

DOI: 10.13476/j.cnki.nsbdkj.2019.0141

贾文娟,汪芬,王明铭,等. 臭氧对二级出水中溶解性有机物的氧化特性[J]. 南水北调与水利科技, 2019, 17(6): 113-120. JIA W J, WANG F, WANG M M, et al. Study on oxidation characteristics of ozone to dissolved organic matter in secondary effluent [J]. South-to-North Water Transfers and Water Science & Technology, 2019, 17(6): 113-120. (in Chinese)

臭氧对二级出水中溶解性有机物的氧化特性

贾文娟¹, 汪芬², 王明铭¹, 王大扬¹, 郑蕾¹, 丁爱中¹, 刘宝蕴³, 梁信⁴, 胡玉⁵

(1. 北京师范大学水科学研究院, 北京 100875; 2. 中国能源建设集团广东省电力设计研究院, 广州 510663;

3. 博天环境集团股份有限公司, 北京 100082; 4. 博川环境修复(北京)有限公司, 北京 101500;

5. 汉江师范学院 化学与环境工程学院, 湖北 十堰 442000)

摘要: 利用臭氧对二级出水进行深度处理对于缓解北方地区河流污染问题具有重要意义。为了探究臭氧对二级出水中溶解性有机物的氧化特性, 在取自北京市沙河污水处理厂二级出水的水样中分别持续通入不同浓度的臭氧, 检测 60 min 内各水样中溶解性有机碳(DOC)、紫外吸收光谱、荧光光谱、分子量分布随时间变化情况。结果发现: 水样中 DOC 去除率与臭氧质量浓度和通入时间呈正相关, 在臭氧质量浓度为 1.31 mg/L、通入时间为 60 min 时, 可达到最大 DOC 去除率(70%); 通入臭氧 5 min 时, 水中溶解性有机物的荧光特性基本消失; 紫外吸光度值部分减少; 分子量为 5~6 kDa、1~3 kDa 和 400 Da 的有机物显著减少, 部分转化为分子量为 60 Da 的有机物。经过臭氧氧化处理, 二级出水中有机物含量显著减少, 大分子有机物几乎被全部降解。

关键词: 臭氧; 二级出水; 溶解性有机物; 光谱特性; 分子量分布

中图分类号: X522 文献标志码: A 开放科学(资源服务)标识码(OSID):



Study on oxidation characteristics of ozone to dissolved organic matter in secondary effluent

JIA Wenjuan¹, WANG Fen², WANG Mingming¹, WANG Dayang¹, ZHENG Lei¹, DING Aizhong¹,
LIU Baoyun³, LIANG Xin⁴, HU Yu⁵

(1. College of Water Sciences, Beijing Normal University, Beijing 100875, China; 2. Guangdong Electric Power Design Institute of China Energy Engineering Group, Guangzhou 510663, China; 3. Botian Environmental Group Co., Ltd, Beijing 100082, China; 4. Bochuan Environmental Restoration (Beijing) Co., Ltd., Beijing 101500, China; 5. Department of Chemistry and Environmental Engineering, Hanjiang Normal University, Shiyan 442000, China)

Abstract: The use of ozone for advanced treatment of secondary effluent is of great significance for alleviating river pollution problems in the northern region. In order to investigate the oxidation characteristics of ozone to dissolved organic matter in the secondary effluent, different concentrations of ozone were continuously used in water samples taken from the secondary effluent of the Shahe Wastewater Treatment Plant in Beijing, and dissolved in each water sample within 60 minutes. The change of dissolved organic carbon (DOC), ultraviolet absorption spectrum, fluorescence spectrum and molecular weight distribution of water samples along with time were detected after ozone treatment. The experiment results showed that the removal efficiency of DOC increased with the increase of ozone dosage and ozone treatment time. The maximum removal efficiency was achieved up

收稿日期: 2019-03-15 修回日期: 2019-07-08 网络出版时间: 2019-07-12

网络出版地址: <http://kns.cnki.net/kcms/detail/13.1334.tv.20190709.1705.004.html>

基金项目: 北京市科技计划课题(D161100000216001); 中国电力工程顾问集团有限公司科研项目(DG1-G01-2016); 湖北省高等学校优秀中青年科技创新团队计划(T201824)

作者简介: 贾文娟(1995—), 女, 山西忻州人, 主要从事环境科学与工程研究。E-mail: 1662048796@qq.com

通信作者: 丁爱中(1969—), 男, 安徽安庆人, 教授, 主要从事河流生态修复研究。E-mail: ading@bnu.edu.cn

to 70% when the mass concentration of ozone was 1.31 mg/L and the reaction time was up to 60 minutes. After reaction of ozone for 5 minutes, the mass fluorescence of organic matter in the water was almost eliminated, while the UV absorbance value was partially reduced. The organic matter with the molecular weights of 5-6 kDa, 1-3 kDa, and 400 Da was significantly reduced and partially converted into the organic matter with the molecular weight of 60 Da. The results indicated that after ozone oxidation treatment, the quantity of organic matter in the secondary effluent significantly reduced and the organic matter with large molecular weight in the secondary effluent almost completely degraded.

Key words: ozone; secondary effluent; dissolved organic matter; spectral properties; molecular weight

市政污水处理厂二级出水补充河湖生态用水是缓解河湖生态危机的主要措施之一^[1],其水质对河湖生态系统的影响是回用中必须要考虑的问题之一。经过常规二级生物处理工艺处理后,出水中仍残留大量溶解性有机物,主要包括腐殖酸、可溶性微生物产物和新兴污染物(如内分泌干扰物质、药品及个人护理品等)^[2-4]。新兴污染物中的抗生素、止痛药等,在水中的浓度超过一定阈值便会对生物体产生急性或慢性毒性,其中的一些染料成分会对生物体产生致癌、致畸和致突变的风险。因此,在二级出水补给河湖前,对其中有毒有机污染物的去除研究备受关注^[5]。二级出水中的新兴污染物一般以 μg 或 ng 的数量级存在。虽然色谱技术的发展使得各种低浓度的新兴污染物也可以被检测,但该技术费时、费力,而利用总有机碳(dissolved organic carbon, DOC)、荧光、紫外吸光值等指标来反映水中溶解性有机物的去除情况,具有成本低、省时等优点^[6]。

目前对于二级出水中溶解性有机物的去除研究多基于紫外/过氧化氢、金属催化剂/过硫酸盐等高级氧化技术,研究内容多为高级氧化体系对于一种或多种目标污染物的去除效果^[7]。这些氧化体系均需要在特定 pH、温度下,通过能量、重金属等活化剂活化前体氧化剂,然后产生活性自由基来氧化目标污染物。虽然当前技术可达到对特定有机物 90% 以上的去除率,但是这些高级氧化体系操作条件较为苛刻,操作步骤繁杂,所需材料较多^[8-9]。臭氧氧化技术是降解有机污染物广泛采用的技术之一,具有成本低、操作简单、去除难降解有机物效果好、氧化产物不产生二次污染等优点,常常作为优先选用的处理技术^[10-11]。

臭氧氧化主要有两种方式,一是臭氧分子对目标污染物的直接氧化,二是臭氧分子经紫外、二氧化钛等催化后产生的大量羟基自由基($\cdot\text{OH}$)对目标污染物氧化^[12-13]。臭氧分子会与有机物中的不饱和键发生加成反应形成臭氧化物,臭氧化物易裂解成小分子有机物。 $(\cdot\text{OH})$ 则直接攻击有机物中的不

饱和键及脂肪族有机物中的碳—氢键^[14]。 $(\cdot\text{OH})$ 对有机物的矿化能力比臭氧分子更强。因此,目前的研究多围绕 $(\cdot\text{OH})$ 对染料、抗生素等难降解有机物的氧化方式开展^[15]。然而 $(\cdot\text{OH})$ 的氧化需要在碱性 pH 下进行,所需能量多,过程较为繁琐。当其氧化亲水性酸性或碱性有机物时,会产生更多的醛类化合物^[16-17]。张佳丽等人的研究表明,虽然臭氧分子对有机物的矿化能力不如 $(\cdot\text{OH})$,但其对大分子难降解有机物特别是工业有毒有害污染物质的降解能力更高^[18]。因此,使用臭氧分子直接氧化的方式来去除二级出水中难降解有毒有害物质更为省时省力。目前关于臭氧分子对溶解性有机物氧化的研究多集中于对溶解性有机物的去除效果研究^[19-20]。对臭氧氧化二级出水中溶解性有机污染物过程中关于臭氧的投量、接触时间、氧化产物、反应速率及臭氧氧化特性的全面研究有待加强^[21-23]。研究表明,一定范围内,增加臭氧投量会增加溶解性有机物的去除率,但当臭氧的投量超出臭氧的瞬时需求量时可能会导致含溴消毒副产物的产生,因此,存在一个水样中臭氧投量的最适量^[24-25]。废水中存在的多种有机物导致废水具有较高的荧光强度与峰值^[26-27]。因此,本实验分析了不同臭氧通入量和通入时间下,经臭氧处理前后二级出水的溶解性有机碳、荧光光谱和紫外吸收光度值、分子量分布的变化,旨在探究臭氧对二级出水中溶解性有机物的氧化过程及氧化机理。

1 试验材料与方法

1.1 试验装置与用水

臭氧氧化二级出水试验装置见图 1。

氧气通入臭氧发生器前经过气体流量计,用来检测通入的氧气流量;在臭氧发生器与试验水样之间设置液相臭氧浓度检测器,用来检测实际通入试验水样的液相臭氧浓度。将装有试验水样的烧杯置于磁力搅拌器正上方,用于提供臭氧氧化反应所需的混匀条件。

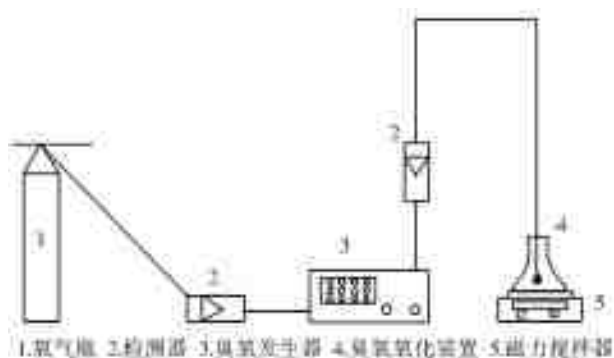


图1 臭氧氧化二级出水静态试验装置

Fig.1 The schematic diagram of secondary effluent ozonation reaction

试验水样采自北京市沙河污水处理厂二级出水,于其采回实验室 24 h 内对其基本水质参数进行了测定,测定参数包括:pH、氧化还原电

位、DOC、COD、总氮、氨氮和总磷,测定结果见表 1。

1.2 试验方法

分别设置 0.5、1、2、3 和 4 L/min 五种气流量,将其通入 500 mL 试验水样中,同时利用磁力搅拌器提供混匀条件。通过液相臭氧质量浓度检测器可得出这五种梯度下试验水样中液相臭氧浓度分别为 0.91、1.14、1.31、1.51 和 1.81 mg/L(臭氧氧化试验在通风橱中进行)。在每个浓度下,分别在通气时间达 5、10、20、40 和 60 min 时取 10 mL 水样。所取水样均使用 0.45 μm 滤膜过滤,对过滤后的水样在 24 h 内进行 DOC、荧光光谱、紫外吸收光谱和分子量分布的检测。

表 1 试验水样基本水质参数

Tab.1 Basic water quality parameters

参数	pH	氧化还原电位/mV	DOC/($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	COD/($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	总氮/($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	氨氮/($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	总磷/($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)
参数值	6.55	227	6.65	19.20	9.40	0.02	0.07

1.3 分析方法

使用 TOC 仪测定水样中的溶解性有机碳(DOC);使用三维荧光检测器测定水样中的荧光光谱,荧光光谱的激发波长范围为 220~500 nm,发射波长范围为 220~500 nm,Ex 扫描间隔为 5 nm,Em 扫描间隔为 5 nm,扫描速度为 2 000 nm/min;使用紫外-可见分光光度计测定水样的紫外可见吸

光光谱,光谱设定的波长范围为 200~800 nm;使用高效液相色谱测定水样的分子量分布,选定检测器为紫外检测器(检测波长 254 nm),色谱柱为体积排阻色谱柱,流动相为纯水,流速为 0.4 L/min,使用的标准品为聚乙二醇(分子量为:200~20 000 Da)。

1.4 试验仪器

试验所用仪器见表 2。

表 2 试验仪器列表

Tab.2 List of laboratory apparatus

仪器名称	厂家	型号	用途
臭氧发生器	济南三康环保科技有限公司		产生实验所需臭氧
液相臭氧浓度检测器	广州创粤环保科技有限公司	DOZ30	测定水样中实时液相臭氧浓度
紫外-可见分光光度计	岛津中国	UV-2 600	测定水样中有机物的紫外吸光度
高效液相色谱	戴安中国有限公司	U-3 000	测定水样中有机物的分子量分布
三维荧光检测器	日立高新技术有限公司	F-7 000	测定水样中有机物的三维荧光光谱
磁力搅拌器	北京瑞成伟业仪器设备有限公司	85-2	保持反应过程中臭氧与有机物充分混和
TOC 仪	德国 Element 分析系统公司		测定水样中有机物的总有机碳含量

2 结果与讨论

2.1 DOC 去除率

如图 2 所示,水样 DOC 去除率均随通气时间和通气量的增加而增大。臭氧通入时间达 5 min 后,通气量为 2、3、4 L/min 时去除率基本相同且达到最大,最大去除率为 70%。通气量为 1 L/min 时次之,为 0.5 L/min 时去除率最小。当通气量 ≥ 2 L/min 时,DOC 去除率于 5 min 时基本趋于稳定,随后随着通入时间的增加呈轻微波动。在 0.5 和 1 L/min

通气量条件下 DOC 的降解平衡则需要几十分钟。因此,在水样的 DOC 为 6.654 mg/L 时,最适液相臭氧浓度为 1.31 mg/L。

统计检验结果表明,2、3、4 L/min 的通气量下,反应时间达到 5 min 后,去除率结果趋于稳定。5 min 后去除率数据的波动现象可能是由于实验过程中的随机误差造成的(将各组反应 5 min 后的实验数据与 5 min 数据进行二项式检验,各组均可以得出 $p > 0.05$)。臭氧浓度会影响臭氧与有机物的作用方式。低臭氧投量下,臭氧会优先与苯环发生

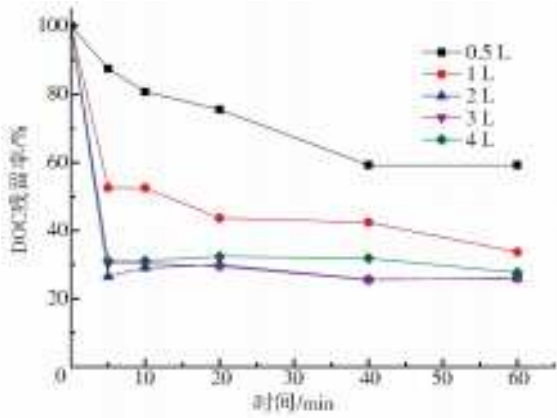


图 2 不同臭氧投量下 DOC 去除效果

Fig. 2 Removal efficiency in different ozone dosage conditions

反应,破坏其共轭结构,将其转变为脂肪类有机物;增加臭氧投量,臭氧会优先与小分子蛋白类物质发生反应。而更高臭氧投量下,臭氧会与疏水性组分及亲水性组分中的物质均发生较为彻底的反应^[26],在该投量下,臭氧分子会优先和难降解有机物作用,

然后再与简单小分子作用,从而提高了对有机物的降解能力^[20]。臭氧通入时间也会影响臭氧对有机物的去除效果。随着臭氧的持续通入,越来越多的臭氧分子可以作用于有机物的活性位点上,可持续降解有机物。

2.2 荧光光谱

由图 3 所示,原水样中有 3 个强荧光吸收峰,分别位于 A 峰:Ex/Em 为 260~290 nm/320~380 nm;B 峰:Ex/Em 为 320~330 nm/380~430 nm;C 峰:Ex/Em 为 230~260 nm/380~430 nm。通气时间达 5 min 后,各类有机物荧光强度显著削减。伴随臭氧通入时间增加,水样的荧光性基本去除。在处理过程中,A 峰的荧光强度先减小后增大再减小,B 峰与 C 峰的荧光中心在处理过程中出现了略微的红移现象。在处理时间达 60 min 后,水样荧光强度显著削减,A 峰吸收峰稍有残留,B 峰、C 峰吸收峰的削减量达 100%。

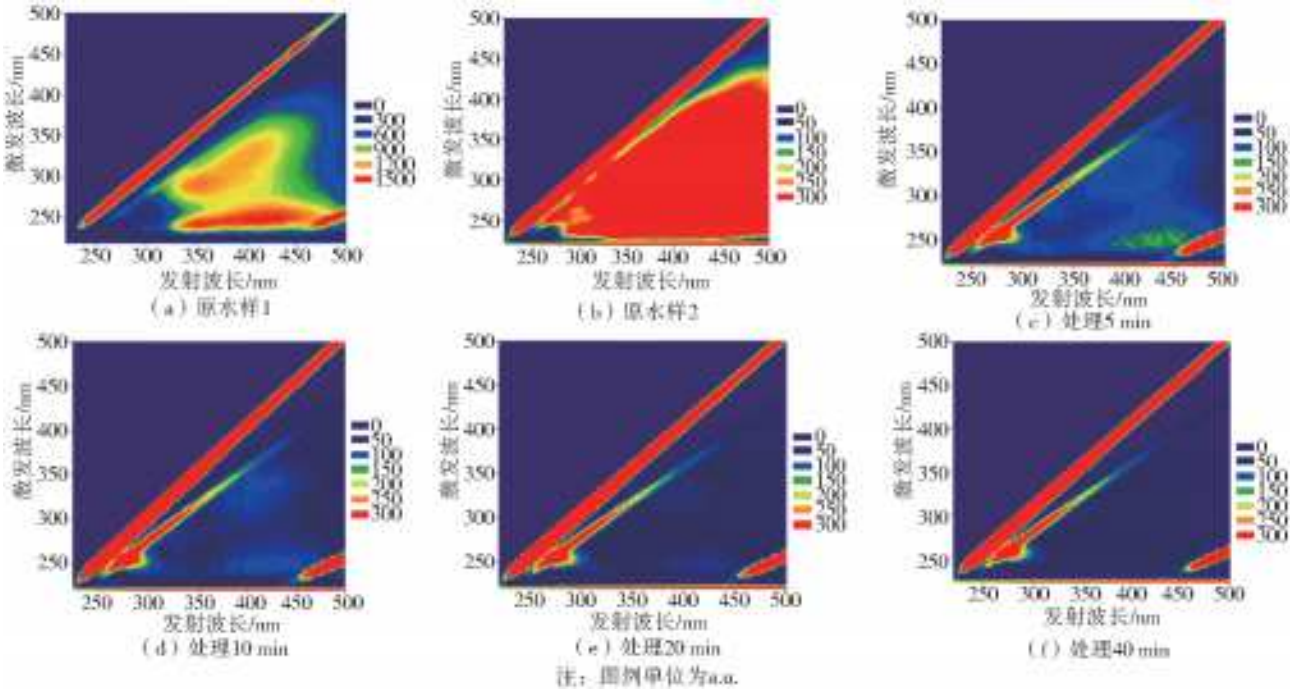


图 3 不同臭氧通入时间条件下的紫外荧光光谱

Fig. 3 3DEEM graph under different time conditions

原水样的荧光光谱图中存在吸收峰重叠现象,表明其中含有的大量腐殖酸、多环芳烃等有机物。A 峰处于 $Em < 380$ nm 的荧光区域,表明原水含有有限苯环的物质和自由色氨酸的有机物,例如酚类,芳香烃,芳香氨基酸,木质素,吡啶乙酸等小分子量物质。B 峰处于 $Em > 380$ nm 的荧光区域,表明原水含有腐殖酸、多环芳烃、类黄酮、醌类、芳香酮、荧光增白剂、药物活性化合物等大分子物质^[27]。臭氧对这些物质的氧化过程为臭氧分子选择性地与有机分子中的双键和芳香环优先反应^[28-29]。氧化先后顺序

依次为芳香憎水化合物,过渡亲水性化合物,亲水性化合物^[30]。大分子难降解有机物的分子结构在臭氧的处理下会发生改变,原来疏水性的有机物被转化成含羧基、羟基等官能团的亲水性有机物,从而使其荧光特性消失^[23]。在这个过程中,臭氧先将大分子物质降解成了小分子物质,然后将小分子物质氧化^[20]。在有机物的降解过程中,腐殖酸的荧光峰发生了红移现象,这是因为臭氧先与原水样中芳香化合物作用生成臭氧化物改变了其荧光特性,随后臭氧氧化物裂解,荧光特性消失。而有研究者发现,有

机物的臭氧化过程中,疏水性酸性物质和疏水性中性物质的荧光峰出现了蓝移现象,臭氧优先与小分子蛋白质发生反应。本实验与其不同之处在于,所采用的臭氧投加量较低(为 $0.24 \text{ mgO}_3/\text{mgDOC}$),导致本实验条件下臭氧与有机物的作用方式与其不同^[31]。

2.3 紫外吸收值

如图4所示,在不同处理时间时水样的紫外吸收光值变化基本一致,吸收峰均只有一个,位于 $210\sim 250 \text{ nm}$ 波长处。随着臭氧处理时间的增加,紫外吸收峰的面积逐渐减小。在通入臭氧 60 min 后,紫外吸收峰仍有大量残留。

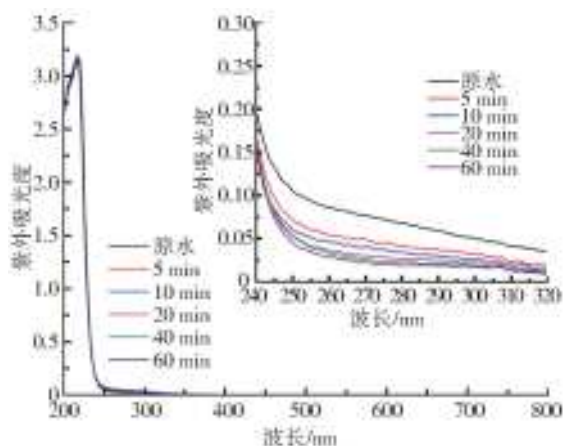


图4 不同臭氧通入时间下的紫外吸收光谱

Fig. 4 Ultraviolet absorption spectrum graph under different time conditions

处于 $210\sim 250 \text{ nm}$ 波长范围内的紫外吸收峰代表水中含有 $\text{C}=\text{C}$ 双键和 $\text{C}=\text{O}$ 双键的芳香族化合物、腐殖质类大分子有机物以及含有其它生色基团的有机化合物^[32]。这些物质是天然水体和污水处理厂接纳水体中存在的主要有机物质^[33],其紫外吸收值与含量成正比。臭氧分子的氧化方式为使这些有机物形成臭氧化物,臭氧化物水解后,其中含有的不饱和键会断裂,从而形成低方向性和低分子量的化合物^[34-35]。生成的这些小分子氧化产物中多含羧基、羰基、羟基和胺基等官能团^[36]。由于二级出水溶解性有机物中具有方向性的有机物占一半以上,对方向性有机物的降解则表明大部分溶解性有机物得到了降解^[37]。有机物紫外吸收峰的大量残留说明这种氧化并不彻底,不饱和有机物还有大量残留。

2.4 分子量分析

由图5可以得出,原水中有机物的分子量分布为 $5\sim 6 \text{ kDa}$, $1\sim 3 \text{ kDa}$, 400 和 60 Da 。其中,分子量为 $5\sim 6 \text{ kDa}$ 的有机物占绝大部分,其次为分子量为 400 和 60 Da 的小分子量有机物以及分子量为 $1\sim 3 \text{ kDa}$ 的有机物,其它分子量的物质所占比例很

少。经臭氧氧化处理后,水中没有新的低分子量中间产物生成。分子量为 $5\sim 6$ 和 $1\sim 3 \text{ kDa}$ 的有机物得到了显著的去,去除率达 50% 以上;分子量为 400 Da 的有机物则得到了完全去;分子量为 60 Da 的有机物则显著增加,且增加量远小于其他几个峰面积的削减量之和。在臭氧通入 5 min 后,分子量分布基本达到稳定。之后继续通入臭氧,分子量为 $5\sim 6$, $1\sim 3 \text{ kDa}$ 的有机物有一定程度减少,分子量为 60 Da 的有机物相应增加。

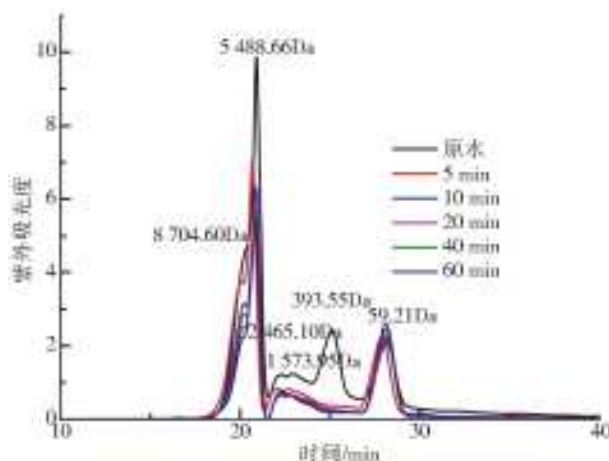


图5 不同臭氧通入时间条件下的分子量分布

Fig. 5 Molecular weight distribution graph under different time conditions

二级出水中,分子量在 $1\sim 10 \text{ kDa}$ 的有机物主要是腐殖酸或者富里酸等大分子量有机物,而分子量小于 1 kDa 的物质主要是碳酸盐、氨基酸、维生素、叶绿素等小分子量简单有机物^[38]。伴随臭氧通入时间增加,大分子有机物的降解量增加,同时水中生成的小分子降解产物的含量增加^[39]。这是因为臭氧氧化有机物形成的中间产物主要是一些小分子羧酸,如乙酸根和草酸根。它们和臭氧分子的反应速率较低,容易在臭氧处理过程中积累^[20]。而大分子量有机物由于具有高芳香性和更多的活性位点,更容易被臭氧降解^[40]。这导致臭氧对大分子有机物有显著的降解效果,对小分子有机物的去除效果较差^[41]。前人研究表明,臭氧与二级出水中分子量大于 10 kDa 的溶解性微生物产物的反应效率不高,而本研究的水样中未出现分子量大于 10 kDa 的溶解性微生物产物。本试验与前人试验均表明臭氧与分子量小于 10 kDa 的荧光物质反应较为显著。然而,由于本实验中臭氧的投加量较低,氧化后生成的小分子产物要多于前人的研究结果^[30]。

3 结 语

实验结果表明,当液相臭氧质量浓度为

1.31 mg / L, 通入时间为 5 min 时, 水样 DOC 去除率达 70 %, 水样中溶解性有机物的荧光特性基本消失, 紫外吸光度值减少; 大分子量的有机物显著减少, 部分转化为小分子量有机物。由实验结果可得出, 在低浓度的臭氧投量下, 臭氧分子可以在短时间内氧化二级出水中溶解性有机物, 氧化方式主要是选择性氧化含有双键或不饱和键结构的有机物, 通过断裂有机物中的不饱和键结构, 消除有机物的荧光特性, 使之转化为简单小分子有机物。在极短的投入时间和较少的投量下, 臭氧可实现对二级出水中溶解性有机物较高的去除率。对用于补给河流的二级出水进行臭氧深度处理能够有效降低处理成本。然而, 臭氧处理二级出水时产生的消毒副产物情况以及其他污染物经臭氧氧化效果, 仍有待进一步研究。

参考文献 (References):

- [1] 王永刚, 王旭, 孙长虹, 等. 再生水补给型城市河流水质改善效果模拟[J]. 环境科学与技术, 2017, 40(6): 54-60. (WANG Y G, WANG X, SUN C H, et al. Assessment of water environmental control on reclaimed water supply-typerever [J]. Environmental Science & Technology, 2017, 40(6): 54-60. (in Chinese)) DOI: 10.3969/j.issn.1003-6504.2017.06.010.
- [2] WANG S, ZHANG X, WANG Z W, et al. In-depth characterization of secondary effluent from a municipal wastewater treatment plant located in northern China for advanced treatment[J]. Water Science & Technology A Journal of the International Association on Water Pollution Research, 2014, 69(7): 1482. DOI: 10.2166/wst.2014.040.
- [3] MICHAEL-KORDATOU I, MICHAEL C, DUAN X, et al. Dissolved effluent organic matter: Characteristics and potential implications in wastewater treatment and reuse applications[J]. Water Research, 2015, 77: 213-248. DOI: 10.1016/j.watres.2015.03.011.
- [4] QIU L, DONG Z, SUN H, et al. Emerging pollutants-part I: Occurrence, fate and transport[J]. Water Environment Research, 2016, 88(10): 1855-1875. DOI: 10.2175/106143016X14696400495811.
- [5] DENG M, ZHANG Y, QUAN X, et al. Acute toxicity reduction and toxicity identification in pigment-contaminated wastewater during anaerobic-anoxic-oxic (A/A/O) treatment process[J]. Chemosphere, 2017, 168: 1285-1292. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2016.11.1
- [6] NANABOINA V, KORSHIN G V. Evolution of absorbance spectra of ozonated wastewater and its relationship with the degradation of trace-level organic species[J]. Environmental Science & Technology, 2010, 44(16): 6130-6137. DOI: 10.1021/es1005175.
- [7] ARSLAN A, TOPKAYA E, OUMIL; ZBAY B, et al. Application of O₃/UV/H₂O₂ oxidation and process optimization for treatment of potato chips manufacturing wastewater[J]. Water & Environment Journal, 2016, 31(1): 64-71. DOI: 10.1111/wej.12227.
- [8] WANG J, LIAO Z, IFTHIKAR J. Treatment of refractory contaminants by sludge-derived biochar/persulfate system via both adsorption and advanced oxidation process[J]. Chemosphere, 2017(185): 754-763. DOI: 1016/j.chemosphere.2017.07.084.
- [9] HOU L, LI X, YANG Q, et al. Heterogeneous activation of peroxymonosulfate using Mn-Fe layered double hydroxide: performance and mechanism for organic pollutant degradation [J]. Sci Total Environ, 2019(663): 453-464. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2019.01.190.
- [10] XIAO J, XIE Y, CAO H. Organic pollutants removal in wastewater by heterogeneous photocatalytic ozonation [J]. Chemosphere, 2015(121): 1-17. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2014.10.072.
- [11] ASAITHAMBI P, SARAVANATHAMIZHAN R, MATHESWARAN M. Comparison of treatment and energy efficiency of advanced oxidation processes for the distillery wastewater[J]. International Journal of Environmental Science and Technology, 2015, 12(7): 2213-2220. DOI: 10.1007/s13762-014-0589-9.
- [12] VON G U. Ozonation of drinking water: part I. Oxidation kinetics and product formation[J]. Water Research, 2003, 37(7): 1443-1467. DOI: 10.1016/S0043-1354(2)00457-8.
- [13] MVULA E, VON S C. Ozonolysis of phenols in aqueous solution [J]. Organic & Biomolecular Chemistry, 2003, 1(10): 1749-1756. DOI: 10.1039/B301824P.
- [14] ANDREOZZI R, CANTERINO M, MAROTTA R, et al. Antibiotic removal from wastewaters: The ozonation of amoxicillin[J]. Journal of Hazardous Materials, 2005, 122(3): 243-250. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2005.03.004.
- [15] CHEN Z, LI M, WEN Q, et al. Evolution of molecular weight and fluorescence of effluent organic matter (EfOM) during oxidation. processes revealed by advanced spectrographic and chromatographic tools [J]. Water Research, 2017(124): 566. DOI: 10.1016/j.watres.2017.08.006.

- [16] ZHANG T, LU J, MA J, et al. Comparative study of ozonation and synthetic goethite-catalyzed ozonation of individual NOM fractions isolated and fractionated from a filtered river water[J]. *Water Research*, 2008, 42(6-7): 1563-1570. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2005.03.004.
- [17] LUIZ D B, GENENA A K, VIRMOND E, et al. Identification of degradation products of erythromycin A arising from ozone and advanced oxidation process treatment [J]. *Water Environment Research*, 2010, 82(9): 797-805. DOI: 10.2175/106143010X12609736966928.
- [18] 张佳丽, 魏健, 任越中, 等. 臭氧氧化降解水中青霉素 G 特性和动力学特征[J]. *环境科学研究*. 2019, 1-12. (ZHENG J L, WEI J, REN Y Z, et al. Degradation characteristics of penicillin G in water by ozone Oxidation and the Kinetics[J]. *Environmental Science Research*, 2019, 1-12. (in Chinese)) DOI: 10.13198/j.issn.1001-6929.2019.03.27.
- [19] SILVA L M D, JARDIM W F. Trends and strategies of ozone application in environmental problems[J]. *Química Nova*, 2006, 29(2): 263-286. DOI: 10.1590/S0100-40422006000200023.
- [20] 李夏青. 臭氧氧化法用于再生水回用的试验研究[D]. 天津: 天津大学, 2012. (LI X Q. Experimental research on the treatment of reusable water by ozonation process [D]. Tianjin: Tianjin University, 2012. (in Chinese))
- [21] 成笠萌. 超声波与臭氧技术对焦化废水中难降解有机物处理研究[D]. 北京: 北京交通大学, 2016. (CHENG L M. Research on degradation of refractory organic compounds in coking wastewater by ultrasonic and ozone technology [D]. Beijing: Beijing Jiaotong University, 2016. (in Chinese))
- [22] 王树涛, 张立珠, 马军, 等. 臭氧预氧化对城市污水二级出水可生化性的影响[J]. *环境科学与技术*, 2010, 33(6): 181-184. (WANG S T, ZHANG L Z, MA J, et al. Effect of pre-ozonation on biodegradability of secondary effluents of a WWTP [J]. *Environmental Science and Technology*, 2010, 33(6): 181-184. (in Chinese)) DOI: 10.3969/j.issn.1003-6504.2010.06.042.
- [23] 金鑫. 臭氧混凝互促增效机制及其在污水深度处理中的应用[D]. 西安: 西安建筑科技大学, 2016. (JIN X. Mechanism of synergism analysis in hybrid ozonation-coagulation system and its application in advanced wastewater treatment [D]. Xi'an: Xi'an University of Architecture and Technology, 2016. (in Chinese))
- [24] WERT E, ROSARIOORTIZ F, DRURY D, et al. Formation of oxidation byproducts from ozonation of wastewater[J]. *Water Research*, 2007, 41(7): 1481-1490. DOI: 10.1016/j.watres.2007.01.020.
- [25] HUANG W, CHEN L, PENG H. Effect of NOM characteristics on brominated organics formation by ozonation[J]. *Environment International*, 2004, 29(8): 1049-1055. DOI: 10.1016/S0160-4120(3)00099-0.
- [26] 孔茜. 污水厂二级出水溶解性有机物分级表征及其臭氧氧化特性研究[D]. 西安: 西安建筑科技大学, 2016. (KONG Q. Classification and characterization of dissolved organic matter in secondary effluent of wastewater treatment plant and its characteristics of ozonation [D]. Xi'an: Xi'an University of Architecture and Technology, 2016. (in Chinese))
- [27] CARSTEA E M, BRIDGEMAN J, BAKER A, et al. Fluorescence spectroscopy for wastewater monitoring: A review[J]. *Water Research*, 2016, 95: 205-219. DOI: 10.1016/j.watres.2016.03.021.
- [28] KLAVARIOTI M, MANTZAVINOS D, KASSINOS D. Removal of residual pharmaceuticals from aqueous systems by advanced oxidation processes[J]. *Environment International*, 2009, 35(2): 402-417. DOI: 10.1016/j.envint.2008.07.009.
- [29] DANTAS R F, CONTRERAS S, SANS C, et al. Sulfamethoxazole abatement by means of ozonation [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, 150(3): 790-794. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2007.05.034.
- [30] GONG J, LIU Y, SUN X. O₃ and UV/O₃ oxidation of organic constituents of biotreated municipal wastewater [J]. *Water Research*, 2008, 42(4-5): 1238-1244. DOI: 10.1016/j.watres.2007.09.020.
- [31] JIN P, JIN X, BJERKELUND V A, et al. A study on the reactivity characteristics of dissolved effluent organic matter (EfOM) from municipal wastewater treatment plant during ozonation[J]. *Water Research*, 2016, 88: 643-652. DOI: 10.1016/j.watres.2015.10.060.
- [32] TEZCANLI-GUYER G, INCE N H. Degradation and toxicity reduction of textile dyestuff by ultrasound [J]. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2003, 10(4): 235-240. DOI: 10.1016/S1350-4177(03)00089-0.
- [33] 林星杰, 杨慧芬, 宋存义. UV₍₂₅₄₎在水质监测中应用的研究[J]. *能源与环境*, 2006(1): 22-24. (LIN X J, YANG H F, SONG C Y. Study on the application of UV₍₂₅₄₎ in water quality monitoring [J]. *Energy and Environment*, 2006(1): 22-24. (in Chinese))

- [34] CHON K, SALHI E, VON-GUNTEN U. Combination of UV absorbance and electron donating capacity to assess degradation of micropollutants and formation of bromate during ozonation of wastewater effluents [J]. *Water Research*, 2015 (81): 388-397. DOI: 10.1016/j.watres.2015.05.039.
- [35] SAITO T, NIKI E, SHIONO T, et al. Oxidative degradation of polymers. V. Ozonation of polypropylene and polystyrene in carbon tetrachloride [J]. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 2006, 51(4): 1153-1157. DOI: 10.1246/bcsj.51.1153.
- [36] YAMAMOTO Y, NIKI E, KAMIYA Y. Ozonation of organic compounds. VI. Relative reactivity of protic solvents toward carbonyl oxide [J]. *Bull. chem. soc. jpn*, 1982, 55(8): 2677-2678. DOI: 10.1246/bcsj.51.1153.
- [37] 王树涛. O₃/BAF 联合工艺深度处理生活污水二级出水的研究 [D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2007. (WANG S T. Advanced treatment of secondary effluent by combined pre-ozonation and biofiltration [D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2007. (in Chinese))
- [38] TAYLOR, FRANCIS. *Critical reviews in environmental science and technology* [M]. Florida: CRC Press, 1993.
- [39] NAWROCKI J, SWIETLIK J, RACZYK-STANISLAWIAK U, et al. Influence of ozonation conditions on aldehyde and carboxylic acid formation [J]. *Ozone Science & Engineering*, 2003, 25(1): 53-62. DOI: 10.1080/713610650.
- [40] ROSARIOORTIZ F L, MEZYK S P, WERT E C, et al. Effect of ozone oxidation on the molecular and kinetic properties of effluent organic matter [J]. *Journal of Advanced Oxidation Technologies*, 2008, 11(3): 529-535. DOI: <https://doi.org/10.1515/jaots-2008-0312>.
- [41] 董秉直, 李伟英, 陈艳, 等. 用有机物分子量分布变化评价不同处理方法去除有机物的效果 [J]. *水处理技术*, 2003(3): 155-158. (DONG B Z, LI W Y, CHEN Y, et al. Evaluation with the change of organics MW distribution for effect of organics removal by different treatment method [J]. *Water Treatment Technology*, 2003(3): 155-158. (in Chinese)) DOI: 10.16796/j.cnki.1000-3770.2003.03.010.