

## 风险监测

## 广州市市售大米中铬污染水平及健康风险评价

王晓波<sup>1</sup>, 李建国<sup>2</sup>, 刘冬英<sup>1</sup>, 邱艳君<sup>1</sup>, 陈锐涛<sup>1</sup>

(1. 广东药学院公共卫生学院营养与食品卫生系 广东省分子流行病学重点实验室, 广东 广州 510310;

2. 河北省疾病预防控制中心, 河北 石家庄 050019)

**摘要:**目的 了解广州市市售大米中铬污染情况, 评价重金属铬经大米途径摄入的健康风险。方法 广州市市售大米经微波-离子交换柱分离, 以石墨炉原子吸收法直接测定总铬、六价铬含量, 采用国家标准 GB 2762—2012《食品安全国家标准食品中污染物限量》规定的限量值评价大米中重金属铬的污染水平。采用2002年广东省居民膳食营养与健康状况调查数据, 评价不同人群通过大米途径对铬的膳食暴露情况, 并参照中国营养学会对总铬的最高上限标准以及美国环保局(EPA)的《致癌风险评价指南》为标准, 对大米中的总铬和六价铬进行人群的健康风险评价。结果 广州市市售大米样品中总铬、六价铬的检出率均为100%, 总铬的超标率为26.67% (8/30), 重金属铬污染对人群的健康危害低于中国营养学会标准, 成人低于EPA标准, 但是14岁以下儿童健康风险高于EPA标准。结论 广州市市售大米受到铬污染, 广州市居民成人经大米途径摄入重金属铬的健康风险较低, 但是对14岁以下暴露儿童可能存在潜在危害, 需采取有效措施防止大米铬污染。

**关键词:**大米; 铬; 六价铬; 食品污染物; 风险评估; 食品安全; 重金属

中图分类号: R155; O614.61<sup>+1</sup> 文献标志码: A 文章编号: 1004-8456(2015)01-0075-04

DOI: 10.13590/j.cjfh.2015.01.019

### Evaluation on chromium contamination in rice to human health in Guangzhou City

WANG Xiao-bo, LI Jian-guo, LIU Dong-ying, QIU Yan-jun, CHEN Rui-tao

(Department of nutrition and food hygiene, School of Public Health, Guangdong Pharmacy University, Guangzhou Key Laboratory of Molecular Epidemiology, Guangzhou 510310, China)

**Abstract: Objective** To investigate and analyze of the chromium contamination in rice and to assess the health risk in Guangzhou City. **Methods** Contents of total chromium and hexavalent chromium in rice from Guangzhou were determined using microwave extraction, ion exchange column separation and graphite furnace atomic absorption, then assessed according to the national standard. Using dietary nutrition and health status of Guangdong Province from 2002 survey, chromium exposure and health risk of different population were evaluated with reference to the maximum level of total chromium from the Chinese nutrition society and the U. S. EPA guidelines for cancer risk evaluation. **Results** Total chromium and hexavalent chromium in rice were 100% detected, violation rate of total chromium were 26.67%. The health risk was lower than Chinese Nutrition Society and U. S. EPA guideline in adult population, while health risk in low-income people and children under the age of 14 were higher than the EPA guideline. **Conclusion** Rice in Guangzhou was contaminated by certain amount of chromium. The health risk was low in adults, but there might be a potential hazards to children under 14 years old. The government should take effective measures to prevent the chromium contamination in rice.

**Key words:** Rice; chromium; hexavalent chromium; food contaminant; risk assessment; food safety; heavy metal

近年来, 食品受重金属污染的问题日益突出, 农产品铬超标及其安全性问题已受到国内外广泛关注。重金属易于被水稻吸收并积累在水稻籽粒中, 以食物链的方式传输, 对人类健康产生严重威胁。尤其当水稻被重金属污染后, 外观无明显的

毒害现象, 但稻米中重金属含量已超标, 增加了稻米重金属污染的隐蔽性和风险度。近年研究对大米中 Pb、Cd、Hg、As 等污染均有报道<sup>[1-3]</sup>, 但是有关其重金属总铬和六价铬污染情况的调查报道较少。六价铬的毒性很强, 极易为人体吸收, 且可在人体内蓄积<sup>[4]</sup>, 是世界卫生组织公布的强致癌物, 人体长期暴露于重金属铬污染会引起神经系统、肝脏、肾脏等损害。2010年全国污染源六价铬监督性监测数据表明<sup>[5]</sup>, 广东省含六价铬工业废水排放量位

收稿日期: 2014-10-23

基金项目: 河北省科技支撑计划重点项目(13277709D)

作者简介: 王晓波 女 教授 研究方向为食物营养与安全

E-mail: wangxb200869@126.com

居第一。基于上述原因,本文采用微波消解、离子交换结合石墨炉原子吸收法,对10种广州市市售大米进行总铬以及六价铬含量检测,分析广州市市售大米中重金属铬的污染状况,了解广州市市售大米的质量,并评价铬经大米途径对居民的健康风险作用,为防止重金属铬危害人体健康提供依据。

## 1 材料与方法

### 1.1 材料

#### 1.1.1 样品采集及处理

按照随机抽样的原则抽取广州市大中型超市4家,对这4家超市销售的大米进行随机采样,10种共30份样品。取每份样品1 kg用自来水冲洗2遍,40~60℃烘干、粉碎。样品微波消解:分别称取粉末样品0.10 g,加入1 mol/L硝酸3 ml,放置过夜后进行微波消解。消解液转移入25 ml比色管内,待测。

#### 1.1.2 主要仪器与试剂

Z2000原子吸收分光光度计、HISCO-208-210铬空心阴极灯均购自日本日立,镀层石墨管(北京友谊丹诺科技有限公司),离心机,精密电子天平,手提式粉碎机,微波消解仪,电热鼓风干燥箱,玻璃层析柱。

离子交换树脂Amberlite IRA-400(Cl)[阿法埃莎(天津)化学有限公司],铬国家标准液[编号:GSB G 62017-90(2401),国家钢铁材料测试中心钢铁研究总院],Triton X-100曲拉通(天津市百世化工有限公司),重铬酸钾(分析纯),硝酸、盐酸均为国产分析纯。所用容器使用前均用20%硝酸浸泡过夜处理,去离子水冲洗,烘干。

## 1.2 方法

### 1.2.1 测定方法

总铬含量测定参照GB/T 5009.123—2003《食品中铬的测定》<sup>[6]</sup>中的石墨炉原子吸收光谱法,测定结果为3次平行样的平均值。

六价铬含量测定参考文献[7-8],样品中铬经酸微波浸提后,采用强碱性阴离子交换柱,用石墨炉原子吸收法测定总铬、三价铬,利用差减法计算六价铬含量。

### 1.2.2 大米中铬污染评价方法及标准

大米重金属铬污染超标状况评价:采用国家标准GB 2762—2012《食品安全国家标准 食品中污染物限量》<sup>[9]</sup>规定的限量值:铬 $\leq 1.0$  mg/kg。超标率=超标数/样品数 $\times 100\%$ 。按照NY/T 398—2000《农、畜、水产品污染监测技术规范》<sup>[10]</sup>的要求,用 $P_i$ (单因子评价指数)来评估食物中的重金属污染程度,公式为: $P_i = C_i/S_i$ 。 $C_i$ 为食物中的重金属浓

度(mg/kg), $S_i$ 为标准参考安全浓度(mg/kg),Cr标准参考安全浓度 $\leq 1.0$  mg/kg; $i$ 为大米样品种类 $\{i=1,2,3,\dots\}$ 。 $P_i < 1$ 表明未受污染, $P_i > 1$ 表明已受污染; $P_i$ 越大,表明受到的重金属污染越严重。其中 $P_i \leq 0.7$ 为优良, $0.7 < P_i \leq 1.0$ 为安全, $1.0 < P_i \leq 2.0$ 为轻污染, $2.0 < P_i \leq 3.0$ 为中污染, $P_i > 3.0$ 为重污染。

### 1.2.3 大米中铬污染对人群健康风险评价

#### 1.2.3.1 大米中总铬对人群健康风险评价

铬是人体必需的微量元素,但浓度高时会对人体产生危害。我国推荐成年人总铬适宜摄入量 $AI = 50$   $\mu\text{g}/\text{d}$ ,可耐受最高摄入量( $UL$ ) = 500  $\mu\text{g}/\text{d}$ 。参考《2002年广东省膳食调查结果》<sup>[11]</sup>,按照年龄、性别以及人群不同特征评价人群膳食总铬的暴露水平以及健康风险,风险指数( $RI$ ) = 暴露量/ $UL$ 。

#### 1.2.3.2 大米中六价铬对人群健康风险评价

国际癌症研究机构将六价铬列为确认的人类致癌物。铬的致癌强度系数采用美国环保局(EPA)的标准,六价铬的致癌强度系数为4.1  $\text{mg}/(\text{kg}\cdot\text{d})$ <sup>[12]</sup>。本研究六价铬经大米途径对人群的致癌作用风险评价:

①采用国际上公认的可以量化风险的目标风险系数法,评价不同人群的健康风险。按照联合国粮农组织/世界卫生组织(FAO/WHO)《食品中化学物质风险评估的原则和方法》中的点评估方法<sup>[13]</sup>。食物中有害物质的暴露量: $y = x \cdot c/w$ ,式中: $y$ 为个体每日摄入的危害物量( $\mu\text{g}/\text{kg BW}$ ), $x$ 为食物的消费量( $\text{g}/\text{d}$ ), $c$ 为食物中危害物的含量( $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ), $w$ 为个体的体重( $\text{kg}$ )。评估所需的中国居民体重数据来自于《中国居民营养与健康状况调查报告之三:2002居民体质与营养状况》<sup>[14]</sup>公布的第4次总膳食调查数据;大米消费量数据来自于《2002年广东省居民膳食营养与健康状况调查报告》<sup>[11]</sup>。

②采用化学致癌物风险模型<sup>[15]</sup>: $Rc = [1 - \exp(-Dig \times qig)]/76.49$ 。式中, $Rc$ 为化学致癌物经食入途径产生的平均个人致癌年风险值( $a^{-1}$ ); $Dig$ 为化学致癌物经食入途径的单位体重日均暴露剂量 [ $\text{mg}/(\text{kg}\cdot\text{d})$ ],按公式 $Dig = Cm \times Mm/W$ 计算,其中: $Cm$ 为大米中化学致癌物平均浓度( $\text{mg}/\text{kg}$ ), $Mm$ 为成人日均摄入大米量( $\text{mg}/\text{d}$ ), $W$ 为2002年全国城市人群的体重( $\text{kg}$ ), $qig$ 为化学致癌物的食入途径致癌强度系数 [ $\text{mg}/(\text{kg}\cdot\text{d})$ ];76.49为《2013中国统计年鉴》<sup>[16]</sup>提供的2010年广东省人口平均期望寿命(岁);EPA《致癌风险评价指南》<sup>[11]</sup>中认为,当年风险水平处于 $10^{-4}$ 时,该风险也是可以接受的。

### 1.3 统计学分析

采用 SPSS 19.0 软件进行数据统计处理。通过计算人群对大米中铬的摄入量与 EPA 的《致癌风险评价指南》的标准进行比较,对人群致癌风险进行评估。

## 2 结果与分析

### 2.1 广州市市售大米样品中铬的含量和食用安全评价

全部大米样品中均检出总铬和六价铬,其中总铬的含量范围为 0.297 3~2.513 5 mg/kg,平均含量为 0.594 5 mg/kg。 $P_{50}$ 、 $P_{97.5}$  以及  $P_{99.9}$  分别为 0.774 8、0.918 9 及 1.756 8。详见表 1。根据 GB 2762—2012《食品安全国家标准 食品中的污染物限量》规定的标准,样品总铬超标率为 26.67% (8/30)。总铬的单因子评价指数,其中优良产品占 33.33% (10/30),安全产品占 40% (12/30),轻度污染产品占 16.67% (5/30),中度污染占 10% (3/30)。

表 1 大米中总铬、六价铬含量(mg/kg)

Table 1 Total chromium, hexavalent chromium content and the single factor pollution index of total chromium in the rice sample

污染物	含量	$P_{50}$	$P_{97.5}$	$P_{99.9}$
总铬	0.297 3~2.513 5	0.774 8	0.918 9	1.756 8
六价铬	0.067 1~1.728 2	0.514 6	0.884 2	1.284 9

表 3 不同收入人群经大米摄入六价铬的年平均个人健康风险水平

Table 3 Different income groups of hexavalent chromium in the average personal health risk level by rice intake

人群	单位体重日均暴露剂量/(mg/kg BW)			平均个人致癌年风险年风险值/ $a^{-1}$		
	$P_{50}$	$P_{97.5}$	$P_{99.9}$	$P_{50}$	$P_{97.5}$	$P_{99.9}$
高收入人群	$2.37 \times 10^{-3}$	$4.01 \times 10^{-3}$	$5.93 \times 10^{-3}$	$3.09 \times 10^{-5}$	$5.32 \times 10^{-5}$	$7.72 \times 10^{-5}$
中收入人群	$2.85 \times 10^{-3}$	$4.89 \times 10^{-3}$	$7.11 \times 10^{-3}$	$3.72 \times 10^{-5}$	$6.38 \times 10^{-5}$	$9.25 \times 10^{-5}$
低收入人群	$3.26 \times 10^{-3}$	$5.61 \times 10^{-3}$	$8.14 \times 10^{-3}$	$4.26 \times 10^{-5}$	$7.31 \times 10^{-5}$	$1.06 \times 10^{-4}$ *
人均	$2.91 \times 10^{-3}$	$5.48 \times 10^{-3}$	$7.26 \times 10^{-3}$	$3.79 \times 10^{-5}$	$6.51 \times 10^{-5}$	$9.46 \times 10^{-5}$

注: \* 为高于 EPA 标准

### 2.4 经大米途径摄入六价铬对不同性别、年龄人群的健康风险

广州市不同性别年龄人群经大米途径摄入六价铬健康风险,结果见表 4。本研究中,经大米途径摄入六价铬的不同年龄人群中,在  $P_{97.5}$  水平呈现出高暴露风险的是 14 岁以下人群(4~14 岁),暴露量达 4.37~6.59  $\mu\text{g}/\text{kg BW}$ ,按照 EPA《致癌风险评价指南》标准,本研究中 14 岁以下男性人群以及 4~7 岁女性人群经大米途径摄入六价铬平均个人致癌风险水平均高于 EPA《致癌风险评价指南》的标准,特别是 14 岁以下的男性健康风险水平较高。成人不同年龄段,不同性别的人群经大米摄入六价铬的水平是可以接受的,不存在健康风险。

### 2.2 广州市市售大米中重金属总铬对不同收入人群健康风险评价

由表 2 可知,广州市不同收入人群经大米途径摄入总铬的一般风险和较高风险均在可接受范围内,处于安全水平。但是按照  $P_{99.9}$  暴露的最高风险表明:低收入人群和中收入人群的健康风险高于高收入人群,提示人群存在铬的健康风险安全隐患。

表 2 不同收入人群经大米摄入总铬的健康风险水平

Table 2 Health risks level of different income groups of total chromium by rice intake

人群	大米摄入量/(g/d)	日均暴露剂量/( $\mu\text{g}/\text{kg BW}$ )			风险指数 RI		
		$P_{50}$	$P_{97.5}$	$P_{99.9}$	一般风险	较高风险	高风险
高收入人群	276.7	214.4	254.26	486.1	0.429	0.508 5	0.972
中收入人群	331.8	257.1	304.89	582.9	0.514	0.609 8	1.166
低收入人群	380.3	294.7	349.56	668.1	0.589	0.698 9	1.336
人均	339.0	262.7	311.71	595.6	0.525	0.623 4	1.191

### 2.3 大米中重金属六价铬对不同收入人群的健康风险

根据化学致癌物风险模型可以计算出广州市居民通过大米途径摄入六价铬的致癌年平均个人健康风险水平( $a^{-1}$ ),结果见表 3。其中低收入人群平均个人致癌年风险值为  $1.06 \times 10^{-4} a^{-1}$ ,高于中、高收入人群。EPA《致癌风险评价指南》中认为,当年风险水平处于  $10^{-4}$  时,该风险也是可以接受的。由此可见,广州市城市低收入人群以大米途径摄入六价铬的最大暴露量略高于 EPA《致癌风险评价指南》中人体最大可接受水平,表明可能存在潜在危害。

## 3 讨论

本次研究发现广州市市售大米有总铬和六价铬检出,大米的总铬超标率为 26.67%,与 2011 年广东省惠州市调查其商品大米中总铬超标率 34.03% 相比较低<sup>[3]</sup>,但是要高于 2009 年辽宁省熊岳地区<sup>[17]</sup>和 2010—2011 年浙江省慈溪市<sup>[18]</sup>调查其市售大米重金属总铬水平。应用健康风险评价模型和模型参数,本研究结果表明广州市居民经大米途径摄入重金属总铬低于中国营养学会的总铬标准。从保护人群的角度出发,通常食品的健康风险评估常将关注点放在  $P_{99.9}$  上<sup>[19]</sup>。本次研究按照  $P_{99.9}$  暴露的最高风险表明:低、中收入人群的健康风险高于高收入人群,收入水平越高,经大米摄入总铬的暴露量越低。成人经大米途径摄入六

价格按照 EPA《致癌风险评价指南》的标准,成人致癌年风险低于标准一个数量级,暂时不构成健康风险;但是对于低收入人群、14 岁以下人群,特别是

4~7 岁儿童致癌年风险高于标准,可能存在潜在健康危害以及致癌风险。

表 4 不同性别年龄人群经大米摄入六价铬的健康风险

Table 4 Different age and gender groups of hexavalent chromium health risks by rice intake

年龄/岁	日平均大米消费量/(g/d)		P97.5 六价铬暴露量 /( $\mu\text{g}/\text{kg BW}$ )		平均个人致癌年风险值/ $a^{-1}$	
	男	女	男	女	男	女
4~6	154.9	137.5	6.59	6.04	$1.42 \times 10^{-4*}$	$1.07 \times 10^{-4*}$
7~10	199.0	182.8	5.93	5.63	$1.28 \times 10^{-4*}$	$9.42 \times 10^{-5}$
11~13	229.5	205.5	4.90	4.37	$1.06 \times 10^{-4*}$	$7.32 \times 10^{-5}$
14~17	266.1	207.5	4.07	3.36	$8.81 \times 10^{-5}$	$5.63 \times 10^{-5}$
18~29	266.9	224.9	3.30	3.29	$7.15 \times 10^{-5}$	$5.52 \times 10^{-5}$
30~44	272.6	240.2	3.27	3.34	$7.08 \times 10^{-5}$	$5.59 \times 10^{-5}$
45~59	271.5	235.2	3.35	3.22	$7.25 \times 10^{-5}$	$5.39 \times 10^{-5}$
60~69	236.2	209.4	3.02	3.03	$6.54 \times 10^{-5}$	$5.08 \times 10^{-5}$
70 以上	222.7	192.7	3.01	2.99	$6.51 \times 10^{-5}$	$5.01 \times 10^{-5}$

注: \* 为高于 EPA 标准;体重(kg)数据来源于 2002 年广东省膳食调查结果

虽然本研究结果表明广州市大米总铬的污染情况较周边地区相比较轻,居民消费经大米途径对总铬的暴露风险处于可接受范围。但人群对铬的暴露除了食物也可以来自其他暴露途径(如饮水、皮肤、蒸汽吸入等)<sup>[20]</sup>,如果综合考虑,广州市居民总铬以及六价铬暴露风险将会增高,有可能超过 EPA《致癌风险评价指南》的标准,也将超过瑞典环保局、芬兰建设和环境部饮水中六价铬的最大可接受水平  $1.0 \times 10^{-6} a^{-1}$ <sup>[21]</sup>。因此,考虑其他的摄入途径,则广州市大米中的铬对就地消费人群可能带来潜在的健康风险,本次研究结果表明广州市售大米中重金属铬污染情况不容乐观,需要引起各监管部门和消费者的重视,提高大米中铬的检测和监督力度。

参考文献

[1] 申屠平平,罗进斌,陈高尚,等. 大米重金属污染的健康风险评估[J]. 浙江预防医学,2014,26(2):128-132.

[2] Das A, Mishra S. Biodegradation of the metallic carcinogen hexavalent chromium Cr(VI) by an indigenously isolated bacterial strain[J]. J Carcinog,2010(9):6.

[3] 王国莉. 商品大米中 Cd、Pb、Cr 的污染状况及健康风险评估[J]. 基因组学与应用生物学,2012,31(3):295-302.

[4] 时圣刚. 重金属对环境与人体健康影响浅议[J]. 安徽农业科学,2013,41(14):26-28.

[5] 李莉娜,董广霞,唐桂刚,等. 中国含六价铬工业废水排放的行业贡献与空间分布特征分析[J]. 环境污染与防治,2013,35(12):97-105.

[6] 中华人民共和国卫生部,中国国家标准化委员会. GB/T 5009.123—2003 食品中铬的测定[S]. 北京:中国标准出版社,2003.

[7] 邓琴,黄文耀. 食品中六价铬的测定[J]. 中国卫生检验杂志,

2010,20(11):59-60.

[8] 刘冬英,李建国,赵春香,等. 树脂富集-石墨炉原子吸收法测定食品中六价铬[J]. 中国卫生检验杂志,2014,9(24):1225-1228.

[9] 中华人民共和国卫生部. GB 2762—2012 食品安全国家标准食品中污染物限量[S]. 北京:中国标准出版社,2012.

[10] 中华人民共和国农业部. NY/T 398—2000 中华人民共和国农业行业标准 农、畜、水产品污染监测技术规范[S]. 北京:中国标准出版社,2000.

[11] 马文军,邓峰,许燕君,等. 广东省居民膳食营养状况研究[J]. 华南预防医学,2005,31(1):1-5.

[12] EPA. EPA/540/186060 Superfund public health evaluation manual[S]. 1989.

[13] International Programme on Chemical Safety. IPCS environmental health criteria 240: principles and methods for the risk assessment of chemicals in food[M]. Geneva: WHO,2009:6-13.

[14] 杨晓光,翟凤英. 中国居民营养与健康状况调查报告之三:2002 居民体质与营养状况[M]. 北京:人民卫生出版社,2006:51-52.

[15] 国家环保总局. 中国环境影响评价培训教材[M]. 北京:化学工业出版社,2000:281-292.

[16] 中华人民共和国国家统计局. 中国统计年鉴[M]. 北京:中国统计出版社,2013:3-6.

[17] 邵敏. 熊岳地区大米、玉米中铜、锌、铬污染情况调查[J]. 辽宁农业职业技术学院学报,2009,11(2):8-9.

[18] 沈群超,胡寅侠,蒋开杰,等. 慈溪地产大米重金属调查及其健康风险评估[J]. 中国稻米,2013,19(3):79-81.

[19] Office of Pesticide Programs, U. S. Environmental Protection Agency. Choosing a percentile of acute dietary exposure as a threshold of regulatory concern [EB/OL]. Washington, DC: 2000 [2014-05-02]. <http://www.epa.gov/pesticides/trac/science/trac2b054.pdf>.

[20] 孙超,陈振楼,张翠,等. 上海市主要饮用水源地水重金属健康风险初步评价[J]. 环境科学研究,2009,22(1):60-65.

[21] 李珊珊,田考聪. 饮用水源水中重金属的健康风险评估[J]. 重庆医科大学学报,2008,33(4):450-456.