

用沉积物、稀有鮡鲫和生物模拟采样器评价水体中 PAHs 和 OCPs 的生物富集和有效性

骆坚平¹, 马梅^{1*}, 刘操^{1,2}, 查金苗¹, 王子健¹

(1. 中国科学院生态环境研究中心环境水质学国家重点实验室, 北京 100085; 2. 北京市水利科学研究所, 北京 100044)

摘要:以官厅湿地为研究对象, 通过分析多环芳烃(PAHs)和有机氯农药(OCPs)在沉积物中的浓度及在 30 d 暴露笼养稀有鮡鲫和三油酸甘油酯-醋酸纤维素复合膜(TECAM)中的富集水平, 来评价 PAHs 和 OCPs 在水体中不同介质中的富集规律, 并探讨了用 TECAM 膜对水生生物进行生物有效性评价的可行性. 结果表明, 目标污染物的沉积物生物富集系数(BSAF)和沉积物 TECAM 膜富集系数(TSAF)在湿地各点之间均存在着较大差异, 变异系数分别在 10% ~ 70% 和 20% ~ 50% 之间, 且 BSAF 和 TSAF 与 K_{ow} 均没有一致的变化规律. 对于所研究的目标污染物尤其是 PAHs, 稀有鮡鲫的 BSAF 值比平衡分配模型的预测值(在 1~4 之间)小 1 个数量级左右, 而 TSAF 值则比较接近水生生物的模式预测值. 同时也发现湿地中 OCPs 的 BSAF 和 TSAF 相互之间存在较好的相关关系, 5 个实验点相关系数分别为 0.80、0.87、0.83、0.85 和 0.84 ($p < 0.01$), 而 PAHs 的 BSAF 和 TSAF 相关关系不显著 ($p > 0.1$). 由此可见, 联合应用沉积物、稀有鮡鲫和 TECAM 膜能更可靠更准确地评价 PAHs 和 OCPs 这类有机污染物在水体中的污染状况, TECAM 膜作为一种生物模拟采样器能很好地预测鱼对 OCPs 这类较难降解有机污染物的生物富集, 是对水体中疏水性有机污染物进行生态风险评价的一个有力工具.

关键词:沉积物; 稀有鮡鲫; 多环芳烃; 有机氯农药; 生物有效性

中图分类号:X171.5 **文献标识码:**A **文章编号:**0250-3301(2009)02-0610-06

Assessing Bioaccumulation and Bioavailability of PAHs and OCPs in Water Using Sediment, Rare Minnow and Biomimetic Sampler

LUO Jian-ping¹, MA Mei¹, LIU Cao^{1,2}, ZHA Jin-miao¹, WANG Zi-jian¹

(1. State Key Laboratory of Environmental Aquatic Chemistry, Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085, China; 2. Beijing Hydraulic Research Institute, Beijing 100044, China)

Abstract: Accumulation of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and organochlorine pesticides (OCPs) in different phases in water was assessed in a wetland in Guanting, Beijing, China, by analyzing their concentrations in sediment, 30d-exposed caged Chinese rare minnow (*Gobiocypris rarus*) and triolein embedded cellulose acetate membrane (TECAM). The applicability of TECAM to bioavailability assessment of PAHs and OCPs for aquatic organisms was also examined. The results showed that there were great differences of both bio-sediment accumulation factors (BSAFs) and TECAM-sediment accumulation factors (TSAFs) for target analytes between experiment sites with variation coefficients of 10%-70% and 20%-50%, respectively. The BSAFs and TSAFs were independent of relevant K_{ow} . For the target pollutants especially PAHs, BSAFs for rare minnow were lower about one order of magnitude than those (1-4) predicted by equilibrium partitioning theory (EPT). However, TSAFs of PAHs and OCPs for TECAM were almost consistent with the EPT. Meanwhile, good correlations were found between the BSAFs and TSAFs for OCPs at 5 experiment sites ($r = 0.80, 0.87, 0.83, 0.85$ and $0.84, p < 0.01$), but not good for PAHs ($p > 0.1$). It can be concluded that it is more reliable and accurate to assess the pollution status jointly using sediment, fish and TECAM, and that TECAM can be used as a biomimetic sampler to predict bioaccumulation potential of poorly biodegradable organic compounds like OCPs in fish.

Key words: sediment; rare minnow; polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs); organochlorine pesticides (OCPs); bioavailability

大量有机污染物,尤其是疏水性有机污染物,进入水体后能在水生生物中得到富集而引起各种毒性效应,危害整个水生态系统.因此,对这些污染物的环境归趋、生物暴露和生态效应的研究是进行生态风险评价以及水质控制和管理必不可少的组成部分.

疏水性有机污染物在水相中浓度一般很低而且时间变动性大,这给生物效应评价带来了很大的不确定性和困难.然而,与水相不同的是沉积物中有机

污染物则能积累到较高的程度,浓度也相对稳定,且能记录下水体长期的污染水平^[1],同时,在一定的条件下也能作为污染物的源,污染物可经扩散、分配等过程重新释放到水相.因此,沉积物对污染物在水生生物中的富集以及在整个水生态系统中迁移转化起

收稿日期:2008-01-23;修订日期:2008-04-28
基金项目:国家自然科学基金项目(50778170);国家高技术研究发展计划(863)项目(2006AA06Z424)
作者简介:骆坚平(1981~),男,博士研究生,主要研究方向为水生态毒理学, E-mail: luojp04@gmail.com
* 通讯联系人, E-mail: mamei@rcees.ac.cn

到了重要作用.另外,沉积物组成特性、有机碳的含量和性质等因素密切地影响着有机污染物的有效性^[2].与此同时,水生生物可通过被动扩散吸收(如鱼鳃吸收)和食物消化吸收等途径富集有机污染物,是直接的受害对象,也是有效的水生态效应评价工具^[3].由此可见,通过分析和评价污染物在沉积物和指示水生生物富集关系,人们可以更全面地评估沉积物中污染物的生物有效性,预测生态风险.同时,生物模拟采样器的出现,为污染物的监控和有效性评价提供了新的方法,也弥补了由指示生物的年龄、性别、生理状况、适用范围等因素引起的不足之处^[3],受到越来越广泛的应用^[4].半渗透膜采样器(SPMD)^[5]、三油酸甘油酯-醋酸纤维素复合膜(TECAM)^[6]不仅能用于检测疏水性有机污染物的环境时间平均浓度和分布^[3,7-9],而且被逐步发展用于溶解自由态浓度的预测和生物有效性的评价^[10-12].TECAM膜与SPMD相比,由于其更大的比表面积和亲水性的醋酸纤维素外表面,具有相对较大的富集速率和较短的有机溶剂洗脱时间^[6,13,14],以TECAM膜评价水体有机污染物的生物有效性的研究正处于起步阶段,还没有得到深入系统的研究.

本研究首次联合应用沉积物、稀有鮡鲫和三油酸甘油酯-醋酸纤维素复合膜(triolein embedded cellulose acetate membrane, TECAM)来评价官厅黑土洼湿地中多环芳烃(PAHs)和有机氯农药(OCPs)在水体不同介质中的富集规律,并探讨了用TECAM膜对水生生物进行生物有效性评价的可行性.

1 材料与方 法

1.1 试剂和药品

有机溶剂:二氯甲烷、正己烷、丙酮和甲醇都购自美国Fisher Scientific公司,农残级.

多环芳烃标准物质:萘(Nap)、蒽(ACY)、芘(Ace)、苊(Flu)、菲(Phe)、蒎(Ant)、荧蒹(Fla)、芘(Pyr)、苯并[a]蒹(B[a]A)、蒎(Chr)、苯并[b]荧蒹(B[b]F)、苯并[k]荧蒹(B[k]F)、苯并[a]芘(B[a]P)、苊[1,2,3-c,d]芘(I[cd]P)、二苯并[a,h]蒹(D[ah]A)、苯并[g,h,i]芘(B[ghi]P).回收率指示物为氘代菲,内标为六甲基苯.

有机氯农药标准物质: α -HCH、 β -HCH、 γ -HCH、 δ -HCH、七氯(Hepta)、艾氏剂(Aldrin)、 p 、 p' -DDE、 p 、 p' -DDD、 p 、 p' -DDT.回收率指示物为2,4,5,6-四氯间二甲苯和PCB209,内标为五氯硝基苯.

实验用水经 Milli-Q(Millipore, Bedford, MA)超纯

水系统处理.

1.2 TECAM膜和受试生物

TECAM膜购自北京奥科智恒科技发展有限公司,其基本物理化学性质参见文献[6].膜厚度为40~50 μm ,脂含量7.5%,裁成大小12 cm $\times$ 18 cm,存放在Milli-Q超纯水中备用.实验所用生物为本实验室自行孵化养殖的成熟稀有鮡鲫(*Gobiocypris rarus*),平均体长为(38 $\pm$ 2) mm,平均体重为(0.40 $\pm$ 0.04) g.

1.3 实验设计与样品处理

于2006年7~8月在官厅黑土洼湿地选择6个点(分别以A、B、C、D、E、F表示),每个点同时布设1笼笼养稀有鮡鲫(40条)和5片TECAM膜(0.5 m $\times$ 0.5 m $\times$ 0.5 m),暴露30 d,分别在第1、30 d采集各点的沉积物样品(0~5 cm)用于分析实验期间湿地中污染物在沉积物中的浓度分布.实验期间湿地水温为20~25 $^{\circ}\text{C}$,pH值为7.2~8.9,溶解氧在5.6~7.7 mg/L之间.

暴露结束后,全鱼(去除鳃和肠道)用无水硫酸钠研磨,冷冻干燥;沉积物冷冻干燥后过40目筛.对处理好的鱼样和沉积物样加入相应的回收率指示物,用正己烷/丙酮(体积比1:1)索氏提取24 h,每实验点取2个平行样.取鱼样品索提液的1/10用于重量法测脂肪含量^[15].用硅胶/氧化铝复合柱净化沉积物样品和鱼样品,先用15 mL正己烷洗脱并弃去,再用正己烷和二氯甲烷(体积比7:3)混合液70 mL洗脱,目标分析物在此组分中洗出.最后经浓缩加入内标指示物,定容,用于仪器检测.

TECAM膜先用蒸馏水冲洗,去除表面可能吸附上的颗粒物,随后用干净柔软纸巾轻轻擦拭表面.一张TECAM膜为一个样品,每实验点取2个平行样.放入20 mL正己烷中,超声提取30 min,重复3次,每次更换新的溶剂,最后合并提取液,浓缩,然后加入相应内标后准确定容待测.

1.4 仪器分析与条件

总有机碳(TOC):用磷酸溶液去除无机碳,TOC测定仪(TeKmar-DOHRMANN Apollo 9000)测定.

多环芳烃:气相色谱/质谱联用仪(GC/MSD,美国Agilent,6890/5973),DB-5 MS毛细管色谱柱(60 m $\times$ 0.25 mm $\times$ 0.25 μm)进行分析;进样口温度为280 $^{\circ}\text{C}$,程序升温:始温50 $^{\circ}\text{C}$ 保留2 min,20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升至200 $^{\circ}\text{C}$,保留5 min,5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升至300 $^{\circ}\text{C}$ 保留10 min,载气流速1.0 mL/min,无分流进样1 μL ,气相色谱/质谱传输线温度300 $^{\circ}\text{C}$;溶剂延迟10 min.

有机氯农药:使用气相色谱-微池电子捕获监测

器(GC- μ ECD,美国 Agilent,6890),实验采用2种不同极性的毛细管色谱柱,HP-5 毛细管色谱柱(30 m $\times$ 0.32 mm $\times$ 0.25 μ m,用于定性和定量)和SPB-1701 毛细管色谱柱(30 m $\times$ 0.25 mm $\times$ 0.25 μ m,用于确认),具体分析方法参考文献[5].

采用内标峰面积法建立校正曲线,校正曲线的回归系数 > 0.99.

1.5 质量控制和保证(QA/QC)

整个分析过程设置方法空白、加标空白、基质加标、样品平行样.通过加标回收实验,样品中多环芳烃回收率为 57% ~ 86%,有机氯农药回收率为 65% ~ 112%.多环芳烃检方法测限:沉积物为 0.7 ~ 2.5 ng/g(干重),鱼为 0.08 ~ 0.53 ng/g(湿重),TECAM 膜为 1.4 ~ 5.0 ng/g;有机氯农药方法检测限:沉积物为 0.01 ~ 0.09 ng/g(干重),鱼样为 0.08 ~ 0.53 ng/g(湿重),TECAM 膜为 0.5 ~ 1.3 ng/g.方法空白中(沉积物为石英砂,TECAM 膜为不经湿地暴露的空白 TECAM 膜,鱼样为实验室无暴露稀有鮎鲫)检测到

一定量的蔡(占所测样品蔡浓度的 10% ~ 25%),其余待测物基本无检出.

2 结果与讨论

2.1 有机污染物在沉积物中的分布

PAHs 和 OCPs 在 6 个点的沉积物浓度如表 1 所示,由于 2 次所采的沉积物样中浓度相差不大,取平均值,经有机碳(OC)归一化处理.沉积物中有机碳含量范围为 1.4% ~ 4.4%.16 种 PAHs 总量(以 OC 计,下同)在 10.5 ~ 16.2 μ g/g 之间,9 种 OCPs 总量为 211 ~ 416 ng/g 之间,由于蔡存在一定的实验室干扰,不再进行后续的结果分析.参考 Huang 等^[16]于 2001 年和 Xue 等^[17]于 2003 年官厅水库调查的结果显示,总 PAHs 为 148.5 ~ 307.0 μ g/g(干重),总 OCPs 为 2.6 ~ 23.6 ng/g(干重),可看到经过这些年的治理 PAHs 污染情况有了明显的改善,OCPs 类污染物变化不大,可能是因为 OCPs 主要以环境残留为主,新的来源较少.

表 1 湿地系统中 PAHs 和 OCPs 在沉积物中的浓度分布 (ng/g, n = 2) 及它们的辛醇水分配系数 (K_{ow}) ^[18,19]							
Table 1 Concentrations of PAHs and OCPs in sediment (ng/g, n = 2) in the wetland and their octanol water partition coefficient (K_{ow})							
项目	A (1.7%) ¹⁾	B (4.4%)	C (3.1%)	D (2.0%)	E (1.4%)	F (2.9%)	lg K_{ow}
Nap	600	313	583	680	625	476	3.5
Acy	107	63	45	195	163	111	4.1
Ace	293	155	171	230	138	197	4.2
Flu	221	206	154	130	88	132	4.4
Phe	5 364	3 486	4 724	2 755	5 638	5 025	4.5
Ant	707	680	917	1 270	513	877	4.5
Fla	3 451	2 192	2 971	3 716	3 846	2 573	5.2
Pyr	1 259	610	895	1 555	1 088	782	5.3
B[a]A	1 279	547	874	760	1 150	866	5.9
Chr	1 436	942	1 081	1 730	1 225	1 158	5.6
B[b]F	407	517	771	712	634	357	5.8
B[k]F	461	317	295	270	471	432	6.2
B[a]P	162	168	139	186	203	168	6.4
I[cd]P	207	94	106	145	193	119	6.5
D[ah]A	171	102	87	68	101	91	6.8
B[ghi]P	105	124	93	96	149	105	6.9
Σ PAHs	16 230	10 514	13 906	14 498	16 223	13 469	
α -HCH	29	9	18	24	14	12	3.8
β -HCH	49	24	36	45	31	38	3.8
γ -HCH	35	9	16	27	36	24	3.7
δ -HCH	26	12	8	17	19	8	4.1
Hepta	30	11	10	15	27	15	5.2
Aldrin	52	24	36	43	26	24	5.5
p,p'-DDE	61	45	27	22	39	37	6.1
p,p'-DDD	57	31	80	76	75	61	6.0
p,p'-DDT	77	45	68	67	84	71	6.4
Σ OCPs	416	211	299	336	351	289	

1) 括号中为 TOC 含量

2.2 有机污染物在稀有鮡鲫和 TECAM 膜中的富集

根据已有的研究结果,经过 1 个月左右的暴露,绝大部分 PAHs 和 OCPs 在稀有鮡鲫和 TECAM 膜中的富集程度基本趋于稳态平衡^[13]

沉积物生物富集系数(bio-sediment accumulation factor,BSAF),即污染物在水生生物(稀有鮡鲫)中的脂肪归一化浓度与沉积物的有机碳归一化浓度的比值,反映沉积物中污染物的生物有效性和可富集程度.在湿地中 PAHs 和 OCPs 的 BSAF 变化情况如表 2 所示,其中茚[1,2,3-c,d]芘、二苯并[a,h]蒽、苯并[g,h,i]芘在稀有鮡鲫中的浓度低于方法检测限,因此无法求得相应的 BSAF 值,A 点无鱼存活.PAHs 的 BSAF 值在 0.1~0.7 之间,OCPs 的 BSAF 值在 0.4~1.4 之间.而根据平衡分配模型预测有机污染物的 BSAF 值应在 1~4 之间^[20,21],本实验得到的值普遍小于平衡分配模型预测值的一个重要的原因就是鱼复杂的生命活动影响^[3],例如鱼具有较高的代谢活化系统,能代谢部分有机污染物,尤其对于 PAHs^[22],这说明易降解类有机污染物在鱼体中的富集浓度可能不能真实反映实际的暴露水平.本研究同时也发现无论对 PAHs 还是 OCPs,它们的 BSAF 值基本上与各自的 K_{ow} 值没有相似的变化趋势(表 2),即不随 K_{ow} 的增加而增加,这可能是因为有机污染物在沉积物和水生生物中的富集是一个动态的竞争的过程,最终会达到一个稳态点,而这个稳态点与 K_{ow} 值关系不大^[20,21].与此同时,各目标污染物的 BSAF 在湿地中各点间存在着较大的变化,变异系数(标准偏差与平均值的比值)在 10%~70%之间,这说明各点沉积物中 PAHs 和 OCPs 的有效性存在着较大差异.

PAHs 和 OCPs 的沉积物膜富集系数(TECAM-sediment accumulation factor,TSAF),即 TECAM 膜的脂肪归一化浓度与沉积物的有机碳归一化浓度的比值,在湿地中的变化情况如表 3 所示,PAHs 的 TSAF 在 0.5~2.7 之间,OCPs 的 TSAF 在 0.9~3.2 之间,各点变异系数也较大,在 20%~50%之间.TSAF 值比各自的 BSAF 值大约高 1 个数量级,基本上与鱼的平衡分配模型的预测结果相接近.这主要是因为 TECAM 膜富集疏水性有机污染物的过程能较好地模拟鱼通过鳃和皮肤被动扩散吸收污染物的平衡分配过程^[6,13],而被动扩散-平衡分配是鱼(稀有鮡鲫)和 TECAM 膜富集污染物基础且重要的过程^[3].笔者有理由相信疏水性有机污染物在沉积物和 TECAM 膜中富集达到的稳态点也与 K_{ow} 关系不大,实验结

表 2 湿地中各点 PAHs 和 OCPs 的沉积物生物富集系数(BSAF)(n=2)

Table 2 Bio-sediment accumulation factors (BSAFs) of PAHs and OCPs in the wetland (n=2)						
项目	A ¹⁾	B (4.50%) ²⁾	C (4.2%)	D (5.1%)	E (4.7%)	F (4.5%)
Acy	—	0.6	0.7	0.2	0.1	0.3
Ace	—	0.5	0.4	0.5	0.5	0.7
Flu	—	0.2	0.3	0.2	0.4	0.3
Phe	—	0.4	0.3	0.4	0.2	0.2
Ant	—	0.2	0.2	0.1	0.4	0.2
Fla	—	0.4	0.3	0.2	0.2	0.3
Pyr	—	0.4	0.2	0.2	0.2	0.3
B[a]A	—	0.4	0.2	0.2	0.1	0.1
Chr	—	0.2	0.2	0.1	0.2	0.1
B[b]F	—	0.1	0.3	0.2	0.1	0.3
B[k]F	—	0.3	0.1	0.2	0.1	0.3
B[a]P	—	0.4	0.6	— ³⁾	0.4	— ³⁾
α-HCH	—	0.7	0.7	0.6	0.5	0.9
β-HCH	—	1.3	0.5	0.8	1.1	0.5
γ-HCH	—	1.1	1.1	0.6	0.6	0.5
δ-HCH	—	0.8	0.9	0.9	0.7	0.9
Hepta	—	1.1	0.8	0.7	0.6	0.5
Aldrin	—	1.0	0.6	0.7	1.1	0.8
p,p'-DDE	—	0.9	1.2	0.5	0.9	1.2
p,p'-DDD	—	1.4	0.8	0.5	0.7	0.5
p,p'-DDT	—	0.4	0.5	0.6	0.4	0.4

1)无鱼存活;2)脂肪含量;3)无计算值

表 3 湿地中各点 PAHs 和 OCPs 的沉积物膜富集系数(TSAF)(n=2)

Table 3 TECAM-sediment accumulation factors (TSAFs) of PAHs and OCPs in the wetland (n=2)						
项目	A (7.5%) ¹⁾	B (7.5%)	C (7.5%)	D (7.5%)	E (7.5%)	F (7.5%)
Acy	2.3	1.6	2.6	0.8	0.9	1.6
Ace	1.3	1.5	1.1	0.8	1.2	1.0
Flu	1.5	1.4	2.0	2.3	2.7	2.5
Phe	0.6	0.9	0.8	1.2	1.1	0.7
Ant	1.2	1.0	0.9	0.8	1.2	1.3
Fla	0.9	0.7	0.9	0.7	0.6	1.1
Pyr	1.6	2.1	2.3	1.2	1.1	2.0
B[a]A	1.2	2.3	1.6	2.2	1.0	1.3
Chr	0.8	1.0	0.9	0.6	0.7	0.6
B[b]F	2.6	1.5	1.3	1.2	0.6	1.4
B[k]F	1.5	1.5	0.6	1.7	1.0	0.8
B[a]P	0.8	0.7	0.7	1.0	0.6	0.5
I[cd]P	0.8	1.1	0.8	0.7	1.0	0.9
D[ah]A	0.7	0.9	0.9	1.1	0.8	0.9
B[ghi]P	0.9	1.1	0.9	0.8	1.2	0.8
α-HCH	1.6	1.4	1.7	1.5	1.3	2.1
β-HCH	1.2	2.4	2.0	1.5	1.8	1.4
γ-HCH	1.8	2.0	2.5	1.4	1.1	1.7
δ-HCH	2.2	1.7	2.7	1.8	1.5	2.4
Hepta	1.8	2.4	1.9	1.4	1.6	1.5
Aldrin	1.1	1.7	1.8	1.7	1.9	1.5
p,p'-DDE	2.4	2.3	3.2	1.3	1.9	2.9
p,p'-DDD	1.8	2.0	2.3	1.2	1.7	1.8
p,p'-DDT	1.6	0.9	1.5	1.3	1.1	1.7

1)三油酸甘油酯含量

果也显示 TSAF 与 K_{ow} 值也没有一致的变化趋势(见表 3)。

对目标污染物的 BSAF 和 TSAF 进行相关性分析的结果显示,在各点中 PAHs 的 BSAF 和 TSAF 相关性较差($p > 0.1$),可能由于 PAHs 在鱼体中的易代谢的缘故^[22]。这也暗示了用 BSAF 会低估沉积物中疏水性有机污染物实际的有效性,用 TSAF 则能

弥补这方面的缺陷,可更好地评价实际的暴露水平。各点 OCPs 的 BSAF 和 TSAF 存有较好的相关性,B、C、D、E 和 F 5 个点的相关系数分别为 0.80、0.87、0.83、0.85 和 0.84 ($p < 0.01$) (图 1)。这说明了 TECAM 膜作为一种生物模拟采样器能较好地预测鱼对 OCPs 这类较难降解疏水性有机污染物的生物富集,以前的研究结果也发现了相似的规律^[13,23]

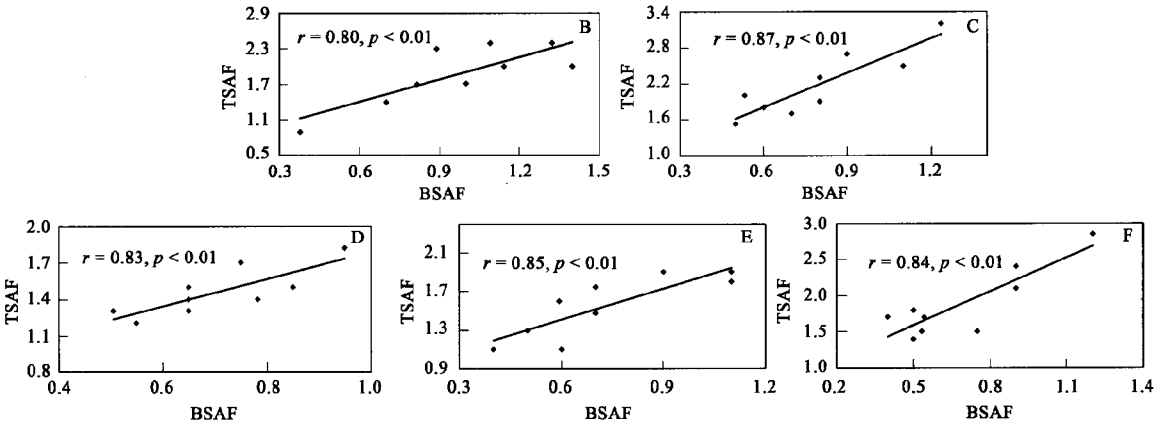


图 1 湿地各点有机氯农药 (OCPs) 的沉积物膜富集系数 (BSAF) 与沉积物生物富集系数 (TSAF) 之间的相互关系

Fig. 1 Correlations between BSAFs and TSAFs for organochlorine pesticides (OCPs) in the wetland

3 结论

(1) 目标污染物的 BSAF 和 TSAF 在湿地各点之间均存在较明显的变化,反映了 PAHs 和 OCPs 在湿地沉积物中的有效性存在较大差异,直接用沉积物中污染物浓度来评价污染状况和生态风险会引起很大的不确定性,而联合应用沉积物、稀有鮕鲫和 TECAM 膜能帮人们更可靠更准确地评价水体的污染物状况。

(2) 对于 PAHs 这类较易降解疏水性有机污染物,在鱼体中的富集浓度不能如实地反映暴露水平,而 TECAM 膜则能弥补这方面的不足。同时,TECAM 膜也能很好地预测 OCPs 这类较难降解疏水性有机污染物对鱼的生物富集和生物有效性。TECAM 膜作为一种生物模拟采样器是对水体中疏水性有机污染物进行生态风险评价的一个有力工具。

参考文献:

[1] Connor M S. Fish/sediment concentration ratios for organic compounds [J]. Environ Sci Technol, 1984, 18: 31-35.
[2] Cornelissen G, Gustafsson Ö. Importance of unburned coal carbon, black carbon, and amorphous organic carbon to phenanthrene sorption

in sediments [J]. Environ Sci Technol, 2005, 39: 764-769.
[3] Huckins J N, Petty J D, Booj K. Monitors of Organic Chemicals in the Environment: Semipermeable Membrane Devices [M]. New York: Springer Publishers, 2006. 114-130.
[4] Namieśnik J, Zabiegała B, Kot-Wasik A, et al. Passive sampling and/or extraction techniques in environmental analysis: a review [J]. Anal Bioanal Chem, 2005, 381: 297-301.
[5] Huckins J N, Tubergen M W, Manuweera G K. Semipermeable membrane devices containing model lipid: a new approach to biomonitoring the bioavailability of lipophilic contaminants and estimating their bioconcentration potential [J]. Chemosphere, 1990, 20: 533-552.
[6] Xu Y P, Wang Z J, Ke R H, et al. Accumulation of organochlorine pesticides from water using triolein embedded cellulose acetate membranes [J]. Environ Sci Technol, 2005, 39: 1152-1157.
[7] Stuer-Lauridsen F. Review of passive accumulation devices for monitoring organic micropollutants in the aquatic environment [J]. Environ Pollut, 2005, 136: 503-524.
[8] Granma A, Ekelund R, Brorstrom-Lunden E, et al. Temporal trend of organochlorine marine pollution indicated by concentrations in mussels, semipermeable membrane devices, and sediment [J]. Environ Sci Technol, 2000, 34: 3323-3329.
[9] Mayer P, Vaes W H J, Wijnker F, et al. Sensing dissolved sediment porewater concentrations of persistent and bioaccumulative pollutants using disposable solid-phase microextraction fibers [J]. Environ Sci Technol, 2000, 34: 5177-5183.
[10] Miège C, Ravelet C, Croué J P, et al. Semi-permeable membrane

device efficiency for sampling free soluble fraction of polycyclic aromatic hydrocarbons [J]. *Anal Chim Acta*, 2005, **536**: 259-266.

[11] Ke R H, Wang Z J, Huang S B, *et al.* Accurate quantification of freely dissolved organochlorine pesticides in water in the presence of dissolved organic matter using triolein-embedded cellulose acetate membrane [J]. *Anal Bioanal Chem*, 2007, **387**: 2871-2879.

[12] Leppänen M T, Kukkonen J V K. Effect of sediment chemical contact time on availability of sediment-associated pyrene and benzo [a] pyrene to oligochaete worms and semi-permeable membrane devices [J]. *Aquat Toxicol*, 2000, **49**: 227-241.

[13] Ke R H, Luo J P, Sun L W, *et al.* Predicting bioavailability and accumulation of organochlorine pesticides by Japanese Medaka in the presence of humic acid and natural organic matter using passive sampling membranes [J]. *Environ Sci Technol*, 2007, **41**: 6698-6703.

[14] Petty J D, Orazio C E, Huckins J H, *et al.* Considerations involved with the use of semipermeable membrane devices for monitoring environmental contaminants [J]. *J Chromatogr A*, 2000, **879**: 83-95.

[15] Verweij F, Booij K, Satumalay K, *et al.* Assessment of bioavailable PAH, PCB and OCP concentrations in water, using semipermeable membrane devices (SPMDs), sediments and caged carp [J]. *Chemosphere*, 2004, **54**: 1675-1689.

[16] Huang S B, Wang Z J, Xu Y P, *et al.* Distribution, sources and potential toxicological significance of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in Guanting Reservoir sediments, China [J]. *J Environ Sci*, 2005, **17**: 48-53.

[17] Xue N D, Zhang D R, Xu X B. Organochlorinated pesticide multiresidues in surface sediments from Beijing Guanting Reservoir [J]. *Water Res*, 2006, **40**: 183-194.

[18] Mackay D, Shiu W Y, Ma K C. *Illustrated Handbook of physical-chemical properties and environmental fate for organic compounds* [M]. Boca Raton: Lewis Publishers, Vol. II, 1992.

[19] Mackay D, Shiu W Y, Ma K C. *Illustrated Handbook of physical-chemical properties and environmental fate for organic compounds* (Vol. V) [M]. Boca Raton: Lewis Publishers, 1992.

[20] Belfroid A C, Sijm D T, Van Gestel C A M. Bioavailability and toxicokinetics of hydrophobic aromatic compounds in benthic and terrestrial invertebrates [J]. *Environ Rev*, 1996, **4**: 276-299.

[21] Van der Kooij L A, Van de Meent D, Van Leeuwen C J, *et al.* Deriving quality criteria for water and sediment from aquatic toxicity tests and product standards: application of the equilibrium partitioning method [J]. *Water Res*, 1991, **25**: 697-705.

[22] Van der Oost R, Beyer J, Vermeulen N P E. Fish bioaccumulation and biomarkers in environmental risk assessment: a review [J]. *Environ Toxicol Phar*, 2003, **13**: 57-149.

[23] 柯润辉, 孙立伟, 陈珊, 等. 三油酸甘油酯-醋酸纤维素复合膜测定水中有机氯农药生物有效性 [J]. *环境科学学报*, 2007, **27** (12): 2019-2024.