

磁性生物炭复合材料活化过硫酸盐降解抗生素的研究进展

王桂华 李健 顾迎春 阎斌

Research progress on activated persulfate degradation of antibiotics by magnetic biochar composites

WANG Guihua, LI Jian, GU Yingchun, YAN Bin

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20240521.001>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

层状双金属氢氧化物活化过硫酸盐降解有机污染物研究进展

Layered double hydroxides mediated persulfate activation for organic pollutants degradation: A review

复合材料学报. 2022, 39(5): 2034–2048 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20210824.001>

磁性氮掺杂杉木屑生物炭活化过一硫酸盐降解左氧氟沙星

Preparation of magnetic nitrogen-doped fir sawdust biochar to activate peroxymonosulfate for Levofloxacin degradation

复合材料学报. 2023, 40(11): 6383–6394 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20230222.011>

纳米材料在电化学传感器检测抗生素中的应用进展

Application progress of nano-materials in detection of antibiotics by electrochemical sensors

复合材料学报. 2023, 40(1): 51–61 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20220412.001>

锰氮共掺杂稻壳生物炭活化过二硫酸盐降解酸性橙

Manganese-nitrogen co-doped rice husk biochar activated peroxydisulfate to degrade acid orange

复合材料学报. 2023, 40(2): 1071–1084 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20220328.001>

铁酸镍负载杉木屑生物炭活化过一硫酸盐降解磷酸氯喹

Preparation of nickel ferrite loaded fir sawdust biochar to activate peroxymonosulfate for Chloroquine Phosphate degradation

复合材料学报. 2024, 41(8): 4298–4311 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20240521.001>

MoS₂催化活化单过硫酸盐降解有机污染物研究现状

MoS₂ catalyzed peroxymonosulfate activation for organic pollutants degradation: A review

复合材料学报. 2021, 38(5): 1348–1357 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20201201.001>



扫码关注微信公众号，获得更多资讯信息

磁性生物炭复合材料活化过硫酸盐降解 抗生素的研究进展



分享本文

王桂华¹, 李健², 顾迎春¹, 阎斌^{*1}

(1. 四川大学 轻工科学与工程学院, 成都 610065; 2. 四川页岩气勘探开发有限责任公司, 成都 610000)

摘要: 抗生素具有高水溶性、高化学稳定性、潜在致癌性、明显的生态毒性和难以生物降解等特点, 对水环境的可持续性和人类健康构成了严重威胁。因此, 建立有效去除水中的抗生素污染物的方法至关重要。磁性生物炭复合材料因其优异的过硫酸盐活化催化能力和可回收性, 在抗生素污染物的氧化降解方面受到广泛关注。本文综述了磁性生物炭复合材料活化过硫酸盐降解抗生素的研究进展。首先, 总结了不同生物质来源的磁性生物炭复合材料及其常用制备方法。然后, 探讨了磁性生物炭复合材料活化过硫酸盐降解抗生素类污染物的机制及其对不同种类抗生素的降解行为。最后, 针对目前抗生素污染引起的其他问题, 提出了未来研究的挑战和展望。

关键词: 磁性生物炭; 抗生素; 过硫酸盐; 制备方法; 降解机制

中图分类号: X703; TB332

文献标志码: A

文章编号: 1000-3851(2025)01-0021-16

Research progress on activated persulfate degradation of antibiotics by magnetic biochar composites

WANG Guihua¹, LI Jian², GU Yingchun¹, YAN Bin^{*1}

(1. College of Biomass Science and Engineering, Sichuan University, Chengdu 610065, China; 2. Sichuan Shale Gas Exploration and Development Co., Ltd., Chengdu 610000, China)

Abstract: Antibiotics, which have high water solubility, high chemical stability, potential carcinogenicity, obvious ecotoxicity, and difficult biodegradation, pose a serious threat to the sustainability of the aquatic environment and human health. Therefore, it is crucial to establish effective methods to remove antibiotic contaminants from water. Magnetic biochar composites have attracted much attention in the oxidative degradation of antibiotic contaminants due to their excellent catalytic capacity for activation of persulfate and recyclability. In this review, we aim to summarize the research progress of magnetic biochar composites activated persulfate degradation of antibiotics. First, we summarize magnetic biochar composites from different biomass sources and their commonly prepared methods. Then, the mechanism of activated persulfate degradation of antibiotic pollutants by magnetic biochar composites and their degradation behaviors for different types of antibiotics were explored. Finally, the challenges and prospects for future research are proposed in response to other current issues arising from antibiotic contamination.

Keywords: magnetic biochar; antibiotics; persulfate; preparation method; degradation mechanism

抗生素能够干扰其他活细胞的发育或杀死其微生物, 已被广泛应用于人类疾病防治、渔业、农业和牧业等领域^[1-2]。虽然抗生素的出现显著降低不同疾病的发病率以及死亡率, 但抗生素废水

收稿日期: 2024-03-21; 修回日期: 2024-05-07; 录用日期: 2024-05-13; 网络首发时间: 2024-05-22 09:37:57

网络首发地址: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20240521.001>

基金项目: 国家自然科学基金 (21876119)

National Natural Science Foundation of China (21876119)

通信作者: 阎斌, 博士, 研究员, 硕士生/博士生导师, 研究方向为生物基高分子材料及表界面功能材料 E-mail: yanbinscu@126.com

引用格式: 王桂华, 李健, 顾迎春, 等. 磁性生物炭复合材料活化过硫酸盐降解抗生素的研究进展 [J]. 复合材料学报, 2025, 42(1): 21-36.

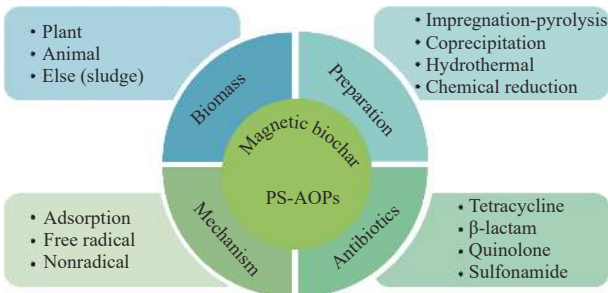
WANG Guihua, LI Jian, GU Yingchun, et al. Research progress on activated persulfate degradation of antibiotics by magnetic biochar composites[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2025, 42(1): 21-36(in Chinese).

具有毒性高、持久性强、难以生物降解的特点，抗生素还会影响生物体的繁殖和生长，并能诱导细菌产生耐药性^[3-6]。由于过度使用抗生素，导致大量的药物成分被释放到水体环境中，对环境和人类造成了极大的威胁。因此，如何快速简便地去除抗生素引起了研究者的广泛兴趣。基于过硫酸盐活化的高级氧化法(PS-AOPs)可以更有效地从水中去除抗生素，其反应过程可产生多种高活性的自由基，例如羟基自由基($\text{HO}\cdot$)、硫酸根自由基($\text{SO}_4^{\cdot-}$)和超氧自由基($\text{O}_2^{\cdot-}$)，其可以将难降解的抗生素污染物降解成低毒性的小分子甚至完全降解为 CO_2 和 H_2O ^[7-13]。其中，过硫酸盐(PS)是指包括过氧一硫酸盐(PMS)和过氧二硫酸盐(PDS)在内的化合物。PMS由于其不对称结构而更容易活化，而PDS是相对稳定的氧化剂，因此有利于现场应用的储存和运输^[7, 10]。但是，PS通过自溶氧化降解污染物的能力很差^[14]。目前，已经开发了大量的策略来活化PS以断裂O—O键并产生活性物质，例如外部能量的帮助(加热、电场、光照、超声波)、金属材料(主要是过渡金属)和非金属材料(碳材料、醌类和强碱)^[15-17]。但这些活化方式大多存在能耗高、成本高、难以回收利用、容易产生二次污染等局限性，在实际应用前需要进行优化。

目前，磁性材料因其良好的催化活性、易于批量生产、性价比高且可磁性回收等特点受到广泛关注^[18-19]。但是，磁性材料由于高表面能的固有性质，在使用过程中极易引起团聚。另外，使用生物炭材料活化PS降解抗生素的研究已经引起了相当大的关注^[13, 20-21]。首先，生物炭材料具有较大的比表面积、复杂的孔隙度和丰富的表面官能团。其次，生物炭材料来源多样、价格低廉，具有环保可降解的优点。然而，由于其颗粒尺寸小、密度低，回收比较困难，且生物炭表面活性位点有限，限制了其催化活性^[22-23]。因此，将磁性材料负载生物炭材料不仅可以改善磁性材料在溶液中的团聚，同时还可以通过创造丰富的活性位点来提高活化效率。此外，相比未处理的生物炭材料，磁性生物炭复合材料可以利用磁性从溶液中再次回收循环利用。

近期，已经有许多关于磁性生物炭复合材料活化PS在环境修复中的研究，但大部分的综述仅简单描述了过硫酸盐对各种有机污染物(比如染

料、酚类物质、抗生素以及环境内分泌干扰素)的降解^[22, 24-25]。而抗生素滥用引起的药物污染已经对人类健康和生态系统构成了潜在的威胁，随之出现了越来越多关于磁性生物炭活化PS降解抗生素污染物的研究。因此，汇总最新基于磁性生物炭复合材料活化PS降解抗生素的研究进展是有必要的(图1)。本文归纳了不同生物质来源的磁性生物炭复合材料及其常用的制备方法；总结了磁性生物炭复合材料活化PS降解抗生素的机制；对不同种类的抗生物污染物的降解行为进行了讨论；并提出了目前研究的不足以及对未来的展望。



AOPs—Advanced oxidation process
图1 磁性生物炭复合材料活化过硫酸盐(PS)降解抗生素的研究进展
Fig. 1 Research progress on activated persulfate (PS) degradation of antibiotics by magnetic biochar composites

1 磁性生物炭复合材料

磁性生物炭复合材料是指在生物炭材料中加入磁性材料或在其表面修饰磁性材料，使其具有磁性和多孔结构的一种新型材料。将金属材料(铁、锰、钴和锌等)加载在生物炭的表面，或引入金属盐、金属氧化物等来制备磁性生物炭复合材料的方式，能够有效解决生物炭难以回收再利用的缺点。磁性生物炭复合材料具有生物炭材料的多孔结构和磁性材料的可磁性回收的特性，因此在环境污染治理领域具有广泛的应用前景，目前已经有很多关于磁性生物炭活化PS降解抗生素污染物的相关研究。下文将详细介绍不同生物质来源的磁性生物炭复合材料及其常用制备方法。

1.1 来源

可用于磁性生物炭合成的生物质来源丰富，主要分为植物、动物和其他(污泥)。表1列出了不同来源的生物质原料制备的磁性生物炭复合材料活化PS降解抗生素的催化性能。

1.1.1 植物源

当前，已经有很多利用植物来源制备磁性生

表 1 不同生物质来源制备的磁性生物炭复合材料的催化性能
Table 1 Catalytic properties of magnetic biochar materials prepared from different biomass sources

Magnetic biochar	Source	Magnetic substance	Preparation method	PS	Antibiotic	Active substance	Removal efficiency/%	Ref.
Magnetic rape straw biochar	Rape straw	Fe ₃ O ₄	Pyrolysis	PDS	TC	SO ₄ ^{•-} , HO•, O ₂ ^{•-} and ¹ O ₂	99.0	[26]
CoFe ₂ O ₄ /biochar	Rape straw	CoFe ₂ O ₄	Solvothermal	PMS	SMX	SO ₄ ^{•-} , HO•, O ₂ ^{•-} and ¹ O ₂	93.0	[27]
Magnetic biochar	Rice straw	Fe ₃ C Fe ₄ N	Pyrolysis	PDS	TC	SO ₄ ^{•-} , HO•, O ₂ ^{•-} and ¹ O ₂	90.5	[28]
Coral reef-like FeS ₂ /biochar	Corn stalks	FeS ₂	Solvothermal	PMS	TC	SO ₄ ^{•-} , HO•, O ₂ ^{•-} and ¹ O ₂	100.0	[29]
Modified red mud biochar	Corn straw	Fe ₃ O ₄	Pyrolysis	PDS	LFX	SO ₄ ^{•-} and HO•	88.6	[30]
Fe ₃ O ₄ supported by N-doped biochar	Corn cob	Fe ₃ O ₄ ZnFe ₂ O ₄	Coprecipitation	PDS	TC	SO ₄ ^{•-} , HO•, O ₂ ^{•-} and ¹ O ₂	91.6	[31]
Nitrogen-doped magnetic carbon nanotubes-bridged biochar	Rice husk	Fe ₃ O ₄	Impregnation-pyrolysis	PMS	SMX	SO ₄ ^{•-} , HO• and ¹ O ₂	98.2	[32]
Magnetic iron-char composites	Peanut shells	Fe ₃ O ₄	Impregnation-pyrolysis	PDS	SMX	SO ₄ ^{•-} , HO•, O ₂ ^{•-} and ¹ O ₂	99.4	[33]
FeS@biochar	Peanut shells	FeS	Pyrolysis	PDS	SMT	SO ₄ ^{•-} , HO• and ¹ O ₂	96.4	[34]
Magnetic loofah biochar	Loofah	Fe ₂ O ₃	Impregnation-pyrolysis	PDS	CEX	SO ₄ ^{•-} and HO•	73.9	[35]
Cobalt and iron coloaded pomelo peel biochar composite	Pomelo peels	CoFe ₂ O ₄	Impregnation and coprecipitation	PMS	TC	SO ₄ ^{•-} , HO•, O ₂ ^{•-} and ¹ O ₂	86.2	[36]
MgFe ₂ O ₄ /biochar	Pomelo peels	MgFe ₂ O ₄	Coprecipitation	PDS	LFX	O ₂ ^{•-} and ¹ O ₂	87.9	[37]
MnFe ₂ O ₄ /biochar	Banana pseudo-stem	MnFe ₂ O ₄	Sol-gel pyrolysis	PDS	TC	SO ₄ ^{•-} , HO•, O ₂ ^{•-} and ¹ O ₂	94.7	[38]
Lanthanum-doped magnetic biochar	Bagasse	Fe ₃ O ₄	Impregnation-pyrolysis	PDS	FLO	SO ₄ ^{•-} , HO•, O ₂ ^{•-} and ¹ O ₂	99.5	[39]
Mn doped magnetic biochar	Bamboo	Fe ₃ O ₄ , Fe ₃ C, MnFe ₂ O ₄	Impregnation-pyrolysis	PDS	TC	SO ₄ ^{•-} and HO•	93.0	[40]
Biochar-loaded MIL-53(Fe) derivatives	Bamboo	Fe ₃ O ₄ , Fe ⁰ , α-Fe ₂ O ₃	Pyrolysis	PDS	NOR	SO ₄ ^{•-} , HO• and ¹ O ₂	91.2	[41]
FeS@biochar	Pine sawdust	FeS	Ball milling	PDS	TC	SO ₄ ^{•-} and HO•	87.4	[42]
Potassium-doped magnetic biochar	Pine sawdust	Fe ₃ O ₄ , α-Fe ₂ O ₃	Impregnation-pyrolysis	PDS	MNZ	SO ₄ ^{•-} , HO•, O ₂ ^{•-} and ¹ O ₂	98.4	[43]
Mn-based magnetic biochar	Pine sawdust	Fe ₃ O ₄	Impregnation-pyrolysis	PDS	MNZ	SO ₄ ^{•-} , HO•, O ₂ ^{•-} and ¹ O ₂	95.6	[44]
Nitrogen-rich magnetic biochar	Pine sawdust	Fe ₃ O ₄ , α-Fe ₂ O ₃	Impregnation-pyrolysis	PDS	MNZ	SO ₄ ^{•-} , HO•, O ₂ ^{•-} and ¹ O ₂	99.6	[45]
CoFe ₂ O ₄ /biochar	Sludge/pine needle	CoFe ₂ O ₄	Hydrothermal	PMS	TC	SO ₄ ^{•-} and HO•	99.8	[46]
Magnetic N-doped iron sludge based biochar	Sycamore leaves and sludge	Fe ₃ O ₄	Pyrolysis	PDS	TC	SO ₄ ^{•-} , HO• and ¹ O ₂	86.6	[47]
MnFe ₂ O ₄ /biochar	Eichhornia crassipes	MnFe ₂ O ₄	Coprecipitation	PMS	TC, SMX	SO ₄ ^{•-} , HO• and ¹ O ₂	90.1 96.5	[48]
Co/N co-doped biochar	Kelp	Co	Pyrolysis	PMS	TC	SO ₄ ^{•-} , HO• and ¹ O ₂	99.0	[49]
Copper doping in magnetic biochar	Cow dung	Fe ₃ O ₄	Impregnation-pyrolysis	PMS	SMX, CIP	SO ₄ ^{•-} , HO•, O ₂ ^{•-} and ¹ O ₂	91.7 97.3	[21]
Magnetic biochar	Piggery sludge	Fe ₃ O ₄ α-Fe ₂ O ₃	Coprecipitation	PMS	TC	SO ₄ ^{•-} , HO•, O ₂ ^{•-}	77.2	[50]

续表 1

Magnetic biochar	Source	Magnetic substance	Preparation method	PS	Antibiotic	Active substance	Removal efficiency/%	Ref.
N-functionalized sewage sludge-red mud complex biochar	Sludge	Fe ₃ O ₄	Pyrolysis	PMS	SMX	SO ₄ ²⁻ , HO•, O ₂ ⁻ and ¹ O ₂	97.5	[53]
Co-Fe/SiO ₂	Iron sludge	Co-Fe-LBH	Solvothermal	PMS	CIP	SO ₄ ²⁻ and HO•	98.0	[54]
Iron-loaded biochar	Fermentation dreg	Fe ₃ O ₄	Coprecipitation	PDS	TC	SO ₄ ²⁻ , HO•, O ₂ ⁻ and ¹ O ₂	85.1	[55]

Notes: LBH—Layered double hydroxide; PS—Persulfate; PMS—Peroxymonosulfate; PDS—Peroxydisulfate; TC—Tetracycline; SMX—Sulfamethoxazole; SMT—Sulfamethazine; CEX—Cephalexin; LFX—Levofloxacin; FLO—Florfenicol; NOR—Norfloxacin; MNZ—Metronidazole; CIP—Ciprofloxacin.

物炭复合材料活化 PS 降解抗生素污染物的相关研究。这些植物的来源非常广泛，不仅包括农作物废弃物(如油菜秸秆^[26-27]、水稻秸秆^[28]、玉米秸秆^[29-30]、玉米芯^[31]、稻壳^[32]、花生壳^[33-34]、丝瓜络^[35]、柚皮^[36-37]、香蕉梗^[38]和甘蔗渣^[39])，还有森林残留物(如竹子^[40-41]、木屑^[42-45]、松针^[46]和树叶^[47])以及水生植物(如水葫芦^[48]和海带^[49])。这些植物源相较于其他原料，具有更易获取和产量更高的优势，从而为大规模生产磁性生物炭复合材料提供了可能。

1.1.2 动物源

采用动物源制备磁性生物炭复合材料的研究主要集中在动物排泄物。Wang 等^[21]利用牛粪制备了铜掺杂的磁性生物炭，他们发现，铜的掺杂可以促进生物炭表面铁位点的均匀分布，并减少铁元素的聚集现象。同时，通过铁和铜元素的共掺杂，还能增加生物炭的比表面积和总孔容量，这对于吸附和降解抗生素污染物如磺胺甲噁唑(SMX)具有显著优势。实验结果显示，在含有掺杂铜的磁性生物炭存在下，对于 SMX 抗生素类污染物进行降解时具有更高效率。其降解动力学常数为 0.0403 min⁻¹，相较于普通非掺杂情况下的纯生物炭提高了 1.45 倍。目前，利用动物源(如动物骨骼、尸体等)制备磁性生物炭在活化 PS 方面的研究较少，未来研究可以朝这个方向发展。

1.1.3 其他来源

除了上述的植物和动物源，研究人员对其他来源的磁性生物炭复合材料也进行了相关的探究，目前使用较多的主要是污泥^[46-47, 50-54]。例如，Yu 等^[52]采用一锅热解法制备了一系列磁性掺杂氮污泥生物炭催化剂，该催化剂对四环素(TC)的催化降解性能优于典型的石墨碳(石墨粉、氧化石墨烯和多壁碳纳米管)和生物炭。此外，研究发现在加入特定元素后，所得到的改良型磁性生物炭具

有更高催化活性，其对抗生素的催化降解性能优于普通的磁性生物炭复合材料。相较于植物源，污泥基磁性生物炭材料通常有较多灰分，影响热解过程中孔隙的生成，导致其比表面积和孔隙率较低，但由于污泥基生物炭通常含有一定量的非金属与过渡金属元素，赋予了其更高的催化活性^[13, 53-54]。另外，一些发酵残渣也被用于磁性生物炭材料的制备。Wang 等^[55]利用林可霉素发酵渣制备了铁掺杂生物炭催化剂，在 Fe 掺杂生物炭-PDS 系统中，30 min 内超过 85% 的 TC 被降解。这不仅提供了有效处理废水中抗生素残留问题的方法，同时也解决了废弃污泥和发酵残渣资源化利用的难题。

另外，由于不同生物质来源的生物炭材料的结构和元素组成有所不同，因此其制备得到的磁性生物炭材料的催化性能也有着一定的差异。在各种生物质中，丝瓜络具有多孔结构和较大的比表面积，另外，丝瓜络中含有的官能团(—COOH 和 —OH)可以与 Fe³⁺离子螯合^[35]。因此，利用丝瓜络螯合 Fe³⁺离子可以制备得到多孔结构和具有较大比表面积的磁性生物炭。此外，已经有很多研究表明氮掺杂可以进一步提高磁性生物炭对 PS 活化的催化性能。其中，海带作为藻类植物的代表，是制备高催化性能自氮掺杂磁性生物炭材料的理想生物质原料。这不仅可以拓宽海洋资源多样化利用的渠道，同时实现污染物的降解^[49]。需要指出的是，不同类型生物质来源对其磁性生物炭的催化性能有很大的影响，这是由于其中的持久性自由基、含氧官能团、溶解有机物和碳构型不同造成的。其中，碳构型的差异是导致催化活性差异的主要原因。不同生物炭石墨化的差异导致其催化能力存在巨大差距。生物炭石墨化程度越高，催化活性越高^[56]。总之，选择不同结构和元素组成的生物质原料，对其制备高催化性能有着重要影响。

1.2 制备方法

磁性生物炭复合材料的制备方法有很多种，可以根据不同的原料和性能要求选择合适的制备方法。目前常用的制备磁性生物炭复合材料有以下 4 种方法，即浸渍-热解法、共沉淀法、水热法以及化学还原法。如表 2 所示，这些方法各具特点，可以根据需要选择合适的方法。

1.2.1 浸渍-热解法

浸渍-热解法是目前使用最广泛的方法，其通常具有两个步骤，第一步将生物质材料浸渍在磁性前驱体溶液中，第二步再将其进行热解处理^[25, 57-59]。这种方法可以同时完成磁化和热解、操作简单、

废液产生少。但热解过程会产生一些气体污染物，易造成二次污染，且高温比较耗能，制备获得的材料结晶度、尺寸和孔隙率难以控制^[25, 57-59]。另外，浸渍-热解法中热解温度对磁性生物炭复合材料的催化性能影响很大。例如，Liu 等^[32]利用稻壳通过浸渍-热解法制备了氮掺杂磁性碳纳米管桥接生物炭 (Fe₃O₄@NCNTs-BC)。在不同热解温度 (600、700、800 和 900℃) 制备得到了催化剂，在热解温度为 800℃ 时，Fe₃O₄@NCNTs-BC₈₀₀ 对 SMX 去除效果最好。推测是由于热解温度对降解速率影响较大，直接调节着材料的理化性质 (比表面积、孔隙结构、官能团类型和缺陷位点)。

表 2 磁性生物炭复合材料不同制备方法的优点和缺点

Table 2 Advantages and disadvantages of different preparation methods of magnetic biochar composites			
Preparation method	Advantage	Disadvantage	Ref.
Impregnation-pyrolysis	Magnetization and pyrolysis at the same time, simple operation	Gas pollutants are easy to cause secondary pollution, high temperature energy-consuming crystallinity, size and porosity are difficult to control.	[25, 57-59]
Coprecipitation	Simple operation, controlled reaction	The introduction of alkaline reagents is required, and the usable surface area of the prepared material is small.	
Hydrothermal	Low temperatures (100-300℃), mild reaction conditions, no need for bases or strong reducing agents, no need for energy-intensive pre-drying processes	Higher dependence on production equipment.	[18, 22, 62-63]
Chemical reduction	Convenient operation, controllable reaction, high product purity	Reducing agents added are toxic and need to be stored and used properly.	

1.2.2 共沉淀法

共沉淀法指的是将碱性溶液加入生物炭材料和磁性前驱体的分散溶液，最终将在生物炭材料表面沉淀得到磁性物质的过程^[60-61]。该法具有操作简单、反应可控、制备获得的磁性生物炭复合材料相对稳定的优点，但该法需引入碱性试剂，且制备的磁性生物炭复合材料的比表面积较小。共沉淀法中常用的磁性前驱体为摩尔比为 2 : 1 的 Fe³⁺和 Fe²⁺。由于共沉淀法制备的磁性生物炭复合材料纯度高，颗粒均匀，目前在磁性生物炭材料的制备中较为常见。例如，Luo 等^[50]利用污泥为原料通过化学共沉淀法合成了一种新型的负载在生物炭上的 Fe₃O₄ 颗粒催化剂，一系列表征证实了结晶良好的 Fe₃O₄ 颗粒固定在生物炭表面上。

1.2.3 水热法

水热法涉及生物质与金属离子溶液的非均相反应，通常在较低的温度 (100~300℃) 和反应本身产生的压力下进行^[13, 22, 24, 62]。水热法制备磁性生物

炭复合材料具有许多优点。该方法对温度要求不高 (100~300℃)^[18, 22, 62]；反应条件相对温和，不需要碱或强还原剂^[22, 62]；相比于其他热处理，它可以转化湿的生物质材料，不需要在热解前或热解过程中进行高耗能干燥过程^[62-63]。目前水热法已被广泛运用于制备磁性生物炭复合材料。例如，Huang 等^[46]以污泥和松针为碳源，采用水热法成功制备了多孔生物炭负载的 CoFe₂O₄ 纳米颗粒 (CoFe₂O₄/BC)，用于活化 PMS 和降解 TC。在最佳反应条件下，CoFe₂O₄/BC+PMS 体系在 5 min 内降解 TC 的效率达到 90% 以上。另外，制备得到的 CoFe₂O₄/BC 具有大孔和介孔结构，具有较大的比表面积 (101.83 m²/g)，且 CoFe₂O₄ 有效地分散在 BC 表面。另外 CoFe₂O₄/BC 还具有较好磁性能 (57.40 emu/g) 和稳定性。

1.2.4 化学还原法

化学还原法中首先将铁盐与生物炭材料混合于溶液中，然后加入适量的还原剂，通过还原剂

的作用，将 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 还原为 Fe^0 沉积在生物炭材料表面^[64]。在化学还原法中，主要使用 NaBH_4 作为还原剂，其他类型的还原剂可以应用于这种方法中。例如，Yang 等^[65] 将废弃的玉米秸秆为原材料高温热解制备了亲水性生物炭，然后将玉米秸秆生物炭浸渍在硫酸铁溶液中，然后加入还原剂 NaBH_4 制备得到了负载纳米 Fe^0 的磁性生物炭复合材料。

1.2.5 其他方法

此外，随着科技进步和材料学领域的不断发展，人们还在探索更多适用于特定原料和性能要求的制备方法。在某些情况下，采用物理球磨法^[42]、微波辅助热解法^[66]、溶胶凝胶法^[67] 或共热解法^[30, 34, 53] 等工艺来制备磁性生物炭材料可能会更加高效。例如，已有研究者利用含金属固废的原料(含有磁性元素)与生物质共同热解来制备磁性生物炭以活化 PS^[30, 34, 53]，这种制备方法具有简单高效、经济环保的优点。

总之，不同结构和组成的生物质来源对催化性能有很大的影响，选择合适的制备方法需要综合考虑原料属性、所需产品性能以及经济可行性等因素。只有根据具体情况选择最佳方案，并结合实际操作进行调整优化，才能获得理想品质和效果稳定的催化材料。

2 磁性生物炭活化 PS 降解机制

磁性生物炭复合材料活化 PS 降解抗生素污染物的机制可归纳为 3 个方面，吸附、自由基和非自由基途径^[17, 68]，如图 2 所示。值得注意的是，上述活化降解机制常在同一体系中同时发生。例如，Han 等^[36] 通过浸渍-共沉淀法成功制备了钴和铁负载的柚皮生物炭纳米复合材料(Co-Fe@PPBC)，并用于活化 PMS 去除 TC。研究中提出，抗生素污染物首先被吸附到 Co-Fe@PPBC 催化剂表面，然后活化 PMS 通过自由基和非自由基途径协同降解抗生素 TC。

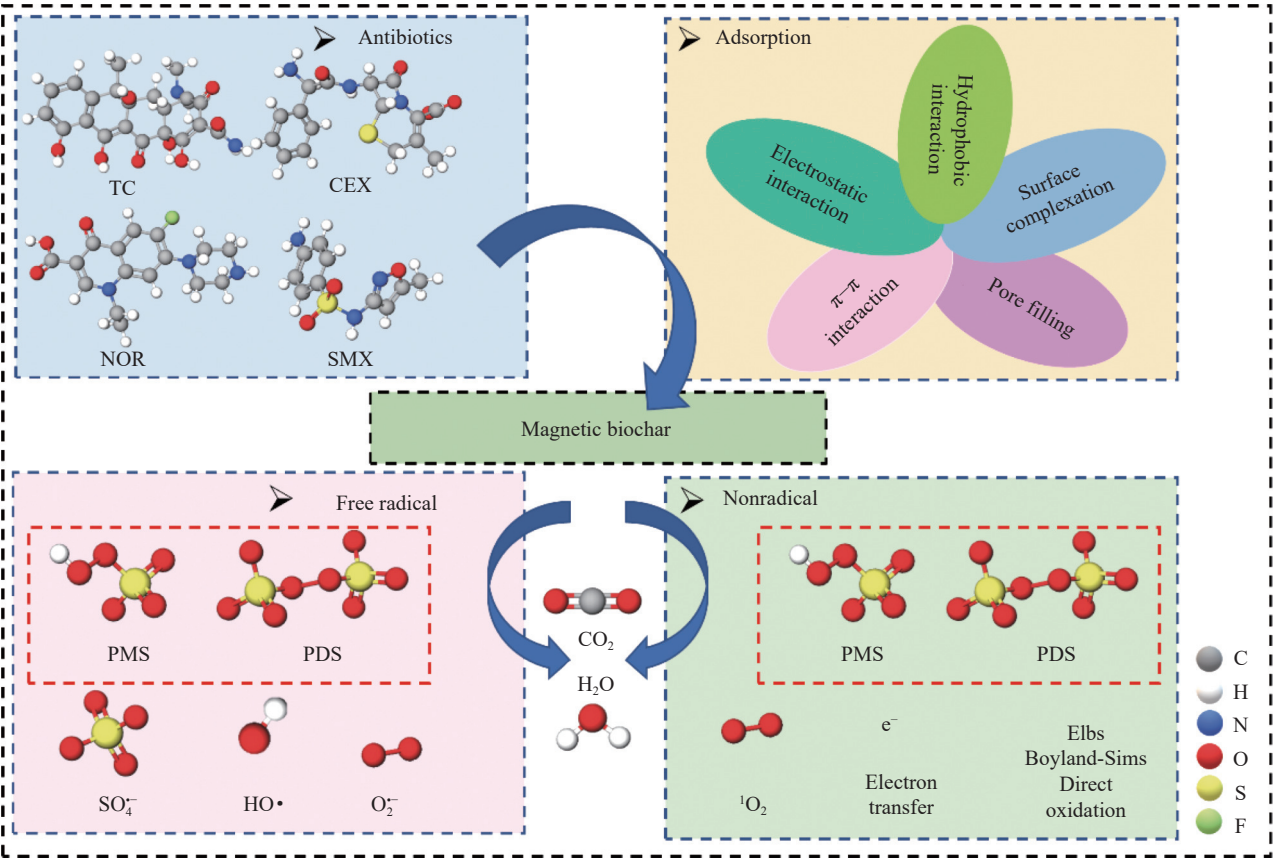


图 2 磁性生物炭复合材料活化 PS 降解抗生素的机制

Fig. 2 Mechanism of magnetic biochar composite activated persulfate to degrade antibiotics

2.1 吸附过程

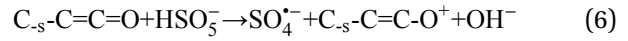
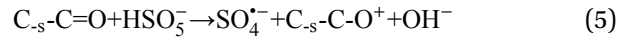
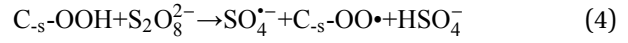
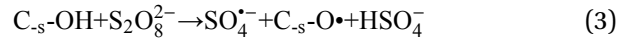
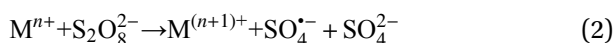
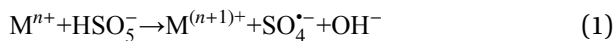
由于磁性生物炭复合材料通常具有多孔结构

和丰富的表面官能团，这使得它们对抗生素污染物吸附是不可避免的^[69]。一般来说，吸附过程可

以分为 3 个步骤: 首先是外部扩散, 其次是粒子扩散, 最后是表面反应。磁性生物炭复合材料对抗生素污染物的吸附机制与吸附其他污染物是类似的, 包括孔隙填充、静电相互作用、表面络合、疏水相互作用和 π - π 相互作用等^[17, 25, 36]。磁性生物炭复合材料表面官能团的类型和数量会影响吸附行为, 包括酸性、碱性和中性官能团。吸附过程还与磁性生物炭复合材料的平均孔径和分级多孔结构密切相关。平均孔径越小, 分级多孔结构越复杂, 对抗生素污染物的吸附能力就越强。此外, 已经发现磁性生物炭复合材料吸附有机污染物和 PS 的过程对随后的高级氧化降解过程具有积极的协同效应^[17, 24, 68]。更重要的是, 磁性生物炭复合材料对抗生素的吸附是整个过程的限速步骤。因此, 优化磁性生物炭复合材料的吸附性能, 对于提高降解处理抗生素的效率具有重要意义。

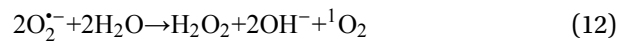
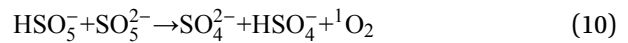
2.2 自由基途径

通常, 主要有 3 种自由基参与基于 PS 的降解体系, 即 $\text{SO}_4^{\bullet-}$ 、 $\text{HO}\cdot$ 和 $\text{O}_2^{\bullet-}$ 。可以利用甲醇 ($\text{SO}_4^{\bullet-}$ 、 $\text{HO}\cdot$) 和叔丁醇 ($\text{HO}\cdot$) 等自由基猝灭试验以及电子顺磁共振 (EPR) 和电子自旋共振 (ESR) 来确定自由基的作用。此外, $\text{SO}_4^{\bullet-}$ 有标准的强氧化剂氧化还原电位 (2.5~3.1 V), 比 $\text{HO}\cdot$ 具有更好的氧化能力 (1.9~2.7 V)。 $\text{SO}_4^{\bullet-}$ 半衰期较长 (30~40 μs), 是 $\text{HO}\cdot$ 的 30 倍, 这有助于自由基充分接触抗生素污染物^[70]。另外, $\text{SO}_4^{\bullet-}$ 有更宽泛的 pH 值 (2~8) 的应用范围。在磁性生物炭复合材料中, 过渡金属和生物炭材料都可以活化 PS 产生高活性的自由基。此外, 磁性生物炭材料中的 sp^2 杂化碳基质中持久自由基、缺陷位点、氮掺杂和含氧官能团等都有助于其参与氧化过程中活化 PS 产生自由基^[71-72]。首先, PS 可以在均相或非均相体系中被磁性生物炭材料中的过渡金属离子激活。常用的催化剂是过渡金属离子 (M^{n+} , $\text{M}=\text{Fe}$ 、 Co 、 Mn 等), 通过电子转移过程激活 PMS/PDS 生成 $\text{SO}_4^{\bullet-}$ (式 (1)~(2))^[14]。另外, 磁性生物炭复合材料表面的含氧官能团 (例如 $-\text{C}=\text{O}$ 和 $-\text{OH}$), 可以将电子转移到 PS 上并产生 $\text{SO}_4^{\bullet-}$ (式 (3)~(6))^[73]。除了 $\text{SO}_4^{\bullet-}$, $\text{HO}\cdot$ 和 $\text{O}_2^{\bullet-}$ 也可以在磁性生物炭/PS 体系中形成 (式 (7)~(9))。



2.3 非自由基途径

非自由基途径主要包括单线态氧 ($^1\text{O}_2$)、电子传递和直接氧化。非自由基途径主要发生在磁性生物炭复合材料活化 PS 的过程中^[74-75]。与自由基途径相比, 非自由基途径可以在更大的 pH 范围内使用, 包括酸性、中性和碱性条件^[76]。此外, $^1\text{O}_2$ 是非自由基途径中最重要的高选择性氧化物种。对富电子有机物具有温和的选择性氧化能力。PMS 在自降解阶段可产生 $^1\text{O}_2$ (式 (10)), 但该过程相对较慢^[17]。另外, $\text{O}_2^{\bullet-}$ 可以在各种条件下以不同的方式重组生成 $^1\text{O}_2$ (式 (11)~(12))^[22, 73]。在电子传递过程中, 污染物是电子给体, 磁性生物炭催化剂为传输介质, PS 为电子受体^[17, 72]。低电化学阻抗、导电性好的材料不仅能直接传递电子传递, 还能产生一些活性物质作为电子介质活化 PS^[17, 72]。另外, PS 还可以直接氧化抗生素而不涉及任何自由基^[77-78]。Elbs 氧化和 Boyland-Sims 氧化是大多数 PDS 体系直接氧化的主要机制, 其分别会导致酚类和芳香胺的羟基化^[76]。直接氧化过程只能适用于含有富电子基团的污染物, 如氨基和羟基^[17, 72]。



因此, 磁性生物炭活化 PS 降解抗生素污染物的机制包括: 吸附、自由基途径和非自由基途径。另外, 吸附是整个降解过程的限速步骤。自由基途径一般具有较高的氧化性能, 可以将抗生素污染物进一步转化为 CO_2 和 H_2O 。非自由基途径的氧化能力较弱, 可能导致对抗生素污染物降解不彻底, 但其持久性和适应能力较强。这些机制相互作用并协同促进抗生素污染物的有效去除。

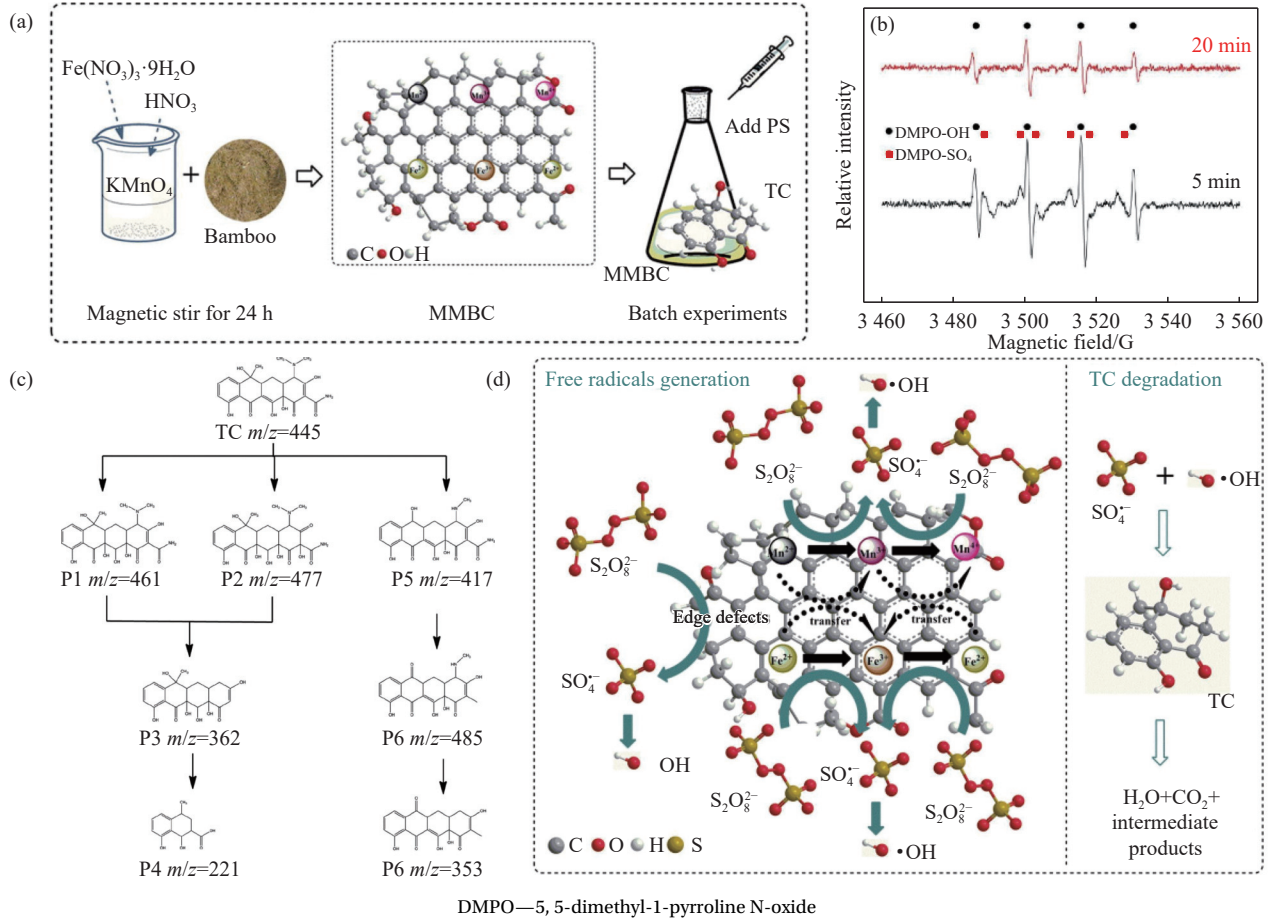
3 磁性生物炭降解不同抗生素污染物

根据化学结构特点，可将抗生素分为四环素类、β-内酰胺类、喹诺酮类和磺胺类等。不同抗生素的种类对磁性生物炭复合材料活化 PS 降解途径有很大的影响。尽管每个系统的降解行为不同，但一些相似的模式也可以为了解如何更有效地去除这些抗生素提供方向。自由基猝灭实验、EPR、ESR 等通常用于确定降解行为中的活性物质。此外，气相色谱-质谱和高效液相色谱-质谱 (HPLC-MS) 联用常用于确定抗生素的中间产物和降解途径。

3.1 四环素类

四环素类抗生素是一种具有 4 个萘环的多环结构化合物，可以细分为四环素、氧四环素、金霉素和多西环素^[79]。其中，例如，Huang 等^[40]以竹子为原料制备了锰掺杂磁性生物炭 (MMBC) 作

为 PS 活化剂降解 TC，MMBC 对 TC 的去除率达到 93%，远高于原始 BC 的去除率 (64%)。铁锰氧化物、碳材料表面的官能团以及碳材料的缺陷结构可以激活 PS 产生各种自由基。ESR 和自由基猝灭实验结果表明，在 MMBC-PS 体系中产生了 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和 $\text{HO}\cdot$ ，其中以 $\text{HO}\cdot$ 为主。提出了两种可能的 TC 降解途径，四环素首先在 $\text{HO}\cdot$ 作用下形成部分羟基化产物，然后再经过碳链断裂生成中间产物，随着 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和 $\text{HO}\cdot$ 的进一步攻击，中间产物进一步开环。同时，降解过程可能还存在四环素的去甲基化和脱氢过程。最后，中间产物降解成一些较小的物质，并完全分解成水和 CO_2 (图 3)。另外，根据 TC 的 Fuikui 指数评估，由于其分子中存在双键、高电子密度的酚和胺基团，使其容易受到自由基的攻击，因此 TC 的降解一般从去甲基化和羟基化两种途径开始^[17, 40, 80-82]。



DMPO—5, 5-dimethyl-1-pyrroline N-oxide

图 3 (a) 竹子制备的锰掺杂磁性生物炭 (MMBC) 用于四环素 (TC) 的降解; (b) MMBC 活化 PS 的电子自旋共振 (ESR) 谱; (c) TC 的降解过程; (d) PS 在 MMBC 上活化降解 TC 的主要催化机制^[40]

Fig. 3 (a) Mn doped magnetic biochar (MMBC) prepared from bamboo for TC degradation; (b) Electron spin resonance (ESR) spectra of PS activation by MMBC; (c) Proposed degradation process of TC; (d) Main catalytic mechanism of PS activation on MMBC for TC degradation^[40]

3.2 β-内酰胺类

β-内酰胺类抗生素是一种含有β-内酰胺环化学结构的抗菌药物。其分为头孢菌素类、青霉素类、碳青霉烯类、培烯类和单巴霉素类等^[83]。以头孢氨苄 (CEX) 为例总结了β-内酰胺类抗生素的降解行为。目前有研究以丝瓜络为原料通过简单的浸渍-热解法制备了磁性生物炭 (Fe₂O₃@LBC)^[35]，这种磁性生物炭具有良好的活化 PS 降解 CEX 的性能 (73.9%)，其去除 CEX 的活性明显高于单独的丝瓜生物炭 (2.7%) 和 Fe₂O₃ (28.9%)。自由基猝灭实验和 EPR 实验表明，Fe₂O₃@LBC/PS 体系中主要的自由基是SO₄^{•-}和HO•。提出了可能的 CEX 降解的中间产物和反应途径。首先，由于β-内酰胺环断裂和甲基被羟基加成取代形成中间体。然后，根据标记处 C—N 的裂解情况和羧基的损失情况，

将中间体分为两类。根据质谱分析结果，一类中间体首先羟基取代酰胺基再进一步被氧化。同时，中间体还会发生脱氨基作用，最终进一步裂解生成苯和乙酸；另一类中间体首先形成羟基化产物，再通过脱水反应形成更小的中间产物。另一方面，中间体脱氨基、脱羟基和脱氧原子后，形成更小的中间产物。最后，这些中间产物进一步分解为CO₂、H₂O 和小分子组分 (图 4)。对于β-内酰胺类抗生素来说，β-内酰胺环具有较高的电子密度，容易被活性氧攻击氧化^[17]。根据以往的研究，β-内酰胺类抗生素的酰胺键 (—N—C—) 是最脆弱的键，最容易发生断裂形成中间产物^[84-86]。此外，SO₄^{•-}和HO•会破坏侧链^[17, 85]。最后，生成的副产物被活性氧进一步氧化成为 CO₂、H₂O 和小分子组分^[85]。

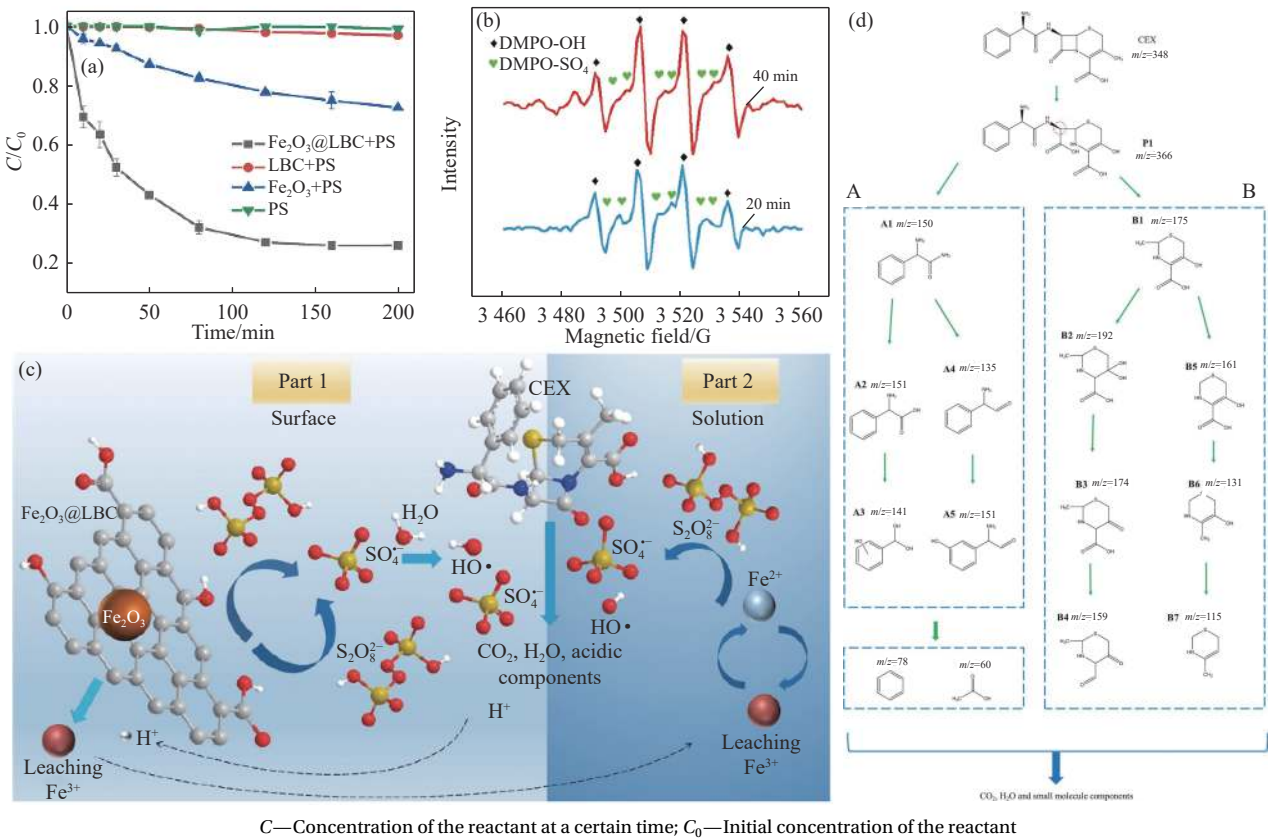


图 4 (a) 丝瓜络生物炭 (LBC)、Fe₂O₃ 和 Fe₂O₃@LBC 对头孢氨苄 (CEX) 的去除; (b) Fe₂O₃@LBC/PS 体系中的电子顺磁共振 (EPR) 谱; (c) Fe₂O₃@LBC 活化 PS 降解 CEX 的可能机制; (d) 降解 CEX 的反应途径^[35]

Fig. 4 (a) Removal of CEX by loofah biochar (LBC), Fe₂O₃ and Fe₂O₃@LBC; (b) Electron paramagnetic resonance (EPR) spectra in the Fe₂O₃@LBC/PS system; (c) Possible mechanism of PS activation by Fe₂O₃@LBC for CEX degradation; (d) Proposed reaction pathway for the degradation of CEX^[35]

3.3 喹诺酮类

喹诺酮类抗生素是使用最广泛的广谱抗生素

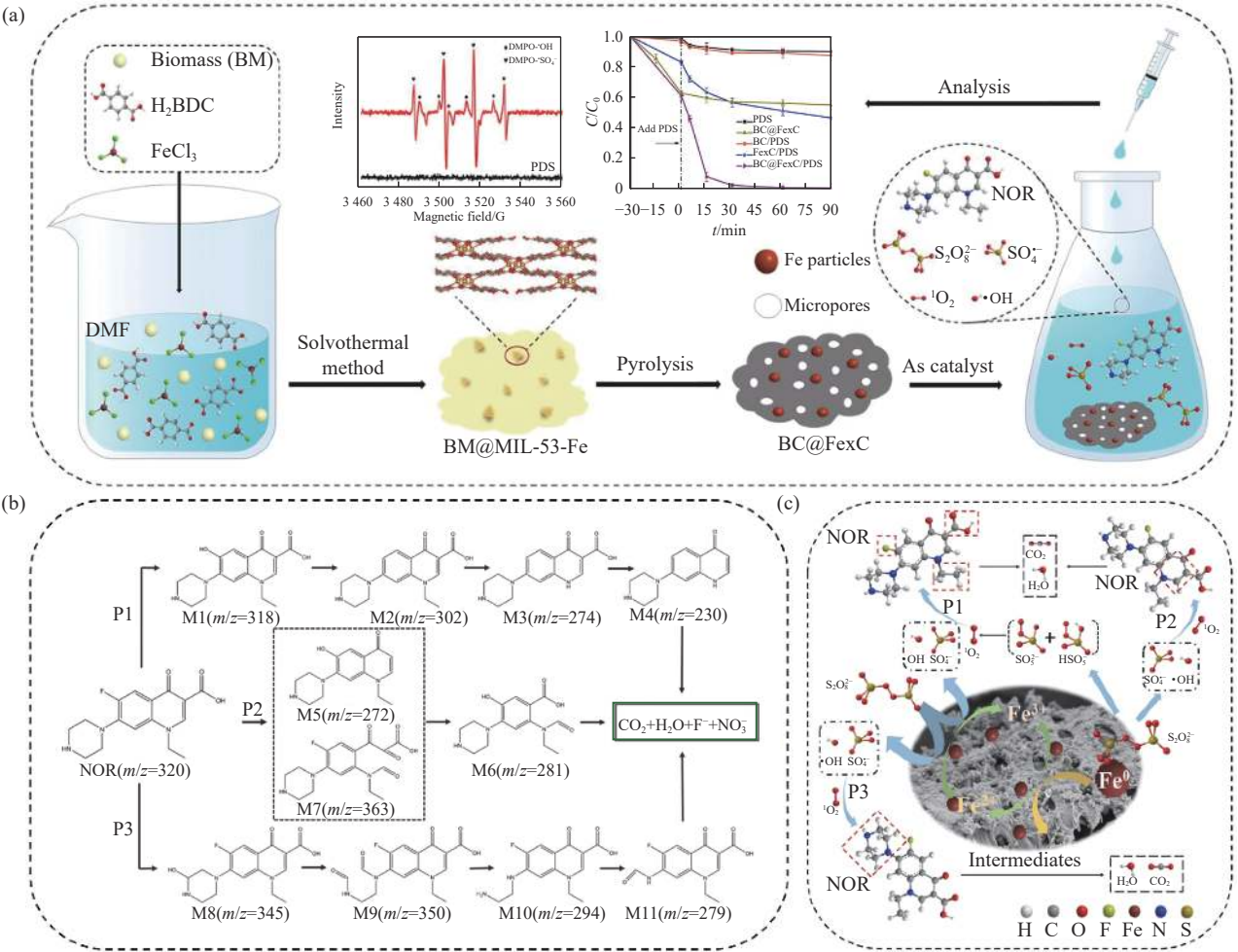
之一，其基本结构为 4-喹诺酮。喹诺酮类抗生素可细分为诺氟沙星、氧氟沙星、恩诺沙星和环

丙沙星等。Tong 等^[41]通过溶剂热反应和高温煅烧合成了生物炭负载的 MIL-53(Fe) 衍生物(BC@FexC)以活化 PDS 降解诺氟沙星(NOR)。BC@FexC/PDS 系统在 15 min 内的去除效率可达 91.2%，其反应常数(*k*)值分别是 BC/PDS 和 FexC/PDS 的 52.15 倍和 22.19 倍。结果表明，BC@FexC 优异的空间孔结构和暴露的活性位点使 NOR 能够有效地扩散并与催化剂相互作用。提出了 3 种可能的降解途径：第一种降解途径主要通过脱氟、去甲基和脱羧转化为中间体。由于紧邻羧基的 C=C 容易被破坏，导致喹诺酮基团被破坏形成第二种降解途径。此外，氧化打开的哌嗪基环的破坏主要参与第三条降解途径中。最后再进行去甲基化、脱羧基化等反应形成更小的中间产物。

BC@FexC/PDS 体系中 NOR 可以很好地扩散到 BC 表面，并被一些含氧官能团吸附。同时，PDS 被 Fe⁰ 和 Fe²⁺快速激活，生成 SO₄^{•-}、HO• 和 ¹O₂ 攻击 NOR，主要是取代基、哌嗪的位置和喹诺酮环等。因此，NOR 的结构会被破坏，转化为不稳定的中间产物，最后矿化为 CO₂、H₂O 等无机物。值得一提的是，在此过程中 Fe²⁺可以与 Fe³⁺发生转化再生(图 5)。另外，已用多篇研究表明喹诺酮类抗生素降解过程中喹诺酮环易被活性氧的攻击打开。然后，喹诺酮降解中间体通过羧基化、脱羧化、羟基化，最终矿化为 CO₂ 和 H₂O，转化为更小的中间体^[17,41]。

3.4 磺胺类

具有对氨基苯酚邻苯二酰胺结构的磺胺类抗



H₂BDC—1, 4-terephthalic acid; DMF—N, N-dimethyl formamide

图 5 (a) 生物炭负载磁性 MIL-53(Fe) 衍生物作为过硫酸氢盐活化降解抗生素的有效催化剂; (b) 诺氟沙星 (NOR) 的降解转化途径; (c) 生物炭负载的 MIL-53(Fe) 衍生物 (1.0-BC@FexC/PDS) 同时去除 NOR 的可能反应机制^[41]

Fig. 5 (a) Biochar supported magnetic MIL-53(Fe) derivatives as an efficient catalyst for peroxydisulfate activation towards antibiotics degradation; (b) Proposed transformation pathways of NOR degradation; (c) Possible reaction mechanism for the simultaneous removals of NOR by the biochar-loaded MIL-53(Fe) derivatives (1.0-BC@FexC/PDS) process^[41]

生素可细分为 SMX、磺胺嘧啶和磺胺二甲嘧啶。磺胺类药物作为合成抗菌药物, 因其对革兰氏细菌的广谱活性而广泛用于兽医^[21]。以 SMX 为例总结了磺胺类抗生素的降解行为。Xiong 等^[27] 合成了固定在油菜秸秆生物炭上的 CoFe_2O_4 纳米颗粒, 并通过活化 PS 将其应用于降解 SMX。在最佳反应条件下, 30wt% $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{BC}$ 复合材料在 20 min 内可达到 93% 的降解率, 且催化剂具有良好的耐久性和稳定性, 经过 4 次循环实验, SMX 的降解率仍为 79%。与原始 CoFe_2O_4 相比, $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{BC}$ 复合材料中 Co 和 Fe 离子的浸出量显著减少。整个降解过程由自由基途径 ($\text{SO}_4^{\cdot-}$ 、 $\text{HO}\cdot$ 、 $\text{O}_2^{\cdot-}$) 和非自由基 ($^1\text{O}_2$) 途径组成。根据 HPLC-MS, 对 SMX 的降解途径进行了合理的假设。 $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{BC}/\text{PMS}$ 体系中 SMX 有 3 种可能的降解途径。在途径 I 中, SMX 异噁唑环被攻击形成二羟基化的中间体。随后, S—N 键断裂, 产生更小的中间产物。途径 II 中, 中间体由 SMX 中 S—N 键的断裂直接产生。在途径 III 中, 反应物质攻击 SMX 的胺基, 生成硝基 SMX 衍生物, 随后 S—N 键断裂, 形成更小的中间体。所有这些中间体最终都经过进一步氧化成为小分子有机物, 还有部分有机物被矿化成 NH_4^+ 、 CO_2 和 H_2O (图 6)。目前已经有许多关于磺胺类抗生素降解行为的研究, 研究发现 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和 $\text{HO}\cdot$ 倾向于攻击 SMX 的 S—N 键^[32-33, 53]。

3.5 其他抗生素

目前, 关于高级氧化法去除其他抗生素的研究有很多。Luo 等^[43-45] 以木屑为原料制备了磁性生物炭材料, 其可以很好地去除甲硝唑 (MNZ) 污染物。Peng 等^[39] 以甘蔗渣为原料, 通过共掺杂铁盐和铜盐合成了铜掺杂磁性生物炭 (LaMBC), 并对其在 PS 活化降解氟苯尼考 (FLO) 中的应用进行了表征。结果表明, LaMBC/PS 体系的降解效率稳定在 99.5% 以上, 反应速率常数为 MBC 的 4.71 倍。FLO 降解机制表明, $\text{O}_2^{\cdot-}$ 和 $\cdot\text{OH}$ 在 FLO 降解中起主导作用, 分别贡献了 40.92% 和 36.96%。

值得注意的是, 实际上的抗生素降解途径是非常复杂的, 涉及到很多方面。产生的自由基可能影响中间产物的类型, 从而影响降解途径。此外, 由于不同磁性生物炭材料的结构和组成不同, 即使是同种类型的抗生素, 在不同的磁性生物炭材料/PS 催化体系中的降解机制和降解途径也不同。

4 总结与展望

磁性生物炭复合材料由于其优异的催化活性、可回收的特性而被广泛用于活化过硫酸盐 (PS) 降解抗生素污染物。本文综述了磁性生物炭复合材料活化 PS 降解抗生素的研究进展, 包括磁性生物炭复合材料的生物质来源和制备方法、降解机制以及对各种抗生素的降解行为。目前, 利用磁性生物炭复合材料活化 PS 降解抗生素的研究已经取得了显著的进展。然而, 在未来的研究中, 仍然需要解决以下问题。

(1) 目前报道的大多数磁性生物炭复合材料活化 PS 降解的研究是在实验室中使用模拟的抗生素废水进行的, 而不是真正的工业废水, 这限制了其在实际工业水处理中的应用。在真实环境中的抗生素废水更为复杂, 可能存在着各种有机物和无机物, 并且受到不同 pH 条件的影响。因此, 在今后的研究中, 需要针对实际抗生素废水复杂成分和环境进行深入探究, 以更好地了解其处理与净化方法。

(2) 关于磁性生物炭复合材料活化 PS 在高级氧化过程中对生物质的影响, 特别是对人类、动物和微生物方面还需进一步开展研究。这样可以全面评估该技术在应用过程中可能产生的潜在风险, 并制定相应措施来保障环境与人体健康安全。

(3) 为了提高催化剂性能, 在进一步改良和优化磁性生物炭复合材料方面可以尝试采用单原子掺杂、碳量子点等前沿技术手段。通过这些方式可以有效的增强催化剂活性和选择性。

(4) 低成本合成磁性生物炭复合材料以及如何保持其循环稳定性也值得引起更多关注。寻找经济有效且可持续发展途径来制备稳定高效的复合材料也是未来研究的方向之一。

(5) 滥用抗生素会导致抗生素耐药菌和抗生素抗耐药基因的显著增加, 这会对公共健康和环境造成严重危害。因此, 未来相关领域需要加强对这些耐药菌及基因清除方法与技术策略方面的补充研究, 以综合解决整个抗生素污染链条上各个环节带来的挑战。

总的来说, 磁性生物炭复合材料活化 PS 降解抗生素废水具有良好的应用前景, 需要在今后的实验中不断研究和探索。未来的目标是充分利用高效率、易于回收和重复使用的磁性生物炭复合材料, 使磁性生物炭复合材料/PS 体系尽快投入实际的环境治理。

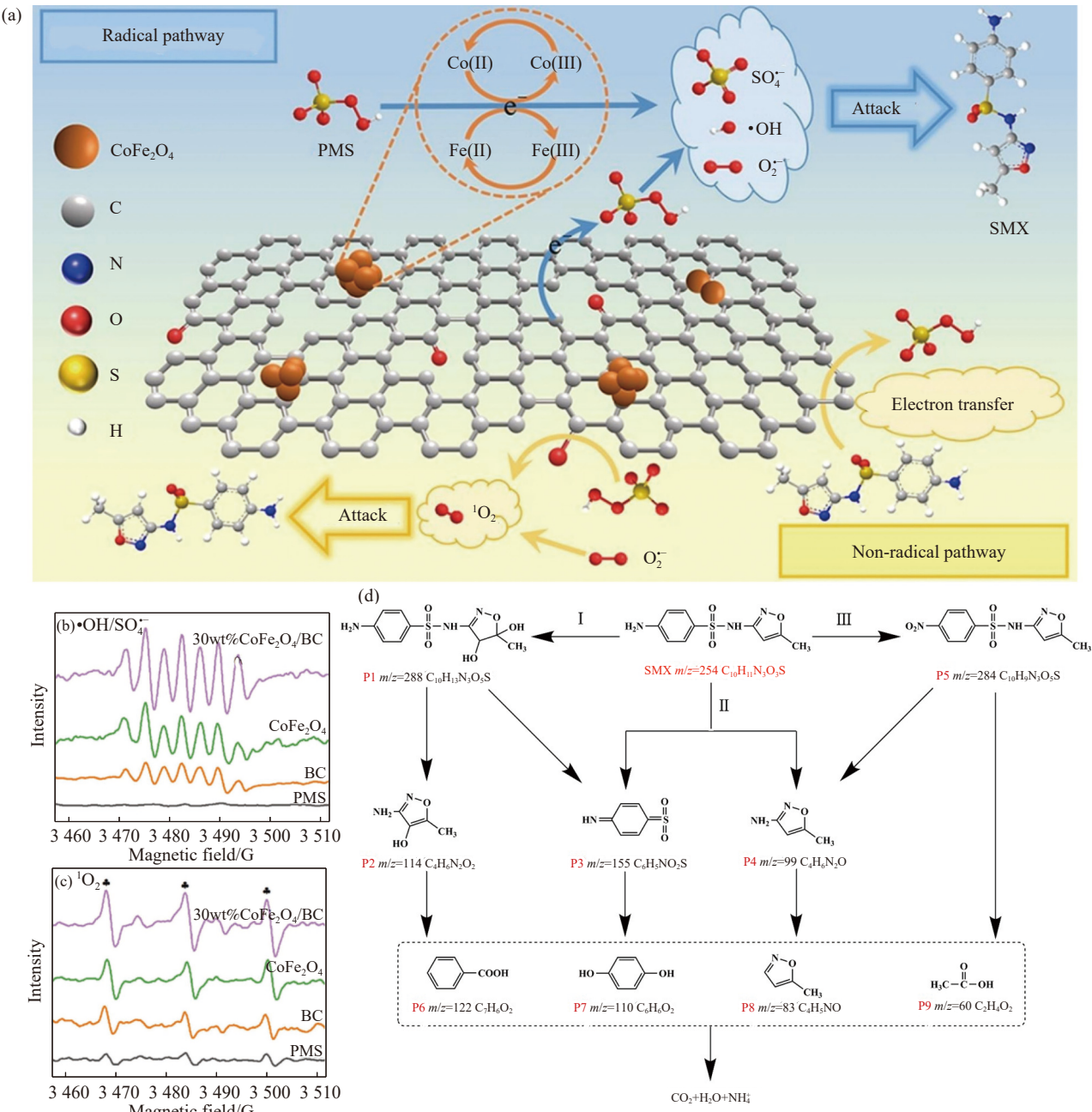


图 6 (a) CoFe₂O₄/BC/PMS/SMX 体系可能的催化降解机制；SO₄^{•-}和 HO• (b)、¹O₂ (c) 在不同体系中的 EPR 谱；(d) SMX 在 CoFe₂O₄/BC/PMS 体系中可能的降解途径^[27]

Fig. 6 (a) Possible catalytic degradation mechanism over CoFe₂O₄/BC/PMS/SMX system; EPR spectra of SO₄^{•-} and HO• (b), ¹O₂ (c) in different systems; (d) Possible degradation pathways of SMX in the CoFe₂O₄/BC/PMS system^[27]

参考文献：

[1] VAN BOECKEL T P, BROWER C, GILBERT M, et al. Global trends in antimicrobial use in food animals[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2015, 112(18): 5649-5654.

[2] GHANBARI F, AHMADI M, GOHARI F. Heterogeneous activation of peroxymonosulfate via nanocomposite CeO₂-Fe₃O₄ for organic pollutants removal: The effect of UV and US irradiation and application for real wastewater[J]. *Separation and Purification Technology*, 2019, 228: 115732.

[3] JJEMBA P K. Excretion and ecotoxicity of pharmaceutical and personal care products in the environment[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2006, 63(1): 113-130.

[4] KÜMMERER K. Drugs in the environment emission of drugs, diagnostic aids and disinfectants into wastewater by

hospitals in relation to other sources a review[J]. *Chemosphere*, 2001, 45: 957-969.

[5] LI N, YE J, DAI H, et al. A critical review on correlating active sites, oxidative species and degradation routes with persulfate-based antibiotics oxidation[J]. *Water Research*, 2023, 235: 119926.

[6] TANG R, GONG D, DENG Y, et al. π - π stacking derived from graphene-like biochar/g- C_3N_4 with tunable band structure for photocatalytic antibiotics degradation via peroxymonosulfate activation[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2022, 423: 126944.

[7] LIN K Y A, ZHANG Z Y. Degradation of bisphenol A using peroxymonosulfate activated by one-step prepared sulfur-doped carbon nitride as a metal-free heterogeneous catalyst[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 313: 1320-1327.

[8] AHN Y Y, BAE H, KIM H I, et al. Surface-loaded metal nanoparticles for peroxymonosulfate activation: Efficiency and mechanism reconnaissance[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2019, 241: 561-569.

[9] ZHOU J, LI X, YUAN J, et al. Efficient degradation and toxicity reduction of tetracycline by recyclable ferroferric oxide doped powdered activated charcoal via peroxymonosulfate (PMS) activation[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 441: 136061.

[10] XIE J, ZHANG L, LUO X, et al. Sulfur anchored on N-doped porous carbon as metal-free peroxymonosulfate activator for tetracycline hydrochloride degradation: Nonradical pathway mechanism, performance and biotoxicity[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 457: 141149.

[11] PENG Y, XIE G, SHAO P, et al. A comparison of SMX degradation by persulfate activated with different nanocarbons: Kinetics, transformation pathways, and toxicity[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2022, 310: 121345.

[12] WANG Y, PAN T, YU Y, et al. A novel peroxymonosulfate (PMS)-enhanced iron coagulation process for simultaneous removal of trace organic pollutants in water[J]. *Water Research*, 2020, 185: 116136.

[13] 张洪涛, 刘涛, 杨宗建, 等. 铁基生物炭活化过硫酸盐处理有机废水的研究进展 [J]. *工业水处理*, 2023, 43(6): 22-31.

ZHANG Hongtao, LIU Tao, YANG Zongjian, et al. Research progress in the treatment of organic wastewater by iron-based biochar activated persulfate[J]. *Industrial Water Treatment*, 2023, 43(6): 22-31(in Chinese).

[14] 王俊辉, 张菁玮, 孙静, 等. 铁酸镍负载杉木屑生物炭活化过一硫酸盐降解磷酸氯喹 [J]. *复合材料学报*, 2024, 41(8): 4310-4323.

WANG Junhui, ZHANG Jingwei, SUN Jing, et al. Preparation of nickel ferrite loaded fir sawdust biochar to activate peroxymonosulfate for chloroquine phosphate degradation[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2024, 41(8): 4310-4323(in Chinese).

[15] ZHENG X, NIU X, ZHANG D, et al. Metal-based catalysts for persulfate and peroxymonosulfate activation in heterogeneous ways: A review[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 429: 132323.

[16] HUANG P, ZHANG P, WANG C, et al. Enhancement of persulfate activation by Fe-biochar composites: Synergism of Fe and N-doped biochar[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2022, 303: 120926.

[17] GAO Y, WANG Q, JI G, et al. Degradation of antibiotic pollutants by persulfate activated with various carbon materials[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 429: 132387.

[18] 朱浩, 杜春艳, 曹姣, 等. 磁性硅酸盐纳米材料在光催化降解有机污染物中的研究进展 [J]. *复合材料学报*, 2024, 41(11): 5812-5823.

ZHU Hao, DU Chunyan, CAO Jiao, et al. Research progress of magnetic silicate nanomaterials for photocatalytic degradation of organic pollutants[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2024, 41(11): 5812-5823(in Chinese).

[19] ZHANG Y, ZHANG B T, TENG Y, et al. Heterogeneous activation of persulfate by carbon nanofiber supported Fe_3O_4 @carbon composites for efficient ibuprofen degradation[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 401: 123428.

[20] LI Q, TANG Y, ZHOU B, et al. Resource utilization of tannery sludge to prepare biochar as persulfate activators for highly efficient degradation of tetracycline[J]. *Bioresource Technology*, 2022, 358: 127417.

[21] WANG C B, DAI H X, LIANG L, et al. Enhanced mechanism of copper doping in magnetic biochar for peroxymonosulfate activation and sulfamethoxazole degradation[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2023, 458: 132002.

[22] 苏浩杰, 吴俊峰, 王召东, 等. 生物炭及其复合材料活化过硫酸盐研究进展 [J]. *材料工程*, 2023, 51(2): 80-90.

SU Haojie, WU Junfeng, WANG Zhaodong, et al. Research progress in biochar and its composites activated persulfate[J]. *Journal of Materials Engineering*, 2023, 51(2): 80-90(in Chinese).

[23] 毛懿德, 铁柏清, 叶长城, 等. 生物炭对重污染土壤镉形态及油菜吸收镉的影响 [J]. *生态与农村环境学报*, 2015, 31(4): 579-582.

MAO Yide, TIE Boqing, YE Changcheng, et al. Effects of biochar on forms and uptake of cadmium by rapeseed in cadmium-polluted soil[J]. *Journal of Ecology and Rural Environment*, 2015, 31(4): 579-582(in Chinese).

[24] 梁锦芝, 许伟城, 赖树锋, 等. 磁性生物炭的制备及其活化过一硫酸盐的研究进展 [J]. *环境化学*, 2021, 40(9): 2901-2911.

- LIANG Jinzhi, XU Weicheng, LAI Shufeng, et al. Research progress on preparation and peroxymonosulfate activation of magnetic biochar[J]. *Environmental Chemistry*, 2021, 40(9): 2901-2911(in Chinese).
- [25] 魏太庆, 王博, 艾丹, 等. 磁性生物炭的制备及其在环境修复中的研究进展 [J]. *功能材料*, 2021, 52(10): 10039-10047.
- WEI Taiqing, WANG Bo, AI Dan, et al. Preparation of magnetic biochar and its application in environmental remediation[J]. *Journal of Functional Materials*, 2021, 52(10): 10039-10047(in Chinese).
- [26] HUANG H, GUO T, WANG K, et al. Efficient activation of persulfate by a magnetic recyclable rape straw biochar catalyst for the degradation of tetracycline hydrochloride in water[J]. *Science of the Total Environment*, 2021, 758: 143957.
- [27] XIONG M, SUN Y, CHAI B, et al. Efficient peroxy-monosulfate activation by magnetic CoFe_2O_4 nanoparticle immobilized on biochar toward sulfamethoxazole degradation: Performance, mechanism and pathway[J]. *Applied Surface Science*, 2023, 615: 156398.
- [28] ZHUO S N, SUN H, WANG Z Y, et al. A magnetic biochar catalyst with dual active sites of Fe_3C and Fe_4N derived from floc: The activation mechanism for persulfate on degrading organic pollutant[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 455: 140702.
- [29] HUANG Y, CHEN Y, LI X, et al. One-step solvothermal construction of coral reef-like FeS_2 /biochar to activate peroxy-monosulfate for efficient organic pollutant removal[J]. *Separation and Purification Technology*, 2023, 308: 122976.
- [30] YANG Z, AN Q, DENG S, et al. Efficient activation of peroxydisulfate by modified red mud biochar derived from waste corn straw for levofloxacin degradation: Efficiencies and mechanisms[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2023, 11(6): 111609.
- [31] GUO P, ZHOU Y, ZHANG Y, et al. Insights into the well-dispersed nano- Fe_3O_4 catalyst supported by N-doped biochar prepared from steel pickling waste liquor for activating peroxydisulfate to degrade tetracycline[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 464: 142548.
- [32] LIU T, WANG Q, LI C, et al. Synthesizing and characterizing Fe_3O_4 embedded in N-doped carbon nanotubes-bridged biochar as a persulfate activator for sulfamethoxazole degradation[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2022, 353: 131669.
- [33] LIANG J, DUAN X, XU X, et al. Persulfate oxidation of sulfamethoxazole by magnetic iron-char composites via nonradical pathways: Fe(IV) versus surface-mediated electron transfer[J]. *Environmental Science & Technology*, 2021, 55(14): 10077-10086.
- [34] JIN Z, LI Y, DONG H, et al. A comparative study on the activation of persulfate by mackinawite@biochar and pyrite@biochar for sulfamethazine degradation: The role of different natural iron-sulfur minerals doping[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 448: 13760.
- [35] SONG H, LI Q, YE Y, et al. Degradation of cephalexin by persulfate activated with magnetic loofah biochar: Performance and mechanism[J]. *Separation and Purification Technology*, 2021, 272: 118971.
- [36] HAN S, XIAO P. Catalytic degradation of tetracycline using peroxymonosulfate activated by cobalt and iron co-loaded pomelo peel biochar nanocomposite: Characterization, performance and reaction mechanism[J]. *Separation and Purification Technology*, 2022, 287: 120533.
- [37] YAO B, LUO Z, DU S, et al. Magnetic MgFe_2O_4 /biochar derived from pomelo peel as a persulfate activator for levofloxacin degradation: Effects and mechanistic consideration[J]. *Bioresource Technology*, 2022, 346: 126547.
- [38] WANG L, LU X, CHEN G, et al. Synergy between MgFe_2O_4 and biochar derived from banana pseudo-stem promotes persulfate activation for efficient tetracycline degradation[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 468: 143773.
- [39] PENG Y, XUE C, LUO J, et al. Lanthanum-doped magnetic biochar activating persulfate in the degradation of florfenicol[J]. *Science of the Total Environment*, 2024, 916: 170312.
- [40] HUANG D, ZHANG Q, ZHANG C, et al. Mn doped magnetic biochar as persulfate activator for the degradation of tetracycline[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 391: 123532.
- [41] TONG J, CHEN L, CAO J, et al. Biochar supported magnetic MIL-53-Fe derivatives as an efficient catalyst for peroxydisulfate activation towards antibiotics degradation[J]. *Separation and Purification Technology*, 2022, 294: 121064.
- [42] HE J, TANG J, ZHANG Z, et al. Magnetic ball-milled FeS @biochar as persulfate activator for degradation of tetracycline[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 404: 126997.
- [43] LUO J, YI Y, ZHOU L, et al. Impacts of anions on activated persulfate oxidation of Fe(II) -rich potassium doped magnetic biochar[J]. *Chemosphere*, 2023, 310: 136693.
- [44] LUO J, YI Y, FANG Z. Effect of Mn-based magnetic biochar/PS reaction system on oxidation of metronidazole[J]. *Chemosphere*, 2023, 332: 138747.
- [45] LUO J, YI Y, FANG Z. Nitrogen-rich magnetic biochar prepared by urea was used as an efficient catalyst to activate persulfate to degrade organic pollutants[J]. *Chemosphere*, 2023, 339: 139614.
- [46] HUANG N, WANG T, WU Y, et al. Preparation of mag-

- netically recyclable hierarchical porous sludge-pine needle derived biochar loaded CoFe_2O_4 nanoparticles for rapid degradation of tetracycline by activated PMS[J]. *Materials Today Communications*, 2023, 35: 106313.
- [47] ZENG H, LI J, XU J, et al. Preparation of magnetic N-doped iron sludge based biochar and its potential for persulfate activation and tetracycline degradation[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2022, 378: 134519.
- [48] CHEN X L, LI H, LAI L, et al. Peroxymonosulfate activation using MnFe_2O_4 modified biochar for organic pollutants degradation: Performance and mechanisms[J]. *Separation and Purification Technology*, 2023, 308: 122886.
- [49] ZHU H, GUO A, WANG S, et al. Efficient tetracycline degradation via peroxymonosulfate activation by magnetic Co/N co-doped biochar: Emphasizing the important role of biochar graphitization[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 450: 138428.
- [50] LUO X, SHEN M, LIU J, et al. Resource utilization of pigery sludge to prepare recyclable magnetic biochar for highly efficient degradation of tetracycline through peroxymonosulfate activation[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2021, 294: 126372.
- [51] MA Y, CHEN X, TANG J, et al. An in-situ electrogenerated persulfate and its activation by functionalized sludge biochar for efficient degradation of sulfamethoxazole[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2023, 423: 138768.
- [52] YU J, TANG L, PANG Y, et al. Magnetic nitrogen-doped sludge-derived biochar catalysts for persulfate activation: Internal electron transfer mechanism[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 364: 146-159.
- [53] LIANG L, CHEN G, LI N, et al. Active sites decoration on sewage sludge-red mud complex biochar for persulfate activation to degrade sulfanilamide[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2022, 608: 1983-1998.
- [54] ZHU S, XU Y, ZHU Z, et al. Activation of peroxymonosulfate by magnetic Co-Fe/ SiO_2 layered catalyst derived from iron sludge for ciprofloxacin degradation[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 384: 123298.
- [55] WANG M, WANG Y, LI Y, et al. Persulfate oxidation of tetracycline, antibiotic resistant bacteria, and resistance genes activated by Fe doped biochar catalysts: Synergy of radical and non-radical processes[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 464: 142558.
- [56] FENG Z Q, ZHOU B H, YUAN R F, et al. Biochar derived from different crop straws as persulfate activator for the degradation of sulfadiazine: Influence of biomass types and systemic cause analysis[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 440: 135669.
- [57] YI Y, TU G, ZHAO D, et al. Pyrolysis of different biomass pre-impregnated with steel pickling waste liquor to prepare magnetic biochars and their use for the degradation of metronidazole[J]. *Bioresource Technology*, 2019, 289: 121613.
- [58] MA Y, WANG Q, SUN X, et al. A novel magnetic biochar from spent shiitake substrate: Characterization and analysis of pyrolysis process[J]. *Biomass Conversion and Biorefinery*, 2014, 5(4): 339-346.
- [59] PEIXOTO B S, DE OLIVEIRA MOTA L S, DIAS I M, et al. An alternative synthesis of magnetic biochar from green coconut husks and its application for simultaneous and individual removal of caffeine and salicylic acid from aqueous solution[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2023, 11(5): 110835.
- [60] AN T Y, CHANG Y F, XIE J X, et al. Deciphering physicochemical properties and enhanced microbial electron transfer capacity by magnetic biochar[J]. *Bioresource Technology*, 2022, 363: 127894.
- [61] SHANG J, PI J, ZONG M, et al. Chromium removal using magnetic biochar derived from herb-residue[J]. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2016, 68: 289-294.
- [62] YI Y, HUANG Z, LU B, et al. Magnetic biochar for environmental remediation: A review[J]. *Bioresource Technology*, 2020, 298: 122468.
- [63] ÁLVAREZ M L, GASCÓ G, PALACIOS T, et al. Fe oxides-biochar composites produced by hydrothermal carbonization and pyrolysis of biomass waste[J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2020, 151: 104893.
- [64] LI P, LIN K, FANG Z, et al. Enhanced nitrate removal by novel bimetallic Fe/Ni nanoparticles supported on biochar[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2017, 151: 21-33.
- [65] YANG F, ZHANG S, SUN Y, et al. Fabrication and characterization of hydrophilic corn stalk biochar-supported nanoscale zero-valent iron composites for efficient metal removal[J]. *Bioresource Technology*, 2018, 265: 490-497.
- [66] MENG Y, CHEN D, SUN Y, et al. Adsorption of Cu^{2+} ions using chitosan-modified magnetic Mn ferrite nanoparticles synthesized by microwave-assisted hydrothermal method[J]. *Applied Surface Science*, 2015, 324: 745-750.
- [67] 李玉梅, 王畅, 张连科, 等. 生物炭/铁酸铜磁性复合材料的制备及对亚甲基蓝的吸附性能[J]. *环境污染与防治*, 2020, 42(7): 826-832.
- LI Yumei, WANG Chang, ZHANG Lianke, et al. Preparation of biochar/La FeO_3 , magnetic composite material and adsorption properties for methylene blue[J]. *Environmental Pollution & Control*, 2020, 42(7): 826-832(in Chinese).
- [68] TANG L, LIU Y, WANG J, et al. Enhanced activation process of persulfate by mesoporous carbon for degradation

- of aqueous organic pollutants: Electron transfer mechanism[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2018, 231: 1-10.
- [69] LIU H, XU G, LI G. Preparation of porous biochar based on pharmaceutical sludge activated by NaOH and its application in the adsorption of tetracycline[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2021, 587: 271-278.
- [70] 武利园, 郭朋朋, 李海燕, 等. MoS₂ 催化活化单过硫酸盐降解有机污染物研究现状 [J]. 复合材料学报, 2021, 38(5): 1348-1357.
- WU Liyuan, GUO Pengpeng, LI Haiyan, et al. MoS₂ catalyzed peroxymonosulfate activation for organic pollutants degradation: A review[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2021, 38(5): 1348-1357(in Chinese).
- [71] 荣幸. 磁性生物炭活化过硫酸盐降解水中有机污染物的研究 [D]. 济南: 山东大学, 2019.
- RONG Xing. Activation of persulfate by magnetic biochar for organic contaminants degradation in water[D]. Jinan: Shandong University, 2019(in Chinese).
- [72] ZHAO C, SHAO B, YAN M, et al. Activation of peroxymonosulfate by biochar-based catalysts and applications in the degradation of organic contaminants: A review[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 416: 128829.
- [73] SONG T, KANG X, GUO C, et al. Recent advances in persulfate activation by magnetic ferrite-carbon composites for organic contaminants degradation: Role of carbon materials and environmental application[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2023, 11(1): 109087.
- [74] XIE J L, CHEN L, LUO X, et al. Degradation of tetracycline hydrochloride through efficient peroxymonosulfate activation by B, N co-doped porous carbon materials derived from metal-organic frameworks: Nonradical pathway mechanism[J]. *Separation and Purification Technology*, 2022, 281: 119887.
- [75] ZHONG J, FENG Y, YANG B, et al. Accelerated degradation of sulfadiazine by nitrogen-doped magnetic biochar-activated persulfate: Role of oxygen vacancy[J]. *Separation and Purification Technology*, 2022, 289: 120735.
- [76] LEE J, VON GUNTEN U, KIM J H. Persulfate-based advanced oxidation: Critical assessment of opportunities and roadblocks[J]. *Environmental Science & Technology*, 2020, 54(6): 3064-3081.
- [77] YIN R, GUO W, WANG H, et al. Selective degradation of sulfonamide antibiotics by peroxymonosulfate alone: Direct oxidation and nonradical mechanisms[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 334: 2539-2546.
- [78] CHEN J, FANG C, XIA W, et al. Selective transformation of β -lactam antibiotics by peroxymonosulfate: Reaction kinetics and nonradical mechanism[J]. *Environmental Science & Technology*, 2018, 52(3): 1461-1470.
- [79] 王宇航, 俞伟, 赵思钰, 等. 改性生物炭对水环境中抗生素类药物的吸附研究进展 [J]. 环境工程, 2021, 39(12): 91-99, 134.
- WANG Yuhang, YU Wei, ZHAO Siyu, et al. Adsorption of antibiotic drugs in water environment by modified biochar: A review[J]. *Environmental Engineering*, 2021, 39(12): 91-99, 134(in Chinese).
- [80] YANG Y, JI W, LI X, et al. Insights into the mechanism of enhanced peroxymonosulfate degraded tetracycline using metal organic framework derived carbonyl modified carbon-coated Fe⁰[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2022, 424: 127640.
- [81] ZHANG X, WEI J, WANG C, et al. Recent advance of Fe-based bimetallic persulfate activation catalysts for antibiotics removal: Performance, mechanism, contribution of the key ROSs and degradation pathways[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2024, 487: 150514.
- [82] TIAN N, TIAN X, NIE Y, et al. Biogenic manganese oxide: An efficient peroxymonosulfate activation catalyst for tetracycline and phenol degradation in water[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 352: 469-476.
- [83] LIMA L M, SILVA B N M D, BARBOSA G, et al. β -lactam antibiotics: An overview from a medicinal chemistry perspective[J]. *European Journal of Medicinal Chemistry*, 2020, 208: 112829.
- [84] LEI J, DUAN P, LIU W, et al. Degradation of aqueous cefotaxime in electro-oxidation—electro-Fenton—persulfate system with Ti/CNT/SnO₂-Sb-Er anode and Ni@NCNT cathode[J]. *Chemosphere*, 2020, 250: 126163.
- [85] DUAN P, LIU W, LEI J, et al. Electrochemical mineralization of antibiotic ceftazidime with SnO₂-Al₂O₃/CNT anode: Enhanced performance by peroxydisulfate/Fenton activation and degradation pathway[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2020, 8(4): 103812.
- [86] DUAN P, CHEN D, HU X. Tin dioxide decorated on Ni-encapsulated nitrogen-doped carbon nanotubes for anodic electrolysis and persulfate activation to degrade cephalexin: Mineralization and degradation pathway[J]. *Chemosphere*, 2021, 269: 128740.