生活污水中环境雌激素的厌氧消化行为特征及环境风险评价

王宇[1],袁涛[1*],胡江泳[2]

(1. 上海交通大学环境科学与工程学院,上海 200240;2. 新加坡国立大学环境科学与工程系,新加坡 119260)

摘要:为了研究生活污水中典型环境雌激素(estrogenic endocrine disruptors,EEDs)在上流式厌氧污泥床(upflow anaerobic sludge blanket,UASB)和厌氧滤池(anaerobic filter,AF)中的行为特征和去除机制,采用固相萃取(SPE)-LC/MS/MS 分析方法,测定了 9 种 EEDs 的浓度和污泥吸附量,利用壬基酚当量(nonylphenol equivalent quantity,NEQ)进行了环境风险评价.结果表明,厌氧污泥对各 EEDs 的吸附能力与该物质的 $\lg K_{OW}$ 和分子长度相关;UASB 对雌二醇(E2)和大豆苷元的去除率分别达 83.2%和 90.4%,AF 对染料木素的去除率达 81.6%;9 种 EEDs 在 UASB 和 AF 中的污泥-水分配系数(K_p)分别为 0.15~23.3 和 0.05~159.67.综合分析去除率和 Kp 值数据,揭示了生物降解是大豆苷元、染料木素、双酚 A(BPA)和雌三醇(E3)的主要去除途径;出水的 NEQ 均小于美国 EPA 的壬基酚水质标准(28 $\mu g \cdot L^{-1}$,小时平均浓度标准),表明 EEDs 经厌氧处理后其环境风险有所降低.

关键词:环境雌激素;上流式厌氧污泥床;厌氧滤池;污泥吸附;去除;环境风险评价

中图分类号:X502 **文献标识码**:A **文章编号**:0250-3301(2009)06- -

Behaviors and Environmental Risk Assessment of Estrogenic Endocrine Disruptors in Anaerobic Domestic Wastewater Treatment

WANG Yu[1], YUAN Tao[1], HU Jiang-yong[2]

(1. School of Environmental Science and Engineering, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240, China; 2. Division of Environmental Science and Engineering, National University of Singapore, Singapore 119260, Singapore)

Abstract: Solid phase extraction-LC/MS/MS detection method was applied to study the concentrations and sludge adsorptions of nine estrogenic endocrine disruptors (EEDs) in an upflow anaerobic sludge blanket (UASB) and an anaerobic filter (AF). Nonylphenol equivalent quantity (NEQ) was calculated to evaluate the environmental risk of the EEDs. The results show anaerobic sludge adsorption has positive correlation with $\lg K_{ow}$ and molecular length of EEDs. 17β-estradiol (E2) and daidzein reached 83.2% and 90.4% removal rates in UASB, respectively. Genistein in AF is removed more than 80%. The sludge-water partition coefficient (K_p) of nine EEDs ranged from 0.15-23.3 in UASB and 0.05-159.67 in AF. Biodegradation could be the main elimination pathway for daidzein, genistein, bisphenol A and estriol, by combining analysis of removal data and K_p values. Environmental risk of EEDs was reduced after anaerobic treatment, as effluent NEQ was below the US EPA nonylphenol criteria (28 $\mu g \cdot L^{-1}$, hour average concentration standard).

Key words: estrogenic endocrine disruptors; upflow anaerobic sludge blanket; anaerobic filter; sludge adsorption; removal; environmental risk assessment

环境雌激素通过模拟、干扰内源性雌激素的作用[1],可在 ng·L^{-1} 的浓度水平上对人和动物产生内分泌干扰作用[2],这类物质是近年来国内外学者普遍关注的新生污染物之一.其中,类固醇类环境雌激素如雌二醇(E2)、雌酮(estrone,E1)、雌三醇(E3)和 17α-乙炔基雌二醇(17α-ethinylestradiol,EE2)在生活污水中普遍存在[3,4],其类雌激素作用较强[5,6],主要来源于哺乳动物的排泄、避孕药等药物的使用;双酚 A(BPA)是工业上合成环氧树脂、聚碳酸酯的原料,4-*n*-壬基酚(4-*n*-nonylphenol,NP)和 4-*t*-辛基酚(4-*t*-octylphenol,OP)则是常用的非离子型表面活性剂烷基酚聚氧乙烯醚(APEO)的降解产物[7,8],大豆苷元(Daidzein)和染料木素(Genistein)是 2 种异黄酮类植物雌激素,主要来自于花生和豆科植物的分泌,这 5 种物质都具有类雌激素作用[5,6],在生活污水中的检出浓度可达 μg·L^{-1} 水平[7,9].

由于现行的污水处理工艺对环境雌激素的去除效果不佳,污水处理厂出水成为各类环境雌激素进入环境的重要途径之一[10].目前,有关各种 EEDs 在不同好氧工艺中的去除研究的报道较多[3,9,11],但是在有关厌氧工艺中的去除和降解的研究却鲜见报道.最近,赵俊明等[12]研究了 BPA 在失活厌氧 SBR

收稿日期:2008-07-10;修订日期:2008-10-06
基金项目:国家自然科学基金项目(50608050)
作者简介:王宇(1984~),女,硕士,主要研究方向为水处理及环境激素,E-mail:winnie0225@gmail.com
* 通讯联系人,E-mail:taoyuan@sjtu.edu.cn

污泥上的吸附行为,但未涉及反应器去除性能及其环境风险评价.实际上,厌氧生物处理技术具有基建成本低,能耗少,剩余污泥少,可回收沼气等优点[13,14],具有非常广阔的发展前景,尤其是上流式厌氧污泥床(UASB)和厌氧滤池(AF)等成熟工艺,在国内外已经开始应用于生活污水的处理当中[13~16].本研究探讨了生活污水中的典型环境雌激素经过厌氧工艺处理后,其污泥吸附、去除和降解的情况,并初步评价了出水的环境风险,该结果对提高厌氧工艺的出水水质、降低环境雌激素环境风险具有重要意义.

1　材料与方法

1.1　UASB 和 AF 反应器运行参数

UASB 和 AF 反应器均采用透明的有机玻璃制成,柱高 2 m,有效容积为 30 L,顶端集气.反应器进水为生活污水,COD 为 1.44 ~ 5.06 kg·L^{-1},TSS 为 220 ~ 850 mg·L^{-1},其中,在 UASB 反应器运行中,投加碱度(以 CaCO3 计)为 170 ~ 625 mg·L^{-1},其他运行参数如表 1 所示.

表 1　UASB 和 AF 反应器的其他运行参数

Table 1　Other operational parameters of UASB and AF

参数	UASB	AF
温度/℃	30	
COD 负荷/kg·(m^3·d)$^{-1}$	1.44 ~ 5.06	
pH	6.8 ~ 7.2	
SRT/d	20 ~ 30	20 ~ 30
HRT/h	4 ~ 6	4 ~ 8
MLSS/g·L^{-1}	30	4 ~ 5

1.2　试剂与仪器

标样 E2、E1、EE2、E3、BPA、4-NP、4-*t*-OP、Daidzein 和 Genistein 均购于 Sigma 公司;溶剂乙腈、甲醇、甲酸、丙酮、乙醚和正己烷等均为色谱纯;其他试剂为化学纯.

LC/MS/MS 仪器(美国应用生物公司,API2000 型),配备电喷雾离子源(ESI);色谱柱为 C_{18} 柱(美国安捷伦公司);固相萃取仪(美国色谱科公司);OASIS C_{18} 萃取小柱(美国 Waters 公司);0.45 μm 滤膜(美国 Whatman 公司);KUBOTA 超高速冷冻离心机;ALPHA 1-2 LD plus 型真空冷冻干燥机(CHRIST 公司);Milli-Q 纯水系统(美国 MilliPore 公司).

1.3　样品预处理

在反应器运行 1 个月左右,COD 去除率稳定后,分别收集 500 mL 进水、出水样品和污泥样品(样品采集后 24 h 内进行预处理).从 2006 年 9 月 ~ 2007 年 3 月共取了 5 批样品.

1.3.1　固相萃取

水样过滤(0.45 μm 滤膜)后进行固相萃取.SPE 的大致步骤是:首先依次用丙酮、甲醇和 Milli-Q 纯水进行淋洗,使萃取柱活化,加载样品后空置 45 ~ 60 min 使萃取柱干燥,然后进行第 1 次洗脱,得到含有目标 EEDs 的洗脱液,然后进行第 2 次洗脱收集雌激素共轭复合物(E1、E2 的葡萄糖苷酸、硫酸盐等)[17],具体步骤参照文献[18],将以上步骤所得两部分洗脱液混合,在氮气下吹干,用 0.5 mL 甲醇溶解残留物,过滤(色谱专用滤膜)后置于 1.8 mL 小瓶中备用.9 种环境激素固相萃取的回收率都在 87% 以上.

1.3.2　污泥样品预处理

污泥样品在3 500 r/min离心 10 min,真空冷冻干燥 3 ~ 5 d,全部干燥后进行 24 h 的索氏提取,提取步骤参照文献[19],提取液为甲醇:乙醚(10∶1,体积比)混合液,加有 0.1%(体积比)HCl.将提取液旋转蒸发至 3 ~ 5 mL,加入 50 mL 正己烷(*n*-hexane);然后加入 20 mL 2 mol/L的 NaOH 溶液后用分液漏斗分液,重复 3 次.上层有机相直接在氮气下吹干,然后用 0.5 mL 甲醇溶解残留物;下层水相进行固相萃取(步骤如 1.3.1 所述),然后将吹干后所得两部分溶液混合,过滤(色谱专用 0.45 μm 滤膜)后置于 1.8 mL 小瓶中备用.

1.4　LC/MS/MS 检测分析

经过以上预处理的水样和污泥样品用反相 LC/MS/MS 进行检测.在多反应监控(multiple reaction monitoring, MRM)模式下,对标样进行全扫描得到 MRM 最优化条件;检测时运行参数如下,流动相:A 泵水,B 泵乙腈;流速 300 μL·min^{-1};进样量:10 μL.LC/MS/MS 仪器对 E1、E2 和 EE2 的检测限为 1 ng·L^{-1},对 E3、BPA 的检测限为 2 ng·L^{-1},对 NP、OP、Daidzein 和 Genistein 的检测限为 5 ng·L^{-1}.

2　结果与讨论

所选 9 种典型环境雌激素 E1、E2、EE2、E3、BPA、NP、OP、大豆苷元和染料木素在生活污水中和反应器出水的浓度以及污泥吸附量的检测结果如表 2 所示.其中,大豆苷元、染料木素、NP、OP 在反应器进出水中的浓度较高,NP、E1、E2、EE2 被厌氧污泥吸附的量略高.

表 2 所选 9 种 EEDs 的浓度和污泥吸附量[1)] ($n = 5$)

Table 2 Concentrations and sludge adsorptions of the 9 selected EEDs ($n = 5$)

化合物	反应器	进水浓度/ ng·L^{-1}		出水浓度/ ng·L^{-1}		污泥吸附量(干物质)/μg·kg^{-1}	
		范围	中值	范围	中值	范围	中值
E1	UASB	n.d. ~ 15.40	3.86	n.d. ~ 9.41	1.36	n.d. ~ 21.80	1.03
	AF			n.d. ~ 37.70	n.d.	n.d. ~ 770.00	20.13
E2	UASB	n.d. ~ 48.80	7.44	n.d. ~ 156	28.43	n.d. ~ 10.40	1.25
	AF			n.d. ~ 367.00	1.64	1.3 ~ 393.33	69.5
EE2	UASB	n.d. ~ 48.60	1.49	n.d. ~ 1.49	1.06	n.d. ~ 15.63	6.19
	AF			n.d. ~ 1.59	1.02	n.d. ~ 1.59	5.27
E3	UASB	n.d. ~ 5.79	n.d.	n.d. ~ 4.00	n.d.	n.d.	n.d.
	AF			n.d. ~ 19.30	3.56	n.d.	n.d.
BPA	UASB	n.d. ~ 59.95	12.87	n.d. ~ 78.05	15.01	n.d. ~ 4.82	n.d.
	AF			n.d. ~ 100.10	n.d.	n.d. ~ 3.26	n.d.
NP	UASB	n.d. ~ 129.00	17.83	n.d. ~ 310.00	18.18	n.d. ~ 1 101.67	27.27
	AF			n.d. ~ 190.00	11.8	n.d. ~ 101.67	15.8
OP	UASB	n.d. ~ 189.00	129	1.05 ~ 177.50	84	n.d. ~ 1.74	n.d.
	AF			n.d. ~ 256.00	6.44	n.d. ~ 18.03	2.14
大豆苷元	UASB	14.50 ~ 161.00	62.25	n.d. ~ 12.30	5.55	n.d.	n.d.
	AF			n.d. ~ 46.00	36.05	n.d.	n.d.
染料木素	UASB	n.d. ~ 68.00	12.71	n.d. ~ 25.00	16.15	n.d. ~ 4.53	n.d.
	AF			n.d. ~ 24.20	n.d.	n.d. ~ 2.37	n.d.

1)n.d.表示未检出

2.1 厌氧污泥对 EEDs 的吸附

在稳定运行的 UASB 和 AF 反应器中,厌氧污泥成颗粒状,不同 EEDs 在厌氧污泥与水之间的分配比可以采用污泥-水分配系数 K_p 来表示,见式(1):

$$K_p = c_s / c_w \quad (1)$$

式中,c_s 为 EEDs 的污泥吸附量,c_w 为 EEDs 在水中的平衡浓度.计算结果如表 3 所示.

由于 E3 和大豆苷元的污泥吸附量在检测限之下,故无法计算其 K_p 值.除此之外,厌氧污泥对另外 7 种 EEDs 的吸附大小顺序与 Ying 等[20]报道的结果基本一致.

污泥对有机物的吸附是分配和表面吸附综合作用的结果,分配作用主要是指在泥水两相间,污泥中有机质对有机化合物的吸附.污泥对水中有机污染物的吸附作用与污泥中有机质含量有关,还可能与有机物的辛醇-水分配系数 K_{ow} 等因素有关.根据线性自由能关系(LFER)模型[21]、和相关的 QSAR 分析[22],EEDs 在污泥相中的分配可能与该物质的极性、电子效应、分子空间效应等因素有关.笔者尝试进行了不同的数据拟合,结果发现 K_p 分别与 $\lg K_{ow}$ 和分子长度之间存在显著的相关关系(表 4).

表 3 所选 9 种 EEDs 的污泥-水分配系数 K_p ($n = 5$)

Table 3 Sludge-water partition coefficient K_p of the 9 selected EEDs ($n = 5$)

EEDs	UASB	AF
NP	23.30	159.67
OP	1.67	14.73
EE2	5.78	9.58
E2	1.85	50.63
E1	1.02	28.72
BPA	0.75	0.23
染料木素	0.15	0.05

表 4 污泥-水分配系数 $K_p(y)$ 与分子结构参数之间回归分析结果[1)]

Table 4 Simple regressions between Kp and molecular structure parameters

反应器	参数(x)	回归方程	r
UASB	$\lg K_{ow}$	$y = 0.011\,7e^{1.2x}$	0.924 7 ($p(2) < 0.001$)
	分子长度	$10y = 3.397\,6x - 36.081$	0.873 0 ($p(2) < 0.005$)
AF	$\lg K_{ow}$	$y = 0.000\,7e^{2.408x}$	0.914 3 ($p(2) < 0.001$)
	分子长度	$10y = 116.58x - 1\,282.8$	0.850 5 ($p(2) < 0.002$)

1) $p(2)$表示双侧检验

其他因素如分子的空间效应、电子效应等对 EEDs 在厌氧污泥中的吸附作用是否有影响,以及各因子之间的影响权重等问题,仍需更进一步探讨.

2.2　去除机制探讨

由于所选 9 种环境雌激素均属于难挥发、疏水性较强的大分子有机化合物[18],在相对密封的 UASB 和 AF 反应器中,其光解、水解和挥发作用可忽略,故 EEDs 的去除主要是污泥吸附和生物降解作用[18].图 1 和图 2 分别为所选 9 种典型环境雌激素在 UASB 和 AF 反应器中污泥-水分配系数 K_p 与去除率的对比关系图.

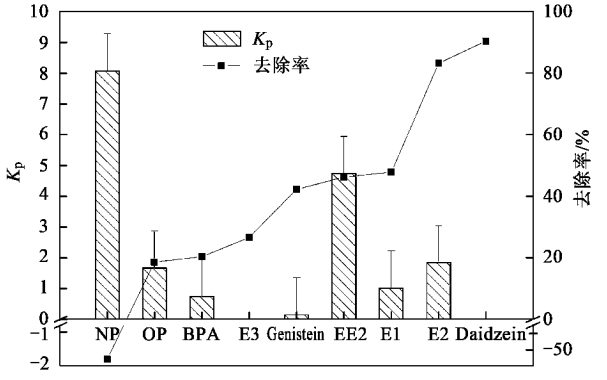

图 1　所选 9 种 EEDs 在 UASB 中的 K_p 和去除率对比图($n=5$)

Fig.1　Comparison of K_p and removal of the 9 selected EEDs in UASB ($n=5$)

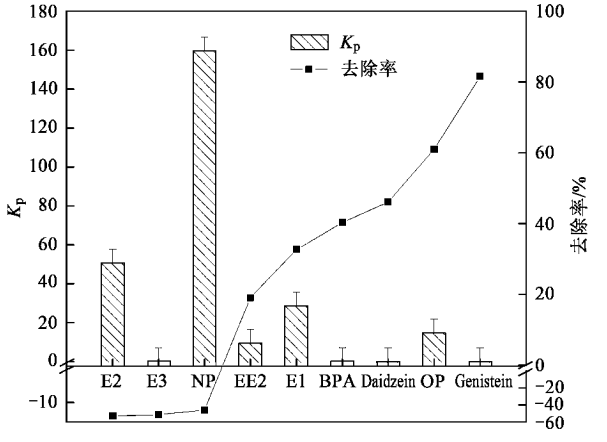

图 2　所选九种 EEDs 在 AF 中的 Kp 和去除率对比图($n=5$)

Fig.2　Comparison of K_p and removal of the 9 selected EEDs in anaerobic filter ($n=5$)

从图 1 和图 2 可见,生活污水经过 UASB 的处理之后,除 NP 外的其它 8 种 EEDs 的浓度都有所下降,尤其是 E2 和大豆苷元的去除率都在 80% 以上.与 UASB 相比,AF 对 NP、E2 和 E3 处理能力较差.

对于环境雌激素 E3、BPA、染料木素和大豆苷元来说,其在 UASB 中的污泥-水分配系数 K_p 的值很小(接近于 0,见图 1),这 4 种物质受污泥吸附的作用很弱,因此其去除主要是通过生物降解途径.据报道,多种肠道细菌(如真杆菌属、丁酸梭菌属、乳酸杆菌属和梭菌属等)可以快速降解大豆苷元和染料木素等异黄酮类植物雌激素[23],因此推测上述微生物对这 2 种植物雌激素在厌氧反应器中的生物降解起着重要作用.BPA、染料木素和大豆苷元在 AF 反应器中的情况与 UASB 类似.

UASB 颗粒污泥对 EE2、E2、E1 和 OP 具有较强的吸附能力,因此这些物质在 UASB 反应器中的去除是生物降解和污泥吸附的共同作用.据报道,多种厌氧微生物(包括一些肠道细菌)对类固醇类 EEDs 具有一定的降解能力[17,24].同样,EE2、E1 和 OP 在 AF 中的去除也是生物降解和污泥吸附的共同作用.

值得注意的是,NP 在 UASB 和 AF 反应器出水中的浓度高于进水浓度,去除率为负,Bolz 等[19]也观察到这种现象,推测 NP 前体物的降解可能是造成这种现象的主要原因之一.壬基酚的前体物壬基酚聚氧乙烯醚(NPEOs)是一种应用非常广泛的表面活性剂,在生活污水中的含量可达 $\mu g \cdot L^{-1}$ 水平.NP 是壬基酚聚氧乙烯醚在厌氧条件下的主要降解产物,在 UASB 反应器中,可能存在着一定数量的兼性厌氧菌,可降解水中的 NPEOs;另外,颗粒污泥的摩擦、细胞外酶的催化等多种作用都能造成 NPEOs 的降解[25],从而导致 NP 浓度的升高.在 AF 反应器中,E2 和 E3 的去除率为负,其原因可能是其前体物戊酸雌二醇、苯甲酸雌二醇、尼尔雌醇等的水解和生物降解所致[18].

2.3　出水 EEDs 风险评价

水样的类雌激素活性强弱可用壬基酚当量(NEQ)来表征,其定义为各环境雌激素的浓度与其相对于 4-壬基酚的类雌激素活性的乘积之和,如公式(2).

$$NEQ = \sum (c_i \times EEF_i)/EEF_{NP} \qquad (2)$$

式中,c_i 为某一环境雌激素的浓度;EEF_i 为该 EEDs 的相对雌激素活性[5],EEF_{NP} 为 4-NP 的相对雌激素活性.

目前,环境雌激素中仅壬基酚有相关标准,即 2005 年美国 EPA 出台的壬基酚水质标准(Aquatic Life Ambient Water Quality Criteria-Nonylphenol)[26].该标准规定,淡水中壬基酚小时平均浓度不超过 28

$\mu g \cdot L^{-1}$,4 d 平均浓度不超过 6.6 $\mu g \cdot L^{-1}$.骆坚平等[27]采用此标准对我国北方某市 9 个水厂不同季节原水和出水的水质进行了评价,结果表明各水厂壬基酚当量都没有超标,但部分水厂原水已接近标准.本研究采用该标准,通过计算所得的壬基酚当量,对处理前后的生活污水水质进行评价.

处理前后生活污水的 NEQ 计算结果如图 3 所示.部分生活污水水样的 NEQ 严重超标,但经过 UASB 和 AF 反应器的处理后,其水样的壬基酚当量均降到美国 EPA 的小时平均浓度标准之下,且大部分水样的 NEQ 都在 EPA 的 4 d 浓度标准之下.总的看来,UASB 和 AF 这 2 种厌氧处理工艺对生活污水总的类雌激素活性具有较好的处理效果,出水水质可以达到美国 EPA 小时平均浓度标准的要求.

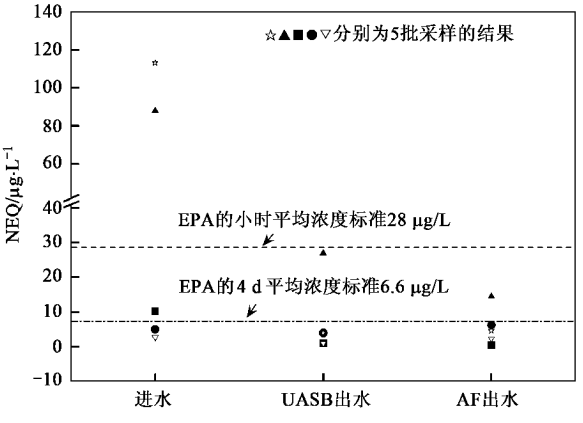

图 3 生活污水处理前后的壬基酚当量

Fig.3 NEQ of the influents and effluents of UASB and AF reactors

3 结论

利用 UASB 和 AF 厌氧工艺处理生活污水,对 E1、EE2、BPA、OP、大豆苷元和染料木素等典型环境雌激素都具有不同程度的去除效果,其中 BPA,大豆苷元和染料木素的主要去除途径是生物降解,E1、EE2 和 OP 则是生物降解和污泥吸附的共同作用.数据拟合分析结果显示,厌氧污泥对所选 EEDs 的吸附能力与 $\lg K_{ow}$ 和分子长度有显著的相关性.通过与美国 EPA 的相关壬基酚标准进行比较,UASB 和 AF 反应器出水的壬基酚当量均在其小时平均浓度标准之下,表明这 2 种厌氧工艺在处理生活污水中的环境雌激素方面具有较好的效果.

参考文献:

[1] Gioiosa L, Fissore E, Ghirardelli G, *et al*. Developmental exposure to low-dose estrogenic endocrine disruptors alters sex differences in exploration and emotional responses in mice [J]. Horm Behav, 2007, **52**(3): 307-316.

[2] Purdom C E, Hardiman P A, Bye V J, *et al*. Estrogenic effects of effluents from sewage treatment works[J]. Chem Ecol, 1994, **8**(4): 275-285.

[3] Tan B, Hawker D, Müller J, *et al*. Comprehensive study of endocrine disrupting compounds using grab and passive sampling at selected wastewater treatment plants in South East Queensland, Australia[J]. Environ Int, 2007, **33**(5): 654-669.

[4] Fernandez M, Ikonomou M, Buchanan I. An assessment of estrogenic organic contaminants in Canadian wastewaters[J]. Sci Total Environ, 2007, **373**(1): 250-269.

[5] Beck I, Bruhn R, Gandrass J, *et al*. Liquid chromatography-tandem mass spectrometry analysis of estrogenic compounds in coastal surface water of the Baltic Sea [J]. J Chromatogr A, 2005, **1090**(1-2): 98-106.

[6] Koerner W, Bolz U, Submuth W, *et al*. Input/output balance of estrogenic active compounds in a major municipal sewage plant in Germany[J]. Chemosphere, 2000, **40**(9-11): 1131-1142.

[7] Lee J, Lee B C, Ra J S, *et al*. Comparison of the removal efficiency of endocrine disrupting compounds in pilot scale sewage treatment processes[J]. Chemosphere, 2008, **71**(8): 1582-1592.

[8] Luppi L, Hardmeier I, Babay P, *et al*. Anaerobic nonylphenol ethoxylate degradation coupled to nitrate reduction in a modified biodegradability batch test[J]. Chemosphere, 2007, **68**(11): 2136-2143.

[9] Lagana A, Bacaloni A, Leva I, *et al*. Analytical methodologies for determining the occurrence of endocrine disrupting chemicals in sewage treatment plants and natural waters [J]. Analytic Chimica Acta, 2004, **501**(1): 79-88.

[10] Ternes T, Kreckel P, Mueller J. Behaviour and occurrence of estrogens in municipal sewage treatment plants-Ⅱ. Aerobic batch experiments with activated sludge[J]. Sci Total Environ, 1999, **225**(1-2): 91-99.

[11] Hu J Y, Chen X, Tao G, *et al*. Fate of endocrine disrupting compounds in membrane bioreactor systems[J]. Environ Sci Technol, 2007, **41**(11): 4097-4102.

[12] 赵俊明,李咏梅,周琪, 等. 双酚 A 在厌氧污泥上吸附行为的研究[J].环境科学, 2008, **29**(6): 1681-1686.

[13] 李平,张永利,吕先林, 等.UASB 处理低浓度城市污水的生产性研究[J].中国给水排水, 2007, **23**(11): 67-73.

[14] 马传军,费庆志,许芝, 等.厌氧生物滤池-好氧生物炭滤池联合处理生活污水[J].环境化学, 2007, **26**(1): 70-72.

[15] Tandukar M, Ohashi A, Harada H. Performance comparison of a pilot-scale UASB and DHS system and activated sludge process for the treatment of municipal wastewater [J]. Water Res, 2007, **41**(12): 2697-2705.

[16] Bodkhe S. Development of an improved anaerobic filter for municipal wastewater treatment [J]. Bioresour Technol, 2008, **99**(1): 222-226.

[17] Johnson A C, Williams R J. A model to estimate influent and effluent concentrations of estradiol, estrone, and ethinylestradiol at sewage treatment works [J]. Environ Sci Technol, 2004, **38**(13): 3649-3658.

[18] 王宇,袁涛,胡江泳.AnSBR 法处理生活污水中典型环境雌激素的研究[J].环境科学研究,2008,21(2):145-149.

[19] Bolz U, Hagenmainer H, Koerner W. Phenolic xenoestrogens in surface water, sediments, and sewage sludge from baden-wuerttemberg, south-west Germany[J]. Environ Pollut, 2001, 115(2):291-301.

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

[21] 王鹏.定量构效关系及研究方法[M]. 哈尔滨:哈尔滨工业大学出版社,2004. 15-29.

[22] Hu J Y, Aizawa T. Quantitative structure-activity relationships for estrogen receptor binding affinity of phenolic chemicals[J]. Water Res, 2003, 37(6):1213-1222.

[23] 张逊,姚文,朱伟云.肠道大豆异黄酮降解菌研究进展[J].世界华人消化杂志,2006,14(10):973-978.

[24] Joss A, Andersen H, Ternes T, *et al*. Removal of estrogens in municipal wastewater treatment under aerobic and anaerobic conditions: consequences for plant optimization[J]. Environ Sci Technol, 2004, 38(11):3047-3055.

[25] Luppi L, Hardmeier I, Babay P, *et al*. Anaerobic nonylphenol ethoxylate degradation coupled to nitrate reduction in a modified biodegradability batch test[J]. Chemosphere, 2007, 68(11):2136-2143.

[26] U.S. EPA-822-R-05-005, Ambient aquatic life water quality criteria-nonylphenol[S].

[27] 骆坚平,李娜,马梅,等. 用成组生物效应标记方法定量评价饮用水健康风险[J].环境科学学报,2007,27(11):1778-1782.