

《土壤环境质量 土壤中多氯联苯生物有效性 测定 吸附材料法》

(征求意见稿)

编制说明

《土壤环境质量 土壤中多氯联苯生物有效性测定 吸附材料法》起草组

二〇二三年四月

目 录

1、编制背景	1
1.1 相关政策	1
1.2 国内外该产品市场情况	2
1.3 国内外该技术的研究现状	2
1.4 国内外该行业管理现状	3
2、编制的必要性	4
2.1 多氯联苯概况与土壤污染	4
2.2 生物有效性对多氯联苯污染土壤风险评估与修复的重要意义	5
3、国内外标准化情况	8
4、工作简况	9
4.1 任务来源	9
4.2 起草单位及分工	10
4.3 主要起草人情况简介	10
4.4 主要工作过程	10
5、标准主要技术内容及编制依据	12
5.1 编制原则	12
5.2 编制依据	12
5.3 适用范围	12
5.4 规范性引用文件	13
5.5 术语和定义	13
5.6 符号、代号和缩略词	14
5.7 干扰消除	14
5.8 原理	14

5.9 试剂和材料	16
5.10 仪器和设备	17
5.11 土壤样品制备	17
5.12 小鼠活体实验平台	19
5.13 体外吸附材料 提取方法开发	21
5.14 精密度	24
5.15 质量保证和质量控制	24
5.16 废物处理	25
6、与现行相关标准的协调关系	26
7、重大分歧意见的处理经过和依据	26
8、标准实施建议	26
9、其他应予说明的情况（涉及专利情况）	26
参考文献	27

1、编制背景

1.1 相关政策

2015年中共中央、国务院《关于加快推进生态文明建设的意见》要求强化工业污染场地治理，开展土壤污染治理与修复试点，到2020年土壤环境质量总体保持稳定，环境风险得到有效控制。2016年5月，国务院印发《土壤污染防治行动计划》，要求加大土壤污染防治科技研发力度，遏制土壤污染趋势，改善土壤环境质量。

另一方面，“土十条”及土壤污染防治法颁布后，土壤修复及固废处理处置的要求提高，执法力度加大，带来土壤修复及固废处置的蓝海市场。以生物有效性为基础展开风险评估，可以精确定需要优先修复的目标，并且制定经济合理的修复目标，进而可以推进高效的土壤精准化修复。2022年5月国务院办公厅印发的《新污染物治理行动方案》中也明确规定未来需要推动以多氯联苯、全氟化合物为代表的新污染物的土壤环境协同治理，并且建立完善环境风险评估相关的标准技术体系。因此在前期研究成果的基础上，南京大学牵头编制了《土壤环境质量 土壤中多氯联苯生物有效性测定 吸附材料法》。本标准实施后，有利于国家土壤污染防治政策的贯彻执行。在技术层面上提出污染物的生物有效性的标准测试方法。为污染土壤风险的精准化评估，制定合理的修复目标提供技术支持。从而保障污染土壤的合理修复，降低污染场地修复成本，能够实现良好的环境效益和社会经济效益。同时对于推进我国生态文明环境建设，具有重要而深远的意义。同时在污染土地治理过程复杂，修复成本较高的情况下，本标准有利于推动生物有效性在修复目标值制定中的应用，推动相关风险评估模型的完善，对我国土壤污染修复行业具有宝贵的借鉴意义。

1.2 国内外该产品市场情况

土壤修复是使遭受污染的土壤恢复正常功能的技术措施。在土壤修复行业，已有的土壤修复技术达到一百多种，常用技术也有十多种，大致可分为物理、化学和生物三种方法。20世纪80年代以来，世界上许多国家特别是发达国家均制定并开展了污染土壤治理与修复计划，因此也形成了一个新兴的土壤修复行业。2021年中国土壤修复行业咨询服务项目主要以土壤和地下水的调查评估为主，项目数量占77.9%，项目金额占76.6%。十三五期间，修复技术的自主研发和引进消化吸收发展迅速，土壤热修复、固化/稳定化、原位化学/氧化、土壤淋洗、多相抽提等工艺纷纷得到了验证和推广。2021年期间，上述技术仍是国内土壤修复市场的主流，随着项目实施的增多，各种技术运行管理更加精细和成熟。我国土壤修复项目企业而言，数据显示2020年我国正式启动土壤修复工程项目668个，总项目金额约为102.97亿元。但是目前修复工程以去除所有有毒有害物质为主，所以修复成本昂贵，亟需制定合理经济的修复目标，选择适合的修复手段而削减成本。

1.3 国内外该技术的研究现状

污染物进入人体循环系统成为有效态取决于两个过程，首先是污染物从土壤等固相介质解吸至胃肠液中成为溶解态这一化学过程，其次是溶解态的污染物通过人体肠道细胞，跨膜进入循环系统这一生物过程。在污染物解吸溶解在胃肠液这一化学过程中，现有的胃肠体外方法针对疏水性有机物存在一个明显的不足。胃肠液体外方法最初针对营养元素和重金属设计，通过蛋白酶胆盐等组分的络合作用及pH的调节作用对重金属有很好的提取效果（唐翔宇和朱永官等，2003）。但是现有的胃肠模拟液中有机质组分偏少，对于有机污染物的吸附提取能力不强。尤其是疏水性很强的有机污染物（例如大部分的卤代阻燃剂）与土壤/沉积物/灰尘中的有机质紧密结合，很难从固相解吸至胃肠液中。因此胃肠模拟液体外方法测定的疏水性有机物的生物可利用性往往远低于动物活体实验的结果（Pu et al., 2006; Smith et al., 2012; Juhasz et al., 2014）。例如Smith等(2012)采用小鼠模型和三种胃肠模拟液体外方法(UBM, PBET,和FOREhST)测定7种土壤中DDT的生物有效性和生物可利用性。小鼠测定的生物有效性平均在15%，而体外方法测定DDT的生物可利用

用性均不足4%。近两年一些学者提出在胃肠液中添加吸附池材料(如C18膜, 硅胶-活性炭复合材料以及Tenax萃取珠)提高体外方法对疏水性有机物的提取能力 (James et al., 2011; Collins et al., 2013; Fang and Stapleton, 2014; Gouliarmou, et al., 2013; Li et al., 2015)。这些用于吸附池的材料对疏水性有机物有很强的吸附能力, 可以快速地捕捉溶解在胃肠液中的污染物, 在胃肠液-固相介质中制造一个浓度梯度, 促使更多的污染物解吸至胃肠液。例如 Collins等(2013)在PBET胃肠液中添加硅胶-活性炭复合材料作为吸附池, 土壤中多环芳烃的生物可利用性较没有吸附池的结果提高了1.3-3.1倍。同样我们近期的结果也显示, 在PBET胃肠液中添加Tenax作为吸附池可以将土壤中多环芳烃的生物可利用性提高3.6-7.6倍(Li et al., 2015)。胃肠模拟液中添加吸附池可有效地提高体外方法对疏水性有机物的提取能力。后期我们的研究再次证实, 添加了吸附材料的胃肠模拟测定的结果与小鼠实验高度一致, 再次证明了吸附材料对生物有效性测定的重要性。由于胃肠模拟液配置相对繁琐, 如果能简化, 只需要吸附材料的提取, 即能测定污染物的生物有效性, 则将会使该技术更易推广。

1.4 国内外该行业管理现状

国际标准-ISO 16751:2020 Soil quality Environmental availability of non-polar organic compounds. 建议使用吸附材料提取测定与土壤颗粒松散结合的污染物, 即生物有效性。该标准该行业有重要的指导和启示作用, 也对本标准提供了理论依据。但在我国的土壤修复行业并没有推进土壤污染物的生物有效性测定技术在修复中的应用。

2、编制的必要性

2.1 多氯联苯概况与土壤污染

PCBs是一类人工合成的，由多个氯原子取代联苯分子中氢原子而形成的多氯芳香烃类工业品，化学结构式简写为 $C_{12}H_{10-n}Cl_n$ ，n可以为1~10任意数字，即分为一氯联苯~十氯联苯，209种同系物，取决于氯在联苯分子上的位置。无色或浅黄色油状物质，物理化学性质较稳定，难溶于水，脂溶性高，一旦进入生物体被吸收的部分多蓄积在多脂肪的组织中 (Furue et al., 2005)。其在人体内的半衰期长达1~10年，并且具有很高的生物累积因子(Mackay and Fraser, 2000)，因此低剂量的摄入也会在生物体内累积对生物健康造成极大的影响。据对米糠油事件受害者调查发现，中毒者多出现严重而持久的痤疮、色素沉积、肝功能紊乱和肝坏死等症状。最近的调查发现：40年前危害日本的“米糠油”事件至今仍在影响日本民众的身体健康(Kanagawa et al., 2008)。

土壤对PCBs具有很强的吸附能力，因此土壤是PCBs最大的储存库。在我国在典型的场地污染地区，PCBs污染高达土壤背景值的上百倍。例如华东地区某电容器封存场地土壤中7种PCBs浓度高达3661 ng/g（平均值：307 ng/g）；浙江某典型电子垃圾拆解场地土壤中20种PCBs浓度为84.19 ~ 377.4 ng/g（平均值：204.8 ng/g）。此外场地周边的土壤环境也呈现了较为明显的污染情况。例如东南沿海某固体废弃物拆解区附近的农田中PCBs浓度高达13.3 ~ 415.1 ng/g；浙江台州作为PCBs固废拆解重点地区，其周边农田土壤中PCBs总浓度平均为41.4 ng/g，严重影响当地农产品安全和居民健康，其风险不容忽视。我国部分地区土壤中PCBs污染状况如表2.1所示。

污染地区	土壤来源	PCBs 种类	PCBs 浓度 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	
			范围	均值
广州清远	电子拆卸区农田	Aroclor 1254	$2.10-1.34 \times 10^3$	163
浙江绍兴	存储区土壤	209	—	1.71×10^4
浙江萧山	存储区土壤	209	—	233×10^3
长江三角洲	拆卸区农田	16	0.01-485	35.5
长江三角洲	拆卸区农田	20	$84.2-3.78 \times 10^3$	205
浙江台州	拆卸区土壤	16	$(0.872-1.41) \times 10^4$	1.04×10^3
浙江台州	拆卸区农田	144	0.780-937	75.7
长江流域	表层土壤	66	1.10-50.1	5.71
珠江三角洲	农田土壤	6	ND-32.8	0.400

表2-1 我国不同地区土壤中PCBs污染浓度水平

2.2 生物有效性对多氯联苯污染土壤风险评估与修复的重要意义

多氯联苯（PCBs）因其具有高毒性、致癌性、生物累积性和长距离迁移能力等，对人类的健康和生态环境造成了严重的威胁。因此，开展土壤多氯联苯污染风险评估，可为环境风险管理政策制定及公众风险交流提供基础信息，提高风险政策的科学性和实效性，最大限度地减少土壤中多氯联苯污染对人体的健康危害。

美国等国家建立并完善了以土壤健康风险评估为基础的土壤污染评级体系（图1-3）。近年来，我国积极引用USEPA提出的健康风险评估模型，进行多元空间尺度、不同土地利用类型中多氯联苯污染的风险评价研究。Niu等(2022)评估了我国三江平原、太湖平原和哈尼梯田三个典型稻田土壤中多氯联苯造成的健康风险，结果表明多氯联苯造成的非致癌风险超过了可接受水平。Peng等(2021)通过测定我国典型工业城市长春土壤中多氯联苯的总量以评估其造成的土壤生态风险，其中PCB28和PCB52引起了较高的生态风险。Zhang等(2014)测定了我国典型电子垃圾拆解区台州土壤中16种多氯联苯的含量，结果表明土壤中多氯联苯含量比标准限值高出2-3倍，对生态系统构成了较高的风险。以上这些研究促进了我国环境风险评估及环境风险管理的优化。

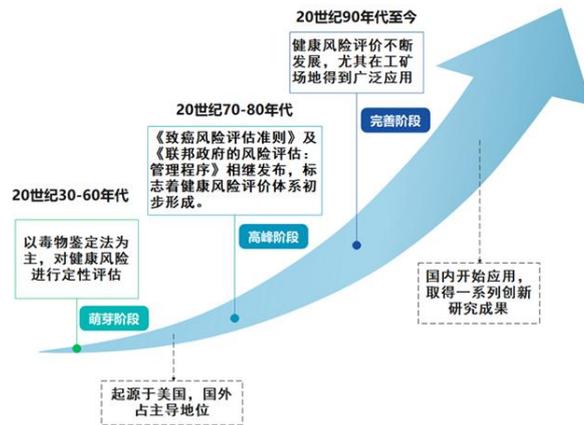


图2-1 健康风险评估研究进程

然而，大多数研究均是通过测定土壤中多氯联苯全量来进行风险评估，认为土壤中污染物能够100%被人体吸收。尽管以总浓度为基础的评价方法能够确定最坏条件下人体暴露污染物情况，然而这种评价方法高估了人体实际暴露水平，以该风险评价结果制定的土壤修复目标也会有失准确，造成过度修复和资源浪费。因此需要将生物有效性概念应用到土壤修复和风险评价体系中，能够更为准确地评价健康风险和真实反映污染物的实际暴露水平。生物有效性是指被小肠吸收进入血液后参与体循环的污染物，可进一步划分为绝对生物有效性（absolute bioavailability, ABA）和相对生物有效性（relative bioavailability, RBA）。绝对生物有效性是指口腔暴露的污染物经吸收进入体循环的含量与在同一暴露量条件下通过静脉注射进入体循环的污染物含量的比值。相对生物有效性是指某种化学物质在不同暴露基质或不同化学形式下的生物有效性之比。多数研究通常采用相对生物有效性来表征污染物的有效性。近年来，部分研究尝试将多氯联苯的生物有效性融入暴露风险评估，以此修正暴露剂量及健康风险指数。例如Li等(2017)基于体内小鼠模型和tenax改良的生理提取试验测定了土壤中多氯联苯的相对生物有效性和生物可及性。国际上针对重金属及非极性有机化合物（尤其是多氯联苯，多环芳烃）污染土壤的生物有效性测定也出台了相关的ISO标准（ISO 16751:2020；ISO 17924: 2018 Soil quality；ISO 17402:2008 Soil quality）。

多氯联苯（PCBs）具有巨大的潜在生态危害，因此对其污染土壤的修复得到了广泛的关注。近年来，国内外学者开发了多种修复技术。按照修复原理可分为物理修复、化学修复和生物修复。

物理工程措施主要通过土地填埋，去表层土，客土等工程方法转移污染物。该法不能从根本上解决PCBs在环境中的污染问题，只是根据土地的不同作用而进行的暂缓措施。针对PCBs污染土壤的化学修复主要集中在热处理和光降解上。热解法即高温破坏法，主要分为焚烧热解法、电弧热解法、超声波辐射法等。热解法处理PCBs的降解率基本可达99%以上。但是热解法处理费用普遍较高，只有超声波法费用较低，适于民用。光降解则主要通过紫外光降解PCBs。虽然PCBs的理化性质稳定，但在一定条件下却对紫外光敏感。因此，可利用表面活性剂洗脱受污染土壤中的PCBs，再对洗脱液中的PCB进行光解是治理PCBs污染土壤的新方法。

生物降解的方法相比于传统的物理/化学修复技术，如废物填埋、焚烧或土壤洗涤等来说，具有生态安全、成本低廉和环境友好等优点。关于PCBs生物降解的首篇报道发表于1973年，首次提出随着氯原子的增加，PCBs被降解的可能性下降，并提出其降解途径。随后的研究也证实了苯环上氯原子的个数增加会阻碍PCBs的降解以及氯原子在苯环上的位置也会影响降解。土壤号称“微生物的天然培养基”，具有微生物生活最适宜的环境，能够将多氯联苯降解为环境可以接受的物质，如CO₂和H₂O等。然而在实际场地应用生物降解也存在诸多挑战：1) 用于修复污染土壤的外源微生物菌株接种土壤环境后，会受到土著微生物的竞争、排斥，影响其存活和定殖。是当前外源降解菌修复PCBs污染土壤遇到的最大困难。2) 利用降解菌进行原位修复的适宜条件难以控制。田间试验表明，PCBs在田间的降解率大约是实验室中的一半。3) 超强降解菌的构建进展缓慢。当前已从许多降解PCBs的细菌中找出负责PCBs降解的基因片段，但目前尚未报道用于PCBs修复的强降解菌。

多氯联苯的稳定性也给修复工作带来了很大的难度和成本。将生物有效性概念应用到土壤修复和风险评价体系中，能够准确地评价健康风险和真实反映污染物的实际暴露水平。生物有效性引入可以精准化污染物的人体暴露剂量，是准确评估健康风险的基础，同时也有助于制定合理的修复目标，从而经济有效地开展土壤修复。引入生物有效性浓度，考虑土壤中多氯联苯对人体产生危害的部分，可以极大的降低修复的困难和成本。

3、国内外标准化情况

申报单位针对现行法律法规和标准进行了检索，确保本标准的编制符合相关法律法规和强制性标准的要求，目前国内并不存在国家标准和行业标准。与本标准相关的国家法律法规主要是《中华人民共和国土壤污染防治法》和《中华人民共和国固体废物污染环境防治法》。2018年8月31日，十三届全国人大常委会第五次会议全票通过了《中华人民共和国土壤污染防治法》，自2019年1月1日起施行。土壤法第九条规定国家支持土壤污染风险管控和修复、监测等污染防治科学技术研究开发、成果转化和推广应用，鼓励土壤污染防治产业发展，加强土壤污染防治专业技术人才培养，促进土壤污染防治科学技术进步。本标准的制定将有利用促进精准进行土壤中多氯联苯的污染风险管控和精准化修复，节约社会资源。

目前国外在土壤中污染物依据生物有效性精准化修复等方面，与本文件相关的文件如下：

ISO 16751:2020 Soil quality

Environmental availability of non-polar organic compounds

ISO 17924: 2018 Soil quality

Assessment of human exposure from ingestion of soil and soil material – Procedure for the estimation of the human bioaccessibility/bioavailability of metals in soil

ISO 17402:2008 Soil quality

Requirements and guidance for the selection and application of methods for the assessment of bioavailability of contaminants in soil and soil materials

EPA/100/B-19/001 October 2019

Guidelines for Human Exposure Assessment

上述文件是国际标准化组织（ISO）和美国环境保护署（EPA）关于土壤中非极性有机化合物的生物有效性和暴露风险评估的相关文件。其中ISO 16751使用Tenax测定PAHs等有机物的生物有效性，为本标准的制定提供了指导意义。早在2008年ISO 17402关于土壤质量的标准中已经开始引入生物有效性的概念，评估土壤中污染物的健康风险。EPA在人类暴露评估指南中，也强调了生物有效性（Bioavailability）的概念及重要性。上述文件为本标准的制定提供了理论依据及宝贵的借鉴经验，有关生物有效性定义等可以参考上述标准或者文件。

4、工作简况

4.1 任务来源

2015年中共中央、国务院《关于加快推进生态文明建设的意见》要求强化工业污染场地治理，开展土壤污染治理与修复试点，到2020年土壤环境质量总体保持稳定，环境风险得到有效控制。2016年5月，国务院印发《土壤污染防治行动计划》，要求加大土壤污染防治科技研发力度，遏制土壤污染趋势，改善土壤环境质量。

土壤资源是人类赖以生存的物质基础，也是经济社会发展不可或缺的自然资源。土壤安全是国家安全的重要组成部分，事关人体健康，是重大的民生问题。随着经济社会的快速发展，我国面临巨大的土壤污染问题，重点行业场地土壤污染突出，周边农田土壤连片分布，呈现复合污染态势，环境风险日益增大，严重威胁我国生态环境安全、饮用水安全和人居环境安全。作为一种典型的持久性有机污染物，我国多氯联苯的土壤污染状况突出，由于PCBs具有高生物富集性和稳定性，对场地周边居民及生态环境带来持续地严重危害，因此对PCB污染场地及周边土壤的污染状况调查、污染风险评估和修复治理十分必要。然而在目前的风险评估和修复目标制定的过程中，仅考虑土壤中污染物的总量，并没有考虑土壤中污染物的生物有效性，风险评估结果偏高，造成修复目标选择不准确、制定修复标准的不准确等问题。

另一方面，“土十条”及土壤污染防治法颁布后，土壤修复及固废处理处置的要求提高，执法力度加大，带来土壤修复及固废处置的蓝海市场。以生物有效性为基础展开风险评估，可以精准确定需要优先修复的目标，并且制定经济合理的修复目标，进而可以推进高效的土壤精准化修复。2022年5月国务院办公厅印发的《新污染物治理行动方案》中也明确规定未来需要推动以多氯联苯、全氟化合物为代表的新污染物的土壤环境协同治理，并且建立完善环境风险评估相关的标准技术体系。因此基于前期的调查及科技部国家重点研发计划项目“场地土壤污染物形态原位表征和生物有效性的标准化测试方法研究”（2018YFC1801000）的研究成果，南京大学牵头编制了《土壤环境质量 土壤中多氯联苯生物有效性测定 吸附材料法》，经专家论证，江苏省环境科学学会于2022年正式立项（苏环学[2022]52号）。本标准实施后，有利于国家土壤污染防治政策的贯彻执行。在技术层面上提出污染物的生物有效性的标准测试方法。

为污染土壤风险的精准化评估，制定合理的修复目标提供技术支持。从而保障污染土壤的合理修复，降低污染场地修复成本，能够实现良好的环境效益和社会经济效益。同时对于推进我国生态文明环境建设，具有重要而深远的意义。同时在污染土地治理过程复杂，修复成本较高的情况下，本标准有利于推动生物有效性在修复目标值制定中的应用，推动相关风险评估模型的完善，对我国土壤污染修复行业具有宝贵的借鉴意义。

4.2 起草单位及分工

南京大学负责技术开发，主要包括实验室内动物活体和体外模拟实验。起草标准草案文本和编制说明。江苏省环境工程技术有限公司负责提供土壤样本和方法验证。江阴秋毫检测有限公司负责污染物的检测分析。

4.3 主要起草人情况简介

崔昕毅，女，1983年8月出生，教授、博导，国家优秀青年科学基金入选者（2019），研究方向为污染物环境行为、生物有效性与健康风险。主持国家自然科学基金、国家重点研发计划，江苏省六大人才高峰计划等项目，以第一/通讯作者在本领域国内外权威期刊 *Environmental Science & Technology* 和 *Environment International* 等发表论文47篇。现任SCI期刊《*Science of the Total Environment*》编委、《*Data in Brief*》编委、《*Heliyon*》顾问成员、《*Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*》客座编辑，受邀参与撰写《环境化学》、《环境化学前沿》等专著。开发了土壤中有机氯污染物、全氟化合物生物有效性测试方法，研究成果在北京建工集团、浙江卓锦环保科技股份有限公司的土壤修复工程中进行了转化应用。

4.4 主要工作过程

为保证本标准的制定质量，力求标准符合科学发展与切合实际，使《土壤环境质量 土壤中多氯联苯生物有效性测定 吸附材料法》具有可操作性，标准实施后能对多氯联苯污染土壤精准化修复的实施和开展具有指导作用，标准编制组在开展大量资料收集、实地调研、数据分析的基础上，综合参考国内、外有关经验，并广泛听取国内污染地块修复技术领域的专业人员、相关专家的意见，经过多次讨论研究和反复修改，起草编制完成江苏省环境科学学会团体标准《土壤环境质量 土壤中多氯联苯生物有效性测定 吸附材料法》草案。主要开展

工作情况如下：

2018年12月-2020年6月，结合主编单位前期工作的基础上，开展实验工作，开发建立土壤多氯联苯的生物有效性测定方法。

2020年7月，本标准项目承担单位和参编单位成立标准编制组。

2020年7月6日，标准编制组组织召开了标准启动会暨第一次讨论会。

2020年8月-2021年12月，编制组调研并系统分析了欧美等发达国家以及我国已发布的相关技术指南，并通过方法学研究手段，获得了大量实验数据，结合国内外相关研究成果及多个实际调查案例，形成了《土壤环境质量 土壤中多氯联苯生物有效性测定 吸附材料法》(草案)及编制说明。

2022年4月，依托国家重点研发专项，在主编单位-南京大学环境学院内征求相关专业教授的意见，再次完善标准草案和编制说明。

2022年9月，向江苏省环境科学学会正式提交《土壤环境质量 土壤中多氯联苯生物有效性测定 吸附材料法》(草案)及编制说明。

2022年10月，江苏省环境科学学会在南京组织召开了标准立项审查会，经专家质询和讨论，同意立项。

2022年12月，江苏省环境科学学会组织以函审形式开展团体标准初审。标准编制组针对专家函审意见进行了认真研讨和修改。

2023年4月，编制组进一步完善了指南及编制说明材料，形成征求意见稿。

5、标准主要技术内容及编制依据

5.1 编制原则

(1) 科学性

生物有效性测定方法要科学，结果要客观、真实地反应土壤中多氯联苯的有效性浓度，为健康风险评估和精准化土壤修复提供科学依据。

(2) 实用性

标准提取方法需要简单、实用性强，结果可靠，为土壤中多氯联苯生物有效性测定提供技术支持。

(3) 适用性

标准的适用范围涵盖了不同的土壤浓度。针对不同的土壤性质，评价的标准是不同的，生物有效性评价的方法经过验证后可以适用。

5.2 编制依据

《中华人民共和国土壤污染防治法》

HJ/T 166 土壤环境监测技术规范

HJ 922-2017 土壤和沉积物 多氯联苯的测定 气相色谱法

GB 36600-2018 土壤环境质量 建设用地土壤污染风险管控标准

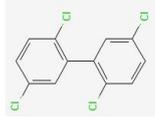
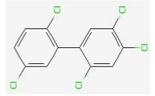
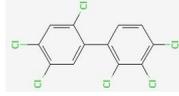
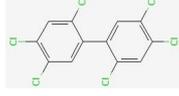
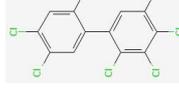
5.3 适用范围

本标准规定了吸附材料测定土壤中多氯联苯生物有效性的标准方法。

本标准适用于土壤中6种多氯联苯生物有效性的测定，目标分析物包括：PCB-28 (CAS NO.7012-37-5)；PCB-52 (CAS NO.35693-99-3)；PCB-101 (CAS NO.37680-73-2)；PCB-138 (CAS NO.35065-28-2)；PCB-153 (CAS NO.35065-27-1)；PCB-180 (CAS NO.35065-29-3)。土壤中其他多氯联苯的生物有效性的测定经过验证后可参考使用。

本标准建立及验证过程中所使的多氯联苯信息列在表5-1中。

表5-1 本标准所使用的6种多氯联苯（PCBs）基本信息

	CAS	分子式	分子量 (g/mol)	结构
PCB-28	7012-37-5	C ₁₂ H ₇ Cl ₃	257.5	
PCB-52	35693-99-3	C ₁₂ H ₆ Cl ₄	292.0	
PCB-101	37680-73-2	C ₁₂ H ₅ Cl ₅	326.4	
PCB-138	35065-28-2	C ₁₂ H ₄ Cl ₆	360.9	
PCB-153	35065-27-1	C ₁₂ H ₄ Cl ₆	360.9	
PCB-180	35065-29-3	C ₁₂ H ₃ Cl ₇	395.3	

5.4 规范性引用文件

下列文件对于本文件的应用是必不可少的。凡是注日期的引用文件，仅注日期的版本适用于本文件。凡是不注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本文件。

GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法

HJ/T 166 土壤环境监测技术规范

HJ 922-2017 土壤和沉积物 多氯联苯的测定 气相色谱法

实验用水的纯净度保证了实验过程中不额外引入多氯联苯，保证实验结果的准确性。HJ/T 166 土壤环境监测技术规范保证了土壤样品采集及运输保存的规范。HJ 922-2017 土壤和沉积物 多氯联苯的测定 气相色谱法 给出了气相色谱检测多氯联苯的仪器方法。

5.5 术语和定义

本文件涉及术语 2 个，术语及其定义的依据如下：

吸附材料是2,6-二苯吡喃多孔聚合物树脂（英文简称为Tenax），广泛应用于气体、液体和固体中的挥发性物质或半挥发性物质的吸附性采集，亦可用于高湿度样品中的挥发物和用作填充材料。

生物有效性 bioavailability (BA)：EPA在人类暴露评估指南（EPA/100/B-19/001 October 2019, Guidelines for Human Exposure Assessment）中，给出了生物有效性（Bioavailability）的概念。对于暴露于人体的污染物来讲，生物有效性即溶解在消化道后，被肠道上皮细胞吸收，进入血液循环的污染物占土壤中污染物总量的百分比。

5.6 符号、代号和缩略词

下列符号、代号和缩略语适用于本文件。BA：生物有效性（%），Bioavailability；

M：吸附材料中吸附的多氯联苯的质量（ μg ）；

T：土壤试样中多氯联苯的质量（ μg ）。

5.7 干扰消除

塑料制品可能会吸附多氯联苯，造成干扰。在样品保存和制备过程中，样品瓶、量杯、离心管、滴管等器具应使用玻璃材质，应使用带有聚四氟乙烯隔垫的瓶盖等。所有玻璃器皿在使用前应清洗干净，烘干后在马弗炉中500℃烘烤4 h以上，冷却后使用。

玻璃制品的使用及提前焙烧保证了标准方法建立的准确性。在本标准方法建立及验证过程中，空白样品中没有检出目标PCBs。在后续标准实施过程中，应避免使用塑料制品，玻璃制品应清洗干净后在500℃焙烧4 h以上。

5.8 原理

污染土壤进入人体消化道后，土壤颗粒结合相对松散的污染物会通过解吸至消化道，进而可能被人体吸收，即生物有效性部分。Tenax作为吸附剂，可以吸附那些通过解吸后溶解在消化道中的污染物，即吸附材料上吸附的多氯联苯占土壤中总多氯联苯的比例，为土壤中多氯联苯的生物有效性。

传统的体外胃肠模拟法是一种静态提取方法，忽略了胃肠道的动态吸收过程，在土壤-胃肠液培养体系中，污染物从土壤中解吸速率逐渐降低，并最终达到解吸平衡。如图4-1，老化后的沉积物中拟除虫菊酯的解吸达到平衡后解吸度

有限，而且随着老化时间延长，解吸比例越低。在测定疏水性有机污染物的生物有效性时，疏水作用使PCBs解吸能力有限，因此，仅仅通过测定溶解在模拟液中的疏水性有机污染物（如多氯联苯）含量来计算生物利用性将显著低于体内结果。因此，有研究者通过在体外方法中添加吸附材料提高有机污染物的生物可利用性，包括Tenax、C18吸附膜、硅胶柱和活性炭-PDMS复合吸附剂。如图4-2，PCBs从土壤中解吸至溶液中，然后被Tenax吸附，降低了溶液中PCBs的浓度，促进了土壤中的PCBs继续解吸。这些材料即是吸附剂又是反萃取剂，吸附的有机污染物很容易通过有机试剂反萃取提取，克服了分析困难。积累的证据表明，与传统体外方法相比，添加吸附剂的体外方法能够显著提高有机污染物的体外结果。吸附剂捕获模拟液中的有机物行为类似于哺乳动物小肠上皮细胞吸收功能，通过快速高效“吸收”溶解的污染物导致土壤-胃肠液体系中形成浓度梯度差，促进更多的污染物从土壤中解吸，提高其生物有效性。

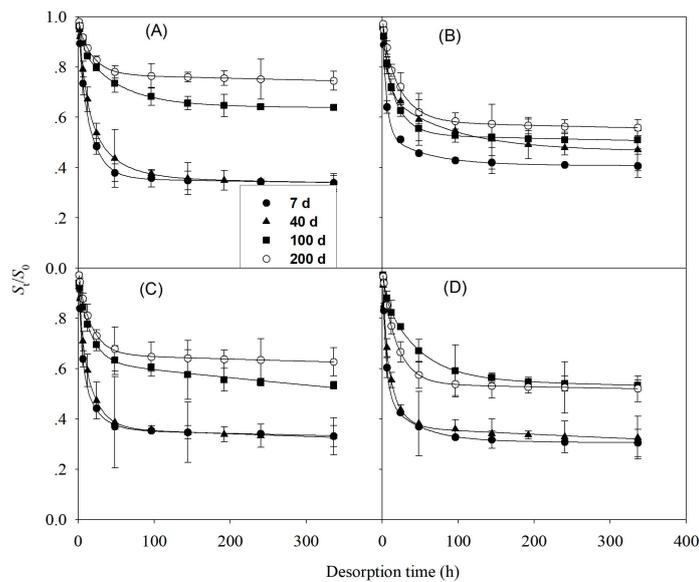


图 5-1 老化对沉积物伴生拟除虫菊酯解吸动力学的影响

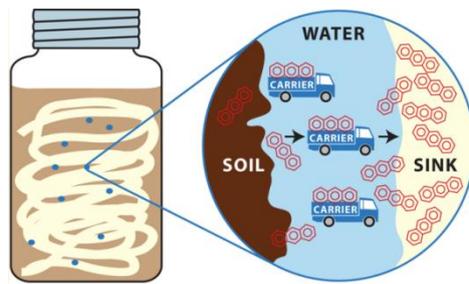


图 5-2 体外模拟原理图 (Gouliarmou et al., ES&T 2012)

5.9 试剂和材料

除非另有说明，本方法所用试剂均为分析纯，实验用水为GB/T 6682规定的一级水。

试剂：

丙酮（ CH_3COCH_3 ，CAS No. 67-64-1），正己烷（ C_6H_{14} ，CAS No. 110-54-3）；

主要用于提取土壤中多氯联苯，吸附材料中多氯联苯。

氮气（ N_2 ），主要用于氮吹浓缩富集。

材料：

Tenax（CAS No.24938-68-9, 60-80目），具有广泛应用，商品化产品容易购买，批量使用方便。

滤纸。

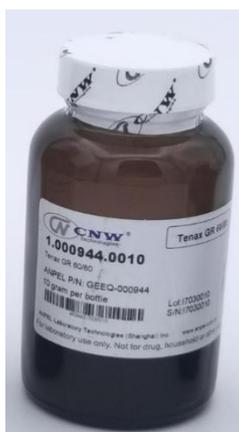


图 5-3 商品化Tenax 产品图，购买于上海安谱公司（Anpel）

单物质标准贮备液： $\rho=10000 \text{ mg/L}$ 。可直接购买经国家认证并授予标准物质证书的单物质标准贮备液，或用标准物质和正己烷配制。贮备液使用棕色钳口瓶密封保存， -20°C 存放或参照制造商产品说明。使用时应恢复至室温，并摇匀。

多物质混合标准使用液：用正己烷稀释单物质标准贮备液配制成多元素混合标准使用液。按实际需要浓度进行混合配制。使用液使用棕色钳口瓶密封保存， -20°C 存放或参照制造商产品说明。使用时应恢复至室温，并摇匀。存放期限30天。

标准溶液配制均使用色谱级溶剂。

5.10 仪器和设备

本标准所适用的仪器和设备非固定型号，能够达到相同效果的仪器和设备即可。

仪器和设备：

恒温震荡培养箱：能满足震荡频率200 rpm，控制温度 $37\pm 0.5^{\circ}\text{C}$ 。

氮吹仪，或能达到浓缩样品至近干的旋转蒸发仪。

低速离心机，可达到4000 rpm。

气相色谱-质谱联用仪（GC-MS），配有电子轰击（EI）电离源。

色谱柱：安捷伦HP-5MS 或具有相同分离效果的气相色谱柱。

针式过滤器：0.22 μm 孔径聚四氟乙烯滤膜。

一般实验室常用仪器和设备

GC-MS测定多氯联苯仪器方法如下：进样口温度： 250°C ，离子源 230°C ，四极杆温度 150°C ；升温程序：初始温度 100°C ，然后以 $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ，升温至 220°C ，保持3min，然后以 $15^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ，升至 260°C ，保持9分钟。以上测定条件下，6种多氯联苯的GC-MS谱图如下图，根据保留时间RT从前至后分别为：PCB-28，PCB-52，PCB-101，PCB-153，PCB-138，PCB-180。

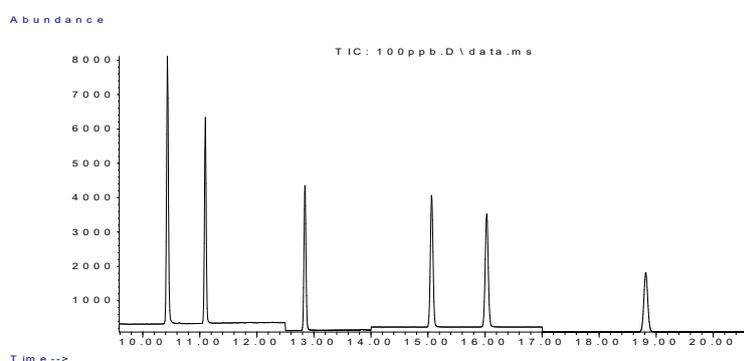


图5-4 6种多氯联苯的GC-MS谱图

5.11 土壤样品制备

土壤样品按照HJ/T 166的相关要求进行采集和保存。样品采集、运输和保存过程应避免沾污和待测物质损失。

除去样品中的异物（枝棒、叶片、石子等），按照HJ/T 166的要求，将采集的样品在实验室中风干、破碎、过60目筛，保存备用。样品的制备过程应避免沾污和待测物质损失，避免日光直接照射及样品间的交叉污染。

以上制备步骤主要目的为保证土壤样品中多氯联苯浓度及有效性测定的准

确性。其中过60目筛是因为60目以下的土壤是人口接触后经口进入人体的粒径范围。

方法开发时选择了经过实验室老化的PCBs污染土壤。实验土壤在实验室进行了老化：将100 g干净土壤加入PCB储备液，使土壤中达到一定老化浓度。在通风橱将有机溶剂挥发过夜，然后将土壤涡旋保证充分混匀。然后加入Milli-Q水达到大约50%的田间持水量。将这些土壤避光保存4个月后风干，研磨过筛，测定浓度后使用。土壤样品经过自然风干，去除沙砾、植物等物质后，研磨过250 μm 不锈钢筛网（小于250 μm 的土壤被认为是最大可能吸附在儿童手上并能够通过手-口行为摄入人体的土壤粒径）。

土壤中PCBs 采用以下方法测定：准确称取1.0 g土壤样品于50 mL 玻璃离心管中，加入10 mL 的正己烷/丙酮（V/V = 1: 1），超声提取30 min，3000 rpm 下离心10 min，将有机溶剂层转移到干净离心管中。以上提取过程重复2次，合并三次的提取液，在氮吹仪下使用氮气缓流浓缩至2 mL，经中性硅胶柱净化后（净化柱中填料从下至上依次为无水硫酸钠、弗罗里硅土和活化硅胶，样品依次用40 mL的正己烷和20 mL二氯甲烷洗脱），再次旋蒸至近干，用正己烷定容至1 mL，样品过0.45 μm PTFE滤膜，保存于2 mL棕色进样瓶中。样品保存于-20°C冰箱中待测。

土壤性质表征：称取大约500 mg的土壤样品均匀平铺于陶瓷舟中，逐滴加入1 mol/L HCl溶液到陶瓷舟中用于去除土壤中无机碳含量，直到不再有CO₂气泡生成后，将样品放入60°C烘箱中烘干，用有机碳分析仪（Varion TOC select, Elementar, Germany）测定土壤中总有机碳（TOC）含量。将去除无机碳的土壤样品放入马弗炉中，在375°C条件下氧化24 h去除土壤中易氧化的有机质成份，用元素分析仪（CHN-0-Rapid, Heraeus, Germany）分析土壤中的黑炭（black carbon, BC）含量。称取2 g 土壤样品，加入10 mL CaCl₂溶液 (0.01 mol) 振荡1 h, 静止一段时间后用pH计测定上清液pH。

在体外方法开发时，使用了7种老化的多氯联苯污染土壤，如表5-2。

表 5-2 吸附材料提取7种污染土壤中多氯联苯生物有效性结果

土壤样品	生物有效性平均值(%)	相对标准偏差(%)
Soil #1	107.08	4.29
Soil #2	78.85	2.45
Soil #3	85.43	1.91
Soil #4	68.20	2.06
Soil #5	83.13	0.76
Soil #6	83.61	2.87
Soil #7	74.6	0.01

5.12 小鼠活体实验平台

为计算PCBs的相对生物有效性（RBA），经过酸洗后的石英砂（< 250 μm）作为剂量载体用于研究暴露不同浓度的PCBs 剂量与PCBs 在脂肪组织中的累积量之间的剂量-效应关系。含有PCBs的石英砂（0.2 g）添加到鼠粮中分别暴露给小鼠。在暴露5天结束后，收集小鼠体内脂肪组织（肠系膜和腹腔是脂肪主要累积区），脂肪经冷冻干燥，捣碎后使用正己烷/丙酮（V：V = 1：1）混合溶剂提取测定PCBs。PCBs作为亲脂性有机污染物，优先累积在脂肪组织内，我们的研究对比发现，脂肪中的累积量更高，所以选择脂肪为生物学终点（图 4-5）。脂肪中6种目标多氯联苯的剂量效应关系也经过验证（图 4-6）。

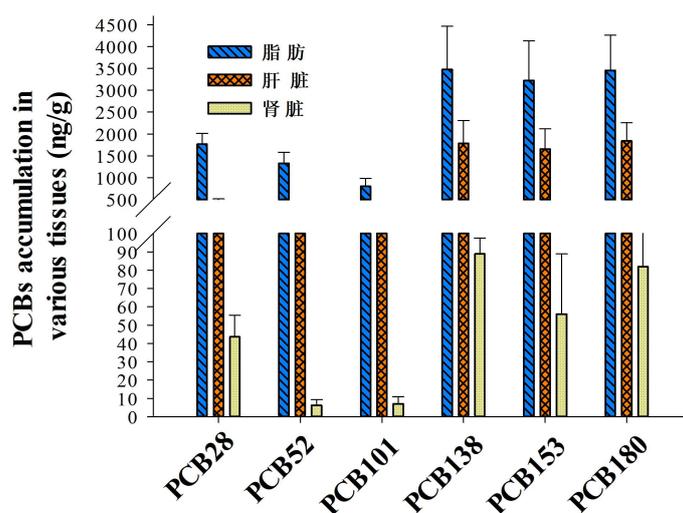


图 5-5 PCBs在不同组织器官中(脂肪，肝脏，肾脏)的累积量

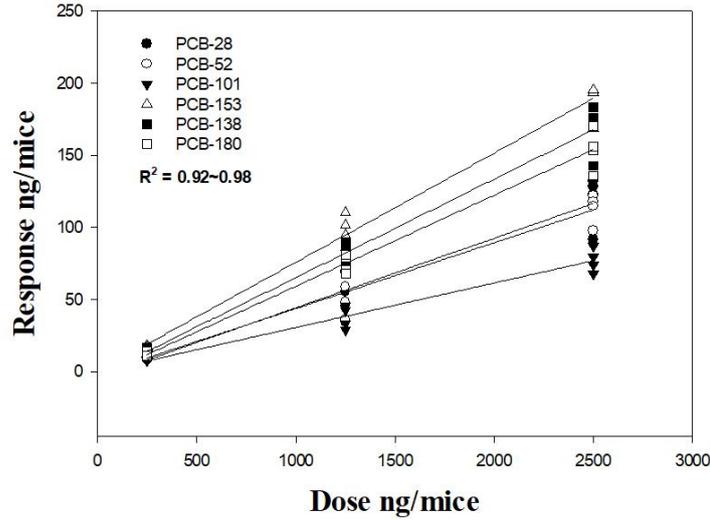


图 5-6 PCBs 在小鼠脂肪内的剂量-效应关系曲线

对于土壤暴露组，准确称取0.5 g PCBs污染土壤样品加入粉末鼠粮中，充分混匀后加入Milli-Q水搅拌，重新捏制成含有PCBs污染土壤的鼠粮。制作好的污染鼠粮使用冷冻干燥仪冻干后，分别暴露给实验组小鼠，空白组小鼠喂食人工制作的干净鼠粮。在暴露5天后，牺牲小鼠取脂肪组织。其提取净化步骤过程与上述步骤一致。

PCBs相对生物有效性采用以下公式计算

$$\text{PCBs RBA (\%)} = \frac{[\text{PCBs in adipose tissues}]_{\text{soil}} * D_{\text{sand}}}{[\text{PCBs in adipose tissues}]_{\text{sand}} * D_{\text{soil}}} * 100\% \quad (5.1)$$

这里[PCBs in adipose tissues]soil是指通过暴露土壤介质后，PCBs积累在脂肪中的含量(μg)；[PCBs in adipose tissues]sand是指通过暴露石英砂后PCBs积累在脂肪中的量(μg)；Dsoil是指暴露给小鼠的土壤中PCBs的量(mg)；Dsand是指暴露给小鼠的石英砂中PCBs的量(mg)。

本实验利用Balb/c小鼠测定了13种老化污染土壤中PCBs的相对生物有效性范围是59.3 ± 5.9% (Soil #11) - 103.9 ± 7.3% (Soil #2)，如图4-7所示。

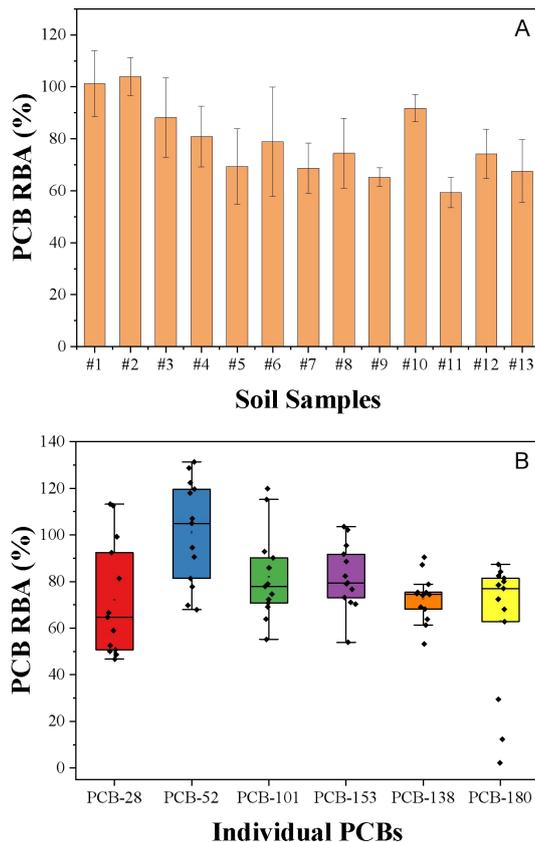


图 5-7 土壤中PCBs的相对生物有效性

5.13 体外吸附材料 提取方法开发

Tenax: 是一种多孔高分子（聚(2,6-二苯基-1,4-苯醚)膜材料，本实验中选取小珠状的Tenax为备选吸附材料。Tenax用于吸附动力学研究和净化提取过程如下：移取20 mL体系溶液置于50 mL玻璃离心管中，添加100 μ L的PCBs标准溶液(添加浓度依据有机物溶解度和肠液组分对其溶解度作用综合考虑)。将不同质量的Tenax (质量选择原则是模拟肠液中有机碳含量的0.5-10倍) 分别添加到离心管中，拧紧PTFE瓶盖，样品放置于恒温振荡培养箱中振荡培养（37°C和150 rpm），在不同时间点 (5, 10, 30, 60, 120, 240, 480, 720和960 min) 取出样品。3000 rpm下离心15 min，将Tenax与肠液分离，收集Tenax于Whatman定量滤纸上 (Whatman, Maidstone, UK)，用去离子水冲洗Tenax并转移到20 mL样品瓶中。从Tenax上提取PCBs的步骤如下：加入10mL的丙酮，超声提取5 min，将丙酮移取至100 mL干净的平底烧瓶中，加入新的10 mL丙酮再次重复上述步骤提取2次。合并三次提取液，旋转蒸发浓缩至近干，用正己烷定容到2 mL，样品过0.45 μ m

PTFE滤膜后收集到2 mL棕色进样瓶，在-20℃冰箱中保存待测样。

Tenax吸附模拟肠液中PCBs的动力学可以通过以下公式拟合：

$$C_t = C_0 \cdot F_{eq}(1 - e^{-kt}) \quad (5.2)$$

这里 C_t 是Tenax在 t 时间(min)时吸附的PCBs的浓度($\mu\text{g/L}$)； C_0 是模拟肠液中PCBs的起始浓度($\mu\text{g/L}$)； F_{eq} 是在平衡时DDTs被吸附的百分比； k 是吸附速率常数(/min)。Tenax吸附模拟肠液中的PCBs如图4-8所示。Tenax在质量为0.025 g和0.05 g时，均能快速高效吸附肠液中的PCBs，证明Tenax能够作为一种有效吸附材料用于提高土壤中PCBs的生物可获得性的测定结果。在本标准中，选择0.1 g Tenax，保证了吸附效率。

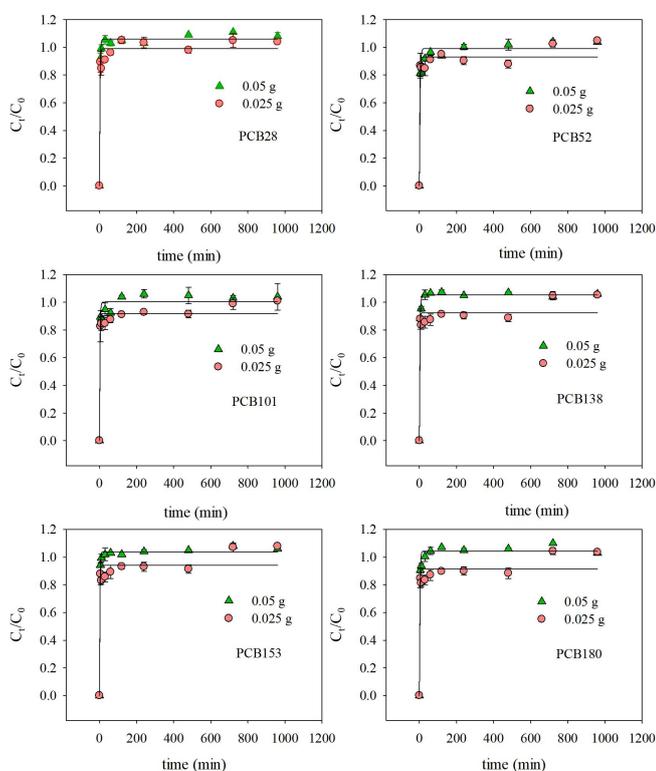


图 5-8 Tenax吸附PCBs动力学曲线

实验过程：准确称取0.1 g制备好的土壤样品置于10 mL配有聚四氟乙烯盖子的玻璃瓶中，加入10 mL水，0.1 g Tenax。然后在37℃恒温震荡培养箱中以200 rpm的转速避光震荡培养24 h。土壤样品提取结束后，将上层漂浮的Tenax通过滤网过滤，冲洗后转移至滤纸上。将转移后的Tenax避光风干24 h以去除水分。转移风干后的Tenax至玻璃离心管中，加入10 mL 丙酮：正己烷（V：V= 1：1），在25 kHz 40%功率下超声提取10 min。将超声提取结束的样品离心，转移上层有机上清液至干净的玻璃离心管中。重复上述提取步骤2次，合并3次的提取液。

将合并后的提取液在氮吹仪下吹至近干。使用1.0 mL 正己烷复溶样品，过0.22 μm 聚四氟乙烯滤膜后上GC-MS测定。标准方法建立，测定7种多氯联苯污染土壤的生物有效性，结果如图 4-9。7种土壤中PCBs的生物有效性范围为68.2 至 107 %。

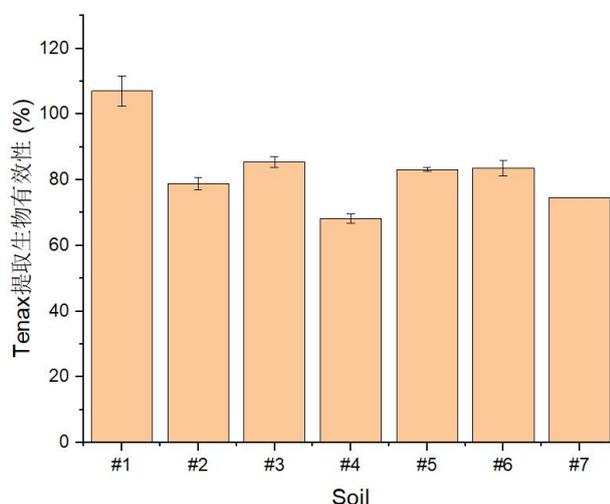


图 5-9 Tenax提取方法测定的7种多氯联苯污染土壤的生物有效性

当体外-体内实验测得的生物有效性结果之间的线性相关性系数 $R^2 \geq 0.6$ ，斜率在0.8到1.2之间时，认为体外方法能够代替动物实验，用于预测污染物生物有效性。本研究选择7个多氯联苯污染土壤，分别利用Tenax方法测定生物有效性的体外结果，以及利用小鼠实验测定体内的生物有效性结果，然后对体外生物有效性和体内生物有效性进行相关性分析，见图4-10。体外与体内的结果斜率为 0.952 ± 0.208 ，相关系数 R^2 为0.769，其线性相关系数和斜率符合要求（即 $R^2 \geq 0.6$ ，斜率在0.8到1.2之间），说明了Tenax提取方法测定污染土壤中多氯联苯生物有效性的准确性。

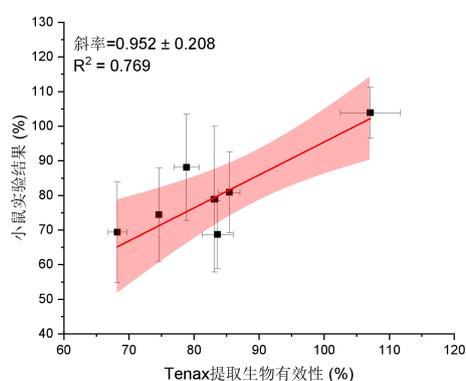


图 5-10 Tenax提取污染土壤中多氯联苯生物有效性结果与小鼠实验结果的相关性分析

5.14 精密度

在95%置信区间下，同一实验室、同一操作者使用相同设备，按本文件的测试方法，在短时间内对同一样品相互独立进行测试获得的两次独立测试结果的绝对差值不大于这两个测定值的算术平均值的10%。

本标准制定过程中，A、B、C、D和E四位测试者独立测试的每个土壤样品的三个样品间生物有效性，具体实验结果如图4-11所示。

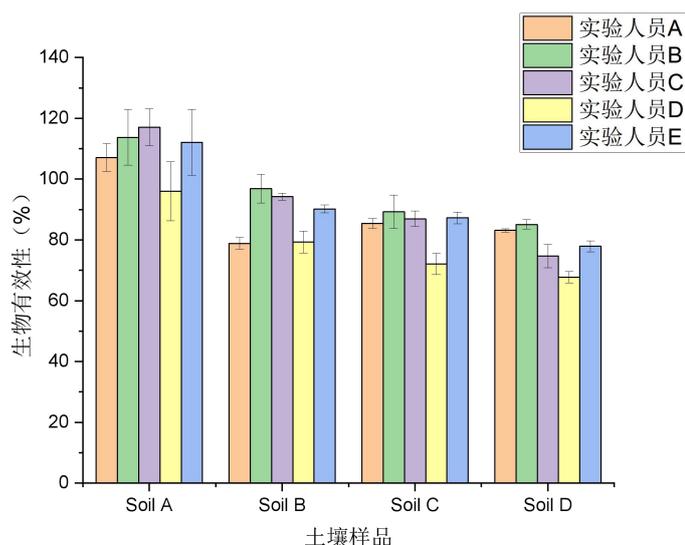


图 5-11 测试者独立使用本标准方法提取4种土壤中多氯联苯的生物有效性

5.15 质量保证和质量控制

(1) 校准

每批样品应建立标准曲线，相关系数应 ≥ 0.99 ，否则需重新绘制标准曲线。

每10个样品或每批次（ ≤ 10 个样品/批）应测定一个工作曲线中间浓度点标准溶液，其测定结果与该点浓度的相对误差应在 $\pm 20\%$ 之内。

在本标准开发过程中，所有标准曲线的线性相关系数均 ≥ 0.99 ，如图 5-12。

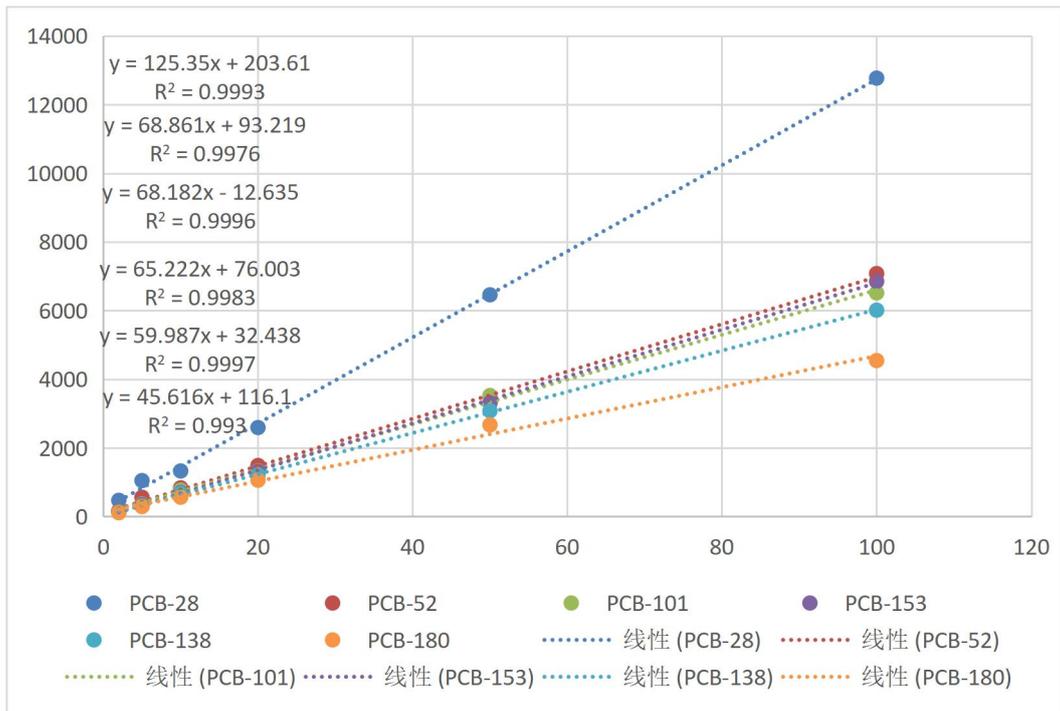


图 5-12 6种多氯联苯在2 至 100 ng/mL浓度下的标准曲线

(2)空白试验

每10个样品或每批次（≤10个样品/批）至少测定一个实验室空白样，其测定结果应低于方法检出限。

(3)平行试验

生物有效性测定中应使用至少2个平行样品，平行样测定结果相对偏差应小于20%。

每10个样品或每批次（≤10个样品/批）至少测定一个平行样。在重复性条件下获得的两次独立测定结果的绝对差值不大于其算术平均值的20%。

以上质量保证和质量控制保证测试过程中仪器的稳定性和测试的准确性。

5.16 废物处理

实验中产生的废物应集中收集，分类保存，并做好相应标识，委托有资质的单位进行处理。

6、与现行相关标准的协调关系

目前国内无相关技术标准。国际标准：SO 16751:2020 Soil quality Environmental availability of non-polar organic compounds。为本标准开发提供了一定的技术依据和参考价值。此标准从生态健康的角度，以吸附材料为核心测定土壤中非极性有机污染物的生物有效性。本标准则是针对人体健康进行生物有效性的测定。

7、重大分歧意见的处理经过和依据

无

8、标准实施建议

组织有关人员积极参加行业协会组织的各项活动，培训班等。及时了解国内外标准制、修订信息，尤其是安全标准方面的技术法规、标准、规定、指令、试验方法等。加大宣传力度，通过多种方式宣传，引起本领域人员的重视。增强反馈机制，在实施的过程中定期收取反馈建议，有助于更好地实施推进标准。

9、其他应予说明的情况（涉及专利情况）

无

参考文献

- [1] Stephen H. Safe. Polychlorinated Biphenyls (PCBs): Environmental Impact, Biochemical and Toxic Responses, and Implications for Risk Assessment [J]. *Critical Reviews in Toxicology* Volume 24, Issue 2. 2008. PP 87-149
- [2] Furue M, Uenotsuchi T, Urabe K, et al. Overview of Yusho [J]. *Journal of Dermatological Science Supplement*, 2005, 1(1): S3-S10.
- [3] Mackay D, Fraser A. Bioaccumulation of persistent organic chemicals: mechanisms and models[J]. *Environmental Pollution*, 2000, 110(3): 375-391.
- [4] Miranda A L, Roche H, Randi M A F, et al. Bioaccumulation of chlorinated pesticides and PCBs in the tropical freshwater fish *Hoplias malabaricus*: Histopathological, physiological, and immunological findings[J]. *Environment international*, 2008, 34(7): 939-949.
- [5] Kanagawa Y, Matsumoto S, Koike S, et al. Association of clinical findings in Yusho patients with serum concentrations of polychlorinated biphenyls, polychlorinated quarterphenyls and 2, 3, 4, 7, 8-pentachlorodibenzofuran more than 30 years after the poisoning event[J]. *Environ Health*, 2008, 7(1): 47.
- [6] Breivik K, Sweetman A, Pacyna J M, et al. Towards a global historical emission inventory for selected PCB congeners—a mass balance approach: 1. Global production and consumption[J]. *Science of the Total Environment*, 2002a, 290(1): 181-198.
- [7] Breivik K, Sweetman A, Pacyna J M, et al. Towards a global historical emission inventory for selected PCB congeners—a mass balance approach: 2. Emissions[J]. *Science of the Total Environment*, 2002b, 290(1): 199-224.
- [8] Nakao T, Aozasa O, Ohta S, et al. Formation of toxic chemicals including dioxin-related compounds by combustion from a small home waste incinerator[J]. *Chemosphere*, 2006, 62(3): 459-468.
- [9] Zhao G, Xu Y, Han G, et al. Biotransfer of persistent organic pollutants from a large site in China used for the disassembly of electronic and electrical waste[J]. *Environmental geochemistry and health*, 2006, 28(4): 341-351.
- [10] Hu D, Martinez A, Hornbuckle K C. Discovery of non-Aroclor PCB (3, 3' dichlorobiphenyl) in Chicago air[J]. *Environmental Science and Technology*, 2008, 42(21): 7873-7877.
- [11] Thacker N P, Nitnaware V C, Das S K, et al. Dioxin formation in pulp and paper mills of India[J]. *Environmental Science and Pollution Research-International*, 2007, 14(4): 225-226.
- [12] Brož J, Grabic R, Kilián J, et al. The effect of oils on PAH, PCDD, PCDF, and PCB

- emissions from a spark engine fueled with leaded gasoline[J]. *Chemosphere*, 2000, 41(12): 1905-1911.
- [13] Liu G, Zheng M, Ba T, et al. A preliminary investigation on emission of polychlorinated dibenzo- p-dioxins/dibenzofurans and dioxin-like polychlorinated biphenyls from coke plants in China[J]. *Chemosphere*, 2009, 75(5): 692-695.
- [14] Liu H, Zhou Q, Wang Y, et al. E-waste recycling induced polybrominated diphenyl ethers, polychlorinated biphenyls, polychlorinated dibenzo- p-dioxins and dibenzofurans pollution in the ambient environment[J]. *Environment international*, 2008, 34(1): 67-72.
- [15] Zeng. Polychlorinated biphenyls and chlorinated paraffins in home-produced eggs from an e-waste polluted area in South China: Occurrence and human dietary exposure[J]. *Environment International*, 2018, 116: 52-59.
- [16] 毕新慧, 储少岗, 徐晓白. 多氯联苯在水稻田中的迁移行为[J]. *环境科学学报*, 2001: 454-458.
- [17] 徐莉, 骆永明, 滕应, 等. 长江三角洲地区土壤环境质量与修复研究 V. 废旧电子产品拆解场周边农田土壤含氯有机污染物残留特征[J]. *土壤学报*, 2009, 46: 1013-1018.
- [18] Wong MH, Wu SC, Deng WJ, et al. Export of toxic chemicals-A review of the case of uncontrolled electronic waste recycling[J]. *Environmental Pollution*, 2007, 149: 131-140.
- [19] 储少岗, 童逸平. 多氯联苯在典型污染地区环境中的分布及其环境行[J]. *环境科学学报*, 1995, 15: 423-432.
- [20] Fu JJ, Wang T, Wang P, et al. Temporal trends (2005-2009) of PCDD/Fs, PCBs, PBDEs in rice hulls from an e-waste dismantling area after stricter environmental regulations[J]. *Chemosphere*, 2012, 88: 330-335.
- [21] 王学彤, 李元成, 张媛, 等. 电子废物拆解区农业土壤中多氯联苯的污染特征[J]. *环境科学*, 2012a, 33: 587-591.
- [22] 国务院, 土壤污染防治行动计划, 国发[2016]31号, 2016年5月
- [23] HJ 25.3—2019, 建设用地土壤污染风险评估技术导则, 生态环境部, 2019
- [24] HJ 25.4—2019, 建设用地土壤修复技术导则, 生态环境部, 2019
- [25] ISO 17402: 2008, Soil quality - Requirements and guidance for the selection and application of methods for the assessment of bioavailability of contaminants in soil and soil materials, 2008
- [26] Li, C., Sun, H., Juhasz, A.L., Cui, X., Ma, L.Q., 2016. Predicting the relative bioavailability of DDT and its metabolites in historically contaminated soils using a Tenax-improved physiologically based extraction test (TI-PBET). *Environ. Sci.*

- Technol. 50, 1118–1125.
- [27] Kong, Y., Li, X., Chen, Y., Cui, X., 2021. Coupling polydimethylsiloxane vials with a physiologically based extraction test to predict bioavailability of hydrophobic organic contaminants in soils. *Sci. Total Environ.* 800, 149557
- [28] ISO 16751:2020 Soil quality - Environmental availability of non-polar organic compounds
- [29] ISO 17402:2008 Soil quality - Requirements and guidance for the selection and application of methods for the assessment of bioavailability of contaminants in soil and soil materials
- [30] EPA/100/B-19/001 October 2019. Guidelines for Human Exposure Assessment
- [31] ISO 17924: 2018 Soil quality - Assessment of human exposure from ingestion of soil and soil material – Procedure for the estimation of the human bioaccessibility/bioavailability of metals in soil
- [32] Li, C.; Zhang, R.; Li, Y.; Zhang, S.; Gao, P.; Cui, X., et al. Relative bioavailability and bioaccessibility of PCBs in soils based on a mouse model and Tenax-improved physiologically-based extraction test. *Chemosphere.* 2017, 186:709-715.
- [33] Niu, L.; Mao, S.; Zhou, J.; Zhao, L.; Zhu, Y.; Xu, C., et al. Polychlorinated biphenyls (PCBs) in soils from typical paddy fields of China: Occurrence, influencing factors and human health risks. *Environmental Pollution.* 2022, 307:119567.
- [34] Peng, J.; Chen, Y.; Xia, Q.; Rong, G.; Zhang, J. Ecological risk and early warning of soil compound pollutants (HMs, PAHs, PCBs and OCPs) in an industrial city, Changchun, China. *Environmental Pollution.* 2021, 272:116038.
- [35] Zhang, Q.; Ye, J.; Chen, J.; Xu, H.; Wang, C.; Zhao, M. Risk assessment of polychlorinated biphenyls and heavy metals in soils of an abandoned e-waste site in China. *Environmental Pollution.* 2014, 185:258-265.