

硫酸改性火山石对水中左氧氟沙星的吸附研究

王磊¹, 王方园¹, 戴胜伟¹, 谢欢庆¹, 吴春宇¹, 裘建平²

(1. 浙江师范大学地理与环境科学学院, 浙江 金华 321004;

2. 浙江师范大学行知学院, 浙江 金华 321004)

摘要: 利用硫酸改性火山石对水中左氧氟沙星进行吸附, 通过 XRD、SEM 和 FT-IR 等手段对吸附剂进行表征, 考察了吸附剂投加量、初始 pH、共存盐类和吸附时间等因素对吸附效果的影响, 并对吸附动力学和吸附等温线进行拟合。结果表明: 天然火山石经硫酸改性后孔隙结构更加丰富, 抗 pH 和共存盐类干扰能力较强; 当吸附剂投加量为 25 g/L、pH 为 3.0、温度 20 °C、左氧氟沙星初始浓度为 50 mg/L、吸附平衡时间为 120 min 时, 改性火山石对左氧氟沙星吸附去除率可达 99.46%; 天然和改性火山石的吸附过程符合伪一级和伪二级动力学; 在 20 °C 时, Langmuir 等温方程式能更好地描述天然火山石对左氧氟沙星的吸附行为, 而改性火山石对左氧氟沙星的吸附更符合 Freundlich 等温吸附模型; 吸附过程同时包括物理吸附和化学吸附。

关键词: 硫酸; 改性火山石; 左氧氟沙星; 吸附

中图分类号: X52

文献标志码: A

DOI: 10.16803/j.cnki.issn.1004-6216.2022.02.018

Study on adsorption of levofloxacin in water by volcanic rock modified by sulfuric acid

WANG Lei¹, WANG Fangyuan¹, DAI Shengwei¹, XIE Huanqing¹, WU Chunyu¹, QIU Jianping²

(1. College of Geography and Environmental Sciences, Zhejiang Normal University, Jinhua 321004, China;

2. College of Xingzhi, Zhejiang Normal University, Jinhua 321004, China)

Abstract: The levofloxacin in water was adsorbed by the volcanic rock modified by the sulfuric acid. The adsorbent was characterized by XRD, SEM and FT-IR. The effects of dosage, initial pH, co-existing salts and time on the adsorption effect were investigated, and the adsorption kinetics and adsorption isotherm were fitted. The results showed that the pore structure of natural volcanic stone modified by sulfuric acid was more abundant, and its ability to resist the interference of pH and coexisting salts was stronger. With the adsorbent dosage of 25 g/L at pH 3.0, 20 °C, the initial levofloxacin concentration of 50 mg/L, and adsorption equilibrium time 120 min, the adsorption removal rate of levofloxacin by modified volcanic rock could reach 99.46%. The adsorption process of natural and modified volcanic rock was obeyed to pseudo-first-order and pseudo-second-order kinetics. At 20 °C, the adsorption behavior of levofloxacin by natural volcanic rock could be better described by the Langmuir isothermal equation, while the adsorption behavior of levofloxacin by modified volcanic rock was more consistent with the Freundlich isothermal adsorption model. The adsorption process included both physical adsorption and chemical adsorption.

Keywords: sulfuric acid; modified volcanic rock; levofloxacin; adsorption

CLC number: X52

近年来, 抗生素在中国水环境中广泛分布^[1]。其中左氧氟沙星(Levofloxacin, LEV)作为第三代氟喹诺酮(FQs)类抗生素, 因其具有广谱抗菌性, 在全球范围内被广泛应用于人类肺炎、痢疾治疗及家畜手术^[2-3]。LEV 不易被生物完全代谢的特点导致其

不可避免地进入环境, 在多个国家地表水甚至地下水中都被检出^[4]。LEV 在环境中持续暴露会导致细菌耐药性变强, 具有形成“超级细菌”的风险。尤其随着抗生素抗性基因(ARGs)增多, 甚至可对生态环境和人类健康构成潜在威胁^[5]。因此, 研究一种

收稿日期: 2021-06-22

基金项目: 国家自然科学基金(22076171); 浙江省五水共治办、市生态环境局专项课题(KYH06Y19047)

作者简介: 王磊(1997-), 男, 硕士研究生。研究方向: 水污染控制及生态修复研究。E-mail: 1725131017@qq.com

通信作者: 王方园(1966-), 女, 硕士、教授。E-mail: 948839643@qq.com

引用格式: 王磊, 王方园, 戴胜伟, 等. 硫酸改性火山石对水中左氧氟沙星的吸附研究[J]. 环境保护科学, 2022, 48(2): 89-95.

经济有效的处理技术去除水环境中 LEV 成为当前迫切需要。目前,水体中 FQs 类抗生素去除技术主要包括吸附、膜处理、电化学降解、生物降解、高级氧化技术等^[6]。其中,吸附具有成本低、操作简单、无副产物等优点,被广泛用于抗生素的去除^[7]。

火山石(火山岩或浮石)是火山爆发时喷射出来的岩浆和灰砂等物质凝结而成的岩石颗粒,比表面积大、内部孔隙结构复杂、化学稳定性良好,且来源丰富,成本低廉,可以作为一种经济有效的吸附材料^[8]。火山石已广泛应用于吸附去除重金属、颜料、酚类、氟离子、氨氮等各种污染物^[9]。但是利用火山石吸附去除 FQs 类抗生素鲜有报道。

本研究以改性火山石作为吸附材料,研究了材料对 LEV 的吸附行为,考察了吸附剂投加量、pH、共存盐类、吸附时间等因素对吸附效果的影响,探讨其吸附反应动力学、等温吸附及吸附机理。

1 材料与方法

1.1 实验药品

火山石,购自盛京植材;左氧氟沙星,≥98%(HPLC),购自源叶生物;盐酸、硫酸、氢氧化钠、氯化钠、氯化钾、氯化镁和氯化钙,均为国药分析纯;乙腈为阿拉丁色谱纯;磷酸二氢钾为国药优级纯;实验用水均为超纯水。

1.2 改性火山石的制备

将购买的火山石用蒸馏水洗净,烘干研磨成粉末,过 150 μm,装袋备用,记为 RP。改性方法如下:称取 5 g 天然火山石(RP)粉末于烧杯中,加入 100 mL 浓度为 0.5 mol/L 的 H₂SO₄ 溶液,常温下磁力搅拌 4 h,然后浸泡 20 h 后抽滤。将抽滤后的固体用蒸馏水充分洗涤以去除残留硫酸,105 °C 烘干得到硫酸改性火山石(MP)。

1.3 材料表征

吸附材料表面形貌采用扫描电子显微镜(SEM, Hitachi S-4800)进行分析;材料的元素组成采用能量分散 X 射线光谱法(EDS)进行分析;材料晶型采用 X 射线衍射(XRD, AXS D8 Advance)进行分析,加速电压 40 kV,电流 15 mA,扫描范围 10°~80°(2θ);材料表面特性采用傅里叶变换红外光谱法(FTIR, NEXUS 670 FT-IR)进行分析。

1.4 LEV 的测定方法

通过配备 UV 可见检测器的高效液相色谱法

(HPLC, 1260 Infinity II, 美国安捷伦科技公司)测定液相中 LEV 浓度。检测波长 294 nm;流动相是乙腈-10 mmol/L 磷酸二氢钾(15:85, V/V);流速 1 mL/min;柱温 30 °C;进样量 10 μL。

1.5 吸附实验

分别称取一定量 RP 和 MP 于 50 mL 圆底离心管中,探究吸附剂投加量、溶液初始 pH、共存盐类及浓度和吸附时间对吸附的影响,吸附平衡后,取一定水样过 0.45 μm 针筒式滤膜,测定 LEV 浓度。每个处理重复 3 次。其中吸附剂投加量设置如下:2.5、5、10、15、20、25 g/L; pH 设置如下:3.0、4.0、5.0、6.0、7.0、8.0、9.0、10.0、11.0;共存盐类包括 NaCl、KCl、MgCl₂、CaCl₂,且浓度设置为 0、0.01、0.05、0.10、0.50 mol/L;吸附时间设置如下:0、1、5、10、20、40、60、90、120 min。

吸附量(q_e)和去除率(R),见式(1~2)。

$$q_e = (c_0 - c_e) V / m \quad (1)$$

$$R = (c_0 - c_e) / c_0 \times 100\% \quad (2)$$

式中: q_e 为吸附剂吸附量,mg/g; R 为 LEV 去除率; c_0 和 c_e 分别为 LEV 初始和反应后质量浓度,mg/L; V 为 LEV 溶液体积,L; m 为吸附剂投加量,g。

1.6 吸附动力学

本研究采用伪一级动力学、伪二级动力学、颗粒内扩散和 Elovich 模型进行吸附动力学拟合,非线性方程,见式(3~6)。

$$q_t = q_e (1 - e^{-k_1 t}) \quad (3)$$

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

$$q_t = k_d t^{0.5} + C \quad (5)$$

$$q_t = (\ln(\alpha\beta) + \ln t) / \beta \quad (6)$$

式中: q_t 和 q_e 分别为 t 时刻及平衡吸附量,mg/g; k_1 (min⁻¹)和 k_2 [g/(mg·min)]分别为伪一级、二级吸附速率常数; k_d 为粒子内扩散速率常数,mg/(g·min^{0.5}); C 为与边界层厚度有关的常数; α 为初始吸附速率常数,mg/(g·min); β 为解吸常数,g/mg。

1.7 等温吸附模型

常用等温线模型有 Langmuir、Freundlich、Temkin 模型等,其非线性表达,见式(7~10)。

$$q_e = (k_L Q_m C_e) / (1 + k_L C_e) \quad (7)$$

$$q_e = k_f C_e^{1/n} \quad (8)$$

$$q_e = B \ln C_e + B \ln A_T \quad (9)$$

$$B = RT/b_T \quad (10)$$

式中: q_e 是平衡吸附量 (mg/g); k_L 为 Langmuir 常数 (L/mg); Q_m 是最大吸附容量 (mg/g); C_e 为吸附平衡后溶液中 LEV 浓度 (mg/L); k_f 为吸附容量 (mg/L); n 为吸附强度; B 为 Temkin 等温线常数; A_T 是 Temkin 等温线能量常数 (L/mg); R 为理想气体常数 8.314 J/(mol·K); T 是绝对温度 (K)。

初始空段落

2 结果与讨论

2.1 吸附剂表征

2.1.1 XRD 分析 RP 和 MP 吸附前后 XRD 结果, 见图 1。

图 1 可知, RP 的衍射图拟合可以参考富钠钙

长石 (JCPDS 编号 18-1202), 经酸改性后, 衍射峰的位置没有变化, 仅强度有所增强。同时吸附后的衍射峰强度减弱, 基本结构并没有被破坏。

2.1.2 SEM 及 EDS 分析 RP 和 MP 吸附前后的 SEM 及 EDX 分析, 见图 2。

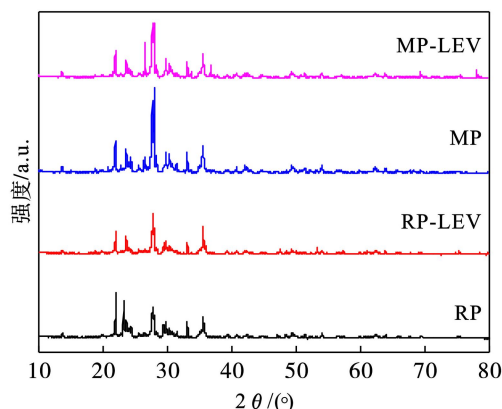
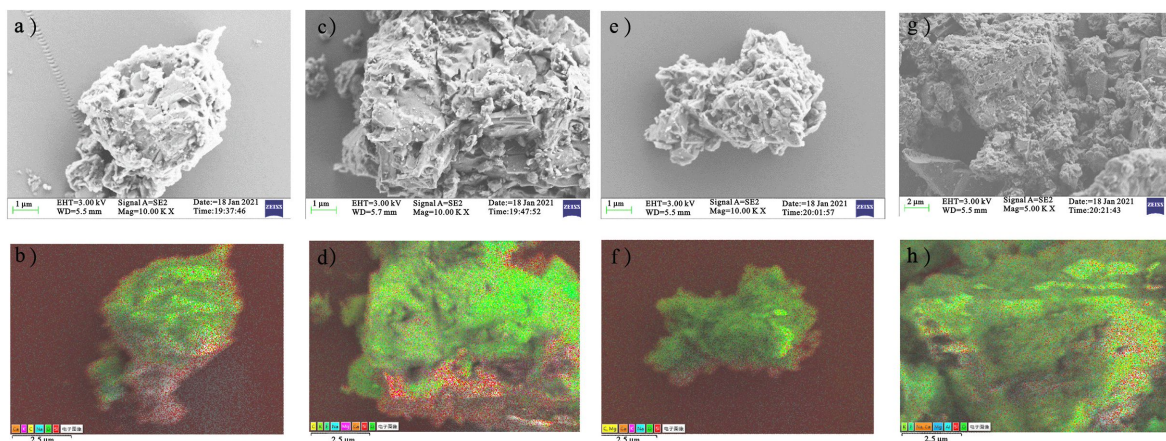


图 1 RP 和 MP 吸附前后 XRD



(a b) RP 对应 SEM 图和 EDS; (c d) RP 吸附后对应 SEM 图和 EDS; (e f) MP 对应 SEM 图和 EDS; (g h) MP 吸附后对应 SEM 图和 EDS

图 2 RP 石和 MP 吸附前后 SEM 和 EDS 图

RP 表面相对比较光滑, 孔隙及凹凸结构较少 (图 2a), 经过硫酸改性后火山石展现出更加粗糙的表面, 不规则凹凸结构明显增多 (图 2c)。比表面积增加, 提供更多吸附位点, 利于污染物的吸附。

通过图 2 中 EDS 综合分析, 火山石存在 C、O、Na、Mg、Al、Si、K 和 Ca 元素。这些元素来自包括 SiO_2 和 Al_2O_3 等火山石组成成分^[10-11]。另外 RP 和 MP 吸附后的 EDS 证实了 F 元素的存在, 这表明 LEV 被成功吸附。

2.1.3 FT-IR 分析 RP 和 MP 吸附前后的 FT-IR 光谱结果, 见图 3。

硫酸改性后一定程度上修饰了火山石的官能团, 1423、1309、1272 和 712 cm^{-1} 的峰消失。在 FTIR 光谱中, 997 cm^{-1} 附近的峰归因于 Si-O 或者

Al-O 拉伸振动; 分别在 872 cm^{-1} 附近观察到 Si-O-Al 的峰。RP 和 MP 在吸附 LEV 后特征峰无明显带移变化, 这表明 LEV 吸附过程未破坏吸附剂的基本结构。

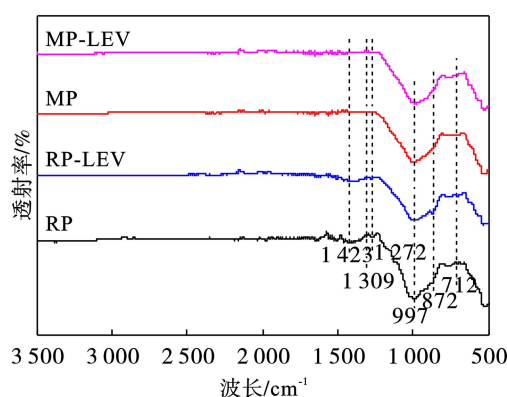


图 3 MP 和 MP 吸附前后的 FT-IR

2.2 吸附剂投加量对吸附的影响

实验条件, LEV 初始浓度为 50 mg/L, pH 为 6.5(未调节), T 为 20 °C。RP 和 MP 投加量对 LEV 去除效果的影响, 见图 4。

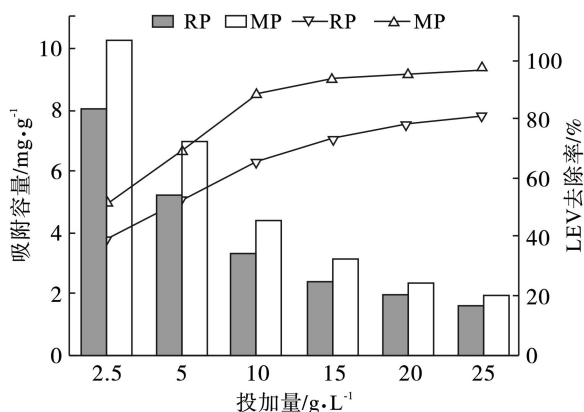


图 4 RP 和 MP 投加量对吸附的影响

图 4 可知, 吸附剂投加量为 2.5 g/L 时, RP 对 LEV 的吸附量和去除率分别为 8.02 mg/g 和 40.12%; MP 对 LEV 的吸附量和去除率分别为 10.25 mg/g 和 51.25%。吸附剂投加量为 25 g/L 时, RP 对 LEV 的吸附量和去除率分别为 1.62 mg/g 和 81.11%; MP 对 LEV 的吸附量和去除率分别为 1.93 mg/g 和 96.60%。随着 RP 和 MP 投加量的增加, LEV 吸附量逐渐降低, 而其去除率逐渐升高。这是因为吸附剂投加量增大, 吸附活性位点增多, 从而提高了 LEV 去除率, 但吸附位点互相遮蔽现象使得单位质量吸附剂的吸附量降低^[12]。在相同投加量情况下, MP 对 LEV 的去除率明显优于 RP, 去除效果提升了 1.19 ~ 1.35 倍, 这可归因于 MP 相较于 RP 拥有更多的孔隙结构和吸附活性位点(图 2)。同时, 吸附实验结果表明使用硫酸对 RP 进行改性, 可以改变结构, 提升吸附效果, 这与 PANDA et al^[13] 研究结果一致, 硫酸处理可以通过腐蚀天然矿物中的一些物质从而增加其比表面积和孔体积。

2.3 溶液初始 pH 对吸附的影响

溶液初始 pH 是影响吸附过程的主要因素, 会同时影响吸附剂和吸附质的物理与化学性质^[14-15]。在吸附剂投加量均为 25 g/L, 研究了溶液初始 pH 为 3.0 ~ 11.0 范围内对 RP 及 MP 吸附 LEV 的影响, 见图 5。

图 5 可知, 溶液初始 pH 值对 RP 和 MP 的吸附过程影响趋势相似, 吸附量和去除率均是随着 pH 升高而降低(pH 为 7 除外)。在 pH 为 3.0 时,

RP 和 MP 对 LEV 最大去除率分别为 94.23% 和 99.46%; 在 pH 为 11.0 时, 最低去除率分别为 62.02% 和 85.97%。除 pH 为 11 时, MP 对 LEV 去除率均保持在 90% 以上。

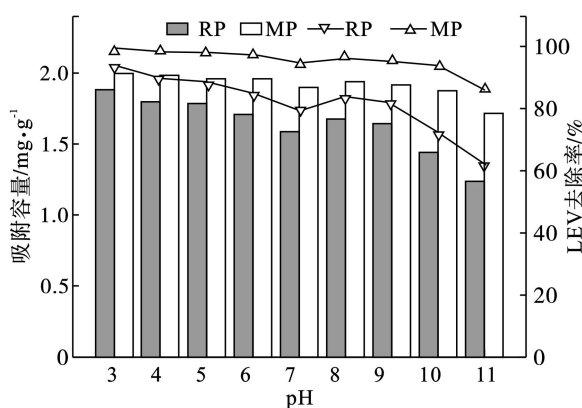


图 5 溶液初始 pH 值对 RP 和 MP 吸附的影响

LEV 存在 2 个解离常数 (pK_a) 值, pK_{a1} (6.02) 和 pK_{a2} (8.15), 当 $pH < 6.02$ 时, 主要以阳离子形态(质子化哌嗪基)存在; 当 $6.02 < pH < 8.15$ 时, 主要以两性离子形态存在, 当 $pH > 8.15$ 时, 主要以阴离子形态(去质子化羧基)存在^[5]。

研究表明, RP 的 pH_{zpc} (零点电荷 pH 值)较低, 在很宽 pH 范围内 zeta 电位均为负值, 其表面带负电荷^[16]。RP 经硫酸改性处理后, 一些金属氧化物等被溶解使 SiO_2 含量变高, 这会导致 MP 的 pH_{zpc} 变得更低。当 $pH < pK_{a1}$, 静电相互作用可能是吸附的主要驱动力; 当 $pH > pK_{a2}$, 阴离子形态的 LEV 与吸附剂之间的电荷斥力使得吸附量降低。

2.4 共存盐类及浓度对吸附的影响

由于实际废水中经常存在一些盐类, 所以研究共存盐类及浓度对 RP 和 MP 对 LEV 吸附过程的影响至关重要^[17]。因此, 为了更好研究该影响, 在 pH 为 3 条件下, 向溶液中加入不同浓度 NaCl、KCl、MgCl₂、CaCl₂ 进行分批吸附实验, 见图 6。

图 6 可知, 盐类的存在会对吸附过程产生抑制效果, LEV 去除效率均是随着盐类浓度的增大而逐渐降低的趋势。在相同盐类浓度下, 对 RP 去除效率的影响大小为 $NaCl < CaCl_2 < KCl < MgCl_2$; 对 MP 去除效率的影响大小为 $NaCl < KCl < CaCl_2 < MgCl_2$ 。相较于空白对照组, 在盐类浓度均为 0.1 mol/L 的情况下, NaCl 使 RP 和 MP 对 LEV 去除率各降低了 11.75% 和 0.89%; KCl 使 RP 和 MP 对 LEV 去除率各降低了 20.80% 和 2.51%; CaCl₂ 使 RP 和

MP 对 LEV 去除率各降低了 15.22% 和 4.00%; MgCl_2 使 RP 和 MP 对 LEV 去除率分别降低了 49.13%

和 6.08%。对比得出, MP 对共存盐类具有较好的抗干扰效果。

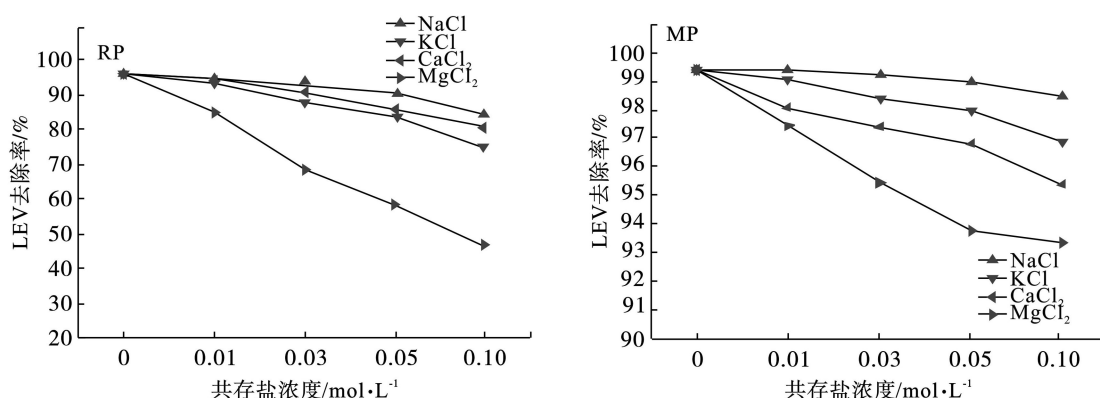


图6 共存盐类及浓度对 RP 和 MP 吸附的影响

一方面, 在 pH 为 3 实验条件下, 盐类中的金属离子会与阳离子形态的 LEV 在带负电荷的 RP 和 MP 上产生竞争吸附, 且随着盐浓度增大, 竞争吸附作用越明显。另一方面, 有研究表明, 溶液中的 FQs 类抗生素可以通过其羧基与金属阳离子形成稳定的复合物^[18-19]。共存盐类对吸附效果的影响

可能由于 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 和 LEV 在水溶液中形成了 Ca^{2+} -LEV、 Mg^{2+} -LEV 等络合物, 抑制了 LEV 的羧基与 RP 和 MP 之间的络合作用, 使得去除效果降低。

2.5 吸附时间的影响及动力学分析

在 RP 和 MP 投加量为 25 g/L, LEV 浓度 50 mg/L, pH 调至 3.0 条件下定时取样, 见图 7。

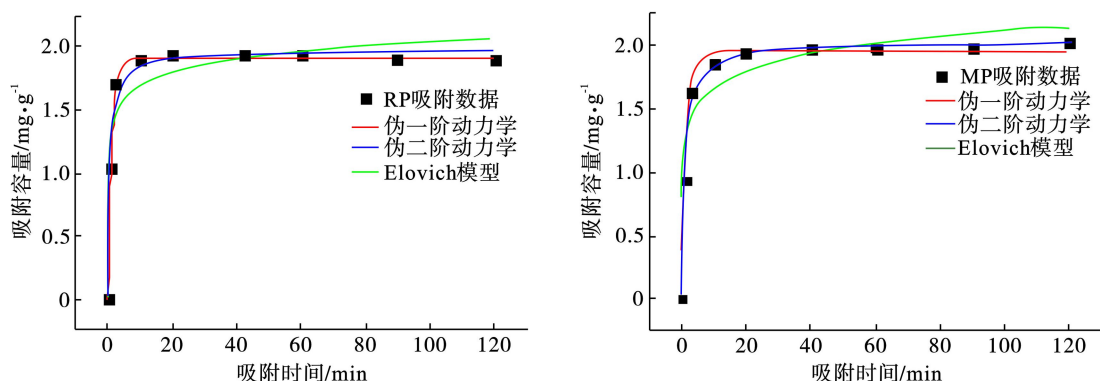


图7 RP 和 MP 吸附动力学模型拟合图

图 7 可知, LEV 的吸附量随着吸附时间的延长而提高, 并最终逐渐达到平衡。在最初的 10 min 内发生快速吸附, 吸附量迅速升高, 这归因于吸附剂丰富的吸附位点、分子扩散和膜扩散^[20]。同时, 吸附剂的快速吸附也导致溶液在吸附剂周围存在较大局部 LEV 浓度差, 这有利于 LEV 的快速扩散, 从而有着较高的吸附量^[21]。随着时间的延长表面吸附位点逐渐达到饱和, 导致吸附过程逐渐缓慢并最终达到平衡。

由于动力学研究在评估吸附剂的吸附速率方面起着重要作用。本研究采用伪一级、伪二级和 Elovich 拟合分析 RP 和 MP 的吸附行为, 拟合结果见图 7, 拟合相关参数, 见表 1。

表1 RP 和 MP 吸附动力学模型拟合相关参数

动力学模型	参数	RP	MP
伪一级动力学	k_1	0.7470	0.5986
	q_t	1.9205	1.9453
	R^2	0.9964	0.9902
伪二级动力学	k_2	0.5996	0.4531
	q_t	1.9941	2.0356
	R^2	0.9951	0.9981
Elovich模型	α	601.377	103.615
	β	6.2297	5.1470
	R^2	0.9307	0.9355

注: RP代表未改性火山石, MP代表改性火山石。

结果表明,伪一级、二级动力学模型对 RP 和 MP 的吸附拟合效果均很好($R^2>0.99$)。伪一级、二级通常分别代表溶液中的物理吸附与化学吸附,这表明改性前后火山石对 LEV 吸附同时包括物理吸附和化学吸附,同时其吸附机理可能包括离子交换和共享化合价^[10]。此外,Elovich 模型也可较好拟合吸附数据($R^2>0.93$)。通常认为 Elovich 模型适用于

非均匀固体吸附剂表面的化学吸附。这与 SEM 图结果一致,RP 和 MP 表面结构不均匀。

为进一步分析吸附机理,将粒子内扩散模型分为 3 段进行线性拟合,见图 8。

图 8 可知,拟合曲线均不过原点,表明粒子内扩散不是唯一的限速步骤,还存在液膜扩散等其它机制的影响^[22]。

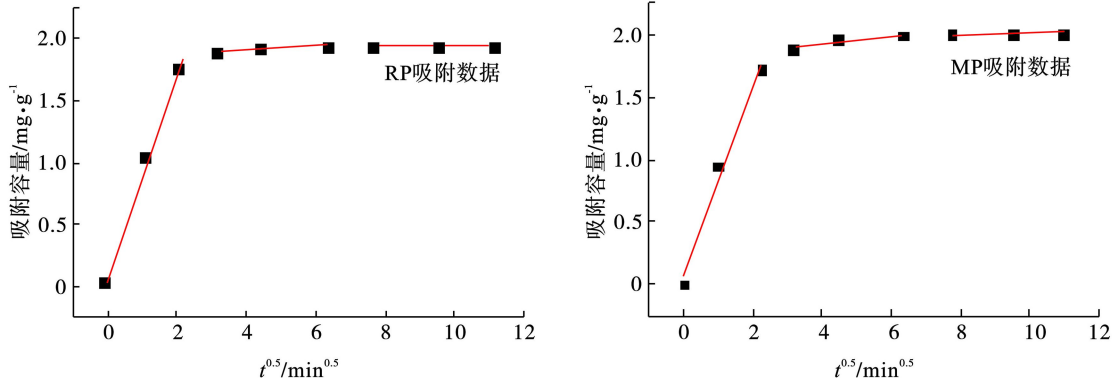


图 8 RP 和 MP 粒子内扩散模型拟合图

2.6 等温吸附模型

固定温度下吸附容量与吸附质浓度之间的定量关系称为吸附等温线。本研究采用了 3 种常见

等温吸附模型,包括 Langmuir 模型、Freundlich 模型、Temkin 模型对 RP 和 MP 吸附数据进行拟合,吸附等温线模型拟合图,见图 9,拟合相关参数,见表 2。

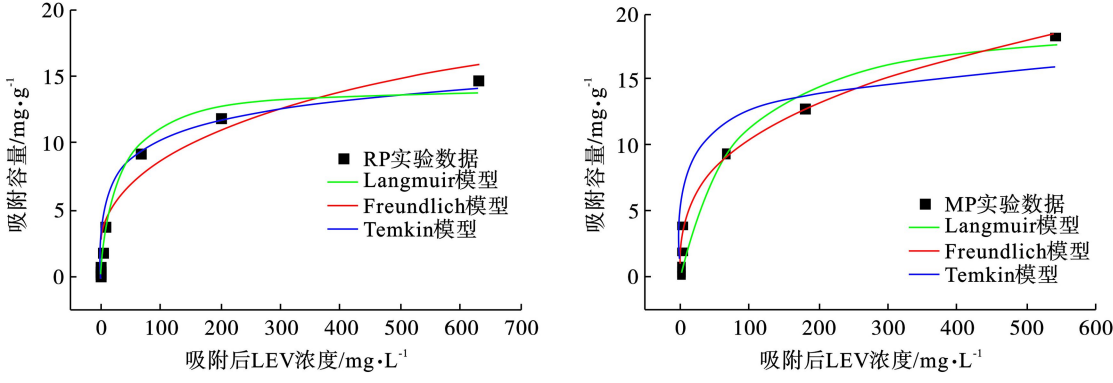


图 9 RP 和 MP 等温吸附模型拟合图

3 个等温模型对吸附实验数据均具有较高拟合 R^2 值。对于 RP,等温模型拟合度为 Langmuir 模型 > Temkin 模型 > Freundlich 模型,而 MP 则是 Freundlich 模型 > Temkin 模型 > Langmuir 模型。

表 2 可知,MP 的最大吸附量 (Q_m) 高于 RP,同时计算可以得出,本实验 RP 和 MP 吸附基本参数 $0 < R_L < 1$,说明有利于吸附的发生。

此外,MP 的 Freundlich 模型 (k_f) 高于 RP,表明 MP 相较于 RP 吸附能力更强,这可能与吸附剂结构有关,同时也表明硫酸改性改变了火山石的结构,提高了吸附能力。同时,Freundlich 常数 $1 < n < 10$,表明 RP 和 MP 是有利于去除 LEV,并且涉及化学吸附。

表 2 RP 和 MP 等温吸附模型拟合相关参数

等温吸附模型	参数	RP	MP
Langmuir	k_L	0.0346	0.0123
	Q_m	14.4591	20.3113
	R^2	0.9838	0.9347
Freundlich	k_f	1.8005	2.2647
	n	2.9522	2.9992
	R^2	0.9531	0.9869
Temkin	B	2.0581	1.9699
	A_T	1.4741	5.5636
	R^2	0.9717	0.9525

3 结论

本研究以天然火山石和硫酸改性火山石作为吸附剂,对水中左氧氟沙星进行吸附研究。

(1)结合表征和实验分析可知,MP相较于RP,不规则结构更多,比表面积和活性吸附位点增多,吸附能力提升,且具有良好的抗pH干扰和共存盐类的能力。

(2)对于LEV初始浓度为50 mg/L的模拟废水,当吸附剂投加量为25 g/L、pH为3.0、温度20℃、吸附平衡时间为120 min时,RP和MP对LEV的去除率分别为94.23%和99.46%,此外,MP对LEV去除率均保持在90%以上(除去pH为11)。

(3)伪一级、二级动力学模型对RP和MP的吸附拟合效果均很好($R^2 > 0.99$);在20℃时,RP对LEV的吸附符合Langmuir等温吸附模型,而MP则更符合Freundlich等温吸附模型。

(4)吸附过程同时包括物理吸附和化学吸附。

参考文献

- [1] CHENG D M, LIU H F, E Y, et al. Effects of natural colloidal particles derived from a shallow lake on the photodegradation of ofloxacin and ciprofloxacin[J]. *Science of the Total Environment*, 2021, 773: 145102.
- [2] JANECKO N, POKLUDOVA L, BLAHOVA J, et al. Implications of fluoroquinolone contamination for the aquatic environment—A review[J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2016, 35(11): 2647–2656.
- [3] XIANG Y J, XU Z Y, ZHOU Y Y, et al. A sustainable ferromanganese biochar adsorbent for effective levofloxacin removal from aqueous medium[J]. *Chemosphere*, 2019, 237: 124464.
- [4] LIU Y, GUO H G, ZHANG Y L, et al. Heterogeneous activation of peroxymonosulfate by sillenite $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$: Singlet oxygen generation and degradation for aquatic levofloxacin[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 343: 128–137.
- [5] XU Z Y, XIANG Y J, ZHOU H, et al. Manganese ferrite modified biochar from vinasse for enhanced adsorption of levofloxacin: Effects and mechanisms[J]. *Environmental Pollution*, 2021, 272: 115968.
- [6] LAGE A L A, MARCIANO A C, VENÂNCIO M F, et al. Water-soluble manganese porphyrins as good catalysts for cipro- and levofloxacin degradation: Solvent effect, degradation products and DFT insights[J]. *Chemosphere*, 2021, 268: 129334.
- [7] ZHAO J, YANG X, LIANG G W, et al. Effective removal of two fluoroquinolone antibiotics by PEG-4000 stabilized nanoscale zero-valent iron supported onto zeolite (PZ-NZVI)[J]. *Science of the Total Environment*, 2020, 710: 136289.
- [8] 王丽丽, 杨倩莹, 翁时岛, 等. 功能化火山石对重金属废水中 Cu^{2+} 吸附性能研究[J]. *广州化工*, 2019, 47(7): 77–80.
- [9] ÇİFÇİ D I, MERİÇ S. A review on pumice for water and wastewater treatment[J]. *Desalination and Water Treatment*, 2016, 57(39): 18131–18143.
- [10] SOLEIMANI H, MAHVI A H, YAGHMAEIAN K, et al. Effect of modification by five different acids on pumice stone as natural and low-cost adsorbent for removal of humic acid from aqueous solutions - Application of response surface methodology[J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2019, 290: 111181.
- [11] ÇİFÇİ D I, MERİÇ S. Manganese adsorption by iron impregnated pumice composite[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2017, 522: 279–286.
- [12] 赵明杰, 李思晨, 刘晓静, 等. 铁改性火山岩颗粒对水中低浓度磷酸盐性能的研究[J]. *环境科技*, 2021, 34(1): 19–23.
- [13] PANDA A K, MISHRA B G, MISHRA D K, et al. Effect of sulphuric acid treatment on the physico-chemical characteristics of kaolin clay[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2010, 363(1): 98–104.
- [14] FANG L, MIAO Y X, WEI D, et al. Efficient removal of norfloxacin in water using magnetic molecularly imprinted polymer[J]. *Chemosphere*, 2021, 262: 128032.
- [15] HSU L J, LEE L T, LIN C C. Adsorption and photocatalytic degradation of polyvinyl alcohol in aqueous solutions using P-25 TiO_2 [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2011, 173(3): 698–705.
- [16] LU J B, XU K, LI W L, et al. Removal of tetracycline antibiotics from aqueous solutions using easily regenerable pumice: batch and column study[J]. *Water Quality Research Journal*, 2018, 53(3): 143–155.
- [17] WANG P, TANG L, WEI X, et al. Synthesis and application of iron and zinc doped biochar for removal of p-nitrophenol in wastewater and assessment of the influence of co-existed Pb(II) [J]. *Applied Surface Science*, 2017, 392: 391–401.
- [18] TUREL I. The interactions of metal ions with quinolone antibacterial agents[J]. *Coordination Chemistry Reviews*, 2002, 232(1): 27–47.
- [19] QIN X P, LIU F, WANG G C, et al. Adsorption of levofloxacin onto goethite: Effects of pH, calcium and phosphate[J]. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 2014, 116: 591–596.
- [20] XIONG W P, ZENG Z T, LI X, et al. Multi-walled carbon nanotube/amino-functionalized MIL-53(Fe) composites: Remarkable adsorptive removal of antibiotics from aqueous solutions[J]. *Chemosphere*, 2018, 210: 1061–1069.
- [21] 刘伟, 杨琦, 李博, 等. 磁性石墨烯吸附水中 Cr(VI) 研究[J]. *环境科学*, 2015, 36(2): 537–544.
- [22] YI S Z, GAO B, SUN Y Y, et al. Removal of levofloxacin from aqueous solution using rice-husk and wood-chip biochars[J]. *Chemosphere*, 2016, 150: 694–701.