

国内外米糠油品质的研究

刘 壮¹, 李 钟¹, 刘 莹¹, 罗日明², 王卫飞³, 王永华^{1,4}

(1. 华南理工大学 食品科学与工程学院, 广州 510640; 2. 广东粤膳特医营养科技有限公司, 广东 佛山 528226; 3. 广东省农业科学院 蚕业与农产品研究所, 广州 510640; 4. 广东优酶生物制造研究院有限公司, 广东 佛山 528226)

摘要:旨在改善国内市售米糠油品质, 选取11种国内外来源的米糠油, 对其基本理化性质、脂肪酸及甘油酯组成、生物活性成分及有害物质含量进行测定。结果表明: 不同来源的米糠油酸值、过氧化值、色泽等基本理化指标均符合国标限定要求; 不同来源米糠油脂肪酸组成差别不大, 甘油酯组成差异明显; 不同来源米糠油中生物活性成分含量差异较大, 谷维素含量在3 200~26 000 mg/kg范围内, 植物甾醇含量在224~5 197 mg/kg范围内, 生育酚含量在35~400 mg/kg范围内, 角鲨烯含量在1~12 mg/kg范围内; 不同来源米糠油塑化剂及苯并(a)芘含量均符合国标限定要求, 然而国产的米糠油中3-氯丙醇酯及缩水甘油酯含量远超欧盟标准。国内米糠油加工企业应改进生产工艺, 减少精炼过程中氯丙醇酯及缩水甘油酯的生成。

关键词:米糠油; 理化性质; 谷维素; 缩水甘油酯; 氯丙醇酯

中图分类号: TS225.1; TS227 文献标识码: A 文章编号: 1003-7969(2023)10-0127-07

Quality of rice bran oil at home and abroad

LIU Zhuang¹, LI Zhong¹, LIU Xuan¹, LUO Riming²,
WANG Weifei³, WANG Yonghua^{1,4}

(1. College of Food Sciences and Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China; 2. Guangdong YUE-SHAN Special Nutrition Technology Co., Ltd., Foshan 528226, Guangdong, China; 3. Institute of Sericulture and Agricultural Products Processing, Guangdong Academy of Agricultural Sciences, Guangzhou 510640, China; 4. Guangdong Youmei Institute of Intelligent Bio-manufacturing, Foshan 528226, Guangdong, China)

Abstract: In order to improve the quality of rice bran oil on the domestic market, 11 kinds of rice bran oil from home and abroad were selected, and their basic physicochemical properties, composition of fatty acids and glyceride, contents of bioactive components and harmful substances were analyzed. The results showed that the basic physicochemical indexes of rice bran oil from different sources, such as acid value, peroxide value and color met the requirements of national standards. The fatty acid composition of rice bran oil from different sources had little difference, but the composition of glyceride had obvious difference. In addition, the content of bioactive components in rice bran oil from different sources varied greatly. The contents of oryzanol, phytosterol, tocopherol and squalene in 11 kinds of rice bran oil ranged from 3 200 mg/kg to 26 000 mg/kg, 224 mg/kg to 5 197 mg/kg, 35 mg/kg to 400 mg/kg and 1 mg/kg

to 12 mg/kg, respectively. The contents of plasticizer and benzo(a)pyrene in 11 kinds of rice bran oil all met the requirements of national standards, however the contents of 3-chloropropanol esters and glycidyl esters in rice bran oil from domestic market far exceeded the EU standard. Domestic rice bran oil processing enterprises should improve the production process

收稿日期: 2022-03-16; 修回日期: 2023-06-25

基金项目: 国家重点研发项目(2019YFD1002403); 国家自然科学基金(31930084); 国家杰出青年科学基金(31725022); 佛山市南海区人才创新创业团队(201811070001)

作者简介: 刘 壮(1997), 男, 硕士研究生, 研究方向为油脂化学(E-mail) 1123691530@qq.com。

通信作者: 王永华, 教授(E-mail) yonghw@scut.edu.cn。

to reduce the production of chloropropanol esters and glycidyl esters in the refining process.

Key words: rice bran oil; physicochemical property; oryzanol; glycidyl esters; chloropropanol esters

米糠为稻米加工过程中的主要副产物,仅我国米糠年产量高达 1 242 万 t,然而,目前我国未能全面对米糠进行利用与开发,大部分米糠被用作动物饲料^[1-4]。米糠中含有丰富的脂质、蛋白质和粗纤维,是制取米糠油的主要原料。米糠油中不仅含有大量不饱和脂肪酸,还有多种丰富的生物活性成分,如生育酚、角鲨烯、谷维素等,其中高含量的谷维素已经成为米糠油的特征之一^[5-7]。这些成分使米糠油具有良好的生理功能,例如米糠油可作为抗炎剂,并可用于治疗心血管疾病、动脉粥样硬化和高脂血症等疾病。基于米糠油中丰富的生物活性成分以及生理功能,米糠油已被世界卫生组织推荐为三种高营养价值食用植物油之一^[8-9]。

然而,在米糠油制取过程中,由于米糠易氧化酸败,导致米糠油得率低、品质差^[10]。此外,米糠油精炼过程会导致生物活性成分的损失和有害物质的产生。曹健等^[11]研究表明,米糠油精炼过程中维生素 E 损失 37.92%,谷维素损失 23.05%,甾醇损失 22.69%,同时发现浸出工艺将导致米糠油中 3-氯丙醇酯和苯并(a)芘产生。张家枫等^[12]对市售米糠油中缩水甘油酯和 3-氯丙醇酯含量进行检测,结果发现,米糠油中 3-氯丙醇酯含量在 4.07~9.88 mg/kg 范围内,缩水甘油酯含量在 9.01~17.84 mg/kg 范围内。市售米糠油品质参差不齐,然而相关研究缺乏对米糠油品质的系统性分析,基于此,本研究从国内外获取了 11 种米糠油,对其基本理化性质、脂肪酸及甘油酯组成、生物活性成分及有害物质含量进行系统分析,比较国内外市售米糠油品质差异,以期提高国内市售米糠油的品质。

1 材料与方法

1.1 实验材料

7 种国产米糠油,其中 5 种购自某网购平台,2 种购自江苏某企业(A1~A7,其中 A7 为四级米糠油,除 A5、A7 为浸出工艺外,其余米糠油均为压榨工艺);4 种国外米糠油,购自日本、意大利、泰国(B1~B4,均为压榨工艺);正己烷、正庚烷、异丙醇、乙腈、甲酸、无水乙醚、丙酮、异辛烷为色谱纯,天津科密欧试剂有限公司;无水硫酸钠,上海麦克林生化试剂有限公司;37 种脂肪酸甲酯标准品, Sigma 公司; α -生育酚、 γ -生育酚、 δ -生育酚、苯并(a)芘、

γ -谷维素、5 α -胆甾烷醇标准品,上海安谱实验试剂有限公司。

SHA-B 恒温振荡器,国华(常州)仪器制造有限责任公司;H1650-W 离心机,湖南湘仪实验室仪器开发有限公司;e2695 高效液相色谱仪(配备 2414 示差折光检测器)、e2695 高效液相色谱仪(配备 2489 紫外检测器)、e2695 高效液相色谱仪(配备 2475 荧光检测器),美国 Waters 公司;SupelcleanTM LC-Si 正相硅胶固相萃取小柱(500 mg,3 mL)、苯并(a)芘分子印迹柱(500 mg,6 mL),上海安谱实验科技股份有限公司;8890 气相色谱仪(配备 J&W CP-Sil 88 毛细管柱),美国 Agilent 公司;TQ8050 气相色谱-质谱联用仪(配备 SH-Rxi-5Sil MS 色谱柱和 Equity-1 色谱柱),日本 Shimadzu 公司;BS224S 分析天平,德国赛多利斯集团。

1.2 实验方法

1.2.1 基本理化性质的测定

酸值参照 GB 5009.229—2016《食品安全国家标准 食品中酸价的测定》进行测定,过氧化值参照 GB 5009.227—2016《食品安全国家标准 食品中过氧化值的测定》进行测定,水分含量参照 GB/T 26626—2011《动植物油脂 水分含量测定 卡尔费休法(无吡啶)》进行测定,茴香胺值参照 GB/T 24304—2009《动植物油脂 茴香胺值的测定》进行测定,色泽参照 GB/T 22460—2008《动植物油脂 罗维朋色泽的测定》进行测定。

1.2.2 脂肪酸和甘油酯组成的测定

1.2.2.1 脂肪酸组成

参考 GB 5009.168—2016 和文献[13]采用气相色谱法测定脂肪酸组成,略微修改。

气相色谱条件:安捷伦 J&W CP-Sil 88 毛细管柱(60 m \times 0.25 mm \times 0.20 μ m);升温程序为初始温度 140 $^{\circ}$ C,维持 5 min,以 4 $^{\circ}$ C/min 的速率升至 180 $^{\circ}$ C,维持 1 min,以 2 $^{\circ}$ C/min 的速率升至 200 $^{\circ}$ C,维持 2 min,最后以 5 $^{\circ}$ C/min 的速率升至 230 $^{\circ}$ C,维持 5 min;进样量 1 μ L;分流比 30:1;载气(氮气)流量 45 mL/min;进样口温度 250 $^{\circ}$ C;检测口温度 280 $^{\circ}$ C。

1.2.2.2 甘油酯组成

采用高效液相色谱法测定米糠油的甘油酯组成。

称取 100 ~ 110 mg 米糠油样品溶于 10 mL 流动相中,振荡使其充分溶解后,加入适量无水硫酸钠除去水分,取 1 mL 通过 0.22 μm 有机滤膜过滤后注射到色谱瓶待测。

液相色谱条件: Waters 2414 示差折光检测器; Luna 硅胶柱 (4.6 mm \times 250 mm \times 5 μm , Phenomenex Corporation, USA); 流动相为正己烷 - 异丙醇 - 甲酸 (体积比 21:1:0.003); 流速 1 mL/min; 柱温 30 $^{\circ}\text{C}$ 。

出峰顺序依次为甘油三酯、甘油二酯、甘油单酯,采用 Waters 2695 积分软件按面积归一化法计算各组分含量。

1.2.3 生物活性成分含量的测定

1.2.3.1 谷维素含量

谷维素含量参照 LS/T 6121.1—2017《粮油检验 植物油中谷维素含量的测定 分光光度法》进行测定。

1.2.3.2 生育酚与角鲨烯含量

根据 Yuan 等^[14]的方法采用高效液相色谱法测定生育酚与角鲨烯的含量。

取 200 mg 米糠油,依次加入 1% TBHQ 和 3 mL 0.15 mol/L 氢氧化钠 - 甲醇溶液,振荡 30 s 后置于 70 $^{\circ}\text{C}$ 水浴锅进行皂化反应,反应 40 min 后冷却至室温,依次加入 2 mL 水和 3 mL 正己烷,振荡 30 s 后取上层正己烷层,重复萃取 3 次,氮气吹干后用 1 mL 流动相复溶待测。

液相色谱条件: Waters 2489 紫外检测器; 波长 296、205 nm; C18 分离柱 (4.6 mm \times 250 mm \times 5 μm , Phenomenex Corporation, USA); 流动相为甲醇 - 异丙醇 (体积比 9:1); 流速 1 mL/min; 柱温 30 $^{\circ}\text{C}$ 。

出峰顺序依次为 α - 生育酚、 γ - 生育酚、 δ - 生育酚、角鲨烯,各组分含量采用 Waters 2695 积分软件进行定量分析。

1.2.3.3 植物甾醇含量

采用气相色谱 - 质谱法测定植物甾醇含量。

取 200 mg 米糠油,依次加入 1% TBHQ 和 200 μL 0.5 mg/mL 内标 5 α - 胆甾烷醇,随后加入 0.15 mol/L 氢氧化钠 - 甲醇溶液,振荡 30 s 后置于 70 $^{\circ}\text{C}$ 水浴锅进行皂化反应,反应 40 min 后冷却至室温,依次加入 2 mL 水和 3 mL 正己烷,振荡 30 s 后取上层正己烷层,重复萃取 3 次,氮气吹干后加入 200 μL 硅烷化试剂 (BSTFA 与 TMCS 体积比 99:1),振荡以使其充分混匀,随后在 80 $^{\circ}\text{C}$ 加热 50 min,形成稳定的三甲基硅基衍生物。随后将衍生物氮气吹干,正己烷复溶后,待气相色谱 - 质谱检测。

气相色谱条件: SH - Rxi - 5Sil MS 色谱柱 (30 m \times 0.25 mm \times 0.25 μm); 升温程序为初始温度 150 $^{\circ}\text{C}$, 维持 0.5 min, 以 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速率升至 300 $^{\circ}\text{C}$, 维持 12 min; 载气为高纯氦气 (纯度 > 99.999%), 流速 1.0 mL/min; 进样方式为分流进样, 分流比 1:20; 进样量 1 μL 。

质谱条件: 电子轰击离子源 (EI); 电离能量 70 eV; 注射器温度 280 $^{\circ}\text{C}$; 传输线温度 280 $^{\circ}\text{C}$; 离子源温度 230 $^{\circ}\text{C}$; Scan 扫描模式, 扫描范围 (m/z) 50 ~ 550。

1.2.4 有害物质含量的测定

1.2.4.1 氯丙醇酯 (MCPDE) 和缩水甘油酯 (GE) 含量

参考 AOCS Cd 29a - 13 采用气相色谱 - 质谱法对米糠油中氯丙醇酯和缩水甘油酯含量进行检测, 略微修改。

精确称取 100 ~ 110 mg 米糠油样品于具塞试管中, 加入缩水甘油酯内标溶液及氯丙醇酯内标溶液各 50 μL , 加入 2 mL 四氢呋喃作为溶剂, 充分振荡后加入溴化钠溶液置于 50 $^{\circ}\text{C}$ 水浴反应 50 min, 此时缩水甘油酯转化为溴丙醇酯。加入 1.8 mL 1.8% 硫酸 - 甲醇溶液, 振荡混匀后于 40 $^{\circ}\text{C}$ 反应 16 h 进行酸性酯交换反应, 反应完成后萃取弃去上层游离脂肪酸。加入 250 μL 苯硼酸丙酮饱和溶液于 30 $^{\circ}\text{C}$ 超声 5 min 进行衍生化反应。冷却后加入正庚烷萃取目标衍生物, 氮气吹干后加入 400 μL 正庚烷复溶, 最后转移上清液到色谱瓶中待气相色谱 - 质谱分析。

气相色谱条件: Equity - 1 色谱柱 (30 m \times 0.25 mm \times 1 μm); 升温程序为初始温度 80 $^{\circ}\text{C}$, 维持 3 min, 以 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速率升至 170 $^{\circ}\text{C}$, 以 3 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速率升至 200 $^{\circ}\text{C}$, 再以 15 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速率升至 300 $^{\circ}\text{C}$, 维持 15 min; 载气为高纯氦气 (纯度 > 99.999%), 流速 1.0 mL/min; 进样方式为不分流进样; 进样量 1 μL 。

质谱条件: 电子轰击离子源 (EI); 电离能量 70 eV; 注射器温度 250 $^{\circ}\text{C}$; 传输线温度 280 $^{\circ}\text{C}$; 离子源温度 230 $^{\circ}\text{C}$; 质谱监测时间 15 ~ 20 min, 监测方式为 MRM 模式; 溶剂延迟 5 min。目标离子碎片 3 - MCPDE 衍生物、2 - MCPDE 衍生物、3 - MCPDE - d5 衍生物、GE 衍生物、GE - d5 衍生物定量离子分别为 (m/z) 147、196、150、147、150。

1.2.4.2 塑化剂含量

参照 GB 5009.271—2016《食品安全国家标准 食品中邻苯二甲酸酯的测定》采用气相色谱 - 质谱法测定塑化剂含量。

1.2.4.3 苯并(a)芘含量

参照 GB 5009.27—2016《食品安全国家标准 食品中苯并(a)芘的测定》采用液相色谱法测定苯并(a)芘含量。

1.2.5 数据统计分析

实验均进行3次平行实验,结果以“平均值±标准差”表示。使用 SPSS 统计软件的方差分析(ANOVA)评估显著差异($p < 0.05$),采用 Origin 2018 作图。

2 结果与讨论

2.1 不同来源米糠油基本理化性质

11种米糠油的酸值、过氧化值、茴香胺值、水分含量及色泽的测定结果见表1。由表1可知:国外来源米糠油酸值(KOH)均满足 GB/T 19112—2003

一级米糠油标准(≤ 0.2 mg/g),国内来源米糠油中 A3、A4、A5 酸值满足一级米糠油国家标准, A1、A2、A6 酸值(KOH)满足三级米糠油国家标准(≤ 1.0 mg/g), A7 酸值(KOH)满足四级米糠油国家标准(≤ 3.0 mg/g);所有来源米糠油过氧化值均满足一级米糠油国家标准(≤ 5 mmol/kg);除 A7 外其他来源米糠油色泽均满足一级米糠油国家标准(黄值 ≤ 35 ,红值 ≤ 3.5), A7 的色泽满足二级米糠油国家标准(黄值 ≤ 35 ,红值 ≤ 5.0)。此外,不同来源米糠油的茴香胺值差异较大,可能是由于精炼及运输过程的不同环境条件造成的。不同来源米糠油水分含量同样存在显著差异,来自国外的米糠油水分含量较低,这可能是由于加工过程中干燥工艺不同造成的。

表1 不同来源米糠油的基本理化性质

米糠油	酸值(KOH)/(mg/g)	过氧化值/(mmol/kg)	茴香胺值	水分含量/%	色泽(133.4 mm 槽)
A1	0.34 ± 0.01 ^e	1.18 ± 0.03 ^d	16.13 ± 0.15 ^f	0.095 5 ^e	黄 14.5, 红 1.8
A2	0.41 ± 0.00 ^f	2.74 ± 0.08 ⁱ	12.13 ± 0.12 ^e	0.095 5 ^e	黄 12.4, 红 0.6
A3	0.06 ± 0.00 ^b	2.20 ± 0.02 ^g	9.03 ± 0.21 ^e	0.095 0 ^e	黄 10.6, 红 1.7
A4	0.05 ± 0.00 ^b	1.79 ± 0.02 ^e	8.72 ± 0.11 ^e	0.100 3 ^f	黄 13.5, 红 1.5
A5	0.01 ± 0.00 ^a	2.66 ± 0.03 ^h	8.97 ± 0.12 ^e	0.080 5 ^d	黄 11.4, 红 1.3
A6	0.32 ± 0.00 ^e	0.71 ± 0.01 ^c	10.15 ± 0.13 ^d	0.066 7 ^c	黄 13.4, 红 0.4
A7	1.16 ± 0.02 ^g	1.86 ± 0.06 ^f	15.52 ± 0.17 ^f	0.095 6 ^e	黄 25.8, 红 4.6
B1	0.02 ± 0.00 ^a	0.40 ± 0.02 ^a	1.75 ± 0.04 ^a	0.040 8 ^a	黄 3.6, 红 0.3
B2	0.11 ± 0.00 ^c	0.56 ± 0.02 ^b	5.88 ± 0.17 ^b	0.077 0 ^d	黄 4.4, 红 0.4
B3	0.16 ± 0.00 ^d	1.90 ± 0.02 ^f	5.97 ± 0.15 ^b	0.052 0 ^b	黄 5.6, 红 0.5
B4	0.13 ± 0.00 ^c	2.38 ± 0.02 ^j	8.75 ± 0.08 ^c	0.077 9 ^d	黄 9.4, 红 0.7

注:同列中不同小写字母上标表示差异显著($p < 0.05$)

2.2 不同来源米糠油的脂肪酸和甘油酯组成

2.2.1 脂肪酸组成

食用油的营养价值与其脂肪酸组成密不可分,适宜的脂肪酸组成有助于人体高效吸收脂溶性维生

素,并可降低人体胆固醇水平,预防肥胖症、糖尿病、动脉粥样硬化等慢性疾病,同时不饱和脂肪酸还具有调节血脂、清理血栓、免疫调节等生理功能^[15-16]。国内外不同来源米糠油主要脂肪酸组成如表2所示。

表2 不同来源米糠油主要脂肪酸组成

脂肪酸	A1	A2	A3	A4	A5	A6	A7	B1	B2	B3	B4
C14:0	0.26	0.28	0.21	0.24	0.24	0.19	0.31	0.28	0.28	0.38	0.45
C16:0	16.89	16.34	16.87	16.75	16.33	15.19	16.09	16.40	18.52	19.73	20.49
C16:1	0.16	0.17	0.13	0.13	0.16	0.15	0.19	0.17	0.17	0.20	0.19
C18:0	1.40	1.61	1.30	1.45	1.40	1.60	1.66	1.78	1.84	2.00	2.04
C18:1	40.91	42.06	39.52	38.59	40.85	42.29	42.60	43.17	41.82	41.97	40.50
C18:2	36.74	35.52	37.97	38.77	36.47	35.79	34.76	34.75	33.80	32.22	32.24
C20:0	0.50	0.60	0.53	0.58	0.58	0.63	0.66	0.66	0.72	0.82	0.86
C18:3	1.21	1.04	1.28	1.23	0.78	0.78	0.92	1.09	1.34	1.28	0.85
UFA	79.02	78.79	78.90	78.72	78.26	79.01	78.47	79.18	77.13	75.67	73.78
PUFA	37.95	36.56	39.25	40.00	37.25	36.57	35.68	35.84	35.14	33.50	33.09

由表2可知,不同来源米糠油脂肪酸组成差异不大,其不饱和脂肪酸含量均较高,其中油酸含量高达

38.59% ~ 43.17%,亚油酸含量为 32.22% ~ 38.77%,不饱和脂肪酸含量超过 70%,高含量的不饱

和脂肪酸赋予米糠油较高的营养价值,另一方面,这也表明米糠油易氧化变质,因此应尽量在无氧避光的环境中米糠油进行加工运输。米糠油中脂肪酸组成与世界卫生组织(WHO)推荐的饱和脂肪酸、单不饱和脂肪酸与多不饱和脂肪酸比例为1:1:1较为接近^[17]。

2.2.2 甘油酯组成

米糠油制取过程中,由于脂肪酶的存在,使得米糠油中甘油三酯(TAG)被水解为甘油二酯(DAG)、甘油单酯和游离脂肪酸,导致米糠油品质恶化^[18-19]。因此,米糠原油酸值一般较高,游离脂肪酸和甘油单酯在后续精炼过程中被除去,甘油二酯作为一种功能性脂质被保留下来。国内外不同来源米糠油甘油酯组成如图1所示。

由图1可知,不同来源米糠油甘油酯组成差异明显,甘油二酯最高含量达到16.93%,最低含量仅为2.07%。与国外来源米糠油相比,国内来源米糠油的甘油二酯含量相对较高,这可能是由于米糠在加工过程中贮存不当造成的。此外,甘油二酯作为一种结构脂可以降低摄入体内胆固醇的含量,然而过高含量的甘油二酯又将造成精炼过程中缩水甘油酯和氯丙醇酯的产生。

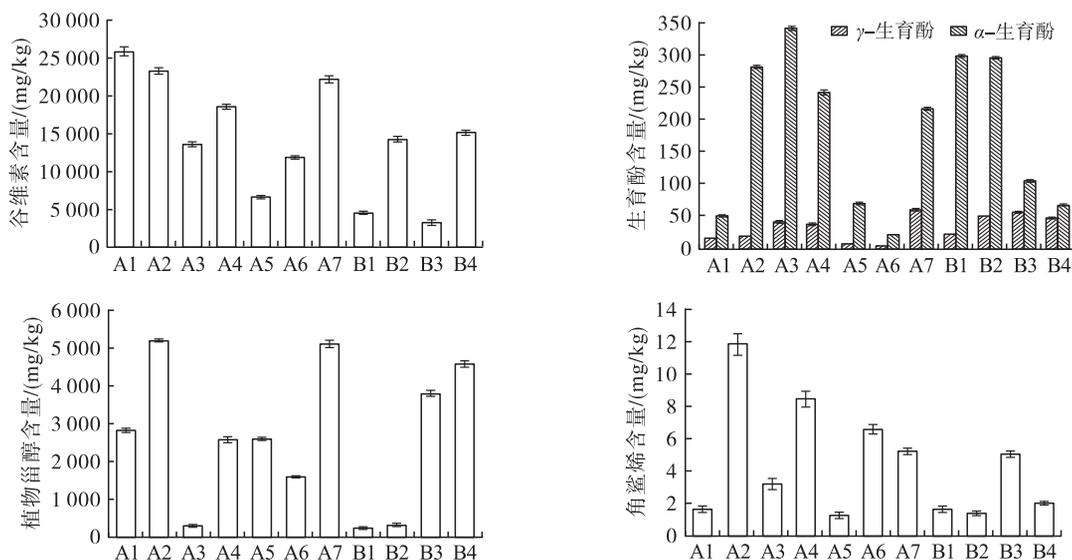


图2 不同来源米糠油中生物活性成分的含量

由图2可知,不同来源米糠油中谷维素含量在3 200~26 000 mg/kg范围内,与前人研究结论相似^[16]。不同来源米糠油中的生育酚含量在35~400 mg/kg范围内,主要为 α -生育酚和 γ -生育酚, α -生育酚含量在30~340 mg/kg范围内, γ -生育酚含量在5~60 mg/kg范围内。不同来源米糠油中植物甾醇含量在224~5 197 mg/kg范围内。不同来源米糠油中角鲨烯含量在1~12 mg/kg范围内,远小于叶虔臻等^[3]报道的130.2 mg/kg,这可能是由于本实验的前处理过程造成了角鲨烯的损失。不同来

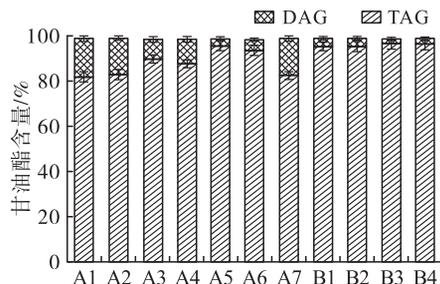


图1 不同来源米糠油的甘油酯组成

2.3 不同来源米糠油生物活性成分含量

米糠油因其含有丰富的生物活性成分而受到密切关注,其中主要为谷维素、植物甾醇、生育酚、角鲨烯等。谷维素是一类由阿魏酸和甾醇酯化形成的酯类混合物,研究表明谷维素具有抗肿瘤、抗炎^[20]、降低胆固醇^[21]等生理功能。植物甾醇是一种甾体化合物,具有较强的抗氧化性,同时植物甾醇可以抑制肿瘤增长,米糠油中植物甾醇主要以 β -谷甾醇为主^[16]。生育酚是一类脂溶性功能化合物,李茜^[22]研究表明,生育酚可以预防结肠癌的发生。此外,米糠油中还含有少量角鲨烯。不同来源米糠油中生物活性成分的含量如图2所示。

源米糠油中生物活性成分含量差异较大,这与米糠油的加工工艺密切相关,主要是由精炼过程的损失造成的。

2.3 不同来源米糠油中有害物质含量

2.3.1 氯丙醇酯和缩水甘油酯含量

氯丙醇酯和缩水甘油酯是植物油精炼过程中产生的有害物质,人体摄入后在人体脂肪酶的作用下水解为具有肾脏毒性和生殖毒性的氯丙醇和缩水甘油^[23]。不同来源米糠油中氯丙醇酯和缩水甘油酯的含量如图3所示。

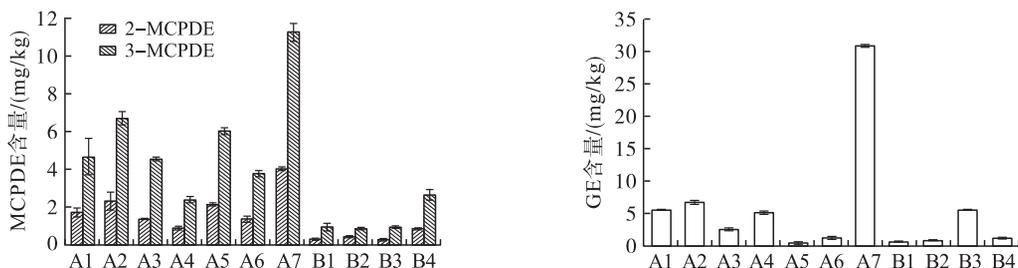


图3 不同来源米糠油中氯丙醇酯和缩水甘油酯的含量

由图3可知,不同来源米糠油中氯丙醇酯和缩水甘油酯检出率均为100%,且氯丙醇酯和缩水甘油酯含量存在显著性差异,其中米糠油A7仅3-氯丙醇酯含量就高达11.2 mg/kg,远超欧盟(EU)2020/1322规定的限量标准(2.5 mg/kg),缩水甘油酯含量高达31 mg/kg,同样远超欧盟(EU)2020/1322规定的限量标准(1.0 mg/kg)。此外,国外来源的米糠油中氯丙醇酯和缩水甘油酯含量远低于国内市售米糠油,因此国内米糠油企业应改良米糠油精炼工艺,以降低成品米糠油中氯丙醇酯和缩水甘油酯带来的危害。

2.3.2 塑化剂含量

邻苯二甲酸酯类(PAEs)塑化剂是一类激素污染物,人体摄入后会造成功能紊乱,影响生长发育,食用油中PAEs主要源自塑料包装材料及环境^[24],目前我国已在GB 9685—2016《食品安全国家标准 食品接触材料及制品用添加剂使用标准》中规定DBP、DEHP、DINP的最大限量分别为0.3、1.5、9.0 mg/kg。本实验米糠油样品中仅A7中检测到DBP和DEHP,含量仅为0.053 mg/kg和0.57 mg/kg,检出率仅为9.1%,结果表明我国市售米糠油受塑化剂污染情况微弱。

2.3.3 苯并(a)芘含量

多环芳烃是一类具有遗传毒性、致癌性和突变性的有机污染物,其中又以苯并(a)芘致癌性和稳定性较强,因而苯并(a)芘被用作食品中多环芳烃暴露的标志^[25]。针对多环芳烃对人体带来的危害,我国已在GB 2716—2018《食品安全国家标准 植物油》中规定食用油及其制品中苯并(a)芘的最大限量值为10 μg/kg,而欧盟对食用油及其制品中苯并(a)芘的最大限量值仅为2 μg/kg。不同来源米糠油中苯并(a)芘含量如图4所示。

由图4可知,米糠油样品中仅A1、A2、A3、A4、A7、B2、B4检出苯并(a)芘,且含量低于欧盟限量要求,国内来源米糠油苯并(a)芘检出率为71.4%,国外来源米糠油苯并(a)芘检出率为50%。结果表明,目前我国市售米糠油受苯并(a)芘污染情况

微弱。

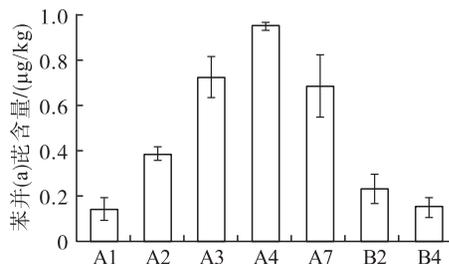


图4 不同来源米糠油中苯并(a)芘的含量

3 结论

本研究选取11种国内外来源的米糠油,对其品质指标进行测定。结果表明,不同来源米糠油的酸值、过氧化值、色泽等基本理化指标均符合米糠油国标限定要求。不同来源米糠油脂肪酸组成差别不大,不饱和脂肪酸含量高达73.78%~79.18%,其中多不饱和脂肪酸含量达到33.09%~40.00%。不同来源米糠油甘油酯组成差异明显,甘油二酯含量范围为2.07%~16.93%。不同来源米糠油中生物活性成分含量差异较大,谷维素含量在3 200~26 000 mg/kg范围内,生育酚含量在35~400 mg/kg范围内,植物甾醇含量在224~5 197 mg/kg范围内,角鲨烯含量在1~12 mg/kg范围内,这体现了米糠油具有较高的营养价值。不同来源米糠油塑化剂、苯并(a)芘含量均符合国标限定要求,然而,11种米糠油中均检测到氯丙醇酯和缩水甘油酯,其中中国产的米糠油中3-氯丙醇酯及缩水甘油酯含量远超欧盟标准,国内米糠油加工企业应改进生产工艺,减少精炼过程中氯丙醇酯及缩水甘油酯的生成,此外,相关部门应出台米糠油中氯丙醇酯及缩水甘油酯限量标准,以提高我国米糠油的品质。

参考文献:

- [1] TONG C, GAO H, LUO S, et al. Impact of postharvest operations on rice grain quality: a review[J]. Compr Rev Food Sci F, 2019, 18(3):626-640.
- [2] 杨焕月,王振华,许朵霞,等. 异丙醇提取稻米油动力学特性[J]. 食品科学,2019,40(19):40-45.
- [3] 叶虔臻,王微,李春松,等. 米糠油应用研究进展[J]. 食品工业科技,2019,40(3):300-306.

- [4] ZHAO G, ZHANG R, DONG L, et al. Particle size of insoluble dietary fiber from rice bran affects its phenolic profile, bioaccessibility and functional properties [J]. *LWT - Food Sci Technol*, 2018, 87:450 - 456.
- [5] YANG R, ZHANG L, LI P, et al. A review of chemical composition and nutritional properties of minor vegetable oils in China [J]. *Trend Food Sci Technol*, 2018, 74: 26 - 32.
- [6] HOFFMANN B M, MUROWANIECKI O D, RIBEIRO P, et al. Study of the thermal stability of γ - oryzanol present in rice bran oil over time [J]. *J Sci Food Agric*, 2021, 101 (13): 5715 - 5720.
- [7] 武家琪, 肇立春, 张俊杰, 等. 提高米糠油中谷维素含量的脱酸工艺研究 [J]. *中国油脂*, 2020, 45(5): 27 - 31.
- [8] LIU R, LIU R, SHI L, et al. Effect of refining process on physicochemical parameters, chemical compositions and in vitro antioxidant activities of rice bran oil [J]. *LWT - Food Sci Technol*, 2019, 109: 26 - 32.
- [9] LAI O M, JACOBY J J, LEONG W F, et al. Nutritional studies of rice bran oil [M] // *Rice bran and rice bran oil*. Amsterdam: Elsevier, 2019: 19 - 54.
- [10] LI D, LIU P, WANG W, et al. An innovative deacidification approach for producing partial glycerides - free rice bran oil [J]. *Food Bioprocess Technol*, 2017, 10 (6): 1154 - 1161.
- [11] 曹健, 赵菁, 雷芬芬, 等. 稻米油加工过程营养成分及有害物质变化趋势研究 [J]. *粮油食品科技*, 2020, 28 (1): 11 - 16.
- [12] 张家枫, 刘玉兰, 孙国昊, 等. 不同食用油的甘油酯组成、3 - MCPD 酯和 GEs 含量研究 [J]. *中国油脂*, 2020, 45(12): 38 - 43.
- [13] ULLAH R, HUSSAIN I, KHADER J A, et al. Investigation of fatty acid composition of *Ammi visnaga* seed oil by gas chromatography - mass spectrometry (GC - MS) [J]. *Afr J Pharm Pharmacol*, 2012, 6(47): 3265 - 3267.
- [14] YUAN C, XIE Y, JIN R, et al. Simultaneous analysis of tocopherols, phytosterols, and squalene in vegetable oils by high - performance liquid chromatography [J]. *Food Anal Method*, 2017, 10: 3716 - 3722.
- [15] GHOSH M. Review on recent trends in rice bran oil processing [J]. *J Am Oil Chem Soc*, 2007, 84(4): 315 - 324.
- [16] 陶黎丽, 邓乾春, 盛锋, 等. 稻米油的营养成分、制取工艺及应用研究进展 [J]. *中国油脂*, 2021, 46(12): 62 - 68.
- [17] World Health Organization. Interim summary of conclusions and dietary recommendations on total fat & fatty acids [C] // *The joint FAO/WHO expert consultation on fats and fatty acids in human nutrition*. Geneva: WHO, 2008: 10 - 14.
- [18] CHEN M H, BERGMAN C J, MCCLUNG A M. Hydrolytic rancidity and its association with phenolics in rice bran [J]. *Food Chem*, 2019, 285: 485 - 491.
- [19] SUN X, ZHANG L, YAN J, et al. Effects of enzymatic free fatty acid reduction process on the composition and phytochemicals of rice bran oil [J/OL]. *Food Chem*, 2021, 337: 127757 [2022 - 03 - 16]. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2020.127757>.
- [20] 陈娅娅. 谷维素抑制内毒素诱导巨噬细胞炎症因子表达及其分子机理 [D]. 长沙: 中南林业科技大学, 2016.
- [21] 任星, 齐玉堂, 张维农, 等. 功能性米糠油调节血脂功效研究 [J]. *中国油脂*, 2012, 37(5): 27 - 30.
- [22] 李茜. 生育三烯酚对炎症相关性结肠癌小鼠免疫细胞及细胞因子调节作用研究 [D]. 天津: 天津医科大学, 2017.
- [23] 刘壮, 刘萱, 罗日明, 等. 植物油精炼过程中缩水甘油酯和 3 - 氯丙醇酯的形成及脱除研究进展 [J]. *中国油脂*, 2023, 48(3): 64 - 70.
- [24] 刘玉兰, 陈莉, 张小龙, 等. 分子蒸馏对沙棘果油中 8 种塑化剂组分脱除及综合品质的影响 [J]. *食品科学*, 2019, 40(13): 87 - 93.
- [25] ALOMIRAH H, AL - ZENKI S, HUSAIN A, et al. Benzo [a] pyrene and total polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) levels in vegetable oils and fats do not reflect the occurrence of the eight genotoxic PAHs [J]. *Food Addit Contam*, 2010, 27(6): 869 - 878.