

文章编号: 1000-5013(2008)01-0152-04

砷污染土壤对人体健康的风险评估应用

欧阳通, 刘耀兴, 李秋蓉, 陈江奖

(厦门大学 海洋与环境学院, 福建 厦门 361005)

摘要: 采用体外模拟法检测污染点和对照点土壤 As 对人体生物有效性, 通过计算其生物有效量对污染土壤的手-口无意接触途径进行健康风险评价. 结果表明, 多处采样点土壤的 As 污染程度相当严重, 对儿童健康的绝对风险系数 K_a 值和相对风险系数 K_r 值分别是 2.6~19.0, 1.9~16.4, 明显超过世界卫生组织人体健康风险警戒线, 个别点甚至达到或超过了成人标准的警戒线. 其他样点也接近了警戒线. 研究区域的 As 污染土壤对区域内的人群, 特别是儿童构成了严重的人体健康风险, 需要采取有效措施进行环境整治.

关键词: 砷; 土壤污染; 风险评估; 体外模拟法; 生物有效性

中图分类号: X 852; X 530.3; O 612.5

文献标识码: A

砷(As)是一种有毒并致畸、致癌的元素, 自然界中分布较广, 在矿物的开采和冶炼过程中, 常常伴随着主要元素同时被释放出来. 据统计, 在冶金工业生产过程中约有 30% 左右的 As 进入废气、废水中, 而对含 As 废渣如采用填埋、堆放等方法处置, 都会造成土壤的 As 污染^[1-3]. 在目前食物链途径的污染物得到有效控制和削减的情况下, 经口无意摄入污染土壤对人体重金属等污染物的获得总量的贡献率越来越高, 甚至可能成为主要来源^[4-6]. 近年来, 采用经济实用且操作易于控制的体外模拟法进行土壤重金属的人体经口摄入的研究, 在国际上得到逐步推广开展, 并在土壤污染物直接进入消化道后的生物有效性评估上取得了许多有价值的成果^[7-9]. 国内在这方面的研究尚少^[10]. 本研究采用体外试验法对福建漳州和龙岩的几处硫酸厂废渣堆放区域采集到的 As 污染土壤的生物有效量进行估算, 评估经口无意摄入途径的所引起的潜在健康风险.

1 研究对象与实验方法

1.1 土样采集

研究区域选择在福建漳州某磷肥厂(P_1)、龙岩某硫酸厂(P_2)和某水泥厂的硫酸分厂(P_3)的厂区内. 3处工厂均有 10 a 以上的生产历史, 冶炼排放的废气、废渣对厂区内均造成了长期、严重的污染. 研究以各厂区内的废渣堆放处为中心, 样方面积定为 $100\text{ m} \times 100\text{ m}$, 采用十字交叉法在周围随机采集 6 分点的 0~20 cm 表层土样, 然后将它们充分混和均匀采用四分法留取 5 kg 土壤样品作为该厂区的结合样品. 所有厂区的样品均以同样的方式采集. 在位于污染区 P_2 下风 0.5 km 的道路旁和 1.5 km 的河岸处, 分别采集了对照点 R_{2a} 和 R_{2b} 的土样, 用以观察污染源对周围环境的影响. 土壤样品经采集风干后, 尽可能剔除碎石, 未分解的有机物残体经研磨、混匀后用尼龙筛进行筛分, 取过 0.15 mm 筛后的土壤作为研究样品使用.

1.2 试剂与仪器

(1) 试剂. 所用试剂盐酸、硝酸、高氯酸、碘化钾、氨基乙酸、硫脲等均为分析纯, 实验用水为去离子水. (2) 主要仪器. ORION 310P-02 型酸度计, NSKY 型恒温培养振荡器, KGB-2 型可调式恒温电加热板, EB-984-M KI 型等离子发射光谱仪.

收稿日期: 2007-12-12

作者简介: 欧阳通(1963-), 男, 教授, 博士, 主要从事土壤环境化学和水污染控制的研究. E-mail: yz3t@xmu.edu.cn.

基金项目: 福建省自然科学基金资助项目(D0510005)

1.3 实验方法

土壤样品经 HNO_3 和 HClO_4 消化后,在等离子发射光谱仪上测定砷总量.分析过程中加入平行样及国家标准土壤(GBW 07401)进行质量控制,每个试样的 3 组平行样分析结果件的相对偏差均小于 10%.体外试验法主要采用 Yang 等^[9]的方法并加以改进.分析每批样品时,先配制模拟胃液 4 L,内含 30 g 的 $0.4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 氨基乙酸,用 $12 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HCl 调节 pH 值为 1.5,然后在 50 mL 的硬质聚乙烯反应器中加入 30 mL 模拟胃液和 0.300 g 的待测土样.加盖密封后,置于转速为 $150 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 的恒温振荡器中,在温度为 $(37 \pm 2)^\circ\text{C}$ 下振荡 1 h.振荡后吸取上清液 20 mL 过 $0.45 \mu\text{m}$ 滤膜,在 EB-984-MKI 等离子发射光谱仪上分析滤液中 As 的质量浓度.

1.4 计算方法

1.4.1 人体在胃消化阶段的生物有效性 人体在胃消化阶段的生物有效性采用的计算式为

$$\text{BA} = (\rho_{\text{⑥}} V_{\text{⑥}} / m_{\text{sum}} m_s) \times 100. \quad (1)$$

式(1)中,BA 为 As 在人体消化系统中的生物有效性, $\rho_{\text{⑥}}$ 是体外试验的胃阶段反应液中 As 的可溶态质量浓度($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$), $V_{\text{⑥}}$ 是反应器中反应液的体积(L), m_{sum} 是土壤样品中 As 的质量(mg), m_s 是加入反应器中的土样质量(kg).

1.4.2 As 摄入量 日平均经口无意摄入人体的 As 总量,其表达式为

$$W_m = \rho_0 \times W_s. \quad (2)$$

式(2)中, W_m 为 As 的摄入量($\mu\text{g} \cdot \text{d}^{-1}$); ρ_0 是土壤中 As 质量浓度($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$); W_s 是日平均土壤摄入量,成人设为 $0.05 \text{ g} \cdot \text{d}^{-1}$,儿童为 $0.2 \text{ g} \cdot \text{d}^{-1}$.

1.4.3 As 的生物有效量 每日摄入体内 As 中,可通过消化系统吸收的 As 估算量为

$$W_A = W_m \times \text{BA}. \quad (3)$$

式(3)中, W_A 为日可吸收的 As 量(即生物有效量, $\mu\text{g} \cdot \text{d}^{-1}$).

2 结果与分析

2.1 土壤中 As 质量比与生物有效性

调查区域土壤 As 质量比和生物有效性的分析结果,如表 1 所示.表 1 中, w_{TAs} 为 As 的总量(质量比), w_{TFe} 为 Fe 的总量(质量比).从表 1 可以看出,3 处矿渣堆积区域的污染点土壤 As 的质量比分别为 $1\ 541, 2\ 783, 982 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,均达到了重度污染水平;污染源 P_2 附近的对照点 R_{2a} 和 R_{2b} 土壤的 As 质量比也分别达到了 $399, 118 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,远高于福建省土壤的背景值 $5.78 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 和农业污染土 $17.36 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ^[11],说明 3 个工厂长期冶炼排放的废气、废渣对厂区内外均造成了严重的 As 污染.

采用体外模拟法评价土壤中的重金属在人体消化系统中的生物有效性,通常包括胃阶段和小肠阶段两部分.一般来讲,由于胃部的酸性环境,因此 Pb 和 Cd 等阳离子态重金属在胃阶段显示出较高的生物有效性;而在小肠段,由于小肠液

表 1 调查区域土壤 As 质量比及其生物有效性

Tab.1 Content and bioaccessibility of As in the investigated soils

采样点	$w_{\text{TAs}} / \text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$	$w_{\text{TFe}} / \text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$	pH	BA/ %
P_1	1 541	31.6	6.6	61.3
P_2	2 873	46.7	6.3	86.4
R_{2a}	399	83.1	5.2	33.7
R_{2b}	118	60.1	5.5	55.2
P_3	982	208.2	5.1	28.6

呈碱性,使原本在胃中有较高生物可给性的金属元素的生物可给性下降^[7].但多数研究表明,胃阶段是 As 等以阴离子形态为主存在的有害元素在消化系统中吸收的主要阶段^[7-9].因此,本研究参照 Yang 等^[9]的胃阶段体外试验法,对试验区域 As 污染土壤的对人体生物有效性进行了评估.土壤中 As 在人体消化系统中的 BF 值,主要是由消化系统中的环境和土壤理化性质共同决定的.在人体模拟试验条件一定条件下,土壤性质的差异对 As 在模拟试验条件下的溶出效果起主要作用.研究区域内土壤为红壤类的铁质硅铝土,土壤 pH 值为 5.1~ 6.6,偏酸性,Fe 质量比较高.从表 1 可知,土壤中 Fe 质量比越高, As 的 BF 值越小,同 Yang 等^[9]的研究结果相似.这可能是由于土壤中 As 的主要存在形态 AsO_4^{3-} ,易

被土壤中丰富的无定型态 FeOOH 吸附, 在模拟人体消化系统试验条件下难于溶出^[8]. 在所研究的 5 个土样中, P_3 的 Fe 质量比最高, A_s 的 BF 值最小; 对照点 R_{2a} 和 R_{2b} 均比 3 个污染土的 A_s 质量比低得多, 但由于 Fe 质量比较低, 其 A_s 的 BF 值高于 P_3 区域.

2.2 经口无意摄入途径的 A_s 摄入量与模拟估算

评估污染物经土壤-人体暴露途径的健康风险需要考虑两个方面: (1) 土壤的经口日摄入量. (2) 土壤对人体的生物有效性. 即由口进入人体的土壤中某种污染物在胃肠道中可溶解并可被吸收的部分. 美国国家环境评价中心研究与发展办公室(USEPA)通过多方面研究^[11], 估算出儿童每日经口误食的土壤摄入量 W_s 值为 $200 \text{ mg} \cdot \text{d}^{-1}$, 成人为 $50 \text{ mg} \cdot \text{d}^{-1}$, 而我国在这方面的没有正式规定. 因此, 本研究以此推荐值作为土壤经手-口接触途径暴露评估的参数. 采用式(2), (3) 分别对研究区域内土壤对于儿童和成人的经口无意摄入途径的 A_s 摄入量 W_m 值与模拟消化系统内的生物有效量 W_A 值进行的估算, 结果如表 2 所示.

表 2 经口摄入途径的 A_s 摄入量与生物有效性

Tab. 2 Ingested and bioaccessible amount of A_s taken via hand-mouth route of contaminated soils

采样点	儿童		成人	
	$W_m/\mu\text{g} \cdot \text{d}^{-1}$	$W_A/\mu\text{g} \cdot \text{d}^{-1}$	$W_m/\mu\text{g} \cdot \text{d}^{-1}$	$W_A/\mu\text{g} \cdot \text{d}^{-1}$
P_1	308.2	188.9	77.1	47.2
P_2	574.6	496.5	143.7	124.1
R_{2a}	79.8	26.9	20.0	6.7
R_{2b}	23.6	13.0	5.9	3.3
P_3	196.4	56.2	49.1	14.0

2.3 经口无意摄入途径的 A_s 污染风险评估

世界卫生组织(WHO)提出, 成人 A_s 每日可耐受摄入量为 $15 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}[12]$. 对于体重 60 kg 成人来说, WHO 规定的每日 A_s 摄入量 W_A 不应超过 $120.6 \mu\text{g} \cdot \text{d}^{-1}$, 儿童按 15 kg 计算, 则该值不得超过 $30.2 \mu\text{g} \cdot \text{d}^{-1}$. 根据表 2 中儿童与成人的 W_m 和 W_A 值, 与 WHO 规定的每日 A_s 摄入量比较, 可分别计算各处含 A_s 土壤对儿童和成人的人体健康绝对风险系数 K_a 和相对风险系数 K_r . 将 K_a 和 K_r 值为 1 定为 WHO 人体健康风险警戒线, 两者的数值大于 1, 表明该处土壤 A_s 的人体健康风险度超过 WHO 人体健康风险警戒线. K_a 和 K_r 值越大, 则人体健康风险系数越高.

结果表明, 5 处采样区域中有 4 处的儿童健康绝对风险系数 K_a 值明显超过 WHO 人体健康风险警戒线, 分别是 WHO 规定的每日 A_s 摄入量的 10.2 倍(P_1), 19.0 倍(P_2), 2.6 倍(R_{2a}) 和 6.5 倍(P_3); 对照点 R_{2b} 的 K_a 值为 0.8, 也接近了警戒线. 污染点 P_2 的成人 K_a 值也超过了 WHO 规定的每日 A_s 摄入量, P_1 , P_3 点也分别是 WHO 规定的每日 A_s 摄入量的 0.6, 0.4 倍. 如果采用模拟消化系统内的生物有效量 W_A 值来评估人体健康相对风险系数 K_r , 则 5 处采样区域中有 3 处污染点的儿童 K_r 值明显超过警戒线, 分别是 WHO 规定的每日 A_s 摄入量的 6.2 倍(P_1), 16.4 倍(P_2) 和 1.9 倍(P_3), 对照点 R_{2a} 为 WHO 规定的每日 A_s 摄入量的 0.9 倍, 也接近了警戒线, 污染点 P_2 的成人 K_r 值也同样超过了 WHO 规定的每日 A_s 摄入量. 以上评估结果显示, 研究区域的 A_s 污染土壤已对区域内的人群, 特别是儿童构成了严重的人体健康风险. 因此, 需要在生产活动中采取措施对厂区内的作业环境进行治理, 避免操作人员接触污染土壤.

3 结束语

研究表明, 由于长期的粗放型硫酸生产活动, 本研究调查的 3 处污染点和 2 处对照点土壤的 A_s 质量比均超过福建省土壤的背景值的几十倍, 甚至几百倍, 污染状况十分严重. 长期摄入 A_s 污染的土壤, 经过体内吸收和累积, 会对健康产生不良影响. 体外模拟试验较为有效地模拟了人体的胃肠环境, 其结果相对于土壤中 A_s 的总量分析结果, 可以更为客观地反映经口摄入土壤中 A_s 的对人体生物有效量, 即可能被机体吸收进入血液的最大量. 尽管生物有效量还不能完全解释最后被胃肠吸收进入人体血液循环的实际量, 但其可为人体健康风险评估提供较为科学的参考依据.

参考文献:

- [1] Environmental Protection Agency of United States. Integrated risk information system: Arsenic, inorganic, CASRN 7440-38-2[R]. Washington D C: Government Printing Office, 1998.
- [2] MANDAL B K, SUZUKI K T. Arsenic round the world: A review [J]. Talanta, 2002, 58: 201-235.
- [3] 徐红宁, 许嘉琳. 我国砷异常区的成因及分布[J]. 土壤, 1996, (2): 80~ 84.
- [4] ABRAHAMS P W. Soil: Their implications to human health [J]. Sci Total Environ, 2002, 291: 1-32.
- [5] PAUSTENBACH D J, FINELY B L, LONG T F. The critical role of house dust in understanding the hazards posed by contaminated soil [J]. Int J Toxicol, 1997, 16: 339-362.
- [6] CALABRESE E J, STANEK E J, JAMES R C. Soil ingestion: A concern for acute toxicity in children [J]. J Environ Health, 1999, 61: 18-23.
- [7] RUBY M V, DAVIS A, SCHOOF R, et al. Estimation of lead and arsenic bioavailability using a physiological based extraction test [J]. Environ Sci Technol, 1996, 30(2), 422-430.
- [8] RODRIGUEZ R, BASTA N T. An invitro gastrointestinal method to estimate bioavailable arsenic in contaminated soils and solid media [J]. Environ Sci Technol, 1999, 33: 642-649.
- [9] YANG J K, BARNETT M O, JARDINE P M, et al. Adsorption sequestration and bioaccessibility of As(Ⅲ) in soils [J]. Environ Sci Technol, 2002, 36(21): 4562-4569.
- [10] 唐翔宇, 朱永官. 土壤中重金属对人体生物有效性的体外试验评估 [J]. 环境与健康杂志, 2004, 21(1): 183~ 185.
- [11] 程 炯, 吴志峰, 刘 平, 王继增. 福建沿海地区不同用地土壤重金属污染及其评价 [J]. 土壤通报, 2004, 35(5): 639-642.
- [12] Environmental Protection Agency of United States. General factors: In exposure factors handbook(Volume iv), EPA-600-P-95-002 Fa[R]. Washington D C: EPA, 1997.

In Vitro Assessing Risk of As-Contaminated Soils to Human Health

OUYANG Tong, LIU Yao-xing,
LI Qiu-rong, CHEN Jiang-jiang

(College of Oceanography and Environmental Science, Xiamen University, Xiamen 361005, China)

Abstract: Arsenic (As) bioaccessibility and risk to human health due to incidental hand-to-mouth behavior in several contaminated soils was assessed using a physiologically-based extraction test (PBET). Results revealed that the investigated sites were heavily contaminated as the values of the absolute health risk coefficient and relative health risk coefficient fell into the range of 2.6~ 19.0 and 1.9~ 16.4, respectively, which were higher than the permitted maximum As intake level for infant, suggested by WHO, and also exceeded the permitted maximum intake level for adult in the most polluted site. These appears to pose a threat to the local inhabitants, and appropriate environmental countermeasures should be taken into account.

Keywords: arsenic; soil contamination; risk assessment; physiologically-based extraction test; bioaccessibility

(责任编辑: 黄仲一)