

张照韩, 冯玉杰, 苏惠, 等. 2011. AO 与 AAO 工艺去除雌激素效能对比及分析 [J]. 环境科学学报, 31(1): 26-32

Zhang ZH, Feng Y J, Su H, et al. 2011. Comparison and analysis of estrogen removal efficiency in AO and AAO processes [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 31(1): 26-32

AO 与 AAO 工艺去除雌激素效能对比及分析

张照韩, 冯玉杰*, 苏惠, 任南琪

哈尔滨工业大学城市水资源与水环境国家重点实验室, 哈尔滨 150090

收稿日期: 2010-05-01 修回日期: 2010-06-10 录用日期: 2010-06-24

摘要: 为探讨不同污水处理工艺对雌激素类有机物的处理效能, 本研究设计并同时运行了 AO 和 AAO 两种污水处理工艺, 在稳定运行条件下, 比较了两种工艺对各种常规水质指标和雌激素的去除状况. 试验结果表明, AAO 系统对污染物去除效能明显优于 AO 系统. AAO 对 COD、TN、 NH_4^+-N 、TP 及 TOC 的去除效能分别比 AO 高出 7.53%、20.90%、5.87%、21.25% 和 3.96%; AAO 工艺对所选择的 3 种雌激素 E_1 、 E_2 、 EE_2 的去除率分别为 86.40%、92.30% 和 73.60%, 分别比 AO 工艺高出 30.69%、19.70% 和 36.33%, 相比而言, AAO 的去除效果更好. 分析表明, E_2 和 E_1 的去除主要是生物降解和污泥吸附的作用结果, 而 EE_2 主要是通过污泥的吸附作用被去除; AAO 对雌二醇当量 (Estradiol Equivalent Quantity, EEQ) 的衰减率比 AO 高出 22.59%, 化学计算的 EEQ_{cal} 比实际生物测得的 EEQ_{meas} 要高, 其比值为 1.57 ± 0.62 . 雌激素活性的生物评价是其化学分析的重要补充.

关键词: AO 工艺; AAO 工艺; 雌激素; 雌激素活性; 去除

文章编号: 0253-2468(2011) 01-26-07 中图分类号: X703.1 文献标识码: A

Comparison and analysis of estrogen removal efficiency in AO and AAO processes

ZHANG Zhaohan, FENG Yujie*, SU Hui, REN Nanci

State Key Laboratory of Urban Water Resource and Environment, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090

Received 1 May 2010; received in revised form 10 June 2010; accepted 24 June 2010

Abstract For investigating the removal efficiency of estrogenic organic compounds in different wastewater treatment process, AO and AAO processes were designed and conducted simultaneously to compare the removal status of the various conventional water quality indexes and estrogen at the stable operating conditions in this study. The results indicated that the pollutant removal efficiency of AAO process was markedly better than the AO process. The removal efficiency of COD, TN, NH_4^+-N , TP and TOC in AAO system was higher than AO system for 7.53%, 20.90%, 5.87%, 21.25% and 3.96%, respectively. The removal efficiency of all the three selected estrogens (E_1 , E_2 and EE_2) were 86.40%, 92.30% and 73.60%, respectively, which were higher than AO process for 30.69%, 19.70% and 36.33%. By comparison, the efficiency of AAO was much better. Analysis indicated that E_2 and E_1 was mainly removed by the biodegradation and adsorption of the sludge, while EE_2 was mainly removed by the sludge adsorption. The decay rate of EEQ in AAO process was higher than AO process for 22.59%. The EEQ calculated from the estrogen concentration was higher than the EEQ determined by the yeast estrogen screen, and the ratio of them was 1.57 ± 0.62 . The estrogenicity measured by YES assay was important complementarity for estrogen chemical analysis.

Keywords AO process; AAO process; estrogen; estrogenicity; removal

1 引言 (Introduction)

近年来, 环境中的雌激素问题逐渐引起了人们的重视 (Auriol et al., 2006). 环境雌激素 (environmental estrogens) 是指具有雌激素活性或拮

抗雄激素效应, 能够模拟或干扰天然雌激素生理和生化作用的一类化合物. 这类化合物进入机体后, 干扰体内正常分泌物质的合成、释放、运转、代谢、结合等过程, 激活或抑制内分泌系统功能, 从而破坏其维持机体稳定性和调控的作用 (Jiang, 1997;

基金项目: 国家自然科学基金重点项目 (No. 50638020)

Supported by the Key Project of National Natural Science Foundation of China (No. 50638020)

作者简介: 张照韩 (1982-), 男, E-mail: hitzzh@sina.com; * 通讯作者 (责任作者), E-mail: yujie@hit.edu.cn

Biography ZHANG Zhaohan (1982-), male, E-mail: hitzzh@sina.com; * **Corresponding author** E-mail: yujie@hit.edu.cn

Tapiero *et al*, 2002). 雌激素主要包括天然雌激素(雌酮、雌二醇、雌三醇等)和人工合成雌激素(乙炔基雌二醇),是由人类和动物经过代谢以硫酸苷或葡萄糖酸苷键和的形式随尿液排放进入废水的(Khana *et al*, 2006). 先前的研究表明,污水厂进出水中都能检测到雌激素的存在, E_2 (雌二醇)的最大浓度达到 150和 64 $ng \cdot L^{-1}$,而 EE_2 (乙炔基雌二醇)也分别达到 7和 42 $ng \cdot L^{-1}$ (Cargouet *et al*, 2004; Temes *et al*, 2004). 尽管这些雌激素的浓度很低,但是它们在 $ng \cdot L^{-1}$ 的浓度水平上就能对水生生物产生内分泌干扰作用以及对生态系统造成负面影响,其生态危害不容忽视 (Desbrow *et al*, 1998).

缺氧-好氧(AO)和厌氧-缺氧-好氧(AAO)工艺以工艺简单、同时具备良好的脱碳脱氮除磷效能而得到了广泛地应用 (Chen *et al*, 1995; Lou, 1996; Gao *et al*, 1999). 然而,当前人们对污水处理工艺研究的重点主要集中于提高脱碳、脱氮以及除磷的效能,而有关污水中微污染物去除的研究较少. 本文以水体中典型的微污染物-雌激素为研究对象,考察了两种工艺对雌激素废水的去除效能,对比了两种工艺在去除雌激素方面的差异,并分析了雌激素活性的变化状况. 本文对评价污水处理工艺中雌激素的去除和归趋有重要的参考价值.

2 材料和方法 (Materials and methods)

2.1 实验试剂

雌酮(E_1)、雌二醇(E_2)、乙炔基雌二醇(EE_2)以及二甲基亚砜(DMSO)是超纯级的,购自 Sigma 公司,溶解于HPLC级甲醇中备用. 无氨基酵母氮

碱、DQ、SD溶液所用的各种氨基酸均为超纯级的,购自 D ifco公司. HPLC级甲醇、乙酸乙酯、乙腈购自 D lkm a公司,超纯水为 Milli-Q 纯水仪制得. 其余试剂均为国产分析纯试剂.

2.2 试验装置

AO 和 AAO 反应器均为有机玻璃制成,工艺流程如图 1所示. 其中, AO 反应器是按照哈尔滨市太平区污水处理厂实际运行的工艺及设计参数进行设计的,缺氧段和好氧段的体积比为 1:4 有效容积 10L. AAO 反应器按照现行应用最普遍的设计比例,厌氧段、缺氧段及好氧段的体积比为 1:1:3 有效容积 5L. 两反应器进水、混合液回流及污泥回流均采用兰格蠕动泵输送,并通过乳胶管将各个反应区联系起来形成循环系统. 好氧段采用鼓风机曝气,好氧池出水经竖流式沉淀池进行泥水分离后排放.

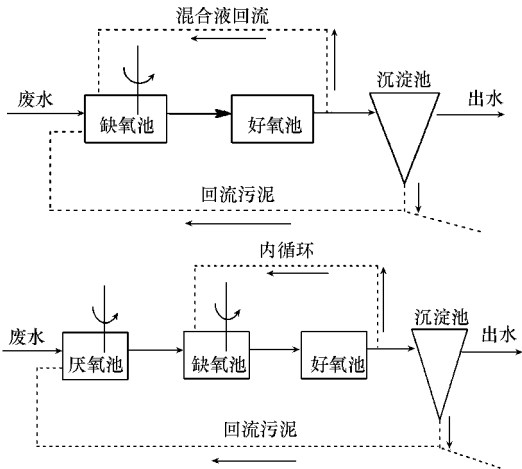


图 1 AO和 AAO工艺流程图
Fig. 1 Process flow charts of the AO and AAO processes

两种反应器的设计参数分别见表 1.

表 1 工艺设计参数
Table 1 Design parameters of the two processes

反应器名称	进水流量 $/(mL \cdot min^{-1})$	HRT $/h$	SRT $/d$	回流比		DO $/(mg \cdot L^{-1})$
				硝化回流	污泥回流	
AO	10	8	15	2	1	3.8
AAO	21	8	15	1.4	1	3.8

2.3 试验用水

试验用水为蔗糖、乙酸钠和可溶性淀粉为碳源自配生活污水,并投加必要的氮、磷无机盐和适量的微量元素 Zn^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 等. 设计进水 COD 为 470 $mg \cdot L^{-1}$ 、 BOD_5 为 250 $mg \cdot L^{-1}$ 、 NH_4^+-N 浓度为 55 $mg \cdot L^{-1}$ 、SS 浓度为 250 $mg \cdot L^{-1}$ 、污泥负荷为 0.131 $kg \cdot kg^{-1} \cdot d^{-1}$ 、MLSS 为 2500 $mg \cdot L^{-1}$. 投加

3种雌激素 E_1 、 E_2 、 EE_2 浓度均为 10 $\mu g \cdot L^{-1}$. 接种污泥采用太平区污水处理厂的活性污泥.

2.4 分析方法

NH_4^+-N : 纳氏试剂比色法 (APHA, 1995); TP: 氯化亚锡还原光度法 (APHA, 1995); COD_{Cr} : 重铬酸钾法 (APHA, 1995); TN 和 TOC: 催化氧化差值燃烧法 (APHA, 1995).

雌激素 E_1 、 E_2 、 EE_2 采用高效液相色谱仪 (岛津 LC-10AT VP) 测定 (Feng *et al.*, 2010). 使用 $\text{shin-pack VP-ODS } C_{18}$ 色谱柱 (150mm $\times$ 4.6mm); 流动相为乙腈和水 (50:50 V/V); 流动相流速 1.0 mL $\cdot$ min $^{-1}$; 柱温 25 $^{\circ}\text{C}$; 紫外检测器波长: 280nm; 进样量: 20 μL .

由于雌激素浓度很低, 采用固相萃取法 (SPE) 对水样进行富集 (Pinto *et al.*, 2000). 500mL 水样首先用 0.5mol L^{-1} 盐酸调节至弱酸性 (pH 3.0), 运用 ENVIC $_{18}$ 固相萃取柱进行富集. 预先依次用 5mL 甲醇, 5mL 乙酸乙酯和 5mL 超纯水活化 SPE 柱, 然后将调节 pH 后的水样以 8mL $\cdot$ min $^{-1}$ 的流速过柱, 去除流出液, 在过柱完毕后继续抽空 30min, 以尽量去除 SPE 柱中的水分, 再用 10mL 乙酸乙酯分两次洗脱 SPE 柱, 合并洗脱液, 用热处理后的无水硫酸钠脱水, 再在 40 $^{\circ}\text{C}$ 水浴中用微氮气流缓缓吹至近干, 随后溶解于 0.5mL 的乙腈以备 HPLC 分析. 进行了多组平行加标回收率试验, 3 种雌激素的回收率分别为 E_1 : 94.22%、 E_2 : 100.18%、 EE_2 : 91.09%.

雌激素活性采用中科院生态环境中心建立的酵母双杂交雌激素活性评价方法 (Ma *et al.*, 2005), 试验用的酵母菌由王子健教授惠赠. 试验方法如下: 将酵母菌株接种至 SD 培养基中, 在 30 $^{\circ}\text{C}$ 、130r min^{-1} 条件下培养过夜. 将菌液运用 SD 培养液稀释至 OD $_{600}$ 值为 0.75 左右, 移取稀释后菌液 0.995mL 于 1.5mL 离心管中, 加入 5 μL 待分析的样品 (提取方法如上, 最终溶解在 DMSO 中), 混合均匀. 每个样品设 8 个梯度, 每个梯度做 3 个平行测试. 随后从离心管中吸取 200 μL 样品至 96 孔板中, 在 30 $^{\circ}\text{C}$ 、800r min^{-1} 条件下震荡 2h. 培养结束后, 测定菌悬液的 OD $_{595}$ 值, 随后每孔弃去 150 μL , 在分别加入 120 μL 测试缓冲液和 20 μL 氯仿, 在 30 $^{\circ}\text{C}$ 、1200r min^{-1} 条件下培养 15min, 然后向每孔分别加入 40 μL ONPG, 于 30 $^{\circ}\text{C}$ 、800r min^{-1} 下培养显色 60min. 显色结束后, 每孔加入 100 μL 碳酸钠溶液 (1mol L^{-1}), 在 30 $^{\circ}\text{C}$ 、800r min^{-1} 下培养 10min 以终止显色反应. 分别从每孔吸取上清液 200 μL 至新 96 孔板中, 测定 420nm 处吸光度. 同时, 以 5 μL DMSO 做阴性对照, 以 5 μL 溶有 E_2 的 DMSO 做阳性对照. β -乳糖苷酶活性按下式计算:

$$U = \frac{OD_{420} - OD'_{420}}{t \times V \times OD_{595}} \quad (1)$$

式中, t 为加入 ONPG 到溶液显色时的反应时间

(min); V 为菌液体积 (mL); OD $_{595}$ 、OD $_{420}$ 分别为菌液在 600、420nm 处的吸光度值; OD' $_{420}$ 是空白对照在 420nm 处的吸光度值.

对于处理的样品, 通过计量效应曲线可以计算出样品的 EC $_{50}$ 值. 样品的雌激素活性可以运用雌二醇当量 (EEQ) 来表达, 可用下式计算:

$$EEQ = \frac{EC_{50\ E_2}}{EC_{50\ \text{样品}}} \quad (2)$$

式中, EC $_{50\ E_2}$ 是雌二醇的 EC $_{50}$ 值, 本实验室所测得的值为 18.22ng L^{-1} ; EC $_{50\ \text{样品}}$ 是实际样品的 EC $_{50}$ 值.

3 结果 (Results)

3.1 常规指标的去除效能及分析

两反应器经过 10d 的启动期之后, 出水各项常规指标均趋于稳定, 表明反应器达到稳定的运行状态. 表 2 是两反应器稳定阶段出水中各单元常规指标测试结果. 由表 2 可知, AAO 厌氧段内的 COD 平均值为 215mg L^{-1} , 平均去除率为 54.29%, 对 COD 去除的贡献率为 57.70%. 而 AO 在缺氧段内 COD 有明显去除, 其去除率为 54.4%, 对整个 COD 去除的贡献率为 64%. COD 快速降低的主要原因有两方面, 一是回流液对进水 COD 的稀释作用, 二是厌氧或缺氧污泥对 COD 的快速吸附作用. 相比之下, AO 出水中 COD 平均值为 63.3mg L^{-1} , 去除率在 81.48% ~ 90.31% 之间, 平均为 86.54%; 而 AAO 出水 COD 平均值为 27.8mg L^{-1} , 去除率为 92.82% ~ 95.01% 之间, 平均为 94.09%. AAO 对 COD 的去除有明显的优势.

由表 2 和图 2 可以看出, AAO 对氨氮和总氮的去除也优于 AO 工艺. AAO 对总氮和氨氮的去除率分别为 77.1% 和 76.7%, 高于 AO 的 56.2% 和 70.8%. AAO 厌氧段中由于吸附和稀释作用, 氨氮有明显的减少; 而缺氧池内存在大量的反硝化细菌进行反硝化脱氮, 硝酸盐氮大幅下降, 对总氮去除贡献率最大. 而 AO 反应器由于没有厌氧池, 以兼性厌氧细菌为主的反硝化细菌数目较少, 降低了 NO_2^- 和 NO_3^- 反硝化的作用效果, 故其脱氮效率较低.

AAO 对总磷的平均去除率是 73.44% 也远高于 AO 的 52.19%. 表 2 中 AAO 厌氧池内 TP 的负去除率和负贡献率表明聚磷菌在厌氧环境下的放磷作用, 而在好氧池内, 聚磷菌便进行了聚磷作用. 这一严格的厌氧、好氧交替过程使活性污泥产生了状态良好的聚磷菌, 并规律地发挥其放磷吸磷作用. AO

由于没有严格厌氧条件,聚磷菌的放磷作用受到限制,除磷效果不佳。

表 2 运行稳定时两工艺各单元常规指标变化

Table 2 Conventional index changes in each unit of the two processes under stable operation conditions		mg L ⁻¹				
检测项目		COD	NH ₄ ⁺ -N	TP	TN	TOC
进水		470.4±7.5	54.5±0.8	3.2±0.1	62.68	297.4
AO 工艺	缺氧池	209.8±6.5	33.1±1.5	2.48±0.12	28.92	65.2
	好氧池	95.2±4.4	23.3±1.9	1.57±0.06	26.78	20.5
	出水	63.3±9.4	15.9±1.0	1.53±0.09	27.44	21.0
AAO 工艺	厌氧池	215.0±40.9	29.3±6.1	3.5±0.2	45.26	69.3
	缺氧池	122.5±22.7	21.2±2.0	1.9±0.5	20.98	57.2
	好氧池	45.5±11.1	17.5±2.4	1.0±0.2	18.00	18.5
	出水	27.8±3.7	12.7±1.9	0.85±0.08	14.34	8.7

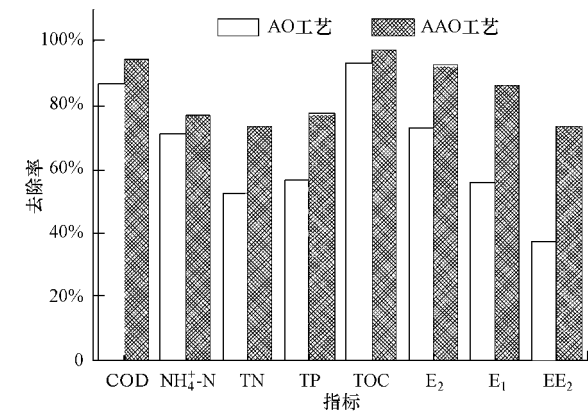


图 2 AO 和 AAO 工艺对各种运行指标去除率之比较
Fig. 2 Comparison of the removal efficiency of each index in the AO and AAO processes

3.2 3种雌激素去除比较

AO和 AAO 工艺经过 40 多天的运行,各常规指标均保持稳定,分别隔天对反应器各处理单元进行取样分析雌激素含量,共取样 4 次,计算平均值及标准偏差.各处理单元中 3 种雌激素的平均浓度及去除率见图 3 由图可知, AO 反应器对 3 种雌激素的去除率分别为: E₁ 55.71%、E₂ 72.60%、EE₂ 为 37.27%. 其中, E₂ 的去除效果最为明显,而 EE₂ 去除效果最差.这与所选雌激素物质的特性有关.物质的 logK_{OW} 值决定了其与污泥的吸附能力, E₁、E₂ 和 EE₂ 的 logK_{OW} 值分别为 3.43、3.94 和 4.15 (Lai *et al.*, 2000). Rogers 等发现当化合物的 logK_{OW} 值在 2.5 以下时,表现出低的吸附能力;在 2.5~4.0 之间时表现出中度的吸附能力;大于 4.0 时,表现出高的吸附能力 (Rogers, 1996). 所以在 3 种雌激素中 EE₂ 在污泥上的吸附能力最强. 3 种雌激素中, E₂ 能够快速的被微生物降解, E₁ 可以被微生物降解但

速度较慢,而 EE₂ 几乎不能被微生物分解 (Lietal, 2005). 我们在实验室同时也进行了 3 种雌激素的间歇吸附和生物降解试验,发现 E₂ 能很快被降解 (准一级降解速率常数为 0.026 h⁻¹),并产生中间产物 E₁,而 E₁ 也能被生物降解,速率要慢许多 (准一级降解速率常数为 1.88 h⁻¹),而 EE₂ 经过 48h 的生物降解其浓度基本保持不变,且 3 种雌激素在活性污泥上均有很强的吸附作用,这与文献所述观点一致 (此部分内容将另文发表). 由此,反应器对 E₁ 和 E₂ 的去除机制主要为生物降解和污泥吸附,而 EE₂ 的去除机制主要为污泥吸附. 3 种雌激素在进入缺氧池之后,浓度的明显减少主要是缺氧污泥的快速吸附以及回流液的稀释作用所致.此外, E₁ 是 E₂ 好氧生物降解过程中主要的中间产物,并且由于其生物降解速率不一致, E₂ 降解时产生了大量 E₁ 积累,这也很大程度上影响了 E₁ 的去除效能.出水中 3 种雌激素的含量都低于好氧池,表明吸附对其去除有重要的作用,并且雌激素在短时间内没有释放的现象.

由图 3 可知, AAO 对 3 种雌激素的平均去除效率分别为: E₁ 86.40%、E₂ 92.30%、EE₂ 73.60%,比 AO 系统的去除率分别高出 30.69%、19.70% 和 36.33%,表明 AAO 在去除雌激素方面也比 AO 具有明显的优势.产生这种现象的原因主要有:一是 AAO 中严格的厌氧-好氧环境构建了系统中良好的脱氮除磷菌群结构,这种特性的污泥可能更有利于雌激素的吸附,同时也有研究表明良好的硝化环境可以提高雌激素的降解特性 (Forez *et al.*, 2009);二是 AAO 比 AO 多了严格厌氧段,厌氧污泥对雌激素的吸附和生物降解也能提高雌激素的去除效能, 3 种雌激素在厌氧池里的去除率分别是: E₁ 19.63%、E₂ 27.50%、EE₂ 3.30%. 在 AAO 系统中, 3 种雌激

素去除效果的顺序及去除机制和 AO 相似, 只是其去除率大幅提高. 好氧池对 E₂和 E₁去除的贡献最

大, 而缺氧池对 EE₂去除的贡献最明显.

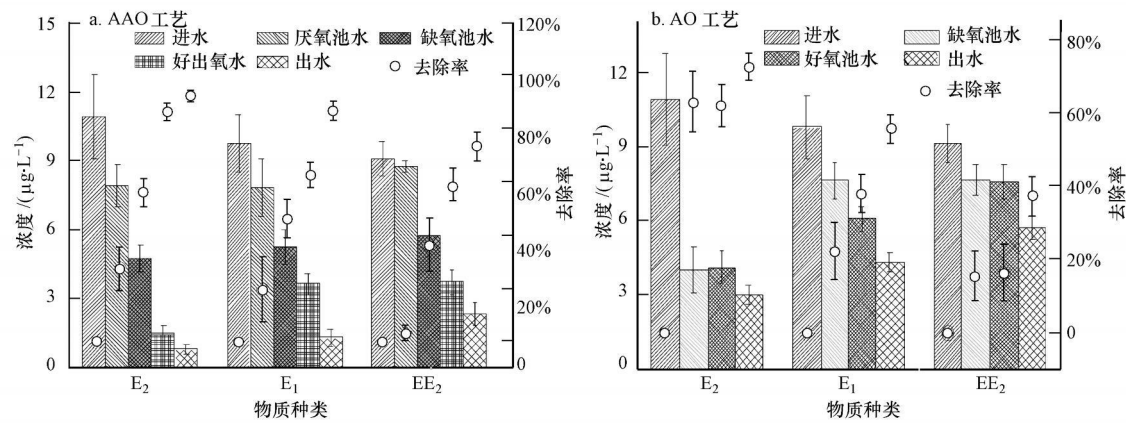


图 3 AO 和 AAO 工艺对 3 种雌激素的去除效能
Fig 3 Removal efficiency of three estrogens in the AO and AAO processes

3.3 雌激素活性去除效能比较

图 4 给出了运用重组基因酵母法所获得的两工艺系统各处理单元雌激素活性平均当量值及去除率. 由图可知, 进水的 EEQ 为 17.86 $\mu\text{g L}^{-1}$, AO 和 AAO 工艺最终出水的 EEQ 分别为 7.47 和 3.44 $\mu\text{g L}^{-1}$, 总去除率分别为 58.09% 和 80.68%, 显然 AAO 对雌激素活性的去除也有明显的优势, 这与之之前 3 种雌激素的去除相一致. 对于 AO 工艺, 在缺氧段 EEQ 有明显的去除 (去除率达到 58.38%), 这是由于在缺氧池内污泥对 3 种雌激素的快速吸附导致水相的雌激素活性物质减少所致. 而在后续的处理单元, EEQ 保持基本恒定, 然而在之前的分析中 3 种雌激素浓度都逐渐降低, 这可能是由于在 3 种雌激素生物转化的过程中产生的中间产物具有雌激素活性的物质, 从而表现为整体上 EEQ 恒定的现象. 对 AAO 系统而言, 厌氧段 EEQ 的去除率为 59.58%, 占总去除率的 73.9%, 这也与 AAO 厌氧段 3 种雌激素浓度的快速降低相一致. 在缺氧池中, EEQ 继续降低, 到好氧池达到最低值, 仅有 2.44 $\mu\text{g L}^{-1}$, 此时 EEQ 去除率为 86.31%. 而经过二沉池之后, 出水 EEQ 有所回升, 这可能是由于在沉降的过程中污泥上所含有雌激素活性物质重新溶解所致. 此外, 我们还对 AO 和 AAO 工艺系统污泥回流液中的 EEQ 进行了测定, 分别为 6.59 和 4.22 $\mu\text{g L}^{-1}$, 这表明在污泥脱水液中也含有雌激素活性物质.

由雌激素活性物质的浓度也可计算雌二醇当量 (Calculated Estradiol Equivalent Quantity

EEQ_{cal}), 其定义为环境雌激素的浓度与该物质的相对雌激素活性的乘积之和 (Nelson *et al*, 2007), 即

$$\text{EEQ}_{\text{cal}} = \sum (C_i \times \text{EEF}_i) \quad (3)$$

式中, C_i 为某一环境雌激素的浓度; EEF_i 为该环境雌激素的相对雌激素活性. 其中, 本实验室所测得的 E₁、E₂ 和 EE₂ 的相对雌激素活性分别为 0.06、1.00 和 0.77.

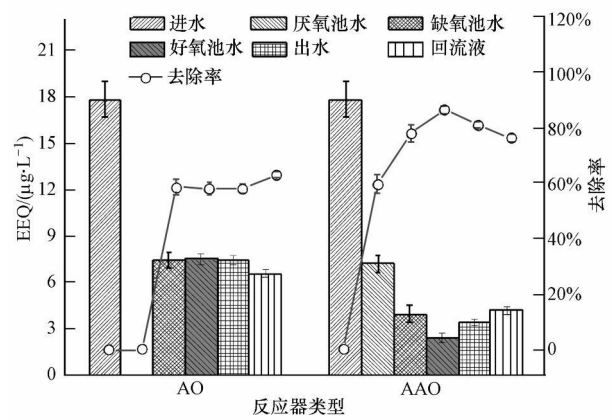


图 4 AO 和 AAO 工艺对雌激素活性去除的比较
Fig 4 Comparison of the removal efficiency of EEQ in the AO and AAO processes

图 5 给出了两处理系统各处理单元计算所得 EEQ_{cal} 和实际生物检测所得 EEQ 之间的关系. 由图可知, 对于所有样品, 化学计算和生物分析所得的 EEQ 都在同一个数量级上, 尽管大部分化学计算的 EEQ 都大于生物实际所测得的值. 所有样品的化学计算的 EEQ_{cal} 与生物实测的 EEQ_{meas} 的比值为 1.57 ± 0.62, 产生这种现象的原因有可能是生物测定时

实际样品中多种雌激素混合时所产生的拮抗效应所致。此外,在所考察的浓度范围内,计算所得的 EEQ_{cal} 与生物实测的 EEQ_{meas} 之间有一定的相关性,关系式为: $EEQ_{cal} = 0.7928EEQ_{meas} + 4.4783$ $R^2 = 0.6182$ 尽管两者的相关性不是很好,但是它们之间有相同的变化趋势,也表明生物评价雌激素活性的方法能很好地表征反应器对雌激素的去除状况,是化学分析的重要补充。

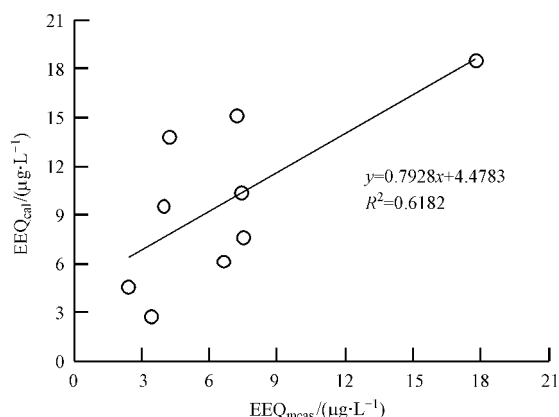


图 5 两工艺中计算的与实测的雌激素活性之间的关系

Fig 5 Relationship between the calculated EEQ and determined EEQ in the two processes

4 结论 (Conclusions)

1) AAO 对常规指标的去除效能明显的优于 AO 系统,其对 COD、TN、 NH_4^+-N 、TP 及 TOC 的去除效能分别比 AO 高出 7.53%、20.9%、5.87%、21.25% 和 3.96%。

2) AO 和 AAO 系统对 3 种雌激素都有一定的去除效果,而 AAO 的效能更好一些,两种系统对 3 种雌激素的去除效能的顺序为: $E_2 > E_1 > EE_2$, 其去除机制 E_2 和 E_1 为生物降解和污泥吸附,而 EE_2 主要是污泥吸附。

3) AAO 对 EEQ 的去除率比 AO 的高出 22.59%,化学计算 EEQ_{cal} 比生物实测的 EEQ_{meas} 要高,其比值为 1.57 ± 0.62 并且两者存在一定的相关性。

责任作者简介:冯玉杰(1966—),女,教授,博士生导师,主要从事环境电化学理论与技术、生物能源、城市水系统水质转化规律及环境控制理论与技术研究等。通讯地址:哈尔滨工业大学二校区 2452 信箱,邮编:150090 电话:0451-86283068 E-mail yujie@hit.edu.cn

参考文献 (References):

- AHIA. 1995. Standard Method for the Examination of Water and Wastewater (19th edition) [M]. Washington DC: American Public Health Association
- Auriol M, Fikil-Meknessi Y, Tyagi R D, *et al*. 2006. Endocrine disrupting compounds removal from wastewater: a new challenge [J]. Process Biochem, 41(3): 525-539
- Cargouet M, Perdiz D, Mouatassim-Souali A, *et al*. 2004. Assessment of river contamination by estrogenic compounds in Paris area (France) [J]. Sci Total Environ, 324(1-3): 55-66
- 陈凤冈, 李伟光, 潘桂珉, 等. 1995. 缺氧-好氧生物膜氮技术的研究 [J]. 中国环境科学, 15(2): 135-139
- Chen F G, Li W G, Pan G M, *et al*. 1995. Study on denitrification by anoxic-aerobic biofilm process [J]. China Environmental Science, 15(2): 135-139 (in Chinese)
- Deshro C, Routledge E J, Bright G C, *et al*. 1998. Identification of estrogenic chemicals in STW effluent. 1. Chemical fractionation and in vitro biological screening [J]. Environ Sci Technol, 32(11): 1549-1558
- Feng Y, Zhang Z, Gao P, *et al*. 2010. Adsorption behavior of EE_2 (17 α -ethinylestradiol) onto the inactivated sewage sludge: Kinetics, thermodynamics and influence factors [J]. J Hazard Mater, 175(1-3): 970-976
- Forrez I, Carballa M, Noppe H, *et al*. 2009. Influence of manganese and ammonium oxidation on the removal of 17 α -ethinylestradiol (EE_2) [J]. Water Res, 43(1): 77-86
- 高廷耀, 夏四清, 周增炎. 1999. 城市污水生物脱氮除磷工艺评述 [J]. 环境科学, 20(1): 110-112
- Gao T Y, Xia S Q, Zhou Z Y. 1999. Summary on the technologies of biological nitrogen and phosphorus removal from municipal wastewater [J]. Environmental Science, 20(1): 110-112 (in Chinese)
- 蒋学之. 1997. 环境雌激素对人类健康的潜在影响 [J]. 中国公共卫生, 13(4): 251-252
- Jiang X Z. 1997. The potential impact of environmental estrogens on human health [J]. China Public Health, 13(4): 251-252 (in Chinese)
- Khana S K, Xie B, Thompson M L, *et al*. 2006. Fate, transport and biodegradation of natural estrogens in the environment and engineered systems [J]. Environ Sci Technol, 40(21): 6537-6546
- Lai K M, Johnson K L, Scrimshaw M D, *et al*. 2000. Binding of waterborne steroid estrogens to solid phases in river and estuarine systems [J]. Environ Sci Technol, 34(18): 3890-3894
- Li F S, Yuasa A, Obama A, *et al*. 2005. Aerobic batch degradation of 17 β -estradiol (E_2) by activated sludge: Effects of spiking E_2 concentrations, MLVSS, and temperatures [J]. Water Res, 39(10): 2065-2075
- 姜金生. 1996. AAO 生物脱氮除磷工艺的探讨 [J]. 中南工学院学报, 10(2): 36-42

- Lou J S. 1996. Discussion on biological phosphorus and nitrogen removal with AAO process [J]. Journal of Central-South Institute of Technology, 10(2): 36-42 (in Chinese)
- Ma M, Li J, Wang Z J. 2005. Assessing the detoxication efficiencies of wastewater treatment processes using a battery of bioassays/biomarkers [J]. Arch Environ Contam Toxicol, 49(4): 480-487
- Nelson J, Bishay F, van Roodseelaar A, *et al*. 2007. The use of in vitro bioassays to quantify endocrine disrupting chemicals in municipal wastewater treatment plant effluents [J]. Sci Total Environ, 374(1): 80-90
- Pinto G M F, Jardim I C S F. 2000. Use of solid-phase extraction and high-performance liquid chromatography for the determination of triazine residues in water: validation of the method [J]. J Chromatogr A, 869(1-2): 463-469
- Rogers H R. 1996. Sources, behaviour and fate of organic contaminants during sewage treatment and in sewage sludges [J]. Sci Total Environ, 185(1-3): 3-26
- Tapiero H, Ba G N, Tew K D. 2002. Estrogens and environmental estrogens [J]. Biomedicine & Pharmacotherapy, 56(1): 36-44
- Temes T A, Hermann N, Bonerz M, *et al*. 2004. A rapid method to measure the solid-water distribution coefficient (K_d) for pharmaceuticals and musk fragrances in sewage sludge [J]. Water Res, 38(19): 4075-4084