

油菜籽皮仁中重金属、多环芳烃和硫苷含量分布

张友峰, 吕和霖, 郑盼茜, 范沁源, 徐子烨, 金俊, 王兴国, 金青哲

(江南大学食品学院, 江苏省食品安全与质量控制协同创新中心, 食品科学与技术国家重点实验室, 江苏无锡 214122)

摘要: 为了对油菜籽制油与饼粕加工过程中的危害因子与抗营养因子的控制提供基础数据与参考, 研究了油菜籽皮仁中重金属、多环芳烃和硫苷含量的差异及分布规律。结果表明: 油菜籽中镉(Cd)和砷(As)平均含量分别为 33.75、29.10 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 主要分布于油菜籽皮中; 油菜籽铅(Pb)含量为 22.48 ~ 359.17 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 在油菜籽皮仁中的分布规律不明显; 苯并(a)芘和 4 种多环芳烃(苯并(a)芘、苯并(a)蒽、蒽和苯并(b)荧蒽)主要分布在油菜籽皮中, 苯并(a)芘在所有的油菜籽样品中均有检出, 平均含量为 0.57 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 最小值和最大值分别为 0.27 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 和 0.98 $\mu\text{g}/\text{kg}$; 所测油菜籽中主要的硫苷种类为 2-羟基-3-丁烯基硫苷和 3-丁烯基硫苷, 油菜籽皮中的硫苷含量低于油菜籽仁中的含量。

关键词: 油菜籽; 皮仁; 重金属; 多环芳烃; 硫苷

中图分类号: TS222+.1; TS201.6 **文献标识码:** A **文章编号:** 1003-7969(2021)07-0086-06

Distribution of heavy metals, polycyclic aromatic hydrocarbons and glucosinolates in rapeseed hulls and kernels

ZHANG Youfeng, LÜ Helin, ZHENG Panxi, FAN Qinyuan,
XU Ziye, JIN Jun, WANG Xingguo, JIN Qingzhe

(State Key Laboratory of Food Science and Technology, Collaborative Innovation Center of Food Safety and Quality Control in Jiangsu Province, School of Food Science and Technology, Jiangnan University, Wuxi 214122, Jiangsu, China)

Abstract: In order to provide basic data and reference for the control of hazard factors and anti-nutritional factors in the process of rapeseed oil and meal processing, the content and distribution of heavy metals, polycyclic aromatic hydrocarbons and glucosinolates in rapeseed hulls and kernels were studied. The results showed that the average contents of cadmium (Cd) and arsenic (As) in rapeseed were 33.75 $\mu\text{g}/\text{kg}$ and 29.10 $\mu\text{g}/\text{kg}$, respectively, which were mainly distributed in the rapeseed hulls. The plumbum (Pb) content was 22.48 - 359.17 $\mu\text{g}/\text{kg}$ in rapeseed and it was randomly distributed in the hulls and kernels of rapeseed. Benzo(a)pyrene and four kinds of polycyclic aromatic hydrocarbons (benzo(a)pyrene, benzo(a)anthracene, chrysene and benzo(b)fluoranthene) were mainly distributed in rapeseed hulls. Benzo(a)pyrene was detected in all rapeseed samples with an average content of 0.57 $\mu\text{g}/\text{kg}$, and the minimum and maximum contents of benzo(a)pyrene were 0.27 $\mu\text{g}/\text{kg}$ and 0.98 $\mu\text{g}/\text{kg}$, respectively. The main glucosinolates in the tested rapeseed were 2-hydroxy-3-butenyl glucosinolate and 3-butenyl glucosinolate, and the glucosinolates content in rapeseed hulls was lower than that in rapeseed kernels.

Key words: rapeseed; hulls and kernels; heavy metal; polycyclic aromatic hydrocarbons; glucosinolates

收稿日期: 2020-12-07; 修回日期: 2021-04-20

基金项目: “十三五”国家重点研发计划(2016YFD0401405); 江苏省研究生科研与实践创新计划项目(KYCX18_1780); 国家级大学生创新训练计划(202010295046Z)

作者简介: 张友峰(1991), 男, 博士研究生, 研究方向为脂质安全(E-mail) zhangyoufengwuxi@163.com。

通信作者: 金青哲, 教授(E-mail) jqzwx12@163.com。

油菜是我国主要的油料作物, 油菜籽榨油后的

饼粕氨基酸组成较平衡,是仅次于大豆饼粕的重要饲料蛋白源^[1]。近年来我国耕地土壤肥力呈上升态势,但耕地土壤环境却逐年恶化。首次全国土壤污染状况调查结果显示,全国耕地土壤点位污染物超标率为19.4%,其中轻微、轻度、中度和重度污染点位比例分别为13.7%、2.8%、1.8%和1.1%,主要污染物为镉、镍、铜、砷、汞、铅、滴滴涕和多环芳烃(PAH)^[2]。据统计,我国当前被污染土壤已经超过333.5万 hm^2 ^[3]。在污染土壤上种植油菜可能会导致油菜籽中重金属和多环芳烃等污染物积累。

重金属和多环芳烃性质稳定,难以降解,毒性较强。多环芳烃可以产生多种毒性作用,具有致癌性和致畸性^[4]。重金属不仅有致癌性,还可以导致多种脏器疾病甚至衰竭。其中:镉被人体吸收后,在体内形成镉蛋白,并选择性地蓄积于肾、肝,与含羟基、氨基、巯基的蛋白质分子结合,影响相应器官中酶系统的正常功能;砷在体内主要通过和细胞中的酶系统结合,使酶的生物作用被抑制,造成代谢障碍;铅会引起末梢神经炎、运动和感觉障碍,当血铅浓度达到60~80 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 时,就会出现头痛、头晕、疲乏、记忆力减退和失眠,以及食欲不振、便秘、腹痛等消化系统的症状^[5]。作为耕地和灌溉水源中典型污染物的重金属和多环芳烃,虽然理化性质相差较大,污染形式常表现为各自的单一污染^[6],但二者之间的复合污染也时有发生^[7],增加了油菜籽的污染概率。

硫代葡萄糖苷是主要存在于十字花科植物中的一大类次级代谢物^[8]。研究认为普通油菜籽饼粕中硫苷降解产物对哺乳动物具有毒害作用,例如油菜籽中主要的一种硫苷2-羟基-3-丁烯基硫苷,其降解产物噁唑烷硫酮可以引起动物甲状腺肿大,对动物的生长发育有严重危害^[9]。油菜籽中的硫苷在加工过程中,经降解生成的异硫氰酸酯等挥发性物质也是菜籽油特征辛辣风味的主要来源^[10]。

目前,国内外缺乏上述危害因子和抗营养因子在油菜籽皮仁中分布的研究。本文采集了油菜籽主产地的12批代表性油菜籽样品,分析了油菜籽中重金属、多环芳烃和硫苷构成及其分布规律,以期为后续研究油菜籽制油与饼粕加工过程中上述危害因子和抗营养因子的控制提供基础数据与参考。

1 材料与方法

1.1 实验材料

1.1.1 实验样品

收集主产地油菜籽样品12批,分别编号为1~12号,其中:1~2号采自青海省,3~5号采自湖北

省,6~8号采自甘肃省,9~11号采自四川省,12号采自山东省。采用研钵对油菜籽进行研磨,并分离获得皮和仁组分。

1.1.2 主要试剂

硝酸(优级纯),美国Merck公司;硫酸酯酶、葡聚糖凝胶、苯甲基硫代葡萄糖苷,美国Sigma公司;过氧化氢(优级纯)、甲醇(色谱纯)、三水合乙酸钠(分析纯)、甲酸(分析纯)、咪唑(分析纯)、氯化钠(分析纯),国药集团(上海)化学试剂有限公司;16种多环芳烃混标,美国O2si公司;正己烷、乙腈、二氯甲烷均为色谱纯,美国J&K化学公司。

1.1.3 主要仪器、设备

NexIon 350D 电感耦合等离子体-质谱(ICP-MS)、SPB-50-48 石墨消解仪,美国Perkin Elmer公司;超纯水机,德国Milli-Q公司;EQ-27 CPA225D 分析天平,赛多利斯公司;GT10-1 离心机,北京时代北利离心机公司;Agilent1260 高效液相色谱仪、Agilent1260 荧光检测器,美国Agilent公司;Waters1525 高效液相色谱仪、Waters2996 紫外检测器,美国Waters公司;高速多功能粉碎机,永康天祺盛世公司;25 mm \times 0.45 μm 亲水 PIFE 针式滤器(双层膜)、MIP-PAHs 多环芳烃专用固相萃取(SPE)小柱、CNW12 位固相萃取真空装置、DC-12-RT 防腐型12位氮吹仪、15 mL 离心管,上海安谱实验科技股份有限公司;500 mg 3 mL sAX 固相萃取柱,美国Sigma公司。

1.2 实验方法

1.2.1 重金属的测定

参考Tokalioglu等^[11]的方法对待测样品进行预处理,参照张飞鸽等^[12]的方法采用微波消解-电感耦合等离子体质谱法测定重金属含量。测定条件:电感耦合等离子体质谱功率1350 W;冷却气(Ar)流量13.0 dm^3/min ,辅助气(Ar)流量0.70 dm^3/min ,雾化气(Ar)流量0.98 dm^3/min ;采样锥1.0 mm,截取锥0.7 mm;测量方式为跳峰;扫描次数200;停留时间10 ms;每个质量通道数3;总采样时间18 s。

1.2.2 多环芳烃的测定

参考张友峰^[4]的方法采用液相色谱法测定样品多环芳烃含量。液相色谱条件:Agilent1260 高效液相色谱仪;LC-PAH 色谱柱(250 mm \times 4.6 mm \times 5 μm);进样量20 μL ;柱温25 $^{\circ}\text{C}$;流动相A为水,流动相B为乙腈;梯度洗脱程序为0~5 min 50% A,5~30 min 50% A,30~45 min 100% A;荧光检测器,激发波长260 nm,发射波长420 nm。

1.2.3 硫苷的测定

参照 NY/T 1582—2007《油菜籽中硫代葡萄糖苷的测定 高效液相色谱法》测定样品中硫苷含量。高效液相色谱条件: Waters1525 高效液相色谱仪; ZORBAX Eclipse XDB - C18 色谱柱 (150 mm × 4.6 mm, 5 μm); 流动相 A 为水, 流动相 B 为乙腈 - 水 (体积比 25:75); 梯度洗脱程序为 0 ~ 4 min 5% B, 7 min 15% B, 25 min 100% B, 保持 1 min; 流速 1 mL/min; 柱温 30 °C; 紫外检测波长 229 nm; 进样量 20 μL。

2 结果与讨论

2.1 油菜籽重金属含量(见图 1)

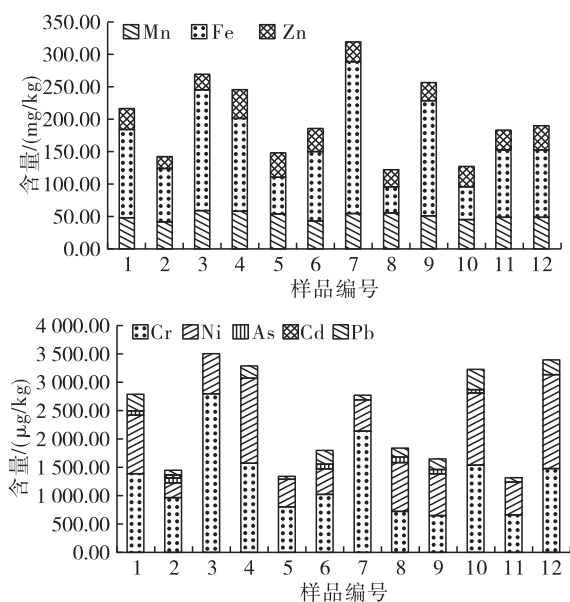
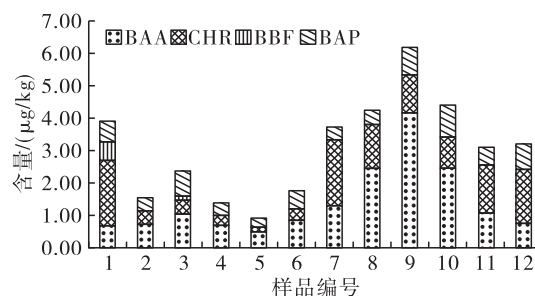


图 1 油菜籽全籽 Mn、Fe、Zn、Cr、Ni、As、Cd、Pb 含量

由图 1 可见, 油菜籽样品中 Mn、Fe、Zn 的占比最大, 含量分别为 41.99 ~ 59.10 mg/kg、39.14 ~ 235.07 mg/kg 和 16.82 ~ 44.17 mg/kg。Cd、As 和 Pb 是在粮食及籽类中较为常见且毒性较大的 3 种重金属元素, 平均含量相对 Mn、Fe、Zn 较低。其中: As 的平均含量在所测的 8 种重金属元素中最低, 为 29.10 μg/kg, 12 批油菜籽样品中 As 的最高含量为 90.07 μg/kg, 有 2 批样品未检出; Cd 的最高含量为 78.32 μg/kg, 最低为 6.67 μg/kg, 平均含量为 33.75 μg/kg; Pb 的含量为 22.48 ~ 359.17 μg/kg, 平均含量为 157.85 μg/kg。结果说明不同品种和产地的油菜籽样品重金属含量没有明显的规律。武琳霞等^[1]测定了我国 9 个地区油菜籽的 Cd 含量, 其平均含量为 0.051 mg/kg, 有 82% 的样品 Cd 含量低于 0.1 mg/kg。而本实验的油菜籽样品 Cd 含量全部低于 0.1 mg/kg, 其中 83% 的样品低于 0.05 mg/kg, Cd 含量均符合 GB 2762—2017《食品安全国家标准 食

品中污染物限量》对坚果及籽类中镉的限量 (0.5 mg/kg) 要求。张飞鸽等^[12]采用微波消解 - 电感耦合等离子体质谱法测定了 3 种油菜籽样品中的 Pb、Cr、Cd、Cu、Ni、Zn 6 种重金属含量, 其中 Cd 和 Pb 的平均含量分别为 0.08 mg/kg 和 0.12 mg/kg, 油菜籽样品中 Cd 含量也是最低的, 与本实验数据基本吻合。黎红亮等^[13]测定了在铅锌尾矿污染地生长的油菜籽中 Pb、Zn、Cu、Cd、As 5 种重金属含量, 其报道的油菜籽中 As、Pb、Cd 的含量比本研究的油菜籽样品高 10 ~ 200 倍, 且在 Zn 的含量上, 也高于本研究的油菜籽样品。推测油菜籽中重金属含量差异的重要原因之一是油菜种植土壤中重金属含量的不同。

2.2 油菜籽 4 种多环芳烃含量(见图 2)



注: BAA 为苯并(a)蒽, CHR 为蒽, BBF 为苯并(b)荧蒹, BAP 为苯并(a)芘。

图 2 油菜籽全籽 4 种多环芳烃 (PAH4) 含量

由图 2 可见: 苯并(b)荧蒹只在 2 批油菜籽样品中检出, 含量分别为 0.12 μg/kg 和 0.60 μg/kg; 苯并(a)蒽含量为 0.51 ~ 4.17 μg/kg, 平均含量为 1.47 μg/kg; 蒽的含量为 0.13 ~ 2.02 μg/kg, 平均含量为 0.93 μg/kg; 苯并(a)芘在所有的油菜籽样品中均有检出, 平均含量为 0.57 μg/kg, 最小值和最大值分别为 0.27 μg/kg 和 0.98 μg/kg。结果说明不同品种和产地的油菜籽样品多环芳烃含量没有明显的规律。GB 19641—2015《食品安全国家标准 食用植物油料》中并未对油菜籽及其他植物油料中苯并(a)芘及其他多环芳烃组分含量作出限量要求, 且 GB 2762—2017《食品安全国家标准 食品中污染物限量》只规定了谷物等食品中苯并(a)芘限量为 5 μg/kg, 而没有对种子进行明确规定。然而若油菜籽中多环芳烃含量达到一定限度, 势必会影响其加工所得的菜籽油及其饼粕的品质, 导致菜籽油和饼粕产品的食用安全风险增大。刘玉兰等^[14]测定了 18 种食用油料的 95 个样品中苯并(a)芘等 16 种多环芳烃的含量, 其中油菜籽中苯并(a)芘、苯并(a)蒽、蒽和苯并(b)荧蒹的含量分别为 0.66 ~ 14.06

μg/kg、1.06 ~ 17.18 μg/kg、2.25 ~ 17.35 μg/kg 和 1.77 ~ 20.48 μg/kg, 平均含量分别为 4.80、5.72、6.28 μg/kg 和 7.17 μg/kg。从平均含量上看, 本实

验数据相对偏低, 分析可能与实验原料和原料的储存环境有关。

2.3 油菜籽硫苷含量(见图3)

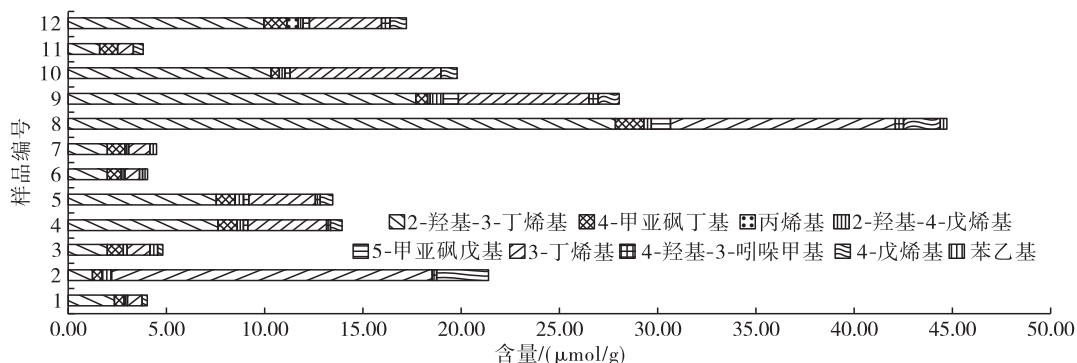


图3 油菜籽全籽硫苷含量

由图3可知:不同地区不同品种的油菜籽样品硫苷含量差异较大, 总硫苷含量最大值为 44.78 μmol/g, 最小值为 3.90 μmol/g; 2种主要的硫苷为 2-羟基-3-丁烯基硫苷和 3-丁烯基硫苷, 2号样品为白菜型油菜籽, 其 3-丁烯基硫苷含量占总硫苷含量的 76.38%, 2-羟基-3-丁烯基硫苷含量仅占总硫苷含量的 5.84%, 其余样品为甘蓝型油菜籽, 2-羟基-3-丁烯基硫苷占比为 40.90% ~ 63.18%, 3-丁烯基硫苷占比为 18.89% ~ 39.03%; 其他硫苷在油菜籽中含量较低, 均低于 3 μmol/g, 丙烯基硫苷仅在 2 批样品中被检出, 4 批样品中检出苯乙基硫苷。

烯基硫苷, 两者分别占总硫苷含量的 81.16% 和 73.92%, 4-羟基-3-吡啶甲基硫苷为低硫苷甘蓝型油菜籽的特征硫苷。刘晓君等^[16]对油菜籽中硫苷化合物进行分离鉴定和定量测定, 结果表明, 国内主产区的油菜籽总硫苷含量为 3.84 ~ 137.1 μmol/g, 芥菜型油菜籽主要硫苷为丙烯基硫苷, 白菜型主要为 3-丁烯基硫苷, 甘蓝型主要为 2-羟基-3-丁烯基硫苷。Zhou 等^[17]检测甘蓝型油菜籽总硫苷含量为 28.22 μmol/g, 主要硫苷为 2-羟基-3-丁烯基硫苷和 3-丁烯基硫苷, 含量分别为 9.29 μmol/g 和 5.64 μmol/g。本研究中白菜型和甘蓝型油菜籽的主要硫苷种类与前人研究结果一致。

李培武等^[15]研究发现, 我国高、中硫苷甘蓝型油菜主要硫苷为 2-羟基-3-丁烯基硫苷与 3-丁

烯基硫苷, 两者分别占总硫苷含量的 81.16% 和 73.92%, 4-羟基-3-吡啶甲基硫苷为低硫苷甘蓝型油菜籽的特征硫苷。刘培武等^[15]对油菜籽中硫苷化合物进行分离鉴定和定量测定, 结果表明, 国内主产区的油菜籽总硫苷含量为 3.84 ~ 137.1 μmol/g, 芥菜型油菜籽主要硫苷为丙烯基硫苷, 白菜型主要为 3-丁烯基硫苷, 甘蓝型主要为 2-羟基-3-丁烯基硫苷。Zhou 等^[17]检测甘蓝型油菜籽总硫苷含量为 28.22 μmol/g, 主要硫苷为 2-羟基-3-丁烯基硫苷和 3-丁烯基硫苷, 含量分别为 9.29 μmol/g 和 5.64 μmol/g。本研究中白菜型和甘蓝型油菜籽的主要硫苷种类与前人研究结果一致。

2.4 油菜籽皮仁重金属、多环芳烃和硫苷含量(见表1)

表1 油菜籽皮仁多环芳烃、重金属和硫苷含量

样品 编号	苯并(a)芘/(μg/kg)		PAH4/(μg/kg)		Cd/(μg/kg)		As/(μg/kg)		Pb/(μg/kg)		硫苷/(μmol/g)	
	皮	仁	皮	仁	皮	仁	皮	仁	皮	仁	皮	仁
1	0.61	0.48	4.61	3.40	19.63	13.22	201.28	52.18	355.62	116.75	0.28	5.24
2	0.41	0.41	1.62	1.49	69.51	37.54	167.17	-	52.50	117.97	4.78	43.96
3	1.03	0.48	2.72	1.83	28.14	14.49	-	-	-	67.42	3.90	8.56
4	0.42	0.28	1.60	1.06	26.36	20.77	16.86	-	153.08	204.19	3.62	22.45
5	0.36	0.18	1.15	0.56	8.74	7.64	-	-	381.52	-	9.29	20.87
6	0.67	0.45	4.54	1.48	43.36	35.70	42.57	36.67	212.11	269.98	3.13	13.10
7	0.38	0.39	4.48	2.88	40.94	33.35	6.52	-	55.84	25.75	1.00	17.70
8	0.45	0.38	7.87	4.02	20.34	14.50	124.75	52.07	256.25	124.60	13.99	60.80
9	2.31	0.76	10.54	4.82	78.80	70.47	27.83	-	88.58	334.56	15.40	43.30
10	1.42	0.77	6.22	1.56	67.52	62.80	31.60	-	267.25	525.16	6.05	35.41
11	0.61	0.50	3.96	2.07	32.39	27.46	21.43	-	175.42	52.92	2.63	21.92
12	0.80	0.75	3.63	2.57	23.22	19.34	27.18	-	395.17	103.18	6.76	40.46

注:“-”为未检出。

由表1可知:油菜籽皮中 Cd 的含量为 8.74 ~ 78.80 μg/kg, 仁中 Cd 的含量为 7.64 ~ 70.47

μg/kg, 12 批油菜籽皮中 Cd 含量均高于其在仁中的含量; 油菜籽皮中 As 平均含量约为油菜籽仁的 5

倍,油菜籽皮中 As 的最高含量为 201.28 $\mu\text{g}/\text{kg}$,有 2 批样品未检出 As,油菜籽仁中 As 的最高含量为 52.18 $\mu\text{g}/\text{kg}$,未检出率为 75%,有 2 批样品的皮和仁中均未检测到 As。对于 Pb 含量,有一半样品中皮的 Pb 含量比仁的高,没有发现其在油菜籽皮仁中的分布规律。油料中重金属通常与生物物质结合,呈残留态、水溶态、有机结合态等多种形态,导致其生物的吸收、利用及体内分布不同^[18]。查燕等^[19]研究了小麦、水稻、玉米等谷物中重金属的分布及加工过程的影响,发现谷物中 Cd、Pb 等重金属在皮层中含量大于胚及胚乳中含量,稻米中 Cd、Cu、Pb 在脱壳、磨精、抛光加工过程的去除率分别为 24.10%、41.00%、56.93%。刘晓庚等^[20]研究发现,在水稻籽实中 Cd 含量是皮层 > 胚 > 胚乳 > 颖壳,而 Cu 和 Pb 则是胚 > 皮层 > 胚乳 > 颖壳。因此,应控制好油菜籽栽培和加工等过程的条件,以期减少重金属在油菜籽中的积累,避免重金属导致的食品安全问题。

由表 1 还可知,所有油菜籽样品的皮仁均检测出苯并(a)芘,其中油菜籽皮中苯并(a)芘含量为 0.36 ~ 2.31 $\mu\text{g}/\text{kg}$,平均含量为 0.79 $\mu\text{g}/\text{kg}$,油菜籽仁苯并(a)芘含量为 0.18 ~ 0.77 $\mu\text{g}/\text{kg}$,平均含量为 0.49 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。除了 2 批样品外,其他油菜籽皮中苯并(a)芘含量均大于仁中含量。所有油菜籽样品中皮的 PAH4 总量均高于仁中含量,油菜籽皮、仁中 PAH4 平均含量分别为 4.41、2.31 $\mu\text{g}/\text{kg}$,油菜籽皮、仁 PAH4 含量最大相差 5.72 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。目前,关于油菜籽皮仁的多环芳烃含量分布研究很少,王海翠等^[21]研究发现多环芳烃通过大气沉降和污水灌溉被植物吸收;张会敏^[22]研究发现瓜类蔬菜中叶片部分多环芳烃含量最高,并且叶片中多环芳烃主要来源于生物质燃烧、机动车尾气排放以及石油源等这些大气污染。综上所述,油菜籽皮仁中多环芳烃分布不均匀,油菜籽皮中多环芳烃含量显著高于油菜籽仁。分析原因可能是油菜籽在种植、运输和储存过程中受到外界环境的污染所致。

由表 1 还可知,油菜籽皮中硫苷含量为 0.28 ~ 15.40 $\mu\text{mol}/\text{g}$,平均含量为 5.90 $\mu\text{mol}/\text{g}$,油菜籽仁中硫苷含量为 5.24 ~ 60.80 $\mu\text{mol}/\text{g}$,平均含量为 27.81 $\mu\text{mol}/\text{g}$ 。所有的油菜籽样品仁中的硫苷含量均大于皮中的含量,可见油菜籽中的硫苷主要存在于仁中。李佳等^[23]研究发现,甘蓝型油菜籽仁中硫苷含量占种子硫苷含量的 91% ~ 97%;韩继祥等^[24]的实验数据表明,白菜型油菜籽仁中硫苷含量占种子硫苷含量的 89% ~ 96%;可见油菜籽仁中硫苷含量占整个油菜籽硫苷含量的绝大部分。本研究中油

菜籽皮仁硫苷分布情况与前人研究结果一致。油菜籽仁中硫苷含量高于皮中含量的原因可能是硫苷合成关键步骤——氨基酸侧链延伸所需的 3 种氨基酸甲硫氨酸、苯丙氨酸(或酪氨酸)和色氨酸^[25]主要集中在油菜籽仁中,所以油菜籽仁中能产生更多硫苷的前体,进一步进行硫苷的合成。

3 结论

油菜籽皮和仁中的 Cd 含量分别为 8.74 ~ 78.80 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 和 7.64 ~ 70.47 $\mu\text{g}/\text{kg}$,油菜籽皮中 As 平均含量约为仁的 5 倍,Pb 在油菜籽皮仁中分布没有明显的规律。对于多环芳烃,所有油菜籽样品皮中的 4 种多环芳烃含量均高于仁中的含量,分析可能是油菜籽皮相对于仁更容易受到外界污染物的接触。油菜籽皮和仁中硫苷平均含量分别为 5.90 $\mu\text{mol}/\text{g}$ 和 27.81 $\mu\text{mol}/\text{g}$,油菜籽中的硫苷绝大部分存在于仁中。因此,油菜籽在种植、收获、运输、储存和加工过程中应控制好条件,避免长时间处于污染环境,选用双低油菜籽原料以控制饼粕中硫苷含量,同时采用脱皮、清理等前处理方法以降低菜籽油与饼粕中的重金属及多环芳烃含量,以获得高品质的菜籽油和饼粕产品。

参考文献:

- [1] 武琳霞,丁小霞,李培武,等.我国油菜镉污染及菜籽油质量安全性评估[J].农产品质量与安全,2016(1):41-46.
- [2] 刘宇庆,杨剑婷,杨晓东,等.我国耕地土壤污染现状研究进展[J].农业开发与装备,2020(1):74-75.
- [3] 沈颖辉.土壤污染现状及治理措施[J].云南化工,2020,47(1):150-152.
- [4] 张友峰.木榨菜籽油品质与安全控制技术研究[D].江苏无锡:江南大学,2017.
- [5] 付晓萍.重金属污染物对人体健康的影响[J].辽宁城乡环境科技,2004(6):8-9.
- [6] 杨传杰,魏树和,周启星.植物修复重金属与多环芳烃污染土壤强化措施研究进展[J].世界科技研究与发展,2009,31(2):332-337.
- [7] 杨悦锁,陈煜,李盼盼,等.土壤、地下水中重金属和多环芳烃复合污染及修复研究进展[J].化工学报,2017,68(6):2219-2232.
- [8] KLIEBENSTEIN D J, K ERWIN R E, OBER J A, et al. A novel 2-oxoacid-dependent dioxygenase involved in the formation of the goiterogenic 2-hydroxybut-3-enyl glucosinolate and generalist insect resistance in arabidopsis [J]. Plant Physiol, 2008, 148(4): 2096-2108.
- [9] 张冀芳.白菜硫苷生物合成关键基因 BrMAM-3 和 BrAOP2 进化与功能研究[D].北京:中国农业大学,2015.

- [10] MITHEN R F. Glucosinolates and their degradation products[J]. *Adv Bot Res*, 2001, 35: 213 - 232.
- [11] TOKALIOĞLU Ş, ÇIÇEK B, İ NANÇ N, et al. Multivariate statistical analysis of data and ICP - MS determination of heavy metals in different brands of spices consumed in Kayseri, Turkey [J]. *Food Anal Methods*, 2018, 11: 2407 - 2418.
- [12] 张飞鸽, 元艳, 周顺超, 等. 微波消解 - 电感耦合等离子体质谱法测定油菜籽中的六种重金属含量[J]. *资源环境与工程*, 2017, 31(6): 811 - 814.
- [13] 黎红亮, 杨洋, 陈志鹏, 等. 花生和油菜对重金属的积累及其成品油的安全性[J]. *环境工程学报*, 2015, 9(5): 2488 - 2494.
- [14] 刘玉兰, 刘春梅, 温运启, 等. 食用植物油料中多环芳烃含量及安全风险分析[J]. *河南工业大学学报(自然科学版)*, 2018, 39(5): 18 - 26.
- [15] 李培武, 赵永国, 张文, 等. 中国甘蓝型油菜硫苷含量及组份分析[J]. *中国农业科学*, 2005, 38(7): 1346 - 1352.
- [16] 刘晓君, 张余权, 潘浴清, 等. 油菜籽中硫苷化合物的分离鉴定和定量测定[J]. *中国油脂*, 2014, 39(2): 89 - 93.
- [17] ZHOU Q, TANG H, JIA X, et al. Distribution of glucosinolate and pungent odors in rapeseed oils from raw and microwaved seeds[J]. *Int J Food Prop*, 2018, 21(1): 2296 - 2308.
- [18] 杨居荣, 查燕. 食品中重金属的存在形态及其与毒性的关系[J]. *应用生态学报*, 1999(6): 766 - 770.
- [19] 查燕, 杨居荣, 刘虹, 等. 污染谷物中重金属的分布及加工过程的影响[J]. *环境科学*, 2000, 21(3): 52 - 55.
- [20] 刘晓庚, 张珂嘉, 袁建, 等. 谷物中重金属离子迁移及其污染消控研究进展[J]. *粮食科技与经济*, 2013, 38(5): 7 - 12.
- [21] 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): 1123 - 1131.
- [22] 张会敏. 瓜类蔬菜体内多环芳烃的分布特征及健康风险评估[D]. 南宁: 广西大学, 2019.
- [23] 李佳, 吴谋成, 韩继祥, 等. 甘蓝型油菜种皮和种胚硫甙含量及其组分分析[J]. *中国油料*, 1993(2): 45 - 47.
- [24] 韩继祥, 李佳, 吴谋成, 等. 白菜型油菜种皮和种胚硫甙总量及其分量分析[J]. *中国油料*, 1993(4): 51 - 53.
- [25] 李培武, 赵永国, 丁小霞, 等. 甘蓝型油菜叶片与种子硫苷相关性研究[J]. *中国农业科学*, 2006, 39(3): 587 - 592.
- (上接第79页)
- [6] 刘梁, 孙维矿, 赵玲, 等. 响应面法优化米糠蛋白的酶解工艺[J]. *食品研究与开发*, 2015, 36(3): 76 - 81.
- [7] 王长远, 郝天舒, 程皓. 利用碱性蛋白酶酶解米糠谷蛋白及功能性的研究[J]. *粮食与饲料工业*, 2014, 12(11): 32 - 36.
- [8] SUN L H, LÜ S W, HE L Y. Comparison of different physical technique - assisted alkali methods for the extraction of rice bran protein and its characterizations[J]. *Int J Food Eng*, 2017, 13(10): 2 - 12.
- [9] 蔡勇建, 叶建芬, 吴晓娟, 等. 米糠贮藏时间对米糠蛋白功能性质影响[J]. *粮食与油脂*, 2015, 28(6): 31 - 34.
- [10] 阚建全, 段玉峰, 姜发堂. *食品化学*[M]. 北京: 中国计量出版社, 2009: 57 - 76.
- [11] ZHANG Y P, WANG B, ZHANG W N, et al. Effects and mechanism of dilute acid soaking with ultrasound pretreatment on rice bran protein extraction[J]. *J Cereal Sci*, 2019, 87(5): 318 - 324.
- [12] WANG X S, TANG C H, LI B S, et al. Effects of high - pressure treatment on some physicochemical and functional properties of soy protein isolates[J]. *Food Hydrocolloid*, 2008, 22(4): 560 - 567.
- [13] 刘国琴, 李琳, 李冰, 等. 超声和超高压处理对大豆分离蛋白特性影响的研究[J]. *河南工业大学学报(自然科学版)*, 2005, 26(3): 1 - 4.
- [14] 王章存, 徐贤. 超高压处理对蛋白质结构及功能性质影响[J]. *粮食与油脂*, 2007(11): 10 - 12.
- [15] 王腾宇, 周凤超, 李红玲, 等. 米糠蛋白的提取及其功能性质研究[J]. *粮油加工*, 2010(11): 45 - 48.
- [16] 王艳玲, 张敏. 脱脂米糠中清蛋白和球蛋白的提取工艺及氨基酸组成分析[J]. *食品工业科技*, 2013, 34(2): 226 - 230, 237.
- [17] 张慧娟, 张晖, 王立, 等. 响应面法优化脱脂米糠蛋白提取工艺[J]. *中国油脂*, 2009, 34(1): 312 - 317.
- [18] 李帅斐, 赵安琪, 杨末, 等. 碱法提取联合高温和酶法改性米糠蛋白的研究[J]. *食品工业科技*, 2017, 38(6): 153 - 157.
- [19] 姜志炜. *蛋白质加工技术*[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003: 157 - 169.