

Oxidace vodného roztoku naproxenu pomocí pulzního korónového výboje v plynné fázi: vliv provozních parametrů (sekundární vydání*)

Oxidation of Aqueous Naproxen Using Gas-Phase Pulsed Corona Discharge: Impact of Operation Parameters (secondary publication*)

Romana Kopecká¹, Liina Onga², Sergei Preis²



INFORMACE O ČLÁNKU

DOI 10.35933/ENTECHO.2023.003

AFILACE

¹ Ústav chemie ochrany prostředí, VŠCHT Praha, Technická 5, 166 28 Praha 6 – Dejvice

² Department of Materials and Environmental Technology, Tallinn University of Technology, 5 Ehitajate Tee, 19086 Tallinn, Estonia
Sergei Preis
ORCID ID 0000-0003-4879-2097

KLÍČOVÁ SLOVA

naproxen; elektrický výboj; hydroxylový radikál; plazma; čištění odpadních vod

KEYWORDS

apronax; electric discharge; hydroxyl radical; plasma; wastewater treatment

ABSTRAKT

Naproxen je široce používané nesteroidní protizánětlivé léčivo, které po průchodu lidským tělem končí v odpadních vodách, a to jak ve formě původní, tak ve formě metabolitů. Konvenční metody čištění odpadních vod se jeví být nedostatečnými, což je důvodem pro hledání metod nových, vhodnějších. Pulsní korónový výboj je energeticky účinný druh pokročilých oxidačních procesů a v této práci byl použit k oxidaci naproxenu za různých provozních podmínek. Vysoké energetické účinnosti dosahoval při širokém spektru hodnot pH, koncentrací a frekvencí pulsů. Bylo zjištěno, že přítomnost surfaktantů může energetickou účinnost zvýšit. Výsledky výzkumu poukázaly na vhodnost použití této metody k čištění odpadních vod a pomohly rozšířit dosavadní vědomosti týkající se technologie. To vše může přispět k jejímu zavedení v průmyslovém měřítku.

ABSTRACT

Naproxen is a widely used non-steroidal anti-inflammatory drug poorly metabolized in the human body, thus resulting in its presence in domestic wastewaters. It is resistant to conventional wastewater treatment, making new methods necessary. Pulsed corona discharge, an energy-efficient advanced oxidation process, was experimentally studied for the oxidation of naproxen in various operation conditions, showing high energy efficiencies in a wide span of pH levels, concentrations, and pulse repetition frequencies. Surfactants present in treated solutions appeared to enhance the degradation rate. The research results contribute to the knowledge of the method's chemistry and technology, supporting its full-scale implementation.

* Tento článek je překladem originálního článku vydaného v anglickém jazyce: KOPECKÁ, R.; ONGA, L.; PREIS, S. *Oxidation of Aqueous Naproxen Using Gas-Phase Pulsed Corona Discharge: Impact of Operation Parameters*. *Water* 2022, 14, 3327. <https://doi.org/10.3390/w14203327>, který byl upraven pro účely vydání v časopise ENTECHO.

1 Úvod

Vzrůstající vývoj a spotřeba léků vedou k výskytu látek v prostředí, což vede k jeho narušení. Nesteroidní protizánětlivá léčiva patří mezi léky užívané ve velkém množství napříč populacemi i generacemi. Do této skupiny látek patří mj. naproxen (NPX), viz Obr. 1, který ulevuje od bolesti všeho druhu a tlumí projevy onemocnění jako jsou například otok, horečka a ztuhlost [1].

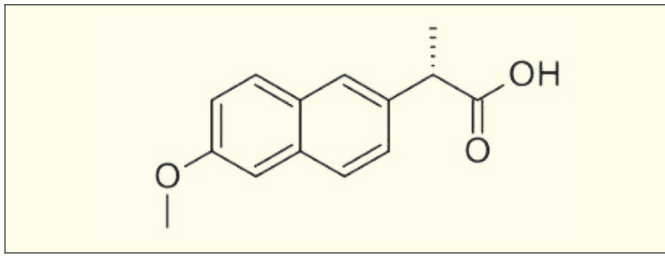
Naproxen je ve formě původní molekuly či jeho sodné soli používán od roku 1976. Sodná sůl naproxenu je v České republice známa v podobě léčiva s názvem Naigesin S.

Od jeho prvního uvedení byl uvolňován do prostředí díky jeho širokému využití a také nízkému metabolismu v lidském těle [2]. Je uváděno, že až 72 % vyloučeného NPX se vyskytuje ve své původní nebo konjugované formě [3]. V lidském těle je naproxen metabolizován na dva základní produkty, a to O-dealkylací na 6-O-desmethylnapro-

xen (DMN), a acyl glukuronidací na NPX acyl glukuronid. Druhý z uvedených produktů nebyl detekován v lidské ani v krysí moči [4].

Koncentrace NPX detekované na odtoku čistírny odpadních vod se pohybovaly mezi 25 ng · l⁻¹ a 33,9 μg · l⁻¹ [5], u hlavního metabolitu DMN to bylo až 0,56 μg · l⁻¹. Naproxen byl detekován v povrchové vodě, podzemních vodách, a dokonce i ve vodě pitné [6]. Koncentrace NPX detekované v rybí žluči mohou být až 1000× vyšší než koncentrace detekované ve vodní ploše, ve které daná ryba žije [7]. U vodních organismů může NPX ovlivňovat expresi mRNA [8]. U lidí existuje riziko poškození gastrointestinálního traktu z toho důvodu, že NPX působí neselektivně. Inhibuje enzym cyklooxygenázu v obou jejích formách, což může vést až k zánětu a tvorbě vředů. Negativně mohou být ovlivněny také ledviny [8, 9].

Účinnost čištění odpadních vod obsahujících NPX konvenčními metodami se pohybuje mezi 40 až 100 %. Zbytek NPX, který není degradován, končí v recipientu [10]. Řešením nedokonalé degradace NPX by



Obrázek 1: Strukturální vzorec naproxenu; vytvořeno v ACD / ChemSketch (Freeware), verze 1.3, Advanced Chemistry Development, Inc., Toronto, On, Canada, www.acdlabs.com, 2019.

mohly být pokročilé oxidační procesy, používané zejména k oxidaci látek stabilních, obtížně degradovatelných. Historie pokročilých oxidačních procesů sahá do osmdesátých let, v roce 1987 byly popsány skupinou Glaze et al. [11]. Jejich použití bylo zprvu určeno především k úpravě pitné vody, později bylo jejich použití rozšířeno na čištění odpadních vod [12]. Pokročilé oxidační procesy jsou založeny na působení hydroxylových radikálů, které jsou za běžných podmínek velmi silnými neselektivními oxidanty. Hydroxylové radikály mají krátkou životnost a reagují s organickými látkami elektrofilně, přidávají dvojnou vazbu a odebírají vodík z C–H vazby [12].

Zástupcem pokročilých oxidačních procesů, který je potenciálně použitelný pro široké spektrum látek, je pulsní korónový výboj, který je znám svou vysokou energetickou účinností [13–15]. V této technologii reaktory zprostředkovávají kontakt mezi plynnou fází, výbojová zóna se nachází mezi vysokonapěťovou a uzemněnou elektrodou [15]. Pozici molekuly polutantu vůči přechodu plynné a kapalné fáze nejsilněji ovlivňuje hydrofobicita [14]. Hydroxylové radikály vznikají na přechodu dvou fází, což znamená, že právě toto místo je pro oxidaci zásadní [16, 17]. Účinnost degradace lze vylepšit přidávkou surfaktantu (např. SDS), jelikož jeho molekuly jsou schopny transportovat molekuly polutantu k přechodu fází. Účinnost transportu ovlivňuje struktura polutantu [18].

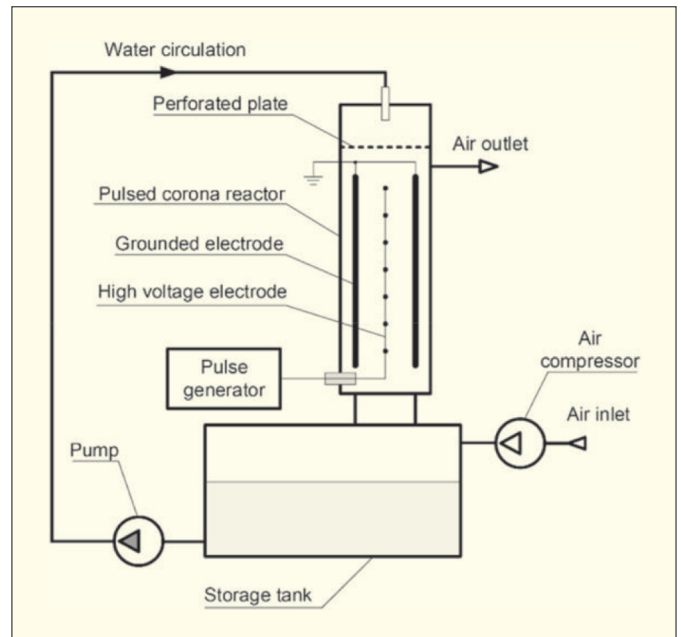
V této studii byl NPX oxidován metodou pulzního korónového výboje v různých provozních podmínkách, kterými byly různé počáteční pH, počáteční koncentrace roztoku NPX, frekvence pulsů, přidávek SDS. Srovnání jednotlivých provozních parametrů bylo založeno na datech týkajících se energetické účinnosti. Dále byly identifikovány produkty degradace.

2 MATERIÁL A METODY

Byl použit naproxen $\geq 98\%$ od společnosti Sigma-Aldrich (USA) a dodecylsírán sodný (SDS) od společnosti Lach-Ner s.r.o. (Česká republika). Látky nebyly dodatečně přečištěny. Roztoky byly připraveny za použití dvakrát destilované vody o odporu přesahujícím $18,2 \text{ M}\Omega \text{ cm}^{-1}$.

Vodný roztok naproxenu byl připraven smícháním čistého naproxenu, destilované vody a deseti kapek 1 M NaOH . Hydroxid sodný byl přidán za účelem zvýšení rozpustnosti naproxenu. Podobně byly připraveny roztoky SDS o koncentracích 100 a 200 mg l^{-1} .

K experimentu bylo použito zařízení, které se skládalo ze čtyř hlavních částí – reaktoru vybaveného elektrodami, produkující pulsní korónový výboj a obsahující perforovaný disk k distribuci vody, 40 l nádrže, generátoru pulsů a pumpy. Reaktor obsahoval horizontálně umístěné elektrody o délce 20 m , které od sebe byly vzdálené $0,55 \text{ mm}$. Průtok roztoku při pumpování z nádrže do reaktoru byl $15,8 \text{ l min}^{-1}$. Následně byl roztok distribuován pomocí perforovaného disku s 51 otvory o průměru 1 mm . Generátor pulsů byl schopen produkovat vysokonapěťové pulsy o frekvenci 50 až $880 \text{ pulsů za sekundu}$, a tedy výkonu 9 až $123,3 \text{ W}$. Počáteční pH roztoku bylo upraveno pomocí 5 M vodného roztoku NaOH nebo H_2SO_4 . Schéma zařízení je uvedeno níže (viz Obr. 2).



Obrázek 2: Generátor pulsů byl v průběhu experimentu opakovaně spuštěn za účelem dodání požadované dávky energie do reaktoru. Po dané době byl generátor vypnut, roztok proudil reaktorem, a odběr vzorku byl proveden po třech minutách. Celková doba experimentu se odvíjela od zvolených parametrů, z pravidla experiment trval 60 nebo 90 minut. Experimenty byly provedeny v duplikátech s odchylkou intervalu spolehlivosti směrodatné odchylky do 5% .

Generátor pulsů byl v průběhu experimentu opakovaně spuštěn za účelem dodání požadované dávky energie do reaktoru. Po dané době byl generátor vypnut, roztok proudil reaktorem, a odběr vzorku byl proveden po třech minutách. Celková doba experimentu se odvíjela od zvolených parametrů, zpravidla experiment trval 60 nebo 90 minut. Experimenty byly provedeny v duplikátech s odchylkou intervalu spolehlivosti směrodatné odchylky do 5% .

Energetická účinnost oxidace vodného roztoku NPX byla vypočítána pro 90% degradaci (viz Rovnice 1).

Rovnice 1: Vzorec použitý k výpočtu energetické účinnosti

$$E = \frac{\Delta c \cdot V}{\Delta t \cdot P} \quad (1)$$

kde Δc je úbytek koncentrace NPX, g l^{-1} ;

V je objem roztoku;

Δt je čas při 90% degradaci;

P je výstupní výkon generátoru pulsů, kW .

Vzorky byly analyzovány pomocí vysokoúčinného kapalinového chromatografu od společnosti Shimadzu (Japonsko) vybaveného kolonou Phenomenex Gemini ($150 \times 2 \text{ mm}$; $1,7 \text{ mm}$) naplněnou stacionární fází NX-C18 (110 \AA ; $5 \text{ }\mu\text{m}$). Byla zvolena izokratická metoda. Mobilní fáze se z 60% skládala z eluátu A (voda obsahující $0,3\%$ kyseliny mravenčí o průtoku $0,12 \text{ ml min}^{-1}$) a z 40% z eluátu B (acetonitril obsahující $0,3\%$ kyseliny mravenčí o průtoku $0,8 \text{ ml min}^{-1}$). Celkový průtok byl $0,2 \text{ ml min}^{-1}$. Injektovaný objem byl $100 \text{ }\mu\text{l}$ a teplota v peci byla $40 \text{ }^\circ\text{C}$. UV detektor GENESYS™ 10S UV-Vis Spectrometer od společnosti Thermo Scientific™ (USA) byl použit při vlnové délce 232 nm . Limity kvantifikace a detekce těchto metod byly $0,5$ a $0,05 \text{ mg ml}^{-1}$.

Hodnoty pH byly měřeny za použití pH metru SevenCompact pH meter S220 od společnosti Mettler-Toledo Vietnam LLC (Vietnam).

Celkový organický uhlík byl stanoven pomocí přístroje N/C 3100 TOC analyzér od společnosti Analytik Jena GmbH (Německo). Produkty

oxidace byly analyzovány metodou iontové chromatografie pomocí přístroje 761 Compact IC od společnosti Metrohm (Švýcarsko). Tento přístroj byl vybaven kolonou METROSEP A Supp 5 (150 × 4 mm). Injektováno bylo 20 µl vzorku. Ionty byly separovány za použití směsi 3,2 mM Na₂CO₃ a 1 mM NaHCO₃, jejíž průtok byl 0,7 ml min⁻¹.

3 Výsledky a diskuze

3.1 Vliv počátečního pH a koncentrace NPX

Počáteční pH bylo dle zvolených parametřů kyselé (pH ~ 3), neutrální (pH ~ 7) nebo zásadité (pH ~ 11). Dále pH nebylo udržováno, obecně mělo během experimentu klesající tendenci zapříčiněnou formací kyseliny dusičné v prostoru reaktoru [19], k poklesu pH přispívala také tvorba karboxylových kyselin. Výsledkem byl pokles pH při neutrálních a zásaditých počátečních podmínkách, při kyselých podmínkách se pH v průběhu experimentu příliš neměnilo.

Výsledky poukazují na vysokou energetickou účinnost oxidace NPX. Naproxen byl po 16,5 min při nejnižší pulsové frekvenci zcela eliminován z roztoku. Z výsledků je patrné, že pH mírně ovlivňovalo míru oxidace. Nízké pH a pH pohybující se v neutrálního hodnotách se ukázalo být výhodným pro průběh oxidace, oxidace byla při těchto hodnotách rychlejší. Po pěti minutách experimentu, při kterých bylo dodáno 0,15 kWh m⁻³, byla residuální koncentrace NPX cca 7 % a 17,6 % z původních 10 mg l⁻¹ pro pH ~ 3 a 7. Nižší oxidační účinnost při zásaditém pH může být vysvětlena sníženou hydrofobicitou disociované molekuly NPX [14]. Vysoká účinnost oxidace dle očekávání rostla s rostoucí koncentrací látky. Zdvojení počáteční koncentrace naproxenu (na 20 mg l⁻¹) vedlo ke zvýšení účinnosti o cca 30 %. Výsledky jsou shrnuty v grafu níže (viz Obr. 3).

Při počáteční koncentraci naproxenu 10 mg l⁻¹ překročila energetická účinnost hodnotu 50 g kW⁻¹ h⁻¹. Tato hodnota se blížila hodnotám zaznamenaným při studiích degradace fenolu, kdy energetická účinnost dosahovala 55 až 88 g kW⁻¹ h⁻¹ při počáteční koncentraci fenolu 100 mg l⁻¹ [20].

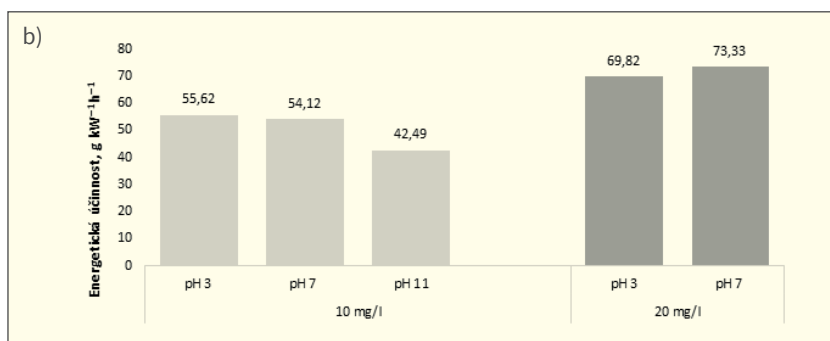
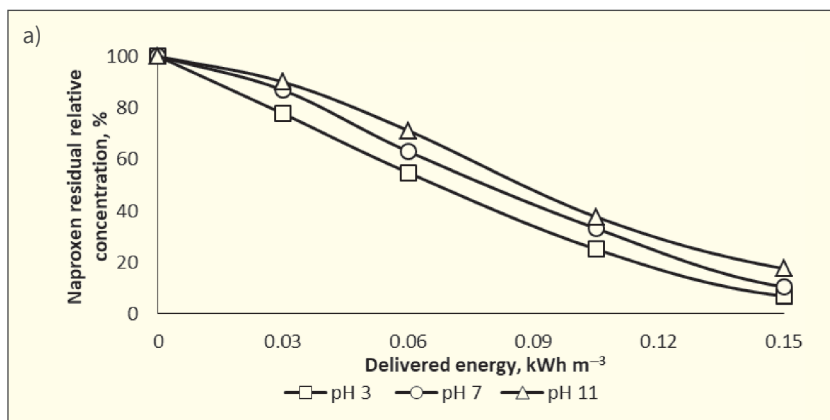
3.2 Vliv frekvence pulsů

Degradace NPX při frekvenci pulsů 200 pps byla více než trojnásobně rychlejší než při frekvenci 50 pps, pokud však byl srovnán průběh v závislosti na dodané energii, byl zaznamenán podobný průběh degradace. U obou variant experimentu bylo při dodání 0,167 kWh m⁻³ zoxidováno 93 % NPX. Co se energetické účinnosti týká, byl pozorován pouze malý rozdíl mezi jednotlivými varianty experimentu, a to asi 2,5 g kW⁻¹ h⁻¹ ve prospěch nižší frekvence pulsů (viz Obr. 4).

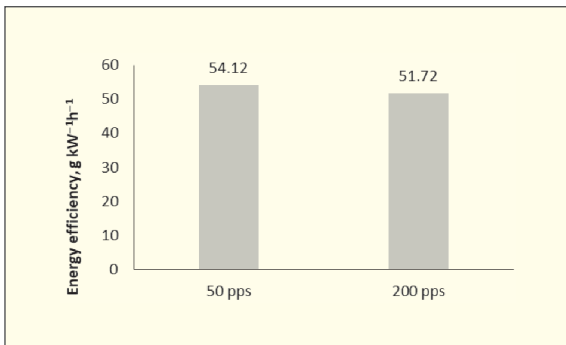
Při nižších frekvencích je čas experimentu delší, což pramení z toho, že výkon je téměř proporční k frekvenci pulsů. Nižší frekvence poskytují ozonu mezi jednotlivými pulzy více času k reakci, což přispívá degradaci. Naproxen je rychle reagující látka, která profituje z vyšších pulsových frekvencí při kratších časech experimentu využitkováním všech oxidantů vznikajících při pulsním korónovém výboji. Rychle reagující látky bývají ovlivňovány frekvencí pulsů mírně, jak bylo pozorováno v předchozích studiích [21] i studii této.

3.3 Vliv přidavku SDS

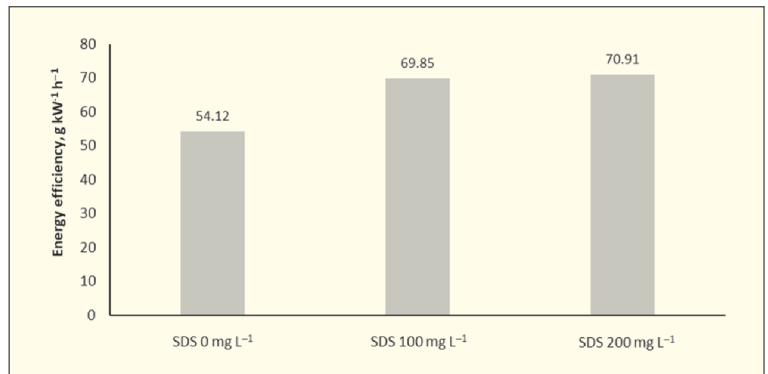
S přidavkem SDS míra degradace NPX ztelně vzrostla, přičemž následné zvýšení koncentrace přidavku na dvojnásobnou už přílišný efekt na zvýšení degradace nemělo. Při přidavku SDS o koncentraci 100 mg l⁻¹ vzrostla účinnost degradace NPX z 54,12 na 69,85 g kW⁻¹ h⁻¹, tzn. cca o 29%. Zvýšení koncentrace SDS na dvojnásobnou nepřineslo zvýšení účinnosti oxidace pravděpodobně kvůli tomu, že SDS byl v nadbytku. Jak bylo zjištěno již dříve [18], role surfaktantu podporujícího oxidaci v pulsním korónovém výboji je určena interakcemi radikalizovaných molekul SDS s aromatickými strukturami cílové molekuly polutantu, v tomto případě NPX. Dochází k pomyslnému vyzvednutí molekuly NPX na místo přechodu plynné a kapalné fáze pro zvýšení efektivity povrchové oxidace za formace hydroxylových radikálů právě na tomto přechodu. Výsledky jsou zaznamenány v grafu níže (Obr. 5).



Obrázek 3: Oxidace naproxenu metodou pulzního korónového výboje:
 a) residuální relativní koncentrace NPX v závislosti na dodané energii při různém počátečním pH a koncentraci NPX 10 mg l⁻¹;
 b) energetická účinnost oxidace NPX při jeho koncentraci 10 nebo 20 mg l⁻¹, tomu odpovídající délce experimentu 60 nebo 90 minut a tomu odpovídající dodané energii 1,8 nebo 2,7 kWh m⁻³; frekvence pulsů byla 50 pps (9W), objem vzorku byl 5 l; energetická účinnost byla vypočítána pro 90% degradaci NPX



Obrázek 4: Energetická účinnost oxidace NPX v závislosti na frekvenci pulsů; koncentrace NPX 10 mg l⁻¹; dodaná energie 1,8 kWh m⁻³; počáteční pH ~ 7; objem vzorku byl 5 l; energetická účinnost byla vypočítána pro 90% degradaci NPX



Obrázek 5: Energetická účinnost oxidace NPX v závislosti na přidavku SDS; koncentrace NPX 10 mg l⁻¹; frekvence pulsů byla 50 pps (9 W); maximální dodaná energie byla 1,8 kWh m⁻³; počáteční pH ~ 7; objem vzorku byl 5 l; energetická účinnost byla vypočítána pro 90% degradaci NPX

3.4 Produkty oxidace

Předchozí studie zabývající se oxidací NPX, používající Fentonovo činidlo v kombinaci persulfátem, uvádí transformační produkty zahrnující 2-methoxy-6-vinylnaftalen, 2-acetyl-6-methoxynaftalen, 1-(6-methoxynaftalen-2-yl)etyl hydroperoxid a 2-(6-hydroxy-2-naftyl)propionovou kyselinu, které souvisejí s radikálovým útokem v boční části naproxenu [22]. Následná oxidace meziproduktů často ústí ve štěpení aromatických jader a formaci karboxylových kyselin očekávaných také v této studii.

Analýza produktů byla provedena pro experimenty prováděné při počátečním pH ~ 3 a 7 a počáteční koncentraci naproxenu cca 12,3 mg l⁻¹. Hlavním identifikovaným produktem v této studii byl acétát, jehož nejvyšší zaznamenaná koncentrace dosahovala 24,1 mg l⁻¹ při 1,8 kWh m⁻³ dodané energie, s následným graduálním úbytkem acétátu. Koncentrace nitrátu dle očekávání vykazovala vzrůstající tendenci během celého experimentu, což bylo výsledkem formace oxidu dusnatého v pulsním korónovém výboji. Formát byl zaznamenán pouze v nízkých koncentracích nepřevyšujících 1,4 mg l⁻¹ při dávce 1,8 kWh m⁻³. Oxalát nebyl identifikován, jelikož se jeho pík v grafu překrýval s píkem sulfátu, který se ve stanovení vyskytl kvůli použití kyseliny sírové k upravení pH před zahájením experimentu [23]. Z tohoto důvodu byl proveden také experiment s neutrálním počátečním pH tak, aby nedošlo k rušení způsobenému sulfátem.

Výsledky stanovení produktů jsou zaznamenány níže (Obr. 6).

4 ZÁVĚR

Tato studie poukázala na možnost efektivního použití pulzního korónového výboje k oxidaci NPX, přičemž se zvyšující se koncentrací NPX se zvyšovala účinnost oxidace. Bylo zjištěno, že frekvence pulsů má pouze malý vliv na oxidaci NPX, což je vysvětleno teorií, že všechny reaktivní druhy kyslíku jsou spotřebovány nezávisle na čase mezi jednotlivými pulsy. Použitím vyšších frekvencí tak může být ušetřen čas za dosažení stejné účinnosti degradace.

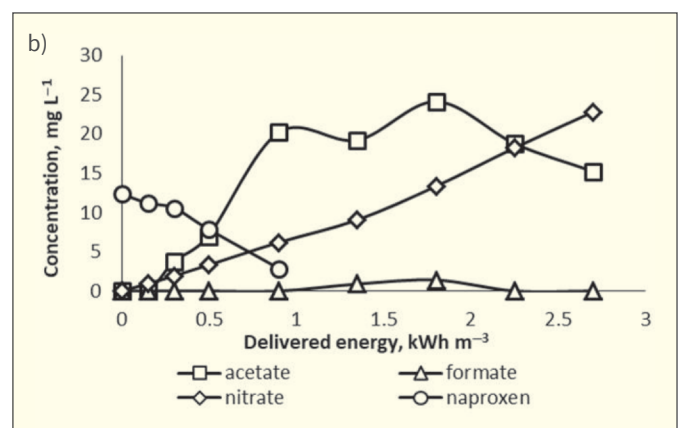
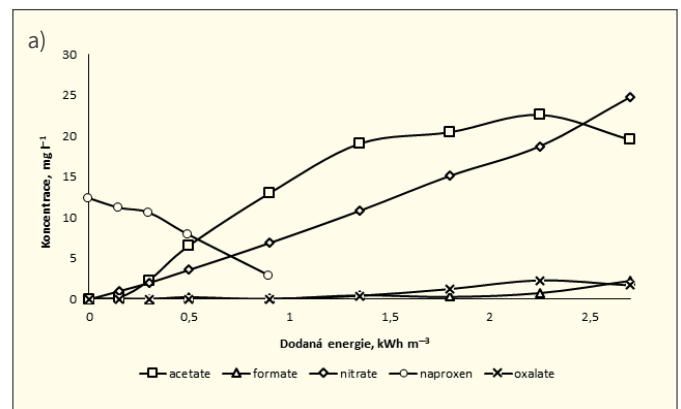
Počáteční pH dle získaných dat není zásadním faktorem ovlivňujícím oxidaci, ačkoliv kyselé podmínky se jeví být mírně vhodnějšími.

Přítomnost surfaktantu, v tomto případě SDS, zásadně zvyšuje účinnost degradace, což je vysvětleno tím, že molekuly NPX reagují s SDS radikály a cílové molekuly jsou pak oxidovány blíže u přechodu plynné a pevné fáze.

Pomocí iontové chromatografie byly identifikovány oxidační produkty, konkrétně karboxylové kyseliny, u nichž je předpokládán neškodný charakter. Nejvyšší koncentrace byla zaznamenána u acétátu a odpovídala očekávaním získaným na základě výpočtu stechiometrie.

5 PODĚKOVÁNÍ

Výzkum byl finančně podpořen z programu *Institutional Development Program* Tallinské technologické univerzity pro roky 2016–2022, projekt 2014–2020.4.01.16-0032, zaštitěný programem *Regional Development Fund* Evropské unie.



Obrázek 6: a) koncentrace produktů oxidace NPX pomocí pulzního korónového výboje; počáteční pH ~ 3; frekvence pulsů byla 50 pps (9 W); objem vzorku byl 5 l; b) koncentrace produktů oxidace NPX pomocí pulzního korónového výboje; počáteční pH ~ 7; frekvence pulsů byla 50 pps (9 W); objem vzorku byl 5 l

LITERATURA

- [1] HORÁK, Pavel. Místo naproxenu mezi ostatními nesteroidními antirevmatiky používanými v léčbě bolesti a zánětu u nejčastějších revmatických chorob. *Interní medicína pro praxi*. 2015, **17**(5), 259–263. ISSN 12127299, 18035256.
- [2] KAZI, Salahuddin. Non-Steroidal Anti-Inflammatory Drugs (NSAIDs). In: Leonard R. JOHNSON, ed. *Encyclopedia of Gastroenterology* [online]. New York: Elsevier, 2004 [vid. 2022-01-29], s. 737–739. ISBN 978-0-12-386860-2. Dostupné z: [doi:10.1016/B0-12-386860-2/00511-6](https://doi.org/10.1016/B0-12-386860-2/00511-6)
- [3] VULAVA, Vijay M., Wendy C. CORY, Virginia L. MURPHEY a Candice Z. ULMER. Sorption, photodegradation, and chemical transformation of naproxen and ibuprofen in soils and water. *Science of The Total Environment* [online]. 2016, **565**, 1063–1070. ISSN 0048-9697. Dostupné z: [doi:10.1016/j.scitotenv.2016.05.132](https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.05.132)
- [4] ADDISON, R.s., S.I. PARKER-SCOTT, W.d. HOOPER, M.j. EADIE a R.g. DICKINSON. Effect of naproxen co-administration on valproate disposition. *Biopharmaceutics & Drug Disposition* [online]. 2000, **21**(6), 235–242. ISSN 1099-081X. Dostupné z: [doi:10.1002/bdd.235](https://doi.org/10.1002/bdd.235)
- [5] MAROTTA, Raffaele, Danilo SPASIANO, Ilaria DI SOMMA a Roberto ANDREOZZI. Photodegradation of naproxen and its photoproducts in aqueous solution at 254 nm: A kinetic investigation. *Water Research* [online]. 2013, **47**(1), 373–383. ISSN 0043-1354. Dostupné z: [doi:10.1016/j.watres.2012.10.016](https://doi.org/10.1016/j.watres.2012.10.016)
- [6] WOJCIESZYŃSKA, Danuta a Urszula GUZIK. Naproxen in the environment: its occurrence, toxicity to nontarget organisms and biodegradation. *Applied Microbiology and Biotechnology* [online]. 2020, **104**(5), 1849–1857. ISSN 1432-0614. Dostupné z: [doi:10.1007/s00253-019-10343-x](https://doi.org/10.1007/s00253-019-10343-x)
- [7] BROZINSKI, Jenny-Maria, Marja LAHTI, Axel MEIERJOHANN, Aimo OIKARI a Leif KRONBERG. The Anti-Inflammatory Drugs Diclofenac, Naproxen and Ibuprofen are found in the Bile of Wild Fish Caught Downstream of a Wastewater Treatment Plant. *Environmental Science & Technology* [online]. 2013, **47**(1), 342–348. ISSN 0013-936X. Dostupné z: [doi:10.1021/es303013j](https://doi.org/10.1021/es303013j)
- [8] STANCOVÁ, V., A. ZIKOVÁ, Z. SVOBODOVÁ a W. KLOAS. Effects of the non-steroidal anti-inflammatory drug (NSAID) naproxen on gene expression of antioxidant enzymes in zebrafish (*Danio rerio*). *Environmental Toxicology and Pharmacology* [online]. 2015, **40**(2), 343–348. ISSN 1382-6689. Dostupné z: [doi:10.1016/j.etap.2015.07.009](https://doi.org/10.1016/j.etap.2015.07.009)
- [9] CHATTOPADHYAY, Mitali, Ravinder KODELA, Pascale L. DUVAL-SAINT a Khosrow KASHFI. Gastrointestinal safety, chemotherapeutic potential, and classic pharmacological profile of NOSH-naproxen (AVT-219) a dual NO- and H₂S-releasing hybrid. *Pharmacology Research & Perspectives* [online]. 2016, **4**(2), e00224. ISSN 2052-1707. Dostupné z: [doi:10.1002/prp2.224](https://doi.org/10.1002/prp2.224)
- [10] MARCO-URREA, Ernest, Miriam PÉREZ-TRUJILLO, Paqui BLÁNQUEZ, Teresa VICENT a Gloria CAMINAL. Biodegradation of the analgesic naproxen by *Trametes versicolor* and identification of intermediates using HPLC-DAD-MS and NMR. *Bioresource Technology* [online]. 2010, **101**(7), 2159–2166. ISSN 0960-8524. Dostupné z: [doi:10.1016/j.biortech.2009.11.019](https://doi.org/10.1016/j.biortech.2009.11.019)
- [11] GLAZE, William, Joon-Wun KANG a Douglas CHAPIN. The Chemistry of Water Treatment Processes Involving Ozone, Hydrogen Peroxide and Ultraviolet Radiation. *Ozone-science & Engineering - OZONE-SCI ENG* [online]. 1987, **9**, 335–352. Dostupné z: [doi:10.1080/01919518708552148](https://doi.org/10.1080/01919518708552148)
- [12] DENG, Yang a Renzun ZHAO. Advanced Oxidation Processes (AOPs) in Wastewater Treatment. *Current Pollution Reports* [online]. 2015, **1**(3), 167–176. ISSN 2198-6592. Dostupné z: [doi:10.1007/s40726-015-0015-z](https://doi.org/10.1007/s40726-015-0015-z)
- [13] KASK, Maarja, Marina KRICHEVSKAYA, Sergei PREIS a Juri BOLOBAJEV. Oxidation of aqueous N-nitrosodiethylamine: Experimental comparison of pulsed corona discharge with H₂O₂-assisted ozonation. *Journal of Environmental Chemical Engineering* [online]. 2021, **9**(2), 105102. ISSN 2213-3437. Dostupné z: [doi:10.1016/j.jece.2021.105102](https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.105102)
- [14] DEREVSHCHIKOV, Vladimir, Niina DULOVA a Sergei PREIS. Oxidation of ubiquitous aqueous pharmaceuticals with pulsed corona discharge. *Journal of Electrostatics* [online]. 2021, **110**, 103567. ISSN 0304-3886. Dostupné z: [doi:10.1016/j.elstat.2021.103567](https://doi.org/10.1016/j.elstat.2021.103567)
- [15] BOLOBAJEV, Juri, Daniil GORNOV, Iakov KORNEV a Sergei PREIS. Degradation of aqueous alachlor in pulsed corona discharge. *Journal of Electrostatics* [online]. 2021, **109**, 103543. ISSN 0304-3886. Dostupné z: [doi:10.1016/j.elstat.2020.103543](https://doi.org/10.1016/j.elstat.2020.103543)
- [16] AJO, Petri, Iakov KORNEV a Sergei PREIS. Pulsed Corona Discharge in Water Treatment: The Effect of Hydrodynamic Conditions on Oxidation Energy Efficiency. *Industrial & Engineering Chemistry Research* [online]. 2015, **54**(30), 7452–7458. ISSN 0888-5885. Dostupné z: [doi:10.1021/acs.iecr.5b01915](https://doi.org/10.1021/acs.iecr.5b01915)
- [17] AJO, Petri, Iakov KORNEV a Sergei PREIS. Pulsed Corona Discharge Induced Hydroxyl Radical Transfer Through the Gas-Liquid Interface. *Scientific Reports* [online]. 2017, **7**(1), 16152. ISSN 2045-2322. Dostupné z: [doi:10.1038/s41598-017-16333-1](https://doi.org/10.1038/s41598-017-16333-1)
- [18] ONGA, Liina, Roman BOROZNIK, Iakov KORNEV a Sergei PREIS. Oxidation of aqueous organic molecules in gas-phase pulsed corona discharge affected by sodium dodecyl sulphate: Explanation of variability. *Journal of Electrostatics* [online]. 2021, **111**, 103581. ISSN 0304-3886. Dostupné z: [doi:10.1016/j.elstat.2021.103581](https://doi.org/10.1016/j.elstat.2021.103581)
- [19] PREIS, Sergei, Iris Cherry PANOREL, Llauger SERGI, Iakov COLL a Iakov KORNEV. Formation of Nitrates in Aqueous Solutions Treated with Pulsed Corona Discharge: The Impact of Organic Pollutants. *Ozone Science and Engineering* [online]. 2014, **36**. Dostupné z: [doi:10.1080/01919512.2013.836955](https://doi.org/10.1080/01919512.2013.836955)
- [20] PREIS, S., I. C. PANOREL, I. KORNEV, H. HATAKKA a J. KALLAS. Pulsed corona discharge: the role of ozone and hydroxyl radical in aqueous pollutants oxidation. *Water Science and Technology* [online]. 2013, **68**(7), 1536–1542. ISSN 0273-1223. Dostupné z: [doi:10.2166/wst.2013.399](https://doi.org/10.2166/wst.2013.399)
- [21] WANG, Yi-Xian, Iakov KORNEV, Chao-Hai WEI a Sergei PREIS. Surfactant and non-surfactant radical scavengers in aqueous reactions induced by pulsed corona discharge treatment. *Journal of Electrostatics* [online]. 2019, **98**, 82–86. ISSN 0304-3886. Dostupné z: [doi:10.1016/j.elstat.2019.03.001](https://doi.org/10.1016/j.elstat.2019.03.001)
- [22] DULOVA, Niina, Eneliis KATTEL a Marina TRAPIDO. Degradation of naproxen by ferrous ion-activated hydrogen peroxide, persulfate and combined hydrogen peroxide/persulfate processes: The effect of citric acid addition. *Chemical Engineering Journal* [online]. 2017, **318**, Emerging Advanced Oxidation Processes for the Elimination of Micro-Pollutants, 254–263. ISSN 1385-8947. Dostupné z: [doi:10.1016/j.cej.2016.07.006](https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.07.006)
- [23] ROSAL, R., A. RODRÍGUEZ, M. S. GONZALO a E. GARCÍA-CALVO. Catalytic ozonation of naproxen and carbamazepine on titanium dioxide. *Applied Catalysis B: Environmental* [online]. 2008, **84**(1), 48–57. ISSN 0926-3373. Dostupné z: [doi:10.1016/j.apcatb.2008.03.003](https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2008.03.003)