

土壤中有机污染物生物有效性研究的意义及进展

李冰, 姚天琪, 孙红文

南开大学环境科学与工程学院, 天津 300071

摘要 污染物进入土壤后,与土壤成分发生相互作用,使其赋存状态发生变化,导致其移动性、生物有效性甚至是化学反应活性都出现不同程度的降低,使其环境与生态风险发生改变,并对其修复效率产生重要影响。污染物的移动性、生物有效性及化学反应活性既互相关联又不尽相同,其中生物有效性不但取决于污染物的赋存状态,还取决于生物吸收等过程,不同学科领域对生物有效性的理解存在较大差异。本文从污染物与土壤相互作用出发,综述了土壤中有机污染物生物有效性的研究意义及进展,介绍了污染物生物有效性涵义的认识历程,比较了生物有效性的不同评价方法,讨论了土壤环境因素、土壤生物、污染物性质及老化作用对土壤中有机污染物生物有效性的影响。

关键词 有机污染物;生物有效性;土壤

随着工农业的快速发展,有机类化学品被大量使用,并通过各种途径进入环境中,给生态环境和人类健康带来了极大威胁。土壤是有机化学品的一个重要的汇,土壤中的化学品来自于农药施用、大气干湿沉降、工业废水与废物排放、污水灌溉与污泥施用等。有机污染物进入土壤后,会与土壤成分相互作用,由于土壤是由多种成分组成的高度不均一性介质,污染物的赋存状态发生很大变化与分化。这将导致污染物的流动性、生物有效性甚至化学反应活性都不同程度地降低,对其环境生态风险及修复效率都产生重大影响。

过去,人们通常使用污染物总量来评估土壤中有机污染物的风险,但是由于污染物总量并没有考虑到污染物的赋存状态,没有反映污染物的生物有效性,得到的结果往往会过高地估计污染物的生态风险,造成资源浪费。因此,污染物的生物有效性对其在土壤中的生态风险和土壤污染的评判标准具有决定性的作用,进而影响环境修复的效率及修复技术的选择,所以正确评价污染物的生物有效性,对于建立土壤污染诊断方法和指标,制定基于生态风险评价的环境法规,以及土壤修复技术的研究和实践都是至关重要的。但是,生物有效性是一个多过程连续作用的结果,生物有效性既取决于污染物的赋存状态,又取决于生物吸收过程。前者受土壤性质(有机质、矿物组成、颗粒及孔径大小与分布等)、

污染物性质(溶解度、憎水性、极性、可电离基团等)以及污染物与土壤作用时间等因素影响;后者受生物种类、性质及状态的影响,而且生物可通过自身活动,如释放分泌物对污染物的赋存状态起到反作用。因此,生物有效性影响因素复杂,不同学科的理解角度不尽相同,尚有很多未知的科学问题。科技部在重点基础发展研究计划(973计划)中,针对有机污染物的生物有效性机理与预测技术进行了立项研究,可为提高土壤中有机污染物风险诊断的准确性以及修复技术的效率提供科学基础。

1 生物有效性的定义

生物有效性对于土壤环境污染物的生态风险诊断与修复效率的提高都至关重要,近几年关于生物有效性的研究越来越多。但由于其研究涉及领域众多(包括药理学、生态毒理学、环境学等),不同学科领域对生物有效性的理解不同,使得生物有效性的学术概念和界定在不同领域难以统一。在环境领域,Alexander等^[1]认为生物有效性是化学物质对于生物体的可接触性及对生物体的潜在毒性,化学物质进入生物体的能力与生物体种类、介质性质、暴露时间和途径有关系。Semple等^[2]为了明确生物有效性,提出了生物有效性(bioavailability)及生物可及性(bioaccessibility)2个概念,其中

收稿日期:2016-07-14;修回日期:2016-09-28

基金项目:国家重点基础发展研究计划(973计划)(2014CB441104)

作者简介:李冰,博士研究生,研究方向为土壤中持久性有机污染物的生物有效性,电子信箱:libingnankai@163.com;孙红文(通信作者),教授,研究方向为土壤环境污染化学与生态修复,电子信箱:sunhongwen@nankai.edu.cn

引用格式:李冰,姚天琪,孙红文.土壤中有机污染物生物有效性研究的意义及进展[J].科技导报,2016,34(22):48-55;doi:10.3981/j.issn.1000-7857.2016.22.006

生物有效性是指化学物质从环境中通过细胞膜进入生物体的量;而生物可及性则包括生物有效性及化学物质进入生物体的潜在能力2部分。周启星等^[3]认为生物有效性是指污染物能对生物产生毒性效应或被生物吸收的性质,其包括生物毒性及可利用性部分。Rostami等^[4]认为对于健康风险评估,生物有效性分为绝对生物有效性和相对生物有效性,其中绝对生物有效性代表经摄入到达全身的剂量分数,而相对生物有效性指某一种化合物在不同形态或暴露时间下的比值。虽然对于生物有效性的具体概念无法统一,但研究者大都认为其涉及了独立的物理、化学、生物等过程或作用。为了消除生物有效性在理论上的歧义,Ehlers和Luthy^[5]在美国研究顾问委员会(US National Research Council, USNRC)年度报告中首先提出“生物有效性过程”概念,以规范环境领域中生物有效性的学术内涵(图1)。

如图1所示,生物有效性过程通常是指污染物与环境组分、生物体之间发生的多种物理、化学和生物等多种作用或过程。具体过程包括:A过程,污染物与固相组分的结合与释放,该过程主要影响污染物的环境赋存;B和C过程,结合态与游离态污染物的环境迁移,该过程决定了不同形态污染物的环境传质及总暴露水平;D过程,污染物被生物膜吸收,该过程是污染物从环境介质进入环境生物产生活性效应的最后一道屏障,其渗透吸收能力与污染物的化学结构及环境赋存密切相关;E过程,污染源与靶标位点的结合,该过程决定了污染物的生物活性,但由于该过程与土壤的影响无关,因此不在生物有效性过程的讨论范围之内^[5]。与USNRC报告中对生物有效性过程的定义相比,Semple等提出的生物有效性定义主要针对过程D,而生物可及性包括A~D过程。

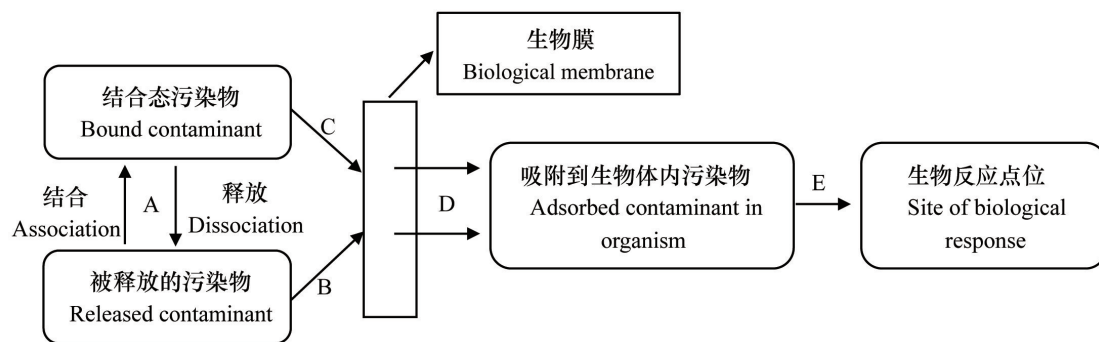


图1 土壤或沉积物中污染物生物有效性过程

Fig. 1 The bioavailability process of contaminant in soil or sediment

2 影响土壤中有机污染物生物有效性的因素

有机污染物进入土壤后,必然发生吸附、解吸、迁移、转化等一系列物理、化学和生物学过程。影响污染物生物有效性的主要因素有土壤物理化学性质、土壤生物种类、污染物的性质,及相互作用时间等环境因素。

2.1 土壤环境因素

2.1.1 土壤有机质

土壤有机质是土壤的重要组成部分,其性质和含量是影响污染物生物有效性最主要的因素^[6-8]。大多数有机污染物都是非极性的,其吸附程度主要取决于土壤有机质的含量与性质,尤其是在有机质含量分数大于1%时。以往研究发现,污染物在有机质含量高的土壤中,其生物有效性明显低于有机质含量低的土壤^[9]。本实验室研究发现,茈在有机质含量较高的黑土中生物有效性显著低于有机质含量低的水稻土。Huang等^[10]研究了老化作用及土壤性质对土壤中三硝基甲苯(TNT)生物有效性的影响,发现TNT的生物-土壤富集系数(biota soil accumulation factor, BSAF)与土壤有机质含量、黏土矿物含量及阳离子交换量呈显著负相关关系。也有研

究表明,污染物在有机质含量高的土壤中其老化作用明显高于有机质含量低的土壤^[11]。

另外,研究发现土壤有机质的组成也能够影响土壤中有机污染物的生物有效性。研究表明,有机污染物在土壤中的赋存状态与土壤有机质的结构和组成有密切关系^[12-13]。有研究者按有机质与有机污染物作用机制的不同,将其分为无定型的“软橡胶态”和浓缩的“硬玻璃态”。前者对有机污染物的作用主要以线性的快速可逆分配作用为主;而后者主要以非线性的慢速可逆或不可逆的吸附作用为主^[4],并认为这种吸附态有机污染物的缓慢脱附是限制其生物有效性的主要因素^[15]。

2.1.2 土壤矿物

土壤矿物也是土壤的重要组成部分,当土壤有机质含量低于1%时,其对土壤或沉积物的吸附和赋存状态可能起到重要作用^[16]。Liu等^[17-18]研究表明,土壤矿物对阿特拉津及丁草胺都有较强的吸附能力,且土壤有机质吸附和土壤矿物吸附的相对贡献率与土壤中粘粒和有机质含量的相对比值有关。一方面,土壤中存在一些常见的黏土矿物,如膨润土,高

岭土,伊利石都可以通过表面吸附作用滞留有机污染物,如酚类,硝基苯等^[19-20]。另一方面,粘土内层表面也能够明显吸附苯、三氯乙烯、菲及除草剂等^[21-22]。Ukrainczyk等^[22]研究了除草剂烟嘧磺隆在黏土矿物上的吸附行为,认为烟嘧磺隆在可膨胀黏土矿物的化学吸附明显增加了其在土壤中的吸附,而且使进入黏土矿层间的污染物很难解吸下来,其中只有50%~70%的烟嘧磺隆能够被乙腈/水(2:1)溶剂解吸。

2.1.3 碳质吸附剂

随着工农业的发展,越来越多的活性炭、生物炭、碳纳米材料等碳质吸附剂进入土壤环境。由于上述碳质吸附剂具有较大的比表面积和孔体积,对有机污染物能够表现出很强的吸附能力^[23-24],进入土壤后必然会改变土壤的性质,对有机污染物在土壤中的吸附/解吸及赋存状态产生影响,进而影响有机污染物的生物有效性。Sun等^[25]发现将活性炭加入沉积物中能降低多氯联苯(PCBs)对淡水寡毛纲动物 *Lumbriculus variegatus* 的生物有效性,降低程度与活性炭和沉积物的混合方式相关。Denyes等^[26]发现,向土壤中添加生物炭可以显著降低PCBs对 *Eisenia fetida* 的生物有效性,且随着添加量增加生物有效性降低显著。Towell^[27]等向灭菌土壤中添加一系列浓度梯度的富勒烯、单壁碳纳米管、多壁碳纳米管后,发现C¹⁴标记的多环芳烃(PAHs)的 β -环糊精(HPCD)提取率随着碳纳米材料浓度的增加而降低,并且当碳纳米材料的浓度大于0.05%时,用C¹⁴标记的菲的矿化也受到抑制。本实验室研究也发现,分别向土壤中添加生物炭和碳纳米管,可以显著降低苊和六溴环十二烷(HBCDs)对蚯蚓的生物有效性。

2.1.4 溶解性有机质

溶解性有机质(dissolved organic matter, DOM)主要指能够溶解于水、酸或碱溶液的有机质,它仅是一个操作定义:能通过0.45 μm 的滤膜,具有不同结构和分子量的有机物^[28],广泛存在于天然水体和土壤中。土壤DOM来源于凋落物和残根分解产物和土壤腐殖质。有研究表明,土壤DOM是土壤生态系统中一种重要的活性组分,能够充当疏水性有机污染物的配位体和吸附载体,对其在环境中的迁移,归趋和生物有效性具有重要影响^[29]。一方面,DOM中疏水性基团容易与疏水性有机污染物结合形成配合物,既可以促进有机物在溶液中的溶解,也可以导致有机物污染物与DOM产生共迁移,使其从土壤环境中迁移和扩散出来,从而抑制土壤对有机污染物的吸附^[30]。另一方面,DOM在土壤表面的以累积吸附的形式增加了土壤有机碳含量,使土壤表面吸附点位增加,对有机物的吸附容量也随之增加。

2.1.5 表面活性剂

表面活性剂是日常生活和工业生产中常见的化工产品,普遍存在于环境中。表面活性剂分子具有亲水和亲油两种基团,因而具有特殊的表面活性。表面活性剂的一个重要特征是,在一定浓度下能自发形成胶束。表面活性剂胶束中,疏水基团处于胶束的内部形成疏水性内核,从而提供相对较大的疏水环境,疏水性有机污染物分配其中,大大提高了在

液相中的表观溶解度,这就是表面活性剂的增溶作用^[31]。

根据亲水基团电荷性质的不同,通常将表面活性剂分类为阴离子型、阳离子型、两性型和非离子型。由于表面活性剂的表面活性、增溶能力及自身电荷性质,对环境中有有机污染物的溶解、吸附、挥发及生物有效性都有重要影响。土-水-表面活性剂体系中,表面活性剂不仅存在于水溶液中,也会吸附于土壤固相上。由于土壤表面呈现电负性,阳离子表面活性剂进入土壤后,主要聚集在土壤颗粒表面,形成类胶束结构,能够有效地分配溶液中的疏水性有机污染物,从而显著增强疏水性有机污染物在土壤固相上的吸附,降低其生物有效性,对土壤有机污染物的缓解有重要意义。

目前已有一些研究将阳离子表面活性剂用于建造土壤污染物的隔离带或防渗层,通过增强土壤对有机污染物的吸附,缓解了有机污染物向地下水及深层土壤的扩散^[32-33]。阴离子型及非离子型表面活性剂进入土壤介质后,能够增大有机污染物在水相中的溶解度,促进有机污染物从土壤上的解吸,提高其生物有效性,促进微生物对有机污染物的降解以及植物根系对有机污染物的吸收,进而增强污染土壤的修复效率^[34-35]。另外,由于表面活性剂对微生物及植物有一定的刺激和毒性,如何高效筛选对特定表面活性剂适应强的微生物及高效、环境友好和无二次污染的表面活性剂强化修复土壤中的污染物仍需深入研究。

2.1.6 其他土壤环境因素

除了上述因素,土壤温度、湿度、pH值等也会对土壤中有有机污染物的生物有效性产生影响。Iqbal等^[36]研究发现,随着土壤温度的升高,多环芳烃与五氯芬的生物有效性显著提高,降解量显著增加。Kottler等^[37]研究发现,在污染物加入前对土壤进行干湿交替,未老化菲的可提取性明显增加;而在污染物加入土壤后,在对土壤进行干湿交替,菲的可提取性下降。另外,pH值也能对土壤中有有机污染物的吸附/解吸过程产生重要的影响。Brusseau等^[38]研究发现,酸化土壤悬浮物可以提高卤化物脂肪烃的解吸速率,pH值由天然值增加时,解吸率由13%增加到80%。

2.2 土壤生物

土壤动物、植物、微生物是评价土壤中有有机污染物生物有效性的常用受体,其中微生物和蚯蚓最为常用。随着新型污染物研究越来越多受到重视,植物评价生物有效性在最近越来越受重视。这是因为新型污染物往往带有较多的极性基团,具有较高的水溶解度,相比于传统憎水性有机污染物,更适合于植物吸收^[39-40]。三者对于土壤中有有机污染物的吸收利用存在着较大差异,另外即使是同属不同种的生物也有很大差异。

本实验室研究发现, *Eisenia fetida* 对土壤中 α -和 γ -HBCDs的富集能力显著高于 *Metaphire guillelmi*,而对于 β -HBCDs而言两者相差不大^[41]。Peters等^[42]研究了2种葫芦科的植物南瓜和笋瓜对滴滴伊(DDE)的富集,发现两者根部对DDE的吸收能力相近,而茎部中DDE的残留检测显示南瓜的

残留量要高于笋瓜,表明南瓜的传导能力高于笋瓜。Tang等^[43]、Liste等^[44]在研究土壤中多环芳烃的生物有效性时发现,微生物将土壤中多环芳烃降解后,蚯蚓仍能富集土壤中70%的多环芳烃,蚯蚓与微生物对污染物的利用性存在较大差异。因此,选取合适的生物种类是评价生物有效性至关重要的一个方面。

另外,土壤动物也会对土壤中有机污染物的生物有效性产生一定的反作用。有研究发现,蚯蚓在土壤中的各类活动(取食、消化、排泄蚓粪、分泌黏液及掘穴等)对有机污染物在土壤中的降解和转化也有着间接和直接的影响^[45]。直接作用主要来源于有机污染物随土壤进入蚯蚓的肠道和消化系统后,在肠道传输的过程中经历降解和代谢,并可能被蚯蚓吸收和蓄积^[46-47]。间接作用主要源于蚯蚓的各种活动改变了有机污染物周围土壤的理化和生物学性质,如蚯蚓通过改变土壤的透气性和土壤团聚体结构,影响了土壤的氧化还原状态,进而影响污染物的生物有效性^[48],另外蚯蚓对土壤中微生物群落和丰度的影响可能会直接或间接影响到污染物的降解和转化^[49]。

对植物而言,根系分泌物对土壤中有机污染物的生物有效性也能产生重要影响。一方面根系分泌物对土壤理化性质,如团聚体大小、pH值、阳离子交换量及吸附性均有不同程度影响。另外,根际由于其独特理化条件,特别是根系分泌物的存在,使其具有不同于非根际的微生物数量及活性。研究发现,根系分泌物可以促进土壤中有机污染物的解吸,提高土壤中有机污染物的生物有效性。Pan等^[50]研究发现,玉米根系分泌物对联苯菊酯有较强的附着作用。Luo等^[51]研究表明,根系分泌物明显增加了土壤中滴滴涕(DDT)的解吸,且该解吸作用受土壤有机质和溶解有机质的影响。

2.3 污染物的性质

有机污染物的性质,如分子体积、空间构象及自身的疏水性等也是影响其生物有效性的重要因素。土壤中有机污染物主要以2种形态存在:游离态和结合态,而污染物的疏水性会影响其在土壤中的存在形态,进而影响其生物有效性。对于蚯蚓而言,其对土壤中污染物的富集一方面是通过皮肤从间隙水中富集,另外还能通过摄食在消化道中直接从土壤中富集。研究表明,对于疏水性较弱的有机污染物主要通过被动扩散的作用进入蚯蚓体内,而疏水性较强的有机污染物则主要通过吞食作用进入蚯蚓体内^[52]。对于植物而言,其可通过根系直接从土壤溶液中吸收有机污染物并沿木质部随蒸腾流以被动传输方式向上分配传输至茎叶中^[53-54]。研究发现,植物根对有机污染物的吸收和累积与污染物的疏水性和解离性存在密切关系^[55-56]。

Zhang等^[57]研究发现,水稻(*Oryza sativa* L.)对土壤中化合物的根系富集因子(soil-root bioaccumulation factors, RCFs)与PCBs的 $\log K_{ow}$ 值(5.5~7.5)呈显著的正相关性($p < 0.05$),与多溴联苯醚(PBDEs)的 $\log K_{ow}$ 值(6~10)呈显著的负相关性($p <$

0.01),与双(六氯环戊二烯)环辛烷(DPs)、1,2-二(2,4,6-三溴苯氧基)乙烷(BTBPE)和十溴二苯乙烯(DBDPE)的 $\log K_{ow}$ 值(7.5~12)呈显著的负相关性($p < 0.05$),且植物的RCF峰值范围出现在 $\log K_{ow}$ 6~8。Tomar等^[58]研究发现,胡萝卜和红薯对立痛定、拉莫三嗪等非离子型药物的吸收远高于美托洛尔、双氯芬酸钠等离子型药物。

有研究者通过温室土培实验发现,玉米对离子型化合物全氟辛烷磺酸(PFOS)和全氟辛酸(PFOA)也具有吸收作用,随后通过水培实验发现玉米对PFOS的吸收是不需要能量的被动运输过程,但需要水通道蛋白和阴离子通道等载体蛋白的参与,而对PFOA的吸收是一个需要能量供应的主动运输过程,而且还需要特定的阴离子通道参与。另外,有机污染物的分子体积和疏水性又会影响生物对污染物分子的利用能力,进而影响其生物有效性。有研究认为分子体积较大的污染物很难进入生物薄膜,而疏水性较强的污染物很难进入肠内上皮细胞。其次,有研究认为有机污染物的空间构象会对其在土壤表面的吸附产生一定的影响,进而影响其生物有效性。Ehlers等^[14]通过比较不同空间构象的PCBs在土壤上吸附能力的差异,发现平面结构的PCBs分子更易于被土壤有机质吸附。

2.4 老化时间

老化是指增加污染物和土壤的接触时间。作用时间越长,污染物与土壤成分的结合越强烈。很多研究表明,随着污染物与土壤接触时间的延长,土壤中有机污染物的生物有效性、毒性效应、生物降解性及污染土壤的生物修复效率都迅速下降^[1,59]。在实际的田间试验中也可以观察到老化过程中有机污染物生物可利用性的明显降低,在一个49年前施用DDT的田间土壤中,相对于新加入的污染物来说,只有30%、12%、43%的DDT、DDE和滴滴涕(DDD)能够被蚯蚓利用和富集,28%、34%的狄氏剂能够被生物利用^[60]。很多实验室的研究也证实了老化后的土壤有机污染物对于微生物的生物有效性明显低于未老化的土壤有机污染物,老化后土壤动物对于萘、菲、阿特拉津^[61]、蒽、荧蒽和芘^[62]的富集量明显降低。但是这种生物有效性的降低速率会逐渐变慢最终达到一个稳态值后不再有明显的下降^[1],而达到稳态这一个过程所需时间可能是几天、几周或者数年^[63]。

3 生物有效性的预测方法

土壤中污染物的生物有效性是多个过程连续作用的结果,影响因素复杂,如何建立一个可靠的预测方法,为生态风险评估提供实用的技术,是该领域研究的一个重要方面。土壤中有机污染物生物有效性的评价方法主要包括化学方法和生物学方法两大类。

3.1 生物学方法

生物方法评价污染物生物有效性可分为直接和间接两种。其中,直接评价方法是指将生物体直接暴露于污染土壤

中,待富集平衡后直接测定生物体内富集污染物的含量或微生物矿化的污染物的含量。这种方法将土壤中生物因素(例如生物的新陈代谢)与非生物因素(如pH值、有机质含量)等影响生物有效的因素综合起来考虑,可以准确测定土壤中污染物对生物的有效性。

常用的土壤生物包括土壤动物、土壤微生物和土壤植物等。蚯蚓是与土壤密切接触的生物之一,对多种污染物反应灵敏,因此很多研究采用蚯蚓作为试验物种。常用的测定蚯蚓对土壤中有机污染物生物有效性的方法有两种:生物蓄积法和临界机体残留法(critical body residues, CBRs)。

生物蓄积法是将蚯蚓直接暴露于污染土壤中,待富集平衡后,直接测定蚯蚓体内污染物的含量。进入蚯蚓体内的污染物,一部分进入储存组织,其他的进入蚯蚓体内的毒性作用位点。当蚯蚓体内毒性作用位点的污染物浓度低于毒性阈值时,不足以对蚯蚓产生毒性作用^[64]。CBRs是指当蚯蚓暴露于致死或半致死浓度的土壤时,蚯蚓体内富集的污染浓度,该方法测定的是当蚯蚓体内毒性位点的污染物浓度高于毒性阈值时,蚯蚓体内的污染物总量^[65],能将有机污染物的毒性和生物富集作用结合在一起。另外,近年来生物标记法作为间接评价生物有效性的方法也受到越来越多的关注。生物标记法是指当生物体暴露于污染土壤时,污染物会引起生物体大分子、细胞或生理的改变,这些生理效应与土壤污染物的量之间有明显的剂量-效应关系。因此,通过测定这些生物效应可间接地反映有机污染物的生物有效性。目前,利用生物法评价土壤中污染物生物有效性存在的主要问题是试验周期较长,实验物种间差异及实验条件影响较大。

3.2 化学方法

传统的化学方法主要是指激烈的提取方法,一般称为总量或耗竭式提取,如索氏提取、超声提取、加速溶剂萃取、超临界流体萃取等,这些方法往往提取了土壤中所有相态的污染物,导致过高地估计其生物有效性,不能客观地评价污染物的生态风险^[66]。所以人们试图用部分提取方法来反映土壤中有机污染物生物有效性部分,温和溶剂萃取、环糊精提取、Tenax树脂提取等是常用的方法。其中,温和溶剂萃取被大量地应用于评价疏水性有机污染物(hydrophobic organic compounds, HOCs)在固相中的生物有效性。各种不同的溶剂,特别是极性溶剂被用作萃取剂。温和溶剂萃取的优点在于方法简便、可操作性强,但也受到溶剂类型、固水比、提取时间等操作条件的限制。

环糊精是一系列天然无毒的环状低聚糖的总称,它具有一个外亲水内疏水的环状纳米尺寸空腔,可以作为主体分子选择性的包合客体污染物,生成水溶性的包合物,从而增加其溶解性和稳定性。其中,HPCD是环糊精的一类衍生物,常被用于评价多环芳烃(PAHs)、有机氯农药(OCPs)、多氯联苯(PCBs)和脂肪烃等在土壤或沉积物中的生物有效性^[67-68]。HPCD提取的主要优势在于采样过程中,无需附加装置,快速

易行,但HPCD的提取容量限制会低估生物有效性;有研究者进一步开发了吸附性生物有效性提取(sorptive bioaccessibility extraction, SBE)方法,该方法在HPCD提取时引入高吸附容量的聚合物,连续吸附HPCD溶液中的目标物,避免因HPCD吸附量饱和而造成的低估^[69]。

Tenax是一种对疏水性有机污染物极具亲和力的多孔聚合物。Tenax颗粒本身质地轻,密度小于水,离心后一般浮于提取液表面,易于过滤分离回收,同时可以耐高温,因此被认为是较好的吸附剂,目前被广泛应用于不同环境介质中疏水性有机污染物的生物有效性评价^[70]。本实验室利用Tenax提取技术对不同土壤中苾的生物有效性进行预测,发现不同土壤中苾的解吸百分率与蚯蚓体内苾的浓度存在较明显的相关关系($R^2=0.935$, $n=6$);而关于HBCDs的研究则发现,土壤中Tenax可提取的快速解吸部分(Frap)与蚯蚓体内HBCDs的浓度存在一定的相关关系($R^2>0.775$, $n=5\times 6$)。

为了进一步提高化学预测手段的准确性,人们又进行了仿生技术的研究,进一步提出了被动采样方法。被动采样包括了所有以非耗竭方式测定污染物从基质自由流动到采样器的方法。这种方法通过使分析物选择性分配和吸附到替代相,而不断从土壤中解吸,达到平衡后,通过计算孔隙水中的自由溶解态浓度,预测生物有效浓度^[71]。目前开发应用的方法有固相微萃取(solid phase microextraction, SPME)、聚甲醛采样(polyoxymethylene samplers, POM)、半透膜被动采样(semi-permeable membrane device, SPMD)等技术。其中,SPME是一根涂有薄层聚合物的玻璃棒或硅棒,当与样品接触时,有机污染物通过扩散被吸收入聚合物相。由于棒上的聚合物涂层很薄,SPME采样通常是非耗竭性的,不会显著改变样品基质的相平衡(相比于其他方法),另外SPME在样品采集准备过程中几乎不需要溶剂或溶剂消耗量极少^[72]。但是使用SPME评价生物有效性也需考虑可能存在的表面生物淤积,基质效应以及采样平衡时间^[73]。

SPMD通常由低密度聚乙烯膜管,内部填充一层中性、大分子量脂类如三油酸甘油酯构成,标准化的SPMD长91.4 cm,宽2.5 cm,内含1 mL三油酸甘油酯,其他尺寸的SPMD的膜脂比也维持在 $100\text{ cm}^2/\text{g}$ 。SPMD被广泛用于模拟水生生物对于持久性有机污染物富集,它最重要特点是,三油酸甘油酯与生物体内一些种类的脂肪相似,这种亲脂性溶剂使得SPMD可以用来模拟生物富集的过程,从而评价生物有效性。本实验室提出了基于半透膜被动采样技术SPMD的微萃取方法-SPM-ME(Semi-permeable membrane based micro-extraction)^[74],减小SPMD中三油酸甘油酯的体积,避免过高估计生物可利用性,并将其应用于测定间隙水中的污染物浓度。随后,将其用于富集土壤体系中的苾,并与蚯蚓富集法相比较,发现SPM-ME内苾的浓度与蚯蚓体内苾的浓度存在较明显的相关关系($R^2=0.935$, $n=18$)。

4 结论与展望

基于生物有效性对土壤中污染物环境风险评价和生物修复技术的重要影响,如何准确地预测污染物生物有效性是环境科学领域的一个重点研究方向。土壤是一个复杂的体系,进入土壤的有机污染物以不同的作用力结合在土壤的不同微观结构上,结合状态发生了高度分化,进而表现出不同的生物有效性。土壤的不同理化性质、动物种类及污染物性质都会对污染物的生物有效性产生重要影响,而当前有关土壤中有机污染物生物有效性影响因素的研究尚多集中于对实验现象的描述和表征,对于关键因素和作用机理的研究仍待深化。

在生物有效性的评估预测技术研究中,面临着化学方法不能如实反映污染物生物有效性,已有的仿生技术又存在一定局限性的问题,而生物方法又存在因物种而异,难以比较的困难。因此,生物有效性的评价手段应从以下两个方向寻求突破和发展:一方面,对已有的模拟生物利用的仿生技术进行完善,开发新型的仿生技术,尝试两种或更多手段的联用;另一方面,寻找最优的生物测定方法群,建立统一的标准体系。

参考文献(References)

- [1] Alexander M. Aging, bioavailability, and overestimation of risk from environmental pollutants[J]. *Environmental Science and Technology*, 2000, 34(20): 4259-4265.
- [2] Semple K T, Doick K J, Jones K C, et al. Defining bioavailability and bioaccessibility of contaminated soil and sediment is complicated[J]. *Environmental Science and Technology*, 2004, 38(12): 228-231.
- [3] 周启星, 罗义. 污染生态化学[M]. 北京: 科学出版社, 2011.
Zhou Qixing, Luo Yi. *Pollution ecochemistry*[M]. Beijing: Science Press, 2011.
- [4] Rostami I, Juhasz A L. Assessment of persistent organic pollutant (POP) bioavailability and bioaccessibility for human health exposure assessment: A critical review[J]. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 2011, 41(7): 623-656.
- [5] Ehlers L J, Luthy R G. Peer reviewed: contaminant bioavailability in soil and sediment[J]. *Environmental Science and Technology*, 2003, 37(15): 295-302.
- [6] Chiou C T, Malcolm R L, Brinton T I, et al. Water solubility enhancement of some organic pollutants and pesticides by dissolved humic and fulvic acids[J]. *Environmental Science and Technology*, 1986, 20(5): 502-508.
- [7] Murphy E M, Zachara J M, Smith S C. Influence of mineral-bound humic substances on the sorption of hydrophobic organic compounds[J]. *Environmental Science and Technology*, 1990, 24(10): 1507-1516.
- [8] Conte P, Zena A, Pilidis G, et al. Increased retention of polycyclic aromatic hydrocarbons in soils induced by soil treatment with humic substances[J]. *Environmental Pollution*, 2001, 112(1): 27-31.
- [9] Yao F X, Gui F Y, Fang W, et al. Aging activity of DDE in dissimilar rice soils in a greenhouse experiment[J]. *Chemosphere*, 2008, 71(6): 1188-1195.
- [10] Huang Q, Liu B R, Hosiana M, et al. Bioavailability of 2, 4, 6-Trinitrotoluene (TNT) to earthworms in three different types of soils in China[J]. *Soil and Sediment Contamination*, 2016, 25(1): 38-49.
- [11] Hatzinger P B, Alexander M. Effect of aging of chemicals in soil on their biodegradability and extractability[J]. *Environmental Science and Technology*, 1995, 29(2): 537-545.
- [12] Chiou C T, Peters L J, Freed V H. A physical concept of soil-water equilibria for nonionic organic compounds[J]. *Science*, 1979, 206(4420): 831-832.
- [13] Chiou C T, Porter P E, Schmedding D W. Partition equilibriums of nonionic organic compounds between soil organic matter and water[J]. *Environmental Science and Technology*, 1983, 17(4): 227-231.
- [14] Ehlers G A, Loibner A P. Linking organic pollutant (bio)availability with geosorbent properties and biomimetic methodology: A review of geosorbent characterisation and (bio)availability prediction[J]. *Environmental Pollution*, 2006, 141(3): 494-512.
- [15] Watanabe N, Schwartz E, Scow K M, et al. Relating desorption and biodegradation of phenanthrene to SOM structure characterized by quantitative pyrolysis GC-MS[J]. *Environmental Science and Technology*, 2005, 39(16): 6170-6181.
- [16] Lu L, Zhu L. Effect of soil components on the surfactant-enhanced soil sorption of PAHs[J]. *Journal of Soils and Sediments*, 2012, 12(2): 161-168.
- [17] Liu Z, He Y, Xu J, et al. The ratio of clay content to total organic carbon content is a useful parameter to predict adsorption of the herbicide butachlor in soils[J]. *Environmental Pollution*, 2008, 152(1): 163-71.
- [18] Huang Y, Liu Z, He Y, et al. Quantifying effects of primary parameters on adsorption-desorption of atrazine in soils[J]. *Journal of Soils and Sediments*, 2013, 13(1): 82-93.
- [19] Haderlein S B, Schwarzenbach R P. Adsorption of substituted nitrobenzenes and nitrophenols to mineral surfaces[J]. *Environmental Science and Technology*, 1993, 27(2): 316-326.
- [20] Weissmahr K W, Haderlein S B, Schwarzenbach R P. In situ spectroscopic investigations of adsorption mechanisms of nitroaromatic compounds at clay minerals[J]. *Environmental Science and Technology*, 1996, 31(1): 240-247.
- [21] Huang W, Schlautman M A, Weber W J. A Distributed reactivity model for sorption by soils and sediments. 5. The influence of near-surface characteristics in mineral domains[J]. *Environmental Science Technology*, 1996, 30(10): 2993-3000.
- [22] Ukrainczyk L, Rashid N. Irreversible sorption of nicosulfuron on clay minerals[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 1995, 43(4): 855-857.
- [23] Wen B, Li R J, Zhang S, et al. Immobilization of pentachlorophenol in soil using carbonaceous material amendments[J]. *Environmental Pollution*, 2009, 157(3): 968-974.
- [24] Kookana R S. The role of biochar in modifying the environmental fate, bioavailability, and efficacy of pesticides in soils: A review. *Soil Res [J]. Australian Journal of Soil Research*, 2010, 48(7): 627-637.
- [25] Sun X, Ghosh U. PCB bioavailability control in *Lumbricus variegatus* through different modes of activated carbon addition to sediments [J]. *Environmental Science and Technology*, 2007, 41(13): 4774-4780.
- [26] Denyes M J, Langlois V S, Rutter A, et al. The use of biochar to reduce soil PCB bioavailability to *Cucurbita pepo* and *Eisenia fetida*[J]. *Science of the Total Environment*, 2012, 437(20): 76-82.
- [27] Towell M G, Browne L A, Paton G I, et al. Impact of carbon nanomaterials on the behaviour of ¹⁴C-phenanthrene and ¹⁴C-benzo-[a] pyrene

- in soil[J]. *Environmental Pollution*, 2011, 159(3): 706–715.
- [28] Kalbitz K, Solinger S, Park J H, et al. Controls on the dynamics of dissolved organic matter in soils: A review[J]. *Soil Science*, 2000, 165(4): 277–304.
- [29] Kalbitz K, Wennrich R. Mobilization of heavy metals and arsenic in polluted wetland soils and its dependence on dissolved organic matter [J]. *Science of the Total Environment*, 1998, 209(1): 27–39.
- [30] Williams C F, Agassi M, Letey J, et al. Facilitated transport of napropamide by dissolved organic matter through soil columns[J]. *Soil Science Society of America Journal*, 2000, 64(2): 590–594.
- [31] Zhou W J, Zhu L Z. Solubilization of pyrene by anionic–nonionic mixed surfactants[J]. *Journal of Hazardous materials*, 2004, 109(1–3): 213–220.
- [32] Gelineer W J, Zhao X, Girard M, et al. Hydraulic conductivity of soil sorptive zones created by in situ injection of a cationic surfactant[J]. *Journal of Environmental Engineering–Asce*, 2006, 132(12): 1659–1663.
- [33] Hernandez–Soriano M C, Pena AMingorance M D. Retention of organophosphorous insecticides on a calcareous soil modified by organic amendments and a surfactant[J]. *Science of the Total Environment*, 2007, 378(1–2): 109–113.
- [34] Aryal M, Liakopoulou–Kyriakides M. Biodegradation and kinetics of phenanthrene and pyrene in the presence of nonionic surfactants by arthrobacter strain sphe3[J]. *Water Air and Soil Pollution*, 2013, 224(7): 1426.
- [35] Gao Y, Shen Q, Ling W, et al. Uptake of polycyclic aromatic hydrocarbons by *Trifolium pretense* L. from water in the presence of a nonionic surfactant[J]. *Chemosphere*, 2008, 72(4): 636–643.
- [36] Iqbal J, Metosh–Dickey C, Portier R J. Temperature effects on bioremediation of PAHs and PCP contaminated south Louisiana soils: A laboratory mesocosm study[J]. *Journal of Soils and Sediments*, 2007, 7(3): 153–158.
- [37] Kottler B D, Alexander M. Relationship of properties of polycyclic aromatic hydrocarbons to sequestration in soil[J]. *Environmental Pollution*, 2001, 113(3): 293–298.
- [38] Brusseau M L, Wood A L, Rao P S C. Influence of organic cosolvents on the sorption kinetics of hydrophobic organic chemicals[J]. *Environmental Science and Technology*, 2002, 25(5): 903–910.
- [39] Collins C, Fryer M, Grosso A. Plant uptake of non–ionic organic chemicals[J]. *Environmental Science and Technology*, 2006, 40(1): 45–52.
- [40] Carter L J, Harris E, Williams M, et al. Fate and uptake of pharmaceuticals in soil–plant systems[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2014, 62(4): 816–825.
- [41] Li B, Yao T Q, Sun H W, et al. Diastereomer– and enantiomer–specific accumulation, depuration, bioisomerization, and metabolism of hexabromocyclododecanes (HBCDs) in two ecologically different species of earthworms[J]. *Science of the Total Environment*, 2015, 542(Pt A): 427–434.
- [42] Peters R, Kelsey J W, White J C. Differences in p,p'–DDE bioaccumulation from compost and soil by the plants *cucurbita pepo* and *cucurbita maxima* and the earthworms *Eisenia fetida* and *Lumbricus terrestris* [J]. *Environmental Pollution*, 2007, 148(2): 539–545.
- [43] Tang J, Carroquino M J, Robertson B K, et al. Combined effect of sequestration and bioremediation in reducing the bioavailability of polycyclic aromatic hydrocarbons in soil[J]. *Environmental Science and Technology*, 1998, 32(22): 3586–3590.
- [44] Liste H H, Alexander M. Butanol extraction to predict bioavailability of PAHs in soil[J]. *Chemosphere*, 2002, 46(7): 1011–1017.
- [45] Hickman Z A, Reid B J. Earthworm assisted bioremediation of organic contaminants[J]. *Environment International*, 2008, 34(7): 1072–1081.
- [46] Horn M A, Schramm A, Drake H L. The earthworm gut: An ideal habitat for ingested N₂O–producing microorganisms[J]. *Applied and Environmental Microbiology*, 2003, 69(3): 1662–1669.
- [47] Drake H L, Horn M A. Earthworms as a transient heaven for terrestrial denitrifying microbes: A review[J]. *Engineering in Life Sciences*, 2006, 6(3): 261–265.
- [48] Binet F, Kersante A, Munier–Lamy C, et al. Lumbricid macrofauna alter atrazine mineralization and sorption in a silt loam soil[J]. *Soil Biology and Biochemistry*, 2006, 38(6): 1255–1263.
- [49] Kersante A, Martin–Laurent F, Soulas G, et al. Interactions of earthworms with atrazine–degrading bacteria in an agricultural soil[J]. *FEMS Microbiology Ecology*, 2006, 57(2): 192–205.
- [50] Pan X, Yang J, Mu S, et al. Fluorescent properties and bifenthrin binding behavior of maize (*Zea mays* L.) seedling root exudates[J]. *European Journal of Soil Biology*, 2012, 50: 106–108.
- [51] Luo L, Zhang S, Shan X Q, et al. Oxalate and root exudates enhance the desorption of p,p'–DDT from soils[J]. *Chemosphere*, 2006, 63(8): 1273–1279.
- [52] Lu X, Reible D D, Fleegeer J W. Relative importance of ingested sediment versus pore water as uptake routes for PAHs to the deposit–feeding oligochaete *ilyodrilus templetoni*[J]. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 2004, 47(2): 207–214.
- [53] Simonich S L, Hites R A. Organic pollutant accumulation in vegetation [J]. *Environmental Science and Technology*, 1995, 29(12): 2905–14.
- [54] Huang H, Zhang S, Christie P. Plant uptake and dissipation of PBDEs in the soils of electronic waste recycling sites[J]. *Environmental Pollution*, 2011, 159(1): 238–243.
- [55] Inoue J, Chamberlain K, Bromilow R H. Physicochemical factors affecting the uptake by roots and translocation to shoots of amine bases in barley[J]. *Pesticide Science*, 1998, 54(1): 8–21.
- [56] Trapp S. Modelling uptake into roots and subsequent translocation of neutral and ionisable organic compounds[J]. *Pest Management Science*, 2000, 56(9): 767–778.
- [57] Zhang Y, Luo X J, Mo L, et al. Bioaccumulation and translocation of polyhalogenated compounds in rice (*Oryza sativa* L.) planted in paddy soil collected from an electronic waste recycling site, South China[J]. *Chemosphere*, 2015, 137(25–32).
- [58] Malchi T, Maor Y, Tadmor G, et al. Irrigation of root vegetables with treated wastewater: evaluating uptake of pharmaceuticals and the associated human health risks[J]. *Environmental Science and Technology*, 2014, 48(16): 9325–9333.
- [59] Xiaoyang X, Hongwen S, Simpson M J. Concentration– and time–dependent sorption and desorption behavior of phenanthrene to geosorbents with varying organic matter composition[J]. *Chemosphere*, 2010, 79(8): 772–778.
- [60] Steinberg S M, Pignatello J J, Sawhney B L. Persistence of 1,2–dibromoethane in soils: entrapment in intraparticle micropores[J]. *Environmental Science and Technology*, 1987, 21(12): 1201–1208.
- [61] Kelsey J W, Alexander M. Declining bioavailability and inappropriate estimation of risk of persistent compounds[J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 1997, 16(3): 582–585.
- [62] Tang J X, Carroquino M J, Robertson B K, et al. Combined effect of

- sequestration and bioremediation in reducing the bioavailability of polycyclic aromatic hydrocarbons in soil[J]. *Environmental Science and Technology*, 1998, 32(22): 3586–3590.
- [63] Chung N H, Alexander M. Differences in sequestration and bioavailability of organic compounds aged in dissimilar soils[J]. *Environmental Science and Technology*, 1998, 32(7): 855–860.
- [64] Saint-Denis M, Narbonne J F, Arnaud C, et al. Biochemical responses of the earthworm *Eisenia fetida andrei* exposed to contaminated artificial soil: Effects of benzo(a)pyrene[J]. *Soil Biology and Biochemistry*, 1999, 31(13): 1837–1846.
- [65] van der Heijden S A, Hermens J L M, Sinnige T L, et al. Determining High-quality critical body residues for multiple species and chemicals by applying improved experimental design and data interpretation concepts[J]. *Environmental Science and Technology*, 2015, 49(3): 1879–1887.
- [66] Gomez-Eyles J L, Collins C D, Hodson M E. Relative proportions of polycyclic aromatic hydrocarbons differ between accumulation bioassays and chemical methods to predict bioavailability[J]. *Environmental Pollution*, 2010, 158(1): 278–284.
- [67] Doick K J, Clasper P J, Urmann K, et al. Further validation of the HPCD-technique for the evaluation of PAH microbial availability in soil[J]. *Environmental Pollution*, 2006, 144(1): 345–354.
- [68] Rhodes A H, McAllister L, Semple K T. Linking desorption kinetics to phenanthrene biodegradation in soil[J]. *Environmental Pollution*, 2010, 158(5): 1348–1353.
- [69] Gouliarmou V, Mayer P. Sorptive bioaccessibility extraction (SBE) of soils: Combining a mobilization medium with an absorption sink[J]. *Environmental Science and Technology*, 2012, 46(19): 10682–10689.
- [70] Xu Y, Spurlock F, Wang Z, et al. Comparison of five methods for measuring sediment toxicity of hydrophobic contaminants[J]. *Environmental Science and Technology*, 2007, 41(24): 8394–8399.
- [71] Brand E, Lijzen J, Peijnenburg W, et al. Possibilities of implementation of bioavailability methods for organic contaminants in the Dutch Soil Quality Assessment Framework[J]. *Journal of Hazardous materials*, 2013, 261: 833–839.
- [72] You J, Harwood A D, Li H, et al. Chemical techniques for assessing bioavailability of sediment-associated contaminants: SPME versus Tenax extraction[J]. *Journal of Environmental Monitoring*, 2011, 13(4): 792–800.
- [73] Laak T L, Busser F J M, Hermens J L M. Poly(dimethylsiloxane) as passive sampler material for hydrophobic chemicals: Effect of chemical properties and sampler characteristics on partitioning and equilibration times[J]. *Analytical Chemistry*, 2008, 80(10): 3859–3866.
- [74] 徐晓阳, 孙红文, 张志远. 半透膜微萃取方法的建立及其在测定土壤间隙水中憎水性有机污染物的应用[J]. *农业环境科学学报*, 2010, 29(4): 801–805.
- Xu Xiaoyang, Sun Hongwen, Zhang Zhiyuan. Semi-permeable membrane based micro-extraction technique and its application in the determination of hydrophobic organic contaminants in soil pore-water[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2010, 29(4): 801–805.

Meaning and progresses of studies on bioavailability of organic contaminants in soil

LI Bing, YAO Tianqi, SUN Hongwen

College of Environmental Science and Engineering, Nankai University, Tianjin 300071, China

Abstract Once an organic contaminant enters the soil, it will interact with the soil constituents, changing its existing state in the soil, which in turns will reduce the mobility, the bioavailability and the chemical reactivity to a certain extent and will have significant impacts on the risks of organic contaminants to the environment and the ecosystems as well as on the efficiencies of remediation technologies. The changes in the mobility, the bioavailability and the chemical reactivity are related with each other but have their own features. The bioavailability of the organic contaminants depends not only on the existing state of the contaminant in the soil but also on the absorption process of the organisms, and hence, there are many different understandings among different research fields about the meaning of bioavailability. In this paper, the recent research progresses on the bioavailability of the organic contaminants in the soil are reviewed from the view of the interactions between the soil and the organic contaminants. The meaning of the bioavailability is discussed, and different evaluation methods are compared. In addition, the impacts of the soil media factors, the soil organisms, the chemical properties and the aging on the bioavailability of the organic contaminants in the soil are highlighted.

Keywords organic contaminants; bioavailability; soil

(编辑 祝叶华)