

雌酮、17 β -雌二醇及双酚 A 在 A²O/MBR 中试装置的去除

吴 唯¹, 史江红^{1*}, 陈庆彩¹, 李 军², 王朝朝², 张 晖¹

(1. 水环境模拟国家重点实验室, 北京师范大学环境学院, 北京 100875; 2. 水质科学与水环境恢复工程北京市重点实验室, 北京工业大学建筑工程学院, 北京 100124)

摘 要:雌酮(E1)、17 β -雌二醇(E2)及双酚 A(BPA)是一类重要的内分泌干扰物,对水生生物具有内分泌干扰作用,E1、E2 和 BPA 在污水处理系统中能否有效去除已经成为当前研究的关注点。采集 A²O/MBR 污水处理中试装置各工段的污水样品,经过 HLB 柱富集之后,利用 LC-MS/MS 分析上述三种目标化合物。研究表明,E1、E2 和 BPA 的去除率分别为 96.13%~100%、100%、93.1%~100%,A²O/MBR 中试装置在高低进水负荷条件下均能有效去除三种目标物。在高低负荷条件下 COD、NH₄⁺、TP 等常规指标去除率也均在 91%以上。E1、E2 和 BPA 在中试装置各工段的浓度沿程逐渐降低,其中厌氧段下降最明显,MBR 装置对于 A²O/MBR 整个组合工艺流程雌激素的去除具有显著的贡献,而且系统进水负荷越高,MBR 装置对三种目标化合物去除的贡献率越高。A²O/MBR 组合工艺既能抵抗冲击负荷,又能强化对污水中痕量有机物及氮磷等常规指标的去除,因而 A²O/MBR 组合工艺对于污水处理系统中雌激素类物质的深度处理具有应用前景。

关键词:雌激素;双酚 A;A²O/MBR;进水负荷;去除效果

中图分类号:X703.1 **文献标志码:**A **文章编号:**1672-2043(2013)02-0363-06 **doi:**10.11654/jaes.2013.02.022

Removal of Estrone, 17 β -Estradiol and Bisphenol A in a Pilot-Scale A²O/MBR System

WU Wei¹, SHI Jiang-hong^{1*}, CHEN Qing-cai¹, LI Jun², WANG Zhao-zhao², ZHANG Hui¹

(1. State Key Laboratory of Water Environment Simulation, School of Environment, Beijing Normal University, Beijing 100875, China; 2. Key Laboratory of Beijing for Water Quality Science and Water Environment Recovery Engineering, College of Architecture and Civil Engineering, Beijing University of Technology, Beijing 100124, China)

Abstract: Estrone(E1), 17 β -estradiol(E2) and bisphenol A(BPA) are important endocrine disrupters(EDCs) because of their endocrine disrupting effects to aquatic organisms. Efficient removal of the three EDCs from wastewater in wastewater treatment systems has received lots of attention in recent years. This study examined the removal of the three EDCs in a pilot-scale A²O/MBR system. The water samples were enriched by HLB column and analyzed by LC-MS/MS. The results revealed that the removal efficiency of E1, E2 and BPA reached 96.13%~100%, 100% and 93.1%~100%, respectively. The three EDCs were effectively removed in the A²O/MBR system at both high and low influent loading rates. Meanwhile, the removal efficiency of COD, NH₄⁺, and TP were all over 91%. It was found that the concentrations of the three compounds were gradually decreased along the treatment process, especially in anaerobic tanks. MBR had a significant contribution to the removals of the three EDCs and its contribution became more significant at higher influent loading rates. The results showed that the A²O/MBR system could not only tolerate the varied influent loading rates, but also could enhance the removal of EDCs. Therefore, this process would have a broad application prospect in the advanced treatment of estrogens in wastewater treatment system.

Keywords: estrogen; bisphenol A; A²O/MBR; influent loading; removal efficiency

收稿日期:2012-05-10

基金项目:环保公益性行业科研专项(200909042);国家水体污染控制与治理科技重大专项子课题(2009ZX07419-001-06);环境化学与生态毒理学国家重点实验室开放基金(KF2009-18)

作者简介:吴 唯(1987—),男,湖北荆州人,硕士研究生,主要从事环境污染化学研究。E-mail:wu_wei2010@126.com

* 通信作者:史江红 E-mail:shijianghong@bnu.edu.cn

人与哺乳动物卵巢分泌的天然雌激素雌酮(Es-trone, E1)、17 β -雌二醇(17 β -Estradiol, E2)是一类典型的内分泌干扰物,会随着粪尿排放进入污水处理系统或农田土壤中^[1-2]。双酚 A(Bisphenol A, BPA)作为合成聚碳酸酯和环氧树脂的原料,在环境中广泛存在,是一种类雌激素物质。研究雌激素在污水处理工艺中的去除效果与机理,一直是近年来的热点问题。许多国家调查显示,在污水处理厂出水及受纳水体中仍含有 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ 浓度水平的雌激素^[3-5],表明污水处理厂不能完全有效去除进水中的雌激素。而有关鱼类生殖异常现象的研究结果表明,水体中 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ 浓度水平的 E1 或 E2 就可以导致雄性虹鳟鱼的雌性化现象^[6-8]。Baronti 等^[9]调查发现在传统活性污泥处理工艺中, E1 和 E2 的去除率分别为 66%~86% 和 75%~91%; 而 Andersen 等^[10]发现具有脱氮效果的反硝化工艺对上述二种雌激素的去除率分别为 98% 和 94%, 其去除效率明显高于传统活性污泥工艺。说明不同污水处理工艺或不同的工艺条件对雌激素的去除率是不同的,对于传统活性污泥污水处理厂雌激素去除率的提高还有较大的空间,因此探索污水处理工艺中雌激素的去除效果具有现实意义。

A²O 工艺是一种经典的脱氮除磷工艺,但存在一定的局限性,如在温度较低的情况下硝化反硝化效果不稳定、脱氮与除磷存在碳源竞争等问题。近些年来,膜生物反应器(Membrane Bioreactor, MBR)在污水再生回用和强化脱氮除磷方面得到了广泛的研究和应用^[11-12]。由 A²O 工艺与膜生物反应器结合而成的 A²O/MBR 工艺,同时具有脱氮除磷效果与膜的高效分离作用,且占地面积小,出水水质好。运行系统在不同的负荷条件下,保障稳定的出水水质和高效去除效果是

该工艺系统重要评价依据,所以本文通过考察 A²O/MBR 中试装置在不同进水负荷条件下三种雌激素类物质(E1、E2 和 BPA)的沿程变化,探讨雌激素在 A²O/MBR 工艺装置中去除的可行性,以及高进水负荷对雌激素去除效果的影响,为实际污水处理厂在良好的脱氮除磷的基础上如何提高雌激素的去除率提供技术借鉴。

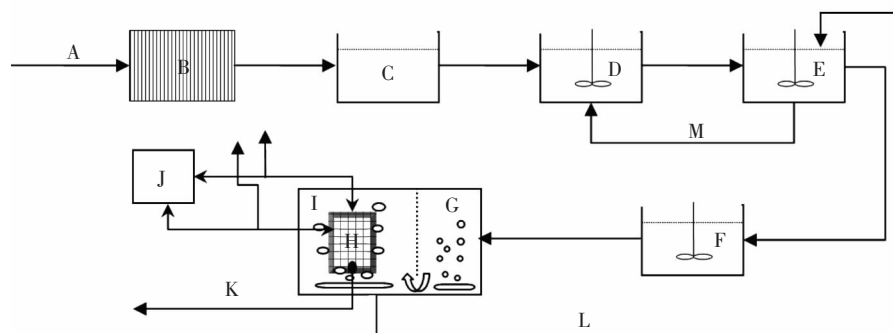
1 材料与方法

1.1 实验药品

E1、E2 和 BPA 购自美国 Sigma-Aldrich 公司;玻璃纤维滤膜(GF/F, pore size 0.7 μm)购自 Whatman 公司; Oasis HLB (60 mg, 3 mL) 固相萃取柱购自美国 Waters 公司;实验中使用的色谱纯乙腈、甲醇、乙酸乙酯购自美国 Fisher 公司;超纯水由 Milli-Q synthesis 超纯水机提供(Millipore, USA)。

1.2 试验装置及运行

A²O/MBR 中试装置(图 1)进水为北方某城市污水处理厂沉砂池出水,进水通过细格栅 B 装置,滤除大颗粒 SS。设置 1 个厌氧池(D)和两个缺氧池(E 和 F),以及前曝气池(G)和膜分离池(I)。运行中膜分离池的 MLSS 浓度控制在 $12\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 左右, DO 控制在 $2\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 左右;厌氧池 $\text{DO}<0.1\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ (氧化还原电位 $\text{ORP}=-300\sim-400\text{ mV}$), 缺氧池 $\text{DO}<0.3\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ($\text{ORP}=-150\sim-250\text{ mV}$)。整个装置控制温度为 $20\pm2\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。缺氧池回流至厌氧池的污泥回流比 $R=100\%$, 好氧池回流至缺氧池的污泥回流比 $R=200\%$ 。主要运行参数见表 1。膜分离池洗膜采用药液清洗方式,在线药洗、无需吊膜。活性污泥取自于该污水厂污泥回流池,在反应系统中培养足够长的时间,使其出水 COD、TN、TP 稳



(A)北方某城市污水处理厂沉砂池出水,(B)细格栅,(C)原水缸,(D)厌氧池,(E)缺氧1池,(F)缺氧2池,(G)前曝气池(微氧),(H)膜组件,(I)膜分离池(曝气),(J)药液缸,(K)总出水,(L)回流2(I→E),(M)回流1(E→D)。采样点为:C、D、E、F、G、I和K。

图1 A²O/MBR 工艺流程图

Figure 1 Schematic diagram of the A²O/MBR system

表 1 A²O/MBR 工艺的运行参数Table 1 Operational parameters of A²O/MBR system

项目	低负荷阶段	高负荷阶段
进水流量/d	30	30
厌氧池容积/m ³	4	4
缺氧 1、2 池容积/m ³	4	4
曝气池容积/m ³	8	8
总 HRT/h	16	16
SRT/d	不排泥	20
污泥负荷/kgCOD·kg ⁻¹ MLSS·d ⁻¹	0.053~0.078	0.158~0.421

定。在运行稳定期间沿程采集水体样品,待进一步处理和分析测定。

1.3 分析方法

1.3.1 样品采集与前处理

于 2010 年 4 月、2010 年 9 月、2010 年 11 月和 2011 年 3 月,在系统不同进水负荷时采集水样,每次采样均在系统常规指标稳定之时。从中试装置各反应池中采集水样后静置沉淀 10 min,然后将上澄清液转入 2.5 L 已洗净的采样瓶内。采样瓶内置 0.2 mg·L⁻¹ NaN₃,以抑制水相和污泥相中微生物的活动。将每个采样点的 2.5 L 水样分成两个 1 L 平行样,立即用 4 mol·L⁻¹ 盐酸调节水样 pH 至 2.0,冷藏运回实验室。

雌激素的分析采用曹金玲等^[5]报道的方法。具体步骤为:水样经 GF/F 玻璃纤维滤膜(0.7 μm, Whatman)过滤后采用 HLB 固相萃取柱富集。HLB 固相萃取柱分别用 5 mL 乙酸乙酯、5 mL 甲醇及 10 mL Milli-Q 超纯水活化,然后将水样减压通过固相萃取柱,控制流速为 3 mL·min⁻¹。萃取结束后继续减压抽干 5 min,以去除水分,采用 2×3 mL 乙酸乙酯洗脱 HLB 柱于 10 mL 玻璃离心管中,控制流速为 1 mL·min⁻¹。洗脱液在氮气流下缓慢吹干,用 200 μL 乙腈/超纯水(50/50, V/V)定容,漩涡混匀后转移至装有内衬管的进样瓶中,进行 LC-MS/MS 分析。

1.3.2 样品分析

COD、TP、氨氮及硝态氮等常规指标的分析采用国家废水监测标准方法^[13]。雌激素样品利用 LC-MS/MS 分析^[14-16],色谱柱:Nova-Pak C18 柱,4 μm 粒径,

3.9 mm×150 mm (美国 Waters 公司);流速 650 μL·min⁻¹;柱温 35 ℃;电喷雾离子化源(ESI),负离子方式检测;离子喷射电压-4500 V;温度 450 ℃;源内气体 1(GS1, N₂)压力 310 kPa;气体 2(GS2, N₂)压力 310 kPa;气帘气体(N₂)压力 138 kPa;扫描方式为多重反应监测(MRM);碰撞气(N₂)压力:Medium。采用甲醇和氨水(pH=10)为流动相,梯度洗脱条件详见表 2。

表 2 流动相梯度条件

Table 2 Gradient condition of mobile phase

序号	时间/min	流速/μL·min ⁻¹	氨水/%(pH=10)	甲醇/%
0	0.00	650	85.0	15.0
1	0.20	650	85.0	15.0
2	1.20	650	30.0	70.0
3	2.00	650	10.0	90.0
4	3.00	650	2.0	98.0
5	6.10	650	2.0	98.0
6	6.20	650	85.0	15.0
7	10.00	650	85.0	15.0

1.3.3 方法回收率及检出限

取 100 mL 经 GF/F 玻璃纤维滤膜过滤后的原水,往原水中添加一定量 E1、E2、BPA 标准溶液,按照 1.3.1 所述的前处理步骤进行富集,每个样品做 4 个平行样,根据测定结果计算加标回收率。表 3 为分析方法的检出限和回收率。该方法对三种目标化合物的回收率在 64%~84%之间,且稳定性好,方法检出限低。

2 结果与讨论

2.1 高低负荷下的进水水质变化特征

在 A²O/MBR 中试装置运行稳定的状态下,考察其在高负荷与低负荷进水情况下 E1、E2 和 BPA 的浓度变化特征。采集中试装置在不同阶段的进水水样进行分析,结果如表 4 所示。A²O/MBR 装置在低负荷时进水 COD 为 168.3~245.4 mg·L⁻¹;在高负荷时进水 COD 为 563.9~3 343.8 mg·L⁻¹,为低负荷时的 2.3~19.9 倍,COD 的进水浓度有明显的变化。同时,在低负荷时 E1、E2 和 BPA 的进水浓度分别为 1.8、0.8、59 ng·

表 3 E1、E2、BPA 的分析方法回收率

Table 3 Recoveries of E1、E2 and BPA

目标物	TR/min	Ions(m/z)	样品数	回收率/%	LOD/ng·L ⁻¹
E1	4.83	269.2/145.2	n=4	64.4±2.5	0.1
E2	4.60	271.2/145.2	n=4	70.6±2.4	0.05
BPA	5.71	227.1/137.0	n=4	84.6±6.9	0.1

L⁻¹; 在高负荷时 E1、E2 和 BPA 的进水浓度分别为 4.2~23.9、2.0~5.3、57.0~179.6 ng·L⁻¹, 约为低负荷的 2 倍, 变化幅度小于常规指标 COD。

2.2 E1、E2 与 BPA 浓度的沿程变化

E1、E2 及 BPA 在 A²O/MBR 装置中浓度的沿程变化如图 2 所示。由图可以看出, 三种目标化合物在中试装置中沿程呈现浓度显著降低的趋势。经过 A²O/MBR 工艺的处理, E1 在四次采样(图 2 中的 A~D) 中的去除率分别为 97.33%、100%、96.13%、99.56%; 原水中 0.8~5.3 ng·L⁻¹ 的 E2 在最终出水中均未检出, E2 去除率为 100%; BPA 的去除率分别达到了 100%、93.18%、96.93%、99.29%。除此之外, 三种目标化合物在工艺的初始阶段-厌氧池即得到明显的降解。以图 2(A) 为例, 通过厌氧处理, E2 浓度降低至检出限以下, E1 和 BPA 浓度也分别减小至原水的 1/6 和 1/10。厌氧池中的进水为原水和缺氧 1 池回流污水, 回流比 R=100%。经换算除去稀释 1/2 倍作用外,

厌氧池中 BPA 实际去除率为 74%, E1 去除率为 75%, E2 则为 100%。这表明 E1、E2 及 BPA 在 A²O/MBR 装置的厌氧段即得到了较好的去除。在此后的各工段中, 3 种目标化合物的浓度进一步降低。

图 3 表示的是 3 种目标化合物总浓度 (E1+E2+BPA) 沿程变化情况, 从图中可以看出, 总浓度在中试装置 A²O/MBR 的 A²O 段, 沿程逐渐减小, 在厌氧段降解最为明显。导致厌氧段降解最明显的原因一方面是缺 1 池回流稀释作用 (1/2), 另一方面则是污泥吸附或者微生物降解作用。因为在污水处理的初级阶段, 水相中的有机物由于活性污泥的吸附作用, 能在较短时间内使水相中的有机物浓度降低^[17]。由于曝气池污泥回流至缺 1 池中 (R=200%), 而曝气池中 3 种目标物总浓度均较低, 使缺 1 池水相中 3 种目标物的总浓度比厌氧池低。在高负荷条件下, 原水中雌激素总浓度要比低负荷条件下高 (约为 2 倍), 但这并未明显影响其去除效率。这说明在提高进水负荷的条件下, 3

表 4 A²O/MBR 中试装置进水中污染物浓度

Table 4 Concentration of contaminants in the influent of A²O/MBR system

进水负荷	COD/mg·L ⁻¹	NH ₄ ⁺ -N/mg·L ⁻¹	NO ₃ -N/mg·L ⁻¹	TP/mg·L ⁻¹	PO ₄ ³⁻ -P/mg·L ⁻¹	E1/ng·L ⁻¹	E2/ng·L ⁻¹	BPA/ng·L ⁻¹
低负荷	168.3~245.4	46.1~52.1	0.7~1.1	4.2~5.1	2.4~4.4	1.8	0.8	59
高负荷	563.9~3 343.8	31.9~49.9	0.1~0.7	9.1~10.1	0.8~2.8	4.2~23.9	2.0~5.3	57.0~179.6

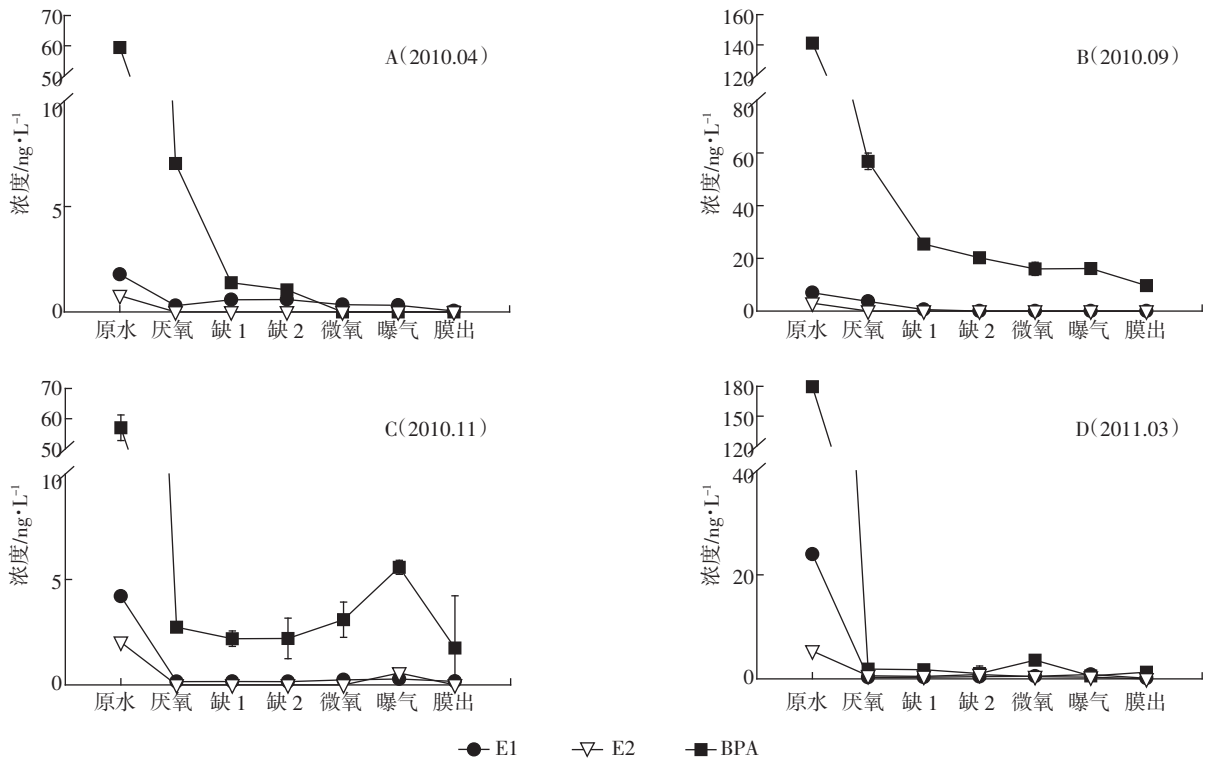


图 2 E1、E2 和 BPA 在中试装置中沿程浓度的变化(A 为低负荷状态;B、C 和 D 为高负荷状态)

Figure 2 Variation of concentrations of the three target compounds along A²O/MBR system

种目标化合物也能被较好地去除。图3中高负荷状态B和D中三种目标化合物的总浓度略高于高负荷状态的C,可能是因为原水水质会受到降雨量或是污染源负荷变化等影响,从而导致三种目标化合物总浓度的波动。

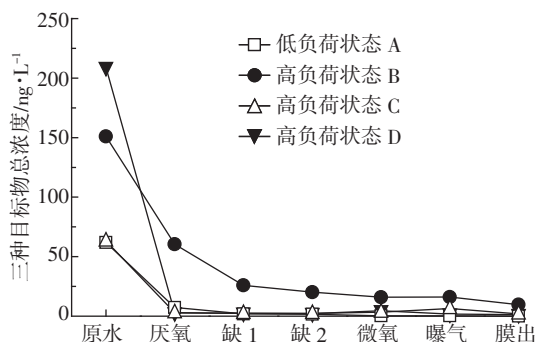
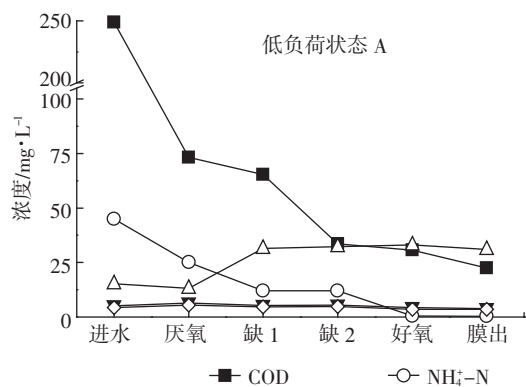


图3 三种目标物总浓度沿程变化趋势

Figure 3 Variation of total concentration of three target compounds along A²O/MBR system

2.3 氨氮、COD 等常规指标的去除

常规水质数据分析如图4所示,分别代表了系统在低负荷和高负荷两种状态下的常规水质指标去除情况。从图上可以看出,A²O/MBR中试装置抗冲击负荷能力较强,低负荷和高负荷状态下COD、NH₄⁺等常规指标均能得到很好的去除,其中COD的去除率分别为91.0%、98.0%,NH₄⁺的去除率分别达到99.1%、99.2%,NO₃⁻浓度则显著升高。氨氮的高去除率说明A²O/MBR系统内硝化细菌活性高,硝化速率快,这主要是因为MBR系统的污泥停留时间较长,有利于世代周期比较长的硝化细菌的繁殖。此外,该系统在高负荷下对TP及PO₄³⁻也有较好的去除效果,去除率分别为90.1%、88.9%。这说明A²O/MBR相比单一的A²O工艺而言,具有强化脱氮除磷的效果。



2.4 MBR 装置对目标化合物的去除效果

分别计算A²O和MBR在整个工艺流程中对三种目标化合物去除的平均贡献率,得到表5所示数据。由表5可以看出,MBR装置对于A²O/MBR整个组合工艺流程雌激素的去除具有显著的贡献,在高低负荷条件下均能进一步去除A²O末端残留的痕量雌激素。MBR生物膜在低负荷状态下对E1去除的贡献率达15.31%,高负荷状态下对E1、E2、BPA去除的贡献率分别为2.79%~3.03%、5.86%~27.84%、4.96%~6.92%,而且系统进水负荷越高,MBR装置对三种目标化合物去除的贡献率越高。A²O/MBR组合工艺克服了传统A²O工艺的不足,强化同步脱氮除磷效果的同时又能强化对E1、E2、BPA等痕量有机物的去除效果。这可能是因为MBR拥有良好的泥水分离效果,使得曝气池中活性污泥浓度增大,微生物活动增强,从而强化了雌激素等的去除效果。因此,该组合工艺对于污水处理厂痕量雌激素类物质的深度去除具有借鉴意义。

3 结论

利用A²O/MBR中试装置考察了E1、E2和BPA在污水处理过程的沿程变化及去除效果,并得出以下几点结论。

(1)A²O/MBR中试装置能有效去除污水中的3种目标化合物,E1、E2和BPA的去除率分别达到了96.13%~100%、100%和93.18%~100%。

(2)E1、E2和BPA在A²O/MBR中试装置沿程浓度逐渐降低,其中厌氧池下降最明显。

(3)MBR在低负荷状态下对E1去除的贡献率为15.31%,在高负荷状态下对E1、E2、BPA去除的贡献率分别为2.79%~3.03%、5.86%~27.84%、4.96%~6.92%。系

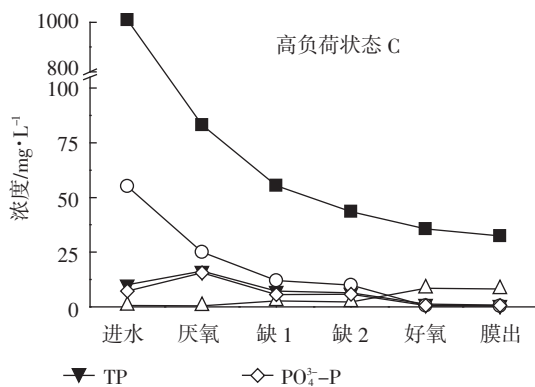


图4 常规水质指标沿程变化

Figure 4 Variation of water quality indexes along A²O/MBR system

表 5 A²O 和 MBR 对三种目标化合物去除的平均贡献率(%)

Table 5 Average contribution rate of A²O and MBR process for the removal of the target compounds(%)

采样时间	E1		E2		BPA	
	A ² O	MBR	A ² O	MBR	A ² O	MBR
A(2010.04)	84.69	15.31	100.00	0.00	100.00	0.00
B(2010.09)	100.00	0.00	100.00	0.00	95.04	4.96
C(2010.11)	97.21	2.79	72.16	27.84	93.08	6.92
D(2011.03)	96.97	3.03	94.14	5.86	100.40	-0.40

注:A 为低负荷状态;B、C、D 为高负荷状态。

统进水负荷越高,MBR 装置对三种目标化合物去除的贡献率越高。

(4)在高负荷和低负荷两种不同条件下的运行结果表明 A²O/MBR 组合工艺抗冲击负荷能力较强,在强化脱氮除磷效果的同时能保证三种目标化合物的高效去除,A²O/MBR 组合工艺对于污水处理系统中雌激素类物质的深度处理具有应用前景。

参考文献:

[1] Bevacqua C E, Rice C P, Torrents A, et al. Steroid hormones in biosolids and poultry litter: A comparison of potential environmental inputs[J]. *Science of the Total Environment*, 2011, 409(11): 2120-2126.

[2] Combalbert S, Bellet V, Dabert P, et al. Fate of steroid hormones and endocrine activities in swine manure disposal and treatment facilities[J]. *Water Research*, 2012, 46(3): 895-906.

[3] Cargouët M, Perdiz D, Mouatassim-Souali A, et al. Assessment of river contamination by estrogenic compounds in Paris area (France)[J]. *Science of the Total Environment*, 2004, 324(1-3): 55-66.

[4] Noppe H, Verslycke T, De Wulf E, et al. Occurrence of estrogens in the Scheldt estuary: A 2-year survey[J]. *Ecotoxicology and Environment Safety*, 2007, 66(1): 1-8.

[5] Cao J L, Shi J H, Han R, et al. Seasonal variations in the occurrence and distribution of estrogens and pharmaceuticals in the Zhangweinyun River System[J]. *Chinese Science Bulletin*, 2010, 55: 3138-3144.

[6] Desbrow C, Routledge E J, Brighty G C, et al. Identification of estrogenic chemicals in STW effluent: 1. Chemical fractionation and in vitro biological screening[J]. *Environmental Science & Technology*, 1998, 32(11): 1549-1558.

[7] Routledge E J, Sheahan D, Desbrow C, et al. Identification of estrogenic chemicals in STW effluent: 2. In vivo responses in trout and roach[J]. *Environmental Science & Technology*, 1998, 32(11): 1559-1565.

[8] Vajda A M, Barber L B, Gray J L, et al. Reproductive disruption in fish downstream from an estrogenic wastewater effluent [J]. *Environmental Science & Technology*, 2008, 42(9): 3407-3414.

[9] 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]. *Environment Science Technology*, 2000, 34(24): 5059-5066.

[10] Andersen H, Siegrist H, Halling-Sorensen B, et al. Fate of estrogens in a municipal sewage treatment plant[J]. *Environment Science Technology*, 2003, 37(18): 4021-4026.

[11] Qin J J, Oo M H, Tao G H, et al. Pilot study of a submerged membrane bioreactor for water reclamation[J]. *Water Science & Technology*, 2009, 60(12): 3269-3274.

[12] 王朝朝, 李 军, 高金华, 等. A²O/MBR 的抗冲击负荷性能与脱氮除磷优化[J]. *中国给水排水*, 2010, 26(21): 38-42.

WANG Zhao-zhao, LI Jun, GAO Jin-hua, et al. Anti-shock loading performance of A²O/MBR and optimization of nitrogen and phosphorus removal[J]. *Chinese Water & Wastewater*, 2010, 26(21): 38-42.

[13] 国家环境保护总局. 水和废水监测分析方法[M]. 第 4 版. 北京: 中国环境科学出版社, 2002.

State Environmental Protection Administration. Monitoring and analytical methods of water and wastewater[M]. 4th Edition. Beijing: China Environmental Science Press, 2002.

[14] Kozlík P, Bosáková Z, Tesařová E, et al. Development of a solid-phase extraction with capillary liquid chromatography tandem mass spectrometry for analysis of estrogens in environmental water samples[J]. *Journal of Chromatography A*, 2011, 1218(15): 2127-2132.

[15] Tomšíková H, Aufartová J, Solich P, et al. High-sensitivity analysis of female-steroid hormones in environmental samples[J]. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 2012, 34: 35-58.

[16] Chen Q, Shi J, Wu W, et al. A new pretreatment and improved method for determination of selected estrogens in high matrix solid sewage samples by liquid chromatography mass spectrometry[J]. *Microchemical Journal*, 2012, 104: 49-55.

[17] 陈庆彩, 史江红, 吴 唯. 细胞自动机模拟活性污泥法污水处理过程[J]. *环境科学学报*, 2011, 31(9): 1908-1918.

CHEN Qing-cai, SHI Jiang-hong, WU Wei. A cellular automata model for simulating activated sludge wastewater treatment processes[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2011, 31(9): 1908-1918.