

烘烤条件对压榨奇亚籽油中苯并[a]芘含量的影响

马芸, 杨成, 李姮, 沈晓芳

(江南大学食品学院, 江苏无锡214122)

摘要:为探索不同烘烤条件下奇亚籽油中苯并[a]芘含量的变化规律,在不同的烘烤温度(60、100、140、180℃)和烘烤时间(10、30、50、70、90 min)下烘烤奇亚籽,采用液压压榨制备奇亚籽油。观察奇亚籽油色泽,并记录其气味。以MIL-101(Cr)为分散式固相萃取材料,采用分散式固相萃取-高效液相色谱-荧光检测器对苯并[a]芘进行定量检测。结果表明:烘烤条件对奇亚籽油的色泽、气味影响较大;随着烘烤温度的升高及烘烤时间的延长,奇亚籽油中苯并[a]芘含量逐渐升高,且烘烤温度越高、烘烤时间越长,苯并[a]芘含量增幅越大。参考GB 2762—2017及欧盟No 835/2011对食用油中苯并[a]芘的限量规定,并结合奇亚籽油的色泽、透明度和气味变化规律,在压榨前烘烤奇亚籽时,烘烤温度不应超过140℃,烘烤时间不应超过50 min。

关键词:烘烤条件;奇亚籽油;苯并[a]芘;分散式固相萃取;高效液相色谱法

中图分类号:TQ646; TS224.2 文献标识码:A 文章编号:1003-7969(2022)12-0041-05

Effect of roasting conditions on benzo(a) pyrene content in pressed chia seed oil

MA Yun, YANG Cheng, LI Heng, SHEN Xiaofang

(School of Food Science and Technology, Jiangnan University, Wuxi 214122, Jiangsu, China)

Abstract: In order to study the variation rule of benzo(a) pyrene content in chia seed oil under different roasting conditions, chia seed oil was prepared by hydraulic pressure after roasting chia seed at different temperatures (60, 100, 140, 180℃) and different time (10, 30, 50, 70, 90 min). The color and flavor of chia seed oil were observed. MIL-101(Cr) was used as the dispersive solid phase extraction material, and the benzo(a) pyrene content in chia seed oil was quantitatively detected by dispersive solid phase extraction-high performance liquid chromatography tandem fluorescence detector. The results showed that the roasting conditions had great influence on the color and flavor of chia seed oil. The benzo(a) pyrene content in chia seed oil increased gradually with the increase of roasting temperature and roasting time, and the higher the temperature and longer the time, the greater the increase of benzo(a) pyrene content. With reference to the limit of benzo(a) pyrene in edible oil of GB 2762-2017 and EU No 835/2011, and combining the variation of color, transparency and flavor of chia seed oil, when roasting chia seeds before pressing, the reasonable roasting temperature and roasting time should not exceed 140℃ and 50 min respectively.

Key words: roasting condition; chia seed oil; benzo(a) pyrene; dispersive solid phase extraction; high performance liquid chromatography

苯并[a]芘(BaP)属于多环芳烃类中一种高活

性间接致癌物和突变原,具有极强的“三致效应”,即致癌、致突变、致畸性,能通过呼吸、消化、皮肤等多种途径被人体吸收,是世界公认的三大致癌物之一^[1-5]。苯并[a]芘具有亲脂性,可广泛存在于食用油中,是食用油质量控制标准中的重要检测目标。食用植物油中苯并[a]芘主要来源于原料在制油过程中的高温烘烤、蒸炒、压榨或浸出^[6-7]。对油籽进

收稿日期:2022-03-04;修回日期:2022-08-22

基金项目:国家重点研发计划(2018YFC1602300)

作者简介:马芸(1988),女,实验师,硕士,研究方向为食品科学与工程(E-mail)yunma@jiangnan.edu.cn。

通信作者:沈晓芳,教授(E-mail)xfshen@jiangnan.edu.cn。

行烘炒可降低油籽中水分含量,减少霉菌污染的可能性,提高油籽的出油率,同时产生令人愉悦的芳香性物质^[3,8]。但不当或过度烘炒会导致苯并[a]芘的形成,尤其是油籽局部过热、被烤焦或炭化时,很可能因为有机物的热解和不完全燃烧导致苯并[a]芘出现爆发式增长,可达到未产生焦糊现象时的10~20倍^[9-10],从而使油脂品质降低。

目前,对食品中苯并[a]芘的检测,GB 5009.27—2016中采用中性氧化铝柱或分子印迹柱法进行萃取净化前处理,之后用高效液相色谱进行检测分析,但这种净化前处理方法存在操作复杂、耗时长,且柱子容易堵塞、过载,柱压过高导致回收率不稳定以及商用固相萃取柱成本高等问题^[5]。分散式固相萃取法是基于固体吸附剂在液体样品或固液共存样品中直接分散,从而能在复杂的样品基质中达到萃取分离、浓缩富集和除杂净化的效果,是一种方便易行的前处理方法。

奇亚籽含油量高达30%~40%,且油中富含不饱和脂肪酸,是 $\omega-3$ 、 $\omega-6$ 多不饱和脂肪酸的良好来源。奇亚籽在制油过程中,常因烘烤不当产生苯并[a]芘^[11-14]。为考察不同烘烤条件下压榨奇亚籽油中苯并[a]芘含量的变化规律,在建立分散式固相萃取-高效液相色谱-荧光检测器法测定压榨奇亚籽油中苯并[a]芘含量的基础上,对经不同程度烘烤预处理的奇亚籽压榨制油,探究烘烤条件对压榨奇亚籽油中苯并[a]芘含量的影响,以期对奇亚籽压榨工艺条件的优化提供参考。

1 材料与方法

1.1 实验材料

1.1.1 原料与试剂

奇亚籽,原产地墨西哥。对苯二甲酸、九水硝酸铬,上海阿拉丁试剂有限公司;氢氟酸(分析纯)、N,N-二甲基甲酰胺(分析纯)、无水乙醇(分析纯)、正己烷(色谱纯)、丙酮(色谱纯),国药集团化学试剂有限公司;乙腈(色谱纯),美国 Fisher Chemical 公司;苯并[a]芘标准品,纯度为96%;0.22 μm 尼龙滤膜,津腾实验设备有限公司。

1.1.2 仪器与设备

三柱 A 型液压榨油机,天津市伺达机械制造有限公司;KQ-100DB 型数控超声波清洗器,昆山市超声仪器有限公司;DGT-G 系列电热鼓风干燥箱,合肥华德利科学器材有限公司;TG1850-WS 高速离心机,江苏秉宏生物科技有限公司;氮吹仪,美国 Organomation Associates 公司;X 射线衍射仪,德国布鲁克 AXS 有限公司;BSA124S 型电子天平,赛多利

斯公司;Regulus 8100 扫描电子显微镜,日立高新技术公司;Waters 2695 高效液相色谱仪(配 2475 荧光检测器),美国 Waters 公司。

1.2 实验方法

1.2.1 不同烘烤条件奇亚籽油的制备

每批次称取 1.0 kg 奇亚籽,放入烘箱中进行烘烤,烘烤温度分别为 60、100、140、180 $^{\circ}\text{C}$,各温度下烘烤时间分别为 10、30、50、70、90 min。烘烤完成后将奇亚籽倒入无纺布袋中,放入三柱 A 型液压榨油机中压榨得到奇亚籽油,放入 4 $^{\circ}\text{C}$ 冰箱保存。

1.2.2 分散式固相萃取材料 MIL-101(Cr)的制备及表征

MIL-101(Cr)的制备参照 Ferey 等^[15]的水热合成法并进行了优化。在 30 mL 聚四氟乙烯的反应釜内胆中依次加入 800 mg 九水硝酸铬、332 mg 对苯二甲酸、9.6 mL 水和 0.1 mL 氢氟酸。搅拌均匀放入超声波清洗器中超声 30 min,再在电热鼓风干燥箱中 220 $^{\circ}\text{C}$ 反应 8 h。待反应釜温度降至室温后,将反应液倒入 50 mL 离心管中混匀,离心(8 000 $\times g$, 10 min)并弃去上清液。下层固体用 N,N-二甲基甲酰胺充分洗涤,涡旋混匀后超声 20 min,离心(8 000 $\times g$, 10 min),收集 MIL-101(Cr)固体,重复以上步骤 3 次。最后用无水乙醇充分洗涤上述步骤中的固体,涡旋混匀后超声 20 min,离心(8 000 $\times g$, 10 min),收集 MIL-101(Cr)固体,重复以上步骤直至洗涤液无色透明。最后将收集的固体放入真空干燥箱中室温干燥过夜。

将合成的 MIL-101(Cr)进行 X 射线衍射(XRD)和扫描电子显微镜(SEM)表征。XRD 测试条件:扫描范围 2 $^{\circ}$ ~40 $^{\circ}$,步长 0.05 $^{\circ}$ 。

1.2.3 样品中苯并[a]芘的分散式固相萃取

称取 0.5 g 奇亚籽油与 5 mL 正己烷于 10 mL 离心管中,并加入 100 mg MIL-101(Cr)进行萃取富集,涡旋混匀后超声 15 min,离心(8 000 $\times g$, 8 min),弃去上清液,收集固体,再加入 3 mL 丙酮涡旋混匀后超声 15 min 辅助洗脱,离心(8 000 $\times g$, 8 min),收集全部上清液。将上清液用氮气吹干,再用 1 mL 乙腈溶液定容,超声 5 min,过 0.22 μm 尼龙滤膜后待高效液相色谱检测。

1.2.4 苯并[a]芘标准曲线的绘制

称取 0.5 g 未经烘烤处理的空白奇亚籽油,分别加入 0.5、2.5、5、10、25 ng 苯并[a]芘标准品作为标准工作液,按 1.2.3 方法进行苯并[a]芘的萃取后,注入高效液相色谱仪中,测定色谱峰面积,以苯并[a]芘含量为横坐标,以峰面积为纵坐标,绘制标准曲线。

1.2.5 高效液相色谱条件

Selected[®] HSS C18 色谱柱(2.1 mm × 150 mm, 3.5 μm);流动相为乙腈-水(体积比 80:20),流速为 0.3 mL/min;进样量为 10 μL;检测器为荧光检测器,激发波长为 369 nm,发射波长为 404 nm。

2 结果与讨论

2.1 分散式固相萃取材料 MIL-101(Cr) 的表征

合成的 MIL-101(Cr) 为淡绿色粉末,其 XRD、

SEM 表征如图 1 所示。由图 1a 可知, MIL-101(Cr) 在 2θ 约为 3° 、 5° 、 9° 处有明显的特征衍射峰,峰的位置与标准谱图(剑桥晶体数据库 CCDC)一致,证明成功合成了 MIL-101(Cr)。由图 1b、1c 可知, MIL-101(Cr) 晶体基本呈现八面体形,分布较为均匀,与 Lebedev 等^[16]报道的结果类似,进一步证明了分散式固相萃取材料 MIL-101(Cr) 的成功合成。

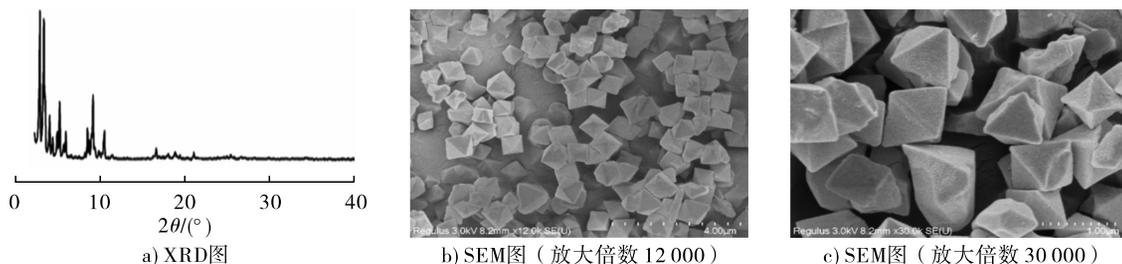


图 1 固相萃取材料 MIL-101(Cr) 的表征

2.2 苯并[a]芘标准曲线的建立

苯并[a]芘标准工作液的色谱图如图 2 所示。由图 2 可知,苯并[a]芘在 9.4 min 左右出峰。苯并[a]芘的标准曲线见图 3。由图 3 可知,在 1~50 ng/g 范围内,苯并[a]芘含量与峰面积线性关系良好。峰面积(y)与苯并[a]芘含量(x)的线性回归方程为 $y = 4.04 \times 10^5 x + 7.56 \times 10^4$,相关系数(R^2)为 0.999 2。该方法检出限(LOD, $S/N \geq 3$)为 0.14 ng/g,定量限(LOQ, $S/N \geq 10$)为 0.46 ng/g。

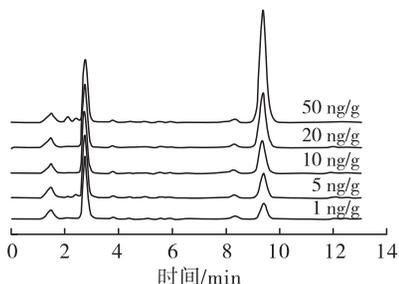


图 2 苯并[a]芘标准工作液的色谱图

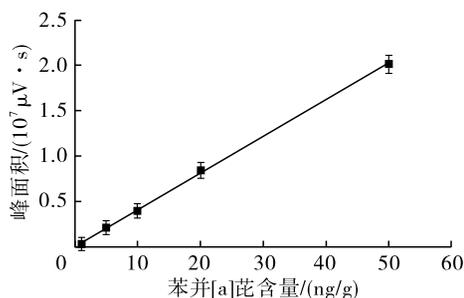


图 3 苯并[a]芘的标准曲线

2.3 加标回收率测定

考虑到 GB 2762—2017 对植物油中苯并[a]芘

限量标准为 10 μg/kg,本文选择了 0.5、1 倍和 2 倍的限量标准为加标量,在未经烘烤处理制备的空白奇亚籽油样中,分别加入 5、10、20 ng/g 不同加标量的苯并[a]芘标准物质,每个样品平行测定 3 次。按 1.2.3 方法处理后进高效液相色谱分析,计算加标回收率,结果见表 1。由表 1 可知,本方法的加标回收率为 92.7%~106.3%,相对标准偏差为 1.1%~8.2%,表明加标回收率能满足分析要求。

表 1 加标回收率测定结果 ($n=3$)

加标量/(ng/g)	测定值/(ng/g)	加标回收率/%	相对标准偏差/%
5	5.31	106.3	8.2
10	9.27	92.7	4.4
20	20.89	104.5	1.1

2.4 奇亚籽烘烤条件对压榨奇亚籽油色泽及气味的影

将奇亚籽经过不同的烘烤温度和烘烤时间处理后,压榨得到的奇亚籽油如图 4 所示。由图 4 可知:当奇亚籽烘烤温度低于 180 °C 时,烘烤时间的变化对奇亚籽油的色泽几乎没有影响,奇亚籽油呈现淡黄色且澄清透明;当烘烤温度升至 180 °C 时,在 10~90 min 内随着烘烤时间的延长,奇亚籽油由清亮的淡黄色逐渐变为较浑浊的棕褐色。奇亚籽在 180 °C 以下烘烤得到的奇亚籽油的气味较为清香;在 180 °C 烘烤 70、90 min 时,奇亚籽油出现明显的焦糊味。以上实验结果说明奇亚籽的烘烤预处理对奇亚籽油的色泽、气味影响较大。

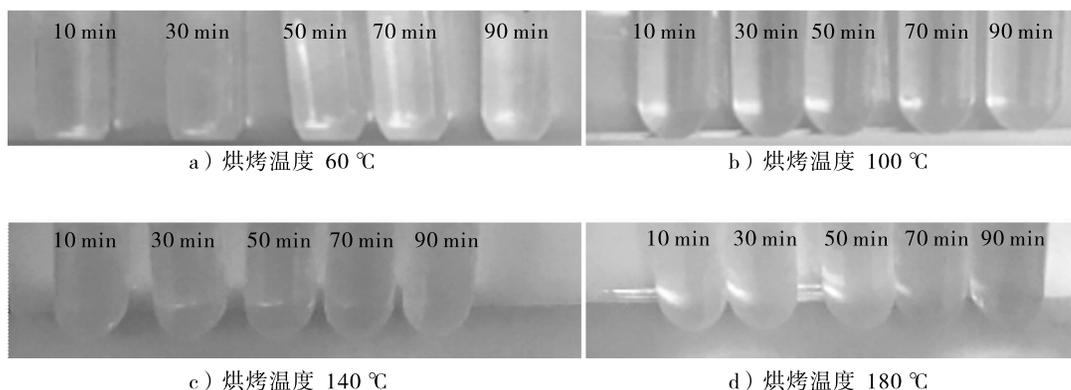


图4 不同烘烤条件处理后的奇亚籽压榨制得的奇亚籽油

奇亚籽中的蛋白质、碳水化合物、脂类在高温烘烤过程中会发生美拉德反应或其他环化聚合反应,在烘烤温度较低、烘烤时间较短时,反应未能完全进行,萜烯类物质较多因而呈现出清香的气味特征;随着烘烤温度升高、烘烤时间延长,反应完全进行,生成棕褐色可溶性含氮或无氮化合物,甚至产生高分子色素如类黑精色素,影响奇亚籽油的色泽^[17],且杂环类物质和小分子醛酮物质逐渐增加,因而呈现出烤食的气味特征以及焦糊味^[18]。

2.5 奇亚籽烘烤条件对压榨奇亚籽油中苯并[a]芘含量的影响

图5为烘烤条件对压榨奇亚籽油中苯并[a]芘含量的影响。由图5可知,随着烘烤温度的升高和烘烤时间的延长,奇亚籽油中苯并[a]芘的含量逐渐增大。当奇亚籽的烘烤温度为60℃时,烘烤时间

对苯并[a]芘含量影响较小;当烘烤温度为100、140℃时,苯并[a]芘含量随烘烤时间的延长先缓慢升高,在90 min时大幅增长,分别达到1.1 ng/g和1.8 ng/g;当烘烤温度为180℃,苯并[a]芘含量随烘烤时间的延长先缓慢升高,在70 min时急剧上升到约1.8 ng/g,是烘烤时间为50 min时的3倍,90 min时苯并[a]芘含量已超过2.0 ng/g。这表明长时间的高温烘烤有利于苯并[a]芘的生成,可能是因为奇亚籽在烘烤过程中,低相对分子质量多环芳烃会向高相对分子质量多环芳烃转变,在较高温度下长时间对油料进行热处理会产生大量以苯并[a]芘为代表的重质多环芳烃^[19]。同时与未经烘烤处理的空白奇亚籽油(苯并[a]芘含量未检出)相比,奇亚籽烘烤预处理对压榨奇亚籽油中的苯并[a]芘含量影响较大。

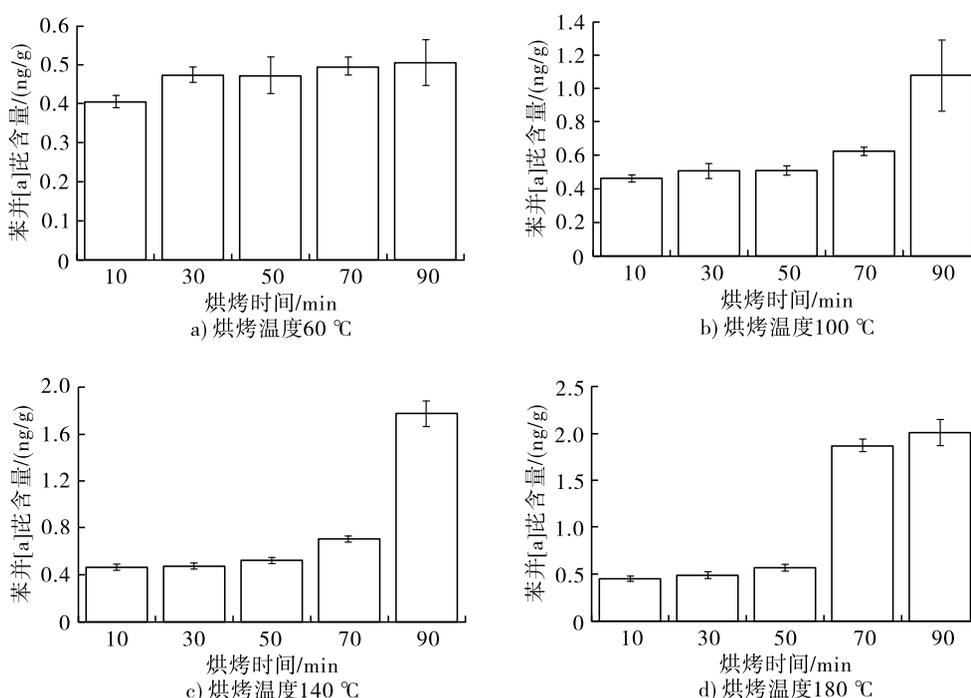


图5 奇亚籽烘烤条件对压榨奇亚籽油中苯并[a]芘含量的影响

GB 2762—2017 中规定植物油中苯并[a]芘含量不得超过 10 $\mu\text{g}/\text{kg}$ (10 ng/g), 欧盟 No 835/2011 规定食用油中苯并[a]芘最大限量为 2 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。上述结果表明在本实验设置的烘烤条件下 (60 ~ 180 $^{\circ}\text{C}$, 10 ~ 90 min), 奇亚籽油中苯并[a]芘含量符合国家标准中的限量要求, 当烘烤条件为 180 $^{\circ}\text{C}$ 、90 min 时, 压榨奇亚籽油中的苯并[a]芘含量超出欧盟的规定限量。

综上, 从压榨奇亚籽油的色泽、透明度、气味和苯并[a]芘含量等方面考虑, 奇亚籽的烘烤温度不应超过 140 $^{\circ}\text{C}$, 烘烤时间不应超过 50 min。

3 结论

本文建立了基于 MIL-101 (Gr) 的分散式固相萃取-高效液相色谱-荧光检测器法测定压榨奇亚籽油中苯并[a]芘的方法, 初步探究了烘烤条件对压榨奇亚籽油中苯并[a]芘含量的影响。结果表明: 所建立的方法加标回收率良好, 能满足分析要求; 对奇亚籽进行烘烤处理后, 烘烤温度低于 180 $^{\circ}\text{C}$ 时, 在 10 ~ 70 min 内, 奇亚籽烘烤时间对压榨奇亚籽油中的苯并[a]芘含量无明显影响, 且奇亚籽油色泽及气味良好; 随着烘烤温度升高和烘烤时间延长, 压榨奇亚籽油中苯并[a]芘含量明显提高。综合考虑色泽、气味和苯并[a]芘含量, 压榨前对奇亚籽进行烘烤处理时, 烘烤温度不应超过 140 $^{\circ}\text{C}$, 烘烤时间不应超过 50 min。

参考文献:

- [1] 宫春波, 王朝霞, 董峰光, 等. 食用植物油中多环芳烃的污染情况及健康风险评估[J]. 中国油脂, 2013, 38 (5): 75-79.
- [2] 王晓东, 王歆睿, 李红, 等. 气相色谱-串联质谱法测定食用植物油中痕量多环芳烃[J]. 现代科学仪器, 2013 (2): 137-140.
- [3] 赵亮, 牛宏亮, 杨金部, 等. 不同油籽生产工艺中苯并芘含量变化研究[J]. 2020, 56(4): 26-31.
- [4] 张海龙, 张维, 舒楠, 等. 高效液相色谱法定量分析菜籽油中的苯并芘[J]. 农产品加工, 2017(9): 26-28.
- [5] 吕志杨, 杨成. 金属有机骨架基质固相分散高效液相色谱法检测食用油中苯并[a]芘[J]. 食品安全质量检测学报, 2019, 10(9): 2730-2735.
- [6] 王丽君, 禹洁, 周佳, 等. 分子印迹固相萃取柱-HPLC 测定植物油中苯并芘[a]的含量[J]. 食品与发酵科技, 2019, 56(2): 112-116.
- [7] 姚宏燕, 杨成, 沈晓芳. 烘烤条件对奇亚籽油理化性质及脂肪酸组成的影响[J]. 中国油脂, 2019, 44 (11): 8-12.
- [8] ZOU Y, GAO Y Y, HE H, et al. Effect of roasting on physico-chemical properties, antioxidant capacity, and oxidative stability of wheat germ oil[J]. LWT - Food Sci Technol, 2018, 90: 246-253.
- [9] 朱小玲. 烹饪过程中多环芳烃的产生及控制[J]. 四川烹饪高等专科学校学报, 2012(5): 22-25.
- [10] 余盖文, 史训旺, 黄庆德, 等. 浅析食用油脂中苯并芘的产生来源及控制措施[J]. 粮食与油脂, 2019, 32 (10): 82-84.
- [11] 马芸, 姚宏燕, 杨成, 等. 奇亚籽油脂肪酸乙酯制备工艺研究[J]. 中国油脂, 2021, 46(12): 95-98, 135.
- [12] ISHAK I, HUSSAIN N, COOREY R, et al. Optimization and characterization of chia seed (*Salvia hispanica* L.) oil extraction using supercritical carbon dioxide [J/OL]. J CO₂ Util, 2021, 45: 101430[2022-03-04]. <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2020.101430>.
- [13] KAYA E C, OZTOP M H, ALPAS H. Effect of high-pressure processing (HPP) on production and characterization of chia seed oil nanoemulsions [J/OL]. LWT - Food Sci Technol, 2021, 141: 110872[2022-03-04]. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2021.110872>.
- [14] MUÑOZ-TÉBAR N, DE LA VARA J A, DE ELGUEA-CULEBRAS G O, et al. Enrichment of sheep cheese with chia (*Salvia hispanica* L.) oil as a source of omega-3 [J]. LWT - Food Sci Technol, 2019, 108: 407-415.
- [15] FERREY G, MELLOTT-DRAZNIKS C, SERRE C, et al. A chromium terephthalate-based solid with unusually large pore volumes and surface area[J]. Science, 2005, 309(5743): 2040-2042.
- [16] LEBEDEV O I, MILLANGE F, SERRE C, et al. First direct imaging of giant pores of the metal-organic framework MIL-101 [J]. Chem Mater, 2005, 17(26): 6525-6527.
- [17] RABADAN A, GALLARDO-GUERRERO L, GANDUL-ROJAS B, et al. Effect of roasting conditions on pigment composition and some quality parameters of pistachio oil [J]. Food Chem, 2018, 264: 49-57.
- [18] 周萍萍, 黄健花, 宋志华, 等. 浓香葵花籽油挥发性风味成分的鉴定[J]. 食品工业科技, 2012, 33 (14): 128-131.
- [19] HOUSSOU J K, MALOUG S, LEVEQUE A S, et al. Effect of roasting conditions on the polycyclic aromatic hydrocarbon content in ground *Arabica* coffee and coffee brew[J]. J Agric Food Chem, 2007, 55(23): 9719-9726.