

生物吸附及微生物降解对 4-溴联苯醚污染水体的修复

杜敬霆¹, 孙鹏飞², 张 昕¹

(1. 浙江农林大学 林业与生物技术学院, 浙江 临安 311300; 2. 浙江大学 生命科学学院 微生物研究所, 浙江 杭州 310058)

摘要: 多溴联苯醚(PBDEs)作为阻燃剂被广泛使用。因为它对人类的器官、神经系统和免疫系统的危害以及向周边环境的不断迁移, 已经逐渐成为人们迫切需要处理的污染物之一。以同系物 4-溴联苯醚(BDE-3)作为降解对象, 将海藻酸钠和生物炭混合制成微球制剂, 对该制剂吸附 BDE-3 的潜力、机制及添加降解菌 *Sphingomonas* sp. DZ3 后微球菌剂的吸附增益效应进行研究。结果表明: 2% 的海藻酸钠为微球制备的最佳质量浓度, 该微球制剂在液相中的吸附过程符合 Lagergren 准一级动力学方程和 Elovich 方程, 微球的最大吸附量为 $28.6 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 。用添加微生物的微球菌剂对 BDE-3 污染水体进行修复时发现, 微球菌剂在溶液中能加速 BDE-3 的降解, 与游离的微生物相比, 差异达极显著水平($P < 0.01$)。利用 Monod 降解动力学方程对该降解过程进行拟合, 得到降解动力学方程为 $v = v_{\max} \cdot S / (K_s + S) = 14.29 \cdot S / (31.71 + S)$ 。图 5 表 4 参 20

关键词: 环境科学; 4-溴联苯醚; 海藻酸钠-生物炭微球; 吸附机制; 菌剂; 增益效应

中图分类号: X52; S7-05 **文献标志码:** A **文章编号:** 2095-0756(2016)03-0434-06

Bioremediation of 4-bromine biphenyl ether polluted water using biosorption and microbial degradation

DU Jingting¹, SUN Pengfei², ZHANG Xin¹

(1. School of Forestry and Biotechnology, Zhejiang A & F University, Lin'an 311300, Zhejiang, China; 2. Institute of Microbiology, College of Life Sciences, Zhejiang University, Hangzhou 310058, Zhejiang, China)

Abstract: Polybrominated diphenyl ethers (PBDEs), widely used as fire retardants, can migrate to the surrounding environment. To prevent damage to human organs, nervous system, and immune system a method was devised to remove this dangerous pollutant from the environment. In this research, microspheres were successfully made by mixing different concentrations of sodium alginate and biochar to degrade PBDEs. Then using 4-bromine biphenyl ether (BDE-3) as a homologous compound of PBDEs, the microspheres' potential for adsorption of BDE-3 was studied. The degradation effect was also explored with a newly produced microsphere-microbe complex, which was made by adding a degrading strain of *Sphingomonas* sp. DZ3. Results showed that 2% sodium alginate was the optimum prepared concentration. The microsphere adsorption process for BDE-3 in liquid was in accord with the Lagergren pseudo-first-order kinetic model and Elovich equation. The maximum biosorption capacity was $28.6 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$. Also, compared to free microbes, in BDE-3-polluted water the microsphere-microbe complex significantly increased the BDE-3 removal rate ($P < 0.01$ by SPSS analysis). Degradation data from the microsphere-microbe complex were fitted with the Monod Model yielding the degradation dynamics equation of $v = v_{\max} \cdot S / (K_s + S) = 14.29 \cdot S / (31.71 + S)$. The results provide a theoretical basis for the actual development and utilization of microsphere agent in treatment of PBDEs-polluted water [Ch, 5 fig. 4 tab. 20 ref.]

收稿日期: 2015-05-13; 修回日期: 2015-08-04

基金项目: 国家高技术研究发展计划(“863”计划)项目(2012AA06A203)

作者简介: 杜敬霆, 从事环境微生物相关研究。E-mail: dujingting@126.com。通信作者: 张昕, 副教授, 博士, 从事环境微生物相关研究。E-mail: zhangxins@126.com

Key words: environmental science; BDE-3; alginate-biochar microsphere; adsorption mechanism; microbial agent; enhancing effect

多溴联苯醚(poly brominated diphenyl ethers, PBDEs)是一类包含有 209 种同系物、被公认的持久性有机污染物(POPs),具有与二噁英、多氯联苯等相似的化学性质和毒性^[1]。PBDEs 作为阻燃剂被广泛添加在电器、家具、装饰材料以及其他产品中^[2]。由于 PBDEs 与这些材料无法形成化学键,所以这些产品在生产、使用和废弃过程中都会向环境中释放大量的 PBDEs,而且 PBDEs 性质相对稳定,很难快速被降解,因此目前在水体、土壤和生物机体中都能被检测出来^[3]。PBDEs 脂溶性很强,可以在食物链中逐级放大,最终被人体所吸收,所以在人体内已经检测到了多溴联苯醚的存在^[4]。研究发现, PBDEs 对人类的神经系统、生殖系统、免疫系统均具有很强的毒性,而且对生物转化酶、抗氧化防御系统及内分泌系统也有很强的破坏作用^[5],对人类的健康和生存造成了极大的威胁。PBDEs 已经成为人们迫切需要处理的污染物之一,采用有效措施对污染的环境进行治理迫在眉睫^[6-7]。现修复方法以化学方法为主,但由于修复成本较高,易产生二次污染等缺点很难大规模推广。本研究以同系物 4-溴联苯醚(BDE-3)作为模式降解对象,将海藻酸钠和生物炭混合制成微球制剂,对该制剂吸附 BDE-3 的行为、机制进行了研究。同时探索了添加降解菌 *Sphingomonas* sp. DZ3 后微球菌剂对 BDE-3 污染水体的修复潜能。研究结果可为微球菌剂的实际开发利用提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 材料

1.1.1 菌种来源 4-溴联苯醚(BDE-3)高效降解菌株 *Sphingomonas* sp. DZ3 (GenBank accession No. KJ658629)为浙江农林大学林业与生物技术学院森林保护学实验室分离保藏。

1.1.2 材料及培养基 海藻酸钠为国产分析纯,购自国药集团化学试剂有限公司;4-溴联苯醚(BDE-3),纯度为 99%,购自 Sigma-Aldrich(上海)有限公司;生物炭由玉米 *Zea mays* 秸秆在 350 ℃限氧条件下热解制备所得,粉碎后过筛,烘干至恒量,冷却后保存在密封袋中备用。Luria-Bertani 培养基(LB, pH 7.1): 10 g·L⁻¹ 蛋白胨, 5 g·L⁻¹ 酵母膏, 10 g·L⁻¹ 氯化钠, 固体培养基含质量分数为 2%的琼脂,在 115 ℃灭菌 30 min 用于微生物培养。4-溴联苯醚溶液配制设置: 配制成质量浓度为 500 mg·L⁻¹ 的母液(以甲醛为溶剂)保存,用时稀释到试验所需质量浓度。微球菌剂降解研究所用的无机盐培养基配方为: 5.1 g·L⁻¹ 磷酸二氢钾, 30.0 g·L⁻¹ 磷酸氢二钾, 5.0 g·L⁻¹ 氯化钠, pH 7.0。

1.2 试验方法

1.2.1 微球纯材料制剂制备 称取一定质量的海藻酸钠粉末加入到 100 mL 水溶液中,磁力搅拌过夜,使海藻酸钠充分溶解,配制成质量分数分别为 1.5%, 2.0%, 2.5%, 3.0%的海藻酸钠溶液。在海藻酸钠溶液中加入生物炭,质量分数为 2.0%,搅拌均匀。将上述各海藻酸钠-生物炭溶液用装有 5 号针头的注射器逐滴滴到凝结液中(40 g·L⁻¹ 氯化钙溶液),制得直径为 3~5 mm、海藻酸钠质量分数分别为 1.5%, 2.0%, 2.5%, 3.0%的多孔凝胶微球。海藻酸钠-生物炭微球制成后,在室温下放置过夜,然后用蒸馏水洗至中性,于 4 ℃冰箱中保存待用。微球制剂的海藻酸钠浓度对 BDE-3 吸附量的影响实验设计: 分别称取 1 g 上述所制海藻酸钠-生物炭微球加入到 100 mL 质量浓度为 200 mg·L⁻¹, pH 7.0 的 4-溴联苯醚溶液中,在恒温 30 ℃, 120 r·min⁻¹ 条件下振荡 25 h 后分别取不同处理的上清液,用高效液相色谱测定溶液中 4-溴联苯醚的质量浓度,实验设 3 组重复。吸附量的计算方法: $q_e = (C_0 - C_e)V/m$ 。其中: q_e 为吸附量(mg·g⁻¹), C_0 和 C_e 分别为初始和平衡液质量浓度(mg·L⁻¹), V 为溶液体积(L), m 为吸附剂质量(g)。

1.2.2 微球菌剂制备 根据 1.2.1 实验结果,选取合适质量分数海藻酸钠溶液,同上方法加入质量分数为 2%生物炭,再加入干质量为 0.05 g 的菌株 *Sphingomonas* sp. DZ3 制成微球菌剂。

1.2.3 纯材料微球制剂对 BDE-3 的吸附动力学试验 称取 1 g 海藻酸钠-生物炭微球加入到 100 mL 初始质量浓度分别为 200, 300 和 400 mg·L⁻¹ 的 BDE-3 溶液中,在温度 30 ℃、转速 120 r·min⁻¹ 条件下 25 h 时间范围内多次取样测定 BDE-3 质量浓度,计算吸附量。试验至少重复 3 次·组⁻¹。

1.2.4 微球菌剂对 BDE-3 污染水体的修复 反应在 100 mL 锥形瓶中进行,将 1 g 微球菌剂加入 20 mL

BDE-3 质量浓度为 $300 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的无机盐培养基中, 在温度 $30 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 、转速 $120 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 的条件下, 隔 10 h 取样测定溶液中 BDE-3 的质量浓度, 实验分别设置添加纯材料微球颗粒以及仅添加降解菌的对照, 重复 $3 \text{ 次} \cdot \text{处理}^{-1}$ 。

2 结果与分析

2.1 微球制剂的海藻酸钠质量分数对 BDE-3 吸附量的影响

使用 Weber-Morris 吸附动力学模型研究海藻酸钠质量分数对微球内部扩散的影响, 从而确定海藻酸钠的最佳质量分数, 以及微球内部的传质过程^[8]。模型表达如下: $q_t = K_w t^{0.5} + I$, 式中: K_w 是粒子内部传质速率常数 ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-0.5}$), $t^{0.5}$ 是时间的平方根 ($\text{min}^{-0.5}$), q_t 是单位质量微球在时间 t 吸附 BDE-3 的吸附量 ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$), I 是截距的值 ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$), 用于描述边界层的厚度。图 1a 显示的是随着时间推移海藻酸钠-生物碳微球对 BDE-3 的吸附量的变化曲线。结果表明: 在海藻酸钠添加量不同的情况下, 制得的微球的吸附速率不同, 但最大吸附量相同。当海藻酸钠质量分数为 1.5% 时, 吸附速率最快, 7 h 即可达到吸附高峰, 随着微球内海藻酸钠添加量的提高, 吸附速率逐渐降低, 在海藻酸钠质量浓度为 3.0% 时, 吸附速率最低。

以吸附量 q_t 和 $t^{0.5}$ 的线性关系可制得图 1b, 通过模型数据拟合, 拟合参数结果见表 1。表 1 显示, Weber-Morris 吸附模型能完美描述整个吸附过程 (R^2 均大于 0.99), 随着微球中海藻酸钠质量分数的增加, 边界层的厚度 (I) 也逐渐增加, 粒子内部传质速率常数 (K_w) 逐渐降低, 说明海藻酸钠质量分数的提高使得微球内的孔隙数量和大小逐渐减少, 所以 BDE-3 在微球内的传质速率逐渐降低, 从而造成高质量分数海藻酸钠微球不利于吸附 BDE-3^[9]。微球中海藻酸钠的添加量也决定了微球的机械强度, 当微球内海藻酸钠质量分数低于 1.0% 时就无法成形, 添加量在 $1.0\% \sim 2.0\%$ 时制得的微球较软, 在震荡过程中容易破碎。本研究中制备微球的目的是将它用于水体修复, 需要一定的机械强度。综合考虑吸附效果和机械强度, 确定海藻酸钠的最佳质量分数为 2.0% 。

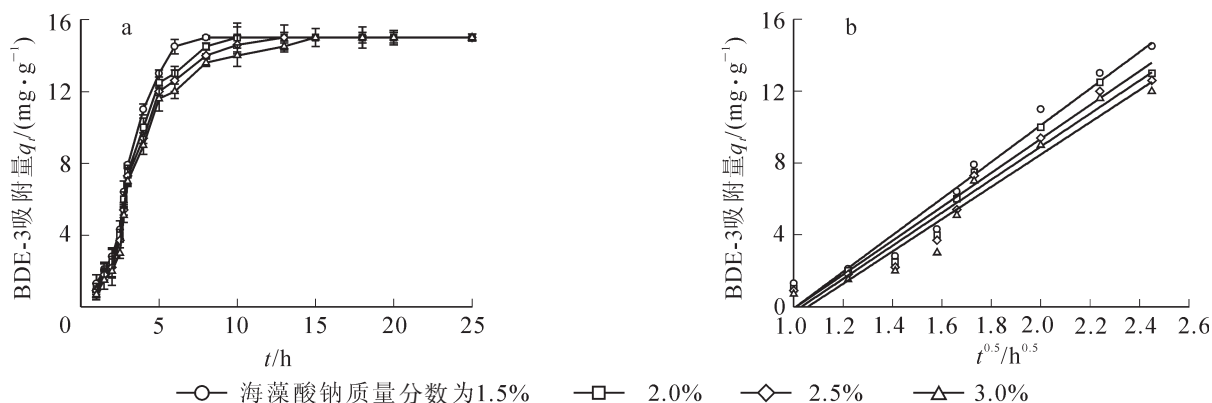


图 1 微球对 BDE-3 的吸附实验曲线(a)和 Webber-Morris 拟合方程曲线(b)

Figure 1 Adsorption of microspheres for BDE-3 (a) and the fitting of the adsorption process using Webber-Morris model (b)

2.2 吸附动力学方程研究

预实验发现, 在一定范围内, 微球对 BDE-3 的吸附量随着溶液中 BDE-3 质量浓度的增加而增加, 但当溶液中 BDE-3 质量浓度超过 $400 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 微球的吸附量不再增加。选择 $200, 300, 400 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 3 个梯度对制得的海藻酸钠-生物碳微球的吸附动力学进行了研究。图 2 显示的是 BDE-3 不同初始质量浓度条件下, 海藻酸钠-生物碳微球对 BDE-3 的吸附情况。结果表明: 各处理组微球对 BDE-3 的吸附量均呈现出先快速增加, 到达高峰后逐渐趋于平衡的态势。当 BDE-3 初始质量浓度越高时, 海藻酸钠微球对 BDE-3 吸附速率也越大。本试验

表 1 Webber-Morris 方程参数

Table 1 Parameters of Webber-Morris model

海藻酸钠质量分数/%	$K_w / (\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-0.5})$	$I / (\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	R^2
1.5	2.97	-2.20	0.996
2.0	2.10	-1.23	0.997
2.5	1.62	1.07	0.999
3.0	1.19	2.21	0.996

中，在初始质量浓度为 $400\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时 10 h 后吸附量达到最大 $28.6\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ，之后吸附量保持不变。初始质量浓度为 BDE-3 吸附到微球上提供动力，这也许是在一定范围内初始质量浓度越高吸附量越大的主要原因，但当吸附剂表面的吸附位点已经达到饱和时，吸附停止。应用 Lagergren 准一级动力学方程与准二级动力学方程模型对图 2 的吸附动力学数据进行分析^[11-12]。2 个动力学模型的线性方程分别表达如下： $q_t=q_e(1-e^{-k_1t})$ ， $t/q_t=1/k_2q_e^2+t/q_e$ 。其中： q_t 为 t 时刻的吸附量($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)； q_e 为达到平衡时的吸附量($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)； k_1 为准一级动力学速率常数(min^{-1})， k_2 为准二级动力学速率常数($\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$)。数据拟合后的模型参数如表 3 所示。由表 3 证实，本试验结果与 Lagergren 准一级动力学方程拟合效果较好， R^2 均大于 0.99。随着 BDE-3 初始质量浓度的增大，吸附量逐渐增大，吸附速率增加。

对吸附动力学试验数据进一步分析，利用 Elovich 方程对吸附过程中的吸附作用与解吸附作用进行研究，方程表达如下^[13]： $q_t=\ln(\alpha\cdot\beta)/\beta+\ln t/\beta$ 。式中： q_t 为 t 时刻的吸附量($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)； α 为吸附速率常数($\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$)； β 为解吸附常数($\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}$)。经分析发现，本试验所得数据与 Elovich 方程有良好的拟合， R^2 均在 0.99 以上(表 3)，随着初始质量浓度的增加，吸附常数 α 逐渐增大，解吸附常数 β 逐渐降低，吸附常数远远大于解吸附常数，表明在该过程中吸附作用远大于解吸附作用，即吸附占据主导地位，试验结果进一步证明了海藻酸钠-生物碳微球具有优良的吸附性能。

表 2 准一级动力学模型参数

Table 2 Parameters of pseudo-first-order kinetic model

$C_0/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	$q_{\text{eq}}/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	准一级动力学方程参数		
		$q_e/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	$K_1/(\text{L}\cdot\text{min}^{-1})$	R^2
200	20.6	14.9	0.104	0.995
300	26.5	21.0	1.360	0.998
400	30.3	28.6	2.750	0.997

表 3 Elovich 方程参数

Table 3 Parameters of Elovich model

初始质量浓度/ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	Elovich 方程参数		
	$\alpha/(\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{min}^{-1})$	$\beta/(\text{g}\cdot\text{mg}^{-1})$	R^2
200	9.120	0.330	0.998
300	12.534	0.015	0.996
400	15.789	0.010	0.999

2.3 微生物菌剂对 BDE-3 污染水体的修复

修复试验在人工模拟较高初始质量浓度 $300\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 BDE-3 污染水体中进行。图 3 表明：与仅添加降解菌和仅添加纯材料微球的处理相比，微球菌剂能快速高效地吸附、降解水体中的 BDE-3(经 SPSS 单因素方差分析，差异达极显著水平， $P<0.01$)，至 70 h 时已检测不到 BDE-3 的存在。游离菌株的降解效果优于纯材料微球，但可能是由于高质量浓度污染物对微生物自身也有毒性和抑制作用，菌株 DZ3 仅在最初的 10 h 内保持较强降解活性，而后活性逐渐丧失，至 40 h 时 BDE-3 的降解率达到峰值 12%，而后再不再增加。微球菌剂对 BDE-3 的降解是微球的吸附作用和微生物的降解作用的协同效应。Monod 降解动力学方程广泛用于有机污染物的降解过程研究。本研究用 Monod 方程对微球菌剂降解 BDE-3 的数据进行分析，其方程表达式如下^[14]： $\frac{1}{v}=\frac{1}{v_{\text{max}}}+\frac{K_s}{v_{\text{max}}}\cdot\frac{1}{S}$ 。其中： v 表示有机底物的比降解速率(min^{-1})， v_{max} 表示有机底物的最大比降解速率(min^{-1})， K_s 表示饱和常数($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)， S 表示有机底物的质量浓度($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)。

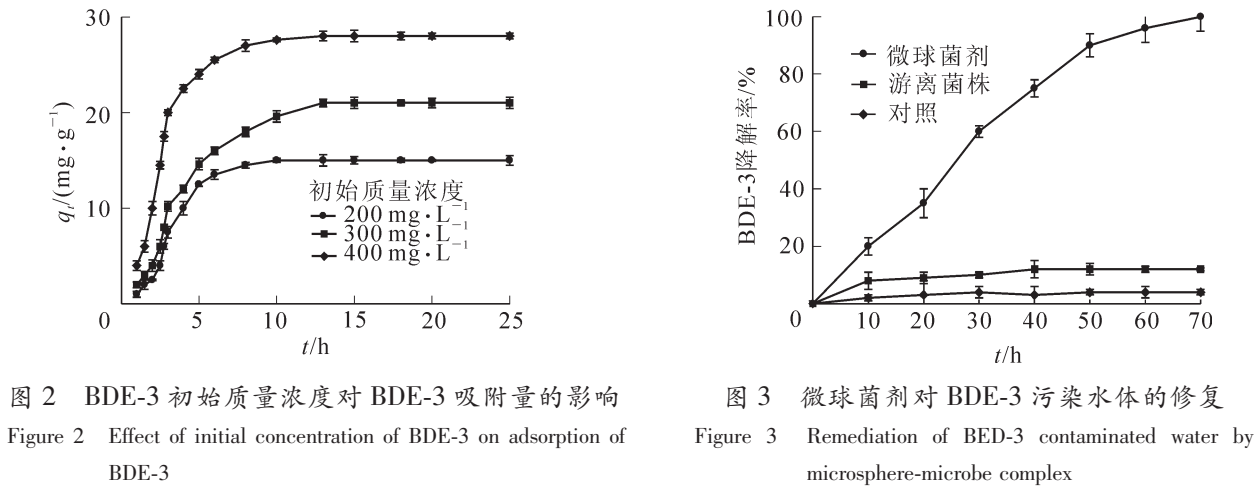


图 4 是微球菌剂处理的溶液中随着时间的推移 BDE-3 的质量浓度变化情况。通过对图 4 降解曲线求导, 可计算出反应区间 10~60 h 的瞬时降解速率等 $S-v$ 数据, 详情见表 4。

在线性区间内采用线性简化的方法, 以 $1/v$ 对 $1/S$ 作图, 即以 BDE-3 降解速率的倒数对 BDE-3 质量浓度作图(图 5), 通过与 Monod 方程拟合, 对方程参数求

解。最终, 拟得关联式 $\frac{1}{v} = A + \frac{B}{S}$, 其中 $A=0.070\ 7$, $B=2.22$ 。由纵轴截距 $A = \frac{1}{v_{\max}} = 0.070\ 7$, 可得 $v_{\max} = 14.29$ 。由斜率 $B = \frac{K_s}{v_{\max}} = 2.22$, 计算得到 $K_s = 31.71\ \text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。所以在液相中微球菌剂对 BDE-3 的降解动力学

方程为: $v = \frac{v_{\max} \cdot S}{K_s + S} = \frac{14.29 \cdot S}{31.71 + S}$ 。

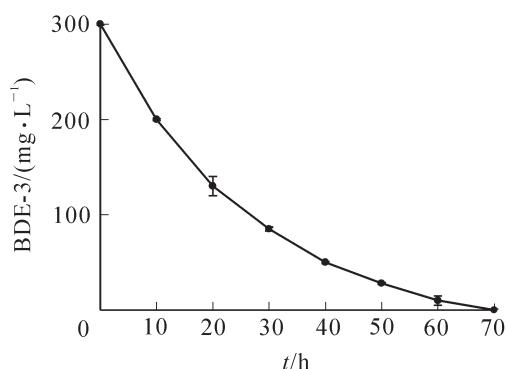


图 4 微球菌剂处理溶液中 BDE-3 的质量浓度变化

Figure 4 Concentration variation of BDE-3 in solution

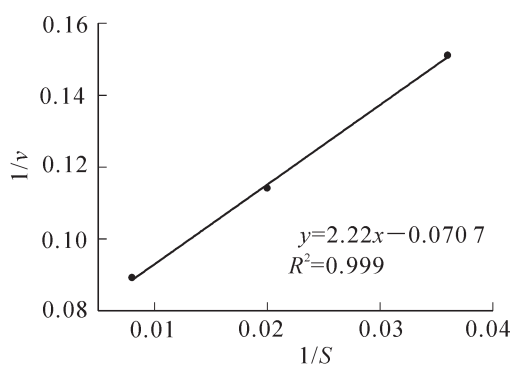


图 5 $1/S$ 与 $1/v$ 的线性关系

Figure 5 Linear relationship of $1/S$ and $1/v$

3 结论

生物碳空隙丰富、表面积大, 并且可以通过 $\pi-\pi$ 键固定芳香烃类的有机化合物^[15-17], 因而成为有效的有机污染吸附剂。本研究首次用海藻酸钠和生物碳制成微球颗粒, 以 4-溴联苯醚(BDE-3)为模式物研究了制得的微球对多溴联苯醚的吸附潜能。结果表明: 海藻酸钠的质量分数对微球制剂的质量影响较大, 添加质量分数过高, 制得的微球孔隙数量少, 不利于吸附作用的发生。但若添加质量分数低于 2.0% 时, 制得的微球较软, 在震荡过程中容易破碎。兼顾考虑成本、吸附效果和机械强度, 本研究最终确定海藻酸钠的添加质量分数为 2.0%, 制得的微球凝胶颗粒用于后续的吸附实验。

海藻酸钠-生物碳微球在液相环境中对 BDE-3 的吸附动态过程符合 Lagergren 准一级动力学方程, 所得数据与 Elovich 方程有良好的拟合, 吸附常数远远大于解吸附常数, 表明在该过程中吸附作用远大于解吸附作用, 即吸附占据主导地位, 试验结果证实制得的海藻酸钠-生物碳微球 BDE-3 具有优良的吸附特性。目前, 修复水体中有机污染物的方式主要有物理吸附和添加外源微生物 2 种方法。只利用吸附剂的纯物理方法无法彻底从环境中去除污染物, 而向污染水中添加外源微生物却常因为微生物自身对环境的耐受性差, 无法在较高浓度污染物条件下存活。利用河底淤泥中筛选得到的菌株对 PBDEs 的耐受最高质量浓度为 $50\ \text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 利用白腐真菌降解对 PBDEs 的耐受最高质量浓度为 $35\ \text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ^[18-20]。在上述背景下, 本研究首次尝试将吸附剂和高效降解菌株相结合, 利用海藻酸钠进行包埋制成微球菌剂对 4-溴联苯醚(BDE-3)进行降解。结果证实, 微球本身较强的吸附特性加快了 BDE-3 在水体的传质速率, 而微生物经过包埋后极大地提高了菌株 DZ3 对周边环境的耐受性, 可在 BDE-3 质量浓度为 $300\ \text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的溶液

中进行降解。数据显示，添加微球菌剂的溶液中 BDE-3 的降解率与仅使用游离微生物相比降解效率提高了 88%。本研究结果可为微球菌剂在多溴联苯醚污染水体的实际修复提供初步理论指导。

4 参考文献

- [1] ALAEE M, ARIAS P, SJÖDIN A. An overview of commercially used brominated flame retardants, their applications, their use patterns in different countries, regions and possible modes of release [J]. *Environ Int*, 2003, **29**(6): 683 – 689.
- [2] COSTA L G, GIORDANO G, TAGLIAFERRI S, *et al.* Polybrominated diphenyl ether (PBDE) flame retardants: Environmental contamination, human body burden and potential adverse health effects [J]. *Acta Biol Med Aten Parm*, 2009, **79**(3): 172 – 183.
- [3] SAMARA F, TSAI C, AGA D S. Determination of potential sources of PCBs and PBDEs in sediments from the Niagara River [J]. *Environ Pollut*, 2006, **139**(3): 489 – 497.
- [4] BINELLI A, SARKAR S K, CHATTERJEE M, *et al.* Concentration of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in sediment cores of Sundarban mangrove wetland, northeastern part of Bay of Bengal (India) [J]. *Marine Pollut Bull*, 2007, **54**(8): 1220 – 1229.
- [5] ELJARRAT E, LABANDEIRA A, MARSH G, *et al.* Decabrominated diphenyl ether in river fish and sediment samples collected downstream an industrial park [J]. *Chemosphere*, 2007, **69**(8): 1278 – 1286.
- [6] LEE R G M, THOMAS G O, JONES K C. PBDEs in the atmosphere of three locations in Western Europe [J]. *Environ Sci Technol*, 2004, **38**(3): 699 – 706.
- [7] RODENBURG L A, MENG Q, YEE D, *et al.* Evidence for photochemical and microbial debromination of polybrominated diphenyl ether flame retardants in San Francisco Bay sediment [J]. *Chemosphere*, 2014, **106**: 36 – 43.
- [8] WEBER W J, MORRIS J C. Equilibrium and capacities for adsorption on carbon [J]. *J Sanitary Eng Division*, 1964, **90**(3): 79 – 108.
- [9] JEFFERY S, VERHEIJEN F G A, van DER VELDE M, *et al.* A quantitative review of the effects of biochar application to soils on crop productivity using meta-analysis [J]. *Agric Ecosyst Environ*, 2011, **144**(1): 175 – 187.
- [10] XIN Jia, LIU Ruilong, FAN Hubo, *et al.* Role of sorbent surface functionalities and microporosity in 2, 2', 4, 4'-tetrabromodiphenyl ether sorption onto biochars [J]. *J Environ Sci*, 2013, **25**(7): 1368 – 1378.
- [11] LAGERGREN S. Zur theorie der sogenannten adsorption gelöster stoffe Kungliga Svenska Vetenskaps-akademiens [J]. *Handlingar*, 1898, **24**(4): 1 – 39.
- [12] RIVAS J, TORAL M, RICHTER P. Sorption of polybrominated diphenyl ethers in biosolid model samples [J]. *J Chilean Chem Soc*, 2012, **57**(2): 1087 – 1090.
- [13] MOHAN D, PITTMAN C U. Arsenic removal from water/wastewater using adsorbents a critical review [J]. *J Hazardous Mater*, 2007, **142**(1): 1 – 53.
- [14] JIA Fang, GAN J. Comparing black carbon types in sequestering polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in sediments [J]. *Environ Pollut*, 2014, **184**: 131 – 137.
- [15] HASHEM M A. Adsorption of lead ions from aqueous solution by okra wastes [J]. *Int J Theor Phys*, 2007, **2**(7): 178 – 184.
- [16] CARCIA-ROSALES G, OLGUIN M T, COLÍN-CRUZ A, *et al.* Effect of the pH and temperature on the biosorption of lead(II) and cadmium(II) by sodium-modified stalk sponge of *Zea mays* [J]. *Environ Sci Pollut Res*, 2012, **19**(1): 177 – 185.
- [17] SHIH Y S, CHOU H L, PENG Y H. Microbial degradation of 4-monobrominated diphenyl ether with anaerobic sludge [J]. *J Hazardous Mater*, 2012, **213**: 341 – 346.
- [18] YANG Y, LIN X, WEI B, *et al.* Evaluation of adsorption potential of bamboo biochar for metal-complex dye: equilibrium, kinetics and artificial neural network modeling [J]. *Int J Environ Sci Technol*, 2014, **11**(4): 1093 – 1100.
- [19] CHOU H L, CHANG Y T, LIAO Y F, *et al.* Biodegradation of decabromodiphenyl ether (BDE-209) by bacterial mixed cultures in a soil/water system [J]. *Int Biodeterior & Biodegrad*, 2013, **85**: 671 – 682.
- [20] GELAREH S, FERESHTEH N, PARISA H. Statistical factor-screening and optimization in slurry phase bioremediation of 2,4,6-trinitrotoluene contaminated soil [J]. *J Hazardous Mater*, 2011, **188**: 1 – 9.