

广东省清远市某电子垃圾拆解区农产品和饮用水中镍的非致癌健康风险评估

欧阳吉平 宋世明 高川子 桂铭蔚 章涛

中山大学环境科学与工程学院, 广州 510275

通信作者: 章涛, Email: zhangt47@mail.sysu.edu.cn, 电话: 020-84113454

【摘要】 对广东省清远市电子垃圾拆解区的蔬菜、大米、鸡蛋和饮用水样品中镍进行测定, 评估其非致癌健康风险, 计算各样品的每日摄入量(DI)及危险系数(HQ)。该电子垃圾拆解区, 大米和鸡蛋镍的含量分别为(0.46±0.24)、(0.16±0.13) μg/g, 均高于对照区 [大米和鸡蛋镍的含量分别为(0.17±0.03)、(0.02±0.02) μg/g] (*P*值均<0.05)。大米、蔬菜、鸡蛋和饮用水的DI值分别为(3.61~5.86)、(1.75~2.99)、(0.11~0.24)和(0.08~0.12) μg·kg⁻¹·day⁻¹, HQ值分别为0.180~0.290、0.090~0.150、0.005~0.010、0.005~0.006。大米、蔬菜、鸡蛋和饮用水的HQ值均<1, 为可接受水平, 但考虑到重金属联合暴露的可能性, 电子垃圾拆解区镍的非致癌健康风险仍需引起足够关注。

【关键词】 镍; 电子垃圾; 危险性评估; 农产品; 饮用水

基金项目: 国家自然科学基金(21677184, 41303094)

DOI:10.3760/cma.j.issn.0253-9624.2019.04.014

Non-carcinogenic health risk assessment of nickel in agricultural products and drinking water in an e-waste dismantling area of Qingyuan City, Guangdong Province

Ouyang Jiping, Song Shiming, Gao Chuanzi, Gui Mingwei, Zhang Tao

School of Environmental Science and Engineering, Sun Yat-Sen University, Guangzhou 510275, China

Corresponding author: Zhang Tao, Email: zhangt47@mail.sysu.edu.cn, Tel: 0086-20-84113454

【Abstract】 Vegetables, rice, eggs and drinking water samples were collected from e-waste dismantling area of Qingyuan City, Guangdong Province. Nickel (Ni) was analyzed in each sample, and the non-carcinogenic health [the daily intake (DI) and hazard quotient (HQ)] of each sample was evaluated. In this e-waste dismantling area, the contents of Ni in rice and eggs were (0.46±0.24) and (0.16±0.13) μg/g, which were higher than those in the control area [the contents of Ni in rice and eggs were (0.17±0.03) and (0.02±0.02) μg/g, respectively] (both *P* values<0.05). The DI values of rice, vegetable, eggs, and drinking water were (3.61~5.86), (1.75~2.99), (0.11~0.24), and (0.08~0.12) μg·kg⁻¹·day⁻¹, respectively. The HQ values were 0.180~0.290, 0.090~0.150, 0.005~0.010, 0.005~0.006, respectively. Although the HQ values of rice, vegetable, eggs, and drinking water were all lower than 1, which was an acceptable level. However, considering the possibility of combined exposure of heavy metals, the non-carcinogenic health risks of Ni in the e-waste dismantling area should still be concerned.

【Key words】 Nickel; Electronic waste; Risk assessment; Agricultural products; Drinking water

Fund program: National Natural Science Foundation of China (21677184, 41303094)

DOI:10.3760/cma.j.issn.0253-9624.2019.04.014

中国自 20 世纪 70 年代从发达国家进口大量的电子垃圾, 同时也产生大量的电子垃圾。目前, 中国已成为仅次于美国的第二大电子垃圾生产国, 每年在中国拆解电子垃圾量占全球总量的 70% 以上^[1-3]。电子垃圾在拆解过程(手动拆卸、焙烧、强酸浸出和露天燃烧)中产生大量的有毒重金属, 并释放至空气、土壤和水环境中^[4-7]。有研究发现, 镍在电子垃圾拆解区的周边环境广泛存在, 且呈现环境高暴

露的态势^[8-12]。电子垃圾拆解车间、道路和家庭室内灰尘中的镍的浓度水平是非电子垃圾拆解区 10 倍左右^[9-12]; 种植的水稻和蔬菜中的镍的含量同样显著高于对照区^[7-8, 13]。环境中的镍可经过食物链富集进入农产品^[4, 8, 14], 最终可能进入人体^[15-17]。人体内镍负荷水平增加可导致急性和慢性毒性, 甚至造成肾脏和骨骼的损伤以及癌症风险的增加^[18]。

本研究以中国华南地区的电子垃圾拆解区和自然保护

区周边农村为研究场所,对蔬菜、大米、鸡蛋和饮用水中的镍含量进行检测,评估其对人体的非致癌健康风险。

一、材料与方法

(一)样品

2014年,分别选择广东省清远市电子垃圾拆解区和距离电子垃圾拆解区80 km的自然保护区周边为研究区和对照区,采用方便抽样方法,采集蔬菜、大米、鸡蛋和饮用水样品,共153份。其中蔬菜样品50份(研究区46份,对照区4份);鸡蛋样品38份(研究区28份,对照区10份);大米样品37份(研究区32份,对照区5份);饮用水样品28份(研究区25份,对照区3份)。所有蔬菜样品均为当地居民种植,饮用水样品为当地的自来水或井水,根据参考文献[19]进行采集,采集后于-20℃冰箱中贮存。

(二)方法

1. 检测方法:(1)样品前处理:分别称取蔬菜、大米、鸡蛋样品0.5、2.0、1.0 g于100 ml锥形瓶中,加入10 ml硝酸-高氯酸混合物(硝酸:高氯酸=4:1,分析纯,购自成都科龙化学试剂公司),于室温下消化12 h,于180℃下蒸干至2 ml,再用25 ml硝酸溶液进行稀释;量取饮用水样品100 ml于250 ml锥形瓶中,加入10 ml浓硝酸,于80℃下消化至透明,经过滤后用超纯水复溶至25 ml。(2)样品测定:采用原子吸收分光光度法测定样品中的镍元素,原子吸收分光光度计Z500购自日本Hitachi公司。

2. 非致癌健康风险评估:根据参考文献[19],计算镍的每日摄入量(daily intake, DI)和危害系数(hazard quotient, HQ)值: $DI=DC \times C/BW$,式中DC为食物的每日消耗量(g/d),C为镍的浓度($\mu\text{g/g}$),BW为体重(kg); $HQ=DI/RfD$,式中DI为每日摄入量($\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{day}^{-1}$),RfD为经口摄入参考剂量,取值为 $0.02 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{day}^{-1}$ [20]。不同年龄组人群的蔬菜、大米和鸡蛋消费量及体重参见《第四次中国总膳食研究》[21];饮用水消费量参见美国环保署数据[22],详见表1。当HQ<1时,表明镍的污染在可接受水平;HQ>1时,表明镍的污染超过可接受水平[19]。

表1 不同年龄人群体重、农产品和饮用水消耗情况

年龄(岁)	体重(kg)	大米(g/d)	鸡蛋(g/d)	蔬菜(g/d)	饮用水(L/d)
2~7	17.9	228	26.5	185	0.46
8~19	43.2	432	31.7	302	0.79
≥20	58.9	462	39.0	356	1.35

注:不同年龄组人群蔬菜、大米和鸡蛋消费量及体重见《第四次中国总膳食研究》[21];饮用水消费量见美国环保署数据[22]

(三)质量控制

每10个和20个样品分别插入仪器空白和程序空白样品进行质控。蔬菜和鸡蛋中镍的回收率分别为103%和95%,相对标准偏差均<8%;饮用水和鸡蛋中镍的平均回收率分别为98%和93%,相对标准偏差小于10%。蔬菜、大米、鸡蛋和饮用水中镍的最低检出浓度分别为0.01、0.1、0.01 $\mu\text{g/g}$ 和0.001 $\mu\text{g/L}$ 。

(四)统计学分析

采用SPSS 19.0软件对数据进行分析。蔬菜、大米、鸡蛋和饮用水中镍的浓度不符合正态分布,但为了与国内外该领域其他研究相比较,均采用 $\bar{x} \pm s$ 表示。采用曼-惠特尼U检验比较电子垃圾拆解区和对照区蔬菜、大米、鸡蛋和饮用水中镍浓度差异。以 $P<0.05$ 表示差异具有统计学意义。

二、结果

(一)农产品和饮用水中镍的含量

电子垃圾拆解区大米和鸡蛋镍的含量分别为 (0.46 ± 0.24) 、 $(0.16 \pm 0.13) \mu\text{g/g}$,均高于对照区[大米和鸡蛋镍的含量分别为 (0.17 ± 0.03) 、 $(0.02 \pm 0.02) \mu\text{g/g}$](P 值均<0.05)。详见表2。

表2 清远电子垃圾拆解区和对照区的蔬菜、大米、鸡蛋和饮用水中镍含量比较($\bar{x} \pm s$)

研究地区	蔬菜($\mu\text{g/g}$)	大米($\mu\text{g/g}$)	鸡蛋($\mu\text{g/g}$)	饮用水($\mu\text{g/L}$)
电子垃圾拆解区	0.29 ± 0.25	0.46 ± 0.24	0.16 ± 0.13	4.59 ± 2.01
对照区	0.20 ± 0.05	0.17 ± 0.03	0.02 ± 0.02	1.46 ± 0.74
U值	79	19	4	19
P值	0.640	0.007	<0.001	0.169

(二)电子垃圾拆解区农产品和饮用水中镍的非致癌健康风险评估

大米、蔬菜、鸡蛋和饮用水的DI值分别为 $(3.61 \sim 5.86)$ 、 $(1.75 \sim 2.99)$ 、 $(0.11 \sim 0.24)$ 和 $(0.08 \sim 0.12) \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{day}^{-1}$ 。大米和蔬菜的HQ值分别为 $(0.18 \sim 0.29)$ 、 $(0.09 \sim 0.15)$,鸡蛋和饮用水的HQ值均<0.01,详见表3。

表3 清远电子垃圾拆解区不同年龄组人群消费蔬菜、大米、鸡蛋和饮用水的DI及HQ值

年龄(岁)	蔬菜		大米		鸡蛋		饮用水	
	DI值	HQ值	DI值	HQ值	DI值	HQ值	DI值	HQ值
2~7	2.99	0.150	5.86	0.290	0.24	0.010	0.12	0.006
8~19	2.03	0.100	4.60	0.230	0.12	0.006	0.08	0.004
≥20	1.75	0.090	3.61	0.180	0.11	0.005	0.11	0.005

注:DI:每日摄入量;HQ:危害系数

三、讨论

本研究结果显示,清远电子垃圾拆解区大米中镍的含量为 $(0.46 \pm 0.24) \mu\text{g/g}$,小于Fu等[23]的研究结果 $(0.68 \mu\text{g/g})$,这可能与样品采集地的土壤和环境中的镍的含量有关。水稻是本研究地区的主要农作物,大米为当地居民的主食。电子垃圾拆解可引起大米中镍的高富集,当地居民摄入含镍大米与人类健康风险应引起一定的关注。Zheng等[7]分析了中国华南地区电子垃圾拆解区蔬菜中镍的含量,结果 $(0.29 \mu\text{g/g})$ 与本研究结果 $(0.22 \mu\text{g/g})$ 相似。目前,研究电子垃圾拆解区鸡蛋中重金属含量的研究较少,Tang等[24]研究表明,在浙江台州电子垃圾拆解区鸡蛋中检出了低浓度的镉 $(0.01 \sim 0.04 \mu\text{g/g})$ 和铅 $(0.11 \sim 0.82 \mu\text{g/g})$ 。本研究中鸡蛋

镍含量为 $(0.16\pm 0.13)\mu\text{g/g}$,高于对照区的鸡蛋镍含量 $(0.02\pm 0.02)\mu\text{g/g}$ 。饮用水镍的含量 $(4.59\pm 2.01)\mu\text{g/L}$ 高于Zheng等^[7]的研究结果 $(0.35\mu\text{g/L})$ 。

本研究地区大米、蔬菜镍的DI值为 $(3.61\sim 5.86)$ 、 $(1.75\sim 2.99)\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{day}^{-1}$,与Zheng等^[7]的研究结果相似[大米、蔬菜镍的DI值分别为 $(3.6\sim 4.8)$ 、 $(1.6\sim 2.2)\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{day}^{-1}$]。比较不同年龄组的DI值发现,2~7岁年龄组的DI值较大,应当着重关注该年龄组人群的健康风险。大米、蔬菜、鸡蛋和饮用水的HQ值均 <1 ,均为可接受水平,但考虑到重金属联合暴露的可能性,电子垃圾拆解区镍的非致癌健康风险仍需引起足够关注。

利益冲突 所有作者均声明无利益冲突

参 考 文 献

- [1] Zeng X, Duan H, Wang F, et al. Examining environmental management of e-waste: China's experience and lessons[J]. *Renew Sust Energ Rev*, 2017,72: 1076-1082. DOI: 10.1016/j.rser.2016.10.015.
- [2] Zhang K, Schnoor JL, Zeng EY. E-waste recycling: where does it go from here? [J]. *Environ Sci Technol*, 2012, 46(20): 10861-10867. DOI: 10.1021/es303166s.
- [3] 傅建捷, 王亚韡, 周麟佳, 等. 我国典型 e-waste 拆解地持久性有毒化学污染物污染现状[J]. *化学进展*, 2011, 23(8): 1755-1768.
- [4] Luo C, Liu C, Wang Y, et al. Heavy metal contamination in soils and vegetables near an e-waste processing site, South China[J]. *J Hazard Mater*, 2011, 186(1): 481-490. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2010.11.024.
- [5] Liu M, Huang B, Bi X, et al. Heavy metals and organic compounds contamination in soil from an e-waste region in South China[J]. *Environ Sci Process Impacts*, 2013, 15(5): 919-929. DOI: 10.1039/c3em00043e.
- [6] Wu Q, Leung JY, Geng X, et al. Heavy metal contamination of soil and water in the vicinity of an abandoned e-waste recycling site: implications for dissemination of heavy metals [J]. *Sci Total Environ*, 2015,506-507: 217-225. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2014.10.121.
- [7] Zheng J, Chen KH, Yan X, et al. Heavy metals in food, house dust, and water from an e-waste recycling area in South China and the potential risk to human health[J]. *Ecotoxicol Environ Saf*, 2013,96:205-212. DOI: 10.1016/j.ecoenv.2013.06.017.
- [8] 尹伊梦, 赵委托, 黄庭, 等. 电子垃圾拆解区土壤-水稻系统重金属分布特征及健康风险评价[J]. *环境科学*, 2018,39(2): 916-926. DOI: 10.13227/j.hjcx.201704122.
- [9] Leung AO, Duzgoren-Aydin NS, Cheung KC, et al. Heavy metals concentrations of surface dust from e-waste recycling and its human health implications in southeast China[J]. *Environ Sci Technol*, 2008,42(7):2674-2680.
- [10] Zhu Z, Han Z, Bi X, et al. The relationship between magnetic parameters and heavy metal contents of indoor dust in e-waste recycling impacted area, Southeast China[J]. *Sci Total Environ*, 2012, 433: 302-308. DOI: 10.1016 / j. scitotenv. 2012.06.067.
- [11] 魏巧珍, 李盛, 贾清, 等. 兰州市大气PM_{2.5}中重金属的污染特征及健康风险评价[J]. *中华预防医学杂志*, 2018,52(6): 601-607. DOI:10.3760/cma.j.issn.0253-9624.2018.06.008.
- [12] Xu F, Liu Y, Wang J, et al. Characterization of heavy metals and brominated flame retardants in the indoor and outdoor dust of e-waste workshops: implication for on-site human exposure[J]. *Environ Sci Pollut Res Int*, 2015, 22(7): 5469-5480. DOI: 10.1007/s11356-014-3773-z.
- [13] 张金莲, 丁疆峰, 卢桂宁, 等. 广东清远电子垃圾拆解区农田土壤重金属污染评价[J]. *环境科学*, 2015, 36(7): 2633-2640. DOI: 10.13227/j.hjcx.2015.07.041.
- [14] Fu J, Zhang A, Wang T, et al. Influence of e-waste dismantling and its regulations: temporal trend, spatial distribution of heavy metals in rice grains, and its potential health risk[J]. *Environ Sci Technol*, 2013,47(13):7437-7445. DOI: 10.1021/es304903b.
- [15] Guo Y, Huo X, Li Y, et al. Monitoring of lead, cadmium, chromium and nickel in placenta from an e-waste recycling town in China[J]. *Sci Total Environ*, 2010,408(16):3113-3117. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2010.04.018.
- [16] Zheng J, Luo XJ, Yuan JG, et al. Heavy metals in hair of residents in an e-waste recycling area, south China: contents and assessment of bodily state[J]. *Arch Environ Contam Toxicol*, 2011, 61(4): 696-703. DOI: 10.1007 / s00244-011-9650-6.
- [17] Julander A, Lundgren L, Skare L, et al. Formal recycling of e-waste leads to increased exposure to toxic metals: an occupational exposure study from Sweden[J]. *Environ Int*, 2014,73:243-251. DOI: 10.1016/j.envint.2014.07.006.
- [18] Jomova K, Valko M. Advances in metal-induced oxidative stress and human disease[J]. *Toxicology*, 2011,283(2-3):65-87. DOI: 10.1016/j.tox.2011.03.001.
- [19] Zhang T, Ruan J, Zhang B, et al. Heavy metals in human urine, foods and drinking water from an e-waste dismantling area: Identification of exposure sources and metal-induced health risk[J]. *Ecotoxicol Environ Saf*, 2019, 169: 707-713. DOI: 10.1016/j.ecoenv.2018.10.039.
- [20] USEPA. Regional preliminary remediation goals user's guide. [EB/OL]. [2018-10-21]. http://www.epa.gov/reg3hwmd/risk/human/rb-concentration_table/usersguide.htm.
- [21] 吴永宁, 李筱薇. 第四次中国总膳食研究[M]. 北京: 化学工业出版社, 2015.
- [22] USEPA. Exposure factors handbook: 2011 edition[EB/OL]. [2018-10-22]. <http://efpub.epa.gov/ncea/cfm/recorddisplay.cfm?deid=236252>.
- [23] Fu J, Zhou Q, Liu J, et al. High levels of heavy metals in rice (*Oryza sativa* L.) from a typical E-waste recycling area in southeast China and its potential risk to human health[J]. *Chemosphere*, 2008, 71(7): 1269-1275. DOI: 10.1016 / j. chemosphere.2007.11.065.
- [24] Tang W, Cheng J, Zhao W, et al. Mercury levels and estimated total daily intakes for children and adults from an electronic waste recycling area in Taizhou, China: Key role of rice and fish consumption[J]. *J Environ Sci (China)*, 2015,34:107-115. DOI: 10.1016/j.jes.2015.01.029.

(收稿日期:2018-10-28)

(本文编辑:张振伟)