

DOI: 10.11766/trxb202107200287

保欣晨, 马骄阳, 徐武美, 王豪吉, 王成尘, 向萍. 西南某矿区土壤重金属的人体生物有效性及健康风险评估[J]. 土壤学报, 2023, 60 (2): 458–468.

BAO Xincheng, MA Jiaoyang, XU Wumei, WANG Haoji, WANG Chengchen, XIANG Ping. Human Bioavailability and Health Risk Assessment of Heavy Metals in Soils from a Mining Area of Southwest China[J]. Acta Pedologica Sinica, 2023, 60 (2): 458–468.

## 西南某矿区土壤重金属的人体生物有效性及健康风险评估\*

保欣晨<sup>1</sup>, 马骄阳<sup>1</sup>, 徐武美<sup>2</sup>, 王豪吉<sup>2</sup>, 王成尘<sup>1</sup>, 向萍<sup>1†</sup>

(1. 西南林业大学生态与环境学院/环境修复与健康研究院, 昆明 650224; 2. 云南师范大学能源与环境科学学院, 昆明 650500)

**摘要:** 利用生物可给性修正后土壤重金属经口摄入的人体健康风险值也可能被高估, 而应用体内实际摄入量(生物有效性)作为健康风险评价指标将更为准确, 但是基于生物有效性的矿区土壤重金属污染健康风险评估报道较少。以云南文山某矿区为研究对象, 分析了 5 个土壤样点中镉(Cd)、铅(Pb)、锌(Zn)和铜(Cu)的含量, 通过体外消化法测定了 4 种重金属的生物可给性, 并结合 BALB/c 白变种实验室小鼠实验分析了重金属 Cd 的相对生物有效性(RBA), 基于此探讨该矿区土壤重金属 Cd、Pb、Zn 和 Cu 对人体产生的健康风险。结果表明, 本研究区域土壤 Cd 污染较为严重, 含量为 2.06 mg·kg<sup>-1</sup>。四种重金属的生物可给性在胃相中的范围分别为 24.29%~50.55%、7.68%~17.87%、24.61%~32.18%、7.75%~37.87%, 在肠相中分别下降至 22.78%~44.32%、1.64%~5.22%、14.10%~28.11%、8.51%~31.49%。动物实验测得的 Cd 在肝脏中 RBA 为 1.31%~48.39%, 肾脏中为 2.83%~8.58%, 肝和肾复合器官中为 4.60%~50.95%, 且肝和肾复合器官是测定 Cd-RBA 较为理想的靶器官。基于目标重金属总量、生物可给性和生物有效性对该场地土壤进行的健康风险评估发现, 利用生物可给性和生物有效性数据的人体健康风险评估显著低于基于总量的健康风险评估。综上, 基于土壤中重金属总量的健康风险可能存在高估现象, 建立基于人体生物有效性的健康风险评估方法将更为准确。

**关键词:** 土壤重金属; 体外胃肠模拟; 小鼠; 生物有效性; 健康风险评估

中图分类号: X53 文献标志码: A

## Human Bioavailability and Health Risk Assessment of Heavy Metals in Soils from a Mining Area of Southwest China

BAO Xincheng<sup>1</sup>, MA Jiaoyang<sup>1</sup>, XU Wumei<sup>2</sup>, WANG Haoji<sup>2</sup>, WANG Chengchen<sup>1</sup>, XIANG Ping<sup>1†</sup>

(1. Institute of Environmental Restoration and Human Health, School of Ecology and Environment, Southwest Forestry University, Kunming 650224, China; 2. School of Energy and Environment Science, Yunnan Normal University, Kunming 650500, China)

\* 国家重点研发计划项目(2018YFC1800504)、国家林业和草原局林草科技创新青年拔尖人才项目(2020132613)和云南省创新团队项目(202005AE160017)资助 Supported by the National Key R&D Program of China (No. 2018YFC1800504), the Scientific and Technological Innovation Top Young Talents Project of National Forestry and Grassland Administration of China (No. 2020132613) and the Innovative Research Team of Yunnan Province, China (No. 202005AE160017)

† 通讯作者 Corresponding author, E-mail: xiangping@swfu.edu.cn

作者简介: 保欣晨(1996—), 女, 云南曲靖人, 硕士研究生, 主要从事环境健康研究。E-mail: bao\_xiner0307@163.com

收稿日期: 2021-07-20; 收到修改稿日期: 2021-10-18; 网络首发日期(www.cnki.net): 2022-01-28

**Abstract:** 【 Objective 】 Ingestion of soil is a pathway of human exposure to several environmental contaminants, including several heavy metals. Risk assessment of soils has typically been performed on total concentrations of target heavy metals. However, it may overestimate the potential adverse effects. To refine exposure risk, bioaccessibility and bioavailability measurements have been employed in many studies. Bioaccessibility tests are used to measure the bioaccessible fractions of contaminants in soils while bioavailability evaluates the fraction of heavy metals that reach the systemic circulation. These tests are both considered accurate approaches to evaluate the potential health risk of contaminants. However, there are few studies on the health risk assessment of heavy metals from mining soils via bioavailability. 【 Method 】 In this study, five soil samples from the mining area of Wenshan, Yunnan Province were collected and the levels of Cd, Pb, Zn and Cu were analyzed using inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS). The bioaccessibility of Cd, Pb, Zn and Cu was detected using *in vitro* digestion method (SBRC), and the relative bioavailability (RBA) of Cd was determined by BALB/c mice models. The health risks of the four heavy metals in mining soils were assessed based on total, bioaccessible, and bioavailable data, respectively. 【 Result 】 The results showed that Cd pollution in this study area was serious, with the content being  $2.06 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ , which was 9.36 folds higher than the limit of soil background value in Yunnan. The bioaccessibility of Cd, Pb, Zn and Cu in the gastric phase was 24.29%–50.55%, 7.68%–17.87%, 24.61%–32.18%, 7.75%–37.87%, respectively, while in intestinal phase, they were 22.78%–44.32%, 1.64%–5.22%, 14.10%–28.11%, 8.51%–31.49%, respectively. As evident, the bioaccessibility of Cd was the highest among the four heavy metals. The RBA of Cd measured *in vivo* was 1.31%–48.39% in the liver, 2.83%–8.58% in the kidney, and 4.60%–50.95% in the liver and kidney. Compared with a single endpoint, Cd-RBA in the liver and kidney provided better repeatability and were ideal target organs for the determination of Cd-RBA. *In vivo-in vitro* correlation showed that the bioavailability of Cd determined by SBRC had a poor potential to predict Cd-RBA in contaminated soils from the mining area in China. Health risk assessment of the mining soil based on the target heavy metals, bioaccessibility and bioavailability revealed that the assessment using the total heavy metals had greater human health risk, while the data based on bioaccessibility and bioavailability showed a significantly reduced risk. 【 Conclusion 】 The health risks assessment based on the total heavy metals in soil may be overestimated, and the establishment of a new method based on the bioavailability data will be more accurate. Our results provide a scientific basis for the health risk assessment of contaminated soils in China.

**Key words:** Soil heavy metals; *In vitro* gastrointestinal simulation; Mice; Bioavailability; Health risk assessment

土壤作为一种特殊的环境介质，是人类生存发展的物质基础，且土壤重金属与人体健康密切相关<sup>[1-2]</sup>。据 2014 年全国土壤污染状况调查结果<sup>[3]</sup>，土壤重金属污染已成为我国污染面积最广、危害最大的环境问题之一。尤其是由矿业活动导致的土壤重金属污染及对人体产生的健康风险问题已引起了国内外研究者的广泛关注<sup>[4]</sup>。越来越多的研究者从土壤环境和健康的角度对其进行研究<sup>[5-6]</sup>。特别是对于长期在户外耕作而无有效防护措施的农民，偶然摄入（手-口活动）成为其摄入重金属的主要途径，摄入的重金属经过胃肠道消化后从基质中释放出来的部分称之为生物可给性，可由模拟胃肠消化过程的体外消化方法获得<sup>[7]</sup>，最终进入人体血液循环的部分称为生物有效性，可经动物实验获得<sup>[8]</sup>。

人体健康风险评估是以健康风险度表征，对有毒有害物质造成人体健康损害的可能性及损害程度

进行概率估算<sup>[9]</sup>。目前基于多项研究证实，土壤中并不是所有重金属均会被人体吸收，基于重金属总量进行的人体健康风险评估可能会高于其真实风险，因此生物可给性和生物有效性也逐渐成为了人体健康风险评估中的两个重要指标<sup>[10-11]</sup>。生物有效性可划分为绝对生物有效性（absolute bioavailability, ABA）和相对生物有效性（relative bioavailability, RBA）。研究<sup>[10]</sup>表明，通过生物有效性的评估来进行人体健康风险评估的计算时，直接采用 ABA 的值并非总是恰当的。例如，仅仅通过动物的 ABA 值外推至人类可能是不适用的，所以更多的时候是使用相对生物有效性来进行健康风险评估的计算<sup>[12]</sup>。生物可给性和生物有效性评估目的相同，均是通过测定土壤中所释放的重金属含量来进行人体健康风险评估。只是相对于总量，应用重金属生物可给性参数可一定程度上提高人体健康风险评估的准确性，

但仍然可能会高估人体对重金属的吸收效率,而生物有效性的评估结果将更为准确。Ruby等<sup>[13]</sup>利用动物实验测定了污染土壤中砷的生物可给性发现,体外小肠阶段消化后的砷溶出量较动物实验实际吸收量约高2%~11%。因此,以生物可给性为评估参数仍然导致健康风险评估值偏高<sup>[14]</sup>。目前,国内基于生物可给性来评估人体健康风险的报道也很多,但基于生物可给性和生物有效性相结合开展的人体健康风险评估方面的研究相对较少。

云南金属矿产资源丰富,分布广泛,向来有“有色金属王国”的美称,再加上粗放式的开采导致矿区周边的农业用地受到重金属污染相对比较严重。因此,本研究以云南文山矿区为研究对象,(1)分析该矿区所采土壤样品重金属镉(Cd)、铅(Pb)、锌(Zn)和铜(Cu)的含量;(2)采用体外胃肠模拟法(solubility bioavailability research consortium, SBRC)测定矿区土壤中Cd、Pb、Zn和Cu的生物可给性;(3)基于生物可给性,结合小鼠模型分析矿区土壤中典型重金属Cd的RBA;(4)运用健康风险评估模型分析比较基于重金属总量、生物可给性和生物有效性的参数对暴露人群进行健康风险评估。研究结果可为开展更为准确的矿区土壤重金属经口摄入途径的人体健康风险评估提供科学依据。

## 1 材料与方法

### 1.1 土壤样品采集

本研究以云南文山某矿区为研究区,根据五点采样原则,设定五个样点,每个样点同样遵循五点采样原则,将采集的五个土壤样品混合为一个样品。在有限的条件下,将实际上采集的25个土壤样品按照五点采样原则最终混合为五个土壤样品,并标号ZK1~ZK5。由于长期在户外的农民可能在耕地劳作过程中会面临较高的暴露风险,所以在采集土样时每个样点采集0~20 cm的表层土<sup>[15]</sup>,去除树根、砂石等杂物,放置牛皮纸上,室温下自然风干,过250 μm的尼龙筛,用于后续实验。

### 1.2 土壤基本理化性质的测定

土壤pH测定采用水提法(固液比1:2.5),利用pH计测定;粒径分布利用激光粒度分析仪(Mastersizer 3000,英国);土壤有机质含量测定采

用重铬酸钾—外加加热法测定;土壤重金属Cd、Pb、Zn和Cu的总量根据美国环境保护局的方法3050B(USEPA 3050B)<sup>[16]</sup>,用1:1 HNO<sub>3</sub>和30% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>消化土样,并使用电感耦合等离子体质谱(ICP-MS, ICAPQR,赛默飞世尔科技公司,美国)测定。土壤重金属Cd的形态(酸可提取态、可还原态、可氧化态、残渣态)采用BCR(European Communities Bureau of Reference)<sup>[17]</sup>连续提取法提取,利用石墨炉原子吸收光谱仪(岛津AA-7000,日本)测定。

### 1.3 土壤重金属的生物可给性测定

本实验选取体外胃肠模拟法(SBRC)测定土壤重金属的生物可给性,由两个连续阶段组成,即胃相和肠相。胃相采用1:100的固液比加入胃模拟液(甘氨酸),于37℃恒温 and 150 r·min<sup>-1</sup>转速的振荡箱里振荡1 h,期间添加HCl使pH维持在1.5左右。胃相结束后,采用NaOH调节其pH为7,并于同样的固液比添加小肠模拟液(胆汁和胰酶),同样的条件下振荡4 h。胃相和肠相分别提取结束后,于4 000 r·min<sup>-1</sup>离心并过0.45 μm滤膜,4℃保存待测定。土壤中重金属生物可给性由以下公式得出:

$$B/\% = \frac{C \times V}{M \times T} \times 100 \quad (1)$$

式中, $B$ 为土壤中重金属的生物可给性,%; $C$ 为胃或肠模拟液中重金属的浓度, $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ; $V$ 为胃肠模拟液体积,L; $M$ 为土壤质量,kg; $T$ 为土壤中重金属总含量, $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。

### 1.4 土壤Cd的相对生物有效性测定

采用体重为18~22 g左右的BALB/c雌性小鼠测定污染土壤中Cd的RBA。将小鼠置于控制光照的房间里(23±2℃,12 h/12 h光照/黑暗交替),并自由进水和鼠粮。经过7 d驯化,随机分配至鼠笼中,每笼5只。土壤以1:10的质量比掺入小鼠基础饲料中,最终添加鼠粮中Cd的浓度为0.125~0.291  $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。此外,配制了含0.005~0.5  $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$  CdCl<sub>2</sub>溶液掺入小鼠基础饲料中作为参照组,并将所有的鼠粮制作成条状并冷冻干燥。小鼠禁食过夜后,对其进行称重,并每日喂食添有CdCl<sub>2</sub>或污染土壤的鼠粮,连续暴露15 d。用未添加其他物质的鼠粮喂食小鼠作为空白对照。根据土壤中Cd的总量,设定建立剂量响应曲线所使用的浓度暴露剂量范围

为  $0.000\ 75\sim 0.075\ \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$ 。15d 暴露期后，小鼠再次禁食过夜，然后进行称重，取肝和肾作为生物靶器官测定 Cd 的相对生物有效性。取出的肝肾样品经液氮冷冻之后，快速转移至  $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$  冰箱保存，然后用冷冻干燥机冻干，使用 USEPA 3050B 方法消解，并用 ICP-MS 测定其中镉含量。

在计算土壤中 Cd-RBA 之前，首先，要建立镉在肝、肾及肝和肾复合生物器官中的积累量和暴露剂量之间的线性关系，然后用土壤镉暴露后的小鼠肝、肾及肝和肾复合器官浓度与  $\text{CdCl}_2$  暴露后对应生物标志中镉浓度的比值计算镉的相对生物有效性。公式如下：

$$\text{Cd-RBA}/\% = \frac{\text{LKF Cd}_{\text{sl}}}{\text{LKF Cd}_{\text{r}}} \times \frac{\text{Cd D}_{\text{r}}}{\text{Cd D}_{\text{s}}} \times 100 \quad (2)$$

式中，Cd-RBA 为 Cd 的相对生物有效性，%；LKF  $\text{Cd}_{\text{sl}}$  和 LKF  $\text{Cd}_{\text{r}}$  是指暴露土壤或参考物质后小鼠肝、肾及肝和肾中重金属 Cd 的含量， $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ；Cd  $\text{D}_{\text{s}}$  和 Cd  $\text{D}_{\text{r}}$  为小鼠摄入土壤和参考物质后的剂量水平， $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$ 。

### 1.5 人体健康风险评估方法

根据美国环保署的健康风险评估模型（US EPA），评估该矿区周边人群的健康风险。其中健康

风险分别考虑致癌风险和非致癌风险。先前研究<sup>[18]</sup>已指出，对于长期进行户外工作而无有效防护措施的人群（农民、矿工等），以及常在户外活动但缺乏卫生意识的儿童等而言，直接经口部摄入土壤已成为其土壤暴露的主要途径，因此，本研究以手口摄食（ADD）途径对污染土壤中重金属进行人体健康风险评估，计算土壤重金属经口摄入途径下的暴露量、非致癌风险及致癌风险。模型<sup>[19]</sup>如下：

经口摄入途径的土壤暴露剂量：

$$\text{ADD} = \frac{C_{\text{s}} \times \text{IngR} \times \text{EF} \times \text{ED} \times \text{CF}}{\text{BW} \times \text{AT}} \quad (3)$$

人体对土壤重金属的非致癌风险和致癌风险：

$$\text{HQ} = \frac{\text{ADD}}{\text{RfD}} \quad (4)$$

$$\text{CR} = \text{ADD} \times \text{SF} \quad (5)$$

式中，ADD 为经口摄入土壤的暴露量， $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{d}$ ；HQ 为经口摄入土壤途径的非致癌风险；CR 为经口摄入土壤途径的致癌风险； $C_{\text{s}}$  为土壤中重金属浓度， $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。公式中涉及的其他相关参数见表 1。

表 1 人体健康风险评估因子<sup>[19-20]</sup>

Table 1 Exposure factors of human health risk assessment<sup>[19-20]</sup>

参数 Parameters	缩写 Abbreviation	单位 Unit	成人 Adults	儿童 Children
重金属浓度 Heavy metal concentration	$C_{\text{s}}$	$\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	—	—
土壤摄入量 Soil ingestion rate	IngR	$\text{mg}\cdot\text{d}^{-1}$	100	200
暴露频率 Exposure frequency	EF	$\text{day}\cdot\text{year}^{-1}$	350	350
暴露年限 Exposure duration	ED	year	26	6
体重 Bodyweight	BW	kg	60	15
平均作用时间 Average time	AT	day	CR: $70\times 365$ HQ: $\text{ED}\times 365$	
转化因子 Conversion factor	CF	—	$1\times 10^{-6}$	
斜率因子 Slope factor	SF	$\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$	Cd: 6.1	
参考剂量 Reference dose	RfD	$\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$	Pb: 0.003 5, Cu: 0.04, Zn: 0.3	

注：CR 为致癌风险；HQ 为非致癌风险。Note: CR: Cancer risk; HQ: Hazard quotient.

### 1.6 数据统计分析与质量控制

实验过程中采用国家标准物质认证研究中心提供的标准物质（GSS-1、GSS-5）和空白来控制提取

过程中质量和精准度，Cd、Pb、Zn 和 Cu 的回收率为  $81.40\%\sim 101.03\%$ （ $n=3$ ）。实验所有数据均以平均值 $\pm$ 标准差表示，采用 Microsoft Office Excel 2010

进行数据计算, GraphPad Prism 8、OriginPro 2021 进行作图分析。

## 2 结果与讨论

### 2.1 土壤基本理化性质及重金属污染特征

表 2 列出了本研究中 5 个污染土壤的基本理化性质。该矿区土壤 pH 平均值为 6.14, 土壤酸碱度呈弱酸性; 有机质在 27.99~73.91 g·kg<sup>-1</sup> 之间, 粒径

分布主要以砂粒 (50.10%~79.71%) 为主。土壤中重金属 Cd、Pb、Zn 和 Cu 的平均浓度分别为 2.06、53.08、558.2 和 178.3 mg·kg<sup>-1</sup>, 根据云南土壤背景值<sup>[21]</sup>, 四种重金属 (Cd、Pb、Zn、Cu) 分别超过背景值的 9.36 倍、1.31 倍、6.22 倍、3.85 倍, 其中 Cd 超标最为严重, 其次是 Zn, 根据土壤环境质量农用地土壤污染风险管控标准(GB 15618-2018)<sup>[22]</sup>, Cd 和 Zn 的五个样点均超出该风险筛选值, 对当地生态以及当地居民可能存在健康风险。

表 2 土壤基本性质及重金属含量

Table 2 Soil characteristic and heavy metal concentration

土壤样点 Soil sample	pH	有机质 OM/ (g·kg <sup>-1</sup> )	粒径 Particle size/% <sup>1)</sup>			重金属总量 Heavy metal concentration/(mg·kg <sup>-1</sup> )			
			黏粒 Clay	粉粒 Silt	砂粒 Sand	Cd	Pb	Zn	Cu
ZK1	6.98	27.99	1.70	48.20	50.10	2.91	43.60	635.2	200.7
ZK2	6.07	73.91	0.00	36.37	63.63	2.06	59.55	663.5	195.3
ZK3	5.87	43.02	0.65	25.98	73.37	1.25	45.27	425.0	57.45
ZK4	6.01	66.52	0.51	19.77	79.71	1.68	56.76	635.2	271.4
ZK5	5.75	46.44	0.00	22.21	77.79	2.39	60.21	434.0	167.7
背景值 Background value	—	—	—	—	—	0.22	40.60	89.70	46.30
风险筛选值 Risk screening value (5.5<pH≤6.5)	—	—	—	—	—	0.3	90	250	100

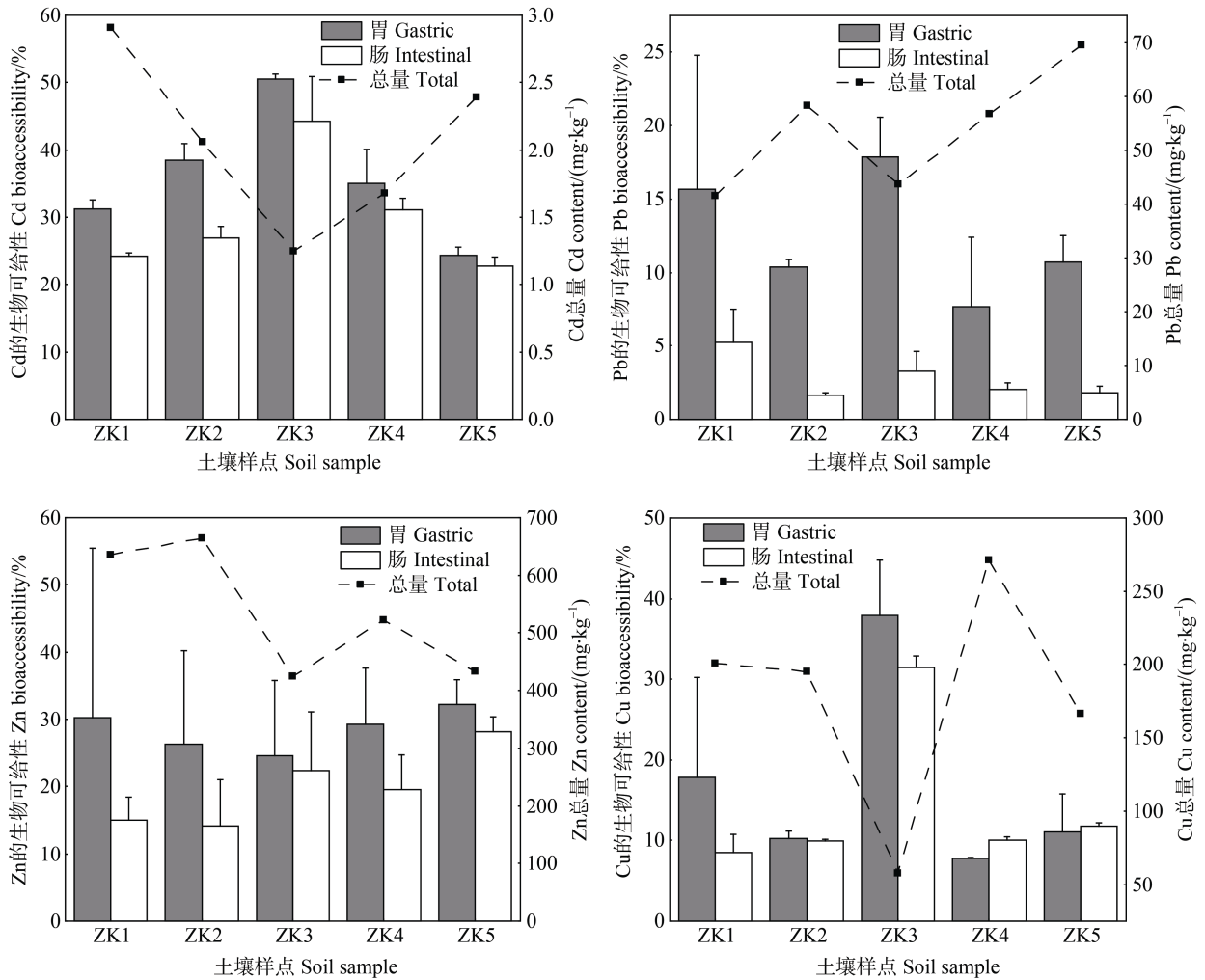
注: 1) 土壤粒径分析采用激光粒度仪测定。Note: 1) Soil particle size distribution was measured using a laser light scattering technique.

### 2.2 土壤重金属生物可给性

本研究中采用 SBRC 体外消化法测定了 5 个污染土壤中 Cd、Pb、Zn 和 Cu 的生物可给性 (图 1)。从图中可以看出, Cd、Pb、Zn、Cu 在胃阶段生物可给性分别为 24.29%~50.55%、7.68%~17.87%、24.61%~32.18%、7.75%~37.87%, 平均值呈现 Cd (35.92%)>Zn (28.51%)>Cu (17.36%)>Pb (12.47%); 小肠阶段为 22.78%~44.32%、1.64%~5.22%、14.10%~28.11%、8.51%~31.49%, 也呈现出 Cd (29.88%)>Zn (19.82%)>Cu (14.35%)>Pb (2.79%)。与预期相同, 以上四种重金属的生物可给性均小于 100%, 由此说明并非土壤全部的重金属会在胃肠液中溶解, 生物可给性与重金属总量的高低无明显关系, 也更进一步说明基于重金属总量的健康风险可能会被高估<sup>[10-11]</sup>。同时, 四种重金属中 Cd 生物可给性是最高的, 有研究指出在酸性土壤中, 重金属 Cd

的弱酸提取态和可还原态含量较高, 会导致重金属 Cd 具有较高的生物可给性<sup>[23]</sup>。本研究中, 土壤酸碱度呈酸性 (pH 5.0~6.5), 基于此采用连续提取法分析了 Cd 在土壤中的不同存在形态 (图 2), 从图 2 中可看出, Cd 的酸可提取态和可还原态占比较高 (16.32%~58.94%), 进一步解释了本研究中 Cd 生物可给性较高的原因。这与李继宁等<sup>[24]</sup>利用体外消化法 (simple bioaccessibility extraction test, SBET) 测定的矿区土壤重金属中 Cd 的生物可给性最高的结果相类似。

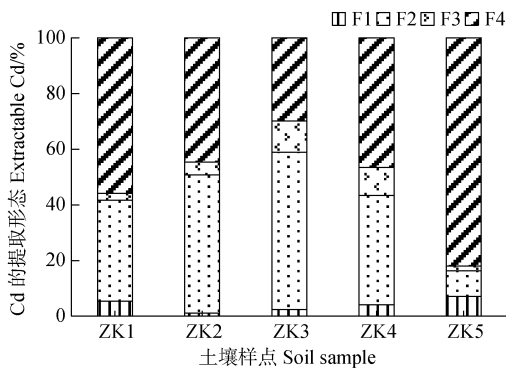
就机理而言, 除 ZK4 和 ZK5 的 Cu, 其余重金属在两个阶段中均表现为胃相高于肠相, 这是由于土壤中重金属由胃阶段进入小肠阶段后, 溶液 pH 和消化液组成发生显著变化, 其中 pH 由 1.5 上升至 7。有研究显示, 模拟胃相的强酸环境有助于破坏土壤结构, 使重金属更容易溶出; 在肠相的弱碱



注：ZK1~ZK5 代表五个土壤样品，下同。Note: ZK1-ZK5: Five soil sample, The same below.

图 1 土壤重金属胃肠阶段生物可给性

Fig. 1 Heavy metal bioaccessibility of gastric and intestinal phase



注：F1=酸可提取态；F2=可还原态；F3=可氧化态；F4=残渣态。  
Note: F1= acid extractable state; F2=reducible state; F3=oxidation state; F4=residual.

图 2 土壤重金属 Cd 的形态分布

Fig. 2 Heavy metal cadmium fractions in soils

性条件下，重金属会以沉淀的形式再次被固定，导致其生物可给性降低<sup>[25]</sup>。Li 等<sup>[26]</sup>的报道中也提到肠相的弱碱性环境会造成金属的共沉淀或再吸附，使金属在肠相中的生物可给性降低。而样点 4 和样点 5 中 Cu 胃阶段生物可给性低于肠相，在其他研究中也类似结果<sup>[27]</sup>。但对于导致该现象的原因，目前有多种说法。范婧婧<sup>[28]</sup>指出因为肠相中的胰液素包含多种蛋白质酶类，这些酶类在溶液中释放 H<sup>+</sup>使其表面带有负电性，对显正电性的 Cu<sup>2+</sup>有很强的吸附性；同时 Cu<sup>2+</sup>较其他金属离子会与蛋白质分子中的 -COOH 和 -NH<sub>2</sub> 生成配合物的稳定化能 (CFSE) 更低，因此更容易生成配合物，两种因素共同促进了 Cu<sup>2+</sup>从土壤中释放，提高了 Cu 在肠相中的生物可给性。但尹乃毅等<sup>[29]</sup>在研究铜的生物可给性中指出，

肠相高于胃相是受土壤多种影响因素 (pH、有机质、粒径、金属离子等) 共同作用的结果。

### 2.3 土壤重金属 Cd 的相对生物有效性

基于重金属 Cd 的较高生物可给性, 为了更加准确地评估土壤重金属 Cd 经口摄入所产生的健康风险, 本研究将进一步利用小鼠模型进行 15 d 稳定剂量暴露, 然后根据肝、肾及肝和肾复合生物器官中

Cd 浓度确定土壤中 Cd-RBA, 尝试开展更为准确的人体健康风险评估。在 Cd-RBA 测定之前, 使用小鼠肝、肾及肝和肾复合生物器官建立 Cd 的线性剂量响应曲线。经过 15 d 暴露后, 通过零点校正, 肝、肾及肝和肾复合器官中 Cd 浓度与 Cd 的暴露剂量高度相关 (图 3;  $R^2=0.98\sim 0.99$ ), 说明使用小鼠肝、肾及肝和肾复合生物器官均对 Cd 有良好的线性反应。

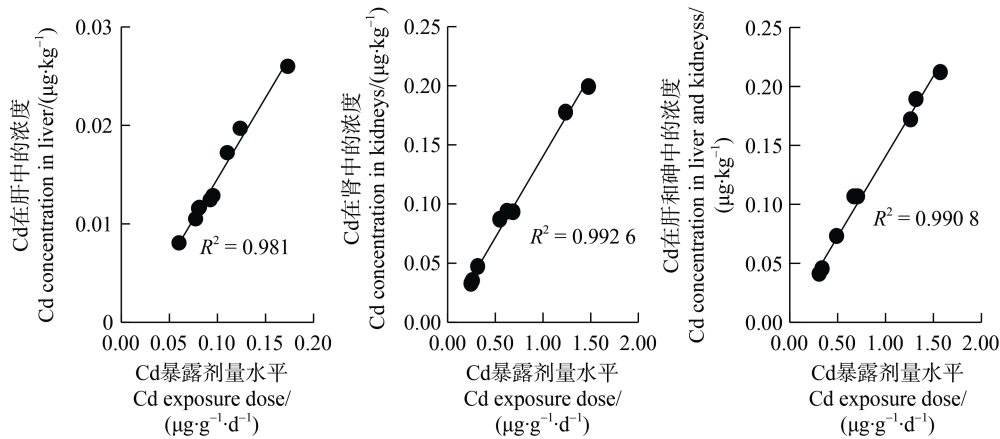


图 3 小鼠肝、肾以及肝+肾中镉的剂量响应

Fig. 3 Cumulative dose-response of Cd in the liver, kidneys and liver plus kidneys of mice

当建立 Cd 在小鼠肝、肾及肝和肾复合器官中的剂量响应曲线后, 根据式 (2) 计算出该矿区 5 个受污染土壤中 Cd-RBA。其结果如图 4 所示, 基于重金属 Cd 在肝脏中的积累量, 5 个污染土壤中的 Cd-RBA 为 1.31%~48.39%, 平均值为 12.19%; 肾脏中 RBA 为 2.83%~8.58%, 平均值为 4.60%; 肝和肾复合生物器官中 RBA 为 4.60%~50.95%, 平均值为 16.99%。由此也说明虽然基于土壤中重金属的总量分析可看出关于重金属富集的信息, 但不能说明该元素对人体健康的影响, 应用人体生物有效性

作为健康风险评价指标将更为准确。同时, 从图中可进一步看出 Cd 在小鼠肝脏和肾脏中的积累量明显不同, ZK4 在肝脏中积累最高, 而肾脏中则是 ZK2 积累最多, 而基于肝和肾复合生物器官中 Cd 的积累量消除了 Cd 在肝脏和肾脏中分布不同带来的差异, 且复合器官中的 Cd 与不同剂量的 CdCl<sub>2</sub> 之间存在强相关性 ( $R^2=0.99$ )。因此, 在未来的研究中应当考虑选取肾脏和肝脏作为复合生物器官来测定土壤中 Cd-RBA。这与 Li 等<sup>[30]</sup>的研究指出利用复合生物靶器官有利于消除用单一生物靶器官测定 Cd-RBA

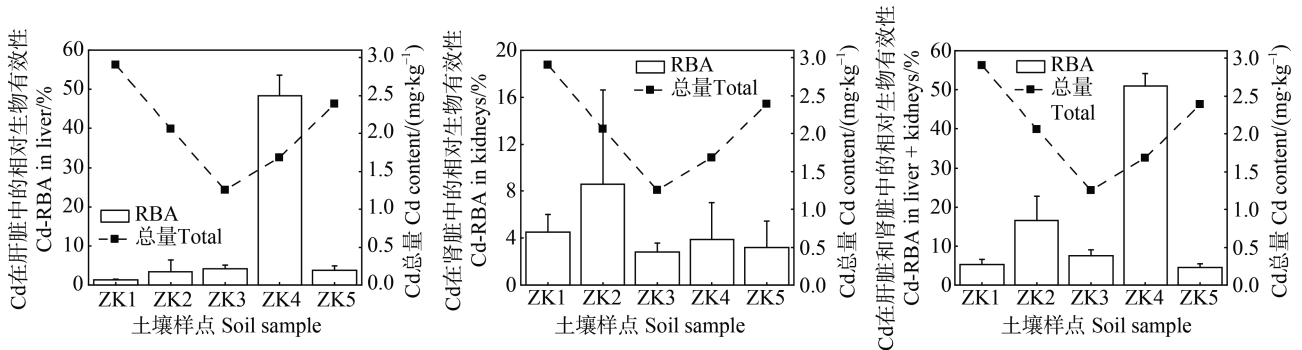


图 4 肝、肾以及肝+肾为复合生物器官测得的 Cd 相对生物有效性 (RBA)

Fig. 4 Cd relative bioavailability (RBA) values determined from liver, kidneys and liver plus kidneys endpoints

造成的差异的结果一致。同时,与 Li 等<sup>[30]</sup>和 Zhu 等<sup>[31]</sup>利用肝和肾复合器官测定的矿区土壤中的 Cd-RBA(3.3%~88%)对比,该矿区土壤中 Cd-RBA 相对较低,这可能是由于本研究中污染土壤本身 Cd 含量较低的影响。但总体上,国内目前利用小鼠模型测定矿区土壤中 Cd 的相对生物有效性的报道较少,鉴于我国地域辽阔,各地自然地理环境差异明显,土壤特征千差万别,因此未来的研究中需进一步利用动物模型来研究我国矿区土壤重金属 Cd 的生物有效性,以得到更为准确的数据支撑。

相较于其他方法,SBRC 体外方法简单、有效地模拟了人体胃肠道环境,是土壤中重金属生物可给性研究较多的一种体外方法<sup>[27, 32]</sup>。为验证 SBRC

体外方法预测我国矿区污染土壤中 Cd 相对生物有效性的能力,将 Cd 生物可给性与基于肝和肾复合器官得到的 Cd 相对生物有效性进行了简单的线性相关性分析(图 5),结果显示 SBRC 中 Cd 生物可给性与 Cd-RBA 之间的相关性较低(胃相  $R^2=0.0012$ ,肠相  $R^2=0.008$ )。这与 Li 等<sup>[30]</sup>利用 SBRC 方法测得的 Cd 生物可给性与 Cd-RBA 之间具有较低相关性相吻合。但也有研究指出,SBRC 测得的 Cd 生物可给性与用小鼠以肝脏和肾脏为生物靶器官得到的 Cd-RBA 之间具有良好的相关性(胃相  $R^2=0.58$ ,肠相  $R^2=0.80$ )<sup>[33]</sup>。基于此,考虑到当前样品的局限性,未来尚需选取更多 Cd 污染土壤进行进一步体内-体外模型验证。

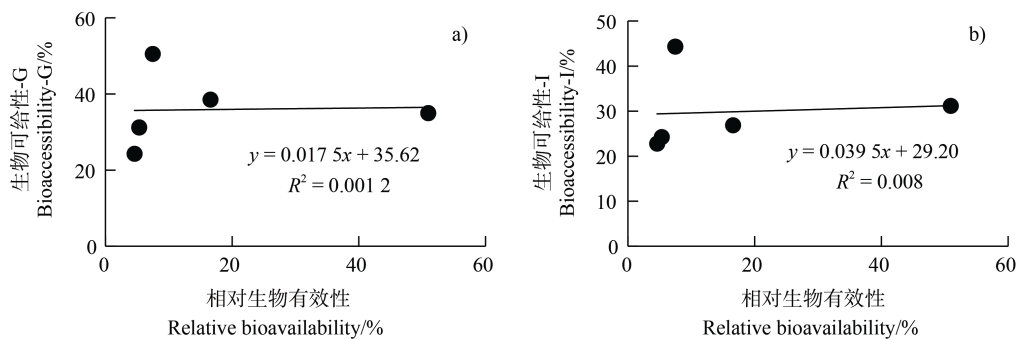


图 5 肝和肾为生物复合器官测定的 Cd-RBA 与 Cd 生物可给性 (a. 胃相; b. 肠相) 之间的相关关系

Fig. 5 Linear relationships between Cd-RBA determined from liver plus kidneys endpoints and Cd bioaccessibility (a. Gastric phase; b. Intestinal phase)

## 2.4 人体健康风险评估

现有的人体健康风险评估方法多基于重金属的总量,但越来越多的研究表明基于人体生物有效性的健康风险评估可更准确地评估人体实际暴露剂量<sup>[29]</sup>。因此,本研究根据污染土壤中重金属总量、SBRC 中肠液溶解出的含量和利用小鼠模型测定的相对生物有效性,借助 US EPA 的风险评估模型分别对其进行评估对比。当  $HQ < 1$  时,认为风险较小或可以忽略,当  $HQ > 1$  时,认为存在风险<sup>[23]</sup>;当  $CR < 10^{-6}$ ,则认为致癌风险可以忽略,CR 值在  $10^{-6} \sim 10^{-4}$  之间,认为存在一定的致癌风险,但在可接受范围,  $CR > 10^{-4}$  时,则认为是不可接受的<sup>[19-20]</sup>。

本研究利用土壤重金属 Pb、Zn、Cu 的总量和生物可给性含量为参数对人体健康风险进行评估,并对结果进行了比较。由于肠道才是人体吸收的主要场所,所以结合实际的人体吸收情况,采用小肠阶段的生物可给性作为人体健康风险评估的主要参

数,结果如表 3 所示。基于总量,成人暴露土壤重金属 Pb、Zn、Cu 的非致癌风险指数分别为  $2.38 \times 10^{-2}$ 、 $2.93 \times 10^{-3}$ 、 $7.11 \times 10^{-3}$ ,儿童分别为  $1.90 \times 10^{-1}$ 、 $2.35 \times 10^{-2}$ 、 $5.69 \times 10^{-2}$ ,儿童非致癌风险高于成人;经重金属生物可给性对评价结果修正后,重金属元素的非致癌风险指数显著下降。其中 Pb 的非致癌指数最高,Zn 最低。修正前后全区重金属元素的非致癌风险指数均小于 1,风险水平可接受。因此,基于重金属生物可给性参数进行的风险评估可显著降低土壤重金属暴露于人群的健康风险,这在以往报道<sup>[20]</sup>中也得到了证实。

土壤 Cd 的致癌风险指数见表 3。基于 Cd 总量的致癌风险介于  $10^{-6} \sim 10^{-4}$  之间,表明存在一定的致癌风险,但在可接受范围内,且儿童的致癌风险高于成人。此外,基于总量所进行的评估显著高于生物可给性及生物有效性的健康风险。由于生物有效性可表征进入人体血液循环进而威胁人体健康的



表 3 土壤重金属对人体的非致癌风险 (Pb, Zn, Cu) 和致癌风险 (Cd)

Table 3 Non-carcinogenic (Pb, Zn, Cu) and carcinogenic risks (Cd) to humans from soil heavy metals

土壤样点 Soil sample	成人 Adult			儿童 Children			
	T	Bacc	Bava	T	Bacc	Bava	
Pb	ZK1	$1.80 \times 10^{-2}$	$9.37 \times 10^{-4}$	—	$1.44 \times 10^{-1}$	$7.50 \times 10^{-3}$	—
	ZK2	$2.72 \times 10^{-2}$	$4.45 \times 10^{-4}$	—	$2.18 \times 10^{-1}$	$3.56 \times 10^{-3}$	—
	ZK3	$2.07 \times 10^{-2}$	$6.75 \times 10^{-4}$	—	$1.65 \times 10^{-1}$	$5.40 \times 10^{-3}$	—
	ZK4	$2.55 \times 10^{-2}$	$5.11 \times 10^{-4}$	—	$2.04 \times 10^{-1}$	$4.09 \times 10^{-3}$	—
	ZK5	$2.75 \times 10^{-2}$	$5.03 \times 10^{-4}$	—	$2.20 \times 10^{-1}$	$4.03 \times 10^{-3}$	—
	平均值 Average value	$2.38 \times 10^{-2}$	$6.14 \times 10^{-4}$	—	$1.90 \times 10^{-1}$	$4.92 \times 10^{-3}$	—
Zn	ZK1	$3.20 \times 10^{-3}$	$4.79 \times 10^{-4}$	—	$2.57 \times 10^{-2}$	$3.84 \times 10^{-3}$	—
	ZK2	$3.46 \times 10^{-3}$	$4.88 \times 10^{-4}$	—	$2.77 \times 10^{-2}$	$3.91 \times 10^{-3}$	—
	ZK3	$2.29 \times 10^{-3}$	$5.12 \times 10^{-4}$	—	$1.83 \times 10^{-2}$	$4.11 \times 10^{-3}$	—
	ZK4	$3.37 \times 10^{-3}$	$6.58 \times 10^{-4}$	—	$2.71 \times 10^{-2}$	$5.28 \times 10^{-3}$	—
	ZK5	$2.31 \times 10^{-3}$	$5.50 \times 10^{-4}$	—	$1.85 \times 10^{-2}$	$5.21 \times 10^{-3}$	—
	平均值 Average value	$2.93 \times 10^{-3}$	$5.37 \times 10^{-4}$	—	$2.35 \times 10^{-2}$	$4.47 \times 10^{-3}$	—
Cu	ZK1	$8.03 \times 10^{-3}$	$6.84 \times 10^{-4}$	—	$6.42 \times 10^{-2}$	$5.47 \times 10^{-3}$	—
	ZK2	$7.79 \times 10^{-3}$	$7.76 \times 10^{-4}$	—	$6.23 \times 10^{-2}$	$6.21 \times 10^{-3}$	—
	ZK3	$2.28 \times 10^{-3}$	$7.17 \times 10^{-4}$	—	$1.82 \times 10^{-2}$	$5.74 \times 10^{-3}$	—
	ZK4	$1.08 \times 10^{-2}$	$1.08 \times 10^{-3}$	—	$8.66 \times 10^{-2}$	$8.66 \times 10^{-3}$	—
	ZK5	$6.67 \times 10^{-3}$	$7.86 \times 10^{-4}$	—	$5.34 \times 10^{-2}$	$6.29 \times 10^{-3}$	—
	平均值 Average value	$7.11 \times 10^{-3}$	$8.09 \times 10^{-4}$	—	$5.69 \times 10^{-2}$	$6.47 \times 10^{-3}$	—
Cd	ZK1	$10.54 \times 10^{-6}$	$2.56 \times 10^{-6}$	$0.56 \times 10^{-6}$	$19.45 \times 10^{-6}$	$4.72 \times 10^{-6}$	$1.04 \times 10^{-6}$
	ZK2	$7.21 \times 10^{-6}$	$1.94 \times 10^{-6}$	$1.20 \times 10^{-6}$	$13.30 \times 10^{-6}$	$3.57 \times 10^{-6}$	$2.21 \times 10^{-6}$
	ZK3	$4.27 \times 10^{-6}$	$1.89 \times 10^{-6}$	$0.32 \times 10^{-6}$	$7.89 \times 10^{-6}$	$3.5 \times 10^{-6}$	$0.59 \times 10^{-6}$
	ZK4	$5.97 \times 10^{-6}$	$1.86 \times 10^{-6}$	$3.04 \times 10^{-6}$	$11.03 \times 10^{-6}$	$3.44 \times 10^{-6}$	$5.62 \times 10^{-6}$
	ZK5	$8.65 \times 10^{-6}$	$1.97 \times 10^{-6}$	$0.40 \times 10^{-6}$	$15.98 \times 10^{-6}$	$3.64 \times 10^{-6}$	$0.74 \times 10^{-6}$
	平均值 Average value	$7.33 \times 10^{-6}$	$2.04 \times 10^{-6}$	$1.10 \times 10^{-6}$	$13.53 \times 10^{-6}$	$3.77 \times 10^{-6}$	$2.04 \times 10^{-6}$

注: T 表示基于重金属总量计算; Bacc 表示基于体外胃肠模拟法 (SBRC) 中小肠阶段的含量计算; Bava 表示基于小鼠模型测定的相对生物有效性计算; “—”表示未测定。Note: T: based on the total amount of heavy metals; Bacc: based on the content of intestinal phase in solubility bioavailability research consortium, SBRC; Bava: based on the RBA of data in mice model; “—”: no detected.

重金属 Cd 比例, 所以, 利用生物有效性对 Cd 的致癌风险进行评估更为科学。同样, 陈廷廷<sup>[34]</sup>利用体外消化结合细胞模型评价场地土壤中重金属的健康风险中也指出基于生物有效性的健康风险更为准确。同时, 李梦莹等<sup>[35]</sup>利用体外消化方法结合细胞模型中也得出基于生物有效性可降低重金属 Cd 对人体的健康风险。

综上所述, 如果忽略生物有效性, 基于土壤重金属总量的健康风险评价结果通常会高估其人体的

健康风险, 因此在未来的研究中, 应当考虑将体外和体内相结合的方法更科学地研究我国污染场地土壤中重金属的人体健康风险。

### 3 结 论

本研究揭示了云南文山矿区土壤中重金属 Cd、Pb、Zn 和 Cu 的含量、生物可给性、相对生物有效性以及成人和儿童偶然摄入土壤中的重金属对人体

健康的影响。结果表明,四种重金属分别超过云南土壤背景值的 9.36 倍、1.31 倍、6.22 倍、3.85 倍,此外,Cd 和 Zn 的含量均超过农用地土壤所规定的风险筛选值,其中 Cd 超标最为严重。用 SBRC 测定的土壤中四种重金属的生物可给性发现 Cd 的生物可给性相对较高,为 5.92% (胃相)~29.88% (肠相)。基于此,使用小鼠模型,测定 Cd-RBA 在肝脏中为 12.19%,肾脏中为 4.60%,肝脏和肾脏中为 16.99%,且利用复合生物靶器官有利于消除用单一生物靶器官测定 Cd-RBA 造成的差异。最后,应用风险评价方法发现,与基于目标重金属总量的健康风险相比,利用生物可给性和生物有效性对风险结果进行修正后,土壤重金属 Cd、Pb、Zn 和 Cu 对周边居民的非致癌风险和致癌风险均显著降低,其中基于 Cd 生物有效性的致癌风险更低,说明利用更接近人类吸收的值作为健康风险评估更加准确。

## 参考文献 (References)

- [ 1 ] Zhang J Z, Li Y Z, Li Y, et al. Advances in the indicator system and evaluation approaches of soil health[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2022, 59 ( 3 ): 603—616. [张江周, 李奕赞, 李颖, 等. 土壤健康指标体系与评价方法研究进展[J]. *土壤学报*, 2022, 59 ( 3 ): 603—616.]
- [ 2 ] Zhang T L. Protecting soil health of cultivated land to promote high-quality development of agriculture in China[J]. *Soils*, 2021, 53 ( 1 ): 1—4. [张桃林. 守护耕地土壤健康 支撑农业高质量发展[J]. *土壤*, 2021, 53 ( 1 ): 1—4.]
- [ 3 ] Ministry of Environmental Protection of the People's Republic of China. *Bulletin of China's environment in 2014*[R]. Beijing, 2015. [中华人民共和国环境保护部. 2014 中国环境状况公报[R]. 北京, 2015.]
- [ 4 ] Liu B L, Ai S W, Zhang W Y, et al. Assessment of the bioavailability, bioaccessibility and transfer of heavy metals in the soil-grain-human systems near a mining and smelting area in NW China[J]. *Science of the Total Environment*, 2017, 609: 822—829.
- [ 5 ] Breton J, Clère K, Daniel C, et al. Chronic ingestion of cadmium and lead alters the bioavailability of essential and heavy metals, gene expression pathways and genotoxicity in mouse intestine[J]. *Archives of Toxicology*, 2013, 87 ( 10 ): 1787—1795.
- [ 6 ] Zhang D, Zhou M Z, Xiong K N, et al. Assessment of pollution and human health risk from heavy metals in soil and crops in the lower cambrian black shale area, Zunyi, Guizhou Province[J]. *Research of Environmental Science*, 2021, 34 ( 5 ): 1247—1257. [张迪, 周明忠, 熊康宁, 等. 贵州遵义下寒武统黑色页岩区土壤重金属污染和人体健康风险评估[J]. *环境科学研究*, 2021, 34 ( 5 ): 1247—1257.]
- [ 7 ] Li H B, Li M Y, Zhao D, et al. Arsenic, lead, and cadmium bioaccessibility in contaminated soils: Measurements and validations[J]. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 2020, 50 ( 13 ): 1303—1338.
- [ 8 ] Kastury F, Placitu S, Boland J, et al. Relationship between Pb relative bioavailability and bioaccessibility in phosphate amended soil: Uncertainty associated with predicting Pb immobilization efficacy using *in vitro* assays[J]. *Environment International*, 2019, 131: 104967—104967.
- [ 9 ] Geng T T, Zhang M, Cai W T. Discussion of the problems and suggestions for the health risk assessment[J]. *Safety and Environmental Engineering*, 2012, 19 ( 1 ): 48—50. [耿婷婷, 张敏, 蔡五田. 浅谈健康风险评估中的问题及建议[J]. *安全与环境工程*, 2012, 19 ( 1 ): 48—50.]
- [ 10 ] Li S W. Human bioavailability of typical heavy metals in contaminated soil[D]. Nanjing: Nanjing University, 2017. [李士伟. 污染土壤中典型重金属的人体生物有效性研究[D]. 南京: 南京大学, 2017.]
- [ 11 ] Chen X C, Huang Z J, Chen Y Q, et al. *In vitro* test-based study on health risks of arsenic in typical soil of China and their influencing factors[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2022, 59 ( 1 ): 172—182. [陈晓晨, 黄振佳, 陈雨晴, 等. 基于 *in vitro* 试验的中国典型土壤中砷的健康风险及影响因素[J]. *土壤学报*, 2022, 59 ( 1 ): 172—182.]
- [ 12 ] Tang W Z, Sun L, Shan B Q. Research progress of bioavailability and bioaccessibility of heavy metals in soil or sediment[J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2019, 13 ( 8 ): 1775—1790. [唐文忠, 孙柳, 单保庆. 土壤/沉积物中重金属生物有效性和生物可利用性的研究进展[J]. *环境工程学报*, 2019, 13 ( 8 ): 1775—1790.]
- [ 13 ] 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.
- [ 14 ] 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.
- [ 15 ] Song J Y, Zhao L, Teng, Y, et al. Research progresses on sampling survey technology and equipment for contaminated sites[J]. *Soils*, 2021, 53 ( 3 ): 468—474. [宋家音, 赵玲, 腾应, 等. 污染场地采样调查技术与设备研究进展[J]. *土壤*, 2021, 53 ( 3 ): 468—474.]
- [ 16 ] USEPA. Method 3050b: Acid digestion of sediments, sludges, and soils[R]. 1996.
- [ 17 ] Rauret, G, López-Sánchez J F, Sahuquillo A, et al.

- Improvement of the BCR three step sequential extraction procedure prior to the certification of new sediment and soil reference materials[J]. *Journal of Environmental Monitoring*, 1999, 1: 57—61.
- [ 18 ] Diamond G L, Bradham K D, Brattin W J, et al. Predicting oral relative bioavailability of arsenic in soil from *in vitro* bioaccessibility[J]. *Journal of Toxicology and Environmental Health*, 2016, 79 ( 4 ): 165—173.
- [ 19 ] USEPA. Exposure factors handbook[S]. Volume I General Factors, 1996.
- [ 20 ] Sun L Q, Sun C Y, Liu F, et al. Bioaccessibility and health risk assessment of heavy metals in the soil around Huaibei coal mining area[J]. *Environmental Chemistry*, 2019, 38 ( 7 ): 1453—1460. [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 ): 1453—1460.]
- [ 21 ] China National Environmental Monitoring Centre. The soil environmental background value in the People's Public of China[M]. Beijing: China Environmental Science Press, 1990. [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.]
- [ 22 ] Ministry of Ecology and Environment of the People's Republic of China. Standard of soil environmental quality ( GB15618-2018 ) [S]. Beijing: China Environmental Science Press, 2018. [中华人民共和国生态环境部. 土壤环境质量标准 ( GB15618-2018 ) [S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2018.]
- [ 23 ] Yin J, Deng C B, Wang X F, et al. Assessment of human health risk from heavy metals in farmland soil based on their bioaccessibility[J]. *Acta Agriculturae Jiangxi*, 2016, 28 ( 12 ): 110—114. [尹娟, 邓超冰, 王晓飞, 等. 基于农田土壤重金属生物可给性的人体健康风险评估[J]. *江西农业学报*, 2016, 28 ( 12 ): 110—114.]
- [ 24 ] Li J N, Wei Y, Zhao L, 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. [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 ): 412—420.]
- [ 25 ] Pelfrène A, Waterlot C, Mazzuca M, et al. Assessing Cd, Pb, Zn human bioaccessibility in smelter-contaminated agricultural topsoils ( northern France ) [J]. *Environmental Geochemistry and Health*, 2011, 33 ( 5 ): 477—493.
- [ 26 ] Li H B, Cui X Y, Li K, et al. Assessment of *in vitro* lead bioaccessibility in house dust and its relationship to *in vivo* lead relative bioavailability[J]. *Environmental Science & Technology*, 2014, 48 ( 15 ): 8548—8555.
- [ 27 ] Ma J Y, Tian W, Wang K, et al. Bioaccessibility of heavy metal in field soils and their toxic effects on human intestinal cells[J]. *China Environmental Science*, 2021, 41 ( 10 ): 4885—4893. [马骄阳, 田稳, 王坤, 等. 污染场地土壤重金属的生物可给性及对人体肠道细胞毒性效应研究[J]. *中国环境科学*, 2021, 41 ( 10 ): 4885—4893.]
- [ 28 ] Fan J J. Health risk assessment of heavy metals and semi-volatile organic pollutants on the site based on bioaccessibility[D]. Shijiazhuang: Hebei Normal University, 2020. [范婧婧. 基于生物可给性的场地重金属及半挥发有机污染物健康风险评估研究[D]. 石家庄: 河北师范大学, 2020.]
- [ 29 ] 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. [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.]
- [ 30 ] 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.
- [ 31 ] Zhu X, Li M Y, Chen X Q, et al. As, Cd, and Pb relative bioavailability in contaminated soils: Coupling mouse bioassay with UBM assay[J]. *Environment International*, 2019, 130: 104875.
- [ 32 ] Juhasz A L, John W, Euan S, et al. Evaluation of SBRC-gastric and SBRC-intestinal methods for the prediction of *in vivo* relative lead bioavailability in contaminated soils[J]. *Environmental Science & Technology*, 2009, 43 ( 12 ): 4503—4509.
- [ 33 ] 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.
- [ 34 ] Chen T T. *In vitro* digestion/Caco-2 cell model to estimate heavy metal bioaccessibility/bioavailability in site soils and its toxic effects on human health[D]. Xiamen: Huaqiao University, 2017. [陈廷廷. 体外消化/Caco-2 细胞模型评价场地土壤中重金属生物可给性/生物有效性及健康风险[D]. 厦门: 华侨大学, 2017.]
- [ 35 ] Li M Y, Wang K, Bao X C, et al. Human health risk assessment and toxic effects of heavy metals in wild dried *Boletus* in Yunnan[J]. *Food Science*, 2021, 42 ( 23 ): 162—169. [李梦莹, 王坤, 保欣晨, 等. 云南野生牛肝菌中重金属的生物有效性及健康风险评估[J]. *食品科学*, 2021, 42 ( 23 ): 162—169.]

(责任编辑: 陈荣府)