

# 贵州某锑冶炼厂周边农田土壤锑、砷污染与 人体健康风险评估

姚冬菊<sup>1,2</sup>, 刘恩光<sup>2,5</sup>, 宁增平<sup>2,\*</sup>, 肖唐付<sup>3</sup>, 马良<sup>2,5</sup>, 曾广能<sup>1</sup>,  
刘意章<sup>2</sup>, 胡峰<sup>4</sup>, 刘承帅<sup>2</sup>

(1. 贵州民族大学 生态环境工程学院, 贵阳 550025; 2. 中国科学院地球化学研究所 环境地球化学国家重点实验室, 贵阳 550081; 3. 广州大学 环境科学与工程学院, 广州 510006; 4. 重庆地质矿产研究院, 重庆 401120; 5. 中国科学院大学, 北京 100049)

**摘要:** 本研究以贵州省独山县某锑冶炼厂周边农田土壤为研究对象, 系统采集 17 个土壤样品, 测定了土壤中 Sb、As 总含量, 并采用生理提取试验 (PBET) 和简化生物可给性提取试验 (SBET) 两种体外胃肠模拟实验方法分析了土壤中 Sb、As 的生物可给态含量, 基于土壤 Sb、As 总量和生物可给性 (PBET 和 SBET) 评估了研究区锑、砷污染土壤暴露引起的潜在人体健康风险。结果表明: 研究区农田土壤锑、砷污染严重, 土壤中 Sb ( $55.63 \pm 75.59$  mg/kg) 和 As ( $44.31 \pm 38.34$  mg/kg) 的平均含量均超过贵州省区域背景值和我国农用地土壤污染风险筛选值; 土壤中 SBET 和 PBET 提取的生物可给态 Sb 和 As 含量和计算得到的生物可给性都较低, 大多数样品的生物可给性低于 40%。相对于元素总量, 基于 Sb 和 As 生物可给性 (PBET 和 SBET) 的人体非致癌风险 (HQ 和 HI) 和致癌风险 (CR) 均显著降低, 其中成人和儿童的非致癌风险值均降至安全值范围, 但是 As 的致癌风险除了  $CR_{\text{SBET-成人}}$  降至安全水平,  $CR_{\text{PBET-成人}}$ 、 $CR_{\text{SBET-儿童}}$  以及  $CR_{\text{PBET-儿童}}$  值仍处于  $1.0E-06 \sim 1.0E-04$  之间, 表明 As 对当地成人和儿童的潜在致癌风险仍不容忽视, 特别是儿童。

**关键词:** 锑; 砷; 生物可给性; 农田土壤; 人体健康风险评估

**中图分类号:** X53 **文献标识码:** A **文章编号:** 1672-9250(2021)06-0673-11 **doi:** 10.14050/j.cnki.1672-9250.2021.49.058

锑 (Sb) 地球化学性质与砷 (As) 相似, 但与 As 相比, 人们对 Sb 的认识和相关研究相对匮乏<sup>[1]</sup>。20 世纪 90 年代中期, Sb 被认为是导致婴儿猝死综合症的主要原因之一, 从而引起公众关注<sup>[2-3]</sup>。Sb 的毒性主要通过直接干扰细胞中的含硫蛋白质和酶类, 从而影响人体呼吸系统和胃肠系统功能等<sup>[4-5]</sup>。

土壤等表生环境介质中锑的含量通常较低, 仅为  $0.2 \sim 10$  mg/kg (中位值为  $1.0$  mg/kg)<sup>[6]</sup>。但由于锑矿采冶以及含锑制品的广泛使用, 大量的锑被释放进入土壤等表生环境介质中。例如, 锑矿区污染土壤中 Sb 浓度可高达  $5.98 \times 10^4$  mg/kg<sup>[4, 7]</sup>, 是世界卫生组织 (WHO) 建议的土壤 Sb 最大允许浓度 ( $36$  mg/kg) 的上千倍<sup>[8]</sup>。土壤中的 Sb、As 等污染物可通过手-口、口-鼻及皮肤接触等三种途径进入人体, 进而危害人体健康<sup>[9]</sup>。传统的人体健康风险

评估基于摄入污染物的总量进行计算, 然而, 研究表明只有可溶于人体消化液的污染物 (即生物可给态, “bioaccessible” fraction (BAF) 才有可能被人体吸收。可见, 传统的评估方法可能会高估风险, 进而造成采取过度的管控措施<sup>[10-12]</sup>。因此, 准确评估污染土壤暴露带来的人体健康风险对于科学管控污染土壤和正确指导污染修复具有重要意义。

近几十年来, 多种体内和体外生物可给性试验模型被开发出来, 以评估污染矿渣、土壤及灰尘中重 (类) 金属的生物可给性<sup>[12-15]</sup>。通常动物体内模型被认为是确定土壤中金属生物可给性的最佳方法, 然而体内实验过程不仅需要花费较长时间, 成本较高且涉及伦理问题, 而且目前针对 Pb、Cd 和 As 的体外消化模拟实验结果被验证与体内实验基本一致, 因此体外消化方法被认为是作为评估金属在

收稿日期: 2021-02-05; 改回日期: 2021-04-12

基金项目: 国家重点研发计划项目 (2018YFC1801402、2017YFD0801002); 国家自然科学基金项目 (41103080、U1612442); 贵州省科学技术基金项目 (黔科合 J 字 [2018] 1177 号)。

第一作者简介: 姚冬菊 (1994-), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为矿山环境地球化学与水污染处理。E-mail: yaodongju@126.com.

\* 通讯作者: 宁增平 (1980-), 男, 博士, 研究员, 研究方向为毒害元素环境地球化学与污染修复。E-mail: ningzengping@mail.gyig.ac.cn.

各种污染土壤中的生物可给性的一种有效替代方法<sup>[9, 16-17]</sup>。PBET 和 SBET 是模拟人体胃肠道消化过程最常用的两种体外消化方法<sup>[1, 11-12]</sup>, PBET 是模拟人体胃相和肠相两部分消化系统环境和消化时间的两步提取<sup>[1, 12]</sup>, SBET 作为 PBET 的一种简化形式, 是一种模拟胃条件的一步提取<sup>[11]</sup>。

半坡锑矿区位于贵州省独山县, 其锑矿储量约占贵州省已探明 Sb 资源总量的 47%, 是贵州省最重要的锑矿区<sup>[18]</sup>。已有针对当地土壤中重金属含量分布特征、赋存相态方面的研究<sup>[19-21]</sup>, 针对区域内 Sb 和 As 暴露的人体健康风险评估方面的研究报道匮乏, 基于 Sb 和 As 生物可给性的人体健康风险评估更是空白。基于此, 本研究以独山半坡大型锑冶炼厂周边农田土壤为研究对象, 重点阐释以下问题: 1) 利用 PBET 和 SBET 模型对比研究半坡锑矿区周边农田土壤中 Sb 和 As 的生物可给性; 2) 基于 Sb 和 As 总量和生物可给性, 对比评估区域锑砷污染农田土壤带来的人体健康风险。

## 1 材料与方法

### 1.1 样品采集

本研究采样区域主要集中于锑冶炼厂周边农

田, 以锑冶炼厂为中心随距离增加辐射布点采样(图 1), 在研究区共采集 17 个表层农田土壤样品, 土壤样品用不锈钢铲子收集, 每个采样点在面积 2.5 m<sup>2</sup> 的范围内取 5 个子样品(去除表层浮土后, 0~20 cm 深度), 混合成复合样品, 保存在聚乙烯袋中, 带至实验室自然风干备用。

### 1.2 样品处理与测试

土壤样品自然风干后, 去除动植物残骸、砾石等, 用玛瑙球磨机研磨, 过 100 目筛, 备用。

Sb、As 含量: 准确称取 50 mg(精确到 0.000 1 g) 上述研磨过筛后的土壤样品, 经四酸法(HNO<sub>3</sub>+HF+HClO<sub>4</sub>+HCl) 消解后<sup>[20]</sup>, 用原子荧光光谱仪(AFS, 北京吉天仪器有限公司)测定。

样品预处理和测试分析过程中采用重复样、空白样以及标准样(GBW07403、GBW07405 和 GBW07408) 进行质量控制, 所得试验数据均用空白值进行校正。平行样的相对误差 < 5%, 仪器 As、Sb 最低检出限分别为 0.028 μg/g 和 0.011 μg/g, 实验空白样浓度均在仪器检测限以下。

### 1.3 体外胃肠模拟实验

本研究采用 SBET<sup>[12]</sup> 和 PBET<sup>[11-12]</sup> 两种方法研究锑冶炼厂周边土壤 Sb、As 的生物可给性。土壤

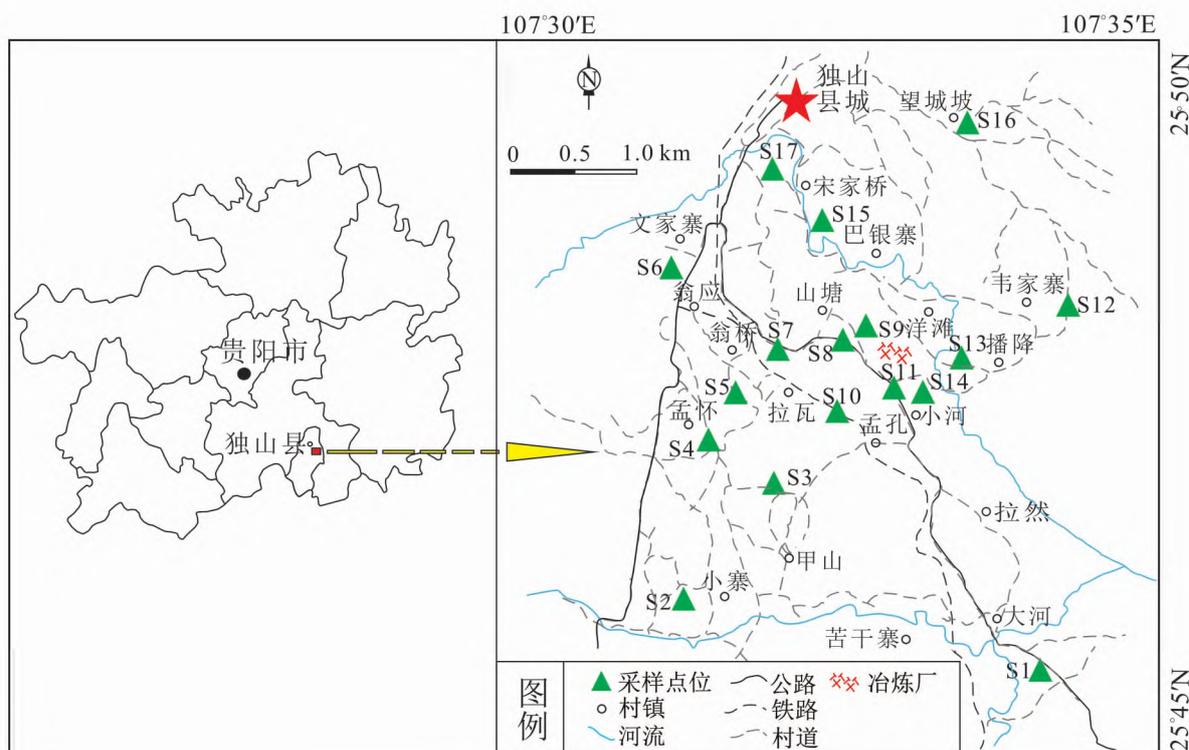


图 1 研究区地理位置及采样点空间分布图

Fig. 1 Geographical location and spatial distribution of sampling points in the study area

重金属生物可给性体外模拟消化试验每个样品均重复3个平行试验, 每批样品设置1~2个试剂空白, 试剂空白均低于检出限, 平行样的相对误差低于10%。

### 1.3.1 SBET法

SBET具体实验流程如下: 准确称取0.4g(精度0.0001g)土壤样品(<100目)于聚四氟乙烯离心管中, 加入40mL配置好的模拟胃液(0.4mol/L甘氨酸; 用浓盐酸调整pH为1.5), 摇匀后, 在37℃恒温振荡器中振荡(速率为60次/min)1h后, 静置15min, 将离心管在2000rpm转速下离心30min, 静置后, 通过注射式过滤器(滤膜孔径0.45μm)过滤上清液, 测定pH后将样品在4℃下冷藏保存, 1周内用AFS进行分析Sb和As的含量, 计算得到Sb和As的SBET生物可给态含量( $Sb_{SBET}$ 和 $As_{SBET}$ )。

### 1.3.2 PBET法

PBET实验模拟人体胃相(PBETG)和肠相(PBETI)两个阶段, 具体实验流程如下: 第一阶段(PBETG), 准确称取0.4g(精度0.0001g)土壤样品(<100目)加入40mL配置好的模拟胃液(烧杯中加入胃蛋白酶1.25g, 苹果酸钠0.50g, 柠檬酸钠0.50g, 乳酸420μL, 乙酸500μL, 后用盐酸溶液定容至1L(用盐酸溶液调节溶液pH为1.5), 摇匀后, 在37℃恒温振荡器中振荡(速率为60次/min)1h, 静置15min后, 离心30min(转速2000rpm), 取2mL上清液, 用注射器式过滤器过滤(滤膜孔径0.45μm), 滤液冷藏待测; 然后向离心管中补充2mL上述配置模拟胃液, 保持离心管中固液比1:100(g/mL); 第二阶段(PBETI), 在第一阶段补充模拟胃液后的离心管中加入70mg胆盐和20mg胰酶, 并用饱和NaHCO<sub>3</sub>将混合物pH调整到7.0, 将离心管放入恒温(37℃)振荡器中振荡(速率为60次/min)4h; 每隔约15min监测一次pH, 必要时用浓HCl和NaHCO<sub>3</sub>调节溶液pH(保持pH为7.0), 振荡结束后取出, 在室温下离心30min(转速2000rpm), 静置后, 取2mL上清液过滤(滤膜孔径0.45μm), 滤液冷藏待测。实验后1周内用AFS测定提取物(胃和肠组分)生物可给性Sb和As含量, 计算得到Sb和As在胃相(PBETG,  $Sb_{PBETG}$ 和 $As_{PBETG}$ )和肠相(PBETI,  $Sb_{PBETI}$ 和 $As_{PBETI}$ )中的生物可给态含量, Sb和As在胃相和肠相的生物可给态含量之和为它们的PBET生物可给态含量( $Sb_{PBET}$ 和 $As_{PBET}$ )。

生物可给性可由以下公式计算<sup>[11-12]</sup>:

$$BAF = \frac{C_{IV} \times V_{IV}}{T_s \times M_s} \times 100\% \quad (1)$$

式中,  $BAF$ 为特定重(类)金属的生物可给性, %;  $C_{IV}$ 为实验胃阶段或小肠阶段提取液中特定重(类)金属的生物可给态含量, mg/kg;  $V_{IV}$ 为各反应器中提取液的体积, L;  $T_s$ 为土壤样品中重(类)金属含量, mg/kg;  $M_s$ 为用于提取实验的土壤样品的质量, kg。

### 1.4 健康风险评估模型

本研究根据美国环保署(US EPA)<sup>[9]</sup>提出的健康风险评估模型, 并结合我国居民的体质情况, 针对潜在的手口摄入、口鼻吸入和皮肤接触等三种土壤重(类)金属暴露途径, 分别基于土壤中Sb、As的总量和生物可给性, 对研究区土壤Sb、As暴露对成人和儿童可能产生的人体健康致癌风险与非致癌风险进行评价。尽管Sb已被归类为对人类有潜在致癌性的物质, 但目前缺乏关于Sb的相关致癌参数值, 因此本次研究中只评价As的致癌风险。

成人和儿童经手口摄入、口鼻吸入和皮肤接触这三种暴露途径的暴露量计算公式分别如下<sup>[9]</sup>, 本研究采用US EPA的风险评价模型, 手口摄入暴露量分别基于生物可给性和总量计算并对比结果, 其余两个途径均基于总量进行计算。

经手口摄入暴露量(基于生物可给性计算):

$$EDI_{ing} = \frac{C_{soil} \times IRg \times EF \times ED \times CF}{BW \times AT} \times BAF(\%) \quad (2)$$

经手口摄入暴露量(基于总量计算):

$$EDI_{ing} = \frac{C_{soil} \times IRg \times EF \times ED \times CF}{BW \times AT} \quad (3)$$

口鼻吸入暴露量:

$$EDI_{inh} = \frac{C_{soil} \times IRh \times EF \times ED}{PEF \times BW \times AT} \quad (4)$$

(3) 皮肤接触暴露量:

$$EDI_{derm} = \frac{C_{soil} \times SA \times CF \times SL \times ABS \times EF \times ED}{BW \times AT} \quad (5)$$

式中,  $EDI_{ing}$ 、 $EDI_{inh}$ 和 $EDI_{derm}$ 分别表示经手口、口鼻、皮肤接触途径的日均暴露剂量, mg/(kg·d);  $C_{soil}$ 为表层土壤重(类)金属含量, mg/kg;  $CF$ 为转换系数,  $1 \times 10^{-6}$ ;  $BAF$ 为特定重(类)金属的生物可给性, %; 其余参数见表1。

表1 土壤重金属健康风险参数

Table 1 Health risk parameters of heavy metals in soil

暴露途径	分类	取值	数据来源
经口摄入	摄取土壤速率 $IR_g/(mg/d)$	成人	100
		儿童	200
口鼻吸入	呼吸摄入量 $IR_h/(m^3/d)$	成人	20
		儿童	7.65
	灰尘排放因子 $PEF/(m^3/kg)$	成人	$1.36 \times 10^9$
儿童		$1.36 \times 10^9$	
皮肤接触	皮肤黏着度 $SL/(mg/(cm^2 \cdot d))$	成人	0.07
		儿童	0.2
	暴露皮肤面积 $SA/cm^2$	成人	5700
		儿童	2800
	皮肤吸收因子 $ABS$	As 为 0.03, Sb 为 0.001	[9]
暴露行为参数	暴露频率 $EF/(d/a)$	成人	350
		儿童	350
	暴露年限 $ED/a$	成人	24
		儿童	6
	体重 $BW/kg$	成人	56.8
		儿童	15.9
	平均作用时间 $AT/d$	致癌 非致癌	$365 \times 70$ $365 \times ED$

Sb 和 As 的潜在非致癌风险计算公式如下<sup>[9]</sup>:

$$HQ = \frac{EDI}{RfD} \quad (6)$$

式中,  $HQ$  为非致癌风险;  $EDI$  为慢性日摄入量,  $mg/(kg \cdot d)$ ;  $RfD$  为经口摄入参考剂量,  $mg/(kg \cdot d)$ , 见表 2。

综合非致癌风险计算公式如下<sup>[9]</sup>:

$$HI = \sum HQ \quad (7)$$

式中,  $HI$  为总非致癌风险, 当  $HI$  或  $HQ < 1$  时, 认为风险较小或可以忽略,  $HI$  或  $HQ > 1$  时, 认为存在非致癌风险。As 潜在致癌风险计算公式<sup>[9]</sup>:

$$CR = EDI \times SF \quad (8)$$

式中,  $CR$  为致癌风险;  $SF$  为斜率因子,  $(kg \cdot d)/mg$ , 见表 2。当  $CR$  值小于  $10^{-6}$ , 认为致癌风险可忽略,  $CR$  值在  $10^{-6} \sim 10^{-4}$  之间时, 认为存在一定致癌风险但在可接受范围内,  $CR$  值大于  $10^{-4}$  时, 致癌风险不可接受。

表2 Sb 和 As 经口摄入参考剂量及斜率因子参考值

Table 2 Oral intake reference dose and slope factor reference values of Sb and As

元素	经口摄入参考剂量 $RfD$	致癌斜率因子 $SF$	数据来源
As	$3 \times 10^{-4}$	1.5	[22]
Sb	$4 \times 10^{-4}$	-	

## 1.5 数据处理

数据处理用 Microsoft Excel 2010 完成, 采用

SPSS 26 统计软件进行统计分析, 采用 Origin9.5 软件进行图件绘制。

## 2 结果与讨论

### 2.1 土壤中 Sb、As 含量分布特征

土壤样品 pH 范围为 4.5~7.5, 阳离子交换量 CEC( $cmol/kg$ ) 范围为 4.29~7.04。研究区土壤中 Sb 和 As 含量统计结果见表 3。研究区 17 个土壤样品中 Sb 含量平均值为  $53.63 \pm 75.59 mg/kg$  (含量范围为 2.78~326  $mg/kg$ ), 远超贵州省土壤背景值 (2.24  $mg/kg$ )<sup>[23]</sup> 和我国农用地土壤污染风险筛选值 (10  $mg/kg$ )<sup>[24]</sup>。值得注意的是, 本研究中的所有采样点位土壤 Sb 含量均超过贵州省土壤背景值, 且除 S1 外, 其余点位也均超过我国农用地土壤污染风险筛选值。此外, 研究区土壤中 Sb 含量随与锑冶炼厂距离的增加呈指数下降趋势 (图 2), 且在距离锑冶炼厂 2 km 范围外 (如 S1 点位), 土壤中 Sb 含量明显低于我国农用地土壤污染风险筛选值。总体上, 研究区土壤 Sb 污染特征总体上呈现含量范围广, 污染相对集中 (影响区域以锑冶炼厂为圆心的约直径 2 km 范围) 的特征。

研究区土壤中 As 含量也较高, 平均值为  $44.31 \pm 38.34 mg/kg$  (含量范围为 9.00~145.5  $mg/kg$ ), 高于贵州省土壤背景值 (20  $mg/kg$ ) 和我国农用地土壤污染风险筛选值 (40  $mg/kg$ )。所有采样点位中, 70.59% 的点位超过贵州省土壤背景值 (20  $mg/kg$ ),

表3 土壤样品理化性质和Sb和As含量描述性统计

Table 3 Descriptive statistics of physical and chemical properties, Sb and As contents of soil samples

元素	最小值	最大值	平均值	标准差	变异系数	农用地土壤污染风险	超标率 <sup>a1</sup>	贵州省土壤背景	超标率 <sup>a2</sup>
	/(mg/kg)	/(mg/kg)	/(mg/kg)	/(mg/kg)	/%	筛选值 <sup>[24]</sup> /(mg/kg)	/%	值 <sup>[23]</sup> /(mg/kg)	/%
As	9.00	145.50	44.31	38.34	86.54	40.00	35.29	20.00	70.59
Sb	2.78	326.00	53.63	75.59	140.95	10.00	82.35	2.24	100.00

注: a1: 基于农用地土壤污染风险筛选值; a2: 基于贵州省土壤背景值。

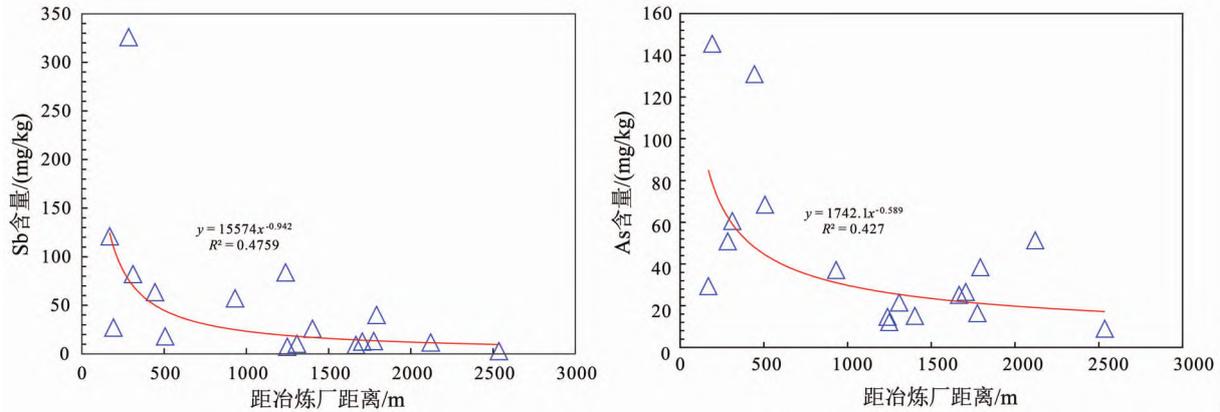


图2 Sb、As含量随冶炼厂距离变化图

Fig. 2 Variation of Sb and As concentration with respect to the distance to the smelting factory

35.29%的点位超过我国农用地土壤污染风险筛选值(40 mg/kg)。另外,研究区土壤中As的空间分布特征与Sb类似,随与锑冶炼厂距离的增加呈指数下降趋势,这可能与As与Sb相似的地球化学性质有关<sup>[25-26]</sup>。总之,研究区土壤存在一定程度的As污染,可能引发的人体健康风险也不容忽视。

## 2.2 土壤中Sb、As生物可给态含量及其生物可给性

使用两种体外消化方法(SBET和PBET)获得的Sb和As的生物可利用态含量和生物可利用性如图3所示。其中,SBET法提取的生物可给态Sb和As含量( $Sb_{SBET}$ 和 $As_{SBET}$ )分别为 $2.16 \pm 4.38$  mg/kg和 $1.09 \pm 1.24$  mg/kg;而PBET法提取的生物可给态Sb和As含量( $Sb_{PBET}$ 和 $As_{PBET}$ )分别为 $10.41 \pm 19.11$  mg/kg和 $2.06 \pm 0.75$  mg/kg。总体上,虽然研究区农田土壤中Sb、As总含量较高,但无论采取SBET还是PBET提取的生物可给态Sb和As含量都较低。

类似地,两种提取方法获得的Sb和As的生物可给性也均较低(图3c,d)。其中,SBET方法获得的As和Sb的生物可给性分别为 $3.10\% \pm 1.73\%$  ( $BAF_{SBET-As}$ )和 $3.54\% \pm 2.68\%$  ( $BAF_{SBET-Sb}$ ),PBET方法提取得到的As和Sb的生物可利用性也仅为

$7.06\% \pm 4.44\%$  ( $BAF_{PBET-As}$ )和 $17.79\% \pm 18.89\%$  ( $BAF_{PBET-Sb}$ ),这与Li等<sup>[1]</sup>在湖南锡矿山的的研究结果相似,表明土壤随手口进入人体消化系统后土壤中的Sb和As只有少部分会被消化液提取出并被人体吸收,进一步证实传统的基于摄入污染物总量的人体健康风险评估极可能高估了其可能引发的人体健康风险。而造成土壤中Sb和As生物可利用性较低原因极可能与它们在土壤中的赋存相态有关。已有研究表明土壤中大部分Sb和As通常主要以相对稳定的残渣态形式赋存于土壤中<sup>[25-26]</sup>,难以被人体消化液提取。

基于SBET和PBET两种体外消化方法提取的Sb和As的生物可给态含量和生物可给性之间存在较大差异,但均表现为 $BAF_{PBET}$ 高于 $BAF_{SBET}$ (图3)。这可能主要由于以下两方面的因素所致。一方面,SBET和PBET所用的提取液成分不同可能造成了两者不同的提取效率。SBET消化液成分相对简单,只添加了甘氨酸一种有机酸,无消化酶添加;而PBET不仅添加了柠檬酸、苹果酸等有机酸,还在肠相阶段添加了胆盐和胰酶等消化酶。消化酶被认为调节和控制着人体消化液中土壤重金属的溶解性,当消化液中金属浓度偏低时,消化酶通过与金属离子形成金属蛋白复合物来促进和帮助金属离

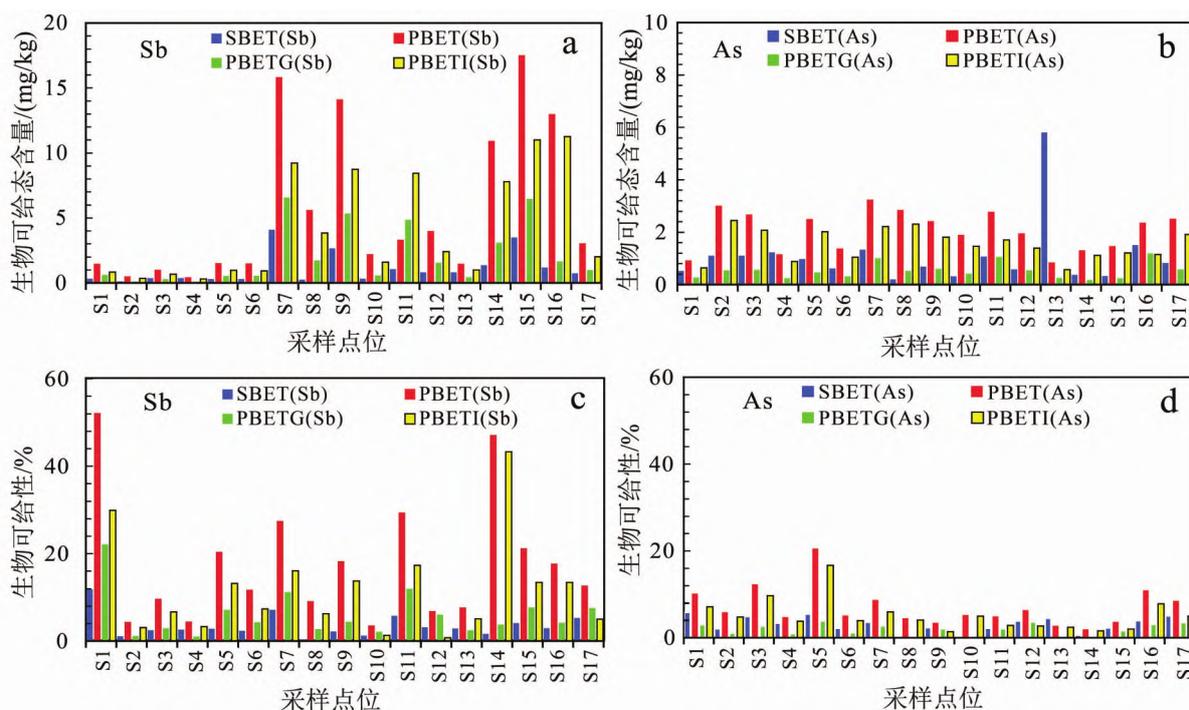


图3 Sb和As的生物可给态含量及生物可给性

Fig. 3 Bioaccessible concentrations and bioavailability of Sb and As

子保持溶解;反之,金属蛋白复合物通过沉淀来降低金属溶解性<sup>[27]</sup>。另一方面,SBET和PBET提取剂介质pH差异也会影响对Sb和As的提取效率。由于SBET只模拟胃相阶段(pH=1.5),而PBET同时模拟胃相和肠相两个阶段,从胃相到肠相过程中,消化液pH从1.5(胃相)升至7.0(肠相)。通常阳离子重金属更容易在酸性环境下溶出<sup>[28]</sup>,但Sb和As恰恰相反,它们更易在碱性环境溶出<sup>[28-29]</sup>,因此造成Sb和As在肠相提取液浓度更高。

在本研究中,SBET和PBETG均模拟人体胃相消化过程,但研究结果显示SBET与PBETG两种方法提取的胃相阶段生物可给态Sb和As含量差异显著(图3)。对于Sb,  $Sb_{PBETG}$  含量( $3.86 \pm 8.03$  mg/kg)高于  $Sb_{SBET}$ ( $2.16 \pm 4.38$  mg/kg);相反地,对于As,  $As_{PBETG}$ ( $0.53 \pm 0.29$  mg/kg)含量则低于  $As_{SBET}$ ( $1.09 \pm 1.24$  mg/kg)。类似地,Sb和As在SBET和PBETG两种方法的胃相阶段的生物可给性结果与其生物可给态含量变化特征一致:即对于Sb,  $BAF_{PBETG-Sb}$ ( $1.07\% \sim 22.17\%$ , 平均值: $6.07\% \pm 5.09\%$ )高于  $BAF_{SBET-Sb}$ ( $0.42\% \sim 11.84\%$ , 平均值: $3.54\% \pm 2.68\%$ );对于As,  $BAF_{PBETG-As}$ ( $0.29\% \sim 3.19\%$ , 平均值: $1.95\% \pm 1.23\%$ )低于  $BAF_{SBET-As}$ ( $0.15\% \sim 5.92\%$ , 平均值: $3.10\% \pm 1.73\%$ )。在本

研究中SBET和PBETG两种方法使用的模拟胃消化液pH均为1.5,因此,我们推测两种方法使用的模拟胃液成分差异和As与Sb间的地球化学性质差异可能会对Sb和As的生物可给性含量及其生物可给性产生影响<sup>[1, 17]</sup>。Li等<sup>[1]</sup>通过对锡矿山As和Sb生物可给性研究发现As和Sb采用PBETG的生物可给性均高于SBET,与我们的研究结果不同。这可能是不同研究区土壤组分差异所致<sup>[30-31]</sup>。

PBET模拟了胃相、肠相两个消化阶段,其中,肠相( $PBETI$ )中的平均  $Sb_{PBETI}$  和  $As_{PBETI}$  含量分别为  $6.56 \pm 11.16$  g/kg 和  $1.53 \pm 0.57$  mg/kg,都高于胃相( $Sb_{PBETG}$ :  $3.86 \pm 8.03$  mg/kg,  $As_{PBETG}$ :  $0.53 \pm 0.29$  mg/kg)(图3)。类似地,在PBET模拟胃相、肠相两个阶段中,Sb和As的生物可给性也表现为  $BAF_{PBETI}$ (肠相)大于  $BAF_{PBETG}$ (胃相)(图3)。具体地,对于Sb,  $BAF_{PBETI}$  平均值为  $11.73\% \pm 10.65\%$ ( $0.74\% \sim 43.29\%$ ),而  $BAF_{PBETG}$  平均值仅为  $6.07\% \pm 5.09\%$ ( $1.07\% \sim 22.17\%$ );对于As,  $BAF_{PBETI}$  平均值为  $5.10\% \pm 3.63\%$ ( $1.38\% \sim 16.66\%$ ),而  $BAF_{PBETG}$  平均值仅为  $1.95\% \pm 1.23\%$ ( $0.29\% \sim 3.91\%$ )。已有研究也报道了相似的研究结果,如Juhász等<sup>[32]</sup>报道了某矿区土壤中As的  $BAF_{PBETI}$  略高于  $BAF_{PBETG}$ , Priscilla等<sup>[33]</sup>发现蒙特利尔某砷污染土壤中As的

$BAF_{PBETI}$  ( $40.4\% \pm 14.9\%$ ) 同样略高于  $BAF_{PBETC}$  ( $36.2\% \pm 14.4\%$ )。对此, 有学者认为胃肠消化系统中胃液到肠液的 pH 由酸性转变为碱性的差异是导致该结果的主要原因<sup>[32]</sup>。但也有报告显示 As 的  $BAF_{PBETC} > BAF_{PBETI}$ <sup>[1]</sup>, 研究人员认为肠液 pH 增高会导致消化液中的 Fe 由溶解态转换为无定形氧化态, 与 As 发生络合或者配体交换作用从而降低 As 在肠相中的生物可给性<sup>[1, 32]</sup>。对于 Sb, 前人也有一些不同的研究结果, 如 Denys 等<sup>[34]</sup>报道了胃相和肠相中 Sb 的生物可给性没有显著差异, 他们认为在模拟消化液中 Sb(V) 以游离态阴离子形式存在, 不会与消化液中的成分发生络合反应; 而 Li 等<sup>[1]</sup>的研究结果与我们相反, 他们根据胃相消化液可提取的 Fe、Al、Mn 含量高于肠相消化液, 推断在肠相阶段, 大多数 Fe、Al、Mn 可能以(氢)氧化物等胶体形式存在, 通

过表面络合或基团交换吸附了以阴离子形式存在的部分 Sb 和 As, 进而造成肠相消化液中溶解态 Sb 和 As 含量降低。然而, Ruby 等<sup>[12]</sup>指出, 在 pH 为 7.0 的中性肠相模拟消化液中, 上述的吸附和沉淀反应不会发生。很明显, 目前已有的研究难以解释我们的研究结果, 内在的影响机制和实质性的影响因素有待进一步的深入研究。

### 2.3 土壤中 Sb、As 平均日暴露量

基于土壤中 Sb 和 As 总量及两种体外消化方法 (SBET 和 PBET) 获得的 Sb 和 As 的生物可给性计算得到的 EDI 值如图 4 所示。基于 Sb 和 As 总量计算, 成人和儿童在三种暴露途径的平均 EDI 占比大小均依次为手口摄入 ( $EDI_{ing}$ ) > 皮肤接触 ( $EDI_{derm}$ ) > 口鼻吸入 ( $EDI_{inh}$ )。其中, 对于成人, Sb 在三种暴露途径的暴露量大小依次为  $EDI_{ing-Sb}$  (96.15%) >

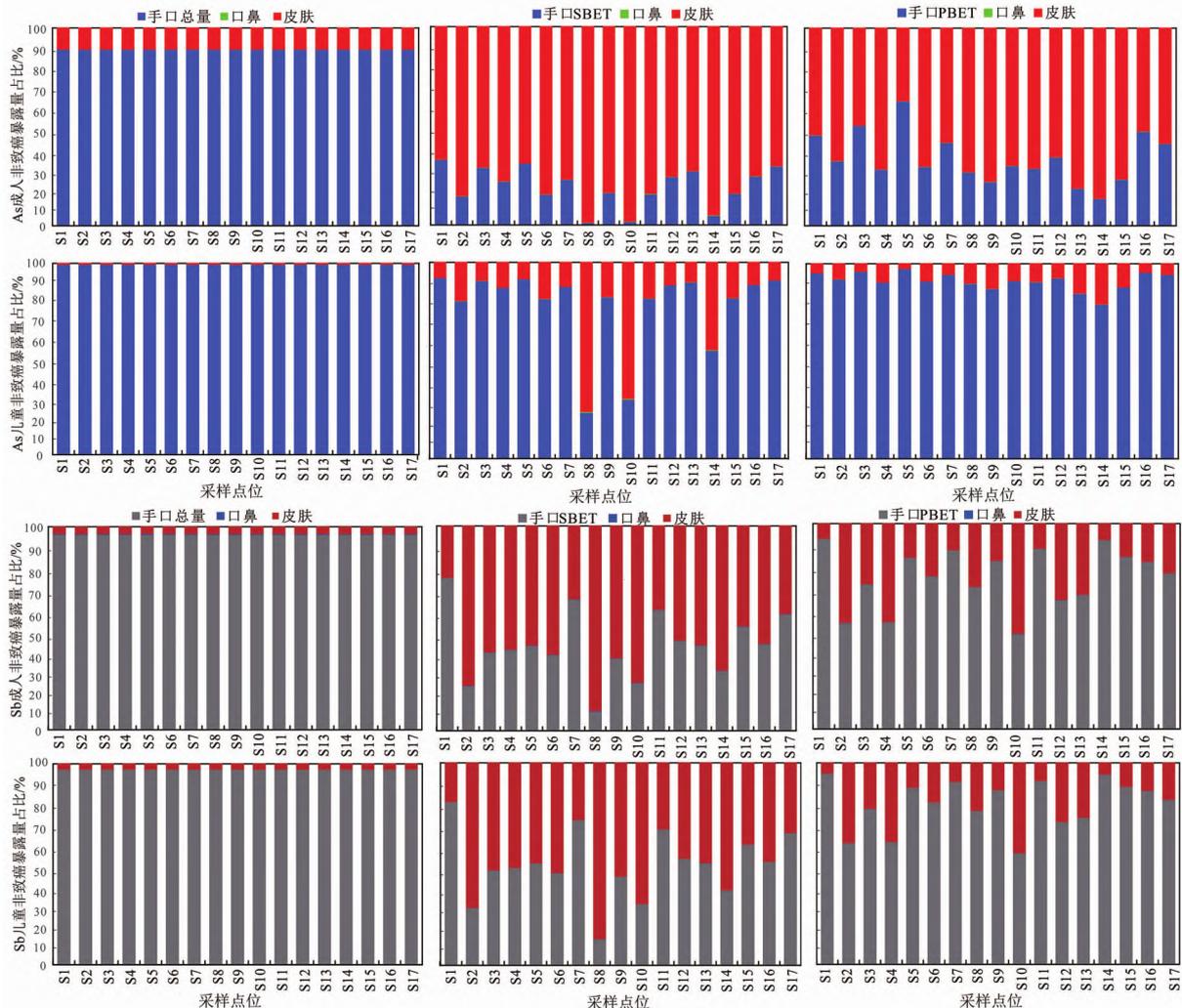


图 4 As 和 Sb 经 3 种暴露途径的暴露剂量百分比

Fig. 4 Percentage of exposure dosages of As and Sb through three exposure pathways

$EDI_{derm-Sb}$  (3.84%) >  $EDI_{inh-Sb}$  (0.01%), 而 As 在三种暴露途径的暴露量占比大小依次为  $EDI_{ing-As}$  (89.30%) >  $EDI_{derm-As}$  (10.69%) >  $EDI_{inh-As}$  (0.01%); 对于儿童, Sb 和 As 在三种暴露途径的暴露量大小分别依次为  $EDI_{ing-Sb}$  (97.27%) >  $EDI_{derm-Sb}$  (2.72%) >  $EDI_{inh-Sb}$  (0.01%) 和  $EDI_{ing-As}$  (99.50%) >  $EDI_{derm-As}$  (0.50%) >  $EDI_{inh-As}$  (0.00%)。可见, 基于总量计算  $EDI_{ing}$  (包括成人和儿童) 占比极高, 达 95% 以上, 而通过经口鼻摄入的  $EDI_{inh}$  几乎可以忽略。这与其它国内外学者的研究结论相似<sup>[30-31]</sup>。然而, 当引入生物可给性计算时, 无论是 SBET 还是 PBET 方法,  $EDI_{ing}$  占比均不同程度降低。其中, 对于成人, SBET 和 PBET 两种方法中  $EDI_{ing-As}$  占比分别降低了 83.9% 和 64.4%,  $EDI_{ing-Sb}$  占比则分别降低了 48.6% 和 11.1%; 对于儿童,  $EDI_{ing-As}$  占比分别降低了 19.5% 和 7.7%,  $EDI_{ing-Sb}$  占比则分别降低了 6.7% 和 7.9%。可见, 若按照总量计算  $EDI$  将会高估研究区土壤中 Sb 和 As 经手口摄入途径的暴露量, 特别是对成人, 因此需要引入生物可给性来相对更准确的评估手口暴露量。

#### 2.4 人体健康风险评估

根据研究区土壤中 Sb 和 As 的总量和生物可给性, 计算得到成人和儿童的非致癌风险 ( $HQ$ 、 $HI$ ) 和致癌风险 ( $CR$ ) 结果如图 5 所示。

基于总量计算, 研究区 Sb 和 As 对成人的平均非致癌风险值分别为 0.24 ( $HQ_{Sb}$ ) 和 0.29 ( $HQ_{As}$ ), 而对于儿童分别为 1.78 ( $HQ_{Sb}$ ) 和 1.62 ( $HQ_{As}$ )。类似地, 成人的平均综合非致癌风险值 ( $HI$ ) 仅为 0.5,

但儿童的  $HI$  值却高达 3.40。可见, 对于成人, 研究区土壤 As 和 Sb 的  $HQ$  和  $HI$  值均低于 1, 未超过安全水平; 但对于儿童, As 和 Sb 的  $HQ$  和  $HI$  值均超过 1, 表明研究区儿童经手口摄入 As 和 Sb 具有一定非致癌风险。然而, 经生物可给性调整后,  $HQ_{As}$ 、 $HQ_{Sb}$  和  $HI$  值均显著降低。如根据  $BAF_{SBET}$  计算, As 和 Sb 对研究区成人 ( $HQ_{Sb}$ :  $9.23E-03$ ,  $HQ_{As}$ :  $5.02E-03$ ) 和儿童 ( $HQ_{Sb}$ :  $6.33E-02$ ,  $HQ_{As}$ :  $3.57E-02$ ) 的非致癌风险平均  $HQ$  值都显著下降至安全水平。总体上引入  $BAF_{SBET}$  评估后, 成人的 As 和 Sb 平均  $HQ$  值分别降低 51.6 倍和 25.7 倍, 而儿童的 As 和 Sb 平均  $HQ$  值则分别降低 49.9 倍和 25.5 倍。此外, 成人和儿童的  $HI$  值也均降低至安全水平 (成人:  $1.42E-02$ , 儿童:  $9.90E-02$ )。当采用  $BAF_{PBET}$  计算非致癌风险时, 成人 ( $HQ_{Sb}$ :  $7.0E-02$ ,  $HQ_{As}$ :  $1.43E-02$ ,  $HI$ :  $7.04E-02$ ) 和儿童 ( $HQ_{Sb}$ :  $3.80E-01$ ,  $HQ_{As}$ :  $9.95E-02$ ,  $HI$ :  $4.80E-01$ ) 的平均  $HQ$  和  $HI$  值也类似地下降至安全水平, 但均比采用  $BAF_{SBET}$  计算获得的非致癌风险值高。

对于 As 的致癌风险 ( $CR$ ) 评估方面 (图 6), 若基于总量计算, 研究区成人 ( $3.85E-05$ ) 和儿童 ( $6.87E-05$ )  $CR$  值均处于  $1.0E-06 \sim 1.0E-04$  之间, 表明研究区 As 对儿童和成人均存在一定致癌风险。引入生物可给性评估后, 成人和儿童的  $CR_{SBET}$  (成人:  $7.71E-07$ ; 儿童:  $1.38E-06$ ) 和  $CR_{PBET}$  (成人:  $2.15E-06$ ; 儿童:  $3.84E-06$ ) 值均显著降低, 但除了  $CR_{SBET-成人}$  低于  $1.0E-06$ , 不存在致癌风险外,  $CR_{PBET-成人}$ ,  $CR_{PBET-儿童}$  和  $CR_{PBET-儿童}$  值均仍处于

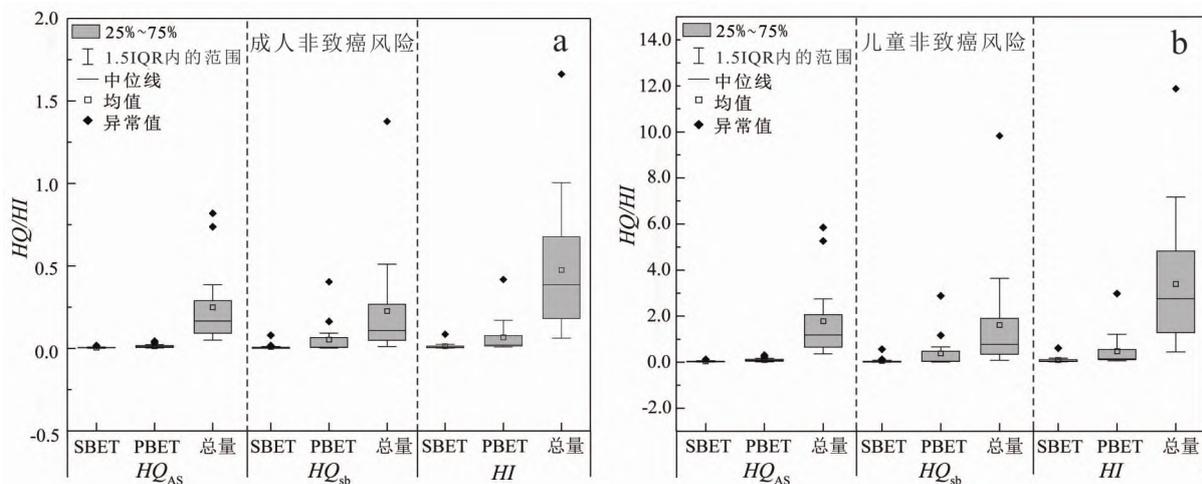
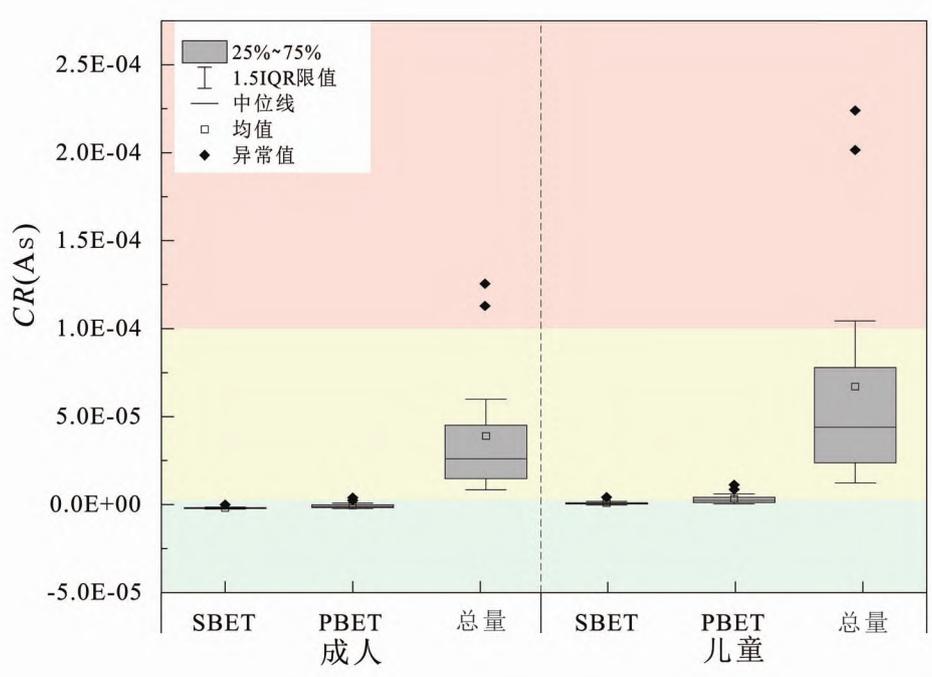


图 5 研究区 Sb 和 As 对成人和儿童的非致癌风险图

Fig. 5 Non-carcinogenic risk of Sb and As for adults and children in the study area



绿色区域  $CR$  值小于  $10^{-6}$ , 致癌风险可忽略; 黄色区域  $CR$  值在  $10^{-6} \sim 10^{-4}$  之间, 存在一定致癌风险但在可接受范围内, 粉色区域  $CR$  值大于  $10^{-4}$ , 致癌风险不可接受

图6 研究区 As 致癌风险图

Fig. 6 Cancer risk of As for adults and children in the study area

$1.0E-06 \sim 1.0E-04$  之间, 同时总体上表现为  $CR_{\text{儿童}} > CR_{\text{成人}}$ , 表明即便考虑生物可给性, As 对当地成人和儿童的致癌风险仍不可忽视, 特别是对儿童的致癌风险更需要引起重视。此外, 本次研究虽然因 Sb 的相关致癌参数值缺失而未评估研究区 Sb 的致癌风险, 但根据 As 的计算结果可以推测, 即便假定 Sb 存在致癌性且相应的暴露因子参数值都被率定, 引入生物可给性调整后, 研究区土壤中 Sb 的致癌风险水平相对于基于 Sb 总量的计算值也相应会有所下降。

### 3 结论

长期的锑冶炼活动造成独山锑冶炼厂周边农田土壤显著富集 Sb 和 As, 存在较严重的锑和砷污染。尽管研究区土壤中 Sb 和 As 含量高, 但是它们的生物可给性均较低; 由于提取剂成分和 pH 的差

异, PBET 和 SBET 两种方法获得 Sb 和 As 的生物可给性存在较大差异, 总体表现为  $BAF_{\text{PBET}} > BAF_{\text{SBET}}$ , PBET 方法获得的肠相和胃相中 Sb 和 As 生物可给性均表现为肠相大于胃相。相对于 SBET, PBET 法获得的 Sb 和 As 生物可给性较保守。另外, 与 Sb 和 As 总量相比, 引入土壤中 Sb 和 As 的生物可给性评估获得的暴露量和人体健康风险水平均显著降低, 特别是非致癌风险均降至安全值范围, 表明传统的基于 Sb 和 As 总量的人体健康风险水平评估高估了研究区污染土壤暴露引发的风险水平, 引入生物可给性, 有望获得相对准确科学的风险数据, 将为区域污染土壤的有效监管和修复治理技术方案的合理设计提供科学依据。但即便考虑了生物可给性, As 对当地成人和儿童的致癌风险值仍处于  $1.0E-06 \sim 1.0E-04$  之间, 研究区 As 对成人和儿童的致癌风险不容忽视。

### 参 考 文 献

- [1] Li J N, Wei Y, Zhao L, et al. Bioaccessibility of antimony and arsenic in highly polluted soils of the mine area and health risk assessment associated with oral ingestion exposure [J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2014, 110: 308-315.
- [2] Filella M, Williams P A, Belzile N. Antimony in the environment: Knowns and unknowns [J]. *Environment Chemistry*, 2009, 6: 95-105.
- [3] Okkenhaug G, Zhu Y G, He J, et al. Antimony (Sb) and arsenic (As) in Sb mining impacted paddy soil from Xikuangshan, China: Differences in mechanisms controlling soil sequestration and uptake in rice [J]. *Environmental Science & Technology*, 2012, 46(6): 3155-62.

- [4] He M C, Wang X Q, Wu F C et al. Antimony pollution in China [J]. *Science of the Total Environment*, 2012, 421-422: 41-50.
- [5] Teresa M S, Steenland K, Michael J, et al. Mortality in a cohort of antimony smelter workers [J]. *American Journal of Industrial Medicine*, 1995, 27: 759-770.
- [6] 齐文启, 曹杰山. 锑(Sb)的土壤环境背景值研究[J]. *土壤通报*, 1991(5): 209-210.
- [7] 张菊梅, 刘灵飞, 龙健, 等. 土壤锑污染及其修复技术研究进展[J]. *环境科学与技术*, 2019, 42(4): 61-70.
- [8] Chang A C, Page A L, Asano T. Developing human health-related chemical guidelines for reclaimed wastewater irrigation [J]. *Water Science & Technology*, 1996, 33(10-11): 463-472.
- [9] USEPA. Exposure factors handbook [R]. National Technical Information Service, Springfield, VA. Washington, 2011.
- [10] Pelfrène A, Waterlot C, Mazzuca M, et al. Bioaccessibility of trace elements as affected by soil parameters in smelter-contaminated agricultural soils: A statistical modeling approach [J]. *Environmental Pollution*, 2012, 160: 130-138.
- [11] Oomen A G, Hack A, Minekus M, et al. Comparison of five in vitro digestion models to study the bioaccessibility of soil contaminants [J]. *Environmental Science & Technology*, 2002, 36: 3326-3334.
- [12] Ruby M V, Divis A, Schoof R, et al. Estimation of lead and arsenic bioavailability using a physiologically based extraction test [J]. *Environmental Science & Technology*, 1996, 30: 422-430.
- [13] 李继宁, 魏源, 赵龙, 等. 锑矿区土壤重金属生物可给性及人体健康风险评估 [J]. *环境工程技术学报*, 2014, 4(5): 12-20.
- [14] 武家园, 方凤满, 姚有如, 等. 淮南小学校园不同活动场所灰尘重金属区域分异及生物可给性 [J]. *环境科学学报*, 2017, 37(4): 87-96.
- [15] 吴春宇. 某铅锌矿区矿渣和土壤中重金属浸出特性及生物毒性 [D]. 南京: 南京农业大学, 2015.
- [16] Inawongse M, Dean J R. In-vitro testing for assessing oral bioaccessibility of trace metals in soil and food samples [J]. *Trends in Analytical Chemistry*, 2006, 25(9): 876-886.
- [17] Dean J R, Ma R. Approaches to assess the oral bioaccessibility of persistent organic pollutants: A critical review [J]. *Chemosphere*, 2007, 68(8): 1399-1407.
- [18] 刁理品, 汪忠贵, 吴帮继, 等. 贵州独山锑矿集区多元示矿信息分析与找矿靶区优选 [J]. *中国地质*, 2017, 44(4): 793-809.
- [19] 莫昌琮, 吴丰昌, 符志友, 等. 湖南锡矿山锑矿区农用土壤锑、砷及汞的污染状况初探 [J]. *矿物学报*, 2013, 33(3): 44-50.
- [20] 宁增平, 赵彦龙, 肖青相, 等. 高锑地质背景区某锡冶炼厂周边土壤锑污染特征及其来源分析 [A]. 中国矿物岩石地球化学学会第17届学术年会论文摘要集 [C]. 中国矿物岩石地球化学学会, 2019.
- [21] 宁增平, 肖青相, 蓝小龙, 等. 都柳江水系沉积物锑等重金属空间分布特征及生态风险 [J]. *环境科学*, 2017, 38(7): 84-92.
- [22] 环境保护部. 中国人群暴露参数手册(成人卷) [M]. 北京: 中国环境科学出版社, 2013.
- [23] 中国环境监测总站. 中国土壤元素背景值 [M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1990: 330-485.
- [24] 生态环境部. GB15618—2018. 土壤环境质量农用地土壤污染风险管控标准(试行) [S]. 2018.
- [25] Das S, Jean J S, Kar S. Bioaccessibility and health risk assessment of arsenic in arsenic-enriched soils, Central India [J]. *Ecotoxicology and Environment Safety*, 2013, 92: 252-257.
- [26] 熊佳, 韩志伟, 吴攀, 等. 独山锡冶炼厂周边土壤锑砷空间分布特征、污染评价及健康风险评估 [J]. *环境科学学报*, 2020, 40(2): 55-64.
- [27] 李仪. 土壤和灰尘中铜锌铅生物可接受性的体外消化方法研究 [D]. 杭州: 浙江大学, 2013.
- [28] 陈廷廷, 侯艳伟, 蔡超, 等. 应用四种体外消化方法比较研究场地土壤中重金属的生物可给性及其人体健康风险 [J]. *环境化学*, 2018, 37(11): 42-50.
- [29] 王晶. 锑矿矿渣中锑的释放规律研究-以甘肃陇星锑业为例 [D]. 兰州: 兰州交通大学, 2018.
- [30] 孙立强, 孙崇玉, 刘飞, 等. 淮北煤矿周边土壤重金属生物可给性及人体健康风险 [J]. *环境化学*, 2019, 38(7): 53-60.
- [31] Xu S J, Zheng N, Liu J S, et al. Geochemistry and health risk assessment of arsenic exposure to street dust in the zinc smelting district, North-east China [J]. *Environmental Geochemistry and Health*, 2012, 35(1): 89-99.
- [32] Juhasz, Albert L, Weber J, et al. Assessment of four commonly employed in vitro arsenic bioaccessibility assays for predicting in vivo relative arsenic bioavailability in contaminated soils [J]. *Environmental Science Technology*, 2009, 43(24): 9487-9494.
- [33] Priscilla P, Gerald J Z. In vitro gastrointestinal bioavailability of arsenic in soils collected near CCA-treated utility poles [J]. *Environmental Science Technology*, 2006, 40: 4317-4323.
- [34] Denys S, Tack K, Caboche J, et al. Bioaccessibility, solid phase distribution, and speciation of Sb in soils and in digestive fluids [J]. *Chemosphere*, 2008, 74(5): 711-716

## Contamination and Human Health Risks of Sb and As in Farmland Soils around a Typical Antimony Smelter in Guizhou, China

YAO Dongju<sup>1,2</sup>, LIU Enguang<sup>2,5</sup>, NING Zengping<sup>2</sup>, XIAO Tangfu<sup>3</sup>, MA Liang<sup>2,5</sup>,  
ZENG Guangneng<sup>1</sup>, LIU Yizhang<sup>2</sup>, HU Feng<sup>4</sup>, LIU Chengshuai<sup>2</sup>

(1. College of Eco-Environmental Engineering, Guizhou Minzu University, Guiyang 550025, China; 2. State Key Laboratory of Environmental Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550081, China; 3. School of Environmental Science and Engineering, Guangzhou University, Guangzhou 510006, China; 4. Chongqing Institute of Geology and Mineral Resources, Chongqing 401120, China; 5. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

**Abstract:** A total of seventeen farmland soils around an antimony smelting plant in Dushan County, Guizhou Province, Southwest China, were taken for the determination of total Sb and As, and the bioavailable contents of Sb and As by two often used protocols, the physiologically based extraction test (PBET) and simplified bioaccessibility extraction test (SBET). Based on the total amount and calculated bioavailability (PBET and SBET), the potential human health risks caused by exposure to Sb and As in local farmland soil were evaluated. The results showed that Sb and As pollution was serious in farmland soil samples collected from the study area, and the average contents of Sb ( $55.63 \pm 75.59$  mg/kg) and As ( $44.31 \pm 38.34$  mg/kg) in soil exceeded the regional background values of Guizhou Province and the risk screening values of contaminated agricultural soil in China. The bioaccessible contents of Sb and As in soil determined by SBET and PBET and the calculated bioaccessibility of Sb and As were both lower than 40% for most samples, albeit the bioaccessibility of Sb and As by PBET are higher than those by SBET. Compared with the total amount of elements, the non-carcinogenic risk revealed by hazard quotient (HQ) and hazard index (HI), and the carcinogenic risk (CR) based on bioaccessibility (PBET and SBET) decreased significantly, and the HQ and HI for adults and children were all reduced to the safe range. However, only  $CR_{\text{SBET-adults}}$  for As fallen down to the safe level, while  $CR_{\text{SBET-children}}$ ,  $CR_{\text{SBET-adults}}$  and  $CR_{\text{PBET-children}}$  for As were still higher than the safe level ( $1.0 \times 10^{-6}$  to  $1.0 \times 10^{-4}$ ). Attention should be paid to the potential carcinogenic risks of As to local residents, especially for children.

**Key words:** Antimony (Sb); Arsenic (As); bioaccessibility; farmland soil; human health risk assessment