

土壤中多环芳烃的 SPMD 辅助解吸行为研究

孙红文, 霍崇, 王翠萍

(南开大学环境科学与工程学院, 天津 300071)

摘要: 为了开发一种表征土壤中憎水性有机污染物解吸及生物有效性的新方法, 建立了半透膜被动采样装置 (SPMD) 研究土壤中有机污染物解吸行为的方法, 利用 SPMD 分析了多环芳烃菲、芘和苯并[a]芘在 3 种不同性质土壤中的辅助解吸行为. 结果表明, SPMD 是一种很好地表征土壤中憎水性有机污染物解吸及生物有效性的手段. SPMD 辅助解吸多环芳烃的效率与土壤有机质及多环芳烃性质有关. 随着土壤有机质含量的降低, 土壤中菲和芘的 SPMD 解吸率逐渐升高, 对于 10 mg/kg 染毒水平, 当土壤有机质含量由 18.68% 降低到 0.3% 时, 2 种化合物的解吸率分别由 56.45% 和 48.28% 上升到接近 100%; 但是对于苯并[a]芘, 粘土表现出明显的滞留能力, 在有机质含量(0.3%)很低、粘土含量(39.05%)较高的 3 号土壤中, 苯并[a]芘的解吸率仅有 66.97%. 不同多环芳烃 SPMD 辅助解吸率差别很大, 随着土壤有机质含量的降低, 以及污染物浓度的提高, 菲和芘的解吸差异逐渐缩小, 而苯并[a]芘与上述 2 种多环芳烃的差异很大, 主要是由于苯并[a]芘具有高度亲脂性, 并且分子较大, 造成其容易滞留在粘土的微孔及有机质的致密结构中.

关键词: SPMD; 解吸; 多环芳烃; 菲; 芘; 苯并[a]芘

中图分类号: X53 **文献标识码:** A **文章编号:** 0250-3301(2007)08-1841-06

Desorption of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Soils Assisted by SPMD

SUN Hong-wen, HUO Chong, WANG Cui-ping

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

Abstract: In order to develop a new method to study the desorption and bioavailability of hydrophobic organic chemicals (HOCs) in soils, a method using semi-permeable membrane device (SPMD) to study desorption of HOCs in soils has been set up, and assisted desorption of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), phenanthrene(PHE), pyrene(PYE), and benzo[a]pyrene(B[a]P) in three different kinds of soils was studied using SPMD. The results show that SPMD is a good measurement to study the desorption and bioavailability of HOCs in soils. SPMD assisted desorption of PAHs is highly dependent on the properties of the soils and the chemicals. PHE and PYE desorption percentages increase with the reduction of the content of soil organic matter (SOM), so that the desorption of the two chemicals increases from 56.45% and 48.28% to almost 100% when SOM content was reduced from 18.68% to 0.3%. However, clay has a significant holding effect on B[a]P, and PYE desorption is only 66.97% in Soil 3 with SOM of 0.3% and clay content of 39.05%. There is a great variety in the desorption among the different PAHs. With the reduction of SOM content and the elevation of contamination concentration, the difference between PHE and PYE decreases gradually, while B[a]P exhibits a significant difference from them. This could be attributed to the high lipophilicity and large molecular size of B[a]P, which make the molecule of B[a]P to be more easier to be held in the nanopores of clay and the dense region of SOM.

Key words: SPMD; desorption; PAHs; phenanthrene; pyrene; benzo[a]pyrene

憎水性有机污染物 (hydrophobic organic contaminants, HOCs) 进入土壤后, 由于其与土壤成分相互作用, 其环境行为及生态风险降低很多, 而降低的程度受土壤性质及化合物性质等多种因素影响. 为了正确判断土壤中 HOCs 污染及其危害的程度, 很多科学家提出土壤污染的诊断不应该以用激烈萃取手段提取出来污染物的总浓度为判据, 而应该以污染物的生物有效性 (bioavailability) 为根据^[1]. 目前, 测定土壤中有机污染物生物有效性的方法有生物测试和化学方法 2 大类, 生物测试往往具有重现性低、费用高等缺点^[2], 因此人们尝试了包括温和溶剂萃取、固相微萃取、超临界流体萃取等化学提取法预测生物有效性^[3~8].

为了对水体中微量有机污染物进行连续被动采样, 国外一些研究者提出了半透膜被动采样装置 (semi-permeable membrane devices, SPMDs)^[9]. 该方法采用低密度聚乙烯膜管 (low density polyethylene, LDPE), 内部填充中性类脂三油酸甘油酯, 可以实现对水体微量污染物的连续富集. 由于 SPMD 的结构类似生物膜和脂肪, 该方法后来被用于预测水体中 HOCs 对水生生物的生物有效性^[10]. 但是, 应用 SPMD 方法对沉积物, 特别是土壤中有机污染物的

收稿日期: 2006-10-26; 修订日期: 2006-12-05

基金项目: 国家重点基础研究发展规划 (973) 项目 (2004CB418504)

作者简介: 孙红文 (1967 ~), 女, 博士, 教授, 主要研究方向为环境化学与污染修复, E-mail: sunhongwen@nankai.edu.cn

生物可利用性的模拟研究还非常鲜见^[11~13]。

多环芳烃(polycyclic aromatic hydrocarbon, PAHs)是分子中含有 2 个或 2 个以上苯环的碳氢化合物,包括萘、蒽、菲、芘等 150 余种.它是一类有毒有机污染物,具有“三致”作用及内分泌干扰性. PAHs 在水中的溶解度小,而辛醇-水分配系数(K_{ow})较高,一旦进入环境极易被土壤或沉积物中有机质吸附而富积,所以说土壤是多环芳烃在自然环境中的储存库^[14~17].因此,研究多环芳烃在土壤介质中的环境行为及生物有效性具有重要意义.

本文利用 SPMD 研究土壤中有机污染物解吸行

为,并分析了菲、芘和苯并[a]芘 3 种 PAHs 在不同性质土壤中的 SPMD 辅助解吸,旨在为土壤中有有机污染物的环境行为研究及污染诊断提供 1 种新技术.

1 材料与方法

1.1 实验土壤

实验采用的 3 种土壤分别为:长白山花圃土(1 号土壤)、南开大学花园土(2 号土壤)、天津西青土(3 号土壤).采集到的土壤去除碎石、枯叶等杂物,在空气中自然风干,过 2 mm 筛备用.3 种土壤的部分理化性质见表 1.

表 1 测试土壤的物理化学性质

Table 1 Physicochemical characteristics of the tested soils

土壤	土壤来源	有机质/%	pH	含水量/%	机械组成/%			土壤类型
					砂粒	粉粒	粘粒	
1 号	花圃土	18.68	6.99	3.91	48.60	35.38	16.02	砂壤土
2 号	南开花园	4.06	7.60	1.73	66.01	22.39	11.60	砂壤土
3 号	天津西青	0.32	7.85	4.22	34.85	26.10	39.05	壤质粘土

1.2 实验试剂

菲、芘及苯并[a]芘(98%,分析纯,Acros Organics, USA);乙腈(色谱纯,天津光复精细化工研究所);甲醇(色谱纯,廊坊兴科化工有限公司);正己烷(色谱纯,天津市光复精细化工研究所);低密度聚乙烯膜管(宽度为 2.5 cm,厚度为 70~95 μm , EST Lab, St. Joseph, MO, USA);三油酸甘油酯(化学纯,中国医药上海化学试剂公司).

1.3 半透膜被动采样装置

低密度聚乙烯膜管先用正己烷浸泡处理 3 d,每 24 h 更换 1 次新的正己烷,以充分除去膜管上的聚乙烯蜡、污染物以及一些添加剂.量取符合实验要求的 LDPE 膜管,本实验采用的膜管长度为 4 cm,然后加入三油酸甘油酯 0.05 mL,膜管 2 端用塑料热封仪热封.用铝箔包裹,置于 -20℃ 的冰箱中保存待用.

1.4 SPMD 富集水中芘动力学实验

以芘为模型化合物,考察了 SPMD 富集水中有机污染物的动力学.实验在 100 mL 锥形瓶中进行,60 mL 实验溶液(含有 5 mmol/L CaCl_2 及 200 mg/L NaN_3 ,分别模拟土壤溶液离子强度及抑制微生物活动)中加入一定量芘的甲醇储备液,芘的初始染毒浓度为 131 $\mu\text{g/L}$.加入 SPMD,在 $(20 \pm 1)^\circ\text{C}$ 下恒温避光振荡,设置 2 个平行样.间隔一定时间(5、10、20、40、70、210 和 360 min)采集水样进行测定.

1.5 SPMD 辅助解吸实验

实验在 100 mL 锥形瓶中进行,首先加入 6 g 土

壤样品,再加入 60 mL 实验溶液,然后分别加入一定量芘/甲醇、菲/甲醇贮备液和苯并[a]芘/甲醇贮备液,使污染物的初始污染浓度为 1 mg/L 和 10 mg/L.加盖密封,以 120 r/min 的速度在 $(25 \pm 1)^\circ\text{C}$ 下恒温避光振荡 48 h,使 PAHs 在土壤中的吸附达到稳态.根据前期研究^[18],此时 99.9 % 以上的 PAHs 都吸附在土壤中,可以认为多环芳烃在土壤中的浓度分别为 10 mg/kg 和 100 mg/kg.随后直接加入 SPMD,在相同条件下进行解吸实验.取样时间分别为 2、4、7、12 h 及 2、4、7、12、20 d.每次取样后,加入新的 SPMD,设置 2 个平行样品.

1.6 SPMD 中多环芳烃的提取

将 SPMD 样品放置在清洁的玻璃上,分别用蘸有丙酮和异丙醇的脱脂棉擦洗去除膜表面残余水分,并将其放置于洁净的铝箔中,自然晾干.之后将 SPMD 置于试管中,按每 1 mL 三油酸甘油酯:180 mL 正己烷的比例进行透析.连续透析 3 次,透析时间分别为 18、6 及 6 h,合并透析液.将其旋转蒸发至干,加入 1 mL 甲醇定容,用 HPLC 分析.前期研究表明,此过程的回收率 > 90%.

1.7 分析方法

水溶液和 SPMD 透析液中 PAHs 的浓度均采用高效液相色谱(HPLC, Waters1525, 美国)测定.具体条件为,色谱柱: Waters Symmetry C_{18} (Ireland, 爱尔兰);流动相为乙腈/水(体积比 80:20)混合液;流速为 1.00 mL/min;采用荧光检测器定量,测定菲、芘及

苯并[a]芘的激发波长分别为 280、333 和 305 nm, 发射波长分别为 350、390 和 410 nm. 进样量为 20 μ L.

2 结果与讨论

2.1 土壤中多环芳烃的本底

为排除土壤本身含有菲、芘和苯并[a]芘对实验结果的影响, 先进行了本底溶出实验. 测试结果表明, 采用 SPMD, 用同样方法对土壤进行提取, 没有发现土壤样品中有菲、芘和苯并[a]芘溶出, 因此认为土壤本身背景值可以忽略.

2.2 SPMD 对水中芘的富集动力学

SPMD 对水中芘的富集动力学如图 1 所示. 加入 SPMD 120 min 后, 水中芘的残留浓度为 11 μ g/L, 降低了 90%. 这说明利用 SPMD 能较快地富集水中的芘, 使芘在水中维持在一个较低的浓度. 从图 1 中可以看出, 10 min 内, 水溶液中的芘就降低了约 33%, 但之后又回升到 75 μ g/L. 这可能是因为, 加入 SPMD 后, 它极快降低了水中芘的浓度, 增大了容器壁与水溶液中芘的浓度差, 致使吸附在器壁上的芘又重新释放到水中, 从而导致了水中芘的浓度有个短暂的回升现象.

因为很多 HOCs 的溶解度很低, 使土壤中 HOCs 的解吸行为研究受到限制. 目前国外常用在土壤-水体系中加入 Tenax 等高分子材料的方法, 维持水相浓度在一个较低水平, 促进 HOCs 解吸的连续进行. 本研究表明, SPMD 能快速吸附水中的芘, 使水体中芘浓度降低到很低的水平, 可以作为一种研究土壤中有有机污染物辅助解吸的手段. 另外, 由于 SPMD 的内容物为甘油三酯, 是生物体脂肪的主要成分, 因此 SPMD 辅助解吸很类似生物对土壤溶液中污染物的富集过程, 可以作为表征污染物的生物有效性的一种方法.

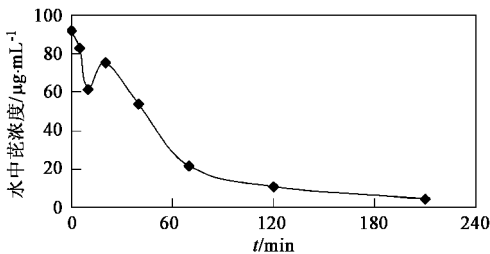


图 1 SPMD 对水中芘的富集动力学

Fig.1 Concentration dynamics of pyrene in water by SPMD

2.3 菲和芘的 SPMD 辅助解吸

3 种不同土壤中菲和芘的 20 d 解吸动力学分别

如图 2、3 所示. 由图 2、3 可知, 土壤中吸附态菲和芘的 SPMD 解吸分为快过程和慢过程, 除了有机质含量很低的 3 号土壤以外, 土壤中吸附态菲和芘都不能完全解吸下来, 有一部分抗拒解吸.

2 种 PAHs 解吸动力学受土壤种类影响很大. 表现出随着土壤有机质增加, 解吸初始速率有下降的趋势, 表现为 1 号 < 2 号 < 3 号. 有机污染物进入土壤之后, 与土壤颗粒发生相互作用, 而土壤颗粒是由多种成分组成的, 是性质高度不均一的体系. Weber 等^[19]将土壤、沉积物中可吸附有机污染物的组成部分分成无机矿物表面、无定形的土壤有机质(软碳)和凝聚态的土壤有机质(硬碳)3 个部分, 非极性有机污染物在无机矿物表面及其微孔内的吸附及解吸受微孔数量及微孔与污染物分子相对大小的影响; 在无定形的土壤有机质中吸附以分配为主, 相应的解吸速度较快; 而在凝聚态的土壤有机质中的吸附为非线性, 相应的解吸速度相对较慢^[20]. 本研究中 1 号土壤有机质含量高, 相应的凝聚态部分含量大, 导致解吸速度较慢; 而 3 号土壤有机质含量最低, 有机污染物在其表面以分配作用为主, 结合力较弱, 解吸速度最快.

3 种土壤中 2 种 PAHs 20 d 解吸率也存在明显差别, 对于 10 mg/kg 低染毒水平, 有机质含量为 18.68 % 的 1 号土壤在 20 d 内解吸出 56.45% 的菲, 而有机质含量为 4.06 % 和 0.32% 的 2 号和 3 号土壤在 20 d 内可以解吸出 87.30% 和 99.96% 的菲; 而 10 mg/kg 芘在 3 种土壤中的 20 d 累积解吸率依次为 48.28%、69.70% 和 98.07%. 20 d 解吸率与土壤有机质含量呈现反比例关系. 如上所述, 土壤颗粒是高度不均一的体系, 污染物在其中的结合状态也高度不均一, 不同学者分别提出不同的解释. Xing 等提出土壤有机质是一种双模式的吸附剂^[21, 22], 因此结合态污染物的解吸也存在 2 个模式. 他们认为土壤有机质为结构复杂的不均匀介质, 聚合物链的顺序性和粘性力决定了有机质的结构, 使得有机质可存在刚性的玻璃质和橡胶质两部分. 在橡胶质中污染物分子结合力较弱(易解吸点位), 多表现为表面结合的物理吸附, 结合在其中的污染物的扩散相对容易; 而玻璃态有机质具有强的结合点位或者不容易变形的刚性结构(难解吸点位), 表现为有机质致密结构中的内孔吸附或者化学吸附, 结合在其中的污染物扩散则相当缓慢, 使得污染物分子的解吸出现慢过程, 甚至表现为不可逆吸附部分, 不能解吸下来. Schaumann 等^[23]在研究土壤有机质的热力学特

征时,证实了玻璃质和橡胶质的存在. 而 Sun 等^[24]从解吸动力学的角度进一步将污染物在土壤中的结合状态分为 3 个部分:与易解吸点位结合可快速解吸部分;与难解吸点位结合可慢速解吸的部分;与不可逆吸附点位结合,在环境条件下,不可解吸的部分.

染毒浓度变化也引起解吸率的变化(图 2、3),随着染毒浓度的升高,20 d 解吸率均呈现明显的上升(3 号土壤除外)趋势. 如菲的初始染毒浓度由 10 mg/kg 提高到 100 mg/kg,在 1 号和 2 号土壤中 20 d

的解吸率分别由原来的 56.45%、87.30% 提高到 76.02%、94.16%. 这是因为土壤颗粒有机质中导致解吸滞后或不可逆吸附的强结合活性点位是有限的,高染毒浓度组结合在这些点位上的百分比相对较低,导致解吸百分比升高. Chung 等^[25]报道了浓度对芘在土壤中残留及生物有效性具有相似的影响趋势. 由于 3 号土壤有机质含量太低,可提供的难解吸点位非常少,所以无论是对于 10 mg/kg,还是 100 mg/kg 浓度组,解吸率都接近 100%.

2.4 苯并[a]芘的 SPMD 辅助解吸

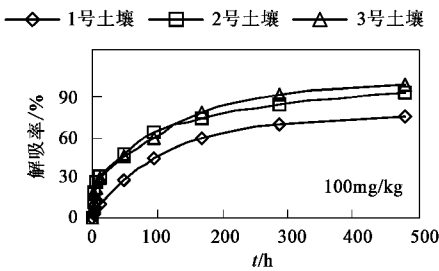
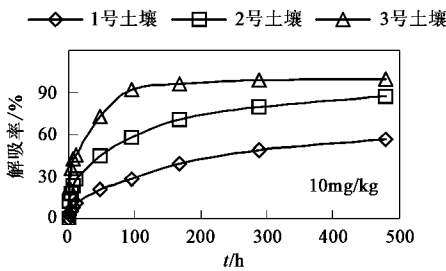


图 2 菲在 3 种土壤中的 SPMD 解吸动力学曲线

Fig.2 Desorption dynamics of sorbed phenanthrene in the three soils by SPMD

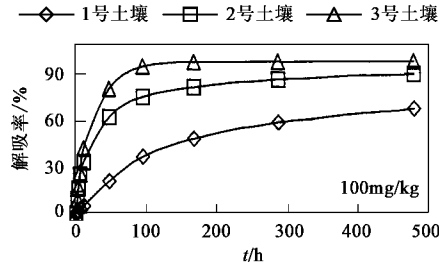
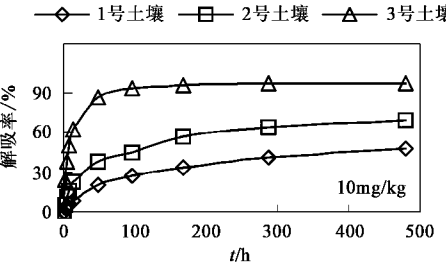


图 3 芘在 3 种土壤中的 SPMD 解吸动力学曲线

Fig.3 Desorption dynamics of sorbed pyrene in the three soils by SPMD

苯并[a]芘在 3 中土壤中的 SPMD 辅助解吸动力学如图 4 所示. 苯并[a]芘的解吸动力学曲线与菲和芘不同,解吸动力学曲线几乎呈线性增长,但是解吸的速度较慢. 当染毒浓度为 10 mg/kg 时,3 种土壤解吸 20 d 的累积解吸率依次为 3.67%、38.83%和 66.97%,随着土壤有机质含量的降低,苯并[a]芘的解吸率也逐渐升高. 而且有机质含量的变化对其解吸率的影响很大,有机质高的 1 号土壤中苯并[a]芘的解吸率仅为 3.67%,说明有机质对于苯并[a]芘有很强的滞留能力. 高染毒浓度组(100 mg/kg),3 种土壤 20 d 的解吸率分别为 11.49%、62.49%和 44.50%. 与前面得出的有机质是影响吸附态污染物解吸的关键因素不同,苯并[a]芘在高浓度时,2 号土壤的 20 d 解吸率比 3 号土壤的高.这表明有机

质含量最低的 3 号土壤对高浓度组的苯并[a]芘较滞留能力较 2 号土壤更强. 这是因为 3 号土壤粘土含量很高,为 39.05%,而 1 号土壤和 2 号土壤其粘土含量仅为 16.02%和 11.60%,另外,3 号土壤有机质含量较低,使粘土可以暴露出来,粘土的作用可充分表现出来. 因此苯并[a]芘进入 3 号土壤后,部分吸附在粘土颗粒的表面及有机质中,部分进入更深的粘土的微孔结构中. 由于苯并[a]芘的分子大于菲和芘,其进入到土壤微孔结构中后,不容易再释放出来,所以对于高浓度组,粘土的微孔结构对于苯并[a]芘的滞留作用充分表现出来^[26]. 而对于低浓度组,进入土壤的苯并[a]芘大部分吸附在粘土矿物表面及有机质中,只有很少的一部分迁移进入土壤微孔中,所以其解吸的比率相对较高.

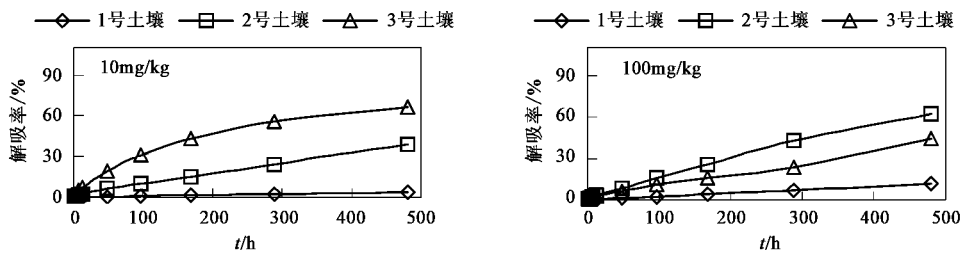


图 4 3 种土壤中苯并[a]芘的 SPMD 解吸动力学曲线

Fig.4 Desorption dynamics of sorbed benzo[a]pyrene in the three soils by SPMD

2.5 土壤中多环芳烃 SPMD 辅助解吸比较

同一土壤中吸附态菲、芘和苯并[a]芘的 SPMD 辅助解吸结果比较汇总于图 5 中.可以发现,对于 3 种土壤 2 个浓度组,菲的累积解吸率都是最高,芘次之,苯并[a]芘的解吸率较低.这是因为有机化合物与土壤有机质相互作用的强弱与其辛醇-水分配系数(K_{ow})相关,含苯环多的 PAHs 的 K_{ow} 值大,与土壤有机质的结合更为牢固,不容易用一般的方法解吸下来.表 2 给出了菲、芘和苯并[a]芘的部分物理化学性质.随着多环芳烃环数及分子量的增加,其憎水性随之增加,表现为 K_{ow} 由菲到苯并[a]芘增加了 2 个数量级,相对应地,水溶解度降低了 3 个数量级.但是随着土壤有机质含量的降低,以及污染物浓度的提高,菲和芘解吸的差异逐渐缩小.如在

低浓度组,只有在 3 号土壤,两者 20 d 解吸率差异不大,而在高浓度组,2 号及 3 号土壤 20 d 解吸率差别都不大,这是因为随着土壤有机质降低,污染浓度提高,土壤对污染物的滞留能力降低,对不同污染物的滞留能力表现不出差别.苯并[a]芘与上述 2 种多环芳烃的差异很大,这不仅因为苯并[a]芘具有高度亲脂性,还主要是因为其分子较大,可被滞留在粘土微孔结构中. Kottler 等^[27]研究多环芳烃的理化性质与其在土壤中丁醇萃取率的关系,发现菲、芘和苯并[a]芘的解吸率分别为:38.3%、32.7%和 23.3%,可见随着多环芳烃环数及分子量的增加,其憎水性随之增加,进入土壤后,解吸率逐渐降低的程度较大.因此,SPMD 辅助解吸可以充分反映出污染物与土壤颗粒的相互作用对污染物在土壤中结合状态的影响.

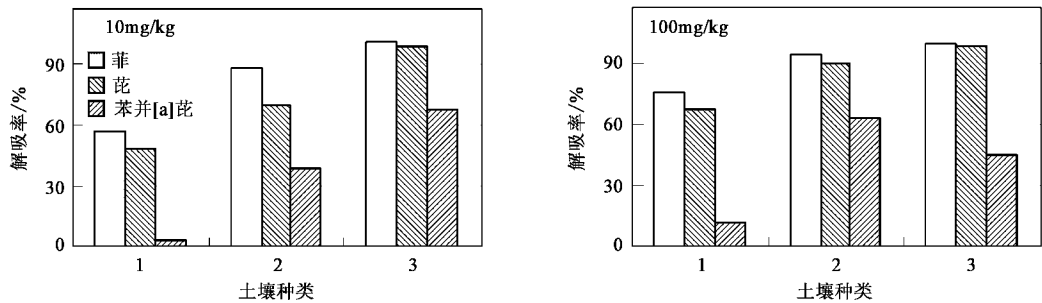


图 5 多环芳烃在 3 种土壤中 20 d 解吸率比较

Fig.5 Comparison of 20th d desorption percentages of different PAHs in the three soils by SPMD

表 2 多环芳烃的部分理化特性

Table 2 Some physicochemical characteristics of tested soils

化合物	分子式	分子量/ $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	熔点/K	沸点/K	水中溶解度/ $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	辛醇-水分配系数(K_{ow})
菲	$\text{C}_{14}\text{H}_{10}$	178.20	373.00	613.00	6.31×10^{-6}	2.82×10^4
芘	$\text{C}_{16}\text{H}_{10}$	202.00	429.00	667.00	6.60×10^{-7}	1.51×10^5
苯并[a]芘	$\text{C}_{20}\text{H}_{12}$	252.30	449.50	768.00	6.01×10^{-9}	3.16×10^6

3 结论

- (1) SPMD 辅助解吸土壤中 PAHs 可以反映土壤
- (2) 土壤性质对于 PAHs 的解吸影响很大,土壤

中有机污染物结合状态的差异,可作为一种研究有机污染物解吸及生物有效性的方法.

有机质起主要作用,一般有机质含量越高,解吸率越低,这主要是因为有机质具有导致污染物不可逆吸附的强结合点位的数量,往往与有机质含量呈正相关。

(3) 当有机质含量较低时,对于分子量较大的苯并[a]芘,黏土发挥了重要作用,这是因为分子量较大的有机污染物分子进入与其分子大小具有相似孔径的微孔中,很难再解吸出来。此时,解吸率不再与有机质含量呈反比。

(4) 污染物的初始浓度对 SPMD 解吸有很大的影响。对于有机质含量较高的 1 号和 2 号土壤,初始污染浓度较高时,SPMD 辅助解吸的比率较高。而 3 号土壤,由于对菲和芘滞留能力太低,各浓度组解吸率都较高。

(5) SPMD 解吸土壤中多环芳烃与污染物 K_{ow} 值有一定的关系。随着污染物 K_{ow} 值的增加,其残留在土壤中的比率也增加。

参考文献:

- [1] Kirk T S, Kieronj D, Kevinc J. Defining bioavailability and bioaccessibility of contaminated soil and sediments complicated [J]. *Environ Sci Technol*, 2004, **38**: 228A ~ 231A.
- [2] Jager T, Wal L V D, Fleuren R H L. Bioaccumulation of organic chemicals in contaminated soils: evaluation of bioassays with earthworms [J]. *Environ Sci Technol*, 2005, **39**: 293 ~ 298.
- [3] 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.
- [4] Tang J, Robertson B K, Alexander M. Chemical-extraction methods to estimate bioavailability of DDT, DDE, and DDD in soil [J]. *Environ Sci Technol*, 1999, **33**: 4346 ~ 4351.
- [5] Nilsson T, Spöring S, Björklund E. Selective supercritical fluid extraction to estimate the fraction of PCB that is bioavailable to a benthic or organism in a naturally contaminated sediment [J]. *Chemosphere*, 2003, **53**: 1049 ~ 1052.
- [6] Lei L, Suidan M T, Tabak H H, *et al.* Assessing the bioavailability of PAHS in field -contaminated sediment using XAD-2 assisted desorption [J]. *Environ Sci Technol*, 2004, **38**: 1786 ~ 1793.
- [7] Barriuso E, Koskinen W C, Sadowsky M J. Solvent extraction characterization of bioavailability of atrazine residues in soils [J]. *J Agric Food Chem*, 2004, **52**: 6552 ~ 6556.
- [8] Tao S, Guo L Q, Wang X J, *et al.* Use of sequential ASE extraction to evaluate the bioavailability of DDT and its metabolites to wheat roots in soils with various organic carbon contents [J]. *Sci Total Environ*, 2004, **320**: 1 ~ 9.
- [9] Huckins J N, Manuweera G K, Petty J D, *et al.* Lipid-containing semipermeable membrane devices for monitoring organic contaminants in water [J]. *Environ Sci Technol*, 1993, **27**: 2489 ~ 2496.
- [10] Huckins J N, Tubergen M W, Manuweera G K. Semipermeable membrane devices containing model lipid: a new approach to monitoring the bioavailability of lipophilic contaminants and estimating

- their bioconcentration factor [J]. *Chemosphere*, 1990, **20**: 33 ~ 52.
- [11] Zhu Y, Zhang Y. Monitoring polynuclear aromatic hydrocarbons in sediment pore water by SPMD [J]. *Chin J Ocean Limnol*, 2001, **19**: 382 ~ 388.
- [12] Kelly S W, Petty J D, Huckins J H, *et al.* Sequestration of priority pollutant PAHs from sediment pore water employing semipermeable membrane devices [J]. *Chemosphere*, 2002, **49**: 717 ~ 729.
- [13] Leppänen M T, Kukkonen J V K. Evaluating the role of desorption in bioavailability of sediment-associated contaminants using oligochaetes, semipermeable membrane devices and Tenax extraction [J]. *Environ Pollut*, 2006, **40**: 150 ~ 163.
- [14] Lake J L, Norwood C, Dimock C, *et al.* Origins of polycyclic aromatic hydrocarbons in estuarine sediments [J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 1997, **43**: 1847 ~ 1854.
- [15] Wheatley A D, Sadhra S. Polycyclic aromatic hydrocarbons in solid residues from waste incineration [J]. *Chemosphere*, 2004, **55**: 743 ~ 749.
- [16] Kakareka S V, Kukharchyk T I, Khomich V S. Study of PAH emission from the solid fuels combustion in residential furnaces [J]. *Environmental Pollution*, 2005, **133**: 383 ~ 387.
- [17] Chen L G, Ran R, Xing B S, *et al.* Contents and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons and organochlorine pesticides in vegetable soils of Guangzhou, China [J]. *Chemosphere*, 2005, **60**: 879 ~ 890.
- [18] 李俊国,孙红文. 芘在土壤中的长期吸附和解吸行为 [J]. *环境科学*, 2006, **27**(1): 165 ~ 170.
- [19] Weber W J Jr, Huang W A. Distributed reactivity model for sorption by soils and sediments. 4. intraparticle heterogeneity and phase-distribution relationships under nonequilibrium conditions [J]. *Environ Sci Technol*, 1996, **30**: 881 ~ 888.
- [20] Kang S H, Xing B S. Phenanthrene sorption to sequentially extracted soil humic acids and humans [J]. *Environ Sci Technol*, 2005, **39**: 134 ~ 140.
- [21] Xing B, Pignatello J J. Dual mode sorption of low polarity compounds in glassy poly (vinylchloride) and soil organic matter [J]. *Environ Sci Technol*, 1997, **31**: 792 ~ 799.
- [22] Pignatello J J, Xing B. Mechanisms of slow sorption of organic chemicals to natural Particles [J]. *Environ Sci Technol*, 1996, **30**: 1 ~ 11.
- [23] Schaumann G E, Antelann O. Thermal characteristics of soil organic matter measured by DSC: a hint on a glass transition [J]. *J Plant Nutr Soil Sci*, 2000, **163**: 179 ~ 181.
- [24] Sun H, Li J. Availability of pyrene in unaged and aged soils to earthworm uptake, butanol extraction and SFE [J]. *Water Air Soil Pollut*, 2005, **166**: 353 ~ 365.
- [25] Chung N, Alexander M. Effect of concentration on sequestration and bioavailability of two polycyclic aromatic hydrocarbons [J]. *Environ Sci Technol*, 1999, **33**: 3605 ~ 3608.
- [26] Zhou Y M, Liu R X, Tang H X. Sorption interaction of phenanthrene with soil and sediment of different particle sizes and in various $CaCl_2$ solutions [J]. *J Coll Interf Sci*, 2004, **270**: 37 ~ 46.
- [27] Kottler B D, Alexander M. Relationship of properties of polycyclic aromatic hydrocarbons to sequestration in soil [J]. *Environ Pollut*, 2001, **113**: 293 ~ 298.