

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

陈晓晨,牛佳,崔岩山*

(中国科学院研究生院资源与环境学院,北京 100049)

摘要:研究了城市表层土壤中铅的生物可给性及其无意口部摄入后对人体的健康风险.以首钢厂区附近小区域为研究区,采集 65 个土壤样品应用于 *in vitro* 人工胃肠模拟实验,测定其铅的生物可给性.结果表明,土壤中铅的生物可给性差异很大,胃阶段为 28.83% ~ 62.50%,小肠阶段为 6.86% ~ 45.71%,而其大小和土壤中铅总量的高低没有直接关系;铅在胃肠道中的溶解态量与其在土壤中总量的高值分布区域比较一致;与交通及机动车辆关系较密切的样点的土壤中铅的溶解态量较高,而生物可给性较低.此外,无意口部摄入的土壤铅对人体铅的每周允许摄入量贡献率的分析表明,土壤中铅对人体并没有很高的健康风险,仅是以胃阶段结果进行判断时,其对儿童的风险较高,在研究区西北部出现了 5 个贡献率超过 10% 的样点,最大值达到 25.37%;土壤铅对儿童的健康风险要高于对成人的;只有铅含量较高且生物可给性较高的土壤,才会对人体健康产生较高的风险.

关键词:城市表层土壤;铅;生物可给性;健康风险;首钢

中图分类号:X820.4 文献标识码:A 文章编号:0250-3301(2010)12-3028-08

Bioaccessibility of Lead in Urban Topsoil and Its Health Risk Assessment: A Case Study of a Small Area near Shougang Group

CHEN Xiao-chen, NIU Jia, CUI Yan-shan

(College of Resources and Environment, Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: Bioaccessibility and health risk of lead in urban topsoil after unconscious oral ingestion were studied. 65 topsoil samples were collected from a small area near Shougang Group, and then bioaccessibility of soil lead was measured by means of *in vitro* digestion test. Results showed that the bioaccessibility of soil lead covered a wide range (28.83% - 62.50% in gastric phase, and 6.86% - 45.71% in intestinal phase), and had no relation to its total concentration. It was also found that the high-value areas of the gastrointestinal dissolved concentration of soil lead distributed in nearly the same way as those of its total concentration. Besides, high gastrointestinal dissolved concentration and low bioaccessibility of soil lead were observed in the sample sites close to traffic and vehicles. Due to low contribution rate of the bioaccessible amount of soil lead to the provisional tolerable weekly intake (PTWI), the health risk of soil lead in the studied area was generally low. Only when health risk assessment was based on the gastric data of children (the worst case), the sample with highest contribution rate, 25.37%, was found in the northwestern part of the studied area, where the other 5 samples with contribution rate over 10% were also located. It was obvious that the health risk of soil lead to children was higher than that to adults. Due attention should be paid to the soil with both high total concentration and high bioaccessibility of lead, as it might pose high risk to the health of general public.

Key words: urban topsoil; lead; bioaccessibility; health risk; Shougang Group

众所周知,土壤重金属污染问题已经成为了全球最为严重的环境问题之一.铅作为一种报道较多的土壤重金属污染物,其来源主要是工业“三废”、汽车排放的废气和农业上施用的含铅农药等^[1].铅是生物非必需元素,过量的摄入对人体,尤其是对铅更为敏感的儿童的危害是不容忽视的.土壤中的铅进入人体的途径包括了食物链、无意的口部摄入(手-口的直接接触活动)、皮肤接触以及呼吸等^[2].据报道,无意经口部摄入的铅污染土壤对人体,尤其是儿童的铅的获得总量的贡献率越来越高,甚至成为主要途径^[3, 4].因此,从该途径入手研究土壤中的

铅对人体的健康风险具有重要的科学意义.而以往基于土壤中铅总量或是毒理学的研究结果将高估健康风险^[5, 6],因而准确地判定土壤中铅的生物有效性(bioavailability)显得十分重要.动物实验(*in vivo*)的结果通常认为是可靠的,但实验周期长、实验费用高等缺点成为其发展的限制因素.近年来,结果相对准确、重复性好、操作简便、花费较低的体外实验(*in*

收稿日期:2010-01-04;修订日期:2010-03-03

基金项目:国家高技术研究发展计划(863)项目(2008AA06Z336);
国家自然科学基金项目(20607028)

作者简介:陈晓晨(1984~),男,硕士研究生,主要研究方向为土壤
环境与健康, E-mail: chenxiaochen07@mails.gucas.ac.cn

* 通讯联系人, E-mail: cuiyanshan@gucas.ac.cn

vitro)受到了越来越多的研究者关注.*in vitro* 实验的结果反映的是土壤中铅的生物可给性(bioaccessibility),即土壤中的铅在直接进入人体的胃肠道消化系统后可以被溶解进入消化液的部分^[5],该部分代表了人体对土壤铅可能吸收的最大量.目前,与土壤中铅的生物可给性有关的研究主要包括了生物可给性的研究方法/模型^[7~9]、影响因素^[10~12]以及在土壤修复措施效果评价^[13,14]和人体健康风险评价方面的应用^[15]等.我国在土壤中铅等污染物的生物可给性方面的研究起步较晚,报道较少.

到目前为止,有关土壤中重金属生物可给性的*in vitro* 实验研究绝大多数都是针对矿山废料处和危险废弃物存在场所的污染土壤、历史上曾遭受污染的土壤以及参考土壤^[6].本研究的对象为城市土壤,尽管城市土壤中铅等重金属的含量通常不是特别高,但一方面,城市土壤中重金属的来源大多与人类活动有关,其生物可给性通常大于源自自然环境的重金属,例如矿山废料中的^[6,16,17];另一方面,城市内诸如居民区、公园、路边花圃等处的土壤显然更容易也更频繁地与人群,尤其是儿童发生接触.因此,研究城市表层土壤中铅的生物可给性及其对人体的健康风险更具现实意义,也将为制定防治土壤铅中毒的相关标准和法规提供科学依据.

而本研究选定北京市石景山区首钢厂区附近一小区域,具有其特殊的社会意义.首钢集团建立于

1950 年,占地面积约 10 km²,是中国最大的钢铁制造企业之一,而近年来正在逐步停产并迁出北京城区.有关其对于周边乃至更大范围空间的污染已有报道^[18,19].研究此区域因其毗邻首钢等特殊地理位置以及交通流量较大、人口密度较高的特点,可被视为石景山区表层土壤铅对人体,尤其是儿童的健康风险最应关注的重点区域之一.之前对该区域土壤中各种重金属的含量进行的统计分析(主成分分析等)及空间分布研究的结果表明除镉污染较严重外,包括铅在内的其余重金属元素并不存在明显的污染问题,而土壤铅的最主要来源是交通及机动车辆^[20].进一步进行无意口部摄入的土壤铅对人体健康风险的系统研究,对该区域土壤污染健康风险评价以及厂区搬迁后该区域的土地利用规划等将起到指导作用.

1 材料与方法

1.1 研究区简介

如图 1 所示,研究区面积约 4 km²,其东侧为西五环路,南侧为石景山路,北侧、西侧及南侧均与沿永定河东岸建设的首钢总公司和各分公司以及其他基建制造公司等厂址接壤.研究区内西北部为建成近 9 年的北京国际汽车 i 服务园区.该园区东临南北走向的古城大街,其为研究区内最宽阔、车流量最大的道路.而研究区内其余部分的主要土地利用类型为居民区,人口密度较高.

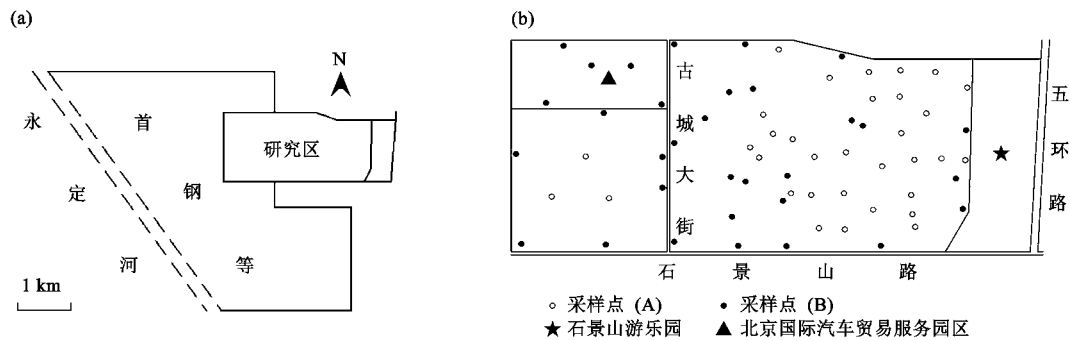


图 1 研究区及样点分布示意
Fig. 1 Studied area and the distribution of soil-sampling sites

1.2 样品采集及基本性质分析

参考相关地图集^[21]并使用 Google Earth 5.0 软件,在研究区内较为均匀地预布 65 个采样点,平均样点间距约 300 m,如图 1(b)所示.其中 33 个样点位于居民区、公园等人群活动较为密集而与机动车辆直接接触较少的区域,记为 A 类样点;另外 32 个

样点位于马路边树坑、花圃以及汽车 i 服务园区内等与机动车辆较为接近的区域,记为 B 类样点.于 2008 年 9 月进行采样,以手持式 GPS 仪(集思宝 G510, 合众思壮)精确定位,所采样品为 0~20 cm 表层土壤.采样时注意两点:①鉴于城市土壤可能受到人类活动等扰动较大较频繁的特点,采样时根据

实地情况对样点进行微调,尽量选择在一定时期内未受换土、污染物大强度直接输入等类型扰动的区域以保证样点的代表性;②注意选择人群易接触到的区域的土壤进行采集,以增强后续土壤铅的生物可给性及其对人体的健康风险评价研究的实际意义.采集完毕后,将土样置于阴凉通风处自然风干,磨碎并分别过 10 目、60 目及 100 目尼龙筛,保存待用.其中过 10 目及 100 目筛的土壤用于基本性质分析,过 60 目筛的土壤用于 *in vitro* 实验.

土壤 pH 值采用 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{CaCl}_2$ 溶液提取(土液比 1:2.5),pH 计(MODEL828, Thermo Orion)测定^[22];土壤有机质采用水合热重铬酸钾氧化-比色法,双光束紫外可见分光光度计(UV-4802, UNICO)测定^[22];土壤铅总量采用王水- HClO_4 消解,ICP-OES (OPTIMA 2000, Perkin-Elmer Co., USA)测定,且消解过程中加入试剂空白和标准土壤样品(GSS-1, 中国地质样品分析研究中心)用以确保消解及分析过程的准确性及精度.

1.3 *in vitro* 人工胃肠模拟实验

1.3.1 实验步骤

本研究使用的 *in vitro* 实验方法主要采用 Ruby 等^[16]提出的 PBET (physiologically based extraction test) 方法,并参考 Rodriguez 等^[23]提出的 IVG (*in vitro* gastrointestinal) 方法进行了改进.它由 2 个连续的阶段组成,即胃阶段和小肠阶段,具体操作步骤如下.

(1) 胃阶段 配制模拟胃液(内含 NaCl、柠檬酸、苹果酸、乳酸、冰乙酸、胃蛋白酶等,并用浓盐酸将 pH 值调为 1.5),将模拟胃液(mL)及过 60 目筛的土壤样品(g)以 100:1 的比例混合于反应器内,置于 37°C 恒温水浴摇床中以模拟人体温度,以 $100 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 振荡 1 h.而后吸取 10 mL 反应液,过 $0.45 \mu\text{m}$ 滤膜, 4°C 保存待测其铅含量.测定仪器为 ICP-OES (OPTIMA 2000, Perkin-Elmer Co., USA) 或 ICP-MS (7500a, Agilent Technologies, USA).

(2) 小肠阶段 用 NaHCO_3 粉末将反应液 pH 调至 7.0,加入胰酶、胆盐,继续置于 37°C 恒温水浴摇床中,以 $100 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 振荡 4 h.其间,每隔 30 min 测定反应液 pH 值,若偏离 7.0,则用浓 HCl 和 NaHCO_3 饱和溶液调节使其维持在 7.0.而后吸取 10 mL 反应液,过 $0.45 \mu\text{m}$ 滤膜, 4°C 保存待测其铅含量.测定仪器为 ICP-OES (OPTIMA 2000, Perkin-Elmer Co., USA) 或 ICP-MS (7500a, Agilent Technologies, USA).

1.3.2 结果计算

(1) 铅的溶解态量

在胃阶段或小肠阶段,能从单位质量的土壤中溶出的铅的质量,称为土壤铅在胃阶段或小肠阶段的溶解态量,可由下式计算.

$$D_s = (c_{iv} \times v_{iv}) / m_s$$

式中, D_s 为土壤铅在胃阶段或小肠阶段的溶解态量 ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$); c_{iv} 为 *in vitro* 实验胃阶段或小肠阶段反应液中铅的含量 ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$); v_{iv} 为各反应器中反应液的体积(L),胃阶段为 0.1 L,小肠阶段为 0.09 L; m_s 为反应器中的土样的质量(kg),胃阶段为 0.001 kg,小肠阶段为 0.0009 kg.

(2) 铅的生物可给性

土壤铅在胃阶段或小肠阶段的生物可给性可由下式计算.

$$\text{BA} = D_s / T_s \times 100\%$$

式中,BA 为土壤铅在胃阶段或小肠阶段的生物可给性(%); D_s 为土壤铅在胃阶段或小肠阶段的溶解态量 ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$); T_s 为土样中铅的总量 ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$).

1.4 土壤中铅对人体的健康风险预测

利用生物可给性研究土壤中铅等重金属对人体的健康风险,已经成为重金属对人体健康风险研究领域的重要方法之一.但由于目前还没有针对无意口部摄入土壤中重金属的允许剂量或建议摄入剂量的标准提出,因而大多数研究都是将无意口部摄入的土壤重金属量值与人体允许摄入量或建议摄入量进行比较^[24, 25].联合国粮农组织(FAO)和世界卫生组织(WHO)下属的食品添加剂联合专家委员会(JECFA)提出了每周允许摄入量(provisional tolerable weekly intake, PTWI)的概念,即对终生摄入某物质而不会造成可察觉的健康危害的量的估计值,而其建议铅的 PTWI 为 $0.025 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 体重^[26].若儿童和成人的无意口部摄入土壤量均以 200 mg 计^[27],儿童体重以卫生部全国第四次儿童体格发育调查报告中 2~6 岁儿童平均体重 15.4 kg 计,成人(男子)以 56 kg 计^[28],则无意口部摄入土壤铅对人体铅的 PTWI 的贡献率(%) = (土壤铅在胃阶段或小肠阶段的溶解态量 $\times$ 摄入土壤量 $\times 7$) / (体重 $\times$ 铅的 PTWI) $\times 100\%$.

1.5 数据分析方法

统计分析(描述性统计分析、独立样本 *t* 检验、相关分析)采用 SPSS 13.0 进行.空间分析采用 ArcGIS 9.2 进行.

2 结果与讨论

2.1 土壤中铅的含量

2.1.1 土壤中铅含量的统计分析

研究区土壤样品的基本性质为: pH 值范围 6.96~8.20,包括了 48 个中性土壤(6.5~7.5)和 17 个碱性土壤(7.5~8.5);有机质含量范围 0.09%~4.40%,大部分都在 1%~3% 之间。

研究区土壤样品中铅含量的描述性统计分析结果见表 1。土壤中铅含量有很大的变化范围。从其平均值来看,37.09 mg·kg⁻¹ 已明显超过北京市背景值 24.6 mg·kg⁻¹,与国家土壤环境质量一级标准 35 mg·kg⁻¹ 基本相当。从其最大值来看,173.99 mg·kg⁻¹ 已明显超过国家土壤环境质量一级标准,但并未超过二级标准,而超过一级标准的样品数占到总数的 40%。Zheng 等^[19]曾对北京市表层土壤中

重金属含量进行了多元地统计分析,771 个样品中铅含量的范围为 5.00~116.6 mg·kg⁻¹,平均为 28.6 mg·kg⁻¹。本研究区土壤中铅含量范围与其基本相当,但出现一些铅含量较高的样品,且平均值也明显超出北京市总平均值,但总体而言并不存在特别严重的铅污染问题。

对 A、B 两类样点土壤中铅含量进行比较(独立样本 *t* 检验),B 类样点的铅含量显著高于 A 类样点(*p* < 0.05),且高于国家土壤环境质量一级标准,这之前研究得出的该区域土壤铅的最主要来源是交通及机动车辆是一致的^[20]。此外,B 类样点土壤中铅含量分布较为不均,变异系数达到 85.16%,明显大于 A 类样点的 39.70%,可见 A 类样点所处的居民区、公园等处的土壤受到与交通及机动车辆等关系密切的人类活动带来的铅污染相对较少。

表 1 研究区土壤中铅含量的描述性统计¹⁾/mg·kg⁻¹
Table 1 Descriptive statistics of soil lead concentrations in the studied area/mg·kg⁻¹

项目	土壤中铅含量			北京市 背景值 ^[29]	土壤环境质量标准 ^[30]	
	范围	平均值	标准差		一级	二级
所有样点(<i>n</i> = 65)	6.88~173.99	37.09	27.71	74.72	24.6 ± 5.08	35 300 (pH 6.5~7.5)
A 类样点(<i>n</i> = 33)	6.88~51.55	31.18	12.38	39.70	(自然背景)	350 (pH > 7.5)
B 类样点(<i>n</i> = 32)	13.67~173.99	43.18	36.77	85.16		

1)除变异系数外,其他数据的单位均为 mg·kg⁻¹,下同

2.1.2 土壤中铅含量的空间分布

本研究中,通过对几种半方差函数模型的计算和比较,确定了土壤中铅含量的最佳拟合模型,见表 2。可以看出,在本研究的采样尺度内,土壤中铅含量有很强的空间自相关性(块金效应,即块金值与基台值的比值, < 0.25),而所选定的半方差函数模型能够较好地描述其空间结构。应用 ArcGIS 9.2 的地统计分析模块,对其进行普通克 E 方法插值,结果见图 2(a)。

表 2 土壤中铅的含量和溶解态量的半方差函数模型
Table 2 Semivariogram models for total and dissolved concentrations of soil lead

项目	模型	块金值	基台值	块金值 基台值	变程 /m	决定 系数
含量 (总量)	指数	120.64	714.95	0.169	1 308	0.835
胃阶段 溶解态量	指数	24.214	116.440	0.208	1 313	0.870
小肠阶段 溶解态量	指数	0.398	2.135	0.186	1 310	0.849

土壤中铅含量的空间分布情况为:研究区西北部有一明显的高浓度区域,并以其为中心向外递减;研究区的东北部也有一较高浓度的区域;整体来看,研究区西部土壤中的铅含量高于东部,东部大部分区域的土壤铅含量都低于国家环境质量一级标准。与实地情况进行对照发现:西北部高浓度区域坐落着北京国际汽车 i 服务园区,其内车辆交易、装饰清洗、检修保养等作业量大;东北部较高浓度区域发现有公交车站及小型汽配维修店等;研究区西部有古城大街等交通繁忙的街道,机动车流量也明显大于居民区较密集的东部。这些均与之前研究所得的该区域土壤铅的最主要来源是交通及机动车辆相符^[20]。

通常基于土壤中铅总量的风险研究至此便可通过土壤铅总量数据及空间分布图对该区域土壤中铅对人体的健康风险进行判定。但由于其并未考虑到铅的生物可给性问题,故可能导致不正确的健康风险评价结果,即高估健康风险。

2.2 土壤中铅的溶解态量及其生物可给性

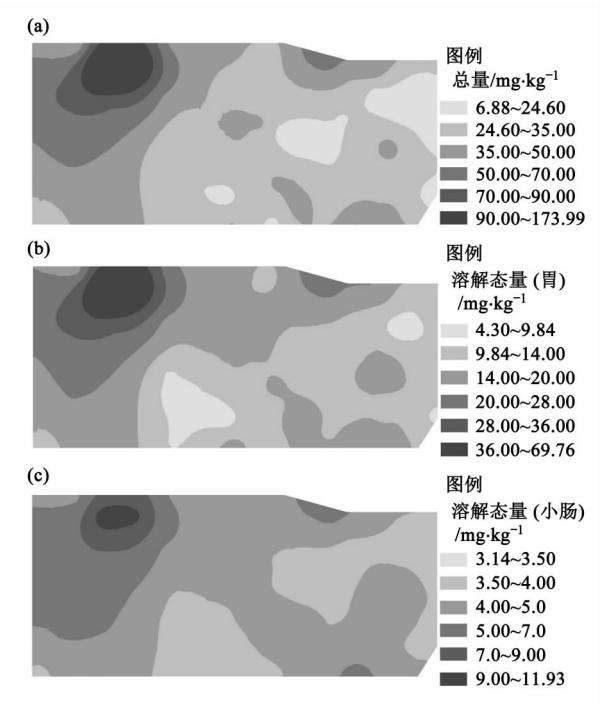


图2 土壤中铅的总量和溶解态量的空间分布示意
Fig.2 Spatial distribution of total and dissolved concentrations of soil lead

2.2.1 *in vitro* 实验结果

in vitro 人工胃肠模拟实验所得的土壤中铅的溶解态量及其生物可给性的描述性统计结果见表3和表4. 而任一土壤样品中铅在胃阶段的溶解态量及生物可给性均大于小肠阶段,这与铅从pH酸性的胃阶段进入中性的小肠阶段后发生了吸附和沉淀反应导致其在消化液中的溶解态量减少有关^[16]. 此外,不同土壤样品铅的生物可给性差异很大,并且其大小和铅总量的高低没有直接关系,例如:铅总量最小的土壤样品(6.88 mg·kg⁻¹),其铅在胃阶段和小肠阶段的生物可给性分别为62.50%和45.71%,均为所有样点中最大;而铅总量最大的土壤样品(173.99 mg·kg⁻¹),其铅在胃阶段的生物可给性为40.09%,略低于平均值44.04%,而其铅在小肠阶段的生物可给性为6.86%,为所有样点中最小;而铅总量较小的样点(26.60 mg·kg⁻¹),其铅在胃阶段的生物可给性为28.83%,为所有样点中最小. 因此,只有铅总量较高且生物可给性较高的土壤样品,才具有较高的铅溶解态量,进而才可能对人体健康产生较高的风险.

表3 土壤中铅的溶解态量的描述性统计/mg·kg⁻¹

Table 3 Descriptive statistics of dissolved concentrations of soil lead/mg·kg⁻¹

项目	胃阶段				小肠阶段			
	范围	平均值	标准差	变异系数/%	范围	平均值	标准差	变异系数/%
所有样点(n=65)	4.30~69.76	15.89	11.04	69.47	3.14~11.93	4.49	1.50	33.39
A类样点(n=33)	4.30~25.76	12.97	5.19	39.99	3.14~5.59	4.15	0.62	14.88
B类样点(n=32)	4.80~69.76	18.91	14.33	75.78	3.30~11.93	4.83	2.00	41.41

表4 土壤中铅的生物可给性的描述性统计/%

Table 4 Descriptive statistics of bioaccessibilities of soil lead/%

项目	胃阶段				小肠阶段			
	范围	平均值	标准差	变异系数	范围	平均值	标准差	变异系数
所有样点(n=65)	28.83~62.50	44.04	7.04	15.99	6.86~45.71	14.97	6.72	44.85
A类样点(n=33)	34.40~62.50	46.37	6.16	13.29	8.37~45.71	17.18	7.74	45.08
B类样点(n=32)	28.83~60.00	41.64	7.18	17.24	6.86~26.63	12.70	4.55	35.82

2.2.2 两类样点间差异分析

对A、B两类样点土壤中的铅在胃阶段和小肠阶段的溶解态量(见表3)分别进行比较(独立样本*t*检验),可得:在胃阶段,B类样点铅的溶解态量显著高于A类样点($p<0.05$);在小肠阶段,B类样点同样高于A类样点,但差异并不显著.可以看出,与机动车辆较为接近区域的土壤,不仅其铅的总量较高,铅在胃阶段和小肠阶段的溶解态量也较高,可能的健康风险也较大.

对A、B两类样点土壤中的铅在胃阶段和小肠

阶段的生物可给性(见表4)分别进行比较(独立样本*t*检验),表明无论在胃阶段还是小肠阶段,A类样点铅的生物可给性均极显著高于B类样点($p<0.01$).同为城市表层土壤,A、B两类样点土壤中的铅除了来源于早期成土过程形成的自然矿物外,都不可避免地受到人类活动的影响而超出北京市土壤铅含量的自然背景值(见表1).从人们日常生活的影响来看,位于居民区、公园等区域的A类样点,其土壤铅的可能来源包括:家居装饰材料(油漆、涂料等)、随意丢弃的废旧电池以及劣质的儿童玩具和

文具、电缆护套的磨损、焊料的脱落以及小区锅炉燃煤取暖而排放的烟尘等^[6, 31]. 而油漆、涂料中粒径很小的铅颗粒以及电池、电缆护套、焊料等中氧化物形态的铅都具有很高的生物可给性/生物有效性^[16]. 而位于与机动车辆较为接近区域的 B 类样点,其土壤铅的来源之一是使用含铅汽油的汽车排放的含铅尾气的传播及沉降,而尽管北京市目前已实现汽油无铅化,但即便是无铅汽油也并非绝对不含铅,而且曾经的铅污染仍可存留于表土中^[32]. 此外,诸如汽车轮胎、刹车系统、车载铅酸电池、润滑剂、防冻剂、车用漆的颗粒、道路表面以及融雪剂等

也都是 B 类样点土壤铅的重要来源^[18]. 而当铅等重金属进入土壤后,老化作用(aging effect)又将使其生物可给性发生降低^[33]. 不同的铅的来源与存在形态,加之不同形式和程度的老化作用,是导致 A、B 两类样点土壤中铅的生物可给性的量值以及二者间差异的可能原因.

2.2.3 各因素间关系分析

对土壤样品的基本性质(pH、有机质含量 OM、铅总量 T_s)、土壤中铅的溶解态量(胃阶段 D_g 、小肠阶段 D_i)和生物可给性(胃阶段 BA_g 、小肠阶段 BA_i)共 7 个因素分别进行相关分析,所得相关系数矩阵见表 5.

表 5 各因素间的相关性¹⁾
Table 5 Correlation matrix for seven factors

	D_g	D_i	BA_g	BA_i	pH	OM	T_s
D_g	1						
D_i	0.925 **	1					
BA_g	-0.074	-0.185	1				
BA_i	-0.580 **	-0.400 **	0.346 **	1			
pH	-0.029	0.094	-0.123	-0.367 **	1		
OM	0.144	0.046	0.077	0.382 **	-0.446 **	1	
T_s	0.985 **	0.942 **	-0.228	-0.583 **	0.027	0.132	1

1) ** 表示极显著相关($p < 0.01$)

从表 5 中可以看出,土壤铅在小肠阶段的生物可给性与其在小肠阶段的溶解态量、土壤 pH、有机质含量、铅总量间均存在一定程度的极显著相关性,而铅在胃阶段的生物可给性与除了其在小肠阶段的生物可给性之外的其他各因素间的相关性均不好. 通常,土壤中铅的生物可给性的影响因素包括两方面,即土壤性质和模拟胃肠条件. 在土壤性质方面,土壤 pH 是一个研究较多但仍无定论的因素. Sips 等^[34]研究认为土壤 pH 对铅的生物可给性并无显著影响;Yang 等^[10]的研究却发现铅的生物可给性很大程度上取决于土壤 pH,土壤 pH 越大,铅的生物可给性越低;本研究中,铅在小肠阶段的生物可给性与土壤 pH 呈极显著负相关. 土壤有机质含量也被认为是影响铅的生物可给性的重要因素之一. Mercier 等^[35]的研究发现高有机质含量的土壤中铅的生物可给性达到低有机质含量土壤的 2.5 倍;本研究中,铅在小肠阶段的生物可给性与土壤有机质含量呈极显著正相关. 本研究还发现,铅在小肠阶段的生物可给性与土壤铅总量呈极显著负相关. 而土壤粘粒含量、铁铝氧化物含量等也常被认为是影响铅等重金属生物可给性的土壤性质因素^[13]. 在模拟胃肠条件方面,很重要的一个因素是食物(食糜)的存在与否. 若在 *in vitro* 人工胃肠模拟实验系统中加

入食物,一般认为会导致一同消化的土壤铅的生物可给性降低^[36]. 而土壤和消化液的固液比、消化液的组成、每个消化阶段经历的时间及其 pH 控制等均是影响铅的生物可给性的模拟胃肠条件因素. 上述各类因素共同对土壤铅的生物可给性产生影响,但不同研究因其使用的 *in vitro* 人工胃肠模拟方法的不尽相同而导致结果差异较大,不具备直接可比性^[7-9].

从表 5 中还可以看出,土壤铅在胃阶段的溶解态量与小肠阶段的溶解态量间存在高度极显著正相关关系,且二者均与土壤中铅总量间存在高度极显著正相关关系. 这使得预测土壤铅对人体的健康风险成为可能,而今后还需进行更大区域、更大量的数据采集和研究以确定其普适性. 此外,这还解释了土壤铅含量相对较高的 B 类样点,其铅在胃阶段和小肠阶段的平均溶解态量也较 A 类样点高的原因.

2.2.4 土壤中铅溶解态量的空间分布

由于与土壤中铅总量有着极显著的相关性,故通过对几种半方差函数模型的计算和比较,也可确定土壤中铅在胃阶段和小肠阶段的溶解态量的最佳拟合模型,见表 2. 可以看出,在本研究的采样尺度内,土壤中铅的溶解态量同样具有很强的空间自相关性(块金效应 < 0.25),而所选定的半方差函数模

型亦能较好地描述其空间结构. 对土壤中铅在胃阶段和小肠阶段的溶解态量分别进行普通克里金方法插值, 结果见图 2(b) 和 2(c).

通过与图 2(a) 进行比较可以看出: 土壤中铅的溶解态量与总量的空间分布情形并不完全相同, 但却也有着相似之处, 尤其是高浓度的分布区域比较一致. 作为土壤铅对人体的最大健康风险的绝对量值, 其溶解态量的高浓度分布区域同样是研究区的西北部, 并大致存在从中心向外递减的趋势, 且研究区的东北部也有一较高浓度的分布区域. 利用土壤中铅溶解态量的空间分布图, 能够对研究区土壤铅对人体的最大健康风险有一准确而直观的认识.

2.3 无意口部摄入土壤铅对人体总铅的贡献率

利用所得的土壤中铅的溶解态量以及设定的人体可能摄入的土壤量、人体的体重, 对比铅的每周允许摄入量进行计算分析, 可得到无意口部摄入的土壤铅对人体铅的 PTWI 的贡献率, 从而对研究区土壤铅对人体的健康风险进行表征和预测. 如以胃阶段结果进行判断, 无意摄入的研究区土壤铅对儿童的 PTWI 的贡献率平均为 5.78%, 最小值为 1.56%, 最大值达到 25.37%, 而贡献率较高的样点 (如超过 10% 的 5 个样点) 均位于研究区西北部; 土壤铅对成人的 PTWI 的贡献率平均为 1.59%, 最小值为 0.43%, 最大值达到 6.98%, 除了 9 个样点贡献率值超过 2% 以外, 其余样点贡献率值均在 2% 以下. 如以小肠阶段结果进行判断, 无意摄入的研究区土壤铅对儿童的 PTWI 的贡献率平均为 1.63%, 最小值为 1.14%, 最大值达到 4.34%, 除了 6 个样点贡献率值超过 2% 以外, 其余样点贡献率值均在 2% 以下; 土壤铅对成人的 PTWI 的贡献率平均为 0.45%, 最小值为 0.31%, 最大值达到 1.19%.

该评价方式还存在一些不足或不够精确之处, 如成人胃肠道的消化能力可能高于儿童, 但其土壤的无意口部摄入量可能低于儿童等, 而在计算公式中未进行区别对待. 但作为一种土壤中铅对人体的健康风险 (最大值) 的预测方法, 可得出如下结果: ①总体而言, 研究区土壤中铅对人体并没有很高的健康风险, 仅是以胃阶段结果进行判断时, 其对儿童的 PTWI 的贡献率较高, 在研究区的西北部出现了 5 个超过 10% 的样点, 最大贡献率达到 25.37%, 而由于小肠是铅的吸收过程发生的主要部位^[37, 38], 故实际的健康风险将低于仅以胃阶段结果进行判断的情形, 后续的研究应对胃阶段和小肠阶段具体的吸收率进行精确模拟. ②无意口部摄入的土壤铅对儿童

的健康风险要高于对成人的. ③只有铅含量较高且生物可给性较高的土壤, 才会对人体健康产生较高的风险. 若仅以土壤中铅总量作为其健康风险评判的标准, 而忽略其生物可给性, 将可能导致对健康风险的错误判断.

3 结论

(1) 研究区土壤中铅的生物可给性差异很大, 胃阶段为 28.83% ~ 62.50%, 小肠阶段为 6.86% ~ 45.71%, 而其大小和土壤中铅总量的高低没有直接关系; 铅在胃肠道中的溶解态量与其在土壤中总量的高值分布区域比较一致; 与交通及机动车辆关系较密切的样点的土壤中铅的溶解态量较高, 而生物可给性较低.

(2) 研究区土壤中铅对人体并没有很高的健康风险, 仅是以胃阶段结果进行判断时, 无意口部摄入的土壤铅对儿童铅的 PTWI 的贡献率较高, 在研究区西北部出现了 5 个贡献率超过 10% 的样点, 最大值达到 25.37%; 土壤铅对儿童的健康风险要高于对成人的; 只有铅含量较高且生物可给性较高的土壤, 才会对人体健康产生较高的风险.

参考文献:

- [1] 陈维新. 农业环境保护[M]. 北京: 中国农业出版社, 1993.
- [2] Abrahams P W. Soils: their implications to human health[J]. Sci Total Environ, 2002, **291**(1-3): 1-32.
- [3] Healy M A, Harrison P G, Aslam M, *et al.* Lead sulphide and traditional preparations: routes for ingestion, and solubility and reactions in gastric fluid[J]. J Clin Hosp Pharm, 1982, **7**(3): 169-173.
- [4] Xintaras C. Analysis paper: impact of lead-contaminated soil on public health[R]. Atlanta: Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR), 1992.
- [5] Ruby M V, Schoof R, Brattin W, *et al.* Advances in evaluating the oral bioavailability of inorganics in soil for use in human health risk assessment[J]. Environ Sci Technol, 1999, **33**(21): 3697-3705.
- [6] Ljung K, Oomen A G, Duits M, *et al.* Bioaccessibility of metals in urban playground soils[J]. J Environ Sci Heal A, 2007, **42**(9): 1241-1250.
- [7] Oomen A G, Hack A, Minekus M, *et al.* Comparison of five *in vitro* digestion models to study the bioaccessibility of soil contaminants[J]. Environ Sci Technol, 2002, **36**(15): 3326-3334.
- [8] Van de Wiele T R, Oomen A G, Wragg J, *et al.* Comparison of five *in vitro* digestion models to *in vivo* experimental results: lead bioaccessibility in the human gastrointestinal tract[J]. J Environ Sci Heal A, 2007, **42**(9): 1203-1211.

- [9] 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.
- [10] Yang J, Barnett M O, Jardine P M, *et al.* Factors controlling the bioaccessibility of arsenic (V) and lead (II) in soil[J]. Soil Sediment Contam, 2003, **12**(2): 165-179.
- [11] Lamb D T, Ming H, Megharaj M, *et al.* Heavy metal (Cu, Zn, Cd and Pb) partitioning and bioaccessibility in uncontaminated and long-term contaminated soils[J]. J Hazard Mater, 2009, **171**(1-3): 1150-1158.
- [12] Poggio L, Vrščaj B, Schulin R, *et al.* Metals pollution and human bioaccessibility of topsoils in Grugliasco (Italy) [J]. Environ Pollut, 2009, **157**(2): 680-689.
- [13] Yang J, Mosby D E, Casteel S W, *et al.* *In vitro* lead bioaccessibility and phosphate leaching as affected by surface application of phosphoric acid in lead-contaminated soil [J]. Arch Environ Con Tox, 2002, **43**(4): 399-405.
- [14] Udovic M, Lestan D. Pb, Zn and Cd mobility, availability and fractionation in aged soil remediated by EDTA leaching [J]. Chemosphere, 2009, **74**(10): 1367-1373.
- [15] Abrahams P W, Follansbee M H, Hunt A, *et al.* Iron nutrition and possible lead toxicity: an appraisal of geophagy undertaken by pregnant women of UK Asian communities [J]. Appl Geochem, 2006, **21**(1): 98-108.
- [16] Ruby M V, Davis A, Schoof R, *et al.* Estimation of lead and arsenic bioavailability using a physiologically based extraction test [J]. Environ Sci Technol, 1996, **30**(2): 422-430.
- [17] Grøn C, Andersen L. Human bioaccessibility of heavy metals and PAH from soil. Environmental Project No. 840 2003 [R]. Copenhagen: Danish Environmental Protection Agency, 2003.
- [18] Kuang C, Neumann T, Norra S, *et al.* Land use-related chemical composition of street sediments in Beijing[J]. Environ Sci Pollut R, 2004, **11**(2): 73-83.
- [19] Zheng Y M, Chen T B, He J Z. Multivariate geostatistical analysis of heavy metals in topsoils from Beijing, China[J]. J Soil Sediment, 2008, **8**(1): 51-58.
- [20] 陈晓晨, 崔岩山. 城市表层土壤中重金属的小尺度空间分布——以首钢厂区附近小区域为例[J]. 中国科学院研究生院学报, 2010, **27**(2): 176-183.
- [21] 北京市测绘设计研究院. 北京城市地图集[M]. 湖南: 湖南地图出版社, 2007.
- [22] 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, 2000.
- [23] Rodríguez R R, Basta N T, Casteel S W, *et al.* An *in vitro* gastrointestinal method to estimate bioavailable arsenic in contaminated soils and solid media[J]. Environ Sci Technol, 1999, **33**(4): 642-649.
- [24] Rieuwerts J S, Searle P, Buck R. Bioaccessible arsenic in the home environment in southwest England[J]. Sci Total Environ, 2006, **371**(1-3): 89-98.
- [25] Ljung K, Selinus O, Otabbong E, *et al.* Metal and arsenic distribution in soil particle sizes relevant to soil ingestion by children[J]. Appl Geochem, 2006, **21**(9): 1613-1624.
- [26] Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives (JECFA). Evaluation of certain food additives and contaminants. Forty-first report of the Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives. WHO Technical Report Series, No. 837[R]. Geneva: World Health Organization, 1993.
- [27] Van Wijnen J H, Clausen P, Brunekreef B. Estimated soil ingestion by children[J]. Environ Res, 1990, **51**(2): 147-162.
- [28] Wang X L, Sato L, Xing B S, *et al.* Health risks of heavy metals to the general public in Tianjin, China via consumption of vegetables and fish[J]. Sci Total Environ, 2005, **350**(1-3): 28-37.
- [29] 陈同斌, 郑袁明, 陈煌, 等. 北京市土壤重金属含量背景值的系统研究[J]. 环境科学, 2004, **25**(1): 117-122.
- [30] GB 15618-1995, 土壤环境质量标准[S].
- [31] 王金达, 刘景双, 于君宝, 等. 关于我国城市铅污染与儿童铅中毒研究现状、问题及建议[J]. 科技导报, 2002, **12**: 60-61.
- [32] Lindström M. Urban land use influences on heavy metal fluxes and surface sediment concentrations of small lakes[J]. Water Air Soil Poll, 2001, **126**(3-4): 363-383.
- [33] Tang X Y, Cui Y S, Duan J, *et al.* Pilot study of temporal variations in lead bioaccessibility and chemical fractionation in some Chinese soils[J]. J Hazard Mater, 2008, **160**(1): 29-36.
- [34] Sips A J A M, Bruil M A, Dobbe C J G, *et al.* Bioaccessibility of contaminants from ingested soil in humans. Method development and research on the bioaccessibility of lead and benzo [a] pyrene. RIVM report 711701012/2001 [R]. Bilthoven: Dutch National Institute of Public Health and the Environment, 2001.
- [35] Mercier G, Duchesne J, Carles-Gibergues A. A simple and fast screening test to detect soils polluted by lead [J]. Environ Pollut, 2002, **118**(3): 285-296.
- [36] Schroder J L, Basta N T, Casteel S W, *et al.* Validation of the *in vitro* gastrointestinal (IVG) method to estimate relative bioavailable lead in contaminated soils [J]. J Environ Qual, 2004, **33**: 513-521.
- [37] Mushak P. Gastro-intestinal absorption of lead in children and adults: overview of biological and biophysico-chemical aspects [J]. Chem Spec Bioavailab, 1991, **3**: 87-104.
- [38] Diamond G L, Goodrum P E, Felter S P, *et al.* Gastrointestinal absorption of metals[J]. Drug Chem Toxicol, 1997, **20**(4): 345-368.