

研究报告

真菌发酵有效提升秸秆炭有机污染物吸附性能

修江辉, 马康婷, 徐梦萍, 刘冰洋, 王群*, 单胜道*, 刘舒晨, 邵俊诚

浙江科技学院环境与资源学院 浙江省废弃生物质循环利用与生态处理技术重点实验室, 浙江 杭州 310023

修江辉, 马康婷, 徐梦萍, 刘冰洋, 王群, 单胜道, 刘舒晨, 邵俊诚. 真菌发酵有效提升秸秆炭有机污染物吸附性能[J]. 微生物学通报, 2023, 50(10): 4372-4388.

XIU Jianghui, MA Kangting, XU Mengping, LIU Bingyang, WANG Qun, SHAN Shengdao, LIU Shuchen, SHAO Juncheng. Fungal fermentation enhances organic pollutant adsorption performance of straw biochar[J]. Microbiology China, 2023, 50(10): 4372-4388.

摘要:【背景】我国农业废弃秸秆存量巨大, 微生物发酵无法实现其彻底转化, 仍造成二次污染和资源浪费的问题。秸秆发酵废弃物可经热解炭化制备吸附剂用于水体有机污染物的高效去除。【目的】探究以秸秆发酵废弃物为原料所制备秸秆炭对有机污染物的去除效率, 明确发酵过程对秸秆炭吸附性能的影响及机制, 为水体有机污染物的高效去除和秸秆发酵废弃物的再利用提供参考。【方法】以丝状真菌里氏木霉 QM6a 和棘孢木霉 T-1 为发酵菌株, 分别对小麦和水稻秸秆进行固态发酵, 发酵残渣经热解炭化后用于吸附典型有机偶氮染料亚甲基蓝(methylene blue, MB)。【结果】发酵处理可缩短吸附平衡时间, 有效提高小麦秸秆炭对 MB 的吸附效率, 但对水稻秸秆炭吸附性能无明显提升作用。棘孢木霉 T-1 发酵的小麦秸秆经 600 °C 热解所得秸秆炭(BaWS 600)对 MB (50 mg/L)的吸附效率较天然秸秆炭(BWS 600)提高 53.6%。准二级动力学模型可有效模拟吸附过程, BaWS 600 的平衡吸附量比 BWS 600 和 BWS 800 高 119.4%和 299.4%。Freundlich 模型可较好描述等温吸附过程, 表明 MB 在秸秆炭表面的吸附为多分子层吸附。秸秆发酵将小麦秸秆炭比表面积提高 47.4%–245.8%不等, 且可增加热解炭化产物表面含氧官能团丰富度, 是 MB 吸附效率得以有效提升的主要原因。【结论】真菌发酵过程可有效改善秸秆炭性状和污染物吸附性能, 而棘孢木霉 T-1 因具有更优的纤维素酶分泌能力, 更适合作为发酵菌株用于改良秸秆炭污染物吸附性能。**关键词:** 固态发酵; 秸秆炭; 有机污染物吸附; 丝状真菌; 棘孢木霉

资助项目: 国家重点研发计划(2022YFE0196000); 国家自然科学基金(41907276); 浙江省自然科学基金(LQ19D030001)
This work was supported by the National Key Research and Development Program of China (2022YFE0196000), the National Natural Science Foundation of China (41907276), and the Natural Science Foundation of Zhejiang Province (LQ19D030001).

*Corresponding authors. E-mail: WANG Qun, wangqun17@zust.edu.cn; SHAN Shengdao, shanshd@vip.sina.com

Received: 2023-02-19; Accepted: 2023-05-12; Published online: 2023-06-13

Fungal fermentation enhances organic pollutant adsorption performance of straw biochar

XIU Jianghui, MA Kangting, XU Mengping, LIU Bingyang, WANG Qun*, SHAN Shengdao*, LIU Shuchen, SHAO Juncheng

Key Laboratory of Recycling and Eco-treatment of Waste Biomass of Zhejiang Province, School of Environmental and Natural Resources, Zhejiang University of Science and Technology, Hangzhou 310023, Zhejiang, China

Abstract: [Background] China has abundant waste straw. The incomplete transformation of straw by microbial fermentation causes secondary pollution and resource wastes. The wastes from straw fermentation can be carbonized to prepare the adsorbent for removing organic pollutants from water. [Objective] To investigate the pollutant removal efficiency of biochar prepared from fermented straw, clarify the effects of fermentation process on the properties of straw biochar, and finally provide a theoretical basis for reusing the wastes from straw fermentation and removing organic pollutants from water. [Methods] Solid-state fermentation of wheat straw and rice straw was carried out with *Trichoderma reesei* QM6a and *T. asperellum* T-1, respectively. The fermentation residues were then pyrolyzed to adsorb methylene blue (MB). [Results] The fermentation of straw effectively shortened the time to adsorption equilibrium and improved the MB adsorption efficiency of wheat straw biochar. The adsorption efficiency of MB (50 mg/L) by the biochar pyrolyzed at 600 °C from wheat straw pre-fermented by *T. asperellum* T-1 (BaWS 600) was 53.6% higher than that from natural straw (BWS 600). The pseudo-second-order model could well fit the adsorption process, and the MB adsorption capacity of BaWS 600 was 119.4% and 299.4% higher than that of BWS 600 and BWS 800, respectively. Freundlich isothermal adsorption equation could well characterize the isothermal adsorption process, which indicated the multi-molecular layer adsorption of MB by straw biochar. Straw fermentation increased the specific surface area of wheat straw biochar by 47.4% to 245.8% and promoted the exposure of oxygen-containing functional groups, which might be the main reasons for the improvement of MB adsorption efficiency. [Conclusion] Fermentation can effectively improve the properties of straw biochar for pollutant removal. *T. asperellum* T-1 was identified to be more suitable for straw fermentation to improve the pollutant adsorption performance of biochar because of its stronger cellulase-secreting ability.

Keywords: solid-state fermentation; straw biochar; adsorption of organic pollutants; filamentous fungi; *Trichoderma asperellum*

农业废弃秸秆蕴含大量生物质资源,其资源化利用对解决资源、环境、农村发展等紧迫问题具有十分重要的意义^[1]。秸秆的微生物发酵是农业废弃物无害化处理及资源化利用的重要手段。

废弃秸秆可经微生物发酵生产脂肪酸、烃类物质和清洁能源等^[2-3],也可实现肥料化和饲料化等应用。然而,秸秆堆肥还田时常常会伴有病虫害发生,而一些含有重金属的农业秸秆也会随着还

田转移到土壤中,造成土壤重金属超标。微生物无法实现秸秆的彻底转化,秸秆废弃残渣成为亟待解决的次生环境问题。厌氧制沼作为农业废弃秸秆资源化利用的常规技术,其生物质被有效利用的比例仅为 15%–40%^[4]。发酵残渣由废弃的生物质和微生物细胞组成,含有大量的蛋白质、脂类、碳水化合物及微量元素,如磷(P)、钙(Ca)和铁(Fe)^[5],随意处置会造成二次环境污染和资源浪费。探究发酵废弃物的有效利用技术具有重要的环境生态效应和资源效应。

热解炭化是秸秆有效利用的另一主要途径。废弃生物质在无氧或低氧的条件下经高温裂解制得的高炭产物具有比表面积大、含氧官能团多、污染物吸附性能强等优点^[6-8],常被用于各类污染物的吸附去除和环境修复。含氧官能团(羧基、羟基和酚羟基等)、无机组分(如碳酸根、磷酸根等)及微孔结构,是其发挥污染物吸附作用的关键因素。为提高生物质炭在环境污染修复中的性能,研究者通常会对其进行定向改性,如酸碱改性、过氧化物改性、表面活性剂改性、负载金属离子和纳米改性等^[9-11]。然而,改性环节增加成本、操作烦琐、条件严苛,极易造成环境的二次污染。

利用秸秆发酵残渣制备生物质炭并用于污染物去除可能成为一种兼具环境效益和成本效益的环境修复手段。微生物发酵虽是以获取纤维素酶、农用饲料和清洁能源等产物为目标,但发酵过程中微生物的降解作用可实现天然秸秆的疏松和解构^[12];在此基础上,秸秆发酵残渣经热解炭化所制得的生物炭性能有望被优化。张竞文^[13]利用玉米秸秆厌氧发酵产生的沼渣制备秸秆炭,产物的比表面积、含氧官能团丰度及污染物吸附性能均得到有效改善。王亚洲^[14]将棉花秸秆堆肥发酵后,经水热碳化的方法制备了高附加值的棉秆生物质炭,其钙含量增加近 5 倍,对

铀金属的吸附能力提升近 2 倍。张德俐等^[15]研究发现,木质纤维素沼渣热解炭中 P 和 K 等营养元素的含量大幅增长,可部分取代无机肥料的使用;而且其孔隙结构更加发达,具有更好的持水能力,表现出优良的土壤改良性能。然而以废弃生物质发酵残渣为原料经热解制备的高性能生物质炭,在有机污染物吸附中也表现出独特优势。例如:高婷^[16]利用酸化厨余垃圾厌氧发酵产生的沼渣制备改性沼渣炭,并应用于水体中甲基橙和罗丹明 B 等有机染料的吸附去除,吸附效果显著,且饱和吸附后的沼渣炭经脱附处理仍保持较高吸附效率,可再生性好;王玉等^[17]使用餐厨厌氧沼渣生物炭吸附盐酸环丙沙星(ciprofloxacin hydrochloride, CIP),吸附效率可高达 95.09%,不但为抗生素废水处理提供了新材料,还为解决餐厨垃圾厌氧发酵末端产物的资源化利用提供了新方案。

偶氮染料是常见的水体有机污染物,其在纺织和造纸等行业中的大量使用对环境健康造成了严重威胁^[18-20]。其中亚甲基蓝的致癌性和致突变性对人类的危害更不容忽视^[21]。利用生物质炭吸附并去除污水中的亚甲基蓝,是常规且有效的处理方法^[22]。基于以上背景,本研究以水体典型有机污染物——偶氮染料亚甲基蓝为目标,探究微生物发酵对秸秆炭吸附有机污染物性能的影响。

本研究首先对小麦和水稻两种典型农作物秸秆进行微生物发酵,探究菌株纤维素酶分泌能力对农作物秸秆转化的影响;进而通过热解炭化技术,将发酵后的小麦和水稻秸秆进行炭化,探究产物对亚甲基蓝的吸附性能;通过对吸附反应前后的秸秆炭进行形貌和结构表征,分析发酵过程影响秸秆炭吸附亚甲基蓝性能的机制。本研究利用微生物发酵和热解炭化两种手段,在增强农业废弃秸秆利用指数的基础上,

旨在为解决微生物发酵残渣所造成的次生环境问题提供新思路。

1 材料与方法

1.1 材料

菌株: 棘孢木霉 T-1 (*Trichoderma asperellum* T-1) (CGMCC 9722) 分离自喀麦隆丛林土壤样本^[12]; 里氏木霉 QM6a (*Trichoderma reesei* QM6a) (DSM 768) 购于德国微生物菌种保藏中心(Deutsche Sammlung von Mikroorganismen und Zellkulturen, DSMZ)。两株菌均在马铃薯葡萄糖琼脂(potato dextrose agar, PDA)^[12]上保存和活化。

秸秆: 小麦秸秆(wheat straw, WS)采自安徽省亳州市(33°92'31"N, 115°83'36"E), 水稻秸秆(rice straw, RS)购于杭州当地市场。秸秆经干燥、碾磨和过筛后, 粒径为 75–154 μm 。

亚甲基蓝, 上海展云化工有限公司; 无水柠檬酸、柠檬酸三钠, 上海凌峰化学试剂有限公司; 溴化钾, 阿拉丁试剂(上海)有限公司。

紫外可见分光光度计, 哈希公司; 管式炉, 合肥科晶材料技术有限公司; 扫描电子显微镜, Phenom 公司; 傅里叶变换红外光谱, Thermo Fisher Scientific 公司; 比表面积分析仪, Micromeritics 公司。

Mandel 盐溶液(dMSS) (g/L): $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 5.0, $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 1.6, $\text{ZnSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 1.4, CoCl_2 0.5, 按 1:1 000 比例稀释备用。

1.2 方法

1.2.1 固态发酵试验

将棘孢木霉 T-1 和里氏木霉 QM6a 接种于 PDA 平板上, 28 $^{\circ}\text{C}$ 恒温培养 5–7 d; 用体积分数为 0.1% 的 Tween-80 洗脱孢子, 将获得的孢子悬浮液稀释至 10^6 个/mL; 分别以小麦和水稻秸秆为碳源, 以质量体积比为 1:3.5 的比例加入稀

释的 dMSS, 在 250 mL 锥形瓶中进行固态发酵, 发酵温度为 28 $^{\circ}\text{C}$ 。发酵组设置如下: (1) 5 g WS+1 mL 棘孢木霉 T-1 孢子悬液+17.5 mL dMSS; (2) 5 g RS+1 mL 棘孢木霉 T-1 孢子悬液+17.5 mL dMSS; (3) 5 g WS+1 mL 里氏木霉 QM6a 孢子悬液+17.5 mL dMSS; (4) 5 g RS+1 mL 里氏木霉 QM6a 孢子悬液+17.5 mL dMSS。发酵开始后第 4、10、16 天取样, 每组取 3 个重复样品。

1.2.2 粗酶提取及纤维素酶活测定

向固态发酵体系中加入 100 mL 柠檬酸缓冲液(0.05 mol/L, pH 4.8), 30 $^{\circ}\text{C}$ 、150 r/min 振荡 1 h。置于 4 $^{\circ}\text{C}$ 冷冻离心机中 6 000 r/min 离心 10 min 获得上清液(粗酶液)。分别测定粗酶液的滤纸酶活性(filter paper cellulase activity, FPAase)、内切葡聚糖酶活性(carboxymethyl cellulase activity, CMCase)及还原糖含量^[23-24]。

1.2.3 生物质炭制备

提取粗酶后, 发酵残渣和天然秸秆分别作为原材料用于制备生物质炭。原料经烘干后, 取适量装入坩埚, 置于管式炉内热解炭化。设置升温速率为 5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$, 氮气速率为 5 L/min, 在 600 $^{\circ}\text{C}$ 保温 2 h; 待管式炉内温度冷却至室温时, 取出生物质炭, 研磨后保存备用。天然水稻秸秆和天然小麦秸秆分别采用 600 $^{\circ}\text{C}$ 和 800 $^{\circ}\text{C}$ 热解温度制备生物质炭。最终所获得的生物质炭包括: 1) BRS 600/800: 以天然水稻秸秆为原料, 在 600 $^{\circ}\text{C}$ /800 $^{\circ}\text{C}$ 条件下制备的生物质炭; 2) BaRS 600: 水稻秸秆经棘孢木霉 T-1 发酵后, 600 $^{\circ}\text{C}$ 制备的生物质炭; 3) BrRS 600: 水稻秸秆经里氏木霉 QM6a 发酵后, 600 $^{\circ}\text{C}$ 制备的生物质炭; 4) BWS 600/800: 以天然小麦秸秆为原料, 在 600 $^{\circ}\text{C}$ /800 $^{\circ}\text{C}$ 条件下制备的生物质炭; 5) BaWS 600: 小麦秸秆经棘孢木霉 T-1 发酵后, 在 600 $^{\circ}\text{C}$ 制备的生物质炭; 6) BrWS 600: 小麦秸秆经

里氏木霉 QM6a 发酵后, 在 600 °C 制备的生物炭。

1.2.4 亚甲基蓝吸附试验

以上生物质炭分别用于吸附水溶液中的亚甲基蓝(methylene blue, MB)。设置吸附剂用量为 2 g/L, 初始 MB 浓度为 100 mg/L, 考察初始 pH 和温度对 MB 去除效果的影响。在最适温度和最适 pH 下, 研究不同秸秆炭对初始浓度为 50 mg/L 和 100 mg/L MB 的吸附性能。具体操作为: 将 50 mg 吸附剂添加至 25 mL 的 MB 溶液, 150 r/min 恒温振荡 6 h, 定期取样, 用分光光度计测定 OD_{665} 吸光值指征 MB 残留浓度。

计算秸秆炭对 MB 的去除效率:

$$E(\%) = \left(1 - \frac{C_t}{C_0}\right) \times 100$$

式中: C_0 为 MB 的初始浓度(mg/L); C_t 为 t 时刻样品中 MB 的残留浓度(mg/L)。

1.2.5 吸附拟合

对不同类型秸秆炭吸附亚甲基蓝的数据进行处理。

1) 吸附动力学拟合

按照公式(1)和(2)进行准一级动力学和准二级动力学拟合, 根据拟合结果确定其对应的动力学模型。

$$Q_t = Q_e \times (1 - e^{-k_1 t}) \quad (1)$$

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{k_2 Q_e^2} + \frac{t}{Q_e} \quad (2)$$

式中: k_1 为准一级速率常数(1/min); k_2 为准二级速率常数(g/mg·min); t 为反应时间(min); Q_t 、 Q_e 分别为 t 时刻的吸附量和吸附达到平衡时的吸附量(mg/g)。

2) 等温吸附拟合

Langmuir 吸附模型为:

$$Q_e = \frac{K_L C_e Q_{\max}}{1 + K_L C_e} \quad (3)$$

Freundlich 吸附模型:

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

式中: Q_e 为吸附平衡时秸秆炭对亚甲基蓝的吸附量(mg/g); C_e 为吸附平衡时溶液中亚甲基蓝的浓度(mg/L); K_L 为 Langmuir 吸附常数(L/mg); K_F 为 Freundlich 吸附常数(mg·L^{1/n}/(mg^{1/n}·g)); n 为无量纲。

1.2.6 吸附剂表征

采用扫描电子显微镜观察吸附剂的形貌和表面结构; 采用傅里叶变换红外光谱分析生物质炭去除 MB 前后的官能团变化(400–4 000 cm⁻¹); 采用比表面积分析仪测定吸附剂的比表面积(specific surface area, SSAs)。

2 结果与讨论

2.1 发酵纤维素酶活及秸秆炭产率

图 1 为固态发酵过程中两株丝状真菌的 FPase 和 CMCase 变化趋势。如图 1 所示, 棘孢木霉 T-1 具有较强的内切葡聚糖酶分泌能力, 且其 FPase 显著高于里氏木霉 QM6a。棘孢木霉 T-1 发酵小麦秸秆和水稻秸秆 4 d 后, 其 FPase 和 CMCase 分别比里氏木霉 QM6a 高 49.7% 和 111.7%; 而在发酵 10 d, 其 FPase 和 CMCase 分别高 102.4% 和 113.1%。无论发酵底物为水稻秸秆还是小麦秸秆, 棘孢木霉 T-1 的滤纸酶活和羧甲基纤维素酶活均在发酵第 4 天达到峰值, 且不会随发酵时间的增加而升高, 而里氏木霉 QM6a 的滤纸酶活在发酵过程中变化不大。图 1 结果表明, 进行 4 d 的固态发酵期即可诱导丝状真菌分泌大量纤维素酶, 延长发酵周期对纤维素酶分泌并无提高作用。此外, 由于棘孢木霉 T-1 在纤维素酶分泌方面具有明显优势, 可有助其打破秸秆的天然结构^[12]。

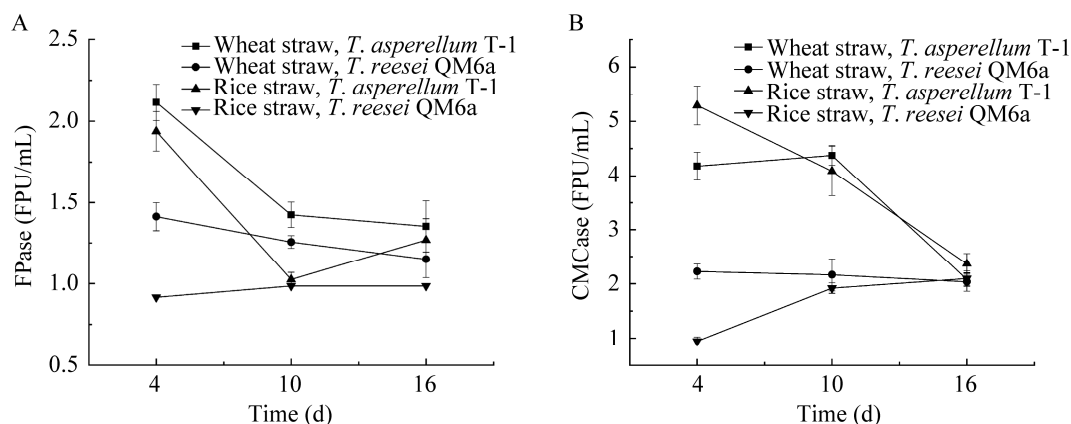


图1 固态发酵条件下的菌株酶活 A: 棘孢木霉 T-1 和里氏木霉 QM6a 的 FPase. B: 棘孢木霉 T-1 和里氏木霉 QM6a 的 CMCase

Figure 1 Enzyme activity of strains under solid-state fermentation. A. FPase of *T. asperellum* T-1 and *T. reesei*. B: CMCase of *T. asperellum* T-1 and *T. reesei*.

研究分析了不同来源秸秆炭的产率发现,当热解温度为 600 °C 时,天然水稻秸秆和小麦秸秆的生物质炭产率分别为 34.2% 和 37.3%; 当热解温度提高到 800 °C 时,生物质炭产率分别下降至 28.9% 和 31.6%。在热解温度相同的条件下,经过丝状真菌发酵后的秸秆用于制备生物质炭的得率与天然秸秆基本持平。

2.2 不同来源秸秆炭对 MB 的吸附效率和吸附量

研究首先明确了温度和 pH 对秸秆炭吸附亚甲基蓝的影响,结果表明,秸秆炭吸附 MB 的最适温度为 30 °C,最适 pH 值为 4.0–10.0。在最优吸附条件下,进一步探究了不同秸秆炭对 MB 的吸附曲线,结果如图 2 所示。随着吸附时间增加,天然秸秆炭 BRS 和 BWS 对 MB 的吸附效率相继提高,但在 300 min 内未达到吸附平衡(图 2A、2B)。在相同热解温度下,BRS 对 MB 的吸附能力强于 BWS。例如,当 MB 初始浓度为 100 mg/L 时,BRS 600 和 BWS 600 的吸附效率分别为 56.6% 和 37.8%,BRS 800 和 BWS 800 的吸附效率分别为 75.5% 和 38.5%。同时发现,

将热解温度从 600 °C 提高至 800 °C 可有效提高 BRS 对 MB 的吸附效率,但对 BWS 的吸附性能无明显改善作用。

为进一步阐明丝状真菌固态发酵对秸秆炭吸附性能的影响,研究分析了 BaWS 和 BrWS 对 MB 的吸附特征(图 2C–2F)。BaWS 作为吸附剂进行 MB 吸附试验时可迅速达到吸附平衡(图 2C、2D),该结果与 BWS 600/800 显著不同(图 2A、2B)。例如,当 MB 初始浓度为 50 mg/L 时,BaWS 的吸附平衡时间约为 60 min;而当 MB 初始浓度为 100 mg/L 时,平衡时间约为 150 min。里氏木霉 QM6a 作为发酵菌株进行固态发酵同样可以提高小麦秸秆炭对 MB 的吸附性能(图 2E、2F),但效果不如棘孢木霉 T-1 显著,且 BrWS 对 MB 的吸附至少需要 180 min 才可达到平衡。此外,发酵周期对秸秆炭吸附 MB 性能的影响如图 2C–2F 所示,4 d 的发酵周期可使秸秆炭具备较高的 MB 吸附效率,延长发酵周期对热解产物秸秆炭的吸附性能无提升作用。由此可知,固态发酵对小麦秸秆炭吸附能力的改善不依赖于发酵周期,而与发酵菌株分泌木质纤维素降解酶系的特征相关(图 1)。

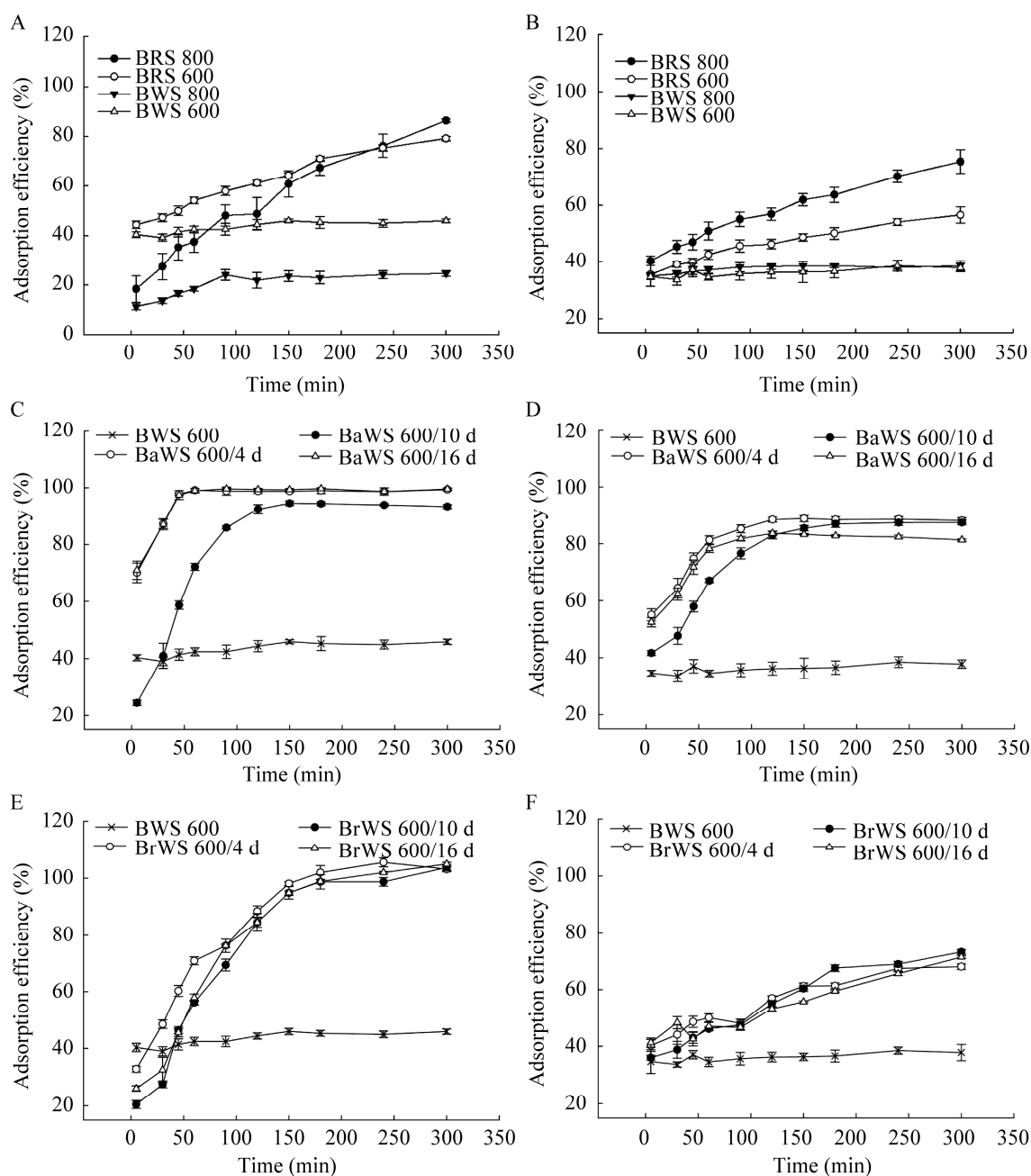


图2 秸秆炭的MB吸附效率 A、C和E:MB初始浓度为50 mg/L. B、D和F:MB初始浓度为100 mg/L
Figure 2 MB adsorption efficiency of straw biochars. A, C, and E: The initial concentration of MB is 50 mg/L. B, D, and F: The initial concentration of MB is 100 mg/L.

研究进一步比较了不同原材料制备的秸秆炭对MB的最大吸附效率,发现以发酵秸秆为原料制备的秸秆炭对MB的吸附效果较好(图3)。如图3所示,当MB初始浓度为50 mg/L时,BaWS 600对MB的最大吸附效率比BWS 600

高53.6%,比BWS 800高75%,而BrWS对MB的最大吸附效率也高达99.0%。里氏木霉QM6a作为发酵菌株虽也能提高小麦秸秆炭对MB的吸附效率,但其效果不如棘孢木霉T-1显著。而对水稻秸秆炭而言,天然水稻秸秆炭表现出较佳

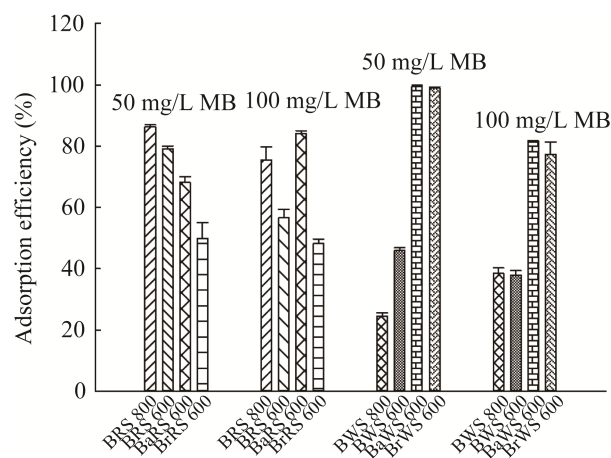


图3 秸秆炭的 MB 最大吸附效率

Figure 3 The maximum adsorption efficiency of MB by straw biochars.

的 MB 吸附效果,提高热解温度或固态发酵对其吸附性能的提高作用并不显著。例如, BaRS 600 的吸附效率仅比 BRS 600 高 27.5%, 比 BRS 800 高 8.6%。

以上研究结果表明, 秸秆的微生物发酵过程可有效提升热解产物(秸秆炭)对有机污染物 MB 的吸附性能。同时, 农业废弃秸秆类生物质的发酵残渣可进一步作为制备高性能生物质炭的优良原材料。本研究中, 固态发酵或提高热解温度两种途径对秸秆炭产物吸附性能的影响可能与秸秆中纤维素、半纤维素和木质素组分含量的差异有关。据报道, 纤维素在 300–380 °C 之间发生分解, 而木质素在 200–500 °C 之间发生分解^[25-26]。当热解温度高于 500 °C 时, 缩聚反应和固定碳的形成将会减慢^[27]。

闫改萌等使用改性稻壳制备的生物炭吸附 MB, 结果表明, 当 MB 初始浓度为 80 mg/L 时其最大吸附量为 19.59 mg/g^[28], 而本研究 BaWS 600/4 d 对初始浓度为 50 mg/L 的 MB 溶液的吸附量已达到 24.75 mg/g。杨俊晖等使用壳聚糖/磁性榴莲生物炭吸附 MB (160 mg/L) 时其最大吸附量为 38.31 mg/g^[29], 而 BaWS 600/4 d 对浓度为

100 mg/L 的 MB 吸附量已达到 44.06 mg/g。以上结果表明, 发酵改性秸秆炭的 MB 吸附性能比常规改性生物质炭具有更明显的优势。

工业常用活性炭的比表面积和污染物吸附容量虽优于热解秸秆炭, 但其制作流程更为复杂, 往往包括炭化和活化两大步骤。活化剂的使用不仅容易造成环境二次污染, 而且大大提高了制备成本, 对制备工艺的条件要求也更为严苛, 导致工业活性炭的价格相对较高。经对比可知, 发酵秸秆炭化产物用作污染物吸附剂的性价比更高。例如, 冯倩等^[30]以农业废弃物向日葵为原料、磷酸(H_3PO_4)为活化剂制备粉状活性炭, 其比表面积高达 701.95 m^2/g , 对 MB 的最大吸附容量为 299.52 mg/g。然而本研究所制得的小麦发酵秸秆炭 BaWS 比表面积仅为 9.06 m^2/g , 是上述活性炭的 1.3%; 但其对 MB 的最大吸附容量为 51.81 mg/g, 达到上述活性炭的 17.3%。

综上可知, 从材料成本、制备工艺、制备成本和污染物吸附性能等方面比较而言, 本研究利用发酵残渣为原料制备的高性能污染物修复剂, 其性价比高于常规改性生物质炭和工业活性炭, 具有较好的应用和研究价值。

2.3 MB 吸附机理分析

2.3.1 吸附动力学拟合

天然秸秆炭及发酵改性秸秆炭吸附亚甲基蓝的准一级动力学和准二级动力学模型如图 4 所示, 拟合参数如表 1 所示。可知, 准二级动力学模型更适用于拟合秸秆炭对亚甲基蓝吸附的动力学过程($R^2 > 0.97$), 而准一级动力学的拟合效果不理想($R^2 < 0.96$)。该结果表明秸秆炭对亚甲基蓝的吸附是一个包含物理吸附和化学吸附的复杂过程, 可能涉及液膜外扩散、表面吸附和颗粒内部扩散等行为^[31], 且范德华力、静电作用和化学键等均在吸附中发挥作用, 并可能对吸附速率产生影响^[32]。吸附达到平衡时, 天然秸秆炭对亚甲基蓝的吸附量远低于发酵改性秸秆炭。

例如, MB 初始浓度为 100 mg/L 时, BaWS 的 Q_e 为 46.08 mg/g, 分别是 BWS 600 和 BWS 800 的 2.42 倍和 2.39 倍; 而 BrWS 的 Q_e 为 33.64 mg/g, 分别是 BWS 600 和 BWS 800 的 1.76 倍和

1.75 倍。可知, 秸秆经微生物发酵后再进行炭化, 可使其吸附能力显著提高, 该结果可能来源于发酵过程对秸秆炭孔径、表面官能团等性质的影响。

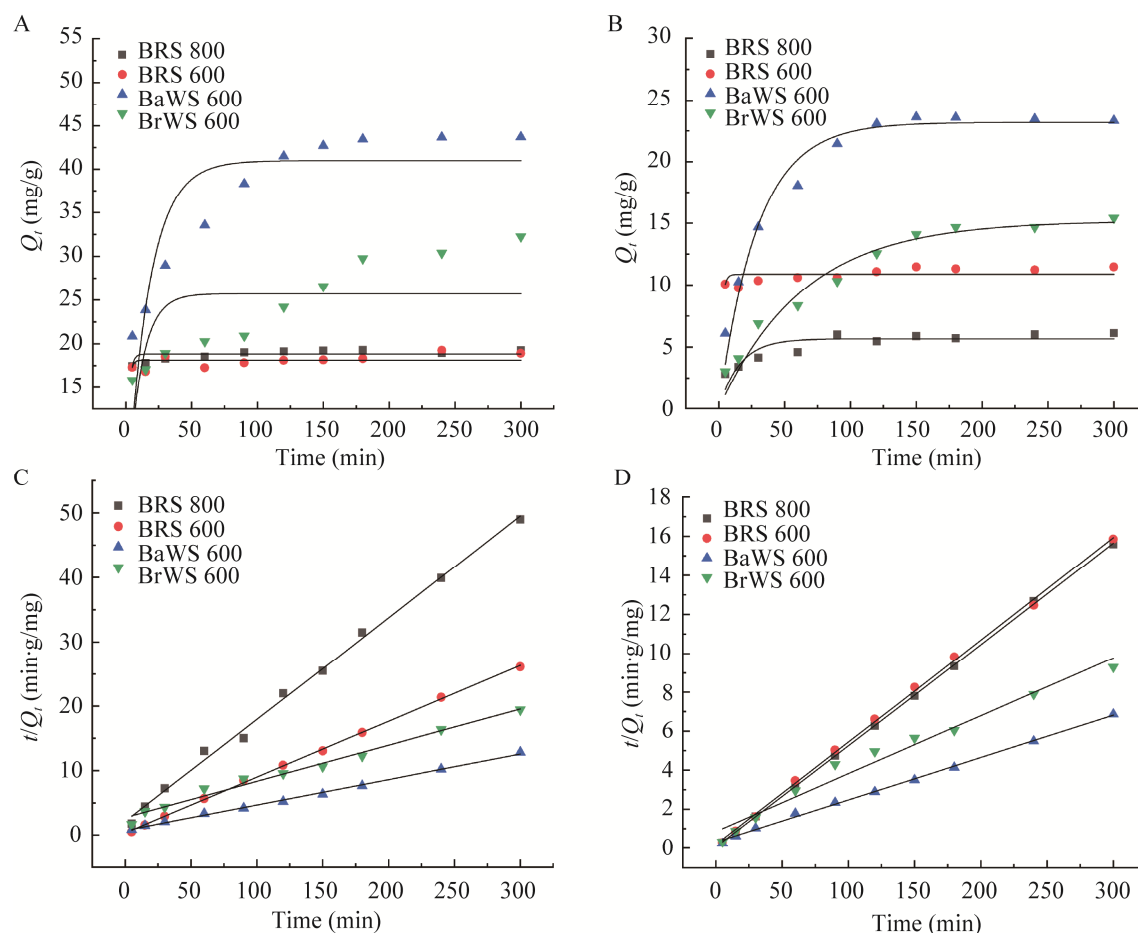


图 4 亚甲基蓝吸附动力学 A、B: 准一级动力学. C、D: 准二级动力学. A、C: MB 初始浓度为 50 mg/L. B、D: MB 初始浓度为 100 mg/L.

Figure 4 Adsorption kinetics of MB. A, B: Pseudo-first order kinetics. C, D: Pseudo-second order kinetics. A, C: The initial concentration of MB is 50 mg/L. B, D: The initial concentration of MB is 100 mg/L.

表 1 四种秸秆炭对亚甲基蓝的吸附动力学模型拟合参数

Table 1 Fitting parameters of kinetic models for methylene blue adsorption by different straw biochar

MB (mg/L)	秸秆炭 Straw biochar	$Q_{e,exp}$ (mg/g)	拟一级动力学 Pseudo-first order kinetics			拟二级动力学 Pseudo-second order kinetics		
			$Q_{e,1}$ (mg/g)	k_1 (1/min)	R^2	k_2 (g/(mg·min))	$Q_{e,2}$ (mg/g)	R^2
50	BWS 800	6.13	5.67	0.063 5	0.727 4	0.011 6	6.33	0.996 6
	BWS 600	11.48	10.88	0.519 3	0.171 8	0.024 4	11.52	0.999 4
	BaWS 600	23.63	23.19	0.034 0	0.965 1	0.002 2	25.28	0.997 1
	BrWS 600	15.41	19.19	0.015 6	0.955 3	0.001 1	17.78	0.983 9
100	BWS 800	19.28	18.84	0.518 7	0.461 9	0.043 3	19.26	0.999 8
	BWS 600	19.26	18.14	0.618 4	0.116 0	0.013 9	19.08	0.998 8
	BaWS 600	43.71	41.00	0.058 8	0.705 0	0.001 5	46.08	0.997 9
	BrWS 600	32.27	25.71	0.094 5	0.332 6	0.001 0	33.64	0.974 4

2.3.2 等温吸附拟合

采用 Langmuir 方程和 Freundlich 方程分别对天然/发酵小麦秸秆炭和天然/发酵水稻秸秆炭对 MB 的吸附数据进行拟合, 所得吸附等温线如图 5 所示, 参数如表 2 所示。所有秸秆炭对亚甲基蓝的平衡吸附量均随着 MB 浓度的升高逐渐增长。由表 2 可知, 不同秸秆炭的 Freundlich 模型 R^2 均在 0.9 以上且高于 Langmuir 模型, 说明吸附在秸秆炭表面更倾向于多分子层吸附, 在亚甲基蓝浓度较高时吸附量会持续增加^[33]; 而

BRS 800、BWS 800 和 BaWS 600 同样符合 Langmuir 方程($R^2 > 0.9$), 表明其吸附过程同样包含单分子层吸附。Freundlich 模型中的 $1/n$ 均小于 1, 表明吸附反应容易发生^[33]。从 $Q_{\max}$ 可知, 发酵小麦制备的秸秆炭明显比天然小麦秸秆炭具有更强的 MB 亲和力, 而对水稻秸秆而言发酵过程并不能提升水稻秸秆炭对 MB 的亲和力。造成该差异的主要原因可能是发酵过程对两种秸秆炭表面官能团类型及其裸露程度的影响不同, 且不同秸秆炭比表面积大小存在差别。

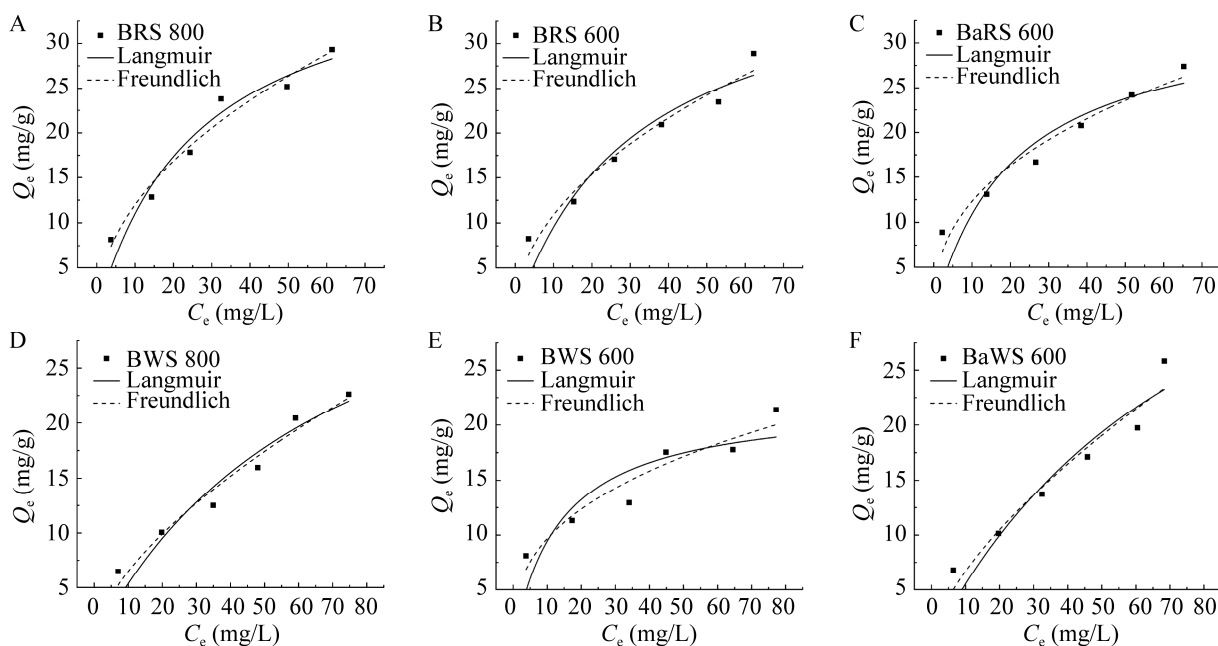


图 5 不同秸秆炭的亚甲基蓝吸附等温线 A-C: 天然及发酵水稻秸秆炭的等温吸附拟合曲线. D-F: 天然及发酵小麦秸秆炭的等温吸附拟合曲线

Figure 5 Adsorption isotherms of MB by straw biochars. A-C: Isothermal adsorption fitting curves of biochar prepared from natural and fermented rice straw. D-F: Isothermal adsorption fitting curves of biochar prepared from natural and fermented wheat straw.

表 2 MB 等温吸附模型拟合参数

Table 2 Fitting parameters of MB adsorption isotherms

秸秆炭 Straw biochar	Langmuir			Freundlich		
	$Q_{\max}$ (mg/g)	K_L (L/mg)	R^2	n	K_F (mg·L ^{1/n} /(mg ^{1/n} ·g))	R^2
BRS 800	40.73	0.037 1	0.940 7	2.045 4	3.893 3	0.967 5
BRS 600	40.12	0.031 2	0.896 8	2.010 1	3.460 6	0.962 3
BaRS 600	33.72	0.047 8	0.827 9	2.478 4	4.861 5	0.959 7
BWS 800	42.31	0.014 5	0.932 0	1.626 0	1.570 6	0.967 6
BWS 600	22.21	0.073 8	0.773 6	2.808 5	4.258 0	0.918 5
BaWS 600	51.81	0.011 9	0.906 1	1.535 8	1.491 6	0.940 9

2.3.3 比表面积分析

表 3 为不同来源秸秆炭的比表面积。由表 3 可知,提高秸秆炭制备的热解温度可有效提高产物的比表面积,秸秆的发酵预处理也可一定程度增加生物质炭的比表面积,但远不及提高热解温度所达到的效果。例如,BRS 600、BaRS 600 和 BrRS 600 的比表面积分别为 4.26、6.28 和 12.07 m²/g,表明以棘孢木霉 T-1 和里氏木霉 QM6a 作为发酵菌株进行水稻秸秆的固态发酵可使秸秆炭比表面积分别提高 47.4%和 183.3%;但当热解温度升至 800 °C时,BRS 的比表面积提高至 157.33 m²/g。而对小麦秸秆而言,通过棘孢木霉 T-1 发酵秸秆所制备的生物质炭具有更大的比表面积,如表 3 所示,BaWS 600 的 SSA 比 BrWS 600 高 40.7%,可能是 BaWS 在吸附 MB 方面优于 BrWS 的原

表 3 秸秆炭比表面积

Table 3 Specific surface area of biochars

秸秆炭	热解温度	比表面积
Straw biochar	Pyrolysis temperature	Specific surface area (m ² /g)
	(°C)	
BRS ^a	800	157.33
BRS	600	4.26
BaRS ^b	600	6.28
BrRS ^c	600	12.07
BWS ^d	800	81.67
BWS	600	2.62
BaWS ^e	600	9.06
BrWS ^f	600	6.44

^a: 以天然水稻秸秆为原料制备的生物质炭; ^b: 以棘孢木霉 T-1 发酵的水稻秸秆为原料制备的生物质炭; ^c: 以里氏木霉 QM6a 发酵的水稻秸秆为原料制备的生物质炭; ^d: 以天然小麦秸秆为原料制备的生物质炭; ^e: 以棘孢木霉 T-1 发酵的小麦秸秆为原料制备的生物质炭; ^f: 以里氏木霉 QM6a 发酵的小麦秸秆为原料制备的生物质炭

A: Biochar prepared from natural rice straw; ^b: Biochar prepared from rice straw fermented by *T. asperellum* T-1; ^c: Biochar prepared from rice straw fermented by *T. reesei* QM6a; ^d: Biochar prepared from natural wheat straw; ^e: Biochar prepared from wheat straw fermented by *T. asperellum* T-1; ^f: Biochar prepared from wheat straw fermented by *T. reesei* QM6a.

因之一。秸秆发酵过程增加了材料的比表面积,进而提高吸附量。然而结合图 2-5 的结果可知,秸秆炭对 MB 的吸附能力与比表面积并不成正比,表明该吸附过程不是简单的物理吸附,材料疏水性、极性和表面官能团等因素可能同时影响 MB 的吸附过程。结合图 4、5 可知,比表面积的增加虽可以增大吸附量,但会降低吸附速率,可能是受到缓慢的颗粒内扩散的影响^[34]。

2.3.4 功能基团分析

小麦和水稻秸秆等木质纤维素材料经热解炭化后会形成多种官能团,对污染物表现出亲和力^[35-36]。图 6 为天然秸秆炭、发酵秸秆炭以及 BaW(R)S 用于吸附 MB 前后的 FT-IR 光谱。如图 6 所示,天然秸秆来源的生物质炭光谱与发酵秸秆来源的生物质炭光谱具有显著差异。BaW(R)S 在 1 430 cm⁻¹ 处新增的强峰主要由 COOH 键振动引起^[37],表明 Ba(r)RS 600 和 Ba(r)WS 600 的含氧表面基团(C=O, C-O, -OH)多于 BR(W)S 600 和 BRS 800。图 6A 中,1 060-1 080 cm⁻¹ 处出现的峰是由 C=O 拉伸和碳氧化合物(C-O)拉伸/弯曲所引起的,再次表明 Ba(r)WS 具有比 BWS 更丰富的含氧官能团。此外,在所有样品中,785 cm⁻¹ 处均可观察到 C-H 芳香族氢的弱吸收峰^[38]。吸附 MB 后, Ba(r)WS 600 和 Ba(r)RS 600 在 1 070 cm⁻¹ 和 1 430 cm⁻¹ 处的峰均明显减弱,表明 MB 的吸附与新增的含氧基团(C=O, C-O, -OH)关系密切。由以上结果可以推断,微生物固态发酵可使秸秆炭含氧官能团增加,进而提高 MB 的吸附能力。此外,菌丝体本身富含多肽、多糖和各种脂肪成分,经热解后也可产生 N-H 弯曲、O-H 拉伸和 C=O 基团等功能结构^[39-41]。然而微生物在固态发酵期间对秸秆的降解作用可一定程度破坏和疏松木质纤维素的天然结构,进而增强有效功能基团的暴露^[42-43]。

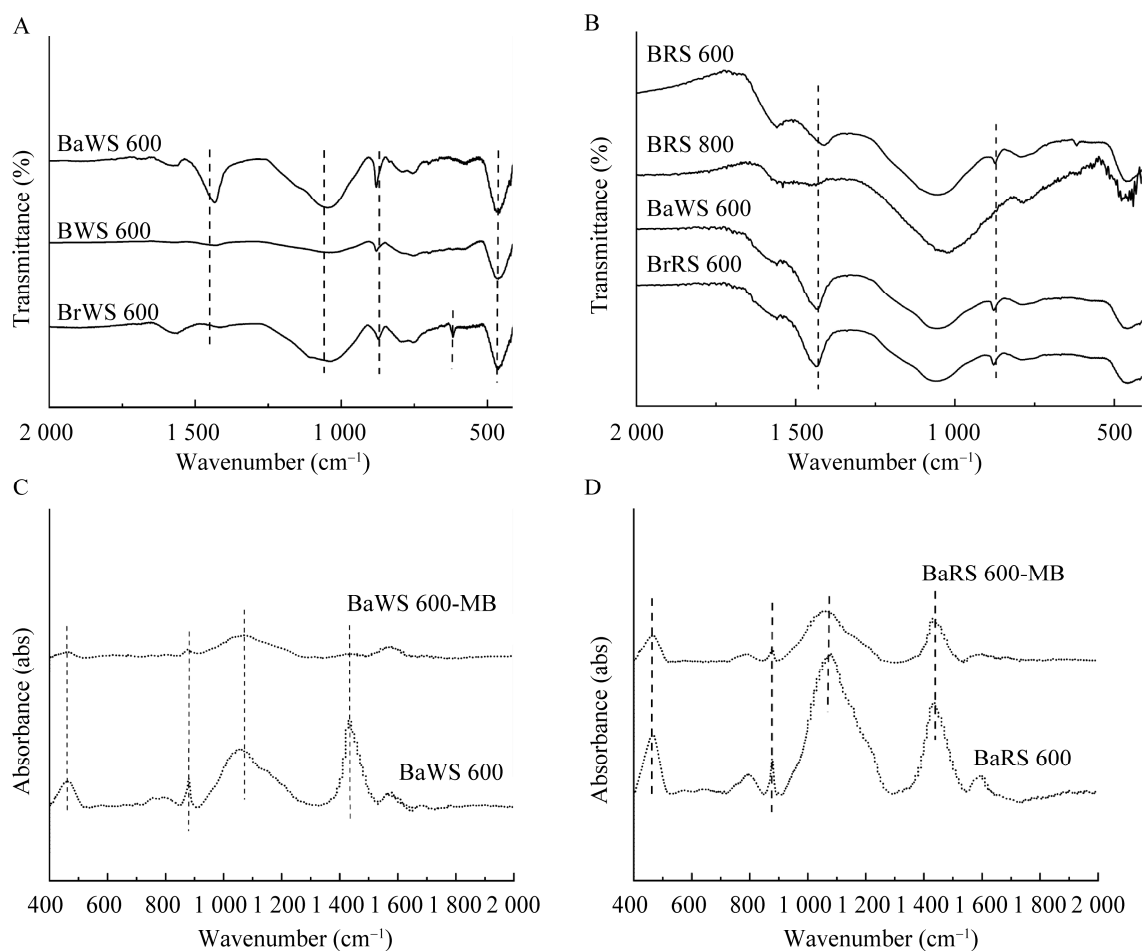


图 6 不同秸秆炭吸附 MB 前后的傅立叶红外光谱图 A: 天然及发酵小麦秸秆炭. B: 天然及发酵水稻秸秆炭. C: 发酵小麦秸秆炭吸附 MB 前后. D: 发酵水稻秸秆炭吸附 MB 前后

Figure 6 FT-IR spectra of different straw biochar before and after MB adsorption. A: Biochar prepared from natural and fermented wheat straw. B: Biochar prepared from natural and fermented rice straw. C: BaWS before and after the adsorption of MB. D: BaRS before and after the adsorption of MB.

2.3.5 秸秆炭表面结构特征分析

以天然秸秆和发酵秸秆为原料所制备生物质炭的表面结构如图 7 所示,可见秸秆炭结构松散,可观察到多孔结构。以发酵秸秆制备的生物 Ba(r)WS 600 和 Ba(r)RS 600 表面存在特殊丝状结构,推测可能是由菌丝热解炭化而成。真菌菌丝以木质纤维素为碳源生长于秸秆表面,通过其分泌的纤维素酶发挥降解作用,可使天然秸秆结

构疏松^[12],进而菌丝可蔓延至秸秆结构内部。该现象解释了发酵过程如何提高秸秆炭比表面积(表 3)以及增加秸秆含氧官能团的暴露(图 6)。此外,菌丝自身经热解炭化后,也可产生 N-H 弯曲、O-H 拉伸、C=O 基团等结构,从而导致 Ba(r)W(R)S 中含氧基团数量增加。秸秆炭比表面积和含氧官能基团的增加可同时提升秸秆炭对 MB 的吸附能力。

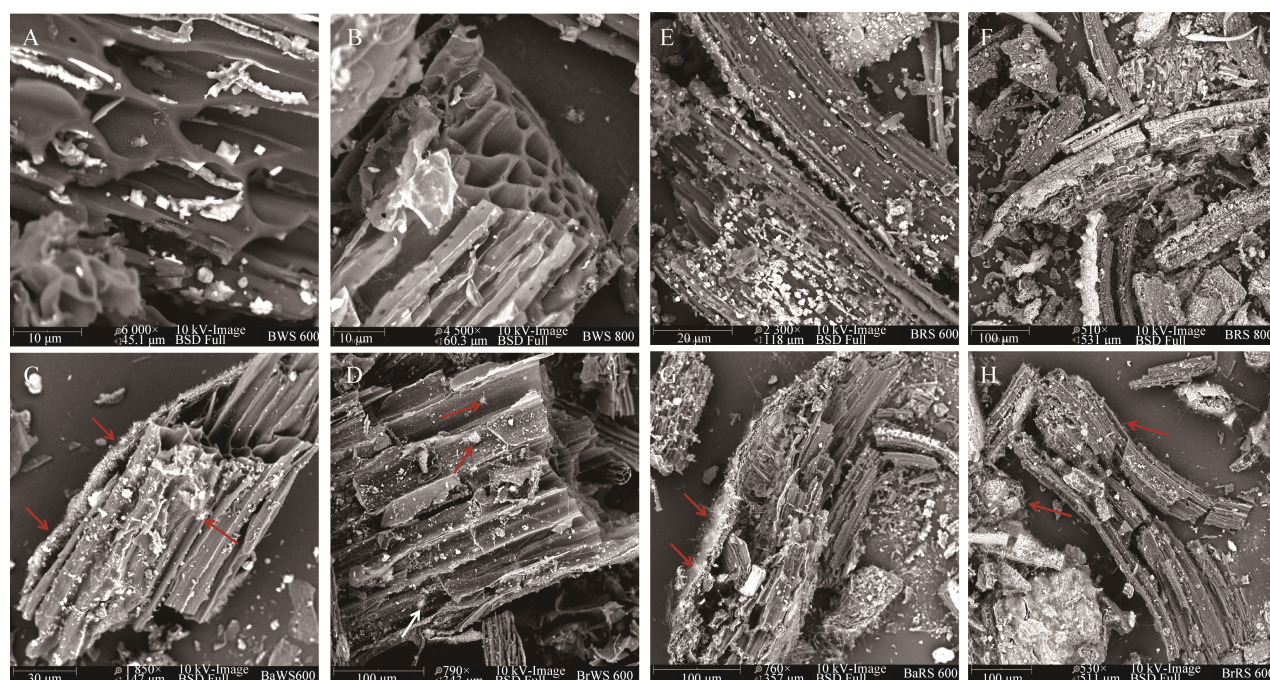


图 7 天然及发酵秸秆炭的扫描电镜结构图 A、B: 天然小麦秸秆炭. C、D: 发酵小麦秸秆炭. E、F: 天然水稻秸秆炭. G、H: 发酵水稻秸秆炭. 箭头: 丝状结构

Figure 7 Scanning electron microscopy images of biochar prepared from natural and fermented straws. A, B: Biochar prepared from natural wheat straw. C, D: Biochar prepared from fermented wheat straw. E, F: Biochar prepared from natural rice straw. G, H: Biochar prepared from fermented rice straw. Arrow: Filamentous structure.

2.3.6 秸秆微生物发酵提高秸秆炭有机污染物吸附性能的机理

生物质炭对不同类型污染物的吸附过程可能涉及离子交换反应和官能团吸附等多种机制。如图 8 所示, MB 在生物质炭上的吸附主要通过秸秆炭-R-OH、R-O-R、-OH、-R-COOH 等含氧官能团与 MB 相关基团发生静电吸引和其他相互作用方式, 如 π -电子和离子交换等。本研究表明, 不同类型秸秆炭对 MB 的吸附是一个复杂的过程, 而经过固态发酵预处理后, 小麦秸秆热解炭化产物的 MB 吸附性能得到极大改善。经过固态发酵处理后, 热解炭化的生物质炭比表面积增大, 孔隙结构更加丰富。不仅如此, 含氧官

能团的增加是发酵秸秆炭有机污染物吸附性能得到提升的关键所在。小麦秸秆经过微生物的固态发酵处理后有效功能基团进一步暴露, 再经过高温热解炭化后产生更多含氧官能团, 可发挥更有效的有机污染物吸附功能; 而微生物菌丝本身就富含多肽、多糖和各种脂肪成分, 经过热解炭化也可以产生许多含氧官能团。因此, 发酵秸秆炭性能的提升与秸秆种类、发酵微生物菌株及其分泌降解纤维素酶的能力密切相关。本研究也证实, 棘孢木霉 T-1 因具有更强的纤维素酶分泌能力和有效疏松天然秸秆结构的能力, 更适于作为发酵菌株用于秸秆发酵, 进而提升发酵残渣炭化产物的有机污染物吸附性能。

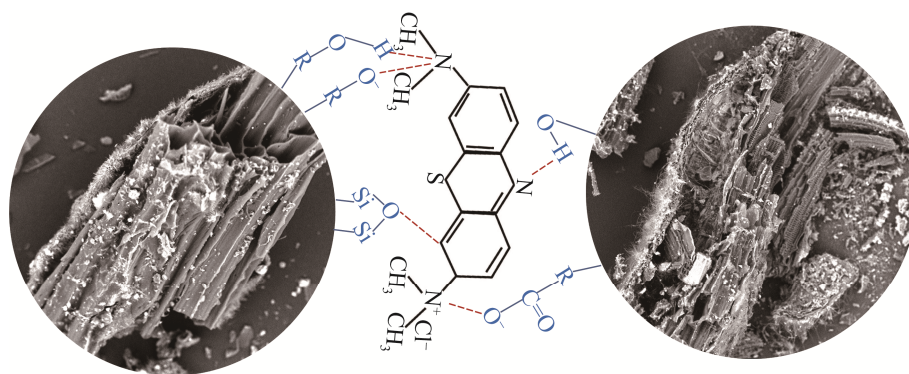


图 8 秸秆炭吸附 MB 的机制

Figure 8 Mechanism of MB adsorption by straw biochars.

3 结论

(1) 以丝状真菌作为发酵菌株对废弃秸秆进行固态发酵预处理, 可有效提高小麦秸秆热解炭化产物对 MB 的吸附效率(50%以上), 并大大缩短吸附平衡时间。

(2) 准二级动力学模型可有效模拟秸秆炭对 MB 的吸附过程。发酵处理显著提升了小麦秸秆炭的平衡吸附量, Freundlich 等温吸附方程可较好地描述等温吸附过程, 发酵改性的小麦秸秆炭对 MB 的亲合力最高, 吸附更倾向于多分子层吸附。

(3) 秸秆的固态发酵过程可提高秸秆炭比表面积, 增加热解炭化产物表面含氧官能团丰度, 进而提升小麦秸秆炭对 MB 的吸附效率。

(4) 发酵对秸秆炭性能的提升效应与秸秆类型和发酵菌株分泌纤维素酶的能力密切相关。棘孢木霉 T-1 因具有更强的纤维素酶分泌能力和有效疏松天然秸秆结构的能力, 更适于作为发酵菌株用于秸秆发酵提升炭化产物性能。

REFERENCES

[1] ZHU N, LIU JW, YANG JS, LIN YJ, YANG Y, JI L, LI M, YUAN HL. Comparative analysis of the secretomes of *Schizophyllum commune* and other wood-decay

basidiomycetes during solid-state fermentation reveals its unique lignocellulose-degrading enzyme system[J]. *Biotechnology for Biofuels*, 2016, 9: 42.

[2] LAZDOVICA K, KAMPARS V, LIEPINA L, VILKA M. Comparative study on thermal pyrolysis of buckwheat and wheat straws by using TGA-FTIR and Py-GC/MS methods[J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2017, 124: 1-15.

[3] ZHANG XX, ZHANG PZ, YUAN XR, LI YF, HAN LJ. Effect of pyrolysis temperature and correlation analysis on the yield and physicochemical properties of crop residue biochar[J]. *Bioresource Technology*, 2020, 296: 122318.

[4] LIU GD, QIN YQ, LI ZH, QU YB. Improving lignocellulolytic enzyme production with *Penicillium*: from strain screening to systems biology[J]. *Biofuels*, 2013, 4(5): 523-534.

[5] YAO YL, ZHU FX, HONG CL, CHEN HJ, WANG W, XUE ZY, ZHU WJ, WANG GL, TONG WB. Utilization of gibberellin fermentation residues with swine manure by two-step composting mediated by housefly maggot bioconversion[J]. *Waste Management*, 2020, 105: 339-346.

[6] ALBALASMEH A, GHARAIBEH MA, MOHAWESH O, ALAJLOUNI M, QUZAIH M, MASAD M, HANANDEH AE. Characterization and artificial neural networks modelling of methylene blue adsorption of biochar derived from agricultural residues: effect of biomass type, pyrolysis temperature, particle size[J]. *Journal of Saudi Chemical Society*, 2020, 24(11): 811-823.

- [7] ZHANG X, ZHENG HH, WU J, CHEN W, CHEN YQ, GAO XZ, YANG HP, CHEN HP. Physicochemical and adsorption properties of biochar from biomass-based pyrolytic polygeneration: effects of biomass species and temperature[J]. *Biochar*, 2021, 3(4): 657-670.
- [8] 张桂香, 赵志华, 韩志旺, 何丽霞, 朱宇恩. 生物质炭对农田土壤中抗生素消减和潜在风险的影响[J]. *环境科学学报*, 2021, 41(6): 2369-2378.
- ZHANG GX, ZHAO ZH, HAN ZW, HE LX, ZHU YE. Effects of biochars on the dissipation and potential risk of antibiotics in an agricultural soil[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2021, 41(6): 2369-2378 (in Chinese).
- [9] YANG GX, JIANG H. Amino modification of biochar for enhanced adsorption of copper ions from synthetic wastewater[J]. *Water Research*, 2014, 48(1): 396-405.
- [10] WANG H, WANG, S, GAO YH. Cetyl trimethyl ammonium bromide modified magnetic biochar from pine nut shells for efficient removal of acid chrome blue K[J]. *Bioresource Technology*, 2020, 312: 123564.
- [11] FU D, CHEN Z, XIA D, SHEN L, WANG, YP, LI QB. A novel solid digestate-derived biochar-Cu NP composite activating H_2O_2 system for simultaneous adsorption and degradation of tetracycline[J]. *Environmental Pollution*, 2017, 221: 301-310.
- [12] WANG Q, CHEN L, YU DB, LIN H, SHEN Q, ZHAO YH. Excellent waste biomass-degrading performance of *Trichoderma asperellum* T-1 during submerged fermentation[J]. *Science of the Total Environment*, 2017, 609: 1329-1339.
- [13] 张竞文. 厌氧处理玉米秸秆生物炭吸附特性研究[D]. 沈阳: 沈阳农业大学硕士学位论文, 2022.
- ZHANG JW. Study on the adsorption characteristics of anaerobically treated corn stover biochar[D]. Shenyang: Master's Thesis of Agricultural University, 2022 (in Chinese).
- [14] 王亚洲. 微生物发酵棉秆基生物质炭制备及对铀的吸附性能研究[D]. 绵阳: 西南科技大学硕士学位论文, 2022.
- WANG YZ. Preparation of microbial fermented cotton straw-based biomass carbon and its adsorption performance for uranium[D]. Mianyang: Master's Thesis of Southwest University of Science and Technology, 2022 (in Chinese).
- [15] 张德俐, 王芳, 易维明, 李志合, 李永军, 柳善建. 木质纤维素生物质厌氧发酵沼渣热化学转化利用研究进展[J]. *农业工程学报*, 2021, 37(21): 225-236.
- ZHANG DL, WANG F, YI WM, LI ZH, LI YJ, LIU SJ. Thermochemical conversion and utilization of digestates from anaerobic digestion of lignocellulosic biomass[J]. *Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering*, 2021, 37(21): 225-236 (in Chinese).
- [16] 高婷. 厨余厌氧发酵沼渣生物炭制备及其在染料废水中的应用[D]. 扬州: 扬州大学硕士学位论文, 2022.
- GAO T. Preparation of biochar from biogas residue by anaerobic fermentation of kitchen waste and its application in dye wastewater[D]. Yangzhou: Master's Thesis of Yangzhou University, 2022 (in Chinese).
- [17] 王玉, 余广炜, 江汝清, 黎长江, 林佳佳, 邢贞娇. 餐厨厌氧沼渣生物炭吸附盐酸环丙沙星[J]. *化工进展*, 2023, 42(4): 2160-2170.
- WANG Y, YU GW, JIANG RQ, LI CJ, LIN JJ, XING ZJ. Adsorption of ciprofloxacin hydrochloride by biochar from food waste digestate residues[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2023, 42(4): 2160-2170 (in Chinese).
- [18] BEDEKAR PA, KSHIRSAGAR SD, GHOLAVE AR, GOVINDWAR SP. Degradation and detoxification of methylene blue dye adsorbed on water hyacinth in semi continuous anaerobic-aerobic bioreactors by novel microbial consortium-SB[J]. *RSC Advances*, 2015, 5(120): 99228-99239.
- [19] 席尚东, 高磊, 刘文宗, 王爱杰. 利用生活污水提升厌氧-生物电化学耦合系统处理染料废水的效能及关键功能微生物研究[J]. *环境科学学报*, 2019, 39(2): 290-300.
- XI SD, GAO L, LIU WZ, WANG AJ. Domestic sewage enhancing azo dye wastewater treatment in anaerobic digestion-bioelectrochemical system and functional microbial community analysis[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2019, 39(2): 290-300 (in Chinese).
- [20] ISHAK SA, MURSHED MF, AKIL MH, ISMAIL N, RASIB SZM, AL-GHEETHI AAS. The application of modified natural polymers in toxicant dye compounds wastewater: a review[J]. *Water*, 2020, 12(7): 2032.
- [21] 张森哈, 赵永华, 史兴浩, 刘雪, 李婷, 张雨婷. 核桃壳生物炭负载铁催化降解亚甲基蓝性能研究[J]. *化学研究与应用*, 2022, 34(4): 897-903.
- ZHANG SH, ZHAO YH, SHI XH, LIU X, LI T, ZHANG YT. Catalytic degradation of methylene blue by iron supported on walnut shell biochar[J]. *Chemical*

- Research and Application, 2022, 34(4): 897-903 (in Chinese).
- [22] LI LX, LV Y, WANG J, JIA C, ZHAN ZH, DONG ZL, LIU LL, ZHU XD. Enhance pore structure of cyanobacteria-based porous carbon by polypropylene to improve adsorption capacity of methylene blue[J]. Bioresource Technology, 2022, 343: 126101.
- [23] MARSOLA SJ, JORGE LF, MENIQUETI AB, BERTÉLI MBD, LIMA TEFD, BEZERRA JL, LOPES AD, GAZIM ZC, VALLE JSD, COLAUTO NB, LINDE GA. Endophytic fungi of *Brunfelsia uniflora*: isolation, cryopreservation, and determination of enzymatic and antioxidant activity[J]. World Journal of Microbiology and Biotechnology, 2022, 38(6): 94.
- [24] VANCOV T, KEEN B. Rapid isolation and high-throughput determination of cellulase and laminarinase activity in soils[J]. Journal of Microbiological Methods, 2009, 79(2): 174-177.
- [25] AL-WABEL MI, AL-OMRAN A, EL-NAGGAR AH, NADEEM M, USMAN ARA. Pyrolysis temperature induced changes in characteristics and chemical composition of biochar produced from *conocarpus* wastes[J]. Bioresource Technology, 2013, 131: 374-379.
- [26] YANG HP, YAN R, CHEN HP, ZHENG CG, LEE DH, LIANG DT. In-depth investigation of biomass pyrolysis based on three major components: hemicellulose, cellulose and lignin[J]. Energy & Fuels, 2006, 20(1): 388-393.
- [27] HE X, LIU Z, NIU W, YANG L, ZHOU T, QIN D, NIU ZY, YUAN QX. Effects of pyrolysis temperature on the physicochemical properties of gas and biochar obtained from pyrolysis of crop residues[J]. Energy, 2018, 143: 746-756.
- [28] 闫改萌, 石丹丹, 张渺, 党丹, 王天贵. 改性稻壳对水中亚甲基蓝的吸附性能研究[J]. 化学工程师, 2021, 35(9): 35-38.
- YAN GM, SHI DD, ZHANG M, DANG D, WANG TG. Study on the adsorption performance of KMnO₄ modified rice husk to treat methylene blue in dye wastewater[J]. Chemical Engineer, 2021, 35(9): 35-38 (in Chinese).
- [29] 杨俊晖, 张惠灵, 梁俊杰, 胡泽康. 壳聚糖/磁性榴莲生物炭对亚甲基蓝的吸附研究[J]. 环境科学与技术, 2021, 44(12): 7-12.
- YANG JH, ZHANG HL, LIANG JJ, HU ZK. Adsorption of methylene blue by chitosan/magnetic durian biochar[J]. Environmental Science & Technology, 2021, 44(12): 7-12 (in Chinese).
- [30] 冯倩, 徐荣声, 李梅, 张海永. 向日葵制活性炭对亚甲基蓝的吸附研究[J]. 无机盐工业, 2021, 53(12): 122-128.
- FENG Q, XU RS, LI M, ZHANG HY. Research on adsorption of methylene blue on activated carbon prepared from sunflower[J]. Inorganic Chemicals Industry, 2021, 53(12): 122-128 (in Chinese).
- [31] LIU GZ, ZHU ZL, YANG YX, SUN YR, YU F, MA J. Sorption behavior and mechanism of hydrophilic organic chemicals to virgin and aged microplastics in freshwater and seawater[J]. Environmental Pollution, 2019, 246: 26-33.
- [32] 薛向东, 王星源, 梅雨晨, 庄海峰, 宋亚丽, 方程冉. 微塑料对水中铜离子和四环素的吸附行为[J]. 环境科学, 2020, 41(8): 3675-3683.
- XUE XD, WANG XY, MEI YC, ZHUANG HF, SONG YL, FANG CR. Sorption behaviors of copper ions and tetracycline on microplastics in aqueous solution[J]. Environmental Science, 2020, 41(8): 3675-3683 (in Chinese).
- [33] 刘迪, 童非, 高岩, 卢信, 樊广萍, 张娅香, 张振华. 重金属存在下微塑料对环丙沙星的吸附特征及机制研究[J]. 农业环境科学学报, 2021, 40(5): 1017-1025.
- LIU D, TONG F, GAO Y, LU X, FAN GP, ZHANG YX, ZHANG ZH. The characteristics and mechanisms of microplastic adsorption by ciprofloxacin in the presence of heavy metals[J]. Journal of Agro-Environment Science, 2021, 40(5): 1017-1025 (in Chinese).
- [34] 张凯娜, 李嘉, 李晓强, 张华. 微塑料表面土霉素的吸附-解吸机制与动力学过程[J]. 环境化学, 2017, 36(12): 2531-2540.
- ZHANG KN, LI J, LI XQ, ZHANG H. Mechanisms and kinetics of oxytetracycline adsorption-desorption onto microplastics[J]. Environmental Chemistry, 2017, 36(12): 2531-2540 (in Chinese).
- [35] LIU JX, HUANG SM, CHEN K, WANG T, MEI M, LI JP. Preparation of biochar from food waste digestate: Pyrolysis behavior and product properties[J]. Bioresource Technology, 2020, 302: 122841.
- [36] SHI JX, FAN XL, TSANG DCW, WANG F, SHEN ZT, HOU DY, ALESSI DS. Removal of lead by rice husk biochars produced at different temperatures and

- implications for their environmental utilizations[J]. *Chemosphere*, 2019, 235: 825-831.
- [37] LI HB, DONG XL, SILVA EBD, OLIVEIRA LMD, CHEN YS, MA LQ. Mechanisms of metal sorption by biochars: biochar characteristics and modifications[J]. *Chemosphere*, 2017, 178: 466-478.
- [38] YUAN HR, LU T, WANG YZ, HUANG HY, CHEN Y. Influence of pyrolysis temperature and holding time on properties of biochar derived from medicinal herb (*radix isatidis*) residue and its effect on soil CO₂ emission[J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2014, 110: 277-284.
- [39] KIM JA, VIJAYARAGHAVAN K, REDDY DHK, YUN YS. A phosphorus-enriched biochar fertilizer from bio-fermentation waste: a potential alternative source for phosphorus fertilizers[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2018, 196: 163-171.
- [40] WON SW, KIM S, KOTTE P, LIM A, YUN YS. Cationic polymer-immobilized polysulfone-based fibers as high performance sorbents for Pt(IV) recovery from acidic solutions[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2013, 263: 391-397.
- [41] ZHAO B, O'CONNOR D, ZHANG JL, PENG TY, SHEN ZT, TSANG DCW, HOU DY. Effect of pyrolysis temperature, heating rate, and residence time on rapeseed stem derived biochar[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2018, 174: 977-987.
- [42] GALIC M, CILERDZIC J, VUKOJEVIC J, STAJIC M, BRCESKI I. Potential of selected micromycetes for wheat straw degradation[J]. *Journal of Environmental Protection and Ecology*, 2018, 19(3): 1116-1122.
- [43] NI H, ZHANG T, GUO X, HU Y, XIAO A, JIANG Z, LI L, LI Q. Comparison between irradiating and autoclaving citrus wastes as substrate for solid-state fermentation by *Aspergillus aculeatus*[J]. *Letters in Applied Microbiology*, 2019, 69(1): 71-78.