DOI:10.7524/j.issn.0254-6108.2018082302

范素兵,吕俊敏,马玉龙,等.Cu修饰成型 13X 分子筛对水中四环素的吸附行为[J].环境化学,2018,37(12):2721-2729. FAN Subing, LV Junmin, MA Yulong, et al. Adsorption behavior of modified shaped 13X zeolite for removing tetracycline in aqueous solution[J]. Environmental Chemistry,2018,37(12):2721-2729.

Cu修饰成型 13X 分子筛对水中四环素的吸附行为*

范素兵 吕俊敏 马玉龙** 杨小风

(宁夏大学省部共建煤炭高效利用与绿色化工国家重点实验室,宁夏大学化学化工学院,银川,750021)

摘 要 针对水中四环素有机污染物去除,选择Cu(II)表面修饰的成型分子筛 Cu-13X(s)为吸附剂,系统研 究了吸附行为,考察了吸附剂的再生使用性能.结果表明:Cu-13X(s)分子筛晶型、形貌及硅铝比与交换前基本 一致.吸附动力学研究表明该过程符合准二级动力学模型;对于高浓度四环素水溶液,颗粒内扩散为吸附的速 控步,但不是唯一的速控步.四环素在 Cu-13X(s)分子筛上的吸附均符合 Langmuir 单分子层吸附模型,是自发 且混乱度降低的放热过程.Cu-13X(s)再生 4 次后,去除率稳定,具有良好的再生使用性能. 关键词 13X 成型分子筛,四环素,吸附行为,再生.

Adsorption behavior of modified shaped 13X zeolite for removing tetracycline in aqueous solution

FAN SubingLV JunminMA Yulong **YANG Xiaofeng(State Key Laboratory of High-efficiency Utilization of Coal and Green Chemical Engineering;College of Chemistry and Chemical Engineering, Ningxia University, Yinchuan, 750021, China)

Abstract: To remove of organic pollutant tetracycline (TC) in water, Cu(II) modified shaped zeolite (Cu-13X(s)) as an adsorbent was prepared and investigated to understand its adsorption behaviour for TC and regenerability. Results showed that the crystal topology, morphology and Si/Al ratio of Cu-13X(s) almost remained unchanged in comparison to 13X. The adsorption kinetics fitted pseudo-second-order model. For high concentrations of tetracycline, intra-particle diffusion was the rate-determining step, but not the only one. The adsorption isotherms were described well by the Langmuir model, and the process was exothermic and entropically unfavorable. After repeated adsorption-regeneration for 4 times, Cu-13X(s) still possessed constant removal efficiency, indicating excellent regenerability.

Keywords: shaped 13X zeolite, tetracycline, adsorption behavior, regenerability.

抗生素是人类用于治疗疾病而使用的、或为了促进动物的生长和预防动物生病而在动物饲料中添加的一类能够抵抗某种微生物的化学物质.在世界范围内,抗生素的使用量非常大,其中抗生素的滥用情况甚是严重^[1].抗生素进入人和动物机体后,仅有少量经过代谢反应生成无活性的产物,大多数(约70%—90%)以原抗生素的形式通过人和动物的粪便和尿液排出,最终进入水体和土壤环境中^[2-3].抗生

²⁰¹⁸年8月23日收稿(Received: August 23, 2018).

^{*}国家自然科学基金(21467023)和宁夏高校科学研究项目(NGY2016005, NGY2017001)资助.

Supported by the National Natural Science Foundation of China (21467023) and the Scientific Research Foundation of the Higher Education Institutions of Ningxia (NGY2016005, NGY2017001).

^{* *} 通讯联系人,Tel:15209607945, E-mail:nxylma@163.com

Corresponding author, Tel:15209607945, E-mail:nxylma@163.com

素已被公认为是一类新型污染物,具有高生物活性、持久性和生物富集性,是一类生物难降解物^[4].

四环素类抗生素是目前被广泛使用的、在畜禽养殖中施用量最大的一类重要的广谱类抗生素^[5],也 是环境中检出率最高的几种抗生素之一^[6],在一些水环境中已经检出了浓度高达 2.37 μg·L⁻¹的四环 素,在用喂过含四环素饲料的动物粪便施肥的土壤中,可检测到 20 μg·kg⁻¹高浓度残留的四环素^[7-8],而 传统水处理技术根本无法满足深度处理的需求.因此,四环素已经被认为是一种严重的环境污染^[9].

宁夏是我国抗生素原料药主产区之一,占全球四环素约80%的市场份额,因此,宁夏的四环素产业已被国家确定为新一轮西部大开发战略中重点扶持发展的优势特色产业.然而,四环素制药行业的大量生产,必然会产生大量的含有四环素残留的废水和废渣,值得关注的是,近年来,在一些生产企业周围的土壤和水体环境中,不仅已检测到四环素的存在,而且部分残留浓度甚至超过了人们临床治疗时机体血液的用药浓度^[10-11].但四环素属于多环并四苯羧基酰胺母核的衍生物,结构稳定,自然的生物降解根本无法将其去除,从而使其在环境中停留而蓄积.因此,研究有效去除四环素的方法已迫在眉睫.

目前,国内外处理四环素废水/溶液的方法包括氧化降解法、光(催化)降解法、生物降解法、膜分离法、电化学法等.这些方法都已有一定程度的研究^[12-18].与其他方法相比,吸附去除法操作简便,去除效率高、不会产生二次污染物,固体吸附剂也易于分离和再生,表现出更低的能耗和较低的总成本,被运用于环境中抗生素类物质的去除具有很广阔的研究前景^{19]}.

分子筛具有高的吸附性能及易于分离的特点,是一种高效、易再生、环境友好的吸附材料^[20-26].其 中,微孔分子筛是一类具有低硅铝比和高离子交换容量的分子筛.四环素分子中的羟基和酰胺基等供电 子基团,易于和铜离子等二价金属离子发生配位反应,四环素和 Cu²⁺具有很强的配位能力^[27-29].

前期研究工作^[30]表明,采用 Cu-13X 分子筛可以高效地吸附水中四环素,Cu 离子固载在 13X 分子 筛表面,通过络合作用牢固的将四环素吸附在其表面,吸附量可达到 2 g·g⁻¹以上.基于成型分子筛更易 于分离和回收的优点,本文采用 Cu 修饰的商业成型 13X 分子筛为吸附剂,认识其对水中四环素的吸附 行为及再生行为.

1 材料与方法(Materials and methods)

1.1 材料

四环素标品(纯度 98%)和成型 13X 分子筛(含 20%粘结剂)分别购于北京百灵威化学技术有限公司和大连吸附剂厂;乙腈和甲醇均为色谱纯,购于 Sigma-Aldrich 公司;其他试剂均为分析纯,购于国药集团化学试剂有限公司;实验用水为超纯水,由成都唐氏康宁科技发展有限公司生产的超纯水仪(AK-UP-200)制备.

1.2 表征方法

采用 D/MAX 2200PC X 射线衍射仪(XRD)分析样品物相,CuKα 辐射,管电压为 30 kV,管电流为 20 mA,扫描范围为 3°—50°,扫描速度为 8° min⁻¹,步长 0.02°,连续扫描.采用 JSM7500F 型电子扫描显 微镜(SEM)观察样品的颗粒大小、形状、分布和团聚情况,从而分析离子交换对 13X 分子筛的结构和晶 型的影响.采用 X 射线荧光仪(XRF)测定成型 13X 分子筛离子交换前后的硅铝比.

1.3 改性成型 Cu-13X 分子筛的制备

采用离子交换法制备成型 Cu-13X 分子筛吸附剂,称取 5 g 成型 13X 分子筛,加入 250 mL 含有一定浓度 Cu(NO₃)₂水溶液的圆底烧瓶中,80 ℃剧烈搅拌 3 h,冷却后过滤,去离子水洗涤至滤液中不再检出 Cu²⁺,以上 交换过程重复 3 次,然后置于 80 ℃烘箱中过夜烘干,得到 Cu 修饰的成型 13X 分子筛,记作 Cu-13X(s). 1.4 四环素的吸附实验

将一定浓度的 100 mL 四环素溶液置于 250 mL 锥形瓶中,调节溶液的 pH=6.8—7.2(0.01 mol·L⁻¹ 或 0.1 mol·L⁻¹NaOH 溶液调节),加入 0.5—1.5 g Cu-13X(s),将锥形瓶用保鲜膜密封,置于一定温度、120 r·min⁻¹转速下恒温振荡,以一定的时间间隔取样,直至吸附达到平衡.吸附后样品用 0.22 μm 水相滤膜过滤,高效液相色谱(HPLC)测定样品中四环素的浓度.

高效液相色谱分析采用 CTO-10ASVP 高效液相色谱定量滤液中的四环素浓度,四环素检测波长为

356 nm;色谱柱:InertSustain HC-C18 (4.6×150 mm,5 µm);柱温:35 ℃;进样量:20 µL;流动相:有机相(乙 腈:甲醇=2:1),水相(0.01 mol·L⁻¹草酸);流速:0.8 mL·min⁻¹(有机相:0.28 mL·min⁻¹,水相:0.56 mL·min⁻¹). 测定浓度为吸附后的四环素剩余浓度,由此计算改性分子筛对四环素的去除率和吸附量.标准曲线方程为: y=255.34x+16.44(x 为所测样品中 TC 的质量,10⁻⁷ g;y 为色谱峰面积),拟合系数 R²=0.99999.

1.5 吸附动力学

吸附动力学实验在四环素初始浓度分别为 50、100、200、400 mg·L⁻¹下进行, Cu-13X(s)用量为 0.5 g,温度为 50 ℃,初始 pH 值为 7.0.3 种吸附动力学模型分别为准一级动力学模型,准二级动力学模型和颗粒内扩散模型.

准一级动力学模型:	$\ln\left(q_{e}-q_{t}\right)=\ln q_{e}-k_{1}t$	(1	L)
-----------	--	----	----

准二级动力学模型: $t/q_i = 1/(k_2 q_e^2) + t/q_e$ (2)

颗粒内扩散模型: $q_t = k_3 t^{1/2} + C$ (3)

式中, $k_1(\min^{-1})$ 是准一级动力学速率常数; $k_2(\operatorname{mg} \cdot \operatorname{g}^{-1} \cdot \min^{-1})$ 是准二级动力学速率; $k_3(\operatorname{mg} \cdot \operatorname{g}^{-1} \cdot \min^{-1/2})$ 是颗 粒内扩散速率常数; $C(\operatorname{mg} \cdot \operatorname{g}^{-1})$ 是对边界层厚度的一个常数; $q_e(\operatorname{mg} \cdot \operatorname{g}^{-1})$ 和 $q_1(\operatorname{mg} \cdot \operatorname{g}^{-1})$ 分别是吸附平衡和时间*t*时刻时的吸附量.

1.6 吸附等温线

分别在 303 K、313 K 和 323 K 不同温度下进行 Cu-13X(s)对四环素的吸附实验,四环素的浓度分别为 50、100、200、400 mg·L⁻¹,在 250 mL 锥形瓶中加入 100 mL 四环素溶液,调节 pH 值为 7.0,加入 Cu-13X(s) 0.5 g,将锥形瓶用保鲜膜密封,置于恒温水浴振荡器中(120 r·min⁻¹)、以一定的时间间隔取样,直至吸附达 到平衡.吸附后样品用 0.22 μm 水相滤膜过滤,四环素吸附后的剩余浓度通过高效液相色谱检测.

两种吸附等温线模型(Langmuir model 和 Freundlich equation)及其线性方程式分别如下:

Langmuir 型吸附等温线: $q_e = q_{max} K_L C_e / (1 + K_L C_e)$ (4)

 $q_{e} = k_{f}(C_{e})^{1/n}$ (5)

 $1/q_{\rm e} = 1/(q_{\rm max}K_{\rm L}) \times (1/Ce) + 1/q_{\rm max}$ (6)

$$\lg(q_e) = \lg(k_f) + 1/n \lg(C_e)$$
⁽⁷⁾

式中, $q_e(mg \cdot g^{-1})$ 为平衡吸附量, $q_{max}(mg \cdot g^{-1})$ 为最大吸附量, K_L 为 Langmuir 吸附平衡常数, $C_e(mg \cdot g^{-1})$ 为平衡时剩余浓度, k_f 为 Freundlich 吸附平衡常数,n 为系数.

1.7 吸附热力学

Freundlich 型吸附等温线:

等温线线性方程分别为:

平衡常数 K 的计算采用 Khan and Singh (1987)的方法,即通过 $\ln(q_e/C_e)$ 对 q_e 进行拟合,所得直线 外延到 q_e 为零时,计算求得热力学平衡常数 $K^{[31-32]}$.根据热力学平衡常数 K 的变化,计算得出吸附热力 学参数.吉布斯自由能 ΔG 依据公式(8)在不同温度下计算得出,根据公式(9)通过 $\ln K$ 对 1/T 对实验数 据进行拟合,由直线的斜率和截距分别计算得到 ΔH 和 ΔS .

$$\Delta G = -RT \ln K \tag{8}$$

$$\ln K = \Delta H / (-RT) + \Delta S / R \tag{9}$$

1.8 再生行为

将 500 mL 浓度为 1000 mg·L⁻¹的四环素溶液,调节溶液的 pH=7.0(0.1 mol·L⁻¹ NaOH 溶液),加入 0.5 g Cu-13X(s)分子筛加到上述溶液中,把瓶口用保鲜膜密封,置于 50 °C,120 r·min⁻¹下恒温振荡,不 同时间取样,用 0.22 µm 滤膜过滤,测定滤液中四环素浓度,四环素浓度采用高效液相色谱进行分析,测 定波长为 356 nm.将吸附后的 Cu-13X(s)滤出、洗涤、80 °C 过夜干燥,然后置于 300 °C 的气氛炉中,通流 速为 20 mL·min⁻¹的空气,再生时间为 3 h,重复评估再生后的 Cu-13X(s).如此重复 4 次.

2 结果与讨论 (Results and discussion)

2.1 成型 13X 分子筛表面改性前后结构

为了分析离子交换改性对成型 13X 分子筛的骨架、晶型有无影响,对改性前后的样品分别进行了物相分析,对应的 XRD 谱图如图 1 示.由图可以看出,成型 13X 分子筛的 XRD 谱图有明显的 6 个特征

37 卷

峰(6.1°、10.0°、15.4°、23.3°、26.7°、31.0°).成型 13X 分子筛与铜离子进行离子交换后,其特征峰的强度 有所下降,但 Cu²⁺没有影响分子筛的骨架结构和晶型,因此,铜离子交换后的成型 13X 分子筛可以进行 后续的吸附实验研究.



^{2.2} 成型 13X 分子筛表面改性前后形貌

图 2a 和图 2b 分别为成型 13X 分子筛和 Cu²⁺交换后改性 Cu-13X 分子筛的 SEM 照片.由图 2 可以 看出,Cu-13X(s)与 13X 分子筛对比,其形貌没有太大变化,即铜离子的交换并没有改变成型 13X 分子 筛的形态及粒度.



图 2 成型 13X 分子筛(a)及 Cu²⁺交换后的 Cu-13X(s)分子筛(b)的 SEM 图 **Fig.2** SEM images of (a) shaped 13X and (b) Cu-13X(s)

2.3 成型 13X 分子筛改性前后硅铝比变化

表 1 为 13X 分子筛、成型 13X 分子筛和 Cu-13X(s)的硅铝比数据.从表 1 可以看出,成型后的 13X 分子筛硅铝比比 13X 分子筛的硅铝比略高,这是由于成型的分子筛中添加了 20% 的粘结剂高岭土,而高岭土由 60%的 SiO₂、15% 的 Al₂O₃、少量的 Fe₂O₃、TiO₂以及微量 Na₂O、CaO 和 MgO 等组成,导致成型 分子筛硅铝比偏高,而铜离子交换对成型分子筛的硅铝比几乎没有影响.

表1 13X、成型13X和Cu-13X(s)的硅铝比	
----------------------------	--

Table 1	Silicon	aluminum	ratios	of	13X,	shaped	13X	and	Cu-	13X((\mathbf{s})
---------	---------	----------	--------	----	------	--------	-----	-----	-----	------	----------------

	13X	成型 13X Shaped 13X	Cu-13X(s)
SiO ₂ /Al ₂ O ₃	2.50	2.84	2.76

2.4 Cu-13X(s)加入量对吸附实验的影响

用改性后的 Cu-13X(s)吸附起始浓度为 200 mg·L⁻¹,pH 7.0 的四环素的实验中,分子筛的加入量分 别选用 0.1、0.5、1.0、1.5 g.图 3a 为四环素去除率随时间的变化曲线,35 h 后,加入分子筛质量为 0.5、1.0、 1.5 g 时,其去除率分别为 98.1%、99.1%和 99.7%,而 0.1 g 的 Cu-13X(s)对四环素的去除率仅为 83.8%. 加入 0.1 g 吸附剂在 35 h 还未达到平衡,加入 0.5 g 吸附剂在 20 h 左右达到吸附平衡,而加入 1.0 g 和 1.5 g吸附剂则在 10 h 左右就达到了平衡,表明加入过量分子筛吸附剂将会大副缩短平衡吸附时间.将 加入量为 0.5、1.0、1.5 g 的分子筛对四环素的吸附量绘图,结果如图 3b 所示,对四环素的平衡吸附量分 别为 48.9、25.1、16.7 mg·g⁻¹,基本完全吸附水中的四环素,表明加入的分子筛吸附剂远远过量.



图 3 Cu-13X(s)用量对去除四环素性能的影响
 (a:不同用量对四环素去除率的影响;b:不同用量对四环素吸附量的影响)
 Fig.3 Effect of Cu-13X(s) dosage on removing tetracycline

 (a: effect on removal efficiency; b: effect on adsorbed amount)

2.5 吸附动力学分析

分别选用准一级动力学模型、准二级动力学模型和颗粒内扩散模型等 3 种动力学模型对试验数据 进行拟合.根据准一级动力学模型(公式 1), ln ($q_e - q_i$)对时间 t 拟合没有显示出线性关系, 表明该吸附 不符合准一级动力学模型.用伪二级动力学模型(公式 2), t/ q_i 对时间 t 拟合,结果如图 4 和表 2 所示, 其 相关系数 $R^2 > 0.99$, 且拟合计算得到的平衡吸附量(98.81 mg·g⁻¹)与实验数值(91.18 mg·g⁻¹)基本接近, 表明准二级动力学模型能够很好地描述该吸附过程.

为了确定 Cu-13X(s)吸附四环素的扩散机制及速控步骤,采用颗粒内扩散模型(公式 3)以 q₁对 t^{1/2} 作图并进行数据拟合,结果见图 5 和表 2,其相关系数随四环素溶液浓度的增高而变大,这表明颗粒内 扩散对较高浓度的四环素在 Cu-13X(s)上的吸附影响较大.颗粒内扩散是较高浓度四环素在 Cu-13X(s) 上吸附的速率控制步骤,但由于拟合直线不通过原点,说明吸附剂内部扩散不是唯一控制步骤,吸附速 率同时还受颗粒外扩散过程的控制^[26].对于低浓度四环素溶液(50、100 mg·L⁻¹)的吸附过程,q₁-t^{1/2}曲 线均呈现出多段线性,表明吸附剂内部扩散不是该吸附过程的控制步骤,吸附过程有多个步骤发生.

	Table 2 Fitting	parameters of pseudo	-second-order i	nodel and intra-partic	te diffusion mode	<u>9</u>
Co/	准二级动力]学模型 Pseudo-second-	order model	颗粒内扩散模	[型 Intra-particle di	ffusion model
$(\operatorname{mg} \cdot L^{-1})$	$q_{ m e}$	$K_2 \times 10^{-4}$	P ²	K_3/	С/	P ²
($(\mathrm{mg} \cdot \mathrm{g}^{-1})$	$(g \cdot mg^{-1} \cdot min^{-1})$	K	$(\operatorname{mg} \cdot \operatorname{g}^{-1} \cdot \operatorname{min}^{-1/2})$	$(mg \cdot g^{-1})$	A
50	12.94	1441.85	0.99987	1.35	6.51	0.72702
100	26.97	190.96	0.99946	3.48	8.45	0.89731
200	55.58	48.04	0.99832	7.35	12.52	0.96275
400	98.81	17.16	0.99778	9.89	23.95	0.96064

まっ	准二级动力受横刑和颗粒肉扩散横刑扣入会*
衣 4	"他————————————————————————————————————



图 4 不同浓度四环素溶液的 Cu-13X(s) 吸附动力学和准二级动力学模型拟合结果 Fig.4 Adsorption kinetics of TC on Cu-13X(s) and linear fitting by Pseudo-second-order model



图 5 不同浓度四环素溶液的 Cu-13X(s)颗粒内扩散模型拟合结果 **Fig.5** Fitting curves of intra-particle diffusion model on Cu-13X(s)

2.6 吸附等温线分析

依据 Langmuir 公式(6), C_e/q_e 对 C_e 进行线性拟合, 依据 Freundlich 公式(7), $\lg q_e$ 对 $\lg C_e$ 进行线性 拟合, 分别计算得出两种吸附等温线方程参数, 如表 3 所示. 从相关系数 R^2 可知, 相比之下, Langmuir 模 型的拟合度好于 Freundlich 模型, 而且 Langmuir 方程拟合得到的 q_{max} 与实验值吻合良好, 表明 Langmuir 等温线能较好地描述 Cu-13X(s)分子筛对四环素的吸附行为, 四环素在 Cu-13X(s) 表面的吸附过程为 单分子层吸附. 此结果与前期研究结果^[30]一致, 表明 13X 分子筛成型后并没有对吸附机制造成影响.

TT / IZ		Langmuir			Freundlich	
1/ K	$q_{\rm max}/({\rm mg}\cdot{\rm g}^{-1})$	$K_{\rm L}/({\rm L}\cdot{\rm mg}^{-1})$	R^2	$k_{ m f}$	n	R^2
303	66.53	0.18	0.9995	9.07	2.43	0.983
313	87.87	0.09	0.9965	15.22	4.42	0.948
323	90.66	4.46	0.9843	18.53	3.01	0.929

表3 吸附等温线拟合参数

2.7 吸附热力学分析

由计算得到的热力学常数 K,根据公式(8)和(9),计算得到不同温度下的 ΔG 、 ΔS 和 ΔH ,所得数据 见表 4.由表中参数分析得出,在 Cu-13X(s)分子筛上的吸附也是一个自发的、放热的、混乱度降低的 过程.

表4 Cu-13X(s)吸附热力学参数计算结果

	Tabl	e 4 Calculated thermo	dynamic parameters on Cu-I	3X(s)	
<i>T/</i> K	Κ	$\Delta G/(\mathrm{kJ}\cdot\mathrm{mol}^{-1})$	$\Delta S / (\mathbf{J} \cdot \mathrm{mol}^{-1} \cdot \mathbf{K}^{-1})$	$\Delta H/(\mathrm{kJ}\cdot\mathrm{mol}^{-1})$	
303	3.68	-3280.03			
313	1.86	-1618.13	-13.97	-3.78	
323	1.48	-1056.97			
					_

2.8 Cu-13X(s)的再生

采用大浓度的四环素水溶液进行吸附-再生实验,高温焙烧再生后 Cu-13X(s)由明显的棕色变为原来的浅蓝色.再生四次后,Cu-13X(s)对四环素的去除率仍能达到 97.8%(见图 6),性能无衰减,表明 Cu-13X(s)在四环素的去除中有很好的再生性能,此再生方法对分子筛吸附材料无明显影响.





3 结论(Conclusion)

本文采用离子交换法,将成型 13X 分子筛进行 Cu²⁺表面修饰,制备得到 Cu-13X(s),用于吸附去除

四环素的试验研究,并考察了 Cu-13X(s)的再生性能.

(1)离子交换改性后的 Cu-13X(s)骨架结构和晶型仍较好地保持,其形态、粒度及硅铝比均与成型 13X 分子筛基本保持一致.

(2)准二级动力学模型能够很好地描述 Cu-13X(s)对四环素吸附行为.Cu-13X(s)在吸附高浓度四 环素过程中,颗粒内扩散是吸附过程的一个速控步骤,但不是唯一的速控步.对于低浓度的四环素溶液 的吸附,也有多个控制步骤参与.

(3) Langmuir 单分子层吸附能较好地拟合不同温度下改性分子筛对四环素的吸附实验.吸附热力学数据表明,Cu-13X(s)吸附四环素的过程是一个自发且混乱度降低的放热过程.

(4)Cu-13X(s)再生4次后,对四环素的去除率依然保持在97.8%,表明改性13X分子筛在四环素的吸附实验中具有良好的再生性能.

参考文献(References)

- [1] 李伟明, 鲍艳宇, 周启星.四环素类抗生素降解途径及其主要降解产物研究进展[J]. 应用生态学报,2012,23(8):2300-2308.
 LI W M, BAO Y Y, ZHOU Q X. Degradation pathways and main degradation products of tetracycline antibiotics: Research progress[J].
 Chinese Journal of Applied Ecology, 2012, 23(8):2300-2308(in Chinese).
- [2] DAGHRIR R, DROGUI P. Tetracycline antibiotics in the environment: A review [J]. Environmental Chemistry Letters, 2013, 11: 209-227.
- [3] ZHOU Q, ZHANG M C, SHUANG C D, et al. Preparation of a novel magnetic powder resin for the rapid removal of tetracycline in the aquatic environment[J]. Chinese Chemical Letters, 2012, 23:745-748.
- [4] 戴江栋.多级孔碳基材料的可控制备及其高效分离抗生素行为和机理研究[D]. 镇江:江苏大学,2016.
 DAI J D. Controlled preparation of porous carbon-based materials and study on behavior and mechanism of high-efficiency antibiotic separation[D]. Zhenjiang: Jiangsu University, 2016(in Chinese).
- [5] LI R P, ZHANG Y, LEE C C, et al. Hydrophilic interaction chromatography separation mechanisms of tetracyclines on amino-bonded silica column[J]. Journal of Separation Science, 2011, 34:1508-1516.
- [6] XIE X J, ZHOU Q X, HE Z C, et al. Physiological and potential genetic toxicity of chlortetracycline as an emerging pollutant in wheat (Triticum aestivum L.)[J]. Environmental Toxicology and Chemistry, 2010, 29:922-928.
- PENA A, PAULO M, SILVA L J G, et al. Tetracycline antibiotics in hospital and municipal wastewaters: A pilot study in Portugal [J]. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2010, 396:2929-2936.
- [8] DEBLONDE T, COSSU-LEGUILLE C, HARTEMANN P. Emerging pollutants in wastewater: A review of the literature [J]. International Journal of Hygiene and Environmental Health, 2011, 214:442-448.
- [9] LIU M M, HOU L A, YU S L, et al. MCM-41 impregnated with A zeolite precursor: Synthesis, characterization and tetracycline antibiotics removal from aqueous solution [J]. Chemical Engineering Journal, 2013, 223:678-687.
- [10] 刘莉莉,郭倩倩,陈鑫,等.城市污水处理厂四环素抗性菌的筛选及其抗性基因分析[J].环境科学学报,2017,37(11): 4039-4046.

LIU L L, GUO Q Q, CHEN X, et al. Isolation of tetracycline resistant bacteria and the analysis of its antibiotic resistance genes from municipal wastewater treatment plant[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2017,37(11): 4039-4046(in Chinese).

- [11] LARSSON D G J, FICK J. Transparency throughout the production chain-a way to reduce pollution from the manufacturing of pharmaceuticals[J]. Regulatory Toxicology and Pharmacology, 2009, 53:161-163.
- [12] 俞幼萍,高品,刘保江,等. 新型光-类芬顿催化剂纳米 Fe VO₄的制备及其对盐酸四环素的降解性能[J]. 环境工程学报,2017,11 (1):401-407.

YU Y P, GAO P, LIU B J, et al. Preparation and degradation properties toward tetracycline hydrochloride of a new photo-Fenton-like catalyst nano Fe VO₄[J], Chinese Journal of Environmental Engineering, 2017, 11(1):401-407(in Chinese).

- [13] HOMEM V, SANTOS L. Degradation and removal methods of antibiotics from aqueous matrices-a review [J]. Journal of Environmental Management, 2011, 92:2304-2347.
- [14] 王丽琼,王凯,马玉龙.改性蒙脱石吸附制药废水中残留四环素的研究[J].环境科学与技术,2017,40(8):197-201.
 WANG L Q, WANG K, MA Y L. Study on adsorption of residual tetracycline in pharmaceutical wastewater using modified montmorillonite
 [J], Environmental Science & Technology, 2017,40(8):197-201(in Chinese).
- [15] KOYUNCU I, ARIKAN O A, WIESNER M R, et al. Removal of hormones and antibiotics by nanofiltration membranes [J]. Journal of Membrane Science, 2008, 309:94-101.
- [16] MIYATA M, IHARA I, YOSHID G, et al. Electrochemical oxidation of tetracycline antibiotics using a Ti/TiO₂ anode for wastewater treatment of animal husbandry[J]. Water Science and Technology, 2011, 63:456-461.
- [17] WANG Y, ZHANG H, CHEN L, et al. Ozonation combined with ultrasound for the degradation of tetracycline in a rectangular air-lift

reactor[J]. Separation and Purification Technology, 2012, 84:138-146.

- [18] 郭照冰,周飞,张超智,等.水中四环素的超声辐照降解[J].环境化学,2012,31(8):1215-1221.
 GUO Z B, ZHOU F, ZHANG C Z, et al. Degradation of tetracycline in aqueous solution by ultrasonic irradiation [J]. Environmental Chemistry, 2012, 31(8):1215-1221(in Chinese).
- [19] YAGUB M T, SEN T K, AFROZE. S, et al. Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: A review [J]. Advances in Colloid and Interface Science, 2014, 209:172-184.
- [20] 邢淑建, 臧甲忠, 刘伟, 等.分子筛吸附剂的工业应用研究进展[J]. 无机盐工业,2009,41(3):13-16.
 XING S J, ZANG J Z, LIU W, et al. Progresson industrial application of molecular sieve adsorbents[J]. Inorganic Chemicals Industry, 2009, 41(3):13-16(in Chinese).
- [21] LIU X P, WANG R. Effective removal of hydrogen sulfide using 4A molecular sieve zeolite synthesized from attapulgite [J]. Journal of Hazardous Materials, 2017, 326:157-164.
- [22] MABEL V M, CALLEJAS R L, GEHR R. Heavy metal removal with Mexican clinoptilolitemulti-component ionic exchange [J]. Water Research, 2001, 35(2):373-378.
- [23] 全姗姗,朱玉婵,任占海,等.改性 MCM-41 分子筛对阴离子偶氮染料的吸附作用机理[J].化工进展,2016,35(1):320-326. QUAN S S, ZHU Y C, REN Z H, et al. Adsorption performance of anionic azo dye by the modified MCM-41 mesoporous molecular sieve [J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2016, 35(1):320-326(in Chinese).
- [24] 江明明,朱孟府,邓橙,等. LiX 沸石分子筛的铈离子改性研究[J]. 应用化工,2017,46(2):332-334.
 JIANG M M, ZHU M F, DENG C, et al. Modification of Li X zeolite molecular sieve via cerium ions[J]. Applied Chemical Industry, 2017, 46(2):332-334(in Chinese).
- [25] 张志芳,杨丽娜,白金,等.介孔炭-HY 分子筛复合型脱硫吸附剂的制备与性能[J]. 硅酸盐学报,2017,54(4):579-584. ZHANG Z F, YANG L N, BAI J, et al. Preparation and Performance of OMC-HY Composite Desulfurization Adsorbent[J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2017, 54(4):579-584(in Chinese).
- [26] 潘兴朋,吴相英,杜君,等.碱处理 Beta 分子筛吸附脱硫动力学[J].化工学报,2016,67(9):3747-3754.
 PAN X P, WU X Y, DU J, et al. Kinetics of adsorptive desulfurization over alkaline-treated Beta zeolite[J]. CIESC Journal, 2016, 67 (9):3747-3754(in Chinese).
- [27] 荚德安.土壤中四环素与铜的吸附行为及其影响因素研究[D].南京:南京林业大学,2008.
 JIA D A, Study of adsorption of tetracycline and copper in soils and impact of factors on their adsorption [D]. Nanjing: Nanjing Forestry University, 2008(in Chinese).
- [28] JIA D A, ZHOU D M, WANG Y J, et al. Adsorption and cosorption of Cu(II) and tetracycline on two soils with different characteristics [J]. Geoderma, 2008, 146:224-230.
- [29] LIAN F, SONG Z G, LIU Z Q, et al. Mechanistic understanding of tetracyclinesorption on waste tire powder and its chars as affected by Cu²⁺ and pH[J]. Environmental Pollution, 2013, 178:264-270.
- [30] LV J M, MA Y L, CHANG X, et al. Removal and removing mechanism of tetracycline residue from aqueous solution by using Cu-13X[J]. Chemical Engineering Journal, 2015, 273:247-253.
- [31] RAJI C, ANIRUDHAN T S. Batch Cr(W) removal by polyacrylamide-graftee sawdust: kinetics and thermodynamics [J]. Water Research, 1998, 32(12):3772-3780.
- [32] KHAN A A, SINGH R P. Adsorption thermodynamics of carbofuran on Sn(IV) arsenosilicate in H⁺, Na⁺ and Ca²⁺ forms[J]. Colloids and Surfaces, 1987, 24:33-42.