

# 茶油加热过程中苯并芘含量的变化规律研究

吴雪辉, 李叶青

(华南农业大学食品学院, 广东广州 510642)

**摘要:**探讨了茶油在微波辐射与常规加热两种不同的加热方式处理过程中苯并(a)芘含量的变化规律, 结果表明, 微波辐射与常规加热的热效应机制不同, 对茶油中苯并(a)芘含量的影响也不一样。常规加热时, 茶油中苯并(a)芘总量随加热时间的延长而增加, 但是达到一定温度时, 茶油会产生油烟挥发时带走一部分苯并(a)芘, 导致茶油中检测出的苯并(a)芘含量随时间(小于120min)的变化规律呈现先减少, 后增加, 再下降的趋势, 增加和减少的幅度与温度有关; 微波加热时, 茶油中苯并(a)芘的含量随着功率和时间的增大先增加然后下降。

**关键词:**茶油, 苯并(a)芘, 微波辐射, 常规加热

## Study on the change of B(a)P content in camellia oil during the heating process

WU Xue-hui, LI Ye-qing

(Food College, South China Agricultural University, Guangzhou 510642, China)

**Abstract:** The change of B(a)P content in camellia oil during two different heating treatments including microwave irradiation and conventional heating was discussed. The results showed that the heating methods affected the content of B(a)P in camellia oil because of different heating mechanisms. In the process of conventional heating, the amount of B(a)P in camellia oil increased with time, but at a certain temperature, oil smoke produced by camellia oil would take away part of B(a)P. As a result, the content of B(a)P detected in camellia oil presented the trend of dropping first, then rising and dropping with time (<120min). While in microwave heating, the content of B(a)P showed a decline after the first growing trend as the increase of power and time.

**Key words:** Camellia oil; Benzo(a)pyrene; microwave radiation; conventional heating

中图分类号: TS225.1

文献标识码: A

文章编号: 1002-0306(2014)08-0101-04

doi: 10.13386/j.issn1002-0306.2014.08.013

茶油是从山茶科油茶树种子中获得的, 又名油茶籽油、山茶油, 是中国特有的木本植物食用油。茶油中不饱和脂肪酸含量高达90%, 其中, 油酸75%~83%, 亚油酸7.4%~13%, 与世界上公认最好的木本食用植物油——橄榄油极为相似, 有“东方的橄榄油”之称<sup>[1-2]</sup>。因此, 茶油作为健康型高级食用植物油, 国际国内茶油市场发展迅猛, 具有广阔的市场前景。

目前, 国内食用油主要是用于炒、煎、炸和其他烹饪情况, 具有传热及降低食物口感干涩的作用。但油脂在烹饪加热过程中, 会造成营养流失, 生成反式脂肪酸, 产生丙烯酰胺, 以及受热分解, 经环化、聚合而形成苯并(a)芘(Benzo(a)pyrene, 简称B(a)P)等, 危害人体健康<sup>[3-4]</sup>。其中B(a)P是一种由5个苯环构成的多环芳烃, 是最早发现具“致癌、致畸、致突变”作用的有机污染物, 吸入人体后可以诱发肿瘤和导致

细胞染色体的损失<sup>[5-7]</sup>。关于加热对油脂中B(a)P含量的影响, 张小涛等<sup>[8]</sup>研究报道油脂在使用过程中因油温过高、反复加热, 致使油脂在高温下发生热聚合, 也可形成多环芳烃类物质; 金文娟等<sup>[9]</sup>通过模拟家庭烹饪条件, 考察四种不同食用油在未加热、加热、加盐加热三种条件下油样中苯并(a)芘含量的变化。近年来, 茶油因其合理的脂肪酸组成和丰富的营养成分, 受到广大消费者的青睐, 但在日常烹饪中如果使用不当, 不仅不能发挥其保健功能, 反而会产生有害物质。因此, 本文在研究微波辐射与常规加热方式对茶油理化指标影响的基础上<sup>[10-11]</sup>, 继续探讨茶油加热过程中苯并芘含量的变化规律, 为茶油生产工艺参数的制定及家庭烹饪过程中加热方式与条件的选择提供参考数据。

## 1 材料与方法

### 1.1 材料与设备

茶油 广东省富然农科有限公司提供; 苯并(a)芘标准品 中国计量科学研究院, 国家标准物质GBW(E)080476, 浓度为5.25 $\mu\text{g/mL}$ ; 乙腈、四氢呋喃、

收稿日期: 2013-10-08

作者简介: 吴雪辉(1965-), 女, 博士, 教授, 研究方向: 粮油食品加工。

基金项目: 广东省林业科技创新项目(2012KJCX011-03)。

甲苯 JT Baker公司,均为色谱纯;水 符合GB/T 6682规定的一级水要求。

BS-110S电子分析天平 赛多利斯科学仪器; Milli-Q实验室纯水机 美国Millipore公司; LC-20A液相色谱仪(荧光检测器) 日本岛津公司; ZNHW电热套 河南豫华仪器有限公司; G80W23CSL-A6微波炉 广东格兰仕微波炉电器有限公司。

## 1.2 实验方法

### 1.2.1 茶油的加热实验

1.2.1.1 常规加热 采用智能恒温电热套进行,称取B(a)P含量为137.8 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 的茶油若干份,在温度为120、160、200、240 $^{\circ}\text{C}$ ,分别加热0.5、1、1.5、2、3h,取油样测定B(a)P含量。并对产生的油烟进行收集,测定油烟中的B(a)P含量。

方法同上。在180 $^{\circ}\text{C}$ 下加热0、6、12、18、24、30、36h,考察长时间持续加热对茶油B(a)P含量的影响。

1.2.1.2 微波加热 采用微波炉进行,将B(a)P含量为32.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 的茶油,分别置于160、320、480、640、800W微波功率条件下加热3min,和微波功率480W下加热1、2、3、4、5min,取样测定茶油中B(a)P含量。

1.2.2 茶油加热过程产生的油烟中B(a)P的收集及测定  
1.2.2.1 聚氨基甲酸乙酯泡沫(PUF)预处理 将PUF切成尺寸为 $\Phi 3.6\text{cm} \times 5\text{cm}$ 大小,用洗衣粉溶液浸泡2h后,用自来水冲洗肥皂沫,再用蒸馏水冲洗干净,挤去水,置于烘箱40 $^{\circ}\text{C}$ 烘干,然后装入索氏提取器,分别用丙酮于75 $^{\circ}\text{C}$ 、环己烷于90~95 $^{\circ}\text{C}$ 抽提8h后,将PUF干燥后立即用干净的锡箔包裹并放入密封袋内,置于冰箱内保存<sup>[2]</sup>。

1.2.2.2 油烟的收集及采样后PUF中B(a)P的分离提取 称取一定量茶油置于小烧杯中进行加热,在离烧杯口30cm处放置一块经预处理后的PUF泡沫进行油烟的吸附收集,然后将采样后的PUF用环己烷于95 $^{\circ}\text{C}$ 抽提解吸6h,再将抽提液旋转蒸发浓缩,即得待测样,测定其B(a)P含量。

### 1.3 测定方法

B(a)P含量:采用反相高效液相色谱法测定。

色谱条件:色谱柱为多环芳烃分析柱,5 $\mu\text{m}$ ,4.6mm $\times$ 75mm;流速1.0mL/min;流动相:乙腈和水的体积比为88:12;柱温30 $^{\circ}\text{C}$ ;进样量10 $\mu\text{L}$ ;荧光检测器发射波长406nm,激发波长384nm,检出限为0.1 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。

## 2 结果与分析

### 2.1 高效液相色谱法测定B(a)P的标准曲线

将浓度为5.25 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的B(a)P标准品进行稀释,至浓度为52.5、26.25、10.5、5.25、2.625 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ,进行反相高效液相色谱法测定,记录出峰时间及峰面积,根据B(a)P标准品浓度和所测得的峰面积绘制标准曲线。标准品的色谱图如图1所示,标准曲线结果如图2所示。

由图1可知,B(a)P标准品的出峰时间为9.934min,由此,根据该出峰时间可以对样品中B(a)P的测定进行定性。

图2显示,标准曲线方程为 $y=0.1516x+0.0337$ , $R^2$ 为0.9992,线性相关系数好。根据该标准曲线对样品中B(a)P的测定进行定量分析。

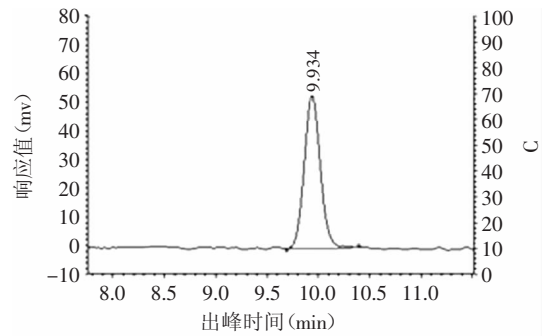


图1 B(a)P标准品(52.5 $\mu\text{g}/\text{kg}$ )液相色谱图

Fig.1 Liquid chromatogram of B(a)P standards (52.5 $\mu\text{g}/\text{kg}$ )

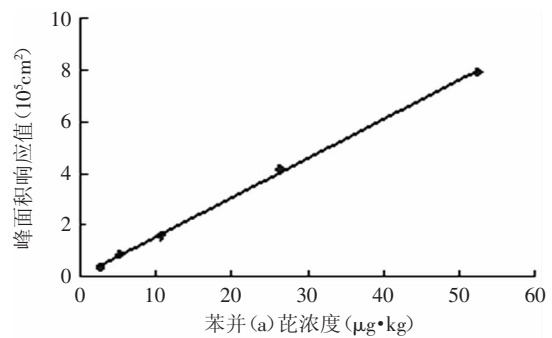


图2 B(a)P标准曲线

Fig.2 The standard curves of B(a)P

### 2.2 常规加热温度及时间对茶油中B(a)P含量的影响

准确称取B(a)P为137.8 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 的茶油样品50mL若干份,置于能控温的电热套中,分别在120、160、200、240 $^{\circ}\text{C}$ 下加热30、60、90、120、180min,取油样测定B(a)P含量,结果如图3所示。

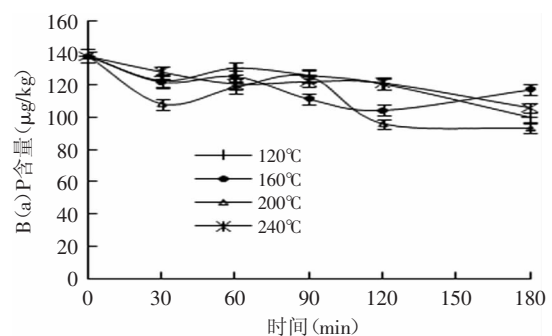


图3 常规加热温度及时间对B(a)P含量的影响

Fig.3 The influence of temperature and time on the content of B(a)P during conventional heating process

由图3可知,茶油在不同温度下加热,苯并芘的变化规律基本相同,都是随着加热时间的延长,苯并芘含量呈先减少,后增加,再减少的趋势(120min后,加热温度200 $^{\circ}\text{C}$ 的B(a)P含量趋于平缓,加热温度160 $^{\circ}\text{C}$ 的B(a)P含量开始缓慢上升),但是温度不同,减少和增加的幅度与达到最大、最小值的时间也不一样。统计分析表明,加热温度和时间以及它们之间的交互作用对茶油中B(a)P含量的影响都达到了显著性水平(见表1)。在120 $^{\circ}\text{C}$ 和160 $^{\circ}\text{C}$ 下加热的前30min,茶油中苯并芘含量均有所下降,30~60min又有所增加,

60min以后苯并芘含量再次缓慢下降,相同时间下160℃加热的茶油B(a)P含量始终低于120℃;200℃加热时,苯并芘含量也是在前30min减少,30~90min之间有所增加,90min以后又开始减少,240℃条件下加热的茶油中苯并芘含量变化最小,前60min以内有所下降,60~120min缓慢回升,120min后再次缓慢下降,但相同时间下,200℃加热的茶油中B(a)P含量普遍比240℃的低。

茶油加热时B(a)P含量的变化呈现两种趋势,一方面随着温度的升高和加热时间的延长,茶油会分解生成甘油和脂肪酸,甘油进一步脱水形成丙烯醛,丙烯醛与脂肪酸中的共轭不饱和键通过D-A反应形成环状物,经进一步脱水环化产生B(a)P,引起B(a)P含量增加<sup>[13]</sup>;另一方面,加热到一定的温度(茶油的烟点205℃,GB 11765-2003),茶油会冒烟,油烟呈气溶胶形态,颗粒物粒径一般小于10μm,黏度较大,B(a)P的附着性使之容易随加热产生的油烟而挥发出来<sup>[14-15]</sup>,带走一部分B(a)P,导致茶油中B(a)P含量减少。因此,加热后一定时间茶油中检测出的B(a)P含量实际上是加热时B(a)P生成和挥发的总和,当加热温度较高时,产生的油烟较多,随着油烟带走的苯并芘多于加热时的生成量,导致检测结果出现苯并(a)芘含量下降。

表1 温度与时间对B(a)P含量的显著性分析  
Table 1 Significant analysis of B(a)P content based on temperature and time

变异来源	自由度	离均差平方和	均方	F	p
总体间	23	7903.03	343.61	10373.10	<0.0001
温度	3	737.90	245.97	7425.43	<0.0001
时间	5	5459.11	1091.82	32960.70	<0.0001
温度×时间	15	1706.02	113.73	3433.49	<0.0001
误差	24	0.79	0.03		
总变异	47	7903.83			

为了进一步了解加热时B(a)P的挥发量与生成量之间的关系,采用PUF泡沫按1.2.2中的方法,收集茶油在240℃下加热过程中产生的油烟,测定B(a)P含量,并与茶油进行对比,结果如图4所示。

从图4中可以看出,茶油与油烟中的B(a)P总量

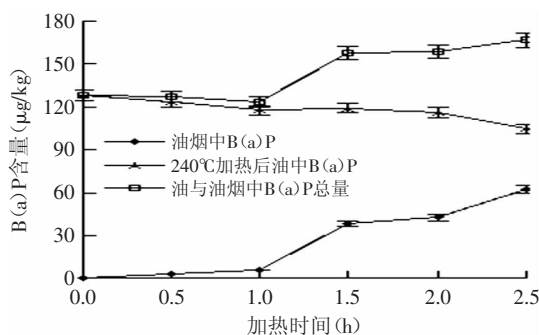


图4 茶油加热后B(a)P生成量与挥发量间的关系

Fig.4 The relationship between formation and volatilization of B(a)P in camellia oil during heating process

在加热1h内几乎维持不变,1~1.5h间迅速增加,1.5h后增加缓慢;油烟中B(a)P一直呈上升趋势,不过在1~1.5h期间增加较快,1.5h后增加速度减慢;而茶油中B(a)P的含量一直呈降低趋势,前2h内下降缓慢,2h后下降速度变快。因为加热1h后B(a)P生成量增大,挥发量也增大,且相对平衡,导致茶油中B(a)P含量变化不大,加热到2h后,B(a)P生成量增加速度小于油烟中挥发量,引起茶油中B(a)P含量下降速度加快。

### 2.3 长时间持续加热对茶油B(a)P含量的影响

在食用油加工利用过程中,尤其是作为煎炸油使用时,油脂经常在较长时间内一直处于高温加热状态,为考察长时间的连续加热对茶油B(a)P含量的影响,称取若干份调节好苯并芘含量的相同质量茶油于小烧杯中,在180℃下分别加热0、6、12、18、24、30、36h,取茶油及油烟样品,测定其B(a)P含量,结果见图5。

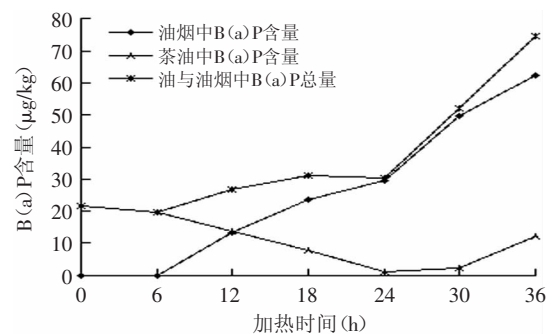


图5 0~36h加热过程中B(a)P含量的变化

Fig.5 The change of B(a)P content in the heating process (0~36h)

由图5可以看出,茶油在180℃下加热的前24h,油与油烟中B(a)P总量缓慢增加,而油烟中的B(a)P含量增加速度明显高于油与油烟中总量的增加速度,导致茶油中检测出的苯并芘含量下降;24h以后,由于油与油烟中B(a)P的总量迅速提高,虽然这时油烟中B(a)P含量仍然在增加,但由于油与油烟中B(a)P总量的增加速度大于油烟中B(a)P的挥发速度,致使茶油加热24h后,B(a)P含量开始上升。因此,家庭烹饪或煎炸过程中要注意控制油温,不要长时间加热和反复使用食用油。

### 2.4 微波功率对茶油中B(a)P含量的影响

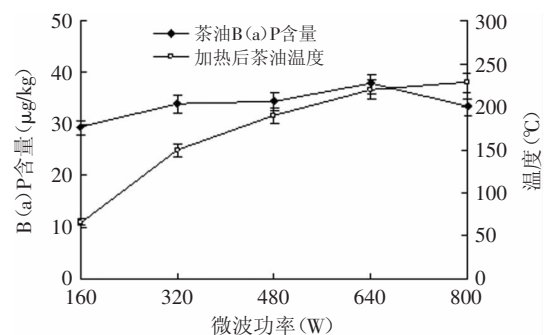


图6 不同微波功率加热后茶油B(a)P含量

Fig.6 The content of B(a)P in camellia oil after heating with different microwave power

为研究不同加热方式对茶油B(a)P含量的影响,称取一定量茶油样品,分别在微波功率160、320、480、640、800W下加热3min,测定茶油的温度和B(a)P含量,结果如图6所示。

图6显示,随着微波功率的增大,茶油温度不断升高,B(a)P含量也缓慢增加,当微波功率为640W时,茶油温度达到200℃以上,茶油中B(a)P含量达到最大,继续增大微波功率,茶油温度持续升高,但B(a)P含量则开始下降。

## 2.5 微波加热时间对茶油中B(a)P含量的影响

称取一定量茶油样品,置于微波炉中,设定微波功率为480W,分别加热1、2、3、4、5min,测定茶油的温度和B(a)P含量,结果如图7所示。

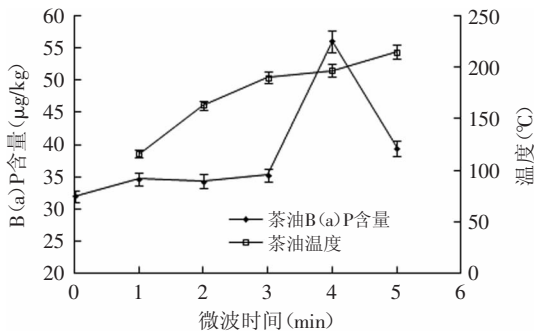


图7 不同微波时间加热后茶油B(a)P含量

Fig.7 The content of B(a)P in camellia oil after microwave heating with different time

由图7可知,在一定微波功率下进行加热,茶油的温度不断升高,茶油中B(a)P含量在前3min之内几乎没有变化,但微波加热至4min时,茶油的温度超过200℃,B(a)P含量急剧增加,达到最大值,继续延长微波作用时间,茶油中B(a)P含量反而下降。但总的来说,由于微波加热是在一个较为密闭的空间中进行的,油烟的挥发受到限制,因此,茶油中苯并(a)芘的减少比相同温度下常规加热的要少。

## 3 结论

3.1 常规加热条件下,茶油中苯并(a)芘总量随加热时间的延长而增加,只不过达到一定温度时,茶油会产生油烟挥发时带走一部分苯并(a)芘,导致茶油中检测出的苯并(a)芘含量随时间的变化规律为先减少,后增加,再下降的趋势(120min后,加热温度200℃的B(a)P含量趋于平缓,加热温度160℃的B(a)P含量开始缓慢上升),增加和减少的幅度与温度有关,

是茶油加热过程中B(a)P生成和挥发的综合结果。

3.2 微波加热时,茶油中苯并(a)芘含量的变化规律与温度有关,随着微波辐射功率的增大和时间的延长有所增加,但当茶油温度超过200℃以后,苯并(a)芘含量开始下降。

## 参考文献

- [1] 李丽,吴雪辉,寇巧花. 茶油的研究现状及应用前景[J]. 中国油脂,2010,35(3):10-14.
- [2] 陈永忠,罗健,王瑞,等. 中国油茶产业发展的现状与前景[J]. 粮食科技与经济,2013,138(1):10-12.
- [3] M Ciecierska, M W Obiedziński. Polycyclic aromatic hydrocarbons in vegetable oils from unconventional sources[J]. Food Control,2013,30(2):556-562.
- [4] Meador J P, Buzitis J, Bovo C F, et al. Using fluorescent aromatic compounds in bile from juvenile salmonids to predict exposure to polycyclic aromatic hydrocarbons[J]. Environmental Toxicology and Chemistry,2008,27(4):845-853.
- [5] C S Rocio, V C Socrates, G H Octavio, et al. Benzo-[a]-pyrene induces FAK activation and cell migration in MDA-MB-231 breast cancer cells[J]. Cell Biology and Toxicology,2013,29(4):303-319.
- [6] Zhang Y, Zhang X, Wu B, et al. Degradation of benzo(a) pyrene in Yangtze River source water with functional strains[J]. Ecotoxicology,2009,18:742-747.
- [7] 刘艳华,于涛,肖莎,等. ERCC2/XPD单核苷酸多态与苯并芘体外诱导DNA加合物损伤关联性研究[J]. 卫生研究,2013,42(1):49-54.
- [8] 张小涛,刘玉兰,王月华. 食用油脂中多环芳烃的研究进展[J]. 中国油脂,2012,37(10):45-49.
- [9] 金文娟,程鹏,胡志雄,等. 食用油烹饪过程中苯并[a]芘含量的变化[J]. 武汉工业学院学报,2012,31(4):9-13.
- [10] 黄安诚,周淑婷,吴雪辉,等. 不同加热方式对茶油品质指标的影响[J]. 食品科技,2009,34(6):132-134.
- [11] 吴雪辉,黄安诚,周淑婷,等. 微波加热对茶油品质的影响[J]. 中国粮油学报,2009,24(7):74-76.
- [12] 谢重阁. 环境中的苯并[a]芘及其分析技术[M]. 北京:中国环境科学出版社,1991.
- [13] 褚洋洋. 大豆油流通中质变规律及潜在危害风险评估的研究[D]. 大庆:黑龙江八一农垦大学,2008.
- [14] 张宝勇,周才琼. 烹调油烟的组成与危害及防治措施[J]. 中国油脂,2006,31(7):44-47.
- [15] 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.
- [16] 张攀峰,陈玲,李晓玺,等. 不同直链/支链比的玉米淀粉分子质量及其构象[J]. 食品科学,2010,31(19):43-45.
- [17] 洪雁,顾正彪,李兆丰. 蜡质玉米淀粉的性质及其在食品加工中的应用[J]. 中国粮油学报,2005,20(3):30-34.
- [18] 成昕,张锦胜,钱菲,等. 核磁共振技术研究普通玉米淀粉与玉米抗性淀粉对肉糜持水性的影响[J]. 食品科学,2011,32(7):16-21.

(上接第100页)

2004,12(5):37-39.

[14] 高卫帅,张燕萍,徐海娟. 几种玉米淀粉的性质比较[J]. 食品与发酵工业,2007,33(9):65-69.

[15] 刘佳,陈玲,李琳,等. 小麦A、B淀粉凝胶质特性与分子结构的关系[J]. 高校化学工程学报,2011,25(6):1033-1038.

[16] 莫紫梅. 糯米淀粉分子结构及其物化性质的研究[D]. 武汉:华中农业大学,2010.