

# 目次

|                                                               |                                                            |
|---------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------|
| 气候变化对中国夏季臭氧影响                                                 | 胡安琪, 谢晓栋, 龚康佳, 侯宇晖, 胡建林 (1801)                             |
| 基于 EOF 分解和 KZ 滤波的 2019~2021 年中国臭氧时空变化及驱动因素分析                  | 王浩琪, 张裕芬, 罗忠伟, 王艳阳, 戴启立, 毕晓辉, 吴建会, 冯银厂 (1811)              |
| 华北工业城市夏季大气臭氧生成机制及减排策略                                         | 郑镇森, 姜建平, 张国涛, 李丽明, 徐勃, 杨文, 白志鹏 (1821)                     |
| 2015~2020 年中国城市 PM <sub>2.5</sub> -O <sub>3</sub> 复合污染时空演变特征  | 牛笑笑, 钟艳梅, 杨璐, 易嘉慧, 慕航, 吴倩, 洪松, 何超 (1830)                   |
| 2015~2021 年京津冀及周边地区 PM <sub>2.5</sub> 和臭氧复合污染时空特征分析           | 宋小涵, 燕丽, 刘伟, 贺晋瑜, 王亚晨, 黄同林, 李园园, 陈敏, 孟静静, 侯战方 (1841)       |
| 2000~2020 年中国典型经济区 PM <sub>2.5</sub> 时空变化及其与植被景观格局的关系         | 徐勇, 李欣怡, 黄雯婷, 郭振东, 盘钰春, 郑志威, 戴强玉 (1852)                    |
| 北京市核心区冬春季大气离子沉降量特征及来源解析                                       | 赵宇, 李贝贝, 黄玉虎, 梁静, 杨洪玲, 秦建平, 朱玲 (1865)                      |
| 南京近郊农田大气颗粒物及金属干沉降输入特征                                         | 刘翠英, 靳浩, 樊建凌 (1873)                                        |
| 西安冬季 PM <sub>2.5</sub> 中不同极性水溶性有机物的污染特征及氧化潜势                  | 罗玉, 黄沙沙, 张甜, 孙健, 沈振兴 (1882)                                |
| 机动车源和民用燃料源颗粒物中有机碳和元素碳的排放特征                                    | 王红磊, 刘思略, 孙杰娟, 刘煥武, 赵天良, 裴宇僊, 可玥, 武自豪, 刘诗云 (1890)          |
| 伊犁河谷核心区春季 PM <sub>2.5</sub> 组分特征及来源解析                         | 谷超, 徐涛, 马超, 伊布提哈尔·加帕尔, 郭丽瑶, 李新琪, 杨文 (1899)                 |
| 基于高分辨率网格的郑州市城镇居民 PM <sub>2.5</sub> 暴露浓度与健康风险变化评估              | 李媛, 徐艺斐, 袁明浩, 苏方成, 王申博, 王克, 张瑞芹 (1911)                     |
| 基于多源数据融合的河南省建材行业排放清单                                          | 刘晓, 胡京南, 王红梅, 杨丽, 张皓 (1924)                                |
| 开封市城区冬季大气挥发性有机物污染特征及来源解析                                      | 施雨其, 郑凯允, 丁玮婷, 刘金平, 陈洪光, 高光, 王玲玲, 王楠, 马双良, 郑瑶, 谢绍东 (1933)  |
| 2020 年和 2021 年南京城区臭氧生成敏感性和 VOCs 来源变化分析                        | 陆晓波, 王鸣, 丁峰, 喻义勇, 张哲海, 胡崑 (1943)                           |
| 北京市城区夏季大气 VOCs 变化特征及臭氧生成潜势                                    | 张蕊, 孙雪松, 王裕, 王飞, 罗志云 (1954)                                |
| 青岛市臭氧污染与非污染期间 VOCs 化学特征及来源解析                                  | 贾智海, 顾瑶, 孔翠丽, 宋江邦, 孟赫, 石来元, 吴建会, 刘保双 (1962)                |
| 基于总过氧自由基观测研究合肥市西郊夏季 O <sub>3</sub> 生成特征                       | 俞辉, 韦娜娜, 徐学哲, 刘芊芊, 姚易辰, 赵卫雄, 张为俊 (1974)                    |
| “大气十条”政策的节能降碳效果评估与创新中介效应                                      | 李少林, 王齐齐 (1985)                                            |
| 北京市减污降碳协同控制情景模拟和效应评估                                          | 俞珊, 张双, 张增杰, 翟艳芝, 刘桐坤 (1998)                               |
| 基于不同排放清单的长三角人为 CO <sub>2</sub> 排放模拟                           | 马心怡, 黄文晶, 胡凝, 肖薇, 胡诚, 张弥, 曹畅, 赵佳玉 (2009)                   |
| 武汉汉江水源水质变化趋势及风险分析                                             | 卓海华, 姜保峰, 徐杰, 陈洁, 陈杰, 兰秀薇, 范文重, 欧阳雪姣, 兰静 (2022)            |
| 长江武汉段水源地典型抗生素及抗性基因污染特征与生态风险评价                                 | 李柏林, 张贺, 王俊, 沙雪妮, 陈晓飞, 卓海华 (2032)                          |
| 陕北矿区典型河流多环芳烃的赋存特征、来源及毒性风险分析                                   | 吴喜军, 董颖, 赵健, 刘静, 张亚宁 (2040)                                |
| 典型湖泊有机聚集体时空特征及驱动因子                                            | 谢贵娟, 龚伊, 朱富成, 刘昌利, 卢宝伟, 邓辉, 汤祥明 (2052)                     |
| 桂林市不同功能型公园水体微塑料的分布特征及风险评估                                     | 李沛钊, 吴莉, 黄菲菲, 林才霞, 舒小华, 张倩 (2062)                          |
| 长江流域浮游植物群落的环境驱动及生态评价                                          | 张静, 胡愈圻, 胡圣, 黄杰 (2072)                                     |
| 环境异质性对三峡库区支流香溪河附石硅藻群落的影响及驱动作用                                 | 纪璐璐, 赵璐, 欧阳添, 杨宋琪, 郑保海, 杜雨欣, 李玉鑫, 李佳欣, 施军琼, 吴忠兴 (2083)     |
| 武汉市 3 种类型湖泊浮游植物群落特点及关键影响因素                                    | 张浩坤, 闵奋力, 崔慧荣, 彭雪, 张心怡, 张淑烟, 李竹栖, 葛芳杰, 张璐, 吴振斌, 刘碧云 (2093) |
| 重金属污染对不同生境中微生物群落结构的影响                                         | 何一凡, 肖新宗, 王佳文 (2103)                                       |
| 毫清河水体细菌群落的结构和分布特征                                             | 王森, 陈建文, 张红, 李君剑 (2113)                                    |
| 微塑料暴露对小棒指软珊瑚 ( <i>Sinularia microclavata</i> ) 共生细菌群落结构和功能的影响 | 刘敏, 车文学, 曾映旭, 边伟杰, 吕淑果, 穆军 (2122)                          |
| 上海市从源头到龙头的饮用水新型污染物分布特征及健康风险评价                                 | 严棋 (2136)                                                  |
| 铝改性生物炭对水体低浓度氟的吸附特性                                            | 刘艳芳, 高玮, 刘蕊, 尹思婕, 张妙雨, 刘晓帅, 李再兴 (2147)                     |
| 典型雌激素在微塑料上的吸附特征及位点能量分布                                        | 刘姜艳, 郑密密, 胡嘉梧, 柳玉荣, 贺德春, 潘杰 (2158)                         |
| 面向工业园区废水臭氧氧化深度处理性能评价的模型污染物选择与评估                               | 辛勃, 单超, 吕路 (2168)                                          |
| 基于地理探测器和多源数据的耕地土壤重金属来源驱动因子及其交互作用识别                            | 张宏泽, 崔文刚, 刘绥华, 崔瀚文, 黄月美 (2177)                             |
| 基于 APCS-MLR 和 PMF 模型的煤矸山周边耕地土壤重金属污染特征及源解析                     | 马杰, 沈智杰, 张萍萍, 刘萍, 刘今朝, 孙静, 王玲灵 (2192)                      |
| 基于蒙特卡罗模拟的铅锌冶炼厂周边农田土壤重金属健康风险评估                                 | 黄剑波, 姜登登, 温冰, 王磊, 石佳奇, 周艳 (2204)                           |
| 基于 BP 神经网络预测北京市加油站周边土壤多环芳烃含量                                  | 马赛炎, 魏海英, 马瑾, 刘奇缘, 吴颐杭, 屈雅静, 田雨欣, 赵文浩 (2215)               |
| 石家庄市土壤中喹诺酮类抗生素时空分布及其风险评估                                      | 赵鑫宇, 陈慧, 赵波, 宋圆梦, 卢梦淇, 崔建升, 张璐璐, 李双江 (2223)                |
| 典型黑色岩系地质高背景区土壤和农产品重金属富集特征与污染风险                                | 邓帅, 段佳辉, 宁墨兔, 谭林, 蒲刚, 陈际行, 齐小兵, 蒋尚智, 谢桃园, 刘意章 (2234)       |
| 岩溶区不同母质土壤 Cd 地球化学特征及玉米籽实 Cd 含量预测                              | 戴亮亮, 徐宏根, 巩浩, 彭志刚, 肖凯琦, 吴欢欢, 许青阳, 郭军, 汤媛媛, 张俊 (2243)       |
| 龙岩市不同利用类型土壤及农作物 Pb、Cd 和 As 污染风险与贡献分析                          | 王蕊, 陈楠, 张二喜 (2252)                                         |
| 小麦籽粒镉含量影响因素 Meta 分析和决策树分析                                     | 刘娜, 张少斌, 郭欣宇, 宁瑞艳 (2265)                                   |
| 黄土高原次生林演替过程土壤有机碳库及其化学组成响应特征                                   | 刘涵宇, 刘颖异, 张琦, 封伦, 高起乾, 任成杰, 韩新辉 (2275)                     |
| 短期氮磷添加对祁连山亚高山草地土壤呼吸组分的影响                                      | 江原, 甘小玲, 曹丰丰, 赵传燕, 李伟斌 (2283)                              |
| 黄河源区斑块退化高寒草甸土壤微生物多样性对长期封育的响应                                  | 杨鹏年, 李希来, 李成一, 段成伟 (2293)                                  |
| 不同海拔箭筈锦鸡儿根际和非根际土壤细菌群落多样性及 PICRUSt 功能预测                        | 李媛媛, 徐婷婷, 艾喆, 魏庐璐, 马飞 (2304)                               |
| 模拟酸雨及氮沉降对马尾松林土壤细菌群落结构及其多样性的影响                                 | 王楠, 钱少郁, 潘小承, 陈一磊, 白尚斌, 徐飞 (2315)                          |
| 磷石膏和碱渣对盐渍化土壤水盐及细菌群落结构的影响                                      | 刘月, 杨树青, 张万峰, 姜帅 (2325)                                    |
| 菌渣与化肥配施对稻田土壤微生物群落组成及多样性的影响                                    | 耿和田, 王旭东, 石思博, 叶正钱, 周文晶 (2338)                             |
| 增氧对不同秸秆还田稻田田面水养分动态及温室气体排放的影响                                  | 胡锦涛, 薛利红, 钱聪, 魏利祥, 曹帅 (2348)                               |
| 外源褪黑素对胁迫下水稻幼苗生长和抗氧化系统的影响                                      | 储玉檀, 李颜, 黄益宗, 保琼莉, 孙红羽, 黄永春 (2356)                         |
| 面向 2035 的节能与新能源汽车全生命周期碳排放预测评价                                 | 付佩, 兰利波, 陈颖, 郝卓, 邢云翔, 蔡旭, 张春梅, 陈轶嵩 (2365)                  |
| 农田土壤微塑料分布、来源和行为特征                                             | 薄录吉, 李冰, 张凯, 马荣辉, 李彦, 王艳芹, 孙斌, 刘月岩 (2375)                  |
| 农田土壤除草剂污染的修复技术研究进展                                            | 胡芳雨, 安婧, 王宝玉, 徐明恺, 张惠文, 魏树和 (2384)                         |
| 我国黑土地农田土壤除草剂残留特征研究及展望                                         | 李睿, 吴秋梅, 赵归梅, 胡文友, 田康, 黄标, 吴祥为, 刘峰, 赵玉国, 赵永存 (2395)        |
| 《环境科学》征订启事(1910)                                              | 《环境科学》征稿简则(1984)                                           |
| 信息                                                            | (2167, 2191, 2324)                                         |

# 面向工业园区废水臭氧氧化深度处理性能评价的模型污染物选择与评估

辛勃, 单超\*, 吕路

(南京大学环境学院, 污染控制与资源化研究国家重点实验室, 南京 210023)

**摘要:** 臭氧氧化近年来逐渐成为废水深度处理主要工艺之一. 在臭氧氧化深度水处理技术创新的过程中, 研发人员需要对大量臭氧氧化新技术、新装置和新材料等进行废水深度处理性能评价, 然而常为选择何种模型污染物能够预估其深度处理实际废水时化学需氧量(COD)/总有机碳(TOC)削减方面的性能而困扰. 现有研究选用的众多模型污染物能够在何种程度上代表实际废水深度处理时 COD/TOC 削减方面的特性尚不明确. 面向废水深度处理的模型污染物选择与评估对臭氧氧化深度水处理技术标准体系的构建具有意义. 对 19 种模型污染物溶液(无缓冲水溶液和碳酸氢盐缓冲溶液)和 4 种工业园区废水的二级出水进行臭氧氧化处理, 对其有机物总量削减的相似性通过聚类分析等方法进行评估. 结果表明, 模型污染物溶液经过臭氧氧化处理的有机物总量削减率的差异性大于 4 种实际废水间的差异, 从而为筛选模型污染物用于臭氧氧化深度水处理技术性能评价提供了可能. 采用酮基布洛芬、2,4-二氯苯氧乙酸和磺胺二甲基嘧啶的无缓冲水溶液, 以及非那西汀、磺胺二甲基嘧啶和三氯蔗糖的碳酸氢盐缓冲溶液预测 3 种工业园区二沉池出水臭氧处理 60 min COD 削减率的误差不超过 9% 以及 5%. 模型污染物的碳酸氢盐缓冲溶液在臭氧氧化处理过程中的 pH 变化比其无缓冲水溶液更接近实际废水的情况, 且不同臭氧浓度条件下的相似性评估结果基本一致, 表明上述相似性评价结果在不同臭氧浓度条件下具有一定普适性.

**关键词:** 工业园区废水; 模型污染物; 臭氧氧化深度处理; 化学需氧量; 总有机碳

中图分类号: X703.1 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2023)04-2168-09 DOI: 10.13227/j.hjkk.202205124

## Selection and Evaluation of Model Pollutants for Performance Assessment of Advanced Treatment of Industrial Park Wastewater by Ozonation

XIN Bo, SHAN Chao\*, LÜ Lu

(State Key Laboratory of Pollution Control and Resource Reuse, School of Environment, Nanjing University, Nanjing 210023, China)

**Abstract:** Ozonation has gradually become a routine process for advanced wastewater treatment. During the technology innovation on the advanced treatment of wastewater by ozonation, researchers have to assess the performance of abundant new technologies, new reactors, and new materials. However, they are usually puzzled by the rational selection of model pollutants to assess the capability of such new technologies to eliminate the chemical oxygen demand (COD) and total organic carbon (TOC) of practical wastewater. It is unclear how well the various model pollutants reported in the literature could represent the COD/TOC removal of actual wastewater. The rational selection and evaluation of model pollutants for advanced treatment of industrial wastewater is of great significance in establishing the technological standard system for advanced treatment of wastewater via ozonation. Herein, the aqueous solutions (including unbuffered solutions and bicarbonate-buffered solutions) of 19 model pollutants and four practical secondary effluents from industrial parks were investigated through ozonation under identical conditions. The similarity in COD/TOC removal of the above wastewater/solutions were evaluated using mainly clustering analysis. The results showed that the dissimilarity among the model pollutants was greater than that among the actual wastewaters, thus enabling the rational selection of several model pollutants to assess the performance of advanced treatment of wastewater using ozonation by different technologies. The errors of predicting the COD removal of secondary sedimentation tank effluent by ozonation in 60 min using the unbuffered aqueous solutions of ketoprofen (KTP), dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D), and sulfamethazine (SMT) were less than 9%, and those using the bicarbonate-buffered solutions of phenacetin (PNT), SMT, and sucralose were less than 5%. The evolution of pH by using the bicarbonate-buffered solutions was more similar to that in practical wastewaters than by using unbuffered aqueous solutions. In the similarity evaluation of COD/TOC removal between the bicarbonate-buffered solutions and the practical wastewaters, the results were almost the same whether considering different input ozone concentration conditions. Therefore, the protocol proposed in this study based on similarity evaluation to assess the performance treating actual wastewater could be extended to different ozone concentration conditions with certain universality.

**Key words:** industrial park wastewater; model pollutants; advanced ozonation treatment; chemical oxygen demand; total organic carbon

工业废水深度处理的需求持续增大, 不仅表现为出水水质持续提标, 处理水量也将长期保持高位运行<sup>[1~4]</sup>. 难降解有机废水是工业废水的重要门类, 往往呈现浓度高、毒性大和有机污染物种类复杂等特点, 含有多重难降解有机污染物<sup>[5~9]</sup>. 对于该类废水, 一级和二级处理只能去除部分有机物, 需经深度处理以达到排放标准<sup>[10~12]</sup>. 臭氧氧化因其几乎不产污泥、技术清洁度高等优势备受关注<sup>[13~16]</sup>, 已逐渐

成为工业废水深度处理的主流技术之一. 当前, 尽管一些特征污染物指标已被列入部分行业工业废水排放标准, 但特征污染物指标尚处在不断发展完善的阶段, 有机物总量型指标(COD/TOC)的深度削减依

收稿日期: 2022-05-10; 修订日期: 2022-07-21

基金项目: 国家自然科学基金项目(51978326)

作者简介: 辛勃(1994~), 男, 博士研究生, 主要研究方向为臭氧水处理技术及原理. E-mail: dg21250051@smail.nju.edu.cn

\* 通信作者, E-mail: shanchao@nju.edu.cn

然是当前众多行业废水深度处理实践中所关注的重要指标。

为实现废水深度处理稳定达标排放,废水深度处理技术创新的需求十分迫切,技术开发人员开展了大量的研究工作。研发人员在臭氧氧化深度处理技术开发的过程中,需要对大量的臭氧氧化新技术、新装置和新材料等进行深度处理性能评价。实际废水的获取、采集、运输和保存不便,实验室常用模型污染物溶液“模拟”实际废水评价臭氧氧化中工艺、反应器和催化剂的性能,同时可取得良好的可重现性和实验室间的可再现性。然而,选择不同的模型污染物时 COD/TOC 削减方面性能又有较大差异,技术开发人员常常为选择何种模型污染物能够较为科学地评价其 COD/TOC 削减方面的性能而感到困扰。在臭氧氧化相关的研究论文中,普遍关注“模型”污染物本身的去除,而对产物进一步降解和矿化程度经常缺乏关注;然而在工程技术性能评价中,通常需要关注 COD/TOC 的去除与达标;污染物自身的降解程度不必然反映 COD/TOC 削减程度<sup>[17~19]</sup>,因此,难以用模型污染物本身的去除效果去评价实际废水深度处理的 TOC/COD 削减效果。另外,性能评价方法是水处理技术和产品标准化的重要基础,缺乏通用的“模型污染物”也制约了水处理技术标准体系的发展。

废水经生化处理后的二级出水有机质组分极为复杂,其中大部分(占 COD 的 50% 以上)为微生物溶解性代谢产物<sup>[20]</sup>。化工废水二级出水中可测得的溶解性有机质分子式多达数千种<sup>[21]</sup>,且并未发现一种或几种有机物在浓度上占主导地位,加之绝大多数测得分子式对应的立体结构尚不清楚,无法确定具体物质种类,这意味着从二级出水本身含有的“主要”有机污染物中选取模型污染物极为困难。鉴于此,本文从等效思想出发,探讨模型污染物选择的可行性,即模型污染物未必需要是废水中本身含有的污染物,而是要求选择的模型污染物溶液和实际废水经臭氧氧化处理后在 COD/TOC 削减程度方面表现相似。

模型污染物种类繁多,不同模型污染物在臭氧氧化过程中的降解难易程度差异极大,而不同废水在经过二级处理后存在着一定程度的相似性,由此可预期,在降解难易程度方面模型污染物的差异性大于实际工业废水,并且存在某些模型污染物的溶液与实际废水在臭氧氧化中有机物总量削减程度的相似性较高。然而,现有研究中模型污染物的选择缺乏科学评估,众多模型污染物能够在多大程度上反映实际废水 COD/TOC 的削减规律缺乏系统研究和

实际验证。因此,模型污染物溶液和实际废水在臭氧氧化中有机物总量削减(COD/TOC 削减)的相似性评估是模型污染物科学选择的关键。

工业园区废水是复杂工业废水的典型代表。本文通过采集实际工业园区废水(生化尾水),实际测量废水和模型污染物溶液经过臭氧氧化处理后的 COD 和 TOC,采用聚类分析评估不同模型污染物和实际废水在臭氧氧化有机物总量削减方面的相似性,以期为选取适合臭氧氧化深度水处理技术性能评价的模型污染物以及构建相关性能评价方法体系提供参考。

## 1 材料与方法

### 1.1 模型污染物与工业园区废水

本研究考察的 19 种模型污染物及其溶解性如表 1 所示。

采集了 4 份位于不同工业园区的污水厂二级出水,来自厌氧-缺氧-好氧生化处理工艺(A<sup>2</sup>/O)二沉池出水或膜生物反应器(MBR)出水。水样采集后 12 h 内运回实验室,采用玻璃纤维滤膜进行过滤后在 4℃ 下保存。采集废水水样的基本信息如表 2,其 pH 在 7.88 ~ 8.44 之间,TOC 在 7 ~ 37 mg·L<sup>-1</sup> 范围, COD 在 19 ~ 117 mg·L<sup>-1</sup> 范围。

### 1.2 臭氧氧化实验

将模型污染物水溶液、模型污染物的碳酸氢盐缓冲溶液(10 mmol·L<sup>-1</sup> NaHCO<sub>3</sub>)和实际废水进行臭氧氧化实验,探究各模型污染物溶液与实际废水在臭氧氧化中有机物总量削减的相似性。除布洛芬因溶解度较小,配制溶液 TOC 为 10 mg·L<sup>-1</sup> 外,其他模型污染物溶液配制 TOC 为 40 mg·L<sup>-1</sup>。采用 HNO<sub>3</sub> 和 NaOH 调节无缓冲水溶液初始 pH 至 6.8 ± 0.2;碳酸氢盐缓冲溶液不调节 pH,测量其初始 pH 均在 7.8 ± 0.1 范围。Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> 溶液作为臭氧淬灭剂,测量 COD 的实验利用氮气曝气以排除臭氧。臭氧氧化实验前,将臭氧发生器(北京同林 3S-T5)预运行 30 min,使发生气体中 O<sub>3</sub> 浓度达到稳定,除特别指明外,采用 ρ(O<sub>3</sub>) 为 25 mg·L<sup>-1</sup> 的条件进行实验。采用内径 34 mm,有效高度 400 mm 的玻璃气泡柱反应器进行臭氧氧化实验,在玻璃柱中装入 250 mL 溶液或水样,打开底部阀门通入含 O<sub>3</sub> 气体开始计时,反应时间 60 min,气体流速通过转子流量计控制在 (0.20 ± 0.02) L·min<sup>-1</sup>。在预定时间取出样品,立即加入适量的 Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> 溶液淬灭臭氧或通入氮气 5 min 排除臭氧,后续分析 COD 或 TOC。

### 1.3 分析方法

臭氧发生器发生气体中 O<sub>3</sub> 浓度采用臭氧浓度



表 1 本研究考察的 19 种模型污染物

Table 1 The 19 model pollutants investigated in this study

| 中文名称          | 英文名称                                   | 缩写        | 溶解性 | 溶解度/ $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ |
|---------------|----------------------------------------|-----------|-----|-----------------------------------|
| 蔗糖            | sucrose                                | sucrose   | 易溶  | 555                               |
| 三氯蔗糖          | sucralose                              | sucralose | 易溶  | 283                               |
| 乙酸钠           | sodium acetate                         | Ac        | 易溶  | 465                               |
| 苯磺酸钠          | sodium benzenesulfonate                | BS        | 可溶  | — <sup>1)</sup>                   |
| 羧甲基纤维素钠       | carboxymethyl cellulose sodium         | CMC       | 可溶  | —                                 |
| 草酸            | oxalic acid                            | OA        | 可溶  | 320                               |
| 苯酚            | phenol                                 | phenol    | 可溶  | 96.0                              |
| 对氯苯酚          | <i>p</i> -chlorophenol                 | 4-CP      | 微溶  | 2.1                               |
| 对苯二甲酸二钠       | disodium terephthalate                 | TPA       | 可溶  | —                                 |
| 非那西汀          | phenacetin                             | PNT       | 微溶  | 2.0                               |
| 2,4-二氯苯氧乙酸    | 2,4-dichlorophenoxyacetic acid         | 2,4-D     | 难溶  | 0.73                              |
| 2,4-滴丙酸       | 2-(2,4-dichlorophenoxy) propanoic acid | 2,4-DP    | 难溶  | 0.42                              |
| 2-(4-氯苯氧基)异丁酸 | 2-(4-chlorophenoxy) isobutyric acid    | CPIB      | 难溶  | 0.84                              |
| 对硝基苯酚         | <i>p</i> -nitrophenol                  | PNP       | 微溶  | 3.2                               |
| 磺胺甲噁唑         | sulfamethoxazole                       | SMX       | 难溶  | 0.38                              |
| 磺胺二甲基嘧啶       | sulfamethazine                         | SMT       | 难溶  | 0.31                              |
| 苯并噻唑          | benzothiazole                          | BTH       | 可溶  | 37                                |
| 酮基布洛芬         | ketoprofen                             | KTP       | 难溶  | 0.15                              |
| 布洛芬           | ibuprofen                              | IBU       | 难溶  | 0.23                              |

1) “—”表示无相关数据

表 2 本研究采集的 4 个工业园区水厂及二级出水水样基本信息

Table 2 Basic information of the four industrial park wastewater treatment plants and their secondary effluents sampled in this study

| 水样名称   | 初级处理 | 二级处理              | 二级出水基本水质 |                                    |                                    |
|--------|------|-------------------|----------|------------------------------------|------------------------------------|
|        |      |                   | pH       | TOC/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ | COD/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ |
| WWTP-A | 沉砂池  | A <sup>2</sup> /O | 8.44     | 9.0                                | 36                                 |
| WWTP-B | 沉砂池  | A <sup>2</sup> /O | 8.08     | 15                                 | 54                                 |
| WWTP-C | 沉砂池  | MBR               | 8.03     | 7.0                                | 19                                 |
| WWTP-D | 沉砂池  | A <sup>2</sup> /O | 7.88     | 37                                 | 117                                |

监测仪(UV-2100)实时读数. pH 采用玻璃电极法测定. TOC 按照环境保护标准 HJ 501-2009<sup>[22]</sup> 规定的方法进行测定,使用仪器为岛津 TOC 分析仪(TOC-L),其中为减小实际废水以及配制的碳酸氢盐缓冲溶液因无机碳含量过高从而引入的 TOC 分析误差,本研究在该类待测水样中加入盐酸酸化至 pH < 2 后通入高纯(99.999%)氮气 5 min,将无机碳转化为 CO<sub>2</sub> 排出. COD 根据水质条件按照环境保护行业标准 HJ/T 399-2007<sup>[23]</sup> 或 HJ 828-2017<sup>[24]</sup> 规定的方法测定.

1.4 模型污染物溶液和实际废水的相似性评估

采用 Q 型聚类分析评估模型污染物溶液和实际废水在臭氧氧化中有机物总量削减的相似性,将每种模型污染物溶液和每种实际废水作为研究的个案,TOC 去除率和 COD 去除率作为变量,采用欧式平方距离和组间平均链锁法对 19 种模型污染物溶液和 4 种实际废水进行聚类分析与相似性评估.

2 结果与讨论

2.1 模型污染物水溶液与实际废水经臭氧氧化处理后有机物总量削减的相似性

19 种模型污染物无缓冲水溶液和 4 种实际废水经臭氧氧化处理后 COD 和 TOC 削减情况如图 1 所示. 不同模型污染物的 COD 去除率差异明显,苯酚最高(94.1%),乙酸钠最低(<0.5%),其他模型污染物分布于两者之间,几乎涵盖了全部范围. 苯酚因含有供电子基团,容易与 O<sub>3</sub> 反应而降解<sup>[13]</sup>,而乙酸钠水溶液经本实验条件臭氧氧化处理后 COD 几乎无去除,这可能主要是由于其属于小分子羧酸类,与 O<sub>3</sub> 几乎不发生反应. 4 种实际废水 COD 去除率(53.3% ~ 83.0%)较为接近,尤其是 WWTP-A、WWTP-B 和 WWTP-D 这 3 种水样均为 A<sup>2</sup>/O 二沉池出水,虽然来自完全不同的工业园区,且初始 COD 分布较广(36 ~ 117 mg·L<sup>-1</sup>),但 COD 削减率却极为接近(53.3% ~ 57.5%); WWTP-C 为 MBR 出水,

COD 去除率高于上述 3 种实际废水 (83.0%)；上述结果表明相同工艺的二级出水中溶解性有机质的总体反应活性高度相似<sup>[25]</sup>。总体而言,19 种模型污染物水溶液 COD 削减率的标准差(28.7%)是 4 种实际废水臭氧氧化深度处理 COD 削减率标准差

(14.0%) 的 2.05 倍,是 3 种 A<sup>2</sup>/O 二沉池出水 COD 削减率标准差(2.1%) 的 13.7 倍,表明模型污染物之间的差异性大于实际废水,从而为筛选出模型污染物溶液用于臭氧氧化深度水处理技术性能评价提供了可能性。

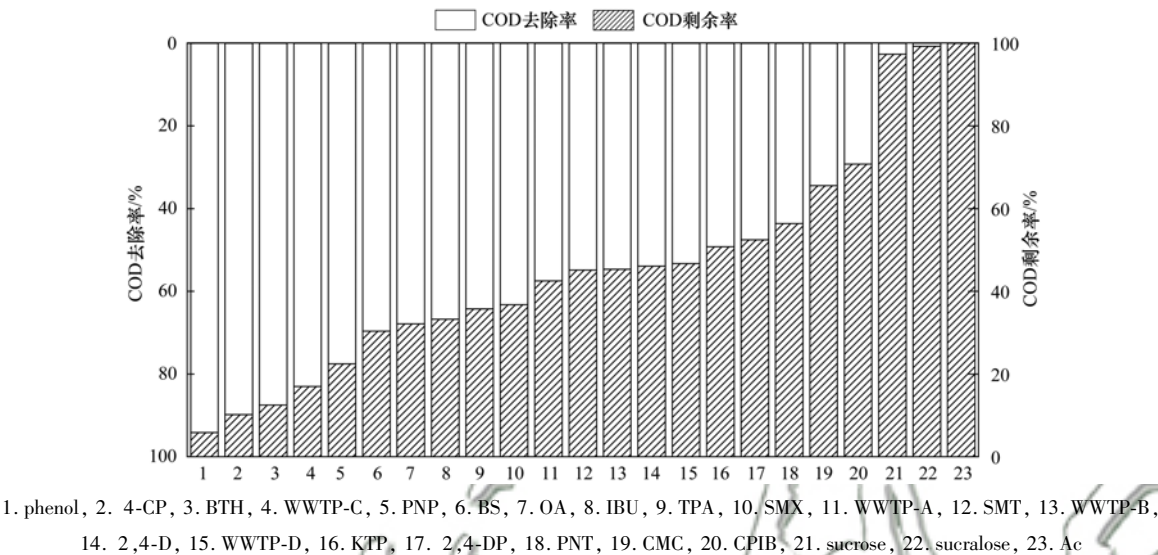


图 1 19 种模型污染物水溶液和 4 种实际废水经臭氧氧化 60 min 后 COD 削减情况

Fig. 1 COD removal from unbuffered aqueous solutions of 19 model pollutants and four actual wastewaters after ozonation for 60 min

19 种模型污染物水溶液和 4 种实际废水经臭氧氧化 30 min 和 60 min 的 COD 和 TOC 削减情况表明(图 2),模型污染物或废水的 TOC 去除率与 COD 去除率总体相似.综合考量 COD 与 TOC 的 30 min 和 60 min 去除率作为衡量有机物总量削减程度

的指标进行聚类分析的结果表明(图 3),在考察的 19 种模型污染物中,布洛芬 (IBU)、2-(4-氯苯氧基)异丁酸 (CPIB)、2,4-滴丙酸(2,4-DP)、非那西汀(PNT)、羧甲基纤维素钠(CMC)、酮基布洛芬 (KTP)、2,4-二氯苯氧乙酸(2,4-D)、磺胺二甲基嘧啶(SMT)、磺胺甲噁唑(SMX)、草酸(OA)和苯磺酸钠(BS)的无缓冲水溶液与实际废水在经臭氧氧

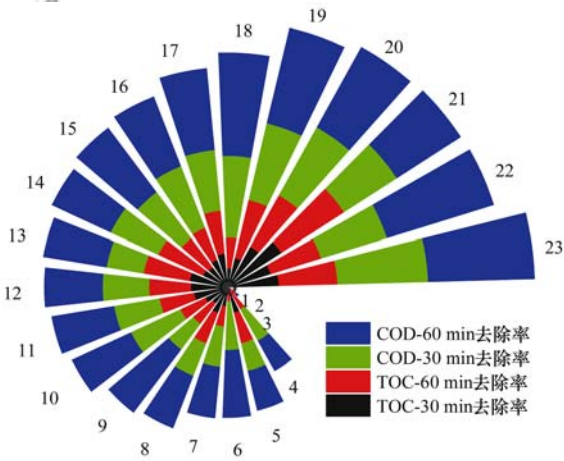


图 2 19 种模型污染物水溶液和 4 种实际废水在臭氧氧化过程中有机物总量削减情况

Fig. 2 Removal of overall dissolved organic matters from unbuffered aqueous solutions of 19 model pollutants and four actual wastewaters during ozonation

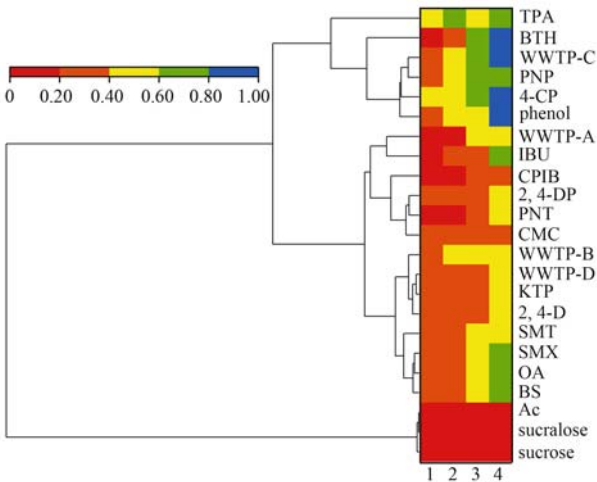


图 3 19 种模型污染物水溶液和 4 种实际废水经臭氧氧化有机物总量削减程度的聚类热图

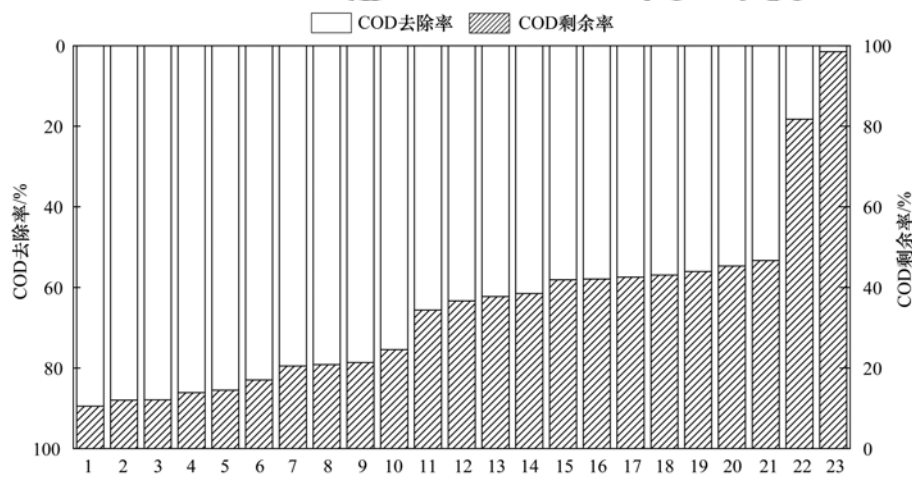
Fig. 3 Clustering heat maps of the removal of overall dissolved organic matters from unbuffered aqueous solutions of 19 model pollutants and four actual wastewaters during ozonation

化的有机物总量削减方面具有较高的相似性. 采用模型污染物酮基布洛芬 (KTP)、2,4-二氯苯氧乙酸 (2,4-D) 和磺胺二甲基嘧啶 (SMT) 的无缓冲水溶液预测 3 种工业园区二沉池出水臭氧处理 60 min COD 削减率的误差 (削减百分数的绝对差值) 不超过 9%. 因此, 采用适当的模型污染物水溶液预测工业园区废水臭氧氧化深度水处理性能具有一定程度的可行性.

## 2.2 模型污染物的碳酸氢盐缓冲溶液与实际废水经臭氧氧化处理后有机物总量削减的相似性

pH 是臭氧氧化有机污染物效率的重要影响因素, 在无缓冲水溶液中通入臭氧氧化有机污染物往往因生成大量小分子羧酸降解产物而发生自酸化现象, 为维持臭氧氧化过程 pH 基本稳定, 本研究进而探究了模型污染物的碳酸氢盐缓冲溶液臭氧氧化处理与实际废水有机物总量削减的相似性. 19 种模型污染物的碳酸氢盐缓冲溶液和 4 种实际废水经 60

min 臭氧氧化后 COD 削减情况如图 4 所示, 可见不同模型污染物的碳酸氢盐缓冲溶液与相应无缓冲水溶液 COD 去除率总体表现相似, 分布较宽, 苯磺酸钠最高 (89.5%), 草酸最低 (1.5%), 其标准差 (23.2%) 是 4 种实际废水标准差 (14.0%) 的 1.66 倍, 是 3 种 A<sup>2</sup>/O 二沉池出水 COD 削减率标准差 (2.1%) 的 6.7 倍, 表明模型污染物碳酸氢盐缓冲溶液之间的差异性也大于实际废水, 从而有望筛选适当的模型污染物的碳酸氢盐溶液预测实际废水的臭氧氧化有机物总量削减程度. 19 种模型污染物碳酸氢盐缓冲溶液 COD 平均去除率 (65.2%) 高于水溶液的 COD 平均去除率 (54.1%), 这主要是由于碳酸氢盐缓冲溶液避免了自酸化效应引起的臭氧活化抑制, 从而提高了  $\cdot\text{OH}$  的暴露量; 不同模型污染物的碳酸氢盐缓冲溶液 COD 去除率排序与无缓冲水溶液相比发生一定变化, 可能与不同 pH 条件下模型污染物及其降解产物与  $\text{O}_3$  和  $\cdot\text{OH}$  反应活性不同有关.



1. BS, 2. BTH, 3. phenol, 4. PNP, 5. 4-CP, 6. WWTP-C, 7. 2,4-D, 8. TPA, 9. KTP, 10. CMC, 11. SMX, 12. 2,4-DP, 13. CPIB, 14. sucrose, 15. IBU, 16. sucralose, 17. WWTP-A, 18. SMT, 19. PNT, 20. WWTP-B, 21. WWTP-D, 22. Ac, 23. OA

图 4 19 种模型污染物的碳酸氢盐缓冲溶液和 4 种实际废水经臭氧氧化 60 min 后 COD 削减情况

Fig. 4 COD removal from bicarbonate-buffered solutions of 19 model pollutants and four actual wastewaters after ozonation for 60 min

在  $25 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  和  $40 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  两种  $\text{O}_3$  进气浓度条件下, 19 种模型污染物的碳酸氢盐缓冲溶液和 4 种实际废水经臭氧氧化 30 min 和 60 min 的 COD 和 TOC 削减情况如图 5 所示, 可见在两种不同臭氧浓度条件下, 不同模型污染物碳酸氢盐缓冲溶液或废水的 TOC 去除率与 COD 去除率总体相似. 综合考量上述条件下 COD 和 TOC 的 30 min 和 60 min 去除率共 8 个变量作为衡量有机物总量削减程度的指标进行聚类分析. 结果表明 (图 6), 在考察的 19 种模型污染物中, 布洛芬 (IBU)、2-(4-氯苯氧基) 异丁酸 (CPIB)、非那西汀 (PNT)、磺胺甲噁唑 (SMX)、磺胺二甲基嘧啶 (SMT)、2,4-滴丙酸 (2,4-DP)、羧甲基纤维素钠 (CMC)、三氯蔗糖 (sucralose) 和蔗糖

(sucrose) 的碳酸氢盐缓冲溶液与实际废水在臭氧氧化过程中的有机物总量削减程度方面具有较高的相似性. 采用非那西汀 (PNT)、磺胺二甲基嘧啶 (SMT) 和三氯蔗糖 (sucralose) 的碳酸氢盐缓冲溶液预测 3 种 A<sup>2</sup>/O 二沉池出水臭氧处理 (臭氧浓度  $25 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ) 60 min, COD 削减率的误差 (削减百分数的绝对差值) 不超过 5%, 预测误差相比无缓冲水溶液进一步缩小, 表明采用适当的模型污染物的碳酸氢盐缓冲溶液预测工业园区废水臭氧氧化深度水处理性能具有较强的可行性.

臭氧氧化水处理过程中, 臭氧可以通过  $\text{O}_3$  分子直接氧化和通过活化  $\text{O}_3$  生成的  $\cdot\text{OH}$  间接氧化有机物<sup>[8,26,27]</sup>, 氧化机制的主导性受 pH 影响较大, 酸性



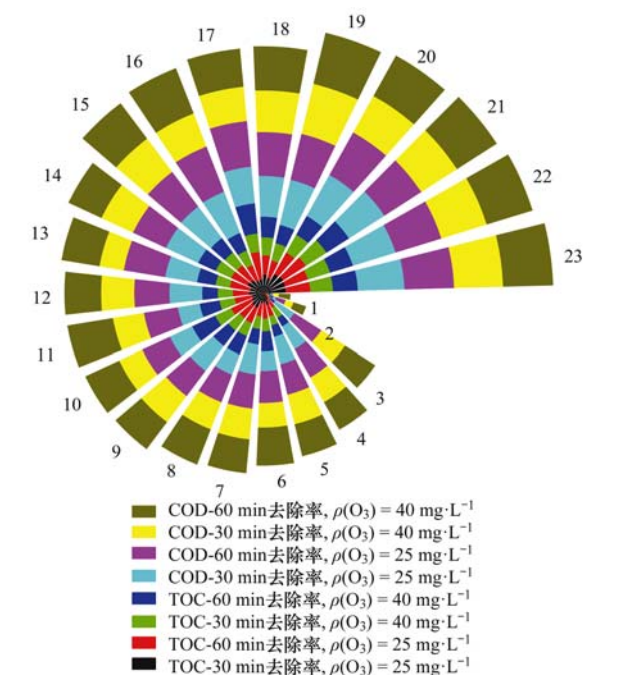


图5 19种模型污染物碳酸氢盐缓冲溶液和4种实际废水在臭氧氧化过程中有机物总量削减情况

Fig. 5 Removal of overall dissolved organic matters from bicarbonate-buffered solutions of 19 model pollutants and four actual wastewaters during ozonation

条件下(如  $\text{pH} < 3$ )以直接氧化为主,中碱性条件下间接氧化的贡献增大<sup>[28~32]</sup>.实际废水往往含有碳酸氢盐、磷酸盐等多种缓冲物质,废水所含有的溶解性有机质本身也具有缓冲能力,加之废水溶解性有机质更加复杂,臭氧氧化生成的小分子羧酸可能较少,因而实际废水臭氧氧化过程中并未见明显的自

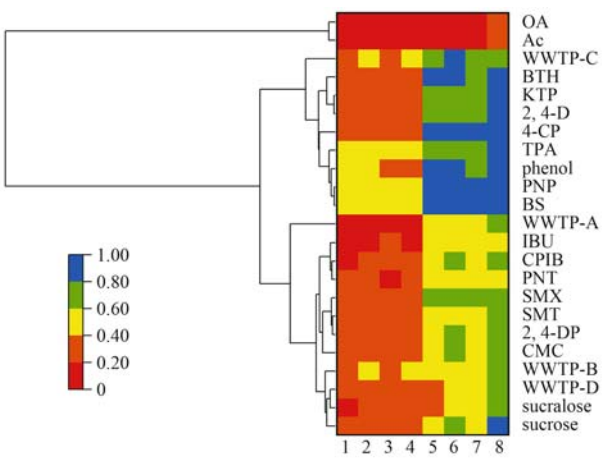
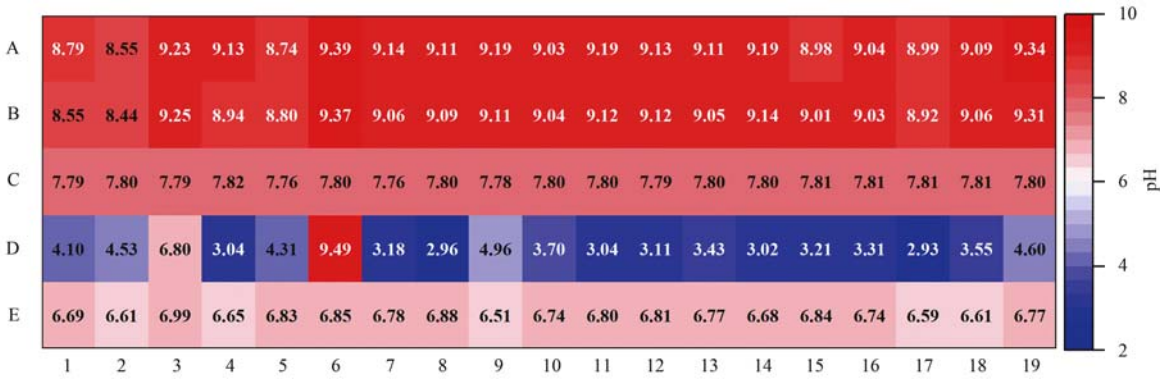


图6 19种模型污染物的碳酸氢盐缓冲溶液和4种实际废水经臭氧氧化有机物总量削减程度的聚类热图

Fig. 6 Clustering heat maps of the removal of overall dissolved organic matters from bicarbonate-buffered aqueous solutions of 19 model pollutants and four actual wastewaters during ozonation

酸化现象,臭氧氧化后  $\text{pH}$  基本不变.模型污染物的碳酸氢盐缓冲溶液在臭氧氧化处理过程中的  $\text{pH}$  变化比相应无缓冲水溶液更接近实际废水的  $\text{pH}$  变化情况(图7),直接/间接氧化机制的主导性与实际废水的臭氧氧化过程更为接近,故模型污染物的碳酸氢盐缓冲溶液预测实际废水有机物削减程度的误差更小,且理论上具有更强的鲁棒性(鲁棒性指系统在不确定性的扰动下,具有保持某种性能不变的能力),有望推广至不同臭氧浓度等技



A.  $\text{pH}-60 \text{ min}-\rho(\text{O}_3) = 40 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  (缓冲溶液), B.  $\text{pH}-60 \text{ min}-\rho(\text{O}_3) = 25 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  (缓冲溶液), C.  $\text{pH}-0 \text{ min}$  (缓冲溶液), D.  $\text{pH}-60 \text{ min}-\rho(\text{O}_3) = 25 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  (水溶液), E.  $\text{pH}-0 \text{ min}$  (水溶液)  
1. sucrose, 2. sucralose, 3. Ac, 4. BS, 5. CMC, 6. OA, 7. phenol, 8. 4-CP, 9. TPA, 10. PNT, 11. 2,4-D, 12. 2,4-DP, 13. CPIB, 14. PNP, 15. SMX, 16. SMT, 17. BTH, 18. KTP, 19. IBU

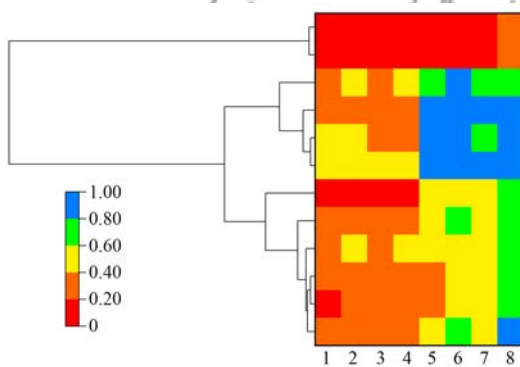
图7 19种模型污染物水溶液和碳酸氢盐缓冲溶液臭氧氧化前后的  $\text{pH}$  变化

Fig. 7 The pH variation in unbuffered and bicarbonate-buffered aqueous solutions of 19 model pollutants before and after ozonation for 60 min

术实施条件下用于实际废水臭氧氧化深度处理性能评价。

### 2.3 评价方法在不同臭氧浓度条件下的普适性

为建立可靠的工业园区废水臭氧氧化深度处理性能评价方法,所选取的模型污染物溶液不仅需要在一个特定的工况条件下与实际废水具有相似的有机物总量削减程度,而且需要在其他工况条件下都与实际废水的有机物总量削减程度接近.本研究以进气臭氧浓度条件为例,对采用模型污染物的碳酸氢盐缓冲溶液评价废水臭氧氧化深度处理性能方法在不同臭氧浓度条件下的普适性进行探讨.选取了8种模型污染物的碳酸氢盐缓冲溶液和4种实际废水水样进行聚类分析,考虑2种臭氧浓度条件( $25 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $40 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )和4种臭氧浓度条件( $10$ 、 $25$ 、 $40$ 和 $70 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )经臭氧氧化后有机物总量削减相似性评估结果分别如图8和图9所示,在聚类结果为3组时,考虑2种臭氧浓度条件和4种臭氧浓度条件的相似性评估结果一致。

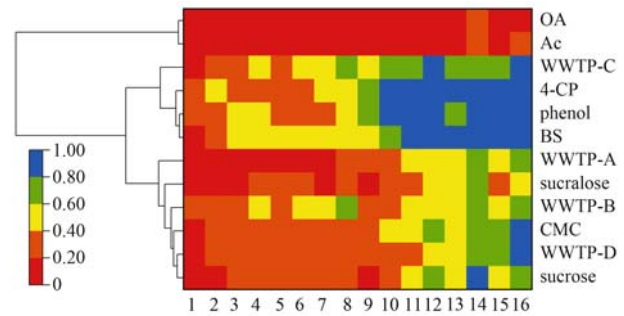


1. TOC-30 min 去除率- $\rho(\text{O}_3) = 25 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ , 2. TOC-60 min 去除率- $\rho(\text{O}_3) = 25 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ , 3. TOC-30 min 去除率- $\rho(\text{O}_3) = 40 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ , 4. TOC-60 min 去除率- $\rho(\text{O}_3) = 40 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ , 5. COD-30 min 去除率- $\rho(\text{O}_3) = 25 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ , 6. COD-60 min 去除率- $\rho(\text{O}_3) = 25 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ , 7. COD-30 min 去除率- $\rho(\text{O}_3) = 40 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ , 8. COD-60 min 去除率- $\rho(\text{O}_3) = 40 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$

图8 考虑2种臭氧浓度条件时8种模型污染物的碳酸氢盐缓冲溶液和4种实际废水经臭氧氧化后有机物总量削减的聚类热图

Fig. 8 Clustering heat maps of the removal of overall dissolved organic matters from bicarbonate-buffered aqueous solutions of eight model pollutants and four actual wastewaters during ozonation considering two input ozone concentration conditions

为进一步描述采用模型污染物的碳酸氢盐缓冲溶液评价废水臭氧氧化深度处理性能方法在不同臭氧浓度条件下的普适性,通过计算上述聚类分析中模型污染物与3种 $\text{A}^2/\text{O}$ 二沉池出水的平方欧氏距离之和,将8种模型污染物与 $\text{A}^2/\text{O}$ 二沉池出水的相似性进行排序,结果如图10所示,可见无论考虑



1. TOC-30 min 去除率- $\rho(\text{O}_3) = 10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ , 2. TOC-60 min 去除率- $\rho(\text{O}_3) = 10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ , 3. TOC-30 min 去除率- $\rho(\text{O}_3) = 25 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ , 4. TOC-60 min 去除率- $\rho(\text{O}_3) = 25 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ , 5. TOC-30 min 去除率- $\rho(\text{O}_3) = 40 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ , 6. TOC-60 min 去除率- $\rho(\text{O}_3) = 40 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ , 7. TOC-30 min 去除率- $\rho(\text{O}_3) = 70 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ , 8. TOC-60 min 去除率- $\rho(\text{O}_3) = 70 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ , 9. COD-30 min 去除率- $\rho(\text{O}_3) = 10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ , 10. COD-60 min 去除率- $\rho(\text{O}_3) = 10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ , 11. COD-30 min 去除率- $\rho(\text{O}_3) = 25 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ , 12. COD-60 min 去除率- $\rho(\text{O}_3) = 25 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ , 13. COD-30 min 去除率- $\rho(\text{O}_3) = 40 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ , 14. COD-60 min 去除率- $\rho(\text{O}_3) = 40 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ , 15. COD-30 min 去除率- $\rho(\text{O}_3) = 70 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ , 16. COD-60 min 去除率- $\rho(\text{O}_3) = 70 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$

图9 考虑4种臭氧浓度条件时8种模型污染物的碳酸氢盐缓冲溶液和4种实际废水经臭氧氧化后有机物总量削减的聚类热图

Fig. 9 Clustering heat maps of the removal of overall dissolved organic matters from bicarbonate-buffered aqueous solutions of eight model pollutants and four actual wastewaters during ozonation considering four input ozone concentration conditions

2种或4种臭氧浓度条件,8种模型污染物与实际废水的相似性排序的结果也基本一致,因此模型污染物的碳酸氢盐缓冲溶液与实际废水臭氧氧化深度处理有机物总量削减程度不同臭氧浓度参数下的相似度基本一致,表明采用适当模型污染物的碳酸氢盐缓冲溶液预测实际废水臭氧氧化深度处理有机物总量削减程度在不同臭氧浓度条件下具有一定的普适性。

总体上,本文建立了模型污染物溶液与实际工业废水二级出水在经臭氧氧化后有机物总量指标削减方面相似性评估方法,并主要通过聚类分析初步评估了19种模型污染物和4种工业废水臭氧氧化COD/TOC削减的相似性;但因本研究采集的工业园区废水数量有限,难以准确全面地评估上述模型污染物用于预测/评估实际废水经臭氧氧化处理后COD/TOC削减的可行性,未来仍需扩大实际工业废水采样规模,考虑按照不同行业进行一定的分类,进一步检验和优化模型污染物的选择,为相关技术创新和评价提供更坚实的基础数据参考。



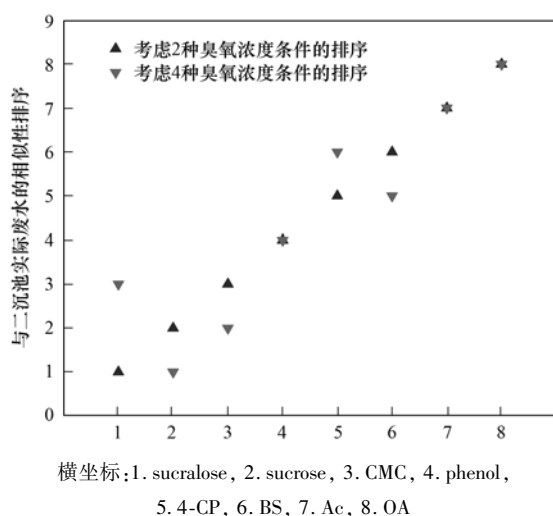


图 10 考虑 2 种或 4 种臭氧浓度条件时 8 种模型污染物缓冲溶液与 3 种二沉池出水经臭氧氧化有机物总量削减程度的相似性排序

Fig. 10 Order of similarity of bicarbonate-buffered aqueous solutions of eight model pollutants with three secondary sedimentation tank effluents considering two or four input ozone concentration conditions

### 3 结论

(1) 模型污染物无缓冲水溶液和碳酸氢盐缓冲溶液经臭氧氧化处理的 COD 去除率的标准差均大于实际废水, 表明模型污染物在臭氧氧化有机物总量削减程度方面之间的差异性大于实际废水, 从而为筛选出适当的模型污染物溶液用于臭氧氧化深度水处理技术性能评价提供了可能性。

(2) 综合考量 COD 和 TOC 削减, 聚类分析表明在考察的 19 种模型污染物中, 布洛芬 (IBU)、2-(4-氯苯氧基) 异丁酸 (CPIB)、2,4-滴丙酸 (2,4-DP)、非那西汀 (PNT)、羧甲基纤维素钠 (CMC)、酮基布洛芬 (KTP)、2,4-二氯苯氧乙酸 (2,4-D)、磺胺二甲基嘧啶 (SMT)、磺胺甲噁唑 (SMX)、草酸 (OA) 和苯磺酸钠 (BS) 的无缓冲水溶液, 以及布洛芬 (IBU)、2-(4-氯苯氧基) 异丁酸 (CPIB)、非那西汀 (PNT)、磺胺甲噁唑 (SMX)、磺胺二甲基嘧啶 (SMT)、2,4-滴丙酸 (2,4-DP)、羧甲基纤维素钠 (CMC)、三氯蔗糖 (sucralose) 和蔗糖 (sucrose) 的碳酸氢盐缓冲溶液与实际废水在经臭氧氧化后有机物总量削减方面具有较高的相似性。采用酮基布洛芬 (KTP)、2,4-二氯苯氧乙酸 (2,4-D) 和磺胺二甲基嘧啶 (SMT) 的无缓冲水溶液预测 3 种工业园区  $A^2/O$  二沉池出水臭氧处理 (臭氧浓度  $25 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ) 60 min, COD 削减率的差值不超过 9%; 采用非那西汀 (PNT)、磺胺二甲基嘧啶 (SMT) 和三氯蔗糖 (sucralose) 的碳酸氢盐缓冲溶液预测 3 种工业园区

$A^2/O$  二沉池出水臭氧处理 [ $\rho(\text{O}_3) = 25 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ] 60 min, COD 削减率的差值不超过 5%。

(3) 模型污染物的碳酸氢盐缓冲溶液在臭氧氧化处理过程中的 pH 变化相较无缓冲水溶液更接近实际废水的 pH 变化情况, 这一方法因而具有更强的鲁棒性。

(4) 考虑 2 种或 4 种臭氧浓度条件时, 模型污染物的碳酸氢盐缓冲溶液和实际废水在臭氧氧化中有机物总量削减的相似性评估结果基本一致, 因此采用适当模型污染物的碳酸氢盐缓冲溶液评估臭氧氧化深度处理技术性能的方法在不同臭氧浓度参数下具有一定普适性。

### 参考文献:

- [1] 中华人民共和国生态环境部, 国家统计局, 中华人民共和国农业农村部. 第二次全国污染源普查公报[R]. 北京: 中华人民共和国生态环境部, 2020.
- [2] 中华人民共和国环境保护部. 中国环境统计年报-2015[M]. 北京: 中国环境出版社, 2016.
- [3] 《中国环境年鉴》编辑委员会. 中国环境年鉴-2017[M]. 北京: 《中国环境年鉴》编辑部, 2017.
- [4] 杨明森. 中国环境年鉴-2012[M]. 北京: 中国环境年鉴社, 2012.
- [5] Barbosa M O, Moreira N F F, Ribeiro A R, *et al.* Occurrence and removal of organic micropollutants: An overview of the watch list of EU Decision 2015/495[J]. *Water Research*, 2016, **94**: 257-279.
- [6] Ribeiro A R, Nunes O C, Pereira M F R, *et al.* An overview on the advanced oxidation processes applied for the treatment of water pollutants defined in the recently launched Directive 2013/39/EU[J]. *Environment International*, 2015, **75**: 33-51.
- [7] Gomes J, Costa R, Quinta-Ferreira R M, *et al.* Application of ozonation for pharmaceuticals and personal care products removal from water[J]. *Science of the Total Environment*, 2017, **586**: 265-283.
- [8] Ahmed M B, Zhou J L, Ngo H H, *et al.* Progress in the biological and chemical treatment technologies for emerging contaminant removal from wastewater: A critical review[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2017, **323**: 274-298.
- [9] Ghuge S P, Saroha A K. Catalytic ozonation for the treatment of synthetic and industrial effluents-Application of mesoporous materials: A review[J]. *Journal of Environmental Management*, 2018, **211**: 83-102.
- [10] Rizzo L, Malato S, Antakyali D, *et al.* Consolidated vs new advanced treatment methods for the removal of contaminants of emerging concern from urban wastewater[J]. *Science of the Total Environment*, 2019, **655**: 986-1008.
- [11] Azbar N, Yonar T, Kestioglu K. Comparison of various advanced oxidation processes and chemical treatment methods for COD and color removal from a polyester and acetate fiber dyeing effluent[J]. *Chemosphere*, 2004, **55**(1): 35-43.
- [12] Wang J L, Xu L J. Advanced oxidation processes for wastewater treatment: formation of hydroxyl radical and application[J]. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 2012, **42**(3): 251-325.
- [13] Wei C H, Zhang F Z, Hu Y, *et al.* Ozonation in water treatment: the generation, basic properties of ozone and its practical application[J]. *Reviews in Chemical Engineering*,

- 2017, **33**(1): 49-89.
- [14] Munir H M S, Feroze N, Ramzan N, *et al.* Fe-zeolite catalyst for ozonation of pulp and paper wastewater for sustainable water resources [J]. *Chemosphere*, 2022, **297**, doi: 10.1016/j.chemosphere.2022.134031.
- [15] 柴铖, 许路, 金鑫, 等. 氮掺杂生物炭催化臭氧对于布洛芬的降解特性与机制[J]. *环境科学*, 2022, **43**(2): 896-906.  
Chai C, Xu L, Jin X, *et al.* Degradation characteristics and mechanism of ibuprofen by ozone catalyzed by nitrogen-doped biochar [J]. *Environmental Science*, 2022, **43**(2): 896-906.
- [16] 张帆, 宋阳, 胡春, 等. 铁钛共掺杂氧化铝诱发表面双反应中心催化臭氧氧化去除水中污染物[J]. *环境科学*, 2021, **42**(5): 2360-2369.  
Zhang F, Song Y, Hu C, *et al.* Fe-Ti co-doped alumina-induced surface dual reaction center for catalytic ozonation to remove pollutants from water [J]. *Environmental Science*, 2021, **42**(5): 2360-2369.
- [17] 严零陵, 袁雨珍. 臭氧氧化深度处理印染废水改造工程实例[J]. *广州化学*, 2019, **44**(1): 47-51.  
Yan L L, Yuan Y Z. Renovation project example of printing and dyeing wastewater by ozone oxidation advanced treatment [J]. *Guangzhou Chemistry*, 2019, **44**(1): 47-51.
- [18] 杜希, 陈浩, 谢伟东, 等. 印染废水出水 COD 提标的工程实例[J]. *工业水处理*, 2019, **39**(3): 99-102.  
Du X, Chen H, Xie W D, *et al.* Example on the upgrading project of effluent COD from dyeing and printing wastewater [J]. *Industrial Water Treatment*, 2019, **39**(3): 99-102.
- [19] Huang R H, Yan H H, Li L S, *et al.* Catalytic activity of Fe/SBA-15 for ozonation of dimethyl phthalate in aqueous solution [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2011, **106**(1-2): 264-271.
- [20] Xie W M, Ni B J, Sheng G P, *et al.* Quantification and kinetic characterization of soluble microbial products from municipal wastewater treatment plants [J]. *Water Research*, 2016, **88**: 703-710.
- [21] Zhang B L, Shan C, Hao Z N, *et al.* Transformation of dissolved organic matter during full-scale treatment of integrated chemical wastewater: Molecular composition correlated with spectral indexes and acute toxicity [J]. *Water Research*, 2019, **157**: 472-482.
- [22] HJ 501-2009, 水质 总有机碳的测定 燃烧氧化-非分散红外吸收法[S].
- [23] HJ/T 399-2007, 水质 化学需氧量的测定 快速消解分光光度法[S].
- [24] HJ 828-2017, 水质 化学需氧量的测定 重铬酸盐法[S].
- [25] Yu Y, Wu B, Jiang L M, *et al.* Comparative analysis of toxicity reduction of wastewater in twelve industrial park wastewater treatment plants based on battery of toxicity assays [J]. *Scientific Reports*, 2019, **9**, doi: 10.1038/s41598-019-40154-z.
- [26] Rodríguez A, Rosal R, Perdigón-Melón J A, *et al.* Ozone-based technologies in water and wastewater treatment [A]. In: Barceló D, Petrovic M (Eds.). *Emerging Contaminants from Industrial and Municipal Waste* [M]. Berlin Heidelberg: Springer-Verlag, 2008.
- [27] Rivera-Utrilla J, Sánchez-Polo M, Ferro-García M Á, *et al.* Pharmaceuticals as emerging contaminants and their removal from water. A review [J]. *Chemosphere*, 2013, **93**(7): 1268-1287.
- [28] Ribeiro A R-L, Moreira N F F, Li Puma G, *et al.* Impact of water matrix on the removal of micropollutants by advanced oxidation technologies [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, **363**: 155-173.
- [29] Von Gunten U. Ozonation of drinking water: Part I. Oxidation kinetics and product formation [J]. *Water Research*, 2003, **37**(7): 1443-1467.
- [30] Wang J L, Zhuan R. Degradation of antibiotics by advanced oxidation processes: An overview [J]. *Science of the Total Environment*, 2020, **701**, doi: 10.1016/j.scitotenv.2019.135023.
- [31] Yargeau V, Leclair C. Impact of operating conditions on decomposition of antibiotics during ozonation: a review [J]. *Ozone: Science & Engineering*, 2008, **30**(3): 175-188.
- [32] Ikehata K, Jodeiri Naghashkar N, Gamal El-Din M. Degradation of aqueous pharmaceuticals by ozonation and advanced oxidation processes: a review [J]. *Ozone: Science & Engineering*, 2006, **28**(6): 353-414.

## CONTENTS

|                                                                                                                                                                                 |                                                                    |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------|
| Impact of Climate Change on Summer Ozone in China .....                                                                                                                         | HU An-qi, XIE Xiao-dong, GONG Kang-jia, <i>et al.</i> (1801)       |
| Spatial-temporal Variation and Driving Factors of Ozone in China from 2019 to 2021 Based on EOF Technique and KZ Filter .....                                                   | WANG Hao-qí, ZHANG Yu-fen, LUO Zhong-wei, <i>et al.</i> (1811)     |
| Photochemical Mechanism and Control Strategy Optimization for Summertime Ozone Pollution in an Industrial City in the North China Plain .....                                   | ZHENG Zhen-sen, DOU Jian-píng, ZHANG Guo-tao, <i>et al.</i> (1821) |
| Spatiotemporal Evolution Characteristics of PM <sub>2.5</sub> -O <sub>3</sub> Compound Pollution in Chinese Cities from 2015 to 2020 .....                                      | NIU Xiao-xiao, ZHONG Yan-mei, YANG Lu, <i>et al.</i> (1830)        |
| Spatiotemporal Distribution Characteristics of Co-pollution of PM <sub>2.5</sub> and Ozone over BTH with Surrounding Area from 2015 to 2021 .....                               | SONG Xiao-han, YAN Li, LIU Wei, <i>et al.</i> (1841)               |
| Spatio-temporal Variation in PM <sub>2.5</sub> Concentration and Its Relationship with Vegetation Landscape Patterns in Typical Economic Zones in China from 2000 to 2020 ..... | XU Yong, LI Xin-yi, HUANG Wen-ting, <i>et al.</i> (1852)           |
| Characteristics and Source Apportionment of Atmospheric Ion Deposition During Winter and Spring in the Core Area of Beijing .....                                               | ZHAO Yu, LI Bei-bei, HUANG Yu-hu, <i>et al.</i> (1865)             |
| Input Characteristics of Dry Deposition of Atmospheric Particulates and Metals in Farmland in the Suburb of Nanjing .....                                                       | LIU Cui-ying, JIN Hao, FAN Jian-ling (1873)                        |
| Pollution Characterizations and Oxidative Potentials of Water-Soluble Organic Matters at Different Polarity Levels in Winter PM <sub>2.5</sub> Over Xi'an .....                 | LUO Yu, HUANG Sha-sha, ZHANG Tian, <i>et al.</i> (1882)            |
| Emission Characteristics of Organic Carbon and Elemental Carbon in PM <sub>10</sub> and PM <sub>2.5</sub> from Vehicle Exhaust and Civil Combustion Fuels .....                 | WANG Hong-lei, LIU Si-han, SUN Jie-juan, <i>et al.</i> (1890)      |
| Characteristics and Source Apportionment of PM <sub>2.5</sub> in the Core Area of Ili River Valley in Spring .....                                                              | GU Chao, XU Tao, MA Chao, <i>et al.</i> (1899)                     |
| Evaluation of Changes in PM <sub>2.5</sub> Exposure Concentration and Health Risk for Urban Resident in Zhengzhou Based on High Spatial Resolution Grids .....                  | LI Yuan, XU Yi-fei, YUAN Ming-hao, <i>et al.</i> (1911)            |
| Emission Inventory of Building Material Industry in Henan Province Based on Multi-source Data Integration .....                                                                 | LIU Xiao, HU Jing-nan, WANG Hong-mei, <i>et al.</i> (1924)         |
| Pollution Characteristics and Source Apportionment of Atmospheric Volatile Organic Compounds in Winter in Kaifeng City .....                                                    | SHI Yu-qi, ZHENG Kai-yun, DING Wei-ting, <i>et al.</i> (1933)      |
| Changes in O <sub>3</sub> -VOCs-NO <sub>x</sub> Sensitivity and VOCs Sources at an Urban Site of Nanjing Between 2020 and 2021 .....                                            | LU Xiao-bo, WANG Ming, DING Feng, <i>et al.</i> (1943)             |
| Variation Characteristics and Ozone Formation Potential of Ambient VOCs in Urban Beijing in Summer .....                                                                        | ZHANG Rui, SUN Xue-song, WANG Yu, <i>et al.</i> (1954)             |
| Chemical Characteristics and Source Apportionment for VOCs During the Ozone Pollution Episodes and Non-ozone Pollution Periods in Qingdao .....                                 | JIA Zhi-hai, GU Yao, KONG Cui-li, <i>et al.</i> (1962)             |
| Characteristics of O <sub>3</sub> Production in the Western Suburb of Hefei in Summer Based on the Observation of Total Peroxy Radical .....                                    | YU Hui, WEI Na-na, XU Xue-zhe, <i>et al.</i> (1974)                |
| Evaluation of Energy Saving and Carbon Reduction Effect of Air Pollution Prevention and Control Action Plan and Innovation Intermediary Effect .....                            | LI Shao-lin, WANG Qi-qi (1985)                                     |
| Scenario Simulation and Effects Assessment of Co-control on Pollution and Carbon Emission Reduction in Beijing .....                                                            | YU Shan, ZHANG Shuang, ZHANG Zeng-jie, <i>et al.</i> (1998)        |
| Simulation of Anthropogenic CO <sub>2</sub> Emissions in the Yangtze River Delta Based on Different Emission Inventories .....                                                  | MA Xin-yi, HUANG Wen-jing, HU Ning, <i>et al.</i> (2009)           |
| Water Quality Change Trend and Risk Analysis of Wuhan Hanjiang River Water Source .....                                                                                         | ZHUO Hai-hua, LOU Bao-feng, XU Jie, <i>et al.</i> (2022)           |
| Pollution Characteristics and Risk Assessment of Antibiotics and Resistance Genes in Different Water Sources in the Wuhan Section of the Yangtze River .....                    | LI Bo-lin, ZHANG He, WANG Jun, <i>et al.</i> (2032)                |
| Occurrence Characteristics, Sources, and Toxicity Risk Analysis of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Typical Rivers of Northern Shaanxi Mining Area, China .....              | WU Xi-jun, DONG Ying, ZHAO Jian, <i>et al.</i> (2040)              |
| Spatio-temporal Characteristics of Organic Aggregates and the Driving Factors in Typical Lakes .....                                                                            | XIE Gui-juan, GONG Yi, ZHU Fu-cheng, <i>et al.</i> (2052)          |
| Distribution Characteristics and Risk Assessment of Microplastics in Water of Different Functional Parks in Guilin .....                                                        | LI Pei-zhao, WU Li, HUANG Fei-fei, <i>et al.</i> (2062)            |
| Environmental Driving Factors and Assessment on the Aquatic Ecosystem of Periphytic Algae of Six Inflow Rivers in Yangtze River Basin .....                                     | ZHANG Jing, HU Yu-xin, HU Sheng, <i>et al.</i> (2072)              |
| Influence and Driving of Environmental Heterogeneity on the Epilithic Diatom Community in Xiangxi River, a Tributary of the Three Gorges Reservoir Area .....                   | JI Lu-lu, ZHAO Lu, OUYANG Tian, <i>et al.</i> (2083)               |
| Characteristics of Phytoplankton Communities and Key Impact Factors in Three Types of Lakes in Wuhan .....                                                                      | ZHANG Hao-kun, MIN Fen-li, CUI Hui-rong, <i>et al.</i> (2093)      |
| Effects of Heavy Metal Pollution on the Structure of Microbial Communities in Different Habitats .....                                                                          | HE Yi-fan, XIAO Xin-zong, WANG Jia-wen (2103)                      |
| Structure and Distribution Characteristics of Bacterial Community in Boqing River Water .....                                                                                   | WANG Sen, CHEN Jian-wen, ZHANG Hong, <i>et al.</i> (2113)          |
| Effects of Microplastic Exposure on the Community Structure and Function of Symbiotic Bacteria in <i>Sinularia microclavata</i> .....                                           | LIU Min, CHE Wen-xue, ZENG Ying-xu, <i>et al.</i> (2122)           |
| Distribution Characteristics and Health Risk Assessment of Emerging Contaminants from Raw Water to Drinking Water in Shanghai .....                                             | YAN Qi (2136)                                                      |
| Adsorption Characteristics of Fluoride in Low-Concentration Water by Aluminum and Zirconium-Modified Biochar .....                                                              | LIU Yan-fang, GAO Wei, LIU Rui, <i>et al.</i> (2147)               |
| Sorption Characteristics and Site Energy Distribution Theory of Typical Estrogens on Microplastics .....                                                                        | LIU Jiang-yan, ZHENG Mi-mi, HU Jia-wu, <i>et al.</i> (2158)        |
| Selection and Evaluation of Model Pollutants for Performance Assessment of Advanced Treatment of Industrial Park Wastewater by Ozonation .....                                  | XIN Bo, SHAN Chao, LÜ Lu (2168)                                    |
| Identifying Driving Factors and Their Interacting Effects on Sources of Heavy Metal in Farmland Soils with Geodetector and Multi-source Data .....                              | ZHANG Hong-ze, CUI Wen-gang, LIU Sui-hua, <i>et al.</i> (2177)     |
| Pollution Characteristics and Source Apportionment of Heavy Metals in Farmland Soils Around the Gangue Heap of Coal Mine Based on APCS-MLR and PMF Receptor Model .....         | MA Jie, SHEN Zhi-jie, ZHANG Ping-ping, <i>et al.</i> (2192)        |
| Contamination and Probabilistic Health Risk Assessment of Heavy Metals in Agricultural Soils Around a Lead-Zinc Smelter .....                                                   | HUANG Jian-bo, JIANG Deng-deng, WEN Bing, <i>et al.</i> (2204)     |
| Prediction of PAHs Content in Soil Around Gas Stations in Beijing Based on BP Neural Network .....                                                                              | MA Sai-yan, WEI Hai-ying, MA Jin, <i>et al.</i> (2215)             |
| Spatial-temporal Distribution and Risk Assessment of Quinolones Antibiotics in Soil of Shijiazhuang City .....                                                                  | ZHAO Xin-yu, CHEN Hui, ZHAO Bo, <i>et al.</i> (2223)               |
| Accumulation and Pollution Risks of Heavy Metals in Soils and Agricultural Products from a Typical Black Shale Region with High Geological Background .....                     | DENG Shuai, DUAN Jia-hui, NING Mo-huan, <i>et al.</i> (2234)       |
| Geochemical Characteristics of Cd in Different Parent Soils in Karst Area and Prediction of Cd Content in Maize .....                                                           | DAI Liang-liang, XU Hong-gen, GONG Hao, <i>et al.</i> (2243)       |
| Pollution Risk and Contribution Analysis of Pb, Cd, and As in Soils and Crops Under Different Land Use Types in Longyan City .....                                              | WANG Rui, CHEN Nan, ZHANG Er-xi (2252)                             |
| Influencing Factors of Cadmium Content in Wheat Grain: A Meta-analysis and Decision Tree Analysis .....                                                                         | LIU Na, ZHANG Shao-bin, GUO Xin-yu, <i>et al.</i> (2265)           |
| Response Characteristics of Soil Organic Carbon Pool and Its Chemical Composition During Secondary Forest Succession in the Loess Plateau .....                                 | LIU Han-yu, LIU Ying-yi, ZHANG Qi, <i>et al.</i> (2275)            |
| Effects of Short-Term Nitrogen and Phosphorus Addition on Soil Respiration Components in a Subalpine Grassland of Qilian Mountains .....                                        | JIANG Yuan, GAN Xiao-ling, CAO Feng-feng, <i>et al.</i> (2283)     |
| Response of Soil Microbial Diversity to Long-term Enclosure in Degraded Patches of Alpine Meadow in the Source Zone of the Yellow River .....                                   | YANG Peng-nian, LI Xi-lai, LI Cheng-yi, <i>et al.</i> (2293)       |
| Diversity and Predictive Functional of <i>Caragana jubata</i> Bacterial Community in Rhizosphere and Non-rhizosphere Soil at Different Altitudes .....                          | LI Yuan-yuan, XU Ting-ting, AI Zhe, <i>et al.</i> (2304)           |
| Effects of Simulated Acid Rain and Nitrogen Deposition on Soil Bacterial Community Structure and Diversity in the Masson Pine Forest .....                                      | WANG Nan, QIAN Shao-yu, PAN Xiao-cheng, <i>et al.</i> (2315)       |
| Effects of Phosphogypsum and <i>Suaeda salsa</i> on the Soil Moisture, Salt, and Bacterial Community Structure of Salinized Soil .....                                          | LIU Yue, YANG Shu-qing, ZHANG Wan-feng, <i>et al.</i> (2325)       |
| Effects of Combined Application of Fungal Residue and Chemical Fertilizer on Soil Microbial Community Composition and Diversity in Paddy Soil .....                             | GENG He-tian, WANG Xu-dong, SHI Si-bo, <i>et al.</i> (2338)        |
| Effects of Aeration on Surface Water Nutrient Dynamics and Greenhouse Gas Emission in Different Straw Returning Paddy Fields .....                                              | HU Jin-hui, XUE Li-hong, QIAN Cong, <i>et al.</i> (2348)           |
| Effects of Exogenous Melatonin Treatment on the Growth and Antioxidant System of Rice Seedlings Under Antimony Stress .....                                                     | CHU Yu-tan, LI Yan, HUANG Yi-zong, <i>et al.</i> (2356)            |
| Life Cycle Prediction Assessment of Energy Saving and New Energy Vehicles for 2035 .....                                                                                        | FU Pei, LAN Li-bo, CHEN Ying, <i>et al.</i> (2365)                 |
| Distribution, Sources, and Behavioral Characteristics of Microplastics in Farmland Soil .....                                                                                   | BO Lu-ji, LI Bing, ZHANG Kai, <i>et al.</i> (2375)                 |
| Research Progress on the Remediation Technology of Herbicide Contamination in Agricultural Soils .....                                                                          | HU Fang-yu, AN Jing, WANG Bao-yu, <i>et al.</i> (2384)             |
| Research Progress and Prospect of Herbicide Residue Characteristics in Black Soil Region of China .....                                                                         | LI Rui, WU Qiu-mei, ZHAO Gui-mei, <i>et al.</i> (2395)             |