

不同种类二氧化硅的表征及其在浓香菜籽油低温吸附精炼中的应用

王未君, 杨 博, 李文林, 马 旋, 刘昌盛*

(中国农业科学院油料作物研究所, 油料油脂加工技术国家地方联合工程实验室,
农业农村部油料加工重点实验室, 油料脂质化学与营养湖北省重点实验室, 湖北 武汉 430062)

摘要: 考察不同二氧化硅性能差异, 对3种二氧化硅材料(S655、R92和R40F)进行表征, 并对其在浓香菜籽油低温吸附精炼中的应用进行研究。结果表明, 3种二氧化硅均具有疏松多孔结构, 但粒径分布、比表面积、孔容和孔径大小呈显著差异。在添加量1.0%、45℃吸附反应30 min条件下, S655、R92和R40F二氧化硅对浓香菜籽油脱磷率分别为90.3%、99.6%和88.5%, 亮度分别提高49.9%、52.5%和53.9%, 红度值分别降低31.5%、23.4%和37.8%, 黄度值分别提高17.3%、20.0%和20.6%, 对甾醇保留率均较高(97.1%以上), 对脱酸率、脂肪酸组成和生育酚含量的影响无显著差异($P>0.05$)。而R92对浓香菜籽油总酚和canolol保留率均最高(98.1%和99.4%)。采用3种二氧化硅精炼后, 浓香菜籽油中硫苷降解产物、吡嗪类、醛类、酮类等含量均显著增加。

关键词: 不同种类二氧化硅; 表征; 浓香菜籽油; 低温吸附精炼

Characterization of Different Kinds of Silicon Dioxide and Their Application in Low-Temperature Adsorption Refining of Fragrant Rapeseed Oil

WANG Weijun, YANG Bo, LI Wenlin, MA Xuan, LIU Changsheng*

(Oil Crops and Lipids Process Technology National & Local Joint Engineering Laboratory, Key Laboratory of Oilseeds Processing, Ministry of Agriculture and Rural Affairs, Hubei Key Laboratory of Lipid Chemistry and Nutrition, Oil Crops Research Institute, Chinese Academy of Agricultural Sciences, Wuhan 430062, China)

Abstract: Three kinds of silicon dioxide including S655, R92 and R40F were characterized, and their application in low-temperature adsorption refining of fragrant rapeseed oil was studied. The results showed that all three kinds of silicon dioxide had a loose porous structure, but the particle size distribution, specific surface area, pore volume and pore size were obviously different. After being treated with 1.0% silicon dioxide at 45℃ for 30 min, the dephosphorization rates of rapeseed oil by S655, R92 and R40F were 90.3%, 99.6% and 88.5%, the lightness increased by 49.9%, 52.5% and 53.9%, the redness decreased by 31.5%, 23.4% and 37.8%, the yellowness increased by 17.3%, 20.0% and 20.6%, respectively. Meanwhile, the retention rate of sterols (above 97.1%) was high, and there were no significant differences in deacidification rate, fatty acid composition or tocopherol retention rate among the three treatment groups. The highest retention rates of total phenol and canolol (98.1% and 99.4%) were found in the samples treated with R92. The contents of glucosinolate degradation products, pyrazines, aldehydes and ketones in fragrant rapeseed oil all increased significantly after refining with the three kinds of silicon dioxide.

Keywords: different kinds of silicon dioxide; characterization; fragrant rapeseed oil; low-temperature adsorption refining

DOI:10.7506/spkx1002-6630-20220809-117

中图分类号: TS225.1

文献标志码: A

文章编号: 1002-6630(2023)16-0001-07

收稿日期: 2022-08-09

基金项目: 国家自然科学基金联合基金项目(U21A20274); 现代农业产业技术体系建设专项(CARS-12);

中国农业科学院科技创新工程项目(CAAS-ASTIP-2016-OCRI)

第一作者简介: 王未君(1990—)(ORCID: 0000-0003-1110-0261), 女, 助理研究员, 硕士, 研究方向为油料加工。

E-mail: wangweijun@caas.cn

*通信作者简介: 刘昌盛(1978—)(ORCID: 0000-0001-8909-9649), 男, 副研究员, 博士, 研究方向为油料加工。

E-mail: liuchangsheng@caas.cn

引文格式:

王未君, 杨博, 李文林, 等. 不同种类二氧化硅的表征及其在浓香菜籽油低温吸附精炼中的应用[J]. 食品科学, 2023, 44(16): 1-7. DOI:10.7506/spkx1002-6630-20220809-117. <http://www.spkx.net.cn>

WANG Weijun, YANG Bo, LI Wenlin, et al. Characterization of different kinds of silicon dioxide and their application in low-temperature adsorption refining of fragrant rapeseed oil[J]. Food Science, 2023, 44(16): 1-7. (in Chinese with English abstract) DOI:10.7506/spkx1002-6630-20220809-117. <http://www.spkx.net.cn>

菜籽油是我国第一国产大宗食用油。菜籽油营养丰富, 富含各种微量生物活性物质, 包括不饱和脂肪酸、多酚、生育酚和植物甾醇等。菜籽油精炼是指通过一系列精炼工序处理改善油的质量。传统精炼通常包括脱胶、脱酸、脱色、脱臭和脱蜡^[1], 但存在过度精炼的问题。研究报道传统精炼过程会导致菜籽油中微量生物活性化合物的损失, 其中可使菜籽油中的酚类化合物减少90%^[2], 使生育酚和植物甾醇含量分别损失27.82%和25.34%^[3]。

热预处理可以显著提高菜籽油中生物活性物质的含量^[4-5], 并能赋予菜籽油浓郁的香味, 从而制得浓香菜籽油^[6-7]。菜籽油中的2,6-二甲氧基-4-乙烯基苯酚, 也称为canolol, 是一种高活性的抗氧化剂和有效的脂质过氧基清除剂, 由Koski等^[8]最先发现并报道, 而浓香菜籽油中的多酚以canolol为主^[9]。浓香菜籽油在具有好气味的同时, 一般颜色也会很深, 这对油品的外观造成了一定的不良影响, 但菜籽油的充分精炼过程往往会消除其浓香风味^[10]。因此, 通过适度精炼得到色香味形俱佳的菜籽油产品就显得尤为重要。

低温吸附精炼是指在较低温度下(一般为30~60℃), 利用具有吸附作用的固体材料除去油中的杂质, 是一种温和、绿色、环保的方法, 属于适度精炼的范畴。低温吸附精炼常用的吸附剂包括凹凸棒土^[11]、活性白土^[12]、二氧化硅^[13]等。其中二氧化硅比表面积较大、热膨胀系数较低^[14], 具有吸附油中色素、磷脂等成分的作用^[15]。二氧化硅表面存在硅羟基, 使得其粉体表面呈亲水性^[16]。含水二氧化硅又称硅胶, 刘玉兰等^[17]用其对花生油和大豆油进行了吸附精炼处理, 何兰珍等^[18]用其与双氧水相联合去除地沟油中的杂质, 孟思等^[19]采用活性白土和硅胶联合吸附方法对米糠油进行了脱色, 尤梦圆等^[20]研究了硅胶对油脂极性组分的吸附特性, 都取得了较好的效果, 但这些研究采用的均是高温条件下进行吸附精炼植物油。

目前, 二氧化硅在菜籽油低温吸附精炼中的应用也已有所报道^[13], 但不同种类二氧化硅的表征及在浓香菜籽油低温吸附精炼中的应用鲜见报道。鉴于此, 为探究更优良的二氧化硅产品, 本实验首先对S655、R92和R40F二氧化硅进行各种表征, 包括扫描电子显微镜、比表面-孔径分析、X射线衍射分析和傅里叶变换红外光谱分析, 并对其在浓香菜籽油低温吸附精炼中的应用进行

研究, 考察低温吸附精炼效果和对浓香菜籽油微量组分及挥发性风味成分的影响, 旨在为不同种类二氧化硅在浓香菜籽油低温吸附精炼中的应用提供一定的数据支撑和参考依据。

1 材料与amp;方法

1.1 材料与试剂

浓香菜籽油 武汉中油康尼科技有限公司; S655、R92、R40F二氧化硅 市售; 甲醇、乙酸、正己烷为色谱纯; 其他试剂均为分析纯。

1.2 仪器与设备

Du800紫外分光光度计 日本岛津公司; 超高效液相色谱仪 美国Waters科技有限公司; GC7890气相色谱仪 美国安捷伦有限公司; PFXi880L全自动罗维朋测色仪 英国罗维朋有限公司; S-3400N型扫描电子显微镜 日本日立公司; AS-1C-VP型比表面-孔径分布测定仪 美国Quanta公司; Rigaku X射线衍射仪 日本理学公司; Nieolet红外光谱仪 美国赛默飞公司; ZS-90纳米粒度分析仪 英国马尔文仪器公司。

1.3 方法

1.3.1 不同种类二氧化硅的表征

1.3.1.1 扫描电子显微镜分析

采用扫描电子显微镜观察二氧化硅的形貌, 取二氧化硅样品并进行喷金处理, 然后进行观测。加速电压为20 kV。

1.3.1.2 比表面-孔特性分析

采用BET (Brunauer-Emmett-Teller) 分析法测定二氧化硅粉体的比表面积、孔径和孔容。准确称取0.100 0 g二氧化硅粉末在150℃脱气8 h, 然后使用仪器进行分析。

1.3.1.3 粒径分析

取一定量的样品分散于去离子水中(质量分数0.1%), 超声振荡3 min, 用粒度分析仪测定粒径分布, 测试3次取平均值。

1.3.1.4 X射线衍射分析

取适量二氧化硅样品, 放入X射线衍射槽内进行X射线衍射分析。条件设置: 管压40 kV、管电流50 mA、扫描速率15°/min、步长0.02°、样品测试衍射角扫描范围5°~90°。

1.3.1.5 红外光谱分析

采用溴化钾压片法制样,将二氧化硅样品与溴化钾粉末按照1:100质量比均匀研磨并进行压片处理,然后置于红外光谱仪中进行扫描。测试波数范围为400~4 000 cm^{-1} ,分辨率为4 cm^{-1} ,扫描次数为32。

1.3.2 不同种类二氧化硅应用于浓香菜籽油吸附精炼的实验

向浓香菜籽油中加入1.0%的不同种类二氧化硅,在45 $^{\circ}\text{C}$ 吸附精炼30 min,然后在10 000 r/min离心20 min,所得上清液即为样品油,放置于4 $^{\circ}\text{C}$ 冰箱待测。

1.3.3 浓香菜籽油基本指标的测定

1.3.3.1 色泽的测定

在全自动罗维朋测色仪的专用玻璃比色皿中加入10 mL浓香菜籽油,光路设定在25.4 mm,同时记录L、a、b值。

1.3.3.2 磷脂含量的测定

参照GB/T 5537—2008《粮油检验 磷脂含量的测定》。用坩埚称取3 g油样,加氧化锌0.5 g,在电炉上加热至炭化,然后在575 $^{\circ}\text{C}$ 马弗炉中灼烧2 h至灰化。用10 mL盐酸(1:1)溶液溶解灰分并加热至微沸,过滤注入100 mL容量瓶中,用热水冲洗坩埚和滤纸。用50%氢氧化钾溶液中和至出现混浊,滴加盐酸溶液使氧化锌沉淀全部溶解,最后用水稀释定容至刻度并摇匀。同时制备一份样品空白。用移液管吸取被测液10 mL到50 mL比色管中。加入8 mL硫酸联氨溶液(质量分数0.015%)和2 mL钼酸钠稀硫酸溶液(质量分数2.5%)后加塞振摇,去塞后放入沸水浴中加热10 min,冷却后用水稀释至刻度,充分摇匀后静置10 min。在波长650 nm处测定吸光度,计算磷脂含量。

1.3.3.3 酸价的测定

参照GB 5009.229—2016《食品中酸价的测定》。称取试样3 g于250 mL锥形瓶,加入乙醚-异丙醇混合液50 mL和3滴酚酞指示剂,充分振摇溶解试样。再用氢氧化钾标准溶液对试样溶液进行手工滴定,当试样溶液初现微红色且15 s内无明显褪色时为滴定终点。同时进行空白实验。酸价以消耗氢氧化钾计(mg/g)。

1.3.3.4 过氧化值的测定

参照GB 5009.227—2016《食品中过氧化值的测定》。称取试样3 g于250 mL碘量瓶中,加入30 mL三氯甲烷-冰乙酸混合液,振摇使试样完全溶解。加入1 mL饱和碘化钾溶液,振摇后在暗处放置3 min。取出加100 mL水,摇匀后加1 mL淀粉指示剂,用硫代硫酸钠标准溶液滴定,至溶液蓝色消失为终点。同时进行空白实验。

1.3.3.5 生育酚含量的测定

参照GB/T 26635—2011《动植物油脂 生育酚及生育三烯酚含量测定 高效液相色谱法》。称取2 g油于25 mL

的棕色容量瓶中,用正己烷定容至刻度,充分摇匀,过0.22 μm 滤膜,滤液用于高效液相色谱分析。流动相为正己烷-异丙醇(99.5:0.5, V/V),进样量20 μL ,流速为1.0 mL/min。

1.3.3.6 植物甾醇含量的测定

参照GB/T 25223—2010《动植物油脂 甾醇组成和甾醇总量的测定 气相色谱法》。称取0.2 g油于离心管中,加入10 mL KOH-乙醇溶液(2 mol/L)和0.5 mL 5 α -胆甾醇内标溶液(0.5 mg/mL),旋涡后于60 $^{\circ}\text{C}$ 水浴摇床中皂化1 h,冷却后加蒸馏水4 mL、正己烷10 mL,旋涡混匀后离心,取上层清液。重复提取3次,合并上清液。除去正己烷后,加入100 μL N,O-双(三甲基硅烷基)三氟乙酰胺(衍生化试剂),使混合物在105 $^{\circ}\text{C}$ 烘箱中反应15 min。衍生物用正己烷再溶解用于气相色谱分析。色谱柱为Agilent DB-5HT毛细管柱,载气为氦气,流速为2 mL/min。

1.3.3.7 脂肪酸组成的测定

参照GB 5009.168—2016《食品中脂肪酸的测定》。取3滴待测油样于10 mL离心管中,加入2 mL正己烷和500 μL 0.5 mol/L甲醇钠溶液,旋涡混合5 min,5 000 r/min离心10 min,取上清液进行气相色谱分析。色谱柱为HP-INNOWAX毛细管柱,载气为氦气,流速为1.5 mL/min。

1.3.4 浓香菜籽油中多酚的提取与测定

参照Khattab等^[21]的方法。取1.25 g菜籽油到离心管,加入1.5 mL正己烷和1.5 mL 80%甲醇溶液,充分涡旋和混合5 min,然后5 000 r/min离心10 min,重复提取3次。将提取液过0.22 μm 滤膜,滤液用于超高效液相色谱分析。canolol检测波长为280 nm。

1.3.5 浓香菜籽油中总酚的测定

参照Folin-Ciocalteu法^[22]。取0.5 mL菜籽多酚提取液到10 mL比色管中,再依次添加5 mL蒸馏水和0.5 mL福林-酚试剂,充分混匀后放置3 min,最后加入1 mL澄清的饱和碳酸钠溶液并用蒸馏水定容,混匀后静置1 h,在765 nm波长处测定吸光度,结果用芥子酸当量表示(mg/kg)。

1.3.6 浓香菜籽油中挥发性风味成分的测定

参考周琦等^[23]的方法并稍作修改。取4 g菜籽油于顶空瓶中,加入10 μL 的内标(2-甲基-3-庚酮溶液),混合均匀,在50 $^{\circ}\text{C}$ 顶空萃取40 min。然后将萃取头插入GC-MS仪进样口,推出纤维头,在250 $^{\circ}\text{C}$ 解吸5 min,抽回纤维头后拔出萃取头,最后启动仪器采集数据。化合物经计算机检索同时与NIST谱库相匹配,并分析可能属于菜籽油特有风味成分但匹配度低于80%的成分。采用内标法计算各挥发性风味成分的含量。

1.4 数据分析

每个实验重复进行3次,结果表示为 $\bar{x} \pm s$ 。所有数据

均使用Origin 8.1软件进行画图, 使用Excel软件进行数据运算, 使用SPSS 20.0软件进行显著性分析处理。

2 结果与分析

2.1 不同种类二氧化硅的表征

2.1.1 扫描电子显微镜

扫描电子显微镜低放大倍数主要用于观察形貌, 高放大倍数主要用来观察更微观的孔结构。如图1所示, 3种二氧化硅的形貌大致上相同, 均为椭圆形的颗粒结构, 且均具有丰富的疏松多孔结构, 与文献[24]的报道具有一致性, 因此推测这3种二氧化硅均具有较好的吸附性能。

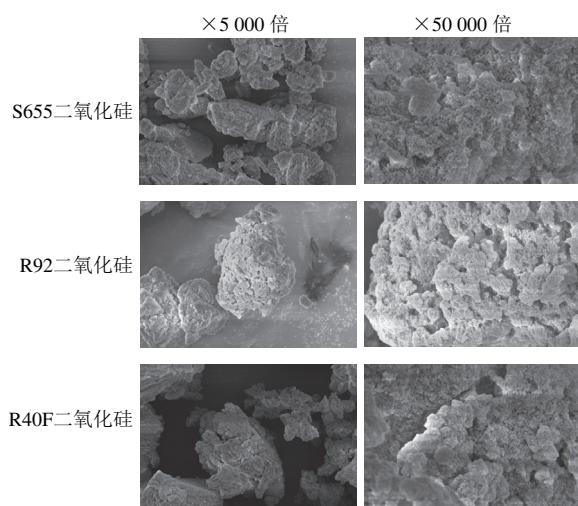


图1 不同种类二氧化硅的扫描电子显微镜图

Fig. 1 Scanning electron micrographs of different kinds of silicon dioxide

2.1.2 比表面积和孔特性分析

通过 N_2 吸附-解吸法对3种二氧化硅的比表面积和孔径特性进行测定, 结果如表1所示。一般来说, 吸附材料的比表面积和孔容越大, 吸附能力越好。而至于孔径, 则需要考虑其与吸附质之间大小的关系, 若过小则难以达到吸附的理想效果, 若过大则会使有效比表面积减小从而不利于吸附效果^[25]。由表1可知, 3种二氧化硅的比表面积、孔容和孔径大小之间均存在显著差异 ($P < 0.05$), 其中比表面积从大到小依次为R40F二氧化硅 ($892.192 \text{ m}^2/\text{g}$)、R92二氧化硅 ($635.769 \text{ m}^2/\text{g}$)、S655二氧化硅 ($249.215 \text{ m}^2/\text{g}$)。3种二氧化硅的孔容从大到小依次为R92二氧化硅 ($1.134 \text{ cm}^3/\text{g}$)、R40F二氧化硅 ($1.014 \text{ cm}^3/\text{g}$)、S655二氧化硅 ($0.454 \text{ cm}^3/\text{g}$), 孔径均处于介孔范围 (2~50 nm) 内, 从大到小依次为S655二氧化硅 (7.085 nm)、R92二氧化硅 (6.964 nm)、R40F二氧化硅 (4.259 nm)。从这些差异可推测出3种二氧化硅用于浓香菜籽油吸附精炼时可能将产生不同的效果。

表1 不同种类二氧化硅的比表面积和孔特性分析

Table 1 Specific surface area and pore characteristics of different kinds of silicon dioxide

指标	S655二氧化硅	R92二氧化硅	R40F二氧化硅
比表面积/ (m^2/g)	249.215 ± 0.110^a	635.769 ± 3.010^b	892.192 ± 2.102^c
孔容/ (cm^3/g)	0.454 ± 0.012^a	1.134 ± 0.004^b	1.014 ± 0.003^c
孔径/nm	7.085 ± 0.011^a	6.964 ± 0.022^b	4.259 ± 0.010^c

注: 同行不同字母表示差异显著 ($P < 0.05$)。下同。

2.1.3 粒径分布、X射线衍射和红外光谱分析

粒径分布是用来表征物质颗粒度大小的常用指标; X射线衍射分析是使样品在X射线照射作用下发生衍射, 从而获得具有样品自身特性的衍射图; 红外光谱是一种基于分子振动的光谱技术, 是常用的表征物质分子结构和官能团的技术^[26], 而吸附材料表面的官能团对材料的吸附性能有较大的影响^[27], 因此, 对吸附材料进行红外表征进而分析其官能团具有一定的意义。

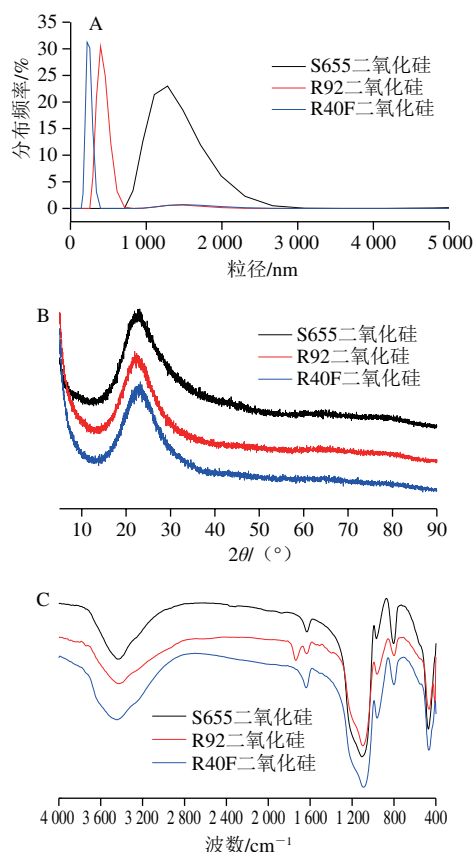


图2 不同种类二氧化硅的粒径分布(A)、X射线衍射图(B)和红外光谱图(C)

Fig. 2 Particle size distribution (A), X-ray diffraction profiles (B) and infrared spectra (C) of different kinds of silicon dioxide

由图2A可知, 3种二氧化硅的粒径分布呈现出明显的不同, 其中S655二氧化硅的粒径最大 ($750.0 \sim 3090.9 \text{ nm}$), R92二氧化硅次之 ($295.3 \sim 750.4 \text{ nm}$), R40F二氧化硅最小

(164.2~341.9 nm)。由图2B可知, 3种二氧化硅的X射线衍射图形状和衍射峰的位置及强度均基本相同, 表明它们的结晶区基本相同。由图2C可知, 3种二氧化硅的红外光谱图峰形总体很相似, 其中3 420 cm⁻¹左右处为硅羟基和水分子中—OH的伸缩振动吸收峰, 有研究表明硅胶表面的羟基基团可以吸附油中的游离脂肪酸^[28], 465、961 cm⁻¹和1 630 cm⁻¹处可分别归属于Si—O—Si、—Si—OH和水分子中H—O—H的弯曲振动吸收峰, 800 cm⁻¹和1 091 cm⁻¹处可分别归属于Si—O—Si的对称伸缩振动吸收峰和反对称伸缩振动吸收峰^[29]。可以发现, S655和R40F二氧化硅的峰形和峰数基本一致, 但出峰的位置稍有移动, 而R92二氧化硅在1 737.47 cm⁻¹左右处有一个吸收峰, 这是因为这种二氧化硅在合成的过程中添加了柠檬酸, 而此处的吸收峰可以归属于柠檬酸分子C=O的伸缩振动吸收峰^[30-31]。这些差异说明3种二氧化硅的物质组成和官能团存在略微不同, 可能是合成途径不同导致, 因此推测它们可能具有不同的吸附性能。

2.2 不同种类二氧化硅用于浓香菜籽油低温吸附精炼的效果

同时考察不同种类二氧化硅用于浓香菜籽油低温吸附精炼的脱磷、脱酸和脱色效果。由表2可知, 添加量为1%, 45℃吸附反应30 min, S655、R92和R40F二氧化硅对菜籽油的脱磷率分别为90.3%、99.6%和88.5%, 使菜籽油L值分别提高49.9%、52.5%和53.9%, a值分别降低31.5%、23.4%和37.8%, b值分别提高17.3%、20.0%和20.6%, 即R40F二氧化硅对色泽的改善效果最佳, 这可能是因为吸附剂的比表面积与脱色能力呈正相关^[32], 其比表面积相对最大, 因而脱色能力相对最佳。3种二氧化硅对菜籽油的脱酸率分别为17.8%、16.7%和17.5%, 相互之间无显著差异。3种二氧化硅均能显著降低菜籽油的过氧化值, 分别降低41.1%、45.8%和49.4%, 这可能是因为二氧化硅可以脱除油脂中的部分氧化产物^[20]。

表2 二氧化硅种类对浓香菜籽油吸附精炼效果的影响

Table 2 Adsorption refining effects of different kinds of silicon dioxide on fragrant rapeseed oil

指标	菜籽油原油	S655二氧化硅 精炼油	R92二氧化硅 精炼油	R40F二氧化硅 精炼油
磷脂/(mg/g)	4.656±0.180 ^a	0.450±0.001 ^c	0.019±0.000 ^b	0.537±0.015 ^c
酸价/(mg/g)	2.339±0.063 ^a	1.923±0.001 ^b	1.948±0.000 ^b	1.930±0.008 ^b
过氧化值/(g/100g)	0.168±0.003 ^a	0.099±0.004 ^b	0.091±0.001 ^c	0.085±0.000 ^c
L	58.655±0.163 ^a	72.945±0.007 ^b	74.210±0.057 ^c	74.885±0.078 ^d
a	9.840±0.042 ^a	7.425±0.021 ^b	8.305±0.007 ^c	6.745±0.064 ^d
b	101.535±0.629 ^a	119.115±0.092 ^b	121.805±0.092 ^b	122.410±0.113 ^c

2.3 不同种类二氧化硅用于浓香菜籽油低温吸附精炼时对微量组分的影响

由表3可知, 就多酚而言, 3种二氧化硅中R92二

氧化硅对总酚和canolol的保留率均最高, 分别为98.1%和99.4%; 就生育酚而言, 3种二氧化硅精炼对菜籽油α-生育酚、γ-生育酚和总生育酚含量均无显著影响(P>0.05), 其中R40F二氧化硅保留率均最高, 分别为99.9%、98.5%和98.9%; 就甾醇而言, 3种二氧化硅精炼对菜籽油保留率均较高, 均在97.1%以上, 其中S655和R92二氧化硅的影响之间无显著差异(P>0.05)。因此, 3种二氧化硅精炼对菜籽油不同微量组分的影响略有差异, 这可能是因为不同种类二氧化硅的结构存在差异, 且不同微量组分的分子结构也存在差异, 从而相互作用的程度不同。但总体来看, 保留率均很高。

表3 二氧化硅种类对浓香菜籽油吸附精炼微量组分的影响

Table 3 Effects of different kinds of silicon dioxide on microcomponents during adsorption refining of fragrant rapeseed oil

组分	菜籽油原油	S655二氧化硅 精炼油	R92二氧化硅 精炼油	R40F二氧化硅 精炼油
总酚	1 198.36±15.71 ^a	1 163.40±1.42 ^{ab}	1 175.79±6.45 ^{ab}	1 145.04±18.64 ^b
canolol	848.88±4.69 ^a	836.33±3.86 ^b	843.60±1.40 ^{ab}	821.84±1.71 ^c
α-生育酚	305.90±3.12 ^a	291.16±9.87 ^a	298.13±5.04 ^a	305.46±4.56 ^c
γ-生育酚	429.60±1.64 ^a	413.90±10.90 ^a	422.14±0.10 ^a	422.96±1.36 ^c
总生育酚	735.50±1.48 ^a	705.06±20.77 ^a	720.27±5.13 ^a	727.42±3.21 ^a
菜籽甾醇	962.37±3.20 ^a	946.79±5.23 ^{ab}	940.03±11.57 ^b	934.08±2.96 ^b
菜油甾醇	2 797.98±13.96 ^a	2 786.66±15.17 ^{ab}	2 769.02±19.50 ^{ab}	2 752.47±0.49 ^b
β-谷甾醇	3 413.48±3.19 ^a	3 376.60±12.88 ^{ab}	3 387.30±24.15 ^{ab}	3 362.57±3.90 ^b
总甾醇	7 173.83±20.35 ^a	7 110.05±33.29 ^{ab}	7 096.35±55.23 ^{ab}	7 049.12±7.35 ^b

2.4 不同种类二氧化硅用于浓香菜籽油吸附精炼对脂肪酸组成的影响

表4 二氧化硅种类对浓香菜籽油吸附精炼脂肪酸组成的影响

Table 4 Effects of different kinds of silicon dioxide on fatty acid composition during adsorption refining of fragrant rapeseed oil

种类	菜籽油原油	S655二氧化硅 精炼油	R92二氧化硅 精炼油	R40F二氧化硅 精炼油
棕榈酸C _{16:0}	3.667±0.113 ^a	3.673±0.000 ^a	3.665±0.001 ^a	3.658±0.009 ^a
棕榈油酸C _{16:1}	0.242±0.000 ^a	0.240±0.000 ^a	0.239±0.004 ^a	0.242±0.003 ^a
硬脂酸C _{18:0}	2.141±0.037 ^a	2.178±0.003 ^a	2.139±0.022 ^a	2.115±0.056 ^a
油酸C _{18:1}	64.201±0.008 ^a	64.244±0.001 ^a	64.026±0.000 ^b	64.109±0.063 ^b
亚油酸C _{18:2}	17.153±0.003 ^b	17.128±0.002 ^a	17.143±0.012 ^{ab}	17.151±0.008 ^b
亚麻酸C _{18:3}	8.662±0.004 ^a	8.662±0.003 ^a	8.675±0.003 ^b	8.669±0.002 ^{ab}
花生酸C _{20:0}	0.564±0.005 ^a	0.560±0.002 ^a	0.568±0.004 ^a	0.566±0.006 ^a
花生一烯酸C _{20:1}	1.811±0.017 ^a	1.794±0.002 ^a	1.862±0.010 ^b	1.846±0.030 ^b
芥酸C _{22:1}	1.561±0.013 ^a	1.523±0.006 ^a	1.684±0.026 ^b	1.646±0.006 ^b
饱和脂肪酸	6.371±0.044 ^a	6.411±0.001 ^a	6.371±0.018 ^a	6.338±0.071 ^a
单不饱和脂肪酸	67.815±0.037 ^a	67.801±0.006 ^a	67.810±0.033 ^a	67.843±0.062 ^a
多不饱和脂肪酸	25.815±0.007 ^{ab}	25.790±0.005 ^a	25.818±0.015 ^{ab}	25.820±0.011 ^b
不饱和脂肪酸	93.630±0.045 ^a	93.590±0.001 ^a	93.628±0.018 ^a	93.662±0.072 ^a

由表4可知, 菜籽油含有棕榈酸(3.667%)、棕榈油酸(0.242%)、硬脂酸(2.141%)、油酸(64.201%)、亚油酸(17.153%)、亚麻酸(8.662%)、花生酸(0.564%)、花生一烯酸(1.811%)和芥酸(1.561%), 其中饱和脂肪酸为6.371%、单不饱和脂肪

酸为67.815%、多不饱和脂肪酸为25.815%、不饱和脂肪酸为93.630%。3种二氧化硅吸附精炼后,各脂肪酸组成变化不大,只有油酸、亚油酸、亚麻酸、花生一烯酸和芥酸发生轻微变化,但总体看,饱和脂肪酸和不饱和脂肪酸的组成变化不显著($P>0.05$)。因此,3种二氧化硅用于菜籽油吸附精炼对脂肪酸组成无显著影响。

2.5 不同种类二氧化硅用于浓香菜籽油吸附精炼时对挥发性风味成分的影响

浓香菜籽油由于具有浓郁的香味,因而有利于增加产品对消费者的吸引力。然而传统菜籽油精炼过程往往会使菜籽油的香味丧失,这是因为随着精炼程度的加深,菜籽油的特征香味物质如吡嗪类化合物和硫苷降解产物的种类和含量显著降低^[33],因此精炼过程中菜籽油挥发性风味成分的变化值得关注。Yao Yingzheng等^[24]报道了二氧化硅精炼对菜籽油风味的影响,但不同种类二氧化硅用于浓香菜籽油吸附精炼时对挥发性风味成分的影响鲜见报道。不同种类二氧化硅用于浓香菜籽油吸附精炼时对挥发性风味成分的影响如表5所示。

由表5可知,浓香菜籽油中的挥发性风味成分主要包括硫苷降解产物、杂环类物质和氧化挥发物三大类。3种二氧化硅吸附精炼之后,浓香菜籽油中的硫苷降解产物含量均发生了显著变化,2-丁烯腈、3-丁烯腈、3-甲基巴豆腈、(2Z)-戊-2,4-二烯腈、5-己烯腈、3-丁烯基异硫氰酸酯、异硫氰酸烯丙酯均显著增加,5-甲硫基戊腈显著减少,这表明吸附精炼对不同种类硫苷降解产物具有不同的影响,可能是因为其分子结构不同所致。而硫苷降解产物总量均显著增加,其中以R92二氧化硅精炼油中增加最多(63.1%)。

浓香菜籽油中的杂环类物质主要有吡嗪类、呋喃类和吡喃类,其中以吡嗪类的种类和含量最多,占主导地位。3种二氧化硅吸附精炼对菜籽油吡嗪类物质的影响呈现出较大差异,比如S655二氧化硅精炼油中不再检出2-乙基-6-甲基吡嗪,R40F二氧化硅精炼油中不再检出3,5-二乙基-2-甲基吡嗪,而R92二氧化硅精炼油中这两种吡嗪含量均显著增加($P<0.05$)。3种二氧化硅吸附精炼之后吡嗪类、呋喃类和吡喃类总量均显著增加,与苏晓霞等^[33]的报道具有一致性,这可能是因为吸附精炼过程中的加热搅拌作用促使了体系中某些反应的发生,从而引发了这些成分的增加。吸附精炼后吡嗪类仍占主导地位。总的来看,以R92二氧化硅精炼油中增加最多,吡嗪类、呋喃类和杂环类物质总量分别增加了18.4%、28.5%和19.2%。

表5 二氧化硅种类对浓香菜籽油吸附精炼挥发性风味成分的影响
Table 5 Effects of different kinds of silicon dioxide on volatile flavor components during adsorption refining of fragrant rapeseed oil

挥发性风味成分	菜籽油原油	S655二氧化硅 精炼油	R92二氧化硅 精炼油	R40F二氧化硅 精炼油	mg/kg
硫苷降解产物					
2-丁烯腈	1.527±0.011 ^a	3.223±0.013 ^b	4.781±0.011 ^c	2.876±0.012 ^d	
3-丁烯腈	0.004±0.000 ^a	0.170±0.000 ^b	0.196±0.001 ^c	0.143±0.001 ^d	
3-甲基巴豆腈	4.636±0.012 ^a	6.306±0.004 ^b	6.414±0.012 ^c	6.183±0.011 ^d	
(2Z)-戊-2,4-二烯腈	0.195±0.000 ^a	0.306±0.000 ^b	0.309±0.000 ^c	0.261±0.001 ^d	
5-己烯腈	2.033±0.000 ^a	2.475±0.001 ^b	2.527±0.001 ^c	2.452±0.001 ^d	
3-丁烯基异硫氰酸酯	0.292±0.000 ^a	0.352±0.000 ^b	0.360±0.000 ^c	0.325±0.002 ^d	
5-甲硫基戊腈	0.142±0.000 ^a	0.081±0.000 ^b	0.123±0.001 ^c	0.089±0.000 ^d	
氰化苄	0.049±0.000 ^a	0.052±0.001 ^b	0.065±0.001 ^c	0.044±0.000 ^d	
异硫氰酸烯丙酯	0.354±0.001 ^a	0.612±0.002 ^b	0.622±0.002 ^c	0.464±0.001 ^d	
苯代丙腈	0.659±0.000 ^a	0.589±0.000 ^b	0.735±0.005 ^c	0.507±0.003 ^d	
硫苷降解产物总量	9.891±0.002 ^a	14.166±0.009 ^b	16.132±0.006 ^c	13.344±0.007 ^d	
杂环类物质					
吡嗪类					
2-甲基吡嗪	0.963±0.003 ^a	1.102±0.002 ^b	1.182±0.012 ^c	1.203±0.003 ^c	
2-乙基-6-甲基吡嗪	0.280±0.000 ^a	ND	0.312±0.001 ^b	0.255±0.001 ^c	
2-乙基-3,6-二甲基吡嗪	0.559±0.000 ^a	0.571±0.001 ^b	0.668±0.001 ^c	0.566±0.002 ^d	
3,5-二乙基-2-甲基吡嗪	0.019±0.000 ^a	0.020±0.000 ^b	0.026±0.001 ^b	ND	
2,3,5-三甲基吡嗪	0.737±0.002 ^a	0.770±0.000 ^b	0.852±0.002 ^c	0.776±0.001 ^d	
2,5-二甲基吡嗪	2.295±0.003 ^a	2.415±0.004 ^b	2.706±0.001 ^c	2.652±0.022 ^d	
吡嗪类总量	4.853±0.002 ^a	4.878±0.001 ^a	5.746±0.006 ^c	5.452±0.015 ^c	
呋喃类					
5-甲基呋喃醛	0.329±0.000 ^a	0.384±0.002 ^b	0.412±0.001 ^c	0.356±0.002 ^d	
呋喃酮	0.046±0.000 ^a	0.057±0.000 ^b	0.070±0.001 ^c	0.053±0.000 ^d	
呋喃类总量	0.375±0.000 ^a	0.441±0.002 ^b	0.482±0.002 ^c	0.419±0.002 ^d	
吡喃类					
2,3-二氢-3,5-二羟基-6-甲基-4H-吡喃-4-酮	0.034±0.000 ^a	0.125±0.001 ^b	0.043±0.000 ^c	0.131±0.001 ^d	
杂环类物质总量	5.262±0.002 ^a	5.444±0.004 ^b	6.271±0.004 ^c	6.002±0.012 ^d	
氧化挥发物					
醛类					
糠醛	1.178±0.001 ^a	1.569±0.000 ^b	1.562±0.001 ^c	1.498±0.001 ^d	
苯乙醛	0.064±0.000 ^a	0.186±0.003 ^b	0.198±0.001 ^c	0.133±0.002 ^d	
反,反-2,4-庚二烯醛	0.020±0.000 ^a	ND	0.020±0.000 ^b	0.020±0.001 ^c	
壬醛	0.230±0.000 ^a	0.206±0.000 ^b	0.207±0.000 ^b	0.185±0.002 ^c	
醛类总量	1.492±0.001 ^a	1.961±0.003 ^b	1.987±0.002 ^c	1.836±0.002 ^d	
醇类					
糠醇	0.358±0.001 ^a	0.398±0.001 ^b	0.410±0.000 ^c	0.394±0.001 ^d	
苯甲醇	0.020±0.000 ^a	0.022±0.000 ^b	0.023±0.001 ^b	0.021±0.000 ^b	
6-甲基-5-庚烯-2-醇	0.317±0.002 ^a	0.359±0.000 ^b	0.371±0.000 ^c	0.348±0.001 ^d	
醇类总量	0.695±0.001 ^a	0.779±0.001 ^b	0.804±0.001 ^c	0.763±0.002 ^d	
酮类					
甲基庚烯酮	0.131±0.000 ^a	0.148±0.001 ^b	0.146±0.003 ^b	0.146±0.002 ^b	
氧化挥发物总量	2.318±0.002 ^a	2.888±0.001 ^b	2.937±0.002 ^c	2.745±0.002 ^d	

注: ND.未检出。

浓香菜籽油中的氧化挥发物主要有醛类、醇类和酮类,其中醛类种类最多、总量也最大。3种二氧化硅吸附精炼后,醛类总量均增加且仍占主导地位,其中糠醛的含量最高。糠醛和壬醛含量均显著降低,苯乙醛含量均显著升高,其中R92二氧化硅精炼油中增加最高,达2.1倍。3种二氧化硅吸附精炼后,醇类、酮类含量也均

显著增加,这可能是因为精炼过程会对油脂造成一定程度的氧化,从而使得氧化产物增加^[34];就氧化挥发物总量而言,3种二氧化硅吸附精炼后均显著增加,其中R92二氧化硅精炼油中增加最高(26.7%)。因此,综合来看,R92二氧化硅对浓香菜籽油挥发性风味成分影响最大。

3 结论

3种二氧化硅均具有疏松的多孔结构,但它们的粒径分布、比表面积、孔容和孔径呈现出明显的不同。在添加量为1%时,在45℃吸附反应30 min, S655、R92和R40F二氧化硅对浓香菜籽油的脱磷率分别为90.3%、99.6%和88.5%,L值分别提高49.9%、52.5%和53.9%,a值分别降低31.5%、23.4%和37.8%。而3种二氧化硅精炼对甾醇保留率均较高,对脱酸率、生育酚含量和脂肪酸组成的影响之间无显著差异。R92二氧化硅对浓香菜籽油总酚、canolol、芥子酸的保留率均最高。挥发性风味成分中,硫苷降解产物、吡嗪类、呋喃类、吡喃类、醛类、醇类、酮类含量均显著增加。因此,综合来看,R92和R40F二氧化硅对浓香菜籽油具有更优的精炼效果。

参考文献:

- [1] SU D, XIAO T Y, GU D Y, et al. Ultrasonic bleaching of rapeseed oil: effects of bleaching conditions and underlying mechanisms[J]. Journal of Food Engineering, 2013, 117: 8-13. DOI:10.1016/j.jfoodeng.2013.01.039.
- [2] 谢丹,金青哲,王兴国.精炼对菜籽油品质的影响[J].中国油脂,2012,37(1):1-5. DOI:10.3969/j.issn.1003-7969.2012.01.001.
- [3] 马齐兵,包李林,熊巍林,等.精炼对菜籽油品质的影响[J].中国油脂,2018,43(6):16-18;35. DOI:10.3969/j.issn.1003-7969.2018.06.004.
- [4] YU G W, GUO T T, HUANG Q D. Preparation of rapeseed oil with superhigh canolol content and superior quality characteristics by steam explosion pretreatment technology[J]. Food Science & Nutrition, 2020, 8: 2271-2278. DOI:10.1002/fsn3.1502.
- [5] 张欢欢,高飞虎,黄桃翠,等.预处理技术对冷榨双低菜籽油中脂质伴随物含量的影响[J].食品科学,2020,41(8):57-61. DOI:10.7506/spkx1002-6630-20190401-002.
- [6] 吴浪,徐俐,谢婧,等.不同炒制温度对菜籽毛油挥发性风味物质的影响[J].中国油脂,2012,37(11):39-43. DOI:10.3969/j.issn.1003-7969.2012.11.011.
- [7] 张欢欢,曾志红,高飞虎,等.预处理技术对冷榨双低菜籽油品质及挥发性风味成分的影响[J].食品科学,2020,41(18):233-238. DOI:10.7506/spkx1002-6630-20190917-207.
- [8] KOSKI A, PEKKARINEN S, HOPIA A, et al. Processing of rapeseed oil: effects on sinapic acid derivative content and oxidative stability[J]. European Food Research and Technology, 2003, 217: 110-114. DOI:10.1007/s00217-003-0721-4.
- [9] KRALJIC K, SKEVIN D, BARISIC L, et al. Changes in 4-vinylsyringol and other phenolics during rapeseed oil refining[J]. Food Chemistry, 2015, 187: 236-242. DOI:10.1016/j.foodchem.2015.04.039.
- [10] 姚英政,董玲,梁强,等.脱胶与脱酸对菜籽油挥发性组分的影响[J].食品科学,2019,40(6):247-252. DOI:10.7506/spkx1002-6630-20180115-186.
- [11] 周灵群.凹凸棒石油脂脱色行为及其机理[J].食品科学,2019,40(3):87-93. DOI:10.7506/spkx1002-6630-20180808-075.
- [12] 朱兴月,高惠民,任子杰,等.活性白土对油溶性黄色素吸附行为的研究[J].硅酸盐通报,2018,37(2):718-724. DOI:10.16552/j.cnki.issn1001-1625.2018.02.055.
- [13] 王未君,李文林,刘昌盛,等.二氧化硅在菜籽油吸附脱磷中的应用及其对酚酸的影响[J].中国油料作物学报,2021,43(4):683-689. DOI:10.19802/j.issn.1007-9084.2020030.
- [14] 韩军.一种高效节能的超细高纯硅微粉生产工艺[J].化工矿物与加工,2011(7):26-27. DOI:10.3969/j.issn.1008-7524.2011.07.008.
- [15] ROSSI M, GIANAZZA M, ALAMPRESE C, et al. The role of bleaching clays and synthetic silica in palm oil physical refining[J]. Food Chemistry, 2003, 82: 291-296. DOI:10.1016/S0308-8146(02)00551-4.
- [16] 杨元秀,杨本意,段先键.气相二氧化硅表面羟基含量的测定[J].有机硅氟资讯,2015(11):40-41.
- [17] 刘玉兰,鄂旭,王璐阳,等.专用硅胶在油脂精炼生产中的应用研究[J].中国油脂,2019,44(9):16-20.
- [18] 何兰珍,张珊珊,康信煌,等.地沟油的脱胶脱色工艺[J].广东化工,2018,45(10):43-45. DOI:10.3969/j.issn.1007-1865.2018.10.018.
- [19] 孟思,肇立春,武家琪,等.高酸值米糠油的活性白土与硅胶联合脱色工艺研究[J].中国油脂,2022,47(1):17-21. DOI:10.19902/j.cnki.zgyz.1003-7969.210026.
- [20] 尤梦圆,陈焱,刘芯羽,等.硅胶对油脂极性组分的吸附特性[J].中国油脂,2021,46(9):1-4. DOI:10.19902/j.cnki.zgyz.1003-7969.200561.
- [21] KHATTAB R, ESKIN M, ALIANI M, et al. Determination of sinapic acid derivatives in canola extracts using high-performance liquid chromatography[J]. Journal of the American Oil Chemists' Society, 2010, 87: 147-155. DOI:10.1007/s11746-009-1486-0.
- [22] SWAIN T, HILLIS W E. The phenolic constituents of *Prunus domestica*. I. The quantitative analysis of phenolic constituents[J]. Journal of the Science of Food and Agriculture, 1959, 10: 63-68. DOI:10.1002/jsfa.2740100110.
- [23] 周琦,张敏,贾潇,等.油菜籽微波过程对油中焙烤风味形成的影响[J].中国油脂,2018,43(12):35-40. DOI:10.3969/j.issn.1003-7969.2018.12.009.
- [24] YAO Y Z, LIU C S, XIONG W, et al. Silicon dioxide as an efficient adsorbent in the degumming of rapeseed oil[J]. Journal of Cleaner Production, 2020, 268: 122344. DOI:10.1016/j.jclepro.2020.122344.
- [25] 陶梅,梁尚文.油泥吸附剂孔隙特征对油吸附性能的影响[J].环境工程学报,2017,11(7):4103-4111. DOI:10.12030/j.cjee.201605070.
- [26] 柳富杰,吴海铃,盘艳梅,等.壳聚糖改性蒙脱石对蔗糖溶液中酚酸的吸附性能研究[J].食品工业科技,2021,42(21):17-24. DOI:10.13386/j.issn1002-0306.2020100058.
- [27] 宗莉,唐洁,牟斌,等.凹凸棒石/炭复合吸附材料研究进展[J].化工进展,2021,40(1):282-296. DOI:10.16085/j.issn.1000-6613.2020-0528.
- [28] 陈雪芳,王璨,张海荣,等.米糠油脱胶和酸化凹凸棒土脱色工艺研究[J].中国油脂,2017,42(2):15-17;37. DOI:10.3969/j.issn.1003-7969.2017.02.004.
- [29] 韩磊.煤灰酸浸提铝残渣制备纳米白炭黑试验研究[D].杭州:浙江大学,2016.
- [30] 于宏伟,王晓萱,张雨萱,等.柠檬酸中红外光谱研究[J].江苏调味副食品,2021(1):29-32. DOI:10.16782/j.cnki.32-1235/ts.2021.01.009.
- [31] 周顺,徐迎波,王程辉,等.柠檬酸的热解特性[J].烟草科技,2011(9):45-49. DOI:10.3969/j.issn.1002-0861.2011.09.011.
- [32] POHNDRORF R S, CADAVAL T R S, PINTO L A A. Kinetics and thermodynamics adsorption of carotenoids and chlorophylls in rice bran oil bleaching[J]. Journal of Food Engineering, 2016, 185: 9-16. DOI:10.1016/j.jfoodeng.2016.03.028.
- [33] 苏晓霞,郭斐,黄一珍,等.精炼过程对菜籽油风味成分的影响[J].中国油脂,2019,44(3):41-47. DOI:10.3969/j.issn.1003-7969.2019.03.009.
- [34] 谢婧,徐俐,吴浪,等.SPME-GC-MS对菜籽毛油和精炼菜籽油挥发性风味成分的分析[J].中国油脂,2012,37(8):84-87. DOI:10.3969/j.issn.1003-7969.2012.08.024.