

DOI: 10.20098/j.cnki.1001-5132.2023.0610

生物炭基光催化剂改性制备及其去除水中抗生素的研究进展

李 兵, 余俊新, 李哲璇, 董志颖, 胡甜甜

(宁波大学 土木工程与地理环境学院, 浙江 宁波 315211)

摘要: 水体中抗生素会影响微生物群落结构和功能, 导致生态失衡; 同时, 抗生素会通过食物链的富集和传递进一步污染水质, 对生态环境和人类健康造成持续性危害。光催化技术因其高效且环保的特性成为众多抗生素去除技术中的重点研究对象。虽然半导体是光催化技术的核心材料之一, 但其自身限制导致工作效率不高。生物炭(BC)作为碳家族成员之一有着众多优良特性, 将生物炭与半导体复合制备的生物炭基光催化剂(BSPs)综合了两者的优越性能, 有着广阔的应用前景。本文通过文献查阅, 系统分析了 BSPs 的研究进展, 涵盖 BSPs 的制备和改性方式, 以及去除抗生素的原理和各种影响因素, 并阐明其高导电性、高比表面积、强氧化性、稳定性和可回收性等特点, 说明 BSPs 能够处理各种介质中存在的多种污染物。此外, 对 BSPs 的局限性进行了分析, 对未来研究方向提出了建议。

关键词: 抗生素; 生物炭; 半导体; 光催化; 制备; 改性

中图分类号: X705

文献标志码: A

文章编号: 1001-5132 (2024) 01-0100-12

环境中抗生素的广泛存在引起了人们的重视。抗生素是微生物产生的具有抗病原体的代谢产物, 对绝大部分细胞和微生物具有抑制和消灭作用, 被广泛应用于医疗与畜牧养殖等行业^[1-4]。据统计^[5-7], 2021 年中国抗生素年生产量达到 2.31×10^5 t, 约占全球生产总量的 15%, 而消费量占全球的 50%; 同期美国及欧盟的抗生素生产量分别为 1.43×10^5 t 和 4.93×10^4 t, 人均消费量分别为 $13 \text{ g} \cdot \text{d}^{-1}$ 和 $18 \text{ g} \cdot \text{d}^{-1}$, 约为中国人均消费量的 1/10 ($138 \text{ g} \cdot \text{d}^{-1}$)。

按化学结构分类, 抗生素可分为 β -内酰胺类、大环内酯类、喹诺酮类、四环素类和磺胺类, 复杂的结构使得抗生素对环境有一定的抗逆性^[8-10]。由于过量使用、管理不到位、处理不彻底或无效、来源复杂等原因, 抗生素以各种途径释放到生态环境中, 并最终在土壤、水体和底泥中广泛存在, 其释放与扩散途径如图 1 所示^[11-14]。有研究证明^[15-18], 抗生素具有持久性、生物累积性与生态毒性等特点, 对生态环境和人类健康产生严重负面影响。Hong 等^[19]实地调研了中国东南沿海 5 个城市的 94 种水

生动物, 在水体中发现 6 类 37 种抗生素抗性基因 (ARGs)。ARGs 能蓄积于水生动物皮肤菌群及内脏中, 通过食物链累积放大, 最终进入人体, 表明抗生素不仅对当地水产养殖造成严重威胁, 且影响公众健康。因此, 抗生素已被我国和欧盟列为新兴污染物 (CECs), 属内分泌干扰物^[20-21]。水体是抗生素污染重要的“汇”与“源”^[22], 采取各种方法去除水体中抗生素, 对生态环境保护、饮用水安全维护以及人体健康防护具有迫切且重大意义。

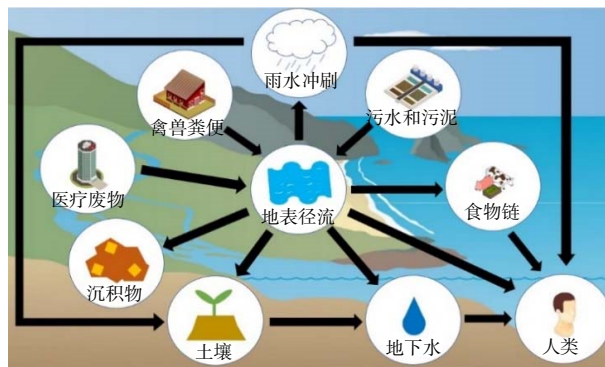


图 1 抗生素的释放与扩散途径

收稿日期: 2023-06-25.

宁波大学学报(理工版)网址: <http://journal.lg.nbu.edu.cn/>

基金项目: 国家自然科学基金(42007367); 宁波大学 One health 交叉学科研究项目(HY202203).

第一作者: 李兵, 博士/副教授, 主要研究方向: 固体废物处理处置与资源化. E-mail: libing@nbu.edu.cn

表 1 不同去除抗生素方法的比较^[23-25]

方法	代表技术	去除原理	优点	缺点
物理法	吸附、膜分离	利用多孔材料或膜的选择性吸附, 将抗生素分子固定于载体中	材料易得、操作简单、几乎不产生二次污染	需要对吸附剂进行回收处理, 维护成本高
化学法	臭氧氧化、芬顿氧化、光催化、离子交换	利用活性氧自由基的高效氧化能力, 将抗生素氧化成有机小分子或无机物	氧化能力强、处理效果好、能够去除绝大部分抗生素	化学物质的添加会引入其他有机污染物
生物法	微生物降解、植物修复、人工湿地	微生物对有机物吸收和吞噬作用及新陈代谢分泌产物, 将抗生素彻底分解为小分子	操作简单、运行成本低、对环境影响小、可大规模工程化	前期投入高、处理系统需要适应时间、处理能力有限

抗生素属于难降解的有机污染物, 传统去除方法分为物理法、化学法和生物法 3 类(表 1). 传统方法对抗生素的去除效果有限, 且去除过程中抗生素易与污泥结合产生复合污染^[26-27]. 已有的深度处理技术, 诸如离子交换、反渗透、生物过滤、电化学氧化、臭氧氧化、芬顿氧化法等, 对抗生素的去除效果较好, 但存在能耗高、设备投资大、处理效果不稳定、重复利用水平低等不足, 甚至造成降解不彻底而产生很多消毒副产物(DBPs), 导致二次污染. 光催化技术作为一种相对绿色环保的废水高级氧化处理新技术, 具有催化氧化能力强、效果稳定、工艺设备简单、操作条件易控、氧化剂可重复利用、无二次污染等优点^[28]. 半导体材料是光催化技术的核心, 常用于光催化反应的半导体材料有 TiO₂、ZnO、CdS、WO₃、Fe₂O₃ 等, 以此为基础开发了浆状反应器和固定催化剂反应器等反应装置, 被大量应用于降解复杂污染物^[15]. 因此, 半导体光催化技术在去除有机物方面具有广阔的应用前景, 已成为研究热点.

光催化半导体材料以往是以粉末状形式用于处理工艺, 易导致催化材料结块、失活速度快, 且难以有效分离与回收, 造成处理成本高^[29]. 为了克服这些不足, 采用适宜负载半导体材料的方法逐渐受到青睐^[30]. 陶瓷、金属、介孔黏土、玻璃等无机载体已被应用于光催化剂的负载, 然而无机载体的高成本和低可处理性限制了该类复合材料的进一步发展. 有研究表明^[31-33], 光催化剂载体必须兼具比表面积大、性价比高、氧化能力强、安全性高、无二次污染等特点. 生物炭(BC)与光催化半导体材料具有互相补强作用, 而且对环境产生有害

影响较小, 从而成为催化剂载体较好的选择之一. 因而, 生物炭基光催化剂(Biochar Supported Photocatalysts, BSPs), 即半导体-生物炭复合材料是现今该领域研究的重点.

尽管新污染物-抗生素的去除与 BSPs 的研究已受到广泛关注, 但相关综述类文献较少, 缺乏系统、综合的分析, 对生物炭基光催化技术最新研究方向的认知存在一定局限.

本文基于大量文献调研, 系统阐述 BSPs 的制备、改性及其去除抗生素的原理, 梳理了抗生素去除效果的影响因素, 以期为抗生素处理技术发展方向提供参考.

1 生物炭基光催化剂制备及改性

1.1 制备方法

生物炭具有良好的孔隙结构、丰富的芳香结构以及较强的疏水性, 碳材料对增强半导体的导电性和催化能力有一定促进作用, 通过生物炭与半导体复合制备 BSPs 的研究已处于快速发展阶段. 已开发的 BSPs 制备方法有溶胶-凝胶法、超声波辅助法、偶联法与溶剂热法等^[34]. 表 2 列举了几种 BSPs 的常用制作方法及其优缺点.

每种制备方法都存在一定的不足. 超声波法需在超声机设备上实现, 溶剂热法需要高压反应釜辅助, 前期设备的高投入限制了这 2 种方法的规模化应用; 然而, 溶胶-凝胶法具有材料易得、制备条件简单、材料表征效果好的优势, 因此该法成为材料领域应用的主流制备方法. 除以上 3 种主流制备方法外, 蒸汽活化法、化学沉积法、浸渍法亦有利于 BSPs 制备的实验案例, 可满足一定的材料需

表2 几种常用的 BSPs 制备方法^[35-37]

制备方法	制备步骤	优点	缺点
溶胶-凝胶法	(1)酯类、醇类盐与生物炭及光催化剂在液相条件下均匀混合形成溶胶; (2)陈化一段时间, 使混合物失去流动性形成凝胶; (3)高温煅烧后制成复合材料	材料结合力强、晶体相和膜厚可控、合成温度低、产品纯度高、化学成分均匀、所制材料孔径小且分布窄	凝胶态材料存在微孔、制备过程中气体溢出, 使复合材料比表面积收缩, 从而影响去除能力
超声波法	(1)热解、破碎、干燥后的生物炭与光催化剂混合并进行超声处理; (2)使用真空蒸发皿提取, 材料经高温煅烧制得复合材料	晶体尺寸和结构得到改善、半导体带宽减小、光催化剂光响应性提高	受超声波衰减因素影响, 材料制备不均匀、产率低
溶剂热法	(1)将生物炭、光催化剂与乙醇等制成混合溶液; (2)将溶液放入聚四氟乙烯内衬高压反应釜中进行约 200 ℃的溶剂热处理; (3)处理后的固体经清洗干燥后, 高温煅烧制得复合材料	晶体相形成、粒径大小可控、溶剂反应所需温度较低、产物分散性好、带隙能降低、光催化能力提高	受材料粉碎度、温度、时间等因素影响, 材料性能有待提高

求^[38]。因而, BSPs在制备过程中须考虑温度、压力、制备时间等因素的影响。此外, 由于生物炭与半导体材料存在吸附水平有限、结构不稳定、光响应范围窄、光吸收能力弱、回收利用性差等先天性的功能缺陷, 将生物炭与半导体简单结合并不能使材料的性能得到预期性的增强, 还需要对 BSPs 进行改性。

1.2 材料改性

半导体光催化剂去除抗生素的性能取决于相互关联的光-催化剂-水体系, 与生物炭复合形成的半导体-生物炭复合光催化材料能够极大地促进催化性能的提升; 对其结构的改善, 如与金属或非金属掺杂, 碳、金属、聚合物、纤维等多种载体材料的耦合, 或与一种或多种光催化剂的组合, 都能进一步克服复合材料的能带隙宽、光活性区域窄等不足^[33]。基于以上分析, 对 BSPs 的改性可从2个方向切入, 即分别对生物炭和半导体进行修饰, 以满足不同的应用要求。

1.2.1 生物炭改性

生物炭的吸附和催化氧化能力强弱主要取决于其表面性能的多样性。由于高温高压的制备条件, 生物炭在热解过程中会有一部分官能团流失^[37]。生物炭的改性思路主要有以下几点: 增大比表面积、增加有机官能团吸附位点、丰富芳香性官能团、利用稳定性和可回收性等^[39-42]。截至目前, 生物炭改性方法主要有物理改性、化学改性、杂原子掺杂和磁改性等。

(1)物理改性。生物炭比表面积较低、表面官能团未能充分暴露的问题源于其孔隙未打开或阻塞、粒径过大以及内部气体释放不充分^[43]。物理改性的主要效果是通过打开生物炭内部受阻塞的孔洞或制造新的孔隙通道, 以此增大材料的比表面积, 生物炭的高比表面积可以为氧化还原反应提供足够的空间, 增强活性位点的负载和对污染物的吸附能力^[44]。较为常用的物理改性方法有低温热解压碎^[45]、球磨^[46]与蒸汽活化^[47]等。然而, 相对较小的产率限制了该类技术的进一步发展。

(2)化学改性。化学改性在材料领域受到了广泛推崇, 用于生物炭的化学改性分为酸碱改性和化合物改性。酸碱改性常用的酸碱改性剂有 KOH、NaOH、HF 等, 主要利用化合物的氢氧根(OH⁻)和氢离子(H⁺), 改善生物炭高温煅烧后含氧官能团的减少以及孔隙率不足的问题^[39]。改性后生物炭孔隙率增大, 使生物炭形成吸附能力更强的介孔(2~50 nm)结构^[40]。采用氧化盐、有机化合物等对生物炭进行改性的方法称为化合物改性, 除提升电导率、增大孔隙结构、改善吸附性能外, 以此形成的高级氧化体系(AOS)能显著提升抗生素的去除效果。Wang 等^[48]在运用活化过氧单硫酸盐(PMS)对熊猫粪生物炭(PBC)进行改性的实验中发现, 熊猫粪生物炭在降解反应中表现出十分优异的性能, 40 min 内对有机污染物磺胺甲基嘧啶(SMT)的去除率超过 85%。改性前的生物炭吸附过程只能把抗生素分子转移到固体基质上, 并未达到真正意义上

的去除;加入热活化过硫酸盐(PS)体系产生的高活性氧自由基(ROSs),能将抗生素分子进一步降解成其他小分子、水和二氧化碳^[49]。

(3)杂原子掺杂。经过高温煅烧后的生物炭虽然芳香性官能团有所增加,但是含氧基团的大量减少使复合材料表现出疏水性和化学惰性,限制了BSPs的催化功能。对生物炭进行杂原子掺杂能有效地改善炭框架的电子结构,强化该材料的相关性能。碳材料中常见的掺杂非金属原子有硼(B)、氮(N)、磷(P)、氧(O)和硫(S)^[40-42],不同的原子掺杂呈现出各自特点。B改性生物炭,能使缺电子的B原子在富含 π 电子的碳质材料表面同时作为 π 电子受体和 σ 电子供体,B改性生物炭在与过硫酸氢盐(PMS)耦合作用时能显著改善电子转移,提高氧化基团活性,增加吸附位点,改善生物炭的理化性能,同时能活化PMS^[50]。N掺杂改性的复合材料能够提高光电转换效率和光谱响应性,拓宽光吸收的范围^[42],并缩小禁带宽度,更好地分离空穴电子对(h^+/e^-),提高导电性^[41]。P与N同属第5主族元素,其改性原理与N大体相同,能在生物炭表面形成活性位点,而富有的含氧官能团能增加生物炭材料的润湿性,更适于处理喹诺酮类、磺胺类、四环素类这些亲水性的抗生素^[51]。O和S位于元素表第6主族,稳定的外层电子结构能使生物炭结构更加紧密,耐用性强,O的掺杂还能弥补含氧基团不足的问题,提高氧化能力^[52]。Hung等^[32]对活化PMS改性的椰壳生物炭(SCBC)分别掺杂N、O、B三种非金属原子进行了研究,考察其对磺胺嘧啶(STZ)的去除效果,发现B-SCBC对STZ的降解效率最高,30 min内的去除率高达92%。

(4)磁改性生物炭。生物炭易在水中发生团聚现象^[41],大幅度降低生物炭使用寿命和可回收性。磁改性生物炭可磁性分离,促进生物炭的重复利用,降低经济成本,是当下该领域的研究热点。此外,磁性生物炭凭借良好的导电性使其在电容电极上也有所应用^[53]。热解、共沉、水热碳化、球磨等是磁改性生物炭的主要制备方法,常用的磁性物质有 Fe_3O_4 、 Fe_2O_3 、 $CoFe_2O_4$ 、 $Fe(NO_3)_3$ 等^[54]。磁性生物炭在水中表现出的吸附、催化及催化氧化性能证明其是有机污染物的优良去除剂,且以铁金属为基底的磁性生物炭能协同提高去除效果^[55]。

(5)新型改性方法。除以上较为常用的改性方法,新型生物炭改性方法还有分子印迹技术^[56]、生物炭老化法^[57]等,已在食品安全、农林种植上应用,但在环境领域的应用尚处探索阶段。分子印迹技术由于成本高、制备方法复杂,处理的污染物范围较窄,未能大规模推广。生物炭老化法制备的材料所释放出的纳米生物炭(NBC),不仅会抑制生物炭的吸附性能,而且随意施放会对土壤生物群落、水体生态系统有严重负面影响^[58]。

1.2.2 BSPs 改性

BSPs的光催化性能有很大的提升空间,研究者主要从带隙能、光吸收性、导电性、结构稳定性、催化氧化能力等方面进行研究,开发了金属原子掺杂、多种半导体耦合、结构改性等方法,并在实验中验证了材料改性的可行性。

(1)金属原子掺杂。金属掺杂改性是半导体材料改性的常用思路,同样适用于BSPs的改性,金属原子的掺入能通过影响电子密度分布和能隙引起光能、电子和磁性的改变。有报道^[34]运用于BSPs改性的金属有铁(Fe)、钴(Co)、镍(Ni)、铜(Cu)等。Co的掺入使BSPs能产生更多的活性氧自由基,从而使光催化活性得到提升。Zhou等^[59]开发了一种生物炭共掺 $Co-Mo_2C/g-C_3N_4$ (CMCN)异质结构BSPs材料,结果表明将Co嵌入CMCN2异质界面能够改变此处的电荷分布,保障 Mo_2C 和 $g-C_3N_4$ 之间电荷快速传输。Sun等^[60]在 $g-C_3N_4$ /竹炭纤维生物炭材料中掺入Fe,以溶剂热法制备了新型BSPs,并以 H_2O_2 构成反应体系,2 h内对亚甲基蓝有机染料去除率达到96.7%,Fe的掺杂提高了材料的光电转移效率和光敏感性,还能利用磁场回收BSPs材料进行重复利用,高温煅烧后形成的铁氧化物化合物对材料的结构具有稳定作用。

(2)多种半导体耦合。单一半导体的性能存在电荷转移能力有限、光吸收范围窄、结构不稳定等局限性,因此同种及多种半导体材料进行共掺耦合生物炭的BSPs改性方法受到青睐。不同种光催化材料之间的共掺能形成新的界面区域,称为异质结,这种新结构不仅能够实现氧化还原位点的空间分离,提高BSPs的氧化还原能力,而且还具有特殊的电荷转移途径,生物炭的存在可以有效地降低禁带宽度,从而改善材料的电荷转移效率。

用 2 种半导体与生物炭构成三元体系已成为当前的研究热点. Zhou 等^[61]采用 $\text{CuBi}_2\text{O}_4/\text{BiOBr}$ 共掺入棉秆生物炭中, 以水热法复合制备 BSPs, 在 5 h 内对苯的去除率达到 92%, 在 CuBi_2O_4 的价带与导带都高于 BiOBr 的条件下, 形成的 Z 型异质结(Z-scheme)在电荷转移机制上有效地保留了电子的还原性和空穴的氧化性, 在光催化氧化体系中表现出电荷转移效率高、光响应能力强、结构稳定的优良性能.

(3)结构改性. BSPs 在多次利用后容易发生解构, 不仅影响材料的稳定性, 而且其中无机元素析出会造成二次污染, 因此 BSPs 的结构改性受到广泛关注. 有报道^[37,62], 用于 BSPs 结构改性的方法有高分子水凝胶、纳米纤维膜. 高分子水凝胶在生物炭改性方面已有应用实例, 其是由亲水性聚合物形成的链状网络结构, 相当于一张能够将材料包裹在其中的“分子网”, 外界的化学物质能够透过凝胶网络间的空隙进入 BSPs 并发生化学反应, 而 BSPs 不会轻易从中析出而污染环境, 因此水凝胶是良好的 BSPs 载体. Cai 等^[63]利用壳聚糖和戊二醛发生交联反应的原理, 以溶胶-凝胶法制备了 BiFeO_3 -生物炭磁性凝胶球, 改性后的材料易于磁回收利用, 并且在经过 5 次循环后对亚甲基蓝仍有 66% 的去除效果. 纳米纤维膜的构建在光催化领域已有研究, 但是尚未见有应用于 BSPs 的报道. 光催化纳米纤维膜利用了膜的延展性和高比表面积, 能够使材料与污染物充分接触反应, 而且保持较好的形态结构和功能特性, 能够适应工程化应用. Qing 等^[64]在去除内分泌干扰物 17 β -雌二醇的研究中, 采用聚酰胺(PA)微滤膜作为骨架, $\text{Bi}_2\text{WO}_6/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 通过真空过滤和交联作用装载到膜上构建光催化膜, 该催化膜的透光率达到 100%, 在水流处于静态和动态 2 种工作条件下, 对 17 β -雌二醇的去除率分别达到 99.5% 和 99.1%, 具有工程应用的潜力.

总之, 改性后 BSPs 去除抗生素的高效性、稳定性与生态安全性得到进一步提高, 其成本效益也有一定程度的改善. 生物炭改性与 BSPs 改性虽有部分相似之处, 但也表现出各自较好的处理效果. 改性用物质的掺杂顺序、制备方法都会影响 BSPs 性能, 其原因还需从微观层面进一步分析

BSPs 去除抗生素污染的机理.

2 BSPs 去除抗生素的机理

BSPs 去除抗生素的机制可分为吸附、氧化和光催化氧化 3 种作用. 生物炭是吸附抗生素的主要载体, 表面的氧化官能团能够少部分分解抗生素分子; 半导体受到光能激发后产生电子空穴对, 通过电荷转移产生高氧化能力的自由基, 彻底将抗生素氧化分解成小分子, 达到去除目的. 2 种材料相辅相成, 将抗生素分子聚集并充分分解成无污染的小分子、水和二氧化碳, 以将其去除.

2.1 吸附作用

高吸附容量是高光降解去除的前提, BSPs 的吸附能力与官能团、Zeta 电位以及离子交换容量有关^[65]. 生物炭表面的含氧官能团通过与抗生素中氨基、羟基结合, 吸附截留部分抗生素, 缓解了催化核心的处理压力, 即使污染物没有与被生物炭包裹的半导体直接接触, 污染物也会被生成的活性自由氧(ROSs)基团氧化部分降解. 生物炭具有多孔的碳结构, 与半导体颗粒结合后, 在煅烧过程中生物炭的多孔隙结构为半导体纳米颗粒的结晶提供了成核位点, 使其能以更稳定的形式结晶, 提高了 BSPs 吸附有机物的亲和力, 可以说生物炭是 BSPs 高吸附能力的主要贡献者^[66]. 然而据报道^[67], 吸附后期复合材料的活性位点趋于饱和, 吸附能力会严重下降, 从而影响污染物的去除效果. 因此, 如何合理控制生物炭与半导体的材料配比, 以达到最佳去除效果, 值得深入研究.

2.2 氧化作用

对抗生素的去除主要通过氧化反应来实现, BSPs 对污染物的氧化过程分为自由基途径^[68-70]和非自由基途径^[50]. 生物炭中的自由电子、结构缺陷、氧空位、金属离子的氧化还原循环等活性位点均能产生自由基, 通过自由基途径产生的羟基自由基($\text{OH}\cdot$)、超氧化氢($\cdot\text{HO}_2$)、超氧自由基($\cdot\text{O}_2^-$)、硫酸盐自由基($\text{SO}_4\cdot^-$)、碳酸盐自由基($\text{CO}_3\cdot^-$)等基团, 均为高活性氧自由基, 是一类带有氧自由基的高活性化学物质^[71]. 非自由基生成途径与材料的石墨化程度、掺杂原子等有关, 以单线态氧($^1\text{O}_2$)和电荷转移为主. 单线态氧是一种处于激发状态的氧分子而非自由基, 同样具有高氧化还原电位, 主

表 3 部分 BSPs 材料对抗生素处理效果^[71-78]

复合材料	改性方式	处理对象	自由基	去除率/%
TiO ₂ -玉米秸秆生物炭	无	四环素(TC)	•O ₂ ⁻ 、OH•	95.0
TiO ₂ -玉米生物炭	碳酸盐、碳酸氢盐	磺胺甲噁唑(SMX)	•O ₂ ⁻ 、OH•、CO ₃ • ⁻	91.0
Fe ₃ O ₄ /BiOBr-芦苇杆生物炭	磁改性	卡马西平(CBZ)	•O ₂ ⁻ 、OH•、SO ₄ • ⁻ 、S ₂ O ₃ • ⁻	95.2
Fe ₃ O ₄ /Bi ₂ WO ₆ -芦苇草生物炭	磁改性	氧氟沙星(OFL)、 环丙沙星(CIP)	•O ₂ ⁻ 、OH•、•HO ₂	83.1、91.5
Zn-Co-LDH@生物炭	Co 掺杂、双层氢氧化物改性	吉米沙星(GMF)	•O ₂ ⁻ 、OH•	92.7
g-C ₃ N ₄ -生物炭	球磨	恩诺沙星(ENR)	•O ₂ ⁻ 、OH•	81.1
BiFeO ₃ -油棕榈果壳生物炭	壳聚糖改性	环丙沙星(CIP)	•O ₂ ⁻ 、OH•、HOO• ⁻	77.1
H ₂ -TiO ₂ -H 掺杂甘蔗渣生物炭	H 掺杂、氢化改性	恩诺沙星(ENR)	•O ₂ ⁻ 、OH•	95.6
ZnO/ZnFe-LDH@生物炭	双层氢氧化物改性	四环素(TC)	•O ₂ ⁻ 、OH•	87.7
TiO ₂ /g-C ₃ N ₄ @竹子生物炭	半导体材料复合	环丙沙星(CIP)	•O ₂ ⁻ 、OH•	99.3

要存在于以过硫酸盐活化为基础的高级氧化技术(PS-AOPs)中,单线态氧主要由碳基质表面的酮基(—O=H—)生成,石墨氮具有较高的石墨化程度,能通过促进复合材料向 O₂ 转移电子,也能生成¹O₂^[72]. 这些由生物炭生成的氧活性基团具有强的电子能力,能够高效地将抗生素分子氧化为其他小分子和无机化合物以达到去除的目的. 由于半导体表面的自由电子的可用性,增加了导带中的可用电子,还能在材料表面形成更多自由基及带电氧离子,进一步提高复合材料的氧化能力^[69].

表 3 列举了部分 BSPs 复合材料在抗生素去除过程中产生的自由基和去除效果. 从表 3 可见, BSPs 对多种抗生素具有良好的去除效果. 大多数 BSPs 在水处理体系中都能够产生羟基自由基和超氧自由基,而添加过硫酸盐等氧化剂进行改性的复合材料能够额外产生硫酸盐自由基,进一步增强氧化能力.

2.3 光催化作用

经过不同波长的光照能使半导体激发产生电子(e⁻)和空穴(h⁺),其价带中的电子将被激发跃迁到导带,在价带上留下相对稳定的空穴,从而形成电子-空穴对,而半导体材料内部不规则的沟壑及孔隙能够捕获电子,阻止其和空穴重新整合,这种电势差扩散到半导体表面形成了氧化还原反应^[79]. 然而,使用半导体光催化材料单独工作时对污染物进行氧化/还原存在一定的局限性,光催化高活性区域较狭窄,即材料在可见光范围内(400~700 nm)的光催化活性非常有限,由于半导体材料带隙

之间的电子跃迁存在弛豫,只能吸收部分光电子产生光电流,所以具有较大的能带隙,以及 e⁻/h⁺对能快速重组,使得半导体对有机污染物(如抗生素)的亲和力不足^[80]. 以生物炭作为负载体显然提高了复合材料的催化效果, BSPs 具有更为宽泛的高活性光吸收区域,生物炭的加入使其在可见光范围内也能维持高催化活性,生物炭表面的空位、缺陷、含氧官能团也具有捕获电子的功能,可进一步提高复合材料的光催化能力.

3 影响抗生素去除效果的因素

水体中 BSPs 去除抗生素会受到水体 pH 值、温度、水中化合物与离子及光照条件等影响.

3.1 pH 值

pH 值对抗生素去除的影响与其在水中的解离常数有关,抗生素水解产生的阴离子和阳离子会影响吸附量. 磺胺类化合物在碳质材料上的吸附表现出明显的 pH 依赖性,在酸性环境下其水解常数通常在 1~3 之间,此时抗生素水解出的阴阳离子达到平衡,有良好的去除效果;当 pH 值大于 6 时,电离出的阴离子会削弱 BSPs 的吸附能力^[81]. 喹诺酮类抗生素诺氟沙星(NOR)存在 2 个水解常数(6.22 和 8.51),意味着 NOR 处于不同 pH 条件下会有不同的存在形式. 在水中相对应以阳离子(pH=4.5)、阴阳离子共聚物(pH=7.0)与阴离子(pH=9.0) 3 种形式存在^[82]; pH 值过低时, H⁺会和阳离子型 NOR 形成竞争吸附,从而降低材料对诺氟沙星的吸附量; pH 值过高时,由于 BSPs 同阴离子型 NOR 之间的

静电斥力以及羟基官能团的电离, 吸附能力不升反降^[83]. 此外, pH 值低还会导致体系中的自由基生成量减少, 其原因是水中增多的 H^+ 导致自由基质子化, 从而使 BSPs 失去氧化能力, 从而去除率降低^[84].

3.2 温度

温度通过改变分子间作用力来影响抗生素的吸附稳定性. 通常温度上升会加剧分子的布朗运动, 增加 BSPs 与抗生素的结合速率. 但是温度过高时, 抗生素与吸附剂结合所需的氢键、范德瓦耳斯力等作用力会发生断裂, 减弱吸附剂的能力, 使吸附率下降^[85]. 从吸附热力学角度看, 吸附过程中存在一系列的热效应和能量变化也是影响其稳定性的一大原因, 计算吸附过程中的熵变、焓变以及吉布斯自由能是确定反应自发性、随机性以及无序性的依据^[86].

3.3 其他有机物和离子

水中各种有机物分子、阴阳离子及无机金属离子都会对抗生素的吸附降解产生不一样的影响. 水体中存在的腐殖酸(HA)、富里酸(FA)、单宁酸(TA)与没食子酸(GA)是天然有机物(NOM)中具有代表性的有机酸, 其存在促进了羟基自由基的形成, 对 BSPs 去除抗生素过程有微弱的促进作用^[87]. 虽然 NOM 的存在会与抗生素争夺吸附位点, 但是与 NOM 电性相反的抗生素分子能够通过静电作用(EA)相互吸引, 增加对抗生素的吸附量^[88]. 然而有研究表明^[89], 不同浓度的有机酸对抗生素的吸附影响不同.

以往研究表明^[90], Cl^- 、 NO_3^- 、 HCO_3^- 、 SO_4^{2-} 和 HPO_4^{2-} 等阴离子能与氧化过程中产生的自由基反应形成弱自由基, 导致体系的氧化能力降低, 从而干涉抗生素的降解过程. 阴阳离子可以以不同的相互作用机制(氢键作用、静电作用、疏水作用等)与吸附剂产生络合, 从而改变其对抗生素的吸附去除.

金属离子在抗生素去除实验中受多种因素的约束, 如介电常数、极性、pH 值等, 能够对金属离子和抗生素的分子状态、溶解度等理化性能产生影响^[91]. Pei 等^[82]在研究蒙脱石共吸附 Cu(II)与诺氟沙星的实验中发现, 当 pH 值约为 4.5 时, Cu^{2+} 与 NOR^+ 共同争夺溶液中的正电荷, 形成竞争吸附,

略微抑制 NOR^+ 的吸附效果; 当 pH 值升高到 7.0 至 9.0 时, Cu(II)与共聚物($NOR^{+/+}$)形成络合物, 使蒙脱石能更好地吸附 NOR^+ 和 NOR^- , 吸附效果增强. 重金属离子如汞(Hg)、镉(Cd)、钴(Co)、镍(Ni)和锌(Zn)容易与抗生素形成持久性和毒性更大的抗生素-金属络合物(AMCs), 增加抗生素去除难度, 因此在实验中不能不考虑金属离子的影响^[92].

3.4 光照

光照是激发光催化剂产生电子空穴对进而发生氧化还原反应的先决条件. 光响应性的强弱与激发光的波长、强度等因素密切相关. 不同材料的光催化活性最佳区域受光波长范围的影响, 而 BSPs 材料能够在可见-紫外区域(200~800 nm)吸收光, 有利于光催化性能的改善. 适宜的光照强度是 BSPs 发挥正常降解作用的必要条件, 当光强产生的能量低于禁带宽度时, 则不能刺激材料产生光电流, 进行光催化; 光强过大, 则会加速光生载流子的流失, 赶不上电子与空穴复合速率, 从而影响材料寿命^[93]. 除了自然光, 人工模拟灯光同样也能使光催化剂正常工作, 实验室通过控制模拟灯光的功率来调整光照强度, 并且具有比自然光更稳定的充能效果. Kim 等^[94]在探究生物炭与 TiO_2 复合制备的 BSPs 对 SMX 的去除实验中, 采用 15 W 的紫外灯, 在波长为 254 nm 条件下光照 30 min, 复合材料在紫外区仍有很好的光响应性, 最终能去除 91% 的 SMX.

为使 BSPs 达到最佳工作条件, 并实现最佳去除抗生素效果, 需要调节水体的温度和 pH 值, 提供适宜的光照条件, 并消除光催化过程中产生的有机分子和离子对抑制效果的影响. 在研究 BSPs 去除抗生素方面, 通过单一变量控制实验来寻找最佳去除效果是重要的研究手段之一.

4 结论

BSPs 综合了生物炭与半导体 2 种材料的优良性能, 互补了短板与不足, 并在面对水环境中日益严重的抗生素污染展现出广阔的应用前景. BSPs 以可再生的光能为基础对抗生素进行降解, 光催化作用是半导体去除污染物的基础, 而生物炭的引入使 BSPs 比纯半导体光催化有了质的提升. 各种改性方式提高了 BSPs 的光吸收性, 增加了吸附

活性位点和比表面积, 能释放更多的高活性氧自由基, 拓宽了光响应的波长范围, 展现了 BSPs 材料在环境领域的应用潜力, 如有机污染物的去除、重金属离子的吸附以及光解制氢和太阳能电极。

目前 BSPs 的研究尚处于试验阶段, 未来有关 BSPs 的发展方向可归纳为以下几点: (1)BSPs 能够去除绝大部分的有机污染物, 而在无机污染的去除还少有提及, 可以研究 BSPs 对城市废水、工业废水、土壤等环境介质中无机污染的去除。(2)BSPs 合成控制因素需要进行更为细致的研究, 如不同温度与压力条件、生物炭与半导体材料的选择和配比、材料粒径的大小以及掺入过程等。(3)BSPs 在电极、能源等要求较高的环境应用中需要添加贵金属、稀土元素等成本较高的材料进行改性, 限制了 BSPs 的规模化应用, 因此需要寻找其他价格低廉、效果优良的改性材料作为替代品, 以节约成本。(4)BSPs 使用寿命耗尽后, 不仅半导体中的非有机成分容易被剥离, 生物炭也会向水体中释放有害物质, 因此需要重视对 BSPs 材料的回收和后续处理, 代替材料中的非有机成分, 如开发易降解、回收性强的 BSPs 等。

参考文献:

- [1] QIAO M, YING G G, SINGER A C, et al. Review of antibiotic resistance in China and its environment[J]. *Environment International*, 2018, 110:160-172.
- [2] ZHANG Q Q, YING G G, PAN C G, et al. Comprehensive evaluation of antibiotics emission and fate in the river basins of China: source analysis, multimedia modeling, and linkage to bacterial resistance [J]. *Environmental Science & Technology*, 2015, 49(11): 6772-6782.
- [3] DONG W H, XIE W, SU X S, et al. Review: micro-organic contaminants in groundwater in China[J]. *Hydrogeology Journal*, 2018, 26(5):1351-1369.
- [4] LAPWORTH D J, BARAN N, STUART M E, et al. Emerging organic contaminants in groundwater: a review of sources, fate and occurrence[J]. *Environmental Pollution*, 2012, 163:287-303.
- [5] 王金南. 加强新污染物治理 统筹推动有毒有害化学物质环境风险管理[J]. *中国环境监察*, 2022(4):44-46.
- [6] U.S. Food & Drug Administration. Summary report on antimicrobials sold or distributed for use in food-producing animals[EB/OL]. [2023-04-20]. <https://www.fda.gov/media/154820/download>.
- [7] European Medicines Agency. Sales of veterinary antimicrobial agents in 31 European countries in 2018 [EB/OL]. [2023-04-20]. https://www.ema.europa.eu/en/documents/report/sales-veterinary-antimicrobial-agents-31-european-countries-2019-2020-trends-2010-2020-cleventh_en.pdf.
- [8] 魏盼盼. 抗生素类污染物在不同水体的分布规律与去除效能研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2016.
- [9] NOURI N, KHORRAM P, DUMAN O, et al. Overview of nanosorbents used in solid phase extraction techniques for the monitoring of emerging organic contaminants in water and wastewater samples[J]. *Trends in Environmental Analytical Chemistry*, 2020, 25:e00081.
- [10] DU L Q, AHMAD S, LIU L N, et al. A review of antibiotics and antibiotic resistance genes (ARGs) adsorption by biochar and modified biochar in water[J]. *Science of the Total Environment*, 2023, 858:159815.
- [11] MEI X B, SUI Q, LYU S G, et al. Pharmaceuticals and personal care products in the urban river across the megacity Shanghai: occurrence, source apportionment and a snapshot of influence of rainfall[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2018, 359:429-436.
- [12] ZHOU L J, YING G G, ZHAO J L, et al. Trends in the occurrence of human and veterinary antibiotics in the sediments of the Yellow River, Hai River and Liao River in Northern China[J]. *Environmental Pollution*, 2011, 159(7):1877-1885.
- [13] ZHAO F K, CHEN L D, YANG L, et al. Effects of land use and rainfall on sequestration of veterinary antibiotics in soils at the hillslope scale[J]. *Environmental Pollution*, 2020, 260:114112.
- [14] HANNA N D, SUN P, SUN Q, et al. Presence of antibiotic residues in various environmental compartments of Shandong Province in Eastern China: its potential for resistance development and ecological and human risk[J]. *Environment International*, 2018, 114:131-142.
- [15] DENG F, SHI H, GUO Y C, et al. Engineering paths of sustainable and green photocatalytic degradation technology for pharmaceuticals and organic contaminants of emerging concern[J]. *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry*, 2021, 29:100465.
- [16] GOULIOURIS T, RAVEN K E, LUDDEN C, et al. Genomic surveillance of *Enterococcus faecium* reveals limited sharing of strains and resistance genes between livestock and humans in the United Kingdom[EB/OL]. [2023-04-20]. <https://journals.asm.org/doi/10.1128/mbio>.

- 01780-18.
- [17] GUPTA S, GRAHAM D W, SREEKRISHNAN T R, et al. Heavy metal and antibiotic resistance in four Indian and UK rivers with different levels and types of water pollution[J]. *Science of the Total Environment*, 2023, 857:159059.
- [18] LIANG P, WU S C, ZHANG C, et al. The role of antibiotics in mercury methylation in marine sediments[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2018, 360:1-5.
- [19] HONG B, BA Y B, NIU L, et al. A comprehensive research on antibiotic resistance genes in microbiota of aquatic animals[J]. *Frontiers in Microbiology*, 2018, 9:1617.
- [20] 生态环境部, 工业和信息化部, 农业农村部, 等. 重点管控新污染物清单(2023 年)[EB/OL]. [2023-04-20]. https://www.gov.cn/zhengce/2022-12/30/content_5734728.htm.
- [21] CROPPI S, YU L N, ROBINETTE C S, et al. Impact of legislation on antibiotic use and awareness of beekeepers [J]. *Journal of Apicultural Science*, 2021, 65(2):265-277.
- [22] ZHONG M M, WANG T L, ZHAO W X, et al. Emerging organic contaminants in Chinese surface water: identification of priority pollutants[J]. *Engineering*, 2022, 11:111-125.
- [23] LI B, ZHANG T. Mass flows and removal of antibiotics in two municipal wastewater treatment plants[J]. *Chemosphere*, 2011, 83(9):1284-1289.
- [24] CHEN S, TANG L, FENG H P, et al. Carbon felt cathodes for electro-Fenton process to remove tetracycline via synergistic adsorption and degradation[J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 670:921-931.
- [25] YAN W F, GUO Y Y, XIAO Y, et al. The changes of bacterial communities and antibiotic resistance genes in microbial fuel cells during long-term oxytetracycline processing[J]. *Water Research*, 2018, 142:105-114.
- [26] LIU X H, LU S Y, GUO W, et al. Antibiotics in the aquatic environments: a review of lakes, China[J]. *Science of the Total Environment*, 2018, 627:1195-1208.
- [27] 刘莉莉, 郭倩倩, 陈鑫, 等. 城市污水处理厂四环素抗性菌的筛选及其抗性基因分析[J]. *环境科学学报*, 2017, 37(11):4039-4046.
- [28] CHEN F, HO P, RAN R, et al. Synergistic effect of CeO₂ modified TiO₂ photocatalyst on the enhancement of visible light photocatalytic performance[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2017, 714:560-566.
- [29] THIRUPATHI M, LEELADEVI K, RAMALINGAN C, et al. Construction of novel biochar supported copper tungstate nanocomposites: a fruitful divergent catalyst for photocatalysis and electrocatalysis[J]. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 2020, 106:104766.
- [30] BEN H J, YAN G J, LIU H Y, et al. Local spatial polarization induced efficient charge separation of squaraine-linked COF for enhanced photocatalytic performance[J]. *Advanced Functional Materials*, 2022, 32(14):2104519.
- [31] AHMARUZZAMAN M. Biochar based nanocomposites for photocatalytic degradation of emerging organic pollutants from water and wastewater[J]. *Materials Research Bulletin*, 2021, 140:111262.
- [32] HUNG C M, CHEN C W, HUANG C P, et al. Metal-free single heteroatom (N, O, and B)-doped coconut-shell biochar for enhancing the degradation of sulfathiazole antibiotics by peroxymonosulfate and its effects on bacterial community dynamics[J]. *Environmental Pollution*, 2022, 311:119984.
- [33] CHEN X Q, WU Z S, GAO Z Z, et al. Effect of different activated carbon as carrier on the photocatalytic activity of Ag-N-ZnO photocatalyst for methyl orange degradation under visible light irradiation[J]. *Nanomaterials*, 2017, 7(9):258.
- [34] SUTAR S, OTARI S, JADHAV J. Biochar based photocatalyst for degradation of organic aqueous waste: a review[J]. *Chemosphere*, 2022, 287:132200.
- [35] LI S, WANG Z R, XIE X Y, et al. Fabrication of vessel-like biochar-based heterojunction photocatalyst Bi₂S₃/BiOBr/BC for diclofenac removal under visible LED light irradiation: mechanistic investigation and intermediates analysis[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 391:121407.
- [36] LUO Q, LI H A. Antibiotics in livestock wastewater treatment by using biomass-derived activated carbon supported ZnS nanomaterials[J]. *Water Science and Technology*, 2019, 80(7):1367-1373.
- [37] ZHANG S C, LU X J. Treatment of wastewater containing Reactive Brilliant Blue KN-R using TiO₂/BC composite as heterogeneous photocatalyst and adsorbent [J]. *Chemosphere*, 2018, 206:777-783.
- [38] BHAVANI P, HUSSAIN M, PARK Y K. Recent advancements on the sustainable biochar based semiconducting materials for photocatalytic applications: a state of the art review[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2022, 330:129899.
- [39] ZHANG A L, LI X, XING J, et al. Adsorption of potentially toxic elements in water by modified biochar: a review[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2020, 8(4):104196.

- [40] 朱胜, 盛建, 贾国栋, 等. 介孔碳纳米材料的制备与改性[J]. 无机化学学报, 2022, 38(1):1-13.
- [41] HU H S. Preparation of N-doped TiO₂/biochar composite catalysts and its application for photoelectrochemical degradation of cephalosporin antibiotics[J]. International Journal of Electrochemical Science, 2022, 17(3):220330.
- [42] FAZAL T, RAZZAQ A, JAVED F, et al. Integrating adsorption and photocatalysis: a cost effective strategy for textile wastewater treatment using hybrid biochar-TiO₂ composite[J]. Journal of Hazardous Materials, 2020, 390: 121623.
- [43] THOMAS-KLASSON K, UCHIMIYA M, LIMA I M. Uncovering surface area and micropores in almond shell biochars by rainwater wash[J]. Chemosphere, 2014, 111: 129-134.
- [44] WANG G L, CHEN S, QUAN X, et al. Enhanced activation of peroxydisulfate by nitrogen doped porous carbon for effective removal of organic pollutants [J]. Carbon, 2017, 115:730-739.
- [45] FAHMI A H, SAMSURI A W, JOL H, et al. Physical modification of biochar to expose the inner pores and their functional groups to enhance lead adsorption[J]. RSC Advances, 2018, 8(67):38270-38280.
- [46] HUANG J S, ZIMMERMAN A R, CHEN H, et al. Ball milled biochar effectively removes sulfamethoxazole and sulfapyridine antibiotics from water and wastewater[J]. Environmental Pollution, 2020, 258:113809.
- [47] WANG R Z, HUANG D L, LIU Y G, et al. Synergistic removal of copper and tetracycline from aqueous solution by steam-activated bamboo-derived biochar[J]. Journal of Hazardous Materials, 2020, 384:121470.
- [48] WANG M J, XU H, LI Q S, et al. Panda manure biochar-based green catalyst to remove organic pollutants by activating peroxydisulfate: important role of non-free radical pathways[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2021, 9(6):106485.
- [49] ZHAO Y L, YUAN X Z, LI X D, et al. Burgeoning prospects of biochar and its composite in persulfate-advanced oxidation process[J]. Journal of Hazardous Materials, 2021, 409:124893.
- [50] HU X, GUO R T, HONG L F, et al. Recent progress in quantum dots modified g-C₃N₄-based composite photocatalysts[J]. ChemistrySelect, 2021, 6(40):10854-10871.
- [51] TANG W, ZANLI B L G L, CHEN J W. O/N/P-doped biochar induced to enhance adsorption of sulfonamide with coexisting Cu²⁺/Cr(VI) by air preoxidation[J]. Bioresource Technology, 2021, 341:125794.
- [52] JUNG C, PARK J, LIM K H, et al. Adsorption of selected endocrine disrupting compounds and pharmaceuticals on activated biochars[J]. Journal of Hazardous Materials, 2013, 263:702-710.
- [53] LIU H Y, DU H S, ZHENG T, et al. Cellulose based composite foams and aerogels for advanced energy storage devices[J]. Chemical Engineering Journal, 2021, 426:130817.
- [54] ZHAO Q S, XU T, SONG X P, et al. Preparation and application in water treatment of magnetic biochar[J]. Frontiers in Bioengineering and Biotechnology, 2021, 9: 769667.
- [55] KUMAR A, SHARMA G, NAUSHAD M, et al. Bio-inspired and biomaterials-based hybrid photocatalysts for environmental detoxification: a review[J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 382:122937.
- [56] 马珍珍, 何金兴, 赵涛, 等. 基于皮克林乳液聚合四环素磁性分子印迹——生物炭微球的研制[J]. 食品与机械, 2020, 36(5):70-75, 94.
- [57] 马凯悦, 张浩, 宋宁宁, 等. 氧化老化玉米秸秆生物炭吸附镉机理研究[J]. 农业环境科学学报, 2022, 41(6): 1230-1240.
- [58] ZHAO C X, WANG B, THENG B K G, et al. Formation and mechanisms of nano-metal oxide-biochar composites for pollutants removal: a review[J]. Science of the Total Environment, 2021, 767:145305.
- [59] ZHOU Y, ZHAI Y B, ZHANG C, et al. Biochar-derived flower-like Co-Mo₂C spheres/g-C₃N₄ photocatalyst: engineering morphology configuration and electronic structure tuning[J]. Separation and Purification Technology, 2023, 316:123808.
- [60] SUN J, LIN X M, XIE J, et al. Facile synthesis of novel ternary g-C₃N₄/ferrite/biochar hybrid photocatalyst for efficient degradation of methylene blue under visible-light irradiation[J]. Colloids and Surfaces A: Physico-chemical and Engineering Aspects, 2020, 606:125556.
- [61] ZHOU Y, DENG H, LI Z L, et al. Construction of CuBi₂O₄/BiOBr/biochar Z-scheme heterojunction for degradation of gaseous benzene under visible light[J]. Catalysis Letters, 2023, 153(8):2319-2330.
- [62] HU J, ZHANG L, LU B Q, et al. LaMnO₃ nanoparticles supported on N doped porous carbon as efficient photocatalyst[J]. Vacuum, 2019, 159:59-68.
- [63] CAI X X, LI J, LIU Y G, et al. Design and preparation of chitosan-crosslinked bismuth ferrite/biochar coupled magnetic material for methylene blue removal[J]. International Journal of Environmental Research and

- Public Health, 2020, 17(1):6.
- [64] QING Y S, LI Y X, GUO Z W, et al. Photocatalytic Bi₂WO₆/pg-C₃N₄-embedded in polyamide microfiltration membrane with enhanced performance in synergistic adsorption-photocatalysis of 17 β -estradiol from water[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2022, 10(6):108648.
- [65] 汪涛, 刘锡清, 门秋月, 等. 等离子共振效应的 Ag 纳米颗粒修饰生物炭点/Bi₄Ti₃O₁₂ 纳米片复合材料的制备及其光催化性能[J]. 催化学报, 2019, 40(6):886-895.
- [66] 王之. MnO₂/生物炭的制备及其降解猪尿中抗生素的研究[D]. 合肥: 安徽农业大学, 2019.
- [67] LUO L J, YANG Y, XIAO M, et al. A novel biotemplated synthesis of TiO₂/wood charcoal composites for synergistic removal of bisphenol A by adsorption and photocatalytic degradation[J]. Chemical Engineering Journal, 2015, 262:1275-1283.
- [68] 安明泽, 薛斌, 杨照, 等. TiO₂/生物炭复合材料光催化降解四环素与光解水制氢[J]. 广东化工, 2022, 49(8):4-9.
- [69] DONG C D, TSAI M L, WANG T H, et al. Removal of polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH)-contaminated sediments by persulfate oxidation and determination of degradation product cytotoxicity based on HepG₂ and ZF₄ cell lines[J]. Environmental Science and Pollution Research, 2020, 27(28):34596-34605.
- [70] CHENG X, GUO H G, ZHANG Y L, et al. Non-photochemical production of singlet oxygen via activation of persulfate by carbon nanotubes[J]. Water Research, 2017, 113:80-88.
- [71] GONÇALVES M G, DA SILVA-VEIGA P A, FORNARI M R, et al. Relationship of the physicochemical properties of novel ZnO/biochar composites to their efficiencies in the degradation of sulfamethoxazole and methyl orange[J]. Science of the Total Environment, 2020, 748:141381.
- [72] GHOLAMI P, KHATAEE A, SOLTANI R D C, et al. Photo-catalytic degradation of gemifloxacin antibiotic using Zn-Co-LDH@biochar nanocomposite[J]. Journal of Hazardous Materials, 2020, 382:121070.
- [73] KOZMA E, CATELLANI M. Perylene diimides based materials for organic solar cells[J]. Dyes and Pigments, 2013, 98(1):160-179.
- [74] CHEN M X, DAI Y Z, GUO J, et al. Solvothermal synthesis of biochar@Zn₂O₄/BiOBr Z-scheme heterojunction for efficient photocatalytic ciprofloxacin degradation under visible light[J]. Applied Surface Science, 2019, 493:1361-1367.
- [75] MOHD-AZAN N A A, SAGADEVAN S, MOHAMED A R, et al. Solar light-induced photocatalytic degradation of ciprofloxacin antibiotic using biochar supported nano bismuth ferrite composite[J]. Catalysts, 2022, 12(10):1269.
- [76] SHI J, HUANG W Y, ZHU H X, et al. Facile fabrication of durable biochar/H₂-TiO₂ for highly efficient solar-driven degradation of enrofloxacin: properties, degradation pathways, and mechanism[J]. ACS Omega, 2022, 7(14):12158-12170.
- [77] LI M X, LI P, ZHANG L, et al. Facile fabrication of ZnO decorated ZnFe-layered double hydroxides@biochar nanocomposites for synergistic photodegradation of tetracycline under visible light[J]. Chemical Engineering Journal, 2022, 434:134772.
- [78] WANG G H, LI Y J, DAI J L, et al. Highly efficient photocatalytic oxidation of antibiotic ciprofloxacin using TiO₂@g-C₃N₄@biochar composite[J]. Environmental Science and Pollution Research, 2022, 29(32):48522-48538.
- [79] CAO M H, WANG P F, AO Y H, et al. Photocatalytic degradation of tetrabromobisphenol A by a magnetically separable graphene-TiO₂ composite photocatalyst: mechanism and intermediates analysis[J]. Chemical Engineering Journal, 2015, 264:113-124.
- [80] YIN S, ZHANG Q W, SAITO F, et al. Preparation of visible light-activated titania photocatalyst by mechanochemical method[J]. Chemistry Letters, 2003, 32(4):358-359.
- [81] KOBAYASHI M, KUROSU S, YAMAGUCHI R, et al. Removal of antibiotic sulfamethoxazole by zero-valent iron under oxic and anoxic conditions: removal mechanisms in acidic, neutral and alkaline solutions[J]. Journal of Environmental Management, 2017, 200:88-96.
- [82] PEI Z G, SHAN X Q, ZHANG S Z, et al. Insight to ternary complexes of co-adsorption of norfloxacin and Cu(II) onto montmorillonite at different pH using EXAFS [J]. Journal of Hazardous Materials, 2011, 186(1):842-848.
- [83] 谭珍珍, 张学杨, 骆俊鹏, 等. 小麦秸秆生物炭对四环素的吸附特性研究[J]. 水处理技术, 2019, 45(2):32-38.
- [84] 尉小旋, 陈景文, 王如冰, 等. 氧氟沙星和诺氟沙星的水环境光化学转化: pH 值及溶解性物质的影响[J]. 环境化学, 2015, 34(3):448-454.
- [85] YANG W B, LU Y P, ZHENG F F, et al. Adsorption behavior and mechanisms of norfloxacin onto porous resins and carbon nanotube[J]. Chemical Engineering Journal, 2012, 179:112-118.
- [86] BAN S E, LEE E J, LIM D J, et al. Evaluation of sulfuric

- acid-pretreated biomass-derived biochar characteristics and its diazinon adsorption mechanism[J]. *Bioresource Technology*, 2022, 348:126828.
- [87] QIN X P, DU P, CHEN J, et al. Effects of natural organic matter with different properties on levofloxacin adsorption to goethite: experiments and modeling[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 345:425-431.
- [88] PAUL T, MACHESKY M L, STRATHMANN T J. Surface complexation of the zwitterionic fluoroquinolone antibiotic ofloxacin to nano-anatase TiO₂ photocatalyst surfaces[J]. *Environmental Science & Technology*, 2012, 46(21):11896-11904.
- [89] ZHANG D, NIU H Y, ZHANG X L, et al. Strong adsorption of chlorotetracycline on magnetite nanoparticles [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2011, 192(3):1088-1093.
- [90] ZHANG D, PAN B, WU M, et al. Adsorption of sulfamethoxazole on functionalized carbon nanotubes as affected by cations and anions[J]. *Environmental Pollution*, 2011, 159(10):2616-2621.
- [91] PULICHARLA R, BRAR S K, ROUISSI T, et al. Degradation of chlortetracycline in wastewater sludge by ultrasonication, Fenton oxidation, and ferro-sonication[J]. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2017, 34:332-342.
- [92] KHURANA P, PULICHARLA R, KAUR-BRAR S. Antibiotic-metal complexes in wastewaters: fate and treatment trajectory[J]. *Environment International*, 2021, 157:106863.
- [93] NIU B, WANG X, WU K, et al. Mesoporous titanium dioxide: synthesis and applications in photocatalysis, energy and biology[J]. *Materials*, 2018, 11(10):1910.
- [94] KIM J R, KAN E. Heterogeneous photocatalytic degradation of sulfamethoxazole in water using a biochar-supported TiO₂ photocatalyst[J]. *Journal of Environmental Management*, 2016, 180:94-101.

Research progress on modification and preparation of biochar supported photocatalyst and its removal of antibiotics in water

LI Bing, YU Junxin, LI Zhexuan, DONG Zhiying, HU Tiantian

(School of Civil & Environmental Engineering and Geography Science, Ningbo University, Ningbo 315211, China)

Abstract: The structure and operation of the microbial community can be altered by antibiotics in water, which can upset the ecological balance. Additionally, as antibiotics are enhanced and sent down the food chain, the quality of the water will continue to be declining, threatening both human health and the biological environment. Due to its great effectiveness and environmental protection, photocatalytic technology has emerged as a prominent research topic in various antibiotic elimination methods. Despite being one of the essential components of photocatalytic technology, semiconductor has a low work efficiency due to its inherent constraints. Biochar (BC), as a member of the carbon family, possesses several fantastic qualities. The best qualities of both are combined in biochar supported photocatalysts (BSPs), which offer a wide range of potential applications. In this paper, the research progress of BSPs is analyzed in detail through the analysis of the literature, including the methods for BSPs preparation and modification, the theory of antibiotic removal, and various influencing factors. The characteristics of high conductivity, high specific surface area, strong oxidation, stability, and recyclability are also clarified, indicating that BSPs can deal with various pollutants in various media. The limitations of BSPs are also examined in this work, and recommendations for future research paths are made.

Key words: antibiotics; biochar; semiconductor; photocatalysis; preparation; modification

(责任编辑 史小丽)