# 及业环境科学学报 JOURNAL OF AGRO-ENVIRONMENT SCIENCE

## 中文核心期刊/CSCD

请通过网上投稿系统投稿 网址: http://www.aes.org.cn

## 牡丹果荚基多孔碳材料对水中四环素的吸附

何红珠, 王欣怡, 卫潇, 王凤杰, 刘欣妮, 杨钰钰, 罗莎, Ilhem Kerboua

### 引用本文:

何红珠, 王欣怡, 卫潇, 王凤杰, 刘欣妮, 杨钰钰, 罗莎, Ilhem Kerboua. 牡丹果荚基多孔碳材料对水中四环素的吸附[J]. 农业环境科学学报, 2024, 43(6): 1389–1399.

在线阅读 View online: https://doi.org/10.11654/jaes.2023-1106

## 您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

## 锰氧化物改性生物炭对水中四环素的强化吸附

赵志伟, 陈晨, 梁志杰, 崔福义

农业环境科学学报. 2021, 40(1): 194-201 https://doi.org/10.11654/jaes.2020-0803

### 改性烟末生物质吸附剂对水中NO-3的吸附特性与机理

康四军,杨金辉,杨斌,谢水波,王劲松,黎传书

农业环境科学学报. 2018, 37(9): 2014-2020 https://doi.org/10.11654/jaes.2018-0035

## 高铁酸钾/高锰酸钾改性生物炭对Cd<sup>2+</sup>的吸附研究

蒋子旸,徐敏,伍钧

农业环境科学学报. 2021, 40(4): 876-883 https://doi.org/10.11654/jaes.2020-1123

## 改性棕榈树纤维生物质炭的制备及其对溶液中Pb<sup>2+</sup>的吸附性能分析

温嘉伟, 王辉, 张浩, 姜军

农业环境科学学报. 2021, 40(5): 1088-1096 https://doi.org/10.11654/jaes.2020-1252

## 生物炭基硫酸盐还原菌(SRB)对Cr(VI)的吸附效应及作用机制

朱晓丽, 李雪, 寇志健, 王军强, 尚小清, 陈超

农业环境科学学报. 2021, 40(4): 866-875 https://doi.org/10.11654/jaes.2020-1156



关注微信公众号, 获得更多资讯信息

何红珠, 王欣怡, 卫潇, 等. 牡丹果荚基多孔碳材料对水中四环素的吸附[J]. 农业环境科学学报, 2024, 43(6): 1389-1399. HE H Z, WANG X Y, WEI X, et al. Adsorption of tetracycline in water by peony pod-based porous carbon material[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2024, 43(6): 1389-1399.



开放科学 OSID

## 牡丹果荚基多孔碳材料对水中四环素的吸附

何红珠 $^{1,2,3}$ , 王欣怡 $^{1,2,3}$ , 卫潇 $^{1,2,3*}$ , 王凤杰 $^{1,2,3}$ , 刘欣妮 $^{1,2,3}$ , 杨钰钰 $^{1,2,3}$ , 罗莎 $^{1,2,3}$ , Ilhem Kerboua $^{1,2,3}$ 

(1.长安大学水利与环境学院, 西安 710054; 2.旱区地下水文与生态效应教育部重点实验室, 西安 710054; 3.水利部旱区生态水文与水安全重点实验室, 西安 710054)

摘 要:为解决牡丹果荚废弃物焚烧处理造成的环境污染及资源浪费问题,并进一步实现废弃物资源化利用,本文以生物质废弃物牡丹果荚为碳源,KHCO₃为活化剂,且牡丹果荚与活化剂质量比为1:3,经一步活化法800℃煅烧2h制备出孔结构发达的牡丹果荚基多孔碳(PC-800-3)材料吸附水中四环素。通过调控活化温度、牡丹果荚/KHCO₃质量比,得到的最佳产物PC-800-3较直接热解的牡丹果荚基多孔碳(PC)比表面积增加60倍,298 K下对100 mg·L⁻¹四环素溶液的最大吸附量为394.3 mg·g⁻¹。通过比表面积孔径分析、扫描电子显微镜、傅里叶变换红外光谱、X射线衍射等对PC与PC-800-3进行表征,结果显示活化剂的加入促进了多孔碳中微孔与介孔的生成。选择PC-800-3进行后续吸附实验,吸附等温线和吸附动力学拟合结果表明吸附过程符合Langmuir等温模型和拟二级动力学模型,热力学实验证实吸附为自发吸热过程,以单分子层物理吸附为主,存在静电相互作用。所制备的PC-800-3材料在较宽pH范围内和离子干扰下的吸附性能良好。再生实验表明,PC-800-3具有良好的重复利用性能。因此,将牡丹果荚转化为多孔碳制备性能优异的吸附剂,在解决水环境中抗生素污染问题的同时拓宽了其应用范围,进一步实现了废弃生物质的资源化利用。

关键词:牡丹果荚;多孔碳;四环素;吸附

中图分类号:X703;X705 文献标志码:A 文章编号:1672-2043(2024)06-1389-11 doi:10.11654/jaes.2023-1106

#### Adsorption of tetracycline in water by peony pod-based porous carbon material

HE Hongzhu<sup>1, 2, 3</sup>, WANG Xinyi<sup>1, 2, 3</sup>, WEI Xiao<sup>1, 2, 3\*</sup>, WANG Fengjie<sup>1, 2, 3</sup>, LIU Xinni<sup>1, 2, 3</sup>, YANG Yuyu<sup>1, 2, 3</sup>, LUO Sha<sup>1, 2, 3</sup>, Ilhem Kerboua<sup>1, 2, 3</sup> (1.School of Water and Environment, Chang'an University, Xi'an 710054, China; 2.Key Laboratory of Subsurface Hydrology and Ecological Effect in Arid Region of the Ministry of Education, Xi'an 710054, China; 3.Key Laboratory of Eco-hydrology and Water Security in Arid and Semi-arid Regions of Ministry of Water Resources, Xi'an 710054, China)

**Abstract:** To solve the problem of environmental pollution and resource waste caused by the incineration of peony pod waste, the possible transformation of this biomass to usable porous carbon was assessed. In this study, waste peony pods were the carbon source and KHCO<sub>3</sub> the activator in a one-step activation process at 800 °C, with an initial pod-to-activator mass ratio of 1:3. The resulting pore-based carbon material had a well-developed pore structure, suitable for absorbing tetracycline in water. By adjusting the activation temperature and the mass ratio of peony pod to KHCO<sub>3</sub>, the optimal product PC-800-3 had a specific surface area 60 times higher than that of peony pod porous (PC) obtained by direct pyrolysis, and the maximum adsorption capacity for 100 mg·L<sup>-1</sup> TC solution at 298 K was 394.3 mg·g<sup>-1</sup>. The PC

收稿日期:2023-12-26 录用日期:2024-03-07

作者简介:何红珠(1998—),女,甘肃天水人,硕士研究生,从事环保吸附材料的制备及环境污染物的吸附研究。E-mail:18419206279@163.com \*通信作者:卫潇 E-mail:chdwx@chd.edu.cn

基金项目:国家自然科学基金青年科学基金项目(42207101);国家自然科学基金国际(地区)合作与交流项目(42220104005);长安大学中央高校基本科研业务费专项资金项目(300102293208);陕西省教育厅服务地方专项(22JE08)

Project supported: The Young Scientists Fund of the National Natural Science Foundation of China (42207101); The Funds for International Cooperation and Exchange of the National Natural Science Foundation of China (42220104005); The Fundamental Research Funds for the Central Universities (300102293208); Shaanxi Provincial Education Department Service Local Special Project (22JE08)

and PC-800-3 were characterized by specific surface area and pore size analysis, scanning electron microscopy, Fourier transform infrared spectroscopy, and X-ray diffraction. The results showed that the addition of activator promoted the formation of micropores and mesopores in the carbon material. PC-800-3 was selected for subsequent adsorption experiments. The fitting results of adsorption isotherm and adsorption kinetics showed that the adsorption process conformed to the Langmuir isotherm model and pseudo-second-order kinetics model. Thermodynamic experiments confirmed that the adsorption was a spontaneous endothermic process, mainly involving physical adsorption in the monolayer, with electrostatic interaction. The prepared PC-800-3 material exhibited good adsorption performance over a wide pH range and under ion interference. Regeneration experiments showed that PC-800-3 had good reusability. Therefore, converting peony pods into porous carbon to prepare high-performance adsorbents appears to not only solve the problem of antibiotic pollution in water, but also broaden the possible applications of this waste biomass.

**Keywords**: peony pod; porous carbon; tetracycline; adsorption

四环素(TC)作为一种广谱抗生素,由于具有可抑制细菌、促进禽畜生长等特性而导致其使用频率不断增加[1-2]。TC具有痕量稳定的结构性能,难以被降解去除[3],容易引发耐药性疾病导致死亡或引发代谢综合征、相关性腹泻等多种疾病,对人类健康有极大威胁[4-5]。因此,对TC的去除迫在眉睫。目前常用的去除水中TC的方法有膜分离技术[6]、化学氧化法[7]、催化降解法[8]、生物处理法[9]、吸附法[10]等。其中吸附法因具有高效、低成本且吸附剂无毒性等优点,而被认为是去除水中TC最有效且应用最广泛的方法[11-12]。

多孔碳材料(PCM)因具有孔隙结构丰富、成本低 廉及可重复利用等优点而显示出巨大应用潜力[13-15]。 利用在自然界中储量丰富的生物质废弃物为原料制 备多孔碳,既能降低碳排放,又能对资源化与可持续 发展起到重要作用[16]。Dai 等[17]制备的稻草基多孔碳 对TC的吸附容量达到98.3 mg·g-1,表现出良好的TC 废水处理和秸秆资源化利用潜力。Wang等[18]制备的 竹子基多孔碳在协同去除 Cu2+和 TC 中的去除率分别 为95.8%和94.7%,材料表现出优异的吸附性能。虽 然纯多孔碳材料在吸附去除水环境中污染物方面得 到了广泛应用,但其吸附性能仍有较大的提升空间。 活化作为材料性能优化的关键步骤之一,活化剂的使 用间接影响碳材料的孔隙结构及吸附效果。常见的 活化剂包括 KOH、ZnCl2、H3PO4、NaOH和 K2CO3等,多 孔碳制备中使用率最高的活化剂KOH作为强碱具有 强腐蚀性,容易造成二次污染[19]。K2CO3不仅可以保 留前体形态,还可以促进生物质纤维素水解并防止焦 油、乙酸、甲醇等物质生成。而KHCO3作为一种绿色 环境友好型活化剂,比K2CO3更温和,会在200℃左右 分解并产生CO2,同时生成K2CO3继续后续的活化反 应[20],且不会产生二次污染。

随着社会发展,废弃物产生量逐渐增大,废弃物

资源化利用引起广泛关注。利用成本低廉、环境友好的生物质废弃物处理水环境中污染物成为当前研究的重点。油用牡丹作为当前木本油料开发的首要目标,据不完全统计,截止2019年6月,我国油用牡丹栽培面积已达1.07×10<sup>5</sup> hm²[21]。牡丹果荚作为常见的生物质废弃物,当前研究主要是提取果荚中主要成分芍药苷和丹皮酚,将其用于消炎、抗氧化、治疗心血管疾病等[22-25]。油用牡丹的花具有观赏价值,种子可以榨油、提取具有药用价值的物质,但是果荚作为农业副产品却没有得到重视,仅作为一种农业废弃物被丢弃或焚烧,这在造成资源浪费的同时也易造成环境污染。因此使用廉价易得的牡丹果荚作为碳源制备多孔碳,不仅可以避免废弃物滥用造成的资源浪费,还可以解决水环境污染问题,实现"以废治污"。

本研究以牡丹果荚废弃物作为碳前驱体,KHCO<sub>3</sub>作为活化剂,通过一步法实现热解与活化的统一,制备出具有高比表面积与丰富孔隙结构的牡丹果荚基多孔碳材料,并将其应用于吸附水中难以去除的TC。通过调控活化剂用量与活化温度,对比得出吸附性能最佳的牡丹果荚基多孔碳,以多种表征手段揭示其微观形貌、化学结构等性质,并探究该材料去除TC的吸附性能及吸附机理,为牡丹果荚废弃物资源化利用及吸附去除抗生素提供理论依据。

## 1 材料与方法

## 1.1 牡丹果荚基多孔碳材料的制备

将 1.0 g牡丹果荚与不同质量的 KHCO₃(1.0、2.0、3.0、4.0、5.0 g)充分研磨后放入含有 60 mL去离子水的烧杯中,将其置于磁力搅拌台加热至 80 ℃,搅拌使其充分混匀至溶液蒸发后,将泥状物质送入鼓风干燥箱中 60 ℃干燥,将获得的块状物质在研钵中彻底研磨并转移至瓷舟内盖上盖子,在 N₂气流保护下于管

式炉内以5℃·min<sup>-1</sup>的速率将温度分别上升至700、 750、800、850、900 ℃, 停留 2 h 冷却至室温后取出, 产 物为黑色固体。用 0.5 mol·L<sup>-1</sup>盐酸与去离子水交替 洗涤,超声20 min 后离心去除其中的杂质及活性残 留,如此循环3次至pH中性,放入鼓风干燥机中烘干 后收集得到牡丹果荚基生物碳(PC),在不同活化温 度及活化剂量下合成的牡丹果荚基多孔碳材料命名 为PC-T-x,其中,T、x分别代表活化温度与KHCO3的 添加比例。

## 1.2 表征分析

采用比表面积测试仪 Micromeritics ASAP 2460测 量材料的比表面积、孔体积及孔径;采用ZEISS Sigma 300扫描电子显微镜对样品形貌进行拍摄;采用傅里 叶变换红外光谱仪Thermo Scientific Nicolet iS20测定 材料表面官能团:采用X射线衍射仪 Bruker AXS D8 测定材料的晶体结构;采用X射线光电子能谱Thermo Scientific K-Alpha 测定材料表层原子、离子的成 分及状态。

## 1.3 吸附实验

单因素优化实验:将装有1.0 mg PC-T-x、10 mL 100 mg·L⁻¹ TC溶液的离心管放入恒温振荡器中,在 298 K 166 r·min<sup>-1</sup>下恒温振荡 12 h 至吸附平衡,用 0.22 μm 的滤头过滤上清液后于 357 nm 处测其吸光 度,计算吸附容量,选出最佳材料进行吸附实验。

吸附等温线:将1.0 mg PC-800-3分别放入含有 10 mL 不同浓度 TC 溶液 (10、30、50、80、100、120、 130、150、180、200 mg·L<sup>-1</sup>)的离心管中,在温度为 298、303、308 K 时分别置于转速为 166 r·min<sup>-1</sup>的恒温 振荡箱,吸附平衡后过滤并测定吸光度,计算吸附容 量。实验数据分别用 Langmuir、Freundlich 和 Temkin 模型进行拟合, Langmuir 和 Freundlich 等温吸附模型 表达式分别如公式(1)和公式(2)所示。

$$Q_{e} = \frac{Q_{m} \times K_{L} \times C_{e}}{1 + K_{L} \times C_{e}} \tag{1}$$

$$\ln Q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \tag{2}$$

式中: $Q_e$ 为吸附平衡时的吸附容量, $mg \cdot g^{-1}; Q_m$ 为吸附 剂的最大吸附容量,mg·g-1;Ce为溶液吸附平衡时的 浓度, $mg \cdot L^{-1}$ ;  $K_L$ 为 Langmuir 吸附等温线的平衡常数, L·mg<sup>-1</sup>; K<sub>F</sub>为 Freundlich 吸附平衡常数,g·L<sup>-1</sup>;n为体现 吸附难易程度的一个无量纲常数。

吸附动力学:将1.0 mg PC-800-3分别加到含有 10 mL初始浓度分别为10、30、50、80、100 mg·L-1 TC 水溶液的离心管中,在298 K 166 r·min-1的恒温振荡

箱里振荡,分别于5、10、15、30、45、60、90、120、180、 240、300、360、420、720 min 时取样后过滤并测定吸光 度,计算吸附容量。实验数据分别用拟一级动力学、 拟二级动力学及颗粒内扩散模型进行拟合。拟一级 动力学、拟二级动力学以及颗粒内扩散模型表达式分 别如公式(3)、公式(4)和公式(5)所示。

$$\ln\left(Q_{e}-Q_{t}\right) = \ln Q_{e}-K_{1} \times t \tag{3}$$

$$Q_t = Q_e \times \left(1 - \frac{1}{1 + Q_e \times K_2 \times t}\right) \tag{4}$$

$$Q_t = K_{\text{pi}} \times t^{\frac{1}{2}} + C_i \tag{5}$$

式中: $O_t$ 为t时刻吸附容量, $mg \cdot g^{-1}$ ;t为吸附时间,min;  $K_1$ 为拟一级动力学速率常数,  $min^{-1}$ ;  $K_2$ 为拟二级动力 学速率常数,g·mg<sup>-1</sup>·min<sup>-1</sup>;C<sub>i</sub>为吸附剂内部的不同位 置处的溶质浓度,mg·L<sup>-1</sup>;Kn,为颗粒内扩散的速率常 数,g·mg<sup>-1</sup>·min<sup>-1</sup>。

吸附热力学:将1.0 mg PC-800-3加入到初始浓 度为10 mL100 mg·L<sup>-1</sup>的TC水溶液中,分别在恒温振 荡箱处于293、298、303、308、313 K的振荡温度下充 分吸附到吸附平衡后,取样过滤并测定吸光度,计算 吸附容量。根据以下公式计算热力学参数用以判断 吸附过程热力学行为。

$$\Delta G = \Delta H - T \times \Delta S \tag{6}$$

$$\Delta G = -R \times T \times \ln K_{\rm d} \tag{7}$$

$$K_{\rm d} = \frac{C_0 - C_e}{C_e} \times \frac{V}{m} \tag{8}$$

式中: $K_a$ 为吸附的平衡分布系数; $C_a$ 为溶液的初始浓 度, $mg \cdot L^{-1}$ :  $C_c$  为吸附质在溶液中的平衡浓度, $mg \cdot L^{-1}$ :  $\Delta G$ 用来判断反应过程是否具有自发性,kJ·mol<sup>-1</sup>; $\Delta H$ 用来判断吸附反应的吸放热情况, $kJ \cdot mol^{-1}$ ; $\Delta S$ 用来 体现反应体系的混乱程度,kJ·mol<sup>-1</sup>·K<sup>-1</sup>;R是理想气 体常数,其值约为8.314 J·mol<sup>-1</sup>·K<sup>-1</sup>; T为热力学系统 的温度,K;V为TC溶液体积,mL;m为吸附剂投加量, mg<sub>o</sub>

pH对吸附效果的影响:使用HCl与NaOH水溶液 将 100 mg·L<sup>-1</sup> TC 溶液的 pH 调节至 2、4、6、8、10, 于 10 mL 离心管中加入 1.0 mg PC-800-3, 在恒温振荡器 中振荡12h,抽滤后于357nm测定吸光度,计算吸附 容量。

共存离子对吸附效果的影响:将 Na+、Mg2+、K+、 Ca2+4种离子与100 mg·L-1的TC溶液混合,配制成金 属离子浓度为0.1 mol·L<sup>-1</sup>的TC溶液,并在10 mL离心 管中加入 1.0 mg PC-800-3,在 303 K 恒温振荡箱中振 荡至吸附平衡。测定吸光度并计算吸附容量。

再生实验:以甲醇作为脱附剂,将已达到吸附平衡的PC-800-3加入到含有20mL甲醇溶液的烧杯中,常温振荡12h,用大量去离子水多次洗涤使TC脱附后烘干。称取1.0mg烘干后的PC-800-3放入到10mL100mg·L<sup>-1</sup>的TC水溶液里,在298 K 166 r·min<sup>-1</sup>的恒温水浴振荡器中振荡12h,测定TC的吸光度,计算其吸附容量。按照以上实验步骤,重复4次,考察其再生性能。

## 2 结果与讨论

## 2.1 材料表征结果

图 1 为 PC 与 PC-800-3 的扫描电子显微(SEM)图。从图 1a 中可以观察到,未添加活化剂的牡丹果荚在 800 ℃直接热解碳化后,孔隙较为分散,呈现片状结构,很多光滑的区域没有孔隙的存在。从图 1b 中可以看到 PC 具有一定的孔隙结构,且孔多为大孔。从图 1c 中可以观察到,经过 KHCO₃活化处理后制成的牡丹果荚基多孔碳材料的形态样貌发生明显变化,产生了大量均匀的孔隙结构,活化剂分解在碳纳米板上形成的较多大孔与少量微孔,为吸附反应提供了位点,揭示了活化剂在制备过程中的重要作用。从图 1d 中可知,碳材料上连续致密的孔结构为 TC 的吸附输送提供了通道。

图 2 是 PC 与 PC-800-3 的比表面积(BET)分析图。图 2a N<sub>2</sub>吸附-脱附等温线用于评估牡丹果荚基多孔碳材料的比表面积与结构性质。从 IUPAC 分类中可以得知,该等温线不仅属于 I 型等温线,还显示出一定的滞后现象,符合 IV 型等温线的特征,因此属

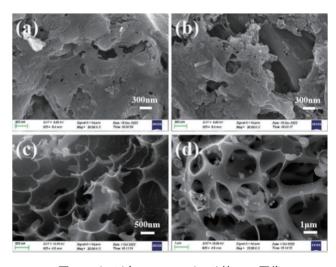
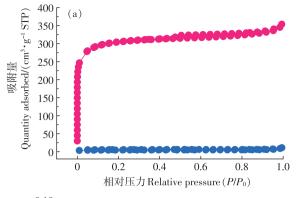


图 1 PC(a\b)与PC-800-3(c\d)的SEM图像 Figure 1 SEM images of PC(a,b) and PC-800-3(c,d)



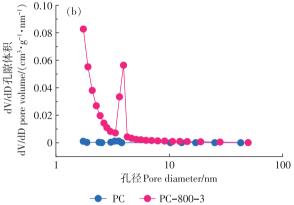


图 2 PC与PC-800-3的N<sub>2</sub>吸附-脱附等温线(a)和孔径分布(b) Figure 2 N<sub>2</sub> adsorption-desorption isotherms(a) and pore size distribution(b) of PC and PC-800-3

于两种吸附模式的结合。在相对压力较低( $P/P_0$ =0~0.1)时,吸附量增加,证实了微孔的存在,在 $P/P_0$ =0.4时,出现回滞环,体现介孔的存在。图 2b 为 PC 与 PC-800~3的孔径分布图,图像的峰主要集中在 1.74 nm处,这表明了纳米吸附剂自身均匀的微孔孔径。表征测得的牡丹果荚基多孔碳材料具体的孔隙结构参数显示,在添加了活化剂后,PC-800~3的比表面积(1 066.88 m²·g⁻¹)远大于 PC(17.48 m²·g⁻¹),比表面积增大了将近 60 倍,孔体积也从 0.010 cm³·g⁻¹增加到了 0.519 cm³·g⁻¹,说明对于水中 TC 的吸附,KHCO₃作为活化剂对牡丹果荚基多孔碳材料的比表面积与孔体积具有明显的改善作用。孔结构的增大可能是因为 KHCO₃在反应中分解成为 K₂CO₃,K₂CO₃进一步分解或反应生成腐蚀性 K⁺并释放大量气体,如 CO、CO₂,形成孔隙,另外 K⁺的存在可以扩大孔道,并形成新孔。

图 3 为 PC 与 PC-800-3 的 X 射线衍射分析 (XRD)结果。通过图谱的对比和分析可知,两种样品 在衍射图中的峰位类型大体一致,在  $2\theta$ =21.2°、42.9°处的衍射峰归属于石墨结构的(002)与(100)晶面。此外,在  $2\theta$ =29.0°、35.1°处都有吸收峰的出现,其对应

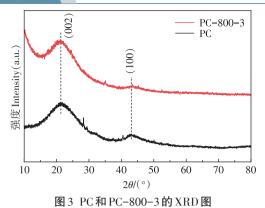
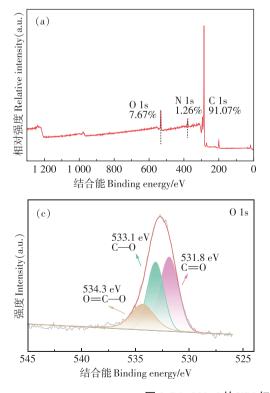


Figure 3 XRD patterns of PC and PC-800-3

无定形碳。对比PC与PC-800-3的衍射峰衍射强度,发现在(100)晶面处形成的XRD峰有明显差异,PC-800-3的峰强度明显小于PC,这可以归因于KHCO<sub>3</sub>的加入,在高温下分解生成K\*进入了碳原子晶格中,破坏了晶体,使结晶度降低,衍射峰变弱<sup>[26]</sup>。因此,制得的PC-800-3属于不定型碳和石墨碳的混合物。

图 4 为 PC、PC-800-3 的红外光谱(FI-IR)图。由图可知所制备的两种材料图谱基本一致,说明 PC 与PC-800-3 的官能团基本一致。在 500~4 000 cm<sup>-1</sup>范围内,直接热解碳化的 PC 在 3 435、1 634、1 065 cm<sup>-1</sup>处有吸收峰的出现,其中在 3 435 cm<sup>-1</sup>处的红外振动



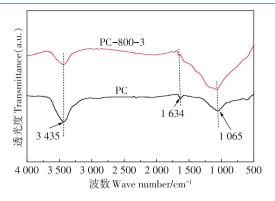


图4 PC和PC-800-3的FT-IR图谱 Figure 4 FT-IR spectra of PC and PC-800-3

峰可以被认为是一OH的伸缩振动引起的,在添加活化剂后,可以看到此处的吸收峰有所减弱。在1634 cm<sup>-1</sup>处的弱吸收峰对应于C—O的伸缩振动,其含氧基团可以与TC分子产生氢键,PC-800-3在此处的特征峰消失。在1065 cm<sup>-1</sup>处的宽振动峰表明碳材料中C—O的存在。结果表明KHCO<sub>3</sub>的加入对多孔碳的表面基团有影响。

图 5 为 PC-800-3 的 X 射线光电子能谱(XPS)图。 由图 5a 可知制备的纳米碳材料 C 元素为主要成分, 占比为 91.07%, O 元素次之, 占比为 7.67%, N 元素最 少, 约占 1.26%。图 5b 为 C1s 的高分辨能谱, 可以看

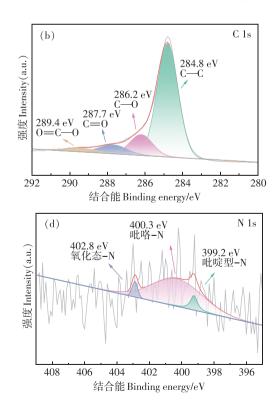


图 5 PC-800-3 的 XPS 扫描全谱和 C 1s、O 1s、N 1s 的高分辨图谱

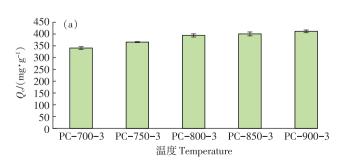
Figure 5 XPS scanning full spectrum, C1s, O1s, N1s, high resolution spectra of sawdust and PC-800-3

到 C 1s 分为 4 个峰,在 284.8 eV 处对应 C—C 峰、286.2 eV 处对应 C—O 峰、287.7 eV 处对应 C—O 峰、289.4 eV 处对应 O—C—O 峰。图 5c 为 O 元素的高分辨能谱,O 1s 以 C—O、C—O、O—C—O 的形式存在,分别对应为 531.8、533.1、534.3 eV 处的峰。由于牡丹果荚本身有 N原子存在,在不进行掺氮的情况下也具有 N元素特征峰,只是含量很低。从图 5d 的 N元素高分辨能谱看到有 3 个峰,分别在 399.2、400.3、402.8 eV 处,分别对应吡啶型—N、吡咯—N 和氧化态—N。

## 2.2 活化条件对吸附的影响

实验研究了活化温度及活化剂掺杂对吸附效果 的影响,结果如图6所示。在图6a中活化剂添加量一 定的情况下,随着温度的升高,PC-700-3、PC-750-3、 PC-800-3、PC-850-3、PC-900-3对水中TC的吸附容 量也在不断上升,分别为340.6、365.8、394.0、400.6、 411.4 mg·g<sup>-1</sup>,但在活化温度逐渐升高的过程中,碳材 料的产率出现明显的下降,这是因为在高温条件下材 料中的分子或物质挥发逸出造成了质量的损失,导致 产率降低。因此,综合考虑选择以800℃作为活化温 度。图6b中显示了活化剂掺杂比例对吸附效果的影 响,实验结果显示KHCO3的加入显著提升了多孔碳 的吸附能力,随着活化剂添加量的增加吸附容量呈现 出先提升后降低的趋势,PC-800-1、PC-800-2、PC-800-3、PC-800-4、PC-800-5的吸附容量分别为 331.3、356.5、394.3、347.8、265.2 mg·g<sup>-1</sup>, 这是因为 KHCO3在高温下活化反应生成的气体扩大了孔径、增 大了比表面积,但随着其进一步增加,多数微孔和介 孔被活化成了大孔,从而减少了吸附容量。因此,综合 考量活化温度与活化剂添加量对吸附的影响,选择吸 附效果与产率兼具的最佳活化温度800℃、最佳活化 比例为1:3时制备的PC-800-3进行后续吸附实验。

图 7 为最佳吸附剂投放量对吸附效果的影响。 在 298 K下,分别取 0.8、0.9、1.0、2.0、3.0、4.0、5.0 mg



PC-800-3 置于离心管中,加入 10 mL 100 mg·L<sup>-</sup>TC 水溶液,使其在恒温下振荡达到吸附平衡,测得吸附容量。由图7可得随着吸附剂添加量的减少,碳材料的吸附容量呈现上升趋势,最后基本趋于平衡。随着投加量的增加,吸附剂浓度相应增大,可用的吸附活性位点数也增加,因此平均到单位质量吸附剂的污染物吸附量会大幅降低<sup>[27]</sup>。由此可知,牡丹果荚基多孔碳对水中TC的吸附具有明显作用,且吸附剂投加量对吸附效果有很大影响,综合考虑选择 1.0 mg的 PC-800-3 对 10 mL 100 mg·L<sup>-</sup>1的TC进行去除。

图 8 显示了 pH 以及共存离子对 PC-800-3 吸附效果的影响。通过将吸附环境的 pH 分别调节为 2、4、6、8、10、12,来比较其吸附容量的变化,从图 8a 中可得在 pH 处于 2~6之间时, PC-800-3 对 TC 的吸附容量呈先下降后上升的趋势,但在 pH=6~12时,TC 的吸附容量出现明显下降,在 pH=12 时最低,这可能是由于 PC-800-3 与 TC 之间发生静电排斥或离子之间出现竞争影响了吸附性能。综上, pH 对 PC-800-3 吸附TC 的影响不大,PC-800-3 在酸碱环境中均可保持良好的吸附能力,体现了其耐酸碱的优势。图 8b 显示了 4 种常见金属离子(K<sup>+</sup>、Ca<sup>2+</sup>、Na<sup>+</sup>、Mg<sup>2+</sup>)对 PC-800-3 吸附效果的影响,在离子浓度为 0.1 mol·L<sup>-1</sup>时,4 种金属离子的添加对吸附容量存在轻微影响,其中,Ca<sup>2+</sup>、Mg<sup>2+</sup>的影响较 K<sup>+</sup>、Na<sup>+</sup>更大,存在着价态越高

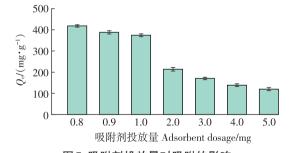


图 7 吸附剂投放量对吸附的影响

Figure 7 Effects of adsorbent dosage on adsorption

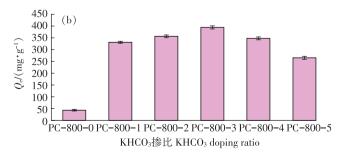


图 6 不同活化温度与活化剂掺比对TC吸附的影响

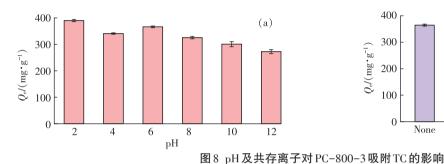
Figure 6 Effects of different activation temperature and activator ratio on TC adsorption

影响越大的现象,这可能是由于PC-800-3内部阳离 子间强烈的静电相互作用。由图 8b 可得金属离子的 存在对PC-800-3吸附水中TC的影响不大,且静电作 用确实存在于TC吸附中,这在今后的应用方面具有 优势。

## 2.3 吸附等温线

吸附等温线对于探讨材料吸附性质与吸附机理 有重要作用。Langmuir、Freundlich和Temkin3种等 温线吸附模型分别用来体现均匀表面的单分子吸附 与不均匀表面的多层吸附与静电相互作用,图9将不 同温度下PC-800-3的吸附数据采用以上3种等温线 模型进行了拟合处理,并得到了相关参数如表1所 示。从图9中可以看到,随着温度的升高,PC-800-3

的吸附容量也在不断增加,可以判断该吸附反应为吸 热过程。从表1可以得知,由Langmuir、Freundlich、 Temkin 3种模型拟合所得的 R<sup>2</sup>分别处于 0.995 1~ 0.996 1、0.938 7~0.947 7、0.992 7~0.994 4之间,表现 为 Langmuir>Temkin>Freundlich, 说明 Langmuir 模型 相较于其他等温模型更适合解释PC-800-3在吸附 TC过程中的吸附行为,其行为表现为在均匀表面的 单层物理吸附占主要作用。同时,Temkin模型的相 关性仅次于Langmuir模型,表示在吸附过程中存在不 均匀表面吸附,如静电相互作用与离子交换作用。此 外,在Freundlich模型拟合数据中,1/n的值均处于0~ 1之间,表明吸附较易发生,且随温度的升高 1/n 值降 低,说明升温利于吸附,且PC-800-3对TC可能存在



400 (b) 300  $Q_{e}/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$ 200 100 0  $Mg^{2}$ Ca24 None 共存离子 Coexisting ion

Figure 8 Effects of pH and coexisting ions on adsorption of TC by PC-800-3

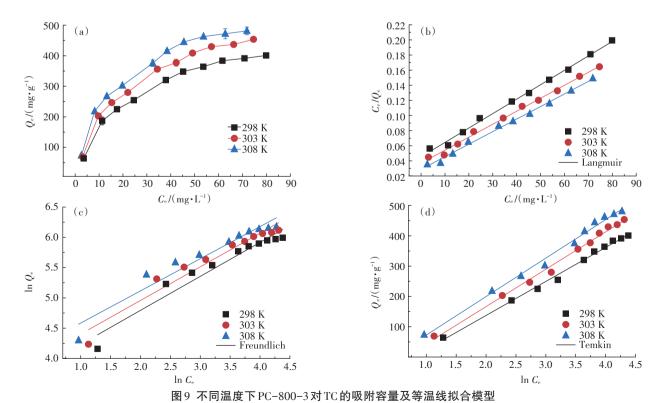


Figure 9 Adsorption capacity and isotherm model of PC-800-3 for TC at different temperatures

## 表 1 不同温度下 PC-800-3 对 TC 的 Langmuir, Freundlich 和 Temkin 等温线模型拟合参数

Table 1 Langmuir, Freundlich and Temkin isotherm model parameters of PC-800-3 for TC at different temperatures

模型 Model	参数 Parameter	298 K	303 K	308 K
Langmuir	$Q_{\mathrm{m}}/(\mathrm{mg}^{-1})$	523.560 2	581.395 3	602.409 6
	$K_{\rm L}/({\rm L} \cdot {\rm mg}^{-1})$	0.042 1	0.046 5	0.057 5
	$R^2$	0.996 1	0.995 6	0995 1
Freundlich	$K_{\mathrm{F}}$	39.299 8	46.860 7	57.619 4
	1/n	0.561 2	0.555 3	0.530 9
	$R^2$	0.947 0	0.947 7	0.938 7
Temkin	$K_{\mathrm{T}}$	0.459 5	0.522 4	0.650 8
	$R^2$	0.994 4	0.993 6	0.992 7

化学吸附。

(AE)

## 2.4 吸附动力学

吸附速率能体现出吸附剂对目标物的吸附快慢,是反映吸附剂吸附性能的重要参数。为此,本实验使用了不同的吸附动力学模型来拟合数据,以更好地体现吸附过程及吸附机理。图 10a 为 298 K 时,PC-800-3 对 10 mL不同浓度 TC 的吸附容量随时间变化的曲线图,可以看到 PC-800-3 的吸附平衡时间在360 min 左右。表 2 为拟一级动力学与拟二级动力学模型具体参数,可以看到拟二级动力学模型的 R<sup>2</sup>较

拟一级动力学模型的  $R^2$ 值更贴近于1,相关性更好,说明 PC-800-3 对 TC 的吸附更符合拟二级动力学模型,属于化学吸附过程,随着 TC浓度的增加  $K_2$ 值在减小,表明需要更长时间到达吸附平衡。计算所得的吸附量与实验所得吸附量相近,证明该吸附过程遵循准二级动力学。

为了对吸附过程中内部扩散机制进行探讨,使用颗粒内扩散模型对PC-800-3的吸附数据进行拟合。从图10d中可以看到,对于TC的吸附,在5种不同浓度下,PC-800-3的首段直线均未经过原点,表明PC-800-3对TC的吸附既受内扩散的影响,又受膜扩散的影响。由表3数据可得,在三步扩散线段中,K<sub>pi</sub>值不断变小,说明第一段扩散最快,吸附速率最大,最后一段扩散得最慢,表明随着时间的增加吸附逐渐到达平衡。另外,随着TC浓度的升高,C<sub>i</sub>与K<sub>pi</sub>值也增加,说明边界层对吸附速率具有影响。

## 2.5 吸附热力学

为了考察吸附温度对PC-800-3 吸附TC 效果的影响,使用吸附热力学模型来展示材料吸附过程的趋势。对吸附热力学参数的描述见表  $4,\Delta G$  均小于 0,随温度的升高从-4.048 9 kJ·mol<sup>-1</sup>降到了-5.994 8 kJ·mol<sup>-1</sup>,绝对值在  $0\sim20$  之间,表明吸附过程为物理吸

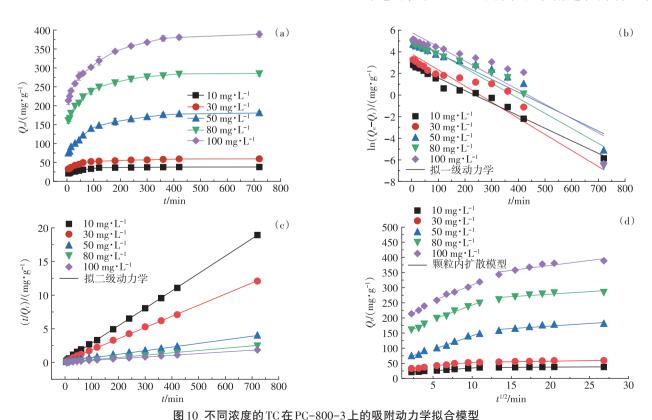


Figure 10 Fitting model of adsorption kinetics of TC with different concentrations on PC-800-3

### 表2 PC-800-3 吸附 TC 的动力学参数

Table 2 Kinetic parameters for TC adsorption onto PC-800-3

		拟一级动力学 Presudo-first-order			拟二级动力学 Presudo-second-order		
$C_0/(\mathrm{mg} \cdot \mathrm{L}^{-1})$	$Q_{ m e,exp}/({ m mg}\!\cdot\!{ m g}^{ ext{-}1})$	$Q_{\mathrm{e}}/(\mathrm{mg}\!\cdot\!\mathrm{g}^{\text{-}1})$	$K_1 \times 10^{-2} / \text{min}$	$R^2$	$Q_e/(\mathrm{mg} \cdot \mathrm{g}^{-1})$	K <sub>2</sub> ×10 <sup>-2</sup> /min	$R^2$
10	38.01	15.486 6	1.162	0.985 4	38.624 9	24.105 2	0.999 7
30	59.55	45.256 2	0.149	0.870 6	60.277 2	13.324 4	0.999 5
50	178.79	155.191 5	1.197	0.928 4	185.873 6	2.218 6	0.998 5
80	297.32	197.320 6	1.395	0.929 6	289.855 0	2.489 1	0999 4
100	329.48	329.484 7	1.329	0.857 2	395.256 9	1.398 8	0.999 3

附,反应是自发且正向的 $^{128}$ ,这与Langmuir等温线模型结论一致。另外, $\Delta H>0$ 说明吸附过程为吸热过程,这与动力学分析一致。 $\Delta S>0$ 表示吸附过程中自由度在增加。

## 2.6 再生和稳定性

为了考察 PC-800-3 的循环再生性能,采用再生实验对其进行了 4次吸附脱附循环,结果如图 11 所示。由图可知 PC-800-3 对 TC 的吸附容量从 364.7  $mg \cdot g^{-1}$ 降低到 229.7  $mg \cdot g^{-1}$ ,下降约 37%,第 4次时仍对 TC 具有一定的去除能力,说明 PC-800-3 的再生性能良好。

### 2.7 多孔碳吸附剂吸附TC研究现状

传统生物质废弃物制备多孔碳过程中存在生物

表 3 PC-800-3 吸附 TC 的颗粒内扩散模型参数 Table 3 Intra-particle diffusion model parameters of PC-800-3 adsorbing TC

			<i>C.1(</i> I1	`	
参数			$C_0/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	)	
Parameter	10	30	50	80	100
$R_1^2$	0.925 2	0.812 5	0.881 3	0.898 0	0.981 0
$C_1/(\mathrm{mg} \cdot \mathrm{L}^{-1})$	15.963 2	27.209 7	50.553 9	134.105 3	178.017 8
$K_{\rm pl}/({\rm g} {\hspace{.1em}{\cdot}\hspace{.1em}} {\rm mg}^{-1} {\hspace{.1em}{\cdot}\hspace{.1em}} {\rm min}^{-1})$	2.220 5	2.381 7	9.931 4	11.5148	15.548 5
$R_2^2$	0.994 2	0.929 1	0.9867	0.985 3	0.986 3
$C_2/(\mathrm{mg} \cdot \mathrm{L}^{-1})$	16.444 5	31.81 9	41.616 0	147.232 7	203.906 3
$K_{p2}/(g \cdot mg^{-1} \cdot min^{-1})$	1.802 0	2.0800	9.133 9	9.502 5	10.489 9
$R_3^2$	0.798 2	0.804 1	0.812 6	0.748 9	0.841 6
$C_3/(\mathrm{mg} \cdot \mathrm{L}^{-1})$	35.139 8	36.147 7	139.399 7	245.204 5	308.019 9
$K_{p3}/(g \cdot mg^{-1} \cdot min^{-1})$	0.117 9	1.142 9	1.692 0	1.669 0	3.273 7

表4 PC-800-3 吸附TC的热力学参数

Table 4 Thermodynamics parameters for TC adsorption of PC-800-3

T/K	$\Delta G/(kJ \cdot mol^{-1})$	$\Delta H/(kJ \cdot mol^{-1})$	$\Delta S/(kJ \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1})$
293	-4.048 9	25.958 6	0.102 4
298	-4.561 0		
303	-5.073 1		
308	-5.585 2		
312	-5.994 8		

质废弃物收集困难以及活化剂价格高昂、存在二次污染等问题。已有研究(表5)对部分多孔碳吸附TC性能进行研究,可得传统吸附剂原材料如人类毛发、药用污泥存在收集困难以及成本高昂的问题,使用NaOH、KOH作为活化剂存在易腐蚀仪器造成二次污染的问题。相较于本研究中所制备的牡丹果荚基多孔碳材料,传统多孔碳材料吸附容量在123.6~379.8 mg·g<sup>-1</sup>之间,吸附性能劣于牡丹果荚基多孔碳材料(394.3 mg·g<sup>-1</sup>)。综上,本研究所制备的牡丹果荚基多孔碳材料具有来源广泛、成本低廉以及活化剂绿色高效、吸附性能优良等诸多优势。

#### 2.8 吸附机理探讨

通过对以上材料表征结果及吸附数据的分析,可以推测PC-800-3吸附水中TC可能的机理如图12所示。由BET分析可知PC-800-3具有较高的比表面积,在吸附过程中吸附分子的范德华力强度与吸附剂接触表面积呈正相关,因此,当TC分子接触到PC-800-3时,溶液中的TC快速运输,被范德华力捕获发生物理吸附,正如吸附热力学分析结果。同时,PC-800-3发达的孔隙结构与大的比表面积为吸附TC分子提供了大量多孔填充位点,十分有利于TC的吸附,因此吸附过程中存在着孔填充作用。结合

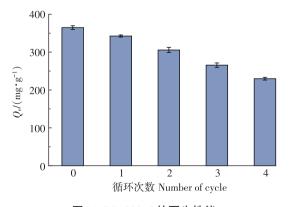


图 11 PC-800-3 的再生性能

Figure 11 Regeneration performance of PC-800-3

## 表 5 传统多孔碳吸附剂研究现状

Table 5 Current	research status	ot.	traditional	porous	carbon	adsorbents
-----------------	-----------------	-----	-------------	--------	--------	------------

		1	
原材料 Raw material	制备方法 Preparation method	吸附容量 Adsorption capacity/(mg·g-1)	参考文献 Reference
箭竹竹叶	通过ZnCl₂在800 ℃下高温活化	123.6	[29]
火炬松叶	利用NaOH在800 ℃下高温活化	274.8	[30]
人类毛发	利用KOH在800 ℃下高温活化	210.2	[31]
药用污泥	以NaOH为活化剂用干混法制备	379.8	[32]
牡丹果荚	以KHCO₃为活化剂在800 ℃高温下活化	394.3	本研究

FT-IR与XPS分析可知,PC-800-3中存在大量含氧、 含碳官能团,这些官能团可能会与TC分子结合形成 氢键。TC分子的共轭烯酮结构具有强吸电子能力,π 电子受体与PC-800-3表面的π电子供体产生ππEDA相互作用。此外,根据共存离子干扰实验与等 温线模型推断,TC分子与PC-800-3之间存在一定的 静电相互作用。在PC-800-3吸附TC分子的过程 中,主要存在着孔填充、π-πEDA、氢键及静电作用。

## 结论

(1)本研究以来源广泛、成本低廉、可再生的生物 质废弃物牡丹果荚为碳源,添加环境友好型绿色活化 剂 KHCO3通过"一步法"同步实现多孔碳材料热解与 活化,制备出具有高比表面积(1066.88 m²·g-1)且孔 隙结构丰富的牡丹果荚基多孔碳材料。研究证实所 制备的多孔碳材料对水中四环素的吸附性能优异,且 合成过程简单高效、绿色环保。此外,利用废弃生物 质材料制备多孔碳对水中四环素进行吸附,不仅对废

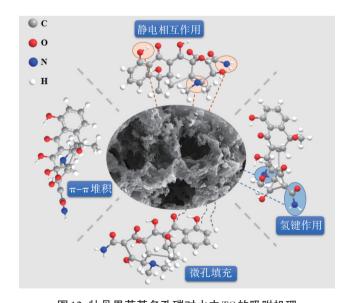


图 12 牡丹果荚基多孔碳对水中 TC 的吸附机理 Figure 12 Adsorption mechanism of TC in water by peony pod-based porous carbon materials

弃生物质资源实现再利用,减少资源浪费,同时解决 水中四环素污染问题,达到"以废治污"的目的。

- (2)通过调控活化温度与活化剂比例,得出最佳 活化条件为800 ℃,牡丹果荚与KHCO₃的质量比为 1:3,获得的最佳产物 PC-800-3 吸附容量高达 364.7 mg·g-1。对实验数据的分析表明,PC-800-3对四环 素的吸附行为符合 Langmuir 等温线和拟二级动力学 模型,且属于自发的吸热过程。PC-800-3表现出良 好的耐酸碱性与抗干扰性,4次循环再生实验后仍有 较好的吸附容量。
- (3)PC-800-3对四环素的吸附机理表现为以物 理吸附为主,以π-πEDA作用、静电相互作用与氢键 作用的化学吸附为辅。实验证实牡丹果荚废弃物可 以制备出自身性质优异的多孔碳材料,且对水中四环 素具有良好的吸附效果。

## 参考文献:

- [1] 林冰峰, 陈志豪, 杨芳俐, 等. 锰铁氧体改性生物炭对四环素的吸附 性能研究[J]. 农业环境科学学报, 2023, 42(7):1585-1596. LIN B F, CHEN Z H, YANG F L, et al. Adsorption performance of tetracycline by manganese ferrite-modified biochar[J]. Journal of Agro-Environment Science, 2023, 42(7):1585-1596.
- [2] 曾少毅, 李坤权. 窄孔径含磷棉秆生物质炭的制备及对四环素的吸 附机制[J]. 环境科学, 2023, 44(3):1519-1527. ZENG SY, LIKQ. Preparation of narrow pore diameter phosphorus containing cotton stalk carbon and its adsorption mechanism for tetracycline[J]. Environmental Science, 2023, 44(3):1519-1527.
- [3] 曾巧云, 丁丹, 檀笑. 中国农业土壤中四环素类抗生素污染现状及 来源研究进展[J]. 生态环境学报, 2018, 27(9):1774-1782. ZENG Q Y, DING D, TAN X. Pollution status and sources of tetracycline antibiotics in agricultural soil in China: a review[J]. Ecology and Environmental Sciences, 2018, 27(9):1774-1782.
- [4] LEICHTWEIS J, VIEIRA Y, WELTER N, et al. A review of the occurrence, disposal, determination, toxicity and remediation technologies of the tetracycline antibiotic[J]. Process Safety and Environmental Protection, 2022, 160:25-40.
- [5] CALCIO E, CANOVA E, LIU P, et al. Degradation of antibiotics in wastewater: new advances in cavitational treatments[J]. Molecules, 2021, 26(3):617.

- [6] FENG D, FENG L, ZHANG Y, et al. Advances in biotransformation and degradation of tetracycline antibiotics during composting of pig manure[J]. Asian Journal of Ecotoxicology, 2020, 15(4):45-55.
- [7] JI Y, SHI Y, DONG W, et al. Thermo-activated persulfate oxidation system for tetracycline antibiotics degradation in aqueous solution[J]. Chemical Engineering Journal, 2016, 298;225-233.
- [8] JAFARI A J, KAKAVANDI B, JAAFARZADEH N, et al. Fenton-like catalytic oxidation of tetracycline by AC@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> as a heterogeneous persulfate activator: adsorption and degradation studies[J]. *Journal of In*dustrial and Engineering Chemistry, 2017, 45:323-333.
- [9] LENG Y F, BAO J G, CHANG G F, et al. Biotransformation of tetracycline by a novel bacterial strain *Stenotrophomonas maltophilia* DT1[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2016, 318:125-133.
- [10] DAI Y, SUN Q, WANG W, et al. Utilizations of agricultural waste as adsorbent for the removal of contaminants: a review[J]. Chemosphere, 2018, 211:235-253.
- [11] PAN J, BAI X, LI Y, et al. HKUST-1 derived carbon adsorbents for tetracycline removal with excellent adsorption performance[J]. Environmental Research, 2022, 205;112425.
- [12] XIANG Y J, XU Z Y, WEI Y Y, et al. Carbon-based materials as adsorbent for antibiotics removal; mechanisms and influencing factors
  [J]. Journal of Environmental Management, 2019, 237; 128-138.
- [13] 陈爱侠, 雷婵娟, 田铮, 等. 钢渣强化铁氮共掺杂多孔碳活化过硫酸盐降解四环素[J]. 中国环境科学, 2023, 43(6): 2853-2863. CHEN A X, LEI C J, TIAN Z, et al. Steel slag enhanced iron-nitrogen porous carbon activated peroxymonosulfate to degrade tetracycline[J]. China Environmental Science, 2023, 43(6): 2853-2863.
- [14] ZHU Y Y, CHEN M M, LI Q, et al. A porous biomass-derived anode for high-perfor-mance sodiumion batteries[J]. *Carbon*, 2018, 129: 695-701.
- [15] HOWANIEC N, SMOLINSKI A. Porous structure properties of andropogon gerardi derived carbon materials[J]. *Materials*(Basel), 2018, 11 (6):876
- [16] ZHANG N, LIU Q, CHEN W L, et al. High capacity hard carbon derived from lotus stem as anode for sodium ion batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2018, 378:331–337.
- [17] DAI J, MENG X, ZHANG Y, et al. Effects of modification and magnetization of rice straw derived biochar on adsorption of tetracycline from water[J]. Bioresource Technology, 2020, 311;123455.
- [18] WANG R Z, HUANG D L, LIU Y G, et al. Synergistic removal of copper and tetracycline from aqueous solution by steam-activated bamboo-derived biochar[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 384: 121470.
- [19] SEVILLA M, FUERTES A B. A green approach to high-performance supercapacitor electrodes: the chemical activation of hydrochar with potassium bicarbonate[J]. *Chemsuschem*, 2016, 9(14):1880-1888.
- [20] ADINATA D, DAUD W M A, WAROUA M K. Preparation and characterization of activated carbon from palm shell by chemical activation with K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>JJ. Bioresource Technology, 2007, 98(1):145-149.
- [21] 周天华, 刘玉梅, 张利, 等. 新资源牡丹籽油研究进展与前景[J]. 菏泽学院学报, 2020, 42(2): 100-103. ZHOU T H, LIU Y M,

- ZHANG L, et al. On progress and prospects of new resources of peony seed oil[J]. *Journal of Heze University*, 2020, 42(2):100–103.
- [22] LI J, XIONG X, LIU Y. Protective effect of paeoniflorin against optic nerve crush[J]. Journal of Huazhong University of Science and Technology-Medical Sciences, 2007, 27(6):650-652.
- [23] 张健萍, 李连珍, 赵红江, 等. 牡丹皮的化学成分、药理作用及临床应用研究概况[J]. 中华中医药杂志, 2006, 5(5):295-297. ZHANG J P, LI L Z, ZHAO H J, et al. Overview of research on the chemical components, pharmacological effects, and clinical applications of peony bark[J]. Journal of Traditional Chinese Medicine and Pharmacy, 2006, 5(5):295-297.
- [24] 王洪政, 李媛媛, 刘伟, 等. 响应面法优化牡丹果荚多糖提取工艺及 其抗氧化活性评估[J]. 植物研究, 2015, 35(1):127-132. WANG H Z, LI Y Y, LIU W, et al. Optimizing polysaccharide extraction from peony tree pod using response surface method and assessing its antioxidative activity[J]. Bulletin of Botanical Research, 2015, 35(1): 127-132.
- [25] 周启超, 姚欢欢, 陈凤丽, 等. 响应面法优选牡丹果荚中丹皮酚和芍药苷提取工艺的研究[J]. 植物研究, 2014, 34(2):271-275. ZHOU Q C, YAO H H, CHEN F L, et al. Optimization of microwave-assisted extraction of paeoniflorin and paeonol from peony pod using response surface methodology[J]. Bulletin of Botanical Research, 2014, 34(2):271-275.
- [26] YANG V, SENTHIL R A, PAN J, et al. Hierarchical porous carbon derived from fruits as sustainable and ultrahigh capacitance material for advanced supercapacitors[J]. *Journal of Colloid and Interface Sci*ence, 2020, 579;347–356.
- [27] 刘美君. 铁基金属有机凝胶材料对盐酸金霉素的吸附去除与应用研究[D]. 长春:吉林大学, 2023. LIU M J. The adsorptive performance and application of Fe-based metal-organic gel towards chlortetracycline hydrochloride[D]. Changchun; Jilin University, 2023.
- [28] ZHANG W, CHEN J, HU Y, et al. Adsorption characteristics of tetrabromobisphenol A onto sodium bisulfite reduced graphene oxide aerogels[J]. Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects, 2018, 538:781-788.
- [29] MA C, HUANG H, GAO X, et al. Honeycomb tubular biochar from fargesia leaves as an effective adsorbent for tetracyclines pollutants[J]. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 2018, 91:299– 308
- [30] JANG H M, YOO S, CHOI Y K, et al. Adsorption isotherm, kinetic modeling and mechanism of tetracycline on *Pinus taeda*—derived activated biochar[J]. *Bioresource Technology*, 2018, 259:24–31.
- [31] AHHMED M J, ISLAM M A, ASIF M, et al. Human hair-derived high surface area porous carbon material for the adsorption isotherm and kinetics of tetracycline antibiotics[J]. *Bioresource Technology*, 2017, 243:778-784.
- [32] LIU H, XU G, LI G. Preparation of porous biochar based on pharmaceutical sludge activated by NaOH and its application in the adsorption of tetracycline[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2021, 587:271-278.

(责任编辑:李丹)