

TENAX 萃取表征土壤中多溴联苯醚(PBDEs) 生物可利用性研究

梁贤伟, 杨丽萍, 祝凌燕

(南开大学环境科学与工程学院, 天津市城市生态环境修复与污染防治重点实验室, 教育部污染过程与环境基准重点实验室, 天津 300457)

摘要:为了建立一种用 Tenax 萃取快速评价土壤中多溴联苯醚生物可利用性的方法,本研究以商业多溴联苯醚 DE-71 和 DE-79 中 6 种主要同系物(BDE-47, 99, 100, 154, 153, 183)为研究对象,对不同染毒浓度的土壤用 Tenax 萃取 6 h,并将 Tenax 萃取结果与土壤-蚯蚓(赤子爱胜蚓 *Eisenia foetida*)生物富集试验结果进行了比较。结果表明,单位质量土壤中被 Tenax 萃取出的 PBDEs 的质量随土壤中 PBDEs 浓度的增大而增加,随各同系物 $\lg K_{ow}$ 值的增大而降低。6 h Tenax 萃取的富集因子 TSAF6 与蚯蚓的生物富集因子 BSAF 之间具有良好的相关性,表明 6 h Tenax 萃取能够有效表征土壤中 PBDEs 的生物可利用性。

关键词:Tenax 萃取;多溴联苯醚;生物可利用性

中图分类号:X53 **文献标志码:**A **文章编号:**1672-2043(2010)09-1712-06

Tenax Extraction as a Tool to Evaluate the Bioavailability of Polybrominated Diphenyl Ethers in Soil

LIANG Xian-wei, YANG Li-ping, ZHU Ling-yan

(The College of Environmental Science and Engineering, Nankai University; Tianjin Key Laboratory of Urban Ecology Environmental Remediation and Pollution Control; Key Laboratory of Pollution Processes and Environmental Criteria(Nankai University), Ministry of Education, Tianjin 300457, China)

Abstract:The six main congeners of polybrominated diphenyl ethers(PBDEs) in commercial products DE-71 and DE-79 were selected as target compounds. Tenax extraction for 6 h was used to evaluate the bioavailability of PBDEs in soil, and the results of Tenax extraction was compared with those of earthworm accumulation study. Tenax extraction for 6 h could extract the major PBDE congeners from soil at different concentration levels efficiently. The extracted concentration was defined as the mass of congeners which was extracted from one gram of soil. The extracted concentration increased with the concentrations of PBDE congeners in soil, but decreased with $\lg K_{ow}$ values of the congeners. There was a good correlation between the accumulation factor of PBDEs by Tenax extraction for 6 h(TSAF₆) and that by earthworms(BSAF). Therefore, Tenax extraction for 6 h could be used to evaluate the bioavailability of PBDEs in soil.

Keywords:Tenax extraction; PBDEs; bioavailability

多溴联苯醚(PBDEs)是一类在环境中广泛存在的新型持久性有机污染物。由于 PBDEs 易与颗粒物相结合,使得土壤成为 PBDEs 一个重要的环境归宿。

我国部分地区土壤中 PBDEs 总浓度高达 2 720~4 250 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}\text{DW}^{[1]}$ 。土壤的 PBDEs 可被动植物吸收利用^[2-3],是其迁移进入陆生生态系统的重要途径之一,因此研究土壤中 PBDEs 的生物可利用性具有重要意义。土壤中有有机污染物的生物可利用性表征方法主要有两类:一类是化学萃取法,该类方法以污染物总量表示其生物可利用性部分。大量研究表明,进入土壤中的有机污染物通过与土壤有机质发生相互作用,一部分污染物被锁定,其生物可利用性降低^[4-6],因此总量表征法会过高估计土壤中污染物的环境风险。另一类方法是

收稿日期:2010-04-20

基金项目:国家自然科学基金(20677032, 20637030, 20877044);教育部博士点基金(20070055031);科技部水专项基金(2008ZX07526-003);科技部国际合作项目(2009DFA91910);教育部新世纪人才计划

作者简介:梁贤伟(1981—),男,安徽宿州人,在读博士,主要从事 POPs 环境行为研究。E-mail:liangxianwei@mail.nankai.edu.cn

通讯作者:祝凌燕 E-mail:zhuly@nankai.edu.cn

通过生物暴露试验确定从土壤进入到生物体内污染物的量以获得生物富集因子,以此来表示该污染物的生物可利用性。该方法虽然克服了第一类方法的缺陷,但耗时费力,试验周期较长。

近年来,模拟生物法逐渐被用于生物可利用性,如被动式采样器(SPMDs)、固相微萃取(SPME)等方法^[7-9]。本研究利用 Tenax 作为萃取剂,将萃取结果与蚯蚓暴露试验进行比较,以考查 Tenax 萃取方法表征土壤中 PBDEs 生物可利用性的可行性,并探讨 PBDEs 的性质对其生物可利用性的影响。

1 材料与方法

1.1 试验材料

试验土壤采自天津市以东约 20 km 处的中心庄农田。取表层深度小于 20 cm 土壤,自然风干后过 60 目筛。土壤 pH 值为 8.1,重铬酸钾氧化法测得有机碳含量为 1.68%。赤子爱胜蚓(*Eisenia foetida*)由天津贾立明蚯蚓养殖场捐赠,驯养 3 周后选择体重在 0.3 g 以上的个体作为受试生物,其平均脂肪含量为 1.38% (湿重)。

试验所用商业多溴联苯醚产品 DE-71 和 DE-79 购自 Great Lake Chemical Corporation (West Lafayette, IN, USA); 3,3',4,4'-四溴联苯醚(BDE-77)、2,3',4,4',5-五溴联苯醚(BDE-118)以及包含 14 种 PBDEs 同系物的混合标样(COC standard)购自 Accus-standard Inc. (New Haven, CT, USA); Tenax TA (60~80 目)购自 Buchem B.V. (Gelderland, Netherlands)。使用前分别用丙酮,丙酮:正己烷(1:1/V:V),正己烷依次索式萃取 24 h,萃取后保存于丙酮溶液中,使用前 200 °C 烘干 2 h。

正己烷、二氯甲烷、丙酮购于天津市康科德科技有限公司,均为色谱纯;无水 Na₂SO₄ 及中性层析氧化铝购自天津市北方天医化学试剂厂,使用前用正己

烷:丙酮(1:1/V:V)为萃取液,索式提取 24 h,待溶剂挥发后,在 400 °C 下活化 6 h。

1.2 试验设计与方法

向少量土壤中加入 DE-71 和 DE-79 正己烷溶液(10 mg·L⁻¹),待溶剂完全挥发后将该部分土壤逐步与大量土壤混合,最终得到 5 个浓度级别的染毒土壤,实验室条件下放置 1 周后使用。测定各级别染毒土壤中 PBDEs 同系物浓度,结果见表 1。

1.2.1 Tenax 萃取试验

取 1.5 g 染毒土壤置于 40 mL 螺口棕色样品瓶中,然后加 0.25 g Tenax 和 40 mL 去离子水,瓶口密封后在转盘上旋转混匀 6 h,3 000 r·min⁻¹ 离心 30 min,分离 Tenax。

1.2.2 蚯蚓富集试验

将驯化的蚯蚓置于洁净滤纸上清肠 24 h,清洗干净,然后向每个盛有干重 100 g 染毒土壤(加水至 70% 最大含水率)的烧杯中投放 10 条蚯蚓,保持恒定湿度培养 24 d。每个浓度组设 3 个平行样品。培养结束后取出蚯蚓,清肠 24 h,清洗干净,冷冻干燥。

1.3 样品处理及测定

考虑到生物样品的复杂性,为完全萃取蚯蚓样品中所含 PBDEs,在处理蚯蚓样品时采用索式萃取。简单过程如下:冷冻干燥后的蚯蚓经研磨后包于洁净滤纸中,加 5 ng 回收率指示物 BDE-77,以 200 mL 正己烷/丙酮(1:1/V:V)溶剂萃取 24 h 后,萃取液浓缩至 4 mL,取 1 mL 用于重量法测定脂肪含量,剩余样品氮吹浓缩至 1~2 mL,向浓缩液中加入 4 mL 浓 H₂SO₄,然后以 3 800 r·min⁻¹ 离心 10 min,将上层有机相转移至洁净试管中,向剩余浓 H₂SO₄ 中加入 2 mL 正己烷混匀后离心,转移上层有机相,重复该过程两次,合并有机相,氮吹浓缩至 1 mL,过中性氧化铝层析柱,先后分别用 8 mL 正己烷及 8 mL 正己烷:二氯甲烷(3:2/V:V)洗脱液洗脱,收集第二部分洗脱液,将溶剂转换成正

表 1 各染毒土壤中 PBDEs 同系物浓度(ng·g⁻¹)

Table 1 Concentration of PBDE congeners in different spiked levels in soil(ng·g⁻¹)

同系物	浓度 1	浓度 2	浓度 3	浓度 4	浓度 5
BDE-47	2.04±0.001	11.70±0.52	22.83±0.76	63.75±10.21	117.0±0.62
BDE-100	0.65±0.01	3.18±0.39	5.79±0.13	17.25±3.40	31.64±0.069
BDE-99	2.23±0.20	15.04±1.36	28.83±0.53	86.42±16.40	157.5±0.94
BDE-154	0.17±0.24	2.07±0.68	3.02±0.09	8.81±1.60	16.02±0.11
BDE-153	0.76±0.01	4.54±0.48	7.97±0.14	25.23±4.38	45.61±0.20
BDE-183	3.40±0.89	23.07±2.11	40.99±0.30	134.2±18.89	242.9±2.90
ΣBDE	9.25±0.94	59.61±5.54	109.4±1.95	335.6±54.88	610.6±4.21

己烷后,氮吹定容至 1 mL,加入 5 ng 内标物 BDE-118,待测。

有文献报道超声萃取完全可以适用于土壤中 PBDEs 的萃取^[10],因此本试验对土壤样品及 Tenax 样品采用超声萃取,为保证数据的准确性,萃取前向样品中加入回收率指示物。简单过程如下:向样品中加入 5 ng 回收率指示物 BDE-77,用 40 mL 正己烷/丙酮(1:1/V:V)溶液萃取 1 h,离心移去有机相后,重复萃取 3 次,合并萃取液,旋转蒸发浓缩至大约 10 mL 后转移至试管中,氮吹浓缩至 1~2 mL,后续步骤与蚯蚓样品处理方法相同,省去脂肪含量测定步骤。

PBDEs 用 Agilent 7890A GC-5975C MS 测定,测定方法参考刘印平等的研究^[11]。

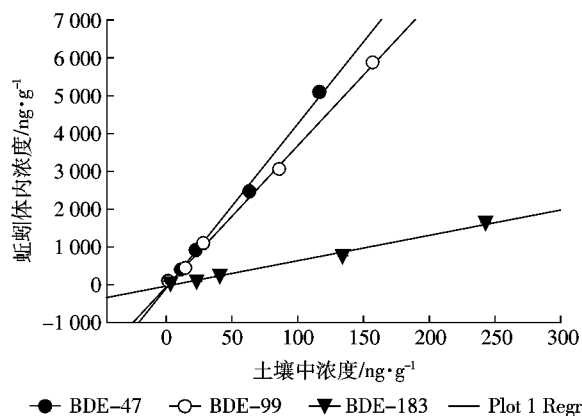
1.4 质量控制及质量保证

试验中,所有样品均设 3 个平行,萃取前向样品中添加 BDE-77 作为方法回收率指示物;通过对样品中 PBDEs 出峰保留时间与标样中出峰保留时间比对确定样品中的目标污染物,保留时间相差不超过 0.01 min;测定过程中随机测定标准样品,溶剂空白样品。样品中目标污染物采用内标法定量。溶剂空白样品中无 PBDEs 检出,蚯蚓样品中回收率指示物回收率为 $(91.45 \pm 29.66)\%$,土壤样品中回收率指示物回收率为 $(94.7 \pm 26.6)\%$ 。

2 试验结果

2.1 蚯蚓富集试验

试验过程中不对蚯蚓进行喂食,试验结束后蚯蚓平均体重有所下降,但与对照组相比没有明显差别。测定蚯蚓体内 PBDEs 各同系物浓度,发现其随土壤中浓度升高而升高,见图 1。



由图 1 可见,蚯蚓体内各个同系物的浓度与其在土壤中的浓度有良好的线性相关性, $R^2 > 0.97$ 。土壤中 PBDEs 进入蚯蚓体内的途径包括吞食土壤和体表接触,两种接触途径对蚯蚓体内同系物浓度的贡献比例尚无法确定。但据报道,蚯蚓每日摄食土壤量是其体重的 0.5 倍以上^[12],因此吞食土壤可能是蚯蚓摄取污染物的重要途径。Belfroid 等的研究表明,当有机物的 $\lg K_{ow} > 5$,吞食土壤成为蚯蚓摄取有机污染物的主要途径^[13]。蚯蚓体内浓度与土壤浓度呈线性关系,表明蚯蚓富集 PBDEs 是一个与暴露浓度有关的平衡分配过程。Sellström 等曾报道蚯蚓体内 PBDEs 各同系物浓度随土壤中浓度升高而升高^[3],与本研究结果一致。

根据生物富集因子定义将蚯蚓体内和土壤中 PBDEs 浓度分别对蚯蚓脂肪含量及土壤有机质含量进行归一,得到蚯蚓对土壤中各同系物的生物富集因子 $BSAF$ 。

$$BSAF = \frac{C_E / Lip}{C_S / OC} = \frac{C_E}{C_S} \times \frac{OC}{Lip} \quad (1)$$

式中: C_E 、 C_S 分别表示同系物在蚯蚓体内及土壤中浓度; Lip 为蚯蚓脂肪含量; OC 为土壤有机碳含量。 $BSAF$ 值结果见表 2。

表 2 PBDEs 同系物的 K_{ST} 值、 $TSAF_6$ 值、 $BSAF$ 值及 K_{ST} 对应 R^2 值
Table 2 The $TSAF_6$, $BSAF$ s, K_{ST} s and R^2 values for K_{ST} of PBDEs

同系物	$\lg K_{ow}$ 值	K_{ST} 值	R^2 值	$TSAF_6$ 值	$BSAF$ 值
BDE-47	6.810 0	0.385 3	0.972 2	22.93	5.11
BDE-99	7.320 0	0.226 3	0.971 5	13.47	4.45
BDE-100	7.240 0	0.241 9	0.978 8	14.39	4.88
BDE-154	7.820 0	0.126 4	0.970 1	7.52	2.52
BDE-153	7.900 0	0.104 8	0.975 5	6.23	2.58
BDE-183	8.270 0	0.046 7	0.981 1	2.77	0.88

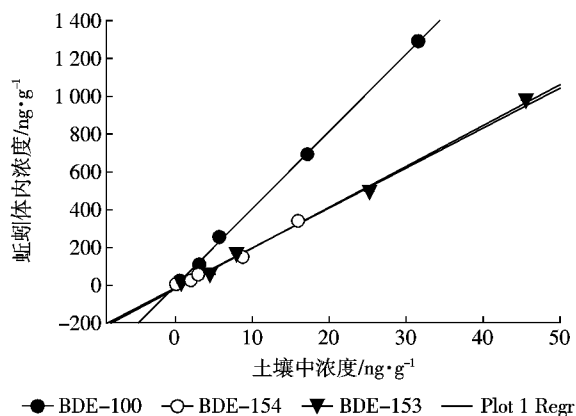


图 1 蚯蚓体内 PBDEs 浓度与土壤中浓度的关系

Figure 1 Relationship between the concentrations of PBDEs in earthworms and in soil

2.2 Tenax 6 h 萃取

在本研究中,将 Tenax 萃取出的 PBDEs 质量对土壤质量进行归一,定义为 Tenax 萃出浓度 C_T ,即

$$C_T = M_P / M_S \quad (2)$$

式中: C_T 为各同系物的 Tenax 萃出浓度; M_P 为样品中各同系物被 Tenax 萃取出的质量; M_S 为土壤质量,结果见图 2。可以看出,各个同系物的 Tenax 萃出浓度 C_T 与其土壤浓度有良好的相关性。Tenax 萃出浓度与土壤浓度可用线性方程表示为:

$$C_T = K_{ST} \times C_S + B \quad (3)$$

式中: C_S 表示各同系物的土壤浓度, B 为常数。方程斜率 K_{ST} 为 Tenax 萃取 6 h 的萃出浓度与土壤中对同系物浓度的比值,具体结果见表 2。由于 6 h Tenax 萃取可以有效萃出土壤中污染物的快解吸部分^[14],因此这一比值表明了土壤中 PBDEs 快解吸部分占对应同系物总浓度的比例。在 Agustina De La Cal 等发表的关于 Tenax 萃取 PBDEs 以及 DDXs 的文章中,将 6 h Tenax 萃出的污染量与土壤中对同系物总量进行对比,所得比值以 F_6 表示^[15],其含义与本研究中的 K_{ST} 值一致。本研究所得到的 K_{ST} 值与上述报道中所列 F_6 值相当^[15]。

在 Tenax 萃取 PBDEs 的整个过程中,同系物先从土壤解吸进入水相,由于具有较高的 $\lg K_{ow}$ 值,水相中的 PBDEs 迅速被 Tenax 捕获,水-土壤分配平衡被破坏,进而使得 PBDEs 不断从土壤解吸进入水相,然后又不断被 Tenax 所捕获,整个过程近似各同系物从土壤向 Tenax 分配,因而各同系物的 Tenax 萃出浓度会随土壤浓度的升高而升高。这与陶玉强等利用三油酸甘油-醋酸纤维素复合膜评价土壤中多环芳烃的生

物可利用性研究结果相似^[16]。

考虑到土壤有机质对 Tenax 萃取的影响,将不同同系物的 K_{ST} 值对土壤有机碳含量归一得到 Tenax 萃取 6 h 富集因子 $TSAF_6$,即:

$$TSAF_6 = K_{ST} / OC \quad (4)$$

式中: OC 表示土壤有机碳含量, $TSAF_6$ 结果见表 2。

3 讨论

蚯蚓富集试验中,各同系物对受试生物 $BSAF$ 值在 0.88~5.11 之间,其中 BDE-183 的 $BSAF$ 值最小为 0.88 ± 0.09 ,BDE-47 的 $BSAF$ 值最大为 5.11 ± 0.79 ,与 Sellström 等报道的结果相似^[3]。各同系物的 $BSAF$ 值与 PBDEs 性质有关,图 3 显示了 $BSAF$ 与 $\lg K_{ow}$ 之间的关系,可以看出,随苯环上溴原子取代数增加及 $\lg K_{ow}$ 值增大,同系物的 $BSAF$ 值减小,这与 Sellström 等报道的结果一致^[3]。Wang 等对渤海贝类的生物富集调查中也得到了相似的研究结果^[17]。导致这一结果的原因可能有两个:一方面,随苯环上溴原子取代数的增加,同系物分子体积增大,6 种同系物中,溴原子取代数最少的 BDE-47 分子体积最小,而溴原子取代数最多的 BDE-183 分子体积最大。分子体积增大,导致分子穿越生物细胞膜能力降低,致使生物对该同系物吸收能力降低。另一方面,随溴原子数取代数的增加, $\lg K_{ow}$ 值增大,而 $\lg K_{ow}$ 值表征了一种物质向有机相中分配迁移的能力, $\lg K_{ow}$ 值越大越倾向于分配在有机相中并紧密结合。Gouin 和 Harner 模拟了 PBDEs 在环境中的归宿,认为进入到环境中的 PBDEs 随 $\lg K_{ow}$ 值的升高,同系物更容易进入到环境有机相中并与之紧密结合^[18],因此很难从土壤有机质中解吸下来,其

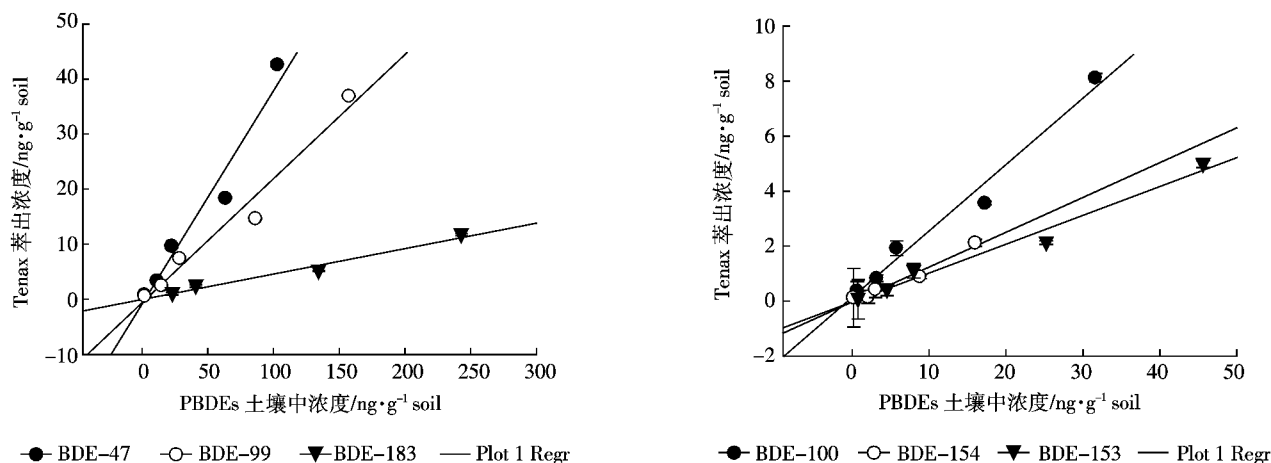


图2 Tenax 萃出 PBDEs 浓度随土壤中浓度变化关系

Figure 2 The relationship between the concentrations of PBDEs extracted by Tenax and their concentrations in soil

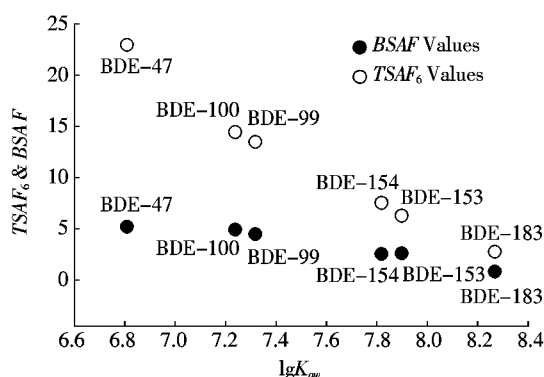


图3 PBDEs 在蚯蚓体内的 $BSAF$ 值、 $TSAF_6$ 值与 lgK_{ow} 之间的关系

Figure 3 Relationship between the $BSAF$ s and $TSAF_6$ of PBDEs in earthworms and their lgK_{ow} s

生物可利用性也大大降低。

图3同样表明 $TSAF_6$ 值随同系物 lgK_{ow} 值的增大而减小。这主要是由于随 lgK_{ow} 值的升高,同系物更容易进入到土壤颗粒中,与土壤有机质结合更加紧密,其解吸进入水相的阻力增大,进而减少了其在 Tenax 上的富集。另外, $TSAF_6$ 值还明显受同系物其他理化性质影响: BDE-100 与 BDE-99 具有相同的溴原子取代数,两者溶解度大小关系与 $TSAF_6$ 值大小关系一致; BDE-154 与 BDE-153 具有相同的溴原子取代数,溶解度也相同,但 BDE-154 的 $TSAF_6$ 值大于 BDE-153,这与两者蒸汽压大小关系相同^[19]。因此, Tenax 萃取能够很好地反映出 PBDEs 理化性质的微小差别。

土壤颗粒上污染物可分为快解吸、慢解吸和极慢解吸部分,快解吸部分容易解吸进入到水相中,因而易于被生物吸收富集。其他两部分虽然可能占污染物总含量比例较大,但由于其不易解吸,因此不易被生物吸收利用。许多研究表明,6 h Tenax 萃取能够有效萃取出土壤中疏水性有机污染物的快解吸部分^[20],因此用 6 h Tenax 萃取结果可以表征或预测土壤中某种污染物的生物可利用性。

本研究中 Tenax 萃取浓度与蚯蚓生物富集浓度均随土壤中污染物浓度的升高而升高, $TSAF_6$ 值与其 $BSAF$ 值受相同因素影响,且变化趋势一致,这说明用 Tenax 萃取可以表征土壤中 PBDEs 的生物可利用性。图4显示了 $TSAF_6$ 值与对应 $BSAF$ 值之间的相互关系,可将 $TSAF_6$ 值与 $BSAF$ 值用下述方程进行拟合 (SigmaPlot):

$$BSAF = a \times TSAF_6 \quad (R=0.974) \quad (5)$$

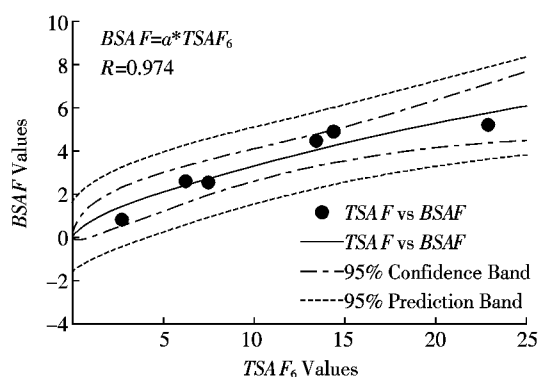


图4 $BSAF$ 值与 $TSAF_6$ 值之间的关系

Figure 4 The correlation between $TSAF$ values and $BSAF$ values

本研究成果均在 95% 置信区间内,表明这一方程可以很好地表示二者之间的关系。

目前关于土壤中 PBDEs 生物可以利用的基础数据仍然十分有限,因此在评价受 PBDEs 污染的环境土壤时,可以通过测定土壤中各种同系物的 $TSAF_6$ 值来快速预测其对蚯蚓的 $BSAF$ 值,为环境风险评价提供依据。

4 结论

本研究将 Tenax 6 h 萃取试验结果与蚯蚓暴露 24 d 试验结果进行比较,研究 Tenax 萃取方法表征土壤中 PBDEs 生物可利用的可行性。研究表明, Tenax 在 6 h 内能够有效萃取出土壤中 PBDEs,单位土壤中被 Tenax 萃取出的 PBDEs 质量随土壤中 PBDEs 含量的增加而增加,随各同系物 lgK_{ow} 值的增加而降低。Tenax 萃取结果与蚯蚓暴露生物试验结果具有很好的相关性,因此,6 h Tenax 萃取法能够有效用于表征土壤中 PBDEs 的生物可利用性,并可以用于快速预测土壤中 PBDEs 同系物对蚯蚓的 $BSAF$ 值,为 PBDEs 污染的环境风险评价提供依据。

参考文献:

- [1] Leung A O W, Luksemburg W J, Wong A S, et al. Spatial distribution of polybrominated diphenyl ethers and polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans in soil and combusted residue at Guiyu, an electronic waste recycling site in southeast China[J]. *Environmental Science & Technology*, 2007, 41: 2730-2737.
- [2] Mueller K E, Mueller-Spitz S R, Henry H F, et al. Fate of pentabrominated diphenyl ethers in soil: Abiotic sorption, plant uptake, and the impact of interspecific plant interactions[J]. *Environmental Science & Technology*, 2006, 40: 6662-6667.

- [3] Sellstrom U, de Wit C A, Lundgren N, et al. Effect of sewage-sludge application on concentrations of higher-brominated diphenyl ethers in soils and earthworms[J]. *Environmental Science & Technology*, 2005, 39:9064-9070.
- [4] Gevaio B, Mordaunt C, Semple K T, et al. Bioavailability of nonextractable (bound) pesticide residues to earthworms[J]. *Environmental Science & Technology*, 2001, 35:501-507.
- [5] Barraclough D, Kearney T, Croxford A. Bound residues: Environmental solution or future problem?[J]. *Environmental Pollution*, 2005, 133:85-89.
- [6] Gevaio B, Semple K T, Jones K C. Bound pesticide residues in soils: A review[J]. *Environmental Pollution*, 2000, 108:3-14.
- [7] de la Cal A, Eljarrat E, Grotenhuis T, et al. TENAX[®] extraction as a tool to evaluate the availability of polybrominated diphenyl ethers DDT, and DDT metabolites in sediments[J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2008, 27:1250-1256.
- [8] Oleszczuk P. The Tenax fraction of PAHs relates to effects in sewage sludges[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2009, 72:1320-1325.
- [9] Leppäen M T, Kukkonen J V K. Evaluating the role of desorption in bioavailability of sediment-associated contaminants using oligochaetes, semipermeable membrane devices and Tenax extraction[J]. *Environmental Pollution*, 2006, 140:150-163.
- [10] Sánchez-Brunete C, Miguel E, Tadeo J L. Determination of polybrominated diphenyl ethers in soil by ultrasonic assisted extraction and gas chromatography mass spectrometry [J]. *Talanta*, 2006, 70:1051-1056.
- [11] 刘印平, 彭代, 李敬光, 等. 气相色谱-负化学质谱快速测定母乳中的多溴联苯醚[J]. 色谱, 2008, 26:687-691.
LIU Yin-ping, PENG Dai, LI Jing-guang, et al. Fast determination of polybrominated diphenyl ethers in human milk using gas chromatography-negative chemical ionization/mass spectrometry[J]. *Chinese Journal of Chromatography*, 2008, 26:687-691.
- [12] 李典友, 潘根兴, 向昌国, 等. 土壤中蚯蚓资源的开发应用研究及展望[J]. 农业资源与环境科学, 2005, 21:340-347.
LI Dian-you, PAN Gen-xing, XIANG Chang-guo, et al. Study and progress on exploitability and application of earthworm resource in soils [J]. *Chinese Agricultural Science Bulletin*, 2005, 21:340-347.
- [13] Belfroid A C, Seinen W, Gestel K C A M v, et al. Modelling the accumulation of hydrophobic organic chemicals in earthworms-application of the equilibrium partitioning theory[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 1995, 2:5-15.
- [14] Trimble T A, You J, Lydy M J. Bioavailability of PCBs from field-collected sediments: Application of Tenax extraction and matrix-SPME techniques[J]. *Chemosphere*, 2008, 71:337-344.
- [15] de la Cal A, Eljarrat E, Grotenhuis T, et al. Tenax[®] extraction as a tool to evaluate the availability of polybrominated diphenyl ethers, DDT, and DDT metabolites in sediments[J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2008, 27:1250-1256.
- [16] Tao Y, Zhang S, Wang Z, et al. Predicting bioavailability of PAHs in field-contaminated soils by passive sampling with triolein embedded cellulose acetate membranes[J]. *Environmental Pollution*, 2009, 157:545-551.
- [17] Wang Z, Ma X, Lin Z, et al. Congener specific distributions of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in sediment and mussel (*Mytilus edulis*) of the Bo Sea, China[J]. *Chemosphere*, 2009, 74:896-901.
- [18] Gouin T, Harner T. Modelling the environmental fate of the polybrominated diphenyl ethers[J]. *Environment International*, 2003, 29:717-724.
- [19] Tittlemier S A, Halldorsom T, Stern G A, et al. Vapor pressures, aqueous solubilities, and henry's law constants of some brominated flame retardants[J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2002, 21:1804-1810.
- [20] Oleszczuk P. Application of three methods used for the evaluation of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) bioaccessibility for sewage sludge composting[J]. *Bioresource Technology*, 2009, 100:413-420.