

畜禽养殖过程中雌激素的排放及其环境行为

李艳霞^{1,*}, 韩伟¹, 林春野¹, 李帷², 杨明¹, 张丰松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. 中国科学院地理科学与资源研究所, 北京 100101)

摘要: 由于存在广泛和较强的内分泌干扰性, 环境雌激素越来越受到关注, 其中人与动物排放的天然类固醇雌激素(雌酮、雌二醇和雌三醇)具有最强的干扰性。综述了畜禽养殖过程中天然雌激素的排放、危害以及其物化性质, 并结合国内外近期研究阐明了天然雌激素的吸附、降解和迁移转化等环境行为。在目前雌激素研究现状的基础上, 对未来的研究方向及目标提出了建议。

关键词: 畜禽粪便; 雌激素; 吸附; 降解; 迁移转化

Excretion of estrogens in the livestock and poultry production and their environmental behaviors

LI Yanxia^{1,*}, HAN Wei¹, LIN Chunye¹, LI Wei², YANG Ming¹, ZHANG Fengsong²

1 State Key Laboratory of Water Environment Simulation, School of Environment, Beijing Normal University, Beijing 100875, China

2 Institute of Geographical Sciences and Natural Resources Research, CAS, Beijing 100101, China

Abstract: The environmental hormones have been mainly focused recently because of their wide existence and serious endocrine disturbing for humans and animals. The natural steroid estrogens (estrone, estradiol and estriol) released by both human and livestock are characterized by the strongest endocrine disturbance. The paper reviewed the animal excretion, physicochemical characters and potential risks on environment of the steroid estrogens. In addition, the behaviors of adsorption, degradation and transport of the steroid estrogens in the environmental media were summarized. On the basis of current studies on the estrogens, the tendency for the future research in this field was discussed and suggested.

Key Words: animal waste; degradation; estrogens; sorption; transport and transformation

环境雌激素 (Environmental Estrogens) 是一类通过干扰生物体自身激素的合成、分泌、转运、结合、活性反应、代谢、消解或产生类似生物体自身激素的作用, 对生物有机体维护正常的动态平衡、繁殖、生长及行为有不利影响的环境化学物质 (生物体外源物质)^[1], 通常包括类似于雌激素的外源化学物质 (壬基酚、双酚 A、己烯雌酚、17 α -乙炔基雌二醇等) 和环境中的内源性雌激素 (17 α -雌二醇、17 β -雌二醇、雌三醇、雌酮)。环境雌激素已成为继臭氧层破坏、地球气候变暖之后的第三大环境问题, 被喻为威胁人类存亡的定时炸弹^[2-3]。其中的内源性雌激素是人类与动物排泄的天然类固醇雌激素, 其具有最强的内分泌干扰性, 17 β -雌二醇在河水中的含量仅为 1 ng/L 时就会造成雄鱼的雌性化^[4]。污水处理厂出水和畜禽养殖场粪便是天然雌激素的两大污染源, 前者最先引起了人们的关注和研究, 畜禽排泄物中的雌激素也正逐渐成为研究的热点^[5-8]。

1 雌激素的性质及危害

1.1 雌激素的结构与性质

天然雌激素属于类固醇物质, 主要由人和动物体内卵巢细胞产生, 部分由胎盘、肾上腺皮层以及表层脂肪

基金项目: 国家重点基础研究发展计划资助项目 (2004CB418507); 国家“十一五”科技支撑计划资助项目 (2006BAD10B05); 国家自然科学基金资助项目 (20377040)

收稿日期: 2008-10-25; **修订日期:** 2009-03-27

* 通讯作者 Corresponding author. E-mail: liyxbnu@bnu.edu.cn

组织产生^[9]。雌激素根据其结构可分为游离态 (free) 和结合态 (conjugate), 游离态雌激素包括 17 α -雌二醇 (17 α -E2)、17 β -雌二醇 (17 β -E2)、雌酮 (E1) 和雌三醇 (E3), 其中 17 β -雌二醇的雌激素活性最强。游离态雌激素通过与硫酸根或葡萄糖苷酸发生酯化作用而生成结合态雌激素。动物排泄粪便中结合态雌激素约占雌激素总量的三分之一^[5]。游离态雌激素酯化为结合态雌激素是一个生物过程, 能够降低游离态雌激素的毒性, 在动物体内更容易排出, 因此有研究发现, 动物粪便中的雌激素主要以游离态存在, 而在尿液中主要以结合态出现^[10]。虽然人与动物主要以雌激素活性很小的结合态形式排泄雌激素, 但污水以及环境中的微生物能够将其重新转化为游离态从而激活其雌激素活性^[11]。4 种天然雌激素的结构见图 1。

由图 1 可以看出, 天然雌激素具有甾类化合物四环结构框架, 都有相同的芳香 A 环, 区别是 D 环 C-16 与 C-17 位置上的官能团不同。17 α -E2 与 17 β -E2 分子结构的主要区别是 C-17 位置上的羟基方位不同。E1 在 C-17 位置上有一羰基, E3 在 C-16 和 C-17 位置上各有一羟基, 因而有 4 个异构体。结合态与游离态雌激素结构相似, 但是在结合态雌激素中, 葡萄糖苷酸根或硫酸根取代了游离态雌激素 C-3 或 C-17 上的对应基团^[6,10]。

表 1 列出了以上几类雌激素的物化性质。可以看出, 雌激素的辛醇水分配系数范围为 2.6—4.0, 在水中的溶解度低, 具有较强的疏水性, 难溶于水。雌激素是一种不易挥发的有机物, 能吸附于底泥从而使水中的雌激素含量降低。结合态雌激素由于含有替代羟基的极性基团而且分子量较大, 比游离态雌激素易溶于水^[10,12-13]。17 α -E2 与 17 β -E2 的主要代谢途径是氧化为 E1, 而 E1 可以通过选择性还原反应成 17 α -E2, 17 α -E2 也可通过外消旋作用形成 17 β -E2^[5,14]。

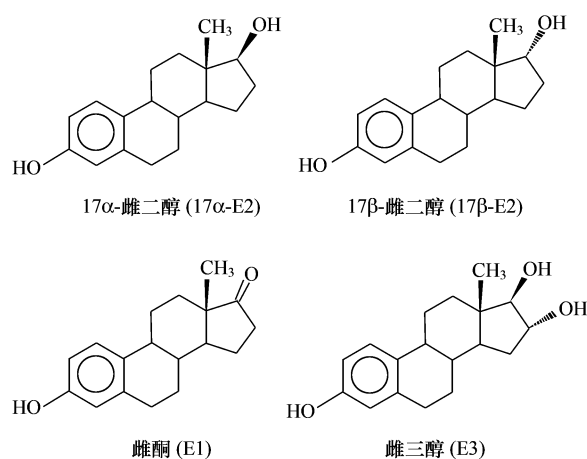


图 1 四种天然雌激素的结构^[5]

Fig. 1 Structures of four natural estrogens

表 1 几种重要雌激素的物化性质^[10-13, 15]

Table 1 Physicochemical properties of estrogens

雌激素 Estrogens	分子量/(g/mol) Molecular weight	水中溶解度/(mg/L) Solubility in water	辛醇水分配常数 LogKow Octanol-water partition coefficient	蒸发压/kPa Vapor pressure	E2 等当量 E2 equivalent
雌酮 Estrone	270	0.8—13	2.45—3.43	3×10^{-8}	0.1—0.38
17 α -雌二醇 17 α -estradiol	272	3.2—13.3	3.40—4.0	3×10^{-8}	1—2
17 β -雌二醇 17 β -estradiol	272	5.4—13.3	3.80—4.01	3×10^{-8}	1
雌三醇 Estriol	288	3.2—13.3	2.55—2.81	9×10^{-13}	0.02

1.2 雌激素的危害

雌激素对人类和动物的影响是通过模拟、干扰或对抗机体内生荷尔蒙原有的正常合成、运输和释放, 使其无法维持自身的平衡和调节^[16], 可引起动物界的雌性化现象。如导致鱼类的雌性化, 雄鱼生殖腺退化、体内出现卵黄蛋白原, 同时幼鱼出现变态; 可以导致海豹和鲸鱼等哺乳动物生殖系统发生病变、免疫力下降等^[17]。类固醇雌激素在水环境中以很低的浓度即可产生严重影响^[18]。Orlando 等^[19]检测到受养牛场出水污染的下游河流中, 雄性黑头呆鱼与上游对照组相比睾丸尺寸明显减小, 睾丸激素合成量降低且头部特征目间距减小, 该现象与牛饲养场排水中含有的雌激素含量密切相关。Vajda 等^[16]发现受雌激素污染的河流下游和未被污染的上游相比, 白鲑鱼出现雌雄中性、雌雄比大大下降、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。

17 β -E2 对水生生物的危害尤为显著。另外,17 β -E2 可通过饮食、空气吸入或皮肤接触等途径侵入人体,对人类的直接危害是干扰内分泌生殖系统的正常功能,造成男性精子数量的下降。睾丸癌、前列腺癌和乳腺癌发病率的增加以及男性生殖障碍都与 17 β -E2 有直接联系^[20]。

2 畜禽养殖过程雌激素的产生及排放

最早引起人们关注的是污水厂出水对受纳水体生物的内分泌干扰以及生殖生理结构的改变,因为污水厂汇集了人类排放的雌激素,特别是生活污水处理厂成为雌激素的重要来源。但是近期研究发现,集约化养殖场对环境雌激素的贡献很大,主要源于畜禽动物正常的生理分泌排泄以及饲料中促生长素(同化激素)的添加,它们通过畜禽粪便农用的方式进入到土壤、水体中,对环境构成潜在威胁^[12,21]。

2.1 畜禽排放雌激素的特征及差异

天然雌激素主要是由卵泡、胎盘、黄体、肾上腺皮质等器官分泌,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分泌雌激素^[22]。尽管人类排泄较多雌激素,但 Raman 等^[8]估算,在美国平均每头奶牛产生的雌激素量是人均排放的 10 倍以上,每 1000kg 畜禽每天产生的雌激素可达 1.7mg,而一头奶牛每天就产生 1mg 的雌激素。Raman 等^[8]同时指出,美国每天仅来源于奶牛与猪粪便中的 17 β -E2 总量大约 10—30kg,E1 总量约为 20—80kg,因此畜禽养殖排泄产生的雌激素量约为污水处理厂排放的 10 倍。Johnson 等^[23]研究后估计,英国畜禽养殖场年产生的 17 β -E2 可高达 789kg,而人类排泄的 17 β -E2 大约为 219kg。欧美发达国家的研究表明,通过畜禽粪便排入环境中的雌激素 90% 源于奶牛粪便^[6]。由此看来,现代化养殖大量使用的激素类药物、添加剂以及动物自身排泄,使得畜禽粪便成为环境雌激素的另一重要污染源。

尽管各种脊椎动物都排放雌激素,但其排放量与动物种类、生长阶段、性别、年龄等有关。研究认为^[23],奶牛排放雌激素量最大,平均每头奶牛通过粪便排出的雌激素 17 β -E2 等当量达 165 μ g/d,而通过尿液形式排出的 17 β -E2 等当量为 498 μ g/d;处于孕期的猪每天通过粪便排泄 32—120 μ g 的雌激素,而在非孕期则降为 7—36 μ g;相应地,孕期猪通过尿液方式排泄 E1 量为 704—17280 μ g,而非孕期排放量则为 64—96 μ g;肉鸡鸡粪中 E1、17 β -E2 的总含量为 14—65 μ g/kg,在蛋鸡鸡粪则最高达 533 μ g/kg。羊在孕期、非孕期雌激素排放差异明显小于其它家畜,非孕期羊每天以粪便形式排泄的雌激素总量达 20—22 μ g,孕期阶段排放量达 52 μ g。Lorenzen^[7]研究证实,不同生长阶段的猪粪便中雌激素含量存在差别,依次为成年猪 > 种猪 > 仔猪,而不同种类鸡粪中雌激素含量依次为蛋鸡 > 种鸡 > 肉鸡,尤其是刚开始下蛋的蛋鸡粪便中雌激素含量可高达 400 μ g/kg。

综上所述,不同类型畜禽在每个生长阶段雌激素排放量及排出方式不同。处于孕期或妊娠阶段的动物比其他生长阶段产生的雌激素量大,牛和猪排泄雌激素的量高于羊、鸡等畜禽,粪便中雌激素多为游离态而尿液中多为结合态。

2.2 畜禽粪便排放雌激素种类及含量

Zheng 等^[5]采用 GC/MS 检测到美国一典型奶牛养殖场中,新鲜牛粪中的雌激素浓度高达(2103 $\pm$ 123) μ g/kg,其中以 17 α -E2 为主,当牛粪堆积 3 个月之后,雌激素的主要成分转变为 E1,且浓度降低到 76—161 μ g/kg。同时检测牛舍废水时发现,雌激素含量为 2600ng/L,但经过 26h 左右停留进入到第一个氧化塘时降低了近 6 倍,浓度仅为 450ng/L;当废水进入到第二、第三氧化塘时已几乎无法检出,其研究说明养殖废水中的雌激素通过一系列的水处理过程有被彻底降解的可能。但是,Furuich 等^[24]采用 LC/MS/MS 检测日本一养猪场废水,发现多种雌激素同时存在,其中,17 β -E2 浓度为 1000—1500ng/L,E1 浓度高达 5200—5400 ng/L,E3 仅次于 E1 浓度在 2200—3000ng/L 之间,17 α -E2 的含量也达到了 650—680 ng/L。Furuichi 等^[24]同时利用化学和生物方法评估不同雌激素对总雌激素活性的贡献,认为 17 β -E2 与 E1 活性分别占总活性的 23%—30% 与 17%—30%,贡献率最大。表 2 总结了现有文献中有关畜禽粪尿中类固醇类雌激素的含量。

表 2 中的数据再次表明,天然类固醇雌激素在养殖场粪尿中存在非常普遍,且含量较高。总体而言,不同文献报道雌激素含量差异较大,其主要原因可能是与畜禽种类、养殖规模、粪便处理方式、粪便堆积时间以及

检测方法有关。可以看出,养殖场和氧化塘废水中的雌激素含量差异很大,主要以 E1、17 α -E2 和 17 β -E2 三类雌激素形式存在,某些样品中可检出 E3。相比而言,液态粪尿中雌激素的含量明显高于固态粪便的含量,奶牛和猪雌激素的排放量一般大于鸡和羊,且奶牛排泄的 17 α -E2 量明显多于其他畜禽;由于堆积过程中生物降解等原因,粪池鲜牛粪比长时间堆积粪便雌激素含量大。另外,由于氧化塘废水中长时间滞留导致雌激素可生物降解、光解或被稀释等因素,氧化塘废水中雌激素明显低于粪池中的含量。

表 2 天然类固醇雌激素在养殖场中的浓度
Table 2 Concentration levels of natural estrogens from animal feeding operations in different countries

存在介质 Medium	国家 Country	E1	17 α -E2	17 β -E2	E3	参考文献 References
新鲜奶牛粪/($\mu\text{g/kg}$) The new dairy manure	美国	535 $\pm$ 62	1416 $\pm$ 104	153 $\pm$ 25	ND	[5]
堆放牛粪/($\mu\text{g/kg}$) Stacked dairy manure	美国	697 $\pm$ 82	172 $\pm$ 9	37 $\pm$ 3	ND	[5]
氧化塘悬浮物/($\mu\text{g/kg}$) Lagoon suspended solids	美国	68—107	8—54	ND	ND	[5]
奶牛养殖场废水/(ng/L) Dairy farm wastewater	美国	370—2356	1750—3270	351—957	ND	[6]
养猪场粪池粪浆/($\mu\text{g/L}$) Slurry in swine pit	美国	5.9—150	4—84	1.8—49	—	[8]
奶牛养殖场粪浆/($\mu\text{g/L}$) Slurry in dairy pit	美国	2.5—80	2—5	0.8—27	—	[8]
猪粪渗滤液/(ng/L) Swine manure leachate	丹麦	68.1	2.5	—	—	[25]
养猪场处理出水/(ng/L) Swine farm treated effluent	日本	32.8	24	4.5	72	[24]
养猪场未处理废水/(ng/L) Swine farm effluent	日本	5200—5400	650—680	1000—1500	2200—3000	[24]
养牛场氧化塘废水/(ng/L) Wastewater in dairy farm lagoon	美国	16—80	5—283	<20—168	< 8	[26]
养猪场氧化塘废水/(ng/L) Wastewater in swine farm lagoon	美国	700—11500	56—1280	12—305	71—7230	[26]
养鸡场氧化塘废水/(ng/L) Wastewater in chicken farm lagoon	美国	1580—3034	118—431	<20—71	192—544	[26]
奶牛氧化塘出水/(ng/L) Dairy farm lagoon effluent	新西兰	<3123	ND-1028	ND-331	ND	[27]
养猪场氧化塘出水/(ng/L) Swine farm lagoon effluent	新西兰	27.3	10.9	8.0	ND	[27]
养羊场氧化塘出水/(ng/L) Sheep farm lagoon effluent	新西兰	157	172	47.1	ND	[27]

“ND”表示未检出,“—”表示数据不可得

3 雌激素的环境行为

3.1 畜禽粪尿中雌激素的迁移

畜禽养殖产生的雌激素随着粪便的施用进入农田环境中,尽管其具有较好的吸附性可吸附在土壤中,但也会随着农田浇灌、降雨地表径流和渗滤过程(大孔隙流)等进入到地下水、河流水体中危害水生生物。

Kjaer 等^[25]研究发现,施用猪粪 3 个月后土壤中 E1 和 17 β -E2 向排水系统中迁移,雌激素从植物根区的渗滤使农田排水系统中 E1 与 17 β -E2 浓度分别达到 68.1 ng/L 与 2.5 ng/L 。在被类固醇雌激素污染的河流中,Labadie 等^[28]检测到底泥表层以下 15 cm 处的冲积层与粘土层交界处 E1 含量达 28.8 $\mu\text{g/kg}$ (干重),是表层底泥含量的 9 倍,证实了雌激素从底泥表层向深层的转移,对地下水质量构成了威胁。Arnon 等^[29]对某奶牛场氧化塘底泥的研究时发现,其地下 32 m 处仍能检测出雌激素的存在,浓度虽低但已对地下水构成威胁,采用对渗透区雌激素的水平对流、扩散、吸附模型评估都不能解释雌激素地下迁移如此深度,推测可能是与粪

便相互作用和优势流促进了雌激素向地下的迁移。

Tashiro 等^[21]检测到某流域内所有主、支河流都受到雌激素的污染,河水中的雌激素 E1 含量为 8.0—53.0 ng/L,17 β -E2 浓度最高达到 8.7 ng/L,底泥中的雌激素 17 β -E2 浓度也达到 10 μ g/kg。通过研究排除了其他人为因素的干扰,Tashiro 等^[21]认为流域内养猪场不经彻底处理的猪粪直接排入环境是河流雌激素污染的根本原因。Peterson 等^[30]检测到喀什特地区地下蓄水层中源于畜禽粪便污染的 17 β -E2 达 6—66 ng/L。同样在地表水与地下水紧密相联的喀什特地区,Wicks 等^[31]检测到地下蓄水层中 17 β -E2 的浓度为 13—80 ng/L,其含量与流入地表水中 17 β -E2 含量有关。以上研究均证明了雌激素在地下水中的存在以及在地表水与土壤中向地下水中迁移的趋势。Mansell 等^[32]认为,17 β -E2 比 E3 在土壤与蓄水层中更容易迁移。

3.2 雌激素的吸附

雌激素在水中的溶解度很低,极性相对较低,能够吸附于污泥、土壤、底泥等固相介质中从而降低在水中的含量。在实验条件下,雌激素易富集于固体介质而且呈现不同的半衰期,吸附与生物降解是其得以去除的主要方式^[33]。

进入河流系统的雌激素 13%—92% 将会汇集于河床,而且绝大部分在 24h 内吸附在底泥上。在最初的半小时内,雌激素快速吸附于河流底泥随后吸附速率下降;水相雌激素浓度越高,其去除率越小;浅层底泥更好地吸附雌激素;同类物质的存在会与雌激素竞争吸附点位导致后者吸附受抑制;另外,超痕量水平下雌激素的吸附速率虽然相对较低但吸附容量相对较大^[33-35]。

Lee 等^[15]分别研究了雌激素在土壤、底泥与 CaCl₂ 溶液混相中的分配,证实和其它有机物的吸附类似,土壤有机质是影响雌激素在土壤中吸附的主要因素。富含膨胀粘土的底泥或土壤对雌激素吸附效果好,而缺乏粘土的底泥会使雌激素重新解吸到水相中去^[33]。参照粪便雌激素含量,Casey^[36]设计了 17 β -E2 在水土体系中的吸附实验,发现吸附在 48h 可达到平衡,17 β -E2 在砂土中的吸附速率为 0.002 μ g/kg,而在膨润土中达到 0.112 μ g/kg,进一步说明雌激素在土壤中的吸附与土壤有机质有关,并且吸附效果受到土壤颗粒尺寸大小、阳离子交换量、表面积等的影响。

雌激素在河水与底泥中的分配会受到河水盐度的影响。河水盐度越高,雌激素越容易吸附于底泥中,原因是河水盐度增大时雌激素在水中的溶解度降低^[37]。Braga 等^[38]对海水中雌激素的研究中也得到类似的结果,他们检测到远离悉尼海岸线 7km 的底泥中雌激素含量是入海口底泥的几倍。分析发现,7km 外底泥中 TOC (Total Organic Carbon, 总有机碳) 的含量及细颗粒比入海口多,导致吸附大量雌激素的悬浮颗粒物接触到高离子强度的盐水后聚集沉积在海底。同时进一步验证,污水厂出水样中添加的盐越多,液相中 17 β -E2 的含量就越少,说明盐度不利于雌激素在水相的溶解。

研究显示,污泥的吸附是污水处理厂去除水中雌激素的主要途径之一^[39]。研究人员研究了活性和失活的各种污泥(好氧、厌氧和缺氧)对 17 β -E2 的吸附性能,结果表明:各类污泥对不同浓度 17 β -E2 (500—10000 ng/L) 的吸附是一个快速的过程,30min 即可达到吸附平衡,而且分配系数 K_d 与吸附常数 K_f 随温度升高而降低,pH 值大于 9 时吸附量随 pH 值增大而降低^[40-41]。Suzuki 和 Maruyama^[39]研究天然雌激素 E1 与 17 β -E2 在污水与污泥中的分配时也得到类似的结论,溶于污水的雌激素在 1h 内迅速吸附在污泥上,并在 4h 内快速降解。但 Suzuki 和 Maruyama^[39]发现,在其实验中温度对雌激素的吸附降解影响不大,而且灭活污泥难以通过吸附降解去除 E1 和 17 β -E2 两种雌激素。

通过以上关于雌激素在水体及土壤、污泥或底泥中的吸附研究可以看出,在吸附试验中雌激素很快达到平衡,其吸附量与吸附剂中的有机质含量呈正相关,随着颗粒粒径的减小吸附量增大,液相盐度的增加会增加雌激素在固相上的吸附。另外,雌激素的吸附能力还受到吸附剂成分与环境条件(温度、pH 值等)的影响。

3.3 雌激素的降解

微生物是影响雌激素降解的重要因素。在灭活与非灭活的粉壤、沙土和壤土中,17 β -E2 最终都能降解为 E1,表明 17 β -E2 的降解是一个非生物降解过程。但是,E1 却在灭活的土壤中十分稳定,说明 E1 降解需要微

生物作用^[42]。

Czajka 等^[43]研究湖水与底泥中的 17β -E2 (5mg/L) 在不同厌氧条件下的生化降解,发现其降解速率为 99—176 μ g/Ld,平均半衰期是 12d,降解产物是 E1。进一步研究还证实, 17β -E2 向 E1 转化不会受到新加入 E1 的影响,而 E1 可通过消旋化作用重新生成 17α -E2,E1 的转化产物中还可能出现 E3。Casey^[36]也发现 17β -E2 的降解产物中有 E1 与 E3。Lucas 等^[44]研究 E1 与 17β -E2 在农田土壤、牛粪改良土壤与羊粪改良土壤中的降解时发现,雌激素降解速率与土壤类型和雌激素添加方式有关。在未加粪便土壤中,雌激素的半衰期为 5—25d,在粪便改良土壤中则为 1—9d,但矿化速率与粪便类型和施用时间无关。Lee 等^[15]证实在土壤与水混合体系中 17β -E2 的半衰期分别为 0.8—9.7d, 17β -E2 降解为 E1。Raman 等^[45]向奶牛粪中添加 500 μ g/kg 的 17β -E2,并在 5—50℃ 温度条件下培养,发现 17β -E2 的一级降解速率常数随温度升高而变大,达到 0.029—0.12/d。当样品酸化至 pH < 2,在 5℃ 条件培养 7d 后, 17β -E2 损失 15%,而没有经过酸化的样品在同样条件下培养, 17β -E2 损失达 90%,可见在低温酸性条件不利于雌激素 17β -E2 的降解。Ermawati 等^[46]利用自制厌氧反应器,在高温条件下对牛粪中的雌激素进行降解,降解率达到 80%,而添加污泥并在好氧条件下雌激素去除率达到 95%,先高温厌氧降解再好氧处理时雌激素总降解率为 99%,说明好氧生物降解是去除雌激素的有力措施。另外,Ermawati 等^[46]利用臭氧对牛粪中的雌激素进行氧化处理 1h,雌激素总量从 2000—9000ng/L 降为 0 即完全去除,反映出臭氧利用其较强的氧化性可将大分子雌激素物质氧化为小分子化合物而去除。

综上所述,雌激素在不同介质中和不同环境条件下其降解速率不同,半衰期从 0.8d 到 25d 不等;雌激素的降解主要是生物反应过程,降解速率受到温度、pH 值以及氧化还原状态的影响。 17β -E2 的降解产物是 E1;E1 可通过消旋化作用转化为 17α -E2,也有可能转化为 E3,雌激素活性将有所降低。

4 结束语

4.1 雌激素研究进展与难点

(1) 目前有关水体(污水,河流)中雌激素的研究较多,而对其另一重要来源-畜禽粪便中的雌激素研究较少,急需关于农用畜禽粪便中的雌激素环境行为的研究;

(2) 畜禽动物排泄雌激素是间歇性的,而且不同种类、不同生长阶段的动物排泄量与排泄方式也不同,这就给评估畜禽养殖雌激素排放量造成困难;另外,由于储存方式、粪便堆积时间和处理方式的不同,都会影响雌激素的降解从而影响畜禽粪便中的含量,有时相差较大,难以统一描述畜禽粪便中的雌激素真实含量,也给畜禽养殖排放雌激素对环境的污染风险评价造成困难;

(3) 相比水样测定而言,畜禽粪便中成分更为复杂,雌激素测定的预处理、净化步骤更为繁琐,回收率低,急需建立一套准确的粪便雌激素分析测定方法。

4.2 研究展望与建议

我国是农业大国,畜禽养殖位居世界第一,每年近 40 亿 t 的畜禽粪便将被施用到土壤并进入到环境中。现代养殖业大量使用促生长剂以及畜禽自身的生理活动,大量的雌激素将被排入畜禽粪便中,并随粪便农用的方式进入土壤及水体环境,将污染农田土壤、地表水和地下水,干扰水体生物正常的内分泌功能,对生态环境构成较大威胁,最终对人类造成危害。而目前国内对雌激素研究较少,尤其是对畜禽粪便中的雌激素研究几乎为空白。畜禽粪便作为环境雌激素的主要来源之一,因此需要:

(1) 首先,建立一套科学的畜禽粪便中雌激素的检测方法,能准确地从成分复杂的畜禽粪便中检出痕量的雌激素;

(2) 深入研究畜禽养殖排放雌激素在土壤、水体等环境介质中的行为,尤其是随粪便进入农田中的雌激素在土壤中的吸附和降解、渗滤及其在与水体之间的迁移,掌握畜禽粪便中雌激素对附近地表水和地下水的污染风险,建立雌激素吸附降解和迁移模型,最终可预测其环境行为及潜在危害;

(3) 现代集约化的养殖场为提高养殖效率,大量使用含有雌激素类物质的促生长剂,但目前我国缺乏关

于雌激素使用种类以及使用量的数据,因此无法准确掌握畜禽养殖过程中雌激素的污染风险,需要我们建立畜禽养殖饲料添加剂的数据库并在一定范围内共享数据;

(4)目前对畜禽粪便的处理率较低,明显落后城市废水及生活垃圾。畜禽粪便多采用堆积或氧化塘自然降解,因此急需开展针对畜禽养殖场的相关技术研究,以更加彻底地去除粪便中的雌激素等有机污染物,降低其对环境的污染风险。

References:

- [1] Li J, Xu F, Li S D, Li M L. The present research of environmental estrogens. *Modern Preventive Medicine*, 2006, 33(8): 1355-1359.
- [2] Yang Z F, Zhao X X. Advance in the studies on effects of environmental estrogens on aquatic animals. *Ecology and Environment*, 2005, 14(1): 108-112.
- [3] Li R X. Environmental estrogens effect on animals and countermeasure. *Sichuan Journal of Zoology*, 2006, 25(3): 673-676.
- [4] Hansen P D. Vitellogenin- a biomarker for endocrine disruptors. *Trends in Analytical Chemistry*, 1998, 17: 448.
- [5] Zheng W, Yates S R, Bradford S A. Analysis of steroid hormones in a typical dairy waste disposal system. *Environmental Science and Technology*, 2008, 42(2): 530-535.
- [6] Hanselman T A, Graetz D A, Wilkie A C, Szabo N J, Diaz C S. Determination of steroidal estrogens in flushed dairy manure wastewater by gas chromatography mass spectrometry. *Journal of Environment Quality*, 2006, 35: 695-700.
- [7] Lorenzen A, Hendel J G, Conn K L, Bittman S, Kwabiah A B, Lazarovitz G, Masse D, Mcallister T A. Survey of hormone activities in municipal biosolids and animal manures. *Environmental toxicology*, 2004, 19: 216-225.
- [8] Raman D R, Williams E L, Layton A C, Burns R T, Easter J P, Daugherty A S, Mullen M D, Sayler G S. Estrogen content of dairy and swine wastes. *Environmental Science and Technology*, 2004, 38(13): 3567-3573.
- [9] Wang Y J, Wang Z H. Influences of environmental hormones on human health. *Ecological Science*, 2007, 26(6): 564-569.
- [10] Khanal S K, Xie B, Thompson M L, Sung S, Ong S K, Van L J. Fate, transport, and biodegradation of natural estrogens in the environment and engineered Systems. *Environmental Science and Technology*, 2006, 40(21): 6537-6536.
- [11] Zuo Y G, Zhang K, Deng Y W. Occurrence and photochemical degradation of 17 α -ethinylestradiol in Acushernet River estuary. *Chemosphere*, 2006, 63: 1583-1590.
- [12] Hanselman T A, Graetz D A, Wilkie A C. Manure-borne estrogens as potential environmental contaminants: a review. *Environmental Science and Technology*, 2003, 37(24): 5471-5478.
- [13] Ying G G, Kookana R S, Ru Y J. Occurrence and fate of hormone steroids in the environment. *Environment International*, 2002, 28: 545-551.
- [14] Kolok A S, Sellin M K. The environmental impact of growth-promoting compounds employed by the United States beef cattle industry: history, current knowledge, and future directions. *Review of Environmental Contamination and Toxicology*, 2008, 195: 1-30.
- [15] Lee L S, Strock T J, Sarmah A K, Rao S P. Sorption and dissipation of testosterone, estrogens, and their primary transformation product in soil and sediment. *Environmental Science and Technology*, 2003, 37(18): 4098-4105.
- [16] Vajda A M, Barber L B, Gray J L, Lopez E M, Woodling J D, Norris D O. Reproductive disruption in fish downstream from an estrogenic wastewater effluent. *Environmental Science and Technology*, 2008, 42(9): 3407-3414.
- [17] Zeng L, Li Y M, Zhao J M. Natural and synthetic estrogens and their removal pathways. *Environmental Science and Technology*, 2007, 30(10): 108-111.
- [18] Katsu Y, Lange A, Ushitani H. Functional associations between two estrogen receptors, environmental estrogens, and sexual disruption in the roach (*Rutilus rutilus*). *Environmental Science and Technology*, 2007, 41(9): 3368-3374.
- [19] Orlando E F, Kolok A S, Binzick G A, Gates J L, Horton M K, Lambright C S, Jr E G, Soto A M, Jr L J G. Endocrine-disrupting effects of cattle feedlot effluent on an aquatic sentinel species, the fathead minnow. *Environmental Health Perspectives*, 2004, 112(3): 353-358.
- [20] Xie G J, Jiang L Y, Chen J M. Environmental behavior of 17 β -estradiol. *Chinese Journal of Soil Science*, 2008, 39(1): 182-185.
- [21] Tashiro Y, Takemura A, Fujii H. Livestock wastes as a source of estrogens and their effects on wildlife of Manko tidal flat, Okinawa. *Marine Pollution Bulletin*, 2003, 47: 143-147.
- [22] Wei C Y. Environmental hormones and health. Beijing: Science Press, 2006: 2-35.
- [23] Johnson A C, Williams R J, 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: 166-178.
- [24] Furuichi T, Kanan K, Suzuki K, Tanaka S, Giesy J P, Masunaga S. Occurrence of estrogenic compounds in and removal by a swine Farm Waste treatment plant. *Environmental Science and Technology*, 2006, 40(24): 7896-7902.
- [25] Kjaer J, Olsen P, Abach K, Barlebo H C, Ingerslev F, Hansen M, Sorensen B H. Leaching of estrogenic hormones from manure-treated structured soils. *Environmental Science and Technology*, 2007, 41(11): 3911-3917.

- [26] Hutchins S R, White M V, Hudson F M, Fine D D. Analysis of lagoon samples from different concentrated animal feeding operations for estrogens and estrogen conjugates. *Environmental Science and Technology*, 2007, 41(3):738-744.
- [27] Sarmah A K, Northcott T G L, Leusch F D L, Tremblay L A. A survey of endocrine disrupting chemicals (EDCs) in municipal sewage and animal waste effluents in the Waikato region of New Zealand. *Science of the Total Environment*, 2006, 355: 135-144.
- [28] Labadie P, Cundy A B, Stone K, Andrews M, Valbonesi S, Hill E M. Evidence for the migration of steroidal estrogens through river bed sediments. *Environmental Science and Technology*, 2007, 41(12): 4299-4304.
- [29] Armon S, Dahan O, Elhanany S, Cohen K, Pankratov I, Gross A, Ronen Z, Baram S, Shore L S. Transport of testosterone and estrogen from dairy-Farm waste Lagoons to groundwater. *Environmental Science and Technology*, 2008, 42(15): 5521-5526.
- [30] Peterson E W, Davis R K, Orndorff H A. 17 β -estradiol as an indicator of animal waste contamination in mantled karst aquifers. *Journal of Environmental Quality*, 2000, 29(3): 826-834.
- [31] Wicks C, Kelley C, Peterson E. Estrogen in a karstic aquifer. *Ground Water*, 2004, 42(3): 384-389.
- [32] Mansell B L, Drewes J E. Fate of steroidal hormones during soil-aquifer treatment. *Ground Water Monitoring and Remediation*, 2004, 24(2): 94-101.
- [33] Kuster M, Alda M J L D, Barcelo D. Analysis and distribution of estrogens and progestogens in sewage sludge, soils and sediments. *Trends in Analytical Chemistry*, 2004, 23(10): 790-798.
- [34] Lai K M, Johnson K L, Scrimshaw M D, Lester J N. Binding of waterborne steroid estrogens to solid phases in river and estuarine systems. *Environmental Science and Technology*, 2000, 34(18): 3890-3894.
- [35] Yu Z Q, Xiao B H, Huang W L, Peng P. Sorption of steroid estrogens to soils and sediments. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2004, 23(3): 531-539.
- [36] Casey F X M, Larsen G L, Hakk H, Simunek J. Fate and transport of 17 β -estradiol in soil-water systems. *Environmental Science and Technology*, 2003, 37(11): 2400-2409.
- [37] Noppe H, Verslycke T, Wulf E D, Verheyden K, Monteyne E, Caeter P V, Janssen C R, Debrabander H F. Occurrence of estrogens in the Scheldt estuary: A 2-year survey. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2007, 66: 1-8.
- [38] Braga O, Smythe G A, Schafer A I, Feitz A J. Steroid estrogens in ocean sediments. *Chemosphere*, 2005, 61:827-833
- [39] Suzuki Y, Maruyama T. Fate of natural estrogens in batch mixing experiments using municipal sewage and activated sludge. *Water Research*, 2006, 40: 1061-1069.
- [40] Zeng Q L, Li Y M, Gu G. Adsorption of 17 β -estradiol to aerobic activated sludge. *Environment Pollution and Prevention*, 2007, 29(2): 90-94.
- [41] Zeng Q L, Li Y M, Gu G. Adsorption characteristics of 17 β -estradiol to anaerobic and anoxic sludge. *Environmental Science*, 2007, 28(9): 1981-1986.
- [42] Colucci M S, Bork H, Topp E. Persistence of estrogenic hormones in agricultural soils: I. 17 β -estradiol and estrone. *Environment Quality*, 2001, 30: 2070-2076.
- [43] Czajka C P, Londry K L. Anaerobic biotransformation of estrogens. *Science of the Total Environment*, 2006, 367:932-941.
- [44] Lucas S D, Jones D L. Biodegradation of estrone and 17 β -estradiol in grassland soils amended with animal wastes. *Soil Biology and Biochemistry*, 2006, 38: 2803-2815.
- [45] Raman D R, Layton A. C, Moody L B, Easter J P, Saylor G S, Burns R T, Mullen M D. Degradation of estrogens in dairy waste solids: effects of acidification and temperature. *American Society of Agricultural Engineers*, 2001, 44(6):1881-1888.
- [46] Ernawati R, Morimura S, Tang Y. Degradation and behavior of natural steroid hormones in cow manure waste during biological treatments and ozone oxidation. *Journal of Bioscience and Bioengineering*, 2007, 103(1): 27-31.

参考文献:

- [1] 李剑,徐飞,李少旦,李木兰. 环境雌激素研究进展. *现代预防医学*, 2006, 33(8): 1355-1359.
- [2] 杨再福,赵晓祥. 环境雌激素对水生动物的影响研究进展. *生态环境*, 2005, 14(1): 108-112.
- [3] 李瑞霞. 环境雌激素对动物的影响与对策. *四川动物*, 2006, 25(3): 673-676.
- [9] 王奕娟,王朝晖. 环境激素类物质对人类健康的影响. *生态科学*, 2007, 26(6): 564-569.
- [17] 曾庆玲,李咏梅,赵俊明. 天然与人工合成雌激素及其去除途径. *环境科学与技术*, 2007, 30(10): 108-111.
- [20] 谢国建,姜理英,陈建孟. 17 β -雌二醇的危害及其环境行为研究. *土壤通报*, 2008, 39(1): 182-185.
- [22] 魏春燕. 环境激素与健康. 北京: 科学出版社, 2006: 2-35.
- [40] 曾庆玲,李咏梅,顾国维. 好氧污泥对 17 β -雌二醇吸附性能的研究. *环境污染与防治*, 2007, 29(2): 90-94.
- [41] 曾庆玲,李咏梅,顾国维. 厌氧与缺氧污泥对 17 β -雌二醇吸附性能的研究. *环境科学*, 2007, 28(9): 1981-1986.