

文章编号: 1003-9015(2015)05-1179-07

Fe₃O₄@沙棘枝炭吸附去除强力霉素及其非均相 Fenton 氧化再生

张霞¹, 白波², 丁晨旭², 王洪伦², 索有瑞²

(1. 长安大学 环境科学与工程学院, 陕西 西安 710054;

2. 中国科学院 西北高原生物研究所, 青海 西宁 810001)

摘要: 废弃沙棘枝条经浸渍 Fe³⁺, 在 500 °C 下热裂解制备了 Fe₃O₄@沙棘枝炭复合吸附剂。SEM 和 EDS 结果表明纳米 Fe₃O₄ 颗粒粒径约为 40 nm, 在炭表面呈孤岛状、单层、单分散覆盖。XRD 表明生成的纳米 Fe₃O₄ 为面心立方晶型, 沙棘枝炭为无定形。以强力霉素废水为处理对象, 吸附剂在碱性条件下(pH=10)表现出较好的吸附能力, 吸附量随着时间的延长而增加, 并且在 3.0 h 之后达到平衡。吸附过程遵循准二级动力学方程, 相关系数 R² 在 0.99 以上。吸附等温线较好地符合 Freundlich 等温模型, 其拟合度为 0.934, 明显优于 Langmuir 模型。ΔG⁰<0 且 ΔH⁰>0, 说明吸附是自发热过程。ΔS⁰>0 表明吸附过程不可逆。添加质量浓度为 6%的 H₂O₂, Fe₃O₄@沙棘枝炭复合吸附剂可经过非均相 Fenton 反应实现原位再生, 二次使用时强力霉素吸附效率下降 19.1%。

关键词: 四氧化三铁; 沙棘枝炭; 强力霉素; 非均相 Fenton; 再生

中图分类号: X703.1

文献标识码: A

DOI: 10.3969/j.issn.1003-9015.2015.05.023

Doxycycline Adsorption with Fe₃O₄@Seabuckthorn Carbon and Adsorbents Regeneration under Heterogeneous Fenton Oxidation

ZHANG Xia¹, BAI Bo¹, DING Chen-xu², WANG Hong-lun², SUO You-rui²

(1. College of Environmental Science and Engineering, Chang'an University, Xi'an 710054, China;

2. Northwest Plateau Institute of Biology, Chinese Academy of Sciences, Xining 810001, China)

Abstract: Fe₃O₄@seabuckthorn carbon was prepared by impregnating seabuckthorn branches with Fe³⁺ and then thermal cracked under 500 °C. SEM and EDS results showed that the Fe₃O₄ nanoparticles prepared had a size of ~ 40 nm, which were discretely distributed on the carbon surface. Moreover, XRD results indicated that the Fe₃O₄ nanoparticles were under face-centered cubic crystal structure, while the seabuckthorn carbon was amorphous. The prepared Fe₃O₄@seabuckthorn carbon was used as adsorbents to treat doxycycline-containing wastewater and the results showed that this adsorbent had high adsorption capacity under alkaline conditions (pH=10), and the adsorption capacity increased first and reached equilibrium after 3.0 h. Furthermore, the results showed that the adsorption followed pseudo-second-order kinetics with correlation coefficient R² >0.99, and the adsorption isotherms can be fitted better by Freundlich equation than Langmuir equation. Thermodynamic results (ΔG⁰<0 and ΔH⁰>0) indicated the adsorption process was spontaneous and endothermic, and ΔS⁰>0 meant it was irreversible. The adsorbents can be regenerated in-situ by heterogeneous Fenton reaction with 6%(wt) H₂O₂, and doxycycline removal efficiency declined by 19.1% after regeneration.

Key words: ferroferric oxide; seabuckthorn branches carbon; doxycycline; heterogeneous fenton; regeneration

1 前言

抗生素是人畜常用药。强力霉素是抗生素的典型代表。在生产及应用中, 残留在环境中的少量强力

收稿日期: 2014-06-14。修订日期: 2014-12-22。

基金项目: 国家自然科学基金项目(21176031); 陕西省自然科学基金项目(2011JM2011); 中国博士后特别资助项目(201104615); 中央高校基本科研业务费专项资金项目(2013G2291015)。

作者简介: 张霞 (1990-), 女, 甘肃陇西人, 长安大学硕士生。 通讯联系人: 白波, E-mail: baibochina@163.com

霉素为水体生物、动物以及人们生活带来了极大安全风险^[1-3]。归因于强力霉素的生长抑制和繁殖效应，强力霉素废水成为传统生物废水处理难以应对的废水之一。

我国是沙棘属植物种质资源最丰富的地区，也是世界上沙棘资源蕴藏量最大的国家^[4]。沙棘果实普遍采用果、枝同采工序，生产中会产生大量的废弃枝条。传统的焚烧、填埋沙棘枝条处理方式既破坏了生态环境，也造成了资源浪费。研究表明经热裂解制备活性炭是废弃生物资源利用的有效途径^[5-7]。获得的生物活性炭可用作吸附剂，在分离领域有着广泛应用。然而经济、环保、快捷的再生技术仍是生物活性炭规模化应用的急需。

据此，本文首次尝试以废弃沙棘枝为基体，浸渍 Fe^{3+} 后，经热裂解制备获得 $\text{Fe}_3\text{O}_4@$ 沙棘枝炭复合吸附剂，并将其应用于强力霉素废水的吸附处理。更为重要的是表面吸附富集有强力霉素的 $\text{Fe}_3\text{O}_4@$ 沙棘枝炭吸附剂，在引入 H_2O_2 后，可构建形成非均相 Fenton 体系，实现强力霉素的氧化降解，实现吸附剂的再生利用。

2 实验部分

2.1 $\text{Fe}_3\text{O}_4@$ 沙棘枝炭吸附剂的制备

氯化铁、氯化锌、硫酸、氢氧化钠，试剂级，购自西安化学试剂厂；沙棘枝条，自青海德令哈区采集；强力霉素，上海辅仁股份有限公司。FZ102 型微型植物粉碎机，天津泰斯特仪器有限公司；SK-2.5-13 型单管定碳炉，北京科伟永兴仪器有限公司；752N 型紫外可见分光光度计，上海精密科学仪器有限公司。

沙棘枝条水中浸泡 24 h，烘干后粉碎，过 80 目筛。称取 10 g 过筛后的沙棘，按照 1:1 比例加入 10 g ZnCl_2 活化 24 h。蒸馏水洗三次，离心分离，将所得沉淀物浸泡于 $0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ FeCl_3 溶液中，12 h 之后取沉淀物放入 80 干燥箱中干燥 4 h。将干燥后的沉淀物置于单管炭化炉中，在 N_2 环境下 500 炭化 1 h。冷却至室温，研磨备用。制得 $\text{Fe}_3\text{O}_4@$ 沙棘枝炭复合吸附剂。

2.2 强力霉素的吸附试验及吸附剂再生

吸附试验是在 250 mL 锥形瓶中加入定量的 $\text{Fe}_3\text{O}_4@$ 沙棘枝炭和强力霉素模拟废水，强力霉素废水浓度分别为 8, 13, 18, 22, 27 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。振荡吸附，间隔定时取样，悬浮液离心分离，测取上清液吸光度 ($\lambda_{\text{max}}=351.0 \text{ nm}$)。样品分析完毕后，立即返回吸附体系。吸附量和去除率的计算分别采用：

$$Q_e = \frac{(C_0 - C_e) \times V}{m} \quad (1)$$

$$\eta = \frac{(C_0 - C_e)}{C_0} \times 100\% \quad (2)$$

吸附剂再生：吸附剂用量为 0.18 g，废水处理量为 50 mL，浓度为 10 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。吸附完成后，磁分离 $\text{Fe}_3\text{O}_4@$ 沙棘枝炭吸附剂后，蒸馏水漂洗。将 10 mL 质量分数为 6% 的 H_2O_2 与表面富集有强力霉素的 $\text{Fe}_3\text{O}_4@$ 沙棘枝炭混合，构建非均相 Fenton 体系。反应 2.0 h 之后，磁分离吸附剂，然后蒸馏水漂洗，吸附剂重复使用。

3 结果与讨论

3.1 SEM 和 EDS

沙棘枝炭、 $\text{Fe}_3\text{O}_4@$ 沙棘枝炭及其表面选择区域的 SEM 和 EDS 如图 1 所示。图 1(a)为沙棘枝炭的 SEM 图。从图中可以看出，沙棘枝炭为不规则的短杆状结构，直径约 7~10 μm ，表面粗糙。这是由于沙棘枝条的表皮本身所具有的凹凸结构导致，其与文献报道的以纤维素和木质素为主成分的生物炭表面结构类似^[6,8]。图(b)为 $\text{Fe}_3\text{O}_4@$ 沙棘枝炭产品的 SEM 图。从图(b)可以明显观察到，与原本表面粗糙、不光滑的沙棘枝炭相比，大量的纳米 Fe_3O_4 颗粒负载在了沙棘枝炭的外表面。纳米 Fe_3O_4 颗粒呈孤岛状，单层分

散态覆盖。在图(c)中, Fe₃O₄@沙棘枝炭表面选择区域的 SEM 观察图显示, Fe₃O₄ 纳米粒子为球状, 粒径约为 40 nm, 大小均匀, 粒径分布窄, 呈单分散态。由图 1(d)的 EDS 分析可见, 在未负载的纯沙棘枝炭区域无明显的 Fe 信号峰。在 Fe₃O₄@沙棘枝炭表面, 较强的 Fe 信号峰出现, 表明了铁氧化物粒子的存在。

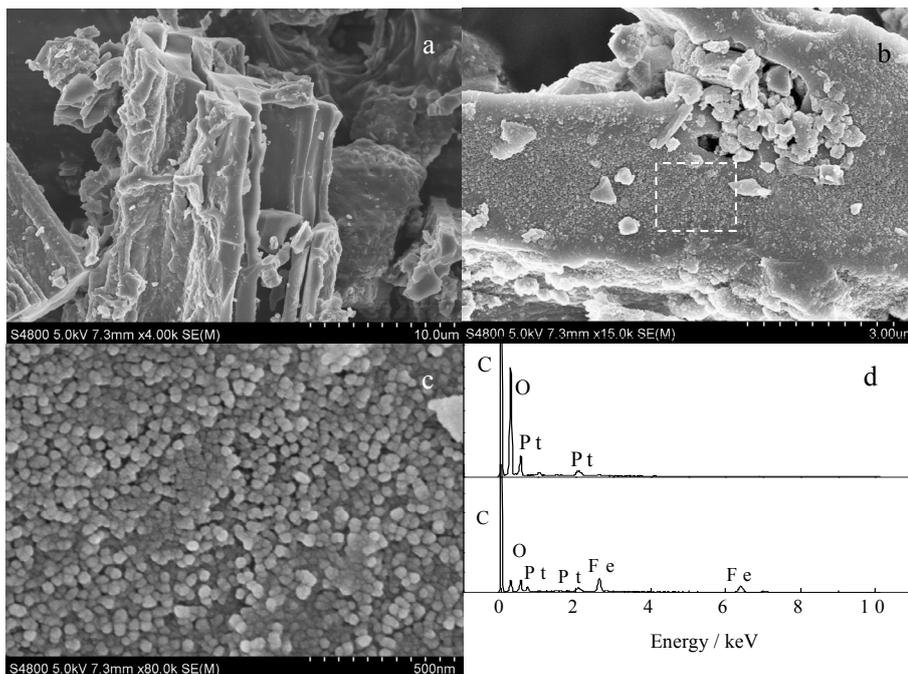


图 1 沙棘枝炭 (a), Fe₃O₄@沙棘枝炭(b), 表面选择区域(c)的 SEM 以及 EDS 分析
Fig. 1 SEM micrograph of seabuckthorn carbon (a), Fe₃O₄@seabuckthorn carbon(b), surface of selected area (c) and EDS analysis

3.2 XRD

沙棘枝炭和 300、500 下热裂

解得到的 Fe₃O₄@沙棘枝炭吸附剂的 XRD 结果见图 2 所示。在图 2(a)中 2θ=20° 的馒头峰可以看出沙棘枝炭为无定形炭。在图 2(c)中, 2θ= 30.1°、35.5°、43.1°、53.5°、57.0° 和 62.6° 的 6 个特征峰与面心立方 Fe₃O₄ 标准峰——对应(JCPDS 65-3107)。利用 Scherrer 方程在衍射峰(311)处计算所得的 Fe₃O₄ 粒径约为 41.3 nm。图 2(b)为 300 下热裂解生成的 Fe₃O₄ 的 XRD, 相比较于 500 下的产品, 特征峰位置没有明显改变, 表明纳米 Fe₃O₄ 仍为面心立方晶型。但从衍射峰(311)计算所获得的粒径约为 26.6 nm。这说明温度是控制纳米 Fe₃O₄ 粒径的一个关键因素。即较低的温度有利于生成较小粒径的 Fe₃O₄ 粒子。

3.3 pH 影响

吸附剂用量为 0.1 g; 强力霉素水溶液的处理量为 35 mL, 浓度为 8 mg·L⁻¹; 溶液 pH 值与平衡吸附量 Q_e和去除率 η 的关系如图 3 所示。由图 3 可知, 在酸性条件下, 溶液的平衡吸附量 Q_e 和去除率 η 较小。这是由于在酸性条件下, 强力霉素主要呈阳离子态, 与 Fe₃O₄@沙棘枝炭表面存在静电斥力作用, 因此平衡吸附量 Q_e 较小。在中性条件下, 强力霉素仅仅以不带电分子状态与 Fe₃O₄@沙棘枝炭表面通过微弱的 π-π 作用吸附, 因而平衡吸附量 Q_e 和去除率 η 变化仍然不大, 吸附的总体效果较差。但当溶液从中性条件变化到碱性条件时, Q_e 和 η 逐渐升

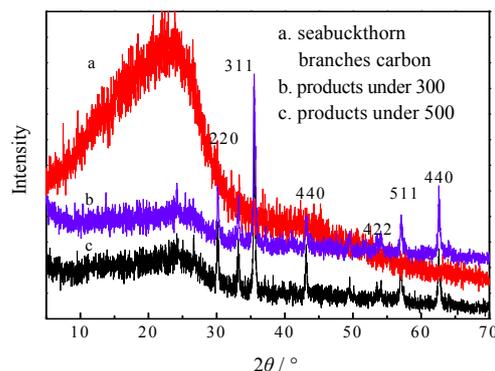


图 2 沙棘枝炭(a), 300 下产品(b)和 500 下的产品(c)XRD
Fig.2 XRD patterns of seabuckthorn carbon (a), products obtained under 300 (b) and under 500 (c)

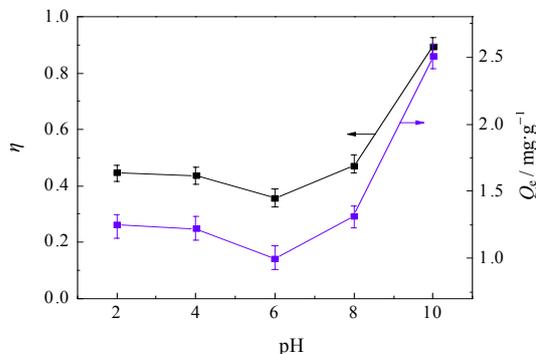


图 3 pH 对吸附效果的影响
Fig. 3 Effects of pH on adsorption

高。这是由于热裂解过程中的芳构化反应使得沙棘炭表面富含大量的含氧官能团,在表面 π - π 电子作用下,沙棘炭表面呈正电性^[9]。而强力霉素是一种两性分子,结构中存在酚、胺、醇、酮等基团,其具有部分可电离性。因此在碱性条件下,强力霉素呈现二价的阴离子形态^[10]。于是溶液中呈现二价阴离子形态的强力霉素与带正电的沙棘炭表面之间产生异性相吸作用,即静电相互作用力增强明显,从而使得吸附去除效率达到最佳。据此,在后期试验中,均在 pH=10 的条件下测定。实验进一步测定了此条件下纯沙棘枝炭的 Q_e ,证实由于纳米 Fe_3O_4 粒子的负载,强力霉素的吸附量从每克纯沙棘枝炭吸附 1.8 mg,增加到每克吸附剂吸附约 2.5 mg。表明纳米 Fe_3O_4 粒子的负载有助于强力霉素的吸附去除。

3.4 吸附时间的影响

从图 4 可以看出,强力霉素的吸附量随着时间的增加而增加,并且在 3.0 h 之后达到平衡。在约 1.0 h 的初始吸附阶段,由于 Fe_3O_4 @沙棘枝炭表面存在大量的吸附位点,使得吸附速率较快,吸附效率增加明显。随后随着吸附位点减少,吸附剂表面的位阻效应,吸附速率开始减缓,吸附逐渐接近平衡。

3.5 吸附动力学

对吸附数据分别使用准一级动力学和准二级动力学模型进行拟合分析。

准一级动力学方程:
$$\ln(Q_e - Q_t) = \ln Q_e - k_1 t \quad (3)$$

准二级动力学方程:
$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{k_2 \times Q_e^2} + \frac{t}{Q_e} \quad (4)$$

结果如图 5 所示。从图 5 可看出在不同强力霉素浓度下准二级动力学拟合的线性关系明显优于准一级动力学。

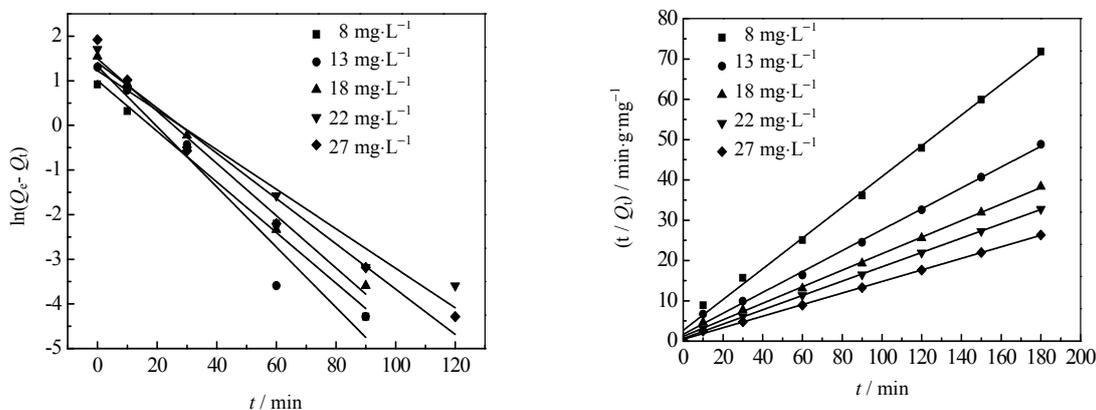


图 5 强力霉素在 Fe_3O_4 @沙棘枝炭上的吸附动力学

Fig.5 Doxycycline adsorption kinetics using Fe_3O_4 @seabuckthorn carbon

获得的吸附动力学参数和相系数如表 1 所示。其中, Q_{cal} 和 Q_{exp} 分别为平衡吸附量的理论计算值与实际实验值。

表 1 不同初始浓度下强力霉素的吸附动力学参数

Table 1 Adsorption kinetic parameters of different initial concentrations of doxycycline								
Initial concentration / mg·L ⁻¹	Q_{exp} / mg·g ⁻¹	Pseudo-first-order			Pseudo-second-order			
		Q_{cal} / mg·g ⁻¹	k_1 / min ⁻¹	R^2	Q_{cal} / mg·g ⁻¹	k_2 / g·mg ⁻¹ ·min ⁻¹	R^2	
8.0	2.505	2.726	0.057	0.991	2.622	0.055	0.996	
13.0	3.689	3.750	0.067	0.946	3.858	0.040	0.994	
18.0	4.693	4.450	0.058	0.990	4.876	0.036	0.996	
22.0	5.499	3.407	0.044	0.951	5.623	0.049	0.999	
27.0	6.835	4.082	0.051	0.959	6.978	0.046	0.999	

由表 1 可知,准二级动力学模型的相关系数均在 0.99 以上,得到的 Q_{cal} 与试验得到的 Q_{exp} 非常相近。准一级动力学模型的相关系数较低, Q_{cal} 与实验数据相差较大。因而 Fe₃O₄@沙棘枝炭对强力霉素的吸附过程符合二级动力学模型。

在准二级动力学模型的基础上,进一步使用颗粒内扩散模型分析强力霉素和 Fe₃O₄@沙棘枝炭之间的速率限制步骤。颗粒内扩散方程如下:

$$Q_t = k_{id} \times t^{0.5} + C \quad (5)$$

Q_t 与 $t^{0.5}$ 的关系见如图 6 所示,不同浓度下的颗粒内扩散拟合曲线均未通过原点,说明内扩散并不是唯一的控速步骤,边界层扩散对吸附速率有影响。由图 6 还可看出,整个吸附过程可分为两个阶段。在吸附初始阶段,吸附过程为外表面吸附,吸附速率较快,该过程只是强力霉素分子从溶液中扩散到 Fe₃O₄@沙棘枝条炭的外表面。第二阶段为颗粒内的扩散,此时吸附剂表面的强力霉素分子向 Fe₃O₄@沙棘枝条炭的内部扩散,吸附速率较慢,吸附逐渐趋于平衡。两个阶段的内扩散扩散速率常数见表 2 所示。由表 2 可知,扩散速率常数 k_{id1} 值均高于 k_{id2} 值。这说明随着时间的增加,吸附剂孔道可能被强力霉素分子堵塞,使得有效路径减少,吸附速率降低。此外,随着初始浓度的增加,常数 C 也随之增大。这说明随着强力霉素溶液浓度的增加,边界层吸附的厚度增大,边界层影响效应增大。

3.6 吸附等温线

使用 Langmuir 和 Freundlich 等温方程:

$$Q_e = \frac{Q_{max} \times b \times C_e}{1 + b \times C_e} \quad (6)$$

$$Q_e = K_f \times C_e^{1/n} \quad (7)$$

对 Fe₃O₄@沙棘枝炭吸附强力霉素的数据进行非线性拟合,结果见图 7。

由图 7 可知,该吸附过程符合 Freundlich 型等温模型。等温吸附相关系数为 0.934,明显优于 Langmuir 模型。 Freundlich 常数 $1/n$ 小于 0.5。表明强力霉素易被 Fe₃O₄@沙棘枝炭吸附。无量纲分离因子 R_L :

$$R_L = \frac{1}{1 + b \times C_0} \quad (8)$$

计算得知, $R_L=0.271$,表明 Fe₃O₄@沙棘枝炭对强力霉素的吸附为优先吸附。

3.7 吸附热力学

吸附剂用量为 0.1 g,强力霉素浓度为 8 mg·L⁻¹,溶液量为 50 mL。改变吸附温度,吸附热力学参数计算通过 Van't Hoff 方程:

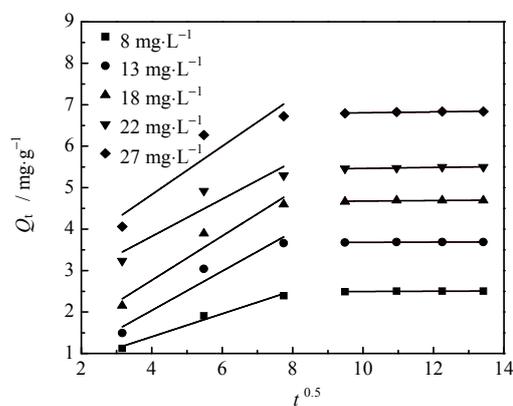


图 6 不同浓度下的颗粒内扩散

Fig. 6 Intraparticle diffusion at different initial concentrations

表 2 不同初始浓度颗粒内扩散模型拟合结果

Initial concentration / mg·L ⁻¹	$k_{id1} \times 10^{-2}$ / mg·g ⁻¹ ·min ^{-1/2}	$k_{id2} \times 10^{-2}$ / mg·g ⁻¹ ·min ^{-1/2}	C	R^2
8.0	27.73	0.32	2.463	0.9657
13.0	47.35	0.32	3.647	0.8909
18.0	53.39	0.65	4.610	0.8924
22.0	44.97	1.16	5.347	0.7688
27.0	58.26	1.00	6.697	0.7554

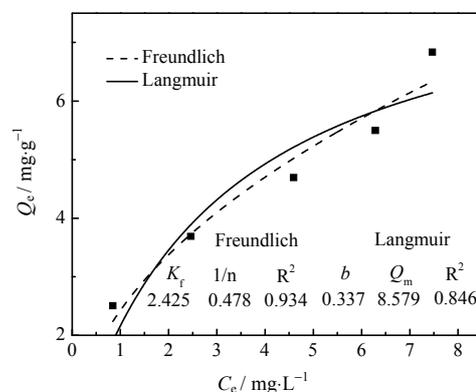


图 7 20 °C 下强力霉素的吸附等温线

Fig. 7 Doxycycline adsorption isotherm under 20 °C

$$\ln K_d = \frac{-\Delta H^0}{R \times T} + \frac{\Delta S^0}{R} \quad (9)$$

$$K_d = \frac{Q_e}{C_e} \quad (10)$$

$$\Delta G^0 = -R \times T \times \ln K_d \quad (11)$$

结果如表 3。由表 3 可知, ΔG^0 为负值, 说明吸附是自发进行。 ΔH^0 为 21.8 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 表明该吸附过程为吸热反应。 $\Delta S^0 > 0$ 表明吸附过程不可逆。

3.8 吸附剂再生

$\text{Fe}_3\text{O}_4@$ 沙棘枝炭吸附剂对强力霉素废水的一次去除率为 85.3%。非均相

Fenton 法再生, 磁力分离后, 吸附剂二次循环利用时, 强力霉素废水去除率为 69%。二者相比, 吸附效率下降了 19.1%, 从而证实基本实现了吸附剂的原位再生。下降原因在于表面可能残留有强力霉素降解的中间产物, 因而有效吸附位数量减小。

原位再生机理可以描述为纳米 Fe_3O_4 与 H_2O_2 构成了非均相 Fenton 氧化体系, 可氧化降解强力霉素。主要过程是吸附剂表面的 $\text{SC}\equiv\text{Fe}^{2+}$ 和 $\text{SC}\equiv\text{Fe}^{3+}$ 之间可经过下列反应, 形成氧化-还原循环^[11]。



表面产生的 $\cdot\text{OH}$ 具有强氧化性(氧化还原电位为 3.08 eV), 无选择性的氧化吸附剂表面富集的强力霉素降解, 从而实现了 $\text{Fe}_3\text{O}_4@$ 沙棘枝炭的原位再生和重复利用。

4 结 论

(1) 以沙棘枝条废弃生物资源为基体, 浸渍 Fe^{3+} 后, 经热裂解制备了 $\text{Fe}_3\text{O}_4@$ 沙棘枝炭复合吸附剂。复合吸附剂中的炭基体为无定形; Fe_3O_4 为面心立方晶型, 颗粒的粒径约为 40 nm, 在炭表面呈孤岛状、单层、单分散覆盖, 无明显团聚现象。

(2) $\text{Fe}_3\text{O}_4@$ 沙棘枝炭复合吸附剂可有效吸附去除强力霉素废水。碱性条件有利于吸附。吸附量随着时间的延长而增加, 并且在 3.0 h 之后达到平衡。吸附初期是外表面吸附, 吸附速率较快; 后期为内扩散吸附, 速率变慢, 且逐渐接近吸附平衡。吸附过程遵循准二级动力学方程, 符合 Freundlich 型等温模型, 吸附过程为自发吸热。通过 H_2O_2 构建成的非均相 Fenton 氧化体系, 可实现吸附剂的再生利用, 强力霉素的二次吸附效率下降了 19.1%。

(3) 我国沙棘枝条资源数量庞大。以沙棘枝条废弃生物资源为原料制备 $\text{Fe}_3\text{O}_4@$ 沙棘枝炭复合吸附剂有效地延伸了沙棘产业链。利用该复合吸附剂处理抗生素废水具有吸附剂易回收, 可循环利用的优势。因而对其它废弃生物资源的利用以及类似有机废水的处理具有较好的借鉴意义。

符号说明:

b — Langmuir 常数, $\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}$
 C — 边界层厚度有关的常数
 C_0 — 初始浓度, $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$
 C_e — 平衡浓度, $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$
 ΔG^0 — 吉布斯自由能, $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
 ΔH^0 — 焓变, $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
 K_d — 扩散系数

n — 浓度指数
 Q_{cal} — 平衡吸附量理论计算值, $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$
 Q_{exp} — 平衡吸附量实际实验值, $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$
 Q_e — 平衡吸附量, $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$
 Q_{max} — 饱和吸附量, $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$
 Q_t — 任意 t 时刻的吸附量, $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$
 R — 理想气体常数, $8.314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$

K_F	— Freundlich 常数	R^2	— 相关系数
k_1	— 准一级动力学速率常数, min^{-1}	R_L	— 分离因子
k_2	— 准二级动力学速率常数, $\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$	ΔS^0	— 熵变, $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$
k_{id}	— 颗粒内扩散速率常数, $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{min}^{-1/2}$	T	— 开尔文温度, K
k_{id1}	— 颗粒内扩散第一阶段速率常数, $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{min}^{-1/2}$	V	— 溶液体积, L
k_{id2}	— 颗粒内扩散第二阶段速率常数, $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{min}^{-1/2}$	η	— 去除率, %
m	— 吸附剂质量, g		

参考文献:

- [1] Fernandez C, Alonso C, Babin M M, *et al.* Ecotoxicological of doxycycline in aged pig manure using multispecies soil systems [J]. **Science of the Total Environment**, 2004, 323(1-3): 63-69.
- [2] Sarmah A K, Meyer M T, Boxall A B A. *et al.* A global perspective on the use, sales, exposure pathways, occurrence, fate and effects of veterinary antibiotics (VAs) in the environment [J]. **Chemosphere**, 2006, 65(5): 725-759.
- [3] Majewski M. A current opinion on the safety and efficacy of doxycycline including parenteral administration-A review [J]. **Polish Annals of Medicine**, 2014, 21(1): 57-62.
- [4] WANG Jian-zhong (王建忠), XING Ju-xiang (邢菊香), WANG Xue (王雪), *et al.* Efficiency analysis of seabuckthorn resources development and utilization (沙棘资源开发利用效益分析) [J]. **Journal of Inner Mongolia Agricultural University** (内蒙古农业大学学报), 2009, 11(2): 81-85.
- [5] LIU Wei-feng, ZHANG Jian, ZHANG Cheng-lu, *et al.* Adsorptive removal of Cr(VI) by Fe-modified activated carbon prepared from *Trapa natans* husk [J]. **Chemical Engineering Journal**, 2010, 162(2): 677-684.
- [6] Momčilović M, Purenović M, Bojić A, *et al.* Removal of lead(II) ions from aqueous solutions by adsorption onto pine cone activated carbon [J]. **Desalination**, 2011, 276(1-3): 53-59.
- [7] Gautam R K, Mudhoo A, Lofrano G, *et al.* Biomass-derived biosorbents for metal ions sequestration: Adsorbent modification and activation methods and adsorbent regeneration [J]. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, 2014, 2(1): 239-259.
- [8] CHEN Ming-de, KANG Xue-ya, Wumaier Tuerdi, *et al.* Preparation of activated carbon from cotton stalk and its application in supercapacitor [J]. **Journal of Solid State Electrochemistry**, 2013, 17(4): 1005-1012.
- [9] YANG Yin (杨颖), LI Lei (李磊), SUN Zhen-ya (孙振亚), *et al.* The oxidative modification of activated carbon surface functional groups and adsorption mechanism research (活性炭表面官能团的氧化改性及其吸附机理的研究) [J]. **Science Technology and Engineering** (科学技术与工程), 2012, 12(24): 6132-6138.
- [10] LI Mei-lan (李美兰), DENG Yue-hua (邓月华), SUN Chen (孙成), *et al.* Adsorption of doxycycline on attapulgite (强力霉素在凹凸棒土上的吸附行为) [J]. **Environment Chemistry** (环境化学), 2012, 31(4): 457-463.
- [11] WANG Yan-bin (王彦斌), ZHAO Hong-yin (赵红颖), ZHAO Guo-hua (赵国华), *et al.* Iron compound-based heterogeneous Fenton catalytic oxidation technology (基于铁化合物的异相Fenton催化氧化技术)[J]. **Progress in Chemistry** (化学进展), 2013, 25(8): 1246-1259.