钟茂生 彭超 姜林 等. 老化土壤中 As 的人体可给性控制因素及健康风险[J]. 环境科学研究 2015 28(2): 267-274. ZHONG Maosheng PENG Chao JIANG Lin *et al.* Factors controlling arsenic bioaccessibility in aged soils and corresponding health risks [J]. Research of

Environmental Sciences 2015 28(2): 267-274.

老化土壤中 As 的人体可给性控制因素及健康风险

钟茂生¹²,彭 超¹²,姜 林^{12*},张丽娜¹²,韩 丹¹²,姚珏君¹²,夏天翔¹²

1. 北京市环境保护科学研究院, 污染场地风险模拟与修复北京市重点实验室, 北京 100037

2. 国家城市环境污染控制工程技术研究中心,北京 100037

摘要:采用 UBM(unified bioaccessibility model) 模拟胃肠消化的方法测试了来自湖南省、广西壮族自治区和大连市的 13 个不同 理化参数污染土壤中 As 的人体可给性 分析了考虑 As 人体可给性对风险评估结果的影响.结果表明:①供试土壤样品模拟胃 提取阶段 As 的人体可给性因子为 3.9% ~49.5% 平均值为 19.6%;模拟肠提取阶段的人体可给性因子为 1.2% ~10.8% ,平均 值为 6.0% 前者是后者的 1.2~9.1倍.②影响供试土壤样品胃提取阶段 As 人体可给性浓度的最显著性因素是 $w(TAs)(R^2 = 0.94 P < 0.01 n = 13)$ 其次为 $w(TP)(R^2 = 0.82 P < 0.01 n = 13)$ 和 $w(TMn)(R^2 = 0.79 P < 0.01 n = 13);影响肠提取阶段 As$ $人体可给性浓度的显著因素依次为土壤 <math>w(TAs)(R^2 = 0.83 P < 0.01 n = 13)$ 、 $w(TP)(R^2 = 0.80 P < 0.01 n = 13)$ 、胃提取阶段 As 的人体可给性浓度($R^2 = 0.76 P < 0.01 n = 13$)、 $pH(R^2 = 0.74 P < 0.01 n = 13)$ 、 $w(TMn)(R^2 = 0.65 P < 0.02 n = 13)$ 以及 $w(TOM)(TOM 为有机质)(R^2 = 0.59 P < 0.04 n = 13)$.③基于土壤 w(TAs)和w(黏粒)构建的模型能较好地预测 As 在胃提取 阶段的人体可给性浓度 预测值与实测值的 R^2 达到 0.97 ,ME(平均误差)、RMSE(均方根误差)、 r_p^2 (可决系数)分别为 0.02、 0.17、0.95;仅基于土壤 w(TAs)构建的模型能较好地预测 As 在肠提取阶段的人体可给性浓度 R^2 达到 0.90 ME、RMSE、 r_p^2 分别 为 -0.03、0.26、0.80.④以供试土壤样品中 w(TAs)为暴露浓度计算的健康风险分别是考虑 As 在胃及肠提取阶段人体可给性 因子的 2.0~15.0和7.3~81.0倍.可见 基于土壤 w(TAs)所制定的风险管理对策可能过于保守. 关键词: 砷;老化土壤;人体可给性;影响因素

 中图分类号: X703.1
 文章编号: 1001-6929(2015)02-0267-08

 文献标志码: A
 DOI: 10.13198/j.issn.1001-6929.2015.02.14

Factors Controlling Arsenic Bioaccessibility in Aged Soils and Corresponding Health Risks

ZHONG Maosheng¹², PENG Chao¹², JIANG Lin^{12*}, ZHANG Lina¹², HAN Dan¹², YAO Jue-jun¹², XIA Tianxiang¹²

1. Beijing Key Laboratory for Risk Modeling and Remediation of Contaminated Sites, Beijing Municipal Research Institute of Environmental Protection, Beijing 100037, China

2. National Engineering Research Centre of Urban Environmental Pollution Control, Beijing 100037, China

Abstract: The unified bioaccessibility model (UBM) was used to measure Arsenic (As) bioaccessibility of 13 soils with different physiochemical properties and concentrations from Hunan, Guangxi and Dalian. Furthermore, the implications of incorporating As bioaccessibility into risk assessment were evaluated. The results revealed that the bioaccessibility of As in the stomach was between 3.9% - 49.5%, with the arithmetic mean being 19.6%, while in the intestine it was 1.2% - 10.8%, with the arithmetic mean being 6.0%. The bioaccessibility in the stomach was 1.2-9.1 times that in the intestine. The most significant factor controlling the bioaccessibility of As in the stomach was w (TAs) in soil ($R^2 = 0.94$, P < 0.01, n = 13), followed by w (TP) ($R^2 = 0.82$, P < 0.01, n = 13) and w (TMn) ($R^2 = 0.79$, P < 0.01, n = 13). In the intestine, the most significant factor was also w (TAs) ($R^2 = 0.83$, P < 0.01, n = 13), followed

- 收稿日期: 2014-07-28 修订日期: 2014-09-17
- 基金项目:北京市科学技术委员会重大项目(D08040000360000);中 意污染场地管理国际合作项目
- 作者简介: 钟茂生(1986-) 男, 江西吉安人, 助理研究员, 主要从事污 染场地调查评估与修复研究, zzmmss1986@126. com.
- * 责任作者 ,姜林(1964) ,男 浙江长兴人 ,研究员 ,博士 ,主要从事污 染场地调查、修复与固体废物污染控制研究 ,jianglin@ cee. cn

by w(TP) ($R^2 = 0.80$, P < 0.01, n = 13), As bioaccessible concentration in the stomach ($R^2 = 0.76$, P < 0.01, n = 13), pH ($R^2 = 0.74$, P < 0.01, n = 13), w(TMn) ($R^2 = 0.65$, P < 0.02, n = 13) and w(TOM) ($R^2 = 0.59$, P < 0.04, n = 13). A regression model based on w(TAs) and w(clay) in soil was tested, and able to predict As bioaccessibility in the stomach with R^2 , ME, RMSE and r_p^2 being 0.97, 0.02, 0.17 and 0.95, respectively. For As bioaccessibility in the intestine, a model

constructed based only on w(TAs) could be used to predict its bioaccessibility precisely, with R^2 , ME, RMSE and r_p^2 being 0.90, -0.03, 0.26 and 0.80, respectively. The health risk calculated based on w(TAs) was 2.0–15.0 times and 7.3–81.0 times the values when bioaccessibility in the stomach and intestine was incorporated, indicating the conservative nature of the current assessment approach assuming the bioaccessibility of contaminants in soil to be 100%.

Keywords: arsenic; aged soil; human bioaccessibility; controlling factors

As(砷) 是工业污染场地土壤中典型的污染物之 一 美国 1 684 个优先控制的污染场地中有 1 149 个 涉及 As 污染^[1].由于早期生产方式过于粗放、环保 措施不到位 在我国冶炼等行业的污染场地中 As 也 是较为典型的污染物^[2-4].为满足城市建设用地需 求 部分 As 污染场地将转变为商业或居住用地 对其 进行人体健康风险评估 ,并制订相应的风险管理措施 已被环境保护部门所接受 ,同时出台了相应的风险评 估技术导则^[5-7].

目前,人体健康风险评估过程中在计算暴露剂量 时一般以土壤中重金属总量为基准,即假设土壤中重 金属随土壤经口摄入人体后能够完全进入血液循环系 统对人体造成危害.但越来越多的研究^[8-14]表明,即使 在酸性胃液条件下,重金属也并不能完全从土壤中解 吸进入人体胃液,导致以土壤中重金属总量进行评估 所获取的结果非常保守,造成场地过度修复与资金浪 费.因此,越来越多的研究人员推荐采用模拟人体消 化吸收过程的方法测试土壤中能够溶解于胃肠系统的 重金属含量,即人体可给性重金属(bioaccessible heavy metal)浓度,并以此为基准计算人体摄入量,这能在很 大程度上克服了现有评估方法过于保守的问题^[8-10].

对于土壤中 As 的人体可给性,国内已有相关报 道,但主要是采用国外早期的测试方法对实际污染土 壤或人工配置土壤中 As 的人体可给性进行测试,测 试方法主要包括 PBET(physiologically based extraction test) 和 SBET(simplified bioaccessibility extraction test)^[11-14].该研究采用国外最新研究的 UBM(unified bioaccessibility model)简化方法(忽略唾液提取阶段) 测试不同场地老化土壤中 As 的人体可给性并分析其 影响因素 比较考虑 As 的人体可给性对其健康风险评 估结果的影响,采用逐步线性回归方法拟合构建基于 关键影响参数的土壤中 As 的人体可给性预测模型 以 期为基于土壤中 As 人体可给性的健康风险评估方法 奠定理论基础.

1 材料与方法

1.1 供试土壤

供试土壤样品分别取自大连市某化工厂(编号 为 S1、S2、S3、S4、S5)、湖南省某冶炼厂周边下风向 (编号为 S6、S7、S8、S9、S10、S11) 及广西壮族自治区 某尾矿库下游(编号为 S12、S13) 受重金属污染的土 壤 经风干、研磨后 部分土壤样品过 2 mm 尼龙筛以 测试其理化性质 部分过 0.25 mm 尼龙筛后用 HNO₃ + HF 消解(CEM MARS),并用 ICP-MS(电感耦合等离 子体-质谱仪,安捷伦 7500a,美国)测定土壤中 w(TAs)、w(TFe)、w(TAl)、w(TMn).其中,土壤 pH 采用电位测定法^[15]测定;w(TOM)(TOM 为有机质) 采用内加热重铬酸钾氧化-紫外分光光度法^[15]测定; w(黏粒)采用 Mastersizer 2000 粒径分析仪(MALVERN, 英国)^[16]测定;w(TP)采用酸溶-钼锑抗比色法^[15]测定; w(碳酸盐〔以w(CaCO₃) 计)采用盐酸-氢氧化钠容量 滴定法^[15]测定.测定结果如表 1 所示.

1.2 人体可给性测试

UBM 是英国地质调查局于 2005 年联合美国、加 拿大、荷兰等 7 个国家的实验室共同开发的一种模拟 土壤中重金属在口腔、胃及肠 3 个阶段释放过程的人 体可给性测试方法,目的在于制订一种国际标准的重 金属人体可给性测试方法^[17].不同实验室对相同土 壤样品采用该方法进行重金属人体可给性测试结果 表明,该方法对于土壤中 As、Cd、Pb 的重现性较 好^[18];同时,该方法测试的 As、Cd、Pb 人体可给性与 采用动物毒理试验测试的生物有效性相关性较好,能 够较好地表征其生物有效性^[19-20].

考虑到采用 UBM 模拟土壤中重金属在口腔中的 释放停留时间仅为 15s,而且模拟唾液的 pH 为 6.5, 重金属的释放量可能较少,故该研究对其进行了相应 简化,仅模拟土壤中 As 在胃液及肠液中的释放过程, 并分别计算 As 在胃液及肠液中的人体可给性,测试 过程中每个土壤样品设置1个平行样.

用 UBM 模拟胃液和肠液的详细组分可参见文献 [18],所用模拟胃液、肠液在试验前一天制备,以保 证其新鲜性和完全溶解性. 试验前,加热配置好的胃 液、肠液保持在(37 ± 2) °C 下,备用. 具体测试过 程^[18]:①胃提取阶段. 取 20 g 土壤样品(<0.25 µm) 置于 2 L HDPE(高密度聚氯乙烯)瓶中,加入 450 mL 预先配置好的模拟胃液,混合均匀后用 10 mol/L NaOH 或 37% HCl 调节 pH 至 1.1 ± 0.2. 将 HDPE 瓶放入

表1 土壤理化参数

Table 1 Physical and chemical parameters in soils

十海社口		w(TOM) /	w/%				<i>w/</i> (mg/kg)				
上堪仟吅	рп	(g/kg)	黏粒	碳酸盐	TP	TAs	TFe	TMn	TAl		
S1	8.34	30.63	7.27	62.46	0.66	916.0	160 000	980	30 500		
S2	7.71	29.92	10.32	64.48	0.49	389.0	122 000	501	51 400		
S3	8.11	26.48	3.78	11.12	0.32	142.0	268 000	506	24 500		
S4	8.17	29.24	4.13	22.73	0.65	29.5	39 900	612	102 000		
S5	7.81	30.06	6.33	67.61	0.56	13.4	26 300	716	41 100		
S6	7.05	30.06	10.98	6.78	0.81	136.0	34 200	1 170	58 800		
S7	7.96	30.18	7.22	12.30	0.71	315.0	40 800	1 010	58 800		
S8	7.03	29.86	9.16	5.69	1.09	526.0	31 000	879	59 200		
S9	6.83	28.75	2.61	8.37	0.62	366.0	41 700	1 010	57 200		
S10	4.72	22.58	15.05	4.66	0.47	53.2	40 600	500	53 200		
S11	4.90	10.89	13.65	6.57	0.22	28.4	28 400	339	50 800		
S12	3.01	9.24	5.81	2.53	1.84	11 200.0	32 300	1 140	24 300		
S13	4.59	18.97	4.22	4.28	2.07	10 500.0	80 300	2 120	52 300		

已预热至(37 ± 2) °C 的翻转仪中翻转1 h ,测定瓶内 模拟胃液的 pH 是否介于 1.0~1.5 之间 ,否则重新 试验. 取 15 mL 模拟胃液以 4 200 r/min 离心 5 min , 经 0.45 µm 醋酸纤维膜过滤 ,在过滤后的模拟胃液 中加1~2 滴 1% 的 HNO₃ ,用 ICP-MS 测定其 ρ (As). ②肠提取阶段. 向模拟胃提取阶段结束后的 HDPE 瓶内补充新鲜模拟胃液至 450 mL ,之后再加入 1 200 mL 模拟肠液 ,混合均匀后调节 pH 至 6.3 ± 0.5 ,继续 翻转4 h 后测定其 pH ,确保数值为 6.3 ± 0.5 ,否则重 新试验. 取 15 mL 模拟肠液以 4 200 r/min 离心 5 min 经 0.45 µm 醋酸纤维膜过滤 ,过滤后的模拟肠 液加1~2 滴 1% 的 HNO₃ ,用 ICP-MS 测定其 ρ (As).

1.3 风险评估

由于土壤中重金属的关键暴露途径为经口摄入, 故该研究仅计算经口摄入条件下,分别以土壤中As 的人体可给性浓度及 w(TAs)作为暴露浓度的健康 风险,以进行差异性分析,计算公式如式(1)~(5) 所示.

$$\mathrm{HI}_{g} = w(\mathrm{As})_{g} \times \frac{\mathrm{IR} \times \mathrm{EF} \times \mathrm{ED}}{\mathrm{BW} \times \mathrm{AT}} \times 10^{-6} \times \mathrm{SF} \qquad (1)$$

$$HI_{gi} = w(As)_{gi} \times \frac{IR \times EF \times ED}{BW \times AT} \times 10^{-6} \times SF \quad (2)$$

$$w_{\rm g} = \rho(\rm As)_{\rm g} \times v_{\rm g}/m \tag{3}$$

$$v_{\rm gi} = \rho({\rm As})_{\rm gi} \times v_{\rm gi}/m$$
 (4)

HI = w(TAs)
$$\times \frac{\text{IR} \times \text{EF} \times \text{ED}}{\text{BW} \times \text{AT}} \times 10^{-6} \times \text{SF}(5)$$

式中: $w(As)_{g}$ 和 $w(As)_{gi}分别为土壤中As 在胃和肠$ 提取阶段的人体可给性浓度,mg/kg; HI_g、HI_{gi}、HI 分 $别为土壤中As 经口摄入后以<math>w(As)_{g}$ 、 $w(As)_{gi}$ 和 w(TAs)计算的致癌风险; SF为As 的致癌斜率因子, [mg/(kg•d)]⁻¹; $\rho(As)_{g}$ 和 $\rho(As)_{gi}$ 分别为模拟胃液 和肠液中As 的质量浓度,mg/L; v_{g} 和 v_{gi} 分别为刺试 过程中模拟胃液和肠液的体积,L; m 为人体可给性 测试过程中的土壤质量,mg; IR 为土壤摄入量,mg/d; EF 为暴露频率,d/a; ED 为暴露年限,a; BW 为个人体 质量,kg; AT 为平均作用时间,d. 上述各参数的取值 如表 2 所示.

	表 2 风险评估过程中模型参数取值							
	Table 2 Values of the risk	assessment model parameters						
数值	数据来源	参数						

参数	数值	数据来源	参数	数值	数据来源
IR/(mg/d)	100		w(TAs) /(mg/kg)	_	
EF/(d/a)	350		$\rho({\rm ~As})$ $_{\rm g}/({\rm ~mg/L})$	—	
ED/a	30	☆ ᡮ [6]	$v_{\rm g}/{ m L}$	0.45	这四空
BW/kg	56.8		$ ho$ (As) $_{\rm gi}$ /(mg/L)	_	K WI J
AT/d	10 950		$v_{ m gi}/{ m L}$	1.65	
SF/[mg/(kg•d)] ⁻¹	1.5		m/mg	20	

注: 该研究的重点在于比较同一暴露情景下以土壤中 HM 人体可给浓度作为暴露浓度对风险评估的影响,故仅以居住用地为例,受体暴露参数为居住用地情形下的取值.

2 结果与讨论

2.1 人体可给性

 $w(TAs) w(As) , BF_{iv} = w(As) w(As) w(As)) w($

由表 3 可知 $w(As)_{g}$ 和 $w(As)_{g}$ 远低于 w(TAs), 表明 As 随土壤经口摄入后,即使在酸性较强的胃液 中,也不会完全溶解释放于胃液中对人体健康造成危 害,这与已有结论^[21-25]相一致.其中,与北京市居住 用地情景下土壤中As的筛选值(w(TAs)为20 mg/kg)^[26]进行比较发现,考虑模拟胃提取阶段As的 人体可给性因子后有3个土壤样品(S4、S10、S11)已 不超标,考虑模拟肠提取阶段As的人体可给性因子 后不超标土壤样品增至8个(S1、S3、S4、S6、S7、S9、 S10、S11).可见,考虑土壤中As人体可给性因子与 否可能导致评估结果出现质的变化.

表 3 土壤中 As 的质量分数及其人体可给性因子统计结果

Table 3 Statistics of total and bioaccessible As concer	trations and	lin	coile

样品	w(TAs) / (mg/kg)	w(As) _g / (mg/kg)	BF _{gv} /%	w(As) _{gi} / (mg/kg)	BF _{iv} / %	样品	w(TAs) / (mg/kg)	w(As) _g / (mg/kg)	BF _{gv} /%	w(As) _{gi} / (mg/kg)	BF _{iv} / %
S1	916.0	69.1 ±21.6	7.5 ± 2.4	11. 3 ± 2. 2	1.2 ± 0.2	S8	526.0	185.7 ±4.6	35.3 ± 0.9	57.9 ± 4.4	11.0 ± 0.8
S2	389.0	26.8 \pm 3.5	6.9 ± 0.9	26. 5 ± 0.4	6.8 ± 0.1	S9	366.0	120. 5 ± 2.4	32.9 ± 0.7	13.2 ± 2.5	3.6 ± 0.7
S3	142.0	35.6 ± 1.6	25.0 ± 0.1	12.6 ± 1.9	8.9 ± 1.4	S10	53.2	5.8 ± 0.2	11.0 ± 0.3	4.9 ± 0.6	9.1 ±1.1
S4	29.5	14.7 ± 0.1	49.8 ± 0.2	3.1 ± 0.1	10.6 ± 0.4	S11	28.4	1.1 ± 0.1	3.9 ± 0.2	0.8 ± 0.0	2.9 ± 0.0
S5	13.4	1.9 ± 0.2	14.5 ± 1.5	1.4 ± 0.2	10.8 ± 1.3	S12	11 200.0	1 427.0 \pm 43.0	12.7 ± 0.4	312.3 \pm 9.9	2.8 ± 0.1
S6	136.0	27.9 ± 1.3	20.5 ± 0.9	18.6 ± 0.2	13.6 ± 0.2	S13	10 500.0	$1\ 116.\ 0\pm 26.\ 0$	10.6 ± 0.2	327.5 ± 2.3	3.1 ± 0.0
S7	315.0	76.3 ± 1.0	24.2 ± 0.3	9.2 \pm 1.2	2.9 ± 0.4	—	—		_	—	_

该研究模拟胃提取阶段 As 的人体可给性因子 (w(As) /w(TAs))为 3.9%~49.5% 平均值为 19.6%; 模拟肠提取阶段的人体可给性因子 [w(As) _,/w(TAs)] 为 1.2%~10.8%,平均值为 6.0%.而且,对比胃及 肠提取阶段 As 的人体可给性因子(见图 1)发现,模 拟胃提取阶段 As 的人体可给性因子是模拟肠提取阶 段的 1.2 ~ 9.1 倍(S2 号土壤样品除外) ,表明 As 在 胃提取阶段的可给性因子明显高于肠提取阶段(P= 0.001 n = 12). 原因在于 UBM 测试过程中 肠提取 阶段的 pH 已由胃提取阶段的强酸性(pH 为 1.1 ± 0.2) 环境调整至偏弱酸性(pH为6.3±0.5),在pH 上升过程中,原本溶解于胃液中以离子形式存在的 Fe³⁺、Al³⁺、Mn²⁺、Ca²⁺等发生水解形成氢氧化物等胶 体形态的物质并吸附肠液中的 As 最终形成 $FeAsO_4$ 、 AlAsO₄、Ca₃(AsO₄),及Mn₃(AsO₄),等难溶性沉淀物, 导致肠提取阶段 As 的人体可给性因子降低.

虽然该研究中不同土壤样品测试结果差异较大, 并且与国内外已有研究报道存在一定差异,但基本介 于报道值范围内(见表4).

2.2 影响因素

双变量相关性分析结果显示 .该研究中胃提取阶段 As 的人体可给性浓度最显著性影响因素是 $w(TAs)(R^2 = 0.94 P < 0.01 n = 13)$,其次为 $w(TP)(R^2 = 0.82 P < 0.01 n = 13)$ 和 $w(TMn)(R^2 = 0.79$, P < 0.01 n = 13).对于肠提取阶段 As 的人体可给性



图1 胃及肠提取阶段 As 的人体可给性因子对比 Fig. 1 Bioaccessibility of As in stomach and gastrointestinal

浓度 ,显著影响因素依次为 $w(TAs) (R^2 = 0.83, P < 0.01, n = 13) \sqrt{w(TP)} (R^2 = 0.80, P < 0.01, n = 13) \sqrt{w(As)} (R^2 = 0.76, P < 0.01, n = 13) \sqrt{tg} pH(R^2 = 0.74, P < 0.01, n = 13) \sqrt{w(TMn)} (R^2 = 0.65, P < 0.02, n = 13) 以及 <math>w(TOM) (R^2 = 0.59, P < 0.04, n = 13)$,这与已有研究结论^[14, 24, 27-29]相一致.其中,土壤 中w(TP)与胃及肠提取阶段 As 的人体可给性浓度呈显著正相关的原因在于 As 的化学特性与 P 类似,在低w(TP)的土壤中 P 可能会与 As 竞争相同的吸附点位而使土壤中 As 的活性增强^[27-28]. 土壤中 Mn 与 As 在碱性及酸性环境中均能形成较为稳定的矿物 (Mn₃(AsO₄)₂)而降低 As 的活性,故 As 的人体可给性与 w(TMn) 呈显著负相关^[28].

Table 4 Comparison of As bioaccessibility results with reported values								
供社会氏			As 可给性					
供认行质	w(1As) / (mg/kg)	测讯力法	胃阶段	肠阶段	釵掂 木源			
钢渣、污染土壤、沉积物	313 ~ 17 500	UBM	1. 2 ~ 27. 3	1.3 ~19.2	文献[19]			
污染土壤和灰尘	170 ~ 3 900	PBET ¹⁾	34 ~ 50	32 ~ 50	文献[22]			
	222 17 500	IVG ²⁾	16.7	14.8	÷+±↓[00]			
工場、钢道	255~17 500	PBET	11.8	8.26	又瞅[23]			
污染土壤	19 ~ 102	PBET	1. 2 ~ 58. 4		文献[39]			

表4 As 可给性测试结果与国内外相关报道值的对比

注: 1) physiologically based extraction test; 2) in vitro gastrointestinal method.

但是,已有报道指出的影响土壤重金属人体可给 性浓度的其他土壤理化参数在该研究中并未得到验 证.一般认为,土壤中 Fe 氧化物是 As 的主要结合点 位之一 易与 As 形成较为稳定的化合物,所以 As 的 人体可给性与其含量呈负相关,Fe 盐也常被用于稳 定 As 污染土壤^[30-32].但是,该研究供试土壤样品中 As 在胃及肠提取阶段的人体可给性浓度与 w(TFe) 并无显著负相关,该现象也有报道^[14 24,33-35],可能是 由于土壤中 As 与 Fe 结合的具体矿物形态及其含量、 Fe 与 As 的相对含量、污染途径、污染时间等不同所 致^[34 36].土壤 pH 一般也被认为是控制土壤 As 等重 金属化学活性的主要因素之一,但该研究相关性分析 结果显示,供试土壤样品中 As 在胃提取阶段的人体 可给性浓度与土壤初始 pH 无明显相关性,这与文献 [24]的结论相一致.

此外,李继宁等^[14]采用 SBET 研究株洲农田土 壤 As 人体可给性浓度的研究结果显示 ,除 w(TAs)外 影响其在胃提取阶段人体可给性浓度的显著性因 素还包括土壤 pH、w(TOM)、w(CaCO₃) 等. Dibyendu 等^[24]采用 IVG 法测试某牧场牛羊药浴池(sheep and cattle dipping site) 污染土壤中 As 人体可给性浓度的 结果显示 除 w(TAs) 外,胃提取阶段 As 的人体可给 性浓度还和土壤中 w(Ca) 与 w(Mg) 之和、Fe/Mn 结合态 As 含量以及w(有机质) 呈显著负相关,而肠提 取阶段 As 的人体可给性浓度还与胃提取阶段 As 的 人体可给性浓度显著相关,Karen 等^[21] 采用 SBRC (solubility/bioavailability research consortium) 法测试某 冶炼厂污染土壤中 As 在胃提取阶段的人体可给性浓 度时发现,土壤中w(Fe)和w(Al)与其人体可给性浓 度呈显著负相关(P < 0.01, n = 11); Priscill 等^[33]采 用 IVG 法测试人工污染并老化 18 个月的土壤中 As 在胃提取阶段的人体可给性浓度结果表明,其与 w(TAs) 无明显相关而与水溶性 As 含量($R^2 = 0.51$, P < 0.01 , n = 12) \mathcal{B} w (TOM) ($R^2 = 0.36$, P < 0.05 , n = 12) 呈显著正相关,与w(黏粒) 呈显著负相关 (R²=0.43, P<0.01, n=12); Eric 等^[35]也验证了该 结论; YING 等^[37] 采用 IVG 法研究广州市不同用地功 能区表层土壤中 As 的可人体可给性浓度结果显示, 胃提取阶段 As 的人体可给性浓度除与 w(TAs) 呈显 著正相关外,还与 w(TOM) 呈显著正相关,但肠提取 阶段 As 的人体可给性浓度仅与 w(TOM) 呈显著正相 关; CUI 等^[38]采用 PBET 法研究我国南方城市土壤中 As 人体可给性浓度时发现,胃提取阶段 As 的人体可 给性浓度与土壤中可提取态 Fe 和 As 的含量(以 w计)呈显著正相关,而肠提取阶段As的人体可给性 浓度与土壤理化参数及 As 形态无明显相关性; Albert 等^[34]采用 SBET 法研究 As 污染土壤人体可给性浓 度的结果表明 对于因使用含 As 农药及杀虫剂以及 矿石冶炼导致的 As 污染土壤,除土壤 w(TAs)外, w(TFe) 及游离态 Fe 含量与胃提取阶段 As 的人体可 给性浓度呈显著负相关,但是对于铁帽(gossan)污染 土壤中的 As 其人体可给性浓度与 w(TFe) 及游离态 Fe 含量均无明显相关性.

综上,国内外对于影响土壤中As人体可给性浓度关键影响因素的研究结果存在一定差异性,可能是因各项研究选取的影响因素、相同影响因素在不同研究样本中的差异性以及不同研究采取的人体可给性浓度测试方法不同所致.如文献[14]、[21]、[24]、[33]、[35]和[38]并未考虑土壤w(TP)、w(TMn)对As人体可给性的影响,YING等^[36]虽然将Mn作为影响因素进行研究,但其研究样本中w(TMn)(101~467 mg/kg)差异并不明显.

2.3 人体可给性预测模型

以土壤中 w(TAs) 及其理化参数为自变量、胃及 肠提取阶段 As 的人体可给性浓度为因变量,采用逐 步回归(multi-variable regression)方法拟合基于关键 影响因素的人体可给性浓度预测模型.为验证模型 的准确性,随机选取7个土壤样品(S1、S3、S5、S7、

271

(7)

S9、S11、S13) 的测试结果进行建模,再用剩余6个土 壤样品的检测结果对模型进行验证. 建模结果如式(6)(7) 所示.

$$\log w(\text{ As})_{g} = 0.344 + 0.901 \ 1 \ \log w(\text{ TAs}) - 1.287 \ \log w_{c} \ R^{2} = 0.97$$
(6)

$$\log w(\text{ As})_{gi} = -0.997 + 0.823 \ \log w(\text{ TAs}) ,$$

 $R^2 = 0.90$

式中 µw_c 为 w(黏粒) ,%.

由式(6)(7)可知,基于土壤 w(TAs)和 w(黏粒) 能较好地预测 As 在胃提取阶段的人体可给性浓度, R²(决定系数)达到 0.97,而仅基于土壤 w(TAs) 便能 较好地预测其在肠提取阶段的人体可给性浓度,R² 达到 0.90.利用建模的 7 个原始土壤样品数据分 别回代至式(6)(7),计算表征模型预测误差的 ME (平均误差,该值越小,说明测定值与预测值之间差 异越小,预测越准确)、准确度的 RMSE(均方根误 差,该值越小,表明测定值和预测值间的偏差越小, 测量准确度越高)以及原始变量对模型预测的贡献 比例(该值越高,表明全部自变量对因变量的解释 程度越高,拟合优度越大).结果显示,对于式(6), ME、RMSE 和 r_p^2 (可决系数)分别为 0.02、0.17、 0.95;对于式(7),三者分别为 – 0.03、0.26、0.80. 表明该研究构建的上述 2 个模型的总体预测精度 较高.

对模型预测的准确性进行进一步检验,结果如图 2 所示.





Fig. 2 Correlation between predicted and tested results of the regressed modelsu

由图 2 可知 ,As 的人体可给性浓度模型预测值 与实测值相关性模型的斜率约为 1 ,R² 大于 0.9 ,表 明预测值与实测值偏差较小.统计检验结果表明 ,预 测值与实测值之间无明显差异(*P* < 0.05 ,*n* = 6).可 见 ,该研究构建的模型能较准确地预测 As 在胃及肠 提取阶段的人体可给性浓度.

2.4 健康风险

考虑土壤中 As 的人体可给性后,不同土壤样品的健康风险计算结果如表 5 所示.

表 5 考虑 As 的人体可给性后土壤的健康风险

Table 5 Health risk with As bioaccessibility incorporated in soils 10^{-6}

土壤 样品	HI	HI_{g}	$\mathrm{HI}_{\mathrm{gi}}$	土壤 样品	HI	HI_{g}	$\mathrm{HI}_{\mathrm{gi}}$
S1	2 300.0	170.0	29.0	S8	1 300.0	470.0	150.0
S2	990.0	68.0	67.0	S9	930.0	310.0	33.0
S3	360.0	90.0	32.0	S10	130.0	15.0	12.0
S4	75.0	37.0	7.9	S11	72.0	2.8	2.1
S5	34.0	4.9	3.7	S12	28 000.0	3 600.0	790.0
S6	340.0	71.0	47.0	S13	27 000.0	2 800.0	830.0
S7	800.0	190.0	23.0		—	_	_

由表4可知,以土壤 w(TAs)为暴露浓度计算的 健康风险分别是考虑As在胃液及肠液中人体可给性 的2.0~15.0和7.3~81.0倍,可见,以土壤中w(TAs) 计算健康风险并依此制订的管理对策可能过于保守. 由于土壤重金属只有首先溶解于胃液或肠液中才能 被人体吸收并对健康造成危害,风险评估过程中考虑 其在胃及肠阶段的人体可给性可能为风险管理提供 更为科学的依据,因此,欧美国家正制订相应的技术 导则,以规范和指导如何在风险过程中考虑重金属的 人体可给性^[40].

3 结论

a) 土壤中 As 在胃及肠提取阶段的人体可给性 因子浓度远低于土壤 w(TAs),并且模拟胃提取阶段 As 的人体可给性明显高于模拟肠提取阶段,前者是 后者的 1.2~9.1 倍.

b) 土壤中 As 在胃提取阶段人体可给性浓度的最显著 性 影 响 因素 为 w(TAs),其 次 为 w(TP)和 w(TMn);影响肠提取阶段 As 人体可给性浓度的显著因素依次为w(TAs)、w(TP)、胃提取阶段 As 的人体可给性浓度、土壤 pH、w(TMn)以及 w(TOM).

c) 基于土壤 w(TAs) 和 w(黏粒) 构建的模型能 较好的预测 As 在胃提取阶段的人体可给性浓度,而 仅基于土壤 w(TAs) 构建的模型能较好地预测 As 在 肠提取阶段的可给性浓度.

d) 以供试土壤样品中 w(TAs) 为暴露浓度计算的健康风险分别是考虑 As 在胃液及肠液中人体可给 性因子的 2.0~15.0 和 7.3~81.0 倍,据此制订的风 险管理对策可能过于保守.

参考文献(References):

- [1] Agency for Toxic Substances and Disease Registry. Toxicological profile for arsenic [M]. Washington DC: Department of Health and Human Services 2007.
- [2] 施烈焰,曹云者,张景来,等. RBCA和 CLEA 模型在某重金属 污染场地环境风险评价中的应用比较[J].环境科学研究, 2009 22(2):241-247.

SHI Lieyan ,CAO Yunzhe ,ZHANG Jinglai ,*et al.* Comparison of application of RBCA and CLEA model for health risk assessment of a heavy metal contaminated site [J]. Research of Environmental Sciences 2009 22(2):241–247.

- [3] 张宇,刘俊杰 梁成华,等. 原沈阳市某冶炼厂厂区土壤重金属 污染现状研究[J]. 安徽农业科学 2008 36(15):6481-6483. ZHANG Yu, LIU Junjie, LIANG Chenghua, et al. Study on pollution status of heavy metal in soil from factory district of a former smelter in Shenyang City[J]. Journal of Anhui Agriculture Science 2008 36(15):6481-6483.
- [4] 张孝飞 林玉锁,俞飞,等.城市典型工业区土壤重金属污染状况研究[J].长江流域资源与环境 2005,14(4):512-515. ZHANG Xiaofei,LIN Yyusuo,YU Fei,et al. Pollution of heavy metals in urban soils of typical industrial and surrounding residential area in Nanjing City[J]. Resources and Environment in the Yangtze Basin 2005,14(4):512-515.
- [5] 环境保护部.关于加强工业企业关停、搬迁及原址场地再开发 利用过程中污染防治工作的通知[OL/EB].2014[2014-07-14].http://www.zhb.gov.cn/gkml/hbb/bwj/201405/t20140519_ 275216.htm.
- [6] 环境保护部. HJ 25. 3—2014 污染场地环境风险评估技术导则[S]. 北京: 环境保护部 2014.
- [7] 北京市质量技术监督局. DB11/T 656—2009 场地环境评价导则[S]. 北京: 北京市质量技术监督局 2009.
- [8] AGNIESZKA E L, PETER S, BRIAN J R. Decision-makers' perspectives on the use of bioaccessibility for risk-based regulation of contaminated land [J]. Environment International 2010 ,36(4): 383–389.
- [9] WRAGG J ,CAVE M R. In-vitro methods for the measurement of the oral bioaccessibility of selected metals and metalloids in soils: a critical review [R]. Nottingham: British Geological Survey 2002.
- [10] 崔岩山 陈晓晨. 土壤中镉的生物可给性及其对人体的健康风 险评估[J]. 环境科学 2010 31(2):403-408.
 CUI Yanshan ,CHEN Xiaochen. Bioaccessibility of soil cadmium

and its health risk assessment [J]. Research of Environmental Sciences 2010 31(2):403-408.

- [11] TANG X Y ZHU Y G ,SHAN X Q ,et al. The effect of ageing on the bioaccessibility and fractionation of arsenic in soils from China [J]. Chemosphere 2007 β6(7):1183–1190.
- [12] 崔岩山 陈晓晨,朱永官.利用3种 in vitro 方法比较研究污染 土壤中铅、砷生物可给性[J].农业环境科学学报,2008,27 (2):414-419.

CUI Yanshan, CHEN Xiaochen, ZHU Yongguan. Comparison of three *in vitro* methods to study the bioaccessibility of soil lead and arsenic [J]. Journal of Agro-Environment Science ,2008,27(2): 414-419.

[13] 陈晓晨 件佳 准岩山. 城市表层土壤中铅的生物可给性及其对 人体的健康风险评价: 以首钢厂区附近小区域为例[J]. 环境 科学 2010 31(12):3028-3035.

CHEN Xiaochen ,NIU Jia ,CUI Yanshan. Bioaccessibility of lead in urban topsoil and its health risk assessment: a case study of a small area near Shougang Group [J]. Environmental Science ,2010 ,31 (12): 3028–3035.

 [14] 李继宁 侯红 魏源 等. 株洲市农田土壤重金属生物可给性及 其人体健康风险评估[J]. 环境科学研究 2013 26(10):1139-1146.
 LI Jining HOU Hong ,WEI Yuan *et al.* Bioaccessibility and health

risk assessment of heavy metals in agricultural soil from Zhuzhou, China [J]. Research of Environmental Sciences ,2013 ,26 (10): 1139–1146.

- [15] 鲁如坤. 土壤农业化学分析方法 [M]. 北京: 中国农业科技出版 社,1999.
- [16] 舒霞 吴玉程,程继贵,等. Mastersizer2000 激光粒度分析仪及 其应用[J].合肥工业大学学报(自然科学版),2007,30(2): 164-167.

SHU Xia ,WU Yucheng ,CHENG Jigui *et al.* Mastersizer 2000 laser particle size analyzer and its applications [J]. Journal of Hefei University of Technology (Natural Science) ,2007 ,30 (2): 164–167.

- [17] LJUNG K ,OOMEN A G ,DUITS M *et al.* Bioaccessibility of metals in urban playground soils [J]. Environmental Science and Health , Part A 2007 *A*2(9):1241–1250.
- [18] WRAGG J ,CAVE M ,TAYLOR H ,et al. Inter-laboratory trial of a unified bioaccessibility procedure [R]. Nottingham: British Geological Survey 2009.
- [19] WRAGG J MARK C NICK B *et al.* An inter-laboratory trial of the unified BARGE bioaccessibility method for arsenic ,cadmium and lead in soil [J]. Science of Total Environment ,2011 ,409 (19): 4016-4030.
- [20] SEBASTIEN D JULIEN C ,KARINE T ,et al. In vivo validation of the unified BARGE method to assess the bioaccessibility of arsenic , antimony ,cadmium ,and lead in soils [J]. Environmental Science and Technology 2012 A6(11):6252-626.
- [21] KAREN D B ,KIRK G S ,CLAY M N et al. Relative bioavailability and bioaccessibility and speciation of arsenic in contaminated soils

[J]. Environmental Health Perspective ,2011 ,119 (11): 1629-1634.

- [22] MICHAEL V R ,ANDY D ,ROSALIND S ,et al. Estimation of lead and arsenic bioavailability using a physiologically based extraction test [J]. Environmental Science and Technology ,1996 ,30 (2): 422–430.
- [23] ROBIN R R NICHOLAS T B. An *in vitro* gastrointestinal method to estimate bioavailable arsenic in contaminated soils and solid media [J]. Environmental Science and Technology ,1999 ,33 (4): 642– 649.
- [24] DIBYENDU S ,MAKRIS K C ,PARRA-NOONAN M T et al. Effect of soil properties on arsenic fractionation and bioaccessibility in cattle and sheep dipping vat sites [J]. Environmental International , 2007 33(2):164–169.
- [25] SARKAR D ,DATTA R A. A modified in vitro method to assess bioavailable arsenic in pesticide-applied soils [J]. Environmental Pollution 2003 ,126(3): 363-366.
- [26] 北京市质量技术监督局. DB11/T 811—2011 场地土壤环境风 险评价筛选值[S]. 北京: 北京市质量技术监督局 2011.
- [27] VIOLANT A, PIGNA M. Competitve sorption of arsenate and phosphate on different clay minerals and soils [J]. Soil Science Society of America Journal 2002 66(6): 1788–1796.
- [28] 谢正苗,黄昌勇,何振立.土壤中砷的化学平衡[J].环境科学 进展,1998 6(1):22-38.
 XIE Zhengmiao, HUANG Changyong, HE Zhenli. Chemical equilibrium of arsenic in soils [J]. Advances in Environmental Science,1998 6(1):22-38.
- [29] LOUISE M, IRIS K, KENNETH J R. Effect of particle size on arsenic bioaccessibility in gold mine tailings of Nova Scotia [J]. Science of the Total Environment 2011 A09(11): 2233-2243.
- [30] HARTLEY W ,EDWARDS R ,LEPP N W. Arsenic and heavy metal mobility in iron oxide-amended contaminated soils as evaluated by short and long term leaching tests [J]. Environmental Pollution , 2004 ,131 (3) : 495-504.
- [31] KIM J Y ,DAVIS A P ,KIM K W. Stabilization of available arsenic in highly contaminated mine tailings using iron [J]. Environmental Science & Technology 2003 37(1):189–195.
- [32] WARREN G P , ALLOWAY B J , LEPP N W , et al. Field trials to

assess the uptake of arsenic by vegetables from contaminated soils and soil remediation with iron oxides [J]. Science of the Total Environment 2003 311(1/2/3):19-33.

- [33] PRISCILL A P ,GERALDJ Z. In vitro gastrointestinal bioavailability of arsenic in soils collected near CCA-treated utility poles [J]. Environmental Science & Technology 2006 40:4317-4323.
- [34] ALBERT L J ,SMITH E ,WEBER J ,et al. In vitro assessment of arsenic bioaccessibility in contaminated (anthropogenic and geogenic) soils[J]. Chemosphere 2007 69(1):69–78.
- [35] ERIC G, GERALD J Z. Arsenic bioaccessibility in CCAcontaminated soils: Influence of soil properties, arsenic fractionation, and particle-size fraction [J]. Science of the Total Environment 2009 407(8): 2576-2585.
- [36] ISIDORO G P ,NICOLAS B ,MANUEL T. Study of mineralogical speciation of arsenic in soils using X ray microfluorescence and scanning electronic microscopy [J]. Talanta ,2011 ,84 (3): 853– 858.
- [37] YING L ,WEI Y ,LONGBIN H *et al.* Assessment of bioaccessibility and exposure risk of arsenic and lead in urban soils of Guangzhou City ,China [J]. Environmental Geochemistry and Health 2011 33 (2):93–102.
- [38] CUI Y S, CHEN X C. Lead (Pb) and arsenic (As) bioaccessibility in various soils from South China [J]. Environmental Monitoring and Assessment ,2011 ,177 (1/2/3/4): 481-492.
- [39] JOANNA W, MARK C, PAUL N. A study of the relationship between arsenic bioaccessibility and its solid-phase distribution in soils from Wellingborough, UK [J]. Journal of Environmental Science and Health, Part A: Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering 2007 42(9):1303-1315.
- [40] 姜林 彭超, 钟茂生, 等. 基于污染场地土壤中重金属人体可给 性的健康风险评价[J]. 环境科学研究 2014 27(4):406-414. JIANG Lin, PENG Chao, ZHONG Maosheng, et al. Health risk assessment based on bioaccessibility of heavy metals in contaminated sites [J]. Research of Environmental Sciences 2014, 27(4):406-414.

(责任编辑:周巧富)