

烟熏食品中苯并(a)芘的产生机理及防止方法

黄靖芬^{1,2}, 李来好², 陈胜军², 杨贤庆²

(1. 中国海洋大学食品科学与工程学院, 山东 青岛 266003)

(2. 中国水产科学研究院南海水产研究所, 广东 广州 510300)

摘要: 本文主要从当前备受关注的烟熏食品的安全问题出发, 简述了烟熏食品中的有害物质--苯并(a)芘 (benzo(a)pyrene) 的产生机理、毒害、检测及防止方法, 为今后更好的研究苯并(a)芘, 控制其在烟熏食品中的含量提供一定的理论基础。

关键词: 苯并(a)芘; 烟熏食品; 致癌性

中图分类号: TS205.3; **文献标识码:** A; **文章编号:** 1673-9078(2007)07-0067-04

Formation Mechanism and Control Methods of Benzo(a)pyrene in Smoked Food

HUANG Jing-fen^{1,2}, LI Lai-hao², CHEN Sheng-jun², YANG Xian-qing²

(1. College of Food Science and Engineering, Ocean University of China, Qingdao 266003, China)

(2. South China Sea Fisheries Research Institute, CAFS, Guangzhou 510300, China)

Abstract: In recent years, smoked food safety has initiated more and more attention. The formation mechanism, harmfulness, detection technology and control methods of benzo(a)pyrene in smoked food, were introduced here to provide the theoretical base for control of benzo(a)pyrene content in smoked food.

Key words: benzo(a)pyrene; smoked food; cancerogenic property

烟熏法是人类从远古时代起就掌握的一种贮藏法, 历史悠久^[1], 熏制出来的食品不仅能够提高保存性, 而且有特殊的烟熏色泽、香气和味道, 使得烟熏食品一直以来都为世界各地很多人所喜好。传统的烟熏方法^[2]是利用植物(如山毛榉、青冈栎等)缓慢燃烧或不完全燃烧产生的气体、液体(树脂)和固体微粒的混合物(即熏烟)来熏制食品。然而实验证明^[3-5], 许多烟熏食品中含有苯并(a)芘等致癌物质, 严重危害食用者的健康, 使得人们对烟熏食品产生了忌讳心理。

多环芳烃(Polycyclic aromatic hydrocarbon, 简称 PAHs)是指两个以上苯环连在一起的一类有机化合物, 包括萘、蒽、菲等, 是石油、煤等燃料以及木材、天然气、汽油、重油、纸张、作物秸秆、烟草等含碳氢化合物的物质, 经不完全燃烧或在还原性气氛中热分解生成的, 是重要的环境和食品污染物^[6]。迄今已发现有 400 多种 PAHs, 其中有相当部分具有致癌性,

收稿日期: 2007-04-21

基金项目: 农业部“948”项目(2006G40)

作者简介: 黄靖芬(1982-), 女, 硕士研究生, 研究方向为水产品加工与利用

通讯作者: 李来好(1963-), 男, 研究员, 博士

具有致癌作用的多环芳烃多为四到六环的稠环化合物^[7], 如苯并(a)芘、苯并(a)蒽、苯并(b)荧蒽等^[8]。国际癌研究中心(IARC)(1976年)列出的94种对实验动物致癌的化合物, 其中15种属于多环芳烃。由于苯并(a)芘分布广泛, 性质稳定, 致癌性强, 且与其它PAHs有一定的相关性, 故常以苯并(a)芘作为多环芳烃的研究代表^[9-10], 它占全部致癌性多环芳烃1%~20%^[3]。

1 烟熏食品中苯并(a)芘的产生机理

烟熏食品中苯并(a)芘的来源除煤烟污染因素外, 最主要的是在高温条件下熏材的不完全燃烧产生的。根据澳大利亚学者 Badger 等人^[11]的假说, 熏烟生成(热解)过程中苯并(a)芘的合成步骤如图 1 所示: 首先有机物在高温缺氧条件下裂解产生碳氢自由基结合成乙炔(1), 由乙炔经聚合作用形成乙烯基乙炔或 1,3-丁二烯(2), 然后经环化作用生成己基苯(3), 在进一步结合成丁基苯(4)和四氢化萘(5), 最后通过中间体(6)形成苯并(a)芘(7)。但这并不意味着苯并(a)芘一定要从两个碳原子的化合物开始, 实验已证明, 图中任一中间体均可在 700 °C 下裂化生成苯并(a)芘。发烟时苯并(a)芘的生成量与熏材的燃烧温度有很

密切的关系。一般认为生烟温度在 400 °C 以下时, 只形成极微量的苯并(a)芘, 生烟温度在 400~1000 °C 之

间时, 苯并(a)芘的生成量随温度的上升几乎成直线型增加^[3]。

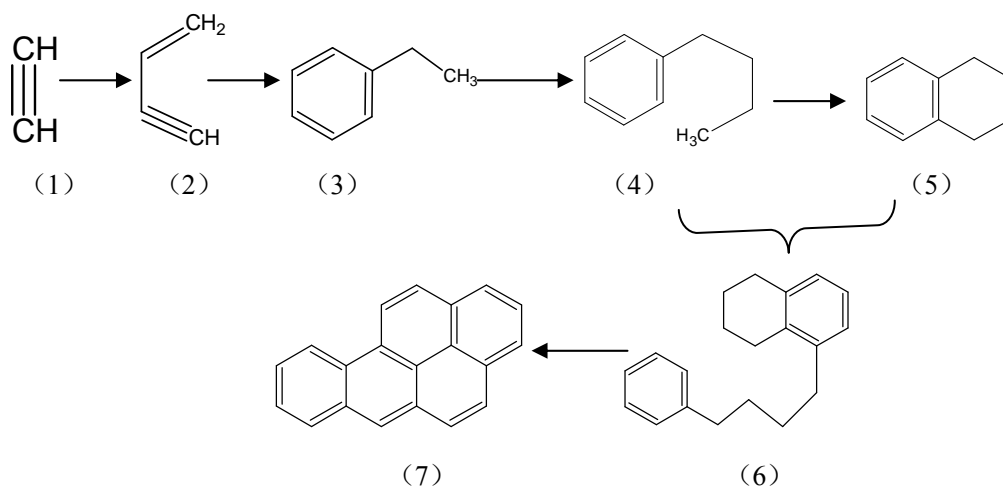


图1 G. M. Badger 提出的苯并(a)芘合成过程

2 苯并(a)芘的毒性

苯并(a)芘对人体有致癌性, 1775 年英国外科医生 Percival Pott 系统记录了伦敦烟囱清洁工人高发阴囊癌的事实, 指出烟囱里的烟灰长期积累在阴囊皱壁中是造成这一结果的重要原因^[3], 从此, 人们便开始关注燃料的不完全燃烧产物与癌症的关系。如 1914 年日本病理之父东京医科大学山极及其弟子市川在兔子耳朵上用煤焦油持续涂抹 350~600 d, 首次人工使兔子致癌; 1918 年前后英国化学家 A.kenaway 等人对煤焦油中的致癌物质进行探索, 发现较强的致癌物质有苯并(a)芘、1,2-苯并蒽等^[1]。但直到 1933 年, 英国学者 J.W.Cook 等^[12]才首次从沥青中分离提取出纯品苯并(a)芘, 并诱发出小鼠皮肤癌, 使苯并(a)芘成为第一个被发现的环境化学致癌物。

苯并(a)芘可通过呼吸、食道、皮肤吸收等途径进入人体, 通过人群调查和流行病学研究发现, 主要可诱发皮肤、肺、消化道和膀胱癌症^[13]。据报道, 长期食用熏制食品与某些癌症发病有一定关系, 如海边居民因长期食用大量咸鱼及熏鱼, 其胃肠道及呼吸道的癌症发病率较内陆居民高3倍; 冰岛的胃癌发生率居世界第3位, 分析认为与该地区居民喜吃烟熏食品(如烟熏羊肉)有关^[14]。许多山区居民经常拢火取暖, 室内终日烟雾弥漫, 造成较高的鼻咽癌发生率^[15]。

一直以来人们都致力于苯并(a)芘致癌作用的研究, 但这并不代表苯并(a)芘只有致癌作用, 事实上研究也表明, 苯并(a)芘还具有致畸、致突变作用, 并可损害中枢神经、血液, 破坏淋巴细胞、影响肝脏功能和DNA修复能力等^[16,17]。而且, 苯并(a)芘对人体的内

分泌系统也有一定的干扰作用, 对人类的生存和繁衍构成严重的威胁^[18]。

3 苯并(a)芘的检测方法

鉴于苯并(a)芘有很强毒性及其80%来自食物, 世界各国对其在烟熏食品中的含量都作了严格的规定。德国于1973年就规定烟熏食品中苯并(a)芘的含量不得超过1 μg/kg, 随后, 其他国家如澳大利亚、捷克、瑞士、意大利及斯洛伐克也采用了同样的标准^[3]。我国食品卫生标准(GB7104-94)中规定, 烟熏食品中苯并(a)芘的含量不得超过5 μg/kg。如何快速、准确地测定出烟熏食品中苯并(a)芘的含量便成了现阶段研究的重点。

从上世纪60年代起国外便开始应用HPLC及GC-MS测定煤焦油^[19]、烟熏液、烟熏食品及其它食品中苯并(a)芘的含量^[20]。采用高效液相色谱测定食用植物油中苯并(a)芘含量的最小检测量可达0.05 ng^[21]; 测定稻谷中苯并(a)芘含量的最小检出限为0.09 μg/kg^[22]。气质联用技术是测定苯并(a)芘的有效方法之一, 刘建福等^[23]对烟气中痕量苯并(a)芘进行测定, 发现此方法的分离效果及色谱重现性好, 可用于复杂体系中痕量组分苯并(a)芘的定量测定。

另外, 国内应用较广泛的检测烟熏食品中苯并(a)芘的方法主要有食品卫生标准(GB/T 5009.27-2003)、薄层层析法^[24]、微柱管法^[25]、Triton X-100^[26]法。

4 苯并(a)芘的控制方法

4.1 熏烟过滤技术

传统的焖烧生烟法不可避免地使熏烟中含有苯并

(a)芘。为了减少熏烟中苯并(a)芘的含量,在熏制前可采用一些方法去除熏烟中的苯并(a)芘,这就要改变传统的烟熏室。通过将直接烟熏(传统的烟熏室直接产生烟)改为间接烟熏方式,间接烟熏方式采用现代的工业炉,设有外部的烟发生器,熏烟被引入烟熏室前以粗棉花或刚毛加以过滤;或以静电沉淀法加以去除,或以冷却方法使其冷凝去除,可以显著降低烟熏食品的苯并(a)芘污染。

4.2 烟熏液的应用

传统的烟熏法虽然可以采取一些措施减少熏烟中的苯并(a)芘,但制作烟熏室、花费时间、浪费劳力、不能连续化生产等因素使得产品成本高、价格贵。此外,产品质量的管理也困难,排烟也会引起环境污染。为此,使用液体烟熏液来熏制食品以取代传统的烟熏加工方法将成为今后的发展趋势。液体烟熏液以天然植物(如枣核、山楂核等)为原料,经干馏、提纯精制而成,主要用于制作各种烟熏风味肉制品、鱼、豆制品、酱油、醋及调味料等。与传统烟熏相比,利用液体烟熏液熏制出来的产品苯并(a)芘等致癌物质的含量甚微,且保持了传统熏制食品的风味,是值得提倡和推广的一种烟熏技术。在德国、法国、美国等国家,很早就采用木醋液、木油、焦油作为进行快速熏制烟熏畜制品的方法^[1]。在日本,1935年10月就有液体烟熏液在市场上公开出售^[1]。英国也不甘落后,White Stevenson 自上世纪70年代初期也致力于发展烟熏液的制备,现已成功地配制了一系列的烟熏液,可分别适用于腊肉、火腿、家禽肉制品、各种鱼类制品、搅碎肉的产品、干酪、点心类食品等^[27]。目前,世界上先进国家生产的熏制食品中,基本上都采用液熏技术,如美国90%的烟熏食品由液熏法加工,产品主要有熏肉、熏香肠和熏制蛙、鲱、鳕、鲑、带鱼、沙丁鱼、金枪鱼、三文鱼及柔鱼类、贝类等,烟熏液的用量每年达10000 t;日本年用量达700 t^[28]。国产天然熏液于1984年开始研制,1987年全国食品添加剂标准化技术委员会审定为允许使用的食品用香料,已在肉制品、鱼制品、禽制品、饮料、调味品等方面得到了日益广泛的应用,但由于我国的特殊国情条件,生产厂家很难保证熏材的来源和质量,并且宣传推广不力,国产天然熏液在食品中的应用至今仍不普遍,使用范围狭窄。近些年以来,随着液熏技术在国际上的应用和发展,国内越来越意识到液熏技术的重要性和优越性,近年来已有液熏加工技术的研究报道^[29,30],潜在烟熏液的年需求量将达200 t^[28]。

4.3 抑制剂的研究

近年来,国内外都在积极研究抑制苯并(a)芘的技术,随着肿瘤流行病学及肿瘤发生机理的深入研究和探讨,已发现了不少存在于食物中的有防癌抗癌作用的化学物质,如鞣质、有机硫化物、姜黄素、维生素等。鞣质广泛存在于茶叶、水果和蔬菜中,自90年代初以来,人们认识到其具有广泛的生物学活性^[31]。姜黄素是从植物姜黄中提取的一种酚性食用色素,小鼠实验证明姜黄素能抑制苯并(a)芘诱发的前胃癌,并可抑制苯并(a)芘所致小鼠皮肤加成物的形成^[32-33]。果蔬中所含丰富的维生素也被认为有抗癌作用^[34],Surh等^[3-5]研究显示VitC可抑制苯并(a)芘的终致癌物所致突变性,其机理是与终致癌物结合生成不具致突变性的DNA内收物。另外,蔡荣等^[36]采用鼠伤寒沙门氏菌/哺乳动物微粒体酶试验(Ames试验)证明了天然植物制剂AML-1对强致癌物苯并(a)芘的致突变作用也具有很强的抑制作用。

总之,传统工艺熏制的食品,通常都含有3,4-苯并芘等致癌物质,严重危害食用者的健康,已受到食品专家的多次警告,改革陈旧的烟熏工艺势在必行。另外,更加深入的研究对食品安全及人体健康造成极大威胁的苯并(a)芘,研究新的防治技术对人类健康将具有及其重要的意义。

参考文献

- [1] 太田静行著.吴光红,涂梦漠译.烟熏食品[M].上海:上海科学技术出版社,1993
- [2] 汪之和.水产品加工与利用[M].化学工业出版社,2002
- [3] Peter Šimko. Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in smoked meat products and smoke flavouring food additives[J]. Journal of Chromatography B. 2002, 770: 3-18
- [4] 王绪卿.熏烤肉中多环芳烃多组分分析[J].卫生研究, 1991,(2):29-34
- [5] Visciano P, Perugini M, Amorena M, Ianieri A. Polycyclic aromatic hydrocarbons in fresh and cold-smoked Atlantic salmon fillets[J]. J Food Prot. 2006, 69 (5): 1134-1138
- [6] K.D. Bartle, Food Contaminants, Sources and Surveillance [M], The Royal Society of Chemistry, Cambridge, 1991,41
- [7] 刘淑琴,王鹏.环境中的多环芳烃与致癌性[J].山东师大学报(自然科学版),1995,10(4):435-440
- [8] 曹楠.多环芳烃的污染及防治[J].滁州师专学报, 2001,3 (4):105-106
- [9] García Falcón S, González Amigo S, Lage Yuety M A.*et al.* Determination of Benzo[a]pyrene in smoking-flavour agents

- (water-soluble liquid smoke) by second derivative constant-wavelength synchronous spectrofluorimetry[J]. *Talanta*. 1996, 43: 659-664
- [10] John R. Kershaw. Fluorescence spectroscopic analysis of benzo[a]pyrene in coal tar and related products[J]. *Fule*. 1995,75(4): 522-524
- [11] Badger G M et al. *J.Chem.Soc.* 1958: 2449
- [12] Johnson II C A, Haley M M. *Carbon-Rich Compounds [M]. Molecules to Materials*. Weinheim, Wiley-VCH 2006: 1-25
- [13] 贾涛. 环境污染的危害比吸烟大得多——从苯并(a)芘谈起[J]. *烟草科技*,1998,(5):33-34
- [14] 赵月兰,秦建华. 化学致癌物质对动物性食品的污染及其危害[J]. *肉品卫生*,1996,(10):24-26
- [15] 赵振华. 多环芳烃的环境健康化学[M]. 北京: 中国科学技术出版社,1993
- [16] 杨若明. 环境中有毒有害化学物质的污染与监测[M]. 北京: 中央民族大学出版社,2001
- [17] 杨文敏,吴炳耀,马亚萍,等. 不同粒径颗粒物中多环芳烃含量与致突变性关系的研究[J]. *环境与健康杂志*,1997,1(11):10-13
- [18] 魏复盛. 关于有毒有害化学物质污染及其监测(代序)[M]. *中国环境监测*,1999
- [19] Lee M L, Novotny M, Bartle K D. *Analytical Chemistry of Polycyclic Aromatic Compounds[M]*. New York, Academic Press, 1981
- [20] Guillen M D, Sopelana P, Partearroyo M A. Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in commercial liquid smoke flavorings of different compositions by gas chromatography-mass spectrometry[J]. *J Agric Food Chem.* 2000, 48(2): 126-131.
- [21] 蔡玉枝,苏文周. 高效液相色谱法快速测定食用植物油中苯并(a)芘[J]. *分析科学学报*,2001,17(2):175
- [22] 杨洪彪,刘秋欣. 稻谷中苯并(a)芘的测定[J]. *食品科学*, 2000, 21(9):45-47
- [23] 刘建福,喻昕. 固相萃取和气相色谱—质谱法测定主流烟气中苯并[a]芘的研究[J]. *色谱*,2002,20(2):187-189
- [24] Grimmer G, Jacob J. Recommended method for a thin-layer-chromatographic screening method for the determination of benzo(a)pyrene in smoked food[J]. *International Union of Pure and Applied Chemistry*. 1987, 59(12): 1735-1738
- [25] 陶顺兴,陶桂全. 食品中苯并(a)芘简易快速测定方法的研究[J]. *食品科学*,1995,16(5):48-51
- [26] 杨貌端,李爱师. 应用 Triton X-100 进行食品中苯并(a)芘的快速测定方法[J]. *中华预防医学杂志*,1995,(7):244-245
- [27] 张旦民. 烟熏食品及消除 3,4-苯并芘的技术[J]. *食品科学*,1983,(4):36-39
- [28] 余和平. 液体烟熏香料及其在食品工业中的应用[J]. *食品与机械*,2000,(5):29-30
- [29] 杨红玲. 国产烟熏液在湘式熏腊制品中的应用[J]. *肉类工业*,2002,10
- [30] 李振民,汪秋宽. 沙丁鱼和鲑鱼的熏制加工研究[J]. *水产科学*. 1996,15(4):18-20
- [31] 张进. b(a)P 污染食品与致癌机理及天然食物抗癌作用[J]. *中国公共卫生*,2001,17(11):1038-1039
- [32] Mukundan M A. Effect of tumeric and curcumin on Bap – DNA adducts[J]. *Carcinogenesis(Lond)*. 1993, 14:493
- [33] Singletary K, MacDonald C, Iovinelli M, et al. Effect of the beta-diketones diferuloylmethane(curcumin) and dibenzoylmethane on rat mammary DNA adducts and tumors induced by 7,12-dimethylbenz[a]anthracene [J]. *Carcinogenesis*. 1998, 19(6): 1039-43
- [34] Edenharder R, Frangart J, Hager M. Protective Effects of Fruits and Vegetables Against In Vivo Clastogenicity of Cyclophosphamide or Benzo [a]pyrene in Mice[J]. *Food and Chemical Toxicology*. 1998, 36: 637- 645
- [35] Surh Y J. Inhibitory effect of vitamin C on the mutagenicity and covalent DNA binding of the electrophilic and carcinogenic Metablite, 6-sulfooxyonethy benzo (a) pyrene [J]. *Carcinogenic*. 1994, 15(5): 917
- [36] 蔡荣,天建华. 天然植物制剂 AML-1 体外抑制苯并(a)芘致突变作用[J]. *卫生毒理学志*,1998,12(3):191

提升免疫力小提醒

在锻炼时一定要注意适度、持续和循序渐进,避免锻炼间隔太长或强度太大,记住不要在过度疲劳、休息不足时强迫锻炼,这样会没有效果或免疫力不升反降。不要把免疫球蛋白之类的免疫增强剂作为护身的法宝,健康的人是没有必要经常去打免疫增强剂。免疫力是与多方面因素有联系的,包括人的情绪。因此要保持健康的心理状态,人只有在健康平衡的状态下免疫力才是最好的。