有机污染物生物有效性的评价方法^{*}

陈 珊 许宜平 王子健**

(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)

摘 要 环境中有机污染物的生物有效性评价对生物修复、生态毒性和环境风险研究有着重要的意义.本文 概括了影响有机污染物生物有效性的因素,综述了近年来有机污染物生物有效性评价方法的发展与应用,并 对该领域的研究趋势进行了展望.

关键词 有机污染物, 生物有效性, 评价方法.

随着全球人口的急剧增长和工农业的迅速发展,排放到环境中的有机化合物越来越多.这些有机污染物除了传统的化工及农药类污染物如石油烃类(Hts)、有机氯农药(OCPs)、多环芳烃(PAHs)、多氯 联苯(PCBs)外,还包括各种新型污染物如药物和个人护理用品(PPCPs),全氟化合物(PFOAs/PFOSs)、内分泌干扰物(EDCs)等.它们能通过直接接触和食物链的放大作用,对人类健康及生态系统造成潜在 危害.因此,对环境中有机污染物的暴露风险评价已成为科学研究的重要内容.

在以往的研究中,环境工作者利用实验室暴露实验得到污染物对生物暴露的剂量 效应关系,并将 这些以污染物名义浓度 (nom nal concentration)表述的生态毒性数据 (如 LC₅₀等)作为外推野外长期暴露 效应和制订各种环境标准的依据^[1].随着大量野外实验进一步深入,发现以污染物名义浓度表述的生态 毒性数据受各种环境因素如硬度、pH、温度、盐度、以及其它无机及有机组分等影响^[2].这些因素能改变 污染物的化学形态及其被生物摄取的能力,从而导致生态毒性的变化.因此,有学者提出了生物有效性 (bioavailability)的概念,来表征污染物被生物吸收利用的程度和潜在的毒性^[3].

1 影响有机污染物生物有效性的因素

污染物的暴露效应取决于该化合物和基质组分间的相互作用^[4].对于不同的环境介质,水体中可能 影响污染物毒性的物理化学因素包括天然有机质(NOM)(吸附作用)、水温(影响蒸发速率、化学活度及 暴露生物的生理学过程)、水流速(传输及稀释作用)、粘度(影响流动性及溶质扩散)、溶解氧(影响暴露 生物的易感性)、pH(影响某些污染物的形态、活度、溶解度、毒性)、盐度(结合及沉淀作用)、光照(光降 解)等^[5].大气中的基质除了原始的气体组成外,还包括灰尘、水蒸气、人类排放物质等.决定大气中污 染物生物有效性的因素包括温度、光降解、化合物蒸汽压和逸度等.土壤是一种最为复杂的介质,其结构 成分差异显著.土壤胶体的带电性和表面性质影响着其对气体、有机物及离子的吸附.影响污染物对土 壤生物毒性的因素主要包括:矿物质种类(影响化合物吸附)、粒度分布(影响表面积)、水含量(影响化 合物分配和可利用性)、渗透度(影响传输能力)、结构(影响孔隙率)、H、温度、金属含量(结合作用和 拮抗机理)、含碳有机质、孔隙率(影响渗透性)、密度(决定孔体积,受土壤成分如矿物质含量、种类和有 机质及土壤结构影响)、无机离子(结合作用)、污染历史等^[6].沉积物被认为是疏水性化合物的最终归 宿,许多特征与土壤类似,但与之相区别的是其高水含量及厌氧环境.

在各种因素中,硬度对于有机污染物的毒性和生物富集 (bbaccunuktion)的影响微乎其微 (对于有机表面活性剂而言,硬度能够影响其毒性,但程度取决于受试物种、化合物结构,并易受 pH 的影响而相互作用).对于不可离子化的有机污染物,正常生理范围内的 pH 值几乎不对其毒性和生物累积产生影响. Mayer等^[7]指出大多数有机物的急性毒性随温度的升高而增加 (对于 96-hr LC₅₀,每升高 10 ℃约增

2010年7月2日收稿.

^{*} 水体污染控制与治理重大专项 (2009ZX07527-005);国家自然科学基金 (20737003,40801204)资助.

^{* *} 通讯联系人,Tel 010 62849140; E-mailwangz@rcees ac.cn

加 3倍),但对某些化合物(如 DDT、甲氧 DDT、拟除虫菊酯等)则相反.温度对慢性毒性的影响则常常可以忽略.同时就目前有限的数据看来,盐度对有机物的毒性和生物累积的影响也十分有限^[2].决定有机 污染物的传输和归趋的主要因素是它们与环境界面间的结合.因此,对于大多数有机污染物而言,主要 考虑各种环境基质与污染物之间的交互作用及其对生物有效性的影响.例如,有机污染物易被环境中的 溶解态或颗粒态天然有机质(NOM)结合,从而导致其自由溶解形态大量减少,造成污染物生物有效性 降低.

需要注意的是,虽然水化学参数对有机污染物分子本身的生物有效性影响较小,但它们常通过改变 NOM 的分子构型,进而影响其与有机污染物间的相互作用^[8].已有的研究表明,有机质主要组分腐殖质 (HS)的分子构型很大程度上受到所处水环境的物理化学参数影响.例如,HS在酸性溶液中呈随机蜷缩 构型,而当 pH 增大后,酸性官能团质子化作用减弱,溶液中较多的负电荷相互排斥,而导致大分子构型 伸展^[9].增加离子强度,增加的正电荷对腐殖酸电性有中和效应,这也使得腐殖质构型蜷缩. 假微胞模型 则认为离子强度增加或 pH 减小促进疏水区的聚集从而促使假微胞的形成^[10].而金属离子会使 HS 大 分子的酚羟基和羧基基团中和,并参与桥联作用,引起大分子的卷曲并形成更 大微粘度的结构 化区 域^[11].研究还发现,由于 NOM 浓度增加而引起的分子聚集会降低 K_{oc}值^[12].目前,对其它水化学参数影 响 NOM 构型和结合能力的研究尚有待继续深入.

环境中有机污染物的生物有效性与有机污染物进入生物体的方式和生物特异性密切相关.物种的 特定性质如解剖学、比表面积、觅食方式和生活习性等控制着污染物的生物富集过程,生物获取污染物 可经由表皮吸附、鳃或肺呼吸、肠胃消化吸收等多个途径.虽然任何一个暴露途径的本质都是污染物跨 生物膜运输,但消化(异化)过程使得摄食暴露途径区别于膜与水相的直接接触暴露(一些结合态化合 物可能会在肠腔内解吸)有研究证实底栖动物中与沉积物结合的污染物在经过肠道时的增溶程度对 富集起决定性作用,被溶解的 PAH s结合态大部分可以跨肠膜被吸收,甚至可达 100% ^[13]. 摄食途径在 污染物对生物的暴露总量中占很大比例,但还需要针对不同物种开展暴露途径分析研究.污染物的生物 有效性还和暴露生物的内环境相关. 例如对颗粒物的摄食, 温血动物肠道内部的温度通常比所摄入的土 壤高^[14],此时污染物通过粘性介质如 NOM 的扩散和从表面的解吸过程被活化,而且这些过程是温度敏 感性的.例如土壤历史残留的 1.2-二溴乙烷解吸到水中的表观活化焓为 66 k.1 mol¹,相应地.当环境温 度由 25 ℃升至 40 ℃时,其解吸速度能升高至原来的 7倍^[15].研究还发现,加热能使 PCB从河流沉积物 上的解吸速率加快并减小截留的比例^[16].此外有证据表明,土壤悬浮物在酸化至₁H < 2时加速了几种 卤代脂肪烃慢解吸部分的解吸,在1h内慢解吸部分解吸的比例是自然条件下的几倍^[17].为了更好地评 价生物有效性,研究生物消化道和呼吸道中生理条件改变对污染物生物有效性的影响十分重要,这也是 今后的工作重点,此外,由于污染物进入生物体内后,只有到达靶作用位点的那部分才被认为是毒理学 有效的,因此生物有效性还取决于毒代动力学(toxicokinetic)过程,如靶位点和非靶位点间的分配、特定 组织内的代谢、排泄等特性[18].

2 生物有效性的评价方法

2.1 生物监测

评价生物有效性的最直接方法是采用生物富集实验或毒性测试. 生物富集作用受生物体代谢过程、 食物构成、生物体型和毒性胁迫等因素的影响. 虽然利用脂肪归一化可在一定程度上减小这些影响^[19], 但无法消除污染物在生物体内分布的特异性和不同物种的吸收特异性. 用靶位点浓度 (即能与靶位点 相互作用并最终产生毒理学响应的污染物量)来评价生物有效性,能排除由毒代动力学所导致的影响, 但靶位点浓度通常很难测定. 通常, 对于非特异性作用基本毒物 (nonspecific-acting baseline toxicants 即 能在各种生物体内产生毒理学效应的污染物)可以用临界机体残留浓度 (critical body residues CBRs)作 为靶作用位点浓度的最近似估计^[20]. CBR 法测定的是以致死或半数致死效应为评价终点时生物体靶标 内的目标化学物浓度,因而能将有机化合物的毒性和生物富集作用结合在一起.

在效应评价方法中,死亡率对于反映野外暴露中污染物生物有效性存在一定局限性.事实上,土壤、 沉积物和天然水体中的污染物浓度通常在痕量或超痕量级,因而很少能对微生物或大型生物,尤其是脊 椎动物,引发致死风险.此外,生物活体暴露实验周期长,成本高,而且重复性差,样品处理步骤繁琐,给 利用死亡率评价生物有效性的应用带来了许多限制.除了活体生物标志物之外,离体生物标志物方法也 得到了越来越广泛的应用.离体测试方法相对于生物活体测试方法成本较低,可进行大量样品的测定, 还能为深入了解复杂混合物的总体效应和毒性作用机理提供帮助^[21].利用生物标志物(如暴露标志物) 方法比较有效,为环境中污染物的生物有效性提供更准确的估计^[22].如 O kari等在对虹鳟幼鱼利用加 标沉积物进行暴露的活体实验中,探究了接触时间对鱼肝 CYP1A活性诱导程度的降低,以此评价 PAH s 的生物有效性^[23]. Koganti等也使用小鼠尿液中的代谢水平和肺中化合物 -DNA 加合物水平作为生物标 志物,评价了摄食土壤中 PAH s的系统生物有效性^[24].在未来的研究中,选择灵敏度特异性高的生物标 志物,以区分环境因素和污染物所导致的效应以及各种不同污染物所导致的不同效应,则是重要的发展 方向.

2 2 化学模型方法

为了从污染物总浓度中获得可被生物利用的部分,研究者结合了污染物的物理化学性质和生态系统的参数,将模型计算方法应用于生物有效性的评价中.利用有机污染物的平衡分配理论(有机碳归一化平衡常数,Koc)可以模拟得到土壤和沉积物中有机污染物进入生物体的潜势.Koc和生物浓缩因子(BCF)之间存在正相关关系,其数值可以通过实验室或野外实验测定,也常常通过辛醇-水分配系数(Koc)估测得到.该方法已被用于从土壤或沉积物总浓度中估测生物体残留浓度或从间隙水浓度测定生物体动态浓度^[25-35].由于强疏水性有机物在鱼体内的吸收主要是由被动扩散过程和与疏水性成正比的水相边界层效应介导的,Sijn等假设疏水性化合物的吸收速率受其穿透水相扩散层的阻力控制,建立了一个鱼类吸收的模型来评价生物有效性,计算结果与实验数据有很好的一致性.但是,模型方法大大简化了实际过程,没有考虑生物摄食的差异、生物体内降解作用,没有解决生物富集动力学高度依赖于生物体的物种、大小、年龄等的复杂问题^[27].

目前,已经有多种模型可以应用于预测生物效应和毒性终点,如 QSAR(quantitative structure-activity relationship)模型^[28]、QSPR(quantitative structure-property relationship)模型^[29]和 MMM (multimedia mathematicalmodel)^[30]. QSAR 可以将有机化合物的结构特征和测量所得的理化性质与生物评价终点如 BCF及毒性联系起来. QSPR是在其基础之上发展的一个子模型,它根据有机化合物的结构来预测其理 化性质、分配行为、归趋和在生物体内的富集趋势,可以用于校验化合物实测理化参数值中的错误,因此 提高了 QSAR 模型中所用数据的质量,还有一些 QSPR 模型可用于估算生物在受化合物暴露时的可能 途径. MMM 模型则提供了一种整体研究手段,能够用于同时估测污染物在多个环境介质中的迁移、分 布、归趋、生物浓缩和生物富集过程.

尽管这些模型可以在一定程度上预测生物有效性,但是由于模拟过程是建立在大量的理想假设上, 许多预测结果与实际情况偏差很大^[31].这些不确定性和经验数据应用于不同测试物种和毒性终点的局 限性,导致了用现有的这些简单模型难以准确地预测环境污染物的生物有效性.

2 3 化学分析方法

近年来,用化学分析方法来评价有机污染物的生物有效性也得到很大发展.如 Hatzinger和 A lexander提出用温和的有机溶剂作为萃取剂来反映土壤中生物对有机污染物的生物有效性^[32]; Haw thome用超临界流体萃取和加速溶剂提取仪作为工具来评价污染土壤中多环芳烃的生物有效 性^[33].在化学评价手段的发展中,一个重要的发现是污染物的自由溶解态浓度是生物有效性的主要部 分.研究者通过比较剂量-效应关系,已经证明了自由溶解态浓度对于生物测试准确程度的重要性^[34]; 同时还发现,污染物的自由溶解态浓度与以名义浓度表述的毒性终点浓度具有很好的一致性^[35].因此, 近年来,发展了多种采样技术用于选择性地测定自由溶解态化合物.

相比于主动式采样技术,被动式采样技术的富集原理更接近污染物在生物有机体内的富集方式.被 动式采样装置对污染物的获取或浓缩过程完全基于化合物从化学势或逸度高处(即外界环境基质)向 化学势或逸度低处(即采样介质或吸附剂)的自动扩散.但应用被动式采样装置中目标化合物浓度来推 断外界暴露介质中的浓度需要满足 3个条件^[36]:(1)污染物在采样器中的浓度与其在周围暴露介质中 的浓度成比例,而且化合物进入采样器中的交换速率与扩散常数应与其外界浓度无关;(2)必须要具有 能满足现场监测所需的参数校准数据 (即采样速率常数和分配速率常数); (3)不破坏化合物在各相中 的原有平衡,即所谓的"微耗式采样" (negligble depletion sampling), 一般要求所提取的目标化合物的量 小于该化合物在体系中总量的 10%^[37-38].

目前应用较广泛的被动式采样装置包括三油酸甘油酯-半渗透膜被动式采样器(SPMD)^[39]、固相微 萃取技术(SPME)^[40]以及液相微萃取技术(LPME)^[41]. SPME 作为一种平衡采样器, 被广泛用于模拟水 体和土壤环境中的无脊椎动物的富集行为, 并以此预测环境介质中有机污染物的生物有效性. 通过 SPM E 能测定化学物质在间隙水中真实的自由溶解态浓度和内暴露浓度^[4243]. 而 LPME 结合了液液萃 取和 SPME 的优点, 可以灵活地选择萃取溶剂从而实现对极性有机污染物的萃取. 这些技术已在预测生 物有效性的研究中得到了广泛应用. 如 van derW al等研究发现 SPME 能够很好地预测土壤中有机污染 物在土壤生物 (蚯蚓和寡毛纲动物)体内的富集浓度. 其它常用的被动式采样装置还包括 Tenax和 C₁₈固 相萃取膜等^[4445].

另一种新型被动式采样装置——三油酸甘油酯 醋酸纤维素复合膜(TECAM)——采样原理则与 SPMD类似,即目标分析物从周围环境介质中通过扩散渗透作用透过外层膜,累积在脂相中直至达到分 配平衡^[46].但 TECAM 的构造与 SPMD不同,三油酸甘油酯以脂滴的形式嵌于醋酸纤维素聚合物构造 中,并与之紧密结合.这种镶嵌结构与 SPMD的简单层叠结构相比,彼此结合更紧密,接触面积更大. TECAM 的制备过程简单,而且提取目标化合物的前处理过程也比较简单,一般不需净化步骤^[46],因此 有很好的应用前景.K e等的研究表明,不论在实验室还是野外条件下,TECAM s都能有效并迅速地富集 水中自由溶解态的疏水性有机物^[47-48]. Chen等利用 TECAM 方法和生物方法比较,探讨了结合态有机物 对生物富集和毒性效应的影响^[49].

被动式采样技术与预测污染物富集势和基线毒性的传统方法相比,具有很多优点.然而若没有其它 关于污染物对生物内在毒性或生物体内浓度的数据,仍然很难对复合污染物的生物有效性和它们之间 的协同或拮抗关系有一个准确的认识.由于这一原因,为了确定毒性终点和自由溶解态浓度间的关系, 生物测试数据就必不可少.一些意义重大的研究已经试图将生物有效性和致死风险联系起来.如 Yang 等使用 SPM E方法预测了拟除虫菊酯的生态毒性效应,并指出 NOM 对其生物有效性的影响是毒理学相 关的^[50]. Escher和 Hemens发现在不同的浓度测定方法下,五氯苯对斑马鱼的 LC₅₀值能减小 20倍之 多^[51].虽然化学方法不能完全替代生物方法,但由于化学方法操作简单,结果重现性好,最重要的是比 较容易进行标准化,便于建立相应的严格的标准化实验方法和提出科学评价体系,使各个实验室得到的 结果之间可以进行相互比较,而这正是环境中污染物生物有效性研究所急需解决的问题,所以用化学方 法来模拟生物富集进行污染物生物有效性评价的研究具有广阔的发展潜力.

3 研究展望

目前有关污染物生物有效性的研究多集中于探讨 NOM 对有机污染物自由溶解态浓度的影响.例 如,根据水中污染物的总浓度、游离态浓度和污染物疏水性(K_{ac})可以预测有机氯农药的生物有效 性^[5253].但是,这些研究忽视了结合态污染物对实际暴露剂量可能的贡献.在生物体内,不稳定的结合 态的有机物可能会在生物膜上部分解离,从而对生物有效性产生显著影响^[13,18,54].因此对于生物有效性 而言,基于形态可给性基础之上的自由溶解态方法还需要通过生物方法来进行验证和校正.例如:附着 在鱼鳃瓣膜及腹腔内膜上的结合态有机碳(OCs)随时间变化以及鱼类体腔液的作用也可能被间接吸 收,是否会对暴露效应带来不可忽略的影响?怎样区分水相污染物和固相污染物对生物富集的贡献率? 区分化合物形态(即结合态与自由溶解态)的方法能否直接作为准确判定环境中生物可利用与生物不 可利用的界定?这些问题仍是生物有效性研究领域中的空白.

另一方面,随着研究工作的不断深入,所揭示出的有机污染物与 NOM 的结合特性与生物对其摄入 机制的关系更加复杂.NOM 性质的差异增加了使用 *K*oc预测水中自由溶解态浓度的不确定性.因此,通 过加强对不同形态 NOM 的化学结构和结合性质的认识,有利于提高目前的预测能力.但针对水体中 NOM 与污染物相互作用的工作多以商品化腐殖酸(A ldridi腐殖酸)为研究对象展开,实际上,腐殖酸并 不是一种很好的 NOM 代表.商品化腐殖酸是泥煤的人工提取物,非极性比天然腐殖酸更强^[55-56].对于 其它天然有机碳如富里酸和颗粒态地质吸附剂,前者对 OCs的结合能力比腐殖酸弱;而后者,吸附特性 与溶解性有机碳差异显著,具体表现在更强的吸附能力、非线性吸附及吸附解吸滞后等方面^[57].研究表 明,地质吸附剂(包括炭黑、煤、干酪根等)对有机物的吸附常数比基于无定形有机碳分配模型的预测值 高 1-2个数量级^[58].有机碳组成的差异增加了单一模型运用的不确定性,同时由于慢速动力学的影 响,用天然有机碳吸附平衡模型来表述有机物归趋常常是不准确的.慢吸附/解吸的动力学滞后,影响着 污染物的生物有效性.实际情况下,慢吸附可能需要几周甚至几个月才能达到平衡,而地质吸附剂上的 慢解吸约占到总吸附量的 10% -96%,忽略慢速动力学可能会导致对污染物迁移率和生物有效性的错 误预测^[14].同时,原来不可逆或者解吸速率很慢的结合态污染物也可能在生物体内特定微环境下由于 外界条件的改变而转为快速解吸,并因此被生物利用.因此,有机碳结构性质对生物有效性的影响也将 是该领域的一个重要研究内容.

参考文献

- Bob as F A F C, Zhang X. Interactions of organic chemicals with particulate and dissolved organic matter in the aquatic environment[A].
 # Ham elink J. Land run P F, E ds., Bioavailability. Physical. Chemical and Biological Interactions [C]. CRC Press, Boca Raton FL, 1994 83-90
- [2] Erickson R J BillT D, Clark J R, et al. Synopsis of discussion session on physicochem ical factors affecting toxicity[A]. # Ham elink J Landrum P F, Eds., Bioavailability. Physical. Chem ical and Biological Interactions[C]. CRC Press, Boca Raton FL, 1994: 31-38
- [3] Scientific principles of soil hazard assessment of substances, Technical Report No. 84 [R]. European Centre for Ecotoxicology and Toxicology of Chemicals (ECETOC), Brussels, Belgium, 2002 24-26
- [4] De Zwart D. Impact of toxicants on species composition of aquatic communities concordance of predictions and field observations[D]. University of Am sterdam, 2005
- [5] Sprague J.B. Factors that modify toxicity. // Petrocelli S.R. ed., Fundamentals of Aquatic Toxicology, Hem isphere Publishing Corporation Washington D.C. 1984 124-163
- [6] Schwarzenbach R P, Gschwend P M, Imboden D M. En vironmental Organic Chemistry, 2nd ed[M]. Wiley, NY, 2003
- [7] Mayer F L J. Marking L L, Bill T D, et al. Physicochemical factors affecting toxicity in freshwater hardness pH and temperature [A]. # Hamelink J. Landrum P F, Eds., Bioavailability Physical, Chemical and Biological Interactions [C]. CRC Press, Boca Raton FL, 1994 5-22
- [8] 吴丰昌. 天然有机质及其与污染物的相互作用 [M]. 北京: 科学出版社, 2010. 274-289
- [9] Engebretson R R, von W andru szka R. M icro organization in dissolved hum ic acids [J]. Environ Sci Technol. 1994. 28(11): 1934-1941
- [10] Sierra M M D, Rauen T G, Tormen L, et al Evidence from surface tension and fluorescence data of a pyrene-assisted micelle-like assemblage of hum ic substances[J]. W ater Res 2005, 39(16): 3811-3818
- [11] Gauthier T.D., Seitz W.R., Grant C.L. Effects of structural and compositional variations of dissolved hum ic materials on pyrene K_{oc} values
 [J]. Environ SciTechnol. 1987, 21(3): 243-248
- [12] Pan B, Ghosh S, Xing B. Dissolved organic matter conformation and its interaction with pyrene as affected by water chemistry and concentration [J]. Environ SciTechnol 2008, 42(5): 1594-1599
- [13] Weston D P, Mayer L M. Comparison of in vitro digestive fluid extraction and traditional in vivo approaches as measures of polycyclic aromatic hydrocarbon bioavailability from sed in ents[J]. Environ Toxicol Chem, 1998, 17(5): 830-840
- [14] Pignatello J J Xing B Mechanism s of slow sorption of organic chemicals to natural particles [J]. Environ SciTechnol 1996, 30(1): 1-11
- [15] Steinberg S M, Pignatelb J J. Sawhney B L. Persistence of I, 2-dibromoethane in soils entrapment in intraparticle micropores [J]. Environ Sci Technol, 1987, 21 (12): 1201-1208
- [16] Carroll K M, Harkness M R, Bracco A A, et al Application of a permeant/polymer diffusional model to the desorption of polych brinated bipheny & from Hudson River sediments[J]. Environ Sci Technol 1994, 28(2): 253-258
- [17] Pignatello J.J. Showly reversible sorption of aliphatic habcarbons in soils I Formation of residual fractions[J]. Environ Toxicol Chem, 1990, 9(9): 1107-1115
- [18] Ehlers L J Luthy R G. Contaminant bioavailability in soil and sediment [J]. Environ Sci Technol 2003, 37(15): 265A-304A
- [19] Geyer H J Scheunert J Korte F. Relationship between the lipid content of fish and their bioconcentration potential of 1, 2, 4trichlorobenzen e[J]. Chemosphere, 1985, 14(5): 545-555
- [20] VerhaarH JM, Busser F JM, Hermens JLM. Surrogate parameter for the baseline toxicity content of contaminated water sinulating the bioconcentration of mixtures of pollutants and counting molecules [J]. Environ SciTechnol 1995, 29(3): 726-734
- [21] Blaauboer B J The applicability of in vitro-derived data in hazard identification and characterisation of chemicals [J]. Environ Toxicol Phar 2002 11(3): 213-225

- [22] 王海黎, 陶澍. 生物标志物在水环境研究中的应用 [J]. 中国环境科学, 1999, 19(5): 421-426
- [23] Oikari A, Fragoso N, Lepp et al Bioavailability to juvenile rainbow trout (Oncorynchus mykiss) of retene and other mixed-function oxygenase active compounds from sediments[J]. Environ Toxicol Chem, 2002 21(1): 121-128
- [24] Koganti A, Spina D A, Rozett K, et al Studies on the applicability of biomarkers in estimating the system ic bioavailability of polynuclear aromatic hydrocarbons from manufactured gas plant tar contaminated soils[J]. Environ SciTechnol 1998, 32(20): 3104-3112
- [25] Sijn D, Kraaij R, Belfroid A. Bioavaikability in soil or sediment exposure of different organisms and approaches to study it[J]. Environ Pollut 2000, 108 (1): 113-119
- [26] DiToro D M, Zabra C S, Hansen D J et al Technical basis for establishing sediment quality criteria for nonionic organic chemicals using equilibrium partitioning [J]. Environ Toxicol Chem, 1991, 10(12): 1541-1583
- [27] Sijn D T H M, van der Linde A. Size dependent bioconcentration kinetics of hydrophobic organic chemicals in fish based on diffusive mass transfer and allometric relationships [J]. Environ SciTechnol 1995 29(11): 2769-2777
- [28] U rrestarazuRam os E, Vaes W H J, Verhaar H JM, et al. Quantitative structure-activity relationships for the aquatic toxicity of polar and nonpolar narcotic pollutants[J]. J Chem Inf M odel, 1998, 38(5): 845-852
- [29] VaesWHJ Urrestarazu Ramos E, VenhaarHJM, et al Understanding and estimating membrane/water partition coefficients approaches to derive quantitative structure property relationships[J]. Chem Res Toxicol 1998 11(8): 847-854
- [30] Constantinou E, Seigneur C. A mathematical model formultimedia health risk assessment[J]. Environ Softw, 1993, 8(4): 231-246
- [31] 胡霞林, 刘景富, 卢士燕, 等. 环境污染物的自由溶解态浓度与生物有效性[J]. 化学进展, 2009 21 (2/3): 514-523
- [32] Hatzinger P B, Alexander M. Effect of aging of chemicals in soil on their biodegradability and extractability [J]. Environ Sci Technol, 1995, 29(2): 537-545
- [33] Haw thome S B, G aly A, Schmitt V, et al Effect of SFE flow rate on extraction rates classifying sample extraction behavior[J]. An al Chem, 1995, 67(15): 2723-2732
- [34] Hermens JLM, HeringaMB, ter Laak TL Bioavailability in dose and exposure assessment of organic contaminants in (Eco) toxicology [J]. J Toxicol Env Heal B, 2006, 70(9/10): 727-730
- [35] Schimmer K, Tanneberger K, Knamer N J et al Exploring the role of dosing procedure and chemical properties in in vitro assays using a fish gill cell line[J]. Comp Biochem Physiol B: Biochem Mol Biol 2009, 153 (2 Supplement 1): S89-S89
- [36] 柯润辉. 半渗透膜被动式采样技术模拟生物监测水中疏水性有机污染物 [M]. 中国科学院生态环境研究中心博士学位论文, 2007
- [37] Poerschmann J Zhang Z, Kopink e F D, et al Solid phasem icroextraction for determ in ing the distribution of chem icals in aqueou smatrices [J]. Anal Chem, 1997, 69(4): 597-600
- [38] Park erton T F, Stone M A, Letinski D J Assessing the aquatic toxicity of complex hydrocarbon mixtures using solid phase microextraction
 [J]. Toxicol Lett 2000, 112-113(15): 273-282
- [39] Huckins JN, Tubergen MW, Manuweera GK. Sem ipem eable membrane devices containing model lipid a new approach to monitoring the bioavailability of lipophilic contaminants and estimating their bioconcentration potential J]. Chemosphere, 1990, 20(5): 533-552
- [40] A rthur C L, Pawliszyn J. Solid Phase M icroextraction with thermal desorption using fused silica optical fibers [J]. Anal Chem, 1990, 62 (19): 2145-2148
- [41] Psilak is E, Kabgerak is N. Developments in liquid-phase microextraction [J]. Trends Anal Chen, 2003, 22(9): 565-574
- [42] KraaijR, Mayer P, Busser F J M, et al Measured porewater concentrations make equilibrium partitioning work a data analysis [J]. Environ Sci Technol 2003 37(2): 268-274
- [43] Verbruggen EM J Vaes W H J Park erton T F, et al Polyacrylate coated SPME fibers as a tool to sinulate body residues and target concentrations of complex organic mixtures for estimation of baseline toxicity[J]. Environ SciTechnol. 2000, 34(2): 324-331
- [44] You J Land rum PF, Lydy M J Comparison of chem ical approaches for assessing bioavailability of sed in entrassociated contaminants[J]. Environ Sci Technol 2006 40 (20): 6348-6353
- [45] Tang J X, Robertson B K. A lexander M. Chemical extraction methods to estimate bioavailability of DDT, DDE, and DDD in soil[J]. Environ Sci Technol 1999, 33 (23): 4346-4351
- [46] Xu Y, W ang Z, Ke R, et al. A ccum u lation of organochlorine pesticides from water using triole in embedded cellu bse acetate m em branes [J]. Environ SciTechnol. 2005, 39(4): 1152-1157
- [47] KeR, Wang Z, Huang S, et al Accurate quantification of freely dissolved organochlorine pesticides in water in the presence of dissolved organic matter using tribleir on bedded cellulose acetatem on brane[J]. AnalB ioan al Chom, 2007, 387(8): 2871-2879
- [48] KeR, Luo J. Sun L, et al. Predicting bioavailability and accumulation of organ och brine pesticides by japan essem ed aka in the presence of hum ic acid and natural organic matter using passive sampling mem branes[J]. Environ Sci Technol. 2007, 41(19): 6698-6703
- [49] Chen S. Ke R, Zha J. et al. Influence of hum is acid on bioavailability and toxicity of benzo [k] fluoranthene to Japanese medaka [J]. Environ Sci Technol. 2008, 42 (24): 9431-9436
- [50] YangW, Spurlock F, LiuW, et al Effects of dissolved organic matter on pemethrin bioavailability to Daphnia species [J]. JAgric Food Chem, 2006, 54 (11): 3967-3972
- [51] Escher B, Hernens JLM. Internal exposure linking bioavailability to effects [J]. Environ Sci Technol 2004, 38(23): 455A-462A

- [52] Frank e C. How mean ingful is the bioconcentration factor for risk assessment? [J]. Chemosphere, 1996 32(10): 1897-1905
- [53] Bartell S M, LaK ind J S M oore J A, et al. Bioaccumulation of hydrophobic organic chemicals by aquatic organism s. a workshop summary [J]. Int J Environ Pollut, 1998, 9(1): 3-25
- [54] Gourlay C, Mège C, NoirA, et al How accurately do sem rpermeable membrane devices measure the bioavailability of polycyclic aromatic hydrocarbons to Daphniam agna? [J]. Chem osphere 2005 61(11): 1734-1739
- [55] Nas K, Axelman J, Naf C, et al. Role of soot carbon and other carbon matrices in the distribution of PAH s among particles. DOC, and the dissolved phase in the effluent and recipient waters of an alum inum reduction plant[J]. Environ Sci Technol. 1998, 32(12): 1786-1792.
- [56] Chin Y P, Aiken G R, Danielsen K M. Binding of pyrene to aquatic and commercial hum ic substances the role of molecular weight and aromaticity[J]. Environ Sci Technol. 1997, 31(6): 1630-1635
- [57] Yu Z, Sharma S, Huang W. Differential roles of hum ic acid and particulate organic matter in the equilibrium sorption of atrazine by soils [J]. Environ Toxicol Chem, 2006 25 (8): 1975-1983
- [58] Comelissen G, Breedveld G D, Kalaitzidis S, et al. Strong sorption of native PAH s to pyrogenic and unburned carbon aceous geosorbents in sediments[J]. Environ SciTechnol. 2006, 40(4): 1197-1203

METHODS FOR EVALUATING THE BIOAVAILABILITY OF ORGANIC CONTAMINANTS IN ENVIRONMENTS

CHEN Shan XU Yiping WANG Zijian

(State Key Laboratory of Environmental Aquatic Chemistry Research Center for Eco Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085, China)

in meser readency of Sciences, Derjing 100000, Chima

ABSTRACT

Evaluation of bioavailability of organic contaminants in the environment has significant in pact on the bioremediation practice, ecotoxicity and risk assessment. In this review, factors that affect bioavailability of organic contaminants were summarized. The research progress on the methods of bioavailability evaluation are reviewed. And the perspectives in the research of bioavailability are discussed.

Keywords bioavailability, organic contaminants, freely dissolved concentration, bioaccumulation, toxic effect