

郭钧尧, 刘雪茹, 占绮红, 等. 雄激素与糖皮质激素在沉积物中的协同与竞争吸附研究[J]. 环境科学与技术, 2024, 47(9): 82–90. Guo Junyao, Liu Xueru, Zhan Qihong, et al. Synergistic and competitive sorption of androgens and glucocorticoids in freshwater sediment[J]. Environmental Science & Technology, 2024, 47(9): 82–90.

雄激素与糖皮质激素在沉积物中的协同与竞争吸附研究

郭钧尧¹, 刘雪茹¹, 占绮红², 邹晔锋³,
邹华³, 张云^{1*}

(1. 广西大学轻工与食品工程学院, 广西清洁化制浆造纸与污染控制重点实验室, 广西 南宁 530004;

2. 浙江大学环境科学系, 浙江 杭州 310058;

3. 江南大学环境与生态学院, 江苏 无锡 200433)

摘要: 雄激素与糖皮质激素在环境中广泛存在, 对人体和生态健康造成风险, 然而人们对它们在沉积物中的吸附行为仍知之甚少。该文研究2种雄激素和2种糖皮质激素在沉积物中单独和两两共存时的吸附规律。结果表明: 4种激素的吸附更符合准二级动力学, 初始浓度升高可使平衡吸附量增加、除DEX外吸附速率常数变小。吸附等温线更符合Langmuir模型, 雄激素的吸附容量比糖皮质激素小, 最小为雄烯二酮70.04 mg/kg, 最大为可的松322.3 mg/kg。在双吸附质体系中, 雄烯二酮分别与甲睾酮、地塞米松共存时表现为协同效应, 地塞米松分别与可的松、甲睾酮共存时表现为竞争吸附。该研究有助于完善对类固醇激素环境行为的认知, 为准确评估其生态风险提供理论依据。

关键词: 内分泌干扰物; 沉积物; 协同吸附; 竞争吸附

中图分类号: X131 文献标志码: A doi: 10.19672/j.cnki.1003-6504.0904.24.338 文章编号: 1003-6504(2024)09-0082-09

Synergistic and Competitive Sorption of Androgens and Glucocorticoids in Freshwater Sediment

GUO Junyao¹, LIU Xueru¹, ZHAN Qihong², ZOU Yefeng³,
ZOU Hua³, ZHANG Yun^{1*}

(1. Guangxi Key Laboratory of Clean Pulp & Papermaking and Pollution Control, School of Light Industry and Food Engineering,

Guangxi University, Nanning 530004, China;

2. Department of Environmental Science, Zhejiang University, Hangzhou 310058, China;

3. School of Environment and Ecology, Jiangnan University, Wuxi 200433, China)

Abstract: Androgens and glucocorticoids are prevalent in the environment, posing significant risks to human and ecological health. However, their sorption behaviors in sediments remain poorly understood. This study investigated the sorption characteristics of two androgens and two glucocorticoids, both individually and in binary mixtures, in freshwater sediment. The results showed that the sorption of these four steroids aligned more closely with pseudo-second-order kinetics. Higher initial concentrations resulted in larger equilibrium sorption capacities and smaller sorption rate constants except DEX. The sorption isotherms were better described by the Langmuir model, with androgens exhibiting smaller adsorption capacities compared to glucocorticoids, ranging from a minimum of 70.04 mg/kg for androstenedione to a maximum of 322.3 mg/kg for cortisone. In binary adsorbate systems, the coexistence of androstenedione and methyltestosterone exhibited synergistic sorption, as did the coexistence of androstenedione and dexamethasone. Dexamethasone competed with either cortisone or methyltestosterone when they coexisted. This study enhances the understanding of the environmental fate of steroid hormone and provides theoretical support for accurately assessing their ecological risks.

Key words: endocrine disrupting chemicals; sediment; synergistic sorption; competitive sorption

内分泌干扰物(endocrine disrupting chemicals, EDCs)是一类备受关注的新污染物,在环境浓度水平下可对人体和水生生物的内分泌系统以及发育生殖行为产生干扰^[1]。雌激素(estrogens)是一类强效的内分泌干扰物,前人已针对其毒理效应、环境赋存及迁移转化已展开了较为充分的研究。而同为类固醇激素,雄激素(androgens)和糖皮质激素(glucocorticoids)具有与雌激素相似的碳骨架和基团,在人和动物的排泄物中浓度水平相当^[2,3],但针对它们的环境行为的研究却相对缺乏。近年来,全球类固醇激素的消费量持续增长,其中,雄激素的使用量与雌激素持平,糖皮质激素的使用量约为雌/雄激素的10倍^[4],因此雄激素与糖皮质激素在环境中的赋存归趋及潜在风险也不容忽视,亟待开展相关研究。

沉积物是一种复杂的环境介质,被视为环境中多种污染物的重要汇聚点,雄激素与糖皮质激素常常在沉积物中共同检出并持久共存,通常沉积物中的雄激素含量在几微克到几百微克每千克不等,糖皮质激素的含量为几十微克每千克以内^[5]。过去对雄激素和糖皮质激素在沉积物中的吸附行为的研究较少,且大多侧重于探究单一激素在沉积物-水系统中的吸附和解

吸机制和各种环境变量对吸附过程的影响,未能充分考虑污染物共存下的吸附行为^[6]。

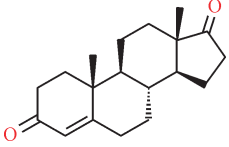
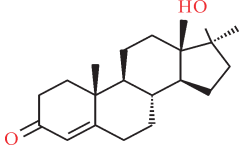
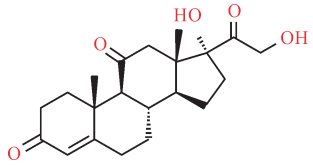
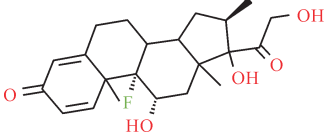
考虑到雄激素与糖皮质激素在化学结构上的相似性,它们共同在沉积物中迁移转化时可能会互相影响,本文选择环境中具有代表性的雄激素雄烯二酮(androstenedione, AND)和甲睾酮(methyltestosterone, MET)、糖皮质激素可的松(cortisone, CRN)和地塞米松(dexamethasone, DEX)为研究对象,分别在单物质和双物质体系下探究不同激素在沉积物中吸附规律的变化,探讨激素间的相互作用及其对各自吸附行为的影响。其结果对进一步认识它们在实际条件下的环境归趋具有重要意义,为准确评价雄激素和糖皮质激素的生态风险提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 试剂与材料

4种激素AND、MET、CRN和DEX(纯度>99.0%)购自德国Dr. Ehrenstorfer GmbH,氯化钙和叠氮化钠(分析纯)购自国药集团化学试剂有限公司,甲醇、乙腈(HPLC级)等有机溶剂购自德国Merck KGaA。4种目标激素的部分理化性质如表1所示。

表1 目标激素部分理化性质
Table 1 Selected physiochemical properties of target steroids

激素	简称	种类	CAS号	分子结构	分子式/分子量	log <i>K_{ow}</i> ^a	p <i>K_a</i> ^d
雄烯二酮	AND	天然雄激素	63-05-8		C ₁₉ H ₂₆ O ₂ / 286.41	2.76 ^b 2.75 ^c	不电离
甲睾酮	MET	合成雄激素	58-18-4		C ₂₀ H ₃₀ O ₂ / 302.45	3.72 ^b 3.36 ^c	不电离
可的松	CRN	天然糖皮质激素	53-06-5		C ₂₁ H ₂₈ O ₅ / 360.44	1.81 ^b 1.47 ^c	12.58
地塞米松	DEX	合成糖皮质激素	50-02-2		C ₂₂ H ₂₉ FO ₅ / 392.46	1.72 ^b 1.83/1.94 ^c	12.42

注:a;*K_{ow}*为正辛醇-水分配系数;b:使用美国环保署EPISuite™(KOWWIN v1.67)模型得出的估算值;c:ChemSpider数据库中收录的实验值;d:p*K_a*为解离常数,数据来自Chemaxon数据库。

所用沉积物采自太湖支流长广溪无锡段近江南大学(图1)。用抓斗式采泥器在沉积物表层(0~10 cm)随机抓取3次并混合均匀,风干后研磨并过50目筛,保存于棕色广口玻璃瓶中备用。该沉积物的相

关理化性质如表2所示。

1.2 吸附实验

1.2.1 溶液配制

用50 mL烧杯称取0.111 0 g氯化钙及0.200 0 g叠

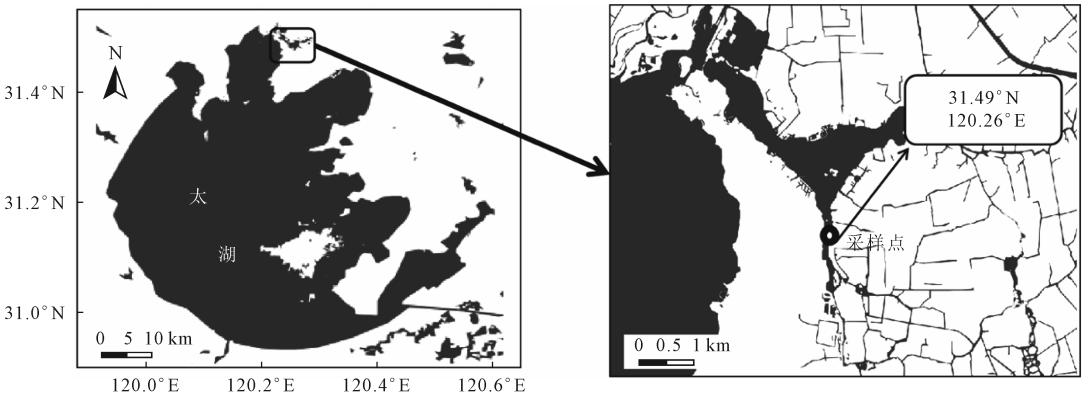


图1 沉积物采样点示意图
Fig.1 Sediment sampling site

表 2 沉积物部分理化性质
Table 2 Selected physiochemical properties of the sediment

土壤质地	粒径分布/%				含水率/%	阳离子交换量/(cmol ⁺ ·kg ⁻¹)	有机质含量/%	腐殖质含量/%
	粗砂粒	细砂粒	粉粒	黏粒				
砂壤土	59	20	6	15	3.2	22.1	2.44	0.98

氯化钠(用于抑制微生物活性),加入超纯水完全溶解后于 1 L 容量瓶中定容,得到 0.001 mol/L 氯化钙溶液,于棕色瓶中常温保存备用。

在 10 mL 棕色玻璃瓶中称取 0.010 0 g 单种激素,加入 10 mL 甲醇(准确称取 7.910 0 g)后盖紧瓶盖,涡流震荡 30 s 后超声 15 min 待激素完全溶解,得到 1 g/L 标准储备液,保存于-20 ℃冰箱备用。标准曲线标样及吸附实验溶液分别用甲醇和氯化钙溶液稀释 1 g/L 标准储备液至目标浓度制得。

1.2.2 吸附动力学实验

(1)低浓度组(50 μg/L)。准备 14 个 150 mL 锥形瓶,每个瓶中称取干重 5 g 的沉积物,加入 22.5 mL 不含激素的氯化钙溶液,封口后置于 25 ℃摇床中避光振荡(120 r/min)过夜进行预稳定。用氯化钙溶液稀释标准储备液至 500 μg/L,取 2.5 mL 加入预稳定好的锥形瓶后马上放入摇床振荡,记为 0 h。分别在 2、4、6、8、12、18、24 h 取出 2 个锥形瓶,用注射器分别取 1 mL 混合样后过 0.22 μm 滤膜,保存于 2 mL 棕色自动进样色谱瓶待测,取过样的锥形瓶可弃置。对应每个时间点准备 2 个不含沉积物的对照组,加入 2.5 mL 激素溶液(500 μg/L)和 22.5 mL 氯化钙溶液,取样测定激素浓度用于计算各时间点混合体系中激素的总含量。固相浓度为体系中激素总含量减去液相中的激素含量,除以 5 g 干重所得。

(2)中高浓度组(200 μg/L 和 1 mg/L)。沉积物仍取 5 g 干重,加入 22.5 mL 不含激素的氯化钙溶液进行预稳定。用氯化钙溶液将激素储备液分别稀释至 2 mg/L 和 10 mg/L,取 2.5 mL 加入稳定后的锥形瓶。其余操作同上。

1.2.3 吸附等温线实验

(1)单物质体系。用氯化钙溶液配制浓度分别为 0.5、2、4、6、8、10 mg/L 的单个激素溶液,各取 1 mL 过 0.22 μm 滤膜,保存于 2 mL 棕色色谱瓶中用于测定液相初始浓度。每个浓度的激素溶液分装至 3 个 150 mL 锥形瓶中,随后称取 5 g 干重的沉积物加入锥形瓶,置于 25 ℃摇床避光振荡 24 h,速度为 120 r/min。吸附平衡后,取 1 mL 混合液过 0.22 μm 滤膜,保存于色谱瓶中用于测定平衡时液相浓度。固相浓度通过液相初始浓度减去平衡浓度乘以液相体积,最后除以 5 g 干重计算而得。

(2)双物质体系。取 2 种 1 g/L 的激素储备液配制 成 100 mg/L 混合溶液,分为 4 组(AND 和 MET、CRN 和 DEX、AND 和 DEX 以及 MET 和 DEX),再进一步稀释到 0.5、2、4、6、8、10 mg/L,其余操作同上。

1.3 激素定量检测

激素采用超高效液相色谱串联质谱(UPLC-MS/MS)进行检测,所用仪器为 Waters ACQUITY UPLC Xevo TQ 搭配 Waters ACQUITY BEH C18 色谱柱柱(100 mm×2.1 mm×1.7 μm),柱温为 40 ℃,梯度洗脱程序如表 3 所示。离子化采用电喷雾离子源(ESI),糖皮质激素采用负离子模式,雄激素采用正离子模式,使用多反应监测模式(MRM)进行检测,具体质谱条件如表 4 所示。

1.4 数据分析

1.4.1 吸附动力学模型

分别用准一级动力学和准二级动力学模型进行数据拟合,公式如下^[7]:

准一级动力学:

表3 流动相洗脱程序
Table 3 Flow gradient elution procedure

时间/min	流速/(mL·min ⁻¹)	流动相		曲线
		水:含0.1%甲酸的甲醇,98:2 (V/V)/%	乙腈/%	
起始	0.4	90.0	10.0	起始
0.25	0.4	90.0	10.0	6
1.00	0.4	30.0	70.0	6
3.00	0.4	5.0	95.0	6
4.00	0.4	5.0	95.0	6
4.01	0.4	90.0	10.0	6
5.00	0.4	90.0	10.0	6

表4 检测目标激素的质谱条件
Table 4 Mass spectrometry conditions for target steroid hormones

类固醇激素	离子对(m/z)		停留时间/min	裂解电压/V	碰撞能量/eV
	前体离子	产物离子			
AND	287.1	97.0	1.89	30.0	22.0
		109.0		30.0	24.0
MET	303.2	97.0	1.87	17.0	25.0
		109.0		17.0	27.0
CRN	405.3	329.2	1.54	16.0	16.0
		359.2		16.0	16.0
DEX	437.3	361.2	1.61	27.0	16.0
		391.2		27.0	12.0

$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t$ (1)

准二级动力学:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (2)$$

式中, q_t 和 q_e 分别为 t 时刻和平衡时的固相吸附量,mg/kg; k_1 (h⁻¹)和 k_2 (kg/(mg·h))分别为准一级动力学和准二级动力学常数。

1.4.2 单吸附质体系吸附等温线模型

本研究使用线性模型、Freundlich模型和Langmuir模型对吸附等温线数据进行拟合分析,拟合方程如下:

- 线性模型:
- $$Q_e = K_d C_e \quad (3)$$
- Freundlich模型:
- $$Q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n}} \quad (4)$$
- Langmuir模型:
- $$Q_e = \frac{Q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (5)$$

式中, Q_e 为吸附质的平衡吸附量,mg/kg; C_e 为液相吸附质的浓度,mg/L; K_d 是线性吸附常数,L/kg; Q_m 为Langmuir饱和吸附量,mg/kg; K_L 为Langmuir吸附常数,L/kg; K_F 为Freundlich吸附常数,L/kg; $1/n$ 为异质因子。

1.4.3 双吸附质体系吸附等温线模型

在双物质体系中,需要考虑2种物质同时存在的吸附情况,本文使用Langmuir竞争模型对等温线数据

- 进行模拟,方程如下:
- $$Q_{e1} = \frac{Q_{m1} K_{L1} C_{e1}}{1 + K_{L1} C_{e1} + K_{L2} C_{e2}} \quad (6)$$
- $$Q_{e2} = \frac{Q_{m2} K_{L2} C_{e2}}{1 + K_{L1} C_{e1} + K_{L2} C_{e2}} \quad (7)$$

式中符号的意义与单物质Langmuir模型相同,在角标加入数字1、2用于区分2种物质。若在式(6)和(7)中代入由单物质Langmuir模型拟合单物质等温线所得的 Q_m 和 K_L 值,所得预测曲线能够与实际双物质体系的实验数据相合,则说明两吸附质间为“纯竞争”,即它们只是单纯地竞争吸附位点,一种物质的存在不会改变另一种物质的 Q_m 或 K_L ,两吸附质间无相互作用或其相互作用对彼此的吸附行为没有促进或抑制作用。相反,当用单物质模型参数所预测的双物质等温线与实际实验数据不符时,2种吸附质间表现为“受影响的竞争”,二者相互吸引或排斥,从而促进或抑制彼此的吸附,改变了 Q_m 或 K_L ^[8]。

2 结果与讨论

2.1 4种激素在沉积物中的吸附动力学

本文研究了3个初始浓度下4种激素的吸附动力学,初始浓度为50 μg/L时,糖皮质激素CRN全部被沉积物吸附,液相CRN低于检测限,雄激素MET和AND吸附过快,用动力学模型拟合不收敛,故仅将200 μg/L和1 mg/L初始浓度下的数据绘制动力学曲线并进行拟合,结果如图2和表5所示。

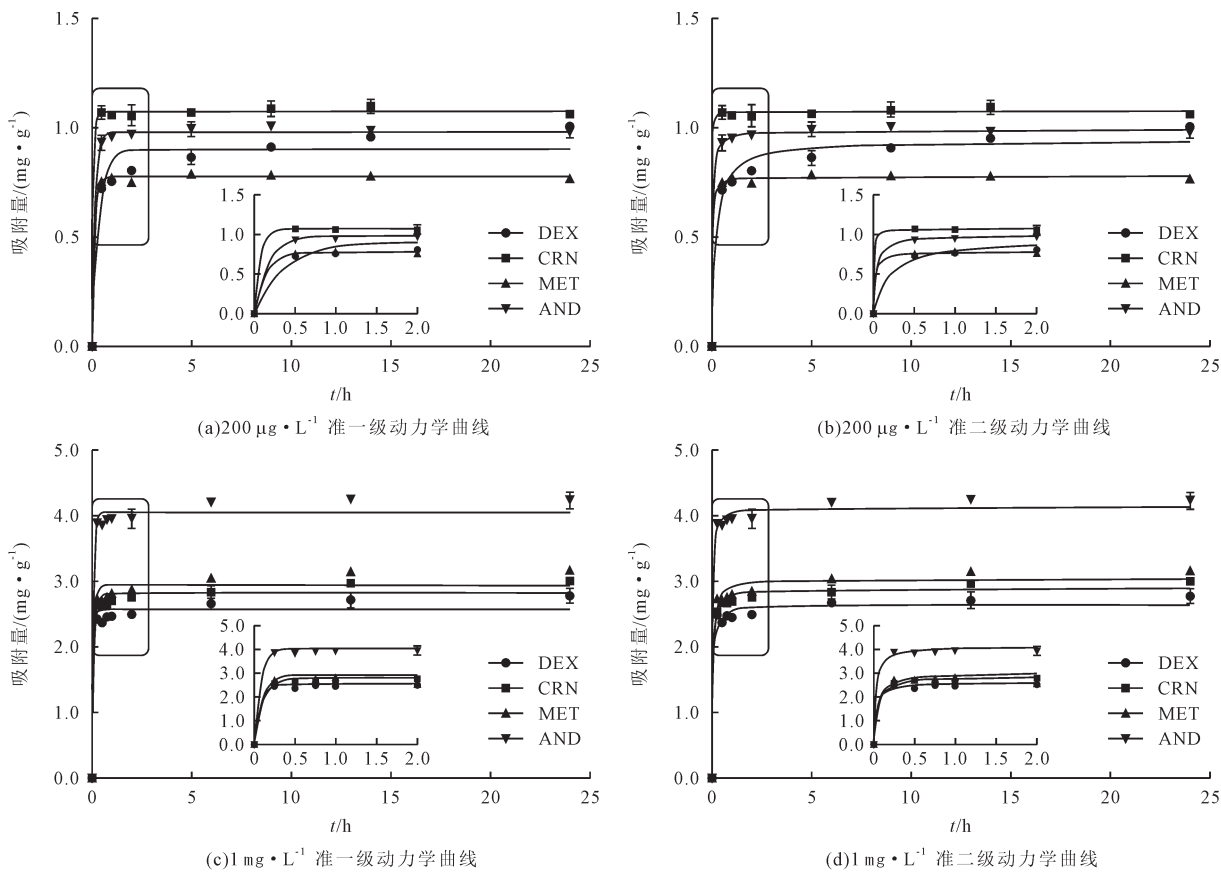


图2 4种激素在沉积物中的吸附动力学曲线(内插图为2 h放大图)
Fig.2 Sorption kinetic curves of the four target steroids in sediment (the inset shows an enlarged view at 2 hours)

表 5 4种激素在沉积物中的吸附动力学模型拟合参数
Table 5 Fitting parameters of sorption kinetic models for the four target steroids in sediment

初始浓度	激素	准一级动力学			准二级动力学		
		$q_e/(mg \cdot kg^{-1})$	k_1/h^{-1}	R^2	$q_e/(mg \cdot kg^{-1})$	$k_2/(kg \cdot mg^{-1} \cdot h^{-1})$	R^2
$200 \mu g \cdot L^{-1}$	AND	0.980 4	5.858	0.996 2	0.990 7	29.38	0.997 4
	MET	0.776 5	6.925	0.997 0	0.781 5	63.71	0.997 4
	DEX	0.901 4	2.724	0.951 0	0.945 1	5.249	0.979 8
	CRN	1.072	13.52	0.995 8	1.076	159.8	0.995 9
$1 mg \cdot L^{-1}$	AND	4.051	12.36	0.986 3	4.136	9.810	0.992 0
	MET	2.939	10.02	0.971 1	3.041	7.624	0.986 0
	DEX	2.568	13.14	0.971 8	2.640	12.49	0.981 3
	CRN	2.815	8.858	0.981 0	2.899	8.133	0.990 6

由图2可见,沉积物对水中雄激素和糖皮质激素的吸附动力学可分为3个阶段,先快速吸附,然后吸附速率减缓,最后在24 h内能够达到平衡。准一级和准二级动力学方程拟合得到的相关系数 R^2 均大于0.95,其中,准二级动力学方程的 R^2 更高,且拟合所得平衡吸附量 q_e 更接近于实验值。通常化学吸附过程表现为二级动力学,说明沉积物吸附激素时化学吸附可能是限速步骤,吸附能力与沉积物上可用活性位点的数量成正比^[9]。

如表5所示,初始浓度为200 $\mu g/L$ 时,4种激素的平衡吸附量 q_e 不超过1.1 mg/kg,升高至1 mg/L后

q_e 均有所增加,这与多数有机污染物的吸附规律一致^[10]。除DEX外,初始浓度提高还使得其他激素的吸附速率常数 k_2 减小,这可能是因为随着浓度的增加,可用于吸附的位点变得更加饱和,从而导致吸附过程的速度变慢^[11]。初始浓度为200 $\mu g/L$ 时,沉积物对4种激素的吸附速率由大到小排列为CRN>MET>AND>DEX,升高至1 mg/L后吸附速率的排序几乎与200 $\mu g/L$ 时相反,说明初始浓度对吸附速率变化率的影响亦不同。在Ma等^[12]研究臭氧和颗粒活性炭去除激素时也观测到在不同浓度下吸附速率的变化并不相同。

2.2 单吸附质体系中各激素的吸附特性

4种激素单独和两两共存时的吸附等温线如

图3所示(Langmuir 方程拟合最好,故图中只展示 Langmuir 等温线),模型拟合结果如表6所示。

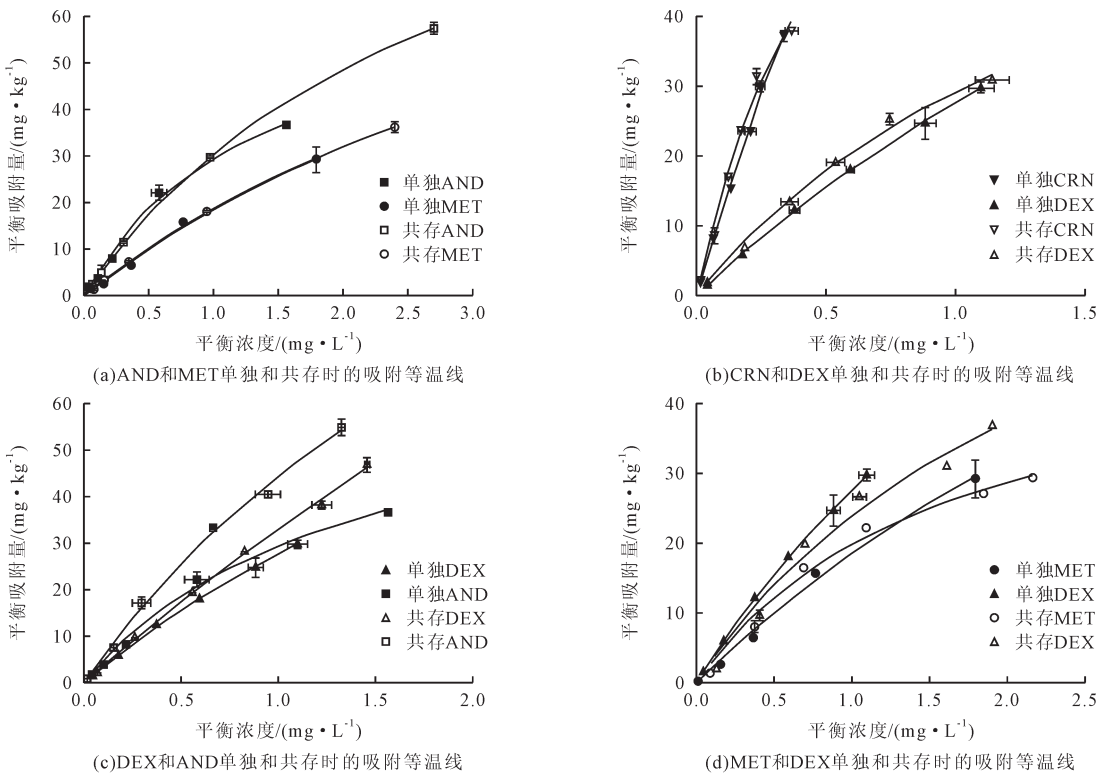


图3 吸附等温线及Langmuir模型拟合曲线

Fig.3 Langmuir model fitting curves of the sorption isotherms

表6 Langmuir、Freundlich 和线性模型吸附等温线的拟合参数

吸附体系		Langmuir 模型			Freundlich 模型			线性模型	
		$K_L/(L \cdot kg^{-1})$	$Q_m/(mg \cdot kg^{-1})$	R^2	$K_F/(L \cdot kg^{-1})$	n	R^2	$K_d/(L \cdot kg^{-1})$	R^2
单物质体系	AND	7.206×10^{-4}	70.04	0.994 7	212.5	0.704 3	0.981 7	25.52	0.961 7
	MET	1.856×10^{-4}	118.1	0.995 7	41.70	0.876 9	0.992 7	17.01	0.992 1
	DEX	2.843×10^{-4}	124.7	0.999 8	74.53	0.856 4	0.999 2	28.25	0.996 8
	CRN	3.918×10^{-4}	322.3	0.997 2	164.8	0.933 9	0.996 7	114.2	0.998 5
AND-MET 共存	AND	3.374×10^{-4}	120.5	0.999 9	184.6	0.727 9	0.996 6	22.55	0.977 5
	MET	2.126×10^{-4}	107.3	0.999 8	63.75	0.816 0	0.997 6	15.76	0.990 0
DEX-CRN 共存	DEX	5.901×10^{-4}	78.60	0.994 5	156.0	0.757 7	0.984 9	30.52	0.983 3
	CRN	1.670×10^{-3}	103.9	0.984 2	410.3	0.776 8	0.971 9	118.0	0.981 5
DEX-AND 共存	DEX	9.745×10^{-5}	371.0	0.998 3	56.46	0.921 0	0.998 4	32.36	0.998 8
	AND	3.533×10^{-4}	169.9	0.996 0	160.7	0.812 0	0.994 9	43.56	0.992 3
DEX-MET 共存	MET	6.023×10^{-4}	52.41	0.986 8	210.0	0.648 9	0.964 6	15.40	0.965 3
	DEX	3.860×10^{-4}	85.85	0.979 4	123.9	0.755 5	0.966 8	20.80	0.981 2

在沉积物中单独存在时,4种激素的吸附等温线更符合 Langmuir 模型($R^2>0.99$,且高于 Freundlich 和线性模型的 R^2 值),这表明沉积物对它们的吸附可能接近于单层分子吸附。Gao等^[13]综述了多种吸附材料对雌激素吸附效果,发现最佳拟合等温线模型中 Langmuir 的应用最为广泛,Honorio等^[14]报道了大豆壳吸附天然激素也更符合 Langmuir 模型。该模型是建立在以下假设的基础上:吸附由吸附剂表面的单层吸附位点完成,不同位点上的分子之间没有相互作用,

每个位点只能容纳一个分子^[15]。在 Langmuir 模型中,最大吸附量(也称吸附容量) Q_m 表示沉积物可吸附的目标物质量的最大值,吸附系数 K_L 是一个与吸附能量相关的常数^[16]。从吸附系数 K_L 看,AND>CRN>DEX>MET,沉积物对雄激素 AND 的亲合力最强,对 MET 最弱,2种糖皮质激素居中。沉积物对糖皮质激素的吸附容量高于雄激素, Q_m 值由大到小排序依次为 CRN(322.3 mg/kg)>DEX(124.7 mg/kg)>MET(118.1 mg/kg)>AND(70.04 mg/kg),这与几种物质的疏水性

(可由表 1 中 $\log K_{ow}$ 值反映)排序不同,雄激素的疏水性高于糖皮质激素,这说明疏水性分配并非这几种激素在沉积物中的主要吸附机制,从解离常数 (pK_a) 分析,2 种雄激素不会发生电离形成带电荷的分子。2 种糖皮质激素的 pK_a 值均大于 12(表 1),在本文实验条件下吸附体系接近中性 pH,2 种糖皮质激素大部分仍以中性或两性分子的形式存在,因此静电作用对这几种激素在沉积物中的结合力贡献也非常有限。观察各激素的分子结构,相似的碳架结构上不同位置连接了羰基和羟基等官能团,可与沉积物中的有机质或矿物质等成分形成 $\pi-\pi$ 相互作用或氢键等,可能对沉积物吸附目标激素起重要作用。Feng 等^[17]比较了剩余污泥和沉积物对类固醇

激素的吸附,也指出有机物的不同组分及其含量均对此类化合物的吸附起到关键作用,其中与有机质间的作用主要为 $\pi-\pi$ 相互作用或氢键,这与本文的推断一致。

2.3 2 种激素共存时吸附特性的变化

由图 3 和表 6 可知,对于双物质共存的吸附等温线,大多数情况下 Langmuir 方程的拟合度仍是 3 个等温线模型中最好的,相关系数 R^2 在 0.979 4~0.999 9 之间。对单独和共存体系中各激素的 Langmuir 模型拟合参数的变化进行显著性分析(t 检验),从而区分二元物质共存时产生的协同或竞争现象,结果如图 4 所示,图中星号(*)表示存在显著差异($P<0.05$),加号(+)表示 $P=0.052$ 1。

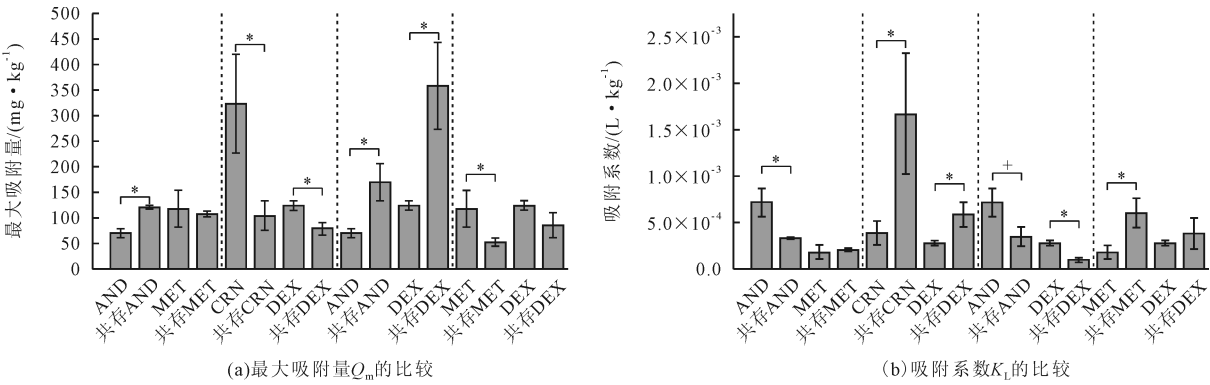


图4 Langmuir模型拟合系数的比较及显著性分析
Fig.4 Comparison of Q_m and K_L values from Langmuir fitting curves using t test

2.3.1 共存时的协同吸附

从吸附容量 Q_m 值的变化(图 4(a))看,2 种雄激素 AND 和 MET 共存时,MET 单方面地促进了 AND 的吸附,表现在共存时 AND 的 Q_m 比单独时显著增大,而 MET 的 Q_m 无显著变化。而 AND 和糖皮质激素 DEX 共存时发生了协同吸附,即二者的 Q_m 均显著变大。有趣的是,吸附系数 K_L 的变化趋势(图 4(b))与 Q_m 相反,与 MET 共存时仅 AND 的吸附系数 K_L 显著变小,与 DEX 共存时 AND 和 DEX 的 K_L 均显著变小,说明共存时沉积物对 AND 和 DEX 的吸附亲和力均减弱。吸附容量的升高伴随着吸附亲和力的减小,可能是由于在二元吸附质体系中,2 种分子间相互作用若使得各自与吸附位点的结合紧密度变小,有利于在吸附界面形成或暴露出更多有效的吸附位点。

Shin 等^[7]在研究生物炭吸附 3 种非甾体抗炎药萘普生(naproxen)、双氯芬酸(diclofenac)和布洛芬(ibuprofen)时,也观察到 3 种药物共存时促进了彼此吸附的现象。Schmidtová 等^[18]研究抗抑郁药西酞普兰(citalopram)和抗过敏药非索芬那定(fexofenadine)在土壤中的吸附时也报道了类似的结果,该研究对协

同吸附现象的解释是 2 种药物分子在土壤表面的相互作用可能会通过氢键或静电作用形成额外的吸附位点。与本研究不同的是,西酞普兰通常情况下以带正电的形式存在,非索芬那定通常为两性分子,有利于通过静电作用发生吸附的相互促进。而在本研究中,2 种雄激素不电离(见表 1 中的 pK_a 值),DEX 通常情况下主要以中性离子的形式存在,分子间的静电作用不明显,故通过氢键、表面络合或配体交换等其他作用促进吸附的可能性更大。

2.3.2 共存时的竞争吸附

2 种糖皮质激素 DEX 与 CRN 共存时吸附容量 Q_m 均显著下降(图 4(a)),与 DEX 共存时雄激素 MET 的 Q_m 显著减小而 DEX 无显著变化,表明 DEX 与 CRN、DEX 与 MET 之间存在竞争吸附现象。吸附系数 K_L (图 4(b))的变化趋势仍与 Q_m 相反,共存时 DEX 和 CRN 的 K_L 均显著变大,与 DEX 共存时 MET 的 K_L 也显著变大,说明沉积物对它们的吸附亲和力均增强。在这 2 个二元吸附质体系中,吸附容量的减少伴随着吸附亲和力增强,2 种分子共存时各自与吸附位点的结合变得紧密,从而形成或加剧了对吸附位点的竞争。

值得注意的是,2种糖皮质激素DEX和CRN的吸附等温线可分为2个阶段(图3(b)),在低浓度共存时竞争吸附现象不明显,而在高浓度时比较显著。在实际环境中,类固醇激素的浓度通常比较低,两者共存时对彼此吸附行为的影响不明显。Yu等^[19]研究雌激素与多环芳烃在沉积物中的吸附行为时发现,二者在低浓度共存时竞争现象明显而在高浓度时不明显,与本文观察到的现象相反,这可能是由于雌激素与多环芳烃在低浓度和高浓度共存时由单层吸附转变为多层吸附,而本文中DEX和CRN在不同浓度共存时始终保持着单层吸附。

为了进一步解析DEX与CRN、DEX与MET之间是“纯竞争”(单纯地竞争吸附位点)还是“受影响的竞争”(二者间发生相互作用从而改变彼此的吸附效

果),本文借助二元体系的Langmuir竞争模型(式(6)和(7))预测符合纯竞争情形时的吸附等温线,并与实验数据进行比较,其中的吸附参数由单物质体系的Langmuir模型拟合确定。结果如图5所示,在DEX和CRN竞争的二元体系中,纯竞争的预测曲线未能很好地再现实验数据,表现为“受影响的竞争”(图5(a))。在这种情况下,不同吸附质间吸引或排斥的横向相互作用不利于对方的吸附,从而改变了吸附参数^[6]。在DEX和MET的二元体系中(图5(b)),DEX的纯竞争预测曲线与实验数据具有很好的拟合度,而MET的纯竞争预测曲线与实验数据不符,两者也表现为受影响的竞争吸附,但二者间的相互作用对DEX吸附产生的影响较小,而对MET影响较大,这与之前的结论一致。

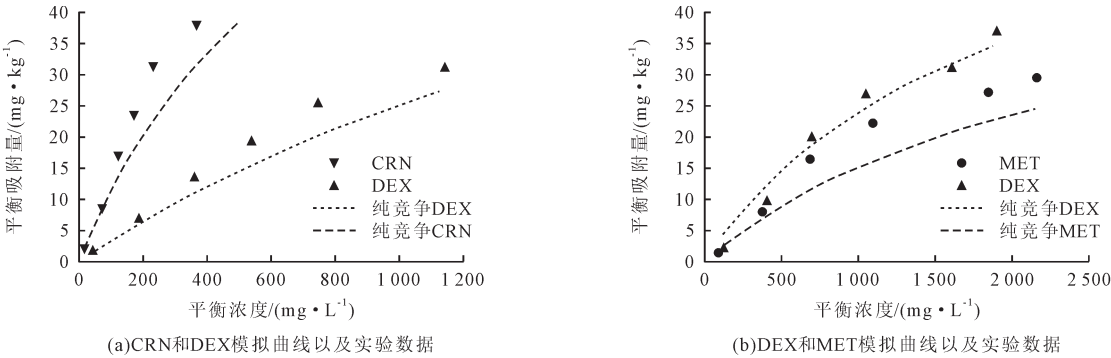


图5 纯竞争Langmuir模型预测的等温线与实验数据点的比较

Fig.5 Comparison of experimental data and isotherms predicted using pure competitive Langmuir model in binary systems

3 结论

本文研究了代表性雄激素和糖皮质激素在沉积物中的吸附特性以及在二元吸附质体系中的协同和竞争吸附行为。

(1)4种目标激素在沉积物中的吸附更符合准二级动力学,表明以化学吸附为主。初始浓度升高可使平衡吸附量增加,除DEX外吸附速率常数减小。初始浓度对不同激素吸附速率变化率的影响程度不同。

(2)在单吸附质体系中,4种激素的吸附等温线更符合Langmuir模型,表明主要为单分子层吸附。吸附容量最小为AND 70.04 mg/kg,最大为CRN 322.3 mg/kg,糖皮质激素的吸附容量高于雄激素。

(3)在双吸附质体系中,AND分别与MET、DEX共存时表现为协同吸附,而DEX分别与CRN、MET共存时表现为竞争吸附,并且不单纯是对吸附位点的竞争,分子间的相互作用还影响了各自的吸附能力。

【参考文献】

[1] Colborn T, vom Saal F S, Soto A M. Developmental effects of

endocrine-disrupting chemicals in wildlife and humans[J]. Environmental Health Perspectives, 1993,101(5):378-384.

[2] Stavreva D A, George A A, Klausmeyer P, et al. Prevalent glucocorticoid and androgen activity in US water sources[J]. Scientific Reports, 2012,2:937.

[3] Leusch F D L, Neale P A, Hebert A, et al. Analysis of the sensitivity of in vitro bioassays for androgenic, progestagenic, glucocorticoid, thyroid and estrogenic activity: suitability for drinking and environmental waters[J]. Environment International, 2017,99:120-130.

[4] Liu S, Ying G G, Zhao J L, et al. Occurrence and fate of androgens, estrogens, glucocorticoids and progestagens in two different types of municipal wastewater treatment plants[J]. Journal of Environmental Monitoring, 2012,14(2):482-491.

[5] Boehler S, Strecker R, Heinrich P, et al. Assessment of urban stream sediment pollutants entering estuaries using chemical analysis and multiple bioassays to characterise biological activities[J]. Science of the Total Environment, 2017, 593:498-507.

[6] Dai X, Yang X J, Xie B H, et al. Sorption and desorption of sex hormones in soil- and sediment-water systems: a review [J]. Soil Ecology Letters, 2022,4(1):1-17.

- [7] Shin J, Kwak J, Lee Y G, et al. Competitive adsorption of pharmaceuticals in lake water and wastewater effluent by pristine and NaOH-activated biochars from spent coffee wastes: contribution of hydrophobic and $\pi-\pi$ interactions [J]. *Environmental Pollution*, 2021,270:116244.
- [8] Onaga Medina F M, Aguiar M B, Parolo M E, et al. Insights of competitive adsorption on activated carbon of binary caffeine and diclofenac solutions[J]. *Journal of Environmental Management*, 2021,278:111523.
- [9] Huang Y, Guo J S, Yan P, et al. Sorption-desorption behavior of sulfamethoxazole, carbamazepine, bisphenol A and 17α -ethinylestradiol in sewage sludge[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2019,368:739-745.
- [10] Yang X J, Lin H, Dai X, et al. Sorption, transport, and transformation of natural and synthetic progestins in soil-water systems[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 384: 121482.
- [11] Han Y P, Xu H H, Wang G Z, et al. Enhanced removal of estrogens from simulated wastewater by biochar supported nanoscale zero-valent iron: performance and mechanism[J]. *Biochar*, 2023,5(1):67.
- [12] Ma D H, Chen L J, Wu Y C, et al. Evaluation of the removal of antiestrogens and antiandrogens *via* ozone and granular activated carbon using bioassay and fluorescent spectroscopy [J]. *Chemosphere*, 2016,153:346-355.
- [13] Gao P, Fan X H, Wang W H, et al. Sustainable technologies for adsorptive removal of estrogens from water: a comprehensive review for current advances[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2023,11(5):110780.
- [14] Honorio J F, Veit M T, Suzaki P Y R, et al. Single and multi-component removal of natural hormones from aqueous solutions using soybean hull[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2022,10(3):107995.
- [15] Jiang Y F, Zhang Q, Deng X R, et al. Single and competitive sorption of sulfadiazine and chlortetracycline on loess soil from northwest China[J]. *Environmental Pollution*, 2020, 263:114650.
- [16] Abdel daïem M M, Rivera-Utrilla J, Sánchez-Polo M, et al. Single, competitive, and dynamic adsorption on activated carbon of compounds used as plasticizers and herbicides[J]. *Science of the Total Environment*, 2015,537:335-342.
- [17] Feng H, Xu X, Peng P, et al. Sorption and desorption of epiandrosterone and cortisol on sewage sludge: comparison to aquatic sediment[J]. *Environmental Pollution*, 2023, 329: 121663.
- [18] Schmidtová Z, Kodešová R, Grabicová K, et al. Competitive and synergic sorption of carbamazepine, citalopram, clindamycin, fexofenadine, irbesartan and sulfamethoxazole in seven soils[J]. *Journal of Contaminant Hydrology*, 2020, 234:103680.
- [19] Yu Z Q, Huang W L. Competitive sorption between 17α -ethinylestradiol and naphthalene/phenanthrene by sediments [J]. *Environmental Science and Technology*, 2005, 39(13): 4878-4885.