

王峰,张征,赵春晓,等. 小麦粉中多环芳烃的污染特征及评价[J]. 江苏农业科学,2016,44(2):323-326.
doi:10.15889/j.issn.1002-1302.2016.02.095

小麦粉中多环芳烃的污染特征及评价

王峰¹,张征¹,赵春晓²,刘佳宁¹,孟列群¹,蔡晶²

(1. 江苏省食品药品监督检验研究院,江苏南京 210008; 2. 江苏省产品质量监督检验研究院,江苏南京 210007)

摘要:优化了小麦粉中多环芳烃(PAHs)的提取方法,利用高效液相色谱法对30份小麦粉样本进行18种PAHs含量测定,以苯并[a]芘毒性为当量因子,分析小麦粉中PAHs污染特征。结果表明,采用正己烷直接提取小麦粉中PAHs,方法简单,提取效果较好。小麦粉中4种PAHs总量范围为0.93~8.64 μg/kg;18种PAHs的总量范围为6.29~80 μg/kg;苯并[a]芘的含量范围为0~1.08 μg/kg。本研究中30份样本均能达到我国国家标准对小麦粉中苯并[a]芘限量要求,均能达到德国安全技术认证(GS认证)对18种PAHs限量要求,但有1份小麦粉超出欧盟[Regulation(EC) No. 835/2011]对苯并[a]芘限量要求,10份小麦粉超出4种PAHs限量要求,对人体存在一定健康风险。污染特征分析表明,虽然小麦粉中PAHs主要由2~3环PAHs构成,但小麦粉的毒性主要是由5~6环PAHs贡献。

关键词:小麦粉;多环芳烃(PAHs);污染特征;评价

中图分类号: TS207.5 **文献标志码:** A **文章编号:** 1002-1302(2016)02-0323-04

多环芳烃(polycyclic aromatic hydrocarbons, PAHs)是一类由2个及以上苯环组成的持久性有机污染物(POPs),具有致癌、致畸和致突变性^[1-3],美国、欧盟、德国和我国对多环芳烃都有严格要求,但对PAHs种类和含量要求不相同。欧盟Regulation(EC) NO. 835/2011对谷物及制品限定4种PAHs($\Sigma 4\text{PAHs}$) $\leq 1.0 \mu\text{g/kg}$ 和苯并[a]芘 $\leq 1.0 \mu\text{g/kg}$ ^[4];美国将16种PAHs列为优先控制名单^[5];德国GS认证规定与食物接触的材料、直接放入口中的材料中18种PAHs($\Sigma 18\text{PAHs}$) $\leq 0.2 \text{ mg/kg}$ ^[6];我国限定谷物及制品苯并[a]芘 $\leq 5.0 \mu\text{g/kg}$ ^[7]。苯并[a]芘是第一个被发现具有致癌作用的PAHs,但采用PAHs总量和苯并[a]芘2项指标,可保证

未检出苯并[a]芘的食品,PAHs总量仍在受控范围内,减少由PAHs带来的健康风险,因而越来越多的地区采用双指标评价模式^[4]。谷物自然环境生长,沥青路面晾晒,不可避免受到汽车排放的尾气、路面磨损产生的沥青颗粒以及道路扬尘中PAHs的影响^[8-9],作为主要食品的小麦粉受PAHs的影响程度,目前国内鲜有相关报道。因此,本研究以小麦粉为研究对象,在前期研究^[10]的基础上,优化小麦粉中PAHs的提取方法,分析小麦粉中PAHs的污染状况和配分模式,以 $\Sigma 4\text{PAHs}$ 、 $\Sigma 18\text{PAHs}$ 和苯并[a]芘含量为评价指标,对小麦粉进行PAHs的风险分析。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

30个小麦粉样品,均购自超市,产地均为江苏。

18种PAHs混合标准物质:萘、苊烯、苊、芴、菲、蒽、荧蒽、芘、苯并[a]蒽、屈、苯并[j]荧蒽、苯并[e]芘、苯并[b]荧蒽、苯并[k]荧蒽、苯并[a]芘、二苯并[a,h]蒽、苯并[g,h,i]芘和

收稿日期:2015-11-15

基金项目:江苏省质监局项目(编号:KJ133810);江苏省常熟市科技局社会发展项目(编号:CS201306)。

作者简介:王峰(1976—),女,山东淄博人,博士,高级工程师,主要从事食品安全与分析检测工作。E-mail: wdyinch05@hotmail.com。

[13]邢宏杰,狄华涛,蔡琰,等. 基于乙醇质量分数的草莓果实腐烂指数预测模型[J]. 农业工程学报,2010,26(5):352-356.

[14]陈学红,郑永华,杨震峰,等. 高氧处理对草莓采后腐烂和品质的影响[J]. 农业工程学报,2004,20(5):200-202.

[15]苏新国,郑永华,汪峰,等. 贮藏温度对菜用大豆采后生理和品质变化的影响[J]. 南京农业大学学报,2003,26(1):114-116.

[16]郭香凤,向进乐,李秀珍,等. 贮藏温度对西兰花净菜品质的影响[J]. 农业机械学报,2008,39(2):201-204.

[17]李正国,高雪. 贮藏温度对青花菜品质的影响[J]. 中国蔬菜,2000,16(4):9-12.

[18]周艳宝,戴剑锋,林球,等. 水分对日光温室独本菊生长动态影响的模拟[J]. 农业工程学报,2008,24(11):176-182.

[19]杨再强,罗卫红,陈发棣,等. 温室标准切花菊叶面积预测模型研究[J]. 中国农业科学,2007,40(11):2569-2574.

[20]陈杰,刘晓丹,邓伯祥,等. 不同温度下香菇品质动力学及货架期的研究[J]. 安徽农业科学,2009,37(5):2243-2245.

[21]Kahyaoglu T, Kaya S. Modeling of moisture, color and texture changes in sesame seeds during the conventional roasting[J]. Journal of Food Engineering, 2006, 75:167-177.

[22]杨宏顺,冯国平,李云飞. 嫩茎花椰菜在不同气调贮藏下叶绿素和维生素C的降解及活化能研究[J]. 农业工程学报,2004,20(4):172-175.

[23]Tang L J, Swanson B G. Kinetics of textural and color changes in green asparagus during thermal treatments[J]. Journal of Food Engineering, 2000, 45:231-236.

[24]邓云,吴颖,李云飞. 温度和相对湿度对采后葡萄浆果硬度的影响[J]. 食品科学,2007,28(3):46-49.

[25]刘敏,谢晶. 苋菜品质分析及货架寿命的预测[J]. 食品工业科技,2008,29(4):251-253,257.

茚并[1,2,3-c,d]芘,浓度均为 1 μg/mL,购于美国 O2SI 公司;乙腈、环己烷:色谱纯,美国 Tedia 公司;超纯水。

1.2 仪器与设备

1260 液相色谱仪(HPLC) - 二极管阵列检测器(DAD) - 荧光检测器(FLD):美国 Agilent Technologies 有限公司;超纯水仪:美国 Millipore 公司;旋转蒸发仪:瑞士 BUCHI 公司。

1.3 方法

1.3.1 色谱条件^[10] 色谱柱:Agilent Eclipse PAH C₁₈ 柱(4.6 mm×50 mm,1.8 μm);柱温:18 ℃;流动相:水和乙腈;梯度洗脱程序;进样量为 10 μL;流速:1.0 mL/min;检测器:DAD 和 FLD 串联,DAD 的检测波长为 230 nm;FLD 采用多发射波长模式,将检测波长设为 2 个通道。荧光检测程序见表 1。

表 1 双通道的荧光检测程序

通道	时间 (min)	激发波长 (nm)	发射波长 (nm)	PAHs 种类
1	0~6.5	260	325	蔡、苾、芴和菲
	6.6~11.8	260	420	蒽、荧蒽、芘、苯并[a]蒽、蒾
	11.9~12.5	315	400	苯并[j]荧蒽
	12.51~118	260	420	苯并[b]荧蒽、苯并[k]荧蒽、苯并[a]芘、二苯并[a,h]蒽、苯并[g,h,i]芘
2	0~15	315	400	苯并[e]芘
	15.1~18	315	512	茚并[1,2,3-c,d]芘

梯度洗脱程序为:A 相为水,B 相为乙腈,0~3.5 min,55% B;3.5~10 min,55%~90% B;10~15.1 min,90%~100% B;15.1~18 min,100% B;18~20 min,100%~55% B;20~22 min,55% B。

1.3.2 样品前处理方法 称取混合均匀的面粉约 5 g,置于

50 mL 离心管中,加入 30 mL 正己烷,涡旋 1 min。超声提取 10 min,以 5 000 r/min 离心 5 min,收集上清液,重复上述提取步骤,合并 2 次提取液。

直接提取:将 2 次提取液旋转蒸发近干,加入 1 mL 乙腈,过 0.22 μm 的有机相滤膜后,待测。

固相萃取法:将 2 次提取液,用苯并芘(BaP)专用固相萃取小柱净化。依次分别用 5 mL 二氯甲烷和正己烷活化小柱,将提取液上样到小柱上,用 10 mL 正己烷淋洗,用 5 mL 二氯甲烷洗脱,并收集滤液,于 40 ℃ 氮风吹至近干,加入 1 mL 乙腈,过 0.22 μm 的有机相滤膜后,待测。

1.3.3 毒性当量的计算 以苯并[a]芘的毒性当量因子(toxic equivalency factor,TEF)为 1,其他 PAHs 对人体的危害性与苯并[a]芘进行比较,根据其对人体危害的强弱确定其毒性当量因子,然后将各 PAHs 的浓度与其毒性等效因子相乘,计算其毒性当量^[11-12]。

1.4 数据处理

数据处理和统计分析采用 Origin 8 和 SPSS 17.0 软件。

2 结果与分析

2.1 样品前处理方法的优化

采用基质加标方法,在 2 份空白小麦粉中加入相同含量的 18 种 PAHs 标准溶液,分别采用 BaP 专用柱进行固相萃取净化和直接提取 2 种方法进行提取净化,所得提取液按照上述色谱条件进行测定。采用正己烷直接提取后得图 1-a,采用 BaP 专用柱进行固相萃取后得图 1-b。由图 1 可看出,过固相萃取小柱后,PAHs 的损失高于直接提取的方法。这可能是小麦粉样品中蛋白质和脂肪含量比较少,基质中所含的物质在荧光下干扰较小,采用正己烷直接提取的效果明显好于 BaP 专用柱,故可以采用直接提取的方法。

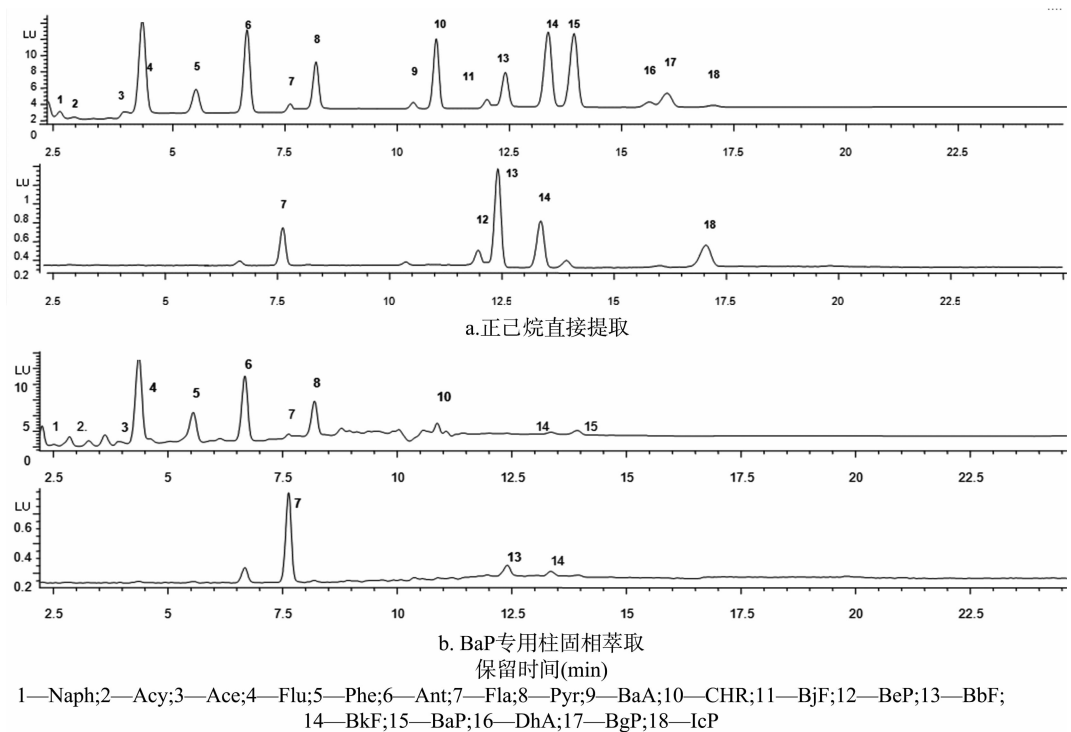


图1 不同样品处理方法的色谱图

2.2 小麦粉中各种 PAHs 的检出情况

按照上述色谱条件和前处理方法,对 30 份小麦粉进行测试,小麦粉中 18 种 PAHs 的检出情况如图 2 所示。由图 2 可以看出,小麦粉中 Naph、Ant、Fla、Pyr、BaA、CHR、BeP、BbF、

BkF 和 BaP 的检出率最高,均达到 100%,其次为 Ace、Flu、DhA 和 BgP,检出率均达到 93.33%,Acy 的检出率最低,30 份小麦粉中均未检出。这说明 PAHs 虽然普遍存在于小麦粉中,但不同种类 PAHs 对小麦粉的污染程度并不相同。

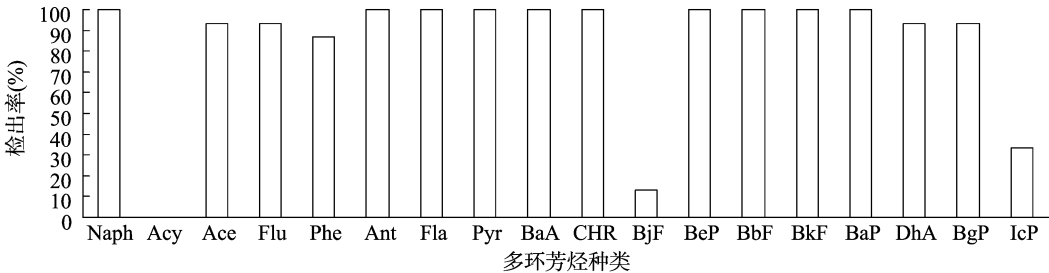


图2 小麦粉中18种PAHs的检出情况

2.3 小麦粉中 PAHs 的总体污染情况

30 份小麦粉中 PAHs 含量检测结果见表 2。由表 2 可看出,小麦粉中 Σ 4PAHs 的浓度范围为 0.93~8.64 $\mu\text{g}/\text{kg}$,平均含量为 4.17 $\mu\text{g}/\text{kg}$; Σ 18PAHs 的浓度范围为 6.29~80 $\mu\text{g}/\text{kg}$,平均含量为 28.64 $\mu\text{g}/\text{kg}$;而苯并[a]芘的浓度范围为 0~1.08 $\mu\text{g}/\text{kg}$,平均含量为 0.29 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。参照我国 GB 2762—2012《食品安全国家标准 食品中污染物限量》中规定小麦粉中苯并[a]芘限量指标为 5 $\mu\text{g}/\text{kg}$,此次检测的 30 批次小麦粉均能满足该标准要求。参照德国 GS 认证的

ZEK01.4-08(第一类)要求, Σ 18PAHs \leq 0.2 mg/kg ,苯并[a]芘 \leq 0.2 mg/kg ,此次检测的 30 批次小麦粉均能达到该标准要求。而参照欧盟 Regulation(EC) NO 835/2011 对谷物制品中的要求, Σ 4PAHs \leq 1.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$,苯并[a]芘 \leq 1.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$,此次检测 30 批次小麦粉中,有 1 批次不能满足该标准中苯并[a]芘的含量要求,有 10 批次小麦粉不能满足该标准中 4 种 PAHs 总量的要求,说明小麦粉中的 PAHs 存在一定的健康风险。

表 2 小麦粉中 PAHs 的含量 (n=3)

序号	简写	中文名	TEF	最大值 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	最小值 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	平均值 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	标准差 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)
1	Naph	萘	0.001	10.09	3.96	6.38	1.40
2	Acy	苊烯	0.001	ND	ND	ND	0.00
3	Ace	苊	0.001	2.91	0.05	0.43	0.70
4	Flu	苈	0.001	5.74	ND	1.64	1.25
5	Phe	菲	0.001	22.84	ND	7.25	5.17
6	Ant	蒽	0.01	4.14	0.45	1.38	0.84
7	Fla	荧蒽	0.001	3.65	0.9	1.70	0.71
8	Pyr	芘	0.001	4.11	ND	1.98	1.61
9	BaA	苯并[a]蒽	0.1	4.43	1.23	3.02	0.75
10	CHR	屈	0.01	0.64	ND	0.35	0.17
11	BjF	苯并[j]荧蒽	0.05	1	ND	0.08	0.25
12	BeP	苯并[e]芘	0.01	10.99	ND	2.61	2.52
13	BbF	苯并[b]荧蒽	0.1	2.49	ND	0.51	0.61
14	BkF	苯并[k]荧蒽	0.1	0.38	ND	0.13	0.09
15	BaP	苯并[a]芘	1	1.08	ND	0.29	0.28
16	DhA	二苯并[a,h]蒽	1	1.02	ND	0.30	0.22
17	BgP	苯并[g,h,i]芘	0.01	3.2	ND	0.49	0.70
18	IcP	茚并[1,2,3-cd]芘	0.1	1.29	ND	0.11	0.32
Σ 4PAHs				8.64	0.93	4.17	
Σ 18PAHs				80.00	6.29	28.64	

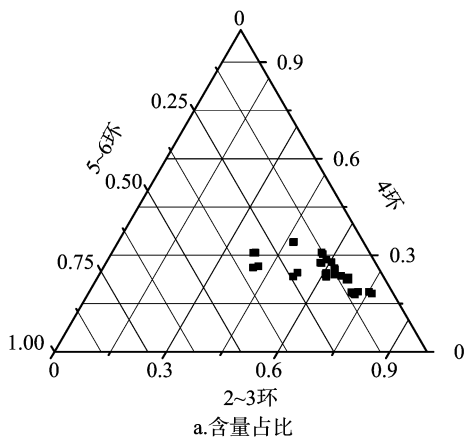
注:ND 表示低于检出限,单个多环芳烃的值低于检出限时按照 0 计算^[4]。 Σ 4PAHs 为 4 种 PAHs 的总含量、 Σ 18PAHs 为 18 种 PAHs 的总含量。

2.3 小麦粉中 PAHs 的分布特征

小麦粉中不同环数的 PAHs 的分布情况^[13]见图 3。按照含量计算(图 3-a),2~3 环 PAHs 是小麦粉中 PAHs 的主要形态,其次为 4 环,最后为 5~6 环。通常在环境中,低环(2~3 环,LMW)PAHs 来源于石油类污染和木柴、煤等在低至中温度范围内的燃烧;高环(4~6 环,HMW)PAHs 主要来源于化石燃料的高温燃烧^[14]。本次研究 30 份小麦粉中,80% 以

上的样品中 LMW 含量占比超过 50%;全部样品中 HMW 含量占比均在 35% 以下,即小麦粉中检出 PAHs 以小分子 PAHs 为主,这说明木柴及煤的低温燃烧可能是影响本次小麦粉中多环芳烃的主要因子。这个结果与中草药中 PAHs 的组成^[14]有一定的类似性。但因为植物体的吸收、富集、传输和代谢转化可能会影响 PAHs 的组成,因此,小麦粉中的 PAHs 来源尚需进一步研究。

按照毒性当量浓度所占比例(图 3-b)计算,5~6 环 PAHs 是小麦粉中 PAHs 毒性较高的主要来源,毒性占比在 50% 以上的样品有 80%,2~3 环 PAHs 的含量占比均在 10%



以下,即小麦粉样品的毒性主要是由 5~6 环 PAHs 所作的贡献。导致该现象的原因是大分子 PAHs 毒性远高于小分子 PAHs。

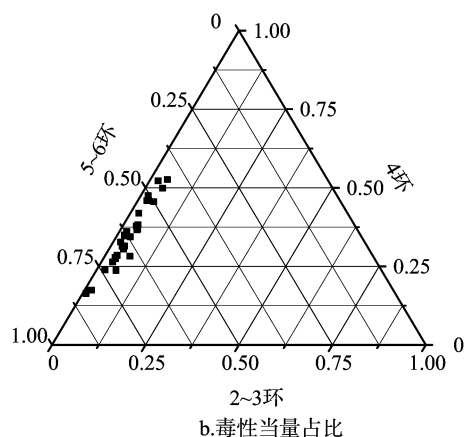


图3 小麦粉中不同环数PAHs的分布

3 结论

不经净化采用正己烷直接提取能满足小麦粉中 PAHs 的提取要求。

PAHs 虽然普遍存在于小麦粉中,但不同种类 PAHs 对小麦粉的污染程度并不相同。部分小麦粉样品中 Σ 4PAHs 和苯并[a]芘含量达不到欧盟 Regulation (EC) NO. 835/2011 的限量要求,对人体存在一定健康风险。小分子 2~3 环的 PAHs 是小麦粉 PAHs 的主要构成部分,但小麦粉的毒性主要由 5~6 环 PAHs 贡献。

目前江苏省内的小麦粉基本能满足我国对 PAHs 的限量标准,但距离欧盟标准还有一定差距。我国应该尽快与国际上通用的标准接轨,设定更加合理的苯并[a]芘限量,同时引入 PAHs 总量来综合评价谷物制品中 PAHs 的限量,以更好地维护人们的身体健康。

参考文献:

- [1] Martorell I, Nieto A, Nadal M, et al. Human exposure to polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) using data from a duplicate diet study in Catalonia, Spain[J]. Food and Chemical Toxicology, 2012, 50(11): 4103-4108.
- [2] Li G L, Lang Y H, Gao M S, et al. Carcinogenic and mutagenic potencies for different PAHs sources in coastal sediments of Shandong Peninsula[J]. Marine Pollution Bulletin, 2014, 84(1/2): 418-423.
- [3] 江敏, Tuan L H, 梅卫平, 等. 舟山近海水体和沉积物中多环芳烃分布特征[J]. 环境科学, 2014, 35(7): 2672-2679.
- [4] European Commission. Commission Regulation (EU) No. 835/2011 of 19 August 2011[S]. 2011.
- [5] 方志青, 林野, 王娅. 贵州省黔南地区表层土壤中多环芳烃分布特征[J]. 四川师范大学学报: 自然科学版, 2014, 37(3):

380-384.

- [6] Zentralstelle der Lander fur Sicherheitstechnik (ALS). ZEK01.4-08 Testing and evaluation of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) in the GS-Mark Certification [S]. Central Experience Exchange Office, ZEK; Germany, 2011.
- [7] GB 2762—2012 食品中污染物限量[S]. 北京: 中国标准出版社, 2012.
- [8] Tuyen L H, Tue N M, Suzuki G, et al. Aryl hydrocarbon receptor mediated activities in road dust from a metropolitan area, Hanoi-Vietnam: contribution of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and human risk assessment[J]. Science of the Total Environment, 2014, 491/492(9): 246-254.
- [9] Huang L, Chernyak S M, Batterman S A. PAHs (polycyclic aromatic hydrocarbons), nitro-PAHs, and hopane and sterane biomarkers in sediments of southern Lake Michigan, USA [J]. Science of The Total Environment, 2014, 487(7): 173-186.
- [10] 王峰, 张志杰, 林慧, 等. 高效液相色谱-二极管阵列检测器-荧光检测器法测定植物油中的 18 种多环芳烃[J]. 食品科学, 2014, 35(6): 142-145.
- [11] 宫春波, 王朝霞, 董峰光, 等. 食用植物油中多环芳烃的污染情况及健康风险评估[J]. 中国油脂, 2013, 38(5): 75-79.
- [12] Kamal A, Malik R N, Martellini T, et al. Cancer risk evaluation of brick kiln workers exposed to dust bound PAHs in Punjab Province (Pakistan) [J]. Science of the Total Environment, 2014, 493: 562-570.
- [13] 崔宗岩, 葛娜, 曹彦忠, 等. 市售植物源中药材的多环芳烃污染现状与评价[J]. 环境化学, 2014, 33(5): 844-849.
- [14] 梅卫平, 阮慧慧, 吴昊, 等. 滴水湖水系沉积物中多环芳烃的分布及风险评估[J]. 中国环境科学, 2013, 33(11): 2069-2074.