

污染谷物中重金属的分布及加工过程的影响*

查燕, 杨居荣, 刘虹, 何孟常(北京师范大学环境科学研究所 环境模拟与污染控制国家重点联合实验室, 北京 100875, E-mail: zhayan@263.net)

摘要: 对污染水稻、小麦和玉米籽实中 Cd、Pb、Cu 的分布及加工过程的去除进行了研究。结果表明, Cd、Pb、Cu 在水稻、小麦和玉米籽实各形态结构中的浓度分布不均, 胚中浓度显著高于胚乳, 且皮层和颖壳中浓度也较高。但从单位重量籽实中的 Cd、Pb、Cu 总量分布看, 胚乳中占据绝对优势。稻、麦籽实中 3 种元素的浓度随样品加工浓度的升级去除率增加, 水稻中 Cd、Pb、Cu 的去除率可达 24.10%、56.93% 和 41.00%, 小麦分别为 61.66%、81.27%、78.37%。

关键词: 重金属, 分布, 污染谷物, 粮食加工。

中图分类号: X503.231 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2000)03-0052-04

Distribution of Heavy Metals in Polluted Crops Seeds and the Effect of Heavy Metals in the Food Processing*

Zha Yan, Yang Ju rong, Liu Hong, He Mengchang(State Key Joint Laboratory of Environmental Simulation and Pollution Control, Institute of Environmental Sciences, Beijing Normal University, Beijing 100875, China E-mail: zhayan@263.net)

Abstract: In this paper, the distribution of cadmium, lead and copper in polluted seeds of rice, wheat and corn, and the removal of heavy metals in processing were discussed. The results showed that the concentrations of Cd, Pb and Cu in different parts of seeds were varies. The concentrations of Cd, Pb and Cu in embryo were higher than that in endosperm. The accumulating contents of Cd, Pb and Cu in endosperm were predominant. The removal ratio of Cd, Pb and Cu in rice was 24.1%, 56.9% and 41.0%, respectively, and that in wheat was 61.7%, 81.3% and 78.4%, respectively.

Keywords: heavy metals, distribution, polluted crops, food processing.

近年来, 有关重金属在土壤-农作物体系中的迁移规律研究表明, 重金属在植物体内的分布呈现根> 茎、叶> 籽实的规律^[1-3], 但籽实内各形态结构中重金属的分布及其存在形态尚不十分清楚^[4,5]。研究污染谷物各形态结构中重金属分布规律, 可为粮食加工过程中尽量去除重金属蓄积高的部位提供依据, 同时从理论研究角度也有助于揭示重金属在籽实中存在的化学形态。

本文采用组织化学分析方法对受重金属污染的农作物籽实中 Cd、Pb、Cu 的分布及其加工过程中重金属的去除与存留进行了初步研究。

1 材料与方法

1.1 样品来源

重金属在籽实各形态结构中的分布试验所用污染水稻、小麦、玉米来源于农作物盆栽试验收获样品; 粮食加工试验所选用的样品来源于湖北省大冶铜矿区金桥乡卫王村污染农田现场采集样品。

1.2 籽实各结构组分的区分

采用物理剥离方法。取小麦、水稻和玉米籽实, 先剥离颖壳, 取颖果, 放入少量去离子水中, 使其充分吸胀(8 h)。用不锈钢解剖刀和镊子, 在解剖镜下进行剥离。小麦和稻米籽实分离为

* 国家自然科学基金资助项目, 编号: 49771069 (Project Supported by the National Natural Science Foundation of China, No. 49771069)

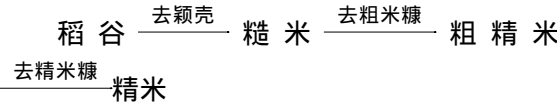
作者简介: 查燕(1973-), 女, 湖南长沙人, 硕士研究生, 研究方向为环境生态。

收稿日期: 1999-07-25

4 层: 颖壳、皮层、胚乳和胚; 玉米籽实分离为 3 层: 皮层、胚和胚乳.

1.3 粮食加工方法

稻米加工: 采用 NM-A 型试验用碾米机加工, 加工途径如下:



小麦加工: 采用瑞士布勒磨粉机加工, 加工后的产品为: 粗麸、细麸、3 皮和 3 心(见图 1).

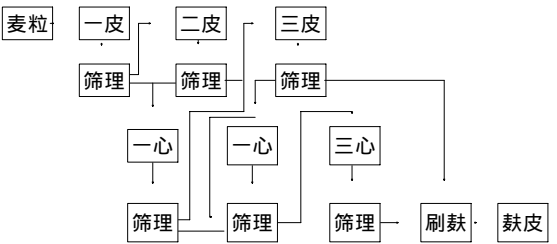


图 1 小麦加工工艺流程

1.4 重金属含量的测定

将籽实各结构组分的风干材料和加工产品, 用硝酸和高氯酸(5: 1)消化, 原子吸收分光光度计(日立 180-80)测定其含量. 为保证分析方法的准确性, 采用了国家标准物茶叶样品(GBW 07605)进行质量控制, 实验重复 2 次.

2 结果与讨论

2.1 Cd、Pb、Cu 在作物籽实各形态结构中的分布

作物籽实各结构组分中 Cd、Pb、Cu 的分析结果如表 1 所示.

(1)Cd、Pb、Cu 在不同作物籽实形态结构中的浓度分布 根据方差分析及显著性检验(最小显著极差法)结果, Cd、Pb、Cu 在水稻、小麦和玉米籽实各形态结构中的浓度具有明显差异, 表现出明显的不均匀性.

Cd 在水稻和小麦籽实各形态结构中的浓度分布呈现大体一致的趋势, 其顺序为: 皮层、胚> 胚乳、颖壳; 在玉米籽实中为: 胚> 胚乳、皮层.

Pb 在水稻、小麦、玉米籽实中的浓度顺序有一定差别, 分别为: 胚、皮层> 胚乳、颖壳; 颖壳> 皮层> 胚、胚乳; 胚、皮层> 胚乳. 小麦颖壳中 Pb 的浓度最高, 且显著高于水稻颖壳中 Pb 的浓度.

Cu 在水稻籽实中的浓度分布与 Pb 相同, 即胚、皮层> 胚乳、颖壳. 在小麦、玉米籽实中 Cu 的浓度顺序分别为: 胚、皮层、颖壳> 胚乳; 皮层> 胚> 胚乳. Cu 在这 3 种作物的胚和皮层中的浓度均显著高于胚乳中的浓度.

若除去颖壳、皮层, 仅看籽实的胚和胚乳(可食部分), Cd、Pb、Cu 这 3 种元素在胚和胚乳中的浓度分布具有明显一致的趋势, 即胚中的浓度均显著高于胚乳, 其间可相差数倍. 若以胚乳中浓度为 1, 计算 3 种元素在胚和胚乳中的浓度分布比例可以得到: 糙米的 Cd 浓度分布比例为 3.9: 1、Cu 为 4.9: 1、Pb 为 3.7: 1; 麦粒中 Cd 为 2.7: 1、Cu 为 2.8: 1、Pb 为 2.5: 1; 玉米中 Cd 为 2.8: 1、Cu 为 6.4: 1、Pb 为 2.3: 1, 似乎糙米胚中的分布比例略大于麦粒和玉米.

表 1 Cd、Pb、Cu 在作物籽实形态结构中的浓度/ $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$

作物	形态结构	1g 籽实中各结构组分的含量/g	Cd 浓度	Pb 浓度	Cu 浓度
水稻	颖壳	0.1829	0.029 ^b	0.110 ^b	2.77 ^b
	皮层	0.0294	0.160 ^a	0.646 ^a	15.29 ^a
	胚	0.0188	0.153 ^a	0.706 ^a	16.32 ^a
	胚乳	0.7690	0.039 ^b	0.189 ^b	3.35 ^b
小麦	颖壳	0.1492	0.325 ^b	8.287 ^a	10.11 ^a
	皮层	0.0270	0.654 ^a	6.897 ^b	12.42 ^a
	胚	0.0290	0.577 ^a	1.405 ^c	14.46 ^a
	胚乳	0.7947	0.214 ^b	0.566 ^c	5.10 ^b
玉米	皮层	0.0544	0.032 ^b	0.114 ^a	5.60 ^a
	胚	0.1215	0.143 ^a	0.131 ^a	3.60 ^b
	胚乳	0.8241	0.051 ^b	0.057 ^b	0.56 ^c

$\alpha=0.05$ 显著水平

(2)Cd、Pb、Cu 在不同作物籽实形态结构中的总量分布 糙米、麦粒和玉米胚中 3 种元素的浓度明显高于胚乳,但由于胚乳是组成糙米、麦粒和玉米最主要的部分,通常可占籽粒总重量的 70%~80%,因此就金属的总量而言,胚乳中所占比例则占绝对优势.从图 2 可见,胚乳中 Cd 可占 3 种作物籽粒总 Cd 量的 67%~70%,Cu 占糙米、麦粒总 Cu 量的 64%~67%,占玉米总 Cu 量的 38%,Pb 在糙米和玉米胚乳中的比例为 68%~73%,小麦中若除去颖壳,仅看麦粒中的总 Pb 量,胚乳中也可占 66.5%.

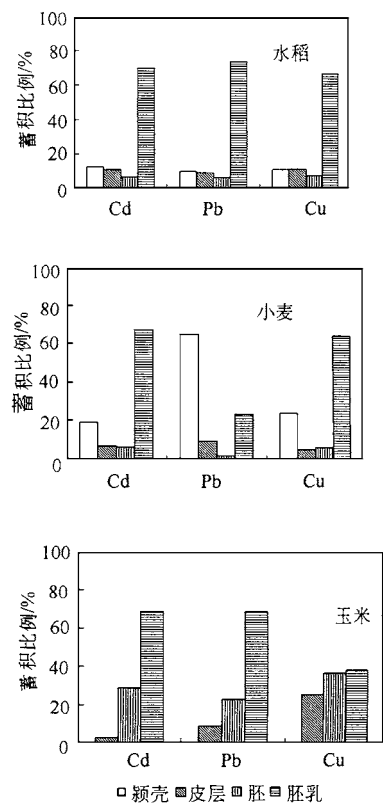


图 2 水稻、小麦、玉米各形态结构中重金属的蓄积规律

3 种谷物籽实中 Cd、Pb、Cu 在胚中浓度显著高于胚乳的结果说明这 3 种元素均易聚集在蛋白质含量较高的部位,呈现与蛋白质相结合的形态.但根据糙米、麦粒中营养成分的分布看出,糙米中蛋白质主要集中在胚,麦粒中蛋白质在胚、胚乳中都有分布,此外皮层中也含有少量的蛋白质.这可能是造成 Cd、Pb、Cu 在糙米胚

与胚乳的浓度之比略高于麦粒胚与胚乳的浓度之比的原因.

3 种元素在籽实颖壳、皮层中的浓度相对也较高的特点说明它们除易与蛋白质相结合外,还存在于粗纤维中,特别是 Pb 更为突出.

3 种金属元素在胚乳中浓度虽低,但其总量分布比例则最大.玉米由于胚特别大,因此 Cd、Pb、Cu 在胚的蓄积比例较高,约占 20%~35%,远远高于糙米、麦粒胚中 6%~9%的蓄积比例.

2.2 重金属在加工过程中的去除与存留

(1)水稻在不同加工深度下重金属的去除与存留 粮食加工试验结果示于表 2.可以看出,Cd、Pb、Cu 3 种元素的浓度随着加工深度的升级而递减,其浓度顺序为:糙米>粗精米>精米.其中 Pb 的浓度变化最大,精米中 Pb 的浓度比糙米中 Pb 的浓度降低了 1 倍多.米糠中 Pb、Cu 的浓度显著高于糙米,粗精米和精米.粗米糠与精米糠相比,前者 Pb、Cu 浓度稍高于后者,但 Cd 的情况却相反,精米糠>粗米糠.

米糠中 Pb、Cu 浓度较高,因为水稻籽实胚和皮层(糙米皮层由果皮、种皮、外胚乳和糊粉层组成)中重金属的浓度高,而米糠又正是由种皮、果皮、外胚乳、糊粉层和部分脱落的胚组成.

表 2 Cd、Pb、Cu 在水稻加工产品中的分布/mg·kg⁻¹

样品	Cd	Pb	Cu
壳	0.151	0.642	7.32
粗米糠	0.201	0.694	20.99
精米糠	0.232	0.507	20.51
糙米	0.242	0.270	9.25
粗精米	0.232	0.246	8.45
精米	0.229	0.080	7.55

采用 NM-A 型试验用碾米机加工稻米,出糙米率为 78.4%,出粗精米率为 72.5%,出精米率 68.6%.根据浓度和出米率,并按下式计算去除率(%),其结果示于表 3.

$$D(\%) = \frac{c \times W}{c_0 \times W_0} \times 100$$

式中,D 为去除率(%),W 为去除部位重量(g),c 为去除部位浓度(mg·kg⁻¹),W₀为总重

量(g), c_0 为总浓度($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$).

可以看出稻谷经加工后可使一定比例的重金属得到去除, 存留于精米中的 Cd、Pb、Cu 分别为 75.9%、42.1% 和 59.0%. 3 种元素相比, Pb 的去除率最高, 其次是 Cu 和 Cd.

表 3 不同加工过程中 Cd、Pb、Cu 的去除率/%

去除方式	Cd	Pb	Cu
去颖壳	14.70	39.60	17.91
去粗米糠	5.34	11.69	14.03
去精米糠	4.06	5.64	9.06
合计	24.10	56.93	41.00

(2) 小麦在不同加工深度下重金属的去除与存留 小麦各加工产品中 Cd、Pb、Cu 的分析结果如表 4 所示. 从表 4 的分析结果可以看出, Cd、Pb、Cu 在粗麸和细麸中的浓度大多都比 3 皮和 3 心中的浓度高; 粗麸中 3 种元素的浓度均高于细麸, Pb、Cu 尤为明显.

麸皮层一般由糊粉层、珠心层、种皮、果皮和脱落的麦胚组成. 根据表 1 数据, 重金属的小麦胚、皮层(包含表皮、外果皮、内果皮、种皮、珠心层和糊粉层)中的浓度较高, 由于这些重金属浓度高的部位被磨入麸皮中, 从而造成粗麸、细麸中 Cd、Pb、Cu 浓度高于 3 皮和 3 心.

表 4 Cd、Pb、Cu 在小麦加工产品中的分布/ $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$

样品	Cd	Pb	Cu
粗麸	0.208	1.572	10.49
细麸	0.204	0.416	4.81
一皮	0.184	3.414	2.23
二皮	0.128	0.863	1.88
三皮	0.136	0.784	2.55
一心	0.123	0.486	1.47
二心	0.127	0.233	1.54
三心	0.122	0.229	1.91

根据瑞士布勒磨粉机加工小麦的出粉率(40%)可计算不同加工深度的 Cd、Pb、Cu 去除率, 其结果: 去除粗麸后, Cd、Pb、Cu 随粗麸的去除率分别为: 24.35%、52.22%、39.92%; 去除细麸后, 小麦粉中 Cd、Pb、Cu 的残留率分别为: 38.34%、18.73%、21.63%. 与水稻加工过

程中重金属的去除率相比, 小麦加工成面粉后 Cd、Pb、Cu 3 种元素的残留量明显低于水稻.

3 小结

(1) Cd、Pb、Cu 在不同作物籽实各形态结构中的浓度具有明显差异, 表现出明显的不均匀性, 其共同点是: 胚中浓度显著高于胚乳, 且皮层和颖壳中浓度也较高.

(2) 从单位重量籽实中的 Cd、Pb、Cu 总量分布看, 胚乳中占据绝对优势. 胚乳中 Cd 可占 3 种作物籽粒总 Cd 量的 67%~70%, Cu 占糙米、麦粒总 Cu 量的 64%~67%, 占玉米总 Cu 量的 38%, Pb 在糙米和玉米胚乳中的比例为 68%~73%, 小麦中若除去颖壳, 仅看麦粒中的总 Pb 量, 胚乳中也可占 66.5%.

(3) 根据 Cd、Pb、Cu 在不同作物籽实形态结构中的浓度和总量分布试验结果, 以及各形态结构的化学成分组成推测, Cd、Pb、Cu 以与蛋白质相结合的形态存在为主, 并在粗纤维中也有一定数量.

(4) 随加工深度的升级, Cd、Pb、Cu 的去除率增加. 水稻加工成精米后, Cd、Pb、Cu 在精米中的存留率为 75.9%、42.1% 和 59.0%, 其中 Pb 的去除率最高, 其次是 Cu 和 Cd. 小麦加工成面粉后 Cd、Pb、Cu 的残留量明显低于水稻, 分别为 38.34%、18.73%、21.63%.

参考文献

1 郑春荣, 陈怀满. 土壤-水稻体系中污染重金属的迁移及其对水稻的影响. 环境科学学报, 1990, 10(2): 145~151.

2 周炎, 钱肖余, 罗安程等. 土壤和植物中镉的污染及防治. 环境污染与防治, 1996, 18(6): 19~21.

3 许嘉琳, 杨居荣. 陆地生态系统中的重金属. 北京: 中国环境科学出版社, 1995.

4 孔庆新, 王新. 镉污染米胚乳和胚中重金属分配规律的探讨. 生态学杂志, 1988, 7(4): 21~25.

5 吉田精作, 田中凉一, 坚本隆. 大豆中钢结合成分のグルー过分书. 食卫志, 1980, 21(4): 247~252.