

上海市居民膳食中稀土元素暴露水平评估

王李伟, 李洁, 田明胜, 彭少杰

摘要: [目的] 了解上海市市售食品中稀土元素的污染水平, 以及人群膳食中稀土元素的摄入量。[方法] 采取分层随机抽样的方法在批发市场、卖场超市、集贸市场等采集市售粮食、肉类、水产品、蔬菜、蛋类、茶叶等样品 270 件, 采用电感耦合等离子质谱(ICP-MS)法检测食品中的稀土元素, 结合相应上海市居民膳食消费量数据, 应用概率评估法对食品中稀土元素的暴露量进行评估。[结果] 市售粮食、蔬菜、肉类、水产品、蛋类、茶叶等食品样品中稀土元素(以总量计, 下同)检出率为 60.0%~100.0%, 平均值为 30.0~1 050.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$; 概率评估法得出: 人群从食品中摄入稀土元素的均值为 108.73 $\mu\text{g}/\text{d}$ 、 P_{95} 为 245.00 $\mu\text{g}/\text{d}$, 分别占每日容许摄入量(acceptable daily intake, ADI)的 1.93% 和 4.82%。[结论] 上海市居民通过粮食、肉类、水产品、蔬菜、蛋类、茶叶等食品的稀土元素摄入量是安全的。

关键词: 稀土元素; 暴露评估; 每日容许摄入量; 概率评估

Assessment of Shanghai Residents Exposure to Rare Earth Elements from Diet WANG Li-wei, LI Jie, TIAN Ming-sheng, PENG Shao-jie (General Department, Institute of Shanghai Food and Drug Supervision, Shanghai 200233, China). Address correspondence to PENG Shao-jie, E-mail: pengshaojie@smda.gov.cn
• The authors declare they have no actual or potential competing financial interests.

Abstract: [Objective] To evaluate the level and health risks of rare earth elements in market-sold foods in Shanghai residents. [Methods] Food samples, including rice, meat, aquatic products, vegetables, eggs, tea, were collected in wholesale markets, supermarkets, and pedlars' markets by stratified random sampling method, and were detected by inductively coupled plasma mass spectrometry for the determination of rare earth element level. Combined with food consumption data, probability assessment was applied to evaluate the exposure level of rare earth elements in residents. [Results] The positive rates of rare earth elements in food samples ranged from 60.0% to 100.0%, and the levels were 30.0-1 050.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$. By probability assessment method, the mean and P_{95} dietary intake of rare earth elements were 108.73 $\mu\text{g}/\text{d}$ and 245.00 $\mu\text{g}/\text{d}$, accounting for 1.93% and 4.82% of acceptable daily intake (ADI, 4 200 $\mu\text{g}/\text{d}$), respectively. [Conclusion] The intake of rare earth elements through various foods is within a safe level for Shanghai residents.

Key Words: rare earth elements; exposure assessment; acceptable daily intake; probability assessment

稀土是镧系元素及其同族的稀土类元素的总称, 包含镧系中的镧(La)、铈(Ce)、镨(Pr)、钕(Nd)、铈(Pm)、钐(Sm)、铕(Eu)、钆(Gd)、铽(Tb)、镝(Dy)、铟(Ho)、铒(Er)、铥(Tm)、镱(Yb)、镱(Lu)及钪(Sc)、钇(Y)共 17 种元素, 在地壳中常以复杂氧化物、含水或无水硅酸盐、磷酸盐、磷硅酸盐、氟碳酸盐以及氟化物等形式存在, 化学性质稳定。因为其在一定剂量条件下能促进植物生长发育, 使农作物增产和改善品质, 使动物增加体重和提高抗病性, 所以含有稀土的化肥或农药被逐渐广泛地用于农、牧、渔业生产, 使越来越多的稀土元素进入食物链。对普通人群而言,

稀土暴露的主要途径为膳食摄入, 经饮用水摄入的稀土量极少^[1-4]。

虽然稀土属低毒物质, 但长期较高剂量暴露可导致肝脏、骨骼、神经等系统损伤, 其慢性健康风险问题已为社会所关注^[5-9]。为了解上海市市售食品中稀土元素水平及其对市民可能引起的健康风险, 本研究拟对上海市市售食品中稀土元素进行分析, 并结合相应膳食消费量数据进行膳食暴露量评估。

1 材料与方法

1.1 样品采集及稀土元素检测

上海市食品药品监督管理局组织检测机构于 2010 年 5 月至 8 月采用分层随机抽样的方法在上海市 30 多家批发市场、卖场超市、集贸市场等采样点采集包括粮食、蔬菜、肉类、水产品、蛋类、茶叶等 6 大类共 270

[作者简介] 王李伟(1978—), 女, 硕士, 主管医师; 研究方向: 食品安全风险评估; E-mail: wangliwei@smda.gov.cn

[通信作者] 彭少杰副主任医师, E-mail: pengshaojie@smda.gov.cn

[作者单位] 上海市食品药品监督管理局综合科, 上海 200233

件样品。

参考国家标准 GB/T 23199—2008 和 GB/T 22290—2008, 采用电感耦合等离子质谱(ICP-MS)法, 测定 La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、Sc 及 Y 等 16 种稀土元素。样品溶液经雾化由载气送入 ICP 炬焰中, 经过蒸发、解离、原子化和离子化等过程, 转化为带正电荷的离子, 经离子采集系统进入质谱仪, 质谱仪根据质荷比进行分离。对于一定的质荷比, 质谱的信号强度与进入质谱仪的离子数成正比, 即样品浓度与质谱信号强度成正比。通过测量质谱的信号强度来测定试样溶液中 16 种稀土元素浓度, 经原子量计算得到各稀土元素的质量; 本研究中的稀土元素为该 16 种稀土元素之和。由于缺乏本市市售水果中稀土含量数据, 水果中稀土含量数据引用高俊全等^[10]“稀土元素与食物链”中的数据。

1.2 膳食消费量数据来源

膳食消费量数据参考刘弘等“上海市居民膳食中铅镉暴露水平评估”^[11]中提供的 2002 年上海市膳食消费量数据。由于该文献中膳食消费量数据的食品分类与本研究稀土元素检测数据的食品分类不一致, 因此, 采用 @risk5.0 软件 monte carlo 模拟功能, 将前者膳食消费量数据整合为后者食品类别对应的膳食消费量数据。茶叶消费量数据采用文献^[12]调查数据, 即茶叶消费量均值为 11.4 g/d。

1.3 暴露评估方法

采用概率评估方法, 稀土元素膳食暴露量 = Σ (食品中稀土元素含量分布 $\times$ 相应食品消费量分布), 应用 @risk5.0 软件进行模拟、计算。

各类食品稀土元素贡献率 (%) = (某食品中稀土元素含量分布 $\times$ 相应食品消费量分布 / 稀土元素膳食暴露量) $\times 100$ 。

1.4 健康指导值

国际上未制定稀土元素的健康参考值。我国学者对稀土元素的每日允许摄入量 (acceptable daily intake, ADI) 进行了研究, 1997 年朱为方等^[13]根据动物实验并结合人群流行病学试验结果, 提出 ADI 值为 0.07 mg/kg。本研究以上述提出的 ADI 值为参考, 以成年人约 60 kg 体重计, 得出 ADI 为 4.2 mg/d (4200 μ g/d)。

1.5 统计分析

食品中 16 种稀土元素按总量计, 未检出值按 1/2 检出限 (6.25 μ g/kg) 计; 采用 Dunnett *t* (双侧) 检验, 检验水准 $\alpha=0.05$ 。

2 结果

2.1 各类食物中稀土元素含量

市售粮食、蔬菜、肉类、水产品、蛋类、茶叶等 6 大类 270 件样品中稀土元素 (以总量计, 下同) 检出率为 60.0%~100.0%, 平均值为 30.0~1 050.0 μ g/kg。其中, 茶叶中稀土元素检出率 (100.0%) 和含量 (平均值 1 050.0 μ g/kg) 最高, 与其他食物种类比较差异有统计学意义 ($P<0.05$) (表 1)。

表 1 2010 年上海市市售食品中稀土元素含量
Table 1 The content of rare earth elements in retail food products in Shanghai, 2010

食物种类 Foods	样本量 Samples	检出率 Detectable rate (%)	均值 Mean (μ g/kg)	标准差 Standard deviation (μ g/kg)	最大值 Maximum (μ g/kg)
粮食 Cereals	60	78.3	90.0	140.0	860.0
蔬菜 Vegetables	60	83.3	110.0	130.0	650.0
肉类 Meat	30	90.0	30.0	30.0	120.0
水产品 Aquatic product	60	90.0	120.0	200.0	840.0
蛋类 Fresh egg	30	60.0	60.0	100.0	530.0
茶叶 Tea	30	100.0	1050.0	570.0	2350.0

2.2 居民膳食消费量

各类食品消费量根据文献^[11]“上海市居民膳食中铅镉暴露水平评估”提供的膳食消费量数据 (表 2), 应用 @risk5.0 软件按照相应食品消费量比例获取随机个体值, 然后整合成与食品中稀土含量相对应食品种类的消费量参数 (表 2)。另假设消费量分布为正态分布, 标准差按 2.5 倍均值计。

2.3 居民膳食暴露量评估

应用 @risk5.0 软件进行概率评估计算各类食物中稀土元素含量分布以及膳食消费量。除水果中稀土元素含量数据参考文献^[10]“稀土元素与食物链”中的数据 (假设水果中稀土含量服从正态分布) 外, 食品中稀土含量分布由原始数据拟合; 膳食消费量数据根据文献数据采用 @risk5.0 软件进行拟合转换后计算均值和标准差, 假设数据服从正态分布。

本研究采用概率评估方法, 将食品中稀土含量分布及相应食品消费量分布输入 @risk5.0 软件计算, monte-carlo 迭代 2000 次, 模拟 1 次, 得出人群从食品中摄入稀土元素均值为 108.73 μ g/d, P_{95} 为 245.00 μ g/d (见图 1), 分别占 ADI 值 (4200 μ g/d) 的 1.93% 和 4.82%。

表 2 2002 年上海市居民膳食消费量 (g/d)

Table 2 Food consumption of Shanghai residents, 2002

食物种类 ^① Foods	均数 Mean	标准差 Standard deviation	食物种类 ^② Foods	均数 Mean	标准差 Standard deviation
大米 Rice	237.21	106.93			
面粉 Flour	51.36	49.05			
其他谷类 Others	10.48	29.17	粮食 Cereals	185.59	129.45
薯类 Potato	18.83	37.15			
干豆类 Dry beans	1.42	7.28			
鲜豆类 Fresh beans	16.80	20.28			
深色蔬菜 Brunet vegetable	131.27	79.11	蔬菜 Vegetables	127.21	88.91
浅色蔬菜 Light color vegetable	137.18	94.80			
新鲜水果 Fresh fruits	93.06	103.80	水果 Fruit	91.90	106.85
猪肉 Pork	67.31	49.97			
其他畜肉 Other livestock meat	9.15	23.36	肉类 Meat	51.41	52.60
动物内脏 Offal	4.97	16.64			
禽类 Poultry	39.67	51.98			
鲜蛋 Fresh egg	34.75	32.90	鲜蛋 Fresh egg	34.68	31.74
鱼虾类 Fish and shrimp	115.31	80.37	鱼虾类 Fish and shrimp	115.16	80.70

[注] ①“上海市居民膳食中铅镉暴露水平评估”中食物种类及消费量数据 (① Data of foods and consumption from *Assessment on the dietary exposure of lead and cadmium in Shanghai residents*); ②经 @risk5.0 软件处理后与表 1 相对应的食物种类及消费量数据 (② Food consumption estimated by @risk5.0 corresponding to Table 1)。

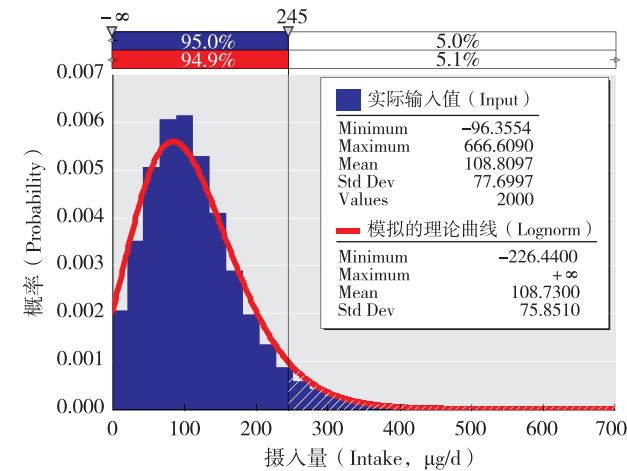


图 1 上海市居民膳食中稀土元素暴露量

Figure 1 Rare earth elements exposure from diet in residents of Shanghai

对各类食品中稀土元素对膳食暴露量的贡献率分析表明, 蔬菜和粮食中稀土元素对膳食暴露量的贡献率超过 50% (表 3)。

表 3 各类食品中稀土元素贡献率

Table 3 Contribution rate of rare earth elements in various food categories

食物种类 (Foods)	贡献率 (Contribution rate, %)
蔬菜 (Vegetables)	28.60
粮食 (Cereals)	24.47
水果 (Fruits)	15.73
鱼虾类 (Fish and shrimp)	15.21
茶叶 (Tea)	11.01
肉类 (Meat)	3.08
鲜蛋 (Fresh egg)	1.90
合计 (Total)	100.00

3 讨论

稀土在自然界中广泛存在, 在上海市市售粮食、蔬菜、肉类、水产品、茶叶等食品中均检出稀土元素, 与高俊全等得出的结果一致^[10]。茶叶中稀土较高除了与土壤和水源本底值较高以及茶树本身对稀土元素的吸收较高有关外, 还可能与茶叶种植过程中滥用含稀土的植物生长激素肥料或喷施后未到有效的间隔期采摘以及制茶机械的合金中含有稀土有关^[14]。

概率评估表明, 上海市居民从市售粮食、蔬菜、肉类、水产品、茶叶等食品中摄入稀土的平均值为 108.73 μg/d, 占 ADI 的 1.93%, 上海市居民从食品中摄入的稀土量总体处于安全水平。由于稀土的难溶性, 实际摄入到体内的水平更低。由于我国稀土丰富, 且是茶叶的主要生产国, 对稀土的研究相对较多, 查阅有关国际组织、其他国家和地区有关食品污染物标准, 未见对食品中稀土的限量值进行规定。各类食品稀土元素贡献率分析表明, 粮食和蔬菜是上海市居民膳食暴露于稀土元素的主要来源。

本次评估可能存在一定的偏差, 包括食品中稀土含量的数据和消费量不够全面, 引用了部分文献数据, 并建立在一定的假设基础上。膳食消费量数据来自 2002 年全国营养与健康状况调查时上海市居民调查结果^[11], 与目前的实际消费量可能存在一定差异; 由于缺少本市茶叶消费量数据, 在评估中参考了安徽省合肥市茶叶消费量数据, 安徽省是茶叶主产区, 有可能茶叶消费量高于本市消费量; 水果稀土元素含量参考 20 世纪 90 年代全国监测的数据, 可能与上海市目前市售水果中水平不完全一致。

· 作者声明本文无实际或潜在的利益冲突。

(下转第 262 页)

好防护作用的口罩型号,对于非油性颗粒物是 8233、9322 和 8210,对于油性颗粒物是 8577。本次研究认为,有电焊作业的企业更应重视对超细粒子的防护。

·作者声明本文无实际或潜在的利益冲突。

参考文献:

- [1] 史志澄. 加强焊接工人的健康监护[J]. 职业医学, 1999, 17(2): 66.
- [2] 袁伟明, 邹华, 王洁, 等. 电焊作业工人健康状况调查分析[J]. 环境与职业医学, 2009, 26(4): 365-366.
- [3] 刘丽荣. 电焊工尘肺 1 例[J]. 中国伤残医学, 2007, 15(4): 111.
- [4] 欧军荣, 黎海红, 吕林, 等. 电焊工慢性锰中毒一例调查分析[J]. 职业卫生与应急救援, 2006, 24(4): 215-216.
- [5] 中华人民共和国卫生部. GBZ 159—2004 工作场所空气中有害物质监测的采样规范[S]. 北京: 人民卫生出版社, 2004.
- [6] 中华人民共和国卫生部. GBZ/T 192.1—2007 工作场所空气中粉尘测定 第 1 部分: 总粉尘浓度[S]. 北京: 人民卫

生出版社, 2006.

- [7] 中华人民共和国卫生部. GBZ/T 160.29—2004 工作场所空气有毒物质测定 无机含氮化合物[S]. 北京: 人民卫生出版社, 2004.
- [8] 中华人民共和国卫生部. GBZ/T 189.8—2007 工作场所物理因素测量 第 8 部分: 噪声[S]. 北京: 人民卫生出版社, 2007.
- [9] 中华人民共和国卫生部. GBZ/T 189.6—2007 工作场所物理因素测量 第 6 部分: 紫外辐射[S]. 北京: 人民卫生出版社, 2007.
- [10] YEGANEH B, KULL CM, HULL MS, et al. Characterization of airborne particles during production of carbonaceous nanomaterials[J]. Environ Sci Technol, 2008, 42(12): 4600-4606.
- [11] DASCH J, D'ARCY J. Physical and chemical characterization of airborne particles from welding operations in automotive plants[J]. J Occup Environ Hyg, 2008, 5(7): 444-454.

(收稿日期: 2012-04-20)

(英文编审: 黄克峙; 编辑: 郭薇薇; 校对: 王晓宇)

(上接第 257 页)

参考文献:

- [1] REDLING K. Rare earth elements in agriculture (doctoral dissertation)[M]. Munchen: Ludwig-Maximilians University, 2006.
- [2] 倪嘉缙. 稀土生物无机化学[M]. 北京: 科学出版社, 1995.
- [3] 魏复盛, 刘廷良, 滕恩江, 等. 我国土壤中稀土元素背景值特征[J]. 环境科学, 1991, 12(5): 78-82.
- [4] 刘湘虎. 稀土元素对动物及人的影响[J]. 中国畜牧兽医, 2008, 35(8): 158-160.
- [5] 刘颖, 陈东. 稀土元素对动物肝脏的影响[J]. 解剖科学进展, 2001, 7(2): 160-162.
- [6] 陈祖义, 朱旭东. 稀土元素的肝脏蓄积性及毒性危害[J]. 家畜生态学报, 2009, 30(4): 98-102.
- [7] 张金超, 许善锦, 王夔, 等. 稀土离子对体外兔成熟破骨细胞骨吸收功能的影响[J]. 科学通报, 2003, 48(16): 1767-1771.

- [8] 陈祖义, 朱旭东. 稀土元素的骨蓄积性、毒性及其对人群健康的潜在危害[J]. 生态与农村环境学报, 2008, 24(1): 88-91.
- [9] 陈祖义. 稀土元素的脑部蓄积性、毒性及其对人群健康的潜在危害[J]. 农村生态环境, 2005, 21(4): 72-73, 80.
- [10] 高俊全. 稀土元素与食物链[C]//北京食品学会成立二十周年学术论文集. 北京: 北京食品学会, 1999: 49-52.
- [11] 刘弘, 吴春峰, 方亚敏, 等. 上海市居民膳食中铅镉暴露水平评估[J]. 中国食品卫生杂志, 2011, 23(3): 218-223.
- [12] 吴雪原. 茶叶中农药的最大残留限量及风险评估研究[D]. 合肥: 安徽农业大学, 2009.
- [13] 朱为方, 徐素琴, 邵萍萍, 等. 赣南稀土区生物效应研究——稀土日允许摄入量[J]. 中国环境科学, 1997, 17(1): 63-66.
- [14] 郭勇全, 肖萍, 李文蕊, 等. 茶叶中稀土元素及其健康效应[J]. 食品与发酵科技, 2010, 46(5): 65-69.

(收稿日期: 2012-07-19)

(英文编审: 金克峙; 编辑: 郭薇薇; 校对: 洪琪)