

DOI: 10.11766/trxb201305150233

蚯蚓蓄积疏水性有机污染物的过程及预测模型*

史志明 徐 莉 胡 锋[†]

(南京农业大学资源与环境科学学院, 南京 210095)

摘 要 简述了蚯蚓蓄积疏水性有机污染物(HOC)的过程和影响因素,并介绍了几种预测蚯蚓蓄积疏水性有机污染物的模型,包括经验模型、速率模型、平衡分配模型、机制模型和逸度模型。一般地,蚯蚓蓄积疏水性有机污染物的途径包括经口和经皮两条,主要方式是简单扩散,其中对于大多数疏水性有机污染物,经皮途径占主导地位,然而随着疏水性的提高($\log K_{ow} > 5$),经口途径贡献增大,尤其是在有机质含量高的土壤中。不同的蓄积预测模型除速率模型外均是基于三个假设:(1)疏水性有机污染物,主要是持久性有机污染物,在土壤-蚯蚓系统间的基本行为是土壤固液之间和蚯蚓生物相之间的分配平衡过程;(2)蚯蚓的脂肪相是此类污染物的主要蓄积库;(3)污染物在蚯蚓体内不存在或者存在可忽略的代谢和生物转化过程。最后提出未来的研究应该重视疏水性有机污染物在蚯蚓体的内部行为如分布,以更好地了解蚯蚓毒理上的相关信息。

关键词 蚯蚓;疏水性有机污染物;预测模型;平衡分配模型;生物蓄积

中图分类号 S171.5 **文献标识码** A

蚯蚓是土壤中生物量最大的无脊椎动物,占土壤生物量 60% ~ 80%,在土壤结构和肥力的形成和保持等方面起着至关重要的作用,被生态学家誉为“土壤工程师”^[1-3];随着环境污染和生态破坏,蚯蚓以其对污染物的敏感及在生态系统中的重要地位又被生态毒理学家作为环境污染和生态恢复的指示生物进行研究^[4];近年来随着研究的深入,环境学家又发现蚯蚓可以作为某些污染土壤修复技术的辅助材料^[5-7]。此外,蚯蚓是许多动物的食物来源,土壤中的持久性有机污染物能蓄积在蚯蚓体内,并可能通过食物链的富集和放大作用影响整个土壤生态系统的稳定和健康^[8-9]。而在此过程中,蚯蚓对有机污染物的吸收和蓄积是这整个“多米诺骨牌”效应的开始,因此完整了解蚯蚓蓄积有机污染物的过程、机制和影响因素并建立相关预测模型对保障食物链和生态系统的安全有重要意义。

迄今为止,国际上关于蚯蚓吸收和蓄积疏水性有机污染物的研究主要集中在 20 世纪 80 年代中后期至 21 世纪前几年,而在国内仅有零星的介绍散布于相关的文献中,少有专门的研究或综述报道。鉴

于此,本文围绕着“蚯蚓如何蓄积疏水性有机污染物”和“如何预测蚯蚓能吸收多少污染物”两个最直接的问题,介绍国际上关于蚯蚓吸收蓄积疏水性有机污染物的研究成果和预测模型,并展望需要开展的研究。

1 蚯蚓蓄积疏水性有机污染物的过程与影响因素

1.1 蚯蚓蓄积疏水性有机污染物的一般过程

有机化学品进入生物体主要有两种方式:被动扩散和主动运输。被动扩散是沿着化学品浓度梯度的方向进行,而主动运输是由生物体代谢所产生的能量所驱动的逆浓度梯度的运输^[10]。对于蚯蚓,除了个别有机化学品,如某些药物(地塞米松等)^[11],绝大部分疏水性有机污染物,尤其是非离子型持久性有机污染物亦是被动扩散的形式进入蚯蚓体内。

一般认为,蚯蚓吸收有机污染物包括经皮和经口两条途径。表皮吸收有机污染物的过程可以看作是有机污染物在土壤固相—土壤水相—蚯蚓水

* 国家环保公益性项目(201009032)资助

[†] 通讯作者, E-mail: fenghu@njau.edu.cn

作者简介:史志明(1984—),男,河南项城人,博士研究生,主要从事恢复生态学研究。E-mail: zm.shi@163.com

收稿日期: 2013-05-15; 收到修改稿日期: 2013-07-26

相—蚯蚓有机相之间的一系列连续分配过程。因此,蚯蚓表皮吸收有机污染物的过程主要包括两个部分:土壤溶液与表皮水相之间有机污染物浓度的平衡分配和有机污染物在蚯蚓有机组分,主要是脂类组分上的“溶解”。蚯蚓吸收有机污染物的另一条途径是经口方式,即蚯蚓通过取食,将土壤吞食到肠胃中,其中的污染物通过肠道壁进入蚯蚓体内,这个过程一般被认为是被动扩散的方式进行的^[12]。虽然存在这两种途径,但就整个蚯蚓吸收和蓄积有机污染物的格局看,这两种途径的贡献不同,主要在于有机污染物疏水性的不同。一般而言,当 $\log K_{ow} < 5$ 时,蚯蚓经皮占主导地位;而随着疏水性的提高,肠道吸收(经口)逐渐变得重要,尤其是在土壤有机质含量高的土壤中^[12-13];当 $\log K_{ow} > 6$ 时,疏水性有机污染物将主要通过肠道吸收进入蚯蚓机体^[14]。

蚯蚓从体内去除有机污染物通常有以下几个过程:(1)污染物通过蚯蚓体壁或肠道的被动扩散去除,这个过程可能是去除的主要途径;(2)代谢作用,实际上对于疏水性有机污染物,尤其是持久性有机污染物,代谢作用非常小,通常被忽略;(3)生殖作用,蚯蚓将体内的污染物传到下一代^[12, 15]。此外,理论上,蚯蚓似乎还应该存在通过排泄蚓粪和分泌黏液途径去除,然而,对这两条过程尚未发现相关报道。

1.2 蚯蚓蓄积疏水性有机污染物的影响因素

影响蚯蚓蓄积疏水性有机污染物的影响因素很多,影响方式也分直接影响和间接影响,但大体上都能涵盖在蚯蚓的作用,污染物的性质和暴露介质(土壤)的性质之内。

蚯蚓自身的作用。由于疏水性有机污染物具有亲脂性,因此蚯蚓的化学组成尤其是脂类含量特别重要,有研究表明,生物机体对有机污染物蓄积能力同脂类含量存在显著的相关关系;蚯蚓活动具有改变土壤微域环境的能力,如土壤的孔隙度和通气性,因此可能进而改变污染物的生物有效性^[16];蚯蚓能排泄蚓粪和分泌黏液,可能刺激土著微生物活性或者引入肠道微生物,进而改变污染物在土壤中的行为^[6];此外,蚯蚓在土壤中的停留时间也会显著影响蚯蚓对污染物的吸收。

疏水性有机污染物的性质。有机污染物的性质,包括疏水性、水溶解性、分子大小和分子关联度等,会影响污染物进入蚯蚓的途径,也决定了污染物在土壤中的生物有效性。目前疏水性有机污染物在土壤固液相之间的分配能力通常可以同疏水

性建立基于对数下的线性关系^[17]。

土壤的性质。污染物进入土壤介质后,存在生物有效性(bioavailability)的问题,即污染物在土壤中会发生吸附(adsorption)、隔绝(sequestration)和老化(aging)等过程,从而使土壤中的污染物仅部分能被生物吸收和/或产生毒性^[18-19]。对于疏水性有机污染物而言,一般认为,只有溶解到土壤溶液中的那一部分是对生物有效的^[17]。因此,所有能影响疏水性有机污染物生物有效性的因素也均能影响蚯蚓对其的吸收。在这些因素中,除了污染物本身的性质,土壤的性质,主要是土壤中有机的含量和组成是主导因素,此外,土壤的水分含量也可能是重要因素之一^[20-22]。

在实际研究中,由于供试蚯蚓种较为一致(如赤子爱胜蚓),其脂类含量较为稳定(约1%),这就意味着,对于特定的蚯蚓,污染物的性质和土壤的性质对污染物蓄积的影响更为显著。

由以上分析可以看出,蚯蚓吸收蓄积有机污染物的过程和影响因素十分复杂。同时现实中疏水性有机污染物的种类不断产生,对于这些有机化学品的管理或进行风险评价,不可能完全通过试验进行,而且生物试验也面临一定的道德伦理压力,因此,采用模型来预测污染物的生态效应变得十分重要和急迫。

2 蚯蚓吸收有机污染物预测模型

当前,至少有五种数学模型来定量研究蚯蚓吸收蓄积有机污染物,第一种是经验模型,另一种基于平衡分配理论的平衡分配模型,第三种是融入蚯蚓吸收和去除污染物各个途径的速率模型,第四种是机制学方法,最后是逸度模型。下面分别阐述。

2.1 经验模型

经验模型(empirical model)的基本假设认为生物富集是有机污染物在热力学驱动下的环境水相和生物脂相之间的分配过程,由于生物脂类与正辛醇具有类似的性质,可以采用 K_{ow} 作为脂水分配能力的一个替代,从而建立生物浓缩因子(BCF)同辛醇-水分配系数之间的关系^[23-24]。方法是通过测定各种不同 K_{ow} 持久性有机污染物在蚯蚓体内的生物浓缩因子(BCF),建立 $\log BCF$ 与辛醇-水分配系数 $\log K_{ow}$ 之间的回归关系,其基本形式是 $\log BCF = a \log K_{ow} + b$,其中 a 和 b 是经验确定的常数。由于持久性有机污染物多是强烈疏水性物质,在环境介质中的行为多是由这种性质主导,因此将生物浓缩因

子与疏水性联系起来是有根据的。与水生生物(鱼类)相比,这种关系的研究在土居生物较少,这可能是由于相对于水环境,土壤环境的复杂性造成疏水

性有机污染物在其中的行为更为复杂。尽管如此,一些研究者基于土壤溶液,也建立了一些 $\log BCF$ 与 $\log K_{ow}$ 的回归方程,见表 1。

表 1 蚯蚓浓缩因子 ($BCFs$) 与辛醇-水分配系数 (K_{ow}) 之间的回归关系^[25]

Table 1 Regression relations between earthworm bioconcentration factors (BCF) and octanol-water partition coefficient (K_{ow})

回归方程 Regression equations	基底 Basis	蚯蚓种 Species	化合物 Chemicals	$\log K_{ow}$	稳态 Steady state obtained	试验设计 Experimental design
$\log BCF = 1.06 \log K_{ow} - 2.36$	鲜基	<i>E. andrei</i>	氯苯	4.2 ~ 5.7	是	水培
$\log BCF = 0.398 \log K_{ow} + 0.724$	干基	<i>L. rubellus</i>	氯酚	2.5 ~ 5	否	实验室土培
$\log BCF = 0.547 \log K_{ow} - 0.405$	干基	<i>E. andrei</i>	氯酚	2.5 ~ 6	否	实验室土培
$\log BCF = 0.476 \log K_{ow} + 1.04$	干基	<i>L. terrestris</i>	杀虫剂	1 ~ 7.5	未知	水培
$\log BCF = 1.00 \log K_{ow} - 0.6$	干基	多种	杀虫剂	1 ~ 6.5	未知	场地条件

经验模型只是对现象的一种简单描述,较为粗糙,由于建立回归采用的变量少,且模型所根据的试验设计、数据来源不同,导致建立的关系很不一致,主要表现在斜率和截距的差别,因此在使用这类模型对某种有机污染物进行生物富集系数预测时,必需特别注意模型所适用的条件,如蚯蚓种、 $\log K_{ow}$ 的范围、时间尺度、实验所采用的介质等,尤其对于一些与导出模型所用物质理化性质差异很大的污染物。尽管如此,这类经验模型代表了一个简化了的生物富集过程,能为我们认识某种化学物质的生物富集行为提供最初的印象^[25]。

2.2 平衡分配模型

平衡分配模型 (equilibrium-partition model) 最早是由 Shea 在 1988 年在研究水体和沉积物中生物对疏水性有机污染物的蓄积中发展出来的^[26-27], 并得到很好的应用。后来 Belfroid 等^[12] 将其引入到土壤环境中蚯蚓对蓄积疏水性有机污染物的研究中, 并评估了蚯蚓经口吸收途径对平衡分配理论可靠性的影响, 再经 Jager 等进一步验证和发展完善, 从而形成一个相对成熟的预测模型^[15,28]。

该模型假定只有溶于土壤水相中的那部分污染物是对蚯蚓有效并能产生毒性的, 理论基础是平衡分配理论 (equilibrium partitioning theory), 该理论认为由于持久性有机污染物具有强烈的疏水性, 环境介质中的污染物主要通过被动扩散方式进入生物体, 当这些污染物在进入到土壤环境中后, 会在土壤固相—土壤水相—蚯蚓三相之间存在一个平衡分配过程, 见图 1。

第一个过程是土壤颗粒和土壤水相之间的分配, 分配能力主要由土壤颗粒中的有机质含量决定的, 大小由分配系数 K_d 表示。有研究表明, 用有机碳标化

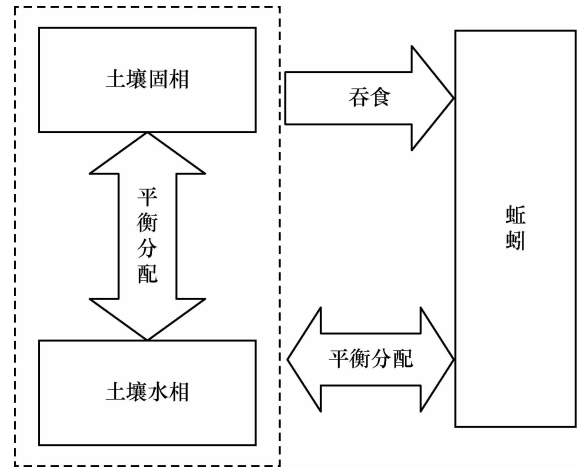


图 1 平衡分配理论模式图

Fig. 1 Schematic representation of equilibrium partitioning theory

后的分配系数 K_{oc} ($K_{oc} = K_d/f_{oc}$, f_{oc} 为土壤有机碳百分含量) 与 K_{ow} 之间存在很好的相关性, 如对于超疏水性有机污染, 存在 $\log K_{oc} = 0.10 + 0.81 \log K_{ow}$ (样本量为 $n = 81$, 相关系数 $r = 0.943$) 之间的关系^[17], Doucette^[29] 比较详细地总结了二者的关系, 见表 2。第二个过程实际上是一个生物富集过程, 用生物富集系数 $BSAF$ 表示。溶解于土壤水相中的有机污染物通过被动扩散方式进入蚯蚓脂肪相内, 最终达到平衡状态, 大小用生物浓缩因子 BCF 表示。由于 $BSAF$ 是生物浓缩因子 (BCF) 与土壤水分配系数 (K_d) 的比值, 因此理论上 $BSAF$ 独立于 K_{ow} , 知道土壤溶液、土壤或蚯蚓体中任何一个浓度均可以通过分配关系获得其他两相中的浓度^[27]。表达式为:

$$BSAF = \frac{C_{worm}}{C_{soil}} = \frac{C_{worm}/C_w}{C_{soil}/C_w} = \frac{BCF}{K_d} \quad (1)$$

式中, C_{worm} 、 C_{soil} 、 C_w 分别为疏水性有机污染物在蚯蚓体、土壤和土壤溶液中的浓度。

表 2 有机碳归化吸附系数 ($\log K_{oc}$) 与正辛醇分配系数 ($\log K_{ow}$) 之间典型的回归模型^[17]Table 2 Typical regression models for relations between organic carbon-normalized sorption coefficient ($\log K_{oc}$) and log octanol-water partition coefficient ($\log K_{ow}$)

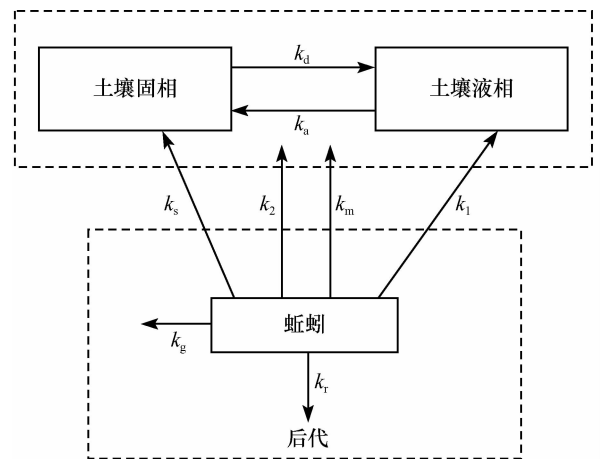
表达式 Equation	样本容量 Sample volume	R^2	适用化合物 Chemical classes
$\log K_{oc} = 0.903 \log K_{ow} + 0.094$	72	0.91	广适
$\log K_{oc} = 0.679 \log K_{ow} + 0.663$	419	0.831	广适, 主要是杀虫剂
$\log K_{oc} = 0.554 \log K_{ow} + 1.337$	45	0.74	多种
$\log K_{oc} = 0.81 \log K_{ow} + 0.10$	81	0.887	疏水性化合物
$\log K_{oc} = 0.52 \log K_{ow} + 1.02$	390	0.631	非疏水性的
$\log K_{oc} = 1.03 \log K_{ow} - 0.61$	117	0.95	广适
$\log K_{oc} = 0.63 \log K_{ow} + 0.90$	54	0.865	酚取代物, 苯胺, 硝基苯, 氯代苯
$\log K_{oc} = 0.47 \log K_{ow} + 1.09$	216	0.681	农用化学品: 氨基甲酸类, 乙酰苯胺类, 酯, 氰苯
$\log K_{oc} = 0.545 \log K_{ow} + 0.943$	57	0.713	尿素类
$\log K_{oc} = 0.433 \log K_{ow} + 0.919$	39	0.863	苯胺甲酸类
$\log K_{oc} = 0.402 \log K_{ow} + 1.071$	15	0.69	杀虫剂
$\log K_{oc} = 0.904 \log K_{ow} - 0.539$	12	0.99	多环芳烃, 氯化烃
$\log K_{oc} = 0.937 \log K_{ow} - 0.007$	9	0.95	三嗪
$\log K_{oc} = 1.029 \log K_{ow} - 0.18$	13	0.94	氯化烃, 杀虫剂
$\log K_{oc} = 1.00 \log K_{ow} - 0.21$	10	1.00	多环芳烃, 芳族化合物

平衡分配理论的优点是简单、适应范围广, 仅用很少的变量涵盖了影响蚯蚓吸收疏水性有机污染物的主要因素, 广泛为人接受^[30]。但也有不足之处, 在土壤中, 蚯蚓吸收有机污染物的途径不仅仅是经皮被动扩散一条, 还有可能通过取食作用吸收有机污染物, 然而这个过程可能导致平衡分配理论的失效^[12]。Belfroid 等^[12]认为, 利用平衡分配理论预测蚯蚓吸收土壤中疏水性有机污染物大多数情况下是可靠的, 但当土壤有机质含量较高时 (>20%), 或者对于强烈疏水性污染物 ($\log K_{ow} > 5$), 平衡分配模型的预测值会低于实际蚯蚓体污染物负荷。尽管如此, 总体上该模型还是能提供一个让人满意的预测结果, 并在欧盟应用到了实际的风险评价和管理中^[31]。

2.3 速率模型

速率模型 (rate model) 又可称为分室模型, 是一种直观地描述生物体吸收蓄积某种物质的方法, 见图 2。这种模型将生物体假定为一个“室” (不同于解剖学意义上的室, 所谓的“室”主要是指污染物能在其中迅速分配, 并在分布上迅速达到平衡的假定意义的空间), 通过定义吸收速率常数和去除速率常数来描述污染物在生物体内的动态变化和稳态

时的蓄积。假定蚯蚓作为一个“室”, 也可以说作为一个“黑箱”, 弄清蚯蚓蓄积污染物的各种吸收过程



注: k_d 是解吸常数, k_a 是吸附常数, k_s 是取食速率, k_1 是蚯蚓从土壤水中的吸收速率, k_2 是去除速率常数, k_m 是代谢速率常数, k_g 是生长速率常数, k_r 是繁殖速率常数 Note: k_d stands for desorption rate constant, k_a for adsorption rate constant, k_s for dietary uptake rate constant, k_1 for uptake rate constant from interstitial water, k_2 for elimination rate constant, k_m for metabolic rate constant, k_g for growth rate constant and k_r for reproduction rate constant

图 2 疏水性有机污染物在土-蚯蚓系统中的行为模式图
Fig. 2 Schematic representation of behaviors of hydrophobic organic pollutants in the soil-earthworm system

和去除过程,并通过对这些过程的进行定量,可将这种模型应用于吸收持久性有机污染物的研究上。

为了评价平衡分配理论应用于预测蚯蚓吸收积累土壤中疏水性有机污染物的可靠性, Belfroid 等^[12]提出了一个融入蚯蚓吸收和去除途径的蓄积模型。该模型是将蚯蚓吸收和去除有机污染物过程进行全面描述,因此是一个接近真实情况的蓄积模型,模型假设所有的吸收和蓄积过程遵循一室一级动力学特征,见图 2。

模型的表达式为:

$$\frac{dC_{\text{worm}}}{dt} = k_s C_p + k_1 C_{\text{iw}} - (k_g + k_2 + k_m) C_{\text{worm}} - R K_r \quad (2)$$

式中, C_{worm} 、 C_{iw} 和 C_p 分别为污染物在蚯蚓体, 土壤水相和土壤颗粒中的浓度, k_s 和 k_1 分别为蚯蚓从土壤颗粒和土壤水中吸收污染物的速率, k_g 、 k_2 和 k_m 分别为蚯蚓生长速率、污染物去除速率和代谢速率; k_r 为繁殖率, R 为触发因子, 当蚯蚓具有繁殖能力时, $R=1$, 没有时, $R=0$ 。当蚯蚓体内的浓度达到稳态后, 且不考虑繁殖情况时, 即 $\frac{dC_{\text{worm}}}{dt} = 0$, 从而得出

$$C_{\text{worm}} = \frac{k_s C_p}{k_g + k_2 + k_m} + \frac{k_1 C_{\text{iw}}}{k_g + k_2 + k_m} \quad (3)$$

式(3)可进一步计算出 $BSAF$ 。对于在生物体内难降解的疏水性有机污染物, 不考虑蚯蚓通过生长稀释过程后, 模型可以简化为

$$C_{\text{worm}} = \frac{k_s C_p + k_1 C_{\text{iw}}}{k_2} \quad (4)$$

虽然上述表达可以通过假设一步简化, 但总体上看, 该模型比较复杂, 包含大量的参数, 而对这些参数的估算也具有很大的不确定性, 因此限制了其广泛应用。此外, 将蚯蚓看作一个完全“均质”的“室”也并不一定准确, 例如, 蚯蚓体具有分化的体壁和肠道, 二者在蚯蚓吸收和去除疏水性有机污染物过程中可能具有不同的作用, 也具有不同吸收动力学特征^[13]。

2.4 机制模型

Jager^[13]发展了 Belfroid 提出的平衡分配理论, 提出了机制模型(mechanical model), 即将蚯蚓看作是一个包含水分和脂类的无生命的容器, 认为蚯蚓生物富集过程是疏水性有机污染物在土壤固相, 土壤液相、蚯蚓体内各相(水相和脂类)之间平衡分配的结果, 而脂肪又是疏水性有机污染在蚯蚓体内的主要蓄积部位, 见图 3。

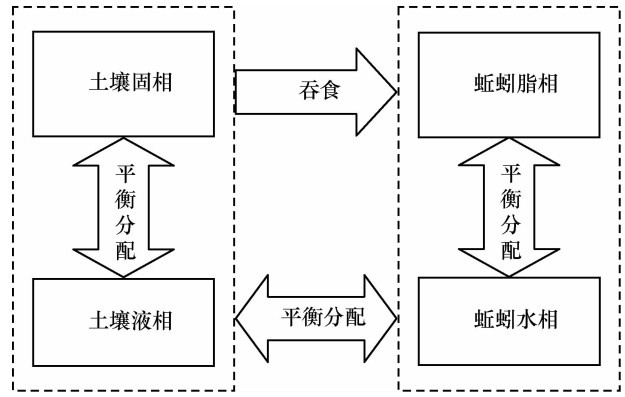


图 3 蚯蚓蓄积疏水性有机污染物过程的示意图

Fig. 3 Processes of earthworms accumulating hydrophobic organic pollutants

模型最终的表达式为:

$$BCF = \frac{K_{\text{worm-water}}}{\rho_{\text{worm}}} = \frac{F_{\text{water}} + F_{\text{lipid}} K_{\text{ow}}}{\rho_{\text{worm}}} \quad (5)$$

式中, $K_{\text{worm-water}}$ 为有机污染物在土壤水相和蚯蚓之间达到平衡时的分配系数, F_{water} 和 F_{lipid} 分别代表蚯蚓体内水分和脂类的含量(体积分数), ρ_{worm} 为蚯蚓的比重。为了应用这个模型, 除了需要知道有机污染物的 K_{ow} 外, 还需要对蚯蚓的各种生理参数有一个较为合理的估计, Jager^[25]提出了一个推荐性的蚯蚓参数的选择, 见表 3。

进一步地,

$$BCF = \frac{K_{\text{worm-water}}}{\rho_{\text{worm}}} = \frac{F_{\text{water}} + F_{\text{lipid}} K_{\text{ow}}}{\rho_{\text{worm}}} = \frac{C_{\text{worm}}}{C_e} \quad (6)$$

式中, C_e 代表疏水性有机污染物在土壤固相和土壤水相达到平衡时, 在土壤液相中的浓度。式(6)经过简单变形可以获得疏水性有机污染物在蚯蚓体内的浓度与土壤溶液中平衡浓度的关系:

$$\begin{aligned} C_{\text{worm}} &= \frac{K_{\text{worm-water}}}{\rho_{\text{worm}}} C_e = \frac{F_{\text{water}} + F_{\text{lipid}} K_{\text{ow}}}{\rho_{\text{worm}}} C_e \\ &= \frac{F_{\text{water}} + F_{\text{lipid}} K_{\text{ow}}}{\rho_{\text{worm}}} \frac{C_s}{K_d} \end{aligned} \quad (7)$$

通过对该模型的验证, Jager^[25]认为对于蚯蚓对大多数疏水性有机化学品积累, 脂相是主要的吸附位点, 而对于较亲水性的有机化学品, 蚯蚓水相可能也参与一个重要角色。该模型可以准确预测试验介质为水的蚯蚓生物浓缩因子, 而对于介质为土壤的预测, 则高于实际值(平均校正因子为 5.6), 可能是由于实验室条件下, 有机污染物未能达到土壤—土壤水—蚯蚓系统的稳定和平衡, 对于真实污染的情况, 该模型同样能准确预测。这些结论证明了模型的可靠性。

表 3 蚯蚓性质参数^[25]

Table 3 Selected property parameters of earthworm

参数 Parameters	数值 Values	
蚯蚓密度 Earthworm density	1 kg L ⁻¹ (假定为水的密度)	
脂类密度 Lipid density	0.83 kg L ⁻¹ (假设为正辛醇的密度)	
蚯蚓干湿比 Dry to fresh weight ratio	0.16 (0.14 ~ 1.20) kg kg ⁻¹	
	质量分数 Wet-weight basis	体积分数 Volume basis
含水量 Water content	0.84 (0.80 ~ 0.86)	0.84
脂类含量 Lipid content	0.01 (0.006 ~ 0.02)	0.012

此外,值得注意的是,在预测植物吸收疏水性有机污染物的理论中,Chiou 等^[33]提出了限制-分配模型(partition-limited model)。该模型认为植物吸收疏水性有机污染物的过程同样是分配作用,导出的模型基本表达式为:

$$Q = (f_{lip}K_{lip} + f_{ch}K_{ch} + f_{pw})C_e \quad (8)$$

式中, f_{lip} 、 f_{ch} 和 f_{pw} 分别为植物体中脂肪、碳水化合物和水的质量分数; K_{lip} 、 K_{ch} 分别为疏水性有机污染物的脂肪-水分配系数和碳水化合物-水分配系数。

如果将该模型“套用”到蚯蚓吸收疏水性有机污染物的预测上,并忽略碳水化合物的影响,用 K_{ow} 代替 K_{lip} ,那么同样可以得出和式(7)相似的结果。这说明,尽管植物同低等动物存在生物学上的巨大差异,但它们蓄积疏水性有机污染物的机制实质上可能是相同的。

还需要说明的是,考虑到两种模型的相似性,机制模型对蚯蚓体内除了水和脂类之外的其他组分对吸收疏水性有机污染物起的作用可以忽略的假设,应该小心对待,因为研究已经证实,植物体内的碳水化合物对预测植物吸收污染物的限制分配模型准确性具有重要作用^[34]。尽管如此,该模型还是可靠的,并在实际的化学品管理上也得到了应用^[35]。

2.5 逸度模型

逸度(fugacity)是一个热力学量,通常可理解为某种物质(如化学品或气体)从特定相体中(如水相)“逃逸”的能力或趋势,单位为“帕斯卡”(Pa)。在物质含量较低时,逸度同物质的量浓度成线性关系。对于任何一个相体,相对应都有一个“逸度容量(fugacity capacity)”(如水相,空气相,土壤相或者

生物相),单位为 $\text{mol m}^{-2} \text{Pa}^{-1}$ 。逸度(F)、逸度容量(Z)和物质的浓度(C)之间的关系为^[23,36-37]:

$$C = Z \times F \quad (9)$$

多介质环境逸度模型是加拿大学者 Mackay^[38]在 1979 年首次提出来的,在预测宏观环境污染环境中的迁移得到了广泛应用,在国内也有不少研究^[39-40]。然而实际上,逸度的方法也可以用来预测污染物在微观环境介质中的行为^[23,41]。从逸度的角度出发,蚯蚓吸收蓄积疏水性有机污染物的过程可以理解为污染物在土壤固相—土壤水相—蚯蚓相之间的平衡分配过程,平衡的结果是污染物在三相中的逸度达到相等。因此,有如下关系:

$$F_w = \frac{C'_w}{Z_w} = F_e = \frac{C'_e}{Z_e}; F_s = \frac{C'_s}{Z_s} = F_e = \frac{C'_e}{Z_e} \quad (10)$$

式中, C'_e 、 C'_s 、 C'_w 分别为污染物在蚯蚓体、土壤固相和土壤水相中的摩尔浓度,单位为 mol m^{-3} ; Z_w 、 Z_e 分别为污染物在土壤水相、土壤固相和蚯蚓中的逸度容量; F_w 、 F_e 和 F_s 分别为疏水性有机污染物在三相中达到平衡时的逸度。不考虑污染物经空气扩散进入蚯蚓,上式经过变形,从而获得预测蚯蚓体疏水性有机污染物的逸度模型:

$$C'_e = C'_w \left(\frac{Z_e}{Z_w} \right) = \left(\frac{C'_s}{\rho_s K_d} \right) \left(\frac{Z_e}{Z_w} \right); C'_e = C'_s \left(\frac{Z_e}{Z_s} \right) \quad (11)$$

式中, K_d 为污染物的土-水分配系数,单位为 $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$; C'_e 是基于蚯蚓体积的浓度单位,将其进一步转化为常用的基于质量的表达式为:

$$C_e = \frac{C'_e MW}{\rho_e} \quad (12)$$

式中, ρ_e 为蚯蚓体的密度(kg m^{-3}),通常假设为 1000 kg m^{-3} ,即水的密度; C_e 为污染物在蚯蚓体内的质量浓度(g kg^{-1}); MW 为污染物摩尔质量。

根据上式,如果知道某种疏水性有机污染物在各相中的逸度容量,就很容易预测蚯蚓体中污染物的浓度了。实际上,在稳态条件下,对于给定的有机污染物和温度,可以表示为

$$Z_w = \frac{1}{H} \quad (13)$$

$$Z_s = \frac{K_d \rho_s}{H} \quad (14)$$

$$Z_e = \frac{LK_{ow}}{H} \quad (15)$$

式中, H 为亨利常数,单位为 $\text{m}^3 \text{Pa mol}^{-1}$; K_{ow} 为污染物的辛醇-水分配系数; L 为蚯蚓的脂类含量; ρ_s 为

土壤的密度,单位为 kg m^{-3} 。

将式(1)~式(3)代入上式,从而推导出:

$$C'_E = K_{ow} LC'_w = \frac{K_{ow} L}{K_d \rho_s} C'_s \quad (16)$$

将式(16)同机制模型式(7)对照可知,逸度模型和机制模型本质上相同。尽管如此,逸度模型还是提供了一种新的认识疏水性有机污染物在土壤—蚯蚓系统中行为的视角。

3 评述与展望

疏水性有机污染物进入食物链的途径之一就是蓄积在蚯蚓体内,研究疏水性有机污染物进入蚯蚓的方式和负荷对预测污染物在环境中的行为和保障食物链安全具有重要意义。这些研究阐述了蚯蚓蓄积疏水性有机污染物的过程和影响因素,并建立了较为可靠蚯蚓蓄积且部分已经应用于实际生态风险评价和化学品管理的预测模型。尽管模型建立过程中所遵循的思路不同,但本质上是一致的,都是建立在三个假设之上:(1)疏水性有机污染物,主要是其中的持久性有机污染物,在土壤-蚯蚓系统间的基本行为是土壤固液之间和蚯蚓生物相之间的分配过程并达到平衡^[42];(2)蚯蚓的脂肪相是污染物的主要蓄积部位;(3)污染物在蚯蚓体内不存在或者可以忽略生物代谢和转化过程。

值得说明的,国内对于蚯蚓蓄积疏水性有机污染物的研究相对较少,尽管这些模型具有相对较少的参数,具有一定的广适性,但考虑到土壤环境的复杂性、疏水性有机污染物的多样性等因素,在借鉴这些模型时,应该注意对这些模型的可靠性进行检验和修正。

当前,蚯蚓蓄积疏水性有机污染物研究均是基于蚯蚓整体水平,缺少对疏水性有机污染物在蚯蚓内部行为如分布的报道,而这些问题可能又是重要的,这是因为:(1)所有全面综合的污染生物监测和风险评价实践需要探究环境污染在生物体各个水平上的效应和行为;(2)这些信息有助于揭示污染物在生物体内的固定和解毒策略^[43];(3)很多重要的生态毒理学信息只有通过研究污染物在生物体中的特定组织才能获得,而并非通过分析整个生物体^[44-45]。

这一点还可以从重金属在蚯蚓体内的分布研究中得到启发,研究表明重金属在蚯蚓体内不是均质性分布,相反,金属污染物分室化地存在于特定

的组织和细胞中^[46-47]。此外,在蚯蚓亚细胞水平上,重金属被分组为金属敏感性组分(metal-sensitive fractions, MSF)、生物解毒性组分(bio-detoxifying fractions, BDF)和营养级可利用金属(trophically available metal, TAM),这些分组与风险评价与食物链安全相关^[48-50],而且,这也一定程度上阐明蚯蚓解毒机制和金属耐性机制^[51]。这些发现说明认识污染物在蚯蚓体内分布行为的重要性,也从侧面说明了有必要开展疏水性有机污染物在蚯蚓内部行为的研究。

此外,已经有研究表明,蚯蚓在长期污染场地中,可能发生微进化(microevolution),产生耐性(tolerance)甚至抗性(resistance)。这种现象在重金属污染条件下,如长期暴露在砷污染的环境下^[52-55]已有发现。尽管这些现象还没有在疏水性有机污染物胁迫的条件下发现,但这是一个值得探讨的课题。这些现象同时说明,通过实验室培育蚯蚓或从长期污染土壤的中获取蚯蚓或通过分子技术改造蚯蚓等手段,获得“超级蚯蚓”,从而拓展蚯蚓的应用范围,将蚯蚓应用到污染修复中去,是可能的发展方向。

参考文献

- [1] Eijsackers H, van Gestel C, de Jonge S, et al. Polycyclic aromatic hydrocarbon-polluted dredged peat sediments and earthworms: A mutual interference. *Ecotoxicology*, 2001, 10(1): 35—50
- [2] Nahmani J, Hodson M E, Black S. A review of studies performed to assess metal uptake by earthworms. *Environ Pollut*, 2007, 145(2): 402—424
- [3] Hackenberger B K, Jaric-Perkusic D, Stepic S. Effect of temephos on cholinesterase activity in the earthworm *Eisenia fetida* (Oligochaeta, Lumbricidae). *Ecotoxicol Environ Saf*, 2008, 71(2): 583—589
- [4] 颜增光,何巧力,李发生. 蚯蚓生态毒理试验在土壤污染风险评估中的应用. *环境科学研究*, 2007, 20(1): 134—142. Yan Z G, He Q L, Li F S. The use of earthworm ecotoxicological test in risk assessment of soil contamination (In Chinese). *Research of Environmental Sciences*, 2007, 20(1): 134—142
- [5] Coutiño-González E, Hernández-Carlos B, Gutiérrez-Ortiz R, et al. The earthworm *Eisenia fetida* accelerates the removal of anthracene and 9, 10-anthraquinone, the most abundant degradation product, in soil. *Int Biodeter Biodegr*, 2010, 64(6): 525—529
- [6] Hickman Z A, Reid B J. Earthworm assisted bioremediation of organic contaminants. *Environ Int*, 2008, 34(7): 1072—1081
- [7] 袁馨,潘声旺,陈勇,等. 蚯蚓对土壤-植物系统中非, 芪降解的强化效应研究. *农业环境科学学报*, 2011, 30(5):

- 904—911. Yuan X, Pan S W, Chen Y, et al. Enhancing effects of earthworms on the degradation of phenanthrene and pyrene in soil-plant system (In Chinese). Journal of Agro-Environment Science, 2011, 30(5): 904—911
- [8] Armitage J M, Gobas F A P C. A terrestrial food-chain bioaccumulation model for POPs. Environ Sci Technol, 2007, 41(11): 4019—4025
- [9] Vermeulen F, Covaci A, D'Have H, et al. Accumulation of background levels of persistent organochlorine and organobromine pollutants through the soil-earthworm-hedgehog food chain. Environ Int, 2010, 36(7): 721—727
- [10] 孔繁翔, 尹大强, 严国安. 环境生物学. 北京: 高等教育出版社, 2000. Kong F X, Yin D Q, Yan G A. Environmental biology (In Chinese). Beijing: Higher Education Press, 2000
- [11] Hackenberger B K, Velki M, Stepić S, et al. First evidence for the presence of efflux pump in the earthworm *Eisenia andrei*. Ecotoxicol Environ Saf, 2012, 75(1): 40—45
- [12] Belfroid A C, Scinen W, van Gestel K C A M, et al. Modelling the accumulation of hydrophobic organic chemicals in earthworms. Environ Sci Pollut R, 1995, 2(1): 5—15
- [13] Jager T. Modeling ingestion as an exposure route for organic chemicals in earthworms (Oligochaeta). Ecotoxicol Environ Saf, 2004, 57(1): 30—38
- [14] Jager T, Fleuren R H L J, Hogendoorn E A, et al. Elucidating the routes of exposure for organic chemicals in the earthworm, *Eisenia andrei* (Oligochaeta). Environ Sci Technol, 2003, 37(15): 3399—3404
- [15] Armitage J M. Development and evaluation of a terrestrial food web bioaccumulation model. Simon Fraser University, 2004
- [16] Gomez-Eyles J L, Sizmur T, Collins C D, et al. Effects of biochar and the earthworm *Eisenia fetida* on the bioavailability of polycyclic aromatic hydrocarbons and potentially toxic elements. Environ Pollut, 2011, 159(2): 616—622
- [17] Sabljic A, Güsten H, Verhaar H, et al. QSAR modelling of soil sorption. Improvements and systematics of $\log K_{oc}$ vs. $\log K_{ow}$ correlations. Chemosphere, 1995, 31(11—12): 4489—4514
- [18] Lanno R, Wells J, Conder J, et al. The bioavailability of chemicals in soil for earthworms. Ecotoxicol Environ Saf, 2004, 57(1): 39—47
- [19] 高敏苓, 戴树桂. 土壤中有机污染物生物可利用性研究进展. 华中农业大学学报, 2006, 25(3): 334—340. Gao M L, Dai S G. Studies on bioavailability of soil organic contaminants (In Chinese). Journal of Huazhong Agricultural University, 2006, 25(3): 334—340
- [20] Conte P, Zena A, Pilidis G, et al. Increased retention of polycyclic aromatic hydrocarbons in soils induced by soil treatment with humic substances. Environ Pollut, 2001, 112(1): 27—31
- [21] 李晓军, 李培军, 蔺昕. 土壤中难降解有机污染物锁定机理研究进展. 应用生态学报, 2007, 18(7): 1624—1630. Li X J, Li P J, Lin X. Research advance in sequestration mechanisms of hardly biodegradable organic contaminants in soil (In Chinese). Chinese Journal of Applied Ecology, 2007, 18(7): 1624—1630
- [22] White J C, Quinones-Rivera A, Alexander M, et al. Effect of wetting and drying on the bioavailability of organic compounds sequestered in soil. Environ Toxicol Chem, 1998, 17(12): 2378—2382
- [23] Mackay D, Fraser A. Bioaccumulation of persistent organic chemicals: Mechanisms and models. Environ Pollut, 2000, 110(3): 375—391
- [24] Meylan W M, Howard P H, Boethling R S, et al. Improved method for estimating bioconcentration/bioaccumulation factor from octanol/water partition coefficient. Environ Toxicol Chem, 1999, 18(4): 664—672
- [25] Jager T. Mechanistic approach for estimating bioconcentration of organic chemicals in earthworms (Oligochaeta). Environ Toxicol Chem, 1998, 17(10): 2080—2090
- [26] Gestel C A M, Ma W C. Development of QSAR's in soil ecotoxicology: Earthworm toxicity and soil sorption of chlorophenols, chlorobenzenes and chloroanilines. Water Air Soil Poll, 1993, 69(3): 265—276
- [27] Sijm D, Kraaij R, Belfroid A. Bioavailability in soil or sediment: Exposure of different organisms and approaches to study it. Environ Pollut, 2000, 108(1): 113—119
- [28] Ma W, van Kleunen A, Immerzeel J, et al. Bioaccumulation of polycyclic aromatic hydrocarbons by earthworms: Assessment of equilibrium partitioning theory in in situ studies and water experiments. Environ Toxicol Chem, 1998, 17(9): 1730—1737
- [29] Doucette W J. Quantitative structure-activity relationships for predicting soil-sediment sorption coefficients for organic chemicals. Environ Toxicol Chem, 2003, 22(8): 1771—1788
- [30] Bergknot M, Sehlin E, Lundstedt S, et al. Comparison of techniques for estimating PAH bioavailability: Uptake in *Eisenia fetida*, passive samplers and leaching using various solvents and additives. Environ Pollut, 2007, 145(1): 154—160
- [31] EC. Technical guidance document in support of Commission Directive 93/67/EEC on risk assessment for new notified substances and Commission Regulation (EC) No 1488/94 on risk assessment for existing substances. Office for official publications of the European Communities 1996
- [32] Dalby P R, Baker G H, Smith S E, et al. "Filter paper method" to remove soil from earthworm intestines and to standardise the water content of earthworm tissue. Soil Biol Biochem, 1996, 28(4): 685—687
- [33] Chiou C T, Sheng G, Manes M. A partition-limited model for the plant uptake of organic contaminants from soil and water. Environ Sci Technol, 2001, 35(7): 1437—1444
- [34] Zhang M, Zhu L Z. Sorption of polycyclic aromatic hydrocarbons to carbohydrates and lipids of ryegrass root and implications for a sorption prediction model. Environ Sci Technol, 2009, 43(8): 2740—2745
- [35] Jager D, Hamers T. Estimation methods for bioaccumulation in risk assessment of organic chemicals (Report No. 679102013). Bilthoven, The Netherlands: National Institute of Public Health and the Environment, 1997.
- [36] Mackay D. Multimedia environmental models: The fugacity ap-

- proach. CRC Press, 2010
- [37] Mackay D, Paterson S. Calculating fugacity. *Environ Sci Technol*, 1981, 15(9): 1006—1014
- [38] Mackay D. Finding fugacity feasible. *Environ Sci Technol*, 1979, 13(10): 1218—1223
- [39] 刘振宇, 杨凤林, 全燮, 等. 河流环境持久性有机污染物归宿的动态逸度模型. *环境科学*, 2006, 27(1): 121—125. Liu Z Y, Yang F L, Q X, et al. Dynamic fugacity model for describing the fate of persistent organic pollutants in the river (In Chinese). *Environmental Science*, 2006, 27(1): 121—125
- [40] 张丽, 戴树桂. 多介质环境逸度模型研究进展. *环境科学与技术*, 2005, 28(1): 97—99. Zhang L, Dai S G. Reviews of multimedia environmental fugacity models (In Chinese). *Environmental Science and Technology*, 2005, 28(1): 97—99
- [41] Golding C J, Gobas F A, Birch G F. A fugacity approach for assessing the bioaccumulation of hydrophobic organic compounds from estuarine sediment. *Environ Toxicol Chem*, 2008, 27(5): 1047—1054
- [42] Krauss M, Wilcke W, Zech W. Availability of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and polychlorinated biphenyls (PCBs) to earthworms in urban soils. *Environ Sci Technol*, 2000, 34(20): 4335—4340
- [43] Morgan J E, Morgan A J. The distribution of cadmium, copper, lead, zinc and calcium in the tissues of the earthworm *Lumbricus rubellus* sampled from one uncontaminated and four polluted soils. *Oecologia*, 1990, 84(4): 559—566
- [44] Bengtsson G, Nordström S, Rundgren S. Population density and tissue metal concentration of lumbricids in forest soils near a brass mill. *Environmental Pollution Series A, Ecological and Biological*, 1983, 30(2): 87—108
- [45] Simkiss K, Taylor M. Cellular mechanisms of metal ion detoxification and some new indices of pollution. *Aquat Toxicol*, 1981, 1(5/6): 279—290
- [46] Honeycutt M E, Roberts B L, Roane D S. Cadmium disposition in the earthworm *Eisenia fetida*. *Ecotoxicol Environ Saf*, 1995, 30(2): 143—150
- [47] Li L Z, Zhou D M, Wang P, et al. Kinetics of cadmium uptake and subcellular partitioning in the earthworm *Eisenia fetida* exposed to cadmium-contaminated soil. *Arch Environ Contam Toxicol*, 2009, 57(4): 718—724
- [48] Vijver M G, van Gestel C A M, Lanno R P, et al. Internal metal sequestration and its ecotoxicological relevance: A review. *Environ Sci Technol*, 2004, 38(18): 4705—4712
- [49] Wallace W G, Lee B G, Luoma S N. Subcellular compartmentalization of Cd and Zn in two bivalves. I. Significance of metal-sensitive fractions (MSF) and biologically detoxified metal (BDM). *Mar Ecol Prog Ser*, 2003, 249: 183—197
- [50] Wallace W G, Luoma S N. Subcellular compartmentalization of Cd and Zn in two bivalves. II. Significance of trophically available metal (TAM). *Mar Ecol Prog Ser*, 2003, 257: 125—137
- [51] Yu S, Lanno R P. Uptake kinetics and subcellular compartmentalization of cadmium in acclimated and unacclimated earthworms (*Eisenia andrei*). *Environ Toxicol Chem*, 2010, 29(7): 1568—1574
- [52] Button M, Koch I, Reimer K J. Arsenic resistance and cycling in earthworms residing at a former gold mine in Canada. *Environ Pollut*, 2012, 169: 74—80
- [53] Morgan A J, Kille P, Stürzenbaum S R. Microevolution and ecotoxicology of metals in invertebrates. *Environ Sci Technol*, 2007, 41(4): 1085—1096
- [54] Spurgeon D, Hopkin S. The development of genetically inherited resistance to zinc in laboratory-selected generations of the earthworm *Eisenia fetida*. *Environ Pollut*, 2000, 109(2): 193—201
- [55] 徐池, 陈剑东, 徐莉, 等. 利用彗星试验检测 Cu^{2+} 对驯化蚯蚓的基因损伤. *生态学杂志*, 2012, 31(7): 1791—1797. Xu C, Chen J D, Xu L, et al. Detection of Cu^{2+} -induced DNA damage of acclimated earthworms by comet assay (In Chinese). *Chinese Journal of Ecology*, 2012, 31(7): 1791—1797

PROCESSES OF EARTHWORM ACCUMULATION OF HYDROPHOBIC ORGANIC POLLUTANTS AND THEIR PREDICTION MODELS

Shi Zhiming Xu Li Hu Feng[†]

(College of Resources and Environmental Sciences, Nanjing Agricultural University, Nanjing 210095, China)

Abstract Earthworm plays a key role in the terrestrial ecosystem and is often used as test organism in chemical risk assessment. To understand how earthworm accumulates hydrophobic organic chemicals (HOCs) and models for its prediction are very important to security of the food chain and chemicals management. A brief introduction is presented to processes of earthworm accumulation of HOCs and its affecting factors, and several models, as well, for prediction of the accumulation, such as empirical model, rate model, equilibrium-partition model, mechanical model and fugacity model. In general, earthworm accumulation of HOCs has two pathways: ingestion and percutaneous absorption through simple diffusion. As for most of the HOCs the latter is the dominant one. However, the contribution of ingestion increases with the increasing hydrophobicity of the chemicals ($\log K_{ow} > 5$), especially in soils high in organic matter content. All the predic-

tion models, except the rate model are developed on the basis of the three hypotheses: (1) HOCs are mainly persistent organic pollutants and their basic behavior in the soil-earthworm ecosystem is the process of distribution and equilibrium between the solid-liquid phase of the soil and the biophase of earthworm; (2) the fat phase of earthworm is the main accumulation pool of such organic pollutants; and (3) HOCs inside earthworm are not subject to any or negligible biotransformation or metabolism. At the end, the paper suggests that the research in the future should focus on behaviors of HOCs inside earthworm, such as distribution, so as to understand more about eco-toxicology of HOCs in earthworm.

Key words Earthworm; Hydrophobic organic pollutants; Prediction model; Equilibrium-partition model; Bioaccumulation

(责任编辑:卢 萍)