

生物法-人工湿地工艺处理采油废水及其有机物的降解特性

黄翔峰,沈捷,闻岳*,刘佳,陆丽君,周琪

(同济大学环境科学与工程学院,污染控制与资源化研究国家重点实验室,上海 200092)

摘要 :采用水解酸化-好氧-人工湿地和水解酸化-人工湿地 2 种工艺流程处理油田某联合处理站经隔油、混凝处理的采油废水,并运用气相色谱-质谱(GC-MS)技术研究采油废水处理过程中有机物的迁移降解规律。结果表明,水解酸化(水力停留时间 HRT = 20 h)-好氧(HRT = 10 h)-人工湿地(HRT = 2 d)与水解酸化(HRT = 20 h)-人工湿地(HRT = 4 d) 2 种工艺的出水水质都能达到 $\text{COD} \leq 80 \text{ mg/L}$ 、 $\text{NH}_4^+ - \text{N} \leq 15 \text{ mg/L}$ 。GC-MS 分析结果表明,水解酸化能显著改善采油废水的可生化性,好氧及人工湿地对含苯环类有机污染物处理效果显著。

关键词 :采油废水;水解酸化;好氧;人工湿地;气相色谱-质谱

中图分类号:X703.1 文献标识码:A 文章编号:0250-3301(2010)02-0338-07

Treatment of Oilfield Produced Water by Biological Methods-Constructed Wetland Process and Degradation Characteristics of Organic Substances

HUANG Xiang-feng, SHEN Jie, WEN Yue, LIU Jia, LU Li-jun, ZHOU Qi

(State Key Laboratory of Pollution Control and Resource Reuse, College of Environmental Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 200092, China)

Abstract :Hydrolysis acidification-aerobic-constructed wetland process and hydrolysis acidification-constructed wetland were used to treat oilfield produced water after the pretreatment of oil separation-coagulation. Gas chromatography-mass spectrometry was used to study the degradation characteristics of organic substances during the treatment process. The results showed that COD and ammonia nitrogen of both the two process effluents were below 80 mg/L and 15 mg/L, respectively, when HRT was 20 h for hydrolysis acidification, 10 h for aeration and 2 d for constructed wetlands or when HRT was 20 h for hydrolysis acidification and 4 d for constructed wetland. The results of GC-MS analysis showed that biodegradability of the oil produced water was significantly improved in hydrolysis acidification. Substantial removal of benzene compounds was achieved in aerobic and constructed wetland.

Key words :oilfield produced wastewater; hydrolysis acidification; aerobic; constructed wetland; GC-MS

随着国内的大部分油田进入高含水的开采期,采油废水的产生量已远高于回注地层的需求量,达标排放成为了剩余采油废水的唯一出路^[1]。为了提高原油的采收率,聚合物、表面活性剂等化学添加剂被大量应用,使得采油废水的水质组成越来越复杂^[2]。传统的“老三套”处理工艺中的物理和物化步骤主要去除了采油废水中非溶解态的物质,却难以有效地去除采油废水中的溶解性有机物^[3],处理后出水 COD 难以达到排放标准。地处我国东部经济发达地区的胜利油田,提出了外排废水 COD 低于 80 mg/L 的更高要求。国内外研究者尝试了多种新工艺处理采油废水以期达到较好的处理效果。有研究者采用 SBR^[4]、活性污泥法^[5]等技术处理采油废水,单一的生物法对采油废水中难降解有机物的处理效果有限。光电催化技术也被应用到了采油废水处理领域^[3],但此项技术的研究尚不成熟,有待于活性更高的催化剂及更高性能的载体材料的发展。也有

研究采用“混凝-沉淀-气浮-超滤”工艺处理采油废水,处理出水能达到 80 mg/L 以下^[6],但滤膜容易被污染进而影响处理效果,需要定期更换组件,处理成本较高。

近年来,人工湿地以其运行成本低、运行管理方便、较强的有机物、营养物质去除能力、显著的生态环境效益等诸多特点^[7-9],被逐渐应用于石油化工行业的废水处理中^[10,11]。目前,已有研究者进行了人工湿地处理采油废水的尝试^[12]。

本研究以 2 种生物-生态联合工艺处理采油废水,并运用 GC-MS 分析废水中有机污染物组分的变化情况,考察有机污染物迁移和降解规律。

收稿日期:2009-03-24;修订日期:2009-05-07

基金项目:上海市科委项目(045458058);科技部世博科技专项(2007BAK27B05)

作者简介:黄翔峰(1974~),男,博士,副教授,主要研究方向为水污染控制,E-mail:hxf@tongji.edu.cn

* 通讯联系人,E-mail:wenyue@yahoo.cn

1 材料与方法

1.1 试验装置

水解酸化反应器采用生物膜法.水解酸化池长:3.5 m,宽:3.5 m,有效水深:2 m.水解酸化池内悬挂组合填料,处理水量为 29.4 m³/d,水力停留时间为 20 h.好氧反应器采用接触氧化工艺.好氧反应器直径:0.85 m,有效水深:0.8 m.好氧反应器内悬挂组合填料,处理水量为 1.1 m³/d,水力停留时间为 10 h,气水比为 20:1.人工湿地段采用 2 组水平潜流人工湿地反应器(HW1、HW2):填料为砾石,种植芦苇.人工湿地反应器长:1.2 m,宽:0.4 m,有效水深:0.6 m.人工湿地反应器装置构造如图 1 所示.

1.2 工艺流程

本试验采用 2 种生物法与生态法联合的工艺.工艺 1 为水解酸化-好氧-人工湿地(HW1),工艺 2

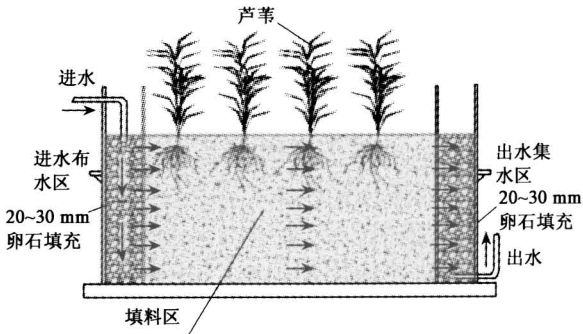


图 1 水平潜流人工湿地反应器构造
Fig.1 Structural map of constructed wetland reactors

为水解酸化-人工湿地(HW2).工艺流程如图 2 所示.水解酸化作为 2 组工艺共同的处理步骤,能降低污染物负荷、提高采油废水的可生化性^[13].

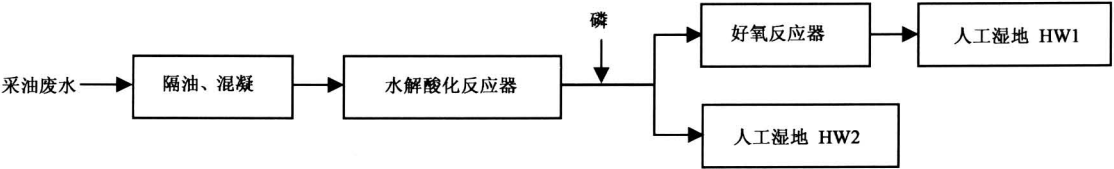


图 2 工艺流程示意
Fig.2 Process flow diagram

1.3 试验用水

试验用水为胜利油田某联合处理站经隔油、混凝处理的采油废水(见表 1).该废水属高盐度废水,悬

浮物等指标均达到了《污水综合排放标准》(GB 8978-1996),但 COD 超出 80 mg/L 的排放要求,且 Cl⁻ 的平均浓度高达 6 251 mg/L,会影响对 COD 的测定.

表 1 试验用水水质/mg·L⁻¹
Table 1 Wastewater characteristics/mg·L⁻¹

指标	COD	总硬度	石油类	含盐量	SS	Cl ⁻
范围	100~150	1 479~2 385	7.2~9.5	10 907~13 550	33.4~91.3	6 071~6 538
平均值	122	1 760	8.3	12 600	58.8	6 251

本试验的监测数据取自 2008 年 4~9 月,取样频率为每周 3 次.由于采油废水营养元素匮乏,水解酸化出水补充磷后进入好氧段和人工湿地段.

1.4 分析方法

1.4.1 常规指标

pH:Model AB15 精密酸度计测量,DO:JPH-607 便携溶解氧仪.COD:标准法,重铬酸钾与硫酸亚铁铵稀释 1 倍使用,硫酸汞投加量 1.2 g^[14].其他指标参照文献[15]方法.

1.4.2 GC-MS 分析方法

准确量取 1 000 mL 水样,加入 10.0 μg 三溴联

苯和 100.0 μg 薄荷醇作内标,用 10% NaOH 水溶液调节 pH≥11,分别用 50 mL 二氯甲烷萃取 3 次以萃取其中的碱性有机成分.水相再用 5 mol/L H₂SO₄ 调节 pH≤2,按上述同样方法萃取其中的酸性有机成分.合并萃取液,加入适量无水 Na₂SO₄ 干燥过夜,K-D(Kuderna-Danish 蒸发器)浓缩至 1.0 mL.取 1.0 μL 作 GC-MS 分析.

检测仪器:Finnigan Voyager 气相色谱-质谱联用仪;色谱柱:VF-5MS 石英毛细管柱(30 m×0.25 mm×0.25 μm);柱温:250℃(保持 2 min)~300℃(保持 8 min);升温速度:15℃/min;汽化温度:250℃;

载气(流量):He(1.0 mL/min);分流比:20:1,进样量:1.0 μ L;质谱检测器:EI源,电子能量70 eV,源温250℃;扫描范围:41~450 u;质谱标准库:NIST库.

2 结果与分析

2.1 COD 的去除

2种处理工艺的各段出水COD如图3所示.试验期间水解酸化段HRT为20 h,运行情况较稳定,

出水COD在100~130 mg/L之间.好氧段HRT为10 h,出水COD在80~100 mg/L之间.2组工艺的人工湿地对COD的去除效果随HRT的延长而得到改善.水解酸化-好氧-人工湿地(工艺1)中,HW1的HRT为2 d时,出水COD已低于80 mg/L,当HW1的HRT延长至8 d,出水COD甚至能稳定低于60 mg/L,处理效果良好.水解酸化-人工湿地(工艺2)中,HW2的HRT为4 d时,出水COD稳定低于80 mg/L.

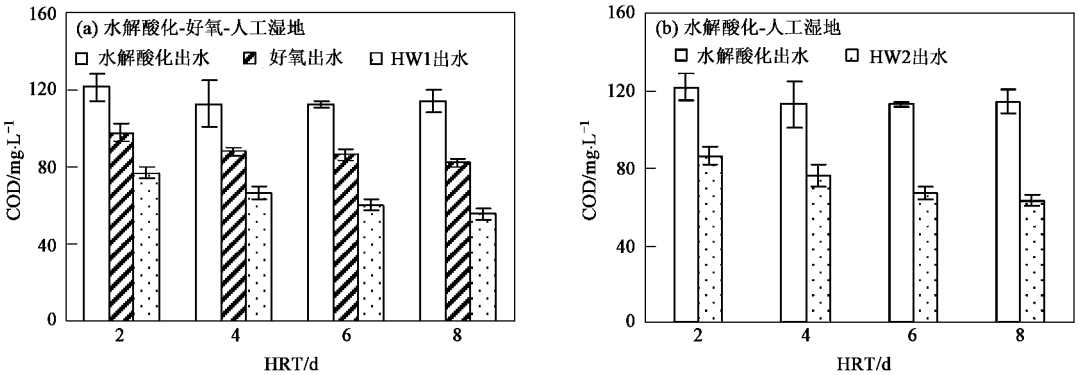


图3 2种工艺COD去除效果比较
Fig.3 COD removal efficiency in two processes

2种工艺流程都能达到COD低于80 mg/L的处理要求,但工艺1的COD去除效果优于工艺2.工艺1中好氧段能去除一部分的COD,降低了人工湿地进水的COD负荷.同时好氧段的充氧对人工湿地进水起到预曝气的作用,提高了人工湿地进水的溶解氧,有利于人工湿地对有机物的降解^[16],保证运行中出水水质的稳定^[17].

2.2 氮的去除

2.2.1 NH_4^+ -N的去除

2种工艺 NH_4^+ -N的去除效果如图4所示.2种工艺在各工况下出水 NH_4^+ -N都能达到《污水综合排放标准》(GB 8978-1996)中的一级标准15 mg/L的要求.

水解酸化-好氧-人工湿地(工艺1)中,好氧段就能去除超过80%的 NH_4^+ -N,整个工艺的去除率超过90%.硝化过程是一个耗氧的过程,人工湿地中DO浓度越高,越有利于硝化过程的进行^[18].工艺1中好氧段充分曝气,能有效地解决人工湿地因溶解氧不足造成的硝化过程受限制情况,且在进入人工

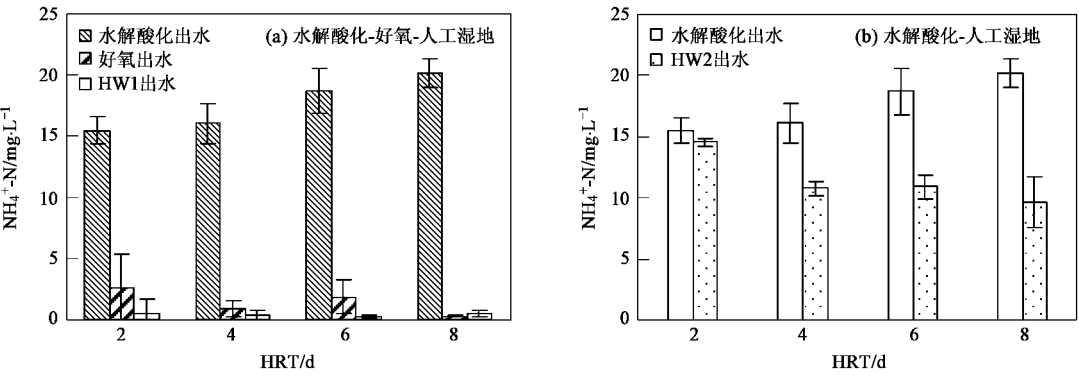


图4 2种工艺 NH_4^+ -N去除效果比较
Fig.4 NH_4^+ -N removal efficiency in two processes

湿地段之前大部分的 NH_4^+-N 已被去除或转化.

水解酸化-人工湿地(工艺 2),在 HW2 的 HRT 为 2、4、6、8 d 工况下, NH_4^+-N 的去除率分别为 6%、33%、42%、52%. HW2 对 NH_4^+-N 的去除率随着 HRT 的延长而提高.

2.2.2 TN 的去除

2 组工艺 TN 的去除效果如图 5 所示. 水解酸化-好氧-人工湿地(工艺 1)中,好氧段的 TN 去除率在 10% ~ 15%,HW1 的 HRT 分别为 2、4、6、8 d 时,工艺 1 对 TN 的去除率分别为 34%、33%、40%、38%. 工艺 1 中好氧段主要强化了硝化过程,将废水中的 NH_4^+-N 转化为了 NO_2^--N 及 NO_3^--N 等形式,但没有进一步转化为 N_2 离开系统,TN 的去除效果一般. 人工湿地去除氮的主要机制为硝化和反硝化^[19-21]. 工艺 1 中 HW1 的 TN 去除率与 HRT 的相

关性并不明显. HRT 的延长会使得人工湿地表现出相对缺氧的环境,有利于反硝化的进行,但反硝化菌属异养型兼性厌氧菌,需要充足的有机碳作为电子受体和营养源才能进行反硝化反应^[22]. 研究表明,有机碳源浓度对人工湿地反硝化程度的影响很大^[23-24]. 本研究中,由于采油废水的可生化性低,难以满足反硝化所需的 C 源,TN 的去除率不能进一步的提高. 在工艺 1 中,人工湿地段去除 TN 的限制步骤在于反硝化过程.

在 HW2 的 HRT 为 2、4、6、8 d 工况下,工艺 2 对 TN 的去除率分别为 9%、25%、30%、33%. 工艺 2 对 TN 去除效果不及工艺 1. HW2 的 TN 去除率与 HRT 有明显的相关性,与 NH_4^+-N 的去除率变化规律相似. 说明在工艺 2 中,人工湿地段去除 TN 的主要限制步骤在于硝化过程.

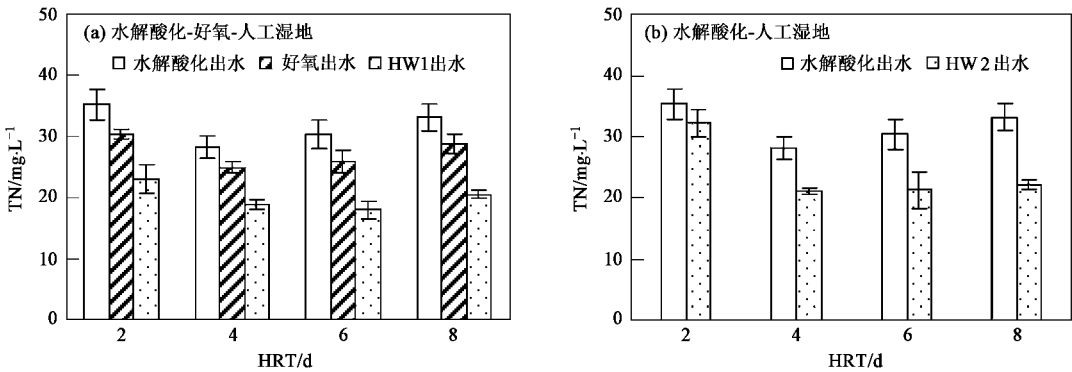


图 5 2 种工艺 TN 的去除效果比较

Fig. 5 TN removal efficiency in two processes

2.3 工艺比较分析

由上述试验结果可知,HW1 的 HRT $\geq$ 2 d,HW2 的 HRT $\geq$ 4 d 时,各工况出水水质均能达到 COD < 80 mg/L、 NH_4^+-N < 15 mg/L 的处理标准. 人工湿地 HRT 的延长有利于对各污染物的去除. 然而,较长的 HRT 会带来更大的占地面积和基建费用. 好氧段的存在可以降低人工湿地段的进水污染物负荷,为人工湿地提供良好的溶解氧条件,提高整个工艺流程对采油废水的处理效果;此外还避免了较高的人工湿地 HRT,大大缓解人工湿地的用地要求,但好氧段需要曝气,能耗较高,也会增加一定的运行和维护费用.

实际工程中应根据情况因地制宜地选择最为适合的工艺流程. 水解酸化-好氧-人工湿地工艺所需的占地面积较小,适用于土地资源紧张的油田. 水解酸化与人工湿地都具有低能耗、低运行费用的特点,水解酸化-人工湿地工艺可应用于用地宽裕的油

田,可显著降低采油废水的处理成本.

3 有机污染物的迁移和降解规律

为考察采油废水处理过程中有机物的迁移和降解规律,采用 GC-MS 对不同处理阶段出水进行了测定和分析. 取样时间为 2008 年 7 月下旬,气温 32.6℃,水温 32.3℃. 进水为经隔油、混凝处理的采油废水,水解酸化段 HRT 为 20 h,好氧段 HRT 为 10 h,人工湿地段 HW1 和 HW2 的 HRT 为 4 d.

3.1 碳原子数及分子量分布变化

碳原子数分布的测定结果如图 6 所示. 采油废水经隔油、混凝处理后的有机物碳原子数分布以 C6 ~ C10 为主,C11 ~ C16、C20 也有少量分布;有机物相对分子量分布主要集中在 80 ~ 160. 经过水解酸化处理后有机物碳原子数分布绝大部分在 C6 ~ C12,碳原子数分布向原子数少的方向变化;同时,未检出有机物相对分子量 > 320 的有机物. 说明

水解酸化工艺能使大分子有机物分解为小分子有机物,有利于后续工艺的降解.

水解酸化-好氧-人工湿地工艺(工艺1)中好氧段出水,有机物碳原子数分布在C10、C14~C18,其中含量最多的为C10及C16;有机物相对分子质量主要分布在120~160、240~280.经检测C10的主要组成为癸烯($C_{10}H_{20}$)、C16的主要组成为十六烷酸($C_{16}H_{32}O_2$),这2种物质都相当稳定^[25],难降解且不溶于水,好氧段对这2种物质的降解效果有限.C3~C9的分布相对较少,说明好氧段对碳原子数较小的有机物有较好的去除效果.HW1出水中C10及C16比例有所下降,说明人工湿地对癸烯($C_{10}H_{20}$)

及十六烷酸($C_{16}H_{32}O_2$)有一定的降解作用.

在水解酸化-人工湿地工艺(工艺2)中,HW2出水有机物碳原子数在C7~C18都有分布,C10与C16出现2个高峰;有机物相对分子质量在120~160、160~280都有分布,相对分子质量在80~120的有机物比例很小,说明人工湿地对小分子有机物处理有很好的处理效果,与水解酸化有很好的互补作用.HW2出水中检出相对分子质量>320的有机物,主要原因是有机物浓度经处理后总量已大大降低,大分子量有机物相对更难以被降解,相对比例得到提高.HW2出水主要组成仍为癸烯($C_{10}H_{20}$)及十六烷酸($C_{16}H_{32}O_2$).

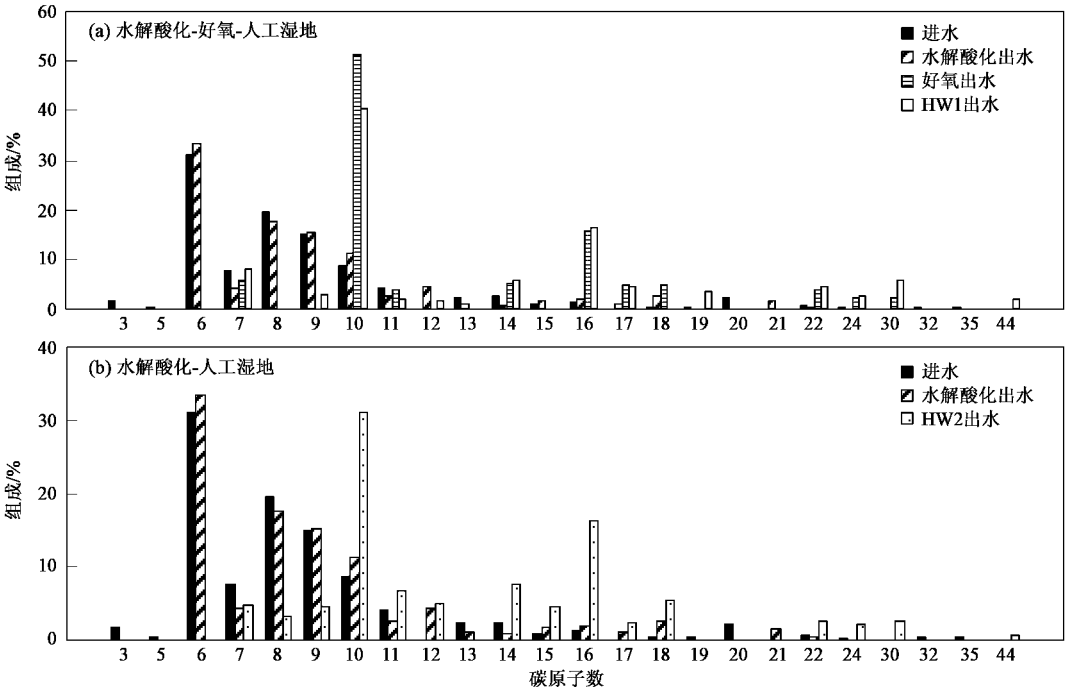


图6 废水中有有机物的碳原子分布

Fig. 6 Distribution of carbon atom number of organic compounds in wastewater

3.2 含苯环有机污染物变化

含苯环类有机物大多具有难降解、“三致”性、高毒性及生物积累性,对人体健康及生态环境构成巨大的威胁^[26~28],许多含苯类有机物被列为了美国EPA^[29]及我国公布的优先污染物名单^[30].本试验中未检测出苯、甲苯,但检测出了二甲苯、乙苯及其他含苯环有机物,其分布情况如图7所示.

由图7可知,2组工艺对苯系类有机污染物都有着很好的去除效果.水解酸化处理能使一部分的苯环有机物开环,而二甲苯及其他苯环有机物比例有所下降,对乙苯的降解能力一般.水解酸化-好氧-人工湿地工艺中,好氧段出水未检测出二甲苯及乙

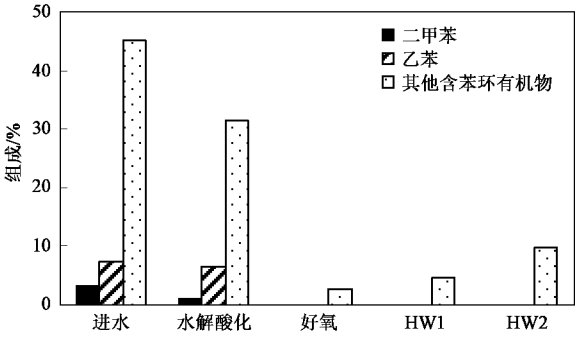


图7 废水中含苯环有机物分布

Fig. 7 Distribution of organic compounds containing benzene ring in wastewater

苯 ,说明好氧对含苯环类有机污染物的处理效果很好 ,HW1 出水中其他苯环有机物比例有所提高. 水解酸化-人工湿地工艺中 ,HW2 出水未检测出二甲苯及乙苯 ,其他苯环有机物的比例较水解酸化出水也大大削减 ,说明人工湿地对含苯环类有机污染物有着良好的处理效果.

3.3 含其他官能团有机污染物变化

表 2 废水中含其他官能团有机物的含量¹⁾/%

官能团	进水	水解酸化	水解酸化-好氧-人工湿地		水解酸化-人工湿地 (HW2)
			好氧段	HW1	
醇	28. 57	10. 88	2. 44	5. 76	5. 59
酮	16. 65	10. 15	6. 81	7. 95	18. 11
酚	14. 03	31. 02	nd	nd	nd
醛	nd	nd	nd	nd	0. 78
羧酸	0. 88	18. 2	6. 81	7. 95	28. 08
醇、酮	1. 39	nd	nd	nd	nd

1) nd 为试验中未检出

水和 HW1 出水含其他官能团有机物分布情况相仿 ,含醇、酮、羧酸有机物比例大大低于水解酸化出水 ,未检测出含酚及含醛有机物. 说明好氧段对含各官能团的有机物都有良好的去除效果. 水解酸化-好氧-人工湿地工艺对含酮及含羧酸有机物的处理效果也优于水解酸化-人工湿地工艺.

4 结论

(1)水解酸化-好氧-人工湿地工艺处理采油废水是可行的. 水解酸化 HRT 为 20 h ,好氧 HRT 为 10 h ,人工湿地 HRT 为 2 d ,出水水质可以达到 $COD \leq 80\text{ mg/L}$, $NH_4^+ -N \leq 15\text{ mg/L}$. 好氧段能缩短人工湿地的 HRT ,改善人工湿地的硝化过程.

(2)水解酸化-人工湿地工艺处理采油废水是可行的. 水解酸化 HRT 为 20 h ,人工湿地 HRT 为 4 d ,出水水质可以达到 $COD \leq 80\text{ mg/L}$, $NH_4^+ -N \leq 15\text{ mg/L}$.

(3)运用 GC-MS 技术分析采油废水中有机物组分在 2 种处理工艺中的迁移和降解变化规律. 水解酸化段污染物向低碳数小分子量转移 ,提高了采油废水的可生化性. 好氧段、人工湿地的有机物变化规律类似 ,对大部分有机污染物、尤其是含苯环类污染物有着良好的处理效果. 但对癸烯($C_{10}H_{20}$)及十六烷酸($C_{16}H_{32}O_2$)等有机物的去除效果一般.

参考文献 :

[1] Ji G D , Yang Y S , Zhou Q , *et al.* Phytodegradation of extra

表 2 为 2 组工艺流程各段出水含其他官能团的有机物含量变化. 可以看出 ,采油废水经隔油、混凝处理后含醇、酮、酚等官能团的有机物比例较高. 经过水解酸化处理后 ,含醇、酮有机物比例下降而含酚有机物比例上升 ,说明水解酸化段对含醇、酮有机物有较好的处理效果 ,而对含酚有机物处理效果一般.

在水解酸化-好氧-人工湿地工艺中 ,好氧段出

heavy oil-based drill cuttings using mature reed wetland : an *in situ* pilot study [J]. *Environment International* , 2004 , **30**(4) : 509-517.

[2] Zhang L H , Xiao H , Zhang H T , *et al.* Optimal design of a novel oil-water separator for raw oil produced from ASP flooding [J]. *Journal of Petroleum Science and Engineering* , 2007 , **59** (3-4) : 213-218.

[3] Li G Y , An T C , Chen J X , *et al.* Photoelectrocatalytic decontamination of oilfield produced wastewater containing refractory organic pollutants in the presence of high concentration of chloride ions [J]. *Journal of Hazardous Materials* , 2006 , **138** (2) 392-400.

[4] Freire D D C , Cammarota M C , Sant ' Anna G L. Biological treatment of oil field wastewater in a sequencing batch reactor [J]. *Environmental Technology* , 2001 , **22**(10) : 1125-1135.

[5] Tellez G T , Nirmalakhandan N , Gardea-Torresdey J L. Kinetic evaluation of a field-scale activated sludge system for removing petroleum hydrocarbons from oilfield-produced water [J]. *Environmental Progress* , 2005 , **24**(1) 96-104.

[6] Qiao X L , Zhang Z J , Yu J L *et al.* Performance characteristics of a hybrid membrane pilot-scale plant for oilfield-produced wastewater [J]. *Desalination* , 2008 , **225**(1-3) : 113-122.

[7] Association I W. *Constructed Wetlands for Pollution Control , Processes , Design , and Operation* [M]. London : IWA Publishing , 2000.

[8] Shackle V J , Freeman C , Reynolds B. Carbon supply and the regulation of enzyme activity in constructed wetlands [J]. *Soil Biology Biochemistry* , 2000 , **32**(13) : 1935-1940.

[9] Vymazal J. The use of sub-surface constructed wetlands for wastewater treatment in the Czech Republic : 10 years experience [J]. *Ecological Engineering* , 2002 , **18**(5) 633-646.

[10] Harris B C , Bonner J S , Autenrieth R L. Nutrient dynamics in

- marsh sediments contaminated by an oil spill following a flood [J]. *Environmental Technology* ,1999 ,**20**(8) :795-810.
- [11] Knight R L , Kadlec R H , Ohlendorf H M . The use of treatment wetlands for petroleum industry effluents [J]. *Environmental Science Technology* ,1999 ,**33**(7) :973-980.
- [12] Ji G D , Sun T H , Ni J R . Surface flow constructed wetland for heavy oil-produced water treatment [J]. *Bioresource Technology* ,2007 ,**98**(2) :436-441.
- [13] Lu M , Zhang Z , Yu W , *et al.* Biological treatment of oilfield-produced water : A field pilot study [J]. *International Biodeterioration Biodegradation* ,2009 ,**63**(3) :316-321.
- [14] 祝威 , 黄翔峰 , 费晓明 . 不同温度条件水解酸化-好氧工艺处理高矿化度采油废水[J]. *环境工程学报* ,2008 ,**2**(6) : 758-761.
- [15] 国家环境保护局 . 水和废水监测分析方法[M].(第三版). 北京 :中国环境科学出版社 ,1998.
- [16] Noorvee A , Poldvere E , Mander U . The effect of pre-aeration on the purification processes in the long-ten-n performance of a horizontal subsurface flow constructed wetland [J]. *Science of the Total Environment* ,2007 ,**380**(1-3) :229-236.
- [17] Tuszyńska A , Obarska-Pempkowiak H . Dependence between quality and removal effectiveness of organic matter in hybrid constructed wetlands [J]. *Bioresource Technology* ,2008 ,**99**(14) :6010-6016.
- [18] 雒维国 , 王世和 , 黄娟 . 潜流型人工湿地低温域脱氮效果研究 [J]. *中国给水排水* ,2005 ,**8**(21) :37-40.
- [19] Molle P , Prost-Boucle S , Lienard A . Potential for total nitrogen removal by combining vertical flow and horizontal flow constructed wetlands : A full-scale experiment study [J]. *Ecological Engineering* ,2008 ,**34**(1) :23-29.
- [20] Paredes D , Kuschik P , Mbawette T S A , *et al.* . New aspects of microbial nitrogen transformations in the context of wastewater treatment-A review [J]. *Engineering in Life Sciences* ,2007 ,**7**(1) :13-25.
- [21] Sun G Z , Austin D . Completely autotrophic nitrogen-removal over nitrite in lab-scale constructed wetlands : Evidence from a mass balance study [J]. *Chemosphere* ,2007 ,**68**(6) :1120-1128.
- [22] Lee C G , Fletcher T D , Sun G Z . Nitrogen removal in constructed wetland systems [J]. *Engineering in Life Sciences* ,2009 ,**9**(1) :11-22.
- [23] Lin Y F , Jing S R , Lee D Y , *et al.* Nitrate removal from groundwater using constructed wetlands under various hydraulic loading rates [J]. *Bioresource Technology* ,2008 ,**99**(16) : 7504-7513.
- [24] Zust B , Schonborn A . Constructed wetlands for wastewater treatment in cold climates : Planted soil filter Schattweid-13 years ' experience[A]. In : Mander U , Jenssen P . (eds). *Constructed wetlands for wastewater treatment in cold climates* [M]. UK : WIT Press ,2003 . 53-68.
- [25] 钟萍 , 孔令仁 , 冯建芳 . 水体中正癸烷和正癸烯的光催化降解 [J]. *中国环境科学* ,2003 ,**23**(2) :122-126.
- [26] Brody J G , Moysich K B , Humblet O , *et al.* Environmental pollutants and breast cancer - Epidemiologic studies [J]. *Cancer* ,2007 ,**109**(12) :2667-2711.
- [27] Oleszczuk P . Persistence of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in sewage sludge-amended soil [J]. *Chemosphere* . 2006 ,**65**(9) :1616-1626.
- [28] Sharma H , Jain V K , Khan Z H . Characterization and source identification of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the urban environment of Delhi [J]. *Chemosphere* ,2007 ,**66**(2) : 302-310.
- [29] EPA . Quality Assurance/Quality Control (QA/QC) for 301(h) Monitoring Programs : Guidance on Field and Laboratory Methods [S]. 1987.
- [30] 周文敏 , 傅德黔 , 孙宗光 . 水中优先控制污染物黑名单 [J]. *中国环境监测* ,1990 ,**6**(4) :1-4.