

制革工业园区周围小麦和玉米的铬污染评价

郭占景, 陈凤格, 白萍, 范尉尉, 赵伟

摘要: [目的] 了解制革工业园区周围粮食的铬污染程度, 为粮食铬污染防治策略制定提供背景数据。[方法] 采集制革园区周围农田所产粮食(36份)和对照区种植粮食样品(22份), 分别检测其铬含量, 采用《食品中污染物限量》(GB 2762—2005)计算其超标率, 采用单因子污染指数法评价粮食中铬污染程度。[结果] 制革工业园区周围农田所产粮食的铬含量为0.74 mg/kg, 而对照区为0.18 mg/kg, 差异有统计学意义($P < 0.05$); 该工业园区周围种植粮食铬超标率为16.66%, 明显高于对照区(0%)($P < 0.05$); 小麦和玉米单因子污染指数平均值均小于1。[结论] 该制革工业园区周围部分种植点粮食受到了铬污染, 可能会对暴露人群构成危害。

关键词: 制革工业园区; 小麦; 玉米; 粮食; 铬污染

Assessment on Chromium Pollution in Wheat and Corn around Leather Industrial Parks GUO Zhan-jing, CHEN Feng-ge, BAI Ping, FAN Wei-wei, ZHAO Wei (Public Health Monitoring and Assessment Department, Shijiazhuang Center for Disease Control and Prevention, Hebei 050011, China) • The authors declare they have no actual or potential competing financial interests.

Abstract: [Objective] To investigate the level of chromium in the crops planted around leather industrial parks (LIPs), and to provide scientific data for the prevention and control of chromium pollution in food. [Methods] Samples of crops planted in the vicinity of LIPs (36 samples) and in a control area (22 samples) were collected to determine the levels of chromium. The unqualified rate of chromium was calculated according to the *Maximum Levels of Contaminants in Foods* (GB 2762—2005). The degree of food pollution was evaluated using single factor pollution index. [Results] The average levels of chromium in crops around the LIPs and in the control area were 0.74 mg/kg and 0.18 mg/kg respectively ($P < 0.05$). The unqualified rate of chromium in the crops samples from the LIPs was 16.66% which was significantly higher than that in the crops samples from the control area (0%) ($P < 0.05$). The single factor pollution indices for both wheat and corn were lower than 1. [Conclusion] Some of the crops grown around the leather industrial parks are polluted by chromium, and it is possible to have adverse health effects on the exposed population.

Key Words: leather industrial parks; wheat; corn; food; chromium pollution

粮食, 是人们日常生活中必不可少的主食。然而, 随着工业生产的迅速发展, 部分工业企业科学规划、合理布局双双缺失, “三废”(废水、气、渣)非科学排放, 致使其周围农田所产粮食遭受污染, 尤以重金属污染倍受关注^[1-2]。重金属可以通过食物链在人体中不断累积, 逐渐危害人体健康^[3-5]。

《河北省重金属污染综合防治“十二五”规划》明确某县是国家级重金属污染重点防控区域。该县是我国最大的皮革加工基地之一, 规划单元面积为162 km², 占全县总面积的30.91%, 规划区域内人口127 367人, 占全县人数的26.26%。目前, 涉重金属企业数量18家, 主要涉重金属行业为皮革制造, 主要污染重金属为铬。含铬废液排入土壤后, 在一定条件下, 三价铬可

转化为六价铬, 通过各种途径进入人体后可以引起皮疹、鼻黏膜溃疡、鼻中隔穿孔、喉炎和胃肠道疾病, 六价铬还具有致癌和致畸作用^[6]。目前, 在我国铬对健康影响研究对象主要为从事涉铬重金属的企业工人, 而对普通居民健康影响的流行病学调查资料鲜见。本研究拟通过分析制革工业园区周围农田所产粮食的铬污染情况, 为该县制革工业园区粮食铬污染防治策略制定提供背景数据。

1 材料与方法

1.1 材料

1.1.1 监测点的选择 选择该县涉重金属企业较多的6家制革工业园区, 分别位于A村、B村、C村、D村、E村和F村; 其中位于A村的工业园区规模较大, 面积2.25 km², 入住企业51家。选择该县无任何企业且距制革工业园区约30 km的某乡为对照区, 共选择2个村, 即G村和H村。

[作者简介] 郭占景(1975—), 男, 硕士生, 主管医师; 研究方向: 环境流行病学; E-mail: jikongchu@yahoo.cn

[作者单位] 石家庄市疾病预防控制中心公共卫生监测与评价所, 河北050011

1.1.2 样品采集与处理 工业园区样品的采集以各村工业园区为中心在其东、西、南、北四个方向 100 m 处和下风向 700 m、1 000 m 处农田采集当地种植的粮食样品 36 份, 其中玉米 19 份, 小麦 17 份。对照区样品的采集以村庄为中心在周围不同方位 100 m 处农田采集当地种植的粮食 22 份, 其中玉米和小麦各 11 份。所有样品均在即将收割时采集, 玉米采集整个棒子, 小麦采集麦穗, 同时记录采样点经纬度, 每份样品采集 500 g 装入塑料袋, 带回实验室。样品脱粒后用去离子水冲洗干净, 倾干水分后于粉碎机中粉碎匀浆, 准确称取样品 2.00 g 2 份分别放入 150 mL 三角瓶中, 加入 20 mL (5+1) 硝酸高氯酸混合液, 进行消解, 待消解液接近 1 mL 左右时取下冷却后转移定容至 10 mL, 混匀备用, 同时做试剂空白。

1.1.3 主要仪器、设备及试剂 Optima2000DV 型电感耦合等离子体发射光谱仪 (ICP-AES) (美国 PE 公司), Milli-Q Element A10 痕量元素分析超纯水系统 (美国 Millipore), 硝酸 (优级纯), 高氯酸 (优级纯), 铬元素标准储备溶液 1 000 mg/L (国家标准物质中心), 高纯氩气 (纯度 $\geq 99.999\%$)。

1.2 检测、评价方法

1.2.1 粮食中铬检测方法 采用离子体原子发射光谱法 (ICP-AES) 测定粮食中铬含量。

1.2.2 粮食中铬污染评价方法 (1) 粮食中铬超标评价: 采用国家标准规定的限量值^[7] (GB 2762—2005): 粮食中铬 $\leq 1.0\text{mg/kg}$; (2) 粮食中铬污染评价: 采用单因子污染指数法^[8]评价粮食中铬污染情况。单因子污染指数计算公式为 $P_i=C_i/S_i$ [P_i 为重金属单项污染指数; C_i 为污染物 i 的实测值 (mg/kg); S_i 为污染物 i 的评价标准 (mg/kg)]。 $P_i < 1$ 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。

1.3 质量控制

选取 1 份玉米和 1 份小麦样品进行加标回收率及精密度测定。称取玉米和小麦样品各 16 份 2.00 g, 其中 7 份平行样为精密度的测定, 其余 9 份样品分为三组, 3 份一组分别加入低、中、高三种不同浓度标准储备液, 做加标回收试验, 按照上述方法进行消解, 将消解液定容至 10.00 mL, 用 ICP-AES 测定铬含量, 计算加标回收率及精密度, 测得铬元素的回收率为 90.8%~93.7%, 相对标准偏差为 1.05%~2.42%。

1.4 统计分析方法

数据录入与整理采用 Excel 数据库, SPSS 17.0 软件进行统计分析, 制革工业园区周围与对照区种植粮食铬含量差别比较用秩和检验 (数据不服从正态分

布), 铬超标率比较采用 Fisher 精确概率法, 检验水准 $\alpha=0.05$ 。

2 结果

2.1 制革工业园区与对照区周围农田所产粮食的铬含量情况

制革工业园区周围农田种植粮食中铬含量相对较高, 是对照区的 4.11 倍; 秩和检验显示, 制革工业园区与对照区粮食中铬含量差异有统计学意义 ($z=-4.089, P<0.05$)。工业园区周围农田种植粮食中铬超标率为 16.66%, 而对照区粮食铬含量均在国家标准范围内; Fisher 精确检验显示, 工业园区与对照区粮食铬超标率差异有统计学意义 ($P<0.05$) (表 1)。

表 1 制革工业园区周围与对照区种植粮食中铬含量及超标率
Table 1 The levels and unqualified rates of chromium in crops grown around the leather industrial parks and in the control area

区域 Area	样品数 (份) <i>n</i>	中位数 (mg/kg) Median	四分位数间距 Quartile range	范围 (mg/kg) Range	超标率 (%) (份) Unqualified rate
工业园区 Industrial parks	36	0.74*	0.35	0.10~5.66	16.66 (6)*
对照区 Control area	22	0.18	0.17	0.04~0.58	0.00 (0)

[注]*: 与对照区比较 (Compared with the control area), $P<0.05$ 。

2.2 制革工业园区周围不同种类粮食中铬的污染情况

有 2 份小麦铬污染指数大于 1, 分别为 2.92 和 3.86; 有 4 份玉米铬污染指数大于 1, 分别为 5.66、1.91、1.11 和 1.05。小麦铬污染平均指数略高于玉米, 但均小于 1, 经秩和检验, 小麦与玉米污染指数差异无统计学意义 ($z=-1.28, P>0.05$) (表 2)。

表 2 制革工业园区周围农田所产粮食中铬的单因子污染指数
Table 2 Single factor pollution index of chromium in crops around the leather industrial parks

粮食种类 Food type	样品 (份数) <i>n</i>	单因子污染指数 (Single factor pollution index)		
		中位数 Median	范围 Range	>1 样品 (份数) Count of samples of more than 1
小麦 (Wheat)	17	0.77	0.23~3.86	2
玉米 (Corn)	19	0.72	0.10~5.66	4

2.3 不同制革工业园区周围农田所产粮食中铬的污染情况

不同工业区按照单因子污染指数由大到小顺序为: D 村>C 村、F 村>B 村>A 村>E 村。其中, 位于 A 村和 E 村的工业园区周围农田采集的粮食样品单因子污染指数均小于 1; 位于 B 村、C 村和 F 村的工业园

区均有 1 份粮食污染指数大于 1, 分别为 1.11、1.05 和 1.91; 位于 D 村工业园区周围农田有 3 份粮食样品污染指数均大于 1, 分别为 2.92、2.96 和 5.66(表 3)。

表 3 不同制革工业园区周围农田所产粮食中铬的单因子污染指数

Table 3 Single factor pollution index of chromium in crops collected from various croplands around the leather industrial parks

工业园区位置 Location of industrial parks	样品 (份数) <i>n</i>	单因子污染指数 (Single factor pollution index)		
		中位数 Median	范围 Range	>1 样品 (份数) Count of samples of more than 1
A 村 (Village A)	6	0.28	0.18~0.40	0
B 村 (Village B)	6	0.45	0.21~1.11	1
C 村 (Village C)	6	0.58	0.23~1.05	1
D 村 (Village D)	6	2.29	0.23~5.66	3
E 村 (Village E)	6	0.24	0.10~0.36	0
F 村 (Village F)	6	0.58	0.24~1.91	1
合计 (Total)	36	0.30	0.10~5.66	6

2.4 距制革工业园区不同距离农田所产粮食中铬的污染情况

100 m 处农田所产粮食中铬的单因子污染指数最大, 为 0.81, 有 4 份样品铬的单因子污染指数大于 1; 700 m 处次之, 为 0.68, 有 1 份样品铬的单因子污染指数大于 1; 1000 m 处最小, 为 0.48, 有 1 份样品铬的单因子污染指数大于 1(表 4)。

表 4 距制革工业园区不同距离农田所产粮食中铬的单因子污染指数

Table 4 Single factor pollution index of chromium in crops at various distances from the leather industrial parks

样品采集位置 (米) Location (m)	样品 (份数) <i>n</i>	单因子污染指数 (Single factor pollution index)		
		中位数 Median	范围 Range	>1 样品 (份数) Count of samples of more than 1
100	24	0.81	0.21~5.66	4
700	6	0.68	0.24~2.92	1
1000	6	0.48	0.10~1.05	1
合计 (Total)	36	0.74	0.10~5.66	6

3 讨论

长期低剂量接触六价铬会引起扁平上皮癌、腺癌、肺癌等疾病, 长期接触六价铬的父母还可能对其子代的智力发育带来不良影响^[9-10]。本研究结果显示, 制革工业园区周围农田所产粮食的铬含量及铬超标率明显高于对照区, 表明工业园区周围农田所产粮食已被铬污染。其中, 位于 D 村的工业园区周围农田所产粮食铬污染较重。通过调查, 发现制革工业园区中涉铬企业均为皮革制造企业, 其中位于 D 村的工业园区制

革企业以家庭作坊式为主, 污水未经处理直接排放, 防尘除尘措施还不完善, 可能是导致粮食污染的主要原因。因此, 应当采取措施, 降低工业“三废”对农业环境的影响, 同时应建立、健全环境、食品风险监测体系, 加强环境监管力度, 规范农药使用和管理工作以保障人群健康。粮食中重金属污染主要与土壤、灌溉水灌溉和空气污染状况有关^[11-12]。前期对该工业园区周围土壤和灌溉水铬污染情况的研究结果显示: 土壤铬污染率为 14.29%, 而灌溉水还未受到铬污染, 说明该工业园区周围农田所产种植粮食中铬污染可能与土壤与或大气铬污染有关, 下一步将对大气污染情况进行调查。

· 作者声明本文无实际或潜在的利益冲突。

参考文献:

- [1] 路子显. 粮食重金属污染对粮食安全、人体健康的影响[J]. 粮食科技与经济, 2011, 36(4): 14-17.
- [2] 朱智伟. 农产品重金属污染与安全性[J]. 北京工商大学学报: 自然科学版, 2012, 30(5): 16-25.
- [3] 崔旭, 葛元英, 张小红. 晋中市部分蔬菜中重金属含量及其健康风险[J]. 中国农学通报, 2009, 25(21): 335-338.
- [4] 王晓波, 陈海珍, 刘冬英, 等. 广州市蔬菜重金属污染状况及健康风险评估[J]. 中国公共卫生, 2011, 27(5): 549-551.
- [5] 赵金璇, 李玉锋, 梁佳, 等. 贵阳和万山地区部分蔬菜中的重金属含量及其健康风险[J]. 生态毒理学报, 2009, 4(3): 392-398.
- [6] 吴兰香. 某化工厂铬污染对工人和居民的健康影响[J]. 公共卫生与预防医学, 2010, 21(4): 106-107.
- [7] 中华人民共和国卫生部, 中国国家标准化管理委员会. GB 2762—2005 食品中污染物限量[S]. 北京: 中国标准出版社, 2005.
- [8] 张从. 环境评价教程[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 2002: 141-149.
- [9] IARC. IARC monographs on the evaluation of carcinogenic risk to humans: chromium, nickel and welding[M]. Lyon: Intern Agency Res Cancer, 1990.
- [10] WHO. Chromium[R]. Geneva: WHO Environmental Health Criteria Series, 1988.
- [11] 秦俊法, 李增禧. 镉的人体健康效应[J]. 广东微量元素科学, 2004, 11(6): 1-10.
- [12] 李晨旭, 甘振威, 韩鸿雁, 等. 城市道路边蔬菜中砷汞铅含量检测[J]. 中国公共卫生, 2006, 22(3): 359.

(收稿日期: 2013-01-31)

(英文编审: 金克峙; 编辑: 洪琪; 校对: 王晓宇)