

纤维素复合膜吸附处理盐酸环丙沙星

刘欣然, 李明雪, 张 博, 李朋广, 高瑞昶*

(天津大学化工学院, 天津 300350)

摘要:针对废水中氟喹诺酮类抗生素盐酸环丙沙星(HCIP)的污染,以离子液体和二甲基亚砜(DMSO)共混溶液为溶剂,通过相反转技术制备了氧化石墨烯-纤维素复合膜(GOCE)和磁性氧化石墨烯-纤维素复合膜(FGCE)以除去 HCIP。同时研究了氧化石墨烯质量分数、纳米 Fe₃O₄ 质量分数、HCIP 浓度、溶液温度、溶液 pH、共存阴阳离子、水质以及再生次数等因素对复合膜吸附 HCIP 性能的影响。结果表明,氧化石墨烯和磁性纳米 Fe₃O₄ 质量分数(相对于微晶纤维素质量)分别为 5.0% 和 4.0% 的复合膜 FGCE 对 50 mg/L 的 HCIP 溶液的平衡吸附量可达 21.67 mg/g。当 HCIP 溶液质量浓度为 10 mg/L 时,其吸附率为 91.97%。

关键词:混合溶剂;纤维素复合膜;吸附;盐酸环丙沙星

中图分类号:TQ314

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2019)06-0166-06

DOI:10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2019.06.035

Treatment of ciprofloxacin hydrochloride by cellulose composite membrane

LIU Xin-ran, LI Ming-xue, ZHANG Bo, LI Peng-guang, GAO Rui-chang*

(School of Chemical Engineering and Technology, Tianjin University, Tianjin 300350, China)

Abstract: Aiming at treating with the pollution of ciprofloxacin hydrochloride in wastewater, graphene oxide-cellulose composite membrane (GOCE) and magnetic graphene oxide-cellulose composite membrane (FGCE) are prepared separately by phase inversion technique with a mixing solution of ionic liquid and dimethyl sulfoxide as solvent, which are used to remove ciprofloxacin hydrochloride. The effects of graphene oxide content, nano-Fe₃O₄ content, ciprofloxacin hydrochloride concentration, solution temperature, solution pH, coexisting anion and cation, water quality and regenerative times on the adsorption performance of composite membrane to ciprofloxacin hydrochloride are studied. The results show that the composite membrane FGCE that contains 5.0 wt% of graphene oxide and 4.0 wt% of magnetic nano-Fe₃O₄ (relative to the mass of microcrystalline cellulose) shows an equilibrium ciprofloxacin hydrochloride adsorption capacity of 21.67 mg/g when the initial concentration of ciprofloxacin hydrochloride is 50 mg·L⁻¹, the temperature is set at 25°C and solution pH is 6.7. The adsorption rate can reach 91.97% when the initial concentration of ciprofloxacin hydrochloride is 10 mg·L⁻¹.

Key words: mixed solvent; cellulose composite membrane; adsorption; ciprofloxacin hydrochloride

盐酸环丙沙星(Ciprofloxacin Hydrochloride, HCIP)是一种广泛使用的氟喹诺酮类(FQs)抗生素,氟喹诺酮类抗生素具有较强的广谱抗菌性,应用于治疗各类细菌引起的感染^[1]。目前检测出 HCIP 在废水和其他水环境中广泛存在^[2-3]。

水体中 HCIP 的常见处理方法有化学法^[4-5]、催化降解法^[6-7]、生物降解法^[8]、吸附法^[9-12]、液膜法等。化学法不能从根源上消除污染,会带来二次环境问题。液膜法操作方便,但存在破乳困难、乳液再利用率低等缺点。催化降解法催化效率较低,在催化过程中有时需要加入有机物或金属离子添加剂,这些杂质的存在会增加水资源净化困难程度。生物降解法中目标菌群培养条件较为复杂^[13],同时菌群本身对周边环境带来新的生态问题。吸附技术操作简单、成本低廉、易于控制和管理,再加上近些年材料科学的兴起,吸附法成为研究最常见、应用最广泛、技术最成熟的水环境处理方法之一。纤维素作

为膜基材料相对而言比较廉价、来源广泛、可修饰作用强,具有极好的应用前景^[14]。单一的纤维素膜吸附率低、降解快、吸附性能不稳定,而通过改性的纤维素复合膜具有成膜性能良好、无污染、可降解、选择性高等优异性能^[15]。将磁性材料与 GO 相互融合,既能赋予复合材料良好的吸附性能,又可实现吸附剂与溶液快速分离。纤维素复合膜已用于海水中吸收铀、金等贵金属,或用于污水中对重金属的处理^[16-17]。然而,关于用纤维素复合膜处理废水中的 HCIP 的研究鲜有报道。

笔者以离子液体 1-丁基-3-甲基咪唑氯([BMIM]Cl)为溶剂,二甲基亚砜(DMSO)为助溶剂溶解微晶纤维素制备纤维素膜。然后以纤维素为基本构架,采用相反转技术分别制备了改性的氧化石墨烯-纤维素复合膜(GOCE)与磁性氧化石墨烯-纤维素复合膜(FGCE)。通过对各种实验因素的探究,确定了纤维素复合膜 FGCE 吸附 HCIP 的最佳

收稿日期:2018-09-20;修回日期:2019-04-03

作者简介:刘欣然(1993-),女,硕士研究生,研究方向为膜分离,1130173243@qq.com;高瑞昶(1965-),男,博士,副研究员,研究方向为膜分离,通讯联系人,gaoruichang@tju.edu.cn。

条件,为纤维素复合膜吸附处理废水中盐酸环丙沙星的实际应用提供了理论依据。

1 实验部分

1.1 实验试剂及仪器

微晶纤维素、石墨、1-丁基-3-甲基咪唑氯盐,AR,上海笛柏化学品技术有限公司生产;纳米 Fe_3O_4 ,20 nm,上海泰坦科技有限公司生产;二甲基亚砜、浓硫酸、高锰酸钾、盐酸、双氧水、硝酸钠、氯化钠、氯化钙、氯化铵、硫酸氢钠、磷酸二氢钠、氢氧化钠、甲醇、乙酸 AR,天津元立化工厂生产;盐酸环丙沙星,HPLC,大连美仑生物技术有限公司生产。

AL104型分析天平、FE20型pH计,梅特勒-托利多仪器有限公司生产;ZWY-211B型恒温水浴振荡仪,上海智城有限公司生产;TU-1900型紫外-可见分光光度计,北京普析仪器公司生产;DF-101S型控温水浴锅、DZF-6050型真空干燥箱,巩义市英峪高科仪器厂生产;KQ3200B型超声波清洗器,昆山超声仪器厂生产。

1.2 实验方法

1.2.1 复合膜 GOCE 和 FGCE 的制备

以石墨为原料,采用超声辅助 Hummers 法制备氧化石墨烯 $\text{GO}^{[18]}$ 。称取一定质量的[BMIM]Cl与DMSO搅拌均匀混合。然后加入一定质量的微晶纤维素,继续搅拌约2h,微晶纤维素完全溶解后,加入适量GO粉末,形成均一溶液,将该溶液超声后在80℃下静置除泡。之后趁热将溶液倾倒至洁净的玻璃板上,用刮膜器缓慢匀速刮涂出透明的涂层,然后迅速将玻璃板移至足量蒸馏水中。每8h换水1次,浸泡24h,得到复合膜GOCE。在加入GO粉末后,继续加入适量的纳米 Fe_3O_4 ,然后按上述操作步骤制备磁性氧化石墨烯-纤维素复合膜FGCE。

1.2.2 测试与表征

(1)将制备的GO、纤维素复合膜GOCE、FGCE在真空干燥箱中40℃干燥至恒重,取适量处理后的样品在4000~400 cm^{-1} 范围内、0.2 cm/s 速度下,利用红外光谱分析仪(Bruker Tensor 27)对其进行扫描。

(2)利用X射线衍射仪(Rigaku Corporation D/MAX-2500)分别在衍射角(2θ)为5~50°内对石墨、GO,衍射角(2θ)为5~70°内对复合膜GOCE、FGCE分别进行晶型测试,射线放射源为Cu-K α ,测试扫描速度均为2°/min。

(3)将复合膜GOCE、FGCE在真空干燥箱中充分干燥后,取适量样品利用同步热分析仪(Mettler

Toledo TGA/DSC1)在50~600℃温度范围内对其进行热稳定性测试,升温速度为10℃/min。

(4)利用扫描电子显微镜(Hitachi S-4800)对制备的GO、纤维素复合膜GOCE、FGCE进行表征,探究GO以及 Fe_3O_4 的加入对纤维素复合膜表面和内部结构的影响。

(5)利用水接触角测量仪(FangRui JCY-4)测量纤维素复合膜GOCE、FGCE的表面水接触角,考察GO与 Fe_3O_4 的加入对复合膜亲水性能的影响。复合膜的亲水性能越好,其在应用过程中的抗污染性能越好。

1.2.3 盐酸环丙沙星质量浓度的测定

将一定质量的复合膜置于一定体积和浓度的HCIP溶液中,在一定温度下,在恒温振荡箱中避光恒温振荡,振荡速率为200 r/min。盐酸环丙沙星在277 nm处有最大吸收峰,当振荡一定时间后,利用紫外分光光度法测量HCIP质量浓度,计算HCIP的吸附率 $Y(\%)$:

$$Y = (1 - C/C_0) \times 100\% \quad (1)$$

式中: C_0 、 C 分别为盐酸环丙沙星初始质量浓度和 t 时刻的质量浓度,mg/L。

2 实验结果与讨论

2.1 吸附机理

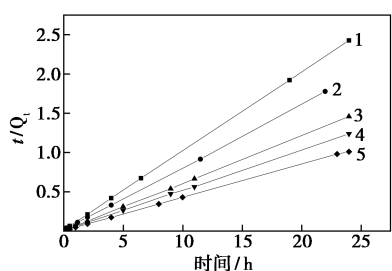
纤维素复合膜FGCE对HCIP溶质的吸附过程符合Freundlich等温吸附模型,吸附剂表面非均匀,该吸附理论建立在大量的实验数据之上,其主要描述平衡吸附量 Q_e 与液相平衡浓度 C_e 之间的关系,吸附方程为:

$$\lg Q_e = \lg k + (1/n) \lg C_e \quad (2)$$

式中: k 和 n 为吸附常数,与吸附剂种类、吸附温度以及被吸附物质的种类有关。本实验中 n 的拟合值为1.1,表示吸附过程是容易进行的。

吸附动力学拟合结果表明,复合膜FGCE对HCIP溶质的吸附符合准二级动力学模型,该复合膜对HCIP的吸附主要受化学吸附的控制,其吸附速率主要与吸附剂未被占据位点的平方成正比。复合膜FGCE吸附HCIP准二级动力学模型数据拟合结果如图1所示。

由吸附热力学模型数据计算出的热力学参数表明,复合膜FGCE对盐酸环丙沙星的吸附过程为自发的放热过程,其中 $\Delta G < 0$,表明复合膜FGCE对HCIP吸附是自发的,吸附焓 $\Delta H < 0$,表明该吸附为放热反应,而随着温度上升 ΔG 逐渐增大,说明温度



1—10 mg/L; 2—20 mg/L; 3—30 mg/L; 4—40 mg/L; 5—50 mg/L

图 1 复合膜 FGCE 吸附 HCIP 的准二级动力学模型

升高不利于吸附进行。复合膜 FGCE 吸附 HCIP 的热力学参数如表 1 所示。

表 1 吸附热力学参数

$\Delta H/$ (kJ·mol ⁻¹)	$\Delta S/$ (J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹)	$\Delta G/$ (kJ·mol ⁻¹)				
		298.15 K	308.15 K	318.15 K	328.15 K	338.15 K
-7.90	7.53	-5.65	-5.58	-5.50	-5.43	-5.35

2.2 实验因素探究

探究了纤维素复合膜的组成、HCIP 溶液初始质量浓度、温度、溶液 pH、共存阴阳离子以及水质实验因素对复合膜吸附 HCIP 性能的影响,同时研究考察了纤维素复合膜的再生次数。实验的初始条件为:配制体积为 100 mL、质量浓度为 50 mg/L 的 HCIP 溶液于 200 mL 的锥形瓶中,溶液 pH 为 6.7,在恒温振荡箱中 25℃ 条件下避光恒温震荡,震荡速率为 200 r/min。

2.2.1 GO 质量分数的影响

氧化石墨烯 GO 是复合膜的主要成分之一,通过制备含有不同 GO 质量分数(相对于微晶纤维素)的 GOCE 复合膜,考察不同 GO 质量分数的复合膜对吸附性能的影响,结果如图 2 所示。

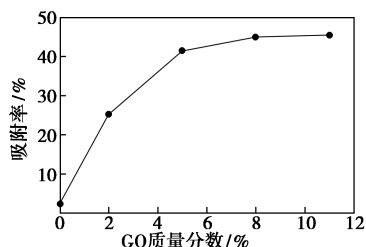


图 2 GO 质量分数对吸附率的影响

实验过程中,4 种 GO 质量分数不同的复合膜 GOCE 均能够在较短时间内达到吸附平衡。由图 2 可以看出,在一定质量浓度的盐酸环丙沙星溶液中,GOCE 复合膜对 HCIP 的吸附效果随着氧化石墨烯

GO 质量分数的增加而增强。当 GO 质量分数从 2.0% 增加到 5.0% 时,吸附效果增加较为明显;当 GO 质量分数继续增加至 8.0% 时,吸附量增长幅度不大;GO 质量分数继续增加至 11.0% 时,吸附量基本无明显增加。从溶液性质来讲,GO 质量分数较大时,会使溶液黏度增大,不利于溶剂脱泡以及微晶纤维素的溶解。所以,综合考虑原料经济性以及成膜过程的可控性,GO 的质量分数优选为 5.0%,此时的平衡吸附量为 20.69 mg/g,吸附率为 41.38%。

2.2.2 纳米 Fe₃O₄ 质量分数的影响

纳米 Fe₃O₄ 是一种具有较高的表面活性的磁性物质,可以增加复合膜的吸附效果,另外膜中添加 Fe₃O₄ 使膜具有一定的磁性,利用磁铁便于在应用过程中回收利用。考察复合膜 FGCE 中纳米 Fe₃O₄ 质量分数对膜的吸附效果影响,结果如图 3 所示。

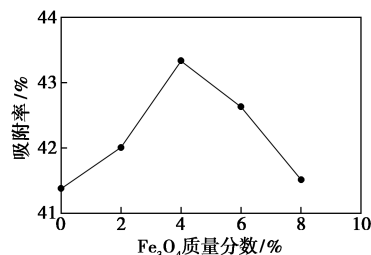


图 3 Fe₃O₄ 质量分数对吸附率的影响

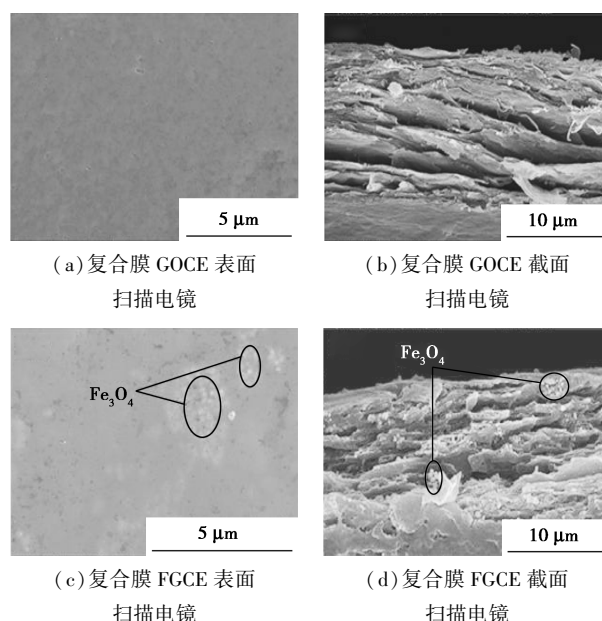


图 4 复合膜 GOCE、FGCE 表面与截面扫描电镜

由图 3 可以看出,当不添加 Fe₃O₄ 时,膜的平衡吸附量为 20.69 mg/g,对应的 HCIP 吸附率为 41.38%;当膜中 Fe₃O₄ 质量分数增加至 4.0% 时,复合膜 FGCE 的吸附效果提高,当 Fe₃O₄ 质量分数由 4.0% 增至 8.0% 时,对应的 HCIP 吸附率开始降低。

复合膜 GOCE 和 FGCE 的扫描电镜图如图 4 所示。由图 4 可以看出,添加适量的纳米 Fe_3O_4 增加了膜的内部粗糙度,有利于溶液更好地进入膜内部,提高膜吸附性能。但加入量过多反而会导致其占据有效吸附活性位点,从而降低吸附剂的吸附量。因此,选择最佳的纳米 Fe_3O_4 质量分数为 4.0%,此时膜的吸附率为 43.33%。

2.2.3 溶液初始质量浓度的影响

溶液初始质量浓度 C_0 对复合膜 FGCE 吸附效果的影响如图 5 所示。

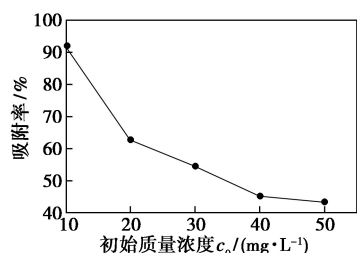


图 5 溶液初始质量浓度对吸附率的影响

由图 5 可以看出,当盐酸环丙沙星质量浓度由 10 mg/L 增加至 50 mg/L 时,复合膜 FGCE 对溶液中溶质的吸附率随着溶剂质量浓度的增加而逐渐减小。当溶液质量浓度为 10 mg/L 时,膜的吸附率可高达 91.97%,当质量浓度增加到 50 mg/L 时,吸附率降至 43.33%。由此可以推断,当溶液质量浓度减小时,复合膜 FGCE 吸附率可显著提高,小于 10 mg/L 时,对水溶液中的 HCIP 溶质吸附率可达 90% 以上。

2.2.4 溶液温度的影响

溶液温度对吸附效果的影响如图 6 所示。

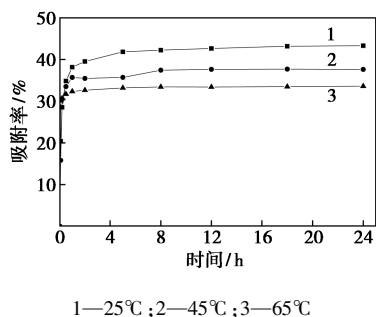


图 6 环境温度对吸附率的影响

由图 6 可以看出,HCIP 溶液温度越高,达到吸附平衡的时间越短,65°C 时 2 h 内溶液质量浓度基本达到平衡。而 25°C 条件下,6 h 以后溶液质量浓度才趋于稳定。吸附剂吸附效果随着温度的增加而逐渐降低,说明 FGCE 纤维素复合膜对 HCIP 溶液的吸附过

程为放热过程,降低吸附温度有利于吸附的进行。

2.2.5 溶液初始 pH 的影响

溶液 pH 对复合膜 FGCE 吸附效果的影响如图 7 所示。

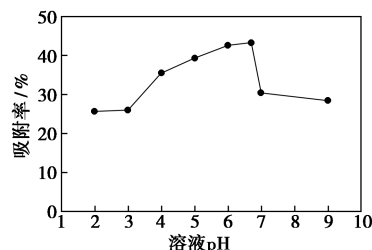


图 7 溶液初始 pH 对吸附率的影响

由图 7 可以看出,当 HCIP 溶液初始 pH 在 6.0~6.7 之间时,HCIP 的吸附率保持在较高的水平,继续升高溶液 pH,吸附率快速下降。这是由于 HCIP 溶液本身呈弱酸性,pH 过低或过高均会破坏 HCIP 的分子状态,而 HCIP 只有在分子态时才能被吸附剂吸附。此外用盐酸或氢氧化钠调节溶液酸碱度也会引入杂质离子,这些杂质离子对吸附带来影响。因此,溶液 pH 保持为 6.7。

2.2.6 共存阳离子的影响

HCIP 中的共存阳离子会干扰复合膜 FGCE 中的吸附位点与 HCIP 分子之间的吸附作用,配置 3 种常见的浓度为 0.05 mol/L 阳离子溶液,探究其对 FGCE 膜吸附效果的影响,结果如图 8 所示。

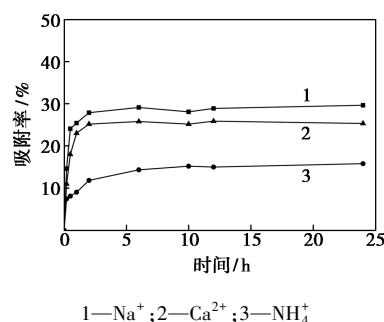


图 8 溶液中阳离子对吸附率的影响

由图 8 可以看出,阳离子 Na^+ 、 NH_4^+ 、 Ca^{2+} 的存在对吸附效果均有削弱作用。其中 NH_4^+ 的削弱作用最大, Ca^{2+} 次之, Na^+ 影响作用最小。这是由于 NH_4^+ 会与 GO 表面羧基通过离子键结合,占据了 HCIP 的有效吸附位点,从而较大程度上降低了溶质的吸附效果^[19]。其他 2 种阳离子不能与吸附剂形成离子键,因此吸附削弱作用较小。

2.2.7 共存阴离子的影响

在其他条件不变的情况下,考察了 0.05 mol/L 的 Cl^- 、 SO_4^{2-} 以及 H_2PO_4^- 离子对吸附效果的影响,结

果如图 9 所示。

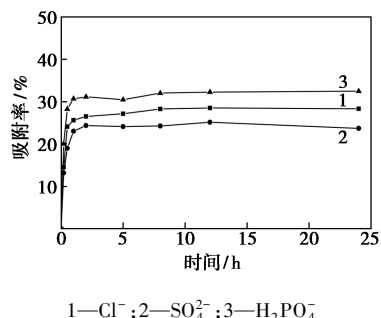


图 9 溶液中阴离子对吸附率的影响

由图 9 可以看出,3 种阴离子的存在同样不利于 HCIP 的吸附。其中 SO_4^{2-} 离子的负面影响最大, Cl^- 离子次之, H_2PO_4^- 离子影响效果最小。其主要原因是 H_2PO_4^- 在溶液中发生水解,对于膜的吸附位点的竞争力较小,而 SO_4^{2-} 和 Cl^- 不发生水解,但 SO_4^{2-} 离子基团和所带电荷量更大,所以 SO_4^{2-} 相比于 Cl^- 对于吸附位点的竞争作用更强。

2.2.8 不同水质对吸附的影响

不同水体对膜吸附的影响如图 10 所示。

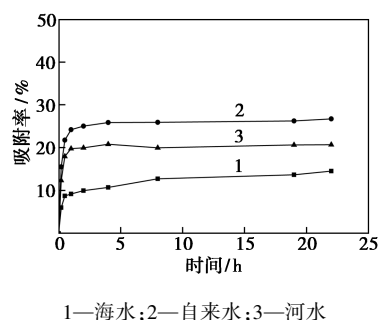


图 10 不同水质对吸附率的影响

由图 10 可以看出,不同水质对吸附效果有不同的影响,自来水中整体吸附趋势优于河水,海水中吸附效果最差。这是由于自来水中含有的杂质离子较少,而海水中则含有大量的 Na^+ 、 Mg^{2+} 以及 Cl^- ,较高的杂质离子浓度是降低吸附效果的主要因素。

2.3 FGCE 膜的再生次数及其对 HCIP 处理效果的影响

2.3.1 FGCE 膜的再生次数

再生次数是衡量膜使用效果的一种重要指标,对达到吸附平衡后的纤维素复合膜 FGCE 进行脱附再生,考察复合膜再生次数对 HCIP 的吸附效果影响,结果如图 11 所示。

由图 11 可以看出,纤维素复合膜 FGCE 吸附剂的吸附效果随着膜再生次数的增加而逐渐降低,当膜再生 3 次时,仍能保持良好的吸附效果,吸附率为

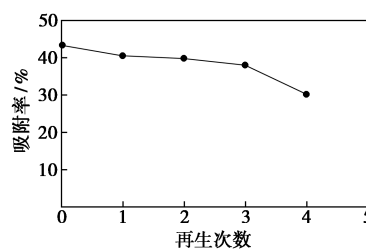


图 11 再生次数对吸附率的影响

37.98%;第 4 次再生循环时,溶质吸附效果下降明显。主要原因是脱附剂中含有的少量氢氧化钠对纤维素复合膜具有较强的腐蚀作用,严重破坏了复合膜的内部结构,从而导致吸附剂与吸附质之间的作用力减弱,有效吸附接触位点也在一定程度上遭到破坏。因此,在实际应用中纤维素复合膜的有效再生次数为 3 次。

2.3.2 HCIP 处理效果对比

吸附效果是反映材料吸附能力的一个最直接、最重要的因素。相关文献中报道了很多吸附或降解 HCIP 的材料和方法,这些材料来源各异,对一定质量浓度的 HCIP 溶液处理能力也各有差异。其处理效果的对比数据如表 2 所示。

表 2 不同材料和方法去除 HCIP 对比表

材料	方法	初始质量浓度/ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	去除 率/%	文献 来源
汞灯	光催化	16.5	55.00	[20]
碳纳米管	吸附	30.0	50.00	[11]
纳米 ZnO	光催化	5.0	50.00	[21]
$\text{Fe}(0)$ 、 H_2O_2	超声降解	10.0	88.10	[22]
CeO_2	紫外光催化	0.5	93.40	[23]
	生物催化		82.70	
	超声催化		82.00	
Labrys portucalensis F11	生物降解	9.0	54.00	[24]
混菌	生物降解	0.1	90.00	[25]
电气石	吸附	30.0	56.50	[26]
复合膜 FGCE	吸附	10.0	91.97	本研究
		30.0	56.91	

由表 2 可以看出,本研究中制备的纤维素复合膜 FGCE 对盐酸环丙沙星具有较好的吸附效果。相比光催化、化学催化、生物降解等方法,吸附法处理浓度范围广、去除效果佳。FGCE 复合膜在所考察浓度范围内对 HCIP 的吸附率优于碳纳米管和电气石等其他吸附材料。对于 10 mg/L 的盐酸环丙沙星溶液,溶质去除率高达 91.97%,具有较大的实际应用价值。

3 结论

(1)对于复合膜 FGCE,GO 与 Fe_3O_4 的质量分数(相对于微晶纤维素质量)分别控制在 5.0%和 4.0%时最佳。FGCE 复合膜对溶液中 HCIP 吸附率随着溶剂质量浓度的增加而逐渐减小,当溶液质量浓度降至 10 mg/L 时,溶质吸附率可达 91.97%。吸附过程为放热过程,温度升高不利于吸附的进行,当溶液 pH 在 6.7 时,能获得最大平衡吸附量和最佳吸附效果。

(2)常见阳离子 Na^+ 、 NH_4^+ 、 Ca^{2+} 以及阴离子 Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 H_2PO_4^- 的存在均可降低 FGCE 膜对 HCIP 的吸附效果。其中 Na^+ 和 H_2PO_4^- 影响程度最小, NH_4^+ 和 SO_4^{2-} 影响程度最大,在不同水质中,复合膜的吸附效果依次为自来水>河水>海水。

(3)对 FGCE 膜进行重复利用实验,该膜可再生 3 次,最大吸附率降至 37.98%。

(4)相比光催化、化学催化、生物降解等方法,FGCE 膜吸附处理 HCIP 浓度范围广、去除效果佳。在该实验的基础上,针对实际 HCIP 废水进行吸附处理研究,为其实际应用提供更合理的科学依据。

参考文献

- [1] Haruhiko N, Kurunthachalam K, Paul D A, *et al.* Determination of fluoroquinolone antibiotics in wastewater effluents by liquid chromatography-mass spectrometry and fluorescence detection[J]. *Chemosphere*, 2004, 58(6): 759-766.
- [2] Westerhoff P, Yoon Y, Snyder S, *et al.* Fate of endocrinedisruptor, pharmaceutical, and personal care product chemicals during simulated drinking water treatment processes[J]. *Environmental Science & Technology*, 2005, 39(17): 6649-6663.
- [3] Bruce J R, Paul K S, Michael M. Emerging chemicals of concern: Pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in Asia, with particular reference to Southern China [J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2005, 50(9): 913-920.
- [4] An T C, Yang H, Li G Y, *et al.* Kinetics and mechanism of advanced oxidation processes (AOPs) in degradation of ciprofloxacin in water[J]. *Applied Catalysis B, Environmental*, 2009, 94(3): 288-294.
- [5] Vanessa J G, Cristina M A, Alexandre R, *et al.* Occurrence of pharmaceuticals in a water supply system and related human health risk assessment[J]. *Water Research*, 2015, 72: 199-208.
- [6] Emad S E, Malay C. Degradation of amoxicillin, ampicillin and cloxacillin antibiotics in aqueous solution by the UV/ZnO photocatalytic process[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 173(1-3): 445-449.
- [7] 葛林科, 陈景文, 张思玉, 等. 水中氟喹诺酮类抗生素加替沙星的光降解[J]. *科学通报*, 2010, 55(11): 996-1001.
- [8] Shinwoo Y, Kenneth C. Routine monitoring of antibiotics in water and wastewater with a radioimmunoassay technique[J]. *Water Research*, 2004, 38(14-15): 3155-3166.
- [9] 姜鹏, 李一兵, 童雅婷, 等. 氧化石墨烯负载零价纳米铁吸附水中环丙沙星的研究[J]. *环境科学学报*, 2016, 36(7): 2443-2450.
- [10] Carabineiro S A C, Thavorn-amornsri T, Serp P, *et al.* Comparison between activated carbon, carbon xerogel and carbon nanotubes for the adsorption of the antibiotic ciprofloxacin[J]. *Catalysis Today*, 2012, 186(1): 29-34.
- [11] Carabineiro S A, Thavorn-Amornsri T, Pereira M F, *et al.* Adsorption of ciprofloxacin on surface-modified carbon materials[J]. *Water Research*, 2011, 45(15): 4583-4591.
- [12] Ramesha G K, Kumara A V, Muralidhara H B, *et al.* Graphene and graphene oxide as effective adsorbents toward anionic and cationic dyes[J]. *Journal of Colloid And Interface Science*, 2011, 361(1): 270-277.
- [13] Pan L J, Li J, Li C J, *et al.* Study of ciprofloxacin biodegradation by a thermus sp. isolated from pharmaceutical sludge[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2017, 343(1): 59-59.
- [14] Hubbe M A, Hasan S H, Ducoste J J. Cellulosic substrates for removal of pollutants from aqueous systems: A review. 1. Metal [J]. *Bioresources*, 2011, 6(2): 1-201.
- [15] 王华, 何玉凤, 何文娟, 等. 纤维素的改性及在废水处理中的应用研究进展[J]. *水处理技术*, 2012, 38(5): 1-6.
- [16] 杨乐萍, 欧阳小琨, 杨立业, 等. 竹木质纤维素吸附水溶液中铅离子的研究[J]. *浙江海洋学院学报(自然科学版)*, 2014, 1(1): 97-100.
- [17] Kenawy I M, Mah H, Ismail M A, *et al.* Adsorption of Cu(II), Cd(II), Hg(II), Pb(II) and Zn(II) from aqueous single metal solutions by guanlyl-modified cellulose[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2017, 1(1): 34-38.
- [18] Hummers W, Preparation of graphitic oxide[J]. *Am Chem Soc*, 1958, 6(80): 1339-1339.
- [19] 罗刘闯, 杨会歌, 范国超, 等. PBS/氧化石墨烯复合薄膜的制备与性能[J]. *包装工程*, 2017, 38(13): 55-59.
- [20] Tomiainen K, Tammilehto S, Ulvi V. The effect of pH, buffer type and drug concentration on the photodegradation of ciprofloxacin[J]. *International Journal of Pharmaceutics*, 1996, 132(1-2): 53-61.
- [21] El-Kemary M, El-Shamy H, El-Mehasseb I. Photocatalytic degradation of ciprofloxacin drug in water using ZnO nanoparticles[J]. *Journal of Luminescence*, 2010, 130(12): 2327-2331.
- [22] 寇冠磊. 环丙沙星的超声波辐照降解研究[D]. 郑州: 郑州大学化工与能源学院, 2013.
- [23] Guney G, Spozza D T. Biological, photo catalytic and ultrasound treatment of a fluoroquinolone antibiotic: Ciprofloxacin[J]. *Environment Science and Technology*, 2015, 9(11): 3-5.
- [24] Amorim C L, Moreira I S, Maia A S, *et al.* Biodegradation of ofloxacin, norfloxacin, and ciprofloxacin as single and mixed substrates by *Labrys portucalensis*, F11[J]. *Applied Microbiology & Biotechnology*, 2014, 98(7): 3181-3190.
- [25] Liao X, Li B, Zou R, *et al.* Biodegradation of antibiotic ciprofloxacin: Pathways, influential factors, and bacterial community structure[J]. *Environmental Science & Pollution Research International*, 2016, 23(8): 7911-7918.
- [26] Yin D, Xu Z, Shi J, *et al.* Adsorption characteristics of ciprofloxacin on the schorl: Kinetics, thermodynamics, effect of metal ion and mechanisms[J]. *Journal of Water Reuse & Desalination*, 2017, 2017, 14(1): 3-9. ■