

生殖健康类雌激素在地下环境中的迁移能力评价

张玉玲^{1,2}, 党江艳^{1,2}, 吕颖^{1,2}, 王志忠¹, 由民¹

1. 吉林大学环境与资源学院, 长春 130021
2. 吉林大学水资源与环境研究所, 长春 130021

摘要 当存在雌激素污染风险的研究区缺乏数据或监测难度大时,为了判断地下环境中雌激素迁移能力,对地下水污染风险进行预警,需要先结合雌激素物质自身结构和在环境中的活性初步评估其在地下地的淋溶迁移能力。本文在环境雌激素中选出直接影响生殖健康类雌激素物质 81 种,依据地下水污染指数(groundwater ubiquity score, GUS)法,对生殖健康类雌激素在地下环境中的迁移能力进行评价。结果表明,81 种雌激素中,高淋溶迁移性的占 69.14%,一般迁移性的占 7.40%;其中包含于 EPA 优先控制有毒有机污染物名单中的雌二醇、雌三醇、雌酮、DDT 和 DDE 的 GUS 值分别为 3.58、7.73、3.19、-3.34 和 -2.68。5 种雌激素中,雌三醇的 GUS 值最大,为 7.73。本研究的 81 种雌激素中,GUS 值高于雌三醇的有 20 种以上;所选生殖健康类雌激素在地下环境中的迁移主要受有机碳吸附系数(K_{oc})的影响。

关键词 生殖健康类;雌激素;地下环境;迁移;评价

中图分类号 X523

文献标志码 A

doi 10.3981/j.issn.1000-7857.2013.22.004

Evaluation of Migration Abilities of Reproductive Health Estrogens in the Subsurface Environment

ZHANG Yuling^{1,2}, DANG Jiangyan^{1,2}, LÜ Ying^{1,2}, WANG Zhizhong¹, YOU Min¹

1. College of Environment and Resources, Jilin University, Changchun 130021, China
2. Institute of Water Resources and Environment, Jilin University, Changchun 130021, China

Abstract When data are scarce or monitoring is difficult in the study areas which are under the risk of contamination by reproductive health estrogens, it is necessary to evaluate the leaching migration ability of the estrogens based on their structures and activities in the environment, in order to estimate the migration ability of environmental estrogens and the groundwater contamination risk. Eighty one reproductive health estrogens were selected for the evaluation of their migration abilities in the subsurface environment based on the Groundwater Ubiquity Score method (GUS). It is shown that 69.14% of these estrogens are highly leachable, and 7.40% of them are of moderate migration ability. The GUS values of the priority toxic organic pollutants on the EPA list, i.e. estradiol, estrone, estradiol three alcohol, DDT and DDE are 3.58, 7.73, 3.19, -3.34 and -2.68, respectively; among them, estradiol three alcohol has the highest GUS value. More than twenty estrogens tested have GUS values higher than the GUS value of estradiol three alcohol. The migration abilities of these reproductive health estrogens in the subsurface environment are mainly affected by the organic carbon adsorption coefficient.

Keywords reproductive health; estrogen; subsurface environment; migration; evaluation

0 引言

随着工农业发展、人口增长以及人类生活水平的不断提高,人类对化学物质的依赖程度越来越高,化学物质对环境

产生的污染也越来越严重^[1],其中具有雌激素活性的环境污染物对人类健康和野生动物生存造成的威胁已被许多生态学家、流行病学家、内分泌学家和毒理学家关注^[2],特别是对

收稿日期:2013-03-12;修回日期:2013-05-22

基金项目:国家自然科学基金项目(41203050)

作者简介:张玉玲,副教授,研究方向为地下水、土污染控制与修复,电子信箱:lingling29@126.com

地下水环境造成的污染问题,已成为当今世界的重大环境问题之一^[3]。雌激素是脊椎动物产生的一类固醇类物质,目前全世界生产的雌激素已经有上千种^[4]。在综合分析国内外报道的雌激素种类、自身性质、化学结构特点、作用机理及用途的基础上,对直接影响人类生殖的雌激素进行总结归类,根据其生成条件选出 81 种雌激素,包括天然雌激素 41 种和人工雌激素 40 种。其中列于 EPA 优先控制污染物的雌激素 5 种,为雌二醇、雌三醇、雌酮、双对氯苯基三氯乙烷(Dichlorodiphenyltrichloroethane, DDT)和 2,2-双-(对氯苯基)-1,1-二氯乙烯(1,1-dichloro-2,2-bis(p-chlorophenyl)ethylene, DDE),目前,关于雌激素的研究主要集中在对人体健康危害的作用机制方面^[5],而对雌激素在地下水环境中的淋溶迁移能力的评价甚少报道。1989 年, Gustafson^[6]首次提出地下水污染指数(Groundwater Ubiquity Score, GUS),学者们普遍认为 GUS 值能最恰当地表示化学物质的淋溶迁移性^[6],美国国家环保局(EPA)与美国 SRC 公司联合开发的有机物结构-活性估算软件—EPI Suite 是一款能够计算地下水污染指数,评价化学物质污染地下水前在地下水环境中的淋溶迁移能力的软件^[7]。本文在综合选取国内外报道的与生殖健康关系密切的雌激素种类基础上,根据 GUS 值的计算公式,采用 EPI Suite 软件计算各类雌激素的 GUS 值,评价其淋溶迁移能力,并结合影响淋溶迁移性的因素,综合分析生殖健康类雌激素在地下水环境中的迁移效能。研究成果可为缺乏数据或测定难度大的背景下地下水环境中雌激素迁移能力及其对地下水污染的预警作用研究提供指导。

1 研究方法

采用 EPI Suite 计算出雌激素在土壤中的半衰期 DT_{50} 及其在土壤中的有机碳吸附系数 K_{oc} ,在此基础上根据式(1)计算出雌激素的 GUS 值,并根据淋溶迁移性评价标准判断雌激素在地下水环境中的淋溶迁移性高低。GUS 值计算公式为^[8]

$$GUS = \lg DT_{50} \cdot (4 - \lg K_{oc}) \quad (1)$$

式中, DT_{50} 为雌激素类污染物在土壤(或沉淀物)中的半衰期(即污染物由原始浓度值下降到 50%所需要的时间),表示雌激素类污染物在土壤环境中的持久性^[9]; K_{oc} 为土壤(或沉淀物)的有机碳吸附系数,代表雌激素类污染物在达到吸附平衡时被土壤有机碳吸附的浓度与其水相浓度之比。

GUS 值评价法中淋溶迁移性评价标准为: $GUS < 1.8$ 表示基本不淋溶迁移; $1.8 \leq GUS \leq 2.8$ 表示过渡区间(有机物可在适宜的条件下发生淋溶和迁移); $GUS > 2.8$ 表示高淋溶迁移性^[8]。

2 结果与分析

2.1 雌激素在地下水环境中迁移能力的因素分析

采用 EPI Suite 计算出 81 种雌激素在土壤中的半衰期及其在土壤中的有机碳吸附系数,依据雌激素 GUS 值计算公式得出其 GUS 值,所得结果见表 1 和表 2。由表可知,在直接影响生殖健康的雌激素中,淋溶迁移性高的占到 69.14%,在地下水环境中易迁移污染地下水,其中 EPA 中所列的雌二醇、雌三醇和雌酮的淋溶迁移性均较高,会对含水层造成较大范围的污染;迁移能力适中的占 7.40%,可在适宜条件下发生淋溶迁移;基本不淋溶迁移的占 23.46%。由此可见,绝大多数

表 1 天然雌激素的 GUS 值
Table 1 GUS value of natural estrogens

雌激素种类	雌激素名称	DT_{50}	$\lg K_{oc}$	GUS 值	淋溶迁移性
雌二醇类	雌二醇	1.8×10^{-3}	2.90	3.58	高
	17 β -雌二醇(诺坤复)	2.88×10^{-3}	5.72	-5.94	低
	苯甲酸雌二醇	1.8×10^{-3}	3.47	1.71	低
	环戊丙酸雌二醇	1.8×10^{-3}	3.47	1.71	低
	诺更宁	1.8×10^{-3}	2.89	3.61	高
雌三醇类	雌三醇	1.8×10^{-3}	1.62	7.73	高
	17-表雌三醇	1.8×10^{-3}	3.10	2.94	高
	16-表雌三醇	1.8×10^{-3}	1.62	7.73	高
	2-甲氧雌三醇	720	0.00	11.44	高
	4-甲氧雌三醇	720	0.00	11.44	高
雌酮类	7-异甲基炔诺	720	2.51	4.26	高
	共轭雌激素	1.8×10^{-3}	3.47	1.71	低
	雌酮	1.8×10^{-3}	3.02	3.19	高
	妊马雌酮	2.88×10^{-3}	6.56	-8.86	低
	玉米赤霉烯酮	1.8×10^{-3}	3.37	2.05	一般
	利维爱	2.88×10^{-3}	2.95	3.63	高
雌醚类	普鲁雌醚	1.8×10^{-3}	3.45	1.78	低

雌激素种类	雌激素名称	DT_{50}	lgK_{oc}	GUS 值	淋溶迁移性
异黄酮类	异黄酮类	2.88×10^{-3}	1.33	9.24	高
	染料木素(染料木黄酮)	1.8×10^{-3}	3.25	2.45	一般
	大豆黄酮	720	3.32	1.94	一般
	美皂异黄酮	720	1.95	5.85	高
	二羟异黄酮	1.8×10^{-3}	3.25	2.45	一般
	三羟异黄酮	416	-1.90	15.46	高
	6-甲氧基异黄酮	1.8×10^{-3}	1.31	8.75	高
	异黄酮	1.8×10^{-3}	3.25	2.45	一般
	大豆异黄酮	2.88×10^{-3}	1.33	9.24	高
	8-异戊二烯基 4,5,7-三羟黄酮	720	1.05	8.36	高
黄豆素类	香豆雌酚	720	2.06	5.54	高
	6"-acetylglycitin	1.8×10^{-3}	2.39	6.28	高
	6-乙酰基大豆苷	416	0.77	8.47	高
	黄豆苷原	1.8×10^{-3}	2.92	3.53	高
	黄腐酚	1.8×10^{-3}	3.00	3.92	高
	香豆素类	720	2.06	5.54	高
	4-甲基香豆雌酚	720	1.96	5.82	高
木酚素类	木酚素类	8.64×10^{-3}	1.93	8.15	高
	6"-乙酰染料木苷	720	2.80	3.42	高
	6"-malonyldaidzin	112	-0.95	10.15	高
	6"-malonylgenistin	112	-0.95	10.15	高
	6"-malonylglycitin	112	-0.95	10.15	高
	芒柄花素	1.8×10^{-3}	3.12	2.86	高
其他	植物雌激素	720	1.02	8.52	高

表 2 人工雌激素的 GUS 值
Table 2 GUS value of artificial estrogens

雌激素种类	雌激素名称	DT_{50}	lgK_{oc}	GUS 值	淋溶迁移性
雌醇类	炔雌醇	2.88×10^{-3}	2.71	4.46	高
	尼尔雌醇	1.8×10^{-3}	2.05	6.76	高
	炔雌醚醇	2.88×10^{-3}	4.14	-0.49	低
	乙炔雌二醇	2.88×10^{-3}	2.71	4.46	高
	苯甲酸求偶二醇	2.88×10^{-3}	4.14	-0.49	低
	乙炔基雌二醇	720	-0.43	12.67	高
	类固醇雌激素	720	4.70	-2.01	低
	16-睾酮雌二醇	720	0.53	9.92	高
	17 α -炔雌醇	2.88×10^{-3}	2.15	6.40	高
	17- β -美仑	1.8×10^{-3}	-1.27	17.16	高
雌醚类	炔雌醇甲醚	2.88×10^{-3}	3.16	2.91	高
	炔雌醇三甲醚	2.88×10^{-3}	2.71	4.46	高
	炔雌醚	2.88×10^{-3}	4.14	-0.49	低
	氯烯雌醚	2.88×10^{-3}	4.48	-1.65	低
	雌二醇-3 甲醚	720	2.85	3.30	高
雌酮类	炔雌酮	720	0.32	10.51	高
	孕酮, 黄体激素	2.88×10^{-3}	3.46	1.88	一般
	孕二烯酮	2.88×10^{-3}	2.51	5.15	高
	美罗孕酮	2.88×10^{-3}	3.78	0.77	低
	甲基炔诺酮	2.88×10^{-3}	2.63	4.73	高

续表 2

雌激素种类	雌激素名称	DT_{50}	$\lg K_{oc}$	GUS 值	淋溶迁移性
雌酚类	壬基苯酚	720	4.28	-0.79	低
	联苯酚	720	3.51	1.41	低
	双烯雌酚	1.8×10^{-3}	4.20	-0.65	低
	己烯雌酚	1.8×10^{-3}	4.06	-0.21	低
	甲己烯雌酚	720	0.37	10.37	高
	丙酸己烯雌酚	720	4.17	-0.50	低
	己烷雌酚	1.8×10^{-3}	1.98	6.57	高
	溴醋己烷雌酚	1.8×10^{-3}	1.98	6.57	高
	烷基酚类	720	1.95	5.36	高
	二甲基己烯雌酚	720	0.53	9.92	高
4 氮壬基酚(NP)	1.8×10^{-3}	1.48	8.22	高	
农药类	DDT	312.94	5.34	-3.34	低
	DDE	183.17	5.18	-2.68	低
真菌类	雌激素霉菌毒素	1.8×10^{-3}	3.02	3.19	高
	真菌性雌激素	112	0.00	8.20	高
二恶英类	二恶英	720	-0.79	13.70	高
其他	氯三芳乙烯	416	-1.90	16.87	高
	邻苯二甲酸酯	720	1.26	7.83	高
	乙炔雌二醇甲酯	2.88×10^{-3}	2.71	4.46	高
	萘普生	720	1.97	5.80	高

雌激素具有高淋溶迁移性,对地下水环境极具威胁。结合表 1、表 2 中天然雌激素和人工雌激素的 GUS 值可知,不同雌激素 GUS 值差别很大,表明进入包气带后雌激素自身理化性质(如半衰期、有机碳活性系数)是其淋溶迁移过程的决定性因素^[10]。

2.2 雌激素 GUS 值与其在土壤中的半衰期和有机碳吸附系数相关性

雌激素 GUS 值与半衰期相关性如图 1 所示。由图 1 可知,雌激素 GUS 值与半衰期没有明显的相关性。雌激素 GUS 值与有机碳吸附系数相关性如图 2 所示。由图 2 可知,雌激素 GUS 值与 K_{oc} 成负相关,相关性方程为 $GUS = -2.72 \lg K_{oc} + 11.26, R^2 = 0.95$ 。

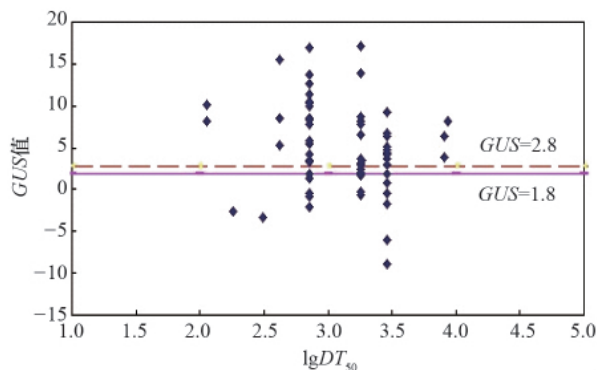


图 1 雌激素 GUS 值与 DT_{50} 相关性

Fig. 1 Relationship between GUS values of estrogens and DT_{50}

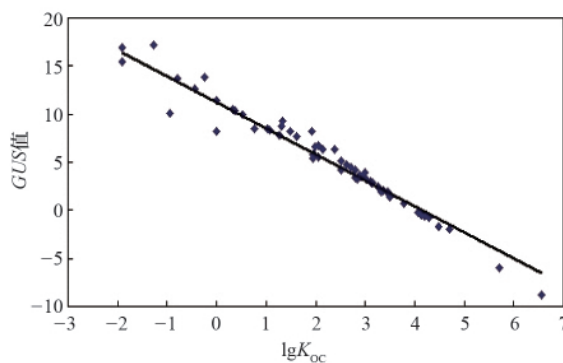


图 2 雌激素 GUS 值与 K_{oc} 相关性

Fig. 2 Relationship between GUS values of estrogens and K_{oc}

3 讨论

对 81 种影响生殖健康类雌激素在地下环境中的迁移能力进行评价,结果显示高淋溶迁移性的占 69.14%,一般迁移性的占 7.40%; 雌激素淋溶迁移能力与其半衰期没有明显的相关性,与土壤中的有机碳吸附系数 K_{oc} 相关性很好,说明 K_{oc} 是反映雌激素在土壤中吸附作用的主要参数,因此决定雌激素在土壤中淋溶迁移能力的主要因素是吸附作用,即雌激素从包气带向地下水淋溶的难易程度以及它们在地下水中迁移的难易程度都主要受雌激素吸附性能的影响。在进行雌激素在地下水土壤中吸附和运移初步评价时,可以采用 $GUS = -2.72 \lg K_{oc} + 11.26$ 估算 GUS 值。此外,为了更加准确地评价和防止特定地区的地下水雌激素污染,还需调查清楚研究区地质、水文地质条件和主要环境影响因子。

4 结论

针对影响生殖健康类雌激素在地下环境中的迁移能力,选出 81 种雌激素进行地下环境淋溶迁移能力评价,结果表明:81 种影响生殖健康的雌激素中,淋溶迁移性高的占到 69.14%,属于易污染地下水环境雌激素;淋溶迁移性低的占到 23.46%,属于性质比较稳定,不容易污染地下水的环境雌激素。在所研究的雌激素中,包含列于 EPA 黑名单的雌二醇、雌三醇、雌酮、DDT 和 DDE,它们的 GUS 值分别为 3.58、7.73、3.19、-3.34 和 -2.68。雌激素的 GUS 值与其在土壤中的半衰期 DT_{50} 没有相关性,而与有机碳吸附系数 K_{oc} 相关性显著,呈负相关,因此可以通过判断雌激素的有机碳吸附系数来推断 GUS 值。

参考文献 (References)

[1] 曾庆玲,李咏梅,赵俊明,等.天然与人工合成雌激素及其去除途径[J].

环境科学与技术,1998,30(10):108-110.

Zeng Qingling, Li Yongmei, Zhao Junming, et al. Environmental Science and Technology, 1998, 30(10): 108-110.

[2] Amon 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.

[3] Fu H X, Suri R P S, Chimchirian R F, et al. Ultrasound-induced destruction of low levels of estrogen hormones in aqueous solutions[J]. Environmental Science & Technology, 2007, 41: 5869-5874.

[4] Kuch B, Kern F, Metzger J W, et al. Effect-related monitoring: Estrogen-like substances in groundwater [J]. Environmental Science and Pollution Research, 2010, 17(2): 250-260.

[5] 吴虓飞,郑晓晶,张育辉.环境雌激素对人体和动物影响机制的研究发展[J].陕西师范大学学报:自然科学版,2004,32(S2):39-40.

Wu Xiaofei, Zheng Xiaojing, Zhang Yuhui. Journal of Shaanxi Normal University: Natural Science Edition, 2004, 32(S2): 39-40.

[6] Guzzella L, Pozzoni F, Giuliano G. Herbicide contamination of surficial groundwater in Northern Italy [J]. Environmental Pollution, 2006, 142(2): 344-353.

[7] EPA. EPI Suit v3.20[CP/OL]. [2013-03-12]. <http://www.epa.gov/oppt/exposure/docs/episuire.html>.

[8] Gustafson D I. Groundwater ubiquity source: A simple method for assessing pesticide leachability [J]. Environmental Toxicology and Chemistry, 1989, 8(4): 339-357.

[9] Chen W, Song L R, Gan N Q, et al. Sorption, degradation and mobility of microcystins in Chinese agriculture soils: Risk assessment for groundwater protection[J]. Environmental Pollution, 2006, 144(3): 752-758.

[10] 王昭,石建省,张兆吉,等.我国"水中优先控制有机物"对地下水污染的预警性研究[J].水资源保护,2009,25(1):90-94.

Wang Zhao, Shi Jiansheng, Zhang Zhaoji, et al. Water Resources Protection, 2009, 25(1): 90-94.

(责任编辑 王媛媛)


 科技
导报
SCIENCE & TECHNOLOGY REVIEW

《科技导报》征集“封面文章”

为快速反映我国最新科技研究成果,《科技导报》拟利用刊物最显著位置——封面将最新科研成果第一时间予以突出报道。来稿要求:研究成果具创新性或新颖性;反映该领域我国乃至世界前沿研究水平;可以图片形式予以反映,图片美观、清晰、分辨率超过 300dpi;文章篇幅不限,要说明研究的背景、方法、取得的结果,以及结论。在线投稿:www.kjdb.org。