

应用体外试验方法评价铅污染城市土壤化学修复效果

尹伟, 卢瑛, 甘海华, 陈春霞, 董飞

(华南农业大学 资源环境学院, 广东 广州 510642)

摘要:运用基于模拟人体生理溶液的体外试验,研究了铅(Pb)污染城市土壤加入磷矿粉、过磷酸钙、骨粉、蛭石、沸石、膨润土后土壤Pb的生物可给性的变化.结果表明:加入不同的含磷和黏土矿物改良剂后,模拟胃和小肠阶段的Pb的生物可给性降低,含磷改良剂处理降低幅度大于黏土矿物处理.加入 $w=2\%$ 的骨粉效果最佳,在模拟胃和小肠阶段Pb的生物可给性分别降低了20.64%和57.94%.

关键词:铅; 化学修复; 体外试验; 城市土壤

中图分类号:X53

文献标志码:A

文章编号:1001-411X(2011)04-0027-04

Assessment of Chemical Remediation Effect on Pb-Contaminated Urban Soil by Using *in vitro* Test

YIN Wei, LU Ying, GAN Hai-hua, CHEN Chun-xia, DONG Fei

(College of Resources and Environment, South China Agricultural University, Guangzhou 510642, China)

Abstract: Physiologically based *in vitro* test was used to study Pb bioaccessibility change in Pb-contaminated urban soil after the addition of phosphate rock, single super-phosphate, bone meal, vermiculite, zeolite and bentonite in this paper. The results indicated the Pb bioaccessibility in the gastric and small intestinal phase decreased to some extent after the addition of different amendments; the addition of P-containing amendments was found to reduce Pb bioaccessibility more effectively than clay mineral amendments. The addition of 2% bone meal was the best treatments and the Pb bioaccessibility decreased by 20.64% in the gastric phase and 57.94% in the small intestinal phase.

Key words: lead; chemical remediation; *in vitro* test; urban soil

城市土壤是城市生态环境的重要组成部分,由于工业和人类活动等因素影响,城市土壤重金属总量和活性态所占比例明显增加,严重影响城市环境质量和城市居民的健康^[1-4].研究表明,铅(Pb)是城市土壤中普遍富集的重金属元素^[1,3-4],而城市土壤是城市人群,尤其是儿童Pb暴露的重要途径之一,人体血铅与土壤Pb含量之间具有显著的相关性^[5-7].因此,如何降低城市土壤Pb对城市人群暴露风险、增进城市人群的健康是迫切需要解决的问题^[8].向Pb污染土壤中添加化学改良剂,通过改变土壤铅化学形态,降低其生物有效性或活性是修复Pb污染土壤的方法之一,评价不同改良剂对Pb污染

土壤修复效果常常是通过分析添加化学改良剂后,土壤中Pb的化学结合形态、生物有效性或生物吸收量的变化来确定的,这些方法非常适合农业土壤,但对于我国城市土壤而言评价土壤Pb的生物可给性(Bioaccessibility)变化是最适宜的方法.

体外试验(*In vitro*)是20世纪90年代初发展起来的一种评估土壤重金属在人体消化道中的生物可给性的方法,经过许多学者不断改进和完善,其试验结果与动物体内试验(*In vivo*)的结果呈现良好的相关性^[7-10],能够很好地表征通过手-口途径或口腔吸入土壤导致的土壤重金属进入人体的健康风险,且该方法具有周期短、费用低以及操作容易等优点,已

收稿日期:2010-12-01

作者简介:尹伟(1981—),男,硕士;通信作者:卢瑛(1966—),男,教授,博士,E-mail: luying@scau.edu.cn

基金项目:广东省科技计划项目(2004B33301012);国家自然科学基金重点项目(40235054)

广泛应用于土壤重金属对人体的健康风险评估和污染土壤修复措施的效果评价^[11-20]。虽然 *in vitro* 方法在国内应用的研究已有报道^[14-16]，但鲜见对城市土壤的研究报道。本研究从土壤重金属对人体的生物可给性的角度出发，应用 *in vitro* 方法评价化学改良剂修复 Pb 污染城市土壤的效果，筛选最佳修复措施，为 Pb 污染城市土壤的治理、保障城市人群健康提供科学依据。

1 材料与方法

1.1 材料

供试土壤取自广州钢铁厂内，通过常规分析方法测定^[21]，其基本性质为：pH 7.73，有机质 63.3 g·kg⁻¹，全 P 1.03 g·kg⁻¹，全 Pb 5 732 mg·kg⁻¹。土壤 Pb 的化学形态采用欧盟 BCR 连续提取法测定^[22]。试验所用的改良剂包括磷矿粉、过磷酸钙、骨粉、蛭石、沸石和膨润土。

1.2 试验设计及土壤样品的制备

试验共设 22 个处理，分别为：CK（对照，不加改良剂）；A1 [*w*（磷矿粉）= 1%]；B1 [*w*（过磷酸钙）= 1%]；C1 [*w*（骨粉）= 1%]；D1 [*w*（蛭石）= 1%]；E1 [*w*（沸石）= 1%]；F1 [*w*（膨润土）= 1%]；A2 [*w*（磷矿粉）= 2%]；B2 [*w*（过磷酸钙）= 2%]；C2 [*w*（骨粉）= 2%]；D2 [*w*（蛭石）= 2%]；E2 [*w*（沸石）= 2%]；F2 [*w*（膨润土）= 2%]；A1D1 [*w*（磷矿粉）= 1% + *w*（蛭石）= 1%]；A1E1；A1F1；B1D1；B1E1；B1F1；C1D1；C1E1；C1F1。每个处理设 3 次重复。

称取 200 g 过 2 mm 筛的风干土样于 250 mL 塑料杯中，加入改良剂，充分混匀后，加高纯水至土样湿润，置于室内培养，大约每星期加水 1 次，保持土壤湿润，180 d 后风干土壤，分别制备过 10、60 和 100 目的土壤样品备用。

1.3 土壤 Pb 的生物可给性分析和计算方法

参考 Rodriguez 等^[11] 所提出的 *In vitro* gastrointestinal method (IVG) 法和 Ruby 等^[9] 的方法，进行了改进。包括 2 个连续的阶段，反应装置见图 1。每个土壤样品 3 个重复，每批样品 2 个空白。

1) 模拟胃阶段：称 1.000 g 过 60 目筛的土壤样品于 300 mL 高脚玻璃烧杯内，加入 150 mL 胃模拟液，加几滴二氧化硅乳液，用浓盐酸调 pH 至 1.8，置于 37 °C 振荡式水浴槽中，在反应液中通入氩气，振荡 1 h 后，用注射器吸取 20 mL 反应液至离心管中，5 000 r·min⁻¹ 离心 20 min，0.45 μm 微孔滤膜过滤，收集滤液于塑料瓶中，在 4 °C 下保存待测。

2) 模拟小肠阶段：补充 20 mL 新的胃液至烧杯内，加几滴二氧化硅乳液，用 NaHCO₃ 饱和液调 pH 至

5.5，加入胰酶 0.052 5 g 和胆盐 0.525 g，振荡 1 h 后，用注射器吸取 20 mL 反应液至离心管中，5 000 r·min⁻¹ 离心 20 min，0.45 μm 微孔滤膜过滤，收集滤液于塑料瓶中，在 4 °C 下保存待测。待测液中 Pb 的浓度用原子吸收分光光度计 (AA6800，日本岛津) 测定。

生物可给性 (BA) 计算公式：

$$BA = \frac{C_{IV} V_{IV}}{C_S M_S} \times 100\%$$

式中， C_{IV} 为 *In vitro* 试验胃阶段或小肠阶段反应液中可溶态 Pb 质量浓度 (mg·L⁻¹)； V_{IV} 为反应器中反应液体积 (L)； C_S 为土壤中 Pb 质量比 (mg·kg⁻¹)； M_S 为加入反应器中的土样质量 (g)。

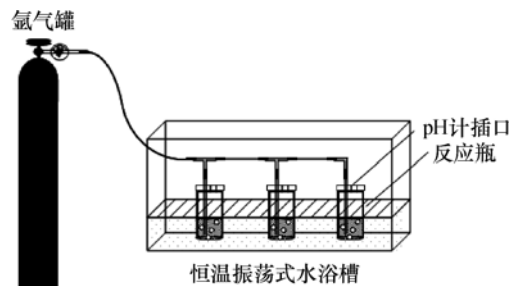


图1 体外试验反应装置

Fig. 1 *In vitro* reactor design

2 结果与分析

2.1 不同化学改良剂对土壤 Pb 的生物可给性影响

由表 1 可知，无论是对照还是加入改良剂后的土壤，Pb 的生物可给性 (BA) 在模拟胃阶段为 40% 左右，在模拟小肠阶段为 0.2% 左右。由此可见，Pb 在模拟胃阶段的 BA 相当高，这可能与其强酸性环境导致 Pb 活性提高有关；到了模拟小肠阶段，由于 pH 上升到弱酸性至中性，可溶态 Pb 含量明显下降。这与前人^[9,12,15] 的研究结果相似。

在模拟胃阶段，除 D1、D2 处理外，其余处理都不同程度地降低了 Pb 的 BA，其中 E1、A1F1、A1D1 处理与对照无显著性差异，而其他处理与对照的差异均达到显著水平。这表明大部分处理都能显著降低模拟胃消化液中 Pb 的 BA，从而减少 Pb 对人体的毒性。由表 1 可以看出，C2 处理的效果最佳，与对照相比降低了 20.64%，其次是处理 C1F1、C1，分别降低了 10.77%、10.08%。总的来看，黏土矿物降低模拟胃阶段 Pb 的可能毒性的作用相对较弱，造成这一现象的原因，主要是由于低 pH 条件下溶液中 H⁺ 浓度较大，H⁺ 与 Pb²⁺ 形成了竞争吸附，致使黏土矿物对 Pb 的吸附能力减弱^[23]。而添加骨粉（主要成分为羟基磷灰石）处理降低模拟胃阶段 Pb 的 BA 效果较好，

这很可能与磷氯铅矿 [Pb₅(PO₄)₃Cl] 沉淀的形成有关^[23]. Tang 等^[16] 报道, 羟基磷灰石对降低 Pb 污染土壤中 Pb 的 BA 效果最好.

表1 不同改良剂处理间土壤 Pb 的生物可给性比较¹⁾

Tab. 1 Comparison of Pb bioaccessibility for different amendment treatments %

处理	模拟胃阶段		模拟小肠阶段	
	平均值 ± 标准误	降低	平均值 ± 标准误	降低
CK	45.66 ± 0.17ab		0.26 ± 0.01bc	
A1	42.61 ± 0.62efg	6.69	0.18 ± 0.02cdef	28.27
A1D1	44.13 ± 0.09bcde	3.34	0.15 ± 0.02def	40.10
A1E1	43.62 ± 0.18cdef	4.47	0.14 ± 0.03ef	43.93
A1F1	44.43 ± 0.43bcd	2.70	0.11 ± 0.01fg	58.04
A2	41.50 ± 0.07gh	9.11	0.09 ± 0.02fg	64.01
B1	41.28 ± 0.53gh	9.60	0.05 ± 0.01g	81.94
B1D1	41.55 ± 1.11gh	9.00	0.23 ± 0.04bcd	9.77
B1E1	42.70 ± 0.50defg	6.48	0.15 ± 0.02def	39.78
B1F1	43.44 ± 0.40cdef	4.87	0.39 ± 0.01a	-50.46
B2	42.34 ± 0.80efgh	7.28	0.15 ± 0.00def	39.78
C1	41.06 ± 1.05gh	10.08	0.15 ± 0.02def	39.76
C1D1	41.60 ± 0.14gh	8.89	0.20 ± 0.04bcd	21.81
C1E1	42.03 ± 0.30fgh	7.96	0.31 ± 0.02ab	-20.25
C1F1	40.74 ± 0.20h	10.77	0.17 ± 0.04def	33.75
C2	36.24 ± 0.22i	20.64	0.11 ± 0.00fg	57.94
D1	47.12 ± 0.36a	-3.20	0.23 ± 0.01bcd	9.85
D2	46.48 ± 0.59a	-1.79	0.11 ± 0.01fg	57.87
E1	44.74 ± 0.42bc	2.02	0.14 ± 0.01ef	45.87
E2	43.94 ± 0.96cde	3.76	0.11 ± 0.04fg	57.91
F1	43.91 ± 0.61cde	3.83	0.17 ± 0.01def	33.92
F2	42.41 ± 0.06efgh	7.11	0.11 ± 0.01fg	57.88

1) 同列数据后凡是有一个小写字母相同者, 表示差异不显著 ($P > 0.05$, Duncan's 法).

在模拟小肠阶段, 除 B1F1 和 C1E1 处理外, 其余处理都不同程度地降低了 Pb 的 BA, 其中 B1D1、D1、C1D1、A1 处理与对照无显著性差异, 而其他处理与对照的差异均达到显著水平. B1、A2、A1F1、C2、E2、F2、D2 处理的 Pb 在模拟小肠阶段的 BA 降低了 50% 以上, 依次降低了 81.94%、64.01%、58.04%、57.94%、57.91%、57.88%、57.87%. 值得注意的是, 添加黏土矿物虽不能降低模拟胃阶段 Pb 的 BA, 但是它们能大大降低模拟小肠阶段的溶解态 Pb 含量, 其主要原因是较高的 pH 有助于黏土矿物对土壤溶液中 Pb²⁺ 的吸附, 且导致溶液中 OH⁻ 活性的增加, 而添加含磷物质的处理, 可使溶解态 Pb 形成羟基磷氯铅矿, 从而使小肠中可溶态 Pb 的含量降低^[24].

在表 1 中 BA 降低值存在负数的情况, 这可能是由试验误差所致, 也可能是由于以下因素造成: 含磷物质中的 Ca²⁺ 和 Mg²⁺ 等可与重金属离子产生竞争吸附, 从而活化重金属离子; 重污染土壤中黏土矿物

施用量较低, 而对重金属离子产生活化效应^[25], 具体原因有待进一步试验验证.

2.2 Pb 的 BA 与 Pb 化学形态、土壤全 P 的相关分析

表 2 的结果表明, 模拟胃阶段 Pb 的 BA 与土壤全 P、有机结合态和残渣态 Pb 含量呈显著或极显著负相关, 说明土壤中 P 的存在抑制了胃阶段 Pb 的可溶性; Pb 的难利用态含量越大, BA 越小. 同时, 胃中 Pb 的 BA 与酸可提取态 Pb 含量呈极显著的正相关, 说明模拟胃阶段 Pb 的 BA 随酸可提取态 Pb 含量增加而增加. 而模拟小肠阶段 Pb 的生物可给性与其他因子之间均无显著的相关性.

表 2 Pb 的生物可给性与其化学形态及全 P 之间的相关分析¹⁾

Tab. 2 Correlations between the Pb bioaccessibility and its speciation, soil P $n = 22$

项目	土壤全 P	酸可提取态 Pb	可还原态 Pb	可氧化态 Pb	残渣态 Pb
模拟胃阶段的 BA	-0.784 **	0.630 **	-0.124	-0.713 **	-0.418 *
模拟小肠阶段的 BA	-0.063	-0.141	0.338	-0.168	-0.111

1) * 和 ** 分别表示达 0.05、0.01 的显著相关.

2.3 各处理的聚类分析

对 22 个处理进行聚类分析, 使用最小距离法生成谱系聚类图 (图 2). 由图 2 可以看出, 所有处理可以分为 4 类: 第 1 类为处理 C2, 即加 $w = 2\%$ 骨粉处理; 第 2 类为加过磷酸钙处理与加骨粉处理, 包括处理 B1、B1D1、B1E1、B2、B1F1、C1D1、C1E1、C1F1; 第 3 类为单施黏土矿物的处理与对照, 包括处理 CK、D1、D2、E1、E2、F1、F2; 第 4 类为其余处理. 聚类为同一类内的各处理具有相似的化学修复效果, 添加 $w = 2\%$ 骨粉处理为单独一类, 具有最佳的化学修复效果. 这些结果与前面分析得到的结果基本一致.

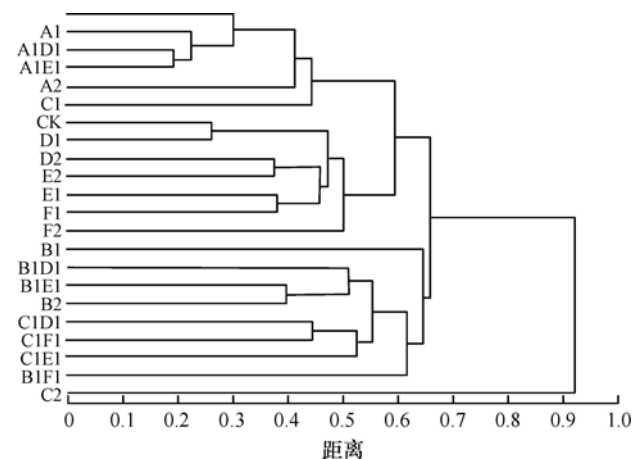


图 2 各处理间的谱系聚类图

Fig. 2 Cluster of different treatments

3 结论

体外试验表明,模拟胃阶段 Pb 的 BA 远高于模拟小肠阶段;加入不同的含磷和黏土矿物改良剂后,模拟胃和小肠阶段的 Pb 的 BA 降低,含磷改良剂处理降低幅度大于黏土矿物处理;综合分析体外度验和聚类分析结果,加入 $w = 2\%$ 的骨粉处理修复 Pb 污染城市土壤效果最佳.应用体外试验方法为快速评价污染城市土壤的修复效果提供了一种有效的手段.

参考文献:

- [1] WONG C S C, LI X D, THORNTON I. Urban environmental geochemistry of trace metals [J]. *Environ Pollut*, 2006, 142:1-16.
- [2] BIASIOLI M, BARBERIS R, AJMONE-MARSAN F. The influence of a large city on some soil properties and metals content [J]. *Sci Total Environ*, 2006, 356:154-164.
- [3] LU Ying, GONG Zi-tong, ZHANG Gan-lin et al. Concentrations and chemical speciations of Cu, Zn, Pb and Cr of urban soils in Nanjing, China [J]. *Geoderma*, 2003, 115(1/2):101-111.
- [4] LU Ying, ZHU Feng, CHEN Jie, et al. Chemical fractionation of heavy metals in urban soils of Guangzhou, China [J]. *Environ Monit Assess*, 2007, 134:429-439.
- [5] REN H M, WANG J D, ZHANG X L. Assessment of soil lead exposure in children in Shenyang, China [J]. *Environ Pollut*, 2006, 144:327-335.
- [6] JOHNSON D L, BRETSCH J K. Soil lead and children's blood lead levels in Syracuse, NY, USA [J]. *Environ Geochem Health*, 2002, 18:375-385.
- [7] MIELKE H W, REAGAN P L. Soil is an important pathway of human lead exposure [J]. *Environ Health Persp*, 1998, 106(Suppl 1):217-229.
- [8] RYAN J A, SCHECKL K G, BERTI W R, et al. Reducing children's risk from lead in soil [J]. *Environ Sci Technol*, 2004, 38(1):18-24.
- [9] RUBY M V, DAVIS A, SCHOOF R, et al. Estimation of lead and arsenic bioavailability using a physiologically based extraction test [J]. *Environ Sci Technol*, 1996, 30(2):422-430.
- [10] 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]. *Environ Sci Technol*, 1999, 33(21):3697-3705.
- [11] RODRIGUEZ R R, BASTA N T, CASTEEL S W, et al. An *in vitro* gastrointestinal method to estimate bioavailable arsenic in contaminated soils and solid media [J]. *Environ Sci Technol*, 1999, 33(4):642-649.
- [12] SCHRODER J L, BASTA N T, CASTEEL S W, et al. Validation of the *in vitro* gastrointestinal (IVG) method to estimate relative bioavailable lead in contaminated soils [J]. *J Environ Qual*, 2004, 33:513-521.
- [13] HETTIARACHCHI G M, PIERZYNSKI G M, OEHME F W, et al. Treatment of contaminated soil with phosphorus and manganese oxide reduces lead absorption by Sprague-Dawley Rats [J]. *J Environ Qual*, 2003, 32:1335-1345.
- [14] 唐翔宇, 朱永官, 陈世宝. *In vitro* 法评估铅污染土壤对人体的生物有效性 [J]. *环境化学*, 2003, 22(5):503-506.
- [15] TANG Xiang-yu, CUI Yan-shan, DUAN Jin, et al. Pilot study of temporal variations in lead bioaccessibility and chemical fractionation in some Chinese soils [J]. *J Hazard Mater*, 2008, 160(1):29-36.
- [16] TANG X Y, ZHU Y G, CHEN S B. Assessment of the effectiveness of different phosphorus fertilizers to remediate Pb-contaminated soil using *in vitro* test [J]. *Environ Int*, 2004, 30:531-537.
- [17] YANG J, MOSBY D. Field assessment of treatment efficacy by three methods of phosphoric acid application in lead-contaminated urban soil [J]. *Sci Total Environ*, 2006, 366(1):136-142.
- [18] KELLEY M E, BRAUNING S E, SCHOOF R A, et al. Assessing Oral Bioavailability of Metals in Soil [M]. Columbus: Battelle Press, 2002.
- [19] MARSCHNER B, WELGE P, HACK A, et al. Comparison of soil Pb *in vitro* bioaccessibility and *in vivo* bioavailability with Pb pools from a sequential soil extraction [J]. *Environ Sci Technol*, 2006, 40(8):2812-2818.
- [20] POGGIO L, VRŠČAJ B, SCHULIN R, et al. Metals pollution and human bioaccessibility of topsoils in Grugliasco (Italy) [J]. *Environ Pollut*, 2009, 157:680-689.
- [21] 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.
- [22] RAURET G, LOPEZ-SANCHEZ 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]. *J Environ Monit*, 1999(1):57-61.
- [23] ZHANG P C, RYAN J A. Formation of pyromorphite in anglesite hydroxyapatite suspensions under varying pH conditions [J]. *Environ Sci Technol*, 1998, 32(21):3318-3324.
- [24] CHEN Xiao-bing, WRIGHT J V, CONCA J L, et al. Effects of pH on heavy metal sorption on mineral apatite [J]. *Environ Sci Technol*, 1997, 31(3):624-631.
- [25] ZHU B, ALVA A K. Different adsorption of trace metals by soils as influenced by exchangeable cations and ionic strength [J]. *Soil Sci*, 1993, 15(1):61-65.