

GC-MS 用于分析印染废水处理中有机污染物的降解及迁移的研究

刘伟京^{1,2}, 张龙², 吴伟^{2,3}, 涂勇²

(1. 南京理工大学化工学院, 南京 210094; 2. 江苏省环境科学研究院, 南京 210036; 3. 南京大学环境学院, 南京 210093)

摘要:为分析和比较印染废水处理中“物化 + 生化”和“生化 + 物化”2 种耦合工艺的优缺点,应用气相色谱-有机质谱联用仪(GC-MS)分析了 2 种耦合工艺在印染废水处理中有机物的降解过程,并对物化污泥和排放水体中的有机污染物进行了检测。结果表明,“物化 + 生化”工艺对有机物的降解效果不如“生化 + 物化”,后者对各类污染物的平均去除率比前者高 6.2%,主要差别体现在厌氧水解工艺的作用效率上。此外,“物化 + 生化”工艺导致印染废水中典型有机污染物向物化污泥以及排放水体中迁移,容易引起二次污染。

关键词: 印染废水; 气相色谱-有机质谱联用仪(GC-MS); 有机污染物; 迁移

中图分类号: X791 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2010)04-1008-06

Analysis and Research on the Degradation and Migration of Organic Pollutants in Textile Wastewater Treatment Process by GC-MS

LIU Wei-jing^{1,2}, ZHANG Long², WU Wei^{2,3}, TU Yong²

(1. School of Chemical Engineering, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094, China; 2. Jiangsu Provincial Academy of Environmental Science, Nanjing 210036, China; 3. School of the Environment, Nanjing University, Nanjing 210093, China)

Abstract: In order to analyze the advantages/disadvantages of the combined treatment process between “physicochemical + biochemical” and “biochemical + physicochemical” in treatment of textile wastewater, gas chromatography-mass spectrometry(GC-MS) was used to determine the degradation process of organic pollutants in this two totally different treatment processes. The same analysis was also conducted to the sludge and discharged water. The results showed that the “physicochemical + biochemical” process displayed a poorer effect than “biochemical + physicochemical” in degrading the organic pollutants. The latter was 6.2% higher than the former in removing the organic pollutants averagely. The difference was mainly manifested in the efficiency of anaerobic hydrolysis in the two coupled processes. Moreover, the implement of “physicochemical + biochemical” process resulted in the migration of plenty of typical organic pollutants to sludge from primary coagulation sedimentation process and to the discharged water, which would cause secondary pollution easily.

Key words: textile wastewater; gas chromatography-mass spectrometry(GC-MS); organic pollutants; migration

“先物化后生化处理(物化 + 生化)”以及“先生化后物化处理(生化 + 物化)”在印染废水的处理中均有大量的实际工程应用,其具有处理效果稳定、操作运行简单的优点,目前已经臻于成熟^[1-5]。但 2 类耦合工艺在印染废水处理中的优劣一直是环保工作者争论的热点话题。常规的比较方法集中在出水水质和投资运行费用上,但这类比较方法往往会随着具体处理工艺的不同而产生较大差异,最终得出效果差异不大的比较结果^[6,7]。张国威^[8]在比较 2 类耦合工艺的实际运行效果后指出,在印染废水的处理中,生化段和物化段的设置顺序其实并无原则性的区分,采取不同的工艺处理性质相近的废水,均可取得良好的效果。

本研究利用 GC-MS 分析 2 类印染废水耦合处理工艺中各工段所含的有机污染物,通过分析印染废水中有机物的降解去除效果来比较 2 类工艺的优缺点,并通过分析相关污泥以及排放水体中的有机污染物来印证比较结果。这对研究印染废水处理工艺的选择、污染物的转移以及保障饮用水的安全方面具有较大的借鉴意义。

收稿日期 2009-07-07; 修订日期 2009-07-23

基金项目 江苏省建设厅科技攻关项目; 国家水体污染控制与治理科技重大专项(2008ZX07313-005)

作者简介 刘伟京(1967 ~)男,博士研究生,高级工程师,主要研究方向为污水处理工艺设计研发、环境影响评价以及水污染环境规划, E-mail: lwjliu99@yahoo.com.cn

1 材料与方 法

1.1 实验水 样

印染废水来自江苏常熟某污水处理厂 ,该污水 处理厂主要收集处理 4 ~ 5 家印染厂的废水 ,印染废 水的比例占 80 % 以上 ,主要含有活性、酸性染料以 及大量印染助剂、染料溶剂 ;其余为周边生活污水 . 该污水厂污水处理工程分两期 ,一期使用“ 物化 + 生化 ”处理工艺 ,处理规模为 1×10^4 t/d ,混凝剂选用 FeSO_4 ,二期则使用“ 生化 + 物化 ”处理工艺 ,处理规 模为 2×10^4 t/d ,混凝剂选用聚合氯化铝(PAC) ,两 期工程共用调节池 ,污水处理厂具体处理工艺如图 1 和图 2 所示 . 对调节池废水以及各处理工段出水 采样 ,进行常规水质分析和 GC-MS 分析 ,常规水质 检测结果如表 1 所示 . 此外 ,对一期混凝沉淀的新鲜 污泥以及一期出水排放水体采样进行 GC-MS 分析 .

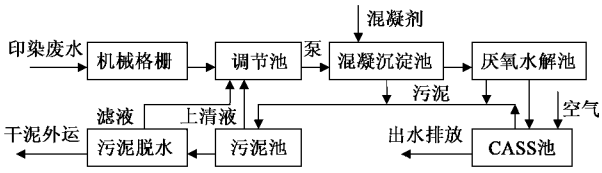


图 1 常熟某污水处理厂印染废水处理工程一期工艺流程
Fig. 1 Textile wastewater treatment process of stage-one in one certain wastewater treatment plant in Changshu

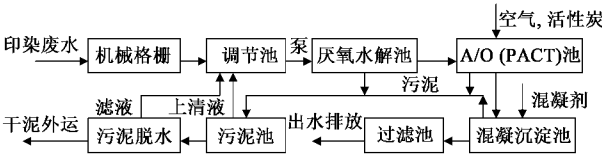


图 2 常熟某污水处理厂印染废水处理工程二期工艺流程
Fig. 2 Textile wastewater treatment process of stage-two in one certain wastewater treatment plant in Changshu

表 1 印染废水常规水质指标

指标	调节池	一期			二期		
		混凝沉淀	厌氧水解	CASS	厌氧水解	A/O(PACT)	混凝过滤
pH	9 ~ 11	8 ~ 9	8 ~ 9	7 ~ 8	8 ~ 9	7 ~ 8	7 ~ 8
COD/mg · L ⁻¹	750	310	280	72	392	106	55
BOD ₅ /mg · L ⁻¹	240	195	162	20	180	18	15
NH ₄ ⁺ -N/mg · L ⁻¹	34. 3	32. 5	30. 8	10. 2	30. 5	3. 5	3. 3
TN/mg · L ⁻¹	39. 5	35. 0	34. 2	16. 9	35. 2	13. 2	12. 8
TP/mg · L ⁻¹	6. 6	0. 5	0. 2	0. 2	6. 1	2. 1	0. 2
色度/倍	380	150	120	40	100	40	30

1.2 分析方 法

采用气质联用仪(GC-MS)分析废水中的有机 物 ,首先对废水中有机物进行萃取 ,参照美国环保局 (EPA)对工业废水的取样和分析步骤^[9 - 12] . 先进行 中性萃取 500 mL 吸附出水 ,将 pH 调至中性 ,用 50 mL 二氯甲烷萃取 ,用力振荡 5 min ,静置 . 待分层完 全后将萃取层分离 ,之后再加 50 mL 二氯甲烷重复 以上操作 ,将 2 次萃取物合并 . 然后将萃余部分用 5 mol/L 的 NaOH 调 pH 至 12 ,之后分 2 次用 25 mL 的 二氯甲烷萃取 ,萃取层合并 . 最后将萃余部分用 20 % 的浓硫酸调 pH 至 2 ,分 2 次用 25 mL 的二氯甲 烷萃取 ,萃取层合并 ,最后将 3 份萃取层混合 ,至旋 转蒸发器在 43℃ 下浓缩至 1 mL ,加少量无水硫酸钠 干燥 ,最后用氮气吹脱将萃取液浓缩至 0. 2 mL 左 右 ,在 277 K 的条件下保存待测 . 分析仪器为 ZAB- HS 气相-质谱联用仪 ,GC 柱选用 HP-5 ,检测器选用 氢火焰检测器(FID) ,进样量 1 μL ,分流比 100 : 1 .

污泥为污水处理工程一期混凝沉淀新鲜污泥 ,

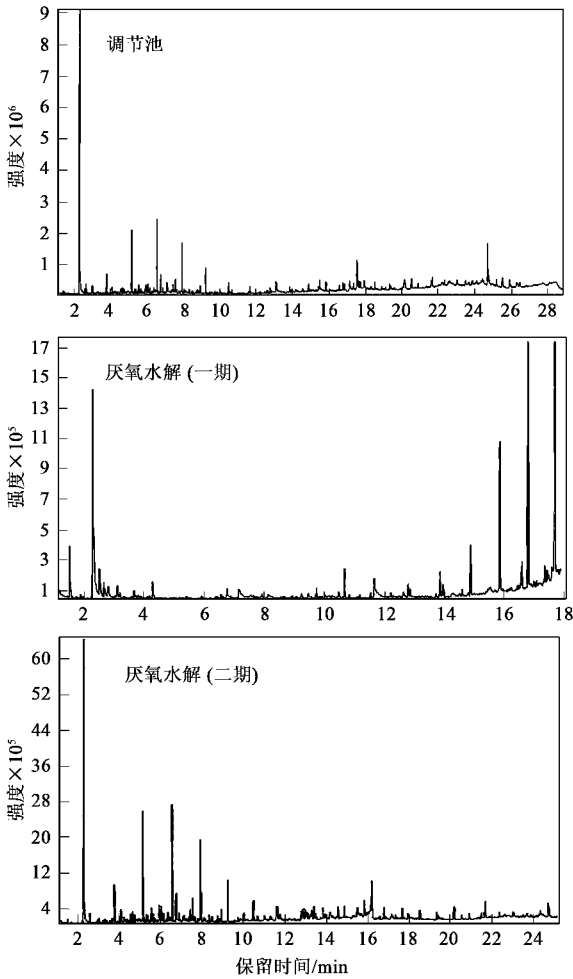
表观成深绿色 ,污泥的提取步骤^[13 , 14] :对污泥进行 抽滤、冻干 ,将冻干后的污泥装入索氏提取器 ,用二 氯甲烷抽提 24 h ,将提取液转移至旋转蒸发器在 43℃ 下浓缩至 1 mL ,加少量无水硫酸钠干燥 ,最后 用氮气吹脱将萃取液浓缩至 0. 2 mL 左右 ,在 277 K 的条件下保存待测 .

2 结果与分 析

2.1 常规检测数据分析

由表 1 可知 ,污水处理厂一期“ 物化 + 生化 ”处 理方法对污水中各项常规污染物指标的去除效果均 不如二期“ 生化 + 物化 ”的处理方法(TP 除外) ,二 期工艺对各类污染物的去除率比一期平均高 6. 2 % . 以该地执行的《太湖地区城镇污水处理厂及 重点工业行业主要水污染物排放限值》(DB 32/ 1072-2007)为例(主要控制指标 COD < 60 mg/L ; NH₄⁺ -N < 5 mg/L ;TN < 15 mg/L ;TP < 2 mg/L ;色度 < 40 倍) ,一期工艺在 COD、NH₄⁺ -N 和 TN 的去除上

均不能满足要求,而印染废水在经过二期工艺处理后各项指标均可以达到控制标准.此外,值得注意的是2类工艺厌氧水解工段的作用效率,一期厌氧水解工段对COD的去除率只有10%左右,远小于二期厌氧水解工段的47.7%.



2.2 处理各工段有机污染物 GC-MS 分析

印染废水处理工程一期和二期各处理工段出水所含有有机物在 GC-MS 测试中的总离子流谱图如图3所示,一期和二期各工段出水检测出有机物的数据库分析结果分别见表2、3.

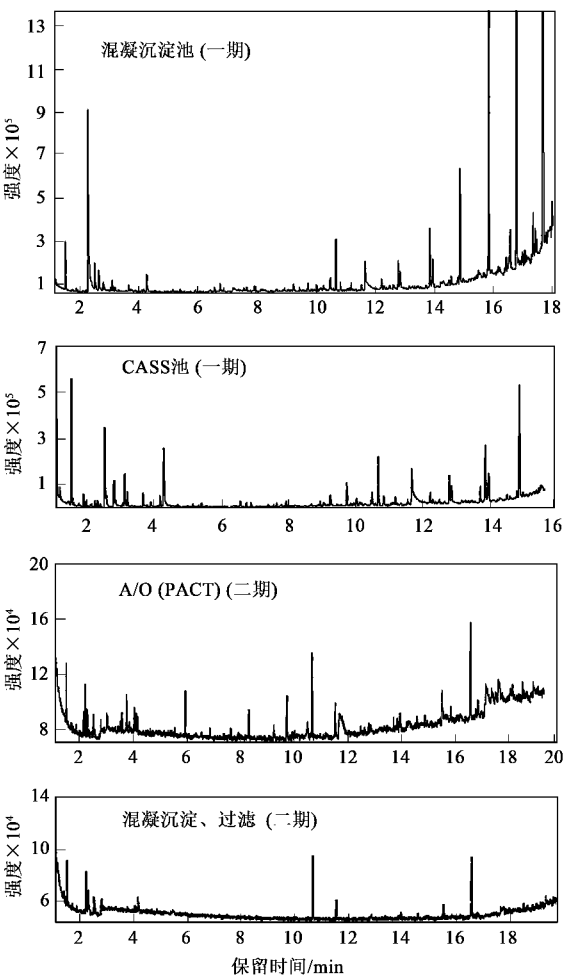


图3 印染废水各处理工段出水中有机物的总离子流图

Fig.3 GC-MS total ion chromatograms of wastewater from each treatment sections

由表2分析可知:除去大量烷烃和烯烃不予考虑,GC-MS检测出双酚A,其在热敏印染中作为一种印染助剂被广泛应用;检测出*N,N*-二甲基乙酰胺,是一种染料溶剂,而且相对含量较大;检测出十氢化萘以及十氢化萘的一些衍生物,在印染工艺中也用于染料或者助剂的溶解;检测出染料中间体喹啉、2-*β*-二氯-4-硝基苯胺等物质,而4-羟基-2-酚基-9,10-蒽二酮氨基蒽醌则是一种分散染料.

从工艺流程上看,由进水到混凝沉淀出水,可检测出的典型有机物相比原水中少了一些,说明化学沉淀对有机物的去除具有一定的效果.同时检测出一种新的染料助剂2-丁氧基乙醇和重要的染料中

间体1-*β*-二氯苯.但混凝沉淀对*N,N*-二甲基乙酰胺的去除效果不好.而由混凝沉淀到厌氧水解,出水检测到的有机物和混凝沉淀出水大部分完全相同,说明厌氧水解步骤在整个处理工艺中作用不大,这与水质的常规分析也相呼应.此外,厌氧水解出水中还检测出喹啉.由水解出水到CASS出水,*N,N*-二甲基乙酰胺和喹啉已经降解完全,未能得到有效降解的是1-*β*-二氯苯、2-*β*-二氯-对苯二胺以及二丁基羟基甲苯.

由表3分析可知:从工艺流程上看,由进水到厌氧水解,双酚A、2-*β*-二氯-4-硝基苯胺以及分散染料4-羟基-2-酚基-9,10-蒽二酮氨基蒽醌被彻底降

表 2 印染废水处理工艺一期各处理工段出水中的有机物¹⁾

Table 2 Analyzed organic substances of wastewater from each treatment sections in textile wastewater treatment process of stage-one				
种类	调节池	混凝沉淀	厌氧水解	CASS 出水
苯及酚类	①	② ,③ ,④ ,⑤	② ,③ ,④ ,⑤	② ,③ ,④ ,⑤ ,⑥ ,⑦
胺类	⑧ ,⑨ ,⑩ ,⑪ ,⑫ ,⑬	⑧ ,⑬	⑧ ,⑬	⑬
醚类	⑭			
酸类	⑮ ,⑯			
酯类				⑰
醇类		⑱	⑱	⑱
杂环类	⑲ ,⑳ ,㉑ ,㉒		㉒	
烷烃、烯烃、酮类	㉓ ,㉔ ,㉕ ,㉖ ,㉗ ,㉘ 等大量长链支链烷烃	㉓ ,㉔ ,㉕ ,㉖ 等大量长链支链烷烃	㉓ ,㉔ ,㉕ ,㉖ ,㉗ 等大量长链支链烷烃	㉓ ,㉔ ,㉕ 等大量长链支链烷烃
溶剂类	⑧ ,⑭ ,⑲	⑧		
染料助剂	① ,⑮ ,⑯	⑱	⑱	⑱
染料或染料中间体	㉒ ,⑩ ,㉓	③ ,⑬	③ ,⑬ ,㉒	③ ,⑬
抗氧化剂		⑤	⑤	⑤
其他类	㉚	㉜		

1) ①双酚 A ;②甲苯 ;③1,4-二氯苯 ;④苯乙烯 ;⑤二丁基羟基甲苯 ;⑥乙苯 ;⑦对二甲苯 ;⑧*N,N*-二甲基乙酰胺 ;⑨*N,N*-二甲基甲酰胺 ;⑩2,4-二氯-4-硝基苯胺 ;⑪*N,N*-二甲基十八胺 ;⑫*N*-2-羟乙基硬脂酸酰胺 ;⑬2,6-二氯-对苯二胺 ;⑭乙二醇单丁醚 ;⑮硬脂酸 ;⑯棕榈酸 ;⑰3,7-二甲基-6-辛烯-1-醇苯甲酸酯 ;⑱2-丁氧基乙醇 ;⑲十氢化萘 ;㉒2-甲基反式十氢化萘 ;㉑1-甲基十氢化萘 ;㉒喹啉 ;㉓4-羟基-2-酚基-9,10-蒽二酮氨基蒽醌 ;㉑1,4-双氢-1,4,4-三甲基-2,3-萘醌 ;㉕癸烷 ;㉖4-甲基癸烷 ;㉗2-甲基癸烷 ;㉘十一烷 ;㉙戊基环己烷 ;㉚2-甲基十一烷 ;㉛1,2,3,4,5-五甲基环戊烷 ;㉜1,2,3,4,5-五甲基环戊烯 ;㉝3,7-二甲基-*Z*-2-辛烯 ;㉞6,6-二甲基-2-亚甲基双环[2,2,1]庚-3-酮 ;㉟异十二烷 ;㊱2-乙基-1,4-二甲苯基 ;㊲4-(1,1,3,3-四甲基丁基)苯酚 ;㊳3,3-二甲基丁酰胺 ;㊴甲氧醚 ;㊵月桂酸 ;㊶对苯二甲酸二异丁酯 ;㊷邻苯二甲酸二丁酯 ;㊸(*E*)-丁烯二酸二(2-乙基己基)酯 ;㊹2-四氢呋喃-环丁烷甲酸酯 ;㊺单(2-乙基己基)邻苯二甲酸酯 ;㊻7-甲基喹啉 ;㊼2-辛酮 ;㊽2-甲基-2-辛醇 ;㊾2,4-二甲苯基-4-庚醇 ;㊿3-甲基-3-辛醇 ;㉑2-甲基-1-戊烯-3-醇 ;㉒4-甲基二腈

表 3 印染废水处理工艺二期各处理工段出水中的有机物¹⁾

Table 3 Analyzed organic substances of wastewater from each treatment sections in textile wastewater treatment process of stage-two				
种类	调节池(同表 2)	厌氧水解	A/O(PACT)	过滤
苯及酚类	①	② ,⑤ ,⑥ ,⑦	② ,⑤ ,⑥ ,⑦	② ,⑤ ,⑥ ,⑦
胺类	⑧ ,⑨ ,⑩ ,⑪ ,⑫	⑧ ,⑨ ,⑬	⑨ ,⑬ ,⑳	
醚类	⑭	㉑		
酸类	⑮ ,⑯	④ ,⑮		
酯类		④ ,⑬	④ ,④ ,⑤	④ ,⑤
醇类			④ ,④ ,⑤	⑤
杂环类	⑲ ,⑳ ,㉑ ,㉒	⑲ ,⑲ ,㉑ ,㉒ ,㉓		
烷烃、烯烃、酮类	㉔ ,㉕ ,㉖ ,㉗ ,㉘ 等大量长链支链烷烃	㉔ ,㉕ ,㉖ ,㉗ 等大量长链支链烷烃	㉔ ,㉕ 等大量长链支链烷烃	
溶剂类	⑧ ,⑭ ,⑲	⑧ ,⑲		
染料助剂	① ,⑮ ,⑯	⑮		
染料或染料中间体	㉒ ,⑩ ,㉓	⑬ ,㉒	⑬	
抗氧化剂		⑤	⑤	⑤
增塑剂		④	④ ,⑤	④ ,⑤
其他类	㉚		㉚	

1) 同表 2 注

解,但厌氧水解过程对胺类物质的降解效果不好,对喹啉、十氢化萘的降解也不彻底。厌氧水解出水中检测出更多的烷烃、2,6-二氯对苯二胺、增塑剂对苯二甲酸二异丁酯以及二丁基羟基甲苯。月桂酸、甲氧醚则被认为是微生物产物。从厌氧水解到 A/O(PACT)出水,被降解的物质有喹啉、*N,N*-二甲基乙酰胺、十氢化萘,醚类和酸类也得到降解彻底,出水

中醇类明显增多,说明了 A/O(PACT)过程对有机物降解的有效性。从 A/O(PACT)到过滤工段,出水中检测到的有机物较少,主要检测出抗氧化剂二丁基羟基甲苯^[15]。

对比表 2 和表 3 发现,1,2,3,4,5-五甲基环戊烷和 1,2,3,4,5-五甲基环戊烯这 2 种物质在一期的混凝沉淀和二期的厌氧水解中都有产生,可以从一

定程度上证明一期的混凝沉淀同时具有一定的水解效果. 总体来说, 厌氧水解对 *N,N*-二甲基乙酰胺降解效果不明显, 但好氧工艺对其降解效果却很好. 此外, 二期工艺还可以有效去除 2,6-二氯对苯二胺, 但一期工艺却不行. 究其原因, 主要是一期厌氧水解

工段水解效率较低所造成的.

2.3 一期污泥及排放水体有机污染物 GC-MS 分析
印染废水处理工程一期的混凝沉淀污泥和排放水体萃取后所含有机物在 GC-MS 测试中的总离子流谱图如图 4 所示, 数据库分析得到的有机物见表 4.

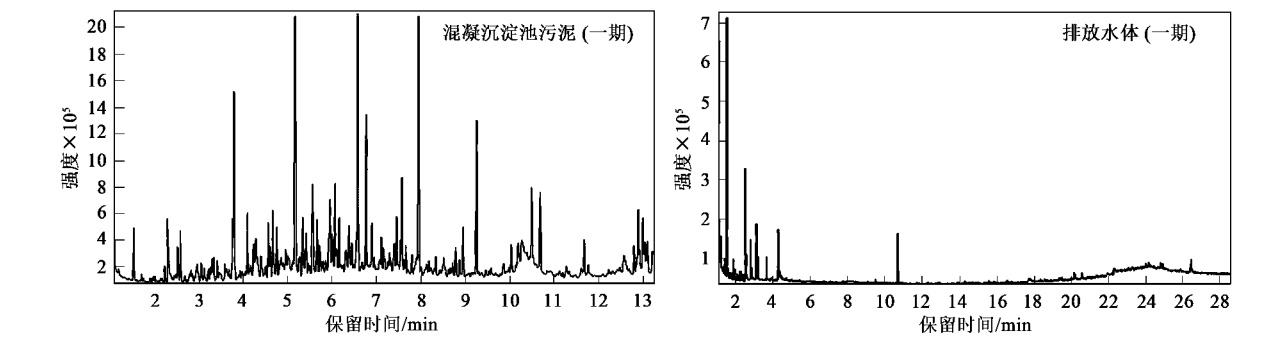


图 4 印染废水处理工程一期混凝沉淀污泥和排放水体中有机物总离子流图

Fig. 4 GC-MS total ion chromatograms of sludge from coagulation sedimentation process and the discharge water in textile wastewater treatment process of stage-one

表 4 印染废水处理工程一期混凝沉淀污泥和排放水体中的有机物¹⁾

Table 4 Analyzed organic substances of sludge from coagulation sedimentation process and the discharge water in textile wastewater treatment process of stage-one

种类	受纳水体	混凝沉淀污泥
苯及酚类	①, ②, ③, ④, ⑤, ⑥	①, ④, ⑤, ⑥, ⑦, ⑧, ⑨, ⑩
胺类		⑩
酸类		⑪
酯类	⑫, ⑬	⑭, ⑮, ⑯, ⑰, ⑱, ⑲, ⑳
醇类		㉑, ㉒, ㉓,
烷烃、烯烃、醛类、酮类	㉔, ㉕, ㉖, ㉗, ㉘等大量长链支链烷烃	㉙, ㉚, ㉛, ㉜等大量长链支链烷烃
杂环类	㉝	㉞, ㉟, ㊱, ㊲, ㊳, ㊴
溶剂类		㊵, ㊶
染料助剂		㊷, ㊸
染料或染料中间体	⑤	⑤
抗氧化剂	⑥	⑥
增塑剂	⑫	⑭
其他类		⑩

1) ①甲苯; ②乙苯; ③对二甲苯; ④苯乙烯; ⑤1,4-二氯苯; ⑥二丁基羟基甲苯; ⑦1-(1-甲基乙烯基)-3-(1-甲基乙基)苯; ⑧4-(1,1,3,3-四甲基丁基)苯酚; ⑨2-甲基-4-(1,1,3,3-四甲基丁基)苯酚; ⑩*N,N*-二甲基乙酰胺; ⑪硬脂酸; ⑫邻苯二甲酸-2-乙基己酯; ⑬十八烷基-3,5-双(1,1-二甲基乙基)-4-羟基苯丙酸酯; ⑭邻苯二甲酸二异丁酯; ⑮邻苯二甲酸二异癸酯; ⑯硬脂酸辛酯; ⑰油酸癸酯; ⑱3-羟基-12-12 氧代石胆酸甲酯; ⑲癸基油酸酯; ⑳3,5-二(1,1-二甲基乙基)-4-羟基苯丙酸十八酯; ㉑十三醇; ㉒正十六醇; ㉓胆甾烷醇; ㉔2-氯-3-甲基丁烷; ㉕2-甲基戊醛; ㉖1,2,3,4,5-五甲基环戊烯; ㉗1,2,3,4,5-五甲基环戊烷; ㉘1-(1-甲基环己烷)丙酮; ㉙4-甲基辛烷; ㉚角鲨烯; ㉛异丁基苯基甲酮; ㉜环二十八烷; ㉝5-*t*-丁基-4-甲基咪唑; ㉞十氢化萘; ㉟2-甲基反式十氢化萘; ㊱1-甲基十氢化萘; ㊲2,6-二甲基十氢化萘; ㊳1-甲基萘; ㊴1,2,3-苯并三氮唑; ㊵1-氨基-4-羟基-2-苯酚基戊基萘醌

由表 4 分析可知: 一期排放出水受纳水体中检测出较多的有机物, 主要是烷烃类物质, 如 1,4-二氯苯和二丁基羟基甲苯, 说明这 2 种物质较难降解. 此外, 河水中很多含氯的烷烃会对水体产生不良影响, 例如 2-氯-3-甲基丁烷等都是有毒性的^[16-18].

沉淀污泥中检测出的有机物非常多, 但是这些

物质主要是一些烷烃类(占到了 68.6%)、酯类以及生化代谢产物(如来自微生物的角鲨烯, 胆甾烷醇)等. 此外, 污泥有机物的检测中发现有 1,4-二氯苯、二丁基羟基甲苯、*N,N*-二甲基乙酰胺、硬脂酸和十氢化萘等物质, 这些物质在原水的检测中都有出现, 证明了印染废水中有部分有机污染物转移到了前端

物化沉淀的污泥中.

GC-MS 在印染废水处理有机污染物降解及迁移的研究中仍存在一些不足之处 ,主要有 :①原水的检测结果与厌氧水解或混凝沉淀的检测结果之间的连接不好 ,一些在厌氧水解或混凝沉淀检测到的染料助剂或中间体物质(如 2,6-二氯对苯二胺、1,4-二氯苯等)在原水中未检测出.二期工艺厌氧水解后产生的喹啉,但在前端工艺中并未检测出 ;②GC-MS 对分散、活性染料的分析效果不好,未能在废水中检测出典型的染料.GC-MS 对于偶氮染料的分析较为常用,但检测中未检测出偶氮染料^[10] ;③GC-MS 只能进行定性分析,所以难以深入分析综合废水有机物降解过程^[19,20].

3 结论

(1)印染废水处理出水的 GC-MS 测试中检测出大量有机物,主要物质如 *N,N*-二甲基乙酰胺、双酚 A 等在印染工艺中作为印染助剂、染料溶剂起到重要作用.

(2)“物化 + 生化”处理的方法对印染废水中有机物的去除效果不如“生化 + 物化”处理的方法,主要差别体现在厌氧水解的作用效率上,前者的厌氧水解效率远低于后者.

(3)“物化 + 生化”处理的方法在前端混凝沉淀工段中会造成有机污染物向污泥的迁移,出水中一些有机物也转移到了排放水体中.

参考文献 :

[1] 邓喜红,王超.微电解 + 物化 + 生化处理印染废水工程实例 [J]. 环境科学与管理 2008 ,33(3) :120-122.

[2] 李亚飞,杨志南.物化 + 生化处理印染废水 [J]. 广州环境科学 2008 ,23(4) :13-15.

[3] Kuai L , Devreese I , Vandevivere P , *et al.* GAC-amended UASB reactor for the stable treatment of toxic textile wastewater [J]. Environ Technol ,1998 ,19(11) :1111-1117.

[4] 马知方,童永汝.物化-生化法处理高浓度印染废水 [J]. 染整技术 2000 ,22(01) :3-8.

[5] Wu H F , Wang S H , Kong H L , *et al.* Performance of combined process of anoxic baffled reactor-biological contact oxidation treating printing and dyeing wastewater [J]. Bioresource Technology ,2007 ,98(7) :1501-1504.

[6] Harrelkas F , Paulo A , Alves M M , *et al.* Photocatalytic and combined anaerobic-photocatalytic treatment of textile dyes [J]. Chemosphere 2008 ,72(11) :1816-1822.

[7] Pearce C I , Lloyd J R , Guthrie J T. The removal of colour from

textile wastewater using whole bacterial cells : a review [J]. Dyes and Pigments ,2003 ,58(3) :179-196.

[8] 张国威.“物化-生化”及“生化-物化”工艺在印染废水处理中的选择 [J]. 工程应用 2005 ,8 :19-22.

[9] 刘军,鲍林发,汪萃.运用 GC-MS 联用技术对垃圾渗滤液中有机污染物成分的分析 [J]. 环境污染治理技术与设备 2003 ,4(8) :31-33.

[10] Doherty L. GC/MS 分析 20 种纺织品和消费品中禁止使用的胺类致癌物和印染处理废水的环境检测中出现的胺类致癌物 [J]. 环境化学 2004 ,24(5) :622-625.

[11] Schröder H F. Polar organic pollutants from textile industries in the wastewater treatment process—biochemical and physicochemical elimination and degradation monitoring by LC-MS , FIA-MS and MS-MS [J]. TrAC Trends in Analytical Chemistry ,1996 ,15(8) :349-362.

[12] Castillo M , Barceló D. Characterisation of organic pollutants in textile wastewaters and landfill leachate by using toxicity-based fractionation methods followed by liquid and gas chromatography coupled to mass spectrometric detection [J]. Analytica Chimica Acta 2001 ,12(2) :253-264.

[13] Kolekar Y M , Pawar S P , Gawai K R , *et al.* Decolorization and degradation of Disperse Blue 79 and Acid Orange 10 , by *Bacillus fusiformis* KMK5 isolated from the textile dye contaminated soil [J]. Bioresource Technology ,2008 ,99(18) :8999-9003.

[14] Nam J J , Song B H , Eom K C , *et al.* Distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in agricultural soils in South Korea [J]. Chemosphere ,2003 ,50(10) :1281-1289.

[15] Fries E , Püttmann W. Analysis of the antioxidant butylated hydroxytoluene (BHT) in water by means of solid phase extraction combined with GC/MS [J]. Water Research 2002 ,36(9) :2319-2327.

[16] 杨卫芳.焦化、染料废水和沭河水体的有机污染研究 [J]. 中国环境监测 2005 ,21(6) :39-41.

[17] Rajkumar D , Song B J , Kim J G. Electrochemical degradation of Reactive Blue 19 in chloride medium for the treatment of textile dyeing wastewater with identification of intermediate compounds [J]. Dyes and Pigments ,2007 ,72(1) :1-7.

[18] Jóźwiak M K , Mitros M , Kałużna-Czaplińska J , *et al.* Oxidative decomposition of Acid Brown 159 dye in aqueous solution by H₂O₂/Fe²⁺ and ozone with GC/MS analysis [J]. Dyes and Pigments ,2007 ,74(1) :9-16.

[19] Somasiri W , Li X F , Ruan W Q , *et al.* Evaluation of the efficacy of upflow anaerobic sludge blanket reactor in removal of colour and reduction of COD in real textile wastewater [J]. Bioresource Technology ,2008 ,99(9) :3692-3699.

[20] Sye W F , Lu L C , Tai J W , *et al.* Applications of chitosan beads and porous crab shell powder combined with solid-phase microextraction for detection and the removal of colour from textile wastewater [J]. Carbohydrate Polymers 2008 ,72(3) :550-556.