

DOI:10.11918/202409076

磁性生物炭去除水中抗生素的研究进展

秦可娜¹, 毕研珂¹, 朱佳琪¹, 韩克强¹, 张多英¹, 魏亮亮², 贺 馥¹

(1. 黑龙江大学 建筑工程学院, 哈尔滨 150060; 2. 哈尔滨工业大学 环境学院, 哈尔滨 150090)

摘要: 近年来, 抗生素引起的水体污染问题备受关注, 磁性生物炭作为一种新型吸附材料, 因孔隙发达、比表面积大、官能团丰富且易于回收, 在去除水中抗生素方面具有巨大潜力。本文概括了磁性生物炭与普通生物炭相比的典型特点; 总结了热解法、共沉淀法、水热法、球磨法制备磁性生物炭的原理, 对比不同方法需要关注的关键制备条件, 发现除了控制温度、制备时间、磁性材料与生物炭配比外, 还可通过添加改性试剂或研磨试剂的方法进一步提高磁性生物炭对抗生素的吸附能力; 分析了磁性生物炭吸附抗生素的作用机制, 包括孔隙填充、 $\pi-\pi$ 共轭作用、络合作用、静电作用等, 阐明了磁性材料在吸附过程中起到的作用, 并对如何优化和改良磁性生物炭的性能进行了探讨; 梳理了磁性生物炭与其他水处理工艺如光催化、芬顿等耦合的研究进展。最后, 对磁性生物炭未来的研究方向和应用前景进行了展望, 为优化设计磁性生物炭、强化水中抗生素的去除提供了方向。

关键词: 水体污染; 磁性生物炭; 抗生素; 制备方法; 耦合工艺

中图分类号: X52

文献标志码: A

文章编号: 0367-6234(2025)10-0021-09

Research progress on magnetic biochar for removal of antibiotics from water

QIN Kena¹, BI Yanke¹, ZHU Jiaqi¹, HAN Keqiang¹, ZHANG Duoying¹, WEI Liangliang², HE Fu¹

(1. School of Civil Engineering, Heilongjiang University, Harbin 150060, China;

2. School of Environment, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090, China)

Abstract: Recently, there has been a significant focus on the issue of antibiotic pollution in water bodies. As a novel adsorbent material, magnetic biochar exhibits excellent potential for antibiotic removal due to its exceptional porosity, extensive surface area, abundant functional groups, and ease of recovery. This paper outlines the typical characteristics of magnetic biochar compared to conventional biochar. It summarizes the principles of various preparation methods, including pyrolysis, coprecipitation, hydrothermal synthesis, and ball milling, while comparing the crucial preparation conditions that must be considered for each method. In addition to controlling temperature, preparation time, and the ratio of magnetic material to biochar, further modifications with different reagents are discussed as potential means to enhance antibiotic adsorption capacity. The paper provides a detailed analysis of adsorption mechanisms such as pore filling, $\pi-\pi$ conjugation, complexation, and electrostatic interactions, elucidating magnetic materials' role during adsorption. Furthermore, the study reviews the recent progress in coupling magnetic biochar with other water treatment methods, such as photocatalysis and Fenton reactions. Finally, the paper outlines future research directions and application prospects for magnetic biochar, providing guidance for optimizing its design and enhancing the removal efficacy of antibiotic from water treatment.

Keywords: water pollution; magnetic biochar; antibiotics; preparation methods; coupling processes

抗生素作为抑菌剂或促生长剂被大量应用于医疗^[1-2]、畜牧业^[3]和水产养殖业^[4], 人畜摄取的抗生素不能被完全代谢, 导致其在废水中广泛存在。以2023年贵阳市5家医院的医疗废水调查数据为例, 抗生素的总质量浓度可达8 121.89 ng/L, 其中, β -内酰胺类抗生素最高检出质量浓度达4 074.08 ng/L^[5]。Wei等^[6]对江苏省24家养殖废水调查发现, 磺胺类

药物质量浓度最高可达291.6 μ g/L。抗生素不仅对水生生物有直接毒性^[7], 还会诱发抗生素耐药性的产生和耐药基因的水平转移^[8], 进而影响人类健康。虽然活性污泥法、高级氧化法、膜过滤等处理方法在去除抗生素上有一定的效果, 但存在污泥处置困难^[9]、二次污染及维护成本高^[10]等问题。相较而言, 吸附法具有操作简单、高效、经济等优点受到了

收稿日期: 2024-09-27; 录用日期: 2024-11-25; 网络首发日期: 2025-01-26

网络首发地址: <https://link.cnki.net/urlid/23.1235.T.20250126.1211.002>

基金项目: 国家自然科学基金(22206048); 黑龙江博士后基金面上项目(LBH-Z22239); 黑龙江省自然科学基金(LH2024E110)

作者简介: 秦可娜(1989—), 女, 博士, 副教授; 魏亮亮(1985—), 男, 教授, 博士生导师

通信作者: 魏亮亮, weill333@163.com

广泛关注,目前,研究热点主要集中在高性能吸附材料的研发如磁性生物炭等。与传统生物炭相比,磁性生物炭不仅能增加对抗生素的吸附容量^[11],同时可实现回收再利用,减少水净化所需的生物炭量,防止吸附了污染物质的生物炭对水体造成二次污染^[12],因此,具有研究价值和应用前景。

本文围绕近年来磁性生物炭对水中抗生素去除的研究情况进行总结。概括磁性生物炭的典型特点;对比不同方法需要重点关注的制备条件及对磁性生物炭吸附性能的影响,总结针对抗生素去除的改良策略;明晰磁性生物炭去除抗生素的机制;总结磁性生物炭与其他工艺耦合对水中抗生素的去除效能。最后,展望磁性生物炭在水中抗生素去除方面有待深入研究的问题,以期为今后开展相关领域的研究提供思路与参考。

1 磁性生物炭的典型特点

磁性生物炭(magnetic biochar, MBC)通常指在传统生物炭上负载磁性介质(如 Fe、Co、Ni 及其氧化物)使其具有磁分离特性^[13]。与普通生物炭相比,磁性生物炭在处理抗生素废水方面的特点如图 1 所示。



图 1 磁性生物炭的典型特点

Fig. 1 Typical characteristics of magnetic biochar

磁性纳米颗粒(如铁氧体、磁铁矿等)可显著增加生物炭的比表面积和孔隙结构,增加生物炭表面的活性位点,从而增强对抗生素的吸附能力^[14],还可以在光催化、Fenton 反应或过硫酸盐参与下生成活性氧物种^[15],促进抗生素的降解。此外,磁性纳米颗粒的引入提高了生物炭的机械强度和化学稳定性,使其在酸性或碱性环境中更加稳定,不易降解或失效^[16],在各种废水处理环境中更耐用,使用寿命

更长。磁性生物炭还可以与其他处理技术(如生物处理、膜过滤等)结合使用,形成多功能复合处理系统,进一步提升对水中抗生素的处理效果^[17]。并且,磁性生物炭可以通过施加外加磁场快速、高效地实现固液分离,减少了传统分离步骤的复杂性和时间消耗,并可重复使用,降低了水处理成本。可见与普通生物炭相比,磁性生物炭性能上有很大的提升,而影响性能的关键在于磁性生物炭制备方法的合理选择以及最优制备条件的确定。

2 不同制备方法的关键控制条件及对磁性生物炭吸附性能影响

本文检索了 2019—2024 年 Web of Science 核心合集收录的期刊文章,以“magnetic biochar”及“antibiotics”为关键词,并去除综述文章,经分析 195 篇相关文章中目前用于去除水中抗生素的磁性生物炭主要制备方法以热解法、共沉淀法、水热法和球磨法为主,占比分别为 53.41%、14.20%、14.20%、4.55%(如图 2 所示)。制备方法的选择与原材料有关,如对于含水率较高的生物质前体更适用于水热法,共沉淀法赋磁需要使用生物炭作前体物质而不是生物质。为便于比较分析,以四环素(Tetracycline, TC)为典型抗生素,针对相同的方法,着重比较不同原材料添加所产生的影响,对于不同的方法,重点阐明各自特点及需要关注的制备条件,以期对相关研究提供更具价值的参考依据。

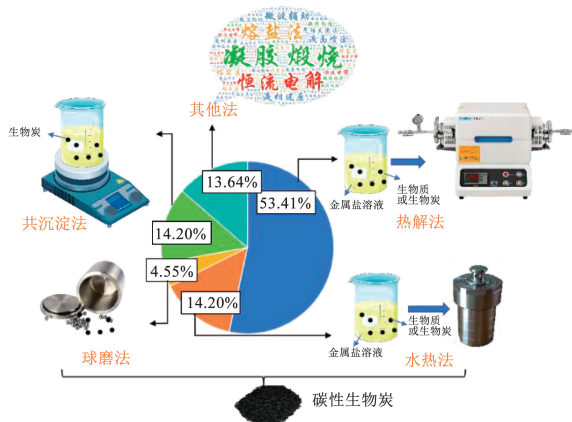


图 2 2019—2024 年 Web of Science 核心收录以去除抗生素为目的制备磁性生物炭的文章分布

Fig. 2 Distribution of articles on the preparation of magnetic biochar to remove antibiotics in the Web of Science Core Collection(2019—2024)

2.1 热解法

热解法通常将生物质或生物炭与磁性前驱体溶液充分混合、过滤干燥后,在缺氧或无氧的条件下高温热解,与其他制备方法相比过程相对简单。研究表明,合适的热解温度至关重要,直接影响碳(无定

形或石墨)的结晶度、磁性介质的相^[18]和对抗生素的吸附量^[19]。值得注意的是,温度对磁性能^[20]和孔隙结构的影响趋势有时不一致^[21]。Hu 等^[22]研究发现温度越高,更有利于 α-Fe 形态生成,饱和磁化强度更高,27. 11 A·m²/kg (900 ℃) > 9. 68 A·m²/kg (800 ℃) > 1. 78 A·m²/kg (700 ℃) > 1. 52 A·m²/kg (600 ℃)。而 Li 等^[23]使用茶渣水热炭为原料,发现当热解温度从 500 ℃ 升高到 800 ℃ 时,700 ℃ 时比表面积最大(1 066 m²/g),孔体积最大(2 693 cm³/g),这是因为温度高于 700 ℃ 时铁氧化物会堵塞孔结构,对于以孔隙填充为主要吸附机制的抗生素而言,温度升高势必影响吸附性能。另外,由表1可知,

表 1 常见磁性生物炭的制备方法及对四环素的吸附性能

Tab. 1 Preparation methods of common magnetic biochar and its adsorption performance for tetracycline

制备方法	原材料	制备条件	比表面积/ (m ² ·g ⁻¹)	生物炭吸附 容量/(m ² ·g ⁻¹)	磁性生物炭吸附 容量/(m ² ·g ⁻¹)	饱和磁化强度/ (A·m ² ·kg ⁻¹)	循环使用 性能	参考 文献
热解法	30. 0 g KHCO ₃ 活化 5. 0 g 茶渣水热炭, 5. 0 g FeCl ₃ ·6H ₂ O	800 ℃ 充氮气的管式炉中加热	1 066. 000	—	333. 22	—	3 次循环后去除率稳定	[23]
	1. 0 g KOH 活化锯末水热炭、100 mL 50 mmol/L FeCl ₃ 溶液	700 ℃ 充氮气的管式炉中加热	1 710. 300	250. 00	423. 70	8. 20	—	[25]
	10. 0 g 黑木耳废渣、5. 4 g FeCl ₂ ·4H ₂ O、4. 0 g FeCl ₃ ·6H ₂ O	700 ℃ 充氮气的管式炉中加热	212. 600	12. 10	24. 31	7. 45	3 次循环后去除率 65%	[26]
共沉淀法	1. 0 g 杨木生物炭、2. 70 g NH ₄ Fe (SO ₄) ₂ · 12H ₂ O、1. 12 g (NH ₄) ₂ Fe (SO ₄) ₂ · 6H ₂ O	混合加入 8 mol/L NH ₃ · H ₂ O 20 mL 50 ℃ 搅拌 12 h	122. 120	—	73. 36	—	—	[27]
	10. 0 g 黑木耳废渣生物炭、5. 4 gFeCl ₂ · 4H ₂ O、4. 0 gFeCl ₃ · 6H ₂ O	混合、搅拌、滴加氢氧化钠连续搅拌 30 min,干燥	333. 400	12. 10	42. 31	26. 28	3 次循环后去除率 67%	[26]
水热法	6. 0 g 海带、6. 0 g 铁酸钾	300 ℃、4 h	43. 440	—	1 245. 43	56. 48	4 次循环后吸附容量 31. 83 mg/g	[28]
	5. 0 g 市政污泥、FeCl ₃ · 6H ₂ O、ZnCl ₂	220 ℃、24 h	176. 000	—	145. 00	7. 94	—	[29]
	5. 0 g 市政污泥、5. 0 g FeCl ₃ · 6H ₂ O、5. 0 g 尿素	220 ℃、12 h	243. 000	63. 30	197. 30	9. 59	5 次循环后去除率 97%	[30]
球磨法	牛骨生物炭、Fe ₃ O ₄	500 r/min、3 h	10. 118	15. 79	237. 51	5. 29	—	[31]
	椰壳生物炭、Fe ₃ O ₄	550 r/min、2 h	365. 000	—	94. 20	20. 80	—	[32]

2.2 共沉淀法

共沉淀法与热解法不同的是必须先制备生物炭,其优点是可先筛选出对抗生素吸附性能最好的生物炭,再在碱性物质(NaOH、KOH 等)作用下负载由金属盐转化而成的 Fe₃O₄ 等金属氧化物。另外,与热解法相比,共沉淀法可通过调控生物炭与

茶渣、锯末、黑木耳菌糠均为富含大量纤维素、半纤维素、木质素的生物质材料^[24],但转化为磁性生物炭后,对四环素的吸附性能有显著差异,差异原因在于是否进行活化处理,Chen 和 Li^[23,25]均先制备了水热炭,并分别使用 KOH 和 KCO₃进行了活化处理,改善孔隙结构,而后再将水热炭与 FeCl₃混合热解制备磁性生物炭,比表面积分别高达 1 710. 300、1 066. 000 m²/g,对 TC 的吸附容量分别可达 423. 70、333. 22 mg/g,性能远超于未经活化的黑木耳菌糠磁性生物炭(TC 吸附容量 24. 31 mg/g)。可见,活化试剂的适当添加可改善热解法制备磁性生物炭的性能。

Fe₃O₄ 的比例,调节对抗生素的吸附性能。Gurav 等^[33]制备了不同热解温度下的香蕉假茎生物炭(300 ~ 600 ℃),筛选了对抗生素吸附效果最好的生物炭(600 ℃),再通过共沉淀法负载 Fe₃O₄ 纳米颗粒,最多可以去除 96. 81% 的抗生素。Kassim 等^[34]调控生物炭与 Fe₃O₄ 配比,发现 1: 1 时对抗生素的

去除效率最高(可达95%)。另外,Gao等^[26]对比了共沉淀法和热解法所制备磁性生物炭(分别为MBC-1和MBC-2)对TC的吸附性能,发现MBC-1的磁性成分主要是 Fe_3O_4 和 FeOOH ,为TC吸附提供了更多的含氧官能团,MBC-1吸附性能(42.31 mg/g)大于MBC-2(24.31 mg/g),同时,磁分离性能强于以 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 和 Fe_2O_3 为主的MBC-2。这说明对于同种材料,制备方法直接影响磁性成分的组成及表面官能团的种类,进而影响磁性生物炭的性能。

2.3 水热法

水热法是生物质和金属离子的非均相反应,反应温度相对较低,所需能量少,不需要加入碱或强还原剂^[35],因其反应条件温和而备受关注。对于含水率较高的生物质前体如污泥、藻类等,利用水热法合成磁性生物炭较为适宜。在使用水热法合成磁性生物炭时,需要考虑的主要条件是反应温度和时间,通常,水热温度越高,生物炭的石墨化程度越大,制备的多孔结构更优越^[30],水热反应一般在反应釜中进行,出于安全考虑温度不超过280℃^[36]。反应时间过短,赋磁效果不佳;反应时间过长,表面官能团发生破坏,吸附能力略有降低^[28]。水热过程中添加适当的改性试剂,可以在缩短反应时间的同时,获得吸附性能更好的磁性生物炭。如表1所示,Ma等^[29]添加 ZnCl_2 活化孔隙增加比表面积,220℃水热24 h,制得的Fe/Zn-SBC对四环素(TC)吸附容量为145 mg/g。后续Ma等^[30]优化了制备方法,通过添加尿素获得了氮掺杂污泥磁性生物炭,含氮官能团改变了生物炭结构和表面化学性质,220℃水热仅需12 h,所得磁性生物炭对TC的最大吸附容量即可高达197.3 mg/g。另外,在使用水热法时应考虑原材料获取的经济性及回收使用性能,Hang等^[28]使用海带为原料制备磁性生物炭,对TC的吸附容量达1 245.43 mg/g,尽管远大于市政污泥为原材料时对TC的吸附容量(197.3 mg/g)^[30],但使用市政污泥为原材料可实现对废弃物的再利用,并且,5次循环使用后仍能保持97%的去除效率,因此,同样具有较大的研究价值。

2.4 球磨法

球磨法属于物理混合法,制备方法简单,相对绿色经济,通过细化晶粒增加比表面积,引入边缘官能团,提高了吸附性能^[37]。与共沉淀法相比,球磨法使磁性颗粒和生物炭材料在分子尺度上紧密接触,磁性颗粒与生物炭材料之间的结合更强,得到的混合物机械强度更好、更为均匀^[38]。球磨时间是影响磁性生物炭性能的关键因素,Shan等^[32]以椰壳生物炭、 Fe_3O_4 为原材料,发现球磨时间直接影响晶粒直径,磁性生物炭直径在最初的1 h内显著减小,球磨2 h后达到200 nm,并且随着球磨时间的增加而几

乎保持恒定。因球磨磁性生物炭对TC的吸附主要发生在生物炭表面,吸附性能与粒径变化一致,球磨2 h时吸附容量最大为94.2 mg/g。不同原材料的最优球磨时间不同,Qu等^[31]使用牛骨生物炭、 Fe_3O_4 为原材料,需球磨3 h才能获得性能最优的磁性生物炭,粒径在1.71~141.5 nm,对TC的吸附容量高达237.51 mg/g。另外值得一提的是,球磨过程中能把机械能转化为化学能并产生自由基,吸附的同时具有降解抗生素的能力,Shan等^[32]在球磨原料中添加了石英砂,进一步增强了对抗生素的降解能力,这可能是由于 Fe_3O_4 与石英砂之间的碰撞产生能量,也可能与石英砂表面产生的自由基有关,球磨机械化学法降解抗生素的机制有待进一步揭示。

综上,磁性生物炭对抗生素的吸附性能与原材料、抗生素的种类有关,更与制备方法及条件因素相关。为了强化对抗生素的去除效果,可选择添加其他改性试剂或研磨试剂以提高吸附能力,另外,可从强化某种吸附作用的角度有针对性地设计改良方案,加强对目标抗生素的去除,因此,有必要对吸附机制进行分析。

3 磁性生物炭对抗生素的去除机制

有文献报道磁性材料的加入会堵塞生物炭的孔隙结构^[23],但由表1可以看出,与常规生物炭相比,赋磁后的生物炭材料对抗生素的吸附性能反而普遍增强^[26,33,36,39],这是因为 Fe_3O_4 等磁性物质的融入改善了生物炭原有的孔隙结构^[23],且磁性材料的金属-氧基团(如Fe-O)会与抗生素发生络合作用提高吸附性能^[40]。另外,有研究表明,磁性生物炭表面磁性颗粒可以通过共振作用降低水溶液的表面张力和黏度,从而提高芳香族污染物迁移性促进吸附^[41]。磁性生物炭对抗生素吸附去除机制如图3所示,包括孔隙填充、 $\pi-\pi$ 相互作用、络合作用和静电作用等。

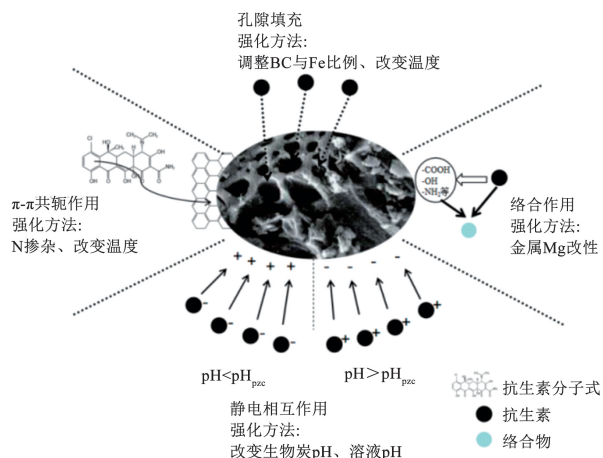


图3 磁性生物炭去除抗生素机制及强化方法

Fig. 3 Mechanism and enhancement method for antibiotic removal by magnetic biochar adsorption

3.1 孔隙填充

比表面积和孔隙结构是影响孔隙填充作用的重要因素。当目标抗生素的孔径小于磁性生物炭的孔径时,孔隙填充起主要作用,并且吸附剂孔径是吸附质的 1.7~3.0 倍时效果最好^[42]。Liang 等^[43]使用杨木为生物质原料制备磁性生物炭吸附诺氟沙星,吸附结束后经 BET 分析可知,磁性生物炭比表面积、平均孔径和孔体积明显减少,意味着孔隙填充是吸附的机制之一。Zhang 等^[44]在研究磁性生物炭对磺胺甲恶唑的吸附时发现,改变温度和 BC 与 Fe 质量比,可扩大磁性生物炭的比表面积和孔体积,有利于对孔隙填充作用的发生。

3.2 $\pi-\pi$ 共轭作用

$\pi-\pi$ 共轭作用是由两个或多个 π 轨道互相交叠而引起的共轭效应。Xu 等^[45]以脱脂棉为原料制备磁性生物炭,石墨结构以及 $C=C$ 键的存在导致磁性多孔生物炭中存在一个大型离域 π 电子系统,同时,由于氟喹诺酮类抗生素具有芳香环结构,存在 π 电子体系, $\pi-\pi$ 共轭效应是驱动吸附行为的主要因素。另外,以磺胺甲恶唑为例,其特有的磺酰胺基团具有磺酰基($-\text{SO}_2-$)和氨基($-\text{NH}_2$)两个部分,在磁性生物炭的吸附过程中,可参与到 $\pi-\pi$ 共轭作用中^[46]。需要注意的是,磁性生物炭的碳化程度会影响生物炭的芳香结构,温度过高、 $-\text{COOH}$ 等基团减少会削弱 $\pi-\pi$ 共轭作用^[47],合适的热解温度有助于共轭作用的发生。另外,Ma 等^[30]制备磁性氮掺杂污泥生物炭去除四环素,发现氮元素的引入可增强生物炭与四环素之间的 $\pi-\pi$ 共轭作用,提高吸附性能,使其在各种水体环境中有很好的适用性。

3.3 络合作用

磁性生物炭中的磁性材料和生物炭含氧官能团均能与抗生素形成络合物^[48]。Yang 等^[49]以废弃烟头为前驱体制备磁性多孔生物炭去除盐酸四环素,红外光谱结果显示,吸附前后 $\text{O}-\text{H}$ 、 $\text{Fe}-\text{O}$ 的峰发生了偏移,这是因为生物炭的含氧官能团及磁性材料中的金属-氧基团与盐酸四环素发生了络合作用。研究表明,选择合适的磁性材料能进一步强化络合作用,如尖晶石铁氧体(MFe_2O_4 , 其中 $\text{M} = \text{Mg}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$ 等),其特殊的晶型结构和金属阳离子的价态可变性使其具有丰富活性位和较高的催化活性。Jiang 等^[50]利用 MgFe_2O_4 磁改性生物炭去除土霉素(Oxytetracycline, OTC),红外光谱分析发现,材料吸附 OTC 后 $\text{Fe}2\text{p}$ 和 $\text{Mg}2\text{p}$ 光谱峰值明显下降,表明 $\text{Fe}(\text{II})$ 和 $\text{Mg}(\text{II})$ 与 OTC 中的 $-\text{OH}$ 和 $-\text{NH}$ 之间可能存在表面络合,在一定程度上提高了磁性生物炭的吸附性能。值得注意的是,在吸附过程中形成的络合物可能会因为 pH、温度的不断变化而受到一定程度的破坏。

3.4 静电作用

静电作用主要受 pH、零电荷点(pH_{pzc})和水解

常数(pK_a)的影响。当 pH_{pzc} 为 6.45 时,磁性生物炭在 pH 为 6.0~7.0 时对抗生素的吸附量最大,这是由于磁性生物炭在 $\text{pH} = 6.0$ 和 $\text{pH} = 7.0$ 表面分别带正电荷和负电荷,而抗生素均为两性分子,抗生素分子存在形式随 pH 发生改变,导致磁性生物炭与抗生素之间存在较强的静电吸引^[27]。Sun 等^[51]对四环素进行吸附试验时发现,当 pH 改变时,生物炭吸附量发生相应变化,生物炭、 Fe_3O_4 和磁性生物炭的 pH_{pzc} 和四环素的 pK_a 能够在不同 pH 条件下影响吸附能力。

磁性生物炭对不同抗生素的吸附往往不只是单一作用下产生。Ma 等^[29]对 FTIR 和 XPS 的分析发现,磁性生物炭的含氧官能团通过表面络合作用吸附 TC,同时,磁性生物炭上的 $-\text{OH}$ 、 $\text{C}=\text{H}$ 与 TC 含氮和含氧基团之间形成氢键, $\pi-\pi$ 相互作用也增强了磁性生物炭的吸附能力。韩帅鹏等^[52]制备的磁性含磷生物炭对磺胺甲恶唑的吸附主要是磺胺甲恶唑分子和生物炭的焦磷酸盐表面官能团发生的化学吸附作用,还包括氢键作用、 $\pi-\pi$ 相互作用和孔隙填充效应。除了从强化吸附机制的角度提升抗生素吸附性能外,目前研究较多的是磁性生物炭与其他工艺耦合。

4 磁性生物炭与其他工艺耦合对水中抗生素的去除效能

磁性生物炭除了具有独特的多孔结构、高比表面积和孔隙率,还具有较强的可塑性,是一种较好的纳米材料载体^[53]。如图 4 所示,将微生物固定到磁性生物炭上,既有利于微生物的黏附和生长,也不会对微生物产生毒性^[54]。

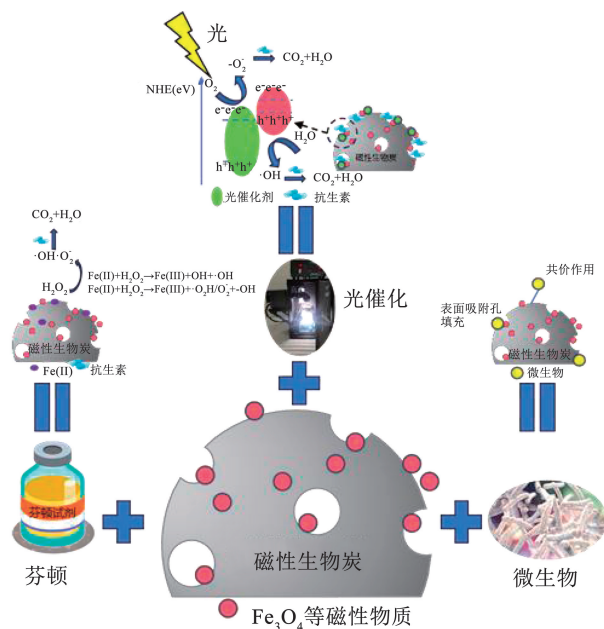


图 4 磁性生物炭与其他工艺耦合

Fig. 4 Magnetic biochar coupled with other treatment processes

另外,生物炭的有机官能团有望与其他无机材料构筑共价键驱动的、稳定性强的新型光催化复合材料,还具有活化过氧化氢等过氧化物的能力^[55]。

由表 2 可知,磁性生物炭与其他工艺耦合后,对抗生素的去除效率明显提升。

表 2 磁性生物炭与其他工艺耦合参数及对抗生素的去除效果
Tab. 2 Parameters of magnetic biochar, coupled with other processes and their effects on antibiotic removal

耦合工艺	工艺参数	主要作用或活性物质	目标抗生素	耦合前去 除效率/%	耦合后去 除效率/%	参考 文献
光催化	10% 质量分数的芦苇秸秆炭, 20 mL 乙二醇 溶解 2 mmol Bi(NO ₃) ₃ ·5H ₂ O, 0.05 g Fe ₃ O ₄ 混合超声 5 min, 2 mmol NaBr 室温搅拌 12 h 干燥; 50 W 可见光 3 h	生物炭能够提供吸附位点, Fe ₃ O ₄ 与 BiOBr 形成异质结; 活性物质 h ⁺ 、·OH 和·O ₂ ⁻	CBZ(10 mg/L)	46.14	95.51	[57]
芬顿	0.2 g/L 磁性生物炭, 5 mmol/L H ₂ O ₂ 100 mL 200 r/min, 温度 30 ℃	·OH 是参与 MNZ 降解的关键 活性氧。Fe(II) 为激活 H ₂ O ₂ 的关键	MNZ(20 mg/L)	3.50	97.40	[60]
生物强化	0.015 g 磁性生物炭和 3 mL <i>Mycobacterium</i> sp. (OD ₆₀₀ = 1) 菌悬液加入抗生素混合搅拌 3 d	吸附和生物降解	OTC(25 mg/L)	76.60	95.70	[63]

4.1 与光催化耦合

光催化技术具有反应速度快、氧化能力强等优点,已被广泛应用于废水中抗生素等难降解有机物的处理^[56]。但传统光催化剂在应用中存在分散性差、分离困难、带隙大等缺陷,磁性改性生物炭与光催化技术结合后可有效改善,并且对抗生素的去除效果有所提升。Li 等^[57]以芦苇秸秆、Bi(NO₃)₃·5H₂O、NaBr、Fe₃O₄ 为原材料制备磁性生物炭去除卡马西平(Carbamazepine, CBZ),相比单一 BiOBr, Fe₃O₄/BiOBr/BC 对卡马西平去除能力提高了 2.07 倍达 95.51%。强化机制主要是生物炭提供了吸附位点,Fe₃O₄ 可与 BiOBr 形成异质结,有利于电子-空穴的高效分离,进而促进了活性物质的产生,还会使材料获得磁分离效果。目前,学者们除了研究磁性生物炭耦合光催化对单一抗生素的去除外,还关注了多种抗生素共存下的去除效果。Wang 等^[58]使用芦苇秸秆磁性生物炭负载 Bi₂WO₆,在可见光下,30 min 时几乎完全降解氧氟沙星和环丙沙星,Fe₃O₄ 与 Bi₂WO₆ 形成的异质结改善了 Bi₂WO₆ 对可见光吸收能力差的问题,而生物炭的多孔结构和粗糙表面为 Bi₂WO₆ 颗粒提供了附着位点,避免颗粒发生团聚。

4.2 与芬顿耦合

磁性生物炭还能活化 H₂O₂ 产生自由基,增强对抗生素的去除效率^[59]。Yi 等^[60]制备了水葫芦磁性生物炭,并将其用于活化 H₂O₂ 降解甲硝唑(Metronidazole, MNZ)。生物炭-H₂O₂ 体系中, MNZ 的去除率仅为 3.5%,相比之下,磁性生物炭-H₂O₂ 体系去除效率达 97.4%。研究发现,磁性生物炭中

的 Fe(II) 能促进·OH 自由基的生成,在抗生素降解过程中起主要作用。另外,可以通过改变生物炭热解温度和 pH 来提高降解效率。Yi 等^[21]研究了 3 种温度(300、400、500 ℃)的原始生物炭制备磁性生物炭活化 H₂O₂ 降解 MNZ。结果表明,3 种温度下降解效率分别为 100%(400 ℃)>99.1%(300 ℃)>93.31%(500 ℃),随着温度升高,总铁质量分数逐渐增加,Fe(II) 质量分数先升高后降低, MNZ 的降解效果与磁性生物炭中 Fe(II) 质量分数直接相关。另外,低 pH 有利于材料中 Fe(II) 的释放,减少铁的析出,促进·OH 的产生;高 pH 会导致氢氧化铁络合物的形成,阻碍·OH 的产生^[61]。

4.3 生物强化

固定化微生物技术可有效改善微生物法对外界环境抵抗力弱、反应速率较慢的缺点^[62]。Xia 等^[63]以秸秆为原料制备原始生物炭和磁性生物炭,分别固定 OTC 降解菌,与游离细菌相比,固定细菌对不同 OTC 质量浓度、pH 和重金属离子的耐受性更强,且具有稳定的可循环性。结果表明,磁性生物炭-降解菌去除效率为 95.7%,远高于原始生物炭-降解菌的 76.6%。相较于原始生物炭,磁性生物炭具有更好的物理化学特性,其比表面积、介孔体积更大,结合力更强,细菌大量富集生长,是更好的细菌固定化载体。该方法在实际污水处理中 2 d 内可去除全部 OTC(初始质量浓度为 5 mg/L),表现出优良的去除效果。在抗生素去除过程中,吸附和生物降解同时起作用。

5 结 论

围绕近年来磁性生物炭对水中抗生素去除的研

究情况进行总结,详细比较了不同制备方法对抗生素的去除效果和磁分离性能的影响,分析了影响因素并总结了改良强化方法;分析了磁性生物炭对不同抗生素的去除机制;总结了磁性生物炭与其他工艺耦合对抗生素的去除效果,为下一步有针对性地提出合理制备方案提供了参考。从处理效果看,磁性生物炭在水中抗生素污染去除方面表现出良好的应用前景,当前有待解决的问题主要有以下几个方面:

1) 现有磁性生物炭去除水中抗生素的研究多以配水且单一污染物为主,实际水体中污染物种类多样且相互影响,因此,有必要研究磁性生物炭对实际污水中多种污染物的吸附去除效能,通过揭示不同污染物质在吸附剂上的竞争吸附行为,为材料制备方案的优化设计提供方向。

2) 磁性生物炭制备方法需尽可能简化,研究根据生物种类和抗生素的种类选择合适的制备方法、降低成本、提高质价比很有意义。另外,可从提高对特定抗生素选择性吸附、减少其他离子或低毒有机物干扰的角度对磁性生物炭进行设计改良,提高效益。

3) 另外,目前相关研究多停留在实验室阶段,如何将磁性生物炭与成熟的传统水处理工艺相耦合,并应用到实际废水工程处理中,相关运行工况、处理后水质及所得出水毒性情况值得探讨。

参考文献

[1]DANNER M C, ROBERTSON A, BEHREND S V, et al. Antibiotic pollution in surface fresh waters: occurrence and effects[J]. Science of the Total Environment, 2019, 664: 793. DOI:10.1016/j.scitotenv.2019.01.406

[2]RITTER K, SOMNUKE P, HU L, et al. Current state of neuroprotective therapy using antibiotics in human traumatic brain injury and animal models[J]. BMC Neuroscience, 2024, 25 (1): 10. DOI:10.1186/s12868-024-00851-6

[3]SILVA C B, DA SILVA K S, SARMENTO K K F, et al. Removal of the veterinary antibiotics oxitetracycline from contaminated water by solar distillation[J]. Journal of Water Process Engineering, 2024, 58: 104784. DOI:10.1016/j.jwpe.2024.104784

[4]YUAN Xia, LV Ziqing, ZHANG Zeyu, et al. A review of antibiotics, antibiotic resistant bacteria, and resistance genes in aquaculture: occurrence, contamination, and transmission [J]. Toxics (Basel), 2023, 11(5): 420. DOI:10.3390/toxics11050420

[5]HE Daihai, LI Jiang, YU Weihai, et al. Deciphering the removal of antibiotics and the antibiotic resistome from typical hospital wastewater treatment systems[J]. Science of the Total Environment, 2024, 926: 171806. DOI:10.1016/j.scitotenv.2024.171806

[6]WEI Ruicheng, GE Feng, HUANG Siyu, et al. Occurrence of veterinary antibiotics in animal wastewater and surface water around farms in Jiangsu Province, China [J]. Chemosphere, 2011, 82

(10): 1408. DOI:10.1016/j.chemosphere.2010.11.067

[7]FELIS E, KALKA J, SOCHACKI A, et al. Antimicrobial pharmaceuticals in the aquatic environment-occurrence and environmental implications[J]. European Journal of Pharmacology, 2020, 866: 172813. DOI:10.1016/j.ejphar.2019.172813

[8]PANG Lihao, HE Kai, ZHANG Yuxuan, et al. Predicting environmental risks of pharmaceutical residues by wastewater surveillance: an analysis based on pharmaceutical sales and their excretion data[J]. Science of the Total Environment, 2024, 916: 170204. DOI:10.1016/j.scitotenv.2024.170204

[9]WANG Lu, BEN Weiwei, LI Yangang, et al. Behavior of tetracycline and macrolide antibiotics in activated sludge process and their subsequent removal during sludge reduction by ozone [J]. Chemosphere, 2018, 206: 184. DOI:10.1016/j.chemosphere.2018.04.180

[10]CEVALLOS-MENDOZA J, AMORIM C G, RODRIGUEZ-DIAZ J M, et al. Removal of contaminants from water by membrane filtration: a review[J]. Membranes, 2022, 12(6): 44. DOI:10.3390/membranes12060570

[11]WEN Qin, CHEN Yijia, RAO Xin, et al. Preparation of magnesium Ferrite-doped magnetic biochar using potassium ferrate and seawater mineral at low temperature for removal of cationic pollutants [J]. Bioresource Technology, 2022, 350: 126860. DOI:10.1016/j.biortech.2022.126860

[12]ZENG Huiping, QI Wei, ZHAI Longxue, et al. Magnetic biochar synthesized with waterworks sludge and sewage sludge and its potential for methylene blue removal[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2021, 9(5): 105951. DOI:10.1016/j.jece.2021.105951

[13]FENG Zhuqing, YUAN Rongfang, WANG Fei, et al. Preparation of magnetic biochar and its application in catalytic degradation of organic pollutants: a review[J]. Science of the Total Environment, 2021, 765: 142673. DOI:10.1016/j.scitotenv.2020.142673

[14]李广柱, 曾尚景, 孙述海, 等. 生物炭负载铁氧化物复合材料的制备及在水处理中的应用[J]. 化工进展, 2021, 40(2): 917

LI Guangzhu, ZENG Shangjing, SUN Shuhai, et al. Preparation of biochar supported iron oxides composites and its application in water treatment[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2021, 40(2): 917. DOI:10.16085/j.issn.1000-6613.2020-0736

[15]ZHUO Shengnan, SUN Hao, WANG Zhiying, et al. A magnetic biochar catalyst with dual active sites of Fe₃C and Fe₄N derived from flocc: the activation mechanism for persulfate on degrading organic pollutant[J]. Chemical Engineering Journal, 2023, 455: 140702. DOI:10.1016/j.cej.2022.140702

[16]AHMED M, ZHOU J, NGO H, et al. Nano-Fe⁰ immobilized onto functionalized biochar gaining excellent stability during sorption and reduction of chloramphenicol via transforming to reusable magnetic composite[J]. Chemical Engineering Journal, 2017, 322: 571. DOI:10.1016/j.cej.2017.04.063

[17]AZALOK A G M. UV-light-induced photocatalytic performance of reusable MnFe-LDO-biochar for tetracycline removal in water[J]. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2021, 405(1): 112976. DOI:10.1016/j.jphotochem.2020.112976

[18]HAN Yitong, CAO Xi, OUYANG Xin, et al. Adsorption kinetics of magnetic biochar derived from peanut hull on removal of Cr (VI) from aqueous solution: effects of production conditions and particle

- size [J]. *Chemosphere*, 2016, 145: 336. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2015.11.050
- [19] WU Minghan, MA Jianfeng, CAI Zhiyong, et al. Rational synthesis of zerovalent iron/bamboo charcoal composites with high saturation magnetization[J]. *RSC Advances*, 2015, 5(108): 88703. DOI: 10.1039/C5RA13236C
- [20] ENNAS G, MUSINU A, PICCALUGA G, et al. Characterization of iron oxide nanoparticles in an Fe_2O_3 - SiO_2 composite prepared by a Sol-Gel method[J]. *Chemistry of Materials; Chem Mater*, 1998, 10: 495. DOI:10.1021/cm970400u
- [21] YI Yunqiang, TU Guoquan, ERIC T P, et al. Insight into the influence of pyrolysis temperature on Fenton-like catalytic performance of magnetic biochar [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 380: 122518. DOI:10.1016/j.cej.2019.122518
- [22] HU Xiaohong, XU Jianying, WU Mingshan, et al. Effects of biomass pre-pyrolysis and pyrolysis temperature on magnetic biochar properties[J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2017, 127: 196. DOI:10.1016/j.jaap.2017.08.006
- [23] LI Bin, ZHANG Yin, XU Jin, et al. Facile preparation of magnetic porous biochars from tea waste for the removal of tetracycline from aqueous solutions: effect of pyrolysis temperature [J]. *Chemosphere*, 2022, 291 (Pt3): 132713. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2021.132713
- [24] QIAO Huanhuan, MEI Liping, CHEN Guijie, et al. Adsorption of nitrate and phosphate from aqueous solution using amine cross-linked tea wastes[J]. *Applied Surface Science*, 2019(483): 114. DOI:10.1016/j.apsusc.2019.03.147
- [25] CHEN Siqin, CHEN Yali, JIANG Hong. Slow pyrolysis magnetization of hydrochar for effective and highly stable removal of tetracycline from aqueous solution [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2017, 56(11): 3059. DOI:10.1021/acs.iecr.6b04683
- [26] GAO Feng, XU Zhenxuan, DAI Yingjie, et al. Removal of tetracycline from wastewater using magnetic biochar: a comparative study of performance based on the preparation method [J]. *Environmental Technology & Innovation*, 2021, 24: 101916. DOI: 10.1016/j.eti.2021.101916
- [27] ZHANG Xianzhao, ZHEN Dawei, LIU Fengmao, et al. An achieved strategy for magnetic biochar for removal of tetracyclines and fluoroquinolones: adsorption and mechanism studies [J]. *Bioresource Technology*, 2023, 369: 128440. DOI: 10.1016/j.biortech.2022.128440
- [28] HANG Jiacheng, GUO Zijong, ZHONG Caihua, et al. A super magnetic porous biochar manufactured by potassium ferrate-accelerated hydrothermal carbonization for removal of tetracycline [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2024, 435: 140470. DOI: 10.1016/j.jclepro.2023.140470
- [29] MA Yongfei, LI Ming, LI Ping, et al. Hydrothermal synthesis of magnetic sludge biochar for tetracycline and ciprofloxacin adsorptive removal[J]. *Bioresource Technology*, 2021, 319: 124199. DOI: 10.1016/j.biortech.2020.124199
- [30] MA Yongfei, LU Tingmei, TANG Jiayi, et al. One-pot hydrothermal synthesis of magnetic N-doped sludge biochar for efficient removal of tetracycline from various environmental waters [J]. *Separation and Purification Technology*, 2022, 297: 121426. DOI:10.1016/j.seppur.2022.121426
- [31] QU Jianhu, ZHANG Bo, TONG Hua, et al. High-efficiency decontamination of Pb (II) and tetracycline in contaminated water using ball-milled magnetic bone derived biochar [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2023, 385: 135683. DOI:10.1016/j.jclepro.2022.135683
- [32] SHAN Danna, DENG Shubo, ZHAO Tianning, et al. Preparation of ultrafine magnetic biochar and activated carbon for pharmaceutical adsorption and subsequent degradation by ball milling[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2016, 305: 156. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2015.11.047
- [33] GURAV R, BHATIA S K, CHOI T R, et al. Treatment of furazolidone contaminated water using banana pseudostem biochar engineered with facile synthesized magnetic nanocomposites [J]. *Bioresource Technology*, 2020, 297: 122472. DOI: 10.1016/j.biortech.2019.122472
- [34] KASSIM M A B M, KAUS N H M, IMAM S S, et al. Rapid and facile chemical synthesis of Fe_3O_4 /biochar nanocomposite for the adsorptive removal of fluoroquinolones from aqueous solution [J]. *Inorganic Chemistry Communications*, 2023, 156: 111156. DOI: 10.1016/j.inoche.2023.111156
- [35] YI Yunqiang, HUANG Zhexi, LU Baizhou, et al. Magnetic biochar for environmental remediation: a review [J]. *Bioresource Technology*, 2020, 298: 122468. DOI:10.1016/j.biortech.2019.122468
- [36] NGUYEN T, TRUONG Q, CHEN C, et al. Mesoporous and adsorption behavior of algal biochar prepared via sequential hydrothermal carbonization and ZnCl_2 activation [J]. *Bioresource Technology*, 2022, 346: 126351. DOI:10.1016/j.biortech.2021.126351
- [37] CHEN Yijun, LIN Qintie, WEN Xiaoqing, et al. Simultaneous adsorption of As (III) and Pb (II) by the iron-sulfur codoped biochar composite: competitive and synergistic effects [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2023, 125: 14. DOI:10.1016/j.jes.2022.01.023
- [38] YANG Xiaoxue, LUO Kun, PI Zhoujie, et al. Insight to the mechanism of tetracycline removal by ball-milled nanocomposite $\text{CeO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ /biochar: overlooked degradation behavior [J]. *Separation and Purification Technology*, 2023, 307: 122703. DOI: 10.1016/j.seppur.2022.122703
- [39] AI Tian, JIANG Xiaojun, LIU Qingyu, et al. Daptomycin adsorption on magnetic ultra-fine wood-based biochars from water: kinetics, isotherms, and mechanism studies [J]. *Bioresource Technology*, 2019, 273: 8. DOI:10.1016/j.biortech.2018.10.039
- [40] DAI Jiawei, MENG Xiangfu, ZHANG Yuhu, et al. Effects of modification and magnetization of rice straw derived biochar on adsorption of tetracycline from water [J]. *Bioresource Technology*, 2020, 311: 123455. DOI:10.1016/j.biortech.2020.123455
- [41] LI Hao, MAHYOUB S, LIAO Wenjie, et al. Effect of pyrolysis temperature on characteristics and aromatic contaminants adsorption behavior of magnetic biochar derived from pyrolysis oil distillation residue [J]. *Bioresource Technology*, 2017(223): 20. DOI:10.1016/j.biortech.2016.10.033
- [42] TANG Lin, YU Jiangfang, PANG Ya, et al. Sustainable efficient adsorbent: alkali-acid modified magnetic biochar derived from sewage sludge for aqueous organic contaminant removal [J].

- Chemical Engineering Journal (Lausanne, Switzerland; 1996), 2018, 336; 160. DOI:10.1016/j.cej.2017.11.048
- [43] LIANG Huagen, ZHU Chenxi, JI Shan, et al. Magnetic Fe_2O_3 /biochar composite prepared in a molten salt medium for antibiotic removal in water[J]. Biochar (Online), 2022, 4(1):3. DOI: 10.1007/s42773-021-00130-1
- [44] ZHANG Runyuan, ZHENG Xiaoxian, CHEN Bohan, et al. Enhanced adsorption of sulfamethoxazole from aqueous solution by Fe-impregnated graphited biochar [J]. Journal of Cleaner Production, 2020, 256: 120662. DOI:10.1016/j.jclepro.2020.120662
- [45] XU Xu, GAO Jiaxin, CAO Di, et al. Novel magnetic porous biochar derived from degreasing cotton as a multifunctional adsorbent for simultaneous efficient capturing and monitoring of multiple antibiotic residues[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2022, 10(5): 108377. DOI:10.1016/j.jece.2022.108377
- [46] DIAO Yuan, SHAN Rui, LI Mei, et al. Efficient adsorption of a sulfonamide antibiotic in aqueous solutions with N-doped magnetic biochar: performance, mechanism, and reusability [J]. ACS Omega, 2023, 8(1): 879. DOI:10.1021/acsomega.2c06234
- [47] LI Yinxue, WANG Bin, SHANG Hongru, et al. Influence of adsorption sites of biochar on its adsorption performance for sulfamethoxazole [J]. Chemosphere (Oxford), 2023, 326: 138408. DOI:10.1016/j.chemosphere.2023.138408
- [48] DENG Yu, WANG Min, YANG Yupeng, et al. Enhanced adsorption performance of sulfamethoxazole and tetracycline in aqueous solutions by MgFe_2O_4 -magnetic biochar [J]. Water Science and Technology, 2022, 86(3): 568. DOI:10.2166/wst.2022.227
- [49] YANG Hucheng, YU Hao, WANG Jiahao, et al. Magnetic porous biochar as a renewable and highly effective adsorbent for the removal of tetracycline hydrochloride in water[J]. Environmental Science and Pollution Research International, 2021, 28(43): 61513. DOI:10.1007/s11356-021-15124-6
- [50] JIANG Weili, CAI Yanrong, LIU Di, et al. Enhanced adsorption performance of oxytetracycline in aqueous solutions by Mg-Fe modified suaeda-based magnetic biochar [J]. Environmental Research, 2024, 241: 117662. DOI:10.1016/j.envres.2023.117662
- [51] SUN Hongwei, YANG Jingjie, WANG Yue, et al. Study on the removal efficiency and mechanism of tetracycline in water using biochar and magnetic biochar [J]. Coatings, 2021, 11(11): 1354. DOI:10.3390/coatings11111354
- [52] 韩帅鹏, 唐李文, 刘勤, 等. 磁性含磷油茶壳生物炭对水中磺胺甲唑的吸附特性[J]. 环境科学, 2024, 45(2): 898
- HAN Shuaipeng, TANG Liwen, LIU Qin, et al. Adsorption properties of magnetic phosphorous camellia Oleifera shells biochar to sulfamethoxazole in water[J]. Environmental Science, 2024, 45(2): 898. DOI:10.13227/j.hjxx.202304022
- [53] MIAN M M, LIU Guijian. Recent progress in biochar-supported photocatalysts: synthesis, role of biochar, and applications [J]. RSC Advances, 2018, 8(26): 14237. DOI:10.1039/c8ra02258e
- [54] MUKHERJEE S, SARKAR B, ARALAPPANAVAR V K, et al. Biochar-microorganism interactions for organic pollutant remediation: challenges and perspectives [J]. Environmental Pollution (1987), 2022, 308: 119609. DOI:10.1016/j.envpol.2022.119609
- [55] FANG Guodong, GAO Juan, LIU Cun, et al. Key role of persistent free radicals in hydrogen peroxide activation by biochar: Implications to organic contaminant degradation[J]. Environmental Science & Technology, 2014, 48(3): 1902. DOI: 10.1021/es4048126
- [56] WANG Jianlong, ZHUAN Run. Degradation of antibiotics by advanced oxidation processes: an overview[J]. Science of the Total Environment, 2020, 701: 135023. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2019.135023
- [57] LI Shan, WANG Zhaowei, ZHAO Xiating, et al. Insight into enhanced carbamazepine photodegradation over biochar-based magnetic photocatalyst $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{BiOBr}/\text{BC}$ under visible LED light irradiation[J]. Chemical Engineering Journal, 2019, 360: 600. DOI:10.1016/j.cej.2018.12.002
- [58] WANG Zirun, CAI Xuewei, XIE Xiaoyun, et al. Visible-LED-light-driven photocatalytic degradation of ofloxacin and ciprofloxacin by magnetic biochar modified flower-like Bi_2WO_6 : the synergistic effects, mechanism insights and degradation pathways[J]. Science of the Total Environment, 2021, 764: 142879. DOI:10.1016/j.scitotenv.2020.142879
- [59] LI Ling, LAI Cui, HUANG Fanglong, et al. Degradation of naphthalene with magnetic biochar activate hydrogen peroxide: synergism of biochar and Fe-Mn binary oxides [J]. Water Research, 2019, 160: 238. DOI:10.1016/j.watres.2019.05.081
- [60] YI Yunqiang, LUO Jiayi, FANG Zhangqiang. Magnetic biochar derived from Eichhornia crassipes for highly efficient Fenton-like degradation of antibiotics: mechanism and contributions [J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2021, 9(5): 106258. DOI:10.1016/j.jece.2021.106258
- [61] YANG Zhaoshun, ZHU Peng, YAN Chongmiao, et al. Biosynthesized Schwertmannite @ Biochar composite as a heterogeneous Fenton-like catalyst for the degradation of sulfanilamide antibiotics[J]. Chemosphere, 2021, 266: 129175. DOI:10.1016/j.chemosphere.2020.129175
- [62] CHEN Xiuli, YANG Yuyin, KE Yanchu, et al. A comprehensive review on biodegradation of tetracyclines: current research progress and prospect[J]. Science of the Total Environment, 2022, 814: 152852. DOI:10.1016/j.scitotenv.2021.152852
- [63] XIA Mengmeng, NIU Qiuya, QU Xiyao, et al. Simultaneous adsorption and biodegradation of oxytetracycline in wastewater by Mycolicibacterium sp. immobilized on magnetic biochar [J]. Environmental Pollution, 2023, 339: 122728. DOI: 10.1016/j.envpol.2023.122728