



去除水体中 PPCPs 的 4 种改性新型吸附材料研究进展

王小平¹, 龚 诚¹, 赖玲燕², 程 俊¹

(1. 重庆工商大学环境与资源学院, 催化与环境新材料重庆市重点实验室, 重庆 400067;

2. 浙江天蓝环保工程有限公司, 浙江杭州 311202)

[摘要] 近年来, 药品及个人护理用品(PPCPs)的环境污染问题日益严重。虽然这些污染物在水体中的浓度很低, 但由于其结构复杂、可生化性差, 对生态环境乃至人体健康产生危害。吸附分离是一种简单、快捷、高效去除水体中 PPCPs 的方法。分别综述了用于水体中 PPCPs 分离的 4 种深受学者关注极具发展潜力的吸附材料[生物炭、石墨烯、金属有机框架(MOFs)、层状双金属氢氧化物(LDH)]的研究进展, 重点介绍了它们改性复合的方法和改性复合后对 PPCPs 的吸附性能, 最后探讨了 4 种新型吸附材料的优缺点, 提出了未来深入研究的方向。

[关键词] 药品及个人护理用品; 吸附材料; 生物炭; 石墨烯; 金属有机框架; 层状双金属氢氧化物

[中图分类号] X703 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-829X(2022)09-0023-15

Research progress of four new modified adsorbents for removal of PPCPs in water

WANG Xiaoping¹, GONG Cheng¹, LAI Lingyan², CHENG Jun¹

(1. College of Environment and Resources, Chongqing Key Laboratory of Catalysis and Environmental New Materials, Chongqing Technology and Business University, Chongqing 400067, China; 2. Zhejiang Tianlan Environmental Protection Engineering Co., Ltd., Hangzhou 311202, China)

Abstract: In recent years, the environmental pollution of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) has become increasingly serious. Although their concentration in water is very low, they are harmful to the ecological environment and even human health due to complex structure and low biodegradability. Adsorption separation is a simple, fast and effective method to remove PPCPs from water. Four new adsorption materials for PPCPs separation in water, including biochar, graphene, metal-organic frameworks (MOFs) and layered double hydroxide (LDH) which have attracted much attention were reviewed. The capacity of adsorbing PPCPs after modified and composited were mainly introduced. Finally, the advantages and disadvantages of the four new adsorption materials were discussed and the future research direction was put forward.

Key words: pharmaceuticals and personal care products; adsorption materials; biochar; graphene; metal-organic frameworks; layered double hydroxide

药品及个人护理用品(pharmaceuticals and personal care products, PPCPs)是人或动植物使用的各种药物和护理用品中所含化学物质的总称, 主要包括抗生素、消炎药、精神类药物、环境激素、消毒剂、人工麝香、抗紫外线剂等多类物质^[1], 是一类新兴有机微污染物。虽然 PPCPs 污染物的环境浓度低, 但生态风险高, 研究表明多种 PPCPs 物质在环境中的残留会对环

境生物产生毒性效应, 甚至威胁人类健康^[2-3]。

近年来, PPCPs 的生产量和使用量逐渐提高, 水体中 PPCPs 物质的污染愈发严重, 在我国各地的水体中均已经发现不同程度的 PPCPs 污染^[3]。据报道, 在我国白洋淀区域, 检出 30 种 PPCPs 污染物, 最高质量浓度为 7 710 ng/L^[4]; 即使在雅鲁藏布江流域也有 19 种 PPCPs 被检出, 最高质量浓度为 242.21

ng/L^[5]。在国外如哈德逊河流域有 18 种 PPCPs 检出,最高质量浓度可达 16 203 ng/L^[6]。

大部分的 PPCPs 污染物可生化性较差,城市污水处理厂生化处理难以彻底去除 PPCPs^[7-8],在其

出水中可以检测出接近 200 种 PPCPs 污染物^[1],因此需要使用深度处理工艺进行深度处理。

笔者归纳了典型 PPCPs 在典型城市污水厂的进出水浓度,结果见表 1。

表 1 典型 PPCPs 在典型城市污水厂的进出水浓度

Table 1 Inlet and outlet water concentration of typical PPCPs in typical urban sewage plant

典型 PPCPs	类别	相对分子质量	进水质量浓度/(ng·L ⁻¹)	出水质量浓度/(ng·L ⁻¹)
环丙沙星	喹诺酮类抗生素	313.3	1 980(460~5 030)	3 080
双氯芬酸	消炎药	296.15	18 100(16 000~20 300)	7 560(457~19 200)
萘普生	止痛药	230.27	59 700(410~206 000)	13 300(361~39 300)
卡马西平	抗癫痫药	263.27	1 920(95~21 600)	1 750(208~21 000)
阿替洛尔	抗敏药	266.3	7 801(5 113~11 239)	2 772(261~5 119)
佳乐麝香	人工麝香	258.4	9 710(5 090)	32~3 750
二苯甲酮-4	抗紫外线剂	182.2	4 152(2 218~6 804)	3 370(10~6 235)
雌酮	激素	270.4	67.2(2.5~670)	20.9(0.6~95)

PPCPs 污染物处理工艺主要包括生物法、高级氧化法、膜分离法、吸附分离法等^[9]。吸附分离是一种高效、运行简单、不易产生有毒副产物的方法,被认为是去除水中微污染物的一种实用方法^[10]。廉价、高吸附容量、高可回收性的吸附材料对于吸附分离而言尤为重要,并且在某些情况下还需要吸附材料具有高选择性以便于吸附质的再利用,因此改性吸附材料在近年的研究中深受中外学者的关注。近年来包括生物炭、石墨烯、有机金属框架化合物(MOFs)、层状双金属氢氧化物(LDH)等吸附材料得到了越来越多的重视^[11],故上述材料的改性也深受学者关注。

1 生物炭材料

1.1 生物炭材料的基础性能

生物炭是生物质原料在完全缺氧或者部分缺氧,以及较低温度条件下(一般小于 700 ℃),缓慢热解制成的含炭固体物质。整体上看,生物炭成本低廉并且具有孔隙发达、比表面积大、理化性能较好、吸附能力较强、芳香性良好等特点,对水体中有机污染物有良好的吸附效果。传统活性炭在去除无机和有机污染物方面表现出了良好的效果,然而考虑到经济因素和改性的可能性,生物炭材料吸附剂近年来得到了越来越多的重视,成为用于吸附 PPCPs 污染物吸附剂的主要研发方向之一。Scopus 数据库中关于“生物炭+抗生素”的科学论文数量显著增加,从 2011 年的仅有 1 篇跃升到 2019 年的

95 篇^[12],被视为用于吸附 PPCPs 污染物的新型吸附材料。

生物炭吸附有机污染物的机理有两种:(1)生物炭较大的比表面积为有机污染物提供了较多的吸附位点,通过氢键作用、 π - π 键的相互作用、阳离子交换、络合作用、疏水相互作用、静电作用等完成吸附^[13-14];(2)生物炭及其改性材料的联合作用,如生物炭负载微生物后,吸附与生物降解的联合作用^[15],如磁性金属改性后,提高了材料的离子交换能力和静电吸附能力^[16],同时提高了可回收性^[17]。

原始生物炭作为良好的有机污染物吸附剂,能对多种 PPCPs 进行有效的吸附分离^[12]。如生物炭能有效吸附磺胺类、四环素类抗生素^[14];S. MONDAL 等^[18]使用绿豆皮制备了蒸汽活化的生物炭用于吸附盐酸雷尼替丁,结果表明,吸附柱穿透时吸附容量达 12 mg/g;S. KEERTHANAN 等^[19]制备了茶废渣生物炭,研究了其对咖啡因的吸附行为,结果表明,其对咖啡因吸附性能良好,吸附容量可达 15 mg/g。

1.2 生物炭材料的改性

生物炭在经过适当的改性或者复合后,表面官能团将增加,芳香性将提升,使得其对 PPCPs 的吸附能力显著提升。生物炭材料的典型改性方法包括蒸汽改性、球磨改性、酸碱改性、金属改性、无机非金属材料(如黏土材料)改性等^[20-21]。

蒸汽活化可以增加生物炭材料的比表面积和有效官能团^[20],将其用于 PPCPs 的吸附将会取得更加优良

的效果。P. CHAKRABORTY 等^[22]制备了 800 °C 蒸汽活化的木橘生物炭用于吸附布洛芬,研究发现材料表面相较活化前有更多的孔隙,吸附实验结果表明其拥有 12.658 mg/g 的吸附容量,相较活化前提高了 150%。U. RAJAPAKSHA 等^[23]将黄瓜生物炭用 700 °C 的蒸汽进行活化后用于吸附磺胺嘧啶,其吸附容量提升了 55%,达到了 37.7 mg/g。

球磨改性是一种物理改性方法,主要作用是提高生物炭的比表面积,改善官能团数量和种类,并且是一种绿色改性法,在改性生物炭生产过程中产生的环境影响很低。M. NAGHDI 等^[24]研究了松木生物炭经过球磨改性后的吸附行为,结果表明其能去除 98% 的痕量卡马西平。

生物炭经过酸改性或碱改性后可以提升比表面积进而提高表面有效官能团数量,从而提升生物炭吸附剂的吸附性能。Wen WANG 等^[25]将玉米秸秆生物炭分别进行了酸改性与碱改性,在吸附恩诺沙星的实验中发现,材料的比表面积分别提升了 10 倍和 14 倍,吸附容量分别达到了 34.86 mg/g 和 40.91 mg/g,相较改性前提高了 27.80% 和 54.08%。

金属及金属化合物改性后的生物炭会增加孔隙率,并改变所制得复合材料的物理化学性质使之具有良好的静电吸引能力和离子交换能力^[20],Yanglu MEI 等^[26]对水稻秸秆生物炭进行了 Fe-N 改性用于吸附四环素,研究发现材料的比表面积、总孔容和微孔体积分别增加了 3.4 倍、3.0 倍和 2.3 倍,并且因为磁性组分的引入和吸附中心的增多,材料的吸附容量达到了 156 mg/g,是改性前的 5.4 倍;Yi HU 等^[27]将樟脑叶生物炭掺杂了磁性 ZnO 用于吸附环丙沙星,发现其产生了强烈的 π - π 键堆积作用,在吸附质量浓度为 449.40 mg/L 的环丙沙星时,表现出良好的吸附能力;王吻等^[28]将玉米秸秆活性炭分别进行了 Fe 和 Zn 改性用于吸附恩诺沙星,研究发现材料的比表面积分别增加了 9.7 倍和 8.1 倍,材料的吸附容量分别达到 34.556 mg/g 和 31.568 mg/g,相较改性之前提高了 21.30% 和 10.81%。

生物炭与黏土矿物复合也是一种能增强吸附效果的改性方法,其吸附性能的提升是通过提升吸附剂与吸附质的相互作用及提高界面相容性来实现的。T. ATUGODA 等^[29]将海藻生物炭与沸石复合用

于吸附环丙沙星,实验中发现复合材料因为静电相互作用、氢键作用和阳离子架桥作用增强,材料获得了比原始生物炭更大的比表面积和更多的活性中心,材料的吸附容量达到了 93.65 mg/g,相较复合之前增加了 170%;Jinghuan ZHANG 等^[30]将生物炭材料与蒙脱土复合用于吸附诺氟沙星,研究发现材料的孔隙率和界面相容性均增加,吸附实验结果表明其吸附容量达 25.53 mg/g,相较复合之前增加了 140%。

1.3 改性生物炭材料的再生性能

生物炭材料有一定的再生回收能力,但是生物炭的孔道很多是封闭状态,不易释放在其中所吸附的物质。P. CHAKRABORTY 等^[22]用甲醇再生吸附布洛芬饱和的木橘生物炭,经过 4 个吸附再生循环,吸附容量下降至原来的 61%。Yanglu MEI 等^[26]使用盐酸再生吸附四环素饱和的 Fe-N 复合生物炭,经过 3 次吸附再生循环,对四环素的去除率从 95% 下降至 76.65%。

活性炭可以通过与光敏物质复合实现原位光催化绿色再生,为生物炭的绿色再生提供了思路。Chenyuan DANG 等^[31]制备了活性炭纤维钛酸盐纳米管复合材料(TNTS@ACF)用于吸附双氯芬酸,在保证 68.45 mg/g 的吸附量的同时,在吸附饱和后可以通过光催化在 2 h 内降解 98% 材料表面的双氯芬酸;Taobo HUANG 等^[32]同样制备了活性炭负载的钛酸盐纳米管复合材料(TNTS@AC)用于吸附 17 β -雌二醇,吸附容量达到 1.87 mg/g 的同时,因为 TNTS@AC 具有独特的杂化结构,为吸附提供了疏水效应、 π - π 相互作用和毛细管缩合作用,同时促进了电子转移,提高了光催化降解能力,2 h 内可以降解 99.8% 吸附于材料表面的 17 β -雌二醇。

笔者总结了生物炭的典型改性方法及改性效果,见表 2。

2 石墨烯及碳纳米管材料

2.1 石墨烯材料的基础性能

石墨烯(graphene)是一种碳基纳米平面材料,其具有比表面积大、热稳定性强、机械强度高、且 2D 结构简单稳定的特点^[33]。自 2004 年被发现以来,因为其优异的化学性质和机械性能已经作为革命性新

表2 生物炭的典型改性方法及改性效果

Table 2 Typical modification methods and modification effects of biochar

原始生物炭	改性方法	吸附质	吸附能力	再利用方式	再利用效果	参考文献
木橘生物炭	蒸汽活化	布洛芬	吸附容量可达 12.658 mg/g, 提升 150%	甲醇洗涤再生	解析率 81%, 连续 4 次循环后吸附量保留 61%	[22]
松木生物炭	球磨改性	卡马西平	去除率 98%			[24]
玉米秸秆生物炭	酸改性	恩诺沙星	吸附容量可达 34.86 mg/g, 提升 27.80%			[25]
玉米秸秆生物炭	碱改性	恩诺沙星	吸附容量可达 40.91 mg/g, 提升 54.08%			[25]
水稻秸秆生物炭	Fe-N 改性	四环素	吸附容量可达 156 mg/g, 是原始状态 5.4 倍	盐酸洗涤再生	解吸率在 50% 以上, 3 次循环后, 去除率下降至 76.65%	[26]
樟脑叶生物炭	磁性 ZnO 掺杂	环丙沙星	对 449.40 mg/L 的环丙沙星的吸附效果良好	NaOH 溶液洗涤再生, 磁选回收	3 次循环后但仍保持在 76% 以上的去除能力	[27]
玉米秸秆生物炭	Fe 改性	恩诺沙星	吸附容量可达 34.556 mg/g, 提升 21.30%			[28]
玉米秸秆生物炭	Zn 改性	恩诺沙星	吸附容量可达 31.568 mg/g, 提升 10.81%			[28]
海藻生物炭	沸石复合	环丙沙星	吸附容量可达 93.65 mg/g, 提升了 170%			[29]
茶废渣生物炭	蒙脱土复合	诺氟沙星	吸附容量可达 25.53 mg/g, 提升 140%	甲醇洗涤再生	循环 5 次性能不变, 去除率分别为 86.8%、88.1%、87.2%、87.9% 和 86.5%	[30]

材料在许多领域被成功应用^[34]。近年来,石墨烯的应用范围逐渐扩大,并在环境修复领域因其高于活性炭、黏土矿物的吸附解吸效率被视为新型吸附剂^[34]。

石墨烯的共振及离域 π 键形成的电子分布结构使得各种吸附相互作用得以形成,包括 π - π 相互作用、静电相互作用、氢键作用以及范德华力等^[33],这使得石墨烯材料对各种无机污染物和有机污染物来说是优秀的吸附剂。然而,原始的石墨烯材料疏水性强,会在水中因为 π - π 键的相互堆积而形成不可逆的聚集体阻止吸附,所以需要对石墨烯进行适当地改性使石墨烯展现出优良的吸附性能和可回收性能。

2.2 石墨烯材料的基础改性

石墨烯的改性是石墨烯材料的关键问题。石墨烯基础改性的目的主要是解除石墨烯的聚集现象,使石墨烯展现出基本的吸附性能。石墨烯材料的主要改性方法包括:复合以抑制聚集、氧化石墨烯、还原氧化石墨烯。

原始石墨烯复合是通过复合的手段在石墨烯材料上引入含氧官能团以提升亲水性来抑制聚集的方法,这种改性思路在原始石墨烯改性上不常见,但也

有相关方面的报道。Zhi SONG 等^[35]将原始石墨烯复合 MnO_2 以抑制聚集,研究发现原始石墨烯在复合之后产生了一定数量的含氧官能团,提高亲水性的同时削弱了 π - π 键的相互堆积作用,改性后其对制药废水中的四环素展现出了良好的吸附性能(200 mg/L,去除率 99.4%)。

原始石墨烯制成氧化石墨烯(graphene oxide, GO)是石墨烯改性的主要思路。氧化石墨烯是通过超声、机械搅拌、加热将原始石墨烯化学氧化或剥离成分散薄片制成^[34]。氧化石墨烯拥有的丰富含氧官能团将为其提供亲水性以避免聚集,含氧官能团带来的亲水性将有助于氧化石墨烯吸附水中的 PPCPs。Kaixuan SUN 等^[36]研究了氧化石墨烯对左氧氟沙星和环丙沙星的吸附行为,最大吸附容量分别达 303 mg/g 和 409 mg/g,远高于石英砂;氧化石墨烯还能有效吸附环境激素类物质, P. V. DE OLIVEIRA 等^[37]发现氧化石墨烯对 17 β -雌二醇的吸附量可达 169.49 mg/g。

原始石墨烯制成氧化石墨烯后再制成还原氧化石墨烯(reduced graphene oxide, rGO)也是石墨烯基础改性的重要思路。由于氧化石墨烯亲水性过强,导致固液分离困难,故而添加弱还原剂还原以提升

疏水性,恢复一定的 sp^2 网络结构,从而提高回收性能^[33]。大量的还原剂在制造还原氧化石墨烯的过程中被应用,包括水合肼、维生素C、醇、碘化氢、二氧化硫脲等^[34]。Yuanxiu YANG等^[38]使用二氧化硫脲还原磁性氧化石墨烯,研究发现其对含四环素水体进行吸附时吸附容量达313 mg/g,经过5次吸附再生循环后,其吸附容量降低了62.58%,仍有较强的吸附能力。近年来,这些用于氧化石墨烯还原的传统还原剂逐渐地被绿色还原剂所取代,如绿茶、还原糖、罗望子树提取物等^[39]。

2.3 石墨烯材料的复合改性

石墨烯的复合改性是指将已经完成基础改性的氧化石墨烯或还原氧化石墨烯与其他有机或无机材料复合,或者将原始石墨烯与有机或无机材料复合改性后再进行氧化或氧化还原的基础改性。氧化石墨烯或还原氧化石墨烯在经过复合改性后其结构更加稳定,能够表现出更优异的吸附性能或再生回收性能。

石墨烯与有机聚合物复合不仅可以引入新官能团增加吸附污染物的种类和数量,还可以固定石墨烯,使其形成更稳定的三维空间结构。Xianlu FENG等^[40]将还原氧化石墨烯与 β -环糊精复合用于吸附萘普生,发现石墨烯 π - π 键相互堆积的现象被削弱并形成了比还原氧化石墨烯更稳定的三维结构;吸附实验结果表明复合材料的吸附容量增大到361.85 mg/g;在再生实验中,使用乙醇再生吸附萘普生饱和后的复合石墨烯,经过4次吸附再生循环复合石墨烯的吸附容量仅下降到原始吸附容量的79.3%。

石墨烯与无机金属纳米颗粒复合,主要是通过金属纳米颗粒在石墨烯表面生长或是石墨烯包裹金属纳米颗粒来完成,这些纳米颗粒与石墨烯的协同作用增强了石墨烯对污染物的吸附和解吸性能。P. TABRIZIAN等^[41]将氧化石墨烯与纳米Fe/Cu复合制成pH敏感并带有磁性的纳米复合材料用于吸附四环素,结果表明其因强静电作用吸附容量达到了201.9 mg/g;并发现复合石墨烯吸附后易从环境中分离。Shanjuan ZOU等^[42]将还原氧化石墨烯与 α -氧化铁复合,用于吸附四环素类抗生素(金霉素、四环素、土霉素),发现材料对吸附质产生络合作用,并且具有pH敏感性,使用0.1 mol/L氢氧化钠溶液对吸附饱和的复合石墨烯进行再生,经过5次吸附脱附循环,吸附容量仍保留超过90%。Danna SHAN等^[43]将还原氧化石墨烯与磁铁矿复合并制成三维还原氧化石墨烯/ Fe_3O_4 用于吸附环丙沙星和四环素,结果表明复合材料的吸附容量分别达到2.78 mmol/g和4.76 mmol/g,使用Fenton催化氧化对复合材料进行再生,经过9次吸附再生循环后吸附容量仍保留了90.4%。

石墨烯能够负载光催化剂实现光催化再生,为石墨烯的绿色再生提供了思路。于飞等^[44]开发了一种负载光催化剂磷酸银的石墨烯吸附剂,发现其通过光催化再生循环使用3次后对甲基橙的吸附能力依然可达405.316~514.553 mg/g。

笔者总结了石墨烯的典型改性方法及改性效果,见表3。

表3 石墨烯的典型改性方法及改性效果

Table 3 Typical modification methods and modification effects of graphene						
原料石墨烯	改性复合方法	吸附质	吸附能力	再利用方式	再利用效果	参考文献
原始石墨烯	MnO ₂ 复合	四环素	吸附容量可达1 798 mg/g	40%的MnO ₂ 在400℃煅烧再生	3次循环吸附率下降10%	[35]
原始石墨烯	氧化改性	环丙沙星	吸附容量可达303 mg/g			[36]
		氧氟沙星	吸附容量可达409 mg/g			[36]
		17 β -雌二醇	吸附容量可达169.49 mg/g			[37]
氧化石墨烯	二氧化硫脲还原	四环素	吸附容量可达1 233 mg/g	乙醇洗涤再生	5次循环,吸附容量保留38%,	[38]
还原氧化石墨烯	β -环糊精复合	萘普生	吸附容量可达362 mg/g	乙醇洗涤再生	4次循环,吸附容量保留79%	[40]
氧化石墨烯	纳米Fe/Cu复合	四环素	吸附容量可达202 mg/g	2次循环间不回收	5次连续吸附,去除率均接近100%	[41]
还原氧化石墨烯	α -氧化铁复合	金霉素	吸附容量可达216 mg/g	NaOH溶液洗涤再生	5次循环,吸附容量保留90%以上	[42]
		四环素	吸附容量可达181 mg/g	NaOH溶液洗涤再生	5次循环,吸附容量保留90%以上	[42]
		土霉素	吸附容量可达98.4 mg/g	NaOH溶液洗涤再生	5次循环,吸附容量保留90%以上	[42]
还原氧化石墨烯	磁铁矿复合	环丙沙星	吸附容量可达921 mg/g	Fenton催化氧化再生	10次循环,吸附容量保留90%	[43]
		四环素	吸附容量达2115 mg/g	Fenton催化氧化再生	10次循环,吸附容量保留90%	[43]

2.4 碳纳米管材料

石墨烯卷绕成无缝中空管即可得到碳纳米管,其也具有较大的比表面积和孔隙结构,可以用于吸附 PPCPs,碳纳米管的吸附原理与石墨烯类似。据报道,赵兴兴等^[45]研究了碳纳米管对氧氟沙星的吸附行为,结果表明其具有较强的氢键吸附能力。Feifei LIU 等^[46]进行了多种碳材料对酮洛芬、卡马西平、双酚 A 的吸附实验,发现单壁碳纳米管、还原氧化石墨烯、多壁碳纳米管、石墨烯、石墨的吸附能力依次降低,表明拥有更大比表面积和微孔体积的单壁碳纳米管比还原氧化石墨烯有更强的吸附性能。

3 金属有机框架材料

3.1 金属有机框架材料的基础性能

金属有机框架(metal-organic frameworks, MOFs),是金属和有机物配位形成的三维网状多孔固体物质^[47]。其具有比表面积高、结构可调、易改性、水解稳定性强等优点,可作为去除水中 PPCPs 污染物的有效吸附剂^[48]。许多硅基材料、碳基材料、有机材料都已经被证明对 PPCPs 有去除能力,然而由于这些材料去除率低、去除速率慢、材料回收困难,限制了这些材料的应用。MOFs 通过其大的比表面积、良好的孔隙结构和结构适应性来解决这些问题^[49]。并且其还通过改性制成高选择性的吸附剂,实现 PPCPs 物质分类回收的潜力。然而,其难以大规模生产的问题使得其制造成本明显高于传统硅基和碳基材料成为了其发展的主要阻碍。目前,对喷雾干燥法生产 MOFs 材料的放大研究仅实现了公斤级 MOFs 材料的生产^[50];而多孔 MOFs 复合材料的生产,Guorui CAI 等^[51]使用回流辅助配体取代后合成(Reflux-Assisted Post-Synthetic Ligand Substitution)的方法完成了 10 g 的 MOFs 材料转化,为实现大规模生产的研究提供了思路。

MOFs 材料的吸附机理包括不饱和位配位、孔隙填充效应、酸碱作用、氢键相互作用、静电引力和 π - π 键相互作用等^[47-48]。由于金属离子和配位有机化合物的多样性和复杂性,所以 MOFs 材料种类繁多,主要包括:类沸石咪唑酯框架材料(zeolitic imidazolate frameworks, ZIFs)、拉瓦希尔框架材料(materials of Institute Lavoisier frameworks, MILs)、奥斯陆大学框架材料(University of Oslo, UiO)等^[52]。

MOFs 材料对 PPCPs 在吸附动力学和吸附容量方面都展现出了良好的性能。N. PRASETYA 等^[53]研究

了 MOF-808 对双氯芬酸的吸附行为,发现因为 MOF-808 的高比表面积和大孔径,在吸附实验中,其拥有高达 833 mg/g 的吸附容量,是活性炭的 5 倍。Chunsheng WU 等^[54]研究了 ZIF-8 对四环素的吸附性能,发现 ZIF-8 因为 π - π 键相互作用显著,其在吸附的实验中,吸附容量达到 930 mg/g。Z. HASAN 等^[55]进行了 UiO-66s 吸附双氯芬酸的实验,结果表明 UiO-66s 吸附容量为 189 mg/L,是活性炭的 2.5 倍。

3.2 金属有机框架材料的官能团改性

MOFs 材料上引入官能团可以使材料的静电属性和氢键等产生变化,从而改善吸附性能,最常见的官能团包括羟基、氨基、羧基、磺酸基等^[47]。

MOFs 材料上引入羟基。羟基中的氧可以作为氢受体,羟基中的氢可以作为氢供体,在氢键的形成过程中起着非常重要的作用。J. S. SONG 等^[56]在 MIL-101(Cr) 上引入羟基,发现因为氢键作用增强,材料对三氯生、双酚 A、酮洛芬、萘普生的吸附性能均得到增强,吸附容量分别达 112、97、80、156 mg/g,分别提高了 60%、20%、60%、80%。

MOFs 材料上引入氨基。氨基的主要作用是增强氢键作用和增强静电相互作用。其中氨基上的氮可以作为氢受体,氢可以作为氢供体,在氢键的形成中发挥作用。并且氨基容易受酸度影响而质子化,从而增强静电相互作用。Tianding HU 等^[57]在 MIL-101(Cr) 上引入氨基用于吸附土霉素,发现 MIL-101(Cr) 因为氢键和静电作用带来的亲水性和吸附亲和性的增强,其吸附容量可达 454.6 mg/g,这是原始 MIL-101(Cr) 的 3 倍。P. W. SEO 等^[58]在 MIL-101(Cr) 上引入氨基用于吸附双甲硝唑和甲硝唑抗生素,研究结果表明由于氢键作用和静电相互作用的增强,材料的吸附容量分别达 185 mg/g 和 188 mg/g,相较原始状态分别提高了 152% 和 106%。Yuancai LÜ 等^[59]在 MIL-68(In) 上引入氨基用于吸附对氨基苯磺酸,实验发现因为原本的 π - π 键堆积,相互作用未受影响,且氢键的协同作用增强,材料的吸附容量达 401.6 mg/g,相较原始状态增加了 18%。

MOFs 材料上引入羧基。由于羧基具有很强的极性和弱酸性,可以改变材料的性质。J. Y. SONG 等^[60]在 UiO-66(Zr) 上引入了羧基用于吸附三氯生和氧苯酮,实验发现因为氢键作用的增强,材料的吸附能力随引入羧基数量的增加而增强;Kaining WANG 等^[61]制备了引入羧基并且与氧化石墨烯复合的 UiO-66(Zr)

用于吸附四环素,发现因为引入了大量的活性中心,材料的吸附容量达164.91 mg/g,相较原始状态提升了4倍,并在酸碱介质中都表现出了极高的吸附稳定性。

MOFs材料上引入磺酸基。由于磺酸基拥有强酸性,可以增强材料的阳离子吸引能力以及材料和吸附质间的静电相互作用。Z. HASAN等^[55]在UiO-66s上引入磺酸基用于吸附双氯芬酸,结果表明因为材料拥有了更强的酸碱相互作用及阳离子吸引能力,材料的吸附容量达263 mg/g,相较原始状态提高了39.1%,是活性炭的13倍;Zhengjie LI等^[62]在MIL-101(Cr)上引入了磺酸基用于吸附环丙沙星,研究发现因为提高了静电作用,材料的吸附容量达到564.9 mg/g,相较原始状态提高了4倍。

值得注意的是,引入官能团可能因为静电、 π - π 键相互作用以及pH等的原因使得吸附能力下降^[55]。

3.3 金属有机框架材料的结构改性

改变MOFs材料的孔性质也是提高吸附效果的有效方法^[63]。Yuxi ZHANG等^[64]研究了不同介孔孔径(3.8、17.3 nm)的材料对四环素的吸附,结果表明介孔尺寸越大越有利于吸附。I. AKPINAR等^[65]研究了氯甲酸苄酯分别在UiO-67和UiO-66两种不同孔径MOFs材料上的吸附能力,发现前者强于后者。

构造晶格缺陷可以提高MOFs材料的比表面积,从而为MOFs材料提供 stronger 的吸附能力。Yue YIN等^[66]制备了褶皱结构的MOFs材料,比表面积由1 115 m²/g增大至1 372 m²/g,发现其更有利于PPCPs的吸附。M. R. AZHAR等^[67]使用氯仿活化的UiO-66对磺胺嘧啶进行吸附,发现因为晶格缺陷的缘故,材料的比表面积由703 m²/g增大至1 155 m²/g,材料的吸附量明显高于未活化的UiO-66,达到了417 mg/g。

3.4 金属有机框架材料的复合改性

MOFs材料还可与其他无机或有机材料[如金属、金属氧化物、海藻酸钠(SA)、壳聚糖(CS)石墨烯等]掺杂及复合以提高对特定PPCPs的吸附能力或可回收性。

MOFs材料和无机纳米金属材料复合,两者会产生协同作用,如:比表面积增大、络合作用增强。Zhaohui YANG等^[68]制备了掺杂Mn的UiO-66,材料能同时吸附四环素和六价Cr,因为材料的比表面积和孔径的增大,对四环素和六价Cr的吸附容量分别达184.49 mg/g和25.1 mg/g。Zhiqiang GUO等^[69]将纳米多孔ZnO代替Zn离子与金属有机框架Zn-MOF-74复合制成复合材

料用于同时吸附四环素和Cu,由于 π - π 键相互作用、氢键的作用,材料能有效吸附四环素,实验还发现复合材料与传统的Zn-MOF-74相比,由于络合物的生成,展现出更好的吸附效果,对四环素的吸附容量达137.7 mg/g,对Cu的吸附容量达106.27 mg/g。

MOFs材料与有机聚合物复合,两者产生协同,MOFs材料能在有机聚合物上无聚集地固定。并且因为天然有机聚合物具有廉价、丰富、无毒和可再生易分离的特点,复合材料经济性和实用性将得到提升。Ning ZHUO等^[70]发现与SA和CS复合的MIL-101(Cr)/SA和MIL-101(Cr)/CS复合材料对苯甲酸、布洛芬和酮洛芬的吸附能力均高于各自复合之前,并且再生性能优良,是分离容易、吸附速度快、容量大、再生能力好的吸附材料。Rui ZHAO等^[71]将ZIF-8与CS复合,发现其因 π - π 键堆积相互作用、氢键相互作用、静电相互作用对四环素具有良好的吸附性能,吸附量达495.4 mg/g。

3.5 改性金属有机框架材料的再生性能

MOFs材料的可回收性良好,适当的改性能提升可回收性,对此前文已有所提及。但再生回收MOFs材料时应考虑吸附质类型、溶剂与材料的相互作用等,选择合适的再生剂和再生工艺^[72],常用的传统再生剂包括有机溶剂、蒸馏水、酸溶液及碱溶液等^[49]。A. YOHANNES等^[73]分别用乙酸乙酯、乙醇、乙腈和甲醇对复合咪唑、喹啉和苯并噻唑基离子液体的ZIF-8进行再生,发现甲醇再生效果最好。N. A. KHAN等^[74]使用甲醇再生吸附邻苯二甲酸二乙酯饱和的ZIF-8,经过3次吸附再生循环,吸附容量仍然保留90%。Yuxi ZHANG等^[64]使用0.1 mol/L盐酸再生吸附四环素饱和的H-UiO-66-17.3 nm,经过5次吸附再生循环,吸附能力几乎不变。

MOFs材料能以其他材料为模板,制备出有稳定三维结构的复合材料,增强材料的可回收性。N. PRASETYA等^[53]引导MOF-808生长在氧化钪稳定氧化锆中空纤维载体上,材料保留原有吸附能力的同时,增强了框架结构稳定性,从而增加了可回收性,可承受至少4个吸附再生循环,且吸附性能不受影响。Ning ZHUO等^[70]制备的MIL-101(Cr)/SA和MIL-101(Cr)/CS复合材料因为MOFs材料有机聚合物上无聚集地固定,其在7次吸附再生循环后吸附

量仅减少了5%。

MOFs材料具有催化降解PPCPs污染物的能力,Yanxin GAO等^[75]合成了三维PNC-134用于吸附双氯芬酸,使用可见光催化再生,连续3次循环去除率均在95%以上。MOFs材料与光敏材料复合之后光催化能力将得到增强,为MOFs材料的绿色再生提供了思路。Jiafei WU等^[76]设计了光敏材料TiO₂与引入氨基的UiO-66相复合的材料TiO₂@UiO-66-NH₂,此材料对四环素表现出优异的吸附和光降解性能,并且光催化剂的效率在4轮循环后也没有大幅降低;Qiuzheng DU等^[77]利

用半导体ZnO合成了一种分子印迹光催化复合材料ZnO@NH₂-UiO-66用于降解四环素,材料对四环素有较高的选择性吸附能力和较高的光催化降解效率,并证明了回收工艺对环境友好。MOFs材料的光催化能力还可与高级氧化技术结合,为MOFs材料的快速光催化氧化再生提供了思路,Ying ZHANG等^[78]设计了MIL-88A与过硫酸盐光催化高级氧化降解四环素的实验,80 min即可降解100%。

笔者总结了MOFs材料的典型改性方法及改性效果,见表4。

表4 MOFs材料的典型改性方法及改性效果

Table 4 Typical modification methods and modification effects of MOFs

原始 MOFs	改性方法	吸附质	吸附能力	再利用方式	再利用效果	参考文献
MIL-101(Cr)	引入羟基	三氯生	吸附容量可达 112 mg/g, 提升 60%			[56]
		双酚 A	吸附容量可达 97 mg/g, 提升 20%			[56]
		酮洛芬	吸附容量可达 80 mg/g, 提升 60%			[56]
		萘普生	吸附容量可达 156 mg/g, 提升 80%			[56]
MIL-101(Cr)	引入氨基	土霉素	吸附容量可达 454.6 mg/g, 是原始状态的 5 倍	盐酸和无水乙醇洗涤再生	洗涤后结构的性质部分被破坏,3 轮循环后保持着极高吸附能力	[57]
		双甲硝唑	吸附容量可达 185 mg/g, 提升 152%	丙酮洗涤再生	4 次循环,吸附容量仍然保留 160 mg/g	[58]
		甲硝唑	吸附容量可达 188 mg/g, 提升 106%			[58]
MIL-68(In)	引入氨基	对氨基苯肿酸	吸附容量可达 401.6 mg/g, 提升 18%	酸性乙醇溶液洗涤再生	4 次循环,材料结构完整,保持良好吸附能力	[59]
UiO-66(Zr)	引入羧基并复合氧化石墨烯	四环素	吸附容量可达 164.91 mg/g, 提升 4 倍			[61]
UiO-66s	引入磺酸基	双氯芬酸	吸附容量可达 263 mg/g, 提升 39.1%			[55]
MIL-101(Cr)	引入磺酸基	环丙沙星	吸附容量可达 564.9 mg/g, 提升 4 倍	盐酸洗涤再生	结构稳定,吸附容量降至 296 mg/g, 很难再生	[62]
UiO-66(Zr)	扩孔至 3.8 nm	四环素	吸附容量可达 487.80 mg/g, 提升 2.9 倍			[64]
UiO-66(Zr)	扩孔至 17.3 nm	四环素	吸附容量可达 666.67 mg/g, 提升 4.3 倍	盐酸洗涤再生	5 次循环,吸附能力几乎不变	[64]
UiO-66@Fe	设计褶皱结构	水杨酸	吸附容量可达 343.5 mg/g, 提升 42%	乙酸洗涤再生	5 次循环,吸附容量保留 274mg/g	[66]
UiO-66(Zr)	氯仿活化	磺胺嘧啶	吸附容量可达 417 mg/g	NaOH 溶液洗涤再生	4 次循环,吸附容量保留 80%	[67]
UiO-66(Zr)	Mn 掺杂	四环素	吸附容量可达 184.5 mg/g, 是原始状态的 4.9 倍	NaOH 溶液洗涤再生	3 次循环,吸附效果良好,去除效率高达 84%	[68]
Zn-MOF-74	纳米 ZnO 复合	四环素	吸附容量可达 137.7 mg/g	盐酸洗涤再生	3 次循环,去除效率从 88% 下降到 74%	[69]
ZIF-8	壳聚糖复合	四环素	吸附容量可达 495.4 mg/g	乙醇洗涤再生	10 次循环,四环素的去除效率仍在 90% 以上	[71]
MOF-808	氧化钪稳定氧化锆中空纤维载体复合	双氯芬酸	吸附容量可达 796 mg/g	甲醇和乙酸 1:9 洗涤再生	4 个吸附再生循环,吸附性能不受影响,吸附容量在 600~700 mg/g 之间	[53]
PNC-134	控制交联剂数量	双氯芬酸	吸附容量可达 604.15 mg/g	可见光催化再生	3 次循环,去除率均在 95% 以上	[75]

4 层状双金属氢氧化物材料

4.1 层状双金属氢氧化物材料的基础性能

层状双金属氢氧化物(layered double hydroxide, LDH),又称为阴离子黏土,是水滑石和类水滑石的统称,其具有金属离子可调、阴离子可交换、比表面积大、多孔层状结构等特点,并且制备简单、成本较低。这些特性成为了近年来它被作为吸附剂来研究的原因,且最近对PPCPs污染状况的研究表明,市场上需要一种能针对新型污染物的高效且相对廉价的吸附剂,这增加了研究人员将这些化合物作为吸附剂研究的兴趣^[79]。

LDH空隙结构发达,其吸附机理既有物理吸附也有化学吸附。最主要的吸附机理是层板上正电荷的静电吸附,以及层间阴离子的离子交换^[80]。原始的LDH材料可以对PPCPs物质形成良好的吸附,S. AMAMRA等^[81]研究了MgAl LDH对双氯芬酸的吸附,发现在25℃和45℃时,吸附容量分别可达195 mg/g和211 mg/g,Z. BOUAZIZ等^[82]研究了ZnAl LDH对四环素的吸附,发现其吸附容量可达116 mg/g。

4.2 层状双金属氢氧化物材料的结构改性

改变LDH的层间结构及性质可以对其吸附PPCPs的能力产生影响,而层间结构的影响因素主要包括金属配比、煅烧情况、层间阴离子的种类等。

煅烧的目的是消除层间阴离子,增强材料与吸附质之间的静电相互作用,煅烧时需要利用材料的结构记忆性保证LDH材料煅烧后恢复原本的结构,所以煅烧温度应控制得当。A. ELHALIL等^[83]研究了在不同Zn/Al(1:1、3:1、5:1)、4种温度(573、673、773、873 K)煅烧下合成的Zn-Al-LDH对水杨酸的吸附性能,发现煅烧温度573 K Zn/Al为3:1的LDH吸附能力最强。

层间阴离子的种类可以对煅烧之后LDH的层间距离产生影响,进而影响吸附剂的吸附能力。Minghao SUI等^[84]对比了层间阴离子为氯离子的Mg-Al-LDH和阴离子为碳酸根离子的Mg-Al-LDH对诺氟沙星的吸附性能,发现前者拥有更强的吸附能力,前者的吸附由阴离子交换和静电引力共同完成,后者仅是静电相互作用。

4.3 层状双金属氢氧化物材料的复合改性

掺杂、复合其他有机或无机材料可以使LDH材

料的吸附能力获得增强或者使LDH材料获得特定功能。

LDH材料中可以引入其他金属离子,改变静电性能。A. ZAHER等^[85]将稀土La掺杂进Zn-Fe-LDH中,对四环素产生了良好的络合效果,吸附容量达到170.53 mg/g。P. KUMARI等^[86]将Zn-Al-LDH材料与Bi₂O₃复合,用于吸附双氯芬酸,发现由于Zeta电位的升高和比表面积的增加,材料的吸附容量增大至574.81 mg/g,相较原始状态提高了9倍。

LDH材料的层间可以引入功能性的阴离子,强化材料对特定种类物质的吸附。K. GUPTA等^[87]在Ca-Al-LDH材料层间插入了拥有吸附抗生素能力的含硫基团(MoS₄)²⁻制成复合材料,研究发现材料因为氢键作用和阴离子交换作用其对氧氟沙星和环丙沙星的吸附容量分别达到476.74 mg/g和707.20 mg/g。

LDH材料能以其他材料为支架,形成稳定的三维结构,在增强吸附性能的同时提高实用性。Jia LI等^[88]利用定向排列的 γ -Al₂O₃为模板,制得了三维结构的Mg-Al-LDH,并使其有了均匀的中孔结构(2.7 nm)、高的比表面积(288 m²/g)和较大的孔容(0.66 cm³/g),材料在吸附米诺环素的实验中,吸附容量可达302 mg/g。Xuemei WANG等^[89]将Ni-Al-LDH负载在棉纤维上用于吸附酮洛芬,发现材料在吸附时获得了更强的吸附能力和较快的吸附动力学,吸附容量达到了625 mg/g,并且因为棉纤维形状可调,故此复合材料便于在各种装置中填充。

LDH材料在以其他较大颗粒吸附材料(如木炭、生物炭)为载体时,其吸附效率能得到提高。G. E. DE SOUZA DOS SANTOS等^[90]制备了Mg-Al-LDH和小冠巴西棕榈生物炭的复合材料,并使用此复合材料对双氯酚酸进行吸附,发现在30℃和60℃时,最大吸附量分别为138.83 mg/g和168.04 mg/g。P. V. SANTO LINS等^[91]以牛骨生物炭为载体制备了Mg-Al-LDH吸附剂用于吸附咖啡因,吸附剂与吸附质接触20 min即可达到平衡,最大吸附量达26.219 mg/g。

4.4 改性层状双金属氢氧化物材料的再生性能

材料再生方面,LDH材料有较强可再生回收能力,但需要使用合适的再生溶剂或是再生的方法。传统方法包括有机溶液热再生、碱溶液再生、盐溶液再生、热再生、氧化再生等^[79]。M. ROSSET等^[92]将

吸附乙酰水杨酸饱和的 Zn-Al-LDH 加热至 673 K 进行热再生, 5 次循环后吸附容量减少至原来的 78%。使用载体改善材料的三维结构可以使得材料更易再生, Xuemei WANG 等^[89]使用 1 mol/L 氢氧化钠漂洗再生吸附酮洛芬饱和的 Ni-Al-LDH/棉纤维复合材料, 8 次循环后其吸附能力仍然接近 100%。

LDH 材料能在双金属层中引入有光催化功能的金属, 使材料拥有光催化降解的能力, 为 LDH 材料的光催化降解 PPCPs 污染物和 LDH 材料的光催化绿色再生提供了思路。P. GHOLAMI 等^[93]制作了 Zn-Co-LDH 和小麦皮生物炭的复合材料用于降解

吉米沙星, 研究表明氢氧化钴和生物炭的存在阻碍了光催化生成的空穴和电子的快速复合, 阻止了 Zn-Co-LDH 组分的聚集, 材料的光降解率明显提高至 92.7%, 并且在连续 5 次运行后, 去除率下降不到 10%。程爱华等^[94]制备了以棉花为模板的 Zn/Ti/Fe 类水滑石用于吸附硝酸盐, 其中引入了有光催化活性的金属, 材料在紫外光照射下再生, 5 次吸附再生循环后性能仅下降 1.08%, 可为 LDH 材料吸附 PPCPs 后光催化再生提供思路。

笔者总结了 LDH 材料的典型改性方法及改性效果, 见表 5。

表 5 LDH 材料的典型改性方法及改性效果

Table 5 Typical modification methods and modification effects of LDH

原始 LDH 材料	改性方式	吸附质	吸附效果	再利用方式	再利用效果	参考文献
Zn-Fe-LDH	稀土 La 掺杂	四环素	吸附容量可达 170.53 mg/g			[85]
Zn-Al-LDH	Bi ₂ O ₃ 复合	双氯芬酸	吸附容量可达 574.81 mg/g, 提高了 9 倍	NaNO ₃ 溶液洗涤再生	重复洗涤可以完全再生被耗尽的吸附剂	[86]
Ca-Al-LDH	插入 (MoS ₄) ²⁻	氧氟沙星	吸附容量可达 464.74 mg/g	(NH ₄) ₂ MoS ₄ 溶液洗涤再生	晶格变窄, 仍具有较好的稳定性和可重用性	[87]
		环丙沙星	吸附容量可达 707.20 mg/g	(NH ₄) ₂ MoS ₄ 溶液洗涤再生	晶格变窄, 3 次循环, 去除率高达 65%	[87]
Mg-Al-LDH	以定向排列的 γ -Al ₂ O ₃ 为模板形成三维结构	米诺环素	吸附容量可达 302 mg/g	甲醇洗涤, 500 °C 煅烧再生	3 次循环, 去除效率在 88% 以上	[88]
Ni-Al-LDH	负载于棉纤维上	酮洛芬	吸附容量可达 625 mg/g	NaOH 溶液洗涤再生	8 次循环, 吸附能力仍然接近 100%	[89]
Mg-Al-LDH	生物炭复合	双氯芬酸	吸附容量可达 168.04 mg/g			[90]
Mg-Al-LDH	生物炭复合	咖啡因	吸附容量可达 26.219 mg/g	NaOH 溶液洗涤再生	6 次循环, 复合材料的吸附容量下降 18%	[91]

5 展望与结语

除上述新型材料以外, 一些其他的吸附材料以及其改性或复合材料也受到了学者关注并应用于 PPCPs 的去除, 如: 传统煤制活性炭材料、黏土矿物材料^[95] (沸石、蒙脱土、高岭土等)、有机高分子材料^[96] (壳聚糖、纤维素、树脂等) 的相关改性材料。整体上来看, 吸附材料对 PPCPs 的吸附是依靠自身孔道结构形成高比表面积进行物理吸附的同时, 可以利用自身表面上的功能基团或是离子等作用强化吸附效果。但是对于不同的吸附材料而言, 其又有所不同于其他的特性。

(1) 生物炭可以由天然产物或农业废弃物制得, 成本最为低廉, 简单易得, 而且可以对多种 PPCPs 展现出优良的吸附性能, 改性后的生物炭吸附性能有

进一步的提高, 但整体性能不如其他 3 种新型吸附剂。考虑到生物炭的廉价性以及大颗粒的特点, 生物炭可以作为其他纳米吸附材料的载体, 为其他纳米材料提供更加分散且稳定的三维结构, 同时还可以与其他纳米材料产生协同作用, 如与 LDH 材料复合时增强了材料的光催化能力, 和光敏磁敏材料复合时具有光敏磁敏性能。以相对廉价的生物炭为载体, 复合其他纳米吸附材料或功能材料, 展现协同效果是生物炭材料未来发展的一个方向。

(2) 石墨烯具有良好的吸附性能, 其基础吸附性能高于生物炭技术, 特别是其 π - π 键相互作用很强, 故对如四环素类抗生素等 π 键十分丰富的 PPCPs 物质吸附能力很强。但是由于石墨烯本身的特性原因, 使用时需要进行较为复杂的改性工作。未来, 石墨烯与其他功能性纳米材料, 特别是磁性纳

米材料复合,在不影响吸附性能的同时增强石墨烯的可回收能力仍是工作的重点。

(3) MOFs 材料的结构特点使其拥有优良的对 PPCPs 污染物的吸附性能,并且容易引入官能团,可以有针对性地强化对某类物质的吸附,而且容易制成有高选择性的吸附剂,实现 PPCPs 的分类回收。但是其与碳基吸附剂相比,造价昂贵,性价比与之相仿甚至更低。在工业应用中,再生时的空间结构容易被破坏^[54]。未来,第一方面是寻求生产工艺的放大研究,增大产量减小成本;第二方面是与其他相对廉价的载体材料复合,形成较为稳定的三维结构提升再生能力的同时,提高分散度,降低使用成本;第三方面是发掘材料的选择性,在实际处理过程中,部分对后续工艺有利的有机物不需要去除,所以需要引入官能团,实现选择性地吸附有机污染物。

(4) LDH 材料被证明是很有潜力的吸附剂,它的多孔结构提供了比较强的吸附能力,同时因为其特殊的离子交换吸附机理,使得其对阴离子 PPCPs 会有良好的吸附性能,但也因此受到溶液中阴离子竞争吸附的影响^[97]。未来研究方向:①如何改性以排除影响,以及如何改性增强其对阳离子 PPCPs 物质的吸附性能仍需要深入研究;②以其他材料为支架,使材料便于填装也需要继续研究;③是材料层间阴离子的改性可以使材料获得有选择性吸附的能力,未来可以进一步开发其作为选择性吸附材料的潜力。

(5) 寻找绿色环保的再生方法是上述 4 种新型吸附材料都需要进一步发展的方向。目前研究中使用的再生方法都以传统的药剂再生为主,光催化再生为绿色再生提供了新思路,特别是可见光的光催化再生。

总体来看,近年来中外研究者们对新型 PPCPs 吸附材料的改性进行了大量探索,但距离实现实际应用还有多个方面的工作需要更深入开展,如:吸附剂自身的生态风险的评估、生产过程二次污染的改善、含有多种污染物的模拟真实废水的实验、在装置中的吸附实验、寻找更加环保的再生方法及生产方法等。

参考文献

- [1] 郑少奎,李晓锋.城市污水处理厂出水中的药品和个人护理品[J].环境科学,2013,34(8):3316-3326.
ZHENG Shaokui, LI Xiaofeng. Pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in the effluent of sewage treatment plants[J]. Environmental Science, 2013, 34(8): 3316-3326.
- [2] 韦巧珍,林子雨. PPCPs 的环境暴露、毒性效应及风险评估研究进展[J].环境科学与技术,2020,43(4):16-24.
WEI Qiaozhen, LIN Ziyu. Research progress in environmental exposure, toxic effect and risk assessment of pharmaceuticals and personal care products [J]. Environmental Science & Technology, 2020, 43(4): 16-24.
- [3] SU Chao, CUI Yan, LIU Di, et al. Endocrine disrupting compounds, pharmaceuticals and personal care products in the aquatic environment of China: Which chemicals are the prioritized ones? [J]. Science of the Total Environment, 2020, 720: 137652.
- [4] YANG Lu, WANG Tieyu, ZHOU Yunqiao, et al. Contamination, source and potential risks of pharmaceuticals and personal products (PPCPs) in Baiyangdian Basin, an intensive human intervention area, China [J]. Science of the Total Environment, 2021, 760: 144080.
- [5] SUN Yu, LU Guanghua, LI Jin, et al. Multimedia distribution and trophic transfer of PPCPs in the middle and lower reaches of the Yarlung Zangbo River [J]. Environmental Pollution, 2021, 271: 116408.
- [6] CANTWELL M G, KATZ D R, SULLIVAN J C, et al. Spatial patterns of pharmaceuticals and wastewater tracers in the Hudson River Estuary [J]. Water Research, 2018, 137: 335-343.
- [7] RATOLA N, CINCINELLI A, ALVES A, et al. Occurrence of organic microcontaminants in the wastewater treatment process. A mini review [J]. Journal of Hazardous Materials, 2012, 239/240: 1-18.
- [8] YANG Yi, OK Y S, KIM K H, et al. Occurrences and removal of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in drinking water and water/sewage treatment plants: A review [J]. Science of the Total Environment, 2017, 596/597: 303-320.
- [9] 王建龙. 废水中药品及个人护理用品 (PPCPs) 的去除技术研究进展 [J]. 四川师范大学学报 (自然科学版), 2020, 43(2): 143-172.
WANG Jianlong. Removal of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) from wastewater: A review [J]. Journal of Sichuan Normal University (Natural Science), 2020, 43(2): 143-172.
- [10] 卜庆伟,张鑫,余刚. 吸附法去除水中典型药物及个人护理品的研究进展 [J]. 环境工程, 2021, 39(2): 1-9.
BU Qingwei, ZHANG Xin, YU Gang. Research progress in removal of typical pharmaceuticals and personal care products by adsorption method [J]. Environmental Engineering, 2021, 39(2): 1-9.

- [11] 牛军峰. 水体中PPCPs的净化技术[C]//2021水处理技术创新与前言应用学术研讨会暨青年学者论坛论文集. 成都: 工业水处理杂志社, 2021: 7.
- [12] 孙耀胜, 么强, 刘竞依, 等. 生物炭材料在水体有机污染治理中的研究进展[J]. 环境科学与技术, 2021, 44(1): 170-180.
- SUN Yaosheng, YAO Qiang, LIU Jingyi, et al. Research progress of biochar materials in treatment of organic pollution in water[J]. Environmental Science & Technology, 2021, 44(1): 170-180.
- [13] KRASUCKA P, PAN Bo, SIK OK Y, et al. Engineered biochar-A sustainable solution for the removal of antibiotics from water[J]. Chemical Engineering Journal, 2021, 405: 126926.
- [14] PEIRIS C, GUNATILAKE S R, MILSNA T E, et al. Biochar based removal of antibiotic sulfonamides and tetracyclines in aquatic environments: A critical review[J]. Bioresource Technology, 2017, 246: 150-159.
- [15] YANG Fan, JIANG Qun, ZHU Moran, et al. Effects of biochars and MWNTs on biodegradation behavior of atrazine by acinetobacter Iwoffii DNS32[J]. Science of the Total Environment, 2017, 577: 54-60.
- [16] THINES K R, ABDULLAH E C, MUBARAK N M, et al. Synthesis of magnetic biochar from agricultural waste biomass to enhancing route for waste water and polymer application: A review[J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2017, 67: 257-276.
- [17] QIAO Kaili, TIAN Weijun, BAI Jie, et al. Removal of high-molecular-weight polycyclic aromatic hydrocarbons by a microbial consortium immobilized in magnetic floating biochar gel beads[J]. Marine Pollution Bulletin, 2020, 159: 111489.
- [18] MONDAL S, AIKAT K, HALDER G. Ranitidine hydrochloride sorption onto superheated steam activated biochar derived from mung bean husk in fixed bed column[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2016, 4(1): 488-497.
- [19] KEERTHANAN S, BHATNAGAR A, MAHATANTILA K, et al. Engineered tea-waste biochar for the removal of caffeine, a model compound in pharmaceuticals and personal care products (PPCPs), from aqueous media[J]. Environmental Technology & Innovation, 2020, 19: 100847.
- [20] 孙建财, 周丹丹, 王薇, 等. 生物炭改性及其对污染物吸附与降解行为的研究进展[J]. 环境化学, 2021, 40(5): 1503-1513.
- SUN Jiancai, ZHOU Dandan, WANG Wei, et al. Research progress on modification of biochar and its adsorption and degradation behavior[J]. Environmental Chemistry, 2021, 40(5): 1503-1513.
- [21] CHENG Ning, WANG Bing, WU Pan, et al. Adsorption of emerging contaminants from water and wastewater by modified biochar: A review[J]. Environmental Pollution, 2021, 273: 116448.
- [22] CHAKRABORTY P, BANERJEE S, KUMAR S, et al. Elucidation of ibuprofen uptake capability of raw and steam activated biochar of Aegle marmelos shell: Isotherm, kinetics, thermodynamics and cost estimation[J]. Process Safety and Environmental Protection, 2018, 118: 10-23.
- [23] RAJAPAKSHA U, VITHANAGE M, AHMAD M, et al. Enhanced sulfamethazine removal by steam-activated invasive plant-derived biochar[J]. Journal of Hazardous Materials, 2015, 290: 43-50.
- [24] NAGHDI M, TAHERAN M, BRAR S K, et al. A green method for production of nanobiochar by ball milling-optimization and characterization[J]. Journal of Cleaner Production, 2017, 164: 1394-1405.
- [25] WANG Wen, MA Xiulan, SUN Jing, et al. Adsorption of enrofloxacin on acid/alkali-modified corn stalk biochar[J]. Spectroscopy Letters, 2019, 52(7): 367-375.
- [26] MEI Yanglu, XU Jin, ZHANG Yin, et al. Effect of Fe-N modification on the properties of biochars and their adsorption behavior on tetracycline removal from aqueous solution[J]. Bioresource Technology, 2021, 325: 124732.
- [27] HU Yi, ZHU Yuan, ZHANG Yi, et al. An efficient adsorbent: Simultaneous activated and magnetic ZnO doped biochar derived from camphor leaves for ciprofloxacin adsorption[J]. Bioresource Technology, 2019, 288: 121511.
- [28] 王吻, 张婧, 马秀兰, 等. 金属改性玉米秸秆生物质炭吸附恩诺沙星的机理研究[J]. 中国抗生素杂志, 2020, 45(6): 577-583.
- WANG Wen, ZHANG Jing, MA Xiulan, et al. Mechanism of adsorption of enrofloxacin by metal modified corn stalk biochar[J]. Chinese Journal of Antibiotics, 2020, 45(6): 577-583.
- [29] ATUGODA T, GUNAWARDANE C, AHMAD M, et al. Mechanistic interaction of ciprofloxacin on zeolite modified seaweed (*Sargassum crassifolium*) derived biochar: Kinetics, isotherm and thermodynamics[J]. Chemosphere, 2021, 281: 130676.
- [30] ZHANG Jinghuan, LU Mingyi, WAN Jun, et al. Effects of pH, dissolved humic acid and Cu^{2+} on the adsorption of norfloxacin on montmorillonite-biochar composite derived from wheat straw[J]. Biochemical Engineering Journal, 2018, 130: 104-112.
- [31] DANG Chenyuan, SUN Fengbin, JIANG Huan, et al. Pre-accumulation and *in situ* destruction of diclofenac by a photo-regenerable activated carbon fiber supported titanate nanotubes composite material: Intermediates, DFT calculation, and ecotoxicity[J]. Journal of Hazardous Materials, 2020, 400: 123225.
- [32] HUANG Taobo, PAN Baozhu, JI Haodong, et al. Removal of 17β -estradiol by activated charcoal supported titanate nanotubes (TNTs@AC) through initial adsorption and subsequent photodegradation: Intermediates, DFT calculation, and mechanisms[J]. Water, 2020, 12(8): 2121.
- [33] MINALE M, GU Zaoli, GUADIE A, et al. Application of graphene-based materials for removal of tetracyclines using adsorption and photocatalytic-degradation: A review[J]. Journal of Environmental

- Management, 2020, 276: 111310.
- [34] FAYSAL HOSSAIN M, AKTHER N, ZHOU Yanbo. Recent advancements in graphene adsorbents for wastewater treatment: Current status and challenges[J]. Chinese Chemical Letters, 2020, 31(10): 2525-2538.
- [35] SONG Zhi, MA Yulong, LI Conger. The residual tetracycline in pharmaceutical wastewater was effectively removed by using MnO_2 /graphene nanocomposite[J]. Science of the Total Environment, 2019, 651: 580-590.
- [36] SUN Kaixuan, DONG Shunan, SUN Yuanyuan, et al. Graphene oxide-facilitated transport of levofloxacin and ciprofloxacin in saturated and unsaturated porous media[J]. Journal of Hazardous Materials, 2018, 348: 92-99.
- [37] DE OLIVEIRA P V, ZANELLA I, BULHÕES L O S, et al. Adsorption of 17β -estradiol in graphene oxide through the competing methanol co-solvent: Experimental and computational analysis[J]. Journal of Molecular Liquids, 2021, 321: 114738.
- [38] YANG Yuanxiu, HU Xinjiang, ZHAO Yunlin, et al. Decontamination of tetracycline by thiourea-dioxide-reduced magnetic graphene oxide: Effects of pH, ionic strength, and humic acid concentration[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2017, 495: 68-77.
- [39] RAJUMON R, ANAND J C, EALIAS A M, et al. Adsorption of textile dyes with ultrasonic assistance using green reduced graphene oxide: An in-depth investigation on sonochemical factors[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2019, 7(6): 103479.
- [40] FENG Xianlu, QIU Bin, DANG Yan, et al. Enhanced adsorption of naproxen from aquatic environments by β -cyclodextrin-immobilized reduced graphene oxide[J]. Chemical Engineering Journal, 2021, 412: 128710.
- [41] TABRIZIAN P, MA Wen, BAKR A, et al. pH-sensitive and magnetically separable Fe/Cu bimetallic nanoparticles supported by graphene oxide (GO) for high-efficiency removal of tetracyclines[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2019, 534: 549-562.
- [42] ZOU Shanjuan, CHEN Yingfan, ZHANG Ying, et al. A hybrid sorbent of α -iron oxide/reduced graphene oxide: Studies for adsorptive removal of tetracycline antibiotics[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2021, 863: 158475.
- [43] SHAN Danna, DENG Shubo, JIANG Chengxu, et al. Hydrophilic and strengthened 3D reduced graphene oxide/nano- Fe_3O_4 hybrid hydrogel for enhanced adsorption and catalytic oxidation of typical pharmaceuticals[J]. Environmental Science: Nano, 2018, 5(7): 1650-1660.
- [44] 于飞,孙赛楠,韩生,等.一种可见光催化再生的石墨烯基水凝胶吸附剂及其制备方法和应用:CN104772120A[P]. 2015-07-15.
- [45] 赵兴兴,于水利,王哲.氧氟沙星在碳纳米管上的吸附机制研究[J].环境科学, 2014, 35(2): 663-668.
- ZHAO Xingxing, YU Shuili, WANG Zhe. Sorption mechanism of ofloxacin by carbon nanotubes[J]. Environmental Science, 2014, 35(2): 663-668.
- [46] LIU Feifei, ZHAO Jian, WANG Shuguang, et al. Effects of solution chemistry on adsorption of selected pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) by graphenes and carbon nanotubes[J]. Environmental Science & Technology, 2014, 48(22): 13197-13206.
- [47] YOO D K, BHADRA B N, JHUNG S H. Adsorptive removal of hazardous organics from water and fuel with functionalized metal-organic frameworks: Contribution of functional groups[J]. Journal of Hazardous Materials, 2021, 403: 123655.
- [48] HUANG Lijin, SHEN Rujia, SHUAI Qin. Adsorptive removal of pharmaceuticals from water using metal-organic frameworks: A review[J]. Journal of Environmental Management, 2021, 277: 111389.
- [49] DU Chunyan, ZHANG Zhuo, YU Guanlong, et al. A review of metal organic framework (MOFs)-based materials for antibiotics removal via adsorption and photocatalysis[J]. Chemosphere, 2021, 272: 129501.
- [50] TROYANO J, ÇAMUR C, GARZÓN-TOVAR L, et al. Spray-drying synthesis of MOFs, COFs, and related composites[J]. Accounts of Chemical Research, 2020, 53(6): 1206-1217.
- [51] CAI Guorui, MA Xing, KASSYMOVA M, et al. Large-scale production of hierarchically porous metal-organic frameworks by a reflux-assisted post-synthetic ligand substitution strategy[J]. ACS Central Science, 2021, 7(8): 1434-1440.
- [52] 孙雪娇,王晨鹏,潘晓阳,等. MOFs基多孔碳材料在气体吸附与分离中的应用[J].科学通报, 2021, 66(27): 3590-3603.
- SUN Xuejiao, WANG Chenpeng, PAN Xiaoyang, et al. MOFs-derived porous carbon materials for gas adsorption and separation[J]. Chinese Science Bulletin, 2021, 66(27): 3590-3603.
- [53] PRASETYA N, LI Kang. MOF-808 and its hollow fibre adsorbents for efficient diclofenac removal[J]. Chemical Engineering Journal, 2021, 417: 129216.
- [54] WU Chunsheng, XIONG Zhenhu, LI Chen, et al. Zeolitic imidazolate metal organic framework ZIF-8 with ultra-high adsorption capacity bound tetracycline in aqueous solution[J]. RSC Advances, 2015, 5(100): 82127-82137.
- [55] HASAN Z, KHAN N A, JHUNG S H. Adsorptive removal of diclofenac sodium from water with Zr-based metal-organic frameworks[J]. Chemical Engineering Journal, 2016, 284: 1406-1413.
- [56] SONG J Y, JHUNG S H. Adsorption of pharmaceuticals and personal care products over metal-organic frameworks functionalized with hydroxyl groups: Quantitative analyses of H-bonding in adsorption[J]. Chemical Engineering Journal, 2017, 322: 366-374.
- [57] HU Tianding, JIA Qingming, HE Shanchuan, et al. Novel functionalized metal-organic framework MIL-101 adsorbent for capturing

- oxytetracycline[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2017, 727: 114–122.
- [58] SEO P W, KHAN N A, JHUNG S H. Removal of nitroimidazole antibiotics from water by adsorption over metal-organic frameworks modified with urea or melamine[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 315: 92–100.
- [59] LÜ Yuancai, ZHANG Rongshuo, ZENG Shuilan, et al. Removal of p-arsanilic acid by an amino-functionalized indium-based metal-organic framework: Adsorption behavior and synergetic mechanism[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 339: 359–368.
- [60] SONG J Y, AHMED I, SEO P W, et al. UiO-66-type metal-organic framework with free carboxylic acid: Versatile adsorbents via H-bond for both aqueous and nonaqueous phases[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2016, 8(40): 27394–27402.
- [61] WANG Kaining, WU Jiaojiao, ZHU Minglan, et al. Highly effective pH-universal removal of tetracycline hydrochloride antibiotics by UiO-66-(COOH)₂/GO metal-organic framework composites[J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 2020, 284: 121200.
- [62] LI Zhengjie, MA Mengying, ZHANG Shanshan, et al. Efficiently removal of ciprofloxacin from aqueous solution by MIL-101(Cr)-HSO₃: The enhanced electrostatic interaction[J]. *Journal of Porous Materials*, 2020, 27(1): 189–204.
- [63] YUAN Ning, GONG Xinrui, SUN Wenduo, et al. Advanced applications of Zr-based MOFs in the removal of water pollutants[J]. *Chemosphere*, 2021, 267: 128863.
- [64] ZHANG Yuxi, RUAN Qunqun, PENG Yaguang, et al. Synthesis of hierarchical-pore metal-organic framework on liter scale for large organic pollutants capture in wastewater[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2018, 525: 39–47.
- [65] AKPINAR I, YAZAYDIN A O. Rapid and efficient removal of carbamazepine from water by UiO-67[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2017, 56(51): 15122–15130.
- [66] YIN Yue, SHI Mengqi, REN Yi, et al. Wrinkle structure on multi-functional MOFs to facilitate PPCPs adsorption in wastewater[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 387: 124196.
- [67] AZHAR M R, ABID H R, PERIASAMY V, et al. Adsorptive removal of antibiotic sulfonamide by UiO-66 and ZIF-67 for wastewater treatment[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2017, 500: 88–95.
- [68] YANG Zhaohui, CAO Jiao, CHEN Yupeng, et al. Mn-doped zirconium metal-organic framework as an effective adsorbent for removal of tetracycline and Cr(VI) from aqueous solution[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2019, 277: 277–285.
- [69] GUO Zhiqiang, YANG Fanjun, YANG Rongrong, et al. Preparation of novel ZnO-NP@Zn-MOF-74 composites for simultaneous removal of copper and tetracycline from aqueous solution[J]. *Separation and Purification Technology*, 2021, 274: 118949.
- [70] ZHUO Ning, LAN Yaqian, YANG Weiben, et al. Adsorption of three selected pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) onto MIL-101(Cr)/natural polymer composite beads[J]. *Separation and Purification Technology*, 2017, 177: 272–280.
- [71] ZHAO Rui, MA Tingting, ZHAO Shuai, et al. Uniform and stable immobilization of metal-organic frameworks into chitosan matrix for enhanced tetracycline removal from water[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 382: 122893.
- [72] JIN E, LEE S, KANG E, et al. Metal-organic frameworks as advanced adsorbents for pharmaceutical and personal care products[J]. *Coordination Chemistry Reviews*, 2020, 425: 213526.
- [73] YOHANNES A, LI Jing, YAO Shun. Various metal organic frameworks combined with imidazolium, quinolinium and benzothiazolium ionic liquids for removal of three antibiotics from water[J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2020, 318: 114304.
- [74] KHAN N A, JUNG B K, HASAN Z, et al. Adsorption and removal of phthalic acid and diethyl phthalate from water with zeolitic imidazolate and metal-organic frameworks[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2015, 282: 194–200.
- [75] GAO Yanxin, XIA Jing, LIU Dengchao, et al. Synthesis of mixed-linker Zr-MOFs for emerging contaminant adsorption and photodegradation under visible light[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 378: 122118.
- [76] WU Jiafei, FANG Xiuxuan, ZHU Yingzhi, et al. Well-designed TiO₂@UiO-66-NH₂ nanocomposite with superior photocatalytic activity for tetracycline under restricted space[J]. *Energy & Fuels*, 2020, 34(10): 12911–12917.
- [77] DU Qiuzheng, WU Pu, SUN Yiyang, et al. Selective photodegradation of tetracycline by molecularly imprinted ZnO@NH₂-UiO-66 composites[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 390: 124614.
- [78] ZHANG Ying, ZHOU Jiabin, CHEN Xin, et al. Coupling of heterogeneous advanced oxidation processes and photocatalysis in efficient degradation of tetracycline hydrochloride by Fe-based MOFs: Synergistic effect and degradation pathway[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 369: 745–757.
- [79] SANTAMARÍA L, VICENTE M A, KORILI S A, et al. Progress in the removal of pharmaceutical compounds from aqueous solution using layered double hydroxides as adsorbents: A review[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2020, 8(6): 104577.
- [80] 杨博凯, 刘东方, 吕建波, 等. 新型 Zn-Fe-LDH 对磷酸盐的吸附与去除机理研究[J]. *水处理技术*, 2015, 41(12): 47–51.
- YANG Bokai, LIU Dongfang, LÜ Jianbo, et al. Adsorption and removal mechanism of phosphate by a novel Zn-Fe-LDH[J]. *Technology of Water Treatment*, 2015, 41(12): 47–51.
- [81] AMAMRA S, DJELLOULI B, ELKOLLI H, et al. Synthesis and characterization of Layered Double Hydroxides aimed at encapsulation of sodium diclofenac: Theoretical and experimental study[J].

- Journal of Molecular Liquids, 2021, 338: 116677.
- [82] BOUAZIZ Z, SOUSSAN L, JANOT J M, et al. Dual role of layered double hydroxide nanocomposites on antibacterial activity and degradation of tetracycline and oxytetracycline [J]. Chemosphere, 2018, 206: 175-183.
- [83] ELHALIL A, FARNANE M, MACHROUHI A, et al. Effects of molar ratio and calcination temperature on the adsorption performance of Zn/Al layered double hydroxide nanoparticles in the removal of pharmaceutical pollutants [J]. Journal of Science: Advanced Materials and Devices, 2018, 3(2): 188-195.
- [84] SUI Minghao, ZHOU Youfei, SHENG Li, et al. Adsorption of norfloxacin in aqueous solution by Mg-Al layered double hydroxides with variable metal composition and interlayer anions [J]. Chemical Engineering Journal, 2012, 210: 451-460.
- [85] ZAHER A, TAHA M, MAHMOUD R K. Possible adsorption mechanisms of the removal of tetracycline from water by La-doped Zn-Fe-layered double hydroxide [J]. Journal of Molecular Liquids, 2021, 322: 114546.
- [86] KUMARI P, PAL B, DAS R K. Superior adsorptive removal of eco-toxic drug diclofenac sodium by Zn-Al LDH $\cdot x\text{Bi}_2\text{O}_3$ layer double hydroxide composites [J]. Applied Clay Science, 2021, 208: 106119.
- [87] GUPTA K, HUO Jiangbo, YANG J C E, et al. $(\text{MoS}_4)_2$ -intercalated $\text{CaMoS}_4 \cdot \text{LDH}$ material for the efficient and facile sequestration of antibiotics from aqueous solution [J]. Chemical Engineering Journal, 2019, 355: 637-649.
- [88] LI Jia, ZHANG Ning, NG D H L. Synthesis of a 3D hierarchical structure of $\gamma\text{-AlO}(\text{OH})/\text{Mg-Al-LDH}/\text{C}$ and its performance in organic dyes and antibiotics adsorption [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2015, 3(42): 21106-21115.
- [89] WANG Xuemei, ZHOU Wei, WANG Chenlu, et al. Cotton fiber-supported layered double hydroxides for the highly efficient adsorption of anionic organic pollutants in water [J]. New Journal of Chemistry, 2018, 42(12): 9463-9471.
- [90] DE SOUZA DOS SANTOS G E, 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 Technology, 2020, 364: 229-240.
- [91] SANTOS LINS P V, HENRIQUE D C, IDE A H, et al. Evaluation of caffeine adsorption by MgAl-LDH/biochar composite [J]. Environmental Science and Pollution Research, 2019, 26(31): 31804-31811.
- [92] ROSSET M, SFREDDO L W, PEREZ-LOPEZ O W, et al. Effect of concentration in the equilibrium and kinetics of adsorption of acetylsalicylic acid on ZnAl layered double hydroxide [J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2020, 8(4): 103991.
- [93] GHOLAMI P, KHATAEE A, SOLTANI R D C, et al. Photocatalytic degradation of gemifloxacin antibiotic using Zn-Co-LDH@biochar nanocomposite [J]. Journal of Hazardous Materials, 2020, 382: 121070.
- [94] 程爱华, 钱大鹏. 棉花模板 Zn/Ti/Fe-LDO 吸附水中硝酸盐机制 [J]. 化工学报, 2018, 69(12): 5283-5291.
- CHENG Aihua, QIAN Dapeng. Adsorption mechanism of nitrate on cotton template Zn/Ti/Fe layered double oxide in water [J]. CIESC Journal, 2018, 69(12): 5283-5291.
- [95] 孙垦. 天然黏土矿物的有机改性及其对阴离子型 PPCPs 的吸附研究 [D]. 北京: 中国地质大学(北京), 2016.
- SUN Ken. Organic modification of natural clay minerals and the adsorption study of anionic PPCPs [D]. Beijing: China University of Geosciences, 2016.
- [96] 周夏. 基于高分子吸附剂功能基团调控的 PPCPs 净化技术与机理 [D]. 南京: 南京师范大学, 2019.
- ZHOU Xia. Technology and mechanism of PPCPs removal: Based on functional groups regulation of polymeric adsorbent [D]. Nanjing: Nanjing Normal University, 2019.
- [97] SEPEHR M N, AL-MUSAWI T J, GHABRAMANI E, et al. Adsorption performance of magnesium/aluminum layered double hydroxide nanoparticles for metronidazole from aqueous solution [J]. Arabian Journal of Chemistry, 2017, 10(5): 611-623.
- [作者简介] 王小平(1984—), 副教授, 博士。电话: 15213201592, E-mail: xpwang@ctbu.edu.cn。
- [收稿日期] 2022-07-04(修改稿)