污水中类固醇雌激素的去除及其机理研究进展

都韶婷^{①*}, 金崇伟^②

① 浙江工商大学环境科学与工程学院, 杭州 310035;

② 浙江大学环境资源学院, 教育部环境修复与生态健康重点实验室, 杭州 310029

* 联系人, E-mail: dushaoting@gmail.com

2013-01-28 收稿, 2013-06-27 接受, 2013-12-02 网络版发表

浙江省自然科学基金(LR13C130001)资助

摘要 类固醇雌激素被认为具有极强的内分泌干扰性和生物活性, 在极低浓度下就能引起人体或动物生殖障碍、行为异常和幼体变异. 根据近年来全球监测数据, 水体类固醇雌激素的含量已临近甚至超过动物毒理试验的警戒水平. 污水处理厂是环境类固醇雌激素的主要源头之一, 如何从源头控制类固醇雌激素的排放备受关注. 本文将从生物降解、吸附及氧化去除三方面来阐述它们在水处理过程中降解类固醇雌激素时发挥的作用及差异, 以期为今后类固醇雌激素的水处理技术研究提供基础信息.

关键词

雌酮
雌二醇
污水
微生物
吸附
臭氧氧化
光降解

类固醇雌激素包括天然类固醇雌激素雌酮(E1)、雌二醇(E2)、雌三醇(E3)及人工合成类固醇雌激素乙炔雌二醇(EE2)等^[1], 它们被认为具有最强的内分泌干扰性和生物活性, 是其他常见内分泌干扰物的 1 万~10 万倍^[2]. 研究表明, 极低浓度(10^{-12} ~ 10^{-9})下类固醇雌激素就能引起人体或动物生殖障碍、行为异常和幼体变异等^[3]. 如 5 ng L⁻¹ 的 E2 能诱导日本青鳉雄鱼体内雌性特有蛋白的产生^[4]. 1 ng L⁻¹ 的 EE2 能使新西兰泥螺胚胎数量大增^[5]. 10~300 ng L⁻¹ 的 E1 和 E2 能改变苜蓿体内植物性激素的合成^[6]. 除对动植物的影响外, 类固醇雌激素还能诱导人体乳腺癌和子宫癌细胞的增殖, 给人体健康也带来了严重威胁^[7].

近 10 年的全球监测报道显示, 一些地区地表水中的类固醇雌激素含量已临近甚至超过动物毒理试验的警戒水平. 如我国太湖梅梁湾水域 4 处取样测定发现 E2 和 EE2 浓度分别为 5.5~15.5 和 5.7~30.8 ng L⁻¹ [8]; 我国天津地区某 3 条河流检测到 E1, E2, E3 和 EE2 最高浓度分别达 55.3, 32.4, 46.4 和 35.6 ng L⁻¹ [9]. 其他国家的数字也不容乐观, 如美国 93 处

水域 E1, E2, E3 和 EE2 浓度均值分别达 27, 9, 19 和 73 ng L⁻¹ [10]; 日本著名水系多摩川 E1 和 E2 浓度分别达 8.7~19.7 和 4.2~5.3 ng L⁻¹ [11]; 欧洲各国如德国^[12]、法国^[13]、意大利^[14]、瑞士^[13]和比利时^[15]地表水的部分水样中均检测到了一定含量的类固醇雌激素, E1, E2, E3 和 EE2 浓度分别为 0.1~10, 0.11~5.5, LOD~7.1 和 LOD~5.1 ng L⁻¹ (LOD: 低于检测限). 随着水体类固醇雌激素监测的发展, 越来越多的研究人员开展了相关研究. 尤其是, 如何从源头控制类固醇雌激素的污染备受关注^[16,17].

众所周知, 人体代谢分泌及生活污水中的自然及人工合成雌激素是环境类固醇雌激素的最主要来源之一. 统计数据表明, 每百万人口每年排泄的类固醇雌激素量高达 4.4 kg. 每百万药物使用者(如口服避孕药)每年还将额外排泄人工合成类固醇雌激素 12 kg^[16]. 它们随尿液等排泄物进入市政污水处理厂^[18]. 例如, 我国北京几家市政污水处理厂进水 E1, E2, E3 和 EE2 的最高值分别达 171, 140, 830 和 330 ng L⁻¹ [19,20]; 意大利 6 家污水处理厂进水中 E1, E2,

引用格式: 都韶婷, 金崇伟. 污水中类固醇雌激素的去除及其机理研究进展. 科学通报, 2013, 58: 3785-3797

Du S T, Jin C W. The mechanisms of steroid estrogen removal in wastewater: A review (in Chinese). Chin Sci Bull (Chin Ver), 2013, 58: 3785-3797, doi: 10.1360/972013-140

E3 和 EE2 的平均含量分别为 52, 12, 80 和 3 ng L^{-1} ^[14]; 德国多个污水处理厂进水 E1 浓度为 27~280 ng L^{-1} , E2 和 EE2 浓度最高值分别为 19 和 10 ng L^{-1} ^[21~23]. 幸运的是, 污水处理厂实现了类固醇雌激素的集中处理, 大多数污水处理厂中类固醇雌激素的总去除率可达 80%~90%^[14,21]. 然而, 污水中类固醇雌激素虽然大部分被去除, 但直接进入水环境的污水处理厂出水中仍含一定量的雌激素(达 ng L^{-1} ~ $\mu\text{g L}^{-1}$). 并且, 污水处理厂出水中还含许多雌激素的代谢产物, 仍具有较强的雌激素活性^[24,25]. 可以说, 污水处理厂的出水正是水体类固醇雌激素污染的重要源头之一. 因此, 了解污水处理厂中类固醇雌激素的去除过程和相关机理, 对今后相关处理技术的研发尤其重要. 一般认为, 污水处理中类固醇雌激素去除主要依托微生物降解和吸附去除过程^[26]. 另外, 臭氧、加氯及光氧化降解技术也被广泛应用于污水类固醇雌激素处理^[27~29]. 因此, 本文将从微生物降解、吸附及氧化去除三方面来阐述它们在污水处理过程中去除类固醇雌激素中发挥的作用及差异, 以期今后污水类固醇雌激素降解机理研究提供理论基础, 为污水处理厂类固醇雌激素强化去除技术的开发及应用提供基础性指导.

1 微生物降解

污水处理中类固醇雌激素的去除与微生物的作用密不可分, 微生物的数量及活性高低将直接影响

其去除效率. 生活污水处理厂中的微生物数量及活性远大于工业废水处理厂, 导致了两类污水厂雌激素去除效率差异极大. 例如, 某生活污水处理厂 E2 的去除效率达 84%, 而工业废水处理厂仅为 4%左右^[30]. 该研究也从侧面反映了污水处理中微生物对去除类固醇雌激素的重要性.

1.1 工艺对雌激素去除的影响

由于微生物去除类固醇雌激素的过程十分重要, 因而强化微生物作用的工艺对去除雌激素将更为有效. 在污水处理中, 活性污泥法、生物膜法及厌氧生物处理法是应用最为广泛的生物处理技术. 那么, 这些技术在去除类固醇雌激素上是否存在差异呢? Svenson 等人^[31]研究了多地污水处理厂不同工艺流程的类固醇雌激素去除效率, 证明了活性污泥系统在去除雌激素上的优势. 如表1所示, 采用活性污泥法的污水厂类固醇雌激素去除效率明显高于滴滤池(典型的生物膜法). Ternes 等人^[21]和 Servos 等人^[32]也得出了相同的结论. 另外, 由于厌氧条件下微生物对类固醇雌激素的去除不如好氧条件. 如 E1 和 EE2 于厌氧条件下的降解速率为好氧的 5%~10%倍^[33]. 厌氧条件下 E2 的稳定性显著高于好氧条件^[34]. 因而, 厌氧生物处理并不适合类固醇雌激素的去除. 因此, 与生物膜法和厌氧生物处理法相比, 活性污泥法被认为具有更强的雌激素去除能力. 在污水处理厂中应用较广的活性污泥法包括传统活性污泥工艺(CAS)、

表 1 市政污水处理厂不同工艺流程的雌激素去除效率^[31]

生物处理工艺	沉淀剂	浓度(ng L^{-1} , 按 E2 等价计, 取样数 $n=2$)		去除效率(%)
		进水	出水	
无	+ Al	11.0/12.8	11.4/13.4	≈ 0
无	+ Al	10.7/10.9	11.5/13.9	≈ 0
无	+ Fe(III)	5.3/5.6	5.9 $\pm$ 0.3	≈ 0
无	+ 石灰	3.6/4.7	1.1/1.1	73
活性污泥	前 + Fe(III)	29.8/29.8	12.1/12.5	59
活性污泥	+ Al	4.6/5.4	0.1/0.5	94
活性污泥	+ Al	0.1/10.3	4.2/4.4	58
活性污泥	前, 后 + Al	7.7/8.3	2.3/2.8	68
活性污泥	+ Fe(III)	4.5/5.5	1.4/1.8	69
活性污泥 + 生物吸附	后 + Al	5.9/6.2	1.2/1.2	81
滴滤池	后 + Al	20.6/24.1	13.3/16.4	33
滴滤池	后 + Al	2.9/3.2	10.1/11.4	—
滴滤池	前 + Al	6.6/6.9	1.7/1.7	75
滴滤池 + 活性污泥	前, 后 + Al	6.1/7.8	<0.1/0.1	99

厌氧/缺氧/好氧工艺(A/A/O)、厌氧/好氧工艺(A/O)和氧化沟工艺(OD)等。Hashimoto 等人^[35]比较了 10 个 CAS 和 10 个 OD 为主要工艺的污水处理厂雌激素去除效率,结果表明前者的 E1、E2 及总雌激素活性去除效率均低于后者。Zhou 等人^[36]分析了北京 3 个处理工艺分别为 A/A/O、A/O 和 OD 工艺的污水处理厂类固醇雌激素去除效率,结果表明雌激素去除效率按以下次序递减 OD>A/A/O>A/O。由此可知,OD 工艺去除雌激素的效果更佳。污水处理中水力停留时间(HRT)和污泥停留时间(SRT)被认为可极大影响类固醇雌激素的去除效率^[37]。提高 HRT 和 SRT 将有利于雌激素的去除^[38]。这一理论较好地解释了 OD 工艺因具有较长的 HRT 和 SRT 而获得了更好的类固醇雌激素去除效果。

除上述在市政污水处理厂中应用较为广泛的工艺外,还有一些新型反应工艺同样甚至更适于类固醇雌激素的去除。膜生物反应器(MBR)因具有较长的停留时间及复杂的微生物群落结构,十分利于雌激素的降解^[39]。Spring 等人^[40]比较了 MBR 与传统活性污泥法去除类固醇雌激素能力的差异。相同进水下 MBR 的出水中雌激素含量显著低于传统法,两者的去除率分别为 96%和 85%。Kikuta 和 Urase^[41]也做了类似的研究,污泥浓度(MLSS)为 10000 mg L⁻¹的微滤膜生物反应器在停留时间为 83.3 d 时出水 E1 和 E2 浓度分别为 10.3 和 2.2 ng L⁻¹,而 MLSS 为 1000 mg L⁻¹的活性污泥系统于 4.8 d 的停留时间后出水 E1 和 E2 浓度分别为 26.3 和 7.9 ng L⁻¹。上述这些研究均体现了 MBR 技术在去除类固醇雌激素上的优势。另一种反应器,序批式生物膜颗粒污泥反应器(SBBGR)

是一种依托好氧颗粒污泥为工作原理的新型污水处理工艺,同样也强化了微生物去除类固醇雌激素的功能。相同运行时间下,SBBGR 对 E1 和 E2 的平均去除率分别为 62.2%和 68.0%,而传统连续流反应器则为 56.4%和 36.3%^[42]。由此可见,在污水处理过程中不同工艺的选择,会极大影响其出水中的类固醇雌激素含量。因此,在污水处理厂中,可根据当地的设备、进水的特点等技术指标选取合适的工艺流程以强化微生物的作用,从而降低出水中类固醇雌激素的浓度。

1.2 微生物对不同雌激素去除能力的差异

微生物对于 E1、E2、E3 及 EE2 的去除能力存在较大差异,引起污水处理厂中各雌激素去除效率的不同。意大利某污水处理厂的 E1、E2、E3 和 EE2 的去除效率分别为 61%、87%、95%和 85%^[14]。虽然,该数据表示 E1 的去除率最低,但并不代表其生物降解最为困难。事实上,由于 E2 的初级降解产物是 E1,这部分新转化产生的 E1 导致了总 E1 去除率的降低。据近年来的研究结果,E1 和 E2 的微生物转化过程归纳见图 1,即 E2 的环戊烷 C17 被酶促氧化降解至 E1,然后进一步被代谢产生中间产物,最终经三羧酸(TCA)循环降解转化为二氧化碳(CO₂)^[17]。在 E1 和 E2 的转化研究中还发现,好氧条件下 E2 氧化生成 E1 的速度十分迅速。E1 和 E2 浓度均为 20 ng L⁻¹的硝化回流污水仅 10 min 就能使 E2 降低至 1 ng L⁻¹,而 E1 降低至该浓度则需 5 h。与 E2 相比,EE2 的生物去除效率较低。硝化污泥去除初始浓度为 50 μg L⁻¹的 EE2 需 6 d 时间,产物为亲水性化合物^[43],详见图 2^[44,45]。EE2 的

图 1 E2、E1 经污水处理微生物降解机理图

矿化速率也较低, 某研究中 70%~80% 的 E2 在 24 h 内转化成了 CO_2 , EE2 的转化速率仅为 E2 的 1.3%~4%^[30]. 因此, 一般观点认为上述类固醇雌激素的生物降解效率由高至低可排序为 $\text{E3} > \text{E2} > \text{E1} > \text{EE2}$ ^[3,17].

此外, 市政污水厂进水中类固醇雌激素多以结合形态存在, 即类固醇雌激素与硫酸(SUL)及葡萄糖醛酸(GLU)结合形成 E1-SUL, E1-GLU, E2-SUL 和 E2-GLU 等物质. Adler 等人^[46]指出污水厂进水中结合态雌激素可占其总量的 50%. 进入污水处理系统后, 在具有水解结合态雌激素功能的酶即葡萄糖醛酸酶和硫酸酶的作用下, 结合态类固醇雌激素大多转化为游离态雌激素^[47~49]. 例如, E2-GLU 于活性污泥系统中 15 min 后即可转化为游离态 E2^[50]. 污水处理厂中的微生物, 如大肠杆菌, 能合成大量葡萄糖醛酸酶, 从而促使葡萄糖结合态雌激素向游离态的转化^[14,26,47]. 相比较而言, 硫酸结合态雌激素比葡萄糖醛酸雌激素的水解过程更加困难, 在水环境中显得更为稳定. 因此, 在众多的污水、污泥等样品中常能检测到硫酸结合态雌激素, 而葡萄糖醛酸雌激素却较少报道^[51]. 微生物对各类固醇雌激素的生物降解速率可进一步细化为 $\text{E2-GLU} > \text{E2} > \text{E2-SUL} > \text{E1-GLU} > \text{E1} > \text{E1-SUL}$ ^[33].

1.3 硝化细菌参与的类型固醇雌激素去除过程

Ying 等人^[1]认为硝化细菌去除雌激素的能力很强, 污水处理过程中雌激素的去除主要发生在硝化

阶段. 那么哪些硝化细菌是真正发挥作用的微生物呢? 硝化污泥中存在大量氨氧化细菌(AOB)和异养菌^[52]. 其中, 氨氧化细菌被认为因可产生大量的非特异性氨单氧酶(非特异性单氧酶为有机物代谢功能酶^[53]), 参与了雌激素的降解^[54]. 为探明氨氧化细菌及氨单氧酶在降解雌激素中的重要性, 许多研究以亚硝化单胞菌(*Nitrosomonas europaea*, 氨氧化细菌)为材料, 研究了上述疑问. 结果表明, 亚硝化单胞菌能降解多种类固醇雌激素, 对 E2 的降解效率最高^[43,54,55]. 初始浓度为 1 mg L^{-1} 的 E2 于 2 h 内可被亚硝化单胞菌去除 98%, 但若在纯化的亚硝化单胞菌中添加氨单氧酶的抑制剂丙烯基硫脲(ATU), E2 的降解将被完全抑制^[54]. 因此, 可认为氨氧化细菌对雌激素的降解主要依赖于单氧酶的作用^[56~58]. 那么, 硝化阶段中雌激素的降解除了氨氧化菌的作用外, 其他微生物是否也发挥了作用呢? 事实上, 硝化污泥能降解雌激素及其代谢产物, 而亚硝化单胞菌却无法进一步降解其初级代谢产物. 这说明硝化污泥中另有其他微生物参与了雌激素代谢物的降解过程. 如硝化污泥降解 E2 时产生了 E1, 而亚硝化单胞菌降解 E2 并不产生 E1^[59], 表示了 E2 降解产生 E1 是由一些异养细菌作用产生, 而非亚硝化单胞菌等硝化细菌的作用.

许多证据表明硝化过程对 EE2 的去除也极为重要. (1) 非硝化条件下, EE2 降解无法发生^[30,43]. (2) 污水处理厂季节性或温度变化引起的硝化过程变化

图2 氨氧化细菌及异养菌降解 EE2 的中间产物^[44,45]

也将影响 EE2 的去除. 在硝化污泥中添加 ATU 后, EE2 的降解效率降低 40%^[54]. (3) 氨氧化菌具有转化 EE2 的能力^[44,60,61]. 此外, Khunjar 等人^[45]还发现氨氧化菌对 EE2 的降解效率比异养菌大 5 倍. 异养菌对雌激素的降解速率虽然较氨氧化细菌低, 但是异养菌能降解氨氧化细菌降解 EE2 后的代谢产物. 氨氧化细菌及异养菌产生的非特异性酶均可参与图 3 所示的 EE2 转化过程, 形成 2-硝基-EE2 和 4-硝基-EE2 等中间代谢产物. 类固醇雌激素中的芳香环的断裂需要邻苯二酚双加氧酶的催化, 这类酶主要存在于异养细菌^[45]. 因此, 氨氧化细菌不能进一步催化上述代谢产物的降解, 而异养菌可进一步降解上述代谢产物, 并最终转化为 CO_2 . 因此, 氨氧化细菌和异养菌对于 EE2 的去除都极为重要. 无论何种条件, 有利于氨氧化细菌和异养菌协作的环境均将促进 EE2 的降解.

1.4 功能微生物的筛选及酶学试验

为强化微生物对类固醇雌激素的去除功能, 研究人员将这些特殊功能的微生物从污水中分离出来, 进一步研究它们对雌激素的降解能力. 如日本某污水厂活性污泥中分离到一株革兰氏阴性鞘氨醇杆菌, 同时具有降解 E1, E2 和 E3 的能力^[62]; 另一研究分离到的革兰氏阴性马红球菌能在 24 h 内将初始浓度为 100 mg L^{-1} 的 E2 降低至 1 mg L^{-1} ^[63]; Yu 等人^[64]发现市政污水处理厂污泥中常见的大肠杆菌、荧光假单胞菌和苏云金芽孢杆菌株具有较高的雌激素降解能力; Yu 等人^[65]从污水处理厂活性污泥中分离到了 14 株可降解 E2 的菌种, DNA 测序分析表明这些菌种属于以下 8 个不同的属, 即氨基杆菌、短波单胞菌、大肠杆菌、黄杆菌、微杆菌、诺卡氏菌、红球菌和鞘氨醇杆菌. 上述 14 个菌种均能将 E2 转化为 E1, 但其中只有 3 个同时具有降解 E1 的功能. 酶学试验表明, 这 3 个同时具有 E1 和 E2 降解能力的菌种具有较高的非特异性单氧酶活性. 另外, 也有研究分离到了 EE2 的降解菌, 如鞘氨醇杆菌^[66].

图3 污水中类固醇雌激素的去除途径

除分离类固醇雌激素降解微生物外, 还有一些研究进行了相关酶降解试验. 如 Auriol 等人^[67]发现辣根过氧化物酶(HRP)的氧化性可以提高雌激素的氧化效率. 当模拟废水中初始 HRP 浓度为 0.02 U mL^{-1} 时, EE2 能完全被去除, HRP 浓度提高至 0.06 U mL^{-1} 则可完全去除 E1, E2 和 E3. 并且, E1, E2, E3 和 EE2 的降解速率随 HRP 浓度升高而上升. 然而, 在实际污水中添加 HRP 的效果不如模拟废水试验. 若实现实际废水中 E1, E2, E3 和 EE2 全部去除, 则需要添加 HRP $8\sim 9 \text{ U mL}^{-1}$, 而处理同样浓度的模拟废水仅需 0.032 U mL^{-1} . 这说明实际污水中其他成分会抑制 HRP 的氧化能力. 此外, 木质素降解酶也具有降解雌激素的功能^[68]. 如漆酶能催化雌激素的氧化过程, 在 pH 7.0, 25°C 时浓度为 20 U mL^{-1} 的漆酶就能完全降解模拟废水和实际废水中的 E1, E2, E3 和 EE2^[69]. 其中, E1 被去除的过程仅需 $1\sim 2 \text{ h}$ ^[68]. 虽然上述研究仍停留在试验阶段, 但我们相信这些理论及相关技术有望应用于今后的污水处理.

2 吸附

E1, E2, E3 和 EE2 的辛醇-水分配系数 $\log K_{ow}$ 值分别为 3.43, 3.94, 2.81 和 4.15^[1], 为疏水性有机物, 挥发性低. 因此, 这些化合物极易吸附于污泥或沉淀物. 如污泥经消解后测定 E1 和 E2 含量可达 37 和 49 ng g^{-1} ^[70]. 因此, 在污水处理过程中, 以吸附方式去除类固醇雌激素也不容忽视. 研究表明, 某污水处理厂中有 35%~45% 的 E1 和 55%~65% 的 E2 及 EE2 可通过活性污泥吸附而被去除^[33]. 对于疏水性较高的雌激素, 如 EE2, 被污泥吸附可能更为重要. 对于疏水性略低的雌激素, 如 E3, 生物降解可能更为突出^[26]. 雌激素的吸附行为符合弗罗因德利希(Freundlich)吸附等温经验模式^[71]. 悬浮颗粒物浓度是影响类固醇雌激素吸附去除的一个重要因素^[72]. 当悬浮物浓度升高后, 类固醇雌激素的去除效率也相应增加. 另外, 悬浮颗粒物对雌激素的吸附与其尺寸大小、粗糙度有关. 盐度和 pH 也同样影响雌激素的去除. pH 影响了雌激素吸附于固体的量及形态. 中性和高盐度条件下, 雌激素的吸附量较高^[73].

活性炭(AC)是最为常见的有机物吸附剂. 纯水中 AC 对 E1 和 E2 的吸附量分别为 $25.6\sim 73.5 \text{ mg g}^{-1}$ 和 $21.3\sim 67.6 \text{ mg g}^{-1}$ ^[74]. AC 对 E3 的吸附量也较高, 尤其是初始浓度为 $5\sim 10 \mu\text{g L}^{-1}$ 的 E3 溶液^[75]. AC 对 EE2 的

吸附也很高,符合一级速率方程^[76]. 颗粒活性炭(GAC)对 E1 和 E2 的吸附能力更强,某研究测得 GAC 对 E1 和 E2 最大吸附常数分别达 9290 和 12200 mL g⁻¹^[77]. 并且, GAC 对雌激素的吸附效率与其初始浓度相关,初始浓度越高则吸附效率越高^[78]. 如初始浓度为 100 和 1 ng L⁻¹ 时 E2 的吸附去除效率分别为 81% 和 49%^[79]. 上述研究均表明 AC 是一种很好的雌激素吸附剂. 然而,在实际污水处理过程中,水中其他有机物通常会与雌激素产生竞争吸附^[80]. 如纯水中 AC 对 E2 的吸附量为 21.3~67.6 mg g⁻¹,而污水厂二级出水环境中 AC 对 E2 的吸附量仅为 0.3~1 µg g⁻¹^[74]. 因此,在污水处理中,投加 AC 吸附去除雌激素的方法并不理想. 相反,粉状活性炭(PAC)在 E2 初始浓度为 27~135 ng L⁻¹ 时均能实现 90% 以上去除率,并且随停留时间的延长而提高^[81,82]. Snyder 等人^[83]也指出 PAC 去除了 90% 以上的 E1, E2, E3 和 EE2. 因此,在某些工艺中,可适当应用 PAC 以提高雌激素的去除效率. 此外,将分子印迹聚合法(MIP)和非印迹聚合法(NIP)应用于类固醇雌激素的去除中,也在近几年来备受关注^[84]. 如 Le Noir 等人^[85]利用 MIP 处理含 2 µg L⁻¹ 的 E2 溶液,去除率达 100%. Murray 等人^[86]利用 NIP 成功去除了 98% 的初始浓度为 10 mg L⁻¹ 的 E2. 两者相比, MIP 对雌激素的总吸附量更大^[87]. 在 Meng 等人^[88]的研究中, MIP 于 30 min 内对 E1, E2 和 E3 的吸附量分别为 80%, 25% 和 40%,而 NIP 仅分别吸附了 57%, 22% 和 2%. 虽然 NIP 对雌激素的吸附量较 MIP 低,但 NIP 因其经济、高效、制备简单且可同时去除类固醇雌激素以外的污染物的优点也受到青睐. 在众多环境因素中, pH 对 MIP 和 NIP 吸附雌激素的影响更为突出,当 3.1 < pH < 9, pH 变化对 MIP 和 NIP 吸附雌激素无影响;但当 pH > 9 时, pH 变化对其影响达显著水平. pH 为 9 时 MIP 和 NIP 吸附 E2 量分别为 95.1 和 82.9 µmol g⁻¹, pH 为 11 时 MIP 和 NIP 吸附 E2 量分别为 12.1 和 5.9 µmol g⁻¹^[89].

此外,微滤膜(MF)、纳滤膜(NF)、超滤膜(UF)和反渗透膜(RO)也适用于类固醇雌激素的去除^[90~93]. 考虑到去除率及实用性等因素, NF 的推广性更强,相关的研究也更为广泛. 就机理而言, NF 是以氢键结合吸附及尺寸拦截的形式去除 E1, E2, E3 和 EE2^[90,94,95]. 就去除效果而言, NF 对上述各种雌激素的去除率为 80%~100%. 如 McCallum 等人^[90]利用 NF-270 处理初始 E2 浓度为 100 µg L⁻¹ 的溶液, 4 h 后

E2 吸附量达 85%. 与 E2 相比, NF-270 对 E1 的吸附量更高. 在 Semião 等人^[96]的研究中发现 NF-270 对 E1 的吸附量比 E2 高了 20%. 另外, Dudziak 和 Bodzek^[97]利用 NF-SF10 实现了 E3 截留率 97%. 在 Bodzek 和 Dudziak^[98]的研究中 NF-DS5DK 成功去除了 90% 的 EE2. 因此,将滤膜应用于污水处理中以去除类固醇雌激素的方法是完全可行的. 若能配合其他材料,污水雌激素去除效果可能更好. 如 Schäfer 等人^[99]提出的一个较为可行的污水处理工艺,即用滤膜,配合 PAC、凝结剂或磁性离子交换剂(MIEX)以更高效地去除水中的类固醇雌激素.

3 氧化

3.1 化学氧化

利用化学氧化的方式去除水中的类固醇雌激素也是近年来的研究热点. 与生物去除相比,化学氧化更为高效. 常见的氧化剂有臭氧(O₃)、次氯酸钠(NaClO)和二氧化锰(MnO₂)等^[80].

O₃ 氧化含酚环的类固醇雌激素的能力极强^[82]. Ternes 等人^[100]用浓度为 5 mg L⁻¹ 的 O₃ 去除 E1, 18 min 去除效率达 80% 以上. Nakagawa 等人^[101]用浓度为 5 mg L⁻¹ 的 O₃ 处理含雌激素污水, E1 和 E2 去除效率达 95%. 若增加 O₃ 用量,则处理效果将进一步提高^[102]. Irmak 等人^[103]发现 O₃ 用量对去除 E2 效率有较大影响,当 O₃ 用量为 0.016, 0.012 和 0.010 mmol min⁻¹ 时,完全去除 E2 的时间分别为 55, 75 和 90 min. 若配合 UV 技术,去除相同量的 E2 所需时间减短 10~20 min. 若按臭氧用量计,去除相同量 E2 所需 O₃ 量减少 22.5%. 因而将化学氧化及时与其他如光降解技术联合使用,不仅去除效率高且可减少投入. 此外,在对 O₃ 氧化雌激素的动力学研究发现,常温及中性 pH 条件下 2 µg min L⁻¹ 的 O₃ 对 E1 和 E2 的去除率达 95% 以上. 在 O₃ 处理的同时,添加 Mn²⁺ 或草酸可增加羟基自由基数量,从而进一步提高 O₃ 去除雌激素的效率^[104]. 上述试验的处理条件、时间及代谢产物等信息详见表 S1.

采用加氯的方法也能快速去除污水中的雌激素. 在试验研究中,于水溶液中加次氯酸钠(NaClO)是最常见的加氯方式. 加 NaClO 后, E2 氧化成 E1 的时间由原先的 48 h 降低至 10 min~2 h^[105]. 但是,在 Hu 等人^[28]的研究中,他们用 1.46 mg L⁻¹ 的 NaClO 处理了

含 $50 \mu\text{g L}^{-1}$ E2 的饮用水, 结果表明 E2 虽然被迅速去除, 但是随之检测到 7 种含氯代谢产物产生(表 S1). 并且这些含氯代谢产物的雌激素效应仍然较强, 如代谢产物之一的 4-Cl-E2 的雌激素效应与 E1 相近. Moriyama 等人^[106]也发现加氯能快速去除 EE2, 但形成的主要代谢产物 4-Cl-EE2 和 2,4-diCl-EE2 也具有雌激素活性. 其中, 4-Cl-EE2 的雌激素活性与 EE2 相当, 2,4-diCl-EE2 雌激素效应为 EE2 的 1/10. 因此, 加氯虽然可以去除类固醇雌激素, 但是随之产生的代谢物常含有较高雌激素活性, 因而目前的加氯技术尚未适用于饮用水类固醇雌激素去除.

Rudder 等人^[107]利用二氧化锰(MnO_2)实现了 EE2 的去除, 去除率达 81.7%. 并且, 该研究实现了 MnO_2 的再生使用, 体现了该技术应用的可行性及经济性. 但是, 该研究并没有鉴定 EE2 的代谢产物成分及相应的雌激素活性. Jiang 等人^[108]也发现 MnO_2 对于 E2 同样也具有较好的降解作用, 虽然也没有鉴定降解产物, 但他们分析发现经 MnO_2 处理后水样的雌激素活性下降了 48%~62%. 因此, 利用 MnO_2 去除雌激素的方法具有一定的前景. 此外, 高铁酸盐(VI)也是一种常见的强氧化剂. 剂量为 $13\sim 17 \text{ mg L}^{-1}$ 的高铁酸盐对于雌激素的氧化效果较高^[109]. 总之, 上述化学氧化手段去除类固醇雌激素的方法, 虽然在实现雌激素去除中十分快捷且有效, 但是其代谢产物大多仍具有较强的雌激素效应. 研究人员仍需开展后续研究, 以明确其氧化过程的机理, 评估代谢产物的环境效应, 从而合理利用上述手段以配合生物降解、吸附等手段来提高类固醇雌激素的去除效果.

3.2 光氧化降解

污水处理厂污水通常会接触到太阳或人造光源. 其中, 太阳光紫外波谱可分为 UVA 波段($\lambda=320\sim 400 \text{ nm}$)和 UVB 波段($\lambda=280\sim 320 \text{ nm}$). 虽然被大气层吸收的 UVC 波段($\lambda=240\sim 280 \text{ nm}$)无法达到地表, 但包含 UVC 波段的人造光源已经在一些污水处理厂广泛使用^[110]. 由于类固醇雌激素的最大吸收峰位于上述紫外(UV)波段^[111], 因而通过光氧化降解去除类固醇雌激素也是一种很好的方式. 目前关于雌激素的紫外光及紫外-可见光降解的研究较多, 这些报道纷纷指出了光氧化降解在去除类固醇雌激素上的实用性. 如经 126 天的自然阳光照射, 水溶液中的 E1,

E2, E3 和 EE2 去除率达 75%~100%^[112]; E1 和 EE2 在 UVA 波段分别处理 68 和 195 min 后, 雌激素活性降低了 50%^[111]; 雌激素的光降解过程中若添加一定量的 TiO_2 则需的能量更少, 初始浓度为 $1 \mu\text{mol L}^{-1}$ 的 E2 溶液中若添加 1 g L^{-1} 的 TiO_2 , 于 18 mJ cm^{-2} 的紫外灯作用下 3 h 后将全部转化成 CO_2 ^[30]; 有研究采用了 250 W 的紫外灯, Fe(III) 和 H_2O_2 协同光降解系统, 使初始浓度为 $18.5 \mu\text{mol L}^{-1}$ 的 E1 在 160 min 内降解率达 98%以上^[81]. 另外, Liu 和 Liu^[29]研究雌激素光降解动力学时发现, E1 和 E2 初始浓度为 $3\sim 20 \text{ mg L}^{-1}$ 时光降解呈一级动力学反应. 降解速率于 pH 5.0 时最低, pH 为 7.0~8.0 期间内随着 pH 的增高而上升. 相比较而言, 紫外光对 EE2 的降解更为困难, 半衰期延长 4~5 倍^[110]. 从上述数据可知, 在污水处理过程中配合紫外光氧化降解技术, 应该可以提高污水处理厂的雌激素总去除率. 那么, 这些类固醇雌激素被光氧化后的产物是否仍具有雌激素活性呢? Ohko 等人^[113]认为类固醇雌激素光降解后的代谢产物已不含苯环, 因而这些代谢产物不具备雌激素活性. 另有一些报道指出光降解作用能使雌激素苯环氧化断裂成含羧基的化合物^[29,113~115]. 随着检测技术的发展, 近期一些研究报道了类固醇雌激素光氧化后产生的代谢产物仍具雌激素活性. Trudeau 等人^[116]首次报道了 E1 的 UVB 波段降解产物(Lumiestrone). 结果表明, 该产物与 E1 的区别在于甲基的异构(表 S1). 进一步分析其雌激素效益表示, 该代谢产物的雌激素效益与其受体类型有关, 对人类及某些鱼类具有雌激素效应^[25]. Mazellier 等人^[117]报道了 E2 的光降解产物(表 S1). Sun 等人^[118]报道了 TiO_2 催化 EE2 光降解后的中间产物(表 S1). 因此, 因自然阳光或人造光源照射产生的代谢产物的环境危害不容忽视. 若它们随污水处理厂出水进入环境, 仍然会成为一类对环境存在较大危害的污染物.

由于类固醇雌激素光降解的能耗较低, 应用前景广, 因此许多研究开展了关于光降解最佳条件的相关工作, 我们相信这些成果将在今后转化应用. 首先, 不同温度下光对雌激素的降解能力影响不显著^[112]. 但是, pH 会极大影响类固醇雌激素的光降解速率, 当 pH 为 2~7.6 时光氧化速率随 pH 的增大而增加, pH>7.6 后降解速率则随 pH 的增加而下降^[119]. 其次, 不同波长的紫外光对于雌激素的去除效果也存

在差异. Zhang 等人^[119]研究了不同波长 UV 光降解 E1 和 E2 能力的差异. 结果表明, 与波长为 238~579 nm 的反应器 1 相比, 波长为 253 nm 的反应器 2 中雌激素降解速率显著提高, 从而缩短了雌激素的降解时间, 使反应器 1 中实现降解 97% 的所需 4 h 缩短至反应器 2 中的 1 h. 再次, 水溶液中的物质也将极大影响类固醇雌激素的光降解速率. Chowdhury 等人^[120]研究发现模拟阳光(290~700 nm)下水中含 NO_3^- , Fe^{3+} 或腐殖酸时, 类固醇雌激素光降解效率显著提高. 但 HCO_3^- 的存在, 导致了类固醇雌激素光降解速率的下降. 水中 NO_3^- , Fe^{3+} 和腐殖酸于阳光下可产生 $\text{OH}\cdot$, 而 HCO_3^- 的存在会清除 $\text{OH}\cdot$ ^[121]. 因此, 上述物质引起的类固醇雌激素光降解速率变化可能与 $\text{OH}\cdot$ 的产生及清除有关. Zhang 等人^[119]也发现溶液中存在腐殖酸或 H_2O_2 时, 雌激素光降解速率大大提高. 溶液中溶解性有机碳(DOC)对类固醇雌激素的光降解速率的影响说法不一. Lin 和 Reinhard^[122]发现纯水中 E1 和 EE2 于紫外灯下的半衰期分别为 4.7 和 28.4 h, 但同样条件下的河水中 E1 和 EE2 的半衰期则缩短. 因此他们认为 DOC 含量增加, 可促进类固醇雌激素的光降解. Atkinson 等人^[110]提出了相反的结论, 即 DOC 增加不利于污水中雌激素的光降解去除. 他们认为这可能是由于两个研究中所用的污水性质及 DOC 类型存在差异引起的. 在这一方面, 我们期待更多的研究, 以明确 DOC 影响类固醇雌激素光降解的效果及相关机理.

4 展望

近年来, 类固醇雌激素因极强的内分泌干扰性和生物活性而备受关注. 就目前污水处理厂的去除效率而言, 仍有 10%~20% 的雌激素随出水进入水环境^[14,21]. 由于它们在极低浓度下就能引起人体或动物生殖障碍、行为异常和幼体变异等, 因此污水处理厂排放水中残留的部分雌激素的环境效应不容忽视. 值得注意的是, 虽有研究报道某些污水处理厂类固醇雌激素去除效率可达 90% 以上^[21,123], 但这些研究往往仅检测了游离态雌激素含量, 而它们的代谢物及其活性却被忽略了. 事实上, 它们的代谢物仍具有较高的雌激素活性^[24,25]. 因此, 今后的研究除了以提高去除效率为目标外, 降低出水雌激素活性也极为重要. 污水中类固醇雌激素的去除主要有 3 条途径. 其中, 微生物降解及吸附作用是污水处理中去除类固醇雌激素的主要途径, 活性污泥法也是最为普遍应用的方法. 在实际应用中, E3 和 E2 的去除效率较高, 而 E1 和 EE2 则低. 如何提高活性污泥法去除各种雌激素的研究尚未见报道. 我们认为, 这方面的研究对于强化污水处理中雌激素的去除至关重要, 应成为今后研究的热点. 此外, 臭氧、加氯和光氧化降解技术因其高效而备受关注. 但是, 这些研究大多以模拟废水为试验材料, 并且添加的雌激素浓度通常比实际污水中高很多. 因此, 今后更应以实际污水为对象开展相关研究. 不仅如此, 未来的研究应对氧化处理技术产生的代谢物及活性给予更多的关注.

参考文献

- 1 Ying G G, Kookana R S, Ru Y J. Occurrence of fate of hormone steroids in the environment. *Environ Int*, 2002, 28: 545–551
- 2 Hanselman T A, Graetz D A, Wilkie A C. Manure-borne estrogens as potential environmental contaminants: A review. *Environ Sci Technol*, 2003, 37: 5471–5478
- 3 Campbell C G, Borglin S E, Green F B, et al. Biologically directed environmental monitoring, fate, and transport of estrogenic endocrine disrupting compounds in water: A review. *Chemosphere*, 2006, 65: 1265–1280
- 4 Tabata A, Kashiwada S, Ohnishi Y, et al. Estrogenic influences of estradiol-17 β , p-nonylphenol and bis-phenol-A on Japanese Medaka (*Oryzias latipes*) at detected environmental concentrations. *Water Sci Technol*, 2001, 43: 109–116
- 5 Jobling S, Casey D, Rodgers-Gray T, et al. Comparative responses of molluscs and fish to environmental estrogens and an estrogenic effluent. *Aquat Toxicol*, 2003, 65: 205–220
- 6 Shore L S, Kapulnik Y, Ben-Dor B, et al. Effects of estrone and 17 β -estradiol on vegetative growth of *Medicago sativa*. *Physiol Plant*, 1992, 84: 217–222
- 7 Feigelson H S, Henderson B E. Estrogens and breast cancer. *Carcinogenesis*, 1996, 17: 2279–2284
- 8 Shen J H, Gutendorf B, Vahl H H, et al. Toxicological profile of pollutants in surface water from an area in Taihu Lake, Yangtze Delta. *Toxicol*, 2001, 166: 71–78
- 9 Lei B L, Huang S B, Zhou Q Y, et al. Levels of six estrogens in water and sediment from three rivers in Tianjin area, China. *Chemosphere*, 2009, 76: 36–42

- 10 Kolpin D W, Furlong E T, Meyer M T, et al. Pharmaceuticals, hormones, and other organic wastewater contaminants in US streams, 1999–2000, a national reconnaissance. *Environ Sci Technol*, 2002, 36: 1202–1210
- 11 Kawaguchi M, Ishii Y, Sakui N, et al. Stir bar sorptive extraction with in situ derivatization and thermal desorption-gas chromatography-mass spectrometry in the multi-shot mode for determination of estrogens in river water samples. *J Chromatogr A*, 2004, 1049: 1–8
- 12 Kuch K M, Ballschmiter K. Determination of endocrine-disrupting phenolic compounds and estrogens in surface and drinking water by HRGC-(NCI)-MS in the picogram per liter range. *Environ Sci Technol*, 2001, 35: 3201–3206
- 13 Aerni H R, Kobler B, Rutishauser B V, et al. Combined biological and chemical assessment of estrogenic activities in wastewater treatment plant effluents. *Anal Bioanal Chem*, 2004, 378: 688–696
- 14 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. *Environ Sci Technol*, 2000, 34: 5059–5066
- 15 Noppe H, Verslycke T, De Wulf E, et al. Occurrence of estrogens in the Scheldt estuary: A 2-year survey. *Ecotoxicol Environ Saf*, 2007, 66: 1–8
- 16 Combalbert S, Hernandez-Raquet G. Occurrence, fate and biodegradation of estrogens in sewage and manure. *Appl Microbiol Biotechnol*, 2010, 86: 1671–1692
- 17 Khanal S K, Xie B, Thompson M L, et al. Fate, transport, and biodegradation of natural estrogens in the environment and engineered systems. *Environ Sci Technol*, 2006, 40: 6537–6546
- 18 Duguet J P, Bruchet A, Mallevialle J. Pharmaceuticals and endocrine disruptors in the water cycle. *IWA Yearbook*, 2004. 41–46
- 19 Zhou Y Q, Zha J M, Wang Z J. Occurrence and fate of steroid estrogens in the largest wastewater treatment plant in Beijing, China. *Environ Monit Assess*, 2012, 18: 6799–6813
- 20 Zhou Y Q, Zha J M, Xu Y P, et al. Occurrences of six steroid estrogens from different effluents in Beijing, China. *Environ Monit Assess*, 2012, 184: 1719–1729
- 21 Ternes T A, Stumpf M, Mueller J, et al. Behaviour and occurrence of estrogens in municipal sewage treatment plants—I. Investigations in Germany, Canada and Brazil. *Sci Total Environ*, 1999, 225: 81–90
- 22 Andersen H, Siegrist H, Halling-Sorensen B, et al. Fate of estrogens in a municipal sewage treatment plant. *Environ Sci Technol*, 2003, 37: 4021–4026
- 23 Zuehlke S, Duennbier U, Heberer T. Determination of estrogenic steroids in surface water and wastewater by liquid chromatography-electrospray tandem mass spectrometry. *J Sep Sci*, 2005, 28: 52–58
- 24 Matsui S, Takigami H, Matsuda T, et al. Estrogen and estrogen mimics contamination in water and the role of sewage treatment. *Water Sci Technol*, 2000, 42: 173–179
- 25 Whidbey C M, Daumit K E, Nguyen T H, et al. Photochemical induced changes of *in vitro* estrogenic activity of steroid hormones. *Water Res*, 2012, 46: 5287–5296
- 26 Johnson A C, Sumpter J P. Removal of endocrine-disrupting chemicals in activated sludge treatment works. *Environ Sci Technol*, 2001, 35: 4697–4703
- 27 Larson T, Lienert J, Joss A, et al. How to avoid pharmaceuticals in the aquatic environment. *J Biotechnol*, 2004, 113: 295–299
- 28 Hu J Y, Cheng S, Aizawa T, et al. Products of aqueous chlorination of 17 β -estradiol and their estrogenic activities. *Environ Sci Technol*, 2003, 37: 5665–5670
- 29 Liu B, Liu X. Direct photolysis of estrogens in aqueous solutions. *Sci Total Environ*, 2004, 320: 269–274
- 30 Layton A C, Gregory B W, Seward J R, et al. Mineralization of steroidal hormones by biosolids in wastewater treatment systems in Tennessee USA. *Environ Sci Technol*, 2000, 34: 3925–3931
- 31 Svenson A, Allard A, Ek M. Removal of estrogenicity in Swedish municipal sewage treatment plants. *Water Res*, 2003, 37: 4433–4443
- 32 Servos M R, Bennie D T, Burnison B K, et al. Distribution of estrogens, 17 β -estradiol and estrone, in Canadian municipal wastewater treatment plants. *Sci Total Environ*, 2005, 336: 155–170
- 33 Danish Environmental Protection Agency (DEPA). Degradation of estrogens in sewage treatment processes. Environmental Project No. 899. 2004
- 34 Lee H B, Liu D. Degradation of 17 β -estradiol and its metabolites by sewage bacteria. *Water Air Soil Pollut*, 2002, 134: 353–368
- 35 Hashimoto T, Onda K, Nakamura Y, et al. Comparison of natural estrogen removal efficiency in the conventional activated sludge process and the oxidation ditch process. *Water Res*, 2007, 41: 2117–2126
- 36 Zhou H D, Huang X, Wang X L, et al. Behaviour of selected endocrine-disrupting chemicals in three sewage treatment plants of Beijing, China. *Environ Monit Assess*, 2010, 161: 107–121
- 37 Birkett J W, Lester J N. *Endocrine Disrupters in Wastewater and Sludge Treatment Processes*. Florida: Lewis Publishers, 2002
- 38 Danish Environmental Protection Agency (DEPA). Feminisation of fish—the effect of estrogenic compounds and their fate in sewage treatment plants and nature. Environmental Project No. 729. 2002

- 39 Wintgens T, Gallenkemper M, Melin T. Endocrine disrupting removal from wastewater using membrane bioreactor and nanofiltration technology. *Desalination*, 2002, 146: 387–391
- 40 Spring A J, Bagley D M, Andrews R C, et al. Removal of endocrine disrupting compounds using a membrane bioreactor and disinfection. *J Environ Eng Sci*, 2007, 6: 131–137
- 41 Kikuta T, Urase T. Removal of endocrine disruptors in membrane separation activated sludge process. International Membrane Science and Technology Conference, 2003, Sydney, Australia
- 42 Husain Q, Qayyum S. Biological and enzymatic treatment of bisphenol A and other endocrine disrupting compounds: A review. *Crit Rev Biotechnol*, 2012, 1–33
- 43 Vader J S, van Ginkel C G, Sperling F M G M, et al. Degradation of ethynyl estradiol by nitrifying activated sludge. *Chemosphere*, 2000, 41: 1239–1243
- 44 Skotnicka-Pitak J, Khunjar W O, Aga D S, et al. Characterization of metabolites formed during the biotransformation of 17 α -ethinylestradiol by *Nitrosomonas europaea* in batch and continuous flow bioreactors. *Environ Sci Technol*, 2009, 43: 3549–3555
- 45 Khunjar W O, Mackintosh S A, Skotnicka-Pitak J, et al. Elucidating the relative roles of ammonia oxidizing and heterotrophic bacteria during the biotransformation of 17 α -ethinylestradiol and trimethoprim. *Environ Sci Technol*, 2011, 45: 3605–3612
- 46 Adler P, Steger-Hartmann T, Kalbfus W. Distribution of natural and synthetic estrogenic steroid hormones in water samples from southern and middle Germany. *Acta Hydroch Hydrobiol*, 2001, 29: 227–241
- 47 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. *Environ Sci Technol*, 1998, 32: 1549–1558
- 48 Jobling S, Nolan M, Tyler C R, et al. Widespread sexual disruption in wild fish. *Environ Sci Technol*, 1998, 32: 2498–2506
- 49 Routledge E J, Sheahan D, Desbrow C, et al. Identification of estrogenic chemical in STW effluent. 2. *In vivo* responses in trout and roach. *Environ Sci Technol*, 1998, 32: 1559–1565
- 50 Ternes T A, Kreckel P, Mueller J. Behaviour and occurrence of estrogens in municipal sewage treatment plants. II. Aerobic batch experiments with activated sludge. *Sci Total Environ*, 1999, 225: 91–99
- 51 D'Ascenzo G, Di Corcia A, Gentili A, et al. Fate of natural estrogen conjugates in municipal sewage transport and treatment facilities. *Sci Total Environ*, 2003, 302: 199–209
- 52 Batt A L, Kim S, Aga D S. Enhanced biodegradation of iopromide and trimethoprim in nitrifying activated sludge. *Environ Sci Technol*, 2006, 40: 7367–7373
- 53 Leahy J G, Batchelor P J, Morcomb S M. Evolution of the soluble diiron monooxygenases. *FEMS Microbiol Rev*, 2003, 27: 449–479
- 54 Shi J H, Fujisawa S, Nakai S, et al. Biodegradation of natural and synthetic estrogens by nitrifying activated sludge and ammonia-oxidizing bacterium *Nitrosomonas europaea*. *Water Res*, 2004, 38: 2323–2330
- 55 Yi T, Harper W F. The link between nitrification and biotransformation of 17 α -ethinylestradiol. *Environ Sci Technol*, 2007, 41: 4311–4316
- 56 McCarty G W. Modes of action of nitrification inhibitors. *Biol Fert Soils*, 1999, 29: 1–19
- 57 Keener W K, Arp D J. Transformations of aromatic-compounds by *Nitrosomonas-europaea*. *Appl Environ Microbiol*, 1994, 60: 1914–1920
- 58 Gaulke L S, Strand S E, Kalhorn T F, et al. 17 α -ethinylestradiol transformation via abiotic nitrification in the presence of ammonia oxidizing bacteria. *Environ Sci Technol*, 2008, 42: 7622–7627
- 59 Auriol M, Filali Y, Tyagi R D, et al. Endocrine disrupting compounds removal from wastewater, a new challenge. *Process Biochem*, 2006, 41: 525–539
- 60 Ren Y X, Nakano K, Nomura M, et al. Effects of bacterial activity on estrogen removal in nitrifying activated sludge. *Water Res*, 2007, 41: 3089–3096
- 61 DeGussem B, Pycke B, Hennebel T, et al. Biological removal of 17 α -ethinylestradiol by a nitrifier enrichment culture in a membrane bioreactor. *Water Res*, 2009, 43: 2493–2503
- 62 Fujii K, Kikuchi S, Satomi M, et al. Degradation of 17 β -estradiol by a gram-negative bacterium isolated from activated sludge in a sewage treatment plant in Tokyo, Japan. *Appl Environ Microbiol*, 2002, 68: 2057–2060
- 63 Yoshimoto T, Nagai F, Fujimoto J, et al. Degradation of estrogens by *Rhodococcus zopfii* and *Rhodococcus equi* isolated from activated sludge in wastewater treatment plants. *Appl Environ Microbiol*, 2004, 70: 5283–5289
- 64 Yu Z, Huang W. Competitive sorption between 17 α -ethinyl estradiol and naphthalene/phenanthrene by sediments. *Environ Sci Technol*, 2005, 39: 4878–4885
- 65 Yu C P, Roh H, Chu K H. 17 β -estradiol-degrading bacteria isolated from activated sludge. *Environ Sci Technol*, 2007, 41: 486–492
- 66 Ren H Y, Ji S L, ud din Ahmad N, et al. Degradation characteristics and metabolic pathway of 17 α -ethinylestradiol by *Sphingobacterium* sp. JCR5. *Chemosphere*, 2007, 66: 340–346
- 67 Auriol M, Filali-Meknassi Y, Tyagi R D, et al. Oxidation of natural and synthetic hormones by the horseradish peroxidase enzyme in wastewater. *Chemosphere*, 2007, 68: 1830–1837

- 68 Tamagawa Y, Yamaki R, Hirai H, et al. Removal of estrogenic activity of natural steroidal hormone estrone by ligninolytic enzymes from white rot fungi. *Chemosphere*, 2006, 65: 97–101
- 69 Auriol M, Filali-Meknassi Y, Tyagi R D, et al. Laccase-catalyzed conversion of natural and synthetic hormones from a municipal wastewater. *Water Res*, 2007, 41: 3281–3288
- 70 Ternes T A, Andersen H, Gilberg D, et al. Determination of estrogens in sludge and sediments by liquid extraction and GC/MS/MS. *Anal Chem*, 2002, 74: 3498–3504
- 71 Casey F X M, Larsen G L, Hakk H, et al. Fate and transport of 17 β -estradiol in soil-water system. *Environ Sci Technol*, 2003, 37: 2400–2409
- 72 Johnson K. *The Partitioning of Natural and Synthetic Estrogens Between Aqueous and Solid Phases*. London: Imperial College of Science Technology and Medicine, 1999
- 73 Hamid H, Eskicioglu C. Fate of estrogenic hormones in wastewater and sludge treatment: A review of properties and analytical detection techniques in sludge matrix. *Water Res*, 2012, 46: 5813–5833
- 74 Fukuhara T, Iwasaki S, Kawashima M, et al. Adsorbability of estrone and 17 β -estradiol in water onto activated carbon. *Water Res*, 2006, 40: 241–248
- 75 Kumar A K, Mohan S V, Sarma P N. Sorptive removal of endocrine-disruptive compound (estriol, E3) from aqueous phase by batch and column studies: Kinetic and mechanistic evaluation. *J Hazard Mater*, 2009, 164: 820–828
- 76 Kumar A K, Mohan S V. Endocrine disruptive synthetic estrogen (17 α -ethynylestradiol) removal from aqueous phase through batch and column sorption studies: Mechanistic and kinetic analysis. *Desalination*, 2011, 276: 66–74
- 77 Zhang Y, Zhou J L. Removal of estrone and 17 β -estradiol from water by adsorption. *Water Res*, 2005, 39: 3991–4003
- 78 Snyder S A, Westerhoff P, Yoon Y, et al. Pharmaceuticals, personal care products, and endocrine disruptors in water: Implications for the water industry. *Environ Eng Sci*, 2003, 20: 449–469
- 79 Boyd G R, Reemtsma H, Grimm D A, et al. Pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in surface and treated waters of Louisiana, USA, and Ontario, Canada. *Sci Total Environ*, 2003, 311: 135–149
- 80 Silva C P, Otero M, Esteves V. Processes for the elimination of estrogenic steroid hormone from water: A review. *Environ Pollut*, 2012, 165: 38–58
- 81 Yoon Y, Westerhoff P, Snyder S A. Adsorption of ³H-labeled 17 β -estradiol on powdered activated carbon. *Water Air Soil Pollut*, 2005, 166: 343–351
- 82 Westerhoff P, Yoon Y, Snyder S, et al. Fate of endocrine-disruptor, pharmaceutical, and personal care product chemicals during simulated drinking water treatment processes. *Environ Sci Technol*, 2005, 39: 6649–6663
- 83 Snyder S A, Adhamb S, Redding A M, et al. Role of membranes and activated carbon in the removal of endocrine disruptors and pharmaceuticals. *Desalination*, 2007, 202: 156–181
- 84 Murray A, Örmeci B. Application of molecularly imprinted and non-imprinted polymers for removal of emerging contaminants in water and wastewater treatment: A review. *Environ Sci Pollut Res*, 2012, 19: 3820–3830
- 85 Le Noir M, Lepeuple A S, Guieysse B, et al. Selective removal of 17 β -estradiol at trace concentration using a molecularly imprinted polymer. *Water Res*, 2007, 41: 2825–2831
- 86 Murray A, Örmeci B, Lai E P. Removal of 17 β -estradiol (E2) and its chlorination by-products from water and wastewater using non-imprinted polymer (NIP) particles. *Water Sci Technol*, 2011, 64: 1291–1297
- 87 Zhang Z B, Hu J Y. Selective removal of estrogenic compounds by molecular imprinted polymer (MIP). *Water Res*, 2008, 42: 4101–4108
- 88 Meng Z, Chen W, Mulchandani A. Removal of estrogenic pollutants from contaminated water using molecularly imprinted polymers. *Environ Sci Technol*, 2005, 39: 8958–8962
- 89 Zhang Z B, Hu J Y. Effect of environmental factors on estrogenic compounds adsorption by MIP. *Water Air Soil Pollut*, 2010, 210: 255–264
- 90 McCallum E A, Hyung H, Do T A, et al. Adsorption, desorption, and steady-state removal of 17 β -estradiol by nanofiltration membranes. *J Membr Sci*, 2008, 319: 38–43
- 91 Han J, Qiu W, Gao W. Adsorption of estrone in microfiltration membrane filters. *Chem Eng J*, 2010, 165: 819–826
- 92 Yoon Y, Westerhoff P, Yoon J, et al. Removal of 17 β -estradiol and fluoranthene by nanofiltration and ultrafiltration. *J Environ Eng*, 2004, 130: 1460–1467
- 93 Alturki A A, Tadkaew N, McDonald J A, et al. Combining MBR and NF/RO membrane filtration for the removal of trace organics in indirect potable water reuse applications. *J Membr Sci*, 2010, 365: 206–215
- 94 Chang S, Waite T D, Schäfer A I, et al. Adsorption of trace steroid estrogens to hollow fibre membranes hydrophobic. *Desalination*, 2002, 146: 381–396

- 95 Schäfer A I, Nghiem D L, Waite T D. Removal of natural hormone estrone from water and wastewater using nanofiltration and reverse osmosis. *Environ Sci Technol*, 2004, 38: 1888–1896
- 96 Semião A J C, Foucher M, Schäfer A I. Removal of adsorbing estrogenic micropollutants by nanofiltration membranes. Part B-model development. *J Membr Sci*, 2013, 431: 257–266
- 97 Dudziak M, Bodzek M. Selected factors affecting the elimination of hormones from water using nanofiltration. *Desalination*, 2009, 240: 236–243
- 98 Bodzek M, Dudziak M. Elimination of steroidal sex hormones by conventional water treatment and membrane processes. *Desalination*, 2006, 198: 24–32
- 99 Schäfer A I, Mastrup M, Jensen R L. Particle interactions and removal of trace contaminants from water and wastewaters. *Desalination*, 2002, 147: 243–250
- 100 Ternes T A, Stuber J, Herrmann N, et al. Ozonation: A tool for removal of pharmaceuticals, contrast media and musk fragrances from wastewater? *Water Res*, 2003, 37: 1976–1982
- 101 Nakagawa S, Kenmochi Y, Tutumi K, et al. A study on the degradation of endocrine disruptors and dioxins by ozonation and advanced oxidation processes. *J Chem Eng Jpn*, 2002, 35: 840–847
- 102 Lin Y X, Peng Z H, Zhang X. Ozonation of estrone, estradiol, diethylstilbestrol in waters. *Desalination*, 2009, 249: 235–240
- 103 Irmak S, Erbatur O, Akgerman A. Degradation of 17 β -estradiol and bisphenol A in aqueous medium by using ozone and ozone/UV techniques. *J Hazard Mater*, 2005, 126: 54–62
- 104 Jiang L Y, Zhang L, Chen J M, et al. Degradation of 17 β -estradiol in aqueous solution by ozonation in the presence of manganese (II) and oxalic acid. *Environ Technol*, 2012, 1: 1–8
- 105 Alum A, Yoon Y, Westerhoff P, et al. Oxidation of bisphenol, 17 β -estradiol and 17 α -ethynylestradiol and byproduct estrogenicity. *Environ Toxicol*, 2004, 19: 257–264
- 106 Moriyama K, Matsufuji H, Chino M, et al. Identification and behavior of reaction products formed by chlorination of ethynylestradiol. *Chemosphere*, 2004, 55: 839–847
- 107 Rudder J D, Wiele T V D, Dhooge W, et al. Advanced water treatment with manganese oxide for the removal of 17 α -ethynylestradiol (EE2). *Water Res*, 2004, 38: 184–192
- 108 Jiang L Y, Chen J M, Zhu R Y, et al. Degradation kinetics and estrogenic activity of 17 β -estradiol removal by aqueous manganese dioxide. *J Environ Sci Health Part A*, 2010, 45: 938–945
- 109 Jiang J Q, Yin Q, Zhou J L, et al. Occurrence and treatment trials of endocrine disrupting chemicals (EDCs) in wastewaters. *Chemosphere*, 2005, 61: 544–550
- 110 Atkinson S K, Marlatt V L, Kimpe L E, et al. Environmental factors affecting ultraviolet photodegradation rates and estrogenicity of estrone and ethynylestradiol in natural waters. *Arch Environ Contam Toxicol*, 2011, 60: 1–7
- 111 Coleman H M, Routledge E J, Sumpter J P, et al. Rapid loss of estrogenicity of steroid estrogens by UVA photolysis and photocatalysis over an immobilized titanium dioxide catalyst. *Water Res*, 2004, 38: 3233–3240
- 112 Fonseca A P, Lima D L D, Esteves V I. Degradation by solar radiation of estrogenic hormones monitored by UV-Visible spectroscopy and capillary electrophoresis. *Water Air Soil Pollut*, 2011, 215: 441–447
- 113 Ohko Y, Iuchi K I, Niwa C, et al. 17 β -estradiol degradation by TiO₂ photocatalysis as a means of reducing estrogenic activity. *Environ Sci Technol*, 2002, 36: 4175–4181
- 114 Coleman H M, Eggins B R, Byrne J A, et al. Photocatalytic degradation of 17 β -oestradiol on immobilised TiO₂. *Appl Catal B Environ*, 2000, 24: L1–L5
- 115 Segmuller B E, Armstrong B L, Dunphy R, et al. Identification of autoxidation and photodegradation products of ethynylestradiol by on-line HPLC-NMR and HPLC-MS. *J Pharm Biomed*, 2000, 23: 927–937
- 116 Trudeau V L, Heyne B, Blais J M, et al. Lumiestrone is photochemically derived from estrone and may be released to the environment without detection. *Front Endocrinol*, 2011, 2: 1–13
- 117 Mazellier P, Méité L, De Laat J. Photodegradation of the steroid hormones 17 β -estradiol (E2) and 17 α -ethynylestradiol (EE2) in dilute aqueous solution. *Chemosphere*, 2008, 73: 1216–1223
- 118 Sun W L, Li S, Mai J X, et al. Initial photocatalytic degradation intermediates/pathways of 17 α -ethynylestradiol: Effect of pH and methanol. *Chemosphere*, 2010, 81: 92–99
- 119 Zhang Y, Zhou J L, Ning B. Photodegradation of estrone and 17 β -estradiol in water. *Water Res*, 2007, 41: 19–26
- 120 Chowdhury R R, Charpentier P A, Ray M B. Photodegradation of 17 β -estradiol in aquatic solution under solar irradiation: Kinetics and influencing water parameters. *J Photochem Photobiol A: Chem*, 2011, 219: 67–75
- 121 Vione D, Falletti G, Maurino V, et al. Sources and sinks of hydroxyl radicals upon irradiation of natural water samples. *Environ Sci Technol*, 2006, 40: 3775–3781

- 122 Lin A Y C, Reinhard M. Photodegradation of common environmental pharmaceuticals and estrogens in river water. *Environ Toxicol Chem*, 2005, 24: 1303–1309
- 123 Nasu M, Goto M, Kato H, et al. Study on endocrine disrupting chemicals in wastewater treatment plants. *Water Sci Technol*, 2000, 43: 101–108

The mechanisms of steroid estrogen removal in wastewater: A review

DU ShaoTing¹ & JIN ChongWei²

¹ School of Environmental Science and Engineering, Zhejiang Gongshang University, Hangzhou 310035, China;

² Key Laboratory of Environmental Remediation and Ecosystem Health, Ministry of Education; College of Natural Resources and Environmental Science, Zhejiang University, Hangzhou 310029, China

Steroid estrogens have been recognized as a group of endocrine disrupting chemicals with strong biological activity. An extremely low level of steroid estrogens is sufficient to result in reproduction disorders, abnormal behavior, and larval mutation in both human being and animals. According to the data obtained in global survey, steroid estrogens levels in water are close to or even over the harmful levels which have been confirmed in several animal toxicological tests. Sewage treatment plant is one of the biggest sources of steroid estrogens, and therefore the mechanisms of steroid estrogens removal in wastewater have been intensively investigated during the last decades. The focus of this present prospective review will be on discussing the roles of biological degradation, sorption and advanced oxidation processes in steroid estrogens removal in the wastewater, so as to provide some valuable information for future studies.

estrone, estradiol, wastewater, microorganism, sorption, ozonation, photodegradation

doi: 10.1360/972013-140

补充材料

表 S1 类固醇雌激素的氧化去除

本文以上补充材料见网络版 csb.scichina.com. 补充材料为作者提供的原始数据, 作者对其学术质量和内容负责.

表 S1 类固醇雌激素的氧化去除

处理	剂量	类固醇雌激素	反应时间	去除率(%)	代谢产物/中间产物	参考文献
O ₃	5 mg L ⁻¹	E1	18 min	80	—	[100]
	5 mg L ⁻¹	E1 E2	10 min	95	—	[101]
	0.38 mg min ⁻¹	E1	8 min	70~94	—	[102]
		E2	6 min	100	—	
	0.13 mg min ⁻¹	E2	6 min	48	—	[102]
O ₃ + UV	1 mg L ⁻¹	EE2	5~40 min	—	① ^{b)}	[124]
	0.016 mmol min ⁻¹	E2	45 min	100	②	[103]
NaClO	1.46 mg L ⁻¹ 次氯酸钠	E2	10 min	100	③	[28]
	1 mmol L ⁻¹ 氯	EE2	5 min	100	④	[106]
MnO ₂	368 μmol L ⁻¹	E2	500 min	48~62 ^{a)}	—	[108]
	—	EE2	1.12 h	81.7	—	[107]
太阳光	—	E1/E2/E3/EE2	126 d	75~100	—	[112]
UV _{>300 nm} +可见光	—	E1	—	—	⑤	[116]
TiO ₂ +UV _{365 nm}	—	E2	30 min	99	⑥	[113]
TiO ₂ +UV _{238~579 nm}	1 g L ⁻¹	E1 E2	4 h	97	—	[119]
TiO ₂ +UV _{253 nm}	—	E1 E2	1 h	98	—	
UV _{254 nm}	—	E2	—	—	⑦	[117]
TiO ₂ +UV _{356~370 nm}	0.5 g L ⁻¹	EE2	120 min	—	⑧	[118]

a) 雌激素活性

b)

①

②

③

④

⑤

⑥

CO₂

⑦

⑧

Huber M M, Ternes T A, von Gunten U. Removal of estrogenic activity and formation of oxidation products during ozonation of 17 α -ethinylestradiol. *Environ Sci Technol*, 2004, 38: 5177–5186