

镉污染区污染现状及人群尿镉含量调查

张文丽¹, 姚丹成², 孙嘉龙³, 韩京秀¹, 尚琪¹

(1. 中国疾病预防控制中心环境与健康相关产品安全所, 北京 100050; 2. 贵州省疾病预防控制中心职业病所, 贵州 贵阳 550004; 3. 贵州省环境科学研究设计院, 贵州 贵阳 550002)

摘要: 目的 了解镉污染区环境生物样品污染状况和人群镉负荷水平。方法 采集当地自产食品进行镉含量测定, 检测人群尿镉含量。结果 分别在污染区和对照区采集食品 809 份和 88 份, 采集人群尿样 955 份和 403 份。结果显示, 污染区食品镉含量高于对照区 (包括玉米、叶菜类和根茎类蔬菜), 污染区人群尿镉均值和尿镉阳性的比例均高于对照区。结论 镉污染区有农产品污染, 但人群镉负荷水平处于相对低危害风险的状态。

关键词: 镉污染; 食品; 尿镉; 超限量率

中图分类号: R155.3 文献标识码: A 文章编号: 1002-221X(2014)04-0261-03 DOI: 10.13631/j.cnki.zggyyx.2014.04.008

Survey on present status of cadmium pollution and urinary cadmium level in cadmium pollution area

ZHANG Wen-li*, YAO Dan-cheng, SUN Jia-long, HAN Jing-xiu, SHANG Qi

(* . Institute for Environmental Health and Related Product Safety, Chinese Center for Disease Control and Prevention, Beijing 100050, China)

Abstract: **Objective** To investigate cadmium pollution situation of biological samples in cadmium pollution area and crowd cadmium load level in this area. **Methods** Locally grown foods were collected for cadmium content detection, meanwhile, the urine cadmium screening was also carried out in local residents. **Results** There were 809 samples plus 88 samples of food samples, 955 plus 403 urinary samples were collected respectively from polluted area and control area. It was showed that Cd contents of food samples from polluted area are higher than that from control area, especially the cadmium content in corn, leafy and root vegetables; the mean value and positive ratio of urinary cadmium in polluted area residents were higher than that from control area too. **Conclusion** The results suggested that there was some degree of agricultural products cadmium pollution in cadmium polluted area, but the cadmium load level in polluted area was still at a relatively low risk status of health.

Key words: cadmium pollution; food stuffs; urinary cadmium; over-maximum level rate

镉是一种能在人体和环境中长期蓄积的有毒重金属元素, 在环境中不会分解, 污染排放的镉最终会蓄积在土壤中, 几十年长期存在, 持续影响农产品安全和人群健康。联合国国际环境规划署和国际劳动卫生重金属委员会把镉列入重点研究的环境污染物, 世界卫生组织则将其作为优先研究的食物污染物^[1]。我国贵州省西北某县是以旱作农业为主的环境镉污染区之一。境内有丰富的铅锌矿资源, 铅锌冶炼已经有上百年历史。由于铅锌矿一般存在镉的伴生现象, 在矿物开采过程中, 镉污染不可避免地通过各种途径被释放出来^[2]。冶炼废渣随意堆放于农田土壤上, 当地居民在含镉废渣上居住、种植农作物历史由来已久。当地人群持续暴露于镉污染的环境中, 了解这一地区镉污染状况及常驻人群的镉负荷水平, 对于科学制定污染防治对策、降低镉污染健康损害风险具有重要意义。为此, 近年来在该污染区开展了相关调查研究, 为当地环境镉污染对人群健康的危害评价提供依据。

收稿日期: 2014-05-22

基金项目: 环保部环境污染对人体健康损害调查及评价项目 (编号 EH-2009-12-09); 环保公益性行业科研专项 (重金属环境健康风险重点防控区划分及分级技术研究, 编号 2010467046)

作者简介: 张文丽 (1972—), 女, 副研究员, 博士, 研究方向: 环境污染与健康影响。

通讯作者: 尚琪, 研究员, E-mail: qshangq@163.com。

1 对象与方法

1.1 调查点和调查人群的选择

根据文献数据, 在县界范围内选择污染最严重乡镇作为污染区; 由于该县境内无法找到未被污染的地区, 按照居民生活习惯和经济水平相似的原则, 对照区选择与该县相邻地区的某乡镇, 其距污染区约 30 km, 周边没有矿山开采, 历史上也没有发生过土法炼锌活动。

污染区人群在 24 个行政村中随机选择 10 个村中抽取, 对照区人群在 2 个行政村中抽取。按照整群随机抽样原则及性别、年龄均匀分布的要求, 在这些村庄随机抽取健康调查人群。所有被调查对象均为在村中长期居住、以食用本地自产粮食和蔬菜为主、无明显慢性疾病、年龄 45~75 岁的农业居民, 每 10 岁为一个年龄组, 共 3 个年龄组, 各组人数均匀分布, 男女各半。污染区各组约 335 人, 共 1000 人左右; 对照区各组约 130 人, 共 400 人左右。

1.2 样品采集

1.2.1 粮食蔬菜样品 在选中的污染区和对照区同时随机采集住户家中当地主要粮食和蔬菜。新鲜蔬菜采样时, 选取可食部位保存于无色聚乙烯密封袋中冰箱短暂冻存, 经过洗净、凉干、称重、烘干、研磨、过筛处理。粮食样品如玉米、芸豆等直接保存于无色聚乙烯密封袋中, 经过烘干、研磨、

过筛处理后待测。

1.2.2 人群尿样 采集一次性中段尿 150~200 ml 于带盖广口塑料瓶, 样品立即送回县疾病预防控制中心实验室分装, 至带盖塑料瓶, 用 HNO₃ (优级纯) 调节 pH = 2 左右, 混匀后立即于冰箱 -20℃ 保存用于检测尿 Cd, 其余样品用于现场完成肌酐测定。

1.3 检测方法

1.3.1 粮食蔬菜检测 食物样品按 GB/T5009.15 规定方法^[3], 经过压力消解罐消解法进行消解, 石墨炉原子吸收法测定。使用仪器为岛津原子吸收分光光度计 (AA6601F 型)。

1.3.2 尿镉检测 室温条件下解冻冻存样品并充分摇匀, 定量取样 2 ml, 以 1% 的硝酸超纯水溶液消化稀释 5 倍定容, 混匀后直接用电感耦合等离子质谱 (inductively coupled plasma mass, ICP-MS) 测定^[4], 使用仪器为 X-7 型 ICP-MS (美国热电公司), 元素标物 (美国 SPEX Certiprep 公司)。尿镉结果采用肌酐校正, 分光光度法测定尿肌酐, 使用仪器为 721 分光光度计 (上海菁华科技仪器有限公司), 肌酐试剂盒-CRE (北京北化康泰临床试剂有限公司, 批号: 001034)。硝酸 (优级纯, 苏州晶瑞公司)。

1.3.3 质量控制 所有采样储存、运输容器均预先经过 1:1 硝酸浸泡处理, 去离子水冲洗, 自然风干, 并检测空白合格后使用。采用平行样检测, 标准品同步质控检测。植物标准物质为西红柿叶标准样品 (ESP-1, 中国环境监测总站出口) 和大米粉 GBW(E)080684 (国家粮食局科学研究院出品)。尿镉检测采用冻干人尿镉标准物质 (中国疾控中心职业卫生所)。

1.4 统计方法

采用 SPSSV15.0 进行统计分析。数据经 Kolmogorov Smirnov 正态性检验结果 $P < 0.05$, 为非正态分布, 呈正偏态分布, 数据采用算术均数和中位数共同描述, 两样本均值检验采用非参数的 Mann-Whitney U 秩和检验。两样本率/构成比采用卡方检验。

2 结果

本次调查样品检测共插入标准物质样品 3 种, 质控样品的检测结果见表 1。本次调查样品镉含量检测结果相对误差在 0.5%~5.6% 之间, 合格率为 95%, 检测结果可信。

表 1 标准物质检测结果 (镉)

名称	标样编号	测定误差 (%)	规定误差 (%)
西红柿叶	ESP-1	0.5~5.0	≤5
大米粉	GBW(E)080684	4.4~5.6	≤5
冻干人尿镉	1A	0.7~1.7	≤5

2.1 食品镉含量检测结果

在污染区完成 10 个村的 809 份环境生物样品的采集, 对照区完成 3 个村的 88 份环境生物样品的采集。为从整体了解农作物镉含量, 将样品分类统计分析, 蔬菜按 2002 年《中国居民营养与健康状况调查工作手册》中食物编码具体分为根茎类、叶菜和果类蔬菜等, 主食采集了玉米和豆类。为突出当地消费量较大的自产作物的镉含量, 将青菜、白菜、萝卜及土豆具有代表性的蔬菜也列入表中。粮食、蔬菜镉检测结果见表 2。根据《食品中污染物限量》(GB2762—2005) 中相关规定: 叶菜类蔬菜和豆类镉限量 (MLs) 为 0.2 mg/kg, 玉米、根茎类蔬菜类和果类蔬菜镉 MLs 均为 0.1 mg/kg, 依据此标准衡量检测结果。

表 2 两地区食品镉含量比较

食品种类	污染区					对照区				
	样品数	$\bar{x} \pm s$	中位数	范围	超限量率 (%)	样品数	$\bar{x} \pm s$	中位数	范围	超限量率 (%)
玉米	158	0.137 ± 0.133*	0.111	0.002~1.020	55.06*	21	0.025 ± 0.023	0.019	0.000~0.078	0
红芸豆	74	0.116 ± 0.072	0.095	0.014~0.433	10.81	2	0.092 ± 0.046	0.092	0.059~0.124	0
叶菜类	286	0.386 ± 0.698*	0.209	0.032~7.462	51.40*	10	0.050 ± 0.025	0.045	0.014~0.086	0
根茎类	249	0.211 ± 0.184*	0.166	0.008~1.479	82.33*	20	0.039 ± 0.027	0.034	0.009~0.100	0
果类蔬菜	42	0.130 ± 0.083	0.124	0.014~0.359	59.52	35	0.111 ± 0.084	0.092	0.005~0.330	45.71
青菜	234	0.280 ± 0.251	0.195	0.032~1.109	48.72	4	0.048 ± 0.013	0.044	0.039~0.068	0
白菜	37	0.340 ± 0.363	0.194	0.071~1.758	48.65	4	0.069 ± 0.018	0.072	0.044~0.086	0
萝卜	43	0.333 ± 0.289	0.236	0.048~1.479	90.70	3	0.055 ± 0.033	0.037	0.034~0.093	0
土豆	186	0.157 ± 0.063	0.158	0.019~0.342	79.03	17	0.037 ± 0.027	0.033	0.009~0.100	0

注: 与对照区比较, * $P < 0.05$ 。玉米和红芸豆数据为干重镉含量, 其余为鲜重镉含量。

污染区玉米、叶菜类和根茎类蔬菜镉含量均值和超标率均显著性高于对照区; 对照区全部样品均未超过国家限量标准, 污染区除红芸豆外, 其他种类均不同程度超过国家限量标准。从各类蔬菜镉含量均值超标倍数分析来看, 各类样品超标倍数在 1.3~3.3 倍, 其中超标倍数最高仍为根茎类。当地常食用的叶菜类为青菜和白菜, 两种蔬菜镉含量均值和超限量率污染区明显高于对照区。作为当地农户半粮、半菜的土豆的镉含量, 污染区总体均值为 0.16 mg/kg, 超标 1.6 倍,

对照区土豆样品均未超标。虽然在对照区的样品中果类蔬菜也有一定的超标率, 但含量水平仍显著低于污染区。

2.2 人群尿样筛查结果

2.2.1 调查人群抽样比例 为使各年龄组内年龄均匀分布, 在人群抽样时将年龄细分为 5 岁为一个年龄组抽取对象。罗列各个年龄段所有人口的姓名、性别等特征, 并按顺序编号, 根据调查人数和实际人口数计算抽取比例, 然后按照完全随机抽样抽取, 污染区抽取 483 名男性、520 名女性, 对照区抽

取 206 名男性、202 名女性。

2.2.2 调查对象年龄、性别构成 本次共完成污染区 955 份和对照区 403 份人群尿样的采集, 由于污染区个别样品缺少个人信息, 实际获得完整的有效人数为 948 人。调查人群男、女平均年龄污染区和对照区相比差异均无统计学意义, 污染区和对照区总体人群的女性年龄差异也无统计学意义, 但 55 岁以下年龄区男性年龄有差异, 污染区和对照区调查对象各年龄层构成基本一致。

2.3 人群尿镉总体水平

由表 3 可见, 污染区、对照区男性与女性尿镉水平没有差异, 污染区总人群尿镉的中位数为 7.33 $\mu\text{g/g Cr}$, 约为对照区人群尿镉的 3 倍, 差异有统计学意义。污染区尿镉水平虽然高于对照区, 但其人群平均水平都没有超过《环境镉污染健康危害区判定标准》(GB/T 17221—1998) 规定的 15 $\mu\text{g/g Cr}$ 标准。按照个体判断, 污染区和对照区尿镉阳性人数分别是 102 人和 5 人, 经卡方检验, 污染区阳性比例明显高于对照区, 污染区人群镉负荷处于相对低健康危害风险的状态, 对人群健康存在潜在影响。

表 3 两地区调查人群尿镉比较 $\mu\text{g/g Cr}$

组别	性别	人数	中位数	$\bar{x} \pm s$	范围	阳性数 ^a
污染区	男	422	7.08	8.57 \pm 5.63	0.58 ~ 56.99	50
	女	526	7.41	8.97 \pm 6.33	1.52 ~ 57.27	52
	合计	948	7.33	8.79 \pm 6.02 [*]	0.58 ~ 57.27	102
对照区	男	201	2.01	2.69 \pm 2.16	0.32 ~ 18.09	1
	女	202	2.36	3.17 \pm 4.07	0.48 ~ 41.08	4
	合计	403	2.18	2.93 \pm 3.27	0.32 ~ 41.08	5

注: 与对照区比较, * $P < 0.05$; a, 镉含量超过 15 $\mu\text{g/g Cr}$ 判定为阳性。

2.4 不同年龄段尿镉水平

尿镉水平同一地区不同年龄段之间差异无统计学意义, 同一年龄段不同地区之间差异有统计学意义。尿镉人群年龄分布的统计结果仍显示污染区高于对照区, 再次说明在污染区人群存在着环境镉暴露, 但人群平均水平尚未达到 WHO 提出的 10 $\mu\text{g/g Cr}$ 的阈值^[5]。性别分布为女性人群尿镉水平高于男性。年龄分布为年轻组人群尿镉水平略高, 并随年龄增加逐步减少。这可能受到饮食量的影响 (表 4)。

表 4 两地区调查人群尿镉的年龄分布 $\mu\text{g/g Cr}$

地点	年龄	人数	中位数	$\bar{x} \pm s$	范围
污染区	45 ~	330	7.31	9.09 \pm 6.42 [*]	0.58 ~ 56.99
	55 ~	342	7.36	8.76 \pm 6.31 [*]	1.58 ~ 57.27
	65 ~	276	7.14	8.49 \pm 5.10 [*]	0.84 ~ 44.20
	合计	948	7.33	8.79 \pm 6.03	0.58 ~ 57.27
对照区	45 ~	111	2.18	3.00 \pm 2.64	0.82 ~ 19.33
	55 ~	154	2.16	3.05 \pm 3.76	0.64 ~ 41.08
	65 ~	138	2.12	2.74 \pm 3.15	0.32 ~ 34.84
	合计	403	2.18	2.93 \pm 3.27	0.32 ~ 41.08

注: 与对照区比较, * $P < 0.05$ 。

2.5 不同地区人群尿镉水平比较

将本次调查结果分别与该地区 1984 年和 1988 年的调查结果相比, 该污染区人群尿镉水平基本保持在 9 $\mu\text{g/g Cr}$ 以内^[6]。分别与 1986 年江西和 1996 年浙江镉污染区的调查结果相比, 该污染区人群的尿镉水平偏低^[7, 8]。尿镉 $\geq 10 \mu\text{g/g Cr}$ 和 $\geq 15 \mu\text{g/g Cr}$ 的比例也明显低于江西镉污染区的调查结果^[7]。

3 讨论

该地区人群的环境镉暴露途径主要来源于土壤污染, 当地人群众摄入镉的主要来源是当地种植的各种农产品, 主要介质为叶菜类 (青菜)、根茎类蔬菜、玉米和红芸豆。我国以污水灌溉为特点的环境镉污染区人群摄入的主要来源为大米 (90%) 和蔬菜^[9]。因此, 不同镉污染区防控重点有所不同。

环境镉污染的特点是长期低剂量, 主要的靶器官是肾脏, 尿镉的排泄量仅约 1/10 受近期镉暴露的影响, 所以以人群为基础, 尿镉是研究环境镉污染的可靠内暴露指标^[10]。本次研究以尿镉为指标再次印证了该地区存在镉污染, 人群尿镉水平及阳性比例明显高于对照区。从总体上看, 污染区人群镉负荷处于相对低健康危害风险的状态, 健康危害程度低于江西、浙江等镉污染区。

致谢: 贵州省疾病预防控制中心职业病防治所、贵州省环境科学研究设计院对本次人群健康调查工作予以的支持; 湖南省疾病预防控制中心冯家力、曾栋、范荻、潘振球、吴传业、李开宇等在尿样分析过程中给予的大力协作。

参考文献:

- [1] Food and agriculture organization of the united nations and the world health organization (FAO/WHO). Summary and conclusions of the joint FAO/WHO expert committee on food additive, sixty-fourth meeting [R]. Rome: FAO/WHO, 2005.
- [2] 周启星, 任丽萍. 某铅锌矿开采区土壤镉的污染及有关界面过程 [J]. 土壤通报, 2002, 33 (4): 300-302.
- [3] 中华人民共和国标准, 食品检验方法 (理论部分) [M]. 北京: 中国标准出版社, 2004: 111.
- [4] 范荻, 曾栋, 冯家力, 等. 非职业人群尿液中 20 种无机元素含量 ICP-MS 分析研究 [J]. 中国卫生检验杂志, 2012, 22 (3): 566-572.
- [5] WHO, Environmental Health Criteria 134: Cadmium [R]. WHO, Geneva, 1992: 65, 206.
- [6] 柯长茂, 李先机, 贺代杰, 等. 露天铅锌矿环境中镉对人体健康影响的调查研究 [J]. 环境与健康杂志, 1985, 2 (5): 9-11.
- [7] 吉荣娣, 王宇生, 尚琪, 等. 江西大余县污染区人群血、尿镉分析及质量控制 [J]. 中国公共卫生学报, 1989, 8 (3): 157-160.
- [8] 金泰虞, 孔庆瑚, 叶婷婷, 等. 镉致人体健康损伤的环境流行病学研究 [J]. 环境与职业医学, 2002, 19 (1): 10-16.
- [9] 张文丽, 李秋娟, 史丽娟, 等. 中国南方某镉污染区人群膳食镉摄入调查 [J]. 卫生研究, 2009, 38 (5): 552-557.
- [10] Nordberg G F, Jin T Y, Kong Q H, et al. Biological monitoring of cadmium exposure and renal effects in a population group residing in a polluted area in China [J]. Science of the Total Environment, 1997, 199: 111-114.