

污染场地土壤中 Cd 人体可给性影响因素及对筛选值的影响

钟茂生¹, 彭超¹, 姜林^{1*}, 韩丹¹, 夏天翔¹, 姚珏君¹, 郑迪² (1.北京市环境保护科学研究院, 国家城市环境污染控制工程技术研究中心, 污染场地风险模拟与修复北京市重点实验室, 北京 100037; 2.北京市固体废物和化学品管理中心, 北京 100089)

摘要: 采用 Unified bioaccessibility model (UBM) 模拟胃肠消化的方法测试了来自湖南、广西和大连 12 个污染土壤样品中 Cd 的人体可给性。结果显示, Cd 在胃提取阶段的可给性为 12.24%~81.10%, 平均值为 53.60%, 肠提取阶段的可给性为 2.01%~43.30%, 平均值为 19.74%。胃提取阶段的可给性浓度仅与总镉(TCd) ($P<0.000$, $n=12$)和总锰(TMn) ($P=0.04$, $n=12$)显著正相关, 肠提取阶段的可给性浓度与 TCd ($P<0.001$, $n=12$)、胃阶段 Cd 的可给性浓度($P<0.001$, $n=12$)以及 TMn($P=0.05$, $n=12$)均显著正相关。胃阶段基于土壤中 TCd 和 TP 含量能较好的预测 Cd 在胃阶段的可给性浓度, 模型决定系数(R^2)达到 0.992, 肠阶段基于 Cd 在胃阶段的可给性浓度及土壤 pH 值能较好的预测其在肠阶段的可给性浓度, R^2 达到 0.999。考虑土壤中 Cd 在胃中的可给性时, 居住及工商业情形下土壤筛选值分别提升至未考虑可给性时的 1.8 倍(以可给性平均值计算)和 1.2 倍(以可给性最大值计算)。考虑土壤中 Cd 在肠阶段的可给性时, 居住及工商业情形下土壤筛选值分别提升至未考虑可给性时的 5.0 倍(以可给性平均值计算)和 2.3 倍(以可给性最大值计算)。

关键词: Cd; 污染场地; 土壤; 人体可给性; 影响因素; 筛选值

中图分类号: X53 文献标识码: A 文章编号: 1000-6923(2015)07-2217-08

Factors controlling bioaccessibility of Cd in soils from contaminated sites and its implication on soil screening values. ZHONG Mao-sheng¹, PENG Chao¹, JIANG Lin^{1*}, HAN Dan¹, XIA Tian-xiang¹, YAO Jue-jun¹, ZHENG Di² (1.Beijing Key Laboratory for Risk Modeling and Remediation of Contaminated Sites, National Engineering Research Centre of Urban Environmental Pollution Control, Beijing Municipal Research Institute of Environmental Protection, Beijing 100037, China; 2.Beijing Municipal Solid Waste and Chemical Management Center, Beijing 100089, China). *China Environmental Science*, 2015,35(7): 2217~2224

Abstract: Unified bioaccessibility model (UBM) was used to measure cadmium (Cd) bioaccessibility of 12 soils with different physic-chemical properties and concentrations from Hunan, Guangxi and Dalian. The results revealed that the bioaccessibility of Cd in stomach was 12.24%~81.10% with the average value being 53.60% while in intestine it was 2.01%~43.30% with the average value being 19.74%. The bioaccessible concentration in stomach correlated well with total Cd (TCd) ($P<0.000$, $n=12$) and total Mn (TMn) ($P=0.04$, $n=12$) in soils while in intestine the most significant controlling factor was TCd ($P<0.001$, $n=12$), followed by bioaccessible concentration in stomach ($P<0.001$, $n=12$) and TMn ($P=0.05$, $n=12$). A model regressed based on TCd and total phosphate (TP) can predict the bioaccessible concentration in stomach very well with R^2 being 0.992, and the bioaccessible concentration in intestine can be predicted precisely using a model regressed based on bioaccessible concentration in stomach and soil pH with R^2 being 0.999. When the bioaccessibility in stomach was considered the soil screening values for residential and industrial was 1.8 (calculated based on the average bioaccessibility) and 1.2 (calculated based on the maximal bioaccessibility) times the values without considering Cd bioaccessibility while the screening levels were 5.0 (calculated based on the average bioaccessibility) and 2.3 (calculated based on the maximal bioaccessibility) times the values when bioaccessibility in intestine was taken into account.

Key words: cadmium; contaminated sites; soil; bioaccessibility; controlling factors; screening values

收稿日期: 2014-12-05

基金项目: 北京市科委重大项目(D08040000360000);中意污染场地管理国际合作项目

* 责任作者, 研究员, jianglin@cee.cn

近年来,随着我国大规模的城市化和“退二进三”、“退城进园”等旧城改造及淘汰落后产能政策的实施,许多工业企业将逐步搬迁关停.工信部数据显示,仅 2011 年至 2013 年,我国已淘汰钢铁落后产能企业 107 家,铅、锌、铜冶炼落后产能企业共计 297 家^[1].其中,铅、锌等冶炼企业遗留场地土壤中 Cd 污染突出.祝鹏飞等^[2-8]对我国不同冶炼厂土壤进行调查发现,Cd 浓度范围为 6.35~117.9mg/kg.为满足城市建设用地需求,这些遗留的污染场地将转变为商业或居住用地,对其进行健康风险评估、制定相应的风险管理措施已被环保部门所接受,相应的风险评估技术导则已出台^[9-11].

由于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,目前人体健康风险评估在计算暴露剂量时一般以土壤中重金属总量为基准.但是,越来越多的研究表明,即使在极度酸性的胃液中,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的结果非常保守,造成场地过度修复^[12].因此,许多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),以此为基准计算人体摄入量,能在很大程度上克服现有方法过于保守的问题^[12-13].

国内对于土壤中 Cd 人体可给性的研究相对较少^[14-15],而且主要针对农田污染土壤,研究内容主要集中在利用国外早期研究的不同方法对可给性进行测试、分析比较不同方法测试结果以及方法本身参数设置对结果的影响.如付瑾等^[14]采用 PBET (Physiologically Based Extraction Test) 对农田及矿区土壤 Cd 可给性进行了简单测试及风险评估.Tang 等通过人工配置 Cd 污染土壤,研究了老化时间对 Cd 人体可给性的影响以及不同形态 Cd 含量变化与可给性变化的相关性.对于影响土壤中 Cd 人体可给性关键因素及可给性对工业污染场地土壤健康风险筛选值制订的影响,国内鲜见报道.

工业污染场地与农田污染土壤在污染途径、人为扰动程度等方面存在显著差异,因此,本研究采用可给性测试方法(Unified bioaccessibility model, UBM)对来自不同工业污染场地土壤中 Cd 人体可给性及其影响因素进行研究,同时分析考虑土壤中 Cd 人体可给性对其健康风险筛选值的影响,以期了解工业污染场地土壤中 Cd 的可给性影响因素、筛选值制定及 Cd 污染场地风险管理对策的制定等提供科学依据.

1 材料与方法

1.1 供试土样

表 1 土壤理化参数
Table 1 Soil physico-chemical characteristic

编号	pH 值	有机质 (g/kg)	黏粒 (%)	$\omega(\text{CaCO}_3)$ (%)	TP (%)	TCd (mg/kg)	TFe (mg/kg)	TMn (mg/kg)	TAI (mg/kg)
S1	8.34	30.63	7.27	62.46	0.66	36.1	160000	980	30500
S2	8.11	26.48	3.78	11.12	0.32	9.16	268000	506	24500
S3	8.17	29.24	4.13	22.73	0.65	0.4	39900	612	102000
S4	7.81	30.06	6.33	67.61	0.56	0.54	26300	716	41100
S5	7.05	30.06	10.98	6.78	0.81	67.3	34200	1170	58800
S6	7.96	30.18	7.22	12.3	0.71	177	40800	1010	58800
S7	7.03	29.86	9.16	5.69	1.09	342	31000	879	59200
S8	6.83	28.75	2.61	8.37	0.62	202	41700	1010	57200
S9	4.72	22.58	15.05	4.66	0.47	4.45	40600	500	53200
S10	4.90	10.89	13.65	6.57	0.22	0.57	28400	339	50800
S11	3.01	9.24	5.81	2.53	1.84	129	32300	1140	24300
S12	4.59	18.97	4.22	4.28	2.07	126	80300	2120	52300

供试样品分别取自大连市某化工厂(土样编号:S1、S2、S3、S4、S5)、湖南省某冶炼厂周边

下风向(土样编号:S6、S7、S8、S9、S10、S11)及广西壮族自治区某尾矿库下游(土样编号:S12、S13)受重金属污染的土壤,经风干、研磨后,部分土样过 2mm 尼龙筛以测试其理化参数,部分土样过 0.25mm 尼龙筛后用硝酸+氢氟酸消解(CEM MARS)后用电感耦合等离子体-质谱(ICP-MS,安捷伦 7500a)测定土壤中总 Cd 含量 w (TCd)、总铁含量 w (TFe)、总铝含量 w (TAI)及总锰含量 w (TMn);土壤 pH 采用电位法测定^[1];总有机质含量 w (TOM)采用内加热重铬酸钾氧化-紫外分光光度法测定^[16];黏粒含量 w (黏粒)采用 Mastersizer 2000 粒径分析仪(MALVERN,UK)测定^[17];总磷 w (TP)采用酸溶-钼锑抗比色法测定^[16];碳酸盐含量 w (碳酸盐)[以 $w(\text{CaCO}_3)$ 计]用盐酸-氢氧化钠容量滴定法测定^[16]。结果见表 1。

1.2 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,目的在于制定一种国际标准的重金属人体可给性测试方法^[18]。不同实验室对同一样品采用该方法进行重金属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^[19]。同时,该方法测试的 As、Cd、Pb 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,能够较好的表征其生物有效性^[20-21]。

考虑到 UBM 方法模拟土壤中重金属在口腔中的释放时间仅为 15s,而且模拟唾液的 pH 值控制为 6.5,重金属的释放量可忽略,因此,本研究将仅模拟土壤中 Cd 在胃液及肠液中的释放并分别计算 Cd 在胃液及肠液中的人体可给性,测试过程中每个样品设置 1 个平行样。

UBM 方法模拟肠液的详细组份可参见文献^[19],所有试剂均为优级纯。所有模拟的胃液、肠液在实验前一天制备,以保证其新鲜和完全溶解。实验前,加热配置好的肠液保存在 $(37 \pm 2)^\circ\text{C}$ 下备用。具体测试过程^[18]:①胃提取阶段。取 20g 土样 ($<0.25\mu\text{m}$)置于 2L HDPE(高密度聚氯乙烯)瓶中,加入 450mL 预先配置好的模拟胃液,混合均匀后

用 10mol/L NaOH 或 37% HCl 调节 pH 至 1.1 ± 0.2 。将 HDPE 瓶放入已预热至 $(37 \pm 2)^\circ\text{C}$ 的翻转仪中翻转 1h,测定瓶内模拟胃液的 pH 值是否介于 1.0~1.5 之间,否则重新试验。取 15mL 模拟胃液以 4200r/min 离心 5min,经 $0.45\mu\text{m}$ 醋酸纤维膜过滤,过滤后的模拟胃液加 1~2 滴 1%的 HNO_3 ,用 ICP-MS 测定胃液中 Cd 的含量 $\rho(\text{gCd})$;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 450mL,之后再加入 1200mL 模拟肠液,混合均匀后调节 pH 值至 6.3 ± 0.5 ,继续翻转 4h 后测定其 pH,确保 pH 值为 6.3 ± 0.5 ,否则重新试验。取 15mL 模拟肠液以 4200r/min 离心 5min,经 $0.45\mu\text{m}$ 醋酸纤维膜过滤,过滤后的模拟肠液加 1~2 滴 1%的 HNO_3 ,用 ICP-MS 测定模拟肠液中 Cd 的浓度 $\rho(\text{giCd})$ 。

1.3 可给性浓度

土壤中 Cd 在胃及肠阶段的可给性浓度及其可给性采用式(1)~(4)计算。

$$c_{gb} = \frac{\rho(\text{gCd}) \cdot v_g}{m} \quad (1)$$

$$\text{BioG} = \frac{c_{gb}}{c_s} \cdot 100\% \quad (2)$$

$$c_{gib} = \frac{\rho(\text{giCd}) \cdot v_{gi}}{m} \quad (3)$$

$$\text{BioGI} = \frac{c_{gib}}{c_s} \cdot 100\% \quad (4)$$

式中: c_{gb} 为土壤中 Cd 在模拟胃阶段的人体可给性浓度, mg/kg ; c_{gib} 为土壤中 Cd 在模拟肠阶段的人体可给性浓度, mg/kg ; c_s 为土壤中 Cd 的总浓度, mg/kg ; $\rho(\text{gCd})$ 为模拟胃液中 Cd 的浓度, mg/L ; v_g 为测试过程中模拟胃液的体积, L; m 为可给性测试过程中土壤质量, mg ; $\rho(\text{giCd})$ 为模拟肠液 Cd 的浓度, mg/L ; v_{gi} 为测试过程中模拟肠液的体积, L; BioG 为胃阶段 Cd 的人体可给性,无量纲; BioGI 为肠阶段的人体可给性,无量纲。

1.4 筛选值推导

工业污染场地土壤中 Cd 的关键暴露途径为经口摄入和皮肤接触,其筛选值推导如式(5)所示,其中,居住用地以儿童作为敏感受体,工商业用地以成人作为敏感受体。

表 2 参数定义与取值
Table 2 Definitions and values of parameters

参数	定义	取值		来源
		居住	工商业	
SSV	土壤筛选值(mg/kg)	通过公式 (5)计算		/
AHQ	可接受危害熵,无量纲	1		[10]
SAF	暴露于土壤的参考剂量分配比例,无量纲	0.2		[10]
BF	生物可给性因子	胃: BF=BioG, 肠: BF=BioGI		/
RfD _o	经口摄入参考剂量[μg/(kg BW·d)]	1		[22]
RfD _d	皮肤接触参考剂量[μg/(kg BW·d)]	0.025		[22]
IR _s	土壤摄入率(mg/d)	200	100	[10]
EF	暴露频率(d/a)	350	250	[10]
SA	皮肤暴露面积(cm ²)	2448	2856	[10]
SSAR	土壤黏附因子(mg/cm ²)	0.2	0.2	[10]
ABS _d	皮肤吸收因子 无量纲	0.001		[10]
BW	体重(kg)	15.9	55.9	[10]

SSV =

$$\frac{AHQ \times SAF}{BF \times \frac{OSIR \times EF}{RfD_o \times BW \times 365} + \frac{SSAR \times SA \times ABS_d \times EF}{RfD_d \times BW \times 365}} \times 10^3$$

模型参数定义及取值如表 2 所示.

1.5 数据分析

实验数据采用 Microsoft Excel 2013 进行记录 and 整理;用 IBM SPSS Statistics 19.0 对数据进行统计分析及线性拟合;用 Origin 8.5.1 进行图形绘制.

2 结果与讨论

2.1 可给性

供试样品不同提取阶段可给性浓度及可给性测试结果如表 3 所示.

由表 3 可知,供试土样中 Cd 在胃及肠阶段的可给性浓度明显低于土壤中 Cd 的总浓度 ($P=0.01,n=12$).可见,即使在强酸性的胃液中,随土壤经口摄入后 Cd 也可能不会完全溶解进入人体血液循环系统对健康造成危害,这与已有认识及研究结论一致^[14,19-20,23].本研究供试土样中 Cd 在同一提取阶段的可给性结果差异较大,其中,胃阶段为 12.24%~81.10%,平均值 53.60%,肠阶段为 2.01%~43.30%,平均值 19.74%.而且,来自湖南的

6 个土样在胃及肠阶段可给性的平均值最高 (BioG=77.44%,BioGI=27.84%),其次依次为来自大连的 4 个土样(BioG=38.09%, BioGI=16.22%)及广西的 2 个土样(BioG=13.10%,BioGI=2.50%).

表 3 可给性浓度及可给性测试结果
Table 3 Bioaccessible concentrations and bioaccessibility

编号	c_s (mg/kg)	c_{gb} (mg/kg)	BioG(%)	c_{gbi} (mg/kg)	BioGI(%)
S1	36.1	16.9±0.03	46.99±0.09	9.65±0.82	26.74±2.26
S2	9.2	2.61±0.06	28.49±0.69	1.03±0.48	11.22±5.28
S3	0.4	0.13±0.03	32.91±7.24	0.05±0.01	12.17±2.04
S4	0.5	0.24±0.01	43.96±2.65	0.08±0.00	14.74±0.76
S5	67.3	50.49±1.91	74.89±2.84	18.52±2.04	27.52±3.03
S6	177	144.79±2.07	81.80±1.17	61.34±4.38	34.65±2.47
S7	342	257.63±17.50	75.33±5.12	148.08±2.92	43.30±0.85
S8	202	160.09±0.16	79.25±0.08	67.11±4.61	33.22±2.28
S9	4.5	3.25±0.05	73.06±1.07	0.50±0.23	11.12±5.24
S10	0.6	0.46±0.02	80.33±3.07	0.10±0.00	17.22±0.82
S11	129	15.78±0.46	12.24±0.36	2.60±0.06	2.01±0.05
S12	126	17.6±0.06	13.96±0.05	3.75±0.53	2.98±0.42

Cd 在胃阶段的可给性明显高于肠阶段(如图 1 所示),这与已有的研究结论一致^[24-25,27].其原因在于经强酸性胃液提取后,土壤中可给性的 Cd 将以离子形态存在,当提取环境转变为偏弱酸性的模拟肠环境时,pH 值升高导致 Cd²⁺溶解度降低,原本以离子形态存在的 Cd 将再次与土壤颗

粒吸附结合.同时,原本溶解在胃液中的 Fe、Al 等重金属可再次形成胶体物质,对 Cd^{2+} 产生架桥吸附,最终导致肠液中 Cd 的可给性降低.

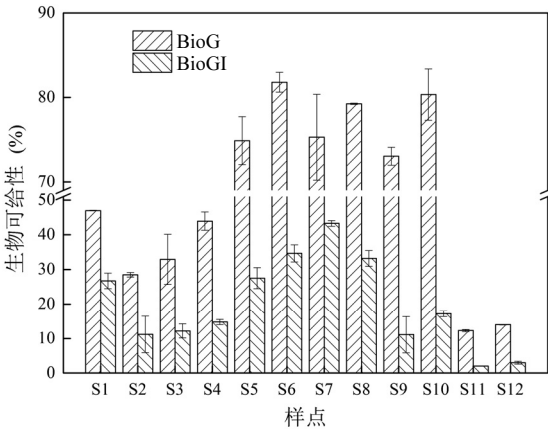


图 1 胃及肠阶段的生物可给性

Fig.1 Bioaccessibility in stomach and gastrointestinal

本研究供试土样 Cd 可给性测试结果与已有研究结果近似,如 Wragg 等^[22]采用 UMB 方法对钢渣、沉积物及室内灰尘中 Cd 进行测试,结果显示供试样品胃阶段 Cd 的可给性为 24.2%~86.4%,平均值 58.1%,肠阶段的可给性为 17.1%~75.7%,平均值 49.5%.Aure'lie 等^[23]采用 UBM 对冶炼厂周边农田表层土壤 Cd 可给性进行测试,结果显示供试样品胃阶段的可给性为 61%~100%,平均值 83%,肠阶段的可给性为 24%~62%,平均值 45%. Roussel 等^[24]采用 UBM 方法测试受冶炼污染的城市表层土壤中 Cd 的人体可给性,结果显示供试样品中 Cd 胃阶段的可给性为 58%~81%,平均值 68%,肠阶段为 16%~59%,平均值 31%.Agens 等^[25]同时采用 5 种不同可给性测试方法对 3 个土样中 Cd 的可给性进行测试,其结果分别为 7%~92%、5%~92%及 6%~99%.Jackie 等^[26]采用 in vitro gastrointestinal method (IVG)对采自不同危险废物处置场地的 10 个土样(Cd 浓度范围为 23.8~465mg/kg)进行可给性测试,其胃阶段的测试结果为 11.7%~47.5%,平均值 38.2%;,肠阶段为 4.05%~19.5%,平均值 12.9%.Juhasz 等^[27]分别采用 Solubility/Bioavailability Research Consortium (SBRC)、IVG、PBET、Simplified

Bioaccessibility Extraction Test (SBET)和 DIN 4 种方法测试实际 Cd 污染土壤的人体可给性,胃阶段的结果分别为 58%~92%、42%~78%、33%~82%和 40%~80%,肠阶段的结果分别为 40%~58%、20%~42%、11%~60%和 5%~18%.

2.2 影响因素

以本研究 12 个供试土样作为一个整体样本进行双变量相关性分析显示,土壤中 $w(\text{TCd})$ 仅与 $w(\text{TMn})$ ($P=0.005, n=1$)及总 $w(\text{TP})$ ($P=0.02, n=1$)显著正相关,这与已有的研究结论一致^[28-29].已有研究认为土壤 pH 值是影响土壤中 Cd 吸附解吸最为关键因素之一,pH 升高 Cd 的吸附量显著增加,当污染源强等其它因素相同时,pH 值高的土壤吸附 Cd 的量理论上应高于低 pH 值土壤^[30-32].但是,本研究 12 个供试样品的相关性统计分析显示土壤中 $w(\text{TCd})$ 与 pH 无显著相关性,可能是因样品来自不同场地,其污染途径、污染强度等条件的差异对土壤吸附 Cd 的影响比 pH 的影响更明显,导致 pH 对土壤 Cd 吸附量的影响被掩盖.将来自湖南的 6 个土样(S5~S10)单独作为一个样本进行相关性分析(这 6 个土样均来自湖南株洲,其污染途径主要是大气沉降,污染源强可视为基本一致),结果显示 $w(\text{TCd})$ 与 pH 值显著正相关($P=0.007, n=6$),这在一定程度上证明了以上分析.

本研究结果显示,土壤中 Cd 胃提取阶段的可给性浓度仅与 $w(\text{TCd})$ ($P<0.000, n=12$)和 $w(\text{TMn})$ ($P=0.04, n=12$)显著正相关,肠提取阶段的可给性浓度与 $w(\text{TCd})$ ($P<0.001, n=12$)、胃阶段 Cd 的可给性浓度($P<0.001, n=12$)以及 $w(\text{TMn})$ ($P=0.05, n=12$)均显著正相关.主要原因在于土壤中能与 Cd 结合形成活性较低化合物的结合点位有限,当土壤中 Cd 浓度过高时,大部分 Cd 与土壤结合形成的化合物活性依然较强,在强酸性的胃液提取环境中容易释放进入胃液,此时,土壤理化参数对 Cd 释放的影响已不明显.胃提取阶段的可给性浓度与 $w(\text{TMn})$ 显著正相关,原因可能在于土壤中 Cd 易与 Mn 结合形成在酸性环境中易溶解的化合物,本研究土壤中 $w(\text{TCd})$ 与 $w(\text{TMn})$ 成显著正相关也能在一定程度上解释这一现象.

由于重金属进入肠消化阶段前,往往需要在胃中进行溶解,土壤中重金属在胃阶段的可给性浓度将决定其在肠阶段的可给性浓度,因此后者与前者显著正相关.同时,由于土壤中重金属在胃阶段的可给性浓度与土壤中 $w(\text{TCd})$ 及 $w(\text{TMn})$ 均显著正相关,根据相关性传递理论^[33],导致肠提取阶段的可给性浓度与 $w(\text{TCd})$ 和 $w(\text{TMn})$ 也显著正相关.除土壤中 $w(\text{TCd})$ 外,胃及肠阶段 Cd 的可给性浓度与 $w(\text{TMn})$ 显著相关的研究结论鲜见报道,原因在于现有关于 $w(\text{TMn})$ 人体可给性的研究中关注土壤中 $w(\text{TMn})$ 的研究报道较少.Aure'lie 等^[23]的研究显示,砂土以及土壤中自由态 Al 氧化物的含量也是影响其在胃阶段可给性浓度的关键影响因素,而肠阶段的关键影响因素还包括土壤有机质含量.Roussel 等^[24]的研究显示,除 $w(\text{TCd})$ 外,土壤中 Fe 含量也是影响其在胃阶段可给性浓度的重要因素,而在肠阶段土壤中总氮(TN)也是影响其可给性浓度关键因素.

2.3 预测模型

随机选取 6 个样品(S2、S4、S6、S8、S10、S12),以 $w(\text{TCd})$ 及土壤理化参数为自变量,胃及肠阶段可给性浓度的对数为因变量,采用多元逐步回归技术(Multivariate Linear Regression, MLR)拟合胃及肠阶段土壤中 Cd 可给性预测模型,结果如式(6)及式(7)所示.

$$\lg c_{\text{gb}} = 1.67 \lg w(\text{TCd}) - 1.087 \lg w(\text{TP}) - 1.856$$
$$R^2 = 0.992 \tag{6}$$

$$\lg c_{\text{gib}} = 1.045 \lg c_{\text{gb}} + 1.122 \text{pH} - 1.447$$
$$R^2 = 0.999 \tag{7}$$

由式(6)及式(7)可知,胃阶段基于土壤中 $w(\text{TCd})$ 和 $w(\text{TP})$ 含量能较好的预测 Cd 在胃阶段的可给性浓度,模型决定系数(R^2)达到 0.99,肠阶段基于 c_{gb} 及土壤 pH 能较好的预测其在肠阶段的可给性浓度, R^2 达到 0.99.利用建模的 6 个原始样品数据分别回代至模型(6)和(7),计算表征模型预测误差的 ME(其值越小,测定值与预测值之间差异越小,预测越准确)、准确度的 RMSE(其值越小,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 r_p^2 (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,模型(6)这 3 个参数分别为-0.0006、0.0961、0.9872,模型(7)分别为-0.0001、0.0231、0.9988,表明本研究构建的模型总体预测精度较高.

此外,本研究利用剩余 6 个样品(S1、S3、S5、S6、S9、S11)的测试结果(浓度的对数值)对模型预测的准确性进行进一步检验,结果如图 2 所示.

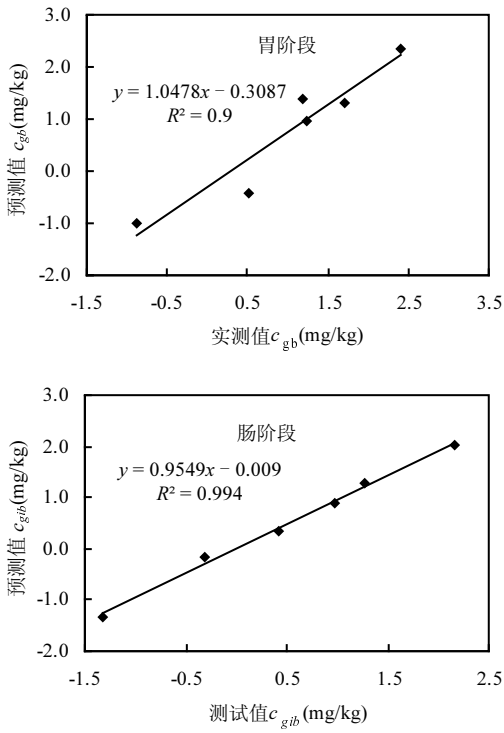


图 2 模型验证
Fig.2 Model verification

由图 2 可知,模型预测值与实测值相关性系数大于 0.9,表明预测值与实测值偏差较小.而且,统计检验表明,预测值与实测值之间无明显差异($P < 0.05$, $n = 6$).由此可见,本研究构建的模型能较准确的预测 Cd 在胃及肠阶段的人体可给性浓度.

2.4 筛选值

分别以本研究样品胃及肠阶段可给性的平均值及最大值计算考虑土壤中 Cd 人体可给性后居住及工商业情形下土壤中 Cd 的筛选值,如图 3 及图 4 所示.

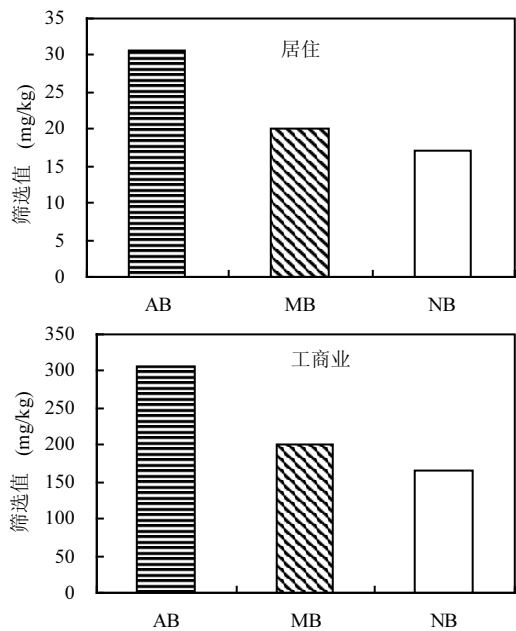


图 3 考虑胃阶段可给性时土壤筛选值
Fig.3 Soil screening values with Bioaccessibility in stomach considered

AB:考虑可给性平均值; MB:考虑可给性最大值; NB:不考虑可给性

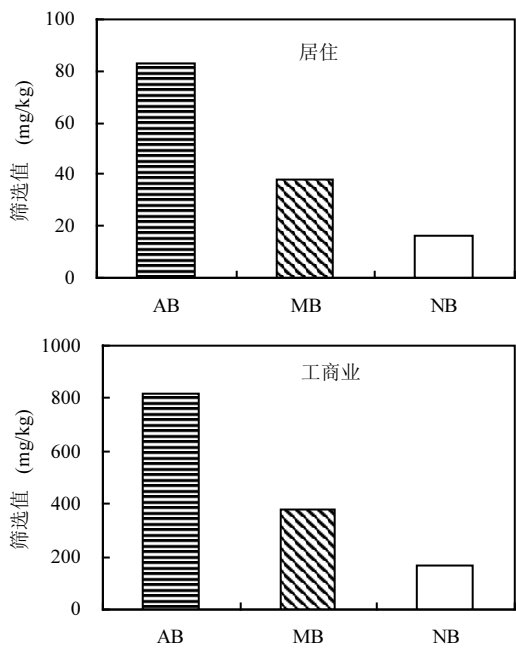


图 4 考虑肠阶段可给性时土壤筛选值
Fig.4 Soil screening values with Bioaccessibility in gastrointestinal considered

AB:考虑可给性平均值; MB:考虑可给性最大值; NB:不考虑可给性

由图 3 及图 4 可知,考虑土壤中 Cd 在胃中的可给性时,居住及工商业情形下土壤筛选值分别提升至未考虑可给性时的 1.8 倍(以可给性平均值计算)和 1.2 倍(以可给性最大值计算).考虑土壤中 Cd 在肠阶段的可给性时,居住及工商业情形下土壤筛选值分别提升至未考虑可给性时的 5.0 倍(以可给性平均值计算)和 2.3 倍(以可给性最大值计算).可见,当考虑土壤中 Cd 的可给性时土壤筛选值能相应提高,这在一定程度上表明现有土壤筛选值可能具有一定的保守性.同时,比较发现,考虑肠阶段可给性推导的筛选值要高于考虑胃阶段可给性推导的筛选值,主要原因在于 Cd 在肠阶段的可给性要低于胃阶段.

3 结论

3.1 本研究供试土样中 Cd 在胃提取阶段的可给性为 12.24%~81.10%,平均值 53.60%;肠提取阶段的可给性为 2.01%~43.30%,平均值 19.74%.来自湖南的 6 个土样在胃及肠阶段可给性的平均值最高(BioG=77.44%,BioGI=27.84%),其次依次为来自大连的 4 个土样(BioG=38.09%, BioGI=16.22%)及来自广西的 2 个土样(BioG=13.10%, BioGI=2.50%);

3.2 胃提取阶段的可给性浓度仅与 w (TCd) ($P<0.000$, $n=12$)和 w (TMn) ($P=0.04$, $n=12$)显著正相关,肠提取阶段的可给性浓度与 w (TCd) ($P<0.001$, $n=12$)、胃阶段 Cd 的可给性浓度 ($P<0.001$, $n=12$)及 w (TMn) ($P=0.05$, $n=12$)均显著正相关;

3.3 胃阶段基于土壤中 w (TCd)和 w (TP)含量能较好的预测 Cd 在胃阶段的可给性浓度,模型决定系数(R^2)达到 0.992,肠阶段基于 Cd 在胃阶段的可给性浓度及土壤 pH 能较好的预测其在肠阶段的可给性浓度, R^2 达到 0.999;

3.4 考虑土壤中 Cd 在胃中的可给性时,居住及工商业情形下土壤筛选值分别提升至未考虑可给性时的 1.8 倍(以可给性平均值计算)和 1.2 倍(以可给性最大值计算).考虑土壤中 Cd 在肠阶段的可给性时,居住及工商业情形下土壤筛选值分别提升至未考虑可给性时的 5.0 倍(以可给性平

均值计算)和 2.3 倍(以可给性最大值计算).

参考文献:

- [1] 中华人民共和国工业和信息化部.淘汰落后产能企业名单[EB/OL]. 2014-02-13. <http://www.miit.gov.cn/n11293472/index.html>.
- [2] 祝鹏飞,宁平,曾向东,等.有色冶炼污染区土壤污染及重金属超积累植物的研究[J]. 安全与环境工程, 2006,13(1):48-52.
- [3] 许中坚,吴灿辉,刘芬,等.典型铅锌冶炼厂周边土壤重金属复合污染特征研究[J]. 湖南科技大学学报(自然科学版), 2006, 13(1):111-115.
- [4] 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.
- [5] 杜平.锌冶炼厂周边土壤中重金属污染的空间分布及其形态研究[D]. 北京:中国环境科学研究院, 2007.
- [6] 李小虎,汤中立.甘肃白银市冶炼厂周围土壤中 Cd、Cu、Pb、Zn 的富集分布[J]. 工程勘察, 2007,(5):23-2.
- [7] 姜艳,詹兴旺,孙丽达,等.冶炼厂周围土壤中 Cu、Pb、Zn、Cd 的形态分布研究[J]. 广东化工, 2011,211(38):110-111.
- [8] 曾玉梅,叶竹荣.徽县铅锌冶炼厂周边土壤中重金属污染评价[J]. 信息科技, 2009,7:346-347.
- [9] 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[EB/OL]. http://www.zhb.gov.cn/gkml/hbb/bwj/201405/t20140519_275216.htm. 2014-07-14.
- [10] HJ25.3-2014 污染场地环境风险评估技术导则[S].
- [11] 北京市质量技术监督局.DB11/T 656-2009 场地环境评价导则[S].
- [12] Agnieszka E L, Peter S, Brian J R. Decision-makers' perspectives on the use of bioaccessibility for risk-based regulation of contaminated land[J]. Environ. Inter., 2010,36(4): 383-389.
- [13] 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]. UK: British Geological Survey, 2002.
- [14] 付瑾,崔岩山. In vitro 系统评价胃肠液 pH 及土液比对铅、镉、砷生物可给性的影响[J]. 农业环境科学学报, 2012,31(2):245-251.
- [15] Xiang Y T, Yong G Z, Yan S C. The effect of ageing on the bioaccessibility and fractionation of cadmium in some typical soils of China[J]. Environ. Inter., 2006,32(5):682-689.
- [16] 鲁如坤.土壤农业化学分析方法[M]. 北京:中国农业出版社, 1999.
- [17] 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.
- [18] Ljung K, Oomen A G, Duits M, et al. Bioaccessibility of metals in urban playground soils[J]. J Environmental Science and Health, Part A, 2007,42(9):1241-1250.
- [19] Wragg J, Cave M, Taylor H. Inter-laboratory trial of a unified bioaccessibility procedure[R]. UK: British Geological Survey, 2009.
- [20] 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]. Sci. Total Environ., 2011,409(19):4016-4030.
- [21] 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]. Environ. Sci. Technol., 2012,46(11):6252-626.
- [22] John A C, Richard L B, Thomas E M. Software guidance manual-RBCA tool kit for chemical releases[M]. Houston: GSI Environmental Inc, 2012.
- [23] Aure'lie P, Christophe W, Muriel M, et al. Assessing Cd, Pb, Zn human bioaccessibility in smeltercontaminated agricultural topsoils (northern France)[J]. Environ. Geochem. Health., 2011, 33(5):477-493.
- [24] Roussel H, Waterlot C, Pelfre'ne A, et al. Cd, Pb and Zn Oral Bioaccessibility of Urban Soils Contaminated in the Past by Atmospheric Emissions from Two Lead and Zinc Smelters[J]. Arch. Environ. Contam. Toxicol., 2010,58(4):945-954.
- [25] Agens G, Alfons H, Mans 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.
- [26] Jackie L S, Nicholas T B, Jitao S. In vitro gastrointestinal method to estimate relative bioavailable cadmium in contaminated Soil[J]. Environ. Sci. Technol., 2003,37(7):1365-1370.
- [27] Juhasz, Albert L W, John N, et al. Determination of cadmium relative bioavailability in contaminated soils and its prediction using in vitro methodologies[J]. Environ. Sci. Technol., 2010, 44(13):5240-5247.
- [28] Cheng W, Jun F J, Zhong F Y, et al. Effects of soil properties on the transfer of cadmium from soil to wheat in the Yangtze River Delta Region, China—a typical industry-agriculture transition area[J]. Biol. Trace Elem. Res., 2012,148(2):264-274.
- [29] 陈岩,季宏兵,朱先芳,等.北京市得田沟金矿和崎峰茶金矿周边土壤重金属形态分析和潜在风险评价[J]. 农业环境科学学报, 2012,31(11):2142-2151.
- [30] Degryse F, Smolders E, Parker D R. Partitioning of metals (Cd, Co, Cu, Ni, Pb, Zn) in soils: Concepts, methodologies, prediction and applications—a review[J]. Eur. J. Soil Sci., 2009,60(4):590-612.
- [31] Buekers J, Van L F, Amery S, Van B S, Maes A, Smolders, E. Role of soil constituents in fixation of soluble Zn, Cu, Ni and Cd added to soils[J]. Eur. J. Soil Sci., 2007,58(6):1514-1524.
- [32] Paripurnanda L, Saravanamuthu V, Jaya K, Ravi N. Cadmium Sorption and Desorption in Soils: A Review[J]. Critical Reviews in Environmental Science and Technology, 2012,42(5):489-533.
- [33] 詹婉荣,于海.相关系数的传递性[J]. 大学数学, 2013, 29(1):91-94.

作者简介: 钟茂生(1986-),男,江西吉安人,硕士,主要从事污染场地调查及健康风险评估研究.发表论文 15 篇.