

Tenax-TA 提取和固相微萃取预测土壤中 PAHs 对蚯蚓的生物有效性

李娜^{1,2} 郭美霞^{1,2} 巩宗强^{1*} 赵然然^{1,3}

(¹中国科学院沈阳应用生态研究所, 沈阳 110016; ²中国科学院大学, 北京 100049; ³上海应用技术学院, 上海 201418)

摘要 为了准确预测土壤中多环芳烃(PAHs)的生物有效性,采用 Tenax-TA 提取和固相微萃取(SPME)法提取焦化厂土壤中的 PAHs,并评价 PAHs 对赤子爱胜蚯蚓(*Eisenia fetida*)的生物有效性,分析 PAHs Tenax-TA 快速解吸组分提取量和 SPME 预测量与蚯蚓体内含量的差异及相关关系。结果表明:蚯蚓体内蓄积的 PAHs 浓度与土壤中 PAHs 浓度、SPME 预测浓度、Tenax-TA 快速解吸组分提取量均存在显著相关关系(R^2 分别为 0.88、0.55 和 0.94),但与土壤中孔隙水浓度不存在明显的相关性;SPME 预测高估了蚯蚓体内 PAHs 的浓度,而 Tenax-TA 快速解吸组分提取与蚯蚓体内浓度的比值接近于 1;Tenax-TA 快速提取量比 SPME 纤维丝能更好地预测焦化厂土壤中 PAHs 对蚯蚓的生物有效性,这为 PAHs 污染土壤的环境风险评价和修复提供了理论依据。

关键词 Tenax; 固相微萃取; 多环芳烃; 焦化厂土壤

Prediction of the bioavailability of PAHs in earthworms by Tenax-TA and solid phase microextraction. LI Na^{1,2}, GUO Mei-xia^{1,2}, GONG Zong-qi^{1*}, ZHAO Ran-ran^{1,3} (¹Institute of Applied Ecology, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016, China; ²University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China; ³Shanghai Institute of Technology, Shanghai 201418, China).

Abstract: In order to accurately predict the bioavailability of PAHs in coking plant soil, Tenax-TA extraction of PAH fast desorption fraction and solid phase microextraction (SPME) were applied in this study to predict the PAHs concentration in earthworms (*Eisenia fetida*), and the data were compared with measured PAHs concentration in earthworms to analyze their difference and correlation. The results showed that the PAHs concentrations measured in earthworms were linearly related with those in bulk soil and those predicted by SPME and Tenax ($R^2=0.88, 0.55$ and 0.94 , respectively). There was no relationship between the PAHs concentration in earthworms and that in soil pore water predicted by SPME. While SPME somewhat overestimated PAHs concentration in earthworms, Tenax predicted it with a ratio nearly to 1 : 1, which indicates that Tenax-TA extraction of PAH fast desorption fraction in coking plant soil may serve as a better predictor to assess PAHs bioavailability. Our results provided a theoretical basis for the environmental risk evaluation and remediation of PAHs polluted soil.

Key words: Tenax; solid phase microextraction; polycyclic aromatic hydrocarbons; coking plant soil.

多环芳烃(PAHs)是一类有 2 个或 2 个以上苯环构成的典型有机污染物(赵百锁等,2008),具有致畸、致癌、致突变的效应,危害土壤生态系统及人

体健康。PAHs 具有在不同相中分布不同的特性,其总浓度通常不能直接反映其生态风险,因而污染物的生物有效性问题成为环境科学领域的研究热点之一(Riding *et al.*, 2013; Salehi *et al.*, 2015; 于艳新等,2015)。

PAHs 生物有效性的评价方法主要分为化学法和生物法(林纪旺, 2011), 许多研究通过将生物体内富集的污染物浓度与用各种化学提取方法得到的相应浓度作比较, 来评价土壤中污染物的生物有效性。其中以蚯蚓作为模式生物以及 Tenax-TA 提取和固相微萃取(SPME)技术来评价土壤中有机污染物的生物有效性已经被证明是行之有效的方法(Harwood *et al.*, 2012)。Mehler 等(2011)用 SPME 和 Tenax 评价了 3 种不同粒径沉积物中 PCBs、DDE 和 BDE 对蚯蚓的生物有效性, 均获得了较高的相关系数。

Tenax-TA 提取的理论基础是, 有机污染物的快速解吸部分是最具有生物有效性的部分(You *et al.*, 2011), 通过提取这部分污染物来评估其生物有效性。吕正勇等(2011)利用 Tenax-TA 提取来自 9 个老化农田土壤中的多环芳烃, 并与蚯蚓体内 PAHs 的浓度进行相关性分析, 发现 Tenax 6 h 提取可以较准确地反映土壤中 PAHs 的真实环境风险。SPME 是一种被动采样技术, 可利用采样膜对污染物的亲和性模拟污染物穿透生物膜而进入生物体的分配平衡过程(Difilippo *et al.*, 2010)。当前的 SPME 分析通常都和生物富集相结合来研究环境中有机污染物的生物有效性(Smith *et al.*, 2009; Yang *et al.*, 2009)。Gomez-Eyles 等(2012)用 4 种提取方法评价了农田污染土壤 PAHs 对蚯蚓和黑麦草的生物有效性, 认为 SPME 是预测生物蓄积量较准确的方法。

Tenax 提取和 SPME 都可以用来评价土壤 PAHs 的生物有效性, 但在国内, 用 Tenax 和 SPME 以及蚯蚓等模式生物联合起来评价焦化厂土壤中 PAHs 生物有效性的研究却鲜有报道。本研究以赤子爱胜蚓(*Eisenia fetida*)为供试生物, 用蚯蚓体内 PAHs 的生物蓄积量来表征 PAHs 生物有效性, 用 Tenax-TA 提取和 SPME 评价 PAHs 对蚯蚓的生物有效性, 计算蚯蚓-土壤富集因子, 分析多环芳烃总浓度、孔隙水浓度、快速解吸量与蚯蚓蓄积量之间的相关性, 探究 Tenax-TA 提取和 SPME 技术评价 PAHs 生物有效性的可行性, 为寻找快速有效的评价土壤中多环芳烃生物有效性的方法提供依据。

1 材料与方 法

1.1 供试土壤与生物

供试土壤: 采自北京某焦化厂表层土壤, 过 2 mm

表 1 污染土壤的理化性质

Table 1 The physicochemical properties of polluted soil

土壤质地 (%)			pH	总氮 ($\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$)	总碳 ($\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$)
砂粒	粉粒	黏粒			
60.7	17.9	21.4	7.2	60	141

尼龙筛以除去大颗粒杂质。土壤理化性质见表 1。

供试生物: 赤子爱胜蚓, 购自沈阳农业大学。

1.2 试剂与仪器

1.2.1 试剂 丙酮, 分析纯, 沈阳经济技术开发区试剂厂生产; 二氯甲烷, 分析纯, 天津市富宇精细化工有限公司生产; 乙腈, 色谱纯, Sigma-Aldrich 公司生产; Millipore 超纯水, 电阻率 $18.2 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$; Tenax-TA (60~80 目), 美国 CNW 公司生产; 一次性聚二甲基硅氧烷(PDMS)涂层的纤维丝(直径 $110 \mu\text{m}$, 涂层厚度 $28.5 \mu\text{m}$, 体积 $13.5 \mu\text{L} \cdot \text{m}^{-1}$), 美国 Polymicro Technologies 生产。

1.2.2 仪器 旋转蒸发器(RE-3000, 日本东京); 冷冻干燥机, 北京博医康实验仪器有限公司; Sartorius 电子天平(BP-221S, 德国赛多利斯); 空气恒温振荡器(HZQ-C, 中国哈尔滨); 超声仪(KQ-250B, 中国江苏); 高效液相色谱仪(安捷伦 1200 系列), 美国安捷伦科技有限公司生产, 色谱柱为 C-18 柱(ZORBAX Eclipse)。

1.3 土壤中的 PAHs 浓度测定

PAHs 浓度的测定参照刘丹等(2012): 称 1 g 污染土壤于 50 mL 蓝盖瓶中, 加入 20 mL 丙酮, 15 mL 二氯甲烷, 10 mL 15% 的氯化钠溶液, 盖好盖子置于摇床($120 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$, $25 \text{ }^\circ\text{C}$)振荡 16 h。取出静置 1 h, 吸取 10 mL 有机相于小烧杯中, 置于通风橱内, 氮气吹干后用 2 mL 乙腈定容, 用液相色谱仪测定 PAHs 浓度。

1.4 蚯蚓暴露实验

蚯蚓暴露实验参照文献 Tang 等(2002)并略有改进: 准确称取 20 g 污染土壤样品置于 50 mL 烧杯中, 加入 5 条带有环带的健康成年蚯蚓(湿重约 300 mg), 烧杯用铝箔封口, 并在铝箔上打数个孔, 以保持土壤中的氧气供应。定期浇水保持 60% 左右的最大持水量, $22 \text{ }^\circ\text{C}$ 培养 14 d, 取出蚯蚓并用去离子水清洗, 在装有潮湿滤纸的玻璃杯中净化 24 h, 吸水纸吸干水分, 称量 5 条蚯蚓重量。然后将蚯蚓冷冻干燥 6 h, 称重后将蚯蚓与大约 1 g (约为蚯蚓干重的 5 倍)无水硫酸钠混合研磨, 放入索氏萃取器中, $60 \text{ }^\circ\text{C}$ 70 mL 二氯甲烷和正己烷(体积比 1:1)萃取 24

h, 收集萃取液, 旋转蒸发, 氮气吹干后用 2 mL 乙腈定容, 用液相色谱仪测定 PAHs 浓度。

生物-土壤积累因子 (biota-soil accumulation factors, BSAFs), 可反映生物对土壤中污染物的蓄积程度。蚯蚓对土壤中 PAHs 的 BSAFs 计算式为:

$$\text{BSAFs} = C_{\text{worm}} / C_{\text{soil}} \quad (1)$$

式中, C_{worm} 指蚯蚓体内 PAHs 浓度 ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$), C_{soil} 指土壤中 PAHs 浓度 ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)。

1.5 SPME 法评价 PAHs 对蚯蚓的生物有效性

参照郭美霞等 (2013) 的研究方法: 称 4 g 土样于玻璃管中, 加入 4 根 4 cm 的 PDMS 纤维丝和 4 mL $10 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaN_3 溶液。加盖密封后置于摇床 ($120 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$, $25 \text{ }^\circ\text{C}$) 振荡 10 d, 用镊子取出纤维丝并用湿巾擦干后放入索氏提取仪中, $55 \text{ }^\circ\text{C}$ 二氯甲烷提取 10 h。收集萃取液, 旋转蒸发, 氮气吹干后用 2 mL 乙腈定容, 用液相色谱仪测定 PAHs。根据平衡分配理论和理论 K_{ow} 值, SPME 预测蚯蚓体内 PAHs 的浓度时采用以下方程:

$$C_{\text{worm}} = (C_{\text{SPME}} / K_{\text{SPME-W}}) \text{BCFs} \quad (2)$$

$$\log K_{\text{SPME-W}} = 1.0 \log K_{\text{ow}} - 0.91 \quad (3)$$

$$\log \text{BCFs} = \log K_{\text{ow}} \quad (4)$$

式中: C_{SPME} 指实验测得的纤维丝上的 PAHs 浓度 ($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$); $K_{\text{SPME-W}}$ 指纤维丝-水分配系数, 通过方程 (3) (Mayer *et al.*, 2000) 计算; BCFs 指生物富集因子, 通过方程 (4) (Jager, 1998) 计算; K_{ow} 指辛醇-水分配系数。

SPME 法通过 PAHs 在 PDMS 纤维丝与土壤水之间的平衡分配来预测土壤孔隙水中的 PAHs 浓度, 计算方程为:

$$C_w = C_{\text{SPME}} / K_{\text{SPME-W}} \quad (5)$$

式中, C_w 为土壤孔隙水中 PAH 浓度 ($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$), C_{SPME} 与 $K_{\text{SPME-W}}$ 的说明同方程 (2)。

1.6 Tenax-TA 评价 PAHs 对蚯蚓的生物有效性

采用郭美霞等 (2013) 的方法: 称 1 g 土样于 50 mL 的玻璃离心管中, 加入 0.20 g Tenax-TA, 1 mL $0.001 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 的 NaN_3 溶液和 38 mL 超纯水, 加盖密封后置于摇床 ($120 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$, $25 \text{ }^\circ\text{C}$ 振荡, 2 h、4 h、7 h、12 h、24 h、2 d、4 d、7 d、12 d、30 d 取出离心管 $3000 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 离心 20 min 后用不锈钢药匙取出 Tenax-TA, 去离子水清洗 2 次后用 20 mL 正己烷和丙酮 (体积比为 1:1) 超声提取 3 次, 每次 30 min, 将 3 次提取液混合, 旋转蒸发浓缩至 2 mL, 用氮气

吹干, 2 mL 乙腈定容, 用液相色谱仪测定 PAHs 浓度。

用下式模拟并计算 Tenax-TA 对 PAHs 的快速和慢速解吸分数:

$$S_t / S_0 = F_1 e^{-k_1 t} + F_2 e^{-k_2 t} \quad (6)$$

式中, S_0 和 S_t 为起始点和 t 时间点土壤中 PAHs 的浓度 ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$), F_1 、 F_2 分别为快速、慢速解吸分数, k_1 、 k_2 分别为快速、慢速解吸速率常数 (d^{-1})。

1.7 液相色谱仪分析条件

PAHs 浓度测定采用荧光及紫外检测器进行检测, 色谱条件如下: 柱温 $30 \text{ }^\circ\text{C}$; 以乙腈和水为流动相, 初始 35 min, 乙腈配比由 60% 线性增加到 100%, 以此配比运行 10 min, 在下一个 10 min 之内乙腈配比由 100% 线性减小到 60% 并以此配比运行 5 min; 流速 $0.5 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$; 进样量为 $10 \mu\text{L}$; 各种 PAHs 均在其各自的发射/激发波长下进行测定。

1.8 数据处理

本文中的数据均采用 Excel 2007 和 SigmaPlot 10.0 处理。

2 结果与分析

2.1 土壤中 PAHs 浓度和蚯蚓体内蓄积的 PAHs 浓度

供试土壤样品中 PAHs 浓度和蚯蚓体内蓄积的 PAHs 浓度以及 BSAFs 见表 2。个别多环芳烃 (如萘、蒽等) 因含量低、具有挥发性, 重现性差, 本文未分析。

污染土壤中 PAHs 总量为 $25.57 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 以 4 环为主, 占总量的 60% 左右, 其中荧蒽和芘的含量最高, 分别为 5.69 和 $5.64 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 占总量的 44.3%。与此类似, 蚯蚓体内蓄积的 PAHs 也以 4 环为主, 占总量的 70% 左右。由表 2 可知, 不同的 PAHs 在蚯蚓体内蓄积量与土壤中 PAHs 的比值差异很大, 3 环蓄积程度最小, BSAFs 仅为 0.15~0.16; 4、5 环 BSAFs 为 0.44~0.62, 显著高于 3 环; 6 环的苯并(g,h,i)芘和茚并(1,2,3-cd)芘的 BSAFs 分别为 0.21 和 0.39, 介于 3 环和 4、5 环之间。表明不同环数的 PAHs 在生物体内的蓄积程度不同, 同时也说明以土壤中总 PAHs 来评估其生态风险是不合理的 (Jonker *et al.*, 2007; Lanno *et al.*, 2004)。一般来说, 随着环数的增多, PAHs 的生物有效性降低 (毛健等, 2010), 这与本研究结果不同, 可能是由于蚯蚓在污染土壤中的活动促进了 3 环 PAHs 的降解

(Eijsackers *et al.*, 2001),减小了对蚯蚓的暴露风险,或是因为低环 PAHs 相对低的 K_{ow} 和低脂溶性使得 3 环 PAHs 被蚯蚓排出体外,导致残存于体内的部分减少。并且 PAHs 的生物有效性是由多种因素共同作用的结果,这些因素包括土壤环境和理化性质、PAHs 性质与分子大小 (Oppenhuiz *et al.*, 1990; Cuypers *et al.*, 2002)、生物种类、生物吸收与异化途径等 (陈珊等, 2011)。

分析供试土壤中 PAHs 浓度和蚯蚓体内 PAHs 浓度的线性关系 (图 1),发现蚯蚓蓄积的 PAHs 浓度与所处土壤中的 PAHs 浓度显著正相关 ($R^2 = 0.88$)。Yang 等 (2013) 的实验结果表明,对于 4~6 环的 PAHs,蚯蚓蓄积浓度与土壤浓度不存在显著相关性 ($R^2 < 0.2$);对于 2~3 环的 PAHs,蚯蚓蓄积浓度与土壤浓度显著正相关 ($R^2 = 0.83$),与本文结果

表 2 供试土壤中和蚯蚓体内 PAHs 浓度及 BSAFs
Table 2 Concentrations of PAHs in the soil and earthworm and the BSAFs

PAHs	环数	PAHs 浓度 ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)		BSAFs
		土壤	蚯蚓	
菲 (phen)	3	2.90±0.31	0.45±0.09	0.16
蒽 (ant)	3	0.52±0.04	0.07±0.02	0.15
荧蒽 (flt)	4	5.69±0.66	2.65±0.45	0.49
芘 (pyr)	4	5.64±0.52	3.04±0.45	0.57
苯并(a)蒽 (baa)	4	2.14±0.38	0.88±0.18	0.44
蒎 (chry)	4	1.75±0.30	1.01±0.06	0.61
苯并(b)荧蒽 (bbf)	5	1.93±0.22	0.11±0.17	0.60
苯并(k)荧蒽 (bkf)	5	0.87±0.11	0.51±0.09	0.62
苯并(a)芘 (bap)	5	0.93±0.11	0.45±0.07	0.51
二苯并(a,h)蒽 (daha)	5	0.20±0.04	0.08±0.03	0.44
苯并(g,h,i)芘 (bghip)	6	1.60±0.09	0.32±0.09	0.21
茚并(1,2,3-cd)芘 icdp	6	1.39±0.10	0.51±0.12	0.39
总量		25.57±1.26	11.07±0.87	

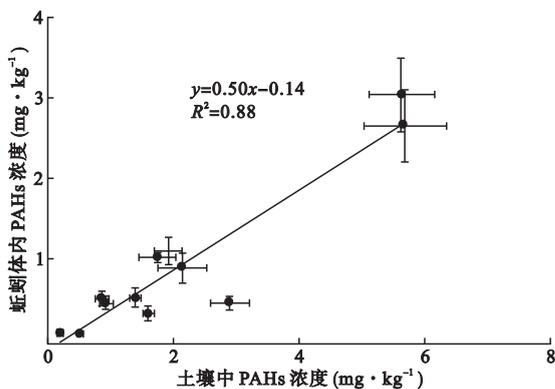


图 1 土壤中 PAHs 浓度与蚯蚓体内 PAHs 浓度的关系
Fig.1 The correlations between PAHs concentrations in earthworms and in soil

不同,可能是由于供试土壤的理化性质、污染物浓度及形态、实验环境 (温度、水分等) 不同所致。

2.2 SPME 评价 PAHs 对蚯蚓的生物有效性

将由方程 (5) 计算的 PAHs 土壤孔隙水浓度与蚯蚓体内蓄积的 PAHs 浓度进行相关性分析 (图 2),发现两者不存在相关性 ($R^2 = 0.046$),可能是因为蚯蚓除了积累孔隙水中的 PAHs,还通过摄取土壤中的含有 PAHs 的有机物而积累一部分 PAHs (Hawthorne *et al.*, 2002),而且蚯蚓对污染物的吸收、异化等代谢途径也影响其体内 PAHs 的蓄积量 (Matscheko *et al.*, 2002),表明以孔隙水浓度评价土壤 PAHs 生物有效性要结合生物的自身特性。

依据方程 (2) — (4) 预测蚯蚓体内 PAHs 的浓度,并将 SPME 预测值与蚯蚓体内实测 PAHs 浓度进行比较分析 (图 2),发现两者存在正相关关系,相关方程为 $y = 5.74x + 3.88$ ($R^2 = 0.55$, $P < 0.05$),表明 SPME 可在一定程度上预测蚯蚓体内的 PAHs 浓度。斜率为 5.74,SPME 预测值高估了实测值。van der Wal 等 (2004) 用 SPME 预测了 PAHs 对蚯蚓的生物有效性,发现应用不同方程模型所得的预测结

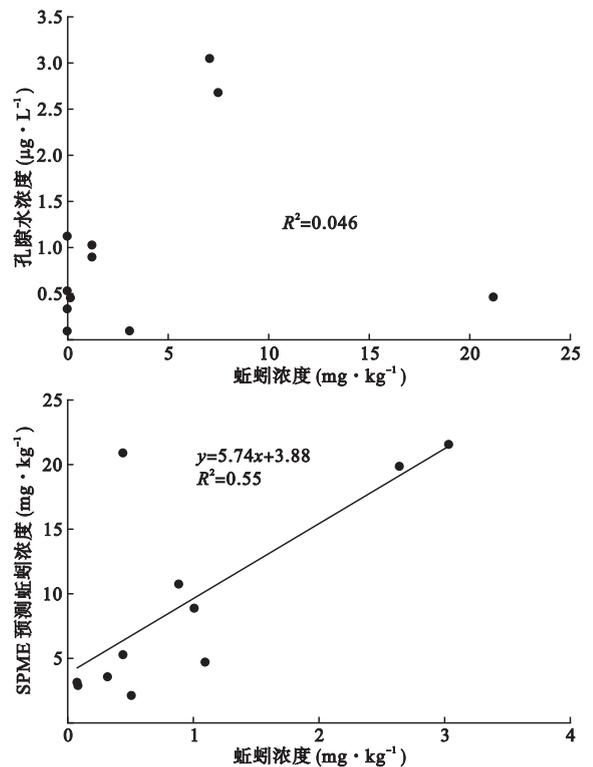


图 2 实测蚯蚓体内 PAHs 浓度与土壤孔隙水中浓度及 SPME 预测浓度的关系

Fig.2 Correlations between PAHs concentrations in pore water and in earthworms and between SPME predicted and measured PAHs concentrations in earthworms

果虽不相同,但蚯蚓体内的预测结果与实测结果相差倍数都在 10 以内,证明 SPME 可以作为预测蚯蚓体内有机污染物的简单而精确的方法。但 Bergknut 等(2007)用 SPME、SPMD 等方法估算土壤 PAHs 在蚯蚓体内的蓄积量,发现预测蚯蚓体内 PAHs 浓度与实测浓度均不存在显著的相关关系,可能是因为采用化学方法预测 PAHs 的生物有效性还需要考虑其他因素,如准确的 PAHs 动力学释放数据、生物代谢等过程。

2.3 Tenax-TA 提取法评价 PAHs 对蚯蚓的生物有效性

采用方程(6)模拟 Tenax 快速、慢速提取量。以 S_t/S_0 为纵坐标,以时间为横坐标绘制吸附曲线,得出 12 种 PAHs 的快速解吸组分 F_1 和 R^2 值,(表 3)。

分析 Tenax-TA 快速解吸提取量与蚯蚓体内实测 PAHs 浓度(图 3),发现两者显著正相关,相关方程为 $y=0.99x-0.02$ ($R^2=0.94$, $P<0.05$),斜率接近于 1,表明实验中 Tenax-TA 可以较准确地评价土壤 PAHs 的生物有效性。Landrum 等(2007)分别用脂质和有机碳将蚯蚓和 Tenax 24 h 提取浓度归一化后,发现蚯蚓体内 PAHs 的对数浓度与 Tenax 提取的对数浓度正相关 ($R^2=0.633$)。Hulscher 等(2003)将蚯蚓体内的 PAHs 浓度与土壤中的 PAHs 浓度分别经脂质和有机碳归一化后,也发现蚯蚓体内浓度与 Tenax 6 h 提取量显著正相关,表明 Tenax 是评价有机污染物生物有效性的一种很好的方法。但 Heijden 等(2009)用 isSPME、labSPME、POM-SPE、Tenax 6 h 快速提取等方法评价污染土壤 PAHs

表 3 Tenax-TA 快速解吸分数 F_1 及 R^2

Table 3 The fraction of rapid desorption (F_1) and R^2 value of PAHs in the soil

PAHs	环数	F_1	R^2
菲(Phe)	3	0.365±0.02	0.996
蒽(Ant)	3	0.405±0.01	0.989
荧蒽(Flt)	4	0.475±0.03	0.999
芘(Pyt)	4	0.535±0.04	0.993
屈(Chry)	4	0.475±0.02	0.994
苯并蒽(Baa)	4	0.465±0.04	0.995
苯并(b)荧蒽(Bbf)	5	0.380±0.02	0.994
苯并(k)荧蒽(Bkf)	5	0.370±0.03	0.995
苯并(a)芘(Bap)	5	0.335±0.02	0.997
二苯并(ah)蒽(Daha)	5	0.120±0.01	0.996
苯并(ghi)芘(Bghip)	6	0.160±0.01	0.997
茚并(cd)芘(Icdp)	6	0.180±0.02	0.997
总量		0.420±0.03	0.998

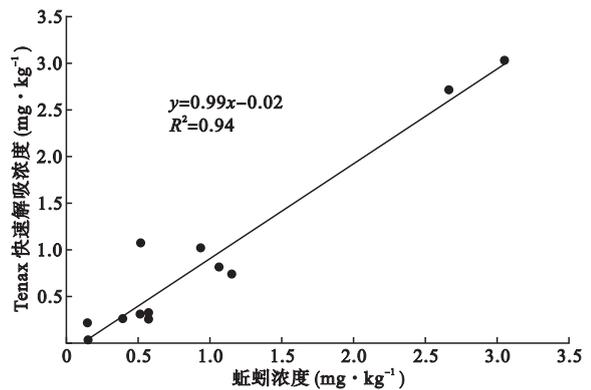


图 3 Tenax-TA 提取的 PAHs 浓度与蚯蚓体内 PAHs 浓度的相关性

Fig.3 The correlation between PAHs concentrations extracted by Tenax-TA and PAHs concentrations measured in earthworms

对带丝蚓的生物有效性,发现 isSPME 是最有效的估算 PAHs 生物有效性的方法,而 Tenax 似乎是最适合模拟生物蓄积但最不适于用平衡分配法估计生物蓄积量的方法,产生这种分歧的原因可能是土壤理化性质、模式生物种类、预测方法不同导致的。

本研究中, Tenax 比 SPME 更能准确地预测 PAHs 在蚯蚓体内的生物有效性。原因可能是:(1) Tenax 提取法本身比 SPME 方法更有潜力预测污染土壤中 PAHs 对蚯蚓的生物有效性, Tenax 由于漂浮于水溶液之上,提取的水相 PAHs 是最容易被生物蓄积的部分(Cachada *et al.*, 2014),而 SPME 纤维丝可能被污染土壤中的 PAHs 富集基质(炭黑粒子、焦油等)所附着(Jonker *et al.*, 2002, 2003),使纤维丝吸附的 PAHs 增多而造成对蚯蚓体内 PAHs 浓度的高估;(2) SPME 预测生物有效性需要依赖方程模型的准确性,不同方程可能产生不同的预测结果;(3) 蚯蚓的种类差异和对污染物的摄取、代谢与转化、排泄等综合过程导致以分配平衡原理估算生物有效性的 SPME 较难实现对污染物生物有效性的准确估计;而 Tenax 提取和蚯蚓同化 PAHs 之间可能由于存在线性自由能关系(LFER)(Li *et al.*, 2007),使得蚯蚓 BSAFs 和 Tenax 快速解吸分数高度相关,从而蚯蚓蓄积浓度和 Tenax 快速提取量显著正相关。

3 结论

蚯蚓蓄积的 PAHs 浓度与所处土壤中的 PAHs 浓度显著正相关;相比于 3 环和 6 环的 PAHs,蚯蚓更易蓄积 4、5 环的 PAHs。

蚯蚓体内 PAHs 浓度与 PAHs 土壤孔隙水浓度

无相关性,用土壤孔隙水浓度评价土壤 PAHs 生物有效性要结合生物自身特性。

SPME 结合相关模型预测的蚯蚓体内 PAHs 浓度及 Tenax-TA 快速提取量与蚯蚓体内实测浓度存在正相关关系,两者均是预测污染土壤 PAHs 的生物有效性的简单有效方法。并且本研究中 Tenax-TA 提取法比 SPME 更能准确预测焦化土壤中 PAHs 对蚯蚓的生物有效性。

参考文献

陈珊,许宜平,王子健. 2011. 有机污染物生物有效性的评价方法. *环境化学*, **30**(1): 158-164.

郭美霞,巩宗强,李晓军,等. 2013. 固相微萃取和固相萃取评价多环芳烃降解过程中的生物有效性变化. *环境科学*, **34**(8): 3244-3250.

林纪旺. 2011. 土壤中多环芳烃生物有效性研究进展. *安徽农学通报*, **17**(8): 34-54.

刘丹,巩宗强,金京华,等. 2012. 固定化毛霉对工业和田间污染土壤中多环芳烃的降解和生物有效性评价. *环境化学*, **31**(5): 604-609.

吕正勇,杨兴伦,王芳,等. 2011. Tenax 提取预测老化土壤中多环芳烃的生物有效性. *中国环境科学*, **31**(4): 647-656.

毛健,骆永明,腾应,等. 2010. 高分子量多环芳烃污染土壤的菌群修复研究. *土壤学报*, **47**(1): 163-167.

于艳新,李奇,王慧,等. 2015. 食物中典型持久性有机污染物(POPs)的生物可给性研究综述. *生态环境学报*, **24**(8): 1406-1414.

赵百锁,王慧,李瑞瑞,等. 2008. 好氧细菌对多环芳烃降解机制的研究进展. *微生物通报*, **35**(3): 414-420.

Bergknut M, Sehlin E, Lundstedt S, et al. 2007. Comparison of techniques for estimating PAH bioavailability: Uptake in *Eisenia fetida*, passive samplers and leaching using various solvents and additives. *Environmental Pollution*, **145**: 154-160.

Cachada A, Pereir AR, Silva EFD, et al. 2014. The prediction of PAHs bioavailability in soils using chemical methods: State of the art and future challenges. *Science of the Total Environment*, **472**: 463-480.

Cuyppers C, Pancras T, Grotenhuis T, et al. 2002. The estimation of PAH bioavailability in contaminated sediments using hydroxypropyl- β -cyclodextrin and Triton X-100 extraction techniques. *Chemosphere*, **46**: 1235-1245.

Difilippo EL, Eganhouse RP. 2010. Assessment of PDMS-water partition coefficients: Implications for passive environmental sampling of hydrophobic organic compounds. *Environmental Science & Technology*, **44**: 6917-6925.

Eijsackers H, Gestel CAMV, Jonge SD, et al. 2001. Polycyclic aromatic hydrocarbon-polluted dredged peat sediments and earthworms: A mutual interference. *Ecotoxicology*, **10**: 35-50.

Gomez-Eyles JL, Jonker MT, Hodson ME, et al. 2012. Passive samplers provide a better prediction of PAH bioaccumulation in earthworms and plant roots than exhaustive, mild solvent, and cyclodextrin extractions. *Environmental Science & Technology*, **46**: 962-969.

Harwood AD, Landrum PF, Lydy MJ. 2012. Can SPME fiber and Tenax methods predict the bioavailability of biotransformed insecticides. *Environmental Science & Technology*, **46**: 2413-2419.

Hawthorne SB, Poppendieck DG, Grabanski, CB. 2002. Comparing PAH availability from manufactured gas plant soils and sediments with chemical and biological tests. 1. PAH release during water desorption and supercritical carbon dioxide extraction. *Environmental Science & Technology*, **36**: 4795-4083.

Heijden VDSA, Jonker MTO. 2009. PAH bioavailability in field sediments: Comparing different methods for predicting in situ bioaccumulation. *Environmental Science & Technology*, **43**: 3757-3763.

Hulscher TEMT, Postma J, Besten PJD, et al. 2003. Tenax extraction mimics benthic and terrestrial bioavailability of organic compounds. *Environmental Toxicology and Chemistry*, **22**: 2258-2265.

Jager T. 1998. Mechanistic approach for estimating bioconcentration of organic chemicals in earthworms (oligochaeta). *Environmental Toxicology and Chemistry*, **17**: 2080-2090.

Jonker MTO, Heijden VDSA, Kreitinger JP, et al. 2007. Predicting PAH bioaccumulation and toxicity in earthworms exposed to manufactured gas plant soils with solid-phase microextraction. *Environmental Science & Technology*, **41**: 7472-7478.

Jonker MTO, Koelmans AA. 2002. Sorption of polycyclic aromatic hydrocarbons and polychlorinated biphenyls to soot and soot-like materials in the aqueous environment: Mechanistic considerations. *Environmental Science & Technology*, **36**: 3725-3734.

Jonker MTO, Sinke AJC, Brils JM, et al. 2003. Sorption of polycyclic aromatic hydrocarbons to oil contaminated sediment: Unresolved complex. *Environmental Science & Technology*, **37**: 5197-5203.

Landrum PF, Robinson SD, Gossiaux DC, et al. 2007. Predicting bioavailability of sediment-associated organic contaminants for *Diporeia* spp. and oligochaetes. *Environmental Science & Technology*, **41**: 6442-6447.

Lanno R, Wells J, Conder J, et al. 2004. The bioavailability of chemicals in soil for earthworms. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, **57**: 39-47.

Li J, Sun H, Zhang Y. 2007. Desorption of pyrene from freshly-amended and aged soils and its relationship to bioaccumulation in earthworms. *Soil and Sediment Contamination*, **16**: 79-87.

Matscheko N, Lundstedt S, Svensson L, et al. 2002. Accumulation and elimination of 16 polycyclic aromatic compounds in the earthworm (*Eisenia fetida*). *Environmental Toxicology*

- and Chemistry*, **21**: 1724–1729.
- Mayer P, Vaes WHJ, Hermens JLM. 2000. Absorption of hydrophobic compounds into the poly(dimethylsiloxane) coating of solid-phase microextraction fibers: High partition coefficients and fluorescence microscopy images. *Analytical Chemistry*, **72**: 459–464.
- Mehler WT, Li H, Pang J, *et al.* 2011. Bioavailability of hydrophobic organic contaminants in sediment with different particle-size distributions. *Archives of Environment Contamination and Toxicology*, **61**: 74–82.
- Opperhuizen A, Sijm DHM. 1990. Bioaccumulation and biotransformation of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans in fish. *Environmental Toxicology & Chemistry*, **9**: 175–186.
- Riding MJ, Doick KJ, Martin FL, *et al.* 2013. Chemical measures of bioavailability/bioaccessibility of PAHs in soil: Fundamentals to application. *Journal of Hazardous Materials*, **261**: 687–700.
- Salehi SY, Deljoo S, Harzandi AM. 2015. Fluorene and phenanthrene uptake and accumulation by wheat, alfalfa and sunflower from the contaminated soil. *International Journal of Phytoremediation*, **17**: 1145–1152.
- Smith KEC, Thullner M, Wick LY, *et al.* 2009. Sorption to humic acids enhances polycyclic aromatic. *Environmental Science & Technology*, **43**: 7205–7211.
- Tang JX, Liste HH, Alexander M. 2002. Chemical assays of availability to earthworms of polycyclic aromatic hydrocarbons in soil. *Chemosphere*, **48**: 35–42.
- Van der Wal L, Jager T, Fleuren RHLJ, *et al.* 2004. Solid-phase microextraction to predict bioavailability and accumulation of organic micropollutants in terrestrial organisms after exposure to a field-contaminated soil. *Environmental Science & Technology*, **38**: 4842–4848.
- Yang XL, Lü ZY, Bian YR, *et al.* 2013. Predicting PAHs bioavailability for earthworms by mild solvents and Tenax extraction. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, **1**: 768–776.
- Yang Y, Hunter W, Tao S, *et al.* 2009. Microbial availability of different forms of phenanthrene in soils. *Environmental Science & Technology*, **43**: 1852–1857.
- You J, Harwood AD, Li H, *et al.* 2011. Chemical techniques for assessing bioavailability of sediment-associated contaminants: SPME versus Tenax extraction. *Journal of Environmental Monitoring*, **13**: 792–800.
-
- 作者简介 李娜,女,1986年生,硕士研究生,主要从事土壤有机污染物的修复研究。E-mail: liyana1207@163.com
责任编辑 魏中青
-