

粮食重金属污染对粮食安全、人体健康的影响

路子显

(国家粮食局科学研究院,北京 100037)

[摘要]介绍了重金属污染的起源、历史、后果和现状。首先叙述了北半球亚欧和北美地区重金属污染研究形势,接着论述了中国粮食重金属污染的严重程度。Cd、Hg、Pb、As、Cu 和 Zn 对人体健康的影响作了概述,最后,对今后中国粮食安全研究提出了建议。

[关键词]粮食质量安全 重金属污染标准 人体健康

追溯到 20 世纪 50 年代,随着日本 1953—1956 年水俣病(Hg 污染)、1955—1972 年骨痛病(Cd 污染)以及 1961 年四日市哮喘(SO₂ 和重金属粉尘复合污染)等事件的发生,重金属污染问题研究被提上了议事日程。重金属在空气、土壤和水体中的存在对生物有机体产生严重影响,并且其在食物链中的生物富集极具危险性,因此,重金属污染生态学的研究成为污染生态学的一项热点研究内容。

重金属是指原子密度大于 5 g/cm³ 的一类金属元素,大约有 40 种,主要包括 Cd、Cr、Hg、Pb、Cu、Zn、Ag、Sn 等。但是,从毒性角度一般把 As、Se 和 Al 等也包括在内。重金属离子(如 Cu²⁺、Zn²⁺、Mn²⁺、Fe²⁺、Ni²⁺ 和 CO²⁺ 等)是植物代谢必需的微量元素,可是如果过量则具有相当毒性。应当注意的是,重金属污染并不只是近代才发生的现象,对距今 7000 年前格陵兰冰中铜浓度的检测表明,大约从 2500 年前开始,Cu 含量已超过自然水平,这种北半球早期大范围的大气污染是由于古罗马和中世纪原始的高污染炼铜技术所致,特别是在欧洲和中国^[1]。

目前中国受污染的耕地约有 1000 万公顷,污水灌溉污染耕地 216.67 万公顷,固体废弃物堆存占地和毁田 13.33 万公顷,合计约占耕地总面积的 1/10 以上,其中多数集中在经济较发达的地区。土壤污染造成有害物质在农作物中积累,并通过食物链进入人体,引发各种疾病,最终危害人体健康。土壤污染直接影响土壤生态系统的结构和功能,最终将对生态安全构成威胁。

国土资源部曾公开表示,中国每年有 1200 万吨粮食遭到重金属污染,直接经济损失超过 200 亿元。而这些粮食足以每年多养活 4000 多万人,同样,如果这些粮食流入市场,后果将不堪设想。

中国的西南地区是土地遭受重金属严重污染的地方,如广东连南、广西南丹、湖南常宁等地,都存在着大量砷渣废弃,导致矿区周围农作物含砷量超过国家标准。水田土壤中的砷、锌的含量高于菜地,因为水对重金属的吸

附能力更强,水稻等水田农作物的重金属含量会更高。

土地和粮食污染造成的另一个严重问题是生态难民。虽然粮食污染现象还没有得到应有重视,但在受污染地区人们已经开始迁徙。例如,受到重金属严重污染的云南个旧,一些村子土地已经无法耕作,没有了生路的农民需要到几百里外的镇上买粮、水和菜,这更加重了他们的生存成本,使得越来越多的人选择背井离乡。2011 年 2 月份召开的美国科学促进会(AAAS)年会上,有研究人员估计,到 2020 年,全球有约 5000 万人因为粮食短缺而成为生态难民。因此,中国的重金属污染粮食也起到了催生态难民的作用。

随着中国改革开放进程的加快,城市化、工业化和现代化进程的提速,大江流域、大河流域、城郊、市郊和矿区周围环境的污染正在不断加剧,粮食产区的重金属污染逐年加重,粮食重金属污染问题日趋严重。

1 国际粮食重金属污染研究现状

1.1 亚洲

韩国国家农业科学技术研究院 2004 年报道:在稻田土中,Cd、Cu、Pb 和 Zn 超过警戒水平;在高坡土和塑料大棚土中,Cd、Cu、Pb、Zn 和 As 超过警戒水平;在果园土中,Cd、Cu、Pb、Zn、As 和 Hg 超过警戒水平。利用上等红土、石灰、磷肥、有机肥和水淹等有效措施可以改良土壤,栽培园艺林木、花卉、纤维作物等也很有效。土地利用技术之目的是增加产量和收入,并与环境和谐^[2]。泰国研究表明:水稻和大豆对 Cd 和 Zn 的积累存在显著差异,当水稻生长在 7000 mg Zn kg⁻¹ 的土壤中,稻谷吸收 Zn 没有增加;但是,当生长在相同稻田中,达到 200 mg Cd kg⁻¹ 时,Cd 在稻谷中大量增加;在不同年份,生长在相同稻田的大豆籽粒积累 Zn 比 Cd 更多^[3]。

1.2 美洲

美国农业部农业研究服务西北地区研究实验室 1974 年报道:在不同的玉米介质上,完整玉米粒是优质的黄曲霉培养基,全脂玉米胚作为培养基具有完整玉米粒相似的黄曲霉毒素水平。但是,在胚乳和脱脂玉米胚上,黄曲

收稿日期 2011-03-14

作者简介 路子显,男,博士,副研究员,研究方向为粮食生物技术。

霉毒素减少。在培养基上每 g 胚增加 5~10 μg Mn、Cu、Cd 或 Cr, 增加黄曲霉毒素产量; 增加 Pb 或 Zn(50~250 $\mu\text{g/g}$) 也增加毒素积累^[4]。维基尼亚理工大学和州立大学 1986 年报道: 对 49 个维基尼亚州收获玉米样品研究表明, 黄曲霉毒素水平与 Zn(Spearman 相关系数, 0.385; $P<0.006$) 和 Cu(Spearman 相关系数, 0.573; $P<0.0001$) 的水平正相关^[5]。美国农业部农业研究服务南方地区研究中心 2003 年报道: Fe、Cu、Zn 离子分别刺激黄曲霉生长, Zn 作用最强, Cu 次之, Fe 轻微; Cu+Fe+Zn 刺激黄曲霉最强(3 倍于对照), Zn+Cu 次之(2 倍于对照), Zn+Fe 较弱(1.5 倍于对照)。在单独处理中, 3 种金属离子均比对照增加黄曲霉总 RNA 合成, Zn 效果最高, 随之是其他金属离子(Cu²⁺ 和 Fe³⁺)。在联合处理中, Zn²⁺+Cu²⁺+Fe³⁺、Zn²⁺+Cu²⁺ 和 Zn²⁺+Fe²⁺ 诱导总 RNA 积累几乎 2 倍于对照。金属离子不仅增加黄曲霉毒素途径基因表达, 而且增加黄曲霉毒素和它的前体氧甲基柄曲霉毒素生产^[6]。美国农业部农业研究服务 Beltsville 研究中心 2004 年报道: 如果水稻栽培在 Cd+Zn 污染的稻田中, 稻谷对 Cd 的积累高于 Zn 和 Fe, 引起大米中微量元素失衡^[7]。

1.3 欧洲

保加利亚农业大学化学系研究了黑芥末籽对土壤重金属(Pb、Cu、Zn 和 Cd)的累积效应, 黑芥耐受低度和中度重金属污染的土壤, 粒实产量和质量不减。在重金属(Pb、Zn 和 Cd)污染的土壤, 黑芥对重金属累积次序: 根>果壳>茎>籽实; 至于无污染的土壤, 黑芥对 Pb 累积次序: 根>果壳>籽实>茎; 对 Cu、Zn 和 Cd 累积次序: 果壳>籽实>茎>根^[8]。这些研究为受重金属污染和黄曲霉毒素毒害的粮食除污去毒以及受污染土壤的植物修复提供了理论依据。德国科学家报道: 一种柳类植物(Salix viminalis L.)、印度芥末(Brassica juncea (L.) Czern)、玉米(Zea mays L.) 和 向日葵(Helianthus annuus L.) 对重金属高耐性^[9]。

2 国内粮食重金属污染研究现状

中国土壤污染状况已经影响到耕地质量、食品安全甚至人的身体健康。土壤污染类型多样化, 其中严重的是重金属污染。根据中科院生态中心最新研究, 目前全国受镉、砷、铬、铅、铜等重金属污染的耕地面积近 2 000 万公顷, 约占耕地总面积的 1/5, 全国每年因重金属污染而减产粮食 1 000 多万吨。

2002 年, 农业部稻米及制品质量监督检验测试中心曾对全国市场稻米进行安全性抽检。结果显示, 稻米中超标最严重的重金属是铅, 超标率 28.4%; 其次就是镉, 超标率 10.3%。2007 年, 南京农业大学农业资源与生态环境研究所(下称南京农大农研所)教授潘根兴和他的研究团队, 在全国 6 个地区(华东、东北、华中、西南、华南和华北)县级以上市场随机采购大米样品 91 个, 结果同样表

明: 10% 左右的市售大米镉超标。他们的研究后来发表于《安全与环境》杂志。多位学者表示基于被污染稻田绝大多数不受限制地种植水稻的现实, 10% 的镉超标稻米基本反映当下中国的现实。中国年产稻米近 2 亿吨, 10% 即达 2 000 万吨, 如此庞大的数字足以说明问题之严重。潘根兴团队的研究还表明, 中国稻米重金属污染以南方籼米为主, 尤以湖南、江西等省份为烈。2008 年 4 月, 潘根兴又带领他的研究小组从江西、湖南、广东等省农贸市场随机取样 63 份, 实验结果证实 60% 以上大米镉含量超过国家限值。数值如此之高的一个重要原因之一是南方酸性土壤种植超级杂交稻比常规稻更易吸收镉, 但此因之外, 南方诸省大米的镉污染问题仍然异常严峻。

中国科学院地理科学与资源研究所环境修复研究中心主任陈同斌研究员多年致力于土壤污染与修复研究, 他认为中国的重金属污染在北方只是零星的分布, 而在南方则显得较密集, 在湖南、江西、云南、广西等省区的部分地方, 则出现一些连片的分布。陈同斌对广为流传的中国 1/5 耕地受到重金属污染的说法持有异议。他根据多年在部分省市的大面积调查估算, 重金属污染占 10% 左右的可能性较大。其中, 受镉污染和砷污染的比例最大, 约分别占受污染耕地的 40% 左右。如果估计属实, 以中国 1.2 亿公顷耕地推算, 被镉、砷等污染的土地近 1 200 万公顷, 仅镉污染的土地就达到 533.3 万公顷左右。让人心情沉重的是, 这些污染区多数仍在种植稻米, 而农民也主要是吃自家的稻米。不仅如此, 被重金属污染的稻米还流向了市场。

对小麦、玉米、水稻等粮食作物研究发现, 重金属元素, 包括 Cd、Zn、Cu、Pb、As、Hg 等在粮食作物中的分布有着极其相似的特点, 同一作物不同部分的元素含量呈现相同规律: 根>茎叶>籽粒。不同作物对表土中重金属元素吸收富集程度不同, 例如在同等 Cd 污染程度的土壤中分别种植玉米和小麦, 小麦籽粒中 Cd 含量远高于玉米籽粒。耕地土壤污染导致生物品质不断下降, 直接威胁农产品安全^[10]。据 2000 年 23 个省(区、市)的不完全统计, 共发生农业环境污染事故 891 起, 污染农田 1.33 万公顷, 造成农畜产品损失 2 489 万吨, 直接经济损失达 2.2 亿元。以广东省为例, 茂名市茂南区因污染使 3 333.3 公顷耕地全部污染, 其中 91% 属重度污染, Cd、Pb 污染突出, 1982~1997 年, 灌区土壤积累重金属 Cd 和 Pb 分别增加 324% 和 140.7%, 灌区糙米中 Cd 和 Pb 超出粮食卫生标准比例高达 91%, 每年有近 4 万吨稻谷不能食用。在广州市郊污水灌区, 农田中 Pb、Cd、Hg、Cr、As 等重金属污染超过临界值, 残留超标率分别达 16%、100%、68%、16% 和 52%, 局部地区稻谷超标率分别达 10.7% 和 25%^[11]。在贵州, 每年人为排放的 Hg 在 22.6~55.5 吨, 占全国 Hg 总排放量的 6.3%~10.3%^[12]。

3 重金属对粮食食用安全及其对人体健康的影响

3.1 汞(Hg)

微量的汞在人体内不致引起危害,可经尿、粪和汗液等途径排出体外,如果数量较多,则损害人体健康。据调查,人食用含汞5~6 mg/kg的粮食15天后,即可发生中毒,即使食用含汞0.2~0.3 mg/kg的粮食6个月左右也可发生中毒。通过食物进入人体的甲基汞可直接进入血液,主要与红细胞结合,少数存留在血液中。一般认为,当全血中含汞量为20~60 $\mu\text{g}/100\text{ mL}$ 时,即可出现神经中毒症状。汞可在肾脏和肝脏中蓄积,并通过血脑屏障进入脑组织。甲基汞在体内与巯基亲和力高、脂溶性强、分子小,所以易于扩散并进入各种组织细胞中。汞在人体中引起慢性中毒的症状主要是疲乏、头晕、失眠、肢体末端、嘴唇、舌和齿龈等麻木,继而刺痛,随后发展为运动失调、言语不清、耳聋、视力模糊、记忆力减退,严重者可出现精神紊乱,进而疯狂、痉挛致死。汞对人体的危害除引起严重的中枢神经症状外,在母体中还可通过胎盘进入胎儿体内危及胎儿健康。由于胎儿血汞比母体高20%,即使母体不致发病,也能使胎儿引起先天性汞中毒,使初生婴儿出现畸形、智力减退,甚至发生脑麻痹而死亡。中国食品卫生标准GB 2762-81规定:粮食(成品粮)中汞含量不得超过0.02 mg/kg(以Hg计),食用油中不得超过0.005 mg/kg。世界卫生组织曾建议,成人每周容许汞摄入量不得超过0.3 mg,相当于0.05 mg/kg(体重),其中甲基汞摄入量不得超过每人每周0.2 mg,相当于0.0033 mg/kg(体重)。

3.2 镉(Cd)

残留在粮食及其制品中的镉被摄入人体后,约有1%~6%被吸收,具体吸收率可因其在食物中存在的形式而异,同时还与膳食中蛋白质、维生素D和钙的含量有关。以氯化镉、硝酸镉形式存在的镉易溶于水,碳酸镉难溶于水。易溶于水的镉盐对人体毒性较大。进入人体内的镉容易在体内蓄积,主要蓄积于肾脏,其次为肝、胰、主动脉、心、肺等。镉对肾脏的慢性毒性表现为细胞内溶酶体增多增大,线粒体肿胀变形,出现蛋白尿、糖尿及氨基酸尿。由于尿浓缩减弱而排出高酸尿和高钙尿,并出现其他肾小管功能紊乱现象,继而导致负钙平衡,引起骨质疏松症。日本的“骨痛病”即为环境镉污染通过食物引起的慢性镉中毒,多见于50岁以上妇女,并有长期食用含镉高的大米的历史。世界卫生组织建议,每人每日经食物摄入镉的数量应为0,而暂时允许每周成人摄入量为400~500 μg 或8.3 $\mu\text{g}/\text{kg}$ (体重)。

3.3 铅(Pb)

人体内的铅主要来自被污染的食物,也还有其他许多来源。据国外报道,现在每天进入人体的铅来自食物者约为400 μg 、水10 μg 、城市空气26 μg 、农村空气1 μg 和

吸烟8 μg 。估计目前人体内的铅与古代相比已增加了约300倍。食物中铅在人体的吸收率受食物中蛋白质、钙和植酸等的影响,约为5%~15%,主要在十二指肠吸收,经肝脏时,有一部分又随胆汁而再次排入肠道。铅主要损害神经系统、造血器官和肾脏。常见症状有食欲不振、胃肠炎、口腔金属味、失眠、头昏、头痛、关节肌肉酸痛、腰痛、便秘、腹泻和贫血等,严重者可发生休克和死亡。慢性中毒时可影响凝血酶活力,因而影响凝血过程。慢性中毒后期出现急性腹痛和瘫痪,少数患者有动脉粥样硬化或动脉粥样硬化性肾炎。铅损害人体的免疫系统,使机体的免疫力明显下降。中国食品卫生标准GB 7100-86规定:糕点、饼干、面包中铅残留量不得超过0.5 mg/kg。食用豆粕卫生标准GB 14932.1-94规定:食用豆粕中铅残留量不得超过1 mg/kg。

3.4 砷(As)

受砷污染的粮油及其制品被人误食后,常引起急性中毒。由于个体耐受性不同,故而引起中毒的剂量有较大的差异。砷经口中毒剂量以 As_2O_3 计约为5~50 mg,致死量为0.06~0.3 g。长期食用轻度污染的粮油则主要引起慢性中毒。砷在人体内可与细胞内酶蛋白的巯基结合而失去活性,从而影响组织的新陈代谢,引起细胞死亡;也可使神经细胞代谢产生障碍,造成神经系统病变。急性中毒的表现主要是:口腔和咽喉有烧灼感、口渴及吞咽困难。随后出现恶心、呕吐,甚至吐出血液和胆汁,剧烈腹痛、腹泻,可致脱水、血压下降,严重者引起昏迷、惊厥和虚脱,常因呼吸循环衰竭而死。慢性中毒表现为虚弱、眩晕、气短、心悸、食欲不振和呕吐等,严重者四肢末端有多发性神经炎,可引起神经性疼痛。心电图检查有T波倒置,QT间期延长。肝功能检查可见 γ_2 球蛋白增加,白蛋白/球蛋白比值下降,谷草转氨酶、麝香草酚浊度试验和乳酸脱氢酶活性增高。砷有致畸作用,在细胞复制过程中,具有从DNA链上取代磷酸盐的能力而引起染色体畸变。此外砷还能抑制DNA的正常修复过程。中国食品卫生标准对各类粮油及其制品中砷(以As计)的残留限量规定为:粮食中不超过0.7 mg/kg(GB 2715-81),食用植物油中不超过0.1 mg/kg(GB 2716-86);糕点、饼干、面包中不超过0.5 mg/kg(GB 7100-86)。世界卫生组织暂定人体每日容许砷摄入量为0.05 mg/kg(体重)^[13]。

3.5 铜(Cu)

铜过量:急性中毒,职业中毒或误服所致,表现为发热、口渴、肌肉疼痛、头痛、头晕、伴有呼吸道刺激症状及消化道症状。慢性中毒:多污染的环境可致慢性中毒,表现为鼻黏膜出血点、鼻出血或溃疡。铜参与几十种酶的组成和活化,影响本体的生物转化、电子传递、氧化还原、组织呼吸等。铜与机体免疫力和清除自由基也有关系。缺铜可引起贫血,骨骼改变如骨增生、骨折等;引起冠心病、白

癞病、女性不育症等。铜中毒表现为恶心呕吐、腹泻、溶血、尿中出现红蛋白,接着出现酶的活成和激活痼症、心律失常、肾功能衰竭、尿毒症和休克。

3.6 锌(Zn)

锌过量:急性中毒表现为呕吐、腹泻、头痛和肌肉收缩失调。慢性中毒主要表现在与其他矿物质元素的相互拮抗所产生的后果,如影响钙的吸收和铜的代谢。锌与很多酶活性有关。锌参与糖类、脂类、蛋白质、核酸的合成与降解。锌与多种维生素代谢有关。锌可提高机体免疫力、促进生长发育。孕妇缺锌易发生流产、早产、胎儿畸形,易导致新生儿先天性锌缺乏;母乳缺锌则受哺婴儿生长停滞;男性缺锌易患性机能障碍、睾丸萎缩、精子活成和活力不正常;女性缺锌,青春期可见明显的闭经、乳房发育缓慢、成人继发性闭经;老年、儿童缺锌,免疫力下降,易患感冒、易发生各种感染。有关疾病:癌症、贫血、肾脏病、急性心肌梗塞、类风湿关节炎、痤疮、动脉硬化、血栓性脉管炎、冠心病、视觉减退、脱发、皮肤干燥无光、易生粉刺、白内障、儿童多动症、牙周病、克山病、口腔溃疡、肝脾肿大等。

其他重金属污染的土壤,通过粮食进入食品,危害人畜健康,也正在受到国内外科学家的重视。国外在粮食重金属污染研究中走在前列,中国农业生产地域复杂,污染类型多样,应在此领域深入探讨!

4 展望

一方面,随着人民生活水平的日益提高,对粮食与食品安全的要求不断上升;另一方面,随着工业化、现代化和全球化的提速,无论是发达国家,还是发展中国家,农田重金属污染都是一个严重问题。尤其是发展中国家,存在先发展工业再治理环境的传统观念,已经造成越来越严重的粮食和食品安全问题。

粮食重金属污染问题日益成为粮食和食品科研机构的重要研究对象,围绕如何减轻和排除粮食重金属污染,重金属污染和农药或化肥施用的关系,以及重金属污染与有害微生物特别是产毒真菌的关系等,大有文章可做。

只有开展多学科联合攻关,粮食安全问题,特别是重金属污染问题才能最终解决。

参 考 文 献

- [1]王宏镇,束文圣,蓝崇钰.重金属污染生态学研究现状与展望[J].生态学报,2005,25(3):596-605.
- [2]Jo I S, Koh M H. Chemical changes in agricultural soils of Korea: data review and suggested countermeasures [J]. Environment Geochemistry and Health, 2004(26): 105-107.
- [3]Simmons R W, Pongsakul P, Chaney R L, et al. The relative exclusion of zinc and iron from rice grain in relation to rice grain cadmium as compared to soybean: Implications for human health [J]. Plant Soil, 2003(257): 163-170.
- [4]Lillehoj E B, Garcia W J, Lambrow M. Aspergillus flavus Infection and Aflatoxin Production in Corn: Influence of Trace Elements [J]. Applied Microbiology, 1974, 28(5): 763-767.
- [5]Faillé L J, Lynn D, Niehaus J R WG. Correlation of Zn²⁺ Content with Aflatoxin Content of Corn [J]. Applied and Environmental Microbiology, 1986, 52(1): 73-74.
- [6]Cuero R, Ouellet T, Yu J, et al. Metal ion enhancement of fungal growth, gene expression and aflatoxin synthesis in Aspergillus flavus: RT-PCR characterization [J]. Journal of Applied Microbiology, 2003(94): 953-961.
- [7]Chaney R L, Reeves P G, Ryan J A, et al. An improved understanding of soil Cd risk to humans and low cost methods to phytoextract Cd from contaminated soils to prevent soil Cd risks [J]. Biometals, 2004(17): 549-553.
- [8]Angelova V, Ivanov K. Bio-accumulation and distribution of heavy metals in black mustard (Brassica nigra Koch) [J]. Environ Monit Assess, 2009(153): 449-459.
- [9]Schmidt U. Enhancing phytoextraction: the effect of chemical soil manipulation on mobility, plant accumulation, and leaching of heavy metals [J]. J Environ Qual, 2003, 32(6): 1939-1954.
- [10]胡省英,冉伟彦,范宏瑞.土壤—作物系统中重金属元素的地球化学行为[J].地质与勘探,2003,39(5):84-87.
- [11]林玉锁,李波,张孝飞.我国土壤环境安全面临的突出问题[J].环境保护,2004(10):39-42.
- [12]Xinbin Feng, Guanglei Qiu. Mercury pollution in Guizhou, southwestern China—an overview [J]. Sci Total Environ, 2008, 400(1-3): 227-237.
- [13]王志勇,王钦文.重金属对粮食食用安全性的影响与对策[J].粮食与饲料工业,2003(11):1-2.

The Influence of Heavy Metal Pollution of Grain on Food Security and Human Health

Lu Zixian

(Academy of State Administration of Grain, Beijing 100037)

Abstract: Heavy metal pollution research was investigated, including its origin, history, consequence and the status quo. First, the northern hemisphere's heavy metal pollution situation was accounted to involve Asia, Europe and Northern America. Then the extent of heavy metal pollution in our country was discussed. The effect of Cd, Hg, Pb, As, Cu and Zn on human body health was summarized. Lastly, a suggestion was brought forward for grain safety research in future.

Key words: grain quantity safety, heavy metal pollution, human body health