

污染作物籽实中 Cu 的分布、结合形态及其毒性

杨居荣, 查燕, 刘虹, 云影

(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)

摘要: 采用组织化学及生物化学试验方法, 研究了污染作物籽实中 Cu 的结合形态。结果表明, Cu 在籽实各形态结构中的分布不均, 以富含蛋白质的胚中浓度最高, 以粗纤维和纤维素为主的种皮中浓度也较高; 在籽实的主要营养成分中, 以蛋白质的分布比例最高, 脂肪中很少; 在籽实不同类型蛋白质的分布比例也有差别; 谷物经过深加工后, Cu 污染可得到明显减轻。

关键词: 谷物; Cu; 分布; 结合形态

中图分类号: X132 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000 – 0267(2001)04 – 0199 – 03

Distribution, Binding Forms of Cu in Polluted Seeds of Crops and Its Toxicity

YANG Ju-rong, ZHA Yan, LIU Hong, YUN Ying

(Institute of Environmental Sciences, Beijing Normal University, State Key Joint Laboratory of Environmental Simulation and Pollution Control, Beijing, 100875 China)

Abstract: Distribution and binding forms of Cu in polluted seeds of rice, wheat and soybean were studied using histochemistry and experimentation of biochemistry, respectively. The results showed that the distribution of Cu in the seeds was uneven. It was discovered that the highest amounts of Cu in protein in embryo, and next abundant in the seed capsule in fibre and cellulose. In various nourish components of seeds, the concentrations of Cu exhibited: the highest in protein and the lowest in fat, respectively. The concentration of Cu in a variety of proteins was also detected to be different. During food processing, the concentrations of Cu decrease distinctly.

Keywords: grains; Cu; distribution; binding forms

Cu 是动物和人体必须的微量元素, 然而过量摄入 Cu 会对动物和人体造成危害。通过食物摄入是使人体内 Cu 蓄积的重要途径, 因此, 食品中 Cu 的“量”与“质”是影响 Cu 对人体毒性的重要因素。食品中 Cu 的存在形态与环境中不同, 它多与生物成分相结合存在, 其毒性与 Cu 的无机盐类有较大差别。因此, 研究 Cu 在谷物及食品中的存在形态, 不仅具有理论意义, 同时可为制定食品中 Cu 的卫生标准提供科学依据。本文采用组织化学及生物化学分析方法, 初步探讨了稻、麦、玉米等作物籽实中 Cu 的分布及其结合形态。

1 材料及方法

1.1 样品来源

污染作物取自湖北大冶铜矿区周围农地。

1.2 籽实各结构组分的区分

采用物理剥离方法区分籽实的颖壳、种皮、胚和

胚乳等。

1.3 籽实脂肪的提取

采用国际标准方法(GB2906 – 82)^[1]。

1.4 籽实中主要蛋白质的提取^[2]

将粉碎、脱脂后的样品自然风干。采用连续提取法区分清蛋白、球蛋白、醇溶谷蛋白和谷蛋白。提取顺序为去离子水、5% NaCl、70% 乙醇、0.2% NaOH 溶液。方法是, 称取 2 g 样品, 加提取剂 25 mL, 搅拌 1 h 后置于冰箱(4℃)保存 10 h, 离心 30 min(4 000 r · min⁻¹), 收集上清液, 沉淀部分按同样方法进行下一提取剂的提取。

1.5 稻、麦加工方法

采用 NM – A 型试验用碾米机加工水稻, 其产品为糙米、粗精米和精米。采用瑞士布勒磨粉机加工小麦, 其产品为粗麸、细麸、三皮和三心。

1.6 Cu 含量的测定

样品用硝酸、高氯酸消化, 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(GBW07605)进行质量控制。

收稿日期: 2000 – 10 – 17

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(49771069)

作者简介: 杨居荣(1939—), 女, 北京师范大学环境科学研究所教授, 主要从事环境生态学教学与科研工作。

2 结果与讨论

2.1 Cu 在作物籽实各形态结构中的分布

从表 1 结果看出, Cu 在籽实各形态组分中的分布是不均匀的。稻、麦、玉米籽实中, 胚和种皮中的浓度较高, 胚乳中较低, 大豆籽实的胚和子叶中浓度较高, 种皮中较低。由于各结构组分占种子重量比例有较大差异, 前 3 种作物的胚乳可占籽实的 70%—90%, 大豆子叶占籽实的 80%—90%, 故从总量而言, 稻、麦、玉米籽实中 Cu 以胚乳中分布比例大, 大豆以子叶中分布比例大。

表 1 Cu 在作物籽实各形态结构中的分布
Table 1 Distribution of Cu in crop seeds with various structure forms

作物	形态结构	1 g 籽实中各结构组分的重量/g	Cu /mg · kg ⁻¹	比例 /%
水稻	颖壳	0.182 9	2.77	13.21
	种皮	0.029 4	15.29	11.70
	胚	0.018 8	16.32	8.00
	胚乳	0.769 0	3.35	67.10
小麦	颖壳	0.149 2	10.11	23.87
	种皮	0.027 0	12.42	5.30
	胚	0.029 0	14.46	6.63
	胚乳	0.794 7	5.10	64.18
玉米	种皮	0.054 4	5.60	25.35
	胚	0.121 5	3.60	36.33
	胚乳	0.824 1	0.56	38.32
大豆	种皮	0.073 4	12.38	5.01
	胚	0.025 2	26.16	3.64
	胚乳	0.901 4	18.38	91.35

从籽实各形态结构的化学组成看, 颖壳的主要成分是粗纤维; 种皮俗称米糠层, 矿物质含量高, 还有粗纤维、维生素、脂肪等成分; 胚中则含有多量的蛋白质, 少量脂肪和可溶性碳水化合物; 胚乳以淀粉为主。大豆子叶中也富含蛋白质, 纤维素和矿物质的含量也较高。将表 1 结果与各结构组分的化学组成相对照, 可初步推断 Cu 易于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, 并在粗纤维中也有一定比例。

2.2 Cu 在籽实主要营养成分中的分布

禾谷类籽实中含有多种营养成分, 主要是碳水化合物、蛋白质、脂肪、矿物质和维生素等。由于各营养成分的化学结构不同, Cu 与其结合的能力、结合量及其稳定性也有明显差异。

按 1.3 方法测定了籽实中的脂溶性 Cu 含量。按 1.4 方法测定了蛋白质中的 Cu, 以及残渣(主要是淀粉、少量纤维素、粗纤维素等, 未作进一步分离)中的 Cu。其结果示于表 2。

从表 2 看出, 3 种作物籽实中均以蛋白质中 Cu

表 2 作物籽实主要营养成分中 Cu 的分布
Table 2 Distribution of Cu in major nutrients of crop seeds

作物	营养成分	1 g 籽实各营养成分的重量/g	Cu/mg · kg ⁻¹	比例/%
水稻	脂肪	0.028	2.50	0.76
	蛋白质	0.080	107.37	93.15
	残渣	0.892	0.63	6.09
小麦	脂肪	0.022	5.00	1.06
	蛋白质	0.110	89.00	94.18
	残渣	0.868	0.57	4.76
大豆	脂肪	0.175	0.00	0.0
	蛋白质	0.057	273.85	69.12
	残渣	0.768	9.11	30.88

浓度最高, 脂肪和残渣中的浓度较低。从各营养成分中 Cu 的总量分布比例看, 也以蛋白质中占绝对优势, 达 69%—93%。残渣也占据一定比例(4%—30%), 而脂溶性 Cu 的含量很低。该结果进一步说明, 籽实中 Cu 主要以蛋白质的结合形态存在, 粗纤维中也存在一定结合量, 与脂肪的结合量甚微。

2.3 Cu 在稻、麦籽实不同类型蛋白质中的分布

种子蛋白质大部分为储藏蛋白质——属简单蛋白质。根据其在各种溶剂中的溶解度不同, 可分为清蛋白、球蛋白、醇溶谷蛋白和谷蛋白四种。清蛋白溶于水, 在加热或在某种盐类的饱和溶液中发生沉淀, 这类蛋白主要是酶蛋白, 在一般种子中含量很少; 球蛋白不溶于水, 但溶于盐类溶液, 在禾谷类种子中虽普遍存在, 但含量很少; 醇溶性谷蛋白不溶于水和盐类溶液, 但溶于 70% 的酒精, 它是禾谷类特有的一种蛋白质, 在大部分禾谷类种子中都存在; 谷蛋白则不溶于水、盐类和酒精溶液, 但溶于稀碱或稀酸溶液, 在禾谷类普遍存在, 尤以水稻种子中为高。根据以上性质采用 1.4 方法对籽实中这四种类型蛋白质进行了连续提取, 并测定了其中的 Cu 浓度。图 1 为 Cu 在稻、麦、大豆籽实四类蛋白质中的相对含量。

可以看出, Cu 在不同类型蛋白质中的分布有明显差别, 在稻、麦籽实中以谷蛋白中的结合量最高, 占 45% 左右, 其次是球蛋白和清蛋白, 结合量最少的是醇溶谷蛋白。在大豆中, 以球蛋白和清蛋白的结合量最高, 谷蛋白最低。这种分布比例的差异, 取决于 Cu

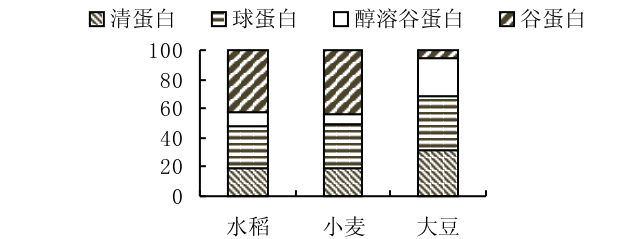


图 1 各种蛋白质组分中 Cu 的相对含量(%)
Figure 1 Percentage of Cu in various fractions of protein (%)

与不同类型蛋白质的结合能力，也与不同作物籽实中,四种类型蛋白质的含量比例不同有关。

2.4 不同加工深度下 Cu 的去除与存留

将采用 NM – A 型试验用碾米机加工后，各种产品中 Cu 含量的测定结果及 Cu 的去除率（按该机出糙米率 78.4%，出粗精米率 72.5%，出精米率 68.6% 计算）示于表 3。

表 3 水稻不同加工深度下 Cu 的去除与存留
Table 3 Removal and residue of Cu in rice seed under various processing treatments

样品	Cu 浓度 /mg · kg ⁻¹	加工去除率 /%	
壳	7.32	去颖壳	17.91
粗米糠	20.99	去粗米糠	14.03
精米糠	20.51	去精米糠	9.06
糙米	9.25	合计	41.00
粗精米	8.45		
精米	7.55		

表 4 为瑞士布勒磨粉机加工产品（粗、细麸，三皮、三心）中 Cu 的含量测定结果及按该机加工小麦出粉率 40% 计算不同加工深度的 Cu 的去除率。可以看出，随着加工深度的增加，Cu 的去除率加大，稻谷加工成精米后，其去除率可达 41%，面粉经深加工后，其去除率可高达 78%。

表 4 小麦不同加工深度下 Cu 的去除与存留
Table 4 Removal and residue of Cu in wheat seed under various processing treatments

样品	Cu 浓度 /mg · kg ⁻¹	加工去除率 /%	
粗麸	10.49	去粗麸	39.92
细麸	4.81	去细麸	38.45
一皮	2.23	合计	78.37
二皮	1.88		
三皮	2.55		
一心	1.47		
二心	1.54		
三心	1.91		

为了解大豆加工制作中 Cu 的去除与存留情况，对大豆及传统大豆制品豆腐、豆浆和豆芽中 Cu 的浓度进行了对比分析，将 Cu 含量为 17.347 3 mg · kg⁻¹ 的大豆分别制成豆芽、豆腐及豆浆后，3 种豆制品中 Cu 的浓度分别为 15.150 2、4.297 5 和 11.159 5 mg · kg⁻¹。看出豆制品中的 Cu 浓度均不同程度降低,其中尤以豆腐中 Cu 的含量最低。

2.5 谷物中 Cu 的形态与毒性的关系

Cu 过剩可引起肝病变、溶血性贫血、小脑运动失调及胃病变等。Cu 盐的毒性因其形态不同而有差异。醋酸铜和硫酸铜的毒性较大,特别是硫酸铜,经口服即使微量也会引起中毒^[3]。至于 Cu 与食品成分相结合形成螯合物后，其毒性与 Cu 盐相比，是轻还是

重,目前尚未见到系统报导。但从其他金属如 Cd 的盐类的研究中可以得到有益的启示。

Cd 对大鼠的毒性试验表明^[4],经口服以 CdCl₂ 及 CdCl₂ 加螯合剂 EDTA 二种形式投与，结果二个试验组大鼠体内 Cd 的吸收量明显不同,后者促进 Cd 的吸收并增加了尿中的排泄。研究表明^[5],当将 L – 半胱氨酸与 Cd 同时投加给大鼠后,在脏器中 Cd 的蓄积量比单独投加时显著增高。根据大鼠的急性毒性试验，单一喂饲 CdCl₂ 组的 LD₅₀ 值为 204.2 mg · kg⁻¹，而与 L – 半胱氨酸同时喂饲的 LD₅₀ 为 58.3 mg · kg⁻¹^[6]。在给大鼠喂饲有机镉（牡蛎中结合）和无机镉（CdCl₂）时,以喂饲有机镉组体内的蓄积量高。从这些结果可以推断，食品中有机形态的金属比其盐类的毒性要高，有机形态金属更易被动物或人体吸收，并在脏器中蓄积。因此,在制定 Cu 及其他金属的食品卫生标准时，仅依据金属无机盐的毒性试验制订的标准，其安全性是值得推敲的。

3 结论

3.1 污染作物籽实各形态结构中 Cu 的浓度具有明显差异，以富含蛋白质的胚中浓度最高，以粗纤维和纤维素为主的种皮中浓度也较高。

3.2 在籽实的主要营养成分中，以蛋白质中 Cu 的浓度和分布比例最高，残渣次之，脂肪中很少。结合 3.1,说明 Cu 主要呈现与蛋白质结合形态，粗纤维中也存在一定结合量。

3.3 作物籽实不同类型蛋白质中，Cu 的分布比例有一定差别，稻、麦中以谷蛋白中的分布比例最高,其顺序是:谷蛋白> 球蛋白> 清蛋白> 醇溶谷蛋白。大豆中则以球蛋白和清蛋白的结合比例高。

3.4 随着稻、麦加工深度的升级,Cu 的去除率增高。精米中 Cu 的去除率可达 59%，小麦深加工去粗麸、细麸后,Cu 的去除率可达 70% 以上。大豆加工成豆制品后,Cu 的含量也明显降低。

3.5 Cu 与食品成分相结合后，其毒性与其盐类有很大差别,因此在制定食品卫生标准时,应予以重视。

参考文献:

[1] GB2906 – 82, 谷类、油料作物种子粗脂肪测定方法[S].
[2] 皆川兴荣. カドミウム污染米中の重金属の化学形态[J]. 日本公卫志,1978,25(2):97.
[3] 廖自基. 微量元素的环境化学及生物效应[M]. 北京:中国环境科学出版社,1992. 231 – 237.
[4] 兜岛昭次, 浄住護雄. 有害性金属に關する研究(第 3 报)[J]. 卫生化学,1977,23(1):43 – 47.
[5] 田中之雄, 田中淳一. カドミウムの生体内挙動に及ぼすミスラインの影响[J]. 食品卫生志,1980,21(5):366 – 373.
[6] 田中之雄, 田中淳一. ラットにおけるカドミウムの生体内挙動に及ぼすシスラインの影響[J]. 食品卫生志,1983,24(2):194 – 201.