

云南不同地区稻谷中 5 种重金属元素分布特征

赵晓慧, 王 瑾*

(云南省疾病预防控制中心, 昆明 650022)

摘 要: 目的 研究 8 个不同地区稻谷中五种重金属元素含量, 分析不同地区稻谷中重金属元素分布特征。**方法** 采用电感耦合等离子体质谱法检测稻谷中总铬、镉、总砷、铅、总汞 5 种重金属元素含量; 利用主成分分析法对不同地区稻谷中重金属元素分布特征进行分析判别。**结果** 云南省不同地区稻谷中重金属元素具有不同特征, 超标率较低, 但是检出率较高, 尤其是总铬和镉的污染较为广泛。**结论** 云南省稻谷中重金属含量总体处于食品安全风险较低水平。但仍需进一步控制环境中重金属污染源头, 并做好稻谷中重金属水平的持续监测与风险评估。

关键词: 稻谷; 重金属; 主成分分析

Distribution characteristics of 5 heavy metal elements in rice in different regions of Yunnan

ZHAO Xiao-Hui, WANG Jin*

(Yunnan Center for Disease Control and Prevention, Kunming 650022, China)

ABSTRACT: Objective To determine contents of five heavy metal elements in rice collected from eight areas of Yunnan and analyze the elements distribution characteristics in rice from different areas. **Methods** The contents of 5 heavy metals including chromium, cadmium, arsenic, lead and mercury in rice were detected by inductively coupled plasma mass spectrometry. The distribution characteristics of heavy metal elements in rice in different areas were analyzed and distinguished by principal component analysis. **Results** The heavy metal elements in rice from different regions of Yunnan province had different characteristics, and the rate of over-standard was lower, but the detection rate was higher, especially the pollution of total chromium and cadmium was more extensive. **Conclusion** The content of heavy metals in rice in Yunnan Province is generally at a low level of food safety risks. However, it is still necessary to further control the source of heavy metal pollution in the environment, and to conduct continuous monitoring and risk assessment of heavy metals in rice.

KEY WORDS: rice, heavy metal elements, principal component analysis

1 引 言

根据联合国粮农组织 (food and agriculture organization, FAO) 统计, 水稻是全球最主要的两大粮食作物之一。在全国范围内, 云南不是主要的稻谷产区, 但种

植分布广泛, 每个县区都有种植^[1,2], 全省有近 90% 的人口以大米作为主食。但近年来, 由于环境污染而引发的大米中重金属超标的问题时有发生^[3,4], 且引起广泛关注。有报道曾指出^[5,6], 中国每年有 1200 吨粮食受到重金属污染。稻谷在生长过程中会从生长环境中吸收富集重金属^[7-9],

*通讯作者: 王瑾, 主任技师, 主要研究方向为食品检验及食品安全风险研究。E-mail: 819550573@qq.com

*Corresponding author: Wang Jin, Chief Technician, Yunnan Center for Disease Control and Prevention, Yunnan 650022 China. E-mail: 819550573@qq.com

当大气、水、土壤中重金属含量高时会造成该地区大米中重金属超标^[10-12]。

通过食物链, 重金属在人体内累积, 且不易排出体外。重金属元素的生物毒性会损伤人体正常生理功能, 且这种伤害具有长期性、潜伏性和累积性。铬、镉和砷被国际癌症研究机构(International Agency for Research on Cancer, IARC)列为一类致癌物, 汞和铅则可对人体消化系统、神经系统、血液系统造成严重损害。

稻谷中元素含量会受其产地地理、地质因素的影响, 因此, 不同地区大米中元素含量分布是否会随地区不同呈现出不同的分布特征是一个值得深入探讨的科学问题。本研究以在全省随机抽取的 60 份稻谷样品为研究对象, 采用电感耦合等离子体质谱法^[13-15](inductively coupled plasma mass spectrometry, ICP-MS)对总铬、镉、总砷、总汞、铅五种重金属元素进行分析检测, 并对结果进行分析统计^[16,17], 研究其地区分布特征, 讨论地域对于稻谷中重金属元素含量的影响, 为促进云南地区食品安全提供技术指导, 及数据支持。

2 材料和方法

2.1 样品采集

本研究委托云南省粮油产品质量监督检验测试中心于稻谷收获季节, 在种植环节抽样采集, 采样地点选择产量在十万吨以上的地区。本次研究在保山、大理、德宏、丽江、临沧、普洱、版纳、玉溪 8 个地州 24 个县区共收集 60 份稻谷样品, 其中粳稻 11 件, 籼稻 49 件。此次采样深入田间生产一线, 选择代表性的稻田科学布点完成此次采样。采样点分布如图 1 所示。

2.2 试剂与仪器

多元素混合标准溶液(10 μg/mL: Ag, Al, As, Ba, Be, Ca, Cd, Co, Cr, Cs, Cu, Fe, Ga, Hg*, In, K, Li, Mg, Mn, Na, Ni, Pb, Rb, Se, Sr, Tl, U, V, Zn, 美国 SPEX 公司); 多元素混合内标溶液(10 mg/L: 6Li, Sc, Ge, Y, In, Tb, Bi, 美国 SPEX 公司); 硝酸(痕量金属级, 美国 Fisher Scientific 公司); 国家标准物质 GBW10011(GSB-2)-生物成分分析标准物质小麦(地球物理地球化学勘查研究所)。

X Series 2 电感耦合等离子体质谱仪(美国 Thermo Fisher 公司); ETHOS ONE 微波消解仪(意大利 MILESTONE 公司); SI-234 万分之一电子天平(美国 DENVER 公司); B-400 均质机(瑞士 BUCHI 公司); Milli-Q reference 超纯水机(美国 Millipour 公司); VB24 电热赶酸仪(中国 LabTech 公司)。

2.3 实验方法

依据《国家食品污染和有害因素风险监测工作手册》^[17], 稻谷样品采集之后经脱壳处理, 均质机磨粉后备用, 待

测。然后按照食品中多元素分析的标准操作程序, 对样品进行分析检测, 使用微波消解仪处理样品。



图 1 采样点分布图
Fig.1 Distribution map of sample point

准确称取 0.2 g 待测样品置于聚四氟乙烯消解罐中, 加入 5 mL 硝酸, 浸泡 1 h 后放入微波消解仪中, 设定微波消解程序, 如表 1 所示。消解结束后, 将消解罐置于电热赶酸仪上 140 °C 赶酸 1 h。待冷却, 定容消解液, 待测定。样品中 5 种重金属元素含量, 采用电感耦合等离子体质谱法检测。

表 1 微波消解程序 Table 1 Microwave digestion procedure	
步骤	操作程序
1	升温时间 5 min, 温度 120 °C, 保持时间 5 min
2	升温时间 5 min, 温度 150 °C, 保持时间 5 min
3	升温时间 10 min, 温度 190 °C, 保持时间 20 min

2.4 数据处理

使用 SPSS(22.0)软件进行主成分分析。首先, 对基础数据进行分类, 并进行标准化处理。而后采用因子分析, 通过主成分法对因子进行抽取, 而后依次计算特征向量值, 获得载荷因子和特征向量, 最终获得不同区域各变量的主成分表。

3 结果与分析

3.1 重金属元素检测线性相关及质量控制

依据《国家食品污染和有害因素风险监测工作手册》^[17]

食品中多元素分析的标准操作程序,对样品进行分析检测,由图 2 及表 2 可知 5 种重金属元素响应的相关性良好, $r \geq 0.999$ 。使用 GBW10011(GSB-2)-生物成分分析标准物质小麦做检测的质量控制,5 种重金属元素的检测值如表 2 所示,均在标准定值范围,表明该方法检测所得数据准确可靠。

3.2 重金属元素含量

经过微波消解处理之后,使用电感耦合等离子体质谱仪检测镉、铬、砷、铅、汞 5 种重金属元素在 60 份稻谷样品的含量,检测结果如表 3 所示,所有未检出数据均以二分之一检出限参与数据统计。重金属限量值依据 GB 2767-2017《食品安全国家标准 食品中污染物限量》^[18]判定。由结果可知,稻谷中五种重金属元素含量总体处于偏低水平,其中镉、铬、砷、铅的平均含量分别为 (0.0282 ± 0.0408) 、 (0.0860 ± 0.0323) 、 (0.1283 ± 0.0686) 、 (0.0487 ± 0.0296) mg/kg。60 份样品中总汞有 4 份样品检出,检出率为 6.7%,1 份样品超标,超标率为 1.7%,其中检出样品全部为籼稻。

监测的 60 件样品中超标 2 件,超标率为 3.33%,镉超标

1 件,为玉溪市新平县产的籼稻,检测值为 0.253 mg/kg,总汞超标 1 件,为普洱市宁洱县籼稻,检测值为 0.0623 mg/kg。铅、总铬无超标样品。60 件样品中总砷超过 0.2 mg/kg 的有 7 件。不同地区稻谷中元素含量结果见表 4,不同品种稻谷中元素含量结果见表 5。

表 2 标准物质检测结果
Table 2 Determination of standard reference material

元素	检测值 1	检测值 2	标准物质定量
Cr/(mg/kg)	0.1010	0.1053	0.096±0.014
As/(mg/kg)	0.0319	0.0292	0.031±0.005
Cd/(mg/kg)	0.0160	0.0187	0.018±0.004
Hg/(mg/kg)	<0.0035	<0.0035	(0.0016)
Pb/(mg/kg)	0.0667	0.0643	0.065±0.024

注:括号内的数值为参考值。

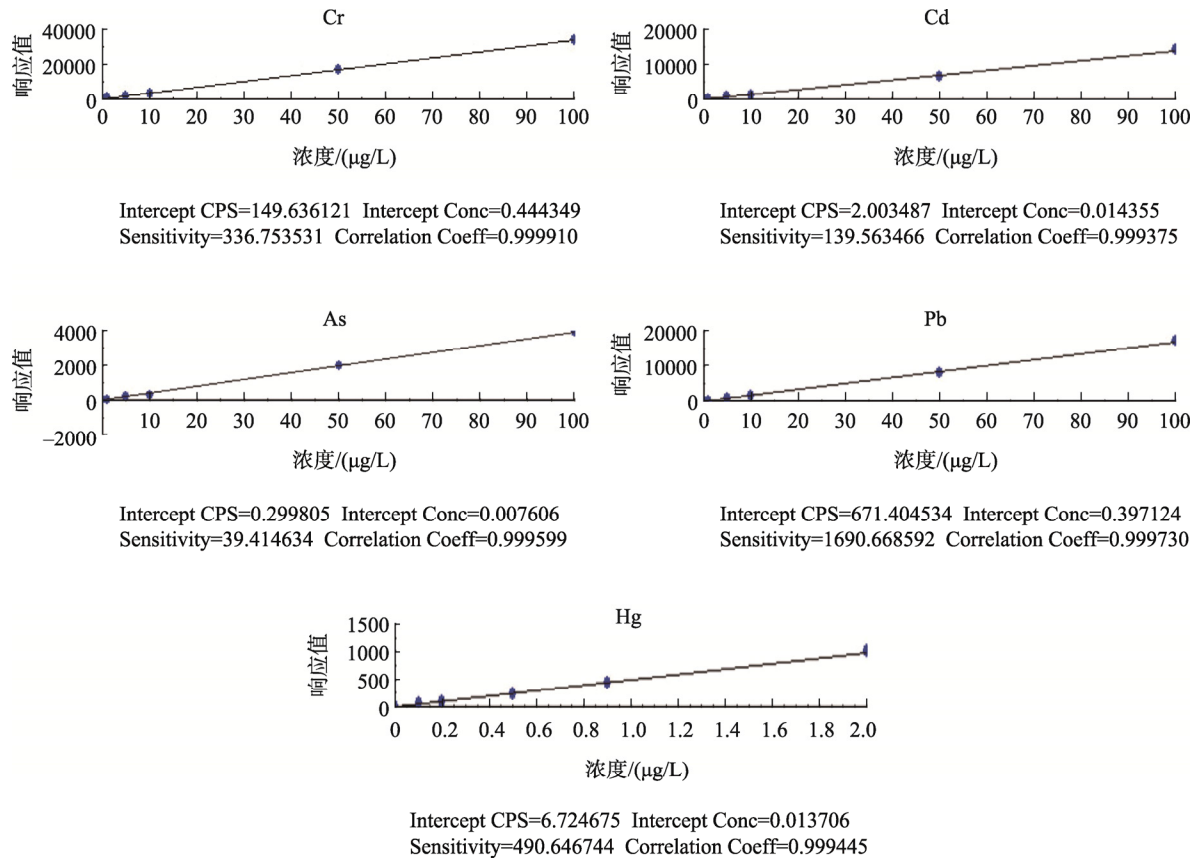


图 2 5 种重金属元素标准曲线线性相关图
Fig.2 Linear correlation diagram of standard curve

表 3 样品中不同元素含量检测结果
Table 3 Results of different element contents in samples

污染物	样品量	数据条数	平均值	P50	P90	P95	最大值	样品检出数量	样品检出率/%	限量值/(mg/kg)	样品超标数量	样品超标率/%
镉	60	60	0.0282	0.016	0.052	0.092	0.253	57	95	0.2	1	1.67
总铬	60	60	0.0860	0.076	0.126	0.134	0.146	60	100	1.0	0	0
总汞	60	60	0.00312	—	—	0.004	0.0623	4	6.67	0.02	1	1.67
铅	60	60	0.0487	0.040	0.092	0.108	0.168	60	100	0.2	0	0
总砷	60	60	0.1283	0.124	0.220	0.264	0.33	60	100	— [*]	0	0

注: *表示 GB 2762-2017 中有稻谷无机砷的限量标准为 0.2 mg/kg, 在监测总砷时要求检测值超过 0.2 mg/kg 需复检。P50 为第 50 百分位数; P90 为第 90 百分位数; P95 为第 95 百分位数。

表 4 不同地区稻谷中元素含量检测结果
Table 4 Results of different element contents in rice from different districts

州市	样品数	Cd/(mg/kg)	Cr/(mg/kg)	As/(mg/kg)	Pb/(mg/kg)	Hg/(mg/kg)
版纳	7	0.0268±0.0175	0.0853±0.0309	0.1547±0.0419	0.0351±0.0076	0.00325±0.00276
保山	10	0.0317±0.0420	0.0840±0.0252	0.1233±0.0572	0.0545±0.0276	0.00175±0.00000
大理	5	0.0406±0.0495	0.1074±0.0104	0.0852±0.0330	0.0610±0.0295	0.00175±0.00000
德宏	7	0.0230±0.0212	0.0779±0.0351	0.1714±0.0787	0.0495±0.0330	0.00175±0.00000
丽江	7	0.0116±0.0022	0.0696±0.0304	0.0790±0.0546	0.0444±0.0266	0.00175±0.00000
临沧	6	0.0180±0.0188	0.0799±0.0373	0.1428±0.0646	0.0539±0.0583	0.00175±0.00000
普洱	10	0.0212±0.0162	0.1171±0.0268	0.1814±0.0741	0.0583±0.0269	0.00890±0.02193
玉溪	8	0.0530±0.0885	0.0630±0.0256	0.0666±0.0224	0.0330±0.0120	0.00175±0.00000
总计	60	0.0282±0.0408	0.0860±0.0323	0.1283±0.0686	0.0487±0.0296	0.00312±0.00901

表 5 不同品种稻谷中元素含量检测结果
Table 5 Results of element contents in different rice varieties

样品种类	样品数	Cr/(mg/kg)	Cd/(mg/kg)	Pb/(mg/kg)	As/(mg/kg)	Hg/(mg/kg)
粳稻	11	0.0752±0.0294	0.0209±0.0139	0.0442±0.0262	0.0778±0.0270	0.00175±0.0000
籼稻	49	0.0885±0.0327	0.0299±0.0446	0.0498±0.0304	0.1396±0.0701	0.003420±0.00996
总计	60	0.0860±0.0323	0.0282±0.0408	0.0487±0.0296	0.1283±0.0686	0.003120±0.00901

3.3 不同地区稻谷中的重元素分布特征

本文使用主成分分析方法对云南省境内不同地区稻谷中 5 种重金属元素进行分析, 深入探讨不同地区稻谷中重金属元素含量分布是否会随地区不同呈现出不同的分布特征。

主成分分析结果如表 6 所示, 对于本研究中的 5 种不同重金属元素变量, 能够提取出 3 个主成分(PC1 52.9%、PC2 21.7%、PC3 17.5%)。这个 3 个主成分累计包含 5 种原始变量 92.2%的关键信息。由表 7 因子负荷矩阵可以得出, 主成分 1 于 Cr 密切相关, 而主成分 2 中 Cd 的贡献最大。因此定义 PC1 为铬元素因子, PC2 为镉元素因子。主成分 3

中贡献最大的是 Hg, 但各个地区稻谷中 Hg 绝大多数未检出, 因此主成分的得分荷载图不列入主成分 3。

由表 7 变量因子载荷与表 8 将变量因子载荷与不同地区主成分得分绘制 X-Y 平面图(图 3)。由图可知, 不同地区在坐标图有明显区分, 这说明了不同地区稻谷的重金属含量具有地区特征, 不同重金属元素贡献也不同。此次采集的 60 件样品中虽然没有 Cr 和 Pb 超标的样品, 但是这 2 种元素是此批样品中普遍含有的重金属。丽江、版纳、临沧、德宏的得分位于第三象限, 说明这 4 个地区的稻谷中重金属含量处于较低水平。而普洱、大理地区的稻谷中分别是总铬、镉的含量较高。

表 6 主成分总方差表
Table 6 Total variance of principal components

成分	初始特征值			提取载荷平方和		
	总计	方差百分比	累积%	总计	方差百分比	累积%
1	2.6446	52.8920	52.8920	2.6446	52.8920	52.8920
2	1.0882	21.7640	74.6560	1.0882	21.7640	74.6560
3	0.8754	17.5085	92.1645	0.8754	17.5085	92.1645
4	0.3336	6.6710	98.8355	\	\	\
5	0.0582	1.1645	100.0000	\	\	\

表 7 因子负荷矩阵表
Table 7 Matrix table of factor loading^a

	成分		
	1	2	3
Cr	0.5264	0.4573	0.0748
Cd	-0.3057	0.6644	0.4811
Pb	0.4102	0.4285	-0.6200
As	0.4791	-0.4046	0.1571
Hg	0.4815	-0.0412	0.5955

表 8 主成分得分表
Table 8 Score of principal components

	y1	y2	y3
版纳	0.0682	-0.9292	1.1930
保山	-0.1498	0.4134	-0.5195
大理	0.1633	2.0587	-0.6328
德宏	0.2015	-0.8178	-0.3853
丽江	-0.9790	-0.9623	-0.8591
临沧	0.2377	-0.5705	-0.9230
普洱	3.1792	0.2447	0.8809
玉溪	-2.7212	0.5630	1.2459

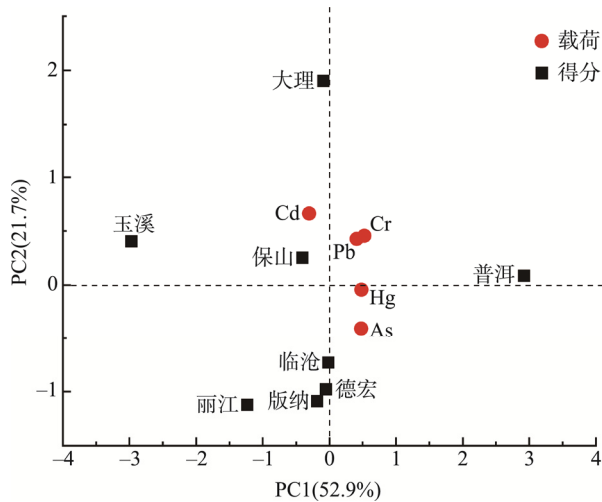


图 3 稻谷中重金属元素主成分得分载荷图

Fig.3 Principal components score load diagram of heavy metal elements in rice

4 结论与讨论

本研究对 8 个地州 24 个县在种植环节直接采集的稻谷进行了重金属的检测，并对于不同地区重金属元素进行了特征分析。结果表明，60 个样本中有 2 件两件样品分别镉和总汞超标，总体样品超标率为 3.3%，说明云南省稻谷中重金属含量处于较低水平。进一步对样品数据进行主成分分析后的结果说明，云南省省内稻谷中重金属元素超标率较低，但是检出率较高，尤其是总铬和镉的污染较为广泛，对当地居民健康造成潜在风险。需进一步控制环境中重金属污染源，并做好稻谷中重金属水平的持续监测与风险评估。

稻谷中重金属元素的含量与种植地降水、土壤、大气等因素有密切联系，因此不同地区的作物具有其自身的元素特征。但本研究仅就稻谷样品本身所含重金属元素进行讨论分析，并未涉及生长环境土壤、水质相关数据，因此今后将进一步就环境对稻谷的影响做更深入的研究，希望利用多元素、所指标协同考察地区分布特征的方法能够为我省食品安全风险监测工作提供良好的数据支持和技术指导。

参考文献

[1] 和菊英. 云南水稻种植现状及发展策略[J]. 云南科技管理, 2016, 29(1): 43-45.
He JY. The present situation and development strategy of rice cultivation in Yunnan [J]. Yunnan Sci Technol Manag, 2016, 29(1): 43-45.

[2] 李永平, 唐卿雁. 云南稻谷生产现状及展望[J]. 西南农业学报, 2006, 19(9): 323-325.
Li YP, Tang QY. Current situation and prospect of rice production in Yunnan [J]. Southwest Agric J, 2006, 19(9): 323-325.

[3] 甄燕红, 成颜君, 潘根兴, 等. 中国部分市售大米中 Cd、Zn、Se 的含量及其食品安全评价[J]. 安全与环境学报, 2008, 8(1): 119-122.
Zeng YH, Cheng YJ, Pang GX, et al. Cd, Zn and Se content of the polished rice samples from some Chinese open markets and their relevance to food safety [J]. J Saf Environ, 2008, 8(1): 119-122.

[4] 雷鸣, 曾敏, 王利红, 等. 湖南市场和污染区稻米中 As、Pb、Cd 污染及其健康风险评价[J]. 环境科技学报, 2010, 30(11): 2314-2320.
Lei M, Zeng M, Wang LH, et al. Arsenic, lead, and cadmium pollution in rice from Hunan markets and contaminated areas and their health risk assessment [J]. J Environ Sci Technol, 2010, 30(11): 2314-2320.

[5] 路子显. 粮食重金属污染对粮食安全、人体健康的影响[J]. 粮食科技与经济, 2011, 36(4): 14-17.
Lu ZX. The Influence of heavy metal pollution of grain on food security and human health [J]. Grain Sci Technol Econ, 2011, 36(4): 14-17.

[6] 王敬中. 我国每年因重金属污染粮食达 1200 万吨[J]. 农村实用技术, 2006, 11(8): 27.
Wang JZ. Every year, 12 million tons of grain are polluted by heavy metals in China [J]. Rural Pract Technol, 2006, 11(8): 27.

[7] 蒋逸骏, 胡雪峰, 舒颖, 等. 湖北某镇农田土壤—水稻系统重金属累积和稻米食用安全研究[J]. 土壤学报, 2017, 54(2): 410-420.

- Jiang YJ, Hu XF, Shu Y, *et al.* Accumulation of heavy metals in the soil-rice system and assessment of dietary safety of the rice produced in the paddy fields-a case study of a town in the northern part of Hunan province, China [J]. *Acta Pedol Sin*, 2017, 54(2): 410–420.
- [8] 郑春荣, 孙兆海, 周东关, 等. 土壤 Pb Cd 污染的植物效应 II——Cd 污染对水稻生长和 Cd 含量的影响[J]. *农业环境科学学报*, 2004, 23(5): 872–876.
- Zheng CR, Sun ZH, Zhou DG, *et al.* Plant responses to soil lead and cadmium pollution II. effects of soil cadmium pollution on wetland rice growth and its uptake of cadmium [J]. *J Agro-Environ Sci*, 2004, 23(5): 872–876.
- [9] 仲维功, 杨杰, 陈志德, 等. 水稻品种及其器官对土壤重金属元素 Pb、Cd、Hg、As 积累的差异[J]. *江苏农业学报*, 2006, 22(4): 331–338.
- Zhong WG, Yang J, Chen ZD, *et al.* Differences in accumulation and distribution of Pb, Cd, Hg and As in rice cultivars and their organs(*Oryza sativa* L.) [J]. *Jiangsu J Agric Sci*, 2006, 22(4): 331–338.
- [10] Zou Y, Liu X, Qiwan LI, *et al.* Analysis on varieties difference and health risk of heavy metal accumulation in rice in southern Yunnan mining area [J]. *J Agric Sci Technol*, 2017, 9: 83–92.
- [11] Liu J, Zhang XH, Tran H, *et al.* Heavy metal contamination and risk assessment in water, paddy soil, and rice around an electroplating plant [J]. *Environ Sci Poll Res*, 2011, 18(9): 1623–1632.
- [12] 赵晓慧, 徐丹先, 栾杰, 等. 昭通彝良小草坝新鲜天麻营养成分分析评价[J]. *食品安全质量检测学报*, 2017, 8(10): 3727–3731.
- Zhao XH, Xu DX, Luan J, *et al.* Evaluation and analysis of nutritional components of fresh *Gastrodia elata* in Xiaocaoba, Zhaotong [J]. *J Food Saf Qual*, 2017, 8(10): 3727–3731.
- [13] 许燕, 邢赞, 李承蹊, 等. 块菌中多种重金属及不同形态砷、汞含量分析[J]. *食品安全质量检测学报*, 2019, 10(2): 510–514.
- Xu Y, Xing Y, Li CX, *et al.* Analysis of various heavy metals and different forms of arsenic and mercury in truffles [J]. *J Food Saf Qual*, 2019, 10(2): 510–514.
- [14] 黄海婷. ICP-MS 法测定大米中铬、砷、镉、汞、铅的含量[J]. *广州化工*, 2015, (13): 130–131.
- Huang HT. Determination of Cr, As, Cd, Hg and Pb in Rice by ICP-MS [J]. *Guangzhou Chem Ind*, 2015, (13): 130–131.
- [15] 姜桥. 统计方法在稻谷重金属污染情况分析中的应用研究[D]. 北京: 北京工业大学, 2017.
- Jiang Q. application research of statistical analysis methods for heavy metal pollution in rice [D]. Beijing: Beijing University of Technology, 2017.
- [16] 孙昕炀. 中国大米重金属水平分析及其健康风险评估[D]. 南京: 南京农业大学, 2012.
- Sun XY. Reavy metal level of rice analysis and health risk assessment in China [D]. Nanjing: Nanjing Agricultural University, 2012.
- [17] 杨大进, 李宁. 2014 年国家食品污染和有害因素风险监测工作手册[Z]. Yang DJ, Li N. National manual on risk monitoring of food contamination and harmful factors [Z].
- [18] GB 2762-2017 食品安全国家标准-食品中污染物限量[S]. GB 2762-2017 National Food safety standard-Limit of contaminants in food [S].

(责任编辑: 韩晓红)

作者简介



赵晓慧, 硕士, 主管技师, 主要研究方向为理化检验、食品风险监测与食品安全。
E-mail: zhaoxhyncdc@126.com



王 瑾, 主任技师, 主要研究方向为食品风险监测与食品安全。
E-mail: 819550573@qq.com