

#### DOI: 10.7524/AJE.1673-5897.20180802002

李宁, 夏天翔, 刘增俊, 等. 铬渣污染土壤 PM<sub>10</sub> 和 PM<sub>25</sub> 组分中六价铬的生物可给性及健康风险评估[J]. 生态毒理学报, 2019, 14(5): 276-286 Li N, Xia T X, Liu Z J, et al. Bioaccessibility and health risk assessment of hexavalent chromium in PM<sub>10</sub> and PM<sub>25</sub> fractions of chromium ore processing residue contaminated soils [J]. Asian Journal of Ecotoxicology, 2019, 14(5): 276-286 (in Chinese)

## 铬渣污染土壤 $PM_{10}$ 和 $PM_{2.5}$ 组分中六价铬的生物可给性及健康风险评估

### 李宁<sup>1,2</sup>,夏天翔<sup>2,\*</sup>,刘增俊<sup>2</sup>,张丹<sup>2</sup>,姜昱聪<sup>1,2</sup>

1.首都师范大学资源环境与旅游学院,北京 100048
 2.北京市环境保护科学研究院,污染场地风险模拟与修复北京市重点实验室,北京 100037
 收稿日期:2018-08-02 录用日期:2018-11-14

**摘要**:为获取土壤细颗粒组分中污染物的浓度及其生物可给性,分析了某铬渣污染场地土壤  $PM_{10}$  和  $PM_{25}$  组分中六价铬的 浓度分布特征,并采用统一生物可给性测试方法(Unified Bioaccessibility Method, UBM)和呼吸吸入生物可给性测试方法(Inhalation Bioaccessibility Method, IBM)2 种体外模拟法测试了六价铬在胃、肠及肺中的生物可给性。结果显示:(1)六价铬和总铬在  $PM_{10}$  和  $PM_{25}$  组分中的含量大多明显低于  $PM_{250}$  组分,  $PM_{10}$  组分中六价铬和总铬的累积因子(accumulation factors, AF)分别 为 0.080 ~12.297 和 0.008 ~0.261,  $PM_{25}$  组分中六价铬和总铬的 AF 分别为 0.019 ~5.721 和 0.005 ~0.342, 相比于总铬而言, 六价 铬在细颗粒中的累积程度更高。较低的有机质(organic matter, OM)含量可能导致了六价铬 AF 的明显增加。不同组分中六价 铬占总铬的比例分别为 2%~17%(<250  $\mu$ m)、21%~98%(<10  $\mu$ m)和 22%~82%(<2.5  $\mu$ m),表明在土壤细颗粒中,铬更多地以六价铬的形式存在;(2)通过 UBM 获取的  $PM_{250}$  组分中六价铬在胃提取阶段的生物可给性因子为 0.0301%~0.9483%,平均值 为 0.4821%;肠阶段可给性因子为 0.0018%~0.3934%,平均值为 0.1578%,约为胃提取阶段的 0.33 倍;(3)通过 IBM 获取的  $PM_{10}$  组分中六价铬在肺阶段的生物可给性因子为 2.52%~41.50%,平均值 14.47%;  $PM_{25}$  组分中六价铬的生物可给性因子为 2.40%~88.12%,平均值为 48.86%,约为  $PM_{10}$  组分的 3.38 倍;(4)在考虑生物可给性条件下,六价铬产生的人体总致癌风险水 平从 2 430.04×10<sup>-6</sup> 下降至 125.83×10<sup>-6</sup>,而且,六价铬呼吸途径产生的致癌风险水平极高,是经口摄入的 5.04~176.38 倍(胃)、 10.92~10 198.00 倍(肠),表明呼吸吸入是六价格致癌风险和关键及子数 2.50% 人类的可给性。

关键词:六价铬;PM<sub>10</sub>;PM<sub>25</sub>;生物可给性;健康风险评估

文章编号: 1673-5897(2019)5-276-11 中图分类号: X171.5 文献标识码: A

# Bioaccessibility and Health Risk Assessment of Hexavalent Chromium in PM<sub>10</sub> and PM<sub>2.5</sub> Fractions of Chromium Ore Processing Residue Contaminated Soils

Li Ning<sup>1,2</sup>, Xia Tianxiang<sup>2,\*</sup>, Liu Zengjun<sup>2</sup>, Zhang Dan<sup>2</sup>, Jiang Yucong<sup>1,2</sup>

1. College of Resources, Environment and Tourism, Capital Normal University, Beijing 100048, China

2. Beijing Municipal Research Institute of Environmental Protection, Beijing Key Laboratory for Risk Modeling and Remediation for Contaminated Sites, Beijing 100037, China

\* 通讯作者(Corresponding author), E-mail: xiatianxiang@cee.cn

基金项目:北京市自然科学基金项目(8164055)

作者简介:李宁(1993—),女,硕士研究生,研究方向为工业污染场地可吸入颗粒物健康风险评估方法,E-mail:15611350388@163.com

#### Received 2 August 2018 accepted 14 November 2018

Abstract: In order to obtain the concentration of contaminants in the fine particles and their bioaccessibility in humans, the concentration distribution characteristics of hexavalent chromium in  $PM_{10}$  and  $PM_{25}$  fractions of chromium ore processing residue-contaminated site was analyzed. The Unified Bioaccessibility Method (UBM) and Inhalation Bioaccessibility Method (IBM) were adopted to measure the bioaccessibility of hexavalent chromium in the stomach, intestine and lung. The results revealed that: (1) The content of hexavalent chromium and total chromium in PM<sub>10</sub> and PM<sub>25</sub> fractions were mostly lower than that of PM<sub>250</sub> fraction. The accumulation factors (AF) of hexavalent chromium and total chromium in PM<sub>10</sub> fraction were 0.080 ~ 12.297 and 0.008 ~ 0.261, respectively. And the AF of hexavalent chromium and total chromium in  $PM_{25}$  fraction were 0.019 ~ 5.721 and 0.005 ~ 0.342, respectively. Compared to total chromium, there were more hexavalent chromium accumulated in fine particles. The lower organic matter (OM) content might lead to a significant increase in the AF of hexavalent chromium. The percentage of hexavalent chromium to total chromium in different fractions were  $2\% \sim 17\%$  (<250 µm),  $21\% \sim 98\%$  (<10  $\mu$ m), and 22% ~ 82% ( $< 2.5 \mu$ m), respectively. It appeared that in the finer granularity of soil particles, hexavalent chromium account for a higher proportion; (2) The bioaccessibility in the stomach stage of hexavalent chromium in the  $PM_{250}$  fraction measured by UBM was 0.0301% ~0.9483%, with an average of 0.4821%. The bioaccessibility of hexavalent chromium in the intestine stage was  $0.0018\% \sim 0.3934\%$ , with an average of 0.1578%, which was about 0.33 times lower than that of the stomach extraction stage; (3) The bioaccessibility in the lung stage of hexavalent chromium in the  $PM_{10}$  fraction measured by IBM was 2.52% ~41.50%, with an average of 14.47%. The bioaccessibility of hexavalent chromium in the  $PM_{25}$  fraction was 2.40% ~ 88.12%, with an average of 48.86%, which was about 3.38 times higher than that of the PM<sub>10</sub> component; (4) The total carcinogenic risk level of hexavalent chromium decreased from 2 430.04×10<sup>-6</sup> to 125.83×10<sup>-6</sup> under consideration of the bioaccessibility. In addition, the carcinogenic risk level of hexavalent chromium in the respiratory pathway was  $5.04 \sim 176.38$  times higher than that of stomach and  $10.92 \sim 10$  198.00 times higher than that of intestine in case of oral intake, respectively. It is indicated that respiratory was the most critical exposure route for hexavalent chromium carcinogenic risk. To conclude, the reliability of the health risk assessment was improved significantly, with the determination of the bioaccessibility for hexavalent chromium in the fine particle fraction of soils.

Keywords: hexavalent chromium; PM<sub>10</sub>; PM<sub>2.5</sub>; bioaccessiblity; health risk assessment

铬作为一种典型的工业原料,其污染主要来源 于工业生产。在长期的生产和应用中,铬的开采、冶 炼以及铬盐的生产等产生的废水、废气和废渣对土 壤环境产生了严重的污染。三价铬和六价铬是土壤 中铬的主要存在形式,三价铬毒性小,不易迁移,对 环境的危害作用小;而六价铬毒性较强,易在土壤中 迁移,对环境有持久的危害性,且容易被人体吸收产 生致癌效应,故评估土壤中六价铬的健康风险尤为 重要。

土壤中的六价铬主要通过口部摄入、皮肤接触 和呼吸途径进入人体。美国卫生和公众服务部、国 际癌症研究机构已经研究证实了六价铬是人体致癌 物质,呼吸吸入和口部摄入六价铬均会引起癌症。 此外,由《污染场地风险评估技术导则》(HJ25.32014)<sup>[1]</sup>(以下简称"HJ25.3—2014")可知,六价铬的 呼吸吸入致癌斜率因子(SF<sub>i</sub>=329)远大于经口摄入 致癌斜率因子(SF<sub>o</sub>=0.5),二者相差 658 倍,而对于 其他重金属如砷,其呼吸吸入致癌斜率因子(SF<sub>i</sub>= 14.5)仅为经口摄入致癌斜率因子(SF<sub>o</sub>=1.5)的 9.7 倍,二者差异较小。这表明不同于其他重金属,相比 于经口摄入而言,呼吸吸入可能是六价铬产生人体 健康风险的重要途径。因此,评估六价铬经呼吸途 径产生的健康风险是非常必要的。近年来,可吸入 颗粒物 PM<sub>10</sub> 和 PM<sub>25</sub> 在人体内的生物可给性研究 越来越多。Wiseman 和 Zereini<sup>[2]</sup>的研究表明,PM<sub>10</sub>、 PM<sub>25</sub> 及 PM<sub>1</sub> 中 V、Pb、Cu、As 和 Sb 在模拟肺液中 的溶解度均达到 80%;Silva 等<sup>[3]</sup>对巴西里约热内卢 城市 PM<sub>10</sub> 中重金属的可给性进行研究,得出其可 给性范围为1.1%~93%;Hernándezpellón 等<sup>[4]</sup>利用 可给性结果对 PM<sub>10</sub> 中 Cd 的健康风险进行评估,得 出其由呼吸途径产生的致癌风险高达1×10<sup>-6</sup>~1× 10<sup>-4</sup>。这些研究结果均表明,呼吸途径会对人体产 生很大的健康风险,故研究可吸入颗粒物中重金属 在肺阶段的生物可给性并对其进行健康风险评估具 有重要意义。然而,目前在进行人体健康风险评价 时一般以土壤中污染物的总量为基准,但很多研究 表明,重金属进入人体胃、肠及肺液后并不会被完全 吸收,从而导致以污染物总量为基准的健康风险评 估较为保守,容易造成场地的过度修复。因此,测定 重金属在人体内的生物可给性(溶解于胃肠及肺液 中的重金属含量与摄入土壤中重金属总量的比值), 体外模拟人体消化和呼吸过程来测试能够溶解于 胃、肠及肺液中的重金属含量,并以此为基准来对人 体健康风险进行评价,能够降低风险评估的不确定 性,部分克服现有方法过于保守的问题,对场地风险 水平的管控具有重要的现实意义。

目前,重金属在消化系统中的可给性研究已经 较为成熟并形成了统一的可给性测试方法(UBM); 然而,重金属在肺阶段的可给性研究尚少,其在方法 上未形成统一的标准, Guney 等<sup>51</sup>研究了不同模拟 液和不同提取时间下土壤 PM20 组分中重金属的生 物可给性,表明相比肺模拟液(Gamble's solution, GS)而言,利用人工溶酶体液(artificial lysosomal fluid, ALF)得到的可给性较高,且在提取时间为2周时 达到最大; Julien 等<sup>66</sup>还研究了固液比对可给性结果 的影响,并表明 GS 较水溶液产生的可给性更高,且 在提取时间为24 h、固液比在1/500~1/50 000 范围 内时可给性最大;此外,Kastury等<sup>[7]</sup>对不同搅拌方 式对可给性结果的影响也进行了研究,结果表明,使 用翻转振荡器(45 r·min<sup>-1</sup>)作为搅拌混合方式时,得 到的可给性更高,并推荐使用模拟液为 ALF 溶液、 固液比为 1/5 000、提取时间为 24 h,作为 PM,5 呼吸 途径可给性测试的标准参数。此外,大量研究也表 明,土壤粒径的大小对重金属在人体内的行为和生 物可给性也有着很大影响。研究表明,人体吸入土 壤颗粒后,粒径>10 μm 的颗粒主要附着在上呼吸 道中,然后通过纤毛从肺部运出,而粒径<10 μm的 颗粒会进入人体的支气管区域,尤其是粒径<4 μm 的部分,一般会到达肺泡及深肺中,难以清除<sup>18</sup>,故 土壤细颗粒中的重金属会通过呼吸系统对人体健康 产生很大影响。Sheppard 等<sup>19</sup>的研究也表明,相比 于粒径更大的颗粒,粒径<250 μm的土壤颗粒最容易粘附到儿童手上并被摄取,建议在摄入暴露中使用粒径<250 μm的土壤颗粒进行研究。

虽然重金属在人体内的可给性已经受到越来越 多的关注,然而大多数研究主要集中在 Cd、Pb、As 和 Zn 等重金属上,对六价铬的研究鲜有报道,而且 目前的研究大都集中于胃肠阶段,对重金属在肺阶 段的可给性研究尚少。综上,本研究采集了西宁市 某铬渣污染场地的8个土壤样品,并将其分为<250 μm、<10 μm 及<2.5 μm 这 3 种不同的粒径,旨在(1) 分析不同土壤粒径中六价铬、总铬的浓度分布差异 和特征:(2)依据土壤粒径大小对人体健康行为的影 响,选取合适的粒径,通过 UBM 和呼吸吸入生物可 给性测试方法(IBM)分别测定六价铬在消化和呼吸 系统中的生物可给性;(3)以生物可给性浓度作为暴 露浓度,对原有的健康风险评估方法进行优化,提高 风险评估的可靠性:并通过对比摄入和呼吸途径产 生的健康风险评估结果,评价六价铬对人体健康产 生危害的主要途径。

#### 1 材料与方法(Materials and methods)

#### 1.1 供试土壤

由于表层土壤是人体口部摄入和呼吸途径的主要暴露部分,故为了使供试土壤样品具有较好的代表性,样品主要采集于西宁市某铬渣污染场地的表层土壤。将采集后的土壤样品置于实验室内风干、研磨,一部分样品过 60 目尼龙筛,获得粒径<250 μm的土壤样品;另一部分样品利用实验室内的颗粒物再悬浮检测系统,选用美国 URG 公司的 PM<sub>25</sub>和 PM<sub>10</sub>标准旋风式采样器,设置采样流量为16.7 L ·min<sup>-1</sup>,空气动力学直径切割粒径分别为 10 μm 和 2.5 μm,获得 PM<sub>10</sub> 和 PM<sub>25</sub>的滤膜样品。

<250 µm 的土壤颗粒是在手-口接触过程中最容易被摄入的部分,主要用于胃肠阶段生物可给性的测定及土壤理化参数的测定;而空气动力学直径<10 µm 和<2.5 µm 的土壤颗粒被人体吸入后会沉积到支气管、肺泡和深肺中,主要用于肺阶段生物可给性的测定。</p>

供试土壤样品检测指标主要包括土壤的粒径组成、pH、有机质(OM)、六价铬及总铬含量,其中,粒径组成采用马尔文粒度分析仪测定;土壤 pH 采用电位法测定<sup>[10]</sup>;OM 采用重铬酸钾外加热法测定<sup>[10]</sup>; PM<sub>250</sub>中的六价铬和总铬分别采用二苯碳酰二肼分 光光度法及火焰原子吸收分光光度法测定<sup>[10]</sup>; PM<sub>10</sub> 和 PM<sub>25</sub>中的六价铬和总铬采用国标 GBZ/T160.7— 2004中空气有毒物质的测定方法测定<sup>[11]</sup>。其中,粒 径分析仪测定结果为各粒径的体积百分比,然而,由 管孝艳等<sup>[12]</sup>的研究结果可知,当样品粘粒含量小于 8%左右时,其均匀性最好,故可以假设不同粒径组 分中其密度是相同的,从而测得的体积百分比即为 各粒径的质量百分比。土壤基本理化参数检测结果 如表1所示。

#### 1.2 试剂与仪器

实验所用试剂均为分析纯,生物试剂购自 Sigma 奥利奇上海(贸易)有限公司,其余试剂购自中国 国药有限公司。所用仪器及型号分别为:激光粒度 分析仪(Mastersizer 2000,上海普迪生物技术有限公 司,中国)、pH 酸度计(FE28,梅特勒-托利多仪器(上海) 有限公司,中国)、电热恒温油锅(DU-20,上海一恒科 技有限公司,中国)、振荡翻转器(TCLP-12B,常州市金 坛博科试验设备研究所,中国)、离心机(LD5-2A,北京 京立离心机有限公司,中国)、原子吸收分光光度计 (AA3510-4,上海精密仪器仪表有限公司,中国)。

1.3 实验方法

#### 1.3.1 胃肠阶段生物可给性测试方法

胃肠阶段生物可给性测试主要采用国外最新研究的 UBM 方法,它是英国地质调查局联合 7 个国家于 2005 年制定的一种测试重金属在人体内可给性的国际标准方法,主要模拟了土壤中重金属在口腔、胃及肠 3 个阶段的释放过程。由于重金属在口腔中停留时间短,且唾液的 pH 值(6.5±0.5)接近中

性,重金属释放量很少,故在研究中一般将土壤重金 属在口腔中的释放过程忽略<sup>[13]</sup>。具体步骤如下<sup>[14]</sup>:

(1) 胃提取阶段 ①提取前一天提前配制好新 鲜的胃、肠和胆汁液,配制方法参考 Wragg 等<sup>[15]</sup>所 使用的方法,并在(37±2) ℃下提前预热 2 h;②称取 5 g 土壤样品放入聚乙烯瓶中,加入112.5 mL 胃液, 摇匀,测定 pH 是否在 1.1±0.2 范围内,若不在,用 10.0 mol·L<sup>-1</sup> NaOH 或 37% HCI 进行调节;③将聚 乙烯瓶放入翻转仪中翻转 1 h,温度设置为(37±2) ℃,模拟胃肠的蠕动;④1 h 后取出测定其 pH 是否 在 1.1±0.2 范围内,否则重新实验;⑤取 100 mL 提 取液在 4 000 r·min<sup>-1</sup>下离心 10 min,并用针式过滤 器(孔径 0.45 μm)对离心后的上清液进行过滤,然后 滴加 1~2 滴 1%的硝酸保护,并储存在 4 ℃以下用 于胃阶段六价铬可给性浓度的测定。

(2) 肠提取阶段 在④的基础上加入225 mL 肠 液和75 mL 胆汁液,摇匀,调节 pH 至 6.3±0.5 范围 内;将聚乙烯瓶放入翻转仪中翻转4 h 取出,测定其 pH 是否在 6.3±0.5 范围内,否则重新实验;取 100 mL 提取液在4 000 r・min<sup>-1</sup>下离心10 min,并用针式 过滤器(孔径 0.45 μm)对离心后的上清液进行过滤, 然后滴加1~2 滴 1%的硝酸保护,并储存在4℃以 下用于肠阶段六价铬可给性浓度的测定。

1.3.2 肺阶段生物可给性测试方法

肺阶段生物可给性测试主要参考 Broadway 等<sup>[14]</sup>在对格拉斯哥铬污染土壤生物可给性测试中所 用的方法,所用溶液为 GS。GS 是目前被广泛认可 的一种体外测试方法,它代表了深肺的细胞外环

		古坦氏会具							PM <sub>2.5</sub> 和PM	1 <sub>10</sub> 组分所占	
样旦		有机灰召里 /(g·kg <sup>-1</sup> )	总铬含量/(mg·kg <sup>-1</sup> ) Total Cr/(mg·kg <sup>-1</sup> )			六价铬含量/(mg·kg <sup>-1</sup> ) Cr <sup>6+</sup> /(mg·kg <sup>-1</sup> )			质量百分比/%		
17744 Samples	pН								Percentage of $\ensuremath{PM_{2.5}}$ and		
Samples	Samples Organic matter							PM <sub>10</sub> com	ponents/%		
		/(g•kg ) =	PM <sub>250</sub>	PM <sub>10</sub>	PM <sub>2.5</sub>	PM250	$PM_{10}$	PM <sub>2.5</sub>	PM <sub>2.5</sub>	PM <sub>10</sub>	
S1	8.29	6.70	742	20	125	44	4	27	10.96	30.39	
S2	9.72	7.14	3 040	81	116	101	55	42	13.86	32.03	
S3	8.49	5.80	1 450	364	154	22	273	127	5.38	14.58	
S4	9.70	19.50	15 900	2 611	1 137	2 560	2 557	739	5.45	19.80	
S5	10.24	29.10	4 870	214	23	834	135	16	7.50	21.71	
S6	10.35	6.78	11 600	96	251	549	44	134	7.17	19.79	
S7	8.90	5.23	272	71	93	17	27	43	6.74	19.29	
<b>S</b> 8	10.68	7.75	22 800	1 789	562	2 620	1 291	249	5.81	15.68	

表1 土壤理化参数 Table 1 Physical and chemical parameters in soils

境<sup>[5]</sup>,而且利用这种方法得到的生物可给性被证明和体内实验有很好的一致性<sup>[16]</sup>。具体步骤为:①提前一天配制好新鲜的肺液,配制方法参考 Wragg 和 Klinck<sup>[17]</sup>所用的方法,并在(37±2)℃下提前预热 2 h;②将制备好的滤膜用不锈钢剪刀剪碎,放在 30 mL 的聚乙烯瓶中,加入 20 mL 肺液;③把聚乙烯瓶 放在翻转仪中翻转 24 h,温度保持在(37±2)℃,取出;④取 20 mL 提取液在 4 000 r·min<sup>-1</sup>下离心 10 min,然后滴加 1~2 滴 1% 的硝酸保护,并储存在 4 ℃以下用于肺阶段六价铬可给性浓度的测定。

#### 1.3.3 生物可给性计算

六价铬在胃、肠和肺阶段的可给性浓度和可给 性计算公式如下<sup>[13]</sup>:

$$C_{\rm gb} = \frac{C({\rm Cr}^{6^+})_{\rm g} \times v_{\rm g}}{m}$$
(1)

$$\operatorname{Bio}_{g} = \frac{C_{gb}}{C_{s}} \times 100\%$$
 (2)

$$C_{\rm gib} = \frac{C({\rm Cr}^{6+})_{\rm gi} \times v_{\rm gi}}{m}$$
(3)

$$\operatorname{Bio}_{gi} = \frac{C_{gib}}{C_{s}} \times 100\%$$
(4)

$$C_{\rm lb} = \frac{C({\rm Cr}^{6^+})_1 \times v_1}{m}$$
(5)

$$\operatorname{Bio}_{1} = \frac{C_{\rm lb}}{C_{\rm s}} \times 100\%$$
(6)

式中: $C_{gb}$ 为土壤中  $Cr^{6+}$ 在模拟胃阶段的人体可给 性浓度(mg·kg<sup>-1</sup>); $C_{gib}$ 为土壤中  $Cr^{6+}$ 在模拟肠阶段 的人体可给性浓度(mg·kg<sup>-1</sup>); $C_{lb}$ 为土壤中  $Cr^{6+}$ 在 模拟肺阶段的人体可给性浓度(mg·kg<sup>-1</sup>); $C_s$ 为供试 土壤中  $Cr^{6+}$ 的总浓度(mg·kg<sup>-1</sup>); $C(Cr^{6+})_g$ 为模拟胃 液中  $Cr^{6+}$ 的浓度(mg·L<sup>-1</sup>); $v_g$ 为测试过程中模拟胃 液的体积(L);m为可给性测试过程中土壤的质量 (mg); $C(Cr^{6+})_{gi}$ 为模拟肠液中  $Cr^{6+}$ 的浓度(mg·L<sup>-1</sup>);  $v_{gi}$ 为测试过程中模拟肠液的体积(L); $C(Cr^{6+})_{l}$ 为模 拟肺液中  $Cr^{6+}$ 的浓度(mg·L<sup>-1</sup>); $v_{l}$ 为测试过程中模 拟肺液的体积(L);Biog 为胃阶段  $Cr^{6+}$ 的人体可给 性,无量纲;Bio<sub>gi</sub>为肠阶段  $Cr^{6+}$ 的人体可给性,无量 纲;Bio\_l为肺阶段  $Cr^{6+}$ 的人体可给性,无量纲。

#### 结果与讨论(Results and discussions)

2.1 不同土壤粒径中六价铬和总铬的浓度分 布特征

为了表明不同粒径中六价铬和总铬的浓度分

布规律,利用累积因子(accumulation factors, AF)AF 来对重金属的富集程度进行描述。其计算公式如下<sup>[18]</sup>:

$$AF_{x} = \frac{X_{\text{fraction}}}{X_{\text{bulk}}}$$
(7)

式中:X<sub>fraction</sub>和 X<sub>bulk</sub>分别代表不同粒径组分中重金属的浓度及原土中重金属的浓度。

由表1可知,六价铬和总铬在 PM<sub>10</sub> 和 PM<sub>25</sub> 组 分中的含量大多明显低于 PM250 组分(除样品 S3、S7 外)。且经计算得到, PM10 组分中六价铬和总铬的 AF分别为0.080~12.297和0.008~0.261, PM,5组 分中六价铬和总铬的 AF 分别为0.019~5.721 和 0.005~0.342(图 1),较低的 OM 含量可能是导致样 品 S3 和 S7 六价铬 AF 较大的主要原因。相似的结 果在已有的研究中也被发现,李恋卿等<sup>[19]</sup>通过分馏 系数指示重金属在土壤颗粒中的分布差异,发现铬 在土壤中主要赋存于较粗的团聚体颗粒中:Ajmone-Marsan 等<sup>[20]</sup>调查了5个欧洲城市中重金属的分布, 发现在 TOR(Torino)和 GLA(Glasgow)这 2 个城市中 铬在细颗粒及粗颗粒中的比例分别<20%和<45%, 在 AVE(Aveiro)、SEV(Sevilla)和 LJU(Ljubljana)这 3 个城市中所占的比例分别为 41% ~ 59% 和 53% ~ 66%,即均呈现出向粗颗粒聚集的趋势;Gong 等<sup>[21]</sup> 的研究也表明,相比于细颗粒,铬在粗颗粒中的浓度 更高,这表明由于各种复杂的因素,如重金属可能 会嵌入到粗颗粒的微团聚体中而被粗颗粒优先吸 附等,导致重金属不仅仅倾向于在细颗粒中聚集, 也有可能在粗颗粒中聚集。此外,由图1可知,  $PM_{10}$  和  $PM_{25}$  组分中六价铬的 AF 均大于总铬,表 明相比于总铬而言,六价铬在细颗粒中的累积程 度更高。

在样品 S3、S7 中,六价铬的 AF 均大于1,这可 能与其较低的 OM 含量有关。由图 2 中 OM 与六 价铬的拟合结果可知,随着 OM 的增加,六价铬整 体表现为先增加后减小的趋势,这可能是由于土壤 OM 中的胶体带有大量负电荷,随着含量的增加,其 对六价铬的吸附能力越来越强,六价铬浓度越来越 高;但当 OM 含量过高时,较高的 OM 含量又促进 了部分六价铬的还原作用,导致六价铬含量又逐渐 降低。对于样品 S3 和 S7,其 OM 含量较低,分别为 5.80 g·kg<sup>-1</sup>和 5.23 g·kg<sup>-1</sup>),对六价铬的吸附能力较 弱,故此时 PM<sub>250</sub> 组分中六价铬的含量较低,从而使 得 AF 相对较高。





Fig. 1 Accumulation factors of total Cr and Cr<sup>6+</sup> in PM<sub>25</sub> and PM<sub>10</sub> fractions







然而,不同粒径中六价铬与总铬的比例关 系表现出了不同的规律性。由图 3 可知,在粒 径<250 μm、<10 μm 及<2.5 μm 的土壤颗粒 中,六价铬占总铬的比例分别为 2% ~17%、 21% ~98%及22% ~82%,表明相对于粗颗粒 而言,细颗粒中的铬更多地以六价铬的形式存 在。而六价铬作为铬中毒性最强的一种形态富 集在细颗粒中,极易受到自然或人为因素的作 用进入到大气中,具有较强的转移能力;此外, 转移到大气中的细颗粒极易通过呼吸道侵入人 体并沉积在肺泡中,有很强的致癌作用。因此, 细颗粒中的六价铬存在很大的环境和健康风 险,由呼吸吸入的六价铬应该作为六价铬健康 风险评估的一个重要方面。



图3 不问性性中不同指自心指的比例

Fig. 3 Percentage of Cr<sup>6+</sup> to total Cr in different particle size fractions

#### 2.2 供试土壤中六价铬的生物可给性

2.2.1 六价铬经口摄入的生物可给性

供试土壤样品在胃肠阶段的可给性浓度和可给 性如表2所示。由表2可知,六价铬在胃肠阶段的 可给性浓度均小于供试土壤样品中六价铬的总浓 度,这表明进入人体消化系统中的六价铬,即使是在 酸性很强的胃环境中也不可能完全溶解,并进入到 人体的血液循环中对人体健康产生威胁,因此,测试 重金属的生物可给性,并以此为基础对人体健康风 险进行评价是非常必要的。供试土壤中的六价铬在 不同阶段的生物可给性差异较大,其中,胃阶段为0.0301%~0.9483%,平均值为0.4821%;肠阶段为0.0018%~0.3934%,平均值0.1578%,约为胃阶段的0.33倍。由此可见,六价铬在胃肠阶段的生物可给性均极低,这主要是由于在UBM提取过程中,由于胃液的强酸性环境及土壤中的有机质含量共同构成了良好的氧化还原条件,导致六价铬在进入小肠之前被大量的还原为三价铬<sup>[22]</sup>,而且,由于三价铬氧化为六价铬的动力学非常缓慢,土壤中很少存在三价铬向六价铬的转化<sup>[23]</sup>,从而导致了六价铬在胃中

表 2 胃肠阶段可给性浓度和可给性测试结果

Table 2         Bioaccessible concentrations and bioaccessibility in	stomach	and	intestine
--	---------	-----	-----------

				肠液中六价铬	
	土壤中六价铬含量	胃液中六价铬	胃阶段生物	可提取含量 C(Cr <sup>6+</sup> )gi	肠阶段生物
样品	$(C_{\rm s})/({\rm mg}\cdot{\rm kg}^{-1})$	可提取含量( $C(Cr^{6+})_1$ )/(mg·kg <sup>-1</sup> )	可给性(Biog)/%	$/(\mathrm{mg}\cdot\mathrm{kg}^{-1})$	可给性(Biogi)/%
Samples	Cr <sup>6+</sup> concentration in	Extract concentration of Cr6+	Bioaccessibility in	Extract concentration of	Bioaccessibility in
	soil $(C_{\rm s})/({\rm mg}\cdot{\rm kg}^{-1})$	in stomach $(C(Cr^{6+})_1)/(mg \cdot kg^{-1})$	stomach (Biog)/%	$Cr^{6^+}$ in intestine $C(Cr^{6^+})_{gi}$	intestine (Bio <sub>gi</sub> )/%
				$/(\mathbf{mg} \cdot \mathbf{kg}^{-1})$	
S1	44	0.165	0.3750	0.045	0.1023
S2	101	0.165	0.1634	0.045	0.0446
S3	22.2	0.165	0.7432	0.045	0.2027
S4	2 560	4.373	0.1708	0.045	0.0018
S5	834	5.693	0.6826	0.045	0.0054
S6	549	0.165	0.0301	2.160	0.3934
<b>S</b> 7	17.4	0.165	0.9483	0.045	0.2586
S8	2 620	19.470	0.7431	6.638	0.2533

的生物可给性整体表现极低。然而,Yu等<sup>[24]</sup>在对铬 矿物残渣的研究中发现,六价铬在胃肠阶段具有较 高的生物可给性,分别为53.8%和42.9%,这主要是 由于铬矿物残渣中有机组分含量较低所致,当向其 中加入牛奶、面团等有机组分较高的物质时,较低的 pH环境和较高的有机质组分促使了六价铬的大量 还原,生物可给性降低了1个数量级,可给性结果与 本研究结果相似。另外,Yu等<sup>[24]</sup>的研究也表明,由 于 pH 的升高,铬在形成的原位铁氧化物上大量吸 附,并与铁形成共沉淀,导致其在肠阶段的可给性比 胃阶段更低。

虽然在低 pH 及高有机质含量的情况下,六价 铬的还原作用导致其在胃肠阶段的生物可给性极 低,然而,在某些重污染场地,如果六价铬的含量远 远超过了胃阶段的还原能力,则高浓度的六价铬仍 可穿过胃粘膜导致胃肠系统的大量吸收,从而存在 潜在的健康危害<sup>[25]</sup>。由于六价铬在吸收过程中存在 着形态的转变,故对 As、Pb 和 Cd 等重金属得出的 生物可给性结论并不能完全适用于六价铬,对六价 铬的健康影响还应该进行更深入的研究。

2.2.2 六价铬经呼吸吸入的生物可给性

供试土壤样品在肺阶段的可给性浓度和可给性如表 3 和表 4 所示。由表可知,  $PM_{10}$  和  $PM_{25}$  组分中的六价铬在肺阶段的生物可给性分别为 2.52%~41.50% 和 2.40%~88.12%, 平均值分别为 14.47%和 48.86%。总体表现为由  $PM_{25}$  的可给性显著高于  $PM_{10}$ ,平均约为  $PM_{10}$  的 3.38 倍。这主要是因为粒径较小的颗粒的比表面积较大,与体液接触较为充分,六价铬的吸收量也更高,从而导致了  $PM_{25}$  较高的生物可给性。故相比于粒径较大的颗粒而言,粒径较小的颗粒更容易溶解并被有效地吸收。而且相关研究也表明,颗粒越细,越容易沉积到

	Table 3 Bioaccessible concer	ntrations and bioaccessibility of $PM_{10}$	component in lung
样品 Samples	$PM_{10}$ 组分中六价铬含量( $C_s$ )/(mg·kg <sup>-1</sup> ) Cr <sup>6+</sup> concentration in $PM_{10}$ ( $C_s$ )/(mg·kg <sup>-1</sup> )	肺液中六价铬可提取含量(C(Cr <sup>6+</sup> ) <sub>1</sub> )/(mg·kg <sup>-1</sup> ) Extract concentration of Cr <sup>6+</sup> in lung (C(Cr <sup>6+</sup> ) <sub>1</sub> )/(mg·kg <sup>-1</sup> )	) PM <sub>10</sub> 组分肺阶段生物可给性(Bio <sub>1</sub> )/% Bioaccessibility in lung of PM <sub>10</sub> (Bio <sub>1</sub> )/%
S1	4	1.66	41.50
S2	55	6.16	11.20
S3	273	6.87	2.52
S4	2 557	126.50	4.95
S5	135	6.98	5.17
<b>S</b> 6	44	5.76	13.09
<b>S</b> 7	27	7.11	26.33
<b>S</b> 8	1 291	141.52	10.96

表 3 PM<sub>10</sub> 组分肺阶段可给性浓度和可给性测试结果 le 3 Bioaccessible concentrations and bioaccessibility of PM component in lu

表 4 PM<sub>2.5</sub> 组分肺阶段可给性浓度和可给性测试结果

Table 4	Bioaccessible	concentrations	and	bioaccessibilit	v of	PM.	component	in	hing
	Diouccessione	concentrations	unu	olouccessionit	y 01	1 1 1 2 2 5	component	111	Tung

		肺液中六价铬可提取	PM <sub>2.5</sub> 组分肺阶段
样品	$PM_{25}$ 组分中六价铬含量( $C_s$ )/(mg·kg <sup>-1</sup> )	含量( $C(Cr^{6+})_1$ )/(mg·kg <sup>-1</sup> )	生物可给性(Bio1)/%
Samples	$Cr^{6+}$ concentration in $PM_{2.5}(C_s)/(mg \cdot kg^{-1})$	Extract concentration of Cr <sup>6+</sup> in	Bioaccessibility in lung
		lung $(C(Cr^{6+})_1)/(mg \cdot kg^{-1})$	of PM <sub>2.5</sub> (Bio <sub>1</sub> )/%
S1	27	18.62	68.97
S2	42	24.00	57.14
S3	127	26.32	20.73
S4	739	17.70	2.40
S5	16	12.69	79.31
S6	134	22.91	17.09
S7	43	24.57	57.14
<b>S</b> 8	249	219.43	88.12

深肺中难以清除,因此,细颗粒中六价铬的吸入可能 对人体的呼吸道疾病产生严重的影响。目前,肺阶 段生物可给性研究较少,尚未形成统一的测试方法, 本研究所用方法主要参考 Broadway 等<sup>[14]</sup>在对铬与 六价铬的研究中所用的方法,该研究所用土壤样品 为 PM<sub>10</sub>颗粒,得到的可给性约为7.8%和14.4%,与 本实验结果较为一致,故利用该方法来测定六价铬 的可给性较为可行。

总体来看,六价铬在各提取阶段的可给性浓度 与供试土壤样品中总的六价铬浓度并无相关性,如 样品 S4 在 PM<sub>25</sub> 中具有最高的六价铬浓度,然而它 在肺中的生物可给性最低,仅为2.40%,故具有较高 总元素浓度的样品并不一定具有很高的生物可给 性,这主要是由于不同土壤样品中六价铬存在的形 态比例不同,从而直接影响了重金属在人体中的转 化及毒性。另外,颗粒比表面积、有机质含量等参数 也会对重金属的溶解度产生影响。因此,只有当土 壤中重金属含量较高,且同时具有很高的生物可给 性时,才会对人体健康造成很大的危害。

2.3 六价铬生物可给性对人体健康风险评估的影响

分别以土壤中六价铬的人体可给性浓度及总六价铬浓度作为暴露浓度,按照"HJ25.3—2014"<sup>[1]</sup>,计算经口摄入土壤和吸入土壤颗粒物这2种暴露途径下六价铬的致癌风险,并对其差异进行分析。

(1)经口摄入土壤中单一污染物的致癌风险,采用下式计算:

 $CR_{ois} = OISER_{ca} \times C_{sur} \times SF_{o}$  (8) 式中:  $CR_{ois}$  表示经口摄人土壤而导致暴露于单一污 染物的致癌风险,无量纲;  $C_{sur}$  为土壤中污染物的浓 度,  $mg \cdot kg^{-1}$ ;  $SF_{o}$  为经口摄入致癌斜率因子, ( $mg \cdot kg^{-1} \cdot d^{-1}$ )<sup>-1</sup>, 取值 0.5; OISER<sub>ca</sub> 表示经口摄入土壤暴 露量,  $kg \cdot (kg \cdot d)^{-1}$ ,其计算公式见"HJ 25.3—2014" 附录 A 中的公式(A.1)。

(2)吸入土壤颗粒物中单一污染物的致癌风险, 采用下式计算:

 $CR_{pis} = PISER_{ca} \times C_{sur} \times SF_i$  (9) 式中:  $CR_{pis}$  表示吸入土壤颗粒物而导致暴露于单一 污染物的致癌风险, 无量纲;  $C_{sur}$  为土壤中污染物的 浓度,  $mg \cdot kg^{-1}$ ;  $SF_i$  为呼吸吸入致癌斜率因子, ( $mg \cdot kg^{-1} \cdot d^{-1}$ )<sup>-1</sup>, 其计算公式见"HJ 25.3—2014" 附录 B 中的公式(B.1); PISER<sub>ca</sub> 表示吸入土壤颗粒物的土 壤暴露量,  $kg \cdot (kg \cdot d)^{-1}$ , 其计算公式见"HJ 25.3— 2014" 附录 A 中的公式(A.7)。

在考虑六价铬生物可给性的条件下,对不同样 品的健康风险进行计算,计算结果如表5所示。由 表5可知,在考虑生物可给性因素前后,六价铬产生 的人体总致癌风险分别为 47.44×10<sup>-6</sup>~10 255.08× 10<sup>-6</sup> 和 5.52×10<sup>-6</sup>~476.85×10<sup>-6</sup>,平均值分别 为2430.04×10<sup>-6</sup>和125.83×10<sup>-6</sup>,二者差异显著。 而且,在考虑生物可给性条件下,呼吸途径产生的健 康风险极高,是经口摄入的 5.04~176.38 倍(胃)、 10.92~10 198.00 倍(肠),最高相差 2 个数量级。可 见,相比于经口摄入,六价铬对人体的健康危害主要 是通过呼吸途径产生的。且如果仅以土壤中总的六 价铬浓度作为暴露浓度来进行风险评价,将使结果 过于保守。而以人体胃肠及肺液中的可给性浓度作 为暴露浓度来计算,能够使健康风险评价的结果更 为客观。尤其是对六价铬经口摄入的暴露风险评估 来讲影响最为显著,在未考虑可给性浓度的条件下, 8个采样点风险值均远远高于致癌水平 10-6, 而在 考虑可给性浓度的条件下进行筛选,仅 S4、S5、S6 和 S8 这4 个点的风险值略高于可接受风险致癌水 平10<sup>-6</sup>,这主要是六价铬在胃液中的强还原作用导 致的。与本研究结果相似,许多研究都把六价铬的 还原这一现象作为证据来表明六价铬经口摄入的暴 露途径并不会对人体健康产生风险[26],但是在污染 严重的铬污染场地,六价铬对人体产生的健康风险 仍然不能被忽视。

Broadway 等<sup>[14]</sup>在对铬污染土壤可给性的研究 中发现,居住用地条件下铬的土壤环境质量指导值 (Soil Guideline Values, SGV)为200 mg·kg<sup>-1</sup>,而在考 虑可给性因素下得到的 SGV 范围为850~31 600 mg·kg<sup>-1</sup>,风险水平显著降低。因此,生物可给性作 为一个调控场地风险的重要指标,提高了潜在暴露 风险评估的精确度,为后期污染场地的风险管理提 供了更为科学的依据。

综上,(1)不同粒径中六价铬和总铬的浓度分布 存在差异,故依据颗粒大小对人体健康行为的影响 作用,选取合适的粒径组分进行人体不同系统的健 康风险评估是非常必要的。(2)基于生理的体外模拟 实验有效地模拟了 PM<sub>250</sub>、PM<sub>10</sub> 和 PM<sub>25</sub> 中六价铬 在胃肠及肺阶段的生物可给性,结果表明,在消化系 统中,PM<sub>250</sub> 在胃阶段产生的可给性较肠阶段更高; 在呼吸系统中,PM<sub>25</sub> 产生的可给性较 PM<sub>10</sub> 更高。 (3)人体健康风险评估结果表明,以可给性浓度作为 暴露浓度计算得到的健康风险远低于以污染物总浓

285

致癌风险(以总浓度计算) 致癌风险(以可给性浓度计算) Carcinogenic risk (calculated with bioaccessible concentration) Carcinogenic risk (calculated with total concentration) 经口摄入 经口摄入致癌 呼吸吸入致癌 经口摄入 呼吸吸入 致癌风险 样品 风险(胃阶段) 风险(肺阶段) 总致癌 总致癌 致癌风险(CR<sub>nis</sub>) 致癌风险(CR<sub>nis</sub>) (肠阶段) (CR<sub>ois</sub>) Samples (CR<sub>pis</sub>) 风险(CR) 风险(CR) (CR<sub>ois</sub>) Carcinogenic risk Carcinogenic risk Total carcinogenic Carcinogenic risk Carcinogenic risk Total carcinogenic by oral ingestion by inhalation Carcinogenic risk by inhalation (lung) risk (CR) by oral ingestion risk (CR) by oral ingestion (CR<sub>ois</sub>) (CR<sub>pis</sub>) (stomach) (CR<sub>ois</sub>) (CR<sub>pis</sub>) (intestine) (CR<sub>ois</sub>) **S**1 34.54 12.90 47.44 0.13 0.04 5.35 5.52 S2 79.29 177.36 256.65 0.13 0.04 19.86 20.03 880.34 897.77 0.04 22.15 22.32 S3 17.43 0.13 S4 2 009.60 8 245.48 10 255.08 3.43 0.04 407.92 411.39 435.33 1 090.02 0.04 22.51 **S**5 654.69 4.47 27.02 S6 430.97 141.89 572.86 0.13 1.70 18.57 20.40 **S**7 13.66 87.07 100.73 0.13 0.04 22.93 23.10 **S**8 2 056.70 4 163.05 6 219.75 15.28 5.21 456.36 476.85

表 5 考虑 Cr<sup>6+</sup>人体可给性前后土壤的健康风险值(数量级:10<sup>-6</sup>)

The health risk value before and after considering bioaccessibility of  $Cr^{6+}$  (Magnitude:  $10^{-6}$ ) Table 5

注:根据"HJ 25.3—2014",此处呼吸途径致癌风险是基于 PM10 组分计算的;总致癌风险为口部摄入和呼吸吸入途径致癌风险之和,皮肤接触 途径致癌风险由于缺乏皮肤吸收因子(ABS<sub>d</sub>)参数,无法计算。

Note: According to "HJ 25.3-2014", the risk of cancer caused by respiratory pathways is calculated based on PM10. The carcinogenic risk is the sum of the risk of oral intake and respiratory inhalation pathway carcinogenesis. Carcinogenic risk of skin contact cannot be calculated due to lack of dermal absorption factor (ABS<sub>d</sub>) parameters.

度作为暴露浓度得到的健康风险,且由呼吸途径产 生的健康风险远高于消化系统。相对于经口摄入途 径而言,呼吸吸入是六价铬产生致癌风险的主要暴 露途径。因此,土壤 PM<sub>10</sub> 和 PM<sub>25</sub> 组分作为呼吸途 径的主要颗粒物来源,对人体健康风险评估结果有 着显著的影响。评估 PM10 和 PM25 中六价铬在人 体内的生物可给性,并利用该指标对人体健康风险 进行评价,对场地的风险管控具有重要意义。

致谢:感谢北京市环境保护科学研究院黄玉虎研究员在细颗 粒样品制备中给予的帮助。

通讯作者简介:夏天翔(1979-),男,博士,研究员,研究方向 为工业污染场地的调查、评估与修复。

#### 参考文献(References):

[1] 中华人民共和国环境保护部. HJ 25.3—2014 污染场地 风险评估技术导则[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2014

Ministry of Environmental Protection of the People's Republic of China. HJ 25.3-2014 Technical guidelines for risk assessment of contaminated sites [S]. Beijing: China Environmental Science Press, 2014 (in Chinese)

- Wiseman C L S, Zereini F. Characterizing metal (loid) [2] solubility in airborne PM<sub>10</sub>, PM<sub>25</sub>, and PM<sub>1</sub>, in Frankfurt, Germany using simulated lung fluids [J]. Atmospheric Environment, 2014, 89(2): 282-289
- [3] Silva L I D, Yokoyama L, Maia L B, et al. Evaluation of bioaccessible heavy metal fractions in PM<sub>10</sub>, from the metropolitan region of Rio de Janeiro City, Brazil, using a simulated lung fluid [J]. Microchemical Journal, 2015, 118: 266-271
- [4] Hernándezpellón A, Nischkauer W, Limbeck A, et al. Metal (loid) bioaccessibility and inhalation risk assessment: A comparison between an urban and an industrial area [J]. Environmental Research, 2018, 165: 140-149
- [5] Guney M, Bourges M J, Chapuis R P, et al. Lung bioaccessibility of As, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, and Zn in fine fraction( $\leq 20 \ \mu m$ ) from contaminated soils and mine tailings [J]. Science of the Total Environment, 2017, 579: 378-386
- [6] Julien C, Esperanza P, Bruno M, et al. Development of an in vitro method to estimate lung bioaccessibility of metals from atmospheric particles [J]. Journal of Environmental Monitoring, 2011, 13(3): 621-630
- Kastury F, Smith E, Karna R R, et al. Methodological fac-[7]

tors influencing inhalation bioaccessibility of metal (loid)s in PM<sub>2.5</sub> using simulated lung fluid [J]. Environmental

Pollution, 2018, 241: 930-937

- [8] Boisa N, Elom N, Dean J R, et al. Development and application of an inhalation bioaccessibility method (IBM) for lead in the PM<sub>10</sub> size fraction of soil [J]. Environment International, 2014, 70: 132-142
- [9] Sheppard S C, Evanden G, Schwartz W J. Heavy metals in the environment, ingested soil: Bioavailability of sorbed lead, cadmium, iodine and mercury [J]. Journal of Environmental Quality, 1995, 24(3): 498-505
- [10] 杜森,高祥照. 土壤分析技术规范(第二版)[M]. 北京: 中国农业出版社, 2006: 182-185
- [11] 中华人民共和国卫生部. GBZ/T 160.7—2004 工作场所 空气有毒物质测定 铬及其化合物[S]. 2004
  Ministry of Health of the People's Republic of China. GBZ/T 160.7—2004 Methods for determination of chromium and its compounds in the air of workplace [S]. Beijing: Ministry of Health of the People's Republic of China, 2004 (in Chinese)
- [12] 管孝艳,杨培岭,吕烨.基于多重分形的土壤粒径分布
   与土壤物理特性关系[J].农业机械学报,2011,42(3):
   44-50

Guan X Y, Yang P L, Lv Y. Relationships between soil particle size distribution and soil physical properties based on multifractal [J]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2011, 42(3): 44-50 (in Chinese)

- [13] 钟茂生, 彭超, 姜林, 等. 污染场地土壤中 Cd 人体可给 性影响因素及对筛选值的影响[J]. 中国环境科学, 2015, 35(7): 2217-2224
  Zhong M S, Peng C, Jiang L, et al. Factors controlling bioaccessibility of Cd in soils from contaminated sites and its implication on soil screening values [J]. China Environmental Science, 2015, 35(7): 2217-2224 (in Chinese)
- [14] Broadway A, Cave M R, Wragg J, et al. Determination of the bioaccessibility of chromium in Glasgow soil and the implications for human health risk assessment [J]. Science of the Total Environment, 2010, 409(2): 267-277
- [15] Wragg J, Cave M, Taylor H, et al. Inter-laboratory trial of a unified bioaccessibility testing procedure [R]. Keyworth, Nottingham, UK: British Geological Survey, Natural Environment Research Council, 2009
- [16] Huang H, Jiang Y, Xu X Y, et al. *In vitro* bioaccessibility and health risk assessment of heavy metals in atmospheric particulate matters from three different functional areas of

Shanghai, China [J]. Science of the Total Environment, 2018, 610-611: 546-554

- [17] Wragg J, Klinck B. The bioaccessibility of lead from Welsh mine waste using a respiratory uptake test [J].
   Journal of Environmental Science & Health, 2007, 42(9): 1223-1231
- [18] Acosta J A, Cano A F, Arocena J M, et al. Distribution of metals in soil particle size fractions and its implication to risk assessment of playgrounds in Murcia City (Spain) [J]. Geoderma, 2009, 149(1): 101-109
- [19] 李恋卿, 潘根兴, 张平究, 等. 太湖地区水稻土壤颗粒 中重金属元素的分布及其对环境变化的响应[J]. 环境 科学学报, 2001, 21(5): 607-612

Li L Q, Pan G X, Zhang P J, et al. Distribution of heavy metals in particle size fractions of major paddy soils in the Tai Lake region , China and the response to soil environmental change [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2001, 21(5): 607-612 (in Chinese)

- [20] Ajmone-Marsan F, Biasioli M, Kralj T, et al. Metals in particle-size fractions of the soils of five European cities[J]. Environmental Pollution, 2008, 152(1): 73-81
- [21] Gong C, Ma L, Cheng H, et al. Characterization of the particle size fractions associated heavy metals in tropical arable soils from Hainan Island, China [J]. Journal of Geochemical Exploration, 2014, 139: 109-114
- [22] O'Flaherty E J. Chromium as an essential and toxic metal[J]. Scandinavian Journal of Work Environment & Health, 1993, 19(suppl 1): 124-125
- [23] Menzie C, Burke A M, Grasso D, et al. An approach for incorporating information on chemical availability in soils into risk assessment and risk-based decision making [J]. Human and Ecological Risk Assessment, 2000, 6(3): 479-510
- [24] Yu S W, Du J J, Luo T, et al. Evaluation of chromium bioaccessibility in chromite ore processing residue using *in vitro* gastrointestinal method [J]. Journal of Hazardous Materials, 2012, 209-210: 250-255
- [25] Skowronski G A, Seide M, Abdel-Rahman M S. Oral bioaccessibility of trivalent and hexavalent chromium in soil by simulated gastric fluid [J]. Journal of Toxicology and Environmental Health, 2001, 63(5): 351-362
- [26] Pellerin C, Booker S M. Reflections on hexavalent chromium: Health hazards of an industrial heavy weight [J]. Environmental Health Perspectives, 2000, 108(9): A402-A407