

刘梦婷, 段懿轩, 丁惠君. 碳基吸附剂去除水体中磺胺类抗生素研究进展[J]. 净水技术, 2024, 43(2):51-61,76.

LIU M T, DUAN Y X, DING H J. Research progress on carbon-based adsorbents for sulfonamides antibiotics removal in water[J]. Water Purification Technology, 2024, 43(2):51-61,76.

碳基吸附剂去除水体中磺胺类抗生素研究进展

刘梦婷¹, 段懿轩^{1,2}, 丁惠君^{1,*}

(1. 江西省水利科学院, 江西省鄱阳湖水资源与环境重点实验室, 江西南昌 330000; 2. 北京科技大学土木与资源工程学院, 北京 100083)

摘 要 近年来, 抗生素类新污染物治理备受关注, 开发环境中抗生素高效去除技术是环境、化学领域的研究热点之一。吸附作为一种高效、绿色环保的污染物去除技术, 在抗生素去除中发挥了重要作用。磺胺类抗生素是一类广谱抗生素, 性质稳定, 具有较高的环境持久性。文中简要介绍了水体中磺胺类抗生素的污染特征, 系统综述了碳基吸附剂和碳基复合吸附剂对水体中磺胺类抗生素的吸附效果, 并分析了吸附剂的吸附机理及其优缺点, 其中, 生物炭及负载磁性的吸附剂均具有较好的应用前景。针对抗生素吸附去除技术中存在的问题, 提出未来的研究重点为微量抗生素的去除及低成本高效复合吸附剂的开发, 同时, 应关注吸附剂的再生与生态效应。

关键词 碳基吸附剂 复合吸附剂 水体 磺胺 抗生素

中图分类号: X52 文献标识码: A 文章编号: 1009-0177(2024)02-0051-12

DOI: 10.15890/j.cnki.jsjs.2024.02.006

Research Progress on Carbon-Based Adsorbents for Sulfonamides Antibiotics Removal in Water

LIU Mengting¹, DUAN Yixuan^{1,2}, DING Huijun^{1,*}

(1. Jiangxi Academy of Water Science and Engineering, Jiangxi Provincial Key Laboratory of Water Resources and Environment of Poyang Lake, Nanchang 330000, China;

2. School of Civil and Resource Engineering, University of Science Technology, Beijing 100083, China)

Abstract In recent years, the treatment of new pollutants such as antibiotics has attracted much attention, and the development of efficient removal technologies of antibiotics is one of the research hotspots in the environmental and chemical fields. Adsorption has been regarded as an efficient, green and environmentally friendly technology for removing pollutants in the environment, and plays an important role in the removal of antibiotics. Sulfonamides antibiotics are a kind of broad-spectrum antibiotics with stable properties and high environmental persistence. This paper briefly introduces the pollution characteristics of sulfonamides antibiotics in water, and systematically reviews the adsorption effect of carbon-based adsorbents and carbon-based composite adsorbents on sulfonamides antibiotics in water. In addition, the adsorption mechanism and advantages and disadvantages of adsorbents are analyzed. Among them, biochar and magnetic adsorbent have good application prospect. In view of the existing problems of the adsorption technology to remove antibiotics, it is proposed that the future research will focus on the removal of trace antibiotics and the development of inexpensive and efficient composite adsorbents, and the regeneration and ecological effects of adsorbents.

Keywords carbon-based adsorbent composite adsorbent water body sulfonamide antibiotics

抗生素由于具有抗菌、预防疾病和促进生长的作用, 通常医学中被用于疾病预防和控制, 在水产养殖中被用于促进动物生长。全世界抗生素的使用量在近 15 年的时间内, 增长了将近 40%, 目

[收稿日期] 2023-01-03

[基金项目] 国家自然科学基金项目(42107097); 江西省自然科学基金项目(20224ACB214013, 20232ACB203023); 江西省科技厅重大科技研发专项“揭榜挂帅”制项目(20213AAG01012); 江西省水利科技项目(202223TGKT07)

[作者简介] 刘梦婷(1995—), 硕士, 研究方向为水环境治理技术研究, E-mail: liumt1001@163.com。

[通信作者] 丁惠君(1983—), 博士, 高级工程师, 研究方向为水生态环境保护与修复研究, E-mail: dingdinghuijun@163.com。

前全球每年的抗生素使用量为 10~20 万 t^[1]。在包括我国在内的许多国家,动物饲料和兽药中添加的抗生素占抗生素使用量的 50% 以上^[2]。抗生素在人体和其他动物内仅进行部分代谢,未代谢的部分则通过粪便和尿液排入生态系统中^[3]。据报道,2013 年我国约有 5 万 t 的抗生素被人体和其他动物排放进入环境,包括磺胺类、喹诺酮类、四环素类、大环内酯类、氨基糖苷类和 β -内酰胺类抗生素^[4]。由于磺胺类抗生素对土壤颗粒的低吸附性和高水溶性,使其在环境中具有较高的流动性,在环境中的检测频率高^[5-6]。抗生素已经成为一类新污染物,为坚决贯彻习近平总书记人民至上、生命至上和人与自然和谐发展的总体要求,亟需对环境中抗生素的去除采取积极有效的应对策略。2022 年 5 月 4 日,国务院办公厅印发《新污染物治理行动方案》,明确了至 2025 年我国为加强新污染物治理,切实保障生态环境安全和人民健康的具体行动举措。

以“磺胺类”“去除”“环境”“抗生素”等为检索词,在知网、Web of Science 文献库中对 2011 年—2022 年磺胺类抗生素去除技术进行检索,其中氧化技术和吸附技术的文献量占比高达 60%。然而,氧化技术往往是通过羟基化导致磺酰胺键的断裂和异恶唑环的打开,可能会产生一系列不可控的转化产品,其毒性甚至比磺胺类抗生素更大^[7-8]。相比之下,吸附技术具有成本低、生态环保的特性^[9]。因此,本文主要介绍了碳基吸附剂去除水体中磺胺类抗生素的进展,并对未来抗生素去除技术的发展与需求进行思考,为环境中磺胺类抗生素污染的去除与治理提供科学依据。

1 磺胺类抗生素的污染特征

磺胺类抗生素含有一个 4-氨基苯基磺酰胺核心结构,根据与磺酰胺氮结合的不同取代基,磺胺类抗生素可分为磺胺甲恶唑、磺胺嘧啶、磺胺吡啶、磺胺噻唑、磺胺二甲基嘧啶、磺胺氯吡嗪等。虽然早在 2006 年已有法律禁止在畜牧业中使用包括磺胺类药物在内的抗生素作为生长促进剂,但其使用量依旧没有减少^[10]。水体已成为抗生素的一个重要储存库^[11],据报道,在地表水和废污水中检测到的磺胺甲恶唑质量浓度为 0.11~2.00 $\mu\text{g/L}$ ^[12];在黄海、渤海海域检测到的抗生素以磺胺类为主,检出率为 37.2%,平均质量浓度为 7.08

ng/L ^[13];在珠江地表水中检测到磺胺甲嘧啶质量浓度为 40~1 390 ng/L ^[14]。此外,在畜禽粪便和生猪废水中也经常检测到磺胺类抗生素,Li 等^[15]在畜禽粪便中检测到 14 种抗生素,质量浓度为 0.08~56.81 mg/kg ,其中磺胺类抗生素的最高质量浓度为 7.11 mg/kg 。虽然水体中磺胺类抗生素浓度较低,但由于它们的吸附系数低,在水体中留存时间长。磺胺类抗生素在水中降解的半衰期为 51.7 d,较长的半衰期可能导致抗生素在水生生物中积累。如果在生物体中的积累量增加,可能会变成有毒剂量,经过食物链的传递进入人体,对人类和环境健康构成严重威胁。

2 磺胺类抗生素吸附剂

迄今为止,已有数千种潜在的吸附剂被用于去除水中的磺胺类抗生素,使用较多的吸附剂为碳基吸附剂,包括活性炭、生物炭、碳纳米管、石墨烯等;研究热点为碳基复合吸附剂,包括金属-有机骨架材料(metal-organic frameworks, MOFs)、共价有机框架材料(covalent organic frameworks, COFs)、磁性碳基吸附剂等。吸附剂对抗生素的去除效率取决于吸附剂的类型和性质,如比表面积、孔径和孔隙率,受 pH、接触时间、污染物初始浓度、离子强度等参数的影响^[16]。表 1^[17-29]罗列了碳基及碳基复合吸附剂在不同反应参数下对磺胺类抗生素的去除效果。

2.1 碳基吸附剂

2.1.1 活性炭

活性炭是工业上去除空气和水污染物最有效和应用最广泛的吸附剂之一,具有大的比表面积和高度多孔结构,主要类型为粉末活性炭和颗粒活性炭^[30]。Zhang 等^[31]研究了粉状活性炭去除废水中 28 种代表性抗生素,包括四环素类、大环内酯类、青霉素类、磺胺类和喹诺酮类抗生素,在最佳条件下,当粉状活性炭投加量为 20 mg/L ,接触时间为 120 min 时,对去离子水和地表水中的抗生素的去除率分别达到 99.9% 和 99.6%。为了提高活性炭对特定有机污染物的吸附能力,可以通过酸处理、浸渍、臭氧处理、碱处理、微波处理和等离子体处理等方法对活性炭表面官能团进行改性^[32-35]。Liu 等^[17]合成了十六烷基三甲基溴化铵改性活性炭,用于吸附去除水中磺胺二甲基嘧啶和磺胺甲恶唑,试验结果表明,改性活性炭对磺胺二甲基嘧啶和磺胺甲恶唑

表 1 不同碳基吸附剂对磺胺类抗生素的去除效果
Tab. 1 Removal Effects of Different Carbon-Based Adsorbents on Sulfonamide Antibiotics

磺胺类 抗生素	吸附剂	吸附参数						最大吸 附量/ ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	吸附机理	参考 文献
		吸附剂比 表面积/ ($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)	pH 值	抗生素 初始质量 浓度/ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	吸附剂 质量浓度/ ($\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	反应 时间/ min	温度/ $^{\circ}\text{C}$			
磺胺甲恶唑	十六烷基三甲基溴 化铵改性活性炭	36.67	3.0~10.0	0~50	1	1 440	-	17.51	氢键作用、 π - π 相互作用、 疏水作用	[17]
	纳米石墨烯	390.30	2~10	10~100	0.5~6.0	2~60	-	210.08	化学吸附作用	[18]
	氧化石墨烯	-	5.0	4~40	1	2 880	-	240.00	π - π 相互作用	[19]
	铅基 MOFs	519.44	-	1~150	1.5	1 440	25	36.36	-	[20]
	磁性生物炭	613.87	5.0	10~80	0.2	720	25	187.31	静电相互作用、 π - π 相互 作用、氢键作用和酸碱电 子作用	[21]
	磁性纳米复合材料	93	6.0	20~170	0.5	720	-	73.53	孔隙填充效应、 π - π 相互 作用和静电相互作用	[22]
磺胺二甲基 嘧啶	咖啡渣生物炭	2.29	6.8	0.005~2	2	1 440	25	0.48	π - π 相互作用	[23]
	十六烷基三甲基溴 化铵改性活性炭	36.67	3.0~10.0	0~50	1	1 440	-	16.16	氢键作用、 π - π 相互作用	[17]
	木质素分级多孔碳	2 235	-	60~300	0.2	1 440	15~35	854.70	-	[24]
	多壁碳纳米管	185	5.0	5~100	0.32	1 440	-	34.00	疏水作用、静电相互作用	[25]
	球形三苯基-二甲 氧基对苯二甲酸 COFs (TPB-DMTP- COFs)	2 115	6.0	10~200	0.005	1 440	25	209.90	-	[26]
磺胺嘧啶	咖啡渣生物炭	1.46	6.8	0.005~2	2	1 440	25	0.22	π - π 相互作用	[23]
磺胺噻唑	木质素基活性炭	759.1	5.0	10~200	0.2	400	25	409.84	静电作用、 π - π 相互作用、 络合作用、氢键作用及疏 水作用	[27]
磺胺氯吡嗪	铜基 MOF 材料	1 700	7.5	20~100	0.1	120	25	384.00	π - π 相互作用、氢键作用 和静电相互作用	[28]
磺胺类	磁性多壁碳纳米管	-	6.0	0.01~ 5.00	5	30	25	0.93~ 1.15	-	[29]

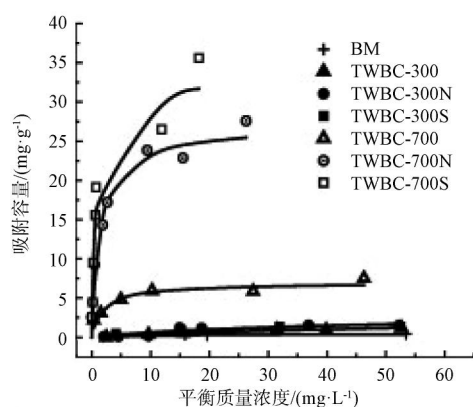
最大吸附量分别为 16.16 mg/g 和 17.51 mg/g,并且经过 5 个循环后,对磺胺二甲基嘧啶和磺胺甲恶唑的吸附容量仍达到 15.92 mg/g 和 14.87 mg/g,具有较好的重复利用性。与原始活性炭吸附相比,在较低的平衡浓度下,大部分的磺胺类抗生素吸附在改性活性炭表面,吸附容量先迅速增加后缓慢增加直到平衡。经过改性后,活性炭的吸附能力明显增强,这可能是由于改性活性炭表面氧官能团的增加。

2.1.2 生物炭

生物炭是一种价格低廉、环境友好的多孔材料,制备生物炭的原料主要来源于动、植物废弃物,不同

的原料和制备条件生产的生物炭具有不同的性质。Rajapaksha 等^[36]研究了不同热解温度下生物炭去除磺胺二甲基嘧啶的效率,相比于 300 $^{\circ}\text{C}$ 产出的生物炭,700 $^{\circ}\text{C}$ 产出的生物炭吸附效率更高,吸附容量最高可达 33.81 mg/g,如图 1 所示。通常来说,生物炭的合成工艺温度越高,碳化程度越高,有利于孔体积的增加,在较高温度下产生的生物炭通常具有较高的比表面积、疏水性、芳香性、pH 和较低的极性^[37]。为了进一步提高生物炭的吸附效率,更多的研究集中在生物炭的改性方法和活化方式上。Sun 等^[38]使用有机酸修饰作物秸秆合成生物炭,导致生

物炭中溶解有机残留物释放,孔隙率增加,增强对磺胺甲恶唑的吸附能力,随着有机酸物质的量浓度从 0 增加到 100 mmol/L,生物炭对磺胺甲恶唑的吸附量增加了 5 倍以上。Rajapaksha 等^[39]研究了蒸汽改性生物炭对磺胺二甲基嘧啶吸附的影响,结果表明,水溶液中磺胺二甲基嘧啶的去除率达 98% 以上,采用拟二级动力学模型模拟,蒸汽改性生物炭吸附速率常数 $[1.11 \sim 1.57 \text{ mg}/(\text{g} \cdot \text{min})]$ 明显高于未改性生物炭 $[1.11 \sim 1.57 \text{ mg}/(\text{g} \cdot \text{min})]$,水蒸气改性使材料的疏水性降低,同时其极性增加,吸附能力远高于原始生物炭。除了酸碱活化、蒸汽活化外,常见的活化方式还包括球磨改性以及金属氧化物改性,通过各种活化方式可以改变生物炭的结构和表面性质^[40]。



注:BM—茶叶废弃生物炭;TWBC-300—300 °C 产出的生物炭;TWBC-700—700 °C 产出的生物炭;S—蒸汽活化生物炭;N—氮气流产出的生物炭。

图 1 不同条件合成的生物炭吸附磺胺二甲基嘧啶的 Langmuir 吸附等温线

Fig. 1 Langmuir Adsorption Isotherms of Sulfamethazine Adsorbed by Biochars under Different Conditions

2.1.3 碳纳米管

碳纳米管是碳分子的圆柱同素异形体,具有高抗拉强度、高热导率、高熔点等特性,在工业上应用广泛。Ameen 等^[41]研究了单壁碳纳米管、多壁碳纳米管对磺胺二甲基嘧啶的吸附,试验结果表明单壁碳纳米管和多壁碳纳米管均可有效降低水溶液的磺胺二甲基嘧啶含量,其吸附容量与 pH 值的关系顺序为 $2 > 5 > 7$,在 pH 值为 2 时,单壁碳纳米管对磺胺二甲基嘧啶的最大吸附量为 426.3 mg/g,而多壁碳纳米管的最大吸附量为 85.32 mg/g,单壁碳纳米管的吸附能力高于多壁碳纳米管,这可能是由于单壁碳纳米管的总孔隙体积更高,或者它的孔隙率分布对

磺胺二甲基嘧啶吸附更有利。表面改性是提高碳纳米管对污染物吸附性能的有效方法,关于碳纳米管改性的技术包括酸处理、氧化剂处理、结合金属氧化物、引入特殊的官能团等^[42]。Lawal 等^[43]合成了 2 种离子液体改性碳纳米管,研究碳纳米管和离子液体修饰的碳纳米管对磺胺甲恶唑的吸附性能,与未改性碳纳米管相比,离子液体改性碳纳米管对磺胺甲恶唑的吸附性能均有所提高,去除率均高于 70%。碳纳米管本身具有大的比表面积,表面有 4 个不同的吸附位点,吸附过程可以发生在碳纳米管的外部、内部表面、单个纳米管片之间,以及外部沟槽位点^[44]。但是经过改性后的碳纳米管具有更好的吸附性能,表明吸附机理不仅仅依靠孔隙填充作用,还有其他物理化学作用。

2.1.4 石墨烯

石墨烯是由碳原子组成的二维单层片状结构,被认为是迄今为止产生的最薄的材料,而且很可能是碳的最简单形式。由于石墨烯具有大的比表面积、丰富的活性中心和大量的离域 π -电子体系,可以与各种污染物形成很强的键合,研究人员^[19,45]开始探索石墨烯材料作为不同污染物的吸附剂。Rosli 等^[18]使用纳米石墨烯薄片去除水中磺胺甲恶唑,最高去除率为 99%,采用 Langmuir 模型计算出最大吸附量为 210.08 mg/g。为进一步增强吸附性能,需要将原始石墨烯氧化成氧化石墨烯,氧化石墨烯丰富的含氧官能团提供了负电荷,显著增加了其在水溶液中的亲水性,从而最大限度地提高了氧化石墨烯与金属离子和带正电荷的有机污染物的吸附作用^[46]。Chen 等^[19]研究了氧化石墨烯对水溶液中磺胺甲恶唑的去除能力,结果表明,氧化石墨烯可以有效吸附磺胺甲恶唑,最大吸附量为 240 mg/g。相反,氧化石墨烯的还原会形成还原氧化石墨烯,其碳氧比为 246:8,相比于原始石墨烯和氧化石墨烯,还原氧化石墨烯去除废水中有机污染物的效果更好^[47]。此外,石墨烯、氧化石墨烯和还原氧化石墨烯表面可以通过修饰特定官能团、聚合物或纳米金属/金属氧化物,进一步加速它们的吸附相互作用,有利于选择性地消除各种有机和无机污染物^[48]。

碳基材料的吸附主要涉及物理吸附和化学吸附。一方面,可以通过改变原材料和制备条件创造不同孔径的碳基吸附剂,使得被吸附污染物的分子直径低于吸附剂孔径,达到吸附的目的;另一方面,

通过改性形成化学吸附作用提高吸附能力,发挥化学吸附作用的主要官能团包括羧基、羰基、酚类、内酯、醌类等,这些官能团对碳基材料独特的吸附性能有显著影响。

2.2 碳基复合吸附剂

2.2.1 MOFs

MOFs 一般由有机配体与金属离子或金属离子簇自组装而成,MOFs 的稳定性高度依赖于配位键的强度、金属与配体之间的配位程度以及官能团对配位位点的屏蔽作用^[49-50]。因此,通常以硬碱-羧酸盐为基础的配体,与铬(Cr^{3+})、铝(Al^{3+})、铁(Fe^{3+})、锆(Zr^{4+})等酸性硬金属离子反应制备 MOFs,例如 Fe 基 MIL-100 和 Cr 基 MIL-101 在水中可以很好地保留几个月^[51]。MIL-100 是最早用于吸附抗生素的材料,Cychosz 和 Matzger 在 2010 年发现即使在低浓度条件下,MIL-100 也能吸附磺胺吡啶和呋塞米^[52]。基于 Zr 基的 MOFs,例如 UiO-66 和 PCN-222,在酸性和碱性溶液中均表现出很强的稳定性。

崔颖等^[20]采用溶剂热合成法制备了 Zr 基 MOF 材料 PCN-777,PCN-777 对氟喹诺酮及磺胺类抗生素具有较好的吸附作用,可用于吸附淡水和海水中低浓度抗生素,去除率在 90% 以上。MOFs 通常是

亲水的,因此,除了增强金属配位键外,还可以通过引入烷基和氟化基团等疏水官能团来提高 MOFs 在水介质中的稳定性^[53]。Xu 等^[54]合成了 UiO-66- $\text{NH}_2/\text{Ag}_3\text{PO}_4$ (UAP-X) MOFs 复合物,在 20 min 内,大部分 UAP-X 对磺胺甲恶唑的吸附效率均可达到几乎 100%, Ag_3PO_4 中 Ag^+ 与磺胺甲恶唑中 $-\text{NH}_2$ 的结合作用是 UAP-X 可高效吸附磺胺甲恶唑的主要原因,而 Ag^+ 于可见光下会被还原为 Ag^0 ,可同时实现对磺胺甲恶唑的高效吸附和可见光控脱附释放,如图 2 所示。当前,大规模合成结构可控、水解稳定性高的 MOFs 及其衍生物仍然是一个科学难题。一方面,大多数制备方法都处于实验室阶段,存在合成过程复杂、能耗高、使用有机溶剂和制备成本高的问题。另一方面,合成方法和制备条件对其物理化学性质都有很大的影响,特别是在大尺度下,这将进一步影响其吸附性能。万丽斌^[55]制备了以 NH_2 -MIL-101 为基底的分子印迹型 MOFs 吸附剂,分子印迹技术对目标分子具有特异性识别能力。吸附试验结果表明,分子印迹型 MOFs 吸附剂对磺胺二甲基嘧啶的最大吸附量为 192.3 mg/g,选择性吸附试验结果表明,分子印迹型 MOFs 吸附剂对磺胺二甲基嘧啶以及与磺胺二甲基嘧啶结构类似的磺胺类抗生素都有较好的吸附效果。

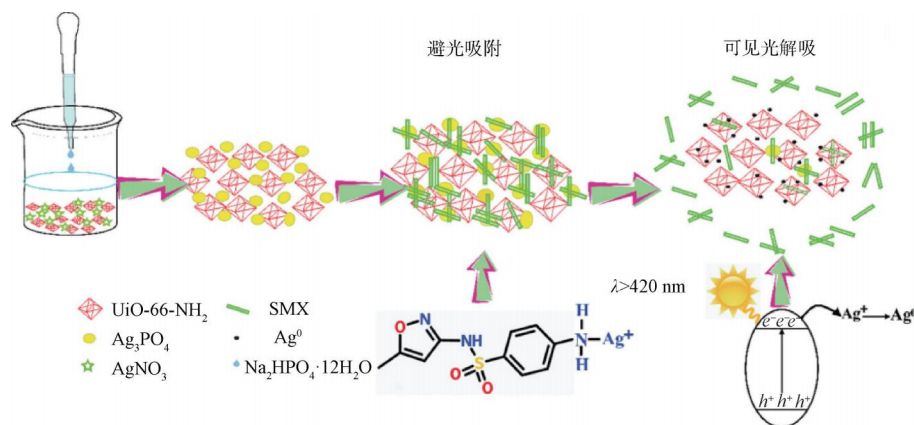


图2 UiO-66- $\text{NH}_2/\text{Ag}_3\text{PO}_4$ (UAP-X) MOFs 复合材料的合成及其吸附-解吸过程^[54]

Fig. 2 Synthesis and Adsorption-Desorption Mechanism of UiO-66- $\text{NH}_2/\text{Ag}_3\text{PO}_4$ (UAP-X) MOFs Composites^[54]

2.2.2 COFs

COFs 是一类新兴的有序晶体多孔聚合物,由轻元素和有机单体通过强共价键连接而成,具有有序的 π 结构。Côté 等^[56]在 2005 年分别通过 1,4-苯二硼酸和六羟基三苯反应首次成功合成了 COF-1 和 COF-5 两个二维 COFs。一般来说,COFs 是由

MOFs 派生而来,但又与 MOFs 不同。与 MOFs 相比,COFs 具有相似的比表面积、有序的孔道结构、明确的孔径、低密度以及热稳定性和化学稳定性。

Wen 等^[57]合成了 TPB-DMTP-COFs,作为吸附水样和食品中痕量磺胺类抗生素的固相萃取吸附剂,通过加标 10、50、100 ng/L 的磺胺类抗生素,在优化的试

验条件下检测回收率,加标回收率为 72.3% ~ 113.0%。另一项研究同样以 TPB-DMTP-COFs 作为去除水溶液中磺胺甲噁唑的吸附材料,最大单层吸附容量为 209.9 mg/g,相当于该研究团队之前报道的石墨烯吸附量 (91.08 mg/g) 的两倍^[26,58]。TPB-DMTP-COFs 的合成及结构如图 3 所示。COFs 的研究总体

上处于起步阶段,在合成技术及结构方面存在大量研究前景。常规的 COFs 合成技术反应时间长、合成量低,硼基 COFs 具有好的结晶度,但在水溶液中的稳定性差,基于亚胺、胺等的 COFs 稳定性有所提升,但是结晶度较差,未来需要开发高效合成方法,研发高结晶度、高稳定性的 COFs。

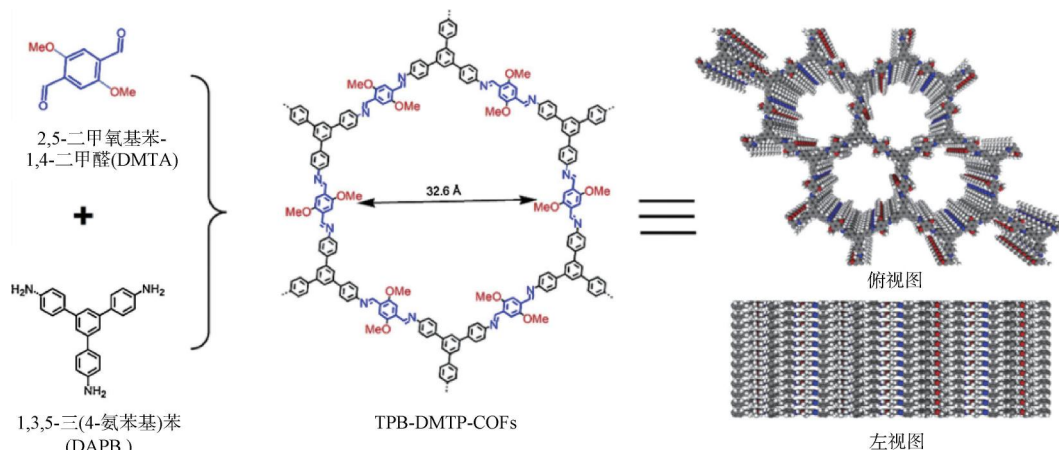


图 3 TPB-DMTP-COFs 的合成及结构^[26]

Fig. 3 Synthesis and Structure of TPB-DMTP-COFs^[26]

2.2.3 碳基磁性吸附剂

磁性吸附剂由无机或有机多孔吸附剂和磁性金属组成,磁性金属主要包括金属[铁(Fe)、钴(Co)、镍(Ni)]和金属氧化物[氧化铁(Fe_2O_3)、四氧化三铁(Fe_3O_4)]。由于 Co 和 Ni 具有毒性,在生物学和医学领域的应用受到严格限制。相比之下, Fe_3O_4 具有毒性低、易于合成、成本低、超顺磁性和磁性响应性强等优点,是目前应用最广泛的磁性物质^[59]。已报道的碳基磁性吸附剂包括磁性石墨烯、磁性生物炭、磁性碳纳米材料、磁性 COFs 等^[21-22,60-61],磁性吸附剂的吸附过程如图 4 所示。Wu 等^[60]制备了

磁性还原氧化石墨烯复合材料,在环境废水样品中加标 10 ng/mL 磺胺类抗生素,加标回收率为 89.1% ~ 101.7%,表明磁性还原氧化石墨烯可以作为水处理过程中预富集的高效吸附材料。Zhang 等^[21]使用 300 mmol/L FeCl_3 溶液浸渍甘蔗渣,在 800 °C 炭化条件下制备出磁性生物炭,对磺胺甲恶唑的最大吸附量为 187.31 mg/g,是原始生物炭的 5.3 倍。Ou 等^[22]在 700 °C 炭化条件下生产的磁性纳米复合材料对磺胺甲恶唑有较高的吸附效率,为 73.53 mg/g,同时具有良好的可重复使用性和磁性分离性能,可重复使用 6 次,吸附量无明显损失。Zhuang 等^[61]制备

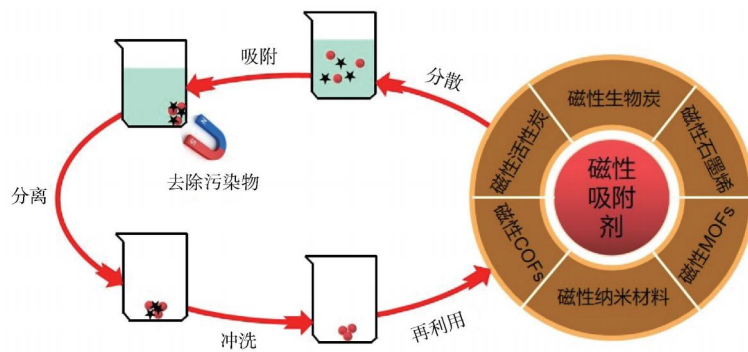


图 4 磁性吸附剂的吸附过程

Fig. 4 Adsorption Process of Magnetic Adsorbent

了一种新型磁性 COFs ($\text{Fe}_2\text{O}_3 @ \text{COFs}$), 在 H_2O_2 溶液存在条件下, 磁性 COFs 不仅能吸附磺胺二甲基嘧啶, 还能催化磺胺二甲基嘧啶降解, 去除率约为 100%, 在连续 5 次循环使用后, 磁性 COFs 仍表现出良好的稳定性和可重复使用性, 且去除率高于 96%, 矿化率约为 35%, Fe^{2+} 浸出率很低。磁性吸附剂不仅具有快速分离的优点, 还具备优异的再生特性, 充分利用吸附剂发达的孔隙结构与磁性金属所产生的磁响应性, 制备多种磁性吸附剂, 是未来吸附和分离相关技术领域的重点研究方向。

3 碳基吸附剂对磺胺类抗生素的去除效果及机理

碳基材料对磺胺类抗生素的吸附作用力主要取决于两者的性质。碳材料具有大的比表面积时, 能够容纳更多的磺胺类抗生素污染物。碳材料表面与磺胺类抗生素表面呈现相反电荷时, 会存在明显的静电相互作用。碳材料表面含有大量含氧官能团时, 可以充当 π 电子给体, 而磺胺类抗生素分子中存在的氨基和芳香族等不饱和基团, 可以充当 π 电子受体, 形成相对强的 π - π 相互作用。此外, 碳材料上的含氧官能团也可以定义为路易斯酸, 磺胺类抗生素上的氨基可以定义为路易斯碱, 酸性和碱性基团结合形成路易斯酸碱相互作用^[62]。碳材料表面含有羧基和羟基等官能团时, 可以与磺胺类抗生素中的氨基存在氢键作用。碳材料与磺胺类抗生素之间还存在疏水作用, Carda-Broch 等^[63]的研究表明, 中性分子磺胺嘧啶、磺胺甲恶唑、磺胺氯达嗪的辛醇-水分配系数 ($\log K_{ow}$) 分别为 -0.06、0.27、0.23, 通常 $\log K_{ow}$ 越大, 其疏水性越强。Zhao 等^[64]的研究也表明了磺胺类分子在碳纳米管上吸附强度可能与杂环取代基疏水性相关。

磺胺类抗生素的离子形态分为 3 个阶段: pH 值 < 1.7 为阳离子形态, pH 值 = 1.7 ~ 5.6 为中性粒子形态, pH 值 > 5.6 为阴离子形态, 因此, 溶液的 pH 对吸附剂与吸附质之间的相互作用有很大的影响^[65]。Zheng 等^[66]进行了生物炭吸附磺胺类药物的机理研究, 结果表明在 pH 值为 1.0 ~ 6.0 条件下, 生物炭与磺胺甲恶唑之间的吸附为非线性, 以 π - π 相互作用、疏水作用、孔隙填充作用为主, 而在 pH 值 > 7.0 时, 虽然生物炭表面带负电荷, 但随着 pH 的增加会吸附更多阴离子形态的磺胺甲恶唑, 主要

受电荷辅助的氢键作用调控。Liu 等^[17]研究了十六烷基三甲基溴化铵改性活性炭对磺胺类抗生素的吸附, 在 pH 值为 5 ~ 7 时, 改性活性炭对磺胺甲恶唑、磺胺甲恶唑的吸附脱除率较高, 这主要是由于疏水性、静电相互作用和氢键作用, 如图 5 所示。此外, 活性炭的物理和化学活化效果表明, 活性炭基体所携带的氧基团不仅吸引极性分子, 还与磺胺甲恶唑的胺类官能团发生共价键吸附作用^[67]。COFs 吸附过程也与溶液 pH 有很大的关联, 例如, TPB-DMTP-COFs 的 Zeta 电位约为 5.5, 当 pH 值高于 5.5 时, 认为磺胺类药物带负电荷, 若低于 5.5, 则带正电。因此, TPB-DMTP-COFs 与磺胺类药物之间存在很强的静电排斥, 在 pH 值为 6 时, TPB-DMTP-COFs 与磺胺类药物的静电斥力显著降低, 吸附效率最高, 说明静电相互作用在吸附过程中起着重要作用^[26], 具体吸附机理如图 6 所示。Gao 等^[68]开展了柔性 MIL-53 系列吸附磺胺甲恶唑的研究, 通过不同 pH 试验、多晶 X 射线衍射分析 (PXRD)、红外光谱分析 (FTIR) 发现磺胺甲恶唑在 MIL-53 s 上的吸附主要是呼吸作用、疏水作用、静电作用、氢键作用和 π - π 相互作用/堆叠作用, MIL-53 (Cr) 和 MIL-53 (Al) 在水溶液中的大孔结构能够容纳污染物, 降低了结合能, 导致疏水/亲水特性发生改变, 增强了它们对磺胺甲恶唑的吸附能力。

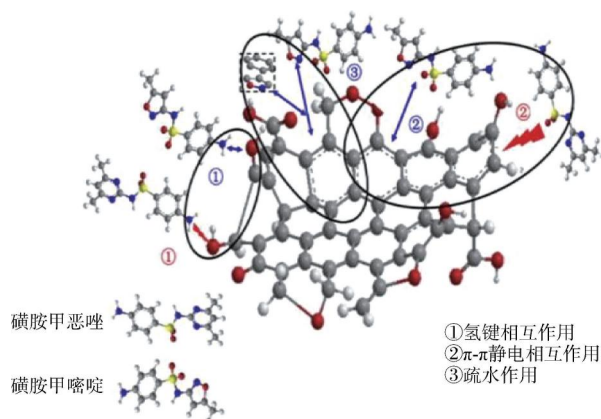


图 5 十六烷基三甲基溴化铵改性活性炭吸附磺胺类抗生素的吸附机理^[17]

Fig. 5 Adsorption Mechanism of Sulfonamides Antibiotics on Activated Carbon with Hexadecyl Trimethyl Ammonium Bromide Modification^[17]

通过对不同类型吸附剂进行优缺点比较 (表 2), 发现众多吸附剂均具有大的比表面积和较好的吸附性能, 碳基复合吸附剂在较低吸附剂浓度、较短

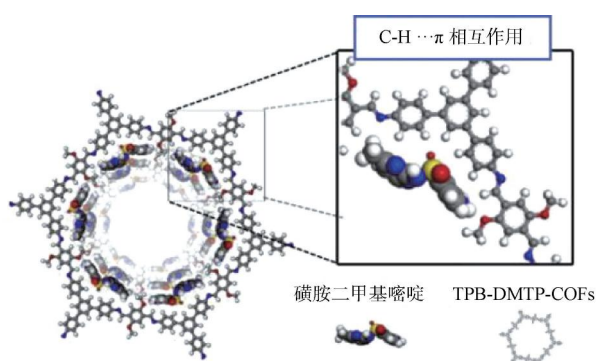


图 6 TPB-DMTP-COFs 吸附磺胺二甲基嘧啶的吸附机理^[26]

Fig. 6 Adsorption Mechanism of Sulfamethazine on TPB-DMTP-COFs^[26]

反应时间内能够高效吸附磺胺类抗生素,并且磁性吸附剂还具备优异的再生特性。碳基复合吸附剂的吸附效果优于碳基吸附剂,但在实际应用中除了吸附效率,还需将技术成本、环境危害性等因素纳入考虑。大部分吸附材料由于制备成本高、运行能耗高、难以回收等缺点,难以规模化生产应用,如活性炭、MOFs、COFs 等。综合比较,生物炭吸附剂的来源广泛、易于获得、价格低廉,同时,可以资源化利用动植物废弃物,绿色环保。磁性吸附剂具备优异的回收再利用特性,并且吸附效果较好,因此,选择生物炭吸附剂、磁性吸附剂作为吸附技术处理实际磺胺类抗生素废水具有可行性。

表 2 不同吸附剂优缺点比较

Tab. 2 Comparison of Advantages and Disadvantages of Different Adsorbents

吸附剂类型	优点	缺点
活性炭	孔隙结构发达、比表面积大、热稳定性高	生产成本较高、需要活化处理
生物炭	价格低廉、环境友好、可资源化利用废物	炭化过程可能产生二次污染
碳纳米管	高抗拉强度、高热导率、高熔点、多个位点容纳污染物	易团聚、难以均匀分散
石墨烯	大的比表面积、丰富的活性中心和大量的离域 π -电子体系	易聚集堆积
MOFs	孔隙率极高、比表面积大、结构可控	制备成本高、合成过程复杂、能耗高
COFs	比表面积大、吸附动力学快、可重复使用	制备成本高、难以分离
壳聚糖生物吸附剂	价格低廉、易获得、生物相容性高、无毒	稳定性差、比表面积小
磁性吸附剂	快速分离、优异的回收特性	磁性粒子与吸附剂的黏合性弱

4 结论

磺胺类抗生素广泛且持久存在于水体中,威胁着人民生命健康,研发磺胺类抗生素高效去除技术是必然的发展趋势。针对吸附技术,仍然存在一些问题亟待解决,包括吸附剂在实际环境中的应用仍比较欠缺、吸附剂成本较高、吸附剂再生困难、吸附剂对生态环境的影响尚不明确等。未来的研究可以从以下几个方面进一步开展。

(1) 由于受到检测方法和仪器设备的限制,目前大多数研究者仅针对 mg/L 级的抗生素开展去除技术研究,而实际水体中抗生素常为 ng/L ~ μ g/L 级,对于微量抗生素的去除效果仍不明确,并且针对微量抗生素污水去除技术研发也存在处理成本高的经济性问题。未来可以采用先富集后处理的思路,将大量低浓度抗生素废水通过吸附材料富集成高浓度抗生素废水后实现高效降解去除。

(2) 研发复合吸附剂是目前研究的重点也是未来技术的趋势。相比单一吸附剂,复合吸附剂具备

优异的吸附性能,但存在制备复杂性高、运行成本高的问题,因此,在实际应用过程中要进一步研发低成本高效的复合吸附剂。

(3) 吸附剂的再生也是一项具有挑战性的工作。在理想情况下,吸附剂应该具有再生和多次使用的能力,但多数吸附剂在溶液中较难分离,应进一步优化磁性吸附材料,为吸附剂的再生和重复利用提供机会。

(4) 吸附剂的生产及使用过程可能释放污染物,对水生态系统产生不利影响,而目前大部分吸附材料的生态风险及危害性尚不明确。因此,吸附材料的稳定性和生态风险将是未来研究的重点。

参考文献

- [1] BECKER D, GIUSTINA S V E, RODRIGUEZ-MOZAZ S, et al. Removal of antibiotics in wastewater by enzymatic treatment with fungal laccase-degradation of compounds does not always eliminate toxicity [J]. Bioresource Technology, 2016, 219: 500-509. DOI: 10.1016/j.biortech.2016.08.004.

- [2] ZHANG Q Q, YING G G, PAN C G, et al. Comprehensive evaluation of antibiotics emission and fate in the river basins of China: Source analysis, multimedia modeling, and linkage to bacterial resistance [J]. *Environmental Science Technology*, 2015, 49(11): 6772–6782.
- [3] DUTTA J, MALA A A. Removal of antibiotic from the water environment by the adsorption technologies: A review [J]. *Water Science and Technology*, 2020, 82(3): 401–426.
- [4] KUMAR M, JAISWAL S, SODHI K K, et al. Antibiotics bioremediation: Perspectives on its ecotoxicity and resistance [J]. *Environment International*, 2019, 124: 448–461. DOI: 10.1016/j.envint.2018.12.065.
- [5] BANZHAF S, NÖDLER K, LICHA T, et al. Redox-sensitivity and mobility of selected pharmaceutical compounds in a low flow column experiment [J]. *Science of the Total Environment*, 2012, 438: 113–121. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2012.08.041.
- [6] YANG S F, LIN C F, LIN A Y, et al. Sorption and biodegradation of sulfonamide antibiotics by activated sludge: Experimental assessment using batch data obtained under aerobic conditions [J]. *Water Research*, 2011, 45(11): 3389–3397.
- [7] JI Y F, FERRONATO C, SALVADOR A, et al. Degradation of ciprofloxacin and sulfamethoxazole by ferrous-activated persulfate: Implications for remediation of groundwater contaminated by antibiotics [J]. *Science of the Total Environment*, 2014, 472: 800–808. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2013.11.008.
- [8] YANG Y, LU X L, JIANG J, et al. Degradation of sulfamethoxazole by UV, UV/H₂O₂ and UV/persulfate (PDS): Formation of oxidation products and effect of bicarbonate [J]. *Water Research*, 2017, 118: 196–207. DOI: 10.1016/j.watres.2017.03.054.
- [9] KUMAR A, KUMAR A, SHARMA G, et al. Quaternary magnetic BiOCl/g-C₃N₄/Cu₂O/Fe₃O₄ nano-junction for visible light and solar powered degradation of sulfamethoxazole from aqueous environment [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 334: 462–478. DOI: 10.1016/j.cej.2017.10.049.
- [10] BARAN W, ADAMEK E, ZIEMIANSKA J, et al. Effects of the presence of sulfonamides in the environment and their influence on human health [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2011, 196: 1–15. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2011.08.082.
- [11] 金磊, 姜巍巍, 姜蕾, 等. 太浦河水体中抗生素赋存特征及生态风险 [J]. *净水技术*, 2022, 41(4): 35–40.
- JIN L, JIANG W W, JINAG L, et al. Occurrence characteristics and ecological risk of antibiotics in water body of TaiPu River [J]. *Water Purification Technology*, 2022, 41(4): 35–40.
- [12] CHEN H Y, JING L J, TENG Y G, et al. Characterization of antibiotics in a large-scale river system of China: Occurrence pattern, spatiotemporal distribution and environmental risks [J]. *Science of the Total Environment*, 2018, 618: 409–418. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2017.11.054.
- [13] YANG L, ZHOU Y Q, SHI B, et al. Anthropogenic impacts on the contamination of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in the coastal environments of the Yellow and Bohai seas [J]. *Environment International*, 2020, 135: 105306. DOI: 10.1016/j.envint.2019.105306.
- [14] PENG X Z, ZHANG K, TANG C M, et al. Distribution pattern, behavior, and fate of antibacterials in urban aquatic environments in South China [J]. *Journal of Environmental Monitoring*, 2011, 13(2): 446–454.
- [15] LI Y X, ZHANG X L, LI W, et al. The residues and environmental risks of multiple veterinary antibiotics in animal faeces [J]. *Environmental Monitoring and Assessment*, 2013, 185(3): 2211–2220.
- [16] GUNASUNDARI E, KUMAR P S. Adsorption isotherm, kinetics and thermodynamic analysis of Cu (II) ions onto the dried algal biomass (*Spirulina platensis*) [J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2017, 56: 129–144. DOI: 10.1016/j.jiec.2017.07.005.
- [17] LIU Y, LIU X H, ZHANG G D, et al. Adsorptive removal of sulfamethazine and sulfamethoxazole from aqueous solution by hexadecyl trimethyl ammonium bromide modified activated carbon [J]. *Colloids and Surfaces A*, 2019, 564: 131–141. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2018.12.041.
- [18] ROSLI F A, AHMAD H, JUMBRI K, et al. Efficient removal of pharmaceuticals from water using graphene nanoplatelets as adsorbent [J]. *Royal Society Open Science*, 2021, 8(1): 201076. DOI: 10.1098/rsos.201076.
- [19] CHEN H, GAO B, LI H. Removal of sulfamethoxazole and ciprofloxacin from aqueous solutions by graphene oxide [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2015, 282: 201–207. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2014.03.06.
- [20] 崔颖, 孙国峰, 任苏瑜, 等. 铅基 MOF 材料用于水中抗生素的吸附研究 [J]. *环境科学与技术*, 2019, 42(3): 103–108.
- CUI Y, SUN G F, REN S Y, et al. Zirconium-based MOFs for antibiotics adsorption in water [J]. *Environmental Science & Technology*, 2019, 42(3): 103–108.
- [21] ZHANG R Y, ZHENG X X, CHEN B H, et al. Enhanced adsorption of sulfamethoxazole from aqueous solution by Fe-impregnated graphited biochar [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2020, 256: 120662. DOI: 10.1016/j.jclepro.2020.120662.
- [22] OU Y C, YAO L X, LI Y C, et al. Magnetically separable Fe-MIL-88B-NH₂ carbonaceous nanocomposites for efficient removal of sulfamethoxazole from aqueous solutions [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2020, 570: 163–172. DOI: 10.1016/j.jcis.2020.02.116.
- [23] ZHANG X B, ZHANG Y C, NGO H H, et al. Characterization

- and sulfonamide antibiotics adsorption capacity of spent coffee grounds based biochar and hydrochar[J]. *Science of the Total Environment*, 2020, 716: 137015. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2020.137015.
- [24] DAI J D, XIE A T, ZHANG R L, et al. Scalable preparation of hierarchical porous carbon from lignin for highly efficient adsorptive removal of sulfamethazine antibiotic[J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2018, 256: 203–212. DOI: 10.1016/j.molliq.2018.02.042.
- [25] YANG Q Q, CHEN G C, ZHANG J F, et al. Adsorption of sulfamethazine by multi-walled carbon nanotubes: Effects of aqueous solution chemistry [J]. *Rsc Advances*, 2015, 5: 25541–25549. DOI: 10.1039/c4ra15056b.
- [26] ZHUANG S T, LIU Y, WANG J L. Covalent organic frameworks as efficient adsorbent for sulfamerazine removal from aqueous solution [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 383: 121126. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2019.121126.
- [27] 仇仕杰, 梁祖雪, 华洁, 等. 负载镍锌氧体木质素基活性炭吸附磺胺噻唑[J]. *中国环境科学*, 2021, 41(8): 3642–3652.
- QIU S J, LIANG Z X, HUA J, et al. Adsorption of sulfathiazole from aqueous solution by lignin-based activated carbon supported metallic oxide [J]. *China Environmental Science*, 2021, 41(8): 3642–3652.
- [28] AZHAR M R, ABOD H R, SUN H, et al. Excellent performance of copper based metal organic framework in adsorptive removal of toxic sulfonamide antibiotics from wastewater[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2016, 478: 344–352. DOI: 10.1016/j.jcis.2016.06.032.
- [29] 曹慧, 陈小珍, 朱岩, 等. 磁性多壁碳纳米管对磺胺类药物的吸附行为[J]. *新型炭材料*, 2015, 30(6): 572–578.
- CAO H, CHEN X Z, ZHU Y, et al. Adsorption of sulfonamides by magnetic multiwall carbon nanotubes [J]. *New Carbon Materials*, 2015, 30(6): 572–578.
- [30] ZARE K, GUPTA V K, MORADI O, et al. A comparative study on the basis of adsorption capacity between CNTs and activated carbon as adsorbents for removal of noxious synthetic dyes: A review[J]. *Journal of Nanostructure in Chemistry*, 2015, 5: 227–236. DOI:10.1007/S40097–015–0158–X.
- [31] ZHANG X B, GUO W S, NGO H H, et al. Performance evaluation of powdered activated carbon for removing 28 types of antibiotics from water [J]. *Journal of Environmental Management*, 2016, 172: 193–200. DOI: 10.1016/j.jenvman.2016.02.038.
- [32] STAVROPOULOS G G, SAMARAS P, SAKELLAROPOULOS G P. Effect of activated carbons modification on porosity, surface structure and phenol adsorption [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, 151(2/3): 414–421. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2007.06.005.
- [33] ALVAREZ P M, GARCÍA-ARAYA J F, BELTRÁN F J, et al. Ozonation of activated carbons: Effect on the adsorption of selected phenolic compounds from aqueous solutions[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2005, 283(2): 503–512.
- [34] CHEN C J, WEI L B, ZHAO P C, et al. Study on preparation of activated carbon from corncob furfural residue with ZnCl_2 by microwave irradiation[J]. *Advanced Materials Research*, 2010, 152/153: 1322–1327. DOI: 10.4028/www.scientific.net/AMR.152–153.1322.
- [35] LEE D, HONG S H, PAEK K H, et al. Adsorbability enhancement of activated carbon by dielectric barrier discharge plasma treatment[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2005, 200: 2277–2282. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2004.11.027.
- [36] RAJAPAKSHA A U, VITHANAGE M, ZHANG M, et al. Pyrolysis condition affected sulfamethazine sorption by tea waste biochars[J]. *Bioresource Technology*, 2014, 166: 303–308. DOI: 10.1016/j.biortech.2014.05.029.
- [37] 王申宛, 郑晓燕, 校导, 等. 生物炭的制备、改性及其在环境修复中应用的研究进展[J]. *化工进展*, 2020, 39(s2): 252–261.
- WANG S W, ZHENG X Y, XIAO D, et al. Research progress of production, modification and application in environment remediation of biochar[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2020, 39(s2): 252–261.
- [38] SUN B B, LIAN F, BAO Q L, et al. Impact of low molecular weight organic acids (LMWOAs) on biochar micropores and sorption properties for sulfamethoxazole [J]. *Environmental Pollution*, 2016, 214: 142–148. DOI: 10.1016/j.envpol.2016.04.017.
- [39] RAJAPAKSHA A U, VITHANAGE M, LEE S S, et al. Steam activation of biochars facilitates kinetics and pH-resilience of sulfamethazine sorption [J]. *Journal of Soils and Sediments*, 2016, 16: 889–895. DOI: 10.1007/s11368–015–1325–x.
- [40] KRASUCKA P, PAN B, OK Y S, et al. Engineered biochar–A sustainable solution for the removal of antibiotics from water[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 405: 126926. DOI: 10.1016/j.cej.2020.126926.
- [41] AMEEN H M, KUNSAGI-MATE S, NOVECZKY P, et al. Adsorption of sulfamethazine drug onto the modified derivatives of carbon nanotubes at different pH [J]. *Molecules*, 2020, 25(11): 2489. DOI: 10.3390/molecules25112489.
- [42] AWAD A M, JALAB R, BENAMOR A, et al. Adsorption of organic pollutants by nanomaterial-based adsorbents: An overview [J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2020, 301: 112335. DOI: 10.1016/j.molliq.2019.112335.
- [43] LAWAL I A, LAWAL M M, AKPOTU S O, et al. Theoretical and experimental adsorption studies of sulfamethoxazole and

- ketoprofen on synthesized ionic liquids modified CNTs [J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2018, 161: 542–552. DOI: 10.1016/j.ecoenv.2018.06.019.
- [44] IHSANULLAH, ABBAS A, AL-AMER A M, et al. Heavy metal removal from aqueous solution by advanced carbon nanotubes; Critical review of adsorption applications [J]. *Separation and Purification Technology*, 2016, 157: 141–161. DOI: 10.1016/j.seppur.2015.11.039.
- [45] YUSUF M, ELFGHI F M, ZAIDI S A, et al. Applications of graphene and its derivatives as an adsorbent for heavy metal and dye removal; A systematic and comprehensive overview [J]. *Rsc Advances*, 2015, 5: 50392–50420. DOI: 10.1039/c5ra07223a.
- [46] CHEN D, FENG H B, LI J H. Graphene oxide: Preparation, functionalization, and electrochemical applications [J]. *Chemical Reviews*, 2012, 112(11): 6027–6053.
- [47] WANG X B, HUANG S S, ZHU L H, et al. Correlation between the adsorption ability and reduction degree of graphene oxide and tuning of adsorption of phenolic compounds [J]. *Carbon*, 2014, 69: 101–112. DOI: 10.1016/j.carbon.2013.11.070.
- [48] KIM S, PARK C M, JANG M, et al. Aqueous removal of inorganic and organic contaminants by graphene-based nanoadsorbents: A review [J]. *Chemosphere*, 2018, 212: 1104–1124. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2018.09.033.
- [49] WEI X X, WANG Y Z, CHEN J, et al. Adsorption of pharmaceuticals and personal care products by deep eutectic solvents-regulated magnetic metal-organic framework adsorbents; Performance and mechanism [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 392: 124808. DOI: 10.1016/j.cej.2020.124808.
- [50] WANG C, LIU X, DEMIR N K, et al. Applications of water stable metal-organic frameworks [J]. *Chemical Society Reviews*, 2016, 45(18): 5107–5134.
- [51] FÉREY G, MELLOTT-DRAZNIKES C, SERRE C, et al. A chromium terephthalate-based solid with unusually large pore volumes and surface area [J]. *Science*, 2005, 309(5743): 2040–2042.
- [52] CYCHOSZ K A, MATZGER A J. Water stability of microporous coordination polymers and the adsorption of pharmaceuticals from water [J]. *Langmuir*, 2010, 26(22): 17198–17202.
- [53] HUANG L J, SHEN R J, SHUAI Q. Adsorptive removal of pharmaceuticals from water using metal-organic frameworks: A review [J]. *Journal of Environmental Management*, 2021, 277: 111389. DOI: 10.1016/j.jenvman.2020.111389.
- [54] XU X Y, CHU C, FU H F, et al. Light-responsive UiO-66-NH₂/Ag₃PO₄ MOF-nanoparticle composites for the capture and release of sulfamethoxazole [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 350: 436–444. DOI: 10.1016/j.cej.2018.06.005.
- [55] 万丽斌. 分子印迹型 MOFs 材料的构筑及其在去除环境有机污染物中的应用 [D]. 武汉: 华中科技大学, 2019.
- WAN L B. Molecularly imprinted MOFs: Novel materials for removal of environmental organic pollutants [D]. Wuhan: Huazhong University of Science and Technology, 2019.
- [56] CÔTÉ A P, BENIN A I, OCKWIG N W, et al. Porous, crystalline, covalent organic frameworks [J]. *Science*, 2005, 310(5751): 1166–1170.
- [57] WEN L, LIU L, WANG X, et al. Spherical mesoporous covalent organic framework as a solid-phase extraction adsorbent for the ultrasensitive determination of sulfonamides in food and water samples by liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *Journal of Chromatography A*, 2020, 1625: 461275. DOI: 10.1016/j.chroma.2020.461275.
- [58] ZHUANG S T, ZHU X, WANG J L. Kinetic, equilibrium, and thermodynamic performance of sulfonamides adsorption onto graphene [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2018, 25: 36615–36623. DOI: 10.1007/s11356-018-3368-1.
- [59] WANG Q Q, GAO T, HAO L, et al. Advances in magnetic porous organic frameworks for analysis and adsorption applications [J]. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 2020, 132: 116048. DOI: 10.1016/j.trac.2020.116048.
- [60] WU J R, ZHAO H Y, CHEN R, et al. Adsorptive removal of trace sulfonamide antibiotics by water-dispersible magnetic reduced graphene oxide-ferrite hybrids from wastewater [J]. *Journal of Chromatography B-Analytical Technologies in the Biomedical and Life Sciences*, 2016, 1029/1030: 106–112. DOI: 10.1016/j.jchromb.2016.07.018.
- [61] ZHUANG S T, WANG J L. Magnetic COFs as catalyst for Fenton-like degradation of sulfamethazine [J]. *Chemosphere*, 2021, 264: 128561. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2020.128561.
- [62] FIGUEIREDO J L, SOARES S F, ORFAO J J M, et al. Adsorption of dyes on activated carbons: Influence of surface chemical groups [J]. *Carbon*, 2003, 41(4): 811–821.
- [63] CARDA-BROCH S, BERTHOD A. Countercurrent chromatography for the measurement of the hydrophobicity of sulfonamide amphoteric compounds [J]. *Chromatographia*, 2004, 59(1/2): 79–87. DOI: 10.1365/s10337-003-0140-5.
- [64] ZHAO H L, XUE C, ZHEN Z, et al. Adsorption behavior and mechanism of chloramphenicols, sulfonamides, and non-antibiotic pharmaceuticals on multi-walled carbon nanotubes [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2016, 310(5): 235–245.
- [65] WANG J L, ZHUANG S T. Removal of various pollutants from water and wastewater by modified chitosan adsorbents [J]. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 2017, 47(19/24): 2331–2386. DOI: 10.1080/10643389.2017.1421845.

(下转第 76 页)

- simulated drinking water biofilm mechanical and structural properties to long-term disinfectant exposure[J]. *Environmental Science & Technology*, 2016, 50(4): 1779–1787.
- [8] FISH K E, BOXALL J B. Biofilm microbiome (Re) growth dynamics in drinking water distribution systems are impacted by chlorine concentration[J]. *Frontiers in Microbiology*, 2018, 9: 2519. DOI: 10.3389/fmicb.2018.02519.
- [9] GOMES I B, LEMOS M, MATHIEU L, et al. The action of chemical and mechanical stresses on single and dual-species biofilm removal of drinking water bacteria[J]. *Science of the Total Environment*, 2018, 631/632: 987–993. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2018.03.042.
- [10] SAKCHAM B, APOORVA G, ZHANG W, et al. Laboratory preparation of monochloramine for environmental research: A comparison of four commonly used protocols[J]. *Environmental Research*, 2021, 197: 111009. DOI: 10.1016/j.envres.2021.111009.
- [11] JIMENEZ-SANCHEZ C, WICK L Y, ORTEGA-CALVO J J. Chemical effectors cause different motile behavior and deposition of bacteria in porous media [J]. *Environmental Science & Technology*, 2012, 46(12): 6790–6797.
- [12] SIMÕES M, O. PEREIRA M, SILLANKORVA S, et al. The effect of hydrodynamic conditions on the phenotype of *Pseudomonas fluorescens* biofilms [J]. *Biofouling*, 2007, 23: 3–4. DOI:10.1080/08927010701368476.
- [13] SARAVANAN P, NANCHARAI AH Y V, VENUGOPALAN V P, et al. Biofilm formation by *Pseudoalteromonas rutenic* and its removal by chlorine [J]. *Biofouling*, 2006, 22(5/6): 371–381. DOI:10.1080/08927010601029103.
- [14] ZURIAGA-AGUSTÍ E, BES-PIÁ A, MENDOZA-ROCA J A, et al. Influence of extraction methods on proteins and carbohydrates analysis from MBR-activated sludge flocs in view of improving EPS determination[J]. *Separation and Purification Technology*, 2013, 112: 1–10. DOI: 10.1016/j.seppur.2013.03.048.
- [15] ISHII S, YOSHIMOTO S, HORI K, et al. Single-cell adhesion force mapping of a highly sticky bacterium in liquid [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2021, 606: 628–634. DOI: 10.1016/j.jcis.2021.08.039.
- [16] LU Y J, LIU D M, CAI Y D, et al. AFM measurement of roughness, adhesive force, and wettability in various rank coal samples from Qinshui and Junggar basin[J]. *Fuel*, 2022, 317: 123556. DOI: 10.1016/j.fuel.2022.123556.
- [17] 池年平, 董秉直, 姚若虚. 给水管网中微生物研究进展[J]. *水处理技术*, 2010, 36(2): 29–32.
- CHI N P, DONG B Z, YAO R X. Progress of microorganism in drinking water pipe networks [J]. *Technology of Water Treatment*, 2010, 36(2): 29–32.
- [18] OLENDER A, BOGUT A, MAGRYS A, et al. A novel approach to study the effect of ciprofloxacin on biofilms of *Corynebacterium* spp. [J]. *Journal of Microbiology*, 2018, 67(4): 431–439.
- [19] KHAN S, BEATTIE T K, KNAPP C W. Rapid selection of antimicrobial-resistant bacteria in complex water systems by chlorine and pipe materials [J]. *Environmental Chemistry Letters*, 2019, 17: 1367–1373. DOI: 10.1007/s10311–019–00867–z.
- [20] ZHENG S, BAWAZIR M, DHALL A, et al. Implication of surface properties, bacterial motility, and hydrodynamic conditions on bacterial surface sensing and their initial adhesion [J]. *Front Bioeng Biotechnol*, 2021, 12(9): 643722. DOI: 10.3389/fbioe.2021.63722.
- [21] MAHTO K U, VANDANA, PRIYADARSHANEE M, et al. Bacterial biofilm and extracellular polymeric substances in the treatment of environmental pollutants: Beyond the protective role in survivability[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2022, 379(2): 134759. DOI: 10.1016/j.jclepro.2022.134759.

(上接第 61 页)

- [66] ZHENG H, WANG Z Y, ZHAO J, et al. Sorption of antibiotic sulfamethoxazole varies with biochars produced at different temperatures[J]. *Environmental Pollution*, 2013, 181(10): 60–67.
- [67] NIELSEN L, BIGGS M J, SKINNER W, et al. The effects of activated carbon surface features on the reactive adsorption of carbamazepine and sulfamethoxazole [J]. *Carbon*, 2014, 80: 419–432. DOI: 10.1016/j.carbon.2014.08.081.
- [68] GAO Y X, KANG R X, XIA J, et al. Understanding the adsorption of sulfonamide antibiotics on MIL-53s: Metal dependence of breathing effect and adsorptive performance in aqueous solution[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2019, 535: 159–168. DOI: 10.1016/j.jcis.2018.09.090.