

Fe₃O₄@P-AC 复合材料对水中头孢类 抗生素的吸附效果研究

王艺璇^{1,2*}, 罗兴蓉¹, 仁青措¹, 孙冉¹, 滕洪辉^{1,2,3}, 汤茜^{1,2}

(1. 吉林师范大学, 吉林省高校环境材料与污染控制重点实验室, 吉林四平 136000;
2. 吉林师范大学环境科学与工程学院, 吉林四平 136000; 3. 吉林师范大学教务处, 吉林四平 136000)

摘要:以菌糠为原料,采用共沉淀法制备 Fe₃O₄@P-AC 复合材料。考察了溶液 pH、初始质量浓度、吸附剂质量浓度和离子强度 4 个因素对吸附头孢他啶效果的影响,并进行等温吸附模型和吸附动力学拟合。结果表明,头孢他啶的吸附符合准二级动力学模型,吸附过程以化学吸附为主。与 Langmuir 方程相比,头孢他啶的吸附过程更适合用 Freundlich 方程进行描述,吸附过程以多分子层吸附为主。当溶液 pH 为 6、初始质量浓度为 50 mg/L、Fe₃O₄@P-AC 质量浓度为 2 g/L 时吸附效果最佳。同时,通过 SEM、FT-IR 等对 Fe₃O₄@P-AC 进行表征,结果显示 Fe₃O₄@P-AC 表面疏松多孔且官能团丰富,说明有利于对头孢他啶的吸附。

关键词:菌糠;改性;头孢类抗生素;吸附

中图分类号:X703.1

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2022)06-0101-05

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2022.06.021

Adsorption properties of Fe₃O₄@P-AC composite to cephalosporins in water

WANG Yi-xuan^{1,2}, LUO Xing-rong¹, REN Qing-cuo¹, SUN Ran¹,
TENG Hong-hui^{1,2,3*}, TANG Qian^{1,2}

(1.Key Laboratory of Environmental Materials and Pollution Control, Jilin Normal University, Siping 136000, China;
2.College of Environmental Science and Engineering, Jilin Normal University, Siping 136000, China;
3.Department of Student Affairs, Jilin Normal University, Siping 136000, China)

Abstract: Fe₃O₄@P-AC composite material is prepared by the chemical precipitation method using spent mushroom substrate as raw material. The influence factors on the adsorption effect of the material to ceftazidime are investigated, including solution pH value, initial mass concentration, adsorbent dosage and ionic strength. The adsorption kinetics and isotherms are fitted. It is shown that the adsorption of the material to ceftazidime accords with the pseudo second order kinetic model, and the adsorption process is dominated by chemical adsorption. Compared with Langmuir equation, the adsorption process for ceftazidime is more suitable to be described by Freundlich equation, in which the adsorption process is dominated by multi-layer adsorption. The adsorption effect reaches the best when pH value of the solution is 6, the initial concentration of ceftazidime is 50 mg·L⁻¹, and the mass concentration of Fe₃O₄@P-AC is 2 g·L⁻¹. It is shown through characterization by means of SEM, FT-IR, etc. that Fe₃O₄@P-AC's surface is loose, porous and rich in functional groups, favorable for the adsorption to ceftazidime.

Key words: spent mushroom substrate; modification; cephalosporins; adsorption

头孢他啶作为第 3 代头孢菌素,对革兰氏阴性、阳性需氧菌及部分厌氧菌均具有广谱抗菌活性,特别是对铜绿假单胞菌的作用最强,已被广泛应用,但是由于其复杂的结构和极强的抗菌力,使其在环境中存留时间长且生物毒性较高^[1]。抗生素被机体摄入吸收后,绝大部分以原形通过粪便和尿液排出体外,并且现行的水处理工艺并不能完全去除抗生素污染,这就导致大量抗生素容易通过多种途径直接或间接地进入水土环境,对人体健康造成多方威

胁^[2-3]。目前,水体中头孢他啶的常见去除方法有高级氧化技术法、生物技术法、膜分离技术法等,但较高的运行成本、较低的去除效果等因素限制了这些技术的应用,而吸附法因成本低廉、无毒副产物、操作便捷等优点已成为一种重要的去除手段。

栽培食用菌后产生的废弃培养基称为菌糠。据不完全统计,我国每年产生的菌糠至少 5 000 万 t^[4],除少量制成生物有机肥外,绝大多数被当作垃圾弃于农村路旁、河流或作为燃料燃烧^[5]。如此处理不

收稿日期:2021-06-11;修回日期:2022-03-28

基金项目:国家青年科学基金项目(51708250);吉林省科技发展计划项目(20190303071SF);吉林省大学生创新创业训练计划项目(20201904);吉林师范大学第十九批大学生科研基金项目(19008)

作者简介:王艺璇(1987-),女,硕士,讲师,主要从事废水处理与生态污染控制研究,通讯联系人,lymp-0414@163.com。

仅是对资源的浪费,还会增加空气中有害孢子和害虫的数量,对环境造成极大污染。因此,合理开发利用菌糠,既能化废为宝又具有显著的生态效益。虽然以菌糠为吸附剂在国内外已有报道,但多集中于金属离子吸附。因此,笔者以菌糠为原料,采用共沉淀法制备 $\text{Fe}_3\text{O}_4@P-AC$ 复合材料,通过 SEM、FT-IR 表征并结合静态吸附实验,探讨其对水体中头孢他啶的吸附性能,以期为菌糠的资源化利用及水中抗生素的去除提供理论基础。

1 材料与方法

1.1 主要试剂及仪器

ZnCl_2 、 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、 NaOH 、 HCl 均为分析纯,国药集团化学试剂有限公司生产;头孢他啶对照品,质量分数为 85.8%,信阳市中检计量生物科技有限公司生产;头孢他啶,注射用,市售品。

UV-2700 型紫外-可见分光光度计,日本岛津公司生产;S-570 型扫描电镜,日本日立公司生产;CARY630 型傅里叶变换红外光谱仪,Agilent 公司生产;vario EL cube 型元素分析仪,德国 Elementar 公司生产;FiveEasy 型 pH 计,梅特勒-托利多公司生产;ZSX1400 型真空马弗炉,西尼特北京科技有限公司生产。

1.2 $\text{Fe}_3\text{O}_4@P-AC$ 复合材料的制备

P-C 的制备:菌糠经去离子水清洗去除表面杂质后于 60°C 烘干,粉碎过 60 目筛。取适量菌糠粉末装入瓷坩埚,密封后置于真空马弗炉中,在 500°C 限氧条件下碳化 1 h,待自然冷却至室温得到 P-C。

P-AC 的制备:取 5 g 菌糠粉末、6 g ZnCl_2 于烧杯中分散均匀后静置 24 h,烘箱中 85°C 干化后置于真空马弗炉中,在 500°C 限氧条件下碳化 1 h。待自然冷却至室温,经 0.1 mol/L HCl 溶液浸泡 1 h 后,用去离子水漂洗至中性,干燥后得到 P-AC。

$\text{Fe}_3\text{O}_4@P-AC$ 的制备:取 2.434 5 g $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 1.668 g $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 于装有 100 mL 去离子水的三口烧瓶中,室温下搅拌至完全溶解。称取 5 g P-AC 加入上述反应体系,搅拌后超声处理 20~30 min,随后在 N_2 (纯度 $\geq 98\%$) 氛围下缓慢加入质量分数为 25% 的 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$,调节 pH 至 10~12,在 40°C 下恒温搅拌 1 h。然后用去离子水和无水乙醇反复洗涤至中性, 85°C 干燥 24 h 后研磨得到 $\text{Fe}_3\text{O}_4@P-AC$ 复合材料。

1.3 静态吸附实验

取 100 mL 一定质量浓度的头孢他啶溶液,用

NaOH 和 HCl 调节溶液 pH 后加入一定量吸附剂,于 150 r/min、293 K 的恒温摇床中避光振荡,磁分离后离心,取上清液测定其吸光度,每组实验重复 3 次取平均值。根据测得的吸光度分别计算对头孢他啶的去除率和吸附量:

$$R = [(C_0 - C_t)/C_0] \times 100\% \quad (1)$$

$$q_e = (C_0 - C_e)V/m \quad (2)$$

式中: C_0 为头孢他啶的初始质量浓度,mg/L; C_t 为 t 时刻对应头孢他啶的质量浓度,mg/L; C_e 为体系平衡时的质量浓度; V 为头孢他啶溶液的体积,mL; m 为吸附剂的质量,g。

2 结论与讨论

2.1 $\text{Fe}_3\text{O}_4@P-AC$ 复合材料表征

2.1.1 生物炭的物理化学性质分析

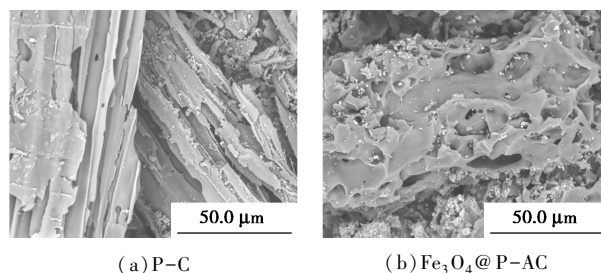
P-C 和 $\text{Fe}_3\text{O}_4@P-AC$ 的元素组成如表 1 所示。由表 1 可知,2 种生物炭的 C、H、N 元素质量分数下降,而 O 元素的质量分数提高,这主要与 $\text{Fe}_3\text{O}_4@P-AC$ 负载了 Fe 的氧化物有关。另外, $\text{Fe}_3\text{O}_4@P-AC$ 中 Fe 元素质量分数高达 16.76%,说明 Fe 被成功负载到生物炭上。O/C 与 H/C 摩尔比分别反映生物炭的炭化程度和芳香性,由分析结果可知, $\text{Fe}_3\text{O}_4@P-AC$ 的芳香结构和含氧官能团更加丰富,这有利于对污染物的吸附。

表 1 生物炭的元素组成分析

生物炭	元素质量分数/%					元素摩尔比	
	C	H	O	N	Fe	O/C	H/C
P-C	67.50	2.68	37.24	2.03	—	0.55	0.040
$\text{Fe}_3\text{O}_4@P-AC$	58.46	2.21	41.59	1.97	16.76	0.71	0.038

2.1.2 SEM 分析

P-C 和 $\text{Fe}_3\text{O}_4@P-AC$ 的 SEM 照片如图 1 所示。图 1(b) ($\text{Fe}_3\text{O}_4@P-AC$) 相较于图 1(a) 表面凹凸不平且存在大量不规则孔隙结构,这主要是因为 ZnCl_2 在高温热解作用下汽化, ZnCl_2 分子进入生物炭内部起骨架作用,当 ZnCl_2 经酸洗被去除后形成



(a) P-C

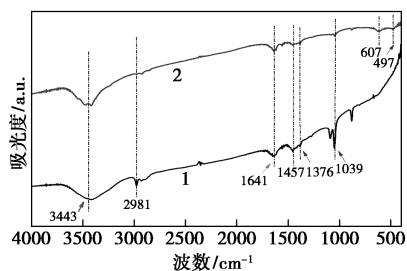
(b) $\text{Fe}_3\text{O}_4@P-AC$

图 1 P-C 和 $\text{Fe}_3\text{O}_4@P-AC$ 的扫描电镜图

大量孔结构^[6]。此外,从图1(b)中还可以看到有大量颗粒状物质存在其表面,表明Fe₃O₄粒子在生物炭表面附着,这与生物炭的元素组成分析结果一致。

2.1.3 FT-IR 分析

P-C 和 Fe₃O₄@P-AC 的 FT-IR 光谱图如图 2 所示。由图 2 可知,P-C 和 Fe₃O₄@P-AC 的吸收峰大致相同。3 443 cm⁻¹附近为—OH 伸缩振动峰,2 981 cm⁻¹处为饱和—CH₂ 和—CH₃ 烷基中 C—H 的对称和反对称伸缩振动峰。1 641 cm⁻¹处的吸收峰与生物炭芳香环结构上 C=C 的伸缩振动有关。1 457 cm⁻¹处为羧基中的 COOH 伸缩振动产生^[7]。1 376 cm⁻¹处的特征峰由—OH 伸缩振动产生,而 1 039 cm⁻¹附近为生物炭的共轭环 C=C 结构。与 P-C 相比,Fe₃O₄@P-AC 在 2 981、1 457 cm⁻¹和 1 039 cm⁻¹处的吸收峰减弱,1 085 cm⁻¹处的吸收峰消失,说明 ZnCl₂ 在 500℃ 气化,使菌糠中的氢和氧以水蒸气形式排出,并减少了酚和醛等物质的生成,使更多的炭活化成活性炭^[8]。另外,Fe₃O₄@P-AC 在 607 cm⁻¹和 497 cm⁻¹附近具有不同取代位置的含氧官能团,其中 497 cm⁻¹附近为 Fe—O 的典型伸缩振动峰^[9]。由此可见,Fe₃O₄@P-AC 的官能团主要有醇类、羧基和苯环等,且有铁氧化物官能团的存在,说明 Fe₃O₄ 已经被修饰到生物炭上^[10-11]。



1—P-C;2—Fe₃O₄@P-AC

图 2 P-C 和 Fe₃O₄@P-AC 的 FT-IR 光谱图

2.2 单因素条件对吸附效果的影响

2.2.1 初始 pH 对吸附效果的影响

Fe₃O₄@P-AC 的零点电荷变化曲线如图 3 所示。由图 3 可知,Fe₃O₄@P-AC 的等电荷点 pH_{pzc} 为 7.30。表明当溶液的 pH>7.30 时,Fe₃O₄@P-AC 表面带负电荷;而 pH<7.30 时,Fe₃O₄@P-AC 表面带正电荷。在头孢他啶质量浓度为 100 mg/L、Fe₃O₄@P-AC 质量浓度为 2 g/L 的条件下,pH 对吸附效果的影响如图 4 所示。由图 4 可知,随着 pH 的增大,去除率呈先增后降趋势。这是因为当 pH 为 2~6 时,头孢他啶在水溶液中由阳离子形态转变为阴离子

形态,也就是说与 Fe₃O₄@P-AC 之间由同性相斥转变为异性相吸,因此去除率逐渐增大,且在 pH=6 时为最大值 89.7%;当 pH 为 8~12 时,与头孢他啶自身电性相同,且随着 pH 的增大二者间的静电力随之增多,去除率逐渐下降^[12]。可见,在 Fe₃O₄@P-AC 吸附头孢他啶的过程中,静电力起决定性作用。

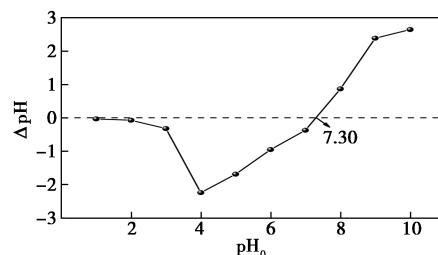
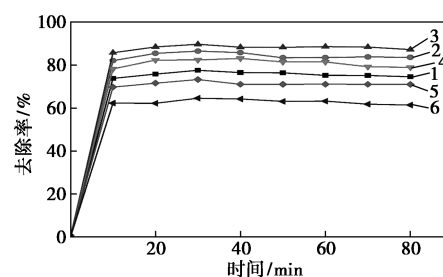


图 3 Fe₃O₄@P-AC 的零点电荷变化曲线

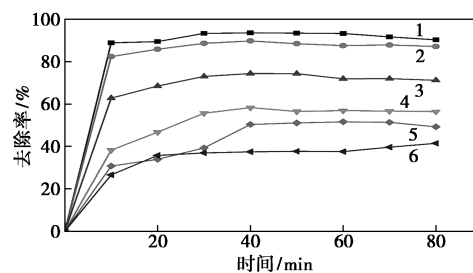


1—pH=2;2—pH=4;3—pH=6;4—pH=8;5—pH=10;6—pH=12

图 4 溶液初始 pH 对头孢他啶去除的影响

2.2.2 头孢他啶初始质量浓度对吸附效果的影响

在 Fe₃O₄@P-AC 质量浓度为 2 g/L、pH 为 6 的条件下,头孢他啶初始质量浓度对吸附效果的影响如图 5 所示。由图 5 可知,去除效果随头孢他啶初始质量浓度的升高而降低。在 40 min 时,吸附基本达到平衡。此时,初始质量浓度为 50 mg/L 时的去除率最高,为 93.53%;当初始质量浓度增大至 300 mg/L 时,去除率降至 37.45%。分析其原因主要是由于 Fe₃O₄@P-AC 提供的吸附活性位点有限,



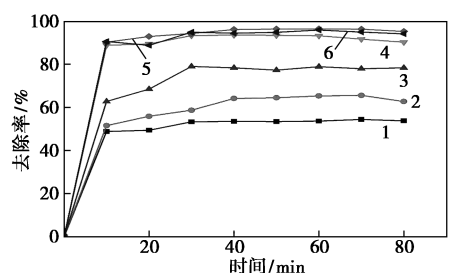
1—50 mg/L;2—100 mg/L;3—150 mg/L;4—200 mg/L;
5—250 mg/L;6—300 mg/L

图 5 溶液初始浓度对头孢他啶去除的影响

当初始质量浓度较低时,水溶液中的头孢他啶能够与活性位点充分结合,吸附效果显著^[13]。而随着初始质量浓度的增大,Fe₃O₄@P-AC 表面的吸附位点逐渐饱和,且与水分子之间竞争吸附增加,导致去除率降低。

2.2.3 吸附剂质量浓度对吸附效果的影响

在头孢他啶初始质量浓度为 50 mg/L、pH 为 6 的条件下,Fe₃O₄@P-AC 质量浓度对吸附效果的影响如图 6 所示。由图 6 可见,30 min 以内吸附效果较明显,当 Fe₃O₄@P-AC 质量浓度从 0.2 g/L 增加至 6 g/L 时,对头孢他啶的最高去除率由 53.26% 升高到 94.87%。这是因为随着质量浓度的增多,吸附剂总比表面积增大,所提供的活性吸附位点也随之增多,但随着吸附时间的延长,不同质量浓度时的去除效果变化不明显,表明吸附过程有趋于平衡的趋势。继续增加质量浓度至 6 g/L,头孢他啶的去除效果无明显增强,且略有下降,这是由于过多的质量浓度使得有效官能团和吸附位点重叠在一起所导致的^[14]。由此,综合考虑去除率和经济成本,选择 2 g/L 为最适吸附剂质量浓度。

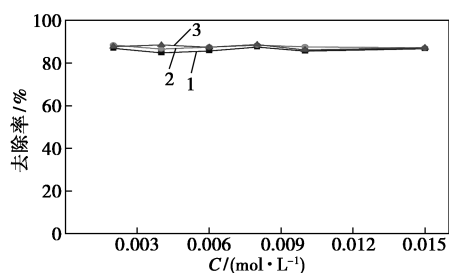


1—0.2 g/L; 2—0.5 g/L; 3—1.0 g/L; 4—2.0 g/L; 5—4.0 g/L; 6—6.0 g/L

图 6 吸附剂质量浓度对头孢他啶去除的影响

2.2.4 离子强度对吸附效果的影响

在头孢他啶初始质量浓度为 50 mg/L、Fe₃O₄@P-AC 质量浓度为 2 g/L、pH 为 6 的条件下,不同离子对吸附效果的影响如图 7 所示。由图 7 可知,随



1—Ca²⁺; 2—Na⁺; 3—Mg²⁺

图 7 离子强度对头孢他啶去除的影响

着 3 种离子浓度增加,对头孢他啶的吸附效果影响并不显著,其去除率始终在 85%~89% 之间波动,因此可以忽略不计^[15]。可见,Fe₃O₄@P-AC 作为吸附剂具有较稳定的吸附性能。

2.3 吸附动力学研究

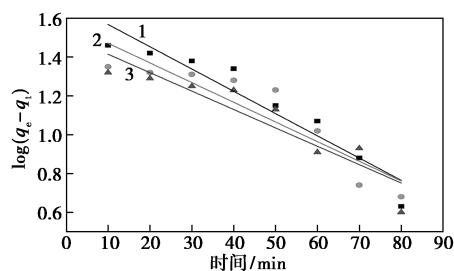
向 100 mL 100 mg/L 的头孢他啶溶液中加入 0.2 g Fe₃O₄@P-AC 后,在不同温度下恒温震荡。在预设时间取样,并测定上清液中剩余头孢他啶的浓度。分别采用准一级动力学模型和准二级动力学模型进行拟合分析:

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - (k_1/2.303)t \quad (3)$$

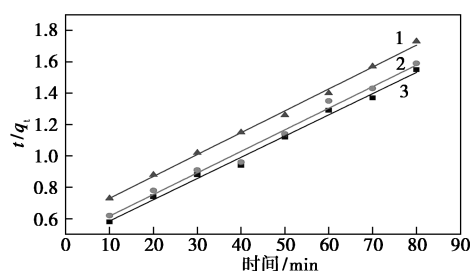
$$t/q_t = t/q_e + 1/(k_2 q_e^2) \quad (4)$$

式中:q_e 为达到吸附平衡时的吸附量,mg/g;q_t 为在 t 时刻的吸附量,mg/g;k₁ 和 k₂ 分别为准一级、准二级动力学模型的吸附反应速率常数,min⁻¹;t 为吸附时间,min。

准一级动力学模型和准二级动力学模型拟合如图 8 所示,吸附动力学模型拟合结果如表 2 所示。由图 8 和表 2 可见,准二级动力学模型的相关系数更高(R²>0.980 0),且拟合出的理论吸附量 q_{e,cal} 更接近实际测得的平衡吸附量 q_e,说明准二级动力学模型更适合描述 Fe₃O₄@P-AC 对头孢他啶的吸附过程,表明吸附过程以化学吸附为主^[16]。此外,根据拟合结果,k₂ 的值随着温度的升高而下降,说明高温不利于吸附过程。



(a) 准一级动力学模型



(b) 准二级动力学模型

1—293 K; 2—303 K; 3—313 K

图 8 准一级动力学模型和准二级动力学模型拟合

表2 吸附动力学模型拟合结果

T/K	准一级动力学模型				准二级动力学模型		
	q_e / (mg· g ⁻¹)	$q_{e,cal}$ / (mg· g ⁻¹)	k_1 / min ⁻¹	R^2	$q_{e,cal}$ / (mg· g ⁻¹)	k_2 / min ⁻¹	R^2
293	79.48	48.10	0.0264	0.8968	74.02	0.000405	0.9917
303	76.31	37.34	0.0233	0.8107	72.78	0.000394	0.9871
313	65.58	32.28	0.0218	0.8394	71.79	0.000328	0.9967

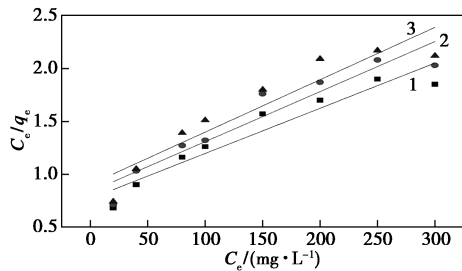
2.4 吸附热力学研究

取不同初始质量浓度头孢他啶溶液 100 mL,依次加入 0.2 g Fe₃O₄@P-AC,在不同温度下恒温震荡,磁分离后测定上清液中剩余头孢他啶的浓度。分别采用 Langmuir 型和 Freundlich 型吸附等温线方程进行拟合:

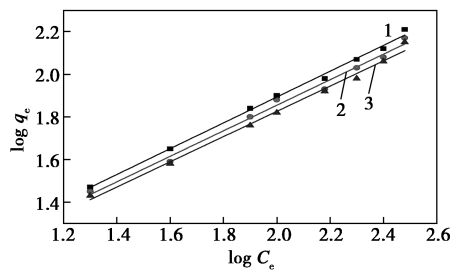
$$C_e/q_e = C_e/q_m + 1/(q_m K_L) \quad (5)$$

$$\log q_e = \log K_F + (1/n) \log C_e \quad (6)$$

式中: q_e 为达到吸附平衡时的吸附量,mg/g; C_e 为吸附平衡时的质量浓度,mg/L; q_m 为理论上计算的最大单分子层吸附量,mg/g; K_L 为 Langmuir 模型的吸附常数,L/mg; K_F 和 n 分别为 Freundlich 模型的参数,具体数值由实验方法确定。Langmuir 型和 Freundlich 型吸附等温线方程拟合见图 9。



(a) Langmuir 型



(b) Freundlich 型

1—293 K;2—303 K;3—313 K

图9 Langmuir型和 Freundlich型吸附等温线方程拟合

经上述方程计算得到的结果如表3所示。由表3可知,2种模型均能对 Fe₃O₄@P-AC 等温吸附过

程进行较好地拟合,但 Freundlich 型的拟合效果更好,表明头孢他啶的吸附过程以多分子层吸附为主。在 Freundlich 模型中,不同温度下 n 值均在 1~10 之间,说明吸附过程是易进行的。另外,随着温度的升高, n 值增大而 K_F 值减小,表明温度的升高导致吸附位点的结合能力减弱,使得吸附能力下降^[10]。

表3 吸附热力学模型拟合结果

T/K	Langmuir			Freundlich		
	q_m / (mg·g ⁻¹)	K_L / (L·mg ⁻¹)	R^2	K_F	n	R^2
293	233.64	0.00557	0.9057	4.80	1.65	0.9958
303	210.97	0.00568	0.8934	4.54	1.67	0.9902
313	202.02	0.00548	0.8652	4.38	1.69	0.9921

3 结论

(1)采用共沉淀法制备的 Fe₃O₄@P-AC 的芳香结构和含氧官能团更加丰富,能够为污染物的吸附提供更多位点。对头孢他啶吸附的主要作用力包括氢键作用和 π - π 共轭作用。

(2)溶液初始 pH、初始头孢他啶质量浓度及吸附剂质量浓度均会对 Fe₃O₄@P-AC 吸附头孢他啶产生影响。当溶液初始 pH 为 6、初始头孢他啶质量浓度为 50 mg/L、吸附剂质量浓度为 2 g/L 时,吸附效果最佳。此外,溶液中有共存离子存在时,对 Fe₃O₄@P-AC 吸附头孢他啶的影响可以忽略不计,在工程应用中,无需对此类废水进行预处理。

(3)吸附动力学研究表明,准二级动力学模型更适合描述 Fe₃O₄@P-AC 对头孢他啶的吸附过程,属于化学吸附。吸附热力学研究表明, Freundlich 型吸附等温线方程的拟合效果更好,表明头孢他啶的吸附过程以多分子层吸附为主。

参考文献

- [1] 邱红碧. 头孢类抗生素及其结构特征[J]. 医药卫生: 全文版, 2016, 90(5): 286-286.
- [2] Abdallah A, Zhang P, Zhong Q Z, et al. Application of traditional chinese herbal medicine by-products as dietary feed supplements and antibiotic replacements in animal production[J]. Current Drug Metabolism, 2018, 20(1): 54-64.
- [3] 王盈盈, 余静, 曾红杰, 等. 磁性吸附剂 CeO₂/MZFS 去除水中盐酸四环素[J]. 环境科学学报, 2020, 40(9): 3250-3258.
- [4] 陈翠霞, 林冠烽, 陈国荣, 等. 磷酸化学一步炭活化菌糠制备高吸附性能粉末活性炭[J]. 农业开发与装备, 2020, 49(2): 277-282.

(下转第 111 页)

- 环境工程学报, 2007, 1(7): 10-14.
- [6] Abourached C, Catal T, Liu H. Efficacy of single-chamber microbial fuel cells for removal of cadmium and zinc with simultaneous electricity production [J]. *Water Research*, 2014, 51(15): 228-233.
- [7] Qian Y, Huang L, Pan Y, *et al.* Dependency of migration and reduction of mixed $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, Cu^{2+} and Cd^{2+} on electric field, ion exchange membrane and metal concentration in microbial fuel cells [J]. *Separation and Purification Technology*, 2018, 192: 78-87.
- [8] Guan C Y, Tseng Y H, Tsang D C W, *et al.* Wetland plant microbial fuel cells for remediation of hexavalent chromium contaminated soils and electricity production [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2019, 365: 137-145.
- [9] Zhao S, Liu P, Niu Y, *et al.* A novel early warning system based on a sediment microbial fuel cell for in situ and real time hexavalent chromium detection in industrial wastewater [J]. *Sensors*, 2018, 18(2): 1-15.
- [10] Li X, Song H, Xiang W, *et al.* Electricity generation during wastewater treatment by a microbial fuel cell coupled with constructed wetland [J]. *Journal of Southeast University (English Edition)*, 2012, 28(2): 175-178.
- [11] Habibul N, Hu Y, Wang Y K, *et al.* Bioelectrochemical chromium (VI) removal in plant-microbial fuel cells [J]. *Environmental Science & Technology*, 2016, 50(7): 3882-3889.
- [12] Zhao C, Shang D, Zou Y, *et al.* Changes in electricity production and microbial community evolution constructed wetland-microbial fuel cell exposed to wastewater containing $\text{Pb}(\text{II})$ [J]. *Science of the Total Environment*, 2020, 732: 139127.
- [13] Yadav A K, Dash P, Mohanty A, *et al.* Performance assessment of innovative constructed wetland-microbial fuel cell for electricity production and dye removal [J]. *Ecological Engineering*, 2012, 47: 126-131.
- [14] 王同悦, Doherty L, 赵晓红, 等. 人工湿地/微生物燃料电池技术的发展现状 [J]. *中国给水排水*, 2015, 031(17): 129-136.
- [15] 方舟. 人工湿地型微生物燃料电池同步降解偶氮染料与产电的特性及机理 [D]. 南京: 东南大学, 2017.
- [16] Xu L, Zhao Y, Fan C, *et al.* First study to explore the feasibility of applying microbial fuel cells into constructed wetlands for COD monitoring [J]. *Bioresource Technology*, 2017, 243: 846-854.
- [17] Xu F, Ouyang D L, Rene E R, *et al.* Electricity production enhancement in a constructed wetland-microbial fuel cell system for treating saline wastewater [J]. *Bioresource Technology*, 2019, 288: 121462.
- [18] Vaiopoulou E, Gikas P. Effects of chromium on activated sludge and on the performance of wastewater treatment plants: A review [J]. *Water Research*, 2012, 46(3): 549-570.
- [19] Carlos, Cervantes, Jesús, *et al.* Interactions of chromium with microorganisms and plants [J]. *Fems Microbiology Reviews*, 2001, 25(3): 335-347.
- [20] Wang X, Tian Y, Liu H, *et al.* Optimizing the performance of organics and nutrient removal in constructed wetland-microbial fuel cell systems [J]. *Science of The Total Environment*, 2019, 653: 860-871.
- [21] Liu L, Chou T Y, Lee C Y, *et al.* Performance of freshwater sediment microbial fuel cells: Consistency [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2016, 41(7): 4504-4508.
- [22] Fang Z, Cheng S, Cao X, *et al.* Effects of electrode gap and wastewater condition on the performance of microbial fuel cell coupled constructed wetland [J]. *Environmental Technology Letters*, 2016, 38(8): 1051-1060.
- [23] Li H, Song H L, Yang X L, *et al.* A continuous flow MFC-CW coupled with a biofilm electrode reactor to simultaneously attenuate sulfamethoxazole and its corresponding resistance genes [J]. *Science of The Total Environment*, 2018, 637-638: 295-305.
- [24] Fang Z, Song H L, Cang N, *et al.* Electricity production from Azo dye wastewater using a microbial fuel cell coupled constructed wetland operating under different operating conditions [J]. *Biosensors and Bioelectronics*, 2015, 68: 135-141. ■

(上接第 105 页)

- [5] Lou Z, Sun Y, Bian S, *et al.* Nutrient conservation during spent mushroom compost application using spent mushroom substrate derived biochar [J]. *Chemosphere*, 2017, 169: 23-31.
- [6] 司崇殿, 郭庆杰. 活性炭活化机理与再生研究进展 [J]. *中国粉体技术*, 2008, (5): 48-52.
- [7] 邹星, 吴小莲, 莫测辉, 等. 蒙脱石对四环素类抗生素的吸附平衡及动力学 [J]. *高校化学工程学报*, 2011, 25(3): 524-529.
- [8] 张强, 朱铭强, 蒋花, 等. 山茱萸果核制备活性炭的工艺研究 [J]. *中南林业科技大学学报*, 2011, 31(11): 146-152.
- [9] Kumar B, Smita K, Cumbal L, *et al.* Biogenic synthesis of iron oxide nanoparticles for 2-arylbenzimidazole fabrication [J]. *Journal of Saudi Chemical Society*, 2014, 18(4): 364-369.
- [10] 张华. 头孢类抗生素在改性活性炭上的吸附 [D]. 北京: 北京化工大学, 2015.
- [11] 纪营雪, 王风贺, 张帆, 等. 稻壳灰对抗生素磺胺的吸附特性研究 [J]. *环境科学*, 2013, 34(10): 3912-3920.
- [12] 段洽笑. 磁性沸石咪唑骨架材料对水中头孢类抗生素的吸附去除及循环利用的研究 [D]. 北京: 北京化工大学, 2019.
- [13] Wu H, Feng Q. Fabrication of bimetallic Ag/Fe immobilized on modified biochar for removal of carbon tetrachloride [J]. *Journal of Environment Science*, 2017, 54C: 346-357.
- [14] Tony R. Membrane bioreactors nanotechnology improves landfill leachate quality [J]. *Filtration & Separation*, 2007, 44(11): 38-39.
- [15] Tzeng T W, Liu Y T, Deng Y, *et al.* Removal of sulfamethazine antibiotics using cow manure-based carbon adsorbents [J]. *International Journal of Environment Science and Technology*, 2016, 13(3): 973-984.
- [16] 计海洋, 汪玉瑛, 吕豪豪, 等. 不同炭化温度制备的蚕丝被废弃物生物炭对重金属 Cd^{2+} 的吸附性能 [J]. *应用生态学报*, 2018, 29(4): 1328-1338. ■