

DOI: 10.7524/AJE.1673-5897.20140414002

尹乃毅, 罗 飞, 张震南, 等. 土壤中铜的生物可给性及其对人体的健康风险评价[J]. 生态毒理学报, 2014, 9(4): 670-677

Yin N Y, Luo F, Zhang Z N, et al. Bioaccessibility of soil copper and its health risk assessment [J]. Asian Journal of Ecotoxicology, 2014, 9(4): 670-677 (in Chinese)

土壤中铜的生物可给性及其对人体的健康风险评价

尹乃毅¹, 罗 飞², 张震南¹, 王姣姣¹, 王振洲¹, 蔡晓琳¹, 宋 静², 崔岩山^{1,*}

1. 中国科学院大学资源与环境学院, 北京 100049

2. 中国科学院南京土壤研究所, 南京 210008

收稿日期: 2014-04-14 录用日期: 2014-06-09

摘要: 为了研究土壤中铜的生物可给性与土壤理化性质之间的相互关系以及人体无意摄入土壤铜的风险, 采集我国一些地区的 15 个土壤样品, 利用 *in vitro* 方法研究了这些土壤中铜的生物可给性及其对人体的健康风险。结果表明, 有 2 个土壤样品中铜的含量高过我国土壤环境质量标准的三级标准, 有 8 个土壤样品中铜的含量高过二级标准; 土壤中铜的溶解态浓度及其生物可给性变化很大, 胃肠阶段铜的溶解态含量分别为 5.2 ~ 308.8 mg·kg⁻¹ 和 5.9 ~ 348.5 mg·kg⁻¹, 平均值分别为 74.8 mg·kg⁻¹ 和 82.0 mg·kg⁻¹; 而铜的生物可给性分别为 18.3% ~ 66.6% 和 21.3% ~ 77.4%, 平均值分别为 44.2% 和 51.1%。胃阶段铜的生物可给性与土壤有机质和 pH 呈显著正相关, 而与粘粒呈显著负相关, 与铁铝氧化物有显著相关性; 小肠阶段铜的生物可给性与土壤有机质和 pH 呈显著正相关, 与土壤中总铜和锰氧化物含量呈显著负相关。如以胃阶段为判断, 无意摄入土壤中铜对儿童的 TDI (tolerable daily intake) 贡献率除浙江富阳为 2.51% 外, 有 12 个土壤样品低于 1.00%, 最低为 0.11%。如以小肠阶段为判断, 无意摄入土壤中铜对儿童的 TDI 贡献率除浙江富阳和浙江台州的土壤分别为 2.83% 和 2.01%, 另有 12 个土壤样品低于 1.00%。可见, 对于本研究中大多数土壤, 通过口部无意摄入土壤中铜的对人体并没有很高的风险。

关键词: 土壤; 铜; 生物可给性; 口部摄入; 健康风险

文章编号: 1673-5897(2014)4-670-08 中图分类号: X171.5 文献标识码: A

Bioaccessibility of Soil Copper and Its Health Risk Assessment

Yin Naiyi¹, Luo Fei², Zhang Zhennan¹, Wang Jiaojiao¹, Wang Zhenzhou¹, Cai Xiaolin¹, Song Jing², Cui Yanshan^{1,*}

1. College of Resources and Environment, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049

2. Institute of Soil Science, Chinese Academy of Sciences, Nanjing 210008

Received 14 April 2014 accepted 9 June 2014

Abstract: Fifteen soil samples were collected from typical sites in China to study the bioaccessibility of soil copper (Cu) based on the PBET (physiologically based extraction test) method. The relationship between the soil properties and the bioaccessibility as well as the health risk assessment of the oral ingestion soil was also investigated. The results showed that comparing with Chinese environmental quality standard for soils, the concentrations of Cu in two soil samples were higher than the third standard (<400 mg·kg⁻¹) and the concentrations in eight soil samples exceeded the secondary standard (<50 mg·kg⁻¹, pH < 6.5; <100 mg·kg⁻¹, 6.5 <

基金项目: 国家自然科学基金 (No. 41271493)

作者简介: 尹乃毅 (1988-), 男, 硕士研究生, 研究方向为重金属对人体健康评价, E-mail: yinnaiyi12@mails.ucas.ac.cn

* 通讯作者 (Corresponding author), E-mail: cuiyanshan@ucas.ac.cn

pH < 7.5; < 100 mg·kg⁻¹, pH > 7.5). The high variability of dissolved and bioaccessible Cu of soils were observed. The concentrations of bioaccessible Cu ranged from 5.2-308.8 mg·kg⁻¹ with a mean of 74.8 mg·kg⁻¹ in the gastric phase and 5.9-348.5 mg·kg⁻¹ with a mean of 82.0 mg·kg⁻¹ in the small intestinal phase. The Cu bioaccessibility ranged from 18.3%-66.6% with a mean of 44.2% in the gastric phase and 21.3%-77.4% with a mean of 51.1% in the small intestinal phase. The significant positive correlations between the Cu bioaccessibility with soil pH, organic matter were observed in the gastrointestinal phase. The negative correlations with clay in the gastric phase and with the concentrations of Cu and Mn-oxide in the small intestinal phase were observed. For children, the highest contribution of the oral ingestion soil Cu to the tolerable daily intake (TDI) that estimated by WHO was 2.51% in the gastric phase and 2.83% in the small intestinal phase, but the contribution rate of 12 soil samples was lower than 1.00% in the gastrointestinal phase. The health risk from the oral ingestion of soil Cu was low in most of collected soil samples.

Keywords: soil; copper; bioaccessibility; oral ingestion; health risk

铜是人类身体的必需元素,一旦缺乏会造成人类生理功能的障碍。而过量铜可能危害人类健康,引发癌症等其它疾病^[1]。过去50年中,排放到全球环境中的Cu的量大概是 $9.139 \times 10^8 \text{ t}$ ^[2],其中大部分进入土壤,世界各国土壤出现了不同程度的铜污染,中国土壤铜污染问题日益严重^[3]。土壤中金属元素进入人体的途径包括食物链、无意口部摄入、呼吸和皮肤接触等,其中食物链途径是土壤金属元素进入人体的主要途径^[4],而无意口部摄入的铜污染土壤对人体,特别是对儿童体内总铜摄入量的贡献率越来越高,甚至成为主要途径。因此,研究人体,特别是儿童通过无意口部摄入土壤铜的量对其总铜摄入量的贡献率具有重要的科学意义。目前,在人体健康风险评价中,研究者主要通过动物实验(*in vivo*, 测定生物有效性)和体外实验(*in vitro*, 测定生物可给性)进行评估。但动物实验存在着费用高、试验周期长、动物的个体差异等一些不足。相对而言,*in vitro*方法因操作简单、费用低、结果较为准确等优点而受到国内外研究者的广泛关注^[5]。*In vitro*实验结果反映的是土壤中铜的生物可给性(bioaccessibility),即土壤中的铜直接进入人体的消化系统并可以被人体胃肠道溶解的部分^[6],这是人体对土壤铜可能吸收的最大量。目前,国内外对土壤铜生物可给性的研究主要集中于生物可给性的方法、影响因素及其在人体健康风险评价等方面^[7-9]。但我国对土壤中铜生物可给性方面的研究较少,特别是缺乏土壤铜生物可给性与土壤理化性质之间的相互关系以及无意摄入土壤铜对人体健康风险的系统研究。

本研究将采集我国一些地区铜污染的土壤,利用*in vitro*方法分析这些土壤中铜的生物可给性,进一步

系统探讨土壤理化性质对铜生物可给性的影响,并分析其相关性。同时利用生物可给性结果评估土壤铜的无意口部摄入量对人体中铜的摄入总量的贡献率。研究结果将对污染土壤中铜的生物可给性及其对人体的健康风险评价起到一定的推动作用,也将为制定防治土壤铜中毒的相关标准和法规提供科学依据。

1 材料与方法 (Materials and methods)

1.1 土壤

研究所用的15个土壤,分别采自我国不同地区的农田和矿区。土壤样品采集后风干,过20目、60目及100目筛,分别保存以备,其中过20目、100目筛土壤用于土壤基本理化性质分析,过60目筛土壤用于土壤中金属含量的分析和*in vitro*实验。

1.2 土壤理化性质

土壤pH值:采用水提法,土液比为1:2.5,pH计(METTLER TOLEDO SG,CH)测定^[10];土壤有机质采用重铬酸钾外加热法^[11];粒度采用激光粒度仪测定(Mastersizer 2000, Malvern, UK);土壤无定形铁锰铝氧化物采用草酸-草酸铵提取法^[12];土壤金属总量采用王水、HClO₄消解^[13],消煮样品中包括试剂空白和标准土壤样品(GSS-5 中国地质样品分析研究中心),用以证实消解及分析过程中的准确性和精度。土壤铜总量和模拟胃肠液样品中铜含量的测定仪器为ICP-OES(OPTIMA 5300DV, Perkin-Elmer Co, USA)。

1.3 *in vitro* 实验

本研究使用的*in vitro*实验方法主要采用Ruby等^[14]提出的PBET方法,并参考Rodriguez等^[15]提出的IVG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,每种土壤 2 个平行,置于 37℃ 恒温溶出仪中以模拟人体温度,以 100 r·min⁻¹ 振荡,同时通入氩气 1 L·min⁻¹ 模拟胃肠的厌氧环境。1 h 后吸取 5 mL 反应液,过 0.45 μm 滤膜,4℃ 保存待测。

(2)小肠阶段用 NaHCO₃ 粉末将反应液 pH 调至 7.0,加入胰酶、胆盐,继续置于 37℃ 恒温溶出仪中,以 100 r·min⁻¹ 振荡,通入 1 L·min⁻¹ 氩气。其间,每隔 15 min 左右测定反应液 pH 值,若偏离 7.0,则用浓 HCl 和 NaHCO₃ 饱和溶液调节使其维持在 7.0 ± 0.1。4 h 时吸取 5 mL 反应液,过 0.45 μm 滤膜,4℃ 保存待测。

1.4 结果计算

(1)生物可给性

在胃阶段或小肠阶段的生物可给性可由下式计算:

$$BA(\%) = (c \times V) / (M \times T) \times 100\%$$

式中,BA 为土壤金属元素的生物可给性(%);c 为 *in vitro* 实验胃阶段或小肠阶段反应液中金属的可溶态含量(mg·L⁻¹);V 为各反应器中反应液的体积(L);T 为土壤金属元素的总量(mg·kg⁻¹);M 为反应器中的土壤的质量(kg)。

(2)口部摄入土壤铜对人体总铜的贡献率

WHO 建议铜的每日允许摄入量(tolerabledaily

intake,TDI)为 0.16mg·(kg·d)⁻¹[16]。儿童和成人的无意口部摄入土壤量按 200mg 计算[17];儿童体重按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(15.4kg),成人(男子)56kg 计算[18]。即无意口部铜摄入对人体铜的 TDI 贡献率(%)=(模拟胃或小肠中铜溶解态含量×摄入土壤量)/(体重×TDI 值)×100%。

1.5 数据分析方法

采用 SPSS18(IBM)和 Excel 2010 对数据进行分析。

2 结果与分析 (Results and analysis)

2.1 土壤样品的基本属性

所采集的土壤的基本理化性质和土壤中铜的含量有很大的变化范围(表 1)。pH 值范围为 3.34~7.66,包括了 4 种强酸性土壤(pH<5.0),4 种酸性土壤(pH 5.0~6.5),5 种中性土壤(pH 6.5~7.5),2 种碱性土壤(pH 7.5~8.5)[19]。有机质含量范围为 0.90%~5.00%,大部分土壤都低于 4.00%;粘粒含量范围为 0.4%~34.8%。铁、锰、铝氧化物的含量分别为 0.8~67.2 g·kg⁻¹,0.03~9.83 g·kg⁻¹,0.55~21.40 g·kg⁻¹。铜含量范围为 26.4~650.1 mg·kg⁻¹,根据我国土壤环境质量标准(GB 156182-1995)[20],有 2 个土壤样品中铜含量高过三级标准,有 8 个土壤样品中铜的含量高过二级标准。

表 1 土壤的基本理化性质
Table 1 Basic characteristics of the soils

编号 Number	采样地点 Site	类型 Type	有机质/% OM/%	酸碱度 pH	粘粒/% Clay/%	无定形氧化铁无定形氧化锰无定形氧化铝			铜/(g·kg ⁻¹) Cu/(g·kg ⁻¹)
						/(g·kg ⁻¹) Feox/(g·kg ⁻¹)	/(g·kg ⁻¹) Mnox/(g·kg ⁻¹)	/(g·kg ⁻¹) Al ox/(g·kg ⁻¹)	
1	湖南株洲 Hunan Zhuzhou	矿区 Mining	3.40	7.40	1.0	4.5	0.43	0.97	80.1
2	湖南株洲 Hunan Zhuzhou	矿区 Mining	3.70	7.20	1.7	4.1	0.38	0.84	80.2
3	湖南郴州 Hunan Chenzhou	矿区 Mining	3.60	5.30	2.4	6.5	0.70	1.13	128.5
4	湖南郴州 Hunan Chenzhou	矿区 Mining	2.50	7.60	19.3	11.4	4.43	1.49	260.8
5	湖南郴州 Hunan Chenzhou	矿区 Mining	2.70	6.10	4.6	3.9	0.80	1.20	36.1
6	湖南衡阳 Hunan Hengyang	矿区 Mining	3.20	4.70	4.4	7.9	0.10	0.91	94.7
7	湖南祁阳 Hunan Qiyang	矿区 Mining	5.00	7.20	34.8	6.0	0.23	0.86	26.4
8	内蒙古赤峰 NeimengguChifeng	矿区 Mining	1.72	7.41	0.8	1.9	0.54	0.91	390.9

续表 1

9	辽宁大连	矿区	1.51	3.46	0.4	28.2	0.03	3.61	226.4
	Liaoning Dalian	Mining							
10	浙江上虞	农田	2.29	7.37	1.7	5.2	0.32	0.55	34.6
	Zhejiang Shangyu	Farmland							
11	浙江台州	农田	4.29	4.92	18.9	5.3	0.07	1.02	650.1
	Zhejiang Taizhou	Farmland							
12	浙江富阳	农田	4.83	7.66	19.4	2.6	0.12	1.02	495.8
	Zhejiang Fuyang	Farmland							
13	广西平果	农田	2.81	3.34		51.1	9.83	9.67	70.3
	Guangxi Pingguo	Farmland							
14	云南昆明	农田	2.93	5.24	32.1	67.2	7.32	21.40	47.1
	Yunnan Kunming	Farmland							
15	云南楚雄	农田	4.87	6.33	1.3	26.3	4.00	5.30	28.3
	Yunnan Chuxiong	Farmland							

2.2 土壤中铜的溶解态及其生物可给性

土壤中铜的溶解态含量及其生物可给性变化很大,胃阶段铜的溶解态含量为 5.2 ~ 308.8 mg·kg⁻¹,平均值为 75.3 mg·kg⁻¹,铜的生物可给性为 18.3% ~ 66.6%,平均值为 45.3%;小肠阶段铜的溶解态含量为 5.9 ~ 348.5 mg·kg⁻¹,平均值 82.5 mg·kg⁻¹,铜的生物可给性为 21.3% ~ 77.4%,平均值为 52.1% (表 2)。

表 2 土壤中铜的溶解态及生物可给性 (n = 2)

Table 2 Dissolved copper and bioaccessibility of soil copper (n = 2)				
编号 Number	胃阶段 Gastric phase		小肠阶段 Small intestine phase	
	溶解态/(mg·kg ⁻¹) 生物可给性/%		溶解态/(mg·kg ⁻¹) 生物可给性/%	
	G-Cu/(mg·kg ⁻¹)	G-BA/%	I-Cu/(mg·kg ⁻¹)	I-BA/%
1	53.4 ± 2.2	66.6	60.7 ± 1.8	75.8
2	52.1 ± 4.9	64.9	57.7 ± 3.5	71.9
3	58.5 ± 0.8	45.5	65.5 ± 1.3	51.0
4	94.6 ± 6.7	36.3	97.2 ± 2.2	37.3
5	12.8 ± 1.7	35.4	13.1 ± 0.4	36.3
6	53.5 ± 6.0	56.5	63.1 ± 1.1	66.7
7	14.2 ± 1.2	53.6	20.5 ± 0.1	77.4
8	124.1 ± 3.4	31.7	125.9 ± 1.6	32.2
9	42.7 ± 1.5	18.8	51.0 ± 0.3	22.5
10	19.2 ± 0.1	55.5	18.4 ± 1.1	53.2
11	245.0 ± 10.2	37.7	247.8 ± 16.5	38.1
12	308.8 ± 6.6	62.3	348.5 ± 6.4	70.3
13	25.8 ± 0.9	36.7	29.1 ± 2.3	41.3
14	8.6 ± 0.1	18.3	20.8 ± 6.4	44.1
15	17.0 ± 0.5	60.1	18.1 ± 0.2	63.8
平均值 Mean	75.3	45.3	82.5	52.1

2.3 各因素间关系分析

对土壤样品的基本理化性质、土壤中铜的溶解态含量和铜的生物可给性进行了 pearson 相关性分析,各因素相关系数见表 3。可见,模拟胃肠液中铜的溶解态浓度与土壤总铜的含量有极显著相关性,胃阶段铜的生物可给性与土壤 pH、有机质、铁铝氧化物均有显著相关性,而小肠阶段铜的生物可给性与土壤有机质呈极显著相关性。同时,对土壤样品的基本理化性质和铜的生物可给性进行了多元逐步回归分析,结果为:

$$G-BA = -14.759 + 10.645OM - 0.754Clay + 5.258pH$$

($r^2 = 0.81$)

$$I-BA = 3.180 + 10.691OM - 0.040T-Cu + 3.885pH - 2.099Mno$$

($r^2 = 0.80$)

由回归方程式可以看出,在胃阶段,生物可给性与土壤有机质和 pH 呈显著正相关,而与粘粒呈显著负相关;在小肠阶段,生物可给性与土壤有机质和 pH 呈显著正相关,与土壤中总铜和锰氧化物含量呈显著负相关。

2.4 风险预测

利用土壤中铜的溶解态浓度、人体可能摄入的土壤量、人体的体重及 WHO 建议铜的每日允许摄入量进行计算分析,得出人体无意从土壤中摄取的铜对人体铜 TDI 的贡献率(表 4)。从表 4 中可见,如以胃阶段为判断,无意摄入土壤中铜对儿童的 TDI 贡献率除浙江富阳为 2.51% 外,其它都低于 2.00%,有 12 个土壤样品低于 1.00%,最低为 0.11%。无意摄入土壤中铜对成人的 TDI 贡献率除浙江富阳和浙江台州的土壤分别为 0.69% 和 0.51% 外,其它的土

表 3 各因素之间的相关性
Table 3 Correlations matrix for the factors

项目 Item	有机质 OM	酸碱度 pH	粘粒 Clay	无定形 氧化铁 Feox	无定形 氧化锰 Mnox	无定形 氧化铝 Alox	总铜 T-Cu	胃溶解 态铜 G-Cu	小肠溶 解态铜 I-Cu	胃生物 可给性 G-BA	小肠生物 可给性 I-BA
有机质 OM	1.000	0.249	0.406	-0.117	-0.110	-0.111	0.083	0.310	0.327	0.611*	0.719**
酸碱度 pH		1.000	0.092	-0.577*	-0.369	-0.403	0.040	0.202	0.202	0.537*	0.474
粘粒 Clay			1.000	0.365	0.415	0.447	0.148	0.187	0.207	-0.224	0.121
无定形氧化铁 Feox				1.000	0.850**	0.948**	-0.300	-0.370	-0.347	-0.549*	-0.300
无定形氧化锰 Mnox					1.000	0.775**	-0.283	-0.310	-0.302	-0.374	-0.241
无定形氧化铝 Alox						1.000	-0.264	-0.303	-0.276	-0.522*	-0.220
总铜 T-Cu							1.000	0.922**	0.897**	-0.165	-0.301
胃溶解态铜 G-Cu								1.000	0.997**	0.123	0.003
小肠溶解态铜 I-Cu									1.000	0.136	0.037
胃生物可给性 G-BA										1.000	0.888**
小肠生物可给性 I-BA											1.000

注: ** : 极强相关性($p < 0.01$); * : 强相关性($p < 0.05$)。 Note: ** : pole strong correlation($p < 0.01$); * : strong correlation($p < 0.05$).

壤样品均低于0.30%。如以小肠阶段为判断,无意摄入土壤中铜对儿童的TDI贡献率除浙江富阳和浙江台州的土壤分别为2.83%和2.01%,另有11个土壤样品高于1.00%。对于成人,除浙江富阳土壤为0.78%,有6个土壤样品低于0.10%。

表 4 儿童和成人在胃肠阶段可能摄入的
铜对铜每日允许摄入量的贡献率/%

Table 4 Contribution of children and adults up
take from soils to TDI/%

编号 Number	胃阶段 Gastric phase		小肠阶段 Small intestine phase	
	儿童 Child	成人 Adult	儿童 Child	成人 Adult
1	0.43	0.12	0.49	0.14
2	0.42	0.12	0.47	0.13
3	0.47	0.13	0.53	0.15
4	0.77	0.21	0.79	0.22
5	0.10	0.03	0.11	0.03
6	0.43	0.12	0.51	0.14
7	0.11	0.03	0.17	0.05
8	1.01	0.28	1.02	0.28
9	0.35	0.10	0.41	0.11
10	0.16	0.04	0.15	0.04
11	1.99	0.55	2.01	0.55
12	2.51	0.69	2.83	0.78
13	0.21	0.06	0.24	0.06
14	0.07	0.02	0.17	0.05
15	0.14	0.04	0.15	0.04
平均值 Mean	0.61	0.17	0.67	0.18

3 讨论 (Discussion)

3.1 土壤中铜的溶解态含量及其生物可给性

不同土壤中铜的生物可给性差异很大。本实验中,铜在胃阶段的生物可给性为18.3%~66.6%,在小肠阶段的生物可给性为21.3%~77.4%,小肠阶段铜的生物可给性较高,这与前人研究结果一致。Boisa等^[21]研究128种土壤样品中铜的生物可给性发现,胃肠中铜的生物可给性分别为10%~35%及14%~46%。Okorie等^[22]对城市灰尘中铜的生物可给性的研究发现,胃中的生物可给性为0.5%~65.6%,小肠中铜的生物可给性为1.6%~74.1%。而对于食物中,胃肠中铜的生物可给性分别为9%~79%及27%~66%^[23]。土壤中铜的生物可给性差异受多种因素的影响,其中土壤pH对土壤中铜的溶解度和生物有效性影响明显,所以土壤pH常被一些学者用来讨论其与土壤中铜的生物可给性的关系。Luo等^[24]研究发现,土壤中铜在胃阶段的生物可给性与土壤pH呈显著相关性。本实验中,胃阶段中铜的生物可给性与土壤pH有显著相关性,而小肠阶段中铜的生物可给性与土壤pH无相关性。Schwertfeger等^[25]研究发现,Cu²⁺和Al³⁺会竞争吸附于土壤有机质,可能会影响小肠模拟液中Cu²⁺的含量;Poggio等^[26]也发现,土壤有机质和粘粒对铜有很强的吸附作用。本实验中胃肠阶段中铜的生物可给性与土壤有机质呈显著相关性,与粘粒无相关性。很多研究发现,土壤中总铜含量与胃肠阶段铜的生物可给态含量有极强的相关性,而与铜的生物

可给性无明显相关性^[21,24],这与本实验的研究结果一致。土壤中粘粒和铁氧化物对铜有很强的吸附作用,一些无机酸,例如柠檬酸等,也可能促进土壤对铜的吸附^[27-28]。本实验中,胃阶段铜的生物可给性与铁铝氧化物有显著相关性。在酸性条件下, Cu^{2+} 大量溶出,而在弱碱条件下,铜主要吸附于有机质,其次是铁氧化物, Al^{3+} 会与 Cu^{2+} 产生竞争吸附,同时, CO_3^{2-} 与 Cu^{2+} 的结合弱于 Ca^{2+} 、 Pb^{2+} 等,这些可能是导致铜在小肠阶段的生物可给性高于胃阶段的原因。本实验表明,土壤中铜的生物可给性是受土壤多种影响因素共同作用的。

3.2 无意摄入土壤中的铜对人体的健康风险

口部无意摄入的土壤重金属对人体的健康风险受到越来越多的关注。生物可给性已成为研究土壤中重金属对人体健康风险的重要方法之一。但目前还没有针对无意口部摄入土壤中重金属的允许剂量(或建议摄入量),因此,大多数的研究是用无意摄入土壤中的重金属与人体允许摄入量(或建议摄入量)进行比较。EPA^[29]研究发现,2~6岁儿童每日无意口部摄入土壤量为100 mg,而Ljung等^[30]研究了儿童摄入不同土壤量(200 mg、400 mg和10 g)后,镉对儿童每日允许摄入量的贡献率,崔岩山等^[31]研究污染土壤对我国儿童的健康风险评价时选定每日土壤摄入量为200 mg。Boisa等^[21]发现,土壤中铜对TDI的贡献率很低,对儿童的健康危害风险较低。Okorie等^[22]研究了灰尘中铜的生物可给性,并以每日可能摄入100 mg土壤评价无意摄入土壤铜对儿童的健康风险,结果显示其对TDI的贡献率最高达到了5.00%。由于儿童每日对土壤的摄入量受多种条件的影响,各研究所采用的土壤摄入量不同,导致结果差异很大。本研究所采用的儿童每日摄入的土壤量为200 mg,通过利用模拟胃和小肠液中铜的溶解量分析可以看出,除了浙江台州和富阳的土壤中铜的含量很高,从而使得其对成人和儿童铜的每日允许摄入量的贡献率较高外,其它土壤样品中对TDI的贡献率都低于1.00%,甚至有些土壤低于0.10%。采自内蒙古赤峰矿区的土壤虽然铜的总量达到了 $390.9 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,但由于其生物可给性较低,故其对人体铜的每日容许摄入量的贡献率较低。这表明,对于本研究中大多数土壤,通过口部无意摄入的土壤中铜对人体并没有很高的风险。只有铜含量较高,且具有较高的生物可给性的土壤,才会对人体健康产生很大的风险。

综上所述,(1)采集的15个土壤样品,有2个土壤样品中铜的含量高过我国土壤环境质量的三级标准,有8个土壤样品中铜的含量高过我国土壤环境质量的二级标准。土壤中铜的溶解态及其生物可给性的值变化范围很大,模拟胃肠液中铜的溶解态含量与总铜含量有显著相关性,胃阶段铜的生物可给性与土壤有机质和pH呈显著正相关,而与粘粒呈显著负相关,与铁铝氧化物有显著相关性;小肠阶段铜的生物可给性与土壤有机质和pH呈显著正相关,与土壤中总铜和锰氧化物含量呈显著负相关。(2)浙江富阳的土壤对儿童铜的TDI贡献率最高,在胃和小肠阶段分别为2.51%和2.83%,有12个土壤对儿童铜的TDI贡献率在胃肠阶段都低于1.00%。对于本研究中大多数土壤,通过口部无意摄入土壤中铜的对人体并没有很高的风险。

通讯作者简介:崔岩山(1972—),男,博士,教授,主要研究方向为重金属污染控制及其对人体健康风险,发表学术论文60余篇。

参考文献:

- [1] 倪吾钟,马海燕,余慎,等.土壤-植物系统的铜污染及其生态健康效应[J].广东微量元素科学,2003,10(1): 1-5
Ni W Z, Ma H Y, Yu S, et al. Copper pollution in soil-plant systems and its ecological and health effects [J]. Guangdong Weiliang Yuansu Kexue, 2003, 10(1): 1-5 (in Chinese)
- [2] Singh O V, Labana S, Pandey G, et al. Phytoremediation: An overview of metallic ion decontamination from soil [J]. Applied Microbiology and Biotechnology, 2003, 61: 492-405
- [3] 王新,周启星.土壤重金属污染生态过程、效应及修复[J].生态科学,2004,23(3): 278-281
Wang X, Zhou Q X. The ecological process, effect and remediation of heavy metals contaminated soil [J]. Ecology Science, 2004, 23(3): 278-281 (in Chinese)
- [4] Abrahams P W. Soils: their implications to human health [J]. The Science of the Total Environment, 2002, 291(1-3): 1-32
- [5] 崔岩山,陈晓晨,付瑾.污染土壤中铅、砷的生物可给性研究进展[J].生态环境学报,2010,19(2): 480-486
Cui Y H, Chen X C, Fu J. Progress in study of bioaccessibility of lead and arsenic in contaminated soils [J]. Ecology and Environmental Sciences, 2010, 19(2): 480-486 (in Chinese)

- [6] 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]. *Environmental Science & Technology*, 1999, 33(21): 3697 – 3705
- [7] Intawongse M, Dean J R. Use of the physiologically-based extraction test to assess the oral bioaccessibility of metals in vegetable plants grown in contaminated soil [J]. *Environment Pollution*, 2008, 152(1): 60 – 72
- [8] Singh A, Turner A. Surfactant-induced mobilisation of trace metals from estuarine sediment: Implications for contaminant bioaccessibility and remediation [J]. *Environment Pollution*, 2009, 157(2): 646 – 653
- [9] 张东平, 余应新, 张帆, 等. 环境污染物对人体生物有效性测定的胃肠模拟研究现状[J]. *科学通报*, 2008, 53(21): 2537 – 2545
- [10] 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
Lu R K. Soil Agricultural Chemical Analysis Method [M]. Beijing: China Agricultural Science and Technology Press, 2000
- [11] 鲍士旦. 土壤农化分析(第三版) [M]. 北京: 中国农业出版社, 2000
Bao S D. Soil Agricultural Chemistry Analysis (Third Edition) [M]. Beijing: China Agricultural Press, 2000 (in Chinese)
- [12] 许祖贻, 陈家坊. 土壤中无定形氧化铁的测定[J]. *土壤通报*, 1980, 6: 32 – 35
- [13] HJ 6802013. 土壤和沉积物汞、砷、硒、铋、锑的测定微波消解/原子荧光法[S]. 北京: 2013
HJ 6802013. Soil and Sediment-determination of Mercury, Arsenic, Selenium, Bismuth, Antimony-Microwave Dissolution/Atomic Fluorescence Spectrometry [S]. Beijing: 2013
- [14] 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
- [15] 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
- [16] Nathanail P, McCaffrey C, Ashmore M, et al. The LQM/CIEH Generic Assessment Criteria for Human Health Risk Assessment [M]. UK: Land Quality Press, 2009
- [17] Van Wijnen J H, Clausing P, Brunekreef B. Estimated soil ingestion by children [J]. *Environmental Research*, 1990, 51(2): 147–162
- [18] Wang X L, Sato T, Xing B S, et al. Health risks of heavymetalsto the general public in Tianjin, China via consumption ofvegetables and fish[J]. *The Science of the Total Environment*, 2005, 350(1-3): 28 – 37
- [19] 黄昌勇. 土壤学[M]. 北京: 中国农业出版社, 2000
Huang C Y. Soil Science [M]. Beijing: China Agricultural Press, 2000 (in Chinese)
- [20] GB 15618-1995. 土壤环境质量标准[S]. 北京: 中华人民共和国环境保护部, 1995
GB 15618-1995. Soil Environmental Quality Standard [S]. Beijing: Ministry of Environmental Protection of the People's Republic of China, 1995 (in Chinese)
- [21] Boisa N, Birdb G, Brewer P A, et al. Potentially harmful elements (PHEs) in scalp hair, soil and metallurgical-wastes in Mitrovica, Kosovo: The role of oral bioaccessibility andmineralogy in human PHE exposure [J]. *Environment International*, 2013, 60: 56 – 70
- [22] Okorie A, Entwistle J, Dean J R. Estimation of daily intake of potentially toxic elements from urban street dustand the role of oral bioaccessibility testing [J]. *Chemosphere*, 2012, 86(5): 460 – 467
- [23] Tokalioğlu S, Clough B, Foulkes M, et al. Bioaccessibility of Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Mo, Se and Zn from nutritionalsupplements by the unified BARGE method [J]. *Food Chemistry*, 2014, 150: 321 – 327
- [24] Luo X S, Yu S, Li X D. The mobility, bioavailability, and human bioaccessibility of trace metals in urban soils of Hong Kong [J]. *Applied Geochemistry*, 2012, 27: 995 – 1004
- [25] Schewertfeger D M, Hendershot W H. Comparing soil chemistries of leached and nonleached copper-amended soils [J]. *Environmental Toxicology and Chemistry/SETAC*, 2012, 31(10): 2253 – 2260
- [26] Poggio L, Vrscaj B, Schulin R, et al. Metals pollution and human bioaccessibility of topsoils in Grugliasco (Italy) [J]. *Environment Pollution*, 2009, 157(2): 680 – 689
- [27] 王成慧. 柠檬酸、铁氧化物交互作用对土壤中铜、镉元素形态影响研究[D]. 合肥: 合肥工业大学, 2010
Wang C H. The study on the effect of the Citric acid, Iron oxide interaction to the copper and cadmium in the soil [D]. Hefei: Hefei University of Technology, 2010 (in Chinese)
- [28] 凌婉婷. 土壤表面电荷特征与 Cu^{2+} 离子吸附-解吸的相互关系[D]. 武汉: 华中农业大学, 2001
Ling W T. Interactionbetweencharge characterand Cu^{2+} Adsorption-desorption of soils with permanent or variable charge [D]. Wuhan: Huazhong Agricultural University, 2001 (in Chinese)

- [29] United States Environmental Protection Agency (US EPA). Exposure Factors Handbook: 2011 Edition [R]. Washington, DC: Office of Research and Development, 2011 21: 1613 - 1624
- [30] Ljung K, Selinus O, Otabbong E, et al. Metal and arsenic distribution in soil particle sizes relevant to soil ingestion by children [J]. Applied Geochemistry, 2006, 21(2): 403 - 408
- [31] 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) ◆

加拿大发布对于偶氮碱性染料和胺类的筛查评估

2014 年 7 月 28 日 来源:加拿大政府

加拿大政府在对 33 种偶氮碱性染料(其中 29 种被列入《国内物质清单》)进行一项筛查评估后决定,没有理由要求采取任何进一步行动。

该决定是在"提议的"评估"得出结论",这些物质不符合《加拿大环境保护法》(CEPA)第 64 条中列出的任何标准后做出的。

在筛查评估认定它们不符合 CEPA 第 64 条中的标准后,环境部长和卫生部长也提议不对 16 种芳香胺采取任何进一步行动。

引自《化学品安全信息周报》2014 年第 32 期总第 296 期(中国检验检疫科学研究院化学品安全研究所编译)

http://www.chinachemicals.org.cn/reported_detail.aspx?contentid=308&ClassID=230

4 种含氮杂环和氧杂有机锡类物质被提议为高关注物质

2014 年 7 月 29 日 来源:欧洲化学品管理署

德国和奥地利计划向 ECHA 提议将 4 种含氮杂环和氧杂有机锡类化学物质列为高度关注物质:

2-苯并三唑-2-基-4,6-二-叔丁基苯酚(UV-320)

2-(2H-苯并三唑-2-基)-4,6-二叔戊基苯酚(UV-328)

2-乙基己基 10-乙基-4,4-二辛基-7-氧-8-氧杂-3,5-二噻-4-十四烷酸锡(DOTE)

2-乙基己基 10-乙基-4-[[2-[(2-乙基己基(氧基)-2-氧代乙基]硫基]-4-辛基-7-氧代-8-氧杂-3,5-二噻-4-十四烷酸锡(MOTE)。

预计所有 4 项提议都将于 8 月 4 日提交。

引自《化学品安全信息周报》2014 年第 32 期总第 296 期(中国检验检疫科学研究院化学品安全研究所编译)

http://www.chinachemicals.org.cn/reported_detail.aspx?contentid=308&ClassID=230