

In vitro 系统评价胃肠液 pH 及土液比对铅、镉、砷生物可给性的影响

付 瑾, 崔岩山 *

(中国科学院研究生院, 北京 100049)

摘 要:土壤中铅、镉、砷可能直接通过人的口部无意摄入进入人体,危害人体健康,而各研究者评价土壤重金属对人体健康风险所用的实验参数有别,结果缺乏可比性,因此探讨不同评价方法对结果的影响具有重要意义。以污染的棕钙土和红壤为研究对象,应用 *in vitro* 方法研究分析胃肠阶段不同土液比、pH 以及土壤性质对铅、镉、砷生物可给性的影响。结果表明,重金属的生物可给性与 *in vitro* 系统中的 pH、土液比、土壤类型以及重金属本身有关。在胃阶段,随着土液比升高,3 种重金属生物可给性趋于降低;不同土液比处理下,红壤中铅生物可给性大于棕钙土,而砷则相反,红壤和棕钙土中镉的生物可给性差异不明显。在肠阶段,随着土液比升高,3 种重金属生物可给性也趋于降低(除了红壤镉以外),土液比 1:100 的 3 种重金属生物可给性均显著大于 1:10。不同 pH 处理下,铅的生物可给性随 pH 的升高逐渐降低,而 pH 对镉和砷的生物可给性的影响与土液比有关。因此,肠胃实际吸收的重金属可能与摄入量、食物成分与组成以及食物摄入引起的肠液 pH 变化有关。

关键词:*in vitro*; 土液比; pH; 生物可给性; 土壤

中图分类号:X820.4 **文献标志码:**A **文章编号:**1672-2043(2012)02-0245-07

In vitro Model System to Evaluate the Influence of pH and Soil-gastric/intestinal Juices Ratio on Bioaccessibility of Pb, Cd and As in Two Typical Contaminated Soils

FU Jin, CUI Yan-shan*

(Graduate University of Chinese Academy of Science, Beijing 100049, China)

Abstract: Bioaccessibility is one of important evaluating methods for the risk of poisonous soil particles to human. And the method of *in vitro* digestion has been used to access the bioaccessibility of heavy metals in dust from contaminated soils, such as lead (Pb), cadmium (Cd) and arsenic (As). In order to figure out the influence of different soil-to-solution ratio and pH on the bioaccessibility of heavy metals (%) in stomach and intestine, two typical contaminated soils were estimated using the method of *in vitro* digestion. The current results demonstrated that the differences in bioaccessibility of heavy metals were determined as a function of the pH, soil to solution ratios, soil types, digestive organs, and metal oneself. In stomach, the bioaccessibility of Pb, Cd, As in two soils tended to decrease with increasing soil to gastric juice ratio; the bioaccessibility of Pb in red soil was greater than that in brown calcic soil, but the opposite conclusion for As, while no significant differences for Cd. In intestine, the bioaccessibility of Pb, Cd, As in two soils also tended to decrease with increasing soil to intestinal juice ratio under three tested pH except for Cd in red soil. The bioaccessibility of Pb in two soils decreased with pH from 6 to 8, while the influences of intestinal juice pH on bioaccessibility of Cd, As were determined as a function of soil to intestinal juice ratios. Therefore, the actual uptake of heavy metals in stomach/intestine could depend on drinking water, and food composition and structure given food-induced pH change in gastric/intestinal juices.

Keywords: *in vitro*; liquid to solid ratios; pH; bioaccessibility; soil

收稿日期: 2011-05-26

基金项目: 国家自然科学基金(No.20977110)

作者简介: 付 瑾(1988—), 女, 山东滨州人, 硕士研究生, 主要从事重金属对人体健康评价。E-mail: fujin09@mails.gucas.ac.cn

* 通讯作者: 崔岩山 E-mail: cuiyanshan@163.com

铅、镉、砷等重金属普遍存在于土壤中,除自然因素外,包括施肥、灌溉污水等人为因素也影响重金属进入土壤。土壤的铅、镉、砷复合污染现象在我国部分地区中较为普遍,以矿区和冶炼厂周围最为严重。土壤污染对人体健康的影响逐渐受到重视,但是我国环境健康风险评价(EHRA)以对环境 and 生态的评价为主,而对以“人体健康为中心”的环境健康风险评价较为缺乏,因此建立土壤重金属污染对人体健康的风险评价体系具有重要意义。土壤中的铅、镉和砷主要是通过食物链或直接通过人的口部无意摄入(手-口的直接接触活动,特别是儿童)以及呼吸和皮肤接触进入人体^[1]。这些重金属对人体某些器官长期的危害会影响人体健康^[2]。

我国土壤环境质量标准中重金属对人体健康的危害风险主要通过总量进行评价,而人体消化系统不可能 100%吸收存在于结合物中的污染物^[3],因此与各种元素和化合物的总量相比,生物有效性能够更准确地评价污染物的危害风险和营养物质的吸收利用情况。生物有效性(bioavailability)是指被人体吸收后进入血液,然后在体内重新分布的污染物含量^[4],可以通过活体实验(*in vivo*)进行,结果相对较为准确、可靠,但具有实验周期长、动物个体间差异等不足之处^[5]。而体外实验(*in vitro*)能够在一定程度上评价生物体对物质的吸收状况。*In vitro* 方法以人工模拟胃肠法为主,在模拟的人工肠胃系统中,将可能被血液系统吸收的污染物的含量定义为污染物的生物可给性(bioaccessibility)^[6],是污染物被生物可能吸收的最大值。*in vitro* 由于操作方法简单、实验周期短、实验条件易于控制,同时能够很好地拟合 *in vivo* 方法的实验结果,近年来被广泛地应用。国外应用 *in vitro* 方法测定污染物对人体生物可给性的研究主要集中于实验方法、主要控制条件、影响因素及其在健康风险评估研究中的应用^[6]。目前国内对土壤中铅等重金属的生物有效性研究较少,尤其在 *in vitro* 方法的控制条件和影响重金属生物有效性的因素方面较为缺乏。而采用 *in vitro* 方法以不同的参数来研究不同类型的土壤中重金属的生物可给性,结果差异较大,相互之间可比性较小。因

此,比较不同土壤在 *in vitro* 方法中不同土液比和 pH 条件下的差异有重要意义。

本文对湖南和内蒙古采集的铅、镉和砷污染的土壤,利用 Ruby 等提出的实验方法(physiologically based extraction test, PBET)模拟人体肠胃对土壤的消化^[7]。分析不同实验条件下其生物可给性,并进一步讨论土壤和肠阶段 pH 以及土液比对铅、镉、砷生物可给性的影响。通过比较不同实验条件下污染土壤中铅、镉、砷的生物可给性,探讨影响铅、镉、砷生物可给性的因素。这将对污染土壤中铅、镉、砷生物可给性的实验方法建立,以及比较不同实验条件下得到结果有重要意义,同时推动人体健康风险评价方法的研究。

1 材料与方法

1.1 供试土壤

本实验所用的土壤分别采自内蒙古和湖南某矿区附近的农田 0~20 cm 耕层,采回后风干并过 0.25 mm 筛。0.25 mm 的土壤颗粒是在手-口直接接触过程中最容易被摄入的部分。供试土壤基本性质如表 1 所示。

土壤有机质采用水合热重铬酸钾氧化-比色法^[8];土壤 pH 值采用水提取(土:溶液=1:2.5)测定^[9];土壤粒径分级采用吸管法^[9];CEC 采用 BaCl₂-MgSO₄ 法^[9];土壤 Pb、Cd、As、Fe、Al 总量采用王水-HClO₄ 消解(王水:HClO₄=3:1,体积比),ICP-OES (OPTIMA 2000, Perkin-Elmer Co., USA)测定;可提取态 P 采用钼锑抗比色法测定^[9]。

1.2 *In vitro* 人工模拟胃肠实验

配制模拟胃液 8 L(内含 0.15 mol·L⁻¹NaCl,柠檬酸 4 g,苹果酸 4 g,乳酸 3.36 mL,冰乙酸 4 mL),用 12 mol·L⁻¹ 的浓 HCl 将 pH 值调为 1.5,加入胃蛋白酶(Sigma)10 g。将 100 mL 模拟胃液和 1、2 g 或 10 g 待测土壤分别加入溶出度测试仪的各反应器中,使反应器处于 37 ℃的恒温水浴,100 r·min⁻¹ 匀速搅动 1 h,同时通入氩气 1 L·min⁻¹ 模拟胃肠的厌氧环境。然后用针筒吸取 10 mL 反应液,0.45 μm 滤头过滤于塑料离心管中,保存在 4 ℃冰箱中待测。之后,用 ICP-OES

表 1 土壤基本理化性质
Table 1 Some physical and chemical properties of soils used in study

土壤名称	pH 值	基本构成/%			CEC/ cmol·kg ⁻¹	含量/mg·kg ⁻¹				
		有机质	粘粒	砂粒		Pb	Cd	As	Fe+Al	可提取态 P
棕钙土	7.7	1.40	1.8	60.6	9.96	5 576	38.4	76.4	26 237.9	27.4
红壤	4.2	0.52	43.9	13.8	18.28	1 792	21.2	132.8	43 454.9	21.6

(OPTIMA 2000, Perkin-Elmer Co., USA) 分析待测液中的重金属含量。

小肠阶段, 用 NaHCO_3 粉末将反应液的 pH 调至 6、7、8, 将胰酶 (Sigma) 0.054 g、胆盐 (Sigma) 0.18 g 加入每个反应器中, 继续以 $1 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$ 通入氩气, $100 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 转速搅动。其间, 每隔约 30 min 测定反应液的 pH 值, 若偏离初始值, 则用浓 HCl 和 NaHCO_3 饱和溶液调节, 使反应液 pH 值维持稳定。4 h 后, 吸取 10 mL 反应液, 过 $0.45 \mu\text{m}$ 滤膜于塑料离心管中, 保存在 4°C 冰箱中待测。用 ICP-OES (OPTIMA 2000, Perkin-Elmer Co., USA) 分析待测液中的重金属含量。

1.3 计算

土壤中重金属的生物可给性是指消化液中的溶解量与土壤中总量的比值, 即:

$$\text{生物可给性} = C_{\text{IV}} / T_{\text{S}} \times 100\%$$

本研究中, 胃阶段或小肠阶段的生物可给性可由下式计算:

$$\text{生物可给性} = (C_{\text{IV}} \cdot V_{\text{IV}}) / (T_{\text{S}} \cdot M_{\text{S}}) \times 100\%$$

式中: C_{IV} 是实验的胃阶段或小肠阶段反应液中铅的溶解态量, $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$; V_{IV} 为各反应器中反应液的体积, L, 胃阶段为 0.1 L, 小肠阶段为 0.09 L; T_{S} 是土壤样品中重金属总量, $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$; M_{S} 为反应器中土壤样品的质量, kg, 胃阶段为 $1 \times 10^{-3} \text{ kg}$ 、 $0.2 \times 10^{-3} \text{ kg}$ 或 $0.1 \times 10^{-3} \text{ kg}$, 小肠阶段为 $0.9 \times 10^{-3} \text{ kg}$ 、 $0.18 \times 10^{-3} \text{ kg}$ 或 $0.09 \times 10^{-3} \text{ kg}$ 。

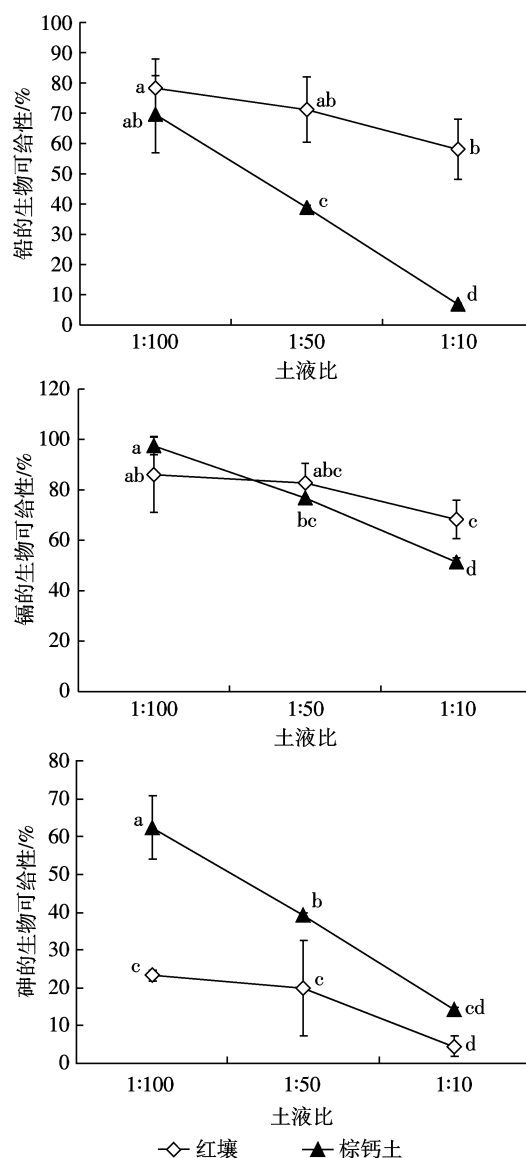
1.4 数据分析

数据以平均值 $\pm$ 标准差 ($\bar{X} \pm \text{SE}$) 表示。单因素方差分析使用 SPSS 16.0 for windows 统计分析软件进行, 图形制作使用 Excel 2003。

2 结果与分析

2.1 胃阶段

由于摄入土壤总量和人体不同状态下分泌胃液的不同, 实际消化过程中的土液比不是固定的, 因此不同土液比对铅等重金属生物可给性的研究有重要意义。随着土液比增大, 棕钙土铅、砷的生物可给性显著降低, 分别从 $(77.0 \pm 1.0)\%$ 到 $(6.80 \pm 0.4)\%$, $(62.3 \pm 8.4)\%$ 到 $(14.2 \pm 0.8)\%$; 红壤铅和砷的生物可给性相对稳定, 分别从 $(83.7 \pm 2.6)\%$ 到 $(63.8 \pm 0.2)\%$, $(23.4 \pm 1.4)\%$ 到 $(4.5 \pm 2.6)\%$ 。而对于镉, 棕钙土其生物可给性 $(97.4 \pm 3.5)\%$ 到 $(51.3 \pm 1.7)\%$, 随土液比增大而减小, 各土液比处理之间差异显著; 而红壤镉的生物可给性从 $(86.1 \pm 15.0)\%$ 到 $(68.3 \pm 7.9)\%$, 受土液比影响不大, 各土液比处理之间无显著差异 (图 1)。



不同字母表示各处理间差异显著 ($P < 0.05$), LSD 多重比较, 下同

图 1 胃阶段棕钙土与红壤铅、镉、砷生物可给性的对比

Figure 1 Comparison of lead, cadmium and arsenic bioaccessibility (%) in stomach phase between brown calcic soil and red soil

2.2 肠阶段

2.2.1 铅

随着肠阶段 pH 值和土液比的升高, 铅的生物可给性降低。当肠阶段 pH 6 时, 各土液比生物可给性差异显著; 当 pH 7 和 pH 8 时, 随土液比变化, 红壤铅的生物可给性无显著差异, 而棕钙土 1:10 土液比与 1:50、1:100 铅的生物可给性差异显著。当土液比 1:100 和 1:50 时, 红壤和棕钙土在肠阶段 pH 7 和 pH 8 无显著差异, 而与 pH 6 差异显著; 当土液比 1:10 时, 两者铅的生物可给性在肠阶段 pH 6~8 皆无显著差异, 如图 2 所示。

2.2.2 镉

与铅的生物可给性相似的是,随着肠阶段 pH 值和土液比的升高,镉的生物可给性降低。当 pH 6 时,镉的生物可给性在 1:100 与 1:50 土液比之间无显著差异,而与 1:10 差异显著;而 pH 7 和 pH 8 时,土液比对其生物可给性影响不大。当土液比 1:100 和 1:50 时, pH 7 和 pH 8 之间无显著差异,而与 pH 6 差异显著;土液比 1:10 时,红壤 pH 6 与 pH 8 之间差异显著,而棕钙土无显著差异。

2.2.3 砷

肠阶段红壤砷的生物可给性从 $(17.8 \pm 2.1)\%$ 到

$(0.9 \pm 0.1)\%$;棕钙土从 $(38.2 \pm 5.5)\%$ 到 $(0.6 \pm 0.3)\%$ 。砷受肠阶段 pH 值的影响与铅、镉不同,在 pH 6~8 范围内影响不大,只有棕钙土 1:100 土液比处理下的 pH 8 与 pH 6、pH 7 有显著差异;随土液比升高,砷的生物可给性降低,土液比 1:100 与 1:10 之间有显著差异,而与 1:50 无显著差异。

3 讨论

3.1 肠胃环境变化

由于肠胃环境的变化,主要是 pH 的升高和胰酶、胆盐的加入,使得胃肠阶段金属的生物可给性发

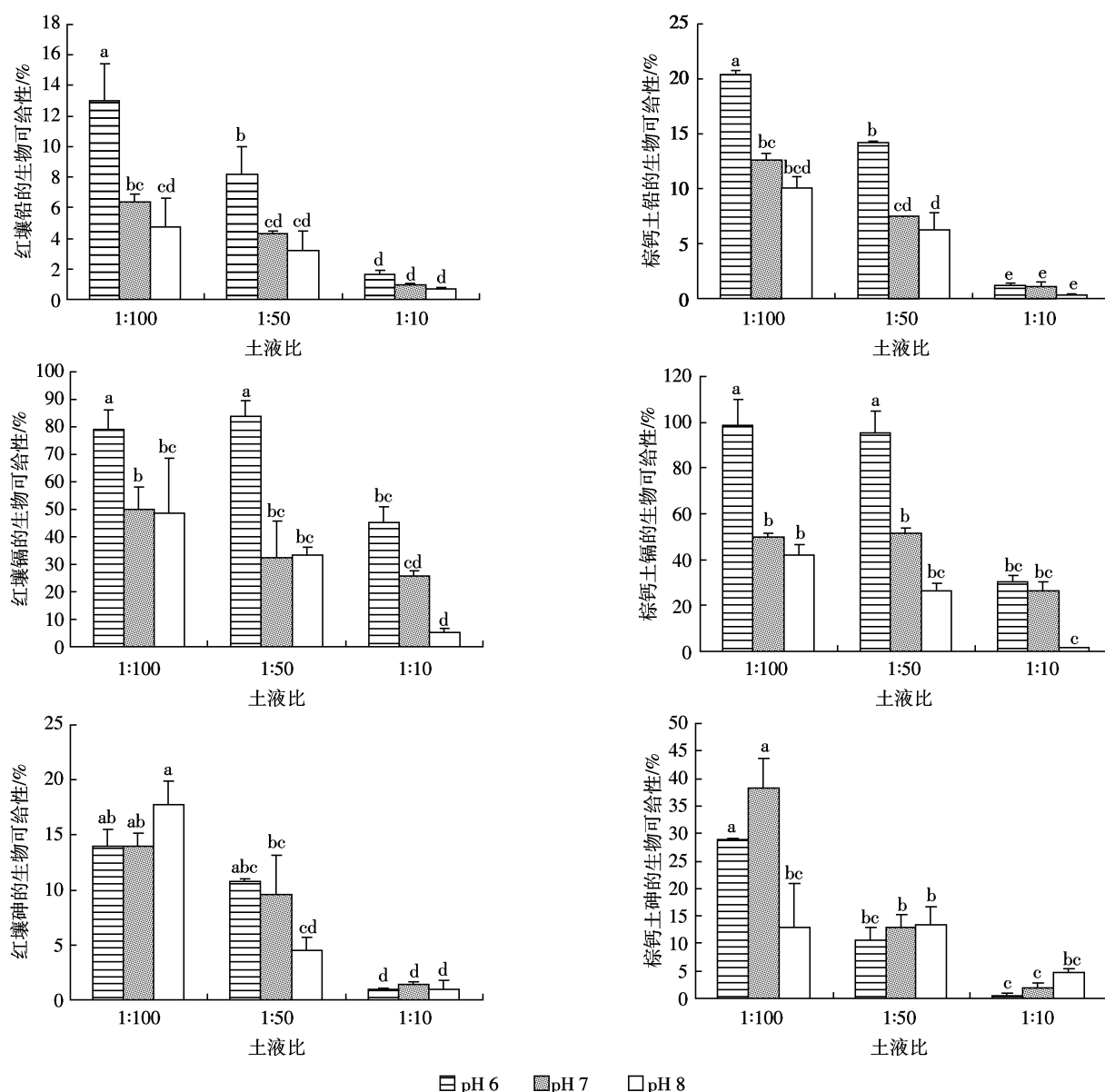


图 2 不同土液比和 pH 对肠阶段棕钙土与红壤中铅、镉、砷生物可给性的影响

Figure 2 Bioaccessibility (%) of lead, cadmium and arsenic in brown calcic soil and red soil for different liquid to solid ratios and pH in intestinal phase

生变化。又因为各金属生物可给性受体系 pH 和消化酶的影响不同,各金属之间变化趋势也不尽相同。Innocent 等^[10]研究发现胃阶段铅的生物可给性(28%~88%)显著高于肠阶段(1.4%~75.4%)。Cd 在胃阶段的生物可给性高于肠阶段,而 As 在肠胃阶段生物可给性比较时稍有不同^[11]。本实验中胃阶段铅的生物可给性[红壤(78.2±9.7)%到(58.1±9.9)%;棕钙土(69.7±12.8)%到(6.8±0.4)%]显著高于肠阶段[红壤(13.0±2.3)%到(0.7±0.1)%;棕钙土(20.4±0.4)%到(0.3±0.1)%]。而胃阶段砷的生物可给性[红壤(23.4±1.4)%到(4.5±2.6)%;棕钙土(62.3±8.4)%到(14.2±0.8)%]与肠阶段[红壤(17.8±2.1)%到(0.9±0.1)%;棕钙土(38.2±5.5)%到(0.6±0.3)%]相差相对较小。胃阶段镉的生物可给性[红壤(86.1±15.0)%到(68.3±7.9)%;棕钙土(97.4±3.5)%到(51.3±1.7)%]与肠阶段 pH 6 的处理[红壤(83.6±6.0)%到(45.5±5.5)%;棕钙土(98.9±11.1)%到(30.5±2.8)%]无显著差异,而与 pH 7 和 pH 8 的处理差异显著。

Andrew 和 Ka-Hei^[12]认为,应把与胃阶段相比,肠阶段生物可给性较低(Al、Ca、Cd、Mn、Ni、Sn、Pb、Zn)、相似(Co、Cu、Fe)或更高(Cr、U)的现象归因于小肠中的沉淀和/或重吸收,并分别为络合作用、负电荷的离子式吸收或多原子种类所稳定。

3.1.1 铅

胃肠阶段生物可给性铅的组成形态不同,这可视为胃肠阶段铅生物可给性不同的原因之一。胃阶段可给性铅包括土壤中大部分形态的铅;而微酸或微碱性土壤的肠阶段生物可给性铅包括水溶性、交换性铅和有机铅,强酸性土壤中肠阶段生物可给性铅主要包括水溶性和交换性铅^[13]。在胃和小肠 pH 值从 2 到 7 变化,土壤 pH 值从 4.5 到 9.4 变化时,Pb(II)生物可给量受胃、小肠和土壤 pH 值的影响较大,在 pH 值较高时,提取量增加而生物可给量减少。这可能由于在高浓度下,Pb²⁺能完全竞争出胰蛋白酶中的 Ca²⁺而结合到胰蛋白酶上,改变了其二级结构,使酶失去活性,产生沉淀^[14],或者由于高 pH 环境下磷酸盐所引起的铅沉淀^[3],从而降低溶液中铅的浓度。

红壤和棕钙土铅的生物可给性在胃肠阶段的不同,主要由于:

(1)在胃阶段红壤体系中 H⁺浓度较高,铅离子趋向游离,活性较大,导致胃阶段红壤铅的生物可给性大于棕钙土。而在相同的 pH 条件下,土壤 CEC 越高,负电荷量越高,静电吸附的铅离子也越多,这可能是

肠阶段红壤铅的生物可给性小于棕钙土的主要原因。

(2)土壤颗粒大小对胃阶段铅的生物可给性无显著影响,而对肠阶段影响显著。 <75 μm 的颗粒中铅的生物可给性显著低于 75~250 μm 的颗粒^[3]。F Madrid^[15]也认为粘土部分中 Pb 生物可给性要低于或与其他部分的整个土壤相当。胃阶段在强酸性环境和胃蛋白酶的作用下,土壤中几乎所有的铅都是生物可给的,而肠阶段 pH 的升高和胰酶、胆盐的加入使得溶液中的铅重新吸附或沉淀到土壤颗粒表面。而土壤粘粒的比表面积大于沙粒,能够吸附更多的铅,使得粘粒含量高的土壤,其肠阶段铅的生物可给性低于粘粒含量低的土壤。因此,棕钙土粘粒含量远远低于红壤,可以解释在肠阶段,粘粒含量较低的棕钙土铅的生物可给性显著高于红壤。

(3)有研究表明,随着土壤有机质含量的升高,胃阶段 Pb 的生物可给性降低^[16],在肠阶段,含较高有机质的土壤中铅的生物可给性是低有机质土壤中的 2.5 倍^[1,17]。即有机质含量较高的土壤,其铅的生物可给性在胃阶段低于有机质含量较低的土壤,而在肠阶段高于有机质含量较低的土壤,这与本研究结果一致。因此,棕钙土铅的生物可给性在胃阶段较低、肠阶段较高主要受有机质含量较高的影响。

3.1.2 镉

Cd 在胃肠阶段的生物可给性受 pH 和消化酶的共同影响。当体系 pH 升高,土壤中的粘土矿物、水合氧化物和有机质表面的负电荷增加,对镉离子的吸附力加强,土壤有机质-Cd 络合物的稳定性增大,金属离子在氧化物表面的专性吸附增强以及生成沉淀的机会增大,这都致使溶液中重金属离子的浓度降低^[18]。同时,金属的生物可给性也受蛋白质配位体的亲和性,消化的沉积有机质的组成,以及沉积阶段的结合强度的影响。肠胃消化过程中某些氨基酸有助于金属的溶解,当低能量的结合键暴露在肠环境中时,相对弱结合的金属可能发生移动^[19]。pH 和消化酶的共同作用可能是 Cd 在肠阶段 pH 6 条件下,生物可给性与胃阶段相差不大的原因。而当 pH 7 和 pH 8 时,以土壤的吸附作用为主,肠液中的 Cd 浓度明显降低。

有研究表明,镉的人体生物有效性也受到土壤物理化学性质的影响(粘粒含量和 pH)^[20]。土壤的粒径大小和土壤有机质含量也可能是影响土壤中镉的生物可给性的因素^[21]。此外,铅镉复合污染的情况下,有效态的 Pb 对 Cd 有效态含量表现为促进作用^[22]。本研究中,棕钙土与红壤镉的生物可给性相差不大,可能

是由于棕钙土 Pb 的生物有效性、有机质含量和 pH 较高,而粘粒含量较低所形成的共同效应。

动物及人体消化道内的胃蛋白酶水解芳香族或其他疏水氨基酸的羧基或氨基形成的肽键,胰蛋白酶只专一性地水解赖氨酸、精氨酸的羧基形成的肽键^[23]。不同重金属元素和不同分子量蛋白质之间所形成的结合态,其稳定性存在一定的差异。如胃蛋白酶和胰蛋白酶对分子量为 5.5 KD 的蛋白质-Cd 结合体有一定的影响,而对 5.5 KD 的蛋白质-Pb 结合体影响不大^[24],即在肠液环境中,5.5 KD 的蛋白质-Pb 结合体更加稳定。另外,Pb 和 Cd 主要与酶中或土壤中有机的巯基相结合,两者同时存在时形成吸附竞争,而铅的水化半径小于镉,较易被溶液中的有机物吸附,从而降低了溶液中 Pb 的浓度。这样,肠阶段吸附在各种酶以及土壤有机物上的 Pb 多于 Cd,可能是 Pb 胃肠阶段生物可给性差异较大,而 Cd 无显著差异的原因。

3.1.3 砷

砷的生物可给性在胃肠阶段变化不大,受肠阶段 pH 影响也相对较小,这与 Yang 等^[25]的结果一致。说明模拟肠胃体系中 pH 值不是影响砷生物可给性的主要因素。有研究表明,土壤中的铁铝氧化物常常是影响土壤中砷生物可给性的因素^[1],土壤 pH 也是控制金属生物有效性的重要因素^[26]。酸性土壤中砷的生物可给性大大低于其他土壤^[27]。因此在胃阶段和小肠阶段,红壤砷的生物可给性较低,可能由于红壤 pH 较低,以及铁、铝的总量远远高于棕钙土。此外,土壤有机质、粘粒含量和沙粒含量与砷的生物可给性相关^[28]。有机质和沙粒含量较高的棕钙土,其砷的生物可给性也较高,这与 Eric 等^[28]的研究结果一致。

3.2 土液比

铅、镉、砷的生物可给性受土液比影响不同。各土液比处理的红壤铅的生物可给性无显著差异,而棕钙土 1:10 土液比与 1:50、1:100 铅的生物可给性差异显著。红壤和棕钙土砷的生物可给性受土液比影响较大,1:100 与 1:10 土液比之间差异显著。镉的生物可给性在 1:100 和 1:50 的处理之间无显著差异,而红壤 1:100 和 1:50 的处理与 1:10 处理差异显著,棕钙土 1:100 与 1:10 土液比差异显著。

有实验表明,当土液比从 1:40 降至 1:100 时,As(V)和 Pb(II)的生物可给量都增加^[25]。当土液比从 1:5 000 到 1:100,美国泽西市土壤铅和砷的生物有效性降低[分别从(58±34)%到(22±5)%,(25±9)%到

(4.5±0.8)%];而蒙大拿州土壤铅和砷的生物有效性则相对稳定[分别从(29±5)%到(46±29)%,(41±18)%到(56±21)%]^[29]。Hamel 等^[30]认为,土液比对铅和砷生物可给性的影响主要取决于土壤性质。

4 结论

(1)胃阶段铅的生物可给性显著高于肠阶段,当土液比从 1:100 升到 1:10 时,棕钙土铅的生物可给性显著降低,红壤相对稳定;肠阶段在 1:100 和 1:50 处理中,pH 6 显著高于 pH 7 和 pH 8,pH 7 和 pH 8 间无显著差异。当土液比 1:10 时,pH 6~8 无显著差异。土壤 pH、CEC、土壤机械组成、有机质含量和老化时间影响铅的生物可给性。

(2)镉的生物可给性在胃肠之间的差异与肠阶段 pH 有关,当 pH 6 时,由于 pH 和消化酶的共同作用,肠阶段与胃阶段差异不大;而在 pH 7 和 pH 8 时,以土壤吸附为主,肠阶段显著降低。胃阶段红壤镉的生物可给性受土液比影响不大,棕钙土中随土液比升高而降低;肠阶段 pH 6 的 1:100 与 1:50 处理显著高于其他处理,pH 8 的 1:10 显著低于其他处理。土壤机械组成、pH 和有机质含量是主要影响镉生物可给性的因素。

(3)砷的生物可给性在胃肠阶段差异较小,胃肠液 pH 不是主要的影响因素。土液比 1:100 与 1:10 差异显著。其生物可给性主要受土壤机械组成、有机质含量和铁铝氧化物的含量的影响。

(4)总的来说,胃肠吸收的重金属可能受摄入量、食物成分与组成以及由食物引起的肠液 pH 变化等因素影响。

参考文献:

- [1] 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 Yan-shan, CHEN Xiao-chen, FU Jin. Progress in study of bioaccessibility of lead and arsenic in contaminated soils[J]. *Ecology and Environmental Sciences*, 2010, 19(2):480-486.
- [2] WHO. Environmental Health Criteria, 165, Inorganic Pb, 1995:184.
- [3] Yu Chang-ho, Yin Li-ming, Liou Paul J. The bioaccessibility of lead (Pb) from vacuumed house dust on carpets in urban residences[J]. *Risk Analysis*, 2006, 26(1):125-134.
- [4] Ruby M V, Schoof R, Brattin W, et al. Advances in evaluating the oral bioavailability of inorganic in soil for use in human health risk assessment[J]. *Environmental Science and Technology*, 1999, 33:3697-3705.
- [5] Kulp K S, Fortson S L, Knize M G, et al. An in vitro model system to predict the bioaccessibility of heterocyclic amines from a cooked meat ma-

- trix[J]. *Food and Chemical Toxicology*, 2003, 41: 1701–1710.
- [6] 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: 2537–2545.
- ZHANG Dong-ping, YU Ying-xin, ZHANG Fan, et al. Progress in study of evaluating the bioaccessibility of environmental contaminants in in-vitro system[J]. *Chinese Science Bulletin*, 2008, 53: 2537–2545.
- [7] 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.
- [8] 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: 123–124.
- LU Ru-kun. The method of soil analysis in agricultural chemistry[M]. Beijing: China Agricultural Science Press, 2000: 123–124.
- [9] 鲍士旦. 土壤农化分析[M]. 第三版. 北京: 中国农业出版社, 2000: 96–97.
- BAO Shi-dan. Soil analysis in agricultural chemistry[M]. Beijing: China Agricultural Press, 2000: 96–97.
- [10] Innocent Jayawardene, Robert Saper, Nicola Lupoli, et al. Determination of in vitro bioaccessibility of Pb, As, Cd and Hg in selected traditional Indian medicines[J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2010, 25: 1275–1282.
- [11] Agnes G Oomen, Alfons Hack, Mans Minekus, 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] Andrew Turner, Ip Ka-hei. Bioaccessibility of metals in dust from the indoor environment: Application of a physiologically based extraction test[J]. *Environmental Science Technology*, 2007, 41: 7851–7856.
- [13] Tang Xiang-yu, Cui Yan-shan, Duan Jing, et al. Pilot study of temporal variations in lead bioaccessibility and chemical fractionation in some Chinese soils[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, 160: 29–36.
- [14] 洪法水, 王玲, 吴康, 等. Pb^{2+} 对胰蛋白酶活性影响的作用机理研究[J]. *无机化学学报*, 2003, 2: 129–132.
- HONG Fa-shui, WANG Ling, WU Kang, et al. Study of Pb^{2+} on the mechanism of trypsin activity[J]. *Chinese Journal of Inorganic Chemistry*, 2003, 2: 129–132.
- [15] Madrid F, Biasioli M, Ajmone-Marsan F. Availability and bioaccessibility of metals in fine particles of some urban soils[J]. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 2008, 55: 21–32.
- [16] Saminathan, Sumathi K M, Sarkar, et al. Lead fractionation and bioaccessibility in contaminated soils with variable chemical properties[J]. *Chemical Speciation and Bioavailability*, 2010, 22(4): 215–225.
- [17] Mercier G, Duchesne J, Carles-Gibergues A. A simple and fast screening test to detect soils polluted by lead[J]. *Environmental Pollution*, 2002, 118(3): 285–296.
- [18] 杜彩艳, 祖艳群, 李元. pH和有机质对土壤中镉和锌生物有效性影响研究[J]. *云南农业大学学报*, 2005, 20(4): 539–543.
- DU Cai-yan, ZU Yan-qun, LI Yuan. Effect of pH and organic matter on the bioavailability of Cu and Zn in soil[J]. *Journal of Yunnan Agricultural University*, 2005, 20(4): 539–543.
- [19] Judit Kalman, Andrew Turne. An evaluation of metal bioaccessibility in estuarine sediments using the commercially available protein, bovine serum albumin[J]. *Marine Chemistry*, 2007, 107: 486–497.
- [20] Roussel H, Waterlot C, Pelfrène A, et al. Cd, Pb and Zn oral bioaccessibility of urban soils contaminated in the past by atmospheric emissions from two lead and zinc smelters[J]. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 2010, 58(4): 945–54.
- [21] 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 Yan-shan, CHEN Xiao-chen. Bioaccessibility of soil cadmium and its health risk assessment[J]. *Environmental Science*, 2010, 31(2): 403–408.
- [22] 吴曼, 徐明岗, 徐绍辉, 等. 有机质对红壤和黑土中外源铅镉稳定化过程的影响[J]. *农业环境科学学报*, 2011, 30(3): 461–467.
- WU Man, XU Ming-gang, XU Shao-hui, et al. Effects of organic matter on the stabilization process of added cadmium and lead in red soil and black soil[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2011, 30(3): 461–467.
- [23] 沈同, 王镜岩, 赵邦佛. 生物化学[M]. 北京: 人民教育出版社, 1980: 258–260.
- SHEN Tong, WANG Jing-yan, ZHAO Bang-fo. Biochemistry[M]. Beijing: People's Education Press, 1980: 258–260.
- [24] 何孟常, 杨居荣. 水稻籽实中蛋白质-Cd、Pb结合体及其稳定性[J]. *环境科学学报*, 2001, 21(2): 213–217.
- HE Meng-chang, YANG Ju-rong. The protein-binding forms of Cd and Pb in the polluted rice seed and their stability [J]. *Journal of Environmental Science*, 2001, 21(2): 213–217.
- [25] Jae-Kyu Yang, Mark O Barnett, Philip M Jardine, et al. Factors controlling the bioaccessibility of arsenic(V) and lead(II) in soil[J]. *Soil and Sediment Contamination*, 2003, 12(2): 165–179.
- [26] Navarro M C, Pérez-Sirvent C, Martínez-Sánchez M J, et al. Lead, cadmium and arsenic bioavailability in the abandoned mine site of Cabezo Rajao (Murcia, SE Spain) [J]. *Chemosphere*, 2006, 63: 484–489.
- [27] Tang X Y, Zhu Y G, Shan X Q, et al. The ageing effect on the bioaccessibility and fractionation of arsenic in soils from China[J]. *Chemosphere*, 2007, 66(7): 1183–1190.
- [28] Eric Girouard, Gerald J Zagury. Arsenic bioaccessibility in CCA-contaminated soils: Influence of soil properties, arsenic fractionation, and particle-size fraction[J]. *Science of the Total Environment*, 2009, 407: 2576–2585.
- [29] Yang Jae-Kyu, Mark O Barnett, Philip M Jardine, et al. The subsurface transport of lead and cadmium may be enhanced via complex interactions with organic wastes or their degradation products and sorbent mineral surfaces[J]. *Soil and Sediment Contamination*, 2003, 12(2): 165–179.
- [30] Hamel S C, Buckley B, Liou P J. Bioaccessibility of metals in soils for different liquid to solid ratios in synthetic gastric fluid[J]. *Environmental Science Technology*, 1998, 32: 358–362.