

焙炒条件对芝麻油中 多环芳烃含量的影响

任 勇,汪学德

(河南工业大学 粮油食品学院,河南 郑州 450001)

摘 要:对芝麻进行不同条件焙炒实验,榨取芝麻油,之后对不同焙炒条件下芝麻油中多环芳烃含量进行检测分析。结果表明:随着焙炒时间的延长、焙炒温度的升高,芝麻油中 B[a]P、PAH4、PAH16 的含量都呈现明显上升趋势;对照国标 GB 2716—2005 及欧盟 No835/2011 号法规关于 B[a]P 和 PAH4 的限量,芝麻籽的合理焙炒时间不宜超过 30 min,焙炒温度不宜超过 200 ℃;焙炒时间为 30 min 的条件下,焙炒温度在 200~240 ℃ 之间时,有利于 3 环物的积累,而焙炒温度达到 260 ℃ 时,则有利于 4 环物及重质多环芳烃的积累。

关键词:芝麻;焙炒时间;焙炒温度;多环芳烃

中图分类号:TS 224.2 **文献标识码:**A **文章编号:**1007-7561(2016)01-0029-05

Effects of roasting conditions on the content of polycyclic aromatic hydrocarbon in sesame oil

REN Yong, WANG Xue-de

(School of Food Science and Technology, Henan University of Technology, Zhengzhou Henan, 450001)

Abstract: Sesame oil was extracted under different roasting conditions. Then the content of polycyclic aromatic hydrocarbons in sesame oil was detected and analyzed. The results showed that with the extension of the roasting time and roasting temperature, the content of B[a]P, PAH4, PAH16 distinctly rose. According to the national standard GB 2716-2005 and the EU regulation No. 835/2011, the reasonable time for roasting sesame should not exceed 30 min, and the roasting temperature should not exceed 180 ℃. When the roasting time is within 30 min and temperature between 200 ℃ and 240 ℃, 3 ring material is easily accumulated; while 4 ring material and heavy polycyclic aromatic hydrocarbons accumulated as the temperature reached 260 ℃.

Key words: sesame; roasting time; roasting temperature; polycyclic aromatic hydrocarbons

焙炒是芝麻油生产过程中关键步骤,因为它能使芝麻油产生浓郁的香味,这对芝麻油是必不可少的。因此可以通过对焙炒过程中的两个关键环节(焙炒时间和焙炒温度)进行优化和控制使芝麻油达到最佳的风味。但芝麻在焙炒过程中不仅会有风味的变化,还会产生一些有害物质,如多环芳烃。

多环芳烃(Polycyclic aromatic hydrocarbons,

PAHs)是一类由煤炭、石油、木材、烟草及其他有机高分子化合物经不完全燃烧、热解或是一系列复杂的化学反应形成的环境污染物^[1-3],广泛存在于人们生活的自然环境,如大气、水体、土壤中。多环芳烃在环境中的存在虽然是微量的,但其不断地生成、迁移、转化和降解,并通过呼吸道、皮肤、消化道进入人体,许多多环芳烃被认为是基因毒性致癌物,有致畸性和致突变性,极大地威胁着人类健康。由五个或五个以上苯环组成的多环芳烃称为“重质”多环芳烃,少于五个苯环的称为“轻质”多环芳烃。这两类多环芳烃都是非极性化合物,表现出极强的亲脂

收稿日期:2015-08-17

基金项目:国家自然科学基金项目(31271884);国家“现代农业产业技术体系建设”专项资金(CARS15-1-10)

作者简介:任勇,1989年出生,男,硕士研究生。

通讯作者:汪学德,1962年出生,男,教授。

性,而重质多环芳烃更加稳定,毒性也更强^[4]。

目前,为了保证食用油脂的品质安全,保证消费者的身体健康,很多国家和地区都对食用油脂中 PAHs 的含量做出了严格的线定。我国 GB 2716—2005《食用植物油卫生标准》规定苯并[a]芘(B[a]P)的最大限量为 10 μg/kg^[5],但未涉及其他 PAHs 类污染物。欧盟食品安全局于 2011 年发布了 No 835/2011 号法规,规定以 4 种 PAHs 的总量作为评

价食用油脂中 PAHs 污染水平的指标,即苯并[a]芘、苯并[a]蒽、苯并[b]荧蒽、屈(PAH4)的总量低于 10 μg/kg,B[a]P 的限量为 2 μg/kg^[3]。美国环境保护局(EPA)规定优先控制的 PAHs 包括 16 种,萘、蒽烯、蒽、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、苯并[g,h,i]芘、茚并[1,2,3-c,d]芘(PAH16)^[6]。16 种 PAHs 结构如图 1 所示。

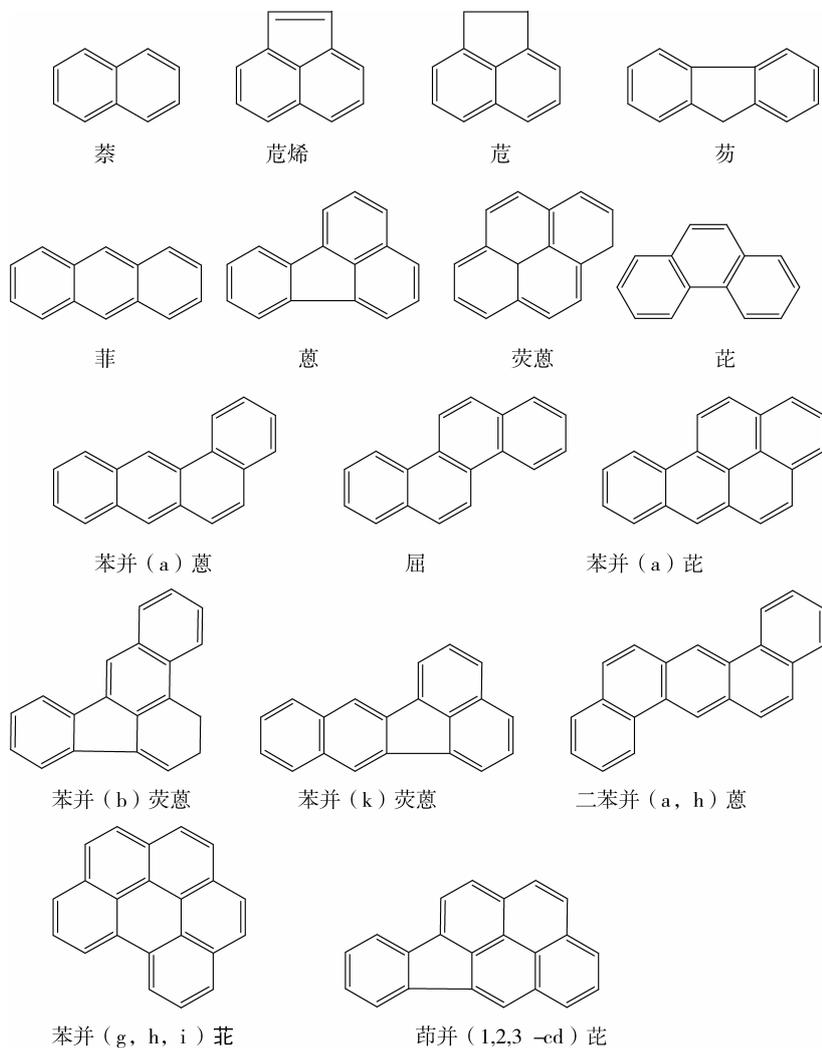


图1 EPA 优控的 16 种 PAHs 结构

在芝麻焙炒过程中发生的化学反应很复杂,在这样的背景下研究芝麻焙炒过程中多环芳烃的形成过程非常困难。本文以芝麻籽为原料,EPA 优控的 16 种 PAHs 为目标物。通过控制焙炒温度、焙炒时间,提取芝麻油,分析在不同焙炒条件下芝麻油中多环芳烃含量。同时控制焙炒温度、焙炒时间,分析在极端焙炒条件下,多环芳烃的形成规律。这将有助于通过控制芝麻焙炒条件而降低芝麻油中 PAHs 含量。

1 材料与方法

1.1 实验材料

芝麻: 郑芝 98N09。PAHs 检测标准品使用 (o2si, 美国) 包含 EPA 规定的 16 种 PAHs, 溶解于乙腈中 (200 μg/g), 纯度 98% 以上: 蒽 (99%)、蒽烯 (99%)、苯并[b]荧蒽 (99.95%)、苯并[k]荧蒽 (99.5%)、苯并[g,h,i]芘 (99.5%)、屈 (99%)、芘 (99%)、荧蒽 (99%)、芴 (98.9%)、萘 (99.8%)、菲 (99.9%)、蒽 (98.9%)、苯并[a]蒽 (99.7%)、苯

并[a]芘(100%)、二苯并[a,h]蒽(99%)和茚并[1,2,3,cd]芘(98.5%)。环己烷、乙腈均为色谱纯,超纯水。

1.2 仪器与设备

小型电炒锅(HN002):威海汉江食品有限公司;扬烟风机(ENG):威海汉江食品有限公司;微型榨油机(YKY-6YL-550):龙岩中农机械制造有限公司;电热鼓风干燥箱(DHG9146A):上海精宏实验仪器有限公司;气相色谱-质谱联用仪(ISQ):美国赛默飞世尔公司;旋转蒸发器(RE-52A):上海亚荣生化仪器厂;低速离心机(LD5-10):北京京立离心机有限公司;超纯水制备仪(Molgene 1815a):上海摩勒科学仪器有限公司;分析天平(AL-204):梅特勒-托利多仪器有限公司;数控超声波清洗器(KQ-300DE):昆山舒美超声波仪器有限公司;硅胶固相萃取净化柱(500 mg/6 mL):天津博纳艾杰尔科技有限公司。所有玻璃仪器使用前均用丙酮冲洗干净。

1.3 实验方法

1.3.1 芝麻焙炒、制油

本实验采用清选后芝麻籽。称取芝麻籽约200 g置于预热好的焙炒锅中。焙炒时间分别设定为10、20、30、40、50 min;焙炒温度分别设定为160、180、200、220、240、260 °C。趁热采用微型榨油机榨油。

1.3.2 芝麻油中多环芳烃含量测定

采用有机溶剂萃取、硅胶固相萃取柱净化、气相色谱-质谱(GC-MS)测定食用油脂中包括B[a]P在内的EPA 16种多环芳烃。

1.3.2.1 前处理方法

称取 1.5 ± 0.01 g芝麻油样品于15 mL玻璃离心管中,加入8 mL乙腈旋紧盖子,涡旋震荡30 s,超声波震荡6 min,冷冻5 min,接着以4 500 r/min离心10 min,将上层有机相转移至鸡心瓶中,整个过程重复一次,合并两次萃取液,将萃取液旋蒸近干,将残渣溶于2 mL环己烷中,上样于事先用8 mL环己烷活化过的硅胶固相萃取小柱,用8 mL环己烷洗脱,收集上样液和洗脱液,用氮气吹至近干复溶于200 μ L乙腈中。

1.3.2.2 GC-MS测定条件

HP-5MS毛细管柱(60 m \times 0.25 mm \times 0.25

mm);程序升温:80 °C保持1 min,以20 °C/min升至180 °C,然后以3 °C/min升至200 °C,随后以6 °C/min升至250 °C,保持3 min;最后以3 °C/min升高至300 °C;保持16 min;进样口温度:270 °C;载气:氦气(1.0 mL/min,纯度大于99.999%);进样方式:不分流进样;进样量1 μ L。传输线温度300 °C,离子源温度270 °C。电离方式:EI,电子能量70 eV;选择离子模式(SIM);根据标准品出峰时间结合NIST图谱库检索结果定性,外标法定量。

1.3.2.3 检测限、定量限及回收率

PAH16的检测限和定量限分别为0.06 ~ 0.17 μ g/kg和0.10 ~ 0.39 g/kg,回收率85.3% ~ 107.4%。

2 结果与分析

2.1 芝麻原料中16种多环芳烃的含量

芝麻不经过焙炒,直接提取油脂测定其中PAHs含量,结果见表1。从表1中可以看出,芝麻原料中含有一定量的PAHs,其原因可能是因为油料种子在生长过程中受到废水、废气的污染,导致环境中的PAHs迁移到油料种子中^[7];其次,在芝麻收获后,农户将油料晾晒在沥青马路上,也可能导致PAHs迁移至芝麻籽中^[8];同时,油料在机械收货、运输、包装过程中也会受到B[a]P污染^[9]。

表1 芝麻原料中16种PAHs含量 μ g/kg

目标物	含量
萘	2.21
苊烯	0.84
苊	1.01
芴	2.07
菲	2.51
蒽	3.13
荧蒽	3.60
芘	2.67
苯并[a]蒽	0.78
屈	1.18
苯并[b]荧蒽	0.24
苯并[k]荧蒽	0.49
苯并[a]芘	0.58
二苯并[a,h]蒽	0.35
苯并[g,h,i]芘	0.33
茚并[1,2,3-c,d]芘	0.29

2.2 焙炒温度和时间对芝麻油中B[a]P含量的影响

图2为焙炒温度和时间对芝麻油B[a]P含量

的影响。由图可知,在焙炒时间相同的条件下,芝麻籽中 B[a]P 含量随温度的升高而增加,在焙炒温度一定的条件下随焙炒时间的延长 B[a]P 含量也明显增加,这可能是由于芝麻中木质素成分裂解首先形成苯或甲苯,再由苯或甲苯重组后形成了稳定的 B[a]P 引起的^[10-11]。

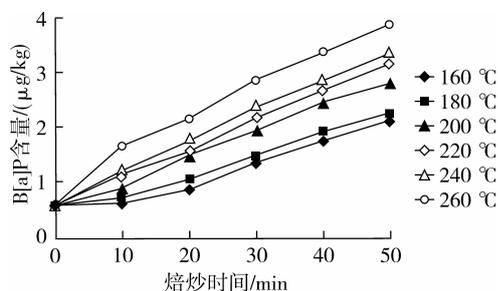


图2 焙炒温度和时间对芝麻油 B[a]P 含量的影响

另外不难发现,低温焙炒过程中 B[a]P 含量增加较慢,增加幅度较小。如 160 °C 下,焙炒 50 min 后,芝麻油中 B[a]P 由初始的 0.58 μg/kg 增加到 2.13 μg/kg,增加了 2.67 倍;而在 260 °C 下,焙炒 50 min 后,芝麻油中 B[a]P 由 0.58 μg/kg 增加到 3.89 μg/kg,增加了 5.71 倍。这表明高温条件有利于 B[a]P 的形成。对照 GB 2716—2005,各个焙炒条件下芝麻油 B[a]P 含量均符合我国 GB 2716—2005《食用植物油卫生标准》 $\leq 10 \mu\text{g}/\text{kg}$ 。但对照欧盟 No 835/2011 中 B[a]P 含量 $\leq 2 \mu\text{g}/\text{kg}$ 的规定,由于经 200 °C、30 min 焙炒后,芝麻油 B[a]P 含量为 1.95 μg/kg,接近欧盟标准,因此焙炒温度不应超过 200 °C,焙炒时间不应超过 30 min。

2.3 焙炒温度和时间对 PAH4 含量的影响

图 3 显示了芝麻油中 PAH4 含量随焙炒温度、焙炒时间变化的趋势。与 B[a]P 含量变化趋势类似,PAH4 的含量也随被炒时间的增长和焙炒温度的升高而增加。在焙炒温度为 160 °C 的条件下,PAH4 含量随时间的增长,增长幅度较小,由原始的 2.78 μg/kg,增加为 13.42 μg/kg;而当焙炒温度达到 260 °C 时 PAH4 含量明显升高,达到 17.37 μg/kg。对照欧盟 No 835/2011 对 PAH4 的限量规定 PAH4 含量 $\leq 10 \mu\text{g}/\text{kg}$,当焙炒温度为 200 °C、焙炒时间为 30 min 时,PAH4 含量达到了 9.89 μg/kg,接近 10 μg/kg。就现行的芝麻香油生产工艺而言,芝麻毛油通常采用沉降和冷滤的方法精制,而不采用

碱炼脱酸和水蒸气蒸馏脱臭的方法精炼。若焙炒条件控制不当,很容易引起 PAHs 含量超标。因此就芝麻油中 PAH4 含量而言,芝麻焙炒温度不应超过 200 °C,焙炒时间不应超过 30 min。

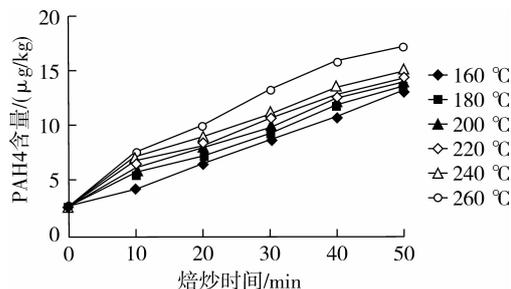


图3 焙炒温度和时间对芝麻油 PAH4 含量的影响

2.4 焙炒温度和时间对 PAH16 含量的影响

图 4 显示了芝麻油中 PAH16 含量随焙炒温度、焙炒时间变化的趋势。可以看出,PAH16 的含量同样随着焙炒温度的提高和被炒时间的延长而增加,但是 PAH16 的增加趋势与 B[a]P 相比更为显著。芝麻在 160、260 °C 条件下焙炒 50 min,PAH16 的含量由原来 22.17 μg/kg,分别增加至 88.61、127.03 μg/kg,分别增加 3.00 倍和 4.73 倍。由结果可发现,PAH16 含量对温度更为敏感。PAH16 比 B[a]P 更能充分反映芝麻油中多环芳烃含量的变化规律。这也证明,仅把 B[a]P 作为食用油脂中多环芳烃类化合物唯一的考核指标并不科学^[12]。

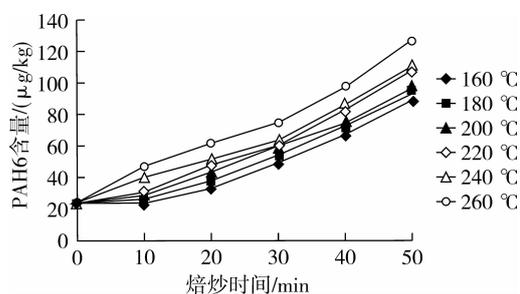


图4 焙炒温度和时间对芝麻油 PAH16 含量的影响

2.5 一定焙炒时间下多环芳烃苯环分布比例趋势图

由于焙炒温度不宜超过 30 min,因此分析在焙炒时间为 30 min 时,多环芳烃苯环分布比例随温度变化趋势,结果见图 5(本文检测的 16 种 EPA 优控的 PAHs 包括 2 环物 1 种,3 环物 5 种,4 环物 4 种,5 环物 4 种,6 环物 2 种)。由图可知,在焙炒时间一定,而焙炒温度逐渐升高的条件下,各种多环芳烃并

不是同比例增长。当焙炒温度低于 200 °C 时,各组分多环芳烃比例基本保持稳定,当温度高于 200 °C 低于 240 °C 时,萘烯、苊、芴、菲、蒽这些 3 环物逐渐累积,在 240 °C 时达到 45.9%,而当焙炒温度达到 260 °C 时,3 环物比例下降,4 环物、5 环物及 6 环物比例有明显升高(分别为 50.0%、8.9%、3.9%)。这说明,虽然 16 种多环芳烃的总量在不断增长,但各种多环芳烃并不是同比例增长。结合 houessou 等^[13-14]的研究结果,我们推测,低温焙炒过程有助于萘烯、苊、芴、菲、蒽这些 3 环物的累积;而高温焙炒过程则可能促使中低分子量的 PAHs 向高分子量 PAHs 转变。

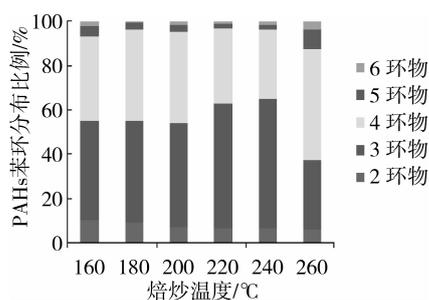


图5 焙炒时间为30min时多环芳烃不同苯环数分布比例图

3 结论

通过采用不同焙炒条件对芝麻籽进行焙炒、榨油,对所得芝麻油中 B[a]P、PAH16 的含量进行分析。结果表明:随着焙炒温度的增加及焙炒时间的延长,芝麻油中的 B[a]P、PAH4、PAH16 的含量都呈现上升趋势。对照国标 GB 2716—2005 及欧盟 No 835/2011 对 B[a]P 和 PAH4 的限量规定,芝麻的合理焙炒温度不应超过 200 °C、焙炒时间不应超过 30 min。

在焙炒时间为 30 min 的条件下,随温度升高多环芳烃各组分含量的增幅不同。焙炒温度在 200 ~ 240 °C 之间时有利于 3 环物的积累,而焙炒温度达到 260 °C 时,则有利于 4 环物及重质多环芳烃的积累。

参考文献:

[1] YEBRA - PIMENTEL I, MARTINEZ E. The potential of solvent - minimized extraction methods in the determination of polycyclic aromatic

hydrocarbons in fish oil [J]. Food chemistry, 2013, 139 (1 - 4) : 1036 - 1043.

[2] DRABOVA L, TOMANIOVA M, KALACHOVA K. Application of solid phase extraction and two - dimensional gas chromatography coupled with time - of - flight mass spectrometry for fast analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in vegetable oils [J]. Food control , 2013, 3(2) , 489 - 497.

[3] PAYANAN T, LEEPIPATPIBOON N. Low - temperature cleanup with solid - phase extraction for the determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in edible oils by reversed phase liquid chromatography with fluorescence detection [J]. Food chemistry, 2013, 141 (3) : 2720 - 2726.

[4] AFASNEH F S, FARIDAH A. Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in grilled meat [J]. Food Control, 2010, 21 (5) : 606 - 610.

[5] GB 2716 - 2005. 食用植物油卫生标准[S].

[6] WANG J, GUO C. Ultrasonication extraction and gel permeation chromatography clean - up for the determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in edible oil by an isotope dilution gas chromatography - mass spectrometry [J]. Journal of Chromatography A, 2010, 1217(28) : 4732 - 4737.

[7] 李永和. 3,4 - 苯并芘(B[a]P) 对粮食及食品的污染[J]. 粮食科技与经济, 1997(4) : 37 - 38.

[8] 吴丹. 食品中苯并芘污染的危害性及其预防措施[J]. 食品工业科技, 2008, 29(5) : 309 - 311.

[9] 赵智锋, 陈嘉聪. 食用油中多环芳烃类物质的迁移与降解研究 [J]. 中国化工贸易, 2012, 5 (5) : 162 - 163.

[10] 范明慧. 木质素催化转化制芳香化合物的研究[D]. 合肥: 中国科学技术大学, 2014.

[11] 木质素 CP - GC - MS 法裂解行为研究[J]. 林产化学与工业, 2009, 10(29) : 1 - 11.

[12] MARIÄA D G, PATRICIA S, GEMMA P. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Olive Pomace Oil [J] Agric. Food Chem , 2004, 52(7) : 2123 - 2132 .

[13] JUSTIN K H, SABER M, ANNE - SOPHIE L, et al. Effect of Roasting Conditions on the Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Content in Ground Arabica Coffee and Coffee Brew [J]. Agric Food Chem. 2007, 55(23) , 9719 - 9726.

[14] JUSTIN K H, DANIEL G, BERTRAND H, et al. Modeling the Formation of Some Polycyclic Aromatic Hydrocarbons During the Roasting of Arabica Coffee Samples [J]. Agric. Food Chem. 2008, 56(10) , 3648 - 3656. ☉