水处理工艺中甾体雌激素的去除及控制研究进展

李青松[1,2]，高乃云[2]，马晓雁[3]，楚文海[2]，蒋增辉[4]

（1.厦门理工学院水资源环境研究所，福建 厦门 361005； 2. 同济大学污染控制与资源化研究国家重点实验室，上海 200092； 3.浙江工业大学建筑工程学院，浙江 杭州 310014； 4.上海市供水调度监测中心，上海 200002）

摘 要：综述了甾体雌激素（SEs）在水处理工艺中的去除及其控制研究进展。文献表明，现有水处理工艺对 SEs 处理效果不佳，其在水处理工艺中会进一步发生迁移转化。根据 SEs 的研究进展，目前亟需进行 SEs 去除条件下的毒性削减技术研究，为确保水质安全提供科学依据和技术指导。

关键词：甾体雌激素（SEs）；水处理工艺；去除；毒性削减

中图分类号：TU993.1 **文献标识码**：A **文章编号**：1000-3770(2011)09-0019-005

天然雌激素 17 β- 雌二醇（7 β-estradiol，E2）与人工合成雌激素 17 α- 乙炔基雌二醇（17α-ethinylrstradiol，EE2）等是以 18 个碳原子雌炔为基本结构构型的物质，统称为甾体雌激素（Steroid estrogens，SEs）。环境中 SEs 的主要来源为人和动物的排泄物以及避孕药企业的生产废水。近年来，由于人类对肉类食品需求的增加，导致饲养业的迅猛发展。在饲养家畜排泄大量天然雌激素的同时，为促进动物生长而过多使用人工合成雌激素，使 SEs 污染问题变得更加严重[1-2]。同样，随着人口增加、城市化进程的加快以及人类大量使用避孕药等激素类药物，使人类自身也成为环境雌激素污染的重要因素。由于极强的干扰效应，危害程度可达其他环境激素 3 个数量级以上，极其微量的该类化合物便可对生态系统产生巨大的危害[3]。目前把 SEs 列入水质标准的呼声甚高。据此，诸多学者对 SEs 在水处理工艺中的去除及其控制进行了研究。本文介绍了现有水处理工艺中 SEs 的去除及近期去除控制研究成果，以期为保障水处理工艺中 SEs 的水质安全提供借鉴和参考。

1 现有水处理工艺对 SEs 的去除

SEs 在水相中溶解度极小，因此吸附作用是其在水处理工艺中被去除的一个重要途径，研究表明 SEs 先被污泥中的活性成分吸附后进而通过生物降解除去[4]。生物降解是 SEs 和雌激素活性在污水处理过程中去除的最主要方式，这一过程遵循一级反应模式[5-6]。

李咏梅[7]等研究了 A^2O 工艺对 E2 和 EE2 的去除，并考察了水力停留时间(HRT)和污泥龄(SRT)对其去除效果的影响。试验结果表明，A^2O 工艺对污水中 SEs 有较强的去除能力：在 HRT 为 6～12 h 范围内，A^2O 系统均能够极好地去除 E2。EE2 的去除效果除了当总 HRT 在 6 h 时为 61%外，其余都在 81%～86%之间；在 SRT 从 25 d 逐渐减至 10 d 的过程中，出水中 E2 的含量均低于检测限；EE2 的去除率在系统 SRT 为 20 d 时达最大值（为 81%），SRT 大于或少于 20 d 时 EE2 去除率皆降低。当温度为 20℃、体积回流比为 100%的情况下，同时除磷脱氮和去除 SEs 的最佳 HRT 和 SRT 分别为 8 h 和 20 d；在上述工艺条件下，厌氧池、缺氧池、好氧池各段对 E2 的去除量分别占总去除量的 72%、6%、22%；对 EE2 的去除量分别占总去除量的 45%、21%、34%。

王宇等[8]以厌氧序批式反应器（AnSBR）为载体，评价和考察了其对生活污水中雌酮(E1)、EE2 和 E2 的去除效果和机制，结果表明，厌氧污泥对 E1、EE2 和 E2 的吸附作用明显；雌三醇(E3) 的主要去除机制为生物降解作用，EE2 的去除是生物降解、污

收稿日期：2011-12-27
基金项目：国家科技重大专项基金资助项目（2008ZX07421-002）；国家自然基金项目（51008261）；福建省科技厅青年人才项目（2008F3109）；厦门理工学院高层次人才项目（YKJ09012R）
作者简介：李青松（1979－），男，博士，助理研究员，研究方向为给水理论与技术；联系电话：13860493817；E-mail：leetsingsong@sina.com

© 1994-2011 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

泥吸附的共同作用。反应器对 E2、E1 的去除效果不佳,需要对 AnSBR 工艺进一步优化,可在 AnSBR 反应器后面串联好氧后处理工艺,以提高出水的安全性。

污水厂对 SEs 的去除与它们的生物降解性能顺序相吻合,EE2 最低、E2 最高。SEs 的去除效果与污水处理程度密切相关[9]。延长 HRT 和 SRT 可获得较高的 SEs 去除率,但这对于大多数城市污水厂来说并不现实。为了保证污水厂出水中 SEs 浓度降低至阈值,需要在二级处理之后增加物理化学方法的深度处理工艺。

曹仲宏等[10]对再生水厂中的 E1、E2 和 EE2 的分布进行了调查,原水、混凝 - 絮凝处理出水、微孔膜处理出水和臭氧氧化处理出水中其质量浓度分别为 1.54、2.48、4.38 μg·L^{-1};1.38、2.41、2.98 μg·L^{-1};0.35、1.90、2.48 μg·L^{-1};0.39、1.73,0.40 μg·L^{-1},调查表明再生水处理工艺并不能完全除去 SEs。

由于缺乏相应的排放标准,城市污水处理厂本身对此类痕量污染物的去除效果又较差,故出水排放到河流和湖泊等水环境后,导致饮用水水源被 SEs 污染。然而,研究表明现有净水工艺对 SEs 的去除效果不佳[11],申请者的调查表明常规处理工艺对 SEs 的去除效果仅为 30%左右,以致 SEs 在出厂水以及配水管网中也被频繁检出。从而对饮用水水质安全构成极大威胁。

2 SEs 去除控制研究

2.1 SEs 生物降解研究

生物降解是去除 SEs 的一个重要途径,目前利用微生物降解 SEs 的研究主要分为两类,一类是分离培养筛选特定降解菌;另一类是用活性污泥降解,其中活性污泥法运用较多。

已有不少的学者分离出对 SEs 降解效率很高的菌种[12-13]。目前已有一些学者正在研究这些细菌体内的酶,期望能够找到能够降解 SEs 的酶,从而可以利用酶的一些特性来更好的降解 SEs。如 Tanaka 等[14-16]研究了真菌漆酶、过氧化物酶等对 SEs 的催化降解及影响因素。酶催化降解的研究起步较晚,目前只处在实验室模拟废水的阶段。

分离培养高效降解 SEs 的单株菌株技术要求较高。而研究含有对 SEs 有降解作用的活性污泥则相对简便。最近 Ying 等[17]对环境中的 5 种 SEs:E2、E1、EE2、E3 和甲基 EE2 的存在和生物降解作了简单阐述。Jianghong Shi 等[18]利用硝化活性污泥和氨氧化细菌 *Nitrosomonas europaea* 对 SEs 进行了去除研究。结果表明,硝化活性污泥和氨氧化细菌 *Nitrosomonas europaea* 可以有效地将 E1、E2、E3 和 EE2 除去。利用硝化活性污泥,SEs 的降解符合一级反应动力学,E1、E2、E3 和 EE2 的降解反应动力学常数分别为 0.056、1.3、0.030 h^{-1} 和 0.035 h^{-1},E2 容易被降解。试验中发现 E2 被硝化活性污泥通过 E1 进行降解。利用 *N europaea* 细菌,SEs 的降解符合零级反应动力学,其中 SEs 的降解速率没有明显的差别,同时 E2 降解时没有发现 E1 的存在,因此硝化污泥中 E2 通过 E1 进行降解可能是其它异养细菌引起的,而不是氨氧化细菌。

李富生等[19]采用活性污泥静态搅拌试验,分析了 E2 在污泥含量、污染物浓度等条件下的降解,得出活性污泥对 E2 有很好的降解性,并其降解的动力学特性呈一级反应。

综合以上研究,SEs 属于生物难降解有机物,生物去除中 SEs 的降解与所处介质中的细菌密不可分,并且其中温度、氧气的含量能很大程度上影响降解的速率,改变反应条件,可能会增加 SEs 的降解程度。

2.2 SEs 化学法去除研究

2.2.1 氯化去除

氯系氧化剂常用于水处理中。Lee 等[20]以 EE2 为研究对象,氯气等为氧化剂,研究 SEs 在市政污水中的氧化处理。研究表明,EE2 能够在数秒到几分钟的时间内被氧化,并且最初的氧化物仍然具有雌效应,在用氯气处理含有溴离子的 EE2 溶液时,能够生成含有溴和氯取代基的 EE2 的氧化物,但初始产物很快会被剩余的大量的氧化剂快速氧化。Hu 等研究了氯化处理对 E2 和 E1 的去除效果并提出了可能的降解途径[21-22]。结果表明,氯气和水能够形成的次氯酸能够与雌二醇发生反应,生成一系列具有雌激素效应的氯代产物,并且有些产物的雌效应与 E1 相当。氯化处理后分别产生了 7 种和 4 种副产物,生物检测表明副产物具有很强的雌激素活性。研究还指出,E2 的雌激素活性随着氯化时间的增加而降低,当氯化时间达到 2 h 后,E2 的雌激素活性降为初始的 40%,再增加氯化时间其雌激素活性没有显著降低。目前该方法的降解反应机理和降解产物的毒性仍不清楚。Moriyama 等[23]研究指出,EE2 在氯化处理 60 min 后主要生成了 4- 二氯 -EE2 和 2,4- 二氯 -EE2 这 2 种副产物,其中 4- 二氯 -EE2 的雌激素活性和 EE2 相当。

© 1994-2011 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

氯化反应为 SEs 去除的有效方法，但是氯化后的一些副产物依然具有致癌和致突变作用。

2.2.2 UV-H_2O_2 工艺去除

UV-H_2O_2 工艺是利用反应中生成的·OH 去除水中污染物,同时也存在 H_2O_2 对污染物的直接化学氧化和 UV 的直接光降解作用。李青松等[24]采用间歇式光氧化反应器对饮用水中低浓度的 EE2 进行了去除研究。结果表明,UV/ H_2O_2 工艺可以有效地去除水中的 EE2 ,在原水中 EE2 浓度约为 650 μg·L^{-1}、UV 光强 154 μW·cm^{-2}、H_2O_2 投加量 5 mg·L^{-1}、反应时间 30 min 条件下,EE2 的去除效率可达 90% 光降解过程符合拟一级反应动力学模型。同时研究了溶液 pH 值、腐殖酸及水中常见阴离子 HCO_3^- 、NO_3^- 、CO_3^{2-}、Cl^-和 SO_4^{2-} 对 UV/ H_2O_2 工艺降解 EE2 的影响。

2.2.3 UV-TiO_2 工艺去除

TiO_2 等光催化剂能吸可见光和 UV 并发生电子跃迁,在催化剂表面形成电子 - 空穴对,诱发产生具有强氧化能力的·OH 等氧化活性基团,将吸附于催化剂颗粒表面的污染物氧化降解。

2002 年,Tanizaki 等[25]等采用 TiO_2 薄膜研究了浓度为 100 μg·L^{-1} 时 E2、E1、EE2 的光降解一级反应速率常数，其反应速率常数分别为 0.015、0.058、0.050 min^{-1}。

2002 年,Yoshihisa ohk 等[26]等采用 TiO_2 悬浆反应器研究了 E2 的光催化降解情况 ,研究表明浓度为 1 μmol·L^{-1} 的 E2 在 TiO_2 浓度为 1.0 g·L^{-1} 的悬浆液中经过 3 h 的光照后的可以完全矿化为 CO_2，经过 GC-MS 分析,发现降解中间产物为 10ε-17β 二羟基 - 雌二烯 -3- 酮和睾酮的类似物,并推测了反应机制。

李青松等[27]以低压汞灯为光源,采用间歇式光氧化反应器,研究了 E2 在纳米 TiO_2 (Degussa P225) 悬浆体系中的光催化降解。结果表明,TiO_2 光催化工艺可以有效地去除水中的 E2,E2 的光降解过程符合一级反应动力学模型 ;TiO_2 投加量为 200 mg·L^{-1} 时,在 14W 低压汞灯照射下,初始浓度为 400 μg·L^{-1} 的 E2 在自来水中的光降解一级反应速率常数为 01018 min^{-1},E2 的光催化降解速率常数与其初始浓度、TiO_2 光催化剂的用量、溶液的 pH 值、UV 光强等因素有关 外加 H_2O_2 、O_2 可以影响催化剂的光降解效率。

2.2.4 其他化学方法去除

O_3 在水中具有较高的氧化还原电位,同氯化处理相比,O_3 不残留或产生二次污染物，并对 SEs 的去除更为有效而具有明显的优势。Alum 等[28]研究了 O_3 对 E2、EE2 的去除效果。结果表明，所有的 SEs 都可完全去除，并且在去除的同时雌激素活性也显著降低。

吴峰[29]采用了 Fe(Ⅲ)- 草酸盐配合物体系研究了 SEs 的光降解机理，为预测其在环境中的光降解行为提供了依据。丁世敏等[30]研究了类 -Fenton 体系中 E2 的光降解情况。结果表明 Fe(Ⅲ)/H_2O_2 体系能有效地光降解 E2。

Rudder 等[31]利用填充沙子、活性炭、MnO_2 颗粒的上流式生物反应器(UBRs)的对 EE2 进行了去除研究。结果表明由于 MnO_2 颗粒的催化作用,MnO_2 颗粒反应器除去了比其吸附能力更多的 EE2。

近年来一些学者指出藻类也能催化光解 EE2 等雌激素,并探索了其催化的机理[32-33]。

2.3 SEs 活性炭等吸附去除研究

Maria Fuerhacker 等 [34] 采用 3 种活性炭研究了 E2 的吸附特性。结果表明试验中 E2 快速被吸附，50～180 min 后达到吸附平衡状态。初始浓度为 1～100 ng·L^{-1} 时,其平衡时的浓度为初始浓度的 49%～81%，初始质量浓度为 1 ng 时平衡质量浓度为 0.51 ng·L^{-1}，初始质量浓度为 100 ng·L^{-1} 时平衡质量浓度为 5.9～14.6 ng·L^{-1}。

Yeomin Yoon 等人[35]研究了 E2 和 EE2 在粉末活性炭（PAC）中的吸附去除情况。6 种品牌的活性炭研究表明 PAC 可以去除这 2 种物质，去除率为 31%～>99%,去除率取决于 PAC 的类型、投加量及有无天然有机物的存在。去除次序 E2>EE2,E2 和 EE2 相应的 log*Kow* 值分别为 3.7～3.9、3.3,试验数据符合 Freundlich 吸附等温线模型。试验中选用 2 种性能较好的 PAC 进行动力学和剂量试验，证明提高活性炭接触时间和投加量可以提高物质的去除率。

Yanping Zhang 等[36]研究颗粒活性炭、壳聚糖、甲壳质、离子交换树脂、工业废物制备的炭质吸附剂等不同吸附剂对水中 E1、E2 的吸附情况。结果表明,吸附动力学取决于吸附剂和被吸附的物质,对于 E1，在工业废物制备的炭质吸附剂中需要 2 h 才达到吸附平衡,在离子交换树脂中需要 71 h 才能达到吸附平衡。对于 E2,在工业废物制备的炭质吸附剂中需要 7 h 才达到吸附平衡，在颗粒活性炭中需要 125 h 才能达到吸附平衡。在所有测试的吸附剂中炭质吸附剂有着最高的吸附容量,E1 的最大的吸附常数为 87 500 mL·g^{-1},E2 的最大的吸附常数为 116 000 mL·g^{-1}。颗粒活性炭对 E1 和 E2 两种物质也有很好

© 1994-2011 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

的吸附容量，E1 和 E2 的最大的吸附常数分别为 9 290、12 200 mL·L^{-1}。活性炭的吸附容量随着吸附浓度、表面活性剂和腐殖酸浓度的增加而降低。

Schufer 和 waite[37]研究了污水处理厂中存在的天然颗粒物（粘土矿、沉积物、天然有机物附着的胶体和微生物胶体）和人工投加的颗粒物(活性污泥、粉末活性炭、离子交换树脂和絮凝剂等)对 E1 的吸附和去除作用。结果表明合机吸附剂（活性污泥）对 E1 的吸附效率明显较其他天然无机颗粒物高；与 $FeCl_3$ 絮凝剂和磁性离子交换树脂（MIEX）相比，投加粉末活性炭对于去除 E1 有更高的效率。

SEs 的吸附去除工艺中，高浓度时去除去效果较为明显，但是对于与实际污染水平相接近的浓度，吸附去除效果不佳，且需要很长的时间才能达到吸附平衡。

2.4 SEs 膜技术去除研究

膜技术与其他水处理技术相比，具有节能、操作简便、处理效率高等优点，将膜分离技术用于处理水体中痕量环境雌激素已成为人们研究的热点。

杨媛媛等[38]利用 NF270 纳滤膜组件截留水体中 EE2，并考察了操作压力、电解质及 pH 等因素对膜组件截留水溶液中 100 μg·L^{-1} EE2 过程的影响，同时研究了对葡萄糖配水中 100 μg·L^{-1} EE2 的截留情况。结果表明，NF270 能有效的截留 EE2，截留初始阶段，EE2 在膜面的吸附作用增强了 NF270 的截留效能，组件运行 6 h 后膜截留性能稳定。出水 EE2 随着操作压力的增大略有增大，当操作压力为 0.5 MPa 时，出水 EE2 质量浓度为 31.09 μg·L^{-1}。加入 $MgSO_4$ 和 $CaCl_2$ 等电解质，截留率略有提高，出水 EE2 的质量浓度为 27.10 μg·L^{-1}。酸性条件对 NF270 截留 EE2 影响较小，当 pH 为 11 时 EE2 稳定截留率为 88.81%，比中性条件高 19.91%。0.5 MPa 条件下 NF270 对葡萄糖配水中 EE2 截留效果明显提高，出水 EE2 仅为 11.96 μg·L^{-1}。

张虹等[39]以水中痕量 E2 为研究对象，考察了操作压力、pH、离子强度以及腐殖酸的存在对纳滤膜截留 E2 的影响。结果表明，NF90 膜对 E2 的去除效果显著。纯水条件下，操作压力为 0.4 MPa 时 E2 的截留率最高；截留率随着离子强度的增大而下降，离子强度为 0 时，截留效果最好；在 pH 为 10.5 时，接近 E2 的离解常数，截留率最大。腐殖酸共存时，截留率随 pH 和离子强度的变化趋势与纯水条件下相似。

3 结语与展望

现有水处理工艺对 SEs 的去除效果不佳，不能将 SEs 浓度降至安全阈值以下，其环境风险不容忽视。需要通过优化处理工艺进一步提高出水安全性。污水处理工艺需要在改进生物处理构筑物运行方式的基础上，增加基于物理化学法的深度处理工艺(如活性炭吸附、臭氧氧化和光降解)技术措施。筛选出易培养控制、适应性强并能高效降解 SEs 的菌种，同时进一步研究这些细菌体内的酶，确定可以有效降解 SEs 的酶种类。针对饮用水中 SEs 及其产生的雌激素活性，不仅需要改进饮用水的常规处理工艺，还需建立有关指标以对其进行控制。饮用水处理方面应用氧化技术去除较多，尽管许多氧化物能够氧化 SEs 类化合物，但大多数氧化物对其 SEs 类化合物的氧化不够彻底，又会生成其它反应物质。有些生成物的毒性甚至比其原有的物质对环境的危害还要大。目前的 SEs 的去除控制研究侧重于表观浓度的去除，而忽视对人体健康至关重要的综合毒性的控制。这些问题的存在对将来开展去除控制方面的研究工作提出了新的要求，应加强去除条件下的毒性削减技术研究。

参考文献：

[1] Young W F, Whitehouse P, Johnson I, et al. Proposed predicted-no-effect-concentrations (PNECs) for natural and synthetic steroid oestrogens in surface waters [J].Environmental Agency Bristol, R&D Technical Report,2004:P2-T04/1.

[2] Noppe H, Verslycke T, De Wulf E, et al. Occurrence of estrogens in the Scheldt estuary:a 2-year survey [J].Ecotox Environ Safe,2007, 66:1-8.

[3] Travis A,Hanselman,Donald A,et al.Manure-borne estrogens as potential environmental contaminants [J].Environ Sci Technol.,2003, 37(24):5471-5478.

[4] 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.

[5] Johnson A C, Anemi H R, Gerritsen M, et a1. Comparing steroid estrogen，and nonylphenol content across a range of European sewage plants with different treatment and management practices[J].Water Res.,2005,39(1):47-58.

[6] Joss A, Anderson H, Temes T, et al. Removal of estrogerm in municipal wastewater treatment under aerobic and anaerobic conditions:consequences for plant optimization[J].Environ Sci Technol., 2004,38(11):3047-3055.

[7] 李咏梅,顾国维,杨诗家,等.HRT 和 SRT 对 A^2O 工艺去除污水中雌激素的影响研究[C].全国水体污染控制、生态修复技术与水环

© 1994-2011 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

境保护的生态补偿建设交流研讨会,上海,2008:579-583.

[8] 王宇,袁涛,胡江泳.AnSBR 法处理生活污水中典型环境雌激素的研究[J].环境科学研究, 2008,21(2):145-149.

[9] Svenson A,Allard A S,Ek M.Removal of estrogenicity in Swedish municiipal sewage treatment plants [J].Water Research,2003,37 (1-2):4433-4443.

[10] 曹仲宏,马永民,胡伟,等.再生水中内分泌干扰物的初步研究[J].环境与健康杂志,2005,22 (3):171-174.

[11] Chia-Yang Chen,Tzu-Yao Wen,Gen-Shuh Wang.et al.Determining estrogenic steroids in Taipei waters and removal in drinking water treatment using high-flow solid-phase extraction and liquid chromatography/tandem mass spectrometry[J].Sci Total Environ.,2007, 378(3):352-365.

[12] Yu C P, Roh H, Chu K H. 17-estradiol-degrading bacteria isolated from activated sludge[J].Environ Sci Technol.,2007,41(2):486-492.

[13] 任海燕,纪树兰,刘志培,等.17α- 乙炔基雌二醇降解菌的分离鉴定及降解特性[J].环境科学,2006,27(6):1186-1190.

[14] Khan U.Peroxidase -catalysed oxidation of natural and synthetic hormones [D].Canada,McGill University,2006.

[15] Auriol M, Filali-Meknassi Y, Adams C D, et al. Natural and synthetic hormone removal using the horseradish peroxidase enzyme: temperature and pH effects [J].Water Research,2006,40:2847-2856.

[16] Mao L,Huang Q,Lu J,et al. Ligninase-mediated removal of natural and synthetic estrogens from water :I reaction behaviors[J].Environ Sci Technol.,2009,43(2):374-379.

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

[18] Jianghong Shi, Saori Fujisawa, Satoshi Nakai, et al. Biodegradation of natural and synthetic estrogens by nitrifying activated sludge and ammonia-oxidizing bacterium *nitrosomonas europaea*[J].Water Research,2004,38:2323-2330.

[19] 李富生,何义亮,汤浅晶,等.17β- 雌二醇的生物降解性能研究[J].中国给水排水,2003,19(6):9-12.

[20] Lee Y,Gunten U.Transformation of 17α-ethinylestradiol during water chlorination:effects of bromide on kinetics,products,and transformation pathways [J].Environ Sci Technol.,2009,43 (2): 480-487.

[21] Hu Jianying, Cheng Shnijie, Takako Aizawa, et a1. Products of aqueous chlorination of 17 β-estradiol and their estrogenic activities [J].Environ Sci Technol.,2003,37(24):5665-5670.

[22] 程水杰,胡建英.雌酮的氯化产物及其内分泌干扰作用活性[J].环境化学,2004,23(1):71-74.

[23] Moriyama K,Matsufuji H,Chino M,et al.Identification and behavior of reaction products formed by chlorination of ethynylestradiol[J]. Chemosphere,2004, 55(6):839-847.

[24] 李青松,高乃云,马晓雁,等.UV/H_2O_2 工艺降解水中内分泌干扰物-17α- 乙炔基雌二醇的研究 [J]. 中国环境科学,2006,26(5): 515-518.

[25] T Tanizaki, K Kadokami, R Shinohara .Catalytic photodegradation of endocrine disrupting chemicals using titanium dioxide photo-semiconductor thin films[J].Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology,2002,68(5):732-739.

[26] Yoshihisa ohko,ken-ichiro iuchi,chisa niwa.17β-Estradiol Degradation by TiO_2 photocatalysis as a means of reducing estrogenic activity[J]. Environ Sci Technol.,2002,36:4175-4181.

[27] 李青松,高乃云,马晓雁,等.TiO_2 光催化降解水中内分泌干扰物-17β- 雌二醇[J].环境科学,2007,28(1):120-125.

[28] Alum A, Yoon P, Westerhopff M, et al. Oxidation of bisphenol A, 17β-estradiol, and 17α -ethynylestradiol and byproduct estrogenicity[J].Environ Toxicol.,2004,19(3):257-264.

[29] 吴峰.环境内分泌干扰物在铁 - 草酸盐配合物体系中的光降解研究[D].武汉:武汉大学,2003.

[30] 丁世敏,涂建峰,崔小平,等.类 -Fenton 体系对水中 17β- 雌二醇的光降解[J].环境污染治理技术与设备,2005,6(7):29-32.

[31] J de Rudder,T Van de Wiele,Willem Dhooge,et al. Advanced water treatment with manganese oxide for the removal of 17a-ethynylestradiol (EE2) [J].Water Research,2004,38:184-192.

[32] Casey FXM, Larsen GL, Hakk H, et a1. Fate and transport of 17-βestradiol in soil-water systems[J].Environ Sci Technol.,2003,37(11): 2400-2409.

[33] X L Liu, F Wu, N S. Denga. Photodegradation of 17α-ethynylestradiol in aqueous solution exposed to a high-pressure mercury lamp (250W) [J],Environmental Pollution,2003,126(3):393-398.

[34] Maria Fuerhacker, Astrid Dürra, Alois Jungbauer. Adsorption isotherms of 17β-estradiol on granular activated carbon (GAC) [J]. Chemosphere,2001,44:1573-1579.

[35] Yeomin Yoon,Paul Westerhoff,Shane A, et al. HPLC-fluorescence detection and adsorption of bisphenol A,17β-estradiol,and 17α-ethynyl estradiol on powdered activated carbon [J].Water Research,2003,37:3530-3537.

[36] Yanping Zhang,John L. Zhou.Removal of estrone and 17β-estradiol from water by adsorption [J].Water Research,2005,39 (16): 3991-4003.

[37] Schufere A I,Waite T D. Removal of endocrine disrupters in advanccd treatment-the Australian approach [C].Specialist Group on Assessment and Control of Hazardous Substance in Water (ACHSW),International Water Association (IWA) Workshop:Endocrine Disruptors,2002.

[38] 杨媛媛,纪树兰,秦振平,等.NF270 截留 17α- 乙炔基雌二醇过程[J].环境科学研究,2009,22(10):1204-1207.

[39] 张虹,王磊,程爱华,等.纳滤膜去除水中痕量雌二醇的试验研究[J].环境科学与技术,2009,32(5):48-51.

(下转第 32 页)

© 1994-2011 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

[20] Hurley K. Efficient heterogeneous catalytic reduction of perchlorate in water[J]. Environ Sci Technol.,2007,41,2044-2049.

[21] Wang D M, Shah S I, Chen J G. Catalytic reduction of perchlorate by H_2 gas in dilute aqueous solutions[S].Separation and Purification Technology,2008,60(1):14-21.

[22] Mahmudov R, Shu Y. The reduction of perchlorate by hydrogenation catalysts[J].Applied Catalysis B:Environmental,2008,81:78-87.

[23] 孙剑辉,李成杰,等.水体中高氯酸盐污染控制技术[J].环境工程学报,2008,2(4):56-67.

[24] Wu D L, He P. The effect of various reaction parameters on bioremediation of perchlorate-contaminated water [J].Journal of Hazardous Materials,2008,150(3):419-423.

[25]Yu X Y, Amrhein C, Deshusses M A. Perchlorate reduction by autotrophic bacteria in the presence of zero-valent iron[J]. Environ Sci Technol.,2006,40(4):1328-1334.

[26] Son A. Microbial reduction of perchlorate with zero-valent iron[J]. Water Research, 2006,40 (4):2027-2032.

[27] Jua x, Alvarez R S. Microbial perchlorate reduction with elemental sulfur and other inorganic electron donors [J].Chemosphere,2008, 71(6):114-122.

[28] Chen W, Cannon F S, Rangel-Mendez J R. Ammonia-tailoring of GAC to enhance perchlorate removal II:perchlorate adsorption [J]. Carbon,2005,43(3):581-590.

[29] Chen W, Cannon F S. Thermal reactivation of ammonia-tailored granular activated carbon exhausted with perchlorate [J].Carbon, 2005,43(13):2742-2749.

[30] Parette R, Cannon F S, Weeks K. Removing low ppb level perchlorate, RDX, and HMX from groundwater with cetyltrimethylammonium chloride (CTAC) pre-loaded activated carbon[J].Water Res., 2005,39(19):4683-4692.

[31] Parette R, Cannon F S. The removal of perchlorate from groundwater by activated carbon tailored with cationic surfactants[J].Water Res.,2005,39(16):4020-4028.

[32] Jiang M, Cannon F S, Parette R B, et al. Combined hydrous ferric oxide and quaternary ammonium surfactant tailoring of granular activated carbon for concurrent arsenate and perchlorate removal [J]. Water Res.,2009:43.

[33] Xu J H, Gao N Y, Tang Y L. Perchlorate removal using granular activated carbon supported iron compounds: synthesis, characterization and reactivity[J]. J Environ Sci.,2010,22(11):1807-1813.

[34] Kumar E, Bhatnagar A, Jeong-A Choi J A, et al. Perchlorate removal from aqueous solutions by granular ferric hydroxide (GFH) [J]. Chemical Engineering Journal,2010,159(4):84-90.

THE NEW DEVELOPMENT OF PERCHLORATE REMOVAL IN THE DRINKING WATER

Xu Jianhong[1,2], Gao Naiyun[1], Liu Zuwen[2], Yang Yiqiong[1], Lu Ning[1]

(1.College of Enviromental Science and Engineering in Tongji University, Shanghai 200092,China;

2.Jiangxi University of Science and Technology, Ganzhou 341000, China)

Abstract:Perchlorate in water is a stable chemical inertia matter and is very harmful to human body. Chemical reduction, adsorption and biological reduction are methods for removing perchlorate from water at present and have their advantages and disadvantages. The adsorption for perchlorate removal is an economical and efficient method in the drinking water, but only change the position where perchlorate exists, the perchlorate is still harmful for environment. Co-treating perchlorate in water by adsorption and biological reduction is a research field in future which is an economical , efficient and environmental method.

Keywords: perchlorate; adsorption; chemical reduction; biodegradation

(上接第 23 页)

REMOVAL OF STEROID ESTROGENS IN WATER TREATMENT PROCESS AND CONTROL APPROACH

Li Qingsong[1,2], Gao Naiyun[2], Ma Xiaoyan[3], Chu Wenhai[2], Jiang Zenghui[4]

(1.Water Resources and Environmental Institute,Xiamen University of Technology, Xiamen 361005, China; 2.National Key Laboratory of Pollution Control and Reuse, TongjiUniversity, Shanghai 200092, China; 3.College of Civil Engineering and Architecture,Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310014, China; 4.Shanghai Municipal Water Supply Dispatching and Monitoring Center, Shanghai 200002,China)

Abstract : The removal of Steroid Estrogens (SEs) in water treatment process and control approach were reviewed systematically and comprehensively. The results demonstrated that the current water treatment process can't remove SEs effectively, and it will be transformed in water treatment process. According to research progress on removal of SEs, The future research directions were proposed. at present, it was urgent to carry out Toxicity Reduction engineering research under SEs elimination condition, which provided scientific foundation and technical direction to ensure aquatic environmental safety.

Keywords : steroid estrogens (SEs); water treatment process; removal; toxicity reduction

© 1994-2011 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net