

DOI: 10.13364/j.issn.1672-6510.20240162

类固醇雌激素的环境风险与修复措施

欧阳振宇^{1,2}, 李文辛³, 郭虹妍², 刘海娇², 易芳⁴, 白默涵⁵

(1. 青岛中油华东院安全环保有限公司, 青岛 266071; 2. 天津科技大学海洋与环境学院, 天津 300457;
3. 青海民族大学生态环境与资源学院, 西宁 810007; 4. 江西省生态环境科学研究与规划院, 南昌 330006;
5. 农业农村部环境保护科研监测所, 天津 300191)

摘要: 类固醇雌激素(steroid estrogens, SEs)这类内分泌干扰物严重威胁环境健康, 引发了研究者的广泛关注。本文基于文献计量分析, 综述了环境中 SEs 的来源、赋存特征、毒性效应和当前的修复措施, 明确了当前的研究重点和发展趋势, 最后对 SEs 修复从实验室研究到实际应用进行展望, 指出了未来研究需要关注的重点方向, 为正确评价类固醇雌激素的环境风险和选择针对性的环境修复方法提供了参考。

关键词: 类固醇雌激素; 环境风险; 赋存特征; 微生物修复技术; VOSviewer 文献分析
中图分类号: X53 **文献标志码:** A **文章编号:** 1672-6510(2025)02-0001-12

Risks and Repair Strategies of Environmental Steroid Estrogens

OUYANG Zhenyu^{1,2}, LI Wenxin³, GUO Hongyan², LIU Haijiao², YI Fang⁴, BAI Mohan⁵

(1. Qingdao China Oil East China Institute Safety and Environmental Protection Co., Ltd., Qingdao 266071, China;
2. College of Marine and Environmental Sciences, Tianjin University of Science and Technology, Tianjin 300457, China;
3. College of Ecological Environment and Resources, Qinghai Minzu University, Xining 810007, China;
4. Jiangxi Academy of Eco-environmental Sciences and Planning, Nanchang 330006, China;
5. Agro-Environmental Protection Institute, Ministry of Agriculture and Rural Affairs, Tianjin 300191, China)

Abstract: Steroid estrogens(SEs) and other endocrine-disrupting chemicals pose a significant threat to environmental health, garnering widespread attention from researchers. This review summarizes the sources, occurrence characteristics, toxic effects, and current mitigation strategies of environmental SEs based on a bibliometric analysis. It also provides an outlook on SEs remediation, spanning from laboratory research to practical applications, and highlights key areas for future research focus. This offers a reference for accurately assessing the environmental risks of steroid estrogens and selecting targeted environmental remediation methods.

Key words: steroid estrogens; environmental risks; occurrence characteristics; microbial degradation; VOSviewer literature analysis

引文格式:

欧阳振宇, 李文辛, 郭虹妍, 等. 类固醇雌激素的环境风险与修复措施[J]. 天津科技大学学报, 2025, 40(2): 1-12.

OUYANG Z Y, LI W X, GUO H Y, et al. Risks and repair strategies of environmental steroid estrogens[J]. Tianjin university of science and technology, 2025, 40(2): 1-12.

类固醇雌激素(steroid estrogens, SEs)是一类具有生物活性的四环脂肪烃类化合物^[1], 主要包括天然

存在的雌酮(E1)、雌二醇(E2)、雌三醇(E3)以及人工合成的乙炔雌醇(EE2)等(图 1)^[2-3]。SEs 是一种典型

收稿日期: 2024-08-07; 修回日期: 2025-02-10

基金项目: 国家自然科学基金项目(42307052)

作者简介: 欧阳振宇(1981—), 男, 湖南桂阳人, 副研究员; 通信作者: 易芳, 高级工程师, 65541543@qq.com

的环境内分泌干扰物,随着工业化进程的加快和人口的增长,SEs 的排放量持续增加,导致水体、土壤乃至大气中该类物质的浓度不断上升,严重威胁着生态安全和公共健康。现有研究证明 SEs 会干扰野生动物内分泌系统的正常功能,影响繁殖和发育过程,对其健康造成不利影响^[4],其中 E2 和 EE2 对内分泌系统的干扰能力更强^[5-6]。环境中的 SEs 能扰乱鱼类的生理功能,影响植物芽的发育和根、茎、叶的生长并在植物体内积累毒性,还可能随食物链富集,进而威胁人体健康,造成人体内分泌失调甚至增加罹患癌症的风险。因此,SEs 是一类备受学术界关注的有机污染物^[7-8]。深入了解 SEs 的环境行为及其生物学效应,对制定科学合理的污染防治措施至关重要。

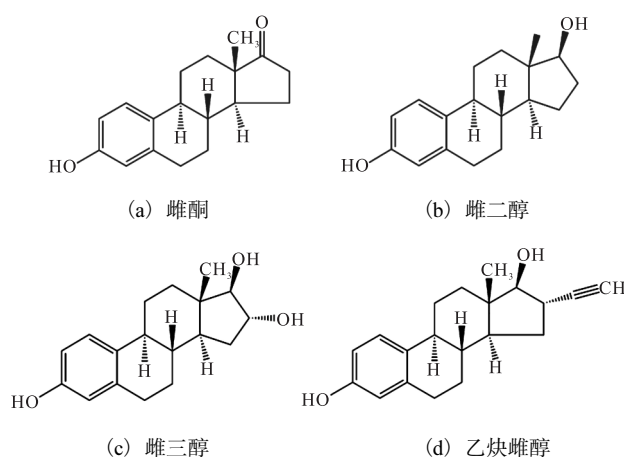


图1 典型类固醇雌激素化合物的结构

Fig.1 Structure of typical steroid estrogen compounds

VOSviewer 是一种广泛应用于文献分析领域的分析软件,可以直观展示任一研究领域研究重点、研究现状和研究发展趋势,总结现有研究进而为未来研究提供理论参考^[9]。本文采用文献计量分析手段,在 Web of Science 核心数据库中进行检索,检索式采用“steroid estrogens and estrogenic hormone and (Removal or degradation)”,文献类型选择 Article,经过筛选后得到有效文献共 1 535 篇(图 2)。可见相关研究在 20 世纪 90 年代末陆续展开,发文量整体呈现浮动上升趋势,在 2021 年达到最高峰。相关研究在 21 世纪大量开展,说明 SEs 在近年被广泛关注,且有上升趋势。

将检索得到的 1 535 篇文献导入 VOSviewer 软件中提取关键词,选取出现频次 ≥ 90 次的关键词,并将重复项合并、去除大量不相关关键词,得到有效关键词 30 个,利用上述词生成文献关键词分布图(图 3)。气泡大小表示关键词出现的频次;连线表示关键

词相关程度,连线越粗表示关联性越强。

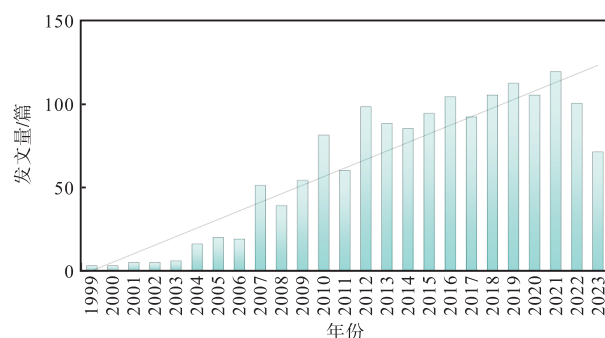


图2 类固醇雌激素相关文献数量年际变化

Fig.2 Interannual variation in the literature on steroid estrogens

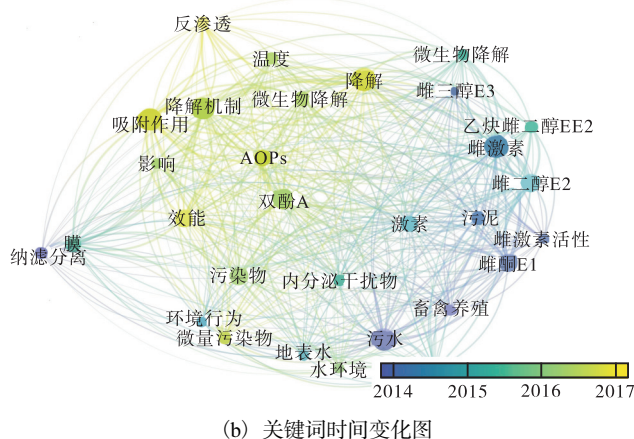
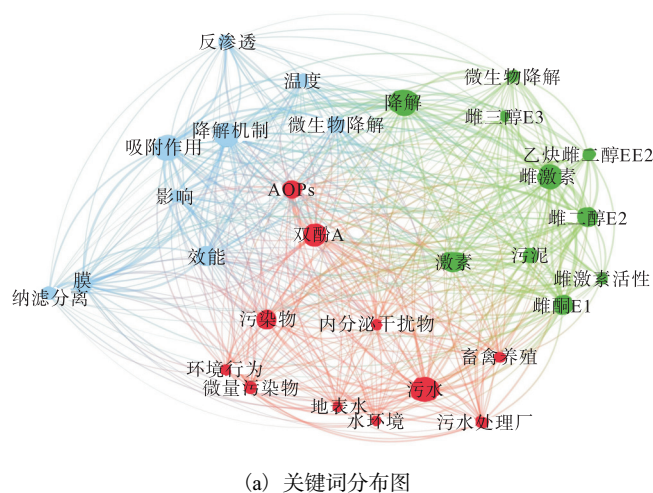


图3 类固醇雌激素研究关键词分布图和关键词时间变化图
Fig.3 Steroid estrogens research keyword distribution map and keyword time changes map

关键词分布分析结果表明文献关键词聚为 3 类,该领域的研究对象为 4 种主要的 SEs 即 E1、E2、E3 和 EE2,其中 E3 的相关研究最少;围绕环境中 SEs 修复的研究主要在污水处理过程中开展,这与雌激素在水和底泥中大量赋存有关;关于降解机制的研究是

该领域的研究重点,其中物理修复技术和化学修复技术的相关研究更多,生物修复的相关研究相对较少。通过关键词的时间变化可以看出该领域的研究热点为环境中激素的不同修复措施,以高级氧化技术(AOPs)为代表的化学修复技术和以吸附作用为代表的物理修复技术是近年的研究热点,对 SEs 的研究也更偏向对环境影响更大的 EE2。

本文综述 SEs 作为环境内分泌干扰物的特性、来源、环境行为及其对生态系统及人类健康的潜在影响,通过分析现有的科学研究成果,旨在提高对 SEs 污染的认识,强调其在环境中的存在形式、迁移转化机制以及对非靶标生物的影响。本文还探讨 SEs 监测与控制技术的最新进展,提出有效的管理策略以减轻此类化合物带来的风险。此外,本文也为相关领域的研究人员提供了重要的参考资料,促进跨学科合作与交流,有助于推动环境保护和可持续发展目标的实现。

1 类固醇雌激素的来源和环境赋存特征

1.1 类固醇雌激素的主要来源

类固醇雌激素(SEs)作为一类重要的内分泌干扰物,可来源于自然过程和人类活动^[10-12]。一些植物(如豆科植物)和动物体内能够产生天然的 SEs,例如 E1、E2 等,这些天然雌激素可释放进入环境。合成雌激素(如 17 α -炔雌醇)主要用于避孕药和其他医疗用途,有部分使用后的药物未经代谢直接或间接地进入环境。在畜牧业中,为了促进动物生长或提高繁殖率,有时会使用雌激素类药物,这些药物可以通过动物排泄物进入环境。SEs 主要来自人与动物的生理代谢活动,并随着排泄物排出体外,因此,养殖场中的畜禽排泄物和城市污水处理厂出水被认为是环境 SEs 的两大污染源(图 4)^[13]。在这两大污染源中,养殖农场产生的畜禽粪污的污染贡献最高。欧盟和美国的估计数据显示,农场通过动物粪便和尿液排泄的 SEs 占总排放量的 90%^[14]。我国的研究也发现,人和动物的 SEs 每年总排泄量约为 3 069 t,动物的 SEs 排泄量是人类的两倍^[15]。

不同来源的畜禽粪便中,SEs 的含量往往有着明显差异。特别值得注意的是,活性较强的环境雌激素 E2 在猪粪中的含量通常高于其在禽类粪便中的含量。Hanselman 等^[16]报道了猪粪中 E2 的含量最高可达 1 215 $\mu\text{g}/\text{kg}$,高于奶牛和畜禽粪便的最高检测浓度(分别为 239 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 和 904 $\mu\text{g}/\text{kg}$)。Xu 等^[17]对江苏省

畜禽粪便样品的检测结果同样显示,猪粪中 E2 的平均含量(52.9 $\mu\text{g}/\text{kg}$)显著高于鸡粪(38.6 $\mu\text{g}/\text{kg}$)和鸭粪(10.9 $\mu\text{g}/\text{kg}$)中的平均含量。相较于 E2,各类粪肥中的 E1 和 E3 绝对含量往往更高,它们的雌激素活性也不容忽视,鸡粪、鸭粪和猪粪中 E3 平均含量分别为 289.8、334.1、330.3 $\mu\text{g}/\text{kg}$,较 E2 高出一个数量级。在部分厌氧条件下,E1 还容易转化为 E2,带来更严重的污染。



图 4 类固醇雌激素的主要来源示意图

Fig. 4 Schematic diagram of the main sources of steroid estrogens

1.2 类固醇雌激素的环境赋存特征

SEs 具有较强的环境持久性,难以通过自然过程迅速降解,其环境赋存特征主要表现在土壤污染、水体污染、食物链累积、去除与降解等方面^[18-22]。土壤污染主要是通过灌溉、施肥等方式将雌激素带入土壤中,它们可能被微生物降解,但某些条件下也能长时间残留,影响土壤质量和作物安全。SEs 也易随着生活污水、农业废水等途径进入河流、湖泊等水体,因其具有较强的亲脂性,可以在水生生物体内富集,进而影响水生生态系统的平衡^[18,23]。SEs 还可通过水体和土壤进入食物链,从低级消费者到高级消费者逐级累积,最终可能影响到人类健康^[24-25]。传统污水处理方法对 SEs 的去除效率有限,需要采用更先进的处理技术,如活性炭吸附、生物降解、高级氧化技术等提高其去除率^[26-27]。此外,自然界中的微生物也能够一定程度上降解这些化合物。SEs 在环境中的赋存和迁移受多种因素影响,包括 pH、温度、离子强度、有机质含量等^[18]。下面将以土壤、水体和底泥为例,综述 SEs 在其中的赋存特征。

1.2.1 类固醇雌激素在土壤中的赋存特征

土壤中 SEs 的赋存特征主要表现为吸附性强、迁移性差,易于在土壤颗粒表面尤其是有机质和黏土矿物上累积。它们在土壤中的稳定性较高,降解速率较慢,特别是与其他有机污染物(如抗生素)相比,其光解、水解几乎可以忽略,因此容易形成持久性污

染^[28]。受土壤 pH、湿度、微生物活动等因素的影响,不同类型的 SEs 在土壤中的半衰期、分布和行为也有所不同。这些特性使 SEs 在土壤环境中具有较高的残留风险,对生态系统构成潜在威胁。尽管有研究表明堆肥过程能有效消减畜禽粪便中 SEs 的含量^[29-30],但其残留仍可随粪肥施用进入土壤环境。有研究表明,土壤中残留的万亿分之一(ng/kg)水平的 E2 能分散到水体中,对鱼类产生危害^[31]。残留量的大小是一个相对概念,它不仅取决于绝对数值,还与土壤中的其他成分、环境条件以及对生态系统的影响有关。即使残留量看似较低,长期累积或在敏感环境中也可能带来生态风险。事实上,粪肥农用被认为会显著增加土壤类固醇激素的污染风险^[32]。Finlaymoore 等^[33]考察在土壤中以禽类粪便作肥料后雌激素含量的变化,施肥前 SEs 含量的背景值仅为 55 ng/kg ,施肥后土壤中 SEs 含量激增至 675 ng/kg 。王真^[34]对上海市金山区某农田土壤的样品中 SEs 含量进行检测,发现 SEs 在粪污还田土壤中的总检出量为 $85.92 \sim 109.17 \mu\text{g/kg}$ 。Yang 等^[23]在 2017 年 3 月至 2019 年 7 月从山东、天津和辽宁等地温室土壤和露天农业土壤中发现 SEs 的总浓度范围从未检出至 10.3 ng/g [平均检出值为 $(1.17 \pm 1.72) \text{ ng/g}$]。Schuh 等^[35]研究田间施肥对土壤孔隙水中 E2 含量的影响,在施用猪粪作为肥料 11 d 后, E2 含量没有明显变化;在施用粪肥 6 个月后, E2 含量显著增加;施用猪粪肥 1 年后,土壤中 E2 含量由 0.9 ng/kg 增加至 202.55 ng/kg 。以上研究均表明由于畜禽粪便的施用和污染,在实际农田中检出高含量的 SEs 已经屡见不鲜。

1.2.2 类固醇雌激素在水体和底泥中的赋存特征

除了对土壤造成影响外,畜禽粪污的排放还极易污染排放点附近的水体和底泥。Zhang 等^[36]在上海市和浙江省对畜牧废水中的游离 SEs 进行检测,结果发现 E1 平均质量浓度高达 926.0 ng/L , E2 平均质量浓度更加惊人,可达 1642.0 ng/L 。Arnon 等^[37]在研究某奶牛场氧化塘底泥时发现 SEs 在深层(32 m)底泥处仍能被检测到,含量为 $50 \sim 100 \text{ ng/kg}$,已经可以对地下水构成威胁。城市污水处理厂(MSTPs)也是 SEs 释放到环境中的重要污染源,它们对水体和底泥的污染也不容忽视^[38-40]。Ying 等^[41]对来自日本、德国、意大利和荷兰的污水处理厂废水的考察结果显示,废水中 E1 的质量浓度高达 70 ng/L , E2 的质量浓度为 64 ng/L , E3 的质量浓度为 18 ng/L , EE2 的质量

浓度为 42 ng/L (均为最高值)。另外,有研究显示,在受 SEs 污染的河流中,底泥 15 cm 以下检测到 E1 含量达到 $(28.8 \pm 6.0) \text{ ng/g}$ (基于干质量),是表层沉积物的 9 倍^[42]。

SEs 向河流呈持续扩散趋势,可通过多种途径从源头向河流等水体持续扩散^[43-45],主要扩散方式有 5 种。(1)地表径流:降雨或融雪时,地表径流可以将土壤中吸附的 SEs 携带到河流中,尤其是在农业和畜牧业地区,含有 SEs 的肥料、动物排泄物等可通过地表径流进入水体。(2)地下渗漏:部分 SEs 能够渗透到地下水中,然后随着地下水的流动逐渐迁移到河流系统中。这在土壤渗透性较强或有裂隙岩层的地区尤为显著。(3)废水排放:未经充分处理的生活污水、工业废水和畜牧废水直接或间接排入河流,这是 SEs 进入水体的重要途径之一,排放的废水中往往含有较高浓度的 SEs。(4)大气沉降:虽然相对较少见,但在某些情况下,SEs 也可以通过大气传输并最终沉降到地面水体中。例如,含有 SEs 的微小颗粒物或气溶胶在空气中长距离传输后,可能随降水或其他形式的沉降到达地面,进而流入河流。(5)沉积物再悬浮:河流底部沉积物中累积的 SEs 可能由于水流扰动、挖掘等活动重新释放到水体中,造成二次污染。这些扩散方式相互作用,共同决定了 SEs 在河流中的分布和浓度水平。了解这些扩散机制对评估 SEs 对水生生态系统的影响及制定有效的防控措施至关重要。近年来,我国不同流域水体中均有 SEs 检出。广州市流溪河水体^[46]主要检出 E2 (未检出至 19.6 ng/L) 和 E1 (未检出至 27.75 ng/L),它们的主要来源为工业和生活污水。长江江苏段^[47]主要检出 E2 (未检出至 5.30 ng/L) 和 E1 (未检出至 6.20 ng/L),污染强度主要受区域人口经济发展程度、上下游支流污染汇入及污水处理厂尾水排放影响。上海畜禽场周边河流^[48]主要检出 E2 ($8.75 \sim 55.96 \text{ ng/L}$)、E1 ($21.66 \sim 73.40 \text{ ng/L}$) 以及 EE2 (未检出至 19.42 ng/L),这表明周边河流受畜禽养殖污染显著。松花江^[49]主要检出 E2 ($1.86 \sim 20.78 \text{ ng/L}$)、E1 ($1.54 \sim 6.34 \text{ ng/L}$) 以及 EE2 (未检出至 4.19 ng/L),城市污水是其主要来源。嘉陵江^[50]主要检出 E2 (未检出至 9.5 ng/L)、E1 (未检出至 32.3 ng/L),高值区位于人类活动密集的近岸水体。重庆长江流域^[51]主要检出 E1 (未检出至 45.95 ng/L) 和 EE2 (未检出至 4.90 ng/L),高值区主要集中在人口密集的主城区及工业园区下游。上述研究表明 SEs 的环境污染已成为普遍存在的环境问题。

2 类固醇雌激素的环境风险

2.1 类固醇雌激素对水生动物的毒性作用

环境雌激素问题被认为继大气臭氧层破坏、全球气候变暖之后的第三大环境问题^[52-53]。SEs 对水生动物的毒性作用主要表现在其对内分泌系统的干扰, 尤其是通过激活雌激素受体, 改变水生物种的生殖、发育和行为, 还可导致鱼类性别逆转、繁殖能力下降和性腺发育异常。此外, 水生动物长期暴露于低浓度的 SEs 中, 也可能影响其免疫系统、抗氧化能力以及生理代谢^[44, 54-56]。

SEs 对水生动物的影响早在 20 世纪 70 年代就受到广泛关注。Clemens 等^[57]在 1974 年的研究中证明暴露于环境中的外源性雌激素可能导致鱼类的内分泌紊乱, 这也是第一个发表的关于 SEs 可能会导致鱼类生殖内分泌紊乱的研究。进一步研究发现, 水体中极低浓度(1 ng/L)的 SEs 就会影响水生生物的正常内分泌代谢, 促进雄鱼产生卵黄蛋白原(正常雌激素水平雌鱼产生的一种蛋白质)^[56]。Cooper 等^[58]研究(ERE-GFP)-Casper 转基因斑马鱼暴露于 EE2 中时, 对慢性健康的影响和生命阶段的敏感性, 发现 10 ng/L EE2 会延迟雄性鱼的睾丸成熟、加速雌性鱼的卵巢发育, 并可造成两性繁殖不同步, 孵化率降低、存活率降低等一系列问题。Huang 等^[59]考察了雌激素对水生环境中野生蚊鱼的雄激素效应, 发现雌激素使野生蚊鱼雄性睾丸畸形率增加, 雄性表现出雌性化的生殖器和具有雌性特征的血管刺。

2.2 类固醇雌激素对植物的毒性效应和在植物中的积累特性

近年来的研究逐渐证明, SEs 可以在水生植物和农业植物中被吸收和积累。小麦(*Triticum aestivum* L.)^[60]、玉米(*Zea mays*, Golden Cross Bantam; Ferry-Morse Seed Co., Fulton, KY)^[61]、生菜(*Lactuca sativa* L.)和萝卜(*Daucus carota* L.)^[60]等都被证明能够从营养液中吸收 E1、E2 和 EE2。Card 等^[62]将玉米幼苗培养在含有 E2、E1 的溶液中, 22 d 后溶液中 SEs 的浓度下降, 而在玉米的地上部分有对应激素的检出, 其中 E2 含量达到 0.02 $\mu\text{mol/g}$ 。Shargil 等^[63]在一项为期 3 年的研究中, 用废水和淡水灌溉生菜植株, 测量了两类固醇激素(雌酮和睾酮)的水平变化。其中 E1 积累量为 0.4 ~ 8.4 ng/g, 甚至超过食品和药物管理局(FDA)推荐的成人每日 E1 的毒性水平, 且只有

雌酮由于灌溉而被大量吸收。通过一系列的小麦水培实验, Chen 等^[60]发现植物吸收 SEs 的过程可分为两个阶段: 第一阶段, SEs 从周围介质扩散并吸附到根系上; 第二阶段, 根细胞壁对 SEs 的吸收和蒸腾流驱动的扩散。在其后续的研究中发现雌激素易在植物根系积累而不向茎部转移, 并且有机质含量较高的土壤能降低植物对雌激素的吸收^[64]。从正辛醇/水分配系数($\log K_{ow}$)看, 不同种类的 SEs 憎水性明显不同, 如双酚 A(BPA)、E1、E2、EE2、己烯雌酚(DES)和壬基酚(4-n-NP)的 $\log K_{ow}$ 分别为 3.32、3.43、3.94、4.15、5.07 和 5.76^[65]。较高的 $\log K_{ow}$ 意味着化合物更疏水, 更容易吸附在有机质上, 从而限制了其在植物体内的移动。

SEs 对植物的生长繁殖存在 Hormesis 效应, 这与其他污染物的 Hormesis 效应在一些方面存在相似性, 但也有一些独特的特点, 比如机制差异、剂量-反应关系、生物学效应等^[66-67]。可以通过直接和间接机制解释 SEs 对植物生长的影响, 这些机制涉及植物的生理、生化和分子层面, 比如 SEs 可直接与细胞受体结合, 从而介导信号传导, 或以氧化应激的方式损害细胞膜和 DNA, 从而抑制植物生长^[68]。SEs 主要通过核内受体(nuclear receptors)和膜受体(membrane receptors)这两种类型的受体发挥其生物学效应^[69-70]。当雌激素进入细胞后, 它可以迅速穿过细胞膜, 并与细胞质或细胞核中的雌激素受体(estrogen receptors, ERs)结合。SEs 在植物体内的积累, 将影响植物发芽指标以及根、茎和叶的生长。魏瑞成等^[71]研究不同浓度 E2 胁迫对萝卜种子萌芽、幼苗生长和抗氧化酶系统活性的影响以及 E2 在幼苗体内的积累。结果显示, 高质量浓度的 E2(50 $\mu\text{g/L}$)对萝卜种子的发芽势和发芽率具有抑制作用, 超氧化物歧化酶(SOD)、过氧化氢酶(CAT)和过氧化物酶(POD)活性受到明显抑制, 丙二醛(MDA)含量显著升高, 幼苗抗氧化能力显著降低, 膜质过氧化程度加剧。但是, 在低质量浓度(10 $\mu\text{g/L}$)条件下, E2 对种子的萌发具有促进作用。Adeel 等^[68]证明了 SEs 对生菜生长指标的潜在影响, 发现质量浓度 50 ~ 10 000 $\mu\text{g/L}$ 的 EE2 或 E2 处理显著抑制了 21 d 时生菜形成的叶片数量、叶面积和叶鲜质量($P < 0.005$)。在较高质量浓度的雌激素(10 mg/L)作用下显著降低根系的生长发育。在质量浓度 10 mg/L 时, 叶片数量下降 53% ~ 77%, 叶面积下降 60% ~ 66%, 叶鲜质量下降 80% ~ 85%。在较低质量浓度下, 尽管影响较小, 但 50 $\mu\text{g/L}$ 处理仍造成

叶片数量下降约 33%, 叶面积下降 28% ~ 34%, 鲜质量下降 23%。通过水培大豆实验, 张春玉等^[72]发现大豆在萌发过程中, 随着 E2 处理浓度由 0.002 mmol/L 逐步升高到 0.05 mmol/L, 其大豆生长的抑制作用呈现逐渐增强的趋势, 无论是低浓度的 E2 还是高浓度的 E2 都对大豆下胚轴的伸长生长起到了抑制作用, 且随着 E2 处理浓度的升高, 大豆作物的生物量有显著的降低。因此, 环境 SEs 污染可能导致农产品的产量降低, 同时也可能影响农产品的品质。

2.3 类固醇雌激素的微生物毒性

环境中的 SEs 会改变微生物细胞形态结构, 引发微生物 DNA 的突变, 造成微生态结构和功能的改变。田琳^[73]对不同含量 E2 在不同暴露时间下土壤样品微生物多样性的变化进行研究, 结果发现 E2 含量为 100 ng/kg 时农田土壤微生物多样性明显高于 E2 含量为 200 ng/kg 和 300 ng/kg 时的多样性, 并且在不同的处理组, 农田土壤的微生物多样性随着暴露时间的增加总体呈下降趋势。雌激素的种类和组成也会干扰土壤细菌生长和代谢活动。宋晓明^[22]发现 E1 对土壤细菌生长与呼吸强度具有先促进后抑制作用, 但 E2 对细菌的生长繁殖与呼吸强度起到抑制作用。土壤微生物群落结构和功能也会因环境激素的暴露而出现改变。在土壤中添加 E1 后, *Roseiflexus*、*Arthrobacter* 以及 *Microvirga* 的相对丰度上升明显, 但 *Bacillus*、*Sphingomonas*、*Flavisolibacter*、*Blastocatella*、*Lysobacter*、*Methylobacter* 以及 *Haliangium* 的相对丰度却大幅下降。在添加 E2 过程的研究中, *Flavisolibacter*、*Lysobacter* 以及 *Microvirga* 等相对丰度上升明显, 但 *Bacillus*、*Blastocatella* 以及 *Haliangium* 等相对丰度却大幅下降。Stumpe 等^[74]通过研究证实与 E1 污染土壤相比, E2 污染土壤中细菌的生长和代谢行为在最初就受到抑制, 土壤呼吸强度较低, 说明 E2 雌激素活性显著高于 E1, 对细菌生长表现出明显的抑制作用。

3 类固醇雌激素的修复技术

3.1 吸附及膜分离技术

SEs 的物理修复技术主要包括吸附、膜分离等技术。吸附的优点是效率高、选择性强且操作简单, 吸附的缺点是成本较高、再生困难及容量有限^[75]; 膜分离技术的优点是分离效率高、环境友好且可连续操作, 缺点是膜易污染、能耗高且初期投资大^[76]。这两

种技术都有其优缺点, 选择最佳方法需要考虑污染物的特性、处理规模、成本 and 环境影响等因素。吸附法是利用吸附剂的吸附性能进行环境修复。研究^[75]表明, 氧化石墨烯、纳米复合材料和碳基材料等通常可用于吸附水中的 E2。活性炭和硅胶等用于吸附类固醇雌激素时, 通常可以达到 50% ~ 90% 的去除率, 在某些优化条件下, 去除率可以超过 90%。Song 等^[77]利用粉状活性炭/浸没微滤系统, 使 E2 去除率达 92%。这些材料各有其独特的优势(表 1), 具体选择哪种材料取决于具体的应用场景、基于成本的考虑以及对去除效率的要求^[75]。Suzuki 等^[78]检测了沼气池中 E2 的浓度以及利用活性炭吸附和土壤渗透去除 E2 的效率, 发现活性炭吸附和土壤渗透使 E2 质量浓度从 2 μg/L 分别降低到 0.46 μg/L 和低于 0.011 μg/L, 表明活性炭和土壤渗透去除了消化液当中的大部分 E2, 有利于雌激素的消除。Hartmann 等^[79]研究活性炭以及疏水树脂和阴离子交换剂对 E2 和 EE2 的去除效果, 结果表明基于聚苯乙烯-二乙烯基苯(PS-DVB)的疏水性树脂可以有效去除废水中的雌激素。膜分离技术包括反渗透、超滤等策略, 其技术核心在于利用膜的选择透过性, 将 SEs 从水溶液中分离出来。Aziz 等^[80]研究超滤/微滤/反渗透膜(简称 UF/NF/RO)在全尺寸膜生物反应器中去除 E2 的效果, 结果表明 RO 和 NF 对 E2 具有优异的去除效果(去除率>95%)。

3.2 高级氧化修复技术

SEs 的化学修复技术主要是高级氧化技术(AOPs), 即通过产生强氧化剂, 将 SEs 氧化分解为低毒性或无毒性的物质, 如臭氧氧化、过氧化氢氧化等。不同 AOPs 有其独特的机制和处理效率(表 2)。Maniero 等^[81]研究臭氧氧化和 O₃/H₂O₂ 降解对 E2 和 EE2 的去除效果, 结果表明在 pH = 3 时, E2 和 EE2 的去除率分别为 100% 和 99.5%。Han 等^[82]合成了一类以羧甲基纤维素(CMC)为稳定剂的二氧化锰纳米颗粒, 并测试了其降解水溶液中和土壤吸附的 E2 的效果, 发现 CMC 稳定的二氧化锰纳米颗粒具有促进土壤和地下水中各种新出现污染物的原位氧化降解的潜力。Wang 等^[83]通过 Fenton 氧化工艺对牲畜粪便中雌激素(E3、E2、EE2)的去除效果进行讨论, 发现降解最佳条件为: 过氧化氢剂量 10.5 mmol/g(相对于泥浆), Fe²⁺与 H₂O₂ 物质的量之比为 0.067, 搅拌速率 100 r/min, 分两步(0 和 15 min)加入相同剂量的 H₂O₂, 粪便/反应器比率为 1: 25, 反应时间为

100 min。在此条件下,牛粪中 E3、E2 和 EE2 的去除率分别为 72.1%、89.4% 和 73.3%。

另外,有一种涉及原位生成强氧化剂的电化学高级氧化过程(EAOPs),在过去的几年里被认为是一种降解各种有机污染物的强大技术,由于具有多功能性、环境兼容性和潜在的成本效益,该技术在去除污染物方面显示出了巨大的潜力和发展前景。Frontistis 等^[84]利用电化学氧化法去除二次处理废水中的 EE2,发现在 0.9~2.6 mA/cm² 电流密度下进行氧化,在电流密度达 2.1 mA/cm² 时,质量浓度为 100 μg/L 的 EE2 被完全降解。

光降解也属于 AOPs 的一种,该技术利用光催化剂(如二氧化钛)在光照条件下产生的强氧化性自由

基,将 SEs 降解为无害物质。Al-Hajji 等^[85]研究紫外线照射下 E1、E2 和 EE2 在 0.1% Au/TiO₂ 光催化剂上的去除效果,结果表明 40 min 内去除率分别达到 97.78%、88.60% 和 92.10%。Rosenfeldt 等^[86]研究紫外线高级氧化降低水中 SEs 含量的效果,发现用酵母菌雌激素筛选法,在 E2 和 EE2 的环境质量浓度下(3 μg/L),使用 5 mg/L H₂O₂ 和小于 350 mJ/cm² 的紫外线通量进行处理,E2 和 EE2 的去除率达到 90%。Hu 等^[87]研究紫外线与一种广泛应用的污水处理消毒剂过氧乙酸(PAA)联用时降解 SEs 的能力,发现紫外线能有效激活 PAA,促进 4 种 SEs 的降解,此方法能耗低、稳定、廉价,具有大规模应用的潜力。

表 1 不同吸附材料性能对比

Tab. 1 Comparison of different properties of adsorption materials

项目	性能		
	氧化石墨烯(GO)	纳米复合材料	碳基材料(如活性炭、碳纳米管)
比表面积	高	高	非常高
官能团丰富度	丰富(羟基、羧基等)	视成分而定	中等至丰富
吸附机制	物理吸附+化学键合	物理吸附+化学反应+协同效应	主要是物理吸附
去除效率	高效,特别是在低浓度下	高效,尤其适合复杂环境条件	效率较高,但取决于改性程度
稳定性	可能在某些条件下不稳定	增强的稳定性	较稳定
成本	较高	较高	相对较低
再生能力	困难	困难	困难
潜在毒性	相对无毒	视成分而定,可能有毒性	通常无毒
应用范围	实验室研究较多	工业应用潜力大	广泛应用于工业和实验室

表 2 在类固醇雌激素处理中不同高级氧化技术的对比

Tab. 2 Comparison of different advanced oxidation processes in steroid estrogens treatment

技术名称	机制	处理效率范围	影响因素	优点	缺点
Fenton 氧化	利用 Fe ²⁺ 和 H ₂ O ₂ 生成羟自由基	60%~95%	pH、Fe ²⁺ 和 H ₂ O ₂ 浓度、温度	高效、操作简单	成本较高、可能产生铁泥
光催化氧化	利用光催化剂(如 TiO ₂) 在光照下生成羟自由基	70%~98%	光源、pH、催化剂种类及负载量、温度	高效、环保	成本较高、催化剂易失活
臭氧氧化	利用臭氧的强氧化性	60%~90%	臭氧浓度、pH、温度	高效、操作简单	成本较高、可能产生副产物
电化学氧化	利用电化学反应生成羟自由基	50%~85%	电流密度、电解质浓度、pH	高效、可控	设备成本高、能耗高
超声波氧化	利用超声波产生的空化效应生成羟自由基	50%~80%	超声波频率及功率、pH	高效、操作简单	设备成本高、能耗高
湿式氧化	在高温高压下利用氧气氧化有机物	60%~90%	温度、压力、pH	高效、适用范围广	设备成本高、操作复杂
催化湿式氧化	在催化剂作用下进行湿式氧化	70%~95%	催化剂种类、温度、压力、pH	高效、操作相对简单	催化剂成本高、可能失活
过硫酸盐氧化	利用过硫酸盐在热或光的作用下生成自由基	60%~90%	过硫酸盐浓度、pH、温度	高效、操作简单	成本较高、可能产生副产品

3.3 生物修复技术

生物修复是指利用具有 SEs 降解能力的生物促进 SEs 快速降解的策略。在 SEs 生物修复方案中,又以微生物修复最为常见。目前,环境中已有大量具有 SEs 修复能力的菌株得到筛选。以雌激素活性较高的 E2 为例,目前发现的 E2 高效降解菌包括睾酮丛毛单胞菌(*Comamonas testosteroni*)、戈登氏菌(*Gordonia*)、不动杆菌(*Acinetobacter*)、新鞘脂菌

(*Novosphingobium*)、变色栓菌(*Trametes versicolor*) 和黄孢原毛平革菌(*Phanerochaete chrysosporium*) 等^[88-91],在好氧条件下,它们普遍能够在 24~120 h 内降解 90% 以上的 E2。史江红等^[92]从活性污泥中分离出香茅醇假单胞菌(*Pseudomonas cilonellolis*),该菌在 7 d 内对初始质量浓度为 4 mg/L 的 EE2 的降解率为 93.6%。同时,该菌种也可降解 E1 和 E2。在获得高效菌株的基础上,部分研究已经开展实际环境修

复研究。李欣^[93]利用海藻酸钠固定化菌剂 *Novosphingobium* 降解污水和牛粪中残留的 E2 (初始残留量分别为 0.71 $\mu\text{g/L}$ 和 0.64 mg/L), 经过 7 d 的培养, 污水和牛粪中的 E2 分别降解 94.76% 和 100%, 而作为对照, 未接种菌剂的污水和牛粪中的 E2 仍有 80% 未被降解。此外, 有研究运用植物-微生物联合修复策略进一步提高了生物修复效果。He 等^[94]通过植物黑麦草和 EE2 降解细菌 *Hyphomicrobium* 进行生物修复; 在第 28 天黑麦草与 *Hyphomicrobium* 的混合修复组从土壤中去除了 94.0% 的 EE2; 与单一黑麦草组以及单一 *Hyphomicrobium* 降解菌组相比, 在第 28 天对 EE2 的降解率分别提高了 23.37% 和 10.46%。有研究发现藻类也具有降解 SEs 的能力, Zhang 等^[95]研究模型藻类二形栅藻 (*Scenedesmus dimorphus*) 对 4 种 SEs 的去除能力, 发现在 8 d 的时间里, 对 E1、E2 和 E3 的去除效率均高于 85%。Wu 等^[96]选取了羊角月牙藻 (*Selenastrum capricornutum*)、四尾栅藻 (*Scenedesmus quadricauda*) 和小球藻 (*Chlorella vulgaris*) 3 种微藻, 研究它们对 E2 和 EE2 的去除能力, 发现羊角月牙藻的去除能力最强, 对 E2 的去除率达到 91%。藻类在生长过程中会产生藻胞外有机物 (AEOM), 在可见光照射下, 羊角月牙藻和小球藻的 AEOM 对 E2 和 EE2 的去除率达到 100%。这一结果证明 AEOM 能诱导 E2 和 EE2 光催化降解, 说明微藻的雌激素去除机制应该包括生物转化和 AEOM 诱导的光催化降解。

目前, 数条微生物降解 SEs 途径, 特别是 E2 和 E1 的主要降解途径已被探知 (图 5)。例如, 鞘脂杆菌 (*Sphingobacteriia*) 等微生物能够首先利用羟基类固醇脱氢酶 (由 *OecA* 基因编码) 催化 E2 的 D 环 C-17 位进行脱氢反应生成 E1。然后在 E1 的 A 环 C-4 位羟基化 (由 *OecB* 基因编码催化) 为 4-OH E1, 最后再通过双加氧酶 (由 *OecC* 基因编码) 开环进入 TCA 循环中, *OecA*、*OecB*、*OecC* 也被认为是该代谢途径中的 3 个关键基因^[97]。与 *Sphingobacteriia* 不同, *Nitrosomonas* 等微生物对 E2 的降解采用直接脱去羟基的途径, 但是在该路径下, 雌二醇 D 环上的 C-17 位脱羟基后被认为不再往下降解^[98]。在研究活性污泥微生物代谢 E2 的过程中, Lee 等^[99]根据代谢产物推测出存在 E2 转化为 E1 后 D 环直接打开的情况。Kurusu 等^[100]在研究 *Rhodococcus* sp. ED8 降解 E2 时发现了经 C-9 α 位羟化、酮化后生成不稳定中间体导致 B 环裂解的途径。另外, 部分研究发现厌氧条件下

E2 的降解也伴随 E1 的生成, 这意味着很多微生物可能同样能够在厌氧条件下利用某些短链脱氢酶对 E2 降解脱毒。在此基础上, 部分研究直接利用 SEs 降解酶进行修复。闻昌智^[101]研究芳基硫酸酯酶在 SEs 生物降解中的作用, 结果表明芳基硫酸酯酶在水环境和土壤环境中都促进了 E1 的降解。

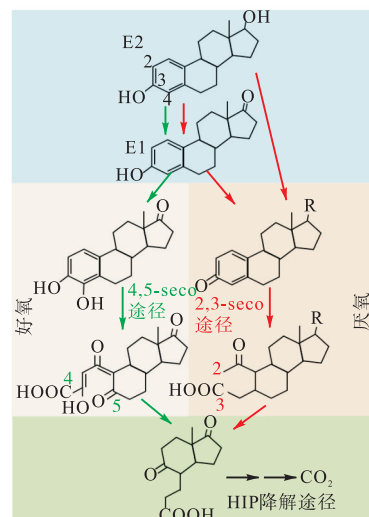


图 5 类固醇雌激素的微生物代谢过程

Fig. 5 Microbial degradation metabolisms of steroid estrogens

不过, 上述研究多为基于分离菌株进行的研究, 在实际环境中微生物代谢 SEs 的机制仍然有很多尚未明确。

4 展 望

SEs 环境风险显著, 亟需利用修复措施进行修复。当前, SEs 的修复技术主要有物理修复技术、化学修复技术和生物修复技术。其中, 在吸附及膜分离技术中, 吸附剂可能会出现吸附饱和的情况, 吸附膜可能会因其孔径大小的限制而被堵塞, 因而会出现操作麻烦和成本较高的问题; 而化学修复过程当中产生的副产物可能仍然具有雌激素活性甚至更高, 从而造成二次污染的问题。与物理修复技术和化学修复技术相比, 通过微生物自然代谢的微生物修复技术则具有低成本和环保的特点。

尽管目前已经筛选分离出部分高效降解菌株, 但大多研究仅停留在实验室研究阶段, 难以在环境中推广应用。这主要是因为实际环境非常复杂, 并且存在多种竞争微生物和胁迫条件。因此, 未来的微生物修复研究首先要筛选具有高度环境适应性的菌株, 并通

过固定化菌剂等手段提升菌株的生存能力。另一方面,相比于单一菌株,合成菌群的方法能够更好地模拟和利用自然界中复杂的微生物相互作用,提高生物处理效率和适应性。合成菌群可以通过设计和组装不同的微生物群体,实现更高效的废水处理、土壤修复等环境应用,这种综合利用不同微生物资源的策略有助于提高环境修复和资源利用效率,促进环境保护和可持续发展,是未来研究的重要发展方向。

参考文献:

- [1] HAMID H, ESKICIOGLU C. Fate of estrogenic hormones in wastewater and sludge treatment: a review of properties and analytical detection techniques in sludge matrix[J]. *Water research*, 2012, 46(18): 5813–5833.
- [2] TING Y F, PRAVEENA S M. Sources, mechanisms, and fate of steroid estrogens in wastewater treatment plants: a mini review[J]. *Environmental monitoring and assessment*, 2017, 189(4): 178.
- [3] 程爱华, 王磊, 王旭东, 等. 纳滤膜去除水中微量类固醇雌激素[J]. *膜科学与技术*, 2008, 28(5): 90–93.
- [4] JOBLING S, NOLAN M, TYLER C R, et al. Widespread sexual disruption in wild fish[J]. *Environmental science & technology*, 1998, 32(17): 2498–2506.
- [5] BHANDARI R K, DEEM S L, HOLLIDAY D K, et al. Effects of the environmental estrogenic contaminants bisphenol A and 17 α -ethinyl estradiol on sexual development and adult behaviors in aquatic wildlife species[J]. *General and comparative endocrinology*, 2015, 214: 195–219.
- [6] NGHIEM L D, MANIS A, SOLDENHOFF K, et al. Estrogenic hormone removal from wastewater using NF/RO membranes[J]. *Journal of membrane science*, 2004, 242(1/2): 37–45.
- [7] ADEEL M, SONG X M, WANG Y Y, et al. Environmental impact of estrogens on human, animal and plant life: a critical review[J]. *Environment international*, 2017, 99: 107–119.
- [8] ZHAO X M, GRIMES K L, COLOSI L M, et al. Attenuation, transport, and management of estrogens: a review[J]. *Chemosphere*, 2019, 230: 462–478.
- [9] 高凯. 文献计量分析软件 VOSviewer 的应用研究[J]. *科技情报开发与经济*, 2015, 25(12): 95–98.
- [10] 胡俊, 李同, 颜宇杰, 等. 类固醇雌激素在水环境中的分布及其深度去除技术研究进展[J]. *工业水处理*, 2021, 41(6): 58–65.
- [11] YU W W, YANG S, DU B H, et al. Feasibility and mechanism of enhanced 17 β -estradiol degradation by the nano zero valent iron-citrate system[J]. *Journal of hazardous materials*, 2020, 396: 122657.
- [12] YU W W, DU B H, FAN G D, et al. Spatio-temporal distribution and transformation of 17 α - and 17 β -estradiol in sterilized soil: a column experiment[J]. *Journal of hazardous materials*, 2020, 389: 122092.
- [13] KOŁODZIEJ E P, HARTER T, SEDLAK D L. Dairy wastewater, aquaculture, and spawning fish as sources of steroid hormones in the aquatic environment[J]. *Environmental science & technology*, 2004, 38(23): 6377–6384.
- [14] KHANAL S K, XIE B, THOMPSON M L, et al. Fate, transport, and biodegradation of natural estrogens in the environment and engineered systems[J]. *Environmental science & technology*, 2006, 40(21): 6537–6546.
- [15] ZHANG Q Q, ZHAO J L, YING G G, et al. Emission estimation and multimedia fate modeling of seven steroids at the river basin scale in China[J]. *Environmental science & technology*, 2014, 48(14): 7982–7992.
- [16] 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.
- [17] XU P C, ZHOU X, XU D F, et al. Contamination and risk assessment of estrogens in livestock manure: a case study in Jiangsu Province, China[J]. *International journal of environmental research and public health*, 2018, 15(1): 125.
- [18] 范宇莹. 污水生化处理系统中类固醇雌激素的赋存及转化研究[D]. 吉林: 东北电力大学, 2018.
- [19] 陈斌, 马伟芳, 曾凡刚, 等. 类固醇雌激素在土壤与沉积物中的污染水平及其吸附研究进展[J]. *环境工程*, 2014, 32(7): 131–137.
- [20] 杨伦. 奶牛养殖场沼灌区类固醇雌激素含量分析及影响因素研究[D]. 重庆: 重庆交通大学, 2019.
- [21] D'ALESSIO M, VASUDEVAN D, LICHWA J, et al. Fate and transport of selected estrogen compounds in Hawaii soils: effect of soil type and macropores[J]. *Journal of contaminant hydrology*, 2014, 166: 1–10.
- [22] 宋晓明. 农业土壤中类固醇雌激素的潜在风险与归趋机理研究[D]. 沈阳: 沈阳大学, 2018.
- [23] YANG X J, HE X X, LIN H, et al. Occurrence and distribution of natural and synthetic progestins, androgens,

- and estrogens in soils from agricultural production areas in China[J]. *Science of the total environment*, 2021, 751: 141766.
- [24] 陈兴财, 张丰松, 李艳霞, 等. 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[J]. *生态学报*, 2021, 41(6): 2525-2535.
- [25] 杨悦锁, 张戈, 宋晓明, 等. 地下水和土壤环境中雌激素运移和归宿的研究进展[J]. *吉林大学学报(地球科学版)*, 2016, 46(4): 1176-1190.
- [26] 侯君霞, 王逸超, 毛林强, 等. 村落耕作型稻田湿地中类固醇类激素 HD 菌强化降解试验[J]. *环境化学*, 2021, 40(6): 1837-1846.
- [27] MPUPA A, NQOMBOLO A, MIZAIKOFF B, et al. Beta-cyclodextrin-decorated magnetic activated carbon as a sorbent for extraction and enrichment of steroid hormones (estrone, β -estradiol, hydrocortisone and progesterone) for liquid chromatographic analysis[J]. *Molecules*, 2021, 27(1): 248.
- [28] ZHONG R Y, ZOU H Y, GAO J, et al. A critical review on the distribution and ecological risk assessment of steroid hormones in the environment in China[J]. *Science of the total environment*, 2021, 786: 147452.
- [29] 王真, 张洪昌, 沈根祥, 等. 结合态雌激素在堆肥过程中的降解与转化研究[J]. *农业环境科学学报*, 2019, 38(12): 2860-2870.
- [30] ODINGA E S, CHEN X W, MBAO E O, et al. Estrogens and xenoestrogen residues in manure-based fertilizers and their potential ecological risks[J]. *Journal of environmental management*, 2023, 344: 118609.
- [31] COLUCCI M S, TOPP E. Dissipation of part per trillion concentrations of estrogenic hormones from agricultural soils[J]. *Canadian journal of soil science*, 2002, 82(3): 335-340.
- [32] 马帅, 韩平, 冯晓元. 土壤环境中类固醇激素的来源、环境行为及检测研究[J]. *农产品质量与安全*, 2015(3): 41-46.
- [33] FINLAY-MOORE O, HARTEL P G, CABRERA M L. 17β -estradiol and testosterone in soil and runoff from grasslands amended with broiler litter[J]. *Journal of environmental quality*, 2000, 29(5): 1604-1611.
- [34] 王真. 奶牛场粪污还田雌激素类物质的污染特征和环境风险研究[D]. 上海: 华东理工大学, 2020.
- [35] SCHUH M C, CASEY F X M, HAKK H, et al. Effects of field-manure applications on stratified 17β -estradiol concentrations[J]. *Journal of hazardous materials*, 2011, 192(2): 748-752.
- [36] ZHANG H, SHI J H, LIU X W, et al. Occurrence and removal of free estrogens, conjugated estrogens, and bisphenol A in manure treatment facilities in East China[J]. *Water research*, 2014, 58: 248-257.
- [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] ANDALURI G, SURI R P S, KUMAR K. Occurrence of estrogen hormones in biosolids, animal manure and mushroom compost[J]. *Environmental monitoring and assessment*, 2012, 184: 1197-1205.
- [39] BELHAJ D, BACCAR R, JAABIRI I, et al. Fate of selected estrogenic hormones in an urban sewage treatment plant in Tunisia (North Africa) [J]. *Science of the total environment*, 2015, 505: 154-160.
- [40] PESSOA G P, DE SOUZA N C, VIDAL C B, et al. Occurrence and removal of estrogens in Brazilian wastewater treatment plants[J]. *Science of the total environment*, 2014, 490: 288-295.
- [41] YING G G, KOOKANA R S, RU Y J. Occurrence and fate of hormone steroids in the environment[J]. *Environment international*, 2002, 28(6): 545-551.
- [42] 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.
- [43] 童心, 胡柏杨, 陈兴财, 等. 类固醇雌激素的环境暴露及其迁移转化[J]. *浙江大学学报(农业与生命科学版)*, 2017, 43(6): 734-746.
- [44] FENT K, WESTON A A, CAMINADA D. Ecotoxicology of human pharmaceuticals[J]. *Aquatic toxicology*, 2006, 76(2): 122-159.
- [45] KOLPIN D W, FURLONG E T, MEYER M T, et al. Pharmaceuticals, hormones, and other organic wastewater contaminants in U. S. streams, 1999-2000: a national reconnaissance[J]. *Environmental science & technology*, 2002, 36(6): 1202-1211.
- [46] 樊静静, 王赛, 唐金鹏, 等. 广州市流溪河水体中 6 种内分泌干扰素时空分布特征与环境风险[J]. *环境科学*, 2018, 39(3): 1053-1064.
- [47] 师博颖, 王智源, 刘俊杰, 等. 长江江苏段饮用水源地 3 种雌激素污染特征[J]. *环境科学学报*, 2018, 38(3): 875-883.

- [48] 袁哲军, 张洪昌, 胡双庆, 等. 上海典型畜禽场周边河流雌激素污染特征研究[J]. 农业环境科学学报, 2017, 36(8): 1583–1589.
- [49] 张照韩, 冯玉杰, 高鹏, 等. 松花江水内分泌干扰物及雌激素活性调查[J]. 哈尔滨工业大学学报, 2011, 43(12): 58–62.
- [50] 胡碧波, 阳春, 张智, 等. 嘉陵江典型城市江段的类固醇雌激素分布特性[J]. 中国给水排水, 2011, 27(21): 54–58.
- [51] 卓丽, 许榕发, 石运刚, 等. 重庆长江流域水体中 8 种典型环境雌激素污染特征[J]. 生态毒理学报, 2020, 15(3): 149–157.
- [52] 李培青. 环境激素: 人类面临的新公害[J]. 生物学教学, 2009, 34(7): 78–79.
- [53] 徐冉芳. 己烯雌酚降解菌株 S 的分离筛选及其固定化[D]. 南京: 南京农业大学, 2014.
- [54] MATOZZO V, GAGNÉ F, MARIN M G, et al. Vitellogenin as a biomarker of exposure to estrogenic compounds in aquatic invertebrates: a review[J]. Environment international, 2008, 34(4): 531–545.
- [55] HIGASHITANI T, TAMAMOTO H, TAKAHASHI A, et al. Study of estrogenic effects on carp (*Cyprinus carpio*) exposed to sewage treatment plant effluents[J]. Water science and technology, 2003, 47(9): 93–100.
- [56] 杨再福, 赵晓祥. 环境雌激素对水生动物的影响研究进展[J]. 生态环境, 2005, 14(1): 108–112.
- [57] CLEMENS M J. The regulation of egg yolk protein synthesis by steroid hormones[J]. Progress in biophysics and molecular biology, 1974, 28: 69–74.
- [58] COOPER R, DAVID A, LANGE A, et al. Health effects and life stage sensitivities in zebrafish exposed to an estrogenic wastewater treatment works effluent[J]. Frontiers in endocrinology, 2021, 12: 666656.
- [59] HUANG G Y, LIU Y S, CHEN X W, et al. Feminization and masculinization of western mosquitofish (*Gambusia affinis*) observed in rivers impacted by municipal wastewaters[J]. Scientific reports, 2016, 6(1): 20884.
- [60] CHEN X C, LI Y X, JIANG L S, et al. Uptake, accumulation, and translocation mechanisms of steroid estrogens in plants[J]. Science of the total environment, 2021, 753: 141979.
- [61] CARD M L, SCHNOOR J L, CHIN Y P. Transformation of natural and synthetic estrogens by maize seedlings[J]. Environmental science & technology, 2013, 47(10): 5101–5108.
- [62] CARD M L, SCHNOOR J L, CHIN Y P. Uptake of natural and synthetic estrogens by maize seedlings[J]. Journal of agricultural and food chemistry, 2012, 60(34): 8264–8271.
- [63] SHARGIL D, GERSTL Z, FINE P, et al. Impact of biosolids and wastewater effluent application to agricultural land on steroidal hormone content in lettuce plants[J]. Science of the total environment, 2015, 505: 357–366.
- [64] CHEN X C, LI Y X, JIANG L S, et al. Uptake and transport of steroid estrogens in soil-plant systems and their dissipation in rhizosphere: influence factors and mechanisms[J]. Journal of hazardous materials, 2022, 428: 128171.
- [65] 刘桂芳. 表面改性活性炭吸附酚类内分泌干扰物的性能与机理研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2008.
- [66] CALABRESE E J, BALDWIN L A. The hormetic dose-response model is more common than the threshold model in toxicology[J]. Toxicological sciences, 2003, 71(2): 246–250.
- [67] MATTSON M P, CHENG A W. Neurohormetic phytochemicals: low-dose toxins that induce adaptive neuronal stress responses[J]. Trends in neurosciences, 2006, 29(11): 632–639.
- [68] ADEEL M, YANG Y S, WANG Y Y, et al. Uptake and transformation of steroid estrogens as emerging contaminants influence plant development[J]. Environmental pollution, 2018, 243: 1487–1497.
- [69] DE COSTER S, VAN LAREBEKE N. Endocrine-disrupting chemicals: associated disorders and mechanisms of action[J]. Journal of environmental and public health, 2012, 2012(1): 713696.
- [70] BOONYARATANAKORNKIT V, EDWARDS D P. Receptor mechanisms mediating non-genomic actions of sex steroids[J]. Seminars in reproductive medicine, 2007, 25(3): 139–153.
- [71] 魏瑞成, 李金寒, 何龙翔, 等. 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[J]. 草业学报, 2013, 22(5): 190–197.
- [72] 张春玉, 姜福佳, 刘东, 等. 雌激素在大豆体内富集特点研究[J]. 东北师大学报(自然科学版), 2022, 54(1): 134–140.
- [73] 田琳. 类固醇雌激素对土壤包气带微生物群落变化研究[D]. 沈阳: 沈阳大学, 2017.
- [74] STUMPE B, MARSCHNER B. Factors controlling the biodegradation of 17 β -estradiol, estrone and 17 α -

- ethinylestradiol in different natural soils[J]. *Chemosphere*, 2009, 74(4): 556–562.
- [75] GEORGIN J, FRANCO D S P, MANZAR M S, et al. A critical and comprehensive review of the current status of 17 β -estradiol hormone remediation through adsorption technology[J]. *Environmental science and pollution research*, 2024, 31(17): 24679–24712.
- [76] 姜立萍. 重金属废水处理技术综述[J]. *上海环境科学*, 2014, 33(5): 224–229.
- [77] SONG K Y, PARK P K, KIM J H, et al. Coupling effect of 17 β -estradiol and natural organic matter on the performance of a PAC adsorption/membrane filtration hybrid system[J]. *Desalination*, 2009, 237(1/2/3): 392–399.
- [78] SUZUKI Y, KUBOTA A, FURUKAWA T, et al. Residual of 17 β -estradiol in digestion liquid generated from a biogas plant using livestock waste[J]. *Journal of hazardous materials*, 2009, 165(1/2/3): 677–682.
- [79] HARTMANN J, BEYER R, HARM S. Effective removal of estrogens from drinking water and wastewater by adsorption technology[J]. *Environmental processes*, 2014, 1: 87–94.
- [80] AZIZ M, OJUMU T. Exclusion of estrogenic and androgenic steroid hormones from municipal membrane bioreactor wastewater using UF/NF/RO membranes for water reuse application[J]. *Membranes*, 2020, 10(3): 37.
- [81] MANIERO M G, BILA D M, DEZOTTI M. Degradation and estrogenic activity removal of 17 β -estradiol and 17 α -ethinylestradiol by ozonation and O₃/H₂O₂[J]. *Science of the total environment*, 2008, 407(1): 105–115.
- [82] HAN B, ZHANG M, ZHAO D, et al. Degradation of aqueous and soil-sorbed estradiol using a new class of stabilized manganese oxide nanoparticles[J]. *Water research*, 2015, 70: 288–299.
- [83] WANG J, ZHOU X, WAIGI M G, et al. Simultaneous removal of estrogens and antibiotics from livestock manure using fenton oxidation technique[J]. *Catalysts*, 2019, 9(8): 644.
- [84] FRONTISTIS Z, BREBOU C, VENIERI D, et al. BDD anodic oxidation as tertiary wastewater treatment for the removal of emerging micro-pollutants, pathogens and organic matter[J]. *Journal of chemical technology & biotechnology*, 2011, 86(10): 1233–1236.
- [85] AL-HAJJI L A, ISMAIL A A, BUMAJDAD A, et al. Photodegradation of powerful five estrogens collected from waste water treatment plant over visible-light-driven Au/TiO₂ photocatalyst[J]. *Environmental technology & innovation*, 2021, 24: 101958.
- [86] ROSENFELDT E J, CHEN P J, KULLMAN S, et al. Destruction of estrogenic activity in water using UV advanced oxidation[J]. *Science of the total environment*, 2007, 377(1): 105–113.
- [87] HU J, LI T, ZHANG X X, et al. Degradation of steroid estrogens by UV/peracetic acid: influencing factors, free radical contribution and toxicity analysis[J]. *Chemosphere*, 2022, 287: 132261.
- [88] CAI W, LI Y, NIU L H, et al. Kinetic study on the cometabolic degradation of 17 β -estradiol and 17 α -ethinylestradiol by an *Acinetobacter* sp. strain isolated from activated sludge[J]. *Desalination and water treatment*, 2016, 57(47): 22671–22681.
- [89] SUTASWIRIYA N, HOMKLIN S, KREETACHAT T, et al. Monitoring estrogen and androgen residues from livestock farms in Phayao Lake, Thailand[J]. *Environmental monitoring and assessment*, 2021, 193(12): 812.
- [90] XIONG G M, DRAUS E, LUO Y J, et al. 3 α -Hydroxysteroid dehydrogenase/carbonyl reductase as a tool for isolation and characterization of a new marine steroid degrading bacterial strain[J]. *Chemico-biological interactions*, 2009, 178(1/2/3): 206–210.
- [91] LIU N, SHI Y E, LI J L, et al. Isolation and characterization of a new highly effective 17 β -estradiol-degrading *Gordonia* sp. strain R9[J]. *3 Biotech*, 2020, 10: 1–10.
- [92] 史江红, 韩蕊, 宿凌燕, 等. 某污水处理厂中 17 α -乙炔基雌二醇降解菌的分离鉴定及其降解特性[J]. *环境科学学报*, 2010, 30(12): 2414–2419.
- [93] 李欣. 雌激素降解菌固定化菌剂的制备及其对污水和牛粪中雌激素的去除作用[D]. 南京: 南京农业大学, 2015.
- [94] HE S Y, GUO H H, HE Z L, et al. Interaction of *Lolium perenne* and *Hyphomicrobium* sp. GHH enhances the removal of 17 α -ethinylestradiol (EE2) from soil[J]. *Journal of soils and sediments*, 2019, 19: 1297–1305.
- [95] ZHANG Y L, HABTESELASSIE M Y, RESURRECCION E P, et al. Evaluating removal of steroid estrogens by a model alga as a possible sustainability benefit of hypothetical integrated algae cultivation and wastewater treatment systems[J]. *ACS Sustainable* (下转第 70 页)

- York; IEEE, 2020: 9729–9738.
- [19] KHOSLA P, TETERWAK P, WANG C, et al. Supervised contrastive learning[J]. Advances in neural information processing systems, 2020, 33: 18661–18673.
- [20] BURGESS C P, HIGGINS I, PAL A, et al. Understanding disentangling in β -VAE[EB/OL]. (2018–04–10) [2024–01–10]. <https://arxiv.org/abs/1804.03599>.
- [21] SHAO H J, YAO S C, SUN D C, et al. Controlvae: controllable variational autoencoder[C]//ICML. Proceedings of the 37th International Conference on Machine Learning. Cambridge: PMLR, 2020: 8655–8664.
- [22] MAKHZANI A, SHLENS J, JAITLY N, et al. Adversarial auto-encoders[EB/OL]. (2016–05–25) [2024–01–10]. <https://arxiv.org/abs/1511.05644>.
- [23] KUMAR A, SATTIGERI P, BALAKRISHNAN A. Variational inference of disentangled latent concepts from unlabeled observations[EB/OL]. (2018–12–27) [2024–01–10]. <https://arxiv.org/abs/1711.00848>.
- [24] ARJOVSKY M, BOTTOU L. Towards principled methods for training generative adversarial networks[EB/OL]. (2017–01–10) [2024–01–10]. <https://arxiv.org/abs/1701.04862>.
- [25] KIM H, MNIH A. Disentangling by factorising[C]//ICML. Proceedings of the 35th International Conference on Machine Learning. Cambridge: PMLR, 2018: 2649–2658.
- [26] CHEN R T Q, LI X C, GROSSE R B, et al. Isolating sources of disentanglement in variational autoencoders[EB/OL]. (2019–04–23) [2024–01–10]. <https://arxiv.org/abs/1802.04942>.
- [27] JEON I, LEE W, PYEON M, et al. IB-GAN: disentangled representation learning with information bottleneck generative adversarial networks[C]//AAAI. Proceedings of the AAAI Conference on Artificial Intelligence. Menlo Park: AAAI, 2021: 7926–7934.
- [28] LEE W, KIM D, HONG S, et al. High-fidelity synthesis with disentangled representation[C]//ECCV. Proceedings of the 16th European Conference on Computer Vision. Berlin: Springer, 2020: 157–174.
- [29] EASTWOOD C, WILLIAMS C K I. A framework for the quantitative evaluation of disentangled representations[C]//ICLR. Proceedings of the 6th International Conference on Learning Representations. Vancouver: ICLR, 2018: 2317–2231.

责任编辑: 周建军

(上接第12页)

- chemistry & engineering, 2014, 2(11): 2544–2553.
- [96] WU P H, YE H Y, CHOU P H, et al. Algal extracellular organic matter mediated photocatalytic degradation of estrogens[J]. Ecotoxicology and environmental safety, 2021, 209: 111818.
- [97] CHEN Y L, FU H Y, LEE T H, et al. Estrogen degraders and estrogen degradation pathway identified in an activated sludge[J]. Applied and environmental microbiology, 2018, 84(10): 1–18.
- [98] GALLER H, FEIERL G, PETTERNEL C, et al. Multiresistant bacteria isolated from activated sludge in Austria[J]. International journal of environmental research and public health, 2018, 15(3): 479.
- [99] LEE A J, CAI M X X, THOMAS P E, et al. Characterization of the oxidative metabolites of 17 β -estradiol and estrone formed by 15 selectively expressed human cytochrome P450 isoforms[J]. Endocrinology, 2003, 144(8): 3382–3398.
- [100] KURISU F, OGURA M, SAITOH S, et al. Degradation of natural estrogen and identification of the metabolites produced by soil isolates of *Rhodococcus* sp. and *Sphingomonas* sp.[J]. Journal of bioscience and bioengineering, 2010, 109(6): 576–582.
- [101] 闻昌智. 芳基硫酸酯酶在类固醇雌激素生物降解中的作用研究[D]. 重庆: 重庆交通大学, 2020.

责任编辑: 周建军