

# 厌氧与缺氧污泥对 17 $\beta$ -雌二醇吸附性能的研究

曾庆玲, 李咏梅\*, 顾国维

(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:** 雌二醇浓度为 500 ~ 10 000 ng/L, 采用活性污泥灭活吸附, 考察了吸附平衡时间和 pH 值对吸附的影响. 在 10、20、30℃ 不同温度下建立了 Freundlich 吸附等温线, 并计算了分配系数  $K_d$ . 结果表明, 厌氧与缺氧失活污泥对雌二醇的吸附都在 30 min 以内达到平衡; pH 值在 6 ~ 9 范围内对吸附没有影响, pH 大于 9 时随着 pH 值增加吸附量减少; 两者在不同温度下对雌二醇的吸附都符合 Freundlich 吸附, 都呈线性吸附, 分配系数随温度升高而降低, 厌氧失活污泥的分配系数  $K_d$  为 629.2(10℃) > 534.9(20℃) > 405.6(30℃), 缺氧失活污泥的分配系数  $K_d$  为 601.2(10℃) > 491.3(20℃) > 360.1(30℃). 另外, 研究了厌氧与缺氧活性污泥的吸附等温线与分配系数, 厌氧活性污泥的  $K_d$  大于缺氧活性污泥. 厌氧(缺氧)活性污泥与灭活污泥对雌二醇的吸附未出现明显差别, 厌氧污泥的吸附性能强于缺氧污泥.

**关键词:** 雌二醇; 厌氧污泥; 缺氧污泥; 吸附; 吸附等温线; 分配系数

中图分类号: X703.1 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2007)09-1981-06

## Adsorption Characteristics of 17 $\beta$ -estradiol to Anaerobic and Anoxic Sludge

ZENG Qing-ling, LI Yong-mei, GU Guo-wei

(State Key Laboratory of Pollution Control and Resources Reuse, Tongji University, Shanghai 200092, China)

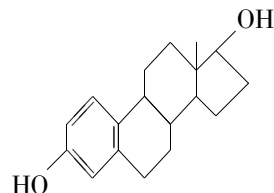
**Abstract:** Adsorption tests were performed to measure the adsorption capacity of anaerobic and anoxic inactivated sludge for 17 $\beta$ -estradiol. The effects of pH and temperature were also investigated. The adsorption equilibrium was established in 30 min; no significant pH effect was observed in the pH range of 6 ~ 9 at 20℃; when pH > 9, the adsorptive capacities decreased with increasing pH value; the adsorptive capacities decreased with increasing temperature. The experimental data of equilibrium concentrations were well correlated by both Freundlich and linear adsorption isothermal models. Distribution coefficients ( $K_d$ ) decreased with increasing temperature. The distribution coefficients ( $K_d$ ) of anaerobic inactivated sludge were 629.2(10℃) > 534.9(20℃) > 405.6(30℃), and those of anoxic inactivated sludge were 601.2(10℃) > 491.3(20℃) > 360.1(30℃). Comparatively, Freundlich parameters  $K_F$ ,  $1/n$  and  $K_d$  of the anaerobic and anoxic activated sludge were measured at 20℃; Distribution coefficient of anoxic activated sludge was lower than that of anaerobic activated sludge. No significant differences were observed between activated and inactivated sludge. The adsorption abilities of anaerobic activated/inactivated sludge were greater than those of anoxic activated/inactivated sludge.

**Key words:** estradiol; anaerobic sludge; anoxic sludge; adsorption; adsorption isotherms; distribution coefficient

近年来,关于外源性化学物质干扰人类和动物的内分泌系统、影响健康和生殖的研究与日俱增. 环境雌激素(Environmental Estrogens)是进入环境的一类外源性化学物质,它们进入生物体内后可以通过模拟或阻断天然激素,刺激或抑制激素的生物效应,干扰激素合成、转运及清除等生物过程,改变神经、免疫和内分泌系统的正常调控功能,从而对野生动物和人类健康造成危害<sup>[1-3]</sup>. 环境雌激素的存在及其对人和动物的危害性都已得到不同程度地证实<sup>[4-6]</sup>,环境雌激素对人类及动物内分泌系统的影响已越来越受到全世界的关注.

通常讲的雌二醇指 17 $\beta$ -雌二醇(C<sub>18</sub>H<sub>24</sub>O<sub>2</sub>),是一种常见的天然雌激素,被认为是最具潜在影响、雌激素作用最强的雌激素之一,分子量 272.39,棱柱体结晶,无气味,无味,在空气中稳定.易溶于乙醇、溶于丙酮、二氧六环、其他有机溶剂和氢氧化碱溶液,微

溶于植物油,几乎不溶于水.其熔点 173 ~ 179℃.最大吸收波长 225、280 nm,有致畸可能性<sup>[7]</sup>.其分子结构为:



雌二醇在城市污水处理中较为常见,其危害也较大,即使在极低浓度(ng/L)下也会对生物产生很大的影响<sup>[8-12]</sup>. 研究雌二醇在环境中的分布、迁移转化、归趋和去除途径成为当前研究的热点问题之一.

收稿日期: 2006-09-06; 修订日期: 2006-11-11

基金项目: 国家自然科学基金项目(50578114)

作者简介: 曾庆玲(1975 ~),女,博士研究生,主要研究方向为水污染控制, E-mail: Zerozql@163.com

\* 通讯联系人, E-mail: liyongmeiz@163.com

有研究表明<sup>[13~15]</sup>,活性污泥的吸附是此类污染物迁移转化的一个重要途径.因此,研究不同状态活性污泥对雌二醇的吸附性能显得尤为重要,对消除或减少这类有害物质的危害具有很好的参考价值.

## 1 材料与方法

### 1.1 实验配水

17 $\beta$ -雌二醇(CAS 50-28-2,  $\geq 98\%$ ),购自于美国 Sigma 公司,其它化学药品为分析纯,购自于国药集团化学试剂有限公司.实验采用人工配水,以乙酸钠、蛋白胨、葡萄糖为碳源,NaNO<sub>3</sub> 或 NH<sub>4</sub>Cl 为氮源,加入适量的 Mg、Ca、P、Fe 等营养物质后用自来水稀释配置,水质指标为:COD 375 mg/L 左右,总氮 40 mg/L 左右,总磷 6 mg/L 左右.

### 1.2 活性污泥

活性污泥取自于上海市长桥污水净化中心污泥回流池,在 2 个高为 70 cm、直径为 25 cm、有效容积为 20 L 的反应器里进行驯化.反应器配有搅拌器,置于 25~28℃ 的恒温室内,中速搅拌,运行方式为间歇式,以 NH<sub>4</sub>Cl 为氮源培养厌氧活性污泥;以 NaNO<sub>3</sub> 为氮源培养缺氧活性污泥.经过 60 d 的驯化,污泥达到了较稳定的性能与去除效率.厌氧活性污泥的沉降指数(SVI) 116,MLSS 为 2 980 mg/L, VSS 为 2 632 mg/L,系统对 COD、N 的去除率分别为 79% 与 86%.缺氧活性污泥的沉降指数(SVI) 100,MLSS 为 3 054 mg/L, VSS 为 2 643 mg/L,系统对 COD、N 的去除率分别为 88% 与 90%.活性污泥用 0.9% 生理盐水清洗 3 次,然后进行活性污泥吸附试验.另外,污泥清洗后在 121℃ 下灭活 30 min,离心去除上清液,加各自的反应器系统出水稀释污泥 MLSS 为 3 000 mg/L 左右,进行灭活污泥吸附试验.

### 1.3 吸附试验

吸附试验在 DKY-II 恒温调速回转式摇床里进行.摇床转速为 125 r/min,控制不同温度,采用 500 mL 锥形瓶进行摇瓶试验,每个样品 300 mL 污泥,MLSS 为 3 000 mg/L 左右.加标准物质于失活污泥中使其雌二醇初始浓度分别为 500、1 000、2 500、5 000、7 500 和 10 000 ng/L.吸附结束后样品离心,水样用 1 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 调节 pH 值为 3 左右,并保存于预先依次用洗涤剂、水、1 mol/L HCL-甲醇、水、丙酮洗净的具塞 500 mL 玻璃瓶中,4℃ 以下暗处保存.加不同浓度雌二醇于清洗过的活性污泥中进行活性污泥吸附试验,吸附结束后样品离心,活性污泥冷冻干燥提取雌二醇,水样处理同前.

## 1.4 分析方法

### 1.4.1 雌二醇的提取

(1) 水样的过滤和分离 准确量取水样 250 mL,用 0.45  $\mu$ m 的微孔滤膜过滤除去悬浮颗粒和微生物,减少微生物降解对被测组分的影响,同时可避免固相萃取柱阻塞.为了提取出滤膜上悬浮物中的雌二醇,用甲醇和 pH 5.0 的醋酸缓冲液的混合液(9:1,体积比)充分洗净滤膜.将此溶液与滤液合并.固相柱预先依次用 5 mL 甲醇和 10 mL 二次蒸馏水活化,然后将水样减压通过固相萃取柱,流速为 5 mL/min,弃去流出液.没有液体流出后继续减压 5 min,以尽量除去残留的水分.将固相萃取柱用 4 mL 甲醇脱色,最后用 8.5 mL 二氯甲烷洗脱,收集洗脱液于具塞刻度小管中,40℃ 加热条件下微氮气流吹干,加 1 mL 色谱纯甲醇溶解干固残渣,离心,待分析<sup>[16~18]</sup>.

(2) 污泥的提取和分离 300 mL 活性污泥离心,然后冷冻干燥.干污泥颗粒溶解于 40 mL 甲醇和 pH 5.0 的醋酸缓冲液的混合液(9:1,体积比),振荡提取 30 min 后,以 6 000 r/min 速率下离心 10 min,分取上层清液.用 40 mL 甲醇将残渣提取 20 min,离心.再用 20 mL 甲醇洗涤离心管将残渣提取 20 min,离心.将上清液和滤液合并后置于旋转蒸发器烧瓶中,在 40℃ 浓缩 5~10 mL.加入 300 mL 纯水后用超声波均匀化.然后处理方法同前水样的过滤和分离<sup>[15~18]</sup>.

### 1.4.2 雌二醇分析方法

17 $\beta$ -雌二醇的分析采用高效液相色谱仪.高效液相色谱仪型号为 VARIAN Prostar.色谱柱为 ODS HYPERSIL,柱长 250 mm,内径 4.6 mm,粒径 5  $\mu$ m,流动相为乙腈/水(35:65,体积比),流动相流速 1 mL/min.荧光检测,波长 280/307 nm.进样体积 20  $\mu$ L.

## 2 结果与讨论

### 2.1 吸附平衡时间

试验在摇床里进行,摇床转速为 125 r/min,温度为 20℃  $\pm$  0.5℃,雌二醇浓度分别为 500、5 000、10 000 ng/L.吸附时间为 15 min、30 min、1 h、2 h、5 h、10 h 时,进行厌氧与缺氧失活污泥的吸附研究.结果表明,厌氧与缺氧失活污泥都在 30 min 内基本达到吸附平衡,且最初的 15 min 内吸附率已达到其平衡吸附率的 60% 以上(图 1、图 2).说明污泥吸附是一个快速过程,其吸附平衡时间与雌二醇初始浓度无

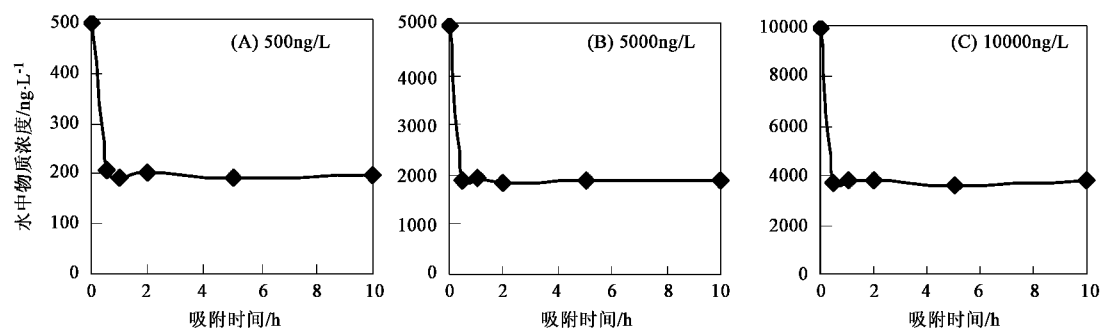


图 1 厌氧失活污泥对雌二醇的吸附平衡时间

Fig.1 Adsorption equilibrium time of estradiol to anaerobic inactivated sludge

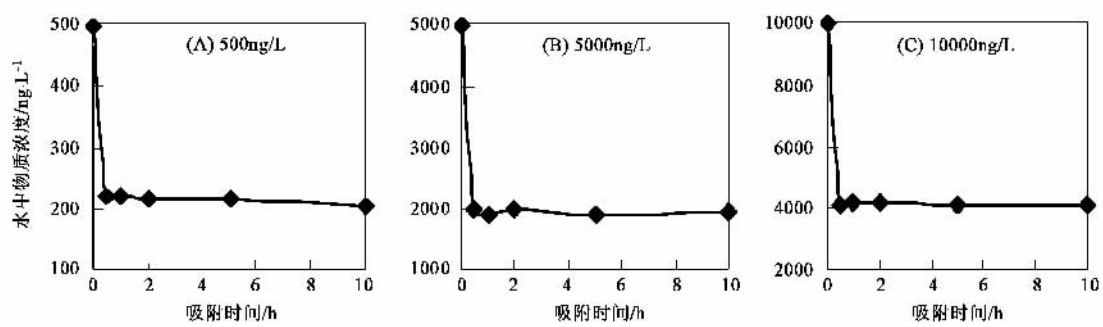


图 2 缺氧失活污泥对雌二醇的吸附平衡时间

Fig.2 Adsorption equilibrium time of estradiol to anoxic inactivated sludge

关,与污泥性质无关.雌二醇与活性污泥的接触初期,通过吸附在污泥颗粒表面可使污水中的物质迅速降低.

2.2 pH 值对吸附的影响

试验条件同上,摇床转速 125 r/min,温度为 20℃ ± 0.5℃,雌二醇浓度分别为 500、5 000、10 000 ng/L.用 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 与 NaOH 调节 pH 值分别为 6、7、8、9、10、11,吸附时间为 10 h.

吸附率 =  $\frac{c_0 - c_w}{c_0} \times 100\%$  (1)

公式(1)指失活污泥的吸附率,  $c_0$  指雌二醇的初始浓度(ng/L),  $c_w$  指水中物质浓度(ng/L).

结果表明,厌氧与缺氧失活污泥对雌二醇的吸附规律一致:pH 值在 6 ~ 9 范围内对雌二醇的吸附无明显影响,当 pH 值在 9 以上随着 pH 值增加吸附率降低,二者的吸附率有所差别,厌氧失活污泥的吸

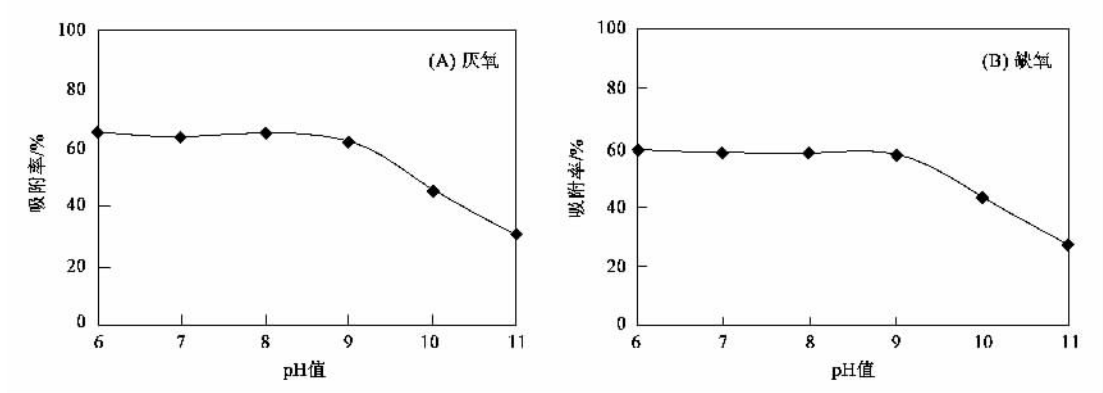


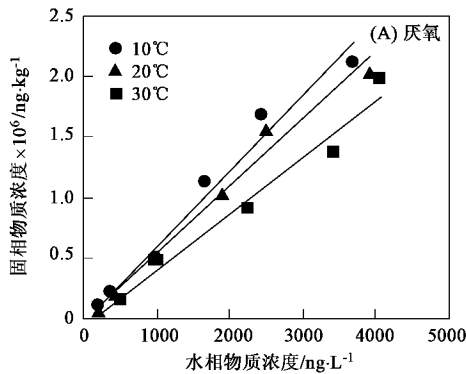
图 3 不同 pH 值下厌氧与缺氧失活污泥对雌二醇的吸附

Fig.3 Adsorption of estradiol to anaerobic and anoxic inactivated sludge in different pH values

附率略高(图 3). 由于厌氧污泥的有机碳含量比缺氧污泥高约 2%, 造成二者吸附率出现差别. 由于 pH 值在 6~9 范围内, 不影响雌二醇的电离情况, 对吸附不出现明显影响; 当 pH 值在 9 以上, 雌二醇在溶液中电离度增加, 与污泥表面所带的负电荷之间产生斥力作用而阻碍有机物对细胞的靠近, pH 值越高阻力越大, 从而造成吸附率降低. 也有研究者认为, pH 增加, 会增加雌二醇在水中的溶解度, 吸附量自然会减少<sup>[19]</sup>. 因此要达到吸附去除的目的, 控制污水中 pH 值不能太高.

2.3 失活污泥吸附等温线与分配系数  $K_d$

表面吸附可以用 Freundlich 公式来描述<sup>[20]</sup>. Freundlich 吸附等温线取决于吸附平衡后固相的浓度与水相的浓度. 如果  $c_s$  是平衡后物质吸附在固相的浓度 (ng/kg),  $c_w$  是物质溶解于水相的浓度 (ng/L),  $K_F$  与  $1/n$  是 Freundlich 吸附常数, 那么 Freundlich 吸附等温线可如下表示:



$$c_s = K_F \cdot c_w^{1/n} \tag{2}$$
式中,  $K_F$  与温度、吸附剂种类、采用的计量单位有关,  $1/n$  与吸附体系的性质有关.

雌二醇初始浓度为 500~10 000 ng/L, 吸附时间 10 h, 研究了温度为 10、20、30℃ 厌氧与缺氧失活污泥的 Freundlich 吸附等温线(图 4). 结果表明, 不同温度下, 厌氧与缺氧失活污泥对雌二醇的吸附都符合 Freundlich 吸附, 其 Freundlich 吸附常数  $K_F$  与  $1/n$  列于表 1. 方程参数中  $1/n$  的值都接近 1, 表明是线性吸附, 吸附为恒定的分配吸附机制.

$K_d$  值为线性吸附平衡常数, 也称分配系数, 可用此来表示吸附作用大小. 分配系数  $K_d$ , 是表示吸附平衡后, 吸附在固相中与残留在液相中的浓度比<sup>[19~21]</sup>. 通过这一系数可以根据其在水中的浓度, 来预测化合物在污泥、沉积物或土壤中的浓度分布, 因此这一参数在环境科学的研究中占有非常重要的地位.

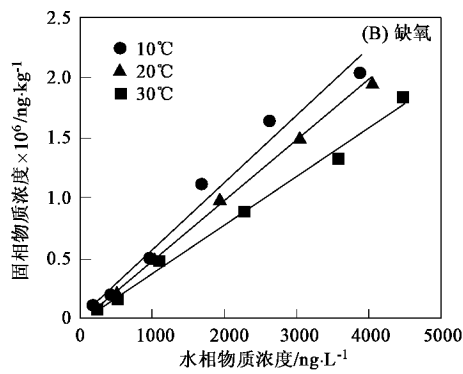


图 4 厌氧与缺氧失活污泥不同温度下吸附等温线

Fig.4 Adsorption isotherms for anaerobic and anoxic inactivated sludge at different temperatures

$$K_d = \frac{c_s}{c_w} \tag{3}$$

公式(3)中,  $c_s$  与  $c_w$  同公式(2). 温度为 10、20、30℃, 厌氧与缺氧失活污泥对雌二醇的分配系数  $K_d$  列于表 1. 结果表明, 不同温度下, 厌氧与缺氧失活污泥对雌二醇的吸附呈明显的

线性吸附, 相关系数  $R^2 > 0.98$ , 说明线性相关显著. 雌激素的分配系数  $K_d$  可用来预测典型污水处理厂分配达到平衡后雌激素被活性污泥吸附的程度. 研究结果表明, 温度对雌二醇的分配系数  $K_d$  有很大的影响, 低温的分配系数高于高温条件下的分配系数, 说明低温比高温条件下吸附性能好. 由于是

表 1 不同温度下厌氧与缺氧失活污泥的 Freundlich 吸附常数与分配系数  $K_d$

| 参数                    | 厌氧                |                   |                   | 缺氧                |                   |                   |
|-----------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
|                       | 10℃               | 20℃               | 30℃               | 10℃               | 20℃               | 30℃               |
| $K_F/L \cdot kg^{-1}$ | 154.5             | 180.1             | 145.9             | 122.8             | 138.4             | 151.4             |
| $1/n$                 | 1.182             | 1.143             | 1.129             | 1.204             | 1.162             | 1.112             |
| $R^2$                 | 0.993 2           | 0.991 5           | 0.992 0           | 0.996 0           | 0.995 7           | 0.988 5           |
| 实验次数                  | 6                 | 6                 | 6                 | 6                 | 6                 | 6                 |
| $K_d/L \cdot kg^{-1}$ | $629.2 \pm 109.2$ | $534.9 \pm 86.45$ | $405.6 \pm 58.80$ | $601.2 \pm 104.5$ | $491.3 \pm 73.77$ | $360.1 \pm 67.73$ |

分配吸附,温度降低,雌二醇在水中的溶解度减少,引起分配在液相的浓度减少,吸附在固相的浓度增加,所以低温吸附性能好.厌氧失活污泥的分配系数  $K_d$  为  $629.2(10^{\circ}\text{C}) > 534.9(20^{\circ}\text{C}) > 405.6(30^{\circ}\text{C})$ ,缺氧失活污泥的分配系数  $K_d$  为  $601.2(10^{\circ}\text{C}) > 491.3(20^{\circ}\text{C}) > 360.1(30^{\circ}\text{C})$ .同一温度下,厌氧失活污泥的分配系数大于缺氧失活污泥,说明厌氧污泥对雌二醇的吸附性能高于缺氧污泥.厌氧污泥的有机碳

与有机物质含量均高于缺氧污泥.

**2.4 活性污泥吸附等温线与分配系数  $K_d$**

图 5 是厌氧与缺氧活性污泥  $20^{\circ}\text{C}$  时对雌二醇的吸附等温线,二者都符合 Freundlich 吸附,其 Freundlich 吸附常数  $K_F$  与  $1/n$  列于表 2.方程参数中  $1/n$  的值都接近 1,表明是线性吸附,吸附为恒定的分配吸附机制.缺氧活性污泥的分配系数  $K_d$  小于厌氧活性污泥,表明厌氧活性污泥吸附性能高于缺

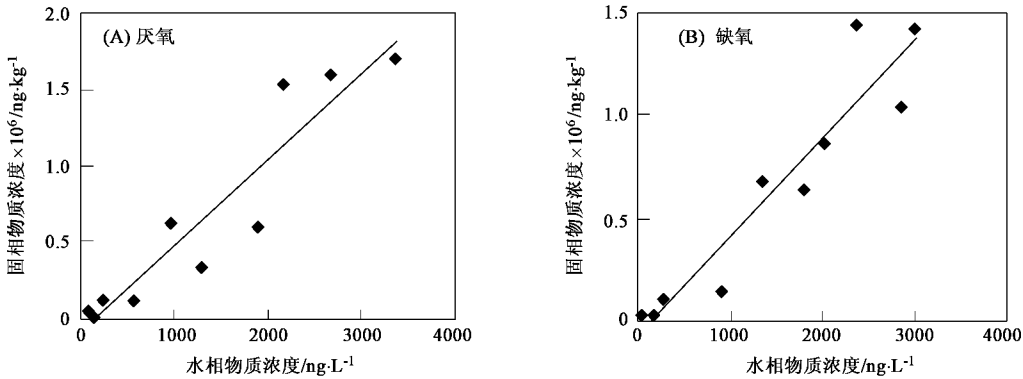


图 5 厌氧与缺氧活性污泥在  $20^{\circ}\text{C}$  的吸附等温线

Fig. 5 Adsorption isotherms for anaerobic and anoxic activated sludge at  $20^{\circ}\text{C}$

氧活性污泥.由表 1 与表 2 得出,无论是厌氧污泥还是缺氧污泥,活性污泥与灭活污泥的吸附规律一致,活性污泥与灭活污泥的分配系数  $K_d$  的差别小于 5%,说明活性污泥与灭活污泥对雌二醇的吸附没有很大差别.

表 2 厌氧与缺氧活性污泥的 Freundlich 吸附常数与分配系数( $K_d$ )

| Table 2 Freundlich parameters for the sorption isotherms and distribution coefficient for anaerobic and anoxic activated sludge |                   |                   |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------|-------------------|
| 参数                                                                                                                              | 厌氧活性污泥            | 缺氧活性污泥            |
| $K_F/L \cdot kg^{-1}$                                                                                                           | 155.1             | 139.2             |
| $1/n$                                                                                                                           | 1.141             | 1.137             |
| $R^2$                                                                                                                           | 0.8860            | 0.8923            |
| 实验次数                                                                                                                            | 10                | 10                |
| $K_d/L \cdot kg^{-1}$                                                                                                           | $556.8 \pm 173.0$ | $472.6 \pm 139.0$ |

Clara 等<sup>[19]</sup>的研究也指出,24 h 内活性污泥与灭活污泥对雌激素的吸附没出现差别,与本研究结果一致.由于活性污泥的吸附测试方法复杂,准确度不如灭活污泥吸附高.为了消除降解过程对吸附的影响,可采用灭活污泥来估算降解过程中雌激素在活性污泥上的吸附程度.有机污染物在污水处理过程中的迁移转化,泥水之间的分配吸附.吸附过程至关重要,前 0.5 h 污水中雌激素物质去除 80% 以上,主

要是通过吸附在污泥颗粒表面使污水中的物质迅速降低,然后有机物再被细菌当作营养物质和能量来源利用,最终以降解去除为主.很难降解的有机污染物,以吸附去除为主.

3 结论

- (1)厌氧与缺氧失活污泥对不同浓度雌二醇的吸附是一个快速过程,在 30 min 内基本达到吸附平衡.吸附平衡时间与雌二醇初始浓度无关,与污泥性质无关.污水处理初期,雌二醇可通过吸附在污泥颗粒表面使污水中的物质迅速降低.
- (2)pH 值为 6 ~ 9 时,pH 值不影响厌氧或缺氧失活污泥对雌二醇的吸附;pH 值大于 9,随着 pH 值增加吸附量减少.厌氧失活污泥的吸附率略高于缺氧失活污泥.要达到吸附去除的目的,控制污水中 pH 值不能太高.
- (3)不同温度下,厌氧与缺氧失活污泥对雌二醇的吸附都符合 Freundlich 吸附,Freundlich 吸附常数  $1/n$  的值都接近 1,表明是线性吸附,吸附为恒定的分配吸附机制.温度对雌二醇的分配系数  $K_d$  有很大的影响,低温比高温条件下吸附性能好.厌氧失活污泥的分配系数  $K_d$  为  $629.2(10^{\circ}\text{C}) > 534.9(20^{\circ}\text{C}) > 405.6(30^{\circ}\text{C})$ ,缺氧失活污泥的分配系数  $K_d$  为

601.2(10℃)>491.3(20℃)>360.1(30℃).同一温度下,厌氧失活污泥的  $K_d$  大于缺氧失活污泥的  $K_d$ ,厌氧失活污泥对雌二醇的吸附性能高于缺氧失活污泥.

(4)无论是厌氧污泥还是缺氧污泥,活性污泥与灭活污泥的吸附规律一致,活性污泥与灭活污泥的分配系数  $K_d$  的差别小于 5%,说明活性污泥与灭活污泥对雌二醇的吸附未出现很大差别.可用灭活污泥吸附来估算降解过程中雌激素在活性污泥上的吸附程度,有机污染物在污水处理过程中的分布、迁移转化和归宿.

参考文献:

[ 1 ] Farre M, Brix R, Kuster M, *et al.* Evaluation of commercial immunoassays for the detection of estrogens in water by comparison with high-performance liquid chromatography tandem mass spectrometry HPLC-MS/MS (QqQ)[J]. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2006, **385**(6): 1001 ~ 1011.

[ 2 ] Suzuki Y, Maruyama T. Fate of natural estrogens in batch mixing experiments using municipal sewage and activated sludge[J]. Water Research, 2006, **40**(5): 1061 ~ 1069.

[ 3 ] Scholz S, Kordes C, Hamann J, *et al.* Induction of vitellogenin in vivo and in vitro in the model teleost medaka (*Oryzias latipes*): Comparison of gene expression and protein levels[J]. Marine Environmental Research, 2004, **57**(3): 235 ~ 244.

[ 4 ] Zhao L X, Lin J M, Li Z J, *et al.* Development of a highly sensitive, second antibody format chemiluminescence enzyme immunoassay for the determination of 17 $\beta$ -estradiol in wastewater[J]. Analytica Chimica Acta, 2006, **558**(1-2): 290 ~ 295.

[ 5 ] Hanselman T A, Graetz D A, Wilkie A C, *et al.* Determination of steroidal estrogens in flushed dairy manure wastewater by gas chromatography-mass spectrometry[J]. Journal of Environmental Quality, 2006, **35**(3): 695 ~ 700.

[ 6 ] Gibson R, Smith M D, Spary C J, *et al.* Mixtures of estrogenic contaminants in bile of fish exposed to wastewater treatment works effluents[J]. Environmental Science and Technology, 2005, **39**(8): 2461 ~ 2471.

[ 7 ] 中国医药集团上海化学试剂公司编著. 试剂手册[M]. (第三版). 上海: 上海科学技术出版社, 2002. 554.

[ 8 ] Hintemann T, Schneider C, Scholer H F, *et al.* Field study using

two immunoassays for the determination of estradiol and ethinylestradiol in the aquatic environment[J]. Water Research, 2006, **40**(12): 2287 ~ 2294.

[ 9 ] Dorabawila N, Gupta G. Endocrine disrupter - Estradiol - In Chesapeake Bay tributaries[J]. Journal of Hazardous Materials, 2005, **120**(1-3): 67 ~ 71.

[ 10 ] Shappell N W. Estrogenic activity in the environment: Municipal wastewater effluent, river, ponds, and wetlands[J]. Journal of Environmental Quality, 2006, **35**(1): 122 ~ 132.

[ 11 ] 杜兵, 张彭义, 张祖麟, 等. 北京市某典型污水处理厂中内分泌干扰物的初步调查[J]. 环境科学, 2004, **25**(1): 114 ~ 116.

[ 12 ] Lyko S, Wintgens T, Melin T. Estrogenic trace contaminants in wastewater - Possibilities of membrane bioreactor technology[J]. Desalination, 2005, **178**(1-3): 95 ~ 105.

[ 13 ] Holbrook R D, Love N G, Novak J T. Sorption of 17 $\beta$ -estradiol and 17 $\alpha$ -ethinylestradiol by colloidal organic carbon derived from biological wastewater treatment systems[J]. Environmental Science and Technology, 2004, **38**(12): 3322 ~ 3329.

[ 14 ] Zhang Y P, Zhou J L. Removal of estrone and 17 $\beta$ -estradiol from water by adsorption[J]. Water Research, 2005, **39**(16): 3991 ~ 4003.

[ 15 ] Braga O, Smythe G A, Schafer A I, *et al.* Fate of steroid estrogens in Australian inland and coastal wastewater treatment plants[J]. Environmental Science and Technology, 2005, **39**(9): 3351 ~ 3358.

[ 16 ] 张宏, 毛炯, 孙成均, 等. 气相色谱-质谱法测定尿及河底泥中的环境雌激素[J]. 色谱, 2003, **21**(5): 451 ~ 455.

[ 17 ] 李敬霞, 周建科, 李路华, 等. 水中雌激素的毛细管气相色谱分析[J]. 化学研究, 2005, **16**(1): 84 ~ 86.

[ 18 ] 齐文启, 孙宗光. 痕量有机污染物的监测[M]. 北京: 化学工业出版社, 2001. 156 ~ 162.

[ 19 ] Clara M, Strenn B, Saracevic E, *et al.* Adsorption of bisphenol-A, 17 $\beta$ -estradiol and 17 $\alpha$ -ethinylestradiol to sewage sludge[J]. Chemosphere, 2004, **56**(9): 843 ~ 851.

[ 20 ] Andersen H R, Hansen M, Kjolholt J, *et al.* Assessment of the importance of sorption for steroid estrogens removal during activated sludge treatment[J]. Chemosphere, 2005, **61**(1): 139 ~ 146.

[ 21 ] Urase T, Kikuta T. Separate estimation of adsorption and degradation of pharmaceutical substances and estrogens in the activated sludge process[J]. Water Research, 2005, **39**(7): 1289 ~ 1300.