

邵雪,王利红,成杰民. 纳米材料修复Cd污染土壤的人体健康风险研究[J]. 环境科学与技术, 2024, 47(4): 197-204. Shao Xue, Wang Lihong, Cheng Jiemin. Study on risks to human health of remediation of Cd contaminated soil by immobilization of nano-particles[J]. Environmental Science & Technology, 2024, 47(4): 197-204.

纳米材料修复Cd污染土壤的人体健康风险研究

邵雪¹, 王利红², 成杰民^{1*}

(1. 山东师范大学地理与环境学院, 山东 济南 250358;

2. 山东省分析测试中心, 山东 济南 250014)

摘要:为评估纳米材料修复Cd污染土壤因偶然摄入导致的健康风险,该研究加入1.0%、1.5%、2.0%的纳米羟基磷灰石(n-HAP)、纳米四氧化三铁、改性纳米碳黑修复Cd污染土壤,通过体外胃肠模拟法评估其对人体健康的影响。结果表明,3种纳米材料可有效降低土壤中DTPA提取态Cd含量,其中n-HAP效果最好;同时Cd的胃肠相生物可给性显著降低,并且随纳米材料添加量而降低,经口摄入的Cd胃相生物可给性均大于肠相。3种材料的添加量与胃肠相中Cd的生物可给性呈线性负相关,且对肠相生物可给性影响更大。纳米材料修复土壤显著降低了Cd污染土壤的非致癌健康风险和致癌健康风险,修复后土壤不存在显著的非致癌健康风险(HQ<1)和致癌风险(CR<1×10⁻⁶),且对儿童的健康风险高于成人。因此,纳米材料能有效降低土壤颗粒中Cd的生物可给性,从而缓解因偶然摄入导致的健康风险,为纳米材料修复Cd污染土壤的健康风险评估提供科学依据。

关键词:纳米材料; SBRC; 土壤Cd污染; 生物可给性; 人体健康风险

中图分类号:X53;X17 文献标志码:A doi:10.19672/j.cnki.1003-6504.2245.23.338 文章编号:1003-6504(2024)04-0197-08

Study on Risks to Human Health of Remediation of Cd Contaminated Soil by Immobilization of Nano-particles

SHAO Xue¹, WANG Lihong², CHENG Jiemin^{1*}

(1. College of Geography and Environment, Shandong Normal University, Jinan 250358, China;

2. Shandong Center for Analysis and Test, Jinan 250014, China)

Abstract: In order to assess the health risks of Cd-contaminated soil after remediation by use of nano-particles in case of incidental ingestion, laboratory experimental studies were carried out, which involved addition of nano-particles including nano-hydroxyapatite (n-HAP), nano-Fe₃O₄ and modified nano-scale carbon black to the samples of brown soil contaminated by cadmium (Cd), with the nano-particle dosages of 1.0%, 1.5% and 2.0%, respectively. As for the assessment of the effect on human health *in vitro* gastrointestinal simulation solubility bio-availability research consortium (SBRC) was applied. The experimental results obtained showed that the three kinds of nano-particles above-mentioned could effectively reduce the Cd content extracted from DTPA in soil, among them, n-HAP was most effective; meanwhile, the bio-availability of Cd in the gastrointestinal phase was significantly reduced, and declined with the amount of nano-particles added; and the oral ingestion of Cd in the gastric bio-availability was greater than that in the intestinal bio-availability. The amount added of three kinds of nano-particles had a negative linear correlation with the bio-availability of Cd in the gastrointestinal phase, exerting the greater effect on the bio-availability of the intestinal phase. As a consequence, nano-particles remediation of soil significantly could reduce the non-carcinogenic health risk and carcinogenic health risk of Cd-contaminated soil, and the soil having been remediated had no notable non-carcinogenic health risk (HQ<1), and carcinogenic risk (CR<1×10⁻⁶), and the health risk to children was higher than adults. In conclusion, the nano-particles can effectively reduce the bio-availability of Cd in brown soil particles, thus mitigating the health risk in case of accidental ingestion. Thus the research achievements provide a scientific basis for the health risk assessment of nano-particles applied to the remediation of Cd-contaminated soil.

Key words: nano-particles; SBRC; Cd-contaminated soil; bio-accessibility; human health risk

《环境科学与技术》编辑部: (网址)http://fjks.chinajournal.net.cn (电话)027-87643502 (电子信箱)hjkxyjs@vip.126.com

收稿日期:2023-11-24;修回2024-02-15

基金项目:国家自然科学基金资助(41871119,41471255)

作者简介:邵雪(1997-),女,硕士,研究方向为土壤污染修复研究,(电子信箱)shao.xue@foxmail.com;*通讯作者,(电子信箱)jmcheng2002@hotmail.com。

土壤是人们生存发展的基础,根据2014年《全国土壤污染状况调查公报》显示,农田土壤污染以轻微、轻度污染为主,土壤Cd污染较突出。Cd对土壤微生态系统影响极大,尤其是进入人体后会破坏人体正常生理代谢功能和组织器官,导致系统损伤和中毒^[1]。因此,Cd土壤污染修复至关重要。

纳米材料因其具有大的比表面、高的反应活性、强的吸附整合能力,已被应用于重金属污染土壤的修复^[2,3]。Cheng等^[4]发现改性纳米碳黑能够有效降低土壤Cd、Zn的生物有效性,促进植物生长。王明新等^[5]发现纳米羟基磷灰石对Cd具有较好的钝化作用。Fajardo等^[6]研究发现n-Fe₃O₄和纳米零价铁可以有效降低土壤Cd的毒性。

应用于重金属污染土壤修复的纳米材料吸附钝化了土壤中重金属,长期滞留在土壤中,其对土壤微生物、植物、土壤动物等的影响引起人们的关注^[7,8]。Cheng等^[9]研究了应用于Cd污染土壤修复的改性纳米碳黑对植物生长、根系、细胞形态及土壤微生物群落结构和功能的影响,观察到了改性纳米碳黑进入到黑麦草的根细胞中。Xu等^[10]研究了3种碳纳米材料对蚯蚓生长繁殖、生物标志物、细胞毒性和代谢组学等的影响。纳米材料修复的重金属污染土壤通过田间劳作经口摄入人体,也可能存在人体健康风险。

目前研究经口摄入污染物可能存在的人体健康风险,通常采用体外胃肠模拟方法,主要包括溶解度生物可给性研究联盟方法(SBRC)、体外胃肠法(IVG)、德国标准化研究所法(DIN)、基于生理原理提取法(PBET)和欧洲标准化法(UBM)等^[11]。其中SBRC在土壤Cd生物可给性研究中建立了很好的体外相关模型,胃肠模拟液成分简单,可有效模拟胃肠道环境^[12]。本研究以应用于Cd污染土壤修复的3种纳米材料为例,通过土培实验,添加不同量的纳米材料修复Cd污染土壤,通过体外模拟法(SBRC)比较胃肠相的Cd生物可给性,评估经口摄入污染土壤的健康风险,并对不同处理条件下经口摄入修复后的土壤所带来的人体健康风险进行评估,以降低风险影响,起到有效的预测作用。

1 材料与方法

1.1 供试材料

供试土壤:土壤采自山东师范大学长清湖校区后山棕壤,主要采集表层土壤(0~20 cm)。土壤风干后,研磨过2 mm筛备用。测得土壤基础理化性质如表1。

表1 土壤基本理化性质

Table 1 Basic physical and chemical properties of soil

pH	有机质/%	全量Cd/(mg·kg ⁻¹)	有效态Cd/(mg·kg ⁻¹)
6.80	2.70	0.28	0.11

纳米材料:纳米羟基磷灰石(n-HPA)和纳米四氧化三铁(n-Fe₃O₄)购于上海阿拉丁生化科技股份有限公司,纳米碳黑购于济南某碳黑厂,利用两段式氧化法制备改性纳米碳黑(MCB)^[13]。

1.2 试剂与仪器

试剂:实验所用试剂均为分析纯,购于上海国药集团化学试剂有限公司,胆汁盐购于上海麦克林生化科技有限公司。

仪器:XMTD-4000电热恒温水浴锅(北京永光明医疗仪器有限公司),SHZ-82恒温振荡器(常州智博瑞仪器制造有限公司),TDZ5-WS离心机(湖南湘仪),iCAP RQ电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS)(美国 Thermo Scientific),HK-8100电感耦合等离子发射光谱仪(ICP-OES)(北京华科易通)和一些常规实验仪器。

1.3 研究方案

模拟Cd污染土的制备:向过20目筛的供试棕壤中施加CdCl₂溶液,10 kg土壤滴加1 000 mg/L Cd²⁺溶液500 mL,混匀,得到50 mg/kg的模拟污染土,再将其加入90 kg供试土壤中,充分混匀。在室内干湿交替培养2个月使土壤中Cd各形态达到平衡,制备成Cd²⁺浓度为5 mg/kg的污染土100 kg。培养后的污染土在自然环境下风干后再过20目筛备用。

Cd污染土壤修复实验设计:称取Cd污染土50 g放入各烧杯中,分别向污染土中添加1.0%、1.5%和2.0%的MCB、n-HAP、n-Fe₃O₄,培养30 d采样。培养过程中采用称重法补充去离子水,使土壤水分保持在土壤田间持水量的60%~70%。共设置10个处理,每个处理重复3次。具体实验设计如表2。

SBRC实验:采用SBRC作为体外方法研究Cd污染土中Cd的生物可给性。分2个连续阶段,即胃相和肠相。为更好地模拟胃肠液环境,胃液的基本成分胃蛋白酶被甘氨酸取代;为了模拟肠环境,加入胆汁和胰酶,这种方法可以较为准确地模拟胃肠环境^[14]。操作步骤具体如下:

(1)胃相摄入:取0.3 g Cd模拟污染土加入到盛有胃液的离心管中,固液比为1:100,滴加浓盐酸调节pH值为1.5,样品37 ℃ 150 r/min恒温振荡1 h,每隔10 min测定溶液pH值并滴加浓盐酸维持胃相pH为1.5,振荡结束后4 000 r/min离心10 min,取上清液过0.45 μm滤膜,保存待测。

表2 实验处理设计
Table 2 Experimental treatment design

序号	实验代码	实验说明
1	CK	5 mg·kg ⁻¹ Cd模拟污染土
2	n-HAP 1.0%	5 mg·kg ⁻¹ Cd模拟污染土+1.0%纳米羟基磷灰石
3	n-HAP 1.5%	5 mg·kg ⁻¹ Cd模拟污染土+1.5%纳米羟基磷灰石
4	n-HAP 2.0%	5 mg·kg ⁻¹ Cd模拟污染土+2.0%纳米羟基磷灰石
5	n-Fe ₃ O ₄ 1.0%	5 mg·kg ⁻¹ Cd模拟污染土+1.0%纳米四氧化三铁
6	n-Fe ₃ O ₄ 1.5%	5 mg·kg ⁻¹ Cd模拟污染土+1.5%纳米四氧化三铁
7	n-Fe ₃ O ₄ 2.0%	5 mg·kg ⁻¹ Cd模拟污染土+2.0%纳米四氧化三铁
8	MCB 1.0%	5 mg·kg ⁻¹ Cd模拟污染土+1.0%改性纳米碳黑
9	MCB 1.5%	5 mg·kg ⁻¹ Cd模拟污染土+1.5%改性纳米碳黑
10	MCB 2.0%	5 mg·kg ⁻¹ Cd模拟污染土+2.0%改性纳米碳黑

(2)肠相摄入:胃相提取后,将溶液由胃相转为肠相,添加胆汁和胰酶模拟肠液成分消化土壤,同时添加NaOH或者NaHCO₃调节溶液pH为7.0,然后同样的振荡条件提取4 h,肠相提取的过程中同样时刻测定溶液pH,并用NaOH或者NaHCO₃调节维持肠相pH,肠相振荡提取结束后4 000 r/min离心10 min,取上清液过0.45 μm滤膜,待测。具体模拟过程见表3。

表3 体外胃肠模拟SBRC提取参数
Table 3 In vitro gastrointestinal simulated SBRC extraction parameters

方法	提取相	组分/(g·L ⁻¹)	固液比	pH	提取时间/h
SBRC	胃	30.03 甘氨酸	1:100	1.5	1
	肠	1.75 胆汁、0.50 胰酶	1:100	7.0	4

纳米材料应用于Cd污染土壤修复的健康风险评估:根据SBRC中胃肠中溶解出的Cd含量,采用美国环保署(USEPA)提出的风险评估模型,分为非致癌和致癌健康风险评估模型,主要包括计算非致癌、致癌日均暴露剂量和风险,对人体健康进行风险预测。

1.4 测定方法

土壤pH:0.01 mol/L CaCl₂溶液为浸提剂(固液比,1:2.5),采用pH计测定土壤样品的pH。

土壤有机质:重铬酸钾容量法。

土壤重金属全量:采用HNO₃-HCl-HClO₄法消解后,用电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-OES)测定。

土壤有效态Cd含量:采用DTPA浸提法(固液比1:2,pH=7.30),用ICP-OES测定Cd含量。

胃肠相中Cd测定:胃肠相提取液均利用电感耦合等离子体发射质谱仪(ICP-MS)测定待测液中的Cd含量,比较重金属Cd生物可给性。

1.5 数据处理

(1)Cd的生物可给性。

胃肠相Cd的生物可给性计算如式(1):

$$BA = \frac{C \times V}{T_s \times M_s} \times 100\% \tag{1}$$

式中,BA为胃肠相中Cd的生物可给性,%;C为胃肠相中Cd可溶态浓度,mg/L;V为实验反应液总体积,L;M_s为实验土壤中重金属Cd的总量,mg/kg;T_s为实验土壤的质量,kg。本实验中,V为0.03 L,T_s为

0.3×10⁻³ kg。

(2)经口摄入土壤暴露评估模型。

日均暴露剂量ADD(mg/(kg·d)):

$$ADD = \frac{C \times IR \times EF \times ED}{BW \times AT} \times 10^{-6} \tag{2}$$

非致癌风险HQ和致癌风险CR:

$$HQ = \frac{ADD}{Rfd} \times BA, CR = ADD \times SF \times BA \tag{3}$$

式中参数含义及取值见表4。

表4 经口摄入污染土壤人体暴露参数^[15-18]
Table 4 Parameters of human exposure to contaminated soil through oral ingestion

参数	成人	儿童
重金属浓度 C/(mg·L ⁻¹)	人体可利用浓度	
土壤摄入量 IR/(mg·d ⁻¹)	100	200
暴露频率 EF/(d·a ⁻¹)	350	350
暴露年限 ED/a	24	6
体重 BW/kg	61.5	15
平均作用时间 AT/d	非致癌ED×365 致癌70×365	
参考剂量 Rfd/(mg·kg ⁻¹ ·d ⁻¹)	1×10 ⁻³	
致癌斜率因子 SF/(kg·d·mg ⁻¹)	6.1	

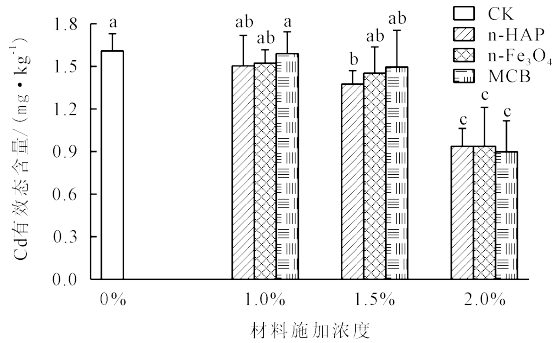
用Excel 2010、Origin 2021、SPASS 27 进行数据处理与制图。

2 结果与分析

2.1 土壤有效态Cd含量

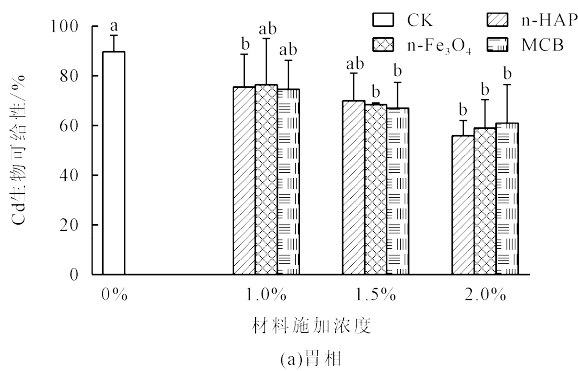
土壤重金属有效态主要是指溶解态和交换态等重金属,这些重金属具有较大的活性,能被土壤植物

吸收利用。纳米材料对土壤重金属污染具有钝化作用,添加3种纳米材料土培30 d后,土壤中有效态Cd含量结果如图1。添加3种材料钝化后,土壤中有效态Cd含量总体均呈现下降趋势,且随纳米材料添加浓度变化。当添加量为2%时,土壤有效态Cd含量最低,说明3种材料添加量2%时对土壤中Cd的钝化效果最好。添加n-HAP、n-Fe₃O₄、MCB的Cd有效态含量分别比CK降低了20.96%、18.99%、17.54%,说明3种材料对土壤中Cd的钝化能力为n-HAP>n-Fe₃O₄>MCB。



注: 图柱中不同字母代表不同处理间差异显著($P<0.05$), 下同。

图1 土壤有效态Cd含量
Fig.1 Available Cd content in soil



2.2 胃肠相中Cd的生物可给性

生物可给性是指污染物在胃肠消化过程中所溶解的量与总体的比值,是人体可以吸收的相对量^[19]。根据胃肠相中所测定的Cd浓度,计算出胃肠中Cd的生物可给性如图2(a)和图2(b)所示。可以看出,模拟胃肠相中Cd的生物可给性均小于100%。添加3种纳米材料后,胃相中Cd的生物可给性低于对照CK,且随纳米材料添加浓度的增加而降低。当n-HAP、n-Fe₃O₄、MCB添加量为2%时,Cd的胃肠可给性达到最低,分别比CK胃肠相下降了37.85%、34.41%、32.00%和59.57%、60.85%、62.73%($P<0.05$)。由图2可以看出,n-HAP修复Cd污染土壤的胃肠生物可给性最高。肠相Cd的生物可给性趋势与胃相相似,但随纳米材料添加浓度的增加,Cd的生物可给性降低幅度大于胃相,在2%降低幅度最大,且胃相中Cd的生物可给性高于肠相(图2(b))。另外,肠相中各添加纳米材料的处理均表现出Cd的生物可给性为n-HAP>n-Fe₃O₄>MCB,与3种材料对土壤中Cd的钝化能力顺序一致。

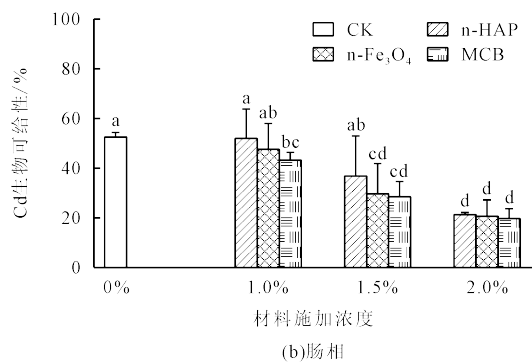


图2 胃相、肠相Cd生物可给性
Fig.2 Bioaccessibility of gastric phase Cd and intestinal phase Cd

为了清楚地比较添加3种材料对胃肠相中生物可给性的影响,对数据进行了相关分析(表5)。表中结果表明:3种纳米材料添加量与胃肠相中Cd的生物可给性均呈现显著的线性负相关关系,胃相与肠相

中斜率的绝对值均为n-HAP>n-Fe₃O₄>MCB。相应的处理中,肠相斜率(-23.59~-30.70)绝对值均大于胃相(-13.61~-19.69),说明增加纳米材料的添加量对肠相中Cd生物可给性的影响大于胃相。

表5 胃肠相Cd生物可给性与材料添加量的相关性
Table 5 Correlation between the bioaccessibility of gastrointestinal phase Cd and the amount of material added

材料	胃相		肠相	
	线性方程($y=ax+b$)	R^2	线性方程($y=ax+b$)	R^2
n-HAP	$y=-19.69x+0.964\ 6$	0.887\ 4	$y=-30.70x+0.827\ 2$	0.999\ 9
n-Fe ₃ O ₄	$y=-17.47x+0.940\ 1$	0.993\ 0	$y=-26.88x+0.729\ 4$	0.935\ 8
MCB	$y=-13.61x+0.878\ 7$	0.990\ 0	$y=-23.59x+0.657\ 6$	0.956\ 0

2.3 经口摄入纳米材料修复Cd污染土壤的健康风险评估

根据SBRC中胃肠中溶解出的Cd含量,采用USEPA提出的风险评估模型,对人体健康进行风险

预测^[20]。胃肠相成人和儿童的非致癌和致癌日均暴露剂量见表6、表7。为了进一步评估Cd对成人和儿童的风险,进行非致癌和致癌风险评估(表8、表9)。结果表明:成人胃肠非致癌风险为 $2.591\ 9\times10^{-5}$ ~ $6.709\ 0\times10^{-5}$ 和

0.321 0×10⁻⁵~2.311 3×10⁻⁵,致癌风险为5.420 8×10⁻⁸~1.403 1×10⁻⁷和0.671 4×10⁻⁸~4.833 8×10⁻⁸,儿童胃肠非致癌风险为2.125 4×10⁻⁴~5.501 4×10⁻⁴和2.632 5×10⁻⁵~1.895 2×10⁻⁴,致癌风险为1.111 3×10⁻⁷~2.876 5×10⁻⁷和1.376 4×10⁻⁸~9.909 3×10⁻⁸,可以看出经口摄入纳米材料修复的Cd污染土壤对儿童健康风险高于成人。胃肠相成人和儿童Cd的非致癌风险HQ<1,为较小或可忽略非致癌风险^[21,22];致癌风险CR<10⁻⁶,为可忽略致

癌风险^[23]。肠道是人体主要的吸收场所,肠相的致癌和非致癌风险可作为重要依据^[24]。由表8和表9可以看出,随纳米材料添加量的增加,基于肠相Cd的生物可给性的HQ和CR均降低且均小于CK,加入2%时风险值最低,表明3种材料可以有效地减小经口摄入Cd土对人体的健康风险。当纳米材料添加量相同时,由表8和9可以看出n-HAP的风险值最高,说明经口摄入n-HAP修复的Cd土对人体健康风险最大。

表6 经口摄入对人体非致癌暴露剂量
Table 6 Oral ingestion of non-carcinogenic human exposure doses

材料添加量	胃相/(mg·kg ⁻¹ ·d ⁻¹)		肠相/(mg·kg ⁻¹ ·d ⁻¹)	
	成人	儿童	成人	儿童
CK	7.487 8E-08	6.140 0E-07	4.394 8E-08	3.603 8E-08
n-HAP 1.0%	6.299 9E-08	5.165 9E-07	4.342 4E-08	3.560 7E-08
n-HAP 1.5%	5.825 1E-08	4.776 6E-07	3.073 7E-08	2.520 4E-08
n-HAP 2.0%	4.654 2E-08	3.816 4E-07	1.777 0E-08	1.457 1E-08
n-Fe ₃ O ₄ 1.0%	6.371 6E-08	5.224 7E-07	3.967 1E-08	3.253 0E-08
n-Fe ₃ O ₄ 1.5%	5.716 8E-08	4.687 8E-07	2.489 5E-08	2.041 4E-08
n-Fe ₃ O ₄ 2.0%	4.911 5E-08	4.027 4E-07	1.721 3E-08	1.411 5E-08
MCB 1.0%	6.229 8E-08	5.108 4E-07	3.609 5E-08	2.959 8E-08
MCB 1.5%	5.591 3E-08	4.584 8E-07	2.367 9E-08	1.941 7E-08
MCB 2.0%	5.092 3E-08	4.175 7E-07	1.637 9E-08	1.343 1E-08

表7 经口摄入对人体致癌暴露剂量
Table 7 Human carcinogenic exposure dose by oral ingestion

材料添加量	胃相/(mg·kg ⁻¹ ·d ⁻¹)		肠相/(mg·kg ⁻¹ ·d ⁻¹)	
	成人	儿童	成人	儿童
CK	2.567 2E-08	5.262 8E-08	1.506 8E-08	3.089 0E-08
n-HAP 1.0%	2.160 0E-08	4.428 0E-08	1.488 8E-08	3.052 1E-08
n-HAP 1.5%	1.997 2E-08	4.094 3E-08	1.053 8E-08	2.160 4E-08
n-HAP 2.0%	1.595 7E-08	3.271 2E-08	0.609 2E-08	1.249 0E-08
n-Fe ₃ O ₄ 1.0%	2.184 6E-08	4.478 4E-08	1.360 2E-08	2.788 3E-08
n-Fe ₃ O ₄ 1.5%	1.960 0E-08	4.018 1E-08	0.853 6E-08	1.749 8E-08
n-Fe ₃ O ₄ 2.0%	1.683 9E-08	3.452 1E-08	0.590 2E-08	1.209 9E-08
MCB 1.0%	2.135 9E-08	4.378 6E-08	1.237 6E-08	2.537 0E-08
MCB 1.5%	1.917 0E-08	3.929 9E-08	0.811 9E-08	1.664 3E-08
MCB 2.0%	1.745 9E-08	3.579 2E-08	0.561 6E-08	1.151 2E-08

表8 经口摄入添加纳米材料修复的Cd污染土壤对成人和儿童的非致癌风险
Table 8 Non-carcinogenic risk of oral ingestion of Cd-contaminated soil remediated with nanomaterials for adults and children

材料添加量	胃相		肠相	
	成人	儿童	成人	儿童
CK	6.709 0E-05a	5.501 4E-04a	2.311 3E-05ab	1.895 2E-04ab
n-HAP 1.0%	4.748 9E-05b	3.894 1E-04b	2.256 3E-05a	1.850 2E-04a
n-HAP 1.5%	4.060 1E-05ab	3.329 3E-04ab	1.130 5E-05ab	9.270 1E-05ab
n-HAP 2.0%	2.591 9E-05b	2.125 4E-04b	0.377 8E-05de	3.097 8E-05de
n-Fe ₃ O ₄ 1.0%	4.857 7E-05ab	3.983 3E-04ab	1.883 2E-05abc	1.544 2E-04abc
n-Fe ₃ O ₄ 1.5%	3.910 3E-05b	3.206 4E-04b	0.741 6E-05cde	6.081 3E-05cde
n-Fe ₃ O ₄ 2.0%	2.886 5E-05b	2.366 9E-04b	0.354 4E-05de	2.906 3E-05de
MCB 1.0%	4.643 7E-05ab	3.807 8E-04ab	1.559 0E-05bcd	1.278 3E-04bcd
MCB 1.5%	3.740 6E-05b	3.067 3E-04b	0.670 8E-05de	5.500 8E-05de
MCB 2.0%	3.102 8E-05b	2.544 3E-04b	0.321 0E-05e	2.632 5E-05e

注:表中不同小写字母表示不同处理间差异显著(P<0.05),下同。

表 9 经口摄入添加纳米材料修复的 Cd 污染土壤对成人和儿童的致癌风险

Table 9 Carcinogenic risk of oral ingestion of Cd-contaminated soil remediated with nanomaterials for adults and children

材料添加量	胃		肠	
	成人	儿童	成人	儿童
CK	1.403 1E-07a	2.876 5E-07a	4.833 8E-08ab	9.909 3E-08ab
n-HAP 1.0%	9.931 9E-08b	2.036 0E-07b	4.718 9E-08a	9.673 7E-08a
n-HAP 1.5%	8.491 5E-08ab	1.740 8E-07ab	2.364 4E-08ab	4.847 0E-08ab
n-HAP 2.0%	5.420 8E-08b	1.111 3E-07b	0.790 1E-08de	1.619 7E-08de
n-Fe ₃ O ₄ 1.0%	1.016 0E-07ab	2.082 7E-07ab	3.938 6E-08abc	8.074 0E-08abc
n-Fe ₃ O ₄ 1.5%	8.178 1E-08b	1.676 5E-07b	1.551 1E-08cde	3.179 7E-08cde
n-Fe ₃ O ₄ 2.0%	6.036 8E-08b	1.237 6E-07b	0.741 3E-08de	1.519 6E-08de
MCB 1.0%	9.711 9E-08ab	1.990 9E-07ab	3.260 5E-08bcd	6.683 9E-08bcd
MCB 1.5%	7.823 1E-08b	1.603 7E-07b	1.403 0E-08de	2.876 1E-08de
MCB 2.0%	6.489 2E-08b	1.330 3E-07b	0.671 4E-08e	1.376 4E-08e

3 讨论

由于 n-HAP、n-Fe₃O₄、MCB 的比表面积、zeta 电位、官能团、吸附机理等的差异,3 种材料对 Cd 的吸附能力不同,最大吸附量为 n-HAP(44.13 mg/g)>n-Fe₃O₄(22.15 mg/g)>MCB(18.87 mg/g)^[25,26]。当 3 种纳米材料添加到 Cd 污染土壤后,对 Cd 的钝化能力表现为 n-HAP>n-Fe₃O₄>MCB(图 1)。主要是因为添加 n-HAP、n-Fe₃O₄能使土壤 pH 值升高,降低土壤中重金属活性,减小重金属生物有效性^[25,27]。同时,进入土壤的 n-HAP 也会发生水解反应,释放 OH⁻,提高土壤 pH,从而土壤 pH 的升高程度高于 n-Fe₃O₄^[28]。而 MCB 加入会降低土壤 pH,是因为利用两段式氧化法制备的 MCB 表面吸附着大量的 H⁺,根据 Cheng 等研究表明,制备的 MCB 表面 pH 在 5.5 左右^[29],施入土壤会降低土壤 pH,不利于土壤重金属钝化。因此,3 种纳米材料钝化能力为 n-HAP>n-Fe₃O₄>MCB,土壤中有效态 Cd 含量 n-HAP<n-Fe₃O₄<MCB。

胃相中 Cd 的生物可给性高于肠相,这是因为胃相模拟液的 pH 为 1.5 低于肠相的 pH,酸性条件有利于已钝化吸附于钝化材料上的 Cd 溶解进入溶液^[30]。而在中性肠相中溶解的 Cd 又以沉淀的形式被再次固定,Cd 溶解量减少,导致肠相生物可给性减小,同时肠相加入胆盐和胰酶,与 Cd 作用,也可以减小 Cd 的生物可给性^[23]。因此,胃相生物可给性明显高于肠相。Cd 污染土壤中加入 3 种纳米材料后,Cd 的生物可给性均低于对照 CK,且随加入量的增加而降低,3 种纳米材料添加量为 2% 时生物可给性最低(图 2)。当添加量相同时,添加 n-HAP 胃肠相中 Cd 的生物可给性最大,这是因为 3 种材料中 n-HAP 对 Cd 的吸附量最大,对土壤中 Cd 的吸附钝化效果最好,从而胃肠相中 Cd 的溶解量最大,胃肠相生物可给性最高。而 MCB 胃肠相中 Cd 的生物可给性最小,主要是因为其对 Cd 的吸附量最小,胃肠相中 Cd 的溶解量最少。

同时,由于纳米碳黑经酸改性后,Cd 直接与 MCB 上的一OH、—COOH、C=O 发生配位、螯合吸附作用,稳定性增加^[26],胃肠相中 Cd 的溶解量也会减小。

大部分的研究是用无意间摄取土壤中的重金属元素与人体内允许摄取剂量(或建议摄入量)来进行相对比较。本研究基于 SBRC 法模拟得到 3 种纳米材料应用于 Cd 污染土壤修复后,经口摄入土壤中 Cd 对人体的健康风险低于未添加纳米材料的对照,且对成人和儿童的致癌和非致癌风险均可忽略,但对儿童的健康风险高于成人(表 8、表 9)。需要提及的是:本研究仅是通过 SBRC 法模拟得到的结论,且仅考虑了土壤中 Cd 对人体健康的风险,没有考虑纳米材料本身、纳米材料与 Cd 的相互作用对人体的健康风险。受到实验方法的限制,目前很少有研究涉及纳米材料、纳米材料与重金属相互作用对人体健康风险研究。鉴于上述研究,本文建议今后应进一步开展纳米材料、纳米材料与 Cd 的相互作用对人体的健康风险研究,为纳米材料应用于重金属污染土壤钝化修复提供科学的依据。

4 结论

本文以 Cd 污染土壤为研究对象,以 n-HAP、n-Fe₃O₄ 和 MCB 为供试纳米材料,选用 SBRC 体外胃液模拟方法,研究体外条件下不同纳米材料和不同添加量对 Cd 生物可给性影响以及无意经口摄入该土壤对人体的潜在危害。

(1)与未经修复的 Cd 污染土壤相比,随着纳米材料添加量的增加,土壤有效态 Cd 含量降低,添加 2% 降低最多,且 3 种纳米材料性质不同,对 Cd 的吸附能力不同,添加量相同时 n-HAP 对 Cd 污染土的修复效果最好。

(2)肠相 pH 高于胃相不利于 Cd 溶解,因此肠相中 Cd 生物可给性均小于胃相。随添加浓度的增加,胃肠相中生物可给性降低且符合 3 种材料对 Cd 土的

钝化修复效果,加入2%时降低幅度最大。3种纳米材料添加量与胃肠相中Cd的生物可给性均呈现显著的线性负相关关系,肠相斜率(-23.59~-30.70)绝对值均大于胃相(-13.61~-19.69),说明增加纳米材料的添加量对肠相中Cd生物可给性的影响大于胃相。

(3)3种纳米材料应用于Cd污染土壤修复后,经口摄入土壤中Cd对人体的健康风险低于未添加纳米材料的对照,且对成人和儿童的致癌和非致癌风险较小,均可忽略,但对儿童的健康风险高于成人。今后应进一步开展纳米材料、纳米材料与Cd的相互作用对人体的健康风险研究,为纳米材料应用于重金属污染土壤钝化修复提供科学的依据。

[参考文献]

- [1] Wang K, Ma J Y, Li M Y, et al. Mechanisms of Cd and Cu induced toxicity in human gastric epithelial cells: oxidative stress, cell cycle arrest and apoptosis[J]. Science of the Total Environment, 2021,756:143951.
- [2] Karn B, Kuiken T, Otto M. Nanotechnology and *in situ* remediation: a review of the benefits and potential risks[J]. Environmental Health Perspectives, 2009,117(12):1813-1831.
- [3] Mukherjee R, Kumar R, Sinha A, et al. A review on synthesis, characterization and applications of nano-zero valent iron (nZVI) for environmental remediation[J]. Critical Reviews in Environmental Science and Technology, 2016,46(5):443-466.
- [4] Cheng J M, Sun Z H, Yu Y Q, et al. Effects of modified carbon black nanoparticles on plant-microbe remediation of petroleum and heavy metal co-contaminated soils[J]. International Journal of Phytoremediation, 2019,21(7):634-642.
- [5] 王明新,王彩彩,张金永,等. EDTA/纳米羟基磷灰石联合修复重金属污染土壤[J]. 环境工程学报, 2019,13(2):396-405.
Wang Mingxin, Wang Caicai, Zhang Jinyong, et al. Joint remediation of heavy metal contaminated soil by EDTA and nano-hydroxyapatite[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2019,13(2):396-405.
- [6] Fajardo C, Costa G, Nande M, et al. Heavy metals immobilization capability of two iron-based nanoparticles (nZVI and Fe₃O₄): soil and freshwater bioassays to assess ecotoxicological impact[J]. Science of the Total Environment, 2019,656:421-432.
- [7] Kibbey T C G, Strevett K A. The effect of nanoparticles on soil and rhizosphere bacteria and plant growth in lettuce seedlings[J]. Chemosphere, 2019,221:703-707.
- [8] Chen M, Zhou S, Zhu Y, et al. Toxicity of carbon nanomaterials to plants, animals and microbes: recent progress from 2015-present[J]. Chemosphere, 2018,206:255-264.
- [9] Cheng J M, Sun Z H, Li X R, et al. Effects of modified nanoscale carbon black on plant growth, root cellular morphogenesis, and microbial community in cadmium-contaminated soil[J]. Environmental Science and Pollution Research International, 2020,27(15):18423-18433.
- [10] Xu K, Wang X F, Lu C X, et al. Toxicity of three carbon-based nanomaterials to earthworms: effect of morphology on biomarkers, cytotoxicity, and metabolomics[J]. Science of the Total Environment, 2021,777:146224.
- [11] 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.
- [12] 冯凯,鲍建国,孔淑琼,等. SBRC体外模拟法对含砷矿物生物可给性的研究[J]. 环境科学与技术, 2018,41(11):33-43.
Feng Kai, Bao Jianguo, Kong Shuqiong, et al. Bioaccessibility of arsenic bearing minerals using *in vitro* extraction method of SBRC[J]. Environmental Science & Technology, 2018,41(11):33-43.
- [13] Yu Y Q, Li X R, Cheng J M. A comparison study of mechanism: Cu²⁺ adsorption on different adsorbents and their surface-modified adsorbents[J]. Journal of Chemistry, 2016, 2016:1-8.
- [14] Li J, Li C, Sun H J, et al. Arsenic relative bioavailability in contaminated soils: comparison of animal models, dosing schemes, and biological end points[J]. Environmental Science and Technology, 2016,50(1):453-461.
- [15] Chen H W, An J, Wei S H, et al. Spatial patterns and risk assessment of heavy metals in soils in a resource-exhausted city, Northeast China[J]. PLoS One, 2015,10(9):e0137694.
- [16] Li H H, Chen L J, Yu L, et al. Pollution characteristics and risk assessment of human exposure to oral bioaccessibility of heavy metals *via* urban street dusts from different functional areas in Chengdu, China[J]. Science of the Total Environment, 2017,586:1076-1084.
- [17] USEPA. EPA/600/R-09/052F, Exposure Factors Handbook [R]. National Center for Environmental Assessment. National Technical Information Service, Washington, DC: Environmental Protection Agency, 2011.
- [18] USEPA. EPA/540/1-89/002, Risk Assessment Guidance for Superfund. Volume I Human Health Evaluation Manual (Part A)[S]. Office of Emergency and Remedial Response, Washington, DC: Environmental Protection Agency, 1989.
- [19] Rai P K, Lee S S, Zhang M, et al. Heavy metals in food crops: health risks, fate, mechanisms, and management[J]. Environment International, 2019,125:365-385.
- [20] USEPA. Exposure Factors Handbook[R]. Volume I General Factors, 1996.
- [21] 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.

- Sun Liqiang, Sun Chongyu, Liu Fei, 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.
- [22] 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价[J]. *江西农业学报*, 2016,28(12):110–114.
- Yin Juan, Deng Chaobing, Wang Xiaofei, 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.
- [23] 保欣晨,马娇阳,徐武美,等. 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, et al. 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.
- [24] 张蒙. 人工合成与涉铅土壤微纳米颗粒铅生物可给性及其人群健康风险[D]. 西安:陕西师范大学, 2019.
- Zhang Meng. Bioavailability of Lead in Synthetic and Lead-related Soil Micro-nanoparticles and Its Risk to Human Health[D]. Xi'an: Shaanxi Normal University, 2019.
- [25] 刘雅心. 土壤修复纳米材料对蚯蚓的生理生化影响及机理研究[D]. 济南:山东师范大学, 2020.
- Liu Yaxin. Physiological and Biochemical Effects of Soil Remediation Nanomaterials on Earthworm and Its Mechanism[D]. Jinan: Shandong Normal University, 2020.
- [26] 徐坤. 改性纳米碳黑-Cd对蚯蚓的联合毒理效应与机理[D]. 济南:山东师范大学, 2020.
- Xu Kun. Combined Toxicological Effect and Mechanism of Modified Nano-carbon Black-Cd on Earthworm[D]. Jinan: Shandong Normal University, 2020.
- [27] 李柯衡,张明华,贾永霞,等. 纳米材料对土壤镉生物有效性及小白菜生长、品质的影响[J]. *土壤通报*, 2023,54(4):930–936.
- Li Keheng, Zhang Minghua, Jia Yongxia, et al. Effects of nanomaterials on cadmium bioavailability in soil and growth and quality of *Brassica chinensis* L[J]. *Chinese Journal of Soil Science*, 2023,54(4):930–936.
- [28] 陈苏,马鸿岳,陈影,等. 纳米羟基磷灰石对小麦植物酶及土壤酶活性的影响研究[J]. *安全与环境学报*, 2021,21(3):1249–1256.
- Chen Su, Ma Hongyue, Chen Ying, et al. Effect of nano-hydroxyapatite on plant enzyme and soil enzyme activity in wheat[J]. *Journal of Safety and Environment*, 2021, 21(3): 1249–1256.
- [29] Cheng C H, Lehmann L, Thies J E, et al. Oxidation of black carbon through biotic and abiotic processes[J]. *Organic Geochemistry*, 2006,37(11):1477–1488.
- [30] 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 and Technology*, 2014,48(15):8548–8555.