,在实际应用过程中,适当增加钝化剂的施入量可能对于降低可提取态重金属起到更好的作用,从而降低重金属的生物有效性。此外,在本研究中,对于不同重金属元素,同种钝化剂处理存在差异,对U的修复效果优于Cd。

2.4 钝化剂对土壤性质的影响

本研究还考察添加钝化剂75 d后各处理土壤理化性质变化,如表3所示。由于供试生物炭呈碱性,施加3种含生物炭的钝化剂后提高了土壤的pH值,且随着添加量的增加,pH呈上升趋势。C和X处理组土壤中pH增加大于G处理组,这可能是由于经海藻酸钠包埋后载体生物炭与土壤接触减小,导致其对土壤pH影响降低。高阳离子交换量有利于重金属离子

表3 钝化75 d后各处理土壤理化性质的变化

Table 3 Properties of soil with different treatments after 75 d

处理	pH	CEC/ $\text{cmol} \cdot \text{kg}^{-1}$	OM/ $\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$
CK	7.09±0.11d	12.42±0.46g	8.43±0.51g
C1	7.59±0.06ab	20.36±0.76bc	16.26±0.77d
C2	7.62±0.04ab	20.71±0.72b	18.33±0.45bc
C3	7.78±0.05a	23.73±0.84a	20.43±1.01a
G1	7.29±0.07c	18.33±0.73cde	10.41±0.46f
G2	7.49±0.05b	15.42±0.49f	14.06±0.85e
G3	7.52±0.08b	19.73±0.35bc	15.66±0.39de
X1	7.48±0.07b	17.24±0.66def	15.72±0.46de
X2	7.67±0.04ab	18.71±0.55bcd	17.25±0.36cd
X3	7.65±0.05ab	16.65±0.89ef	19.93±0.49ab

注:不同小写字母表示处理间差异显著($P<0.05$)。

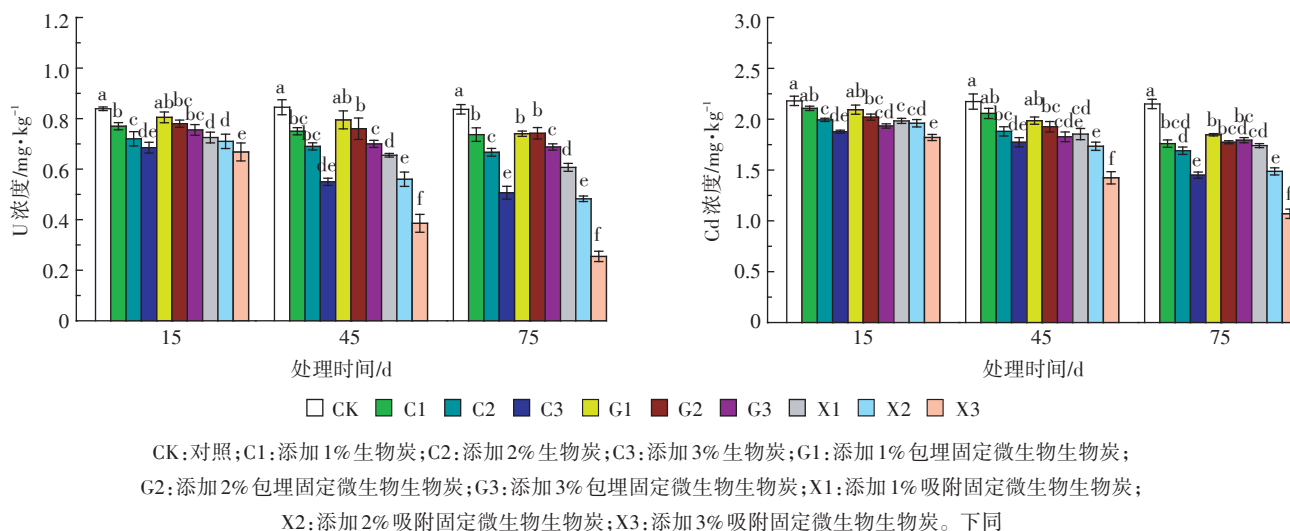


图4 各钝化处理对土壤可提取态U、Cd含量的影响

Figure 4 Effects on extractable heavy metal concentrations by passivation treatments

的固定,本研究中与对照组相比,经过钝化处理后的各组土壤阳离子交换量均有所升高,其中,C处理组对土壤阳离子交换量的提高效果最为显著($P<0.05$)。同时可以看出,各钝化剂处理后土壤总有机质含量均有不同程度的升高,3个处理组相比,C、X处理组较G处理效果显著。

3 讨论

生物炭具有碱性、多孔、表面官能团丰富、高有机质、高阳离子交换量等特性,故而施入重金属污染土壤后能够对土壤物理化学性质产生影响^[20]。本研究中,施加碱性含生物炭的钝化剂后导致土壤pH值升高,所以处理后土壤呈弱碱性,有利于降低土壤重金属离子的活性,降低其生物可利用性,但是天然土壤自身具有一定的缓冲能力,而又不会致土壤过碱而影响植物的生长,导致植株产量降低。高阳离子交换量有利于重金属离子的固定^[21],本研究中与对照组相比,经过钝化处理后的各组土壤阳离子交换容量均有所升高,因此钝化剂的施加引起的土壤阳离子交换量的变化可能是降低土壤中可提取态重金属离子含量的原因之一。一般来说,有机质含量的增加有利于改善土壤肥力,促进植物生长,同时有利于固定土壤重金属元素^[22]。本研究中各钝化处理后土壤总有机质含量也均有不同程度的升高,其中生物炭处理组和吸附固定微生物生物炭处理组有机质增加较包埋固定微生物生物炭处理组效果显著,这可能是由于生物炭经海藻酸钠包埋后难被释放到土壤中形成有机质。

重金属在环境中的赋存形态决定了它的生物可利用性及其对生物的毒害性,即不同形态的重金属其生物有效性不同。用不同提取剂提取的重金属其环境学意义不同,DTPA用于提取含有较少的过渡金属的近中性钙质土壤中水溶态、可交换态、有机物结合态和氧化物结合态的重金属元素^[17]。土壤DTPA提取态重金属与其生物可利用性密切相关,因此可用土壤中DTPA提取态重金属的含量表征其生物毒性。有研究发现,生物可利用性强的重金属(例如Cd)更易作为利用态提取出来,相反生物可利用性较弱的重金属(例如Pb、Cr)可被提取出来的浓度更低,约只占总浓度的百分之几^[23]。本研究发现虽然土壤中总Cd浓度远小于总U浓度,但是Cd的DTPA提取态浓度却大于U的DTPA提取态浓度,这可能是由于与U相比,Cd在土壤中更加活跃,移动性更高,生物可利用性更强,因而更容易作为可利用态被提取出来。在本研究中,与钝化15 d后相比,土壤经75 d钝化处理后的钝化效果更好。该结果表明钝化剂不仅可以在短期内降低土壤中重金属的可提取态含量,修复土壤重金属污染,而且其修复能力具有缓释作用,对重金属污染修复还具有长效机制^[17]。

微生物细胞膜上具有各类型吸附专性蛋白,因此重金属能在细胞壁和细胞膜上富集结晶^[24-25]。微生物对重金属的作用具有一定的选择性,针对复合重金属污染,采取不同菌株配比组合可能比单个菌种的修复效率高。本研究选取了3株对U具有高耐受性、高去除率的菌株进行两两及三者等比组合,考察其对U、Cd的吸附能力,并与单个菌株比较,结果发现3个

菌种等比混合后对U、Cd的去除效率最高,这可能是由于菌种间具有协同作用。重金属与微生物结合后虽然不会进入植物体内对人体造成危害,但是单独依靠微生物对重金属的固定作用仍然存在水体污染的潜在危害。生物炭是一种富有孔隙结构、含碳量高的碳化物质,用于制备生物炭的原材料来源于农业废弃物,因此其相对比较安全,不会对土壤造成二次污染^[25-26],是一类环境友好的载体材料,其多孔性质有利于微生物的附着生长。以生物炭作为载体,制作成的复合钝化剂加入土壤可以降低微生物单独施加后随下渗或径流进入地下水或河流而对水体产生污染的潜在危害。同时,生物炭作为载体能提供一个良好的缓冲体系以屏蔽土壤不利条件的侵害,且加入土壤后就会成为土壤的一部分,能改变土壤理化性质,显著提高土壤肥力,从而提升植物对营养元素的吸收效果^[8]。不同的固定化方法也是影响修复效果的重要因素,本研究主要通过吸附和包埋两种方法固定微生物。研究结果表明,吸附固定微生物生物炭处理组的修复效果优于包埋固定微生物生物炭处理组,这可能是由于吸附固定法对微生物活性影响较小,扩散阻力和钝化剂与土壤接触面相对较大。所以利用生物炭固定微生物在土壤修复方面的应用值得深入研究^[7]。在本研究中,3种钝化剂的效果呈显著差异,处理后75 d, X3处理组可提取态的U、Cd含量最低,钝化效果最为显著。综上所述,比较而言,生物炭作为微生物载体,通过吸附固定方式复合制备的钝化剂在改善土壤性质、修复土壤重金属污染方面有着很大的潜在应用价值。

4 结论

(1) 4种微生物组合对U、Cd都有去除作用,其中枯草芽孢杆菌、柠檬酸杆菌和蜡样芽孢杆菌等比组合的去除率最优。

(2) 与对照组相比各钝化剂处理后,土壤的pH值升高,且随着钝化剂添加量的增加,pH呈上升趋势。各钝化处理组中土壤阳离子交换量与有机质含量均有所升高,其中,生物炭处理组对土壤阳离子交换量的提高效果最为显著,3个处理组相比,生物炭处理组和吸附固定微生物生物炭处理组有机质增加较包埋固定微生物生物炭处理组效果显著。

(3) 各钝化剂处理后,土壤中可提取态的U、Cd含量均有所下降,且随着钝化时间的延长,可提取态的U、Cd含量持续降低,同时,随着钝化剂添加量的增

加,钝化效果显著。3种钝化剂的效果有所差异,处理后75 d后,3%吸附固定微生物生物炭处理组可提取态的U、Cd含量最低,钝化效果最为显著。

参考文献:

- [1] 王祖伟, 王中良. 天津污染区重金属污染及土壤修复[M]. 北京: 科学出版社, 2014: 2-5.
WANG Zu-wei, WANG Zhong-liang. Heavy metal pollution and soil remediation in Tianjin polluted area[M]. Beijing: Science Press, 2014: 2-5.
- [2] 董双快, 朱新萍, 梁胜君, 等. 添加生物炭对苏丹草修复Cd、Pb污染土壤的影响[J]. 新疆农业大学学报, 2016, 39(3): 233-238.
DONG Shuang-kuai, ZHU Xin-ping, LIANG Sheng-jun, et al. Effects of adding biochar on sundangrass repairing Cd, Pb contaminated soils [J]. *Journal of Xinjiang Agricultural University*, 2016, 39(3): 233-238.
- [3] 戚鑫, 肖伟, 陈晓明, 等. 基于寡培养可视化的铀污染检测的微生物组合[J]. 环境工程学报, 2017, 11(8): 4845-4849.
QI Xin, XIAO Wei, CHEN Xiao-ming, et al. Monitor uranium contamination using combinatorial microorganisms with visible character based on oligotrophic culture way[J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2017, 11(8): 4845-4849.
- [4] 孙嘉龙, 李梅. 微生物对重金属的吸附、转化作用[J]. 贵州农业科学, 2007, 35(5): 147-150.
SUN Jia-long, LI Mei. Study on adsorption and transformation of heavy metals by microbes[J]. *Guizhou Agricultural Sciences*, 2007, 35(5): 147-150.
- [5] 郑瑞雨. 渤海湾中柴油降解菌的降解性能及其固定化研究[D]. 秦皇岛: 燕山大学, 2015.
ZHEN Rui-yu. Study on degradation characteristics and immobilization of Bohai gulf diesel degradation microorganisms[D]. Qinhuangdao: Yanshan University, 2015.
- [6] 高悦. 固定化原油降解菌的制备及其降解特性研究[D]. 吉林: 吉林农业大学, 2015.
GAO Yue. Study on the Preparation and degradation characteristics of immobilized crude oil degrading strains[D]. Jilin: Jilin Agricultural University, 2015.
- [7] 王传花. 固定化菌群联合水蜈蚣修复砷-铬复合污染土壤实验研究[D]. 上海: 上海大学, 2016.
WANG Chuan-hua. Remediation of pyrene-chromium co-contaminated soils by joint application of immobilized consortium and *Kyllinga brevifolia* Rottb[D]. Shanghai: Shanghai University, 2016.
- [8] 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.
- [9] Xu P, Sun C X, Ye X Z, et al. The effect of biochar and crop straws on heavy metal bioavailability and plant accumulation in a Cd and Pb polluted soil[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2016, 132: 94-

- 100.
- [10] Beesley L, Moreno-Jiménez E, Jose L, et al. Effects of biochar and green waste compost amendments on mobility, bioavailability and toxicity of inorganic and organic contaminants in a multi-element polluted soil[J]. *Environmental Pollution*, 2010, 158(6):2282-2287.
- [11] Cornelissen G, Kukulska Z, Kalaitzidis S. Relations between environmental black carbon sorption and geochemical sorbent characteristics[J]. *Environmental Science & Technology*, 2004, 38(13):3632-3640.
- [12] 朱银涛, 李业东, 王明玉, 等. 玉米秸秆碱化处理制备的生物炭吸附锌的特性研究[J]. 农业环境科学学报, 2018, 37(1):179-185.
ZHU Yin-tao, LI Ye-dong, WANG Ming-yu, et al. Adsorption characteristics of biochar prepared by corn stalk alkalization on zinc[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2018, 37(1):179-185.
- [13] Van Z L, Kimber S, Morris S. Effect of biochar from slow pyrolysis of papermill waste on agronomic performance and soil fertility[J]. *Plant and Soil*, 2010, 327(1/2):235-246.
- [14] Jiang J, Xu R K, Jiang T Y, et al. Immobilization of Cu(II), Pb(II) and Cd(II) by the addition of rice straw derived biochar to a simulated polluted ultisol[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2012, 229/230:145-150.
- [15] Yuan J H, Xu R K, Zhang H. The forms of alkalis in the biochar produced from crop residues at different temperatures[J]. *Bioresource Technology*, 2011, 102(3):3488-3497.
- [16] 徐楠楠. 生物炭对Cd污染土壤钝化修复效应研究[D]. 吉林: 吉林大学, 2014.
XU Nan-nan. The effects of biochar on immobilization remediation of soil contaminated by cadmium[D]. Jilin: Jilin University, 2014.
- [17] Bustin R M, Guo Y. Abrupt changes (jumps) in reflectance values and chemical composition of artificial charcoals and inertinite in coals[J]. *International Journal of Coal Geology*, 1999, 38(3/4):237-260.
- [18] 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 Ting. The bioremediation of heavy metal contaminated soil by bioaugmentation of an active mutant bacterium assisted by biochar[D]. Tianjin: Nankai University, 2013.
- [19] 王丽丽. 不同生物炭对铅锌矿尾矿重金属污染土壤修复效果的研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2015.
WANG Li-li. The remediation of heavy metal contaminated soil around a Pb/Zn mine by different biochars derived from rice straw and pig manure[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2015.
- [20] Wang S S, Gao B, Zimmerman A R, et al. Physicochemical and sorptive properties of biochars derived from woody and herbaceous biomass[J]. *Chemosphere*, 2015, 134:257-262.
- [21] Song X D, Xue X Y, Chen D Z, et al. Application of biochar from sewage sludge to plant cultivation: Influence of pyrolysis temperature and biochar-to-soil ratio on yield and heavy metal accumulation[J]. *Chemosphere*, 2014, 109:213-220.
- [22] Zhang R H, Li Z G, Liu X D, et al. Margot brooks immobilization and bioavailability of heavy metals in greenhouse soils amended with rice straw-derived biochar[J]. *Ecological Engineering*, 2017, 98:183-188.
- [23] Lu H P, Li Z, Fu S L, et al. Combining phytoextraction and biochar addition improves soil biochemical properties in a soil contaminated with Cd[J]. *Chemosphere*, 2015, 119:209-216.
- [24] McLaughlin M J, Singh B R. Cadmium in soils and plants[J]. *Developments in Plant and Soil Sciences*, 1999, 85:112-119.
- [25] 王瑞兴, 钱春香, 吴森, 等. 微生物矿化固结土壤中重金属研究[J]. 功能材料, 2007, 38(9):1523-1530.
WANG Rui-xing, QIAN Chun-xiang, WU Miao, et al. Study on heavy metals in soil mineralized by bacteria[J]. *Journal of Functional Materials*, 2007, 38(9):1523-1530.
- [26] 王晓旭, 孙丽娜, 郑学昊, 等. DDTs污染农田土壤的强化微生物修复研究[J]. 农业环境科学学报, 2018, 37(1):72-78.
WANG Xiao-xu, SUN Li-na, ZHENG Xue-hao, et al. Enhanced microbial remediation of dichlorodiphenyltrichloroethane (DDT)-contaminated farmland soil[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2018, 37(1):72-78.
- [27] 李江遐, 吴林春, 张军, 等. 生物炭修复土壤重金属污染的研究进展[J]. 生态环境学报, 2015, 24(12):2075-2081.
LI Jiang-xia, WU Lin-chun, ZHANG Jun, et al. Research progresses in remediation of heavy metal contaminated soils by biochar[J]. *Ecology and Environment Sciences*, 2015, 24(12):2075-2081.
- [28] 李靖. 不同源生物炭的理化性质及其对双酚A和磺胺甲噁唑的吸附[D]. 昆明: 昆明理工大学, 2013.
LI Jing. Physicochemical properties of biochars derived from different biomass and their sorption to bisphenol A and sulfamethoxazole[D]. Kunming: Kunming University of Science and Technology, 2013.