

方知库
Eco-Environmental
Knowledge Web

环境科学

ENVIRONMENTAL SCIENCE

ISSN 0250-3301 CODEN HCKHDV
HUANJING KEXUE

■ 主办 中国科学院生态环境研究中心
■ 出版 科学出版社



2020

Vol.41 No.4
第41卷 第4期

目次

基于深度学习的华东地区 PM _{2.5} 浓度遥感反演	刘林钰, 张永军, 李彦胜, 刘欣怡, 万一 (1513)
秋冬季区域性大气污染过程对长三角北部典型城市的影响	李瑞, 李清, 徐健, 李亮, 葛朝军, 黄凌, 孙登红, 刘子义, 张坤, 周国柱, 王杨君, 胡子梅, 宋燕西, 陈勇航, 李莉 (1520)
基于 GAM 模型的西安市 O ₃ 浓度影响因素解析	黄小刚, 邵天杰, 赵景波, 曹军骥, 吕晓虎 (1535)
北京及周边 6 个城市大气 PM _{2.5} 中左旋葡聚糖及其异构体的时空分布特征	朱红霞, 陶雪梅, 王超, 张霖琳, 郑晓燕 (1544)
典型沿海城市采暖期细颗粒物组分特征及来源解析	李明燕, 杨文, 魏敏, 朱红晓, 刘厚凤 (1550)
成都地区黑碳气溶胶变化特征及其来源解析	王璐, 袁亮, 张小玲, 贾月涛 (1561)
天津夏季郊区 VOCs 对臭氧生成的影响	姚青, 韩素芹, 张裕芬, 毕晓辉, 王晓佳, 蔡子颖 (1573)
涂料制造行业挥发性有机物排放成分谱及影响	吴健, 高松, 陈曦, 杨勇, 伏晴艳, 车祥, 焦正 (1582)
典型超低排放燃煤电厂可凝结颗粒物特征和成因	邓建国, 王刚, 张莹, 李妍菁, 段雷, 蒋靖坤 (1589)
中国地表水硝酸盐分布及其来源分析	张鑫, 张妍, 毕直磊, 山泽萱, 任丽江, 李琦 (1594)
中、韩滨海城市化区域水体全氟化合物的空间特征及生态风险	杨洪法, 史斌, 周云桥, 杨璐, 孟晶, 陈礼强, 王铁宇 (1607)
小清河入海口近十年水质变化及驱动因素分析	范新风, 韩美, 王磊, 李秀萍, 周璟 (1619)
浙江省 H 市水处理及供水系统 4 种人工甜味剂的分布特征	马晓雁, 胡慧, 陆思嘉, 李青松, 薛乐飞, 李雪纯, 邓靖 (1629)
三峡库区支流梅溪河附石藻类群落变化及其与环境因子的关系	米文梅, 施军琼, 杨燕君, 杨宋琪, 何书哈, 吴忠兴 (1636)
骆马湖浮游植物演替规律及驱动因子	张庆吉, 王业宇, 王金东, 王日昕, 邓建明, 蔡永久, 彭凯, 陈业, 龚志军 (1648)
拉鲁湿地水生植物群落多样性与水环境因子的关系	王佳俊, 田瀚鑫, 周磊, 徐德福, 张建伟, 彭措次仁 (1657)
基于网络分析解析水源水库春季水体反硝化群落演变特征及驱动因素	周石磊, 孙悦, 张艺冉, 黄廷林, 张春华, 方凯开, 曾明正, 李再兴, 崔建升 (1666)
岱海水体氮、磷时空分布特征及其差异性分析	赵丽, 陈俊伊, 姜霞, 郑朔方, 王书航 (1676)
巢湖滨岸水塘洼地沉积物反硝化速率及对外源碳氮的响应	李如忠, 王莉, 刘超 (1684)
镁改性芦苇生物炭控磷效果及其对水体修复	丁玉琴, 李大鹏, 张帅, 陈丽媛, 徐楚天, 陈姝彤, 朱企, 黄勇 (1692)
氢氧化镁对水体内源磷释放的控制作用	杨春懿, 詹艳慧, 林建伟, 邱波, 徐文隆, 俞阳, 黄良君 (1700)
北京市道路雨水径流溶解性有机物化学组分特性	陈梦瑶, 杜晓丽, 于振亚, 朱英杰, 梁卉, 吴凡 (1709)
新型三维多孔光热材料制备及其高盐废水处理应用	黄乐, 徐颖峰, 谢茜青, 赵炯, 冯华军 (1716)
Ni 掺杂 Sb-SnO ₂ 瓷环粒子电极电催化氧化磺胺嘧啶	石秋俊, 刘安迪, 唐柏彬, 魏世强, 张进忠 (1725)
磁性 Fe ₃ O ₄ -CuO 非均相活化过碳酸钠降解 AO7	徐劫, 王琳, 陈家斌, 许芬, 王柯晴, 侯梓峰, 黄天寅 (1734)
赤泥活化过一硫酸盐降解环丙沙星: 性能和机制	史京转, 魏红, 周孝德, 李克斌, 史颖娟 (1743)
工业废水水质对微气泡臭氧氧化深度处理影响	张静, 张守敬, 刘春, 施佳泽, 陈晓轩, 张磊, 张瑞娜 (1752)
污泥水热炭对亚甲基蓝的吸附特性	陈丽媛, 李大鹏, 朱文娟, 徐楚天, 丁玉琴, 黄勇 (1761)
改性西瓜皮生物炭的制备及其对 Pb(II) 的吸附特性	毕景望, 单锐, 韩静, 袁浩然, 史月月, 张兴庆 (1770)
A ² /O 短程硝化耦合厌氧氨氧化系统构建与脱氮特性	刘小钗, 荣懿, 汶丽杰, 李党勇, 金鹏康 (1779)
基于甲烷氧化菌的城镇污水厂尾水极限脱氮系统构建及机制	杨娅男, 李彦澄, 李江, 吴攀, 杨钊, 向福亮 (1787)
HRT 对 CSTR 亚硝化颗粒污泥性能影响	王建芳, 齐泽坤, 钱飞跃, 刘文如, 张俊, 王伟, 沈聪 (1794)
低基质颗粒污泥反应器中亚硝化的实现过程及其污泥变化特征	朱琳, 程诚, 宋家俊, 郭凯成, 汪倩, 刘文如, 沈耀良 (1801)
不同 HRT 下污水中有机物在 ABR 中的转化过程及污泥形态特征	程诚, 朱琳, 郭凯成, 汪倩, 宋家俊, 刘文如, 沈耀良 (1808)
投加颗粒活性炭和二氧化锰对剩余污泥厌氧消化的影响	杨波, 贾丽娟, 徐辉, 李方, 刘艳彪 (1816)
中国 193 个城市规划区土壤微量元素污染与健康风险	李括, 彭敏, 杨峥, 杨柯, 刘飞, 赵传冬, 成晓梦, 马宏宏, 郭飞, 唐世琪, 刘应汉, 成杭新 (1825)
基于随机森林评价的兰州市主城区校园地表灰尘重金属污染	胡梦瑶, 王佳, 张亚云, 李春艳, 李娜娜 (1838)
扬州市不同功能区表层土壤中多环芳烃的含量、来源及其生态风险	姚成, 倪进治, 刘瑞, 杨柳明, 陈卫锋, 魏然 (1847)
桂西南土壤镉地质异常区水稻种植安全性评估	陈同斌, 庞瑞, 王佛鹏, 周浪, 宋波 (1855)
重庆市主要农耕地土壤 Cd 生物有效性及影响因素	王锐, 胡小兰, 张永文, 余飞, 朱海山, 李瑜 (1864)
棉秆炭对碱性水稻土壤-水稻中镉迁移转化的阻控作用	刘师豆, 朱新萍, 韩耀光, 赵一, 金航, 贾宏涛 (1871)
连续 4 a 施有机肥降低紫泥田镉活性与稻米镉含量	薛毅, 尹泽润, 盛浩, 马颖榴, 周清, 宋达清, 张杨珠 (1880)
纳米氢氧化镁对不同类型土壤镉形态的影响	邓继宝, 张春来, 徐卫红 (1888)
矿业废弃地复垦土壤-作物硒吸收特征及其对重金属拮抗效应	尹炳, 汪建飞, 师胜, 卜中原, 霍天满, 张世文 (1904)
不同生物炭对酸性农田土壤性质和作物产量的动态影响	杨彩迪, 宗玉统, 卢升高 (1914)
化肥减量有机替代对紫色土旱坡地土壤氮磷养分及作物产量的影响	朱浩宇, 高明, 龙翼, 徐国鑫, 王富华, 王子芳 (1921)
紫色土旱坡地氮流失通量对减肥施肥秸秆的响应	熊子怡, 王子芳, 龙翼, 严冬春, 徐国鑫, 高明 (1930)
浒苔生物炭对滨海盐碱土壤改良的效果及途径	吴丹, 孙萍, 路鹏展, 陈友媛, 郭嘉梦, 刘明, 王磊, 张彩杰 (1941)
极端干旱区咸水灌溉人工防护林土壤可溶性碳的垂直分布及其影响因素	孟天歌, 吴路遥, 张少磊, 徐燕莹, 李雄, 张建国 (1950)
红松人工林土壤酶活性与化学性质对氮添加的响应	吕来新, 宋蕾, 刘志理, 张金波, 金光泽 (1960)
稻田土壤 N ₂ O 消纳能力及 nosZ-I 型功能种群应答机制	郭俊丽, 田美洁, 葛体达, 魏文学, 王光军, 孙志龙, 刘毅 (1968)
京津冀电子废弃物回收利用潜力预测及环境效益评估	陈盼, 施晓清 (1976)
中国城市工业化发展与 PM _{2.5} 的关系: 兼论 EKC 曲线形成的内在机制	李雅男, 丁振民, 邓元杰, 侯孟阳, 姚顺波 (1987)
《环境科学》征订启事 (1618) 《环境科学》征稿简则 (1635) 信息 (1724, 1769, 1800)	

工业废水水质对微气泡臭氧化深度处理影响

张静, 张守敬, 刘春*, 施佳泽, 陈晓轩, 张磊, 张瑞娜

(河北科技大学环境科学与工程学院, 河北省污染防治生物技术重点实验室, 石家庄 050018)

摘要: 采用微气泡臭氧化深度处理实际制药废水和制革废水, 比较处理性能并分析废水水质对处理性能的影响。结果表明, 微气泡臭氧化可有效氧化降解实际制药废水和制革废水中主要有机污染物并去除 COD, 其深度处理 COD 去除量与臭氧消耗量之比分别为 0.77 和 1.02, 同时明显提高可生化性并降低生物毒性。废水中有机污染物类型影响微气泡臭氧化处理性能, 制药废水中存在较多难降解复杂芳香族有机污染物, 臭氧化降解难度较大, 因而微气泡臭氧化深度处理制药废水性能不及制革废水。废水中无机阴离子不利于臭氧气液传质和分解以及 $\cdot\text{OH}$ 产生, 进而影响微气泡臭氧化反应效率以及可生化性改善, 降低阴离子浓度有助于提高微气泡臭氧化处理性能。

关键词: 微气泡; 臭氧化; 实际工业废水; 废水水质; 深度处理

中图分类号: X703 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2020)04-1752-09 DOI: 10.13227/j.hjks.201907231

Influence of Industrial Wastewater Quality on Advanced Treatment of Microbubble Ozonation

ZHANG Jing, ZHANG Shou-jing, LIU Chun*, SHI Jia-ze, CHEN Xiao-xuan, ZHANG Lei, ZHANG Rui-na

(Pollution Prevention Biotechnology Laboratory of Hebei Province, School of Environmental Science and Engineering, Hebei University of Science and Technology, Shijiazhuang 050018, China)

Abstract: The treatment performance of microbubble ozonation used for advanced treatment of actual pharmaceutical wastewater and tannery wastewater was investigated and compared to show the influence of complicated wastewater quality. The results showed that most organic pollutants in pharmaceutical wastewater and tannery wastewater could be degraded by microbubble ozonation effectively, and COD was removed simultaneously. In addition, the biodegradability was improved and the bio-toxicity was eliminated significantly. The ratios of COD amount removed and ozone amount consumed were 0.77 and 1.02, respectively, in such advanced treatment of pharmaceutical wastewater and tannery wastewater, indicating different ozone oxidation efficiencies between pharmaceutical wastewater and tannery wastewater. The main types of organic pollutants in pharmaceutical wastewater and tannery wastewater were determined by GC-MS and 3D-EEM, which showed the influence on treatment performance of microbubble ozonation. More refractory complex aromatic organic pollutants were found in pharmaceutical wastewater, which seemed more difficult to undergo degradation by microbubble ozone oxidation. As a result, the microbubble ozone oxidation of pharmaceutical wastewater was less efficient than that of tannery wastewater. The inorganic anions in both kinds of wastewater were unfavorable for ozone mass transfer, ozone decomposition, and $\cdot\text{OH}$ generation, which reduced the reaction efficiency of microbubble ozonation as well as biodegradability improvement. The lower concentrations of inorganic anions were better for microbubble ozonation.

Key words: microbubble; ozonation; actual industrial wastewater; wastewater quality; advanced treatment

工业废水具有污染物浓度高、盐度和水质条件复杂等特点^[1~3], 传统生化处理出水中仍然含有相当数量的有毒有害有机污染物^[4,5], 直接排放或进入下游污水处理厂, 将会造成环境污染或影响下游污水厂运行效果。因此, 有必要对工业废水进行深度处理, 以进一步改善出水水质。

废水深度处理技术包括吸附技术、膜分离技术和高级氧化技术等^[6~9]。其中臭氧高级氧化技术具有氧化效率高、无二次污染和造价低等优势^[10,11], 应用日益广泛。臭氧高级氧化技术通过促进臭氧分解产生羟基自由基($\cdot\text{OH}$), 氧化能力强且无选择性, 对有机污染物具有良好的氧化效果^[12]。然而, 臭氧气液传质速率较慢、利用效率偏低、氧化能力仍显不足等问题制约了传统臭氧高级氧化技术的实际应用^[13]。

微气泡有助于提高臭氧气液传质速率和效率^[14,15]; 同时臭氧微气泡能够强化 $\cdot\text{OH}$ 产生效率, 提高有机污染物去除效率^[16]。有研究表明, 微气泡臭氧化处理模拟印染、化工等工业废水, 通过强化臭氧传质以及 $\cdot\text{OH}$ 产生使得有机污染物矿化率以及臭氧利用率显著高于臭氧传统气泡^[17,18]。因此, 微气泡臭氧化技术在废水深度处理领域具有良好的应用前景。

实际工业废水水质条件复杂, 且废水水质对臭氧化效果具有重要影响。有研究表明, 工业废水中有

收稿日期: 2019-07-27; 修订日期: 2019-11-20

基金项目: 河北省自然科学基金项目(E2019208418); 河北省教育厅项目(QN2018257)

作者简介: 张静(1981~), 女, 博士, 副教授, 主要研究方向为废水高级氧化处理技术, E-mail: zhangjing1129@163.com

* 通信作者, E-mail: liuchun@hebest.edu.cn

机污染物类型影响臭氧化处理效果^[19],其中芳香环类、长链脂肪烃类污染物臭氧化效果较差^[20].此外,盐度尤其是水中无机阴离子也是影响臭氧化效果的重要因素^[21,22].本研究采用微气泡臭氧化技术对实际制药废水和制革废水生化出水进行深度处理,比较了 COD 去除效果、臭氧利用率、可生化性和生物毒性等处理性能,并分析了废水有机物类型及阴离子种类和浓度等水质条件对处理性能的影响,以期为微气泡臭氧化技术在实际工业废水深度处理中的应用提供技术参考.

1 材料与方法

1.1 实验装置

本实验装置如图 1 所示.以纯氧为气源,采用臭氧发生器(OZ-10G,广州大环臭氧科技有限公司)产生臭氧气体,通过流量计控制臭氧气体流量.臭氧气体与反应器中循环废水混合后进入微气泡发生器(北京晟峰恒泰科技有限公司)产生臭氧微气泡,气-液混合物由底部进入反应器.反应器为密封不锈钢柱体(直径 16 cm,高 30 cm),有效容积为 16.5 L.臭氧尾气由反应器顶部排出至吸收瓶.

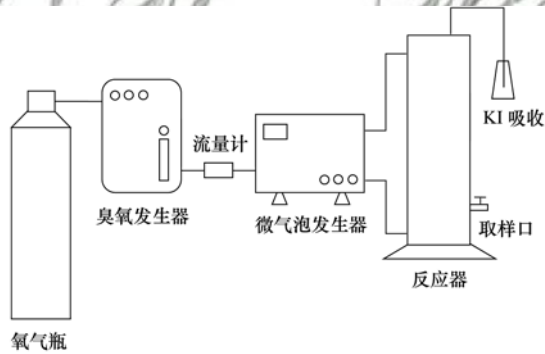


图 1 实验装置示意
Fig. 1 Experimental apparatus

1.2 废水水质

本研究所用制药废水取自某化学合成制药企业生化处理出水,所用制革废水取自某羊皮毛加工企业生化处理出水.废水水质如表 1 所示.

1.3 实验过程

1.3.1 微气泡臭氧化处理过程

研究采用批次方式处理制药废水和制革废水,处理水量为 16.5 L,处理时间为 60 min,臭氧气体流量为 0.5 L·min⁻¹(在此流量下,产生微气泡平均直径小于 50 μm).制药废水和制革废水处理中臭氧投加速率分别为 60.24 mg·min⁻¹和 26.64 mg·min⁻¹,使处理过程中臭氧投加总量与废水初始 COD 总量之比均为 0.4.测定处理过程中 COD 浓度、BOD₅ 浓度、UV₂₅₄ 及生物毒性,并计算 COD 去除量(mg)与臭

氧消耗量(mg)比值(*R*),以比较微气泡臭氧化降解有机污染物的反应效率.测定处理前后废水中主要有机污染物种类,分析有机污染物在处理过程中的变化.测定处理过程中液相臭氧浓度和气相臭氧散逸量,计算臭氧利用率^[13].

表 1 制药废水和制革废水生化处理出水水质¹⁾
Table 1 Quality of pharmaceutical wastewater and tannery wastewater after bio-treatment

水质指标	制药废水	制革废水
COD	450 ~ 600	195 ~ 250
BOD ₅	14 ~ 25	19 ~ 22
SS	140 ~ 160	60 ~ 80
NH ₄ ⁺ -N	30 ~ 40	10 ~ 15
Cl ⁻	895 ± 5	1 395 ± 5
SO ₄ ²⁻	3 825 ± 20	2 285 ± 20
CO ₃ ²⁻	195 ± 5	35 ± 5
PO ₄ ³⁻	38 ± 2	25 ± 5
UV ₂₅₄	4.0 ~ 5.0	2.0 ~ 2.5
pH	7.8 ~ 8.8	7.5 ~ 8.0

1)除 UV₂₅₄ 和 pH 外,其余水质指标单位均为mg·L⁻¹

1.3.2 无机阴离子的影响

根据制药废水和制革废水主要无机阴离子浓度测定结果,在去离子水中添加相同浓度混合无机阴离子,在与微气泡臭氧化相同条件下,进行微气泡臭氧曝气 60 min 而后停止曝气 60 min,测定溶解臭氧浓度随时间变化,计算臭氧气液总传质系数和分解系数^[13],分析制药废水和制革废水中无机阴离子对微气泡臭氧传质和分解的影响.

进而,在去离子水中添加相同浓度单一无机阴离子,在与微气泡臭氧化相同条件下,进行微气泡臭氧曝气 60 min,测定·OH产生情况,分析制药废水和制革废水中无机阴离子对·OH产生的影响.

同时,采用市售 D201 氯型阴离子交换树脂,经过纯水清洗、HCl (1 mol·L⁻¹) 清洗和 NaOH (1 mol·L⁻¹) 清洗和浸泡后,转型为氢氧根型阴离子交换树脂.按照树脂用量与处理水量体积比为 1:100 将转型后阴离子交换树脂装入离子交换柱中,将制药废水和制革废水以 60 mL·min⁻¹流量上流通过离子交换柱,以降低废水中的无机阴离子浓度.采用相同微气泡臭氧化过程对降低无机阴离子浓度后制药废水和制革废水进行处理,评价废水中阴离子降低对微气泡臭氧化处理性能影响.

1.4 检测方法

COD 采用重铬酸钾快速消解法测定,氨氮、硝酸盐氮和亚硝酸盐氮均采用国标法测定,BOD₅ 采用生物化学需氧量测定仪(LH-BOD601,连华科技)测定,液相臭氧浓度采用靛蓝比色法测定^[23],气相臭氧浓度采用碘量法测定^[24]. Cl⁻、SO₄²⁻ 和 PO₄³⁻

浓度采用离子色谱仪(761Compact,瑞士万通)^[25]进行测定, CO_3^{2-} 采用滴定法测定^[26]. UV_{254} 值采用紫外-可见分光光度计(U-3900,上海天美)测定.生物毒性采用发光细菌法测定^[27].以二氯甲烷为萃取剂,在中性、酸性和碱性条件下分别萃取3次,萃取后样品采用气相色谱-质谱联用仪(Thermo DSQ II,美国)进行GC-MS分析,同时采用荧光分光光度计(HORIBA FluoroMax-4,日本)进行三维荧光(3D-EEM)分析,确定主要有机污染物种类.以DMPO作为 $\cdot\text{OH}$ 捕获剂,采用电子顺磁共振波谱仪(ESR)(ADANI SPINSCAN X,白俄罗斯)测定DMPO-OH信号及其强度.

2 结果与讨论

2.1 COD 去除效果

微气泡臭氧化深度处理制药废水和制革废水过程中,COD浓度随时间变化如图2所示.可以看到,处理60 min后,制药废水COD浓度由初始519 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 下降至350 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$,去除率为32.5%;制革废水COD浓度由初始的219 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 下降至120 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$,去除率为45.1%.同时,微气泡臭氧化深度处理制药废水和制革废水60 min后,COD去除量与臭氧消耗量之比 R 值分别为0.77和1.02,制革废水臭氧化反应效率更高.可见,微气泡臭氧化深度处理制革废水臭氧化反应效率和COD去除效率均优于制药废水.制革废水水质条件和降解中间产物更有利于采用微气泡臭氧化技术进行去除.

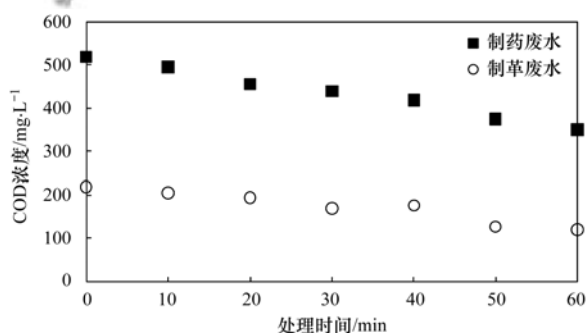


图2 微气泡臭氧化深度处理制药废水和制革废水去除COD

Fig. 2 COD removal in advanced treatment of pharmaceutical wastewater and tannery wastewater by microbubble ozonation

2.2 氮污染物变化

对废水处理前后无机氮污染物 NH_4^+ 、 NO_2^- 以及 NO_3^- 浓度进行测定.制药废水处理前后 NH_4^+ 浓度分别为32.85 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 和33.70 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, NO_2^- 浓度分别为3.50 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 和3.62 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, NO_3^- 浓度分别为50.89 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 和50.72 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$.制革废水处理前后 NH_4^+ 浓度分别为12.68 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 和12.92 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$,

NO_2^- 浓度分别为0.68 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 和0.42 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, NO_3^- 浓度分别为25.22 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 和24.81 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$.可见,微气泡臭氧化处理对制药废水和制革废水处理前后,无机氮污染物浓度基本不变,表明微气泡臭氧化对还原态氮没有明显氧化作用.

2.3 UV_{254} 去除

254 nm波长下的吸收值 UV_{254} 可以用来指示废水中有机物分子中的不饱和键和芳香环的相关水质特征.微气泡臭氧化深度处理制药废水和制革废水过程中, UV_{254} 值变化如图3所示.可以看到,深度处理60 min后,制药废水 UV_{254} 值由初始的4.12下降至1.78,制革废水 UV_{254} 值由初始的2.73下降至0.72, UV_{254} 去除率分别56.8%和73.6%.

制药废水初始 UV_{254} 值明显高于制革废水,表明其含有更多不饱和及芳香族有机污染物.微气泡臭氧化处理制革废水去除 UV_{254} 效率显著高于制药废水,表明制革废水中不饱和及芳香族有机污染物更易氧化降解,这可能与有机污染物种类差异及微气泡臭氧化能力有关.

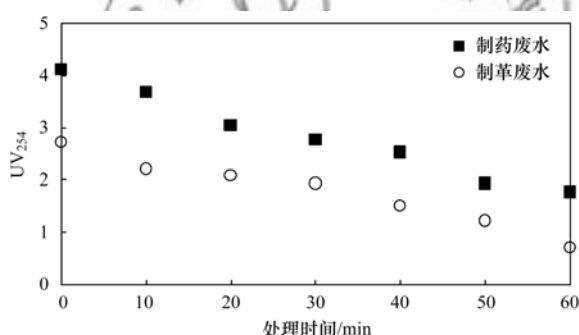


图3 微气泡臭氧化深度处理制药废水和制革废水去除 UV_{254}

Fig. 3 UV_{254} removal in advanced treatment of pharmaceutical wastewater and tannery wastewater by microbubble ozonation

2.4 有机污染物及其氧化降解

处理前制药废水和制革废水GC图谱如图4所示.GC-MS分析制药废水和制革废水中主要有机污染物如表2所示.可以看到,大分子芳香族有机物、脂环类有机物以及长链烷烃类物质为制药废水主要有机污染物;制革废水中有机物以长链烷烃为主,含有少量芳香族有机物.制药废水和制革废水有机物种类差异与其初始 UV_{254} 值差异一致.

微气泡臭氧化深度处理制药废水和制革废水60 min后,废水GC图谱如图5所示.经过微气泡臭氧化深度处理后,制药废水中大分子脂环类有机物以及长链烷烃类物质峰基本消失,表明此类有机污染物易被臭氧化降解.同时,大分子芳香族有机物质峰依然存在,峰值有所降低,表明此类物质能够被臭氧化降解,但降解效率相对较低.制革废水中有机污

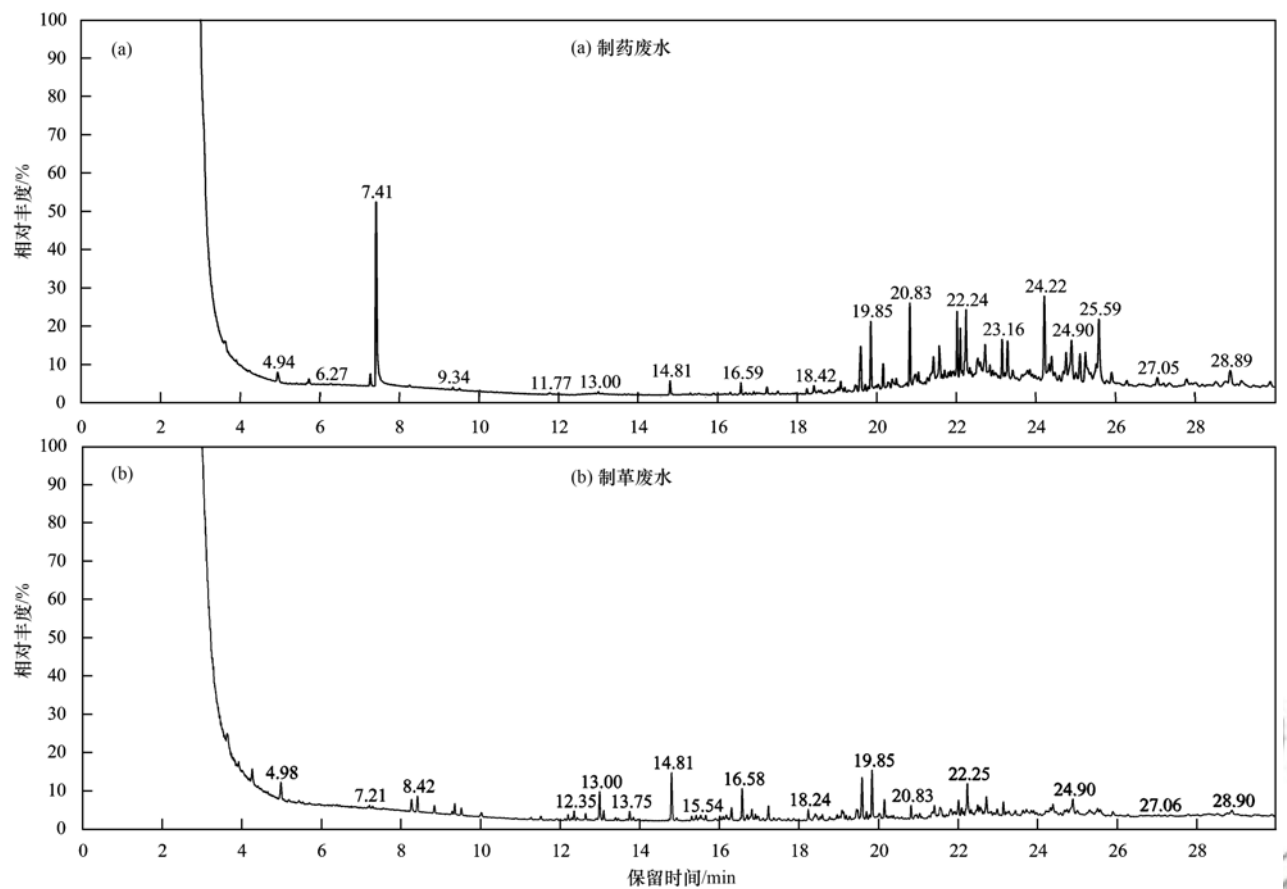


图4 处理前制药废水和制革废水气相色谱图

Fig. 4 Gas chromatogram of pharmaceutical wastewater and tannery wastewater before treatment

表2 制药废水和制革废水中主要有机污染物

制药废水		制革废水	
保留时间/min	物质名称	保留时间/min	物质名称
7.41	<i>N</i> -(2-氨基乙基)-1,2-乙二胺	13.00	4,7-二甲基-十一烷
19.60	2,6,11-三甲基-十二烷	14.81	[1-(1-环己烯-1-基)乙基]-苯
19.85	5-羟基-2,4-二叔丁基苯基酯五辛酸	16.58	2,7,10-三甲基-十二烷
20.83	二十烷	16.83	十四烷
21.58	1-乙基-1-异丙基-1-硅杂环己烷	19.60	2,6,10,15-四甲基-十七烷
24.21	双(2-甲基丙基)酯-1,2-苯二甲酸	19.85	2,4-双(1,1-二甲基乙基)-苯酚
25.11	2,6-双(1,1-二甲基乙基)-2,5-环己二烯-1,4-二酮	22.25	2,6,10,15-四甲基-十七烷
25.25	十五烷酸	24.90	2,6,11,15-四甲基-十六烷
25.59	邻苯二甲酸二丁酯		

染物变化与制药废水类似,短链烷烃物质峰基本消失,而芳香族化合物依然存在,峰值有所降低.同时,制药废水和制革废水中多支链长链烷烃也相对较难臭氧化降解.

可见,废水中的有机污染物种类是影响微气泡臭氧化效果的重要因素,大分子芳香族有机物和多支链长链烷烃相对较难臭氧化降解^[28].制药废水中含有更多大分子芳香族有机物,因而微气泡臭氧化去除COD的反应效率(*R*值)低于制革废水.

微气泡臭氧化处理前后制药废水和制革废水三维荧光光谱如图6所示.可以看到,处理前制药废水

存在一个强荧光峰($E_x/E_m=330\sim390/420\sim485\text{ nm}$),峰强接近10 000 a. u.,该峰为类腐殖质酸荧光峰^[29, 30].处理后制药废水该荧光峰明显削弱,峰强降至为4 940 a. u.,但仍相对较高,表明类腐殖质酸物质能够得到氧化降解但降解效率较低^[31, 32].

处理前制革废水存在两个强荧光峰:峰1($E_x/E_m=300\sim325/390\sim425\text{ nm}$)为类胡敏素荧光峰^[29],峰强度5 480 a. u.;峰2($E_x/E_m=270\sim295/320\sim360\text{ nm}$)为类蛋白质荧光峰^[29],峰强度3 425 a. u..处理后制革废水两个荧光峰显著削弱,峰1强度降低至490~570 a. u.,峰2强度降低至385 a. u.,表明类胡敏

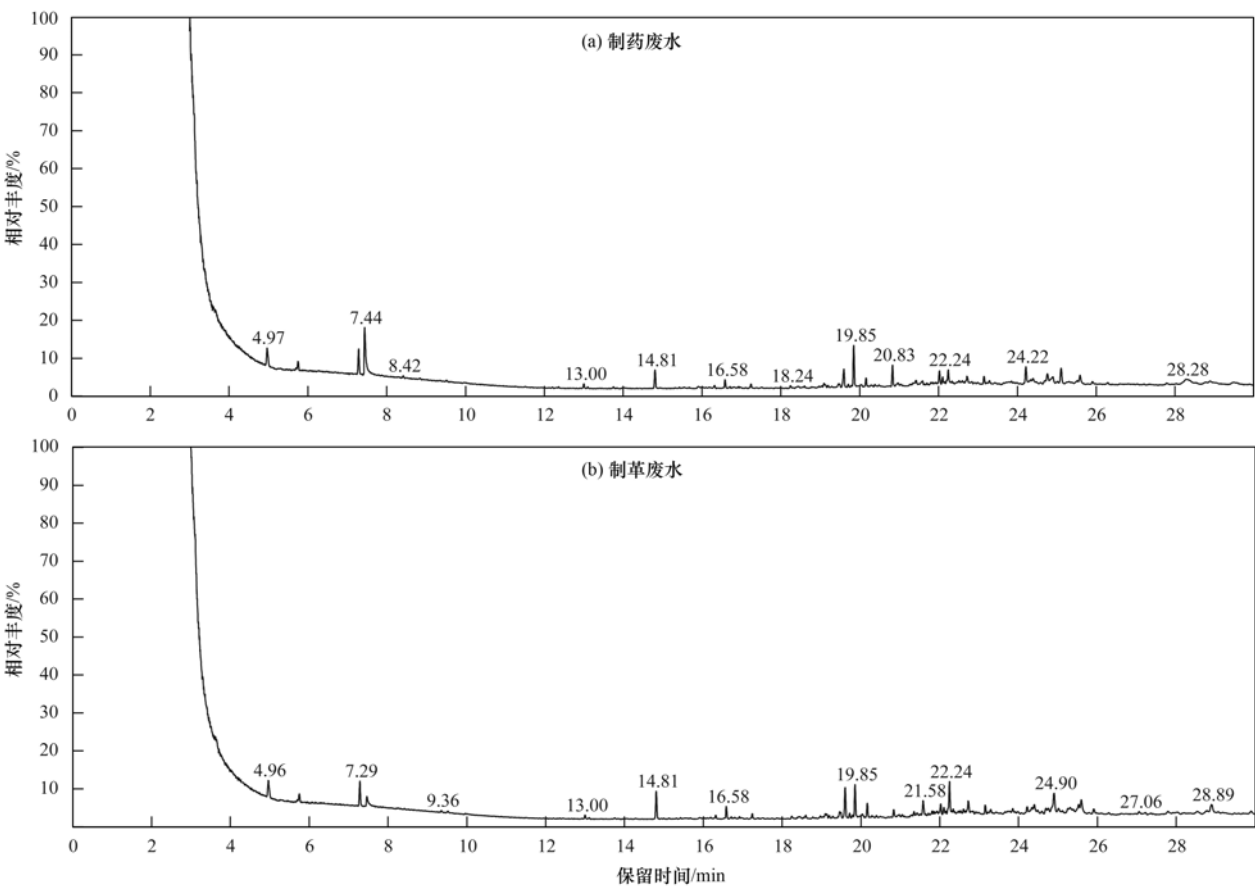
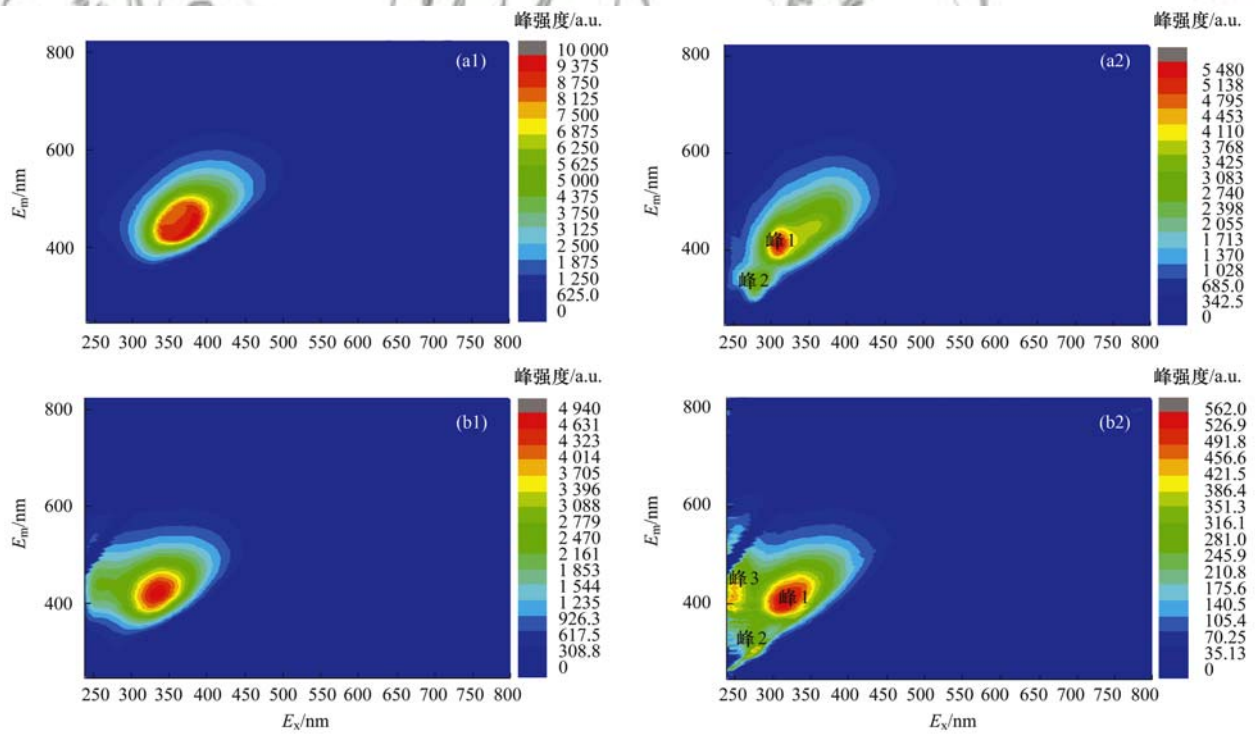


图 5 处理后制药废水和制革废水气相色谱图
Fig. 5 Gas chromatogram of pharmaceutical wastewater and tannery wastewater after treatment



(a1) 处理前-制药废水; (a2) 处理前-制革废水; (b1) 处理后-制药废水; (b2) 处理后-制革废水
图 6 处理前后制药废水和制革废水三维荧光图谱

Fig. 6 3D-EEM spectra of pharmaceutical wastewater before and after treatment and tannery wastewater before and after treatment

素和类蛋白质氧化降解更为高效^[33]. 同时, 处理后制革废水出现新荧光峰 3 ($E_x/E_m = 275 \sim 300/400 \sim$

410 nm), 该峰可能与类蛋白质氧化降解后生成的小分子类色氨酸物质有关^[34].

可见,处理前后制药废水和制革废水三维荧光分析与 GC-MS 分析基本一致. 制药废水中有机污染物氧化降解相对困难;而制革废水中有机污染物氧化降解更为容易.

2.5 可生化性与生物毒性变化

处理前制药废水 BOD_5/COD 值仅为 0.026 9,可生化性极差,微气泡臭氧化处理 60 min 后,废水 B/C 值可提高至 0.094 2,可生化性明显改善. 同样,处理前制革废水初始 BOD_5/COD 值为 0.089,微气泡臭氧化处理 60 min 后提高至 0.190,可生化性亦得到显著改善.

处理前制药废水初始 $HgCl_2$ 质量浓度为 $0.143 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,属于高毒水平;微气泡臭氧化处理 60 min 后,废水 $HgCl_2$ 质量浓度下降至 $0.079 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,属于中毒水平^[35]. 制革废水初始 $HgCl_2$ 质量浓度为 $0.071 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,属于中毒水平;微气泡臭氧化处理 60 min 后, $HgCl_2$ 质量浓度降低至 $0.042 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,属于低毒水平^[35].

可见,制药废水中存在较多大分子芳香族有机物,可生化性更差,生物毒性更强^[36]. 微气泡臭氧化对制药废水和制革废水中大分子有机污染物的氧化降解,以及小分子有机物的生成,是改善可生化性和降低生物毒性的主要原因.

2.6 臭氧利用率

微气泡臭氧化深度处理制药废水和制革废水过程中,液相臭氧浓度和气相臭氧散逸量均逐渐增加,处理 60 min 后,制药废水和制革废水液相臭氧浓度分别由 0 升高至 $1.47 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $1.03 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,累计气相臭氧逸散量分别为 5.04 mg 和 0.24 mg. 由于制药废水处理过程中臭氧投加量较大,因而其液相臭氧浓度及臭氧逸散量较高. 计算制药废水和制革废水处理过程中臭氧利用率,分别为 99.1% 和 99.0%,表明微气泡臭氧化处理不同实际工业废水

均具有极高的臭氧利用率.

2.7 无机阴离子对微气泡臭氧化的影响

2.7.1 臭氧传质和分解

臭氧投加速率为 $60.24 \text{ mg} \cdot \text{min}^{-1}$ (与制药废水处理过程相同) 时进行微气泡臭氧曝气 60 min,模拟制药废水等浓度混合无机阴离子溶液中,液相臭氧最大浓度较去离子水条件下降低 23.5%,臭氧总传质系数较去离子水条件下降低 31.7%,臭氧分解系数较去离子水条件下降低 58.0%.

同样,臭氧投加速率为 $26.64 \text{ mg} \cdot \text{min}^{-1}$ (与制革废水处理过程相同) 时进行微气泡臭氧曝气 60 min,模拟制革废水等浓度混合无机阴离子溶液中,液相臭氧最大浓度较去离子水条件下降低 6.8%,臭氧总传质系数较去离子水条件下降低 16.1%,臭氧分解系数较去离子水条件下降低 42.8%.

可见,制药废水和制革废水中存在的无机阴离子对微气泡臭氧传质和分解过程均具有明显抑制影响,其中制药废水无机阴离子浓度更高,因而影响更为显著.

2.7.2 $\cdot\text{OH}$ 产生

在去离子水和模拟制药废水、制革废水等浓度单一无机阴离子溶液中,按照相应处理条件下的臭氧投加速率进行微气泡臭氧曝气 60 min,采用 ESR 检测 DMPO-OH 信号,分析 $\cdot\text{OH}$ 产生情况,如图 7 所示. 可以看到,在与制药废水、制革废水等浓度单一无机阴离子存在时,DMPO-OH 信号强度均显著降低,其中 SO_4^{2-} 的影响相对较弱,可检测到相对较强 DMPO-OH 信号, Cl^- 次之,而 CO_3^{2-} 和 PO_4^{3-} 几乎完全抑制 DMPO-OH 信号. 可见,无机阴离子存在不利于 $\cdot\text{OH}$ 产生,其影响原因包括两个方面:① 无机阴离子会降低微气泡表面 ξ 电位^[37],不利于微气泡收缩破裂产生 $\cdot\text{OH}$;② CO_3^{2-} 、 PO_4^{3-} 等无机阴离子对 $\cdot\text{OH}$ 具有较强的捕获作用^[38, 39].

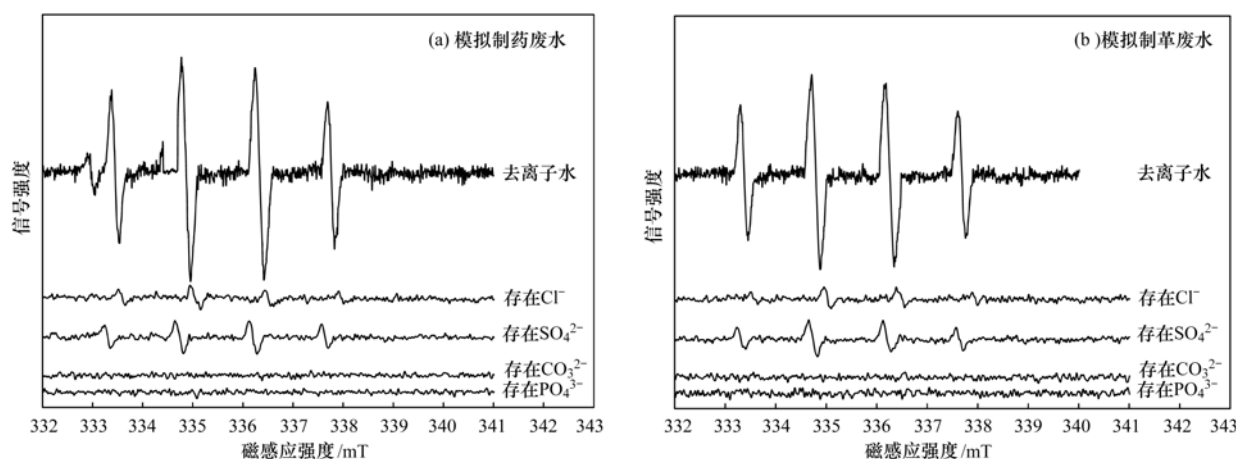


图7 去离子水及等浓度单一阴离子模拟制药废水和制革废水 ESR 图谱

Fig. 7 ESR spectra of deionized water and simulated pharmaceutical wastewater and tannery wastewater with isoconcentration of a single anion

2.7.3 实际废水降低无机阴离子浓度后臭氧化处理效果

制药废水与制革废水经过阴离子交换树脂处理后,无机阴离子浓度均有所下降,如表 3 所示.此外,经过阴离子交换树脂处理后,制药废水 COD 浓度由

519.0 mg·L⁻¹下降至 349.0 mg·L⁻¹,这可能是由于制药废水中部分芳香族酸性物质(见表 2)以阴离子状态存在,可通过阴离子交换去除.制革废水处理前后 COD 浓度基本不变.同时,阴离子交换树脂处理后制药废水与制革废水 pH 值均升高至 11 左右.

表 3 制药废水和制革废水离子交换前后无机阴离子浓度/mg·L⁻¹

Table 3 Inorganic anion concentrations in pharmaceutical wastewater and tannery wastewater before and after treatment/mg·L ⁻¹					
项目		Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	CO ₃ ²⁻	PO ₄ ³⁻
制药废水	离子交换前	895.5	3 826.0	193.0	39.3
	离子交换后	779.3	2 112.0	175.7	29.5
制革废水	离子交换前	1 395.0	2 286.0	35.83	25.0
	离子交换后	1 191.0	962.0	21.0	10.7

经过阴离子交换树脂处理降低阴离子浓度后,在前述相同条件下微气泡臭氧化处理制药废水和制革废水,其臭氧化反应效率 *R* 值分别由 0.77 和 1.02 提高至 1.21 和 1.46;同时,制药废水和制革废水 pH 值调节至 11,臭氧化反应效率 *R* 值分别为 0.81 和 1.11.可见,阴离子交换树脂处理后 pH 值变化有助于提高臭氧化反应效率,但不是主要因素,而降低无机阴离子浓度是显著提高微气泡臭氧化效率主要原因.

对降低阴离子浓度前后的制药废水和制革废水进行微气泡臭氧化处理,其 BOD₅/COD 值变化如图 8 所示.可以看到,制药废水经过阴离子交换树脂处理后,由于芳香族酸性物质部分去除,BOD₅/COD 值明显升高;而制革废水降低阴离子浓度前后 BOD₅/COD 值变化不大.经过微气泡臭氧化处理,降低阴离子浓度前后的制药废水 BOD₅/COD 值分别提高了 0.067 和 0.143;降低阴离子浓度前后的制革废水 BOD₅/COD 值分别提高了 0.102 和 0.248.同时,制药废水和制革废水 pH 值调节至 11,BOD₅/COD 值分别提高了 0.075 和 0.137.同样,阴离子交换树脂处理后 pH 值变化使得可生化性改善有所提

高,但不是主要因素,降低阴离子浓度对微气泡臭氧化改善废水可生化性的作用更为显著.

对降低阴离子浓度前后的制药废水和制革废水进行微气泡臭氧化处理,其生物毒性变化如图 9 所示.可以看到,降低阴离子浓度,制药废水生物毒性略有下降,制革废水生物毒性没有明显变化.经过微气泡臭氧化处理后,降低阴离子浓度前后制药废水和制革废水(包括 pH 值调节至 11)生物毒性下降程度基本相当.

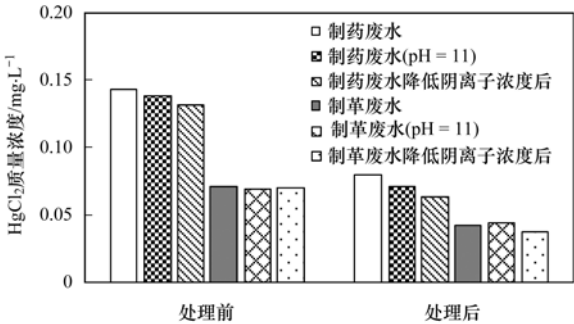


图 9 阴离子浓度降低后微气泡臭氧化处理后制药废水和制革废水 HgCl₂ 质量浓度变化

Fig. 9 HgCl₂ equivalent concentration before and after microbubble ozonation treatment of pharmaceutical wastewater and tannery wastewater after anion concentration reduction

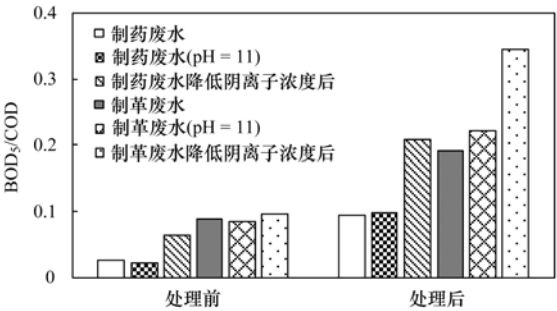


图 8 阴离子浓度降低后微气泡臭氧化处理后制药废水和制革废水 BOD₅/COD 值

Fig. 8 BOD₅/COD value before and after microbubble ozonation treatment of pharmaceutical wastewater and tannery wastewater after anion concentration reduction

3 结论

(1)微气泡臭氧化可有效深度处理制药废水和制革废水,其臭氧化去除 COD 效率(*R* 值)分别为 0.77 和 1.02,同时明显改善生化性并降低生物毒性.

(2)微气泡臭氧化深度处理制药废水和制革废水性能存在一定差异,制药废水中存在较多难降解复杂芳香族有机污染物,导致其臭氧化处理难度较大.

(3)废水中无机阴离子不利于臭氧传质、分解及·OH产生,进而影响微气泡臭氧化降解有机物效率和可生化性改善.

参考文献:

- [1] Malik S N, Ghosh P C, Vaidya A N, *et al.* Ozone pre-treatment of molasses-based biometanated distillery wastewater for enhanced bio-composting [J]. *Journal of Environmental Management*, 2019, **246**: 42-50.
- [2] Ma W W, Han Y X, Xu C Y, *et al.* Biototoxicity assessment and toxicity mechanism on Coal Gasification Wastewater (CGW): a comparative analysis of effluent from different treatment processes [J]. *Science of the Total Environment*, 2018, **637-638**: 1-8.
- [3] Liu H B, Wang H N, Zhou X, *et al.* A comprehensive index for evaluating and enhancing effective wastewater treatment in two industrial parks in China [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2019, **230**: 854-861.
- [4] Liu C, Chen X X, Zhang J, *et al.* Advanced treatment of bio-treated coal chemical wastewater by a novel combination of microbubble catalytic ozonation and biological process [J]. *Separation and Purification Technology*, 2018, **197**: 295-301.
- [5] Paździor K, Wrebiak J, Klepacz-Smółka A, *et al.* Influence of ozonation and biodegradation on toxicity of industrial textile wastewater [J]. *Journal of Environmental Management*, 2017, **195**: 166-173.
- [6] 唐清文, 安晓强, 兰华春, 等. 基于缺陷重构的类芬顿光催化剂在降解染料废水中的应用 [J]. *环境科学*, 2019, **40** (7): 3146-3153.
Tang Q W, An X Q, Lan H C, *et al.* Application of fenton-like photocatalysts based on defect reconstruction in degradation of dye wastewater [J]. *Environmental Science*, 2019, **40** (7): 3146-3153.
- [7] 刘春, 周洪政, 张静, 等. 微气泡臭氧催化氧化-生化耦合工艺深度处理煤化工废水 [J]. *环境科学*, 2017, **38** (8): 3362-3368.
Liu C, Zhou H Z, Zhang J, *et al.* Combination of microbubble catalytic ozonation and biological process for advanced treatment of biotreated coal chemical wastewater [J]. *Environmental Science*, 2017, **38** (8): 3362-3368.
- [8] Vitale P, Ramos P B, Colasurdo V, *et al.* Treatment of real wastewater from the graphic industry using advanced oxidation technologies: degradation models and feasibility analysis [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2019, **206**: 1041-1050.
- [9] Zhang R Y, Huang Y, Sun C B, *et al.* Study on ultrasonic techniques for enhancing the separation process of membrane [J]. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2019, **55**: 341-347.
- [10] Ahmadi M, Kakavandi B, Jaafarzadeh N, *et al.* Catalytic ozonation of high saline petrochemical wastewater using PAC@Fe^{II}Fe₂O₄: optimization, mechanisms and biodegradability studies [J]. *Separation and Purification Technology*, 2017, **177**: 293-303.
- [11] Chen C M, Yan X, Yoza B A, *et al.* Efficiencies and mechanisms of ZSM5 zeolites loaded with cerium, iron, or manganese oxides for catalytic ozonation of nitrobenzene in water [J]. *Science of the Total Environment*, 2018, **612**: 1424-1432.
- [12] Gao G Y, Shen J M, Chu W, *et al.* Mechanism of enhanced diclofenac mineralization by catalytic ozonation over iron silicate-loaded pumice [J]. *Separation and Purification Technology*, 2017, **173**: 55-62.
- [13] 张静, 杜亚威, 刘晓静, 等. 臭氧微气泡处理酸性大红 3R 废水特性研究 [J]. *环境科学*, 2015, **36** (2): 584-589.
Zhang J, Du Y W, Liu X J, *et al.* Characteristics of acid red 3R wastewater treatment by ozone microbubbles [J]. *Environmental Science*, 2015, **36** (2): 584-589.
- [14] Zheng T L, Wang Q H, Zhang T, *et al.* Microbubble enhanced ozonation process for advanced treatment of wastewater produced in acrylic fiber manufacturing industry [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2015, **287**: 412-420.
- [15] Liu Y N, Zhang H, Sun J H, *et al.* Degradation of aniline in aqueous solution using non-thermal plasma generated in microbubbles [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, **345**: 679-687.
- [16] 周洪政, 刘平, 张静, 等. 微气泡臭氧催化氧化-生化耦合处理难降解含氮杂环芳烃 [J]. *中国环境科学*, 2017, **37** (8): 2978-2985.
Zhou H Z, Liu P, Zhang J, *et al.* Removal of refractory nitrogen-containing heterocyclic aromatics by combination treatment of microbubble catalytic ozonation and biological process [J]. *China Environmental Science*, 2017, **37** (8): 2978-2985.
- [17] Zhang J, Huang G Q, Liu C, *et al.* Synergistic effect of microbubbles and activated carbon on the ozonation treatment of synthetic dyeing wastewater [J]. *Separation and Purification Technology*, 2018, **201**: 10-18.
- [18] Wu C, Li P, Xia S J, *et al.* The role of interface in microbubble ozonation of aromatic compounds [J]. *Chemosphere*, 2019, **220**: 1067-1074.
- [19] Sun X M, Wu G Y, Zhou Y X, *et al.* Using DOM fraction method to investigate the mechanism of catalytic ozonation for real wastewater [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, **369**: 100-108.
- [20] Jin X, Zhang W J, Hou R, *et al.* Tracking the reactivity of ozonation towards effluent organic matters from WWTP using two-dimensional correlation spectra [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2019, **76**: 289-298.
- [21] Silva A C, Pic J S, Sant'Anna Jr G L, *et al.* Ozonation of azo dyes (Orange II and Acid Red 27) in saline media [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, **169** (1-3): 965-971.
- [22] Chu W, Lau T K. Ozonation of endocrine disrupting chemical BHA under the suppression effect by salt additive-with and without H₂O₂ [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2007, **144** (1-2): 249-254.
- [23] 李红兰, 张克峰, 王永磊. 靛蓝三磺酸法测定水中臭氧浓度的应用 [J]. *山东建筑工程学院学报*, 2006, **21** (4): 331-334.
Li H L, Zhang K F, Wang Y L. Rapid determination of the ozone concentration in water by indigo blue reagent [J]. *Journal of Shandong Jianzhu University*, 2006, **21** (4): 331-334.
- [24] CJ/T 3028. 2-1994, 臭氧发生器臭氧浓度、产量、电耗的测量 [S].
- [25] HJ 84-2016, 水质 无机阴离子 (F⁻, Cl⁻, NO₂⁻, Br⁻, NO₃⁻, PO₄³⁻, SO₃²⁻, SO₄²⁻) 的测定 离子色谱法 [S].
- [26] 韩润平, 王志武, 吴新平, 等. 滴定法测定污水中的碳酸氢根和挥发性脂肪酸 [J]. *河南科学*, 2003, **21** (3): 278-280.
Han R P, Wang Z W, Wu X P, *et al.* Determination of bicarbonate and total volatile acid concentration in wastewater using a simple titration [J]. *Henan Science*, 2003, **21** (3): 278-280.
- [27] 李瑞霞. 利用发光细菌法对制药废水生物急性毒性的研究 [D]. 北京: 清华大学, 2013.
Li R X. Acute toxicity evaluation of pharmaceutical wastewater using luminescent bacteria [D]. Beijing: Tsinghua University, 2013.
- [28] Malik S N, Khan S M, Ghosh P C, *et al.* Treatment of pharmaceutical industrial wastewater by nano-catalyzed ozonation in a semi-batch reactor for improved biodegradability [J]. *Science of the Total Environment*, 2019, **678**: 114-122.

- [29] Chen W, Westerhoff P, Leenheer J A, *et al.* Fluorescence excitation-emission matrix regional integration to quantify spectra for dissolved organic matter [J]. *Environmental Science & Technology*, 2003, **37**(24): 5701-5710.
- [30] 李会杰. 腐殖酸和富里酸的提取与表征研究[D]. 武汉: 华中科技大学, 2012.
Li H J. Study on extraction and characterization of HA and FA [D]. Wuhan: Huazhong University of Science and Technology, 2012.
- [31] Tang J K, Wu J, Li Z H, *et al.* Novel insights into variation of fluorescent dissolved organic matters during antibiotic wastewater treatment by excitation emission matrix coupled with parallel factor analysis and cosine similarity assessment [J]. *Chemosphere*, 2018, **210**: 843-848.
- [32] Zhou Z Q, Yu T, Dong H L, *et al.* Chemical Oxygen Demand (COD) removal from bio-treated coking wastewater by hydroxyl radicals produced from a reduced clay mineral[J]. *Applied Clay Science*, 2019, **180**: 105199.
- [33] Lin H, Ai J, Li R M, *et al.* Treatment of organosilicon wastewater by UV-based advanced oxidation processes: performance comparison and fluorescence parallel factor analysis [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, **380**: 122536.
- [34] Fu L Y, Wu C Y, Zhou Y X, *et al.* Ozonation reactivity characteristics of dissolved organic matter in secondary petrochemical wastewater by single ozone, ozone/H₂O₂, and ozone/catalyst[J]. *Chemosphere*, 2019, **233**: 34-43.
- [35] 李萍. 发光菌急性毒性测试方法的完善及其在工业废水水质监督与管理中的应用研究[D]. 上海: 上海师范大学, 2012.
Li P. Improvement of luminescent bacteria acute toxicity testing methods and application research on water quality monitoring and management of industrial waste water[D]. Shanghai: Shanghai Normal University, 2012.
- [36] Yadav A, Raj A, Purchase D, *et al.* Phytotoxicity, cytotoxicity and genotoxicity evaluation of organic and inorganic pollutants rich tannery wastewater from a Common Effluent Treatment Plant (CETP) in unnao district, india using vigna radiata and allium cepa[J]. *Chemosphere*, 2019, **224**: 324-332.
- [37] Takahashi M. ζpotential of microbubbles in aqueous solutions: electrical properties of the gas-water interface[J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2005, **109**(46): 21858-21864.
- [38] Khuntia S, Majumder S K, Ghosh P. Catalytic ozonation of dye in a microbubble system: hydroxyl radical contribution and effect of salt [J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2016, **4**(2): 2250-2258.
- [39] Liu D, Wang C R, Song Y F, *et al.* Effective mineralization of quinoline and bio-treated coking wastewater by catalytic ozonation using CuFe₂O₄/Sepiolite catalyst: efficiency and mechanism [J]. *Chemosphere*, 2019, **227**: 647-656.

CONTENTS

PM _{2.5} Inversion Using Remote Sensing Data in Eastern China Based on Deep Learning	LIU Lin-yu, ZHANG Yong-jun, LI Yan-sheng, <i>et al.</i> (1513)
Regional Air Pollution Process in Winter over the Yangtze River Delta and Its Influence on Typical Northern Cities	LI Rui, LI Qing, XU Jian, <i>et al.</i> (1520)
Influencing Factors of Ozone Concentration in Xi'an Based on Generalized Additive Models	HUANG Xiao-gang, SHAO Tian-jie, ZHAO Jing-bo, <i>et al.</i> (1535)
Spatial and Temporal Distribution Characteristics of Levoglucosan and Its Isomers in PM _{2.5} in Beijing and Six Surrounding Cities	ZHU Hong-xia, TAO Xue-mei, WANG Chao, <i>et al.</i> (1544)
Characteristics and Sources Apportionment of Fine Particulate Matter in a Typical Coastal City During the Heating Period	LI Ming-yan, YANG Wen, WEI Min, <i>et al.</i> (1550)
Characteristics and Source Apportionment of Black Carbon in Chengdu	WANG Lu, YUAN Liang, ZHANG Xiao-ling, <i>et al.</i> (1561)
Effects of VOCs on Ozone Formation in the Tianjin Suburbs in Summer	YAO Qing, HAN Su-qin, ZHANG Yu-fen, <i>et al.</i> (1573)
Source Profiles and Impact of Volatile Organic Compounds in the Coating Manufacturing Industry	WU Jian, GAO Song, CHEN Xi, <i>et al.</i> (1582)
Characteristics of Condensable Particulate Matter in Ultra-low Emission Coal-Fired Power Plants	DENG Jian-guo, WANG Gang, ZHANG Ying, <i>et al.</i> (1589)
Distribution and Source Analysis of Nitrate in Surface Waters of China	ZHANG Xin, ZHANG Yan, BI Zhi-lei, <i>et al.</i> (1594)
Spatial Characteristics and Ecological Risks of Perfluoroalkyl Substances in Coastal Urbanized Areas of China and South Korea	YANG Hong-fa, SHI Bin, ZHOU Yun-qiao, <i>et al.</i> (1607)
Analysis of Water Quality Change and Its Driving Factors of the Xiaoqing River Estuary in Recent Ten Years	FAN Xin-feng, HAN Mei, WANG Lei, <i>et al.</i> (1619)
Distribution of Four Artificial Sweeteners in Water Treatment and Water Supply System in City H of Zhejiang Province	MA Xiao-yan, HU Hui, LU Si-jia, <i>et al.</i> (1629)
Changes in Epilithic Algae Community and Its Relationship with Environmental Factors in the Meixi River, a Tributary of the Three Gorges Reservoir	MI Wen-mei, SHI Jun-qiong, YANG Yan-jun, <i>et al.</i> (1636)
Succession Pattern of Phytoplankton and Its Drivers in Lake Luoma, Jiangsu Province	ZHANG Qing-ji, WANG Ye-yu, WANG Jin-dong, <i>et al.</i> (1648)
Relationship Between Diversity of Aquatic Plant Communities and Water Environmental Factors in Lhalu Wetland	WANG Jia-jun, TIAN Han-xin, ZHOU Lei, <i>et al.</i> (1657)
Evolution Characteristics and Driving Factors of Denitrification Community Based on Network Analysis in the Process of Spring Thermal Layer Formation in Zhoucun Reservoir	ZHOU Shi-lei, SUN Yue, ZHANG Yi-ran, <i>et al.</i> (1666)
Temporal and Spatial Distribution Characteristics and Difference Analysis of Nitrogen and Phosphorus in Daihai Lake	ZHAO Li, CHEN Jun-yi, JIANG Xia, <i>et al.</i> (1676)
Sediment Denitrification Rate and Its Response to Exogenous Carbon and Nitrogen in the Ponds and Bottomland of the Chaohu Lakeshore Zone	LI Ru-zhong, WANG Li, LIU Chao (1684)
Phosphate Control Effect and Water Body Remediation of Magnesium Modified Reed Biochar	DING Yu-qin, LI Da-peng, ZHANG Shuai, <i>et al.</i> (1692)
Efficiency of Magnesium Hydroxide Capping and Amendment to Control Phosphorus Release from Sediments	YANG Chun-yi, ZHAN Yan-hui, LIN Jian-wei, <i>et al.</i> (1700)
Characteristics of Chemical Fractions of Dissolved Organic Matter in Road Runoff in Beijing	CHEN Meng-yao, DU Xiao-li, YU Zhen-ya, <i>et al.</i> (1709)
3D Porous Photothermal Materials for High Salt Wastewater Treatment	HUANG Le, XU Ying-feng, XIE Qian-qing, <i>et al.</i> (1716)
Electrocatalytic Oxidation of Sulfadiazine with Ni-Doped Sb-SnO ₂ Ceramic Ring Particle Electrode	SHI Qiu-jun, LIU An-di, TANG Bo-bin, <i>et al.</i> (1725)
Degradation of A07 with Magnetic Fe ₃ O ₄ -CuO Heterogeneous Catalyzed Sodium Percarbonate System	XU Jie, WANG Lin, CHEN Jia-bin, <i>et al.</i> (1734)
Red Mud-activated Peroxymonosulfate for Ciprofloxacin Degradation: Efficiency and Mechanism	SHI Jing-zhuan, WEI Hong, ZHOU Xiao-de, <i>et al.</i> (1743)
Influence of Industrial Wastewater Quality on Advanced Treatment of Microbubble Ozonation	ZHANG Jing, ZHANG Shou-jing, LIU Chun, <i>et al.</i> (1752)
Adsorption Properties of Sludge-hydrochar for Methylene Blue	CHEN Li-yuan, LI Da-peng, ZHU Wen-juan, <i>et al.</i> (1761)
Preparation of Modified Watermelon Biochar and Its Adsorption Properties for Pb(II)	BI Jing-wang, SHAN Rui, HAN Jing, <i>et al.</i> (1770)
Construction and Denitrification Performance of A ² /O Based on Partial Nitrification Coupled with an ANAMMOX System	LIU Xiao-chai, RONG Yi, WEN Li-jie, <i>et al.</i> (1779)
Construction and Mechanism of Methanotroph-based Ultimate Denitrification System for Tailwater of Urban Sewage Plants	YANG Ya-nan, LI Yan-cheng, LI Jiang, <i>et al.</i> (1787)
Impact of Hydraulic Retention Time on Performance of Partial Nitrification Granular Sludge in Continuous Stirred-Tank Reactor	WANG Jian-fang, QI Ze-kun, QIAN Fei-yue, <i>et al.</i> (1794)
Realization Process of Nitrification and Changes in Sludge Characteristics in Granular Sludge Reactor for Low Strength Sewage Treatment	ZHU Lin, CHENG Cheng, SONG Jia-jun, <i>et al.</i> (1801)
Characteristics of Organics Transformation and Sludge Morphology in an ABR for Sewage Treatment with Different HRTs	CHENG Cheng, ZHU Lin, GUO Kai-cheng, <i>et al.</i> (1808)
Effect of Adding Granular Activated Carbon (GAC)/Manganese Dioxide (MnO ₂) for the Anaerobic Digestion of Waste Activated Sludge	YANG Bo, JIA Li-juan, XU Hui, <i>et al.</i> (1816)
Trace Metals Pollution and Health Risks for Planning Area Soils of 193 Chinese Cities	LI Kuo, PENG Min, YANG Zheng, <i>et al.</i> (1825)
Assessment of Heavy Metal Pollution in Surface Dust of Lanzhou Schools Based on Random Forests	HU Meng-jun, WANG Jia, ZHANG Ya-yun, <i>et al.</i> (1838)
Contents, Sources, and Ecological Risk Assessment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Surface Soils of Various Functional Zones in Yangzhou City, China	YAO Cheng, NI Jin-zhi, LIU Rui, <i>et al.</i> (1847)
Safety Assessment of Rice Planting in Soil Cadmium Geological Anomaly Areas in Southwest Guangxi	CHEN Tong-bin, PANG Rui, WANG Fo-peng, <i>et al.</i> (1855)
Bioavailability and Influencing Factors of Soil Cd in the Major Farming Areas of Chongqing	WANG Rui, HU Xiao-lan, ZHANG Yong-wen, <i>et al.</i> (1864)
Control of Cadmium Migration and Transformation in Alkaline Paddy Soil-Rice Using Cotton Stalk Biochar	LIU Shi-dou, ZHU Xin-ping, HAN Yao-guang, <i>et al.</i> (1871)
Reduction of Soil Cadmium Activity and Rice Cadmium Content by 4-year-consecutive Application of Organic Fertilizer	XUE Yi, YIN Ze-run, SHENG Hao, <i>et al.</i> (1880)
Effects of Nano-magnesium Hydroxide on the Forms of Cadmium in Different Types of Soil	DENG Ji-bao, ZHANG Chun-lai, XU Wei-hong (1888)
Selenium Uptake Characteristics of Reclaimed Soil-Crop from Mining Wasteland and Its Antagonistic Effects on Heavy Metals	YIN Bing, WANG Jian-fei, SHI Sheng, <i>et al.</i> (1904)
Dynamic Effects of Different Biochars on Soil Properties and Crop Yield of Acid Farmland	YANG Cai-di, ZONG Yu-tong, LU Sheng-gao (1914)
Effects of Fertilizer Reduction and Application of Organic Fertilizer on Soil Nitrogen and Phosphorus Nutrients and Crop Yield in a Purple Soil Sloping Field	ZHU Hao-yu, GAO Ming, LONG Yi, <i>et al.</i> (1921)
Response of Nitrogen Loss Flux in Purple Soil Sloping Field to Reduced Fertilizer and Combining Straw	XIONG Zi-yi, WANG Zi-fang, LONG Yi, <i>et al.</i> (1930)
Effect and Approach of <i>Enteromorpha prolifera</i> Biochar to Improve Coastal Saline Soil	WU Dan, SUN Ping, LU Peng-zhan, <i>et al.</i> (1941)
Vertical Distribution of Soil Dissolved Carbon and Its Influencing Factors in the Artificial Shelterbelt Irrigated with Saline Water in an Extreme Drought Desert	MENG Tian-ge, WU Lu-yao, ZHANG Shao-lei, <i>et al.</i> (1950)
Response of Soil Enzyme Activity and Chemical Properties to Nitrogen Addition in a Korean Pine Plantation	LÜ Lai-xin, SONG Lei, LIU Zhi-li, <i>et al.</i> (1960)
Consumption Capacity of N ₂ O in Paddy Soil and the Response Mechanism of <i>nosZ-I</i> -containing Communities	GUO Jun-li, TIAN Mei-jie, GE Ti-da, <i>et al.</i> (1968)
Predicting the Recycling Potential and Evaluating the Environmental Benefits of Waste Electrical and Electronic Equipment in Beijing-Tianjin-Hebei	CHEN Pan, SHI Xiao-qing (1976)
Relationship Between Urban Industrialization and PM _{2.5} Concentration in China and the Internal Mechanism of EKC	LI Ya-nan, DING Zhen-min, DENG Yuan-jie, <i>et al.</i> (1987)