

DOI:10.7524/j.issn.0254-6108.2021040204

陈晓晨, 黄艺佳, 赵桐, 等. 中国典型土壤中镉的生物可给性影响因素研究及其健康风险评估[J]. 环境化学, 2021, 40(10): 3015-3023.

CHEN Xiaochen, HUANG Yijia, ZHAO Tong, et al. Influencing factors of Cd bioaccessibility in China's representative soils and the human health risk assessment[J]. Environmental Chemistry, 2021, 40 (10): 3015-3023.

中国典型土壤中镉的生物可给性影响因素研究 及其健康风险评估*

陈晓晨^{1,5}** 黄艺佳¹ 赵桐¹ 陈冠霖¹ 王俊杰¹ 袁梓芮²
张剑宇³ 尹乃毅⁴ 刁国旺⁵ 徐开钦⁶

(1. 福州大学环境与安全工程学院福建省农村废弃物绿色循环技术工程研究中心, 福州, 350108; 2. 吉林大学新能源与环境学院, 长春, 130021; 3. 江苏隆昌化工有限公司, 如皋, 226532; 4. 中国科学院大学资源与环境学院, 北京, 101408; 5. 扬州大学化学化工学院, 扬州, 225002; 6. 日本国立环境研究所资源循环废弃物研究中心, 筑波, 305-8506)

摘要 采集我国红壤、棕壤、褐土和黑土等4种典型土壤, 制备成镉含量为180 mg·kg⁻¹的人工污染土, 基于 *in vitro* 试验方法分析土壤镉在人体消化道不同阶段的生物可给性并评估健康风险, 之后结合对土壤基本理化特性和镉赋存形态的全面测定, 阐释镉的生物可给性的影响因素以及土壤间差异的原因. 结果表明, 镉在胃阶段的生物可给性(94.36%—96.54%)显著高于小肠阶段(50.46%—80.07%); 各土壤镉经口部摄入的致癌风险均超过可接受限值2个数量级, 而非致癌风险未超限. 此外, 土壤镉的生物可给性与氯化钙提取态镉含量、迁移系数以及土壤有机质含量存在相关性, 而影响土壤镉在胃阶段生物可给性的主导因子为迁移系数, 小肠阶段则为土壤有机质含量. 本研究体现了 *in vitro* 试验方法的优越性, 其成果将为大规模污染土壤风险评估工作的精准化做出积极贡献.

关键词 土壤, 镉, *in vitro* 试验, 生物可给性, 健康风险, 土壤性质.

Influencing factors of Cd bioaccessibility in China's representative soils and the human health risk assessment

CHEN Xiaochen^{1,5}** HUANG Yijia¹ ZHAO Tong¹ CHEN Guanlin¹ WANG Junjie¹
YUAN Zirui² ZHANG Jianyu³ YIN Naiyi⁴ DIAO Guowang⁵ XU Kaiqin⁶

(1. Fujian Provincial Engineering Research Center of Rural Waste Recycling Technology, College of Environment and Safety Engineering, Fuzhou University, Fuzhou, 350108, China; 2. Key Laboratory of Groundwater Resources and Environment (Ministry of Education), Jilin University, Changchun, 130021, China; 3. Jiangsu Longchang Chemical Co., Ltd., Rugao, 226532, China; 4. College of Resources and Environment, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing, 101408, China; 5. School of Chemistry and Chemical Engineering, Yangzhou University, Yangzhou, 225002, China; 6. Center for Material Cycles and Waste Management Research, National Institute for Environmental Studies, Tsukuba, 305-8506, Japan)

Abstract In this study, four typical Chinese soils (i.e., red soil, brown soil, cinnamon soil and black soil) were artificially contaminated with a Cd concentration of 180 mg·kg⁻¹. The bioaccessibility of

2021年4月2日收稿(Received: April 2, 2021).

* 国家自然科学基金(41807116), 福建省自然科学基金(2019J05035), 江苏省博士后科研资助计划项目(A类)(2020Z025)和福建省省级大学生创新创业训练计划项目(S202010386067)资助.

Supported by the National Natural Science Foundation of China (41807116), the Natural Science Foundation of Fujian Province of China (2019J05035), the Postdoctoral Research Funding Program of Jiangsu Province of China (Class A) (2020Z025) and the College Student Innovation and Entrepreneurship Training Program of Fujian Province of China (S202010386067).

** 通讯联系人 Corresponding author, Tel: 86-15959130286, E-mail: chenxiaochen@fzu.edu.cn

soil Cd was then studied using *in vitro* test, and the relevant health risk was assessed. Besides, the influencing factors on Cd bioaccessibility, together with the causes for differences between soils, were investigated from the aspects of physicochemical properties and Cd fractionation of the soils. Results showed that the bioaccessibility of Cd in the gastric phase (94.36%—96.54%) was significantly higher than that in the small intestinal phase (50.46%—80.07%). The carcinogenic risk of Cd in all soils was two orders of magnitude higher than the acceptable limit, while the non-carcinogenic risk did not exceed it. In addition, the bioaccessibility of soil Cd was found closely correlated with the content of CaCl₂ extractable-Cd, the mobility factor and the content of soil organic matter. The latter two were determined to be the dominant factors of soil Cd bioaccessibility in the gastric phase and the small intestinal phase, respectively. The superiority of *in vitro* test was showed in this study, and the results make contributions to the accurate health risk assessment of contaminated soils in large scale.

Keywords soil, Cd, *in vitro* test, bioaccessibility, health risk, soil property.

我国土壤镉的点位超标率为 7.0%, 在诸多无机污染物中居首^[1]. 镉可通过多种途径进入人体, 对多个组织器官存在毒害作用^[2-3]. 对于建设用地的场景以及长期户外劳作、卫生意识较差的特定人群, 污染土壤的口部暴露已成为其机体镉摄入的最大贡献者. 然而, 即便是我国最新的土壤污染风险管控标准^[4]和相应的评估技术导则^[5], 仍沿用传统的基于重金属总量的评估手段, 这将高估土壤重金属对人体的健康风险, 以镉等污染物的生物可给性(Bioaccessibility)为科学依据的 *in vitro* 试验方法学已得到国际学界的广泛认可, 而 PBET(Physiologically Based Extraction Test)^[6]及 IVG(*In Vitro* Gastrointestinal)^[7]是其中最被广泛接受和应用的两个主流模型^[8-10]. *In vitro* 试验有一个重要的应用研究方向是探索哪些因素乃影响土壤镉生物可给性的关键, 而前人的研究大致从两个方面开展. 首先, 土壤基本理化特性方面, 与 pH 相关的研究最为丰富, 如 Tang 等^[11]的研究表明, 土壤镉在模拟人体胃肠消化过程中的生物可给性与土壤 pH 无相关性; 而崔岩山和陈晓晨^[12]研究发现, 模拟胃液中镉的生物可给性与土壤 pH 呈显著负相关. Mendoza 等^[13]发现土壤质地与土壤镉的生物可给性显著相关, 然而 Xia 等^[14]却得出了与之相悖的结论. 此外, 阳离子交换量^[11]、氧化铁铝含量^[14]、土壤有机质含量^[15]也被视为可能影响土壤镉生物可给性的因素. 其次, 在镉的赋存形态方面, 单步/Tessier 连续提取法^[16]是解析土壤镉赋存形态的经典方法. 苏彬彬^[17]的研究表明, 氯化钙提取态镉含量与人体胃阶段镉的生物可给性呈显著正相关; Tang 等^[11]研究表明, 几种供试土壤中镉的生物可给性均与可交换态镉含量存在显著正相关, 与残渣态镉含量存在显著负相关. 尽管前人在探究土壤镉的生物可给性的影响因素方面做了大量的工作, 但得到的结果却不尽相同甚至相反, 这意味着土壤镉的生物可给性是受包括土壤类型在内的多种因素共同影响的. 前述研究所涉及的土壤类型及影响因素都相对单一而片面, 急需具有全面性和综合性的研究来弥补.

本研究针对红壤、棕壤、褐土和黑土这四种中国典型土壤, 制备人工镉污染土, 基于 *in vitro* 试验方法分析土壤镉在人体胃及小肠阶段的生物可给性并评估其健康风险, 之后结合对土壤基本理化特性和镉赋存形态的全面测定, 综合阐释镉的生物可给性的影响因素, 以期为今后大规模污染土壤风险评估工作的精准化提供有价值的参考.

1 材料与方法(Materials and methods)

1.1 土壤的采集与镉污染土壤的制备

于吉林、北京、南京、福建等省份分别采集了黑土、棕壤、褐土和红壤等类型的代表性土样, 基本涵盖了我国主要镉污染地区的土壤类型^[18-21]. 采集后经风干、研磨、过 10 目筛. 针对第二类建设用地, 我国新近施行的风险管控标准^[4]中规定 172 mg·kg⁻¹ 为镉的风险管制值, 若超过则应当采取风险管控或修复措施以降低其对人体健康的风险. 参考该值, 向上述土壤添加 Cd(NO₃)₂·4H₂O 制成镉含量为

180 mg·kg⁻¹ 的污染土壤, 室温下培养 1 个月, 期间用去离子水使其保持 50% 含水率. 之后将其风干、磨碎、过筛, 待后续实验用. 下述各分析项目均进行 3 次重复.

1.2 镉污染土壤的性质分析

1.2.1 土壤基本理化特性

土壤 pH 采用电位法^[22], 土水比为 1:2.5, 提取剂为 0.01 mol·L⁻¹ CaCl₂ 溶液. 土壤有机质含量选用水合热 K₂Cr₂O₇-比色法^[22]. 土壤质地选用甲种比重计法^[22]. 土壤游离氧化铁铝含量选用 Na₂S₂O₄-C₆H₅Na₃O₇-Na₂CO₃ 提取法^[22]. 土壤阳离子交换量选用 BaCl₂ 提取法^[23]. 土壤镉总量采用微波消解法^[24]. 前述及后述液体样品中包括镉在内的各类金属元素浓度使用 ICP-OES(ICP-ONS, Optima, 美国)或 ICP-MS(ThermoFisher, XSERIES II, 美国)测定.

1.2.2 土壤镉的赋存形态

(1) 单步提取法:

土壤 CaCl₂ 提取态镉量^[25]: 采用 0.01 mol·L⁻¹ CaCl₂ 溶液浸提, 土水比为 1:10(M/V), 提取所得样品经离心后过 0.22 μm 滤膜, 待测.

土壤 DTPA 提取态镉量^[26]: 采用 0.005 mol·L⁻¹ DTPA+0.01 mol·L⁻¹ CaCl₂+0.1 mol·L⁻¹ TEA 浸提剂, 土水比为 1:2(M/V), 提取所得样品经离心后过 0.22 μm 滤膜, 待测.

(2) Tessier 五步连续提取法^[16]将土壤镉分为可交换态镉(F1)、碳酸盐结合态镉(F2)、铁锰氧化物结合态镉(F3)、有机结合态镉(F4)、残渣态镉(F5). 每步提取所得样品经离心后过 0.22 μm 滤膜, 待测.

在重金属的赋存形态中, 可交换态(F1)及碳酸盐结合态(F2)较为活跃, 迁移性强, 对环境存在较大风险. Taghliabad 等^[27]用迁移系数(MF)表征其在土壤总镉中的比例, 见式(1):

$$MF = \frac{F1+F2}{F1+F2+F3+F4+F5} \quad (1)$$

1.3 土壤镉的健康风险

1.3.1 基于生理学的 *in vitro* 试验

以 Ruby 等^[6]开发的 PBET 模型为基础, 借鉴 Rodriguez 等^[7]的 IVG 方法以改进, 更为简易而准确地对土壤镉在人体胃肠道内的消化过程进行模拟研究. 与胃液配制以及模拟胃和小肠阶段消化过程相关的具体实验操作步骤见陈晓晨等^[28]的报道.

1.3.2 土壤镉的生物可给性的计算

在胃或小肠阶段, 从单位质量土壤中被消化而溶出进入消化液的镉质量, 称为镉的生物可给态浓度, 由下式计算:

$$D_s = \frac{C_{IV} \times V_{IV}}{M_s} \quad (2)$$

其中, D_s 为镉的生物可给态浓度(mg·kg⁻¹); C_{IV} 是消化液中镉的可溶态浓度(mg·L⁻¹); V_{IV} 为离心管内消化液的体积 0.03 L; M_s 为供试土壤质量 0.0003 kg.

镉的生物可给性可由下式计算:

$$BA = \frac{D_s}{T_s} \times 100\% \quad (3)$$

其中, BA 为镉的生物可给性(%); T_s 为土壤样品中的镉含量 180 mg·kg⁻¹.

1.3.3 土壤镉的健康风险评估

对照我国新近施行的土壤污染风险评估技术导则^[5]评估第二类建设用地的土壤镉在口部摄入途径下的人体健康风险. 相较于儿童, 成人的暴露期长、暴露频率高, 因此镉的致癌风险和非致癌风险仅根据人群在成人期的暴露进行评估, 公式如下:

$$OISER_{ca} = \frac{OISER_a \times ED_a \times EF_a \times ABS_o}{BW_a \times AT_{ca}} \times 10^{-6} \quad (4)$$

其中, $OISER_{ca}$ 为土壤暴露量(致癌效应)(kg·kg⁻¹·d⁻¹); $OISER_a$ 为每日摄入土壤量 100 mg·d⁻¹; ED_a 为暴露期 25 a; EF_a 为暴露频率 250 d·a⁻¹; ABS_o 作为经口摄入吸收效率因子, 默认取值为 1, 将其用 *in*

in vitro 试验得到的胃或小肠阶段镉的生物可给性进行替换以得到更加精确的风险评估结果; BW_a 为体重 61.8 kg; AT_{ca} 为致癌效应平均时间 27740 d.

$$OISER_{nc} = \frac{OISER_a \times ED_a \times EF_a \times ABS_o}{BW_a \times AT_{nc}} \times 10^{-6} \quad (5)$$

其中, $OISER_{nc}$ 为土壤暴露量(非致癌效应)($kg \cdot kg^{-1} \cdot d^{-1}$); AT_{nc} 为非致癌效应平均时间 9125 d.

$$CR_{ois} = OISER_{ca} \times C_{sur} \times SF_o \quad (6)$$

其中, CR_{ois} 为致癌风险, 若其大于 10^{-6} 则风险不可接受; C_{sur} 为土壤镉浓度 $180 mg \cdot kg^{-1}$; SF_o 为致癌斜率因子 $6.1 kg \cdot d \cdot mg^{-1}$ 污染物.

$$HQ_{ois} = \frac{OISER_{nc} \times C_{sur}}{RfD_o \times SAF} \quad (7)$$

其中, HQ_{ois} 为危害商(非致癌风险), 若其大于 1 则风险不可接受; RfD_o 为摄入镉的参考剂量 $1 \times 10^{-3} mg \cdot kg^{-1} \cdot d^{-1}$; SAF 为暴露于土壤的参考计量分配系数 0.5.

1.4 数据分析

采用 SPSS 23.0 对数据进行统计学分析, 包括配对样本 *T* 检验、单因素方差分析、相关分析、逐步多元回归分析; 图表则采用 Origin8.0 或 Excel 2016 进行制作.

2 结果与讨论 (Results and discussion)

2.1 土壤镉的生物可给性

胃和小肠阶段土壤镉的生物可给性见图 1. 胃阶段土壤镉的生物可给性高达 94.36%—96.54%, 且土壤间无显著差异($P>0.05$). 在胃阶段的强酸性环境中, 胃蛋白酶和各类有机/无机酸可通过溶解、络合等作用, 促进土壤固相上镉的释放^[29-31], 而与后续的研究结果(图 2)对照可进一步看出该机制作用强烈到可将土壤中除残渣态以外的各类赋存形态的镉全部释放进入消化液中. 此外, 小肠阶段土壤镉的生物可给性为 50.46%—80.07%, 显著低于胃阶段($P<0.05$). 这与 Turner 和 Ka-Hei^[32] 的研究结果一致, 他将这一现象归因于小肠阶段中镉的重吸收和沉淀作用, 可能是由土壤样品从胃阶段进入小肠阶段后体系 pH 升高所致^[11]. pH 的升高在增加土壤中的水合氧化物、黏土矿物和有机质表面的负电荷的同时, 还可促进 $Cd(OH)^+$ 的形成, 而 $Cd(OH)^+$ 相较自由态金属离子与土壤吸附点位的亲和力更强, 从而使得土壤对镉的吸附力加强^[33-34]. Juhasz 等^[29] 则认为在中性肠道环境中, 镉可与土壤中铁元素发生共沉淀反应, 进而导致小肠阶段溶液中镉离子浓度降低. 还有学者认为模拟肠液中的胆盐和胰酶对镉离子产生了吸附络合作用从而降低了其在小肠阶段的生物可给性^[35].

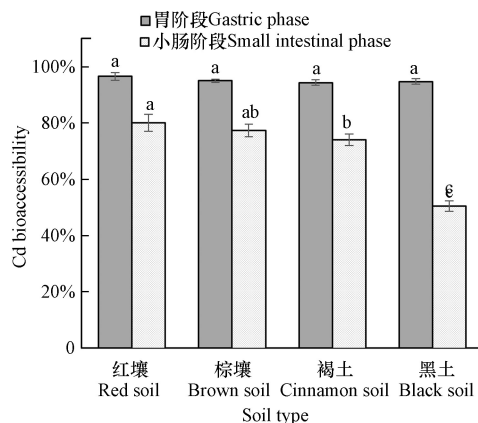


图 1 土壤镉在胃阶段与小肠阶段的生物可给性
注: 同一列不同英文字母表示土壤间存在显著的差异($P<0.05$).

Fig.1 Bioaccessibility of soil Cd in the gastric and small intestinal phases

Note: Different letters in the same column indicate significance of difference between soils ($P<0.05$).

2.2 土壤镉对人体的健康风险

土壤镉对人体的健康风险结果如表 1 所示.

表 1 土壤镉对人体的健康风险

Table 1 Human health risks of soil Cd

土壤类型 Soil type	胃阶段Gastric phase		小肠阶段Small intestinal phase	
	致癌风险 Carcinogenic risk	非致癌风险 Non-carcinogenic risk	致癌风险 Carcinogenic risk	非致癌风险 Non-carcinogenic risk
红壤 Red soil	$3.86 \times 10^{-4} \pm 5.59 \times 10^{-6a}$	$3.85 \times 10^{-1} \pm 5.58 \times 10^{-3a}$	$3.21 \times 10^{-4} \pm 1.22 \times 10^{-5a}$	$3.19 \times 10^{-1} \pm 1.21 \times 10^{-2a}$
棕壤 Brown soil	$3.80 \times 10^{-4} \pm 2.28 \times 10^{-6a}$	$3.79 \times 10^{-1} \pm 2.27 \times 10^{-3a}$	$3.10 \times 10^{-4} \pm 8.69 \times 10^{-6ab}$	$3.09 \times 10^{-1} \pm 8.66 \times 10^{-3ab}$
褐土 Cinnamon soil	$3.78 \times 10^{-4} \pm 4.05 \times 10^{-6a}$	$3.76 \times 10^{-1} \pm 4.04 \times 10^{-3a}$	$2.96 \times 10^{-4} \pm 8.06 \times 10^{-6b}$	$2.95 \times 10^{-1} \pm 8.03 \times 10^{-3b}$
黑土 Black soil	$3.79 \times 10^{-4} \pm 3.77 \times 10^{-6a}$	$3.78 \times 10^{-1} \pm 3.75 \times 10^{-3a}$	$2.02 \times 10^{-4} \pm 7.52 \times 10^{-6c}$	$2.01 \times 10^{-1} \pm 7.50 \times 10^{-3c}$

注: 同一列不同英文字母表示土壤间存在显著的差异 ($P < 0.05$).

Note: Different letters in the same column indicate significance of difference between soils ($P < 0.05$).

在胃阶段, 4 种土壤镉的致癌风险范围在 3.78×10^{-4} — 3.86×10^{-4} , 均超过可接受限值 2 个数量级; 非致癌风险范围在 3.76×10^{-1} — 3.85×10^{-1} , 均未超过可接受限值. 不同土壤间镉的健康风险无显著差异 ($P > 0.05$).

在小肠阶段, 4 种土壤镉的致癌风险范围在 2.02×10^{-4} — 3.21×10^{-4} , 均超过可接受限值 2 个数量级; 非致癌风险范围在 2.01×10^{-1} — 3.19×10^{-1} , 均未超过可接受限值. 不同土壤间镉的健康风险存在极显著差异 ($P < 0.01$), 多重比较结果与图 1 所示相同.

2.3 土壤镉的生物可给性影响因素

2.3.1 土壤基本理化特性

镉污染土壤的基本理化特性(部分)如表 2 所示.

表 2 土壤基本理化特性

Table 2 Basic physicochemical properties of the soils

土壤类型 Soil type	pH	有机质/(g·kg ⁻¹) Organic matter	黏粒含量/(g·kg ⁻¹) Clay	阳离子交换量/(cmol·kg ⁻¹) CEC	游离氧化铁/(mg·kg ⁻¹) Free Fe oxide	游离氧化铝/(mg·kg ⁻¹) Free Al oxide
红壤 Red soil	5.23	3.6	300	2.08	11210	1909.5
棕壤 Brown soil	7.37	6.3	160	10.72	9215	1163.5
褐土 Cinnamon soil	7.07	9.3	280	11.20	14350	1779.0
黑土 Black soil	6.37	99.2	200	16.36	11335	1860.5

土壤基本理化特性与土壤镉的生物可给性之间的相关性见表 3. 在胃阶段, 上述性质与土壤镉的生物可给性均无显著相关性 ($P > 0.05$); 而在小肠阶段, 仅土壤有机质含量与土壤镉的生物可给性存在高度极显著负相关性 ($r = -0.991$, $P < 0.01$).

表 3 土壤基本理化特性与土壤镉生物可给性之间的相关性

Table 3 Correlations between soil physicochemical properties and bioaccessibility of soil Cd

项目 Item	pH	有机质 Organic matter	黏粒含量 Clay	阳离子交换量 CEC	游离氧化铁 Free Fe oxide	游离氧化铝 Free Al oxide
镉的生物可给性(胃) Cd bioaccessibility in gastric phase	-0.833	-0.337	0.406	-0.859	-0.387	0.229
镉的生物可给性(小肠) Cd bioaccessibility in small intestinal phase	-0.410	-0.991**	0.358	-0.806	-0.061	-0.328

*和**分别表示显著相关 ($P < 0.05$) 和极显著相关 ($P < 0.01$).

* and ** indicate significant correlation ($P < 0.05$) and extremely significant correlation ($P < 0.01$), respectively.

2.3.2 土壤镉的赋存形态

单步提取法结果见表 4; Tessier 五步连续提取法结果见图 2, 迁移系数由高到低的顺序依次为红壤(88%)、棕壤(76%)、褐土(71%)、黑土(69%), 平均为 76%.

表 4 氯化钙和 DTPA 提取态镉含量

Table 4 Concentrations of CaCl_2 - and DTPA-extractable Cd

土壤类型 Soil type	氯化钙提取态镉/($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$) CaCl_2 -extractable Cd	DTPA提取态镉/($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$) DTPA-extractable Cd
红壤 Red soil	116.26	92.60
棕壤 Brown soil	7.41	86.59
褐土 Cinnamon soil	5.67	69.06
黑土 Black soil	4.13	127.05

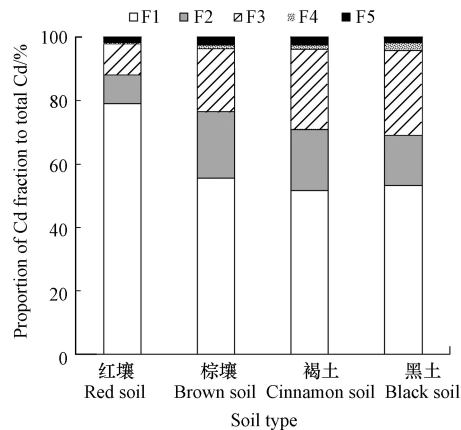


图 2 土壤镉的赋存形态及其占总镉的比例(Tessier 五步连续提取法)

注: F1—F5 分别表示可交换态镉、碳酸盐结合态镉、铁锰氧化物结合态镉、有机结合态镉及残渣态镉.

Fig.2 Fractions of soil Cd and their proportions to total Cd (based on Tessier sequential extraction procedure)

Note: F1—F5 represent exchangeable Cd, carbonates associated Cd, iron and manganese oxides associated Cd, organic matter associated Cd and residual Cd.

土壤镉的赋存形态与镉在胃阶段和小肠阶段的生物可给性的相关分析结果见表 5. 土壤氯化钙提取态镉含量、迁移系数均与胃阶段土壤镉的生物可给性存在高度显著正相关性($P < 0.05$).

表 5 土壤镉的赋存形态与镉的生物可给性之间的相关性

Table 5 Correlations between soil Cd fractions and Cd bioaccessibility

项目 Item	镉的生物可给性(胃) Cd bioaccessibility in gastric phase	镉的生物可给性(小肠) Cd bioaccessibility in small intestinal phase
氯化钙提取态镉 CaCl_2 -extractable Cd	0.959*	0.491
DTPA提取态镉 DTPA-extractable Cd	0.082	-0.822
迁移系数 Mobility factor	0.960*	0.685

*表示显著相关($P < 0.05$).

*Indicates significant correlation ($P < 0.05$).

2.3.3 影响因素与土壤镉的生物可给性的关系

土壤镉的生物可给性(因变量)与其主要影响因素(自变量)间的逐步多元回归分析结果如表 6 所示. 影响土壤镉在胃阶段和小肠阶段生物可给性的主导因子分别为迁移系数及土壤有机质含量. 值得注意的是, 尽管本研究中的四类土壤已涵盖我国主要镉污染地区的土壤类型, 但相对样本数量较少, 故此处研究结果的定性意义大于其定量意义.

表 6 土壤镉的生物可给性与影响因素的多元回归

Table 6 Multivariate regression analysis between bioaccessibility of soil Cd and the influencing factors

因变量(Y)	回归方程	决定系数(R^2)	显著性(P)
Dependent variable (Y)	Regression equation	Determination coefficient (R^2)	Significance (P)
镉的生物可给性(胃)	$Y=87.031+10.716MF$	0.921	$P<0.05$
Cd bioaccessibility in gastric phase			
镉的生物可给性(小肠)	$Y=79.038-0.289OM$	0.982	$P<0.01$
Cd bioaccessibility in small intestinal phase			

注: MF为迁移系数; OM为有机质含量。

Note: MF stands for mobility factor; OM stands for organic matter.

2.4 土壤间镉的生物可给性差异机理探讨

如前所述, 土壤镉在人体胃阶段的生物可给性与氯化钙提取态镉含量以及迁移系数存在相关性; 在小肠阶段的生物可给性与土壤有机质含量存在相关性. 在通过逐步多元回归排除各因素间多重共线性问题后, 影响土壤镉在胃阶段生物可给性的主导因子被确定为迁移系数, 而小肠阶段则为土壤有机质含量. 据此, 对镉的生物可给性土壤间差异进行探讨.

氯化钙提取态镉含量虽然不是直接影响土壤镉在人体胃阶段生物可给性的主导因子, 但亦与其呈高度显著正相关, 这与苏彬彬^[17]的研究结果一致. 氯化钙提取态镉含量与植物在一个生长季中吸收土壤镉的量有很好的相关性^[36], 可较好地预测土壤中镉的植物有效性, 在本研究中亦发现其与人体胃阶段镉的生物可给性具有相关性. 然而从其量值来看, 胃阶段镉的生物可给性均值为 95.18%, 比氯化钙提取态镉含量高出了 4 个数量级, 因此氯化钙提取态镉含量并不能准确反映土壤镉的人体健康风险方面的信息.

影响胃阶段土壤镉生物可给性的主导因子为迁移系数, 其与土壤镉的生物可给性呈高度显著正相关. 利用 Tessier 连续提取法获取的 F1、F2 通常被认为是土壤中生理活性和毒性水平较高的赋存形态, 在胃阶段的消化过程中也更易于溶解释放. 因此, 红壤具有最高的迁移系数以及较高的镉生物可给性, 而黑土具有最低的迁移系数以及较低的镉生物可给性. 此外, 4 种土壤中镉的迁移系数均值为 76%, 生物可给性均值为 95.18%, 可见除了 F1、F2 外还有其他形态的镉可在胃阶段的强酸性环境以及消化酶的作用下溶出, 对镉的生物可给性有所贡献. 通过运用经典的连续提取法, 获取镉活性较高的赋存形态的含量, 可在一定程度上作为预测土壤镉的生物可给性的参考. 但 Tessier 连续提取法繁琐耗时; 而 *in vitro* 试验方法操作简便、耗时短(约为 Tessier 连续提取法的 1/3), 且其所获得的结果准确可靠、重复性好. 因此, *in vitro* 试验方法在大范围、大批量土壤样品的健康风险评估工作中获取信息更为直接、简便而精确.

影响小肠阶段土壤镉的生物可给性的主导因子为土壤有机质含量, 其与土壤镉的生物可给性呈高度极显著负相关. 土壤有机质(尤其腐殖质)性质较稳定^[37]且具有大量的官能团(如羟基、羧基、酚基等含氧基团及少量巯基和胺基等)^[38], 是土壤中镉的有效吸附剂且吸附能力远远超过土壤的矿质胶体部分^[34]. 在经历过 pH 酸性的胃阶段而进入到中性的小肠阶段后, 这种特性得到了充分的体现: 当体系 pH 升高, 有机质表面的负电荷增加, 对镉离子的吸附力加强, 二者形成更为稳定的络合物^[34]. 因此, 红壤具有最低的有机质含量以及较高的镉生物可给性, 而黑土具有最高的有机质含量以及最低的镉生物可给性.

3 结论(Conclusion)

(1) 在相同镉污染程度下($180 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$), 胃阶段土壤镉的生物可给性为 94.36%—96.54%, 土壤间无显著差异; 小肠阶段土壤镉的生物可给性显著低于胃阶段, 为 50.46%—80.07%, 土壤间存在极显著差异; 4 种土壤镉的致癌风险均超过可接受限值两个数量级, 而非致癌风险未超限.

(2) 土壤镉的生物可给性与氯化钙提取态镉含量、迁移系数以及土壤有机质含量存在相关性; 影响土壤镉在胃阶段生物可给性的主导因子为迁移系数, 而小肠阶段则为土壤有机质含量.

(3) 尽管经典的 Tessier 连续提取法获得的迁移系数可作为预测胃阶段土壤镉的生物可给性的参

考,但相对繁琐耗时;建议将 *in vitro* 试验方法引入较大规模的土壤污染调查及健康风险评估工作中,以更为直接、准确而高效地获取有价值的信息.

参考文献 (References)

- [1] 国土资源部,环境保护部.全国土壤污染状况调查公报 [EB/OL]. [2014-04-17]. http://www.zhb.gov.cn/gkml/hbb/qt/201404/t2010417_20670.htm.
MINISTRY OF Land AND Resources of the People's Republic of China, Ministry of Environmental protection of the People's Republic of China. Report on the national general survey of soil contamination [EB/OL]. [2014-04-17]. http://www.zhb.gov.cn/gkml/hbb/qt/201404/t2010417_20670.htm.
- [2] AL OSMAN M, YANG F, MASSEY I Y. Exposure routes and health effects of heavy metals on children [J]. *BioMetals*, 2019, 32(4): 563-573.
- [3] ALENGEBAWY A, ABDELKHALEK S T, QURESHI S R, et al. Heavy metals and pesticides toxicity in agricultural soil and plants: Ecological risks and human health implications [J]. *Toxics*, 2021, 9(3): 42.
- [4] 中华人民共和国生态环境部,国家市场监督管理总局.中华人民共和国国家标准:土壤环境质量 建设用土壤污染风险管控标准 GB 36600—2018[S].北京:中国标准出版社.
Ministry of Ecology And Environment of the People's Republic of China, State Administration For Market Regulation of the People's Republic of China. National Standard (mandatory) of the People's Republic of China: Soil environmental quality Risk control standard for soil contamination of development land. GB 36600—2018[S]. Beijing: Standards Press of China.
- [5] 中华人民共和国生态环境部.中华人民共和国环保行业标准:建设用土壤污染风险评估技术导则 HJ 25.3—2019. [S].
Ministry of Ecology and Environment of the People's Republic of China. Environmental Protection Standard of the People's Republic of China: Technical guidelines for risk assessment of soil contamination of land for construction. HJ 25.3—2019[S].
- [6] RUBY M V, DAVIS A, SCHOOF R, et al. Estimation of lead and arsenic bioavailability using a physiologically based extraction test [J]. *Environmental Science & Technology*, 1996, 30(2): 422-430.
- [7] RODRIGUEZ 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]. *Environmental Science & Technology*, 1999, 33(4): 642-649.
- [8] KHAN K Y, ALI B, JOSEPH STOFFELLA P, et al. Bioavailability and bioaccessibility of Cd in low and high Cd uptake affinity cultivars of *Brassica rapa* ssp. chinensis L. (pakchoi) using an *In vitro* gastrointestinal and Physiologically-based extraction test [J]. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 2020, 51(1): 28-37.
- [9] 罗梅,柏宏成,陈亭悦,等.腐殖酸对土壤铅镉吸附、赋存形态及生物可给性的影响 [J]. *中国环境科学*, 2020, 40(3): 1191-1202.
LUO M, BAI H C, CHEN T Y, et al. Effects of humic acids on the adsorption, chemical speciation, and bioaccessibility of soil lead and cadmium [J]. *China Environmental Science*, 2020, 40(3): 1191-1202(in Chinese).
- [10] SULTANA M S, WANG P F, YIN N Y, et al. Assessment of nutrients effect on the bioaccessibility of Cd and Cu in contaminated soil [J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2020, 202: 110913.
- [11] TANG X Y, ZHU Y G, CUI Y S, et al. The effect of ageing on the bioaccessibility and fractionation of cadmium in some typical soils of China [J]. *Environment International*, 2006, 32(5): 682-689.
- [12] 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 Y S, CHEN X C. Bioaccessibility of soil cadmium and its health risk assessment [J]. *Environmental Science*, 2010, 31(2): 403-408(in Chinese).
- [13] JORGE MENDOZA C, TATIANA GARRIDO R, CRISTIAN QUILODRÁN R, et al. Evaluation of the bioaccessible gastric and intestinal fractions of heavy metals in contaminated soils by means of a simple bioaccessibility extraction test [J]. *Chemosphere*, 2017, 176: 81-88.
- [14] XIA Q, PENG C, LAMB D, et al. Bioaccessibility of arsenic and cadmium assessed for *in vitro* bioaccessibility in spiked soils and their interaction during the Unified BARGE Method (UBM) extraction [J]. *Chemosphere*, 2016, 147: 444-450.
- [15] TIAN H Q, WANG Y Z, XIE J F, et al. Effects of soil properties and land use types on the bioaccessibility of Cd, Pb, Cr, and Cu in Dongguan city, China [J]. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 2020, 104(1): 64-70.
- [16] TESSIER A, CAMPBELL P G C, BISSON M. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals [J]. *Analytical Chemistry*, 1979, 51(7): 844-851.
- [17] 苏彬彬.改良剂对重金属污染土壤的稳定化修复效果及健康风险评估[D].淮南:安徽理工大学,2016: 48.
SU B B. Immobilization effects and health risk assessment in heavy metal-contaminated soil treated by different amendments[D]. Huainan, China: Anhui University of Science & Technology, 2016: 48.
- [18] 郑海峰.福建省耕地重金属污染状况调查 [J]. *福建农业科技*, 2003(6): 14-16.

- ZHENG H F. Investigation on the heavy metal pollution of Fujian arable land [J]. *Fujian Agricultural Science and Technology*, 2003(6): 14-16(in Chinese).
- [19] LIU X J, TIAN G J, JIANG D, et al. Cadmium (Cd) distribution and contamination in Chinese paddy soils on national scale [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2016, 23(18): 17941-17952.
- [20] LI S W, SUN H J, LI H B, et al. Assessment of cadmium bioaccessibility to predict its bioavailability in contaminated soils [J]. *Environment International*, 2016, 94: 600-606.
- [21] XIAO G X, HU Y L, LI N, et al. Spatial autocorrelation analysis of monitoring data of heavy metals in rice in China [J]. *Food Control*, 2018, 89: 32-37.
- [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: 638.
LU R K. Analytical methods for soil and agrochemistry [M]. China Agriculture Sciencetech Press, 2000: 638.
- [23] HENDERSHOT W H, DUQUETTE M. A simple Barium chloride method for determining cation exchange capacity and exchangeable cations [J]. *Soil Science Society of America Journal*, 1986, 50(3): 605-608.
- [24] 中华人民共和国环境保护部. 中华人民共和国国家环境保护标准: 土壤和沉积物12种金属元素的测定王水提取-电感耦合等离子体质谱法 HJ 803-2016 [S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2016.
Ministry of Environmental Protection of the People's Republic of China. National Environmental Protection Standards of the People's Republic of China: Soil and sediment-Determination of aqua regia extracts of 12 mental elements-Inductively coupled plasma mass spectrometry. HJ 803—2016 [S]. Beijing: China Environment Science Press, 2016.
- [25] PUEYO M, LÓPEZ-SÁNCHEZ J F, RAURET G. Assessment of CaCl_2 , NaNO_3 and NH_4NO_3 extraction procedures for the study of Cd, Cu, Pb and Zn extractability in contaminated soils [J]. *Analytica Chimica Acta*, 2004, 504(2): 217-226.
- [26] CONTIN M, MIHO L, PELLEGRINI E, et al. Effects of natural zeolites on ryegrass growth and bioavailability of Cd, Ni, Pb, and Zn in an Albanian contaminated soil [J]. *Journal of Soils and Sediments*, 2019, 19(12): 4052-4062.
- [27] HAMZENEJAD TAGHLIDABAD R, SEPEHR E. Heavy metals immobilization in contaminated soil by grape-pruning-residue biochar [J]. *Archives of Agronomy and Soil Science*, 2018, 64(8): 1041-1052.
- [28] 陈晓晨, 韩泽亮, 张剑宇, 等. 中国典型土壤中铅的生物可给性的影响因素分析与健康风险评估 [J]. *生态环境学报*, 2021, 30(1): 165-172.
CHEN X C, HAN Z L, ZHANG J Y, et al. Study on the influencing factors of Pb bioaccessibility in typical soils in China and the human health risk assessment [J]. *Ecology and Environmental Sciences*, 2021, 30(1): 165-172(in Chinese).
- [29] JUHASZ A L, WEBER J, NAIDU R, et al. Determination of cadmium relative bioavailability in contaminated soils and its prediction using *in vitro* methodologies [J]. *Environmental Science & Technology*, 2010, 44(13): 5240-5247.
- [30] 付瑾, 崔岩山. *In vitro*系统评价胃肠液pH及土液比对比铅、镉、砷生物可给性的影响 [J]. *农业环境科学学报*, 2012, 31(2): 245-251.
FU J, CUI Y S. *In vitro* model system to evaluate the influence of pH and Soil-gastric/intestinal juices ratio on bioaccessibility of Pb, Cd and As in two typical contaminated soils [J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2012, 31(2): 245-251(in Chinese).
- [31] MA H, LI X D, WEI M Y, et al. Elucidation of the mechanisms into effects of organic acids on soil fertility, cadmium speciation and ecotoxicity in contaminated soil [J]. *Chemosphere*, 2020, 239: 124706.
- [32] TURNER A, IP K H. Bioaccessibility of metals in dust from the indoor environment: Application of a physiologically based extraction test [J]. *Environmental Science & Technology*, 2007, 41(22): 7851-7856.
- [33] NAIDU R, BOLAN N S, KOOKANA R S, et al. Ionic-strength and pH effects on the sorption of cadmium and the surface charge of soils [J]. *European Journal of Soil Science*, 1994, 45(4): 419-429.
- [34] 杜彩艳, 祖艳群, 李元. pH和有机质对土壤中镉和锌生物有效性影响研究 [J]. *云南农业大学学报*, 2005, 20(4): 539-543.
DU C Y, ZU Y Q, LI Y. Effect of pH and organic matter on the bioavailability Cd and Zn in soil [J]. *Journal of Yunnan Agricultural University*, 2005, 20(4): 539-543(in Chinese).
- [35] 李仪, 章明奎. 三种模拟消化液对土壤重金属的提取性比较 [J]. *中国环境科学*, 2012, 32(10): 1807-1813.
LI Y, ZHANG M K. Comparison of soil heavy metals extraction using three *in-vitro* digestion tests [J]. *China Environmental Science*, 2012, 32(10): 1807-1813(in Chinese).
- [36] MA Q, ZHAO W F, GUAN D X, et al. Comparing CaCl_2 , EDTA and DGT methods to predict Cd and Ni accumulation in rice grains from contaminated soils [J]. *Environmental Pollution*, 2020, 260: 114042.
- [37] 马云飞, 罗会斌, 宋街明, 等. 我国部分典型植烟区土壤腐殖质组成特征及其与部分土壤因子的关系 [J]. *中国烟草学报*, 2013, 19(1): 21-25.
MA Y F, LUO H B, SONG J M, et al. Relationships between humus chemical composition and soil factors in typical tobacco growing regions in China [J]. *Acta Tabacaria Sinica*, 2013, 19(1): 21-25(in Chinese).
- [38] TANG W L, ZHONG H, XIAO L, et al. Inhibitory effects of rice residues amendment on Cd phytoavailability: A matter of Cd-organic matter interactions? [J]. *Chemosphere*, 2017, 186: 227-234.