

doi:10.11835/j.issn.1674-4764.2014.04.019

## 沸石特性对负载纳米 TiO<sub>2</sub> 光催化 去除水中土霉素的影响

赵纯<sup>1a,1b</sup>, 周宇<sup>1a</sup>, 黄文婷<sup>2</sup>, 孙永军<sup>1a</sup>, 王亮<sup>1a</sup>, 郑怀礼<sup>1a,1b</sup>

(1. 重庆大学 a. 三峡库区生态环境教育部重点实验室;

b. 低碳绿色建筑国际联合研究中心, 重庆 400045;

2. 重庆市规划设计研究院, 重庆 401147)

**摘要:**通过固体扩散法将纳米 TiO<sub>2</sub> 负载在不同亲疏水性及孔径的沸石上制成复合光催化剂, 研究不同配比的复合光催化剂在 32 W 紫外灯照射下对水中土霉素的去除和矿化效果, 结果表明: UV/10%TZ2(亲水沸石)较 UV/40%TZ1(疏水沸石), UV/15%T5A(孔径为 0.5 nm 的亲水沸石)较 UV/10%T13X(孔径为 1 nm 的亲水沸石)对水中的土霉素具备更佳的去 除效果, 即亲水型及小孔径的沸石分子筛更适合负载纳米 TiO<sub>2</sub> 光催化氧化去除水中的土霉素。由于羟基自由基的作用距离限制, 被吸附在 13X 内孔的土霉素无法被降解去除。

**关键词:**土霉素; 光催化氧化; 纳米 TiO<sub>2</sub>; 沸石

中图分类号: X131.2 文献标志码: A 文章编号: 1674-4764(2014)04-0115-06

## Influence of Characteristic of Zeolite on Loading Nano-TiO<sub>2</sub> for Photocatalytic Degradation of Oxytetracycline in Aqueous Solution

Zhao Chun<sup>1a,1b</sup>, Zhou Yu<sup>1a</sup>, Huang Wenting<sup>2</sup>, Sun Yongjun<sup>1a</sup>, Wang Liang<sup>1a</sup>, Zheng Huaili<sup>1a,1b</sup>

(1a. Key Laboratory of the Three Gorges Reservoir Region's Eco-Environment, Ministry of Education;

1b. National Centre for International Research of Low-carbon and Green Buildings,

Chongqing University, Chongqing 400045, P. R. China;

2. Chongqing Municipal Planning Design and Research Institute, Chongqing 401147, P. R. China)

**Abstract:** The composite photocatalysts were made by using solid dispersion method with nano-TiO<sub>2</sub> loaded on hydrophobic or hydrophilic zeolite and zeolite with different pore diameters. The removal and mineralization efficiency of oxytetracycline (OTC) in aqueous solution were investigated under the irradiation of 32 W UV lamps by composite photocatalysts loaded with different ratios of nano-TiO<sub>2</sub>. The results showed that UV/10%TZ2 (hydrophilic zeolite) achieved a better removal efficiency of OTC than UV/40%TZ1 (hydrophobic zeolite) while UV/15%T5A (hydrophilic zeolite with a pore diameter of 0.5 nm) achieved a better removal efficiency of OTC than UV/10%T13X (hydrophilic zeolite with a pore diameter of 1 nm). That is to certify that the hydrophilic zeolite and zeolite with small pore diameters loaded with nano-TiO<sub>2</sub> could achieve better removal effects for OTC in aqueous solution. The OTC that adsorbed on the inside surface of 13X cannot be degraded due to the out range of hydroxyl radicals attack.

**Key words:** oxytetracycline; photocatalysis; titanium dioxide; zeolite

收稿日期: 2013-10-28

基金项目: 国家自然科学基金(51308563); 重庆大学大型仪器设备开放基金(2013063027、2013063024); 高等学校学科创新引智计划(B13041); 中央高校基本科研业务费(106112013CDJZR210006)

作者简介: 赵纯(1982-), 男, 博士, 主要从事水处理高级氧化理论与技术研究, (E-mail)pureson@163.com。

土霉素 (oxotetracycline, OTC) 是四环素类抗生素的一种, 作为抗菌剂和生长因子被广泛应用于药物治疗和畜牧养殖业, 每年有大量含有土霉素的废水排入水体<sup>[1-4]</sup>。毒理学研究证明, 土霉素不但对环境中的微生物、两栖动物、鱼类具备慢性毒性, 还能增强细菌的抗药性<sup>[5-8]</sup>。此外, 由于土霉素的强极性和抗生素特性, 常规的水处理工艺对其难以有效去除<sup>[9-10]</sup>。

研究发现, 四环素类抗生素在模拟太阳光的照射下可被光解<sup>[11-12]</sup>, 在此过程中会生成危害性更强的中间产物, 它的主体四环结构难以被破坏<sup>[5, 9, 13]</sup>。当前, 光催化氧化技术作为一种绿色环保、低能耗的水处理技术, 具有广阔应用前景。纳米  $\text{TiO}_2$  在一定波段的光波照射下产生的羟基自由基几乎能够无选择性地氧化一切难降解有机物, 但是其难以和水分离且易团聚失活的缺点制约了其在水处理中的应用。沸石分子筛是一种微孔材料, 具有物相和成分单一、杂质少、结构内孔道和孔穴大小均一、比表面积大、交换性能、吸附性能及催化性能较稳定等优点<sup>[1, 14]</sup>。其多孔结构可以有效地支撑纳米  $\text{TiO}_2$  在其表面的负载, 使用沸石作为纳米  $\text{TiO}_2$  的承载材料, 对土霉素进行光催化处理, 可实现光催化剂的重复使用并能克服纳米  $\text{TiO}_2$  的团聚失活问题<sup>[5]</sup>。笔者通过固体扩散法将纳米  $\text{TiO}_2$  分别负载在亲水和疏水型沸石及 5A 和 13X 沸石分子筛上制成复合光催化剂, 研究沸石的亲疏水性及其孔径大小对其负载纳米  $\text{TiO}_2$  光催化去除和降解水中土霉素的影响。

## 1 材料与方 法

### 1.1 实验仪器、试剂和材料

液相色谱仪 (HPLC-1100, 美国 Agilent Series); 磁力搅拌器 (79-2 型, 江苏金坛市荣华仪器制造有限公司); Rigaku D/max 2550 型 X 射线衍射仪; FEI Company Quanta 200 FEG 型电场放射扫描电镜 (FESEM); TOC 分析仪 (V-CPN, 日本 SHIMADZU); 电热恒温鼓风干燥箱 (DGG-9620A 型, 上海森信实验仪器有限公司); 数字程控马弗炉 (Paragon HT-22-D, 美国 Thermcraft); 吸附速率测定反应器 (自制, 直径 110 mm, 高 45 mm, 有效容积 350 mL); 紫外杀菌灯管 (单灯功率 16 W, 主波长 254 nm, 美国 Light Sources 公司)。NaOH、HCl、草酸、无水乙醇和其他试剂都为分析纯, 购自上海国药集团化学试剂有限公司。

土霉素 (色谱纯, 上海艾德生物科技有限公司); 纳米  $\text{TiO}_2$  (P25, 比表面积  $50 \text{ m}^2/\text{g}$ , 平均粒径

30 nm, 德国 Degussa 公司); 疏水沸石 (直径  $3 \mu\text{m}$ , 上海卓悦化工有限公司); 亲水沸石 (40~50 目, 化学纯, 上海国药集团化学试剂有限公司); 5A 分子筛 (直径  $3 \mu\text{m}$ , 上海分子筛有限公司); 13X 分子筛 (直径  $3 \mu\text{m}$ , 上海分子筛有限公司)。

### 1.2 负载型复合光催化剂的制备

先把不同配比的纳米  $\text{TiO}_2$  和沸石放入研钵里, 然后倒入酒精对其充分研磨使两者混合均匀, 一直研磨到酒精挥发完毕, 接着在  $110 \text{ }^\circ\text{C}$  下烘箱中干燥, 干燥后的样品置于  $450 \text{ }^\circ\text{C}$  的马弗炉中煅烧 6 h 即制得不同纳米  $\text{TiO}_2$  负载比例的复合光催化剂<sup>[15]</sup>。

### 1.3 实验装置

将反应器置于磁力搅拌器上, 把 2 根同型号的紫外杀菌灯管平行放置于反应器上方 110 mm 处, 然后用遮光罩将整个反应器罩住, 以防其他光源的干扰, 同时于反应器中插入一根通气管, 将其另一端连接到微型空气泵上。实验装置如图 1 所示。

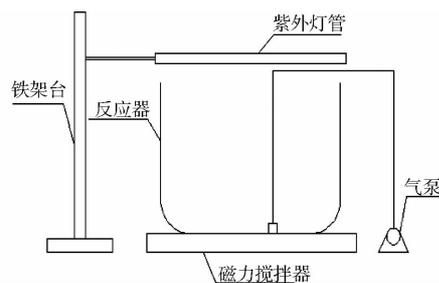


图 1 实验装置

### 1.4 实验方法

1.4.1 光催化氧化实验 用实验室制的超纯水将土霉素标准样品配成  $50 \text{ mg/L}$  的储备液, 试验分批依次进行, 室温条件下, 取 200 mL 的土霉素水溶液置于反应器, 然后在磁力搅拌下, 用氢氧化钠和盐酸溶液调节 pH 至设定值, 接着加入一定量的复合光催化剂, 启动紫外灯管和曝气空气泵, 分别于不同的反应时间取样, 离心分离后放入冰箱避光  $4 \text{ }^\circ\text{C}$  冷藏, 待分析。

#### 1.4.2 复合光催化材料的表征

##### 1) 表面负载成分的确定

复合光催化表面负载成分的确定由 X 射线衍射 (XRD) 法来完成。X 射线衍射 (XRD) 法得到的是与固体表面粒子或结晶中原子的排列和结构有关的信息。用此方法可以测定催化剂材料表面的结构和成分。采用 Rigaku D/max 2550 型 X 射线衍射仪测定复合材料的表面结构, 测试条件为: 辐射源为  $\text{CuK}\alpha$ , 衍射角  $2\theta$  为  $3^\circ \sim 60^\circ$ , 扫描速度  $0.01^\circ$ , 温度  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ , 电压  $40 \text{ kV}$ 。

## 2) 表面形貌分析

采用 FEI Company Quanta 200 FEG 型电场放射扫描电镜 (FESEM) (表面镀 Au) 进行表征, 观察吸附材料的表面形貌。

### 1.5 分析方法

使用高效液相色谱对样品中的土霉素浓度进行检测。检测前所有样品需通过 0.45 μm 滤膜进行预处理。HPLC 检测条件如下: 色谱柱采用 C18 反向柱 (250 mm × 4.6 mm); 流动相 A 为 0.01 mol/L 的草酸溶液, 流动相 B 为体积比 2:1 的乙腈和甲醇混合液; 柱温 308 K; 流动相流速 0.8 mL/min; 检测波长 355 nm; 进样量 20 μL。

## 2 结果与讨论

### 2.1 纳米 TiO<sub>2</sub> 在沸石上的负载

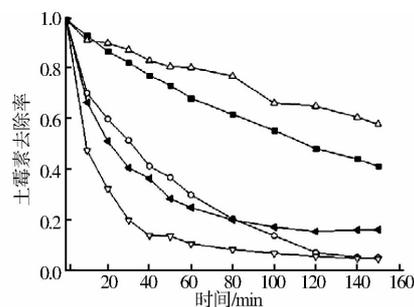
通过 X 射线衍射 (XRD) 法和放射扫描电镜 (FESEM) 法, 从负载前后的对比可知, 使用固体扩散法可以将纳米 TiO<sub>2</sub> (平均粒径 30 nm) 成功地负载在微米级 (直径 3 μm) 沸石 (5A 和 13X) 上, 且负载后并不会改变 5A 和 13X 沸石分子筛的结构<sup>[11]</sup>。

### 2.2 沸石的亲疏水性对负载 TiO<sub>2</sub> 光催化去除土霉素的影响

2.2.1 亲疏水性的沸石负载不同配比 TiO<sub>2</sub> 对土霉素的去除效果 通过实验研究了亲水性沸石 (Z1) 和疏水性沸石 (Z2) 负载不同配比纳米 TiO<sub>2</sub> 对土霉素的去除效果<sup>[5,9]</sup>。结果表明, 对于疏水沸石而言, 40% 的纳米 TiO<sub>2</sub> 和 60% 的疏水沸石质量分数构成的复合光催化剂 (40% TZ1) 对土霉素具有最佳的降解效果。这是由于纳米 TiO<sub>2</sub> 改善了疏水沸石对土霉素的吸附性能, 并使复合光催化剂的光催化活性得到很大提升。当 TiO<sub>2</sub> 的负载比例进一步提高时, 复合光催化剂对土霉素的吸附效果呈现下降趋势, 此时其光催化性能也同样降低, 这可能是由于沸石表面的活性吸附位已经达到饱和, 多余的纳米 TiO<sub>2</sub> 在沸石的外表面相互屏蔽, 进而影响了土霉素的吸附和降解效果。对于亲水沸石而言, 10% 的纳米 TiO<sub>2</sub> 和 90% 的亲水沸石组成的复合光催化剂 (10% TZ2) 在波长为 254 nm 的紫外线照射下对土霉素的去除可取得最理想的效果, 这是由于纳米 TiO<sub>2</sub> 优化了沸石的吸附性能和复合光催化剂的光催化氧化性能。

2.2.2 亲疏水性沸石负载前后对土霉素的去除对比 取土霉素溶液的初始浓度为 50 mg/L, 通气搅拌的条件下, 比较 5 种处理工艺: UV、UV/Z1、UV/Z2、UV/40% TZ1 和 UV/10% TZ2 对土霉素的去除效果。结果如图 2 所示, 在 40% TZ1 和 10% TZ2 复

合光催化剂 500 mg/L 及与之对应的 Z1 和 Z2 沸石等沸石质量投加的情况下, UV/10% TZ2 对水中的土霉素具有最佳的去除效果, UV/40% TZ1 工艺次之, UV/Z2 再次之, UV 远逊前 3 种工艺, UV/Z1 最差。该结果表明, 沸石负载纳米 TiO<sub>2</sub>, 可以同时发挥 TiO<sub>2</sub> 的光催化活性和沸石对土霉素的吸附作用, 协同去除水中的土霉素, 因此在 UV 照射下, 使用亲水沸石负载纳米 TiO<sub>2</sub> 比疏水沸石载纳米 TiO<sub>2</sub> 对土霉素具有更好去除效果。如图 2 所示复合光催化剂投加量 500 mg/L, Z1 投加量 300 mg/L, Z2 投加量 450 mg/L, pH=7。



注: ○—UV/40%TZ1 □—UV/Z2 △—UV/10%TZ2 ●—UV ◻—UV/Z1

图 2 亲疏水沸石负载纳米 TiO<sub>2</sub> 前后对土霉素的去除对比

2.2.3 不同处理工艺对 TOC 和土霉素的去除比较 研究发现, 土霉素类四环素物质的结构极其稳定, 其四环结构很难被破坏, 所以其 TOC 去除率较低<sup>[9,13,16]</sup>, 因此, 有必要对几种工艺对土霉素溶液 TOC 的去除情况进行考察。由图 3 可知, 在反应 120 min 后, UV/10% TZ2 工艺具备最佳的土霉素和 TOC 去除率, 此时的复合光催化剂综合了 TiO<sub>2</sub> 和沸石的优点。图 3 所示土霉素初始浓度为 50 mg/L, 复合光催化剂投加量 500 mg/L, Z1 投加量 300 mg/L, Z2 投加量 450 mg/L, pH=7, 反应时间 120 min。

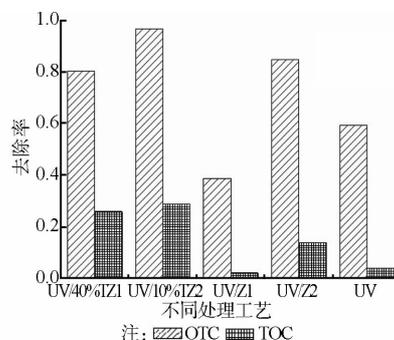


图 3 不同处理工艺对土霉素和 TOC 的去除率

### 2.3 沸石孔径对负载 TiO<sub>2</sub> 去除土霉素的影响

2.3.1 土霉素分子尺寸的计算 使用化学软件 ChemSketch 11.0 对土霉素的分子结构进行 3D 绘

图和计算,得到土霉素分子的近似尺寸,见图 4。由图 4 可知,土霉素分子的长度约在 1.395 nm,宽度约在 0.711 5 nm。因此,5A 沸石分子筛孔径约为 0.5 nm,土霉素分子不可能进入其内孔结构中;13X 沸石分子筛孔径约为 1 nm,土霉素分子有可能进入其内孔结构。

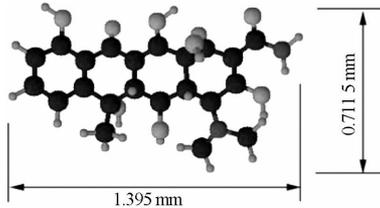


图 4 土霉素的分子尺寸

### 2.3.2 土霉素在 5A 和 13X 上的吸附和解吸

#### 1) 不同 pH 下的吸附等温线

由于土霉素属于一种离子化有机物,其形态受到 pH 的较大影响,通过前期的研究表明,在沸石投加量 0.02 g、298 K 温度下,5A 和 13X 两种沸石在不同 pH 条件下对土霉素的吸附等温线可用 Langmuir 吸附模型进行拟合,在 pH=11.0 时,由于电荷排斥力的作用,2 种沸石对水溶液中的土霉素几乎没有吸附;而在 pH=7.0 时 2 种沸石对水中土霉素的吸附达到最大值,分别为 654 mg/g (5A) 和 1 497 mg/g (13X)<sup>[11,12]</sup>。这是由于 13X 具有比 5A 更大的孔径,根据计算得出的土霉素分子尺寸,其宽度为 7.11 Å,能够进入内孔道为 10 Å 的 13X 分子筛内部进行吸附和离子交换反应,却不能进入内孔道为 5 Å 的 5A 分子筛进行吸附和离子交换。

#### 2) 吸附和解吸

土霉素原始浓度为 50 mg/L、沸石投加量为 0.1 g、溶液 pH=7.0、293 K 室温、避光和搅拌条件下,5A 和 13X 两种沸石对土霉素的吸附随时间的变化如图 5 所示。由图可知,13X 与 5A 对土霉素的吸附分别在 70 min 和 90 min 达到平衡后均能去除溶液中 90% 左右的土霉素,且 13X 具有比 5A 沸石分子筛更快的土霉素吸附去除速率。在吸附进行 210 min 后,调节溶液 pH 至 12 以上,搅拌 30 min 后,5A 和 13X 可分别得到 91% 和 95% 的土霉素脱附率<sup>[11]</sup>。

### 2.3.3 5A 和 13X 负载纳米 TiO<sub>2</sub> 对土霉素的降解

#### 1) 最佳纳米 TiO<sub>2</sub> 负载量的确定

通过实验研究了不同孔径的小孔亲水沸石 5A 和 13X 负载不同配比(1%、5%、10%、15%) 纳米 TiO<sub>2</sub> 对土霉素的去除效果。结果表明,15% TiO<sub>2</sub>/

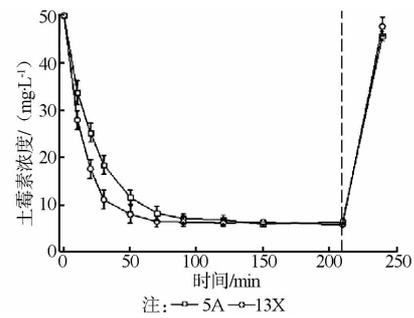


图 5 土霉素在 5A 和 13X 上的吸附和解吸<sup>[11]</sup>

5A 和 10% TiO<sub>2</sub>/13X 构成的复合光催化剂在 254 nm 紫外线照射下对溶液中的土霉素具有最佳的去除和降解效果<sup>[11]</sup>。

#### 2) 5A 和 13X 负载 TiO<sub>2</sub> 前后对土霉素的去除对比

土霉素初始浓度 50 mg/L,在通气搅拌的条件下,比较了 UV/13X、UV/5A、UV/10% T13X 和 UV/15% T5A 5 种处理工艺对土霉素的去除和降解效果,结果如图 6 所示。图中所示复合光催化剂投加量 500 mg/L,13X 投加量 400 mg/L,5A 投加量 350 mg/L,pH=7。在 10% T13X 和 15% T5A 复合光催化剂 500 mg/L 及与之对应的 13X 和 5A 沸石等沸石质量投加的情况下,在光反应阶段(0~210 min),对土霉素的去除依靠复合光催化剂的吸附和降解,在暗反应阶段(210~240 min)通过调节 pH=12 进行解吸附,得到土霉素的纯降解率。结果表明:UV/10% T13X 对水中的土霉素具有最快的去除效果,UV/15% T5A 对水中的土霉素具有最好的去除和降解效果。因此,在 UV 照射下,UV/15% T5A 对水中的土霉素具有最佳的降解效果。15% TiO<sub>2</sub>/5A 对土霉素的去除主要依靠 TiO<sub>2</sub> 的光催化降解,10% TiO<sub>2</sub>/13X 主要依靠 13X 对土霉素的快速吸附。由于羟基自由基的作用距离有限,吸附在 13X 内部的土霉素无法有效降解。

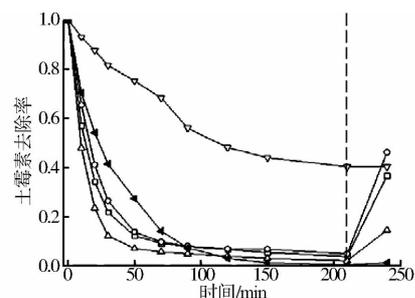


图 6 不同孔径沸石负载最佳配比纳米 TiO<sub>2</sub> 前后对土霉素的降解对比

## 3)对 TOC 和 OTC 的去除效果比较

土霉素初始浓度 50 mg/L,在通气搅拌的条件下,比较 UV、10%TiO<sub>2</sub>/5A 和 15%TiO<sub>2</sub>/13X 3 种处理工艺 10 h 后对土霉素的降解效果,结果如图 7 所示。图中所示土霉素初始浓度为 50 mg/L,复合光催化剂投加量 500 mg/L,13X 投加量 400 mg/L,5A 投加量 350 mg/L,pH=7,反应时间 600 min。由图 7 可知,虽然单独使用 UV 也可以缓慢降解土霉素,但当土霉素完全降解后,TOC 仅仅去除了 5.37%。而 15%TiO<sub>2</sub>/5A 和 10%TiO<sub>2</sub>/13X 两种复合光催化剂对水中土霉素的去除率可分别达到 30.57%和 16%,并且,由于土霉素的四环结构非常牢固,被降解的土霉素转化为了中间产物,所以,随着反应的进行,对土霉素的矿化变得越来越难。

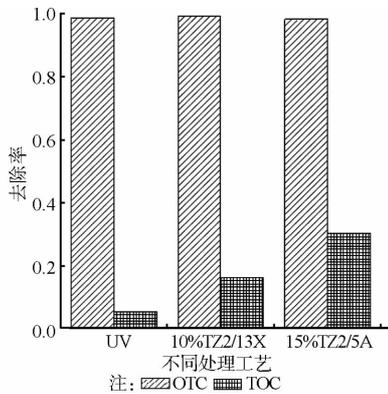


图 7 不同处理工艺对土霉素降解和矿化

2.3.4 机理分析 由于 13X 沸石分子筛对土霉素具备更好的吸附性能,所以 10%TiO<sub>2</sub>/13X 具备比 15%TiO<sub>2</sub>/5A 更快的土霉素去除能力。同时,吸附在 13X 内孔的土霉素并不能被有效降解,这可能是由于纳米 TiO<sub>2</sub> 只能被负载于沸石分子筛的外表面,且 TiO<sub>2</sub> 在光照下产生的羟基自由基存在时间只有 10<sup>-9</sup> s<sup>[17]</sup>,因此只有靠近 5A 和 13X 外表面的土霉素才能被光催化降解。其机理如图 8 所示。

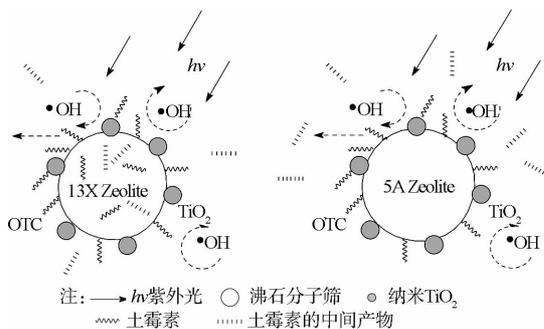


图 8 10%TiO<sub>2</sub>/13X 和 15%TiO<sub>2</sub>/5A 光催化降解土霉素原理示意图

## 3 结 论

1) UV/10% TZ2 比 UV、UV/Z1、UV/Z2 和 UV/40%TZ1 对水中的土霉素具有更佳的去除效果,亲水沸石更宜作为载体负载纳米 TiO<sub>2</sub> 光催化去除水中的土霉素。

2) UV/15% T5A 比 UV、UV/13X、UV/5A、UV/10%T13X 对水中的土霉素具有更佳的去除效果,因此在 UV 照射下,小孔径沸石更宜作为载体负载纳米 TiO<sub>2</sub> 光催化去除水中的土霉素。

3) 5A 和 13X 沸石负载的两种复合光催化剂对土霉素都具备较好的去除、降解性能。其中,由于 13X 具备更大的孔径,对土霉素及其降解中间产物具备比 5A 沸石分子筛更好的吸附性能,因此 13X 更易将中间产物固定在复合光催化剂内外表面。

4) 15% TiO<sub>2</sub>/5A 对土霉素的去除主要依靠 TiO<sub>2</sub> 的光催化降解,10% TiO<sub>2</sub>/13X 主要依靠 13X 对土霉素的快速吸附。由于羟基自由基的作用距离有限,吸附在 13X 内部的土霉素无法有效降解。

## 参考文献:

- [1] 黎园,赵纯,邓慧萍. 2 种孔径沸石分子筛对水中土霉素的去除研究[J]. 环境科学, 2010(4): 990-995.  
Li Y, Zhao C, Deng H P. Oxytetracycline removal in aqueous by two kinds of zeolites with different bore diameter [J]. Environmental Science, 2010(4): 990-995.
- [2] Li K, Yediler A, Yang M, et al. Ozonation of oxytetracycline and toxicological assessment of its oxidation by-products [J]. Chemosphere, 2008, 72(3): 473-478.
- [3] Jacobsen P, Berglund L. Persistence of oxytetracycline in sediments from fish farms [J]. Aquaculture, 1988, 70(4): 365-370.
- [4] Madden J C, Enoch S J, Hewitt M, et al. Pharmaceuticals in the environment: good practice in predicting acute ecotoxicological effects [J]. Toxicology Letters, 2009, 185(2): 85-101.
- [5] 赵纯,邓慧萍. 疏水沸石负载纳米 TiO<sub>2</sub> 光催化去除水中土霉素[J]. 同济大学学报:自然科学版, 2009(10): 1360-1365.  
Zhao C, Deng H P. Removal of oxytetracycline in water by UV/hydrophobic zeolite loaded with TiO<sub>2</sub> [J]. Journal of Tongji University: Natural Science, 2009(10): 1360-1365.
- [6] 张浩,罗义,周启星. 四环素类抗生素生态毒性研究进展

- [J]. 农业环境科学学报, 2008(2): 407-413.
- Zhang H, Luo Y, Zhou Q X. Research advancement of eco-toxicity of tetracycline antibiotics [J]. Journal of Agro-environment Science, 2008(2): 407-413.
- [7] Wei R, Ge F, Huang S, et al. Occurrence of veterinary antibiotics in animal wastewater and surface water around farms in Jiangsu Province, China [J]. Chemosphere, 2011, 82(10): 1408-1414.
- [8] 冯新, 韩文瑜, 雷连成. 细菌对四环素类抗生素的耐药机制研究进展[J]. 中国兽药杂志, 2004(2): 38-42.
- Feng X, Han W Y, Lei L C. Advanced research in the bacterial resistance mechanisms of tetracycline [J]. Chinese Journal of Veterinary Drug, 2004(2): 38-42.
- [9] 赵纯, 邓慧萍, 商冉. 改进紫外消毒工艺去除水中土霉素[J]. 土木建筑与环境工程, 2009(2): 152-156.
- Zhao C, Deng H P, Shang R. Removal of oxytetracycline in water by improved UV disinfection process [J]. Journal of Civil, Architectural & Environmental Engineering, 2009(2): 152-156.
- [10] Mompelat S, Le Bot B, Thomas O. Occurrence and fate of pharmaceutical products and by-products, from resource to drinking water [J]. Environment International, 2009, 35(5): 803-814.
- [11] Zhao C, Deng H, Li Y, et al. Photodegradation of oxytetracycline in aqueous by 5A and 13X loaded with  $\text{TiO}_2$  under UV irradiation [J]. Journal of Hazardous Materials, 2010, 176(1/2/3): 884-892.
- [12] Zhao C, Pelaez M, Duan X D, et al. Role of pH on photolytic and photocatalytic degradation of antibiotic oxytetracycline in aqueous solution under visible/solar light: kinetics and mechanism studies [J]. Applied Catalysis B-Environmental, 2013, 134/135: 83-92.
- [13] Jiao S, Zheng S, Yin D, et al. Aqueous oxytetracycline degradation and the toxicity change of degradation compounds in photoirradiation process [J]. Journal of Environmental Sciences-China, 2008, 20(7): 806-813.
- [14] 庞文琴, 于吉红, 徐如人, 等. 分子筛与多孔材料化学[M]. 北京: 科技出版社, 2004: 356-409.
- [15] Durgakumari V, Subrahmanyam M, Subba Rao K V. An easy and efficient use of  $\text{TiO}_2$  supported HZSM-5 and  $\text{TiO}_2 + \text{HZSM-5}$  zeolite combine in the photodegradation of aqueous phenol and p-chlorophenol [J]. Applied Catalysis A-General, 2002, 234(1/2): 155-165.
- [16] Dalmázio I, Almeida M O, Augusti R, et al. Monitoring the degradation of tetracycline by ozone in aqueous medium via atmospheric pressure ionization mass spectrometry [J]. Journal of the American Society for Mass Spectrometry, 2007, 18(4): 679-687.

(编辑 胡英奎)