

## 油脂安全

# 花生油煎炸不同食材过程中3-氯丙醇酯与缩水甘油酯含量变化的研究

刘海兰<sup>1</sup>,刘玉兰<sup>1</sup>,赵西艳<sup>1</sup>,马宇翔<sup>1</sup>,安 骏<sup>2</sup>

(1. 河南工业大学 粮油食品学院, 郑州 450001; 2. 中粮福临门食品营销有限公司, 北京 100020)

**摘要:**对花生油进行油条、薯条、鸡翅、豆腐以及空白煎炸试验,对不同煎炸时间所取油样中3-氯丙醇酯与缩水甘油酯含量进行检测分析,研究花生油煎炸不同食材过程中3-氯丙醇酯与缩水甘油酯含量的变化。结果表明:在间歇煎炸开始后的3 h,油条、薯条、鸡翅、豆腐煎炸油及空白煎炸油中3-氯丙醇酯含量明显升高,由最初的0.84 mg/kg分别增加至9.96、2.17、6.86、4.60、5.41 mg/kg;至间歇煎炸15 h,上述对应煎炸油中3-氯丙醇酯含量分别为3.51、1.58、9.88、12.88、3.72 mg/kg,缩水甘油酯含量由最初的2.43 mg/kg分别增加至46.47、9.06、40.36、9.00、47.15 mg/kg。随煎炸时间的延长,3-氯丙醇酯增幅最大的是豆腐煎炸油和鸡翅煎炸油,缩水甘油酯增幅最大的是鸡翅煎炸油、油条煎炸油和空白煎炸油。至煎炸15 h,5种煎炸油样的极性组分和酸值均未超出国标限量,但3-氯丙醇酯与缩水甘油酯含量的升高对煎炸食品安全的影响应引起高度关注。

**关键词:**煎炸;花生油;食材;3-氯丙醇酯;缩水甘油酯;极性组分

中图分类号:TS225.1;TS201.6 文献标识码:A 文章编号:1003-7969(2018)10-0107-05

## Content changes of 3 - monochloropropane - 1,2 - diol esters and glycidyl esters in peanut oil during frying different food materials

LIU Hailan<sup>1</sup>, LIU Yulan<sup>1</sup>, ZHAO Xiyan<sup>1</sup>, MA Yuxiang<sup>1</sup>, AN Jun<sup>2</sup>

(1. College of Food Science and Technology, Henan University of Technology, Zhengzhou 450001, China;  
2. COFCO Food Sales & Distribution Co., Ltd., Beijing 100020, China)

**Abstract:** French fries, chicken, bean curd, deep-fried dough sticks and blank test were experimentally fried in peanut oil. The effects of frying time and food materials on changes of contents of 3 - monochloropropane - 1,2 - diol esters (3 - MCPDE) and glycidyl esters (GEs) were studied. The results showed that the content of 3 - MCPDE increased significantly with the frying time prolonging. When intermittent frying for 3 h, the contents of 3 - MCPDE in peanut oils frying different food materials (deep - fried dough sticks, french fries, chicken, bean curd and blank test) increased from 0.84 mg/kg (initially) to 9.96, 2.17, 6.86, 4.60 mg/kg and 5.41 mg/kg respectively. When intermittent frying for 15 h, the contents of 3 - MCPDE in above - mentioned frying oils were 3.51, 1.58, 9.88, 12.88 mg/kg and 3.72 mg/kg, respectively. The contents of GEs increased from 2.43 mg/kg (initially) to 46.47, 9.06, 40.36, 9.00 mg/kg and 47.15 mg/kg respectively. With frying time prolonging, the largest increase in contents of 3 - MCPDE were peanut oils frying chicken and bean curd, and the largest increase in contents of GEs

were peanut oils frying chicken, deep - fried dough sticks and blank test. After frying for 15 h, the polar component and acid value of five different frying oils did not exceed the limit of the national standard, but the effect of increase of 3 - MCPDE and GEs on safety of fried food should be highly concerned.

收稿日期:2017-11-06;修回日期:2018-06-23

基金项目:“十三五”国家重点研发计划项目(2016YFD0401405,2016YFD0401403)

作者简介:刘海兰(1992),女,硕士研究生,研究方向为煎炸油质量安全风险控制(E-mail)505393488@qq.com。

通信作者:刘玉兰,教授,硕士生导师(E-mail)liuy17446@163.com。

**Key words:** frying; peanut oil; food materials; 3 - monochloropropane - 1,2 - diol esters (3 - MCPDE); glycidyl esters (GEs); polar component

煎炸食品因其独特的口感和风味为人们所喜爱。煎炸食品已从传统的油条、油饼等扩展至薯条、鸡翅等众多快餐品类<sup>[1]</sup>,煎炸油用量也逐年增长。然而煎炸食品存在许多的健康风险,为大众所熟知的是煎炸食品的高含油和高热量,此外还有高温煎炸过程油脂自身及其与食材之间发生的诸多反应形成的风险成分,包括极性组分、氧化甘油三酯聚合物、多环芳烃、反式脂肪酸等<sup>[2-3]</sup>,也包括3 - 氯丙醇(3 - MCPD)酯和缩水甘油酯(GEs)。这些风险成分会吸附在煎炸食品上,不当煎炸造成煎炸食品中风险成分含量的升高以及长期食入风险成分含量高的煎炸食品会对人体健康造成危害。2011年,国际癌症研究机构将3 - MCPD列为2B级,即“可能的人类致癌物”。3 - MCPD酯对人体健康的危害一方面是3 - MCPD酯自身带有一定的毒性<sup>[4-5]</sup>,另一方面是3 - MCPD酯在肠道中可以被脂肪酶水解生成3 - MCPD,然后经人体吸收产生毒性<sup>[6-7]</sup>。德国风险评估委员会(BfR)根据毒理学试验提出GEs本身不具有致癌性,但其在体内经脂质代谢可以分解形成缩水甘油,缩水甘油是影响基因毒性的致癌物<sup>[5]</sup>。并且GEs在一定条件下(如高温和氯离子存在)会转化为3 - MCPD酯<sup>[8-9]</sup>。

GB 7102.1—2003《食用植物油煎炸过程中的卫生标准》规定了煎炸在用油的酸值(KOH)小于等于5 mg/g、羰基值小于等于50 meq/kg、极性组分小于等于27%的限量,但并未给出3 - MCPD酯和GEs限量。GB 2762—2012《食品安全国家标准 食品中污染物限量》中也仅规定了3 - MCPD在固态调味品、液态调味品中的限量分别为0.4、1.0 mg/kg,并未对其他食品中的限量作出要求,欧盟对3 - MCPD在水解植物蛋白、酱油中的含量要求更严,需低于0.02 mg/kg<sup>[10]</sup>。欧盟食品科学委员会(SCF)以及联合食品添加剂专家委员会(JECFA)给出的3 - MCPD限量标准为每日不能超过2 μg/kg摄入量(TDI)<sup>[10]</sup>。

研究<sup>[9,11-13]</sup>表明,食用植物油中3 - MCPD酯和GEs的形成与油脂长时间高温受热及氯离子存在有关。而油脂高温煎炸食品的过程尤其是食材中含有氯离子时很可能更容易形成3 - MCPD酯和GEs。花生油是我国居民喜爱的一种食用植物油,其脂肪酸组成中油酸含量为35%~67%,高油酸花

生油的油酸含量更是达到70%以上,煎炸性能较为稳定,同时花生油煎炸食品的风味好。因此,本试验以花生油为煎炸油,选用油条、薯条、鸡翅、豆腐作为煎炸食材,同时以空白油样为对照,进行间歇高温煎炸,对不同煎炸时间所取油样中3 - MCPD酯和GEs及极性组分、酸值进行检测分析,研究花生油对不同食材煎炸过程中3 - MCPD酯和GEs含量变化规律及其与极性组分和酸值的关系,以为评价煎炸在用油3 - MCPD酯和GEs的安全风险提供技术支持。

## 1 材料与方法

### 1.1 试验材料

#### 1.1.1 原料与试剂

花生油,河南某花生油企业生产;精制面粉,河南金苑粮油有限公司;鸡翅,华英禽业有限公司;薯条,安徽惠之园食品有限公司;老豆腐、白砂糖、食用盐购于超市;高活性干酵母、无铝快速复配油条膨松剂,安琪酵母股份有限公司。

3 - 油酸 - 2 - 氯丙醇酯和1,2 - 二亚油酸 - 3 - 氯丙醇酯标准品(纯度≥97%)、内标物1,2 - 二月桂酸 - 3 - 氯丙醇酯 - d5(纯度≥97%)、油酸缩水甘油酯标准品(纯度≥97%)、内标物氘代油酸缩水甘油酯(纯度≥97%),上海安普公司;甲醇、异丙醇、正己烷(均为色谱纯),美国生物VBS公司;乙酸乙酯、甲基叔丁基醚、苯基硼酸(均为色谱纯),Sigma公司;乙醚、碳酸氢钠、硫酸钠、无水硫酸镁(均为分析纯);硫酸(质量分数98%);试验用水均为超纯水;氮气(纯度≥99.999%)。

#### 1.1.2 仪器与设备

Trace1310 - ISQ GC - MS联用仪,美国ThermoFisher公司;GC - 7890B气相色谱仪,美国Agilent公司;E2695液相色谱仪,美国Waters公司;极性组分检测仪、食用油极性组分快速制备型层析系统(EOPC SYSTEM);EF - 81型煎炸锅;CS - B5型食品搅拌机;MTN - 2800W氮吹浓缩仪;ZD - 85数显气浴恒温振荡器;KQ3200DE数控超声波清洗器;RE52 - AA旋转蒸发仪;LD5 - 10台式大容量离心机。

### 1.2 试验方法

#### 1.2.1 食材的制作与煎炸

油条:将面粉、膨松剂、酵母、食盐、白砂糖等混

合均匀,与热水混合搅拌制成面团,醒发2 h,之后用面团制成若干面坯条(约10 cm × 1 cm × 1 cm),将两个坯条合在一起,轻捏拉长至15 cm,放入锅里炸约1.5 min至油条结构均匀、膨胀丰满、金黄酥脆时捞起沥油。

**薯条:**将薯条放入煎炸锅里炸约3~4 min,炸至薯条浮出油面、表面金黄后捞出沥油。

**鸡翅:**将鸡翅洗净,用刀将鸡翅表面划些小口,沥水晾干。将鸡翅放入锅里炸约4~6 min,炸至鸡翅浮出油面、鸡肉呈金黄色后捞出沥油。

**豆腐:**将豆腐切成矩形状(约6 cm × 1 cm × 1 cm),沥水晾干。待炸至豆腐浮出油面、呈金黄色后捞出沥油。

**空白:**在煎炸锅中加入同等体积的煎炸油进行加热,不加入任何食材。

在煎炸锅中加入约8 L新鲜花生油并加热升温至约190℃,对不同食材分别进行煎炸。每天早、中、晚各煎炸1 h,每天煎炸3 h,连续煎炸5 d。每小时取煎炸不同食材的油样约50 mL于磨口塞棕色瓶中,冷却至室温后储藏于-20℃待检测。

### 1.2.2 煎炸油品质的检测

#### 1.2.2.1 3-MCPD酯和GEs的检测

参照GB 5009.191—2016《食品安全国家标准食品中氯丙醇及其脂肪酸酯含量的测定》第三法,分别称取(100 ± 5) mg待测花生油于10 mL罗盖试管中,加入60 μL 3-MCPD酯和GEs内标溶液。在酸性条件下,GEs转化为3-溴代丙二醇单酯,3-溴代丙二醇单酯与3-MCPD酯在酸性甲醇溶液中水解为3-溴代丙二醇和3-MCPD,待净化。用硫酸钠溶液和正己烷净化,后加入乙酸乙酯-乙醚混合溶液进行提取,用饱和的苯基硼酸代替七氟丁酰基咪唑衍生,将衍生后的溶液氮吹至干。加正己烷复溶,过滤膜至进样小瓶,最后用气质联用仪进行检测。

**色谱条件:**含5%苯基亚芳基聚合物或5%苯基-甲基聚硅氧烷的弱极性毛细管气相色谱-质谱柱(柱长30 m,内径0.25 μm,膜厚0.25 μm);载气为氦气(纯度≥99.999%),流速为1 mL/min;进样口温度250℃,进样量1 μL,不分流进样;溶剂延迟时间5 min;升温程序为50℃保持1 min,以2℃/min升至90℃,再以40℃/min升至270℃,并保持5 min。

**质谱条件:**电离源为电子轰击源;电离能量70 eV;离子源温度250℃;传输线温度280℃;扫描方式,选择离子监测模式(SIM)。3-MCPD衍生物:

定量离子147,定性离子146、196、198;3-MCPD-d5衍生物:定量离子150,定性离子149、201、203;3-MBPD衍生物:定量离子240,定性离子147、242;3-MBPD-d5衍生物:定量离子245,定性离子150、247。

#### 1.2.2.2 其他指标的测定

酸值测定参照GB/T 5009.37—2003;极性组分测定参照GB/T 5009.202—2003。

## 2 结果与分析

### 2.1 不同食材煎炸油中3-氯丙醇酯含量的变化

对所取煎炸油样进行3-MCPD酯含量的检测,不同食材煎炸油中3-MCPD酯含量的变化见图1。

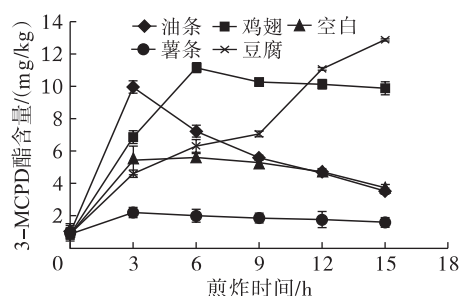


图1 不同食材煎炸过程油脂中3-氯丙醇酯含量的变化

由图1可知,煎炸初始油样中3-MCPD酯含量为0.84 mg/kg,经过1 d(3 h)的间歇煎炸,豆腐、鸡翅、油条、薯条和空白煎炸油中3-MCPD酯含量持续升高且增幅显著,分别升高至4.60、6.86、9.96、2.17、5.41 mg/kg,其中鸡翅煎炸油、油条煎炸油中的增幅最大,薯条煎炸油的增幅最小;随煎炸时间延长至15 h时,薯条、油条和空白煎炸油中3-MCPD酯含量没有再持续升高,反而分别降低至1.58、3.51、3.72 mg/kg,而豆腐煎炸油中3-MCPD酯的含量持续升高至12.88 mg/kg,鸡翅煎炸油中3-MCPD酯含量也达到9.86 mg/kg。豆腐煎炸油中3-MCPD酯含量大幅增加的原因可能与豆腐含水量高且豆腐制作时采用助剂中含有较多的氯离子有关,鸡翅煎炸油中3-MCPD酯含量升高或许是因为鸡肉组织中的部分蛋白<sup>[14]</sup>在高温条件下水解生成3-MCPD酯所致。鸡翅、油条、薯条和空白煎炸油中3-MCPD酯含量呈现先升高后降低趋势,其原因可能是长时间加热使3-MCPD酯被氧化分解所致(虽然在这期间也有3-MCPD酯的生成,但其分解速率可能高于形成速率),这或许也证明了3-MCPD酯在长时间加热时的不稳定性<sup>[15]</sup>。也可能是因为随着煎炸时间的延长,煎炸油系统中的三酰甘油形成更多的中间酰氧鎓离子,导致形成的3-

MCPD 量减少<sup>[16-17]</sup>。

## 2.2 不同食材煎炸油中缩水甘油酯含量的变化

不同食材煎炸过程油脂中缩水甘油酯含量的变化见图2。

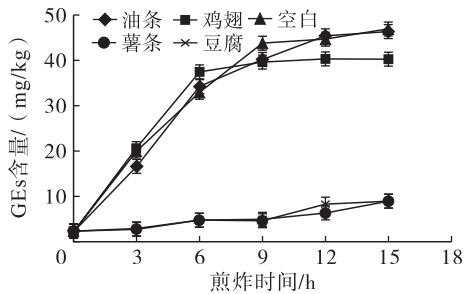


图2 不同食材煎炸过程油脂中缩水甘油酯含量的变化

由图2可知,虽然在煎炸过程中,4种食材和空白油样中缩水甘油酯(GEs)含量均随着煎炸时间的延长而增加,但薯条、豆腐的煎炸油中GEs增幅较小,而鸡翅、油条和空白油样中GEs增幅显著。GEs含量的不断增加很可能与其本身性质比较稳定有关,由于GEs具有一定的环形结构,在高温煎炸过程中没有达到其大量开环的条件,造成GEs含量不断累积<sup>[14]</sup>。初始煎炸油样中GEs含量为2.43 mg/kg,煎炸15 h后,豆腐、鸡翅、空白、油条、薯条煎炸油中GEs含量分别为9.00、40.36、47.15、46.47、9.06 mg/kg。

## 2.3 不同食材煎炸油中极性组分含量的变化

不同食材煎炸过程油脂中极性组分含量的变化见图3。

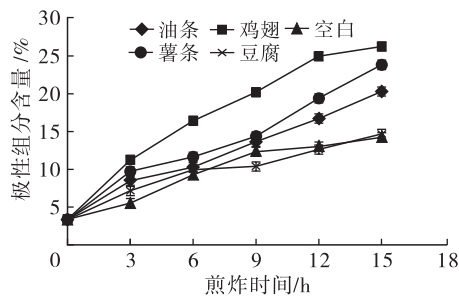


图3 不同食材煎炸过程油脂中极性组分含量的变化

由图3可知,4种食材煎炸油和空白油样中极性组分含量均随煎炸时间的延长而持续升高,但煎炸15 h后均低于GB 7102.1—2003所规定小于等于27%的限量。初始煎炸油中极性组分含量为3.34%,煎炸15 h后鸡翅、薯条、油条、豆腐和空白油样中极性组分含量分别达到26.27%、23.84%、20.29%、14.67%和14.22%,煎炸油中极性组分增幅排序为鸡翅>薯条>油条>豆腐>空白。

## 2.4 不同食材煎炸油的酸值变化

不同食材煎炸过程中油脂酸值的变化见图4。

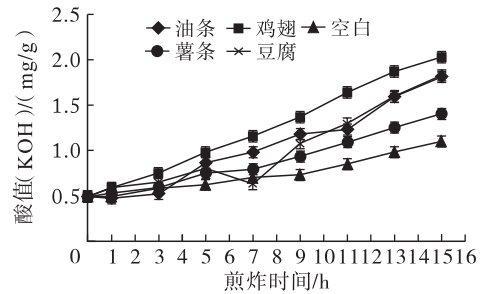


图4 不同食材煎炸过程中油脂酸值的变化

由图4可知,4种食材煎炸油和空白油样的酸值均随煎炸时间延长而逐渐升高,但煎炸至15 h,均没有超出GB 7102.1—2003所规定酸值(KOH)小于等于5 mg/g的限量。其中豆腐煎炸油的酸值在5~9 h期间出现波动可能与不同日期所采购豆腐样品的含水量不完全一致有关。初始花生油酸值(KOH)为0.49 mg/g,煎炸15 h后,鸡翅、豆腐、油条、薯条和空白油样煎炸油的酸值(KOH)分别上升至2.03、1.83、1.81、1.40、1.10 mg/g。煎炸过程酸值增幅大小排序为:鸡翅>豆腐>油条>薯条>空白。

## 3 结论

通过对花生油煎炸油条、薯条、鸡翅、豆腐和空白试验,以及对不同煎炸时间所取油样3-氯丙醇酯、缩水甘油酯、极性组分和酸值的检测分析,结果表明:随着煎炸时间的延长,4种食材煎炸油和空白煎炸油中3-氯丙醇酯、缩水甘油酯、极性组分含量和酸值均呈升高趋势。豆腐、鸡翅、油条、薯条和空白煎炸油中3-氯丙醇酯含量在煎炸开始后的3 h呈大幅升高,由最初的0.84 mg/kg分别增加至4.60、6.86、9.96、2.17、5.41 mg/kg,其中油条煎炸油中的增幅最大。至间歇煎炸15 h,豆腐、鸡翅煎炸油中3-MCPD酯含量分别升高至12.88 mg/kg和9.88 mg/kg,鸡翅、油条、空白、薯条、豆腐煎炸油中GEs含量分别由最初的2.43 mg/kg增加至40.36、46.47、47.15、9.06、9.00 mg/kg。至间歇煎炸15 h,5种煎炸油样的极性组分和酸值均未超出国标限量,但若对照国内外著名油脂品牌对食用油中3-氯丙醇酯和缩水甘油酯限量600 μg/kg和200 μg/kg的内控指标,煎炸油脂中3-氯丙醇酯和缩水甘油酯的风险已显得相当高。为此,应加强对煎炸油品质安全的深入系统研究及对煎炸过程3-氯丙醇酯和缩水甘油酯的风险防范,以确保并提升煎炸食品的安全。

## 参考文献:

[1] 刘洪义, 杨旭, 吴泽全, 等. 食品油炸技术及其关键设

- 备的研究[J]. 农业化研究, 2011(6): 95-98.
- [2] 刘麒麟, 李赛男, 白妍双, 等. 反复煎炸对4种食用植物油品质的影响[J]. 中国食品卫生杂志, 2014(3): 274-277.
- [3] 石龙凯, 刘玉兰, 王莹辉, 等. 油脂煎炸过程中多环芳烃含量的变化[J]. 现代食品科技, 2015(4): 311-315.
- [4] SCHILTER B, SCHOLZ G, SEEFELDER W. Fatty acid esters of chloropropanols and related compounds in food; toxicological aspects[J]. Eur J Lipid Sci Tech, 2011, 113(3): 309-313.
- [5] HABERMEYER M, GUTH S, EISENBRAND G. Identification of gaps in knowledge concerning toxicology of 3-MCPD and glycidol esters[J]. Eur J Lipid Sci Tech, 2011, 113(3): 314-318.
- [6] SEEFELDER W, VARGA N, STUDER A, et al. Esters of 3-chloro-1, 2-propanediol (3-MCPD) in vegetable oils: significance in the formation of 3-MCPD[J]. Food Add Contam, 2008, 25(4): 391-400.
- [7] BAKHIA N, ABRAHAM K, GÜRTLER R, et al. Toxicological assessment of 3-chloropropane-1, 2-diol and glycidol fatty acid esters in food[J]. Mol Nutr Food Res, 2011, 55(4): 509-521.
- [8] HAINES T D, ADLAF K J, PIERCEALLI R M, et al. Direct determination of MCPD fatty acid esters and glycidyl fatty acid esters in vegetable oils by LC-TOFMS[J]. J Am Oil Chem Soc, 2011, 88(1): 1-14.
- [9] HAMLET C G, ASUNCION L, VELÍSEK 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 Tech, 2011, 113(3): 279-303.
- [10] 傅武胜, 吴永宁. 食品中氯丙醇测定方法研究进展[J]. 食品科学, 2007, 28(3): 353-357.
- [11] 欧阳剑, 王维曼, 胡志雄, 等. 油脂精炼工艺条件对3-MCPD形成的影响[J]. 中国油脂, 2014, 39(7): 58-61.
- [12] PUDEL F, BENECKE P, FEHLING P, et al. On the necessity of edible oil refining and possible sources of 3-MCPD and glycidyl esters[J]. Eur J Lipid Sci Tech, 2011, 113(3): 368-373.
- [13] WONG Y H, MUHAMAD H, ABAS F, et al. Effects of temperature and NaCl on the formation of 3-MCPD esters and glycidyl esters in refined, bleached and deodorized palm olein during deep-fat frying of potato chips[J]. Food Chem, 2017, 219: 126-130.
- [14] DAVIDEK J, VELISEK J, KUBELKA V, et al. Glycerol chlorohydrins and their esters as products of the hydrolysis of tripalmitin, tristearin and triolein with hydrochloric acid[J]. Z Lebensm Unters Forsch, 1980, 171(1): 14-17.
- [15] LI C, LI L, JIA H, et al. Formation and reduction of 3-monochloropropane-1, 2-diol esters in peanut oil during physical refining[J]. Food Chem, 2016, 199: 605-611.
- [16] COLLIER P D, CROMIE D D O, DAVIES A P. Mechanism of formation of chloropropanols present in protein hydrolysates[J]. J Am Oil Chem Soc, 1991, 68(10): 785-790.
- [17] HAMLET C G, SADD P A, GRAY D A. Generation of monochloropropanediols (MCPDs) in model dough systems. 2. Unleavened doughs[J]. J Agric Food Chem, 2004, 52(7): 2067-2072.

(上接第106页)

物油经120℃加热处理30 min 即有溶剂峰出现, 加热温度越高, 溶剂残留量越多, 经GC-MS 确证该组分不是六号溶剂, 而是主要成分为戊烷的烷烃类物质。为了保证压榨植物油品质, 生产过程中要严格把控温度。

#### 参考文献:

- [1] 钱小妹. 食用植物油残留溶剂测定方法探讨[J]. 江苏大学学报(医学版), 2003(2): 166-167.
- [2] 中华人民共和国国家卫生和计划生育委员会, 国家食品药品监督管理总局. 食品安全国家标准 食品中溶剂残留量的测定: GB 5009.262—2016[S]. 北京: 中国标准出版社, 2016.
- [3] 张风梅, 郭晓霖. 压榨食用植物油溶剂残留量超标分析[J]. 农产品加工, 2011(12): 73-74.
- [4] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局. 进出口动植物油及油脂溶剂残留量检验方法: SN/T 0801.23—2002[S]. 北京: 中国标准出版社, 2002.
- [5] 郑鹏然, 周树南. 食品卫生全书[M]. 北京: 北京红旗出版社, 1996: 1013.
- [6] 连锦明, 童庆松, 胡光辉. 毛细管气相色谱法测定油中溶剂残留量[J]. 现代科学仪器, 2000(3): 48.
- [7] 于渤, 张素春. 不同产地的六号溶剂对溶剂残留测定结果的影响[J]. 粮食储藏, 1997, 26(2): 49-50.
- [8] 曹占文, 史玮, 衣春雨, 等. 不同厂家六号溶剂油对植物油中溶剂残留量测定结果影响的研究[J]. 粮食储藏, 2000, 29(5): 48-50.