

DOI: 10.11766/trxb202304170151

陈梦舫, 周源, 韩璐, 李义连, 陈雪艳, 侯少林, 李婧. 中国优控多环芳烃土壤污染特征及国内外生物可给性研究进展[J]. 土壤学报, 2024, 61(4): 892–915.

CHEN Mengfang, ZHOU Yuan, HAN Lu, LI Yilian, CHEN Xueyan, HOU Shaolin, LI Jing. Research Progress on Soil Pollution Characteristics in China and Bioaccessibilities of the Priority-controlled Polycyclic Aromatic Hydrocarbons at Home and Abroad[J]. Acta Pedologica Sinica, 2024, 61(4): 892–915.

中国优控多环芳烃土壤污染特征及国内外生物可给性研究进展*

陈梦舫^{1, 2, 3†}, 周源^{1, 2}, 韩璐^{1, 3†}, 李义连², 陈雪艳^{1, 3}, 侯少林^{1, 2}, 李婧^{1, 3}

(1. 中国科学院南京土壤研究所, 南京 210008; 2. 中国地质大学(武汉)环境学院, 武汉 430078); 3. 江苏省污染场地土壤与地下水修复工程实验室, 南京 210008)

摘要: 多环芳烃 (Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, PAHs) 是一类持久性有机污染物, 容易在土壤中累积并且毒性显著, 但 PAHs 在土壤固相上的吸附性较强, 基于土壤污染总量暴露会导致高估人群健康风险。本研究基于 2000—2020 年间发表的 123 篇文献, 总结了我国土壤中 16 种优先控制多环芳烃 (Σ_{16} PAHs) 的污染浓度分布和组成特征, 介绍了 11 种常见的模拟 PAHs 生物可给性测试方法和主要影响因素, 并总结了 PAHs 的生物可给性系数范围。调研表明土壤 Σ_{16} PAHs 最高与平均浓度分别为 23 250 和 1 314.7 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$, 污染较为严重; 近年来 PAHs 生物可给性测试方法主要基于生理原理提取法 (PBET), 在模拟消化过程和吸附剂等方面不断完善和改进, 并且消化条件、土壤性质等因素对生物可给性结果影响较大。16 种 PAHs 的生物可给性平均值范围为 13.2%~72.4%, 其中蒽和苯并[b]荧蒹的生物可给性较高, 对 Σ_{16} PAHs 暴露产生贡献较高。本研究结果为开展土壤 PAHs 污染精细化风险评估研究提供重要理论参考依据。

关键词: 土壤; PAHs; 生物有效性; 生物可给性; 体外胃肠模拟法; 精细化风险评估

中图分类号: X8 **文献标志码:** A

Research Progress on Soil Pollution Characteristics in China and Bioaccessibilities of the Priority-controlled Polycyclic Aromatic Hydrocarbons at Home and Abroad

CHEN Mengfang^{1, 2, 3†}, ZHOU Yuan^{1, 2}, HAN Lu^{1, 3†}, LI Yilian², CHEN Xueyan^{1, 3}, HOU Shaolin^{1, 2}, LI Jing^{1, 3}

(1. Institute of Soil Science, Chinese Academy of Sciences, Nanjing 210008, China; 2. School of Environment, China University of Geosciences

* 国家重点研发计划项目 (2022YFC3703102)、云南省科技厅科技计划项目 (202203AC100001-02) 和国家自然科学基金项目 (42277071) 资助 Supported by the National Key R&D Program of China (No. 2022YFC3703102), Science and Technology Program of Yunnan Provincial Bureau of Science and Technology (No. 202203AC100001-02), and the National Natural Science Foundation of China (No. 42277071)

† 通讯作者 Corresponding author, E-mail: mfchen@issas.ac.cn; hanlu@issas.ac.cn

作者简介: 陈梦舫 (1964—), 男, 湖北洪湖人, 博士, 研究员, 博士生导师, 主要从事地下水污染控制与修复研究。E-mail: mfchen@issas.ac.cn

收稿日期: 2023-05-16; 收到修改稿日期: 2023-06-20; 网络首发日期 (www.cnki.net): 2023-12-12

(Wuhan), Wuhan 430078, China; 3. Laboratory of Soil and Groundwater Remediation Engineering for Contaminated Sites in Jiangsu Province, Nanjing 210008, China)

Abstract: Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) are a class of persistent organic pollutants, which readily accumulate in the soil with significant toxicity. However, PAHs could be strongly adsorbed by the solid phase of soil, the exposure based on the total pollution mass will lead to the overestimation of human health risks. Based on 123 papers published from 2000 to 2020, this study summarized the distribution and composition characteristics of soil concentrations of 16 priority-controlled PAHs (Σ_{16} PAHs) in China, introduced 11 commonly used testing methods and main influencing factors for modelling bioaccessibilities, and summarized the ranges of bioaccessibility coefficients of PAHs. The results showed that the maximum and average concentrations of Σ_{16} PAHs in soil were 23 250 and 1 314.7 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ respectively. In recent years, mainly based on the physiologically-based extraction tests (PBET), the bioaccessibility test methods of PAHs are continuously improved and modified in enriched simulation of digestion processes and adsorbents, while the digestion conditions and soil properties etc. have a great impact on the bioaccessibility results. The average bioaccessibilities of 16 PAHs ranged from 13.2% to 72.4%, among which higher values were identified for chrysene and benzo (b) fluoranthene, contributing significantly to the total Σ_{16} PAHs exposure. This study therefore provided an important theoretical ground for undertaking detailed risk assessment of PAHs.

Key words: Soil; PAHs; Bioavailability; Bioaccessibility; In vitro gastrointestinal test; Detailed risk assessment

近年来,随着经济快速发展,我国面临的土壤环境问题日益严峻。由于大气沉降、污水灌溉、有害废水直排或泄漏等问题,土壤已成为多种污染物的“汇”。其中,持久性有机污染物(Persistent Organic Pollutants, POPs)由于其高毒性、持久性、生物累积性和长距离迁移性引起人们极大的关注。多环芳烃(Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, PAHs)是一类土壤中普遍存在的典型 POPs,由两个或两个以上苯环的碳氢化合物及其衍生物组成。PAHs 具有强疏水性和亲脂性,可与土壤中有有机质发生强烈的分配和吸附作用^[1-2],长期滞留在土壤中。目前,已有 16 种代表性 PAHs (Σ_{16} PAHs) 被我国和美国环保署列为优先控制污染物。化石、生物燃料燃烧和汽车尾气排放是导致我国土壤中普遍存在 PAHs 污染的主要原因^[3], Liu 等^[4]发现我国长治市农田土壤的 Σ_{16} PAHs 污染高达 917 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$; 焦化、冶炼、石油化工、电子拆解等工业场地土壤中的 PAHs 污染问题则更加突出^[5], Luo 等^[6]报道沈阳市发电厂和防水材料厂附近的土壤中 Σ_{16} PAHs 浓度高达 21 821 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$, 而 Man 等^[7]也发现香港电子垃圾场地土壤中 Σ_{16} PAHs 浓度最高达 8 042 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。根据 Maliszewska-Kordybach 的土壤 PAHs 的污染程度分级: 土壤 Σ_{16} PAHs < 200 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 为未污染土壤; Σ_{16} PAHs 在 200~600 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 为轻度污染土壤; Σ_{16} PAHs 在 600~1 000 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 为中度污染土壤;

Σ_{16} PAHs > 1000 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 为重度污染; Σ_{16} PAHs > 10 000 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 为非常严重污染^[8], 我国土壤 PAHs 污染较为严重。此外,污染的区域分布、主导污染物种类等污染特征尚不清楚,因此需要对我国土壤中 PAHs 污染组成和空间分布特征进行分析。

PAHs 对人体具有致癌、致畸、致突变作用,已有文献报道 PAHs 暴露会诱发人群肺癌、皮肤癌和膀胱癌^[9]。我国生态环境部发布的《土壤环境质量建设用土壤污染风险管控标准(GB36600-2018)》和美国国家环保局发布的《美国国家环保局区域筛选值》规定了部分 PAHs 的土壤管控标准,但是目前所推荐的标准均是基于土壤污染物总量暴露评估进行制定,没有考虑到污染物赋存形态、人体对污染物的有限吸收以及人体胃肠道中复杂消化过程可能对污染物的降解作用,这些因素均会导致高估 PAHs 暴露风险。为准确评估 PAHs 对人体的健康风险,研究者提出了生物有效性(Bioavailability)以开展污染物风险评估研究。郭晓欣等^[10]将生物可给性(Bioaccessibility)引入 PAHs 风险评估后发现苯并[a]芘和二苯并[a, h]蒽的人体健康致癌风险降低了一个数量级,修复目标值也分别提升了 2.6 倍和 1.5 倍,在一定程度上克服了土壤 PAHs 修复目标值过于保守的问题。

生物有效性的测定通过将动物暴露于污染物质,并在暴露周期结束后监测血液或肝脏组织中的

目标污染物浓度。尽管动物毒性实验结果能更真实地反映污染物实际暴露水平,但动物实验周期长,研究成本较高,并要求专业人员进行操作,难以在实际评估项目中大规模应用,故人们提出了针对土壤污染物的物理化学提取法以及基于体外模拟人体胃肠道消化过程的生物可给性以预测生物有效性。国际上 Ruby 等^[11]于 1993 年提出的生理原理提取法 (PBET) 被认为是测定生物可给性的体外胃肠模拟实验设计的起点,起初被广泛用于土壤中金属离子生物可给性测定,后经改进可测定土壤、室内灰尘和食物中的多环芳烃和多氯联苯等半挥发性有机物的生物可给性^[12-15]。此外,除了生理原理提取法 (PBET),人体肠道微生物生态模拟法 (SHIME) 和德国研究院法 (DIN) 等也是测定污染物生物可给性的常用方法。我国《建设用地土壤污染修复目标值制定指南(试行)》也推荐利用体外模拟实验方法测定半挥发性有机污染物的生物可给性。本文首

先基于 123 篇文献分析了我国土壤中 Σ_{16} PAHs 的污染分布特征(表 1),并进一步解析 PAHs 对人体的主导暴露途径;其次对国内外测定 PAHs 生物可给性的方法及改进手段进行综述,并深入分析消化液组分、不同土壤类型等因素对 PAHs 生物可给性测定的影响,以期优化体外模拟测定方法,精准评估 PAHs 的健康风险提供关键科技支撑。

1 我国土壤优控多环芳烃污染概述

1.1 优控 PAHs 污染特征

本文基于 2000—2020 年国内报道的关于我国不同地区土壤 PAHs 的文献,对 Σ_{16} PAHs 的污染特征进行分析。如表 1 所示,文献调查的 PAHs 污染地点分布于 33 个省、自治区和直辖市,共涉及 229 个采样地点,可以较好地代表我国大部分地区土壤 PAHs 的污染情况。表 2 总结了 Σ_{16} PAHs 污染物的

表 1 我国表层土壤 PAHs 污染调查的文献地理信息分布

Table 1 Geographical distribution of surveyed literature for PAHs pollution in China's surface soils

地区	省级行政区及文献计数	文献总数	采样地点数
Region	Counting of provincial-level administrative regions and literature	Total literature	No. of sampling locations
西北 Northwest	新疆(1)、甘肃(1)、青海(1)、宁夏(2)、陕西(4)	9	16
东北 Northeast	黑龙江(2)、吉林(2)、辽宁(7)	11	21
华北 North	北京(6)、山西(10)、天津(3)、河北(1)、内蒙古(1)	21	24
华南 South	广东(14)、海南(1)、香港(2)、广西(3)	19	76
华东 East	江西(2)、江苏(10)、上海(7)、浙江(9)、福建(5)、安徽(5)、山东(3)	40	52
西南 Southwest	重庆(2)、贵州(3)、云南(3)、贵州(3)、西藏(5)、四川(3)	19	29
华中 Central	湖北(3)、河南(3)、湖南(2)	8	11
合计		123	229

注:括号内数据代表对应地区的文献总数;一篇文献可能包含多个省。Note: The data in brackets represents the total number of documents in the corresponding region; A document may contain multiple provinces.

表 2 16 种优先控制 PAHs 理化毒理学性质及相关土壤 PAHs 筛选值

Table 2 Physicochemical and toxicological properties of 16 priority-controlled PAHs and relevant soil screening values

名称 Name	缩写 Abbreviation	MW/ (g·mol ⁻¹)	苯环数			SFo/[mg· (kg·d) ⁻¹] ⁻¹	IUR/ (mg·m ⁻³) ⁻¹	RfDo/ (mg·(kg·d) ⁻¹) ⁻¹	RFC/ (mg·m ⁻³)	我国标准 Chinese standard	美国标准 American Standard
			Benzene ring number /个	K _{ow}	Pv/mmHg						
非致癌 Noncarcinogenity											
萘 Naphthalene	Nap	1.28×10 ²	2	1.48×10 ³	8.50×10 ⁻²	1.54×10 ³	-	2.00×10 ⁻²	2.5×10 ³	3.8×10 ³	
苊烯 Acenaphthylene	Acy	1.52×10 ²	3	8.63×10 ³	2.90×10 ⁻²	6.92×10 ³	-	6.00×10 ⁻²	-	-	
苊 Acenaphthene	Ace	1.54×10 ²	3	8.32×10 ³	2.15×10 ⁻³	5.03×10 ³	-	6.00×10 ⁻²	-	3.6×10 ⁶	
芴 Fluorene	Flu	1.66×10 ²	3	1.51×10 ⁴	6.00×10 ⁻⁴	9.16×10 ³	-	4.00×10 ⁻²	-	2.4×10 ⁶	
菲 Phenanthrene	Phe	1.78×10 ²	3	2.21×10 ⁴	6.80×10 ⁻⁴	1.41×10 ⁴	-	3.00×10 ⁻²	-	-	
蒽 Anthracene	Ant	1.78×10 ²	3	2.82×10 ⁴	6.53×10 ⁻⁶	1.64×10 ⁴	-	3.00×10 ⁻¹	-	1.8×10 ⁷	
荧蒽 Fluoranthene	Fla	2.02×10 ²	4	1.45×10 ⁵	9.22×10 ⁻⁶	5.55×10 ⁴	-	4.00×10 ⁻²	-	2.4×10 ⁶	
比 Pyrene	Pyr	2.02×10 ²	4	7.59×10 ⁴	4.50×10 ⁻⁶	5.43×10 ⁴	-	3.00×10 ⁻²	-	1.8×10 ⁶	
苯并[a, h, i]芘 Benzo(a, g, h, i)perylene 致癌 Carcinogenity	BghiP	2.78×10 ²	6	4.98×10 ⁶	1.00×10 ⁻¹⁰	1.58×10 ⁶	-	3.00×10 ⁻²	-	-	

续表

名称 Name	缩写 Abbreviation	MW/ (g·mol ⁻¹)	苯环数				Pv/ mmHg	K _{ow}	K _{oc}	SFo/[mg· (kg·d) ⁻¹] ⁻¹	IUR/ (mg·m ⁻³) ⁻¹	RfDo/ (mg·(kg·d) ⁻¹) ⁻¹	RfC/ (mg·m ⁻³)	我国标准	美国标准
			Benzene ring number /个	MW/ (g·mol ⁻¹)	Chinese standard	American Standard									
苯并[a]蒽	BaA	2.28×10 ²	4	3.32×10 ⁵	2.10×10 ⁻⁷	1.77×10 ⁵	1.00×10 ⁻¹	6.00×10 ⁻²	-	-	-	-	5.5×10 ³	1.1×10 ³	
Benzo (a) anthracene															
蒽	Chr	2.28×10 ²	4	6.46×10 ⁵	6.23×10 ⁻⁹	1.81×10 ⁵	1.00×10 ⁻³	6.00×10 ⁻⁴	-	-	-	-	4.9×10 ⁵	1.6×10 ³	
Chrysene															
苯并[b]荧蒽	BbF	2.52×10 ²	5	5.99×10 ⁵	5.00×10 ⁻⁷	1.29×10 ⁶	1.00×10 ⁻¹	6.00×10 ⁻²	-	-	-	-	5.5×10 ³	1.6×10 ²	
Benzo (b) fluoranthene															
苯并[k]荧蒽	BkF	2.52×10 ²	5	1.29×10 ⁶	9.65×10 ⁻¹⁰	5.87×10 ⁴	1.00×10 ⁻²	6.00×10 ⁻³	-	-	-	-	5.5×10 ⁴	1.6×10 ³	
Benzo (k) fluoranthene															
苯并[a]芘	BaP	2.52×10 ²	5	1.29×10 ⁶	5.49×10 ⁻⁹	5.87×10 ⁴	1.00×10 ⁰	6.00×10 ⁻¹	3.00×10 ⁻⁴	-	-	-	5.5×10 ²	1.6×10	
Benzo (a) pyrene															
二苯并[a, h]蒽	DahA	2.76×10 ²	5	5.62×10 ⁶	9.55×10 ⁻¹⁰	1.91×10 ⁶	1.00×10 ⁰	6.00×10 ⁻¹	-	-	-	-	5.5×10 ²	1.6×10	
Dibenzo (a, h) anthracene															
苝并[1, 2, 3-c, d]芘	IcdP	2.76×10 ²	6	1.95×10 ⁶	1.25×10 ⁻¹⁰	4.98×10 ⁶	1.00×10 ⁻¹	6.00×10 ⁻²	-	-	-	-	5.5×10 ²	1.6×10 ²	
Indeno (1, 2, 3-cd) pyrene															

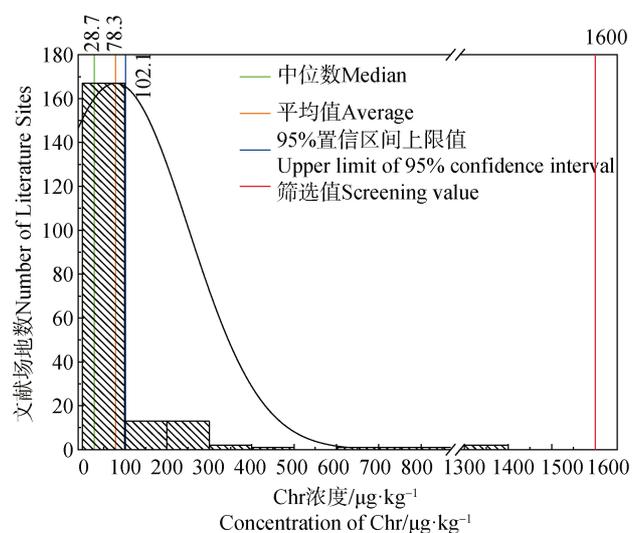
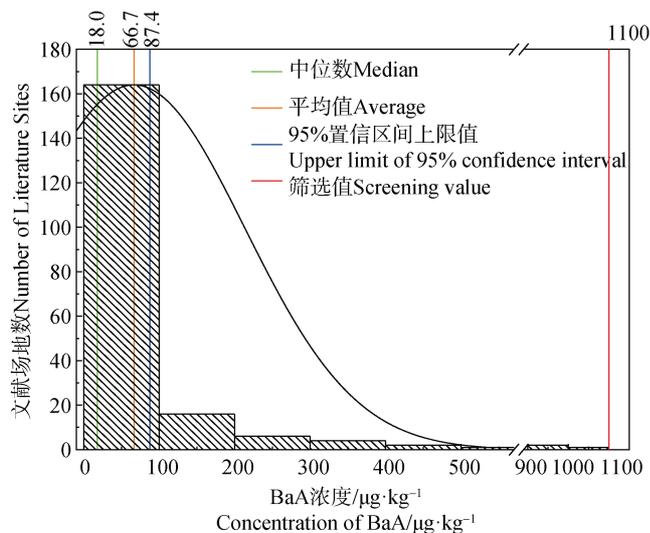
注: MW, 相对分子质量; K_{ow}, 蒸汽压; K_{oc}, 土壤有机碳-水分配系数; Pv, 苯并[a]蒽; SFo, 经口摄入致癌斜率因子; IUR, 呼吸吸入单位致癌风险; RfDo, 经口摄入参考剂量; RfC, 呼吸吸入参考浓度; -, 污染物无对应毒理性质; 表格数据来源于 EPA-I (美国环保局“化学品性质参数估算工具包”), PHYSPROP (Syracuse Research Corporation, SRC PhysProp Database), RSL (美国环保局区域筛选值总表污染物毒性数据)、TX19 (T 德克萨斯州风险削减程序, 于 2019 年 11 月 8 日更新)、《土壤环境质量建设用地土壤污染风险管控标准(GB36600-2018)》(以第一类用地为例)、《美国环保局区域筛选值》(以居住用地土壤为例)。Note: MW, relative molecular weight; K_{ow}, octanol-water partition coefficient; Pv, steam pressure; K_{oc}, soil organic carbon-water partition coefficient; SFo, carcinogenic slope factor of oral intake; IUR, respiratory inhalation unit carcinogenic risk; RfDo, oral intake reference dose; RfC, respiratory inhalation reference concentration; -, the pollutants have no corresponding toxicological properties; The table data comes from EPA-I (USEPA Integrated Risk Information System), EPI (Estimation Program Interface Suite), PHYSPROP (Syracuse Research Corporation, SRC PhysProp Database), RSL (EPA Regional Screening Levels), TX19 (Texas Risk Reduction Program, updated November 8, 2019), 《Soil Environmental Quality Construction Land Soil Pollution Risk Control Standard(GB36600-2018)》; The screening values are sourced from the EPA Regional Screening Level.

理化性质和毒理学参数,包括 9 种非致癌和 7 种致癌 PAHs (carcinogenic PAHs, $\Sigma_7\text{cPAHs}$) (苯并[a]蒽 (BaA)、苯并[a]芘 (BaP)、蒽 (Chr)、苯并[b]荧蒽 (BbF)、苯并[k]荧蒽 (BkF)、二苯并[a, h]蒽 (DahA) 和茚并[1, 2, 3-cd]芘 (IcdP))。如表 2 所示, $\Sigma_{16}\text{PAHs}$ 蒸气压均小于 1 mmHg, 表明多为半挥发或难挥发有机物; 而 K_{ow} 值较大, 表明其亲脂性较强, 易分配累积到人体脂肪组织中产生长期伤害^[16]; 同时由于 PAHs 的 K_{oc} 值较大, 能与土壤有机质紧密结合, 因此较高环 PAHs 不易从土壤颗粒中释放。7 种 cPAHs 均具有经口 (致癌斜率因子, SF_o) 和呼吸 (单位致癌风险, IUR) 致癌毒性效应, 且 BaP 和 DahA 的 SF_o 和 IUR 值最大, 致癌毒性最强。

根据文献[17]报道, 济南市表层土壤中 $\Sigma_{16}\text{PAHs}$ 的平均浓度高达 $23\ 250\ \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ ^[17], 本文根据所有文献统计得出的平均值为 $1\ 314.7\ \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$, 污染较为严重^[8]。为判断单一 PAHs 污染程度, 以 7 种 cPAHs 为例, 将文献中各采样地点 cPAHs 平均浓度绘制为浓度分布直方图及分布曲线, 并标出表 2 中美国规定的部分 PAHs 筛选值, 如图 1 所示。由图可知, BaP 和 Icdp 的浓度均值及 95% 置信上限值均大于美国国家环保局制定的筛选值 (因我国生态环境部制定 PAHs 筛选值均大于 cPAHs 浓度最大值, 故未在图中画出), 说明大部分采样地点 BaP 和 Icdp 可能产生污染风险, 需进行风险评估; 其他 cPAHs 仅有 BbF 和 DahA 有少量点位平均浓度大于筛选值, 说明污染风险较小, 推测原因是本文统计的采样地点

除工业场地外还包含公园、湿地、郊区农田等距污染源较远的地点。

各地区 $\Sigma_{16}\text{PAHs}$ 浓度及 $\Sigma_7\text{cPAHs}$ 浓度占 $\Sigma_{16}\text{PAHs}$ 浓度的百分比分别如图 2 和图 3 所示, 各地区土壤中 $\Sigma_{16}\text{PAHs}$ 浓度高低趋势为西北 ($1\ 904.8\ \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$) > 东北 ($1\ 874.6\ \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$) > 华北 ($1\ 410.7\ \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$) > 华南 ($1\ 316.8\ \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$) > 华东 ($1\ 161.3\ \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$) > 西南 ($1\ 008.8\ \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$) > 华中 ($721.3\ \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$), $\Sigma_7\text{cPAHs}$ 占 $\Sigma_{16}\text{PAHs}$ 的百分比顺序为: 华中 (43.71%)、华东 (42.08%)、华北 (41.99%)、华南 (39.00%)、东北 (34.4%)、西南 (33.14%) 及西北 (20.97%)。可以观察到, 北方地区 PAHs 污染更为严重, $\Sigma_7\text{cPAHs}$ 占比较南方更大, 可能原因是北方某些省份重工业比例较大, 以煤炭燃烧为主的能源经济结构排放的 PAHs 量更大, 且煤炭燃烧主要产生高环 PAHs, 使其占 $\Sigma_{16}\text{PAHs}$ 较高, 这与尚庆彬等^[18]的研究一致。至于高环 PAHs 占比较低的西北地区, 推测原因是收集文献中含大量地处偏远地区新疆和青海的样本, 其污染主要来自其他地区大气传输的低环 PAHs, 从而导致西北地区低环 PAHs 占比较大。此外, 各地区 7 种 cPAHs 百分比平均值顺序为 BbF (8.14%) > Chr (6.86%) > IcdP (5.13%) > BaP (5.04%) > BaA (4.97%) > BkF (3.80%) > DahA (2.53%), 说明 BbF 和 Chr 在各地占比均较高, 尤其华东 (BbF, 8.84%; Chr, 8.52%) 和华中地区 (BbF, 10.24%; Chr, 9.19%) 最为明显。此外, ΣcPAHs 的平均检出率均较高^[19-33], 超过 50%, 从大到小依次为 Chr (81.69%) > BaA



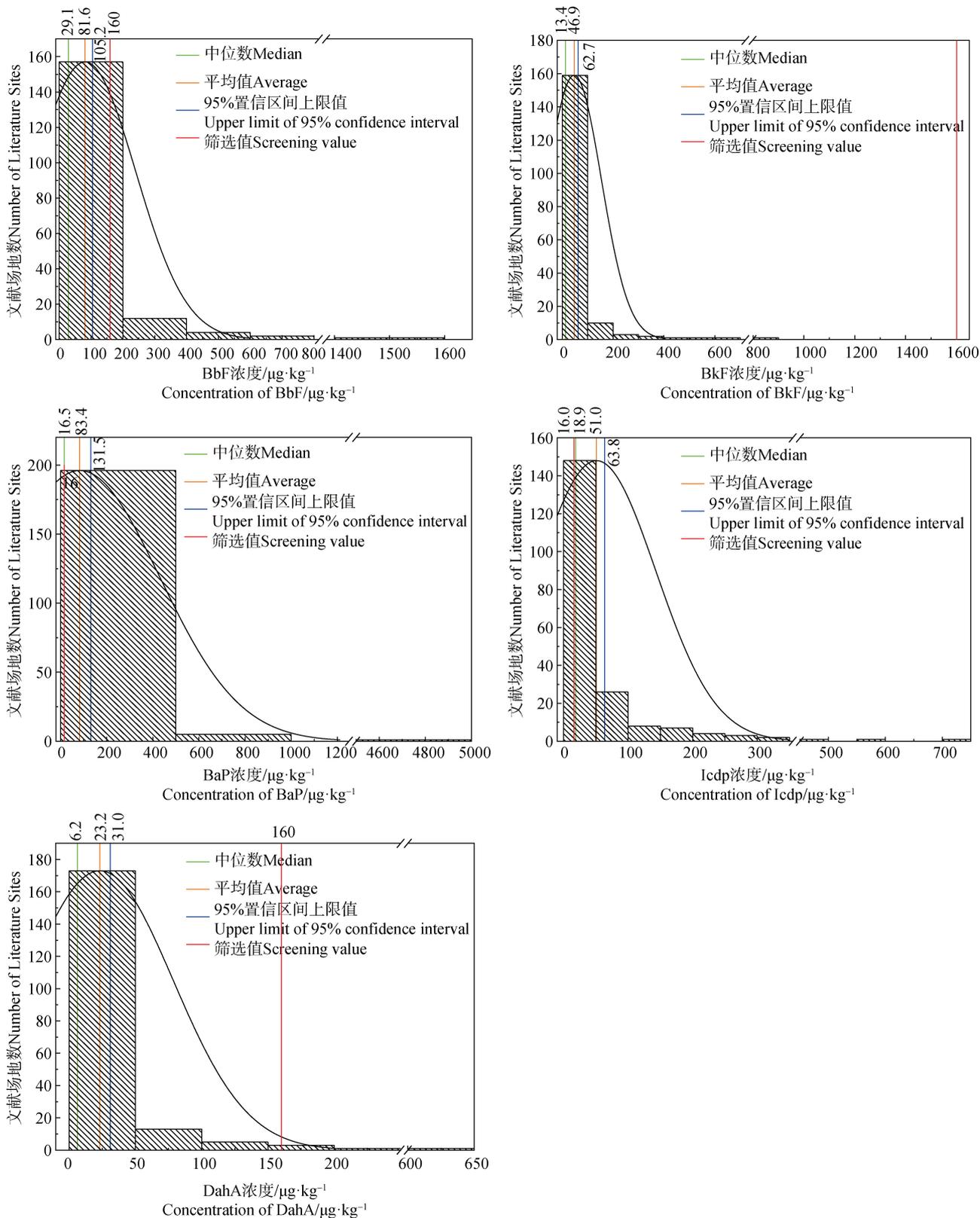
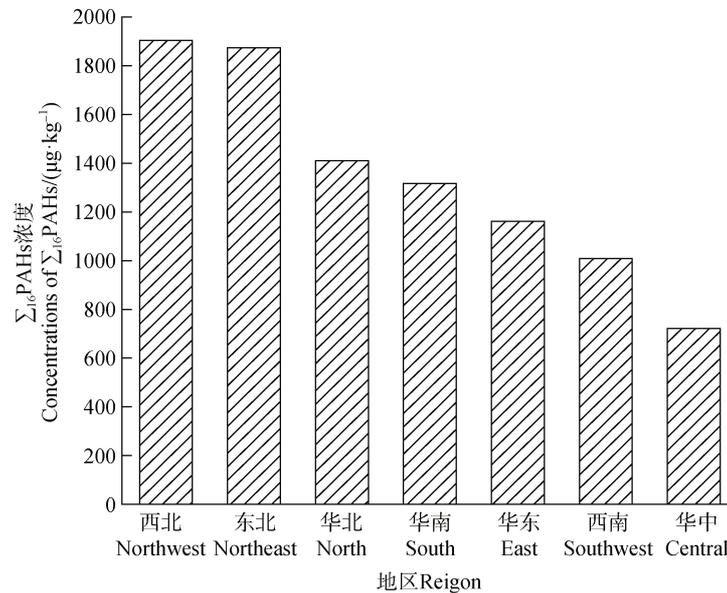
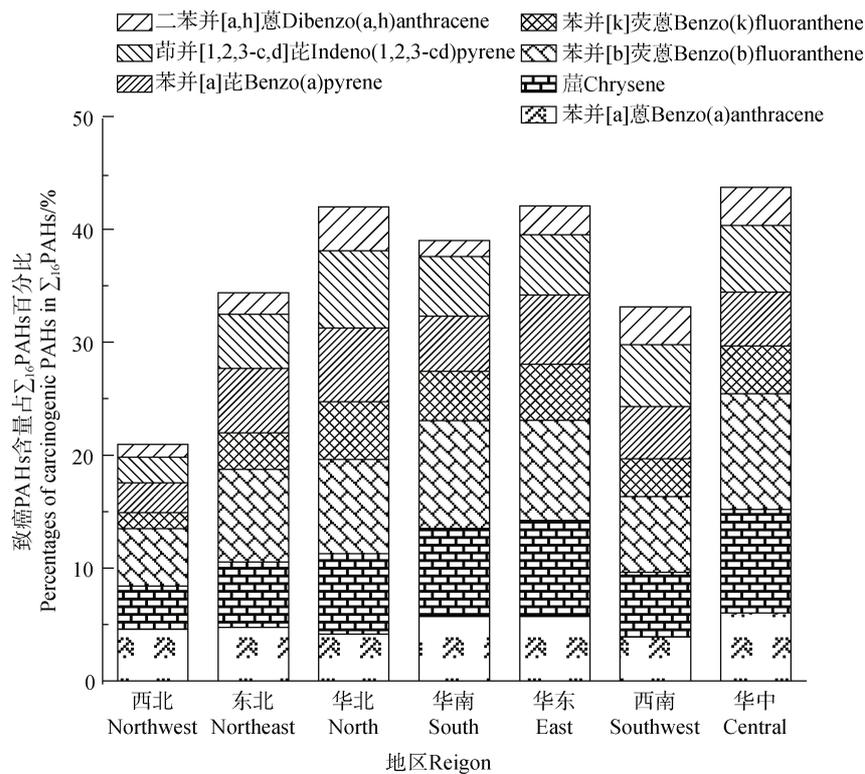


图1 不同场地中7种cPAHs的浓度分布直方图及分布曲线

Fig. 1 Histograms and distribution curves of concentration distribution for 7 carcinogenic PAHs in different sites

(81.63%) > BbF (76.09%) > IcdP (75.03%) > BaP (74.43%) > BkF (69.44%) > DahA (67.21%),

与浓度占比比较后发现, Chr 和 BbF 在土壤中的浓度及检出率均较高。

图2 不同地区土壤中 Σ_{16} PAHs浓度Fig. 2 Σ_{16} PAHs Concentrations of soils in different regions图3 不同地区土壤中cPAHs含量占 Σ_{16} PAHs百分比Fig. 3 Percentages of carcinogenic PAHs in Σ_{16} PAHs from soils in different regions

1.2 优控 PAHs 主导暴露途径

PAHs 对人体的暴露途径主要包括：经口摄入、皮肤接触土壤；吸入室内、室外土壤颗粒物；吸入表层、下层土壤室外蒸气以及下层土壤的室内蒸气。

本文利用本课题组自主研发的污染场地健康与环境风险评估软件 (HERA⁺⁺)，根据国家导则默认参数，推导了土壤 PAHs 在不同暴露途径下的贡献率 (PPC, Exposure Pathway Contribution) (表3)。

表 3 16 种优控 PAHs 在不同暴露途径下对致癌风险/危害商的贡献率

Table 3 Contribution rates to carcinogenic risks/ hazard quotients of 16 priority-controlled PAHs under different exposure pathways

名称 Name	不同暴露途径下对致癌风险（非致癌危害商）的贡献率 Contribution rates to carcinogenic risks (hazard quotients) under different exposure pathways (%)						
	PPC _s ^{ing}	PPC _s ^{der}	PPC _s ^{ip}	PPC _s ^{op}	PPC _s ^{sur-ov}	PPC _s ^{sub-ov}	PPC _s ^{iv}
萘 Naphthalene	(20.42)	(7.56)	1.62 (1.17)	0.34 (0.24)	24.93 (17.95)	8.15 (5.87)	64.96 (46.79)
芘烯 Acenaphthylene	(70.62)	(29.38)	-	-	-	-	-
芘 Acenaphthene	(72.98)	(27.02)	-	-	-	-	-
芴 Fluorene	(72.98)	(27.02)	-	-	-	-	-
菲 Phenanthrene	(70.62)	(29.38)	-	-	-	-	-
蒽 Anthracene	(72.98)	(27.02)	-	-	-	-	-
荧蒽 Fluoranthene	(72.98)	(27.02)	-	-	-	-	-
芘 Pyrene	(72.98)	(27.02)	-	-	-	-	-
苯并[a]蒽 Benzo (a) anthracene	69.74	29.00	0.75	0.16	0.34	-	-
䓛 Chrysene	62.74	26.08	6.76	1.41	2.97	0.03	0.01
苯并[b]荧蒽 Benzo (b) fluoranthene	69.88	29.05	0.75	0.16	0.16	-	-
苯并[k]荧蒽 Benzo (k) fluoranthene	69.87	29.05	0.75	0.16	0.16	-	-
苯并[a]芘 Benzo (a) pyrene	69.87 (72.98)	29.05 (27.02)	0.75	0.16	0.16	-	-
二苯并[a, h]蒽 Dibenzo(a, h)anthracene	69.93	29.07	0.75	0.16	0.09	-	-
苯并[g, h, i]芘 Benzo (g, h, i) perylene	(70.62)	(29.38)	-	-	-	-	-
茚并[1, 2, 3-c, d]芘 Indeno(1, 2, 3-c, d)pyrene	69.93	29.07	0.75	0.16	0.09	-	-

注: PPC_s^{ing}, 经口摄入土壤; PPC_s^{der}, 皮肤接触土壤; PPC_s^{ip}, 吸入室内土壤颗粒物; PPC_s^{op}, 吸入室外土壤颗粒物; PPC_s^{sur-ov}, 吸入表层土壤室外蒸气; PPC_s^{sub-ov}, 吸入下层土壤室外蒸气; PPC_s^{iv}, 吸入下层土壤室内蒸气; 括号内为危害商贡献率; -, 污染物对应暴露途径下无致癌风险/非致癌危害商贡献。Note: PPC_s^{ing}, oral intake of soil; PPC_s^{der}, skin contact with soil; PPC_s^{ip}, inhale indoor soil particles; PPC_s^{op}, inhale outdoor soil particles; PPC_s^{sur-ov}, inhale outdoor steam of surface soil; PPC_s^{sub-ov}, inhale the outdoor steam of the lower soil; PPC_s^{iv}, inhale indoor vapor in the lower soil; the contribution rate of hazard quotient in brackets; -, No contribution of carcinogenic risk/non-carcinogenic hazard quotient under the corresponding exposure pathway of pollutants.

由表 3 可知,挥发性较强的萘以吸入下层土壤室内蒸气为主要暴露途径,致癌风险和危害商的贡献率分别为 64.96%和 46.79%。其他 PAHs 通过经口摄入土壤暴露途径对总致癌风险或危害商的贡献率范围为 62.71%~72.98%,皮肤接触途径贡献率次之,为 27.02%~29.38%,其他暴露途径则占比较少(贡献率不超过 6.76%),说明经口摄入土壤颗粒为 PAHs 的主导暴露途径,与已有文献报道结果一致^[7, 34-37]。基于不同暴露途径,PAHs 对人体的生物可给性主要包括在胃肠液和肺液中的可给性,而经口摄入土壤颗粒主要进入胃肠液中,故本文主要关注土壤 PAHs 在胃肠液中释放的模拟方法。

2 生物有效性(可给性)研究进展

2.1 生物有效性(可给性)定义

由于生物有效性涉及研究领域众多,对生物有效性的定义和边界在不同领域难以统一。为消除生物有效性在理论上的歧义,美国研究顾问委员会(US National Research Council, USNRC)首先提出了“生物有效性过程”的概念^[38],以规范环境领域“生物有效性”的学术内涵。污染物从环境迁移至生物体内主要包括以下 5 个过程(图 4): 污染物与固相

物质结合或从固相物质中释放(A); 污染物解吸后向生物体迁移(B); 结合态污染物向生物体迁移(C); 生物膜对污染物的吸收(D); 通过生物膜的污染物与生物体内反应位点结合(E)。生物有效性主要指 D 过程,而生物可给性则包括 A-D 过程,具有更广的内涵和适用范围。

生物有效性被定义为污染物进入人体后能穿过胃肠道上皮细胞进入人体内循环的剂量占总摄入量的比例,也称为绝对生物有效性^[39]。不同形态的污染物在同种基质中或相同污染物在不同基质中的生物有效性称为相对生物有效性。生物可给性被定义为土壤污染物溶解于胃肠液后,能被人体吸收利用的部分,因此生物可给性是最大程度的生物有效性。

2.2 生物可给性测定方法

目前,土壤污染物的生物可给性评价方法常分为两大类:(1)物理化学提取法,包括温和溶剂提取法、固相提取法、被动采样技术和超临界流体萃取技术等;(2)生物学方法,即体外生理实验(In Vitro or Physiological Based Extraction Test)模拟法——体外模拟人体胃肠道消化过程,用于代替测定生物有效性的动物实验法(In Vivo or Animal Test)。本节就对两类生物可给性评价方法分别进行简介。

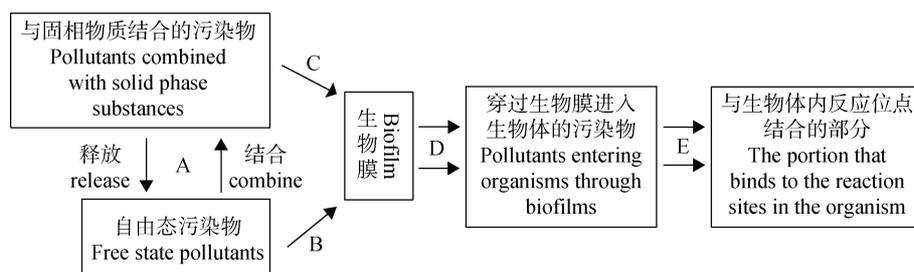


图 4 土壤污染物的生物利用过程示意图

Fig. 4 Schematic diagram of biological utilization processes of soil pollutants

2.2.1 物理化学方法 传统化学提取法包括使用强力有机溶剂(二氯甲烷、正己烷等)对土壤进行索氏提取、加速溶剂萃取及超声萃取等^[40-42]。但是,基于污染物总量的耗竭性提取往往会高估土壤污染物的风险,故近年来人们多尝试使用非耗竭性提取的物理化学法进行代替,如使用醇类溶剂与水混合溶液或环糊精等表面活性剂提取 PAHs 的温和溶剂萃取法;以分配理论为基础的固相提取技术、基于分子扩散原理的被动采样技术和利用流体在超临界

状态下的传质特性提取有机污染物的超临界流体萃取技术也常被用来测定多环芳烃、多氯联苯等有机污染物的生物可给性。

1) 温和溶剂提取法

温和溶剂萃取法(Mild Solvent Extration, MSE)是指土壤样品中加入极性溶剂或溶剂与水的混合物(如丁醇、甲醇、甲醇-水),搅拌混合物,然后分析萃取物中的污染物与耗竭性提取的污染物质量之比即为生物可给性^[43],该技术已被说明与蚯蚓动物实

验测定的生物有效性间有良好相关性^[44]。但是,由于有机溶剂与污染物有较强相似相容性,在一定程度上仍会高估污染物的风险,故人们提出如“环糊精”的表面活性剂来评估有机污染物的生物可给性。环糊精(Cyclodextrin, CD)是一种环式低聚糖,具有一个环外亲水、环内疏水且有一定结构的立体手性空腔,这种环状结构可以有有机污染物如PAHs等形成包含配合物^[45]。Reid等^[46]用环糊精衍生物羟丙基-β-环糊精(Hydroxypropyl-β-cyclodextrin, HPCD)的水溶液、丁醇震荡提取以及二氯甲烷索氏提取法对不同老化时间污染土壤中的Phe进行提取。结果表明,丁醇和二氯甲烷都高估了菲的生物可给性,只有HPCD能够更好的评价菲对微生物的生物可给性。

2) 固相提取法

固相提取法(Solid Phase Extration, SPE)是指使用吸附剂提取土壤中可解吸进入水相的一部分污染物来评价不同生物体的生物可给性。常用的吸附剂包括疏水性较强的非离子型吸附剂Tenax-TA和XAD-2等吸附树脂,Cui等^[43]发现使用Tenax6小时或24小时的提取技术可作为简化方法来预测PAHs的快速解吸组分并有效预测评价生物可给性,Cornelissen等^[47]采用Tenax单点提取6种沉积物中的10种PAHs,结果发现提取6h的PAHs的数量是快速解吸部分的0.5倍,用Tenax-TA提取6h的量比总量提取的量更能准确地表示污染物的环境风险。树脂提取法最大的优点在于它漂浮于水面很容易从土壤溶液中分离出来,吸附的PAHs易被有机溶剂萃取,且能够重复利用,最大缺点是消耗的时间和成本较大^[48]。

3) 被动采样技术

被动采样提取(Passive Sampler Methods, PSMs)又被定义为仿生萃取^[49],该技术通过分子扩散原理模拟有机物穿过生物膜从水相到生物有机相的分配平衡过程,也包含了污染物从土壤向土壤溶液转移的过程^[48]。常用的被动采样器常使用聚合物材料,如聚二甲基硅烷、聚乙烯、聚甲醛等,目前已被证明与蚯蚓摄取PAHs测得的生物有效性和水生蠕虫体内PAHs的生物积累之间密切相关^[50-51]。但是,PSM目前仅应用于评价有限类型的有机污染物的生物可给性,且需采用更严格的质量控制手段来减小误差,故被动采样技术还需进一步开发和完善。

4) 超临界流体萃取法

超临界流体萃取(Supercritical Fluid Extration, SFE)是利用流体在超临界状态时的密度大、黏度小等优良传质性质而开发的针对有机污染物的提取技术,该技术可用于研究土壤污染物的吸附解吸过程,并预测其生物可给性。目前常用的流体萃取剂是CO₂,CO₂在一定温度压力下对PAHs的溶解度与水相近,且极性和生物脂质相似,故使用纯CO₂作为超临界流体的萃取气体可以快速测定污染土壤中PAHs的快速解吸组分并预测其生物可给性^[52-53]。不同研究发现SFE提取的PCBs可以代表其快速解吸组分以及蚯蚓可吸收的生物可给性部分^[54-55],Librando等^[56]还发现SFE可从土壤中提取90%以上的PAHs。但是,由于土壤基质的巨大异质性如有机质含量和土壤空隙结构等因素使目标化合物的提取条件受到很大影响,操作方法难以统一是SFE法难以大规模应用的重要因素,故还需进一步研究不同土壤类型对SFE提取的影响。

2.2.2 生物学方法 生物学方法测定生物可给性采用与人体生理条件一致或相近的人工合成消化液(唾液、胃液、小肠液等)来模拟土壤中污染物在人体消化系统(口腔、胃、小肠、大肠等)的溶出量^[57-58]。虽然生物可给性是最大程度的生物有效性,污染物在胃肠液中的可给量高于有效量,但生物可给性测定方法具有分析时间短、结果重现性好、实验设计简便等优点,成为一种有效预测生物有效性的方法。因此,将保守的可给量代替有效量进行风险评估更具实际应用价值。经过28年发展,体外胃肠模拟方法经历了一系列演变,主要包括:生理原理提取法、人体肠道微生物生态模拟法和德国研究院法等。16种优先控制PAHs可给性测定方法总结在表4中。

1) 生理原理提取法(Physiologically-Based Extraction Test, PBET)。PBET法最初由Ruby等^[59-60]提出用来模拟铅和砷的生物可给性,该方法包括胃、肠的连续模拟阶段。在人体饥饿状态下,模拟胃液的pH一般为1.5,包含胃蛋白酶和各种有机酸,模拟小肠液的pH则偏中性,包含胆汁、胰酶和黏蛋白等中性物质。胃、肠模拟液与污染物反应时间一般分别为1h和4h,其实验条件较化学溶剂直接提取土壤污染物更接近人体生理条件。PBET基本流程如下:首先向模拟胃肠反应器底部通入氩气搅动,

依次加入模拟胃液和污染土壤，达到平衡状态后吸取反应液，分析胃消化阶段结束后溶液中污染物浓度；再调节反应液进入小肠模拟阶段，反应结束后，分析模拟小肠液中的污染物浓度，溶液和土壤中污染物质量之比即为生物可给性（%）。PBET 法已被大规模用来测定 PAHs 生物可给性^[61-63]。Tang 等^[64]首次使用 PBET 法测定北京地区表层土壤 PAHs 生物可给性，结果显示胃肠阶段生物可给性范围分别

为 3.90%~54.9%和 9.20~60.5%；汤莉莉等^[1]使用 PBET 法测定北京市土壤 16 种优控 PAHs 生物可给性，发现土壤在胃和小肠阶段生物可给性最高分别达 18.03%和 47.67%；Khan 等^[65]也发现土壤中 8 种 PAHs 的胃肠生物可给性分别为 20.0%~46.0%和 27.0%~53.0%。说明土壤在胃肠液中能释放出部分赋存其中的污染物，PBET 法能够有效测定 PAHs 的生物可给性。

表 4 生物可给性测定方法（体外生理模拟法）

Table 4 Bioaccessibility determination method (In Vitro or Physiological Based Extraction Test)

测定方法 Determination method	口腔阶段 Oral stage		胃阶段 Stomach stage		小肠阶段 Small intestine stage		参考文献 References
	组分 Component	S/L	组分 Component	S/L	组分 Component	S/L	
	PBET	-	-	胃模拟液常见物质 ^b 、 溶解甘氨酸、硅线	1 : 35~1 : 250	肠模拟液常见物质 ^c 、溶解甘 氨酸、硅线、Tenax	
CE-PBET (肠 阶段包括小肠 及大肠阶段)	-	-	胃模拟液常见物质、半 胱氨酸盐酸盐、淀粉、 蛋白胨、胰蛋白胨、酵 母提取物、酪蛋白、果 胶、木聚糖、阿拉伯半 乳聚糖、瓜尔豆胶、菊 粉、硅胶棒	1 : 100	肠模拟液常见物质、盐酸半 胱氨酸、K ₃ PO ₄ 、KH ₂ PO ₄ 、 血红素、七水硫酸铁、淀粉、 蛋白胨、胰胨、酵母提取物、 酪蛋白、果胶、木聚糖、阿 拉伯半乳聚糖、瓜尔豆胶、 菊粉、硅胶棒	1 : 100	[67, 96]
IVG	-	-	胃模拟液常见物质、 NaN ₃ 、碳纳米管、阿拉 伯半乳聚糖、果胶、木 聚糖、淀粉、葡萄糖、 酵母提取物、蛋白胨、 半胱氨酸、C18	1 : 100	肠模拟液常见物质、NaN ₃ 、 碳纳米管、C18	1 : 50	[79, 92]
RIVM	口腔模拟液 常见物质 ^a 、 鸡肉土豆泥、 磷酸缓冲液	1 : 9~1 : 200	胃模拟液常见物质、 NaH ₂ PO ₄ 、葡萄糖醛酸、 尿素、氨基葡萄糖盐 酸盐	1 : 14~1 : 300	肠模拟液常见物质、尿素、 脂肪酶、硅胶片、大豆油	1 : 45	[81, 83, 86, 103, 110]
FOREhST	口腔模拟液 常见物质、幼 儿配方奶粉、 干燕麦片、米 粥、葵花籽油	1 : 15	胃模拟液常见物质、葡 萄糖、葡萄糖醛酸、尿 素、氨基葡萄糖盐酸盐	1 : 30	肠模拟液常见物质、(尿素、 脂肪酶)	1 : 45	[74, 87, 88]

续表

测定方法 Determination method	口腔阶段 Oral stage		胃阶段 Stomach stage		小肠阶段 Small intestine stage		参考文献 References
	组分 Component	S/L	组分 Component	S/L	组分 Component	S/L	
	SHIME	-	-	胃模拟液常见物质、葡 萄糖、葡萄糖醛酸、尿 素、氨基葡萄糖盐酸 盐、干燕麦片、大米粥、 葵花籽油、营养蛋白、 马铃薯淀粉、阿拉伯半 乳聚糖、果胶、木聚糖、 葡萄糖胺氨酸、酵母提 取物、蛋白胨	1 : 2 ~ 1 : 120	NaHCO ₃ 、牛黄、猪胰酶粉、 微生物群如乳酸杆菌、双歧 杆菌、肠球菌、真菌、葡 萄球菌和梭菌等	
DIN	-	-	胃模拟液常见物质、全 脂奶粉、碎牛肉	1 : 105	肠模拟液常见物质、 KCl	MgCl ₂ 、1 : 105	[90]

注: t, 污染物在消化液中的停留时间; S/L, 土壤质量与消化液体积之比 (g/L); a, KCl、KSCN、NaH₂PO₄、Na₂SO₄、NaCl、NaHCO₃ 等盐类、尿素、尿酸、 α -淀粉酶、黏蛋白等; b, KCl、NaCl、HCl、NaH₂PO₄、柠檬酸、苹果酸、乳酸、乙酸、等盐类、胃蛋白酶、血清蛋白、黏蛋白等; c, NaCl、NaOH、NaHCO₃、CaCl₂、MgSO₄、血清蛋白、黏蛋白、胰(蛋白)酶、胆汁; 各阶段 pH 和消化时间总结范围如下, 口腔阶段, pH=4.5-6.8, t=4.8-5 min; 胃阶段, pH=1.5-3.5, t=1-3 h; 小肠阶段, pH=6.5-8.5, t=2-6 h; 结肠阶段, pH=5.9-6.9, t, 8-18 h。Note: t, residence time of pollutants in digestive fluid; S/L, the ratio of soil mass to digestive solution volume (g/L); a, KCl, KSCN, NaH₂PO₄, Na₂SO₄, NaCl, NaHCO₃ and other salts, urea, uric acid α -Amylase, mucin etc; b, KCl, NaCl, HCl, NaH₂PO₄, citric acid, malic acid, lactic acid, acetic acid, other salts, pepsin, serum protein, mucin etc; c, NaCl, NaOH, NaHCO₃, CaCl₂, MgSO₄, serum protein, mucin, pancreatic (protein) enzyme, bile; The summary range of pH and digestion time in each stage is as follows, oral stage, pH=4.5-6.8, t=4.8-5 min; gastric stage, pH=1.5-3.5, t=1-3 h; Small intestine stage, pH=6.5-8.5, t=2-6 h; Colon stage, pH=5.9-6.9, t, 8-18 h.

2) 结肠扩展 PBET 法 (Colon Extended Physiologically Based Extraction Test, CE-PBET)。由于 PAHs 等疏水性有机污染物 (Hydrophobic Organic Contaminants, HOCs) 在胃肠模拟液中较难溶解, PBET 法对其生物可给性的测定结果偏低, 不够准确, 而食物在通过人体结肠的时间占通过消化道总时间近 80%, Cavret 和 Feidt^[66]还发现 PAHs 可以穿过结肠上皮细胞系 Caco-2 细胞膜, 且结肠内部含有胆盐和丰富的碳水化合物会促进有机污染物从基质中解吸, 故后续研究提出了结肠扩展 PBET 法用于优化 PBET 法。Tilston 等^[67]在 PBET 法中添加了一个结肠腔室来评估 PAHs 生物可给性, 结果发现使用 CE-PBET 法测量 7 种 PAHs 萘 (NaP)、萘 (Ace)、茚 (Flu)、菲 (Phe)、蒽 (Ant)、荧蒽 (Fla)、芘 (Pyr) 生物可给性 (13.7%~75.1%) 大于使用 PBET 法的测量结果 (7.9%~62.8%), 这可归因于

结肠腔室中黏蛋白和胆盐对 PAHs 的增溶作用以及消化时间的延长。CE-PBET 法也被用来测定土壤和灰尘中 PAHs 和多溴二苯醚 (Poly Brominated Diphenyl Ethers, PBDEs) 的生物可给性^[68-69], 结果发现结肠室内 16 种优控 PAHs 仍有不同程度释放, 不同 PBDEs 在添加结肠室消化后生物可给性也有所提升, 其中 BDE-100 的生物可给性从 36%增大至 53%。

3) 人体肠道微生物生态模拟法 (Simulator of the Human Intestinal Microbial Ecosystem, SHIME)。SHIME 测定法是由 Molly 等^[70]开发的一种自动多级反应器。这个由计算机控制的动态反应器由五个隔间组成, 包括胃、小肠和升、横、降结肠阶段, 与 CE-PBET 法不同的是, SHIME 的结肠模拟部分除了相应有机和无机成分, 还加入了结肠微生物群, 这有助于深入了解结肠微生物群如乳酸杆菌、葡萄球菌

菌对有机污染物的代谢作用。van de Wiele 等^[71]将 SHIME 法用于测定公园污染土壤生物可给性,发现土壤经过胃、小肠和结肠模拟液消化分别释放出 0.44%、0.12%和 0.3%的 PAHs; Yu 等^[72]对上海市场上 18 种食品如蜗牛和鸡肉等进行 SHIME 测定,发现 Σ_{16} PAHs 的总生物可给性平均范围为 29%~61%。Siciliano 等^[73]使用 SHIME 法测定了加拿大土壤颗粒中 PAHs 生物可给性,发现胃肠阶段生物可给性均小于 8%,结肠阶段生物可给性为 1.2%~21.0%; Cave 等^[74]测定了六种不同浓度的 cPAHs 在土壤中的生物可给性,其三个阶段的总生物可给性范围为 12.8%~58.7%,说明 SHIME 法新增的结肠阶段也能释放一定污染物。值得注意的是微生物对有机物的代谢作用,如 van de Wiele 等^[75]发现 BaP 在结肠微生物作用下会代谢为 7-羟基 BaP,因此只评估污染物浓度可能会低估其生物可给性,故 SHIME 虽然模拟环境更接近人体真实情况,但由于其复杂的操作和结肠微生物群可能对目标污染物的降解作用,导致可给性测定结果误差,因此 SHIME 法在大规模测定有机物可给性方面应用较为有限。

4) Rodriguez 体外胃肠法(In Vitro Gastrointestinal, IVG)。Rodriguez 等^[76]建立了 IVG 方法用于测定土壤中砷的生物可给性,该方法与 PBET 法不同之处在于胃消化液中加入了 NaCl 而非有机酸,导致胃液 pH 较高,且加入了生面团模拟消化道中食物,该方法对砷的生物可给性预测结果与动物实验结果相近^[77-78]。但 IVG 法在测定持久性有机污染物方面的应用有限,仅有 James 等^[79]研究了 8 种 BaP 污染土壤(0.17~650 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)的生物可给性,测定结果为 0.1%~13%,且此结果与动物实验得到的生物有效性相关性较差,可能原因是模拟消化时间短,未达到污染物在土壤与模拟液介质间的吸附解吸平衡^[80]。

5) 荷兰公共卫生与环境研究院法(Dutch National Institute for Public Health and the Environment, RIVM)。RIVM 相比 PBET 法增加了唾液模拟液用于模拟口腔阶段,且胃和小肠液 pH 更低^[81](胃模拟阶段 pH=1,小肠阶段 pH=5.5),RIVM 法包括禁食和喂食状态的模拟^[82-84]。Pu 等^[85]在土壤中加入 200 000 和 400 000 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 的 Phe,使用 RIVM 法进行禁食模拟消化,测得的体外可给性结果与大鼠血液模型的体内结果呈一般相关性

($R^2=0.53$)。然而,由于其实验中土壤样本数量少,添加 Phe 的模拟污染土壤与实际污染土壤的误差较大,且对大鼠进行灌胃或静脉注射后测定血液中 PAHs 浓度会忽略肝脏对 PAHs 的代谢作用导致高估生物有效性,故 Pu 等的研究结果代表性较差。Grön 等^[86]将土豆泥和鸡肉加入消化液模拟喂食状态,测量了四种 BaP(220~5 400 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)和 DahA(80~990 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)污染土壤的生物可给性,其测定结果随土壤类型而变化,如污染时间较长的柏油污染土壤 BaP 和 DahA 的生物可给性较低(5.7%和 12%)。RIVM 法虽然更完整地模拟了人体消化过程,但由于提取过程是连续性的,只能在最终阶段获取 PAHs 生物可给性,且模拟过程复杂,因此利用 RIVM 法的研究较少。

6) 有机物喂养人体模拟评估实验(Fed Organic Estimation human Simulation Test, FOREhST)。由于 PAHs 的亲脂性,食品中含有的脂质可能会增加土壤 PAHs 的溶解度,促进 PAHs 释放^[80, 87],Cave 等^[74]开发了由喂食状态 RIVM 法改进而成的 FOREhST 法,在口腔阶段添加的婴儿奶粉成分分别代表了荷兰和英国两个国家的平均营养摄入,Cave 对废弃煤气厂污染土壤中 6 种 cPAHs(BaA、BbF、BkF、BaP、DBA、IcdP)的生物可给性测定,结果表明 FOREhST 法具有较好重复性,且比较 SHIME 测定结果呈现相关性($R^2=0.55$)。Cave 等^[88]使用 FOREhST 法测定柏油厂草地土壤中 PAHs 生物可给性,结果表明 16 种 PAHs 生物可给性平均值为 25%。Lorenzi 等^[89]测定煤气场地 16 种 PAHs 生物可给性,平均值为 61.3%,相较于上述其他模拟方法更大,说明在消化液中加入食物组分可提高 PAHs 生物可给性,也符合进食状态下人体的消化情况,但 FOREhST 法与动物实验模拟的体外实验结果建立相关性的报道还较少,还需进一步验证其可靠性。

7) 德国研究院法(The German-Deutsches Institut für Normung, DIN)。DIN 法首先由 Hack 和 Selenka^[90]开发,用于测定土壤中 PAHs 和多氯联苯(PCBs)的生物可给性,且已经被德国标准研究院采纳为土壤中无机和有机污染物生物可给性测定的标准方法。但是,与其他方法相比,研究人员采用 DIN 法测定 HOCs 生物可给性的研究报道较少。DIN 方法和 PBET 法类似,模拟污染物的体外胃、肠消化阶段,但其肠道消化时间更长(6 h)。此外, DIN 法

在胃阶段加入了人体日常摄入的无机盐类 (CaCl₂、MgCl₂、KCl 等) 及奶粉以丰富模拟过程, 其主要目的是研究食物对 PAHs 和 HOCs 生物可给性的影响。Zhang 等^[91]使用 DIN 法测定污染土壤中 PAHs 生物可给性, 发现测定结果略高于采用 PBET 和 FOREhST 法测定的生物可给性。但 Yu 等^[15]使用 DIN 法测定的电子污染土壤中 PBDEs 生物可给性与雌性 C57BL/6 鼠测定的体内生物有效性相关性较差, 还需进一步验证。总体而言, 关于 DIN 测定法的研究和应用较少, 对 HOCs 生物可给性的测定还较为有限。

总而言之, 通过比较物理化学方法和生物学方法测定生物可给性, 发现物理化学法虽然操作简单、

分析快速, 但测得的生物可给性通常与蚯蚓、蠕虫等非哺乳动物的毒性实验进行生物有效性验证, 而体外模拟实验则常与和人类亲缘关系较近的哺乳动物如幼猪、猴类毒性试验测得的生物有效性进行相关性比较, 故对 PAHs 对人体的生物有效性预测更为直观, 故本文将对体外模拟法进行进一步介绍。在体外模拟法中, 不同方法的消化参数以及污染物的赋存介质——土壤的性质类型对生物可给性的测定结果有较大的影响。由于土壤有机碳含量和老化时间的不同, 会导致土壤释放 PAHs 的程度不同。因此, 本部分将对 PAHs 生物可给性测定方法进行综述, 并结合污染土壤的性质类型进行深入分析。16 种优控 PAHs 生物可给性测定的土壤类型列于表 5 中。

表 5 用于生物可给性测定的土壤或污染介质类型

Table 5 Soil or polluting medium types for bioaccessibility test

场地类型	土壤或污染介质类型	16 种 PAHs 有机碳 (有机质) 质量		参考文献
		浓度	分数	
Site types	Soil or polluting medium types	Concentrations of 16PAHs/ ($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)	Organic carbon (organic matter) mass fraction/%	References
实际污染土壤 (工业、城市、农业污染土壤)、污泥、固废、煤灰 Actual polluted soil (industrial, urban and agricultural polluted soil), sludge, solid waste and coal ash	土壤/沙、淤泥、黏土 Soil/sand, silt, clay	80~5 000 000	0.752~57 (3.44~7.47)	[1, 61, 62, 64, 65, 69, 73, 74, 79, 81, 87, 88, 90, 96, 99, 110]
人工污染土壤 Artificial pollution of soil	沙、淤泥、黏土/石英砂、泥炭、木炭/高岭土/ 碳纳米管/黏土 Sand, silt, clay/quartz sand, peat, charcoal/kaolin/carbon nanotubes/clay	91~100 000	0.3~29.8	[67, 81, 82, 84, 92, 99]

2.3 生物可给性测定方法改进

小肠吸收过程可使污染物在小肠中保持浓度梯度, 促使污染物从土壤中解吸。然而, 传统体外胃肠模拟法没有考虑到这一过程, 因此会低估测定的生物可给性^[92-95]。针对传统方法不足, 改进体外模拟法的方式主要是在胃肠液中加入吸附剂来模拟小肠动态吸收过程, 加入吸附剂不仅可以提高生物可

给性, 也可增强体外模拟结果与动物实验测定结果之间的相关性。

1) 硅胶吸附剂。硅胶柱有很强的吸附能力, Gouliarmou 等^[96]在 CE-PBET 方法基础上利用硅胶柱来提高胃肠液吸附 PAHs 的能力, 在胃、小肠和结肠液三种模拟液中添加的硅胶柱提取使 PAHs 释放能力增加了 1-3 个数量级。Juhasz 等^[61]在 PBET

法中加入了约为土壤有机质含量 100 倍的硅胶, 结果表明 PAHs 生物可给性均有提升, 其中四环和五环的 PAHs 生物可给性提高了 16.8 倍~27.3 倍, 停车场附近土壤中 Flu 和 Pyr 生物可给性高达 78.9% 和 81.7%。范任君^[97]在 DIN 方法基础上耦合有机硅胶, 结果发现 $\Sigma_7\text{cPAHs}$ 生物可给性的范围从 3.18%~46.9% 提升至 16.0%~90.5%, 且有机硅胶有较好的重复使用性; James 等^[98]分别使用高频和低频振荡的 FOREhST 法 (添加硅胶棒) 对污染场地土壤中 14 种 PAHs 的平均生物可给性进行测定, 发现与幼猪血浆 PAHs 暴露即生物有效性之间的相关性较强, 分别为 $R^2=0.81$ ($p<0.005$) 和 $R^2=0.64$ ($p<0.01$)。

2) Tenax 吸附剂。Tenax 是一种多孔高效吸附材料, 对疏水性有机污染物 (Hydrophobic Organic Contaminants, HOCs) 有很强亲和性。李超^[99]将 Tenax 吸附剂添加于胃肠液中, 发现明显提高了 7 种 PAHs (Pyr, Flu, Chr, BbF, BkF, BaP, BghiP) 和滴滴涕 (Dichlorodiphenyltrichloroethane, DDTs) 的生物可给性, 且对 DDTs 进一步进行动物实验后表明测得的生物有效性和可给性之间有良好的线性相关性。Zhang 等^[91]在五种不同方法 (UBM、FOREhST、IVD、PBET、DIN) 中加入 Tenax 测定 PAHs 生物可给性, 发现 Tenax 作为 HOCs 的吸附“汇”, 使三环、四环、五/六环 PAHs 的生物可给性分别增加了 5 倍、6 倍和 11.2 倍, 且通过建立 Tenax、消化时间、液固比等影响因子对生物可给性的多元线性回归方程发现 Tenax 因子的标准化系数较其他影响因子更大, 说明加入 Tenax 能极大影响生物可给性。Chen 等^[100]发现 Tenax 改进 FOREhST 测定的硝化 PAHs (Nitrated PAHs, NPAHs) 在老化土壤中的平均生物可给性 (20.6%) 更接近小鼠模型测定的生物有效性平均值 (19.5%), 高于传统 FOREhST 测定的平均值 (8.4%); Li 等^[101]发现加入 Tenax 的 PBET 测得 PCBs 的生物可给性与小鼠模型测得的生物有效性 $R^2=0.7$, 相关性较强, 说明在体外胃肠模拟中加入吸附剂可以更可靠地预测 POPs 的生物有效性。

3) 环状 18 碳固相萃取膜 (C18 膜)。James 等^[79]利用 C18 膜作为吸附剂来提高 PAHs 生物可给性, 结果发现加入 C18 后体外生物可给性与利用幼猪试验模型得到的生物有效性之间的相关性 R^2 从 0.03

(无相关性) 提升至 0.45 (呈一般相关)。

总体而言, 相比于传统体外胃肠模拟方法, 添加吸附剂可以更准确地测定生物可给性, 并有效地用于预测 PAHs 的生物有效性。

2.4 生物可给性影响因素

综上所述, 影响 PAHs 溶解和释放的各个因素均可能改变生物可给性, 本文下述从体外消化条件 (消化液组分、时间等)、PAHs 理化性质及其在土壤中的老化作用和土壤性质 (土壤有机碳含量) 三个方面讨论影响 PAHs 生物可给性的因素。

1) 消化液组分。Tang 等^[64]和 Lu 等^[102]研究发现小肠模拟条件下 PAHs 生物可给性均大于胃模拟条件的生物可给性, 可能原因是小肠阶段含有的胆盐会促进胶束形成, 使溶液表面张力降低, PAHs 更易溶解。Tilston 等^[67]也发现当小肠和结肠阶段存在胆盐时, 上清液中检测到大量 PAHs; Oomen 等^[103]认为胆盐胶束对基质中 HOCs 迁移起着核心作用。此外, 消化液中食物的脂质成分会与胆汁形成混合胶束, 也可能增加 PAHs 的溶解^[90, 104]。消化液中的酶类物质如胃蛋白酶、胰酶等, 对 PAHs 的生物可给性影响较小。Minhas 等^[105]发现将胃蛋白酶从消化液中去除时, 消化液中 Chr 浓度没有显著变化。Tang 等^[64]研究表明胃蛋白酶和胰酶只能略微降低消化液的表面张力, 说明酶对 PAHs 生物可给性的影响有限, 且 Weston 和 Mayer^[106]未发现酶活性与 PAHs 可给性间的线性相关性。此外, 小肠模拟液的 pH 较胃液高, 能够促进土壤有机质的溶解^[107], 也有利于提高 PAHs 生物可给性。

2) 消化液对土壤的消化时间。Zhang 等^[91]研究发现消化时间对生物可给性影响较大, 通常消化时间越长, 土壤可以释放更多 PAHs 至消化液中并最终达到吸附解吸平衡。Juhász 等^[87]对杂酚油污染土壤中 PAHs 进行生物可给性测定, 发现 7 种 PAHs 可给性较低, 约为 2.0%~3.3%, 其原因是胃、肠模拟液消化时间较短 (仅为 2 h), 未达吸附解吸平衡。相反地, Siciliano 等^[73]将体外消化时间延长至 18 h, 结果表明 PAHs 小肠阶段可给性增大到 1.2%~21.0%。但是, 消化时间也需合理控制, Tilston 等^[67]对人工混合 PAHs 土壤进行消化, 发现结肠阶段培养 8 h 后溶液中 PAHs 浓度几乎不变, 消化延长至 16 h 后培养基变黑出现明显含硫气味, 表明出现了硫酸还原菌的活性微生物污染。故消化时间应控制在

PAHs 与模拟液达到吸附解吸平衡的状态,防止过度消化且干扰生物可给性分析。

3) PAHs 性质及其在土壤中的老化作用。Zhang 等^[108]发现土壤有机质对 PAHs 的吸附效果随其疏水性增强而增强, Khan 等^[65]通过实验发现 PAHs 环数增加后,其胃肠阶段生物可给性会随之降低,这与高环 PAHs 水溶性低、 K_{oc} 高更易被土壤有机质吸附有关。Vasiluk 等^[109]也发现含高环 BaP 的低有机质含量土壤(11%) 在消化液中释放量约为高有机质土壤(29%) 的两倍,且小肠中胆汁提取物对 K_{oc} 值较高 PAHs 的生物可给性提升具有更显著作用, Gouliarmou 等^[96]发现硅胶棒吸附剂的加入使高环 PAHs 的释放量较低环 PAHs 更大。但 Min 等^[102]发现三环到六环 PAHs 在胃肠阶段的生物可给性依次增加,推测原因是小分子量 PAHs 更易进入土壤孔隙内部被封锁,导致生物可给性较低。

随着时间推移,赋存污染物的土壤基质会在自然条件下发生老化,这可能会改变土壤的物理结构,如土壤渗透性降低,而 PAHs 易持续扩散到土壤内部有机质的纤孔被土壤封锁其中,或从吸附性较弱的 NOM 相转移至吸附性较强的黑炭相上,从而降低其生物可给性^[79, 91, 106]。事实上,已有研究表明老化土壤的污染物很难释放到消化液中,生物可给性通常更低^[110]。例如, Minhas 等^[105]对未老化和分别老化 6 和 12 个月的 Chr 混合土壤进行生物可给性测定,发现老化土壤消化液和 EVA 膜中 Chr 浓度明显更低。Vasiluk 等^[109]对老化 7 天和 4 个月的悉尼港沉积物中 BaP 进行生理原理提取,发现老化沉积物的 BaP 提取量大量减少,进一步证明土壤老化会显著减小 PAHs 生物可给性。

4) 土壤有机质组成。由于 PAHs 的强疏水性和低水溶性,土壤有机质对 PAHs 起到主要吸附作用,有机质对 PAHs 的吸附曲线通常可以用总有机碳(Total Organic Carbon, TOC) 含量表示^[61, 111],土壤 TOC 含量越高,吸附的 PAHs 越多。PAHs 吸附可分为吸附于结构疏松、无固定形状、化学活性较强的软碳类物质和结构致密、具有微孔结构、化学活性较弱的硬碳类物质两种情况, Li 等^[112]使用扫描电镜显示了河流沉积物的软碳和硬碳结构。软碳类物质包括胡敏酸(Humic Acid, HA)、富里酸(Fulvic Acid, FA) 等,硬碳类物质则包括胡敏素(Humin, HM) 和黑炭(Black Carbon, BC) 等。研究表明,

软碳通常显示线性和非竞争性吸收或分配,硬碳则通常以非线性竞争表面吸附和孔隙填充为主^[61, 93-95, 110]。一般情况下,PAHs 在土壤中的吸附形态可分为快速解吸、缓慢解吸和不可逆解吸部分,被软碳吸附的 PAHs 为快速解吸部分,而硬碳则主要吸附的是缓慢或不可逆解吸部分^[79, 91, 106]。Meyer 等^[63]研究发现 4 种地质吸附剂的 PAHs 生物可给性大小排序为石英砂(26.9%) > 黏土(6.4%) > 泥炭(4.8%) > 木炭(0.1%),其中木炭 BC 含量最高;范任君^[97]发现 7 种 cPAHs 的生物可给性与 BC 含量呈显著负相关,也可说明硬碳类物质对 PAHs 的吸附能力较强; Zhang 等^[108]将土壤分为 HA、FA 和 HM 三部分进行 PAHs (NaP、Phe、Pyr 和 BaA) 吸附解吸实验,发现 HM 的非线性吸附量及吸附亲和力最强,是结合 PAHs 的主要组分,推测原因是 HM 灰分含量更高,与矿物质结合较紧密,而有机矿物复合物可提供更多吸附位点及更高非均相吸附能量,吸附更多 PAHs,包桂奇等^[112]和钟名誉等^[113]也得出了类似结论; Ukalska-Jaruga 等^[115]也研究发现使用温和溶剂提取的 PAHs (Fla、Pyr、BaA 和 Chr) 生物可给性量则与 FA 和 HA 含量呈正比,而 PAHs 总浓度和提取残留浓度则与 HM 含量呈显著正相关,说明 PAHs 在土壤中的持久性取决于稳定的硬碳类物质,而不稳定的软碳类物质则可促进 PAHs 的解吸释放。

由于土壤 SOM 组分在结构和组成上存在显著差异,故对 PAHs 的吸附特性存在偏差。根据碳骨架排列方式,SOM 可分为芳香族 C 组分和脂肪族 C 组分,研究表明芳香族成分可以通过 π - π 相互作用和范德华力结合 PAHs,脂肪族成分则通过疏水相互作用与 PAHs 结合。目前,关于 SOM 对 HOC 的吸附是芳香族 C 或脂肪族 C 起到主要结合作用还尚未有定论, Zhuo 等^[116]指出芳香族 C 在结合 PAHs 方面起到重要作用, Li 等^[114]也发现河流下游沉积物 OM 对 PAHs 的吸附更加强烈与其高芳香族成分有关,但是, Zhang 等^[108]研究发现 SOM 对 PAHs 的吸附亲和力与脂肪族 C 组分呈正相关,而与芳香族 C 组分呈负相关, HM 对 PAHs 吸附亲和力最强也与其脂肪族组分最多有关。综上所述,土壤 SOM 组成对 16 种优控 PAHs 的生物可给性影响尚不明确,需要进一步研究。

2.5 生物可给性测定范围

本文统计了文献中直接给出和计算得出的

PAHs 生物可给性数据，将 16 种优控 PAHs 的生物可给性数据绘制成箱线图（见图 5）。方框内代表上下四分位数之间的数据量，占总数据的 50%（即 IQR），据 2.4 节所述，可以观察到由于土壤性质、生物可给性测定方法不同，PAHs 的测定结果波动较大，且由于土壤老化、消化时间短等因素使 PAHs 可给性过低，会出现 1.5IQR 范围外的“异常值”。通过计算得出 16 种优控 PAHs 的生物可给性平均值如下：NaP（72.4%）、Acy（77.3%）、Ace（62.8%）、Flu（46.0%）、Phe（44.4%）、Ant（35.8%）、Fla（34.6%）、Pyr（34.3%）、BaA（32.5%）、Chr（29.2%）、BbF（29.9%）、BkF（28.5%）、BaP（21.9%）、DahA（14.8%）、Bghip（13.2%）、IcdP（16.6%），分析可知 PAHs 可

给性大小基本符合与 K_{oc} 值成反比的规律，由图可知低环 PAHs 的可给性中位值（27.2%~73.3%）也多高于高环 PAHs（6.5%~46%），即 K_{oc} 值较大的高环 PAHs 与土壤有机质结合的更紧密不易释放。从风险评估角度分析，非致癌 PAHs 中 NaP、Acy 和 Ace 生物可给性均值超过 50%，达到较高水平，7 种致癌 PAHs 中，BaA、Chr、BbF 和 BkF 生物可给性最高可分别达 80%、70%、75% 和 75%，其可给性均值也较大。此外，根据上文（1.1 部分）所述，BbF 和 Chr 浓度占 Σ_{16} PAHs 百分比和检出率也较高，因此，在风险管控中，除毒性最强的 BaP 外，NaP、Acy、Ace、BbF 和 Chr 5 种 PAHs 对暴露风险的贡献占比可能普遍较大。

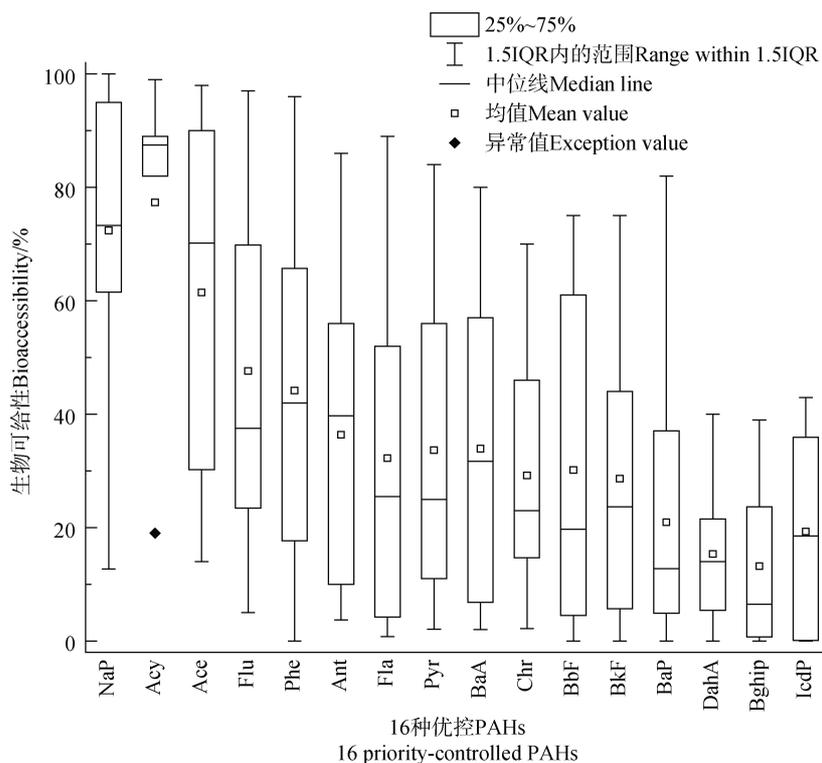


图 5 16 种优控 PAHs 生物可给性范围

Fig. 5 Bioaccessibility ranges of 16 priority-controlled PAHs

3 总结与展望

本文首先分析了我国表层土壤中 Σ_{16} PAHs 的分布特征与成分组成，结果表明 Σ_{16} PAHs 广布于各个省市，北方地区 PAHs 污染更加严重，其中华中地区 Σ_{7c} PAHs 占比最大。其次，通过风险评估结果表明 PAHs 主导暴露途径为经口摄入土壤，因此会对人体健康造成较大风险。由于以 PAHs 总浓度为基

准的风险评估方法过于保守，人们更多地采用物理化学法或体外模拟胃肠法消化土壤以测定 PAHs 生物可给性，进行精细化风险评估节约成本，但物理化学法无法较直观地反应 PAHs 对人体的生物有效性，而目前体外模拟测定方法的核心问题是测得的生物可给性与体内动物实验测得的生物有效性建立相关性的报道还较少，各种测定方法也因不同影响因素使得结果误差较大，故未有一种普适性的方法

可以较准确预测 PAHs 的生物有效性。对此, 可给性测定的方法在未来还需在以下几个方面进行改进:

1) 体外模拟法的关键因素之一是尽可能还原人体消化内环境, 需进一步改进模拟条件如消化时间、消化液组分等, 提高模拟的可信度;

2) 还原体内消化环境的同时进行动物口服毒性试验进行比较, 尽管加入吸附材料可以显著提升 PAHs 生物可给性, 但仍需进一步研究加强与生物有效性的相关性并最终达到替代动物实验进行生物有效性评估的目的;

3) 体外模拟法亦受到 PAHs 物理化学性质, 土壤 pH、老化时间和有机质含量等因素影响, 需研究污染物及赋存基质性质对生物可给性的影响, 了解不同 PAHs 在不同类型土壤基质中可给性的变化, 为 PAHs 精细化风险评估提供理论支撑。

参考文献 (References)

- [1] Tang L L. Contamination of polycyclic aromatic hydrocarbons in urban soils in Beijing[D]. Nanjing: Nanjing University of Information Science and Technology, 2004. [汤莉莉. 北京城市土壤中多环芳烃的污染研究[D]. 南京: 南京信息工程大学, 2004.]
- [2] Desalme D, Binet P, Chiapusio G. Challenges in tracing the fate and effects of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbon deposition in vascular plants[J]. *Environmental Science & Technology*, 2013, 47 (9): 3967—3981.
- [3] Peng C, Chen W, Liao X, et al. Polycyclic aromatic hydrocarbons in urban soils of Beijing: Status, sources, distribution and potential risk[J]. *Environmental Pollution*, 2011, 159 (3): 802—808.
- [4] Liu G, Guo W, Niu J, et al. Polycyclic aromatic hydrocarbons in agricultural soils around the industrial city of Changzhi, China: Characteristics, spatial distribution, hotspots, sources, and potential risks[J]. *Journal of Soils and Sediments*, 2017, 17(1): 229—239.
- [5] Zhu G H, Sun L, Liao X Y, et al. Characteristics and risk assessment of heavy metal and PAHs composite pollution in Chenzhou industrial site[J]. *Geographical Research*, 2012, 31 (5): 831—839. [朱岗辉, 孙璐, 廖晓勇, 等. 郴州工业场地重金属和 PAHs 复合污染特征及风险评估[J]. *地理研究*, 2012, 31 (5): 831—839.]
- [6] Luo Q, Gu L, Shan Y, et al. Distribution, source apportionment, and health risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons in urban soils from Shenyang, China[J]. *Environmental Geochemistry and Health*, 2020, 42 (7): 1817—1832.
- [7] Man Y B, Kang Y, Wang H S, et al. Cancer risk assessments of Hong Kong soils contaminated by polycyclic aromatic hydrocarbons[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2013, 261: 770—776.
- [8] Maliszewska-Kordybach B. Polycyclic aromatic hydrocarbons in agricultural soils in Poland: preliminary proposals for criteria to evaluate the level of soil contamination[J]. *Applied Geochemistry*, 1996, 11(1/2): 121—127.
- [9] Menzie C A, Potocki B B, Santodonato J. Exposure to carcinogenic PAHs in the environment[J]. *Environmental Science & Technology*, 1992, 26 (7): 1278—1284.
- [10] Guo X X, Fan J J, Zhou Y Y, et al. Refined risk assessment of typical polycyclic aromatic hydrocarbons in a coking site[J]. *Asian Journal of Ecotoxicology*, 2021, 16 (1): 155—164. [郭晓欣, 范婧婧, 周友亚, 等. 焦化场地典型多环芳烃类污染物精细化风险评估[J]. *生态毒理学报*, 2021, 16 (1): 155—164.]
- [11] Ruby M V, Davis A, Link T E, et al. Development of an in vitro screening test to evaluate the in vivo bioaccessibility of ingested mine-waste lead[J]. *Environmental Science & Technology*, 1993, 27 (13): 2870—2877.
- [12] Pan W, Kang Y, Zeng L, et al. Comparison of in vitro digestion model with in vivo relative bioavailability of BDE-209 in indoor dust and combination of in vitro digestion/Caco-2 cell model to estimate the daily intake of BDE-209 via indoor dust[J]. *Environmental Pollution*, 2016, 218: 497—504.
- [13] Juhasz A L, Herde P, Smith E. Oral relative bioavailability of dichlorodiphenyltrichloroethane(DDT) in contaminated soil and its prediction using in vitro strategies for exposure refinement[J]. *Environmental Research*, 2016, 150: 482—488.
- [14] Smith E, Weber J, Rofe A, et al. Assessment of DDT relative bioavailability and bioaccessibility in historically contaminated soils using an in vivo mouse model and fed and unfed batch in vitro assays[J]. *Environmental Science & Technology*, 2012, 46 (5): 2928—2934.
- [15] Yu Y, Lou S, Wang X, et al. Relationships between the bioavailability of polybrominated diphenyl ethers in soils measured with female C57BL/6 mice and the bioaccessibility determined using five in vitro methods[J]. *Environment International*, 2019, 123: 337—344.
- [16] Abdel-Shafy H I, Mansour M S M. A review on polycyclic aromatic hydrocarbons: Source, environmental impact, effect on human health and remediation[J]. *Egyptian Journal of Petroleum*, 2016, 25(1): 107—123.
- [17] Dai J, Li S, Zhang Y, et al. Distributions, sources and risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in topsoil at Ji'nan city, China[J]. *Environmental Monitoring and Assessment*, 2008, 147 (1): 317—326.
- [18] Shang Q B, Duan Y H, Xu L S, et al. Spatial distribution and genesis of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs)

- in the surface soil in China[J]. *Journal of Ecology and Rural Environment*, 2019, 35 (7): 8.[尚庆彬, 段永红, 徐立帅, 等. 我国表层土壤多环芳烃含量的空间分布及成因[J]. *生态与农村环境学报*, 2019, 35 (7): 8.]
- [19] Lv J G, Bi C J, Chen Z L, et al. Distribution and ecological risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons in agricultural soil of the Chongming island in Shanghai[J]. *Chinese Journal of Environmental Science*, 2012, 33 (12): 4270—4275.[吕金刚, 毕春娟, 陈振楼, 等. 上海市崇明岛农田土壤中多环芳烃分布和生态风险评价[J]. *环境科学*, 2012, 33 (12): 4270—4275.]
- [20] Zhao L, Hou H, Shangguan Y, et al. Occurrence, sources, and potential human health risks of polycyclic aromatic hydrocarbons in agricultural soils of the coal production area surrounding Xinzhou, China[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2014, 108: 120—128.
- [21] Feng H Y, Fu X Q, Zhao Q, et al. Health risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons in soils of Ningbo area, China[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2011, 30 (10): 1998—2004.[冯焕银, 傅晓钦, 赵倩, 等. 宁波土壤中多环芳烃的健康风险评价[J]. *农业环境科学学报*, 2011, 30 (10): 1998—2004.]
- [22] Xing X, Qi S, Zhang J, et al. Spatial distribution and source diagnosis of polycyclic aromatic hydrocarbons in soils from Chengdu Economic Region, Sichuan Province, western China[J]. *Journal of Geochemical Exploration*, 2011, 110 (2): 146—154.
- [23] Ma J, Zhou Y. Soil pollution by polycyclic aromatic hydrocarbons: A comparison of two Chinese cities[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2011, 23 (9): 1518—1523.
- [24] Li Y T, Li F B, Chen J J, et al. The concentrations, distribution and sources of PAHs in agricultural soils and vegetables from Shunde, Guangdong, China[J]. *Environmental Monitoring and Assessment*, 2008, 139 (1): 61—76.
- [25] Yang G Y, Zhang T B, Gao S T, et al. Source and distribution characteristics of polycyclic aromatic hydrocarbons in agricultural soils in the Pearl River Delta[J]. *Chinese Journal of Environmental Science*, 2007, 28 (10): 2350—2354.[杨国义, 张天彬, 高淑涛, 等. 珠江三角洲典型区域农业土壤中多环芳烃的含量分布特征及其污染源[J]. *环境科学*, 2007, 28 (10): 2350—2354.]
- [26] Wang L, Xu X, Lu X. Composition, source and potential risk of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in vegetable soil from the suburbs of Xianyang City, Northwest China: A case study[J]. *Environmental Earth Sciences*, 2016, 75 (1): 1—13.
- [27] Chen C, Zhang M S, Yang J W, et al. Pollution status and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons in soil of Qiannan state[J]. *Ecology and Environmental Sciences*, 2009, 18 (3): 929—933.[陈椽, 张明时, 杨加文, 等. 黔南州土壤中多环芳烃的污染现状及来源分析[J]. *生态环境学报*, 2009, 18 (3): 929—933.]
- [28] Lu J L, Zhao Y Y, Hao L B, et al. Distribution and risk evaluation of polycyclic aromatic hydrocarbons of agricultural soil in the middle Jilin Province[J]. *Journal of Jilin University: Earth Science Edition*, 2010, 40 (3): 683—688.[陆继龙, 赵玉岩, 郝立波, 等. 吉林省中部农业土壤中 PAHs 的分布及风险评价[J]. *吉林大学学报: 地球科学版*, 2010, 40 (3): 683—688.]
- [29] Zhang G G, Luo Y P, Huang D Q, et al. Study on the distribution characteristics of polycyclic aromatic hydrocarbons in agricultural soils in Zhuzhou City [J]. *Environmental Monitoring in China*, 2009, 25 (1): 51—54.[张光贵, 罗岳平, 黄东勤, 等. 株洲市区农业土壤中多环芳烃的分布特征研究[J]. *中国环境监测*, 2009, 25 (1): 51—54.]
- [30] Ping L F, Luo Y M, Zhang H B, et al. Distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in thirty typical soil profiles in the Yangtze River Delta region, east China[J]. *Environmental Pollution*, 2007, 147 (2): 358—365.
- [31] Jiao H, Rui X, Wu S, et al. Polycyclic aromatic hydrocarbons in the Dagang Oilfield (China): Distribution, sources, and risk assessment[J]. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 2015, 12 (6): 5775—5791.
- [32] Ma J, Zhou Y, Wan H. Study on polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) contents and sources in the surface soil of Huizhou City, South China, based on multivariate statistics analysis[J]. *Chinese Journal of Geochemistry*, 2009, 28 (4): 335—339.
- [33] Ouyang Z, Gao L, Yang C. Distribution, sources and influence factors of polycyclic aromatic hydrocarbon at different depths of the soil and sediments of two typical coal mining subsidence areas in Huainan, China[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2018, 163: 255—265.
- [34] Li D X, Tan Z H, Zhang K, et al. Distribution, sources and risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbon in surface soils of different functional areas in Xi'an[J]. *Journal of Xi'an Engineering University*, 2020, 34 (1): 47—54.[李冬雪, 谭志海, 张珂, 等. 西安市不同功能区表层土中多环芳烃的分布、来源及风险评估[J]. *西安工程大学学报*, 2020, 34 (1): 47—54.]
- [35] Man Y B, Kang Y, Wang H S, et al. Cancer risk assessments of Hong Kong soils contaminated by polycyclic aromatic hydrocarbons[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2013, 261: 770—776.
- [36] Zhang J, Yang J, Wang R, et al. Effects of pollution sources and soil properties on distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons and risk assessment[J]. *Science of*

- the Total Environment, 2013, 463: 1—10.
- [37] Kumar B, Verma V K, Kumar S, et al. Polycyclic aromatic hydrocarbons in residential soils from an Indian city near power plants area and assessment of health risk for human population[J]. Polycyclic Aromatic Compounds, 2014, 34 (3): 191—213.
- [38] Ehlers L J, Luthy R G. Peer reviewed: Contaminant bioavailability in soil and sediment[J]. Environmental Science & Technology, 2003, 37 (15): 295A-302A.
- [39] Ruby M V, Lowney Y W, Bunge A L, et al. Oral bioavailability, bioaccessibility, and dermal absorption of PAHs from soil—State of the science[J]. Environmental Science & Technology, 2016, 50 (5): 2151—2164.
- [40] Santos M D R, Cerqueira M R F, de Oliveira M A L, et al. Box–Behnken design applied to ultrasound-assisted extraction for the determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in river sediments by gas chromatography/mass spectrometry[J]. Analytical Methods, 2014, 6 (6): 1650—1656.
- [41] Brilis G M, Marsden P J. Comparative evaluation of Soxhlet and sonication extraction in the determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in soil[J]. Chemosphere, 1990, 21 (1/2): 91—98.
- [42] Shao X, Xu Y, Zhang W, et al. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) pollution in agricultural soil in Tianjin, China[J]. Soil and Sediment Contamination: An International Journal, 2015, 24 (3): 343—351.
- [43] Cui X, Mayer P, Gan J. Methods to assess bioavailability of hydrophobic organic contaminants: Principles, operations, and limitations[J]. Environmental Pollution, 2013, 172: 223—234.
- [44] Kelsey J W, Alexander M. Declining bioavailability and inappropriate estimation of risk of persistent compounds[J]. Environmental Toxicology and Chemistry: An International Journal, 1997, 16 (3): 582—585.
- [45] Mousset E, Oturan N, Van Hullebusch E D, et al. Influence of solubilizing agents (cyclodextrin or surfactant) on phenanthrene degradation by electro-Fenton process—study of soil washing recycling possibilities and environmental impact[J]. Water Research, 2014, 48: 306—316.
- [46] Reid B J, Stokes J D, Jones K C, et al. Influence of hydroxypropyl - β - cyclodextrin on the extraction and biodegradation of phenanthrene in soil[J]. Environmental Toxicology and Chemistry: An International Journal, 2004, 23 (3): 550—556.
- [47] Cornelissen G, Rigterink H, Ferdinandy M M A, et al. Rapidly desorbing fractions of PAHs in contaminated sediments as a predictor of the extent of bioremediation[J]. Environmental Science & Technology, 1998, 32 (7): 966—970.
- [48] Zhang Y N. Study on the prediction of PAHs bioaccessibility in soils by chemical methods [D]. Nanjing: Institute of Soil Science, Chinese Academy of Sciences, 2016. [张亚楠. 土壤中多环芳烃生物可给性的化学方法表征研究[D]. 南京: 中国科学院南京土壤研究所, 2016.]
- [49] Parkerton T F, Maruya K A, Lydy M J, et al. Guidance on passive sampling methods to improve management of contaminated sediments[J]. Integrated Environmental Assessment and Management, 2014, 10 (2): 210—223.
- [50] Gomez-Eyles J L, Jonker M T O, Hodson M E, et al. Passive samplers provide a better prediction of PAH bioaccumulation in earthworms and plant roots than exhaustive, mild solvent, and cyclodextrin extractions[J]. Environmental Science & Technology, 2012, 46 (2): 962—969.
- [51] Muijs B, Jonker M T O. Does equilibrium passive sampling reflect actual in situ bioaccumulation of PAHs and petroleum hydrocarbon mixtures in aquatic worms?[J]. Environmental Science & Technology, 2012, 46 (2): 937—944.
- [52] Hawthorne S B, Poppendieck D G, Grabanski C B, et al. PAH release during water desorption, supercritical carbon dioxide extraction, and field bioremediation[J]. Environmental Science & Technology, 2001, 35 (22): 4577—4583.
- [53] Smith R M. Extractions with superheated water[J]. Journal of Chromatography A, 2002, 975 (1): 31—46.
- [54] Hallgren P, Westbom R, Nilsson T, et al. Measuring bioavailability of polychlorinated biphenyls in soil to earthworms using selective supercritical fluid extraction[J]. Chemosphere, 2006, 63 (9): 1532—1538.
- [55] Cipullo S, Prpich G, Campo P, et al. Assessing bioavailability of complex chemical mixtures in contaminated soils: Progress made and research needs[J]. Science of the Total Environment, 2018, 615: 708—723.
- [56] Librando V, Hutzinger O, Tringali G, et al. Supercritical fluid extraction of polycyclic aromatic hydrocarbons from marine sediments and soil samples[J]. Chemosphere, 2004, 54 (8): 1189—1197.
- [57] Hyn Holman, Goth-Goldstein R, Aston D, et al. Evaluation of gastrointestinal solubilization of petroleum hydrocarbon residues in soil using an in vitro physiologically based model[J]. Environmental Science & Technology, 2002, 36 (6): 1281—1286.
- [58] Juhasz A L, Smith E, Weber J, et al. Effect of soil aging on in vivo arsenic bioavailability in two dissimilar soils[J]. Chemosphere, 2008, 71 (11): 2180—2186.
- [59] Ruby M V, Davis A, Link T E, et al. Development of an in vitro screening test to evaluate the in vivo bioaccessibility of ingested mine-waste lead[J]. Environmental Science & Technology, 1993, 27 (13): 2870—2877.
- [60] Ruby M V, Davis A, Schoof R, et al. Estimation of lead

- and arsenic bioavailability using a physiologically based extraction test[J]. *Environmental Science & Technology*, 1996, 30 (2): 422—430.
- [61] Juhasz A L, Tang W, Smith E. Using in vitro bioaccessibility to refine estimates of human exposure to PAHs via incidental soil ingestion[J]. *Environmental Research*, 2016, 145: 145—153.
- [62] Lu M, Yuan D, Lin Q, et al. Assessment of the bioaccessibility of polycyclic aromatic hydrocarbons in topsoils from different urban functional areas using an in vitro gastrointestinal test[J]. *Environmental Monitoring and Assessment*, 2010, 166 (1): 29—39.
- [63] Meyer W, Kons S, Achten C. Impact of reference geosorbents on oral bioaccessibility of PAH in a human in vitro digestive tract model[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2015, 22 (7): 5164—5170.
- [64] Tang X Y, Tang L, Zhu Y G, et al. Assessment of the bioaccessibility of polycyclic aromatic hydrocarbons in soils from Beijing using an in vitro test[J]. *Environmental Pollution*, 2006, 140 (2): 279—285.
- [65] Khan S, Cao Q, Lin A J, et al. Concentrations and bioaccessibility of polycyclic aromatic hydrocarbons in wastewater-irrigated soil using in vitro gastrointestinal test[J]. *Environmental Science and Pollution Research-International*, 2008, 15 (4): 344—353.
- [66] Cavret S, Feidt C. Intestinal metabolism of PAH: In vitro demonstration and study of its impact on PAH transfer through the intestinal epithelium[J]. *Environmental Research*, 2005, 98 (1): 22—32.
- [67] Tilston E L, Gibson G R, Collins C D. Colon extended physiologically based extraction test (CE-PBET) increases bioaccessibility of soil-bound PAH[J]. *Environmental Science & Technology*, 2011, 45 (12): 5301—5308.
- [68] Abdallah M A E, Tilston E, Harrad S, et al. In vitro assessment of the bioaccessibility of brominated flame retardants in indoor dust using a colon extended model of the human gastrointestinal tract[J]. *Journal of Environmental Monitoring*, 2012, 14(12): 3276—3283.
- [69] Collins C D, Mosquera-Vazquez M, Gomez-Eyles J L, et al. Is there sufficient 'sink' in current bioaccessibility determinations of organic pollutants in soils?[J]. *Environmental Pollution*, 2013, 181: 128—132.
- [70] Molly K, Vande Woestyne M, Verstraete W. Development of a 5-step multi-chamber reactor as a simulation of the human intestinal microbial ecosystem[J]. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 1993, 39 (2): 254—258.
- [71] Van de Wiele T R, Verstraete W, Siciliano S D. Polycyclic aromatic hydrocarbon release from a soil matrix in the in vitro gastrointestinal tract[J]. *Journal of Environmental Quality*, 2004, 33 (4): 1343—1353.
- [72] Yu Y X, Chen L, Yang D, et al. Polycyclic aromatic hydrocarbons in animal-based foods from Shanghai: Bioaccessibility and dietary exposure[J]. *Food Additives & Contaminants: Part A*, 2012, 29 (9): 1465—1474.
- [73] Siciliano S D, Laird B D, Lemieux C L. Polycyclic aromatic hydrocarbons are enriched but bioaccessibility reduced in brownfield soils adhered to human hands[J]. *Chemosphere*, 2010, 80 (9): 1101—1108.
- [74] Cave M R, Wragg J, Harrison I, et al. Comparison of batch mode and dynamic physiologically based bioaccessibility tests for PAHs in soil samples[J]. *Environmental Science & Technology*, 2010, 44 (7): 2654—2660.
- [75] Van de Wiele T, Vanhaecke L, Boeckart C, et al. Human colon microbiota transform polycyclic aromatic hydrocarbons to estrogenic metabolites[J]. *Environmental Health Perspectives*, 2005, 113 (1): 6—10.
- [76] Rodriguez R R, Basta N T, Casteel S W, et al. An in vitro gastrointestinal method to estimate bioavailable arsenic in contaminated soils and solid media[J]. *Environmental Science & Technology*, 1999, 33 (4): 642—649.
- [77] Beak D G, Basta N T, Scheckel K G, et al. Bioaccessibility of arsenic bound to corundum using a simulated gastrointestinal system[J]. *Environmental Chemistry*, 2006, 3 (3): 208—214.
- [78] Basta N T, Foster J N, Dayton E A, et al. The effect of dosing vehicle on arsenic bioaccessibility in smelter-contaminated soils[J]. *Journal of Environmental Science and Health Part A*, 2007, 42 (9): 1275—1281.
- [79] James K, Peters R E, Laird B D, et al. Human exposure assessment: A case study of 8 PAH contaminated soils using in vitro digestors and the juvenile swine model[J]. *Environmental Science & Technology*, 2011, 45 (10): 4586—4593.
- [80] Cui X Y, Xiang P, He R W, et al. Advances in in vitro methods to evaluate oral bioaccessibility of PAHs and PBDEs in environmental matrices[J]. *Chemosphere*, 2016, 150: 378—389.
- [81] Ajam S, Bruil M A, Cjg D, et al. Bioaccessibility of contaminants from ingested soil in humans. Method development and research on the bioaccessibility of lead and benzo[a]pyrene[R]. Dutch National Institute for Public Health and the Environment Report, 2001.
- [82] Ljung K, Oomen A, Duits M, et al. Bioaccessibility of metals in urban playground soils[J]. *Journal of Environmental Science and Health Part A*, 2007, 42(9): 1241—1250.
- [83] Oomen A G, Sips A J A M, Groten J P, et al. Mobilization of PCBs and lindane from soil during in vitro digestion and their distribution among bile salt micelles and proteins of human digestive fluid and the soil[J]. *Environmental Science & Technology*, 2000, 34 (2):

- 297—303.
- [84] Smith R P, Robertson A M, Watchel C J. Measurement of polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) bioaccessibility and their use in the assessment of human health risk[J]. *Geoscience in South-West England*, 2008, 12 (1): 27—31.
- [85] Pu X, Lee L S, Galinsky R E, et al. Evaluation of a rat model versus a physiologically based extraction test for assessing phenanthrene bioavailability from soils[J]. *Toxicological Sciences*, 2004, 79 (1): 10—17.
- [86] Grøn C, Oomen A, Weyand E, et al. Bioaccessibility of PAH from Danish soils[J]. *Journal of Environmental Science and Health Part A*, 2007, 42 (9): 1233—1239.
- [87] Juhasz A L, Weber J, Stevenson G, et al. In vivo measurement, in vitro estimation and fugacity prediction of PAH bioavailability in post-remediated creosote-contaminated soil[J]. *Science of the Total Environment*, 2014, 473: 147—154.
- [88] Cave M R, Vane C H, Kim A, et al. Measurement and modelling of the ingestion bioaccessibility of polyaromatic hydrocarbons in soils[J]. *Environmental Technology & Innovation*, 2015, 3: 35—45.
- [89] Lorenzi D, Entwistle J, Cave M, et al. The application of an in vitro gastrointestinal extraction to assess the oral bioaccessibility of polycyclic aromatic hydrocarbons in soils from a former industrial site[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2012, 735: 54—61.
- [90] Hack A, Selenka F. Mobilization of PAH and PCB from contaminated soil using a digestive tract model[J]. *Toxicology Letters*, 1996, 88 (1/3): 199—210.
- [91] Zhang S, Li C, Li Y, et al. Bioaccessibility of PAHs in contaminated soils: Comparison of five in vitro methods with Tenax as a sorption sink[J]. *Science of the Total Environment*, 2017, 601: 968—974.
- [92] Wang Z, Zhao J, Song L, et al. Adsorption and desorption of phenanthrene on carbon nanotubes in simulated gastrointestinal fluids[J]. *Environmental Science & Technology*, 2011, 45 (14): 6018—6024.
- [93] Pu X, Lee L S, Galinsky R E, et al. Bioavailability of 2, 3', 4, 4', 5-pentachlorobiphenyl (PCB118) and 2, 2', 5, 5'-tetrachlorobiphenyl (PCB52) from soils using a rat model and a physiologically based extraction test[J]. *Toxicology*, 2006, 217 (1): 14—21.
- [94] Li C, Teng Y, Ma L Q. Tenax as sorption sink for in vitro bioaccessibility measurement of polycyclic aromatic hydrocarbons in soils[J]. *Environmental Pollution*, 2015, 196: 47—52.
- [95] Fang M, Stapleton H M. Evaluating the bioaccessibility of flame retardants in house dust using an in vitro Tenax bead-assisted sorptive physiologically based method[J]. *Environmental Science & Technology*, 2014, 48 (22): 13323—13330.
- [96] Gouliarmou V, Collins C D, Christiansen E, et al. Sorptive physiologically based extraction of contaminated solid matrices: Incorporating silicone rod as absorption sink for hydrophobic organic contaminants[J]. *Environmental Science & Technology*, 2013, 47 (2): 941—948.
- [97] Fan R J. Study on the bioaccessibility of polycyclic aromatic hydrocarbons in field using simulated gastrointestinal fluid coupling with adsorption materials[D]. Nanjing: School of Environment, Nanjing University, 2021.[范任君. 模拟胃肠液耦合吸附材料法测定场地多环芳烃生物可获得性研究[D]. 南京: 南京大学环境学院, 2021.]
- [98] James K, Peters R E, Cave M R, et al. In vitro prediction of polycyclic aromatic hydrocarbon bioavailability of 14 different incidentally ingested soils in juvenile swine[J]. *Science of the Total Environment*, 2018, 618: 682—689.
- [99] Li C. Measurement of bioaccessibility of organic pollutants in soils using Tenax-modified invitro gastrointestinal method[D]. Nanjing: School of Environment, Nanjing University, 2015.[李超. Tenax改进体外胃肠模拟法对土壤中有机污染物生物有效性的研究[D]. 南京: 南京大学环境学院, 2015.]
- [100] Chen X, Li C, Cao X, et al. Bioaccessibility and bioavailability of NPAHs in soils using in vitro-in vivo assays: Comparison of laboratory and outdoor environmental aging effect[J]. *Science of the Total Environment*, 2023: 161619.
- [101] Li C, Zhang R, Li Y, et al. Relative bioavailability and bioaccessibility of PCBs in soils based on a mouse model and Tenax-improved physiologically-based extraction test[J]. *Chemosphere*, 2017, 186: 709—715.
- [102] Lu M, Yuan D, Lin Q, et al. Assessment of the bioaccessibility of polycyclic aromatic hydrocarbons in topsoils from different urban functional areas using an in vitro gastrointestinal test[J]. *Environmental Monitoring and Assessment*, 2010, 166 (1): 29—39.
- [103] Oomen A G, Mayer P, Tolls J. Nonequilibrium solid-phase microextraction for determination of the freely dissolved concentration of hydrophobic organic compounds: Matrix effects and limitations[J]. *Analytical Chemistry*, 2000, 72 (13): 2802—2808.
- [104] Ruby M V, Fehling K A, Paustenbach D J, et al. Oral bioaccessibility of dioxins/furans at low concentrations (50—350 ppt toxicity equivalent) in soil[J]. *Environmental Science & Technology*, 2002, 36 (22): 4905—4911.
- [105] Minhas J K, Vasiluk L, Pinto L J, et al. Mobilization of chrysene from soil in a model digestive system[J]. *Environmental Toxicology and Chemistry: An International Journal*, 2006, 25 (7): 1729—1737.
- [106] Weston D P, Mayer L M. In vitro digestive fluid extraction as a measure of the bioavailability of

- sediment - associated polycyclic aromatic hydrocarbons: Sources of variation and implications for partitioning models[J]. *Environmental Toxicology and Chemistry: An International Journal*, 1998, 17 (5): 820—829.
- [107] Yin Y, Allen H E, Li Y, et al. Adsorption of mercury (II) by soil: Effects of pH, chloride, and organic matter[J]. *Journal of Environmental Quality*, 1996, 25 (4): 837—844.
- [108] Zhang Z, Liu S, Wang X, et al. Differences in structure and composition of soil humic substances and their binding for polycyclic aromatic hydrocarbons in different climatic zones[J]. *Environmental Pollution*, 2023, 322: 121121.
- [109] Vasiluk L, Pinto L J, Walji Z A, et al. Benzo[a]pyrene bioavailability from pristine soil and contaminated sediment assessed using two in vitro models[J]. *Environmental Toxicology and Chemistry : An International Journal*, 2007, 26 (3): 387—393.
- [110] Zhang Y, Pignatello J J, Tao S. Bioaccessibility of PAHs and PAH derivatives in a fuel soot assessed by an in vitro digestive model with absorptive sink: Effects of aging the soot in a soil-water mixture[J]. *Science of the Total Environment*, 2018, 615: 169—176.
- [111] Guo X, Luo L, Ma Y, et al. Sorption of polycyclic aromatic hydrocarbons on particulate organic matters[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 173 (1/3): 130—136.
- [112] Bao G Q, Ni J Z, Wei R, et al. Sorption characteristics of phenanthrene by different soil organic matter fractions[J]. *China Environmental Science*, 2013, 33 (5): 861—867. [包桂奇, 倪进治, 魏然, 等. 土壤不同有机质组分对菲的吸附特征研究[J]. *中国环境科学*, 2013, 33 (5): 861—867.]
- [113] Zhong M Y, Chen Z, Jia X Y, et al. The analysis in distribution and bioavailability of polycyclic aromatic hydrocarbons in organic matter components of coking contaminated soil[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2021, 41 (8): 3349—3358. [钟名誉, 陈卓, 贾晓洋, 等. 焦化污染土壤有机质不同组分中多环芳烃分布及其生物有效性分析[J]. *环境科学学报*, 2021, 41 (8): 3349—3358.]
- [114] Li Z, Zhang W, Shan B. Effects of organic matter on polycyclic aromatic hydrocarbons in riverine sediments affected by human activities[J]. *Science of the Total Environment*, 2022, 815: 152570.
- [115] Ukalska-Jaruga A, Smreczak B. The impact of organic matter on polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) availability and persistence in soils[J]. *Molecules*, 2020, 25 (11): 2470.
- [116] Zhuo C, Hu S, Yang Y, et al. Effects of the structures and micropores of sedimentary organic matter on the oxidative degradation of benzo (a) pyrene by $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ [J]. *Water Research*, 2020, 174: 115635.

(责任编辑：陈德明)