

疏水沸石负载纳米 TiO_2 光催化去除水中土霉素

赵 纯, 邓慧萍

(同济大学 长江水环境教育部重点实验室, 上海 200092)

摘要: 通过固体扩散法将纳米 TiO_2 负载在疏水沸石上制成复合光催化剂. 研究了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效果, 探讨了复合光催化剂投加量、土霉素初始质量浓度、初始 pH 值对降解效果的影响. 结果表明, 质量分数为 40% 的纳米 TiO_2 和质量分数为 60% 的疏水沸石制成的复合光催化剂在 UV(紫外线)照射下对土霉素具有最佳的去除效果, 对于初始质量浓度为 $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的土霉素水溶液, 复合光催化剂投加 $500 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, UV 照射 150 min 即可将土霉素去除 99% 以上, UV 照射 6 h, 溶液的总有机碳(TOC)可去除 86%. 土霉素初始质量浓度越低, 降解速度越快, 随着 pH 值的提高, 其降解速率常数逐渐增大.

关键词: 水环境; 土霉素; 光催化氧化; 纳米二氧化钛; 疏水沸石

中图分类号: X 131.2

文献标识码: A

Removal of Oxytetracycline in Water by UV/Hydrophobic Zeolite Loaded with TiO_2

ZHAO Chun, DENG Huiping

(Key Laboratory of Yangtze River Water Environment of the Ministry of Education, Tongji University, Shanghai 200092, China)

Abstract: The composite photocatalysts were made by solid dispersion method with hydrophobic Zeolite and nanometer titanium dioxide. The removal of oxytetracycline (OTC) in water by UV/Hydrophobic Zeolite loaded with different ratio of TiO_2 was investigated respectively under the irradiation of 32 W low pressure mercury lamps. The effects of composite photocatalyst quantity, initial OTC concentration and pH were studied. Results show that UV/composite photocatalyst with 40% TiO_2 and 60% hydrophobic Zeolite is the best way to remove OTC in water compared to the others. 99% of OTC ($50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$) in ultrapure water mixed with $500 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ composite photocatalyst degrades within 150 min under UV

irradiation. And after 6 hours, 86% TOC of the OTC solution is removed. It is found that the degradation rate is quicker when the OTC initial concentration is lower and initial pH is higher.

Key words: water environment; oxytetracycline; photocatalysis; nanometer titanium dioxide; hydrophobic zeolite

土霉素(oxytetracycline, OTC)又称为氧四环素,属于四环素类广谱抗生素,作为抗菌剂和生长因子被广泛地应用于药物治疗和畜牧养殖业.每天都有大量的土霉素通过人体或动物排泄及地表径流被释放到环境中^[1-3],但是常规的污水生物处理工艺及饮用水加氯消毒处理工艺对于土霉素难以有效去除^[4-6].土霉素在环境中不断积累不但使水中的各种生物受到慢性毒害^[7-8],还使得细菌的抗药性增加,从而间接地危害人类的安全^[9-10].

已有的研究表明,四环素类抗生素具有较好的光解性,在模拟太阳光的照射下可自动光解,但是在光解过程中会产生毒性更大的中间产物,且其主体的四环结构很难被破坏^[11-12].目前,光催化氧化技术是一种非常具有应用前景的低能耗水处理技术.纳米 TiO_2 在特定波段光波的催化下产生的自由基可以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问题制约了其在水处理中的应用.疏水沸石作为一种新型环保材料,其多孔结构可以有效地支撑纳米 TiO_2 在其表面的负载,其疏水特性可以抵御各种极性基团对催化剂的污染,保证稳定的光催化效率.使用疏水沸石作为纳米 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够克服纳米 TiO_2 的团聚失活问题,是一种可行的思路.

本研究以低压紫外线汞灯(32W)作为光源,通

收稿日期: 2008-12-30

基金项目: 建设部水体污染控制与治理科技重大专项资助项目(2008ZX07425-007)

作者简介: 赵 纯(1982-),男,博士生,主要研究方向为光催化水处理理论与技术. E-mail: pureson@163.com

邓慧萍(1964-),女,教授,博士生导师,工学博士,主要研究方向为给水处理理论与技术. E-mail: denghuiping@sina.com

过固体扩散法将不同比例的纳米 TiO₂ 负载于疏水沸石上, 在低压紫外汞灯的照射下, 考察了不同配比的复合光催化剂对土霉素的降解情况和 TOC 的去除情况, 比较了单纯使用 UV、UV/疏水沸石以及 UV/复合光催化剂对土霉素的去除效果, 探讨了复合光催化剂投加量、土霉素初始质量浓度和初始 pH 值对降解效果的影响。

1 材料与方法

1.1 实验仪器及试剂

高效液相色谱仪 (LG-2010AHT, 岛津公司, 日本), 总有机碳分析仪 (TOCVCPH, 岛津公司, 日本)。
盐酸土霉素标准品 (CAS no. 2058-46-0), 购自上海艾德生物科技有限公司; 纳米 TiO₂P-25 (质量分数为 70% 的锐钛矿型, 质量分数为 30% 的金红石型, 比表面积 50 m² · g⁻¹, 平均粒径 50 nm), 购自德国 Degussa 公司; 疏水沸石 (比表面积 > 225 m² · g⁻¹, 平均粒径 3 μm, 硅铝质量比 > 100) 由上海卓悦化工有限公司友情提供; 草酸 (优级纯), NaOH, HCl, 无水乙醇等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。

1.2 复合光催化剂的制备

通过固体扩散法将纳米 TiO₂ 负载在疏水沸石上。将不同配比的纳米 TiO₂ 和疏水沸石放入刚玉臼中, 倒入无水乙醇作为溶剂, 用杵研磨, 使两者相互混合分散均匀, 直到无水乙醇全部挥发为止, 然后将材料在 110 °C 干燥箱中干燥后, 放入马弗炉, 450 °C 下灼烧 6 h, 得到不同纳米 TiO₂ 负载比例的复合光催化剂^[13]。

1.3 实验装置

反应器为直径 105 mm, 高 40 mm 的玻璃器皿, 有效容积 300 mL, 放置在磁力搅拌器上。在玻璃器皿上方 100 mm 处平行放置 2 根同样型号的紫外杀菌灯管 (美国 Light Sources 公司), 单灯功率 16 W, 主波长 254 nm, 并用遮光罩将整个反应器罩住, 防止其他光源的干扰, 同时在反应器皿中插入一根通气管, 并将其另一端连接到一台微型空气泵上。

1.4 实验方法

称取土霉素标注样品, 用实验室制超纯水 (Millipore Milli-Q water) 配成 50 mg · L⁻¹ 的储备液。试验在反应器中分批进行。室温条件下, 取 200 mL 的土霉素水溶液加入反应器后, 在磁力搅拌的条件下, 用 NaOH 和 HCl 调节 pH 值到 7 (特别说明

除外), 然后加入一定量的复合光催化剂, 启动紫外灯管和曝气空气泵, 于不同的反应时间取样, 水样经离心分离后, 入冰箱避光 4 °C 冷藏, 待分析。

1.5 分析方法

样品过 0.45 μm 滤膜, 进行液相色谱检测 (LG-2010AHT 液相色谱仪, 日本岛津公司), 以峰面积对照标准曲线, 得到样品的土霉素含量。HPLC (High Performance Liquid Chromatography) 检测条件: 色谱柱, Shim-pack VP-ODS (250 mm × 4.6 mm); 流动相 A, 0.01 mol · L⁻¹ 的草酸缓冲溶液, 流动相 B, V(乙腈): V(甲醇) = 2:1; 柱温, 35 °C; 流速 0.8 mL · min⁻¹; 检测波长 355 nm; 进样量 20 μL; TOC 分析采用总有机碳分析仪 (TOCVCPH, 日本岛津公司)。

2 结果与讨论

2.1 沸石负载前后对土霉素的去除效果对比

OTC 初始质量浓度为 50 mg · L⁻¹, 在通气搅拌的条件下, 分别采用 UV、UV/疏水沸石、UV/(40% (质量分数, 下同) TiO₂/疏水沸石) 处理 150 min 后 OTC 的降解效果如图 1 和图 2 所示。固体投加量分别为疏水沸石 300 mg · L⁻¹, 40% TiO₂/疏水沸石 500 mg · L⁻¹。

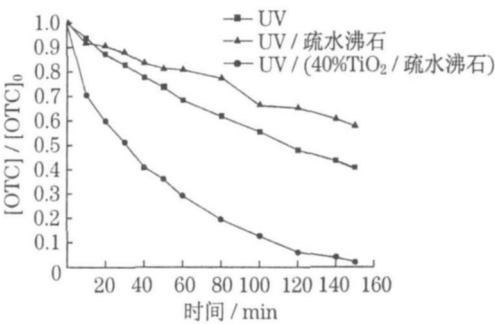


图 1 疏水沸石负载纳米 TiO₂ 前后对土霉素的降解对比
Fig. 1 Comparison of degradation effect of OTC by UV & UV/hydrophobic zeolite with or without TiO₂ load

由图 1 可知, 在单纯投加疏水沸石的情况下, 由于土霉素含有极性基团, 疏水沸石对土霉素的吸附去除作用较差, 因此在 UV 照射下, 其对 OTC 的去除效果反而因为其对紫外线的遮挡而有所下降。在疏水沸石负载了纳米 TiO₂ 以后, 其对土霉素的降解效果明显提高, 证明在土霉素降解过程中主要依靠负载在疏水沸石上的纳米 TiO₂ 的光催化氧化作用, 疏水沸石在处理过程中仅起到对纳米 TiO₂ 的支撑作用, 对土霉素的去除没有直接贡献。

由图 2 可知, UV/疏水沸石和 UV 法处理土霉素时, 光谱只发生了轻微的蓝移和减色, 此时土霉素的降解主要依靠脱除四环结构上连接的助色基团 ($-\text{NH}_2$, $-\text{OH}$), 并没有破坏其主结构. 而 UV/(40% TiO_2 /疏水沸石)法处理后, 其主体结构萘酚环发色基团产生的特征峰消失, 说明此时土霉素的四环结构已被成功破坏.

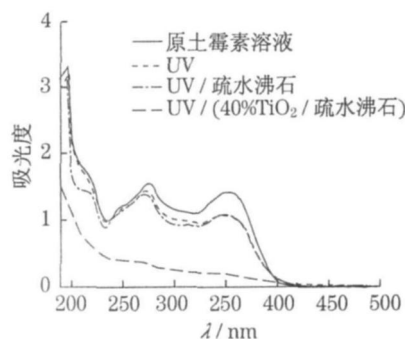


图 2 土霉素不同处理工艺前后的 UV-Vis 曲线比较

Fig. 2 The comparison of UV-Vis curves of OTC pre and post different reaction process

2.2 土霉素降解过程中 TOC 的变化

已有的研究表明, 四环素类物质牢固的四环结构在各种氧化过程中很难真正被打开, 对其表现的去除仅仅是依靠氧化脱除连接在其四环主结构外的一些容易被氧化的官能团, 因此在降解过程中, TOC 的去除率一直很低, 被氧化去除的土霉素在特定的环境中有可能重新复原的可能. JIAO Shaojun^[12]等使用 500 W 高压汞灯模拟土霉素在自然环境中的降解情况, 发现土霉素虽然具有很好的光解性, 但是在土霉素降解 90% 的光降解过程中, TOC 仅降低 13.5%, 并生成了比反应物更毒的中间产物. Ilza Dalmázio^[14]使用臭氧对和土霉素具有相似结构的四环素进行氧化, 120 min 后, 在四环素几乎完全去除的情况下, TOC 仅去除了 5%.

因此, 对溶液 TOC 的去除情况分析是评价四环素类物质降解效果的一个重要参数. 由图 3 可知, 直接使用 UV 照射也能从表观上去除土霉素, 但对土霉素溶液的 TOC 几乎没有去除, 此时生成了比土霉素更具毒性的中间产物, 其主体结构萘酚环并没有受到破坏. 由图 4 可知, 当使用 $500 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 40% TiO_2 /疏水沸石在 UV 照射下对土霉素进行光催化氧化时, 6 h 不但可将土霉素去除 99% 以上, 而且可将土霉素溶液的 TOC 去除 86%, 此时土霉素的主体结构受到了完全的破坏, 其中间产物大部分被矿化为 CO_2 和 H_2O . 由此可见, 采用疏水沸石负载纳米

TiO_2 光催化氧化水中的土霉素是一种非常安全有效的方法.

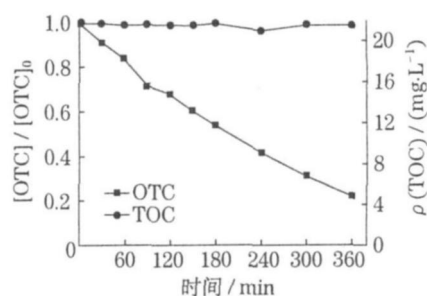


图 3 UV 对土霉素和 TOC 的去除效果

Fig. 3 Removal effect of OTC & TOC by UV

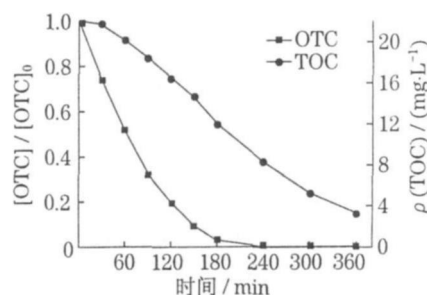


图 4 UV/复合光催化剂对土霉素及 TOC 的去除效果

Fig. 4 Removal effect of OTC & TOC by UV/composite photocatalyst

2.3 不同配比复合光催化剂对土霉素的降解效果比较

$50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的土霉素溶液在通气搅拌的条件下, 分别投入不同配比 $200 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的复合光催化剂, 先在避光的条件下暗反应 1 h, 然后启动紫外灯管光反应 150 min, 其结果如图 5 所示.

由图 5 可知, 在暗反应阶段, 即不发生光催化反应的情况下, 其去除率主要依赖疏水沸石的吸附去除, 由于沸石的疏水性以及土霉素的亲水特性, 土霉素在疏水沸石表面的吸附去除非常低. 通过纳米 TiO_2 在疏水沸石表面的负载可以提高沸石表面的亲水性. 从图中可以看到, 随着疏水沸石表面纳米 TiO_2 负载比例的提高, 其对土霉素的吸附能力也相应提高, 当负载 40% 的 TiO_2 时, 其对土霉素的吸附去除能力达到最高值. 进入光反应阶段以后, 主要依靠纳米 TiO_2 的光催化降解作用, 此时的反应过程可用拟一级动力学模型拟合.

由图 5 和表 1 可知, 40% 的纳米 TiO_2 和 60% 的疏水沸石构成的复合光催化剂(TZ)对土霉素具有最佳的去除效果. 此时, 复合光催化材料改善了疏水沸石对土霉素的吸附性能, 并将负载在其表面的纳米

TiO₂ 光催化氧化性能发挥到了最佳状态. 当负载比例进一步上升时, 复合光催化剂对土霉素的吸附性能下降, 同时光催化性能也同步降低, 这可能是因为沸石表面的活性吸附位已经饱和, 过多的纳米 TiO₂ 在沸石的外表面发生了相互屏蔽, 从而影响了土霉素的吸附和降解.

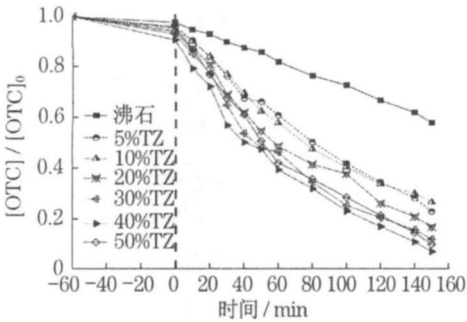


图 5 不同配比复合光催化剂对土霉素的去除效果
Fig. 5 Removal effect of OTC by different component ratios of composite photocatalyst

表 1 不同配比复合光催化在光反应阶段降解 OTC 的拟一级动力学模型的拟合参数
Tab. 1 Comparison of the degradation parameters of kinetics models (pseudo first order) with different component ratio of composite photocatalyst in the photo react process

材料	K / min^{-1}	R^2
疏水沸石	0.003	0.994 6
5% TiO ₂ / 疏水沸石	0.009	0.995 8
10% TiO ₂ / 疏水沸石	0.009	0.997 2
20% TiO ₂ / 疏水沸石	0.011	0.990 1
30% TiO ₂ / 疏水沸石	0.013	0.996 3
40% TiO ₂ / 疏水沸石	0.015	0.992 0
50% TiO ₂ / 疏水沸石	0.013	0.993 6

2.4 复合光催化剂投加量对土霉素去除效果的影响

为了确定复合光催化剂的最佳投加量, 在 UV 的照射下, 投加不同剂量的(40% TiO₂/疏水沸石)复合光催化剂对初始质量浓度为 50 mg · L⁻¹ 的土霉素水溶液进行降解, 比较 150 min 后对土霉素的去除率. 由图 6 可知, 当复合光催化剂投加量达到 500 mg · L⁻¹ 时, 150 min 后对土霉素具有最佳去除率. 由此确定复合光催化剂的最佳投加量为 500 mg · L⁻¹. 当复合光催化剂投加量较少时, UV 产生的光子不能完全被利用, 随着复合光催化剂投加量的增加, 土霉素的去除率随之增加, 但是当投加量超过 500 mg · L⁻¹ 时, 不利于离光源较远的光催化剂对光子

的吸收, 因此随着投加量的继续增加, 去除率略有下降.

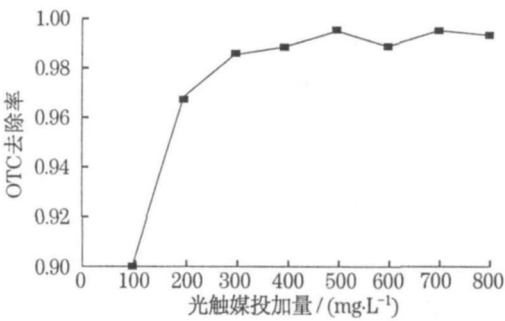


图 6 不同复合光催化剂投加量对土霉素的去除效果
Fig. 6 Removal effect of OTC by different quantities of composite photocatalyst

2.5 土霉素初始质量浓度对降解效果的影响

在废水处理中, 污染物的初始浓度是一个重要控制参数. 在投加 500 mg · L⁻¹ 的复合光催化剂 (40% TiO₂/疏水沸石) 的情况下, 对 10, 30, 50, 70 mg · L⁻¹ 的 OTC 进行了降解实验, 先在避光的条件下暗反应 1 h, 然后启动紫外灯管光反应 150 min, 其结果如图 7 所示.

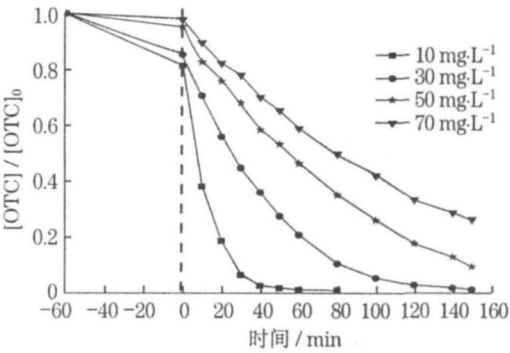


图 7 不同初始质量浓度土霉素对去除效果的影响
Fig. 7 Influence of OTC degradation effect by different initial OTC concentrations

由图 7 可知, 土霉素初始质量浓度对其光催化降解速率有较大的影响. 在暗反应阶段, OTC 的质量浓度越高, 其吸附去除率越小, 这可以解释为在复合光催化剂表面活性吸附位数量是有限的, 当复合光催化剂投加量一定时, 其存在的有效活性吸附位数量也一定, 因此, 溶液中存在的 OTC 质量浓度越高, 其能吸附去除的比例也就越小. 当进入光反应阶段时, 不同初始质量浓度 OTC 的光反应降解情况和暗反应时的吸附去除情况具有相关性, 当 OTC 初始质量浓度较低, 暗反应吸附去除率高时, 其光反应阶段反应速率较快. 当 OTC 初始质量浓度逐渐增加

时,其暗反应吸附去除率也随之降低,同时光反应降解速率变缓,这是因为吸附是光催化反应速率的控制条件^[15],OTC 只有吸附在复合光催化剂表面才能进入 $\cdot\text{OH}$ 的有效攻击范围,才有可能被氧化降解.当催化剂表面的活性吸附位数量相对于污染物分子数量远远不足时,污染物的降解存在一个排队过程,只有当前面一个污染物分子被降解掉并脱离吸附位,后面的一个污染物分子才能进入该活性吸附位并开始降解过程.

因此,复合光催化剂表面有效活性吸附位的数量、OTC 在活性吸附位上的吸附速率以及降解产物的脱附速率都会影响土霉素的降解速率.土霉素初始质量浓度对降解速率的影响,是以上 3 个因素对降解速率影响的综合反映.

2.6 初始 pH 值对土霉素降解效果的影响

土霉素在不同的 pH 值条件下,会转化为不同的离子形态.在酸性条件下($\text{pH}=2.0$),会得到一个 H^+ ,带正电荷(OTC^+);中性或偏酸性($\text{pH}=5.5$)条件下,不带电荷(OTC);偏碱性条件下($\text{pH}=8.5$),失去一个 H^+ ,带一个负电荷(OTC^-);碱性条件下($\text{pH}=11.5$),失去两个 H^+ ,带两个负电荷(OTC^{2-})^[16].因此考察 OTC 在 pH 值等于 2.0、5.5、8.5、11.5 条件下的光催化降解情况具有典型意义.

由图 8 可知,复合光催化剂对土霉素的光催化氧化速率受 pH 值的影响很大.在暗反应阶段,当 pH 值为 2.0 和 11.5 时,其吸附去除较低,这可以解释为带正、负电荷的土霉素离子和疏水沸石表面产生了排斥力,因此降低了其在复合光催化剂表面的吸附去除率.

在光反应阶段,其降解速率曲线可以用拟一级动力学模型进行拟合,其降解速率常数及拟合度如表 2 所示.光催化氧化速率受 pH 值影响很大,当 pH 值较低时,其降解速率较慢,随着 pH 值提高,降解速率不断提高,当 pH 值为 11.5 时,其 K 值达到最大值 0.047 min^{-1} .

虽然在碱性条件下,复合光催化材料对土霉素的吸附很差,当 $\text{pH}=11.5$ 时,暗反应阶段对土霉素几乎没有吸附去除,但是进入光反应阶段后,其对土霉素的降解速率却大大增加,这可能是因为带负电荷的土霉素分子,其环上的高电子云密度区域更容易吸引 $\cdot\text{OH}$ 的攻击^[17],因此虽然复合光催化剂不能将土霉素分子吸附在表面,缩短 $\cdot\text{OH}$ 的攻击距离,但其在 UV 照射下产生的 $\cdot\text{OH}$ 却可以有效地游离出复合光催化剂的表面,对溶液中的土霉素离

子进行精确攻击,提高了反应的速率.

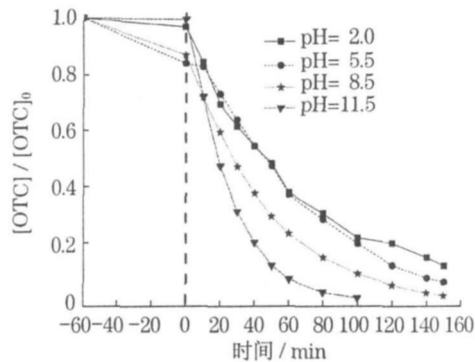


图 8 不同初始 pH 值对土霉素去除效果的影响

Fig. 8 Influence of OTC degradation effect by different initial pHs

表 2 不同 pH 值下光反应阶段降解 OTC 的拟一级动力学模型拟合参数

Tab. 2 Comparison of the degradation parameters of kinetics models (pseudo first order) under different initial pHs in the photo react process

pH 值	K/min^{-1}	R^2
2.0	0.013	0.993 6
5.5	0.018	0.986 9
8.5	0.025	0.990 3
11.5	0.047	0.995 6

3 结论

(1) 相比 UV、UV/疏水沸石,UV/(40% TiO_2 /疏水沸石)对水中的土霉素具有最佳的去除效果,且能非常有效地将难降解物质矿化为 CO_2 和 H_2O .

(2) 由 40% 的纳米 TiO_2 和 60% 的疏水沸石构成的复合光催化剂,对土霉素具有最佳的去除效果.

(3) 对于初始质量浓度为 $50\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的土霉素水溶液,复合光催化剂的最佳投加量为 $500\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$.

(4) 复合光催化剂光催化降解的效果受土霉素初始质量浓度的影响较大,初始质量浓度越低,处理效果越好.

(5) pH 值对土霉素的光催化降解影响较大,降解速率常数随着 pH 值的增加而提高,当 pH 值为 11.5 时,其 K 值达到最大值 0.047 min^{-1} .

参考文献:

[1] 刘新程,董元华,王辉.江苏省集约化养殖畜禽排泄物中四环素类抗生素残留调查[J].农业环境科学学报,2008,27(3): 1177.

- LIU Xincheng, DONG Yuanhua, WANG Hui. Residues of tetracyclines in animal manure from intensive farm in Jiangsu Province [J]. *Journal of Agro- Environment Science*, 2008, 27 (3): 1177.
- [2] 张慧敏, 章明奎, 顾国平. 浙北地区畜禽粪便和农田土壤中四环素类抗生素残留 [J]. *生态与农村环境学报*, 2008, 24 (3): 69.
- ZHANG Huimin, ZHANG Mingkui, GU Guoping. Residues of tetracyclines in livestock and poultry manures and agricultural soils from north Zhejiang Province [J]. *Rural Co Environment*, 2008, 24(3): 69.
- [3] Sarmah A K, Meyer M T, Boxall A B A. 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.
- [4] Mompelat S, Lebot B, Thomas O. Occurrence and fate of pharmaceutical products and by products, from resource to drinking water [J]. *Environment International*, 2009, 35 (5): 803.
- [5] Watkinson A J, Murty E J, Kdpin D W, et al. The occurrence of antibiotics in an urban watershed from wastewater to drinking water [J]. *Science of the Total Environment*, 2009, 407 (8): 2711.
- [6] Watkinson A J, Murby E J, Costanzo S D. Removal of antiliotics in conventional and advanced wastewater treatment: implications for environmental discharge and wastewater recyding [J]. *Water Research*, 2007, 41(18): 4164.
- [7] 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, 27(2): 407.
- ZHANG Hao, LUO Yi, ZHOU Qixing. Research advancement of eco- toxicity of tetracycline antibiotics [J]. *J Agro Environ Sci*, 2008, 27(2): 407.
- [8] 俞道进, 曾振灵, 陈杖榴. 四环素类抗生素残留对水生态环境影响的研究进展 [J]. *中国兽医学报*, 2004, 24(5): 515.
- YU Daojin, ZENG Zhenlin, CHEN Zhangliu. Research progress of aqueous ecodogy environment influence by tetracycline antibiotics remain [J]. *Chinese Journal of Veterinary Science*, 2004, 24(5): 515.
- [9] 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.
- [10] 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, 38(2): 38.
- FENG Xin, HAN Wenyu, LEI Liancheng. Advanced research in the bacterial resistance mechanisms of tetracycline [J]. *Chinese Journal of Veterinary Drug*, 2004, 38(2): 38.
- [11] Jiao S, Zheng S, Yin D, et al. Aqueous photodysis of tetracycline and toxicity of photolytic products to luminescent bacteria [J]. *Chemosphere*, 2008, 73(3): 377.
- [12] 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*, 2008, 20(7): 806.
- [13] Durgakumari V, Subrahmanyam M, Subba Rao K V, et al. An easy and efficient use of TiO₂ supported HZSM- 5 and TiO₂ + HZSM- 5 zeolite combine in the photodegradation of aqueous phenol and p chlorophenol [J]. *Applied Catalysis A General*, 2002, 234: 155.
- [14] Dalmio 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.
- [15] 牟柏林, 李芳菲, 侯天意, 等. 天然沸石对提高 TiO₂ 光催化活性的作用 [J]. *吉林大学学报: 地球科学版*, 2006, 36(4): 668.
- MU Bailin, LI Fangfei, HOU Tianyi, et al. Effect of natural zeolite supports for photoactive TiO₂ during the photodegradation process [J]. *Journal of Jilin University: Earth Science*, 2006, 36(4): 668.
- [16] Kulshrestha P, Giese R F, Aga D S. Investigating the molecular interactions of oxytetracycline in clay and organic matter: insights on factors affecting its mobility in soil [J]. *Environmental Science & Technology*, 2004, 38(15): 4097.
- [17] 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.