

污水处理厂出水中雌激素活性物质浓度与生态风险水平

孙 艳¹, 黄 璜¹, 胡洪营^{1*}, 李 轶²

1. 清华大学环境科学与工程系, 环境模拟与污染控制国家重点联合实验室, 北京 100084

2. 河海大学环境科学与工程学院, 江苏 南京 210098

摘要: 再生水在环境和景观水体利用中, 由微量有毒有害污染物, 特别是内分泌干扰物引起的长期生态风险备受关注. 以再生水生态风险控制为目的, 对城市污水处理厂出水(再生水)中雌激素活性物质浓度分布情况进行了研究, 归纳了 8 种雌激素活性物质的出水浓度水平, 比较分析了各物质的雌激素活性和生态风险. 结果表明: 8 种物质的质量浓度分布在 ng/L ~ μ g/L, 其中 ρ (类固醇)最低, 为 nd ~ 50 ng/L; ρ (酚类)及 ρ (酞酸酯类)主要在 μ g/L 水平, 个别高达 40 μ g/L. 雌激素活性分析和生态风险评价结果表明, 污水处理厂出水(再生水)中 3 类雌激素活性物质的雌激素活性和生态风险顺序均为类固醇物质 > 酚类物质 > 酞酸酯类物质. 城市污水再生处理厂应优先控制乙炔基雌二醇 (EE2)、雌酮 (E1) 和雌三醇 (E3) 等 3 种雌激素活性物质.

关键词: 内分泌干扰物; 雌激素活性; 生态风险; 再生水; 优先控制污染物

中图分类号: X703 文献标志码: A 文章编号: 1001-6929(2010)12-1488-06

Concentration and Ecological Risk Level of Estrogenic Endocrine-Disrupting Chemicals in the Effluents from Wastewater Treatment Plants

SUN Yan¹, HUANG Huang¹, HU Hong-ying¹, LI Yi²

1. State Key Joint Laboratory of Environment Simulation and Pollution Control, Department of Environmental Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China

2. College of Environmental Science and Engineering, Hehai University, Nanjing 210098, China

Abstract: The long-term ecological risk of micropollutants, especially endocrine-disrupting chemicals, in reclaimed water has received continuous attention due to its important application to environment and landscape water. In order to control the ecological risk of reclaimed water, the concentration distributions of eight kinds of estrogenic endocrine-disrupting chemicals in the effluents from municipal wastewater treatment plants (reclaimed water) were surveyed. Their concentration levels were summarized, and their estrogenic activity and ecological risk were compared. The results show that the concentration levels were in the range of ng/L- μ g/L, with the concentration level of steroid hormone being the lowest, ranging from nd-50 ng/L. The concentrations of phenolic compounds and phthalates were at μ g/L levels, as high as 40 μ g/L for some chemicals. Estrogenic activity analysis and ecological risk assessment indicated that the order of estrogenic activity and ecological risk of the three estrogenic endocrine-disrupting chemicals was steroids hormone followed by phenolic compounds, and then phthalate esters. It is suggested that 17 α -ethynylestradiol (EE2), estrone (E1) and estriol (E3) should be preferentially controlled in municipal wastewater treatment plants.

Key words: endocrine-disrupting chemicals; estrogenic activity; ecological risk; reclaimed water; priority pollutants

随着社会经济的的发展和城镇化进程的加快, 水资源短缺与用水需求不断增长的矛盾日益突出, 而有限的水资源又受到水污染的严重威胁. 城市污水

再生利用是提高水资源综合利用率、缓解水资源短缺矛盾、减轻水体污染的有效途径之一. 再生水作为城市环境和景观水体补充水源, 由于其组成的复杂性和现有污水处理工艺的限制, 必须对其安全性进行评估. 再生水安全性包括化学安全性和微生物安全性. 其中, 微量污染物会影响再生水的化学安全性, 由于其在污水中浓度低, 近年才逐渐受到关注和重视. 影响污水再生利用安全性的微量污染物包括内分泌干扰物 (Endocrine Disrupting Chemicals, EDCs), 药物及个人护理品 (Pharmaceuticals and Personal Care Products, PPCPs) 与消毒副产物

收稿日期: 2010-05-27 修订日期: 2010-08-30

基金项目: 国家杰出青年科学基金项目 (50825801); 国家高新技术研究发展计划 (863) 项目 (2008AA062502)

作者简介: 孙艳 (1977-), 女, 黑龙江牡丹江人, 博士, sun_yan@tsinghua.edu.cn.

* 责任作者, 胡洪营 (1963-), 男, 山东鄄城人, 教授, 博士, 主要从事环境微生物学与环境生物技术、污水再生利用的水质安全评价与保障技术研究, hyhu@tsinghua.edu.cn

(Disinfection by-Products, DBPs)等。

内分泌干扰物是一种外源性物质,干扰生物体内维持自稳定性、调节生殖发育和其他行为的荷尔蒙的合成、分泌、输送、结合、作用和排泄^[1-2]。毒理学研究主要关注雌激素类(抗雌激素)、雄激素类(抗雄激素)、类固醇抑制剂和甲状腺干扰物^[3],其中雌激素活性物质(Estrogenic EDCs, e-EDCs)对野生动物和人类健康的影响备受关注,主要分为雌激素(天然雌激素和合成雌激素)、农药、工业用化学品、植物雌激素和真菌性雌激素等。研究^[4-8]表明, ρ (e-EDCs)在ng/L水平上即可产生内分泌干扰作用,导致生殖细胞的畸变和繁殖率的下降,并能引起雄性生物的雌性化,对野生生物和人类的健康、生存及繁衍构成严重威胁。

城市污水排放是e-EDCs进入环境的一条重要途径。近年来,许多国家和地区都已经开展城市污水处理厂中的e-EDCs研究。英国已经提出了关于污水处理厂出水中e-EDCs的标准建议,拟对以雌酮(E1),17- β -雌二醇(E2)和乙炔基雌二醇(EE2)为代表的雌激素活性物质进行限制排放^[9]。在有污水排入的河流中,鲑鱼体内卵黄蛋白原浓度非常高,甚至会出现雌雄同体^[10],e-EDCs引起的环境风险得到越来越多的关注。因此,开展城市污水雌激素类物质的浓度分布特征、雌激素活性和生态风险的研究对污水再生利用的风险评价具有重要意义。

1 研究方法

1.1 典型物质的确定

城市污水处理厂出水中的e-EDCs,种类繁多,根据最常见的e-EDCs,选择3类8种典型物质作为研究对象,主要包括天然雌激素[雌酮(E1),17- β -雌二醇(E2)和雌三醇(E3)],人工合成雌激素乙炔基雌二醇(EE2),酚类物质[壬基酚(NP),双酚A(BPA)]以及酞酸酯类物质[邻苯二甲酸二丁酯(DBP)和邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯(DEHP)]。

1.2 数据来源与解析

城市污水处理厂出水(再生水)中典型的e-EDCs数据主要来源于近5年公开发表的科技论文^[10-30,32-37]。根据已报道^[10-30,32-37]的e-EDCs浓度分布数据,采用统计分析方法对各物质的浓度水平进行解析和评价。

1.3 雌激素活性分析

各物质的雌激素活性效应以雌二醇当量

(Estradiol Equivalency, EEQ)表示,由各物质雌二醇当量因子(Estradiol Equivalency Factors, EEF)和实际检测的环境暴露浓度(Measured Environmental Concentration, MEC)计算,如式(1)所示:

$$EEQ = EEF \times MEC \quad (1)$$

式中,EEQ为雌二醇当量,ng/L。

1.4 生态风险分析

采用商值法表征各e-EDCs的生态风险,将MEC与表征物质危害程度的毒性数据预测无影响浓度(Predicted No Effect Concentration, PNEC)相比较,计算风险商值,如式(2)所示:

$$RQ = MEC/PNEC \quad (2)$$

式中,RQ为风险商。

2 结果与讨论

2.1 污水及再生水中e-EDCs的浓度分布特征

2.1.1 类固醇物质

类固醇物质包括天然或人工合成的雌激素类物质以及部分植物性激素,其中E1,E2和E3是天然雌激素,EE2为人工合成雌激素,是避孕药的主要成分。图1~4为城市污水处理厂出水(再生水)中类固醇物质的分布情况。从图1~4中可以看出,E1,E2,E3与EE2这4种类固醇物质在污水处理厂出水中均可检出, ρ (E1)分布在nd~250 ng/L,平均值为22.6 ng/L,中位值为6.7 ng/L,采样数(n)为71个,其中90%的检出浓度水平在50 ng/L以下; ρ (E2)平均值为9.9 ng/L,中位值为3.6 ng/L,采样数(n)为77个,分布主要集中在20 ng/L以下,个别则高达160 ng/L; ρ (E3)为nd~200 ng/L,平均值为16.8 ng/L,中位值为3.3 ng/L,采样数(n)为44个,其中95%的检出质量浓度水平在50 ng/L以下; ρ (EE2)相对较低,平均值为10.9 ng/L,中位值为1.7 ng/L,多数低于10 ng/L,个别可达100 ng/L,采样数(n)为57个。综上所述,城市污水处理厂出水(再生水)中广泛存在类固醇物质污染,且 ρ (E1)与 ρ (E3)较高。

2.1.2 酚类物质

酚类物质主要用于合成工业化学品,使用广泛,普遍存在于环境当中。部分酚类物质具有明显的雌激素活性,如BPA和NP,也是内分泌干扰物中重要的一类。图5,6为污水处理厂出水(再生水)中典型酚类物质的分布情况。由图5,6可知, ρ (酚类)分布主要在 μ g/L水平,明显高于类固醇类物质的浓度水平。出水中的 ρ (BPA)基本低于2 μ g/L,其平均值为

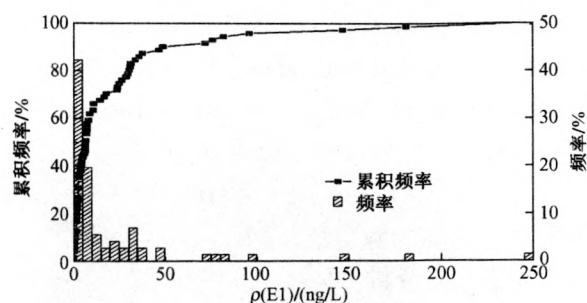


图1 城市污水处理厂出水(再生水)中
 $\rho(\text{E1})$ 的分布^[10-21]

Fig.1 Concentration of E1 in wastewater treatment plants effluents (reclaimed water)

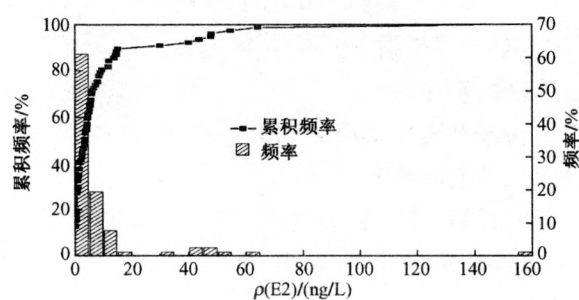


图2 城市污水处理厂出水(再生水)中
 $\rho(\text{E2})$ 的分布^[11-23]

Fig.2 Concentration of E2 in wastewater treatment plants effluents (reclaimed water)

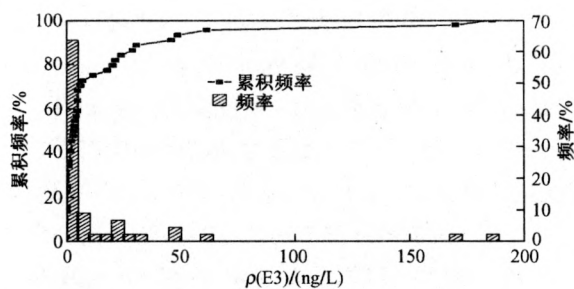


图3 城市污水处理厂出水(再生水)中
 $\rho(\text{E3})$ 的分布^[12-22]

Fig.3 Concentration of E3 in wastewater treatment plants effluents (reclaimed water)

0.27 $\mu\text{g/L}$, 中位值为 0.05 $\mu\text{g/L}$, 采样数(n)为 49 个。NP 是酚类化合物中产量最大和应用最广泛的, 其出水浓度分布相对广泛, $\rho(\text{NP})$ 平均值为 1.42 $\mu\text{g/L}$, 中位值为 0.41 $\mu\text{g/L}$, 采样数(n)为 51 个, 部分数据甚至高达 15 $\mu\text{g/L}$ 。2005 年美国环境保护署 (US EPA) 出台了 NP 水环境基准 (Aquatic Life Ambient Water Quality Criteria-Nonylphenol)^[24]。该标准规定, 淡水中 $\rho(\text{NP})$ 每 h 平均值不超过 28 $\mu\text{g/L}$, 4 d 平均值不超过 6.6 $\mu\text{g/L}$ 。污水处理厂部分

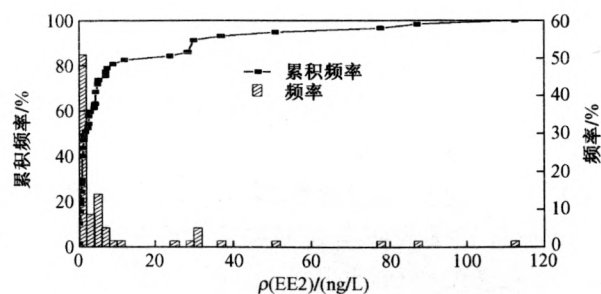


图4 城市污水处理厂出水(再生水)中
 $\rho(\text{EE2})$ 的分布^[11-15, 18-22]

Fig.4 Concentration of EE2 in wastewater treatment plants effluents (reclaimed water)

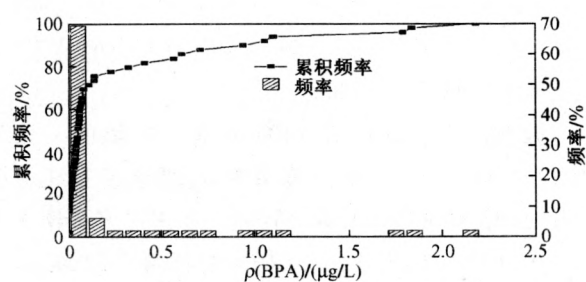


图5 城市污水处理厂出水(再生水)中
 $\rho(\text{BPA})$ 的分布^[11-17, 19, 22, 25-29]

Fig.5 Concentration of BPA in wastewater treatment plants effluents (reclaimed water)

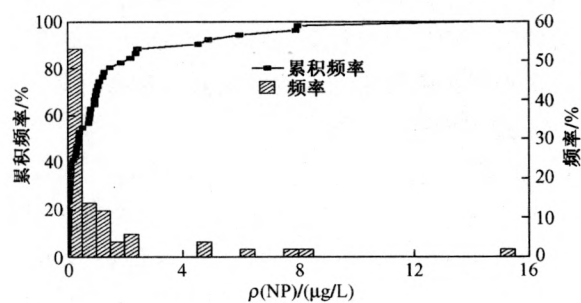


图6 城市污水处理厂出水(再生水)中
 $\rho(\text{NP})$ 的分布^[11-15, 19, 22, 25, 27-30]

Fig.6 Concentration of NP in wastewater treatment plants effluents (reclaimed water)

出水 $\rho(\text{NP})$ 高于 6.6 $\mu\text{g/L}$, 进入水环境后可能严重威胁受纳水体的水质安全。

2.1.3 酞酸酯类物质

酞酸酯类物质的结构与内源性雌激素具有一定的相似性, 进入人体后, 与相应的激素受体结合, 可产生与激素相同的作用, 干扰血液中维持的正常激素水平, 从而影响生殖、发育等行为。部分酞酸酯如 DBP 等已被列入饮用水水源地标准进行控制。目前, 我国《地表水环境质量标准》(GB3838—2002)

中规定 $\rho(\text{DBP})$ 和 $\rho(\text{DEHP})$ 限值分别为 3 和 8 $\mu\text{g/L}$ ^[31]. 图 7, 8 为污水处理厂出水中 $\rho(\text{DBP})$ 与 $\rho(\text{DEHP})$ 的分布. 由图 7, 8 可知, 污水处理厂出水中 $\rho(\text{DBP})$ 和 $\rho(\text{DEHP})$ 主要分布在 $\text{nd} \sim 10 \mu\text{g/L}$, $\rho(\text{DBP})$ 平均值为 5.00 $\mu\text{g/L}$, 中位值为 2.74 $\mu\text{g/L}$, 采样数(n)为 17 个, 95% 的 $\rho(\text{DBP})$ 出水均低于 20 $\mu\text{g/L}$, 最高检出 $\rho(\text{DBP})$ 不超过 30 $\mu\text{g/L}$; $\rho(\text{DEHP})$ 出水高于 $\rho(\text{DBP})$, $\rho(\text{DEHP})$ 平均值为 5.95 $\mu\text{g/L}$, 中位值为 1.91 $\mu\text{g/L}$, 采样数(n)为 15 个, 其中个别数据高达 40.7 $\mu\text{g/L}$.

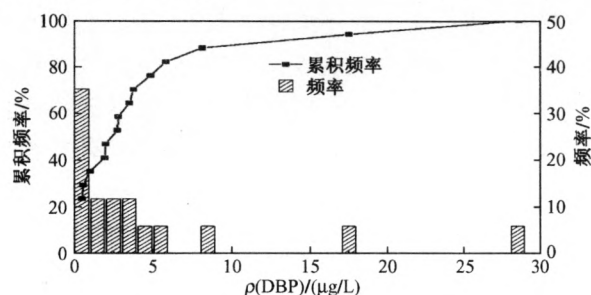


图 7 城市污水处理厂出水(再生水)中 $\rho(\text{DBP})$ 的分布^[11, 16-17, 26, 28, 32-36]

Fig. 7 Concentration of DBP in wastewater treatment plants effluents (reclaimed water)

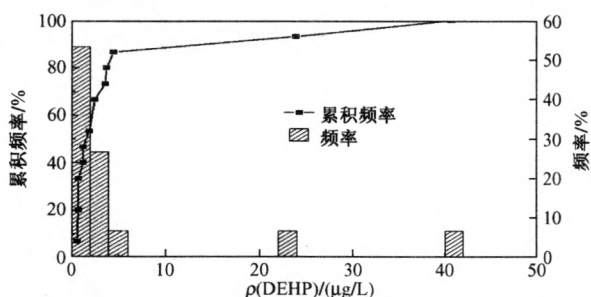
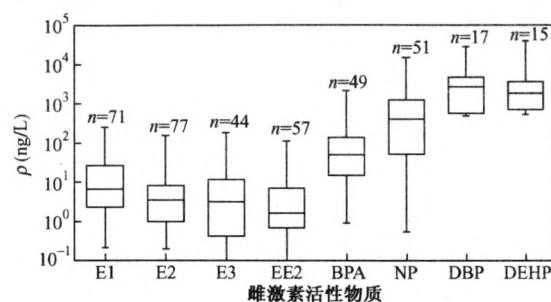


图 8 城市污水处理厂出水(再生水)中 $\rho(\text{DEHP})$ 的分布^[11, 26, 28, 36-37]

Fig. 8 Concentration of DEHP in wastewater treatment plants effluents (reclaimed water)

2.1.4 城市污水处理厂出水(再生水)中 $\rho(\text{e-EDCs})$ 水平比较

各物质的出水浓度如图 9 所示, 纵坐标依据雌二醇当量因子大小进行排序. ρ (类固醇物质)最低, 处于 ng/L 水平, 主要分布在 0.5 ~ 30 ng/L ; ρ (酚类)主要处于 $\text{ng/L} \sim \mu\text{g/L}$ 水平, $\rho(\text{BPA})$ 主要分布在 15 ~ 200 ng/L , $\rho(\text{NP})$ 主要分布在 50 $\text{ng/L} \sim 1.3 \mu\text{g/L}$; 酞酸酯类物质在出水(再生水)的 $\rho(\text{DBP})$, $\rho(\text{DEHP})$ 明显高于其他 2 类物质, 主要分布在 0.5 ~ 5 $\mu\text{g/L}$.



注: n 为采样数.

图 9 城市污水处理厂出水(再生水)中雌激素活性物质的浓度水平比较

Fig. 9 Comparison with concentration of e-EDCs in wastewater treatment plants effluents (reclaimed water)

2.2 城市污水处理厂出水(再生水)中 e-EDCs 雌激素活性比较

参考欧盟关于生态风险的安全系数设定^[41], 将引起内分泌干扰效应的标准定为 1 ng/L , 即凡 ρ (雌二醇当量)大于 1 ng/L 的物质被认为会对受纳水体中的水生生物以及更高营养级的生物产生内分泌干扰作用. 各物质的雌二醇当量因子如表 1 所示.

污水处理厂出水(再生水)中 e-EDCs 雌激素活性比较如图 10 所示. 由图 10 可见, EE2 的 EEQ 最大, 累积频率 98% 以上的 EEQ 均高于 1 ng/L , 最

表 1 各物质的雌二醇当量因子(EEF)^[38-40]

Table 1 EEF of each chemical

物质	E1	E2	E3	EE2	BPA	NP	DBP	DEHP
EEF	0.59	1	0.26	8.71	0.05	0.01	2.57×10^{-5}	$< 2.57 \times 10^{-5}$

高可达 10^3ng/L ; E1 和 E2 的 EEQ 高于 1 ng/L 的比例为 70% ~ 80%; E3 有 55% 的 EEQ 大于 1 ng/L . 结果表明, 出水(再生水)中类固醇物质具有较高的雌激素活性, 对受纳水体中水生生物的内分泌干扰作

用较大. 酚类物质与类固醇物质相比, 呈现较弱的外因性雌性激素作用, 其作用程度仅为雌性激素数千至数百万分之一, 但是出水(再生水)中 BPA 和 NP 的 EEQ 高于 1 ng/L 的比例在 70% 以上, 也具有

较高的内分泌干扰作用. 酞酸酯类物质 DBP 的 EEQ 低, 均处于 1 ng/L 以下, 对受纳水体中水生生物的内分泌干扰作用不显著.

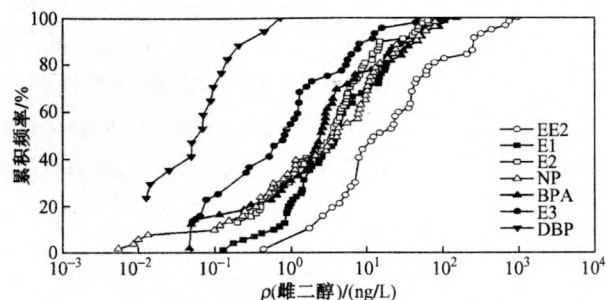


图 10 城市污水处理厂出水(再生水)中典型 e-EDCs 的雌激素活性比较

Fig. 10 Comparison with EEQ in wastewater treatment plants effluents (reclaimed water)

表 2 各物质的预测无影响浓度 ($PNEC$)^[38-39, 44]

Table 2 $PNEC$ of each chemical

物质	E1	E2	E3	EE2	BPA	NP	DBP	DEHP
$PNEC/(\text{ng/L})$	0.16	1×10^3	0.75	2×10^{-3}	118	5×10^2	1×10^4	$> 1 \times 10^4$

图 11 为出水(再生水)中不同类型 e-EDCs 的生态风险比较, 其中 EE2, E1 和 E3 的风险商均大于 1, 说明这 3 种物质具有较高的生态风险. EE2 风险商值最高, 且范围广 ($10^1 \sim 10^5$), 明显高于其他物质, 因此必须优先控制. 与其类似的物质还有 E1 和 E3, 应被列入高生态风险物质. BPA 和 NP 的风险商值较类固醇物质小, 但大于 1 的比例为 30% ~ 50%, 说明该物质具有一定的生态风险. DBP 的风险商累积频率 90% 小于 1, E2 的风险商均处于 1 以下, 因此这 2 种物质的生态风险最小.

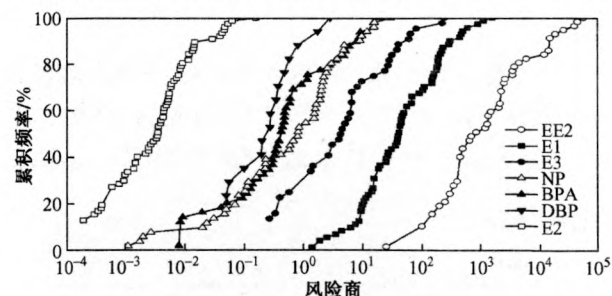


图 11 城市污水处理厂出水(再生水)中典型 e-EDCs 的风险商比较^[10-22, 24-29, 31-36]

Fig. 11 Comparison with ecological risk of e-EDCs in wastewater treatment plants effluents (reclaimed water)

3 结论

a. 城市污水处理厂出水(再生水)中 ρ (类固醇)均在 ng/L 水平, ρ (酚类)及 ρ (酞酸酯类)

2.3 城市污水处理厂出水(再生水)中 e-EDCs 生态风险比较

1996 年 US EPA 在《生态风险评价建议指南》(Proposed Guide-lines for Ecological Risk Assessment, EPA/630/R-95/002B)^[42] 中公布的商值法用于生态风险评价, 计算污水回用于河湖水体对鱼类性分化的作用. 再生水作为环境和景观水体主要补充水源时, 再生水中的化学物质浓度可视为环境中的最大浓度, 使用暴露浓度和影响浓度之比评价化学物质对生态环境的影响, 该方法比较简单、实用. 理论上, $PNEC$ 是污染物的无影响浓度和安全系数的比值, 可以通过毒理学试验获得, 且应建立在大量慢性毒性数据基础上^[43]. 风险商大于 1, 说明该物质具有一定的生态风险, 商值越大, 风险越高. 各物质的预测无影响浓度如表 2 所示.

均在 $\mu\text{g/L}$ 水平, 但 ρ (酞酸酯类)高于 ρ (酚类).

b. 雌激素活性分析表明, 类固醇物质雌激素活性强, 污水处理厂出水(再生水)中 EEQ 高, 对受纳水体中水生生物的内分泌干扰作用大. 酚类物质雌激素活性次之, 具有一定的内分泌干扰作用. 酞酸酯类物质对受纳水体中水生生物的内分泌干扰作用不显著.

c. 生态风险分析表明, 3 类 8 种雌激素活性物质的生态风险顺序为类固醇物质 > 酚类物质 > 酞酸酯类物质. 其中, EE2, E1 和 E3 的风险商值高于 1, 为高生态风险物质; BPA 和 NP 的风险商值大于 1 的比例为 30% ~ 50%, 具有一定的生态风险; DBP 的风险商值仅有 10% 大于 1; E2 的风险商值均处于 1 以下. 综上, 城市污水再生处理厂应优先控制 EE2, E1 和 E3 3 种污染物.

参考文献 (References):

- [1] US EPA. Special report on environmental endocrine disruption: an effects assessment and analysis [J]. Washington DC: Office of Research and Development, 1997.
- [2] KÖRNER 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: 1131-1142.
- [3] HUTCHINSON T H, PICKFORD D B. Ecological risk assessment and testing for endocrine disruption in the aquatic environment [J]. Toxicology, 2002, 181: 383-387.
- [4] 刘先利, 刘彬, 邓南圣. 环境内分泌干扰物研究进展 [J]. 上海

- 环境科学, 2003, 22(1): 57-63.
- [5] 李轶, 饶婷, 胡洪营. 污水中内分泌干扰物的去除技术研究进展[J]. 生态环境学报, 2009, 18(4): 1540-1545.
- [6] HOLBROOK D, LOVE N, NOVAK J. Sorption of 17- α -estradiol and 17- β -ethinylestradiol by colloidal organic carbon derived from biological wastewater treatment systems[J]. Environ Sci Technol, 2004, 38(12): 3322-3329.
- [7] JOBLING S, NOLAN M, TYLER C, *et al.* Widespread sexual disruption in wild fish[J]. Environ Sci Technol, 1998, 32: 2498-2506.
- [8] SARMAH A K, NORTHCOTT G L, LEUSCH F D L, *et al.* A survey of endocrine disrupting chemicals (EDCs) in municipal sewage and animal waste effluents in the Waikato region of New Zealand[J]. Sci Total Environ, 2006, 355(1/2/3): 135-144.
- [9] BUTWELL A J, GARDNER M J, GORDON-WALKER S J, *et al.* Scoping study for a National Demonstration Programme on EDC removal[M]. UK: UK WIR, 06/TX/04/11, 2005.
- [10] ANDERSEN H, SIEGRIST H, HALLING-SØRENSEN B, *et al.* Fate of estrogens in a municipal sewage treatment plant[J]. Environ Sci Technol, 2003, 37(18): 4021-4026.
- [11] 曹仲宏, 马永民, 胡伟, 等. 再生水中内分泌干扰物质的初步研究[J]. 环境与健康杂志, 2005, 22(3): 171-173.
- [12] 金士威, 徐盈, 惠阳, 等. 污水中8种雌激素化合物的定量测定[J]. 中国给水排水, 2005, 21(12): 94-97.
- [13] 周海东, 黄霞, 王晓琳, 等. 北京市城市污水雌激素活性的研究[J]. 环境科学, 2009, 30(12): 3590-3595.
- [14] 周海东, 王晓琳, 黄霞, 等. 2种工艺对污水再生水中微量有机物的去除效果[J]. 中国环境科学, 2009, 29(8): 816-821.
- [15] 周海东, 王晓琳, 高密军, 等. 北京污水处理厂进、出水中内分泌干扰物的分布[J]. 中国环境科学, 2009, 25(23): 75-78.
- [16] 史新斌. 城市污水中环境内分泌干扰物分布特征及其处理特性[D]. 西安: 西安建筑科技大学, 2006.
- [17] 刘欢. 城市污水中环境内分泌干扰物分布特征及风险评价[D]. 西安: 西安建筑科技大学, 2008.
- [18] 王玲. 环境中类固醇类内分泌干扰物的检测技术及其降解行为研究[D]. 济南: 山东大学, 2007.
- [19] 黄深. 城市污水处理厂二级处理出水臭氧深度处理研究[D]. 北京: 清华大学, 2008.
- [20] 王淑娟. 典型水处理过程中有毒有机物质的污染与去除[D]. 北京: 北京林业大学, 2006.
- [21] MURIEL A, YOUSSEF F M, RAJESHWAR D T, *et al.* Surampalli. Endocrine disrupting compounds removal from wastewater, a new challenge[J]. Process Biochemistry, 2006, 41: 525-539.
- [22] LIU Z H, YOSHINORI K, SATOSHI M. Removal mechanisms for endocrine disrupting compounds (EDCs) in wastewater treatment-physical means, biodegradation, and chemical advanced oxidation: a review[J]. Sci Total Environ, 2009, 407(2): 731-748.
- [23] 马军, 文刚, 邵晓玲. 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, 2009, 29(1): 63-67.
- [24] US EPA. US EPA-822-R-05-005 Office of water ambient aquatic life water quality criteria-nonylphenol[S]. Washington DC: VSEPA, 2005.
- [25] 任仁, 陈明. 城市污水处理厂水样中烷基酚、双酚A残留分析[C]//第三届全国环境化学学术大会论文集. 厦门: 中国化学会, 2005: 19-20.
- [26] 陈明, 任仁, 王子健, 等. 北京工业废水和城市污水环境激素污染状况调查[J]. 环境科学研究, 2007, 20(6): 1-7.
- [27] 沈钢. 城市污水处理厂中烷基酚和双酚A的存在状况与去除机制[D]. 北京: 清华大学, 2006.
- [28] 杜兵. 典型污水处理厂中内分泌干扰物(EDCs)的变化及其模型[D]. 北京: 清华大学, 2003.
- [29] 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.
- [30] 郝瑞霞, 梁鹏, 周玉文. 城市污水处理过程中壬基酚的迁移转化途径研究[J]. 中国给水排水, 2007, 23(1): 105-108.
- [31] 国家环境保护总局. GB3838—2002 中华人民共和国地表水环境质量标准[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2002.
- [32] 易伟程. 固相萃取技术用于城市污水中环境内分泌干扰物质的研究[D]. 北京: 北京工林业大学, 2002.
- [33] 李清雪, 李曼, 赵海萍, 等. 超滤去除二级出水中PAEs的试验研究[J]. 河北师范大学学报, 2008, 32(5): 656-659.
- [34] MA M, RAO K F, WANG Z J. Occurrence of estrogenic effects in sewage and industrial wastewater in Beijing, China[J]. Environ Pollut, 2007, 147(2): 331-336.
- [35] 贾宁, 许恒智, 胡亚丽, 等. 固相萃取-气相色谱法测定北京市水样中的邻苯二甲酸酯[J]. 分析实验室, 2005, 24(11): 18-21.
- [36] 林兴桃, 陈明, 王晓逸, 等. 污水处理厂中邻苯二甲酸酯类环境激素分析[J]. 环境科学, 2004, 27(6): 79-83.
- [37] 郑晓英, 周玉文, 王俊安. 城市污水处理厂中邻苯二甲酸酯的研究[J]. 给水排水, 2006, 32(3): 19-22.
- [38] 隋倩, 黄俊, 余刚. 中国城市污水处理厂内分泌干扰物控制优先性分析[J]. 环境科学, 2009, 30(2): 384-390.
- [39] US EPA. Environmental risk assessment approaches, experiences and information source[R]. London: European Environment Agency, 1998: 68-86.
- [40] MURK A J, LEGLER J, LIPZIG M V, *et al.* Detection of estrogenic potency in waste water and surface water with three in vitro bioassay[J]. Environ Toxicol Chem, 2002, 21(1): 16-23.
- [41] European Commission. Technical guidance document in support of commission directive 93/67/EEC on risk assessment for new notified substances and commission regulation (EC) No. 1488/94 on risk assessment for existing substances[R]. Luxembourg: Office for Official Publications of the European Communities, 1996: 328-334.
- [42] US EPA. US EPA/630/R-95/002B Proposed guide-lines for ecological risk assessment[R]. Washington VSDC: US EPA, 1996.
- [43] HANSEN P. Risk assessment of emerging contaminants in aquatic systems[J]. Trends in Analytical Chemistry, 2007, 26(11): 1095-1099.
- [44] US EPA. Ecotox database system[EB/OL]. Washington, DC: US EPA, 2007. [2010-03-11]. <http://cfpub.epa.gov/ecotox>.