



ISMJ 2014;17(5): 993-1006

دوماهنامه طب جنوب

پژوهشکده زیست-پزشکی خلیج فارس

دانشگاه علوم پزشکی و خدمات بهداشتی درمانی بوشهر

سال هفدهم، شماره ۵، صفحه ۹۹۳-۱۰۰۶ (آذر و دی ۱۳۹۳)

مروری بر توزیع و پایش هورمون‌ها در محیط و حذف آن‌ها در سیستم‌های تصفیه فاضلاب

راحله کفائی^۱، سینا دوبرادران^{۲،۳،۴*}

^۱ کمیته تحقیقات دانشجویی، دانشگاه علوم پزشکی و خدمات بهداشتی درمانی بوشهر

^۲ مرکز تحقیقات زیست فناوری دریایی خلیج فارس، دانشگاه علوم پزشکی و خدمات بهداشتی درمانی بوشهر

^۳ مرکز تحقیقات بهداشت محیط سیستمی، نفت، گاز و انرژی، دانشگاه علوم پزشکی و خدمات بهداشتی درمانی بوشهر

^۴ گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی و خدمات بهداشتی درمانی بوشهر

(دریافت مقاله: ۹۳/۲/۱۴- پذیرش مقاله: ۹۳/۴/۲۵)

چکیده

هورمون‌های استروئیدی از جمله ترکیبات مختل کننده غدد درون‌ریز (EDC) هستند، که با ایجاد اثرات منفی بر سلامت انسان، حیوانات و تعادل اکوسیستم، به دغدغه بزرگ جوامع امروزی تبدیل شده‌اند. در سال‌های اخیر مطالعات زیادی بر روی توزیع هورمون‌ها در محیط، به‌ویژه محیط‌های آبی و روش‌های حذف آن‌ها صورت گرفته است. ورود هورمون‌ها به محیط، بیشتر با پساب و لجن تصفیه خانه‌های فاضلاب شهری، فاضلاب بیمارستانی و فعالیت دامداری‌ها صورت می‌گیرد. مقادیر اندازه‌گیری شده در ورودی تصفیه خانه‌های فاضلاب، لاگون دامداری‌ها، آب‌های سطحی و زیرزمینی، غلظت متفاوت هورمون‌ها را در محدوده نانو گرم بر لیتر نشان می‌دهد. اما آنچه دارای اهمیت است که در غلظت‌های جزئی و به میزان نانو گرم بر لیتر نیز اثرات زیست محیطی خود را بر جای می‌گذارند. تحت تأثیر تجزیه، جذب و انتقال زیستی، مقداری از هورمون‌ها تجزیه و از فعالیت هورمونی آن‌ها کاسته می‌شود. فرایندهای تصفیه فاضلاب شامل تصفیه مقدماتی، اولیه، ثانویه و پیشرفته، مهم‌ترین راه‌های جلوگیری از ورود ترکیبات هورمونی به محیط زیست می‌باشند. لجن فاضلاب نیز توسط فناوری‌های در دسترس بایستی پیش از ورود به محیط، از وجود هورمون‌ها پاکسازی گردد. فرایندهای تصفیه فاضلاب در فاز آبی و لجن، تحت تأثیر شرایط عملیاتی مختلف، درصد‌های حذف متفاوتی از هورمون‌ها را نشان می‌دهند. در این مقاله سعی شده است مشکلات و جنبه‌های مختلف زیست محیطی هورمون‌ها مورد بررسی قرار گیرد.

واژگان کلیدی: هورمون، محیط زیست، تصفیه فاضلاب، انتقال بیولوژیکی

*بوشهر، مرکز تحقیقات زیست فناوری دریایی خلیج فارس، پژوهشکده زیست پزشکی خلیج فارس، دانشگاه علوم پزشکی و خدمات بهداشتی درمانی بوشهر

مقدمه

بررسی‌های مختلف در سراسر دنیا، مقادیر جزیی از هورمون‌ها را در آب‌های مرتبط با پساب تصفیه خانه‌های فاضلاب یافته‌اند. نخستین گزارش‌ها در مورد حضور هورمون‌های انسانی در آب، که در سال ۱۹۶۵ منتشر شد، نشان می‌داد استروئیدها به‌طور کامل طی فرایندهای متداول تصفیه فاضلاب حذف نمی‌شوند. در حالی که گزارش‌های دیگری نیز طی سال‌های ۱۹۸۰-۱۹۷۰ حضور هورمون‌ها در محیط‌های آبی را نشان می‌داد، توجه کمی به این موضوع نشان داده شد، تا اینکه بین حضور این ریز آلاینده‌ها در آب و اثرات سمی آن‌ها بر ماهی‌ها، ارتباط مستقیمی پیدا گردید. امروزه هورمون‌ها از آلاینده‌های همیشه حاضر پساب تصفیه خانه‌ها محسوب می‌گردند (۱).

در سال‌های اخیر بررسی‌های زیادی به‌منظور بررسی شیوع و اثرات هورمون‌ها، به‌عنوان دسته اصلی ترکیبات مختل کننده غدد درون ریز (EDCs)^۱، در محیط صورت گرفته است. ترکیبات مختل کننده غدد درون‌ریز، ترکیبات شیمیایی با پتانسیل ایجاد اثرات منفی بر سیستم غدد درون‌ریز انسان و حیوانات می‌باشند (۲). ورود EDCها به محیط و پیرو آن، اثرات نامطلوب بر ارگانیسم‌های آب‌های شیرین، پایداری اکوسیستم و سلامت انسان، به دغدغه بزرگ بهداشت عمومی در جوامع امروزی تبدیل شده‌اند (۳). EDCها ترکیباتی نظیر هورمون‌های استروئیدی طبیعی و مصنوعی، فیتو استروژن‌ها، آفت کش‌ها، سورفاکتانت‌ها و بی‌فنیل‌های کلرینه را شامل می‌گردند. در این میان هورمون‌های استروئیدی به‌علت اثرات شدیدتر نگرانی ویژه‌ای محسوب می‌شوند (۴-۶). هورمون‌های استروئیدی به پنج دسته پروژستین

(پروژسترون)، گلوکوکورتیکواستروئید (کورتیزول)، مینرالوکورتیکواستروئیدی (آلدسترون)، آندروژن (تستوسترون) و استروژن تقسیم می‌شوند (۷). از دسته استروئیدها، هورمون‌های استروژنی به‌دلیل اثرات شدیدتر، پیچیدگی، تنوع ساختارهای شیمیایی و انتقال به فرم‌های آزاد و مرکب توجه بیشتری را به خود جلب کرده‌اند (۸). بیشتر استروژن‌های آزاد شده به محیط زیست، هورمون‌های estrone (E1) و 17 β -estradiol (E2) می‌باشند که توسط همه انسان‌ها و حیوانات دفع می‌شوند. دیگر استروژن‌ها که به مقادیر کمتر به محیط دفع می‌شوند شامل estriol (E3)، استروژن ساختگی 17 α -Ethinyl estradiol (EE2) و مسترانول می‌باشند (۹). استروئیدها با غلظت کم و فعالیت هورمونی شدید در محیط حضور دارند و اثرات خود را دوزهای کم (نانوگرم بر لیتر) اعمال می‌نمایند (۱۰).

در سال‌های اخیر تلاش‌هایی جهت غلبه بر این مشکل صورت گرفته است. نکته کلیدی برای حل این مشکل، شناسایی این ترکیبات، اندازه‌گیری دقیق مقادیر آن‌ها در سیستم‌های آبی و گسترش روش‌های حذف آن‌ها از محیط می‌باشد (۲). بنابراین با توجه به اهمیت موضوع و نگرش کشورهای پیشرفته در جهت حفظ محیط زیست و اقدامات آن‌ها در جهت شناسایی و حذف این آلاینده‌ها از محیط زیست و با التفات به اینکه متأسفانه در کشور ما بررسی خاصی در این زمینه صورت نگرفته است، در این مقاله با مرور مطالعات اخیر، خلاصه‌ای از جنبه‌های مختلف محیطی هورمون‌ها و تأثیرگذاری سیستم‌های تصفیه فاضلاب بر حذف آن‌ها ارائه گردیده است.

¹ EDC: Endocrine disrupting compounds

حضور محیطی

هورمون‌ها بیشتر با پساب تصفیه خانه‌های فاضلاب شهری (۱۱)، بیمارستانی (۱۲) و فعالیت‌های دامپروری (۱۳) وارد محیط می‌شوند. پساب‌ها به رودخانه تخلیه (۱۴) و لجن به‌عنوان کود روی خاک توزیع می‌گردد (۱۰). بنابراین ترکیبات یاد شده پیوسته و از طرق مختلف، وارد محیط شده و جوامع بشری روزمره با مخاطرات آن‌ها روبرو بوده است و خواهد بود. استروژن‌ها روزانه از راه ادرار از انسان دفع می‌گردند. مردان، $E1_{3/9}$ ، $E2_{1/6}$ و $E3_{1/5}$ ، زنان قاعده، $E1_8$ ، $E2_{3/5}$ و $E3_{4/8}$ ، زنان یائسه، $E1_4$ ، $E2_{2/3}$ و $E3_1$ و زنان باردار، $E1_{600}$ ، $E2_{259}$ و 6000 میکرو گرم در روز $E3$ را دفع می‌نمایند. $EE2$ نیز به‌میزان 35 میکرو گرم در روز توسط ادرار از زنان دفع می‌گردد (۱۵). در بررسی توزیع $E1$ و $E2$ در 18 تصفیه خانه کانادا در سال 1998 ، غلظت $E2$ در محدوده $26-2/4$ نانو گرم بر لیتر با میانگین $15/6$ نانو گرم بر لیتر و $E1$ در محدوده $78-19$ نانو گرم بر لیتر با میانگین 49 نانو گرم بر لیتر در ورودی تصفیه خانه اندازه‌گیری شدند (۱۶). در مطالعه‌ای که بر روی توزیع استروژن‌ها در ورودی 14 تصفیه خانه فرانسه انجام شد، $E1$ ، $E2$ و $E3$ در همه نمونه‌های ورودی مشاهده شدند. $E3$ بالاترین غلظت را در محدوده $676-29$ نانو گرم بر لیتر دارا بود. غلظت $E1$ در محدوده $181-22$ نانو گرم بر لیتر و $E2$ در محدوده $50-3/5$ نانو گرم بر لیتر اندازه‌گیری شدند. $EE2$ در هیچ نمونه ورودی مشخص نشد. این مطالعه نشان داد که غلظت هورمون‌ها در تصفیه خانه‌های شهری و روستایی تفاوت چندانی ندارد (۱۷). در مطالعه دیگری در برزیل در سال $2010-12$ بر روی پنج تصفیه خانه فاضلاب شهری، غلظت $E1$ ، $E2$ و $EE2$ به‌ترتیب، 566 ، 143 و 421 نانو گرم

بر لیتر در نمونه‌های ورودی اندازه‌گیری شدند (۱۱). در مطالعه دیگری در سال 2011 در آمریکا در بررسی توزیع استروژن‌ها در لاگون‌های تصفیه فاضلاب، غلظت $E1$ و $E3$ به‌ترتیب $16/9$ و 126 نانو گرم بر لیتر اندازه‌گیری شدند (۱۸). مطالعه‌ای در سال 2005 در بلژیک که خروجی تصفیه خانه فاضلاب بیمارستانی را مورد بررسی قرار داد، $EE2$ در محدوده $27/8-9/6$ نانو گرم بر لیتر، $E1$ در محدوده $58/3-0/5$ نانو گرم بر لیتر و پروژسترون در گستره $0/1$ تا بیشتر از 100 نانو گرم بر لیتر اندازه‌گیری شدند. $E2$ در یک نمونه با غلظت $2/5$ نانو گرم بر لیتر مشخص گردید و متابولیت‌های تستوسترون در همه نمونه‌های خروجی مشاهده شدند (۱۲).

مطالعه دیگری در سال 2002 در کانادا غلظت هورمون‌ها را در رودخانه تایم که پساب 12 تصفیه خانه فاضلاب شهری به آن ریخته می‌شود را اندازه‌گیری کرد و غلظت $E1$ در محدوده $48/7-30/2$ نانو گرم بر لیتر با میانگین $29/5$ نانو گرم بر لیتر و غلظت $E3$ در محدوده $13/9-8/1$ نانو گرم بر لیتر با میانگین $8/3$ نانو گرم بر لیتر گزارش شد (۱۴). در مطالعه توزیع هورمون‌های استروئیدی در مزارع دامپروری، تأسیسات پرورش آبزیان و ماهی‌های تخم‌گذار، غلظت استروئیدها در لاگون‌های فاضلاب دامپروری، از زیر حد تشخیص تا 650 نانو گرم بر لیتر مشاهده شدند و در نمونه‌های خروجی جایگاه‌های پرورش ماهیان تخم‌گذار، تستوسترون، آندروستندیون و استرون تشخیص داده شدند (۱۳). در مطالعه‌ای که در انگلستان بر روی میزان دفع استروژن‌ها از دام‌ها صورت گرفت، مشخص گردید گر چه جمعیت حیوانی از جمعیت انسانی کوچک‌تر می‌باشد، اما به‌دلیل بارداری‌های متعدد و بیشتر، مقدار بیشتری استروژن‌های استروئیدی را تولید می‌کنند که بیشتر به‌صورت مستقیم

یا غیرمستقیم وارد خاک می‌شوند. بنابراین جمعیت انسانی، منبع اصلی آلودگی استروژنی منابع آبی خواهد بود. در بدترین شرایط، حیوانات مسئول ۱۵ درصد آلودگی استروژنی آب‌های بریتانیا گزارش شدند (۱۹). در مطالعه دیگری در سال ۲۰۰۴-۲۰۰۵ در کره جنوبی، میزان هورمون‌ها در آب‌های سطحی، از زیر حد تشخیص برای E2 تا ۲۵ نانو گرم بر لیتر برای E3 اندازه‌گیری شدند (۱). در مطالعه دیگری که مقادیر هورمون در آب‌های زیر زمینی و سطحی بررسی شد، مشاهده گردید که مقادیر هورمون در آب‌های زیرزمینی و سطحی مشابه می‌باشند. میانگین غلظت هورمون‌ها در آب‌های سطحی ۰/۳-۳/۶ نانو گرم بر لیتر و در آب‌های زیرزمینی ۰/۳-۴ نانو گرم بر لیتر اندازه گرفته شد. این مطالعه نشان داد که هورمون‌ها، به سادگی از لایه‌های خاک عبور کرده و قادر به آلوده ساختن منابع آب‌های زیرزمینی نیز می‌باشند (۱۰).

انتقال در محیط زیست

انتقال زیستی، مکانیسم اولیه اکسیداسیون EE1 و E2 در محیط‌های هوازی می‌باشد. EE2 و E2 طی فرایند انتقال زیستی به E1 تبدیل شده و E1 نیز به E3 تبدیل می‌گردد. سرعت تجزیه E2- 17α و E2- 17β در خاک‌های هوازی یکسان و E1 متابولیسم اولیه هر دو ایزومر می‌باشد. طی فرایند انتقال زیستی فعالیت استروژنی به ترتیب از EE2، E2، E1 و E3 کاهش می‌یابد (۲۰ و ۲۱).

جذب نیز نقش مهمی در سرنوشت استروئیدها در سیستم‌های آبی-خاکی ایفا می‌کند. خاک نسبت به EE2 جذب مؤثرتری در مورد E2 دارد. ۹۰ درصد EE2 و E2 در سیستم‌های آبی-خاکی جذب ذرات

خاک می‌شوند. E2 طی ۱۵ روز بیش از ۹۵ درصد تجزیه می‌شود، در حالی که EE2 طی ۲۰ روز تقریباً ۹۰ درصد تجزیه می‌شود. نیمه عمر E2 و EE2 به ترتیب ۱/۷ و ۵/۳ روز می‌باشد (۲۱).

استروئیدهای پروژسترون و نرژسترل نیز در محلول‌های آبی بیشتر با انتقال زیستی حذف می‌گردند. دو جلبک آب شیرین، گونه‌های *Scenedesmus obliquus* و *Chlorella pyrenoidosa* قادر به انتقال زیستی این دو استروئید می‌باشند. بیش از ۹۵ درصد پروژسترون توسط این دو میکرو آلگا در ۵ روز انتقال می‌یابد. نرژسترل طی ۵ روز توسط *S. obliquus* به طور کامل حذف شد. *C. pyrenoidosa* حذف ۶۰ درصد را نشان داد. این دو استروئید در سلول‌های جلبک تجمع پیدا نمی‌کنند (۲۲).

عوامل و مواد مختلف موجود در محیط‌های آبی و خاکی، می‌توانند بر سرنوشت و چگونگی انتقال هورمون‌ها در محیط تأثیرگذار باشند و اسید هیومیک یکی از این ترکیبات می‌باشد. اسید هیومیک از اجزای اصلی آب‌های طبیعی می‌باشد که می‌تواند در سرنوشت هورمون‌ها در آب نقش تعیین کننده‌ای داشته باشد (۲۳).

تجزیه‌ی زیستی E2 و تبدیل به E1 با افزایش غلظت اسید هیومیک (H A)^۲ کاهش یافته و در غیاب H A به بیش ترین مقدار خود می‌رسد. تجزیه زیستی E2 عامل اصلی حذف آن می‌باشد که رابطه معکوسی با جذب E2 دارد. با افزایش غلظت H A، از صفر به ۵۰ میلی گرم C/L (C برابر است با غلظت کربن آلی محلول (میکروگرم بر لیتر)، در واحد زمان (h)، جذب E2 از صفر به ۲۲ درصد افزایش یافته و تجزیه E2 از

^۲ H A: Humic acid

۸۹ درصد به ۵۶ درصد کاهش یافته است. با این وجود، تجزیه زیستی در حذف E2 نقش مهم‌تری نسبت به جذب دارد. در غیاب H A فعالیت استروژنی حداقل و حذف E2 در بیش‌ترین مقدار خود، ۸۹ درصد می‌باشد (۲۳).

در مقایسه نمونه‌های فاضلاب خام جمع‌آوری شده در فصول گرم (بهار و تابستان) و فصول سرد (پاییز و زمستان) مشخص شد، در فصول گرم فاضلاب حاوی مقادیر کمتری هورمون نسبت به فصول سرد می‌باشد که دلیل آن تجزیه بیشتر تحت تأثیر افزایش دما و آبیاری می‌باشد (۲۴).

تأثیر انسانی و محیط زیستی

تأثیرات هورمون‌ها را می‌توان در دو دسته کلی و به‌طور خلاصه به صورت زیر بیان کرد.

الف) اثر بر سلامت انسان

- کاهش تعداد اسپرم‌ها
- افزایش سرطان سینه
- سرطان بیضه و پروستات
- اندومتریوزیس

ب) اثر بر محیط زیست

- کاهش در باز شدن تخم پرندگان، ماهی‌ها و لاک‌پشت‌ها
- مؤنث شدن ماهی‌های نر
- ایجاد اختلال در سیستم تولید مثلی ماهی‌ها، خزندگان، پرندگان و پستانداران
- تغییر در سیستم ایمنی پستانداران دریایی (۲۵).

روش آنالیز

آنالیز و تشخیص هورمون‌ها بیشتر توسط فناوری‌های زیر صورت می‌گیرد که نیاز به تجهیزات و نیروی

انسانی کارآمد و فنی دارد:

^۳GC/MS (کروماتوگرافی گازی / اسپکترومتری جرمی) (۱۱، ۲۶ و ۲۷).

^۴LC/MS (کروماتوگرافی مایع / اسپکترومتری جرمی) (۲۳ و ۲۸).

^۵GC-LC/MS (کروماتوگرافی گازی - کروماتوگرافی مایع / اسپکترومتری جرمی) (۲۹).

^۶LC-MS/MS (کروماتوگرافی مایع - اسپکترومتری جرمی / اسپکترومتری جرمی) (۱۷، ۳۰ و ۳۱).

^۷HPLC (کروماتوگرافی مایع با عملکرد بالا) (۳۲).

^۸HPLC-ESI-MS-MS (کروماتوگرافی مایع با عملکرد بالا - یونیزاسیون الکتروسپری - اسپکترومتری جرمی - اسپکترومتری جرمی) (۲۰ و ۳۳) صورت می‌گیرد.

روش تصفیه

تصفیه خانه‌های فاضلاب شهری برای کنترل گروه وسیعی از مواد مانند ذرات معلق، مواد کربنه، مواد مغذی و پاتوژن‌ها طراحی می‌شوند. در حالی که مواد یاد شده به‌طور کارآمد و پیوسته از تصفیه خانه‌ها حذف می‌شوند، حذف ریز آلاینده‌ها از جمله هورمون‌ها ناکافی می‌باشد. فرایندها و عملیات به کار گرفته شده در تصفیه خانه‌های فاضلاب، فرایندهای تصفیه مقدماتی، اولیه، ثانویه (زیستی) و به‌طور اختیاری تصفیه پیشرفته را شامل می‌گردد (۳۴). در این بخش سعی شده است، به‌طور خلاصه تأثیر فرایندهای

^۳ GC/MS: Gas chromatography/mass spectrometry

^۴ LC/MS: Liquid chromatography/mass spectrometry

^۵ GC-LC/MS: Gas chromatography-liquid chromatography/mass spectrometry

^۶ LC-MS/MS: Liquid chromatography-mass spectrometry/mass spectrometry

^۷ HPLC: High performance liquid chromatography

^۸ HPLC-ESI-MS-MS: High-performance liquid chromatography-electrospray ionization-mass spectrometry-mass spectrometry

مختلف تصفیه فاضلاب در حذف هورمون‌ها مورد بررسی قرار گیرد.

تصفیه مقدماتی: هدف از تصفیه مقدماتی، محافظت از واحدهای تصفیه فاضلاب می‌باشد. این هدف توسط حذف اجزایی از فاضلاب که پمپ را مسدود یا خراب کرده، یا با واحدهای بعدی تصفیه فاضلاب تداخل دارد صورت می‌گیرد. بنابراین، تصفیه مقدماتی جهت حذف آشغال‌های بزرگ طراحی شده و هیچ‌گونه حذف استروژن‌ها در این مرحله صورت نگرفته یا میزان حذف بسیار ناچیز و در حد صفر می‌باشد (۳۵ و ۳۶).

تصفیه اولیه: در این واحد، فاضلاب از حوضچه ته‌نشینی اولیه عبور می‌کند. در این حوضچه‌ها، لجن ته‌نشین شده، روغن و چربی به سطح مایع می‌آید و جمع‌آوری می‌گردند. با توجه به طبیعت غیر قطبی و آبگریز استروئیدها (۷)، مسیر ممکن حذف استروژن‌ها طی تصفیه اولیه، جذب به روغن و چربی یا لجن اولیه و سپس حذف توسط هوادهی یا ته‌نشینی می‌باشد (۳۵). میزان حذف بیشتر توسط خواص فیزیکی-شیمیایی ترکیبات مانند آبگریزی، محتوای جامدات معلق فاضلاب، خصوصیات ته‌نشینی ترکیبات و زمان ماند در تانک ته‌نشینی بستگی دارد (۳۷).

مطالعات نشان داده‌اند که حذف ترکیبات در این مرحله بسیار کم بوده (۳۸) یا هیچ‌گونه حذفی مشاهده نمی‌شود (۳۹). در بررسی‌های صورت گرفته بر روی پساب خروجی از واحد ته‌نشینی اولیه مشاهده گردیده است که غلظت E1 بعد از تصفیه اولیه در مقابل کاهش E2 به دلیل اکسیداسیون در شرایط هوازی افزایش می‌یابد (۴۰).

تصفیه زیستی: منظور از تصفیه زیستی، مجموعه فرایندهایی است که حذف آلاینده‌ها در آن‌ها توسط

روش‌های زیستی (بیولوژیک) صورت می‌گیرد. این مرحله از تصفیه مهم‌ترین نقش را در حذف ریزآلاینده‌ها دارد. طی تصفیه زیستی، این آلاینده‌ها به میکروفلوک‌ها جذب شده و توسط میکروارگانیسم‌ها تحت تجزیه بیولوژیکی قرار می‌گیرند (۴۱). در این بخش فرایندهای مختلف روش‌های تصفیه بیولوژیکی به‌ترتیب اهمیت روش تجزیه بیولوژیکی و کاربرد بیشتر مورد بحث قرار می‌گیرند.

لجن فعال: فرایند لجن فعال، فرایندی هوازی بوده که علت نام‌گذاری آن وجود توده زیستی فعال در لجن ثانویه می‌باشد. لجن فعال جهت تصفیه فاضلاب در شهرهای بزرگ استفاده شده و بیشتر برای حذف ترکیبات آلی فاضلاب مورد استفاده قرار می‌گیرد (۴۲). لجن فعال فرایندی بسیار مؤثر در حذف هورمون‌ها می‌باشد (۴۳)، که نسبت به سایر فرایندهای تصفیه زیستی بیشترین حذف استروژن‌ها را دارد (۴۴). گرچه به دلیل تجزیه E2 به E1، غلظت E1 در خروجی لجن فعال افزایش می‌یابد (۴۵). EE2 نیز به دلیل ماهیت مقاوم به تجزیه بیولوژیکی در خروجی لجن فعال وجود دارد (۴۴). تجزیه استروژن‌ها به فعالیت باکتری‌های هتروتروف بستگی دارد و حذف مؤثر هورمون‌ها تنها به نیتریفیکاسیون سیستم وابسته نمی‌باشد، اگرچه حذف بیشتر استروئیدها در تصفیه خانه‌ها در صورت نیتریفیکاسیون زیاد انجام می‌پذیرد (۴۶ و ۴۷). سیستم لجن فعال با نیتریفیکاسیون و دنیتریفیکاسیون، قادر به حذف بیش از ۹۸ درصد استروژن‌های طبیعی و بیش از ۹۰ درصد استروژن‌های مصنوعی می‌باشد (۴۸). سیستم‌های لجن فعال همراه با BNR^۹ (حذف بیولوژیکی مواد مغذی) بیش از ۷۰ درصد و در بسیاری موارد بیش از ۹۰ درصد حذف

^۹ BNR: Biological nutrient removal

۸۸ درصد می‌باشد (۵۰).

لاگون هوادهی: این لاگون‌ها، معمول‌ترین روش تصفیه فاضلاب در جوامع کوچک به‌ویژه روستاها بوده، که حذف آلاینده‌ها را با فرایندهای فیزیکی، شیمیایی و بیولوژیکی، با کمک اکسیژن و میکروارگانیسم‌ها انجام می‌دهند. لاگون‌های هوادهی قادر به حذف مؤثر هورمون‌ها می‌باشند. باقی مانده استروئیدی لاگون‌های هوادهی بسیار کم و در بسیاری از موارد زیر حد تشخیص می‌باشد. این نکته نیز قابل ذکر می‌باشد که غلظت باقی مانده هورمون‌ها در لاگون دامداری‌ها بیشتر از لاگون‌های مورد استفاده در جوامع انسانی می‌باشد (۱۸).

تصفیه پیشرفته: با توجه به اینکه تصفیه متداول جهت حذف هورمون‌ها طراحی نشده است، برای حذف کامل این ترکیبات باید به سراغ تصفیه پیشرفته رفت. تصفیه پیشرفته هر گونه تصفیه‌ای فراتر از تصفیه اولیه و بیولوژیکی را شامل می‌شود، که به منظور تأمین کیفیت لازم پساب جهت تخلیه به محیط زیست انجام می‌گیرند. فرایندهای تصفیه پیشرفته بسیار گران است و ضرورت استفاده از آن‌ها بر اساس نیازهای سلامت جمعیت و محیط تعیین می‌گردد (۳۴). فرآیندهای تصفیه پیشرفته اگرچه حذف مؤثر هورمون‌های طبیعی و مصنوعی را می‌توانند در برداشته باشند، اما محصولات جانبی تولید کرده که ممکن است فعالیت استروژنی بیشتری نسبت به ترکیبات اولیه داشته باشند (۵۲). در این بخش کارایی روش‌های مختلفی که ممکن است طی تصفیه پیشرفته فاضلاب به کار گرفته شوند، مورد بررسی قرار گرفته است.

جذب توسط کربن فعال: جذب توسط کربن فعال از روش‌های فیزیکی بسیار مؤثر در حذف ریز آلاینده‌ها از آب و فاضلاب می‌باشد. کربن فعال به دو شکل

استروژن‌ها را در بر دارد و سیستم‌های لجن فعال Non-BNR^{۱۰} (بدون حذف بیولوژیکی مواد مغذی)، قادر به حذف بیش از ۹۰ درصد استروژن‌ها می‌باشند (۲۹).

لجن فعال از نوع کانال اکسیداسیون به دلیل ماهیت هوازی و نسبت SRT/HRT^{۱۱} (زمان ماند لجن/ زمان ماند هیدرولیکی) طولانی (۴۵)، به‌طور مؤثری هورمون‌ها را حذف می‌نمایند (۴۰).

صافی چکنده: فرایندی هوازی متشکل از بستری ثابت می‌باشد، که فاضلاب در طول بستر جریان یافته و میکروارگانیسم‌ها از جریان فاضلاب جدا می‌شوند و به محیط بستر می‌چسبند. درصد حذف هورمون‌ها در صافی‌های چکنده کم و به میزان ۲۵ درصد می‌باشد (۲۹). صافی چکنده دو مرحله‌ای و پیرو آن ته‌نشین دو مرحله‌ای، میزان حذف قابل قبولی از استروژن‌ها را نشان داده است (۴۹). چنانچه بعد از صافی چکنده، حوضچه نیتریفیکاسیون قرار گیرد، میزان حذف به ۹۴ درصد خواهد رسید. از آنجایی که میزان حذف در صافی چکنده کمتر از لجن فعال می‌باشد، بنابراین غلظت هورمون‌ها در لجن صافی چکنده بیشتر از لجن فعال می‌باشد (۲۹).

سیستم MBR^{۱۲} (بیوراکتور غشایی): MBR از فناوری‌های مورد استفاده در تصفیه فاضلاب و ترکیبی از لجن فعال و فیلتراسیون غشایی بوده که با زمان ماند بالای جامدات بهره‌برداری می‌شوند. در بیوراکتورهای غشایی، ریز آلاینده‌ها به لجن جذب می‌شود و سپس مورد تجزیه زیستی قرار می‌گیرند (۵۰). این سیستم‌ها قادر به حذف مؤثر هورمون‌های استروئیدی می‌باشند (۵۱). میزان حذف EE2 در سیستم MBR به میزان

¹⁰ Non-BNR: Non biological nutrient removal

¹¹ SRT/HRT: Sludge retention time/ Hydraulic retention time

¹² MBR: Membrane bioreactor

کربن فعال پودری (PAC)^{۱۳} و کربن فعال گرانولی (GAC)^{۱۴} استفاده می گردد، که به هر دو شکل PAC و GAC قادر به حذف موثر هورمون‌ها می باشد (۵۳). ظرفیت جذب کربن فعال با افزایش غلظت جاذب و حضور سورفاکتانت‌ها و اسید هیومیک کاهش می یابد (۵۴).

حذف توسط غشاها: غشاها کاربرد زیادی در تصفیه فاضلاب دارند. مزیت قابل توجه غشاها، کیفیت بالای پساب شامل غلظت کم مواد آلی، حذف میکروب‌ها و ویروس‌ها بدون گندزدایی شیمیایی می باشد. میزان حذف هورمون‌ها در فرایندهای غشایی ۹۹/۹-۱۰ درصد می باشد. دلیل این امر، گذشته از ویژگی های فیزیکی-شیمیایی، این است که میزان حذف رابطه مستقیمی با نوع غشا دارد (۲). بسته به اندازه منافذ، فشار اعمال شده و حضور مواد آلی، میزان حذف در غشاها متفاوت می باشد (۵۵). فیلترهای نانو فیلتراسیون NF^{۱۵}، میکرو فیلتراسیون MF^{۱۶} و اولترا فیلتراسیون UF^{۱۷} همگی قادر به حذف موثر هورمون‌ها می باشند (۵۲)، که در این میان NF به ویژه در ترکیب با RO^{۱۸} اسمز معکوس، (RO/NF)، میزان حذف بالاتری را نشان می دهد (۵۵).

کلرزنی: به منظور ارتقا بهداشت عمومی و حذف پاتوژن‌های آب، از کلر جهت گندزدایی منابع آب استفاده می شود. کلر به دو شکل اسید هیپوکلرو و هیپوکلریت در آب (با غلظت ۱-۲ میلی گرم بر لیتر) وجود دارد (۵۶). کلریناسیون فعالیت استروژنی را به شدت کاهش می دهد. EE2 و β E2 به سرعت با اسید هیپوکلرو واکنش داده و کاملاً حذف می شوند (۵۷) و

(۵۸). اگر چه کلر با ترکیبات آلی طبیعی، مانند اسید هیومیک و اسید فولیک واکنش می دهد و تعداد زیادی ترکیبات آلی هالوژنه مانند تری هالو متان‌ها، هالو استیک اسیدها، کلروفل، کلرال هیدرات و هالو استو نیتریل‌ها را ایجاد می نماید، که قابلیت سرطان‌زایی، جهش‌زایی و ناقص‌الخلقه‌زایی دارند (۵۶-۵۸).

انعقاد شیمیایی: انعقاد با استفاده از مواد منعقد کننده مانند نمک‌های آلومینیوم و آهن و پلی الکترولیت‌ها، جهت حذف آلاینده‌های آلی، انعقاد شیمیایی گفته می شود. بررسی‌ها نشان داده‌اند، انعقاد شیمیایی تأثیری بر حذف هورمون‌ها ندارد (۵۲).

اکسیداسیون پیشرفته شیمیایی: به فرایند استفاده از اکسید کننده‌های شیمیایی متفاوت، اکسیداسیون پیشرفته شیمیایی گفته می شود، که مکانیسم عمل آن معدنی کردن کامل آلاینده‌ها در محیط آبی و تبدیل به H₂O و Co₂ یا انتقال آلاینده‌ها به دیگر متابولیت‌های تولید شده، توسط برخی اکسید کننده‌های قوی از طریق واکنش‌های اکسیداسیون- احیا می باشد. در اکسیداسیون پیشرفته شیمیایی، نکته کلیدی انتخاب اکسید کننده مناسب می باشد (۲). اکسیداسیون پیشرفته، عملکرد بالایی در حذف استروژن‌ها و کاهش فعالیت استروژنی نشان داده است. ازن زنی، فتوکاتالیست و UV/H₂O₂ از مهم‌ترین روش‌های به کار رفته در اکسیداسیون پیشرفته شیمیایی می باشند (۲۵). روش‌های اکسیداسیون پیشرفته نسبت به کلرزنی در حذف استروژن‌ها مؤثرتر می باشند (۵۸).

روش‌های حذف از فاز لجن

علاوه بر پساب تصفیه خانه‌ها، لجن حاصل از فرایندهای مختلف تصفیه فاضلاب نیز، منبع سرشار

¹³ PAC: Powder activated carbon

¹⁴ GAC: Granular activated carbon

¹⁵ NF: Nanofiltration

¹⁶ MF: Microfiltration

¹⁷ UF: Ultrafiltration

¹⁸ RO: Reverse osmosis

آزاد می‌شوند (۲۹). در مطالعه‌ای که بر روی حذف استروژن‌ها از لجن فاضلاب انجام شد، میزان حذف EE2 توسط هضم بی‌هوازی ۱۰ درصد گزارش شد (۶۰).

تغلیظ کننده‌های ثقلی: این تغلیظ کننده‌ها از متداول‌ترین روش‌های به کار رفته جهت کاهش حجم و تغلیظ لجن است، که مکانیسم عمل آن، ته‌نشینی جامدات، تحت شرایط بی‌هوازی می‌باشد. به همین دلیل قدرت تجزیه زیستی استروژن‌ها را ندارد و غلظت استروژن‌های لجن قبل و بعد از تغلیظ کننده‌های ثقلی تغییر چندانی ندارد (۲۹).

سانتریفیوژ: سانتریفیوژها از ابزارهای پردازش لجن بوده، که بسته به غلظت جامدات ورودی، جهت تغلیظ یا بی‌آب کردن لجن مورد استفاده قرار می‌گیرند. سانتریفیوژها به دلیل عمل در شرایط بی‌هوازی، بر روی غلظت استروژن‌های لجن تأثیری ندارند (۲۹).

DAFT^{۱۹} (تغلیظ کننده‌های شناورسازی با هوای محلول): این فناوری جهت تغلیظ لجن ثانویه (لجن و جامدات ته‌نشین شده در تانک ته‌نشینی ثانویه) استفاده می‌گردد. در این روش هوا به سیستم تزریق شده و ذرات جامد به حباب‌های هوا چسبیده، به سطح مایع صعود می‌نمایند و در آنجا جمع‌آوری می‌گردند. این تغلیظ کننده‌ها به دلیل شرایط هوازی توانایی بالایی در حذف استروژن‌ها دارند (۲۹).

نتیجه‌گیری

در پژوهش‌های صورت گرفته بر روی حضور هورمون‌ها به‌ویژه استروئیدها در محیط، این ترکیبات با غلظت‌های کم (نانو گرم بر لیتر) و فعالیت هورمونی شدید در آب‌های سطحی، زیرزمینی، فاضلاب‌های

هورمون‌ها می‌باشند، که به دلیل مصارف کشاورزی، امکان ورود هورمون‌ها به محیط را فراهم می‌آورند. ۴۳-۶ درصد استروژن‌های ورودی به تصفیه خانه فاضلاب جذب جامدات و لجن تولیدی طی فرایندهای مختلف تصفیه فاضلاب می‌گردند. فرایند جذب E1، E2، E3 و EE2 به لجن فرایندی گرمازا و فیزیکی است، و امکان واجذب آن از لجن و ورود به پساب وجود دارد. گرچه سرعت جذب از واجذب بیشتر می‌باشد. در بین چهار استروژن یادشده، سرعت جذب E2 از بقیه کمتر و واجذب آن از بقیه بیشتر می‌باشد. E1 نیز تحت شرایط بی‌هوازی به‌طور جزئی به E2 تبدیل می‌شود. بنابراین خطر ورود E2 در شرایط بی‌هوازی در محیط توسط لجن بیشتر از سایر استروژن‌ها می‌باشد (۵۹). جهت تصفیه و تثبیت لجن، روش‌های مختلفی به کار گرفته می‌شوند، که در این بخش کارایی هر یک از آن‌ها در حذف هورمون‌ها بررسی می‌گردد.

هاضم هوازی: در هضم هوازی، میکرو ارگانیسم‌ها اکسیژن را از محیط اطراف می‌گیرد و مواد آلی را به دی‌اکسیدکربن، آب و اشکال تثبیت شده کربن و هیدروژن تبدیل می‌نمایند. بنا بر بررسی‌های انجام شده، هضم هوازی قادر به حذف ۶۸ درصد هورمون‌های طبیعی و EE2 می‌باشد (۶۰).

هاضم بی‌هوازی: هضم بی‌هوازی، فرایند تجزیه میکروبی در غیاب اکسیژن مولکولی می‌باشد. این فرایند جهت کاهش حجم لجن و تثبیت آن با کاهش جامدات فرار می‌باشد. هضم بی‌هوازی، مواد آلی را به متان، دی‌اکسیدکربن و آب تبدیل می‌کند. غلظت استروژن‌ها در لجن و سوپر ناتانت (مایع روئین لجن) بعد از هضم بی‌هوازی افزایش می‌یابد. چرا که جامدات تخریب شده، و استروژن‌های جذب شده

¹⁹ DAFT: Dissolved air flotation thickening

شهری، بیمارستانی و دامپروری‌ها مشاهده شده اند. اگر چه بخشی از این ترکیبات در محیط‌های آبی و خاک، تحت تجزیه و انتقال زیستی قرار می‌گیرند، اما با توجه به اینکه خروجی تصفیه خانه‌های فاضلاب شهری و دامداری‌ها منبع اصلی ورود هورمون‌ها به محیط زیست می‌باشند، فرایندهای تصفیه فاضلاب، گزینه اصلی جهت جلوگیری از ورود این ترکیبات به محیط می‌باشد. فرایندهای تصفیه مقدماتی و اولیه فاضلاب حذف بسیار کم هورمون‌ها را نشان می‌دهد و در بسیاری موارد هیچ‌گونه حذفی در این مراحل صورت نگرفته است. بیشتر فرایندهای تصفیه بیولوژیکی، مانند لجن فعال، MBR و غیره. اگر چه گاهی راندمان مناسبی در حذف هورمون‌ها دارد، ولی از آنجایی که جهت حذف این ترکیبات طراحی نشده‌اند، خروجی این مرحله دارای مقادیر هورمون می‌باشد، که این مقادیر حتی در غلظت‌های اندک نیز برای اعمال اثر هورمون‌ها بر سلامت انسان و محیط زیست کافی می‌باشد. بنابراین جهت حذف کامل این ترکیبات، فرایندهای تصفیه پیشرفته باید مورد بررسی بیشتر قرار گیرند و در هر مورد، فرایند تصفیه پیشرفته به‌طور اختصاصی طراحی شده و جهت حذف هورمون‌ها به کار گرفته شود.

فرایندهای تصفیه پیشرفته نیز اگر چه در بیشتر موارد مانند جذب توسط کربن فعال و اکسیداسیون و غیره. قادر به حذف مؤثر هورمون‌ها می‌باشند ولی به‌دلیل هزینه زیاد و تولید ترکیبات جانبی محدودیت‌هایی در

استفاده از آن‌ها وجود دارد. لجن فاضلاب نیز به دلیل استفاده به عنوان کود در کشاورزی نیاز به تصفیه هورمون‌ها دارد، که بسته به شرایط عملیاتی هوازی یا بی‌هوازی میزان متفاوت حذف را نشان می‌دهد. بنا بر بررسی‌های انجام شده، علیرغم حضور تهدیدآمیز هورمون‌ها در محیط، تاکنون هیچ روشی جهت حذف ویژه این ترکیبات از فاضلاب طراحی نشده است.

ذکر این نکته در اینجا ضروری است، بیشتر بررسی‌هایی که در هم اکنون بر روی روش‌های حذف هورمون‌ها در حال انجام است، در مقیاس آزمایشگاهی است که تمام عوامل تحت کنترل محقق می‌باشد، ولی آنچه ضروری به نظر می‌رسد، آزمایش‌های فیلدی بوده تا نقش عوامل مداخله‌گر در حذف هورمون‌ها شناخته شود و سختی این کار وقتی آشکارتر می‌شود که با ماتریکس پیچیده فاضلاب سر و کار داشته باشیم، که با توجه به شرایط اقلیمی و جغرافیایی نقاط مختلف جهان، نمی‌توان روشی را به‌طور کامل و ۱۰۰ درصد برای حذف هورمون‌ها پیشنهاد کرد.

در پایان، در مورد شرایط موجود در کشور ایران بایستی گفته شود، با توجه به تأثیرات هورمون‌ها که به‌صورت مزمن است و در دراز مدت تأثیر خود را با توجه به غلظت‌های جزیی خود نشان می‌دهند، لزوم توجه مسئولین و پژوهشگران کشور نه تنها مورد نیاز، بلکه ضروری می‌باشد.

References:

1. Kim SD, Cho J, Kim IS, et al. Occurrence and removal of pharmaceuticals and endocrine disruptors in South Korean surface, drinking, and waste waters. *Water Research* 2007; 41(5):1013-21.
2. Liu Z-h, Kanjo Y, Mizutani S. Removal mechanisms for endocrine disrupting

compounds (EDCs) in wastewater treatment-physical means, biodegradation, and chemical advanced oxidation: A review. *Science of The Total Environment* 2009; 407(2):731-48.

3. Van Der Kraak G. Natural and anthropogenic environmental oestrogens: the scientific basis for risk assessment-observations of endocrine

- effects in wildlife with evidence of their causation. *Pure and Applied Chemistry* 1998; 70(9):1785-94.
4. Sonnenschein C, Soto AM. An updated review of environmental estrogen and androgen mimics and antagonists. *The Journal of Steroid Biochemistry and Molecular Biology* 1998; 65(1-6):143-50.
 5. Keith LH. Environmental endocrine disruptors. *Pure and Applied Chemistry* 1998; 70(12):2319-26.
 6. Xiao XY, McCalley DV, McEvoy J. Analysis of estrogens in river water and effluents using solid-phase extraction and gas chromatography-negative chemical ionisation mass spectrometry of the pentafluorobenzoyl derivatives. *Journal of Chromatography A* 2001; 923(1-2):195-204.
 7. Porterfield SP, White BA. *Endocrine physiology*; Mosby/Elsevier; 2007.
 8. Caliman FA, Gavrilescu M. Pharmaceuticals, Personal Care Products and Endocrine Disrupting Agents in the Environment-A Review. *Clean-soil Air Water* 2009; 37(4-5):277-303.
 9. Ying GG, Kookana RS, Ru YJ. Occurrence and fate of hormone steroids in the environment. *Environment International* 2002; 28(6):545-51.
 10. Vulliet E, Cren-Olivé C. Screening of pharmaceuticals and hormones at the regional scale, in surface and groundwaters intended to human consumption. *Environmental Pollution* 2011; 159(10):2929-34.
 11. Pessoa GP, de Souza NC, Vidal CB, et al. Occurrence and removal of estrogens in Brazilian wastewater treatment plants. *Science of The Total Environment* 2014; 490:288-95.
 12. Pauwels B, Noppe H, Brabander HD, et al. Comparison of Steroid Hormone Concentrations in Domestic and Hospital Wastewater Treatment Plants. *Journal of Environmental Engineering* 2008; 134(11):933-36.
 13. Kolodziej EP, Harter T, Sedlak DL. Dairy Wastewater, Aquaculture, and Spawning Fish as Sources of Steroid Hormones in the Aquatic Environment. *Environmental Science & Technology* 2004; 38(23):6377-84.
 14. Lishman L, Smyth SA, Sarafin K, et al. Occurrence and reductions of pharmaceuticals and personal care products and estrogens by municipal wastewater treatment plants in Ontario, Canada. *Science of The Total Environment* 2006; 367(2-3):544-58.
 15. Johnson AC, Belfroid A, Di Corcia AD. Estimating steroid oestrogen inputs into activated sludge treatment works and observations on their removal from the effluent. *Science of The Total Environment* 2000; 256(2-3):163-73.
 16. Servos MR, Bennie DT, Burnison BK, et al. Distribution of estrogens, 17 β -estradiol and estrone, in Canadian municipal wastewater treatment plants. *Science of The Total Environment* 2005; 336(1-3):155-70.
 17. Gabet-Giraud V, Miège C, Choubert JM, et al. Occurrence and removal of estrogens and beta blockers by various processes in wastewater treatment plants. *Science of The Total Environment* 2010; 408(19):4257-69.
 18. Li X, Zheng W, Kelly WR. Occurrence and removal of pharmaceutical and hormone contaminants in rural wastewater treatment lagoons. *Science of The Total Environment* 2013; 445-446:22-8.
 19. Johnson AC, Williams RJ, Matthiessen P. The potential steroid hormone contribution of farm animals to freshwaters, the United Kingdom as a case study. *Science of The Total Environment* 2006; 362(1-3):166-78.
 20. Mashtare ML, Green DA, Lee LS. Biotransformation of 17 α - and 17 β -estradiol in aerobic soils. *Chemosphere* 2013; 90(2):647-52.
 21. Li J, Jiang L, Liu X, et al. Adsorption and aerobic biodegradation of four selected endocrine disrupting chemicals in soil-water system. *International Biodeterioration & Biodegradation* 2013; 76:3-7.
 22. Peng FQ, Ying GG, Yang B, et al. Biotransformation of progesterone and norgestrel by two freshwater microalgae (*Scenedesmus obliquus* and *Chlorella pyrenoidosa*): Transformation kinetics and products identification. *Chemosphere* 2014; 95:581-8.
 23. Lee JH, Zhou JL, Kim SD. Effects of biodegradation and sorption by humic acid on the estrogenicity of 17 β -estradiol. *Chemosphere* 2011; 85(8):1383-9.
 24. Azzouz A, Ballesteros E. Influence of seasonal climate differences on the pharmaceutical, hormone and personal care product removal efficiency of a drinking water treatment plant. *Chemosphere* 2013; 93(9):2046-54.
 25. Esplugas S, Bila DM, Krause LGT, et al. Ozonation and advanced oxidation technologies to remove endocrine disrupting chemicals (EDCs) and pharmaceuticals and

- personal care products (PPCPs) in water effluents. *Journal of Hazardous Materials* 2007; 149(3):631-42.
26. Nguyen LN, Hai FI, Yang S, et al. Removal of pharmaceuticals, steroid hormones, phytoestrogens, UV-filters, industrial chemicals and pesticides by *Trametes versicolor*: Role of biosorption and biodegradation. *International Biodeterioration & Biodegradation* 2014; 88:169-75.
 27. Dévier MH, Le Menach K, Viglino L, et al. Ultra-trace analysis of hormones, pharmaceutical substances, alkylphenols and phthalates in two French natural mineral waters. *Science of The Total Environment* 2013; 443:621-32.
 28. Behera SK, Kim HW, Oh JE, et al. Occurrence and removal of antibiotics, hormones and several other pharmaceuticals in wastewater treatment plants of the largest industrial city of Korea. *Science of The Total Environment* 2011; 409(20):4351-60.
 29. Marti EJ, Batista JR. Impact of secondary treatment types and sludge handling processes on estrogen concentration in wastewater sludge. *Science of The Total Environment* 2014; 470-471:1056-67.
 30. Matthiessen P, Arnold D, Johnson AC, et al. Contamination of headwater streams in the United Kingdom by oestrogenic hormones from livestock farms. *Science of The Total Environment* 2006; 367(2-3):616-30.
 31. Goeppert N, Dror I, Berkowitz B. Detection, fate and transport of estrogen family hormones in soil. *Chemosphere* 2014; 95:336-45.
 32. Robinson BJ, Hellou J. Biodegradation of endocrine disrupting compounds in harbour seawater and sediments. *Science of The Total Environment* 2009; 407(21):5713-8.
 33. Maeng SK, Choi BG, Lee KT, et al. Influences of solid retention time, nitrification and microbial activity on the attenuation of pharmaceuticals and estrogens in membrane bioreactors. *Water Research* 2013; 47(9):3151-62.
 34. Luo Y, Guo W, Ngo HH, et al. A review on the occurrence of micropollutants in the aquatic environment and their fate and removal during wastewater treatment. *Science of The Total Environment* 2014; 473-474:619-41.
 35. Khanal SK, Xie B, Thompson ML, et al. Fate, Transport, and Biodegradation of Natural Estrogens in the Environment and Engineered Systems. *Environmental Science & Technology* 2006; 40(21):6537-46.
 36. Teske SS, Arnold RG. Removal of natural and xeno-estrogens during conventional wastewater treatment. *Reviews in Environmental Science and Bio/technology* 2008; 7(2):107-24.
 37. Koh YK, Chiu TY, Boobis A, et al. Treatment and Removal Strategies for Estrogens From Wastewater. *Environmental Technology* 2008; 29(3):245-67.
 38. Zhang Z, Feng Y, Gao P, et al. Occurrence and removal efficiencies of eight EDCs and estrogenicity in a STP. *Journal of environmental monitoring* 2011; 13(5):1366-73.
 39. Ying GG, Kookana RS, Kumar A. Fate of estrogens and xenoestrogens in four sewage treatment plants with different technologies. *Environmental toxicology and chemistry* 2008; 27(1):87-94.
 40. Ifelebuegu AO. The fate and behavior of selected endocrine disrupting chemicals in full scale wastewater and sludge treatment unit processes. *International Journal of Environmental Science & Technology* 2011; 8:245-54.
 41. Zeng Q, Li Y, Gu G, et al. Sorption and biodegradation of 17 β -estradiol by acclimated aerobic activated sludge and isolation of the bacterial strain. *Environmental Engineering Science* 2009; 26(4):783-90.
 42. Johnson AC, Sumpter JP. Removal of endocrine-disrupting chemicals in activated sludge treatment works. *Environmental Science & Technology* 2001; 35(24):4697-703.
 43. Janex-Habibi ML, Huyard A, Esperanza M, et al. Reduction of endocrine disruptor emissions in the environment: The benefit of wastewater treatment. *Water Research* 2009; 43(6):1565-76.
 44. 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 Research* 2012; 46(18):5813-33.
 45. 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 Research* 2007; 41(10):2117-26.
 46. Ren YX, Nakano K, Nomura M, et al. Effects of bacterial activity on estrogen removal in nitrifying activated sludge. *Water Research* 2007; 41(14):3089-96.
 47. Larcher S, Yargeau V. Biodegradation of 17 α -ethinylestradiol by heterotrophic bacteria. *Environmental Pollution* 2013; 173:17-22.

48. Andersen H, Siegrist H, Halling-Sørensen B, et al. Fate of estrogens in a municipal sewage treatment plant. *Environmental Science & Technology* 2003; 37(18):4021-6.
49. Jiang JQ, Yin Q, Zhou JL, et al. Occurrence and treatment trials of endocrine disrupting chemicals (EDCs) in wastewaters. *Chemosphere* 2005; 61(4):544-50.
50. Clouzot L, Doumenq P, Roche N, et al. Kinetic parameters for 17 α -ethinylestradiol removal by nitrifying activated sludge developed in a membrane bioreactor. *Bioresource Technology* 2010; 101(16):6425-31.
51. Wijekoon KC, Hai FI, Kang J, et al. The fate of pharmaceuticals, steroid hormones, phytoestrogens, UV-filters and pesticides during MBR treatment. *Bioresource Technology* 2013; 144:247-54.
52. Auriol M, Filali-Meknassi Y, Tyagi RD, et al. Endocrine disrupting compounds removal from wastewater, a new challenge. *Process Biochemistry* 2006; 41(3):525-39.
53. Zhou JL, Liu R, Wilding A, et al. Sorption of selected endocrine disrupting chemicals to different aquatic colloids. *Environmental Science & Technology* 2007; 41(1):206-13.
54. Zhang Y, Zhou JL. Removal of estrone and 17 β -estradiol from water by adsorption. *Water Research* 2005; 39(16):3991-4003.
55. Nghiem LD, Manis A, Soldenhoff K, et al. Estrogenic hormone removal from wastewater using NF/RO membranes. *Journal of Membrane Science* 2004; 242(1):37-45.
56. Nieuwenhuijsen MJ, Toledano MB, Eaton NE, et al. Chlorination disinfection byproducts in water and their association with adverse reproductive outcomes: a review. *Occupational and environmental medicine* 2000; 57(2):73-85.
57. Moriyama K, Matsufuji H, Chino M, et al. Identification and behavior of reaction products formed by chlorination of ethinylestradiol. *Chemosphere* 2004; 55(6):839-47.
58. Hu J, Cheng S, Aizawa T, et al. Products of aqueous chlorination of 17 β -estradiol and their estrogenic activities. *Environmental Science & Technology* 2003; 37(24):5665-70.
59. Ren YX, Nakano K, Nomura M, et al. A thermodynamic analysis on adsorption of estrogens in activated sludge process. *Water Research* 2007; 41(11):2341-8.
60. Esperanza M, Suidan MT, Marfil-Vega R, et al. Fate of sex hormones in two pilot-scale municipal wastewater treatment plants: Conventional treatment. *Chemosphere* 2007; 66(8):1535-44.

Review Article

A review on distribution and monitoring of hormones in the environment and their removal in wastewater treatment systems

R. Kafaei¹, S. Dobaradaran^{2,3,4 *}

¹ *Student Research Committee, Bushehr University of Medical Science, Bushehr, IRAN.*

² *The Persian Gulf Marine Biotechnology Research Center, Bushehr University of Medical Sciences, Bushehr, IRAN.*

³ *Systems Environmental Health, Oil, Gas and Energy Research Center, Bushehr University of Medical Sciences, Bushehr, IRAN.*

⁴ *Department of Environmental Health Engineering, Faculty of Health, Bushehr University of Medical Sciences, Bushehr, IRAN.*

(Received 4 May, 2014 Accepted 16 Jul, 2014)

Abstract

Steroid hormones of the Endocrine disrupting compounds (EDC) are steroid hormones, which cause negative effects on human health, animals and ecosystems balance, have become a major concern in modern societies. In recent years numerous studies have performed on hormone distribution in the environment, especially in aquatic environments and the ways that they have been removed. Hormones entrance into the environment primarily is through wastewater, municipal wastewater treatment sludge, hospital wastewater and livestock activity. Measured values in the wastewater treatment influent, livestock lagoons, surface water and groundwater, showed different concentrations of hormones in the range of ng/L. But it is important to know even in trace concentration of ng/L, hormones can have adverse effects on environment. By biodegradation, biosorption and biotransformation, hormones will be degraded and their activities will be decreased. Wastewater treatment processes includes preliminary, primary, secondary and advanced treatment, that are the most important ways to prevent the entrance of hormonal compounds to the environment. Sludge should be cleaned by available technology before entering the environment. Wastewater processes in both liquid and sludge phase, under various operating conditions, show different range of hormones removal. In this paper authors try to discuss about the problem and different environmental aspects of hormones.

Keywords: hormone, environment, wastewater treatment, biological transformation

*Address for correspondence The Persian Gulf Marine Biotechnology Research Center, Bushehr University Of Medical Sciences, Bushehr, IRAN; E-mail sina_dobaradaran@yahoo.com