



全国中文核心期刊
中国科技核心期刊

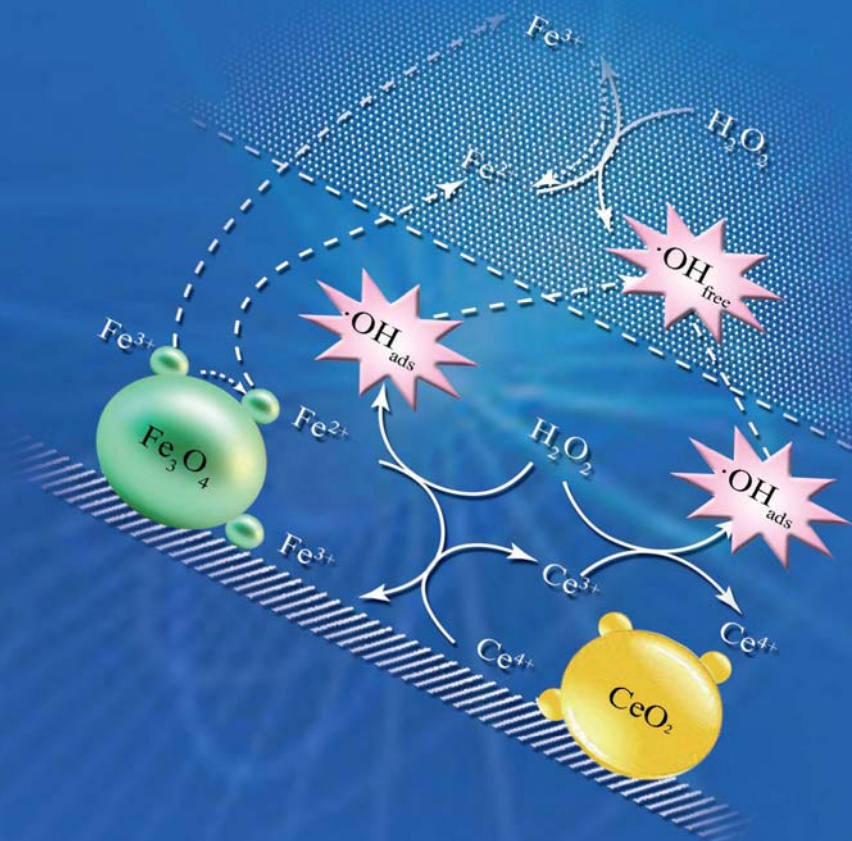
环境工程学报

Chinese Journal of Environmental Engineering

封面文章

磁性 Fe_3O_4 纳米颗粒的制备及在水处理中的应用

展思辉, 张宇, 朱丹丹, 等, 2016, 10(1): 1-11



中国科学院
生态环境研究中心

主办



科学出版社

出版

Vol. 10 No. 1

2016.1

目 次

综 述

磁性 Fe₃O₄ 纳米颗粒的制备及在水处理中的应用 展思辉 张 宇 朱丹丹 邱明英 于雯超 史 强(1)

水 污 染 防 治

人工湿地对水产养殖废水典型污染物的去除 黄翔峰 王 坤 陈国鑫 陆丽君 刘 佳(12)

选矿废水中黄药的生化处理 夏丽娟 胡学伟 张雅琳 靳松望 王亚冰(21)

增强型中空纤维膜生物反应器处理污水 赵 微 肖长发 权 全 胡晓宇 环国兰(27)

TEMPO 氧化微晶纤维素和马来酸酐接枝微晶纤维素的制备及对 Cu²⁺ 的吸附 ... 杨 阳 王一宁 潘远凤 肖惠宁(33)

利用活性氧分子消除污水中的 COD 白敏茹 毛首蕾 李超群 周建纲(38)

污水颗粒尺寸分布对深度过滤中雌激素去除的影响 胡碧波 阳 春 刘 达(43)

于桥水库溶解性有机碳分布特征及三卤甲烷的生成势 牛志广 魏晓婷 张 颖(48)

不同 pH 下纳米级天然黄铁矿对水中 ReO₄⁻ 的去除规律 丁 峰 钱天伟 丁庆伟 赵东叶 崔晋艳 王莉霄(55)

聚酰胺小球负载 *Comamonas* sp. (bdq06) 生物降解水中的喹啉 蔺 尧 陈 瑜 郭树君 邵德武 耿 直 霍明昕 刘志强 朱遂一(60)

草酸改性柚子皮对废水中镉离子的吸附性能 毛艳丽 康海彦 吴俊峰(65)

合肥城郊典型排水沟渠沉积物磷形态及其释放风险 唐文坤 李如忠 钱 靖 金菊良 常 笑(73)

新型缓释碳源的制备及其性能 王润众 郝瑞霞 赵文莉(81)

乳液电纺纤维膜固定化漆酶及其对水中酚类污染物的降解 袁 钰 代云容 宋永会 于彩虹(88)

螺蚌和沉水植物搭配对微污染水体的净化作用 李雪娟 和树庄 常学秀 谭福广 申 意 陆福田 侯文通(95)

HRT 和 SRT 对 AO 工艺去除四环素及耐药菌的影响 郑 宇 黄满红 陈 亮 徐 奇(103)

对乙酰氨基磺酰氯生产废水的 UASB 处理及硫酸盐的影响 李伟成 张 红 戚伟康 牛启桂 刘予宇 李玉友 高迎新(110)

炼化污水的厌氧生物预处理技术 王 宇 许双双 阎光绪 王庆宏 李 敏 马文峰 马静园 郭绍辉(115)

多胺改性 PGMA-DAAM 树脂的合成及对 Pb²⁺ 的吸附性能 杨迎霞 宋明超 陶子元 刘春萍(121)

光催化剂磷酸钾的制备及结构表征 刘天成 黄家卫 王天丽 唐光阳 贾丽娟 王博涛 王红斌(127)

重庆市加油站周边浅层地下水中石油烃污染调查与特征分析 赵 丽 张 韵 郭劲松 张 丹 邓春光(131)

太湖地区典型降雨水稻田径流污染物输出特点及相关性分析 陈育超 李 阳 于海明 乔 斌 孙井梅(137)

铁屑耦合生物麦饭石的 PRB 系统修复含铬酸根与硝酸根地下水 狄军贞 朱志涛 戴男男 江 富(145)

山核桃加工废水的成分测定与分析 张贝贝 刘文洪 李俊峰 叶志青(150)

煤基活性炭的改性及其对含铜废水的吸附性能 吕 游 刘树根 谢容生 宁 平 谷俊杰(157)

以养殖固体废弃物发酵产物为碳源的 SND 系统的脱氮除磷效果 成小婷 罗国芝 李 丽 谭洪新(163)

石墨烯/TiO₂ 复合物的制备及其光催化性能 张宏忠 秦小青 王明花(169)

剩余污泥对活性黑和酸性大红混合染料的吸附 王春英 黄平清 黄晓霞 刘 茹(175)

狭叶香蒲活性炭对 Cd²⁺ 与 Pb²⁺ 的吸附及机理分析 舒 艳 李科林 宋金凤 李 冰 汤春芳(181)

催化湿式氧化法处理垃圾渗滤液 蔡先明 秦 侠 张 丽 崔红蕊(189)

印染废水中氮硫形态转化和去除效率 王兴华 李 蕾 刁新星 王 浩(194)

反硝化生物滤池用于再生水脱氮效能及动力学研究 高建锋 杨碧印 赵建树 张金松(199)

TiO₂ 光催化耦合 SO₄²⁻ 体系对硝基苯酚的降解性能及动力学 唐 海 沙俊鹏 颜酉斌 蔡昌凤 王军刚(205)

铁碳微电解/H₂O₂ 耦合类 Fenton 法预处理高浓度焦化废水 殷旭东 李德豪 毛玉凤 朱越平 刘正辉(212)

生化-Fenton 氧化联合工艺处理石化净化水的回用 王泳超 李玉平 陈 娟(217)

模拟优化模型在地下水监测布井中的应用 熊 锋 苏 婧 翟秋敏 孙源媛 吴 超 姜永海 席北斗(223)

活性炭负载 CuO 催化过硫酸盐去除活性艳红 X-3B 染料 王宇轩 王应军 方明珠(230)

生物接触氧化法应急处理原水突发性藻类污染 许 骆 罗建中 邓俊强 刘敏强(237)

次氯酸钠降解水中萘普生的效果 纪夏玲 吕文英 李富华 陈 平 李若白 范斯娜 姚 琨 张祥丹 刘国光(243)

大 气 污 染 防 治

活性炭纤维负载功能化离子液体的脱硫性能 王建英 张丽喆 穆惠英 陈 莹 胡永琪(248)

滤袋式膜生物反应器净化二甲苯 徐孟孟 陈 效 蒋轶锋 吴成强(257)

电极配置对多针-板脉冲等离子体反应器放电特性的影响 董冰岩 周海金 施志勇 黄尝伟 丁奇岨 王 晖(262)

油茶果壳炭对油烟的吸附性能	刘 超 廖 雷 覃爱苗 周江喜 彭 娟(267)
防止中小型锅炉脱硫除尘一体化系统中引风机积灰振动的研究	吕 太 贺培叶(272)
程序升温脱附法测定活性炭上酯类有机物的脱附活化能	任爱玲 孟少左 田森 张丁超 韩梦非(277)
大流量低浓度 VOCs 气体二次吸附浓缩净化技术开发	

挥发性有机物生物增溶性能及效果	荀志萌 李照海 何 娇 羌 宁 覃兰雪 徐素玮 曹 熠(283)
制备条件对锰氧化物 SCR 脱硝性能的影响	刘育松 高凤雨 唐晓龙 易红宏 王国惠 许亚楠 李慧敏(289)
	赵顺征 曹雨萌(295)

固体废物处置

水泥回转窑共处置含砷污泥	熊正为 朱 雷 杨博豪 戴清伟 陆 森(301)
进出料频率对牛粪两相厌氧发酵特性的影响	王光远 李文哲 李 雷 蔡康妮 王忠江(306)
城市污泥过热蒸汽薄层干燥初始段凝结特性	张绪坤 孙瑞晨 王学成 温祥东 吴 起 邢 普(311)
家电报废量预测模型与安徽省实例分析	刘志峰 张雅堃 黄海鸿 薛亚琼 王 玲(317)
药渣与煤共热解动力学模型及逸出气红外特性分析	刘宝宣 蒋旭光 吕国钧 王 飞 池 涌 严建华(323)
温度对热水解预处理高含固污泥特性的影响	程 瑶 韩 芸 卓 杨 代 璐 彭党聪(330)
疏浚底泥固化改性资源化利用技术	王学涛 张兴宇 徐 斌 武博然 柴晓利(335)
利用旋转炉热解城市污泥的产物特性	
次氯酸钠氧化废轮胎胶粉对改性沥青性能的影响	于 凯 张 琛 王 欢 张 楠 陆宇鹏 李彤彤 李沁宇 刘双喜(350)

聚乙烯醇/超细羽绒粒子共混膜的制备及其染料吸附动力学	陈凤翔 谢文雅 董兵海 王世敏 赵 丽 许祖勋 万 丽(355)
----------------------------------	----------------------------------

以粉煤灰为原料制备高纯度 NaP 型分子筛	周慧云 徐婷婷 陈彦广 解聪浩 宋 华(360)
核桃壳骨架构建剂对污泥脱水性能的影响	董凌霄 丁绍兰 谢林花 蔡 丽 杨慧佳(365)
巢湖蓝藻酸提取液提高玉米秸秆的酶解效率	吴玉杰 王 进 崔康平 洪天求 岳正波(370)
稻壳基高比表面积介孔活性炭的制备与表征	薛广钊 侯贵华 乔仁静 董鹏玉 张勤芳(375)
改性油菜秸秆对 Co(II) 的吸附	汪 洋 吴 纓(379)
化工污泥基轻质填料的制备及其应用	俞敏洁 胡 俊 孙 婧 李 溪 徐炎华(385)
不同碱剂对污泥与餐厨垃圾联合厌氧发酵产氢余物产甲烷的影响	郑育毅 林 鸿 林志龙 罗鸿信 刘常青(393)
废弃 LCD 面板金属铜的超声协同浸出	庄绪宁 李英顺 杨义晨 胡冰倩 赵颖璠(399)
脉冲电场在污泥处理中的应用	姜俊杰 梁美生 李 伟 裴旭倩(405)

土壤污染防治

外源铅在不同类型土壤的形态转化	宋 波 曾炜铨(410)
荧光假单胞菌产铁载体对油菜麦吸收砂基和水基中镉的影响	晋银佳 刘 文 朱 跃 王丰吉(415)
再生水灌溉区土壤对头孢噻肟的吸附特征	虞敏达 张 媛 张 慧 檀文炳 高如泰 席北斗 杨津津(421)
化学氧化法治理焦化厂 PAHs 污染土壤	杨 勇 张蒋维 陈 恺 李忠博 李洪旺 牛 静 王瑜瑜(427)
循环流化床燃煤固硫灰改良云南红粘土	李勇辉 王群英 邓庆德 景文斌 张石华(432)

生态修复工程

不同沉水植物组配对北大港水库水体净化效果的影响	常素云 吴 涛 赵静静(439)
生态修复工程对城市内河水体细菌多样性的影响	唐方园 张秋芳 周阳靖 陈力行 徐继荣 程军蕊(445)
组合型生态浮床处理农家乐污水	王 郑 崔康平 许为义 孟 蓉 孙 鹏 陈鸿汉(455)
微宇宙法研究环境因子对南方典型梯级水库群藻类生长的影响	周 利 朱嘉成 朱 佳 高静思(461)

环境生物技术

水葫芦多环芳烃含量及其与脂肪含量的关系	杨海燕 郭金鹏 卢少勇 曲洁婷 贾九敏(467)
金鱼藻对不同扰动方式下悬浮物的生理响应	张翠英 王丽萍 万 蕾 张后虎(473)
以不同底物和苯胺为燃料的微生物燃料电池的产电特性	佟海龙 黄力群 何 燕 刘解答 刘承鸿 于 荆(480)
含固率和电极间距对牛粪发酵产电性能的影响	王成显 张艺臻 吴淑娜 张小梅 沈建国 丁仕林 辛言君(485)

工程实例

城镇污水处理厂的综合绩效评价	魏 亮 陈 滢 刘 敏 翟宇超(490)
膜工艺在电镀废水处理工程中的应用	夏仙兵 蔡邦肖 缪 佳 林建平 倪 政(495)

环境监测与评价

SPE-HPLC 法检测环境水样中的痕量三氯卡班	朱开抗 曾庆玲 沈春花 周真明 李 飞(503)
--------------------------------	--------------------------

次氯酸钠降解水中萘普生的效果

纪夏玲 吕文英 李富华 陈平 李若白 范斯娜
姚琨 张祥丹 刘国光*

(广东工业大学环境科学与工程学院, 广州 510006)

摘要 探究了次氯酸钠(NaClO)对萘普生(NPX)的氧化降解效果。分析了次氯酸钠投加量对NPX去除率和体系总有机碳(TOC)的影响,同时分析了此过程中次氯酸钠投加量与次氯酸钠利用效率之间的关系。结果表明,NPX的降解率随着次氯酸钠投加量增加而增加,直至NPX的降解率达100%。溶液中TOC去除率随 NaClO 与NPX摩尔比的增大先增加后趋于平缓,最后溶液中TOC去除率稳定在22.5%左右。次氯酸钠的利用效率会随 NaClO 与NPX摩尔比的增大先增后减,在 NaClO 与NPX摩尔比为7.5:1时,次氯酸钠的利用效率达最大值。同时研究了不同pH对NPX氧化降解反应的影响,实验显示,溶液处于较低的pH更有利于NPX被氧化降解。最后通过对比实验,研究了医用萘普生胶囊中所添加辅料对NPX的氧化反应的影响,结果表明,萘普生医用药品中所添加成分对NPX的氧化降解有一定的抑制作用。

关键词 萘普生 次氯酸钠 利用效率 总有机碳 pH 胶囊

中图分类号 X703 文献标识码 A 文章编号 1673-9108(2016)01-0243-05

Degradation of naproxen in water by sodium hypochlorite

Ji Xialing Lyu Wenying Li Fuhua Chen Ping Li Ruobai Fan Sina
Yao Kun Zhang Xiangdan Liu Guoguang

(School of Environmental Science and Engineering, Guangdong University of Technology, Guangzhou 510006, China)

Abstract In this study, the oxidative degradation of naproxen (NPX) was investigated by sodium hypochlorite (NaClO). The impacts of sodium hypochlorite dosages on NPX degradation rates and concentration of total organic carbon (TOC) were analyzed. The utilization of sodium hypochlorite, different initial pH values and supplementary material in medical capsules on oxidative degradation reaction of NPX were also investigated during the experiments. The results demonstrated that the sodium hypochlorite dosages had a positive effect on the degradation rates of NPX, and presented a trend toward NPX degradation rates raised gradually with the increase of sodium hypochlorite dosages until the degradation rate was 100%. The removal rate of TOC increased with the increasing mole ratio of NaClO to NPX before it stabilized at about 22.5%. The utilization of NaClO increased firstly and then decreased with the increasing mole ratio of NaClO to NPX, and reached the maximum when the mole ratio was 7.5:1. The controlled experiments illustrated that the solution with low pH value accelerated the oxidation degradation of NPX, but the supplementary material in medical naproxen capsules had opposite effects.

Key words naproxen; sodium hypochlorite; total organic carbon; utilization; pH values; capsule

近年来,药品和个人护理品(PPCPs)在水环境中被频繁检出,已经引起了普遍的关注^[1]。这些PPCPs主要来源于人畜的排泄物和过期药物的直接排放^[2,3]。调查显示,2000—2004年间,美国用于治疗的药品销量就增加了62%。随着社会的发展和人口的老龄化,这些药物的使用量将越来越多^[4]。虽然现在这些PPCPs均以痕量的浓度水平($\mu\text{g/L}$ ~ ng/L)存在于环境中,但由于它们具有假持久性的特点,其对人类健康的危害不容忽视^[5-7]。

萘普生(naproxen, NPX)又名甲氧异丙酸,化学名(+)-(S)-a-甲基-6-甲氧基-2-萘乙酸,是一种常

用的非甾体解热镇痛药,具有抗炎、解热、镇痛效果好,不良反应小的特点,目前,已在世界范围内广泛应用,成为全球最主要的解热镇痛药和最畅销的非处方药之一^[8,9]。大量的NPX通过人的粪便等途径最

基金项目:国家自然科学基金资助项目(21377031);广东省科技计划项目(2013B020800009)

收稿日期:2014-09-26;修订日期:2015-01-28

作者简介:纪夏玲(1989—),女,硕士研究生,主要从事次氯酸钠降解水中PPCPs的研究。E-mail: huanjingxl@163.com

* 通讯联系人, E-mail: liugg615@163.com

终汇集城市污水处理系统,而传统的污水处理工艺对其去除效率不高,并最终随污水处理厂出水进入地表水环境中^[10]。据报道,NPX 在生活污水处理厂出水和地表水中的浓度分别为 0.1~2.6 $\mu\text{g/L}$ 和 0.01~0.1 $\mu\text{g/L}$ ^[11-17]。长期摄入痕量的 NPX 可能诱发心脏病和中风,且可能对肺部产生毒性效应^[18]。

次氯酸钠具有较强的氧化能力和消毒能力,且其具有溶液较稳定、易保存,运行成本低等特点,成为使用最广泛的水处理氧化剂和饮用水消毒剂。据报道,次氯酸钠能有效氧化水中大多数微量污染物^[19-22]。本研究采用次氯酸钠作为氧化剂,研究其对 NPX 的处理效果和影响因素,以期对 NPX 的处理寻找一种可行的技术方法。

1 材料与方法

1.1 仪器与试剂

仪器:高效液相色谱仪(日本岛津 LC-20AT);TOC 测定仪(日本岛津 TOC-VCPH);水浴恒温振荡器(常州翔天实验仪器厂 SHZ-88);电子分析天平(梅特勒-托利多仪器有限公司 AL104);离心机(上海安亭科学仪器厂 Anke-TGL-16C);pH 计(上海精科雷磁科学仪器有限公司 pHs-3C)。

试剂:萘普生,纯度>99.0%,四川西亚化工;乙腈,色谱纯,美国 ACS 恩科化学;次氯酸钠溶液(有效氯~4%,实验中用其 5 倍稀释液)、氢氧化钠、硫酸均为分析纯,成都科试。

1.2 NPX 溶液的配制

用乙腈配制 1 g/L 的 NPX 储备液于棕色容量瓶中,并放于 4℃ 的冰箱保存。准确移取 5 mL 该储备液于 500 mL 容量瓶中,用高纯氮吹干乙腈,并用超纯水(Smart2 Pure 超纯水/纯水一体化系统,德国 TKA)定容至 500 mL,配置成 10 mg/L 的 NPX 水溶液,pH 为 4.8 左右。

1.3 次氯酸钠对 NPX 的氧化降解实验

准确移取 40 mL NPX 溶液至 100 mL 具塞锥形瓶中,分别往 NPX 溶液中加入一定量的超纯水及次氯酸钠稀释液,使总反应液体积为 40.6 mL,且溶液中次氯酸钠的浓度分别为 0、2.5、7.0、14.0、23.5、35.0、47.0、59.0、70.0、82.0、94.0 和 141.0 mg/L,并置于恒温振荡器上进行振荡,控制反应器温度为 $(25 \pm 1)^\circ\text{C}$,避光反应一定时间后,用 HPLC 测定 NPX 浓度。同时用 TOC 仪检测总有机碳的变化。每个样品至少设 3 个重复,结果取平均值。

1.4 pH 对次氯酸钠氧化降解 NPX 的影响实验

准确移取 5 mL 该储备液于 500 mL 容量瓶中,

用高纯氮吹干乙腈,定容至 500 mL,并配置成 pH 为 5、7 和 9 的 10 mg/L 的 NPX 水溶液,NPX 的氧化降解实验同 1.3。

1.5 萘普生胶囊与 NPX 的氧化降解对比实验

取适量的萘普生胶囊内粉末于离心管中,用超纯水溶解后用离心机离心 10 min,取上清液,并稀释成 NPX 浓度为 10 mg/L 的溶液,pH 为 4.8 左右,氧化降解实验同 1.3。

1.6 分析测定方法

NPX 采用高效液相色谱法进行测定,色谱条件为:色谱柱 ZORBAX Eclipse XDB-C18 (2.1 mm $\times$ 150 mm, 5 μm);流动相是乙腈-0.3% 冰乙酸水溶液(50:50,体积比,pH 约为 3.0);检测器为光电二极管阵列检测器,检测波长为 254 nm,流速为 0.2 mL/min,进样量为 4 μL ,柱温为 30℃。

次氯酸钠溶液中有效氯的含量用碘量法进行确定^[23]。

1.7 NPX 的降解率及降解变化率的计算

NPX 的降解率 η (%) 用式(1)计算

$$\eta = (c_0 - c) / c_0 \times 100\% \quad (1)$$

式中: c_0 为 NPX 的初始浓度, c 为 NPX 在反应 24 h 后的浓度。

NPX 的降解率的变化率 v_k (10^6 mol^{-1}) 用式(2)计算

$$v_k = [(\eta_k - \eta_{k-1}) / (m_{\text{NaClO}_k} - m_{\text{NaClO}_{k-1}})] \times 10^{-6} \quad (2)$$

式中: η_k 为 k 点 NPX 的降解率, m_{NaClO_k} 为在 k 点时,次氯酸钠的摩尔量,其中, $k \geq 2$ 。

2 结果与讨论

2.1 不同次氯酸钠投加量对 NPX 氧化降解的影响

在 NPX 浓度为 10 mg/L 的溶液中,分别加入不同量的次氯酸钠,控制次氯酸钠的浓度在 0~2 mmol/L 之间,在 $(25 \pm 1)^\circ\text{C}$ 下,避光反应 24 h,NPX 的降解情况如图 1 所示。由图 1 可知,NPX 的降解率是随着反应液中次氯酸钠摩尔量的增加而增加的,当 NaClO 与 NPX 摩尔比为 19:1(即次氯酸钠投加量为 31.7 μmol)时,NPX 的降解率可达 97.4%。在 NaClO 与 NPX 摩尔比为 0.75~12:1(即次氯酸钠投加量为 1.27~19.02 μmol)的范围内,NPX 的降解率近似线性增长,而后趋于平缓。

对于 NPX 的氧化降解过程中,溶液总有机碳(TOC)的变化情况可见图 2 中曲线。由图 2 可知,NPX 的氧化降解过程中,溶液中 TOC 去除率是随着 NaClO 与 NPX 摩尔比的增加,先快速增加后趋于平

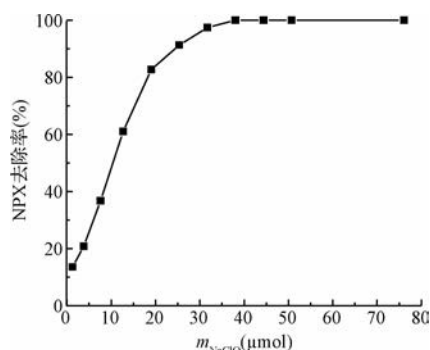


图 1 不同次氯酸钠投加量对 NPX 氧化反应的影响

Fig. 1 Effect of different dosages of sodium hypochlorite on NPX oxidation

缓,这与 NPX 去除率曲线的趋势(图 1)是相互印证的。当 NaClO 与 NPX 摩尔比大于 23:1(即次氯酸钠投加量大于 38 μmol)时,溶液中 TOC 去除率基本稳定在 22.5% 左右。由于氯化过程一般不发生矿化作用^[24],TOC 的降低可能是反应过程中产生的挥发性卤代有机物导致的,随着次氯酸钠投加量的增加,NPX 氯化产生的挥发性卤代有机物也逐渐增加,直至 NPX 去除率达 100%。当次氯酸钠投加量达到一定值时,再增加次氯酸钠的投加量,TOC 去除率基本上不再变化,表明萘普生在氯化氧化过程中可能产生了难以被次氯酸钠继续氧化的产物,使溶液的 TOC 居高不下。关于 NPX 的氧化产物,还有待进一步的实验确定。

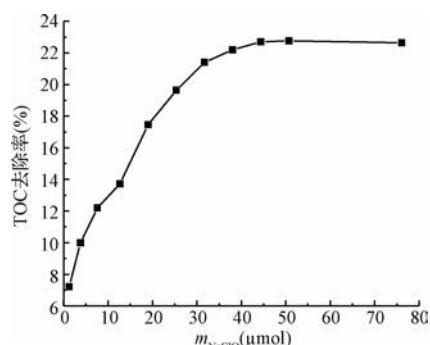


图 2 不同 NaClO 投加量对 NPX 氧化过程中 TOC 的影响

Fig. 2 Effect of different dosages of sodium hypochlorite on TOC in NPX oxidation

由图 1 可知,在 NPX 的氧化降解过程中,随着 NaClO 与 NPX 摩尔比的增加,次氯酸钠的利用效率会是先增后减的趋势,并在适当的 NaClO 与 NPX 摩尔比下,可以到达最高利用效率。通过考察不同次氯酸钠投加量情况下,NPX 去除率的变化率,可以确定次氯酸钠的利用效率,结果如图 3 所示。由图 3 可知,次氯酸钠的利用效率会随着 NaClO 与 NPX

摩尔比的变化而变化,当 NaClO 与 NPX 摩尔比为 7.5:1 时,次氯酸钠的利用效率达最大值。

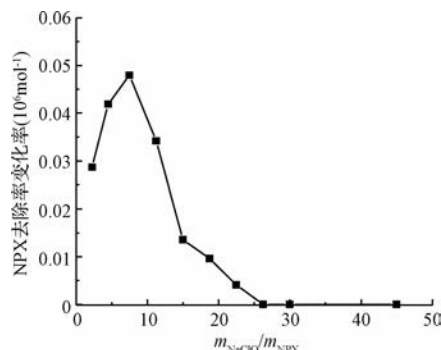


图 3 NPX 氧化过程中次氯酸钠的利用效率

Fig. 3 Utilization of sodium hypochlorite in NPX oxidation

2.2 pH 对次氯酸钠氧化降解 NPX 的影响

在反应液 pH 分别为 5、7 和 9 条件下,不同次氯酸钠投加量时,NPX 的降解率变化如图 4 所示,由图 4 可知,溶液的 pH 的增加,会对 NPX 的氧化降解有一定的负面影响。同一次氯酸钠投加量下,随着溶液的初始 pH 的增加,次氯酸钠对 NPX 的降解率是逐渐减低的。

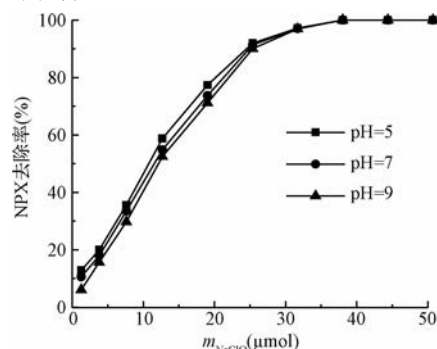


图 4 不同 pH 对 NPX 氧化反应的影响

Fig. 4 Effect of pH on NPX oxidation

次氯酸钠在水中的游离性有效氯成分主要包括 HOCl 和 OCl^- ,且 OCl^- 对药物的氧化降解能力微弱可忽略。其中 HOCl 是一种弱酸,在水中存在解离反应式(3),在 25℃ 时, $k_{\text{HOCl}} = 2.9 \times 10^{-8}$ ^[25]。在 pH < 7.4 下,溶液中的氯主要是以 HOCl 为主;在 pH > 7.4 下,溶液中的氯主要是以 OCl^- 为主要。



水中与萘普生发生氯化氧化反应的游离性有效氯成分主要为 HOCl, OCl^- 对药物的氧化降解能力微弱可忽略^[26-29]。在实验条件下,主要是次氯酸钠溶液中 HOCl 与 NPX 发生氧化反应。

在溶液初始 pH 处于低值时,次氯酸钠在溶液

中的有效氧化成分主要是 HOCl , 其与 NPX 的反应是快速的, 这大大促进了 NPX 的降解; 当 pH 升高时, 溶液中的 HOCl 转化为 OCl^- 的形式存在, 那么相应的就降低了 HOCl 的量, 也就是有强氧化能力的有效物质的量减少了。此外, NPX 是一种弱酸 ($\text{pK}_a = 4.4$)^[30], 随着 pH 升高, NPX 逐渐被离子化, 阴离子形态的 NPX 与 OCl^- 间的反应是相对缓慢的。所以, 溶液处于较低的 pH 更有利于 NPX 被氧化降解。对于很多种药物^[20,31,32] 都符合这一特点。

尽管在初始 pH 分别 5、7 和 9 条件下, HOCl 和 OCl^- 的占比差距较大, 但由于反应过程中, 随着 HOCl 与萘普生发生反应的消耗, 存在着 OCl^- 向 HOCl 的快速转化,



导致 3 个 pH 反应条件下, 反应情况虽有差别, 但差别不大。

2.3 萘普生胶囊与 NPX 的氧化降解对比实验

为了检验市面上销售的普通萘普生类药物中其他成分在对 NPX 氧化反应的影响, 对比了萘普生胶囊和实验室所用的高纯度 NPX 与次氯酸钠的氧化反应效果。如图 5 所示, 在相同的 pH 和次氯酸钠投加量 (未过量) 的条件下, 萘普生胶囊与次氯酸钠的氧化反应中 NPX 的去除率要比实验室所用的高纯度 NPX 的同比略低。这可能是由于制备医用萘普生胶囊时, 为了促进 NPX 在胃液中的吸收, 所添加的淀粉和助崩剂等辅料消耗了一部分的次氯酸钠, 也就是说次氯酸钠也会氧化淀粉和助崩剂, 导致相同浓度下, 次氯酸钠对萘普生胶囊与次氯酸钠的氧化反应中 NPX 的去除率要比实验室所用的高纯度 NPX 的同比略低。

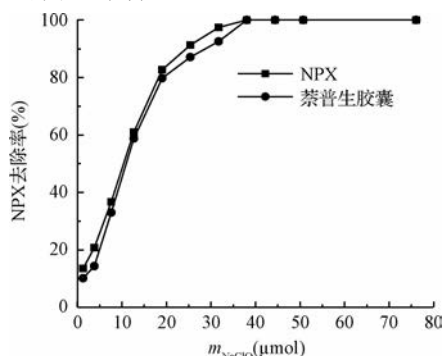


图5 萘普生胶囊和 NPX 与次氯酸钠的氧化反应效果对比
Fig. 5 Comparison of efficacy of naproxen capsule and NPX oxidation by sodium hypochlorite

3 结论

(1) NPX 的降解率是随着反应液中次氯酸钠摩

尔量的增加先近似线性增长, 而后趋于平缓。

(2) NPX 的氧化降解过程中, 溶液中 TOC 去除率是随着 NaClO 与 NPX 摩尔比的增加, 先增加后趋于平缓, 最后溶液中 TOC 去除率基本稳定在 22.5% 左右, TOC 的降低可能是反应过程中产生的挥发性卤代有机物导致的。氯化过程中也可能产生了难以被次氯酸钠继续氧化的产物, 从而使溶液的 TOC 居高不下。

(3) 在 NPX 的氧化降解过程中, 随着 NaClO 与 NPX 摩尔比的增加, 次氯酸钠的利用效率表现出先增后减的趋势, 当 NaClO 与 NPX 摩尔比为 7.5:1 时, 次氯酸钠的利用效率达最大值。

(4) 溶液的 pH 的增加, 会对 NPX 的氧化降解有一定的负面影响。这主要是由于 pH 升高, 溶液中的 HOCl 转化为 OCl^- 的形式存在, 相应地降低了有强氧化能力的有效物质 HOCl 的量, 且 NPX 离子化形成的阴离子与 OCl^- 间的反应缓慢。次氯酸钠与 NPX 之间的反应也因此减缓。所以溶液处于较低的 pH 更有利于 NPX 被氧化降解。但由于反应过程中, 随着 HOCl 与萘普生发生反应的消耗, 存在着 OCl^- 向 HOCl 的快速转化, 导致 3 个 pH 反应条件下, 反应情况虽有差别, 但差别不大。

(5) 医用药品萘普生胶囊所添加的淀粉和助崩剂等辅料可能消耗一部分的次氯酸钠, 导致相同浓度下, 次氯酸钠对萘普生胶囊与次氯酸钠的氧化反应中 NPX 的去除率要比实验室所用的高纯度 NPX 的同比略低。

参考文献

- [1] Yang Xin, Flowers R. C., Weinberg H. S., et al. Occurrence and removal of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in an advanced wastewater reclamation plant. *Water Research*, **2011**, 45 (16): 5218-5228
- [2] Möhle E., Kempter C., Kern A., et al. Untersuchungen zum abbau von pharmaka in kommunalen kläranlagen mit hplc-electrospray-massenspektrometrie. *Acta Hydrochimica et Hydrobiologica*, **1999**, 27 (6): 430-436
- [3] Ternes T. A., Hirsch R. Occurrence and behavior of X-ray contrast media in sewage facilities and the aquatic environment. *Environmental Science & Technology*, **2000**, 34 (13): 2741-2748
- [4] Khetan S. K., Collins T. J. Human pharmaceuticals in the aquatic environment: A challenge to green chemistry. *Chemical Reviews*, **2007**, 107 (6): 2319-2364
- [5] Kim S. D., Cho J., Kim I. S., et al. Occurrence and removal of pharmaceuticals and endocrine disruptors in South Korean surface, drinking, and waste waters. *Water Research*, **2007**, 41 (5): 1013-1021

- [6] Kosma C. I. , Lambropoulou D. A. , Albanis T. A. Occurrence and removal of PPCPs in municipal and hospital wastewaters in Greece. *Journal of Hazardous Materials*, **2010**, 179(1-3) :804-817
- [7] Vieno N. M. , Härkki H. , Tuhkanen T. , et al. Occurrence of pharmaceuticals in river water and their elimination in a pilot-scale drinking water treatment plant. *Environmental Science & Technology*, **2007**, 41(14) :5077-5084
- [8] DeArmond B. , Francisco C. A. , Lin J. S. , et al. Safety profile of over-the-counter naproxen sodium. *Clinical therapeutics*, **1995**, 17(4) :587-601
- [9] Ekman E. The non-selective anti-inflammatory, Naproxen at an over-the-counter dose during arthroscopic surgery. *The Journal of Pain*, **2012**, 13(4) :S85
- [10] Soufan M. , Deborde M. , Delmont A. , et al. Aqueous chlorination of carbamazepine: Kinetic study and transformation product identification. *Water Research*, **2013**, 47(14) :5076-5087
- [11] Metcalfe C. D. , Koenig B. G. , Bennie D. T. , et al. Occurrence of neutral and acidic drugs in the effluents of Canadian sewage treatment plants. *Environmental Toxicology and Chemistry*, **2003**, 22(12) :2872-2880
- [12] Nakada N. , Shinohara H. , Murata A. , et al. Removal of selected pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) and endocrine-disrupting chemicals (EDCs) during sand filtration and ozonation at a municipal sewage treatment plant. *Water Research*, **2007**, 41(19) :4373-4382
- [13] Santos J. L. , Aparicio I. , Alonso E. Occurrence and risk assessment of pharmaceutically active compounds in wastewater treatment plants. A case study: Seville city (Spain). *Environment International*, **2007**, 33(4) :596-601
- [14] Stumpf M. , Ternes T. A. , Wilken R. D. , et al. Polar drug residues in sewage and natural waters in the state of Rio de Janeiro, Brazil. *Science of the Total Environment*, **1999**, 225(1-2) :135-141
- [15] Tixier C. , Singer H. P. , Oellers S. , et al. Occurrence and fate of carbamazepine, clofibric acid, diclofenac, ibuprofen, ketoprofen, and naproxen in surface waters. *Environmental Science & Technology*, **2003**, 37(6) :1061-1068
- [16] Ali S. , Pimentel J. D. , Ma C. Naproxen-induced liver injury. *Hepatobiliary & Pancreatic Diseases International*, **2011**, 10(5) :552-556
- [17] Boyd G. R. , Palmeri J. M. , Zhang S. Y. , et al. Pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) and endocrine disrupting chemicals (EDCs) in stormwater canals and Bayou St. John in New Orleans, Louisiana, USA. *Science of the Total Environment*, **2004**, 333(1-3) :137-148
- [18] 马杜娟, 刘国光, 吕文英, 等. 水中萘普生的紫外光降解机制及其产物毒性研究. *环境科学*, **2013**, 34(5) :1782-1789
Ma Dujuan, Liu Guoguang, Lü Wenying, et al. Photodegra-
- dation of naproxen in aqueous systems by UV irradiation: Mechanism and toxicity of photolysis products. *Environmental Science*, **2013**, 34(5) :1782-1789 (in Chinese)
- [19] Pinkston K. E. , Sedlak D. L. Transformation of aromatic ether-and amine-containing pharmaceuticals during chlorine disinfection. *Environmental Science & Technology*, **2004**, 38(14) :4019-4025
- [20] Acero J. L. , Benitez F. J. , Real F. J. , et al. Kinetics of aqueous chlorination of some pharmaceuticals and their elimination from water matrices. *Water Research*, **2010**, 44(14) :4158-4170
- [21] El Najjar N. H. , Deborde M. , Journeel R. , et al. Aqueous chlorination of levofloxacin: Kinetic and mechanistic study, transformation product identification and toxicity. *Water Research*, **2013**, 47(1) :121-129
- [22] Soufan M. , Deborde M. , Legube B. Aqueous chlorination of diclofenac: Kinetic study and transformation products identification. *Water Research*, **2012**, 46(10) :3377-3386
- [23] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局. GB19106-2003 次氯酸钠溶液. 北京: 中国标准出版社, **2003**
- [24] Cai Meiquan. , Zhang Liquiu, Feng Li. Influencing factors and degradation behavior of propyphenazone and aminopyrine by free chlorine oxidation. *Chemical Engineering Journal*, **2014**, 244:188-194
- [25] Morris J. C. The acid ionization constant of HOCl from 5 to 35°. *The Journal of Physical Chemistry*, **1966**, 70(12) :3798-3805
- [26] Cai Meiquan, Zhang Liquiu, Qi Fei. , et al. Influencing factors and degradation products of antipyrine chlorination in water with free chlorine. *Journal of Environmental Sciences*, **2013**, 25(1) :77-84
- [27] Qiang Zhimin, Adams C. D. Determination of monochloramine formation rate constants with stopped-flow spectrophotometry. *Environmental Science & Technology*, **2004**, 38(5) :1435-1444
- [28] Deborde M. , von Gunten U. Reactions of chlorine with inorganic and organic compounds during water treatment-Kinetics and mechanisms: A critical review. *Water Research*, **2008**, 42(1-2) :13-51
- [29] DellaGreca M. , Iesce M. R. , Pistillo P. , et al. Unusual products of the aqueous chlorination of atenolol. *Chemosphere*, **2009**, 74(5) :730-734
- [30] Cantabrana B. , Perez Vallina J. R. , Menéndez L. , et al. Spasmolytic and calmodulin inhibitory effect of non-steroidal anti-inflammatory drugs in vitro. *Life Science*, **1995**, 57(14) :1333-1341
- [31] Boyd G. R. , Zhang Shaoyuan, Grimm D. A. Naproxen removal from water by chlorination and biofilm processes. *Water Research*, **2005**, 39(4) :668-676
- [32] Quintana J. B. , Rodil R. , López-Mahía P. , et al. Investigating the chlorination of acidic pharmaceuticals and by-product formation aided by an experimental design methodology. *Water Research*, **2010**, 44(1) :243-255