高风险食品中多环芳烃含量调查与分析

路　杨, 刘印平, 王丽英, 任贝贝, 云　鹏, 冯　静, 常凤启*

(河北省疾病预防控制中心, 石家庄　050021)

摘　要: 目的　对河北省 11 地市 136 份煎炸与熏烤食品中多环芳烃的(polycyclic aromatic hydrocarbons, PAHs)含量的检测, 考察不同食物种类、食物的来源渠道等因素对食品中 PAHs 含量的影响, 提示相关暴露风险。**方法**　样品经环已烷:乙酸乙酯(1:1, *V*:*V*)溶液超声提取后, 通过凝胶色谱进行净化处理, 采用高效液相色谱-荧光检测法进行检测。**结果**　市售的 136 份样品中, 均检出不同种类不同含量的 PAHs, 检出率为 100.0%, 其中菲、蒽、荧蒽、芘及苯并(a)芘检出率较高; 苯并(a)蒽、屈、苯并(b)荧蒽及苯并(k)荧蒽检出率相对较低。**结论**　高温、长时间反复使用的非正规散装食用油、直接使用明火煎炸与熏烤的食品中 PAHs 含量更高, 而正规厂家生产的此类食品中 PAHs 含量相对较低。

关键词: 多环芳烃; 植物油; 煎炸及熏烤食品; 高效液相色谱-荧光检测法

Investigation and analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons content in high risk food

LU Yang, LIU Yin-Ping, WANG Li-Ying, REN Bei-Bei, YUN Peng, FENG Jing, CHANG Feng-Qi*

(*Hebei Provincial Center for Disease Control and Prevention*, *Shijiazhuang* 050021, *China*)

ABSTRACT: Objective　To investigate the effects of different types of food, food sources and other factors on polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) content in 136 fried and smoked foods in 11 cities of Hebei province and point out relevant exposure risks. **Methods**　The samples were purified by gel filtration chromatography after ultrasonic extraction with cyclohexane: ethyl acetate (1:1, *V*:*V*) solution, and detected by high performance liquid chromatography-fluorescence detection method. **Results**　In the 136 samples, different kinds and different contents of PAHs were detected. The detection rate of phenanthrene, anthracene, fluoranthene, pyrene and benzo (a) pyrene was 100.0%, and the detection rate of benzo (a) anthracene, flexion, benzo (b) fluoranthene and benzo (k) fluoranthene was relatively lower. **Conclusion**　The PAHs content of non-formal bulk edible oil with high temperature and repeated use for a long time, fried and smoked directly with open fire is higher, and the PAHs content of such foods produced by regular manufacturers is relatively lower.

KEY WORDS: polycyclic aromatic hydrocarbons; vegetable oil; fried and smoked food; high performance liquid chromatography-fluorescence detection method

1　引　言

多环芳烃(polycyclic aromatic hydrocarbons, PAHs)是指具有两个或两个以上苯环的一类有机化合物, 根据苯环数量不同, 可分为轻多环芳烃及重多环芳烃[1]。PAHs 主要来源于煤, 石油, 木材, 烟草等有机物的不完全燃烧, 目前已

*通讯作者: 常凤启, 主任技师, 主要研究方向为食品质量与安全。E-mail: hbweisheng2@163.com

*Corresponding author: CHANG Feng-Qi, Chief Technician, Hebei Provincial Center for Disease Control and Prevention, Shijiazhuang 050021, China. E-mail: hbweisheng2@163.com

成为重要的环境和食品污染物, 其中苯并(a)芘和二苯并(a,h)蒽被 IARC 归为强致癌物质[2,3], 引起世界范围的广泛关注。

煎炸法烹饪食物由于其酥脆的口感、金黄的色泽及丰富的油脂感, 深受中、外食客欢迎。熏烤食品由于独特的烟熏风味在世界范围内也拥有巨大的消费市场。但由于煎炸及熏烤烹饪过程中易导致食物自身成分焦化和裂解, 且食品直接接触燃料燃烧产生的 PAHs, 导致煎炸熏烤食物中 PAHs 含量远高于其他类食物[4,5]。因此利用快速、准确的检测方法评价油炸、烟熏食品中 PAHs 的污染情况, 对人们的饮食健康具有重要意义。

目前, 色谱法是油炸和烟熏食品中 PAHs 检测的常用方法, 主要包括超高效液相色谱-串接质谱法(ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectro metry, UPLC-MS/MS)[6–8]、气相色谱-质谱法(gas chromate graphy and mass spectrometry, GC-MS)[9–12]、高效液相色谱法(high performance liquid chromatography, HPLC)[13–16]等。UPLC-MS/MS 对于前处理要求高, 且灵敏度相对于液相色谱荧光检测法没有明显优势, 近几年已较少采用; GC-MS 检测灵敏度相对较低; HPLC 具有灵敏度高、易于操作的优势, 应用非常广泛。本研究采用 HPLC 法, 对河北省 11 地市共计 136 份污染风险较高的植物油、煎炸用油、油炸及熏烤肉制品中具有荧光特性的 15 种 PAHs 进行了检测分析, 考察了不同食物种类、食物的来源渠道等因素对食品中 PAHs 含量的影响, 以期对于此类高风险样品提出预警, 为人体健康研究提供基础性研究数据。

2　材料与方法

2.1　实验材料

2.1.1　实验仪器

Waters 2695-2475 高效液相色谱仪(美国 Waters 公司); Preplinc GPC 凝胶渗透色谱仪(美国 J2 Scientific 公司); KQ-600E 超声仪(昆山市超声仪器有限公司); JJ600 电子天平(常熟市双杰测试仪器厂); 3-30K 冷冻离心机(德国 Sigma 公司); N-1200BV-WD 旋转蒸发仪(日本 EYELA 公司)。

2.1.2　实验试剂

PAHs 混合标准品[萘、苊、芴、菲、蒽、荧蒽、芘、苯并(a)蒽、屈、苯并(b)荧蒽、苯并(k)荧蒽、苯并(a)芘、二苯并(a,h)蒽、茚并(1,2,3-cd)芘和苯并(g,h,i)苝](浓度均为 200 mg/L, 安谱公司, –18 ℃保存); 环己烷、乙酸乙酯(色谱纯, 美国 Fisher 公司); 乙腈(色谱纯, 德国 Merck 公司); 实验所用水均为屈臣氏蒸馏水。

2.1.3　待测样品

本实验共采集河北省 11 地市共计 136 份样品。其中植物油 33 份、煎炸油 7 份、熏烤鱼、肉制品 37 份、煎炸鱼、肉制品 59 份; 餐饮环节采样 36 份(大型餐饮部门 11 份, 小型餐饮环节 23 份, 家庭厨房 2 份), 农贸市场采样 36 份, 超市采样 48 份, 网购样品 6 份。

2.2　实验方法

2.2.1　溶液的配制

1000 μg/L 标准使用液的配制: 准确移取 50 μL 混合标准品(200 mg/L)用乙腈稀释至 10 mL, 密封–18 ℃保存。

混合标准系列: 使用乙腈对 1000 μg/L 标准使用液采用逐级稀释的方式配制配制成浓度分别为 400、200、100、50、20.0、10.0、5.0、2.0、1.0 标准浓度系列, 密封 4 ℃保存。

2.2.2　凝胶色谱仪条件

凝胶渗透色谱仪(gel permeation chromatograph, GPC)色谱柱为 J2 环己烷-乙酸乙酯色谱柱(200 mm×25 mm, 内装 Bio-Beads S-X3 填料), 检测波长 254 nm; 流动相为环己烷:乙酸乙酯(1:1, *V*:*V*), 流速 4 mL/min, 进样量 5 mL。

2.2.3　色谱条件

色谱柱: Waters PAH C_{18} 液相色谱柱(4.6 mm×25 mm, 5 μm); 柱温: 31 ℃; 流动相: 乙腈/水; 梯度洗脱程序: 乙腈为 65%(保持 32 min), 继而升至 100%(32~49 min, 保持 8 min), 最后 57~58 min 降至 65%;流速为 1.0 mL/min; 进样量 20 μL。高效液相色谱仪检测器参数见表 1。

表 1　检测器参数
Table 1　Detector parameters

时间/min	激发波长/nm	发射波长/nm
0	270	324
8.5	248	375
11.5	280	460
13.5	270	385
35	256	446
41	292	410
51.6	300	500

2.2.4　样品处理

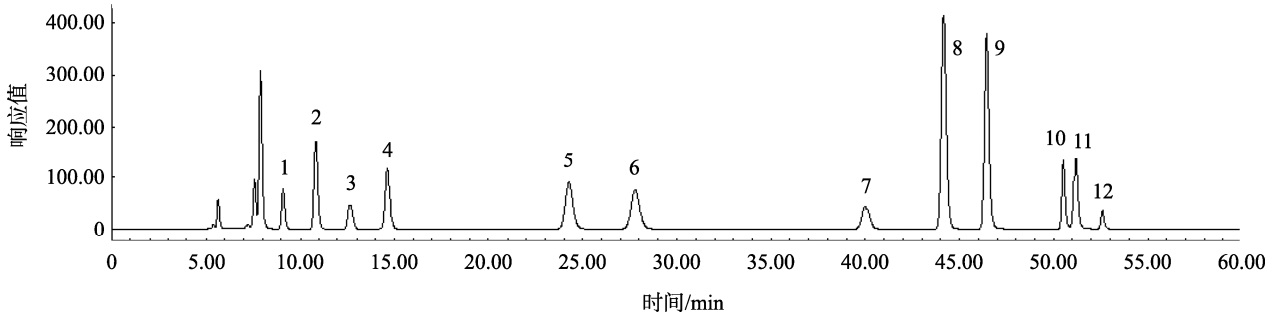
每个样品均采集平行样 2 份, 每份样品最少 500 g。样品从每个分采样点随机进行采样。样品采集后编号并记录, 冷冻保存, 冷藏保温运输。

将样品恢复至室温, 充分粉碎, 准确称取 2.00 g 试样于 15 mL 具塞离心管中, 加入 10 mL 的环己烷-乙酸乙酯(1:1, *V*:*V*), 涡旋 30 s 后, 超声 15 min, 在 4500 r/min 离心 3 min 后, 吸取上清液过 0.22 μm 滤膜于 GPC 进样瓶中, 然后进行 GPC 净化, 收集 19.5 ~ 30.0 min 的馏分, 再将馏分减压浓缩至近干, 用 1.0 mL 乙腈溶解残渣, 过 0.22 μm 滤膜, 最后取 20 μL 进行 HPLC 分析。

3 结果与分析

3.1 方法的回收率和精密度

本研究选用外标法进行定量。PAHs 标准溶液色谱图如图 1 所示。在线性范围内, 全部 12 种化合物线性关系良好, 相关系数均大于 0.9990。分别在空白样品中添加高、中、低 3 个浓度水平的目标化合物,平行测定 6 次, 计算目标化合物的回收率和相对标准偏差(relative standard deviation, RSD)。方法回收率为 65.8%~121.2%, 相对标准偏差为 3.7%~9.0%, 方法准确度较高。



注:1 萘、2 苊、3 芴 4 菲、5 蒽、6 荧蒽、7 芘、8 苯并(a)蒽、9 屈、10 苯并(b)荧蒽、11 苯并(k)荧蒽、12 苯并(a)芘、13 二苯并(a,h)蒽、14 茚并(1,2,3-cd)芘、15 苯并(g,h,i)苝。

图 1 PAHs 标准溶液色谱图

Fig.1 Chromatogram of standards

3.2 不同化合物检测结果

本实验选用外标法进行定量[13]。各化合物由于性质不同, 检出情况不同。具体检测结果见表 2。

表 2 不同化合物检测结果

Table 2 Detection results of different compounds

化合物名称	检出值范围/(μg/kg)	检出率/%
萘	ND~305.4	87.5
苊	ND~242.8	87.5
芴	ND~238.0	81.6
菲	ND~315.0	84.6
蒽	ND~123.6	72.8
荧蒽	ND~115.2	92.6
芘	ND~195.6	88.3
苯并(a)蒽	ND~38.1	36.0
屈	ND~19.3	33.1
苯并(b)荧蒽	ND~30.2	31.6
苯并(k)荧蒽	ND~14.9	42.6
苯并(a)芘	ND~26.8	91.2
茚并(1,2,3-cd)芘	ND~8.61	31.6
二苯并(a,h)蒽	ND~3.86	44.8
苯并(g,h,i)苝	ND~7.81	54.4

注: ND 表示低于检出限。

本次研究结果显示, 15 种 PAHs 在 4 大类食品中均有检出, 检出率为 100.0%, 结构相对简单的化合物检出值和检出率高于结构复杂的化合物, 这可能与化合物本身结构不同有关。我国国家标准 GB 2762-2017《食品安全国家标准食品中污染物限量》[17]中规定, 苯并(a)芘在油脂及其制品中限量为 10 μg/kg, 熏烤肉类和水产品中限量为 5 μg/kg, 本次检测出超标样品 9 份, 超标率为 6.6%, 其中一份油炸鸡肉样品检出值高达 26.8 μg/kg, 一份煎炸用油检出值为 18.3 μg/kg, 提示此类样品食用风险极高, 需引起高度重视。

3.3 不同种类样品检测结果

从表 3 可以看出, 全部样品均有不同种类、不同含量 PAHs 检出。植物油中检出值最高的化合物为芘, 检出值为 97.4 μg/kg; 检出率最高的为芘, 检出率为 90.9%; 检出率最低的为茚并(1,2,3-cd)芘, 检出率为 15.2%。煎炸用植物油中检出值最高的化合物为芘, 检出值为 195.6 μg/kg; 检出率最高的为萘、苊、芘和荧蒽, 检出率为 100%; 检出率最低的为茚并(1,2,3-cd)芘, 检出率为 17.3%。煎炸鱼、肉制品中检出值最高的化合物为菲, 检出值为 315.0 μg/kg; 检出率最高的为萘、苊、菲、蒽、荧蒽、芘和苯并(a)芘, 检出率均为 100%; 检出率最低的为屈, 检出率为 16.9%。熏烤鱼、肉制品中检出值最高的化合物为菲, 检出值为 137.0 μg/kg; 检出率最高的为菲和蒽, 检出率均为 100%; 检出率最低的为屈, 检出率为 10.8%。

煎炸用植物油 PAHs 检出值范围与检出率均明显高于未经加热的植物油, 其中苯并(a)芘的检出率达到 100%。这表明加热烹制过程对于多环芳烃含量有较大影响。从试验样品可以明显看出样品颜色越深, 杂质含量越高的样品,

表 3　不同加工渠道样品检测结果

Table 3　Detection results different processing channels

化合物名称	定型包装植物油		散装植物油		家庭厨房、大型餐饮机构煎炸鱼、肉制品		街边摊位、农贸市场煎炸鱼、肉制品		电烤鱼、肉制品		明火烤鱼、肉制品	
	检出值/(μg/kg)	检出率/%	检出值/(μg/kg)	检出率/%	检出值/(μg/kg)	检出率/%	检出值/(μg/kg)	检出率/%	检出值/(μg/kg)	检出率/%	检出值/(μg/kg)	检出率/%
萘	ND~41.7	86.2	6.20~43.5	100.0	3.32~14.9	100	7.56~170	100	12.7~34.1	100	12.1~124	100
苊	ND~1.40	65.5	ND~1.28	100	1.09~12.8	100	1.06~42.0	100	1.32~4.97	100	1.00~11.6	100
芴	ND~9.14	37.9	ND~6.56	50.0	1.33~18.2	100	5.75~46.8	100	7.30~42.7	100	8.00~124	100
菲	ND~48.6	27.6	3.04~46.5	100.0	11.9~41.7	100	14.8~105	100	1.59~40.1	100	3.57~137	100
蒽	ND~21.2	34.5	ND~3.04	75.0	8.40~12.4	100	2.68~96.6	100	2.30~4.40	100	2.00~23.7	100
荧蒽	ND~41.3	82.8	ND~47.9	100	4.60~19.9	100	12.1~47.6	100	ND~23.0	72.7	ND~48.7	95.6
芘	ND~74.6	89.6	ND~97.4	100	1.64~50.2	100	22.2~113	100	ND~52.4	63.6	ND~94.5	95.6
苯并(a)蒽	ND~14.8	37.9	ND~38.1	50.0	ND~1.77	16.7	ND~7.10	31.0	ND~1.77	18.2	ND~9.58	34.8
屋	ND~16.0	20.7	ND~19.3	50.0	ND	0	ND~8.70	20.7	ND~3.14	9.09	ND~3.38	13.0
苯并(b)荧蒽	ND~11.3	20.7	ND~30.2	25.0	ND~2.24	16.7	ND~2.10	17.2	ND~2.53	18.2	ND~10.5	30.4
苯并(k)荧蒽	ND~6.02	79.3	2.10~14.9	100.0	ND~1.83	16.7	ND~7.81	24.1	ND~4.30	54.5	ND~10.5	56.5
苯并(a)芘	ND~10.2	86.2	2.08~26.8	100.0	1.04~2.00	100	1.22~4.18	100	ND~1.58	63.6	1.07~8.50	100
茚并(1,2,3-cd)芘	ND~2.62	10.3	ND~2.65	50.0	ND~1.96	33.3	ND~3.25	37.9	ND~1.70	9.09	ND~8.61	65.2
二苯并(a,h)蒽	ND~2.62	69.0	ND~3.46	50.0	ND~1.98	16.7	ND~3.01	37.9	ND~1.76	36.4	ND~3.86	43.5
苯并(g,h,i)苝	ND~3.34	41.4	ND~7.32	75.0	ND~1.99	33.3	ND~2.02	48.3	ND~1.46	45.4	ND~7.81	52.1

其 PAHs 含量越高。这是由于长时间反复加热的煎炸油反复与食品作用, 多次吸收食品加热过程中产生的 PAHs。

煎炸及熏烤鱼、肉制品 PAHs 检出值均较高。这是由于加工过程中高温导致食物本身产生大量多环芳烃类物质, 同时熏烤鱼、肉制品由于加工过程中直接接触炭火, 食物受污染更为严重。考虑此类食物摄入量大, 故此类食物对于人体健康影响极大, 需引起广泛关注。

3.4 不同生产及加工渠道样品检测结果

本次研究还显示食品生产及加工渠道不同, PAHs 含量有明显区别。来自于正规生产厂家的植物油样品 PAHs 检出值及检出率均低于散装样品。这是由于正规厂家生产、运输及销售环节均有严格的操作规范, 产品受污染几率远小于散装样品; 家庭厨房及大型餐饮机构采集的煎炸鱼、肉制品由于其煎炸用油更新较快, 检出值及检出率低于街边摊位及农贸市场采集的样品; 电烤类鱼、肉制品由于不直接接触明火, 其检出值及检出率同样低于明火烤制品。具体检测结果见表 3。

4 结 论

本研究对河北省 11 地市共计 136 份污染风险较高的植物油、煎炸用油、油炸及熏烤肉制品中具有荧光特性的 15 种 PAHs 进行了检测分析。结果表明, PAHs 广泛存在于植物油、煎炸用油、煎炸及熏烤鱼、肉制品中, 且部分样品存在超标现象。高温、长时间反复使用的非正规散装食用油、直接使用明火煎炸与熏烤的食品中 PAHs 含量更高, 而正规厂家生产的此类食品中 PAHs 含量相对较低。由于此类样品消费人群广泛, 考虑到 PAHs 对人体的严重危害, 应加大此类高风险食品 PAHs 含量监测工作的力度, 以保障人民的食品安全。

参考文献

[1] 肖昭竞, 童兰艳, 代政华, 等. 肉制品中多环芳烃检测技术研究进展[J]. 食品工业, 2019, (12): 244–247.
Xiao ZJ, Dong LY, Dai ZH, *et al*. Progress in detection of polycyclic aromatic hydrocarbons in meat products [J]. Food Ind, 2019, (12): 244–247.

[2] 孟晓霞, 彭增起, 冯云. 煎炸对肉制品中杂环胺及多环芳香烃化合物含量的影响及其控制措施[J]. 肉类研究, 2009, (6): 52–57.
Meng XX, Peng ZQ, Feng Y. Effect factors of formation of polycyclic aromatic hydrocarbon and heterocyclic amines in fried meat and control measures [J]. Meat Res, 2009, (6): 52–57.

[3] 岳敏谷, 谷学新, 邹洪, 等. 多环芳烃的危害与防治[J]. 首都师范大学学报, 2003, 24(3): 40–44.
Yue MG, Gu XX, Zou H, *et al*. Harm and prevention of polycyclic aromatic hydrocarbons [J]. J Cap Norn Univ, 2003, 24(3): 40–44.

[4] 崔国梅, 彭增起, 孟晓霞. 烟熏肉制品中多环芳烃的来源及控制方法[J]. 食品研究与开发, 2010, 31(3): 180–183.
Cui GM, Peng ZQ, Meng XX. The sources and control methods of polycyclic aromatic hydrocarbons in smoked meat products [J]. Food Res Dev, 2010, 31(3): 180–183.

[5] 朱琳. 食品中欧盟优控多环芳烃的分析方法研究[D]. 南京: 东南大学, 2013.
Zhu L. Studies on the analysis method of European priority polycyclicaromatic hydrocarbons in foodstuffs [D]. Nanjing: Southeast University, 2013.

[6] 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.
Shi LK, Liu YL. Simultaneous determination of PAHs in edible oils by liquid chromatography tandem mass spectrometry [J]. J Chin Cere Oils Ass, 2015, 30(12): 114–119.

[7] Lien GW, Chen CY, Wu CF. Analysis of polycyclic aromatic hydroc arbons by liquid chromatography/tandem mass spectrometry using atmospheric pressure chemicalionization or electrospray ionization with tropylium post-column derivatization [J]. Rapid Commun Mass Spect, 2007, (21): 3694–3700

[8] Van DWTR, Peru KM, Verstraete W, *et al*. Liquid chromatography-mass spectrometry analysis of hydroxylated polycyclic aromatic hydrocarbons, formed in a simulator of the human gastrointestinal tract [J]. J Chromatogr B, 2004, (806): 245–253.

[9] Naydenova S , Veli A , Mustafa Z , *et al*. Qualitative and quantitative determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in fine particulate matter [J]. J Environ Sci Health A, 2020, 55(4): 498–509

[10] GB 5009.265-2016 食品安全国家标准 食品中多环芳烃的测定[S].
GB 5009.265-2016 National food safety standard-Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in foods [S].

[11] GB/T 23213-2008 食品安全国家标准 植物油中多环芳烃的测定 气相色谱-质谱法[S]
GB/T 23213-2008 National food safety standard-Determination of polyc yclic aromatic hydrocarbons in vegetable oils-GC-MS method [S]

[12] Ghaemmaghami M, Yamini Y, Mousavi KZ. Accordion-like Ti_3C_2Tx MXene nanosheets as a high-performance solid phase microextraction adsorbent for determination of polycyclic aromatic hydrocarbons using GC-MS [J]. Microchim Acta, 2020, 187(2): 151.

[13] 2015 年国家食品污染物和有害因素风险监测工作手册-化学部分[Z]
2015 National food contaminants and harmful factors risk monitoring manual-Chemical section [Z]

[14] 张志玮, 朱琳, 刘华良, 等. 供体受体复合色谱法测定植物油中 16 种欧盟优控多环芳烃[J]. 中国油脂, 2012, 37(3): 74–77
Zhang ZW, Zhu L, Liu HL, *et al*. Determination of the 16 European priority polycyclic aromatic hydrocarbons in vegetable oil by dono-r acceptor complex chromatography [J]. China Oils Fats, 2012, 37(3): 74–77

[15] Falsafi Z, Raofie F, Ariya PA, *et al*. Supercritical fluid extraction followed by supramolecular solvent microextraction as a fast and efficient

preconcentration method for determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in apple peels [J]. J Sep Sci, 2020, 43(6): 1154–1163.

[16] Tomasz K, Dymitr C, Jolanta I. Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in waxes by high performance liquid chromatography with fluorimetric detection [J]. J Anal Chem, 2020, 75(4): 495–502.

[17] 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-Limits of pollutants in food [S].

(责任编辑: 李磅礴)

作者简介

路　杨, 副主任技师, 主要研究方向为食品质量与安全。
E-mail: lyxyx00357@163.com

常凤启, 主任技师, 主要研究方向为食品质量与安全。
E-mail: hbweisheng2@163.com