文章编号: 1000-1646(2011)04-0468-08

# 水中环丙沙星的 UV 及 UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 光化学降解

**郭洪光**,高乃云,张永吉,隋铭皓 (同济大学 污染控制与资源化国家重点实验室,上海 200092)

摘 要:针对传统工艺难以去除水中抗生素微污染的问题,采用 UV 工艺对水中残留的环丙沙星 (Ciprofloxacin CIP)进行降解试验,研究其氧化降解速率,分析了初始反应物浓度、反应液 pH 值、  $H_2O_2$  投加量、水中不同阴阳离子对环丙沙星去除率的影响.试验结果表明,随着反应物初始浓度的 升高,UV 降解 CIP 反应速率降低,反应物初始浓度从 1 mg/L 增加至 20 mg/L 时,降解速率常数由 0.032 2 min<sup>-1</sup>降低至 0.014 7 min<sup>-1</sup>,降解最适合条件发生在中性 pH 值下;在 UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 系统中, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 投加浓度存在最佳值,为 1 mg/L;阴阳离子对 UV 降解环丙沙星的影响不同,阴离子体系反应降解常 数顺序依次为 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> > SO<sub>4</sub><sup>-</sup> > CO<sub>3</sub><sup>-</sup> 阳离子体系反应降解常数顺序依次为 Ca<sup>2+</sup> > Mg<sup>2+</sup> > Cu<sup>2+</sup>. 关 键 词:氟奎喏酮类抗生素;环丙沙星;UV 降解;双氧水;动力学;影响因素;阴离子;阳离子 中图分类号:TU 991 文献标志码:A

## UV and UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> photochemical degradation of ciprofloxacin in aqueous solution

GUO Hong-guang , GAO Nai-yun , ZHANG Yong-ji , SUI Ming-hao (State Key laboratory of Pollution Control and Resources Reuse , Tongji University , Shanghai 200092 , China)

**Abstract**: To solve the problem that the slight pollution of antibiotics in aqueous solution was hard to be removed with the traditional technologies , the degradation tests for residual ciprofloxacin (CIP) in aqueous solution were carried out with the UV technology , and the oxidative degradation rate of CIP was studied. The effect of initial concentration of reactant , pH value of reaction solution , adding dosage of hydrogen peroxide as well as different anions and cations on the removal rate of CIP was discussed. The results indicate that with increasing the initial concentration of reactant , the reaction rate of degrading CIP by UV decreases. When the initial concentration of reactant increases from 1 mg/L to 20 mg/L , the degradation rate constant reduces from 0. 032 2 min<sup>-1</sup> to 0. 014 7 min<sup>-1</sup>. In addition , the neutral pH value is the most suitable condition for gradation. In the UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> system , the optimum adding concentration of hydrogen peroxide is 1 mg/L. The anions and cations have different influence on the degradation of CIP by UV. The reaction degradation constant in anion system shows the order of NO<sub>3</sub><sup>-</sup> > SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> > CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> , and that in cation system exhibits the order of Ca<sup>2+</sup> > Mg<sup>2+</sup> > Cu<sup>2+</sup> , respectively.

Key words: fluoroquinolone antibiotics; ciprofloxacin; UV degradation; hydrogen peroxide; kinetics; influencing factor; anion; cation

水体环境中残留的氟奎喏酮类抗生素药物已 经愈来愈受到人们的重视,它们主要来源于医药 废水经不完全处理以及生物污泥中残余抗生素的 排放或释放至地表水,从而污染环境水体,此外,

收稿日期: 2010-11-12.

基金项目:国家科技重大专项资助项目(2008ZX07421-002);国家"863"高技术研究发展计划资助项目(2008AA06A412). 作者简介:郭洪光(1986-) 男 黑龙江嫩江人 博士生,主要从事水处理理论与技术等方面的研究.

粪肥径流也是水体中出现抗生素的主要来源. 其 中又以广泛用于人体及动物体的第二代氟奎喏酮 类光谱抗菌素环丙沙星(Ciprofloxacin ,CIP)使用 最为广泛<sup>[1-2]</sup>. 它的存在会抑制 DNA 拓扑异构酶 的活性 ,从而抑制 DNA 的合成 ,其对革兰氏阴性 及阳性细菌都具有很好的抵抗性<sup>[3-5]</sup>. 近年来环 丙沙星在国内、欧洲及美国的污水及地表水中都 有所检出 ,浓度达到纳克每升至微克每升 ,且在水 体中富集后浓度会增加几百倍<sup>[6-9]</sup>.水体中残留 的环丙沙星一方面会促进环境中微生物的抗药 性,而随着食物链的富集,这种抗药性最终会转移 到危害人体的微生物体内;另一方面饮用水源中 环丙沙星浓度的提高将会对饮用水的生物安全性 构成威胁,而常规处理工艺并不能将其有效去 除<sup>[1]</sup>.环丙沙星分子结构式及相关物化性质如 表1所示.

表 1 环丙沙星的结构式及相关物化性质 Tab. 1 Structural formula and physicochemical properties of CIP

			F5	···· F···F······ ··· ···	
化合物名称	分子结构式	分子量	酸式电离常数 pK <sub>al</sub> <sup>[11]</sup>	酸式电离常数 pK <sub>a2</sub> [11]	25 ℃溶解度 <sup>[11]</sup> /( mg•L <sup>-1</sup> )
环丙沙星	NH N F O OH	331.346	6.15	8.66	86

饮用水中的 UV 工艺由于不会产生消毒副产物 常被用来作为消毒工艺,另一方面利用单独 UV 裂 解工艺以及与其他工艺联合组成的高级氧化工艺来 降解水中有机物的方法研究亦逐渐深入<sup>100</sup>.本文首 次利用 UV 裂解法降解水中环丙沙星,考察了其动 力学及相关影响因素,并从机理上进行阐述,为 UV 裂解工艺降解水中环丙沙星提供理论参考.

## 1 材料与方法

#### 1.1 主要试剂

盐酸环丙沙星(纯度大于 98%),购自日本 TCI 株式会社,分析用乙腈购自 sigma-Aldrich 公 司,调节 pH 值使用盐酸,NaOH、硫代硫酸钠及各 缓冲试剂等均采用分析纯(国药集团化学试剂有 限公司),使用时未经进一步纯化.试验中所用溶 液均采用 Milli-Q 超纯水配置.

#### 1.2 试验及分析方法

试验采用自制反应器 ,其结构如图 1 所示 ,上 部为紫外灯筒 ,内装低压汞灯(Philips) ,紫外灯主



波长为 254 nm, 功率为 75 W. 下面依次是反应容器、磁力搅拌器和支撑系统. 每次反应前将反应器 预热 45 min.

在所有试验中,环丙沙星水溶液都为现场配制,未作说明时初始pH值采用0.1 mol/L HCl和0.1 mol/L NaOH溶液调节至7.0(±0.05).在预定的反应时间取样后立即使用30μL硫代硫酸钠(0.01 mol/L)溶液终止,并在2h内进行分析.

对环丙沙星的定量分析方法采用高效液相色 谱 Waters2695-2489,UV/可见紫外检测器进行分 析. 采用 Wates XBridge<sup>™</sup>色谱柱(C18-3.5 μm *A*.6 ×150 mm);流动相为乙腈 超纯水(Milli-Q 出水); V(乙 腈)/V(H<sub>2</sub>O) = 20%/80%,流速为 0.8 mL/min 柱温为40℃ 检测波长为278 nm.

## 2 结果与讨论

#### 2.1 反应动力学

现有研究水平多认为 UV 及 UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 工艺降 解有机物符合拟一级动力学模型拟合<sup>[12-13]</sup>.本试验 亦尝试采用拟一级动力学模型来考察各影响因素对 UV 工艺降解水中环丙沙星的影响 模型可表示为

$$-\frac{\mathrm{d}c_i}{\mathrm{d}t} = 2.3LI_0\phi\varepsilon c_i \tag{1}$$

式中: c<sub>i</sub>-----t 时刻环丙沙星浓度;

1

*L*───光程长度; *I*<sub>0</sub>───入射光强; *φ*────产率系数; *ε*────摩尔吸光系数. 对式(1)进行积分并整理得

$$\ln \frac{c_t}{c_0} = -k_{\rm app}t \tag{2}$$

式中: k<sub>app</sub>——表观降解速率常数;

c<sub>0</sub>——环丙沙星水溶液初始浓度.

2.2 反应液初始浓度对 UV 工艺降解环丙沙 星的影响

试验中采用相同紫外光剂量照射不同浓度的 CIP 溶液 各反应液初始 pH 值调解至 7.0(±0.05), CIP 初始浓度分别控制在 1、5、10 及 20 mg/L 降解时 间为 120 min. 试验结果如图 2 所示. 采用拟一级动力 学拟合不同初始浓度情况下 CIP 浓度随反应时间 t的变化规律 其拟一级表观降解速率常数  $k_{app}$ 、相关 系数  $R^2$  及半衰期  $\theta_{1/2}$ 拟合参数如表 2 所示.



Fig. 2 Effect of initial concentration on photochemical degradation of CIP

- 表 2 不同初始浓度下 CIP 降解的拟一级动力学模型的 拟合参数
- Tab. 2
   Fitting parameters of pseudo first-order kinetics model under different initial concentrations

CIP 浓度/( mg•L <sup>-1</sup> )	$k_{ m app}/{ m min}^{-1}$	$R^2$	$\theta_{1/2}/\min$
1	0.0322	0. 992 2	21. 526
5	0.0252	0. 993 0	27.506
10	0.023 5	0. 990 5	29.496
20	0.0147	0. 992 1	47.153

从图 2 中可以明显看出,随着反应物初始浓度的增高,反应速率明显受到抑制,环丙沙星初始浓度从 1 mg/L增加至 20 mg/L时,降解速率系数由 0.032 2 min<sup>-1</sup>降低至 0.0147 min<sup>-1</sup>.这说明 UV 工艺降解 CIP 并不是完全的一级动力学反应,初始浓度是影响反应速率的一个重要因素.在反应体系内,随着反应液初始浓度的提高,单位时间、单位体积内 CIP 分子受到紫外光裂解的机会减少,从而在一定程度上影响了反应速率,在其他高 级氧化工艺中初始浓度的抑制作用亦有所报 道<sup>[14]</sup>.同时 CIP 初始浓度在 0 ~ 20 mg/L 范围内 变化时 降解速率常数  $k_{app}$ 与初始浓度  $c_0$  的关系 可概括为

$$k_{\rm app} = -0.000 \ 9c_0 + 0.031 \ 6$$
  
 $R^2 = 0.955 \ 8$  (3)

## 2.3 反应液 pH 值对 UV 工艺降解环丙沙星的 影响

试验中 CIP 初始浓度为 5 mg/L 使用不同的 磷酸盐缓冲盐分别配制 pH 值为 2.25、4.0、7.0、 9.18 及 11.0 的缓冲溶液来控制反应液 pH 值 ,试 验结果如图 3 所示.采用拟一级动力学拟合不同 pH 值情况下 CIP 浓度随反应时间 *t* 的变化规律, 其拟一级表观降解速率常数  $k_{app}$ 、相关系数  $R^2$  及 半衰期  $\theta_{1/2}$ 拟合参数如表 3 所示.



图 3 反应液 pH 值对 CIP 光化学降解的影响 Fig. 3 Effect of pH value on photochemical

degradation of CIP

- 表 3 不同 pH 情况下 CIP 降解的拟一级动力学模型的 拟合参数
- Tab. 3 Fitting parameters of pseudo first-order kinetics model under different pH values

pH 值	$k_{ m app}$ / min <sup>-1</sup>	$R^2$	$\theta_{1/2}$ /min
2.25	0.0011	0. 976 1	630. 134
4.00	-	-	_
7.00	0.0135	0. 992 9	51.344
9.18	0.0113	0. 998 7	61.340
11.00	0.0092	0. 998 8	75.342

由图 3 可以发现 随着反应液 pH 值的升高 反应速率出现先增大后减小的趋势 在不同 pH 值情况 下降解 CIP 反应存在最佳 pH 值 即在 pH = 7 时降 解速率最高 这与 M. Mella 及 T. G. Vasconcelos 得出 的结论一致<sup>[15-16]</sup>.在反应 120 min 后 pH = 7 情况 下 CIP 的去除率达到 81.08% 而相同情况下 pH 值为 2.25、4.00、9.18 及 11.00 的反应体系则分别 为 11.61%、1.26%、73.56% 及 65.92%. 这主要是由于 CIP 是两性化合物,可同时在 羧基基团及哌嗪基团电离阴阳离子,而整体上又 显电中性,pH 值等于 7 为其等电势点.而 CIP 的 光化学反应前期及控制步骤主要发生在脱氟水解 及破坏电离哌嗪环上,过高的 pH 值会使哌嗪环 变得更加稳定,而 pH 值较低会抑制氟原子的水 解,从而降低增加紫外光降解的难度来抑制反应 速率<sup>[5,15]</sup>.因此,只有在电中性情况下才能发生最 大程度的裂解.

## 2.4 投加双氧水对 UV 工艺降解环丙沙星的 影响

试验中首先采用单独 UV,单独 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 及两者 同时作用于相同浓度 CIP 反应液 考察反应速率的 变化. 单独 UV 及投加不同浓度双氧水对 CIP 光化 学降解的影响曲线如图 4 所示. CIP 初始浓度为 5 mg/L ,H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 投加浓度为 1 mg/L ,降解时间为 120 min. 试验结果如图 4a 所示(相对标准偏差控 制在 3% 以下,未能显示偏差则表示偏差棒在数据 点符号内).





Fig. 4 Effect of single UV and cooperative process with adding dosage of hydrogen peroxide on photochemical degradation of CIP

单独投加1 mg/L H,O,的情况下对 CIP 几乎

没有降解,单独使用 UV 照射对降解 CIP 有一定 的作用,反应 15 min 后去除率达到 39.65%,而相 同情况下的 UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 工艺,反应 15 min 后去除 率达到 98.41%,显著超出了单独 UV 工艺,说明 两者发生了协同作用.

这主要是因为一方面  $H_2O_2$  的氧化电位较低 ( $E^0 = 1.77$  V) 不足以破坏 CIP 的化学键而使其 得到降解; 另一方面  $H_2O_2$  的加入可使 UV 系统产 生大量的自由基(主要是•OH  $E^0 = 2.70$  V) ,从而 氧化反应物使其迅速得到降解 ,反应过程如下所 示<sup>[17]</sup>:

$$H_2O_2 \xrightarrow{HV} 2 \cdot OH$$
 (4)

$$H_2O_2 + \bullet OH \longrightarrow HO_2 \bullet + H_2O$$
 (5)

$$H_2O_2 + HO_2 \cdot \longrightarrow \cdot OH + H_2O + O_2 \qquad (6)$$

$$2 \cdot OH \longrightarrow H_2O_2 \tag{7}$$

$$2HO_2 \bullet \longrightarrow H_2O_2 + O_2 \tag{8}$$

$$\bullet OH + HO_2 \bullet \longrightarrow H_2O + O_2 \tag{9}$$

结合上述过程 ,则式(1) 变为

$$-\frac{\mathrm{d}c_{t}}{\mathrm{d}t} = (2.3LI_{0}\phi\varepsilon + k_{R} \text{[OH]}) c_{t} = k_{\mathrm{app}}^{'}t \quad (10)$$

进而增加了另一部分降解能力  $k_R$  [OH],即自由基协助降解.

试验接着考察比较了相同剂量 UV 照射下不 同  $H_2O_2$  投加量对相同浓度 CIP 的降解情况,向 初始浓度为 5 mg/L 的反应液分别投加 0、1、2、5 及 10 mg/L 的  $H_2O_2$  ,降解时间为 120 min. 试验结 果如图 4b 所示(相对标准偏差控制在 3% 以下, 未能显示偏差则表示偏差棒在数据点符号内). 不同浓度  $H_2O_2$  反应体系的拟一级表观降解速率 常数  $k_{app}$ 、相关系数  $R^2$  及半衰期  $\theta_{1/2}$  拟合参数如 表 4 所示.

- 表 4 投加不同浓度双氧水情况下 CIP 降解的拟一级动 力学模型的拟合参数
- Tab. 4 Fitting parameters of pseudo first-order kinetics model under different dosages of hydrogen peroxide

H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 浓度/(mg•L <sup>-1</sup> )	$k_{\rm app}$ / min <sup>-1</sup>	$R^2$	$\theta_{1/2}/\min$
0	0. 026 8	0. 990 8	25.864
1	0. 279 1	0. 997 3	2.484
2	0. 254 8	0. 997 7	2.720
5	0. 174 1	0. 993 1	3.981
10	0. 102 0	0. 992 7	6. 796

从图 4b 中可以发现,不同浓度的  $H_2O_2$  对反 应起到了不同作用. 投加低浓度的  $H_2O_2$  可以促 进反应的进行,而当投加  $H_2O_2$  浓度超过 2 mg/L 时,反应的速率却受到了抑制. 在反应 15 min 后, 投加0、1、2、5及10mg/L的H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>的反应体系,对 CIP的去除率分别为27.31%、95.29%、94.36%、 86.24%及72.71%.

根据 Sharpless 等<sup>[18]</sup>人的研究认为,UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 中 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 在 UV 的照射下,一方面能促使系统产生 大量的自由基(主要是•OH),另一方面 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 亦 能够吸收紫外线,从而降低反应物接受 UV 照射 的强度,起到一定的抑制作用.系统中同时存在 2 种相反的效应,在 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 浓度较低时,吸收抑制作 用不明显,自由基氧化起到主要作用,而随着 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 浓度的逐渐增加,其对 UV 的吸收作用愈 强,从而起到掩蔽 UV 的作用,反应因而受到了抑 制.因此,UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 系统存在一个最佳的 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 投 加量,在本试验中为 1 mg/L.

#### 2.5 投加阴离子对 UV 工艺降解环丙沙星的 影响

试验中向初始浓度为 5 mg/L 的 CIP 反应液 中分别投加 0.1 mol/L 的 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、 NaNO<sub>3</sub>,观察 CIP 降解速率的变化,并与空白体系 进行对照.除 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>体系未作调节外,其他体系 初始 pH 值皆调节为 7.0(±0.05),反应时间为 120 min.试验结果如图 5 所示,不同阴离子反应 体系的拟一级表观降解速率常数  $k_{app}$ 、相关系数  $R^2$  及半衰期  $\theta_{1/2}$ 拟合参数如表 5 所示.





Fig. 5 Effect of anion type on photochemical degradation CIP

- 表 5 投加不同阴离子情况下 CIP 降解的拟一级动力学 模型的拟合参数
- Tab. 5
   Fitting parameters of pseudo first-order kinetics model with adding different anions

离子种类	$k_{ m app}$ / min $^{-1}$	$R^2$	$\theta_{1/2}$ /min
空白	0.0313	0. 991 8	22. 145
$SO_4^2$	0.0320	0. 990 8	21.661
$CO_{3}^{2}$	0.0090	0. 999 7	77.016
$NO_3^-$	0.0382	0. 973 7	18. 145

根据图 5 及表 5 可以发现,与未添加阴离子 的空白体系相比较,在反应的中前期,分别投加 0.1 mol/L 的不同阴离子后,NO<sub>3</sub><sup>-</sup>体系对反应起 到了一定的促进作用,而  $CO_3^{2-}$ 体系对 CIP 的降 解起到了明显的抑制作用  $SO_4^{2-}$ 体系则没有显著 的作用. 在反应 45 min 后,空白体系、 $SO_4^{2-}$ 、 $NO_3^{-}$ 及  $CO_3^{2-}$ 体系的 CIP 去除率分别为 80.48%、 81.34%、85.83%和 32.88%.

CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>对反应具有抑制作用,作者认为一方面 天然水在 UV 的照射下会产生一定的羟基自由 基,而 CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> 是羟基自由基良好的抑制剂<sup>[19]</sup>,会 捕获•OH,反应过程为

• 
$$OH + CO_3^2 = CO_3^2 + OH^2$$
 (11)

另一方面 0.1 mol/L 的 CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> 为反应体系提 供了强碱性条件,而强碱性条件如前文所述不利 于 CIP 的氧化降解,因此,在 2 方面因素作用下, 降解速率受到了较大抑制.

NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 对 UV 降解 CIP 有一定的协同作用,主 要是因为 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 除了本身是一种氧化剂,对不饱和 键具有亲电作用外,NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 受到紫外照射时,亦会 产生羟基自由基,从而协同氧化降解有机物<sup>[20]</sup>, 发生的光化学反应如下:

$$NO_3^- \xrightarrow{nv} NO_2^- + O$$
 (12)

$$NO_3^- \xrightarrow{hv} NO_2^+ O^{-}$$
 (13)

$$2\mathrm{NO}_{2}^{-} + \mathrm{H}_{2}\mathrm{O} \longrightarrow \mathrm{NO}_{2}^{-} + \mathrm{NO}_{3}^{-} + 2\mathrm{H}^{+} \quad (14)$$

$$0 + H_2 O \longrightarrow 2 \cdot OH \tag{15}$$

$$0^{-} + H_2 O \longrightarrow HO^{+} HO^{-}$$
 (16)

SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>与紫外线作用机理较为复杂 相关研究亦 不多见 在该试验研究中 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 对降解速率影响并 不明显 说明离子强度在 0.1 mol/L 时其对反应不 起显著作用 这与其他研究者的试验结果类似<sup>[19]</sup>.

综上所述 3 种阴离子影响下的反应降解常数由大到小顺序依次为  $NO_3^- > SO_4^- > CO_3^{2-}$ .

#### 2.6 投加阳离子对 UV 工艺降解环丙沙星的 影响

试验中向初始浓度为 5 mg/L 的 CIP 反应液中 分别投加 0.01 mol/L 的 CuCl<sub>2</sub>、CaCl<sub>2</sub>、MgCl<sub>2</sub>,观察 CIP 降解速率的变化并与空白体系进行对照. 为防 止阳离子金属水解 反应液初始 pH 值调节为 5.0 (±0.05) 反应时间为 120 min. 试验结果如图 6 所 示 不同阳离子反应体系的拟一级降解反应速率常 数  $k_{app}$ 、相关系数  $R^2$  及半衰期  $\theta_{1/2}$  拟合参数如 表 6 所示.

试验中发现 ,与空白试验对比 ,Cu<sup>2+</sup> 及Mg<sup>2+</sup>





- 表 6 投加不同阳离子情况下 CIP 降解的拟一级动力学 模型的拟合参数
- Tab. 6
   Fitting parameters of pseudo first-order kinetics model with adding different cations

离子种类	$k_{_{ m app}}$ / min <sup>-1</sup>	$R^2$	$\theta_{1/2}$ /min
空白	0.0226	0. 997 9	30. 670
Cu <sup>2+</sup>	0.0030	0. 993 9	231.049
Ca <sup>2+</sup>	0.028 5	0. 998 5	24. 321
Mg <sup>2+</sup>	0.0145	0. 997 0	47.803

可以有效地抑制反应的进行 ,而 Ca<sup>2+</sup>则对反应影 响不大. 在反应 120 min 后 .投加 Ca<sup>2+</sup>及空白体系



a CIP与碱土金属的螯合配位体

的 CIP 去除率分别为 96.59%、93.29% ,Mg<sup>2+</sup> 体 系为 80.83% ,而投加 Cu<sup>2+</sup>体系则仅为 29.74%.

上述现象出现的原因主要是环丙沙星作为喹诺 酮类药物的代表 其结构具有典型特征 ,分子结构中 的羰基氧(C==0)及羧基氧会很容易成环与金属形 成螯合配位体. CIP 与金属形成的特征螯合配位体结 构图如图 7 所示. 根据 Al-Mustafa 的研究<sup>[21]</sup>认为碱 土金属在水中会利用喹诺酮基团与 CIP 直接发生配 位反应 生成特征多核配位体 ,通过 FTIR 及热力学 分析认为 特征配位体尤其影响了 CIP 在水中的理 化性质及光学特性 ,其结构如图 7a 所示.

由于生成的配位体将金属与 CIP 螯合在一 起,对其结构起到了很大的稳定作用,在 UV 的照 射下反应物较难被氧化降解,而由于 Ca<sup>2+</sup>的金属 性比 Mg<sup>2+</sup>要强,其配位体更容易水化,因此,并没 有如后者表现出相同的抑制效果.

作为过渡金属 Cu,由于其具有多个不饱和电 子轨道,可以与更多的 CIP 分子及水中离子生成 更为复杂的配位结构,螯合能力更强,如图 7b 所 示为其中一种形式<sup>[22]</sup>.因此,导致其相对碱土金 属与 CIP 的配合体氧化降解更加困难,故 3 种阳 离子影响下的反应降解常数由大到小顺序依次为 Ca<sup>2+</sup> > Mg<sup>2+</sup> > Cu<sup>2+</sup>,具体螯合抑制机理还有待于 进一步试验研究.



b CIP与Cu<sup>2+</sup>的螯合配位体



#### 2.7 反应机理

先前研究<sup>[5,15,23]</sup> 发现在 CIP 的典型光化学裂 解及光催化降解过程中,CIP 都可以得到有效的 矿化. 单独光裂解时 CIP 分子中的氟奎喏酮结构 首先脱氟水解,而光催化降解中则是哌嗪基团首 先开环,之后再进行脱氟水解. 而通过脱氟与哌嗪 开环反应生成的一系列二级产物都可以在一定程 度上增加 CIP 的生物可降解性,从而降低其在水 体中的危害性,据此推测 UV 及 UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 光催化 降解 CIP 亦遵循此降解机理. 在后续反应进程中, 中间产物都得到了矿化,生成一系列无机小分子 化合物 CO<sub>2</sub>、NH<sub>3</sub> 及 H<sub>2</sub>O 等,光化学降解 CIP 反 应机理如图 8 所示.

#### 3 结 论

UV 工艺可以有效地去除水中的环丙沙星物 质 法除率与时间的关系符合一级动力学模型 相



图 8 光化学降解 CIP 反应机理

Fig. 8 Reaction mechanism of photochemical degradation of CIP

关系数均在 0.95 以上.该工艺受反应液的初始 pH 值、反应物的初始浓度、 $H_2O_2$ 的投加量及水中 存在的阴阳离子影响.

 UV 降解 CIP 的最适合条件发生在中性 pH 值下,过酸或过碱均不利于反应的进行,且随 着初始反应物浓度的增加,反应速率系数不断减 小,且呈现线性关系;

2) UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 工艺降解环丙沙星时 ,H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 存 在最佳的投加浓度 ,在本试验中为 1 mg/L ,投加 较低浓度时会促进反应 ,而浓度过高则会由于 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 的屏蔽作用抑制反应的进行;

3) 水中的阴阳离子对 UV 降解环丙沙星存 在不同的影响: 阴离子体系反应降解常数顺序依 次为  $NO_3^- > SO_4^{2^-} > CO_3^{2^-}$ ,阳离子依次为  $Ca^{2^+} > Mg^{2^+} > Cu^{2^+}$ .

参考文献(References):

- [1] Paul T ,Miller P L ,Strathmann T J. Visible-light-mediated TiO<sub>2</sub> photocatalysis of fluoroquinolone antibacterial agents [J]. Environmental Science & Technology 2007 A1(13):4720-4727.
- [2] Dodd M C Shah A D ,Von Gunten U ,et al. Interactions of fluoroquinolone antibacterial agents with aqueous chlorine: reaction kinetics ,mechanisms ,and transformation pathways [J]. Environmental Science & Technology 2005 39(18): 7065 - 7076.
- [3] Hernandez-Gil J ,Perello L ,Ortiz R ,et al. Synthesis , structure and biological properties of several binary and ternary complexes of copper( II) with ciprofloxacin and 1 ,10 phenanthroline [J]. Polyhedron ,2009 , 28(1):138-144.
- [4] Kummerer K ,Ahmad A ,Mersch-Sundermann V. Biodegradability of some antibiotics ,elimination of the genotoxicity and affection of wastewater bacteria in a simple test [J]. Chemosphere ,2000 ,40 (7) : 701 – 710.
- [5] 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.

- [6] Huang C H Smeby K L ,Renew J E. Occurrence and behavior of fluoroquinolone and sulfonamide antibacterial agents during municipal wastewater treatment [J]. Abstracts of Papers of the American Chemical Society 2002 223:517 – 519.
- [7] Xu W H Zhang G ,Li X D ,et al. Occurrence and elimination of antibiotics at four sewage treatment plants in the Pearl River Delta (PRD) [J]. Water Research , 2007 A1(19):4526-4534.
- [8] Renew J E ,Huang C H. Simultaneous determination of fluoroquinolone ,sulfonamide ,and trimethoprim antibiotics in wastewater using tandem solid phase extraction and liquid chromatography-electrospray mass spectrometry [J]. Journal of Chromatography A , 2004 ,1042(1/2):113-121.
- [9] Golet E M ,Alder A C ,Hartmann A ,et al. Trace determination of fluoroquinolone antibacterial agents in solid-phase extraction urban wastewater by and liquid chromatography with fluorescence detection [J]. Analytical Chemistry 2001 ,73(15): 3632 - 3638.
- [10] Chu W H ,Gao N Y ,Li C et al. Photochemical degradation of typical halogenated herbicide 2 A-D in drinking water with UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/micro-aeration [J]. Science in China Series B-Chemistry ,2009 ,52 (12): 2351 – 2357.
- [11] Yu X Q Zipp G L ,Davidson G W R. The effect of temperature and PH on the solubility of quinolone compounds-estimation of heat of fusion [J]. Pharmaceutical Research ,1994 ,11(4): 522 - 527.
- [12] Zhang Z H ,Feng Y J ,Liu Y ,et al. Kinetic degradation model and estrogenicity changes of EE<sub>2</sub> (17 alpha-ethinylestradiol) in aqueous solution by UV and UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> technology [J]. Journal of Hazardous Materials 2010 ,181(1/2):1127-1133.
- [13] Daneshvar N ,Behnajady M A ,Mohammadi M K A , et al.  $UV/H_2O_2$  treatment of rhodamine B in aqueous solution: influence of operational parameters and kinetic modeling [J]. Desalination 2008 230(1/2):16 26.
- [14] 黎雷,高乃云,殷娣娣,等. 一种改进的高级氧化工 艺降解微囊藻毒素动力学模型[J]. 环境科学, 2009,30(4):1050-1054.
  (LI Lei,GAO Nai-yun,YIN Di-di et al. Modified kinetics model of degradation of mc-Ir by advanced oxi-

dation process [J]. Environmental Science ,2009 ,30 (4):1050 – 1054.)

- [15] Vasconcelos T G ,Henriques D M ,Konig A ,et al. Photo-degradation of the antimicrobial ciprofloxacin at high PH: identification and biodegradability assessment of the primary by-products [J]. Chemosphere , 2009 ,76(4):487-493.
- [16] Mella M, Fasani E, Albini A. Photochemistry 1-cyclopropyl-6-fluoro-1, A-dihydro-4-oxo-7-(piperazin-1-yl) quinoline-3-carboxylic acid ( = ciprofloxacin) in aqueous solutions [J]. Helvetica Chimica Acta 2001, 84(9): 2508 - 2519.
- [17] Huang C R Shu H Y. The reaction-kinetics decomposition pathways and intermediate formations of phenol in a ozonation ,UV/O<sub>3</sub> and UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Processes [J]. Journal of Hazardous Materials ,1995 A1(1):47-64.
- [18] Sharpless C M ,Linden K G. Experimental and model comparisons of low and medium-pressure Hg lamps for the direct and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> assisted UV photodegradation of N-nitrosodimethylamine in simulated drinking water [J]. Environmental Science & Technology ,2003 ,37 (9):1933 - 1940.
- [19] 张可佳,高乃云,殷娣娣,等. 臭氧氧化降解微囊藻 毒素-LR的动力学研究 [J]. 同济大学学报: 自然科

(上接第455页)

- [8] Nikzad K ,Ghaboussi J ,Paul S L. Actuator synamics and delay compensation using neutro controllers [J]. Journal of Engineering Mechanics ,1996 ,122 (10): 966 – 975.
- [9] 杜永峰 李慧 赵国藩. 地震作用下结构振动最优控制的一种一般算法 [J]. 大连理工大学学报 2004, 44(6):860-865.

(DU Yong-feng ,LI Hui ,ZHAO Guo-fan. A generalized algorithm for optimal control of structures subjected to seismic excitation [J]. Journal of Dalian University of Technology 2004 44(6):860-865.)

[10] 杜永峰 刘彦辉 李慧. 智能隔震结构控制算法 Simulink 仿真分析 [J]. 系统仿真学报 ,2007 ,19(18): 学版 2009 37(7):919-924.

(ZHANG Ke-jia ,GAO Nai-yun ,YIN Di-di ,et al. Study on kinetics of microcystin-Ir degradation by ozonation [J]. Journal of Tongji University: Natural Science , 2009 37(7):919 -924.)

- [20] Sorensen M, Frimmel F H. Photochemical degradation of hydrophilic xenobiotics in the UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> process: influence of nitrate on the degradation rate of EDTA, 2-amino-I-naphthalenesulfonate, diphenyl-4-sulfonate and 4 A'-diaminostilbene-2, 2'-disulfonate [J]. Water Research, 1997 31(11): 2885 – 2891.
- [21] Al-Mustafa J. Magnesium , calcium and barium perchlorate complexes of ciprofloxacin and norfloxacin [J]. Acta Chimica Slovenica ,2002 ,49 (3): 457 – 466.
- [22] Serafin A Stanczak A. The complexes of metal ions with fluoroquinolones [J]. Russian Journal of Coordination Chemistry 2009 35(2):81-95.
- [23] An T C, Yang H, Li G Y, 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):288-290. (责任编辑:景 勇 英文审校:陈立佳)

4270 - 4278.

( DU Yong-feng ,LIU Yan-hui ,LI Hui. The study of the control algorithm for smart isolated structure based on Simulink simulation [J]. Journal of System Simulation 2007 ,19(18):4270 - 4278.)

[11] 杜永峰,刘彦辉,李慧. 串联电气设备支架隔震体系 地震响应半解析法 [J]. 力学学报,2009,41(3): 440-448.

( DU Yong-feng ,LIU Yan-hui ,LI Hui. Semi-analytical solution of seismic response of serially isolated equipment and supporter [J]. Chinese Journal of Theoretical and Applied Mechanics ,2009 ,41 ( 3) : 440 – 448.)

(责任编辑:钟 媛 英文审校:陈立佳)