

DOI: 10.13671/j.hjkxxb.2017.0440

吴江平, 陈小云, 韩义君, 等. 2018. 电子垃圾拆解地稻田土壤和稻米中重金属污染评估 [J]. 环境科学学报, 38(4): 1628-1634

Wu J P, Chen X Y, Han Y J, et al. 2018. Assessment of heavy metal pollution in paddy soils and rice grains from an e-waste recycling area in South China [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 38(4): 1628-1634

电子垃圾拆解地稻田土壤和稻米中重金属污染评估

吴江平^{1,2}, 陈小云², 韩义君², 余雅哲³, 罗孝俊³, 周守标^{1,2}, 麦碧娴^{3,*}

1. 安徽省水土污染治理与修复工程实验室, 芜湖 241003

2. 安徽师范大学环境科学与工程学院, 芜湖 241003

3. 中国科学院广州地球化学研究所有机地球化学国家重点实验室, 广州 510640

收稿日期: 2017-08-24

修回日期: 2017-11-07

录用日期: 2017-11-09

摘要: As、Cd、Cu、Pb 等重金属是废旧电子电器产品(电子垃圾)拆解过程释放的一类重要的有害化学物质。大米是电子垃圾拆解地居民主要的食物,大米中的重金属含量直接关系到当地居民的食品安全和健康风险。本研究测定了广东省清远市电子垃圾拆解地 4 个拆解点稻田土壤和稻米中 As、Cd、Cu 和 Pb 的含量水平,并评估了土壤中重金属的生态风险和当地居民食用大米中的重金属的健康风险。电子垃圾拆解地稻田土壤中 As、Cd、Cu 和 Pb 的平均含量分别为 8.9~9.4、0.73~1.94、75~195 和 54~87 mg·kg⁻¹,稻米中 As、Cd、Cu 和 Pb 的平均含量分别为 0.11~0.17、0.11~0.66、7.54~21.6 和 0.27~0.42 mg·kg⁻¹(以稻米干重计)。电子垃圾拆解地土壤和稻米中 Cd、Cu 和 Pb 的含量是对照区的 2~15 倍,但 As 的含量与对照区无显著性差异。土壤中重金属的生态风险评估结果显示,电子垃圾拆解地稻田土壤中的 Cd 具有极强生态风险。当地居民膳食暴露风险评估结果提示,电子垃圾拆解地当地居民大米中的 Cd 和 Cu 可能存在较高健康风险,且 Cd 具有较高的致癌风险。

关键词: 重金属; 大米; 稻田土壤; 电子垃圾; 膳食暴露; 健康风险

文章编号: 0253-2468(2018)04-1628-07

中图分类号: X53

文献标识码: A

Assessment of heavy metal pollution in paddy soils and rice grains from an e-waste recycling area in South China

WU Jiangping^{1,2}, CHEN Xiaoyun¹, HAN Yijun¹, SHE Yazhe³, LUO Xiaojun³, ZHOU Shoubiao^{1,2}, MAI Bixian^{3,*}

1. Anhui Provincial Engineering Laboratory of Water and Soil Pollution Control and Remediation, Wuhu 241003

2. College of Environmental Science and Engineering, Anhui Normal University, Wuhu 241003

3. State Key Laboratory of Organic Geochemistry, Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640

Received 24 August 2017;

received in revised form 7 November 2017;

accepted 9 November 2017

Abstract: Heavy metals such as As, Cd, Cu and Pb are an important class of hazardous chemicals that can be released from electronic waste (e-waste) recycling. Rice is the main crop and staple food in the e-waste recycling sites, and heavy metal contents in rice is closely related to the food safety and human health risks for the local residents. In this study, the concentrations of As, Cd, Cu and Pb and its potential ecological and health risks were investigated in the paddy soil and rice grain samples collected from 4 sites of an e-waste recycling area located in Qingyuan City, Guangdong Province, China. Mean levels of As, Cd, Cu and Pb ranged 8.9~9.4, 0.73~1.94, 75~195 and 54~87 mg·kg⁻¹, respectively, in the paddy soils from the e-waste sites, and 0.11~0.17, 0.11~0.66, 7.54~21.6 and 0.27~0.42 ng·g⁻¹ dry weight in rice grains, respectively. The concentrations of Cd, Cu and Pb in the paddy soils and rice grains from the e-waste recycling sites were 2~15 folds higher than those examined in the reference site; while the levels of As were not significantly different between the e-waste recycling sites and the reference site. Ecological risks assessment for heavy metals in the paddy soils from e-waste sites suggested a very high risk of Cd. Risk assessment for local resident of e-waste recycling sites indicated that the elevated levels of Cd and Cu in local rice might cause serious health effects through the ingestion of contaminated rice, and Cd might cause a relative high risk of cancer.

Keywords: heavy metal; rice; paddy soil; electronic waste; dietary exposure; health risk

基金项目: 国家自然科学基金项目(No.41373105); 安徽师范大学博士科研启动项目(No.2017XJJ39)

Supported by the National Natural Science Foundation of China (No.41373105) and the Scientific Research Foundation for Ph.D. of Anhui Normal University (No. 2017XJJ39)

作者简介: 吴江平(1976—), 男, E-mail: jpwu@ahnu.edu.cn; * 责任作者 E-mail: nancymai@gig.ac.cn

Biography: WU Jiangping(1976—), male, E-mail: jpwu@ahnu.edu.cn; * Corresponding author E-mail: nancymai@gig.ac.cn

1 引言(Introduction)

随着全球电子技术的发展及居民生活水平的提高, 电器电子产品的更新换代速度不断加快, 废弃的电器电子产品(电子垃圾) 已成为全球增长速度最快的固体废弃物(Ogunseitan *et al.*, 2009). 电子垃圾中含有具有回收价值的基础工业材料和贵金属. 随着全球电子垃圾的大量增加, 20 世纪 80 年代开始, 电子垃圾拆解业在发展中国家个别地区兴起并形成集散地. 然而, 电子垃圾中也含有大量持久性有毒有害污染物, 电子垃圾不规范拆解活动导致的区域环境污染及健康风险已引起了高度关注(彭平安等, 2009; Zeng *et al.*, 2016).

As、Cd、Cu、Pb 等重金属是电子垃圾拆解过程中释放的一类重要的有害化学物质(Fu *et al.*, 2013). 研究发现, 电子垃圾拆解地环境介质(土壤、大气、灰尘和沉积物) 中重金属含量很高(Song *et al.*, 2014; Awasthi *et al.*, 2016; Akortia *et al.*, 2017). 这些重金属可以通过皮肤接触和呼吸等途径进入人体. 此外, 这些污染物可以在农作物中累积, 从而通过膳食摄入途径进入人体. 研究证实, 电子垃圾拆解地居民体内重金属含量很高(Huo *et al.*, 2007; 张裕曾等, 2007). 大米是电子垃圾拆解地居民主要的食物, 电子垃圾拆解地土壤和大米中的重金属含量直接关系到当地居民的食品安全和健康风险.

尽管较多研究报道了电子垃圾拆解地重金属污染, 但电子垃圾拆解地土壤和大米中重金属的含量及其潜在健康风险研究较少(Fu *et al.*, 2008, 2013; Zeng *et al.*, 2013). 此外, 不同电器电子产品中含有的重金属不同(傅建捷等, 2011), 不同类型的电子垃圾拆解可能影响大米中重金属的组成. 然而, 这一推论尚需证实. 本研究测定了广东省清远市电子垃圾拆解地 4 个不同类型电子垃圾拆解点稻田土壤和稻米中 As、Cd、Cu 和 Pb 的含量水平, 并评估了土壤重金属污染的生态风险和当地居民食用大米中的重金属潜在的健康风险, 以期对电子垃圾拆解地居民膳食中重金属污染防控和环境风险管理提供科学依据.

2 材料与方法(Materials and methods)

2.1 采样点概述

稻田土壤和稻米样品采集于广东省清远市龙

塘镇和石角镇. 龙塘镇和石角镇电子垃圾拆解地是我国三大电子垃圾拆解地之一, 该地区从 20 世纪 90 年代开始从事电子垃圾拆解活动, 其所拆卸的电子垃圾包括废旧电路板、电视机、电缆线、电脑、变压器以及通讯设备等. 电子垃圾采用十分原始和粗犷的方式进行拆解、剥离, 利用融解塑料或焚烧电缆的方式回收铜, 用强酸和腐蚀性的溶剂溶解并回收贵金属(Wu *et al.*, 2008). 与此同时, 该地区传统的农作物种植和生产活动依然进行.

本研究根据所拆解电子垃圾的类型选择了 4 个采样点(样点 A、B、C 和 D, 图 1), 各采样点回收的主要电子垃圾类型见表 1. 此外, 在离电子垃圾拆解地东北约 20 km 处的稻田(样点 R, 该采样点附近没有电子垃圾拆解活动) 采集了稻米和土壤样品, 作为对照样.



图 1 电子垃圾拆解地 4 个样点(A、B、C 和 D) 和对照点(R) 采样示意图

Fig.1 Map of sampling sites(Sites A, B, C and D are located at the e-waste recycling area. Site R serves as a reference site)

表 1 电子垃圾拆解区各采样点拆解的电子垃圾类型

Table 1 The e-waste recycled at each sampling site investigated in the present study

采样点	电子垃圾拆解类型
A	电路板、汽车零部件和变压器等
B	电子元件和电路板等
C	电视机、显示器和电缆线等
D	空调、冰箱等

2.2 样品采集

稻谷和土壤样品采集于 2012 年 10 月. 在各采样点选择离电子垃圾拆解作坊较近的稻田(样点 A、

B、C 和 D 选择的稻田数分别为 15、12、10 和 9 块), 采集稻谷和稻田表层土壤样品. 稻谷和土壤的采样方法为: 在每块稻田采集 12 个稻谷样品(稻田周边 8 个 稻田中间 4 个, 每个样品约 50 g); 在稻谷采集处同时采集表层土壤样品(每个样品约 200 g). 每块稻田采集的 12 个稻谷样品或土壤样品均匀混合, 用四分法取 150 g 稻谷或 600 g 土壤作为一个样本, 置聚四氟乙烯样品袋内运回实验室进一步处理.

2.3 样品前处理及仪器分析

土壤样品在室内通风晾干, 去除水稻残枝和石块等杂物, 分别过 20、60 和 100 目尼龙筛后备用. 稻谷分别用自来水和蒸馏水洗净后晒干, 用实验室用砵谷机脱壳. 脱壳后的大米经冷冻干燥($-20\text{ }^{\circ}\text{C}$, 48 h) 后用粉碎机磨成粉末, 置干燥器内保存.

大米和土壤中 As、Cd、Cu 和 Pb 的含量测定参照文献(Fu *et al.*, 2008). 称取约 0.2 g 土壤样品或米粉样品于消解罐内, 加入 2 mL 浓硝酸, 在温控消解仪上预消解 4 h. 再加入 1 mL 30% 过氧化氢, 置 Milestone Ethos1 微波消解仪(意大利 Milestone 公司) 消解, 消解升温程序为: 5 min 内升温至 $120\text{ }^{\circ}\text{C}$, 保持 1 min; 3 min 内升温至 $150\text{ }^{\circ}\text{C}$, 保持 5 min; 4 min 内升温至 $180\text{ }^{\circ}\text{C}$, 保持 10 min; 6 min 内升温至 $210\text{ }^{\circ}\text{C}$, 保持 30 min. 消解完成后, 于 $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ 赶酸约 4 h, 冷却至室温, 转移消化液并用超纯水定容至 50 mL. 消化液中重金属含量用电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS, Agilent 7900) 测定, 仪器工作参数设定参照文献(Fu *et al.*, 2008).

2.4 质量保证与质量控制(QA/QC)

QA/QC 体系主要包括程序空白、样品重复样测定和有证标准物质(土壤标准物质, GBW07408; 大米粉成分分析标准物质, GBW08502) 测定. 程序空白中检出少量目标化合物, 但其含量远低于检测样品中该化合物的 1%. 样品重复样($n=3$) 中目标化合物含量相对标准偏差(RSD) 均小于 10%. 标准物质中 As、Cd、Cu 和 Pb 的回收率为 86%~96%.

2.5 土壤 pH 测定

土壤 pH 采用 1:2.5 (W:V) 水土比提取 玻璃电极法测定.

2.6 土壤中重金属的生态风险评估

稻田土壤中重金属的生态风险采用 Håkanson 潜在生态风险指数(RI) 法进行评价(Håkanson, 1980). RI 按式(1)、(2) 和(3) 计算

$$C_r^i = C_i / C_n^i \quad (1)$$

$$E_r^i = T_r^i \times C_r^i \quad (2)$$

$$RI = E_r^{As} + E_r^{Cd} + E_r^{Cu} + E_r^{Pb} \quad (3)$$

式中 C_r^i 为单个重金属的污染参数, C_i 和 C_n^i 分别为土壤中重金属含量的实测值和该重金属的土壤含量背景值, T_r^i 为某重金属的毒性响应系数, E_r^i 和 RI 分别为单一金属的潜在生态风险指数和四种重金属的潜在生态风险指数. C_n^{As} 、 C_n^{Cd} 、 C_n^{Cu} 和 C_n^{Pb} 取广东省土壤环境背景值, 分别为 10.5、0.034、14.38 和 $34.38\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ (许炼峰等, 1996), T_r^{As} 、 T_r^{Cd} 、 T_r^{Cu} 和 T_r^{Pb} 分别取值 10、30、5 和 5(Håkanson, 1980).

Håkanson 潜在生态风险指数评价法的生态风险分级标准是根据 8 种参评污染物(多氯联苯、Hg、Cd、As、Pb、Cu、Cr 和 Zn) 的毒性响应系数之和提出(表 2). 该评价方法中 E_r 值风险分级的第一级上限值由非污染的污染系数($C=1$) 与参评污染物中最大毒性系数相乘得到, 其他风险级别的上限值分别用上级的分级值乘以 2 得到(Håkanson, 1980). 因此, E_r 值和 RI 的风险分级值与参评污染物的数量和种类有关. 本研究的参评污染物只有 4 种重金属, 因此对 RI 的分级标准做如下调整: 先根据 Håkanson 的第一级分级界限值(150) 除以 8 种污染物的毒性系数总值(133), 得到单位毒性系数的 RI 分级值(1.13); 然后将单位毒性系数的 RI 分级值乘以本研究 4 种重金属的毒性系数总值(50), 取十位整数得到 RI 第一级界限值(60); 其他级别的分值分别用上级的分级值乘以 2 得到(表 2).

表 2 本研究 E_r 和 RI 的分级标准与 Håkanson 分级标准比较
Table 2 The E_r and RI standards for soil ecological risk assessment in the present study comparison with the Håkanson method

E_r		RI		风险级别
Håkanson	本研究	Håkanson	本研究	
<40	<30	<150	<60	轻微风险
40~80	30~60	150~300	60~120	中等风险
80~160	60~120	300~600	120~240	较强风险
160~320	120~240	>600	>240	很强风险
>320	>240	-	-	极强风险

2.7 大米中重金属每日摄入量计算

研究区位于粤北农村, 该地区居民平均每日大米摄入量为 $371.7\text{ g}\cdot\text{d}^{-1}$ (马文军等, 2005). 电子垃圾拆解地居民每日通过食用大米重金属的摄入量(EDI) 按式(4) 计算:

$$EDI = C_x \times 371.7 / bw \quad (4)$$

式中 C_x 为大米中某种重金属的含量 ($\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$), 371.7 是居民平均每日大米摄入量 ($\text{g}\cdot\text{d}^{-1}$), bw 为标准体重, 按亚洲国家成人体重默认值 60 kg 计算。

2.8 大米中重金属的健康风险评估

本研究通过计算重金属的危险系数 (hazard quotient, HQ) 和总危害指数 (hazard index, HI) 评估电子垃圾拆解地居民通过食用大米摄入重金属的健康风险。此外, As、Cd 和 Pb 具有致癌或促癌作用, 本研究还评估了电子垃圾拆解地大米中 As、Cd 和 Pb 的致癌风险。

大米中重金属的 HQ 按式 (5) 计算:

$$HQ = EDI/TDI \quad (5)$$

式中 EDI 和 TDI 分别为某种重金属每日摄入量和每日耐受量。EDI 采用每个样点的平均值。As、Cd、Cu 和 Pb 的 TDI 值分别为 50、1、40 和 $3.6 \mu\text{g}\cdot\text{d}^{-1}\cdot\text{kg}^{-1}$ (UNEP/FAO/WHO, 1992; ATSDR, 2004)。

大米中重金属的 HI 按式 (6) 计算:

$$HI = HQ_{As} + HQ_{Cd} + HQ_{Cu} + HQ_{Pb} \quad (6)$$

式中 HQ_{As} 、 HQ_{Cd} 、 HQ_{Cu} 和 HQ_{Pb} 分别为 As、Cd、Cu 和 Pb 的 HQ 值。

当 HQ 和 HI 值 >1 时, 表明可能具有潜在危害; 当 HQ 和 HI 值 >10 时, 可能具有较高的慢性暴露风险。

大米中 As、Cd 和 Pb 的致癌风险按式 (7) 计算 (Olawoyin *et al.*, 2012):

$$\text{Risk} = EDI \times \text{CSF} \quad (7)$$

式中 EDI 和 CSF 分别为重金属每日摄入量 ($\text{mg}\cdot\text{d}^{-1}\cdot\text{kg}^{-1}$) 和它们的癌症斜率因子。经口暴露 As、Cd 和 Pb 的 CSF 值分别为 1.5、0.38 和 0.0085 (US EPA, 1989; 2000)。

3 结果与讨论 (Results and discussion)

3.1 土壤中重金属含量

电子垃圾拆解地 4 个采样点和对照点稻田土壤中 As、Cd、Cu 和 Pb 的含量见表 3。电子垃圾拆解地稻田土壤中 As 的含量与对照区没有显著性差异, 但 Cd、Cu 和 Pb 的含量显著高于对照区 (表 3)。电子垃圾拆解地土壤中 Cd (几何均值: $1.2 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)、Cu (几何均值: $152 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) 和 Pb (几何均值: $70 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) 的含量分别是对照区土壤中该重金属含量的 7.5、7.2 和 1.6 倍。与广东省土壤中重金属的环境背景值 (Cd、Cu 和 Pb 分别为 0.03、14.4 和 $34.4 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) 相比 (许炼峰等, 1996), 电子垃圾拆解地

稻田土壤中 Cd、Cu 和 Pb 的含量要分别高出 40、10.5 和 2 倍。这些结果表明, 粗犷的电子垃圾拆解活动已造成当地农田土壤 Cd 和 Cu 等重金属的严重污染。国家土壤环境质量标准 (GB15618-1995) 中 Cd、Cu 和 Pb 的 II 级土壤限值 ($\text{pH} < 6.5$) 分别为 0.30、50 和 $250 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。本研究电子垃圾拆解地稻田土壤 pH 范围为 4.1~5.6。对照 II 级土壤中重金属的含量限值, 电子垃圾拆解地土壤中 Pb 的含量没有超标, 但大部分样品中 Cd 和 Cu 超标, 其超标率分别为 97% 和 85%。

表 3 电子垃圾拆解地 4 个样点 (A、B、C 和 D) 和对照点 (R) 稻田土壤中重金属含量

Table 3 Concentrations of heavy metals in the paddy soils from 4 sampling sites (A, B, C and D) of an e-waste recycling area and from a reference site (R)

样点	n	含量范围 /($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)	中值	算术均值 /($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)	几何均值 /($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)	
As	A	15	1.26~21.2 ^a	10.9	11.4	9.4
	B	12	1.65~20.1 ^a	10.2	11.2	9.0
	C	10	1.88~26.4 ^a	11.3	12.4	9.8
	D	9	0.98~24.6 ^a	10.6	10.9	8.9
	R	15	1.89~28.2 ^a	11.2	11.6	9.4
Cd	A	15	0.5~4.2 ^a	1.51	1.75	1.18
	B	12	0.9~8.2 ^{a, b}	2.42	2.66	1.94
	C	10	0.4~4.1 ^{a, b, c, d, e}	0.92	0.98	0.89
	D	9	0.1~2.1 ^{a, b, d, e}	0.81	0.92	0.73
	R	15	0.06~0.25 ^{a, b, c, d, e}	0.19	0.26	0.16
Cu	A	15	46~460 ^a	180	198	155
	B	12	42~400 ^a	160	188	149
	C	10	80~380 ^{a, c}	250	280	195
	D	9	30~190 ^{a, b, c, d}	90	102	75
	R	15	20~52 ^{a, b, c, d, e}	36	24	21
Pb	A	15	50~110 ^a	72	78	71
	B	12	69~140 ^{a, b}	89	96	87
	C	10	56~100 ^{b, c}	69	73	66
	D	9	50~89 ^{b, d}	58	65	54
	R	15	38~59 ^{a, b, c, d, e}	48	51	45

注: 含量范围上标字母不同时表示不同采样点之间含量具有显著性差异 (t -test, $p < 0.05$)。

电子垃圾拆解地 4 个采样点之间土壤中重金属含量相比, As 的含量不具有显著性差异 (t -test, $p > 0.5$) (表 3)。然而, 样点 B 土壤中 Cd 的含量和样点 C 土壤中 Cu 的含外量显著高于其他 3 个样点, 而样点 D 土壤中 Cd、Cu 和 Pb 的含量均最低 (表 3)。样点之间土壤中重金属含量的差异性可能与不同样点回收的电子垃圾类型有关。样点 B 主要回收电子元件和电路板。电子元件 (电阻器、红外线发生

器和半导体等)中含有 Cd, Cd 也用作电池材料(镍镉电池)和塑料的固化剂(傅建捷等, 2011). 样点 C 主要拆解电缆线(铜线)可能造成了该样点土壤中较高的 Cu 含量. 样点 D 主要拆解空调和冰箱. 相对于专门拆解电子元件、电路板或电缆线, 拆解空调和冰箱向环境中释放 Cd、Cu 和 Pb 等重金属的量可能较少.

3.2 大米中重金属含量

表 4 列出了电子垃圾拆解地 4 个采样点和对照点大米中 As、Cd、Cu 和 Pb 的含量. 尽管电子垃圾拆解地稻米中 As 的平均含量高于对照区(表 4), 但这种差异不具有统计上的显著性(t -test, $p > 0.3$). 然而, 电子垃圾拆解地稻米中 Cd、Cu 和 Pb 的平均含量显著高于对照区(t -test, $p < 0.005$), 表明电子垃圾拆解地稻米已经受到这些重金属的严重污染. 食品安全国家标准食品中污染物限量(GB2076-2017)中稻米中 Cd 和 Pb 的限量值均为 $0.2 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$. 在电子垃圾拆解地采集的 46 个稻米样本中, Cd 和 Pb 的超标率分别为 71.7% 和 95.6%, 其中样点 A、B 和 C 的稻米中 Pb 的超标率为 100%. 本研究电子垃圾拆解地稻米中 As 的含量与浙江台州电子垃圾拆解地稻米中 As 的含量相近(Fu *et al.*, 2008; 2013; 姚春霞等, 2008), 也属于全球范围内稻米中 As 的正常含量水平($0.08 \sim 0.2 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$) (Zavala *et al.*, 2008). 样点 A (几何均值: $0.37 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)、样点 B (几何均值: $0.66 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$) 和样点 C (几何均值: $0.37 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$) 稻米中 Cd 的含量是浙江台州电子垃圾拆解地稻米中 Cd 含量(几何均值: $0.22 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$) 的 1.5~3 倍(Fu *et al.*, 2013). 本研究样点 A、B、C 稻米中 Cd 的平均含量均超过了日本“疼痛病”发病区稻米中 Cd 的含量水平(几何均值: $0.20 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$) (Nogawa *et al.*, 2004), 但低于我国湖南某矿区大米中 Cd 的含量(Williams *et al.*, 2009). 4 个采样点大米中 Cu 的平均含量高于浙江台州电子垃圾拆解地(算术均值: $4.94 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$) 及其周边地区($3.09 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$) 大米中 Cu 的含量 1~2 倍(Fu *et al.*, 2008; 2013). 本研究电子垃圾拆解地大米中 Pb 的含量略高于浙江台州电子垃圾拆解地大米中 Pb 的含量(算术均值: $0.25 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$) (Fu *et al.*, 2008), 与湖南某矿区稻米中 Pb 的含量相近(Williams *et al.*, 2009), 但高于非电子垃圾拆解地稻米中 Pb 的含量报道值(几何均值: $0.003 \sim 0.023 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$) 1~3 个数量级(Zhang *et al.*,

1998; Shimbo *et al.*, 2001).

与土壤中的重金属含量相似, 电子垃圾拆解地 4 个采样点之间稻米中 As 的含量不具有显著性差异(t -test, $p > 0.5$), 但样点 B 稻米中 Cd 的含量高于其他 3 个样点 2 倍以上, 样点 A 和样点 C 稻米中 Cu 的含量显著高于其他 2 个样点(表 4). 稻米中的重金属主要来源于土壤、灌溉水或大气沉降(Fu *et al.*, 2012). 本研究样点 B 土壤中 Cd 的含量和样点 A、C 土壤中 Cu 的含量也较高, 表明土壤可能是稻米中重金属的主要来源.

表 4 电子垃圾拆解地 4 个样点(A、B、C 和 D) 和对照点(R) 大米中重金属含量

Table 4 Concentrations of heavy metals in rice from 4 sampling sites (A, B, C and D) of an e-waste recycling area and from a reference site (R)

重金属	样点	n	重金属含量/($\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$)			
			含量范围	中值	算术均值	几何均值
As	A	15	0.09~0.28 ^a	0.12	0.14	0.11
	B	12	0.10~0.40 ^a	0.21	0.25	0.17
	C	10	0.08~0.27 ^a	0.12	0.12	0.13
	D	9	0.07~0.21 ^a	0.10	0.11	0.11
	R	15	0.07~0.21 ^a	0.09	0.10	0.09
Cd	A	15	0.10~0.79 ^a	0.36	0.38	0.37
	B	12	0.19~1.19 ^{a, b}	0.65	0.72	0.66
	C	10	0.09~0.77 ^{b, c}	0.32	0.35	0.37
	D	9	0.07~0.29 ^{a, b, c, d}	0.10	0.12	0.11
	R	15	0.03~0.10 ^{a, b, c, d, e}	0.05	0.05	0.05
Cu	A	15	8.98~28.6 ^a	18.9	19.8	16.8
	B	12	4.68~14.6 ^b	10.8	13.6	12.3
	C	10	8.64~39.8 ^{a, b, c}	22.8	24.2	21.6
	D	9	5.21~9.12 ^{a, b, c, d}	7.35	7.96	7.54
	R	15	1.00~3.61 ^{a, b, c, d, e}	2.49	2.69	2.38
Pb	A	15	0.26~0.50 ^a	0.32	0.37	0.31
	B	12	0.30~0.76 ^b	0.49	0.51	0.42
	C	10	0.21~0.70 ^{b, c}	0.32	0.33	0.29
	D	9	0.16~0.32 ^{a, b, c, d}	0.27	0.30	0.27
	R	15	0.09~0.20 ^{a, b, c, d, e}	0.12	0.13	0.11

注: 含量范围上标字母不同时表示不同采样点之间重金属含量具有显著性差异(t -test, $p < 0.05$).

3.3 土壤中重金属的生态风险评价

利用 Hakanson 潜在生态风险指数法计算的电子垃圾拆解地稻田土壤中重金属的 E_r 值见表 5. 电子垃圾拆解地稻田土壤中 As 和 Pb 的 E_r 值均 < 30 , 对照 E_r 的生态风险分级标准(表 2), 土壤中这些重金属只具有轻微生态风险. 然而, 对照 E_r 的生态风险分级标准(表 2), 样点 A、B 和 C 土壤中 Cu 具有

中等或较强生态风险. 电子垃圾拆解地 4 个样点稻田土壤中 Cd 的 E_r 值均 >240 (表 5), 具有极强生态风险.

电子垃圾拆解地 4 个采样点土壤的 RI 值分别为 1110、1780、872 和 686, 是很强生态风险的 RI 分级值 (240) 的 2.9~7.4 倍. 电子垃圾拆解地稻田土壤的生态风险应引起高度重视.

表 5 电子垃圾拆解地稻田土壤中重金属的 E_r 值

Table 5 The E_r value of the paddy soils from e-waste recycling sites, estimated using the Håkanson ecological risk assessment method

样点	As	Cd	Cu	Pb
A	8.95	1040	53.9	10.3
B	8.57	1710	51.8	12.7
C	9.33	785	67.8	9.6
D	8.48	644	26.1	7.9

3.4 大米中重金属的健康风险评估

电子垃圾拆解地和对照点大米中重金属的 HQ 值见图 2. 电子垃圾拆解地 4 个样点大米中 As 和 Pb 的 HQ 值均小于 1, 表明大米中这两种重金属的健康风险较小. 然而, 样点 A (HQ = 2.28)、样点 B (HQ = 4.09) 和样点 C (HQ = 2.28) 大米中 Cd 的 HQ 值均大于 1, 这些样点大米中 Cd 具有健康风险. 电子垃圾拆解地 4 个样点大米中的 Cu 的 HQ 值均大于 1 (HQ 值的范围为 1.17~3.34), 表明电子垃圾拆解地大米中 Cu 具有健康风险.

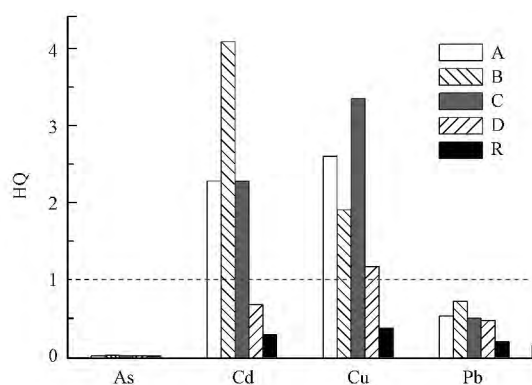


图 2 电子垃圾拆解地 4 个样点 (A、B、C 和 D) 和对照点 (R) 居民食用大米中重金属的 HQ 值

Fig.2 The HQ of individual heavy metals through rice consumption for local residents from 4 sampling sites (A, B, C and D) of an e-waste recycling area and from a reference site (R)

计算的 HI 值显示 (图 3), 电子垃圾拆解地 4 个采样点 HI 值均大于 1 (HI 值范围为 2.33~6.74), 是对照区 HI 值 (0.87) 的 3~8 倍. 这一结果表明, 电

子垃圾拆解地大米中的重金属对于当地居民具有潜在的健康风险. Fu 等 (2008) 报道了浙江台州电子垃圾拆解地稻米中重金属 (As、Cd、Cu 和 Pb) 的 HI 值为 2.54. 本研究样点 D 大米中重金属的 HI 值 (2.33) 与 Fu 等的报道值相近, 但其他 3 个样点大米中重金属的 HI 值约为 Fu 等的报道值的 2~3 倍.

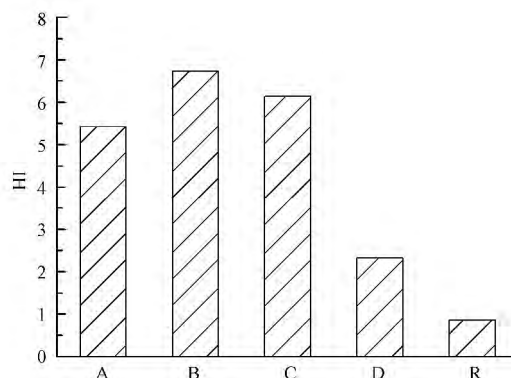


图 3 电子垃圾拆解地 4 个样点 (A、B、C 和 D) 和对照点 (R) 居民食用大米中重金属的 HI 值

Fig.3 The HI of heavy metals through rice consumption for local residents from 4 sampling sites (A, B, C and D) of an e-waste recycling area and from a reference site (R)

电子垃圾拆解地大米中 As、Cd 和 Pb 的癌症风险值分别为 1.43×10^{-6} 、 9.22×10^{-4} 和 4.11×10^{-5} . As 和 Pb 的癌症风险值均在可接受范围 ($1.0 \times 10^{-6} \sim 1.0 \times 10^{-4}$) (US EPA, 1989), 但 Cd 的癌症风险值超出了这一范围, 电子垃圾拆解地大米中的 Cd 具有较高的致癌风险.

3.5 不确定性分析

本研究进行稻田土壤和大米中的重金属污染评价时, 只评估了 4 种重金属 (As、Cd、Cu 和 Pb) 的生态风险, 低估了电子垃圾拆解地当地居民食用大米中重金属的暴露风险. 此外, 在进行暴露剂量计算时, 未考虑重金属的赋存形态, 直接用重金属的总量进行暴露剂量计算, 可能高估了重金属的暴露风险. 本研究未对电子垃圾拆解地当地居民每天大米的摄入量进行问卷调查, 而是采用广东省农村居民大米平均摄入量计算, 从而导致大米中重金属的健康风险评估具有一定的不确定性.

4 结论 (Conclusions)

1) 广东省典型电子垃圾拆解地稻田土壤和大米中 Cd、Cu 和 Pb 等重金属含量显著高于对照区, 表明粗犷的电子垃圾拆解活动已造成当地农田重

金属污染.

2) 土壤和大米中重金属含量与电子垃圾拆解类型有关: 电子元件拆解工厂附近稻田土壤和大米中 Cd 的含量显著升高, 而电路板和电缆线拆解工厂附近土壤和大米中 Cu 的含量较高.

3) 土壤的风险评估结果显示, 电子垃圾拆解地稻田土壤中的 Cd 具有极强生态风险.

4) 健康风险评估结果显示, 电子垃圾拆解地当地居民食用大米时, Cd 和 Cu 具有健康风险, Cd 具有致癌风险.

责任作者简介: 麦碧娴(1965—), 女, 广东顺德人, 研究员. 主要从事持久性有毒污染物的环境地球化学行为研究. 获国家自然科学二等奖 1 项, 发表论文 100 余篇, 入选美国信息科学研究所基本科学指数 (ESI) 环境和生态高引用率科学目录.

参考文献 (References):

- Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR) [R]. Toxicological profile for copper. 2004. Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR). 2004. Toxicological profile for copper [R]. 2004. Atlanta: Department of Health and Human Services, ATSDR. 21-66
- Akortia E, Olukunle O I, Daso A P, *et al.* 2017. Soil concentrations of polybrominated diphenyl ethers and trace metals from an electronic waste dump site in the Greater Accra Region, Ghana: Implications for human exposure [J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 137: 247-255
- Awasthi A K, Zeng X, Li J. 2016. Environmental pollution of electronic waste recycling in India: A critical review [J]. *Environmental Pollution*, 211: 259-270
- 傅建捷, 王亚韡, 周麟佳, 等. 2011. 我国典型电子垃圾拆解地持久性有毒化学污染物污染现状 [J]. *化学进展*, 23: 1755-1768
- Fu J J, Zhou Q F, Liu J M, *et al.* 2008. 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*, 71: 1269-1275
- Fu J, Zhang A, Wang T, *et al.* 2013. Influence of e-waste dismantling and its regulations: Temporal trend, spatial distribution of heavy metals in rice grains, and its potential health risk [J]. *Environmental Science and Technology*, 47: 7437-7445
- Häkanson L. 1980. An ecological risk index for aquatic pollution control: A sedimentological approach [J]. *Water Research*, 14: 975-1001
- Huo X, Peng L, Xu X, *et al.* 2007. Elevated blood lead levels of children in Guiyu, an electronic waste recycling town in China [J]. *Environmental Health Perspectives*, 115: 1113-1117
- 马文军, 邓峰, 许燕君, 等. 2005. 广东省居民膳食营养状况研究 [J]. *华南预防医学*, 31: 1-5
- Nogawa K, Kobayashi E, Okubo Y, *et al.* 2004. Environmental cadmium exposure, adverse effects and preventive measures in Japan [J]. *Biomaterials*, 17: 581-587
- Ogunseitan O A, Schoenung J M, Saphores J D M, *et al.* 2009. The Electronics revolution: from E-wonderland to E-wasteland [J]. *Science*, 326: 670-671
- Olawoyin R, Oyewole S A, Grayson R L. 2012. Potential risk effect from elevated levels of soil heavy metals on human health in the Niger delta [J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 85: 120-130
- 彭平安, 盛国英, 傅家谟. 2009. 电子垃圾的污染问题 [J]. *化学进展*, 21: 550-557
- Shimbo S, Zhang Z W, Watanabe T, *et al.* 2001. Cadmium and lead contents in rice and other cereal products in Japan in 1998-2000 [J]. *Science of the Total Environment*, 281: 165-175
- Song Q, Li J. 2014. Environmental effects of heavy metals derived from the e-waste recycling activities in China: a systematic review [J]. *Waste Management*, 34: 2587-2594
- UNEP/FAO/WHO. 1992. Assessment of dietary intake of chemical contaminants [R]. Geneva: Joint UNEP/FAO/WHO Food Contamination Monitoring Programme. 1-80
- US Environmental Protection Agency (US EPA). 1989. Risk Assessment Guidance for Superfund (RAGS): vol. I. Human Health Evaluation Manual (Part A, Baseline Risk Assessment) [R]. Washington, DC: Office of Emergency and Remedial Response, US EPA. 6-1 ~ 6-50
- US Environmental Protection Agency (US EPA). 2000. Guidance for Assessing Chemical Contaminant Data for Use in Fish Advisories—volume 2: Risk Assessment and Fish Consumption Limits Third Edition. [R]. Washington DC: Office of Water, US EPA. 2-49 ~ 2-55
- Williams P N, Lei M, Sun G, *et al.* 2009. Occurrence and partitioning of cadmium, arsenic and lead in mine impacted paddy rice: Hunan, China [J]. *Environmental Science and Technology*, 43: 637-642
- Wu J P, Luo X J, Zhang Y, *et al.* 2008. Bioaccumulation of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) and polychlorinated biphenyls (PCBs) in wild aquatic species from an electronic (e-waste) recycling site in South China [J]. *Environment International*, 34: 1109-1113
- 许炼峰, 刘腾辉. 1996. 广东土壤环境背景值和临界含量的地带性分异 [J]. *华南农业大学学报*, 17: 58-62
- 姚春霞, 尹雪斌, 宋静, 等. 2008. 某电子废弃物拆卸区土壤、水和农作物中砷含量状况研究 [J]. *环境科学*, 29: 1713-1718
- Zavala Y J, Duxbury J M. 2008. Arsenic in rice: I. Estimating normal levels of total arsenic in rice grain [J]. *Environmental Science and Technology*, 42: 3856-3860
- Zeng X, Xu X, Boezen H M, *et al.* 2016. Children with health impairments by heavy metals in an e-waste recycling area [J]. *Chemosphere*, 148: 408-415
- 张裕曾, 陈兰, 居颖, 等. 2007. 电子垃圾处理环境中居民体内重金属水平及其影响因素研究 [J]. *环境与健康杂志*, 24: 563-566
- Zhang Z W, Watanabe T, Shimbo S, *et al.* 1998. Lead and cadmium contents in cereals and pulses in north-eastern China [J]. *Science of the Total Environment*, 220: 137-145
- Zhao K, Liu X, Zhang W, *et al.* 2011. Spatial dependence and bioavailability of metal fractions in paddy fields on metal concentrations in rice grain at a regional scale [J]. *Journal of Soils and Sediments*, 11: 1165-1177
- Zheng J, Chen K H, Yan X, *et al.* 2013. Heavy metals in food, house dust, and water from an e-waste recycling area in South China and potential risk to human health [J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 96: 205-212