



文章栏目:水污染防治

DOI 10.12030/j.cjee.201811102 中图分类号 X703.1 文献标识码 A

伊学农, 方佳男, 高玉琼, 等. 紫外线-氯联合高级氧化体系降解水中的萘普生 [J]. 环境工程学报, 2019, 13(5): 1030-1037.  
YI Xuenong, FANG Jianan, GAO Yuqiong, et al. Degradation of naproxen in water by UV/chlorine advanced oxidation process[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2019, 13(5): 1030-1037.

## 紫外线-氯联合高级氧化体系降解水中的萘普生

伊学农<sup>1,\*</sup>, 方佳男<sup>1</sup>, 高玉琼<sup>1</sup>, 高乃云<sup>2</sup>

1. 上海理工大学环境与建筑学院, 上海 200082
2. 同济大学环境与工程学院, 上海 200082

第一作者: 伊学农(1962—), 男, 博士, 副教授。研究方向: 水处理与资源化技术。E-mail: yijack@hotmail.com

\*通信作者

**摘要** 采用高级氧化(advanced oxidation processes, AOPs)技术去除水体中的药物及个人护理品(PPCPs)污染物, 选取PPCPs中的典型物质萘普生(NPX)为研究对象, 探讨了其在UV/氯体系中的降解特性。结果表明: 在UV/氯体系中, NPX的降解遵循拟一级动力学模型。氯剂量越高, 溶液pH越低, 越有利于NPX的降解; 不同水基质种类对UV/氯工艺降解NPX的效果有不同影响, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>和HA的存在抑制了NPX的降解, 而Cl<sup>-</sup>的存在明显促进了NPX的降解。UV/氯工艺是一种行之有效的处理PPCPs的技术, 但与直接氯化相比, UV/氯工艺会有生成更多消毒副产物的风险, 需要在实际应用中加以注意。

**关键词** 药品和个人护理品污染; 高级氧化; 消毒副产物

近年来, 药品和个人护理品(PPCPs)被视为一类新型环境污染物在水环境中被频繁检出, 已经引起了人们普遍的关注<sup>[1]</sup>。PPCPs一般具有难生物降解性, 很容易在水体中迁移, 污水处理厂的常规工艺仅能去除部分PPCPs, 其余大部分PPCPs以原药或代谢中间产物的形态随污水的排放进入各类水环境中<sup>[2-3]</sup>。这些PPCPs在水环境中的含量很低, 但也足以对人类健康和生态系统造成危害<sup>[4-6]</sup>, 因此, 有必要对水中PPCPs的降解技术及降解规律进行研究。

高级氧化是去除水体中PPCPs类污染物的重要适用技术。该技术具有高效去除污染物、对环境友好等特点, 已被广泛应用于处理水中PPCPs类污染物<sup>[7]</sup>。目前, 已有学者采用高级氧化工艺对PPCPs类污染物进行降解研究。姚琨等<sup>[8]</sup>采用UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>法降解萘普生(NPX), 以300 W汞灯为光源, 在pH为4, 光照时间为40 min条件下, NPX降解效率为97.6%, 但是此方法对光强要求较高。GAO等<sup>[9]</sup>采用热活化过硫酸盐的方法降解普萘洛尔(PRO), 在pH为7条件下, 具有良好的降解效果, PRO的降解效率随着温度的升高而升高, 但此方法对温度要求较高。

氯化化和紫外线照射相结合被视为一种新型的高级氧化工艺, 在紫外灯照射下, 游离氯、HOCl和OCl<sup>-</sup>可以有效地吸收紫外光子并产生羟基自由基(·OH)和氯自由基(·Cl), 将难降解有机化合物氧化成小分子有机物<sup>[10]</sup>。本研究采用UV/氯工艺降解NPX这一典型的PPCPs类物质, 主要考察了氯剂量, 溶液pH, Cl<sup>-</sup>, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>和腐殖酸(HA)等因素对NPX的降解效果的影响, 并与单独采用氯化工艺时消毒副

收稿日期: 2018-11-15; 录用日期: 2019-03-15

基金项目: 国家自然科学基金青年科学基金资助项目(51708348)

产物生成量进行比较,为该工艺应用于受PPCPs污染水体的治理提供参考。

## 1 材料与方法

### 1.1 实验材料

萘普生(NPX)、含5%活性氯的次氯酸钠溶液( $\text{NaClO}$ )、乙腈( $\text{CH}_3\text{CN}$ )均为色谱纯;磷酸二氢钠-二水( $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )、磷酸氢二钠-十二水( $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ )、硫代硫酸钠( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ )、甲酸( $\text{HCOOH}$ )、氯化钠( $\text{NaCl}$ )、碳酸氢钠( $\text{NaHCO}_3$ )均为分析纯;所有溶液都使用 Milli-Q 净水系统(Millipore, USA)净化过的超纯水制备。

天然水和出厂水水样来自江苏省宜兴市某水厂,纯净水水样为 Milli-Q 净水系统净化过的超纯水,水质参数如表1所示。

### 1.2 实验方法

本实验在准平行光束仪中进行,该装置内设有1个低压紫外 Hg 灯(UV-C, 75 W, Philips, Netherlands)、1个灯罩、2个反应皿、2个磁力搅拌器,如图1所示。用阿特拉津法<sup>[11]</sup>测得光强为  $261 \mu\text{W} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。实验前,需先将紫外灯打开预热 30 min 以上以保证稳定的紫外输出。将 100 mL 含有  $25 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$  NPX 溶液加入反应皿中,加入不同剂量的氯后,立即将反应皿置于紫外光束辐照下,反应开始。溶液的 pH 用  $10 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的磷酸盐缓冲溶液控制,在既定的间隔时间点,取 0.8 mL 样品加入到含有过量  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  的 HPLC 小瓶中,用高效液相色谱仪测定样品中 NPX 的浓度。

消毒副产物生成量采用气相色谱-质谱联用仪进行测定。

### 1.3 分析方法

NPX 的浓度采用高效液相色谱仪(Waters e2695, USA)进行测量;三氯甲烷(TCM)、水合氯醛(CH)、二氯丙酮(DCP)和三氯丙酮(TCP)采用气相色谱-质谱联用仪(QP2010, Shimadzu, Japan)进行测量。

## 2 结果与讨论

### 2.1 不同工艺组合降解 NPX 的效果

在 NPX 初始浓度为  $25 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , 氯投加量为  $250 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , pH 为 7 实验条件下,紫外光解,单独氯氧化和 UV/氯工艺降解 NPX 的结果如图2所示。结果表明:单独使用紫外光照射对 NPX 的降解效果有限,反应 30 min 后, NPX 的去除率仅为 6.5%;直接氯氧化 NPX 的效果要远好于单独使用紫外光照射降解,在 30 min 的反应时间内, NPX 降解了约 77.8%;而 UV/氯工艺降解 NPX 的效果则最好,在 30 min 内, NPX 的降解率达到了 98.5%。不同工况下, NPX 的降解均符合拟一级降解动力学模型,降解速率<sup>[9]</sup>根据式(1)计算。

$$\ln\left(\frac{c_0}{c_t}\right) = k_{\text{obs}} t \quad (1)$$

式中:  $c_0$  为反应初始 NPX 浓度,  $\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ;  $c_t$  为  $t$  时刻 NPX 浓度,  $\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ;  $t$  为反应时间, min;  $k_{\text{obs}}$  为拟一级速率常数,  $\text{min}^{-1}$ 。

单独紫外辐照下,直接氯氧化以及紫外/氯工艺条件下, NPX 的降解速率分别为 0.002 23、0.053 和

表1 不同水样水质参数

Table 1 Parameters of different water samples

供试水样	pH	$\text{Cl}^-/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	$\text{HCO}_3^-/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	$\text{DOC}/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$
纯净水	7.00	0	0	$\leq 0.02$
天然水	7.53	6	143	6.19
出厂水	7.66	10	137	4.31

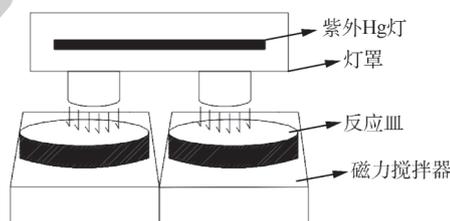


图1 实验装置图

Fig. 1 Schematic of experimental device

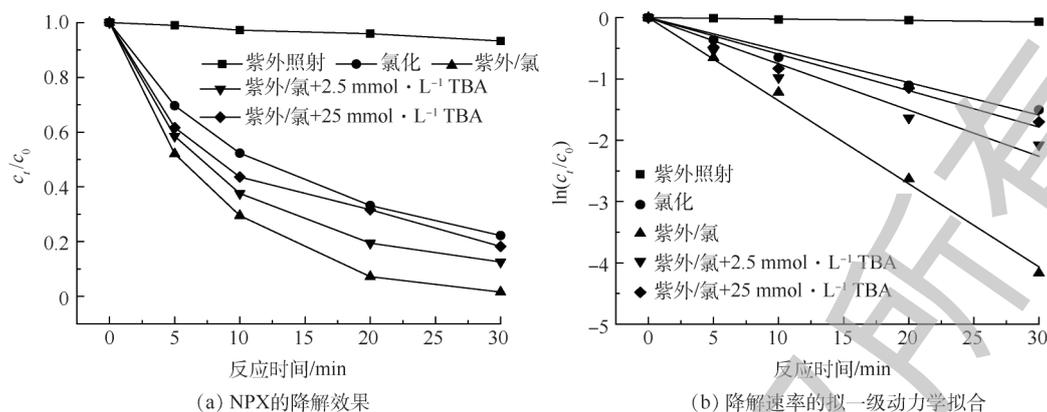


图2 紫外光辐照,氯氧化和UV/氯工艺对NPX的降解效果和降解速率的拟一级动力学拟合

Fig. 2 NPX degradation effect and pseudo-first-order kinetics fitting of its degradation rate by UV irradiation, chlorine oxidation and UV/chlorine process

$0.135 \text{ min}^{-1}$ 。单独紫外辐照条件下,有机物的降解速率与其摩尔吸光系数与量子产率有关。尽管NPX在254 nm处的摩尔吸光系数达 $4900 \text{ L} \cdot (\text{mol} \cdot \text{cm})^{-1}$ ,但是其光量子产率仅为0.0093<sup>[12]</sup>,这导致单独使用紫外光照射降解NPX的效率很低。直接氯氧化可以有效地降解NPX<sup>[13]</sup>,与直接氯氧化相比,通过UV/氯工艺降解NPX的速率比直接氯氧化的速率快1.54倍,说明在降解NPX过程中,UV和氯化的协同作用效果是很明显的。这是因为自由氯在紫外辐照条件下生成了高活性自由基,如羟基自由基( $\cdot\text{OH}$ )和氯自由基( $\cdot\text{Cl}$ )等,这些自由基比自由氯具有更强的氧化能力<sup>[14]</sup>。为了进一步证明自由基的作用,向反应体系中加入不同浓度的叔丁醇(TBA),叔丁醇是一种很好的自由基清除剂,它能与NPX竞争大部分高活性自由基,其中与 $\cdot\text{OH}$ 反应的拟二级速率常数为 $6 \times 10^8 \text{ L} \cdot (\text{mol} \cdot \text{s})^{-1}$ ,而与 $\cdot\text{Cl}$ 反应的拟二级速率常数更是达到了 $1.9 \times 10^9 \text{ L} \cdot (\text{mol} \cdot \text{s})^{-1}$ <sup>[15]</sup>。实验结果表明,随着TBA添加量从 $0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 增加到 $25 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,NPX的降解速率常数从 $0.135 \text{ min}^{-1}$ 降至 $0.058 \text{ min}^{-1}$ ,随着TBA的继续增加,NPX的降解速率不再降低,说明当TBA浓度达到 $25 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,已经足够抑制 $\cdot\text{OH}$ 和 $\cdot\text{Cl}$ 对NPX的降解,这也说明了 $\cdot\text{OH}$ 和 $\cdot\text{Cl}$ 在降解NPX起到的一定的作用。

在NPX初始浓度为 $25 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,氯投加量为 $250 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,pH为7实验条件下,测定了UV/氯工艺与直接氯氧化工艺降解NPX实验在30 min内TOC的变化情况。在30 min内,UV/氯工艺使NPX矿化了5.9%,直接氯氧化工艺使NPX矿化了3.2%。结果表明UV/氯工艺略微促进了NPX的矿化。

## 2.2 氯剂量对NPX氧化降解的影响

在NPX初始浓度为 $25 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,pH为7实验条件下,不同氯投加量( $125$ 、 $250$ 和 $375 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ )对NPX降解效果的影响如图3所示。结果表明,NPX的降解速率随着氯投加量增加而加快。不同的氯投加量降解NPX的速率都符合拟一级动力学模型。当氯剂量为 $125 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,在30 min内NPX降解了80.9%;而当氯剂量增加到 $375 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,在20 min内NPX就已经降解了98.8%。随着氯剂量从 $125 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 增加到 $375 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,NPX的降解速率常数从 $0.057 \text{ min}^{-1}$ 增加到了 $0.215 \text{ min}^{-1}$ 。这是由于随着氯投加量的增加,反应溶液中的高活性自由基含量也不断增加,从而促进了溶液中NPX的降解。其中以 $\cdot\text{Cl}$ 浓度的增加更为明显,有研究表明,随着氯投加量从 $10 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 增加到 $50 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , $\cdot\text{Cl}$ 的浓度从 $9.52 \times 10^{-15} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 增加到 $2.91 \times 10^{-14} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,而 $\cdot\text{OH}$ 的浓度则保持稳定<sup>[16]</sup>。

## 2.3 pH对NPX氧化降解的影响

在NPX初始浓度为 $25 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,氯投加量为 $250 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 实验条件下,不同pH(5、6、7、8和9)对NPX降解效果如图4所示。结果表明,pH为5时,在10 min内NPX就降解了99.2%;而当pH上升

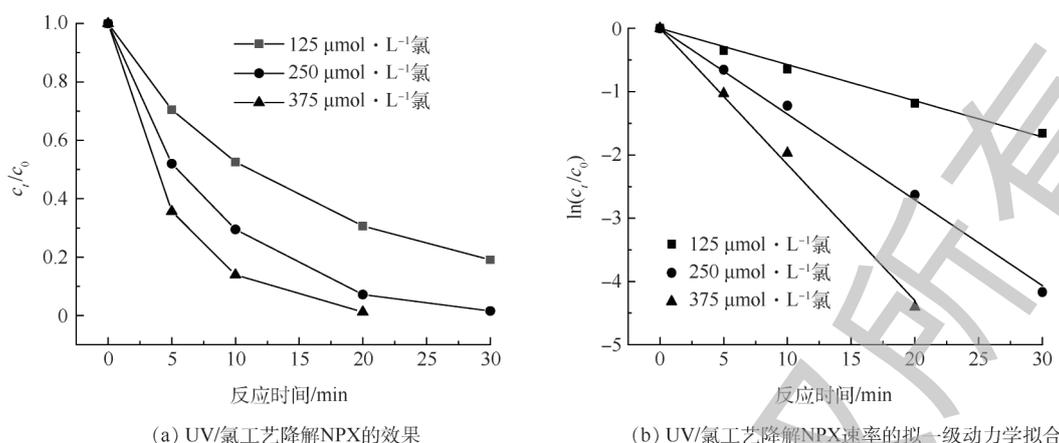


图3 不同氯剂量对UV/氯工艺降解NPX的影响和UV/氯工艺降解NPX速率的拟一级动力学拟合

Fig. 3 Effect of different chlorine doses on NPX degradation and pseudo-first-order kinetics fitting of its degradation rate by UV/chlorine process

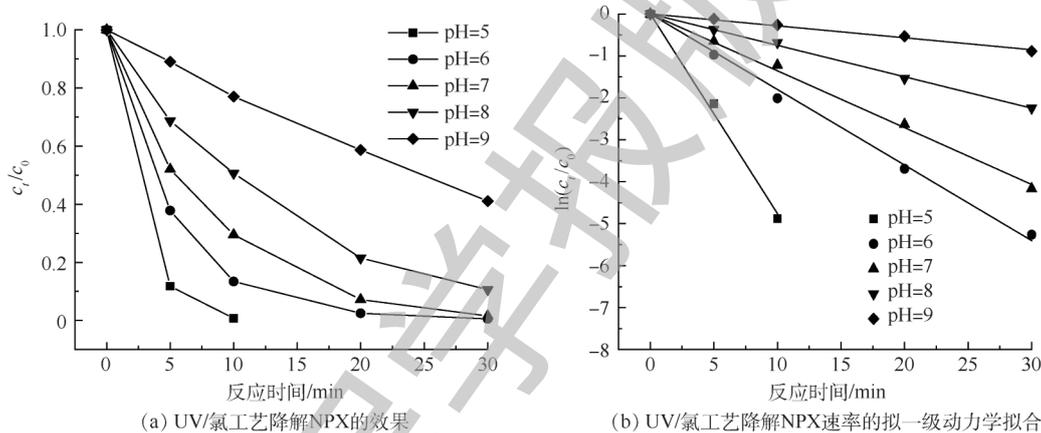


图4 不同pH对UV/氯工艺降解NPX的影响和UV/氯工艺降解NPX速率的拟一级动力学拟合

Fig. 4 Effect of pH on NPX degradation and pseudo-first-order kinetics fitting of its degradation rate by UV/chlorine process

到9时,在30 min内NPX只降解了58.9%。不同pH条件下NPX的降解速率都符合拟一级动力学模型,在pH由5上升到9的过程中,反应的拟一级速率常数从 $0.475 \text{ min}^{-1}$ 下降到 $0.028 \text{ min}^{-1}$ 。

次氯酸钠在水中的游离性有效氯成分主要包括HOCl和OCl<sup>-</sup>,且与NPX发生氧化反应的游离性有效氯成分主要为HOCl,OCl<sup>-</sup>对NPX的氧化降解能力微弱可以忽略<sup>[17]</sup>。而次氯酸钠在水中解离出的HOCl和OCl<sup>-</sup>的比例取决于溶液的pH,在pH低的情况下主要以HOCl形式存在,随着pH增加,HOCl逐渐转化为OCl<sup>-</sup>,所以pH越低,NPX的降解速率也越快。在UV/氯工艺实验中,HOCl和OCl<sup>-</sup>均能产生·OH,两者在254 nm处的光量子产率分别为1.4和0.97。因此,随着pH升高,光量子产率的下降导致了·OH和·Cl的减少<sup>[14]</sup>。值得注意的是,HOCl和OCl<sup>-</sup>同时也是·OH和·Cl的清除剂,而HOCl和·OH与·Cl反应的速率常数低于OCl<sup>-</sup><sup>[14,18]</sup>。同时,pH的变化也使NPX的结构发生了变化,NPX具备的基团中甲氧基具有很强的稳定性,在碱性和中性条件下醚键不会断裂,而在酸性条件下可使醚键断裂,进而拆解NPX,导致NPX的降解速率在酸性条件下增加<sup>[19]</sup>。

#### 2.4 水基质种类对NPX氧化降解的影响

氯离子(Cl<sup>-</sup>)、碳酸氢根离子(HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>)和腐殖酸(HA)是天然水体中常见的组分,已被证明他们会影响基

于自由基的高级氧化工艺的降解效果,因此有必要对这些成分的效果进行评估<sup>[20]</sup>。在NPX初始浓度为 $25 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,氯投加量为 $250 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,pH为7实验条件下,在反应液中分别单独投加 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{HCO}_3^-$ 和HA, NPX氧化降解结果如图5所示。结果表明,不同种类的基质对UV/氯工艺降解NPX的影响是不同的。投加 $5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Cl}^-$ 于反应液后,反应的拟一级速率常数为 $0.212 \text{ min}^{-1}$ ,而对照组实验的拟一级速率常数仅为 $0.136 \text{ min}^{-1}$ 。根据电离平衡方程(2), $\text{HOCl}$ 与 $\text{Cl}^-$ 生成 $\text{Cl}_2$ ,而投加了 $\text{Cl}^-$ 之后会促进反应向右进行<sup>[21]</sup>,而 $\text{Cl}_2$ 比 $\text{HOCl}$ 更易电离,所以投加 $\text{Cl}^-$ 会加速NPX的降解。

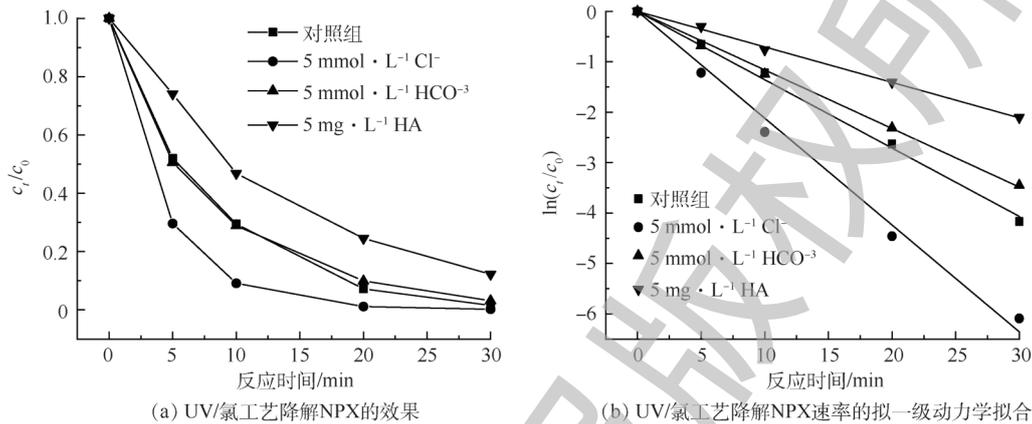


图5 不同水基质种类对UV/氯工艺降解NPX的影响和UV/氯工艺降解NPX速率的拟一级动力学拟合

Fig. 5 Effect of matrix species on NPX degradation and pseudo-first-order kinetics fitting of its degradation rate by UV/chlorine process



投加 $5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HCO}_3^-$ 于反应液后,反应的拟一级速率常数为 $0.116 \text{ min}^{-1}$ ,略低于对照组实验的拟一级速率常数。这是因为 $\text{HCO}_3^-$ 会与 $\cdot\text{OH}$ 和 $\cdot\text{Cl}$ 反应,与NPX形成竞争关系,导致NPX的降解速率下降。

投加 $5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} \text{HA}$ 于反应液后,反应的拟一级速率常数为 $0.070 \text{ min}^{-1}$ ,远低于对照实验的拟一级速率常数。这是因为HA分子结构中的官能团会与 $\cdot\text{OH}$ 和 $\cdot\text{Cl}$ 反应,与NPX形成竞争关系,导致NPX的降解速率下降。另一方面,HA还会直接与氯反应,这加剧了NPX的降解速率下降<sup>[14]</sup>。

## 2.5 降解天然水体中NPX实验

使用天然水样来验证UV/氯工艺降解NPX的可行性。在NPX初始浓度为 $25 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,氯投加量为 $250 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 实验条件下,实验结果如图6所示。为了探究在天然水体中UV/氯工艺降解NPX的可行性,可用直接氯化工艺降解NPX实验来进行对比。从图6中可以发现,30 min反应结束后,使用天然水体实验时,通过直接氯化工艺和UV/氯工艺降解NPX的效果都不如使用纯净水,这是由于天然水体中存在的阴离子对自由基的清除作用。使用经过水厂处理过的出厂水时,通过直接氯化工艺和UV/氯工艺降解NPX的效果要好于天然水体而不如使用纯净水。但是与直接氯

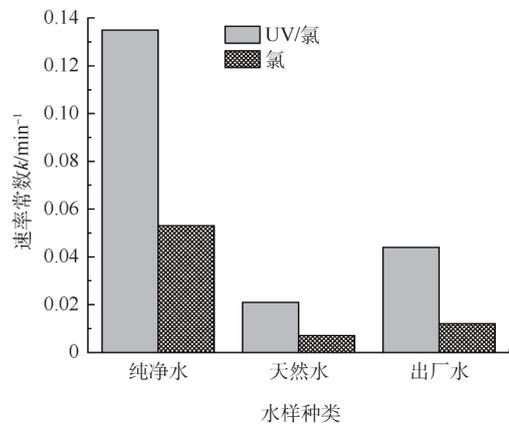


图6 不同水样条件下UV/氯工艺降解NPX的速率常数

Fig. 6 NPX degradation rate by UV/chlorine process for different water samples

氧化工艺降解NPX相比,UV/氯工艺表现出更强的抗冲击能力,降解效果也明显更好,所以UV/氯工艺更加适合处理天然水体中的NPX。

## 2.6 消毒副产物生成

在NPX初始浓度为 $50 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,氯投加量为 $500 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,pH为7实验条件下,图7和图8反映了直接氯氧化和UV/氯工艺降解NPX过程中,4种典型消毒副产物(TCM、CH、DCP、TCP)的生成情况。结果表明,在直接氯氧化和UV/氯工艺降解NPX过程中,DCP和TCP的生成量都很低,且浓度随着时间变化都保持稳定不变。在UV/氯工艺过程中,CH的生成量比直接氯氧化过程略高一些,而TCM的生成量则明显高于直接氯氧化过程。这表明UV/氯工艺与直接氯氧化相比,可能会产生更多的消毒副产物<sup>[22-23]</sup>。因此,UV/氯工艺在实际使用应该予以考虑。尽管UV/氯工艺有产生更多消毒副产物的风险,但是与现有的使用UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>工艺处理PPCPs类污染物的方法相比,使用UV/氯工艺所需要的能耗大大降低,根据污染物的不同,能耗分别下降了30%~75%,从而可以节省高达30%~50%的运行成本<sup>[24]</sup>。因此,UV/氯工艺是一种很有潜力的处理PPCPs类污染物的方法。

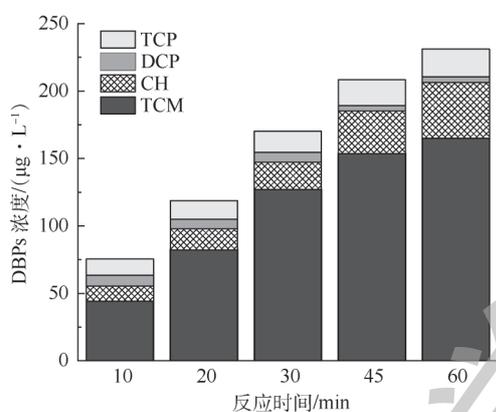


图7 UV/氯工艺降解NPX过程中DBPs生成量

Fig. 7 Concentrations of DBPs formed during NPX degradation process by UV/chlorine process

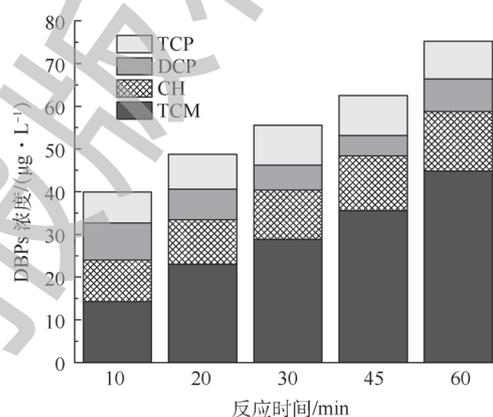


图8 直接氯化降解NPX过程中DBPs生成量

Fig. 8 Concentrations of DBPs formed during NPX degradation process by direct chlorination

## 3 结论

1) 在氯氧化和紫外辐照产生的活性自由基共同作用下,UV/氯工艺降解水中NPX的效果显著,降解反应符合拟一级降解动力学模型。

2) NPX的反应速率随着氯剂量的增高而加快,较低的溶液pH有利于NPX的降解,且不同水基质种类对UV/氯工艺的降解NPX的效果有不同影响,HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>和HA的存在抑制了NPX的降解,而Cl<sup>-</sup>的存在明显促进了NPX的降解。在天然水体环境的降解实验中也表现出良好的降解效果,因此,在实际工程应用中,利用UV/氯工艺降解NPX具有较大前景。

3) 通过消毒副产物分析表明,UV/氯工艺比直接氯化工艺产生更多的DBPs,需要在实际应用中加以注意。

## 参考文献

- [1] YANG Y, OK Y S, KIM K H, et al. Occurrences and removal of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in drinking water and water/sewage treatment plants: A review[J]. Science of the Total Environment, 2017, 596-597: 303-320.
- [2] BOYD G R, ZHANG S, GRIMM D A. Naproxen removal from water by chlorination and biofilm processes[J]. Water Re-

- search, 2005, 39(4): 668-676.
- [3] RISSELADA M, BREE H V, KRAMER M, et al. Heterogeneous photocatalytic degradation of pharmaceuticals in water by using polycrystalline TiO<sub>2</sub> and a nanofiltration membrane reactor[J]. *Catalysis Today*, 2006, 118(1): 205-213.
- [4] DE V P, JANEX-HABIBI M L, SACHER F, et al. Development of a common priority list of pharmaceuticals relevant for the water cycle[J]. *Water Science & Technology*, 2009, 59(1): 39-46.
- [5] CLEUVERS M. Mixture toxicity of the anti-inflammatory drugs diclofenac, ibuprofen, naproxen, and acetylsalicylic acid[J]. *Ecotoxicology & Environmental Safety*, 2004, 59(3): 309-315.
- [6] JACKEVICIUS C A, TU J V, ROSS J S, et al. Use of fibrates in the United States and Canada[J]. *Journal of the American Medical Association*, 2011, 305(12): 1217-1224.
- [7] 李青松, 高乃云, 马晓雁, 等. UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>工艺降解水中17 $\alpha$ -乙炔基雌二醇[J]. *中国环境科学*, 2006, 26(5): 515-518.
- [8] 姚琨, 陈依玲, 马杜娟, 等. UV、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>、UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>法对水体中萘普生降解效果的研究[J]. *广东农业科学*, 2012, 39(17): 163-165.
- [9] GAO Y Q, FANG J N, GAO N Y, et al. Kinetic and mechanistic investigations of the degradation of propranolol in heat activated persulfate process[J]. *RSC Advances*, 2018, 8(72): 41163-41171.
- [10] WATTS M J, LINDEN K G. Chlorine photolysis and subsequent OH radical production during UV treatment of chlorinated water[J]. *Water Research*, 2007, 41(13): 2871-2878.
- [11] CANONICA S, MEUNIER L, GUNTEN U V. Phototransformation of selected pharmaceuticals during UV treatment of drinking water[J]. *Water Research*, 2008, 42(1): 121-128.
- [12] PEREIRA V J, WEINBERG H S, LINDEN K G, et al. UV degradation kinetics and modeling of pharmaceutical compounds in laboratory grade and surface water via direct and indirect photolysis at 254 nm[J]. *Environmental Science & Technology*, 2007, 41(5): 1682-1688.
- [13] BOYD G R, ZHANG S, GRIMM D A. Naproxen removal from water by chlorination and biofilm processes[J]. *Water Research*, 2005, 39(4): 668-676.
- [14] GUO Z B, LIN Y L, XU B, et al. Degradation of chlortoluron during UV irradiation and UV/chlorine processes and formation of disinfection by-products in sequential chlorination[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2016, 283: 412-419.
- [15] GILBERT B C, STELL J K, PEET W J, et al. Generation and reactions of the chlorine atom in aqueous solution[J]. *Journal of the Chemical Society Faraday Transactions*, 1988, 84(10): 3319-3330.
- [16] KAIHENG G, ZIHAO W, SHUWEN Y, et al. Comparison of the UV/chlorine and UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> processes in the degradation of PPCPs in simulated drinking water and wastewater: Kinetics, radical mechanism and energy requirements[J]. *Water Research*, 2018, 147: 184-194.
- [17] CAI M Q, ZHANG L Q, FENG L. Influencing factors and degradation behavior of propyphenazone and aminopyrine by free chlorine oxidation[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2014, 244(1): 188-194.
- [18] WANG D, BOLTON J R, HOFMANN R. Medium pressure UV combined with chlorine advanced oxidation for trichloroethylene destruction in a model water[J]. *Water Research*, 2012, 46(15): 4677-4686.
- [19] 陈依玲, 刘国光, 姚琨, 等. 紫外光照处理低浓度萘普生废水[J]. *环境工程学报*, 2013, 7(2): 473-476.
- [20] WANG W L, WU Q Y, HUANG N, et al. Synergistic effect between UV and chlorine (UV/chlorine) on the degradation of carbamazepine: Influence factors and radical species[J]. *Water Research*, 2016, 98: 190-198.

- [21] REBENNE L M, GONZALEZ A C, OLSON T M. Aqueous chlorination kinetics and mechanism of substituted dihydroxybenzenes[J]. Environmental Science & Technology, 1996, 30(7): 2235-2242.
- [22] DOTSON A D, KEEN V S, METZ D, et al. UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> treatment of drinking water increases post-chlorination DBP formation [J]. Water Research, 2010, 44(12): 3703-3713.
- [23] RECKHOW D A, LINDEN K G, KIM J, et al. Effect of UV treatment on DBP formation[J]. Journal American Water Works Association, 2010, 102(6): 100-113.
- [24] SICHEL C, GARCIA C, ANDRE K. Feasibility studies: UV/chlorine advanced oxidation treatment for the removal of emerging contaminants[J]. Water Research, 2011, 45(19):6371-6380.

(本文编辑:金曙光,郑晓梅,张利田)

## Degradation of naproxen in water by UV/chlorine advanced oxidation process

YI Xuenong<sup>1,\*</sup>, FANG Jianan<sup>1</sup>, GAO Yuqiong<sup>1</sup>, GAO Naiyun<sup>2</sup>

1. School of Environment and Architecture, University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai 200082, China

2. College of Environmental Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 200082, China

\* Corresponding author, E-mail: yijack@hotmail.com

**Abstract** Advanced oxidation processes (AOPs) were applied to remove pharmaceutical and personal care products (PPCPs) in water. In this study, naproxen (NPX), a typical PPCPs, was selected as the object contaminant, and its degradation characterization by UV/chlorine was investigated. The results indicated that the degradation of NPX followed pseudo-first-order kinetics pattern in all cases, and the rate constants increased as the chlorine dose increased and the pH decreased. The effects of the water matrix on UV/chlorine process were species-dependent. Typically, the NPX degradation was inhibited in the presence of HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> and HA but obviously improved by the presence of Cl<sup>-</sup>. These results indicated that the UV/chlorine process is a promising technology for treating the PPCPs polluted water. However, UV/chlorine can notably enhance the formation of disinfection by-products compared to direct chlorination, which should be carefully considered when integrating such process into drinking water treatment schemes.

**Keywords** pharmaceutical and personal care products (PPCPs); advanced oxidation processes (AOPs); disinfection byproducts