

北京地区食用植物油中多环芳烃 污染特征与健康风险评价

乌日娜¹,金 芬^{1*},苏 杭¹,高 妍²,张 鹏¹,金茂俊¹,邵 华¹,王珊珊¹,郑鹭飞¹,余永新¹,王 静¹
(1. 中国农业科学院农业质量标准与检测技术研究所,北京 100081;2. 北京农学院食品科学与工程学院,北京 102206)

摘要:利用气相色谱质谱仪(GC-MSD)对北京市4家超市销售的大豆油、花生油、芝麻油等7类植物油中16种优控多环芳烃进行检测,结果显示7类食用植物油样品多环芳烃(PAHs)污染较为普遍,∑₁₆PAHs中芴、菲和蒽检出率最高。∑₁₆PAHs在不同种类食用植物油中平均浓度为:芝麻油>花生油>葵花籽油>调和油>橄榄油>大豆油>玉米油。∑₈PAHs/∑₁₆PAHs的比值为0.08~0.32。7类食用植物油中PAHs的潜在致癌风险为:花生油>葵花籽油>调和油>芝麻油>玉米油>大豆油>橄榄油。通过PAHs的健康风险评估可知,北京成年居民通过食用植物油摄取PAHs的健康风险在可接受的范围内。

关键词:食用植物油;多环芳烃(PAHs);污染特征;健康风险评价
中图分类号:TS225.1 **文献标识码:**A **文章编号:**1007-9084(2016)06-0843-07

Contamination characteristics and health risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons in edible vegetable oil in Beijing

WU Ri-na¹, JIN Fen^{1*}, SU Hang¹, GAO Yan², ZHANG Peng¹, JIN Mao-jun¹,
SHAO Hua¹, WANG Shan-shan¹, ZHENG Lu-fei¹, SHE Yong-xin¹, WANG Jing¹

(1. Institute of Quality Standard and Testing Technology for Agro-Products,
Chinese Academy of Agricultural Sciences, Beijing 100081, China;

2. Food Science and Engineering College, Beijing University of Agriculture, Beijing 102206, China)

Abstract: Sixteen polycyclic aromatic hydrocarbons (∑₁₆PAHs) were determined by gas chromatography mass spectrometry (GC-MSD) in 7 kinds edible vegetable oil samples from Beijing supermarkets. The results showed that PAHs pollution was more common in 7 kinds of edible vegetable oil samples. The detection rate of fluorene, phenanthrene and chrysene was the highest in ∑₁₆PAHs. According to the average content of ∑₁₆PAHs, the descending order of different kinds of edible vegetable was: sesame oil > peanut oil > sunflower oil > blend oil > olive oil > soybean oil > corn oil. The ratio of the ∑₈PAHs/∑₁₆PAHs was 0.08-0.32. PAHs potential cancer risk in 7 kinds edible vegetable order was: peanut oil > sunflower oil > blend oil > sesame oil > corn oil > soybean oil > olive oil. The health risk assessment of PAHs showed that the edible vegetable oil intake risk of PAHs by adult in Beijing was within in the acceptable range.

Key words: Edible vegetable oil; PAHs; Contamination characteristics; Health risk assessment

多环芳烃(polycyclic aromatic hydrocarbons, PAHs)是一类普遍存在的持久性有机污染物,主要来源于自然界的释放和有机材料的燃烧^[1]。PAHs有致癌性、遗传毒性和生殖毒性,能干扰内分泌系统,侵害中枢神经^[2]。PAHs易在脂肪中蓄积,如猪、牛、羊肉(包括内脏),鱼类^[3],软体和甲壳类动物^[4]都检出不同浓度的PAHs。已有研究表明,饮食暴露是人类暴露PAHs的主要途径之一^[5]。食用

收稿日期:2016-03-25
基金项目:国家科技支撑计划项目(2012BAD29B03)
作者简介:乌日娜(1986-),女,蒙古族,内蒙古呼和浩特人,硕士研究生,主要从事食品加工与安全研究,E-mail:903947832@qq.com
*通讯作者:金 芬(1978-),女,江苏连云港人,研究员,博士,主要从事食品质量与安全研究,E-mail:jinfenbj@163.com

植物油是我国居民重要的膳食组成,近年来食用植物油的质量安全问题备受关注。我国于 2013 年制定了苯并(a)芘在油脂及其制品中的限量标准为 $10\mu\text{g}/\text{kg}$ ^[6]。段小丽等^[2]调查了 9 种不同类型植物油,发现椰子油中 PAHs 浓度最高为 $1\,039.0\mu\text{g}/\text{kg}$,其次是棕榈仁油($102.3\mu\text{g}/\text{kg}$)、葵花籽油($78.3\mu\text{g}/\text{kg}$)和花生油($56.4\mu\text{g}/\text{kg}$)。然而目前关于食用植物油中 PAHs 的污染特征及健康风险评价研究还很有限。

本研究调查了北京地区食用植物油中 16 种优控 PAHs 的污染特征,并初步对食用植物油中 16 种优控 PAHs 的健康风险进行了评估,以期为建立适合我国国情的食用植物油风险评估和危害分析提供数据支撑及科学依据。

1 材料与方法

1.1 材料试剂

16 种 PAHs 混合标准样品($100\mu\text{g}/\text{mL}$)购自美国 Supelco 公司,目标物纯度均 $\geq 98.3\%$;乙酸乙酯、乙腈(金标级,美国 Fisher Scientific 公司)、环己烷、正己烷、丙酮(农残级,美国 Honeywell 公司);N-丙基乙二胺吸附剂(PSA)和十八烷基键合硅胶(C18)吸附剂(粒度 $40-60\mu\text{m}$)购于博纳艾杰尔公司。

1.2 仪器设备

Agilent 7890A-5975C 气相色谱质谱联用仪;移液器(德国 Eppendorf);旋转蒸发仪 NE-1101(日本 EYELA);高速冷冻离心机(美国 Thermo);Accu-PrepTM MPS-GPC 凝胶渗透色谱仪(美国 J2 Scientific),填料为 $50\text{g } 400\times 30\text{mm } 200-400$ 目 Bio-Beads S-X3 凝胶渗透色谱柱(美国 J2 Scientific);Milli-Q 超纯水机(美国 Millipore);涡旋混匀器(海门市其林贝尔仪器有限公司);XS105DU 电子天平(0.0001g)(瑞士 MettlerToledo);KQ-500DB 超声波清洗仪(昆山市超声仪器有限公司);马弗炉。

1.3 样品采集

2013 年 8 月采集了北京市 4 家超市的定型包装花生油、调和油、葵花籽油、大豆油、玉米油、芝麻油、橄榄油共 7 种类型的食用植物油样品,样品运回实验室置于 4°C 储藏后进行处理分析。

1.4 样品提取和净化

提取:称取 4g (精确至 0.01g)试样于 50mL 玻璃离心管中,加入 10mL 乙腈+丙酮($60:40, V/V$)提取液,超声 10min ,于 $3\,000\text{r}/\text{min}$ 离心 5min 。将上清液转入 50mL 梨形瓶中;将残渣再加入 10mL 乙腈+丙酮($60:40, V/V$)到原玻璃离心管中,重复提取

两次,离心后合并上清液于梨形瓶,将溶剂于 30°C 水浴以 $120\text{r}/\text{min}$ 旋转蒸发浓缩至近干,用乙酸乙酯-环己烷($1:1, V/V$)复溶,定容至 10mL 容量瓶,过 $0.45\mu\text{m}$ 有机相针式过滤器后进行 GPC 净化。

净化:GPC 采用苯乙烯树脂 Bio-Beads S-X3 凝胶色谱柱,流动相为乙酸乙酯-环己烷($1:1, V/V$),流速 $4.7\text{mL}/\text{min}$,样品定量环 5mL 。收集 $25-40\text{min}$ 组分子于 250mL 旋转蒸发瓶中,在 30°C 以 $120\text{r}/\text{min}$ 旋转蒸发至近干,加入 150mg C_{18} 和 150mg PSA 于玻璃离心管中,涡旋振荡 2min 后以 $3\,000\text{r}/\text{min}$ 离心 5min ,取上清液过 $0.22\mu\text{m}$ 有机相针式过滤器,滤液供 GC-MS 测定,外标法定量。

1.5 测定方法

气相色谱条件:DB-5 MS UI($30\text{m}\times 0.25\text{mm}\times 0.25\mu\text{m}$)毛细管柱;载气为高纯氦气($\geq 99.999\%$),恒流,载气流速为 $1.0\text{mL}/\text{min}$;进样体积为 $1\mu\text{L}$,进样方式为不分流进样。进样口温度: 250°C ;程序升温:初始温度 60°C ,以 $12^\circ\text{C}/\text{min}$ 升至 200°C ,再以 $2^\circ\text{C}/\text{min}$ 升至 214°C ,再以 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 升至 290°C 保持 10min ,共计 43.87min 。进样量: $1\mu\text{L}$ 。

质谱参考条件:离子源温度: 150°C ,四级杆温度: 230°C ,色谱-质谱接口温度: 280°C ;电离模式: MS 电子轰击离子源(EI),电子能量: 70eV ;溶剂延迟时间: 5.00min ;数据采集模式:选择离子监测模式(SIM)。

1.6 质量控制与质量保证(QA/QC)

所有玻璃器皿,在使用前用超纯水超声清洗烘干后,放入 450°C 马弗炉灼烧 5h 后使用。实验过程中每批样品(6 个)均添加一个过程空白样品,用 10mL 乙腈+丙酮($60:40, V/V$)替换食用植物油样品,按照 1.4 处理进行提取和净化,供 GC-MS 分析。所有数据均已扣除过程空白值。

1.7 健康风险评估

1.7.1 毒性当量因子(TEF)估算 毒性当量因子(TEF)法由 WHO 建立,是基于剂量相加作用的一种对多种物质暴露风险的评价方法,提出了毒性当量的概念,并通过毒性当量因子(Toxic Equivalency Factor, TEF)来折算,将混合物中的每种成分与指示化合物的效能相比来计算其暴露量。

通常对 PAHs 的健康风险评价选用毒性当量因子(TEF)方法估算 16 种优控 PAHs 相对苯并(a)芘(BaP)的总毒性当量浓度。规定以 BaP 为标准参照物,其毒性当量因子(TEF)值为 1,将其他 PAHs 与等量的 BaP 比较毒性大小,得出各个 PAHs 的 TEF 值,由此求出 16 种优控 PAHs 相对苯并(a)芘

(BaP)的毒性当量浓度 $TEQ_{BaP}^{[7]}$:

$$TEQ_{BaP} = \sum_i^n C_i \times TEF_i \quad (1)$$

式中: C_i , 第 i 个 PAHs 的质量浓度, ng/kg; TEQ_{BaP} , 相对 BaP 的总毒性当量浓度, ng/kg; TEF_i , 第 i 个 PAHs 对应的 TEF 值。

1.7.2 致癌风险评价 采用终生致癌风险 (Incremental Lifetime Cancer Risk, ILCR) 模型评价食用植物油中 PAHs 对北京居民的致癌风险, 计算公式为^[8]:

$$ILCR = TEQ_{BaP} \times DR \times SF \times CF \times ED / (BW \times AT) \quad (2)$$

式中: $ILCR$ 为 PAHs 在某剂量下可致人群终生致癌风险; TEQ_{BaP} 为 PAHs 相对于 BaP 的等效致癌毒性 (ng/g); DR 为食用植物油的摄入量 (g/day); SF 为 BaP 的致癌风险系数经口暴露数值, $7.3 \text{ kg} \cdot \text{d} / \text{mg}^{[9,10]}$; ED 为暴露年数 (a); BW 为人均体重 (kg); AT 为人群的预期寿命 (a); CF 为转化因子 $10^{-6} \text{ mg} / \text{ng}$ 。选用 USEPA 推荐的参数值^[8]: ED 对于非致癌物取 30a, 对于致癌物取 70a; AT 对非致癌物取 30a (10 950d), 对于致癌物取 70a (25 550d)。

依据 USEPA 对 $ILCR$ 的潜在致癌风险区间, 当 $ILCR \leq 10^{-6}$ 时表示风险可以承受, 不需采取进一步的措施; 当 $ILCR > 10^{-4}$ 时表示已经超过可承受的癌症风险水平上限, 风险是不可接受的, 必须要采取相应的行动; 当 $ILCR$ 介于二者之间时, 则风险水平高于日常风险, 具有潜在的致癌风险, 但还未达到优先级风险水平^[8]。

2 结果与分析

2.1 食用植物油中 PAHs 污染特征

从表 1 可见, 食用植物油样品中 Σ_{16} PAHs 浓度为 $1.46 \sim 303.16 \mu\text{g}/\text{kg}$, Σ_{16} PAHs 在不同种类食用植物油中平均浓度的高低顺序为芝麻油 > 花生油 > 葵花籽油 > 调和油 > 橄榄油 > 大豆油 > 玉米油; 其中芝麻油和花生油样品 Σ_{16} PAHs 平均浓度高于当前德国油脂科学学会 (DGF) 推荐油脂中 PAHs 总量控制值 $25 \mu\text{g}/\text{kg}^{[11]}$ 。

与国外食品相比, 北京地区食用植物油中 Σ_{16} PAHs 的平均浓度水平 ($26.87 \mu\text{g}/\text{kg}$) 高于西班牙谷物 ($14.5 \mu\text{g}/\text{kg}$)、肉及肉制品 ($13.4 \mu\text{g}/\text{kg}$)、鱼类和贝类 ($7.9 \mu\text{g}/\text{kg}$)、水果 ($0.95 \mu\text{g}/\text{kg}$) 和蔬菜 ($0.89 \mu\text{g}/\text{kg}$) 中 Σ_{16} PAHs 的平均浓度水平^[12]; 而低于荷兰的贻贝 ($124 \sim 384 \mu\text{g}/\text{kg}$) 和甘蓝 ($46 \sim 219 \mu\text{g}/\text{kg}$)^[13] 等食品。与国内食品相比, 北京地区食用

植物油中 Σ_{16} PAHs 平均浓度水平低于 Xia 等^[3] 调查的太原猪肉 ($195.30 \mu\text{g}/\text{kg}$)、牛羊肉 ($189.00 \mu\text{g}/\text{kg}$)、鱼类 ($160.30 \mu\text{g}/\text{kg}$) 和鸡肉 ($87.49 \mu\text{g}/\text{kg}$) 中 Σ_{16} PAHs 的浓度, 而高于蔬菜 ($20.60 \mu\text{g}/\text{kg}$) 和牛奶 ($8.73 \mu\text{g}/\text{kg}$) 中 Σ_{16} PAHs 的浓度。

目前使用植物油中 Σ_{16} PAHs 的研究较少, 与现有报道相比, 本研究中北京地区 Σ_{16} PAHs 平均浓度水平相对较低。低于印度初榨橄榄油 ($624 \mu\text{g}/\text{kg}$) 和精炼植物油 ($40.2 \mu\text{g}/\text{kg}$) 中 Σ_{10} PAHs 的平均浓度^[14]。也低于郑州市售食用植物油 Σ_{16} PAHs 平均浓度 ($52.39 \mu\text{g}/\text{kg}$)^[15]。Rojo Camargo 等^[16] 分析了 42 份购自巴西市场不同品牌的大豆油中 13 种 PAHs, 所有样品均检出 PAHs, Σ_{13} PAHs 浓度范围是 $10.4 \sim 112.0 \mu\text{g}/\text{kg}$ 。

在不同种类食用植物油中, 轻质 PAHs (Σ_L PAHs) 平均浓度顺序与 Σ_{16} PAHs 相同; 而重质 PAHs (Σ_H PAHs) 平均浓度顺序略有不同, 为芝麻油 > 花生油 > 葵花籽油 > 调和油 > 大豆油 > 玉米油 > 橄榄油。在 Σ_L PAHs 中, 芴、菲和蒽在所有样品中均有检出, 芴的检出率次之为 88%, 而蒽的平均浓度最高为 $16.29 \mu\text{g}/\text{kg}$ 。在 Σ_H PAHs 中, 苯并(b)荧蒹的检出率最高为 81%; 而具有显著致癌性的 BaP 检出率较低 (12%), 平均浓度为 $0.20 \mu\text{g}/\text{kg}$, 远低于我国及欧盟规定的 BaP 在油脂中的限量值 ($10 \mu\text{g}/\text{kg}^{[6]}$ 和 $2 \mu\text{g}/\text{kg}^{[11]}$)。

此外, 目前欧盟也以苯并(a)芴、苯并(a)蒹、苯并(b)荧蒹和蒽 4 种致癌性 PAHs 的总量 (Σ_4 PAHs) 作为评价指标。本研究中 Σ_4 PAHs 在不同种类食用植物油中平均浓度的顺序为: 花生油 > 芝麻油 > 葵花籽油 > 调和油 > 橄榄油 > 大豆油 > 玉米油。 Σ_4 PAHs 的浓度范围为 $0.01 \sim 6.63 \mu\text{g}/\text{kg}$, 低于欧盟规定的 Σ_4 PAHs 限量标准为 $10 \mu\text{g}/\text{kg}^{[17]}$ 。与法国食用油 ($1.92 \mu\text{g}/\text{kg}$) 和人造黄油 ($1.34 \mu\text{g}/\text{kg}$)^[4] 以及西班牙加泰罗尼亚食用油和脂肪 Σ_4 PAHs 的平均浓度 $1.36 \mu\text{g}/\text{kg}^{[18]}$ 相近, 而远低于 Perelló^[19] 等报道的橄榄油中 Σ_4 PAHs 浓度 ($19.58 \mu\text{g}/\text{kg}$)。

2.2 7 种食用植物油中 PAHs 组成特征

不同类型的食用植物油中 PAHs 组成特征也有所不同, 但总的来说是以 2、3 和 4 环的轻质 PAHs 为主, 而 5 环和 6 环的重质 PAHs 所占比重较低, 其中橄榄油中未检出 5 环 PAHs, 大豆油中未检出 6 环 PAHs。由图 1 可见芝麻油中 Σ_{16} PAHs 浓度最高, 达 $118.7 \mu\text{g}/\text{kg}$, 主要以 2 环的芴浓度最高, 达 $85.57 \mu\text{g}/\text{kg}$, 占芝麻油 Σ_{16} PAHs 浓度的 72%, 而 3、4、5、6

表 1 食用植物油样本中 PAHs 污染浓度水平 (μg/kg)
Table 1 Contamination levels of PAHs in samples of edible vegetable oil/(μg/kg)

环数 Number of rings	分析物 Analyte	最大值 Maximum	最小值 Minimum	平均值 Average	TEQ _{BaP} /(ng/kg)	TEF ^[7]	检出率/% Detection rate
2	萘 Naphthalene	252.0	N. D.	16.29	16.29	0.001	69
	苊烯 Acenaphthylene	10.74	N. D.	1.35	1.35	0.001	69
3	苊 Acenaphthene	2.32	N. D.	0.33	0.33	0.001	75
	芴 Fluorene	7.45	0.15	1.04	1.04	0.001	100
	菲 Phenanthrene	19.32	0.49	3.08	3.08	0.001	100
	蒽 Anthracene	1.37	N. D.	0.24	2.40	0.01	75
	荧蒽 Fluoranthene	5.56	N. D.	0.97	0.97	0.001	81
4	芘 Pyrene	4.25	N. D.	0.81	0.81	0.001	88
	苯并(a)蒽 Benzo(a)anthracene	1.27	N. D.	0.27	27	0.1	75
	䟽Chrysene	2.36	N. D.	0.62	6.20	0.01	100
	苯并(b)荧蒽 Benzo(b)fluoranthene	1.86	N. D.	0.34	34	0.1	81
	苯并(k)荧蒽 Benzo(k)fluoranthene	1.32	N. D.	0.10	10	0.1	13
5	苯并(a)芘 Benzo(a)pyrene	1.14	N. D.	0.20	200	1	13
	茚并(1,2,3-cd)芘 Indeno(1,2,3-cd)pyrene	3.19	N. D.	0.34	34	0.1	56
	二苯并(a,h)蒽 Dibenzo(a,h)anthracene	1.28	N. D.	0.12	600	5	50
	苯并(g,h,i)䟽 Benzo(g,h,i)chrysene	6.23	N. D.	0.79	7.90	0.01	38
	䟽 Benzo(g,h,i)perylene						
6	Σ _L PAHs	296.8	1.41	24.99	59.47		
	Σ _H PAHs	14.75	N. D.	1.88	885.9		
	Σ ₁₆ PAHs	303.2	1.46	26.87	945.4		
	Σ ₄ PAHs	6.63	0.04	1.43	267.2		
	Σ ₈ PAHs	18.65	0.04	2.78	919.1		

注: Σ_LPAHs 指萘、苊烯、苊、芴、菲、蒽、荧蒽、芘、䟽、苯并(a)蒽 10 种轻质 PAHs; Σ_HPAHs 指苯并(b)荧蒽、苯并(k)荧蒽、苯并(a)芘、二苯并(a,h)蒽、苯并(g,h,i)䟽、茚并(1,2,3-cd)芘 6 种重质 PAHs; Σ₄PAHs 指苯并(a)芘、苯并(a)蒽、苯并(b)荧蒽、䟽 4 种 PAHs; Σ₈PAHs 指苯并(a)芘、苯并(a)蒽、苯并(b)荧蒽、䟽、苯并(k)荧蒽、二苯并(a,h)蒽、苯并(g,h,i)䟽、茚并(1,2,3-cd)芘 8 种致癌性 PAHs; Σ₁₆PAHs 指 16 种优控 PAHs; N. D. 表示未检出;下同

Note: Σ_LPAHs refer to naphthalene, acenaphthylene, acenaphthene, fluorene, phenanthrene, anthracene, fluoranthene, pyrene, chrysene and benzo(a)anthracene 10 kinds of light PAHs; Σ_HPAHs refer to benzo(b)fluoranthene, benzo(k)fluoranthene, benzo(a)pyrene, dibenzo(a,h)anthracene, benzo(g,h,i)perylene and indeno(1,2,3-cd)pyrene 6 kinds of heavy PAHs; Σ₄PAHs refer to benzo(a)pyrene, benzo(a)anthracene, benzo(b)fluoranthene and chrysene; Σ₈PAHs refer to benzo(a)pyrene, benzo(a)anthracene, benzo(b)fluoranthene, chrysene, benzo(k)fluoranthene, dibenzo(a,h)anthracene, benzo(g,h,i)perylene and indeno(1,2,3-cd)pyrene 8 kinds of carcinogenic PAHs; Σ₁₆PAHs refers to the 16 priority PAHs; N. D. means not detected. Same as below

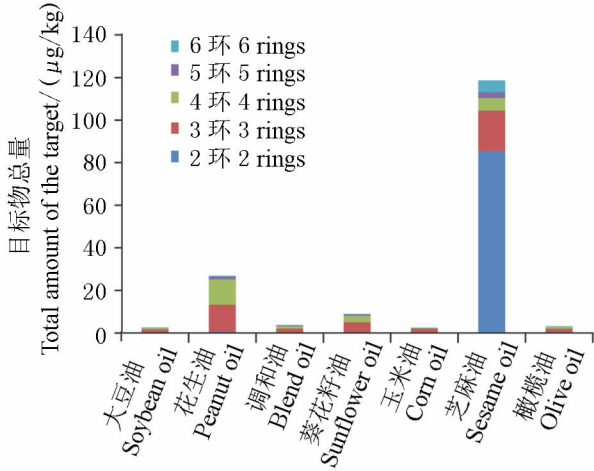


图 1 不同种类食用植物油中 PAHs 的组成比例
Fig.1 Composition ratio of PAHs in different kinds of edible vegetable oil

环结构的 PAHs 浓度较低,分别占 Σ₁₆PAHs 浓度的

16%、5%、2% 和 5%。与芝麻油不同的是,花生油中 3 环和 4 环的 PAHs 浓度最高,分别占 Σ₁₆PAHs 浓度的 47% 和 45%,而 2 环 PAHs 的比重较低,仅占 Σ₁₆PAHs 浓度的 3%。葵花籽油中 Σ₁₆PAHs 浓度较高为 8.91μg/kg,其中 3 环和 4 环的轻质 PAHs 的浓度最高,分别为 4.61μg/kg 和 3.04μg/kg,占 Σ₁₆PAHs 浓度的 52% 和 34%。虽然大豆油、调和油、玉米油和橄榄油中 Σ₁₆PAHs 浓度较低,但也以 3 环 PAHs 为主,分别占各自 Σ₁₆PAHs 浓度的 66%、55%、74% 和 56%。

2.3 不同种类食用植物油中 PAHs 来源分析

7 类食用植物油中 PAHs 组成特征主要为中低环轻质 PAHs,表明本研究调查的食用植物油中中低环轻质 PAHs 比高环 PAHs 风险大。一方面可能与油料原料污染有关,因为中低环 PAHs 比高环 PAHs

更容易被植物根部吸收^[20]。7类食用植物油中萘和菲的浓度较高,这与 Martorell 等^[18]调查的西班牙加泰罗尼亚橄榄油、葵花籽油、人造黄油和黄油中的萘和菲浓度最高(6.25μg/kg和1.23μg/kg)的结果相近。另一方面也与食用植物油在加工和精炼工艺中过程有关,特别是高温干燥或高温焙炒工艺对PAHs的产生影响最大。本研究中花生油和葵花籽油中以3环和4环的轻质PAHs为主,这可能与其加工过程中炒籽的温度基本在180~200℃左右有关;而芝麻油中除了萘(2环)外,也是3环和4环的PAHs浓度较高。低分子量的PAHs可能在相对低温(<200℃)加工条件下形成^[21]。Cheng等^[22]研究了芝麻籽烘烤期间BaP的形成机制,发现热压芝麻油的BaP浓度显著高于冷压芝麻油,并随焙烧温度(80~280℃)的升高和时间(10~50min)的延长而升高。Houessou等^[21]研究发现在200℃左右的焙烤咖啡中产生了菲、蒽和苯并(a)蒽等3环和4环的轻质PAHs,当温度升至260℃时,芘和蒄等4

环多环芳烃的量有显著增加。这表明北京地区品牌食用植物油在生产加工过程中能够较好地控制其炒籽温度。

2.4 食用植物油中 PAHs 的健康风险评价

参照中国居民营养与健康状况调查报告及相关文献^[23~26],我国大城市男女居民食用植物油摄入量分别为42g/标准人日和36g/标准人日,其中芝麻油摄入量男女分别为3g/标准人日和2g/标准人日;中小城市男女居民食用植物油摄入量分别为36g/标准人日和31g/标准人日,其中芝麻油摄入量男女分别为6g/标准人日和5g/标准人日;农村男女居民食用植物油摄入量分别为33g/标准人日和29g/标准人日,其中芝麻油摄入量男女分别为5g/标准人日和5g/标准人日。18岁及以上成年男性平均体重为62.7kg,女性为54.4kg。根据公式(2)计算得到不同地区和人群各类食用植物油中PAHs污染的潜在致癌风险评价结果(表2)。

表2 不同地区和性别成年人各类食用植物油摄入量及通过食用植物油暴露 PAHs 的 ILCR
Table 2 ILCR induced by exposure to Σ₁₆PAHs via all kinds of edible vegetable oils consumed by both gender adults from different regions

种类 Type	大城市 Metropolis		中小城市 Medium and small cities		农村 Rural areas	
	男性 Male	女性 Female	男性 Male	女性 Female	男性 Male	女性 Female
大豆油 Soybean oil	2.18×10 ⁻⁷	2.16×10 ⁻⁷	1.87×10 ⁻⁷	1.86×10 ⁻⁷	1.72×10 ⁻⁷	1.74×10 ⁻⁷
花生油 Peanut oil	5.09×10 ⁻⁶	5.03×10 ⁻⁶	4.36×10 ⁻⁶	4.33×10 ⁻⁶	4.00×10 ⁻⁶	4.05×10 ⁻⁶
调和油 Blend oil	2.15×10 ⁻⁶	2.13×10 ⁻⁶	1.85×10 ⁻⁶	1.83×10 ⁻⁶	1.69×10 ⁻⁶	1.71×10 ⁻⁶
葵花籽油 Sunflower oil	2.62×10 ⁻⁶	2.59×10 ⁻⁶	2.24×10 ⁻⁶	2.22×10 ⁻⁶	2.06×10 ⁻⁶	2.08×10 ⁻⁶
玉米油 Corn oil	4.80×10 ⁻⁷	4.74×10 ⁻⁷	4.11×10 ⁻⁷	4.08×10 ⁻⁷	3.77×10 ⁻⁷	3.82×10 ⁻⁷
芝麻油 Sesame oil	1.34×10 ⁻⁶	1.03×10 ⁻⁶	2.68×10 ⁻⁶	2.57×10 ⁻⁶	2.23×10 ⁻⁶	2.57×10 ⁻⁶
橄榄油 Olive oil	4.21×10 ⁻⁸	4.16×10 ⁻⁸	3.61×10 ⁻⁸	3.58×10 ⁻⁸	3.31×10 ⁻⁸	3.35×10 ⁻⁸
总体程度 Overall level	4.62×10 ⁻⁶	4.57×10 ⁻⁶	3.96×10 ⁻⁶	3.93×10 ⁻⁶	3.63×10 ⁻⁶	3.68×10 ⁻⁶

表3 不同食用植物油中Σ₈PAHs和Σ₁₆PAHs浓度及等效致癌毒性当量
Table 3 Concentration values and equivalent carcinogenic TEQ of Σ₈PAHs and Σ₁₆PAHs for different edible vegetable oil

食用油种类 Oil type	Σ ₈ PAHs		Σ ₁₆ PAHs		Σ ₈ PAHs/Σ ₁₆ PAHs	
	C _i	TEQ _{carc}	C _i	TEQ	C _i	TEQ _{carc} /TEQ/%
大豆油 Soybean oil	0.56	42.74	2.40	44.71	0.23	96
花生油 Peanut oil	5.26	1 007	26.83	1 041	0.20	97
调和油 Blend oil	1.21	437.2	3.75	440.2	0.32	99
葵花籽油 Sunflower oil	2.16	525.7	8.91	535.6	0.24	98
玉米油 Corn oil	0.30	95.98	2.38	98.19	0.13	98
芝麻油 Sesame oil	12.44	3 717	118.7	3 830	0.10	97
橄榄油 Olive oil	0.25	5.52	3.03	8.60	0.08	64
总体程度 Overall level	22.18	919.1	166.0	945.4	0.13	97

注:C_i,第i个PAHs的质量浓度,ng/kg;TEQ_{carc},Σ₈PAHs的致癌性毒性当量,ng/kg;TEQ,Σ₁₆PAHs的毒性当量,ng/kg
Note:C_i, mass concentration of the i th PAHs, ng/kg;TEQ_{carc}, Σ₈PAHs of carcinogenic toxic equivalent, ng/kg; TEQ, Σ₁₆PAH stoxic equivalent, ng/kg

由表2可知,大城市成年居民对PAHs的终生超额致癌风险(ILCR)略大于中小城市和农村,除农村外,大城市和中小城市男性对PAHs的终生超额致癌风险(ILCR)略大于女性。7类食用植物油中

PAHs的潜在致癌风险为:花生油>葵花籽油>调和油>芝麻油>玉米油>大豆油>橄榄油。食用植物油中PAHs对于成年居民的致癌风险都在10⁻⁷~10⁻⁶低于可接受的水平(10⁻⁶),低于优先级风险值

(10^{-4})。因此,北京地区成年居民摄入食用植物油引起的 PAHs 健康风险在可接受的范围内。

此外,本研究评价了 $\sum_8\text{PAHs}/\sum_{16}\text{PAHs}$ 的比值, $\sum_8\text{PAHs}/\sum_{16}\text{PAHs}$ 的比值越接近 1 表明 PAHs 对人类的健康风险越高^[27]。北京地区食用植物油中 $\sum_8\text{PAHs}/\sum_{16}\text{PAHs}$ 的比值为 0.08~0.32(表 3),略低于或与大气颗粒物中 $\sum_8\text{PAHs}/\sum_{16}\text{PAHs}$ 的比值(0.13~0.93)相近^[27]。而 $\sum_{16}\text{PAHs}$ 的毒性当量浓度(TEQ)为 8.60~3 830.44ng/kg, $\sum_8\text{PAHs}$ 的致癌性毒性当量浓度(TEQ_{carc})为 5.52~3 717.15ng/kg, TEQ_{carc}/TEQ 比值(除橄榄油)均大于 95%。

3 结论

在随机采购的北京市 7 类食用植物油样品 PAHs 污染较为普遍,16 种优控 PAHs 中茚、菲和蒽检出率最高。 $\sum_{16}\text{PAHs}$ 在不同种类食用植物油中浓度为:芝麻油>花生油>葵花籽油>调和油>橄榄油>大豆油>玉米油,其中轻质 PAHs 所占比重为 87%~99%,表明我国市场上销售的品牌食用植物油原料及加工温度控制有较好保障。 $\sum_8\text{PAHs}/\sum_{16}\text{PAHs}$ 的比值为 0.08~0.32,远低于 1,表明食用植物油中 PAHs 对北京地区居民的风险在可接受的范围。7 类食用植物油中 PAHs 的潜在致癌风险为:花生油>葵花籽油>调和油>芝麻油>玉米油>大豆油>橄榄油。

参考文献:

[1] Kim K H, Jahan S A, Kabir E, et al. A review of airborne polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and their human health effects[J]. Environment International, 2013, 60: 71–80.

[2] 段小丽,陶澍,徐东群,等.多环芳烃污染的人体暴露和健康风险评价方法[M].北京:中国环境科学出版社,2011.49.

[3] Xia Z H, Duan X L, Qiu W X, et al. Health risk assessment on dietary exposure to polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in Taiyuan, China[J]. Science of The Total Environment, 2010, 408(22): 5 331–5 337.

[4] Veyrand B, Sirot V, Durand S, et al. Human dietary exposure to polycyclic aromatic hydrocarbons: Results of the second French Total Diet Study[J]. Environment International, 2013, 54: 11–17.

[5] Hossain M A, Salehuddin S M. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in edible oils by gas chromatography coupled with mass spectroscopy[J]. Arabian Journal of Chemistry, 2012, 5: 391–396.

[6] GB2762–2012 食品安全国家标准食品中污染物限量[S].

[7] Nisbet I C T, LaGoy P K. Toxic equivalency factors (TEFs) for polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) [J]. Regulatory Toxicology and Pharmacology, 1992, 16(3): 290–300.

[8] EPA/600/Z–92/001. 1992. EPA Guidelines exposure assessment[S].

[9] Brune H, Deutsch–Wenzel R P, Habs M, et al. Investigation of the tumorigenic response to benzo[a]pyrene in aqueous caffeine solution applied orally to Sprague–Dawley rats[J]. Journal of Cancer Research and Clinical Oncology, 1981, 102(2): 153–157.

[10] USEPA. Integrated Risk Information System (IRIS): Benzo[a]pyrene (BaP); CASRN 50–32–8. 2001.

[11] Wretling S, Eriksson A, Eskhult GA, et al. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in Swedish smoked meat and fish[J]. Journal of Food Composition and Analysis, 2010, 23(3): 264–272.

[12] Falcó G, Domingo J L, Llobet J M, et al. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Foods: Human Exposure through the Diet in Catalonia, Spain[J]. Journal of Food Protection, 2003, 66: 2 325–2 331.

[13] Vaessen H A M G, Jekel A A, Wilbers A A M M. Dietary intake of polycyclic aromatic hydrocarbons[J]. Toxicological and Environmental Chemistry, 1988, 16: 281–294.

[14] Pandey M K, Mishra K K, Khanna S K, et al. Detection of polycyclic aromatic hydrocarbons in commonly consumed edible oils and their likely intake in the Indian population[J]. Journal of the American Oil Chemists’ Society, 2004, 81(12): 1 131–1 136.

[15] 石龙凯,刘玉兰.液相色谱–串联质谱法检测食用油脂中多环芳烃[J].中国粮油学报, 2015, 30(12): 114–119.

[16] Rojo Camargo M C, Antonioli P R, Vicente E, et al. Polycyclic aromatic hydrocarbons in Brazilian commercial soybean oils and dietary exposure[J]. Food Additives and Contaminants: Part B: Surveillance, 2011, 4(2): 152–159.

[17] European Commission. Regards maximum levels for polycyclic aromatic hydrocarbons in foodstuffs[Z]. 2011–8–9.

[18] Martorell I, Perelló G, Martí–Cid R, et al. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) in foods and estimated PAH intake by the population of Catalonia, Spain: Temporal trend [J]. Environment International, 2010, 36(5): 424–432.

[19] Perelló G, Martí–Cid R, Castell V, et al. Concentrations

- of polybrominated diphenylethers, hexachlorobenzene and polycyclic aromatic hydrocarbons in various foodstuffs before and after cooking[J]. Food and Chemical Toxicology, 2009, 47(4):709 - 715.
- [20] 王海翠, 胡林林, 李 敏, 等. 多环芳烃(PAHs)对油菜生长的影响及其积累效应[J]. 植物生态学报, 2013, 37(12):1 123 - 1 131.
- [21] Houessou J K, Maloug S, Leveque A S, et al. Effect of roasting conditions on the polycyclic aromatic hydrocarbon content in ground arabica coffee and coffee brew [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2007, 55(23):9 719 - 9 726.
- [22] Cheng W W, Liu G Q, Wang X D, et al. Formation of Benzo(a) pyrene in sesame seeds during the roasting process for production of sesame seed oil[J]. Journal of the American Oil Chemists' Society, 2015, 92(11):1 725 - 1 733.
- [23] 王陇德. 中国居民营养与健康状况调查报告之一 2002 综合报告[M]. 北京:人民卫生出版社, 2005. 18 - 32.
- [24] 翟凤英, 杨晓光. 中国居民营养与健康状况调查报告之二 2002 膳食与营养素摄入状况[M]. 北京:人民卫生出版社, 2006. 36 - 38, 143 - 144, 212 - 215.
- [25] 杨晓光, 翟凤英. 中国居民营养与健康状况调查报告之三 2002 居民体质与营养状况[M]. 北京:人民卫生出版社, 2006. 50 - 60.
- [26] 马冠生, 郝利楠, 李艳平, 等. 中国成年居民食用油消费现状[J]. 中国食物与营养, 2008(9):29 - 32.
- [27] Kozielska B, Rogula - Kozłowska W, Klejnowski K. Seasonal variations in health hazards from polycyclic aromatic hydrocarbons bound to submicrometer particles at three characteristic sites in the heavily polluted polish region[J]. Atmosphere, 2015, 6(1):1 - 20.

(责任编辑:肖唐华)