

2012~2014 年广东省大米中铅镉的暴露风险评估

Risk assessment on exposure of lead and cadmium of rice in Guangdong residents from 2012 to 2014

蔡文华 胡曙光 许秀敏

CAI Wen-hua HU Shu-guang XU Xiu-min

(广东省疾病预防控制中心国家食品安全风险监测重金属参比实验室, 广东 广州 511430)

(Reference Laboratory of Heavy Metals of National Food Safety Risk Monitoring, Centre for
Disease Control and Prevention of Guangdong Province, Guangzhou, Guangdong 511430, China)

摘要:采用中国总膳食研究方法,运用 2012~2014 年广东省重金属污染监测工作所采集的大米中的铅、镉检测数据,评估广东省居民膳食中大米的铅、镉暴露情况。开展 2012~2014 年广东省食品安全风险监测工作,测定大米中的铅、镉含量,计算铅的暴露边界比、镉的每月摄入量,并以此作为评价标准。结果表明,广东省大米中铅、镉总体超标率分别为 0.11% 和 6.22%,除了部分地区大米中镉超标率较高以外(达到 16.2%~22.4%),其余大部分地区大米中铅、镉含量均处于较低水平。广东省人群铅的暴露边界比为 10.6~42.5;镉的每月摄入量为 9.0~27.3 $\mu\text{g}/\text{kg} \cdot \text{BW}$,占镉暂定每月可耐受摄入量的 36%~109%。广东省大米中铅、镉的含量及人群摄入总体处于安全水平。但部分地区的大米镉污染不容乐观且具有地域性差异,人群食用大米的镉暴露潜在一定的风险,尤以粤中北部地区为甚。

关键词: 铅; 镉; 暴露评估; 大米

Abstract: According to monitoring data of rice of Guangdong from 2012 to 2014, assessment on exposure of lead, cadmium in Guangdong residents was made by the method of China Total Diet Study. The contents of lead, cadmium in the rice of Guangdong were measured through the food safety risk monitoring from 2012 to 2014. The margin of exposure (MOE) of lead, estimated monthly intake (EMI) of cadmium were worked out as evaluation criteria. The over limit rate of lead, cadmium in Guangdong Province rice were 0.11%, 6.22% respectively. In addition to parts of cadmium in rice exceed the standard rate is higher than (up to 16.2%~22.4%), the majority of the remaining area of lead, cadmium content in rice is in low level. The MOE of lead of Guangdong residents was estimated to be

10.6~42.5. The EMI of cadmium ranged from 9.0 to 27.3 $\mu\text{g}/\text{kg} \cdot \text{BW}$, which were 36%~109% of provisional tolerable monthly intake (PTMI). The contents of lead, cadmium and the intake in the crowd of Guangdong Province rice intake in the overall are in the safety level. But rice cadmium pollution in some parts of the area is not optimistic and has regional differences; Some potential risk population of edible rice cadmium exposure, especially in the area of northern Guangdong is very.

Keywords: lead; cadmium; exposure assessment; rice

近年来,人们对食品安全问题尤其敏感,特别是人们经常食用的重点食品。在中国传统饮食习惯中,大米是其中必不可少的重要食品之一,其潜在健康风险受到了广泛关注。铅是一种慢性和累积性毒物^[1],经食物链进入人体并造成伤害^[2];镉也是一种易富集的有害元素,通过呼吸道和消化道侵入人体,对肺、骨、肾、肝、免疫系统和生殖器官等产生一系列损伤^[3]。因此长期监控居民食用大米中铅、镉摄入量的意义显得尤为重要。2010 年,经联合国粮农组织和世界卫生组织食品添加剂联合专家委员会(JECFA)重新评估后认为,应取消铅的 JECFA 参考值(PTWI),而采用暴露边界比(MOE)对成人和儿童进行风险评估,并建议各成员国应尽量减少膳食铅摄入量^[4]。同时,JECFA 更严格地限定镉的含量,将镉的暂定每周耐受摄入量(PTWI)7 $\mu\text{g}/\text{kg} \cdot \text{BW}$ 改为暂定每月耐受摄入量(PTMI)25 $\mu\text{g}/\text{kg} \cdot \text{BW}$ ^[5]。

由于环境日益恶化,水体和土壤重金属污染加重^[6],从而导致大米污染日益加重。据报道^[7],中国每年有 1 200 万 t 粮食遭到重金属污染,直接经济损失超过 200 亿元。2013 年 2 月,湖南省上万吨重金属镉超标大米被曝流入广东市场,“问题大米”再次引起了人们的关注^[7]。本研究拟通过 2012~2014 年在广东省所辖区域 22 个地市所售大米采样监

基金项目: 广东省医学科研基金课题(编号:A2013068)

作者简介: 蔡文华(1978—),女,广东省疾病预防控制中心主管技师。

E-mail: caiwenhuawh@yeah.net

收稿日期: 2015-06-21

测,对所测得结果进行分析评估,从而得出广东省大米中铅、镉含量的风险暴露情况。

1 材料与方法

1.1 仪器与试剂

硝酸:优级纯,默克化工技术(上海)有限公司;
铅、镉、砷、汞标准储备液:1 000 mg/L,国家钢铁材料测试中心钢铁研究总院;
电感耦合等离子体质谱仪(ICP—MS):7700 型,安捷伦科技有限公司;
高压密闭微波消解系统:Ethos 型,意大利 Milestone 公司;
控温电热板(50~200 ℃):EG-35A PIUS 型,莱伯泰科有限公司。

1.2 样本的采集及制备

2012~2014 年,从广东省内 22 个地级市辖区内采集市售大米共计 1 898 份。样品采集后,洗净,用纱布拭干表面水分,粉碎过筛,装入洁净的容器内,于阴凉处保存。

1.3 样品前处理

准确称取 0.2~0.6 g(准确至 0.1 mg)样品于高压微波消解罐中,加入 5 mL 硝酸旋紧罐盖后于 25~140 ℃保持 10 min后,将温度调至 140~160 ℃保持 10 min,再将温度调节至 160~190 ℃保持 20 min,消化完全后冷却取出,于控温电热板上 120 ℃赶酸,放冷后将消化液转移至 25 mL 或 50 mL容量瓶中,用少量水多次洗涤罐和内盖,洗液合并于容量瓶定容至刻度,混匀备用;同时作试剂空白试验。

1.4 样品中铅镉测定方法定量限及测量控制

电感耦合等离子体质谱(ICP—MS)测定大米消化液中的 Pb、Cd 含量,同时测定空白液。测定方法定量限(LOQ):铅为 10 μg/kg,镉为 2.0 μg/kg 所有未检出的结果按照定量限一半计算和统计。每次测定样品前先分别测定中国参考标准物质大米(GBW10010)、四川大米(GBW10044)、湖南大米(GBW10045)中铅镉含量进行质量控制,保证分析结果的准确可靠。

1.5 大米中铅镉污染的限量标准

中国对大米中铅的限量与澳洲新西兰及欧盟国家一样均为 0.2 mg/kg,对镉限量则不同,中国规定大米中镉的限量为 0.2 mg/kg,澳洲新西兰为 0.1 mg/kg,而欧盟国家则没对大米中镉进行限量^[8]。

1.6 铅、镉暴露评估方法

1.6.1 铅的暴露边界比(MOE)评价方法 由于 JECFA 在 2010 年取消铅的暂定每周可容忍摄入量值,故本试验只采用暴露边界比(MOE)进行铅暴露评估。暴露边界比(MOE)的表达式:

$$MOE_{child}=\frac{0.3\times WAB}{c\times FIR}$$

(1)

$$MOE_{adult}=\frac{1.2\times WAB}{c\times FIR}$$

(2)

式中:
c——大米中铅含量,mg/kg;
FIR——食物摄入量,g/d;
WAB——体重,kg。

当 MOE>1 时,可以认为摄入风险较低^[9],而当 MOE>100 时,可以认为不存在暴露风险^[10]。

1.6.2 镉暴露评估 EMI/PTMI 比较法 由于自 2010 起,JECFA 将镉的暂定每周耐受摄入量(PTWI)改为暂定每月耐受摄入量(PTMI),故采用镉每月摄入量(EMI),与镉的 PTMI 进行比较,可对人群的摄入风险作出评估,表达式如下^[11]:

$$EMI=\frac{c\times FIR\times 30}{WAB}$$

(3)

式中:
EMI——镉每月摄入量,μg/kg·BW;
c——大米中铅含量,mg/kg;
FIR——食物摄入量,g/d;
WAB——体重,kg。

2 结果与讨论

2.1 标准参考物质的测定结果

为保证测定结果准确可靠,分别对不同的大米国家标准物质中铅、镉含量进行测定。由表 1 可知,采用本试验的前处理及测定方法对所采集样品中铅、镉的测定数据符合 GB/T 27404—2008《实验室质量控制规范食品理化检测》的技术要求,是准确可靠的。

2.2 大米中铅、镉的含量

通过本研究的测定结果表明,铅、镉的含量总体水平较低,在 2012~2014 年采集的 1 898 份样品中铅、镉总超标份数分别为 2,118 份,总体超标率分别为 0.11%,6.22%,其中铅的总体平均值为 0.013 mg/kg,占中国 GB 2762—2012 限

表 1 标准参考物质中铅、镉含量的测定结果

Table 1 Lead, cadmium in standard substance

mg/kg

标准物质编号	名称	铅		镉	
		标示值	测定均值	标示值	测定均值
GBW10010	大米	0.080±0.030	0.070 0	0.087±0.005	0.089 0
GBW10044	四川大米	0.090±0.030	0.080 0	0.018±0.002	0.018 1
GBW10045	湖南大米	0.070±0.023	0.090 0	0.190±0.020	0.200 0

量标准的 6.4%,虽然铅的最高含量为 0.584 mg/kg,达到了中国 GB 2762—2012 限量标准的 2.9 倍,但绝大部分处于安全的低水平;镉的总体平均值为 0.091 mg/kg,占中国 GB 2762—2012 限量标准的 46%,镉的最高含量为 1.06 mg/kg,达到中国 GB 2762—2012 限量标准的 5.3 倍,如此看来,大米中镉的污染情况不容乐观,详情见表 2。

针对上述污染情况,本试验对广东省内 22 个地级市的大米镉含量及超标率进行了对比分析,研究发现大米镉污染主要集中在广东省中、北部及少数粤东地区,而粤西沿海及部分粤东地区则明显比其他地区要低,这可能因各地区工业分布、结构差异以及自然环境而造成大米镉含量水平的地区性差异较为显著。

2.3 大米铅、镉的暴露评估

由表 3 可知,广东省内各地居民食用大米的铅暴露边界

比(MOE)值均大于 1,说明广东人群通过大米摄入量铅,基本处于安全水平。

广东各地食用大米镉的 EMI 值为 9.0~27.3 $\mu\text{g/kg} \cdot \text{BW}$ 占 PTMI 的 36%~109%,各地差异较大,总体处于安全水平。但部分地区仅食用大米,镉的 EMI 值已超过或接近 PTMI(25 $\mu\text{g/kg} \cdot \text{BW}$),如:韶关(27.3 $\mu\text{g/kg} \cdot \text{BW}$)、清远(20.3 $\mu\text{g/kg} \cdot \text{BW}$)、惠州(22.2 $\mu\text{g/kg} \cdot \text{BW}$)、东莞(23.2 $\mu\text{g/kg} \cdot \text{BW}$)等地,镉 EMI 数值分别占镉 PTMI 的 109%,81%,89%,93%。根据数值来看食用广东省这些地区产的大米,人群的镉暴露确实潜在一定的风险,造成此风险存在原因及其对人群健康的影响程度并不能就此简单的作出判断,必须经过深入调查分析才能定论,但却可以提醒我们应加强对这些地区生产的大米监控力度,从而将风险的负面影响降到最低。

表 2 2012~2014 年广东各地区大米铅镉含量测定结果汇总[†]

Table 2 A summary of the results of the determination of lead and cadmium in rice in Guangdong from 2012 to 2014
mg/kg

地区	样品数	铅含量					镉含量				
		最小值	最大值	中位数	均值	超标率/%	最小值	最大值	中位数	均值	超标率/%
梅州	63	<0.01	0.036	<0.01	0.010	0.00	<0.002	0.541	0.082	0.097	20.63
潮州	61	<0.01	0.027	<0.01	<0.010	0.00	<0.002	1.060	0.045	0.088	6.56
汕头	125	<0.01	0.584	<0.01	0.020	0.00	<0.002	0.529	0.073	0.076	6.40
揭阳	104	<0.01	0.070	<0.01	<0.010	0.00	<0.002	0.389	0.004	0.059	0.73
汕尾	62	<0.01	0.030	<0.01	0.010	0.00	<0.002	0.259	0.093	0.088	4.84
河源	75	<0.01	0.180	<0.01	0.014	0.00	<0.002	0.264	0.090	0.090	0.80
惠州	79	<0.01	0.160	<0.01	0.010	0.00	<0.002	0.528	0.168	0.131	8.86
韶关	80	<0.01	0.090	<0.01	0.010	0.00	<0.002	0.631	0.130	0.161	16.20
清远	62	<0.01	0.126	<0.01	0.010	1.61	<0.002	0.377	0.075	0.120	22.60
广州	125	<0.01	0.048	<0.01	0.020	0.00	<0.002	0.394	0.117	0.100	6.40
东莞	125	<0.01	0.210	<0.01	0.014	0.80	<0.002	1.000	0.045	0.137	10.40
深圳	136	<0.01	0.180	<0.01	0.020	0.00	<0.002	0.331	0.018	0.064	5.88
珠海	76	<0.01	0.140	<0.01	0.010	0.00	<0.002	0.286	0.068	0.077	5.26
中山	69	<0.01	0.060	<0.01	0.010	0.00	<0.002	0.576	0.079	0.086	1.45
佛山	85	<0.01	0.068	<0.01	0.020	0.00	<0.002	0.597	0.104	0.109	8.24
顺德	56	<0.01	0.022	<0.01	<0.010	0.00	<0.002	0.326	0.072	0.101	5.36
江门	70	<0.01	0.110	<0.01	0.010	0.00	<0.002	0.344	0.090	0.095	5.71
肇庆	78	<0.01	0.070	<0.01	0.010	0.00	<0.002	0.292	0.069	0.092	6.41
云浮	59	<0.01	0.050	<0.01	<0.010	0.00	<0.002	0.347	0.080	0.092	6.78
阳江	62	<0.01	0.021	<0.01	0.010	0.00	<0.002	0.380	0.028	0.059	1.61
茂名	122	<0.01	0.110	<0.01	0.010	0.00	<0.002	0.239	0.031	0.053	0.82
湛江	124	<0.01	0.170	<0.01	0.010	0.00	<0.002	0.341	0.061	0.073	4.42
总体	1 898	<0.01	0.584	<0.01	0.013	0.11	<0.002	1.063	0.072	0.091	6.22

[†] 低于检出限的数据按检出限的半量参与统计。

表 3 广东省各地居民食用大米铅镉暴露风险评估结果

Table 3 Exposure risk assessment of lead and cadmium in edible rice in Guangdong Province

地区	Pb		Cd		
	均值	MOE	均值	EMI	占 PTMI 百分比/%
梅州	0.010	21.2	0.097	16.4	66
潮州	0.005	42.5	0.088	14.9	60
汕头	0.020	10.6	0.076	12.9	52
揭阳	0.005	42.5	0.059	10.0	40
汕尾	0.010	21.2	0.088	14.9	60
河源	0.014	15.2	0.090	15.3	61
惠州	0.010	21.2	0.131	22.2	89
韶关	0.010	21.2	0.161	27.3	109
清远	0.010	21.2	0.120	20.3	81
广州	0.020	10.6	0.100	17.0	68
东莞	0.014	15.2	0.137	23.2	93
深圳	0.020	10.6	0.064	10.8	43
珠海	0.010	21.2	0.077	13.1	52
中山	0.010	21.2	0.086	14.6	58
佛山	0.020	10.6	0.109	18.5	74
顺德	0.005	42.5	0.101	17.1	68
江门	0.010	21.2	0.095	16.1	64
肇庆	0.010	21.2	0.092	15.6	62
云浮	0.005	42.5	0.092	15.6	62
阳江	0.010	21.2	0.059	10.0	40
茂名	0.010	21.2	0.053	9.0	36
湛江	0.010	21.2	0.073	12.4	49

† 以人群的标准体重(60 kg)进行计算;大米摄入量按 339 g/d 计^[12]。

3 结论

根据 2012~2014 年广东省食品安全风险监测所采集的数据显示,广东省所辖各地大米中铅的含量尚处于安全水平,而大米镉的污染则不容乐观但具有很强地域性差异。根据本研究结果表明,广东省人群通过大米而摄入铅的量总体

是安全的,广东省内大部分地区人群通过大米而摄入镉的量也是安全的,但部分地区大米镉的暴露潜在一定的风险,主要集中于粤中北部地区,应在今后加大此部分地区大米食用安全的监控力度。

参考文献

1 赖利. 食品的金属污染[M]. 第 1 版. 北京:轻工业出版社,1986: 90~130.

2 谭见安. 地球环境与健康[M]. 北京:化学工业出版社,环境科学与工业出版社,2004:154~155.

3 Hartwig A, Schwerdtle T. Interactions by carcinogenic metal compounds with DNA repair processes: toxicological implications [J]. Toxicol Lett,2002,127(1~3):47~54.

4 JECFA. WHO Technical Report Series 884. Evaluation of Certain Food Additives and Contaminants. Forty-ninth report of the Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives[R]. Geneva:WHO,1999.

5 Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives (JECFA). Summary and conclusions of the seventy-third meeting of joint FAO/WHO expert committee on food additives[R]. Geneva: FAO/WHO, 2010.

6 杨梦昕,付湘晋,李忠海,等. 湘江流域重金属污染情况及其对食物链的影响[J]. 食品与机械,2014,30(5):103~106.

7 刘雪源. 中式烹饪过程食品安全研究进展[J]. 食品与机械,2013, 29(6):262~267,272.

8 徐娇,邵兵. 试论食品安全风险评估制度[J]. 中国卫生监督杂志, 2011(4):342~350.

9 Joint FAO/WHO Expert Committee. Food Additives Summary and Conclusion, JECFA /73 / SC[R]. Geneva: WHO, 2010.

10 Reffstrup TK, Larsen JC, Meyer O. Risk assessment of mixtures of pesticides. Current approaches and future strategies[J]. Regul Toxicol Pharmacol, 2010, 56(2):174~192.

11 Agusa T, Kunito T, Sudaryanto A, et al. Exposure assessment for trace elements from consumption of marine fish in Southeast Asia[J]. Environmental Pollution,2007,145(3):766~777.

12 唐洪磊,郭英,孟祥周,等. 广东省沿海城市居民膳食结构及食物污染状况的调研——对持久性卤代烃和重金属的人体暴露水平评价[J]. 农业环境科学学报 2009,28(2):329~336.

2003, 19(11): 1 553~1 555.

15 Norgaard L, Saudland A, Wagner J, et al. Interval partial least squares regression (iPLS): a comparative chemometric study with an example from near-infrared spectroscopy[J]. Applied Spectroscopy, 2000, 54(3): 413~419.

16 丁姣,蔡建荣,张海东,等. 近红外结合 Si-ELM 检测食醋品质指标[J]. 食品与机械, 2012, 28(1): 93~96.

17 Kennard R W, Stone L A. Computer aided design of experiments[J]. Technometrics, 1969(11): 137~148.

18 陆婉珍. 现代近红外光谱分析技术[M]. 第二版. 北京: 中国石化出版社,2006.

19 张菊华,朱向荣,苏东林,等. 茶油品质鉴别的透射和透反射模式分析比较[J]. 食品与机械, 2012, 28(1): 101~104.

(上接第 46 页)

12 Ning Yu, Li Ji-hui, Cai Wen-sheng, et al. Simultaneous determination of heavy metal ions in water using near-infrared spectroscopy with preconcentration by nano-hydroxyapatite [J]. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 2012(96): 289~294.

13 Huang Zi-xia, Tao Wei, Fang Juan-juan, et al. Multivariate calibration of on-line enrichment near-infrared (NIR) spectra and determination of trace lead in water[J]. Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems, 2009, 98(2): 195~200.

14 Kumagai M, Ohisa N, Amano T, et al. Canonical discriminant analysis of cadmium content levels in unpolished rice using a portable near-infrared spectrometer [J]. Analytical Sciences,