

# TiO<sub>2</sub> 光催化降解水中土霉素的动力学研究

黄丽萍<sup>1</sup> 陈东辉<sup>2\*</sup> 黄满红<sup>1</sup> 陈亮<sup>1</sup>

(1. 东华大学环境科学与工程学院, 上海 201620; 2. 上海应用技术学院, 上海 200235)

**摘要** 环境中抗生素的出现及其引起的危害正受到越来越多的关注。以高压汞灯为光源, 选用较为广泛的抗生素土霉素(OTC)为处理对象。考察了初始质量浓度、反应过程中光照、催化剂投加量、溶液起始 pH、溶液中 DOM 和 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 对光催化降解的影响, 研究了其光降解动力学。结果表明, TiO<sub>2</sub> 光催化氧化法能够有效去除水中半微量的 OTC, OTC 的光降解过程符合一级反应动力学模型; UV/TiO<sub>2</sub> 联用工艺对 TOC 也有很好的去除效果, 反应 90 min, TOC 去除率可达 74%; OTC 的初始浓度从 30 mg/L 增大到 90 mg/L, 反应速率从 0.0619 min<sup>-1</sup> 降低到 0.0130 min<sup>-1</sup>; 随着光催化剂投加量的增大, 光降解速率常数先增大后减小; 增加溶液的 pH 值, 速率常数逐渐减小; 溶液中的 DOM 和 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 也可以影响光降解效率。

**关键词** 土霉素 TiO<sub>2</sub> 光催化 光降解速率常数

中图分类号 X703.1 文献标识码 A 文章编号 1673-9108(2012)01-0057-06

## Kinetics study on photocatalytic degradation of oxytetracycline (OTC) in water by nano titanium suspended system

Huang Liping<sup>1</sup> Chen Donghui<sup>2</sup> Huang Manhong<sup>1</sup> Chen Liang<sup>1</sup>

(1. College of Environmental Science and Engineering, Donghua University, Shanghai 201620, China;  
2. Shanghai Institute of Technology, Shanghai 200235, China)

**Abstract** The occurrences of antibiotics in aquatic environments have attracted much concern from the public. The photocatalytic degradation of OTC in water by UV/TiO<sub>2</sub> was studied in a high pressure mercury lamp. Effects of the initial concentration, different reaction condition, TiO<sub>2</sub> dosage, solution pH, DOM and NO<sub>3</sub><sup>-</sup> on the degradation rates were investigated. The results showed that the removal of OTC by photocatalytic was effective. The photodegradation rate in aqueous solution followed first-order kinetics. And after 90 minutes, 74% of TOC was removed. The photodegradation rate constant ranged from 0.0619 min<sup>-1</sup> to 0.0130 min<sup>-1</sup> in the OTC concentration from 30 mg/L to 90 mg/L. Increasing TiO<sub>2</sub> dosage led to the photodegradation rate constant increasing initially, followed by decreasing. Reduction of the rate constant was observed when pH increasing. It can also be affected by DOM and NO<sub>3</sub><sup>-</sup> in aqueous solution.

**Key words** oxytetracycline; titanium dioxide; photocatalytic; photodegradation rate constant

近几十年, 抗生素类药物已被广泛应用于药物治疗和畜牧养殖业, 由此引发的潜在危害也引起了越来越多的关注<sup>[1]</sup>。土霉素(OTC)又称氧四环素, 属于四环素类广谱抗生素, 作为抗菌剂和饲料添加剂被广泛地应用于人类和动物。抗生素进入机体后, 少部分经过代谢反应生成无活性的产物, 大部分则以原形及活性代谢物排到体外进入环境; 尤其是 OTC 性质稳定, 在环境中不易降解, 被排泄到环境中仍能稳定存在很长时间, 从而造成环境中的药物残留<sup>[2]</sup>。常规的污水生物处理工艺及自来水厂处理工艺对于抗生素类药物污染难以有效去除<sup>[3]</sup>, 已有的研究表面, 无论是活性污泥法、生物滤池还是加氯消毒工艺都无法有效去除水中的四环素类抗

生素<sup>[4]</sup>。

目前, 紫外光以及模拟太阳光光解 OTC 的可行性已得到证实<sup>[5]</sup>, 然而用 TiO<sub>2</sub> 或者其他光催化剂处理 OTC 的相关报道却有限, 且单纯使用光照射的缺点是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。光催化氧化技术是近年来发展起来的一种新兴水处理技术, 在众多催化

**基金项目:** 上海市科委重点项目(09230500200); 高等学校博士点专项科研基金(20090075120007); 中央高校基本科研业务费专项资金项目(10D11308); 国家自然科学基金资助项目(21007010)

**收稿日期:** 2010-05-27; **修订日期:** 2010-07-21

**作者简介:** 黄丽萍(1985~), 女, 硕士研究生, 主要从事光催化材料处理废水研究工作。E-mail: huangliping107@hotmail.com

\* 通讯联系人, E-mail: chendh@dhu.edu.cn

剂中又由于  $\text{TiO}_2$  光催化氧化具有性质稳定、无毒、催化活性高、无二次污染等优点而被广泛使用<sup>[6]</sup>。它对水中有毒、难生物降解的有机物如农药、染料、卤代芳香烃等物质都具有很好的氧化降解作用<sup>[7,8]</sup>。Reyes 等<sup>[9]</sup>以  $\text{TiO}_2$  作为催化剂,利用 3 种不同的光源照射,研究光催化降解四环素的效果。研究表明,在无  $\text{TiO}_2$  存在单纯使用光源照射时,只有很小一部分的四环素发生降解;相反的,当投加 0.5 g/L 的  $\text{TiO}_2$  时,溶液中的四环素发生快速降解。

实验采用  $\text{TiO}_2$  悬浆体系研究了光催化降解 OTC 的效果,探讨了初始质量浓度、反应过程中光照、催化剂投加量、溶液起始 pH、溶液中 DOM 和  $\text{NO}_3^-$  对降解效果的影响,以及光催化降解过程中的 TOC 的去除和动力学规律。

## 1 材料与方法

### 1.1 仪器与试剂

盐酸土霉素标准品 (CAS no. 2058-46-0, sigma 公司),  $\text{TiO}_2$  (P25, 德国 Degussa), 锐钛相/金红石相体积分数约为 4:1, 比表面积约为  $50 \text{ m}^2/\text{g}$ , 平均粒径约为 30 nm; NaOH, HCl 等其他试剂均为 AR 级; 实验室用水均为蒸馏水。

XPA II 型光化学反应仪 (南京胥江机电厂); 1100 型高效液相色谱仪 (美国 Agilent); TOC-V<sub>CPH/CPN</sub> 总有机碳分析仪 (日本 Shimadzu); PHSJ-4A 型精密酸度计 (上海精密仪器有限公司); TU-1900 双光束紫外可见分光光度计 (北京普析通用仪器有限公司)。

### 1.2 实验装置

光催化反应采用 XPA-II 型光化学反应仪, 包括光化学反应设备、箱体和控制器 3 部分构成。光化学反应设备由光源、反应容器 (有效容积 250 mL)、磨口石英冷阱以及磁力搅拌器构成。反应设备均置于主体箱内, 光源和搅拌器由箱体外的控制器控制。紫外光源采用 500 W 高压汞灯 (主波长 365 nm), 反应溶液中心处的平均光强  $1.07 \text{ mW} \cdot \text{cm}^2$ 。模拟太阳光采用 1 000 W 氙灯 ( $\lambda > 290 \text{ nm}$ ), 平均光强为  $0.85 \text{ mW} \cdot \text{cm}^2$ 。反应进行时, 石英冷阱中通冷凝水, 使得冷阱和反应容器中间的反应液温度保持恒定 ( $25 \pm 1$ ) °C。

### 1.3 实验方法

#### 1.3.1 光催化实验

配置一定浓度的 OTC 溶液, 并加入一定量

$\text{TiO}_2$ , 超声 10 min, 使催化剂在溶液中分散均匀。将混合液转入光化学反应器中, 开启磁力搅拌、高压汞灯 (500 W), 待汞灯稳定后计时, 每隔 10 min 取样 10 mL, 所得样液在 4 000 r/min 下离心 15 min, 再经  $0.45 \mu\text{m}$  针头过滤器过滤后, HPLC 测定其峰面积, 根据总峰面积的减少计算其去除率。

#### 1.3.2 OTC 的测定

使用 Eclipse XDB-C18 (4.6 mm × 150 mm, 5  $\mu\text{m}$ ) 色谱柱; 进样量 20  $\mu\text{L}$ ; 流速 1.5 mL/min; 流动相为水和乙腈, 体积比为 70:30; 检测波长 355 nm。

## 2 结果与讨论

### 2.1 光照和催化剂的影响

实验固定催化剂投加量为 50 mg/L, OTC 初始浓度为 50 mg/L, pH 为 4.05 ~ 4.10, 光照时间 90 min, 比较了暗反应吸附、太阳光/ $\text{TiO}_2$ 、UV 照射和 UV/ $\text{TiO}_2$  4 种条件下 OTC 的光催化降解速率。

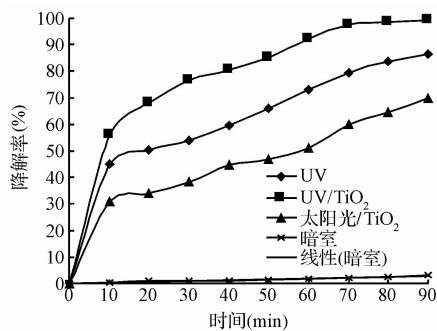


图1 光照和催化剂对 OTC 降解率的影响

Fig. 1 Variations of OTC degradation under different conditions

由图 1 可知, 在没有光照的暗室中, 虽然投加了催化剂, 但 OTC 仍可以稳定存在, 催化剂对 OTC 的吸附作用也可忽略, 整个过程的降解率几乎为 0; 在 1 000 W 球形氙灯照射且加入纳米  $\text{TiO}_2$  的太阳光/ $\text{TiO}_2$  光催化氧化体系中, 反应 90 min 后, OTC 的降解率为 70%; 在 500 W 高压汞灯 (主波长 365 nm) 照射但不使用催化剂的条件下, 反应 90 min 后, OTC 降解率为 86%; 在紫外和催化剂协同作用下, 10 min 后降解率为 57%, 30 min 后达到 77%, 90 min 后几乎完全降解, 降解率达到 99%。对比以上 4 种条件可发现, 单独使用 500 W 汞灯对 OTC 的去除效果要高于使用 1 000 W 氙灯作为光源的太阳光/ $\text{TiO}_2$  光催化氧化体系。这说明相比氙灯而言, 紫外灯更适合作为 OTC

的光催化氧化降解的辐照光源。

对于 UV 体系,发生降解的原因主要是 OTC 直接吸收紫外光辐射能量而光催化氧化降解。对于添加光催化剂的体系,因为 TiO<sub>2</sub> 的禁带宽度 3.2 eV,光吸收阈值为 387.5 nm,在紫外区,当用波长小于 387.5 nm (即能量大于其禁带宽度)的光照射时,才能激发电子跃迁到导带,在粒子表面产生电子-空穴对(e-h)。光生电子能够与 O<sub>2</sub> 发生作用生成 HO<sub>2</sub>· 和 O<sub>2</sub><sup>-</sup>· 等活性氧类,空穴能够同吸附在催化剂粒子表面的 OH 或 H<sub>2</sub>O 发生作用生成·OH,这些物质都能参与氧化还原反应,将有机物逐步氧化<sup>[10]</sup>。从光强角度比较,两者光强相近。但汞灯可以利用的包括 254 nm 和 365 nm 两个部分,而氙灯(λ > 290 nm)只有 365 nm 部分。所以相比紫外灯而言,降解效果会有所降低。4 种条件下对比,UV/TiO<sub>2</sub> 体系的光催化氧化降解效果最佳,说明两者之间有很好的协同作用。

## 2.2 OTC 降解过程中 TOC 的变化

已有研究表明,OTC 的四环结构比较稳定,各种氧化过程只对其四环结构上的一些官能团起作用,其主体四环结构并不能遭到破坏,所以 TOC 的去除率一直很低。Jiao 等<sup>[5]</sup>利用 500 W 中压汞灯对 OTC 进行光降解研究,结果表明,光照 240 min 后,尽管降解率可以达到 90%,但 TOC 只去除了 13.5%。另外,他们也和对 OTC 有着相似结构的四环素进行了相似的光降解研究<sup>[11]</sup>,在四环素降解 73% 的过程中,TOC 的去除率也只有 15%。

OTC 降解过程中 TOC 的变化如图 2 所示。对比 UV 和 UV/TiO<sub>2</sub> 2 种体系,反应结束时,TOC 去除率分别为 20% 和 74%,说明光降解只能从表观上去除 OTC,其主体结构萘酚环并没有被打破,可能

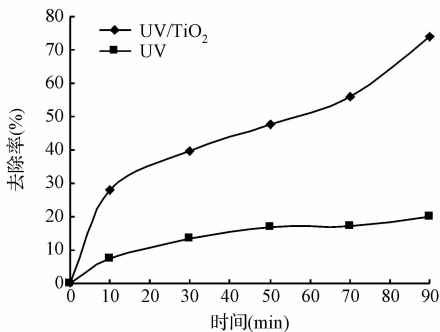


图 2 反应过程中 TOC 的变化

Fig. 2 Change of TOC in reaction process

生成了难于光降解的中间产物。当使用 UV/TiO<sub>2</sub> 体系时,TOC 去除率仍可以达到 74%,中间产物大部分被无机化,转化为无毒无害的 CO<sub>2</sub> 和 H<sub>2</sub>O。因此,相比紫外,UV/TiO<sub>2</sub> 联用工艺对 OTC 的降解更为安全有效。

## 2.3 初始质量浓度的影响

光催化属于非均相反应,其反应机理为“吸附-表面反应-解吸”,这种反应模式可用 Langmuir-Hinshelwood (L-H) 动力学模式表示。假设只考虑目标物浓度的变化而忽略其中间产物的影响,Langmuir-Hinshelwood 动力学方程可表示为如下一级反应动力学方程<sup>[12]</sup>:

$$-dc/dt = Kc \quad (1)$$

(1) 中  $t$  为反应时间, $c$  为溶液中土霉素的瞬时浓度。当反应时间从 0 到  $t$  时刻时,上式积分为:

$$\ln c = -Kt + \ln c_0 \quad (2)$$

改变 OTC 的初始质量浓度,分别为 30、50、70、90 mg/L,研究不同初始质量浓度对光催化降解效果的影响。实验固定 TiO<sub>2</sub> 投加量为 50 mg/L,起始 pH 为 4.05 ~ 4.10,光照时间 90 min。由  $\ln c-t$  作图可知,不同 OTC 初始浓度下,光催化降解动力学符合一级动力学模型,实验数据拟合结果如图 3 和表 1 所示。

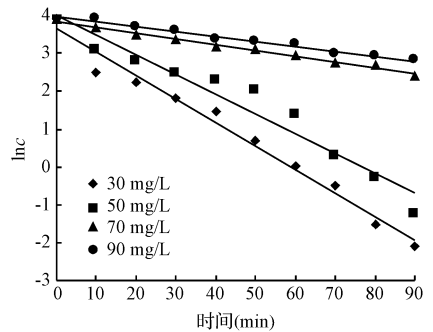


图 3 不同初始浓度条件下 OTC 光降解拟合曲线

Fig. 3 Photodegradation fitting curves of OTC at different initial concentrations

表 1 不同初始浓度 OTC 一级反应动力学参数  
Table 1 Photodegradation kinetic parameters of OTC at different initial concentrations

OTC 初始浓度 (mg/L)	一级反应动力学方程	$K$ (min <sup>-1</sup> )	$R^2$
30	$\ln c = -0.0619t + 3.6375$	0.0619	0.9810
50	$\ln c = -0.0524t + 4.0145$	0.0524	0.9641
70	$\ln c = -0.0155t + 3.8524$	0.0155	0.9877
90	$\ln c = -0.0130t + 3.9564$	0.0130	0.9869

虽然不同浓度的 OTC 光催化反应均符合一级动力学模型,但初始浓度不同,反应速率常数也不同。随着初始质量浓度的提高,反应速率从  $0.0619 \text{ min}^{-1}$  减小到  $0.0130 \text{ min}^{-1}$ ,原因主要是当催化剂的量固定时,它的表面积也是一定的,但光催化降解效果主要是由吸附在催化剂表面的污染物的多少决定的。因为根据光催化氧化机理,催化剂表面上光生电子和空穴的复合可以在小于  $10^{-9} \text{ s}$  内完成,但载流子被俘获的速率相对较慢,通常需要  $10^{-8} \sim 10^{-7} \text{ s}$ ,所以只有吸附在催化剂表面的污染物才有可能获得高活性的电子和空穴发生反应<sup>[13]</sup>。实验中  $\text{TiO}_2$  浓度固定为  $50 \text{ mg/L}$ ,即催化剂的表面积一定,则活性中心也是有限的。当 OTC 浓度增大,活性中心不变或被中间产物占据,导致活性部位相对减少,从而造成反应速率降低。

#### 2.4 催化剂用量的影响

实验固定 OTC 初始质量浓度为  $50 \text{ mg/L}$ ,光照时间  $90 \text{ min}$ ,pH 为  $4.05 \sim 4.10$ 。改变催化剂投加量,考察不同  $\text{TiO}_2$  投加量对 OTC 光催化降解速率常数的影响。结果表明,不同  $\text{TiO}_2$  质量浓度分别为  $30, 50, 70$  和  $100 \text{ mg/L}$  时,光催化降解 OTC 符合一级反应动力学方程,拟合曲线如图 4 所示。

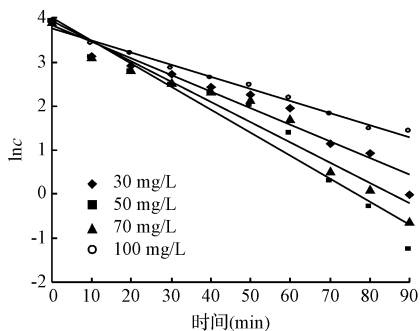


图 4 不同  $\text{TiO}_2$  投加量下 OTC 光降解拟合曲线

Fig. 4 Photodegradation fitting curves of OTC at different  $\text{TiO}_2$  dosages

由图 4 可知,催化剂投加量从  $30 \text{ mg/L}$  增加到  $50 \text{ mg/L}$  时,降解速率从  $0.0375 \text{ min}^{-1}$  增加到  $0.0524 \text{ min}^{-1}$ ,降解效果明显增加。表明增加投量可增加反应物与催化剂颗粒表面的接触,增加了活性中心数,产生更多的活性自由基  $\cdot\text{OH}$ ,提高催化效率。但当投加量为  $70 \text{ mg/L}$  和  $100 \text{ mg/L}$  时,速率常数相比  $50 \text{ mg/L}$  反而下降,分别为  $0.0460 \text{ min}^{-1}$  和  $0.0274 \text{ min}^{-1}$ 。说明  $\text{TiO}_2$  投量过多造成了溶液

浑浊度增加,引起光分散、光通路堵塞等现象,削弱了反应体系对光的充分吸收,紫外光与催化剂间受这种遮蔽作用的影响,导致光催化效率的降低<sup>[14]</sup>。

#### 2.5 溶液起始 pH 值的影响

pH 值是影响环境中抗生素迁移与转化的重要因素之一<sup>[15]</sup>。 $\text{TiO}_2$  非均相体系中固液界面的性质随溶液 pH 值的变化而变化,对  $\text{TiO}_2$  表面态、界面电位和表面电荷及聚集性均有影响<sup>[16]</sup>,且不同物质的光降解有不同的最佳 pH 值<sup>[17]</sup>。实验固定 OTC 初始浓度为  $50 \text{ mg/L}$ , $\text{TiO}_2$  投加量为  $50 \text{ mg/L}$ ,光照时间  $90 \text{ min}$ 。用 HCl 和 NaOH 调节 pH 值,研究不同 pH 条件对 OTC 光催化降解效果的影响。

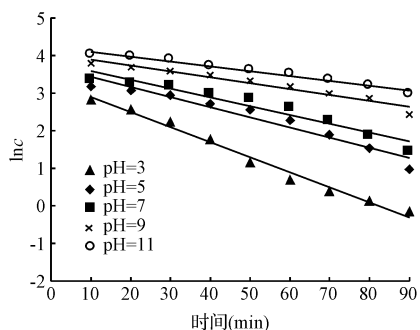


图 5 不同初始 pH 下 OTC 光降解拟合曲线

Fig. 5 Photodegradation fitting curves of OTC at different initial pH

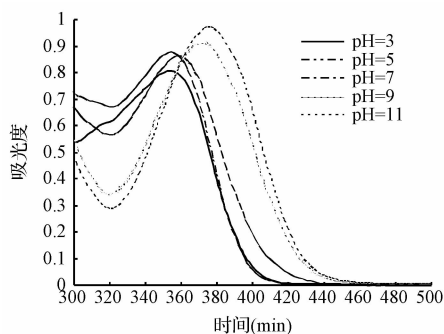


图 6 不同溶液 pH 条件下 OTC 的吸收峰

Fig. 6 Absorbance spectrum of OTC at different solution pH

由图 5 可知,溶液起始 pH 对 OTC 的去除影响较大,随着 pH 值的增大,OTC 的降解速率常数逐渐降低。pH 从 3 增加到 11,光催化降解速率常数从  $0.0399 \text{ min}^{-1}$  减小到  $0.0138 \text{ min}^{-1}$ 。OTC 在不同 pH 下,会呈现不同的离子形态  $\text{OTC}^+$ 、 $\text{OTC}$ 、 $\text{OTC}^-$ <sup>[6]</sup>。OTC 在酸性条件下,会得到一个  $\text{H}^+$ ,带

正电荷;中性条件下,不带电荷;碱性条件下,失去一个 H<sup>+</sup>,带一个负电荷。结果表明,在 OTC<sup>+</sup> 形态下,会促进降解;而 OTC<sup>-</sup> 形态下,降解会受到抑制。一般来说,pH 值影响单纯的光降解主要是因为改变了有机物的质子状态以及吸收光谱<sup>[18]</sup>。图 6 显示了不同 pH 条件下,OTC 在 300 ~ 500 nm 的紫外可见吸收光谱。pH 从 3 变化到 11 时,吸收峰逐渐增强。对应着 OTC 的光降解速率常数应该增加,这与前面得出的不同 pH 条件下 TiO<sub>2</sub> 光催化土霉素的规律相反。原因是随着 pH 值增加,使得催化剂表面带上负电荷,而溶液中呈现 OTC<sup>-</sup> 形态的粒子也逐渐增加,两者相互排斥,且排斥作用会逐渐增强,这就影响了光催化剂在 OTC 表面的吸附,使得反应物与催化剂的有效接触机会下降<sup>[19]</sup>。故随着时间的增加,光催化降解速率逐渐降低,低 pH 时,虽然催化剂表面带正电荷不易吸附 OTC<sup>+</sup>,但吸附在 TiO<sub>2</sub> 表面的 OH<sup>-</sup> 增多,相应地由 h<sup>+</sup> 氧化 OH<sup>-</sup> 生成的 ·OH 增多,氧化速率必然增大。

## 2.6 溶液中 DOM 和 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 的影响

溶解性有机物(DOM)和 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 在自然界水环境中普遍存在<sup>[20]</sup>。它们对于溶液中有有机物的去除起着重要的作用。在自然界的水环境中,腐殖酸(HA)是 DOM 的一种主要成分。实验固定 OTC 初始质量浓度为 50 mg/L, TiO<sub>2</sub> 投加量为 50 mg/L, 起始 pH = 4.05 ~ 4.10, 光照时间 90 min, 通过投加 HA 来模拟自然水体中的天然有机物, 考察水中不同 HA 浓度对 OTC 光催化降解速率的影响。

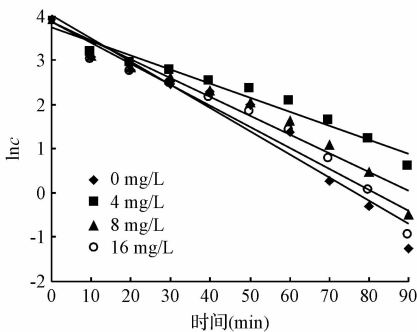


图 7 不同 HA 浓度下 OTC 光降解拟合曲线  
Fig. 7 Photodegradation fitting curves of OTC at different humic acid concentrations

由图 7 可知,水溶液中有 HA 存在与无 HA 存在两者比较可知,有 HA 存在的光催化速率降低。研究表明,UV/TiO<sub>2</sub> 对 HA 也有去除作用,则此时反

应中 HA 与 OTC 竞争羟基自由基,另外还通过挡光效应影响 OTC 的降解,导致 OTC 的降解受到抑制<sup>[21]</sup>。但 HA 作为天然存在的光敏物质,通过能量转换可导致有机物的直接降解,也可能诱发 ·OH 产生<sup>[22]</sup>。当 HA 浓度从 4 mg/L 增加到 16 mg/L 时,可以发现此现象。

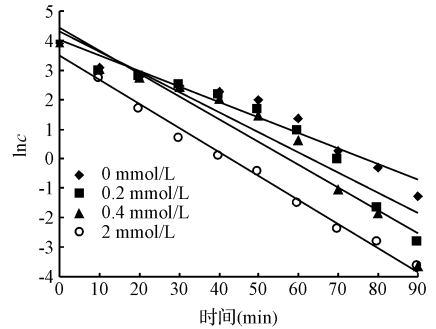


图 8 不同 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 浓度下 OTC 光降解拟合曲线  
Fig. 8 Photodegradation fitting curves of OTC at different NO<sub>3</sub><sup>-</sup> concentrations

图 8 显示了水中不同 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 浓度对 OTC 光催化降解速率的影响。当分别添加 0、0.2、0.4 和 2 mmol/L 的 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 时,光催化降解速率常数分别为 0.0524、0.0682、0.0772 和 0.0816 min<sup>-1</sup>。说明溶液中 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 浓度的增加可以提高光催化效率。含 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 的溶液可能产生如 ·OH 等活性物质,致使 OTC 迅速降解<sup>[23]</sup>。NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 的存在对于提高溶液中 OTC 的降解效率有着显著的影响。

## 3 结论

(1) UV/TiO<sub>2</sub> 能够有效去除水中半微量的 OTC。对于初始浓度为 50 mg/L 的 OTC 溶液,催化剂用量 50 mg/L, pH = 4.05 ~ 4.10, 反应 90 min, OTC 降解率达到 99%, TOC 的去除率也可以达到 74%。

(2) OTC 的光催化降解反应符合一级反应动力学方程。OTC 初始浓度、催化剂投加量、溶液起始 pH 值和溶液中 DOM 和 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 浓度等因素都影响光催化降解效果。OTC 的初始浓度从 30 mg/L 增大到 90 mg/L, 反应速率从 0.0619 min<sup>-1</sup> 降低到 0.0130 min<sup>-1</sup>; 随着光催化剂投加量的增大,光降解速率常数先增大后减小; 增加溶液的 pH 值, 速率常数逐渐减小; 溶液中的 DOM 和 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 也会影响光降解效率。

## 参考文献

- [1] Richardson B. J., Lam P. K. S., Martin M. Emerging chemicals of concern: Pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in Asia, with particular reference to Southern China. *Marine Pollution Bulletin*, **2005**, 50(9): 913-920
- [2] Hirsch R., Ternes T., Haberer K., et al. Occurrence of antibiotics in the aquatic environment. *Science of the Total Environment*, **1999**, 225(1-2): 109-118
- [3] Ternes T. A., Meisen Heimer M., McDowell D., et al. Removal of pharmaceuticals during drinking water treatment. *Environmental Science and Technology*, **2002**, 36(17): 3855-3863
- [4] Watkinson A. J., Murby E. J., Costanzo S. D. Removal of antibiotics in conventional and advanced wastewater treatment: Implications for environmental discharge and wastewater recycling. *Water Research*, **2007**, 41(18): 4164-4176
- [5] Jiao S. J., Zheng S. R., Yin D. Q., et al. Aqueous oxytetracycline degradation and the toxicity change of degradation compounds in photoirradiation process. *Journal of Environmental Sciences*, **2008**, 20(7): 806-813
- [6] Fujishima A., Zhang X. T. Titanium dioxide photocatalysis: Present situation and future approaches. *Comptes Rendus Chimie*, **2006**, 9(5-6): 750-760
- [7] Rao N. N., Sangeeta D. Photocatalytic degradation of mixed surfactants and some commercial soap and detergent products using suspended TiO<sub>2</sub> catalysts. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **1996**, 104(3): L197-L199
- [8] Lee J. M., Kim M. S., Kim B. W. Photodegradation of bisphenol A with TiO<sub>2</sub> immobilized on the glass tubes including the UV light lamps. *Water Research*, **2004**, 38(16): 3605-3613
- [9] Reyes C., J. Fern'andez, Freer J., et al. Degradation and inactivation of tetracycline by TiO<sub>2</sub> photocatalysis. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **2006**, 184(1-2): 141-146
- [10] 唐玉朝, 胡春, 王怡中. TiO<sub>2</sub> 光催化反应机理及动力学研究进展. *化学进展*, **2002**, 14(3): 192-199  
Tang Y. C., Hu C., Wang Y. Z. Recent advances in mechanisms and kinetics of TiO<sub>2</sub> photocatalysis. *Progress in Chemistry*, **2002**, 14(3): 192-199 (in Chinese)
- [11] Jiao S. J., Zheng S. R., Yin D. Q., et al. Aqueous photolysis of tetracycline and toxicity of photolytic products to luminescent bacteria. *Chemosphere*, **2008**, 73(3): 377-382
- [12] Konstantinou I. K., Sakellariades T. M., Sakkas V. A., et al. Photocatalytic degradation of selected s-Triazine herbicides and organophosphorus insecticides over aqueous TiO<sub>2</sub> suspensions. *Environmental Science and Technology*, **2001**, 35(2): 398-405
- [13] 李青松, 高乃云, 马晓雁, 等. TiO<sub>2</sub> 光催化降解水中内分泌干扰物 17 $\beta$ -雌二醇. *环境科学*, **2007**, 28(1): 120-125  
Li Q. S., Gao N. Y., Ma X. Y., et al. Photocatalytic endocrine disruptor 17 $\beta$ -estradiol (E2) in drinking water by nano titanium suspended system. *Environmental Science*, **2007**, 28(1): 120-125 (in Chinese)
- [14] 梁凤颜, 尹平河, 赵玲, 等. 水体中微污染磺胺嘧啶光催化降解行为. *生态环境学报*, **2009**, 18(4): 1227-1230  
Liang F. Y., Yin P. H., Zhao L., et al. Photocatalytic degradation of trace sulfadiazine in water. *Ecology and Environmental Sciences*, **2009**, 18(4): 1227-1230 (in Chinese)
- [15] Rubert K., Pedersen J. A. Kinetics of oxytetracycline reaction with a hydrous manganese oxide. *Environmental Science and Technology*, **2006**, 40(23): 7216-7221
- [16] Kormann C., Bahnmann D. W., Hoffmann M. R. Photolysis of chloro-form and other organic molecules in aqueous TiO<sub>2</sub> suspensions. *Environmental Science and Technology*, **1991**, 25(3): 494-500
- [17] 刘守新, 刘鸿. 光催化及光电催化基础与应用. 北京: 化学工业出版社, **2006**. 59-63
- [18] Boreen A. L., Arnold W. A., McNeill K. Photochemical fate of sulfa drugs in the aquatic environment: Sulfa drugs containing five-membered heterocyclic groups. *Environmental Science and Technology*, **2004**, 38(14): 3933-3940
- [19] 赵纯, 邓慧萍, 商冉. 改进紫外消毒工艺去除水中土霉素. *土木建筑与环境工程*, **2009**, 31(2): 152-156  
Zhao C., Deng H. P., Shang R. Removal of oxytetracycline in water by improved UV disinfection process. *Journal of Civil, Architectural & Environmental Engineering*, **2009**, 31(2): 152-156 (in Chinese)
- [20] Squillace P. J., Scott J. C., Moran M. J., et al. VOCs, pesticides, nitrate, and their mixtures in groundwater used for drinking water in the United States. *Environmental Science and Technology*, **2002**, 36(9): 1923-1930
- [21] Canonica S., Jans U., Stemmler K., et al. Transformation kinetics of phenol in water: Photosensitization by dissolved natural organic material and aromatic ketone. *Environmental Science and Technology*, **1995**, 29(7): 1822-1831
- [22] Scully N., McQueen D., Lean D., et al. Hydrogen peroxide formation: The interaction of ultraviolet radiation and dissolved organic carbon in lake waters along a 43-75 gradient. *Limnology and Oceanography*, **1996**, 41(3): 540-548
- [23] Lam M. W., Tantuco K., Mabury S. A. Photofate: A new approach in accounting for the contribution of indirect photolysis of pesticides and pharmaceuticals in surface water. *Environmental Science and Technology*, **2003**, 37(5): 899-907