

改良剂对铜镉污染土壤的修复效果及健康风险评估

苏彬彬¹, 崔红标^{1,2①}, 樊恒亮¹, 马凯强¹, 周静², 胡友彪¹ (1. 安徽理工大学地球与环境学院, 安徽淮南 232001; 2. 中国科学院南京土壤研究所, 江苏南京 210008)

摘要: 为了解磷灰石、石灰、木炭对贵溪冶炼厂周边重金属污染土壤的修复效果,通过化学浸出等方法研究了修复后第1年(2010年)和第4年(2013年)土壤中Cu和Cd的可浸出性、有效态(CaCl₂)和生物可给性。结果表明,添加磷灰石、石灰和木炭显著增加了土壤pH值,降低土壤交换性酸和交换性铝含量。改良剂的添加降低了土壤中Cu和Cd的可浸出性和有效态,且磷灰石和石灰处理效果优于木炭,但随着时间推移处理效果减弱。磷灰石和石灰处理1a后土壤的Cu生物可给性较对照分别降低28.6%和23.1%,Cd生物可给性分别降低21.7%和22.8%,第4年Cu和Cd的生物可给性均有上升趋势。另外,改良剂处理后Cu和Cd的风险系数(Q_H)均小于1,儿童的风险系数均大于成人。总体上,磷灰石处理在降低Cu和Cd可浸出性、有效态和生物可给性方面具有更好的效果。

关键词: 改良剂; 稳定化; 有效态重金属; 生物可给性; 健康风险

中图分类号: X53; S15 **文献标志码:** A **文章编号:** 1673-4831(2017)05-0446-07

DOI: 10.11934/j.issn.1673-4831.2017.05.009

Long-Term Remediate Effect of Three Amendments on Polluted Soil Near Guixi Smelter and Health Risk Assessment. SU Bin-bin¹, CUI Hong-biao^{1,2}, FAN Heng-liang¹, MA Kai-qiang¹, ZHOU Jing², HU You-biao¹ (1. School of Earth and Environment, Anhui University of Science and Technology, Huainan 232001, China; 2. Institute of Soil Science, Chinese Academy of Sciences, Nanjing 210008, China)

Abstract: The leachability (toxicity characteristic leaching procedure), availability (CaCl₂) and bioaccessibility (simplified bioaccessibility extraction test) of Cu and Cd were evaluated after application of apatite, lime and charcoal for the first year (2010) and fourth year (2013) by chemical extractable methods. Results show that addition of apatite, lime and charcoal increased soil pH and decreased the concentrations of exchangeable acid and aluminum. Moreover, applications of lime and apatite were more effective in reducing the contents of leachable and available Cu and Cd than the charcoal treated soil, but the immobilization effect was reduced over time. Applications of apatite and lime significantly decreased bioaccessibility of Cu by 28.6% and 23.1%, respectively, and bioaccessibility of Cd by 21.7% and 22.8%, respectively, in 2010, but bioaccessibility of Cu and Cd were increased in the 2013 than those in 2010. The health risk coefficient (Q_H) of Cu and Cd for people were all lower than 1. Nevertheless, it should be noted that Q_H values for the children were higher than those for adults. Compared to lime and charcoal, apatite was the most effective in decreasing leachability, availability and bioaccessibility of Cu and Cd.

Key words: amendment; immobilization; available heavy metal; bioaccessibility; health risk

2015年国土资源部地质调查局《中国耕地地球化学调查报告》显示,重金属污染或超标的点位覆盖面积约7.6×10⁶ hm²,污染或超标耕地主要分布在湘鄂皖赣区、闽粤琼区和西南区。江西省贵溪冶炼厂周边土壤受重金属污染严重,大片农田土壤中Cu和Cd含量严重超标,对周边群众健康产生严重威胁,因此亟需对污染土壤进行修复^[1]。稳定化方法采用向土壤中添加钝化材料,使重金属向低溶解、被固定的低毒形态转化,达到降低污染土壤重金属生物有效性和环境风险的目的,是当前治理我国重金属污染耕地较好的方法之一^[2-4]。如黎大荣等^[5]

利用蚕沙、熟石灰、磷酸二氢钾3种改良剂修复污染土壤,通过吸附、沉淀等作用大幅减少土壤中有效态Pb和Cd含量。黄鸽等^[6]采用单宁酸和羟基磷灰石对沉积物中重金属进行稳定化处理,显著降低了土壤中Cu和Pb活性。当前,国内外很多学者在改良剂的筛选和研发、稳定化效果评估等方面做了

收稿日期: 2016-05-13

基金项目: 国家重点基础研究发展计划(2013CB934302); 安徽省高等学校自然科学研究项目(KJ2016A191); 安徽理工大学博士基金(11276)

① 通信作者 E-mail: cuihongbiao0554@163.com

大量研究,但对改良剂修复后土壤在不同时段内重金属活性变化情况的研究较少^[7-8]。实际上,风化、淋溶、酸雨和温度波动等均会影响重金属活性,因此研究向污染土壤添加改良材料对重金属活性的影响对于长期稳定化修复重金属污染土壤具有重要意义。

重金属污染土壤不仅对植物和土壤微生物产生毒性,还会通过皮肤接触、食物链及口部无意摄入等多种途径进入人体,影响人体健康^[9]。很多学者利用体内评估(in vitro)法模拟人体胃肠环境,利用生物可给性进行人体健康风险评估^[10]。生物可给性指进入人体消化系统的重金属可以被胃肠道溶解的部分,这是重金属进入人体最主要的方式^[11]。目前,关于农田重金属污染土壤稳定化修复对人体的健康风险评估尚鲜见报道。

贵溪冶炼厂是国内规模最大、技术最先进的炼铜工厂之一。由于早期技术上的限制,冶炼过程中所产生的“三废”经过多年的排放、累积,造成企业

周边土壤不同程度的污染。周静等^[12]采用稳定化和植物修复方法对周边污染土壤进行修复,并取得了较好效果。但是,这些研究仅考虑到土壤重金属活性的变化情况,未对修复后土壤进行健康风险评估。由于贵溪冶炼厂周边土壤很少种植农作物,食物链摄入重金属不是影响人体健康的主要途径。因此,笔者采用一次性添加木炭、磷灰石、石灰的方式,毒性特征浸出程序(toxicity characteristic leaching procedure, TCLP)和CaCl₂浸提方法研究贵溪冶炼厂周边土壤修复后不同时段内重金属活性变化,并通过模拟人体胃液环境计算重金属生物可给性,对周边居民进行健康风险评估,研究结果将为重金属污染土壤的长期稳定化修复风险管控提供理论指导。

1 材料与方法

1.1 供试材料

供试改良剂基本理化性质及产地见表1。

表1 改良剂基本理化性质

Table 1 Basic physical-chemical properties of amendments

改良剂	产地	粒径/ mm	比表面积/ (m ² ·g ⁻¹)	pH 值	w(Cu) / (mg·kg ⁻¹)	w(Cd) / (mg·kg ⁻¹)
木炭	上海海诺炭业有限公司	0.80	1 155	9.96		
石灰	江西鹰潭建材大市场	0.16		12.20	1.36	0.87
磷灰石	湖北南漳县鑫泰磷化工厂	0.25		8.40	9.54	1.18

原始污染土壤 pH 值为 4.42, 阳离子交换量(CEC)为 7.29 cmol·kg⁻¹, w(有机质)为 31.3 mg·kg⁻¹, w(速效氮)、w(速效磷)和 w(速效钾)分别为 149、53.1 和 68 mg·kg⁻¹, w(全铜)和 w(全镉)分别为 682 和 0.98 mg·kg⁻¹。

1.2 试验设计

试验采用随机区组设计,共计 4 个处理,3 次重复,分别为(1)对照;(2)石灰处理(4.45 t·hm⁻²)^[13];(3)磷灰石处理(22.3 t·hm⁻²)^[14];(4)木炭处理(66.9 t·hm⁻²)^[14]。于 2009 年 11 月开始试验,采用人工翻耕、耙匀,反复 2 次,使改良剂与 0~17 cm 表层土壤充分混匀。每个小区长 3 m,宽 2 m,各小区间田埂采用防渗聚乙烯塑料薄膜(30 cm 高)包裹,防止因雨水径流影响试验结果。

1.3 试验方法

采集贵溪冶炼厂附近经改良剂修复后的 2010 和 2013 年 0~17 cm 表层土壤,每个处理组取 3 个样,共 24 个土样。土壤经自然风干,磨细,过 1.7 和 0.15 mm 孔径尼龙筛待用。土壤 pH 值(m(水):m(土)=2.5:1)用 pH 计测定^[15]。

根据土壤酸碱度和缓冲量的不同配制 2 种提取剂,吸取 5.7 mL 冰乙酸于 1 L 容量瓶中,加入 64.3 mL 1 mol·L⁻¹ NaOH 溶液后定容,使 pH 值为 4.93±0.05。TCLP 提取过程:称量 1.5 g 土样,加入 30 mL 提取剂,在常温下按 150 r·min⁻¹ 振荡 18 h,离心 5 min(离心半径为 13.5 cm)后过滤,滤液中加 1 滴浓硝酸酸化待测。

CaCl₂ 浸提过程:土壤风干过 2 mm 孔径筛,称取 5 g 放入 50 mL 离心管中,加入 25 mL 0.01 mol·L⁻¹ CaCl₂ 提取剂,在室温下以 120 r·min⁻¹ 振荡 2 h,离心 5 min(离心半径为 13.5 cm)后过滤,滤液中加 1 滴浓硝酸酸化待测。

in vitro 法模拟胃阶段:配制模拟胃液 1.00 L,内含 0.15 mol·L⁻¹ NaCl(8.775 g),加入柠檬酸 0.5 g、苹果酸 0.5 g、乳酸 0.42 mL、醋酸 0.5 mL 和胃蛋白酶 1.25 g,用 12.00 mol·L⁻¹ HCl 将 pH 值调到 1.50。将 50 mL 模拟胃液及 0.5 g 过 0.25 mm 孔径筛的土壤样品混合于离心管中。然后置于 37 °C 恒温水浴中,按 100 r·min⁻¹ 振荡,每 20 min 调节溶液 pH 值到 1.5,1 h 后吸取 10.00 mL 反应液到离心管

中,离心 5 min(离心半径为 13.5 cm),过 0.45 μm 孔径滤膜,4 ℃ 条件下保存,采用原子吸收(或石墨炉)分光光度计测定滤液中 Cu 和 Cd 含量^[16]。

土壤重金属全量采用 HF-HNO₃-HClO₄ 消煮法^[17]测定,重金属 Cu 和 Cd 全量及有效态含量采用原子吸收(石墨炉)分光光度计法测定。

1.4 人体健康评估方法

通过体外模拟试验计算生物可给性(bioaccessibility, A_B),人体胃阶段的重金属生物可给性通过下式计算:

$$A_B = (C_H \times V) / (M \times T) \times 100\% \quad (1)$$

式(1)中,A_B为土壤重金属生物可给性,%;C_H为人体胃阶段反应液中可溶态重金属含量,mg·L⁻¹;V为反应液体积,L;M为称取的土壤质量,kg;T为土壤重金属含量,mg·kg⁻¹。

利用风险系数对人体健康潜在风险进行评估,计算公式如下:

$$Q_H = I_{CD} \times A_B / R_{ID_0} \quad (2)$$

口部无意摄入途径下的重金属日摄入量用下式计算:

$$I_{CD} = \frac{C \times E_F \times E_D \times I_R}{W_{AB} \times T_A \times 365} \quad (3)$$

式(2)~(3)中,Q_H为风险系数,当Q_H<1时,不存在非致癌影响,当Q_H≥1时,则存在潜在非致癌影响,且Q_H值越大,潜在的人体健康风险越大;I_{CD}为口部

无意摄入途径下单位体重单位时间的重金属日摄入量,mg·kg⁻¹·d⁻¹;A_B为土壤重金属生物可给性,%;R_{ID₀}为重金属经口毒性参考剂量,Cu和Cd分别为0.04和0.001 mg·kg⁻¹·d⁻¹^[18];I_R为摄入速率,成人和儿童分别取100和200 mg·d⁻¹;C为土壤重金属暴露含量,mg·kg⁻¹;E_F为暴露频率,成人和儿童均取180 d·a⁻¹;E_D为暴露年限,成人和儿童分别取30和6 a;W_{AB}为人体体重,成人和儿童分别取60和16 kg;T_A为平均作用时间,成人和儿童分别取10 950和2 190 d。

1.5 数据处理

采用 Excel 2010 和 SPSS 19.0 软件进行数据分析与统计。

2 结果与讨论

2.1 重金属活性变化

2.1.1 土壤基本理化性质

表2显示了2010年和2013年3种改良剂修复后土壤的基本理化性质。与对照相比,添加改良剂后土壤pH值显著提高,如2010年磷灰石、石灰、木炭处理组分别增加1.14、1.3和0.48。另外,改良剂处理后交换性酸和交换性铝含量显著降低,但两者均随时间推移逐渐增加,如2013年木炭处理交换性酸含量比2010年增加1.31 cmol·kg⁻¹,石灰处理增加0.79 cmol·kg⁻¹。

表2 土壤及改良剂的基本理化性质^[19]

Table 2 Basic physical-chemical properties of the soil

年份	处理	pH 值	w(有机碳) / (g·kg ⁻¹)	CEC / (cmol·kg ⁻¹)	交换性酸含量 / (cmol·kg ⁻¹)
2010	对照	4.41±0.08 ^{a*}	18.20±0.87 ^{a*}	7.73±0.31 ^a	2.10±0.16 ^{a*}
	磷灰石	5.55±0.13 ^{a*}	18.40±0.95 ^a	7.87±0.20 ^a	0.58±0.10 ^c
	石灰	5.71±0.30 ^{a*}	18.30±0.51 ^{a*}	8.06±0.53 ^a	0.45±0.95 ^{a*}
	木炭	4.89±0.05 ^{b*}	19.40±1.89 ^a	7.77±0.24 ^a	1.06±0.90 ^{b*}
2013	对照	3.96±0.06 ^{d*}	14.50±2.53 ^{b*}	7.30±0.12 ^a	3.63±0.18 ^{a*}
	磷灰石	5.00±0.06 ^{a*}	16.80±0.72 ^{ab}	7.47±0.51 ^a	0.85±0.19 ^c
	石灰	4.66±0.04 ^{b*}	15.10±1.22 ^{b*}	7.30±0.06 ^a	1.73±0.81 ^{bc*}
	木炭	4.33±0.12 ^{c*}	19.70±1.86 ^a	7.61±0.32 ^a	2.37±0.20 ^{b*}
年份	处理	交换性铝含量 / (cmol·kg ⁻¹)	交换性钙含量 / (cmol·kg ⁻¹)	w(全Cu) / (mg·kg ⁻¹)	w(全Cd) / (μg·kg ⁻¹)
2010	对照	1.59±0.12 ^{a*}	1.21±0.08 ^c	696±35 ^a	1 047±62 ^{a*}
	磷灰石	0.43±0.13 ^c	3.85±0.27 ^a	712±57 ^a	1 124±46 ^{a*}
	石灰	0.39±0.02 ^{c*}	3.38±0.54 ^{ab}	718±40 ^a	1 105±34 ^{a*}
	木炭	0.89±0.10 ^{b*}	2.85±0.08 ^b	708±25 ^a	1 119±78 ^{a*}
2013	对照	3.02±0.27 ^{a*}	1.18±0.04 ^b	713±42 ^a	1 164±88 ^{c*}
	磷灰石	0.52±0.14 ^c	3.62±0.39 ^a	756±55 ^a	1 395±73 ^{a*}
	石灰	1.18±0.30 ^{bc*}	3.16±1.27 ^a	768±66 ^a	1 359±72 ^{ab*}
	木炭	1.85±0.20 ^{b*}	2.72±0.46 ^{ab}	744±39 ^a	1 254±80 ^{bc*}

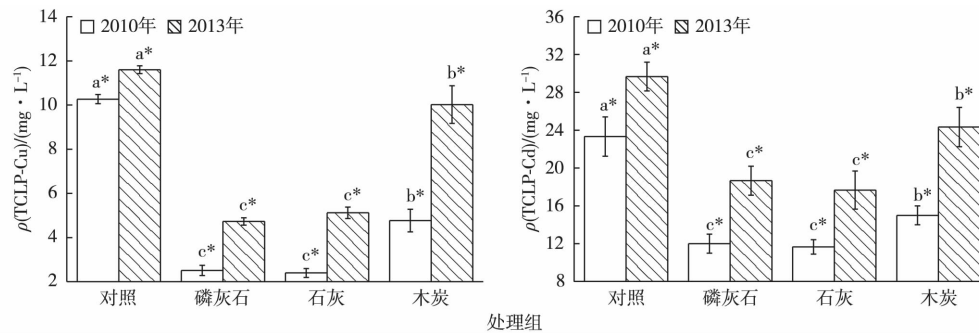
同一列数据后英文小写字母不同表示同一年度不同处理组间某指标差异显著(P<0.05),*表示同一处理组不同年度间某指标差异显著(P<0.05)。

改良剂的添加增加了土壤 pH 值, 主要是因为石灰和磷灰石是碱性物质, 其 CaCO_3 含量高, 对提高土壤 pH 值有较大贡献^[7]。但是, 2013 年土壤 pH 值较 2010 年有所降低, 这主要是由于该区域处于酸沉降区域, 冶炼厂和肥料厂排放出大量酸性气体^[20]。与对照相比, 改良剂处理后均不同程度增加了土壤 Cu 和 Cd 全量, 这可能是由于各处理间重金属输入总量一致, 且改良剂带入土壤的重金属及各处理植物输出的重金属对土壤重金属总量增加的贡献较小, 因此, 推测是由于改良剂的施用增加了表层土壤对重金属的吸附和固定能力, 进而减少了

通过径流和向下淋溶途径的重金属输出^[21]。

2.1.2 土壤重金属可浸出态和有效态

由图 1 可知, 土壤 TCLP 浸出态 Cd 的含量小于美国 EPA 规定的标准值^[22]。添加木炭与磷灰石、石灰后显著降低了 TCLP 浸出态 Cu 和 Cd 含量 ($P < 0.05$), 且 2013 年各处理组 TCLP 浸出态 Cu 和 Cd 含量较 2010 年显著增加 ($P < 0.05$)。这可能是由于江西鹰潭处于酸雨沉降区^[20], 土壤 pH 值明显降低, 导致土壤中 Cu 和 Cd 的可浸出性随时间推移显著增加。



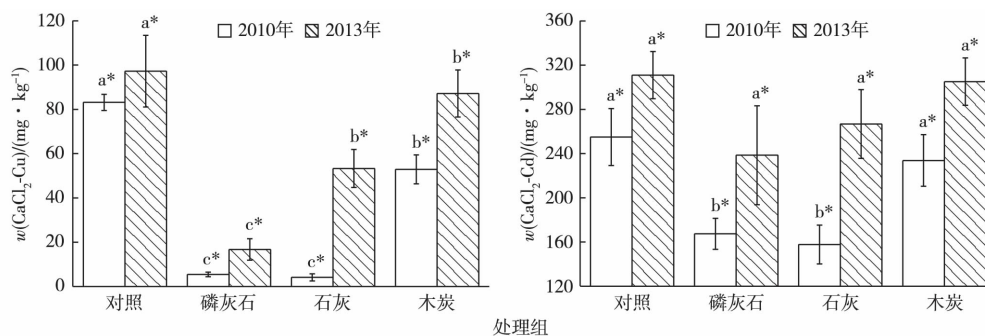
直方柱上方英文小写字母不同表示同一年度不同处理组间某指标差异显著 ($P < 0.05$), * 表示同一处理组不同年度间某指标差异显著 ($P < 0.05$)。

图 1 土壤 TCLP 浸提态重金属含量

Fig. 1 The contents of heavy metals extracted by TCLP

CaCl_2 提取的重金属对土壤微生物及植物根系具有较好的生物有效性, 能更好地评价重金属毒性^[23]。如图 2 所示, 添加磷灰石、石灰和木炭均降低了 CaCl_2 -Cu 和 CaCl_2 -Cd 含量。2013 年磷灰石、石灰和木炭组 $w(\text{CaCl}_2\text{-Cu})$ 较 2010 年分别增加 11.3、49.2 和 34.3 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, $w(\text{CaCl}_2\text{-Cd})$ 分别增加 71.2、109.0 和 71.4 $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。磷灰石的修复效果较石灰和木炭更持久, 这可能是因为 Cu 和 Cd 与

石灰生成的碳酸盐沉淀的溶度积常数远大于与磷灰石生成的磷酸盐沉淀的溶度积常数 (25 °C 条件下 $K_{sp}(\text{CuCO}_3) = 2.34 \times 10^{-10}$, $K_{sp}(\text{CdCO}_3) = 5.2 \times 10^{-12}$; $K_{sp}[\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2] = 1.3 \times 10^{-37}$, $K_{sp}[\text{Cd}_3(\text{PO}_4)_2] = 2.5 \times 10^{-33}$), 酸缓冲能力低。另外, HAMON 等^[24]研究也表明, 磷灰石与重金属形成的磷酸盐沉淀对 pH 值的缓冲能力明显强于石灰与重金属形成的碳酸盐沉淀, 因而更能持久稳定 Cu 和 Cd。



直方柱上方英文小写字母不同表示同一年度不同处理组间某指标差异显著 ($P < 0.05$), * 表示同一处理组不同年度间某指标差异显著 ($P < 0.05$)。

图 2 土壤 CaCl_2 浸提态重金属含量

Fig. 2 The contents of heavy metals extracted by CaCl_2

随着时间推移,由于土壤理化性质的变化,改良剂的修复效果会逐渐降低,原本被改良剂固定的重金属或者土壤中的非活性态重金属又重新释放出来,这可能是由于酸沉降的影响^[20],降低了土壤pH值,减弱了土壤矿物对重金属的吸附能力^[7]。章明奎等^[7]通过6a的模拟试验也发现改良剂对重金属的稳定化效果随着时间的推移逐渐降低。笔者研究结果与之相同。

2.2 人体健康风险评估

2.2.1 土壤重金属生物可给性及人体健康风险评估

表3为不同年限土壤重金属的生物可给性及风险系数。2010年,经磷灰石、石灰和木炭修复后土

壤Cu的生物可给性较对照分别降低28.6%、23.1%和13.9%,Cd生物可给性分别降低21.7%、22.1%和17.5%。2013年磷灰石、石灰组Cu生物可给性分别较2010年增加14.7%和12.2%,但不同处理组Cd的生物可给性年度间差异不显著。2010年对照、石灰和木炭处理组Cu的生物可给性分别比Cd高17.1%、16.8%和20.7%,2013年高18.1%、21.2%和17.0%。除2010年磷灰石处理组外,其他各组Cu和Cd生物可给性之间均存在显著差异($P < 0.05$)。人体胃液更容易溶解并吸收Cu,这可能与重金属本身性质及在土壤中存在的主要形态有关^[18]。

表3 土壤重金属生物可给性及风险系数

Table 3 The bioaccessibility of heavy metals and human health assessment

年份	处理	生物可给性/ %		日均Cu摄入量/ ($10^{-4} \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$)		日均Cd摄入量/ ($10^{-6} \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$)	
		Cu	Cd	成人	儿童	成人	儿童
2010	对照	87.8±7.3 ^a	70.7±9.7 ^a	9.8±0.5 ^a	23±0.1 ^a	1.5±0.1 ^a	3.4±0.2 ^a
	磷灰石	59.2±3.5 ^{c*}	49.0±3.6 ^b	10.0±0.8 ^a	23±0.2 ^a	1.6±0.1 ^a	3.7±0.2 ^a
	石灰	64.7±5.1 ^{c*}	47.9±3.9 ^b	10.1±0.6 ^a	24±0.1 ^a	1.6±0.0 ^a	3.6±0.1 ^a
	木炭	73.9±5.7 ^b	53.2±4.4 ^{ab}	10.0±0.4 ^a	23±0.1 ^a	1.6±0.1 ^a	3.7±0.3 ^a
2013	对照	89.7±5.5 ^a	71.6±8.5 ^a	10.0±0.6 ^a	23±0.1 ^a	1.6±0.1 ^a	3.8±0.3 ^a
	磷灰石	73.9±1.4 ^{b*}	52.5±4.8 ^a	10.6±0.8 ^a	25±0.2 ^a	2.0±0.1 ^a	4.6±0.2 ^a
	石灰	76.9±6.1 ^{b*}	55.7±6.6 ^a	10.8±0.9 ^a	25±0.2 ^a	1.9±0.1 ^{ab}	4.5±0.2 ^{ab}
	木炭	81.1±9.2 ^{ab}	64.1±7.9 ^a	10.5±0.5 ^a	24±0.1 ^a	1.8±0.1 ^{bc}	4.1±0.3 ^a

年份	处理	Cu 风险系数/ 10^{-2}		Cd 风险系数/ 10^{-4}	
		成人	儿童	成人	儿童
2010	对照	2.1±0.1 ^a	5.0±0.2 ^a	10.4±1.2 ^a	24±0.3 ^a
	磷灰石	1.5±0.1 ^c	3.5±0.1 ^c	7.8±0.7 ^{ab}	18±0.2 ^{ab}
	石灰	1.6±0.2 ^{bc}	3.8±0.5 ^{bc}	7.5±1.4 ^b	17±0.3 ^b
	木炭	1.8±0.2 ^b	4.3±0.5 ^b	8.3±1.8 ^{ab}	19±0.4 ^{ab}
2013	对照	2.3±0.3 ^a	5.3±0.6 ^a	1.2±0.1 ^a	27±0.2 ^a
	磷灰石	2.0±0.2 ^a	4.6±0.4 ^a	1.0±0.3 ^a	24±0.7 ^a
	石灰	2.1±0.1 ^a	4.8±0.3 ^a	1.1±0.1 ^a	25±0.2 ^a
	木炭	2.1±0.3 ^a	5.0±0.7 ^a	1.1±0.1 ^a	26±0.2 ^a

同一列数据后英文小写字母不同表示同一年度不同处理组间某指标差异显著($P < 0.05$), * 表示同一处理组不同年度间某指标差异显著($P < 0.05$)。

依据重金属生物可给性,对冶炼厂周边居民口部无意摄入重金属量进行风险评估。对成人和儿童而言,Cu和Cd的风险系数均小于1,不会带来健康风险。但值得注意的是儿童口部无意摄入2种重金属的风险系数均大于成人,说明该摄入途径下儿童存在更大的健康风险,这与WEI等^[25]的研究结果相一致。朱宇恩等^[26]以北京城郊污灌区24块代表性小麦样地为研究对象,探讨了土壤中多种重金属对人体健康的影响,Cu和Cd对成人的健康风险

系数分别为0.33和0.09,对儿童的系数为0.36和0.09,比笔者研究的风险系数约高2个数量级。这可能是由于不同城市、不同地区土壤性质差异及污染物来源不同等导致。另外,笔者研究中成人和儿童Cu的风险系数均大于Cd,说明Cu潜在风险更大。与此相似,REN等^[27]采集了中国一些老工业区土样,发现重金属Cu对成人和儿童的风险系数(0.0066和0.053)显著大于Cd对成人和儿童的风险系数(0.0037和0.03)。

2.2.2 胃液重金属含量与土壤理化性质相关性分析

表 4 显示了胃液中重金属含量与土壤 pH 值、交换性酸含量、交换性铝含量、有机碳含量以及 TCLP 和 CaCl₂ 浸提态 Cu、Cd 含量间的相关性。结果表明,胃液中重金属含量与交换性酸、铝含量均呈显著正相关,与 pH 值呈显著负相关,主要是因为土壤 pH 值高时,重金属主要以非有效态、残渣态存在,生物有效性低时,人体能吸收的量少。另外,交换性酸、铝含量与 pH 值呈极显著负相关,这主要是由于交换性酸、铝含量可用来表征土壤潜性酸度(土壤胶体吸附的可代换性 H⁺ 和 Al³⁺ 所引起的酸

度);土壤 pH 值直接反映了土壤溶液中 H⁺ 浓度,土壤 pH 值的变化直接影响交换性酸、铝含量。

人体胃液中重金属含量与 2 种不同浸提方法提取的重金属含量呈显著正相关,重金属对人体健康影响不仅与其总量相关,更大程度上取决于其在土壤中存在各种形态,有效态含量越高,人体越容易吸收重金属。相关性分析表明有效态重金属含量显著影响人体胃液重金属含量。因此,为降低土壤重金属对人体健康的不利影响,采用稳定化方法修复酸性污染土壤时宜选用能显著提高土壤 pH 值并能够持久降低土壤重金属有效活性的改良剂。

表 4 胃液重金属含量与土壤理化性质相关性

Table 4 Correlations between the contents of heavy metals in gastric solution and the physical-chemical properties of the soil

指标	胃液 <i>w</i> (Cd)	土壤 pH 值	土壤 <i>w</i> (交换性酸)	土壤 <i>w</i> (交换性铝)	土壤 <i>w</i> (有机碳)	土壤 <i>w</i> (TCLP-Cu)	土壤 <i>w</i> (TCLP-Cd)	土壤 <i>w</i> (CaCl ₂ -Cu)	土壤 <i>w</i> (CaCl ₂ -Cd)
胃液 <i>w</i> (Cu)	0.974**	-0.984**	0.958**	0.935**	-0.359	0.895**	0.986**	0.939**	0.957**
胃液 <i>w</i> (Cd)		-0.988**	0.922**	0.894**	-0.292	0.840**	0.922**	0.964**	0.984**
土壤 pH 值			-0.941**	-0.913**	0.369	-0.861**	-0.948**	-0.959**	-0.969**
土壤 <i>w</i> (交换性酸)				0.994**	-0.462	0.981**	0.952**	0.922**	0.885**
土壤 <i>w</i> (交换性铝)					-0.429	0.992**	0.934**	0.910**	0.848**
土壤 <i>w</i> (有机碳)						-0.460	-0.395	-0.184	-0.352
土壤 <i>w</i> (TCLP-Cu)							0.905**	0.863**	-0.791*
土壤 <i>w</i> (TCLP-Cd)								0.891**	0.906**
土壤 <i>w</i> (CaCl ₂ -Cu)									0.901**

* 表示 $P < 0.05$, ** 表示 $P < 0.01$ 。

3 结论

添加磷灰石等改良剂 1 a 后土壤 pH 值显著增加,土壤交换性酸、铝含量降低。改良剂的应用显著降低了土壤中 Cu 和 Cd 的可浸出态、有效态含量和生物可给性,且随时间推移呈增加趋势。相关性分析表明,土壤 pH 值、交换性酸和铝含量、有效态和可浸出性 Cu 和 Cd 含量是影响胃液中 Cu 和 Cd 含量的主要因素。尽管改良剂的修复效果随时间推移持续降低,但磷灰石在降低 Cu 和 Cd 的可浸出性、有效态和生物可给性方面较石灰和木炭更具有持久性。

参考文献:

[1] 杨月. 贵溪冶炼厂生产区域空气污染指数评价[J]. 铜业工程, 2011(4): 41-42. [YANG Yue. Evaluation on Air Pollution Index of Guixi Smelter Production Area [J]. Copper Engineering, 2011(4): 41-42.]

[2] MARQUES A P G C, RANGEL A O S S, CASTRO P M L. Remediation of Heavy Metal Contaminated Soils: An Overview of Site Remediation Techniques [J]. Critical Reviews in Environmental

Science and Technology, 2011, 41(10): 879-914.

[3] 李剑睿, 徐应明, 林大松, 等. 农田重金属污染原位钝化修复研究进展[J]. 生态环境学报, 2014, 23(4): 721-728. [LI Jian-rui, XU Ying-ming, LIN Da-song, et al. In Situ Immobilization Remediation of Heavy Metals in Contaminated Soils: A Review [J]. Ecology and Environmental Sciences, 2014, 23(4): 721-728.]

[4] 骆永明, 章海波, 涂晨, 等. 中国土壤环境与污染修复发展现状与展望[J]. 中国科学院院刊, 2015(30): 115-124. [LUO Yong-ming, ZHANG Hai-bo, TU Chen, et al. Soil Environment and Pollution Remediation in China: Current Status and Prospectives Research Development [J]. Bulletin of the Chinese Academy of Sciences, 2015(30): 115-124.]

[5] 黎大荣, 吴丽香, 宁晓君, 等. 不同钝化剂对土壤有效态铅和镉含量的影响[J]. 环境保护科学, 2013, 39(3): 46-49. [LI Da-rong, WU Li-xiang, NING Xiao-jun, et al. Effects of Different Passivating Agents on Contents of Available Lead and Cadmium in Soil [J]. Environmental Protection Science, 2013, 39(3): 46-49.]

[6] 黄鸽, 姜霞, 完颜华, 等. 不同稳定剂对污染沉积物中重金属的稳定效果[J]. 环境科学研究, 2012, 25(5): 563-567. [HUANG Ge, JIANG Xia, WAN Yan-hua, et al. Effects of Different Materials on the Stabilization of Heavy Metals in Sediments [J]. Research of Environmental Sciences, 2012, 25(5): 563-567.]

[7] 章明奎, 唐红娟, 常跃畅. 不同改良剂降低矿区土壤水溶态重金属的效果及其长效性[J]. 水土保持学报, 2012, 26(5): 144-

148. [ZHANG Ming-kui, TANG Hong-juan, CHANG Yue-chang. Long-Term Effects of Different Amendments on Reduction of Water Soluble Heavy Metals in a Mine Contaminated Soil [J]. Journal of Soil and Water Conservation, 2012, 26(5) : 144-148.]
- [8] 罗惠莉, 黄圣生, 罗琳, 等. 赤泥基颗粒对铅污染土壤的原位稳定化修复[J]. 中南大学学报(自然科学版), 2011, 42(6) : 1819-1824. [LUO Hui-li, HUANG Sheng-sheng, LUO Lin, *et al.* In-Situ Stabilization Remediation of Lead Contaminated Soil by Application of Red Mud Based Particles [J]. Journal of Central South University (Science and Technology), 2011, 42(6) : 1819-1824.]
- [9] IZQUIERDO M, DE M E, ORTEGA M F, *et al.* Bioaccessibility of Metals and Human Health Risk Assessment in Community Urban Gardens [J]. Chemosphere, 2015, 135: 312-318.
- [10] 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.
- [11] 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估[J]. 生态毒理学报, 2014, 9(4) : 670-677. [YIN Nai-yi, LUO Fei, ZHANG Zhen-nan, *et al.* Bioaccessibility of Soil Copper and Its Health Risk Assessment [J]. Asian Journal of Ecotoxicology, 2014, 9(4) : 670-677.]
- [12] 周静, 崔红标. 规模化治理土壤重金属污染技术工程应用与展望: 以江铜贵冶周边区域九牛岗土壤修复示范工程为例[J]. 中国科学院院刊, 2014, 29(3) : 336-343. [ZHOU Jing, CUI Hong-biao. Engineering and Prospect for Remediating Large-Scale Arable Land Contaminated by Heavy Metals With "Demonstration Project Pollution of Soil Remediation on the Periphery of Guixi Smelter" as Example [J]. Bulletin of Chinese Academy of Sciences, 2014, 29(3) : 336-343.]
- [13] LI Ping, WANG Xing-xiang, ZHANG Tao-lin, *et al.* Distribution and Accumulation of Copper and Cadmium in Soil-Rice System as Affected by Soil Amendments [J]. Water, Air, and Soil Pollution, 2009, 196(1) : 29-40.
- [14] 梁家妮. 土壤重金属 Cu、Cd 和 F 复合污染评价及修复技术探讨[D]. 合肥: 安徽农业大学, 2009. [LIANG Jia-ni. Assessment and Remediation Technology Research on Soil Polluted by Cu, Cd and F [D]. Hefei: Anhui Agricultural University, 2009.]
- [15] 鲍士旦. 土壤农化分析[M]. 2版. 北京: 中国农业出版社, 2000: 12-212. [BAO Shi-dan. Agrochemical Analysis for Soil [M]. 2nd ed. Beijing: China Agriculture Press, 2000: 12-212.]
- [16] 郑顺安, 王飞, 李晓华, 等. 应用 in vitro 法评估土壤性质对土壤中 Pb 的生物可给性的影响[J]. 环境科学研究, 2013, 26(8) : 851-857. [ZHEN Shun-an, WANG Fei, LI Xiao-hua, *et al.* Application of in Vitro Digestion Approach for Estimating Lead Bioaccessibility in Contaminated Soils: Influence of Soil Properties [J]. Research of Environmental Sciences, 2013, 26(8) : 851-857.]
- [17] 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: 412-420. [LU Ru-kun. Analytical Methods for Soil and Agro-Chemistry [M]. Beijing: China Agriculture Scienc Press, 2000: 412-420.]
- [18] 李继宁, 魏源, 赵龙, 等. 镉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) : 412-420. [LI Ji-ning, WEI Yuan, ZHAO Long, *et al.* Bioaccessibility and Human Health Risk Assessment of Heavy Metals in Soils of Antimony Mine Area [J]. Journal of Environmental Engineering Technology, 2014, 4(5) : 412-420.]
- [19] 崔红标, 范玉超, 周静, 等. 改良剂对土壤铜镉有效性和微生物群落结构的影响[J]. 中国环境科学, 2016, 36(1) : 197-205. [CUI Hong-biao, FAN Yu-chao, ZHOU Jing, *et al.* Availability of Soil Cu and Cd and Microbial Community Structure as Affected by Applications of Amendments [J]. China Environmental Science, 2016, 36(1) : 197-205.]
- [20] CUI Jian, ZHOU Jing, PENG Ying, *et al.* Atmospheric Wet Deposition of Nitrogen and Sulfur to a Typical Red Soil Agroecosystem in Southeast China During the Ten-Year Monsoon Seasons (2003—2012) [J]. Atmospheric Environment, 2014, 82: 121-129.
- [21] CUI Hong-biao, ZHOU Jing, SI You-bin, *et al.* Immobilization of Cu and Cd in a Contaminated Soil: One-and Four-Year Field Effects [J]. Journal of Soils and Sediments, 2014, 14(8) : 1397-1406.
- [22] YU Bin-bin, WANG Yu, ZHOU Qi-xing. Human Health Risk Assessment Based on Toxicity Characteristic Leaching Procedure and Simple Bioaccessibility Extraction Test of Toxic Metals in Urban Street Dust of Tianjin, China [J]. Plos One, 2014, 9(3) : e92459.
- [23] 钱海燕, 王兴祥, 黄国勤, 等. 钙镁磷肥和石灰对受 Cu Zn 污染的菜园土壤的改良作用[J]. 农业环境科学学报, 2007, 26(1) : 235-239. [QIAN Hai-yan, WANG Xing-xiang, HUANG Guo-qin, *et al.* Melioration Effect of Calcium Magnesium Phosphate and Calcareousness on Vegetable Garden Soil Polluted by Cu and Zn [J]. Journal of Agro-Environment Science, 2007, 26(1) : 235-239.]
- [24] HAMON R E, MCLAUGHLIN M J, COZENS G. Mechanisms of Attenuation of Metal Availability in Situ Remediation Treatments [J]. Environmental Science and Technology, 2002, 36(18) : 3991-3996.
- [25] WEI Xin, GAO Bo, WANG Peng, *et al.* Pollution Characteristics and Health Risk Assessment of Heavy Metals in Street Dusts From Different Functional Areas in Beijing, China [J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2015, 112: 186-192.
- [26] 朱宇恩, 赵焯, 李强, 等. 北京城郊沟灌土壤-小麦(*Triticum aestivum*) 体系重金属潜在健康风险评估[J]. 农业环境科学学报, 2011, 30(2) : 263-270. [ZHU Yu-en, ZHAO Ye, LI Qiang, *et al.* Potential Influences of Heavy Metal in " Soil-Wheat(*Triticum aestivum*) " System on Human Health: A Case Study of Sewage Irrigation Area in Beijing, China [J]. Journal of Agro-Environment Science, 2011, 30(2) : 263-270.]
- [27] REN Wan-xia, GENG Yong, MA Zhi-xiao, *et al.* Reconsidering Brownfield Redevelopment Strategy in China's Old Industrial Zone: A Health Risk Assessment of Heavy Metal Contamination [J]. Environmental Science and Pollution Research, 2015, 22(4) : 2765-2775.

作者简介: 苏彬彬(1990—), 女, 安徽枞阳人, 硕士生, 主要研究土壤重金属污染稳定化修复及人体健康风险评估。E-mail: 952039464@qq.com

(责任编辑: 陈 昕)