

DOI:10.7524/j.issn.0254-6108.2025041603

CSTR:32061.14.hjhx.2025041603

邢一帆, 方乐, 张成, 等. 微藻-生物炭体系多级耦合机制与工程闭环调控[J]. 环境化学, 2025, 44(11): 1-10.

XING Yifan, FANG Le, ZHANG Cheng, et al. Multilevel coupling mechanisms and closed-loop engineering regulation of a microalgae-biochar synergistic system[J]. Environmental Chemistry, 2025, 44 (11): 1-10.

微藻-生物炭体系多级耦合机制与工程闭环调控*

邢一帆^{1,2,3} 方乐^{1,2,3} ** 张成^{1,2,3} 李夏^{1,2,3}

(1. 北京师范大学自然科学高等研究院, 珠海, 519087; 2. 北京师范大学环境学院, 北京, 100875;

3. 北京师范大学环境学院湿地环境保护与生态修复全国重点实验室, 北京, 100875)

摘 要 抗生素滥用致使全球性水环境污染问题日益严峻, 对生态安全构成重大威胁. 在此背景下, 微藻-生物炭协同体系为应对这一难题开辟了绿色低碳的全新路径, 凭借生物-材料耦合作用, 达成“污染净化-资源再生”的双效协同目标. 本文深入系统地对微藻-生物炭协同体系的多尺度作用机制及其工程化潜力展开综述, 详述二者相互作用的分子机制, 剖析协同去除抗生素的具体途径, 并前瞻性地提出运用该体系构建“废水处理-生物质转化-材料再生”全闭环工程系统的构想, 力求为废水抗生素处理这一领域贡献一种绿色且可持续的解决方案.

关键词 微藻-生物炭耦合体系, 抗生素废水治理, 微藻资源回收, 低碳污水处置工艺.

中图分类号 X-1; O6 文献标识码 A

Multilevel coupling mechanisms and closed-loop engineering regulation of a microalgae-biochar synergistic system

XING Yifan^{1,2,3} FANG Le^{1,2,3} ** ZHANG Cheng^{1,2,3} LI Xia^{1,2,3}

(1. Advanced Institute of Natural Sciences, Beijing Normal University, Zhuhai, 519087, China; 2. School of Environment, Beijing Normal University, Beijing, 100875, China; 3. National Key Laboratory of Wetland Environmental Protection and Ecological Restoration, Beijing Normal University, Beijing, 100875, China)

Abstract The rampant misuse of antibiotics has led to a global water pollution crisis, posing significant threats to ecological security. In this context, the microalgae-biochar synergistic system emerges as an innovative, green, and low-carbon solution, achieving dual objectives of pollutant remediation and resource recovery through bio-material coupling effects. This study provides a comprehensive review of the multi-scale interaction mechanisms and engineering potential of the microalgae-biochar system. Specifically, it elucidates molecular-level interactions between components, analyzes synergistic antibiotic removal pathways, and proposes a forward-looking framework for constructing a fully closed-loop system integrating wastewater treatment, biomass conversion, and material regeneration. This work aims to offer a sustainable and eco-friendly strategy for addressing antibiotic-contaminated wastewater.

Keywords microalgae-biochar coupling system, treatment of antibiotic wastewater, microalgae resource recovery, low carbon wastewater disposal technology.

2025 年 4 月 16 日收稿(Received: April 16, 2025).

* 国家自然科学基金(52200142)资助.

Supported by the National Natural Science Foundation of China (52200142).

** 通信联系人 Corresponding author, E-mail: fang.le@bnu.edu.cn

抗生素作为 20 世纪最重要的医学发现之一,在医疗和畜牧领域贡献卓越,但其过度使用已引发全球性生态链式反应.研究证实,医疗废水^[1]、养殖排放^[2]与城市污水^[3]形成的复合污染网络,导致抗生素广泛侵入饮用水源^[4]、地表/地下水系^[5]及海洋环境^[6].此类污染物在水体中呈现持久性残留特征,不仅直接诱导抗生素耐药菌(antibiotic-resistant bacteria, ARB)和耐药基因(antibiotics resistance genes, ARGs)的跨介质传播,更可能通过与重金属、微塑料等污染物的协同作用产生复合毒性效应^[7].2000—2018 年,中低收入国家抗生素年消耗量增速超 20%^[8],预计至 2025 年全球每年因耐药性感染死亡人数或突破 1000 万^[9].尤为严峻的是,含抗生素废水兼具微生物毒性(半致死浓度(lethal concentration 50%, LC₅₀)<10 mol·L⁻¹),超高有机物负荷(化学需氧量(chemical oxygen demand, COD)1×10⁴—8×10⁴ mol·L⁻¹)及抗生物降解性(生化需氧量(biochemical oxygen demand, BOD₅)/COD<0.25)等特性,构成环境治理的顽固壁垒^[10].现有技术在此类废水处理中暴露系统性缺陷:吸附法面临二次污染风险^[10],生物处理受抗生素毒性抑制效率低下^[11],而膜分离技术和电化学法则受限于高成本与污染物累积问题^[12].因此,亟需开发兼具高效去除率、低环境风险和经济可行性的深度处理技术,以破解当前抗生素废水环境治理的困局.

微藻-生物炭协同体系通过生物-材料界面耦合机制,实现了污染物协同去除与资源化利用的双重目标.在抗生素去除方面,该体系凭借生物炭的高比表面积、多级孔道结构、表面持久性自由基(persistent free radicals, PFRs)^[13]与微藻的胞外聚合物(extracellular polymeric substances, EPS)、胞内酶、光合电子构建了“物化吸附-氧化降解-生物转化”三重动态阻控机制,可实现抗生素的高效去除^[14-15].在微藻资源化方面,生物炭的三维孔隙网络不仅隔离毒性物质,其负载的钠(Na)、钾(K)、钙(Ca)等微量营养元素可供微藻利用使其细胞密度提升 2—3 倍,同时通过静电相互作用与空间位阻效应实现微藻定向富集(粒径 5—50 μm),使采收能耗降低 85% 以上^[16-17].因此,微藻-生物炭协同体系将污染物阻控与生物质回收相结合,形成“污染控制-资源再生”双维耦合系统.

综上所述,微藻-生物炭协同体系通过三重创新破解了抗生素治理困局:首先,“物化吸附-氧化降解-生物转化”跨尺度协同机制实现了抗生素多路径同步去除;其次,基于三维网络的微藻定向富集技术突破了传统悬浮培养的高能耗瓶颈;最后,生物质转化为高附加值产物(如生物燃料)的系统设计,可实现废水处理副产物的价值重构.该技术为抗生素污染治理提供了兼具环境友好性与经济可行性的系统解决方案,其生物-材料界面耦合机制对新型污染物治理技术研发具有范式意义.未来需聚焦“分子互作机制-工艺参数优化-工程应用潜力”的跨尺度研究,特别是界面反应动力学解析与规模化工艺集成,以推动该技术从实验室向工程化应用的跨越.

1 分子尺度:界面能质传递与定向调控机制(Molecular scale: interfacial energy-mass transfer and directional regulation mechanism)

1.1 生物炭孔隙限域-营养缓释双驱动调控

生物炭作为一种多孔碳材料,在微藻培养系统中通过物理吸附、化学调控及营养供给等多维度协同机制,显著影响微藻的生长情况与代谢特征.如表 1 所示,所选用的微藻种类中,绿藻门(*Chlorophyta*)占比超过 66.67%,其中小球藻(*Chlorella*)属因其高环境适应性及快速增殖特性成为主要研究对象.与之匹配的生物炭材料中,生物质衍生碳(如木质残余物、农作物壳类热解产物)占比达 100%,由于其较低的灰分含量、较高的碳含量、较大的比表面积更适于与微藻细胞形成高效界面结合.值得注意的是,生物炭添加量与微藻生长响应呈现显著剂量依赖性.从表格中可以看出,当生物炭投加量<1 g·L⁻¹时,微藻生物量高于对照组,当投加量超过 5 g·L⁻¹时,生物量产量反而下降 50% 左右.生物炭对微藻生长分子级调控如图 1 所示.

(1)生物炭的孔隙网络(微孔<2 nm、中孔 2—50 nm、大孔>50 nm)通过物理-化学机制调控微藻生长.其多级孔道为微藻细胞(粒径 5—20 μm)提供定向附着位点,形成稳定的细胞-材料界面.研究表明,微孔限域效应缓解抗生素毒性(吸附效率>85%),并且花生壳磁性生物炭(CTS@FeBC)及木材生物炭的介孔结构(15 nm)通过静电引力与微藻细胞壁多糖的羧基结合,增强细胞固定化效率,缩短生长适应期,使生物量 10 d 内提升 30%—80%^[18-20].

表 1 生物炭对微藻生长的影响

Table 1 The effect of biochar on the growth of microalgae

藻种类型 Microalgae species	培养基质 Culture medium	生物炭添加量/ (g·L ⁻¹) Amount of biochar added	生物炭种类 Biochar species			微藻生长指标 Growth index of microalgae			参考文献 Reference
			原材料 Raw material	改性方法 Modified method	热解温度/℃ Pyrolysis temperature	生物量/ (mg·L ⁻¹) Biomass	生物量生产力/ (mg·L ⁻¹ ·d ⁻¹) Biomass productivity	光密度 Optical density	
<i>Chlorella pyrenoidosa</i>	模拟海水养殖废水	0.5	花生壳	FeCl ₃ 、壳聚糖	600	747	—	—	[18]
<i>Klebsormidiumflaccidum</i>	BG-11	150	木材	—	550	5509	—	—	[20]
<i>Anabaena cylindrica</i>	BG-11	150	木材	—	550	2181.5	—	—	[20]
<i>Chlorella vulgaris</i>	养猪废水	—	玉米秸秆	NaOH、MgCl ₂	550	1970	—	—	[24]
<i>Chlorella vulgaris</i>	模拟纺织废水	150	大型藻类	—	650	255.11	42.31	3.70	[25]
<i>Chlorococcum</i> sp.	BG-11(1/3硝酸盐)	1	橄榄仁	—	400	1.41	—	—	[26]
<i>Chlorococcum</i> sp.	BG-11(1/3硝酸盐)	5	橄榄仁	—	400	0.68	—	—	[26]
<i>Chlorococcum</i> sp.	BG-11(1/3硝酸盐)	10	橄榄仁	—	400	0.71	—	—	[26]

注: “—”表示无相关数据, 生长指标均为同实验下最高值。

Note: “—” indicates no relevant data. All growth indicators are the highest values under the same experiment.

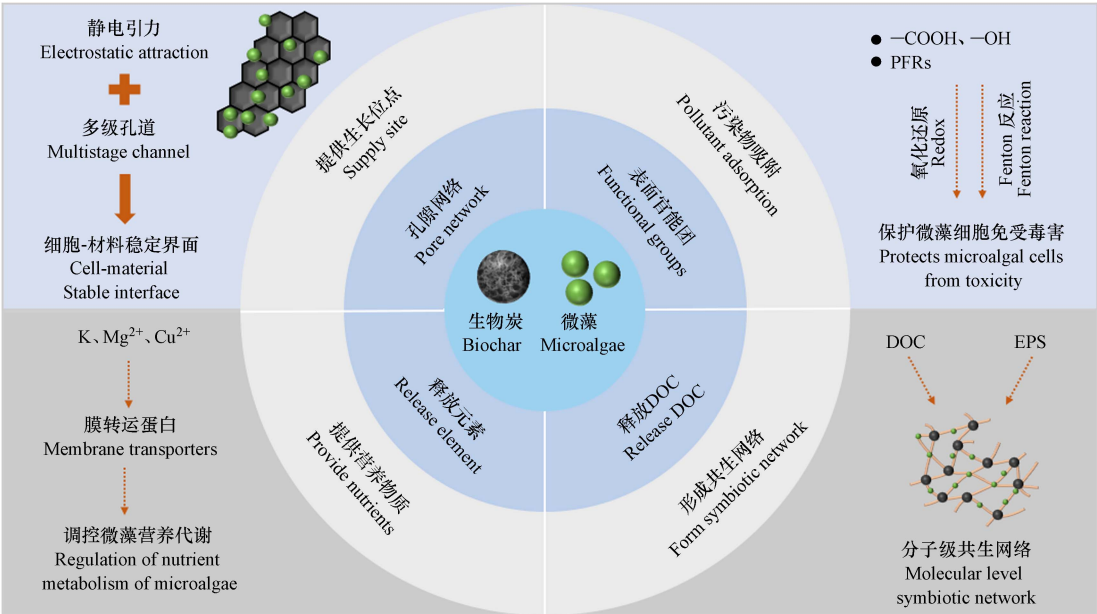


图 1 生物炭对微藻分子级调控机制

Fig.1 Molecular-Level Regulation Mechanisms of Biochar on Microalgae

(2)生物炭表面丰富的含氧官能团(—COOH、—OH)及 PFRs 通过化学反应调控微藻生理状态^[21-22]. 研究发现, 在含镉废水中, 生物炭的羧基与 Cd²⁺形成稳定络合物(结合能 ΔG=-25.3 kJ·mol⁻¹), 降低游离 Cd²⁺浓度至<0.1 mg·L⁻¹, 抑制其对微藻光系统 II (PS II) 的氧化损伤^[23]. 同时, 表面 PFRs 通过非均相 Fenton 反应降解有机污染物(如苯酚降解率>90%), 减少其对微藻抗氧化酶(SOD、CAT)活性的抑制, 维持细胞内活性氧(ROS)平衡. 实验显示, 添加生物炭的藻菌系统中微藻叶绿素 a 含量提升 42%, 光合电子传递速率(electron transport rate, ETR)提高 1.5 倍^[24].

(3)生物炭中负载的 K⁺、Mg²⁺、Cu²⁺等金属离子通过跨膜转运蛋白(如 K⁺通道蛋白 KAT1、Mg²⁺转运体 MGT)调控微藻营养代谢^[16, 25]. Tsavatopoulou 等的研究证明, 橄榄仁生物炭释放的 K⁺(0.8 mg·g⁻¹)可激活微藻丙酮酸激酶活性, 促进糖酵解通量, 使生物量提高至 1.41 mg·L⁻¹^[26]. 此外, 生物炭诱导的氮饥饿环境(C/N>20)通过抑制硝酸盐还原酶活性, 上调乙酰辅酶 A 羧化酶基因表达, 促使脂质积累量增

加 50%—70%，且棕榈油酸(C16:1)占比提升至 35%，优化生物柴油低温流动性(浊点 $<-10\text{ }^{\circ}\text{C}$)^[25]。

(4)生物炭释放的溶解性有机碳(dissolved organic carbon, DOC)与微藻分泌的 EPS 形成分子级共生网络。例如，促进微藻-生物炭聚集体形成(粒径 $>200\text{ }\mu\text{m}$)，使光捕获效率提升 30%。该互动还激活 EPS 中多糖合成基因(如 *glgC*)，增加胞外多糖分泌量($>150\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$)，强化污染物吸附与跨膜转运能力，使微藻对磷的吸收率提高至 95%^[27-28]。并且，生物炭通过调控微藻关键基因表达与代谢通路，实现生长性能的分子级优化。蛋白质组学分析表明，生物炭暴露上调普通小球藻(*Chlorella vulgaris*)中碳固定相关基因(如 *rbcL*、*rbcS*)表达量 2—3 倍，同时激活脂肪酸合成途径中 *accD* 和 *fabH* 基因，使脂质产率达 $76.79\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ^[25]。基于此，可通过定制生物炭表面化学(如 N 掺杂提升电子传递效率)或孔隙结构(分级孔适配不同藻种)，设计靶向调控特定代谢网络的工程化体系，为微藻高值化应用提供分子设计基础。

1.2 基于界面化学的微藻采收强化机制

微藻细胞因粒径微小($5\text{--}50\text{ }\mu\text{m}$)且表面带负电荷，在溶液中高度分散，导致传统采收技术(如离心、过滤)面临高能耗(能耗占比 20%—30%)与低效瓶颈^[29-30]。如图 2 所示，生物炭凭借其高比表面积($>100\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)、可调控表面官能团(—COOH 、 —OH 等)及多级孔隙结构(微孔 $<2\text{ nm}$ 、中孔 $2\text{--}50\text{ nm}$ 、大孔 $>50\text{ nm}$)，通过界面化学作用突破微藻-溶液两相界面能垒。例如，盐酸改性藻基生物炭通过酸处理将比表面积从 $22.8\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 提升至 $38.3\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ ，孔隙体积增加 13%，其表面含氧官能团与微藻 EPS 中的多糖通过氢键及疏水作用形成稳定复合物，使铜绿微囊藻吸附率达 99.02%^[31]。这种界面互动不仅降低藻悬浮稳定性，还为后续分离提供化学锚定位点。

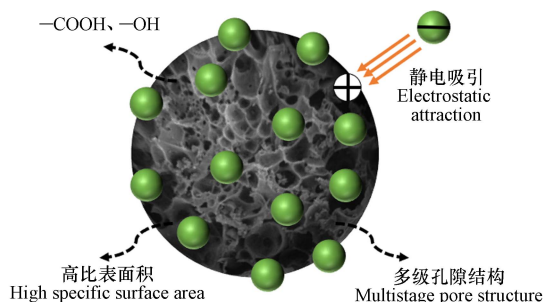


图 2 生物炭回收微藻机制

Fig.2 Mechanisms of microalgae recovery by biochar

生物炭通过表面电荷工程精准调控微藻-材料界面静电行为。微藻细胞表面负电荷(Zeta 电位: -25 mV)与阳离子改性生物炭(如壳聚糖包覆磁性生物炭 CTS@FeBC, Zeta 电位: $+15\text{ mV}$)间的强静电引力(DLVO 理论计算势垒降低 $>80\%$)主导吸附过程^[17, 32]。CTS@FeBC 通过 Fe^{3+} 负载与壳聚糖涂层，实现磁响应性(饱和磁化强度 $>30\text{ emu}\cdot\text{g}^{-1}$)与高正电荷密度双重特性，在 $\text{pH}=2\text{--}12$ 范围内对小球藻回收效率均 $>96\%$ ，且 2 min 内完成磁分离^[17]。其作用机制涵盖：①静电吸引中和表面电荷，②磁颗粒诱导的“扫掠絮凝”效应增强聚团，③孔隙限域(孔径 20 nm)固定单细胞。Langmuir 模型显示其最大吸附容量达 $2.034\text{ g}\cdot\text{g}^{-1}$ ，且循环 3 次后效率保持 85.5%，验证了界面化学稳定性。

基于界面化学的微藻采收技术需兼顾效率与经济性。通过定向修饰生物炭表面官能团(如氨基化提升正电荷密度)或构建杂原子掺杂结构(如 N 掺杂增强电子传递)，可进一步优化界面吸附动力学。例如，木质素衍生生物炭经 KOH 活化后，表面季铵基团密度增加 2 倍，使微藻絮凝速率提升 40%。未来研究应聚焦：①开发低成本表面改性工艺(如等离子体处理、生物质自掺杂)；②解析 EPS-生物炭分子级互动机制(如傅里叶变换离子回旋共振质谱表征结合能分布)；③设计磁-电协同驱动分离装置，实现能耗低于 $0.5\text{ kWh}\cdot\text{kg}^{-1}$ 的生物质采收。此类界面化学驱动的技术创新，有望将微藻回收成本降低至总生产成本 15% 以下，推动微藻技术在废水修复与生物能源领域的规模化应用。

2 过程尺度：“物化吸附-氧化降解-生物转化”动态协同路径(Process scale: The dynamic coupling pathway of “physicochemical adsorption-oxidative degradation-biological transformation”)

抗生素依据化学结构可分为大环内酯类(MLs)、磺胺类(SAs)、四环素类(TCs)、氟喹诺酮类

(FQs)及 β -内酰胺类等广谱类别,其全球消费量持续激增——2000—2015年间DDD(限定日剂量)总量从21.1亿攀升至34.8亿(年增长率3.9%),预计2030年市场规模将较2025年增长67%至423.35亿美元^[33]。这些抗生素在水环境中呈现持久残留特性,全球主要流域(长江、密西西比河等)频繁检出SAs、TCs及氟喹诺酮类(FQs),浓度高达 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 级,部分已突破生态安全阈值^[34]。然而,传统活性污泥法对低浓度抗生素($\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ — $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)去除效率不足50%,且易引发ARGs扩散。因此,亟需开发基于“物化吸附-氧化降解-生物转化”多机制协同的新型技术,通过界面功能强化(如自由基介导非均相氧化)、跨物种代谢耦联(如微藻-菌群互作)及智能材料设计(如磁性响应载体),实现抗生素的高效靶向去除与ARGs传播阻断,破解当前水处理技术“效率-成本-生态风险”的三角困局。

2.1 单一微藻系统效能瓶颈

单一微藻体系虽可通过生物吸附(如*Chlorella pyrenoidosa*对诺氟沙星吸附率61.5%及胞内酶(如CYP450)降解实现抗生素去除,但其作用机制存在显著短板^[35]。研究表明,微藻依赖EPS中C—O、N—H等官能团的物理吸附对磺胺类/氟喹诺酮类抗生素效率不足3%,且吸附位点易饱和(Langmuir模型最大吸附量 $<2\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$)^[36]。更严峻的是,环境波动($\text{pH } 5\text{—}9$ 或温度变化 $\pm 10\text{ }^{\circ}\text{C}$)可触发吸附-解吸动态平衡,导致高达40%的已吸附抗生素二次释放^[36]。这种不稳定性使单一微藻系统难以应对实际废水中抗生素浓度波动及多组分共存(如7种抗生素混合时去除率降至45.8%)的复杂场景^[37]。

微藻的酶促降解能力受抗生素毒性严重制约。当抗生素浓度 $>5\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,CYP450酶活性因活性位点竞争性抑制下降35%,且共代谢需持续添加外源碳源(如葡萄糖),使运行成本增加28%^[38-39]。此外,抗生素通过干扰光系统II(PSII)电子传递链(电子传递速率ETR降低50%)及诱导活性氧(ROS)爆发(超氧阴离子水平升高2倍),直接抑制叶绿素合成(叶绿素a含量下降14.58%)与抗氧化酶活性(SOD、CAT活性分别降低9.52%与14.58%)^[40]。这种代谢毒性导致微藻生长速率下降30%—50%,生物量积累受限,进一步削弱系统持续处理能力。

单一微藻体系面临“效率-成本-稳定性”三重矛盾:低浓度抗生素($<0.1\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$)需延长水力停留时间至7 d以上(如*Scenedesmus obliquus*对土霉素的完全去除,而高浓度场景($>5\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$)则需额外投加碳源或解毒剂,显著提高运维复杂度。同时,微藻采收能耗(占总成本20%—30%)与ARGs扩散风险(生物降解过程ARGs丰度增加1—2个数量级),进一步制约其工程化应用。因此,亟需通过材料介导的界面增效(如生物炭负载催化活性位点)或代谢网络重构(合成生物学强化降解途径),突破单一生物体系的固有瓶颈。

2.2 微藻-生物炭三级协同增效

微藻-生物炭耦合体系通过材料-生物界面互作显著提升抗生素去除效率,提升系统抗逆性与资源化潜力,突破单一微藻系统的代谢瓶颈。近年来已开展不少相关研究证实微藻与生物炭在抗生素去除的协同作用,Wang等研究发现,*Chlorellaproteoideoides*与生物炭联用可实现四环素100%去除(单独微藻仅65%)^[41],而磁性生物炭CTS@FeBC与蛋白核小球藻形成的杂化体对磺胺甲恶唑(SMX)去除率达45.7%,较单一组分效率提升1.3—2.3倍^[18]。此外,在复杂废水场景中,磁性生物炭耦合菌藻共生反应器对莫西沙星的去除率较对照组提高62%,且在高浓度($6\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$)下仍保持67.5%的稳定性能,同时COD与 NH_4^+-N 去除率超80%^[42]。生物炭的吸附缓冲效应(如孔隙截留、pH稳定)可降低微藻对抗生素的暴露浓度(如SMX生物可利用性减少50%),缓解其对光合电子传递链(ETR恢复至85%)及抗氧化酶系统(SOD活性提升20%)的毒性抑制。

微藻-生物炭体系中二者协同去除抗生素机制如图3所示,可分为3个阶段:(1)物化吸附主导阶段:生物炭通过 π - π 共轭(吸附能 $\Delta G=-18.6\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)、孔隙限域及静电引力(Zeta电位差 $>40\text{ mV}$)快速富集抗生素(如SMX吸附量达 $2.1\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$)^[43],同步通过微藻EPS中C—O/N—H基团络合污染物^[44],形成初级阻隔屏障;(2)氧化降解协同阶段:生物炭表面持久性自由基(PFRs密度 $>10^{17}\text{ spins}\cdot\text{g}^{-1}$)触发非均相Fenton反应(H_2O_2 利用率 $>90\%$)^[45],结合微藻光合作用产生的ROS(如 $\cdot\text{OH}$ 产量提升3倍)^[46],将难降解抗生素(如氟喹诺酮类)氧化为低毒中间体;(3)生物转化调控阶段:微藻-生物炭界面生物膜上调降解基因表达(如*metCF*基因表达量增加2.5倍),激活CYP450酶活性(提升35%)及 β -内酰胺酶介导

的键断裂效率(矿化率>70%),并通过跨膜转运蛋白(如 ABC 转运体)加速抗生素胞内富集(富集系数达 10^3)与矿化^[47-48].

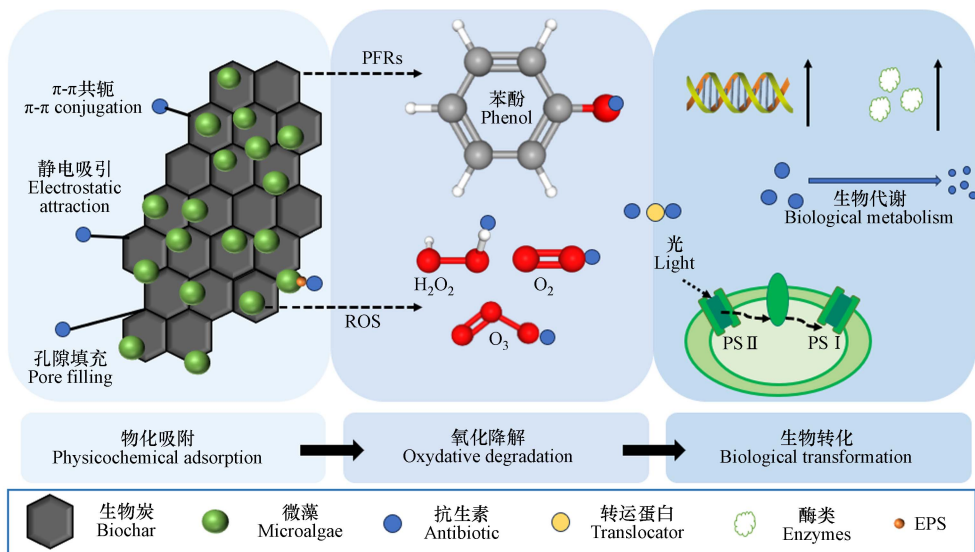


图 3 微藻-生物炭体系协同去除抗生素的机制

Fig.3 Synergistic mechanisms of antibiotic removal in microalgae-biochar systems

在实际废水环境中, 抗生素常与多种污染物共存, 而 pH、金属离子、COD 等环境因素对微藻-生物炭体系的性能表现有着极为重要的影响. 具体而言, pH 能够调节微藻与生物炭的表面电荷特性, 进而作用于代谢活性和吸附稳定性^[23]. 当 pH 处于较低水平(<4)时, 微藻与生物炭表面带正电荷, 这会限制离子的结合; 随着 pH 升至 5—6 区间, 其表面负电荷逐渐增强, 从而促进静电相互作用的发生; 然而, 当 pH 超过 6 时, 微藻能够通过释放代谢物来维持表面负电荷, 但生物炭表面电位的变化趋势却与微藻存在显著差异, 这意味着需要对 pH 进行优化调控, 以平衡微藻与生物炭之间的协同效应. 过量的金属离子会对微藻细胞产生毒性抑制作用, 主要表现为阻碍叶绿体功能, 进而影响光合作用的正常进行, 而生物炭凭借其孔隙结构可以吸附金属离子, 降低游离离子的浓度, 以此缓解毒性压力, 不过这一过程可能会导致生物炭孔隙发生堵塞, 此时可通过调控微藻与生物炭的比例来提升吸附容量^[23]. 有机物能够为微藻提供混合营养碳源, 有助于促进生物量的积累, 但过量的 COD 会因降低溶解氧而抑制微藻的呼吸作用; 生物炭则可以通过孔隙截留以及表面官能团结合的方式快速吸附有机物, 以此改善微藻的生长环境, 并且吸附在生物炭表面的有机物还能够被微藻二次利用, 进而形成协同降解机制^[18]. 因此, 通过精准地调控环境参数、优化微藻与生物炭的协同比例以及采取分阶段的操作策略, 可以协同提升微藻的生长效率与生物炭的吸附性能, 从而实现对复杂废水体系的高效修复以及资源的有效回收.

该协同体系创新性整合“物化吸附-氧化降解-生物转化”三重路径, 不仅能够短时间内富集并截留多种抗生素(吸附量可达毫克级), 还通过自由基与活性氧的协同作用, 实现难降解污染物的深度氧化降解, 同时微藻-生物炭界面增强的酶促反应进一步促进了抗生素的矿化转化, 该系统兼具节能环保与资源化利用潜力, 处理效率高、能耗低, 并可产生微藻转化为高附加值产品, 显著提升了废水处理的生态效益. 未来需聚焦: ①界面反应动力学调, 如 PFRs 定向生成技术; ②基因编辑强化降解通路, 如规律间隔成簇短回文重复序列 (clustered regularly interspaced short palindromic repeats, CRISPR) 敲入 *paocfix* 裂解酶基因; ③模块化反应器设计(磁-光耦合驱动), 推动该技术从实验室向万吨级废水处理工程转化, 为抗生素污染治理提供“高效去污-资源回收”双赢解决方案.

3 工程尺度: 全生命周期应用与闭环系统(Engineering scale: life cycle-wide application and closed-loop system)

微藻-生物炭体系作为一种新兴的污染治理与资源回收技术, 展现出显著的环境和经济效益. 该体系通过微藻的生物降解能力与生物炭的高效吸附特性协同作用, 可同步实现废水中抗生素(如四环

素、磺胺类)的高效去除(目标去除率>90%)和微藻生物质的定向转化. 微藻在代谢过程中分泌的EPS 和水解酶, 与生物炭表面官能团(如羧基、羟基、醌基)通过静电作用、氢键或 π - π 相互作用形成稳定复合体, 不仅能强化污染物吸附, 还可促进微藻生长(如提升 TCA 循环效率 1.5 倍). 此外, 微藻生物质可转化为高附加值产品(如油脂产率 25%—30%), 而生物炭可通过热处理、溶剂萃取、微波活化和生物再生等方式再生(效率>85%), 形成“处理-回收-再利用”的闭环系统(如图 4 所示), 契合绿色低碳发展的全球趋势. 虽然微藻-生物炭体系的废水处理成本($\$1.25$ — 1.37 m^{-3} ^[49])高于光催化技术($\$0.095\text{ m}^{-3}$ ^[50]), 与膜分离技术($\$1.4\text{ m}^{-3}$ ^[51])基本持平, 但其独特优势在于处理后收获的微藻生物质可作为高附加值原料, 用于生产生物燃料、动物饲料或生物肥料等经济产品, 这为成本效益平衡提供了重要补偿. 因此这一技术还可通过政策支持与产业链协同(如农业废水-微藻养殖耦合), 降低运行成本, 推动其在废水处理、碳减排和生物能源等领域的规模化应用.

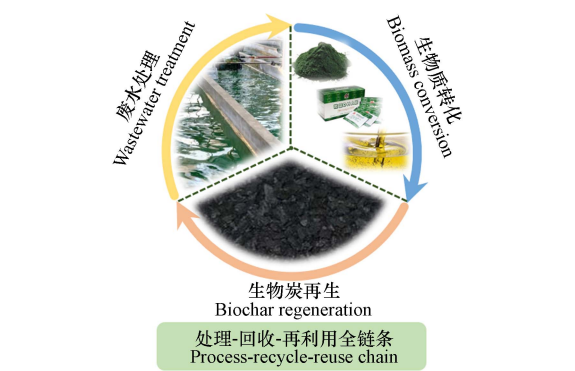


图 4 微藻-生物炭协同体系的资源闭环路径

Fig.4 Closed-loop resource pathways in synergistic microalgae-biochar systems

然而, 该体系从实验室走向工程化仍面临分子机制与工程适配性的双重挑战. 目前, 关于微藻-生物炭协同体系对抗生素的去除机制研究多聚焦于整体效率提升, 但对生物炭吸附与微藻降解的具体贡献比例仍缺乏系统性定量分析. 现有研究主要通过总去除率或单一机制实验(如单独吸附或降解)间接推测协同效应, 未能通过动态追踪或原位表征技术明确区分两者的贡献. 例如, 抗生素浓度随时间的变化曲线虽能反映总体去除趋势, 但无法剥离吸附主导阶段与生物降解阶段的交互作用; 而传统抑制剂实验(如自由基淬灭剂抑制氧化降解)虽可部分分离机制, 但可能干扰微藻代谢活性, 导致数据偏差. 此外, 多组分污染物共存时, 生物炭与微藻对不同抗生素的选择性吸附与降解差异尚未明晰. 为解析抗生素的去除路径, 需利用同位素标记法进行动态追踪, 稳定同位素(如 ^{13}C 、 ^{15}N 标记抗生素)结合质谱分析, 通过同位素分馏效应或代谢产物标记, 区分吸附(物理化学固定)与降解(生物转化)路径. 例如, 通过测定体系中标记抗生素在生物炭表面吸附量与微藻胞内代谢产物的同位素丰度变化, 建立质量平衡模型, 定量计算吸附与降解的贡献比例.

并且, 生物炭与微藻的界面电子传递机制尚未完全阐明. 例如, 生物炭表面醌基、羰基等官能团与微藻 EPS 的电子交换过程多依赖间接推测, 缺乏原位动态观测数据; 复杂水质条件(如多抗生素共存或重金属-抗生素协同污染)会引发竞争吸附效应(疏水性抗生素 $\lg K_{ow}>3.5$ 优先占据吸附位点)和毒性叠加效应(抑制微藻 PS II 的 D1 蛋白合成, 导致 ROS 累积和脂质过氧化)如扫描电子显微镜(scanning electron microscope, SEM)、傅里叶红外变换光谱(Fourier transform infrared spectroscopy, FTIR)等现有表征技术难以捕捉瞬时的电子转移过程, 需结合原位拉曼光谱(in situ Raman spectroscopy)和冷冻电子显微技术(cryo-electron microscopy, Cryo-EM)解析纳米级界面结构. 此外, 生物炭老化引发的孔隙塌陷与微藻凋亡毒素释放可能协同驱动 ARGs 宿主菌扩增, 但相关风险的定量预警模型仍待建立.

在工程化层面, 规模化反应器的传质限制与生物炭流失问题尤为突出. 微藻-生物炭团聚体(粒径 50—200 μm)因密度差异易形成沉降梯度, 导致反应器内氧传质不足和营养分布不均(COD 与抗生素浓度梯度差达 50%—70%), 显著降低污染物降解速率. 机械搅拌的剪切力不足会加剧团聚体分散困

难,使生物炭比表面积利用率下降.此外,连续流运行中生物炭的物理流失(机械磨损、重力沉降)与生物流失(微生物分解)不仅造成吸附容量衰减,还可能携带吸附的抗生素进入环境,引发二次污染.为突破这些瓶颈,需创新反应器设计(如气升式反应器优化流体力学)并开发代谢组学驱动的闭环系统,通过 ^{13}C 标记示踪碳氮流路径,精准调控共底物投加与生物炭再生工艺,实现“抗生素去除-微藻产油-生物炭活化”的全链条优化.

尽管微藻-生物炭协同体系的研究仍局限于实验室规模,尚未开展系统性中试验证,但全球微藻废水处理技术的示范项目已为其实用化提供了重要依据.例如,西班牙奇克拉纳“All-gas”项目(日处理 200 吨市政污水并联产生物甲烷)、欧洲 SaltGae 项目(针对高盐工业废水开发耐盐藻种,日处理 50 吨)及中国绿倍生态项目(日处理 300 吨印染废水,染料脱色率 98.7%)等案例,均验证了微藻技术在耦合污水处理与生物能源生产(如沼气、生物柴油)中的可行性.值得注意的是,生物炭作为外源添加物在实验室中已证实可显著提升微藻的污染物吸附能力与脂质合成效率,若整合至现有工程框架中,有望进一步优化系统性能.因此,微藻-生物炭体系在规模化应用中兼具技术适配性与增效潜力.未来研究需深度融合材料科学、合成生物学与环境工程的跨学科优势.一方面,通过生物炭表面改性(如引入特定官能团)和微藻基因编辑(如增强抗逆性)提升体系性能;另一方面,需构建全生命周期评价(LCA)模型,量化技术推广中的资源消耗与环境效益,推动政策支持与市场化机制(如碳交易).尽管目前该体系在大规模应用中仍受制于技术经济性(如高成本生物炭制备)和 ARGs 再激活风险,但其在绿色可持续发展中的潜力不容忽视.通过机制解析、工艺创新与产业协同的三维突破,微藻-生物炭体系有望从实验室研究迈向工程化应用,为全球水处理行业的低碳转型提供关键技术支撑.

4 结论(Conclusion)

微藻-生物炭协同体系是一种具有广阔应用前景的新型废水处理技术.通过优化生物炭特性、深入研究机理、开发高效工艺,该技术有望在未来实现大规模应用,为水污染治理和资源循环利用做出重要贡献.根据本文综述,微藻和生物炭的结合具有以下优势:(1)促进微藻生长:通过吸附毒性物质、提供营养及物理支撑,显著提升微藻生物量(如玉米秸秆生物炭使藻菌系统生物量增加 42%)与代谢产物(如脂肪酸甲酯含量提高);(2)优化微藻采收:改性生物炭(如盐酸酸化、磁性负载)通过静电作用与孔隙截留实现高效回收(吸附率>99%),且循环利用性良好;(3)强化抗生素去除:生物炭通过吸附(π - π 作用、氢键)与非生物降解(醌基自由基氧化)直接削减污染物,同时通过调控微藻基因表达(如 *metCF*、*paocfix* 基因上调)与共生菌群活性增强生物降解效率(如四环素去除率提升至 100%).未来需深入解析微藻-生物炭界面作用机制,优化改良性策略以适配复杂废水场景,并通过技术经济评估推动其工程化应用,实现“污染控制-资源再生”闭环体系的高效构建.

参考文献(References)

- [1] AYDIN S, AYDIN M E, ULVI A, et al. Antibiotics in hospital effluents: Occurrence, contribution to urban wastewater, removal in a wastewater treatment plant, and environmental risk assessment[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2019, 26(1): 544-558.
- [2] MO W Y, CHEN Z T, LEUNG H M, et al. Application of veterinary antibiotics in China's aquaculture industry and their potential human health risks[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2017, 24(10): 8978-8989.
- [3] CARBALLA M, OMIL F, LEMA J M, et al. Behavior of pharmaceuticals, cosmetics and hormones in a sewage treatment plant[J]. *Water Research*, 2004, 38(12): 2918-2926.
- [4] WANG H X, WANG N, WANG B, et al. Antibiotics in drinking water in Shanghai and their contribution to antibiotic exposure of school children[J]. *Environmental Science & Technology*, 2016, 50(5): 2692-2699.
- [5] BURKE V, RICHTER D, GRESKOWIAK J, et al. Occurrence of antibiotics in surface and groundwater of a drinking water catchment area in Germany[J]. *Water Environment Research*, 2016, 88(7): 652-659.
- [6] CHAU H T C, KADOKAMI K, DUONG H T, et al. Occurrence of 1153 organic micropollutants in the aquatic environment of Vietnam[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2018, 25(8): 7147-7156.
- [7] WU Y Q, CHEN Z Q, WEN Q X, et al. Mechanism concerning the occurrence and removal of antibiotic resistance genes in composting product with ozone post-treatment[J]. *Bioresource Technology*, 2021, 321: 124433.

- [8] van BOECKEL T P, PIRES J, SILVESTER R, et al. Global trends in antimicrobial resistance in animals in low- and middle-income countries[J]. *Science*, 2019, 365(6459): eaaw1944.
- [9] O'NEILL J. Tackling drug-resistant infections globally: final report and recommendations[C]. Review on Antimicrobial Resistance, 2016.
- [10] 杨振兴, 李烨莹, 叶芳芳, 等. 抗生素废水处理技术研究进展 [J]. 现代化工, 2021, 41(1): 57-61.
YANG Z X, LI Y Y, YE F F, et al. Summary of progress in antibiotics wastewater treatment technology[J]. *Modern Chemical Industry*, 2021, 41(1): 57-61 (in Chinese).
- [11] 李娜, 于婕, 杨晓文, 等. 污染物对海洋微藻光合固碳影响机制研究进展 [J]. 环境化学, 2025, 44(6): 2013-2026.
LI N, YU J, YANG X W, et al. The effects of contaminants on photosynthetic carbon sequestration by marine microalgae: A review[J]. *Environmental Chemistry*, 2025, 44(6): 2013-2026 (in Chinese).
- [12] XIE M, SHON H K, GRAY S R, et al. Membrane-based processes for wastewater nutrient recovery: Technology, challenges, and future direction[J]. *Water Research*, 2016, 89: 210-221.
- [13] 吴迈航, 周成赞, 罗章雄, 等. 碳质材料对水中磺胺类抗生素的吸附与降解机制研究进展 [J]. 环境化学, 2026, 45(1), DOI:10.7524/j.issn.0254-6108.2024070302.
WU M H, ZHOU C Y, LUO Z X, et al. Progress on the adsorption and degradation mechanism of sulfonamide antibiotics in water by carbonaceous materials[J]. *Environmental Chemistry*, 2026, 45(1), DOI:10.7524/j.issn.0254-6108.2024070302 (in Chinese).
- [14] WANG Y, HE Y Y, LI X Q, et al. Enhanced biodegradation of chlortetracycline via a microalgae-bacteria consortium[J]. *Bioresource Technology*, 2022, 343: 126149.
- [15] XIE P, CHEN C, ZHANG C F, et al. Revealing the role of adsorption in ciprofloxacin and sulfadiazine elimination routes in microalgae[J]. *Water Research*, 2020, 172: 115475.
- [16] LAW X N, CHEAH W Y, CHEW K W, et al. Microalgal-based biochar in wastewater remediation: Its synthesis, characterization and applications[J]. *Environmental Research*, 2022, 204: 111966.
- [17] HUANG K X, VADIVELLOO A, ZHONG H, et al. High-efficiency harvesting of microalgae enabled by chitosan-coated magnetic biochar[J]. *Bioresource Technology*, 2023, 390: 129860.
- [18] HUANG K X, VADIVELLOO A, ZHONG H, et al. Enhancing the removal of sulfamethoxazole and microalgal lipid production through microalgae-biochar hybrids[J]. *Bioresource Technology*, 2024, 413: 131510.
- [19] ZHAO L, XIAO D L, LIU Y, et al. Biochar as simultaneous shelter, adsorbent, pH buffer, and substrate of *Pseudomonas citronellolis* to promote biodegradation of high concentrations of phenol in wastewater[J]. *Water Research*, 2020, 172: 115494.
- [20] KHOLSSI R, MARKS E A N, MONTERO O, et al. The growth of filamentous microalgae is increased on biochar solid supports[J]. *Biocatalysis and Agricultural Biotechnology*, 2018, 13: 182-185.
- [21] WANG Y B, LU J, WU J, et al. Adsorptive removal of fluoroquinolone antibiotics using bamboo biochar[J]. *Sustainability*, 2015, 7(9): 12947-12957.
- [22] 秦孟渔. 互花米草改性生物炭及小球藻强化 SBR 反应器处理含抗生素废水的研究 [D]. 济南: 山东师范大学, 2023.
QIN M Y. Study on antibiotic-containing wastewater by *Spartina alterniflora*-based biochar and *Chlorella* enhanced SBR[D]. Jinan: Shandong Normal University, 2023 (in Chinese).
- [23] SHEN Y, LI H, ZHU W Z, et al. Microalgal-biochar immobilized complex: A novel efficient biosorbent for cadmium removal from aqueous solution[J]. *Bioresource Technology*, 2017, 244: 1031-1038.
- [24] YU J J, HU H C, WU X D, et al. Coupling of biochar-mediated absorption and algal-bacterial system to enhance nutrients recovery from swine wastewater[J]. *Science of The Total Environment*, 2020, 701: 134935.
- [25] REHMAN R, IQBAL J, UR REHMAN M S, et al. Algal-biochar and *Chlorella vulgaris* microalgae: A sustainable approach for textile wastewater treatment and biodiesel production[J]. *Biochar*, 2024, 6(1): 65.
- [26] TSAVATOPOULOU V D, VAKROS J, MANARIOTIS I D. *Chlorococcum* sp. biofilm growth on biochar from olive kernels solid support[J]. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 2023, 98(8): 1986-1994.
- [27] DHARA S, SAMANTA N S, DAS P P, et al. Potential of Biochar and Microalgae for Bioremediation of Emerging Contaminants[M]//Bioremediation of Emerging Contaminants in Water Volume 1. ACS Publications, 2024: 71-92.
- [28] HOU L G, HU K Y, HUANG F, et al. Advances in immobilized microbial technology and its application to wastewater treatment: A review[J]. *Bioresource Technology*, 2024, 413: 131518.
- [29] YANG Z Y, GAO F, LIU J Z, et al. Improving sedimentation and lipid production of microalgae in the photobioreactor using saline wastewater[J]. *Bioresource Technology*, 2022, 347: 126392.
- [30] SINGH G, PATIDAR S K. Microalgae harvesting techniques: A review[J]. *Journal of Environmental Management*, 2018, 217: 499-508.
- [31] HAN Y T, ZHENG J J, JIANG C, et al. Hydrochloric acid-modified algal biochar for the removal of *Microcystis aeruginosa*: Coagulation performance and mechanism[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2022, 10(6): 108903.

- [32] DAI D, QV M, LIU D Y, et al. Structural insights into mechanisms of rapid harvesting of microalgae with pH regulation by magnetic chitosan composites: A study based on E-DLVO model and component fluorescence analysis[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 456: 141071.
- [33] KLEIN E Y, van BOECKEL T P, MARTINEZ E M, et al. Global increase and geographic convergence in antibiotic consumption between 2000 and 2015[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2018, 115(15): E3463-E3470.
- [34] PATEL M, KUMAR R, KISHOR K, et al. Pharmaceuticals of emerging concern in aquatic systems: Chemistry, occurrence, effects, and removal methods[J]. *Chemical Reviews*, 2019, 119(6): 3510-3673.
- [35] WU H Y, XIONG Q, WANG Y C, et al. Co-metabolism of norfloxacin by *Chlorella pyrenoidosa*: Carbon source effects, biotransformation mechanisms, and key driving genes[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2025, 486: 136971.
- [36] KIKI C, RASHID A, WANG Y W, et al. Dissipation of antibiotics by microalgae: Kinetics, identification of transformation products and pathways[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 387: 121985.
- [37] FRASCAROLI G, HUNTER C, ROBERTS J, et al. Removal of antibiotics and their impact on growth, nutrient uptake, and biomass productivity in semi-continuous cultivation of *Auxenochlorella protothecoides*[J]. *Journal of Environmental Management*, 2025, 375: 124261.
- [38] WANG Y, NING W H, HAN M N, et al. Algae-mediated bioremediation of ciprofloxacin through a symbiotic microalgae-bacteria consortium[J]. *Algal Research*, 2023, 71: 103062.
- [39] WANG Y, LI J H, LEI Y, et al. Enhanced sulfonamides removal via microalgae-bacteria consortium via co-substrate supplementation[J]. *Bioresource Technology*, 2022, 358: 127431.
- [40] CHU Y H, LI S N, XIE P, et al. New insight into the concentration-dependent removal of multiple antibiotics by *Chlorella sorokiniana*[J]. *Bioresource Technology*, 2023, 385: 129409.
- [41] WANG S, ZHOU J Y, ZHANG Y F, et al. Biochar assisted cultivation of *Chlorella protothecoides* for adsorption of tetracycline and electrochemical study on self-cultured *Chlorella protothecoides*[J]. *Bioresource Technology*, 2023, 389: 129810.
- [42] 邹艳玲. 棉花生物炭磁改性及耦合菌藻共生反应器处理含抗生素废水研究 [D]. 济南: 山东师范大学, 2021.
- ZOU Y L. Study on the magnetic modification of cotton biochar and its enhancement to the bacterial-algal symbiosis reactor regards to the treatment of antibiotics containing wastewater[D]. Jinan: Shandong Normal University, 2021 (in Chinese).
- [43] van SON TRAN, HAO NGO H, GUO W S, et al. New chitosan-biochar composite derived from agricultural waste for removing sulfamethoxazole antibiotics in water[J]. *Bioresource Technology*, 2023, 385: 129384.
- [44] LI S N, BAI Y, LI Z L, et al. Overlooked role of extracellular polymeric substances in antibiotic-resistance gene transfer within microalgae-bacteria system[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2025, 488: 137206.
- [45] DUAN P J, LIU J Y, CHEN L, et al. Polymeric products deactivate carbon-based catalysts in catalytic oxidation reactions[J]. *Nature Water*, 2025, 3(2): 178-190.
- [46] GUO G J, WANG Z F, LU C, et al. Removal of antibiotics by four microalgae-based systems for swine wastewater treatment under different phytohormone treatment[J]. *Bioresource Technology*, 2024, 400: 130668.
- [47] WU H Y, XIONG Q, TIAN F, et al. A metabolic enzyme-photosynthetic machinery involved in the co-metabolism of enrofloxacin and ciprofloxacin by *Chlorella pyrenoidosa*[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2025, 492: 138142.
- [48] MAO B D, LI K Y, VADIVELLOO A, et al. Bacterial N-acyl-homoserine lactone enhances the degradation of sulfamethoxazole by microalgae and the associated metabolic regulatory mechanisms[J]. *Bioresource Technology*, 2025, 428: 132487.
- [49] ACIÉN FERNÁNDEZ F G, FERNÁNDEZ SEVILLA J M, MOLINA GRIMA E. Costs analysis of microalgae production[M]//Biofuels from Algae. Amsterdam: Elsevier, 2019: 551-566.
- [50] RAIKAR L G, GANDHI J, GUPTA K V K, et al. Degradation of Ampicillin with antibiotic activity removal using persulfate and submersible UVC LED: Kinetics, mechanism, electrical energy and cost analysis[J]. *Chemosphere*, 2024, 349: 140831.
- [51] BHOJWANI S, TOPOLSKI K, MUKHERJEE R, et al. Technology review and data analysis for cost assessment of water treatment systems[J]. *Science of The Total Environment*, 2019, 651: 2749-2761.