

DOI: 10.5846/stxb201909031830

陈兴财, 张丰松, 李艳霞, 姜晓满, 张雪莲, 胡柏杨, 童心, 徐凯. 类固醇雌激素在土壤-植物体系中的迁移转化及其毒理效应. 生态学报, 2021, 41(6): 2525-2535.

Chen X C, Zhang F S, Li Y X, Jiang X M, Zhang X L, Hu B Y, Tong X, Xu K. Transport and transformation of steroid estrogens in soil-plant systems and their toxicological effects on plant. Acta Ecologica Sinica, 2021, 41(6): 2525-2535.

类固醇雌激素在土壤-植物体系中的迁移转化及其毒理效应

陈兴财¹, 张丰松², 李艳霞^{1,*}, 姜晓满¹, 张雪莲³, 胡柏杨¹, 童 心¹, 徐 凯¹

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

3 北京市土肥工作站, 北京 100029

摘要:类固醇雌激素 (steroidal estrogens, SEs) 作为典型的内分泌干扰物, 在环境介质中被广泛检出, 其进入生物体后可模拟细胞内源性激素作用对生物体生长、发育、生殖等产生不利影响, 因此越来越引起关注。目前关于 SEs 的研究报道多集中于粪便、土壤、水体等介质中的检出及环境行为, 以及 SEs 在水生生物体内的迁移和转化, 其累积效应及其机制研究较为系统和全面。相较而言, SEs 在土壤-植物体系中的迁移累积报道较少, 但是对于掌握农田系统中 SEs 迁移转化的需求更为迫切。结合现有的国内外相关研究, 总结了 SEs 在土壤-植物体系中的吸收累积和迁移转化行为特征, 概述了植物吸收代谢 SEs 的影响因素以及 SEs 对植物生长发育的毒理效应。目前针对 SEs 的植物体吸收大多数仍基于室内模拟实验, 对于其在土壤-植物多相态体系中迁移转化机理尚不清楚。因此, 对今后的研究方向提出以下几点建议: (1) 除室内模拟实验外, 对实际土壤-植物系统中的研究更具价值, 特别是 SEs 土壤-土壤水-植物多相态体系中的迁移转化等过程; (2) 应结合 SEs 的来源, 探究畜禽粪便、城市污泥及污水等不同源 SEs 对植物吸收、累积污染物的影响及污染风险; (3) 加强对农作物体内 SEs 残留的监测和风险评估, 制定 SEs 农作物检出及人体摄入的相关标准。

关键词:类固醇雌激素; 土壤-植物体系; 迁移转化; 生长发育; 抗氧化活性

Transport and transformation of steroid estrogens in soil-plant systems and their toxicological effects on plant

CHEN Xingcai¹, ZHANG Fengsong², LI Yanxia^{1,*}, JIANG Xiaoman¹, ZHANG Xuelian³, HU Boyang¹, TONG Xin¹, XU Kai¹

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

2 Institute of Geographic Sciences and Natural Resource Research, Beijing 100101, China

3 Beijing Soil and Fertilizer Extension Service Station, Beijing 100029, China

Abstract: Steroid estrogens (SEs) are widespread in the environment as endocrine disrupting chemicals. After entering the body of an organism, SEs simulate the action of endogenous hormones or modulate their activity, which adversely affects the growth, development, and reproduction of the organism; thus, SEs have gained increasing attention recently. Currently, most studies on SEs focus on their detection and environmental behavior, as well as on the transport and transformation of SEs in aquatic organisms. However, some studies have reported on the transport and accumulation of SEs in soil-plant systems, which is more important to understand the potential risks of SEs in human health. In this study, the uptake,

基金项目: 国家自然科学基金项目 (21976017, 21577007)

收稿日期: 2019-09-03; 修订日期: 2020-08-25

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

accumulation, transport, transformation, and metabolism of SEs in soil-plant systems and the factors that influence them have been reviewed based on the current related researches. The uptake of SEs by plants exhibits a dose-dependent effect. After being absorbed by plant roots, SEs can further migrate to the aboveground parts, but due to their strong hydrophobicity, they will tend to accumulate in the roots. The transformation and metabolism of SEs may mainly result from catalytic degradation of plant enzymes and/or symbiotic microorganisms by plants. Unlike a relatively simple medium in hydroponic experiments, soil-plant-microbial systems are more complex, and SEs may exhibit a series of multiphase distribution and transformation behaviors, which are determined by the combination of properties of SEs, soils, and plants. In addition, we have summarized the influences of SEs on plant growth, development, and antioxidant activities. Treatment of plants with SEs can affect root and shoot development, which may be related to plant species, culture conditions (e.g. culture time, temperature or humidity) and the treated concentration of target SEs. Moreover, when SEs coexist with heavy metals, they can ameliorate the toxic effects of heavy metals on plants. For better understanding the mechanisms of SEs described above, we have suggested the following research strategies: 1) to investigate the environmental behaviors of SEs in the actual soil-plant systems, especially the transport and transformation processes of SEs among soil-water-plant multiphase systems, which is more relevant than the simulation experiments in laboratory; 2) to examine the pollution risks from different SEs sources and their impacts on the plant uptake and accumulation of contaminants, which usually coexist and interact with SEs; 3) to set a threshold level for uptake of SEs that pose no detrimental effects to human health via enriching the available monitoring data and enhancing risk assessment of SE residues in crops.

Key Words: steroid estrogens; soil-plant systems; migration and transformation; growth and development; antioxidant activity

类固醇雌激素(steroidal estrogens, SEs)主要是由人或动物卵巢细胞等产生的激素类物质,当 SEs 作为外源性雌激素进入动物体内后,可模拟细胞内源性激素作用或是改变其活性,从而影响人和动物性分化以及体内正常代谢功能,干扰生物正常的生长、发育、生殖等功能,甚至产生致死、致癌和致畸形等作用,具有典型的内分泌干扰作用^[1]。研究表明,SEs 在极低的浓度水平(如 1 ng/L)下就会对生物体造成危害,对生态环境的影响特别是对人和动物的生长、发育以及种群结构的稳定有着不可忽视的威胁^[2-3]。

随着 SEs 在各种环境介质中被不断检出,以及对 SEs 的生态环境危害认识的深入,其在动物体内的累积和生物效应已被广泛研究。相比较而言,SEs 在植物体内迁移、转化及其生物学效应的研究较少。但近年来逐渐有研究证实^[4-5],植物体内也有 SEs 的吸收和残留,尤其是在市售产品中的检出更是将其生态风险明朗化。Lu 等^[4]研究小组在美国佛罗里达市场随机采购了 8 种水果和蔬菜,其中 6 种水果和蔬菜均检出了 SEs,浓度水平达到 1.3—2.2 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。依据食品添加剂联合专家委员会的推荐值,所检测水果和蔬菜中 SEs 的含量明显超出了儿童每天可允许摄入量,长期摄入将对儿童产生内分泌干扰效应。尽管 Lu 的研究没有明确所调查蔬菜和水果中 SEs 的来源,但是由此可以推断,植物吸收了环境中的 SEs,并且在体内产生累积。当植物体内的 SEs 通过食物链进入人体后,无疑会对人体健康、生长发育造成严重的威胁。因此,SEs 的植物体吸收累积及其相关影响机制值得关注并引起重视。许多研究还表明,进入植物体内的 SEs 还会干扰植物体内激素的合成及转化,从而影响植物的生长发育^[6-8]。SEs 对植物生长,尤其是农田作物生长的影响,不仅会直接影响作物对 SEs 的吸收累积效应,还会间接影响农作物的收成,从而影响农产品的经济收益。因此,研究 SEs 在土壤-植物体系中的迁移转化及其毒理效应具有现实意义。

针对 SEs 在植物体内具有检出残留的现状问题,综述了植物对 SEs 的吸收累积、迁移转化、代谢降解过程,分析了影响这些过程发生的主要因素,并且综述了 SEs 对不同植物生长发育影响及受 SEs 胁迫下植物抗氧化机制的变化。在此基础上对未来研究进行了展望,以期充分认识 SEs 向植物体的迁移累积过程及因此带来的潜在健康风险提供参考。

1 土壤-植物体系中 SEs 的迁移转化特征

1.1 植物对 SEs 的吸收累积和迁移

SEs 主要包括天然类固醇激素和人工合成类固醇激素。其中,天然雌激素包括雌酮(E1)、17 α -雌二醇(17 α -E2)、17 β -雌二醇(17 β -E2)及雌三醇(E3),人工合成类固醇激素主要有 17 α -乙炔雌二醇(EE2)和炔雌醇醚(MeEE2)等,表 1 为以上几种雌激素的理化性质^[9-11],可以看出,SEs 为一类难溶于水、不易挥发并且亲脂性较强的有机物。与 SEs 性质相近的有机污染物,如多环芳烃、多氯联苯等的相关研究早已表明,植物的吸收、累积及代谢在污染物的环境行为中具有重要影响作用^[12]。近年来,植物在 SEs 环境行为中的作用也逐渐被证实。Card 等^[13]将玉米幼苗培养在含有 17 β -E2、E1 及两种合成激素的溶液中发现,22 天后溶液中相应激素的浓度下降,而在玉米的根部有对应激素的检出,其中 17 β -E2 浓度达到 0.19 $\mu\text{mol/L}$ 。萝卜的水培实验也发现,其体内有相应 17 β -E2 的检出,并且当培养液 17 β -E2 浓度由 10 $\mu\text{g/L}$ 增加至 100 $\mu\text{g/L}$ 时,检出浓度会随之增加^[14]。另外,种植在施用污水污泥土壤中的小麦体内检出了 EE2,并且其浓度亦随着污泥中 EE2 浓度的增加而增加^[15]。以上研究说明,无论是土壤还是水溶液中的 SEs 均会被植物所吸收,且具有一定的浓度效应。同时也说明,植物在 SEs 的环境归趋中具有重要作用,可能是环境 SEs 的重要“汇”之一,进而成为 SEs 流向生物体的重要“源”。因此,植物对 SEs 累积所导致的健康风险应引起足够的关注。

表 1 几种典型 SEs 的物化特性^[9-11]

Table 1 Physicochemical properties of several typical steroid estrogens^[9-11]

类固醇雌激素 (SEs) Steroid estrogen	分子量 Molecular weight	溶解度 (20℃) Solubility/ (mg/L)	辛醇/水分 配系数 Octanol/water partition coefficient (lgK _{ow})	蒸气压 Vapor pressure/Pa	解离常数 (pKa) Dissociation constant	雌激素效应 相对值 Relative value of estrogen effect
雌酮(E1)	270	13	3.43	3.07×10 ⁻⁸	10.3—10.8	2.54
17 α -雌二醇 (17 α -E2)	272	13	3.94	3.07×10 ⁻⁸	10.71	0.26
17 β -雌二醇 (17 β -E2)	272	13	3.94	3.07×10 ⁻⁸	10.46	100
雌三醇 (E3)	288	32	2.81	8.9×10 ⁻¹³	10.4	17.6
17 α -乙炔雌二醇 (EE2)	296	4.8	4.15	6.00×10 ⁻⁹	10.4	246
炔雌醇醚 (MeEE2)	310	0.3	4.67	10.00×10 ⁻⁸	13.1	11

植物对污染物的吸收主要通过其根系组织进行。植物吸收土壤中有机污染物可分为两个过程,第一个过程是有机污染物从土壤中解吸进入到土壤溶液中,之后通过在溶液中扩散与植物根系接触,进而吸附于根系表面;第二个过程是附着于根系表面的有机污染物通过质外体或者共质体途径,依次经过表皮、皮层、内皮层和维管组织到达根系内部组织中^[16-17]。SEs 被植物根系吸收后,会向植物的其他部分继续传输和转运。Adeel 等^[6]通过水培实验研究生菜对 17 β -E2 和 EE2 的吸收转运,在生菜根部和地上部分均有目标 SEs 的检出。多个室内栽培实验研究也在其他植物,如玉米、小麦、萝卜等的根部和叶部中同时检测到不同程度的目标 SEs^[13-15]。SEs 是一类不易挥发的有机化合物,以气态的形式被地上部分所吸收的可能性较小,因此,地上部分中的 SEs 应主要由植物根部吸收后传输而来。另外,植物种类不同 SEs 在植物体的迁移累积会有所差异。Zheng 等^[18]向培养溶液同时添加 E1、17 β -E2 和 EE2 后,将生菜和番茄置于相同条件下进行培养,结果显示,生菜植株的根部和地上部分可检出 3 种 SEs,并且根部浓度约为地上部分的两倍;而番茄只在根部检测到 3 种 SEs,其茎部、叶部以及果实中均检测不到任何 SEs 的存在。说明生菜中目标 SEs 的迁移量和根部的累积量比番茄的大,并且吸收的 SEs 主要累积在蔬菜的根部,但是研究者并未明确 SEs 在两种蔬菜中迁移性差异的原因。目前由于此方面的研究较少,相关机理仍有待进一步的研究。

1.2 植物对 SEs 的转化

植物体对 SEs 的吸收和其他有机污染物类似^[19],不但有对母体化合物的吸收累积,同时也会对 SEs 产生

代谢或者降解转化作用。有研究发现,由藻类或浮萍组成人工污水处理系统中,水生植物的存在促使 E1 和 E2 之间发生相互转化^[20]。Card 等^[21]研究也证实,玉米幼苗会使培养液中的 E1 和 17 β -E2 相互转化,没有玉米幼苗的培养液中原有的 E1 或 17 β -E2 浓度基本不变。分析认为可能是植物酶对 SEs 产生了氧化还原作用。另外,该研究通过玉米共生微生物的提取实验发现,在含微生物的提取液中 E1 和 17 β -E2 也会发生相互转化,说明 SEs 的转化还可能与微生物的氧化还原作用相关。相似的转化作用也可能存在于植物体内^[6]。研究者将生菜培育在不同浓度的 17 β -E2 营养液中,植物体内可检出 17 β -E2、E1 甚至是 17 α -E2,差异在于高浓度 (>2000 μ g/L) 条件下,生菜根部中可检测出 17 β -E2、E1 和 17 α -E2,而在低浓度 (<150 μ g/L) 条件下,只有 17 β -E2 和 E1 的检出,说明了植物体内 SEs 的转化还与 SEs 的浓度相关,但是具体的代谢转化机制未知。

由此可见,植物可引起植物体内外的 SEs 发生相互转化,可能既涉及植物活动,又与微生物活动相关,甚至还受 SEs 浓度的影响,但是仍缺乏机理性的研究及证明。此外,17 β -E2 的雌激素效应相对值约为 E1 的 40 倍,17 β -E2 向 E1 的转化可看作是雌激素效应钝化的过程,反之,则为增强的过程。因此,在评价 SEs 植物吸收后可能导致的潜在健康风险时,需要考虑植物体对 SEs 相互转化过程的影响。

1.3 植物对 SEs 的代谢降解

SEs 被植物吸收的过程中还会发生降解,目前研究认为主要是植物对 SEs 的酶解作用。Sakurai 等^[22]以琼脂为培养基种植三叶草,琼脂中 E1 和 17 β -E2 的浓度会在 1 个月内快速下降,而未种植三叶草的琼脂中 E1 和 17 β -E2 的浓度几乎不变。研究认为,除了三叶草对 E1 和 17 β -E2 的吸收外,植物根系分泌了能够降解这两种激素的酶。研究者^[23]提取了玉米根、种子、叶中的酶,之后向 3 种酶提取液中加入 E1 或 17 β -E2,17 β -E2 会被快速去除,E1 可被还原生成 17 β -E2,进一步证实植物分泌的酶对雌激素具有降解转化作用。Li 等^[24]采用相同的提取方法提取萝卜根部和叶部中的酶,添加 17 β -E2 和 E1 后也发现,两种雌激素会在根部和叶部的酶提取液中发生降解,并且根部的酶提取液中两种雌激素的降解速率明显大于叶部的酶提取液,研究者认为这可能与提取酶的种类、数量以及这些酶在不同萝卜组织中的代谢活性有关。以上研究表明,植物中存在能转化和降解 SEs 的酶,但是由于存在的酶种类较多及作用过程繁杂,往往导致难以明确起主要作用的酶。然而,也有部分研究已证实植物辣根分泌的过氧化物酶能够去除水中 E1、17 β -E2、E3 及 EE2,并已经在水污染治理中展开应用研究^[25]。

植物对 SEs 的降解与根系周围微生物类型及其酶的活性相关。Lloret 等^[26]发现嗜热毁丝菌能分泌降解 E1 和 17 β -E2 的漆酶,当漆酶的初始活性为 500 U/L 时,E1 的去除率可达 95%,17 β -E2 几乎被完全降解。Auriol 等^[27]探究变色栓菌分泌的漆酶对 SEs 降解效率实验发现,漆酶活性为 20000 U/L 时,浓度分别为 0.4 μ mol/L 的 E1、17 β -E2、E3 和 EE2 在 1 h 内会被完全降解。另外,栓菌属和血红密孔菌也能够分泌降解 EE2 的漆酶,活性为 800 U/L 的漆酶 8 h 内能够降解 80% 的 EE2^[28]。可见,多种微生物均能分泌降解 SEs 的漆酶,并且具有较好的降解效果。由于这些酶的特异性较低,还可同时降解多种共存的 SEs,但是降解效率与酶的活性以及 SEs 的浓度相关。目前,许多研究已经把酶的催化降解作为处理削减污水中 SEs 含量以及其他具有内分泌干扰作用污染物的重要手段之一,并且获得了较好处理效果,具有去除效率高、降解速率快、二次污染小等特点^[29-30],具有广阔的应用前景,可为今后降低土壤中 SEs 污染风险提供思路。

2 土壤-植物体系中 SEs 迁移转化的影响因素

植物对土壤有机污染物的吸收可看作是由土壤、土壤液相、植物有机组分和植物液相之间一系列局部分配的过程,这些分配过程并存且相互影响,最终决定污染物向植物的迁移转化行为。因此,SEs 由土壤吸附-解吸至被植物吸收这一过程可能受土壤类型、SEs 性质和植物组成等多种因素共同作用。

2.1 SEs 自身理化性质与其迁移转化的关系

目前关于有机污染物的植物吸收研究已表明,有机污染物的脂溶性是影响其植物吸收累积程度的重要因素。Briggs 等^[31]早期研究大麦对 18 种不同有机污染物的吸收能力与污染物脂溶性的关系时,发现污染物的

生物富集系数与其 $\lg K_{ow}$ 值呈显著正相关。Namiki 等^[32]研究了 12 种理化性质差异较大的有机化合物在 16 种植物上的吸收行为,也得到类似结果,基本上植物吸收土壤中有有机化合物与其 $\lg K_{ow}$ 值为正相关关系,即化合物的亲脂性越强,植物对其的吸收累积程度越大。SEs 的植物吸收也有类似的规律,如生菜对 E1、17 β -E2 和 EE2 等脂溶性较强的化合物的吸收累积大于脂溶性较弱的咖啡因,并且 3 种 SEs 中脂溶性最大的 EE2 植物累积量最大^[33]。因此,SEs 作为一类亲脂性较强的化合物不仅容易被植物所吸收,其吸收程度还可能随疏水性的增强而增大。

SEs 脂溶性还会影响其由根部向地上部分的迁移。有研究指出^[17],当污染物 $\lg K_{ow} > 3.5$ 时,过高的疏水性会导致污染物难以通过维管组织发生迁移,因而污染物更容易在根部发生累积。土壤施用含有 EE2 的污水污泥后,其所种植小麦根部 EE2 含量是叶片中的两倍^[15]。水培实验中,胡萝卜幼苗根系中 17 β -E2 的浓度是叶片中的 1.1—1.7 倍^[14]。说明了 SEs 的强疏水性阻碍了其在植物体内的迁移。此外,Card 等^[13]将玉米培养在只含有 E1、17 β -E2、玉米赤霉醇 (α -ZAL) 或玉米赤霉酮 (ZAN) 的 4 种激素的溶液中,玉米根部和叶部中均能检测到相应激素的存在,但是在玉米叶片中只检测出还原态激素 17 β -E2 和 α -ZAL,而还原态的 17 β -E2 和 α -ZAL 以及氧化态的 E1 和 ZAN 在根部均被检出,研究者认为氧化态激素难以迁移到地上部分,或是在叶片部分中只发生还原反应。说明,SEs 在植物中的迁移也可能与其氧化还原形态相关。

理论上,中性态的有机污染物比离子态更容易被植物吸收,这是因为植物组织细胞的膜电位为负电位,会与离子态的有机污染物产生静电斥力,从而阻碍植物根系对离子态的有机污染物的吸收^[33]。因此,SEs 的 pK_a 也会影响其植物的吸收和转运。研究表明,大多数类固醇激素的 pK_a 值大于 10 (表 1),一般情况下土壤中 SEs 以中性分子的形式存在,有利于 SEs 向植物根系迁移;但是,当环境中 pH 值大于 10 时,SEs 可能以负离子形式存在,植物对其吸收会受到抑制。

除了亲脂性和电荷形态以外,有机污染物的分子量大小也可影响植物对其吸收累积,因为污染物分子量的大小与其膜渗透性相关。研究表明,分子量为 200—500 g/mol 的化合物通过细胞膜会出现明显的筛分效应^[34],即随着分子量的增大,其膜渗透性会逐渐下降,当化合物分子量大于 1000 g/mol 时会难以透过细胞膜^[35]。环境中的 SEs 具有游离态和结合态,二者可相互转化,即游离态雌激素可通过与硫酸根或葡萄糖苷酸发生酯化作用而生成结合态,结合态雌激素则可水解生成自由态^[36]。由于官能团的取代,结合态雌激素通常比游离态雌激素具有更大的分子量。因此,当环境中的 SEs 由游离态向结合态转化时,可能会因为分子量的增大而降低其膜渗透性,进而减少其向植物的迁移。

2.2 土壤性质对 SEs 植物吸收的影响

目前,有关 SEs 植物吸收累积研究大多基于室内水培实验,对于其在土壤-土壤-植物体系的相关机理研究相对有限。相比于水溶液基质,土壤体系包含有机质、矿物及各种微生物,会对 SEs 产生吸附、降解、转化等作用,使得 SEs 向植物的迁移过程复杂化。Sakurai 等^[22]比较了在种植三叶草的不同培养基中 E1 和 E2 的耗散速率,结果显示,SEs 在土壤中残留时间大于琼脂培养基。分析认为,可能是土壤对 SEs 产生了不可逆的吸附降低了植物对 SEs 的吸收,从而降低了 SEs 的耗散。Card 等^[23]研究也指出,由于土壤对 SEs 的吸附,使得植物在水培实验中的 SEs 吸收速率大于自然土壤中的吸收速率,并认为前者可代表植物在实际土壤环境中对 SEs 最大吸收限值。以上研究也进一步说明,水培实验所得结果不能完全反映 SEs 在土壤-土壤-植物体系中实际迁移转化过程。

土壤中有有机污染物的植物吸收累积程度通常以污染物在植物组织中浓度与其在土壤中浓度的比值,即生物富集系数 (BCF) 来表示,BCF 值越大,表明植物组织中污染物的累积量越高。不同类型土壤中,植物对 SEs 的 BCF 一般具有较大差别。现有研究显示^[15],EE2 在 3 种土壤中小麦根系 BCF 值依次为砂土 > 壤土 > 壤砂土,而 3 种土壤最大的区别在于有机质含量的不同为壤砂土 (4.4%) > 壤土 (1.8%) > 砂土 (0%),说明植物对土壤中 SEs 吸收累积程度与土壤有机质含量相关。油豆角土培实验中也得到类似结论,砂土中 EE2 的油豆角根系 BCF 值约为含有机质土壤中的 40 倍^[37]。土壤有机质对植物吸收 SEs 影响主要来源于其对 SEs 的吸附

作用,有机质含量越大,吸附作用越强,土壤中植物可利用的 SEs 也就越低。除了有机质含量,土壤矿物组成、类型、粘粒含量及其粒径大小均会影响土壤对 SEs 的吸附^[38-39],进而可能影响植物对 SEs 吸收,但目前仍缺乏相关的机理性研究及证明。此外,Li 等^[40]研究包括 E1 和 17 β -E2 在内的 15 种药物在土-水-植物体系中的分布特征时,发现植物对污染物的吸收不仅受其在土壤固相与液相吸附分配作用的影响,还与污染物的生物降解作用相关,说明 SEs 的植物吸收过程也受土壤微生物的影响。这是因为土壤微生物对 SEs 的降解作用会直接降低土壤 SEs 的含量,从而减少 SEs 由土壤向植物迁移。而且,在植物存在条件下,其根系分泌物还可成为土壤微生物的有效碳源^[41-42],促进微生物的活性,进而会加速 SEs 的降解。综上可知,土壤性质对植物吸收土壤中的 SEs 具有重要影响,SEs 在土壤-植物中迁移转化行为显得更为复杂,亟待且有必要开展进一步的相关机理研究。

2.3 植物性质对其吸收累积 SEs 的影响

植物体主要由水、脂质、碳水化合物、蛋白质、纤维素等物质构成,这些物质在植物吸收污染物过程中起着重要作用。Chiou 等^[43]的研究指出,当有机污染物的 $\lg K_{ow} \leq 1$ 时,根部水分对植物吸收污染物贡献为 85%;当有机污染物的 $\lg K_{ow} = 2$ 时,根部水分和脂质的作用各占 50%;而当机污染物的 $\lg K_{ow} \geq 3$ 时,植物的吸收几乎来自于脂质对污染物的分配作用,并且该研究还指出,植物脂质含量越高,根系对污染物的吸收量越大。其他研究也给予了证实,植物脂质是植物吸收疏水性有机污染物的主要作用成分^[44]。由表 1 可知,SEs 的 $\lg K_{ow}$ 基本大于 3,均具有较强的疏水性,因此,植物脂质在植物吸收 SEs 过程中应该起着极为重要的作用。

除了植物脂质外,其他组分也可能影响植物对 SEs 的吸收。尽管目前 SEs 在此方面的相关研究比较有限,但是与其性质相近的许多疏水性有机物已有研究报道。Li 等^[45]的研究发现,仅以植物脂质预测得到的 4 种疏水性有机物(林丹、六氯苯、四氯乙烯和三氯乙烯)吸收量要低于实际吸收量,分析表明这是由于低估植物其他组分贡献所造成的。Chen 等^[46]实验证实植物中的碳水化合物对其吸收疏水性有机物具有重要作用:他们将由小麦细胞壁分离得到的 3 种细胞壁成分分别吸附强疏水性的菲,发现它们的吸附能力分别与自身的芳香化程度和极性呈明显的正相关和负相关,而通过表征手段发现小麦的细胞壁比根系的其他组分具有更高的芳香化程度和更低的极性,说明细胞壁对有机污染物的植物吸收具有重要作用,而细胞壁的主要成分则为碳水化合物。Zhang 等^[47]的研究也得到类似结果,植物的碳水化合物在其吸收多环芳烃这类疏水性有机污染物中起主导作用。因此,植物其他组分对其吸收累积 SEs 行为的影响也不容忽视,加之不同类型植物之间植物组分含量的差异较大,最终可能导致不同植物对 SEs 的吸收产生巨大差异。

3 SEs 的植物毒理效应

环境中的 SEs 不仅会对生物体产生干扰效应,其进入植物后也可能会干扰植物体内植物激素的合成和转运,从而影响植物的发芽、生长和酶的活性等。

3.1 SEs 对植物生长的影响

Bonner 等^[48]早在 20 世纪初就已经发现 E1 可刺激体外豌豆胚胎的生长。之后的进一步研究显示,SEs 还可影响植物种子的萌发。Bowlin 等^[49]发现,高浓度 17 β -E2 (10 mg/L) 处理组中玉米种子的萌发时间比不含 17 β -E2 对照组的种子萌发时间延迟 12 h。魏瑞成等^[14]探究了不同浓度 17 β -E2 对萝卜生长影响,显示,高浓度的 17 β -E2 (100 μ g/L) 对萝卜种子的发芽势和发芽率具有抑制作用,但是在低浓度 (10 μ g/L 和 50 μ g/L) 条件下对种子的萌发具有促进作用。

根系是植物周围环境交换和吸收营养物质的主要场所,其生长状况可影响植物对养分的吸收利用,继而影响植物的生长,因此研究常把植物的根长和茎长作为衡量 SEs 对植物生长影响的重要生理指标。由表 2 可知,SEs 对不同植物的生长具有不同影响。例如 Brown 等^[50]通过土豆水培实验发现,与不含 SEs 的对照组相比,E1、17 β -E2 或 E3 的存在会抑制土豆根系的生长,并且其抑制作用随着浓度的增大 (0.1 mg/L 增加至 10 mg/L) 而增强。其他研究也发现 SEs 的存在会抑制生菜、玉米、番茄等作物的生长,并且不同 SEs 在相同处理

浓度下对同一植物的抑制作用并无明显差别^[6,49,51]。然而,部分研究却发现 SEs 能够促进植物的生长。17 β -E2 浓度为 10 $\mu\text{g/L}$ 时,可促进萝卜的发芽和根的生长^[14];当其浓度在 10^{-15} — 10^{-4} mg/L 时,可促进鹰嘴豆根系的生长^[53]。另外的研究结果则表明,SEs 对植物生长的影响呈剂量效应关系,主要表现为在低浓度的刺激效应,高浓度下的抑制效应。Shore 等^[54]研究表明,高浓度(50—500 $\mu\text{g/L}$)的 E1 和 17 β -E2 会抑制苜蓿的生长,但是低浓度(0.005—0.5 $\mu\text{g/L}$)的 E1 和 17 β -E2 则会促进苜蓿的生长。Upadhyay 和 Maier 实验也证实,当 17 β -E2 的浓度为 10 $\mu\text{mol/L}$ 时,会抑制拟南芥的根系生长以及降低其地上部分的生物量,但是,当 17 β -E2 的浓度小于 0.1 $\mu\text{mol/L}$ 时,则会出现相反的结果^[55]。此外,还有少量的研究发现^[23,56],SEs 的存在对植物的生长并无影响,这可能是因为实验施用的 SEs 浓度过低,未能达到植物对 SEs 的响应浓度范围。

以上研究表明,SEs 对植物生长具有复杂的作用机制,不同 SEs 之间对同一植物生长的影响差别较小,但是不同植物对同一 SEs 则具有不同响应,其原因可能与植物的 SEs 耐受性、培养条件(培养时间、温度、湿度等)及目标 SEs 添加浓度有关。另外,即使在相同处理条件下,同一植物不同部位对同一 SEs 的浓度响应也会不同^[52],这可能是因为植物不同部位植物酶的种类、活性具有一定差别,从而造成其对 SEs 响应的不同。同时,也说明了 SEs 对植物生长的影响还可能与植物酶的种类及活性相关。SEs 对植物生长的影响不仅会直接影响植物对其的吸收累积能力,还会间接影响农田作物的经济效益。但是目前关于 SEs 对植物生长发育的影响机制尚无具体定论,仍需进一步的深入研究,以保证农田作物的安全及经济效益提供理论依据。

表 2 SEs 对不同植物生长发育影响

Table 2 Effects of steroid estrogen on growth and development of different plants

类固醇雌激素 Steroid estrogen	植物类型 Plant species	处理浓度 Treatment concentration	处理时间 Treatment time	植物部位 Plant tissue	植物对 SEs 浓度的响应 Response of plants to SEs concentration		参考文献 References
					抑制作用 Inhibiting effect	促进作用 Facilitating effect	
17 β -E2	玉米	0.1—10 mg/L	5 d	根长	10 mg/L	NE	[49]
E1	土豆	0.1—10 mg/L	28 d	根长	0.1—10 mg/L	NE	[50]
E3	土豆	0.1—10 mg/L	28 d	根长	0.1—10 mg/L	NE	
17 β -E2	土豆	0.1—10 mg/L	28 d	根长	0.1—10 mg/L	NE	
17 β -E2	生菜	0.1—10000 $\mu\text{g/L}$	21 d	茎长	50—10000 $\mu\text{g/L}$	NE	[6]
				根长	50—10000 $\mu\text{g/L}$	NE	
EE2	生菜	0.1—10000 $\mu\text{g/L}$	21 d	茎长	50—10000 $\mu\text{g/L}$	NE	
				根长	50—10000 $\mu\text{g/L}$	NE	
E1-sulfate	番茄	0.01—100 $\mu\text{mol/L}$	7 d	根长	10—100 $\mu\text{mol/L}$	NE	[51]
17 β -E2-sulfate	番茄	0.01—100 $\mu\text{mol/L}$	7 d	根长	10—100 $\mu\text{mol/L}$	NE	
17 β -E2	向日葵	0.1—0.25 mg/株	7 d	茎长	0.1—0.25 mg/株	NE	[52]
				根长	NE	0.1—0.25 mg/株	
17 β -E2	萝卜	10—100 $\mu\text{g/L}$	8 d	根长	NE	10 $\mu\text{g/L}$	[14]
17 β -E2	鹰嘴豆	10^{-15} — 10^{-4} mol/L	25 d	茎长	NE	10^{-15} — 10^{-4} mol/L	[53]
				根长	NE	10^{-15} — 10^{-4} mol/L	
E1	苜蓿	0.005—500 $\mu\text{g/L}$	NR	茎长	50—500 $\mu\text{g/L}$	0.005—0.5 $\mu\text{g/L}$	[54]
				根长	50—500 $\mu\text{g/L}$	0.005—0.5 $\mu\text{g/L}$	
17 β -E2	苜蓿	0.005—500 $\mu\text{g/L}$	NR	茎长	50—500 $\mu\text{g/L}$	0.005—0.5 $\mu\text{g/L}$	
				根长	50—500 $\mu\text{g/L}$	0.005—0.5 $\mu\text{g/L}$	
17 β -E2	拟南芥	0.01—10 $\mu\text{mol/L}$	21 d	茎长	10 $\mu\text{mol/L}$	0.01—0.1 $\mu\text{mol/L}$	[55]
				根长	10 $\mu\text{mol/L}$	0.01—0.1 $\mu\text{mol/L}$	
E1	玉米	10^{-12} — 10^{-6} $\mu\text{mol/L}$	5 d	茎长	NE	NE	[23]
17 β -E2	玉米	10^{-12} — 10^{-6} $\mu\text{mol/L}$	5 d	根长	NE	NE	
17 β -E2	小麦	0.01—10 $\mu\text{g/mL}$	5 d	茎长	NE	NE	[56]
	绿豆	0.01—10 $\mu\text{g/mL}$	5 d	茎长	NE	NE	

NR;未报道 Not reported;NE;无影响 No effect

3.2 SEs 对植物抗氧化活性的影响

植物在代谢的过程中会产生 H_2O_2 、 $\text{O}_2^{\cdot-}$ 及 $\cdot\text{OH}$ 等活性氧 (ROS)。在逆境胁迫下,会导致过量 ROS 的产生,从而引起植物细胞的氧化损伤。植物组织是否发生氧化损伤取决于植物 ROS 的产生和清除系统间的平衡。有效地清除代谢过程产生的过量 ROS 依赖于植物组织中抗氧化酶和非酶抗氧化剂组成的抗氧化系统^[57]。其中,抗氧化酶包括超氧化物歧化酶(SOD)、过氧化氢酶(CAT)、愈创木酚过氧化物酶(GPX)及抗坏血酸-谷胱甘肽酶类(AsA-GSH),如抗坏血酸过氧化物酶(APX)、谷胱甘肽还原酶(GR)等;而细胞内非酶抗氧化剂则主要由抗坏血酸盐(AsA)、谷胱甘肽(GSH)、类胡萝卜素、维生素 e 和酚醛物质组成^[17]。因此,抗氧化酶活性和非酶抗氧化剂含量的变化可反映植物在逆境中对环境胁迫而做出的保护性应激反应。另外,丙二醛(MDA)作为脂质过氧化产物,可直接反应活性氧对植物的损伤情况,常被作为衡量植物氧化损伤的重要指标。

Adeel 等^[6]通过测定发现,生菜受到不同浓度(0—10000 $\mu\text{g/L}$) $17\beta\text{-E2}$ 和 EE2 处理后,其体内 SOD、POD、CAT、APX 四种酶的活性及 MDA 和 H_2O_2 的含量随着两种雌激素浓度的增大而明显增大,而生菜的生长表现为随 SEs 浓度的增大明显受到抑制,说明尽管 SEs 刺激了生菜的抗氧化活性,但并不是以清除 SEs 诱导产生的 ROS,从而造成了 ROS 的累积,导致生菜发生氧化损伤,最终表现为生菜根系生长受到抑制。萝卜水培实验也发现,当 $17\beta\text{-E2}$ 大于 50 $\mu\text{g/L}$ 时,萝卜体内 SOD、POD 和 CAT 活性会受到抑制,MDA 的含量也显著升高,相应的萝卜生理性状表现为根长和发芽率均受到抑制。说明一定浓度的 SEs 会对植物产生胁迫作用,降低植物抗氧化系统活性,造成植物体出现生理功能损伤,影响植物生长^[14]。

但是近年来的研究却发现,当 SEs 与重金属共存时不仅不会对植物造成氧化损伤,反而会降低重金属对植物胁迫作用。与只含 Pb 的对照组相比,Pb 和 $17\beta\text{-E2}$ 同时存在的处理组中小麦幼苗根系的 SOD、GPX、APX、GR 活性及 AsA 和 GSH 含量更高,而 H_2O_2 、 $\text{O}_2^{\cdot-}$ 和丙二醛的含量则下降,说明添加 $17\beta\text{-E2}$ 能提高抗氧化系统的抗氧化能力,降低了 Pb 胁迫产生的活性氧含量,缓解了 Pb 对玉米幼苗的氧化损伤^[58]。Chaoui 等^[59]研究也指出,添加 $17\beta\text{-E2}$ 提高了 SOD 和 CAT 的活性,有效地降低 Cu 和 Cd 胁迫对扁豆幼苗造成氧化损伤。研究表明,重金属在植物体内的含量并不会因为 SEs 的添加而降低,相反还会增大。由此可见,SEs 只是通过提高植物体植物抗氧化系统活性来降低重金属对植物的毒性,但是并不能改变植物对重金属吸收累积性。SEs 和多种微量金属元素往往普遍共存于各种环境介质中,例如畜禽粪便、城市污水污泥等,这意味这些废弃物在农田利用过程中多种污染物可能会同时被植物所吸收,进而改变植物的抗性及重金属累积性。但是,其最终的影响机制以及潜在的危害仍然未知。由此也说明,研究 SEs 与多种污染物共存下,植物理化响应机制及其污染物累积效应具有重要意义。

4 结论及展望

SEs 普遍存在于环境介质中,具有低剂量、高生态风险的特性。畜禽养殖场和污水处理厂是环境雌激素的主要排放源,大量的畜禽粪便、城市污泥及污水在土地利用的过程中会向植物中发生迁移并发生累积,不仅会影响植物的生长发育,同样会对人和动物的健康带来潜在风险。因此,全面了解 SEs 在土壤-植物体系中的迁移转化机理及其对植物生长发育影响机制显得尤为重要。为此,今后在如下领域开展关于 SEs 的研究具有重要意义:

(1) 目前针对植物对 SEs 的吸收累积过程及代谢规律的研究大多基于室内水培模拟实验,不能完全反映 SEs 在实际土壤-植物体系中的迁移转化过程。特别是当 SEs 随畜禽粪便或城市污水污泥等介质进入土壤后,必然会在不同的相态体系间发生复杂的迁移转化行为。因此,开展不同源 SEs 在土-水-生多相态体系间迁移转化过程、影响因素以及相关作用机制的研究更有实际意义,可为掌握 SEs 的环境行为、降低 SEs 的作物累积风险提供理论依据。

(2) 在实际情况下,由于畜禽粪便、城市污泥及污水等土地利用方式的不同,SEs 在环境中的残留特征、环

境行为也会有所差异,并且这些介质中除 SEs 以外往往还会存在其他多种污染物,最终导致土壤污染总是呈现多样性,出现复合污染,使得 SEs 向植物迁移转运过程更为复杂。因此,建议结合 SEs 的来源,探究不同污染源利用方式对植物吸收、累积 SEs 的影响以及复合污染可能导致的植物累积效应,以期更为有效地判断 SEs 和其他污染物的污染风险及生态效应。

(3) 目前国内外缺乏可借鉴的作物体内 SEs 的残留研究数据,我国也尚未开展有关于 SEs 在农作物中的允许检出量、人体每日允许摄入量等方面的相关标准研究,故而难以评价 SEs 进入植物体后带来的潜在健康风险。虽然国外已有明确的人体摄入限值标准,但是由于地域气候条件、SEs 污染水平、人口饮食等差异,难以直接采用国外标准进行健康风险的界定。因此,建议加强土壤及农作物体内 SEs 监测,为制定 SEs 农作物的检出及人体摄入标准提供可靠数据,对保证农产品安全及人体健康具有重要意义。

参考文献 (References):

- [1] Sweeney M F, Hasan N, Soto A M, Sonnenschein C. Environmental endocrine disruptors: effects on the human male reproductive system. *Reviews in Endocrine and Metabolic Disorders*, 2015, 16(4): 341-357.
- [2] Ghasemi A, Khansary M A, Marjani A, Shirazian S. Using quantum chemical modeling and calculations for evaluation of cellulose potential for estrogen micropollutants removal from water effluents. *Chemosphere*, 2017, 178: 411-423.
- [3] Hansen P D, Dizer H, Hock B, Marx A, Sherry J, McMaster M, Blaise C. Vitellogenin-a biomarker for endocrine disruptors. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 1998, 17(7): 448-451.
- [4] Lu J, Wu J, Stoffella P J, Wilson P C. Analysis of Bisphenol A, nonylphenol, and natural estrogens in vegetables and fruits using gas chromatography-tandem mass spectrometry. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2013, 61(1): 84-89.
- [5] Shargil D, Gerstl Z, Fine P, Nitsan I, Kurtzman D. Impact of biosolids and wastewater effluent application to agricultural land on steroidal hormone content in lettuce plants. *Science of the Total Environment*, 2015, 505: 357-366.
- [6] Adeel M, Yang Y S, Wang Y Y, Song X M, Ahmad M A, Rogers H J. Uptake and transformation of steroid estrogens as emerging contaminants influence plant development. *Environmental Pollution*, 2018, 243: 1487-1497.
- [7] Chaoui A, El Ferjani E. β -estradiol protects embryo growth from heavy-metal toxicity in germinating lentil seeds. *Journal of Plant Growth Regulation*, 2013, 32(3): 636-645.
- [8] Janeczko A, Skoczowski A. Mammalian sex hormones in plants. *Folia Histochemica et Cytobiologica*, 2005, 43(2): 71-79.
- [9] Bovee T F H, Helsdingen R J R, Rietjens I M C M, Keijer J, Hoogenboom R L A P. Rapid yeast estrogen bioassays stably expressing human estrogen receptors α and β , and green fluorescent protein: a comparison of different compounds with both receptor types. *The Journal of Steroid Biochemistry and Molecular Biology*, 2004, 91(3): 99-109.
- [10] Khanal S K, Xie B, Thompson M L, Sung S, Ong S K, Van Leeuwen J. Fate, transport, and biodegradation of natural estrogens in the environment and engineered systems. *Environmental Science & Technology*, 2006, 40(21): 6537-6546.
- [11] Combalbert S, Hernandez-Raquet G. Occurrence, fate, and biodegradation of estrogens in sewage and manure. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 2010, 86(6): 1671-1692.
- [12] Collins C, Fryer M, Grosso A. Plant uptake of non-ionic organic chemicals. *Environmental Science & Technology*, 2006, 40(1): 45-52.
- [13] Card M L, Schnoor J L, Chin Y P. Uptake of natural and synthetic estrogens by maize seedlings. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2012, 60(34): 8264-8271.
- [14] 魏瑞成, 李金寒, 何龙翔, 王冉, 邵明诚, 郑勤. 雌激素胁迫对萝卜种子萌芽和幼苗生长及其累积效应的影响. *草业学报*, 2013, 22(5): 190-197.
- [15] Cantarero R, Richter P, Brown S, Ascar L, Ahumada I. Effects of applying biosolids to soils on the adsorption and bioavailability of 17α -ethinylestradiol and triclosan in wheat plants. *Environmental Science and Pollution Research*, 2017, 24(14): 12847-12859.
- [16] 林庆祺, 蔡信德, 王诗忠, 杨秀虹, 仇荣亮, 黄雄飞, 周文. 植物吸收、迁移和代谢有机污染物的机理及影响因素. *农业环境科学学报*, 2013, 32(4): 661-667.
- [17] Adeel M, Song X M, Wang Y Y, Francis D, Yang Y S. Environmental impact of estrogens on human, animal and plant life: A critical review. *Environment International*, 2017, 99: 107-119.
- [18] Zhang X L, Li Y X, Liu B, Wang J, Feng C H. The effects of estrone and 17β -estradiol on microbial activity and bacterial diversity in an agricultural soil: Sulfamethoxazole as a co-pollutant. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2014, 107: 313-320.
- [19] Ryšlavá H, Pomeisllová A, Pšondrová S, Hýšková V, Smrček S. Phytoremediation of carbamazepine and its metabolite 10,11-epoxycarbamazepine

- by C₃ and C₄ plants. *Environmental Science and Pollution Research*, 2015, 22(24): 20271-20282.
- [20] Shi W X, Wang L Z, Rousseau D P L, Lens P N L. Removal of estrone, 17 α -ethynylestradiol, and 17 β -estradiol in algae and duckweed-based wastewater treatment systems. *Environmental Science and Pollution Research*, 2010, 17(4): 824-833.
- [21] Card M L, Schnoor J L, Chin Y P. Transformation of natural and synthetic estrogens by maize seedlings. *Environmental Science & Technology*, 2013, 47(10): 5101-5108.
- [22] Sakurai S, Fujikawa Y, Kakumoto M, Sugahara M, Hamasaki T, Umeda M, Fukui M. The effects of soil and *Trifolium repens* (white clover) on the fate of estrogen. *Journal of Environmental Science and Health, Part B*, 2009, 44(3): 284-291.
- [23] Card M L. Interactions Among Soil, Plants, and Endocrine Disrupting Compounds in Livestock Agriculture [D]. Columbus: The Ohio State University, 2011.
- [24] Li Y B, Chuang Y H, Sallach J B, Zhang W, Boyd S A, Li H. Potential metabolism of pharmaceuticals in radish: comparison of *in vivo* and *in vitro* exposure. *Environmental Pollution*, 2018, 242: 962-969.
- [25] Auriol M, Filali-Meknassi Y, Tyagi R D, Adams C D. Oxidation of natural and synthetic hormones by the horseradish peroxidase enzyme in wastewater. *Chemosphere*, 2007, 68(10): 1830-1837.
- [26] Lloret L, Eibes G, Feijoo G, Moreira M T, Lema J M. Degradation of estrogens by laccase from *Myceliophthora thermophila* in fed-batch and enzymatic membrane reactors. *Journal of Hazardous Materials*, 2012, 213-214: 175-183.
- [27] Auriol M, Filali-Meknassi Y, Adams C D, Tyagi R D, Noguerol T N, Piña B. Removal of estrogenic activity of natural and synthetic hormones from a municipal wastewater: Efficiency of horseradish peroxidase and laccase from *Trametes versicolor*. *Chemosphere*, 2008, 70(3): 445-452.
- [28] Tanaka T, Tonosaki T, Nose M, Tomidokoro N, Kadomura N, Fujii T, Taniguchi M. Treatment of model soils contaminated with phenolic endocrine-disrupting chemicals with laccase from *Trametes* sp. in a rotating reactor. *Journal of Bioscience and Bioengineering*, 2001, 92(4): 312-316.
- [29] 李洪枚. 漆酶催化氧化废水中 17 α -乙炔基雌二醇. *环境科学与技术*, 2017, 40(1): 24-30.
- [30] Gasser C A, Ammann E M, Shahgaldian P, Corvini P F X. Laccases to take on the challenge of emerging organic contaminants in wastewater. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 2014, 98(24): 9931-9952.
- [31] Briggs G G, Bromilow R H, Evans A A. Relationships between lipophilicity and root uptake and translocation of non-ionised chemicals by barley. *Pesticide Science*, 1982, 13(5): 495-504.
- [32] Namiki S, Otani T, Motoki Y, Seike N, Iwafune T. Differential uptake and translocation of organic chemicals by several plant species from soil. *Journal of Pesticide Science*, 2018, 43(2): 96-107.
- [33] Dodgen L K, Li J, Wu X, Lu Z, Gan J J. Transformation and removal pathways of four common PPCP/EDCs in soil. *Environmental Pollution*, 2014, 193: 29-36.
- [34] Camenisch G, Alsenz J, Van De Waterbeemd H, Folkers G. Estimation of permeability by passive diffusion through Caco-2 cell monolayers using the drugs' lipophilicity and molecular weight. *European Journal of Pharmaceutical Sciences*, 1998, 6(4): 313-319.
- [35] Sanderson H, Johnson D J, Reitsma T, Brain R A, Wilson C J, Solomon K R. Ranking and prioritization of environmental risks of pharmaceuticals in surface waters. *Regulatory Toxicology and Pharmacology*, 2004, 39(2): 158-183.
- [36] Hutchins S R, White M V, Hudson F M, Fine D D. Analysis of lagoon samples from different concentrated animal feeding operations (CAFOs) for estrogens and estrogen conjugates. *Environmental Science & Technology*, 2007, 41(20): 7192.
- [37] Karnjanapiboonwong A, Chase D A, Cañas J E, Jackson W A, Maul J D, Morse A N, Anderson T A. Uptake of 17 α -ethynylestradiol and triclosan in pinto bean, *Phaseolus vulgaris*. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2011, 74(5): 1336-1342.
- [38] 杨明, 李艳霞, 冯成洪, 张雪莲, 刘姝芳, 林建德. 类固醇激素的环境行为及其影响因素. *农业环境科学学报*, 2012, 31(5): 849-856.
- [39] Van Emmerik T, Angove M J, Johnson B B, Wells J D, Fernandes M B. Sorption of 17 β -estradiol onto selected soil minerals. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2003, 266(1): 33-39.
- [40] Li Y B, Sallach J B, Zhang W, Boyd S A, Li H. Insight into the distribution of pharmaceuticals in soil-water-plant systems. *Water Research*, 2019, 152: 38-46.
- [41] Sun T, Cang L, Wang Q, Zhou D, Cheng J, Xu H. Roles of abiotic losses, microbes, plant roots, and root exudates on phytoremediation of PAHs in a barren soil. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 176(1-3): 919-925.
- [42] Su Y H, Zhu Y G. Uptake of selected PAHs from contaminated soils by rice seedlings (*Oryza sativa*) and influence of rhizosphere on PAH distribution. *Environmental Pollution*, 2008, 155(2): 359-365.
- [43] Chiou C T, Sheng G Y, Manes M. A partition-limited model for the plant uptake of organic contaminants from soil and water. *Environmental Science & Technology*, 2001, 35(7): 1437-1444.
- [44] Gao Y Z, Zhu L Z. Plant uptake, accumulation and translocation of phenanthrene and pyrene in soils. *Chemosphere*, 2004, 55(9): 1169-1178.

- [45] Li H, Sheng G Y, Chiou C T, Xu O Y. Relation of organic contaminant equilibrium sorption and kinetic uptake in plants. *Environmental Science & Technology*, 2005, 39(13): 4864-4870.
- [46] Chen L, Zhang S Z, Huang H L, Wen B, Christie P. Partitioning of phenanthrene by root cell walls and cell wall fractions of wheat (*Triticum aestivum* L.). *Environmental Science & Technology*, 2009, 43(24): 9136-9141.
- [47] Zhang M, Zhu L Z. Sorption of polycyclic aromatic hydrocarbons to carbohydrates and lipids of ryegrass root and implications for a sorption prediction model. *Environmental Science & Technology*, 2009, 43(8): 2740-2745.
- [48] Bonner J, Axtman G. The growth of plant embryos in vitro. Preliminary experiments on the role of accessory substances. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 1937, 23(8): 453-457.
- [49] Bowlin K M. Effects of β -Estradiol on Germination and Growth in Zea Mays L[D]. Maryville, Missouri, USA: Northwest Missouri State University, 2014.
- [50] Brown G S. The Effects of Estrogen on the Growth and Tuberization of Potato Plants (*Solanum tuberosum* cv. 'Iwa') Grown in Liquid Tissue Culture Media[D]. Christchurch: University of Canterbury, 2006.
- [51] Guan M, Roddick J G. Epibrassinolide-inhibition of development of excised, adventitious and intact roots of tomato (*Lycopersicon esculentum*): comparison with the effects of steroidal estrogens. *Physiologia Plantarum*, 1988, 74(4): 720-726.
- [52] Bhattacharya B, Gupta K. Steroid-hormone effects on growth and apical dominance of sunflower. *Phytochemistry*, 1981, 20(5): 989-991.
- [53] Erdal S, Dumlupinar R. Mammalian sex hormones stimulate antioxidant system and enhance growth of chickpea plants. *Acta Physiologiae Plantarum*, 2011, 33(3): 1011-1017.
- [54] Shore L S, Kapulnik, Y, Ben-Dor B, Fridman Y, Wininger S, Shemesh M. Effects of estrone and 17 β - estradiol on vegetative growth of *Medicago sativa*. *Physiologia Plantarum*, 1992, 84(2): 217-222.
- [55] Upadhyay P, Maier C. Effects of 17 β -estradiol on growth, primary metabolism, phenylpropanoid-flavonoid pathways and pathogen resistance in *Arabidopsis thaliana*. *American Journal of Plant Sciences*, 2016, 7(13): 1693-1710.
- [56] Nirmala G C, Veena T, Jyothi M S, Suchitra B R. Effect of estrogen and progesterone on seed germination. *Veterinary World*, 2008, 1(8): 241-242.
- [57] Sharma P, Jha A B, Dubey R S, Pessarakli M. Reactive oxygen species, oxidative damage, and antioxidative defense mechanism in plants under stressful conditions. *Journal of Botany*, 2012, 2012: 217037.
- [58] Genişel M, Türk H, Erdal S, Demir Y, Genç E, Terzi I. Ameliorative role of β -estradiol against lead-induced oxidative stress and genotoxic damage in germinating wheat seedlings. *Turkish Journal of Botany*, 2015, 39(6): 1051-1059.
- [59] Chaoui A, El Ferjani E. Heavy metal-induced oxidative damage is reduced by β -estradiol application in lentil seedlings. *Plant Growth Regulation*, 2014, 74(1): 1-9.