

DOI:10.19322/j.cnki.issn.1006-4710.2016.03.020

# Co<sup>2+</sup> 催化超声/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 降解环丙沙星

程小莉<sup>1</sup>, 魏红<sup>1</sup>, 李文英<sup>1</sup>, 李克斌<sup>2</sup>

(1. 西安理工大学 西北水资源与环境生态教育部重点实验室, 陕西 西安 710048;

2. 西北大学 化学与材料科学学院合成与天然功能分子化学教育部重点实验室, 陕西 西安 710069)

**摘要:** 论文研究过渡金属离子 Co<sup>2+</sup> 对超声/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (US/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) 降解环丙沙星的催化效果, 考察了 Co<sup>2+</sup>、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 添加浓度、反应温度及初始 pH 值等主要因素的影响。结果表明, Co<sup>2+</sup> 能够有效催化超声/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 体系降解环丙沙星, 降解过程符合假一级反应动力学。H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 浓度在 4.0~32.0 mmol/L, Co<sup>2+</sup> 浓度在 25.8~96.8 mmol/L 范围, 环丙沙星的降解率随 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 和 Co<sup>2+</sup> 添加浓度的增加而升高; 温度对环丙沙星的降解影响较大, 15℃~45℃ 范围, 降解率随温度的升高而升高; 初始 pH 值为 3.0 时环丙沙星的降解率最高。异丙醇的抑制实验表明, Co<sup>2+</sup> 增强环丙沙星超声降解主要在于·OH 的氧化作用。HPLC 谱图表明, 环丙沙星在 Co<sup>2+</sup>/US/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 降解体系中主要生成三种产物, 推断其通过两种途径进行降解。

**关键词:** Co<sup>2+</sup>; 超声/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>; 环丙沙星; 羟基自由基; 一级动力学

**中图分类号:** X131.2

**文献标志码:** A

**文章编号:** 1006-4710(2016)03-0364-06

## Degradation of ciprofloxacin aqueous solution by combined Co<sup>2+</sup> and US/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> system

CHENG Xiaoli<sup>1</sup>, WEI Hong<sup>1</sup>, LI Wenyi<sup>1</sup>, LI Kebin<sup>2</sup>

(1. Key Laboratory of Northwest Water Resources, Environment and Ecology, Ministry of Education; Xi'an University of Technology, Xi'an 710048, China; 2. Key Laboratory of Synthetic and Natural Functional Molecule

Chemistry of Education, School of Chemistry and Material Science, Northwest University, Xi'an 710069, China)

**Abstract:** The aim of this study was to determine the effectiveness of catalysis of Co<sup>2+</sup> based on US/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> system to remove ciprofloxacin. Some main influencing factors such as Co<sup>2+</sup>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> concentration, reaction temperature and initial pH were investigated. Results showed that, Co<sup>2+</sup> had a significant synergetic effect on oxidation of ciprofloxacin, which is followed pseudo-first order kinetics. The degradation rate of ciprofloxacin increased with the increase of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and Co<sup>2+</sup> concentration within the 4.0~32.0 mmol/L and 25.8~96.8 mmol/L range respectively; the degradation rate of target compound increased with the reaction temperature heating up at 15℃~45℃; When the initial pH value is 3.0, the best catalytic effect of ciprofloxacin was gained. Inhibition experiments indicating that the degradation of ciprofloxacin by Co<sup>2+</sup> catalyze was mainly oxidizing by·OH. According to HPLC spectrum, three kinds of products are mainly generated in the process of Co<sup>2+</sup>/US/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> degradation of ciprofloxacin, which was identified through two ways.

**Key words:** Co<sup>2+</sup>; US/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>; ciprofloxacin; hydroxyl radical; first-order kinetics

喹诺酮类抗菌药全球年销量居高不下, 因其广谱抗菌性被广泛应用于预防、治疗人类及动物疾病, 水产、畜牧养殖中也被用来促进养殖物生长<sup>[1]</sup>。环

丙沙星(Ciprofloxacin, CIP)因其抗菌作用强、活性高、对革兰氏阴性及阳性菌、支原体等具有良好的抗菌作用而成为目前喹诺酮类中应用最广泛的药物之

**收稿日期:** 2015-11-05

**基金项目:** 国家自然科学基金资助项目(51409211); 陕西省教育厅科学研究计划资助项目(2013JK0881); 陕西省教育厅重点实验室资助项目(13JS067); 陕西省水利科技资助项目(2013slkj-07); 西安理工大学创新基金资助项目(106211302); 环境工程国家重点学科培育学科资助项目(106-x12045)

**作者简介:** 程小莉, 女, 硕士生, 研究方向为水体有机污染治理。E-mail: xiaoli260@126.com

**通讯作者:** 魏红, 女, 教授, 研究方向为有机污染治理及水资源保护。E-mail: weihong0921@163.com

—[2]。长期频繁使用环丙沙星导致其在各类水体的普遍残留,在养殖、医药废水中尤为突出[3]。自然环境中残留的环丙沙星可能诱发耐药细菌产生,并随食物链富集,对人体健康造成严重的威胁[4-5]。因此有效去除抗生素类污染物逐渐成为水处理领域的研究热点之一。

含抗生素废水传统处理方法包括物理、生物法。物理法能够实现抗生素的转移却无法将其彻底去除[6]。环丙沙星因分子量大、结构复杂及广谱抗菌性,又大大限制了生物法的应用[7]。高级氧化技术(Advanced Oxidation Processes, AOPs)通常被认为是利用反应过程中产生的化学活性极强的羟基自由基( $\cdot\text{OH}$ )和硫酸根自由基( $\text{SO}_4^{\cdot-}$ )等氧化降解有机物,对目标物的选择性小,在处理染料、农药及除草剂等各种有毒有害、难降解及可生化性低有机污染物的实验研究过程中得到认可,在降解环境激素类污染物方面的研究也在不断深入[8-10]。AOPs包括 Fenton 氧化、紫外、超声及其相互联合技术等。其中,超声因操作方便、无二次污染等优点,在难降解有机物降解方面备受关注。本论文在课题组前期研究工作基础上[11],以环丙沙星为研究对象,对过渡金属离子钴催化 US/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 体系进行研究,进一步详细考察主要因素对环丙沙星降解效果的影响,降解机理和产物,以期对环丙沙星污染废水的处理提供一定参考。

## 1 实验材料与方法

### 1.1 实验试剂

CoSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O(分析纯,红岩试剂厂);30% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>(优级纯,国药集团化学试剂有限公司);NaOH、H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>(分析纯,天津市天力化学试剂有限公司);异丙醇(分析纯,天津市福晨化学试剂厂);乙腈(色谱纯,OCEANPAK);环丙沙星(>98.0%,东京化成工业株式会社),分子式:C<sub>17</sub>H<sub>18</sub>FN<sub>3</sub>O<sub>3</sub>,分子量为 332,其结构式见图 1。

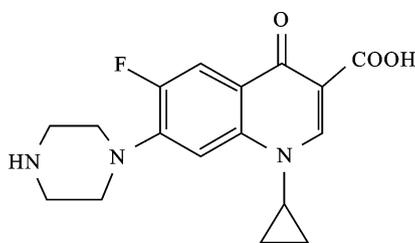


图 1 环丙沙星的结构式

Fig. 1 Chemical structure of ciprofloxacin

### 1.2 实验仪器

pH500 数显酸度计(CLEAN),配备 E-201-C-9 型

pH 复合电极(上海罗素科技);SCIENTZ-IIID 超声波细胞粉碎机,配备直径 8 mm 的钛探头;DC-1006 节能型智能恒温槽(宁波新芝生物科技股份有限公司);Agilent1200 液相色谱仪,配备 G13111A 四元泵,柱温箱 30 °C,G1314C XL 紫外检测器。

## 1.3 实验方法

### 1.3.1 环丙沙星超声降解实验

准确移取一定体积浓度为 500 mg/L 的环丙沙星储备液至 250 mL 烧杯,加入适量 CoSO<sub>4</sub>、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>,搅拌溶解,用 1 mol/L NaOH 或 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 调节 pH 值,定容,转至直径为 80 mm 的烧杯中待反应。钛探针插入溶液,浸泡深度约为液面下 1 cm,钛脉冲(on/off)为 1 s/1 s,在标准大气压和避光下超声处理,每隔 30 min 取样,用 HPLC 分析反应液中环丙沙星的浓度。环丙沙星的去除率  $d$  按式(1)计算。

$$d = (C_0 - C) / C_0 \times 100\% \quad (1)$$

式中, $C_0$  和  $C$  分别为 0 和  $t$  时刻环丙沙星的浓度(mg/L)。

### 1.3.2 环丙沙星的 HPLC 分析

环丙沙星通过 Agilent1200 高效液相色谱仪分析,采用外标法定量。色谱分离条件为色谱柱:Eclipse XDB-C<sub>18</sub>(150 mm×4.6 mm,5 μm);流动相为乙腈:0.2%(v)甲酸水溶液=20:80(v);检测波长 277 nm;流速 0.3 mL/min;进样量为 10 μL;柱温 30 °C。

## 2 结果与讨论

### 2.1 不同实验条件下环丙沙星的降解效果

在 pH=3.0,环丙沙星初始浓度 20 mg/L,超声功率 152 W,搅拌速率 200 r/min,温度 25 °C 时,分别考察了 Co<sup>2+</sup>/US/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>、Co<sup>2+</sup>/US、Co<sup>2+</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>、US/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 单独氧化及 Co<sup>2+</sup>/US/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/异丙醇(IPA)不同条件下环丙沙星的降解率(见图 2)。

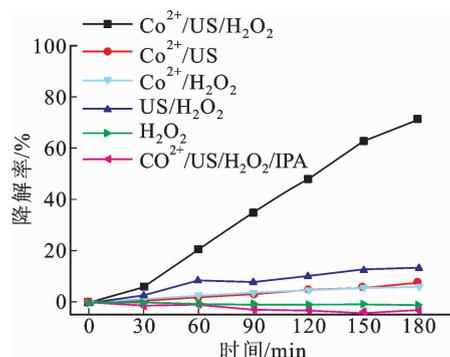


图 2 不同实验条件下环丙沙星的降解率

Fig. 2 Ciprofloxacin degradation efficiency under different experimental conditions

由图2可知,  $\text{H}_2\text{O}_2$  单独氧化降解环丙沙星效果较低, 与左氧氟沙星、碱性蓝9的结果一致<sup>[12-13]</sup>。反应180 min,  $\text{Co}^{2+}/\text{US}$ 、 $\text{Co}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ 、 $\text{US}/\text{H}_2\text{O}_2$  体系下环丙沙星的去除率分别为7.85%、13.43%和6.26%。 $\text{Co}^{2+}$ 有效提高了  $\text{US}/\text{H}_2\text{O}_2$  对环丙沙星的降解效果, 反应180 min, 降解率达到71.23%。

一般认为亲水性、难挥发有机物在超声作用下, 很难进入空化泡内进行热分解反应, 主要通过气液表面和液相主体中的羟基自由基( $\cdot\text{OH}$ )进行氧化降解<sup>[11]</sup>。 $\text{Co}^{2+}/\text{US}$ 条件下, 超声辐照水分子产生少量 $\cdot\text{OH}$ (见式(2));  $\text{US}/\text{H}_2\text{O}_2$ 体系中, 超声促进 $\text{H}_2\text{O}_2$ 中的-O-O-断裂, 产生较多 $\cdot\text{OH}$ (见式(3))<sup>[14]</sup>。 $\text{Co}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ 体系中,  $\text{Co}^{2+}$ 催化 $\text{H}_2\text{O}_2$ 发生类Fenton反应, 产生 $\cdot\text{OH}$ (见式(4)); 进一步引入超声辐照, 形成超声空化; 空化泡崩溃瞬间, 液相主体产生大量 $\cdot\text{OH}$ , 促进了 $\text{Co}^{2+}$ 催化 $\text{H}_2\text{O}_2$ 降解环丙沙星<sup>[15]</sup>。实验进一步加入 $\cdot\text{OH}$ 抑制剂, 即异丙醇, 环丙沙星降解率显著降低, 反应180 min, 降解率从71.23%降低到1.00%以下, 这进一步说明,  $\text{Co}^{2+}$ 催化 $\text{US}/\text{H}_2\text{O}_2$ 降解环丙沙星主要在于 $\cdot\text{OH}$ 的氧化作用。



## 2.2 $\text{Co}^{2+}$ 添加浓度的影响

在  $\text{pH}=3.0$ , 环丙沙星初始浓度 20 mg/L,  $\text{H}_2\text{O}_2$  添加浓度为 8 mmol/L, 超声功率 152 W, 反应温度 25 °C 时, 考察了  $\text{Co}^{2+}$  添加浓度在 25.8 ~ 96.8 mmol/L 范围内,  $\text{Co}^{2+}$  催化  $\text{US}/\text{H}_2\text{O}_2$  体系降解环丙沙星的影响(见图3)。

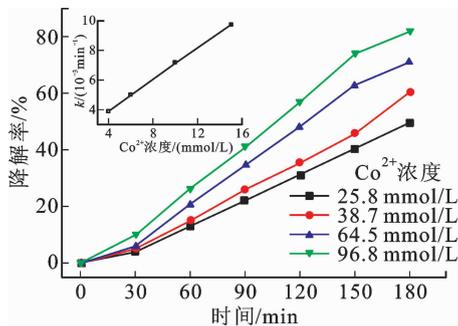


图3  $\text{Co}^{2+}$ 添加浓度对环丙沙星降解效果的影响  
Fig. 3 Effect of  $\text{Co}^{2+}$  concentration on ciprofloxacin degradation efficiency

图3表明,  $\text{Co}^{2+}$ 添加浓度分别为25.8、38.7、64.5、96.8 mmol/L时, 环丙沙星的降解率随体系中 $\text{Co}^{2+}$ 浓度的增大而提高, 180 min后, 降解率由

49.73%增大到82.24%;与光、电催化降解环丙沙星一致, 均符合假一级动力学反应, 反应速率常数 $k$ 从 $3.87 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ 相应增大到 $9.76 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ <sup>[1,16]</sup>。 $\text{Co}^{2+}$ 浓度增大, 体系中产生更多催化活性位, 同一时间内,  $\text{Co}^{2+}$ 与 $\text{H}_2\text{O}_2$ 接触机会增多, 催化 $\text{H}_2\text{O}_2$ 产生更多 $\cdot\text{OH}$ , 环丙沙星的去除效果增强<sup>[10]</sup>。但随着 $\text{Co}^{2+}$ 浓度升高, 处理成本必然升高。此外, 类似于Fenton反应, 体系中过量的 $\text{Co}^{2+}$ 在酸性环境下能够捕获 $\cdot\text{OH}$ [见式(5)]<sup>[17-18]</sup>。因此选择催化剂投加量时, 应结合降解效果和处理成本综合考虑。本实验后面选择 $\text{Co}^{2+}$ 添加浓度为64.5 mmol/L。



## 2.3 $\text{H}_2\text{O}_2$ 添加浓度的影响

在  $\text{pH}=3.0$ , 环丙沙星初始浓度为 20 mg/L,  $\text{Co}^{2+}$ 添加浓度为 64.5 mmol/L, 超声功率 152 W, 温度 25 °C, 考察  $\text{H}_2\text{O}_2$  添加浓度在 4.0 ~ 32.0 mmol/L 范围内,  $\text{Co}^{2+}$  催化  $\text{US}/\text{H}_2\text{O}_2$  降解环丙沙星的影响(见图4)。

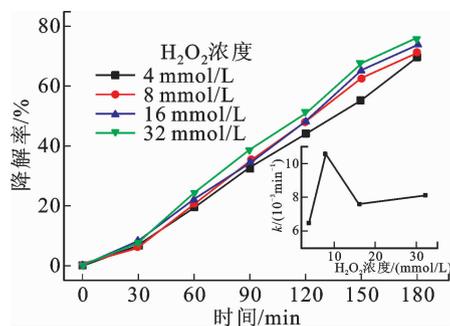


图4  $\text{H}_2\text{O}_2$ 添加浓度对环丙沙星降解效果的影响  
Fig. 4 Effect of  $\text{H}_2\text{O}_2$  adding concentration on ciprofloxacin degradation efficiency

图4表明,  $\text{H}_2\text{O}_2$ 添加浓度在4.0~32.0 mmol/L范围内, 环丙沙星的降解率缓慢升高, 反应180 min, 降解率由69.85%增加至76.05%;对应的假一级反应动力学常数 $k$ 分别为 $6.47 \times 10^{-3}$ 、 $10.53 \times 10^{-3}$ 、 $7.60 \times 10^{-3}$ 和 $8.12 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ 。 $\text{H}_2\text{O}_2$ 添加浓度为8 mmol/L时, 反应速率常数最大。

$\text{H}_2\text{O}_2$ 浓度的增加促进了反应进行, 但增幅较缓。 $\text{Co}^{2+}$ 催化 $\text{H}_2\text{O}_2$ 存在最佳比例。另一方面,  $\text{H}_2\text{O}_2$ 浓度的增加可能导致体系中过多的 $\text{H}_2\text{O}_2$ 捕获 $\cdot\text{OH}$ , 产生氧化性较弱的 $\text{HO}_2\cdot$ (见式(6)、(7)), 从而降低对目标物的氧化能力<sup>[19-20]</sup>。



## 2.4 反应温度的影响

$\text{pH}=3.0$ ,  $\text{Co}^{2+}$ 添加浓度为64.5 mmol/L,

H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>添加量为 8 mmol/L,超声功率 152 W,环丙沙星初始浓度 20 mg/L 时,分别考察了温度 15 ℃、25 ℃、35 ℃、45 ℃时,Co<sup>2+</sup>催化 US/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 体系降解环丙沙星的影响(见图 5)。

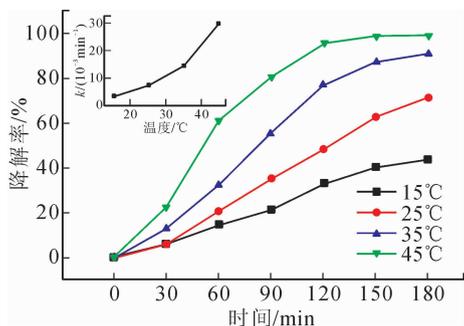


图 5 反应体系温度对环丙沙星超声降解效果的影响  
Fig. 5 Effect of the temperature on ciprofloxacin degradation efficiency

图 5 表明,温度分别为 15 ℃、25 ℃、35 ℃以及 45 ℃时,反应 180 min,环丙沙星降解率随着温度升高而上升,分别为 43.74%、71.23%、91.08%以及 99.22%。这可能是因为空化泡崩溃瞬间,高的蒸汽压将空化泡崩溃产生的能量转移到周围液相环境,温度升高,蒸汽压加大,转移到液相环境的能量越大,产生·OH 的量也越大<sup>[21]</sup>。另一方面,基于·OH氧化的高级氧化技术是吸热反应,温度升高有利于反应的进行。考虑到该技术实际应用的成本问题,优先选择在室温(25℃)下进行实验。

## 2.5 pH 值的影响

在 Co<sup>2+</sup>、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 添加浓度分别为 64.5 mmol/L、8 mmol/L,环丙沙星初始浓度 20 mg/L,超声功率 152 W,温度 25 ℃时,分别考察了反应液初始 pH 值分别为 3.02、4.96、6.98 和 10.02 时 Co<sup>2+</sup>催化 US/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 体系降解环丙沙星的影响(见图 6)。

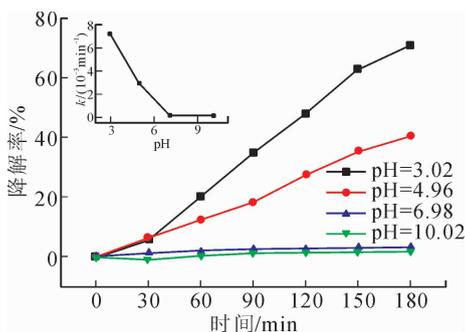


图 6 pH 值对环丙沙星超声降解效果的影响  
Fig. 6 Effect of the pH value on ciprofloxacin degradation efficiency

图 6 表明, pH 分别为 3.02、4.96 时,180 min,环丙沙星的降解率分别为 71.23%、40.71%,调节

至 6.98 和 10.02 时,降解率大幅降低。由此说明,酸性环境有利于反应进行,随着反应液初始 pH 值升高,环丙沙星降解率逐步降低,中性或碱性条件下,Co<sup>2+</sup>生成红褐色的 Co(OH)<sub>2</sub> 沉淀,失去催化活性。Chen<sup>[18]</sup>采用 Co<sup>2+</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 体系降解溴邻苯三酚红时,最适 pH 值为 4.00,与本研究结果一致;而 Yusuf<sup>[21]</sup>在 Co<sup>2+</sup>/US/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 体系下降解碱性红 29 时,反应最适宜 pH 值为 6.70。

环丙沙星为两性离子,酸式电离常数(*pKa*)分别为 6.15 和 8.66<sup>[3]</sup>,当 pH < 6.15 或 pH > 8.66 时,环丙沙星主要以阳离子或阴离子形式存在于溶液中,pH 值在 6.15~8.66 之间以两性离子或中性分子形态存在。一般情况下,两性离子更容易扩散到空化泡界面发生自由基氧化反应得以降解。而该体系与 Fenton 反应类似,在 pH 值为 3.0 左右时,降解效果最好<sup>[22-23]</sup>。

## 2.6 环丙沙星的产物分析

在 pH=3.0,环丙沙星初始浓度为 20 mg/L, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 添加浓度为 8 mmol/L,Co<sup>2+</sup> 添加浓度为 64.5 mmol/L,超声功率 152 W,反应温度 25 ℃时,环丙沙星降解产物的 HPLC 图谱随时间的变化情况如图 7 所示。

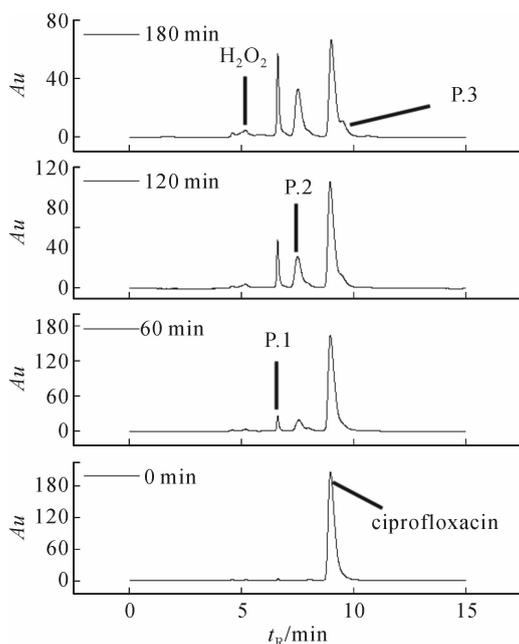


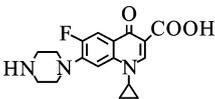
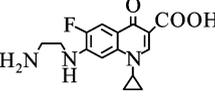
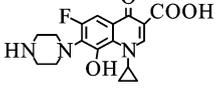
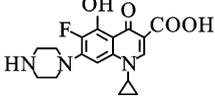
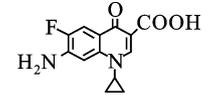
图 7 Co<sup>2+</sup>/US/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 降解环丙沙星的 HPLC 谱图变化  
Fig. 7 HPLC spectrum change of ciprofloxacin degradation by Co<sup>2+</sup>/US/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> system

课题组前期考察了 CCl<sub>4</sub> 增强超声降解环丙沙星的效果及路径研究,环丙沙星氧化降解的主要活性物种是·OH,主要机理与 Co<sup>2+</sup>催化 US/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 降解环丙沙星一致<sup>[24]</sup>。环丙沙星结构中哌嗪环最

容易受到 $\cdot\text{OH}$ 进攻而裂解,在电 Fenton、 $\text{TiO}_2$  光催化、高铁酸盐氧化、虫漆酶氧化等高级氧化反应降解环丙沙星过程中均有发生<sup>[25-28]</sup>。喹诺酮结构较难裂解,其断裂程度与 $\cdot\text{OH}$  自由基浓度有直接关系<sup>[29]</sup>,多羟基取代是其中较容易发生的反应<sup>[1]</sup>。结合环丙沙星自身结构及各产物保留时间,初步推断 $\text{Co}^{2+}$  催化 $\text{US}/\text{H}_2\text{O}_2$  降解环丙沙星的产物和降解路径分别如表 1、图 8 所示。

表 1 环丙沙星超声降解过程中可能的中间产物

Tab. 1 Possible intermediate products found in ciprofloxacin ultrasonic degradation process

环丙沙星及产物	保留时间/min	分子量	结构式	参考文献
ciprofloxacin	8.95	332		
P. 1	6.59	306		[25-28]
P. 2	7.49	348		[24]
		348		[1,24]
P. 3	9.60	263		[28-30]

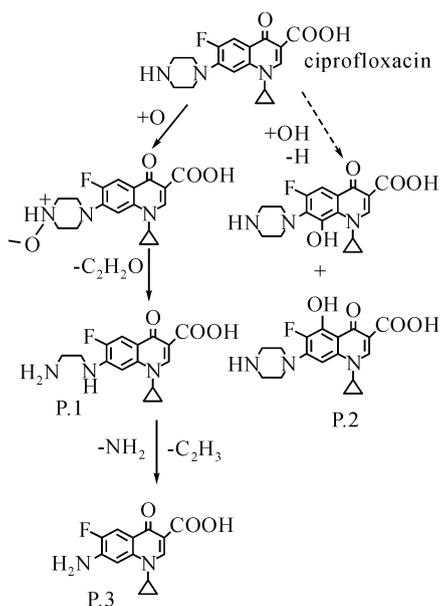


图 8  $\text{Co}^{2+}/\text{US}/\text{H}_2\text{O}_2$  体系降解环丙沙星可能的路径

Fig. 8 Proposed pathway for ciprofloxacin degradation by  $\text{Co}^{2+}/\text{US}/\text{H}_2\text{O}_2$  system

在本实验 HPLC 条件下环丙沙星保留时间  $t_R = 8.95$  min,图 7 表明,随着反应进行  $t_R = 8.95$  min 的峰值逐渐减小,说明环丙沙星得到降解,同时出现保留时间分别为 6.59 min、7.49 min 和 9.60 min 的产物峰( $t_R = 5.15$  min 为  $\text{H}_2\text{O}_2$  的吸收峰)。环丙沙星降解的一条途径是哌嗪环裂解,另一条则有可能是芳香环羟基化。环丙沙星结构中哌嗪环受到 O 和 $\cdot\text{OH}$  的进攻后,开环脱去 $-\text{C}_2\text{H}_2\text{O}$  产生 6.59 min 的产物(P. 1); $\cdot\text{OH}$  进一步作用于哌嗪环后会完全脱烷基,9.60 min(P. 3)的产物则应该是哌嗪环完全脱烷基后的产物。7.49 min(P. 2)则有可能是芳香环羟基化的产物,取代反应可能发生在喹诺酮结构的两个位置<sup>[24]</sup>。

### 3 结论

$\text{Co}^{2+}$  能够有效催化超声/ $\text{H}_2\text{O}_2$  体系降解环丙沙星,且降解过程符合假一级反应动力学。 $\text{Co}^{2+}$  浓度在 25.8~96.8 mmol/L 范围内时,添加浓度增大,环丙沙星的去除率升高。 $\text{H}_2\text{O}_2$  添加浓度在 4.0~32.0 mmol/L 范围内时,环丙沙星降解率随着添加浓度的增大而升高。

环丙沙星降解受反应体系温度影响较大,温度在 15 $^{\circ}\text{C}$ ~45 $^{\circ}\text{C}$  内,降解率随温度的升高而上升。

pH 值的变化影响环丙沙星、 $\text{Co}^{2+}$  的形态,进而影响环丙沙星的降解效果,中性或碱性条件下,体系中的  $\text{Co}^{2+}$  生成红褐色的  $\text{Co}(\text{OH})_2$  沉淀,失去催化活性,环丙沙星降解率降低。

环丙沙星降解过程中主要生成三种中间产物,推断其降解的一条途径是哌嗪环部分彻底裂解,另一条则有可能是喹诺酮结构芳香环羟基化。

### 参考文献:

- [1] YAHYA M S, OTURAN N, EL KACEMI K, et al. Oxidative degradation study on antimicrobial agent ciprofloxacin by electro-fenton process: Kinetics and oxidation products[J]. Chemosphere, 2014(117): 447-454.
- [2] PAUL T, DODD M C, STRATHMANN T J. Photolytic and photocatalytic decomposition of aqueous ciprofloxacin: Transformation products and residual antibacterial activity[J]. Water Research, 2010, 44(10): 3121-3132.
- [3] 郭洪光,高乃云,张永吉,等. 水中环丙沙星的 UV 及 UV/ $\text{H}_2\text{O}_2$  光化学降解[J]. 沈阳工业大学学报, 2011, 33(4): 468-475.
- GUO Hongguang, GAO Naiyun, ZHANG Yongji, et al. UV and UV/ $\text{H}_2\text{O}_2$  photochemical degradation of ciprofloxacin in aqueous solution[J]. Journal of Shen-

- ang University of Technology, 2011, 33(4): 468-475.
- [4] TONG Lei, LI Ping, WANG Yanxin, et al. Analysis of veterinary antibiotic residues in swine wastewater and environmental water samples using optimized SPE-LC/MS/MS [J]. *Chemosphere*, 2009, 74(8): 1090-1097.
- [5] RODRIGUEZ-MOZAZ S, CHAMORRO S, MARTI E, et al. Occurrence of antibiotics and antibiotic resistance genes in hospital and urban wastewaters and their impact on the receiving river [J]. *Water Research*, 2015, 69(1): 234-242.
- [6] LIANG Zhijie, ZHAO Zhiwei, SUN Tianyi, et al. Adsorption of quinolone antibiotics in spherical mesoporous silica: Effects of the retained template and its alkyl chain length [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2016, 305(15): 8-14.
- [7] EATTA-KASSINOS D, VASQUEZ M I, KUMMERER K. Transformation products of pharmaceuticals in surface waters and wastewater formed during photolysis and advanced oxidation processes-degradation, elucidation of byproducts and assessment of their biological potency [J]. *Chemosphere*, 2011, 85(5): 693-709.
- [8] SONG Yali, LI Jitai. Degradation of C. I. Direct Black 168 from aqueous solution by fly ash/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> combining ultrasound [J]. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2009, 16(4): 440-444.
- [9] WU Changlong, LINDEN K G. Phototransformation of selected organophorus pesticides: Roles of hydroxyl and carbonate radicals [J]. *Water Research*, 2010, 44(12): 3385-3594.
- [10] ORELLANA-GARCIA F, ALVAREZ M A, LOPEZ-RAMON M V, et al. Effect of HO·, SO<sub>4</sub>· and CO<sub>3</sub>·/HCO<sub>3</sub>· radicals on the photodegradation of the herbicide amitrole by UV radiation in aqueous solution [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2015, 267(1): 182-190.
- [11] 魏红, 李娟, 李克斌, 等. 左氧氟沙星的超声/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>联合降解研究 [J]. *中国环境科学*, 2013, 33(2): 257-262.
- WEI Hong, LI Juan, LI Kebin, et al. Degradation of levofloxacin by sonolysis-assisted H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in aqueous solution [J]. *China Environmental Sciences*, 2013, 33(2): 257-262.
- [12] WEI Hong, HU Da, SU Jie, et al. Intensification of levofloxacin sono-degradation in a US/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> system with Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> magnetic nanoparticles [J]. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 2015, 23(1): 296-302.
- [13] LING S K, WANG Shaobin, PENG Yuelian. Oxidative degradation of dyes in water using Co<sup>2+</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and Co<sup>2+</sup>/peroxymonosulfate [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 178(1-3): 385-389.
- [14] BAGAL M V, GOGATE P R. Sonochemical degradation ofalachor in the presence of process intensifying additives [J]. *Separation and Purification Technology*, 2012, 90: 92-100.
- [15] SHEYDAEI M, KHATAEE A. Sonocatalytic decolorization of textile wastewater using synthesized  $\gamma$ -FeOOH nanoparticles [J]. *Ultrasonic Sonochemistry*, 2015, 27: 616-622.
- [16] EL-KEMARY M, EL-SHAMY H, EL-MEHASSEB I, et al. Photocatalytic degradation of ciprofloxacin drug in water using ZnO nanoparticles [J]. *Journal of Luminescence*, 2010, 130(12): 2327-2331.
- [17] CHEN Feng, LI Yan, CAI Wandong, et al. Preparation and sono-Fenton performance of 4A-zeolite supported  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 177(1-3): 743-749.
- [18] CHEN Junshui, LIU Meichuan, ZHANG Jidong, et al. Electrochemical degradation of bromopyrogallol red in presence of cobaltions [J]. *Chemosphere*, 2003, 53(9): 1131-1136.
- [19] ZHANG Hui, FU Hao, ZHANG Daobin. Degradation of C. I. Acid Orange 7 by ultrasound enhanced heterogeneous Fenton-like process [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 172(2-3): 654-660.
- [20] ZHANG Kejia, GAO Naiyun, DENG Yang, et al. Degradation of bisphenol-A using ultrasonic irradiation assisted by low-concentration hydrogen peroxide [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2011, 23(1): 31-36.
- [21] YAVUZ Y, KOPARAL A S, ARTIK A, et al. Degradation of C. I. Basic Red 29 solution by combined ultrasound and Co<sup>2+</sup>-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> system [J]. *Desalination*, 2009, 249(2): 828-831.
- [22] 沈小华, 买文宁, 苏涛. Fenton 试剂处理抗生素厌氧处理出水的试验研究 [J]. *水处理技术*, 2010, 36(4): 79-81.
- SHEN Xiaohua, MAI Wenning, SU Tao. Experimental study on treatment anaerobic effluent of antibiotics production wastewater by Fenton [J]. *Technology Water Treatment*, 2010, 36(4): 79-81.
- [23] GIRI A S, GOLDR A K. Ciprofloxacin degradation from aqueous solution by Fenton oxidation: reaction kinetics and degradation mechanisms [J]. *RSC Advances*, 2014, 4(13): 6738-6745.

## 参考文献:

- [1] WILLIAM R, KERR, JOSH L. Consequences of entrepreneurial finance: evidence from angel financings [J]. *Review of Financial Studies*, 2014, 27 (1): 20-55.
- [2] WILLIAMSON O E. The theory of the firm as governance structure: from choice to contract [J]. *Journal of Economic Perspective*, 2002, 16(3): 171-195.
- [3] AGHION P, PATRICK B. An incomplete contracts approach to financial contracting [J]. *Review of Economic Studies*, 1992, 59(9): 473-494.
- [4] 燕志雄, 费方域. 企业融资中的控制权安排与企业家激励[J]. *经济研究*, 2007, 8(2): 111-122.  
YAN Zhixiong, FEI Fangyu. The arrangement of control rights in corporate finance and the research on the entrepreneur's incentive [J]. *Economy Research*, 2007, 8(2): 111-122.
- [5] GEORGE G, KLAUS M S. Conditional allocation of control rights in venture capital finance[R]. London: CEPR Discussion Paper, 2006.
- [6] JEAN E D B. Financing the entrepreneurial venture [J]. *Management Science*, 2008, 54(1): 151-166.
- [7] AGHION P, BOLTON P, TIROLE J. Exit options in corporate finance: Liquidity versus incentives [J]. *Review of Finance*, 2004, 8(2): 327-353.
- [8] BOLTON P, SCHEINKMAN J, XIONG W. Executive compensation and short-term behavior in speculative markets [J]. *Review of Economic Studies*, 2006, 73(3): 577-610.
- [9] TAYLOR P D, JONKER L B. Evolutionarily stable strategy and game dynamics[J]. *Math Bioscience*, 1978, 11(40): 145-156.
- [10] AGHION P, BOLTON P, TIROLE J. Exit options in corporate finance: liquidity versus incentives [J]. *Review of Finance*, 2004, 8(2): 327-353.
- [11] 吴广清, 徐晋, 陈宏民. 声誉效应下的创业投资薪酬激励机制[J]. *武汉理工大学学报*, 2005, 27(4): 267-271.  
WU Guangqing, XU Jin, CHEN Hongmin. The compensation incentive mechanism of venture capital under the reputation effect [J]. *Journal of Wuhan University of Technology*, 2005, 27 (4): 267-271.
- [12] AGHION P, JEAN T. Formal and real authority in organization [J]. *Journal of Political Economy*, 1997, 105(1): 1-29.
- [13] SHLEIFER A, ROBERT V. Large shareholders and corporate control [J]. *Journal of Political Economy*, 1986, 94 (7): 461-488.
- [14] SHLEIFER A, ROBERT V. A survey of corporate governance [J]. *Journal of Finance*, 1997, 52 (11): 737-783.
- [15] HART O M J. Property rights and nature of firm [J]. *Journal of Political Economy*, 1990, 98(6): 1119-1139.
- [16] 李秉祥, 张洪志, 姚冰滢. 我国企业经理层管理防御水平的测度研究[J]. *西安理工大学学报*, 2014, 30(4): 490-499.  
LI Bingxiang, ZHANG Hongzhi, YAO Bingshi. The measurement of the management level of the management of the enterprise management in our country [J]. *Journal of Xi'an University of Technology*, 2014, 30 (4): 490-499.
- [17] 李秉祥, 牛晓琴, 陶瑞. 经理管理防御对企业内部控制信息披露影响的实证研究[J]. *西安理工大学学报*, 2015, 31(4): 487-492.  
LI Bingxiang, NIU Xiaoqin, TAO Rui. The empirical study on the influence of manager's management on the internal control information disclosure of enterprises [J]. *Journal of Xi'an University of Technology*, 2015, 31(4): 487-492.
- (责任编辑 周 蓓)
- 
- (上接第 369 页)
- [24] 魏红, 杨虹, 李克斌, 等.  $\text{CCl}_4$  增强超声降解环丙沙星的效果及路径解析[J]. *高校化学工程学报*, 2015, 29(3): 703-708.  
WEI Hong, YANG Hong, LI Kebin, et al. The enhanced effect of ciprofloxacin sonochemical degradation by adding  $\text{CCl}_4$  and its degradation pathways [J]. *Journal of Chemical Engineering*, 2015, 29(3): 703-708.
- [25] AN Taicheng, YANG Hai, LI Guiying, et al. Kinetics and mechanism of advanced oxidation processes (AOPs) in degradation of ciprofloxacin in water [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2010, 94 (3-4): 288-294.
- [26] ZHOU Zhengwei, JIANG Jiaqian. Reaction kinetics and oxidation products formation in the degradation of ciprofloxacin and ibuprofen by ferrate(VI) [J]. *Chemosphere*, 2015, 119: S95-S100.
- [27] SUTAR R S, RATHOD V K. Ultrasound assisted Laccase catalyzed degradation of Ciprofloxacin hydrochloride [J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2015, 31: 276-282.
- [28] MAHDI-AHMED M, CHIRON S. Ciprofloxacin oxidation by UV-C activated peroxymonosulfate in wastewater [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2014, 265: 41-46.
- [29] ZHANG Xinxin, LI Ruiping, JIA Manke, et al. Degradation of ciprofloxacin in aqueous bismuth oxybromide (BIOBr) suspensions under visible light irradiation: A direct hole oxidation pathway [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2015, (274): 290-297.
- [30] XIAO Xiao, ZENG Xia, LEMLEY A T. Species-dependent degradation of ciprofloxacin in a membrane anodic Fenton system [J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2010, 58(18): 10169-10175.
- (责任编辑 王卫勋, 王绪迪)