

油脂安全

高油酸葵花籽油煎炸过程中 MCPD 酯及缩水甘油酯的变化

张渊博,王小三,刘睿杰,金青哲,王兴国

(江南大学 食品学院,食品安全与营养协同创新中心,江苏 无锡 214122)

摘要:以高油酸葵花籽油为煎炸用油对鱼排、鸡块和薯条进行煎炸实验,探究 3-氯丙醇(3-MCPD)酯、2-氯丙醇(2-MCPD)酯和缩水甘油酯在煎炸过程中的变化。结果表明:原油中 3-MCPD 酯、2-MCPD 酯及缩水甘油酯含量分别为 0.26、0.05 mg/kg 和 0.58 mg/kg;在煎炸过程中 2-MCPD 酯含量与 3-MCPD 酯含量呈现极显著相关($p < 0.01$);煎炸油中的 MCPD 酯在煎炸后有明显的生成;受煎炸材料的影响,3-MCPD 酯含量在煎炸鱼排和鸡块体系煎炸 12 h 时达到最大值,分别为 2.22 mg/kg 和 2.05 mg/kg,而后逐渐下降;3-MCPD 酯含量在煎炸薯条体系中变化不大;缩水甘油酯含量则所有体系中均下降,受煎炸材料的影响,缩水甘油酯分别在煎炸 24 h(鱼排)、60 h(鸡块)和 96 h(薯条)中基本降解完全。

关键词:3-MCPD 酯;2-MCPD 酯;缩水甘油酯;高油酸油

中图分类号:TS225.1;TS201.6 文献标识码:A 文章编号:1003-7969(2018)07-0087-05

Changes of MCPD esters and glycidyl esters in high-oleic acid sunflower seed oil during frying

ZHANG Yuanbo, WANG Xiaosan, LIU Ruijie, JIN Qingzhe, WANG Xingguo
(Synergetic Innovation Center of Food Safety and Nutrition, School of Food Science and Technology, Jiangnan University, Wuxi 214122, Jiangsu, China)

Abstract: The cod row, chicken nuggets and French fry were fried in high-oleic acid sunflower seed oil to study the changes of fatty acid esters of 3-monochloro-1,2-propanediol (3-MCPD) esters, 2-MCPD esters and glycidyl esters during frying. The results showed that the contents of 3-MCPD esters, 2-MCPD esters and glycidyl esters were 0.26, 0.05, 0.58 mg/kg respectively. 2-MCPD esters had an extremely significant correlation ($p < 0.01$) with 3-MCPD esters during frying. MCPD esters had a visible generation after frying. Level of 3-MCPD esters was affected by frying materials, and the maximum contents of 3-MCPD esters reached 2.22, 2.05 mg/kg in cod row and chicken nuggets frying systems after frying for 12 h. 3-MCPD esters content had no sharp changes in French fry frying system. Glycidyl esters content decreased in the three frying systems. Glycidyl esters decreased almost entirely at 24 h (cod row), 60 h (chicken nuggets) and 96 h (French fry) respectively.

Key words: 3-MCPD ester; 2-MCPD ester; glycidyl ester; high-oleic acid oil

收稿日期:2017-11-10;修回日期:2018-04-20

基金项目:江苏省政策引导类计划(产学研合作)-前瞻性联合研究项目(BY2016022-33);江苏省自然科学基金青年基金项目(BK20150137)

作者简介:张渊博(1994),女,硕士研究生,研究方向为油脂及植物蛋白(E-mail) zhangyb23@126.com。

通信作者:王小三,副教授,博士(E-mail) wxstongxue@163.com。

煎炸是一种传统的食品快速熟化加工方法之一,因其制得的食物具有特殊的风味和质构而深受人们的喜爱。我国是煎炸用油使用大国,2016年我国煎炸用油约135万t^[1],煎炸中的安全问题值得关注。在氧气参与的情况下,煎炸过程中会发生水解、氧化和聚合等复杂而剧烈的反应,导致油脂劣变并

产生劣变物质及一些潜在危害物质如氯丙醇酯、缩水甘油酯。由于食品在煎炸过程中会吸收油脂,因此煎炸油中的安全问题也会影响着煎炸食品,人们可以通过油脂监控食品品质。

3-氯-1,2-丙二醇脂肪酸酯(3-MCPD 酯)、2-氯-1,3-丙二醇脂肪酸酯(2-MCPD 酯)和缩水甘油脂肪酸酯(缩水甘油酯)是近年来精炼油及油基食品中普遍存在的潜在危害物质^[2-3]。结构信息和体内初步消化数据表明:3-MCPD 酯可在胃肠道内受胰酯酶的水解产生 3-MCPD。3-MCPD 属于国际癌症研究中心(IARC)的致癌性分组中对人类致癌的 2B 组,其生殖毒性为 1B 组,也可造成广泛肾组织病理学损伤^[4]。2-MCPD 是 3-MCPD 的同分异构体,因此 2-MCPD 酯往往也伴随着 3-MCPD 酯的形成。缩水甘油酯目前被认为是 3-MCPD 酯的潜在前体之一,其水解产物缩水甘油属于 IARC 分组中的 2A 组,很可能对人类致癌。此外,在体内也已观察到由缩水甘油酯与缩水甘油酯转化出的 3-MCPD^[4]。因此,作为油脂中的新污染物,MCPD 酯和缩水甘油酯的存在很大程度增加了人们对油脂的担心。

食用植物油普遍存在 MCPD 酯和缩水甘油酯的污染;其易在油脂高温处理过程中形成^[5-6]。因此,这对操作温度较高且油脂使用量较大的煎炸行业带来了一定风险。高油酸型油脂在高温下显示优良的高温煎炸性能^[7-8],具有更高的氧化稳定性和高温稳定性,已作为一种新型煎炸用油应用于工业煎炸中。目前煎炸过程中对 MCPD 酯和缩水甘油酯的研究并不多,除 Wang 等^[9]采用鸡胸肉为煎炸材料外,其余的研究中基本采用淀粉制品作为煎炸材料进行煎炸实验,这使得现有研究结果具有一定的局限性。因此,本文以高油酸葵花籽油为煎炸用油,探究了以鱼排、鸡块和薯条为煎炸食材的煎炸过程中 MCPD 酯和缩水甘油酯的变化情况,以期对煎炸行业有一定的借鉴意义。

1 材料与方法

1.1 实验材料

1.1.1 原料与试剂

煎炸用油:精炼高油酸葵花籽油,由嘉吉投资(中国)有限公司提供(未添加抗氧化剂),主要脂肪酸组成为棕榈酸(4.52 ± 0.10)%、硬脂酸(3.42 ± 0.12)%、油酸(77.62 ± 1.47)%、亚油酸(11.49 ± 0.57)%。

煎炸用食材:冷冻鱼排,由味岛食品有限公司(威海)提供;(预炸)冷冻鸡块,由嘉吉动物蛋白有

限公司(滁州)提供;(预炸)冷冻薯条,由麦肯食品有限公司(哈尔滨)提供;所有食材均在 -20℃ 条件下储存备用。

标准品:氘代棕榈酸缩水甘油酯(95%)、氘代双棕榈酸 3-MCPD 酯(98%)、双硬脂酸 2-MCPD 酯(98%)、双硬脂酸 3-MCPD 酯(98%)、硬脂酸缩水甘油酯(98%),购置于加拿大 Toronto Research Chemicals Inc;苯硼酸(95%),购置于中国梯希爱(上海)化成工业发展有限公司。

正庚烷、甲苯、硫酸、碳酸氢钠、硫酸钠、溴化钠,购置于中国上海国药集团化学试剂有限公司,均为分析纯;丙酮,购置于中国上海国药集团化学试剂有限公司,为色谱纯(HPLC);甲醇、四氢呋喃(不含稳定剂),购置于上海百灵威化学技术有限公司,均为色谱纯(HPLC);超纯水。滤油粉由美国达拉斯集团提供。

1.1.2 仪器与设备

Frymaster Beil A14 自动恒温炸锅配备滤油车,美国马尼托瓦餐饮设备有限公司;HH-601 超级恒温水浴锅,常州翔天实验仪器厂;EL204 电子天平,梅特勒-托利多仪器(上海)有限公司;DC-12-RT 防腐型 12 位氮吹仪,上海安谱实验科技股份有限公司;TRACE GC Ultra TSQ Quantum XLS 气相色谱串联三重四级杆质谱联用仪、TR-5MS(30 m × 0.25 mm × 0.25 mm),美国 Thermo Fisher 公司。

1.2 实验方法

1.2.1 煎炸方案

参考冯国霞^[10]的煎炸方案。在煎炸锅中加入 11 L 煎炸用油,根据西式门店餐饮煎炸的实际状况设定不同的煎炸温度与时间,冷冻鱼排煎炸温度 182℃,煎炸量 270 g/批,每批煎炸 3 min,煎炸后间隔 27 min 再进行下一批次煎炸(即每 30 min 煎炸一批);冷冻鸡块煎炸温度 182℃,煎炸量 480 g/批,每批煎炸 3.5 min,煎炸后间隔 16.5 min 再进行下一批次煎炸(即每 20 min 煎炸一批);冷冻薯条煎炸温度 165℃,煎炸量 200 g/批,每批煎炸 3 min,煎炸后间隔 9 min 再进行下一批次煎炸(即每 12 min 煎炸一批);每天煎炸 12 h。鱼排、鸡块煎炸 6 d,薯条煎炸 10 d。

滤油与补油:每隔 6 h 趁热滤油一次,每次 5 min,滤油粉用量 384 g。当煎炸油量低于炸锅最低刻度线时补充新油至最高刻度线。煎炸鱼排体系中每天补充油量约 1.1 L,占初始煎炸油 10%;煎炸鸡块体系中每天补充油量约 1.1 L,占初始煎炸油 10%;煎炸薯条体系中每天补充油量约 2.2 L,占初

始煎炸油 20%。每 6 h 取滤油后油样 50 mL, 密封储存至 -20 °C 冰箱中。

1.2.2 测定方法

油脂中 3-MCPD 酯、2-MCPD 酯和缩水甘油酯的含量测定参考 AOCS Cd 29a-13 方法, 对气质方法进行适当修改。样品采用同位素内标法定量, 在加入同位素内标物质后, 先将缩水甘油酯转化为 3-溴丙醇(3-MBPD)酯, 再将 3-MCPD 酯、2-MCPD 酯和 3-MBPD 酯水解成 3-MCPD、2-MCPD 和 3-MBPD, 提取净化后使用苯硼酸(PBA)衍生化进气质测定。质谱定性, 同位素内标定量, 含量均以对应游离态含量计。

气相条件: 进样量 1 μ L; 进样模式为脉冲不分流; 进样口温度 250 °C; 载气为高纯氦气, 流速 0.8 mL/min; 升温程序为 80 °C (1 min), 80 ~ 170 °C (10 °C/min), 170 ~ 180 °C (3 °C/min), 180 ~ 300 °C (20 °C/min), 300 °C (10 min)。

质谱条件: 传输线温度 280 °C; 离子源温度 220 °C; SIM 扫描模式; 3-MCPD-PBA 的定性离子 196、198, 定量离子 147; 2-MCPD-PBA 的定性离子 198, 定量离子 196; 3-MBPD-PBA 的定性离子 240, 定量离子 147; 3-MCPD-d5-PBA 的定性离子 203, 定量离子 150 (用于 3-MCPD 的定量)、201 (用于 MCPD 的定量); 3-MBPD-PBA 的定性离子 245, 定量离子 150; 信号采集窗口 5 ~ 12 min。

3-MCPD 酯、2-MCPD 酯和缩水甘油酯的定量限为 0.05 mg/kg, 含量低于检出限时以定量限为值进行作图。

2 结果与讨论

2.1 煎炸原油中的 MCPD 酯和缩水甘油酯

煎炸原油中 3-MCPD 酯的含量为 0.26 mg/kg, 2-MCPD 酯含量为 0.05 mg/kg, 缩水甘油酯含量为 0.58 mg/kg。早在 2007 年和 2008 年, 斯图加特德国化学与兽医调查研究所(CVUA)调查了 400 份油样的 3-MCPD 酯的含量^[11], 因采用的检测方法原因, 其检测的 3-MCPD 来源于油脂中的 3-MCPD 酯和缩水甘油酯。CVUA 对测定样品进行 3 个含量段的划分, 并将葵花籽油归为 0.5 ~ 1.5 mg/kg 低含量组。经换算后, 作者采用的高油酸葵花籽油的 3-MCPD 酯和缩水甘油酯含量为 1.13 mg/kg, 与 CVUA 的分类结果相符合。欧洲食品安全局(EFSA)^[4]则在 2016 年汇总葵花籽油的一千多个数据分析发现, 3-MCPD 酯、2-MCPD 酯和缩水甘油酯的中值分别为 0.521、0.218、0.269 mg/kg。这与作者使用的油品结果有一定的差异, 但 3 个物质总

量(等摩尔换算为 3-MCPD)仅仅相差 0.04 mg/kg, 含量基本一致。

2.2 煎炸过程中的 MCPD 酯和缩水甘油酯含量的变化

2.2.1 2-MCPD 酯在煎炸过程中的变化(见图 1)

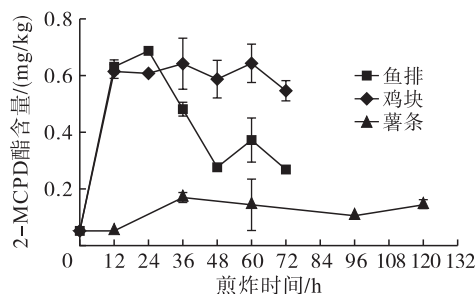


图 1 2-MCPD 酯在煎炸过程中的变化

由图 1 可知, 在煎炸鱼排、鸡块、薯条 3 个体系中 2-MCPD 酯的变化并不完全相同, 煎炸鱼排体系中 2-MCPD 酯变化最为剧烈, 2-MCPD 酯在煎炸 24 h 时达到最大值 0.69 mg/kg, 而后显著降低; 煎炸鸡块体系中 2-MCPD 酯则在 12 h 后无显著变化 ($p > 0.05$); 煎炸薯条体系中 2-MCPD 酯变化程度最小, 但均显示出 2-MCPD 酯处于生成与降解的动态变化中。

对 MCPD 酯进行相关性分析发现, 2-MCPD 酯在整个煎炸过程中与 3-MCPD 酯含量呈现极显著相关 ($p < 0.01$), 线性相关系数也高达 0.937, 因此本体系下的 2-MCPD 酯变化可通过 3-MCPD 酯的变化来表示。

2.2.2 3-MCPD 酯在煎炸过程中的变化(见图 2)

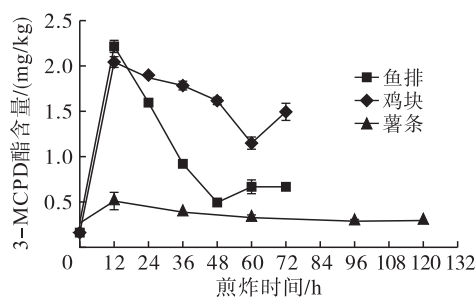


图 2 3-MCPD 酯在煎炸过程中的变化

由图 2 可知, 在煎炸鱼排和煎炸鸡块的体系中, 3-MCPD 酯在煎炸后油中的含量均明显高于煎炸新油, 说明其煎炸过程中 3-MCPD 酯有明显生成; 3-MCPD 酯在煎炸 12 h 时显著升高 ($p < 0.05$), 达到整个煎炸过程中的最大值, 分别为 2.22 mg/kg 和 2.05 mg/kg, 而在煎炸 12 h 后期显著下降 ($p < 0.05$)。这与 Ilko 等^[12]的研究结果相似。说明在该体系下, 3-MCPD 酯处在一个生成与降解的动态过程中。

现有的研究显示:甘油酯,特别是甘二酯和甘一酯是 MCPD 酯的主要前体物质^[13]。煎炸初期,油脂劣变速度较快,甘三酯劣变产生更多的极性组分如偏甘三酯^[14-15],高温环境和前体物质的增加造成初期 3-MCPD 酯的升高。然而 3-MCPD 酯在长时间加热状态下并不稳定。已有文献报道在 180 °C 加热 24 h,3-MCPD 双酯降解 29%~34%,260 °C 下降解 64%~68%^[16]。当降解率高于生成率时,3-MCPD 酯含量呈现下降趋势。

由图 2 可知,在煎炸薯条的体系中,3-MCPD 酯的变化程度并不如另两个体系显著。在高油酸葵花籽油以及橄榄油和棕榈油混合油为煎炸油的薯条煎炸中也得到相同的结果^[17-18]。这可能是由于 3-MCPD 酯的生成率和降解率相近导致的。高水分损失的食品中往往具有较高的 3-MCPD 酯^[19],而食品中的 3-MCPD 酯又主要来源于煎炸油中。经预炸处理的薯条含水量相比于鸡块和鱼排较低,因此煎炸薯条的油脂劣变速度慢,导致 3-MCPD 酯的生成率不高。此外相比于高温环境,3-MCPD 酯在低温中降解速度更快^[10]导致 3-MCPD 酯含量整体上无明显波动。

2.2.3 缩水甘油酯在煎炸过程中的变化(见图 3)

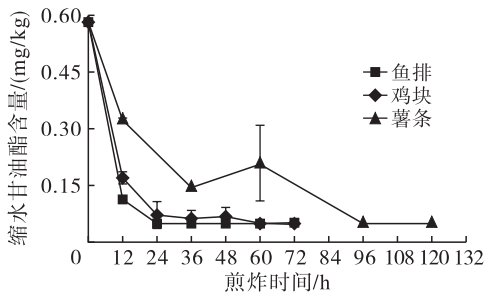


图 3 缩水甘油酯在煎炸过程中的变化

由图 3 可知,随煎炸时间的延长,缩水甘油酯在 3 个体系中均显示出与煎炸食材无关的下降变化。鱼排、鸡块和薯条分别在煎炸 24、60 h 和 96 h 时,对应的煎炸油中缩水甘油酯已基本降解完全,鱼排体系中缩水甘油酯降低最快,而薯条最慢。煎炸鱼排和鸡块 24 h 后,煎炸油中的缩水甘油酯含量已无明显的变化($p > 0.05$)。缩水甘油酯的降解主要发生在煎炸实验前 12 h,鱼排、鸡块和薯条中的降解率分别达到 0.47、0.41 mg/(kg·d) 和 0.26 mg/(kg·d)。

煎炸时间是影响缩水甘油酯变化的最主要的因素^[20-21]。缩水甘油酯存在环氧环,这种结构在高温煎炸体系中并不稳定,在水、氧或者自由基存在的长期高温环境下极易受到破坏导致缩水甘油酯含量的下降。鱼排的含水量高,水分损失大,其煎炸油中缩

水甘油酯降解快,含水量最低的薯条煎炸中降解最慢。煎炸温度及煎炸食品的种类也是影响缩水甘油酯变化的因素^[20-21],高温下可提供更多的能量用以破坏其环氧结构。因此,在煎炸温度高的鱼排和鸡块煎炸体系中,缩水甘油酯降低快。

2.3 煎炸油中 MCPD 酯和缩水甘油酯的安全性

依据 GB 7102.1—2003《食用植物油煎炸过程中的卫生标准》的限量,除煎炸鱼排的 72 h(极性组分 28.7%)样品外,以上样品的极性组分均未达 27%的极性组分含量;酸值(KOH)均低于 5 mg/g 的限定,煎炸油基本处于安全范围内。

假定 3-MCPD 酯完全水解成 3-MCPD,3-MCPD 又完全来自于 3-MCPD 酯,食用鱼排煎炸 12 h 时的煎炸油 21.6 g 即可使 60 kg 的成年人达到 EFSA 推导出的 3-MCPD 每日 0.8 μg/(kg·bw) 的每日耐受量(TDI)^[4]。此外,与 3-MCPD 酯的结构类似的 2-MCPD 酯及作为 3-MCPD 酯潜在前体的缩水甘油酯均存在体内转化为 3-MCPD 的可能性,将 2-MCPD 酯和缩水甘油酯等摩尔换算成 3-MCPD 酯(以游离态 3-MCPD 计),结果如图 4 所示。

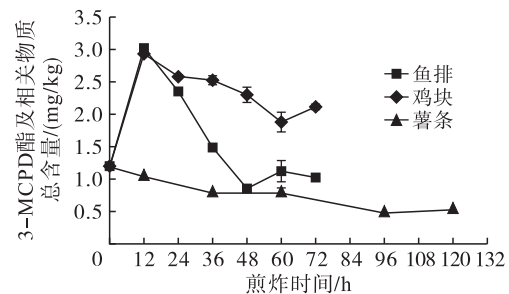


图 4 3-MCPD 酯及相关物质总含量在煎炸过程中的变化

由图 4 可知,3-MCPD 酯及相关物质总量在煎炸薯条的体系中一直下降;而其在鱼排和鸡块的煎炸体系中的变化则与 3-MCPD 酯的变化相似,因此在煎炸前期 MCPD 酯和缩水甘油酯所带来的潜在风险仍值得关注。

3 结论

高油酸葵花籽原油中 3-MCPD 酯、2-MCPD 酯和缩水甘油酯含量分别为 0.26、0.05 mg/kg 和 0.58 mg/kg。对 MCPD 酯进行相关性分析发现,在煎炸过程中 2-MCPD 酯含量的变化与 3-MCPD 酯含量呈现极显著相关($p < 0.01$)。煎炸后,3-MCPD 酯和 2-MCPD 酯有明显的生成。在煎炸过程中,3-MCPD 酯处于生成与降解的动态变化中,且其变化程度与煎炸食品的种类有关。在鱼排和鸡块的煎炸中 3-MCPD 酯含量呈现先升高后下降的

变化,而在薯条的煎炸中则无明显的变化。缩水甘油酯含量在煎炸过程中一直下降,其受煎炸时间的影响最大,同时煎炸食品的种类和煎炸温度对其也有影响。

参考文献:

- [1] 王瑞元,王兴国. 第九届煎炸油与煎炸食品国际研讨会[C]. 上海:中国粮油学会,2017.
- [2] HAMLET C G, ASUNCION L, VELÍŠEK J, et al. Formation and occurrence of esters of 3-chloropropane-1,2-diol(3-CPD) in foods: what we know and what we assume[J]. *Eur J Lipid Sci Technol*, 2011, 113(3): 279-303.
- [3] SCHILTER B, SCHOLZ G, SEEFELDER W. Fatty acid esters of chloropropanols and related compounds in food: toxicological aspects[J]. *Eur J Lipid Sci Technol*, 2011, 113(3):309-313.
- [4] EPOCI C. Risks for human health related to the presence of 3- and 2-monochloropropanediol(MCPD), and their fatty acid esters, and glycidyl fatty acid esters in food[J]. *J EFSA*, 2016, 14(5):4426.
- [5] QI S, CHEN H, LIU Y, et al. Evaluation of glycidyl fatty acid ester levels in camellia oil with different refining degrees[J]. *Int J Food Prop*, 2015, 18(5):978-985.
- [6] HRNCIRIK K, VAN DUIJN G. An initial study on the formation of 3-MCPD esters during oil refining[J]. *Eur J Lipid Sci Technol*, 2011, 113(3):374-379.
- [7] ABDULKARIM S M, LONG K, LAI O M, et al. Frying quality and stability of high-oleic *Moringa oleifera*, seed oil in comparison with other vegetable oils[J]. *Food Chem*, 2007, 105(4):1382-1389.
- [8] ALADEDUNYE F, PRZYBYLSKI R. Performance of palm olein and modified rapeseed, sunflower, and soybean oils in intermittent deep-frying[J]. *Eur J Lipid Sci Technol*, 2014, 116(2):144-152.
- [9] WANG Y H, LAI O M, ABAS F, et al. Factors impacting the formation of 3-MCPD esters and glycidyl esters during deep fat frying of chicken breast meat[J]. *J Am Oil Chem Soc*, 2017, 94(6):759-765.
- [10] 冯国霞. 西式快餐用高油酸型煎炸油的研究与应用[D]. 江苏 无锡:江南大学,2015.
- [11] CVUA. 3-MCPD-ester in raffinierten speisefetten und speiseölen - aktualisierter bericht. chemisches und veterinäruntersuchungsamt Stuttgart, germany [EB/OL]. (2011-01-22)[2017-11-10]. http://www.xn-untersuchungsamt-bw-nzb.de/pub/beitrag.asp?subid=1&Thema_ID=2&ID=786&Pdf=No.
- [12] ILKO V, ZELINKOVÁ Z, DOLEZAL M, et al. 3-chloropropane-1,2-diol fatty acid esters in potato products[J]. *Czech J Food Sci*, 2011, 29(4):411-419.
- [13] CRAFT B D, CHIODINI A, GRANVOGL J G M. Fatty acid esters of monochloropropanediol(MCPD) and glycidol in refined edible oils[J]. *Food Addit Contam A*, 2013, 30(1):46-51.
- [14] 穆昭,刘元法,王兴国. 煎炸油加热后极性物质色谱分析[J]. *食品工业科技*, 2008(9):118-121.
- [15] 李东锐,毕艳兰,肖新生,等. 食用油煎炸过程中的品质变化研究[J]. *中国油脂*, 2006, 31(6):34-36.
- [16] ERMACORA A, HRNCIRIK K. Study on the thermal degradation of 3-MCPD esters in model systems simulating deodorization of vegetable oils[J]. *Food Chem*, 2014, 150(28):158-163.
- [17] DINGEL A, MATISSEK R. Esters of 3-monochloropropane-1,2-diol and glycidol: no formation by deep frying during large-scale production of potato crisps[J]. *Eur Food Res Technol*, 2015, 241(5):719-723.
- [18] HAMMOUDA I B, ZRIBI A, MANSOUR A B, et al. Effect of deep-frying on 3-MCPD esters and glycidyl esters contents and quality control of refined olive pomace oil blended with refined palm oil[J]. *Eur Food Res Technol*, 2017, 243(7):1-9.
- [19] ARISSETO A P, MARCOLINO P F C, AUGUSTI A C, et al. Contamination of fried foods by 3-monochloropropane-1,2-diol fatty acid esters during frying[J]. *J Am Oil Chem Soc*, 2017, 94(3):449-455.
- [20] ANIOLOWSKA M A, KITA A M. The effect of raw materials on thermo-oxidative stability and glycidyl ester content of palm oil during frying[J]. *J Sci Food Agric*, 2015, 96(6):2257-2264.
- [21] ANIOLOWSKA M, KITA A. The effect of frying on glycidyl esters content in palm oil[J]. *Food Chem*, 2016, 203:95-103.