

加工精度对稻谷籽粒中重金属含量的影响

丁哲慧,鞠兴荣,袁建,何荣

(南京财经大学食品科学与工程学院/江苏省现代粮食流通与安全协同创新中心,江苏南京 210023)

摘要:研究了稻谷籽粒不同的组织结构中 Cd、Pb、As 的含量分布,以及不同加工精度对重金属去除率的影响。结果表明,研究样品中 Pb 的浓度最高,米糠层重金属含量最高。随着加工精度的增加,重金属去除率也随之增加,当碾米 120 s 后,As 总去除率最高,为 42.57%,而 Cd 和 Pb 的去除率分别为 24.38% 和 41.38%。因此通过砻谷和提高碾米精度,可以去除稻谷中部分重金属。

关键词:稻谷;重金属;加工精度

中图分类号:TS 201.6 文献标识码:A 文章编号:1007-7561(2016)02-0021-03

Effect of processing accuracy on heavy metal content in paddy

DIN Zhe-hui, JU Xing-rong, YUAN Jian, HE Rong

(College of Food Science and Engineering, Jiangsu Collaborative Innovation Center for Modern Grain Circulation and Safety, Nanjing University of Finance and Economics, Nanjing Jiangsu 210023)

Abstract: The content distribution of Cd, Pb and As in different part of paddy kernel and the effect of different processing method on the removal rate of heavy metal was researched. The result showed that Pb was the metal with the highest content in the sample and the part with the highest content of heavy metal was rice bran layer. The removal rate of heavy metal increased with the improvement of processing precision. When the rice milling reached 120 s, the removal rate of As was the highest which was 42.57%, while that of Cd and Pb were 24.38% and 41.38%. In the result, the heavy metals in rice can be removed by rice milling and improving rice milling precision.

Key words: paddy; heavy metal; processing accuracy

随着我国工业发展,重金属污染越来越严重,重金属污染是指密度不低于 5 g/cm^3 金属过量累积引起的污染,包括含有汞(Hg)、镉(Cd)、铬(Cr)、铅(Pb)及砷(As)等生物毒性显著的重金属元素及其化合物对环境的污染,其中 As 虽然不是金属元素,但其来源及危害都与重金属相似,所以通常也将其列为污染重金属的范畴。水稻是对重金属镉富集能力较强的粮食作物,水稻重金属污染对大米生产、加工以及质量安全构成了潜在威胁^[1-3]。监测和防治重金属的污染已成为世界各国普遍关注的问题。据初步统计,我国受重金属污染的耕地多达 2 000 万 hm^2 ^[2,4]。2002 年对全国市场稻米安全性抽检结果表明,稻米中超标最严重的重金属是 Pb,超标率为 28.4%,其次是 Cd,超标率为 10.3%,As 超标率相对较低,超标率为 2.8%。因此研究减少水稻籽粒中重金属含量的方法,降低大米的重金属污染,具有重要的理论意义和

实际价值。本实验研究受污染的稻谷中重金属含量的分布,以及不同加工精度对重金属的去除率的影响,以期降低大米重金属污染提供技术支持。

1 材料与方法

1.1 材料和试剂

稻谷:产自江苏高淳。

试剂:硝酸(65%,优级纯); H_2O_2 (30%优级纯);Pb、Cd、As 元素标准溶液:国家标准物质中心;生物标准参考物质大米 GBW10010;地质矿产部物化探研究所。

1.2 实验仪器

MARS 微波消解仪:美国培安公司;7700xICP-MS:安捷伦科技有限公司;JGMJ8098 砻米机:上海嘉定粮油仪器有限公司;JNMJ6 碾米机:江苏省台州市仪器厂;SQP 电子天平:赛多利斯科学仪器公司;BHW-09C 电加热器:上海博通化学材料科技有限公司。

1.3 实验方法

1.3.1 稻谷加工方法

稻谷经砻谷得糙米和颖壳。糙米经碾米得精米和米糠。

收稿日期:2015-09-16

基金项目:粮食公益性行业科研专项经费项目(201313007);国家科技支撑计划课题(2014BAD04B03)

作者简介:丁哲慧,1990 年出生,女,硕士生。

通讯作者:鞠兴荣,1957 年出生,男,教授,博士生导师。

1.3.2 样品消解

样品经粉碎机粉碎,过100目筛,精确称取0.5g置于消解罐内,并加入5mL硝酸,静置1h,加入2mL过氧化氢。按表1条件进行微波消解。微波消解完毕后,将消解液冷却后取出,放置加热板加热至160℃赶酸,直至黄烟冒尽,转移至25mL容量瓶内,用2.0%硝酸定容待测,同时做空白,为保证分析方法准确性,采用国家标准样品大米GBW 10010进行实验对照^[5-6]。

表1 CEM MARS 微波消解条件

条件	消解程序			
	1	2	3	4
控制温度/℃	120	120	160	160
加热时间/min	6	2	5	15
功率/kW	1 550	1 550	1 600	1 600

1.3.3 重金属含量测定

样品As、Cd、Pb含量采用ICP-MS测定,ICP-MS工作参数设置参照SN/T 0448—2011^[7]。

1.3.4 重金属去除率计算

重金属去除率按下式计算:

$$D = \frac{c \times w}{c_0 \times w_0} \times 100\%$$

式中,D去除率,%;w去除部位重量,g;c去除部位浓度,mg/kg;w₀总重量,g;c₀总浓度,mg/kg。

1.4 数据处理

采用SAS对数据进行单因素方差分析、Duncan多重比较。每组实验重复3次,结果均采用平均值±标准差表示。

2 结果与分析

2.1 国家标准样品测试值比对

由表2可知,标样测量值在标准样品大米标定值误差范围内。

表2 国家标准大米测试值比对 $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$

元素	As	Cd	Pb
标样标定值	102±8	87±5	80±30
标样测量值	102.56±0.43	89.65±1.26	79.17±1.06

2.2 稻谷籽粒各部位中的重金属浓度分布

Cd、Pb、As在稻谷籽粒不同组织中的分布的分析结果如表3所示。

表3 As、Pb、Cd在籽粒形态结构中的浓度

组织结构	所占重量比例/%	As/ ($\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$)	Cd/ ($\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$)	Pb/ ($\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$)
稻谷	100	334.32±2.24 ^c	53.73±0.32 ^c	391.22±3.63 ^c
颖壳	22.03	560.050±1.39 ^b	67.12±0.72 ^b	1102.71±19.25 ^b
米糠层	19.22	751.09±0.16 ^a	78.41±0.08 ^a	1115.46±0.95 ^a
胚乳	58.75	98.77±3.76 ^d	27.86±0.22 ^d	87.20±1.05 ^d

注:同列不同小写字母表示差异显著,P<0.05

从稻谷各形态结构的化学组成看,颖壳主要成份为粗纤维。米糠层主要组分为皮层和胚,一般占糙米总质量的6%~8%^[8],其主要成份为碳水化合物(51.00%)、脂肪(20.50%)以及蛋白质(14.50%)^[9]。皮层矿物质和粗纤维含量较高,此外含有脂肪、维生素等。胚的主要成份为可溶性碳水化合物,还含有一定量脂肪和蛋白质。胚乳则以淀粉为主,70%的淀粉分布在胚乳中,此外还有少量的蛋白质和脂肪。

由表3可知As、Cd、Pb三种元素中在稻谷籽粒各部位的浓度呈不均匀分布,其含量分布具有显著差异(P<0.05),具体规律为米糠层>颖壳>胚乳。查燕等^[10]的研究中Pb、Cd含量分布规律为米糠>颖壳>胚乳,与本实验结果一致。Sun等^[11]通过测定来水稻籽粒中的砷含量,发现总砷富集规律为米糠(330 $\mu\text{g}/\text{kg}$)>糙米(76 $\mu\text{g}/\text{kg}$)>大米(56 $\mu\text{g}/\text{kg}$)。因为三种元素中籽粒中Pb的含量最高为391.216 $\mu\text{g}/\text{kg}$,因而在颖壳、米糠层、胚乳中的浓度相对也较高,分别为1102.71±19.25、1115.46±0.95、87.20±1.05 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。

米糠层中重金属含量明显高于其他部位,这是因为在谷物中重金属元素主要与蛋白质相结合,形成络合物,因此三种元素易聚集在蛋白质含量较高的部位,而米糠中蛋白质含量较高,为12%~18%^[12]。在颖壳中三种元素的含量都较高,其中Pb尤为突出,含量高达1102.710 $\mu\text{g}/\text{kg}$,颖壳中主要成分为粗纤维^[10],这表明重金属会与部分粗纤维结合。

As、Cd、Pb在米糠层中的浓度明显高于胚乳和颖壳,但由于胚乳是稻谷最主要的成份,通常可占籽粒总重量的60%~80%,因此胚乳中重金属的总量所占比例最高。

2.3 加工精度对稻谷重金属含量影响

稻谷籽粒主要由颖(稻壳)和颖果(糙米)两部分组成。稻谷加工分为清理、砻谷和碾米三个工序,稻谷经砻谷机脱去颖壳后即可得到糙米。糙米由果皮、种皮、外胚乳、胚乳及胚组成。糙米再经加工碾去米糠层,留下的胚乳,即为食用的大米。碾米时间越长,去除果皮、种皮越充分,得到的大米的加工精度等级越高。本试验对不同加工精度的大米中重金属含量进行了研究。

水稻经砻谷后As、Cd、Pb的去除与存留试验结果示于表4。砻谷的出糙率为77.97%。砻谷得糙米时Pb去除率最高为9.57%。Cd的去除率最低,仅为3.761%,As的去除率为5.09%。

表4 砷谷对水稻中 As、Cd、Pb 含量影响

元素	As/($\mu\text{g}/\text{kg}$)	Cd/($\mu\text{g}/\text{kg}$)	Pb/($\mu\text{g}/\text{kg}$)
水稻	334.32 \pm 2.24	53.73 \pm 0.32	391.22 \pm 3.63
糙米	257.02 \pm 0.28	44.78 \pm 0.05	221.27 \pm 0.42
去除率/%	5.09 \pm 0.41	3.67 \pm 0.22	9.57 \pm 0.08

糙米在不同碾米精度下重金属的去除与存留试验结果示列于表5。单位重量籽粒中胚乳中占据绝对优势,碾米30s后胚乳重量占籽粒重量的69.98%,碾米120s后胚乳重量占籽粒重量的58.75。但三种元素在胚乳中含量占籽粒As、Pb总量并不高,而胚乳中Cd含量占绝对优势。胚乳中As占籽粒总含量17%~30%,Cd含量占籽粒中总Cd量的34%~52%,Pb含量占籽粒中总Pb量的比例为13%~34%。由表5可以看出,As、Cd、Pb的浓度随着加工精度的提高而递减。碾米30s后所得糙米中,As浓度减少最多为113.30 $\mu\text{g}/\text{kg}$,碾米120s后糙米中Pb的浓度比糙米中Pb的浓度降低了2/3,Pb的浓度减少量最多为102.67 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。

表5 碾米精度对水稻中 As、Cd、Pb 含量影响

碾米时间/s	糙米白率/%	As浓度/($\mu\text{g}/\text{kg}$)	Cd浓度/($\mu\text{g}/\text{kg}$)	Pb浓度/($\mu\text{g}/\text{kg}$)
30	89.76 \pm 0.72	143.72 \pm 3.76 ^a	36.91 \pm 0.22 ^a	189.87 \pm 2.02 ^a
60	83.09 \pm 0.56	129.32 \pm 1.62 ^b	34.98 \pm 0.39 ^b	131.952 \pm 1.56 ^b
90	82.21 \pm 0.89	121.33 \pm 1.70 ^c	29.93 \pm 0.30 ^c	114.105 \pm 0.92 ^c
120	75.36 \pm 0.47	98.77 \pm 1.82 ^d	27.86 \pm 0.47 ^d	87.200 \pm 3.42 ^d

注:同列不同小写字母表示差异显著, $P < 0.05$

由表6可以看出稻谷经不同精度碾米后可去除一定比例的重金属,3种元素相比,As的去除率最高为37.48%,Pb去除率为31.82%,和As相差不多,Cd去除率最低为20.71%。田阳^[14]等人表明,稻谷Cd含量呈随加工精度增加呈降低趋势;精米率为76.17%时,Cd的去除达到最佳效果。稻谷经过砷谷,As、Cd、Pb去除率分别为5.09%、3.67%、9.57%,碾米2min后As、Cd、Pb去除率分别为37.48%、20.71%、31.82%,因此总去除率分别为42.57%、24.38%、41.40%。这是因为稻谷中Cd含量本身低于As和Pb,并且Cd的含量分布差异远没有As与Pb显著。碾米时间越长,三种重金属去除率越高。

表6 不同加工过程中 As、Cd、Pb 的去除率 %

	As去除率	Cd去除率	Pb去除率
30s	4.52 \pm 1.02	1.80 \pm 0.55	1.45 \pm 0.14
60s	8.40 \pm 0.77	3.70 \pm 0.23	6.83 \pm 0.33
90s	9.39 \pm 1.34	5.90 \pm 0.09	8.62 \pm 0.97
2min	15.17 \pm 0.32	9.31 \pm 0.46	14.93 \pm 1.22
合计	37.48	20.71	31.82

根据国家标准食品中污染物限量^[13],稻谷、糙米、精米中As、Pb、Cd的限量均为200 $\mu\text{g}/\text{g}$ 。由图1

可以看出糙米中As、Pb均超出国家标准,但经过碾米120s后得到的精米含量均达标,精米中Cd含量也明显低于糙米中Cd含量。

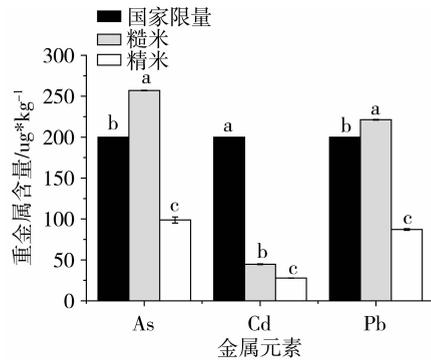


图1 碾米前后重金属含量比对照

3 结论

在稻谷各部位中Cd、Pb、As的浓度具有明显差异,米糠层含量最高,因而糙米的含量明显高于精米,且颖壳中浓度也较高。稻谷加工成精米后,As、Cd、Pb在碾米2min后重金属的去除率分别为37.48%、20.71%、31.82%。

参考文献:

- [1] He J Y, Zhu C, Ren Y F, et al. Uptake, subcellular distribution, and chemical forms of cadmium in wild - type and mutant rice[J]. Pedosphere, 2008, 18(3): 371 - 377.
- [2] 金亮, 李恋卿, 潘根兴, 等. 苏北地区土壤-水稻系统重金属分布及其食品安全风险评估[J]. 生态与农村环境学报, 2007, 23(1): 33 - 39.
- [3] 杨春刚, 廖西元, 章秀福, 等. 不同基因型水稻籽粒对镉积累的差异[J]. 中国水稻科学, 2006, 20(6): 660 - 662.
- [4] 晁雷, 周启星, 陈苏, 等. 基于小麦产品质量的土壤铅修复基准[J]. 生态科学, 2006, 25(6): 554 - 557.
- [5] 刘平辉, 芮玉奎, 叶长盛. 南丰蜜桔中稀土元素与土壤的关系[J]. 光谱学与光谱分析, 2007, 27(12): 75 - 77.
- [6] 芮玉奎, 郭晶, 黄昆仑, 等. 应用 ICP-MS 检测转 Bt 基因玉米中重金属含量[J]. 光谱学与光谱分析, 2007, 27(4): 796 - 798.
- [7] SN/T 0448-2011, 进出口食品中砷、汞、铅、镉的检测方法电感耦合等离子质谱仪(ICP-MS)法[S].
- [8] 顾华孝. 米糠的食用性和在保健功能食品上的应用[J]. 粮食与饲料工业, 2000(5): 40 - 48.
- [9] 刘永乐. 稻谷及其制品加工技术[M]. 中国轻工业出版社, 2010: 215 - 218.
- [10] 杨居荣, 查燕, 刘虹. 污染稻、麦籽实中 Cd、Cu、Pb 的分布及其存在形态初探[J]. 中国环境科学 1999, 19(6): 500 - 504.
- [11] Sun G X, Williams P N, Anne-Marie C, et al. Inorganic arsenic in rice bran and its products are an order of magnitude higher than in bulk grain. Environ Sci Technol, 2008, 42(19): 7542 - 7546.
- [12] 何孟常, 杨居荣. 水稻籽实中蛋白质 - Cd、Pb 结合体及其稳定性[J]. 环境科学学报, 2001, 21(2): 213 - 217.
- [13] GB 2762-2012, 食品中污染物限量[S].
- [14] 田阳. 稻米加工技术对产品镉含量的影响[D]. 北京: 农产品加工所, 2013: 10 - 14. 完