

外加芑在 2 种水稻土及其团聚体培养中的老化及其可浸提性和生物有效性的变化

李久海, 潘根兴*

(南京农业大学农业资源与生态环境研究所, 南京 210095)

摘要:老化是指有机污染物进入土壤后, 随着时间的增加, 其生物有效性、毒性和可浸提性会逐渐下降的现象。采用室内培养法研究了外加多环芳烃芑在 2 种水稻土(乌栅土(潜育型水稻土)和黄泥土(潜育型水稻土)及其不同粒组团聚体中的老化现象, 并采用二氯甲烷提取和蚯蚓吸收试验比较了培养老化后外加多环芳烃芑的可浸提性和生物有效性的变化。结果表明, 培养 90 d 后芑的浸提率下降了 15%~23%, 蚯蚓的摄食量也下降了 37%~67%, 说明外加有机污染物进入水稻土后发生了显著的老化现象, 从而降低了其环境移动性和生物有效性。但不同粒径团聚体中老化程度没有差异, 不过对蚯蚓的生物有效性存在差异。因此, 并不能根据土壤中有机污染物的含量来预测其环境风险和生物有效性。

关键词:多环芳烃; 老化; 可浸提性; 生物有效性; 水稻土; 团聚体; 蚯蚓; 土壤培养

中图分类号: X531 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2005)06-0131-06

Aging of Spiked Pyrene in Two Paddy Soils and Their Particle Size Fractions After Soil Incubation and Changes in Extractability and Bio Availability to Earthworm

LI Jiur-hai, PAN Gen-xing

(Institute of Resources, Ecosystem and Environment for Agriculture, Nanjing Agricultural University, Nanjing 210095, China)

Abstract: Effect of aging on bioavailability and extractability of persistent organic pollutants has recently been paid much attention in environmental studies. This study deals with aging of spiked pyrene, a four ring polycyclic hydrocarbon, in two paddy soils and their particle-size fractions under laboratory incubation and change in its extractability and bioavailability. The bioavailability of aged pyrene was tested by an assay of exposure to earthworms (*Eisenia foetida*). The extractability of spiked pyrene was decreased by 15% to 23%, and the bioavailability to earthworm was decreased by 37% to 67% after incubation for 90 d compared to under no incubation. Meanwhile, there was no significant difference in the pyrene extractability between incubation with different size fractions of a single soil. Soil incubation resulted in lower extractability and, thus, lower environmental risk of the organic pollutants after incorporation in paddy soils and their aggregates. The different size fractions of paddy soils may exert different bioavailability when exposure to soil fauna. Thus, content and chemical extractability may not be appropriate index for assessing the potential environmental risk and bioavailability to soil fauna for persistent organic pollutants in paddy soils.

Key words: PAHs; aging; extractability; bioavailability; paddy soil; aggregates; earthworm; soil incubation

环境中的持久性有机污染物很多都具有致癌、致畸和致突变性, 从而引起极大关注。在对其可能造成的生态环境风险和人类健康危害进行评价时, 人们往往是根据有机污染物的含量、特性进行的。但研究过程中发现, 持久性有机污染物进入土壤后, 随着在土壤中存留时间的增加, 它们的生物有效性、毒性和可浸提性会逐渐下降^[1~6], 这种现象被称为老化。老化对持久性有机污染物的毒性、生物摄取、生物降解以及环境风险有着重要的影响^[7,8]。近 10a 来, 众多学者对不同有机污染物的老化进行了大量的研究^[9,10], 显示有机污染物在不同土壤中的老化状况存在着较大的差别^[11,12], 但对有机污染物在水田土壤及土壤不同粒组中的老化, 国内外尚未见报

道。太湖地区水稻土面积较大, 随着经济的发展, 微量外源有机污染物在土壤中的积累及其环境效应也逐渐引起关注^[13~15]。本文研究芑在 2 种太湖地区水稻土及其不同粒组中的老化现象, 旨在揭示老化对芑可浸提性和生物有效性的影响, 并探讨二者间可能存在的关系。

收稿日期: 2004-11-30; 修订日期: 2005-01-22

基金项目: 江苏省“三三三人才工程”项目; 国家自然科学基金重点基金项目(40231016)

作者简介: 李久海(1971~), 男, 博士后, 研究方向为土壤环境学。

* 通讯联系人, Tel: 025-84396027, E-mail: gxpan@njau.edu.cn

1 材料与方法

1.1 供试土壤及其不同粒组团聚体的制备

供试土壤为乌栅土(潜育型水稻土)和黄泥土(潜育型水稻土)耕层土(0~15 cm),分别采自江苏省昆山市(120°30′ E, 31°35′ N)和吴江市(120°46′ E, 31°05′ N).风干,部分过 2 mm 筛,用作本体土壤分析,其余用来制备成粗砂粒组(2 000~250 μm),细砂粒组(250~20 μm),粉砂粒组(20~2 μm)和粘粒组(<2 μm).土壤粒组的分离见参考文献[16].

有机碳的测定用外加加热重铬酸钾氧化-容量法[17].

各粒组相对含量及其有机碳含量见表 1.

表 1 2 种水稻土及其不同粒组团聚体的有关基本特性						
Table 1 Characteristics of paddy soils and their particle-size fractions						
土壤	特性	本体土壤	粗砂粒组	细砂粒组	粉砂粒组	粘粒组
乌栅土	相对含量/%		2.3	36.6	33.2	26.9
	有机碳/g·kg ⁻¹	15.5	20.0	12.2	13.7	23.7
黄泥土	相对含量/%		5.2	28.3	37.5	30.0
	有机碳/g·kg ⁻¹	17.3	26.2	15.0	14.4	20.8

1.2 化学试剂

乙腈(HPLC),购自德国 Merck 公司;甲醇(HPLC),购自美国 Tedia 公司;茚(PYR,98%),购自 Sigma-Aldrich 公司;二氯甲烷、正己烷、环己烷均为分析纯,经全玻璃器皿重蒸馏后使用;硅胶为 80~200 目薄层层析硅胶.将茚用甲醇溶解后制成贮备液,使用前新鲜配制.

1.3 培养试验

水稻土本体土壤及其不同粒组采用⁶⁰Co γ-射线辐照灭菌,放置 2 周后使用[1,11].用平板涂布法来检测灭菌程度,未发现有微生物生长.

称取 20.0 g 灭过菌的样品于 30 mL 带盖玻璃试管中,瓶盖内衬有铝箔以减小茚的吸附.各试管中分别加入茚的甲醇贮备液,充分混匀,使茚的最终浓度为 50 μg·g⁻¹土.将试管敞口置于无菌操作台 2 h,使甲醇挥发.然后加入无菌水,为较好地模拟水稻土田间水分变化情况,将水分调节至饱和含水量,旋紧试管盖.将试管放入恒温恒湿培养箱,25℃±1℃黑暗培养,分别于 0 d、90 d 取样进行提取和生物有效性试验.每处理均 3 次重复(乌栅土粘粒组除外).

1.4 茚的提取净化

采用二氯甲烷-超声波萃取,硅胶柱净化[18].

1.5 生物有效性试验

蚯蚓的准备:供试生物选择赤子爱胜蚓(*Eisenia foetida*),购自南京溧水县个体蚯蚓养殖场.为减小蚯蚓体内茚的本底值并保持一致,将购回的蚯蚓放入未受污染的土壤中(茚的含量未检测出),饲以麦秸粉,养殖 2 周[19,20].挑选形态大小均匀,体重在 0.2 g 左右的成熟蚯蚓,先用自来水冲洗,放在湿的滤纸上 24 h,以排空体内的余物[19],再用去离子水洗净,待用.

蚯蚓吸收试验:分别称取经上述土壤或团聚体培养或没有培养的样品各 10.0 g 于 100 mL 干净的玻璃烧杯中,将水分调节至田间持水量的 80%.每只烧杯放入 6 条活力旺盛的成熟蚯蚓,以铝箔封住烧杯,留有 10 个小孔通气,在 25℃±1℃黑暗培养 8 d[19,22].期间保持各样品水分含量基本不变.经计数,喂食试验中蚯蚓的死亡率<10%.

蚯蚓样品的制备[19,20]:培养结束后,捞出蚯蚓,去离子水洗干净,放在湿的滤纸上 24 h,以排空体内的余物,再用去离子水洗净.将蚯蚓体表水分擦干,用滤纸包好,称其鲜重,用液氮速冻后,进行冷冻干燥.将冻干后的蚯蚓加入 2.0 g 无水硫酸钠,在玛瑙研钵中研碎,完全转移至玻璃离心管中用二氯甲烷提取,硅胶柱净化.分析蚯蚓对培养样品中茚的摄食量,并以蚯蚓鲜重计算茚的生物有效性.

1.6 茚的测定

茚的分析检测用 Waters1525 高效液相色谱仪,配备 SUPELCOsil, LC-PAH 专用分析柱(15 cm×5 cm,5 μm)及 Waters474SFD 和 Waters2487 UVD 双检测器.流动相为 80:20(体积分数)的乙腈:水,流速 1.0 mL/min.检测波长:474SFD λ_x=245 nm,λ_m=390 nm;2487 UVD λ=254 nm.

1.7 数据统计

采用 SPSS(11.5)对数据进行 one-way ANOVA 及相关性分析.

2 结果

2.1 培养前后茚可浸提性的变化

茚在水稻土及其不同粒组中的浸提率如图 1 所示.在乌栅土及其不同粒组中,未培养下茚浸提率在 76%~87%之间.但各组团聚体中浸提率明显高于土壤本体,尽管团聚体各粒组间并无显著差异;而培养 90 d 后,茚的可浸提率显著降低(*p*<0.05),为未培养下的 66%~81%.况且,本体土壤及各粒组团聚体中茚的浸提率趋于一致.而在黄泥土及其不同粒组中,经过 90 d 的培养,茚的可浸提率亦显著下降

($p < 0.05$), 为未培养下的 73 % ~ 84 %; 但无论是未培养还是培养 90 d 后, 各粒组团聚体间浸提率均无明显差异. 2 种水稻土比较而言, 未老化时, 芑在乌栅土及其各粒组团聚体中的浸提率均明显高于在黄

泥土及其粒组中的浸提率; 老化培养后, 则无显著差异. 说明未培养条件下土壤的物理化学性质可能影响有机污染物的化学浸提性, 黄泥土具有较高的有机质和黏粒含量^[23].

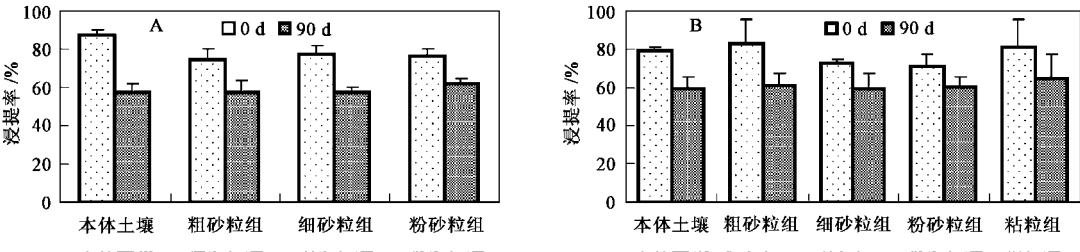


图 1 土壤培养前后芑在水稻土及其不同粒组团聚体中可浸提性的变化 (A. 乌栅土; B. 黄泥土)

Fig. 1 Change of extractability of spiked pyrene in bulk soils and particle-size fractions after incubation (A. Wushantu; B. Huangnitu)

2.2 培养前后芑生物有效性的变化

有机污染物可被生物吸收、利用或降解的部分可视为是生物有效的. 植物、微生物、蚯蚓和昆虫甚至是高等动物均可用来研究老化后有机污染物的生物有效性^[1, 3 ~ 6, 24]. 蚯蚓可生活在较多类型的土壤中, 是土壤生物量的重要组成部分; 而且蚯蚓是许多脊椎动物食物来源的重要组成部分, 有机污染物在蚯蚓体内的富集不仅会影响蚯蚓本身, 还可能会影响到陆地生物链的风险^[25]; 另外蚯蚓与土壤密切接触并影响着土壤的结构, 可在很短的时间内富集较多的有机污染物^[26, 27]. 很多学者研究土壤中有机污染物生物有效性时, 蚯蚓是首要选择.

表 2 为蚯蚓对芑在 2 种水稻土及其不同粒组团聚体中培养前后摄食情况, 与未老化相比, 培养 90 d 后, 芑的生物有效性显著下降. 在乌栅土及其不同粒组中, 芑的生物有效性变化与其浸提性相似: 未培养下, 本体土壤中芑的蚯蚓摄食量最大, 明显高于其它粒组, 但各粒组间无显著差异. 这与浸提性的情况相似; 培养 90 d 后, 本体土壤和细砂粒组团聚体中芑的蚯蚓摄食率较高, 而粗砂粒组、粉砂粒组团聚体中较低. 而在黄泥土及其不同粒组团聚体中芑的蚯蚓摄食量在培养前后均无明显差异. 未培养下, 蚯蚓对乌栅土及其不同粒组团聚体中 (除细砂粒组外) 芑的摄食量均显著高于在黄泥土及其团聚体中; 培养后, 除粗砂粒组团聚体外, 乌栅土芑的生物有效性仍有高于黄泥土的趋势, 说明较高的有机质和黏粒含量有利于有机污染物的老化而降低生物有效性.

生物富集系数 (Bioactive to soil accumulation factor, BSAF) 可用来反映有机污染物的生物有效性:

$$BSAF = c_b / c_s$$

式中, c_b 为生物体内的有机污染物浓度, c_s 为土壤中有有机污染物浓度. 表 3 为培养前后芑的蚯蚓富集系数. 未培养下, 生物富集系数在 1.0 ~ 2.6 之间, 培养 90 d 后, 生物富集系数下降到 0.5 ~ 1.3, 说明蚯蚓对培养后老化的芑的吸收利用明显降低. 与可浸提性的变化不同, 2 种土壤的生物吸收系数在本土及不同粒组团聚体中发生了明显变化, 但培养后生物富集系数均比培养前大大降低, 这说明培养后的老化效应使生物吸收与富集性明显缓解, 说明土壤中对有机污染物的老化可以显著降低进入土壤的有机污染物的环境风险及对土壤生物的危害. 不过,

表 2 芑在水稻土及其不同粒组团聚体中培养前后蚯蚓生物有效性变化¹⁾

Table 2 Change of bioavailability of spiked pyrene to earth worm under incubation in paddy soils and their particle-size fractions						
土壤	老化时间 / d	蚯蚓吸收量(鲜重)/ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$				
		本体土壤	粗砂粒组	细砂粒组	粉砂粒组	粘粒组
乌栅土	0	112.1a	48.0a	60.2a	54.8a	
	90	37.3b	19.7b	34.6b	16.8b	
黄泥土	0	49.4a	43.4a	65.7a	45.9a	51.4a
	90	16.9b	23.0b	24.0b	30.0b	31.4b

1) 每种土壤培养 0 d 和 90 d 间标有不同字母的数值表示存在显著差异 ($p < 0.05$)

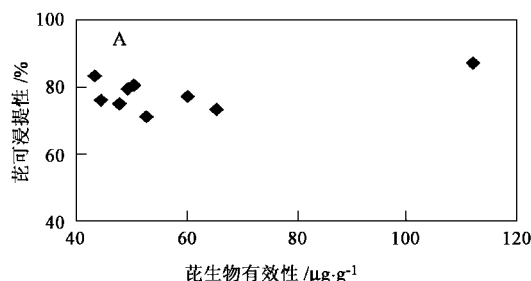
表 3 培养前后芑的蚯蚓生物富集系数

Table 3 BSAFs of spiked pyrene in paddy soils and their particle-size fractions under incubation						
土壤	老化时间 / d	本体土壤	粗砂粒组	细砂粒组	粉砂粒组	粘粒组
乌栅土	0	2.6	1.3	1.6	1.2	
	90	1.3	0.7	1.2	0.5	
黄泥土	0	1.2	1.0	1.8	1.5	1.2
	90	0.6	0.8	0.8	1.0	1.0

就同一土壤的不同组分来说,芘的可浸提性与生物富集性间无明显的相关性,即使在两者有相同变化趋势的乌栅土及其不同粒组团聚体中也是如此.

2.3 芘的可浸提性与生物有效性的关系

土壤培养显著降低了芘的可浸提性和生物有效



性,在乌栅土及其不同粒组中显示出相似的变化趋势,但相关性分析表明二者并无相关性,如图 2(A, B). 对培养 90d 内可浸提性变化和生物有效性变化的相关性分析也表明,二者之间也无明显的相关性.

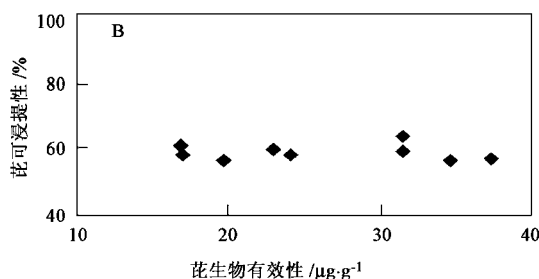


图 2 芘可浸提性与生物有效性的关系 (A. 未培养 B. 培养 90d)

Fig. 2 Extractability in relation to bioavailability of pyrene (A. without incubation B. incubation for 90d)

3 讨论

3.1 培养后芘的老化及可浸提性及生物有效性的影响

经过 90d 后,芘在 2 种水稻土及其不同粒组中的可浸体性及蚯蚓的生物有效性均显著下降. 这与前人对 4-硝基酚、菲、芘、苯并(a)蒽、阿特拉津、DDT 等有机污染物的研究结论一致^[1-4,6,10,28]. 氧化-还原作用、光解、生物降解、聚合或与土壤组分结合可引起有机化合物在土壤中的浓度和有效性降低. 但这些反应通常会使母体化合物不可逆转地转化为新的化合物,并不能真实反映老化的作用. 为了避免老化过程中可能发生的生物降解,对水稻土及其不同粒组进行辐照灭菌,且在整个老化过程中玻璃管处于密封状态,没有发现微生物生长,因此可排除微生物降解造成的损失,而非生物作用,如光解、水解和氧化作用并不是多环芳烃在土壤中降解的重要机制. HPLC 分析图谱显示,在芘标准样品的保留时间窗(5% RW)内,仅有 1 个物质峰出现,因此可排除芘发生转化及其代谢产物或其它物质对芘含量的贡献. 本试验老化后芘的可浸提性和生物有效性显著下降,但化合物本身并没有消失^[4,29],而是用二氯甲烷难以将其提取出来或蚯蚓无法从土壤中吸收利用.¹⁴C 标记试验也显示,即使耗竭提取,仍有部分化合物会以结合态残留在土壤中^[20,30]. 有机污染物在土壤中发生老化的原因可能有以下几个方面:①有机污染物进入土壤后会迅速吸附在土壤的外表面,然后缓慢进入固态有机质的内部^[31-33]分配在其中不易被解吸,生物很难利用;②芘分子陷入

土壤的微小孔隙中^[34],芘从孔隙水扩散进入土壤团聚体结构的微孔中,随着时间的推移而进入更深的吸附位点,被束缚其中^[35],生物蚯蚓无法与其接触,溶剂也难以将其提取出.

一般认为土壤有机质的含量是控制有机污染物在土壤中老化的重要因素^[3,8,11,36]. Nam 等^[36]研究了菲在不同土壤中的老化情况,结果发现在有机碳含量 < 2.0 % 的土壤中,老化现象并不明显,Chung and Alexander^[22]也报道了类似的结果. 本结果却显示无论是有机碳含量高于 $20.0\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 的粗沙粒组和粘粒组还是有机碳含量较低的本体土壤、细砂粒组和粉砂粒组,老化 90d 后,芘的可浸提性和生物有效性均显著降低. 这说明除有机碳含量外,还可能其它的因子也影响着芘在水稻土及其不同粒组中的老化. Nam 等^[37]比较了菲在某壤土粘-粉砂粒组和砂粒部分与其它土壤样品中的矿化程度,在有机碳含量相同的情况下,菲在土壤团聚体中的矿化率要低很多,他们认为土壤颗粒的团聚程度是影响其矿化度的另一重要因素;土壤团聚体颗粒可能会为有机污染物在土壤中的吸附/解吸途径提供“导向”,从而在其固定(老化的重要方面)过程中起着重要的作用^[33,38,39]. 本试验中水稻土不同粒组培养后芘的蚯蚓生物有效性有粗团聚体中小于细团聚体中的趋势,但这是由于颗粒粗细影响蚯蚓摄食还是可浸提性影响蚯蚓的接触还不很清楚.

土壤的理化性质如水分条件^[40]、CEC 含量^[41]也会影响有机污染物的老化. 本试验中培养是在饱和含水量的条件进行的,孔隙水中可溶解性有机质(DOM)或其它作用可提高芘的表现溶解度^[42],从

而减弱了土壤和有机质对芘的吸附。培养样品冻干后,溶解的芘会残留于土壤或有机质的表面,很容易被提取出来或直接与蚯蚓表皮接触而被富集起来。这 2 种水稻土均含有较多铁氧化物,样品冻干后在土壤颗粒或有机质的表面形成氧化铁胶膜,一方面使芘以松结合态形式弱吸附在表面,从而减弱了有机污染物的老化程度;另一方面,也会将已进入有机质内部或陷入土壤颗粒微小孔隙中芘闭蓄起来,促进了老化作用。这种双重作用可能导致了芘在 2 种水稻土及其不同粒组中的可浸提性和生物有效性的不同变化。而未培养下芘在黄泥土及其不同粒组中的可浸提性和生物有效性较之在乌栅土及其不同粒组中低,这可能与黄泥土及其不同粒组对芘有较高的吸附容量和强度有关。

3.2 可浸提性和生物有效性的关系

尽管培养后芘的可浸提性和蚯蚓的摄食量均显著下降,但两者之间并无明显的相关性,这与 Chung and Alexander^[11], Johnson^[10] 等的结果相同。但 Tang and Alexander^[24], Reid 等^[43], Liste and Alexander^[44] 等以丁醇、乙酸乙酯、 β -环糊精等作为提取剂时,却发现对有机污染物提取率与其生物有效性间有极好的相关性。看来,是否可用浸提率来反映生物有效性与研究中提取剂和靶标生物的选用有很大关系。因此,在探寻两者之间的关系时,除要考虑土壤和有机污染物特性外,还应对提取剂提取效果和靶标生物的吸收途径进行大量的研究。

4 结论

经过 90d 的培养,芘在 2 种水稻土及其不同粒组中的可浸提性下降了 16%~34%;生物有效性下降了 37%~67%。培养后的老化显著降低了有机污染物的可浸提性及生物有效性,从而降低了其可能的危害和环境风险。但它们之间并无明显的相关性,不能用芘的二氯甲烷提取率来预测其蚯蚓的生物有效性,要探寻二者间的关系还需大量的工作。老化过程中有机污染物可浸特性及生物有效性的下降并不是污染物本身的消失而引起,而是土壤对有机污染物的固定所致,老化可以看作土壤对污染物的一种自然修复过程。土壤特性及试验条件会影响老化的效果,改善土壤的某些条件可增强土壤这种对污染物的修复能力。

参考文献:

- [1] Bowmer K H. Atrazine persistence and toxicity in two irrigated soils of Australia [J]. *Aust. J. Soil Res.*, 1991, **29**: 339 ~ 350.
- [2] Scribner S L, Benzing T R, Sun S, *et al.* Desorption and bioavailability of aged simazine residues in soil from a continuous corn field [J]. *J. Environ. Qual.*, 1992, **21**: 115 ~ 120.
- [3] Hatzinger P, Alexander M. Effect of aging of chemicals in soil on their biodegradability and extractability [J]. *Environ. Sci. Technol.*, 1995, **29**: 537 ~ 545.
- [4] Robertson B K, Alexander M. Sequestration of DDT and Dieldrin in soil: disappearance of acute toxicity but not the compounds [J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 1998, **17**: 1034 ~ 103.
- [5] Alexander R R, Alexander M. Genotoxicity of two polycyclic aromatic hydrocarbons declines as they age in soil [J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 1999, **18**: 1140 ~ 1143.
- [6] Morrison D E, Robertson B K, Alexander M. Bioavailability to earthworms of aged DDT, DDE, DDD, and Dieldrin in soil [J]. *Environ. Sci. Technol.*, 2000, **34**: 709 ~ 713.
- [7] Alexander M. Aging, bioavailability, and overestimation of risk from environmental pollutants [J]. *Environ. Sci. Technol.*, 2000, **34**: 4259 ~ 4265.
- [8] Reid B J, Jones K C, Semple K T. Bioavailability of persistent organic pollutants in soils and sediments — a perspective on mechanisms, consequences and assessment [J]. *Environmental Pollution*, 2000, **108**: 103 ~ 112.
- [9] Johnson D L, Jones K C, Langdon C J, *et al.* Temporal changes in earthworm availability and extractability of polycyclic aromatic hydrocarbons in soil [J]. *Soil Biology & Biochemistry*, 2002, **34**: 1363 ~ 1370.
- [10] Sverdrup L E, Jensen J, Krogh P H, *et al.* Studies on the effect of soil aging on the toxicity of pyrene and phenanthrene to a soil-dwelling springtail [J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2002, **21**: 489 ~ 492.
- [11] Chung N, Alexander M. Differences in sequestration and bioavailability of organic compounds aged in dissimilar soils [J]. *Environ. Sci. Technol.*, 1998, **32**: 855 ~ 860.
- [12] Nam K, Chung N, Alexander M. Relationship between organic matter content of soil and the sequestration of phenanthrene [J]. *Environ. Sci. Technol.*, 1998, **32**: 3785 ~ 3788.
- [13] 董元华,安琼,龚钟明,等.太湖湿地生态系统有机氯污染的夜鹭生物指示 [J]. *应用生态学报*, 2002, **13**(2): 209 ~ 212.
- [14] 龚钟明,董元华,安琼.夜鹭卵中几种多氯联苯 (PCBs) 的残留特征 [J]. *中国环境科学*, 2001, **21**(2): 124 ~ 127.
- [15] 潘根兴,韩永镜. LAS 对土壤环境理化性状和生物有效性的影响 [J]. *环境科学*, 2001, **22**(1): 57 ~ 61.
- [16] 李恋卿,潘根兴,张平究,等.太湖地区水稻土颗粒中重金属元素的分布及其对环境变化的响应 [J]. *环境科学学报*, 2001, **21**(5): 607 ~ 612.
- [17] 鲁如坤.土壤农业化学分析方法 [M]. 北京:中国农业科技出版社,1999. 60 ~ 62.
- [18] 宋玉芳,区自清,孙铁珩.土壤、植物样品中多环芳烃 (PAHs) 分析方法研究 [J]. *应用生态学报*, 1995, **6**(1): 92 ~ 96.
- [19] Krauss M, Wilcke W, Zech W. Availability of polycyclic

- aromatic hydrocarbons (PAHs) and polychlorinated biphenyls (PCBs) to earthworms in urban soils [J]. Environ. Sci. Technol. , 2000 , **34** : 4335 ~ 4340 .
- [20] Gevaio B , Mordaunt C , Semple K T , *et al* . Bioavailability of nonextractable (bound) pesticide residues to earthworms [J]. Environ. Sci. Technol. , 2001 , **35** : 501 ~ 507 .
- [21] White J C , Alexander M , Pignatello J J . Enhancing the bioavailability of organic compounds sequestered in soil and aquifer solids [J]. Environmental Toxicology and Chemistry , 1999 , **18** : 182 ~ 187 .
- [22] Chung N , Alexander M . Effect of concentration on sequestration and bioavailability of two polycyclic aromatic hydrocarbons [J]. Environ. Sci. Technol. , 1999 , **33** : 3605 ~ 3608 .
- [23] 江苏省土壤普查办公室 . 江苏土壤[M]. 北京 : 农业出版社 , 1995 . 232 ~ 357 .
- [24] Tang J , Alexander M . Mild extractability and bioavailability of polycyclic aromatic hydrocarbons in soil [J]. Environmental Toxicology and Chemistry , 1999 , **18** : 2711 ~ 2714 .
- [25] Jager T , Anton Sanchez F A , Muijs B , *et al* . Toxicokinetics of polycyclic aromatic hydrocarbons in *Eisenia andrei* (oligochaeta) using spiked soil [J]. Environmental Toxicology and Chemistry , 2000 , **19** : 953 ~ 961 .
- [26] Wild S R , Berrow M L , Jones K C . The persistence of polynuclear aromatic hydrocarbons (PAHs) in sewage sludge amended agricultural soils [J]. Environmental Pollution , 1991 , **72** : 141 ~ 157 .
- [27] Wilcke W . Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in soil —— a review [J]. J. Plant Nutr. Soil Sci. , 2000 , **163** : 229 ~ 248 .
- [28] Kelsey J W , Kottler B D , Alexander M . Selective chemical extractants to predict bioavailability of soil aged organic chemicals [J]. Environ. Sci. Technol. , 1997 , **31** : 214 ~ 217 .
- [29] Alexander M . How toxic are toxic chemicals in soil ? [J]. Environ. Sci. Technol. , 1995 , **29** : 2713 ~ 2717 .
- [30] Reid B J , Stokes J D , Jones K C , *et al* . A novel chemical extraction technique for the evaluation of soil-associated non-polar organic pollutant bioavailability [J]. Environ. Sci. Technol. , 2000 , **34** : 3174 ~ 3179 .
- [31] Brusseau M L , Rao P S C . Sorption nonideality during organic contaminant transport in porous media [J]. Crit. Rev. Environ. Control , 1989 , **19** : 33 ~ 99 .
- [32] Weber W J , McGinley P M , Katz L E . A distribution reactivity model for sorption by soils and sediments . I conceptual basis and equilibrium assessments [J]. Environ. Sci. Technol. , 1992 , **26** : 1955 ~ 1962 .
- [33] Xing B . Sorption of naphthalene and phenanthrene by soil humic acids [J]. Environmental Pollution , 2001 , **111** : 303 ~ 309 .
- [34] Steinberg S M , Pignatello J J , Sawhney B L . Persistence of 1 , 2-dibromoethane in soils : Entrapment in intraparticle pores [J]. Environ. Sci. Technol. , 1987 , **21** : 1201 ~ 1208 .
- [35] Pignatello J J , Xing B . Mechanism of slow sorption of organic chemicals to natural particles [J]. Environ. Sci. Technol. , 1996 , **30** : 1 ~ 11 .
- [36] Nam K , Chung N , Alexander M . Relationship between organic matter content of soil and the sequestration of phenanthrene [J]. Environ. Sci. Technol. , 1998 , **32** : 3785 ~ 3788 .
- [37] Nam K , Kim J K , Oh D I . Effect of soil aggregation on the biodegradation of phenanthrene aged in soil [J]. Environmental pollution , 2003 , **121** : 147 ~ 151 .
- [38] Pignatello J J . Slowly reversible sorption of aliphatic halocarbons in soils . II . Mechanistic aspects [J]. Environ. Toxicol. Chem. , 1990 , **9** : 1117 ~ 1126 .
- [39] Ball W P , Roberts P V . Long-term sorption of halogenated organic chemicals by aquifer material 2 . Interparticle diffusion [J]. Environ. Sci. Technol. , 1991 , **20** : 1237 ~ 1249 .
- [40] White J C , Kelesey J W , Hatzinger P B , *et al* . Factors affecting sequestration and bioavailability of phenanthrene in soils [J]. Environmental Toxicology and Chemistry , 1997 , **16** : 2040 ~ 2045 .
- [41] Chung N , Alexander M . Effect of soil properties on bioavailability and extractability of phenanthrene and atrazine sequestered in soil [J]. Chemosphere , 2002 , **48** : 109 ~ 115 .
- [42] Mackay A A , Gschwend P M . Enhanced concentrations of PAHs in groundwater at a coal tar site [J]. Environ. Sci. Technol. , 2001 , **35** : 1320 ~ 1328 .
- [43] Reid B J , Stokes J D , Jones K C , *et al* . Nonexhaustive cyclodextrin-based extraction technique for the evaluation of PAH bioavailability [J]. Environ. Sci. Technol. , 2000 , **34** : 3174 ~ 3179 .
- [44] Liste H , Alexander M . Butanol extraction to predict bioavailability of PAHs in soil [J]. Chemosphere , 2002 , **46** : 1011 ~ 1017 .