

文章编号:2095-6134(2015)06-0735-08

生菜和油菜中砷的生物可给性 及其对人体的健康风险评估*

王振洲,崔岩山[†],张震南,尹乃毅,蔡晓琳,都慧丽

(中国科学院大学资源与环境学院,北京 100049)
(2015 年 1 月 7 日收稿;2015 年 5 月 20 日收修改稿)

Wang Z Z, Cui Y S, Zhang Z N, et al. Bioaccessibility of arsenic in lettuce and rape and its health risk assessment [J]. Journal of University of Chinese Academy of Sciences, 2015,32(6):735-742.

摘 要 为评价砷污染土壤中种植的蔬菜对人体的健康风险,本研究在砷污染土壤中种植生菜和油菜,利用体外消化(*in vitro*)方法评估其生物可给性,计算食用砷污染蔬菜条件下人体砷的每日摄入量,评价蔬菜中砷对人体产生的健康风险.结果表明,生菜和油菜中砷的生物可给性均随着蔬菜中砷含量的上升而逐渐降低.在固液比为 1:30 的条件下生菜和油菜的生物可给性分别为 29.13%~49.39%和 27.13%~51.95%,在固液比为 1:100 的条件下生菜和油菜的生物可给性大幅提升,分别为 42.39%~79.09%和 37.40%~76.59%.在固液比为 1:30 的条件下,添加外源铁可使其生物可给性分别下降到 22.24%~37.88%和 23.36%~47.56%,添加外源钙则对其生物可给性几乎没有影响.食用砷污染土壤种植的蔬菜会使人体摄入的砷含量超出世界卫生组织规定的砷每日最高摄入量标准.在提升消化液中铁浓度 $0.0067\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的情况下,砷的生物可给性降低约 6.89%~11.51%,食用含铁的食物能有效地减少人体对食物中砷的摄入.

关键词 砷;生菜;油菜;生物可给性;健康风险评估

中图分类号:X825 **文献标志码:**A **doi:**10.7523/j.issn.2095-6134.2015.06.003

Bioaccessibility of arsenic in lettuce and rape and its health risk assessment

WANG Zhenzhou, CUI Yanshan, ZHANG Zhennan, YIN Naiyi, CAI Xiaolin, DU huili
(College of Resources and Environment, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract In the present study, *in vitro* method was used to assess human health risk of arsenic (As) in vegetables. Lettuce and rape were planted in the soil with different As pollutions, and bioaccessibility of As in the two vegetables was determined. Daily intake of As was also calculated, and the risk to human health was assessed. The results showed that the bioaccessibility of As decreased with the increasing concentration of As in the vegetables. Bioaccessibilities of As in the

* 国家自然科学基金(41271493)资助
[†] 通信作者, E-mail: cuiyanshan@ucas.ac.cn

lettuce and rape were 29.13%–49.39% and 27.13%–51.95%, respectively, at solid-liquid ratio of 1:30. The values sharply rose to 42.39%–79.09% and 37.40%–76.59%, respectively, at solid-liquid ratio of 1:100. At the solid-liquid ratio of 1:30, the iron addition decreased the values to 22.24%–37.88% and 23.36%–47.56%, respectively, in the two vegetables, but the calcium addition made no change for the bioaccessibility of As. In raising the iron content of digestive juices by $0.0067 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, bioaccessibility of As could reduce by about 6.89%–11.51%. Iron can effectively reduce As intake.

Key words arsenic; lettuce; rape; bioaccessibility; health risk assessment

土壤污染是一个世界范围的环境问题,据统计,目前世界上有 19 个国家发生了较大的砷污染,特别是在孟加拉国、印度、阿根廷和越南等地,3 900 万以上的人受到不同程度的砷毒害^[1-6]. 而中国也存在着砷的工业型污染、燃煤型污染和饮水型污染^[7]. 中国土壤污染状况调查公报显示,全国土壤总的超标率为 16.1%,其中砷是耕地、林地和草地的主要污染物之一,点位超标率为 2.7%,超过 2 300 万人受到影响,内蒙古、新疆、台湾、陕西等都有相当面积的砷污染区. 许多农田、城市和工矿区的土壤受到不同程度的砷污染.

人体摄入少量砷可以促进新陈代谢,但过多的摄入会对人体产生危害. 砷可以破坏细胞的氧化还原能力,影响细胞的正常代谢,引起组织损害和机体障碍,严重时可引起中毒死亡^[8-10],按照世界卫生组织(WHO)的规定,对于体重 60 kg 的成人来说,As 的每日摄入量不能超过 128.57 μg . 土壤中的砷可以通过植物吸收进入粮食和蔬菜,进而通过食物链进入人体,最终对人体造成伤害^[11]. 通过食物链摄入是生活在非矿区等非砷污染区域的人最有可能摄入砷的方式,因而对污染土壤出产的作物进行人体健康风险的评价有重要的意义.

评价重金属污染蔬菜对人体健康风险的方法有很多,如活体实验(*in vivo*)和体外实验(*in vitro*),通常,*in vivo* 实验结果较准确,但由于这些方法周期长、费用高以及涉及人类伦理等方面的原因,在运用上受到很多限制. *In vitro* 实验能够比较有效地模拟胃和小肠的环境,获得污染物进入人体后生物有效性或生物可给性的相对可靠数据. 20 世纪 90 年代初体外实验法开始受到广泛重视,结合动物实验发现该方法有较好的实用性^[12]. 目前研究较多的如生物有效性简化提取法

(simplified bioaccessibility exaction test, SBET)、基于生理学提取法(physiologically based extraction test, PBET)、体外肠胃法(*in-vitro* gastrointestinal method, IVG)、德国 DIN 方法(deutsches institute fuer normung, DIN)、荷兰 TIM 方法(TNO gastrointestinal model, TIM)和人体肠道微生物模拟系统(simulator of human intestinal microbial ecosystem, SHIME)等^[13],*in vitro* 实验最初是用于营养学测定食物中铁的生物有效性,经过 Ruby 等的改进及 Yang 等的简化后日趋成熟^[14-17]. 由于 *in vitro* 实验具有快速、费用低廉、结果重现性好、易于复杂实验的简单化设计、适合大批量样品的快速测定等优点而受到广泛关注.

目前国内外均有运用体外实验来评价土壤重金属生物可给性或健康评价的研究报道^[18-24],而对于利用体外实验评估蔬菜中的砷对人体的健康风险,报道较少. 而蔬菜是人体每天都要摄入的食物,评估蔬菜中砷对人体的健康风险将具有较好的研究和实际意义. 本研究采集北京门头沟农田耕作层非污染土壤,通过外源添加的方法配置不同污染浓度的砷污染土壤,在污染土壤中种植油菜和生菜,通过体外实验研究 1) 不同固液比条件消化对两种蔬菜中砷的生物可给性的影响;2) 外源铁、钙对两种蔬菜中砷的生物可给性的影响,探究食用钙与铁是否可能对砷的生物可给性产生影响. 并进一步利用研究结果评价两种蔬菜对人体的健康风险.

1 材料与方法

1.1 主要试剂

胃蛋白酶(产品号:P 7000)、胰酶(产品号:P 7500)和胆盐(产品号:B 8631),均为 Sigma 公司产品. 有机酸包括柠檬酸、苹果酸、乳酸和醋酸,均为分析纯.

1.2 污染土壤制备及蔬菜的种植

清洁的土壤采自北京市门头沟区的农田耕作层土壤(土层深度约10~30 cm,土壤pH6.8,砷质量比 $4.0\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,铁质量比 $6.6\text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$,钙质量比 $13.7\text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$),自然风干并分拣出石子等杂质后研磨过2 mm筛,充分混匀晾干.用 $\text{Na}_2\text{HAsO}_{4.12}\text{H}_2\text{O}$ 及超纯水配置不同浓度的 Na_2HAsO_4 溶液,分别加入之前处理的土壤中并混匀,置于密闭空间使其自然晾干,其中每天加入少量超纯水并搅拌混匀至干燥保证其混合充分,然后将每份土再次充分研磨并摇匀自然晾干,放置1周后形成砷污染土,根据国家土壤环境质量标准(GB 15618—1995)的相关规定(中性旱地砷污染标准为 $30\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$),污染土壤中砷质量比分别为提高 $0\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ (As0)、 $30\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ (As30)、 $60\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ (As60)、 $120\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ (As120),即形成不污染土壤和污染分别为国家土壤环境质量的1、2和4倍.

实验中生菜(*var. ramosa Hort.*)和油菜(*Brassica campestris L.*)的种子购买自农贸市场,将之前配置好的土壤按每份1 kg的标准分装于花盆中,种入不同的种子,待发芽后去除多余芽苗,每盆保留5颗同种蔬菜.将蔬菜置于露天环境培养(无降雨等干扰),每天浇水保持土壤的含水量为20%,培养70天收获蔬菜.

1.3 收获样品的初步处理

分别采集长势一致的几颗菜样,称取其质量后放置于85℃烘箱中72 h以上至完全烘干后再次称取质量,然后计算其含水率,得到生菜平均含水率为95.2%,油菜平均含水率为90.4%.采集不同处理的不同蔬菜的相同叶片部分,分别用纯水洗净后置于85℃烘箱中烘干72 h以上至完全干燥,将其充分研磨至过0.25 mm筛后得到蔬菜粉末干样待测.

1.4 试验方法

蔬菜中砷总浓度的分析方法:使用微波消解仪充分消解,取0.25 g蔬菜干样置于50 mL消解管中,加入6 mL优级纯硝酸及2 mL优级纯盐酸放置过夜,次日将消解管放入消解仪中,缓慢加热升温至180℃,保持1 h,消解样品,赶酸至1~2 mL左右;冷却后用超纯水定容至50 mL,然后用滤纸过滤到干净的聚乙烯塑料瓶中,待检测.使用ICP-MS(Agilent 7500a,美国)测定溶液中As

的含量.

1.4.1 *In vitro* 模拟胃阶段的处理过程

参考Ruby等体外实验采用的比例,配制模拟胃液4.00 L,内含 $0.15\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{NaCl}$,分别加入柠檬酸2.00 g、苹果酸2.00 g、乳酸1.68 mL、醋酸2.00 mL和胃蛋白酶5.00 g,然后用 $12.00\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{HCl}$ 将pH值调到1.50.

在每个锥形瓶中加入0.5 g某种蔬菜干样,每种干样分别进行四类不同处理,所有样品皆为3个平行.第1种处理为加入15 mL消化胃液充分混匀,形成固液比为1:30的样品,记为Ck组.第2种处理为加入50 mL消化胃液充分混匀,形成固液比分别为1:100的样品,记为H组.第3种处理为加入15 mL消化胃液充分混匀后添加0.5 mL的 $0.2\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{FeCl}_3$ 溶液,形成添加了外源铁的样品(固液比,1:30),记为Fe组.第4种处理为加入15 mL消化胃液充分混匀后添加0.5 mL的 $4\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{CaCl}_2$ 溶液,形成添加了外源钙的样品(固液比,1:30),记为Ca组.后2种处理是为了探究食用钙与铁是否可能对砷的生物可给性产生影响而进行的,加入量参考2013版中国居民膳食营养素参考摄入量推荐的日摄入量,由于 CaCl_2 的溶解度比较低无法再加大其溶液浓度,最后的加入量根据换算分别为2013版中国居民膳食营养素参考摄入量推荐的日摄入量的1/2及1/10.

将经过初步处理的各样品置于37℃恒温气浴摇床中震荡1 h,转速 $150\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$.结束后用针筒吸取2 mL样品反应液, $10\,000\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 离心,0.45 μm过滤并稀释后,采用ICP-MS分析滤液中As的含量.

1.4.2 *In vitro* 模拟小肠阶段的处理过程

参考Ruby等体外实验采用的比例,配制胰酶液(0.81 g胰酶溶于25 mL NaHCO_3 饱和溶液)及胆盐液(2.7 g胆盐溶于25 mL NaHCO_3 饱和溶液),用 NaHCO_3 饱和溶液将反应液pH值调至7.0后,按每15 mL样品加入0.25 mL胰酶液及0.25 mL胆盐液的标准向各样品添加胰酶液及胆盐液,再将各样品置于37℃恒温气浴摇床中震荡4 h,转速 $150\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$.结束后将反应液 $10\,000\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 离心,取上清液0.45 μm过滤并稀释制成样品,采用ICP-MS分析滤液As的含量.

1.5 计算方法

蔬菜中的 As 在模拟胃或小肠阶段的生物可给性由公式(1)计算:

$$BA = \frac{CV}{C_sM_s} \times 100\%, \tag{1}$$

式中,BA 为通过食用蔬菜摄入砷的生物可给性,%;C 为体外模拟实验的胃阶段或小肠阶段反应液中砷的可溶态质量浓度, $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$;V 为各反应器中反应液的体积,L; C_s 为蔬菜样品中砷的质量分数, $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$; M_s 为加入反应器中蔬菜样品的质量,kg.

人体平均每日通过蔬菜途径摄入砷的量由公式(2)计算:

$$W_m = C_m \times W, \tag{2}$$

式中, W_m 为通过食用蔬菜摄入砷的量, $\mu\text{g}\cdot\text{d}^{-1}$; C_m 为蔬菜中砷的质量分数, $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$;W 为每日食用蔬菜量,成人 为 $276\text{ g}\cdot\text{d}^{-1}$ [24].

每日摄入体内砷中可被吸收的砷量由公式(3)计算:

$$W_A = W_m \times B_A, \tag{3}$$

式中, W_A 为日均摄入体内砷的量, $\mu\text{g}\cdot\text{d}^{-1}$; W_m 为砷的日摄入量, $\mu\text{g}\cdot\text{d}^{-1}$; B_A 为蔬菜中砷的生物可给性,%. 由于人体的吸收主要在小肠部分进行,因此最终只结算小肠部分的生物可给性.

1.6 数据分析

数据采用 SPSS(20.0 版本)分析.

2 结果与分析

2.1 生菜和油菜中 As 的含量

不同砷污染土壤中生菜和油菜中的砷含量如表 1 所示. 从表 1 中可以看出,生菜富集砷的能力较油菜强,从耐砷性的角度看,生菜在土壤砷质量比超过 $60\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 后砷含量提升不明显,抵御高砷能力较强,油菜相对来说则耐砷性较差,富集砷的能力较弱. 种植过程中 $120\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 砷土中的油菜在生长期第 50 天左右边缘有枯黄的现象,证明了这一观点. 与国家食品卫生标准(GB 2762—2012)作比较,除未添加砷的土壤外,其他组的蔬菜都超标.

表 1 生菜和油菜鲜样中的砷的质量分数

	Table 1 Arsenic contents of fresh lettuce and rape				$\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$
	As0	As30	As60	As120	
生菜	$0.33 \pm 0.01\text{a}$	$1.63 \pm 0.06\text{b}$	$2.95 \pm 0.08\text{c}$	$3.43 \pm 0.11\text{c}$	
油菜	$0.41 \pm 0.02\text{a}$	$1.15 \pm 0.07\text{b}$	$1.40 \pm 0.10\text{b}$	$2.23 \pm 0.15\text{c}$	
国家卫生标准(鲜样)	0.5				

注:表中数据为样本均值±标准误;不同小写字母表示每行处理之间的差异性($P<0.05$,多重比较).

2.2 生菜与油菜中砷的生物可给性

2.2.1 胃阶段

胃阶段中生菜和油菜中砷的生物可给性分别如图 1 和图 2 所示. 可以看出高固液比下砷的生

物可给性显著提高. 随着蔬菜砷浓度的提高,砷的生物可给性逐渐下降,不同固液比表现出一样的趋势,但油菜下降速度快于生菜.

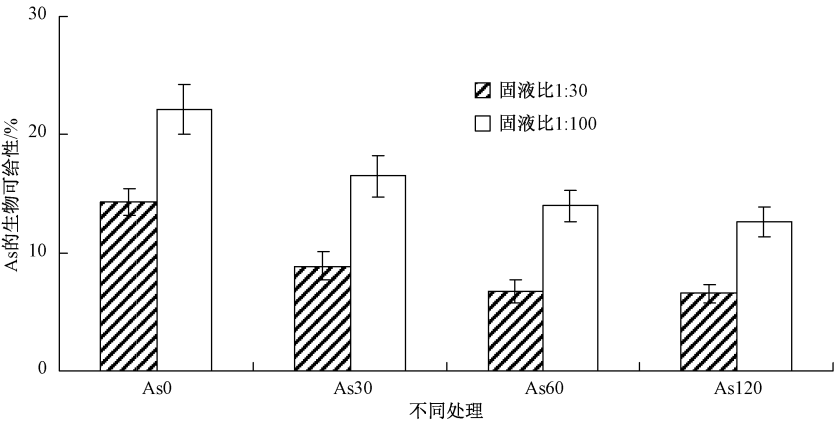


图 1 不同固液比下胃阶段生菜砷的生物可给性

Fig.1 Bioaccessibility of arsenic in lettuce in the gastric phase at different solid-liquid ratios

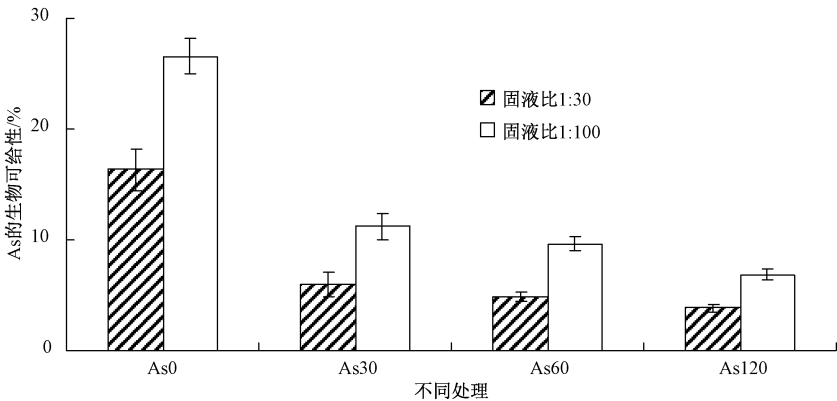


图 2 不同固液比下胃阶段油菜砷的生物可给性

Fig. 2 Bioaccessibility of arsenic in rape in the gastric phase at different solid-liquid ratios

以固液比同为 1:30 的 3 组样品进行比较,胃阶段中生菜和油菜的生物可给性如表 2 和表 3 所示。添加了 FeCl_3 的处理中,砷的生物可给性明显下降,而添加了 CaCl_2 的处理与对照相比,差异不明显。

表 2 不同元素添加后胃阶段生菜中砷的生物可给性

Table 2 Bioaccessibility of arsenic in lettuce in the gastric phase added with different elements %				
	As0	As30	As60	As120
Ck	14. 24 ± 1. 33Aa	8. 90 ± 0. 85Ba	6. 71 ± 0. 91Ca	6. 53 ± 0. 67Ca
Fe	11. 52 ± 1. 02Aa	4. 91 ± 0. 32Bb	3. 86 ± 0. 28Cb	3. 91 ± 1. 01Cb
Ca	15. 45 ± 1. 14Aa	7. 67 ± 1. 23Ba	5. 46 ± 0. 72Ca	6. 94 ± 0. 32BCa

注:表中数据为样本均值±标准误,不同大写字母表示每行处理之间的差异性,小写字母表示每列处理之间的差异性($P < 0.05$,多重比较)。

表 3 不同元素添加后胃阶段油菜中砷的生物可给性

Table 3 Bioaccessibility of arsenic in rape in the gastric phase added with different elements %				
	As0	As30	As60	As120
Ck	16. 34 ± 3. 45Aa	5. 91 ± 0. 51Ba	4. 86 ± 0. 32BCa	3. 86 ± 0. 22Ca
Fe	13. 17 ± 0. 44Aa	5. 57 ± 0. 31Ba	4. 07 ± 0. 21Cb	3. 32 ± 0. 14Cb
Ca	17. 07 ± 2. 11Aa	5. 83 ± 0. 13Ba	4. 64 ± 0. 33BCa	3. 68 ± 0. 11Ca

注:表中数据为样本均值±标准误;不同大写字母表示每行处理之间的差异性,小写字母表示每列处理之间的差异性($P < 0.05$,多重比较)。

2.2.2 小肠阶段

小肠阶段中生菜和油菜中砷的生物可给性分别如图 3 和图 4 所示。可以看出高固液比下砷的

生物可给性显著提高。随着蔬菜砷浓度的提高,砷的生物可给性逐渐下降,不同固液比表现出一样的趋势,但油菜下降速度快于生菜。

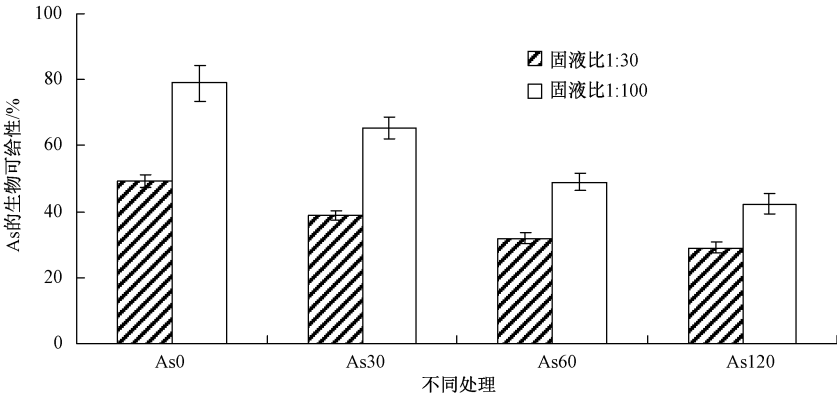


图 3 不同固液比下小肠阶段生菜砷的生物可给性

Fig. 3 Bioaccessibility of arsenic in lettuce in the small intestinal phase at different solid-liquid ratios

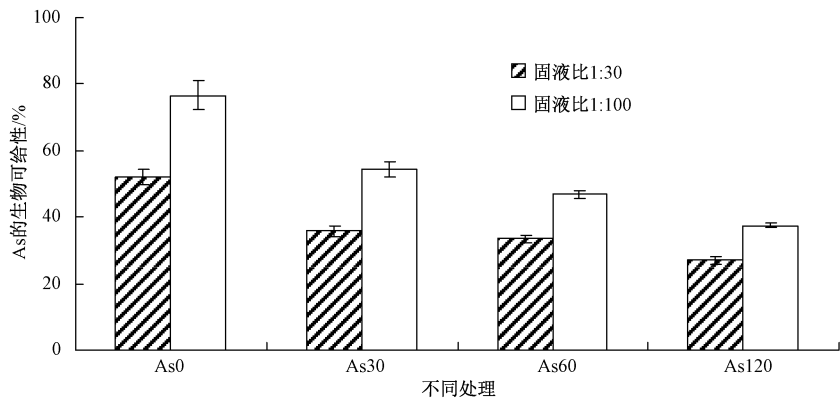


图 4 不同固液比下小肠阶段油菜砷的生物可给性

Fig. 4 Bioaccessibility of arsenic in rape in the small intestinal phase at different solid-liquid ratios

以固液比相同的 3 组进行比较,生菜小肠阶段可给性如表 4 所示,油菜小肠阶段可给性如表 5 所示. 小肠阶段添加了 FeCl_3 和 CaCl_2 的样本对对照相比差异并不明显. 而其随蔬菜砷含量提高可给性下降的趋势相似,但相比胃阶段较为平缓.

表 4 不同元素添加后小肠阶段生菜中砷的生物可给性

Table 4 Bioaccessibility of arsenic in lettuce in the small intestinal phase added with different elements %				
	As0	As30	As60	As120
Ck	49.39 ± 1.86Aa	38.77 ± 1.41Ba	31.90 ± 1.78Ca	29.13 ± 1.51Ca
Fe	37.88 ± 3.12Ab	32.39 ± 2.81Bb	26.14 ± 1.14Cb	22.24 ± 1.72Db
Ca	47.27 ± 1.13Aa	39.45 ± 2.32Ba	32.75 ± 1.31Ca	29.62 ± 1.23Ca

注:表中数据为样本均值 ± 标准误;不同大写字母表示每行处理之间的差异性,小写字母表示每列处理之间的差异性 ($P < 0.05$, 多重比较).

表 5 不同元素添加后小肠阶段油菜中砷的生物可给性

Table 5 Bioaccessibility of arsenic in rape in the small intestinal phase added with different elements %				
	As0	As30	As60	As120
Ck	51.95 ± 2.37Aa	35.83 ± 1.61Ba	33.43 ± 1.27Ba	27.13 ± 1.11Ca
Fe	47.56 ± 1.12Aa	32.00 ± 1.22Ba	27.57 ± 0.26BCb	23.36 ± 0.61Cb
Ca	50.24 ± 3.21Aa	35.04 ± 2.33Ba	33.86 ± 2.11BCa	28.16 ± 1.47Ca

注:表中数据为样本均值 ± 标准误;不同大写字母表示每行处理之间的差异性,小写字母表示每列处理之间的差异性 ($P < 0.05$, 多重比较).

2.3 健康风险评价

按照世界卫生组织的相关规定计算^[22],对于体重 60 kg 的成人来说,As 的每日摄入量不能超过 128.57 μg . 换算各种生菜食用后人的砷日摄入量如表 6 所示,换算各种油菜食用后人的砷日摄入量如表 7 所示.

表 6 不同处理组下人体每日通过食用生菜摄入砷的量

Table 6 Amount of daily intake of arsenic by eating lettuce in different groups $\mu\text{g} \cdot \text{d}^{-1}$				
处理组别	As0	As30	As60	As120
Ck	44.98 *	174.42	259.73	275.77
H	72.03 *	294.22	398.79	401.30
Fe	34.50 *	145.72	212.83	210.54
Ca	43.05 *	177.48	266.65	280.41

注: * 表示未超过砷每日摄入量最高标准.

表 7 不同处理组下人体每日通过食用油菜摄入砷的量

Table 7 Amount of daily intake of arsenic by eating rape in different groups $\mu\text{g} \cdot \text{d}^{-1}$				
处理组别	As0	As30	As60	As120
Ck	58.79 *	113.72 *	129.17	166.98
H	86.67 *	172.76	180.80	230.19
Fe	53.82 *	101.57 *	106.53 *	143.78
Ca	56.85 *	111.22 *	130.84	173.32

注: * 表示未超过砷每日摄入量最高标准.

添加了外源砷的土壤中种植的生菜无论经过何种处理方式都全部超过了世界卫生组织规定的砷每日摄入量最高标准. 与之对比油菜则相对较为乐观,砷质量比 $30 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 的土壤种植出的油菜在普通的固液比条件下为 $102.48 \mu\text{g} \cdot \text{d}^{-1}$,未超过砷每日摄入量的最高标准,但是也已经很接近

标准值.但蔬菜毕竟只是人饮食结构中的一部分,之前有相关的生物可给性研究指出,食用非污染矿区出产的大米依然可能带来高达 116.7 μg 的砷每日摄入量^[22],累加计算人体摄入的其他食物中的砷,食用这样的被污染蔬菜依然会使人体的砷摄入量超过标准,对人体存在较大的健康风险.

在消化过程中添加了外源钙的样品与对照组差别不大,钙质对人体抵御砷的入侵可能没有明显的影响,而在消化过程汇总添加了外源铁的样品有效降低了砷的生物可给性,但从计算的数值来看,人在这种情况下食用砷污染土壤种植的生菜及油菜,其每日摄入的砷依然接近或超过砷每日摄入量的最高标准,对人体存在较大的健康风险.

3 讨论

随种植土壤中砷的浓度升高,生菜和油菜的砷含量也逐步升高,而生菜升高速度快于油菜,说明生菜和油菜对砷有一定的富集作用,且生菜的砷富集能力强于油菜,而根据蔬菜的长势也可推出生菜的耐砷性强于油菜.对比之前的一些调查砷污染土壤出产蔬菜的砷含量的研究报道^[23-25],本试验种植的生菜和油菜的砷含量略高于上述研究的结果,这应与外源添加的无机砷性质不够稳定有关,其稳定性弱于实际的砷污染土,部分添加的砷依然保持无机盐的形态较易于被蔬菜所吸收.

砷的生物可给性在模拟胃消化阶段远低于模拟小肠阶段,说明砷随着消化过程逐渐溶解于消化液中,这除了与消化时间有关外,也与消化环境的 pH 值有关,中性条件下蔬菜中砷的生物可给性高于酸性.由于人体消化道对食物的吸收功能主要体现在小肠阶段,在整个体外模拟实验中,模拟小肠阶段中砷的有效性占有更重要的地位.由表 6 和表 7 可知,食用砷污染土壤出产的蔬菜,人体摄入 As 的量明显超过普通农田的量,食用砷污染土壤出产的蔬菜存在较大的健康风险.

影响人体健康风险评价除摄入体内砷的生物有效性外,还有其他影响因子如个体差异和饮食习惯等.由上述数据可看出富含铁的食物有可能抑制食物中砷的溶出过程,这可能与铁对消化酶等蛋白质有抑制作用有关,因而食用含铁食物有

可能降低人体对食物中砷的吸收效果.而在高固液比条件下各样本砷的溶出都有明显提高,这可能与样本与消化液接触更充分,搅拌更均匀有关.中草药砷的生物可给性的研究报道显示,未烹饪的中草药在小肠阶段中砷的生物可给性为 29.3% ~ 71.5%^[26],与该试验结果相似,植物类由于具有类似的细胞结构,其砷的生物可给性可能较为类似.

各类食物中砷的生物可给性大多会在经过烹煮后由于细胞结构改变等原因发生明显的变化^[27-29],实际生活中人类食用的蔬菜大多经过烹煮,本实验使用的蔬菜经过长时间的高温烘干,与实际情况有所区别.而且人体消化道内的食物固液比是一个动态变化的过程,也与本试验有所区别.因此生菜和油菜在人体消化过程中真实的砷的生物可给性仍需从更多的因素去考虑.

4 结论

1)生菜及油菜对土壤中的砷具有一定的富集作用,实验中,砷污染土壤种植出的生菜及油菜的砷含量超过了国家食品卫生标准,而食用这些蔬菜对人体产生较大的健康风险.

2)蔬菜中的砷在模拟人体消化过程的作用下的生物可给性最高可达到约 80%,而随着蔬菜中砷含量的上升及消化液固液比的下降,其生物可给性也逐渐降低.

3)摄入铁可以降低蔬菜中砷的生物可给性.

参考文献

[1] Deba P S, Kunnath S S. Arsenic poisoning in West Bengal [J]. Science, 1996, 274: 1 285-1 289.

[2] Nickson R, Mearthur J, Burgess W, et al. Arsenic poisoning of Bangladesh groundwater[J]. Nature, 1998, 395: 338.

[3] Chowdhury T R, Basu G K, Mandal B K. Arsenic poisoning in the Ganges delta[J]. Nature, 1999, 401: 545-546.

[4] Karim M M. Arsenic in groundwater and health problems in Bangladesh[J]. Water Research, 2000, 34: 304-310.

[5] Christen K. The arsenic threat worsens[J]. Environmental Science & Technology, 2001, 35: 286-291.

[6] Pandey P K, Yadav S, Nair S, et al. Arsenic contamination of the environment: a new perspective from central-east India [J]. Environment International, 2002, 28: 235-245.

[7] Xu H N, Xu J L. Cause of formation and distribution of arsenic in abnormal area of China [J]. Soil, 1996, 28: 80-84.

- [8] Hung C L H, So M K, Connell D W, et al. A preliminary risk assessment of trace elements accumulated in fish to the Indo-Pacific Humpback dolphin (*Sousa chinensis*) in the Northwestern waters of Hong Kong[J]. *Chemosphere*, 2004, 56(7) : 643- 651.
- [9] Ferreira B L, De Miguel E. Geochemistry and risk assessment of street dust in Luanda, Angola: a tropical urban environment[J]. *Atmospheric Environment*, 2005, 39(25) : 4 501- 4 512.
- [10] 谢正苗. 铅锌砷复合污染对水稻生长的影响[J]. *生态学报*, 1994, 14(2) : 215- 217.
- [11] Berg M, Tran H C, Nguyen T C, et al. Arsenic contamination of ground water and drinking water in Vietnam: A human health threat [J]. *Environment Science & Technology*, 2001, 35: 2 621- 2 626.
- [12] Ruby M V, Schoof R, Brattin E, 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) : 3 697- 3 705.
- [13] 朱永官. 农业环境中的砷及其对人体的健康风险[M]. 北京: 科学出版社, 2013: 120- 122.
- [14] Ruby M V, Davis A, Link T E, et al. Development of an *in vitro* screening test to evaluate the *in vivo* bioaccessibility of ingested mine-waste lead [J]. *Environmental Science & Technology*, 1993, 27(13) : 2 870- 2 877.
- [15] 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.
- [16] Artursson P, Karlsson J. Correlation between oral drug absorption in humans and apparent drug permeability coefficients in human intestinal epithelial (Caco-2) cells[J]. *Biochemistry Biophysical Research Communications*, 1991, 175(3) : 880- 885.
- [17] Yang J, Mosby D E, Casteel S W, et al. Lead immobilization using phosphoric acid in a smelter-contaminated soil [J]. *Environmental Science & Technology*, 2001, 35(17) : 3 553- 3 559.
- [18] 付瑾, 崔岩山. *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[J]. *农业环境科学学报*, 2012, 31(2) : 245- 251.
- [19] 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.
- [20] Tang X Y, Zhu Y G. Advances in *in vitro* tests in evaluating bioavailability of heavy metals in contaminated soil via oral intake[J]. *Environ Health*, 2004, 21(1) : 183- 185.
- [21] 王陇德. 中国居民营养与健康状况调查之一: 2002 综合报告[M]. 北京: 人民卫生出版社, 2005: 19- 32.
- [22] 兰砥中, 雷鸣, 周爽, 等. 体外模拟实验法评价湘南某矿区大米中重金属的人体健康风险[J]. *农业环境科学学报*, 2014, 33(10) : 1 897- 1 903.
- [23] 陈同斌, 宋波, 郑袁明, 等. 北京市蔬菜和菜地土壤砷含量及其健康风险分析[J]. *地理学报*, 2006, 61(3) : 297- 310.
- [24] 蔡宝松, 陈同斌, 廖晓勇, 等. 土壤砷污染对蔬菜砷含量及食用安全性的影响[J]. *生态学报*, 2004, 24(4) : 711- 717.
- [25] 白玲玉, 曾希柏, 胡留杰, 等. 外源二甲基砷对油菜生长及土壤中砷生物有效性的影响[J]. *应用生态学报*, 2011, 22(2) : 437- 441.
- [26] 柳晓娟, 刘文菊, 林爱军, 等. 中草药砷含量特征及其健康风险初步评价[J]. *环境科学*, 2010, 31(12) : 3 036- 3 042.
- [27] Laparra J M. Bioavailability of inorganic arsenic in cooked rice: practical aspects for human health risk assessments[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2005, 53: 8 829- 8 833.
- [28] Laparra J M, Vélez D, Montoro R, et al. Estimation of arsenic bioaccessibility in edible seaweed by an *in vitro* digestion method [J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2003, 51(20) : 6 080- 6 085.
- [29] 汪光, 李开明, 吕永龙, 等. 食品烹调处理过程中砷的浓度、形态和生物可给性研究进展[J]. *生态毒理学报*, 2013, 8(2) : 132- 137.