

土壤中多氯联苯的生物有效性及其影响机制研究^①

王静婷^{1,2}, 谷成刚¹, 叶茂¹, 魏海江¹, 宋洋¹, 卞永荣¹, 蒋新^{1,2*}

(1 土壤与农业可持续发展国家重点实验室(中国科学院南京土壤研究所), 南京 210008; 2 中国科学院大学, 北京 100049)

摘要:多氯联苯(PCBs)属于环境中广泛存在的持久性有机污染物(POPs), 威胁生态系统安全与人体健康。为评价典型土壤中 PCBs 的生态风险, 揭示其生物有效性以及影响生物有效性的分子机制将具有重要科学意义。本文以赤子爱胜蚓(*Eisenia fetida*)为土壤模式生物, 模拟土壤中 6 种典型 PCBs 化合物(PCB-18、PCB-20、PCB-28、PCB-101、PCB-105、PCB-114)的富集动力学过程, 并分析了蚯蚓吸收累积对土壤中 PCBs 总量的影响。结果表明, 对于 PCB-18、PCB-20 和 PCB-28, 蚯蚓富集 15 天能够达到动力学过程的近平衡状态, 而 PCB-101、PCB-105 和 PCB-114 则在 30 天达到近平衡状态, 这可能是由于分子体积增大致使 PCBs 自由穿越生物膜并为生物体有机脂相富集的过程受到一定程度的限制, 吸收速率变慢。PCBs 生物有效性与典型分子性质(α 、 K_{ow})之间高度线性相关, 从微观层面上揭示了影响生物有效性的分子机制, 进一步表明 PCBs 分子体积、分子极化率及其疏水作用是影响生物有效性的主要因子, 为典型土壤中 PCBs 污染物的生态风险预测与评价提供科学依据。

关键词:多氯联苯; 生物有效性; 富集动力学过程; 分子性质; 影响机制

中图分类号: X53

多氯联苯(PCBs)是一类环境中广泛存在的持久性有机污染物(POPs)。据估计, 由于人类在 20 世纪的大量生产和施用, 全球 PCBs 产量的 30% 已经进入了环境, 不仅加重污染负荷, 还通过生物链浓缩、放大而严重危害生态安全与人体健康^[1-2]。土壤被认为是 PCBs 最大的库和汇^[3]; 研究指出, 近年来我国沿海大部分地区的大田耕地土壤中持久性有毒有害物质大量积累, 2000 年太湖流域农田土壤中, 15 种 PCBs 同系物检出率为 100%^[4]。因此, 有关 PCBs 的环境污染问题已经引起了人们的广泛关注。

PCBs 进入土壤后首先吸附在土壤大孔隙及各种无机颗粒表面, 再逐渐分配进入土壤有机质内或扩散到微生物无法进入的极小孔隙中。研究表明, 只有有机污染物在土壤环境中的有效态部分, 才可能到达生物受体的毒性作用部位(STA)而诱发一系列的生物效应^[5], 在风险评价体系中以污染物的表观总浓度或全量为基准, 往往会过高估计生态风险^[1]。因此, 开展典型 PCBs 类物质的生物有效性研究, 将有助于发展和完善适宜的土壤生态风险评价体系, 减少污染土壤

修复的盲目性。Semple 等^[6]认为, 生物有效性是一定时间内, 化学物质从环境介质中穿过细胞膜进入生物体内的量。生物有效性的评价方法包括化学和生物方法, 化学方法关注于采用一系列化学溶剂在特定条件下提取土壤中的污染物, 通常可能会高估了污染物的生物有效性; 相反, 生物测试, 如蚯蚓在污染土壤环境中的暴露是评价有机污染物生物有效性的最直接方法^[7]。

目前, 关于 PCBs 生物有效性的总体研究相对较少, 部分集中于化学评估方法以及土壤有机质含量等外部因素对生物有效性的影响方面^[8], 而 PCBs 生物有效性的生物评估及其分子性质的影响研究, 还相对薄弱。本文以赤子爱胜蚓(*Eisenia fetida*)为土壤模式生物, 模拟土壤中典型 PCBs 化合物的富集动力学过程, 判断富集动力学过程的近平衡状态, 并以 PCBs 生物有效性与其分子性质的相关关系分析, 从微观层面揭示了影响生物有效性的分子机制, 为典型土壤中 PCBs 污染物的潜在生态风险预测与评价提供科学依据。

基金项目: 国家自然科学基金项目(41001335, 41030531), 江苏省自然科学基金项目(BK2011886)和中国科学院南京土壤研究所知识创新工程领域前沿项目(ISSASIP1108/122011151432008)资助。

* 通讯作者(jiangxin@issas.ac.cn)

作者简介: 王静婷(1988—), 女, 山东烟台人, 硕士研究生, 主要研究方向为土壤中多氯联苯的生物有效性及其影响机制。E-mail: jtwang@issas.ac.cn

1 材料与方法

1.1 供试材料

供试土样采自江苏省南京市句容林场。取表层深度 20 cm 以内的土壤，以布袋封装带回实验室后，进行自然避光风干，研磨过 2 mm 筛，混合均匀后，

4℃ 保藏备用。经测定，供试土样基本理化性质如表 1 所示，土壤 pH 为 7.54，有机质含量达 18.29 g/kg，全氮 1.86 g/kg，碱解氮 133 mg/kg，全磷 0.48 g/kg，速效磷 9.96 mg/kg，全钾 16.53 g/kg，速效钾 113.40 mg/kg；颗粒组成分析表明，砂粒含量为 198.0 g/kg，粉砂含量为 668.0 g/kg，黏粒含量为 134.0 g/kg。

表 1 土壤基本理化性质
Table 1 Physico-chemical properties of soil

pH	有机碳 (g/kg)	全氮 (g/kg)	全磷 (g/kg)	全钾 (g/kg)	碱解氮 (mg/kg)	速效磷 (mg/kg)	速效钾 (mg/kg)	颗粒组成(美国制, g/kg)			质地 名称
								2~0.05mm	0.05~0.002mm	<0.002mm	
7.54	18.29	1.86	0.48	16.53	133.00	9.96	113.40	198.0	668.0	134.0	粉砂 壤土

试验所用 PCBs 单标试剂，包括 2,2',5-三氯联苯(PCB-18)、2,3,3'-三氯联苯(PCB-20)、2,4,4'-三氯联苯(PCB-28)、2,2',4,5,5'-五氯联苯(PCB-101)、2,3,3',4,4'-五氯联苯(PCB-105)和 2,3,4,4',5-五氯联苯(PCB-114)，以及六溴联苯均购自德国 Dr. Ehrensorfer 公司，纯度为 97.0%~99.5%。试验所需丙酮、正己烷、二氯甲烷等有机溶剂均为分析纯，购自国药集团化学试剂有限公司；无水硫酸钠为分析纯，使用前 105℃ 烘烤 12 h 后，置于干燥器中备用；弗罗里硅土(60~100 目)为色谱纯；硅胶(100~200 目)225℃ 烘干 12 h，加 5% 的水，混匀平衡过夜后加 2/3 的浓硫酸(质量比)，置于干燥器中备用。

1.2 试验设计与方法

取一定量的 PCBs 丙酮溶液，加入到 10 g(过 0.25 mm 筛，烘干)土壤中充分搅拌，待丙酮全部挥发后将其转移至装有 190 g 土壤的烧杯中搅拌混匀，使土壤中 PCBs 单体化合物浓度均达到 100 μg/kg；静置 48 h，使 PCBs 与土壤混合均匀。调整土壤含水率为 28%，用铝箔封口，避光培养 30 天备用。

1.2.1 蚯蚓富集实验 赤子爱胜蚓(*Eisenia foetida*)购于南京大厂蚯蚓养殖厂。实验前，所有蚯蚓在供试土壤中至少驯化 14 天，挑选大小相近、有明显的环带、个体湿重在 (0.3±0.1) g 的赤子爱胜蚓在底部垫有湿润滤纸的培养皿中清肠 48 h，每个装有 200 g 污染土的烧杯中放入 10 条。调节土壤含水率至 40%，铝箔封口、打孔，(22±1)℃下避光培养，每个样品设 3 个平行。于第 1、5、10、15、20、30 天后将蚯蚓从土壤中取出(每个时间点取出的蚯蚓 8 条用于测定 PCBs 含量、2 条用于测定脂含量)，去离子水洗净后清肠 48 h，冷冻干燥保存。

1.2.2 蚯蚓脂含量的分析测定 将冷冻干燥的蚯蚓与 3 倍重量的石英砂和 5 g 无水硫酸钠混合充分后研磨，加入 10 ml 甲醇/三氯甲烷作为助溶剂超声降解

1 min，平衡离心 4 h 后回收悬浮液，重复前两步并合并悬浮液。加入 5 ml 水去除蛋白质，提取物 50℃ 烘干后称重计量^[9]。

1.2.3 土壤与蚯蚓 PCBs 含量的分析测定 将土样与 3 g 硅藻土拌匀后装入萃取池中，采用加速溶剂萃取仪(ASE)提取。提取液经旋转蒸发浓缩至 1 ml 后过固相萃取柱(SPE)纯化，SPE 柱由下至上依次填入无水硫酸钠、磺化硅胶、弗罗里硅土、无水硫酸钠，压实，用 25 ml 正己烷/二氯甲烷(9:1)淋洗，收集洗脱液再次浓缩至 2 ml，定容并转移至 GC 自动进样瓶中^[10]。

将冷冻干燥的蚯蚓与 3 倍重量的石英砂和 5 g 无水硫酸钠混合充分后研磨，ASE 提取，提取条件同土壤样。提取液经旋转蒸发浓缩至 1 ml 后过 SPE 柱纯化，SPE 柱由下至上依次填入无水硫酸钠、磺化硅胶、氧化铝、无水硫酸钠，压实，用 25 ml 正己烷/二氯甲烷(9:1)淋洗，收集洗脱液再次浓缩至<2 ml，定容至 2 ml 并转移至 GC 自动进样瓶中^[10]。

以 Agilent 7890A-ECD 对 PCBs 含量进行分析测定，选择 DB-5 毛细管色谱柱(30.0 m×320 μm×0.25 μm)，进样口温度为 225℃，检测器温度 300℃。程序升温的起始温度为 160℃，保持 2 min，以 5℃/min 升至 290℃，保持 1 min。载气为 N₂，采用不分流进样，进样量 1 μl。

萃取前向样品中添加六溴联苯标样作为方法回收率指示物，土壤中 PCBs 的回收率在 94%~128%，蚯蚓中 PCBs 的回收率在 115%~124%，满足蚯蚓吸收累积实验中 PCBs 的含量分析要求。测定过程中随机测定溶剂空白样品，无 PCBs 检出。

1.2.4 分子性质计算与统计分析 为了描述 PCBs 分子结构性质对其生物有效性的影响，本文采用 Chemoffice 9.0 等化学专业软件对 PCBs 分子的各种可能构象进行结构优化，并计算分子极化率(α)等性

质参数。试验数据统计分析以 SPSS 13.0 软件完成。

2 结果与分析

2.1 PCBs 富集过程拟合

为了描述疏水性有机污染物的生物有效性和污染物在蚯蚓体内的富集过程,研究者常采纳基于平衡分配理论(EPT)的单室模型(one-compartment model)进行描述,即 PCBs 在蚯蚓体内的吸收累积与消除过程均遵从一级动力学规律^[11]。根据 EPT 理论,生物有效性在很大程度上取决于污染物在土壤固相-土壤孔隙水-蚯蚓有机脂相之间的平衡分配,而未考虑污染物的食物摄取及其在生物体内的代谢转化过程。单室模型如下式:

$$dC_{worm}/dt = K_u \cdot C_{soil} - K_e \cdot C_{worm} \tag{1}$$

式中: K_u 为蚯蚓的吸收速率常数(d^{-1}); K_e 为蚯蚓的解吸速率常数(d^{-1}); C_{worm} 表示污染物在蚯蚓体内的浓度($\mu g/kg$),以蚯蚓单位脂含量计(干重); C_{soil} 表示污染物在土壤中的浓度($\mu g/kg$); t 表示土壤中蚯蚓富集污染物的时间(d)。

将蚯蚓富集前土壤中 PCBs 浓度与第 1、5、10、15、20、30 天后土壤中 PCBs 的残留浓度进行比较,如图 1 所示,发现富集前后土壤中 PCBs 的浓度变化不大;以单变量单因子方差分析(One-way ANOVA) ($\alpha = 0.01$)进一步表征(表 2),除 PCB-105 在 10 天吸收累积前后的浓度变化具有显著性差异外($P = 0.003$),其他两两比较的显著性因子 $P > 0.01$,表明土壤中

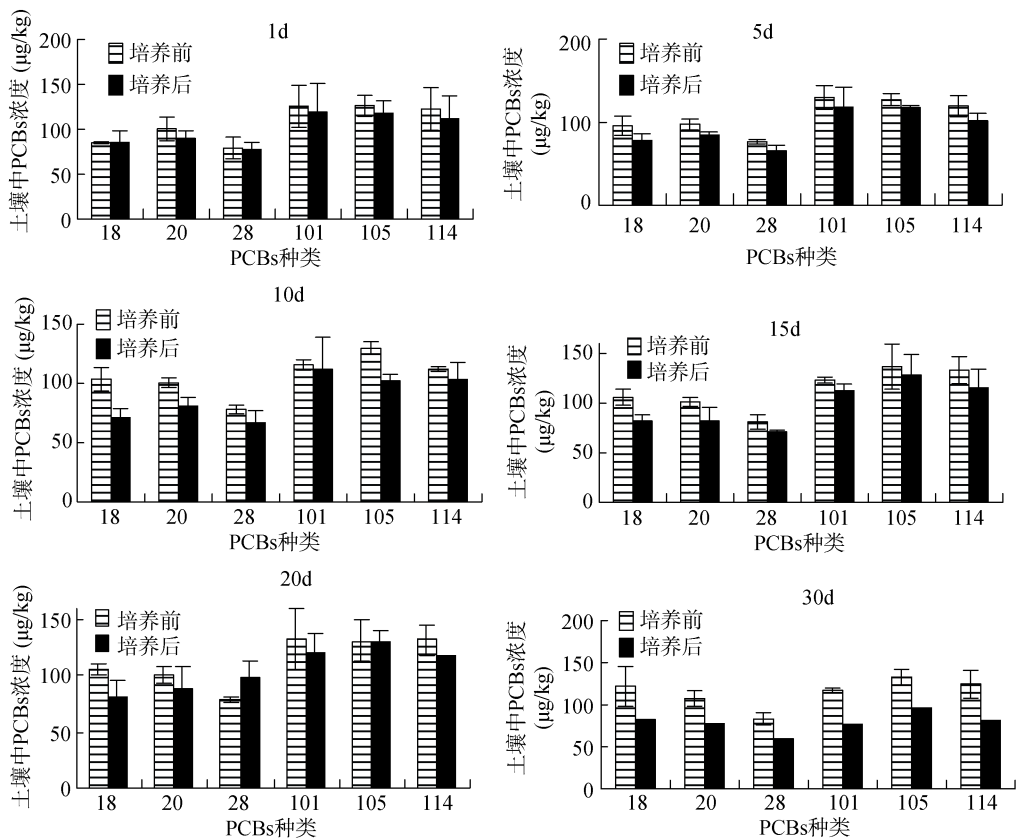


图 1 不同培养时间前后土壤中 PCBs 的浓度比较

Fig. 1 Comparison between PCBs concentrations under different culture time of earthworm in soil

表 2 蚯蚓富集的单因子方差分析 P 值比较

Table 2 Comparison of P values given by One-way ANOVA of accumulation of earthworm

同系物	显著性因子 P 值					
	1 d	5 d	10 d	15 d	20 d	30 d
PCB-18	0.957	0.097	0.011	0.015	0.074	0.034
PCB-20	0.316	0.044	0.015	0.081	0.415	0.018
PCB-28	0.840	0.055	0.144	0.083	0.098	0.040
PCB-101	0.790	0.517	0.834	0.069	0.624	0.012
PCB-105	0.475	0.088	0.003	0.362	0.260	0.017
PCB-114	0.613	0.118	0.351	0.254	0.041	0.018

PCBs 浓度在蚯蚓富集过程前后基本无显著性差异，蚯蚓富集对土壤中 PCBs 总量的影响可忽略；在实验设置的时间范围 0~30 天，土壤中 PCBs 的浓度 C_{soil} 保持不变。

基于 C_{soil} 、 K_u 和 K_e 在吸收累积过程中保持恒定，且蚯蚓体内初始浓度 $C_{\text{worm},0}=0$ ，式(1)由积分转化为式(2)：

$$C_{\text{worm}} = KC_{\text{soil}}(1 - \exp(-K_e \times t)) \tag{2}$$

式中： $K = \frac{K_u}{K_e}$ 。根据式(2)，以非线性最小二乘回归分析(NLR)方法对 PCBs 的富集动力学过程进行拟合，拟合曲线如图 2 所示。结合表 3，复相关系数

R^2 除 PCB-18(0.894)外均大于 0.9，表明单室模型能够较好地描述 PCBs 的富集动力学过程。PCBs 在土壤固相-土壤孔隙水-蚯蚓有机脂相之间的平衡分配在很大程度上决定了生物有效性，PCBs 在蚯蚓体内的富集主要受污染物从土壤有机质上的快速解吸、溶解于土壤孔隙水以及分子穿透生物膜并为生物体有机脂相吸附的动态传输过程影响。相较 PCB-18、PCB-20 和 PCB-28 化合物而言，PCB-101、PCB-105 和 PCB-114 分子的氯代程度提高，分子体积增大，疏水性增强，从而使其更容易被生物体有机脂相吸收累积，故造成解吸速率 K_e 降低，如表 3 所示。

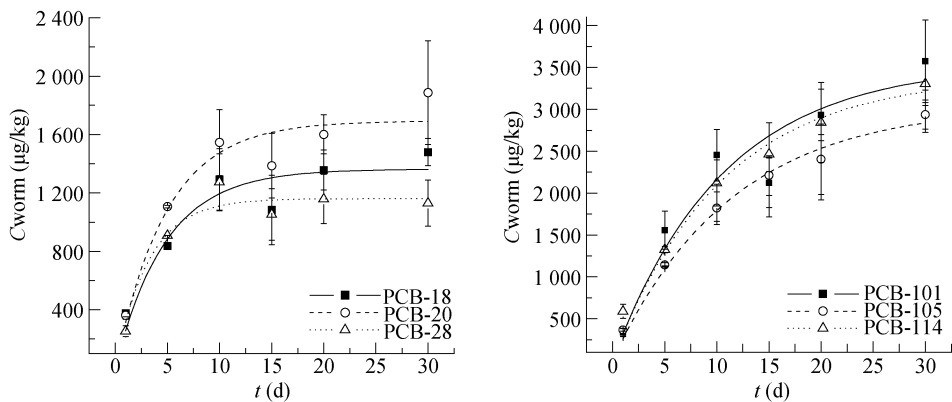


图 2 PCBs 富集动力学过程与拟合曲线
Fig. 2 Temporal course of accumulation of earthworm and fitting curves of PCBs

表 3 动力学过程拟合参数
Table 3 Fitting parameters of uptake kinetics

同系物	K_u	K_e	K	R^2
PCB-18	2.849	0.209	13.632	0.894
PCB-20	3.471	0.205	16.930	0.927
PCB-28	3.657	0.315	11.611	0.940
PCB-101	3.332	0.094	35.445	0.920
PCB-105	2.688	0.088	30.541	0.990
PCB-114	3.265	0.096	34.010	0.979

2.2 富集平衡状态与生物有效性

当蚯蚓对 PCBs 的吸收过程与消除过程达到动态平衡时，蚯蚓体内的 PCBs 含量即为理论最大平衡浓度。通过与理论最大平衡浓度的比较，研究者常以近平衡状态下的富集量作为有效态浓度用于生物有效性的评估。前人以陆正蚓(*L. Terrestris*)为模式生物的研究表明^[10-12]，对于 PCB-18、PCB-101、PCB-118、PCB-138 和 PCB-153，其在培养时间 15 天时的富集量能够达到平衡状态下理论最大平衡浓度的 80%~90% 以上，15 天的富集可作为整个动力学过程的近平衡状态。本研究分别以第 1、5、10、15、20、30

天的蚯蚓富集量与理论最大平衡浓度相比较，发现蚯蚓对 PCB-18、PCB-20 和 PCB-28 的富集量，在常温 15 天内能够达到理论最大平衡浓度的 80% 以上，15 天的富集可作为整个动力学过程的近平衡状态，这与前人有关部分 PCBs、酞酸酯等疏水性有机污染物的近平衡状态估算相一致^[10, 12-13]。但对于中等氯代程度的五氯联苯 PCB-101、PCB-105 和 PCB-114 而言，其 30 天的富集可作为整个动力学过程的近平衡状态。这可能是由于中等氯代程度的 PCBs，因分子体积增大而在一定程度上阻碍了由土壤孔隙水相到蚯蚓有机脂相间自由穿越生物膜的过程，使其吸收速率

常数 K_u 适度减小(由表 3, 相较 PCB-18、PCB-20 和 PCB-28 的平均吸收速率常数, 中等氯代程度的五氯联苯的平均吸收速率常数降低), 从而延缓整个富集动力学平衡过程。

土壤中 PCBs 生物有效性常采用生物富集因子 $BSAFs$ 来表示, 即:

$$BSAFs = C_{worm}^{max} / C_{soil} \quad (3)$$

其中: C_{worm}^{max} 为脂含量标准化后的蚯蚓最大富集量, C_{soil} 为有机碳标准化后的土壤 PCBs 含量。

当吸收累积过程达到平衡时, 将式(3)代入式(1)可发现, $BSAFs$ 在理论上等价于吸收速率常数 K_u 与解吸速率常数 K_e 的比值(K)。如表 3, 低氯代 PCBs 生物有效性 $BSAFs$ 大于 10, 与 Krauss 等^[10-14]以 *L. terrestris* 为模式生物的研究结果趋于一致; 中等氯代程度 PCBs 的生物有效性相对提高, 如 PCB-101 的 $BSAFs$ 高达 35.445, 这可能主要是由于分子体积和疏水性的提高, 导致其更容易被生物体有机脂相吸收累积。

2.3 生物有效性与分子性质的关系

如前所述, PCBs 的分子体积和疏水性在一定程度上影响其在土壤颗粒相-土壤孔隙水-蚯蚓有机脂相之间的平衡分配和动态传输过程, 因此, 探讨 PCBs 分子结构与理化性质对生物有效性的影响, 将有助于从微观层面进一步明晰生物有效性的分子机制, 对于生物有效性的科学评价具有重要意义。

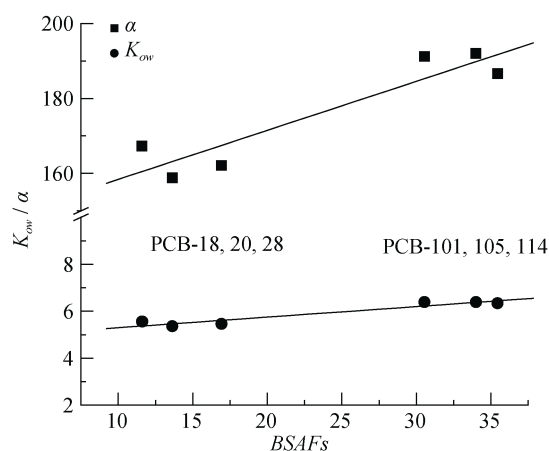


图 3 $BSAFs$ 与分子性质的线性相关关系

Fig. 3 Linear relationship between $BSAFs$ and molecular properties

基于 Chemoffice 9.0 等化学专业软件对 PCBs 的结构进行优化和参数表征, 利用与分子体积密切相关^[15]的分子极化率(α)和描述疏水性的辛醇-水分配系数(K_{ow} , 数据取自文献[16])作为关键参数来探讨其与生物有效性的相关关系(图 3)。极化率反映分子

结构中电子布局在外加电场或相邻分子电场影响下的变形性; 一般而言, 分子体积越大, 其整个电子分布越容易产生变形, 从而导致产生瞬时偶极或增大极性, 并使得发生瞬时偶极-瞬时偶极作用(色散作用)。因此, 由图 3 中 $BSAFs$ 与 α 的正相关关系($r = 0.929$)可以推断, PCB-101、PCB-105 和 PCB-114 分子生物有效性的增大, 源于其在蚯蚓有机脂相化合物的电场下分子变形性的加剧, 在一定程度上取决于分子色散作用的增强, 从而使得更容易被蚯蚓富集。相比之下, PCB-18、PCB-20 和 PCB-28 的分子体积小, 极化率低, 而色散作用也相对较弱, 从而使得生物有效性相对较小。辛醇-水分配系数是描述疏水性有机污染物的重要参数, K_{ow} 越大, 其疏水性越强; 同时, 分子体积越大, 其进入溶质而打破水分子有序结构的作用越大, 熵(ΔS)增加, 从而受热力学稳定性的变化影响, 自发聚集而发生疏水作用, 因此 K_{ow} 和分子体积、极化率也是紧密相关的, 图 3 中 $BSAFs$ 与 K_{ow} 的正相关关系($r = 0.957$)也验证了这一点。随着 PCB-101、PCB-105 和 PCB-114 分子体积增大, K_{ow} 增大, 易于促进 PCBs 由土壤孔隙水向蚯蚓有机体脂相的吸收累积, 导致生物有效性增加。因此, 在不考虑污染物在生物体内代谢转化过程的情况下, 分子性质与 $BSAFs$ 的相关关系, 进一步验证了分子体积、分子极化率以及疏水性对 PCBs 生物有效性的影响与作用。

3 结论

本文通过模拟土壤中蚯蚓对 PCBs 吸收累积的动力学过程, 探讨了蚯蚓富集对土壤中 PCBs 总量的影响以及蚯蚓脂含量的变化情况, 分析了不同 PCBs 富集动力学过程及其近平衡状态, 揭示了分子性质对生物有效性的影响。研究结果表明, 蚯蚓在暴露时间范围内的脂含量变化不显著, 且富集量相对于土壤中 PCBs 总量而言, 可以忽略。对于 PCB-18、PCB-20 和 PCB-28, 蚯蚓富集 15 天能够达到动力学过程的近平衡状态, 而 PCB-101、PCB-105 和 PCB-114 则在 30 天达到近平衡状态, 这可能是由于分子体积增大致使 PCBs 由土壤孔隙水相到蚯蚓有机脂相间自由穿越生物膜的过程受到一定程度的限制, 吸收速率变慢。PCBs 生物有效性与典型分子性质(α 、 K_{ow})之间的显著正相关关系, 从微观层面揭示了影响生物有效性的分子机制, 进一步表明 PCBs 分子体积、分子极化率及其疏水作用是影响生物有效性的主要因子, 为典型土壤中 PCBs 污染物的生态风险甄别、预测与评价提供科学依据。

参考文献：

- [1] Alexander M. Aging, bioavailability, and overestimation of risk from environmental pollutants[J]. *Environmental Science and Technology*, 2000, 34(20): 4 259–4 265
- [2] Tanabe S. PCB problems in the future: Foresight from current knowledge[J]. *Environmental Pollution*, 1988, 50(1–2): 5–28
- [3] Dalla VM, Jurado E, Dachs J, Sweetman AJ, Jones KC. The maximum reservoir capacity of soils for persistent organic pollutants: Implications for global cycling[J]. *Environmental Pollution*, 2005, 134(1): 153–164
- [4] 赵其国. 赵其国院士谈：净土洁食问题[N]. *科学时报*, 2003-06-19. <http://www.cas.ac.cn/html/Dir/2003/06/19/5673.htm>
- [5] Lanno R, Wells J, Conder J, Bradham K, Basta N. The bioavailability of chemicals in soil for earthworms[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2004, 57(1): 39–47
- [6] Semple KT, Doick KJ, Jones KC, Burauel P, Craven A, Harms H. Defining bioavailability and bioaccessibility of contaminated soil and sediment is complicated[J]. *Environmental Science and Technology*, 2004, 38(12): 228A–231A
- [7] Jager T, Sanchez FAA, Muijs B, Van der velde EG, Posthuma L. Toxicokinetics of polycyclic aromatic hydrocarbons in *Eisenia andrei* (Oligochaeta) using spiked soil[J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2000, 19(4): 953–961
- [8] 高敏苓, 戴树桂. 土壤中有机污染物生物可利用性研究进展[J]. *华中农业大学学报*, 2006, 25(3): 334–340
- [9] Qi YC, Chen W. Comparison of earthworm bioaccumulation between readily desorbable and desorption-resistant naphthalene: Implications for biouptake routes[J]. *Environmental Science and Technology*, 2010, 44(1): 323–328
- [10] Krauss M, Wilcke W, Zech W. Availability of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and polychlorinated biphenyls (PCBs) to earthworms in urban soils[J]. *Environmental Science and Technology*, 2000, 34(20): 4 335–4 340
- [11] Sijm D, Kraaij R, Bdfroid A. Bioavailability in soil or sediment: Exposure of different organisms and approaches to study it[J]. *Environmental Pollution*, 2000, 108(1): 113–119
- [12] Krauss M, Wilcke W. Biomimetic extraction of PAHs and PCBs from soil with octadecyl-modified silica disks to predict their availability to earthworms[J]. *Environmental Science and Technology*, 2001, 35(19): 3 931–3 935
- [13] Hu XY, Wen B, Zhang SZ, Shan XQ. Bioavailability of phthalate congeners to earthworms (*Eisenia fetida*) in artificially contaminated soils[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2005, 62(1): 26–34
- [14] Larsen B, Pelusio F, Skej H, Paya-perez A. Bioavailability of polychlorinated biphenyl congeners in the soil to earthworm (*L. rubellus*) system[J]. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 1992, 46(1–3): 149–162
- [15] Cammarata A. An apparent correlation between the in vitro activity of chloramphenicol analogs and electronic polarizability[J]. *Journal of Medicinal Chemistry*, 1967, 10(4): 525–527
- [16] Hansen BG, Paya-Perez AB, Rahman M, Larsen BR. QSARs for Kow and Koc of PCB congeners: A critical examination of data, assumptions and statistical approaches[J]. *Chemosphere*, 1999, 39(13): 2 209–2 228

Study on Bioavailability and Influential Mechanism of Polychlorinated Biphenyls in Soil

WANG Jing-ting^{1,2}, GU Cheng-gang¹, YE Mao¹, WEI Hai-jiang¹, SONG Yang¹,
BIAN Yong-rong¹, JIANG Xin^{1,2*}

(1 *State Key Laboratory of Soil and Sustainable Agriculture (Institute of Soil Science, Chinese Academy of Sciences)*, Nanjing 210008, China; 2 *University of Chinese Academy of Sciences*, Beijing 100049, China)

Abstract: As an important group of persistent organic pollutants (POPs), polychlorinated biphenyls (PCBs) are ubiquitously detected in the environment and greatly threaten the eco-systematic security and human health. To evaluate the risks of PCBs in typical soil matrices, it is of significance to characterize the bioavailability and the relevant molecular mechanism of PCBs. In this paper, *Eisenia fetida* was used to simulate the accumulation kinetics of six representative PCB congeners, i.e. PCB-18, PCB-20, PCB-28, PCB-101, PCB-105 and PCB-114 in soil, and the effects of earthworm accumulation on the total amount of PCBs in soil was also analyzed. The results showed that 15 d was enough for PCB-18, PCB-20 and PCB-28 congeners to access the near-equilibrium state of whole accumulation kinetics process, while the demanded time was about 30 d for PCB-101, PCB-105 and PCB-114 congeners. The extension of equilibrium time of PCBs with higher chlorination may be attributed to the larger molecular volume of them, so that the free transfer through membrane and lipid accumulation was limited, and accordingly the velocity of uptakes decreased. The high linear correlation between the bioavailability and typical molecular properties (α , K_{ow}) of PCBs implicated the influential molecular mechanism on bioavailability from the microcosmic aspects. The molecular volume, polarizability and corresponding hydrophobic interaction were further indicated to be the main effective factors. The study would provide scientific guidelines for the ecological risk prediction and assessment of PCBs in soil.

Key words: PCBs; Bioavailability; Uptake kinetics; Molecular property; Influential mechanism