

分类号: X703

学校代码: 10363

密级: 公开

学 号: 2220630109

污泥基生物炭固定化菌剂去除盐酸四环素的
协同增效机制

Synergistic mechanism of tetracycline hydrochloride
removal by sludge-based biochar immobilized bacterial
agents

论 文 作 者: _____ 陈力嘉 _____

指 导 教 师: _____ 张庆云 (副教授) _____

学 科 (专 业): _____ 环境科学与工程 _____

研 究 方 向: _____ 环境功能材料与污染治理 _____

论文答辩日期: 2025 年 5 月 10 日

安徽工程大学学位论文原创性声明

本人郑重声明：我恪守学术道德，崇尚严谨学风。所呈交的学位论文，是本人在导师的指导下，独立进行研究工作所取得的成果。除文中已明确注明和引用的内容外，本论文不包含任何其他个人或集体已经发表或撰写过的作品及成果的内容。论文为本人亲自撰写，我对所写的内容负责，并完全意识到本声明的法律后果由本人承担。

学位论文作者签名：陈力嘉

日期： 年 月 日

安徽工程大学学位论文版权使用授权书

学位论文作者完全了解学校有关保留、使用学位论文的规定，同意学校保留并向国家有关部门或机构送交论文的复印件和电子版，允许论文被查阅或借阅。本人授权安徽工程大学可以将本学位论文的全部或部分内容编入有关数据库进行检索，可以采用影印、缩印或扫描等复制手段保存和汇编本学位论文。

保密 ☐，在 _____ 年解密后适用本版权书。

本学位论文属于

不保密 ☒。

学位论文作者签名：陈力嘉

日期： 年 月 日

指导教师签名：张永云

日期： 年 月 日

污泥基生物炭固定化菌剂去除盐酸四环素 的协同增效机制

摘 要

长期残留在水环境中的四环素类抗生素（Tetracyclines, TCs）会导致抗生素耐药基因的增殖和传播，威胁其他生物和水生环境。因此，开发经济有效的技术来净化水生环境中的抗生素污染至关重要。微生物固定化技术（Microbial Immobilization Technology, MIT）将游离的生物菌群等固定在有限的空间区域内，使其高度密集并保持生物活性，因此载体和固定化方法是 MIT 技术高效运行的关键。单独热解的污泥基生物炭具有粗糙的片层状结构，但有机质和固定碳含量较少，比表面积较小。因此通过将剩余污泥进行化学活化以及与生物质高温共热解制备污泥基复合生物炭材料，有助于提升碳含量、比表面积及孔隙度，有效改善污泥基生物炭的吸附性能。复合固定化法不仅可以提高微生物的活性，还可以使基质的运输和扩散变得更加高效，能够解决单一固定方法在实际使用过程中造成的污染物去除率低、针对性差等问题。

基于此，本研究依次优化制备污泥基生物炭、污泥基凝胶球复合载体及微生物固定化小球，强化其对盐酸四环素（Tetracycline hydrochloride, TCH）的去除性能。考察微观形貌、官能团、石墨化程度、比表面积等结构特征，分析 TCH 去除过程中的过氧化氢酶活

性变化及微生物群落结构响应，揭示污泥基生物炭固定化菌剂去除 TCH 的协同增效机制。主要研究内容及结果如下：

(1) 采用剩余污泥与竹子生物质梯度改性共热解制备污泥基生物炭 K-HBBC，考察其对 TCH 的去除性能。结果表明，在 10% 生物质添加比、700℃ 热解温度、60 min 热解时间、1:0.5 m (污泥/竹子):m (KOH)、3 mol/L 盐酸浓度条件下优化制备的 K-HBBC 具备良好的比表面积 (179.59 m²/g) 及丰富的石墨化结构程度、孔隙结构分布和表面官能团特性。K-HBBC 经过五个循环测试后对 50 mg/L TCH 的去除效率从最初的 86.79% 下降到 71.56%，吸附容量仍然达到 48.39 mg/g。Elovich 吸附动力学和 Freundlich 等温模型与 K-HBBC 吸附 TCH 的过程具有较好的拟合相关性。此外，TCH 的吸附受到颗粒内扩散和液膜扩散的速率限制，且吸附过程是自发和吸热的。量子化学计算表明，四环素在复合碳材料上的吸附是由 π - π 相互作用、氢键、 π -阳离子、 π -阴离子及静电相互作用等物理化学混合效应驱动的。

(2) 通过将 K-HBBC 与海藻酸钠 (SA) 掺杂制备污泥基凝胶球 K-HBBC/SA，考察其对 TCH 的去除性能。结果表明，通过单因素和响应面试验确定 K-HBBC/SA 优化制备的最佳条件为 4.00% SA 质量分数、4.40% K-HBBC 质量分数、2.80% CaCl₂ 质量分数，该条件下制备的污泥基凝胶球对 TCH 的吸附效率 (94.08±0.3%) 与理论预测值 (94.65%) 接近。K-HBBC/SA (191.53 m²/g) 具有丰富的孔隙结构，且其石墨化和芳香结构及 C-C/C=C、C-OH、C-O-C/O=C-O、C-N-H 等官能团有助于形成 π - π 共轭形式和氢键的相互作用。K-HBBC/SA 经

过五个循环测试后对 TCH 仍有较高的去除效率 (59.65%)。拟二级吸附动力学和 Freundlich 等温模型与 K-HBBC/SA 吸附 TCH 的过程具有较好的拟合相关性, 且吸附过程是自发和吸热的。

(3) 通过将 K-HBBC/SA 固定化菌群 DDMYH 制备 K-HBBC/SA/菌剂固定化小球, 考察其对 TCH 的去除性能及协同增效机制。结果表明, 通过单因素和响应面试验确定在 5.0% K-HBBC 质量分数、15 mL 菌剂接种量、4.12% SA 质量分数条件下优化制备的微生物固定化小球优化对 TCH 的去除效率 ($83.95 \pm 0.8\%$) 与理论预测值 (84.75%) 接近。微生物固定化小球在 4°C 储存 60 天后对 TCH 的 48 h 去除率仍保持在 95% 左右, 重复使用 5 次后去除效率为 60.45%。微生物固定化小球对 TCH 的去除过程符合 Monod 一级动力学过程。微生物固定化小球具有较大的比表面积 ($173.24 \text{ m}^2/\text{g}$), 其内部和表面丰富的孔隙结构及其存在的醇、酚类的 O-H、脂肪族 C-H、芳香环中的 C=C 和 C=O 等官能团对微生物的生长和固定、TCH 的去除起到关键作用。微生物固定化小球展现出较高的胞内/胞外过氧化氢酶活性, 对于 TCH 降解产生一定积极作用。 *Myroides*、*Arcobacter*、*Proteus*、*Dysgonomonas*、*Lactococcus*、*Morganella* 等优势菌属通过协同作用来强化固定化微生物小球对 TCH 的抗性去除效果。微生物固定化小球去除 TCH 的协同增效机制涉及孔隙填充、静电相互作用、 π - π 相互作用、氢键驱动的吸附作用, 污泥基生物炭、SA 的营养物质和能量供应、保护作用, 菌群 DDMYH 胞内/外过氧化氢酶的分泌及活性, 以及优势菌属之间协同抗性去除 TCH 作用。

关键词：微生物固定化技术，污泥基生物炭，盐酸四环素，菌群
DDMYH，协同增效机制

SYNERGISTIC MECHANISM OF TETRACYCLINE HYDROCHLORIDE REMOVAL BY SLUDGE-BASED BIOCHAR IMMOBILIZED BACTERIAL AGENTS

ABSTRACT

Long-term residues of tetracycline antibiotics (Tetracyclines, TCs) in aquatic environments can lead to the proliferation and spread of antibiotic resistance genes, threatening other organisms and the aquatic environment. Therefore, it is crucial to develop cost-effective technologies to decontaminate antibiotic pollution in aquatic environments. Microbial Immobilization Technology (MIT) immobilizes free biological flora and other organisms in a limited spatial area to make them highly dense and maintain their biological activity, so the carrier and immobilization method are the key to the efficient operation of MIT technology. Sludge-based biochar from pyrolysis alone has a rough lamellar structure, but has low organic matter and immobilized carbon content and a small specific surface area. Therefore, sludge-based composite biochar materials are prepared by chemical activation of residual sludge and high-temperature co-pyrolysis with biomass, which can help to enhance the carbon content, specific surface area and porosity, and effectively improve the adsorption performance of sludge-based biochar. The composite immobilization

method can not only improve the activity of microorganisms, but also make the transport and diffusion of the substrate become more efficient, which can solve the problems of low pollutant removal rate and poor targeting caused by single immobilization method in the actual use.

Based on this, the present study was carried out to optimize the preparation of sludge-based biochar, sludge-based gel spheres composite carrier and microbial immobilized spheres in order to enhance their removal performance of Tetracycline hydrochloride (TCH). The structural characteristics such as micro-morphology, functional groups, graphitization degree and specific surface area were investigated to analyze the changes of catalase activity and the response of microbial community structure during the TCH removal process, and to reveal the synergistic mechanism of the sludge-based biochar immobilized bacterial agents for TCH removal. The main research content and results are as follows:

(1) Sludge-based biochar K-HBBC was prepared by gradient-modified co-pyrolysis of residual sludge and bamboo biomass to investigate its removal performance of TCH. The results showed that the optimized K-HBBC prepared under the conditions of 10% biomass addition ratio, pyrolysis temperature of 700°C, pyrolysis time of 60 min, 1:0.5 m(sludge/bamboo):m(KOH), and hydrochloric acid concentration of 3 mol/L possessed a good specific surface area (179.59 m²/g) and rich degree of graphitized structure, distribution of pore structure, and

characteristics of surface functional groups. k-HBBC was also found to be suitable for TCH removal. HBBC removed 50 mg/L TCH from the initial 86.79% to 71.56% after five cycles of testing, and the adsorption capacity still reached 48.39 mg/g. The Elovich adsorption kinetics and Freundlich isothermal model showed a good fitting correlation with the adsorption of TCH by K-HBBC. In addition, the adsorption of TCH was rate-limited by intraparticle diffusion and liquid film diffusion, and the adsorption process was spontaneous and heat-absorbing. Quantum chemical calculations indicate that the adsorption of tetracycline on the composite carbon material is driven by a mixture of physicochemical effects such as π - π interactions, hydrogen bonding, π -cation, π -anion, and electrostatic interactions.

(2) Sludge-based gel spheres K-HBBC/SA were prepared by doping K-HBBC with sodium alginate (SA) to investigate the removal performance of TCH. The results showed that the optimal conditions for the optimized preparation of K-HBBC/SA were determined by one-way and response surface tests to be 4.00% SA mass fraction, 4.40% K-HBBC mass fraction, and 2.80% CaCl_2 mass fraction, and the adsorption efficiency of the sludge-based gel spheres prepared under these conditions for TCH ($94.08 \pm 0.3\%$) was close to the theoretical prediction (94.65%). K-HBBC/SA ($191.53 \text{ m}^2/\text{g}$) has a rich pore structure and its graphitized and aromatic structure and functional groups such as C-C/C=C, C-OH, C-O-

C/O=C-O, C-N-H, etc. contribute to the formation of π - π conjugated forms and hydrogen-bonding interactions. The removal efficiency of K-HBBC/SA for TCH was still high after five cycles of testing (59.65%). The proposed secondary adsorption kinetics and Freundlich isothermal model correlated well with the adsorption of TCH by K-HBBC/SA, and the adsorption process was spontaneous and heat-absorbing.

(3) K-HBBC/SA/bacteriophage immobilized spheres were prepared by immobilizing the K-HBBC/SA colony DDMYH to investigate the removal performance and synergistic mechanism of TCH. The results showed that the removal efficiency of microbial immobilized spheres optimally prepared at 5.0% K-HBBC mass fraction, 15 mL bacteriophage inoculum, and 4.12% SA mass fraction optimized for TCH ($83.95 \pm 0.8\%$) was close to the theoretical prediction (84.75%), as determined by one-way and response surface tests. The removal efficiency of microbial immobilized spheres for TCH remained around 95% at 48 h after 60 days of storage at 4°C, and the removal efficiency was 60.45% after 5 times of reuse. The removal of TCH by microbial immobilized spheres was in accordance with Monod's first-order kinetic process. The microbial immobilized spheres have a large specific surface area ($173.24 \text{ m}^2/\text{g}$), and their rich pore structure and the presence of functional groups such as O-H of alcohols and phenols, aliphatic C-H, and C=C and C=O in the aromatic ring play a key role in the growth and immobilization of microorganisms

and the removal of TCH. Microbial immobilized spheres exhibited high intracellular/extracellular catalase activity, which had a positive effect on TCH degradation. The dominant genera of *Myroides*, *Arcobacter*, *Proteus*, *Dysgonomonas*, *Lactococcus*, and *Morganella* enhance the removal of immobilized microbial pellets resistant to TCH through synergistic effects. The synergistic mechanism of TCH removal by microbial immobilized pellets involves pore filling, electrostatic interactions, π - π interactions, hydrogen bonding-driven adsorption, nutrient and energy supply of sludge-based biochar, SA, protective effects, secretion and activity of bacterial colony DDMYH intracellular/extracellular peroxidases and synergistic resistance between dominant genera to TCH removal.

Chen Lijia (Environmental Science and Engineering)

Supervised by Prof.Zhang Qingyun

KEY WORDS: microbial immobilization technology, sludge-based biochar, tetracycline hydrochloride, bacteriophage DDMYH, synergistic mechanism

目录

摘 要	I
ABSTRACT	V
第 1 章 绪论	1
1.1 抗生素污染现状	1
1.2 抗生素污染废水处理技术	1
1.2.1 吸附法	1
1.2.2 化学沉淀法	2
1.2.3 光催化技术	2
1.2.4 膜分离技术	2
1.2.5 高级氧化法	2
1.2.6 生物法	3
1.3 微生物固定化技术	3
1.3.1 微生物固定化技术的原理	3
1.3.2 微生物固定化方式	4
1.3.3 微生物固定化载体	6
1.4 研究意义和内容	8
1.4.1 研究意义	8
1.4.2 研究内容	9
1.4.3 研究创新点	10
1.4.4 技术路线	10
第 2 章 污泥基生物炭的制备及其去除盐酸四环素性能研究	11
2.1 试验材料	11
2.1.1 试验试剂	11
2.1.2 试验仪器	12
2.1.3 盐酸四环素和剩余污泥	12
2.1.4 标准曲线的绘制	13
2.2 试验方法	14
2.2.1 改性生物炭的制备	14
2.2.2 改性生物炭单因素优化制备	15

2.2.3 生物炭与改性生物炭的表征	15
2.2.4 可重复利用性	16
2.2.5 生物炭和改性生物炭的吸附试验	16
2.2.6 量子化学计算	17
2.3 结果与讨论	17
2.3.1 单因素试验分析	17
2.3.2 SEM 形貌分析	19
2.3.3 比表面积和孔径分析	20
2.3.4 XRD、Raman、FTIR 和 TG 分析	21
2.3.5 XPS 分析	23
2.3.6 环境暴露性和可重复利用性分析	24
2.3.7 吸附动力学	25
2.3.8 等温吸附试验	28
2.3.9 吸附热力学	31
2.3.10 量子化学计算	32
2.4 本章小结	33
第 3 章 污泥基凝胶球的制备及其去除盐酸四环素性能研究	34
3.1 试验材料	34
3.1.1 试验试剂	34
3.1.2 试验仪器	35
3.2 试验方法	35
3.2.1 K-HBBC/SA 污泥基凝胶球的制备	35
3.2.2 微生物固定化复合载体的选取	36
3.2.3 K-HBBC/SA 污泥基凝胶球单因素优化制备	36
3.2.4 K-HBBC/SA 污泥基凝胶球响应面优化制备	37
3.2.5 SA 和 K-HBBC/SA 污泥基凝胶球的表征	37
3.2.6 K-HBBC/SA 污泥基凝胶球的可重复利用性试验	37
3.2.7 SA 与 K-HBBC/SA 污泥基凝胶球的吸附试验	38
3.3 结果与讨论	38
3.3.1 不同载体/复合载体的性能比较	38
3.3.2 单因素试验分析	40
3.3.3 响应面试验分析	42

3.3.4 SEM 形貌分析	46
3.3.5 XPS 分析	47
3.3.6 比表面积和孔径分析	48
3.3.7 FTIR 和 XRD 分析	49
3.3.8 环境暴露性和可重复利用性分析	50
3.3.9 吸附动力学	51
3.3.10 等温吸附试验	54
3.3.11 吸附热力学	57
3.4 本章小结	57
第 4 章 微生物固定化小球的制备及其去除盐酸四环素的协同增效机制研究	59
4.1 试验材料	59
4.1.1 试验试剂	59
4.1.2 试验仪器	60
4.1.3 主要溶液配制	60
4.1.4 标准曲线的绘制	61
4.2 试验方法	62
4.2.1 微生物固定化小球的制备	62
4.2.2 微生物固定化小球单因素优化制备	62
4.2.3 微生物固定化小球响应面优化制备	63
4.2.4 微生物固定化小球性能评测预试验	63
4.2.5 菌群 DDMYH 的生长曲线测定	64
4.2.6 微生物固定化小球在储存后的可重复利用性评估	64
4.2.7 过氧化氢酶 (Catalase, CAT) 活性的测定	64
4.2.8 微生物固定化小球的表征	65
4.2.9 微生物固定化小球降解动力学研究	66
4.2.10 微生物群落结构分析	66
4.3 结果与讨论	67
4.3.1 菌群 DDMYH 生长曲线和性能评测预试验分析	67
4.3.2 单因素试验分析	68
4.3.3 响应面试验分析	70
4.3.4 优化后不同方法比较和环境暴露性分析	73
4.3.5 储存后的可重复利用性分析	75

4.3.6 降解动力学	75
4.3.7 SEM 形貌分析	76
4.3.8 比表面积和孔径分析	77
4.3.9 XPS 和 FTIR 分析	78
4.3.10 过氧化氢酶活性分析	80
4.3.11 微生物群落结构响应	80
4.3.12 微生物固定化小球去除 TCH 的协同增效机制	83
4.4 本章小结	84
第 5 章 结论与展望	86
5.1 结论	86
5.2 展望	87
参考文献	89
硕士期间发表论文及获奖情况	100
致 谢	101

第 1 章 绪论

1.1 抗生素污染现状

抗生素作为医药、水产养殖和畜牧业等行业广泛使用的重要抗菌剂，在预防和治疗细菌感染方面发挥着关键作用^[1]。由于过量使用和不当处理，其残留性和耐药性问题已被列入中国最新的优先控制的新污染物清单，同时成为全球公共卫生的重要挑战^[2]。抗生素进入环境的途径主要包括药品生产排放、医院废水、农业施用以及家庭生活废水等，其在水体、土壤和食品中的残留不仅对水生生态系统和人类健康构成威胁，还可能通过水体或食物链进入人类体内，导致抗生素耐药性的产生，从而增加治疗感染的难度。

四环素类抗生素（Tetracyclines, TCs）因广泛使用（97,000 吨/年）导致其在地下水中常见的抗药性基因图谱中占据主导地位^[3]。大多数 TCs 都以原药或代谢物的形式被人类或动物排泄到周围环境中，长期残留的抗生素还会对环境微生物产生选择性影响，导致抗生素耐药基因（Antibiotic resistance genes, ARGs）的增殖和传播，威胁其他生物和水生环境^[4]。因此，开发经济有效的技术来净化水生环境中的抗生素污染至关重要。

1.2 抗生素污染废水处理技术

抗生素废水的处理技术主要包括吸附法^[5]、化学沉淀法、光催化技术^[6]、膜分离技术^[7]、高级氧化催化法^[8]、生物法^[9]等。

1.2.1 吸附法

吸附法是利用特定材料（如活性炭、改性生物炭、硅藻土等）吸附水中抗生素。其特点是：（1）能有效去除水中低浓度的抗生素，尤其是在处理痕量污染物方面表现良好；（2）操作相对简单，可以直接与现有的废水处理系统结合，容易实施；（3）在某些情况下，如果吸附剂未能有效处理或去除，可能会引起二次污染，尤其是涉及有害化学物质时；（4）尽管长期运行成本可能较低，但高质量的

吸附剂初始购买成本可能较高，影响整体处理经济性^[10]。

1.2.2 化学沉淀法

通过向废水中添加化学沉淀剂（如石灰、硫酸铝、聚合氯化铝等），促使溶解性抗生素及其他污染物形成不溶性的沉淀，从而便于去除^[11]。其特点是沉淀过程操作简单，易于监测和调节，适合大规模应用。化学沉淀法的反应速率相对较快，通常可以在短时间内实现抗生素的去除，适合处理流量较大的废水。某些沉淀剂在处理过程中可能引入额外的污染物，因此需要对沉淀剂进行适当选择，以避免二次污染。

1.2.3 光催化技术

光催化是一种利用光催化剂在光照条件下将水中有机污染物降解的高级氧化技术^[12]。其特点是能够快速降解各种类型的有机污染物，特别是对于难降解的药物具有显著效果。光催化降解通常不会产生二次污染，降解产物多为无害小分子，如 CO_2 和 H_2O ，符合绿色化学的原则。但不同的催化剂对不同种类的抗生素去除效率存在差异性，且其在实际应用中的普及程度相对较低，目前仍处于研究和开发阶段^[13]。

1.2.4 膜分离技术

膜分离技术是一种通过具有选择性透过性的膜材料，分离废水中的污染物的先进处理技术^[14]。其特点是根据膜的孔径和材料特性，能够实现对不同分子量和大小的物质进行精确分离。例如，超滤膜和纳滤膜分别适用于去除某些小分子抗生素。相较于许多传统的物化处理方法，膜分离技术在能耗上较低，尤其是在反渗透和纳滤等高压操作中，运行能耗可控。但是膜材料可能会遭受污染，导致透过率降低和操作成本增加，需要定期清洗和维护膜，以保持处理效率^[15]。

1.2.5 高级氧化法

高级氧化法是一种利用强氧化剂和各种辅助物质生成羟基自由基（ $\cdot\text{OH}$ ）以

降解水中有机污染物的处理技术^[16]。其特点是羟基自由基的反应速率极快，可在几纳秒内与污染物反应，因此能够在短时间内处理大量废水。通过自由基反应，最终产品常为无害的 H_2O 、 CO_2 等，减少对环境负担。高级氧化法的处理效果受多种操作条件（如 pH 值、温度、 O_2 浓度等）影响，需要精确控制。虽然技术在原理上较为简单，但实际应用中所需的设备和操作系统相对复杂，可能导致维护和操作上的困难^[17]。

1.2.6 生物法

生物法是利用微生物（如细菌、真菌和藻类）对抗生素等有机污染物进行降解和去除的处理技术^[18]。其特点是通常在自然环境条件下进行，不会引入有害化学物质。微生物能适应各种环境条件，可以通过人工驯化或优化培养条件提高对特定抗生素的去除能力。但长时间使用生物法可能导致抗生素抗性微生物的选择和扩展，需要进行监控和管理，避免出现新的环境污染问题。

1.3 微生物固定化技术

1.3.1 微生物固定化技术的原理

微生物固定化技术（Microbial Immobilization Technology, MIT）是通过物理或化学手段将游离或分散的生物菌群或生物催化剂（如酶）固定在有限的空间区域内，用来增加生物的局部密度、稳定性、活性、再利用性和抗外界干扰能力的一种有效技术策略（图 1-1）^[19]。

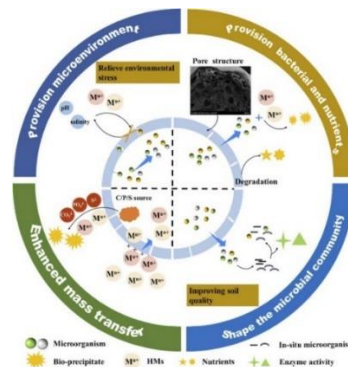


图 1-1 载体与微生物的相互作用机制

Fig. 1-1 Mechanisms of carrier-microbe interactions^[20]

1.3.2 微生物固定化方式

选择合适的微生物固定化方式能够最大限度地保持微生物的生理功能,不同的固定化方式会影响微生物的存活率、活性、底物和产物的传质效率,进而影响降解或转化速率^[21]。因此保证良好的传质特性是提升反应效率的关键,目前微生物固定化方式分为以下几种方法(图 1-2):

(1) 吸附法

吸附法是一种常用的固定化方法,其基本原理是通过物理(范德华力、氢键等)或化学(共价键或离子键等)作用将微生物细胞吸附到载体表面。吸附法的特点是操作简单,无需复杂的制备流程。Yan 等^[22]使用花生壳固定化 *Rhodococcus rhodochrous* JS-24 和 *Gordonia cholesterolivorans* JS-13 降解原油,不仅克服了游离细菌对原油的絮凝作用,还增强了细菌的活性和原油的降解效果。吸附法所需材料一般为常见的介质,如活性炭、硅胶或聚合物等,具有较好的经济性。Huang 等^[23]使用生物炭通过吸附法固定 *Pseudomonas* AN-B15 修复 Cr(VI) 污染土壤,在浓度为 100 mg/L 的条件下比单独使用生物炭提升了 20.58%。Yu 等^[24]通过玉米秸秆生物炭固定 *Burkholderia cepacia* Y17,对四溴双酚 A (1 mg/L) 的去除效率为 59.37%。通过吸附法附着的微生物可以通过简单的冲洗或脱附方法进行回收和再利用。然而,微生物与材料之间的盲性以及对冲击载荷的抵抗力不足,导致微生物附着不良,很容易从载体表面脱落^[25]。

(2) 包埋法

包埋法通过将微生物细胞封闭在一种固体基质或凝胶中,使其在一定的环境条件下生存和发挥活性。包埋法的特点是提供了良好的保护,可以有效防止微生物细胞的损伤,从而提高细胞的存活率。Rong 等^[26]使用海藻酸钠和聚乙烯醇包埋 *Klebsiella* HC10,不仅提供有利于 HC10 定殖和增殖的多孔微结构环境,还增强了与土壤抗氧化剂和养分循环有关的氢过氧化物酶、脲酶和蔗糖酶活性。包埋的微生物在反应条件变化时具有更好的稳定性,能够抵抗环境中的一些不利因素,如温度、pH 等。例如,Esawy 等^[27]使用藻酸盐固定枯草芽孢杆菌 (*Bacillus velezensis* AMA2) 和萎缩芽孢杆菌 (*Bacillus atrophaeus* AMA6),与游离细菌相比,两种固定化细胞对温度升高和碱性 pH 的耐受性更强,酶在不同洗涤剂的存在下表现出很高的稳定性。此外,包埋的微生物易于分离,适合多次重复使用,

从而降低运营成本^[28]。

（3）交联法

交联法是使用化学交联剂，将微生物细胞通过共价键或离子键与支撑材料连接，使微生物细胞固定在载体上。它可以实现较强的微生物与载体之间的结合，确保固定化效果，在合适的交联条件下，微生物细胞的活性和代谢能力能够得到较好的保持^[29]。

（4）吸附-包埋复合固定法

吸附-包埋复合固定化方法是一种结合了吸附法和包埋法的微生物固定化技术。将微生物细胞首先通过吸附法固定在载体表面，然后再通过包埋法将这些细胞封闭在一个基质中，从而实现更高的细胞稳定性和活性^[30]。其特点是通过吸附和包埋的结合，可以提供额外的保护，降低微生物在极端环境下的损伤风险^[25]。Li 等^[31]使用碱改性生物炭为吸附载体，海藻酸钠和聚乙烯醇为包埋载体固定醋酸杆菌（ColMB）降解多环芳烃（PAHs），结果表明 ColMB 具有更好的机械强度和微生物活性，并且提高了土壤中微生物群落的多样性，对 PAHs 的降解率达到 82.41%。Lu 等^[32]通过生物炭和海藻酸盐吸附-包埋 *Pseudomonas* 可以高效去除多环芳烃，并且具备一定的耐受性。

总体而言，微生物固定化技术通过将微生物与载体结合，提高了其应用的便利性和效率，具有广阔的发展前景。不同的应用场景中，选择合适的固定化方法至关重要，因为这将直接影响微生物的生长、代谢和最终的应用效果。随着研究的深入，微生物固定化技术不仅有助于提高微生物的利用效率，还为开发新型生物催化剂和生物处理系统提供了新的思路和方法。

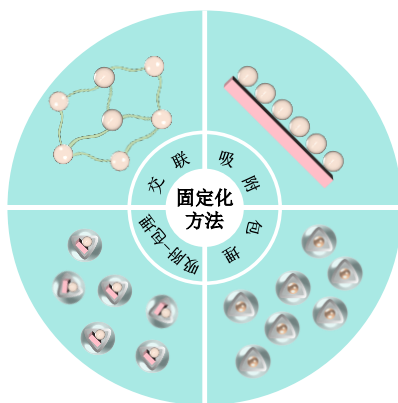


图 1-2 微生物固定化方式

Fig. 1-2 Microbial immobilization methods

1.3.3 微生物固定化载体

微生物固定化载体是固定化微生物技术的基础和核心,载体的适用性直接决定了固定化微生物处理工艺的污染物去除效率、实际运营成本、细菌稳定性和载体的可重复使用性^[33]。理想的固定化载体应具有制备简单、成本低、无毒、化学性质稳定、机械强度高、传质效果好、抗微生物分解性好等特性。微生物固定化载体主要分为以下几种类别:

(1) 无机载体

常见的无机载体包括提供较强的机械强度和热稳定性的硅胶、高表面积和良好的吸附性的活性炭、具备良好的生物相容性以及耐高温高压的生物陶瓷等^[34]。

(2) 有机载体

有机载体固定微生物通常是使得微生物嵌入到高分子的聚合物而形成的凝胶。有机载体材料分为天然和人工合成有机高分子材料两大类,天然载体材料包括海藻酸盐、壳聚糖、天然橡胶和纤维素等,人工合成载体材料包括聚乙烯醇、聚乳酸和聚氨酯泡沫等^[35]。与无机载体相比,有机载体通常与微生物的生物特性更匹配,能够有效促进微生物的附着和生长,具有较好的生物相容性。例如海藻酸盐中存在的可生物降解特性与一些不可生物降解的材料相比,降低了可能的长期污染风险^[36]。Gao 等^[37]使用壳聚糖固定 rCotA 漆酶降解玉米赤霉烯酮(ZEN),与游离的 rCotA 相比,降解率提高了 51%,并且重复使用 12 次,仍保持 40%的活性。

(3) 复合载体

单一有机或无机材料通常具有某些缺点,这些缺点限制了它们在实际处理过程中复杂环境条件下的性能。因此,通过修饰载体的表面基团或物理结构或调节各种有机和无机载体材料的组成,实现载体特性的多样化,可以满足特定应用需求,使其显现出互补的优势^[38]。Zhang 等^[39]使用聚乙烯醇和海藻酸钠固定 HNAD strain QD-21 得到可以适应多种环境的包埋细菌载体复合物,实现 94.82%的氨氮去除率。复合载体通常具有较高的机械强度,能够承受更高的操作条件(如流动速率和温度),提高了固定化微生物的稳定性。Guo 等^[40]使用壳聚糖-海藻酸钠复合载体固定化 *Bacillus subtilis* 去除氨氮比单海藻盐为载体提升了 29.1%。此外,

复合载体的设计通常能够提高其抗污染能力和耐久性,使其在连续反应过程中保持高效性能,降低了使用成本。

(4) 新型载体

随着技术的不断发展,已经开发了新型固定化载体,如纳米材料、金属有机框架(MOF),生物炭材料等,以增强微生物的负载、稳定性和活性。

① 纳米材料

纳米材料可用作新型固定化载体和复合载体中的添加剂材料,由于其独特的理化性质(如高比表面积、传质阻力、高机械强度和有效的扩散载荷),是非常有前途的微生物固定化新型材料^[41]。Azhagapillai^[42]等通过合成 HZ(SAPO)-CMK-3 纳米复合材料固定大豆过氧化物酶(SBP),增强了酶的稳定性、可回收性和活性。

② 金属有机框架(MOFs)

MOFs 是通过金属配体键将金属节点或金属簇与有机配体连接而形成的无机有机杂化材料。它们通常具有成分多样、比表面积高、孔径可调、易功能化和生物相容性高等优点,为微生物提供较大的生存环境。Rybarczyk 等^[43]使用 Cu-BDC 金属有机框架固定漆酶,与游离酶相比固定化漆酶的稳定性更高,对 17 α -乙炔基雌二醇(EE2)表现出 96%的去除高效性。

③ 生物炭

生物炭通常是由各种木材、生物秸秆等废弃物热解产生,是一种有前途的富碳且高度稳定的材料。其特性(如比表面积、总孔隙率、Zeta 电位和功能基团)为微生物提供了理想的栖息地,保护它们免受环境压力的影响,使得微生物在应用中能保持活性,并促进它们以更慢、更可控的方式在环境中释放。An 等^[44]使用猪粪生物炭固定 *Bacillus halotolerans* ACY 菌株去除苯酚废水,研究表明生物炭-细菌耦合系统为微生物生长提供了优越的生态位,并有效地防止了外部环境对该菌株引起的压力,在 7 天对苯酚的降解率达到 99.5%。Wang 等^[45]使用酸改性玉米秸秆生物炭固定 *Pseudomonas hibiscus* CN-1 降解多菌灵,试验表明生物炭-菌株 CN-1 不仅减轻了多菌灵对土壤酶活性的不利影响,而且对土壤微生物丰富度和多样性产生最积极的影响。生物炭通过提供氮、磷和钾等必需营养物质来滋养微生物,从而提供了额外的优势^[46]。这种营养物质的流入刺激它们的生长,

提高新陈代谢率，增强酶的分泌，从而促进污染物的降解^[47]。因此，生物炭通过材料的吸附和提供养分与微生物降解之间的协同作用提高去除效率，作为微生物载体在生物修复方面具有良好的应用前景^[33]。

剩余污泥是在城市污水处理过程中形成的具有较大二次污染风险的副产物，富含 C、N、P、K 等营养元素，也不乏重金属、有机污染物、微塑料等污染物，具有资源和污染的双重属性。通过回收利用热敏性低、矿物质丰富的剩余污泥原料，在高热解温度下（>600℃）制备成污泥基生物炭，可用于微生物的固定化载体。其具有粗糙的片层状结构，可以为微生物提供更多的固定位点，有效富集并提高微生物活性，且其丰富的活性官能团能够强化微生物对有机污染物的降解。Ma 等^[48]使用污泥和椰壳生物炭固定 *Klebsiella* sp. PCX，表明生物炭提高了细菌的多样性，并刺激聚丙烯酰胺降解类群的生长，30 天内对其降解率为 96.1%。但单独热解污泥得到的生物炭，灰分含量较高，有机质和固定碳含量较少。通过将剩余污泥进行化学活化以及与生物质高温共热解制备污泥基复合生物炭材料，则有助于提升碳含量、比表面积及孔隙度，有效改善污泥生物炭的吸附性能。

1.4 研究意义和内容

1.4.1 研究意义

抗生素对现代生活至关重要，它们的广泛使用以及稳定的化学结构导致环境水源中抗生素的浓度更高，并且在自然界中难以分解，这对生态系统和人类健康构成重大威胁。因此，迫切需要开发环保、经济且高效的抗生素去除方法。吸附法已被广泛应用于抗生素废水的去除，但在吸附后会与处理液混合，导致难以回收和分离，这在一定程度上增加了成本和操作复杂性。而游离菌剂在环境的变化中容易受到影响，存活率较低，需要频繁重新培养和添加，使用成本较高。

微生物固定化技术是借助物理或化学方法，将游离或分散的生物菌群、生物催化剂（如酶）固定在有限空间内，以提高生物局部密度、稳定性、活性、再利用性及抗外界干扰能力的有效策略。载体为微生物提供稳定的支持结构，帮助它们在反应介质中保持定位，减少流失。将污泥与生物质共热解得到的污泥基生物炭作为微生物固定化的载体，其丰富的多孔结构和比表面积，够吸附和储存水分

及营养物质，不仅为固定化微生物提供必要的生长和代谢条件，还能环境保护和资源利用提供可持续的解决方案。

本研究采用污泥基生物炭和海藻酸钠(SA)复合载体吸附-包埋固定化菌剂，复合载体结合了污泥基生物炭的多孔性和机械强度以及有机高分子的生物降解性、稳定性和高透水性特性，能够提供更加坚固的支持结构，防止微生物在反应过程中脱落。并且能够改善微生物对极端环境的适应性，从而提高固定化微生物的生存率和活性。通过分析微生物群落结构、过氧化氢酶活性变化揭示了污泥基生物炭固定化菌剂去除盐酸四环素的协同增效机制，为微生物固定化技术应用于抗生素废水污染的修复提供了理论支撑。

1.4.2 研究内容

本研究主要包括以下三部分内容：

(1) 采用污泥与生物质梯度改性共热解制备得到 K-HBBC 生物炭，通过单因素(生物质添加比、热解温度、热解时间、KOH 浓度和 HCl 浓度)试验考察不同因素对 TCH 吸附性能的影响进行优化制备。使用 SEM、FTIR、XRD、Raman、XPS、TG 等仪器对生物炭(BC、BBC、K-HBBC)进行表征分析。此外，还考察了 K-HBBC 生物炭的耐环境暴露性(共存离子和 pH 值)、可重复利用性、吸附动力学和等温吸附试验，并通过 DFT 计算考察 TCH 在污泥基生物炭 K-HBBC 表面的吸附机理。

(2) 选用聚乙烯醇(PVA)和聚乙二醇(PEG)两种聚合物以及 K-HBBC 生物炭作为添加剂与海藻酸钠(SA)掺杂设计得到六种复合载体。通过考察六种复合载体的表面形态、机械性能、传质性能和含水率，最终选取 K-HBBC/SA 污泥基凝胶球作为固定化菌剂的复合载体。将复合载体先通过单因素(SA 质量分数、K-HBBC 质量分数、CaCl₂ 质量分数、交联时间)筛选变量以及范围，再通过响应面法优化制备。将 SA 与优化制备得到的 K-HBBC/SA 污泥基凝胶球采用 XRD、SEM、FTIR、BET、XPS 表征手段进行比较分析。此外，还考察了污泥基凝胶球 K-HBBC/SA 的耐环境暴露性(共存离子和 pH 值)、可重复利用性、吸附动力学和等温吸附试验。

(3) 将从猪粪中筛选驯化的功能菌群通过吸附-包埋方式固定到复合载体中

得到 K-HBBC/SA/菌剂固定化小球用来去除 TCH。通过单因素（K-HBBC 质量分数、菌剂接种量、SA 质量分数、交联时间）筛选变量范围，再通过响应面法优化制备。考察了 TCH 初始浓度、pH 值、温度、储存后可重复利用性对 K-HBBC/SA/菌剂固定化小球去除 TCH 性能的影响。使用 SEM、FTIR、XPS 和 BET 等对 K-HBBC/SA/菌剂固定化小球进行表征分析。此外，分析了 K-HBBC/SA/菌剂固定化小球的降解动力学、去除 TCH 前后微生物群落结构变化以及过氧化氢酶活性变化。最后，总结分析了微生物固定化小球去除 TCH 的协同增效机制。

1.4.3 研究创新点

（1）通过污泥-竹子梯度活化共热解获得污泥基生物炭，并采用吸附-包埋固定化菌剂得到去除 TCH 的微生物固定化小球。

（2）探讨了微生物固定化小球去除 TCH 的潜在的协同增效机制。

1.4.4 技术路线

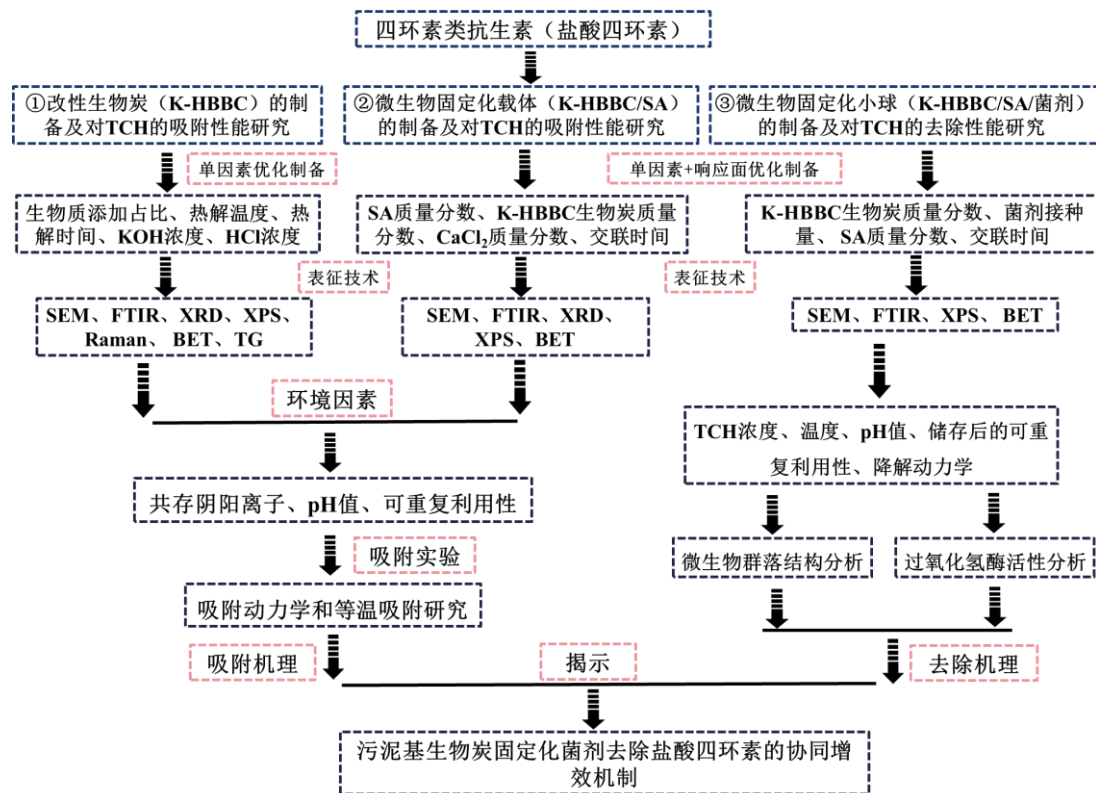


图 1-3 技术路线

Fig. 1-3 Technology Route

第 2 章 污泥基生物炭的制备及其去除盐酸四环素性能研究

剩余污泥是一种生物炭的前驱体,通过限氧高温热解制备的污泥基生物炭具有粗糙的片层状结构,可以为微生物提供更多的固定位点。但单独热解污泥得到的生物炭,灰分含量较高,有机质和固定碳含量较少,比表面积较小,进而影响后续的吸附性能。通过将剩余污泥进行化学活化以及与生物质高温共热解制备污泥基生物炭,有助于提升碳含量、比表面积及孔隙度,有效改善污泥生物炭的吸附性能。

研究采用污泥与生物质 KOH 梯度改性共热解制备得到生物炭 (K-HBBC),并通过单因素优化制备 (生物质添加比、热解温度、热解时间、KOH 浓度和盐酸浓度)。将制备得到的 K-HBBC 生物炭使用 BET、SEM、FTIR、XRD、XPS、Raman 和 TG 等表征手段分析比表面积、形貌结构、官能团、石墨化程度。最后,考察了 pH 值、共存离子、可重复利用性对 K-HBBC 的影响以及吸附动力学和等温吸附研究,并通过 DFT 计算考察 TCH 在污泥基生物炭 K-HBBC 表面的吸附机理。

2.1 试验材料

2.1.1 试验试剂

本试验所需试剂如表 2-1 所示。

表 2-1 试验所需试剂

Table 2-1 Reagents required for the experiment

药品名称	纯度	生产商家
NaOH	AR	上海麦克林生化科技股份有限公司
KOH	AR	上海阿拉丁生化科技股份有限公司
Na ₂ SO ₄	AR	国药集团化学试剂有限公司
Na ₂ CO ₃	AR	国药集团化学试剂有限公司
盐酸四环素	USP	上海阿拉丁生化科技股份有限公司
HCl	AR	国药集团化学试剂有限公司

续表 2-1 试验所需试剂

Continue Table 2-1 Reagents required for the experiment

药品名称	纯度	生产商家
MgCl ₂	AR	国药集团化学试剂有限公司
KH ₂ PO ₄	AR	上海阿拉丁生化科技股份有限公司
NH ₄ Cl	AR	国药集团化学试剂有限公司

2.1.2 试验仪器

本试验所用仪器如表 2-2 所示。

表 2-2 试验所需仪器设备

Table 2-2 Instrumentation required for the experiment

仪器名称	型号	生产厂家
马弗炉	SGM HS1100-85I-T	西格马高温电炉有限公司
超声波清洗器	KQ-300E	昆山市超声仪器有限公司
真空干燥箱	DZF-6090	上海一恒科学仪器有限公司
分析天平	F145-11	赛多利斯科学仪器
震荡培养箱	ZQZY-78CES	上海知楚仪器有限公司
紫外-可见分光光度计	UH5300	HITACHI
元素分析仪	FLASHSMART	赛默飞世尔科技公司
孔径与比表面积分析仪	Kubo X1000	北京彼奥德电子技术有限公司
傅里叶红外光谱仪	Nicolet iS20	赛默飞世尔科技公司
拉曼光谱	Horiba LabRAM HR Evolution	上海巨纳科技有限公司
热重分析仪	STA 449 F3	耐驰科学仪器商贸有限公司
X 射线衍射仪	D8 Advance	Bruker
X 射线光电子能谱仪	K-Alpha	赛默飞世尔科技公司
扫描电子显微镜	Sigma 300	蔡司

2.1.3 盐酸四环素和剩余污泥

(1) 盐酸四环素 (TCH)

盐酸四环素（Tetracycline hydrochloride, TCH）是一种典型的四环素类抗生素，具有良好的水溶性，通常以盐酸盐的形式存在。其化学结构特征是一个由四个苯环结合而成的多环结构，颜色外观为黄色结晶性粉末，其 CAS 号：NO.64-75-5，分子式： $C_{22}H_{25}ClN_2O_8$ ，相对分子量：480.896，熔点：220-223℃，最大紫外特征峰波长 $\lambda_{\max}=358\text{ nm}$ 。

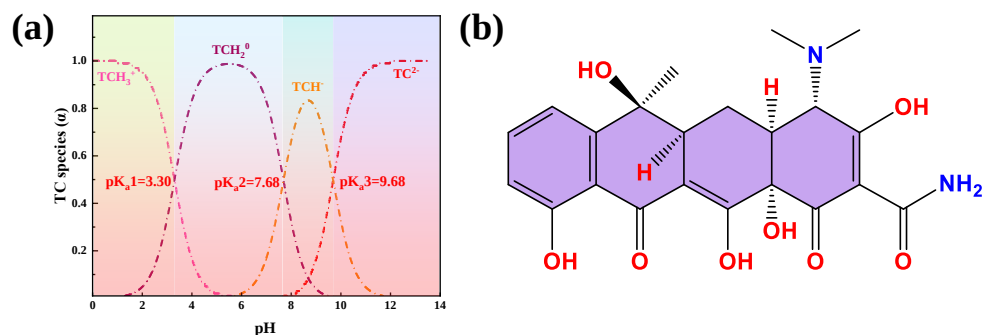
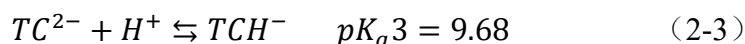
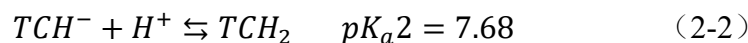
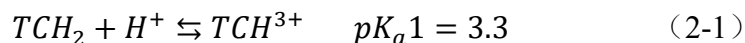


图 2-1 不同 pH 值下 TC 的电离形态图 (a); 盐酸四环素 (TCH) 的化学结构式 (b)

Fig. 2-1 Ionization pattern of TC at different pH values (a); chemical structural formula of tetracycline hydrochloride (TCH) (b)

如图 2-1 所示，盐酸四环素在不同 pH 条件下有 3 个电离平衡常数，存在 4 种电离形态：



(2) 试验材料准备

试验所需污泥取自安徽省芜湖市朱家桥污水处理厂二沉池剩余脱水污泥，将剩余脱水污泥平铺于不锈钢风干托盘中，将其中石块、塑料等杂质挑出后，将污泥放入搅拌器中缓慢搅拌并且自然风干来保证其各部分含水率均匀，直至污泥各部分平均含水率为 60-70%。竹子购自江苏省连云港市东海县。

2.1.4 标准曲线的绘制

配置浓度分别为 2、3、5、10、15、20 和 35 mg/L 的 TCH 溶液（背景溶液纯水），取 2 mL 样品溶液过 0.22 μm 滤膜（亲水 PTFE）后，用紫外可见分光光度法测量在 358 nm 处的吸光度，绘制 TCH 溶液标准曲线。

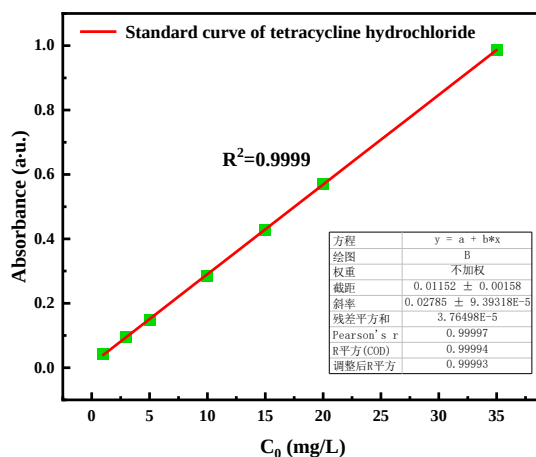


图 2-2 盐酸四环素溶液标准曲线

Fig. 2-2 Standard curve of tetracycline hydrochloride solution

2.2 试验方法

2.2.1 改性生物炭的制备

将竹子生物质粉碎过 100 目后以 1:0.5 的质量比浸渍固体 KOH (w/v=1:10) 24 h, 并在 65°C 下烘干 8 h。将其以 10% 的添加比掺杂至污泥中直至完全混合, 将混合物在 105°C 条件下干燥数小时后, 粉碎并过 35-50 目 (0.355-0.5 mm) 筛分, 得到的颗粒再与固体 KOH (1:0.5, w/w) 溶液浸泡 24 h, 在 65°C 下烘干 8 h。将其在马弗炉中以 10 °C/min 的升温速率从室温加热至 700°C, 并在最高温度的条件下保持 1 h。用 3 mol/L HCl (1:10, w/v) 超声浸渍样品 30 min, 并用超纯水反复冲洗至中性。最后, 将产物在 105°C 下干燥 2 h。将经过梯度改性和共热解处理的污泥基生物炭记作 K-HBBC, 将剩余污泥经过单独热解以及共热解制备出原始生物炭 BC 和共热解生物炭 BBC。

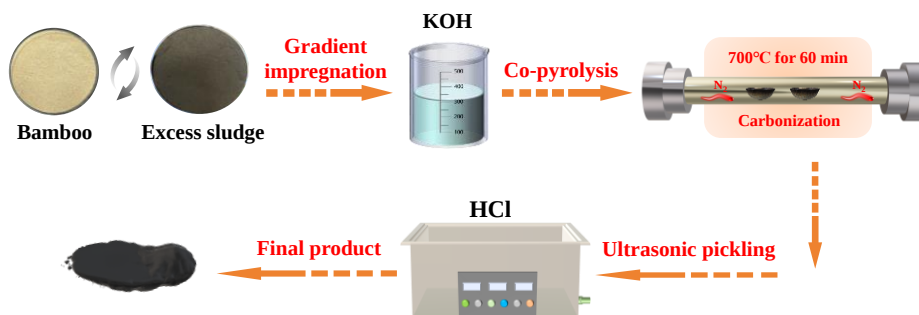


图 2-3 K-HBBC 生物炭制备流程图

Fig. 2-3 Flow chart of K-HBBC biochar preparation

2.2.2 改性生物炭单因素优化制备

如表 2-3 所示，通过依次考察生物质添加比、热解温度、热解时间、污泥/竹子与 KOH 的质量比和 HCl 酸洗浓度单因素对 TCH (50 mg/L) 吸附效率和吸附容量的影响来优化制备改性生物炭。每次试验均设置三组平行。

表 2-3 单因素设计试验

Table 2-3 One-way design tests

变量					
生物质添加比 (%)	2.5	5	10	15	20
热解温度 (°C)	300	400	500	600	700
热解时间 (min)	60	90	120	150	180
污泥/竹子与 KOH 的质量比 (w/w)	1:0.5	1:1	1:1.5	1:2	1:2.5
HCl 酸洗浓度 (mol/L)	1	2	3	4	5

2.2.3 生物炭与改性生物炭的表征

(1) 比表面积、孔径分布和内部微观结构

使用扫描电子显微镜 (SEM) 观察 BC、BBC、K-HBBC 和 K-HBBC(TCH) 生物炭内部微观结构。自动比表面积分析仪通过 N₂ 吸附-解吸等温线，采用 Brunauer-Emmet-Teller (BET) 法分析比表面积，并采用 Barrett-Joyner-Halenda 和 Horvath-Kawazoe 法评估 BC、BBC、K-HBBC 和 K-HBBC(TCH) 生物炭的孔径分布。

(2) 官能团、化学成分和电子状态

使用傅立叶变换红外光谱 (FTIR) 在 4000-400 cm⁻¹ 光谱范围内考察 BC、BBC、K-HBBC 和 K-HBBC(TCH) 的表面官能团。X 射线光电电子能谱 (XPS) 用于确认 BC、BBC、K-HBBC 和 K-HBBC(TCH) 生物炭中的 C、O 和 N 元素的相对丰度。

(3) 石墨化结构定性和定量分析

使用 X 射线衍射仪 (XRD) 分析 BC、BBC、K-HBBC 和 K-HBBC(TCH) 生物炭的结晶结构或无定形性质。拉曼光谱 (Raman) 测定了 BC、BBC、K-HBBC

生物炭在 514 nm 激光激发波长下的石墨结构度。

(4) 热稳定性和表面带电性

将样品在 105℃ 条件干燥 24 h 脱除水分, 使用热重分析法 (TGA) 在 N₂ 环境下 (30-800℃, 10℃/min) 研究了 BC、BBC、K-HBBC 生物炭的热稳定性。生物炭样品粉碎过 100 目, 然后放入适量到溶液中, 将溶液 pH 值分别调至 3-11 的范围, 用纳米粒度仪测量 Zeta 电位值。

2.2.4 可重复利用性

K-HBBC 在吸附 TCH 后, 用 0.1 mol/L NaOH 溶液作为洗脱剂反复冲洗三次, 然后用超纯水将生物炭冲洗至中性。将再生的 K-HBBC 烘干, 用于下一轮吸附试验, 试验反复重复五次, 评估 K-HBBC 的可重复使用性。每次试验均设置三组平行。

2.2.5 生物炭和改性生物炭的吸附试验

(1) 吸附动力学试验

为了评估 BC、BBC 和 K-HBBC 的吸附动力学, 将 75 mg 吸附剂与 100 mL TCH 溶液 (50 mg/L) 混合, 并在恒温振荡器中以 150 r/min 进行搅拌。分别在 0、1、2、3、4、6、8、10、12、16、20、24、32、40、48 h 收集样品, 过滤并分析 TCH 含量。将吸附过程所得到的数据使用拟一级、拟二级、Elovich、颗粒内扩散和液膜扩散五种动力学模型拟合。每次试验均设置三组平行。

(2) 等温吸附试验

将 75 mg 的 BC、BBC 和 K-HBBC 分别投加到含有 100 mL 不同浓度 TCH 溶液 (10、20、30、50、70 和 100 mg/L) 的 250 mL 锥形瓶中, 在五种温度 (293、298、303、308 和 313 K) 下进行吸附等温线和热力学分析试验。吸附剂以 150 r/min 的转速搅拌 24 h, 然后取出样品溶液过 0.22 μm 滤膜, 用分光光度法测定 TCH 的浓度。使用 Langmuir、Freundlich、Temkin 和 Sips 模型拟合等温线的吸附数据。对热力学参数进行了量化, 包括吉布斯自由能变化 (ΔG^0)、焓变化 (ΔH^0) 和熵变化 (ΔS^0), 以了解与吸附量和自发性有关的吸附机理。每次试验均设置三组平行。

2.2.6 量子化学计算

为了深入研究 TCH 在碳材料表面的吸附机理, 利用 xTB^[49]程序中的 GFN2-xtb^[50]理论方法对中性 TC 分子-活化碳片复合物进行了结构优化。然后使用高斯 16 中的密度泛函理论 (DFT) 方法在 M062X(D3)-DEF2TZVP 水平^[51]上进行了单点能量计算, 以 DFT 计算的波函数作为分析分子静电势和相互作用的基础。ALPB^[52]和 SMD^[53]溶剂模型分别用于结构优化和单点能计算, 以模拟发生吸附的水环境。利用孤立簇模型研究了 TCH 分子在生物炭表面的吸附行为。利用 BSSE(基集叠加误差)修正计算了吸附簇的总能量(E_{complex})、TCH 的能量(E_{TCH})和生物炭的能量 (E_{biochar}), 并利用公式 2-4 确定了结合能, 波函数分析和可视化分别使用了带有 vcube 插件的 Multiwfn^[54]和 VMD^[55]。

$$(E_{\text{binding}} = E_{\text{complex}} - (E_{\text{TCH}} + E_{\text{biochar}}) + E_{\text{BSSE}}) \quad (2-4)$$

2.3 结果与讨论

2.3.1 单因素试验分析

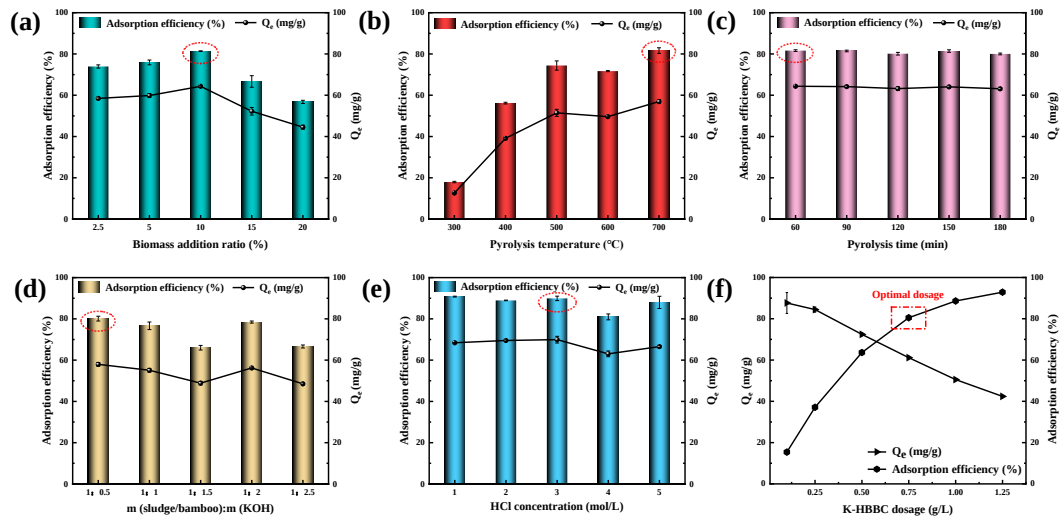


图 2-4 生物质添加比 (a)、热解温度 (b)、热解时间 (c)、m (污泥/竹子): m (KOH)

(d)、盐酸浓度 (e) 和投加量 (f) 对 TCH 的吸附效率和吸附容量的影响

Fig. 2-4 Effects of biomass addition ratio (a), pyrolysis temperature (b), pyrolysis time (c), m(sludge/bamboo):m(KOH) (d), hydrochloric acid concentration (e), and dosing amount (f) on the adsorption efficiency and adsorption capacity of TCH

（1）生物质添加比的影响

如图 2-4（a）所示，随着竹子生物质添加比的增加，吸附剂的吸附效率和吸附容量呈先上升后下降的趋势。这可能是由于竹子生物质添加比增加的初期阶段，有效地提高了碳的丰度和热解气体形成的孔隙率。然而，当竹子生物质的添加比出现了过量的情况时，过量的生物质就会堆积在碳材料的表面以及内部。这种堆积现象会对碳材料的孔隙结构造成阻塞，从而使得碳材料的比表面积减小，吸附效率随之下降^[56]。

（2）热解温度的影响

如图 2-4（b）所示，随着温度的升高 K-HBBC 的吸附能力整体升高，700℃ 时对 TCH 的最大去除率和吸附量分别为 81.63% 和 56.92 mg/g。这是因为在较低温度下不足以促使原料充分分解和重组，从而导致生物炭内部未能形成良好的孔隙结构，生物炭的表面积和孔隙容量都受到了较大的限制，这直接影响了吸附剂与污染物的接触机会^[57]。此外，低温热解产生的焦油附着在生物炭表面，堵塞了孔隙。随着温度逐渐升高焦油开始分解，生物炭的孔隙度和比表面积增加，从而提高了对污染物的吸附能力。

（3）热解时间的影响

热解时间对 K-HBBC 的吸附效率几乎没有任何促进作用（图 2-4（c）），生物炭表面的官能团分布和数量也趋于稳定。这表明 K-HBBC 与目标物质之间的相互作用位点已经基本确定，延长热解时间也不会有新的作用位点产生。

（4）污泥/竹子与 KOH 质量比的影响

如图 2-4（d）所示，低浓度的 KOH 活化形成丰富的孔隙结构不仅增加了生物炭的比表面积，还为物质的吸附提供了更多的活性位点，使其能够更有效地与目标污染物相互作用。但高浓度的 KOH 会破坏原本已经形成的稳定孔隙结构而出现坍塌、堵塞等情况，进而导致吸附性能下降^[58]。

（5）盐酸酸洗浓度的影响

如图 2-4（e）所示，适当浓度的盐酸酸洗能够增加生物炭的孔隙度和比表面积，可以有效去除生物炭中的无机盐和金属离子，增强其表面活性位点，从而提高其吸附能力^[59]。然而，过高浓度的盐酸可能会导致孔隙的闭塞或腐蚀其内部孔隙结构。

(6) TCH 初始浓度的影响

如图 2-4 (f) 所示, TCH 的吸附效率与 K-HBBC 生物炭的投加量呈正相关, 而在 0.75 g/L 之后斜率缓慢下降。当投加量不断增加时, 生物炭表面的官能团数量、与污染物的有效接触面积就会越大, 从而增加了吸附 TCH 的活性位点, 对 TCH 的吸附效率逐渐增加^[60]。然而, 投加量过多时会造成活性位点的重叠, 不仅不能显著提高吸附效果, 反而会浪费多余的吸附剂。当 K-HBBC 生物炭的投加量为 0.75 g/L 时, 对 TCH 的吸附效率为 80.48%, 吸附容量为 61.16 mg/g, 均有较好的优势。因此, 考虑到吸附潜力和经济适用性, 后续研究中 K-HBBC 生物炭的投加量保持在 0.75 g/L。

综上所述, 改性生物炭 K-HBBC 的优化制备条件为: 生物质添加比 10%, 热解温度 700°C, 热解时间 60 min, m (污泥/竹子):m (KOH) 1:0.5, 盐酸浓度 3 mol/L, 投加量 0.75 g/L。

2.3.2 SEM 形貌分析

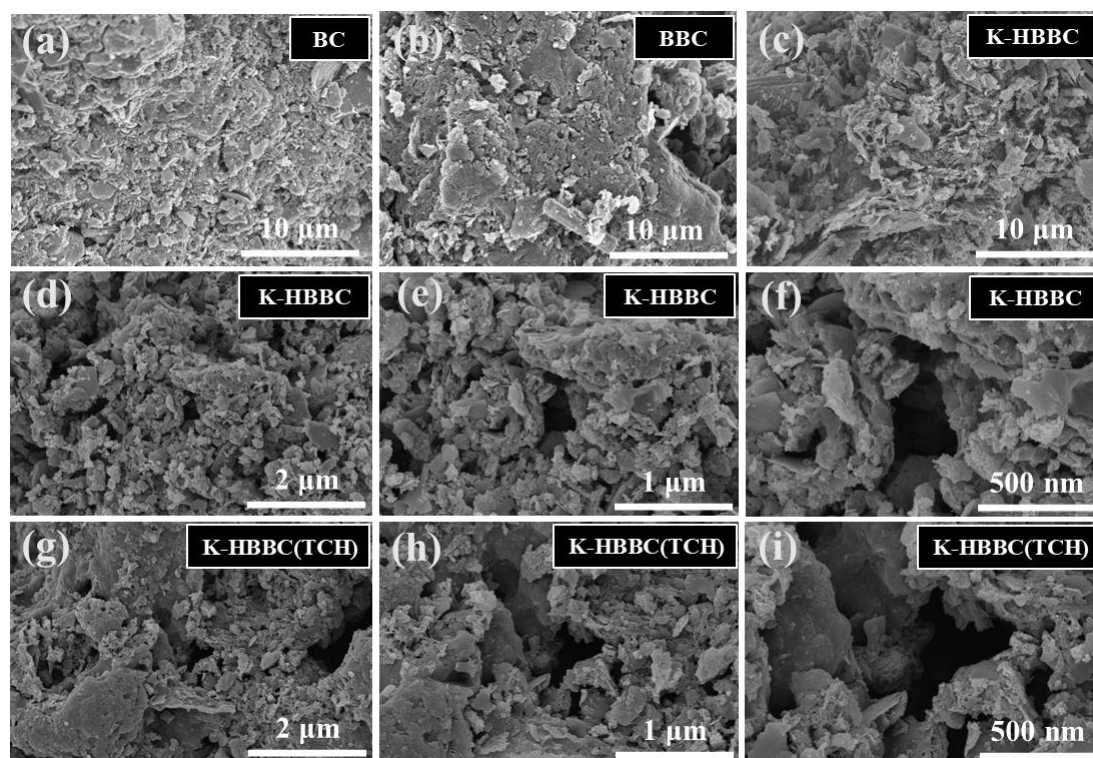


图 2-5 BC (a)、BBC (b)、K-HBBC (c-f)和 K-HBBC(TCH) (g-i)的 SEM 图

Fig. 2-5 SEM images of BC (a), BBC (b), K-HBBC (c-f) and K-HBBC(TCH) (g-i)

如图 2-5 所示, BC 生物炭表面相对光滑, 没有明显的孔隙结构。与 BC 相比, BBC 生物炭的表面粗糙度有轻微的增强, 但很难观察到明显的多孔结构。相比之下, K-HBBC 生物炭表面腐蚀明显, 粗糙的孔道壁上出现了大量的蚀刻坑, 说明这种孔隙结构是 KOH 活化后形成的。元素组成见表 2-4, BC 生物炭的含碳量为 12.11%, 说明其具有制备成碳材料的能力, 但含碳量不够理想。在热解碳化过程中, 竹子生物质在含碳量高的无定形碳基质中形成石墨团簇^[61]。一般认为, 较低的 H/C 和 O/C 表明芳香性较高, 而较高的 O/C 表明生物炭结构极性较高^[62]。BC (0.73)、BBC (0.23) 和 K-HBBC (0.10) 的 O/C 比率以及氧含量百分比表明, K-HBBC 可以通过 KOH 和酸洗处理提高生物炭表面的疏水性, 并促进 TCH 从极性水分子向生物炭表面疏水区域转移。此外, K-HBBC 的 O 元素含量占比值较低, 表明改性导致生物炭挥发性含量降低, 改性后生物炭芳香结构增强^[63]。BC (0.21)、BBC (0.07) 和 K-HBBC (0.04) 的 H/C 比值也表明, K-HBBC 具有更强的芳香性。

表 2-4 BC、BBC、K-HBBC 和 K-HBBC(TCH)的元素分析

Table 2-4 Elemental analysis of BC, BBC, K-HBBC and K-HBBC (TCH)

样品	C	H	N	S	O	O/C	H/C
BC	12.11	2.56	0.47	0.47	8.85	0.73	0.21
BBC	37.25	2.41	0.32	0.32	8.60	0.23	0.07
K-HBBC	45.53	1.72	0.12	0.12	4.44	0.10	0.04
K-HBBC(TCH)	42.95	1.74	0.36	0.36	4.85	0.11	0.04

2.3.3 比表面积和孔径分析

表 2-5 BC、BBC、K-HBBC 和 K-HBBC(TCH)的物理特性

Table 2-5 Physical Properties of BC, BBC, K-HBBC, and K-HBBC(TCH)

样品	比表面积 (m ² /g)	孔径 (nm)	孔体积 (cm ³ /g)
BC	53.75	0.1104	4.11
BBC	65.46	0.1153	3.52
K-HBBC	179.59	0.2947	3.28
K-HBBC(TCH)	92.08	0.2172	3.72

由表 2-5 可知, BC 生物炭的比表面积从 $53.75 \text{ m}^2/\text{g}$ 增加到 BBC 生物炭的 $65.46 \text{ m}^2/\text{g}$ 和 K-HBBC 生物炭的 $179.59 \text{ m}^2/\text{g}$, 这表明使用 KOH 进行梯度改性及共热解可有效提高制备的污泥基生物炭的比表面积。K-HBBC 在吸附 TCH 后比表面积显著下降, 这是因为吸附的 TCH 占据了生物炭内部和表面的孔隙。如图 2-6 (a) 所示, 三种生物炭的吸附-解吸等温线都具有微孔材料中常见的 IV 型曲线的共同特征^[64]。此外, 与 BC (4.11 nm) 和 BBC (3.52 nm) 相比, K-HBBC 的平均孔径 (3.28 nm) 减小了, 而其孔隙体积 ($0.2947 \text{ cm}^3/\text{g}$) 几乎是 BC ($0.1104 \text{ cm}^3/\text{g}$) 和 BBC ($0.1153 \text{ cm}^3/\text{g}$) 的三倍。这些结果主要是由于污泥基生物炭在 KOH 浸渍过程中受到碱性化合物的侵蚀所导致的。

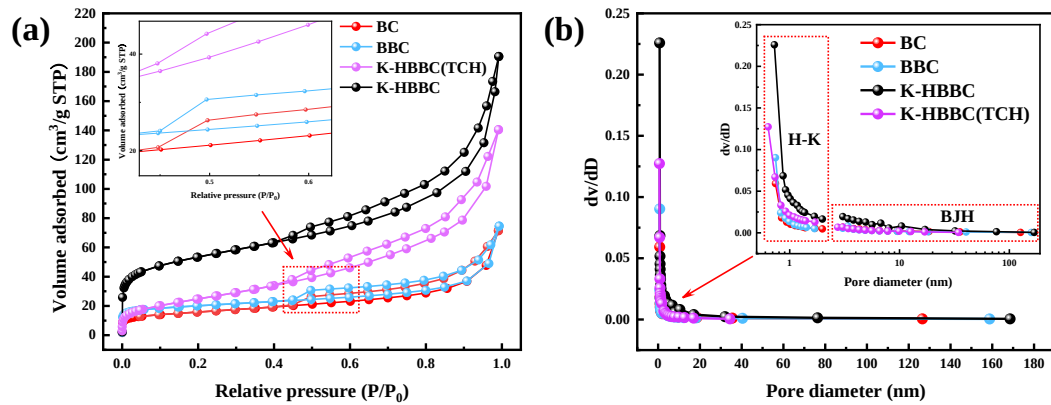


图 2-6 BC、BBC、K-HBBC 和 K-HBBC(TCH)的 N_2 吸附-解吸等温线 (a) 和孔径分布 (b)

Fig. 2-6 N_2 adsorption-desorption isotherms (a) and pore size distribution (b) of BC, BBC, K-HBBC and K-HBBC(TCH)

2.3.4 XRD、Raman、FTIR 和 TG 分析

(1) XRD 和 Raman 分析

如图 2-7 (a) 所示, 污泥基生物炭的 XRD 图谱衍射峰位置相似, 但强度不同。在 20.89° (100)、 26.59° (011)、 36.47° (110)、 39.43° (102)、 50.05° (112)、 59.87° (121) 和 68.27° (122) 处的特征峰被确定为典型的 SiO_2 (石英) 晶体结构^[58, 65]。与 BC 相比, K-HBBC 在 26.59° 处显示出更尖锐的衍射峰, 表明 K-HBBC 在采用 KOH 梯度活化和共热解过程中从无定形转变为晶体^[66]。这种高强度衍射峰同样表明 K-HBBC 的石墨化结构程度增加, 有利于生物炭表面与含有芳香环的污染物分子相互作用, 形成 π - π 共轭促进吸附。Raman 光谱进一步揭示了污泥基生物炭的特定石墨化程度和无序结构特征 (图 2-7 (b))。在 1358 cm^{-1} 和 1580 cm^{-1} 附

近的峰值分别代表缺陷结构 (D) 和石墨化结构 (G)。I_D/I_G 比值的大小可作为石墨化程度和缺陷密度的指标, I_D/I_G 值越低, 表明生物炭的石墨化薄片越有序^[67]。与 BC (0.963) 和 BBC (0.954) 相比, K-HBBC (0.918) 的 I_D/I_G 比值最低, 这表明污泥基生物炭的石墨化程度通过梯度改性和共热解得到了有效提高。

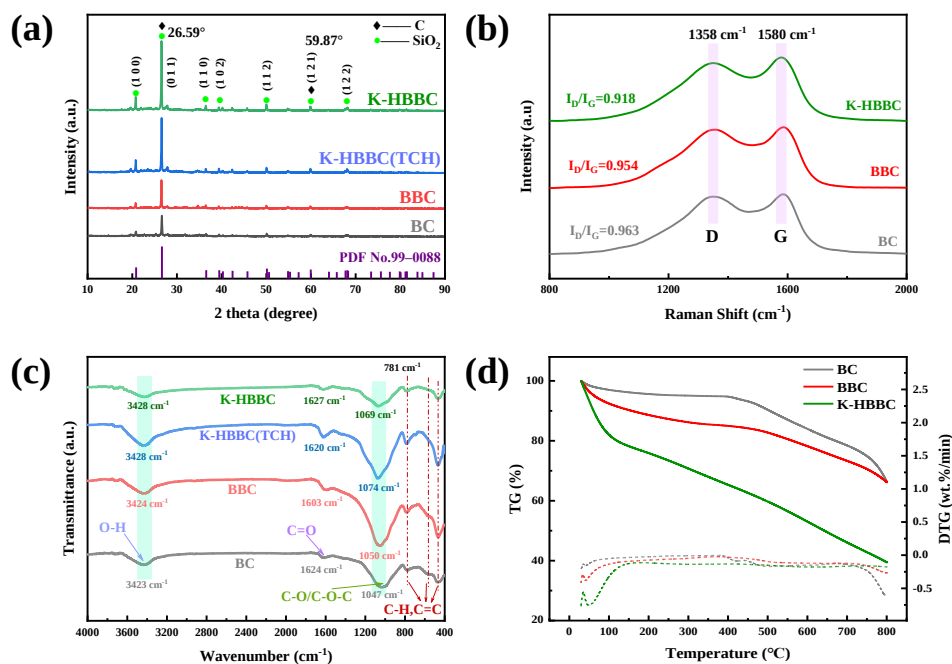


图 2-7 样品的 XRD (a)、Raman (b)、FTIR (c) 和 TG (d) 分析

Fig. 2-7 XRD (a), Raman (b), FTIR (c) and TG (d) analysis of the sample

(2) FTIR 和 TG 分析

FTIR 光谱结果显示了四种样品具有相似的特征结构和表面官能团 (图 2-7 (c))。在 3423 cm^{-1} 和 3428 cm^{-1} 处的峰是羟基官能团的 O-H 伸展振动, 这可以作为有机分子的活性位点^[68]。在位于 $1603\text{--}1627\text{ cm}^{-1}$ 范围内的条带与吸附剂表面羧基的 C=O 伸缩模式有关。在 1047 cm^{-1} 和 1074 cm^{-1} 范围内观察到的宽峰属于 C-O 和 C-O-C 的伸缩振动^[69]。位于 $450\text{--}800\text{ cm}^{-1}$ 的振动强度峰是由 C-H 的弯曲振动和 C=C 的伸缩振动形成的^[70]。因此, 包括 O-H 和 C=O 在内的表面官能团可与目标 TCH 的含氮和含氧基团形成氢键, C-O-C 可在吸附反应中充当 π 电子受体^[71]。如图 2-7 (d) 所示, BC、BBC 和 K-HBBC 的 TG 热图显示了生物炭的三步热降解模式。最初, 重量从 30°C 至 150°C 开始轻微下降, 这归因于吸附水和结合水的蒸发。与单独热解的 BC 相比, 含有生物质的共热解 BBC 和梯度改性共热解的 K-HBBC 生物炭在 $200\text{--}500^\circ\text{C}$ 的温度范围内显示出更高的重量损失

(分别为 12%和 40%)。这主要是由于热解温度升高导致了挥发性物质(纤维素、半纤维素和木质素)的分解和释放^[72]。在最后一个阶段(500-800°C),残留物则是含有灰分的生物炭。

2.3.5 XPS 分析

如图 2-8 所示,在 C1s 光谱中被分解为三个主要峰,分别为 C-C/C=C(283.78-284.78 eV)、C-O(285.38-286.08 eV)和 C=O(288.18-289.48 eV),其中 C-C/C=C 为主要成分^[73]。吸附反应发生后,K-HBBC 的三个峰向更低的结合能移动,C-C/C=C 和 C=O 的面积得到提升。相反,C-O 的峰面积则从 32.55%降至 21.11%。这些结果表明, π - π 相互作用和氢键在功能基团与 TCH 的接触中发挥了重要作用^[74]。在四个样品的去卷积 O1s 光谱中观察到两种主要的表面氧成分,包括 C-OH(530.58-531.18 eV)和 C-O-C/O=C-O(531.88-532.18 eV)^[75]。因此,与 TCH 反应后,C-O-C/O=C-O 的含量从 78.17%下降到 35.26%,而 C-OH 的含量则从 21.83%上升到 64.74%。值得注意的是,通过比较相对含量,C-O-C/O=C-O 的形式转化为 C-OH,这可能是由于 K-HBBC 对 TCH 的化学吸附作用。结合能为 397.08-397.88 eV 和 399.28-400.08 eV 的 N1s 峰分别归因于官能团 C-N-H 和 N-C-O 的存在^[76]。

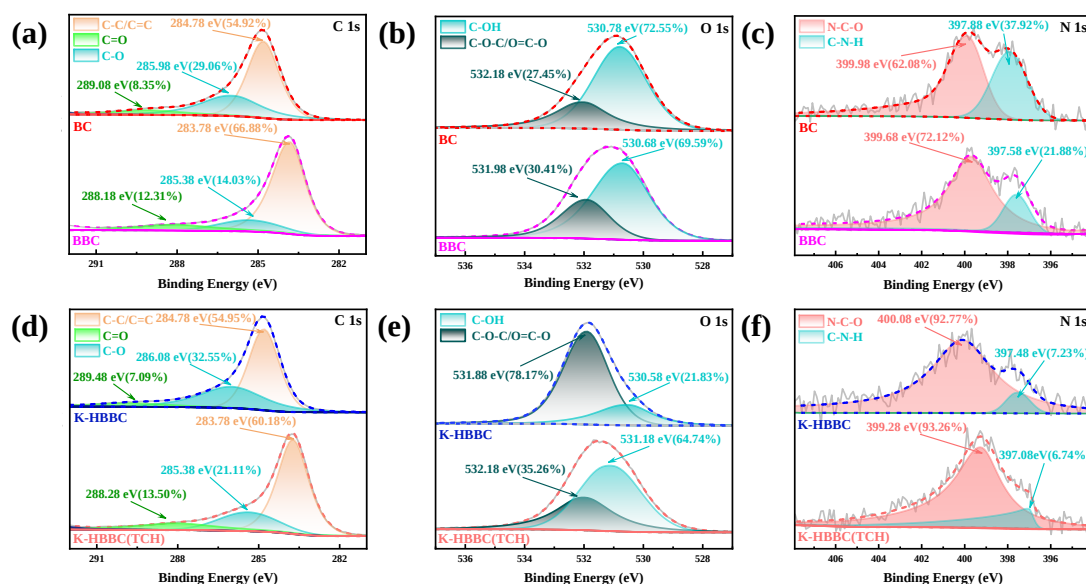


图 2-8 BC、BBC、K-HBBC、K-HBBC(TCH)的 XPS 图

Fig. 2-8 XPS plots of BC, BBC, K-HBBC, and K-HBBC(TCH)

2.3.6 环境暴露性和可重复利用性分析

(1) pH 值的影响

如图 2-9 (a) 所示, 在 pH 值为 3-11 的范围内, 考察了 K-HBBC 对 TCH 的吸附能力及其 Zeta 电位的趋势。在 pH 值为 4 和 11 时, TCH 的最大和最小去除率分别为 85.23% 和 68.30%。当溶液中的 pH 值低于 K-HBBC 的零电荷点 (pH_{pzc} , 4.85) 时, 吸附剂表面带正电, 反之则带负电^[77]。此外, 当环境 pH 值进一步偏离 pH_{pzc} 时, 电荷密度会增加^[78]。TCH 在 pH 值为 3 时以 TCH_3^+ 和 TCH_2^0 (中性) 的形式存在, 这可能是因为带正电荷的 K-HBBC 的静电排斥作用抑制了 TCH 的吸附 (图 2-1) ^[79]。在 pH 值为 4-7 的范围内, TCH 主要以中性 TCH_2^0 的形式存在, 而 K-HBBC 表面则处于正负电荷交替的状态。吸附剂和吸附质之间的静电排斥得到缓解, TCH 的吸附性能得到改善。当 pH 值大于 8 时, TCH 的电离形态 (包括 TCH^- 和 TC^{2-}) 以及 K-HBBC 的电荷密度增大会导致静电斥力增大, 从而使 TCH 的吸附量明显下降^[71]。这些结果表明, pH 值通过影响吸附剂的表面电荷和电荷密度以及吸附质的形态, 影响了 K-HBBC 对 TCH 的吸附行为。

(2) 共存离子的影响

废水中的金属离子在不同程度上干扰了生物炭的吸附能力。为此, 研究了不同浓度 (0-1 mol/L) 的典型阳离子 (K^+ 、 Na^+ 、 NH_4^+ 、 Ca^{2+}) 和阴离子 (Cl^- 、 CO_3^{2-} 、 SO_4^{2-} 、 $H_2PO_4^-$) 对 K-HBBC 吸附 TCH 的影响。如图 2-9 (b) 所示, 阳离子 K^+ 、 Na^+ 和 NH_4^+ 对去除 TCH 的影响差异不大。然而, 阳离子浓度的升高有助于提高 K-HBBC 对 TCH 的吸附效率, 特别是 NH_4^+ 。相反, 在添加 Ca^{2+} 的试验中, 随着共存阳离子浓度的增加, TCH 的去除率明显下降。这可能是由于 Ca^{2+} 与生物炭表面的官能团发生反应, 占据了活性吸附位点^[80]。另一方面, 水合半径大的高价 Ca^{2+} 往往会堵塞 K-HBBC 的孔径和通道, 从而阻碍吸附剂对 TCH 的吸附^[76]。此外, Ca^{2+} 对吸附的抑制作用比 Na^+ 和 K^+ 更为显著, 这可能是由于二价阳离子比一价离子具有更强的静电屏蔽效应^[81]。如图 2-9 (c) 所示, Cl^- 和 SO_4^{2-} 对 TCH 的吸附效率几乎没有影响, 而 $H_2PO_4^-$ 和 CO_3^{2-} 随着离子浓度的增加, 分别会促进和抑制 TCH 的吸附。其中, 加入 CO_3^{2-} 的抑制作用可能是由于溶液的强碱性环境导致 K-HBBC 和 TC 的静电排斥力增加。

(3) 可重复利用性

吸附剂的再生和重复使用性对于降低处理成本、提高资源利用效率具有重要意义。如图 2-9 (d) 所示, K-HBBC 对 TCH 吸附效率在经过五个循环测试后从最初的 86.79% 下降到 71.56%, 这可能是由于在解吸过程中, K-HBBC 内部仍有小部分残余 TCH 占据了吸附位点^[82]。此外, NaOH 再生的 K-HBBC 对水性 TCH 具有极佳的持续吸附能力, 五个循环后的吸附量高达 48.39 mg/g, 与初始吸附量相比仅减少了 9.97 mg/g。通过对吸附剂 K-HBBC 生物炭再生性能的研究和探索, 我们能够利用这一优势实现对有机污染物的可持续吸附, 在有效净化环境的同时, 也能够进一步实现剩余污泥和废弃生物质的资源化处置。

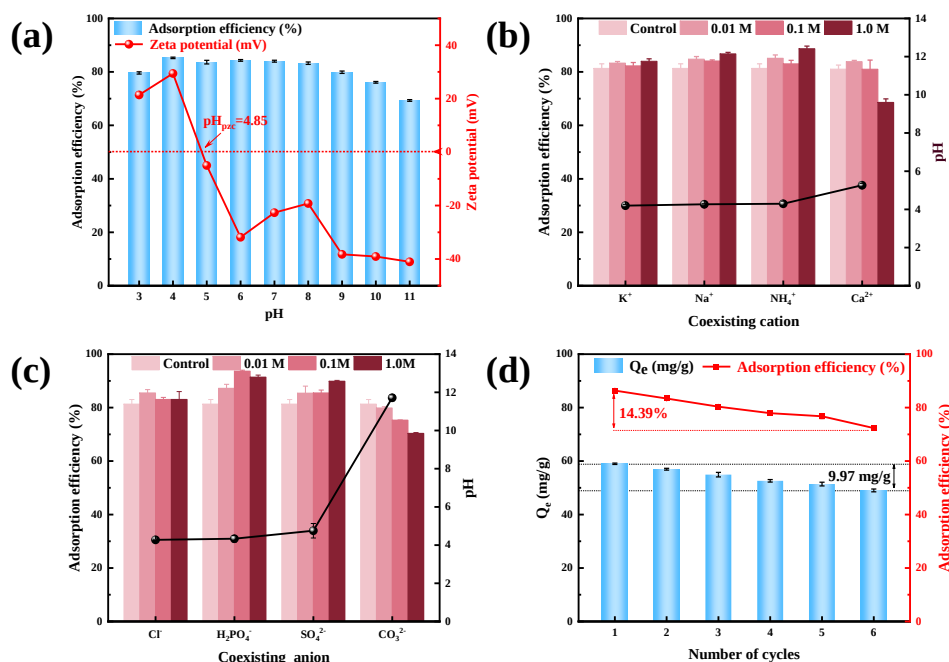


图 2-9 不同 pH 值 (a) 和不同浓度的共存离子 (b、c) 对 K-HBBC 吸附 TCH 的影响; K-HBBC 的重复使用性能 (d)

Fig. 2-9 Effects of different pH (a) and different concentrations of coexisting ions (b, c) on the adsorption of TCH by K-HBBC; reusability of K-HBBC (d)

2.3.7 吸附动力学

如图 2-10 所示, 通过动力学行为过程探讨了三种生物炭 (BC、BBC 和 K-HBBC) 对 TCH 污染物 (50 mg/L) 的吸附性能。污泥基生物炭对 TCH 的吸附过程分为快速阶段、慢速阶段和平衡阶段这三个部分。特别是在 K-HBBC 的快速吸附阶段, 8 h 内去除了 70% 以上的 TCH。由于吸附剂表面或孔道中的活性位点

逐渐被积累的 TCH 分子所占据, 吸附速率呈下降趋势, 直至达到平衡阶段^[83]。从图中可以显然看到 K-HBBC 具有良好的 TCH 平衡吸附容量 (72.76 mg/g), 比 BC 和 BBC 分别高出 44.80 mg/g 和 36.30 mg/g。拟一级、拟二级和 Elovich 动力学拟合的数据中, 三种吸附剂在上述模型中都得到了较高的 R^2 值, 尤其是 Elovich 模型 (0.9954-0.9996)。此外, 由表 2-6 可知, K-HBBC 的 Elovich 动力学数据中拟合的 a 值 (1.06) 高于 b 值 (0.074), 这表明 TCH 分子可以稳定地吸附在 K-HBBC 的活性位点上^[84]。这些结果表明 TCH 的吸附反应同时受到物理吸附和化学吸附过程的影响。

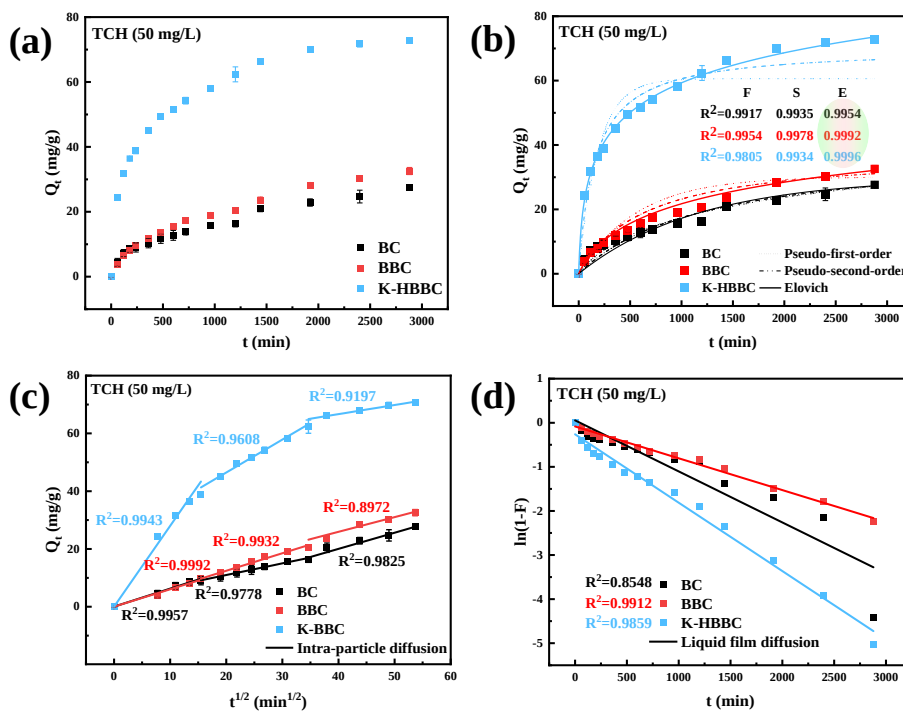


图 2-10 时间对 TCH 吸附容量的影响 (a); BC、BBC 和 K-HBBC 吸附 TCH 的拟一级/拟二级/ Elovich (b)、颗粒内扩散 (c) 和液膜扩散 (d) 动力学模型

Fig. 2-10 Effect of time on TCH adsorption capacity (a); kinetic models of pseudo-first-order/pseudo-second-order/Elovich (b), intra-particle diffusion (c) and liquid film diffusion plots (d) of BC, BBC and K-HBBC for TCH adsorption

从图 2-10 (c) 中可以看出, TCH 的吸附行为显示出三个线性段, 包括外部扩散 (污染物从液体到吸附剂外表面)、内部扩散 (污染物从表面到内部孔隙) 和平衡 (污染物被活性位点吸附并饱和) ^[85]。表 2-6 所示, K-HBBC 三个部分的反应斜率呈逐渐下降趋势。此外, 第二段的截距 C_2 增加, 表明 TCH 分子从 K-

HBBC 的表面进入其孔隙内部是主要的限速步骤^[86]。这一结果与 Tang^[74]等人关于蔗渣生物炭负载 Fe-Al 双金属氧化物 (BMFA-BC) 制成的新型吸附剂吸附四环素的报道一致。此外,液膜扩散模型的线性拟合 R^2 值保持在较高水平 (0.8548-0.9912), 表明污染物从溶液向生物炭外表面的迁移对 K-HBBC 吸附四环素的动力学过程也有决定性影响。

表 2-6 BC、BBC 和 K-HBBC 吸附 TCH 的动力学模型参数

Table 2-6 Kinetic modeling parameters for adsorption of TCH by BC, BBC and K-HBBC

动力学模型	参数	BC	BBC	K-HBBC
拟一级模型	q_t (mg/g)	29.83	30.34	60.63
	K_1 (min^{-1})	8.6×10^{-4}	0.0018	0.0053
	R^2	0.9917	0.9954	0.9805
拟二级模型	q_t (mg/g)	35.03	37.99	70.15
	K_2 ($\text{g}/(\text{mg} \cdot \text{min})$)	2.1×10^{-5}	4.1×10^{-5}	9.0×10^{-5}
	R^2	0.9935	0.9978	0.9934
Elovich 模型	q_t (mg/g)	37.51	38.48	74.25
	a ($\text{mg}/(\text{g} \cdot \text{min})$)	0.044	0.070	1.06
	b (g/mg)	0.094	0.093	0.074
	R^2	0.9954	0.9992	0.9996
颗粒内扩散模型	K_{id1} ($\text{g}/(\text{mg} \cdot \text{min}^{1/2})$)	0.62	0.60	2.80
	C_1	0.0015	0.0015	0.0015
	R_1^2	0.9957	0.9992	0.9943
	K_{id2} ($\text{g}/(\text{mg} \cdot \text{min}^{1/2})$)	0.40	0.61	1.14
	C_2	2.87	0.31	23.62
	R_2^2	0.9778	0.9932	0.9608
	K_{id3} ($\text{g}/(\text{mg} \cdot \text{min}^{1/2})$)	0.56	0.51	0.32
	C_3	-2.41	5.57	54.01
液膜扩散模型	R_3^2	0.9825	0.8972	0.9197
	K_{fd}	-1.2×10^{-3}	7.2×10^{-4}	-1.6×10^{-3}
	R^2	0.8548	0.9912	0.9859

2.3.8 等温吸附试验

如图 2-11 所示, 随着 TCH 浓度的增加, 三种生物炭的 Q_e 逐渐增加并达到饱和, 温度的升高也有效地提高了污泥基生物炭对 TCH 的去除能力。这是因为温度升高促进了离子物质的扩散和流动, 产生的吸附位点键能增大, 有助于与 TCH 分子接触而进一步提高吸附性能^[87]。根据 R^2 值, Langmuir 模型 (0.9628-0.9924) 能更好地描述 BC 对 TCH 的等温吸附过程, 而 Freundlich 模型则能更准确地描述 BBC (0.9541-0.9905) 和 K-HBBC (0.9697-0.9909) 对 TCH 的吸附过程。这些结果表明, K-HBBC 生物炭的异质表面上发生了多层吸附 TCH 的过程^[88]。此外, Temkin 模型也很好描述了拟合结果, 尤其 BC 和 BBC 的拟合结果 ($R^2 > 0.9676$), 这证实了 TCH 分子与生物炭表面之间存在很强的分子间作用力以及化学吸附的参与^[65]。Sips 模型对 BC (0.9829-0.9969)、BBC (0.9440-0.9943) 和 K-HBBC (0.9773-0.9919) 拟合的 R^2 值同样处于较优的水平, 更准确地拟合了异质性和非线性吸附行为^[89]。总之, K-HBBC 的异质位点上发生的 TCH 多层吸附受多种机制控制, 这与吸附动力学研究一致。

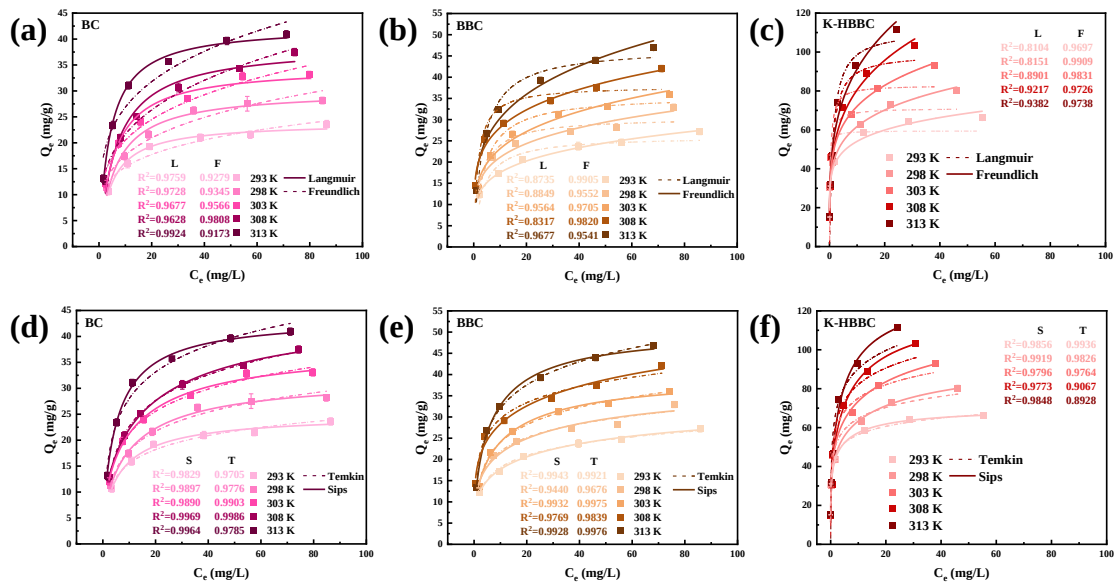


图 2-11 BC (a、d)、BBC (b、e) 和 K-HBBC (c、f) 吸附 TCH 的 Langmuir、Freundlich、Temkin 和 Sips 等温线拟合图

Fig. 2-11 Langmuir, Freundlich, Temkin, and Sips isotherm fits for adsorption of TCH by BC (a, d), BBC (b, e), and K-HBBC (c, f)

表 2-7 BC、BBC 和 K-HBBC 在不同温度下对 TCH 的等温吸附模型参数

Table 2-7 Model parameters for isothermal adsorption of TCH by BC, BBC and K-HBBC at different temperatures

样品	等温吸附模型	参数	293 K	298 K	303 K	308 K	313 K
BC	Langmuir	q_t (mg/g)	23.91	30.09	34.69	38.88	42.53
		K_L (L/mg)	0.21	0.16	0.18	0.15	0.25
		R^2	0.9759	0.9728	0.9677	0.9628	0.9924
	Freundlich	K_F	9.38	9.90	11.36	11.28	15.33
		$((\text{mg/g})/(\text{mg/L})^{1/n})$					
		$1/n$	0.21	0.25	0.26	0.28	0.24
		R^2	0.9279	0.9345	0.9566	0.9808	0.9173
	Temkin	Q_m	22.50	27.49	32.63	37.02	40.98
		K_T (L/g)	5.30	2.89	3.12	2.33	4.11
		b_T (J/mol)	15020.78	13165.08	13252.20	12744.28	13507.86
		R^2	0.9705	0.9776	0.9903	0.9986	0.9785
	Sips	q_t (mg/g)	24.96	32.14	38.02	44.91	43.67
		K_S (L/mg)	0.070	0.047	0.039	0.023	0.13
		γ	0.52	0.51	0.46	0.43	0.68
		R^2	0.9829	0.9897	0.9890	0.9969	0.9964
BBC	Langmuir	q_t (mg/g)	26.09	30.53	35.74	37.93	46.94
		K_L (L/mg)	0.29	0.36	0.26	0.64	0.57
		R^2	0.8735	0.8850	0.9564	0.8317	0.9677
	Freundlich	K_F	10.83	13.13	13.56	17.72	17.24
		$((\text{mg/g})/(\text{mg/L})^{1/n})$					
		$1/n$	0.21	0.21	0.23	0.20	0.25
		R^2	0.9905	0.9552	0.9705	0.9820	0.9541

续表 2-7 BC、BBC 和 K-HBBC 在不同温度下对 TCH 的等温吸附模型参数

Continue Table 2-7 Model parameters for isothermal adsorption of TCH by BC, BBC and K-HBBC at different temperatures

样品	等温吸附模型	参数	293 K	298 K	303 K	308 K	313 K
BBC	Temkin	Q_m	25.61	32.08	35.48	37.59	47.38
		K_T (L/g)	8.85	10.72	5.66	22.65	5.76
		b_T (J/mol)	16449.80	17520.32	15012.60	19072.21	14633.82
		R^2	0.9921	0.9676	0.9975	0.9839	0.9976
	Sips	q_t (mg/g)	33.74	38.56	40.02	50.62	58.16
		K_S (L/mg)	0.0079	0.010	0.035	0.064	0.0035
		γ	0.25	0.25	0.37	0.46	0.21
		R^2	0.9943	0.9440	0.9932	0.9769	0.9928
	Langmuir	q_t (mg/g)	59.47	71.09	82.95	99.11	111.39
		K_L (L/mg)	0.42	0.49	0.54	0.59	0.77
		R^2	0.8104	0.8151	0.8901	0.9217	0.9382
	Freundlich	K_F $((\text{mg/g})/(\text{mg/L})^{1/n})$	38.52	40.17	45.36	45.24	49.29
		$1/n$	0.15	0.19	0.20	0.25	0.27
		R^2	0.9697	0.9909	0.9831	0.9726	0.9738
K-HBBC	Temkin	Q_m	63.02	78.86	90.78	103.08	112.00
		K_T (L/g)	541.63	268.44	186.85	80.94	78.22
		b_T (J/mol)	25044.39	23895.92	22991.15	21513.61	21510.72
		R^2	0.9936	0.9826	0.9764	0.9067	0.8928
	Sips	q_t (mg/g)	70.19	97.04	119.53	122.68	131.07
		K_S (L/mg)	0.051	0.014	0.012	0.044	0.072
		γ	0.19	0.20	0.21	0.31	0.36
		R^2	0.9856	0.9919	0.9796	0.9773	0.9848

2.3.9 吸附热力学

在不同温度（293、298、303、308 和 313 K）下进行了吸附热力学分析，以进一步了解与吸附系统的大小和自发性有关的吸附机理。如表 2-8 所示，三种吸附剂的 ΔG^0 均为负值，这意味着污泥基生物炭对 TCH 的吸附是自发进行的。随着温度的升高， ΔG^0 的绝对值总体呈上升趋势， ΔH^0 也呈现出正值。这些结果表明了生物炭吸附 TCH 的吸热性质，并证实了 TCH 吸附过程在热力学上的可行性。此外，位于 3.98-29.26 kJ/mol 区域的 ΔH^0 值强调了物理相互作用的作用^[90]。正的 ΔS^0 值表明固/液界面的随机性和亲和性增加，从而促进了污染物从液体向吸附剂表面的外部扩散^[91]。

表 2-8 BC、BBC 和 K-HBBC 吸附 TCH 的热力学参数

Table 2-8 Thermodynamic parameters of TCH adsorption by BC, BBC and K-HBBC

Sample	Temperature (K)	ΔG^0 (kJ/mol)	ΔH^0 (kJ/mol)	ΔS^0 (J/(mol·k))
BC	293	-28.070	3.98	107.97
	298	-27.875		
	303	-28.640		
	308	-28.644		
	313	-30.431		
BBC	293	-28.857	29.26	197.73
	298	-29.884		
	303	-29.565		
	308	-32.360		
	313	-32.583		
K-HBBC	293	-29.758	21.31	174.19
	298	-30.648		
	303	-31.406		
	308	-32.152		
	313	-33.366		

2.3.10 量子化学计算

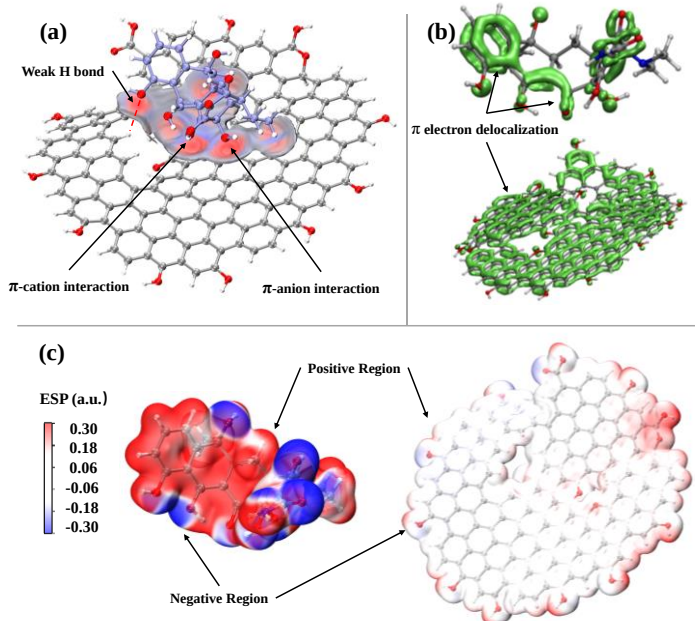


图 2-12 四环素分子在碳材料表面的吸附弱相互作用 (a); 电子去局域结构 (b); 四环素分子与碳材料的表面静电势 (c)

Fig. 2-12 Adsorption weak interactions of tetracycline molecules on the surface of carbon materials (a); electron delocalization structure (b); surface electrostatic potential of tetracycline molecules with carbon materials (c)

在本研究中, 具有 sp^2 杂化的碳结构是模拟中碳模型的核心, 并进一步掺入氧气以反映制备过程中遇到的氧化效应。鉴于实际碳材料结构复杂、体积庞大, 该模型只是一个近似值, 旨在代表其主要特征。量子化学计算表明, 碳材料表面和四环素表面都表现出不同的局部电子结构 (图 2-12 (b)), 这表明 π - π 相互作用可能是该系统的一种普遍机制。除了 π - π 相互作用之外, IGMH 分析进一步揭示了弱氢键、 π -阳离子、 π -阴离子以及由于电荷相反而产生的简单静电吸引也对四环素的吸附起了作用 (图 2-12)。为了深入研究这些细节, 我们计算了碳材料和中性四环素的分子表面静电势。在 pH 值为 7 的水溶液中, sp^2 杂化碳片的范德华表面 ($\rho=0.001$ a.u.) 主要带中性电荷, 但在含氧基团附近表现出负电性, 而在氢原子附近则表现出正电性 (图 2-12 (c))。四环素分子的范德华表面 ($\rho=0.001$ a.u.) 主要带正电, 但在含氧基团附近显示出负电性, 表明该分子处于明显的极化状态。键能 (M062X(D3)-DEF2TZVP-SMD-水平) 的计算结果为-93.01

kJ/mol, 表明四环素在碳材料表面的吸附主要受物理化学混合效应的影响。这些结果表明, 四环素这种极性分子在复合碳材料上的吸附是由多种相互作用驱动的, 其中氢键、 π -阳离子、 π -阴离子和 π - π 相互作用发挥了主要作用。

2.4 本章小结

K-HBBC 是由剩余污泥和竹子生物质经 KOH 梯度改性后共热解制备的污泥基生物炭, 通过单因素试验对 K-HBBC 生物炭优化制备。将 BC、BBC 和 K-HBBC 三种生物炭使用 SEM、BET、XRD、Raman、TG、FTIR、XPS 等表征手段进行分析, 比较了三种生物炭的吸附动力学和等温吸附类型, 并通过 DFT 计算考察 TCH 在污泥基生物炭 K-HBBC 表面的吸附机理。结果表明:

(1) K-HBBC 的最优制备条件为生物质添加比 10%, 热解温度 700°C, 热解时间 60 min, $m(\text{污泥/竹子}):m(\text{KOH})$ 1:0.5, 盐酸浓度 3 mol/L。在此条件下制备的 K-HBBC 生物炭具备更大的比表面积 ($179.59 \text{ m}^2/\text{g}$) 和更丰富的孔隙结构。XRD 和 Raman 分析表明, K-HBBC 具备丰富的石墨化结构。XPS 分析中, K-HBBC 吸附 TCH 后 C-C/C=C 和 C=O 的峰向更低的结合能移动且面积得到提升, 这说明 π - π 相互作用和氢键在功能基团与 TCH 的接触中发挥了重要作用。FTIR 结果表明, K-HBBC 的 O-H 和 C=O 表面官可以通过氢键与目标 TCH 上的含氮和含氧基团结合。

(2) pH 值通过影响 K-HBBC 的表面电荷和电荷密度以及吸附质的形态, 进而影响对 TCH 的吸附行为。阳离子 K^+ 、 Na^+ 和 NH_4^+ 和阴离子 H_2PO_4^- 浓度的升高有助于促进 K-HBBC 对 TCH 的吸附效率, 而阳离子 Ca^{2+} 和阴离子 CO_3^{2-} 则对 TCH 吸附呈现抑制作用。K-HBBC 经过五个循环测试后从最初的 86.79% 下降到 71.56%, 吸附容量仍然达到 48.39 mg/g。

(3) Elovich 吸附动力学和 Freundlich 等温模型与 K-HBBC 吸附 TCH 的过程具有较好的相关性。此外, TCH 的吸附受到颗粒内扩散和液膜扩散的速率限制, 并且吸附过程是自发和吸热的。量子化学计算表明, 四环素在复合碳材料上的吸附是由 π - π 相互作用、氢键、 π -阳离子、 π -阴离子以及由于电荷相反而产生的简单静电吸引作用驱动的。-93.01 kJ/mol 的键能结果进一步表明吸附作用主要受物理化学混合效应的影响。

第 3 章 污泥基凝胶球的制备及其去除盐酸四环素性能研究

微生物的固定化载体是微生物细胞生长和繁殖的重要底物，其不同的特性（如比表面积、孔径、结构、化学稳定性和机械强度）可以直接影响细菌活性和载体的物理化学性质。通过载体吸附固定化微生物对冲击载荷的抵抗力不足，会导致微生物附着不良，很容易从载体表面脱落。吸附-包埋复合载体材料的开发可以有效解决固定化后微生物菌株的损失和生物活性弱等问题，降低微生物在环境中的损伤风险。

本章节将改性制备的污泥基生物炭 K-HBBC 与海藻酸钠（SA）混合掺杂制备污泥基凝胶球。另外，选择聚乙烯醇（PVA）和聚乙二醇（PEG）两种聚合物作为添加剂设计出六种载体/复合载体，通过考察机械性能、传质效率、表面形态和含水率作为固定化菌剂复合载体的初筛条件。确定复合载体制备体系后，通过单因素和响应面优化污泥基凝胶球对 TCH 的吸附能力，并使用 BET、SEM、FTIR、XPS、XRD 表征仪器分析污泥基凝胶球的结构性质。此外，考察了 pH 值、共存离子、可重复利用性对污泥基凝胶球的影响以及吸附动力学和等温吸附研究。

3.1 试验材料

3.1.1 试验试剂

本试验所用补充试剂如表 3-1 所示。

表 3-1 试验所需试剂

Table 3-1 Reagents required for the experiment

药品名称	纯度等级	生产商家
ZnCl ₂	AR	国药集团化学试剂有限公司
CaCl ₂	AR	国药集团化学试剂有限公司
海藻酸钠	AR	上海麦克林生化科技股份有限公司
聚乙烯醇	AR	上海阿拉丁生化科技股份有限公司
聚乙二醇	AR	上海阿拉丁生化科技股份有限公司

3.1.2 试验仪器

本试验所用补充仪器如表 3-2 所示。

表 3-2 试验所需仪器设备

Table 3-2 Instrumentation required for the experiment

仪器名称	型号	生产厂家
集热式恒温加热磁力搅拌器	DF-101S	巩义市予华仪器有限责任公司
真空冷冻干燥机	LGJ-10	北京松源华兴科技发展有限公司

3.2 试验方法

3.2.1 K-HBBC/SA 污泥基凝胶球的制备

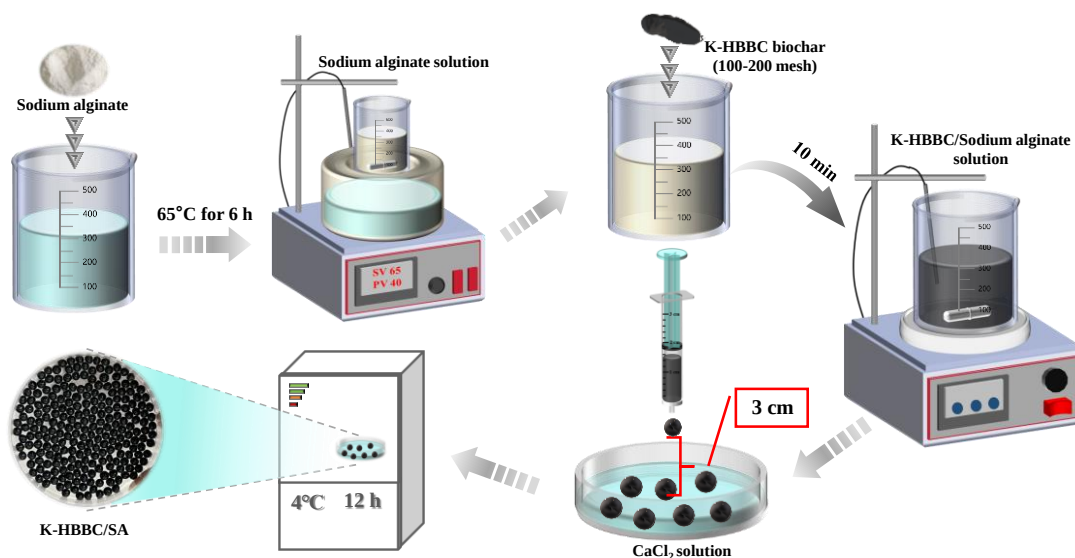


图 3-1 K-HBBC/SA 污泥基凝胶球的制备流程图

Fig. 3-1 Flow chart for the preparation of K-HBBC/SA sludge-based gel spheres

本研究制备了一种污泥-竹子生物炭（K-HBBC）/海藻酸钠（SA）复合载体（K-HBBC/SA）。在 250 mL 锥形瓶中将 4.00 g SA（4.0 wt.%）融于 100 mL 纯水，置于 65°C 恒温水浴锅中以 100 r/min 搅拌 6 h 后冷却至室温。将 K-HBBC 生物炭研磨经 100-200 目筛分后，取 8.80 g K-HBBC（4.4 wt.%）融于 20 mL SA 溶液，以 100 r/min 将溶液磁力搅拌 10 min。用 2.5 mL 针管沿着烧杯底部吸取混合液，在 3 cm 左右的垂直高度滴入到 CaCl₂（2.8 wt.%）溶液中，置于 4°C 冰箱交

联 12 h 后，用纯水反复冲洗污泥基凝胶球表面多余 Ca^{2+} ，然后放置到纯水中在 4°C 环境中储存备用，记作 K-HBBC/SA。此外，使用不添加 K-HBBC 生物炭而在相同的制备过程得到的水凝胶球作为对照组，记作 SA。

3.2.2 微生物固定化复合载体的选取

将 K-HBBC 生物炭以及 PVA、PEG 两种聚合物作为添加剂与 SA 掺杂，共设计出六种方法作为微生物固定化的载体/复合载体，分别为：SA、SA+K-HBBC、SA+PVA、SA+PVA+K-HBBC、SA+PEG、SA+PEG+K-HBBC。通过考察这六种载体/复合载体的表面形态、机械强度、传质效率和含水率进行初筛，作为后续试验的标准。①表面形态：通过肉眼观察制备的水凝胶球的表面形态是否存在拖尾和松散情况；②机械强度：各选取 100 粒凝胶小球，以 1500 r/min 置于磁力搅拌器中，观察破碎小球数量并记录；③传质效率：选取 5 粒大小形状相近的湿重约为 0.3 g 的六种水凝胶球，放入到 100 mL 浓度为 20 mg/L 亚甲基蓝（MB）作为复合载体传质中间的媒介，通过测定不用时刻 MB 溶液的浓度变化来间接评价复合载体的传质性能；④含水率：每种方法选取 10 粒凝胶小球的湿重作为初始重量，置于 40°C 环境称取不同时刻的重量。

3.2.3 K-HBBC/SA 污泥基凝胶球单因素优化制备

如表 3-3 所示，本研究在单因素试验中依次研究不同质量分数 SA、K-HBBC、 CaCl_2 和交联时间对 TCH（50 mg/L）吸附性能的影响。每次试验均设置三组平行。

表 3-3 单因素设计试验

Table 3-3 One-way design tests

变量					
SA (wt. %)	2	3	4	5	6
K-HBBC 生物炭 (wt. %)	1	2	3	4	5
CaCl_2 (wt. %)	1	2	3	4	5
交联时间 (h)	8	12	16	20	24

3.2.4 K-HBBC/SA 污泥基凝胶球响应面优化制备

如表 3-4 所示, 为确定所需的参数范围进行初步研究, 选择 SA (wt. 4-6%)、K-HBBC (wt. 3-5%) 和 CaCl_2 (wt. 2-4%) 作为最大相关限制。通过 Design-Expert 13.0 软件设计了 17 组试验, 因子水平编码为-1 (低)、0 (中心点) 和 1 (高)。每次试验均设置三组平行。

表 3-4 响应面设计试验因素水平及编码

Table 3-4 Response surface design test factor levels and coding

编码	变量	Level 1 (-1)	Level 2 (0)	Level 3 (1)
A	SA, wt. %	4	5	6
B	K-HBBC, wt. %	3	4	5
C	CaCl_2 , wt. %	2	3	4

3.2.5 SA 和 K-HBBC/SA 污泥基凝胶球的表征

(1) 微观形貌和比表面积分析

将 SA 和 K-HBBC/SA 吸附 TCH 前后的水凝胶球在-40℃条件预冻 4 h, 然后使用真空冷冻干燥机干燥 12 h, 喷金后用 SEM 扫描电子显微镜观察其内部和外部形貌。比表面积和孔径分布分析方法同 2.2.3。

(2) 官能团、晶体结构类型和元素组成分析

分析方法同 2.2.3。

(3) 表面带电性分析

分析方法同 2.2.3。

3.2.6 K-HBBC/SA 污泥基凝胶球的可重复利用性试验

为评估制备的 K-HBBC/SA 的可重复使用性, 进行了 6 次吸附-解吸试验。用 0.1 mol/L NaOH 溶液作为洗脱剂, 将吸附 50 mg/L TCH 的 K-HBBC/SA 浸渍 30 min, 然后用超纯水将 K-HBBC/SA 污泥基凝胶球冲洗至中性, 用于下一轮吸附试验。每次试验均设置三组平行。

3.2.7 SA 与 K-HBBC/SA 污泥基凝胶球的吸附试验

(1) 吸附动力学试验

为了评估 SA 和 K-HBBC/SA 污泥基凝胶球的吸附动力学, 将 300 mg 吸附剂分别与 100 mL TCH 溶液 (20、50 和 80 mg/L) 混合。其他条件同 2.2.5。每次试验均设置三组平行。

(2) 等温吸附试验

在含有 300 mg 吸附剂的 100 mL TCH 溶液 (50-150 mg/L) 中, 在三种温度 (293、303 和 313 K) 下进行吸附等温线和热力学分析。其他条件同 2.2.5。每次试验均设置三组平行。

3.3 结果与讨论

3.3.1 不同载体/复合载体的性能比较

(1) 表面形态

如图 3-2 所示, SA、SA+PEG、SA+PEG+K-HBBC 水凝胶球的球形表现较差, 整体形状不够规则和圆润, 存在着较为严重的拖尾现象。相反, SA+K-HBBC、SA+PVA 以及 SA+PVA+K-HBBC 水凝胶球呈球形较好, 结构紧实。这种紧实的结构意味着水凝胶球具有更好的稳定性和物理性能, 能够在实际应用中表现出更优异的特性。

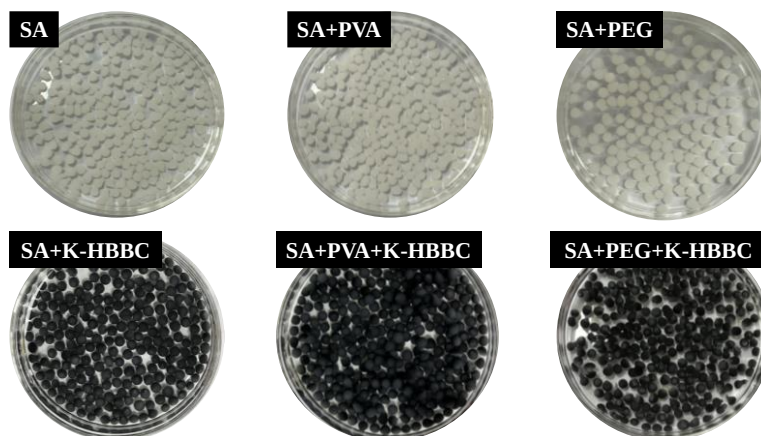


图 3-2 六种载体/复合载体水凝胶球形貌图

Fig 3-2 Morphology of six carrier/composite carrier hydrogel spheres

(2) 机械强度

表 3-5 显示了六种载体/复合载体水凝胶球在 1、2、4、6、12、24、36、48、72 h 的剩余量。K-HBBC 生物炭的添加整体上提升了水凝胶球的机械强度（图 3-3 (a)），额外添加 PVA 和 PEG 并不会增强其机械强度，反而会在更早的时间破碎殆尽。因此，K-HBBC 生物炭对于提升水凝胶球性能的重要作用。

表 3-5 六种载体/复合载体水凝胶球在不同时刻剩余量

Table 3-5 Six carrier/composite carrier hydrogel spheres remaining at different moments in

	time								
时间 (h)	1	2	4	6	12	24	36	48	72
SA	96	76	70	56	32	24	11	0	0
SA+K-HBBC	100	95	91	59	85	76	66	60	52
SA+PVA	100	82	37	22	0	0	0	0	0
SA+PVA+K-HBBC	100	92	88	80	72	65	56	50	38
SA+PEG	100	87	80	66	56	22	0	0	0
SA+PEG+K-HBBC	100	72	43	30	0	0	0	0	0

(3) 传质性能

如图 3-3 (b) 所示，与另外三种未添加 K-HBBC 的水凝胶球相比，添加了 K-HBBC 的水凝胶球展现出更优越的吸附性能。其中，5 颗湿重约为 0.3 g 的 SA+K-HBBC 水凝胶球在 72 h 对 20 mg/L MB 达到了近 70% 的去除效率。这表明添加 K-HBBC 生物炭能够切实增加水凝胶球的传质性能。

(4) 含水率

由图 3-3 (c) 可知，不同时刻六种水凝胶球之间的含水率没有显著差异。

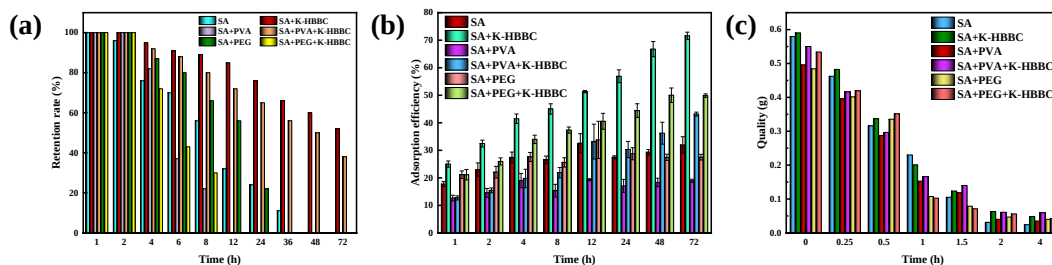


图 3-3 六种载体/复合载体的机械强度 (a)、传质性能 (b) 和含水率 (c)

Fig. 3-3 Mechanical strength (a), mass transfer performance (b) and water content (c) of six carriers/composite carriers

综合上述,通过考察表面形态、机械强度、传质性能和含水率,SA+K-HBBC 水凝胶球均处于优势。因此,将污泥基凝胶球 K-HBBC/SA 选为微生物固定化的复合载体,并在后续试验中对其进行优化制备。

3.3.2 单因素试验分析

(1) SA 质量分数的影响

如图 3-4 所示,SA 质量分数较低时形成的污泥基凝胶球较为松散,相反质量分数较高时形成的水凝胶球会变得紧实。如图 3-7 (a) 所示,低浓度的松散结构可能会导致在交联过程中会有更多的 Ca^{2+} 渗入内部,占据内部的吸附位点,致使吸附性能下降。尽管紧密的结构带来了不同的特性,但质量分数过高时,反而会形成致密的网络结构,这在一定程度上会对吸附过程产生阻碍,使得 TCH 分子难以进入水凝胶球的内部^[92]。因此,选择 4%质量分数的 SA 作为后续试验最优变量。

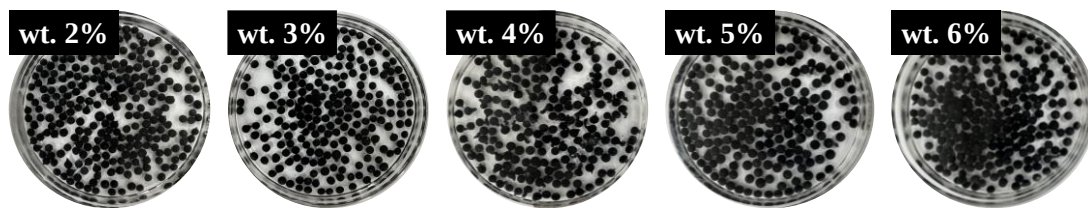


图 3-4 不同 SA 质量分数制备的污泥基凝胶球

Fig. 3-4 Sludge-based gel spheres prepared with different SA mass fraction

(2) K-HBBC 生物炭质量分数的影响

如图 3-5 所示,可以观察到随着 K-HBBC 生物炭质量分数的增加,所形成的污泥基凝胶球的颜色会呈现出逐渐加深的趋势,这表明了生物炭在参与反应的过程中被较为均匀地掺杂至凝胶球的内部结构之中。从图 3-7 (b) 可以看出,吸附性能与 K-HBBC 质量分数呈正相关性。这是因为生物炭本身具备特定的化学性质和结构特征,掺入更多的生物炭会增加活性位点的数量。然而,凝胶球的内部空间有限,当生物炭的质量分数过高时,活性位点的重叠导致其无法充分发挥其各自的吸附作用。因此,为了能够在一定程度上保证凝胶球内部有足够数量的活性位点以实现 TCH 的有效吸附,又能够避免因活性位点重叠而导致的效率降低问题,选做质量分数为 5%的 K-HBBC 生物炭作为后续试验的最优变量。

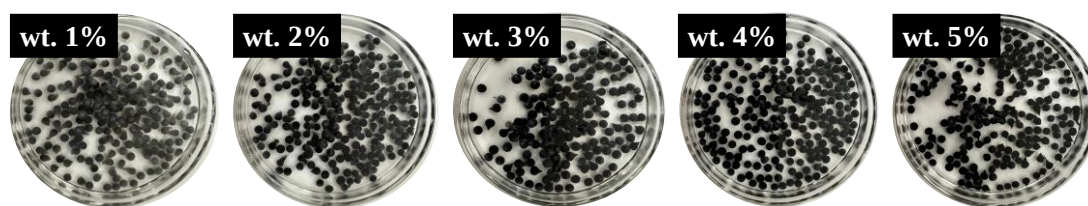


图 3-5 不同 K-HBBC 生物炭质量分数制备的污泥基凝胶球

Fig. 3-5 Sludge-based gel spheres prepared with different K-HBBC biochar mass fractions

(3) CaCl_2 质量分数的影响

如图 3-6 所示，当 CaCl_2 的质量分数较低水平（1%）时形成的污泥基凝胶球容易发生粘附，并且形状不均匀。随着质量分数的增加，呈球逐渐得到改善，但质量分数过大凝胶球出现拖尾的情况。从图 3-7（c）中可以看出， CaCl_2 的质量分数较低时吸附效率不高，这可能是因为交联反应不够充分，使得水凝胶球的性能较差。然而， CaCl_2 质量分数过高，溶液中 Ca^{2+} 的浓度也会过高，在成球过程中会堵塞 K-HBBC/SA 的吸附位点。

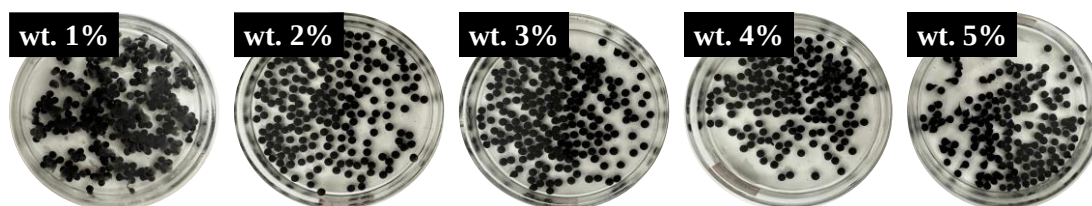
图 3-6 不同 CaCl_2 质量分数制备的污泥基水凝胶球

Fig. 3-6 Sludge-based gel spheres prepared with different CaCl_2 mass fractions

(4) 交联时间的影响

如图 3-7（c）所示，交联时间对 TCH 吸附性能的影响并不显著。考虑到交联时间过长可能导致污泥基凝胶球表面的 Ca^{2+} 数量较多。因此，选择 12 h 的交联时间。

(5) 投加量的影响

如图 3-7（e）所示，当投加量从 0.75 g/L 增加到 3.75 g/L 时，TCH 的吸附效率从 42.44% 增加至 93.73%，而吸附容量则从 26.12 mg/g 下降到 11.44 mg/g。吸附效率较高的原因可能是生物炭表面官能团和有效接触面积的增加导致活性位点数量的增加。相反，TCH 的吸附能力随着用量的增加而降低，这是由于活性位点的重叠导致减少了有效接触面积，使得吸附剂的活性位点未得到充分利用^[93]。因此，考虑到去除 TCH 的成本效益，我们使用 3.00 g/L 的投加量进行了后续试

验。

由单因素确定的最佳制备条件是 5% SA 质量分数，4% K-HBBC 质量分数，3% CaCl_2 质量分数，12 h 交联时间，3.00 g/L 投加量。

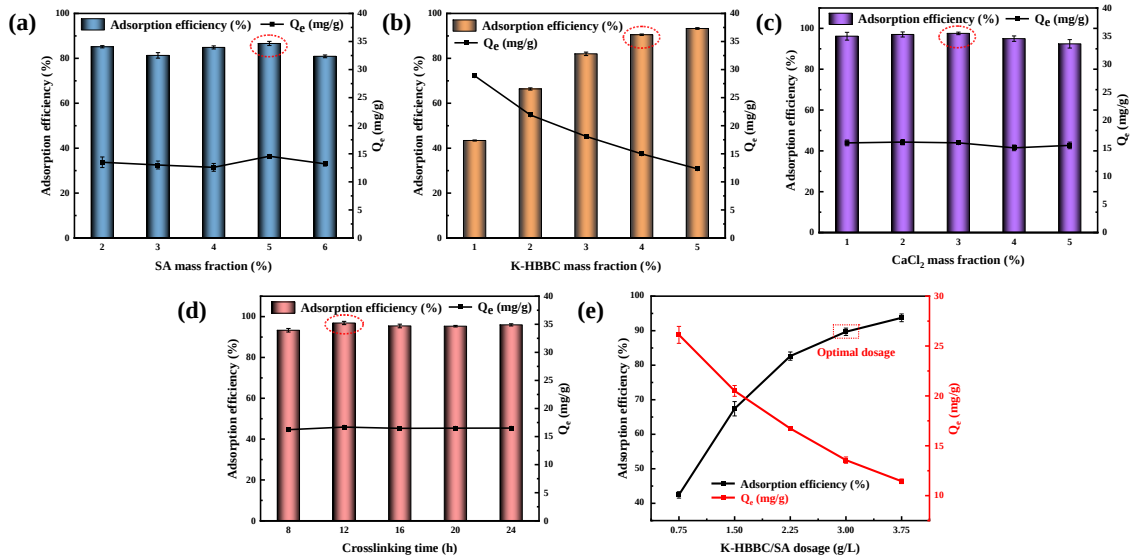


图 3-7 SA 质量分数 (a)、K-HBBC 生物炭质量分数 (b)、 CaCl_2 质量分数 (c)、交联时间 (d) 和投加量 (e) 对 TCH 的吸附效率和吸附容量的影响

Fig. 3-7 Effects of SA mass fraction (a), K-HBBC biochar mass fraction (b), CaCl_2 mass fraction (c), cross-linking time (d), and dosing amount (e) on adsorption efficiency and adsorption capacity of TCH

3.3.3 响应面试验分析

(1) 响应面试验设计结果

表 3-6 为 17 组 K-HBBC/SA 污泥基凝胶球对 TCH 吸附性能的影响。

表 3-6 响应面试验设计及结果

Table 3-6 Response surface test design and results

Run	A: SA, wt.%	B: K-HBBC, wt.%	C: CaCl_2 , wt.%	吸附效率 (%)
1	5	3	2	83.95
2	6	3	3	85.58
3	6	4	4	93.86
4	4	4	2	94.25

续表 3-6 响应面试验设计及结果

Continue Table 3-6 Response surface test design and results

Run	A: SA, wt. %	B: K-HBBC, wt. %	C: CaCl ₂ , wt. %	吸附效率 (%)
5	4	4	4	94.57
6	5	3	4	84.56
7	5	5	2	91.30
8	4	5	3	91.96
9	5	4	3	92.36
10	5	4	3	92.23
11	5	4	3	92.64
12	4	3	3	87.13
13	5	4	3	92.02
14	6	4	2	93.21
15	5	5	4	91.14
16	6	5	3	93.69
17	5	4	3	92.96

如图 3-8 所示，为 17 组 K-HBBC/SA 污泥基凝胶球的实物图。

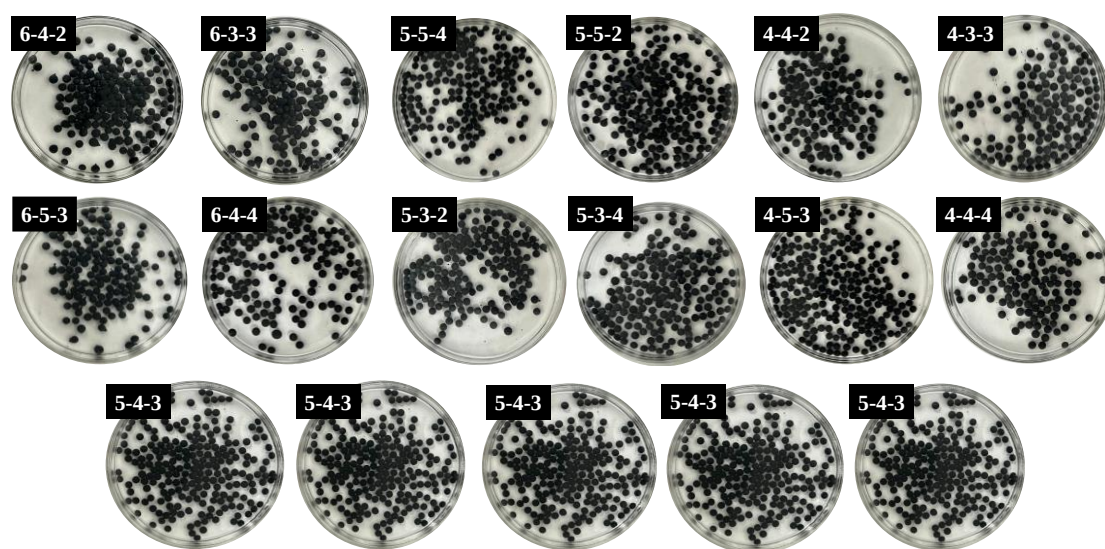


图 3-8 17 组 K-HBBC/SA 污泥基凝胶球实物图

Fig. 3-8 Physical view of group 17 K-HBBC/SA sludge-based gel spheres

(2) 回归模型的建立与显著性分析

表 3-7 显示了 TCH 吸附效率 (Y) 回归模型的方差分析结果, 将试验数据通过多元线性回归方程拟合得到二次多项式方程: $Y=62.92575-20.63875A+36.18425B+1.501C+0.82AB+0.825AC-0.1925BC+1.6915A^2-4.5435B^2-0.161C^2$ 。回归模型中的 F 值 (127.44) 较高, 且 P 值小于 0.0001, 具有高度显著性^[94]。此外, 回归模型的相关决定系数 $R^2(Y)=0.9939$, 表明有 99.39% 的响应面值符合此模型^[95]。而校正决定系数 $R^2_{Adj}(Y)=0.9861$, 说明 98.61% 的试验数据的变化可用该回归模型作为参考, 且 R^2 与 R^2_{Adj} 的差值小于 0.2, 该模型与实际测试的拟合程度较高^[96]。

表 3-7 回归模型方差分析表

Table 3-7 Regression Model ANOVA Table

项目	平方和	自由度	均方	F 值	P 值
Model	189.93	9	21.10	127.44	< 0.0001
SA	0.3081	1	0.301	1.86	0.2148
K-HBBC	90.25	1	90.25	544.98	< 0.0001
CaCl ₂	0.2520	1	0.2520	1.52	0.2571
AB	2.69	1	2.69	16.24	0.0050
AC	0.0272	1	0.0272	0.1644	0.6972
BC	0.1482	1	0.1482	0.8951	0.3756
A ²	12.05	1	12.05	72.75	< 0.0001
B ²	86.92	1	86.92	524.87	< 0.0001
C ²	0.1091	1	0.1091	0.6591	0.4436
残差	1.16	7	0.1656		
失拟项	0.6219	3	0.2073	1.54	0.3338
净误差	0.5373	4	0.1343		
总离差	191.09	16			
R^2	0.9939				
R^2_{Adj}	0.9861				

(3) 各因素的相互作用分析

图 3-9 显示了各因素之间的相互作用对 TCH 吸附效率的影响。如图 3-9 (a-b) 和图 3-9 (e-f) 所示, 无论是 CaCl_2 质量分数 (3%) 不变, 还是 SA 质量分数 (5%) 不变, TCH 的吸附效率均随着 K-HBBC 生物炭质量分数的增加呈现出先增加后减少的趋势, 并且幅度较大, 说明 K-HBBC 生物炭对于这两种因素相互的影响更重要。相比之下 (图 3-9 (c-d)), CaCl_2 质量分数和 SA 质量分数之间的相互影响较为不显著, 尤其是不同质量分数的 CaCl_2 对 TCH 的吸附效率几乎无变化。因此, 由响应面图的陡度和等高线的形状可以看出, 各因素制备的 K-HBBC/SA 污泥基凝胶球对 TCH 吸附性能的影响程度与 AC 的交互作用相比, AB 和 BC 的交互作用最显著。具体为 B (K-HBBC 质量分数) > A (SA 质量分数) > C (CaCl_2 质量分数)。此外, 对回归方程进行了优化求解, 得到了制备 K-HBBC/SA 水凝胶球的最佳条件。考虑实际操作的可性, 采用最佳的制备条件为 4.00% SA 质量分数, 4.40% K-HBBC 质量分数, 2.80% CaCl_2 质量分数用来验证模型的有效性。试验结果表明, 在该条件下制备的 K-HBBC/SA 水凝胶球对 TCH 的吸附效率 ($94.08 \pm 0.3\%$) 与理论预测值 (94.65%) 接近。

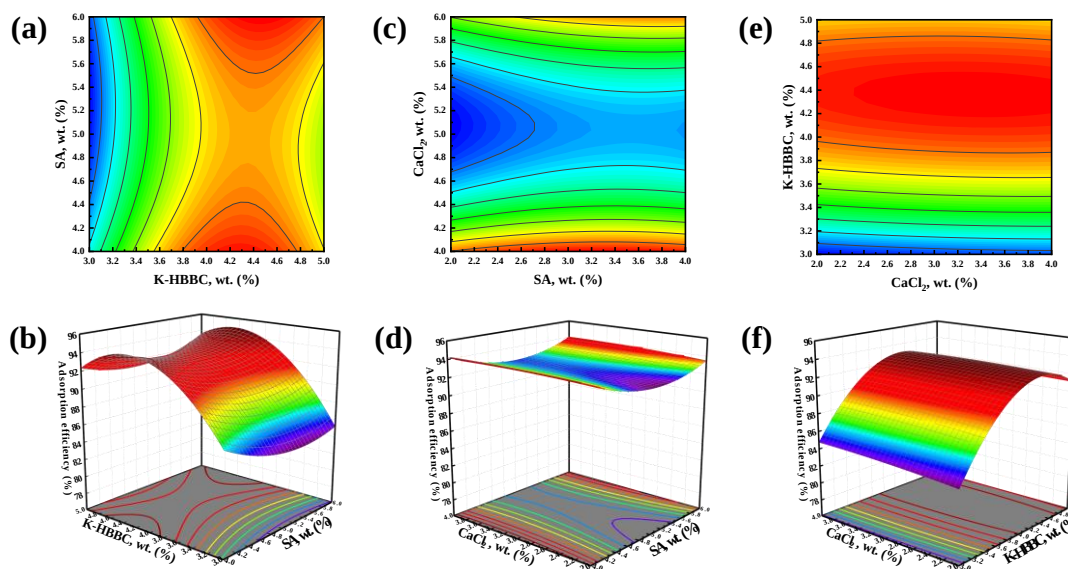


图 3-9 SA 与 K-HBBC 生物炭 (a、b)、SA 与 CaCl_2 (c、d)、K-HBBC 生物炭与 CaCl_2 (e、f) 质量分数交互作用影响的等高线与响应面图

Fig. 3-9 Contour and response surface plots of the effect of the interaction of SA with K-HBBC biochar (a, b), SA with CaCl_2 (c, d), and K-HBBC biochar with CaCl_2 (e, f) mass fractions

3.3.4 SEM 形貌分析

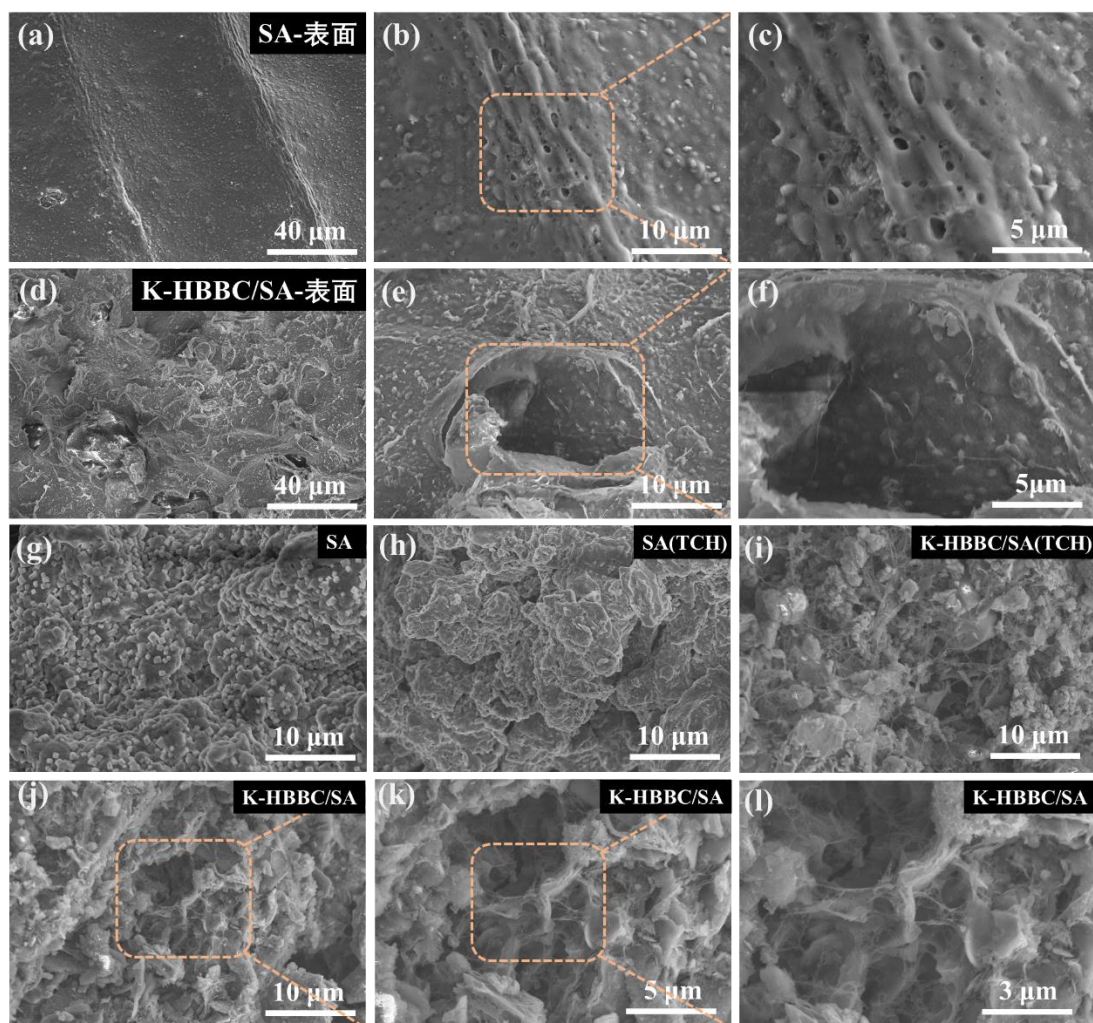


图 3-10 SA (a-c) 和 K-HBBC/SA (d-f) 表面形貌图；SA (g)、SA(TCH) (h)、K-HBBC/SA (j-l) 和 K-HBBC/SA(TCH) (i) 的内部形貌图

Fig. 3-10 Surface topography of SA (a-c) and K-HBBC/SA (d-f); internal topography of SA (g), SA(TCH)(h), K-HBBC/SA (j-l) and K-HBBC/SA(TCH)(i)

图 3-10 (a-f) 显示了 SA 与 K-HBBC/SA 污泥基凝胶球的表面形貌结构。相同的放大倍数下可以看到, SA 表面具有规则光滑的凹槽, 没有丰富的孔隙结构, 存在细小的孔隙, 其吸附性能较差的原因可能是 TCH 分子无法从孔隙进入内部而被更多地吸附。相反, K-HBBC/SA 凝胶球的表面形成了大量的孔隙, 这些孔隙分布广泛且形态多样。同时, 其整体结构显得较为粗糙, 这种孔隙结构和粗糙的表面特性, 使得 TCH 能够更容易地进入到吸附剂的内部, 进而提升了吸附性能。此外, 图 3-10 (g-l) 显示了 SA 和 K-HBBC/SA 凝胶球吸附 TCH 前后的微

观形貌。SA 内部聚集了许多方形晶体，吸附 TCH 后晶体消失。K-HBBC/SA 凝胶球在形成过程中掺入了 K-HBBC 生物炭，从而在内部形成了丰富的孔隙和丝状结构。这种独特的结构为 K-HBBC/SA 污泥基凝胶球提供了数量更多、类型更为丰富的吸附位点，从而显著地增强了其对 TCH 分子的吸附能力。

3.3.5 XPS 分析

通过 XPS 进一步研究了 SA 和 K-HBBC/SA 吸附 TCH 前后的元素组成和能态分布，观察到了强度不同的相似峰形(图 3-11)。C1s 出现在 284.59-284.71 eV、286.51-286.71 eV 和 288.33-288.72 eV 范围内的峰，分别归因于 C-C/C=C、C-O 和 C=O，且 C-C/C=C 的形式占据主要成分^[97]。吸附 TCH 后，K-HBBC/SA 的三个峰向较低的结合能移动，C-C/C=C 和 C=O 的峰面积减小。相反，C-O 的峰面积从 22.09%上升至 32.55%。这表明 π - π 相互作用和氢键在功能基团与 TCH 的接触中发挥了重要作用^[98]。在去卷积 O1s 光谱中观察到两种主要的表面氧成分，包括 C-OH (530.86-531.86 eV) 和 C-O-C/O=C-O (530.71-535.78 eV) ^[99]。在吸附 TCH 后，K-HBBC/SA 的 C-O-C/O=C-O 的比例从 24.66%降至 22.80%，而 C-OH 的含量则从 75.34%增至 77.20%。值得注意的是，通过比较相对含量，C-O-C/O=C-O 的形式转化为 C-OH。结合能为 399.80-402.09 eV 和 399.02-399.56 eV 的 N1s 峰分别归因于官能团 C-N-H 和 N-C-O 的存在^[100]。

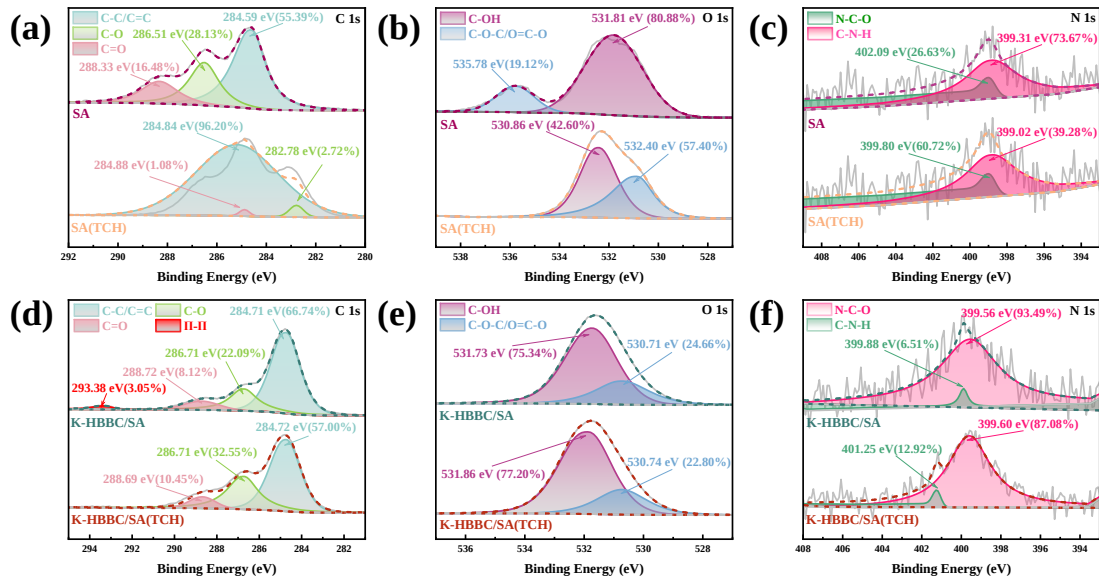


图 3-11 SA 和 K-HBBC/SA 吸附 TCH 前后的 XPS 光谱图

Fig. 3-11 XPS spectra of SA and K-HBBC/SA before and after TCH adsorption

3.3.6 比表面积和孔径分析

表 3-8 SA 和 K-HBBC/SA 去除 TCH 前后的物理特性

Table 3-8 Physical properties of SA and K-HBBC/SA before and after TCH removal

样品	比表面积 (m^2/g)	孔体积 (cm^3/g)	孔径 (nm)
SA	22.91	0.20	22.78
SA(TCH)	17.80	0.12	16.82
K-HBBC/SA	191.53	0.42	5.44
K-HBBC/SA(TCH)	104.80	0.25	5.35

如图 3-12 (a) 所示, 在相对压力处于较低水平 ($P/P_0 < 0.1$) 的情况下, K-HBBC/SA 表现出优异的 N_2 吸附能力, 能够迅速地对 N_2 进行吸附, 并且在 P/P_0 为 0.5-0.9 的范围内观察到明显的滞后环, 这是由于吸附质与吸附剂表面存在较强的相互作用, 同时也表示为单分子层吸附过程^[101]。这表明 K-HBBC/SA 的孔隙结构以微孔为主, 中孔数量则相对较少。相反, SA 的中孔结构较多, 微孔结构不明显, 这与图 3-12 (b) 对应。并且 K-HBBC/SA ($191.53 \text{ m}^2/\text{g}$) 的比表面积相比于 SA ($22.91 \text{ m}^2/\text{g}$) 具有明显的优势。此外, K-HBBC/SA 污泥基凝胶球的平均孔径(5.44 nm)小于 SA 水凝胶球的平均孔径(22.78 nm)。这说明 K-HBBC/SA 凝胶球内部具有丰富孔隙结构分布, 这种独特的结构能够为其对 TCH 的结合提供更多数量且更具效率的活性位点。

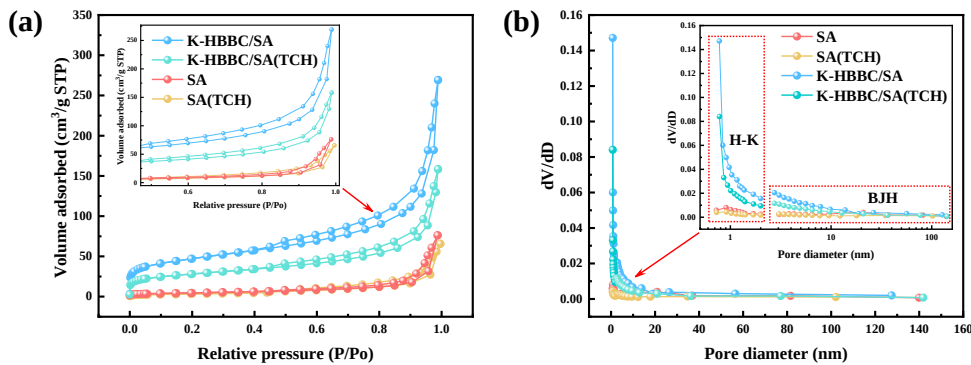


图 3-12 SA、SA(TCH)、K-HBBC/SA 和 K-HBBC/SA(TCH)的 N_2 吸附-解吸等温线 (a) 和孔径分布 (b)

Fig. 3-12 N_2 adsorption-desorption isotherms (a) and pore size distribution (b) of SA, SA(TCH), K-HBBC/SA and K-HBBC/SA(TCH)

3.3.7 FTIR 和 XRD 分析

通过 FTIR 光谱分析了 SA 和 K-HBBC/SA 吸附 TCH 前后表面官能团 (图 3-13 (a))。SA 和 K-HBBC/SA 的主要特征基团包括 3424-3434 cm^{-1} 波数范围内的 O-H 基团、2926 cm^{-1} 波数附近的 C-H 和 1617-1631 cm^{-1} 波数内 C=C 的伸缩振动^[100]。这种具有芳香性结构的生物炭和盐酸四环素的芳环结构之间存在 π - π 键的相互作用, 含氧官能团可以为 TCH 离子提供结合的位置, 生物炭上的羟基会与 TCH 结合, 从而使得 TCH 被 K-HBBC/SA 污泥基凝胶球吸附^[102]。另外, 在 1429-1438 cm^{-1} 和 1026-1038 cm^{-1} 范围内分别为 C-O-C 的非对称和对称伸缩振动吸收峰^[103]。由于掺杂了生物炭, K-HBBC/SA 凝胶球在 1117 cm^{-1} 处存在特有的特征带为 -NH_2 的伸缩振动。

如图 3-13 (b) 所示, K-HBBC/SA 水凝胶球样品在 2θ 为 20.24° (100)、 26.74° (011)、 35.44° (110)、 50.22° (112)、 60.06° (121) 和 68.22° (122) 时具有较宽的无定形结构, 在该区域有较多的结晶衍射^[65]。这可能因为海藻酸钠和 K-HBBC 生物炭的结合, 从而在海藻酸钠的基础上制备出更高的结晶度。这种高强度衍射峰同样表明 K-HBBC/SA 的石墨化结构程度增加, 有利于水凝胶球表面与含有芳香环的污染物分子相互作用, 形成 π - π 共轭, 进一步促进吸附。在吸附污染物 TCH 后, K-HBBC/SA 的峰尖锐度略有变化, 但整体核心晶体结构并没有受到很大干扰。

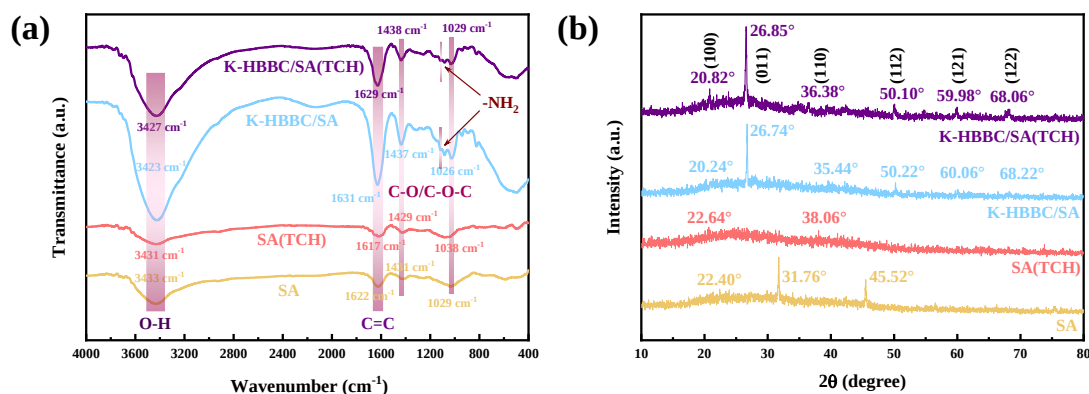


图 3-13 SA 和 K-HBBC/SA 去除 TCH 前后的 FTIR (a) 和 XRD (b) 分析

Fig. 3-13 FTIR (a) and XRD (b) analysis of SA and K-HBBC/SA before and after TCH removal

3.3.8 环境暴露性和可重复利用性分析

(1) pH 值的影响

如图 3-14 (a) 所示, 随着 pH 值的升高, TCH 的吸附效率呈现出先轻微上升后逐步下降的趋势。在 pH 值为 5 和 11 时, TCH 的最大和最小去除率分别为 97.89% 和 67.93%。一般来说, 当环境 pH 值低于 K-HBBC/SA 的零电荷点 (pH_{pzc} , 3.34) 时, 吸附剂表面带正电, 反之则带负电。此外, 当环境 pH 值进一步偏离 pH_{pzc} 时, 电荷密度会增加^[104]。在 pH 值为 4-7 的范围内, TCH 主要以中性 TCH_2^0 的形式存在, 而 K-HBBC/SA 表面则处于正负电荷交替的状态。因此, 吸附剂与污染物之间的静电排斥并不明显, 吸附性能也不会受到太大影响。当 $pH > 8$ 时, TCH 电离后呈现出以 TCH^- 和 TC^{2-} 为主的负电荷形式, 而 K-HBBC/SA 电荷密度的增加导致静电排斥力增加, 对 TCH 的吸附能力显著下降^[5]。

(2) 共存离子的影响

图 3-14 (b) 和 3-14 (c) 显示了不同浓度 (0-0.1 mol/L) 的典型阳离子 (Zn^{2+} 、 Na^+ 、 NH_4^+ 和 Ca^{2+}) 和阴离子 (Cl^- 、 CO_3^{2-} 、 SO_4^{2-} 和 $H_2PO_4^-$) 对 K-HBBC/SA 吸附性能的影响。结果表明, 不同浓度的 Na^+ 、 Cl^- 、 SO_4^{2-} 和 $H_2PO_4^-$ 对 TCH 去除率的影响差异不大。然而, 阳离子 Zn^{2+} 、 NH_4^+ 和 Ca^{2+} 对 TCH 的去除率随着浓度的增加呈下降趋势。这可能是由于 Zn^{2+} 和 Ca^{2+} 通过静电作用与 TCH 分子表面的羟基竞争吸附, 导致这些阳离子占据了 K-HBBC/SA 的吸附位点^[105]。此外, 水合半径较大的高价 Zn^{2+} 和 Ca^{2+} 可能会堵塞 K-HBBC/SA 的孔径和通道, 从而抑制吸附过程。因此, 高价阳离子会对 TCH 的吸附产生更强的抑制作用。此外, 随着阴离子 CO_3^{2-} 浓度的增加, K-HBBC/SA 对 TCH 的去除也有抑制作用。这可能是由于溶液的强碱性环境增强了静电效应^[106]。

(3) K-HBBC/SA 污泥基凝胶球的可重复利用性

吸附剂的可重复利用性在环境保护和资源节约方面具有重要意义。K-HBBC/SA 污泥基凝胶球在经过五个循环的吸附-解吸测试后, 仍保持球形形态, 几乎没有碎裂或解体的情况发生。如图 3-14 (d) 所示, K-HBBC/SA 的吸附效率从 92.33% 下降到 59.65%, 吸附容量从 15.70 mg/g 下降到 10.14 mg/g。吸附性能下降的原因可能是凝胶球的结构特殊性, 因此用 NaOH 解吸的过程限制了其浸渍到球体内部, 导致内部的 TCH 分子无法被清除并占据内部的活性位点, 部分

饱和及潜在的孔被堵塞，但性能保持在实际应用可接受的范围内^[107]。

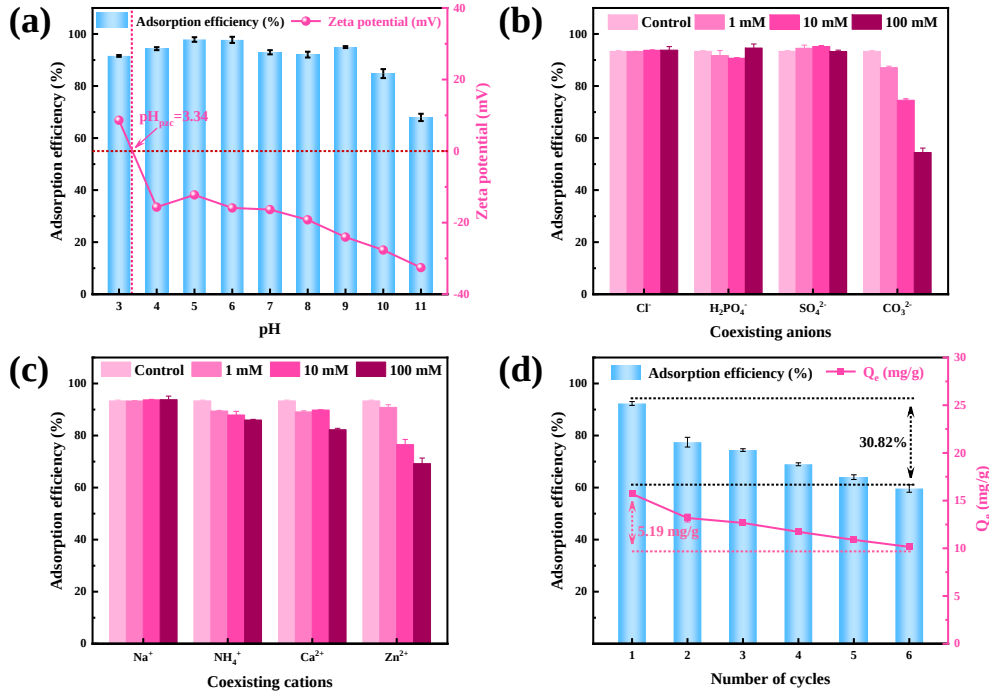


图 3-14 不同 pH 值 (a) 和不同浓度的共存离子 (b、c) 对 K-HBBC/SA 吸附 TCH 的影响；K-HBBC/SA 吸附 TCH 的重复使用性能 (d)

Fig. 3-14 Impact of varying pH levels (a) as well as coexisting ions (b, c) with disparate concentrations on TCH adsorption of K-HBBC/SA; Reusability performances of K-HBBC/SA for TCH adsorption (d)

3.3.9 吸附动力学

从图 3-15 (a、d) 中可以看出，在不同的 TCH 初始浓度条件下，SA 在 500 min 左右总可以达到吸附平衡状态，这是因为大部分吸附位点快速被占据，使吸附较难进行而趋于平衡^[108]。K-HBBC/SA 污泥基凝胶球到达吸附平衡的时间较 SA 非常缓慢，但其在 TCH 浓度为 80 mg/L 的条件下的平衡吸附容量是 SA 的 10 倍多，这可能是因为活性位点较多的缘故。通过拟一级、拟二级和 Elovich 动力学模型研究了吸附剂的吸附机理。在不同初始浓度下，SA (0.9945-0.9999) 和 K-HBBC/SA (0.9809-0.9988) 凝胶球的拟二级动力学的 R^2 值均优于拟一级动力学模型 (表 3-9 和表 3-10)，表明吸附过程以化学吸附为主^[109]。而 Elovich 模型拟合的 R^2 值处于最低水平，这表明该模型可能不适合描述该吸附过程。综上所述，凝胶球对 TCH 的吸附可能受物理和化学作用的共同调控。

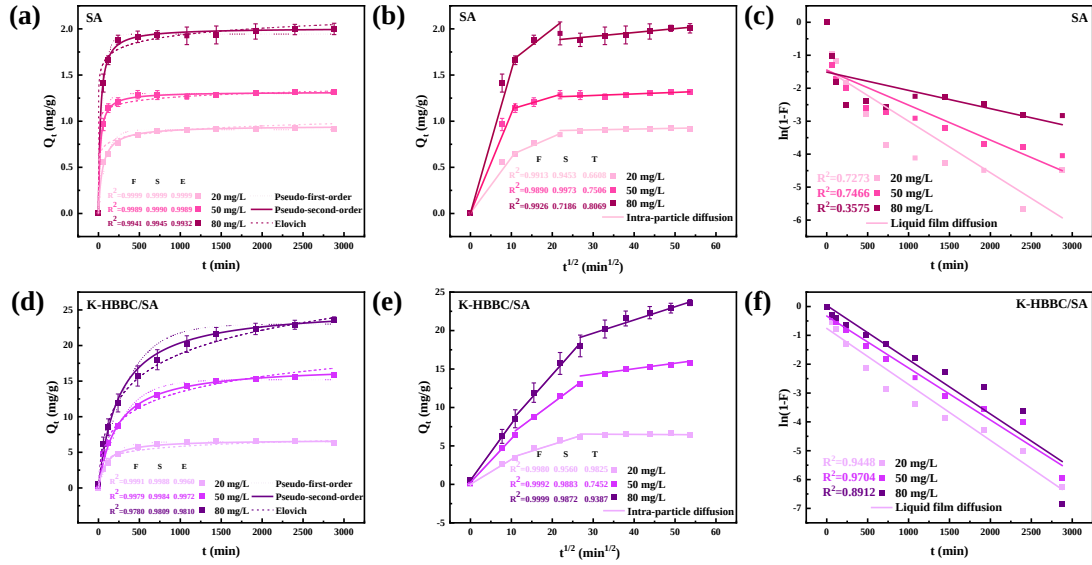


图 3-15 SA 和 K-HBBC/SA 吸附 TCH (20、50 和 80 mg/L) 的拟一级/拟二级/Elovich (a、d)、颗粒内扩散 (b、e) 和液膜扩散 (c、f) 动力学模型

Fig. 3-15 Kinetic models of pseudo-first-order/pseudo-second-order/Elovich (a, d), intra-particle diffusion (b, e) and liquid film diffusion (c, f) of SA and K-HBBC/SA

此外, 如图 3-15 (b、c、e、f) 所示, 使用液膜扩散和颗粒内扩散模型分析了吸附扩散机制。TCH 在 SA 和 K-HBBC/SA 上的线性吸附曲线分为相似的三个不同阶段。在初始阶段, 由于吸附剂内外存在浓度差, 液膜扩散迫使 TCH 分子从溶液中快速扩散到吸附剂的外表面。第二阶段是内部扩散阶段。随着 SA 和 K-HBBC/SA 凝胶球表面的吸附位点被占据并逐渐饱和, TCH 分子以相对较小的吸附速率迁移到内部。第三阶段是吸附平衡阶段。SA 和 K-HBBC/SA 凝胶球通过物理或化学作用将 TCH 分子吸附到吸附剂内部, 由于活性位点基本被占据, 吸附趋于稳定^[110]。此外, TCH 在 SA 和 K-HBBC/SA 中的扩散常数在三个阶段均呈下降趋势。这表明随着浓度差和孔隙率的降低, TCH 的扩散速率逐渐受到限制^[111]。然而, K-HBBC/SA 的扩散速率常数高于 SA, 表明 K-HBBC/SA 更有利于 TCH 的吸附和转移。总的来说, 首先通过薄膜扩散进行快速吸附, 然后是与吸附剂颗粒内扩散相关的渐进吸附阶段, 其中液膜扩散和颗粒内扩散机制共同控制着扩散过程。

表 3-9 TCH 在 SA 上吸附的动力学模型和参数

Table 3-9 Kinetic models and parameters for TCH adsorption onto SA

动力学模型	参数	20 mg/L	50 mg/L	80 mg/L
拟一级模型	q_t (mg/g)	0.91	1.30	1.94
	K_1 (min^{-1})	0.010	0.020	0.017
	R^2	0.9999	0.9989	0.9941
拟二级模型	q_t (mg/g)	0.95	1.32	2.01
	K_2 ($\text{g}/(\text{mg} \cdot \text{min})$)	0.021	0.037	0.021
	R^2	0.9999	0.9990	0.9945
Elovich 模型	a ($\text{mg}/(\text{g} \cdot \text{min})$)	0.044	0.070	1.06
	b (g/mg)	0.094	0.093	0.074
	R^2	0.9999	0.9989	0.9932
颗粒内扩散 模型	K_{id1} ($\text{g}/(\text{mg} \cdot \text{min}^{1/2})$)	0.060	0.11	0.15
	C_1	0.0034	0.0037	0.0034
	R_1^2	0.9913	0.9890	0.9926
	K_{id2} ($\text{g}/(\text{mg} \cdot \text{min}^{1/2})$)	0.019	0.013	0.035
	C_2	0.44	0.99	1.30
	R_2^2	0.9453	0.9973	0.7186
	K_{id3} ($\text{g}/(\text{mg} \cdot \text{min}^{1/2})$)	8.5×10^{-4}	1.7×10^{-3}	4.2×10^{-3}
	C_3	0.88	1.23	1.79
	R_3^2	0.6608	0.7506	0.8069
液膜扩散 模型	K_{fd}	-1.6×10^{-3}	-1.1×10^{-3}	-5.5×10^{-4}
	R^2	0.7273	0.7466	0.3575

表 3-10 TCH 在 K-HBBC/SA 上吸附的动力学模型和参数

Table 3-10 Kinetic models and parameters for TCH adsorption onto K-HBBC/SA

动力学模型	参数	20 mg/L	50 mg/L	80 mg/L
拟一级模型	q_t (mg/g)	6.47	15.21	23.01
	K_1 (min^{-1})	0.0065	0.0035	0.0029
	R^2	0.9991	0.9979	0.9780
拟二级模型	q_t (mg/g)	6.75	17.21	25.44
	K_2 ($\text{g}/(\text{mg} \cdot \text{min})$)	1.6×10^{-4}	2.6×10^{-4}	0.021
	R^2	0.9988	0.9984	0.9809
Elovich 模型	a ($\text{mg}/(\text{g} \cdot \text{min})$)	1.42	0.21	0.23
	b (g/mg)	1.29	0.31	0.21
	R^2	0.9960	0.9972	0.9810
颗粒内扩散模型	K_{id1} ($\text{g}/(\text{mg} \cdot \text{min}^{1/2})$)	0.32	0.57	0.73
	C_1	0.0073	0.24	0.52
	R_1^2	0.9980	0.9992	0.9999
	K_{id2} ($\text{g}/(\text{mg} \cdot \text{min}^{1/2})$)	0.17	0.40	0.60
	C_2	1.80	2.61	3.00
	R_2^2	0.9560	0.9883	0.9872
	K_{id3} ($\text{g}/(\text{mg} \cdot \text{min}^{1/2})$)	0.0045	0.071	0.17
	C_3	6.62	12.17	14.50
	R_3^2	0.9825	0.7452	0.9387
液膜扩散模型	K_{fd}	-1.9×10^{-3}	-1.8×10^{-3}	-1.9×10^{-3}
	R^2	0.9448	0.9704	0.8912

3.3.10 等温吸附试验

随着温度和 TCH 初始浓度的升高，两种凝胶球的平衡吸附容量都有一定程度的增加。这可能是由于温度的升高促进了离子物质的扩散和流动，由此产生的吸附位点的键能增加，有助于与 TCH 分子接触，提高吸附容量。另一方面，TCH

初始浓度的增加是由于溶液中浓度梯度驱动力增强, 促进了 TCH 分子向凝胶球表面的扩散, 降低了吸附过程的阻力^[112]。

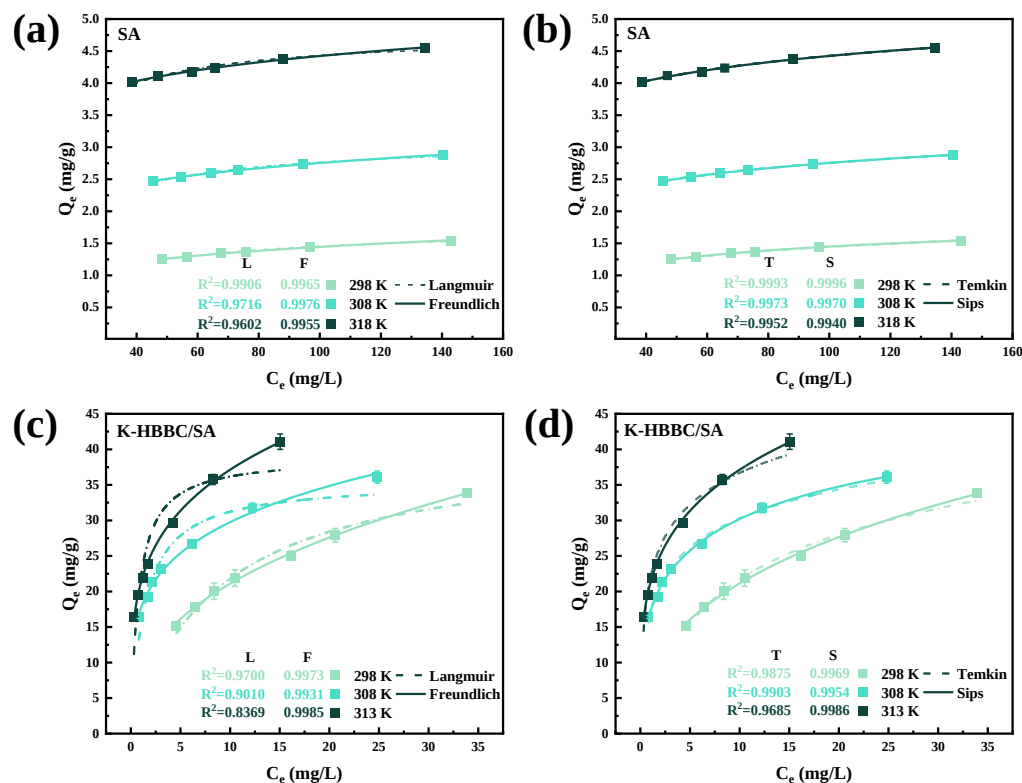


图 3-16 TCH 在 SA (a、b) 和 K-HBBC/SA (c、d) 上的 Langmuir、Freundlich、Temkin 和 Sips 模型等温拟合图

Fig. 3-16 Isothermal fitting plots of Langmuir, Freundlich, Temkin and Sips model for TCH adsorption on SA (a, b) and K-HBBC/SA (c, d)

根据表 3-11, 使用 Freundlich 模型拟合的 SA 和 K-HBBC/SA 的 R^2 值(0.9760-0.9965, 0.9931-0.9985) 优于 Langmuir 模型 (0.9602-0.9906, 0.8369-0.9700)。Freundlich 模型中的 $1/n$ 是吸附强度或表面异质性, 表示能量的相对分布和吸附剂位点的异质性^[113]。SA (0.10-0.19) 和 K-HBBC/SA (0.23-0.39) 的 $1/n$ 值均大于零, 吸附被认为是有利的^[114]。因此, SA 和 K-HBBC/SA 的吸附位点表现出异质性, 合适且不均匀的活性高能位点首先被占据, 吸附剂分子之间发生强烈的相互作用^[115]。此外, SA (0.9952-0.9993) 和 K-HBBC/SA (0.9685-0.9903) 拟合的 Temkin 模型的 R^2 值也处于较高水平。作为 Langmuir 模型和 Freundlich 模型的组合, Sips 等温线模型显示了 SA (0.9940-0.9996) 和 K-HBBC/SA (0.9954-0.9986) 拟合的最佳趋势。综上所述, SA 和 K-HBBC/SA 在 TCH 上的吸附过程既有单层

吸附，同时也存在多层吸附。

表 3-11 SA 和 K-HBBC/SA 在不同温度吸附 TCH 的等温模型参数

Table 3-11 Isothermal model parameters for SA and K-HBBC/SA adsorption of TCH at different temperatures

样品	等温吸附模型	参数	298 K	308 K	318 K
SA	Langmuir	q_t (mg/g)	1.74	3.10	4.77
		K_L (L/mg)	0.051	0.082	0.13
		R^2	0.9906	0.9716	0.9602
	Freundlich	$K_F ((\text{mg/g})/(\text{mg/L})^{1/n})$	0.59	1.48	2.78
		$1/n$	0.19	0.14	0.10
		R^2	0.9965	0.9760	0.9955
	Temkin	K_T (L/g)	0.27	036	0.43
		b_T (J/mol)	263.55	125.76	9.41
		R^2	0.9993	0.9973	0.9952
	Sips	q_t (mg/g)	1.96	3.99	6.20
		K_S (L/mg)	5.1×10^{-3}	8.4×10^{-4}	4.1×10^{-4}
		γ	0.28	0.15	0.10
		R^2	0.9996	0.9970	0.9940
K-HBBC/SA	Langmuir	q_t (mg/g)	40.69	35.49	39.00
		K_L (L/mg)	0.38	0.58	0.93
		R^2	0.9700	0.9010	0.8369
	Freundlich	$K_F ((\text{mg/g})/(\text{mg/L})^{1/n})$	8.66	17.58	21.17
		$1/n$	0.39	0.23	0.24
		R^2	0.9973	0.9931	0.9985
	Temkin	K_T (L/g)	1.09	17.29	29.71
		b_T (J/mol)	272.41	435.87	410.33
		R^2	0.9875	0.9903	0.9685
	Sips	q_t (mg/g)	30.06	43.26	56.25
		K_S (L/mg)	2.9×10^{-3}	2.0×10^{-2}	1.9×10^{-5}
		γ	0.41	0.26	0.23
		R^2	0.9969	0.9954	0.9986

3.3.11 吸附热力学

如表 3-12 所示, SA 和 K-HBBC/SA 的 ΔG^0 均为负值, 表明这两种吸附剂对 TCH 的吸附都是自发的^[97]。随着温度的升高, ΔG^0 的绝对值呈上升趋势, 表明高温在吸附过程中起促进作用。 ΔH^0 的值均为正值且小于 40 kJ/mol, 表明物理吸附占主导地位^[116]。 ΔS^0 的正值表明在吸附过程中 TCH 固液界面的随机性增加^[117]。这些结果表明了 K-HBBC/SA 污泥基凝胶球上 TCH 吸附的吸热性质, 并证实了 TCH 吸附过程在热力学上的可行性。

表 3-12 TCH 在 SA 和 K-HBBC/SA 上吸附热力学参数

Table 3-12 Thermodynamic parameters for TCH adsorption on SA and K-HBBC/SA

Sample	Temperature (K)	ΔG^0 (kJ/mol)	ΔH^0 (kJ/mol)	ΔS^0 (J/(mol·K))
SA	298	-25.84	36.85	207.68
	308	-29.10		
	318	-29.19		
K-HBBC/SA	298	-30.05	34.91	217.87
	308	-32.13		
	318	-34.40		

3.4 本章小结

本章通过将 K-HBBC 生物炭与 SA 掺杂, 并使用 PVA 和 PEG 两种聚合物作为添加剂, 设计出六种载体/复合载体凝胶球。通过考察表面形态、机械强度、传质性能和含水率筛选出最佳的 K-HBBC/SA 作为固定化菌剂的复合载体。后续试验结果如下:

(1) 通过单因素和响应面试验对 K-HBBC/SA 进行优化制备, 确定最佳的制备条件为 4.00% SA 质量分数、4.40% K-HBBC 质量分数、2.80% CaCl₂ 质量分数。该条件下制备的污泥基凝胶球 K-HBBC/SA 对 TCH 的吸附效率(94.08±0.3%)与理论预测值(94.65%)接近。研究结果证明该模型能较好地预测各因素与评价指标之间的关系。

(2) 污泥基凝胶球 K-HBBC/SA (191.53 m²/g) 含有丰富的孔隙结构, 相比

于 SA ($22.91 \text{ m}^2/\text{g}$) 具有更大的比表面积。此外, K-HBBC/SA 内部具有石墨化和芳香结构, 有助于形成 π - π 共轭形式的相互作用。根据 XPS 和 FTIR 结果, C-C/C=C、C-OH、C-O-C/O=C-O、C-N-H 等主要基团在 K-HBBC/SA 吸附 TCH 前后的峰值面积及峰位置发生变化, 表明 π - π 相互作用和氢键在功能基团与 TCH 接触中发挥了重要作用。

(3) K-HBBC/SA 在 pH 3-11 范围内对 TCH 的吸附效率呈现先轻微上升后逐步下降的趋势。共存离子 Na^+ 、 Cl^- 、 SO_4^{2-} 和 H_2PO_4^- 对 K-HBBC/SA 去除 TCH 几乎没有影响, 但 Zn^{2+} 、 NH_4^+ 、 Ca^{2+} 和 CO_3^{2-} 则会不同程度地抑制吸附过程。K-HBBC/SA 经过五个循环测试后, 吸附效率从 92.33% 下降到 59.65%, 仍有较好的去除效果。拟二级吸附动力学和 Freundlich 等温模型与 K-HBBC/SA 吸附 TCH 的过程具有较好的相关性。此外, 液膜扩散和颗粒内扩散机制共同控制着 TCH 吸附扩散过程, 并且吸附过程是自发和吸热的。

第 4 章 微生物固定化小球的制备及其去除盐酸四环素的协同增效机制研究

微生物固定化技术通过将游离或分散的生物菌群等固定在有限的空间区域内，增加生物的局部密度、稳定性、活性、再利用性和抗外界干扰能力，是一种以生物处理为主，同时具有物化处理特点的生物处理新技术。

研究初期通过梯度浓度压力驯化法从畜禽养殖场的猪粪中筛选驯化获得降解盐酸四环素的菌群 DDMYH。本章节将对 TCH 吸附性能良好的污泥基凝胶球 K-HBBC/SA 作为复合载体，以吸附-包埋的固定化方式固定菌群 DDMYH。通过单因素和响应面法优化制备 K-HBBC/SA/菌剂固定化小球，将该微生物固定化小球与 K-HBBC/SA+游离菌群、K-HBBC/SA、SA、SA/菌剂和游离菌群进行性能比较。然后考察了 TCH 初始浓度、温度、pH 值、储存后的可重复利用性对 K-HBBC/SA/菌剂固定化小球的影响。采用 SEM、FTIR、XPS 和 BET 等表征手段分析微生物固定化小球的结构性质，考察过氧化氢酶活性变化及微生物菌落结构响应，揭示微生物固定化小球去除盐酸四环素的协同增效机制。

4.1 试验材料

4.1.1 试验试剂

试验所需补充试剂如下表 4-1 所示。

表 4-1 试验所需试剂

Table 4-1 reagents required for the experiment

药品名称	纯度	生产商家
HEPES	USP	上海阿拉丁生化科技股份有限公司
乙腈	USP	国药集团化学试剂有限公司
甲醇	USP	国药集团化学试剂有限公司
甲酸	USP	国药集团化学试剂有限公司
LB 肉汤培养基	AR	国药集团化学试剂有限公司

续表 4-1 试验所需试剂

Continue Table 4-1 reagents required for the experiment

药品名称	纯度	生产商家
戊二醛	AR	上海麦克林生化科技股份有限公司
PBS 溶液	AR	国药集团化学试剂有限公司
Na ₂ HPO ₄	AR	上海麦克林生化科技股份有限公司

4.1.2 试验仪器

试验所需补充仪器如下表 4-2 所示。

表 4-2 试验所需仪器设备

Table 4-2 Instrumentation required for the experiment

仪器名称	型号	生产厂家
高速冷冻离心机	Velocity 14R Pro	天美 (Techcomp)
立式压力蒸汽灭菌器	LDZM-40L	上海申安医疗器械厂
超净工作台	SW-CJ-2FD	浙江孚夏医疗科技有限公司
雪花制冰机	XB-20II	宁波新芝生物科技股份有限公司
低温保存箱	MDF-86V838E	安徽中科都菱商用电器股份有限公司
生化培养箱	SHP-160	上海那艾精密仪器有限公司
超声波细胞粉碎机	SCIENTZ-950E	宁波新芝生物科技股份有限公司
高效液相色谱 (HPLC)	Waters e2695	Waters

4.1.3 主要溶液配制

(1) 盐酸四环素 (TCH) 储备液 (5 g/L): 称取 0.5 g 盐酸四环素, 用超纯水溶液定容至 100 mL (含 5 mL 甲醇), 放入到无菌操作台紫外杀菌 30 min 后, 用 0.45 μm 滤膜过滤装至棕色玻璃瓶中, 在 4℃环境中储存备用。

(2) 无机盐液体培养基: 称取 1.5 g Na₂HPO₄、1 g NaCl、1 g NH₄Cl、0.2 g MgSO₄ 和 0.5 g KH₂PO₄ 用纯水定容至 1000 mL 得到无机盐培养基, 将无机盐培养基倒入 100 mL 量筒分装至 250 mL 锥形瓶 (含有 100 mL 溶液) 包裹封口膜。

(3) LB 培养基: 称取 25 g LB 肉汤培养基倒入纯水溶液并定容至 1000 mL

得到浓度为 25 g/L 的 LB 培养基，将 LB 培养基倒入 100 mL 量筒分装至 250 mL 锥形瓶（含有 90 mL 溶液）包裹封口膜。

（4）HEPES 缓冲溶液：称取 0.595 g HEPES 加入到 250 mL 纯水，得到浓度为 10 mM 的 HEPES 缓冲溶液，包裹封口膜。

（5）氯化钙（ CaCl_2 ）溶液：配取质量分数为 2.5% 的 CaCl_2 溶液，包裹封口膜。

（6）海藻酸钠（SA）溶液：取 6 g SA 倒入至 100 mL 纯水，在恒温水浴锅中在 65℃ 条件下搅拌 6 h，包裹封口膜。

上述溶液除盐酸四环素母液外，其他溶液均在 121℃ 高压灭菌 20 min，冷却至室温，现用现配。

4.1.4 标准曲线的绘制

高效液相色谱测量：配置浓度为 2.0、4.0、6.0、10.0、15.0、20.0、30.0 和 50 mg/L 的盐酸四环素溶液（背景溶液为无机盐溶液）用高效液相色谱在 358 nm 处测量。测量条件采用等度样品进样，流动相：乙腈/甲酸（1‰）（v/v=20/80）、流速：1.0 mL/min、进样体积：10 μL 、柱温：30℃、波长：358 nm、流速：1.0 mL/min、时长：10 min。

测量前分别使用洗针液（含 50% 甲醇）、密封圈液（含 10% 甲醇）以及 A、B、C、D 四个流动相润洗管道 3-5 min。测量结束后，采用梯度进行清洗：（1）乙腈（20%）：1‰ 甲酸（80%）（0-10 min）；（2）10% 甲醇（85%）：甲醇（15%）（10-30 min）；（3）甲醇（100%）（30-35-59-60 min）。

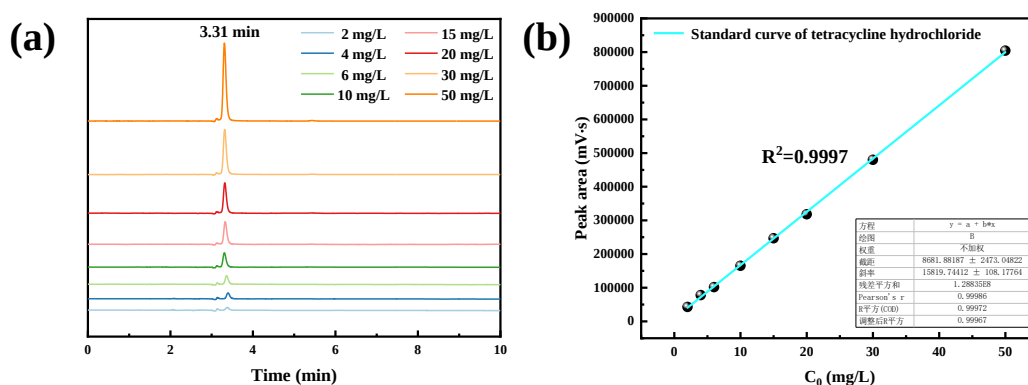


图 4-1 盐酸四环素浓度的全谱图 (a) 和标准曲线 (b)

Fig. 4-1 Full spectrum (a) and standard curve (b) of tetracycline hydrochloride concentration

4.2 试验方法

4.2.1 微生物固定化小球的制备

取 20 mL 菌液放入 50 mL 的灭菌离心管中，在 4℃、8000 r/min 条件下冷冻离心 10 min，弃去上清液。将 0.75 g 灭菌后的 K-HBBC 生物炭倒入含有菌体沉淀的离心管中，加入 5 mL 无菌水，在 30℃、150 r/min 条件下震荡 1 h 使菌剂充分接触吸附到 K-HBBC 生物炭表面。将振荡后的混液与 10 mL 灭菌后的 SA (wt. 6%) 溶液混合，使得 SA 最终质量分数为 4%。用 2.5 mL 针管从烧杯底部吸取混液，在垂直高度约 3 cm 的位置缓慢滴入到 CaCl_2 (wt. 2.5%) 溶液中，在 4℃ 环境交联 2 h 后，用 10 mM HEPES 溶液反复冲洗表面多余 Ca^{2+} ，并浸泡在 HEPES 溶液中储存储备用，记作 K-HBBC/SA/菌剂。具体微生物固定化小球制备流程如图 4-2 所示。

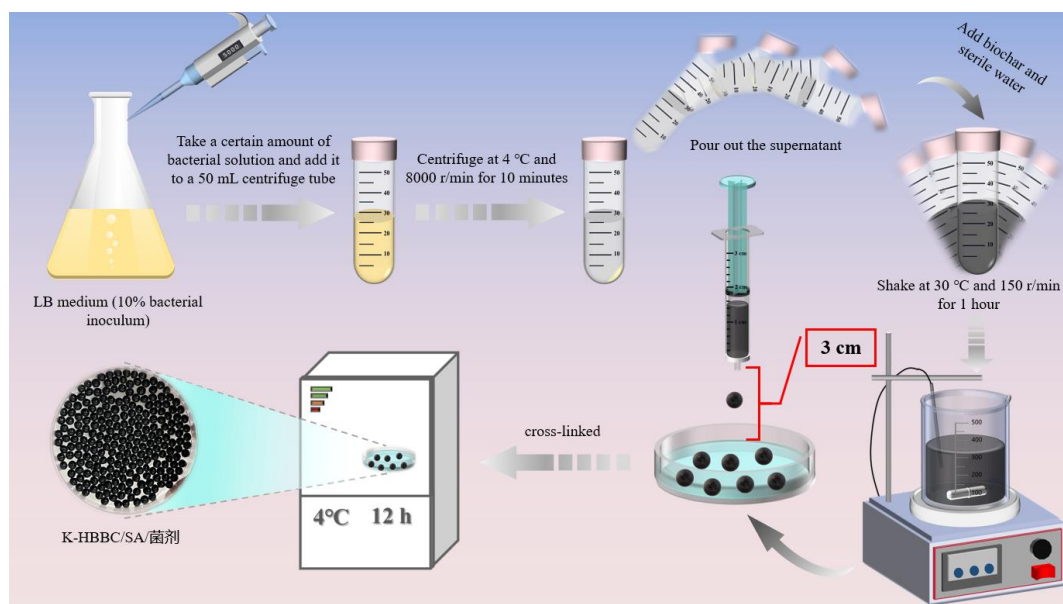


图 4-2 微生物固定化小球制备流程图

Fig. 4-2 Flow chart of microbial immobilized spheres preparation

4.2.2 微生物固定化小球单因素优化制备

本单因素试验通过考察不同因素制备的微生物固定化小球在 24 h 和 48 h 对 TCH (50 mg/L) 去除效率，来筛选变量范围。如表 4-3 所示，考察因素包括 K-HBBC、菌剂接种量、SA 和交联时间。每次试验均设置三组平行。

表 4-3 单因素设计试验

Table 4-3 One-way design tests

变量	
K-HBBC 生物炭 (wt. %)	1、2、3、4、5
菌剂接种量 (mL)	5、10、15、20、25、30、40、50
SA (wt. %)	2、3、4、5、6
交联时间 (h)	0.5、1、2、4、8、12

4.2.3 微生物固定化小球响应面优化制备

确定所需的参数范围进行初步研究,选择 K-HBBC (wt. 3-5%)、菌剂接种量 (15-25 mL) 和 SA (wt. 3-5%) 作为最大相关限制 (表 4-4)。通过 Design-Expert 13.0 软件设计了 17 组试验,因子水平编码为-1 (低)、0 (中心点) 和 1 (高)。每次试验均设置三组平行。

表 4-4 响应面设计试验因素水平及编码

Table 4-4 Response surface design test factor levels and coding

Code	Variables	Level 1 (-1)	Level 2 (0)	Level 3 (1)
A	K-HBBC, wt. %	3	4	5
B	菌剂接种量, mL	15	20	25
C	SA, wt. %	3	4	5

4.2.4 微生物固定化小球性能评测预试验

选取 K-HBBC 质量分数 (3%)、菌剂接种量 (15 mL)、SA 质量分数 (3%)、交联时间 (4 h) 四个变量的中间水平因素制备 K-HBBC/SA/菌剂固定化小球。此外制备出与 K-HBBC/SA/菌剂固定化小球具有相同 K-HBBC 质量分数和菌剂量的 K-HBBC/SA+游离菌群、K-HBBC/SA、游离菌群作为对照组。试验条件: 体积为 100 mL (无机盐溶液)、温度为 30℃, 转速为 150 r/min, TCH 浓度为 50 mg/L, 投加量 50 粒 (大小相近), 游离或包埋菌剂量 2.5 mL, 去除时间为 24 h 和 48 h。每次试验均设置三组平行。

备注: (1) 5 mL 菌剂实际为 15 mL 菌液离心后倒掉上清液后加入 5 mL 灭

菌水；（2）试验分析得到 15 mL 的混液（5 mL 菌剂+10 mL 海藻酸钠+生物炭）大概可以滴成 300-350 粒小球，因此 50 颗小球大约含有 2.15-2.5 mL 菌剂。

4.2.5 菌群 DDMYH 的生长曲线测定

以 10%的接种量将稳定期的菌群 DDMYH 接种到含有 90 mL LB 培养基的 250 mL 锥形瓶中，置于 20、30 和 40℃的震荡培养箱（150 r/min）中。然后分别在 0、1、2、3、4、6、8、12、24、28、32、36、48、60 和 72 h 取样测定样品在 600 nm 处的吸光度。每次试验均设置三组平行。

4.2.6 微生物固定化小球在储存后的可重复利用性评估

将 K-HBBC/SA/菌剂固定化小球放入到 10 mM 的 HEPES 缓冲溶液，并置于 4℃的环境中储存，在第 60 天取出固定化小球，测量其在 24 h 和 48 h 去除 TCH（50 mg/L）的性能变化。实验结束后将微生物固定化小球倒出，放入到灭菌的 PBS 磷酸盐缓冲溶液中浸渍 30 min 后，用 10 mM 的 HEPES 溶液反复冲洗三次，用于下次试验，上述步骤反复重复五次。每次试验均设置三组平行。

4.2.7 过氧化氢酶（Catalase, CAT）活性的测定

为了测定 H_2O_2 的摩尔吸光系数，分别配置浓度为 0.5、1.0、3.0、5.0、7.0 和 10.0 mM 的 H_2O_2 溶液，用紫外可见光光度计在 240 nm 处测量吸光度。如图 4-3 所示，线性曲线的斜率 k 即为 H_2O_2 的摩尔消光数，为 $37.6 \mu\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ 。

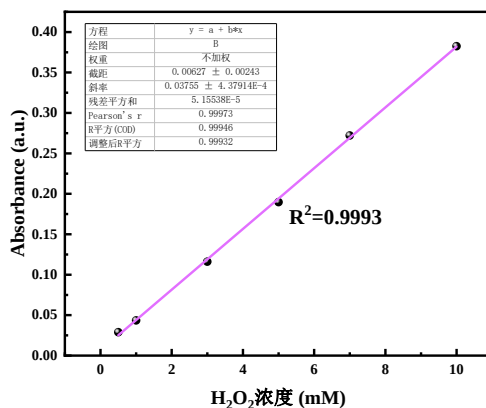


图 4-3 H_2O_2 溶液标准曲线

Fig. 4-3 Standard curve of H_2O_2 solution

将 50 粒大小相近的 K-HBBC/SA/菌剂固定化小球投加到含有 50 mg/L TCH 的 100 mL 无机盐培养基中, 反应 48 h 后将样品在 4℃条件下以 12000 r/min 转速离心 15 min, 得到的上清液即为胞外酶。剩余的沉淀物用 10 mM 磷酸盐缓冲液 (pH = 7) 洗涤两次并离心。将收集的沉淀物重悬于 20 mL 磷酸盐缓冲液中, 并在冰浴条件下通过超声波细胞粉碎机将其细胞破碎 (160 W, 超声 5 s, 停止 10 s, 共 80 次)。之后在 12000 rpm 冷冻离心 15 min 以除去细胞碎片, 收集的上清液即为胞内酶。取 1.9 mL 磷酸盐缓冲液 (50 mM) 放入到石英比色皿中, 然后依次加入 0.1 mL 胞内/外液和 1 mL H₂O₂ 溶液 (100 mM), 使用紫外可见光光度计在 240 nm 处测量吸光度, 测量时间为 0、3、6、9、12 和 15 min。

$$\text{反应速率}(U) = \frac{(A_0 - A_t) \times V}{\varepsilon \times t} \quad (4-1)$$

其中, V 是反应总体积 (mL), ε 是 H₂O₂ 在 240 nm 处的摩尔消光数 (37.6 $\mu\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$), t 是反应时间 (min)。

取 3 mL 考马斯亮蓝和 300 μL 胞内/外液分别加入到微量玻璃比色皿中, 避光反应 5 min 后, 使用紫外可见光光度计在 595 nm 处测量吸光度。根据 Bradford 报道使用牛血清蛋白作为标准蛋白来测定细胞内和细胞外酶溶液的蛋白质浓度。根据公式:

$$m(\text{protein}) = c \times V \quad (4-2)$$

其中, c 是胞内/外酶蛋白浓度 ($\mu\text{g/mL}$), V 是胞内/外液体积 (mL)。

将一个单位的 CAT 酶活性 (U) 定义为 1 mL 体系中 1 min 能降解 1 mmol 底物 H₂O₂ 所需要的酶量。根据公式 4-3 算出 H₂O₂ 酶活性

$$H_2O_2 \text{ 酶活性} \left(\frac{U}{g} \right) = \frac{U}{10^{-6} \times m} \quad (4-3)$$

其中, U 为反应速率, m 为胞内/外酶蛋白质量 (μg)。

4.2.8 微生物固定化小球的表征

对 K-HBBC/SA/菌剂固定化小球去除 TCH 前后进行表征分析, 具体如下:

(1) 微观形貌、比表面积和孔径分布

将微生物固定化小球先用 PBS 溶液 (含有 4% 的戊二醛, v/v) 轻轻冲洗, 在 4℃条件下浸泡过夜。然后依次用 20、30、50、70、90 和 100% 的乙醇溶液脱水处理, 每次 15min。最后将样品置于冷冻干燥机干燥 24 h。切开小球截面, 喷金

后使用扫描电子显微镜测量。比表面积和孔径分布分析方法同 2.2.3。

(2) 官能团、化学成分和电子状态分析

分析方法同 2.2.3。

4.2.9 微生物固定化小球降解动力学研究

将 50 颗干重约为 0.15 g 的 K-HBBC/SA/菌剂固定化小球分别放入到 100 mL 浓度为 25、50、75 和 100 mg/L 的 TCH 无机盐溶液（灭菌后）中，在 30℃下以 150 r/min 转速震荡。然后在 0、1、2、3、4、6、8、12、24、28、32、36 和 48 h 取样，以 8000 r/min 转速离心 10 min 后，用 0.22 μ m 滤膜过滤，使用 HPLC 测量数据并拟合。每次试验均设置三组平行。

4.2.10 微生物群落结构分析

分别将 50 粒 K-HBBC/SA/菌剂固定化小球放入到两组无机盐培养基中，其中一组培养基中加入 50 mg/L 的 TCH，48 h 后收集样品，并送至上海凌恩生物科技有限公司（中国上海）进行微生物群落结构分析（高通量测序）。具体流程如下：使用土壤 DNA 试剂盒 E.Z.N.A.®（Omega Bio-tek, Norcross, GA, U.S.）提取样本中的微生物组总 DNA。细菌群落结构研究采用 16s rRNA 全长通用引物 341F 5'-CCTAYGGGRBGCASCAG-3' and 806R 5'-GGACTACNNGGGTATCTAAT-3' 进行 PCR 扩增（16S rDNA V3-V4），每个样本的扩增引物含有 8 碱基标签序列用以区分样本。准备 20 μ L 的 PCR 反应体系，如下：4 μ L 的 5x FastPfu Buffer，2 μ L 的 2.5 mM dNTPs，上下游引物各 0.8 μ L（5 μ M），0.4 μ L 的 FastPfu Polymerase，以及 10 ng 模板 DNA。PCR 扩增试验程序如下：95℃下进行 5 分钟；在 95℃下进行 30 秒，在 55℃下进行 30 秒，在 72℃下进行 45 秒，上述三步骤进行 28 个循环，最后 72℃保持 10 分钟。扩增产物经 2% 琼脂糖凝胶电泳后采用 AxyPrep DNA Gel Extraction Kit（Axygen Biosciences, Union City, CA, U.S.）试剂盒进行纯化。使用 NEXTFLEX Rapid DNA-Seq Kit 建库试剂盒进行文库构建，待文库合格后，利用 Illumina 公司的 Miseq PE300 平台进行上机测序。测序后将原始的 fastq 文件使用 FLASH 平台进行过滤得到优化序列，并采用相同数量的序列来比较不同样品的微生物群落结构。使用 UPARSE 软件，根据 97% 的相似度对序列进行 OTU 聚类，利用 RDP 分类器对每个 OTU

代表序列进行物种分类。测试结果以登录号 SUB15303939 保藏在 NCBI GenBank 中。

4.3 结果与讨论

4.3.1 菌群 DDMYH 生长曲线和性能评测预试验分析

(1) 菌群 DDMYH 生长曲线

测定细菌密度 OD_{600} 可以评估细菌的生长状态，确定合适的诱导表达或收获时间点。如图 4-4 (a) 所示，菌剂在三种不同的温度条件下经历短暂的延迟期后会迅速地过渡到对数期，表明菌群 DDMYH 能够快速开始的 TCH 代谢，从而提高处理效率。在对数生长期阶段，温度对菌群 DDMYH 的生长具有积极的促进作用。菌剂在 24 h 左右进入稳定期，之后持续到 60 h 后开始进入衰亡期。因此，在保持营养物质、培养空间等条件一致的情况下，较高的温度有助于菌群 DDMYH 产生更大的生物量。

(2) 性能评测预实验分析

如图 4-4 (b) 所示，K-HBBC/SA/菌剂固定化小球对 50 mg/L TCH 的去除效率均高于 K-HBBC/SA+游离菌群、K-HBBC/SA 和游离菌群。其中，K-HBBC/SA/菌剂固定化小球在 24 h 和 48 h 对 50 mg/L TCH 的去除效率分别为 61.79% 和 74.92%。上述结果表明固定化后的菌群 DDMYH 对 TCH 的适应性增强，这可能是由于 K-HBBC/SA 的固定化基质提供了有利的生长条件^[118]。此外，复合载体含有的基质提供的碳源能有助于微生物更有效地降解污染物。

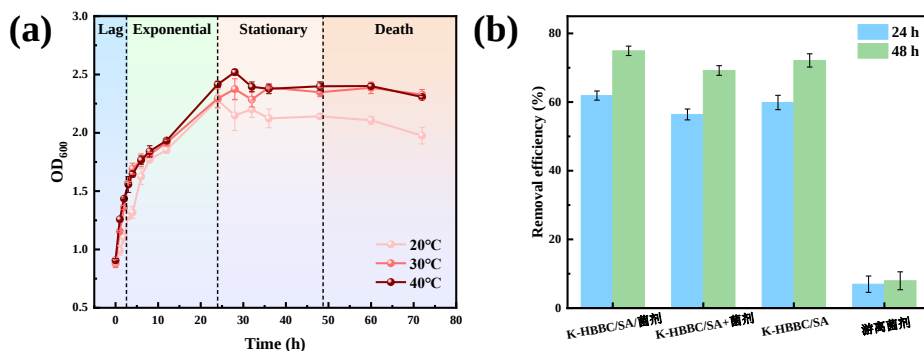


图 4-4 三种温度下的菌剂生长曲线 (a); 四种不同方法比较 (b)

Fig. 4-4 Growth curves of bacteriophages at three temperatures (a); comparison of four different methods (b)

4.3.2 单因素试验分析

(1) K-HBBC 生物炭质量分数的影响

微生物固定化小球的颜色随着掺杂的 K-HBBC 质量分数的增加而逐渐加深（图 4-5），表明生物炭被均匀的掺杂到小球的内部。如图 4-7（a）所示，随着 K-HBBC 质量分数的增加，微生物固定化小球对 TCH 的去除效率均呈现增长趋势，但增长速率逐渐变得缓慢。首先，生物炭在提高微球的机械强度、稳定性和传质效率方面发挥了重要作用^[119]。增长速率变得缓慢可能是由于微生物固定化小球的内部空间受限，过高的 K-HBBC 生物炭质量分数会导致内部活性位点的重叠，形成较大的团聚体可能会降低生物炭的有效比表面积和吸附能力，进而导致去除效果提升缓慢。

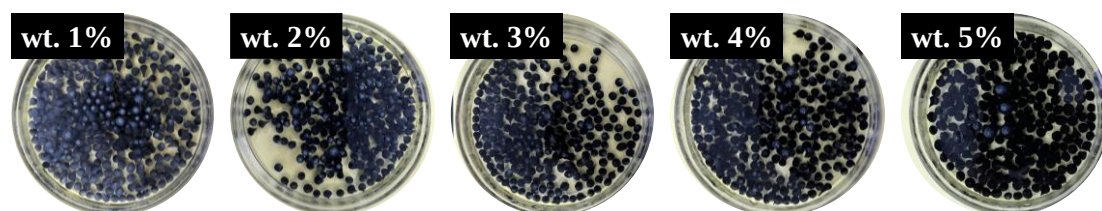


图 4-5 不同 K-HBBC 生物炭质量分数制备的微生物固定化小球

Fig. 4-5 Microbial immobilized spheres prepared with different K-HBBC mass fractions

(2) 菌剂接种量的影响

如图 4-7（b）所示，随着菌剂接种量的不断增加，微生物固定化小球对 TCH 的去除效率呈现出先升高后逐渐降低的趋势。在菌剂接种量为 20 mL 时，TCH 24 h 和 48 h 去除效率最高，分别为 57.87%和 69.43%。当菌体浓度过高时，菌体代谢旺盛，会产生大量代谢产物，导致溶液 pH 发生变化，进而影响菌的正常生理活动和代谢功能。同时，微生物生长所需要的碳源和氮源也会相对不足，限制微生物的生长和活性，进而导致活性菌源减少^[120]。

(3) SA 质量分数的影响

如图 4-6 所示，SA 质量分数较低时，制备得到的微生物固定化小球表面结构较松散，呈球性较差。随着 SA 质量分数的提高，小球表面结构逐渐变得紧实光滑。这一现象与 Gao^[118]等的研究一致。此外，微生物固定化小球在 4% SA 质量分数时对 TCH 去除效率最高（图 4-7（c））。这可能是因为 SA 质量分数较低时，松散的结构使得菌剂游离出来，减弱了其抗外界的干扰能力，而 SA 质量分

数较高时，过于紧实的结构限制了小球的传质效率，使得 TCH 较难进入到小球内部被去除。

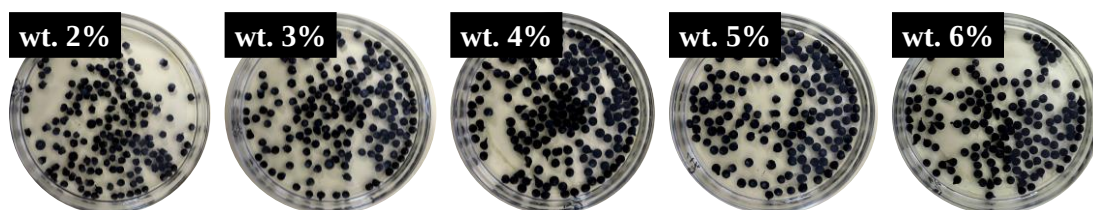


图 4-6 不同 SA 质量分数制备的微生物固定化小球

Fig. 4-6 Microbial immobilized spheres prepared with different SA mass fractions

(4) 交联时间 (0.5-12 h) 的影响

不同交联时间制备的 K-HBBC/SA/菌剂固定化小球对 TCH 的去除效率不会有显著的变化 (图 4-7 (d))。但交联时间过长可能会对影响菌剂的活性，从而降低对 TCH 的去除效率^[121]。考虑到交联时间过短可能会导致小球结构松散以及交联时间过长会抑制菌剂的生理功能，因此，选择 2 h 的交联时间。

综上所述，最优变量选择为：K-HBBC 质量分数为 4%、菌剂接种量 20 mL、海藻酸钠质量分数为 4%、交联时间 2 h。

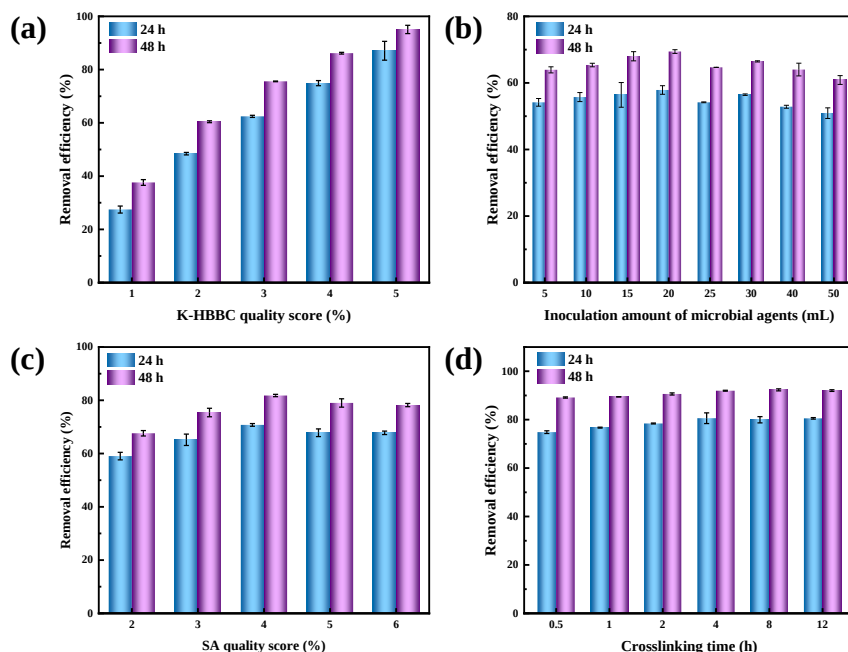


图 4-7 K-HBBC 生物炭质量分数 (a)；菌剂接种量 (b)；SA 质量分数 (c)；交联时间 (d) 的影响

Fig. 4-7 Effect of K-HBBC biochar mass fraction (a); bacteriophage inoculum (b); SA mass fraction (c); crosslinking time (d)

4.3.3 响应面试验分析

(1) 响应面试验设计结果

图 4-8 和表 4-5 分别为 17 组 K-HBBC/SA/菌剂固定化小球的实物图及对 TCH 吸附性能的影响。

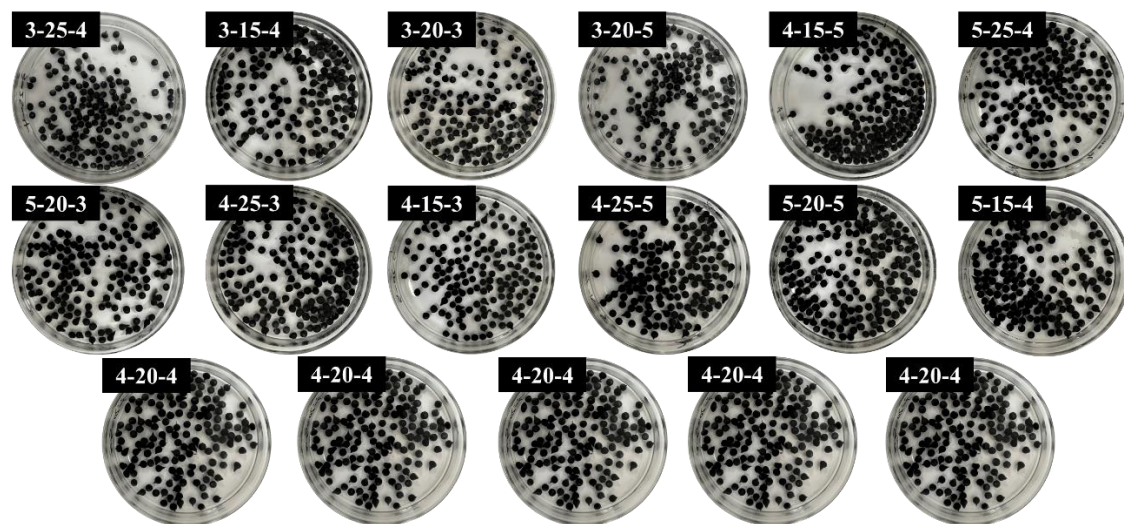


图 4-8 17 组 K-HBBC/SA/菌剂固定化小球实物图

Fig. 4-8 Physical picture of group 17 K-HBBC/SA/bacteriophage immobilized spheres

表 4-5 响应面试验设计及结果

Table 4-5 Response surface test design and results

Run	A:K-HBBC, wt. %	B:菌剂, mL	C:SA, wt. %	去除效率 (%)
1	4	20	4	69.42
2	3	15	4	61.06
3	4	20	4	68.37
4	5	15	4	84.74
5	4	20	4	68.76
6	3	20	3	55.91
7	5	20	3	75.29
8	4	15	3	74.63
9	5	25	4	76.33
10	4	20	4	69.02
11	4	20	4	68.21

续表 4-5 响应面试验设计及结果

Continue Table 4-5 Response surface test design and results

Run	A:K-HBBC, wt. %	B:菌剂, mL	C:SA, wt. %	去除效率 (%)
12	5	20	5	75.73
13	3	20	5	60.52
14	4	25	3	69.09
15	4	15	5	76.22
16	4	25	5	70.83
17	3	25	4	62.04

(2) 回归模型的建立与显著性分析

表 4-6 回归模型方差分析表

Table 4-6 Regression Model ANOVA Table

项目	平方和	自由度	均方	<i>F</i> 值	<i>P</i> 值
Model	815.03	9	90.56	147.87	<0.0001
A:K-HBBC	658.12	1	658.12	1074.65	<0.0001
B:菌剂	42.14	1	42.14	68.80	<0.0001
C:SA	8.78	1	8.78	14.33	0.0068
AB	22.04	1	22.04	35.99	0.0005
AC	4.35	1	4.35	7.10	0.0323
BC	0.0056	1	0.0056	0.0092	0.9263
A ²	13.22	1	13.22	21.58	0.0024
B ²	69.34	1	69.34	113.23	<0.0001
C ²	0.0624	1	0.0624	0.1019	0.7589
残差	4.29	7	0.6124		
失拟项	3.33	3	1.11	4.63	0.0863
净误差	0.9577	4	0.2394		
总离差	819.31	16			
R ²	0.9948				
R ² _{Adj}	0.9880				

对试验数据进行多元回归分析,并通过多元线性回归方程拟合得到二次多项式方程: $Y=18.462+36.804A-5.1042B+6.0415C-0.4695AB-1.0425AC+0.0075BC-1.77175A^2+1.6233B^2-0.12175C^2$ 。表 4-6 列出了线性模型的方差分析 (ANOVA),它详细说明了自变量对响应的影响,并评估了模型的拟合度。回归模型中的 F 值 (147.87) 较高,且 P 值小于 0.0001。这表明该模型具有高度显著性和统计学意义,在预测组合自变量去除 TCH 方面具有有效性^[122]。此外,回归模型的相关系数 $R^2(Y)=0.9948$,而且拟合度不显著 ($P>0.05$),再次证实了模型的可行性。

(3) 各因素的相互作用分析

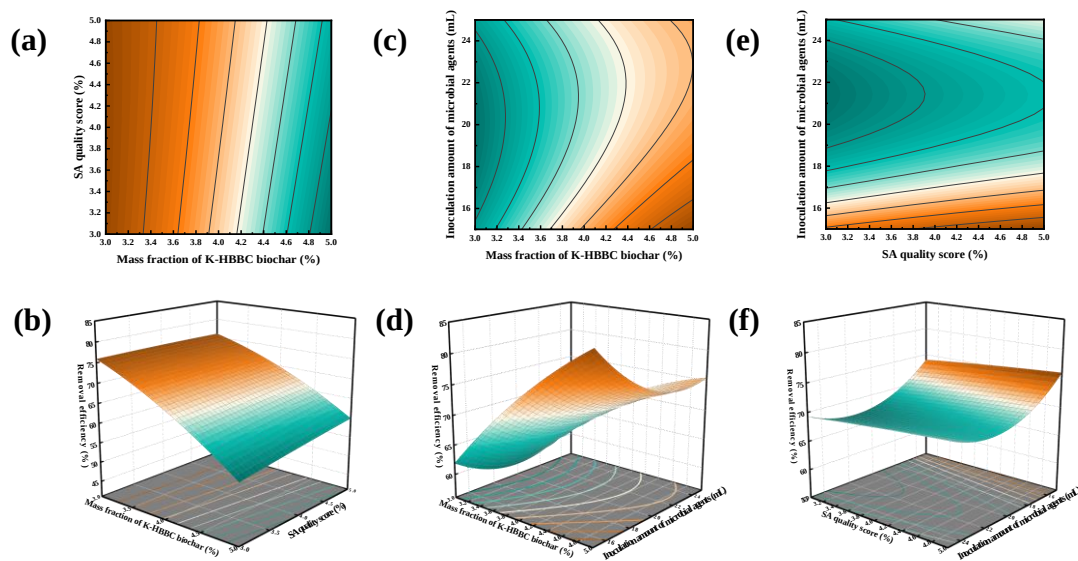


图 4-9 K-HBBC 生物炭 (wt. %) 与菌剂接种量 (a、b); K-HBBC 生物炭 (wt. %) 与 SA (wt. %) (c、d); SA (wt. %) 与菌剂接种量 (e、f) 相互影响的等高线和响应面图

Fig. 4-9 Contour and response surface plots of the interaction between K-HBBC biochar (wt. %) and mycorrhizal inoculum (a, b); K-HBBC biochar (wt. %) and SA (wt. %) (c, d); SA (wt. %) and mycorrhizal inoculum (e, f)

如图 4-9 显示了各因素之间的相互作用对 TCH 吸附效率的影响。无论是当 SA 质量分数 (3%) 不变时 (图 4-9 (a-b)), 还是菌剂接种量 (20 mL) 不变时 (图 4-9 (c-d)), TCH 的去除效率总是随着 K-HBBC 生物炭质量分数的增加呈现增长的趋势,并且幅度较大,说明 K-HBBC 生物炭对于这两种因素相互的影响更重要。相比之下见图 4-9 (e-f), SA 质量分数和菌剂接种量之间的相互影响较为不显著,尤其是不同质量分数的 SA 对 TCH 的去除效率几乎无变化。因此,各因素制备的 K-HBBC/SA/菌剂固定化小球对 TCH 去除性能的影响程度与 BC

的交互作用相比, AC 和 BC 的交互作用最显著。具体为 A: K-HBBC 质量分数 > B: 菌剂接种量 > C: SA 质量分数, 结果与表 4-6 中响应面的方差分析(ANOVA)结果一致。此外, 对回归方程进行了优化求解, 得到了制备 K-HBBC/SA/菌剂固定化小球的最佳条件。考虑实际操作的可性, 采用最佳的制备条件为 5.0% K-HBBC 质量分数, 15 mL 菌剂接种量, 4.12% SA 质量分数用来验证模型的有效性。试验结果表明, 在该条件下制备的 K-HBBC/SA/菌剂固定化小球对 TCH 的去除效率 ($83.95 \pm 0.8\%$) 与理论预测值 (84.75%) 接近。

4.3.4 优化后不同方法比较和环境暴露性分析

(1) 优化后不同方法比较

为了更全面的对比微生物固定化小球的可行性, 经过单因素和响应面优化制备后, 设计出 K-HBBC/SA/菌剂固定化小球、K-HBBC/SA+菌剂、K-HBBC/SA、SA/菌剂、SA 和游离菌群六种方法进行去除 TCH 的性能比较。在试验过程中, 生物炭质量分数、SA 质量分数与菌剂接种量这三项关键指标在每种方法的制备过程中均保持一致。结果如图 4-10 (a) 所示, K-HBBC/SA/菌剂固定化小球在 24 h 和 48 h 对 TCH 仍然具有最优的去除效果, 这与预实验得到的结论相一致。另外, 对照组中 SA/菌剂固定化小球相对于 SA 水凝胶球和游离菌群仍然去除效果最高, 这表明了微生物固定化的可行性。

(2) TCH 初始浓度的影响

如图 4-10 (b) 所示, 当 TCH 初始浓度为 25 mg/L 时, 微生物固定化小球在 48 h 对 TCH 的去除效率达到了 96.92%。这表明微生物固定化小球在 TCH 较低浓度下对 TCH 具有良好的去除能力。当初始浓度升高到 150 mg/L 时, 去除效率相比初始浓度为 25 mg/L 时降低了 37.73%。去除效率的下降可能是因为高浓度的污染物会导致微生物负载的吸附位点迅速饱和, 从而减少了固定化微生物与污染物的接触效率, 影响去除速率^[18]。并且高浓度的污染物可能会对微生物的生长和代谢有抑制作用, 导致微生物活性降低, 从而影响去除效率。

(3) pH 值的影响

如图 4-10 (c) 所示, 微生物固定化小球在 pH 为 3 和 pH 为 7 时 (48 h) 对 TCH 分别具有最大 (98.90%) 和最小 (90.33%) 的去除效率, 表明微生物固定

化小球在酸性条件下展现出更出色的去除性能。虽然在碱性（ $\text{pH}=11$ ）48 h 的去除条件下依然具有 98.04% 的去除效率，但在试验过程和结束后会发现固定化小球部分溶解的现象。这可能是因为制备的复合载体在过碱的环境下会容易溶解，小球的溶解会导致内部的 K-HBBC 生物炭释放出来，释放出来的生物炭相对于原有球状会具备更优的吸附性能，因此在碱性条件下仍然具有较出色的去除性能。

（4）温度的影响

从图 4-10（d）可以看出，微生物固定化小球随着温度的升高对 TCH 去除效果呈现逐渐上升的趋势。这可能是因为当温度升高时，分子的运动会变得更快速，吸附质分子在吸附剂孔隙中的扩散速度提高，进而增加其吸附效率^[123]。微生物的代谢速率通常会加快，进而更快地分解污染物，提高去除效率。此外，温度升高还会导致液体的粘度降低，使得底物分子更容易扩散到微生物表面，从而加快了去除反应的进行^[120]。

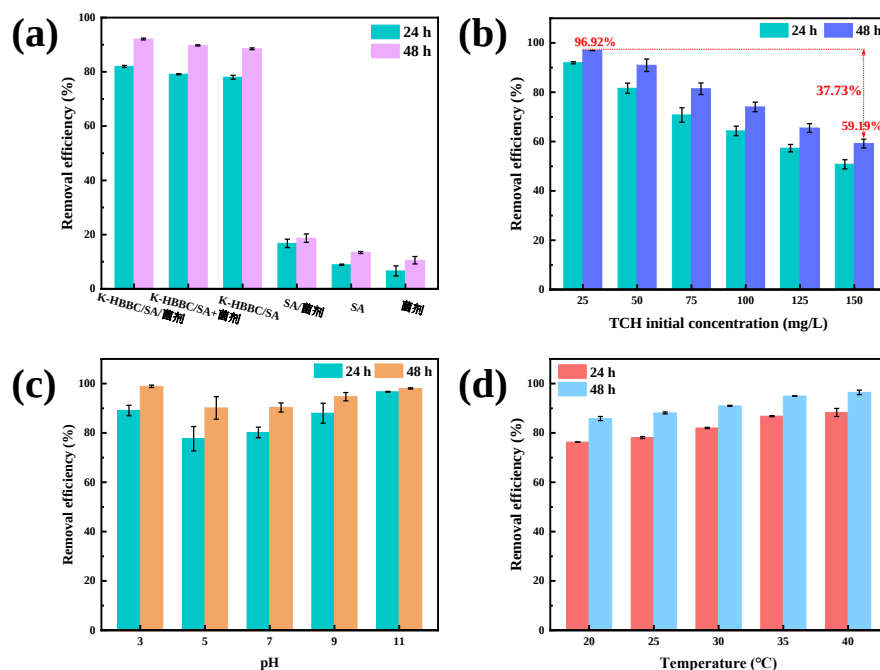


图 4-10 优化后不同方法比较 (a); 不同 TCH 初始浓度 (b)、pH 值 (c)、温度 (d) 对微生物固定化小球性能的影响

Fig. 4-10 Comparison of different methods after optimization (a); effect of different TCH initial concentration (b), pH (c), and temperature (d) on the performance of microbial immobilized pellets

4.3.5 储存后的可重复利用性分析

如图 4-11 所示, 微生物固定化小球在储存 60 d 后对 50 mg/L TCH 的 48 h 去除效率仍然保持在 95%左右, 说明制备的复合载体对菌剂存在良好的保护作用。在重复利用五次后, TCH 的 24 h 去除效率由 88.34%下降至 60.45%, 去除效率下降了 27.89%。固定化小球由于独特的形状, 在每次浸渍 PBS 溶液时, 会在载体上留存剩余的 TCH 污染物, 致使多数活性位点遭到堵塞^[124]。并且在循环重复利用过程中, 固定化材料本身可能会出现物理或化学性质的变化, 而菌剂在此过程也会部分变性从而失去活性, 进而影响微生物的附着、生长以及去除污染物的能力, 因此去除效率会逐渐下降^[125]。

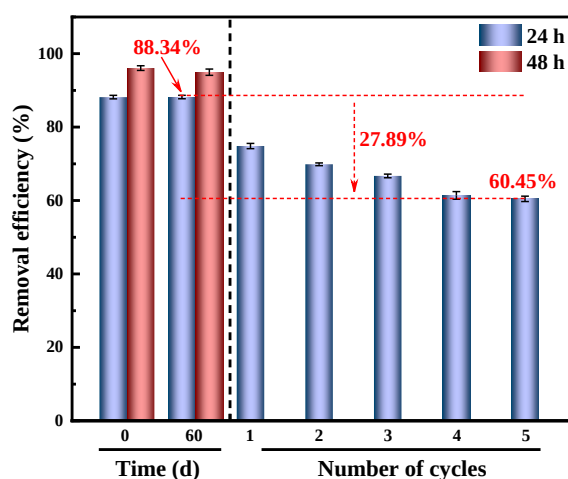


图 4-11 K-HBBC/SA/菌剂固定化小球储存后的可重复利用性

Fig. 4-11 Reusability of K-HBBC/SA/bacteriophage immobilized spheres after storage

4.3.6 降解动力学

表 4-7 降解动力学拟合参数

Table 4-7 Fitting parameters for degradation kinetics

初始浓度 (mg/L)	零级动力学方程拟合	一级动力学方程拟合
25	$C = -1.2495t + 16.7335$, $R^2 = 0.7289$	$\ln(C_i/23.835) = -0.2673t$, $R^2 = 0.9458$
50	$C = -3.1140t + 45.7222$, $R^2 = 0.8006$	$\ln(C_i/50.557) = -0.1281t$, $R^2 = 0.9237$
75	$C = -3.5054t + 64.0773$, $R^2 = 0.8056$	$\ln(C_i/77.577) = -0.1020t$, $R^2 = 0.9165$
100	$C = -2.7937t + 77.7175$, $R^2 = 0.8901$	$\ln(C_i/100.278) = -0.1260t$, $R^2 = 0.8295$

图 4-12 (a) 显示不同初始浓度的 TCH 在微生物固定化小球处理过程中的残留量均随着时间的增长而不断减少。如图 4-12 (b、c) 所示, 根据降解的趋势, 将前 12 h 的数据使用 Monod 动力学方程拟合。可以看出, 使用一级动力学方程拟合的 R^2 值 (0.8295-0.9458) 普遍高于零级动力学的 R^2 值 (0.7289-0.8901)。此外, 一级反应速率 k_{obs} 随着 TCH 浓度的增加从 0.2673 h^{-1} 下降至 0.1020 h^{-1} , 呈现出下降的趋势。这表明 TCH 的去除效率与 TCH 的初始浓度有关联。

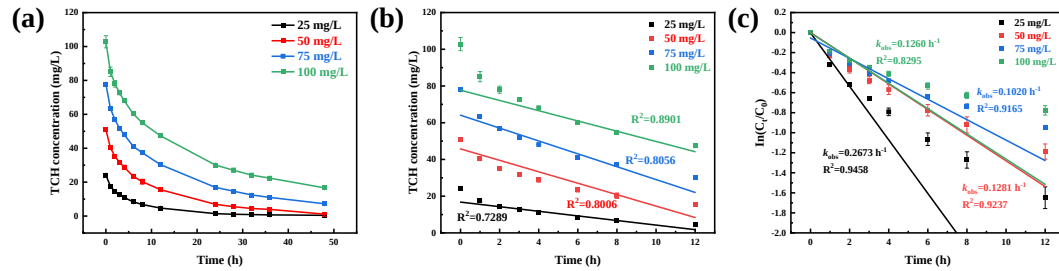


图 4-12 微生物固定化小球去除不同浓度 TCH (25、50、75、100 mg/L) 的浓度变化曲线 (a)、零级动力学 (b) 和一级动力学 (c) 拟合

Fig. 4-12 Change curves (a), zero-level kinetics (b) and first-level kinetics (c) fitting of K-HBBC/SA/bacteriophage immobilized spheres for removal of different TCH concentrations (25, 50, 75 and 100 mg/L)

4.3.7 SEM 形貌分析

如图 4-13 (a-c) 所示, 在微生物固定化小球内部能够明显观察到长杆状、球形的菌体附着团簇在一起, 这表明菌群 DDMYH 成功地被固定在小球内部。从图 4-13 (d-f) 可以看到微生物固定化小球表面呈现出丰富的孔隙结构, 这些丰富的孔隙结构不仅提供了更多的活性位点以及更大的比表面积, 还可以通过交联和共价结合使得微生物固定化过程更为稳定, 提升微生物的存活率与生长速度^[121]。去除 TCH 后, 微生物固定化小球仍然具备丰富的孔隙结构, 并且也可以观察到被固定的菌剂 (图 4-13 (g-l))。这表明 TCH 没有显著损害固定化微生物群的功能, 这种载体和固定化方式的稳定性以及对菌剂的保护性较好, 从而为微生物降解提供了理想的条件。

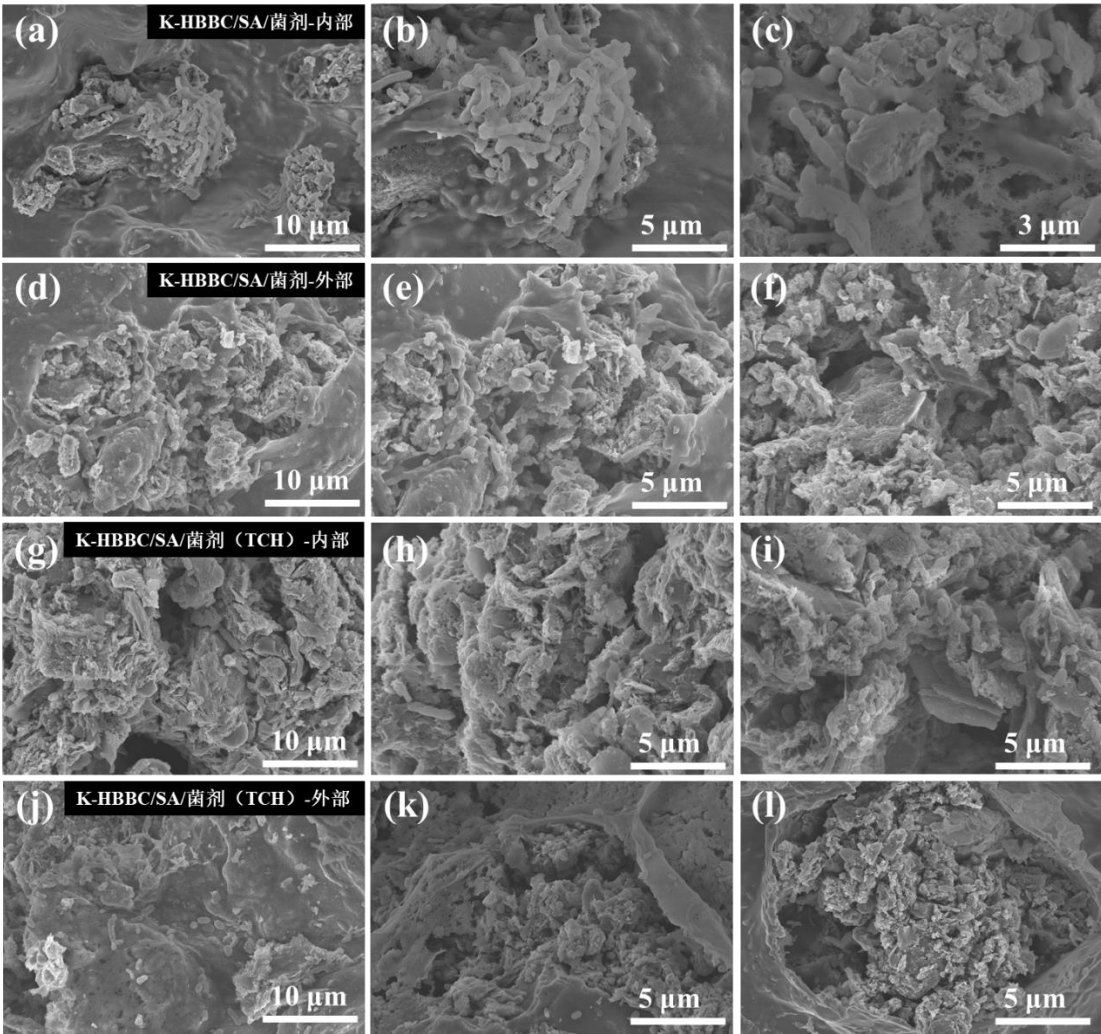


图 4-13 微生物固定化小球去除 TCH 前后的内部（a-c、g-i）和外部（d-f、j-l）形貌图

Fig. 4-13 Internal (a-c, g-i) and external (d-f, j-l) morphology of microbial immobilized spheres before and after TCH removal

4.3.8 比表面积和孔径分析

表 4-8 微生物固定化小球去除 TCH 前后的物理特性

Table 4-8 Physical properties of microbial immobilized spheres before and after TCH removal

样品	比表面积 (m ² /g)	孔体积 (cm ³ /g)	孔径 (nm)
球状	32.68	0.175	7.58
球状 (TCH)	19.41	0.162	8.46
粉末状	173.24	0.384	5.17
粉末状 (TCH)	152.57	0.354	5.98

从图 4-14 (a) 可以看出, 在 $P/P_0 < 0.1$ 的低压阶段, 粉末状的微生物固定化小球在去除 TCH 前后的 N_2 吸附-脱附曲线值均高于球状。低压阶段曲线显著上升是因为样品此时单分子层占据主要部分; 在 P/P_0 为 0.1-0.9 的中压阶段, 单分子层吸附逐渐饱和, 曲线变得平缓^[126]。微生物固定化小球在去除 TCH 前后, 粉末状 ($173.24 \text{ m}^2/\text{g}$ 到 $152.57 \text{ m}^2/\text{g}$) 的比表面积均高于球状 ($22.90 \text{ m}^2/\text{g}$ 到 $17.81 \text{ m}^2/\text{g}$), 这是因为粉末状材料通常具有不规则的粒形, 表面积更加复杂, 导致比表面积增大, 而球状材料的表面积则相对规则, 只有有限的接触面。此外, 更大的比表面积能够促进营养物质和代谢物的转移, 有助于微生物的生长和繁殖。此外, 研究表明合适的孔径 ($5.17\text{-}8.46 \text{ nm}$) 和孔体积 ($0.162\text{-}0.384 \text{ cm}^3/\text{g}$) 是实现有效固定的关键因素, 当孔径比菌剂的大小大五倍以上时, 固定化菌剂会有较好的效果^[28]。它可以为微生物在载体内部提供良好的栖息地环境, 有助于微生物的转移和代谢物的扩散, 而较小的孔径可能会限制微生物的运动并导致代谢物质的积累。

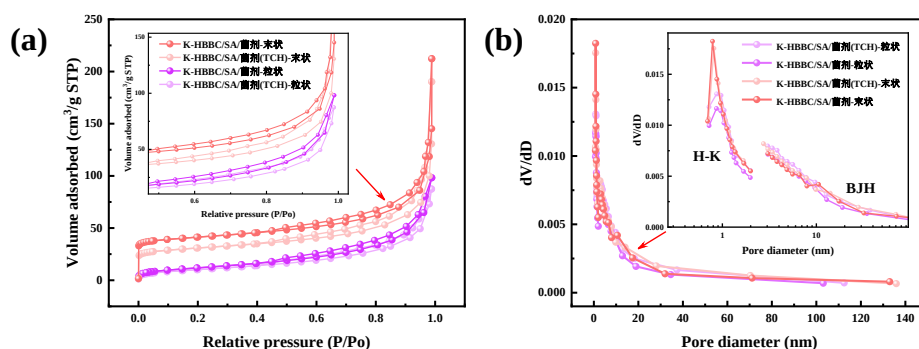


图 4-14 微生物固定化小球去除 TCH 前后的 N_2 吸附-解吸等温线 (a) 和孔径分布 (b)

Fig. 4-14 N_2 adsorption-desorption isotherms (a) and pore size distribution (b) before and after TCH removal by microbial immobilized spheres

4.3.9 XPS 和 FTIR 分析

如图 4-15 (a-e) 所示, 在 $C1s$ 的 XPS 分析中, 284.80 eV 、 $286.69\text{-}287.14 \text{ eV}$ 和 289.02 eV 范围内出现的峰分别对应于 $C\text{-C/C=C}$ 、 $C=O$ 和 $C\text{-O}$, 且 $C\text{-C/C=C}$ 和 $C=O$ 形式占据主要成分^[127]。反应发生后, 上述的三个峰向低结合能方向移动, $C\text{-C/C=C}$ 和 $C\text{-O}$ 的峰面积减小。相反, $C=O$ 的峰面积从 22.29% 上升至 48.63% 。这些结果表明, $\pi\text{-}\pi$ 相互作用和氢键在功能基团与 TCH 的接触过程中发挥了重

要作用。在 O1s 光谱中观察到两种主要的表面氧成分, 即 C-OH (531.48-531.54 eV) 和 C-O-C/O=C-O (532.91-532.94 eV) [128]。去除 TCH 后, C-O-C/O=C-O 的比例由 66.73% 降至 62.00%, 而 C-OH 的含量则从 33.27% 增至 38.00%。结合能为 398.19-402.44 eV 和 400.00 eV 的 N1s 峰分别归因于 C-N-H 官能团和 N-C-O 的存在[124]。而结合能为 347.70 eV 和 351.14-351.23 eV 的峰分别对应于 Ca 2p_{1/2} 和 Ca 2p_{3/2} 的存在。

如图 4-15 (f) 所示, 在 3430-3433 cm⁻¹ 范围内的伸缩振动峰归因于氢键缔结的醇、酚类的-OH[129]。在 2925 cm⁻¹ 附近的特征峰归因于脂肪族 C-H 的伸缩振动[130, 131]。在 1631 cm⁻¹ 和 1348 cm⁻¹ 附近的特征峰是由于芳香环中的 C=C 和 C=O 伸缩振动所致[132, 133]。这些含氧或不饱和官能团不仅能促进微生物的生长和粘附, 还能提高 TCH 的去除性能。在去除 TCH 后, 位于 3433 cm⁻¹ 和 1631 cm⁻¹ 附近的-OH 和 C=C 的特征峰的强度增加, 这可能是由于微生物固定化小球与 TCH 之间发生了 π - π 相互作用[134]。研究表明四环素质子化形式和固定化小球上的 π 电子在单体系和二元体系中都起着重要作用。同时也说明代谢物质富含 C=C、C=O、O-H 和 C-O 等亲水基团[127]。而在 1090 cm⁻¹ 附近的特征峰则归因于醚基和羧基的 C-O 伸缩振动[135]。

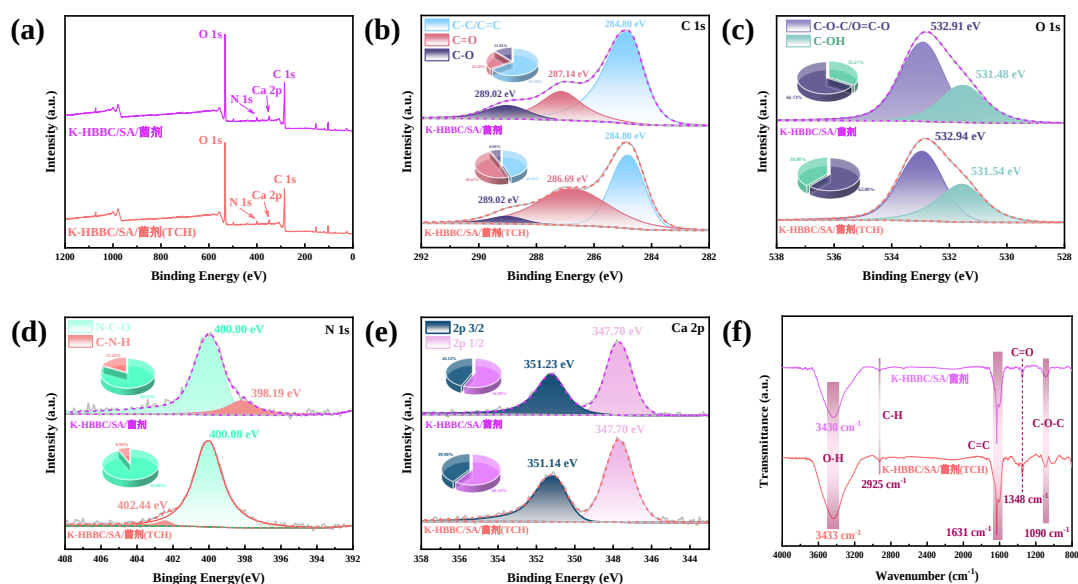


图 4-15 K-HBBC/SA/菌剂固定化小球去除 TCH 前后的 XPS (a-e) 和 FTIR (f) 图

Fig. 4-15 XPS (a-e) and FTIR (f) plots of K-HBBC/SA/bacteriophage immobilized spheres before and after TCH removal

4.3.10 过氧化氢酶活性分析

研究表明,过氧化氢酶在 TCs 的降解过程中可能发挥着至关重要的作用^[136]。从表 4-9 可以看出,随着反应时间的增长,胞内酶的活性增加,但胞外酶的活性出现降低的情况。这可能是因为污染物优先结合胞外游离的过氧化氢酶,占据活性位点,导致酶活性快速下降。而胞内酶因被载体限域,底物扩散至内部的速率较低,竞争性抑制作用减弱。但整体上微生物固定化小球展现出较高的过氧化氢酶活性,这对于 TCH 的降解产生积极的作用。

表 4-9 不同时刻去除 TCH 后的胞内、外过氧化氢酶活性

Table 4-9 Intracellular and extracellular catalase activities after removal of TCH at different moments

过氧化氢酶	24 h	48 h
胞内酶活性 (U/g)	0.24±0.12	0.39±0.16
胞外酶活性 (U/g)	1.77±0.36	0.94±0.15

4.3.11 微生物群落结构响应

(1) 微生物多样性指数

表 4-10 样品的微生物 Alpha 多样性指数和序列信息

Table 4-10 Microbial Alpha Diversity Index and Sequence Information of Samples

Sample	Observed species	Chao1	ACE	Shannon	Simpson
with-TCH	152	155	155.86	2.92	0.905
Without-TCH	157	159.55	159.74	2.96	0.913

微生物多样性通常随着 Shannon 和 Simpson 指数的升高而变多。从表 4-10 可以看出,在加入 TCH 后,Alpha 指数发生略微下降,说明 TCH 的引入降低了微生物的群落丰富度和多样性。这可能是由于高浓度的 TCH (50 mg/L) 抑制细菌蛋白质的合成,从而导致一些细菌物种失活^[136]。

(2) 不同分类学水平的微生物群落结构

如图 4-16 (a) 所示,在微生物分类的门水平上,两种样品的微生物群落结构呈现出相似的多样性,均以拟杆菌门 (*Bacteroidota*)、假单胞菌

(*Pseudomonadota*)、弯曲杆菌 (*Campylobacterota*) 为优势菌。比较微生物固定化小球在添加和未添加 TCH 的群落结果可知, *Bacteroidota* 占比从 47.95% 上升至 53.78%, *Pseudomonadota* 从 29.04% 下降至 21.36%, *Campylobacterota* 从 14.00% 上升至 15.23%。这表明 TCH 的存在抑制了 *Pseudomonadota* 的生长, 相反却增加 *Campylobacterota* 和 *Bacteroidia* 的相对丰度, 这证明它们在 TCH 降解过程中发挥了作用^[137]。研究报道, 生长在支撑材料上的 *Bacteroidota* 可参与复杂的有机物降解过程, 并促进胞外电子的转移^[138], 而 *Pseudomonadota* 则被认为是微生物降解 TC 的重要功能微生物^[139]。*Campylobacterota* 是从之前变形菌纲 (*Epsilonproteobacteria*) 中被重新分类的新门类, 被检测到存在于医院废水中^[140]。

如图 4-16 (b) 所示, 在微生物分类纲水平上, 两种样品的微生物群落结构均以拟杆菌纲 (*Bacteroidia*)、 γ -变形杆菌 (*Gammaproteobacteria*) 和弯曲杆菌 (*Campylobacteria*) 为主。在未添加和添加 TCH 的两种样品中, 作为优势菌的 *Bacteroidia* 丰度分别为 47.95% 和 53.78%。研究表明, 临床乳腺炎奶牛在用头孢菌素治疗后, 其粪便中 *Bacteroidia* 的相对丰度增加, 推测可能与 *Bacteroidia* 内在的 β -内酰胺耐药基因的增加有关^[141]。而 *Gammaproteobacteria* 在样品的丰度中分别占据 27.82% 和 19.84%, 说明 TCH 对该类细菌具有一定的抑制作用。研究表明 *Gammaproteobacteria* 可以氧化有机物并在电子传递的过程中转化为自身所需的能量^[142]。

如图 4-16 (c) 所示, 在微生物分类的科水平上, 黄杆菌科 (*Flavobacteriaceae*)、弓形菌科 (*Arcobacteraceae*)、摩根氏菌科 (*Morganellaceae*)、恶藻门 (*Dysgonomonadaceae*) 在两种样品中占据优势地位。其中, *Flavobacteriaceae* 在未添加和添加 TCH 的两种样品中的相对丰度为 39.05% 和 43.95%, 较高的含量可能是试验所用菌剂出自于畜禽粪便中筛出。Huang^[143]等证实了在土壤-莴苣系统中施加动物粪便 (猪粪) 会增加黄杆菌科 (*Flavobacteriaceae*) 的相对丰度。*Arcobacteraceae* 和 *Morganellaceae* 的相对丰度分别从 14.00% 上升至 15.23%, 13.58% 上升至 14.48%, 这可能是由于这两种细菌通常属于抗生素的耐药性细菌^[144, 145], 对包括 TCH 在内的四环素类抗生素具有较高的抗性, TCH 的加入刺激了其生长。这些结果也说明了畜禽养殖场中抗生素的添加导致其耐药性不断增强。

图 4-16 (d) 的 Heatmap 图展现了 Top 20 的菌属, 可以看出两种样品的微生

物群落主要以香味菌 (*Myroides*)、弓形杆菌 (*Arcobacter*)、变形杆菌 (*Proteus*)、拟杆菌 (*Dysgonomonas*)、乳球菌 (*Lactococcus*)、摩根氏菌 (*Morganella*) 等为主。上述菌属在添加 TCH 体系中的丰度均有不同程度的上升。*Myroides* 被报道在增强肠道防御、降解有毒有害物质、对四环素类抗生素土霉素抗性方面均发挥一定作用^[146, 147]。*Arcobacter* 和 *Proteus* 对包括四环素类和喹诺酮类在内的抗生素显示出多重耐药性^[148, 149]。Sanchali Bose 等^[150]和 Chen 等^[151]研究发现, 在除 TCH 后 *Dysgonomonas* 和 *Lactococcus* 均得到不同程度的富集, 这被认为是去除抗生素的优势菌。而 *Morganella* 对阿莫西林和青霉素钠抗生素具有良好的耐受性^[152]。

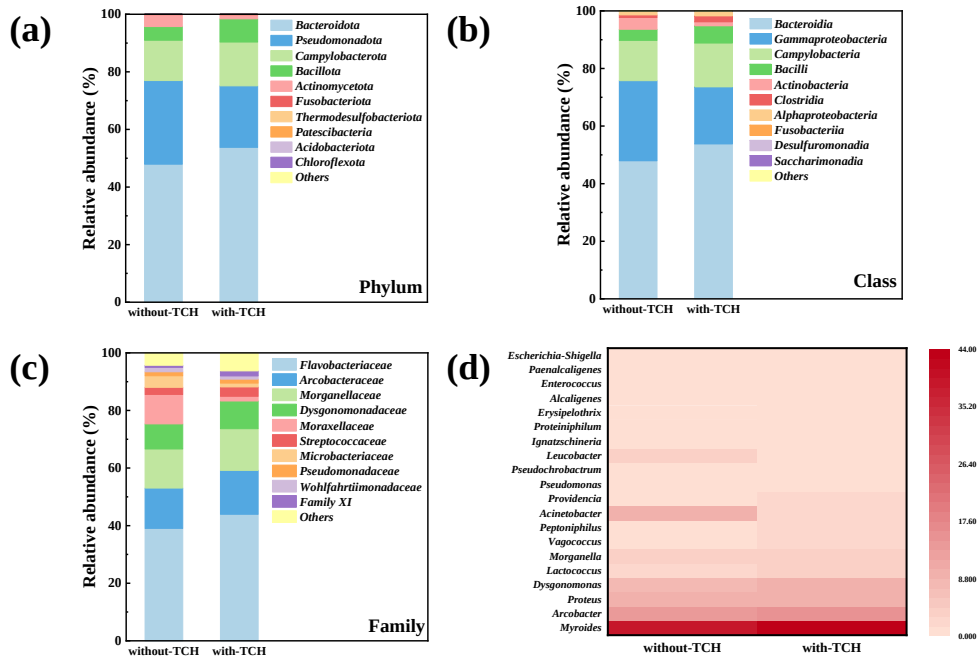


图 4-16 K-HBBC/SA/菌剂固定化小球有无 TCH 的门水平 (a); 纲水平 (b); 科水平 (c); 属的 Heatmap 图 (d)

Fig. 4-16 K-HBBC/SA/bacteriophage-immobilized spheres with and without TCH at the phylum level (a); class level (b); family level (c); Heatmap of genera (d)

上述从分类学门水平到属水平的结果表明, TCH 的加入对微生物群落丰度都有一定影响。其中, *Myroides*、*Arcobacter*、*Proteus*、*Dysgonomonas*、*Lactococcus*、*Morganella* 等菌属得到不同程度的富集, 这些优势菌属之间通过协同作用来强化固定化微生物小球对 TCH 的降解效果。

4.3.12 微生物固定化小球去除 TCH 的协同增效机制

微生物固定化小球具有良好的比表面积和微孔/中孔特征，能够促进营养物质和代谢物的转移，有助于微生物的生长和繁殖。但这些孔结构在去除 TCH 后在一定程度上减少，表明污泥基凝胶球在吸附 TCH 过程中可能存在孔隙填充效应。pH 的变化影响着 TC (TCH_3^+ 、 TCH_2^0 、 TCH^- 和 TC^{2-}) 在溶液中的存在形式，进而可以通过静电作用调控 TCH 的吸附过程。此外，微生物固定化小球去除 TCH 后，FTIR 光谱中醇/酚类的 -OH、脂肪族 C-H、芳香环中的 C=O 等表面官能团的峰值增加，说明微生物固定化小球可以通过氢键与靶 TCH 上的含氮和含氧基团结合。微生物固定化小球内部具有污泥基生物炭的石墨化和芳香结构，有助于 -OH 作为 π 电子供体将 π 电子赋予 TCH 分子的杂芳香族基团 (π 电子受体)，形成 π - π 共轭形式的相互作用以提高 TCH 去除效率。XPS 结果表明，吸附 TCH 前后 C1s (C-O、C=O 和 C-C/C=C)、O1s (C-OH 和 C-O-C/O=C-O) 和 N1s (N-C-O 和 C-N-H) 光谱中各个基团的相互组成形式、含量和峰值发生变化，进一步说明 π - π 相互作用和氢键在功能基团与 TCH 接触过程中发挥了重要作用。

微生物固定化小球中的污泥基生物炭可以为菌群 DDMYH 提供营养物质 (C、N、P、K 等) 和能量供应，而释放的腐殖酸、富里酸和溶解有机物 (DOM) 中的芳香族蛋白质可能是微生物群落随时可用的碳源，且 C-OH、C=O、O-C=O 等表面官能团有利于养分的获取，对微生物生长有直接而显著的积极影响。此外，SA 的生物降解性、凝胶化能为菌群 DDMYH 提供良好的生长环境和抗外界干扰能力，使得微生物维持更长时间的降解活性。因此，成功定植在污泥基凝胶球中的菌群 DDMYH 展现出较高的过氧化氢酶活性，特别是胞外酶活性对于细胞外降解 TCH 产生一定积极作用。TCH 会影响菌群 DDMYH 的微生物群落丰度，其中，*Myroides*、*Arcobacter*、*Proteus*、*Dysgonomonas*、*Lactococcus*、*Morganella* 等菌属得到不同程度的富集，这些优势菌属之间通过协同作用来强化菌群 DDMYH 对 TCH 的抗性去除效果。

综上，如图 4-17 所示，微生物固定化小球去除 TCH 的协同增效机制涉及孔隙填充、静电相互作用、 π - π 相互作用、氢键驱动的污泥基凝胶球的吸附作用，污泥基生物炭、SA 对菌群 DDMYH 的营养物质和能量供应、保护作用，菌群 DDMYH 的胞内/外过氧化氢酶的分泌及活性，以及优势菌属之间协同抗性去除

TCH 作用。

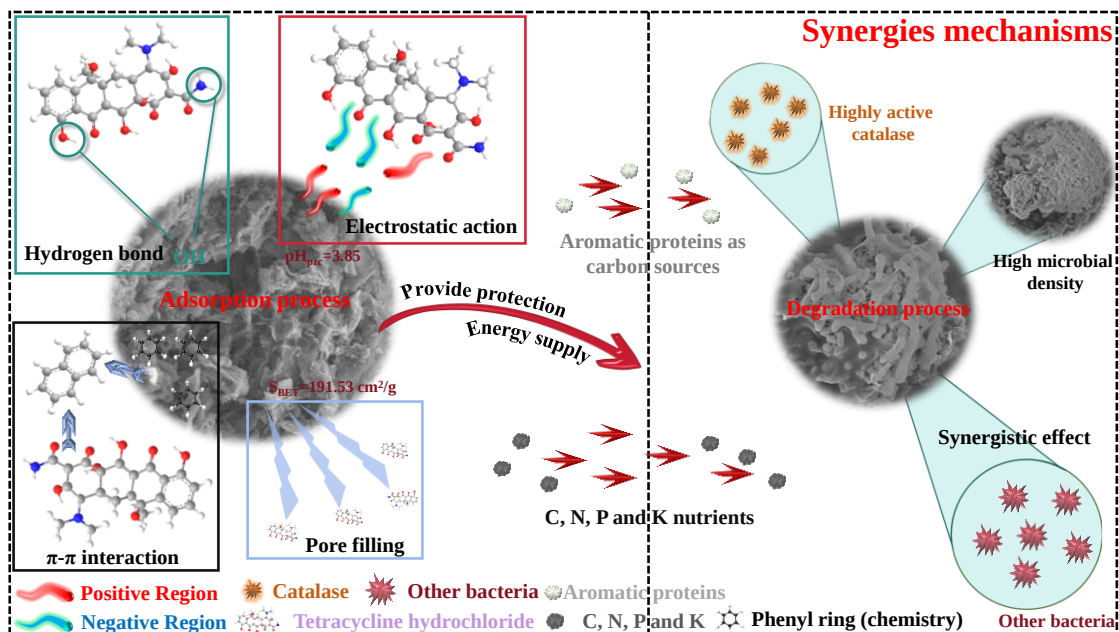


图 4-17 微生物固定化小球去除 TCH 的潜在协同增效机制

Fig. 4-17 Potential synergistic mechanism of TCH removal by microbial immobilized spheres

4.4 本章小结

本章制备了 K-HBBC/SA/菌剂固定化小球，在试验最初考察了 K-HBBC/SA/菌剂固定化小球、K-HBBC/SA+游离菌剂、K-HBBC/SA 和游离菌剂对 TCH 的去除性能。然后采用了单因素以及响应面法对固定化小球进行优化制备，优化制备后其仍然具备最优的 TCH 去除效果。采用 SEM、FTIR、XPS、BET 等表征手段分析了 K-HBBC/SA/菌剂固定化小球去除 TCH 前后的变化。此外，考察了 TCH 初始浓度、温度、pH 值、储存后的可重复利用性对固定化小球的性能影响。结果表明：

(1) K-HBBC/SA/菌剂固定化小球相比于其他三种方法，具有最优的去除效果。对其通过单因素和响应面优化试验得到的最佳制备条件为 K-HBBC 质量分数为 5.0%，菌剂接种量为 15 mL，SA 质量分数为 4.12%，在此制备条件下得到的 K-HBBC/SA/菌剂固定化小球对 TCH 的去除效率 ($83.95 \pm 0.8\%$) 与理论预测值 (84.75%) 接近。

(2) K-HBBC/SA/菌剂固定化小球在环境暴露性试验中，不同初始浓度 (25-

150 mg/L) 的 TCH 条件下, 去除效率从 96.92% 下降至 59.19%, 仍然具有较高的去除效率。在 pH 为 3-11 的范围内, 在 pH 为 3 和 11 时去除效率分别为 98.90% 和 90.33%。碱性条件 (pH=11) 下, 去除效率较高的原因是复合载体发生部分溶解, 释放的生物炭吸附性能更优。温度对 TCH 的去除产生促进作用, 这可能是在去除过程中吸附作用占据主导地位。同时微生物代谢加快、液体粘度降低、酶活性提高, 也能加快去除反应。K-HBBC/SA/菌剂固定化小球在 4°C 环境下储存 60 天后, 48 h 去除效率仍然保持在 95% 左右, 并且将其重复使用 5 次后, 去除效率为 60.45%。降解动力学试验表明降解过程更符合一级动力学。

(3) 微生物固定化小球内部和表面具有丰富的孔隙结构, 从而获得了较大比表面积 ($173.24 \text{ m}^2/\text{g}$)。存在的醇、酚类的 O-H、脂肪族 C-H、芳香环中的 C=C 和 C=O 等特殊官能团对微生物的生长和固定、TCH 的去除起到关键作用。微生物固定化小球展现出较高的胞内/胞外过氧化氢酶活性, 对于 TCH 降解产生一定积极作用。TCH 对固定化小球的微生物群落丰度具有一定影响, *Myroides*、*Arcobacter*、*Proteus*、*Dysgonomonas*、*Lactococcus*、*Morganella* 等优势菌属通过协同作用来强化固定化微生物小球对 TCH 的抗性去除效果。微生物固定化小球去除 TCH 的协同增效机制涉及孔隙填充、静电相互作用、 π - π 相互作用、氢键驱动的吸附作用, 污泥基生物炭、SA 的营养物质和能量供应、保护作用, 菌群 DDMYH 胞内/外过氧化氢酶的分泌及活性, 以及优势菌属之间协同抗性去除 TCH 作用。

第 5 章 结论与展望

5.1 结论

本研究分别通过污泥与生物质（竹子）梯度改性共热解得到的污泥基生物炭（K-HBBC）作为固定化菌剂的吸附载体，然后使用海藻酸钠（SA）作为包埋材料与 K-HBBC 生物炭混合制备成固定化菌剂的吸附-包埋复合载体（K-HBBC/SA）。最后从畜禽养殖场的猪粪污泥悬液中通过梯度盐酸四环素浓度传代驯化筛选出降解盐酸四环素的功能菌群，将其固定在复合载体上得到 K-HBBC/SA/菌剂固定化小球用来去除 TCH，探究污泥基生物炭固定化菌剂去除盐酸四环素的协同增效机制。将以上研究内容结果总结以下几点：

（1）通过单因素对 K-HBBC 生物炭的 TCH 吸附性能优化制备，结果表明 K-HBBC 的优选制备条件为：生物质添加比 10%，热解温度 700℃，热解时间 60 min，m（污泥/竹子）:m（KOH）=1:0.5，盐酸浓度 3 mol/L。在此条件制备的 K-HBBC 生物炭(179.59 m²/g)的比表面积明显优于单独热解的生物炭(53.75 m²/g)和共热解的生物炭（65.46 m²/g），最大吸附容量（111.39 mg/g）是 BC 生物炭和 BBC 生物炭的三倍。K-HBBC 生物炭具备丰富的石墨化结构程度、有效的孔径分布和足够数量的表面官能团的特征，并且具备一定的 pH 值适应性、共存阴阳离子稳定性和可重复利用性等优势。Elovich 动力学模型和 Freundlich 等温吸附模型对 K-HBBC 的 TCH 吸附过程有较好的拟合相关性，K-HBBC 对 TCH 的吸附受颗粒内扩散和液膜扩散的速率限制。量子化学计算表明，四环素在复合碳材料上的吸附是由 π - π 相互作用、氢键、 π -阳离子、 π -阴离子及静电相互作用等物理化学混合效应驱动的。

（2）通过将 K-HBBC 与海藻酸钠(SA)掺杂制备污泥基凝胶球 K-HBBC/SA，考察其对 TCH 的去除性能。结果表明，通过单因素和响应面试验确定 K-HBBC/SA 优化制备的最佳条件为 4.00% SA 质量分数、4.40% K-HBBC 质量分数、2.80% CaCl₂ 质量分数，该条件下制备的污泥基凝胶球对 TCH 的吸附效率（94.08±0.3%）与理论预测值（94.65%）接近。由于掺杂 K-HBBC 生物炭，K-HBBC/SA(191.53 m²/g)具有丰富的孔隙和石墨化结构。其芳香结构及 C-C/C=C、

C-OH、C-O-C/O=C-O、C-N-H 等官能团有助于形成 π - π 共轭形式和氢键的相互作用。K-HBBC/SA 经过五个循环测试后对 TCH 仍有较高的去除效率(59.65%)。拟二级吸附动力学和 Freundlich 等温模型与 K-HBBC/SA 吸附 TCH 的过程具有较好的拟合相关性,且吸附过程是自发和吸热的。

(3) 通过将 K-HBBC/SA 固定化(吸附-包埋)菌群 DDMYH 制备 K-HBBC/SA/菌剂固定化小球,考察其对 TCH 的去除性能及协同增效机制。结果表明,通过单因素和响应面实验确定在 5.0% K-HBBC 质量分数、15 mL 菌剂接种量、4.12% SA 质量分数条件下优化制备的微生物固定化小球优化对 TCH 的去除效率($83.95 \pm 0.8\%$)与理论预测值(84.75%)接近。微生物固定化小球在 4℃储存 60 天后对 TCH 的 48 h 去除率仍保持在 95%左右,重复使用 5 次后去除效率为 60.45%。实际环境因素中不同的 TCH 初始浓度、温度和 pH 值, K-HBBC/SA/菌剂固定化小球有着较强的适应能力。微生物固定化小球对 TCH 的去除过程符合 Monod 一级动力学过程。微生物固定化小球具有较大的比表面积($173.24 \text{ m}^2/\text{g}$),其内部和表面丰富的孔隙结构及其存在的醇、酚类的 O-H、脂肪族 C-H、芳香环中的 C=C 和 C=O 等官能团对微生物的生长和固定、TCH 的去除起到关键作用。较高的过氧化氢酶活性,这对于 TCH 的降解过程产生积极的作用。*Myroides*、*Arcobacter*、*Proteus*、*Dysgonomonas*、*Lactococcus*、*Morganella* 等优势菌属通过协同作用来强化固定化微生物小球对 TCH 的抗性去除效果。

5.2 展望

本课题主要以污泥与生物质(竹子)梯度改性共热解得到的污泥基生物炭(K-HBBC)与海藻酸钠(SA)分别作为固定化菌剂的吸附和包埋载体,通过将菌剂固定在载体内部,制备成 K-HBBC/SA/菌剂固定化小球用来去除 TCH 废水。微生物固定化技术方面的研究还需要进一步完善,其内容如下:

(1) 深入探究 K-HBBC/SA/菌剂固定化小球降解盐酸四环素的内在机理和降解过程中的代谢产物,关注固定化微生物的环境释放风险及其对生态系统的潜在影响。

(2) K-HBBC/SA/菌剂固定化小球在去除 TCH 过程中产生的代谢产物会影响溶液中 pH 向碱性偏移,导致材料发生部分溶解。因此,未来可能需要通过定

向改造微生物代谢通路，增强其对复杂底物的耐受性和产物合成能力，从而优化固定化体系的稳定性与功能性。

（3）目前所研究内容仅局限于试验室阶段，此外应该探索低成本规模化生产，评估合理的成本效益，推动其在实际应用中的普及，确保技术应用的可持续性。

参考文献

- [1] Xiang W, Wan Y S, Zhang X Y, et al. Adsorption of tetracycline hydrochloride onto ball-milled biochar: Governing factors and mechanisms [J]. *Chemosphere*, 2020, 255: 127057.
- [2] Li S Q, Zhu Y, Zhong G B, et al. Comprehensive Assessment of Environmental Emissions, Fate, and Risks of Veterinary Antibiotics in China: An Environmental Fate Modeling Approach [J]. *Environmental Science & Technology*, 2024, 58(12): 5534-5547.
- [3] Dai Y J, Liu M, Li J J, et al. A review on pollution situation and treatment methods of tetracycline in groundwater [J]. *Separation Science and Technology*, 2020, 55(5): 1005-1021.
- [4] Antos J, Piosik M, Ginter-Kramarczyk D, et al. Tetracyclines contamination in European aquatic environments: A comprehensive review of occurrence, fate, and removal techniques [J]. *Chemosphere*, 2024, 353: 141519.
- [5] Tai R, Xu W L, Sui X, et al. Efficient adsorption and mechanism analysis of antibiotics by $\text{UiO-66-NH}_2/\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ composite materials [J]. *Separation and Purification Technology*, 2025, 360: 130818.
- [6] Qi J J, Guo L Y, Yang X D, et al. Synergistic doped and loaded strategies to modify WO_3 nanoflowers for efficient photocatalytic degradation of antibiotics through reactive oxygen species regulation [J]. *Separation and Purification Technology*, 2025, 361: 131557.
- [7] Zhao S M, Zheng H, Xie Y T, et al. $\text{NH}_2\text{-MIL-88B(Fe)/PVDF}$ mixed matrix membranes: A one-stone-two-birds strategy for efficient removal of tetracycline hydrochloride from aquatic systems [J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2025, 13(1): 115100.
- [8] Zhu G M, Ding J, Dou A N, et al. Insights into sulfamethazine degradation by peroxymonosulfate activation using H_2 reduced hematite in high-salinity wastewater: Performances and mechanisms [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2024, 500: 157259.
- [9] Chen C, Luo Z, Tu H, et al. Response surface methodology and Box-Behnken design optimization of Sulfaquinoxaline removal efficiency and degradation mechanisms by *Bacillus* sp. strain DLY-11 [J]. *Journal of hazardous materials*, 2024, 486: 136986.
- [10] Li C, Zhang X, Zhou C, et al. Performance and mechanism of a novel bamboo-based magnetic biochar composite for efficient removal of norfloxacin [J]. *Advanced Composites and Hybrid Materials*, 2025, 8: 71.
- [11] Wang X C, Yuan S C, Wu C B, et al. FeOOH modified waste concrete powders to remove tetracycline in aquatic system: Performance and mechanism [J]. *Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects*, 2025, 707: 135883.
- [12] Valiyathur M D F, Sakvai M S, Mithra S, et al. Photocatalytic and toxicity assessment of alginate reinforced $\text{ZnO-g-C}_3\text{N}_4$ photocatalyst for the degradation of methylene blue - A sustainable strategy [J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2025, 298: 139935.
- [13] Wang S, Li C Y, Yin H S, et al. A novel $\text{Ag/Bi/Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ photocatalyst effectively removes antibiotic-resistant bacteria and tetracycline from water under visible light irradiation [J]. *Environmental Research*, 2025, 264(1): 120313.
- [14] Anike O, Cuhorka J, Ezeogu N, et al. Separation of Antibiotics Using Two Commercial Nanofiltration Membranes-Experimental Study and Modelling [J]. *Membranes*, 2024,

- 14(12): 248.
- [15] Yu L L, Li Y, Han Z L, et al. Polypyrrole/CoZn-LDH modified polyester fabric for the efficient tetracycline hydrochloride photodegradation and oil-water separation [J]. Journal of Materials Science, 2025, 60: 2760-2773.
- [16] Hu S H, Lu H, Xie W Y, et al. Oxidative degradation of sulfamethazine by manganese oxide supported biochar activated periodate: Effect and mechanism [J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2025, 289: 117700.
- [17] Niu J M, Yuan R F, Chen H L, et al. Heterogeneous catalytic ozonation for the removal of antibiotics in water: A review [J]. Environmental Research, 2024, 262(2): 119889.
- [18] Wang J L, Chen X N, Sun H B, et al. Accelerated removal and mechanism of tetracycline from water using immobilized bacteria combined with microalgae [J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2025, 13(2): 115424.
- [19] Guo Z, Teng W J, Xiao H B, et al. Immobilization of *Saccharomyces cerevisiae* on polyhydroxyalkanoate/ konjac glucan nanofiber membranes: Characterization, immobilization efficiency and cellular activity [J]. Carbohydrate Polymers, 2025, 352: 122606.
- [20] Tang C Y, Yao J, Liu X Y, et al. Research progress in utilization of microbial immobilization technology in microbially induced mineralization of heavy metals [J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2024, 12(5): 114086.
- [21] 张静, 周南, 张盼月, 等. 固定化微生物技术在多环芳烃污染土壤修复中的应用 [J]. 环境工程技术学报, 2024, 14(05): 1617-1626.
- [22] Yan Z F, Huang Q S, Yang J, et al. Enhanced degradation of crude oil by immobilized bacterial consortium through eliminating microbial flocculation towards crude oil [J]. International Biodeterioration & Biodegradation, 2025, 196: 105935.
- [23] Huang M Y, Luo X R, Shi Y, et al. Mechanisms Involving the Facilitation of the Remediation of Cr(VI) Contaminated Soil by Bacteria-Loaded Biochar [J]. International Journal of Environmental Research, 2025, 19: 45.
- [24] Yu Y J, Guo H B, Zhong Z J, et al. Enhanced removal of tetrabromobisphenol A by *Burkholderia cepacia* Y17 immobilized on biochar [J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2023, 249: 114450.
- [25] Liu S L, Shen X Y, Daigger G T, et al. Mechanism regulation, production and potential of high value substances in the wastewater treatment by immobilized photosynthetic bacteria: A review [J]. Journal of Water Process Engineering, 2024, 58: 104770.
- [26] Rong Q, Lu D, Zhong K, et al. Mechanism of antimony oxidation and adsorption using immobilized *Klebsiella aerogenes* HC10 in soil [J]. Science of The Total Environment, 2024, 956: 177404.
- [27] Esawy M A, Karam E A, Hassan M E, et al. Comparative study between the free and immobilized cells of *Bacillus velezensis* AMA2 P164707 and *Bacillus atrophaeus* AMA6 OP225343 for acidic (α) amylases production and applied experiment [J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2025, 284: 138087.
- [28] Schommer V A, Nazari M T, Melara F, et al. Techniques and mechanisms of bacteria immobilization on biochar for further environmental and agricultural applications [J]. Microbiological Research, 2024, 278: 127534.
- [29] Sodhi A S, Bhatia S, Batra N. Laccase: Sustainable production strategies, heterologous

- p>expression and potential biotechnological applications [J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2024, 280: 135745.
- [30] 黄双, 顾恒, 邓冬梅, 等. 微生物固定化技术及在废水处理中的应用 [J]. 现代化工, 2024, 44(06): 65-69.
- [31] Li J T, Yu M, Liu W T, et al. Effects of compound immobilized bacteria on remediation and bacterial community of PAHs-contaminated soil [J]. Journal of Hazardous Materials, 2025, 485: 136941.
- [32] Lu L, Li A N, Ji X Q, et al. Surfactant-facilitated alginate-biochar beads embedded with PAH-degrading bacteria and their application in wastewater treatment [J]. Environmental Science and Pollution Research, 2021, 28(4): 4807-4814.
- [33] Huang J, Tan X, Ali I, et al. More effective application of biochar-based immobilization technology in the environment: Understanding the role of biochar [J]. Science of the Total Environment, 2023, 872: 162021.
- [34] 颜金, 章珍, 侯帅豪. 微生物固定化技术在水体修复中的研究进展 [J]. 工业微生物, 2023, 53(04): 4-6.
- [35] Tran T T A, Gnoumou E, Liu B L, et al. Highly efficient capture of Escherichia coli using chitosan-lysozyme modified nanofiber membranes: Potential applications in food packaging and water treatment [J]. Biochemical Engineering Journal, 2024, 210: 109411.
- [36] Siddiqui V U, Ilyas R A, Sapuan S M, et al. Alginate-based materials as adsorbent for sustainable water treatment [J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2025, 298: 139946.
- [37] Gao B Q, An W, Wu J W, et al. Simultaneous Degradation of AFB1 and ZEN by CotA Laccase from *Bacillus subtilis* ZJ-2019-1 in the Mediator-Assisted or Immobilization System [J]. Toxins, 2024, 16(10): 445.
- [38] Dong K N, Zhang X X, Ren L H, et al. Enhanced 2,4-dichlorophenol degradation by remodeling of crude soil microbial community structure using carbon-based immobilized microorganisms [J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2024, 12(6): 114339.
- [39] Zhang Y H, Wang J B, Xu J Q, et al. Optimization of nitrogen removal by immobilized heterotrophic nitrification aerobic denitrifying bacterium using response surface methodology [J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2024, 12(3): 112932.
- [40] Guo J Y, Chen C, Chen W J, et al. Effective immobilization of *Bacillus subtilis* in chitosan-sodium alginate composite carrier for ammonia removal from anaerobically digested swine wastewater [J]. Chemosphere, 2021, 284: 131266.
- [41] Lin D J, Hu G Z, Li H B, et al. Green remediation of mercury-contaminated soil using iron sulfide nanoparticles: Immobilization performance and mechanisms, effects on soil properties, and life cycle assessment [J]. Science of the Total Environment, 2024, 944: 173928.
- [42] Azhagapillai P, Gopalsamy K, Othman I, et al. Immobilization of soybean peroxidase enzyme on hierarchical zeolite-ordered mesoporous carbon nanocomposite and its activity [J]. Rsc Advances, 2025, 15(8): 5781-5794.
- [43] Rybarczyk A, Smulek W, Ejsmont A, et al. The role of metal-organic framework (MOF) in laccase immobilization for advanced biocatalyst formation for use in micropollutants removal [J]. Environmental Pollution, 2025, 371: 125954.
- [44] An X J, Wang Y L, Yu C L, et al. Biochar-bacteria coupling system enhanced the

- bioremediation of phenol wastewater-based on life cycle assessment and environmental safety analysis [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2024, 480: 136414.
- [45] Wang Y R, Xu C L, Fan Q Q, et al. Acid-modified corn straw biochar immobilized *Pseudomonas hibiscus* CN-1 facilitated the bioremediation of carbendazim-contaminated soil [J]. *Journal of Environmental Management*, 2025, 373: 123608.
- [46] 孙漱玉, 黄梦鑫, 孔强, 等. 生物炭固定化菌复合材料在环境修复中的应用研究进展 [J]. *环境科学*, 2024, 45(04): 2185-2194.
- [47] Zhu X L, Li X, Shen B S, et al. Bioremediation of lead-contaminated soil by inorganic phosphate-solubilizing bacteria immobilized on biochar [J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2022, 237: 113524.
- [48] Ma L L, Hu T, Liu Y C, et al. Combination of biochar and immobilized bacteria accelerates polyacrylamide biodegradation in soil by both bio-augmentation and bio-stimulation strategies [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 405: 124086.
- [49] Bannwarth C, Caldeweyher E, Ehlert S, et al. Extendedtight-bindingquantum chemistry methods [J]. *Wiley Interdisciplinary Reviews-Computational Molecular Science*, 2021, 11(2): e1493.
- [50] Bannwarth C, Ehlert S, Grimme S. GFN2-xTB-An Accurate and Broadly Parametrized Self-Consistent Tight-Binding Quantum Chemical Method with Multipole Electrostatics and Density-Dependent Dispersion Contributions [J]. *Journal of Chemical Theory and Computation*, 2019, 15(3): 1652-1671.
- [51] Grimme S, Antony J, Ehrlich S, et al. A consistent and accurate ab initio parametrization of density functional dispersion correction (DFT-D) for the 94 elements H-Pu [J]. *Journal of Chemical Physics*, 2010, 132(15): 154104.
- [52] Ehlert S, Stahn M, Spicher S, et al. Robust and Efficient Implicit Solvation Model for Fast Semiempirical Methods [J]. *Journal of Chemical Theory and Computation*, 2021, 17(7): 4250-4261.
- [53] Marenich A V, Cramer C J, Truhlar D G. Universal solvation model based on solute electron density and on a continuum model of the solvent defined by the bulk dielectric constant and atomic surface tensions [J]. *The journal of physical chemistry. B*, 2009, 113(18): 6378-96.
- [54] Lu T, Chen F W. Multiwfn: A multifunctional wavefunction analyzer [J]. *Journal of Computational Chemistry*, 2012, 33(5): 580-592.
- [55] Humphrey W, Dalke A, Schulten K. VMD: visual molecular dynamics [J]. *Journal of molecular graphics*, 1996, 14(1): 33-38.
- [56] Yuan X X, Wang Q, Wang Z P, et al. Optimization of Mixed-Based Biochar Preparation Process and Adsorption Performance of Lead and Cadmium [J]. *Sustainability*, 2023, 15(15): 11579.
- [57] Zhao L, Sun Z F, Pan X W, et al. Sewage sludge derived biochar for environmental improvement: Advances, challenges, and solutions [J]. *Water Research X*, 2023, 18: 100167.
- [58] Zhang Z L, Li Y, Ding L, et al. Novel sodium bicarbonate activation of cassava ethanol sludge derived biochar for removing tetracycline from aqueous solution: Performance assessment and mechanism insight [J]. *Bioresource Technology*, 2021, 330: 124949.
- [59] Luo Y D, Lan Y W, Liang S Z, et al. Rice husk hydrochar prepared by hydrochloric acid

- assisted hydrothermal carbonization for levofloxacin removal in bioretention columns [J]. *Bioresource Technology*, 2024, 393: 130105.
- [60] Yu H X, Gu L, Chen L, et al. Activation of grapefruit derived biochar by its peel extracts and its performance for tetracycline removal [J]. *Bioresource Technology*, 2020, 316: 123971.
- [61] Li Y Z, Gupta R, Zhang Q Z, et al. Review of biochar production via crop residue pyrolysis: Development and perspectives [J]. *Bioresource Technology*, 2023, 369: 128423.
- [62] Luo Z R, Yao B, Yang X, et al. Novel insights into the adsorption of organic contaminants by biochar: A review [J]. *Chemosphere*, 2022, 287: 132113.
- [63] 黄天寅, 赵希, 崔双双, 等. 藻基生物炭的氧化改性及其吸附砷微观机制的量化分析 [J]. *环境科学学报*, 2025, 45(02): 88-100.
- [64] Ma J Y, Liu Y, Chen S, et al. Changes in the pore structure of modified sludge-activated carbon and its effect on the adsorption characteristics of CO₂ under high pressure [J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2022, 345: 112255.
- [65] Sun S Q, Jiang Q, Zhang W, et al. Efficient adsorption of tetracycline in aquatic system by thermally-treated sediment [J]. *Environmental Research*, 2022, 214: 113779.
- [66] Shahrokhi-Shahraki R, Benally C, El-Din M G, et al. High efficiency removal of heavy metals using tire-derived activated carbon vs commercial activated carbon: Insights into the adsorption mechanisms [J]. *Chemosphere*, 2021, 264: 128445.
- [67] Hu J, Mi B B, Chen L, et al. An economical preparation strategy of magnetic biochar with high specific surface area for efficient removal of methyl orange [J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2024, 276: 134156.
- [68] Xu J P, Wang L, Sun H W. Adsorption of neutral organic compounds on polar and nonpolar microplastics: Prediction and insight into mechanisms based on pp-LFERs [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 408: 124857.
- [69] Zhang X Y, Tran H N, Liu Y A, et al. Nitrogen-doped magnetic biochar made with K₃[Fe(C₂O₄)₃] to adsorb dyes: Experimental approach and density functional theory modeling [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2023, 383: 135527.
- [70] Murtazaoglu Ç, Tegin I, Saka C. Facile hydrogen peroxide modification of activated carbon particles produced by potassium hydroxide activation for removal of heavy metals from aqueous solutions [J]. *Diamond and Related Materials*, 2023, 136: 110049.
- [71] Kushwaha R, Singh R S, Mohan D. Comparative study for sorption of arsenic on peanut shell biochar and modified peanut shell biochar [J]. *Bioresource Technology*, 2023, 375: 128831.
- [72] Chen W H, Naveen C, Ghodke P K, et al. Co-pyrolysis of lignocellulosic biomass with other carbonaceous materials: A review on advance technologies, synergistic effect, and future prospectus [J]. *Fuel*, 2023, 345: 128177.
- [73] Sousa É, Otero M, Gil M V, et al. Evaluation of different functionalization methodologies for improving the removal of three target antibiotics from wastewater by a brewery waste activated carbon [J]. *Science of the Total Environment*, 2024, 912: 169437.
- [74] Tang J Y, Ma Y F, Zeng C Y, et al. Fe-Al bimetallic oxides functionalized-biochar via ball milling for enhanced adsorption of tetracycline in water [J]. *Bioresource Technology*, 2023, 369: 128385.
- [75] 聂发辉, 李佳诚, 吴钦, 等. KOH 活化制备铁基生物质炭及其对四环素和环丙沙星的

- 吸附研究 [J]. 水资源与水工程学报, 2024, 35(05): 20-30+39.
- [76] Zhou B Q, Sang Q Q, Wang Y J, et al. Comprehensive understanding of tetracycline hydrochloride adsorption mechanism onto biochar-based gel pellets based on the combination of characterization-based and approximate site energy distribution methods [J]. Journal of Cleaner Production, 2023, 416: 137909.
- [77] Cevallos-Mendoza J E, Cedeño-Muñoz J S, Navia-Mendoza J M, et al. Development of hybrid MIL-53(Al)@CBS for ternary adsorption of tetracyclines antibiotics in water: Physical interpretation of the adsorption mechanism [J]. Bioresource Technology, 2024, 396: 130453.
- [78] Li H P, Zhao Y T, Xiao Z J, et al. Analysis on approximate site energy distribution and adsorption behaviors unveils reasons for highly efficient phosphorus removal by a novel sludge-based magnetic gel bead [J]. Chemical Engineering Journal, 2021, 422: 130028.
- [79] Gu C, Karthikeyan K G. Interaction of tetracycline with aluminum and iron hydrous oxides [J]. Environmental science & technology, 2005, 39(8): 2660-7.
- [80] Huang Z J, Fang X, Wang S, et al. Effects of KMnO₄ pre- and post-treatments on biochar properties and its adsorption of tetracycline [J]. Journal of Molecular Liquids, 2023, 373: 121257.
- [81] 陶蔻蔻, 施霄宇, 孙思宇, 等. 聚(对苯乙烯磺酸钠)/单宁酸/海藻酸钠三元复合水凝胶球对磷酸氯喹的高效吸附去除 [J]. 中国科学:化学, 2024, 54(06): 935-949.
- [82] Hu X Y, Zhang H C, Geng J X, et al. Insights on size-exclusion effect of ordered mesoporous carbon for selective antibiotics adsorption under the interference of natural organic matter [J]. Chemical Engineering Journal, 2023, 458: 141440.
- [83] Zhang H K, Song X, Zhang J, et al. Performance and mechanism of sycamore flock based biochar in removing oxytetracycline hydrochloride [J]. Bioresource Technology, 2022, 350: 126884.
- [84] Majd M M, Kordzadeh-Kermani V, Ghalandari V, et al. Adsorption isotherm models: A comprehensive and systematic review (2010-2020) [J]. Science of the Total Environment, 2022, 812: 151334.
- [85] Yang Q L, Wu P X, Liu J, et al. Batch interaction of emerging tetracycline contaminant with novel phosphoric acid activated corn straw porous carbon: Adsorption rate and nature of mechanism [J]. Environmental Research, 2020, 181: 108899.
- [86] Ma Y F, Li M, Li P, et al. Hydrothermal synthesis of magnetic sludge biochar for tetracycline and ciprofloxacin adsorptive removal [J]. Bioresource Technology, 2021, 319: 124199.
- [87] Ramanayaka S, Tsang D C W, Hou D Y, et al. Green synthesis of graphitic nanobiochar for the removal of emerging contaminants in aqueous media [J]. Science of the Total Environment, 2020, 706: 135725.
- [88] Wu R F, Zhai X, Dai K, et al. Synthesis of acidified magnetic sludge-biochar and its role in ammonium nitrogen removal: Perception on effect and mechanism [J]. Science of the Total Environment, 2022, 832: 154780.
- [89] Ma Y F, Wu L, Li P, et al. A novel, efficient and sustainable magnetic sludge biochar modified by graphene oxide for environmental concentration imidacloprid removal [J]. Journal of Hazardous Materials, 2021, 407: 124777.
- [90] Yao B, Luo Z R, Du S Z, et al. Sustainable biochar/MgFe₂O₄ adsorbent for levofloxacin

- removal: Adsorption performances and mechanisms [J]. *Bioresource Technology*, 2021, 340: 125698.
- [91] Zhou H J, Jiao G J, Li X Z, et al. High capacity adsorption of oxytetracycline by lignin-based carbon with mesoporous structure: Adsorption behavior and mechanism [J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2023, 234: 123698.
- [92] Lei W Z, Qi M D, Song J L, et al. Adsorption of polyphenolic compounds by sodium alginate-modified starch nanoparticles in a multiphase system: Kinetic, thermodynamic and release characteristics studies [J]. *Food Hydrocolloids*, 2025, 162: 110900.
- [93] Zhang Y R, Wen J, Zhou Y C, et al. Novel efficient capture of hexavalent chromium by polyethyleneimine/amyloid fibrils/polyvinyl alcohol aerogel beads: Functional design, applicability, and mechanisms [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2023, 458: 132017.
- [94] Nouaa S, Aziam R, Benhiti R, et al. Exploiting RSM and ANN modeling methods to optimize phosphate ions removal using LDH/alginate composite beads [J]. *Journal of Water Process Engineering*, 2024, 68: 106333.
- [95] Aziz M H, Fatima M, Farooq A S, et al. A novel Z-scheme visible light driven photocatalyst AgZnFe₂O₄/V₂O₅/RGO for boosting the degradation of tetracycline antibiotics: Gated Recurrent Unit (GRU) and Response Surface Methodology (RSM) models, toxicity and degradation pathways [J]. *Surfaces and Interfaces*, 2025, 56: 105606.
- [96] Li M Q, Zong Y, Feng J, et al. Continuous-flow degradation of Orange I using CoFe₂O₄-loaded activated carbon catalyst: Optimization of reaction parameters and toxicity prediction [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2024, 500: 156768.
- [97] Su M, Niu G C, Liu S C, et al. Porous alginate hydrogel beads with spatially separated acidic and basic moieties for selective adsorption of dyes [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2024, 451: 141985.
- [98] 张健, 陈孝杨, 牛经纬, 等. 酸/碱改性秸秆共热解生物炭对水中双酚 A 的吸附特性及机制 [J]. *环境科学学报*: 1-19.
- [99] Li L, Wang J W, Lin M Y, et al. Sodium alginate/graphene oxide (SA/GO) gel balls for Pb(II)-containing mine wastewater treatment: Molecular design and Pb(II) adsorption characteristics [J]. *Journal of Water Process Engineering*, 2024, 61: 105333.
- [100] Revadekar C C, Godiya C B, Park B J. Novel soy protein isolate/sodium alginate-based functional aerogel for efficient uptake of organic dye from effluents [J]. *Journal of Environmental Management*, 2024, 352: 120011.
- [101] 范志杰, 王宁, 陈爱侠, 等. 原位生长 UiO-66/海藻酸钠基气凝胶对双氯芬酸钠的吸附及分子模拟研究 [J]. *环境科学学报*: 1-12.
- [102] 张莹, 盛雪茹, 李娜, 等. 花生壳基生物炭的吸附性能研究 [J]. *中国造纸学报*, 2024, 39(S1): 126-133.
- [103] 王海秋, 彭越, 徐馨墨, 等. 共热解副产物对生物炭吸附苯蒸气性能影响 [J]. *环境科学*, 2025, 46(01): 613-624.
- [104] 苏旭, 王宣茗, 王思宇, 等. 壳聚糖-生物炭对典型抗生素在单一和复合溶液中的吸附行为与机理 [J]. *农业环境科学学报*, 2024, 43(09): 2080-2092.
- [105] Mosaffa E, Jamshidi E, Patel H, et al. Enhanced adsorption removal of levofloxacin using antibacterial LDH-biochar cross-linked chitosan/PVA beads through batch and column approaches; comprehensive isothermal and kinetic study [J]. *Desalination*, 2025, 599: 118452.

- [106] Zhang P, Liu Q, Yao H D, et al. Copper-functionalized hydrochar from swine manure with complexation sites for selective adsorption of tetracycline antibiotics [J]. Separation and Purification Technology, 2025, 359: 130671.
- [107] Jacob M M, Ponnuchamy M, Kapoor A, et al. Achieving up to 95% removal efficiency of chlorpyrifos pesticide using sugarcane bagasse-based biochar alginate beads in a continuous fixed-bed adsorption column [J]. Environmental research, 2025, 269: 120902.
- [108] 陈国浩, 李纪阳, 刘罡, 等. 海藻酸钠-煤矸石复合分子筛的制备及其亚甲基蓝吸附性能研究 [J]. 化工新型材料: 1-11.
- [109] 张金梅, 边亮, 宋绵新, 等. 海藻酸钠-聚乙烯包覆贝得石复合材料(SA-Bd@PE)去除低浓度铈酰试验研究 [J]. 化工矿物与加工, 2024, 53(03): 45-52.
- [110] Ji D B, Yang J L, Wang T Y, et al. Nano-ZnO enhanced amidoxime-functionalized sodium alginate composite hydrogel microspheres for uranium capture from wastewater [J]. Separation and Purification Technology, 2024, 338: 126568.
- [111] Zhao Y X, Zhao C L, Yang Y, et al. Adsorption of sulfamethoxazole on polypyrrole decorated volcanics over a wide pH range: Mechanisms and site energy distribution consideration [J]. Separation and Purification Technology, 2022, 283: 120165.
- [112] Bao Y, Zheng X, Guo R Y, et al. Biomass chitosan/sodium alginate colorimetric imprinting hydrogels with integrated capture and visualization detection for cadmium(II) [J]. Carbohydrate Polymers, 2024, 331: 121841.
- [113] Hamdi S, Mosbahi M, Issaoui M, et al. Experimental data and modeling of sulfadiazine adsorption onto raw and modified clays from Tunisia [J]. Environmental Research, 2024, 248: 118309.
- [114] Al-Ghouti M A, Da'ana D A. Guidelines for the use and interpretation of adsorption isotherm models: A review [J]. Journal of Hazardous Materials, 2020, 393: 122383.
- [115] Conde-Cid M, Cela-Dablanca R, Ferreira-Coelho G, et al. Sulfadiazine, sulfamethazine and sulfachloropyridazine removal using three different porous materials: Pine bark, "oak ash" and mussel shell [J]. Environmental Research, 2021, 195: 110814.
- [116] 宋红柚, 许中坚, 梅华贤. 改性稻壳生物炭对水中金霉素和土霉素的吸附特征 [J]. 地球与环境, 2024, 52(05): 641-651.
- [117] Zheng C F, Wu Q, Hu X J, et al. Macro-manufacturing robust and stable metal-organic framework beads for antibiotics removal from wastewater [J]. Environmental Research, 2024, 246.
- [118] Gao M, Shen Y, Peng Y, et al. Bioenhancement mechanism of PVA-SA immobilized composite strains *Alishewanella fetalis* and *Exiguobacterium profundum* in pyridine degradation [J]. Biochemical Engineering Journal, 2025, 213: 109559.
- [119] Zhao G, Zhang R, Zhong F, et al. Development of multifunctional immobilized bacterial agents for multi-pesticides degradation and environment remediation [J]. Environmental pollution (Barking, Essex : 1987), 2024, 367: 125548.
- [120] Liu Z Z, Yang Y B, Liu G, et al. Study on a novel immobilized microbe pellets constructed with *Alcaligenes* sp. R3 and its ability to remove tetracycline [J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2023, 11(2): 109378.
- [121] Yang Y Y, Zhang S B, Dong W Y, et al. Laccase immobilized on amino modified magnetic biochar as a recyclable biocatalyst for efficient degradation of trichloroethylene [J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2024, 282: 136709.

- [122] Teymourfamianasl M, Atakül H. Optimization of copper and zinc ion-exchanged clinoptilolite for the removal of sulfur compounds from liquefied petroleum gas using response surface methodology [J]. *Separation and Purification Technology*, 2025, 360: 131210.
- [123] Assafi A, Hejji L, Ali Y A E, et al. Development of glutamic acid-modified graphene oxide nanocomposites for efficient adsorptive removal of sulfanilamide residues from environmental water: Adsorption mechanism [J]. *Journal of Water Process Engineering*, 2024, 68: 106443.
- [124] Moayed M, Yousefi N. Laccase immobilized on reduced graphene oxide sponges for simultaneous adsorption and enzymatic degradation of endocrine disrupting chemicals [J]. *International journal of biological macromolecules*, 2025, 302: 139984.
- [125] Goudarzi S, Kaur J, Eslami R, et al. Laccase-Functionalized Hexagonal Boron Nitride-Coated Sponges for the Removal and Degradation of Anthracene [J]. *Acs Applied Nano Materials*, 2022, 5(3): 4493-4505.
- [126] 周刚, 张欣远, 李帅龙, 等. 水热炭负载原位微生物吸附选矿废水 Cd^{2+} 特性研究 [J]. *煤炭科学技术*: 1-16.
- [127] Yang Y, Zhang G, Pan J, et al. Characterization of fluoranthene degradation by the novel isolated *Pseudomonas xizangensis* S4 and its application potential immobilized in potassium humate-modified biochar [J]. *Bioresource technology*, 2025, 419: 132066.
- [128] Kim H, Park C, Choi N, et al. N-functionalized calcium alginate encapsulated with microalgae for efficient Pb removal: Mechanisms and performance in batch and column operations [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2025, 486: 136997.
- [129] Guan Y D, Ma C W, Zhou J, et al. Enhancing sulfonamide removal from water using wood biochar: Adsorption mechanisms and regeneration potential [J]. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2025, 167: 105910.
- [130] Sun J, Ji L, Liu J, et al. Zeolite-like algal biochar nanoparticles for enhanced antibiotics removal: Sorption mechanisms and theoretical calculations [J]. *Colloids and surfaces. B, Biointerfaces*, 2024, 248: 114475.
- [131] Zhang F F, Cui P, Liu D N, et al. Construction of hierarchical porous carbons with Ph-POSS based polymers for highly efficient adsorption of polycyclic aromatic hydrocarbons [J]. *European Polymer Journal*, 2023, 201: 112583.
- [132] Cui Q S, Huang Y, Ma X F, et al. Research on the Adsorption Mechanism and Performance of Cotton Stalk-Based Biochar [J]. *Molecules*, 2024, 29(24): 5841.
- [133] Zhu G K, Wang J N, Zhao X Y, et al. Effective removal of tetracycline antibiotics from water by in-situ nitrogen-doped porous biochar derived from waste antibiotic fermentation residues [J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2024, 12(6): 114433.
- [134] 赵传起, 巩思诺, 陈宇轩, 等. Zn-Fe 共活化磁性生物炭吸附四环素与重金属铬的性能比较与机理分析 [J]. *农业环境科学学报*: 1-11.
- [135] Gu X, Guo P H, Li Z S, et al. A multifunctional coconut shell biochar modified by titanium dioxide for heavy metal removal in water/soil and tetracycline degradation [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2024, 482: 144192.
- [136] Yu X P, Bai M, Li X J, et al. Tetracycline removal by immobilized indigenous bacterial consortium using biochar and biomass: Removal performance and mechanisms [J]. *Bioresource Technology*, 2024, 413: 131463.

- [137] Ohore O E, Zhang J L, Zhou S J, et al. Tetracycline and quinolone contamination mediate microbial and antibiotic resistant gene composition in epiphytic biofilms of mesocosmic wetlands [J]. *Water Research*, 2024, 267: 122484.
- [138] Feng Y M, Li D H, Xie T, et al. The single Fe atom anchored to graphitic carbon nitride doped air-cathode for bioenergy generation and tetracycline degradation in microbial fuel cells [J]. *Journal of Power Sources*, 2025, 631: 236228.
- [139] Zhong Y Q, He X L, Li Y H, et al. Enhancing antibiotic removal in constructed wetlands: A MgFe-LDHs-based strategy for optimizing microbial communities and metabolic functions [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2025, 488: 137412.
- [140] Velazquez-Meza M E, Galarde-López M, Cornejo-Juárez P, et al. Bacterial Communities and Resistance and Virulence Genes in Hospital and Community Wastewater: Metagenomic Analysis [J]. *International Journal of Molecular Sciences*, 2025, 26(5): 2051.
- [141] Dong L, Meng L, Liu H M, et al. Effect of Cephalosporin Treatment on the Microbiota and Antibiotic Resistance Genes in Feces of Dairy Cows with Clinical Mastitis [J]. *Antibiotics-Basel*, 2022, 11(1): 117.
- [142] Zhang Q, Zhang Z Y, Lu T, et al. Gammaproteobacteria, a core taxon in the guts of soil fauna, are potential responders to environmental concentrations of soil pollutants [J]. *Microbiome*, 2021, 9: 196.
- [143] Huang J L, Mi J D, Yan Q F, et al. Animal manures application increases the abundances of antibiotic resistance genes in soil-lettuce system associated with shared bacterial distributions [J]. *Science of the Total Environment*, 2021, 787: 147667.
- [144] Buzzanca D, Chiarini E, Alessandria V. *Arcobacteraceae*: An Exploration of Antibiotic Resistance Featuring the Latest Research Updates [J]. *Antibiotics-Basel*, 2024, 13(7): 669.
- [145] Capitani V, Arcari G, Oliva A, et al. Genome-Based Retrospective Analysis of a *Providencia stuartii* Outbreak in Rome, Italy: Broad Spectrum IncC Plasmids Spread the NDM Carbapenemase within the Hospital [J]. *Antibiotics-Basel*, 2023, 12(5): 943.
- [146] Cao Q C, Liu C C, Li Y, et al. The underlying mechanisms of oxytetracycline degradation mediated by gut microbial proteins and metabolites in *Hermetia illucens* [J]. *Science of the Total Environment*, 2024, 946: 174224.
- [147] Cao Q C, Liu C C, Chen L, et al. Synergistic impacts of antibiotics and heavy metals on *Hermetia illucens*: Unveiling dynamics in larval gut bacterial communities and microbial metabolites [J]. *Journal of Environmental Management*, 2024, 365: 121632.
- [148] Sciortino S, Arculeo P, Alio V, et al. Occurrence and Antimicrobial Resistance of *Arcobacter* spp. Recovered from Aquatic Environments [J]. *Antibiotics-Basel*, 2021, 10(3): 288.
- [149] Zablotni A, Schmidt M, Siwinska M. The SOS Response Activation and the Risk of Antibiotic Resistance Enhancement in *Proteus* spp. Strains Exposed to Subinhibitory Concentrations of Ciprofloxacin [J]. *International Journal of Molecular Sciences*, 2025, 26(1): 119.
- [150] Guo R J, Xu X, Sun Z R, et al. Performance and bacterial community of bio-electrochemical system treating simulated domestic wastewater containing low concentration of cephalosporin antibiotics [J]. *Environmental Technology*, 2022, 43(6): 893-906.
- [151] Chen H L, Ailijiang N, Cui Y C, et al. Enhanced removal of PPCPs and antibiotic resistance

- genes in saline wastewater using a bioelectrochemical-constructed wetland system [J]. Environmental Research, 2024, 260: 119794.
- [152] Li F, Wang C, Zhao Z Z, et al. Pathway of typical β -Lactam antibiotics degradation by black soldier fly and response characteristic of its intestinal microbes [J]. Bioresource Technology, 2025, 419: 132067.

硕士期间发表论文及获奖情况

一. 发表论文

1. **Lijia Chen**, Haiqing Yang, Ran Hong, Xuehui Xie, Rui Zuo, Xiaoying Zhang, Saisai Chen, Dayong Xu*, Qingyun Zhang*. Tetracycline adsorption on sludge-bamboo biochar prepared by gradient modification and co-pyrolysis: Performance evaluation and mechanism insight, *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2024, 12(5), 114121. (中科院二区 (Top 期刊)), **IF: 7.4**)
2. Qingyun Zhang, **Lijia Chen**, Xiaoyue Liu, Yiting Qin, Dayong Xu, Xiaoying Zhang, Xiaoyue Liu, Na Liu. Molecular mechanism triggered by co-metabolic biodegradation of azo dyestuff by *Klebsiella* sp. KL-1: Based on enzymatic and proteomic responsiveness, *Journal of Water Process Engineering*. 2024, 62, 105339. (中科院二区, **IF: 6.3**)
3. Rui Zuo, Qingyun Zhang, **Lijia Chen**, Wanqing Jin, Saisai Chen, Xiaoying Zhang, Dayong Xu*, Changfei Gao*. Cu/Fe-based mono/bimetallic composites as cathode catalysts facilitating the bioelectrochemical performance of constructed wetland-microbial fuel cell: A comparative study, *Ionics*. (中科院四区, **IF: 2.6**)

二. 发表专利

- 1.张庆云,陈力嘉,陈赛赛,张晓颖,徐大勇,毛祥,洪亚军,彭昌盛,谢学辉,左锐.发明专利:一种梯度改性生物质掺杂污泥生物炭的制备方法及应用(实审), CN202410283759.9.

三. 硕士在读期间获奖情况

- 1.2024 年获得安徽工程大学研究生国家奖学金
- 2.2024 年获得安徽工程大学一等学业奖学金
- 3.2023 年获得安徽工程大学二等学业奖学金
- 4.2022 年获得安徽工程大学三等学业奖学金

致 谢

在论文即将付梓之际，心中充满了无限的感慨与感激。回顾这段充满挑战与收获的旅程，每一步都离不开师长、同学、家人以及朋友们的支持与帮助。在此，我衷心地向每一位给予我帮助的人表示感谢。

首先，我要特别感谢我的导师张庆云老师。从论文的选题、构思到撰写、修改，直至最终定稿，每一个环节都凝聚着导师的心血与智慧。导师严谨的治学态度、深厚的学术造诣以及谦逊的为人风范，深深地影响着我。在论文写作过程中，导师不仅为我提供了宝贵的指导意见，更在精神上给予了我莫大的鼓励与支持。感谢徐大勇老师，您的言传身教、严谨的治学态度和开放包容的学术视野让我深刻体会到，应有的社会责任感和学术担当。在此，我向老师表达最诚挚的敬意与感谢！

同时，我要感谢化学与环境工程学院的各位老师。在论文开题、中期检查以及答辩等各个环节中，各位老师提出的宝贵意见与建议，使我的论文得以不断完善。在此，我向所有教导过我的老师们表示衷心的感谢！

此外，我还要感谢我的师兄和同学们。感谢曾帅师兄、邵帅师兄、汪猛师兄、唐晓露师姐，每当我遇到难题时，总是热心地提供帮助与支持，给了我莫大的信心与动力。感谢 106 的室友们孙龙、单梦、徐玉涛、我的健身搭子左锐和课题组李凯鑫、肖洒、潘玲慧、李鹏辉以及王鹏师弟、靳婉晴师妹，平日里我们相互鼓励、共同进步，这份同窗情谊，将成为我人生中最宝贵的财富之一。感谢你们的陪伴与支持！

我还要特别感谢我的家人。在我求学期间，他们始终是最坚实的后盾。无论是物质上的支持还是精神上的鼓励，都让我能够心无旁骛地投入到学术研究中。家人的理解与包容，是我不断前行的动力源泉。同时感谢我的女朋友刘殊羽在我读研期间的悉心陪伴，给我提供了情绪价值，也希望你也可以考研成功并且顺利毕业。在此，我向他们表达最深切的感激之情！

最后，我要感谢所有参与论文评审与答辩的专家们。他们的严谨与认真，使我更加深刻地认识到学术研究的价值与意义。他们的宝贵意见与建议，将为我今后的学术道路提供有益的指导与启示。我向各位专家表示衷心的感谢与敬意！

这篇论文的完成离不开每一位给予我帮助与支持的人。我怀着感恩的心为这篇毕业论文画上句号，未来的道路上，我将带着这份感激与收获，继续前行，不断追求更高的学术成就与人生理想。