

绿色纳米吸附剂去除水中药物污染物的研究进展

王子宜*, 马国秀, 张昭, 唐燕娇
(兰州文理学院 化工学院, 甘肃 兰州 730000)

摘要: 药物污染物 (PhCs) 作为一类新兴的有机污染物, 会对人类健康和生态环境造成潜在威胁。近年来, 纳米吸附剂作为一种有效的碳中和材料, 因其生产成本低、可持续性好、理化性好、去除率高等优点, 使废水处理吸附技术得到了快速发展。总结了近年来可持续绿色纳米吸附剂修复污染水体的研究现状, 重点阐述了可持续绿色纳米吸附剂的形式、相互作用机制以及可持续绿色纳米材料在药物吸附去除方面的应用进展。最后, 结合已有研究现状, 对可持续绿色纳米吸附技术的研究方向进行了展望。

关键词: 纳米吸附剂; 药物污染物; 吸附; 废水处理; 碳中和

中图分类号: O6-33 **文献标识码:** A **文章编号:** 0258-3283 (2024) 05-0063-08

DOI: 10.13822/j.cnki.hxsj.2023.0720

Research Progress in the Removal of Drugs from Water using Green Nanoadsorbents WANG Zi-yi*, MA Guo-xiu, ZHANG Zhao, TANG Yan-jiao (School of Chemical Engineering, Lanzhou University of Arts and Science, Lanzhou 730000, China)

Abstract: Pharmaceutical contaminants (PhCs), an emerging class of organic pollutants, pose potential threats to human health and ecological environments. In recent years, as an effective carbon neutral material, the application of nanoadsorbents for wastewater treatment has seen significantly advancements due to their low production costs, sustainability, superior physicochemical properties, and high removal performance for pharmaceuticals. This review critically evaluated the progress made in the application of sustainable green nanoadsorbents for the removal of pharmaceuticals. It is also discussed the influential sorption parameters and interaction mechanisms. Furthermore, the current challenges associated with nanoadsorbents for the remediation of pharmaceuticals as well as their vast potential for application, are prospectively explored.

Key words: nanoadsorbents; pharmaceutical pollutants; adsorption; wastewater treat; carbon neutrality

随着现代医学的发展, 给人们提供安全、健康的医疗环境的同时, 药品的大规模生产导致各种废水中含有未完全处理或未经处理的药物污染物 (PhCs), 它们会在动物和人体内富集造成急性或慢性毒害。因此, 探究如何高效且经济绿色的去除水中的药物化合物成为了人们广泛关注的课题。目前, PhCs 的去除方法主要有过氧化氢或臭氧深度氧化^[1]、光降解^[2]、膜过滤^[3]、微藻处理^[4]、吸附^[5]、混合微生物降解^[6]、超纤维膜^[7]等。相比而言, 吸附法因其经济方便、效率高、可再生, 不产生二次污染而被视为废水中去除回收 PhCs 的潜在优势技术。吸附剂选择范围广, 最终产物无毒等优点成为了研究人员的首选^[8]。过去吸附材料大多采用不可再生材料, 如活性炭^[9]、原煤、褐煤、无烟煤、商业活性炭^[10]、火山灰^[11]来吸附废水中的 PhCs。同时, 在“碳中和”背景下, CO₂ 捕集与封存技术的开发与应用刻不容缓, 可持续绿色纳米材料或复合纳米材料因其成本低、耐受性好且孔隙结构发达而成为最有应

用前景的 CO₂ 吸附材料之一。

本文简述了近年来利用绿色纳米吸附剂去除水和废水中药物污染物的研究趋势。讨论了纳米吸附剂在固液界面的吸附现象和对各种 PhCs 的吸附性能和机理。综述了多种新兴纳米吸附剂 (金属氧化物、生物炭及其层状双金属氢氧化物 (LDH) 以及复合材料) 在药物脱除中的应用。最后, 从可再生性、成本效益、环境友好性和规模等方面对水和废水中药物修复的新技术改进提出了展望。

收稿日期: 2023-11-08; 网络首发日期: 2024-01-09

基金项目: 甘肃省教育厅青年博士支持项目 (2023QB-118); 2023 年甘肃省大学生就业创业能力提升工程项目; 2022 年国家级大学生创新创业训练计划项目 (202211562004)。

作者简介: 王子宜 (1985-), 女, 甘肃文县人, 博士, 副教授, 主要从事环境分析化学研究, E-mail: 568280702@qq.com。

引用本文: 王子宜, 马国秀, 张昭, 等. 绿色纳米吸附剂去除水中药物污染物的研究进展 [J]. 化学试剂, 2024, 46(5): 63-70。

1 吸附材料

1.1 吸附材料的吸附机理

对吸附材料的吸附机理探究有助于开发大吸附量、强吸附驱动力的吸附材料,也是指导后续应用的关键。吸附是一种微观结构的表面现象,通常发生在气固、气液、液固或液液两相的界面上。这种现象可以用自由能 ΔG_{ads} 来解释。吸附是一个自发的过程, ΔG_{ads} 的值为负。吸附的自由能有不同形式的能量,可以分为静电和非静电^[12]。当吸附质在水溶液中质子化或解离时,就会出现静电相互作用,这些相互作用可能是相斥的,也可能是吸引的,这取决于吸附剂和吸附物的电荷密度和溶液的化学性质^[13]。非静电相互作用本质上总是具有吸引力,它包括范德华力、氢键、 π - π 相互作用和疏水作用。而药物在纳米吸附剂上的吸附机制主要是静电和非静电两种,这与溶液的 pH、纳米材料的表面特性和药物种类有关。

Azhar 等^[14]利用 HKUST-1(铜基金属有机框架(Cu-MOF))吸附磺胺氯吡嗪(SCP),在溶液 pH 3.5 时, HKUST-1 上的吸附量最大,这主要与带正电荷的 HKUST-1 与 SCP 之间的静电相互作用有关,以及氢键和 π - π 相互作用的参与,如图 1 所示。

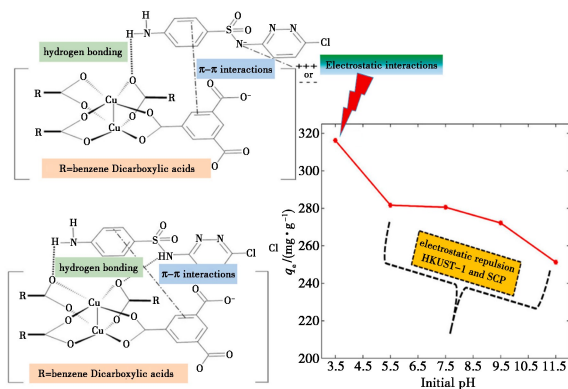


图 1 使用 HKUST-1(Cu-MOF) 吸附磺胺类抗生素(SCP) 机理示意图^[14]

Fig.1 Schematic illustration of SCP type of sulfonamide antibiotic using HKUST-1 (Cu-MOF)^[14]

Li 等^[15]研究了环丙沙星(CIP)在石墨化的多壁碳纳米管上的系统吸附。研究发现,疏水相互作用是 CIP 离子吸附过程的主要机制。在另一项研究中^[16],使用 ZnO 纳米颗粒对含有盐酸环丙沙星+盐酸氧氟沙星和双氯芬酸钠+扑热息痛在水溶液中进行竞争性吸附去除。在 pH 值低于零电荷点(pH_{PZC} 8.7)时,带正电荷的 ZnO 与两性离

子氧氟沙星(OFL)和 CIP(带负电荷)的羧基之间存在强烈的静电吸引。

根据热力学研究,吸附可分为物理吸附和化学吸附。在物理吸附过程中,吸附物通过范德华力、 π - π 相互作用或氢键等,弱相互作用与吸附剂结合。这是个多级过程,不涉及形成新的键或任何共轭体系^[17]。通常低温有利于这个过程进行,并且需要较低的热焓(ΔH 在 20~40 kJ/mol 之间)。化学吸附是指吸附物和吸附剂之间形成化学键的吸附过程,该过程需要的活化能在 40~400 kJ/mol 之间。化学吸附比物理吸附适用温度范围更广,其作用力随着温度的升高而增加^[18]。Khalil 等^[19]测试了新型多孔石墨烯材料(PG)去除 6 种药物的去除效率,结果表明, ΔH 的范围为 10~53 kJ/mol。 ΔH 值符合药物在 PG 上的放热吸附(即吸附随温度的升高而降低),如图 2 所示。其 ΔH 值表明污染物与 PG 之间的键合属于物理吸附^[20]。

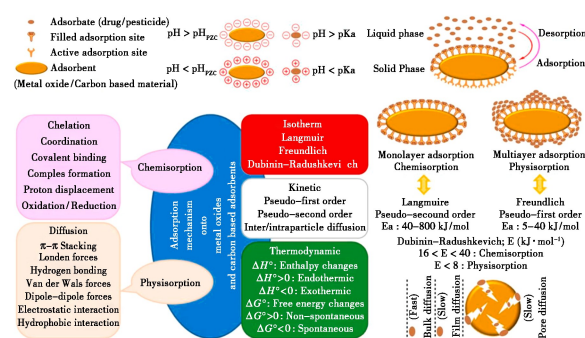


图 2 吸附机理热力学可行性模型示意图^[19]

Fig.2 Schematic illustration for the adsorption mechanism thermodynamic feasibility models^[19]

1.2 影响吸附的因素

由于不同药物的溶解性、疏(亲)水性、挥发性等物理化学性质上的差异,导致药物在纳米吸附剂上的吸附是一个复杂的过程。通常来说,溶液 pH 值、吸附剂的特性(溶解度、解离系数等)和系统平衡/动力学对水中药物污染物的去除效率影响最为显著,并且在吸附过程中不会单一起作用,而是存在协同效应。此外,固-液分布系数($\log K_d$)、辛醇-水分配系数($\log K_{ow}$)、有机碳基吸附系数($\log K_{oc}$)对药物在吸附剂上吸附都有重要影响^[20]。因此,优化实验吸附条件对提高药物在水溶液中的去除率至关重要。

1.2.1 溶液 pH 值

溶液 pH 值是影响吸附作用重要因素,它不

仅影响吸附剂的表面电荷和表面官能团,还会改变溶液中 PhCs 的形态。吸附剂和 PhCs 的表面化学性质直接影响吸附过程的性能。根据溶液 pH 值不同,污染物上的可电离官能团可以通过静电相互作用或斥力与吸附剂表面相互作用,具体取决于 pKa 值^[21]。例如,在酸性 pH 值 ($\text{pH} < \text{pKa}$) 下,双氯芬酸(DIC)和磺胺甲噁唑(SMX)从氧化石墨烯(GO)中脱除的效果大于碱性条件 ($\text{pH} > \text{pKa}$),低 pKa 值在水溶液中会形成中性离子,并通过疏水和 π - π 相互作用对 GO 表现出高亲和力^[22]。在另一项研究中,Peng 等^[23]揭示了 N-RGO/ Fe_3O_4 对诺氟沙星(NOR)、酮洛芬(KPF)的高吸附。当溶液从 pH 4 增加到 pH 7 时,KPF 的吸附显著增加。而对于 NOR,随着从 pH 3 增加到 pH 10 时,去除率逐渐增加。低 pH 值下对 KPF 的高吸附(pKa 值为 4.45)与 N-rGO/ Fe_3O_4 的质子化表面电荷有关,这导致吸附剂表面与 KPF 分子之间产生强烈的静电相互作用。相反,NOR 具有两个质子位点(羧基和哌嗪基),在酸性条件下由于静电斥力而在 N-rGO/ Fe_3O_4 上吸附作用较低。此外,药物在纳米吸附剂上的吸附还可能通过其他相互作用机制来控制,包括 π - π 相互作用、氢键和化学还原^[24]。

1.2.2 吸附剂的特性

吸附剂的理化特性直接关系到吸附过程的去除效率和经济性。过去传统使用的吸附剂,如活性炭、沸石和粘土矿物等,已被用于从水环境中去除 PhCs。这些传统吸附剂对 PhCs 吸附能力低、可重复使用性差,在实际应用中会降低其效率。随着纳米技术在水质净化领域的巨大进步和人们对提高吸附剂去除效率的需求不断增加,纳米吸附剂(粒径在 1~100 nm 之间)在吸附过程中得到深入研究^[25]。各种纳米吸附剂被研究用于药物去除,例如石墨烯基纳米吸附剂^[26]、金属氧化物纳米颗粒^[27]、MOFs^[28]、聚合物纳米颗粒^[29]。纳米吸附剂与微米尺度吸附剂相比,纳米吸附剂提高了吸附效率。

因纳米吸附剂增加了表面积,表面具有更多的表面自由能,从而提高了化学反应的速率。同时使用各种官能团进行表面功能化,以防止纳米颗粒的聚集,并提供更好的选择性和重复性来根据要求去除所需的药物。Li 等^[30]以沸石咪唑酸骨架-8(NPC-700)为原料制备纳米孔碳用于去除 CIP,结果表明,与微孔活性炭(131.14 mg/g)、改

性竹基碳(233.37 mg/g)、化学制备碳(104.20 mg/g)等吸附剂相比,NPC-700 的最大吸附量可达 416.7 mg/g,因它具有 750 m^2/g 的高表面积,而且静电相互作用和疏水相互作用在去除 CIP 中也起到重要作用。

1.2.3 吸附动力学

吸附动力学为研究药物分子在纳米吸附剂表面的吸附速率和传质机理提供了有价值的信息。纳米吸附剂表面吸附的药物剂量可由下式计算:

$$q_t = [(C_0 - C_t)/m] \times v$$

式中, q_t 为任意时刻 t 的吸附量,mg/g; C_0 、 C_t 为 $t=0$ 以及 t 时刻吸附质浓度,mg/L; m 为吸附剂的用量,g; V 为溶液的体积,L。

传质动力学包括 3 个步骤,如图 3 所示^[31]:首先是外扩散,即吸附质从液相扩散到吸附剂表面;然后是内部扩散,即吸附质在吸附剂孔隙中的吸附;第三步是吸附质在吸附剂活性位点的吸附。吸附动力模式包括拟一阶吸附动力模式、拟二阶吸附动力模式、Elovich 模型、粒子内扩散模型等(图 3)。线性回归法是计算动力学模型中最常用的方法。然而,线性化过程可能会因引入因变量和自变量而导致误差,并使参数的测量不当。因此,如今研究人员专注于非线性方法,以获得更准确的参数值^[32]。

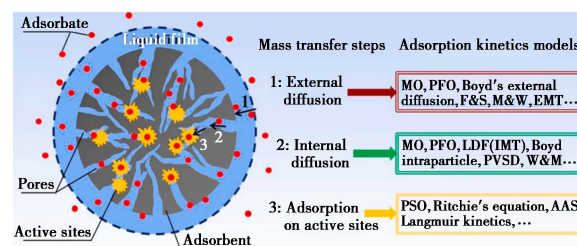


图 3 吸附传质动力学的 3 种机理^[31]

Fig.3 Illustration of adsorption mass transfer kinetics comprises three mechanisms^[31]

1.3 吸附等温线和等温模型

吸附等温线有助于描述恒温条件下吸附质和吸附剂之间的关系。当吸附剂(通常为液相)与吸附质接触足够时间时建立平衡状态,本体溶液中的界面浓度达到动态平衡。为了阐明这种平衡,采用线性和非线性的数学模型及其基本假设来描述吸附机制、表面特性和吸附剂亲和力之间的关系。吸附等温线可以用两个典型的模型来描述^[33,34]:Langmuir 模型认为是单层吸附,所有点的能量都是相等的,均匀吸附于表面;Freundlich

模型适用于非均匀表面上的非理想吸附,且认为是多层吸附,吸附位点的能量分布呈指数下降。

2 典型的药物污染物

2.1 抗生素类药物

全球每年估计消耗 10 万~20 万 t 抗生素,用于治疗细菌性疾病。大量的抗生素类药物(FQs)以及其代谢产物被排出体外到达环境中且不能被有效降解,从而对水生环境、生态平衡以及人类安全产生很大的隐患。王玉洋^[35]成功制备了结构稳定的 Cu 修饰多孔氮化硼纳米纤维(BNNF-Cu),BNNF-Cu 的比表面积可达 737.194 m²/g,孔径为 1~5 nm,从而大大提高了对 OFL、NOR 和恩诺沙星(ENR)等氟喹诺酮类抗生素的去除能力。

2.2 非甾体类抗炎药物

非甾体抗炎药(NSAIDs)被广泛用于减轻疼痛、抗炎,具有退热和镇痛作用。这些代谢物即使浓度很低也可能会导致生态系统具有生态毒性从而对人类健康。何丽燕^[36]制备了聚吡咯功能化的 Cu₂MoS₄ 纳米复合材料(Cu₂MoS₄-Fe₃O₄@PPy),比表面积、孔体积和平均孔径分别为 11.26 m²/g、0.03 cm³/g 和 12.16 nm,并用于从水溶液去除对吡唑美辛(IDM)和酮洛芬(KET)。该吸附剂具有协同效应因此具有优异的吸附性能,去除率可达 97.1%和 88.6%。

3 绿色纳米吸附剂

如前所述,纳米材料已被广泛用于去除废水中的药物和其他污染物。如今,为了提高水中污染物的吸附能力和去除效果,人们已经合成了各种不同的纳米材料吸附剂。这些材料的开发为解决全球水污染问题提供了全新的思路。各种各样的纳米及纳米复合材料因其毒性低、易于合成和利用、比表面积和渗透性大、多孔结构和磁响应等优点,已被广泛应用于提高水中药物污染物的去除效率。如,Aydin 等^[37]使用磁性红泥纳米颗粒(晶粒尺寸为 13.84 nm,比表面积为 83.6 m²/g)从水介质中去除抗生素 CIP,制备的纳米颗粒具有很好的磁性,使得吸附剂在吸附后能够有效分离,对 CIP 的吸附量为 111.11 mg/g。Rosli 等^[38]利用石墨烯纳米薄片有效地将药物与水分离,去除率高达 99%,吸附量达 210.08 mg/g。Khalil 等^[39]研究评估了可渗透石墨烯以筛选模式消除 6 种来自不同水体的药物污染物的有效性,可以

去除水中 90%以上的药物。

3.1 金属氧化物纳米吸附剂

金属氧化物纳米吸附剂由于其低毒性、热稳定性、高表面积、多孔结构、易于回收,以及其结构中存在 Lewis 酸碱位点,在污染净化方面有着出色的性能^[40]。金属氧化物的物理化学性质,包括粒度和结构、表面活性、稳定性和潜在磁性等,对增强药物污染物的吸附能力有极大的好处。

3.1.1 氧化铁

在纳米吸附剂中,氧化铁吸附剂受到了广泛的关注。特别是赤铁矿(α -Fe₂O₃)、磁赤铁矿(γ -Fe₂O₃)和磁铁矿(Fe₃O₄),因为它们在消除水中污染物方面的效率高出了 5~10 倍。各种研究报道了金属氧化物吸附剂衍生的不同低成本吸附剂对药物的显著去除,如锰^[41]、磁铁矿^[42]等。此外,金属有机框架(MOF)在有效去除环境中的药物方面也受到越来越多的关注。

3.1.2 赤铁矿

赤铁矿已被广泛研究并作为吸附剂或光催化剂用于水中药物的处理,具有很好的应用前景。赤铁矿具有持久性、低电荷和有序磁性等显著特征。赤铁矿通过与金属耦合^[43]、磁性纳米颗粒^[44]和微波辅助技术^[45],以提高废水中药物的去除性能。例如,利用生物合成的赤铁矿纳米颗粒有效地实现了卡马西平的吸附去除^[46]。在另一项研究中,CIP 在赤铁矿基纳米复合材料上的最大吸附量可达 328 mg/g^[47]。Khasawneh 等^[48]采用 5 wt% Fe₂O₃ 合成 Fe₂O₃-TiO₂ 吸附剂,显著提高了比表面积,降低了粒径,也增强了复合材料的光学特性。

3.1.3 磁铁矿

磁铁矿是一种岩石晶体,是主要的铁基矿石之一,化学名为 Fe₃O₄。它为铁磁性的,可以转化成稳定的磁铁。利用磁铁矿和磁铁矿基吸附剂去除废水中的药物已经进行了大量研究^[49]。例如,Stan 等^[50]制备了磁性 Fe₃O₄ 纳米颗粒,用于从水中实时清除 7 种抗生素。另一项研究通过球磨技术生产磁铁矿纳米颗粒,并将其通过芬顿反应降解 CIP 抗生素,去除率为 88.92%,表明纳米磁铁矿颗粒加入可以有效提高抗生素的吸附能力^[51]。

3.2 生物炭

生物炭是一种通过高温热解获得的碳基衍生物。目前,生物炭已被广泛用于 PhCs 吸附,它吸附 PhCs 的性能优于活性炭,因其具有高多孔结

构、高含碳量、表面积大且成本低等优势^[52]。同时,改性生物炭也已被开发,如在生物炭中插入石墨烯^[53]、层状双金属氢氧化物(LDH)^[54]或金属^[55],以提高其从水相吸收药物的性能。如,Ndoun 等^[56]利用从轧棉机废料和甘蔗渣中获得的生物炭以吸附水相药物污染物。生物炭加热到 700 °C 会使其比表面积和表面疏水性增加。Jang 等^[57]通过农业废弃材料形成的生物炭有效地从水中去除四环素类药物。

3.3 层状双金属氢氧化物(LDH)及其复合材料

LDH,也被称为阴离子粘土,具有水滑石结构,是一类环境友好的二维纳米吸附材料,通常表示为 $[M_{1-x}^{2+}M_x^{3+}(\text{OH})_2]_x^+ \cdot [(Anm^-)_x/m \cdot yH_2O]$,含有不同的二价、三价阳离子和层间阴离子(可以是无机或有机的阴离子)。LDH 制备容易,而且成本较低,具有优异的阴离子交换能力、高表面积和低毒性,已在废水处理中广泛应用。研究显示,基于 LDH 及其复合材料对各种抗生素和抗炎药物的去除效果非常显著。Xu 等^[58]采用水热法合成了不同物质的量比的未煅烧和煅烧 MgAl-LDH,并对其脱除四环素能力进行了研究。发现煅烧后的 MgO-LDH 对四环素具有良好的吸附作用,这主要是因为层间阴离子交换、外表面吸附以及 MgO 与四环素分子之间的化学相互作用。因此,MgAl 和 ZnAl 具有较高的药物去除率,其层间吸附行为具有较长的平衡时间。这表明 LDH 在不同水质中修复各种 PhCs 中具有潜在的应用前景。近年来,将 LDH 插入到不同的支撑材料,如生物炭、活性炭、聚合物和纳米材料等,制备了性能优异的 LDH 纳米复合材料,作为去除水中各种污染物的吸附剂^[59]。研究 LDH 及其复合材料为开发可持续、低成本、物理化学可改性的药物吸附材料开辟了新途径。

4 纳米吸附剂的再生与再利用

吸附材料使用后的再生能力是评估吸附剂是否有效的重要参数之一,它不仅可以节约成本,同时解决吸附剂回收处理的问题。再生使纳米吸附剂除了吸附能力提高外,还使纳米吸附剂在技术上和经济上更有益、更环保。由于污染物质种类繁多,吸附机理复杂,可采用联用多种再生法以求取得较好的再生效果,实现多种再生技术优势互补,达到减少化学药剂使用同时减低能耗。近年来,涌现的新兴再生技术克服了传统再生法的耗

能大等缺陷,但再生机理不明确、再生过程 and 安全性无法保障等问题阻碍了其实际应用,还有待人们深入研究。基于绿色化学理念,还应对纳米吸附剂的再生深入开发,有助于降低纳米吸附剂成本,打造纳米吸附技术绿色可持续发展,促进吸附技术工程化应用。目前,市场上有许多创新技术用于纳米吸附剂的再生和再利用。如,氧化铈-二氧化硅经磷酸盐处理后,可以重复使用 6 次。利用绿色合成 ZnO 纳米粒子包覆陶瓷超滤膜,对阿替洛尔和布洛芬药物有显著去除能力。ZnO 纳米粒子具有良好的防污性能和无毒副作用。在膜发育过程中添加 ZnONPs 增加了其亲水性,这是去除阿替洛尔和布洛芬的理想滤膜^[60]。

5 结论

综上所述,纳米技术和纳米材料(NM)为高效水处理提供了应用价值,与传统技术相比,NM 由于其高比表面积和丰富的活性位点,成为污水处理领域颇受青睐的新型环境功能材料,随着对原料、制备方法、改性途径、吸附机理等研究的逐步深入,NM 的应用前景愈发广阔。今后的研究方向可重点关注以下几个方面:

(1)目前,大多研究者只对有限的单一药物污染物进行了吸附研究。为了使纳米吸附剂在去除废水中的药物方面具有更大的潜力,可以对环境系统中多类别 PhCs 和多组分条件下的吸附性能展开研究。

(2)纳米吸附剂暂未应用于现场实时取样检测中,而是大多研究集中在材料制备和表征上,进一步的研究还应大量用于可持续吸附剂有效去除、回收废水中的 PhCs 实际应用以及进行大规模批量实验。

(3)纳米吸附剂对特定污染物的吸附还需进一步研究,为高选择性吸附剂的设计提供重要的指导。

(4)新兴的再生技术虽然克服了传统再生法耗能大等缺陷,但再生机理不明确、再生过程 and 安全性无法保障等问题阻碍了其实际应用,还有待人们深入研究。今后的研究还应基于绿色化学理念,对纳米吸附剂的再生深入开发,有助于纳米吸附剂降低成本,打造纳米吸附技术绿色可持续发展,促进吸附技术工程化应用。

(5)现阶段对纳米吸附剂的开发大多还处于实验室阶段,产量较低,要实现工业废水大规模处

理需要大量的吸附剂,并保证吸附剂性能的同时批量生产,这就要求无论是在生产设备还是在工艺上都需要有所突破。

参考文献:

- [1] YU S Y, XIE Z H, WU X Y, et al. Review of advanced oxidation processes for treating hospital sewage to achieve decontamination and disinfection[J]. *Chinese Chem. Lett.*, 2024, **35**(1): 108-114.
- [2] KUMAR A, KUMARI A, SHARMA G, et al. Carbon quantum dots and reduced graphene oxide modified self-assembled S@C₃N₄/B@C₃N₄ metal-free nano-photocatalyst for high performance degradation of chloramphenicol[J]. *Mol. Liq.*, 2020, **300**: 112-136.
- [3] CHEN W H, WONG Y T, HUANG T H, et al. Removals of pharmaceuticals in municipal wastewater using a staged anaerobic fluidized membrane bioreactor[J]. *Int. Biodegradation. Biodegrad.*, 2019, **140**: 29-36.
- [4] AMIT, NAYAK J K, GHOSH U K. Microalgal remediation of anaerobic pretreated pharmaceutical wastewater for sustainable biodiesel production and electricity generation[J]. *J. Water Process Eng.*, 2020, **35**: 101-119.
- [5] HOUNFODJI J W, KANHOUNNON W G, KPOYIN G, et al. Molecular insights on the adsorption of some pharmaceutical residues from wastewater on kaolinite surfaces[J]. *Chem. Eng. J.*, 2021, **407**: 127-176.
- [6] 李涛许, 芷菁, 周宁一. 药物类新污染物的微生物降解机制研究进展[J]. *微生物学报*, 2023, **63**(5): 1787-1795.
- [7] BA S, HAROUNE L, SOUMANO L, et al. A hybrid bioreactor based on insolubilized tyrosinase and laccase catalysis and microfiltration membrane remove pharmaceuticals from wastewater[J]. *Chemosphere*, 2018, **201**: 749-755.
- [8] NAUSHAD M, VASUDEVAN S, SHARMA G, et al. Adsorption kinetics, isotherms, and thermodynamic studies for Hg²⁺ adsorption from aqueous medium using alizarin red-S-loaded amberlite IRA-400 resin[J]. *Desalin. Water Treat.*, 2016, **57**: 18551-18559.
- [9] ZHAO Y, CHOI J W, BEDIAKO J K, et al. Adsorptive interaction of cationic pharmaceuticals on activated charcoal: Experimental determination and QSAR modelling[J]. *J. Hazard. Mater.*, 2018, **360**: 529-535.
- [10] LLADO J, SOLE-SARDANS M, LAO-LUQUE C, et al. Removal of pharmaceutical industry pollutants by coal-based activated carbons[J]. *Process Saf. Environ. Protect.*, 2016, **104**: 294-303.
- [11] WAMBA A G N, NDI S K, LIMA E C, et al. Preparation, characterization of titanate nanosheet-pozzolan nanocomposite and its use as an adsorbent for removal of diclofenac from simulated hospital effluents[J]. *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, 2019, **102**: 321-329.
- [12] FOO K Y, HAMEED B H. Insights into the modeling of adsorption isotherm systems[J]. *Chem. Eng. J.*, 2010, **156**: 2-10.
- [13] BERNAL V, GIRALDO L, MORENO-PIRAJAN J C, et al. Adsorption of pharmaceutical aromatic pollutants on heat-treated activated carbons: Effect of carbonaceous structure and the adsorbent-adsorbate interactions[J]. *ACS Omega*, 2020, **5**(25): 15247-15256.
- [14] AZHAR M R, ABID H R, SUN H, et al. Excellent performance of copper based metal organic framework in adsorptive removal of toxic sulfonamide antibiotics from wastewater[J]. *Colloid Interface Sci.*, 2016, **478**: 344-352.
- [15] LI H, ZHANG D, HAN X, et al. Adsorption of antibiotic ciprofloxacin on carbon nanotubes: pH dependence and thermodynamics[J]. *Chemosphere*, 2014, **95**: 150-155.
- [16] DHIMAN N, SHARMA N. Removal of pharmaceutical drugs from binary mixtures by use of ZnO nanoparticles: Competitive adsorption of drugs[J]. *Environ. Technol. Innov.*, 2019, **15**: 100-119.
- [17] GEORGAKILAS V, TIWARI J N, KEMP K C, et al. Noncovalent functionalization of graphene and graphene oxide for energy materials, biosensing, catalytic, and biomedical applications[J]. *Chem. Rev.*, 2016, **116**(9): 5464-5519.
- [18] HOU T, YAN L, LI J, et al. Adsorption performance and mechanistic study of heavy metals by facile synthesized magnetic layered double oxide/carbon composite from spent adsorbent[J]. *Chem. Eng. J.*, 2020, **384**: 123-131.
- [19] KHALIL A M E, MEMON F A, TABISH T A, et al. Nanostructured porous graphene for efficient removal of emerging contaminants (pharmaceuticals) from water[J]. *Chem. Eng. J.*, 2020, **398**: 125-140.
- [20] YAMAMOTO H, NAKAMURA Y, MORIGUCHI S, et al. Persistence and partitioning of eight selected pharmaceuticals in the aquatic environment: Laboratory photolysis, biodegradation, and sorption experiments[J]. *Water Res.*, 2019, **43**: 351-362.
- [21] ZHANG T, WANG W, ZHAO Y, et al. Removal of heavy metals and dyes by clay-based adsorbents: From natural clays to 1D and 2D nano-composites[J]. *Chem. Eng. J.*, 2020, **420**: 127-154.
- [22] NAM S W, JUNG C, LI H, et al. Adsorption characteristics of diclofenac and sulfamethoxazole to graphene oxide in aqueous solution[J]. *Chemosphere*, 2015, **136**: 20-26.

- [23] PENG G, ZHANG M, DENG S, et al. Adsorption and catalytic oxidation of pharmaceuticals by nitrogen-doped reduced graphene oxide/ Fe_3O_4 nanocomposite [J]. *Chem. Eng. J.*, 2018, **341**: 361-370.
- [24] ZUBAIR M, DAUD M, MCKAY G, et al. Recent progress in layered double hydroxides (LDH)-containing hybrids as adsorbents for water remediation [J]. *Appl. Clay Sci.*, 2017, **143**: 279-292.
- [25] SADEGH H, ALI G A M, GUPTA V K, et al. The role of nanomaterials as effective adsorbents and their applications in wastewater treatment [J]. *Nanostructure Chem.*, 2017, **7**: 1-14.
- [26] DELHIRAJA K, VELLINGIRI K, BOUKHVALOV D W, et al. Development of highly water stable graphene oxide-based composites for the removal of pharmaceuticals and personal care products [J]. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2017, **58**: 2899-2913.
- [27] 黄孝明, 陈瑶, 陈国力, 等. 无机物掺杂 TiO_2 吸附剂用于水中污染物吸附研究进展 [J]. *化学试剂*, 2023, **45**(11): 9-17.
- [28] 赵英杰, 赵慧芳, 王婷, 等. 金属-有机骨架材料用于水中痕量药物污染物的吸附脱除 [J]. *化工进展*, 2020, **39**(6): 2 187-2 205.
- [29] ZHUO N, LAN Y, YANG W. Adsorption of three selected pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) onto MIL-101 (Cr)/natural polymer composite beads [J]. *Separ. Purif. Technol.*, 2017, **177**: 272-280.
- [30] LI S, ZHANG X, HUANG Y. Zeolitic imidazolate framework-8 derived nanoporous carbon as an effective and recyclable adsorbent for removal of ciprofloxacin antibiotics from water [J]. *J. Hazard. Mater.*, 2017, **321**: 711-719.
- [31] WANG J, GUO X. Adsorption kinetic models: Physical meanings, applications, and solving methods [J]. *J. Hazard. Mater.*, 2020, **390**: 122 156.
- [32] GUO X, WANG J. The phenomenological mass transfer kinetics model for Sr^{2+} sorption onto spheroids primary microplastics [J]. *Environ. Pollut.*, 2019, **250**: 737-745.
- [33] SHAN D, DENG S, LI J, et al. Preparation of porous graphene oxide by chemically intercalating a rigid molecule for enhanced removal of typical pharmaceuticals [J]. *Carbon*, 2017, **119**: 101-109.
- [34] NAM S W, JUNG C, LI H, et al. Adsorption characteristics of diclofenac and sulfamethoxazole to graphene oxide in aqueous solution [J]. *Chemosphere*, 2015, **136**: 20-26.
- [35] 王玉洋. 六方氮化硼基改性材料对氟喹诺酮类抗生素吸附性能的研究 [D]. 天津: 河北工业大学, 2022.
- [36] 何丽燕. 多金属磁性纳米材料的制备及其去除水体中药物污染物研究 [D]. 兰州: 兰州大学, 2022.
- [37] AYDIN S, AYDIN M E, BEDUK F. Removal of antibiotics from aqueous solution by using magnetic Fe_3O_4 /red mud-nanoparticles [J]. *Sci. Total Environ.*, 2019, **670**: 539-546.
- [38] ROSLI F A, AHMAD H, JUMBRI K, et al. Efficient removal of pharmaceuticals from water using graphene nanoplatelets as adsorbent [J]. *Roy. Soc. Open Sci.*, 2010, **8**: 201 076.
- [39] KHALIL A M E, MEMON F A, TABISH T A, et al. Performance evaluation of porous graphene as filter media for the removal of pharmaceutical/emerging contaminants from water and wastewater [J]. *Nanomaterials*, 2021, **11**: 79-103.
- [40] DHIMAN N, SHARMA N. Removal of ciprofloxacin hydrochloride from aqueous solution using vertical bed and sequential bed columns [J]. *Environ. Chem. Eng.*, 2018, **6**: 4 391-4 398.
- [41] WANG A, CHEN Y, ZHENG Z, et al. In situ N-doped carbon-coated mulberry-like cobalt manganese oxide boosting for visible light driving photocatalytic degradation of pharmaceutical pollutants [J]. *Chem. Eng. J.*, 2021, **411**: 128 497.
- [42] KARIMI-MALEH H, SHAFIEIZADEH M, TAHER M A, et al. The role of magnetite/graphene oxide nanocomposite as a high-efficiency adsorbent for removal of phenazopyridine residues from water samples, an experimental/theoretical investigation [J]. *J. Mol. Liq.*, 2020, **298**: 112 040.
- [43] CHEN L, YANG S, HUANG Y, et al. Degradation of antibiotics in multi-component systems with novel ternary $\text{AgBr}/\text{Ag}_3\text{PO}_4$ @ natural hematite heterojunction photocatalyst under simulated solar light [J]. *J. Hazard. Mater.*, 2019, **371**: 566-575.
- [44] MA Z, SHAN C, LIANG J, et al. Efficient adsorption of selenium (IV) from water by hematite modified magnetic nanoparticles [J]. *Chemosphere*, 2018, **193**: 134-141.
- [45] ABDELAAL S A, ABDELHADY A M, MANSOUR N A. Physical and chemical characteristics of hematite nanoparticles prepared using microwave-assisted synthesis and its application as adsorbent for Cu, Ni, Co, Cd and Pb from aqueous solution [J]. *Mater. Chem. Phys.*, 2019, **235**: 121 771.
- [46] RAJENDRAN K, SEN S. Adsorptive removal of carbamazepine using biosynthesized hematite nanoparticles. *Environ. nanotechnology* [J]. *Monit. Manag.*, 2018, **9**: 122-127.
- [47] JAIN A, SHARMA A, KAPUR A, et al. Hematite dyspro-

- sium oxide nanocomposites biosynthesized via greener route for ciprofloxacin removal and antimicrobial activity [J]. *J. Nanostructure Chem.*, 2021, **11**: 437-453.
- [48] KHASAWNEH O F S, PALANIANDY P, AHMADIPOUR M, et al. Removal of acetaminophen using Fe_2O_3 - TiO_2 nanocomposites by photocatalysis under simulated solar irradiation: Optimization study [J]. *Environ. Chem. Eng.*, 2021, **9**: 104-921.
- [49] AL-HUSSAIN S A, EZZAT A O, GAFFER A K, et al. Removal of organic water pollutant using magnetite nanomaterials embedded with ionic copolymers of 2-acrylamido-2-methylpropane sodium sulfonate cryogels [J]. *Polym. Int.*, 2018, **67**: 166-177.
- [50] STAN M, LUNG I, SORAN M L, et al. Removal of antibiotics from aqueous solutions by green synthesized magnetite nanoparticles with selected agro-waste extracts [J]. *Process Saf. Environ. Protect.*, 2017, **107**: 357-372.
- [51] HIEW B Y Z, LEE L Y, LAI K C, et al. Adsorptive decontamination of diclofenac by three-dimensional graphene-based adsorbent: Response surface methodology, adsorption equilibrium, kinetic and thermodynamic studies [J]. *Environ. Res.*, 2019, **168**: 241-253.
- [52] PRASANNAMEDHAG, KUMAR P S, MEHALA R, et al. Enhanced adsorptive removal of sulfamethoxazole from water using biochar derived from hydrothermal carbonization of sugarcane bagasse [J]. *J. Hazard. Mater.*, 2021, **407**: 124-825.
- [53] MA Y, WU L, LI P, et al. A novel, efficient and sustainable magnetic sludge biochar modified by graphene oxide for environmental concentration imidacloprid removal [J]. *J. Hazard. Mater.*, 2021, **407**: 124-777.
- [54] SANTOS G E D S D, IDE A H, DUARTE J L S, et al. Adsorption of anti-inflammatory drug diclofenac by MgAl/layered double hydroxide supported on Syagrus coronata biochar [J]. *Powder Technol.*, 2020, **364**: 229-240.
- [55] SINGH V, SRIVASTAVA V C. Self-engineered iron oxide nanoparticle incorporated on mesoporous biochar derived from textile mill sludge for the removal of an emerging pharmaceutical pollutant [J]. *Environ. Pollut.*, 2020, **259**: 113-822.
- [56] NDOUN M C, ELLIOTT H A, PREISENDANZ H E, et al. Adsorption of pharmaceuticals from aqueous solutions using biochar derived from cotton gin waste and guayule bagasse [J]. *Biochar*, 2020, **3**: 89-104.
- [57] JANG H M, KAN E. Engineered biochar from agricultural waste for removal of tetracycline in water [J]. *Biore-sour. Technol.*, 2019, **284**: 437-447.
- [58] XU Z, FAN J, ZHENG S, et al. On the adsorption of tetracycline by calcined magnesium-aluminum hydrotalcites [J]. *Environ. Qual.*, 2019, **38**: 1-302-1-310.
- [59] 王新泉, 王进, 邓锐. 基于 AMD 回收的生物炭修饰 LDHs 降解土霉素研究 [J]. 化学试剂, 2023, **45**(5): 77-84.
- [60] BHATTACHARYA P, MUKHERJEE D, DEB N, et al. Application of green synthesized ZnO nanoparticle coated ceramic ultrafiltration membrane for remediation of pharmaceutical components from synthetic water: Reusability assay of treated water on seed germination [J]. *Environ. Chem. Eng.*, 2020, **8**: 103-803.