

类固醇激素的环境行为及其影响因素

杨 明¹, 李艳霞^{1*}, 冯成洪¹, 张雪莲¹, 刘姝芳^{1,2}, 林建德^{1,2}

(1.北京师范大学环境学院 水环境模拟国家重点实验室, 北京 100875; 2.华北水利水电学院土木与交通工程学院, 郑州 450045)

摘 要:类固醇激素作为一类典型的环境内分泌干扰物,具有很强的内分泌干扰作用,对生态和环境危害极大,其主要来源于包括人类在内的脊椎动物的排放,目前已在环境中被不断检出。通过综述进入环境后类固醇激素发生的吸附、降解、迁移等环境行为的特征,从类固醇激素自身的性质和环境暴露量浓度、环境中的有机质、矿物质以及环境介质的理化性质、共存的有机污染物和微生物等方面对其影响因素进行了归纳和总结。

关键词:类固醇激素;吸附;降解;迁移;影响因素

中图分类号:X592 **文献标志码:**A **文章编号:**1672-2043(2012)05-0849-08

Environmental Behaviors of Steroid Hormones and the Influencing Factors

YANG Ming¹, LI Yan-xia^{1*}, FENG Cheng-hong¹, ZHANG Xue-lian¹, LIU Shu-fang^{1,2}, LIN Jian-de^{1,2}

(1.State Key Laboratory of Water Environment Simulation, School of Environment, Beijing Normal University, Beijing 100875, China; 2.College of Civil and Traffic Engineering, North China University of Water Resources and Electric Power, Zhengzhou 450045, China)

Abstract: As one kind of typical environmental endocrine disrupting chemicals, steroid hormones have serious endocrine disrupting effects on humans or animals, and pose great harm to the ecological and environmental systems. The steroid hormones are mainly from secretions and excretions of vertebrate animals and human beings. Generally, they are easily degraded, but the intermediate or the converted products may still have estrogenic activities. The steroid hormones are classified into estrogens, androgens, progestogens, glucocorticoids and mineralocorticoids; many of them, especially estrogens have been continuously detected in the environment, such as soil, sediments, surface water and groundwater. The environmental behaviors of the steroid hormones may be affected by many factors. This paper reviewed the sorption, degradation, and migration behaviors of steroid hormones in the environment, and summarized their influencing factors including the features and exposure levels of steroid hormones, organic matter and minerals in the environment, physical and chemical properties of the environmental medium. It should be noted that the coexistence of organic pollutants such as the antibiotics may play an important role on the degradation and transportation of steroid hormones, because antibiotics may not only compete with steroid hormones for adsorption sites, but may influence the microbial activity as well, and the microorganism activities have been proved to be the exactly main factor to degrade the steroid hormones. On the basis of current studies on the estrogens, the tendency for the future research in this field was suggested.

Keywords: steroid hormones; sorption; degradation; migration; influencing factors

类固醇激素主要是由人或动物排泄的一类环境内分泌干扰物 (Endocrine Disrupting Chemicals, EDCs)。目前,由 EDCs 所导致的雌性化、发育缺陷、生殖障碍乃至群体灭绝等一系列问题已经引起了全世界

的高度重视。而 EDCs 正是通过模拟类固醇激素等内源性激素,阻断、刺激或抑制激素的生物效应,干扰机体内保持自身平衡和调节发育过程的天然激素的合成、转运及清除等生物过程,对机体的生殖、神经和免疫系统造成危害。因此,相对于其他内分泌干扰物,类固醇激素具有更强的内分泌干扰作用^[1],在极低的浓度(如 $0.5 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $0.1 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$)下就可能对生物体造成危害^[2-3],对生态环境的影响尤为显著。

环境中类固醇激素的主要来源包括人类在内的脊椎动物的排泄、人工合成激素物质药物的使用后排

收稿日期:2011-09-29

基金项目:环保公益性行业科研专项项目(200909042);国家自然科学基金(20977010);国家水体污染控制与治理科技重大专项(2008ZX07209-007-02)

作者简介:杨 明(1988—),男,山东潍坊人,硕士研究生,主要研究方向为环境有机污染化学。E-mail:mailym@qq.com

* 通讯作者:李艳霞 E-mail:liyxbnu@bnu.edu.cn

放以及部分医院或药厂的排放^[4]。由人类排放的类固醇激素主要进入污水处理系统,通过污水处理厂后被排放到河流或进入河流底泥中。由动物排放的类固醇激素主要通过粪污自然排放、畜禽粪便农用或地表径流等方式进入土壤或水体中,尤其是集约化养殖场畜禽排放具有点源污染的特点,对环境中类固醇激素的贡献很大。

随着对类固醇激素研究的深入和检测技术的发展,在畜禽粪污、污水处理厂出水、土壤、河水、河流底泥,甚至地下水等环境介质中不断有各种类固醇激素的检出报道。美国集约化畜禽养殖场污水中可检出雌酮(Oestrone, E_1)、睾酮(Testosterone, TTR)、雄烯二酮(Androstendione, ADD)和雄酮(Androsterone, ADR),附近地下水中也检出 E_1 和 TTR,其中 E_1 浓度最高达 $390 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ ^[5]。法国检出 8 个饮用水厂进水中,ADD 最高浓度 $2.0 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$,孕酮(Progesterone, PGT)为 $6.4 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$,TTR 甚至高达 $15.6 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ ^[6]。在巴西某河流底泥中含炔雌醇(Ethinylestradiol, EE_2) $129.75 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$, βE_2 的浓度范围为 $0.9 \sim 39.77 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ ^[7]。在蒂尔博里盆地深层底泥中也有 E_1 、 βE_2 、雌三醇(Estriol, E_3)和 EE_2 的检出,在深度 896~906 cm 处仍检出 $19.7 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ 的 E_1 ^[8]。施用了粪便的土壤中, βE_2 的浓度达到了 $675 \text{ ng} \cdot \text{kg}^{-1}$ ^[9]。在中国城市河流中,也检出了雌激素、雄激素、孕激素和皮质激素,浓度最高可达 $370 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ ^[10]。

同时,越来越多的研究显示了类固醇激素对生态及环境的危害。如 Vajda 等^[11]发现,受雌激素污染的河流,白鲑鱼出现雌雄中性、雄雌比大大下降、性腺退化、引发卵巢癌、雄性组织病变和诱导卵黄蛋白原等一些异常现象。因此,充分了解这些化合物在环境中的转化过程和归宿行为,掌握影响其环境行为的因素显得十分重要。

1 类固醇激素的基本结构及主要类型

类固醇激素是由胆固醇(图 1)合成的一组具有生物活性的亲脂性小分子化合物,具有雌、雄、孕或皮质激素效应,都具有环戊烷多氢菲(Cyclopentan-o-Perhydrophenanthrene)母核,其基本结构如图 2(图中 A、B、C 环为椅式构象,D 环为信封式构象)。

人和脊椎动物体内产生的类固醇激素是由肾上腺皮质、睾丸、卵巢和胎盘分泌,包括性激素和肾上腺皮质激素^[12]。天然类固醇激素分类如图 3。

天然雌激素是目前研究最多的 EDCs。雌性主要是在排卵期间歇性分泌雌激素,雄性的睾丸器官也会

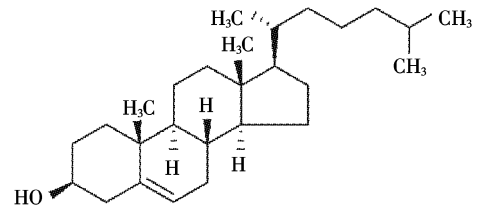


图 1 胆固醇结构式

Figure 1 Structure of cholesterol

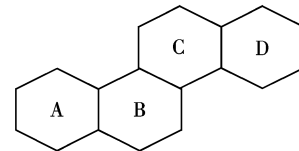


图 2 类固醇激素的基本结构

Figure 2 The basic structure of steroid hormones

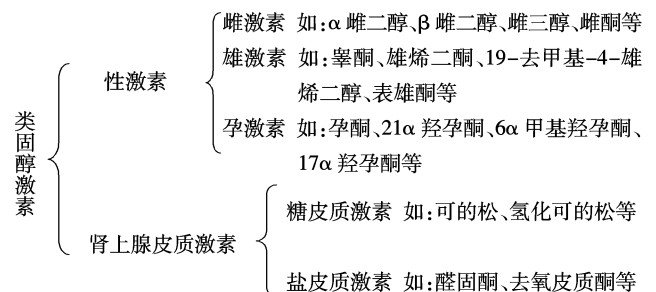


图 3 天然类固醇激素生物学功能分类

Figure 3 Classifications of natural steroid hormones by biological function

分泌雌激素^[13]。尽管人类排泄较多的雌激素,但 Raman 等^[14]研究认为,每头奶牛产生的雌激素量是人均排放的 10 倍以上。

天然雄激素主要由睾丸间质细胞产生,TTR 是由睾丸间质细胞直接分泌的雄激素,其他一些雄激素则可能是 TTR 生成时的中间产物或 TTR 的代谢产物^[4]。公猪、公牛和牦牛排放的雄激素量相对较高,据统计,欧盟国家各类畜禽向环境中排放的雄激素总量为 $7.1 \text{ t} \cdot \text{a}^{-1}$,美国达到 $4.4 \text{ t} \cdot \text{a}^{-1}$ ^[15]。

天然孕激素主要是孕酮,在肝脏中灭活成孕二醇后,与葡萄糖醛酸或硫酸结合,从尿中排出。孕期家畜排放的孕激素含量较大,往往是其排放雌激素量的几倍到几十倍,如孕期母猪、孕期奶牛每年排放的孕激素含量估计分别高达 $3\,900$ 、 $4\,400 \text{ mg}$ ^[16]。

肾上腺皮质激素,是由肾上腺皮质分泌的一组类固醇激素,包括糖皮质激素和盐皮质激素^[17]。目前对于肾上腺皮质激素排放的研究相对较少,但有资料指出^[18],皮质醇在尿液中排泄量约为 βE_2 的 $100 \sim 1\,000$ 倍,因

此肾上腺皮质激素的排放也不容忽视。

此外,环境中还存在一些人工合成的类固醇激素,如 EE₂、美雌醇(Mestranol, MeEE₂)等避孕药,以及泼尼松、六甲强龙、地塞米松等药物。这些人工合成的药物产量较大,我国每年生产的糖皮质激素药物可达数百吨,仅天津某一制药厂每年的皮质醇产量就达 20 t 之多^[18]。

2 类固醇激素的环境行为

类固醇激素进入到环境后可能会与土壤/沉积物等发生吸附、被降解,或随水体迁移,同时某些类固醇激素还可能存在相互转化,这些过程与其结构和性质等密切相关,也会直接影响其在环境中的存在状态以及生态和毒理效应。

2.1 类固醇激素的吸附

自然条件下,大多数类固醇激素是亲脂性的(辛醇水分配系数 $\lg K_{ow}$ 介于 1.27 和 5.07),因此较难溶于水,而易于发生吸附。多个实验研究表明,类固醇激素可以快速地被吸附到土壤、底泥或有机质上,几个小时内便可以达到或接近吸附平衡^[19-20]。也有研究发现,在厌氧条件下,βE₂ 和 EE₂ 与底泥 1 d 之内可以完成 80%~90% 的吸附结合,但 2 d 后仍未达到吸附平衡^[21]。可见,类固醇激素可以快速地与吸附剂发生吸附,但其吸附平衡时间受吸附条件的影响而有差异。

通过多个吸附实验研究发现,类固醇激素在吸附过程中表现出相似的规律,即前期吸附较快,后期缓慢降低。有关研究者在 TTR 的吸附试验中,通过同位素示踪方法,推测 TTR 后期吸附缓慢降低的原因是 TTR 与其降解产物发生了竞争吸附^[22]。也有研究认为,类固醇雌激素在沉积物上吸附由快变慢的原因可能是水相中有机质的作用,使类固醇激素被再次解吸下来^[20]。因此,被环境介质所吸附的类固醇激素也存在环境风险,可能会从吸附剂上解吸,对环境和生态造成危害。

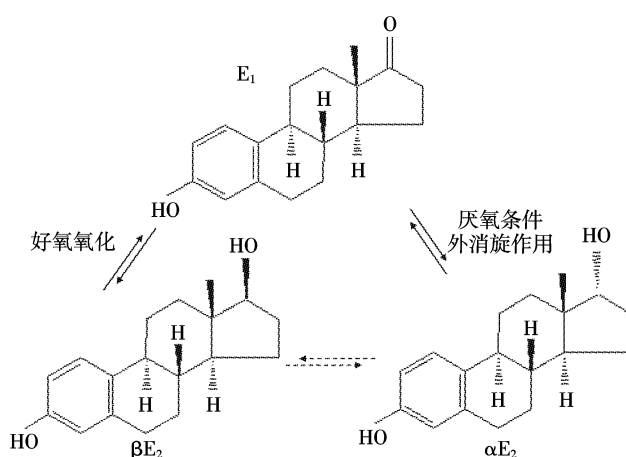
关于有机污染物与土壤、沉积物之间相互作用的机理,现在一般认为,有机污染物在土壤、沉积物上的吸附、解吸过程是物理吸附和化学吸附共同作用的结果,在不同环境条件下,其中某一种占优势^[23]。研究表明,βE₂、α 雌二醇(17-αestradiol, αE₂)、TTR 及 E₁、ADD 等在不同土壤上的吸附等温线基本为线性,疏水性分配是其最主要的吸附机理^[19,22]。但也有研究指出,βE₂、E₁ 和 EE₂ 的土壤、粘土矿物吸附等温线并非线性,吸附受有机质和膨胀性粘土矿物含量影响较大^[24]。

由此看来,类固醇激素的吸附是多种因素共同影响的结果,单独通过类固醇激素的理化性质如 $\lg K_{ow}$ 预测其在富含有机质或膨胀性粘土矿物的土壤上的吸附系数如 $\lg K_{oc}$,将显著低估其吸附的真实值^[24-26]。

2.2 类固醇激素的转化与降解

类固醇激素具有结合态和自由态两种存在形态,其可以相互转化。机体内的类固醇激素常常与葡萄糖醛酸或硫酸盐结合,形成水溶性、无活性的葡萄糖苷酸或硫酸盐而被排泄到粪便和尿液中。结合态的类固醇激素很容易水解为自由态而显活性,自由态的类固醇类激素也可以转变为结合态^[27]。因为类固醇激素结合态的葡萄糖醛酸或硫酸基团可以和其差位异构体的苯氧基或羟基结合,所以结合态类固醇激素在环境中还是会大量存在的^[27]。D'Ascenzo 等^[28]在尿液和污水处理厂出水中检出结合态的 E₃-3-glucuronide 的含量分别高达 600、12 ng·L⁻¹,而自由态的 E₃ 分别为 40、1 ng·L⁻¹。研究还发现,从下水道向污水处理厂迁移的过程中,城市污水中的类固醇激素经过生物降解形态改变,葡萄糖苷酸结合态减少,而硫酸盐结合态增加^[28]。

类固醇激素之间也存在相互转化。以雌激素为例,猪和家禽的新鲜排泄物中一般含有 βE₂,而不含 αE₂^[29],但在猪和家禽的粪污氧化塘中 αE₂ 却有一定浓度的检出^[14],甚至比 βE₂ 浓度更高^[27]。可见类固醇激素在氧化塘中发生了转化^[27]。图 4 表示几种类固醇激素之间的相互转化过程。βE₂ 易被细菌氧化为 E₁,在



实线代表直接转化,虚线代表非直接转化

The solid lines gives the direct transformations while the dotted lines means the non-direct ones

图 4 αE₂、E₁、βE₂ 的相互转化

Figure 4 Transformations between αE₂、E₁ and βE₂

厌氧条件下, E_1 又可以发生外消旋作用而生成 αE_2 ^[30], αE_2 比 βE_2 生物活性低^[31], 这个过程可以看作是一种激素效应的钝化。但是目前的研究对在厌氧条件下 αE_2 的稳定性还不清楚, 上述反应也可能存在逆反的过程: αE_2 先转化为 E_1 , 再转化为 βE_2 ^[27]。因此, 在评价类固醇激素的潜在环境影响时, 需要注意其可能存在的相互转化。

自然环境中, 类固醇激素可以发生光解、生物降解、化学氧化和酶催化氧化等降解反应, 其中以微生物降解为主, 一般半衰期较短。如 20 °C 厌氧条件下, 底泥中 βE_2 的半衰期为 0.37~0.66 d, E_1 为 11.5~14.3 d; 好氧条件下 βE_2 的半衰期则为 0.11 d, E_1 为 0.42 d^[32]。较快的降解速度有助于降低类固醇激素对环境的污染风险^[33]。但需要注意的是, 类固醇激素的不完全降解产物仍可能具有内分泌干扰作用。如 TTR 可以降解为 ADR、ADD 等雄性激素^[34]; E_2 的降解产物 E_1 仍具有较强的雌激素活性^[32]。

2.3 类固醇激素的环境迁移

作为类固醇激素的主要“源”和“汇”之一, 污水处理厂排放的类固醇激素被更多的关注。污水中的类固醇激素可能随水流向下游迁移, 或者进入底泥中, 从而对环境造成污染。Williams 等^[35]研究了污水处理厂排放的雌激素在两条河流中的迁移特征, 结果发现, 两个污水处理厂的出水分别增加了两条河流中雌激素的浓度。其研究显示, 随着河水向下游的流动, 雌激素浓度在河水中均有一定程度的减少, 迁移 3~4 km 后, 河水中 E_1 浓度降到污水处理厂上游的水平, 并且河水中 E_1 浓度降低的速率超过了河水稀释的速率。可见在迁移过程中, E_1 还发生了吸附和降解。在东京湾北部的研究发现^[36], 靠近污水排放口, E_1 和 βE_2 的浓度都较高, 分别达到 3.6、0.59 ng·g⁻¹, 并且也都随着距离的增加而逐渐降低。但 E_1 和 βE_2 的迁移趋势略微不同, E_1 传输距离更远; 最高浓度点也有偏移, E_1 峰值距离海岸线更远。研究者推断, 这可能与激素的物化性质、生物转化能力和潮汐等有关。

类固醇激素不只随水流在水平方向迁移, 越来越多的研究表明, 类固醇激素在几米深的地下检出频率不断升高^[5, 37-38]。早在 1999 年就有研究提到, 类固醇激素可能通过污染的水体或污水管道泄漏迁移到地下水^[39]。2007 年, Labadie 等^[40]做了第一个类固醇激素在河流底泥中竖直迁移的原位实验, 结果显示, 在 Ditchling 河流冲积层粘土竖直界面(-15 cm)发现了 E_1 的峰值(28.8±6.0 ng·g⁻¹), 约为表层沉积物的 9 倍。

而在富含粘土的路易斯河流沉积物竖直断面中, E_1 的浓度却稳定地下降。通过类固醇激素在河床底泥中的竖直迁移特征, 推断其可以穿透到地下基质, 进而污染地下水。Arnon 等^[37]监测了奶牛养殖场粪池中的 βE_2 、TTR 的垂直迁移特征, 发现两种激素的迁移距离分别为 32、45 m, 而且在地下水中检出了 βE_2 和 TTR。TTR 浓度约 1.8 ng·L⁻¹, 是 βE_2 含量的 2 倍。同时对其迁移机理进行了分析, 发现实际迁移特征与平流、弥散、吸附模型等均不吻合, 推断还有其他机理加强了 TTR 等类固醇激素的迁移, 如粪便中存在的可溶性有机质和胶体、优先流等。后来有研究通过土柱试验建立了雌激素在土壤中迁移的模型, 考虑平流、弥散、吸附、优先流/大孔径流(Preferential/Macropore Flow)、胶体加强运输(Colloidal-Enhanced Transport)及降解(Dissipation)等因素, 提出 E_1 和 βE_2 主要通过优先流/大孔径流迁移, 也通过胶体加强运输迁移^[41]。可见, 类固醇激素会在各种因素的影响下随水流迁移, 进入底泥或渗入地下水, 扩大了其环境污染的范围, 加大了其环境污染的风险。因此, 只有掌握其在环境中吸附、降解和迁移的特征及影响因素, 才能有效控制类固醇激素的污染。

3 类固醇激素环境行为的影响因素

被排放到环境中的类固醇激素会受各种因素的影响, 表现出不同的环境行为特征。目前, 在实验室研究和自然条件下发现, 多种因素可以影响类固醇激素的环境行为。

3.1 类固醇激素自身的性质和环境暴露浓度

不同的类固醇激素, 性质并不完全相同, 其吸附和降解亦不相同。 E_3 、 E_1 、 βE_2 、 EE_2 和 $MeEE_2$ 的 $\lg K_{ow}$ 从 2.81 到 4.67 逐渐增大, 其从水相中去除的能力也依次增大^[20]。可见, $\lg K_{ow}$ 越大, 其疏水性越强, 越有利于底泥、土壤等的吸附, 从而抑制其在环境中的迁移。在相同的条件下, βE_2 半衰期为 4.5~9.7 d, TTR 半衰期为 2.1~7.3 d, 相对而言, TTR 不易在环境中残留^[19]。实际环境检测也发现, TTR 的检出频率较 βE_2 低^[10]。但 Casey 等^[22]指出, 虽然 TTR 比 βE_2 更容易降解, 由于其与土壤的吸附力比 βE_2 低, 所以 TTR 更容易在环境中迁移, 这与 Arnon 等^[37]研究结果一致。另外, E_1 的半衰期比 βE_2 长, 而且 E_1 是 βE_2 的初级代谢产物, 所以在实际环境中 E_1 检出的迁移距离和深度要比 βE_2 大^[35, 40]。

实验条件下研究发现, 类固醇激素初始浓度对其

吸附和降解有影响。在吸附试验中,沉积物的添加量越大,其对类固醇雌激素的去除能力越强;而类固醇雌激素的初始浓度越高,其从水相中去除的能力也就越弱^[20]。这可能与沉积物可以提供的吸附点位的相对数量相关。群勃龙降解的速率也与其初始浓度有关,如初始浓度由 $0.1 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 变为 $10 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 时, 17β 群勃龙的半衰期由 4.4 h 升高到 38 h,降解速率变慢^[42]。这可能是由于较高浓度的类固醇激素与环境基质等形成了一些非活性的双分子的络合物,导致微生物利用效率降低。可见,类固醇激素集中排放源的浓度也影响其在环境中的行为。如果单独通过低浓度类固醇激素环境行为的简单加和来预测高浓度下类固醇激素的环境行为,可能会低估其在环境中迁移行为的真实性。

3.2 环境中的有机质

在所有与土壤、沉积物吸附相关的因素中,有机质对污染物吸附过程的影响是最复杂和最微妙的。一般来说,土壤、沉积物中的有机质分子多吸附于其颗粒表面,形成一个相对非极性的环境,可以使疏水性的类固醇激素避免与水分子的竞争而隐藏其中,从而增加其吸附量。有研究认为^[20], MeEE_2 、 EE_2 、 βE_2 、 E_1 和 E_3 在沉积物上的吸附与沉积物总有机碳含量呈正相关,并且在有机质含量 2.08% 的棕壤上, βE_2 的 Freundlich 参数 K_f 为 $53.5 (\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}) / (\text{mg} \cdot \text{mL}^{-1})^n$,而在有机质含量 48.35% 的泥炭土上, βE_2 的 K_f 值上升为 1 241 $(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}) / (\text{mg} \cdot \text{mL}^{-1})^n$; E_1 、 EE_2 也有相同的趋势,相比之下, EE_2 的吸附受有机质含量影响最小^[24]。但是也有研究指出,类固醇激素的吸附与有机质含量相关性较差,如 Holthaus 等^[21]的研究中, βE_2 、 EE_2 在沉积物上的吸附与其有机碳含量相关系数仅为 0.6。这就需要从有机质对类固醇激素吸附影响的机理入手,进一步研究以解释这些不同的现象。

溶解性有机质 (Dissolved Organic Matter, DOM) 对有机污染物吸附和迁移过程有一定的影响。水相中的 DOM 可以显著增大难溶的非离子性有机化合物在水中的溶解度,这一现象的原因可能是污染物向 DOM 微环境的分配作用。通过 DOM 对农药等疏水性有机污染物水溶性影响的研究发现,疏水性有机污染物水溶性越低,增溶作用越明显,而且增溶作用与 DOM 浓度线性相关;另外,DOM 的种类和来源对促进有机污染物的水溶性也有显著影响。在对类固醇激素与 DOM 相互作用的研究中发现,在 $4 \text{ mg C} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 DOM 浓度下, βE_2 的膜泡水分配系数比没有 DOM 影

响时降低了 20%~30%,即 DOM 促进了 E_2 的溶解^[43]。从粪便和污泥中提取的 DOM 可以降低雌激素在土壤上的吸附,同位素标记显示 DOM 的添加也降低了雌激素的降解速率,这可能由于雌激素与 DOM 结合降低了其生物可用性^[44-45]。但是,环境中的 DOM 组成和浓度更为复杂,可能对类固醇激素的吸附、降解、迁移行为影响更大,因此需要进一步研究讨论。

环境中有机质的含量对类固醇激素的降解也可能产生影响。在污水处理厂出水上游的河流底泥中, TTR 和 E_1 的矿化速率较在污水处理厂出水口的底泥中快^[46],研究认为是由于出水口底泥中有机污染物含量较高,使其微生物降解过程受到其他污染物的竞争所致。需要注意的是,出水口 βE_2 降解速率却是上游的两倍多,这可能是由于微生物对不同类固醇激素的降解存在差异。

3.3 矿物质

多个研究结果表明^[20-21,24],土壤或沉积物中的有机质并不是类固醇激素吸附的唯一条件,矿物质对类固醇激素的吸附也有影响。纯氧化铁对类固醇激素的吸附量是含 1.1% TOC 沉积物吸附量的 40%,其吸附机理可能是类固醇激素的极性基团与氧化铁表面的羧基发生了离子交换^[20]。类固醇雌激素在蒙脱石和高岭石上均有吸附,但因为蒙脱石有更大的比表面积,类固醇雌激素在蒙脱石上有更高的亲和力^[24]。类似地, βE_2 在膨润土上也有吸附,并且相比高岭石在膨润土上亲和力更大,不过除了比表面积,这也可能和膨润土具有较大的阳离子交换容量有关^[47]。虽然矿物质对类固醇激素的吸附影响比有机质小得多,但在有机质含量较低时,矿物质对类固醇激素环境行为的影响也不容忽视。

3.4 环境条件以及介质的理化性质

在不同的环境条件下,类固醇激素的环境行为可能差异较大。好氧条件下 βE_2 的降解半衰期仅为 2 d,而厌氧条件下 βE_2 在地下水中的半衰期则长达 67 d, EE_2 在含水层的降解速度更慢,预计可达 81 d^[48]。正常厌氧条件下, E_1 可以发生外消旋作用生成 αE_2 ,但在缺氮的条件下则不能发生,而且当基质缺氮、缺铁、缺硫酸盐时, βE_2 的降解速率变慢,半衰期分别变为 21、6.3、9.1 d^[30]。这些环境条件可能主要影响了微生物的生存条件,从而使类固醇激素表现出不同的环境行为。当水体盐度增加时,类固醇激素的溶解度降低,更容易从水体中去除^[20]。因此,吸附于悬浮物或可溶性有机质上的类固醇激素,在江口遇到含盐海水时容易

蓄积到沉积物中,使其中的类固醇激素浓度增加^[20,36]。当水体中含有悬浮物时,由于悬浮物颗粒粒径较小,有机质含量较高,比底泥对类固醇激素的吸附效率更高^[49],使类固醇激素更容易在环境中迁移。但悬浮物的含量和性质与降雨、土地利用、污水输入等多种因素有关^[21]。除了有机质,土壤矿物质粒径组成对类固醇激素的环境行为也有重要影响,尤其是细颗粒的比例。Holthaus 等^[21]对 βE_2 和 EE_2 在底泥上的吸附进行了研究,发现 K_d 与粉粒含量正相关, βE_2 在土壤上的吸附与粉粒含量相关性也较好^[47],同时发现,粉粒含量与有机质含量也密切相关,由于缺乏对机理更为深入的研究,目前还较难推断是否是有机质的影响。但在有些研究中,类固醇激素的吸附与矿物质粒径分布不具相关性^[20]。因此,对于土壤、底泥中细颗粒对类固醇激素吸附的机理,尤其是其与有机质的相互关系,还有待进一步研究。

胶体是粒径 $1\text{ nm}\sim 1\text{ }\mu\text{m}$ 之间的有机、无机或生物颗粒^[41]。在纵向迁移的过程中,类固醇激素可以穿越粘土层等未饱和区域而向地下迁移^[40]。这一迁移特征与类固醇的性质及相关模型均不吻合^[37]。Steiner 等^[41]研究表明,类固醇激素可能和胶体结合,加强了类固醇激素的迁移能力,使其可以穿越未饱和区域。加强运输的能力取决于胶体的粒径和土壤孔径,与胶体的浓度梯度差、土壤 pH、盐分含量等。研究还认为,由于降低了细菌的生物可利用性,胶体结合态的激素降解速率变慢,更有利于类固醇激素的迁移。因此,胶体对类固醇激素的环境行为也有较大的影响。

3.5 共存的有机污染物

抗生素是一类由微生物产生的,能够杀死微生物、抑制微生物繁殖或生长或具有其他活性的次级代谢产物。Xuan 等^[33]对土壤中存在兽药抗生素时激素的降解进行了研究,当磺胺地托辛的浓度为 $40\text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ 时, βE_2 的降解速率从 $(0.750\pm 0.038)\text{ d}^{-1}$ 降至 $(0.492\pm 0.016)\text{ d}^{-1}$,可见抗生素的存在抑制了微生物活性,从而减慢了类固醇激素的降解速率。

通过吸附实验研究还发现,添加超疏水性的雌二醇戊酸酯后,雌激素的吸附均产生了较强的抑制,其中 MeEE_2 的抑制最低,为 31%, βE_2 的抑制最高,达到 89%^[20]。可见试验过程中产生了结合点位的竞争行为,由此可推断,类固醇激素之间会产生吸附竞争,类固醇激素与其他疏水性的化合物也可能产生吸附竞争。

实验室研究发现,当吸附体系中共存的腐植酸浓度降低时, βE_2 的吸附量减少,但其降解速率加快,当

腐植酸浓度为 0 时,降解速率达到最大^[50]。腐植酸分子可以吸附 βE_2 ,从而使 βE_2 吸附量增大,但可能由于其氧化位点被腐植酸分子覆盖,从而降解速率变慢。

3.6 微生物

大量研究表明,进入环境中的类固醇激素主要通过生物作用而降解。土壤经过灭菌后,其中的 17α 群勃龙和 17β 群勃龙基本不降解^[42]。另外, βE_2 在未灭菌土中的降解十分迅速,半衰期为 0.17 d,其降解速率与未灭菌土的含量成比例,说明 βE_2 的快速降解主要是土壤中微生物的作用^[33]。而且,在含有 20% 未灭菌土的土样中,随着土样湿度从 10% 增至 20%, βE_2 的半衰期从 1.3 d 缩短至 0.69 d,随着温度从 $15\text{ }^\circ\text{C}$ 升至 $25\text{ }^\circ\text{C}$,半衰期从 4.9 d 减至 0.92 d。显然,湿度和温度影响了微生物活性,进而影响 βE_2 的降解。Raman 等^[51]也指出,类固醇激素的降解与温度和 pH 有关,并且好氧条件下类固醇激素降解速率较厌氧条件下快。可见,类固醇激素的降解主要是在微生物的作用下进行的,影响微生物的温度、湿度、氧气、pH 等条件,也会影响环境中类固醇激素的降解速率。

4 结论与展望

通过对类固醇激素的环境行为特征的研究,可以预测其可能造成的环境影响,为类固醇激素的污染风险评价提供参考;而通过研究类固醇激素在环境中迁移、吸附、降解的影响因素,可以探讨类固醇激素可能发生的环境行为及影响机理,为有效控制类固醇激素的环境污染提供理论支持。

由于实验室条件和实际环境差异较大,而且实际环境较为复杂,类固醇激素的环境行为可能会受到多种因素综合作用,在不同的研究中,类固醇激素的环境行为结果会存在一定差异。目前对类固醇雌激素的研究逐渐成为热点,但对其他类固醇雄、孕和皮质激素,尤其是对皮质激素的研究较为欠缺。所以应该加强对这类激素的研究工作,同时深化类固醇雌激素环境行为的机理研究,为有效控制类固醇激素的环境污染提供理论支持。总体而言,目前对类固醇激素环境行为及其影响因素等尚缺乏统一的认识,对相关机理也缺乏系统研究。随着内分泌干扰物污染风险认识的统一,这方面的工作也亟待展开。

参考文献:

- [1] Christiansen T, Korsgaard B, Jespersen A. Effects of nonylphenol and 17 beta-oestradiol on vitellogenin synthesis, testicular structure and cytology in male eelpout *Zoarces viviparus*[J]. *Journal of Experimental Biolo-*

- gy, 1998, 201(2):179-192.
- [2] Patyna P J, Davi R A, Parkerton T F, et al. A proposed multigeneration protocol for Japanese medaka (*Oryzias latipes*) to evaluate effects of endocrine disruptors[J]. *The Science of the Total Environment*, 1999, 233(1-3):211-220.
- [3] Tyler C R, Jobling S, Sumpter J P. Endocrine disruption in wildlife: A critical review of the evidence[J]. *Critical Reviews in Toxicology*, 1998, 28(4):319-361.
- [4] 王 玲. 环境中类固醇类内分泌干扰物的检测技术及其降解行为研究[D]. 济南:山东大学, 2007.
- WANG Ling. Studies on the new analytical technology for steroids and its degradation behaviour in the environment[D]. Jinan:Shandong University, 2007.
- [5] Bartelt-Hunt S, Snow D D, Damon-Powell T, et al. Occurrence of steroid hormones and antibiotics in shallow groundwater impacted by livestock waste control facilities[J]. *Journal of Contaminant Hydrology*, 2011, 123(3-4):94-103.
- [6] Vulliet E, Cren-Olivé C, Grenier-Loustalot M. Occurrence of pharmaceuticals and hormones in drinking water treated from surface waters[J]. *Environmental Chemistry Letters*, 2011, 9(1):103-114.
- [7] Froehner S, Machado K, Stefen E, et al. Occurrence of sexual hormones in sediments of mangrove in Brazil[J]. *Water, Air, & Soil Pollution*, 2011, 219(1):591-599.
- [8] Gomes R, Scrimshaw M, Cartmell E, et al. The fate of steroid estrogens: partitioning during wastewater treatment and onto river sediments[J]. *Environmental Monitoring and Assessment*, 2011, 175(1):431-441.
- [9] Finlay-Moore O, Hartel P G, Cabrera M L. 17 β -estradiol and testosterone in soil and runoff from grasslands amended with broiler litter[J]. *Journal of Environmental Quality*, 2000, 29(5).
- [10] Chang H, Wan Y, Hu J. Determination and source apportionment of five classes of steroid hormones in urban rivers[J]. *Environmental Science & Technology*, 2009, 43(20):7691-7698.
- [11] Vajda A M, Barber L B, Gray J L, et al. Reproductive disruption in fish downstream from an estrogenic wastewater effluent[J]. *Environmental Science & Technology*, 2008, 42(9):3407-3414.
- [12] Raven P H, Johnson G B. Biology [M]. 5th ed. Boston: WCB/McGraw-Hill, 1999.
- [13] 筏義人. 环境激素与健康[M]. 北京:科学出版社, 2006:150.
- FA Xi-Ren. Environment hormones and health[M]. Beijing:Science Press, 2006.
- [14] Raman D R, Williams E L, Layton A C, et al. Estrogen content of dairy and swine wastes[J]. *Environmental Science & Technology*, 2004, 38(13):3567-3573.
- [15] Shore S, Shemesh L, et al. Naturally produced steroid hormones and their release into the environment[J]. *Pure and Applied Chemistry*, 2003, 75(11-12):13.
- [16] Lange I G, Daxenberger A, Schiffer B, et al. Sex hormones originating from different livestock production systems: fate and potential disrupting activity in the environment[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2002, 473(1-2):27-37.
- [17] Dusi G, Gasparini M, Curatolo M, et al. Development and validation of a liquid chromatography-tandem mass spectrometry method for the simultaneous determination of nine corticosteroid residues in bovine liver samples[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2011, In Press, Corrected Proof.
- [18] 常 红. 类固醇激素的检测方法及环境发生和作为分子标志物的应用[D]. 北京:北京大学, 2008:121.
- CHANG Hong. Analytical method and occurrence of steroid hormones in the environment and their application as molecular markers[D]. Beijing:Peking University, 2008:121.
- [19] Lee L S, Strock T J, Sarmah A K, et al. Sorption and dissipation of testosterone, estrogens, and their primary transformation products in soils and sediment [J]. *Environmental Science & Technology*, 2003, 37(18):4098-4105.
- [20] Lai K M, Johnson K L, Scrimshaw M D, et al. Binding of waterborne steroid estrogens to solid phases in river and estuarine systems[J]. *Environmental Science & Technology*, 2000, 34(18):3890-3894.
- [21] Holthaus K I E, Johnson A C, Jürgens M D, et al. The potential for estradiol and ethinylestradiol to sorb to suspended and bed sediments in some English rivers[J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2002, 21(12):2526-2535.
- [22] Casey F X M, Hakk H, Simunek J, et al. Fate and transport of testosterone in agricultural soils[J]. *Environmental Science & Technology*, 2004, 38(3):790-798.
- [23] 王连生. 有机污染化学[M]. 北京:高等教育出版社, 2004.
- WANG Lian-sheng. Chemistry of organic pollution[M]. Beijing:Higher Education Press, 2004.
- [24] Bonin J L, Simpson M J. Sorption of steroid estrogens to soil and soil constituents in single-and multi-sorbate systems[J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2007, 26(12):2604-2610.
- [25] Stevens-Garmon J, Drewes J E, Khan S J, et al. Sorption of emerging trace organic compounds onto wastewater sludge solids[J]. *Water Research*, 2011, 45(11):3417-3426.
- [26] Tolls J. Sorption of veterinary pharmaceuticals in soils: A review[J]. *Environmental Science & Technology*, 2001, 35(17):3397-3406.
- [27] Hutchins S R, White M V, Hudson F M, et al. Analysis of lagoon samples from different concentrated animal feeding operations(CAFOs) for estrogens and estrogen conjugates[J]. *Environmental Science & Technology*, 2007, 41(3):738-744.
- [28] D'Ascenzo G, Di Corcia A, Gentili A, et al. Fate of natural estrogen conjugates in municipal sewage transport and treatment facilities[J]. *The Science of the Total Environment*, 2003, 302(1-3):199-209.
- [29] Hanselman T A, Graetz D A, Wilkie A C. Manure-Borne estrogens as potential environmental contaminants: A review [J]. *Environmental Science & Technology*, 2003, 37(24):5471-5478.
- [30] Czajka C P, Londry K L. Anaerobic biotransformation of estrogens[J]. *Science of the Total Environment*, 2006, 367(2-3):932-941.
- [31] Perusquia M, Navarrete E. Evidence that 17 α -estradiol is biologically active in the uterine tissue: Antiuterotonic and antiuterotrophic action[J]. *Reproductive Biology and Endocrinology*, 2005, 3(1):30.
- [32] Jürgens M D, Holthaus K I E, Johnson A C, et al. The potential for estradiol and ethinylestradiol degradation in english rivers[J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2002, 21(3):480-488.

- [33] Xuan R, Blassengale A A, Wang Q. Degradation of estrogenic hormones in a silt loam soil[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2008, 56(19):9152–9158.
- [34] Pozo O, Marcos J, Ventura R, et al. Testosterone metabolism revisited: Discovery of new metabolites[J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2010, 398(4):1759–1770.
- [35] Williams R J, Johnson A C, Smith J J L, et al. Steroid estrogens profiles along river stretches arising from sewage treatment works discharges[J]. *Environmental Science & Technology*, 2003, 37(9):1744–1750.
- [36] Isobe T, Serizawa S, Horiguchi T, et al. Horizontal distribution of steroid estrogens in surface sediments in Tokyo Bay[J]. *Environmental Pollution*, 2006, 144(2):632–638.
- [37] Arnon S, Dahan O, Elhanany S, et al. Transport of testosterone and estrogen from dairy–farm waste lagoons to groundwater[J]. *Environmental Science & Technology*, 2008, 42(15):5521–5526.
- [38] Swartz C H, Reddy S, Benotti M J, et al. Steroid estrogens, nonylphenol ethoxylate metabolites, and other wastewater contaminants in groundwater affected by a residential septic system on cape cod, MA[J]. *Environmental Science & Technology*, 2006, 40(16):4894–4902.
- [39] Ternes T A, Stumpf M, Mueller J, et al. Behavior and occurrence of estrogens in municipal sewage treatment plants: I. Investigations in Germany, Canada and Brazil[J]. *The Science of the Total Environment*, 1999, 225(1–2):81–90.
- [40] Labadie P, Cundy A B, Stone K, et al. Evidence for the migration of steroidal estrogens through river bed sediments[J]. *Environmental Science & Technology*, 2007, 41(12):4299–4304.
- [41] Steiner L D, Bidwell V J, Di H J, et al. Transport and modeling of estrogenic hormones in a dairy farm effluent through undisturbed soil lysimeters[J]. *Environmental Science & Technology*, 2010, 44(7):2341–2347.
- [42] Khan B, Lee L S, Sassman S A. Degradation of synthetic androgens 17 α - and 17 β -trenbolone and trendione in agricultural soils[J]. *Environmental Science & Technology*, 2008, 42(10):3570–3574.
- [43] Yamamoto H, Liljestrand H M, Shimizu Y. Effects of dissolved organic matter surrogates on the partitioning of 17 β -estradiol and p-nonylphenol between synthetic membrane vesicles and water[J]. *Environmental Science & Technology*, 2004, 38(8):2351–2358.
- [44] Stumpe B, Marschner B. Dissolved organic carbon from sewage sludge and manure can affect estrogen sorption and mineralization in soils[J]. *Environmental Pollution*, 2010, 158(1):148–154.
- [45] Zitnick K K, Shappell N W, Hakk H, et al. Effects of liquid swine manure on dissipation of 17 β -estradiol in soil[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2011, 186(2–3):1111–1117.
- [46] Bradley P M, Barber L B, Chapelle F H, et al. Biodegradation of 17 β -estradiol, estrone and testosterone in stream sediments [J]. *Environmental Science & Technology*, 2009, 43(6):1902–1910.
- [47] Casey F X M, Larsen G L, Hakk H, et al. Fate and transport of 17 β -estradiol in soil water systems[J]. *Environmental Science & Technology*, 2003, 37(11):2400–2409.
- [48] Ying G, Kookana R S, Dillon P. Sorption and degradation of selected five endocrine disrupting chemicals in aquifer material[J]. *Water Research*, 2003, 37(15):3785–3791.
- [49] Johnson A C, White C, Besien T J, et al. The sorption potential of octylphenol, a xenobiotic oestrogen, to suspended and bed-sediments collected from industrial and rural reaches of three English rivers[J]. *Science of the Total Environment*, 1998(210–211):271–282.
- [50] Lee J H, Zhou J L, Kim S D. Effects of biodegradation and sorption by humic acid on the estrogenicity of 17 β -estradiol[J]. *Chemosphere*, 2011, 85(8):1383–1389.
- [51] Raman D R, Layton A C, Moody L B, et al. Degradation of estrogens in dairy waste solids: Effects of acidification and temperature[J]. *Transactions of the ASAE*, 2001, 44(6):1881–1888.