

表5。

表5 鼠伤寒沙门氏菌回变数/皿

受试物($\mu\text{g}/\text{皿}$)	TA100		TA102		TA98		TA97	
	-S-9	+S-9	-S-9	+S-9	-S-9	+S-9	-S-9	+S-9
敌克松 (50)	860	—	—	—	1240	2450	640	—
2- Δ F (10)	—	2700	—	213	—	—	—	1200
丝裂霉素(20)	—	—	2400	—	—	—	—	—
自发回变数	98	102	210	221	20	23	70	78

说明本菌株对阳性致突变物显示出明显致突变作用,它是敏感,可用的。

2.3.3.2 苯乙烯和不饱和聚酯各剂量组样品,每份均作加S-9和不加S-9的活化系统,平行三次取平均值,其结果与自发回变菌落数相比,均不超过二倍(菌落数表省略)。

2.3.3.3 二个溶剂阴性对照组与自发回变菌落数比也未超过二倍(菌数表省略)。

以上二种样品对鼠伤寒沙门氏菌属无致突变物。

3 结论与评价:本鉴定的结果与国外报导相近。该聚酯实际无毒,可达食品级标准。苯乙烯属低毒类,蓄积性弱,0.2g/kg组对雄雌小鼠嗜多染红细胞微核有畸变作用,它能否在食品工业中使用,主要决定于其成型品苯乙烯浸出剂量(另作报导)。本结论与评价已于

1988年第11次全国食品包装材料制标会通过,可以作为不饱和聚酯成型品食品卫生标准的二个单体的毒理学依据。

参 考 文 献

- [1]燃料化学工业部涂料技术训练班·涂料工业(第五分册)·化学工业出版社,1982,224—226。
- [2]卫生部·食品安全性毒理学评价程序(85年试行)。
- [3]吴振球,等·高分子化合物的毒性与防护·人民出版社,1985,87—92。
- [4]任道凤·苯乙烯毒理学进展·国外医学·卫生分册(3)·1987,143—147。
- [5]Замонна Н·Д·пгр·Ъли·Тнуга(4),1983,36。
- [6]Шехериев В·О·Лни·Сам·(6),1985,50。
- [7]沈开献·食品级聚酯树脂和玻璃钢制品·玻璃钢复合材料 1988,2,6—11。

烟烘粮食污染物减毒措施的研究

哈尔滨医科大学公卫学院 唐玲光 张宇秋 李红业
哈尔滨市太平区卫生防疫站 于海川 赵本一

摘要:我国北方普遍采用热烟直接烘干粮食。该法简单易行,但会污染上一定量的致癌物及其前体物,对食用者有潜在危害。经研究发现烟烘玉米污染物主要为两大类:1、以苯并(a)芘为代表的多环芳烃类,污染量与其接触烟中的含量、燃烧质量、燃烧程度、烘干次数有关;2、以亚硝胺及其前体物为代表的亚硝基化合物,与烟中氮氧化物含量、烘干时间有关;并找到了通风散毒的简易减毒措施和间接烘干粮食的彻底改革方向。

关键词:烟烘粮食 亚硝胺 减毒措施

我国北方秋雨多、冰霜期早,使新粮水份含量高达20—30%,如不进行烘干处理,入仓后,春季极易霉变,粮食损失严重。北方大的城镇及农场大部采用热煤烟直接烘干(简称烟烘)粮食。主要烘粮品种为玉米、大豆、大麦芽,有时也有高粱和水稻,都是城镇居民的主食。这是否是城镇居民癌症发病率高于农村的主要原因尚难肯定。1972—77年我院曾作《煤烟烘干粮食危害性的研究》课题发现^[1],烟烘玉米组比自然凉晒组大鼠消化道肿瘤发病率明显增高,且有生殖毒性^[2],故卫生界主张淘汰该法,因而无人再进行研究。但目前烟烘法日趋扩大。鉴于我国现实技术和经济条件还难以在短期内完全取代该法,因此仍要研究烟烘法的卫生问题,找出污染物及其去毒措施,并进行暂时卫生监督管理,尽最大可能使食用者的安全得到保证,同时力争有条件的粮库改为间接烘干法。

粮食中致癌物的研究是国内外食品卫生界的新课题^[3,4],而且多集中于动物性食品^[5]和啤酒^[6],在国内外尚未见到烟烘粮食的系统研究材料。多年来我们进行了一些工作。

1 黑龙江省烟烘粮食工艺的卫生学调查

省粮食局及大国营农场所属各粮库烟烘工艺主要是用煤或焦炭产生大量热烟,众烟筒下部向上冒出,而湿粮则从烟筒上部向下

降落值接与热烟相接触,使粮食脱水干燥后,马上入粮库保存。

燃料种类:大多数为不同等级的无烟煤,极少数为有烟煤、焦炭和柴油,近几年又出现污染更严重的稻壳、木屑等。每次烘干可脱水6—7%。烘干时间为0.5~4小时不等。

存在的主要卫生问题:一是热烟直接与粮食接触发生污染;二是烘后立即入粮库,使粮食表面污染物继续进入其内部;三是粮仓为密闭式,不利于通风散毒。

该烟烘粮食会污染上哪些有害物质?污染规律及其影响因素是什么?均未见报导。而只有解决这些问题才能为其减毒提供科学依据。

2 烟气及玉米中苯并(a)芘(B(a)p)及多环芳烃(PAH)污染规律的研究。

2.1 样品及其处理:采集某农场不同烘干机的烟气,按燃料种类及其生产过程采集11份,用除荧光的活性碳吸附;玉米,自然凉晒(对照组)3种,用不同的燃料烘干的,实验组7种。

2.2 测定方法:B(a)p用乙酰化纸层析法^[8],最低检出量为0.002 μ g,回收率80%以上;PAH按上法原理自行设计“总荧光强度”综合指^[7]。

2.3 实验结果,见表1。

表1 煤烟及玉米中B(a)P及PAH含量(B(a)p污染率%)

烟气号	采样地点	B(a)p (μ g/l)	PAH (ml/l)	玉米号	烘干方式	B(a)p (μ g/kg)	PAH (ml/kg)
1	烟煤煤气发生室	31.50	13.50	1	烘前(农场)	0.80	1.30
2	烟煤煤气燃烧室	5.30	1.70	2	烘前(农场)	0.80	1.30
3	烟煤煤气进塔前	0.80	0.92	3	烘前(公路旁农场)	1.10	1.53
4	优质烟煤煤气燃烧室	1.60	1.49	4	烟煤直火二次烘	9.20(1050)	12.06
5	焦炭煤气燃烧室	13.00	2.61	5	烟煤煤气一次烘	1.20(50)	1.85
6	焦炭煤气燃烧室	5.00	1.95	6	烟煤煤气二次烘	1.70(112.5)	2.54
7	焦炭煤气进塔前	1.30	1.19	7	焦炭煤气二次烘	1.70(112.5)	2.15
8	焦炭直火进塔前	3.60	1.80	8	焦炭直火二次烘	2.50(212.5)	3.15
9	优质无烟煤直火燃烧室	2.70	0.51	9	优质无烟煤直火二次烘	1.25(56.3)	1.87
10	优质无烟煤直火进塔前	0.40	0.88	10	进口油燃料二次烘	1.22(54.8)	1.67

实现结果表明:(1)烟中 B(a)p 与 PAH 含量相平行,故 B(a)p 含量也能代表 PAH 的污染程度;(2)烟烘玉米污染与烟中污染物相对应。烟气中 B(a)p 与 PAH 含量以普通

烟煤最高,普遍焦炭和优质烟煤次之,优质无烟煤含量最低。另测产地为农村的烟烘玉米 B(a)p 污染结果如表2。

表2 烟烘玉米 B(a)P 含量($\mu\text{g}/\text{kg}$)及污染率(%)

	对照组	一次烟烘玉米	二次烟烘玉米
普通烟煤	0.66	4.00(506)	8.00(1112)
普通无烟煤	0.48	1.06(121)	1.64(242)
优质无烟煤	0.57	1.00(75)	1.48(160)

综上实验可看出初步污染规律:(1)自然晾晒玉米也含有微量 B(a)p;(2)玉米中 B(a)p 及 PAH 污染相平行,且与煤烟含量相关($R=0.9$),与燃料质量、燃烧方式及烘干次数有关。一次烘干其污染率约50—500%,二次烘干约为55—1100%,因此有效控制燃料质量,燃烧方式和烘干次数,可降低其污染率。

3 烟烘玉米中亚硝胺及其前体物污染及减毒的研究。

最近国内外注意研究降低食品中亚硝胺及其前体物的含量^[9]。但实际应用尚少。本课题采用粮有可能推广的去毒措施进行实验研究。

3.1 实验样品:为本省五市一县九个粮库,每个粮库采两份样,烘前玉米与烘后玉米各18份^[9]。另外采2个粮库烘后有焦糊粒玉米或

烘干塔内沉积玉米特殊样品2份。每份样品测定三次取均值,烟中氮氧化物(NO_x)的浓度为3—8mg/l。烘干时间约0.5—1小时。

3.2 实验指标和方法:

指标:每百粒玉米中霉菌总数、亚硝酸盐、亚硝酸盐、二盐之和、蛋白氮;挥发性含氮化合物和挥发性亚硝胺(以 N—二甲基亚硝胺为代表)。后者用气相色谱——热能分析仪测定,其他指标的测定方法均为目前我国食品卫生检测的标准方法^[7],各方法最低检出量及回收率符合要求(数字省略)。

3.3 减毒方法:每日自然采光日照和通风8小时。

3.4 实验结果:特殊玉米样品污染明显高于其他样品,如亚硝胺分别为25.1和17.4ppb,故未列入一般样品中。一般样品平均结果见表3。

表3 实际烟烘玉米污染及去毒效果(平均值 $\pm$ 标准差)

组别	时间(周)	指标 霉菌数 百粒粮	硝酸盐	亚硝酸盐	二盐和	蛋白氮	水溶性氮 氧化物	亚硝胺	减毒率%
			mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/g	mg/g	$\mu\text{g}/\text{kg}$	
对照组		96 $\pm$ 4.6	46 $\pm$ 10.8	9.7 $\pm$ 1.7	55.7 $\pm$ 10.6	11.4 $\pm$ 0.9	6.3 $\pm$ 0.8	<0.5 $\pm$ 0	
烟烘组	0	** 0.8 $\pm$ 0.3	** 1269 $\pm$ 209	** 278 $\pm$ 49	** 1548 $\pm$ 142	11.5 $\pm$ 0.3	** 13.2 $\pm$ 1.5	** 10.4 $\pm$ 2.5	
	8	** 104 $\pm$ 5.6	** 83 $\pm$ 10.9	** 20.3 $\pm$ 2.4	** 103.9 $\pm$ 12	11.6 $\pm$ 0.7	*	*	44.2
	10	96 $\pm$ 3.5	* 74.5 $\pm$ 4.2	* 15.7 $\pm$ 2.0	94.3 $\pm$ 8.8	11.8 $\pm$ 0.5	9.0 $\pm$ 2.2	*	31.0
	12	99 $\pm$ 3.2	55 $\pm$ 2.7	10.3 $\pm$ 2.4	68.5 $\pm$ 2.9	11.4 $\pm$ 0.8	7.2 $\pm$ 1.5	* 1.3 $\pm$ 0.2	67.5

* $P < 0.05$ ** $P < 0.01$

由表3可见:烟烘法尚有极明显杀菌作用,烘后玉米除霉菌数及蛋白氮外,各含量极明显增高($P < 0.01$),如马上加工食用可能有害。但采取自然光线和通风散毒措施后,可使其污染物明显递减($P < 0.05$),于第12周后接近对照组玉米,且蛋白氮不受影响,这种去毒方法对保证食用者的健康有非常重要的现实意义。

表4 减毒玉米与未减毒玉米污染物及污染率(%)比较

组 别	硝酸盐 mg/kg	亚硝酸盐 mg/kg	亚硝胺 $\mu\text{g/kg}$
对照组	44.5	8.0	<0.5
未减毒组	1269(2635)	278(2742)	10.4(1980)
减毒组	* 55.7(25.3)	* 9.8(22.5)	* $<1.0(100)$
二组污染率对比	104.6	121.9	19.8

* $P < 0.01$

减毒玉米组极明显低于未减毒玉米组,其污染率的比约为20—120。参照国外啤酒中亚硝胺标准 $5\mu\text{g/kg}$,此烟烘玉米对人体可能安全。

4.2 用间接烘干法代替烟烘法

4 烟烘玉米粮库现场去毒实效观察

4.1 烟烘法减毒改革:为将上述减毒措施推广,在某些粮库原有烟烘设备的基础上,增加通风减毒的冷风塔,并将贮粮过程中原来密闭式粮仓改为开放式,对烟烘玉米减毒取得了良好效果。采集哈尔滨、齐齐哈尔、佳木斯及双城等地符合要求的六个粮库的36份玉米,烟烘组为烘后3—6个月,结果如表4。

在有经济条件的哈尔滨市香坊粮库,新建间接烘干设备,其基本原理是煤烟不与湿粮直接接触,主要工序为电脑自动控制。同时采集该粮仓三种玉米各10份,烟中 NO_x 浓度为10—30mg/l,测定结果如表5。

表5 二种烘干玉米前体物含量及污染率(%)

组 别	硝酸盐 mg/kg	亚硝酸盐 mg/ μg	水溶性氮氧化物 mg/g
对照组	79.7 $\pm$ 13.7	2.3 $\pm$ 0.30	8.2 $\pm$ 0.68
烟烘减毒组	284.5 $\pm$ 35.57(257.2)	4.3 $\pm$ 0.97(91.1)	13.1 $\pm$ 0.5(66.1)
间接烘干组	* * 92.8 $\pm$ 14.5(16.5)	* 2.7 $\pm$ 0.6(19.1)	9.0 $\pm$ 0.42(9.1)

* $P < 0.05$ * * $P < 0.01$

间接烘干玉米污染率明显低于烟烘减毒玉米。间接烘干法是我省粮食烘干的发展方面。

主要参考文献

- [1]马照媛,等·煤烟污染的玉米危害性实验研究·中华医学会第一届全国食品卫生学术会论文集 1981。
- [2]唐玲光,等·煤烟烘干玉米生殖毒性及其毒物的研究·第二次东北三省优生协会学术会论文集 1988。

- [3]Fine D·H·Oncology 1980;37:199。
- [4]Spiegelhalder, B, et al·Oncology 1980;37:211。
- [5]刘志诚、于守洋·营养与食品卫生学·人民卫生出版社, 1987;182—189。
- [6]真木俊夫·ピール中のニトロメマミンヒその成因について·21(3)·食品卫生学杂志(日文)·1980;184。
- [7]唐玲光,等·不同直接烘干法苯并(a)芘及多环芳烃对玉米污染的调查研究·哈尔滨医科大学学报 1983;2:30。
- [8]GB(1985—05—16发布)·食品卫生检验方法(理化部分和微生物部分)。