

聂亚峰, 强志民, 张鹤清, 等. 2011. 内分泌干扰物在城市污水处理厂中的行为和归趋: 综述[J]. 环境科学学报, 31(7): 1352-1362
Nie Y F, Qiang Z M, Zhang H Q, et al. 2011. Behavior and fate of endocrine disrupting chemicals in municipal sewage treatment plants: A review[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 31(7): 1352-1362

内分泌干扰物在城市污水处理厂中的行为和归趋: 综述

聂亚峰^{1,2}, 强志民^{1,*}, 张鹤清¹, 贲伟伟¹

1. 中国科学院生态环境研究中心环境水质学国家重点实验室, 北京 100085
2. 中国人民解放军防化指挥工程学院, 北京 102205

收稿日期: 2011-01-20 修回日期: 2011-02-18 录用日期: 2011-03-02

摘要: 内分泌干扰物作为一类新型污染物, 由于其在环境水体中微量的浓度即可对野生动物产生内分泌干扰效应, 因此引起了人们的广泛关注. 本文以两类主要内分泌干扰物(即类固醇雌激素和酚类内分泌干扰物)作为研究对象, 综述了它们在城市污水处理厂中的浓度水平以及相应的去除效率, 并探讨了不同生物处理工艺、运行操作条件等对去除效率的影响. 此外, 通过分析内分泌干扰物在活性污泥上的吸附和生物降解特征, 提出了其在活性污泥处理系统中可能的去除机制.

关键词: 内分泌干扰物; 雌激素; 活性污泥; 吸附; 生物降解

文章编号: 0253-2468(2011)07-1352-11 中图分类号: X703 文献标识码: A

Behavior and fate of endocrine disrupting chemicals in municipal sewage treatment plants: A review

NIE Yafeng^{1,2}, QIANG Zhimin^{1,*}, ZHANG Heqing¹, BEN Weiwei¹

1. State Key Laboratory of Environmental Aquatic Chemistry, Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085
2. Institute of Chemical Defense, People's Liberation Army, Beijing 102205

Received 20 January 2011; received in revised form 18 February 2011; accepted 2 March 2011

Abstract: Endocrine disrupting chemicals (EDCs), as a class of emerging contaminants, have raised worldwide concern due to their potential disrupting effects on the endocrine system of wild animals even at trace levels in the aquatic environment. This paper reviews the occurrence and removal efficiency of two groups of typical EDCs (i.e., steroid estrogens and phenolic EDCs) in municipal sewage treatment plants, and particularly discusses the effects of different biological treatment processes as well as operational parameters on their removal efficiency. Further, through examining the adsorption and biodegradation characteristics of EDCs, the possible removal mechanisms of EDCs in the activated sludge process are proposed.

Keywords: endocrine disrupting chemicals; estrogen; activated sludge; adsorption; biodegradation

1 引言(Introduction)

近年来, 环境内分泌干扰物(endocrine disrupting chemicals, EDCs) 成为各国学者关注的焦点, 因为它们在环境中极低的浓度就能引起对野生动物的内分泌干扰效应. Purdum 等(1994) 的研究发现, 即使 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ 浓度水平的雌二醇(17β -estradiol,

E2) 或乙炔基雌二醇(17α -ethinylestradiol, EE2) 就可以导致野生雄鱼产生雌性化现象. Kidd 等(2007) 通过 7 年的实验观察发现, 长期暴露于含有 $5\sim 6\text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ EE2 水体中的黑头鲤鱼, 其种群出现严重退化, 原因就是内分泌干扰效应导致这些鱼类的性腺发育异常, 进而影响其繁殖. 可见, 环境中存在的 EDCs 可能对野生动物和人类的繁衍产生潜在和长

基金项目: 国家自然科学基金项目(No. 20707032, 50921064); 国家科技支撑项目(No. 2009BAC57B02)

Supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 20707032, 50921064) and the National Key Technology R&D Program(No. 2009BAC57B02)

作者简介: 聂亚峰(1977—), 男, 博士研究生, E-mail: yfnie_st@rcees.ac.cn; * 通讯作者(责任作者), E-mail: qiangz@rcees.ac.cn

Biography: NIE Yafeng (1977—), male, Ph. D. candidate, E-mail: yfnie_st@rcees.ac.cn; * Corresponding author, E-mail: qiangz@rcees.ac.cn

期的影响。目前,研究最多的 EDCs 主要包括两类,即类固醇雌激素和酚类内分泌干扰物。类固醇雌激素主要包括天然雌激素,如雌酮(Estrone, E1), E2 和雌三醇(Estriol, E3), 以及人工合成雌激素,如 EE2。天然雌激素主要来源于动物和人的日常排泄物,而 EE2 则是避孕药物的主要成分。酚类内分泌干扰物属于外源性雌激素,如双酚 A (Bisphenol A, BPA) 和壬基酚(4-Nonylphenol, NP), 它们是塑料添加剂和非离子表面活性剂的主要成分,这些物质与天然雌激素相比,产生内分泌干扰效应的能力较弱,但由于使用量大,同时难以被生物降解,在环境中可以出现较高的累积浓度,因此其危害也不容小视(Ying *et al.*, 2002)。

已有的研究(Baronti *et al.*, 2000; D'Ascenzo *et al.*, 2003; Ternes *et al.*, 1999b) 表明,城市污水处理厂是环境地表水体中 EDCs 的一个重要来源。目前,生物处理工艺在污水处理设施中应用最广,它能有效去除污水中的常规有机污染物和营养元素(如 N 和 P),但对于新型污染物(如 EDCs),是否也

能有效去除并保证其在出水中的浓度不会导致受纳水体的污染,这需要进行广泛和深入地探讨。对城市污水处理厂中 EDCs 行为和归趋的研究,将有助于综合评价城市污水处理厂的运行效率,控制其出水的生态风险,因此具有重要的现实意义。

2 城市污水处理厂中内分泌干扰物的浓度调查 (Concentrations of endocrine disrupting chemicals in municipal sewage treatment plants)

2.1 污水中内分泌干扰物的浓度

生物处理工艺在对常规有机污染物去除的过程中,污水中含有的微量有机污染物(如 EDCs、药物等)也可能部分甚至全部被微生物降解去除(Andersen *et al.*, 2003; Johnson and Sumpter, 2001; Onesios *et al.*, 2009)。表 1 列出了不同国家研究者对污水处理设施中类固醇雌激素和酚类内分泌干扰物的调查结果,总结了它们在不同处理工艺中的进、出水浓度以及去除效率。

表 1 内分泌干扰物在各种生物处理工艺中的去除效率

Table 1 Removal efficiency of EDCs in various biological treatment processes

化合物	浓度/(ng·L ⁻¹)		去除率	处理工艺	参考文献
	进水	出水			
E1	25.0 ~ 132.0	2.5 ~ 82.0	-22% ~ 95%	传统活性污泥	Baronti <i>et al.</i> , 2000
	44.0	17.0	61%	传统活性污泥	D'Ascenzo <i>et al.</i> , 2003
	51.0 ~ 69.0	8.0	>84%	A/A/O	Clara <i>et al.</i> , 2005
	34.0	72.0	-112%	传统活性污泥	Clara <i>et al.</i> , 2005
	83.0	49.0	41%	生物滤池	Chimchirian <i>et al.</i> , 2007
	58.0	6.3	89%	传统活性污泥	Chimchirian <i>et al.</i> , 2007
	59.0	11.0	81%	SBR	Chimchirian <i>et al.</i> , 2007
	132.0	1.2	99%	氧化沟	Zhou <i>et al.</i> , 2010
E2	4.0 ~ 25.0	0.4 ~ 3.5	59% ~ 98%	传统活性污泥	Baronti <i>et al.</i> , 2000
	11.0	1.6	85%	传统活性污泥	D'Ascenzo <i>et al.</i> , 2003
	54.0	30.0	44%	传统活性污泥	Clara <i>et al.</i> , 2005
	14.0 ~ 35.0	ND	>99%	A/A/O	Clara <i>et al.</i> , 2005
	11.2	5.4	52%	生物滤池	Chimchirian <i>et al.</i> , 2007
	161.6	1.5	99%	传统活性污泥	Chimchirian <i>et al.</i> , 2007
	22.0	1.0	96%	SBR	Braga <i>et al.</i> , 2005
	131.0	47.7	64%	A/A/O	Zhou <i>et al.</i> , 2010
31.7	ND	>99%	氧化沟	Zhou <i>et al.</i> , 2010	
E3	24.0 ~ 188.0	0.4 ~ 18.0	77% ~ 99%	传统活性污泥	Baronti <i>et al.</i> , 2000
	72.0	2.3	97%	传统活性污泥	D'Ascenzo <i>et al.</i> , 2003
	79.9	3.9	95%	生物滤池	Chimchirian <i>et al.</i> , 2007
	259.0	2.2	98%	传统活性污泥	Chimchirian <i>et al.</i> , 2007

续表 1

化合物	浓度/(ng·L ⁻¹)		去除率	处理工艺	参考文献
	进水	出水			
	505.5	ND	>99%	A/A/O	Zhou <i>et al.</i> 2010
	134.9	ND	>99%	氧化沟	Zhou <i>et al.</i> 2010
	261.0	<2.0	99%	A/A/O	Drewes <i>et al.</i> 2005
	138.0	4.0	97%	传统活性污泥	Drewes <i>et al.</i> 2005
EE2	0.4 ~ 13.0	ND ~ 1.7	52% ~ 100%	传统活性污泥	Baronti <i>et al.</i> 2000
	8.0	5.0	38%	传统活性污泥	Clara <i>et al.</i> 2005
	4.0	3.0	25%	A/A/O	Clara <i>et al.</i> 2005
	1.2	0.6	55%	生物滤池	Chimchirian <i>et al.</i> 2007
	873.8	77.9	91%	氧化沟	Zhou <i>et al.</i> 2010
	<5.0	<0.1	98%	SBR	Chimchirian <i>et al.</i> 2007
	1.9	<0.7	63%	A/A/O	Drewes <i>et al.</i> 2005
	14.4	4.1	72%	传统活性污泥	Drewes <i>et al.</i> 2005
BPA	334.0	32.0	90%	传统活性污泥	Laganà <i>et al.</i> 2004
	3642.0	ND	>99%	A/A/O	Drewes <i>et al.</i> 2005
	470.0	19.0	96%	传统活性污泥	Drewes <i>et al.</i> 2005
	1153.0 ~ 1255.0	723.0	~40%	A/A/O	Clara <i>et al.</i> 2005
	676.0	33.0	95%	传统活性污泥	Pothitou and Voutsas 2008
	730.0	150.0	79%	A/A/O	Stasinakis <i>et al.</i> 2008
	700.0	61.0	91%	A/A/O	Zhou <i>et al.</i> 2010
	806.0	57.0	93%	氧化沟	Zhou <i>et al.</i> 2010
	542.0	162.0	70%	A/A/O	Körner <i>et al.</i> 2000
NP	6573.0	1649.0	75%	传统活性污泥	Laganà <i>et al.</i> 2004
	8172.0	1428.0	83%	A/A/O	Drewes <i>et al.</i> 2005
	13080.0	2177.0	83%	传统活性污泥	Drewes <i>et al.</i> 2005
	1574.0	786.0	50%	传统活性污泥	Pothitou and Voutsas 2008
	230.0	180.0	21%	A/A/O	Stasinakis <i>et al.</i> 2008
	101.3	51.7	49%	A/A/O	Zhou <i>et al.</i> 2010
	43.9	15.5	65%	氧化沟	Zhou <i>et al.</i> 2010
	2130.0	320.0	85%	A/A/O	Körner <i>et al.</i> 2000

注: ND 为未检出.

表 1 中, E1 和 E2 的最高进水浓度分别达到了 132.0 ng·L⁻¹ 和 131.0 ng·L⁻¹, 比较接近. E1 的最高出水浓度为 72 ng·L⁻¹, 比进水浓度还高. 另外 Baronti 等(2000) 对罗马附近 6 个污水处理厂的调查发现, E1 的平均去除率仅有 61%, 而且在 30 组样品中, 有 4 组样品的 E1 出水浓度高于进水浓度. 但 E2 的最高出水浓度仅为 47.7 ng·L⁻¹, 所有的出水浓度均低于进水浓度, 而且在某些工艺的出水中, 甚至不能检出 E2. 这些结果表明, 污水处理厂对 E2 的去除效率高于 E1. 表 1 中的去除率数据也反应了这一点. 对于 E2, 有多种工艺的去效率可以达到 99%.

由动物或人体排出的雌激素主要是以葡萄糖苷酸或硫酸盐的结合态形式存在 (Layton *et al.*,

2000). 而在孕晚期妇女的尿液中, 大部分 E1 是硫酸盐结合态 (Estrone-3-sulfate, E1-3S) 形式存在 (Andreolini *et al.*, 1987). 在污水中, 以结合态形式存在的 E2 和 E1 比例可以分别达到 50% 和 58% (Adler *et al.*, 2001). E2 葡萄糖苷酸结合态 (17β-Estradiol-(17 or 3)-β-D-glucuronide) 能被活性污泥快速分解, 15 min 之内自由态的 E2 和 E1 就可同时被检出 (Ternes *et al.*, 1999a). 在活性污泥中, 大量微生物 (如 *Escherichia coli*) 可以产生 β-葡萄糖苷酸酶, 它能有效分解污水中葡萄糖苷酸结合态物质; 而对于硫酸盐结合态物质, 由于缺乏相应的降解酶, 因此它们的降解速度较慢. D'Ascenzo 等 (2003) 的调查证实, 污水处理设施可以完全去除雌激素的葡萄糖苷酸结合态, 但对于 E1-3S, 去除率仅为

64%。由于 E1-S 的降解速度较慢, 它可以进入污水处理设施的二级生物处理单元并在其中发生分解。这可能导致出水中 E1 浓度升高 (Johnson and Sumpter 2001)。Carballa 等 (2004) 对不同处理单元的调查也发现, 在传统活性污泥工艺的二级处理单元, E1 浓度显著上升。另一方面, 好氧活性污泥的批次实验证明, E2 可以降解为 E1 (Ternes *et al.*, 1999a), 这是出水中 E1 浓度较高的另一重要原因 (Onda *et al.*, 2003; Johnson and Sumpter 2001)。Lee 等 (2002) 还发现, 在好氧和厌氧条件下, 活性污泥均能使 E2 迅速降解为 E1, 并且没有其它稳定的降解产物生成。

有观点认为在污水处理厂中, E1 应成为最受关注的内分泌干扰物, 因为它进入受纳水体的量是 E2 的 10 倍以上, 而它的雌激素活性又可以达到 E2 的一半 (D'Ascenzo *et al.*, 2003), 因此产生的综合效应最高。与自由态雌激素相比, 虽然结合态雌激素具有很小的雌激素活性 (Matsui *et al.*, 2000), 但它们进入地表水体之后会离解为自由态, 从而产生更高的内分泌干扰效应, 这个问题也必须给予关注。

在 4 种雌激素中, E3 的进水浓度最高, 可以达到几百 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ 浓度水平, 但由于其生物降解活性较高, 因此出水浓度始终保持在较低水平。在各种工艺中, 它的去除效率波动最小, 大部分的去除率都可以达到 95% 以上。EE2 属于人工合成雌激素, 它的进水浓度应与日常使用量有关, 在大部分研究中, 其进水浓度仅为几个 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ 。但 Zhou 等 (2010) 对北京某污水厂的检测结果显示, EE2 进水浓度达到了 $873.8 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$, 明显高于其它研究中的浓度水平, 这可能因为其在使用 GC-MS 检测 EE2 时, 没有去除样品基质产生的干扰所致。Ternes 等 (1999b) 的研究指出, 当使用 GC-MS 作为检测手段时, 样品基质能够在与 EE2 保留时间相同的位置出峰, 并且具有与 EE2 相同的特征离子 (m/z 425 和 440)。因此在使用质谱检测 EE2 时, 如果使用上述特征离子作为定量离子, 可能导致 EE2 的检测结果偏高。EE2 在活性污泥中的生物降解速率较低 (Urase and Kikuta 2005), 因此如表 1 所示, 在很多研究中, 它的去除效率也较低。Ternes 等 (1999a) 的好氧活性污泥培养实验证实, EE2 的降解去除明显慢于 E1 和 E2。

在酚类 EDCs 中, BPA 的生物降解活性较高 (Birkett and Lester 2003), 它在污水处理设施中的

去除率一般可以保持在 90% 以上 (见表 1), 但与雌激素相比, 由于其进水浓度较高, 因此相应的出水浓度也较高。NP 是非离子表面活性剂壬基酚聚氧乙烯醚 (NPEOs) 的降解产物, 由于它的使用量较大, 在 6 种目标 EDCs 中, 它的进、出水浓度是最高的。NPEOs 的聚乙氧基长链很容易氧化断裂而缩短, 因为亲水性的乙氧基团比憎水性的烷基包含有更多的碳, 它们可以作为微生物的营养源。随着聚乙氧基团链长度的缩短, 苯环和烷基对 NPEOs 可生化性和水溶性的限制愈来愈强, 导致它的生物降解活性降低 (Birkett and Lester 2003)。由于 NP 具有高度的亲脂性, 其大部分可被活性污泥颗粒吸附, 因此虽然它的生物降解活性较低, 却依然可以达到 80% 以上的去除效率, 但去除率可能受不同工艺条件和活性污泥性质的影响, 而产生较大波动 (见表 1)。

总体看来, 生物处理工艺对 6 种目标 EDCs 具有较高的去除效率, 但它还不能使出水中雌激素和酚类内分泌干扰物的浓度低于可能造成水生生物产生内分泌干扰效应的浓度水平 (Purdum *et al.*, 1994)。例如, 在好氧污泥的批次培养实验中, E2 和 E1 可以被快速降解, 24 h 的去除率可以达到 95% 以上, 然而即使培养时间达到 120 h, 污水中 E1 以及产生的雌激素效应还可以被检出 (Servos *et al.*, 2005)。因此, 对于污水处理设施出水中痕量 EDCs 可能对地表水生态产生的负面影响还应持续关注。

2.2 活性污泥中内分泌干扰物的浓度

大部分 EDCs 属于亲脂性物质, 它们进入活性污泥处理系统之后, 很快会被污泥吸附, 因此活性污泥是 EDCs 在处理过程中的一个重要的汇。但目前已有的研究主要集中在污水相, 而污泥相很少涉及, 原因可能是污泥中 EDCs 的检测非常困难。但是对活性污泥中 EDCs 的监测又非常重要, 它将有助于我们解析 EDCs 在活性污泥中的迁移和转化规律, 进而评估 EDCs 在活性污泥系统中的归趋。表 2 列出了一些研究者对活性污泥中 5 种 EDCs 的检出浓度。BPA 和 NP 在活性污泥中的浓度远高于雌激素。这可能有以下几方面原因: ①与雌激素相比, 污水中 BPA 和 NP 的浓度较高, 可以达到 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 浓度水平 (表 1); ②NP 具有较强的亲脂性, 其 K_{ow} 值是雌激素的 100 倍以上, 更容易被污泥吸附; ③NP 的生物降解活性较差, 因此也更容易在污泥中累积。我国学者对污水处理厂污泥中的 EDCs 也有研究, 如对北京某污水处理厂污泥的检测表明, NP 和 BPA

的浓度分别为 $22.8 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $31.5 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ (沈钢等 2005). 我们利用自己开发的分析方法 (Nie *et al.* 2009) 检测了分别位于北京和上海的两座大型污水处理厂的活性污泥, E2 和 EE2 在所有样品固相中均未检出, E1 和 E3 的浓度也仅在 $9.7 \sim$

$22.1 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ SS 之间; 与国外研究者的结果相似, BPA 和 NP 在污泥固相中的浓度更高, 分别达到了 $101.3 \sim 127.3 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ SS 和 $2308.7 \sim 2323.6 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ SS.

表 2 活性污泥中雌激素和酚类内分泌干扰物的浓度

Table 2 Concentrations of estrogens and phenolic endocrine disrupting chemicals in activated sludge

地点	浓度/($\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$)					参考文献
	E1	E2	EE2	BPA	NP	
德国	$< \text{LOQ}^a \sim 37$	$5 \sim 17$	$< \text{LOQ}^a \sim 4$	-	-	Ternes <i>et al.</i> 2002
	7	1.7	3	-	-	Andersen <i>et al.</i> 2003
西班牙	-	-	-	-	12440 ~ 143690	Aparicio <i>et al.</i> 2007
希腊	-	-	-	620	110 ^c	Gatidou <i>et al.</i> 2007
	$< \text{LOQ}^b$	$< \text{LOQ}^b$	-	29.9	1089	Pothitou and Voutsas 2008
	-	-	-	1750	40 ~ 450 ^c	Stasinakis <i>et al.</i> 2008

注: a. $2 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$; b. $5 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$; c. 仅为 4-n-NP 的浓度.

由于活性污泥吸附了大量 EDCs, 因此对于污水处理厂剩余污泥的处理必须谨慎, 以免造成环境的二次污染. Andersen 等(2003) 对污水处理厂的研究发现, 消解池污泥中雌激素浓度与初沉池污泥的浓度相近, 因此推测雌激素在污泥消解过程中很难降解. 但也有模拟实验显示, 在中温 (37°C) 和高温 (55°C) 消解条件下, EE2 的去除率可以达到 86%, E1 和 E2 的平均去除率为 88% (Carballa *et al.*, 2007). 上述结果表明, 消解条件可能对污泥中雌激素的降解去除有重要影响, 但这还需要对污水处理厂的消解污泥进行更多调查以证实.

3 影响城市污水处理厂中内分泌干扰物去除效率的因素 (Factors influencing the removal of endocrine disrupting chemicals in municipal sewage treatment plants)

3.1 生物处理工艺

表 1 总结了不同生物处理工艺中 EDCs 的去除情况. 可以看出, 它们的去除效率存在差异. 例如对于 EE2, 它的去除率范围在 25% ~ 98%, 波动较大. Andersen 等(2003) 对德国污水处理厂的研究发现, EE2 仅在具有脱氮除磷的活性污泥工艺中才具有较高的去除率 ($> 90\%$), 而传统活性污泥工艺对其去除效果较差. 具有硝化功能的活性污泥系统与传统活性污泥法相比, 对雌激素的去除效率更高 (Servos *et al.* 2005), 这可能与硝化微生物的存在有关 (Shi *et al.* 2004). 而且研究发现, EE2 的生物转化率与氨氮的生物转化率之间具有线性关系 (Yi and

Harper 2007). 但也有研究者提出了不同观点, 认为 EE2 的降解与氨氧化菌无关, 高浓度亚硝酸盐与 EE2 的反应以及异养微生物是 EE2 降解的主要原因 (Gaulke *et al.*, 2008). 由此推断, 在实际的污水处理设施中, 因为亚硝酸盐氮浓度一般很低, 因此异养微生物对 EE2 的降解应该是主要原因. Koh 等 (2009) 的研究结果支持了这一观点, 他也认为硝化系统运行泥龄较长, 有利于世代周期长的异养微生物生长, 而这些微生物可以充分利用有机微污染物作为碳源. Ren 等 (2007) 的培养实验则提供了直接证据, 当污泥中氨氧化菌 (AOB) 和亚硝酸盐氧化菌 (NOB) 被高温灭活后, 经过 8h 以上培养, 还能观察到水中 TOC 和雌激素浓度的降低, 可以推断这与异养微生物有关.

需要指出的是, 表 1 中不同研究得到的 EDCs 浓度和去除效率很难全面、精确地进行对比, 因为不同研究中生物处理工艺的运行条件可能均不相同, 而且研究采用的采样方法、分析方法也存在较大差异, 数据的可比性差. 为了克服这种问题, 一些研究者集中对不同处理工艺进行了对比研究. Svenson 等 (2003) 采用 YES (Yeast Estrogen Screen) 生物检测技术对瑞士 20 个不同污水处理设施进行了调查, 其处理工艺包括化学沉淀、活性污泥和生物滤池 3 类. 结果表明, 活性污泥系统对雌激素效应具有最高的去除效率, 而生物滤池的去除效果好于化学沉淀, 它们平均的去除率分别达到 81%、28% 和 18%. Zhou 等 (2010) 调查了北京地区 3 个分别采用厌氧/缺氧/好氧 (A/A/O)、缺氧/好氧 (A/O) 和

厌氧/氧化沟工艺的污水处理厂,结果显示氧化沟工艺对雌激素的去除效率更高. Gabet-Giraud 等(2010)对14个包含各种主要生物处理工艺(包括具有硝化功能的活性污泥法、生物滤池、生物转盘和膜生物反应器)的污水处理厂进行了详细调查,对比了这些工艺对雌激素去除的差别,结果显示对于E1、E2和E3,在不同工艺中它们的去除率波动变化依次减小,其平均去除率都可以达到90%以上,从而证明生物处理工艺对雌激素具有较好的去除效果.

以上结果表明,与其它处理工艺相比,污水处理厂中广泛应用的活性污泥法对于污水中EDCs的去除是有效的.然而,不同处理工艺的活性污泥系统可能存在微生物种群的差异,进而产生对不同EDCs去除效率的差别.目前,这方面的研究结果还存在一些矛盾和争议,需要开展更多的研究工作.

3.2 运行操作条件

泥龄(SRT)和水力停留时间(HRT)是活性污泥系统中重要的运行参数. Clara 等(2005)认为可以应用SRT评估活性污泥系统对EDCs和其它有机微污染物的去除能力.很多针对污水处理厂的研究也重点调查了这个参数. Zhou 等(2010)和 Johnson 等(2005)的研究都发现,SRT时间越长越有利于雌激素的去除.但也有调查显示,SRT和HRT与EDCs的去除并没有显著的统计相关性(Servos *et al.*, 2005).作者认为这可能是不同设施的进水和处理工艺特征差异较大导致,因为在最高的HRT(>27 h)以及SRT(>35 d)条件下,雌激素的去除效率还是最高.可以推测,HRT时间越长,污水与污泥中生物体的接触时间就越长,去除效率应该越高;而SRT时间越长,则有利于生长速率较慢的微生物繁殖,促进生物处理系统中微生物种群的多样化,这有利于污水中有机微污染物的去除(Kreuzinger *et al.*, 2004).李咏梅等(2009)利用实验室装置模拟了A/A/O工艺,调查了SRT和HRT对E2和EE2降解的影响,结果表明HRT(6~12 h)对EE2的去除效率(61%~86%)影响明显,另外当SRT为20 d时,EE2的去除效率最高.

温度是另一个影响生物处理工艺的重要参数.一般来说,温度越高,微生物的活性越强,有机物的去除效率也越高.在污水处理厂中,20℃时E1和E2的平均去除率高于10℃,并且在不同处理工艺中,20℃时去除率的差别更小(Gabet-Giraud *et al.*,

2010).季节变化是导致污水处理厂运行温度变化的重要原因,特别是在高纬度的严寒地区,冬夏季节变化使运行温度的差异更大. Jin 等(2008)曾对南方武汉地区污水处理厂不同季节进出水中EDCs浓度和它们的雌激素效应进行了调查,发现E1和E3在进出水中的浓度冬季高于夏季,但NP的趋势相反,E2和BPA没有明显的季节性变化特征.马军等(2009)采用YES法对东北地区某污水处理厂中EDCs的雌激素效应的季节性变化进行了检测,发现出水中检出的雌激素效应冬春季高,而夏秋季低,生物处理工艺对雌激素效应的去除效率也是夏季高于冬季.我们对位于北京的一家使用A/A/O工艺的大型城市污水处理厂进行了连续4个季节的监测.结果表明,夏季时,该处理工艺对雌激素具有很高的去除效率,出水中E2、E3和EE2均不能检出;但冬季时,其去除效率则明显下降,E1和E2的出水浓度远高于进水浓度(Nie *et al.*, 2011).

综上所述,对于地处严寒地区的城市污水处理厂,在冬季为了增加对污水中EDCs的去除效率,适当提高活性污泥系统的SRT和HRT,以及对处理设施采用一些保温措施,将是有效的解决途径.

4 内分泌干扰物在活性污泥中的行为(Behavior of endocrine disrupting chemicals in activated sludge)

与实际污水处理设施相比,实验室的模拟实验更容易控制各种实验条件(如废水组成、目标物浓度等)和运行参数(如SRT、HRT和温度等),有利于准确掌握EDCs在活性污泥中的吸附和生物降解机制及其影响因素,因此这方面的报道较多.

4.1 内分泌干扰物在活性污泥中的吸附

Andersen 等(2005)研究了E1、E2和EE2在活性污泥上的等温吸附过程,发现它们符合Freundlich和线性分配模型,根据拟合结果,得到的E1、E2和EE2的固-液分配系数 K_d 分别为 $402 \text{ L} \cdot \text{kg}^{-1}$ 、 $476 \text{ L} \cdot \text{kg}^{-1}$ 和 $584 \text{ L} \cdot \text{kg}^{-1}$.据此可以估算出在活性污泥的固-液混合体系中,E1、E2和EE2被污泥固相吸附的量应分别为61%、66%和70%.因此当含有雌激素的污水进入活性污泥系统之后,大部分雌激素会被污泥颗粒吸附,这也是污水中雌激素能够快速去除的重要原因.另外,根据污水处理厂的常规运行参数,可以计算出剩余污泥吸附的雌激素量占处理总负荷的比例约为1.5%~1.8%,因此雌激素随剩余污泥的排出不会是它们在污水处理厂中去除的重要途径.E1、E2、E3和EE2在活性污泥上的吸附

动力学研究表明,它们的吸附过程非常迅速,10 min之内就能接近吸附平衡(Ren *et al.*, 2007). BPA在好氧活性污泥上的吸附同样迅速,经过15 min,即可达到最大吸附量的81%,等温吸附实验结果显示,它的 K_d 值为 $336 \text{ L}\cdot\text{kg}^{-1}$, Freundlich和线性分配模型也同样适用(Zhao *et al.*, 2008). 在6种目标EDCs中,污泥对NP的吸附能力最强,它的 K_d 值可以达到 $5840 \text{ L}\cdot\text{kg}^{-1}$,等温吸附过程也符合 Freundlich模型(Hung *et al.*, 2004).

4.2 内分泌干扰物在活性污泥中的生物降解

EDCs被活性污泥吸附的同时,也可被生物降解转化. Urase等(2005)建立了雌激素、BPA在活性污泥上的吸附、降解模型,根据批次实验的结果拟合得到了各目标物在污泥固-液两相上的分配系数,以及它们的生物降解速率. 其降解速率的大小依次为 $E2(6.839 \text{ h}^{-1}) > E1(0.109 \text{ h}^{-1}) > BPA(0.028 \text{ h}^{-1}) > EE2(0.013 \text{ h}^{-1})$. Hashimoto等(2009)分别研究了雌激素在活性污泥固、液两相中的降解特征. 结果显示,在好氧条件下,当雌激素加入到活性污泥系统中,由于污泥固相的吸附作用,它在液相中的浓度迅速下降,但在固相中的浓度上升,之后由于生物降解作用,固相中的浓度开始下降. 但在缺氧条件下, E1和E2在污泥固、液两相间达到吸附平衡之后,它们的浓度均能保持较长时间($>4\text{h}$),因此缺氧条件对污水中雌激素的降解去除是不利的. NP在好氧活性污泥中的生物降解活性较低(Chang *et al.*, 2005),它在批次培养实验和生物反应器中测定的降解速率常数分别为 0.006 h^{-1} 和 0.009 h^{-1} ,远小于雌激素和BPA的降解速率;但在加入酵母萃取物和表面活性剂的条件下,以及升高温度时,可以明显提高NP的降解速率. 在生物降解产物研究方面,对于类固醇雌激素,由于其具有较高的生物降解活性,因此关注较少;但对于较难生物降解的NP及其前体物NPEOs,则有大量关于其生物降解机制的报道, Ying等(2002)对此进行了很好的总结.

温度及SRT等运行操作条件可以影响活性污泥的生物降解特性,进而对EDCs的降解产生影响. Suzuki等(2006)报道了低温以及不同有机污染负荷下活性污泥对E1和E2的生物降解效率,结果表明,在低温条件下(5°C),由于污泥中微生物的活性降低, E1的降解趋势明显下降; E1和E2在高、低负荷污泥中的降解趋势没有明显差别,原因则只有对

污泥中微生物种群进行分析之后才能解释. Stasinakis等(2010)模拟了在不同SRT(3 d、10 d、20 d)条件下培养的污泥对NP和BPA的降解,他发现SRT=3d的污泥对目标物的降解速率更快,但这与前文所述实际污水处理设施中的经验相反(Clara *et al.*, 2005). 作者认为原因可能是短泥龄污泥中异养微生物的相对量大于长泥龄的污泥(Joss *et al.*, 2006). 以上结果说明,仅通过模拟实验对污泥SRT的影响进行研究,可能存在一定的局限性. 因为在实际的污水处理系统中, SRT与污泥浓度以及污泥中微生物群落组成等因素均有密切关系,因此EDCs的去除效率也表现为综合作用的结果.

5 内分泌干扰物在活性污泥处理系统中的去除机制 (Removal mechanism of endocrine disrupting chemicals in activated sludge)

目前,在城市污水处理厂中广泛应用的活性污泥系统一般分为两级处理. 一级处理主要包括格栅和初沉池,它们的功能是去除污水中较大的固体物质和无机颗粒物,由于仅利用重力沉降等物理作用,因此对污水中溶解态和悬浮态有机物的去除能力有限. 对实际污水处理厂的调查也显示,污水中EDCs在一级处理中不能被有效去除(Andersen *et al.*, 2003; Ternes *et al.*, 1999b). 污水中雌激素的葡萄糖苷酸结合态物质在进入处理设施之前就可被有效分解,转变为自由态,但硫酸盐结合态物质则有较长的分解周期. 另外, NP的前体NPEOs也可能在此过程发生分解,这些因素可能导致污水中EDCs浓度在经过一级处理之后不会显著下降,反而可能上升(马军等, 2009).

二级处理为活性污泥生物处理工艺. 当污水进入生物反应器之后, EDCs可以被污泥颗粒吸附,使其从污水中迅速去除,之后它们被污泥颗粒中的微生物降解. 这一过程可以用以下方程(Khanal *et al.*, 2006)表示:

$$\text{液相: } \frac{dC_w}{dt} = -k_{tr}(K_d C_w - C_s) X \quad (1)$$

$$\text{固相: } \frac{dC_s}{dt} = k_{tr}(K_d C_w - C_s) X - k_1 C_s X \quad (2)$$

式中, C_w 为污水中EDCs浓度($\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$); k_{tr} 为EDCs的液-固转移系数(d^{-1}); K_d 为EDCs在污泥固-液相间的分配系数($\text{L}\cdot\text{kg}^{-1}$); C_s 为污泥固相中EDCs浓度($\text{ng}\cdot\text{kg}^{-1}$); k_1 为EDCs在污泥固相中的生物降解速率(d^{-1}); X 为活性污泥的浓度($\text{kg}\cdot\text{L}^{-1}$). 另外根

据活性污泥培养实验, 污水中 EDCs 的生物降解符合准一级反应动力学方程(DEPA 2004) , 因此可按式(3) 表述:

$$\frac{dC}{dt} = -k_{\text{bio}} \times \text{MLVSS} \times C \quad (3)$$

式中 k_{bio} 为 EDCs 降解去除的表观一级反应速率常数($\text{L} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$) ; MLVSS 为混合液体挥发性悬浮固体浓度($\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$) . 综合以上 3 个方程, 可以发现二级处理出水中 EDCs 的浓度由以下两方面因素决定:

①EDCs 的物理化学特性, 即它们的 K_d 和 k_{bio} 值, K_d 和 k_{bio} 值越大, 出水中 EDCs 浓度越低; ②活性污泥系统的操作运行条件, 包括 SRT 和 MLVSS 浓度, 同样它们的值越大, 出水中 EDCs 浓度也越低. 在活性污泥系统中, SRT 与 MLVSS 浓度具有一定的相关性, SRT 增大会导致生物反应器中 MLVSS 浓度升高. 另外, SRT 的增大还可能改变活性污泥中微生物的种群结构, 有利于提高对 EDCs 的生物降解速率.

通过建立污水中 EDCs 降解去除模型, 利用批次实验得到 EDCs 在活性污泥中吸附和降解的速率常数, 就可以实现对污水处理设施中 EDCs 去除过程的模拟. 但在已有研究中, 模型计算得到的雌激素去除效率高于污水处理设施的实际去除效率(Joss *et al.* 2004) , 说明目前建立的模型可能还存在不足: 如模型假设与实际情况不符; 通过模拟实验得到的一些关键参数(如 K_d 和 k_{bio}) 与实际污泥系统并不完全一致. 这些因素均可导致模型计算的误差.

活性污泥对 EDCs 的吸附和生物降解是污水中 EDCs 去除的主要原因, 由此可将 EDCs 在污水处理系统中的归趋划为 3 类: ①生物降解; ②随二级出水排出; ③被剩余污泥吸附. 但是对于吸附和生物降解所起的作用, 哪一种是关键因素还存在争议(Auriol *et al.* 2006) . Koh 等(2009) 根据质量守恒原理, 在具有硝化-反硝化功能的活性污泥系统中, 估算了 EDCs 通过 3 种不同途径去除的比例. 结果表明, 雌激素的生物降解比例约为 70% ~ 76% . 而 NP 及其前体的生物降解比例仅为 41% ~ 55% . 剩余污泥的排放是其去除的另一重要途径, 比例约为 28% ~ 42% . 由此可见, 在活性污泥系统中, 生物降解对于雌激素的去除是最重要的. 但对于难生物降解、亲脂性强的酚类内分泌干扰物(如 NP) , 污泥吸附和生物降解都是其去除的重要途径.

6 结论和建议(Conclusions and suggestions)

1) 雌激素和酚类内分泌干扰物在污水处理设

施进水中的浓度具有显著差异, 雌激素的浓度一般为 $\text{ng} \cdot \text{L}^{-1}$ 水平, 酚类内分泌干扰物可达到 $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 水平. 总体看来, 生物处理工艺对这两类 EDCs 具有良好的去处效果, 但出水 EDCs 的浓度还是可能高于产生内分泌干扰效应的浓度阈值, 因此出水对地表水体的长期生态影响有待进一步研究.

2) 由于大部分 EDCs 具有亲脂性, 极易被活性污泥吸附, 因此对于剩余污泥的处置应注意避免造成二次污染. 在活性污泥固相中, 酚类内分泌干扰物的浓度远高于雌激素浓度.

3) 不同的生物处理工艺以及运行操作条件对目标 EDCs 的去除均能产生影响. 相对而言, 活性污泥法具有更好的处理效果. 活性污泥系统中 SRT、HRT 和运行温度的提升均有利于污水中 EDCs 的去除. 由于污水中硫酸盐结合态雌激素分解较慢, 在温度较低的冬季, 它们可能大量进入污水处理系统并在其中分解, 从而导致出水中雌激素浓度显著升高, 影响其去除效率. 这方面还有待更深入的研究.

4) 目标 EDCs 在活性污泥上的吸附和生物降解特征存在较大差异. NP 在活性污泥上的分配系数最高, 约为雌激素的 10 倍以上, 但它的生物降解活性很低, 远小于雌激素.

5) 活性污泥系统对污水中目标 EDCs 的去除主要取决于两方面的因素: 即目标物的生物、化学特性以及活性污泥系统的运行条件. 性质不同的 EDCs 在活性污泥系统中的去除机制也不尽相同. 雌激素主要通过生物降解途径去除, 但对于难生物降解、亲脂性强的酚类内分泌干扰物(如 NP) , 生物降解和剩余污泥吸附都发挥了重要作用.

对城市污水处理厂中 EDCs 的研究, 今后还应重点关注以下几个方面:

1) 虽然目前已有大量关于环境介质中 EDCs 分析方法的报道, 但还缺乏对复杂基质样品的一些简单、快速的样品前处理技术, 以及高灵敏检测技术, 不能满足检测产生内分泌干扰效应阈值浓度的需要. 另外, 对污水中不同形态雌激素进行同步监测也是研究方向之一.

2) 雌激素进入污水处理设施之前, 可能以多种结合态形式存在, 而季节变化是否会导致进水中不同形态雌激素比例的变化, 进而影响雌激素的去除, 这方面研究还未见报道.

3) 目前剩余污泥减量化技术的研究是一个热点, 但这些技术是否会引起污泥中吸附的大量 EDCs

被重新释放到污水相,进而影响处理系统的效率,这需要进一步评估,以确保污水处理厂出水的生态安全性。

4) 污水处理厂 EDCs 去除的模拟计算与实测数据还存在差距。如何进一步优化模型,并将模型计算结果应用于实践,这也是今后需要思考的问题。

责任作者简介:强志民(1970—),男,中国科学院“百人计划”入选者,中国科学院生态环境研究中心环境水质学国家重点实验室研究员,博士生导师,ASCE-Journal of Hazardous, Toxic, and Radioactive Waste 副主编,美国密苏里科技大学兼职教授。研究领域包括新型污染物的迁移转化与控制处理、安全消毒及污染河流修复等,目前已发表包括 ES&T, Water Res J Chromatogr A 等 SCI 期刊论文约 40 篇,中文核心期刊论文约 20 篇。

参考文献(References):

- Adler P, Steger-Hartmann T, Kalbfus W. 2001. Distribution of natural and synthetic estrogenic steroid hormones in water samples from Southern and Middle Germany [J]. *Acta Hydrochimica Et Hydrobiologica*, 29(4): 227-241
- Andersen H, Siegrist H, Halling-Sorensen B, et al. 2003. Fate of estrogens in a municipal sewage treatment plant [J]. *Environmental Science & Technology*, 37(18): 4021-4026
- Andersen H R, Hansen M, Kjolholt J, et al. 2005. Assessment of the importance of sorption for steroid estrogens removal during activated sludge treatment [J]. *Chemosphere*, 61(1): 139-146
- Andreolini F, Borra C, Caccamo F, et al. 1987. Estrogen conjugates in late-pregnancy fluids extraction and group separation by a graphitized carbon black cartridge and quantification by high performance liquid chromatography [J]. *Analytical Chemistry*, 59(13): 1720-1725
- Aparicio I, Santos J L, Alonso E. 2007. Simultaneous sonication-assisted extraction, and determination by gas chromatography-mass spectrometry, of di-(2-ethylhexyl) phthalate, nonylphenol, nonylphenol ethoxylates and polychlorinated biphenyls in sludge from wastewater treatment plants [J]. *Analytica Chimica Acta*, 584(2): 455-461
- Auriol M, Filali-Meknassi Y, Tyagi R D, et al. 2006. Endocrine disrupting compounds removal from wastewater, a new challenge [J]. *Process Biochemistry*, 41(3): 525-539
- Baronti C, Curini R, D'Ascenzo G, et al. 2000. Monitoring natural and synthetic estrogens at activated sludge sewage treatment plants and in a receiving river water [J]. *Environmental Science & Technology*, 34(24): 5059-5066
- Birkett J W, Lester J N. 2003. *Endocrine Disrupters in Wastewater and Sludge Treatment Processes* [M]. London, UK: Lewis Publishers/IWA Publishing
- Braga O, Smythe G A, Schafer A I, et al. 2005. Fate of steroid estrogens in Australian inland and coastal wastewater treatment plants [J]. *Environmental Science & Technology*, 39(9): 3351-3358
- Carballa M, Omil F, Lema J M, et al. 2004. Behavior of pharmaceuticals, cosmetics and hormones in a sewage treatment plant [J]. *Water Research*, 38(12): 2918-2926
- Carballa M, Omil F, Ternes T, et al. 2007. Fate of pharmaceutical and personal care products (PPCPs) during anaerobic digestion of sewage sludge [J]. *Water Research*, 41(10): 2139-2150
- Chang B V, Chiang F, Yuan S Y. 2005. Biodegradation of nonylphenol in sewage sludge [J]. *Chemosphere*, 60(11): 1652-1659
- Chimchirian R F, Suri R P S, Fu H X. 2007. Free synthetic and natural estrogen hormones in influent and effluent of three municipal wastewater treatment plants [J]. *Water Environment Research*, 79(9): 969-974
- Clara M, Kreuzinger N, Strenn B, et al. 2005. The solids retention time—a suitable design parameter to evaluate the capacity of wastewater treatment plants to remove micropollutants [J]. *Water Research*, 39(1): 97-106
- D'Ascenzo G, Di Corcia A, Gentili A, et al. 2003. Fate of natural estrogen conjugates in municipal sewage transport and treatment facilities [J]. *Science of the Total Environment*, 302(1/3): 199-209
- DEPA. 2004. Degradation of estrogens in sewage treatment processes [R]. Environmental Project No: 899. Copenhagen: Danish Environmental Protection Agency. 32-33
- Drewes J E, Hemming J, Ladenburger S J, et al. 2005. An assessment of endocrine disrupting activity changes during wastewater treatment through the use of bioassays and chemical measurements [J]. *Water Environment Research*, 77(1): 12-23
- Gabet-Giraud V, Miegé C, Choubert J M, et al. 2010. Occurrence and removal of estrogens and beta blockers by various processes in wastewater treatment plants [J]. *Science of the Total Environment*, 408(19): 4257-4269
- Gatidou G, Thomaidis N S, Stasinakis A S, et al. 2007. Simultaneous determination of the endocrine disrupting compounds nonylphenol, nonylphenol ethoxylates, triclosan and bisphenol A in wastewater and sewage sludge by gas chromatography-mass spectrometry [J]. *Journal of Chromatography A*, 1138(1/2): 32-41
- Gaulke L S, Strand S E, Kalthorn T F, et al. 2008. 17 alpha-ethinylestradiol Transformation via abiotic nitration in the presence of ammonia oxidizing bacteria [J]. *Environmental Science & Technology*, 42(20): 7622-7627
- Hashimoto T, Murakami T. 2009. Removal and degradation characteristics of natural and synthetic estrogens by activated sludge in batch experiments [J]. *Water Research*, 43(3): 573-582
- Hung N V, Tateda M, Ike M, et al. 2004. Sorption of biodegradation end products of nonylphenol polyethoxylates onto activated sludge [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 16(4): 564-569
- Jin S, Yang F, Liao T, et al. 2008. Seasonal variations of estrogenic compounds and their estrogenicities in influent and effluent from a municipal sewage treatment plant in China [J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 27(1): 146-153
- Johnson A C, Aerni H R, Gerritsen A, et al. 2005. Comparing steroid

- estrogen, and nonylphenol content across a range of European sewage plants with different treatment and management practices [J]. *Water Research*, 39(1): 47-58
- Johnson A C, Sumpter J. 2001. Removal of endocrin-disrupting chemicals in activated sludge treatment works [J]. *Environmental Science & Technology*, 35(24): 4697-4703
- Joss A, Andersen H, Ternes T, *et al.* 2004. Removal of estrogens in municipal wastewater treatment under aerobic and anaerobic conditions: Consequences for plant optimization [J]. *Environmental Science & Technology*, 38(11): 3047-3055
- Joss A, Zabczynski S, Gobel A, *et al.* 2006. Biological degradation of pharmaceuticals in municipal wastewater treatment: Proposing a classification scheme [J]. *Water Research*, 40(8): 1686-1696
- Khanal S K, Xie B, Thompson M L, *et al.* 2006. Fate, transport, and biodegradation of natural estrogens in the environment and engineered systems [J]. *Environmental Science & Technology*, 40(21): 6537-6546
- Kidd K A, Blanchfield P J, Mills K H, *et al.* 2007. Collapse of a fish population after exposure to a synthetic estrogen [J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 104(21): 8897-8901
- Kömer W, Bolz U, Sübmuth W, *et al.* 2000. Input/output balance of estrogenic active compounds in a major municipal sewage plant in Germany [J]. *Chemosphere*, 40(9/11): 1131-1142
- Koh Y K K, Chiu T Y, Boobis A R, *et al.* 2009. Influence of operating parameters on the biodegradation of steroid estrogens and nonylphenolic compounds during biological wastewater treatment processes [J]. *Environmental Science & Technology*, 43(17): 6646-6654
- Kreuzinger N, Clara M, Strenn B, *et al.* 2004. Relevance of the sludge retention time (SRT) as design criteria for wastewater treatment plants for the removal of endocrine disruptors and pharmaceuticals from wastewater [J]. *Water Science and Technology*, 50(5): 149-156
- Laganù A, Bacaloni A, Leva I D, *et al.* 2004. Analytical methodologies for determining the occurrence of endocrine disrupting chemicals in sewage treatment plants and natural waters [J]. *Analytica Chimica Acta*, 501(1): 79-88
- Layton A C, Gregory B W, Seward J R, *et al.* 2000. Mineralization of steroidal hormones by biosolids in wastewater treatment systems in Tennessee USA [J]. *Environmental Science & Technology*, 34(18): 3925-3931
- Lee H B, Liu D. 2002. Degradation of 17 beta-estradiol and its metabolites by sewage bacteria [J]. *Water Air and Soil Pollution*, 134(1/4): 353-368
- 李咏梅, 杨诗家, 曾庆玲, 等. 2009. A²O 活性污泥工艺去除污水中雌激素的试验 [J]. *同济大学学报*, 37(8): 1055-1059
- Li Y M, Yang S J, Zeng Q L, *et al.* 2009. Lab-scale study on removal of estrogen from sewage by A²O activated sludge process [J]. *Journal of Tongji University (Natural Science)*, 37(8): 1055-1059 (in Chinese)
- Matsui S, Takigami H, Matsuda T, *et al.* 2000. Estrogen and estrogen mimics contamination in water and the role of sewage treatment [J]. *Water Science and Technology*, 42(12): 173-179
- 马军, 文刚, 邵晓玲. 2009. 城市污水处理厂各工艺阶段内分泌干扰物活性变化规律研究 [J]. *环境科学学报*, 29(1): 63-67
- Ma J, Wen G, Shao X L. 2009. Investigation on the estrogenicity of different processes in a sewage treatment plant [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 29(1): 63-67 (in Chinese)
- Nie Y F, Qiang Z M, Zhang H Q, *et al.* 2009. Determination of endocrine-disrupting chemicals in the liquid and solid phases of activated sludge by solid phase extraction and gas chromatography-mass spectrometry [J]. *Journal of Chromatography A*, 1216(42): 7071-7080
- Nie Y F, Qiang Z M, Zhang H Q, *et al.* 2011. Fate and seasonal variation of endocrine-disrupting chemicals in a sewage treatment plant with A/A/O process [J]. *Separation and Purification Technology*, doi: 10.1016/j.seppur.2011.01.030.
- Onda K, Nakamura Y, Takatoh C, *et al.* 2003. The behavior of estrogenic substances in the biological treatment process of sewage [J]. *Water Science and Technology*, 47(9): 109-116
- Onesios K M, Yu J T, Bouwer E J. 2009. Biodegradation and removal of pharmaceuticals and personal care products in treatment systems: a review [J]. *Biodegradation*, 20(4): 441-466
- Pothitou P, Voutsas D. 2008. Endocrine disrupting compounds in municipal and industrial wastewater treatment plants in Northern Greece [J]. *Chemosphere*, 73(11): 1716-1723
- Purdum C E, Hardiman P A, Bye V J, *et al.* 1994. Estrogenic effects of effluents from sewage treatment works [J]. *Chemistry and Ecology*, 8(4): 275-285
- Ren Y X, Nakano K, Nomura M, *et al.* 2007. A thermodynamic analysis on adsorption of estrogens in activated sludge process [J]. *Water Research*, 41(11): 2341-2348
- Servos M R, Bennie D T, Burnison B K, *et al.* 2005. Distribution of estrogens, 17 beta-estradiol and estrone, in Canadian municipal wastewater treatment plants [J]. *Science of the Total Environment*, 336(1/3): 155-170
- 沈钢, 余刚, 蔡震霄, 等. 2005. 污水和污泥中两类酚类内分泌干扰物的分析方法 [J]. *科学通报*, 50(17): 1845-1851
- Shi J, Fujisawa S, Nakai S, *et al.* 2004. Biodegradation of natural and synthetic estrogens by nitrifying activated sludge and ammonia-oxidizing bacterium *Nitrosomonas europaea* [J]. *Water Research*, 38(9): 2323-2330
- Stasinakis A S, Gatidou G, Mamais D, *et al.* 2008. Occurrence and fate of endocrine disruptors in Greek sewage treatment plants [J]. *Water Research*, 42(6/7): 1796-1804
- Stasinakis A S, Kordoutis C I, Tsiouma V C, *et al.* 2010. Removal of selected endocrine disruptors in activated sludge systems: Effect of sludge retention time on their sorption and biodegradation [J]. *Bioresour. Technology*, 101(7): 2090-2095
- Suzuki Y, Maruyama T. 2006. Fate of natural estrogens in batch mixing experiments using municipal sewage and activated sludge [J]. *Water Research*, 40(5): 1061-1069
- Svenson A, Allard A S, Ek M. 2003. Removal of estrogenicity in

- Swedish municipal sewage treatment plants [J]. *Water Research*, 37(18): 4433-4443
- Ternes T A, Andersen H, Gilberg D, *et al.* 2002. Determination of estrogens in sludge and sediments by liquid extraction and GC/MS/MS [J]. *Analytical Chemistry*, 74(14): 3498-3504
- Ternes T A, Kreckel P, Mueller J. 1999a. Behaviour and occurrence of estrogens in municipal sewage treatment plants-II. Aerobic batch experiments with activated sludge [J]. *Science of the Total Environment*, 228(1): 89-89
- Ternes T A, Stumpf M, Mueller J, *et al.* 1999b. Behavior and occurrence of estrogens in municipal sewage treatment plants-I. Investigations in Germany, Canada and Brazil [J]. *Science of the Total Environment*, 225(1/2): 81-90
- Urase T, Kikuta T. 2005. Separate estimation of adsorption and degradation of pharmaceutical substances and estrogens in the activated sludge process [J]. *Water Research*, 39(7): 1289-1300
- Yi T, Harper W F. 2007. The link between nitrification and biotransformation of 17 alpha-ethinylestradiol [J]. *Environmental Science & Technology*, 41(12): 4311-4316
- Ying G G, Williams B, Kookana R. 2002. Environmental fate of alkylphenols and alkylphenol ethoxylates—a review [J]. *Environment International*, 28(3): 215-226
- Zhao J M, Li Y M, Zhang C J, *et al.* 2008. Sorption and degradation of bisphenol a by aerobic activated sludge [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 155(1/2): 305-311
- Zhou H D, Huang X, Wang X L, *et al.* 2010. Behaviour of selected endocrine-disrupting chemicals in three sewage treatment plants of Beijing, China [J]. *Environmental Monitoring and Assessment*, 161(1/4): 107-121