

风化煤固定化微生物材料对铅的吸附特性及机理

焦子乐^{1,2}, 李建华^{1,2}, 陈潇晶^{1, 2, 3}, 卢晋晶^{1, 2}, 郇春花^{1, 2}, 徐明岗^{1, 2}

(1. 山西农业大学 生态环境产业技术研究院/土壤环境与养分资源山西省重点实验室, 山西 太原 030031;

2. 山西农业大学 资源环境学院, 山西 太谷 030801; 3. 山西大学 黄土高原研究所, 山西 太原 030006)

摘要: 风化煤固定化微生物材料较游离微生物能更好地钝化重金属。研究旨在探究风化煤固定化微生物材料的铅吸附性能及机理, 为其污染场地应用提供理论指导和依据。以风化煤固定化微生物材料为对象, 通过批量吸附试验系统研究材料的用量、pH、吸附时间和铅溶液质量浓度对其吸附性能的影响, 并采用动力学、热力学模型拟合的方式描述铅吸附过程, 结合扫描电镜和红外光谱技术对吸附机理进行探究。结果表明, 风化煤固定化微生物材料用量为 0.4 g/L、pH 值为 4、吸附时间大于 12 h 时, 在 200 mg/L 铅溶液中吸附性能最优, 最大吸附量达到 338 mg/g; 拟二级动力学模型和 Langmuir 模型显示, 该吸附过程以化学吸附为主, 且铅离子以单分子层的形式排列; 热力学分析表明, 该反应是自发的吸热反应, 温度升高会促进反应的发生。材料表面钙、钠等元素的离子交换作用及羟基、羧基、羰基、酰胺基等活性基团的络合沉淀作用, 促进了风化煤固定化微生物材料的铅吸附作用。在铅质量浓度为 200 mg/L, 材料用量为 0.4 g/L、pH 值为 4、吸附时间大于 12 h 时, 可实现材料吸附性能的最大化。材料表面的 Ca、Na 等元素与铅的离子交换作用以及羟基、羧基、羰基、酰胺基与铅的络合沉淀作用是其主要作用机制。

关键词: 铅污染修复; 固定化微生物材料; 吸附特性; 动力学模型; 热力学模型; 吸附机制

中图分类号: X53

文献标识码: A

文章编号: 1002-2481(2024)01-0094-07

Adsorption Characteristics and Mechanism of Lead by Weathered Coal-Immobilized Microbial Materials

JIAO Zile^{1, 2}, LI Jianhua^{1, 2}, CHEN Xiaojing^{1, 2, 3}, LU Jinjing^{1, 2}, GAO Chunhua^{1, 2}, XU Minggang^{1, 2}

(1. Institute of Eco-environmental Industry Technology, Shanxi Province Key Laboratory of Soil Environment and Nutrient

Resources, Shanxi Agricultural University, Taiyuan 030031, China; 2. College of Resources and Environment, Shanxi

Agricultural University, Taigu 030801, China; 3. Institute of Loess Plateau, Shanxi University, Taiyuan 030006, China)

Abstract: Weathered coal-immobilized microbial materials can better passivate heavy metals than free microorganisms. This article aims to explore the lead adsorption performance and mechanism by weathered coal-immobilized microbial materials, with a view to providing theoretical guidance and basis for their application in contaminated sites. In this study, the immobilized microbial materials by weathered coal were taken as the objects, the effects of the amount of adsorbent, pH, adsorption time, and solution concentration on the adsorption performance of lead were systematically studied through batch adsorption experiments. The adsorption process of lead was described by fitting kinetic and thermodynamic models, and the adsorption mechanism was investigated by combining scanning electron microscopy and infrared spectroscopy. The results showed that the optimal adsorption performance was achieved in a lead solution of 200 mg/L with a dosage of 0.4 g/L of weathered coal-immobilized microbial materials, pH=4, and an adsorption time of more than 12 h. The maximum adsorption amount reached 338 mg/g. The pseudo second order kinetic model and Langmuir model showed that the adsorption process was dominated by chemical adsorption, and lead ions were arranged in a single molecular layer. Thermodynamic analysis showed that the reaction was a spontaneous endothermic reaction, and temperature rise promoted the occurrence of the reaction. The ion exchange action of elements such as calcium and sodium, as well as the complexation and precipitation action of active groups such as hydroxyl, carboxyl, carbonyl, and amide groups, promoted the lead adsorption of the materials. The maximum adsorption performance of the materials could be achieved when the lead concentration was 200 mg/L, the dosage of weathered coal-immobilized microbial materials was 0.4 g/L, pH=4, and the adsorption time was more than 12 h. The main adsorption mechanism was the ion exchange action between the elements such as calcium and sodium on the surface of the materials and lead, and the complexation

收稿日期: 2023-03-09

基金项目: 国家重点研发项目(2020YFC1806504-03); 山西省自然科学基金面上项目(202103021224137); 山西省博士来晋奖励项目(SXBYKY2021089); 山西农业大学博士科研启动项目(2021BQ48, 2021BQ49)

作者简介: 焦子乐(1997-), 女, 山西晋中人, 在读硕士, 研究方向: 重金属污染修复。

通信作者: 李建华(1984-), 女, 山西朔州人, 副研究员, 博士, 主要从事矿区复垦与生态修复相关研究工作。

and precipitation action between hydroxyl, carboxyl, carbonyl, and amide groups and lead.

Key words: lead pollution remediation; immobilized microbial materials; adsorption characteristics; kinetic models; thermodynamic models; adsorption mechanism

随着铅蓄电池、石油化工、玻璃制造等工业活动的快速发展,大量的含铅废水被直接排放,导致水体中的铅含量超标,对生态环境构成严重威胁^[1-2]。铅是一种不可降解的有毒重金属元素,主要通过植物、动物逐级累积进入人体,微量的铅离子累积会造成人体的永久性损伤,导致肾衰竭、高血压、神经系统损伤和贫血等疾病^[3-6]。因此,含铅废水的净化日益受到关注。

含铅废水处理主要有吸附法、化学沉淀、絮凝等^[7-10],其中,吸附法具有效率高、成本低、无二次污染等优点,成为使用频率最高、适用范围最广的方法^[1,11]。以功能菌株为代表的微生物修复剂因高效、经济、无二次污染而受到关注。然而,由于菌剂存在颗粒小、密度低、机械强度差等技术缺陷^[11],限制了其在污水治理中的广泛应用。固定化技术是一种将分散游离的微生物固定在某一限定空间区域内,强化微生物功能的技术^[12-13]。张杰等^[14]以小麦秸秆和活性污泥生物炭为载体,进行微生物固定化,结果表明,固定化微生物较游离微生物的 Pb^{2+} 吸附量提高了45%。AN等^[15]用花生壳生物炭固定假单胞菌L1去除废水中的 Cr^{6+} 、 Cu^{2+} 和 Ni^{2+} ,与游离微生物相比,被固定后的假单胞菌有更强的污染物去除能力和环境适应能力。固定化微生物材料在重金属污染修复上已取得显著效果,但多集中在以生物炭为固定化载体的研究上,有关煤基资源作为微生物固定化载体的研究还鲜见报道。风化煤具有孔径分布合理、腐植酸含量高、活性官能团丰富的特点^[16],且无毒无害,具有良好的生物相容性,据此实验室以风化煤为载体原料,将具有钝化铅功能的高效耐铅菌株(*Enterobacter Ludwig*, CCTCC M2018095)作为固定化菌株,制备出一种高效钝化铅的风化煤固定化微生物材料,但缺乏对其吸附特性和机制的系统研究。

本研究以风化煤固定化微生物材料为对象,通过批量吸附试验系统研究吸附剂用量、pH、吸附时间和铅溶液质量浓度对铅吸附性能的影响,采用动力学、热力学模型拟合的方式描述铅吸附过程,并结合扫描电镜和红外光谱技术对吸附机理进行探究,以期对风化煤固定化微生物材料提供理论依据和应用指导。

1 材料和方法

1.1 试验材料

试验使用的高效钝化铅的菌株由本团队筛选自山西省太原市重金属污染场地,鉴定为路德维希杆菌^[17](*Enterobacter Ludwig*, CCTCC M2018095),菌株的单位铅吸附量为67 mg/g,耐受性高达2 000 mg/L,保藏于中国典型培养物保藏中心(武汉大学)。

风化煤采自山西省交口县永兴煤矿,将其研磨、过筛($<75\ \mu m$)后作为载体原料。该风化煤的铅、铬、汞、镉、铜、镍、锌等重金属含量均低于相应的风险筛选值^[18],腐植酸含量大于30%,活性官能团丰富。

1.2 试验方法

1.2.1 固定化微生物材料的制备 采用超声交联的方法改性风化煤。在5 g干燥风化煤中加入40 mL的去离子水,调节体系pH值为5后,加入2.6 mL乙烯胺,350 W超声振荡65 min,反复清洗固相至上清液呈中性,干燥后得固定化载体JK-B。

采用吸附固定化法进行风化煤固定化微生物材料的合成。每克载体接入10 mL培养24 h($OD_{600}=2.54$)的菌悬液,25℃在恒温摇床上固定化18 h(BSD-YF2200,博讯),离心弃上清液,用生理盐水清洗下层沉淀部分,去除多余菌体,离心所得固体即为风化煤固定化微生物材料,标记为JK-BW^[15]。

1.2.2 吸附试验 称取定量的材料置于50 mL硝酸铅溶液中,在恒温摇床($(28\pm 1)^{\circ}C$ 、180 r/min)中进行吸附试验。分别研究材料用量(0.2~0.6 g/L)、pH值(2~5)、吸附时间(0~24 h)和铅溶液质量浓度(100~600 mg/L)对材料吸附性能的影响。吸附平衡后收集上清液,测定液相中的铅浓度。所有试验均设置3次平行,以未添加吸附剂为空白对照,排除铅的自发沉淀与损失。该材料的单位铅吸附量(q_e)和去除率(q_r)根据AHMAD等^[19]的方法计算,动力学、热力学模型参照陈潇晶^[20]的方法拟合。

1.2.3 结构表征 采用场发射扫描电镜对材料表面的形貌和微观结构及元素组成进行观察;采用红外光谱仪对材料表面的官能团进行分析。

2 结果与分析

2.1 吸附条件对材料吸附性能的影响

在铅质量浓度固定为 200 mg/L、溶液 pH 值为 4、吸附时间为 24 h 的条件下,研究了材料用量为 0.2~0.6 g/L 对材料铅吸附性能的影响,结果如图 1 所示,材料用量为 0.2 g/L 时,单位铅吸附量为 337.54 mg/g,随着材料用量的增加,其单位铅吸附量逐渐增大;相反材料用量较少时对铅的去除率较低,随着材料用量的增加去除率逐渐增大,材料用量为 0.6 g/L 时,去除率达到 92.35%。综合单位吸附量和去除效果考虑,材料用量为 0.4 g/L 时能保证材料吸附性能的最大化。

从图 1 可以看出,当铅溶液初始 pH 值在 2.0~5.0 时,随 pH 的增加,材料的铅吸附量总体呈先增后减的趋势。pH 值为 2.0 时,材料的单位铅吸附量较低;随 pH 值的增大,单位吸附量迅速增加,pH 值为 4.0 时达到 312.55 mg/g;当 pH>4.0 时,单位吸

附量略有下降。材料的铅去除率随 pH 值变化逐渐增大,增速的趋势为先增后减,pH 值为 5.0 时,去除率达到 83.21%。因此,设定铅溶液初始 pH 值为 4.0 进行后续试验。

由图 1 可知,在 0~24 h,单位铅吸附量与去除率迅速升高,在 12 h 之后逐渐达到吸附平衡。这是因为在吸附反应早期材料提供较多的吸附位点,且溶液中含有大量的铅,吸附速率较快,在 12 h 之后,吸附位点被占据且铅离子含量减少,吸附速率降低并趋于吸附平衡。因此,优化后材料的最适吸附时间为 12 h。铅溶液在 100~600 mg/L 范围内,随着铅溶液质量浓度的增加,单位铅离子吸附量显著提高;去除率呈现先增后减的趋势,且在质量浓度为 200 mg/L 时,去除效果最好。铅溶液质量浓度增大提供了大量的吸附质,单位材料的铅吸附量增大。但当铅溶液质量浓度大于 200 mg/L 时,去除率开始下降。因此,材料的最适吸附质量浓度为 200 mg/L。

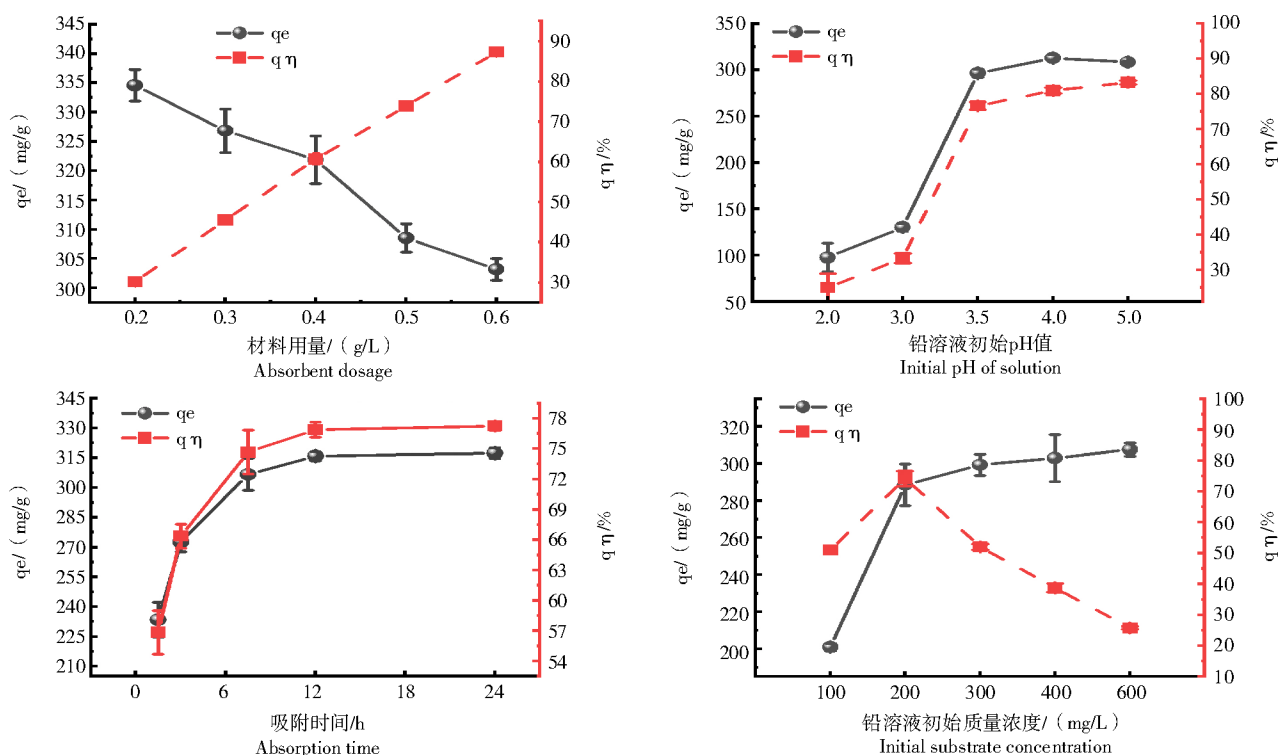


图 1 吸附条件对材料单位吸附量和去除率的影响
Fig.1 Effect of adsorption conditions on unit adsorption capacity and removal rate of materials

2.2 吸附动力学分析

采用拟一级、拟二级模型对试验数据进行拟合揭示材料的吸附特征^[20],拟合模型及参数见图 2 和表 1。拟二级动力学模型的 R^2 高于拟一级动力学拟合结果,表明拟二级动力学模型可以更好地揭示

铅在材料上的吸附,说明材料对铅的吸附以化学吸附为主。采用颗粒内扩散模型对数据进行拟合^[21],如图 2 所示,材料的铅吸附量与 $t^{1/2}$ 在整个时间范围内可用 2 条不同斜率的直线拟合,且不通过原点,表明吸附过程不受单一扩散因子的影响^[22]。第 1 阶

段为开始的 3 h,约有 291.73 mg/g(占饱和吸附量的 90.59%)铅被材料吸附,第 2 阶段发生在 3 h 之后,约有 10% 的铅被吸附到材料上,并且到达吸附

平衡。表 2 中的颗粒内扩散参数也显示了相同的结果,2 个阶段的斜率常数 $K_1>K_2$,即吸附速率由快到慢,最终达到吸附平横。

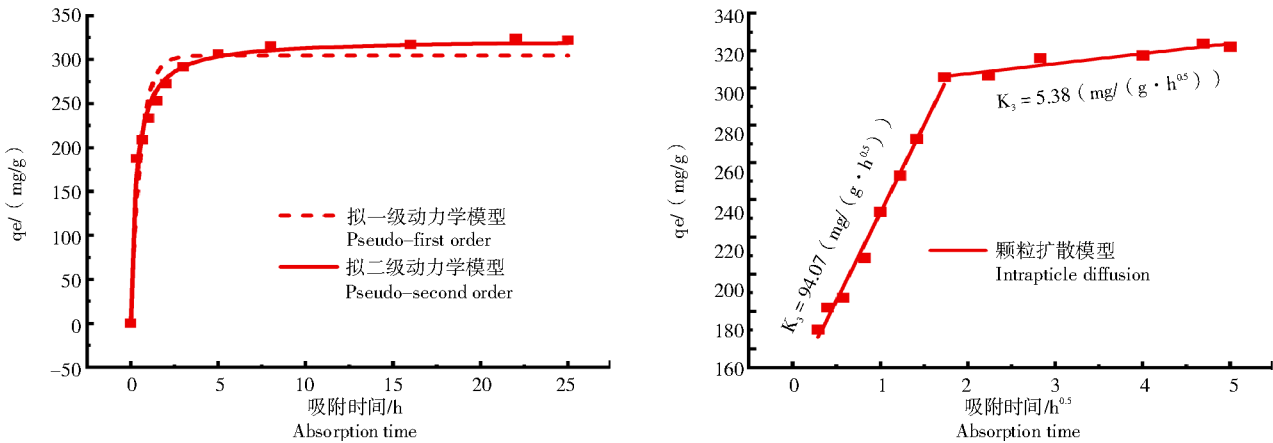


图 2 材料对铅吸附的动力学模型
Fig.2 Kinetic model of lead adsorption on materials

表 1 材料吸附铅的动力学参数
Tab.1 Kinetic parameters of lead adsorption on materials

样品 Sample	拟一级动力学模型 Pseudo-first order model			拟二级动力学模型 Pseudo-second order model		
	K_1 (1/h)	q_e /(mg/g)	R^2	K_2 (1/h)	q_e /(mg/g)	R^2
JK-BW	1.816	303.97	0.939	9.628	326.4	0.999

表 2 材料吸附铅的颗粒扩散模型参数
Tab.2 Parameters of particle diffusion model of lead adsorption on materials

样品 Sample	颗粒内扩散模型 Weber-Morris intraparticle diffusion model		
	K_3 /(mg/(g·h ^{0.5}))	C/(mg/g)	R^2
I	94.07	139.01	0.99
II	5.38	296.78	0.91

2.3 吸附热力学分析

根据 Langmuir 和 Freundlich 等温模型^[20],分别在 288、298、308 K 下对试验结果进一步拟合(图 3),

各等温线模型常数如表 3 所示。Langmuir 模型的相关系数高于 Freundlich 模型($R_{1\text{ adj}}^2>R_{2\text{ adj}}^2$),说明材料具有均匀的表面和吸附位点,且铅以单分子层形式吸附于材料上^[23]。根据 Langmuir 吸附常数按照公式计算出平衡参数 R_L ^[24],材料在不同质量浓度下(100~600 mg/L)的 R_L 值均介于 0~1,表明在不同温度条件,材料对铅的吸附都是有利的。由 Langmuir 模型计算出材料的最大吸附能力为 338 mg/g,与之前报道的铅吸附材料相比处于较高的水平,表明所制备的材料对铅具有优异的吸附性能^[2,22,19]。

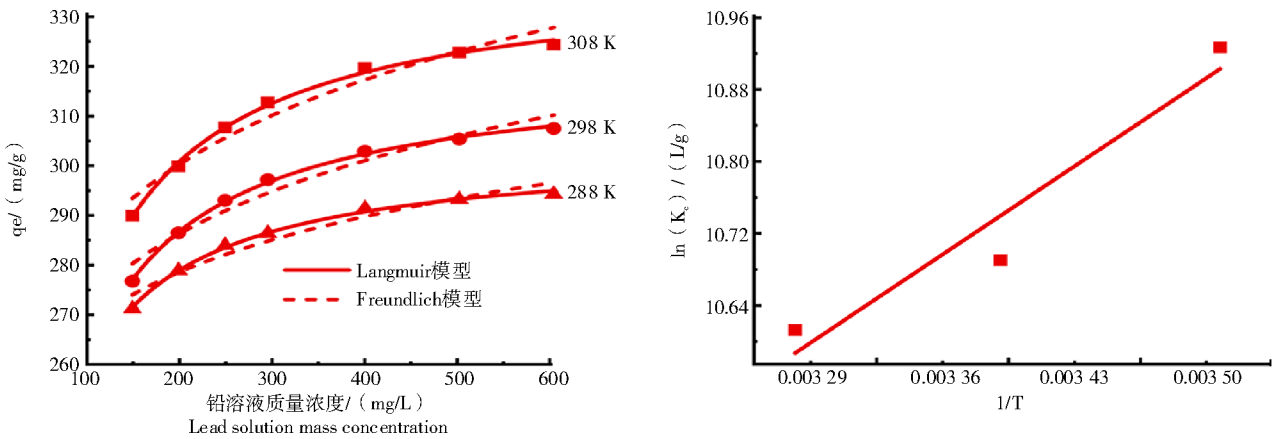


图 3 材料对铅的等温吸附模型与吸附热力学分析
Fig.3 Isothermal adsorption model and adsorption thermodynamics analysis of lead on materials

表 3 材料吸附铅的等温吸附模型参数
Tab.3 Isothermal adsorption model parameters of lead adsorption on materials

样品 Sample	Tempera- ture/K	Langmuir model			Freundlich model			R_L
		$q_m/(mg/g)$	$K_L/(L/mg)$	R_1^2	$K_F/(mg^{(1-n)} \cdot L^n/g)$	n	R_2^2	
JK-BW	288	303.5	0.057	0.997	206.5	17.68	0.974	$0 < R_L < 1$
	298	319.7	0.043	0.998	195.1	13.81	0.975	$0 < R_L < 1$
	308	338.9	0.040	0.997	197.3	12.61	0.987	$0 < R_L < 1$

热力学研究结果及相关参数如图 3 和表 4 所示。在不同的温度条件下,均有 $\Delta G < 0$,表明材料对铅的吸附是自发的, $|\Delta G|$ 随温度的升高而增大,说明升温有利于吸附的进行^[22]; $\Delta H > 10$ KJ/mol,进一步说明该过程以化学吸附为主且伴随吸热反应^[25]; $\Delta S > 0$ 说明反应朝熵增方向进行^[26],这是因为吸附一个铅分子需要解吸多个水分子,增加了固、液界面的无序性。CHEN 等^[27]研究不同碳基吸附对铅吸附时,也得到了类似的结果。

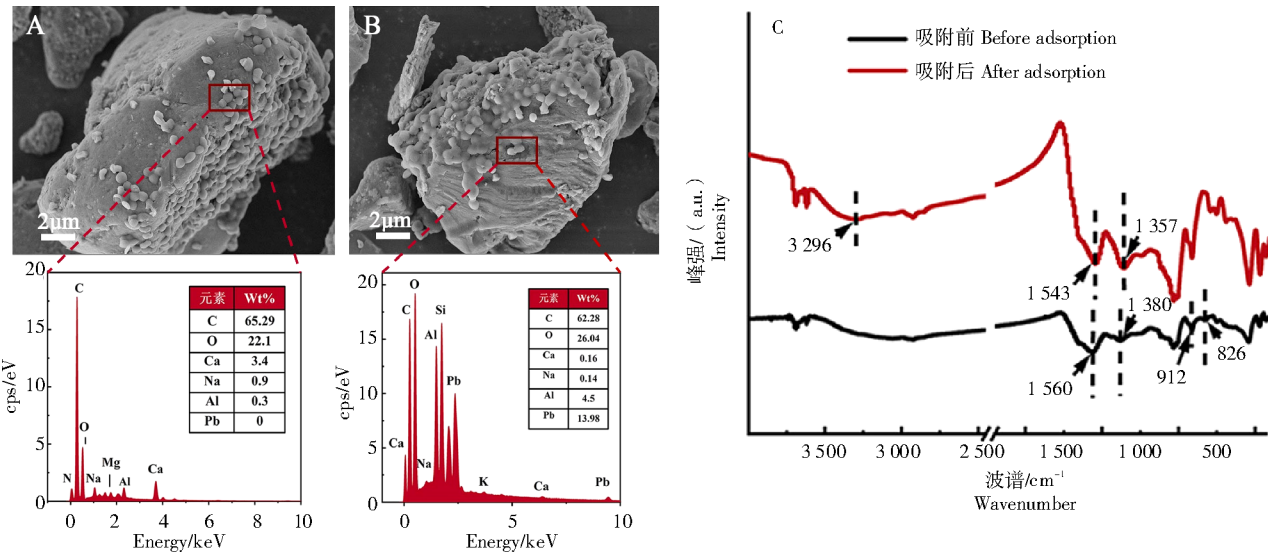
表 4 材料吸附铅的热力学参数
Tab.4 Thermodynamic parameters of lead adsorption on materials

样品 Sample	温度/K Temperature	$\Delta G/(KJ/mol)$	$\Delta H/(KJ/mol)$	$\Delta S/(KJ/(mol \cdot K))$
JK-BW	288	-26.164		
	298	-26.486	11.643	0.050
	308	-27.176		

2.4 表征分析

将吸附铅前后的材料干燥后进行扫面电镜分

析。如图 4-A、B 所示,吸附前材料表面较为光滑,未检测到铅元素的分布。吸附后铅元素占材料表面元素的 13.98%,且材料表面附着物明显增多。表面元素分析显示,吸附后材料表面交换性阳离子 Ca^{2+} 含量较吸附前减少了 95.3%, Na^+ 含量减少了 82.2%。另外, C 含量降低了 4.6%, O 元素增加了 17.83%, C、O 元素占比的变化表明含碳、氧的官能团可能参与该吸附过程,需要对吸附前后的官能团进一步分析。图 4-C 为材料吸附铅前后的傅里叶红外光谱图。吸附反应前 912 cm^{-1} 和 $1\,380\text{ cm}^{-1}$ 左右出峰,说明羧酸结构 $C=O$ 的存在^[28]。吸附铅后, $3\,296\text{ cm}^{-1}$ 出现较宽的 $-OH$ 伸缩振动, $1\,357\text{ cm}^{-1}$ 左右 $C=O$ 的半峰宽缩小且红移。位于 $1\,560\text{ cm}^{-1}$ 处的峰为酰胺的 II 带 $N-H$ 键的弯曲和 $C-N$ 的拉伸,吸附铅后该峰移动至 $1\,543\text{ cm}^{-1}$ 。位于 826 cm^{-1} 处的峰与咪唑的 $r-CH$ 或吡啶的 β -环有关,吸附后吡啶带消失。红外分析表明, $-OH$ 、 $-COOH$ 、 $C=O$ 、 $-NH_2$ 等官能以及 β -环可能参与了铅吸附反应。



A. 吸附前的扫描电镜及能谱图; B. 吸附后的扫描电镜及能谱图; C. 吸附前后的红外光谱图
A. Scanning electron microscopy and energy spectrum before adsorption; B. Scanning electron microscopy and energy spectrum after adsorption; C. Infrared spectroscopy before and after adsorption

图 4 吸附前后的扫描电镜、表面元素能谱和红外光谱
Fig.4 Scanning electron microscopy, surface element energy spectrum, and infrared spectroscopy before and after adsorption

3 结论与讨论

固定化微生物材料的铅污染吸附能力和效率可能受到多种因素的影响,包括材料用量、pH、吸附时间和铅溶液初始质量浓度等。因此,探索最大限度去除污染物的条件对于风化煤固定化微生物材料的应用至关重要。材料用量增大可提供大量的吸附位点,去除率显著提高;但添加更多材料时,单位吸附量降低是因为材料活性位点的重叠减少了吸附面积,增加了材料与铅离子之间的扩散路径^[29]。本研究表明,0.4 g/L 为该材料的最适宜添加量。pH 较低时,大量的 H^+ 富集增加了与铅吸附位点的竞争,限制了材料与铅的结合,单位吸附量和溶液铅去除率小^[30];随 pH 的增大更多带有负电荷的配体暴露在材料表面,带正电荷的铅占据了更多的自由结合位点,吸附性能增强^[31],单位吸附量和去除率迅速增加,但当溶液 $pH > 4.0$ 时,不溶性金属氢氧化物的沉淀限制了真正的生物吸附容量^[31-32],单位吸附量略有下降,因此,设置铅溶液初始 pH 值为 4.0。将吸附时间的影响结合吸附动力学分析,可将本材料对铅的吸附分为快慢两阶段,即铅先从溶液向材料表层迅速转移,占据大量吸附位点,随后较慢的相互作用归因于铅的颗粒内扩散。DING 等^[34]和 ZHAO 等^[22]采用生物炭、多孔有机材料等对溶液中铅的吸附研究也得到了类似的结果。铅溶液初始质量浓度和吸附热力学分析显示,溶液质量浓度和温度增加有利于吸附反应的进行,但是质量浓度过高时大量的铅离子争夺固定数量的吸附位点,限制材料的单位吸附量^[35],在铅质量浓度为 200 mg/L 的溶液中能最大限度发挥材料的吸附性能。

吸附性能最大化一直是研究人员的主要目标,但是对吸附机制的研究是掌握吸附特性的关键^[36-37]。吸附铅后,材料表面的 Ca、Na 等元素占比减小可能是吸附过程中与铅离子发生了离子交换作用^[24]。C=O 的半峰宽缩小且红移、N-H 键的弯曲和 C-N 的拉伸、-OH 伸缩振动,说明羟基、羧基以及酰胺基等阴离子活性位点可能参与了铅的吸附^[6]。吡啶带这类杂环被认为是中度电子供体,可以通过阳离子- π 相互作用结合铅。吸附后,吡啶带消失,证实了 Pb^{2+} - π 相互作用在吸附中的作用^[35,38]。因此,材料表面的 Ca、Na 等元素与铅的离子交换作用以及羟基、羧基、羰基、酰胺基与铅的络合沉淀作用是其主要作用机制。

风化煤固定化微生物材料具有从含铅废水中

去除铅的巨大潜力,主要原因如下:一是微生物菌剂表面含有许多官能团,如磷酸盐、羧基、酰胺基等可以与重金属进行共价键结合,二是风化煤改性载体作为微生物的缓冲阈,可以最大限度降低极端环境的迫害,使其保持较高的生物活性和密度,同时风化煤表面丰富的活性官能团也可以结合铅离子,极大提高了微生物菌剂的铅污染净化能力。尽管已经对该材料的铅吸附特性和机制进行了详细的研究,但其对含铅废水的修复尚未达到生物应用阶段,还需要对该材料的长效性机制、安全利用规范等进行进一步研究,为其实际应用创造条件。

参考文献:

- [1] TANG J L, CHEN Y B, ZHAO M H, et al. Phenylthiosemicarbazide-functionalized UiO-66-NH₂ as highly efficient adsorbent for the selective removal of lead from aqueous solutions[J]. Journal of Hazardous Materials, 2021, 413: 125278.
- [2] TRAN H N, NGUYEN D T, LE G T, et al. Adsorption mechanism of hexavalent chromium onto layered double hydroxides-based adsorbents: a systematic in-depth review[J]. Journal of Hazardous Materials, 2019, 373: 258-270.
- [3] LI Y R, BAI P, YAN Y, et al. Removal of Zn^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} , and Cu^{2+} from aqueous solution by synthetic clinoptilolite[J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2019, 273: 203-211.
- [4] XU D M, FU R B, LIU H Q, et al. Current knowledge from heavy metal pollution in Chinese smelter contaminated soils, health risk implications and associated remediation progress in recent decades: a critical review[J]. Journal of Cleaner Production, 2021, 286: 124989.
- [5] JIA X L, FU T T, HU B F, et al. Identification of the potential risk areas for soil heavy metal pollution based on the source-sink theory[J]. Journal of Hazardous Materials, 2020, 393: 122424.
- [6] 施玲芳, 张润花, 谢言兰, 等. 硫改性生物炭镉铅吸附机制及其对油菜菜的影响[J]. 河南农业科学, 2023, 52(2): 84-93.
- [7] SHI L F, ZHANG R H, XIE Y L, et al. Mechanism of cadmium lead adsorption of sulfur modified biochar and its effect on lettuce [J]. Journal of Henan agricultural sciences, 2023, 52(2): 84-93.
- [8] MEUNIER N, DROGUI P, MONTANÉ C, et al. Comparison between electrocoagulation and chemical precipitation for metals removal from acidic soil leachate[J]. Journal of Hazardous Materials, 2006, 137(1): 581-590.
- [9] SUN Y B, WU Z Y, WANG X X, et al. Macroscopic and microscopic investigation of U(VI) and Eu(III) adsorption on carbonaceous nanofibers[J]. Environmental Science & Technology, 2016, 50(8): 4459-4467.
- [10] GAO J, SUN S P, ZHU W P, et al. Chelating polymer modified P84 nanofiltration(NF) hollow fiber membranes for high efficient heavy metal removal[J]. Water Research, 2014, 63: 252-261.
- [11] VARDHAN K H, KUMAR P S, PANDA R C. A review on heavy metal pollution, toxicity and remedial measures: current trends and future perspectives[J]. Journal of Molecular Liquids, 2019, 290: 111197.
- [12] SOHBATZADEH H, KESHTKAR A R, SAFDARI J, et al. U(VI) biosorption by bi-functionalized *Pseudomonas putida*@

- chitosan bead: modeling and optimization using RSM[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2016, 89: 647-658.
- [12] WEN X F, DU C Y, ZENG G M, et al. A novel biosorbent prepared by immobilized *Bacillus licheniformis* for lead removal from wastewater[J]. Chemosphere, 2018, 200: 173-179.
- [13] LI B B, GAN L, OWENS G, et al. New nano-biomaterials for the removal of malachite green from aqueous solution via a response surface methodology[J]. Water Research, 2018, 146: 55-66.
- [14] 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): 387-392.
- ZHANG J, ZHU X L, SHANG X Q, et al. Adsorption characteristics of Pb^{2+} on biochar immobilized phosphate-solubilizing bacteria[J]. Environmental Pollution & Control, 2019, 41(4): 387-392.
- [15] AN Q, JIN N J, DENG S M, et al. Ni(II), Cr(VI), Cu(II) and nitrate removal by the co-system of *Pseudomonas hibiscicola* strain L1 immobilized on peanut shell biochar[J]. Science of the Total Environment, 2022, 814: 152635.
- [16] 闫嘉欣, 杨治平, 闫敏, 等. 超声波对不同风化煤腐植酸含量及其结构的影响[J]. 山西农业科学, 2020, 48(4): 603-608.
- YAN J X, YANG Z P, YAN M, et al. Effect of ultrasonic wave on humic acid content and structure of different weathered coals[J]. Journal of Shanxi Agricultural Sciences, 2020, 48(4): 603-608.
- [17] 邵雅静, 李建华, 靳东升, 等. 耐铅菌与生物炭、有机肥配施对铅污染土壤的修复效果[J]. 山西农业科学, 2019, 47(11): 1988-1994.
- GAO Y J, LI J H, JIN D S, et al. Repair effect of lead-tolerant bacteria combined with biochar and organic fertilizer on lead-contaminated soil[J]. Journal of Shanxi Agricultural Sciences, 2019, 47(11): 1988-1994.
- [18] 中华人民共和国生态环境部. 土壤环境质量 农用地土壤污染风险管控标准: GB 15618—2018(试行)[S]. 北京: 中国环境出版社, 2018.
- Ministry of Ecology and Environment of the People's Republic of China. Soil environmental quality-risk control standard for soil contamination of agricultural land: GB 15618-2018[S]. Beijing: China Environmental Science Press, 2018.
- [19] AHMAD Z, GAO B, MOSA A, et al. Removal of Cu(II), Cd(II) and Pb(II) ions from aqueous solutions by biochars derived from potassium-rich biomass[J]. Journal of Cleaner Production, 2018, 180: 437-449.
- [20] 陈满晶. 焦粉制活性炭过程中的结构调控机制与性能评价[D]. 太原: 山西大学, 2020.
- CHEN X J. Structure regulation mechanism and performance evaluation of activated carbon from coke powder[D]. Taiyuan: Shanxi University, 2020.
- [21] LIAN Q Y, AHMAD Z U, GANG D D, et al. The effects of carbon disulfide driven functionalization on graphene oxide for enhanced Pb(II) adsorption: investigation of adsorption mechanism[J]. Chemosphere, 2020, 248: 126078.
- [22] ZHAO F, SU C H, YANG W X, et al. *In-situ* growth of $UiO-66-NH_2$ onto polyacrylamide-grafted nonwoven fabric for highly efficient Pb(II) removal[J]. Applied Surface Science, 2020, 527: 146862.
- [23] LUO S L, XU X L, ZHOU G Y, et al. Amino siloxane oligomer-linked graphene oxide as an efficient adsorbent for removal of Pb(II) from wastewater[J]. Journal of Hazardous Materials, 2014, 274: 145-155.
- [24] 门姝慧, 黄占斌, 李昉泽, 等. 黑腐酸对 Cd^{2+} 的吸附响应面优化及机理研究[J]. 中国环境科学, 2020, 40(6): 2615-2626.
- MEN S H, HUANG Z B, LI F Z, et al. Adsorption of Cd^{2+} by humin: response surface methodology and mechanism study[J]. China Environmental Science, 2020, 40(6): 2615-2626.
- [25] REN C R, DING X G, FU H Q, et al. Core-shell superparamagnetic monodisperse nanospheres based on amino-functionalized $CoFe_2O_4@SiO_2$ for removal of heavy metals from aqueous solutions[J]. RSC Advances, 2017, 7(12): 6911-6921.
- [26] GHASEMI M, NAUSHAD M, GHASEMI N, et al. A novel agricultural waste based adsorbent for the removal of Pb(II) from aqueous solution: Kinetics, equilibrium and thermodynamic studies[J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2014, 20(2): 454-461.
- [27] CHEN B, CAO Y R, ZHAO H N, et al. A novel Fe^{3+} -stabilized magnetic polydopamine composite for enhanced selective adsorption and separation of Methylene blue from complex wastewater[J]. Journal of Hazardous Materials, 2020, 392: 122263.
- [28] SONG M, WEI Y X, CAI S P, et al. Study on adsorption properties and mechanism of Pb^{2+} with different carbon based adsorbents[J]. Science of the Total Environment, 2018, 618: 1416-1422.
- [29] ZHUO S N, DAI T C, REN H Y, et al. Simultaneous adsorption of phosphate and tetracycline by calcium modified corn stover biochar: performance and mechanism[J]. Bioresource Technology, 2022, 359: 127477.
- [30] SHEN Y, LI H, ZHU W Z, et al. Microalgal-biochar immobilized complex: a novel efficient biosorbent for cadmium removal from aqueous solution[J]. Bioresource Technology, 2017, 244: 1031-1038.
- [31] GUPTA V K, RASTOGI A. Biosorption of lead(II) from aqueous solutions by non-living algal biomass *Oedogonium* sp. and *Nostoc* sp.-a comparative study[J]. Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, 2008, 64(2): 170-178.
- [32] WU P, WANG Z Y, BHATNAGAR A, et al. Microorganisms-carbonaceous materials immobilized complexes: synthesis, adaptability and environmental applications[J]. Journal of Hazardous Materials, 2021, 416: 125915.
- [33] FAROOQ U, KOZINSKI J A, KHAN M A, et al. Biosorption of heavy metal ions using wheat based biosorbents - A review of the recent literature[J]. Bioresource Technology, 2010, 101(14): 5043-5053.
- [34] DING W C, DONG X L, IME I M, et al. Pyrolytic temperatures impact lead sorption mechanisms by bagasse biochars[J]. Chemosphere, 2014, 105: 68-74.
- [35] GAO L, LI Z H, YI W M, et al. Impacts of pyrolysis temperature on lead adsorption by cotton stalk-derived biochar and related mechanisms[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2021, 9(4): 105602.
- [36] FANG L C, ZHOU C, CAI P, et al. Binding characteristics of copper and cadmium by Cyanobacterium *Spirulina platensis*[J]. Journal of Hazardous Materials, 2011, 190(1/3): 810-815.
- [37] NURCHI V M, CRISPONI G, VILLAESCUSA I. Chemical equilibria in wastewaters during toxic metal ion removal by agricultural biomass[J]. Coordination Chemistry Reviews, 2010, 254(17/18): 2181-2192.
- [38] HUANG F, LI K, WU R R, et al. Insight into the Cd^{2+} biosorption by viable *Bacillus cereus* RC-1 immobilized on different biochars: roles of bacterial cell and biochar matrix[J]. Journal of Cleaner Production, 2020, 272: 122743.