

DOI:10.3969/j.issn.1003-5060.2024.05.013

介质阻挡放电等离子体协同 Fe^{2+} 降解水中萘普生

叶正新¹, 胡淑恒¹, 许子牧¹, 程 诚²

(1. 合肥工业大学 资源与环境工程学院, 安徽 合肥 230009; 2. 中国科学院 等离子体物理研究所, 安徽 合肥 230031)

摘要:文章利用介质阻挡放电(dielectric barrier discharge, DBD)等离子体与 Fe^{2+} 协同降解水中萘普生(NPX), 并与单一 DBD 等离子体体系进行比较。分别探究 Fe^{2+} 浓度、放电功率、初始 pH 值及天然有机物(natural organic matter, NOM)的质量浓度对 NPX 去除效果的影响。采用液质联用技术分析 NPX 降解产物, 并使用毒性评估软件工具(Toxicity Estimation Software Tool, T. E. S. T.)分析预测产物的生物毒性。结果表明:在介质阻挡放电等离子体协同 Fe^{2+} 体系中, 当 Fe^{2+} 浓度为 $200 \mu\text{mol/L}$ 、放电功率为 71 W 、初始 pH 值为 4.0 时 NPX 去除效果最好, 而水中 NOM 的存在会抑制 NPX 的降解。NPX 降解过程较符合准一级反应动力学模型, 检测出 7 种中间产物, 提出可能的降解路径。生物毒性预测结果表明, NPX 在降解过程中会生成毒性更高的产物。

关键词:介质阻挡放电(DBD); Fenton 反应; 萘普生(NPX); 降解

中图分类号:X703.1 **文献标志码:**A **文章编号:**1003-5060(2024)05-0660-08

Degradation of naproxen in aqueous solution by dielectric barrier discharge plasma combined with Fe^{2+}

YE Zhengxin¹, HU Shuheng¹, XU Zimu¹, CHENG Cheng²

(1. School of Resources and Environmental Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China; 2. Institute of Plasma Physics, Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031, China)

Abstract: In this paper, the co-degradation of naproxen(NPX) in aqueous solution by dielectric barrier discharge(DBD) plasma combined with Fe^{2+} was studied and compared with a single DBD plasma system. The effects of Fe^{2+} concentration, discharge power, initial pH value and natural organic matter (NOM) concentration on the removal effect of NPX were investigated. The NPX degradation products were analyzed by liquid chromatography time-of-flight mass spectrometry, and the Toxicity Estimation Software Tool(T. E. S. T.) was used to evaluate the biological toxicity of NPX degradation products. The results show that the removal effect of NPX is the best when the concentration of Fe^{2+} is $200 \mu\text{mol/L}$, the discharge power is 71 W and the initial pH value is 4.0 , and the presence of NOM in aqueous solution will inhibit the degradation of NPX. The degradation process of NPX is consistent with the quasi-first-order reaction kinetics model. Seven intermediate products were detected and the possible degradation paths were proposed. The results of biological toxicity prediction show that NPX will produce more toxic products during degradation.

Key words: dielectric barrier discharge(DBD); Fenton reaction; naproxen(NPX); degradation

萘普生(NPX)是一类非甾体消炎药,具有明显的消炎、镇痛以及抗风湿的效果,且副作用轻微,耐受性良好,不仅被人们用于治疗风湿性关节炎和骨关节炎等炎症外,也被作为一种兽药使用,

收稿日期:2021-04-19;修回日期:2021-05-31

基金项目:国家自然科学基金资助项目(51777206;51807046);合肥工业大学博士点专项研究基金资助项目(JZ2017HGBZ0944)

作者简介:叶正新(1995—),男,安徽长丰人,合肥工业大学硕士生;

胡淑恒(1975—),女,安徽砀山人,博士,合肥工业大学副教授,硕士生导师,通信作者, E-mail: hushuheng@hfut.edu.cn.

是目前世界上使用最多的药物之一^[1]。研究表明,污水中的 NPX 无法被传统污水处理厂有效去除^[2],导致 NPX 在污水处理厂出水、地表水、地下水甚至饮用水中被频繁检出,质量浓度水平在 $\text{ng/L} \sim \mu\text{g/L}$ ^[2-5]。虽然水环境中存在的 NPX 质量浓度较低,但仍然会对水生生物的生理功能带来损害,并且会在水生生物体内富集^[6-7]。此外,人们长期饮用被 NPX 污染的水也会增加患中风和心血管疾病的风险^[8]。因此,研究一种可有效降解水中 NPX 的方法具有重要意义。

高级氧化技术(advanced oxidation processes, AOPs)能够快速、高效地去除废水中难生物降解的药品污染物,该技术主要包括臭氧氧化、光催化氧化、活化过流酸盐氧化、Fenton 氧化法等^[9-10]。已有学者利用光催化氧化^[11-13]、臭氧氧化^[14]和活化过硫酸盐氧化^[15]等方法处理水中 NPX,取得了较好的处理效果。但这些方法在应用过程中也存在着一些限制:光催化体系的透光性和催化剂回收的难题;臭氧氧化降解不彻底,目标物质去除后仍有大量中间产物存在;过硫酸盐氧化需要额外添加氧化剂,增加成本等。

介质阻挡放电(dielectric barrier discharge, DBD)等离子体技术作为一种新兴的高级氧化技术,其在水处理方面的应用近年来受到广泛的关注和研究。该项技术不需要添加额外的试剂就能原位产生 $\cdot\text{OH}$ 、 H_2O_2 、 O_3 等氧化性活性物质,并且在放电过程中还会产生紫外光、冲击波和局部热解等物理效应^[16-17],在去除水中药品污染物方面具有独特的优势。等离子体协同 Fe^{2+} 的使用可以产生 Fenton 反应,有效催化分解放电过程中产生的长寿命的 H_2O_2 ,生成氧化性更强、反应速率更快的 $\cdot\text{OH}$ 自由基,增强对药品污染物的降解效果。

本研究以 NPX 为目标污染物,分别采用单一 DBD 体系以及 DBD/ Fe^{2+} 体系处理 NPX 模拟废水,考察体系中 Fe^{2+} 添加浓度、初始 pH 值、放电功率等因素对 NPX 降解效果的影响,分析降解过程的动力学特征,并对降解过程中可能产生的中间产物及其生物毒性进行分析和预测。

1 实验部分

1.1 实验试剂和仪器

实验试剂:实验中使用的为超纯水,乙腈和甲酸为色谱级,NPX 纯度为 98%,腐殖酸(黄腐酸质量分数大于 90%),过氧化氢检测试剂盒

(S0038)购自上海碧云天生物技术有限公司,其余试剂均为分析纯。

仪器设备:1260 高效液相色谱仪(美国安捷伦),PB-10 型 pH 计(德国赛多利斯),CTP2000K 低温等离子体实验电源(南京苏曼),Varioskan Flash 多功能酶标仪(美国赛默),ACQUITY UPLC, LCT Premier XE 液相色谱-飞行时间质谱仪(美国 Waters)。

1.2 实验装置

实验装置如图 1 所示,主要包括主反应器和处理液循环系统。

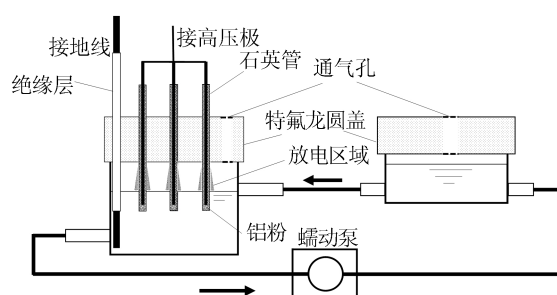


图 1 介质阻挡放电等离子体实验装置

反应器由圆柱状玻璃组成,上部由盖有特氟龙圆盖,高压电极为直径 1.7 mm 的圆柱铜导线,铜导线外部由厚度 0.8 mm 的石英玻璃管包裹,插入水的一头密封,石英玻璃作为绝缘介质层,导线与石英管内壁接触面有铝粉,以减少金属电极与石英管之间的间隙。电极为 9 根,石英管通过特氟龙盖上的圆孔插入反应器中并浸入处理液接触。地线为铜制导线,通过特氟龙盖浸入处理液中。此外,圆盖上方还有一圆孔保证与外界空气接通。

循环系统主要由另一个圆柱玻璃容器和蠕动泵组成,该容器放置于略高于反应器的平台,内部处理液通过管路流入反应器内液面,而反应器底部处理液被蠕动泵泵入容器内,从而完成循环。

1.3 实验方法

配置 200 mL 质量浓度为 20 mg/L 的 NPX 溶液,倒入容器,使其流入反应器中,同时开启蠕动泵,待反应器和容器液面稳定后,向容器内加入 1 mL 浓度为 20 mmol/L 的 Fe^{2+} 溶液,其经过稀释混匀后浓度约为 100 $\mu\text{mol/L}$,启动电源,对 NPX 溶液进行放电处理,总处理时间 24 min。此外,也进行了单一 DBD 体系去除水中 NPX 的实验进行对比。处理过程中每隔 4 min 取 1 mL 水样,并过 0.22 μm 的 PES 滤膜后通过高效液相色谱

谱仪分析 NPX 去除率。

1.4 分析方法

H_2O_2 浓度通过 H_2O_2 检测试剂盒和多功能酶标仪测定,具体操作为取水样稀释 10 倍,再取 100 μL 滴加到 96 孔板中,同时滴加 100 μL 检测试剂,待反应 30 min 后生成紫色产物,于多功能酶标仪中测样品吸光度,再根据浓度-吸光度标线得出 H_2O_2 浓度。

NPX 浓度通过高效液相色谱仪测定,测定条件为:流动相组分别为乙腈和 0.1% 甲酸水溶液(体积比为 60 : 40),检测波长 254 nm,柱温 30 $^\circ\text{C}$,进样体积 20 μL 。

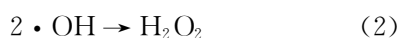
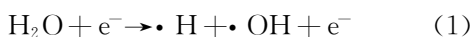
NPX 的降解产物使用液相色谱-飞行时间质谱仪分析,测试条件为:开始时乙腈和 0.1% 甲酸水溶液体积比为 10 : 90,乙腈的比例在 20 min 内线性增长至 90%,流速 1 mL/min,检测波长 254 nm,柱温 30 $^\circ\text{C}$ 。

使用毒性评估软件工具(Toxicity Estimation Software Tool, T. E. S. T.),计算方法采用分级聚类法,分别以小型鱼黑头呆鱼的 96 h 半数致死浓度(LC_{50} -96 h)、生物富集因子(bioconcentration factor, BCF)和诱导突变性为评价指标对 NPX 及其可能的中间产物的生物毒性进行预测和评估。

2 实验结果与讨论

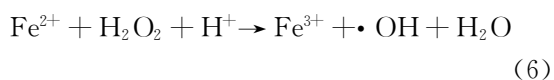
2.1 H_2O_2 浓度变化

等离子体放电过程中会生成 H_2O_2 ,具体反应^[17-18]如下:



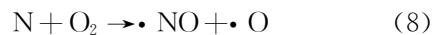
对比放电功率 59 W 时,DBD 分别作用于纯水和 100 $\mu\text{mol/L}$ 的 Fe^{2+} 溶液时生成的 H_2O_2 浓度随时间的变化,结果如图 2 所示。

从图 2 可以看出,水中含有 Fe^{2+} 时会对 H_2O_2 的生成起到抑制作用,这主要是由于 Fe^{2+} 引发 Fenton 反应催化分解 H_2O_2 导致,反应式^[18]如下:



随着放电的进行,纯水处理液和 Fe^{2+} 溶液中

H_2O_2 浓度的差别也在增大。在放电 24 min 后,纯水处理液中 H_2O_2 浓度达到 235.75 $\mu\text{mol/L}$,加入 Fe^{2+} 后,放电 24 min 后的 H_2O_2 浓度下降到 191.25 $\mu\text{mol/L}$ 。这主要是由于等离子体放电过程中空气中的 N_2 会电离,生成亚硝酸和硝酸等酸性物质,反应式^[19-21]如下:



上述反应会导致溶液的 pH 值降低,而 Fenton 反应在低 pH 值下有更高的效能^[22-23],因此,随着放电的进行,pH 值持续降低, Fe^{2+} 催化分解 H_2O_2 生成 $\cdot\text{OH}$ 的效率增加,使得纯水处理液中 H_2O_2 浓度和 Fe^{2+} 溶液的差别增大。

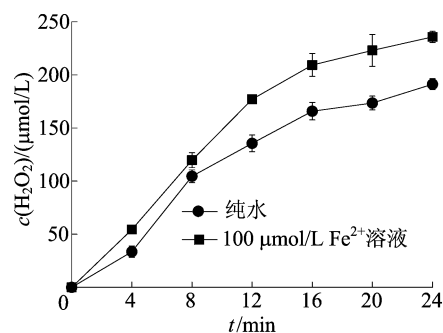


图 2 Fe^{2+} 的存在对 H_2O_2 浓度的影响

2.2 Fe^{2+} 浓度的影响

不同浓度 Fe^{2+} 下 NPX 的去除率和准一级反应动力学拟合曲线如图 3 所示。其中, ρ_0 为初始 NPX 质量浓度。由图 3a 可知,相比较于单一 DBD 体系降解 NPX, Fe^{2+} 的添加可以显著提高 NPX 的去除率,且 NPX 的去除率随着 Fe^{2+} 浓度的提高而提高。单一 DBD 体系下 NPX 最终去除率为 84.15%,而添加 50、100、200 $\mu\text{mol/L}$ 的 Fe^{2+} 后去除率分别提高到 92.75%、94.99%、98.05%。

不同 Fe^{2+} 浓度下准一级反应动力学拟合结果见表 1 所列。由图 3b 和表 1 可知,拟合的相关系数很高,均大于 0.95。而 NPX 反应速率常数随着 Fe^{2+} 浓度的提高而提高,这主要是由于等离子体放电产生的 H_2O_2 可以与 Fe^{2+} 协同发生 Fenton 反应,催化分解 H_2O_2 产生 $\cdot\text{OH}$,增强了对 NPX 的氧化降解,且 Fe^{2+} 浓度在一定范围内越高,Fenton 反应的效能越好,对 NPX 的去除效果的增强越显著。但也有研究发现, Fe^{2+} 浓度超

过一定量后,Fe²⁺ 自身作为还原剂会和目标物质竞争 ·OH,降低目标物质的去除效果^[18]。在本研究中,添加 200 μmol/L 的 Fe²⁺ 时,已明显提升了对 NPX 的去除效果,因此不再探究更高浓度 Fe²⁺ 对 NPX 降解带来的影响。

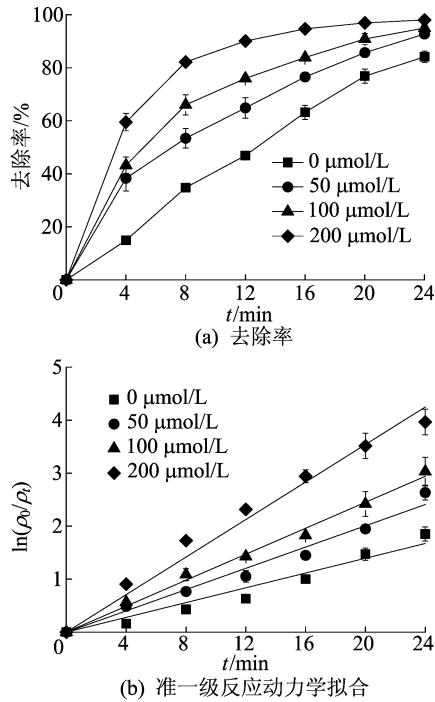


图 3 不同浓度 Fe²⁺ 下 NPX 的去除率和拟合图

表 1 不同 Fe²⁺ 浓度下准一级反应动力学拟合结果

$c(\text{Fe}^{2+})/(\mu\text{mol/L})$	k/min^{-1}	R^2
0	0.069 7	0.956 5
50	0.100 3	0.977 3
100	0.122 5	0.993 0
200	0.177 0	0.978 1

2.3 放电功率的影响

不同放电功率下 NPX 的去除率和准一级反应动力学拟合曲线如图 4 所示。由图 4a 可知,相同放电功率条件下,NPX 在 DBD/Fe²⁺ 体系中的去除率要比在单一 DBD 体系中高。在 DBD/Fe²⁺ 体系中,放电功率为 47、59、71 W 时,放电处理 24 min 后 NPX 的去除率分别达到 91.22%、94.99%、97.69%。可以看出,NPX 的去除率随放电功率的增大而提高。

不同放电功率下准一级反应动力学拟合结果见表 2 所列。

由图 4b 和表 2 可知,拟合得到的线性关系较好,R² 均大于 0.94。单一 DBD 体系或 DBD/Fe²⁺ 体系中反应速率常数均随放电功率增大而

增大。主要由于放电功率增大后,·OH、H₂O₂ 和 O₃ 等活性物质的生成速率和浓度也会增加^[24],从而加快了对 NPX 的氧化降解。

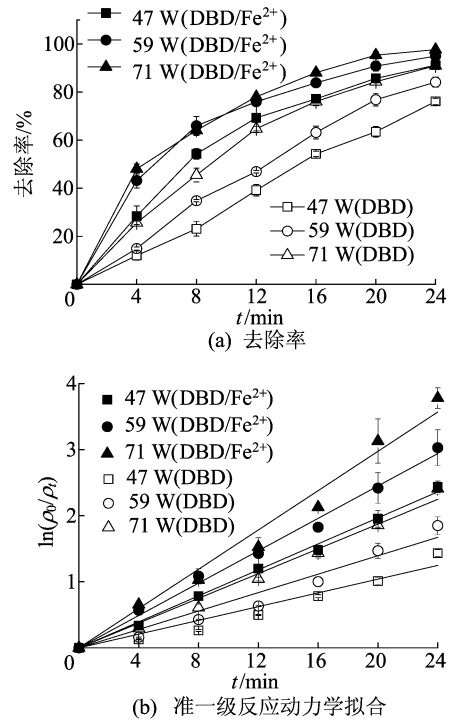


图 4 不同放电功率下 NPX 的去除率和拟合图

表 2 不同放电功率下准一级反应动力学拟合结果

P/W	体系	k/min^{-1}	R^2
47	DBD	0.052 0	0.947 8
59	DBD	0.069 7	0.956 5
71	DBD	0.093 7	0.986 0
47	DBD/Fe ²⁺	0.098 4	0.996 0
59	DBD/Fe ²⁺	0.122 5	0.993 0
71	DBD/Fe ²⁺	0.148 7	0.979 3

2.4 初始 pH 值的影响

不同初始 pH 值下 NPX 的去除率和准一级反应动力学拟合曲线如图 5 所示。由图 5a 可知,相同初始 pH 值条件下,NPX 在 DBD/Fe²⁺ 体系中的去除率要比在单一 DBD 体系中高。在单一 DBD 体系中,初始 pH 值对 NPX 的去除率影响较小。而在 DBD/Fe²⁺ 体系中,NPX 去除率随着初始 pH 值的升高而下降。初始 pH 值由低到高的 NPX 最终去除率分别为 96.94%、96.34%、94.99%、89.18%、88.52%。

不同初始 pH 值下准一级反应动力学拟合结果见表 3 所列。

由图 5b 和表 3 可知,在 DBD/Fe²⁺ 体系中,NPX 的反应速率常数均随初始 pH 值的升高有

明显的减小,尤其是溶液初始条件在从中性变为碱性时,反应速率常数减小的幅度较大。

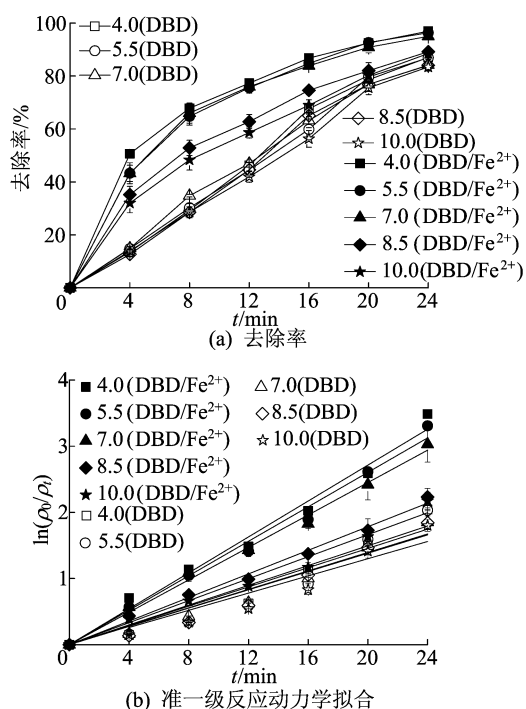


图 5 不同初始 pH 值下 NPX 的去除率和拟合图

表 3 不同初始 pH 值下准一级反应动力学拟合结果

pH 值	体系	k/min^{-1}	R^2
4.0	DBD	0.074 7	0.934 0
5.5	DBD	0.072 8	0.910 5
7.0	DBD	0.069 7	0.956 5
8.5	DBD	0.069 1	0.943 1
10.0	DBD	0.065 0	0.919 4
4.0	DBD/ Fe^{2+}	0.135 7	0.983 1
5.5	DBD/ Fe^{2+}	0.130 2	0.988 1
7.0	DBD/ Fe^{2+}	0.122 5	0.993 0
8.5	DBD/ Fe^{2+}	0.089 2	0.992 0
10.0	DBD/ Fe^{2+}	0.083 1	0.977 7

这可能是由于 Fenton 反应通常在 pH 值为 3.0 时效能最好^[25],因此初始 pH 值较低时, Fe^{2+} 在放电后很短时间内便能有效地引发 Fenton 反应,促进 NPX 的降解。而在溶液初始条件为碱性时,由式(6)可知,不利于 Fenton 反应的进行,且 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 会生成氢氧化物降低催化活性^[26-27];另一方面,溶液 pH 值越高,在等离子体放电作用下 pH 值降低 3.0 附近需要的时间也越长,在整个处理过程中 Fe^{2+} 真正有效参与协同的时间也会延迟,在取得和低初始 pH 值条件相同的去除效果时表现出了滞后性。

2.5 NOM 的影响

天然有机物(natural organic matter, NOM)

广泛存在于自然界中,腐殖酸作为一种大分子的 NOM,主要由黄腐酸、黑腐酸和棕腐酸组成,其中黄腐酸的分子量最小,且具有较好的水溶性。水中存在腐殖酸时可能会对药物类化合物的降解产生影响。本研究中使用腐殖酸(黄腐酸质量分数大于 90%)研究其对单一 DBD 体系和 DBD/ Fe^{2+} 体系处理 NPX 的影响,不同质量浓度腐殖酸下 NPX 的去除率和准一级反应动力学拟合曲线如图 6 所示。由图 6a 可知,在两体系中,腐殖酸的存在均对 NPX 的去除有抑制作用。在 DBD/ Fe^{2+} 体系中,当腐殖酸质量浓度为 10 mg/L 时,抑制效果较弱,NPX 最终去除率由 94.99% 降低至 93.17%。但是质量浓度提高到 20 mg/L 时抑制作用较为明显,去除率降低至 90.89%。继续提高质量浓度至 50 mg/L 时,抑制效果的增加相对 20 mg/L 时不明显,NPX 最终去除率为 90.56%。腐殖酸对 NPX 去除效果的抑制可能是由于其作为有机物可与 NPX 竞争 $\cdot\text{OH}$ 等氧化活性物质导致。此外,有研究表明,腐殖酸在 Fenton 反应中可以阻止 Fe^{3+} 还原为 Fe^{2+} ^[28],这进一步减少了体系中 $\cdot\text{OH}$ 的生成,从而降低 NPX 的去除率。

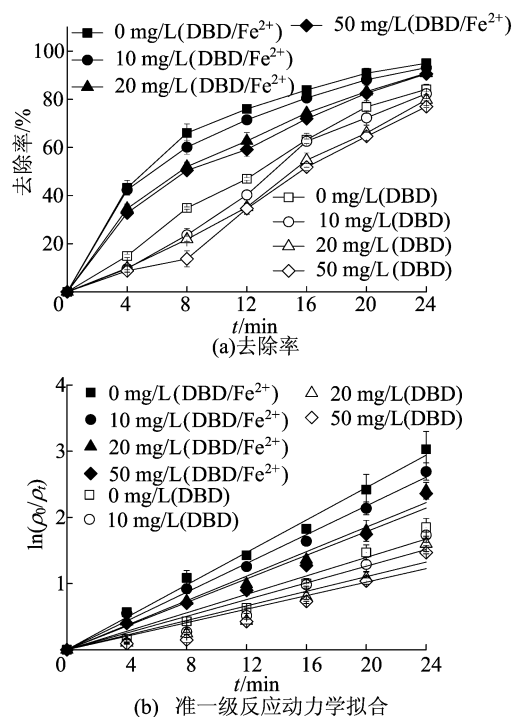


图 6 不同质量浓度腐殖酸下 NPX 的去除率和拟合图

不同质量浓度腐殖酸下准一级反应动力学拟合结果见表 4 所列。由图 6b 和表 4 可知,在单一 DBD 体系中,腐殖酸质量浓度从 0 提高至 50 mg/L

时,NPX 的反应速率常数仅从 0.069 7 min⁻¹下降至 0.051 1 min⁻¹。而在 DBD/Fe²⁺ 体系中,腐殖酸质量浓度从 0 提高至 50 mg/L 时,NPX 的反应速率常数从 0.122 5 min⁻¹下降至 0.089 2 min⁻¹,明显抑制了 NPX 的去除。

表 4 不同质量浓度腐殖酸下准一级反应动力学拟合结果

ρ (腐殖酸)/(mg/L)	体系	k /min ⁻¹	R^2
0	DBD	0.069 7	0.956 5
10	DBD	0.063 1	0.927 6
20	DBD	0.055 2	0.907 5
50	DBD	0.051 1	0.898 9
0	DBD/Fe ²⁺	0.122 5	0.993 0
10	DBD/Fe ²⁺	0.108 7	0.992 8
20	DBD/Fe ²⁺	0.092 6	0.983 3
50	DBD/Fe ²⁺	0.089 2	0.973 1

2.6 降解产物分析和生物毒性预测

采用液相色谱-飞行时间质谱仪分析 DBD/Fe²⁺ 体系降解 NPX 可能产生的中间产物。主要检测出 7 种中间产物(P246、P214、P208、P184、P164、P122、P105),结果如图 7 所示。文献[29]在研究光催化降解 NPX 的产物时使用了密度泛函理论(density functional theory,DFT)计算预测 NPX 的反应位点,发现 NPX 中的萘环与自由基反应活性最高,甲氧基和羧基氧次之。因此实验中 NPX 的萘环可能会被·OH 等自由基攻击导致环的断裂和甲氧基的断裂,生成产物 P208, P208 进一步发生脱羧基化和碳碳键的断裂等生成 P164、P122 和 P105 等产物(如降解路径 I 所示)。除环的断裂外,萘环上也可能与·OH 发生亲电取代反应,生成羟基取代产物,如降解路径 II 所示。文献[30-31]研究表明 NPX 会发生脱羧基和脱氢的反应,因此实验中检测到的 P186 和 P184 可能为 NPX 被自由基攻击先脱去羧基,后被夺去氢原子的产物,即可能发生降解路径 III 中的反应。

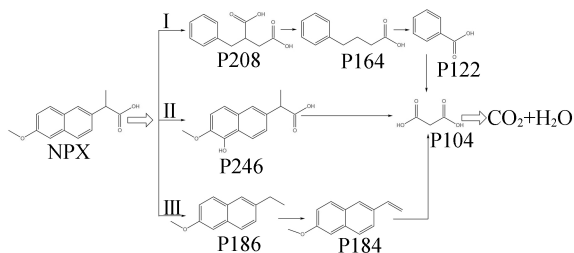


图 7 NPX 可能的降解路径

本文基于 T. E. S. T. 软件计算预测 NPX 及

上述降解产物对小型鱼 fathead minnow 的急性毒性(LC₅₀-96 h)、BCF 和致突变性,并参照文献[32]中生物毒性的分级标准,所得结果如图 8 所示。

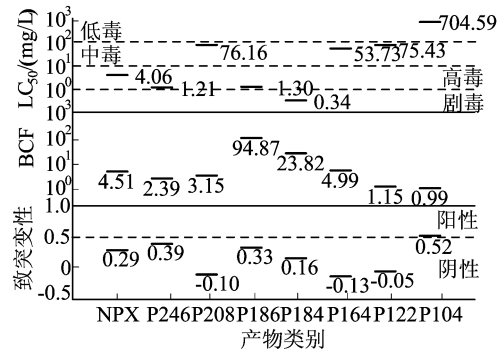


图 8 不同生物毒性评价指标预测结果

由图 8 可知,产物 P246、P186 和 P184 的生物毒性比 NPX 更强,而萘环断裂生成的产物,如 P208 生物毒性则要远小于 NPX,生成的分子量最小的产物 P104 毒性也最小,仅为低毒水平。生物富集因子反映了在 fathead minnow 中富集的能力。

从图 7、图 8 可以看出,生物富集因子和分子结构存在一定关系,含羟基和羧基这类亲水基团较多的产物(如 P104、P122 和 P246 等)呈现出较差的生物富集能力,同理,P186 和 P184 这类亲脂性强的产物则呈现出较强的生物富集能力。而对产物致突变性的预测表明仅有 P104 具有致突变性,这说明在利用等离子体和 Fenton 等高级氧化技术处理 NPX 或者其他药物污染物时仅关注产物的生物毒性是不够的,一些低毒低生物富集能力的产物仍可能具有致突变性,进入水环境后可能会给水生生物带来危害。因此,实际处理药品污染物废水时可能需要延长处理时间,尽可能将目标物质矿化至 CO₂ 和 H₂O。

3 结 论

与单一 DBD 体系相比,DBD/Fe²⁺ 体系可以诱发 Fenton 反应,提高对 NPX 的去除效果。在 DBD/Fe²⁺ 体系中,NPX 去除率和反应速率常数随放电功率和 Fe²⁺ 浓度的增加而增大,随初始 pH 值和 NOM 质量浓度的增加而减小。对 NPX 降解产物的分析表明,存在 7 种降解产物,降解过程中主要发生萘环的断裂、去甲氧基化、羟基的取代、脱羧基和脱氢反应等,生物毒性比 NPX 更强或更弱的产物各占 1/2 左右。

[参 考 文 献]

- [1] ARANY E, SZABO R K, APATI L, et al. Degradation of naproxen by UV, VUV photolysis and their combination [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2013, 262: 151-157.
- [2] ARCHER E, PETRIE B, KASPRZYK-HORDERN B, et al. The fate of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs), endocrine disrupting contaminants (EDCs), metabolites and illicit drugs in a WWTW and environmental waters [J]. *Chemosphere*, 2017, 174: 437-446.
- [3] PETRIE B, BARDEN R, KASPRZYK-HORDERN B. A review on emerging contaminants in wastewaters and the environment; current knowledge, understudied areas and recommendations for future monitoring [J]. *Water Research*, 2015, 72: 3-27.
- [4] CARMONA E, ANDREU V, PICO Y. Occurrence of acidic pharmaceuticals and personal care products in Turia River Basin: from waste to drinking water [J]. *Science of the Total Environment*, 2014, 484(15): 53-63.
- [5] PADHYE L P, YAO H, KUNG'U F T, et al. Year-long evaluation on the occurrence and fate of pharmaceuticals, personal care products, and endocrine disrupting chemicals in an urban drinking water treatment plant [J]. *Water Research*, 2014, 51: 266-276.
- [6] XU C, NIU L L, GUO H G, et al. Long-term exposure to the non-steroidal anti-inflammatory drug (NSAID) naproxen causes thyroid disruption in zebrafish at environmentally relevant concentrations. [J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 676: 387-395.
- [7] BROZINSKI J M, LAHTI M, MEIERJOHANN A, et al. The anti-inflammatory drugs diclofenac, naproxen and ibuprofen are found in the bile of wild fish caught downstream of a wastewater treatment plant [J]. *Environmental Science & Technology*, 2013, 47(1): 342-348.
- [8] TU N Y, LIU Y, LI R B, et al. Experimental and theoretical investigation on photodegradation mechanisms of naproxen and its photoproducts [J]. *Chemosphere*, 2019, 227: 142-150.
- [9] KANAKARAJU D, GLASS B D, OELGEMLLER M. Advanced oxidation process-mediated removal of pharmaceuticals from water: a review [J]. *Journal of Environmental Management*, 2018, 219: 189-207.
- [10] MIKLOS D B, REMY C, JEKEL M, et al. Evaluation of advanced oxidation processes for water and wastewater treatment—a critical review [J]. *Water Research*, 2018, 139: 118-131.
- [11] 谢治杰, 冯义平, 张钱新, 等. Z 型 $\text{MoO}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 复合催化剂用于可见光降解萘普生的机制研究 [J]. *环境化学*, 2019, 38(8): 1724-1734.
- [12] RAY S K, DHAKAL D, LEE S W. Rapid degradation of naproxen by $\text{AgBr-}\alpha\text{-NiMoO}_4$ composite photocatalyst in visible light: mechanism and pathways [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 347: 836-848.
- [13] JUNG S C, BANG H J, LEE H, et al. Degradation behaviors of naproxen by a hybrid TiO_2 photocatalyst system with process components [J]. *Science of the Total Environment*, 2020, 708: 135216.
- [14] PATEL S, MAJUMDER S K, DAS P, et al. Ozone micro-bubble-aided intensification of degradation of naproxen in a plant prototype [J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2019, 7: 103102.
- [15] DONG S Y, ZHAI X X, PI R B, et al. Efficient degradation of naproxen by persulfate activated with zero-valent iron: performance, kinetic and degradation pathways [J]. *Water Science & Technology*, 2020, 81(10): 2078-2091.
- [16] JIANG B, ZHENG J T, QIU S, et al. Review on electrical discharge plasma technology for wastewater remediation [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2014, 236: 348-368.
- [17] ANSARI M, SHARIFIAN M, EHRAMPOUSH M H, et al. Dielectric barrier discharge plasma with photocatalysts as a hybrid emerging technology for degradation of synthetic organic compounds in aqueous environments; a critical review [J]. *Chemosphere*, 2020, 263: 128065.
- [18] XU Z M, XUE X J, HU S H, et al. Degradation effect and mechanism of gas-liquid phase dielectric barrier discharge on norfloxacin combined with H_2O_2 or Fe^{2+} [J]. *Separation and Purification Technology*, 2020, 230: 115862.
- [19] PISKAREV I M. Acid-generating effect of plasma species and pulsed ultraviolet plasma radiation [J]. *High Energy Chemistry*, 2016, 50(4): 298-303.
- [20] KOVACEVIC V V, DOJCINOVIC B P, JOVIC M, et al. Measurement of reactive species generated by dielectric barrier discharge in direct contact with water in different atmospheres [J]. *Journal of Physics D (Applied Physics)*, 2017, 50: 155205.
- [21] 崔运秋, 程久珊, 籍海峰, 等. 大气压降膜 DBD 等离子体去除废水中四环素 [J]. *环境工程学报*, 2020, 14(2): 359-371.
- [22] 章琴琴, 丁世敏, 封享华, 等. Fenton 法降解邻苯二甲酸二乙酯的动力学特征及其影响因素研究 [J]. *环境化学*, 2020, 39(11): 3009-3016.
- [23] LIU Y, ZHAO Y, WANG J L. Fenton/Fenton-like processes with in-situ production of hydrogen peroxide/hydroxyl radical for degradation of emerging contaminants: advances and prospects [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 404: 124191.
- [24] 黄柯靛, 李国庆, 刘亚男, 等. 常压等离子体射流去除水中糖皮质激素污染物 [J]. *中国环境科学*, 2020, 40(8): 3417-3423.
- [25] 叶国杰, 王一显, 罗培, 等. 水处理高级氧化法活性物种生成机制及其技术特征分析 [J]. *环境工程*, 2020, 38(2): 1-15.
- [26] 王丹丹, 王岩, 李海松, 等. 响应曲面法优化 Fenton 处理避蚊胺废水 [J]. *工业水处理*, 2020, 40(12): 39-44.

- characterization and anti-oxidant activity of a novel polysaccharide from garlic bolt[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2021, 267:118-194.
- [7] QI C X, LI L P, CHENG G D, et al. Platycodon grandiflorus polysaccharide with anti-apoptosis, anti-oxidant and anti-inflammatory activity against LPS/D-GalN induced acute liver injury in mice[J]. *Journal of Polymers and the Environment*, 2021, 29(2):4088-4097.
- [8] JIAO R, LIU Y, GAO H, et al. The anti-oxidant and antitumor properties of plant polysaccharides[J]. *The American Journal of Chinese Medicine*, 2016, 44(3):463-488.
- [9] LIANG J, WU Y, YUAN H, et al. Dendrobium officinale polysaccharides attenuate learning and memory disabilities via anti-oxidant and anti-inflammatory actions[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2018, 126:414-426.
- [10] 李诗萌. 黄精多糖的理化性质及免疫调节作用的研究[D]. 重庆:西南大学, 2020.
- [11] 国家药典委员会. 中华人民共和国药典:一部[M]. 北京:中国医药科技出版社, 2020:319-320.
- [12] SHEN W D, LI X Y, DENG Y Y, et al. *Polygonatum cyrtoneuma* Hua polysaccharide exhibits anti-fatigue activity via regulating osteocalcin signaling[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2021, 175:235-241.
- [13] 朱巧, 邓欣, 张树冰, 等. 黄精多糖的提取工艺、组分分析与含量测定研究进展[J]. *中南药学*, 2017, 15(11):1586-1590.
- [14] 薛磊. 海带多糖干预高脂暴露诱发 LDLr^{-/-}小鼠动脉粥样硬化发生的调控机制[D]. 合肥:合肥工业大学, 2015.
- [15] 元希武, 房海灵, 陈泽群, 等. 桃胶多糖脱蛋白工艺研究[J]. *现代食品*, 2021(8):104-107.
- [16] ZHA X Q, XUE L, ZHANG H L, et al. Molecular mechanism of a new *Laminaria japonica* polysaccharide on the suppression of macrophage foam cell formation via regulating cellular lipid metabolism and suppressing cellular inflammation[J]. *Molecular Nutrition & Food Research*, 2015, 59(10):2008-2021.
- [17] 刘磊, 孟春阳, 李鹏, 等. 锌对脊髓缺血再灌注损伤大鼠 ATP 酶、MAO 活性和 T-AOC 含量影响的研究[J]. *中国实验诊断学*, 2015, 19(1):10-13.
- [18] WEN Z H, XUE R, DU M, et al. Hemp seed polysaccharides protect intestinal epithelial cells from hydrogen peroxide-induced oxidative stress[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2019, 135:203-211.
- [19] HUANG Z X, JI H, SHI J F, et al. Engeletin attenuates A β 1-42-induced oxidative stress and neuroinflammation by Keap1/Nrf2 pathway[J]. *Inflammation*, 2020, 43(5):1759-1771.

(责任编辑 闫杏丽)

(上接第 666 页)

- [27] MAEZONO T, TOKUMURA M, SEKINE M, et al. Hydroxyl radical concentration profile in photo-Fenton oxidation process: generation and consumption of hydroxyl radicals during the discoloration of azo-dye Orange II [J]. *Chemosphere*, 2011, 82(10):1422-1430.
- [28] WANG Q Q, LEMLEY A T. Kinetic effect of humic acid on alachlor degradation by anodic Fenton treatment[J]. *Journal of Environmental Quality*, 2004, 33(6):2343-2352.
- [29] ZHAO Z W, ZHANG W, LIU W, et al. Single-atom silver induced amorphization of hollow tubular g-C₃N₄ for enhanced visible light-driven photocatalytic degradation of naproxen[J]. *Science of the Total Environment*, 2020, 742:140642.
- [30] WU Y L, JIN X Y, LIU Y, et al. Facile synthesis of solar light-driven Z-scheme Ag₂CO₃/TNS-001 photocatalyst for the effective degradation of naproxen: mechanisms and degradation pathways [J]. *Separation and Purification Technology*, 2020, 254:117598.
- [31] FU K, PAN Y S, DING C, et al. Photocatalytic degradation of naproxen by Bi₂MoO₆/g-C₃N₄ heterojunction photocatalyst under visible light: mechanisms, degradation pathway, and DFT calculation[J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2021, 412:113235.
- [32] YANG D, WANG W Q, PEI Z T, et al. Acute toxicity and ecological risk assessment of Benzophenone-3 (BP-3) and Benzophenone-4 (BP-4) in ultraviolet (UV)-filters[J]. *International Journal of Environmental Research & Public Health*, 2017, 14(11):1414.

(责任编辑 吴亮)