重污染型河水中典型内分泌干扰物的臭氧氧化去除研究

王凌云[1], 张锡辉[1]*, 宋乾武[2]

(1. 清华大学深圳研究生院环境工程与管理研究中心, 深圳 518055; 2. 中国环境科学研究院, 北京 100012)

摘要: 研究了臭氧直接氧化黑臭河水对于常规污染物和典型内分泌干扰物的去除效果. 从南方某条污染严重的黑臭河涌中采集原水, 臭氧投加浓度分别为 28 mg·L[1]和 42 mg·L^{-1}、对应曝气时间 30 min 和 80 min, 考察臭氧氧化对黑臭河水中化学需氧量(COD)、氨氮、色度和浊度, 以及正壬基酚 (4-*n*-NP)、叔辛基酚 (4-*t*-OP)、双酚 A (BPA)、雌激素酮 (E1)、雌二醇 (E2)、17α-雌二醇 (17α-E2)、雌炔醇 (EE2)和雌三醇 (E3) 等 8 种典型内分泌干扰物(EDs)的去除效果. 臭氧直接氧化可以在 5 min 内使原水色度由 30 倍降至 17 倍; 浊度分别上升 36% 和 53%, 随着臭氧投加时间延长浊度重新降低至原水水平; COD 和氨氮的去除率为 3% ~7%; 8 种 EDs 的整体去除率为 87% ~96%; 含量较高的 BPA、OP 和 EE2 在前 30 min 被大部分去除, 去除率分别为 89% ~98%、82% ~96% 和 82% ~90%; 含量较低的 E3 浓度呈现出先升高后降低的趋势, 并最终得到 100% 完全去除; 臭氧投加对于 E1 和 E2 去除率稍低, 分别为 41% ~70% 和 62% ~85%; 延长臭氧接触时间并不能有效改善 EDs 的去除率.

关键词: 内分泌干扰物; 臭氧; 雌激素; 双酚 A

中图分类号: X131.2 **文献标识码**: A **文章编号**: 0250-3301(2011)05-1357-07

Direct Removal of Typical Endocrine Disruptors from Heavily Polluted River Water by Ozonation

WANG Ling-yun[1], ZHANG Xi-hui[1], SONG Qian-wu[2]

(1. Research Center for Environmental Engineering and Management, Graduate School at Shenzhen, Tsinghua University, Shenzhen 518055, China; 2. Chinese Research Academy of Environmental Sciences, Beijing 100012, China)

Abstract: Ozone was applied to study the removal of conventional pollutants and typical endocrine disrupters (EDs), including bisphenol A (BPA), 4-*n*-nonylphenol (NP), 4-*tert*-octylphenol (OP), estrone (E1), estradiol (E2), 17α-estradiol (17α-E2), estriol (E3) and ethinylestradiol (EE2), from heavily polluted river water. The O_3 dose was designed at 28 mg·L^{-1} for 30 min and 42 mg·L^{-1} for 80 min. Pollutants in terms of chemical oxygen demand (COD) and ammonia nitrogen can not be removed efficiently, ranged from 3% to 7%. The colority of the black water was quickly reduced in the first 5 minutes, while the turbidities increased first and then decreased gradually. It showed that three EDs with relatively high level including BPA, OP and EE2 could be removed efficiently in thirty minutes. Concentrations of E3 increased first then decreased to be lower than the detection limit. Removal efficiencies of E1 and E2 were 41% - 70% and 62% - 85% respectively. Extension of ozone exposure time can not improve the efficiency of EDs removal any more.

Key words: endocrine disruptors; ozone; estrogen; bisphenol A

20 世纪 90 年代开始, 内分泌干扰物(endocrine disrupters, EDs)作为一类新型的环境污染物开始引起广泛关注[1~3]. EDs 物质能在较低接触浓度下引起人和动物生殖系统的病变以及身体发育过程的异常现象, 常见的内分泌干扰物包括许多工业产品比如杀虫剂、增塑剂、表面活性剂等, 也包括一些天然雌激素, 比如雌二醇、雌三醇等. 其中雌激素类物质在ng·L^{-1}水平即能引起鱼类内分泌干扰效应, 比其他 EDs 低 2 ~3 个数量级, 因此受到更多的关注[4, 5]. 近年来, 世界各国的水体中均有 EDs 类物质检出[6~8]. 我国珠三角地区经济发达, 城市景观水体污染严重, EDs 类物质相对其他地区水体污染水平要高[9~11].

臭氧对于有机物的分解, 尤其是含有共轭结构或不饱和键的化合物, 有很高的效率, 臭氧去除 EDs 的研究也证明其对此类含有酚羟基的物质有较高的去除能力[12], 在臭氧浓度为 1 mg·L^{-1}时, 双酚 A (BPA)的半衰期 <15 ms[13].

本研究针对严重污染的黑臭河水中 8 种常见的内分泌干扰物包括[正壬基酚(4-*n*-NP)、叔辛基酚(4-*t*-OP)、双酚 A(BPA)、雌激素酮(E1)、雌二醇

收稿日期: 2010-04-29; **修订日期**: 2010-11-22

基金项目: 国家自然科学基金重大国际合作项目(20721140019); 国家自然科学基金项目(U0773002); 国家水体污染控制与治理科技重大专项(2008ZX07423, 2008ZX07211)

作者简介: 王凌云(1981 ~), 女, 博士研究生, 主要研究方向为微量污染物在环境中的迁移转化, E-mail: wangly06@mails.tsinghua.edu.cn

* 通讯联系人, E-mail: xihuizh@mail.tsinghua.edu.cn

(E2)、17α-雌二醇(17α-E2)、雌炔醇(EE2)和雌三醇(E3)],投加臭氧进行反应,考察不同臭氧投加量对 EDs 的去除效果并推测其反应机制,以期为臭氧氧化技术在水环境修复中的应用提供数据基础.

1 材料与方法

1.1 实验装置和方法

用 20 L 细口玻璃瓶,直接加入河道中黑臭水样,向水中通入臭氧,分 2 组投加,每组设 3 个平行:第一组(低臭氧组)实验通入浓度为 28 mg·L^{-1}的臭氧,接触反应时间为 30 min,在 0、1、5、10、15、20、30、40、60、90、120 min 连续取样测定水中臭氧浓度、溶解氧、COD、氨氮浓度,以及色度和浊度,并每次取水样 1L 进行预处理,测定 8 种典型 EDs 物质的浓度;第二组(高臭氧组)实验臭氧浓度增加为 42 mg·L^{-1},曝气时间为 80 min,测定指标与第一组实验相同. 实验用原水均取自东莞某黑臭河涌,原水 pH 值约为 7.10,温度为 27.6℃,溶解氧为 0.2 mg·L^{-1},亚硝态氮,硝态氮,氨氮,总氮,总磷分别为 2.2、2.7、18.0、24.0 和 2.5 mg·L^{-1}, COD 约为 120 mg·L^{-1},色度为 25 倍,浊度约为 42 NTU.

1.2 试剂与方法

8 种内分泌干扰物的标准品,包括正壬基酚(4-*n*-NP)、叔辛基酚(4-*t*-OP)、双酚 A(BPA)、雌激素酮(E1)、雌二醇(E2)、17α-雌二醇(17α-E2)、雌炔醇(EE2),雌三醇(E3)均购自 Dr. Ehrenstorfer 公司(德国,纯度 > 98%);2 种内标 deuterated estradiol(E2-d2)和 17β-estradiol-acetate (E2-AC) 购自 Sigma-Aldrich (美国,纯度 > 99%);有机溶剂甲基叔丁基醚(MTBE)和甲醇购自 WAKO 公司(日本),农残级试剂. 8 种 EDs 的基本性质和结构总结如表 1 所示[14~17].

水中内分泌干扰物的分析方法:本研究采用固相萃取-氮吹-衍生化的过程对污水样品进行预处理,通过 GC-MS 实现对 8 种 EDs 的同时定量分析. 预处理过程如下:向水样中鼓入高纯氮 2 min,去除残余臭氧,经 GF/B 滤膜过滤后,分成 2 份各 500 mL,用于水样 EDs 平行测定,水样富集之前,各加入 200 ng 内标 E2-d2 用于回收率的测定. Oasis HLB 小柱经过活化之后,安装到固相萃取仪上,水样以 10 mL·min^{-1}的流速通过小柱,萃取完成后,用 5 mL 40% 甲醇、5 mL 纯水、5 mL 10% 甲醇/2% 氨水对小柱进行清洗和再平衡,之后用 10 mL 按 9∶1 配制的 MTBE 和甲醇的混合溶剂淋洗小柱,淋洗时小柱下边连接用正己烷活化好的 WATERS SEP-PAK 硅胶小柱作为净化柱,收集淋洗液. 将淋洗液在氮吹仪上吹干(若采用内标法则在淋洗液吹至 1 mL 左右时加入 200 ng E2-AC 内标,混匀后继续吹干),加入衍生化试剂 BSTFA(含 1% TMCS)和吡啶(均购自 Supelco 公司),在 70℃水浴中放置 1 h 后取出,移入样品瓶,留待 GC/MS 检测. 采用岛津 QP2010 plus 的气相色谱质谱联用仪进行测定,柱子选用 Rxi-5ms(Restek, 30 m × 0.25 mm × 0.25 μm). 设定柱子升温程序为:100℃停留 1 min,以 13℃/min 升到 200℃,再以 16℃/min 升到 265℃,以 2.5℃/min 升到 290℃,停留 2 min. 进样口温度和接口温度为 280℃,载气流量 3.0 mL/min,压力为 112 kPa,进样量 1 μL.

臭氧的分析方法采用改进的靛蓝分光光度法(生活饮用水标准检验方法-消毒剂指标 GB/T 5750.11-2006). 溶解氧采用 HACH LDO HQ40d 便携式溶氧仪测定,各项氮和磷的指标通过 Shimadzu 公司的氮磷自动分析仪(Auto Analyzer 3, Germany)测定,色度采用稀释倍数法(GB 11903-89),浊度采用 HACH 2100P 测定,COD 采用重铬酸钾消解法(GB 11914-89).

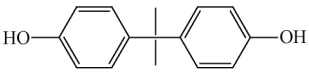
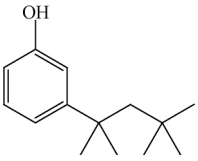
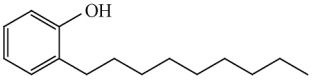
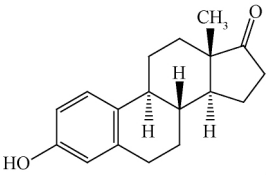
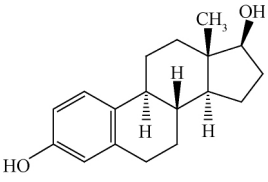
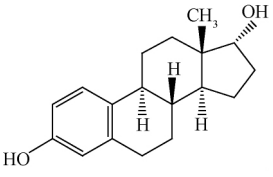
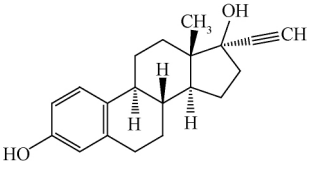
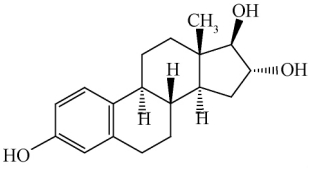
2 结果与讨论

2.1 残余臭氧及溶解氧浓度变化

图 1 所示为反应罐中残留臭氧平均浓度随时间的变化. 可以看出,在低臭氧组,臭氧投加浓度达到 28 mg·L^{1},溶解性臭氧浓度在臭氧投加 30 min 之内由 0 缓慢升高至 0.10 mg·L^{-1},30 min 停止投加臭氧,臭氧浓度又缓慢下降,120 min 时降至 0.04 mg·L^{-1}. 在高臭氧组,臭氧投加浓度为 42 mg·L^{1},在臭氧投加 5 min 之后开始稳步上升,最高为 0.26 mg·L^{-1},直至 80 min 停止投加,臭氧浓度又逐渐降低,最终 120 min 时残余臭氧浓度为 0.16 mg·L^{-1}. 总体来说,水中残留臭氧浓度处于较低水平. 这可能是臭氧与大部分有机物,尤其是含有共轭结构或芳环结构的不饱和有机物反应,同时,臭氧作为强氧化剂与污水中的亚硝酸盐,亚铁离子等还原性无机化合物反应,因此臭氧的大量消耗与水质密切相关[18]. 图 2 显示了溶解氧浓度变化情况. 前 40 min,溶解氧由原水的 0.2 mg·L^{-1}快速升高至约 20 mg·L^{-1},在之后的 80 min 基本维持稳定.

表 1　典型内分泌干扰物的基本性质和结构

Table 1　Characters and structures of typical endocrine disruptors

EDs	结构	相对分子质量	$\lg K_{ow}$	溶解度(25℃)/mg·L^{-1}	pK_a
BPA		228.3	3.32	3.32	10.14
4-*t*-OP		206.3	4.12	32	
4-*n*-NP		220.4	5.76	5.4	9.73
E1		270.4	3.13	13	10.3 ~ 10.8
E2		272.4	4.01	13	10.7
17α-E2		272.4	4.01	13	10.7
EE2		296.4	4.15	4.8	
E3		288.4	2.45	32	10.4

2.2　臭氧氧化过程中常规水质参数的变化

图 3 所示为 2 组臭氧投加实验过程中色度、浊度、COD 和氨氮的变化. 从中可见,2 组实验中,COD 在最初的 30 min 出现升高的现象,由原水的 120 mg·L^{-1}分别升高到 143 mg·L^{-1}和 127 mg·L^{-1},之后缓慢下降,120 min 实验结束 2 组 COD 分别为 116 mg·L^{-1}和 112 mg·L^{-1};氨氮在实验过程中没有明显降低,实验结束氨氮浓度分别为 17.3 mg·L^{-1}和 17.2 mg·L^{-1}. 低臭氧组 COD 的整体去除率为 3%,氨氮去除率为 4%;高臭氧组 COD 的去除率为 7%,氨氮去除率为 4%. 在臭氧投加过程中 COD 出现升高的现象,这可能是由于臭氧将一部分难降解的有机物分解为小分子或将一些环状有机物开环,从而增加了 COD 检测过程中重铬酸钾的消耗量,导

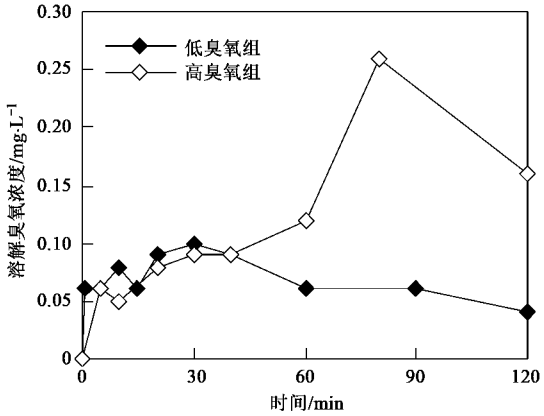


图 1 臭氧浓度随接触时间的变化

Fig. 1 Dissolved ozone decay in aqueous phase

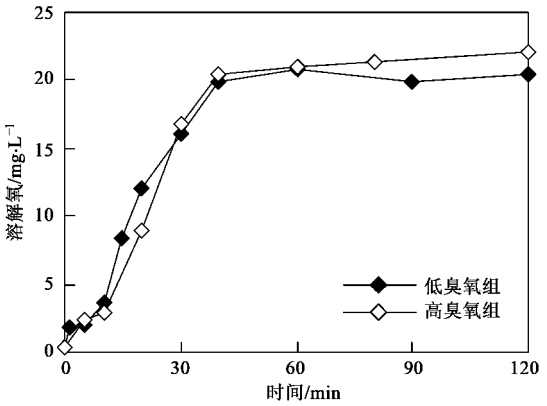


图 2 投加臭氧的河水中溶解氧的变化

Fig. 2 Dissolved oxygen in aqueous phase during ozonation

致 COD 浓度升高. 原水的色度在臭氧投加 5 min 之后由原来的 30 倍降低到 17 倍,之后基本保持稳定,可见臭氧对形成色度的物质的氧化效果较好. 浊度在低臭氧组实验过程中持续升高,由原水的 40.3 NTU 升高至 54.9 NTU,增加了 36%;高臭氧组浊度在 30 min 时升高至 61.8 NTU,比原水增加 53%,在 30 ~ 80 min 之间继续投加臭氧,浊度又缓慢下降至原水水平. 这种浊度先升高后降低的现象可能是由于一些可溶性的污染物经过臭氧氧化之后变成不溶性物质,导致浊度上升,臭氧进一步氧化作用使得一些不溶性的有机物被氧化分解,浊度又下降.

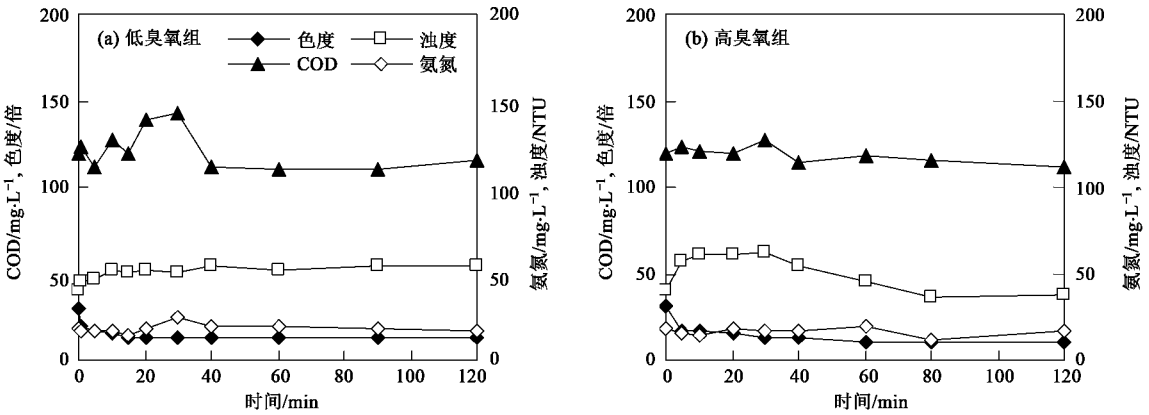


图 3 不同臭氧投加浓度下常规物化参数的变化

Fig. 3 Variation of integrated water quality parameters during ozonation experiments

2.3 臭氧氧化过程中典型内分泌干扰物的浓度变化

黑臭河水中典型内分泌干扰物在臭氧氧化过程中的浓度变化如图 4 所示,其总体去除率如表 2. 原水中 8 种 EDs 总浓度高达5 558 ng·L^{-1},其中 BPA、EE2 和 OP 含量较高,分别约为4 140、800 和 420 ng·L^{-1},其他 5 种 EDs 浓度在 ND ~ 85 ng·L^{-1}(ND, not detected,低于检出限)范围内. 投加臭氧之后,低臭氧组 8 种 EDs 的去除率为 87%,高臭氧组 $\sum$EDs 去除率为 96%;3 种高含量的 EDs 即 OP、BPA 和 EE2 去除效率较高,低臭氧组中这 3 种物质的去除率分别为 82%、89% 和 82%,高臭氧组中这 3 种物质的去除率分别为 96%、98% 和 90%;其他 4 种含量较低的 EDs 物质中,E3 的去除率达到 100%,其浓度呈现出先升高后降低的趋势,E1 的去除率分别为 41%(低臭氧组)和 70%(高臭氧组),E2 的去除情况不太稳定,总体去除率分别为 62% 和 85%,4-*n*-NP 在天然环境中含量较低,臭氧氧化对其去除率为 100%;17α-E2 作为 E2 或 EE2 可能的代谢中间产物,原水中并未检出,但经过臭氧作用

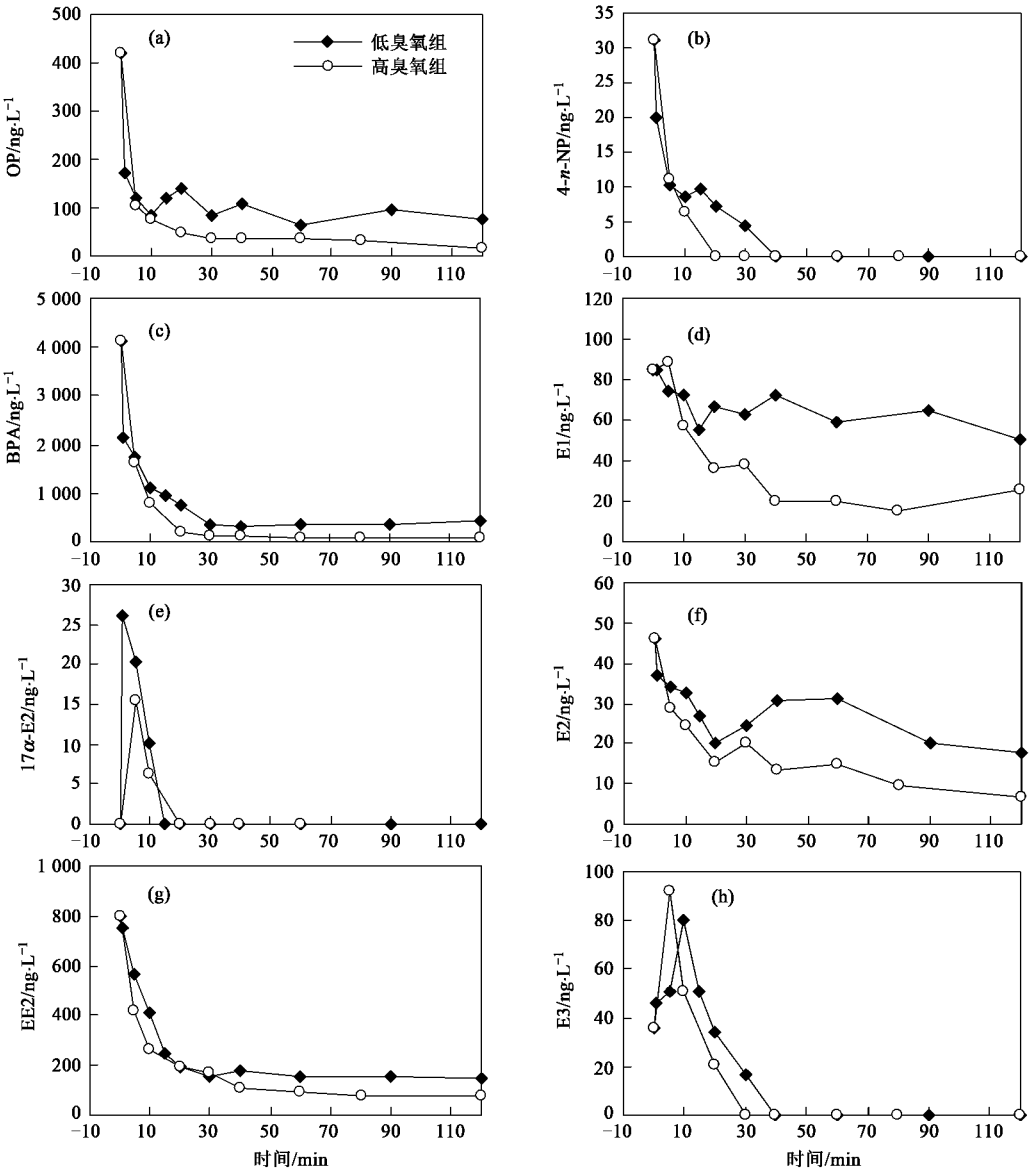


图 4　不同臭氧投加量对河水中内分泌干扰物的去除情况

Fig. 4　Removal of EDs during ozonation

表 2　不同臭氧投加量对于 EDs 的去除率

Table 2　Removal of EDs during ozonation with different doses

臭氧投加量 /mg·L⁻¹	总体去除率/%								
	OP	NP	BPA	17α-E2	E1	E2	EE2	E3	∑ EDs
28	82	100	89	—	41	62	82	100	87
42	96	100	98	—	70	85	90	100	96

之后,在 5 min 之内浓度分别达到 26 ng·L⁻¹(低臭氧组)和 16 ng L⁻¹(高臭氧组),随着曝气时间延长,在 20 min 时被完全去除. 实验表明,高臭氧组对于 EDs 的去除效率优于低臭氧组. 在 30 min 时,EDs 中含量较高的 BPA、OP、EE2 已被大部分去除,延长曝气时间并没有使 EDs 得到进一步的去除. 实验进行 120 min 时分析结果表明,2 组残留的 EDs 总浓度分别为 738 ng·L⁻¹和 225 ng·L⁻¹,其中对生态安全影响较大的雌激素 EE2 含量仍有 78 ~ 145 ng·L⁻¹,远高于安全水平 EE2 > 10 ng·L⁻¹,仍能可引起鱼类生物的雄性雌化现象[19]. 臭氧作为一种有效的污水深度处理的高级氧化技术,对于污水中内

分泌干扰物的去除尚需进一步深入研究.

臭氧氧化反应的途径有 2 条:①臭氧通过亲核或亲电作用直接参与反应;②臭氧在碱等因素作用下,通过·OH与有机物反应. 目前人们对臭氧在水中的分解机制做了大量的研究,其中在水处理中应用最广泛的是 Staehelin 等[20]提出的 SHB 理论,包括链引发、链增长和链终止 3 个阶段,其中链增长过程产生大量·OH,具有很高的反应活性. 实际水样中存在的物质在不同程度上能够促进或抑制臭氧的链式反应,比如引发剂 OH^-、促发剂腐殖酸以及抑制剂叔丁醇等,因而臭氧与污水所进行的反应非常复杂. BPA、NP、E2、E1、EE2、E3 等 EDs 的酚羟基官能团是主要的 O_3 氧化作用位,加上目标物本身的化学结构强化了其分子态与 O_3 作用的反应活性,因此其与臭氧反应的表观的速率常数比苯酚还要高[12]. 此外,本研究的 8 种 EDs 都含有芳香环结构,由于芳环具有不饱和性,因而是臭氧氧化的主要目标之一,对于 BPA 的臭氧氧化机制研究表明[13],臭氧会首先通过生成儿茶酚的方式将其中一个苯环打开,进一步氧化成羧酸,再进入下一步分解过程. 5 种雌激素(E1、E2、E3、EE2 和 17α-E2)的结构十分相似,都有着 4 个环的碳骨架,其中 EE2 有不饱和的炔键,因而最容易被臭氧氧化. E1、E2 和 E3 可能存在较为复杂的转化关系:首先,这 3 种常见的天然雌激素主要来源于人和动物的排泄物[21, 22],在排泄之前,他们大部分与葡萄糖基或磺酸基结合[23],降低雌激素活性之后排出,这种结合态的雌激素可以通过大肠菌群等水解变成自由态,也就是本研究的雌激素形态;E1、E2 和 E3 之间也存在互相转化的关系,E1 是 E2 氧化过程的重要中间产物[24],而 E3 也可以由 E2 或者 E1 氧化生成,本实验中 E1 和 E2 在臭氧氧化过程中有升高的现象,并不是直接稳定去除,也证明了他们可能与结合态雌激素之间存在转化关系,而 E3 则是先升高后降低,这可能与它是 E1、E2 的氧化中间产物有关. 此外,17α-E2 在原水中浓度低于检测限,但在臭氧氧化的最初 5 min 之内却出现了浓度高峰,这可能是分子重排过程导致这种 E2 的立体异构体的生成.

污水中成分复杂,臭氧氧化去除内分泌干扰物达到最佳效果需要配合其他处理措施减少臭氧化过程的干扰因素,同时考虑氧化产物的处理和最终降解. 臭氧氧化的投加方式和影响因素也需要深入研究.

3 结论

(1)臭氧投加可以在 5 min 之内有效降低原水色度,但不能有效去除 COD 和氨氮,浊度在投加臭氧后升高,延长臭氧投加时间浊度又逐渐下降.

(2)在臭氧投加浓度分别为 28 $mg\cdot L^{-1}$(30 min)和 42 $mg\cdot L^{-1}$(80 min)的实验中,120 min 后,8 种 EDs 类物质的总量有较大幅度降低,由原水中 5 558 $ng\cdot L^{-1}$ 分别降至 738 $ng\cdot L^{-1}$ 和 225 $ng\cdot L^{-1}$,总体去除率分别达到 87% 和 96%. 超过 80% 的 OP、BPA、EE2、NP 和 E3 在前 30 min 被去除,E2 和 E1 去除效率稍差,为 41% ~85%;延长曝气时间不能有效提高 EDs 的去除率.

(3)臭氧氧化过程中,E1、E2、E3 以及他们的结合态化合物之间可能存在相互转化关系,其转化机理和生态效应还需要进一步研究.

参考文献:

[1] Ternes T A, Stumpf M, Mueller J, *et al*. Behavior and occurrence of estrogens in municipal sewage treatment plants-Ⅰ. Investigations in Germany, Canada and Brazil [J]. Science of the Total Environment, 1999, **225**(1-2): 81-90.

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

[3] Plosz B G, Leknes H, Liltved H, *et al*. Diurnal variations in the occurrence and the fate of hormones and antibiotics in activated sludge wastewater treatment in Oslo, Norway [J]. Science of the Total Environment, 2010, **408**(8): 1915-1924.

[4] Simpson M G, Parry M, Kleinkauf A, *et al*. Pathology of the liver, kidney and gonad of flounder (*Platichthys flesus*) from a UK estuary impacted by endocrine disrupting chemicals [J]. Marine Environmental Research, 2000, **50**(1-5): 283-287.

[5] Hashimoto S, Bessho H, Hara A, *et al*. Elevated serum vitellogenin levels and gonadal abnormalities in wild male flounder (*Pleuronectes yokohamae*) from Tokyo Bay, Japan [J]. Marine Environmental Research, 2000, **49**(1): 39-53.

[6] Hashimoto S, Horiuchi A, Yoshimoto T, *et al*. Horizontal and vertical distribution of estrogenic activities in sediments and waters from Tokyo Bay, Japan [J]. Archives of Environmental Contamination and Toxicology, 2005, **48**(2): 209-216.

[7] Baronti C, Curini R, D'Ascenzo G, *et al*. Monitoring natural and synthetic estrogens at activated sludge sewage treatment plants and in a receiving river water [J]. Environmental Science and Technology, 2000, **34**(24): 5059-5066.

[8] Belfroid A C, Van der Horst A, Vethaak A D, *et al*. Analysis and occurrence of estrogenic hormones and their glucuronides in surface water and waste water in the Netherlands [J]. Science of the Total Environment, 1999, **225**(1-2): 101-108.

[9] Liu Y, Guan Y, Tam N F Y, *et al*. Influence of rainfall and basic water quality parameters on the distribution of endocrine-disrupting chemicals in coastal area [J]. Water, Air and Soil Pollution, 2010, **209**(1-4): 333-343.

[10] Lee Y C, Wang L M, Xue Y H, *et al*. Natural estrogens in the surface water of Shenzhen and the sewage discharge of Hong Kong [J]. Human and Ecological Risk Assessment. 2006, **12**(2): 301-312.

[11] Jin S, Yang F, Liao T, *et al*. 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, 2008, **27**(1): 146-153.

[12] 刘桂芳,马军,秦庆东,等. 水中典型内分泌干扰物质的臭氧氧化研究[J]. 环境科学, 2007, **28**(7): 1466-1471.

[13] Deborde M, Rabouan S, Mazellier P, *et al*. Oxidation of bisphenol A by ozone in aqueous solution [J]. Water Research, 2008, **42**(16): 4299-4308.

[14] Lai K M, Johnson K L, Scrimshaw M D, *et al*. Binding of waterborne steroid estrogens to solid phases in river and estuarine system [J]. Environmental Science and Technology, 2000, **34**(18): 3890-3894.

[15] Ying G G, Kookana R S, Ru Y J. Occurrence and fate of hormone steroids in the environment [J]. Environmental International, 2002, **28**(6): 545-551.

[16] Zhou J L. Sorption and remobilization behavior of 4-*tert*-octylphenol in aquatic systems [J]. Environmental Science and Technology, 2006, **40**(7): 2225-2234.

[17] Sun W L, Ni J R, Xu N, *et al*. Fluorescence of sediment humic substance and its effect on the sorption of selected endocrine disruptors [J]. Chemosphere, 2007, **66**(4): 700-707.

[18] Wert E C, Rosario-Ortiz F L, Snyder S A. Effect of ozone exposure on the oxidation of trace organic contaminants in wastewater [J]. Water Research, 2009, **43**(4): 1005-1014.

[19] Purdom C E, Hardiman P A, Bye V V J, *et al*. Estrogenic effects of effluent from sewage treatment works [J]. Chemistry and Ecology, 1994, **8**(4): 275-285.

[20] Staehelin J, Hoigne J. Decomposition of ozone in water in the presence of organic solutes acting as promoters and inhibitiors of radical chain reactions [J]. Environmental Science and Technology, 1985, **19**(12): 1206-1213.

[21] Johnson A C, Belfroid A, Di Corcia A. Estimating steroid oestrogen inputs into activated sludge treatment works and observations on their removal from the effluent [J]. Science of the Total Environment, 2000, **256**(2-3): 163-173.

[22] Khanal S K, Xie B, Thompson M L, *et al*. Fate, Transport, and biodegradation of natural estrogens in the environment and engineered Systems [J]. Environmental Science and Technology, 2006, **40**(21): 6537-6546.

[23] D'Ascenzo D, Corcia A D, Gentili A, *et al*. Fate of natural estrogen conjugates in municipal sewage transport and treatment facilities [J]. Science of the Total Environment, 2003, **302**(1-3): 199-209.

[24] Lee H B, Liu D. Degradation of 17β-estradiol and its metabolites by sewage bacteria [J]. Water, Air and Soil Pollution, 2001, **134**(1-4): 353-368.