

我国精炼葵花籽油产品品质分析

赵慧敏^{1,2}, 翟孟婷^{1,2}, 初柏君^{1,2}, 惠菊^{1,2}, 王翔宇^{1,2}, 李晓龙^{1,2}

(1. 中粮营养健康研究院有限公司 营养健康与食品安全北京市重点实验室, 老年营养食品研究北京市工程实验室, 北京 102209; 2. 江苏省现代粮食流通与安全协同创新中心, 南京 210023)

摘要:为了研究我国市售精炼葵花籽油产品品质差异, 采集市售 9 个主流品牌的 16 种精炼一级葵花籽油, 按标准方法分析其理化品质(酸值、过氧化值、色泽)、营养品质(维生素 E、植物甾醇、角鲨烯、谷维素、多酚含量)和安全品质(多环芳烃、苯并(a)芘、塑化剂、2-氯丙醇酯、3-氯丙醇酯和缩水甘油酯含量)。结果表明:不同精炼葵花籽油产品的理化指标存在明显差异;精炼葵花籽油的主要营养素为维生素 E(以 α -维生素 E 计)和植物甾醇, 含量均值分别达到 63.81 mg/100 g 和 3 867.0 mg/kg;精炼葵花籽油中苯并(a)芘和多环芳烃的含量均低于我国标准限量, 62.5% 的样品中苯并(a)芘的含量低于欧盟限量(2 μ g/kg), 87.5% 的样品中多环芳烃的含量低于欧盟限量(10 μ g/kg);精炼葵花籽油中的塑化剂检出量较低, 而 3-氯丙醇酯和缩水甘油酯存在一定超标风险。研究结果说明不同精炼葵花籽油产品的精炼程度和品质控制水平存在明显差异。

关键词:精炼葵花籽油;酸值;过氧化值;维生素 E;植物甾醇;苯并(a)芘;3-氯丙醇酯;缩水甘油酯
中图分类号:TS225.1;TS201.6 文献标识码:A 文章编号:1003-7969(2022)08-0116-05

Quality analysis of refined sunflower seed oil products in China

ZHAO Huimin^{1,2}, ZHAI Mengting^{1,2}, CHU Baijun^{1,2}, HUI Ju^{1,2},
WANG Xiangyu^{1,2}, LI Xiaolong^{1,2}

(1. Beijing Engineering Laboratory of Geriatric Nutrition & Foods, Beijing Key Laboratory of Nutrition & Health and Food Safety, COFCO Nutrition and Health Research Institute Co., Ltd., Beijing 102209, China; 2. Jiangsu Province Center of Cooperative Innovation for Modern Grain Circulation and Security, Nanjing 210023, China)

Abstract: In order to study the quality difference of refined sunflower seed oil products in China, 16 kinds of first-grade refined sunflower seed oil from 9 major brands in the market were collected, and their physicochemical quality (acid value, peroxide value, color), nutritional quality (vitamin E, phytosterol, squalene, oryzanol and polyphenols content) and safety quality (polycyclic aromatic hydrocarbons, benzo(a)pyrene, plasticizer, 2-chloropropanol ester, 3-chloropropanol ester and glycidyl ester content) were analyzed according to the standard methods. The results showed that there were significant differences in the physicochemical indexes of different refined sunflower seed oil products; the main nutrients of refined sunflower seed oil were vitamin E (calculated as α -vitamin E) and phytosterol, with the average values reaching 63.81 mg/100 g and 3 867.0 mg/kg, respectively; the contents of benzo(a)pyrene and polycyclic aromatic hydrocarbons in refined sunflower seed oil were lower than the Chinese national standard limit, the content of benzo(a)pyrene in 62.5% of the samples was lower than the EU limit of 2 μ g/kg, and the content of polycyclic aromatic hydrocarbons in 87.5% of the

收稿日期:2021-07-23;修回日期:2022-03-23

作者简介:赵慧敏(1990),女,高级工程师,硕士,主要从事食用油脂产品开发工作(E-mail) zhaohuimin@cofco.com。

通信作者:李晓龙,高级工程师(E-mail) li-xiaolong@cofco.com。

samples was lower than the EU limit of 10 μ g/kg; the detection amount of plasticizer in refined sunflower seed oil was low, and 3-chloropropanol ester and glycidyl ester had a certain risk of exceeding the national standard. In conclusion,

there are obvious differences in the refining degree and quality control level of different refined sunflower seed oil products.

Key words: refined sunflower seed oil; acid value; peroxide value; vitamin E; phytosterol; benzo(a)pyrene; 3-chloropropanol ester; glycidyl ester

作为仅次于棕榈油、大豆油和菜籽油的全球第四大油种,葵花籽油在全球的销量不断增加^[1]。我国葵花籽油的消费量增速远高于全球,市场潜力巨大。根据英敏特全球新产品数据库(<https://clients.mintel.com>)统计,近5年来,我国每年上市的葵花籽油新品数超过10个。乌克兰和俄罗斯等国是葵花籽的主产国^[2],也是我国葵花籽油原料的主要来源。受葵花籽主产国政策的影响,我国主要进口葵花籽原油,再在国内进行精炼加工成一级葵花籽油。

目前,对于精炼葵花籽油品质的研究较多,且主要集中在影响因素上。如:罗寅等^[3]分析了主产国葵花籽及其油脂质量,重点研究了葵花籽油的酸值和过氧化值等基础理化指标,发现俄罗斯、哈萨克斯坦等国葵花籽及其油脂质量均优于我国主要品种。柴杰等^[4]研究了精炼工艺对葵花籽油品质的影响,发现精炼使葵花籽油色泽变浅,酸值、过氧化值显著降低,精炼前后葵花籽油中脂肪酸和甘油三酯组成变化不大,精炼后生育酚、角鲨烯、植物甾醇含量显著降低,反式脂肪酸含量增加。刘玉兰等^[5]分析了葵花籽油中多环芳烃及色泽的吸附和脱除规律,明确了吸附剂对于葵花籽油中多环芳烃和色泽的影响。但是市售精炼葵花籽油的产品品质如何,不同品牌的葵花籽油产品之间是否存在品质差异,目前还没有系统的研究报道。

本研究通过分析市售葵花籽油产品的理化指标、营养素及危害物含量,衡量不同品牌葵花籽油产品之间的差异,推测品质差异背后的原因。

1 材料与方法

1.1 实验材料

市售精炼葵花籽油产品16种,取自9个品牌,其中:品牌一有4个样品,编号为1#~4#;品牌二有4个样品,编号为5#~8#;品牌三有2个样品,编号为9#~10#;品牌四到品牌九各有1个样品,编号分别为11#~16#。产品加工工艺均为压榨,质量等级均为一级,生产日期均为检测前3个月内的产品。

正己烷、乙醚、乙醇、石油醚、甲醇、没食子酸、福林酚试剂、中性氧化铝、碳酸钠、氢氧化钾、角鲨烷等。

Lovibond MODEL-F 比色计(133.4 mm 比色

槽),Agilent-7890B 气相色谱仪,Agilent-1260 液相色谱仪,岛津 UV-1900i 紫外分光光度计,分析天平。

1.2 实验方法

1.2.1 基本理化指标的测定

酸值,按 GB 5009.229—2016 测定;过氧化值,按 GB 5009.227—2016 测定;色泽,按 GB/T 22460—2008 测定。

1.2.2 营养素指标的测定

维生素 E,按 GB 5009.82—2016 中第二法正相高效液相色谱法测定;植物甾醇,按 GB/T 25223—2010 测定;角鲨烯,按 LS/T 6120—2017 测定;谷维素,按 LS/T 6121.1—2017 测定;多酚,按 LS/T 6119—2017 测定。

1.2.3 危害物指标的测定

多环芳烃,按 GB 5009.265—2016 中第一法高效液相色谱法测定;塑化剂,按 GB 5009.271—2016 中第二法气相色谱-质谱法测定;氯丙醇酯和缩水甘油酯,按 SN/T 5220—2019 测定。

2 结果与分析

2.1 基本理化指标

2.1.1 酸值与过氧化值

酸值和过氧化值作为衡量葵花籽油品质的重要理化指标,能在一定程度上反映样品的加工工艺和新鲜程度。16种市售精炼葵花籽油产品的酸值与过氧化值测定结果如图1所示。

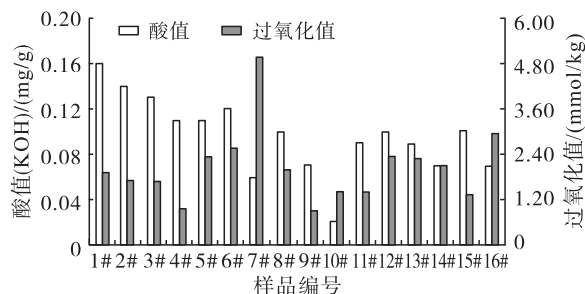


图1 市售精炼葵花籽油产品的酸值与过氧化值

由图1可见:16种精炼葵花籽油的酸值(KOH)为0.02~0.16 mg/g,平均为0.10 mg/g;过氧化值在0.89~4.98 mmol/kg之间,平均为2.04 mmol/kg。所有样品的酸值均远低于GB/T 10464—2017《葵花籽

油》中规定的压榨一级葵花籽油的酸值(KOH)限量 1.5 mg/g, 过氧化值均远低于 GB/T 10464—2017《葵花籽油》中规定的压榨一级葵花籽油的过氧化值限量 7.5 mmol/kg。16 种精炼葵花籽油产品的酸值和过氧化值均符合国标规定, 但不同品牌之间仍存在明显差异, 说明不同品牌的产品在品质控制方面的要求不同, 也反映了不同产品的加工工艺条件可能不同。

酸值是衡量游离脂肪酸含量的指标, 而游离脂肪酸是在油脂精炼过程中脱除的成分。精炼程度越高, 游离脂肪酸脱除得越彻底, 产品的酸值就越低。本机构实验室对压榨一级葵花籽油产品进行的 18 个月货架期品质监测表明, 葵花籽油的酸值在货架期内保持稳定, 因此包装完好的情况下, 产品酸值的高低仅取决于产品精炼程度。1#~6#葵花籽油的酸值均高于平均值, 这反映了 1#~6#产品的精炼程度相对较低, 而 7#、9#、10#、11#、13#、14#、16#产品的酸值低于平均水平, 说明其精炼程度相对较高。

GB/T 10464—2003《葵花籽油》中对压榨一级葵花籽油的酸值(KOH)和过氧化值的限量分别为 0.20 mg/g 和 5 mmol/kg, 目前该产品标准已经废止。新版产品标准 GB/T 10464—2017《葵花籽油》中对压榨一级葵花籽油的酸值(KOH)和过氧化值限量分别放宽到 1.5 mg/g 和 7.5 mmol/kg。鉴于国家标准对食用植物油酸值和过氧化值要求的放宽和油脂适度加工理念的普及, 建议食用植物油生产企业在标准法规限量内适当放宽对酸值和过氧化值的要求。

2.1.2 色泽

色泽是食用油重要的外观指标, 在一定程度上影响着消费者的购买决策。红值和黄值是表征食用油色泽最重要的指标。16 种市售精炼葵花籽油产品的色泽测定结果如图 2 所示。

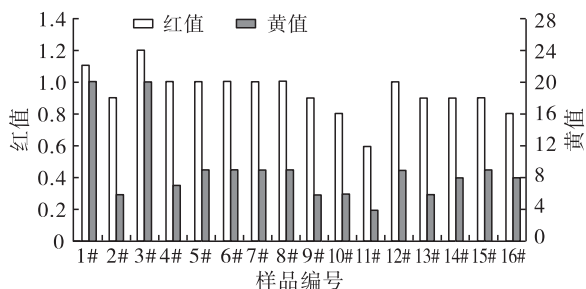


图 2 市售精炼葵花籽油产品的色泽

由图 2 可见: 16 种精炼葵花籽油的红值介于 0.6~1.2 之间, 平均为 0.94; 黄值介于 4~20 之间, 平均为 9.06。1#~4#样品的红值平均为 1.05, 高于

所有样品的平均值。9#、10#、11#、16#样品的红值均低于平均值, 11#样品的红值最低, 仅为 0.6, 而 13#~15#样品的红值与平均值接近。1#和 3#样品的黄值远高于其他样品。对比不同产品的色泽指标可以发现, 品牌一(1#~4#样品)产品的色泽高于平均值。这一结果同样可以反映品牌一的精炼程度较低, 所以色泽较深。9#、10#、11#、16#样品的色泽较浅, 也印证了其精炼程度相对较高。

2.2 营养素指标

2.2.1 维生素 E

根据实验室检测数据的积累, 在常见市售植物油中, 玉米油、花生油、大豆油的维生素 E 含量(以 α -维生素 E 计, 下同)约为 24.4、28.4、7.0 mg/100 g, 而葵花籽油中的维生素 E 含量为 35~75 mg/100 g。16 种市售精炼葵花籽油产品的维生素 E 含量测定结果如图 3 所示。

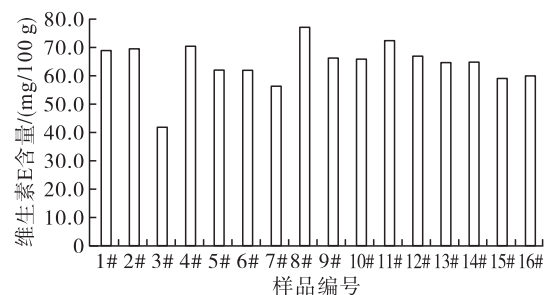


图 3 市售精炼葵花籽油产品的维生素 E 含量

由图 3 可见, 16 种葵花籽油的维生素 E 含量为 41.68~76.65 mg/100 g, 平均为 63.81 mg/100 g。3#样品的维生素 E 含量仅为 41.68 mg/100 g, 其他样品的维生素 E 含量基本集中在 60 mg/100 g 左右。食用植物油中的维生素 E 含量主要受原料、工艺和储藏条件的影响。维生素 E 也是葵花籽油产品宣称的主要营养成分。按照 GB 28050—2011《食品安全国家标准 预包装食品营养标签通则》的要求, 产品标识维生素 E 含量时, 维生素 E 的允许误差为检测值大于或等于 80% 标示值。在货架期内维生素 E 会衰减, 做好维生素 E 在货架期内衰减速度的评估, 对于产品包装上设定科学合理的维生素 E 宣称值至关重要。

2.2.2 植物甾醇

16 种市售精炼葵花籽油产品的植物甾醇含量测定结果如图 4 所示。

由图 4 可见, 16 种精炼葵花籽油的植物甾醇含量介于 3 452.9~4 339.2 mg/kg, 平均为 3 867.0 mg/kg。玉米油是市面上富含植物甾醇的主要油种, 其植物甾醇含量在 6 000~11 000 mg/kg, 平均

含量在 8 000 mg/kg 左右。市售葵花籽油的植物甾醇含量在品牌之间的差异不大,是玉米油中植物甾醇含量的一半左右。在葵花籽油中宣称植物甾醇含量可能是一个新的卖点。

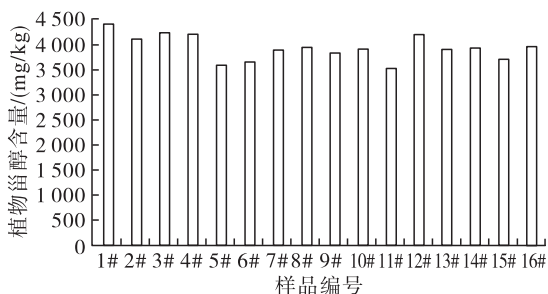


图4 市售精炼葵花籽油产品的植物甾醇含量

2.2.3 其他营养素

16种市售精炼葵花籽油产品的角鲨烯、谷维素和多酚含量测定结果分别如图5~图7所示。

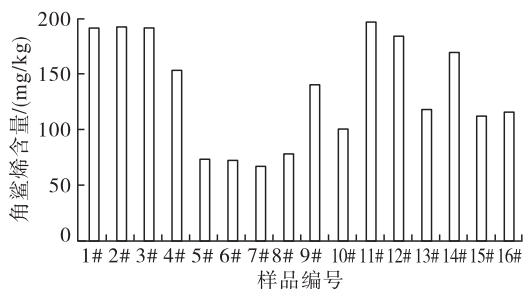


图5 市售精炼葵花籽油产品的角鲨烯含量

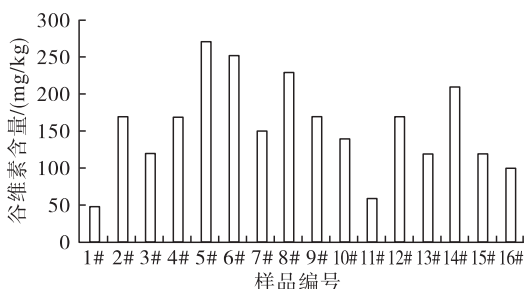


图6 市售精炼葵花籽油产品的谷维素含量

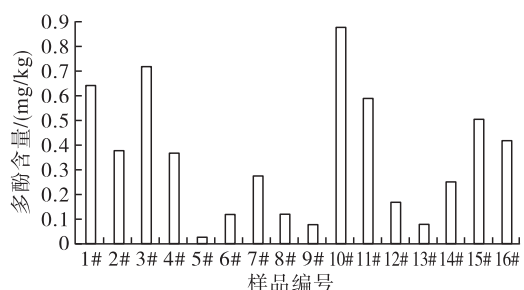


图7 市售精炼葵花籽油产品的多酚含量

由图5~图7可见:16种精炼葵花籽油中的角鲨烯含量为 68.4 ~ 197.0 mg/kg,平均为 135.91 mg/kg;谷维素含量为 50.0 ~ 270.0 mg/kg,平均为 156.25 mg/kg;多酚含量为 0 ~ 0.9 mg/kg,平均为 0.35 mg/kg。

根据实验室检测数据的积累,常见的市售植物油中,大豆油、玉米油、花生油的角鲨烯平均含量分别约为 57.5、115.0、170.0 mg/kg,橄榄油角鲨烯含量较高,可以达到 2 200 mg/kg。相比之下,葵花籽油中角鲨烯含量处于中等水平。菜籽油的谷维素含量在 550 mg/kg 左右,稻米油的谷维素含量可以达到 3 000 mg/kg。相比之下,葵花籽油的谷维素含量并不具备竞争优势。花生油中多酚含量约为 44 mg/kg,菜籽油的多酚含量约为 50 mg/kg,橄榄油的多酚含量可以高达 400 mg/kg。相比之下,葵花籽油中的多酚含量微乎其微,多酚作为营养素在葵花籽油中的含量可以忽略不计。

由上述分析可知,葵花籽油中主要的营养素是维生素 E 和植物甾醇,而角鲨烯、谷维素和多酚相较其他油种没有竞争优势。

2.3 危害物指标

2.3.1 多环芳烃

多环芳烃是油脂中的一类危害物,主要包括苯并(a)蒽、苯并(a)芘、苯并(b)荧蒹、苯并(k)荧蒹和蒽。GB 2762—2017《食品安全国家标准 食品中污染物限量》对油脂中苯并(a)芘的限量要求是 10 $\mu\text{g}/\text{kg}$,对多环芳烃总量没有限制。欧盟 No 1881 - 2006《食品中特定污染物的最大残留限量》对食用油中多环芳烃的限量要求是 10 $\mu\text{g}/\text{kg}$,对苯并(a)芘的限量要求是 2 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。16种市售精炼葵花籽油产品的多环芳烃含量测定结果如图8所示。

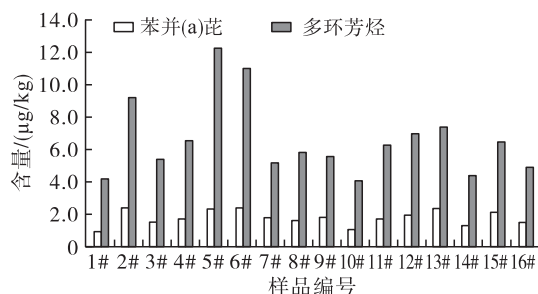


图8 市售精炼葵花籽油产品的多环芳烃含量

由图8可见:16种精炼葵花籽油的苯并(a)芘含量为 0.98 ~ 2.40 $\mu\text{g}/\text{kg}$,全部低于我国限量要求,其中超过欧盟限量 2 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 的样品比例为 37.5% (6/16),远低于文献报道的 72.7%^[6];多环芳烃含量低于欧盟限量 10 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 的葵花籽油样品为 14 个(比例为 87.5%),仅 5#和 6#样品中多环芳烃含量超过欧盟限量。由此可见,市售精炼葵花籽油对苯并(a)芘和多环芳烃含量的控制水平较好。

2.3.2 塑化剂

常见的塑化剂有 18 种,国家有规定限量的塑化

剂为3种,分别为邻苯二甲酸二(2-乙基)己酯(DEHP,限量1.5 mg/kg)、邻苯二甲酸二正丁酯(DBP,限量0.3 mg/kg)和邻苯二甲酸二异壬酯(DINP,限量9.0 mg/kg)。16种市售精炼葵花籽油产品的塑化剂含量测定结果如图9所示。

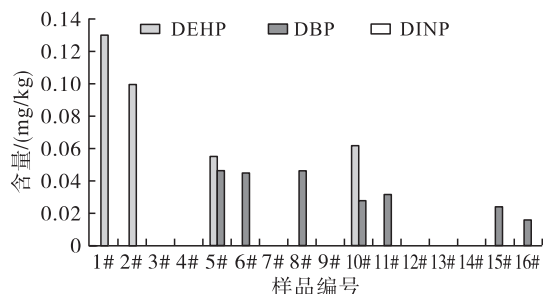


图9 市售精炼葵花籽油产品的塑化剂含量

由图9可见,16种精炼葵花籽油均没有检出DINP,DEHP和DBP检出量也低于我国标准规定的限量,其中3#、4#、7#、9#、12#、13#、14#样品没有检出塑化剂。

2.3.3 氯丙醇酯和缩水甘油酯

在油脂加工中增加精炼程度,能够将油脂中的色素和脂肪酸等杂质去除得彻底,但同时也会带来营养素的损失和危害物的生成^[7]。3-氯丙醇酯和缩水甘油酯主要是油脂精炼过程中高温脱臭工段产生的危害物^[8]。我国对食用植物油中3-氯丙醇酯(3-MCPDs)和缩水甘油酯(GEs)的含量并无限定。欧盟No 1881-2006对食用植物油中3-MCPDs的限量为1 250 $\mu\text{g}/\text{kg}$,对GEs的限量为1 000 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。16种市售精炼葵花籽油产品的2-氯丙醇酯(2-MCPDs)、3-MCPDs和GEs含量测定结果如图10所示。

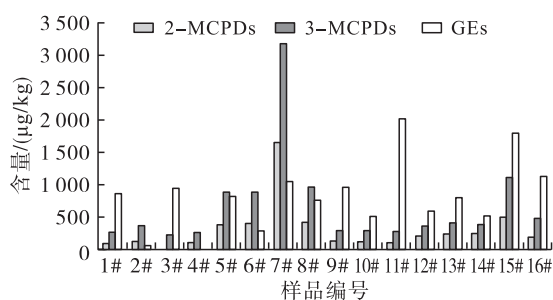


图10 市售精炼葵花籽油产品的氯丙醇酯和缩水甘油酯含量

由图10可见:16种精炼葵花籽油的3-MCPDs含量低于欧盟限量标准的样品为15个,只有7#样品的3-MCPDs含量超过欧盟限量,达到3 180 $\mu\text{g}/\text{kg}$;7#、11#、15#、16#样品的GEs含量分别达到

1 060、2 020、1 800、1 130 $\mu\text{g}/\text{kg}$,超过了欧盟限量。

由上述分析可知,对于国家有标准限量的苯并(a)芘、塑化剂,16种市售葵花籽油全部合格。对于国家暂时没有标准限量的多环芳烃总量、2-氯丙醇酯、3-氯丙醇酯和缩水甘油酯,也需要保持高度的关注。

3 结论

通过对市售精炼葵花籽油产品品质的研究可以发现,不同品牌的精炼葵花籽油产品品质存在一定差异,但均符合国家标准。在基本理化指标上,色泽、酸值和过氧化值的差异可以表明各个品牌的葵花籽油在精炼程度上有所不同。在营养素指标上,精炼葵花籽油中的主要营养素是维生素E和植物甾醇,且不同品牌间差异不大。在危害物指标上,各个品牌的葵花籽油中苯并(a)芘含量均低于我国标准的限量要求,62.5%的样品中苯并(a)芘的含量低于欧盟限量(2 $\mu\text{g}/\text{kg}$),87.5%的样品中多环芳烃含量低于欧盟限量(10 $\mu\text{g}/\text{kg}$);精炼葵花籽油中的塑化剂含量较低;3-氯丙醇酯和缩水甘油酯存在一定暴露风险。

基于国家标准对食用油的基础指标放宽且过度精炼容易产生氯丙醇酯和缩水甘油酯等危害物的现状,建议企业在生产精炼葵花籽油时,适度放宽精炼条件。

参考文献:

- [1] 王瑞元. 我国葵花籽油产业现状及发展前景[J]. 中国油脂, 2020, 45(3): 1-3.
- [2] 张莹, 张雯丽. 世界葵花籽生产、贸易结构变迁及趋势分析[J]. 世界农业, 2018(9): 119-126.
- [3] 罗寅, 杜宣利, 杨帆, 等. 葵花主产国葵花籽及其油脂质量探讨[J]. 粮食加工, 2017, 42(1): 50-51.
- [4] 柴杰, 金青哲, 薛亚琳, 等. 制油工艺对葵花籽油品质的影响[J]. 中国油脂, 2016, 41(4): 56-61.
- [5] 刘玉兰, 张东东, 温运启, 等. 葵花籽油多环芳烃及色泽的吸附脱除研究[J]. 中国粮油学报, 2017, 32(6): 100-106.
- [6] 侯靖, 卢跃鹏, 江小明, 等. 食用植物油中多环芳烃含量水平调查分析[J]. 中国油脂, 2017, 42(12): 76-80.
- [7] 刘玉兰, 陈莉, 胡爱鹏, 等. 脱臭工艺对葵花籽油综合品质的影响研究[J]. 中国油脂, 2018, 43(10): 1-7.
- [8] 王风艳, 程倩, 陈焱, 等. 食用油加工过程中3-氯丙醇酯和缩水甘油酯生成及脱除研究[J]. 中国油脂, 2020, 45(5): 48-52.