双酚 A 在厌氧污泥上吸附行为的研究

赵俊明，李咏梅*，周琪，张超杰，曾庆玲
（同济大学污染控制与资源化研究国家重点实验室，上海 200092）

摘要：采用批式实验研究了低浓度的内分泌干扰物双酚 A 在厌氧污泥上的吸附行为．实验采用高温灭菌的方法对活性污泥灭活以减小污泥降解对吸附实验的影响．研究发现，厌氧污泥对 BPA 的吸附很快，15 min 的吸附量可达最大吸附量的 89.1%．BPA 的吸附等温线可以较好地用线性模型以及 Freundlich 模型来描述，其在温度为 10～30℃之间的有机碳归一化分配系数在 665～878 的范围内．MLSS 对 BPA 的吸附去除率有较大的影响，随着 MLSS 的增加，BPA 吸附去除率增加．通过吸附热力学的研究可以推断，BPA 在厌氧污泥上的吸附过程以物理吸附为主，主要是一个分配过程．污泥解吸实验表明 BPA 在厌氧污泥上的吸附是部分可逆的．

关键词：双酚 A；厌氧污泥；灭活污泥；吸附等温线；影响因素
中图分类号：X703 **文献标识码**：A **文章编号**：0250-3301(2008)06-1681-06

Sorption Behavior of Bisphenol A on Anaerobic Sludge

ZHAO Jun-ming, LI Yong-mei, ZHOU Qi, ZHANG Chao-jie, ZENG Qing-ling
(State Key Laboratory of Pollution Control and Resource Reuse, Tongji University, Shanghai 200092, China)

Abstract: Batch experiments were conducted to investigate the sorption behavior of bisphenol A (BPA) with low concentration on anaerobic sludge. The autoclaved inactivated sludge was used to minimize the influence of degradation of activated sludge. The results showed that the sorption of BPA on anaerobic sludge was a quick process. Anaerobic sludge had achieved 89.1% of the maximum sorption capacity at 15 min. The sorption isotherms of BPA were fitted well by Freundlich and linear sorption models. The sorption coefficients normalized by organic carbon contents were in the range of 665-878 at 10-30 ℃. MLSS had significant effect on the sorption behavior. With the increase in MLSS, the sorption removal efficiency increased. Through the determination of thermodynamics parameters of BPA, it can be concluded that the sorption of BPA on the anaerobic sludge was mainly a physical process and partitioning between the water and sludge phases played a dominant role. Desorption tests showed that BPA sorption on anaerobic sludge was partially reversible.

Key words: bisphenol A; anaerobic sludge; inactivated sludge; sorption isotherm; influencing factor

近年来，由于双酚 A 被发现具有雌激素效应，可能会干扰生物体的内分泌系统而备受关注[1]．双酚 A(BPA)是一种重要的化工原料，主要作为中间体生产聚碳酸酯和环氧树脂．而以这 2 种物质为原料的产品在工业及家庭生活中有着广泛的应用[2]．研究发现，双酚 A 会通过含 BPA 的工业废水、生活污水的排放[3]，固体废弃物的不当处置[4]，甚至通过污水厂的排水[5,6]等方式进入环境中．目前，在地表水[7]、沉积物[8]等环境介质中都有检测出 BPA 的报道，而污水厂的排水被认为是周边河流中双酚 A 浓度升高的重要原因[9]，这对生态环境及人类健康造成潜在的巨大威胁．

BPA 属于疏水性有机污染物，其辛醇/水分配系数 $\lg K_{ow}$ 值为 3.32，亨利系数为 1.0×10^{-10} atm•m^3/mol[10]．根据其物理化学性质推断，BPA 在环境中迁移的主要途径为吸附和生物化学降解．而研究发现，BPA 在厌氧条件下生物降解性能较差[11]．因此了解 BPA 在厌氧活性污泥上的吸附行为，对于研究其在污水处理系统、环境中的迁移乃至对环境的影响都是十分必要的．目前对于 BPA 的吸附研究主要集中在土壤[12]、沉积物[13]及好氧活性污泥[14]等．本研究主要分析了双酚 A 在厌氧污泥上的吸附及解吸行为，对比了厌氧活性污泥及灭活污泥的吸附性能，以及温度、污泥浓度(MLSS)对 BPA 吸附的影响．

1 材料与方法

1.1 试剂

双酚 A 购自美国 Aldrich 公司(纯度≥99%)．甲醇和乙腈为 HPLC 级(德国 Merck 公司)．其他试剂均为分析纯(上海国药集团化学试剂有限公司)．

1.2 活性污泥

实验所用活性污泥来源于实验室厌氧 SBR 反应器培养污泥．该污泥接种于上海市长桥污水处理

收稿日期：2007-06-18；**修订日期**：2007-07-25
基金项目：国家自然科学基金项目(50578114)
作者简介：赵俊明(1980～)，男，博士研究生，主要研究方向为水污染控制技术，E-mail: jm_zhao@126.com
* 通讯联系人，E-mail: liyongmei@mail.tongji.edu.cn

厂，在实验室中用模拟城市污水培养 2 个月以上直至出水常规指标稳定.模拟城市污水进水(营养液 A)主要由有机碳源及营养盐组成.其中有机碳源为葡萄糖、蛋白胨以及乙酸钠.营养盐有 NH_4Cl、KH_2PO_4、$CaCl_2$、$MgSO_4$、$FeSO_4$、$CuSO_4$ 等以及缓冲溶液 $NaHCO_3$.厌氧 SBR 污泥停留时间 SRT 为 30 ~ 40 d.污泥中的有机碳含量(f_{OC})的测定方法为冷冻干燥后，采用岛津 TOC-VCPN 测定仪测定(带 SSM-5000A 固体燃烧装置).

由于厌氧活性污泥对 BPA 存在一定的降解作用，在吸附实验前，污泥经过一定处理，具体如下：从反应器中取一定体积的污泥混合液，静置沉淀，弃去上清液，然后在高压锅中 120℃灭菌 30 min，取出，冷却至室温.将冷却后的污泥混合液用自来水清洗 3 遍并离心.然后用不含有机底物但包含营养盐及缓冲溶液的模拟城市污水(营养液 B，其营养盐及缓冲溶液的配比同营养液 A)配制成一定 MLSS 的混合液.吸附实验中，用营养液 B 对失活污泥进行稀释.

1.3 吸附与解吸实验

吸附实验是用摇床振荡平衡的方法进行的.文中若无特殊说明，实验条件如下：BPA 初始浓度 20 μg/L，污泥浓度 MLSS 为2 000 mg/L，混合液初始 pH 值为 7.0，实验温度为 20℃，摇床转速为 125 r/min.同时做不添加污泥但含 BPA 的空白对照实验.

在吸附平衡时间的研究中，添加的 BPA 起始浓度为 100 μg/L.具体做法是：将一定体积的 BPA 及失活污泥用营养液 B 稀释至 100 mL 放入 150 mL 的锥形瓶中.之后用橡胶塞塞住瓶口，立即放入摇床中进行恒温振荡.摇床转速为 125 r/min，温度为 20℃.取样时间分别为 15 min、0.5 h、1 h、2 h、5 h、10 h、14 h 及 24 h.每次取 2 个锥形瓶(2 个平行样)，将其中的混合液在6 000 r/min条件下离心 10 min，上清液用 0.45 μm 膜进行过滤.然后将水样固相萃取并用 HPLC 测定水样中 BPA 的含量.

吸附等温线实验中，BPA 的初始浓度分别为 2、10、20、50、100 μg/L.其他操作条件同上，达到吸附平衡时取样测定.为了考察灭活污泥同活性污泥的吸附差别，同时做了活性污泥的吸附等温线实验.达到吸附平衡时，分别测定了水中及污泥中的 BPA 含量.

在吸附影响因素的研究中，分别研究了污泥浓度(MLSS)及温度对吸附的影响.

解吸实验参考 Conrad 等[15]的方法.首先进行吸附实验.当达到吸附平衡时，离心，弃去上清液，加入一定量的营养液 B 使总体积与吸附实验的体积相等.将装有该混合液的锥形瓶加塞，放入摇床中，在温度为 20℃、摇床转速为 125 r/min条件下平衡 5 h.混合液在6 000 r/min条件下离心 10 min，上清液用 0.45 μm 膜进行过滤.过滤后的水样固相萃取并用 HPLC 测定其中的 BPA 含量.

1.4 分析方法

1.4.1 样品的预处理

采用固相萃取(SPE)法对水样中的 BPA 进行浓缩分离.固相萃取装置采用 Supelco Visiprep™ DL 十二管防交叉污染固相萃取装置.固相萃取柱：Supelclean™ LC-18(500 mg，3 mL).

首先用甲醇、超纯水各 10 mL 活化 C18 柱.过滤后的水样先用 HCl 调节 pH 值至 2，然后将其以 5 mL/min左右的上样速度通过该柱，上样完毕后用 5 mL 甲醇-水(体积比为 30/70)溶液淋洗 C18 柱，并真空干燥.然后用 10 mL 甲醇分 2 次洗脱，洗脱液在微弱氮气下吹干，用甲醇定容到 1 mL，液相色谱分析.

污泥样品中 BPA 的提取采用比较经典的索氏提取法.由离心分离得到的污泥样品在冷冻干燥器中干燥.干燥后的污泥粉碎过筛，-20℃保存.准确称取一定量研磨好的污泥样品，用 100 mL 的甲醇/二氯甲烷(体积比为 70/30)混合溶剂在 80℃索氏提取 14 h.萃取液在 30℃条件下旋转蒸发至 1 mL.用 200 mL 超纯水溶解该浓缩液，按照前述方法进行固相萃取.

1.4.2 分析测试条件

采用高效液相色谱法分析 BPA，所用仪器为美国 Varian 公司的 ProStar 高效液相色谱仪.色谱柱为美国 Agilent 公司的 Hypersil ODS 柱(4.6 × 250 mm，5 μm).流动相为水/乙腈(体积比 50/50)，流速 1 mL/min.进样体积 20 μL.荧光检测器的激发波长和发射波长分别为 230 nm 和 290 nm.

1.4.3 回收率

取厌氧反应器(进水为模拟城市污水，不含 BPA)出水 100 mL，然后添加 BPA 浓度为 2 μg/L，对样品进行离心，0.45 μm 膜过滤，之后按照 1.4.1 及 1.4.2 中所述的方法进行固相萃取及分析.样品回收率为 91.5% ~ 98.6%(5 个平行样).

2 结果与讨论

2.1 吸附平衡时间的确定

从 BPA 吸附平衡试验中可以看出(图 1)，污泥对 BPA 的吸附主要发生在前 0.5 h，在这段时间内

从水相到污泥的吸附很快.特别是在吸附的前 15 min，厌氧污泥对 BPA 的吸附量达到最大吸附量的 89.1%.在 0.5～5 h 这段时间内水相中 BPA 浓度略有波动，总体变化不大.而在 5 h 之后水中的 BPA 浓度变化很小.因此，吸附平衡时间可以定为 5 h 进行实验.达到吸附平衡时，污泥对 BPA 的吸附去除率为 50%左右.从吸附平衡实验可以得出，厌氧污泥对 BPA 的吸附是个快速吸附过程，而慢速吸附所占的比例很小.

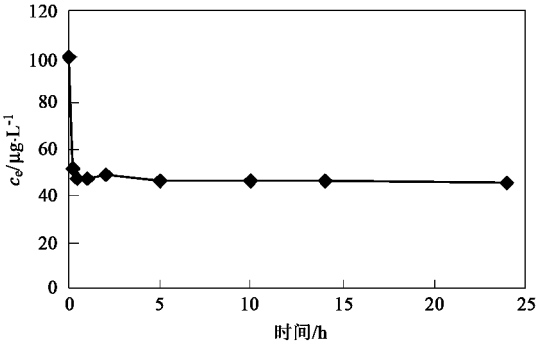

图 1　水中 BPA 在不同反应时间下的浓度变化

Fig.1　Variation in concentration of BPA in the water phase over time in the sorption equilibrium experiment

2.2　灭活污泥及活性污泥吸附等温线

Freundlich 模型常用来描述有机物从水相到固相上的吸附：

$$q = K_f c_e^{1/n} \tag{1}$$

式中，K_f 为 Freundlich 吸附系数；$1/n$ 为 Freundlich 系数，这 2 个系数是经验系数，它们与吸附质和吸附剂有关. c_e 为水相中吸附质的浓度，μg/L; q 为吸附容量，μg/kg.

当 $n = 1$ 时，式(1)变为线性吸附模型：

$$q = K_d \times c_e \tag{2}$$

式中，K_d 为吸附系数，L/kg.线性吸附模型同溶质在水相与固相之间的分配模型相同，K_d 也称为目标有机物在水相和在固相中的分配系数. K_d 是表征污泥吸附性能的重要指标，除此之外，还有与吸附剂中有机碳含量(f_{OC})相关的吸附系数 K_{OC}，也称为有机碳归一化分配系数，具体如下：

$$K_{OC} = \frac{K_d}{f_{OC}} \tag{3}$$

分别用线性吸附模型及 Freundlich 模型对厌氧灭活污泥及厌氧活性污泥的吸附等温线进行了拟合，相关结果见表 1 及图 2.

表 1　BPA 在灭活污泥及活性污泥上的吸附模型常数

Table 1　Sorption isotherm parameters of BPA onto inactivated sludge and activated sludge

类型	Freundlich 模型			线性模型		
	K_f	$1/n$	R^2	K_d	K_{OC}	R^2
灭活污泥	347	1.059 9	0.993 8	441	806	0.988 2
活性污泥	373	0.980 8	0.985 0	381	697	0.977 8

从表 1 可以看出，BPA 在灭活污泥及活性污泥上的吸附均能够较好地用线性吸附模型以及 Freundlich 模型拟合，且相关系数均 > 0.98，相关性较好.而且在 Freundlich 模型中，$1/n$ 接近于 1，也就是说 Freundlich 模型接近于线性吸附模型.据此可以推断，BPA 在厌氧活性污泥上的吸附主要是一个分配过程.另外，灭活污泥与活性污泥的吸附等温线拟合结果比较接近，其 Freundlich 吸附系数 K_f 及线性分配系数 K_d 对于活性污泥的偏差分别为 7.5%和 15.7%.通过两者的比较研究，说明可用灭活污泥代替活性污泥来研究污泥吸附，特别是当目标化合物在活性污泥中存在降解时，从而避免了直接测定污泥中目标化合物浓度时繁琐的程序及由此带来的相对较大的误差.

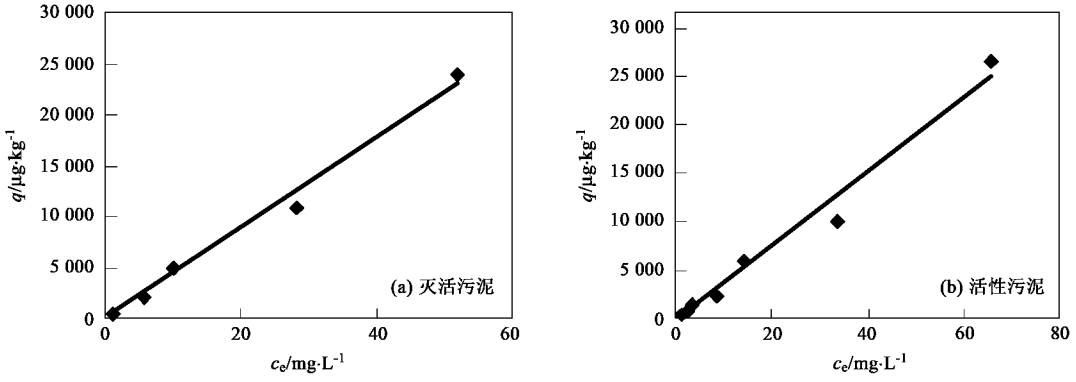

图 2　厌氧灭活污泥和活性污泥对 BPA 的吸附等温线比较

Fig.2　Comparison of sorption isotherms of BPA onto anaerobic inactivated sludge and activated sludge

用灭活污泥计算的 20℃有机碳归一化分配系数 K_{OC} 为 806，这与文献报道的 BPA 的 K_{OC} 比较接近. Howard[10] 根据 BPA 在水中的溶解度（120 mg/L）以及 $\lg K_{OW}$（3.32）计算出来的 K_{OC} 在 314 ~ 1 524 之间. Fent 等[12] 测定的不同土壤上的 K_{OC} 在 636 ~ 931 之间. Ying 等[16] 研究 5 种内分泌干扰物在沉积物上吸附行为，其中 BPA 的 K_{OC} 值为 778，吸附能力中等.

2.3 污泥浓度对吸附的影响

分别测定了污泥浓度为 1 000、2 000、3 000 和 4 000 mg/L 时，达到吸附平衡时水相中 BPA 的含量. 图 3 中显示了不同 MLSS 浓度时污泥中 BPA 的含量以及污泥对 BPA 的吸附去除率. 随着溶液中污泥浓度的升高，单位干污泥对 BPA 的吸附量下降了，出现了所谓的固体浓度效应（solid concentration effect）. 这种现象的产生可能由于混合液中第三相物质的存在，该部分物质通常以溶解态、大分子或微粒的形式存在于溶液中. 由于其上吸附着部分目标化合物，且在固液分离的过程中（如高速离心）不能从液相中去除，目标化合物仍在溶液中，从而导致固相中目标化合物浓度的降低；而研究发现，这部分物质在液相中的量很大程度上与固相的量成正比[17].

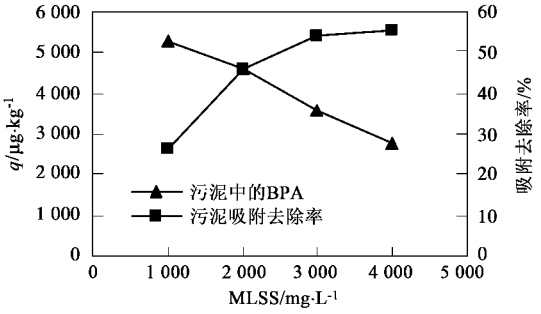

图 3 MLSS 对污泥吸附的影响

Fig.3 Effect of MLSS concentration on BPA sorption

另外从图 3 中还可以看出，随着污泥浓度的升高，污泥对 BPA 总的吸附量都增大. 因为虽然存在着固体浓度效应，但是溶液中污泥的总量也在增加而且相对影响较大，从而使得吸附去除率增加. 实验中，MLSS 为4 000 mg/L时的吸附去除率是1 000 mg/L 时的 2.1 倍. 可见 MLSS 对 BPA 吸附的影响还是比较大的. 而一般来说，在实际的城市污水厂中，污泥龄的延长可以引起 MLSS 的升高，从而增加吸附去除率；而污泥龄的延长还可以降低剩余污泥的产量，减少污泥排放对环境的污染. 特别是对吸附性能较强而降解性能差的疏水性有机污染物，污泥吸附是其在活性污泥系统中去除的主要方式之一[18]，由污泥龄而带来的 MLSS 的升高对提高去除率的作用可能很大.

2.4 温度对吸附的影响

由表 2 可以看出，在 10 ~ 30℃范围内，污泥对 BPA 的吸附系数随着温度的升高而降低. 一般来说，化合物的水溶性是随着温度的升高而升高. 由前面的实验可知，在污泥对 BPA 的吸附过程中，BPA 在水相和固相中的分配起了很大的作用. 这样随着温度的升高，BPA 在水中的溶解度变大，从而使得达到吸附平衡时固相中 BPA 的浓度降低.

表 2 不同温度下的 Freundlich 及线性吸附模型常数

Table 2 Freundlich and linear isotherm parameters of BPA at different temperatures

温度	Freundlich 模型			线性模型		
/℃	K_f	$1/n$	R^2	K_d	K_{OC}	R^2
10	469	0.990 1	0.996 5	480	878	0.985 3
20	347	1.059 9	0.993 8	441	806	0.988 2
30	332	1.029 3	0.998 7	364	665	0.997 5

通过吉布斯方程可以深入了解污泥对 BPA 的吸附热力学.

$$\Delta G^0 = -RT\ln K \tag{4}$$

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \tag{5}$$

由上面两式可以得到：

$$\ln K = -\Delta H^0/RT + \Delta S^0/R \tag{6}$$

式中，ΔG^0 为吸附的标准自由能改变量，$kJ\cdot mol^{-1}$；ΔH^0 为标准吸附热，$kJ\cdot mol^{-1}$；ΔS^0 为吸附的标准熵变值，$J\cdot(mol\cdot K)^{-1}$；R 为气体摩尔常数，$J\cdot(mol\cdot K)^{-1}$；T 为绝对温度，K；K 为平衡吸附系数，用 K_d 来表示. 若不考虑温度对 ΔH^0 和 ΔS^0 的影响，将式中的 $\ln K$ 和 $1/T$ 作图，得到线性回归方程（见图 4）：$\ln K = \frac{1\,180.4}{T} + 2.021\,7$，$R^2 = 0.943\,6$.

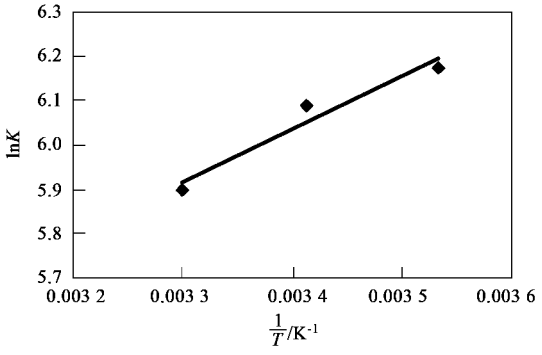

图 4 温度对 BPA 吸附系数的影响

Fig.4 Effect of temperature on sorption coefficient of BPA

从回归方程可以求出不同温度下的热力学常数，如表 3.

表 3　BPA 在厌氧污泥上的吸附热力学参数

Table 3　Thermodynamic parameters for the sorption process of BPA onto the sludge

温度/℃	ΔG^0/kJ·mol^{-1}	ΔS^0/J·(mol·K)$^{-1}$	ΔH^0/kJ·mol^{-1}
10	－14.571		
20	－14.739	16.808	－9.814
30	－14.907		

从 ΔH^0 来看，BPA 在厌氧污泥上的吸附热 ΔH^0 为负值，说明该吸附过程为放热过程. 而从 ΔG^0 来看，厌氧污泥在不同温度下的值均小于 0，表明 BPA 的吸附属自发性反应. 一般来说，物理吸附的自由能在 0 ~ －20 kJ/mol之间[19]. 本实验中不同温度下的 ΔG^0 值均在此范围之内，同时，由于 BPA 的吸附等温线能够较好地用线性吸附模型来拟合，由此可以判断 BPA 在厌氧污泥上的吸附过程以物理吸附为主，主要是一个分配过程. 由于物理吸附的吸附热主要由弱的分子间作用力如范德华力以及氢键力等引起的，另外结合 Von 等[20]关于不同作用力引起的吸附热的研究结果，可以推测 BPA 与污泥结合的主要作用力为范德华力及氢键力，同时还可能存着偶极间力.

2.5　BPA 解吸行为

分别用线性吸附模型及 Freundlich 模型对 BPA 在厌氧污泥上达到解吸平衡时的数据进行拟合，结果见表 4. 其中，$K_{\text{f-des}}$ 指 Freundlich 模型解吸系数，$K_{\text{d-des}}$ 指线性解吸系数.

表 4　BPA 在厌氧污泥上的解吸参数

Table 4　Desorption parameters of BPA onto anaerobic sludge

Freundlich 模型			线性模型	
$K_{\text{f-des}}$	$1/n$	R^2	$K_{\text{d-des}}$	R^2
648	0.980 9	0.994 4	566	0.987 4

通过解吸实验可以得知，吸附在污泥上的 BPA 会解吸到水中，并且 BPA 在污泥上的解吸行为能够较好地用线性模型以及 Freundlich 模型拟合，其相关系数均大于 0.98.

从 BPA 的吸附与解吸行为的对比来看，相应的吸附系数均小于解吸系数，表明解吸并非吸附的完全可逆过程，BPA 吸附是部分可逆的. 因为如果完全可逆，则 BPA 吸附系数应与解吸系数一致；若完全不可逆，则不存在解吸现象. BPA 吸附的部分可逆性可能原因是存在慢解吸. 通常有机污染物的慢解吸需要几十天甚至几年[21]. BPA 吸附的部分可逆性预示着当含有 BPA 的污泥进入水体后，污泥上的 BPA 会部分解吸下来进入水环境当中，形成二次污染.

3　结论

（1）BPA 在厌氧灭活污泥及厌氧活性污泥上的吸附系数相差较小，可以代替厌氧活性污泥来进行吸附研究. BPA 在厌氧污泥上的吸附等温线可以较好地用线性模型及 Freundlich 模型拟合，其在不同温度下的有机碳归一化分配系数 K_{OC} 在 665 ~ 878 的范围内.

（2）MLSS 对 BPA 的吸附去除率有较大的影响，随着 MLSS 的增加，污泥的吸附容量减小，存在着固体浓度效应；但是总的 BPA 吸附去除率增加.

（3）BPA 在厌氧污泥上的吸附为放热过程，温度的变化与 BPA 在厌氧污泥上的吸附系数成负相关. 通过吸附热力学的研究推测，BPA 在厌氧污泥上的吸附过程以物理吸附为主，主要是一个分配过程.

（4）吸附到污泥上的 BPA 会部分解吸出来，相应的解吸系数大于吸附系数，表现出吸附的部分可逆性.

参考文献：

[1] Ben-Jonathan N, Steinmetz R. Xenoestrogens: the emerging story of Bisphenol A[J]. Trends Endocrinol Metab, 1998, **9**(3): 124-128.

[2] Staples C A, Dorn P B, Klecka G M, *et al*. A review of the environmental fate, effects, and exposures of bisphenol A[J]. Chemosphere, 1998, **36**(10): 2149-2173.

[3] Fürhacker M, Scharf S, Weber H. Bisphenol A: emissions from point sources[J]. Chemosphere, 2000, **41**(5): 751-756.

[4] Yamamoto T, Yasuhara A, Shiraishi H, *et al*. Bisphenol A in hazardous waste landfill leachates[J]. Chemosphere, 2001, **42**(4): 415-418.

[5] Lee H B, Peart T E. Bisphenol A contamination in Canadian municipal and industrial wastewater and sludge samples[J]. Water Quality Res J Canada, 2000, **35**(2): 283-289.

[6] Nasu M, Goto M, Kato H, *et al*. Study on endocrine disrupting chemicals in wastewater treatment plants[J]. Water Sci Technol, 2001, **43**(2): 101-108.

[7] Kolpin D W, Furlong E T, Meyer M T, *et al*. Pharmaceuticals, hormones, and other compounds in US streams, 1999-2000: A national reconnaissance[J]. Environ Sci Technol, 2002, **36**(6): 1202-1211.

[8] Heemken O P, Reincke H, Stachel B, *et al*. The occurrence of xenoestrogens in the Elbe river and the North Sea[J]. Chemosphere, 2001, **45**(3): 245-259.

[9] Bolz U, Hagenmaier H, Körner W. Phenolic xenoestrogens in surface water, sediments, and sewage sludge from Baden-Württemberg,

south-west Germany[J]. Environ Pollut, 2001, **115**(2): 291-301.

[10] Howard P H. Handbook of environmental fate and exposure data [M]. Chelsea, MI: Lewis Publishers, 1989.

[11] Ying G G, Kookana R S. Degradation of five selected endocrine-disrupting chemicals in seawater and marine sediment[J]. Environ Sci Technol, 2003, **37**(7): 1256-1260.

[12] Fent G, Hein W J, Moendel M J, *et al*. Fate of ^{14}C-bisphenol A in soils[J]. Chemosphere, 2003, **51**(8): 735-746.

[13] Zeng G M, Zhang C, Huang G, *et al*. Adsorption behavior of bisphenol A on sediments in Xiangjiang River, Central-south China [J]. Chemosphere, 2006, **65**(9): 1490-1499.

[14] Clara M, Strenn B, Saracevic E, *et al*. Adsorption of bisphenol-A, 17β-estradiole and 17α-ethinylestradiole to sewage sludge [J]. Chemosphere 2004, **56**(9): 843-851.

[15] Conrad A, Cadoret A, Corteel P, *et al*. Adsorption/desorption of linear alkylbenzenesulfonate (LAS) and azoproteins by/from activated sludge flocs[J]. Chemosphere, 2006, **62**(1): 53-60.

[16] Ying G G, Kookana R S, Dillon P. Sorption and degradation of selected five endocrine disrupting chemicals in aquifer material[J]. Water Res, 2003, **37**(15): 3785-3791.

[17] Voice T C, Rice C P, Weber W J Jr. Effect of solids concentration on the sorptive partitioning of hydrophobic pollutants in aquatic systems[J]. Environ Sci Technol, 1983, **17**(9): 513-518.

[18] Langford K H, Scrimshaw M D, Birkett J W, *et al*. The partitioning of alkylphenolic surfactants and polybrominated diphenyl ether flame retardants in activated sludge batch tests[J]. Chemosphere, 2005, **61**(9): 1221-1230.

[19] Wang Y, Mu Y, Zhao Q B, *et al*. Isotherms, kinetics and thermodynamics of dye biosorption by anaerobic sludge[J]. Sep Purif Technol, 2006, **50**(1): 1-7.

[20] Von Oepen B, Kördel W, Klein W. Sorption of nonpolar and polar compounds to soils: Processes, measurements and experience with the applicability of the modified OECD-guideline 106[J]. Chemosphere, 1991, **22**(3-4): 285-304.

[21] 李俊国,孙红文. 芘在土壤中的长期吸附和解吸行为[J]. 环境科学, 2006, **27**(1): 165-170.