

调查研究

2009 年广东省市售大米及其制品镉污染状况调查

杨菲^{1,2}, 白卢哲^{1,2}, 梁春穗², 王桂安^{1,2}, 黄琼², 闻剑², 胡曙光², 李海²,
梁旭霞², 王立斌², 戴昌芳², 张永慧², 杨杏芬²

(1. 暨南大学医学院, 广东 广州 510632; 2. 广东省疾病预防控制中心, 广东 广州 510300)

摘要:目的 了解广东省市售大米及其制品镉污染现状, 为开展食品中镉暴露风险评估提供参考依据。方法 于 2009 年 9 月在广东省 21 个地级市采集市售大米及千米粉共 840 份, 其中大米 420 份, 千米粉 420 份, 采用石墨炉原子吸收光谱法进行镉含量测定, 采用秩和检验和 χ^2 检验进行统计学分析。结果 2009 年广东省市售大米及千米粉镉含量均值为 73 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 超标率为 5.5%。将广东省分为粤北、珠三角北、珠三角西南、珠三角东南、粤西、粤西南、粤东(客家地区)、粤东南(潮汕地区)8 个区域进行比较, 结果显示粤北地区市售大米及千米粉镉含量较高, 均值为 122 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 超标率为 12.5%。结论 广东省 8 个区域市售大米及米制品镉含量有一定超标情况, 其中粤北地区超标较明显, 建议进一步开展专项调查研究, 分析其来源及程度, 为进一步开展镉暴露风险评估提供依据。

关键词:大米; 米粉; 镉污染; 食品安全

中图分类号: R155.3+3 文献标识码: A 文章编号: 1004-8456(2011)04-0358-05

Investigation of the cadmium contamination on retailed rice and rice products in Guangdong province in 2009

Yang Fei, Bai Luxi, Liang Chunsui, Wang Guian, Huang Qiong, Wen Jian, Hu Shuguang,
Li Hai, Liang Xuxia, Wang Libin, Dai Changfang, Zhang Yonghui, Yang Xingfen
(Medical College of Jinan University, Guangzhou 510632, China)

Abstract: Objective To investigate the cadmium contamination of retailed rice and rice products in Guangdong province, and provide reference basis for the risk assessment on cadmium exposure of food. **Methods** Rice (420) and dry rice product (420) samples were collected from 21 cities of Guangdong province in September 2009. Cadmium contents were determined by graphite furnace atomic absorption spectrometry (GF-AAS). Data were analyzed by Nonparametric test and Chi-square test. **Results** The average content of cadmium in retailed rice and dry rice products samples was 73 $\mu\text{g}/\text{kg}$ collected from Guangdong province in 2009, and the over limit rate was 5.5%. When the cadmium contents of rice from eight parts of Guangdong province were compared, the average cadmium content of retailed rice and dry rice products in northern Guangdong was the highest (122 $\mu\text{g}/\text{kg}$) with an over limit rate of 12.5%. **Conclusion** The over-limit rates of cadmium contents of retailed rice and dry rice products in all 8 areas were ranged from 2.5% to 12.5%, and that of northern Guangdong was the highest. It is suggested that a special survey on the cadmium contamination on retailed rice and rice products of Guangdong province should be further conducted to analyze the sources of contamination for providing reference on assessing the risk of cadmium exposure in food.

Key words: Rice; rice products; cadmium contamination; food safety

食品重金属污染是影响我国食品安全的主要因素之一。联合国环境署 (UNEP)、联合国粮农组织 (FAO) 和世界卫生组织 (WHO) 共同制定的全球环境监测规划 (GEMS) 中的食品污染物监测和评价

计划将食品镉列为必测项目^[1]。研究表明, 一般人群在环境镉低剂量长期暴露情况下就可引起肾功能损伤、骨密度降低及生殖毒性。摄入或吸入过量的镉可引起肾、肺、肝、骨损害及生殖损害效应, 并可致癌。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) 认为肾功能障碍是镉接触引起的早期最为关键的有害效应^[2]。历史上镉引起的骨质疏松、软骨症和骨折不仅发生于日本“痛痛病”地区的人群, 在职业性镉接触人群和环境镉污染区也较为常见^[3-4]。此外, 欧洲经济共同体、

收稿日期: 2010-02-25

基金项目: 广东省科技计划项目 (20090320)

作者简介: 杨菲 女 研究生 研究方向为食品安全与营养流行病学

通信作者: 杨杏芬 女 博士 教授 研究方向为食品安全风险评估 E-mail: yangxingfen@21cn.com

经济合作与发展组织将镉列为潜在的致畸物。

镉暴露源分为职业性和非职业性两类。职业性镉暴露源主要存在于锌、铜、铅矿的冶炼,电镀、蓄电池、油漆、电器制造及航空材料等工业生产领域。非职业性镉暴露源主要是日常膳食和饮用水,可能的污染途径是工厂和矿山开采排放的含镉废水、废渣污染河流、土壤以及农作物,通过被人们饮用或食用,进入人体造成危害。既往多年广东省食品化学污染物监测结果表明:大米是镉含量较高的食物之一^[5]。大米及米制品是我国人民尤其是南方地区居民的主食,作为膳食镉摄入的主要来源,其可能造成的健康风险值得关注和研究。近年广东省各地区主要食品污染物的监测资料显示^[5],大米镉超标情况时有发生。为了解广东省各地级市辖区内市售大米及干米粉镉污染程度及分布状况,全面掌握广东省各地居民日常食用的大米及其制品的镉污染情况,本研究于2009年9月开展了覆盖全省21个地级市的横断面抽样调查,分析各地区市售食用大米及其制品中镉污染水平及地区分布特点,旨在为进一步开展食品中镉风险评估提供参考依据。

1 材料和方法

1.1 样品

于2009年9月在全省21个地级市进行采样,采集大米420份,干米粉420份,共840份样品。样品从柜台购买。

本研究覆盖广东省21个地级市,每个市的采样点包括1个中心城区、2个具有代表性的县城区及其下属各1~2个乡镇。每个采样点在食杂店、集贸市场、大中型超市、批发市场和餐饮店中随机选择2个以上经营单位采集样本,最终抽得市、县、乡镇的样本比例为3:2:3,城市市场和农村市场的比例为5:3。

1.2 仪器

美国Varian AA-220Z型石墨炉原子吸收光谱仪,80~240℃可调式控温电热炉,50~200℃控温电热板,50 ml带刻度硬质玻璃消化管。

1.3 方法

1.3.1 样品前处理

准确称取1 g样品到50 ml带刻度硬质玻璃消化管中,加入10 ml HNO₃,0.5 ml HClO₄在可调式控温电热炉上加热120℃ 1h,再升至180℃ 2h,然后升至220℃,若变棕黑色,再加硝酸消化。直至管口冒白烟,消化液呈无色透明或略带黄色。取出冷却,直接用水定容至10 ml刻度,混匀备用。

1.3.2 检测依据与方法

依据GB/T 5009.15—2003《食品中镉的测定》^[6],采用石墨炉原子吸收光谱法。

1.3.3 质量控制

通过采用平行双样、标准物质法、加标回收试验,确保检测数据的准确性。

1.4 结果的评价依据

依据GB 2762—2005《食品中污染物限量》^[7]对大米及米粉中镉含量进行评价。

1.5 数据分析

采样登记表信息和实验室数据由专人录入Excel,专人核对数据,应用SPSS 18.0统计分析软件,对镉含量、镉超标率分别进行秩和检验和 χ^2 检验。

2 结果

2.1 2009年广东省市售大米及干米粉镉污染状况

从表1可见,2009年9月采集广东省21个地级市辖区内的市售大米及干米粉共840份样品,镉含量均值为73 $\mu\text{g}/\text{kg}$,超标率为5.5%,其中大米镉含量均值为77 $\mu\text{g}/\text{kg}$,超标率为2.6%,干米粉镉含量均值为68 $\mu\text{g}/\text{kg}$,超标率为8.3%,大米与干米粉镉含量之间的差异经两样本间的秩和检验,结果显示差异没有统计学意义($Z=0.622, P=0.534$),但大米与干米粉之间镉超标率的差异有统计学意义($\chi^2=13.247, P=0.000$)。

大米和干米粉镉含量的频数分布见图1和图2,从图中可见,大米和干米粉镉含量呈负偏峰分布。

表1 2009年广东省市售大米及干米粉镉含量水平

Table 1 Cadmium levels in retailed rice and rice products in Guangdong province in 2009

品种	<i>n</i>	$\bar{x} \pm s$ ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	P50 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	P95 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	最大值 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	超标率 (%)
大米	420	77 \pm 63	66	182	475	2.6
干米粉	420	68 \pm 82 ^a	34	253	404	8.3 ^b
合计	840	73 \pm 73	55	209	475	5.5

注:^a与大米相比 $Z=0.622, P=0.534$; ^b与大米相比 $\chi^2=13.247, P=0.000$ 。

2.2 广东省市售大米及其干米粉镉污染的地区分布

为详细了解不同地区居民食用的市售大米及干米粉的镉污染情况,将广东省21个地级市按地理位置划分为8个区域进行分析,将韶关、清远作为粤北地区,将梅州、河源、惠州作为粤东地区,将潮州、汕头、汕尾、揭阳作为粤东南地区,将云浮、肇庆作为粤西地区,将阳江、茂名、湛江作为粤西南地区,将江门、中山、珠海作为珠三角西南地区,将广州、

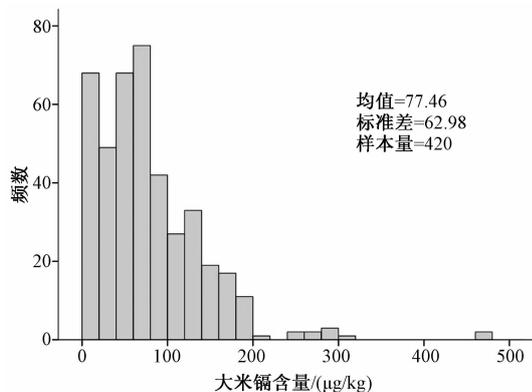


图1 2009年市售大米中镉含量频数分布图
Figure 1 The frequency distribution of cadmium in rtailed rice in 2009

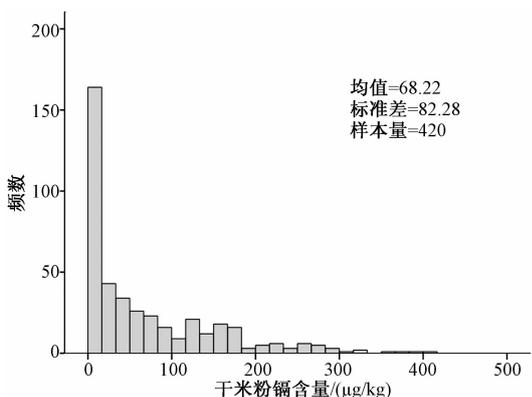


图2 2009年市售干米粉中镉含量频数分布图
Figure 2 The frequency distribution of cadmium in rtailed dry rice products in 2009

佛山作为珠三角北地区,将东莞、深圳作为珠三角东南地区。

由表2可见,经秩和检验发现:8个区域之间大米及干米粉镉含量均值之间的差异有统计学意义

($\chi^2 = 60.42, P = 0.000$),其中粤北地区镉含量均值最高,为122 $\mu\text{g}/\text{kg}$,粤东及粤东南地区最低,但都未超出国标限量值;经 χ^2 检验发现,粤北地区超标率最高,为12.5%,粤东、粤东南及粤西南超标率明显低于粤北地区,差异均有统计学意义($P < 0.05$)。

表2 广东省8个区域市售大米及干米粉镉污染的地区分布
Table 2 The distribution of cadmium in rtailed rice and dry rice products in eight areas of Guangdong province

区域	n	$\bar{x} \pm s$ ($\mu\text{g}/\text{kg}$) ^a	P50 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	P95 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	最大值 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	超标率(%)
粤北	80	122 \pm 90	128	282	475	12.5
粤东	120	57 \pm 65	46	173	471	2.5 ^b
粤东南	160	48 \pm 54	30	176	243	2.5 ^b
粤西	80	82 \pm 69	63	235	258	7.5
粤西南	120	70 \pm 68	55	185	404	4.2 ^b
珠三角西南	120	83 \pm 76	65	275	354	6.7
珠三角北	80	77 \pm 78	62	231	382	6.3
珠三角东南	80	73 \pm 76	47	254	323	6.3
合计	840	73 \pm 73	55	209	475	5.5

注:^a各组间差异有统计学意义(多样本秩和检验 $\chi^2 = 61.40, P = 0.000$);^b与粤北相比, $P < 0.05$ 。

将粤西与粤西南合为粤西,粤东与粤东南合为粤东,珠三角北、珠三角西南及珠三角东南合为珠三角地区,对4个地区进一步分析,结果见表3。从表3可见,4个地区中粤北地区大米及干米粉的镉含量最高,珠三角与粤西地区大米及干米粉镉含量居中,粤东最低;粤北地区大米及干米粉的镉超标率高于粤东和粤西($P < 0.05$),但与珠三角之间的镉超标率差异没有统计学意义,而粤东、粤西与珠三角地区之间大米及干米粉的镉超标率差异也无统计学意义($\chi^2 = 5.139, P = 0.077$)。

表3 粤北、粤东、粤西、珠三角地区市售大米及干米粉的镉污染状况

Table 3 Cadmium levels in rtailed rice and rice products in four areas of Guangdong province

区域	n	检出率	$\bar{x} \pm s$ ($\mu\text{g}/\text{kg}$) ^a	P50 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	P95 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	最大值 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	超标率 ^b (%)
粤北	80	92.5	122 \pm 90	128	282	475	12.5
粤东	280	82.9	52 \pm 50	39	173	471	2.5
粤西	200	90.5	75 \pm 60	61	217	404	5.5
珠三角	280	87.5	78 \pm 70	61	256	382	6.4
合计	840	87.1	73 \pm 73	55	209	475	5.5

注:^a各组间差异有统计学意义(多样本秩和检验 $\chi^2 = 57.03, P = 0.000$);^b各组间差异有统计学意义($\chi^2 = 12.907, P = 0.005$)。

3 讨论

镉是蓄积性的毒物,在外环境中含量较低时可通过食物链的富集作用达到相当高的浓度^[8]。人体食用被镉污染的食品,镉可长期蓄积在心、肺、肾等处。由于镉排泄缓慢,对肾脏可产生慢性损害,

表现为损害肾小管的重吸收功能和增加肾小球的过滤功能,从而导致钙及其他成分在尿中大量流失,引起骨钙减少,骨质疏松、软化,引发“痛痛病”^[9]。

2003—2004年对全国16个省(市)、自治区的

食品污染监测结果显示 807 份大米样品中,镉含量均值为 $57 \mu\text{g}/\text{kg}$ 、P50 为 $39 \mu\text{g}/\text{kg}$ 、P95 为 $149 \mu\text{g}/\text{kg}$ 、最大值为 $480 \mu\text{g}/\text{kg}$ 、超标率为 5.33% ^[10]。本次在广东省 21 个地市抽取的 420 份大米样品,镉含量均值为 $77 \mu\text{g}/\text{kg}$,略高于全国水平,超标率为 2.6% ,低于全国水平,提示广东省市售大米及干米粉样品镉含量绝大部分符合国家标准($0.2 \text{ mg}/\text{kg}$)。

在本次研究中,发现大米与干米粉之间镉含量均值的差异没有统计学意义,干米粉的 P50 甚至还低于大米,但干米粉的镉超标率却高于大米。这可能与大米与干米粉的镉含量频数分布不同有关,从图 1 和图 2 可以看出,干米粉的镉含量在极端低值及 $>0.2 \text{ mg}/\text{kg}$ 两个区域的分布比大米多,大米镉含量则集中分布于 $100 \mu\text{g}/\text{kg}$ 附近。其原因可能与以下因素有关:(1)相对市售大米的流通性而言,采样地区的干米粉生产厂家较为集中,样品均衡性和代表性不及大米;(2)各地区、各厂家生产干米粉的方式方法、程序步骤、卫生习惯和卫生条件等情况可能存在差别,导致将大米加工成干米粉的过程中镉含量的变化情况不一致;(3)从原料大米到干米粉产品的制作流程中也可能进一步引入镉的污染,如加工器械中可能存在镉,进而在加工过程中污染米粉,需要对加工厂家的状况进行调查研究加以证实,同时也提示在米粉加工过程中需注意卫生安全性控制,减少镉污染的机会。但本次调查未检查各生产厂的生产环境、加工设备和工艺工程,因此米粉中镉含量高于大米的上述因素仅为推测。

将广东省分为 8 个区域进行分析,结果显示不同地区的大米及米制品镉污染程度不同,且各地区均有镉超标情况,其中粤北地区大米及干米粉的镉含量及镉超标率均高于其他地区,分析其原因可能为:(1)各区域地理条件、厂矿企业排污和河流分布的差异导致各地区自产大米及米粉镉污染状况不同;粤北地区的大米及米粉镉含量较高,可能与粤北地区的天然矿脉资源丰富等特殊的地理环境因素有关,也可能与冶炼厂较多、长期而频繁的开采和冶炼活动及其排污处理措施不到位导致重金属污染有关^[11];(2)本次调查的样品为各地市场流通销售的大米及干米粉,来源各有不同,有本地自产、本省其他地区产、外省产、国外进口等不同渠道,且每个地区流通强度也不尽相同。珠三角地区农耕面积少,自产份额很少,其市售大米及其制品来源于多个渠道多个品牌。相对来说,粤北、粤东和粤西居民食用本地产大米及制品的比例较多。

2010 年 FAO/WHO 食品添加剂联合专家委员会(JECFA)调整镉的暂定每月允许摄入量(PTMI)

为 $25 \mu\text{g}/\text{kg BW}$ ^[2],计算出每标准人(体重为 60 kg)每月镉的允许摄入量(PTMI- 60 kg)为 1.5 mg 。根据 2002 年广东省居民膳食营养与健康状况调查^[12],广东省平均每标准人日摄入大米及其制品 339 g ,按本次研究中广东省 21 个地级市辖区内的市售大米及米粉镉含量均值为 $73 \mu\text{g}/\text{kg}$ 计算,广东省居民平均每月通过大米及干米粉摄入的镉为 $742 \mu\text{g}$,达到 PTMI- 60 kg 的 49.5% ;按本次研究中广东省 21 个地级市辖区内的市售大米及米粉镉含量 P50 值 $55 \mu\text{g}/\text{kg}$ 计算,50% 的广东省居民平均每月通过大米及干米粉摄入的镉为 $559 \mu\text{g}$,达到 PTMI- 60 kg 的 37.3% ,最高的粤北地区达到 PTMI- 60 kg 的 82.7% ,提示居民从大米中摄入的镉在 JECFA 调整的镉 PTMI 中所占的比例较高。随着社会的不断发展,虽然居民的大米摄入量在膳食总摄入量中的比例呈逐年下降趋势,但目前我国尤其是南方还是以大米及其制品为主食,通过大米及其制品摄入镉的问题仍应得到重视。同时也提示需加大对粤北地区的冶炼业“三废”污染的环境综合治理,有效开展广东省食品安全风险监测和食品安全预警具有重要意义。

鉴于本研究是 2009 年 9 月对广东省 21 个地级市市售流通的大米及干米粉镉含量的抽样调查,可能存在一些不确定因素,如单季节抽样、各点样本量较少等,膳食摄入量等数据沿用较久前的资料,研究结果可能存在一定偏差。今后应开展多季节的大样本调查研究予以验证。同时,为进一步了解广东省本地自产大米镉含量的情况,有必要开展广东省大米产区镉污染的专项调查,从种植环节直接采取本地自产大米进行检测,尤其是污染较严重的地区,通过分析掌握广东省自产大米中镉污染状况及其变化趋势,为高暴露人群健康风险评估提供科学依据。

参考文献

- [1] 杨大进,方从容,王竹天. 1999 年 GEMS/Food 分析质量保证考核[J]. 中国食品卫生杂志,2001,13(2):4-9.
- [2] 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,2010:1-17.
- [3] 陈朝东,丘创逸,梁僵莉,等. 镉作业工人尿镉含量水平的调查[J]. 中国职业医学,2005,8(32):61-62.
- [4] 王任群,赵肃,邱玉鹏,等. 镉污染区居民肾功能损害的研究[J]. 环境与健康杂志,2006,5(23):202-204.
- [5] 邓峰,梁春穗,黄伟雄,等. 2000—2005 年广东省食品化学污染物网络监测与危害分析[J]. 中国食品卫生杂志,2007,19(1):1-9.

[6] 中华人民共和国卫生部. GB 5009.15—2003 食品中镉的测定 [S]. 北京:中国标准出版社,2004.

[7] 中华人民共和国卫生部. GB 2762—2005 食品中污染物限量 [S]. 北京:中国标准出版社,2005.

[8] 俞莎,沈向红,汤黎,等. 浙江省部分食品中铅镉污染水平研究[R]. 监测报告,2006,16(3):328-329.

[9] 丁鸿,杨杏芬. 环境镉危害早期健康效应风险评估的研究进展[J]. 国外医学卫生学分册,2007,34(5):279-282.

[10] 王茂起,刘秀梅,王竹天. 中国食品污染监测体系的研究[J]. 中国食品卫生杂志,2006,18(6):491-496.

[11] 杨政,胡明安. 大宝山采矿活动对环境的重金属污染调查[J]. 环境监测管理与技术,2006,18(6):21-24.

[12] 马文军. 2002年广东省居民膳食营养与健康状况研究[M]. 广东:广东人民出版社,2004:111.

调查研究

酱油中铵盐含量的监测与来源分析

林崇昌,司徒小玉,邓秀燕,吴灿斌
(开平市疾病预防控制中心,广东 开平 529300)

摘要:目的 研究开平市产酱油中铵盐含量及其污染来源,为酱油生产过程质量控制提供参考依据。方法 检测酱油中的铵盐和氨基酸态氮含量,计算铵盐比率和合格率;检测原料焦糖色中氨氮含量和糖蜜中铵盐含量。结果 半成品酱油铵盐合格率(100%)和成品酱油铵盐合格率(91.3%)差异有统计学意义($\chi^2 = 4.3, 0.01 < P < 0.05$);成品酱油中生抽酱油铵盐合格率(100%)和老抽酱油铵盐合格率(72.7%)差异有统计学意义($\chi^2 = 17.7, P < 0.01$);焦糖色中氨氮含量在0.02%~0.04%之间,全部合格;糖蜜中铵盐含量在0.05~0.25 g/100 ml之间。结论 开平市产部分酱油品种铵盐含量超标,是加入铵盐含量高的糖蜜导致。

关键词:酱油;铵盐;监测;分析;食品安全

中图分类号:TS264.2 文献标识码:A 文章编号:1004-8456(2011)04-0362-03

Surveillance and analysis on the quantity and origin of ammonium salt in soy sauce

Lin Chongchang, Situ Xiaoyu, Deng Xiuyan, Wu Canbin
(Kaiping Center for Disease Control and Prevention, Kaiping 529300, China)

Abstract: Objective To investigate the quantity and origin of ammonium salt in soy sauce produced in Kaiping city, and provide references for the quality control of soy sauce production. **Methods** Detecting the contents of ammonium salt and amino acid nitrogen in soy sauce, calculating the proportion and the qualified rate of different types of ammonium salt, and detecting the contents of ammonia nitrogen in raw materials of caramel and ammonium salt in molasses. **Results** The difference between the qualified rate of ammonium salt in semi-finished products and end products of soy sauce (100% and 91.3% respectively) was of statistical significance ($\chi^2 = 4.3, 0.01 < P < 0.05$). The difference on the qualified rate of ammonium salt between light soy sauce (100%) and dark soy sauce (72.7%) was of statistical significance ($\chi^2 = 17.7, P < 0.01$). Ammonia nitrogen contents in caramel were in the range of 0.02%-0.04% and all qualified, while ammonia nitrogen contents in molasses were 0.05-0.25 g/100 ml. **Conclusion** The contents of ammonia nitrogen in some species of soy sauce produced in Kaiping city were higher than the upper limits, which was the result of excessive ammonium salt in molasses.

Key words: Soy sauce; ammonium salt; surveillance; analysis; food safety

生产酱油是以大豆、面粉等为原料,经多种微生物及其酶的作用变成酱醅,从成熟酱醅中抽取的汁液为

生酱油^[1],生酱油经加热灭菌消毒,加入核苷酸、防腐剂、焦糖色等配兑达到专业标准后,最后经沉淀过滤即为成品酱油。酱油的鲜味来源于蛋白质分解产物氨基酸,占酱油全氮物的50%左右,氨基酸的含量在酱油卫生标准中以氨基酸态氮表示,并规定 ≥ 0.4 g/100 ml^[2],其含量越高酱油质量越好。铵盐是酱油中存

收稿日期:2010-01-30

作者简介:林崇昌 男 主管技师 研究方向为卫生检验

E-mail:kpcdc@163.com