

DOI: 10.13652/j.spjx.1003.5788.2024.80704

SiO₂ 低温精炼预处理对临界流体萃取 南瓜籽油品质的影响

赵丽娜 李 晋

(郑州铁路职业技术学院药学院, 河南 郑州 451460)

摘要: [目的]为解决临界流体萃取制备的南瓜籽油(PSO)中含有较多杂质的问题,通过两种类型 SiO₂对 PSO 进行低温精炼处理并研究其对油脂质量特性的影响。[方法]通过气相色谱、高效液相色谱和紫外光谱等方法分析和比较了两种临界流体制备的 PSO 品质差异及 SiO₂低温精炼处理对 PSO 质量特性的影响。[结果]两种临界流体萃取 PSO 的脂肪酸含量和组成相似,亚临界制备的 PSO 含有更多的 α -生育酚、 γ -生育酚、总酚、 β -胡萝卜素,以及更高的抗氧化活性,而超临界制备的 PSO 的角鲨烯和甾醇含量较高。经过两种类型的 SiO₂精炼处理后,PSO 的大多数脂肪酸含量基本不变($P>0.05$),但酸价、过氧化值和色泽降低。PSO 中的微量活性成分和抗氧化活性能力均显著降低($P<0.05$),其中,微量活性成分的损失范围为 8.9%~24.6%,而 OSI、DPPH 和 FRAP 损失率范围分别为 3.2%~7.4%, 13.2%~26.5%, 15.3%~26.4%。此外,PSO 经过两种类型的 SiO₂精炼处理后,磷脂的总量降低 85% 以上。主成分分析和聚类分析的结果表明,制备工艺和 SiO₂低温精炼处理对 PSO 的质量特性具有显著的影响。[结论]SiO₂精炼处理能够显著改善临界流体萃取制备 PSO 的质量特性。

关键词: 南瓜籽油; SiO₂; 低温精炼预处理; 临界流体萃取; 质量特性

Effect of SiO₂ low-temperature refining pretreatment on quality of pumpkin seed oil extracted by critical fluid

ZHAO Lina LI Jin

(College of Pharmacy, Zhengzhou Railway Vocational & Technical College, Zhengzhou, Henan 451460, China)

Abstract: [Objective] To solve the problem that pumpkin seed oil (PSO) prepared by critical fluid extraction contains more impurities, this paper employs two types of SiO₂ to refine the PSO at low temperature and study the influence of them on the quality characteristics of the oil. [Methods] Gas chromatography, high performance liquid chromatography, and ultraviolet spectroscopy are adopted to analyze and compare the quality difference of PSO prepared from two critical fluids and the influence of low-temperature refining treatment of SiO₂ on PSO quality characteristics. [Results] The results show that the fatty acid content and composition of PSO extracted by two critical fluids are similar, and PSO prepared by the subcritical extraction contains more α -tocopherol, γ -tocopherol, total phenols, β -carotene, and higher antioxidant activity. Meanwhile, PSO prepared by the supercritical extraction includes higher squalene and sterol content. After two types of SiO₂ refining treatment, the most fatty acid content in PSO remains basically unchanged ($P>0.05$), but the acid value, peroxide value, and color decrease. Additionally, both trace active ingredients and antioxidant activity in PSO are significantly reduced ($P<0.05$). Among them, the loss of trace active ingredients in PSO ranges from 8.9% to 24.6%, while the loss rates of OSI, DPPH, and FRAP are between 3.2% and 7.4%, 13.2% and 26.5%, and 15.3% and 26.4% respectively. In addition, after PSO is refined with two types of SiO₂, the total amount of phospholipids is reduced by more than 85%. The results of principal component analysis and clustering analysis show that the preparation process and low-temperature refining treatment of SiO₂ have significant effects on the quality characteristics of PSO. [Conclusion] SiO₂ refining treatment can significantly improve the quality characteristics of PSO prepared by critical fluid extraction.

Keywords: pumpkin seed oil; SiO₂; low-temperature refining pretreatment; critical fluid extraction; quality characteristic

基金项目:河南省中医药科学研究专项课题(编号:20-21ZY2313)

通信作者:赵丽娜(1986—),女,郑州铁路职业技术学院副教授,硕士。E-mail:3996963591@qq.com

收稿日期:2024-07-23 改回日期:2025-04-07

引用格式:赵丽娜,李晋.SiO₂低温精炼预处理对临界流体萃取南瓜籽油品质的影响[J].食品与机械,2025,41(4):37-43.

Citation:ZHAO Lina, LI Jin. Effect of SiO₂ low-temperature refining pretreatment on quality of pumpkin seed oil extracted by critical fluid [J]. Food & Machinery, 2025, 41(4): 37-43.

南瓜籽油(pumpkin seed oil, PSO)作为一种新型食用油,可满足食品工业对油脂的广泛需求^[1]。南瓜种子含油量约为 37.8%~45.4%,主要由亚油酸(35.6%~60.8%)、油酸(21.0%~46.9%)、棕榈酸(9.5%~14.5%)、硬脂酸(3.1%~7.4%)以及少量的 α -亚麻酸等脂肪酸组成^[2]。由于富含生育酚(α 、 β 、 γ 和 δ)、角鲨烯、类胡萝卜素、 β -谷甾醇等生物活性成分,PSO具有很强的保健和抗氧化活性能力^[3]。

超临界流体(CO₂等)具有较高的渗透力和溶解能力,可以从不同类型的原料中提取脂质和微量物质;亚临界萃取工艺通常在低温和真空条件下操作,从而保护生物活性成分免受热和氧化损伤^[4-5]。二者获取的油脂品质优异,而且其萃取率与传统方法相当^[6],已成为提取油脂和天然产物的重要技术。然而,临界条件萃取制备的毛油中通常含有较多的杂质,对油脂的质量特性和稳定性带来不利的影响,往往需要精炼处理^[7-9]。

根据精炼方法的不同,可以将精炼分为物理精炼和化学精炼两大类。其中,物理精炼是指利用物理方法如低温吸附精炼、过滤、离心、水洗等方法脱除杂质和胶质等物质,一般来说,物理精炼适合于菜籽油、油莎豆饼油和 PSO 等酸值较高或含有较多胶质的油脂。低温吸附精炼通常是指在低温条件下(30~60℃),通过具有吸附效果的固体颗粒来去除油脂中的胶溶性以及脂溶性杂质,具有温和、绿色以及环保等优点^[5, 10]。在低温吸附精炼过程中,吸附剂发挥着至关重要的作用,经不同种类吸附剂精炼处理后的油脂的质量特性具有显著差异,目前常见的吸附剂有凹凸棒土、活性白土及 SiO₂等^[11-14]。其中, SiO₂因其大表面积、高孔容及大极化表面积,对食用油脂中的色素和磷脂等成分有极大的吸附能力^[15-18]。另外,食品级 SiO₂是一种常见的食品添加剂,在合理的范围内使用不会危害人体健康。王未君等^[10]表征了 3 种不同类型的 SiO₂的物理结构参数,并将其应用于浓香菜籽油的低温吸附精炼工艺中。结果显示, SiO₂对浓香菜籽油的脱磷率高达 88.5%~99.6%,低温精炼处理后浓香菜籽油中的硫苷降解产物、吡嗪类、醛类、酮类等挥发性物质的总量均显著上升。郭婷婷等^[5]研究发现,使用 SiO₂进行精炼处理,可以显著提高油莎豆饼超临界和亚临界萃取油的质量特性。Yao 等^[15]发现, SiO₂低温精炼处理技术可以去除菜籽油中 85%的磷脂,保留 96%的总酚含量,同时还可以改善菜籽油的色泽,降低其 a^* 值,提高其 L^* 值。然而,截至目前, SiO₂在 PSO 中的低温精炼处理鲜有报道,且前人在研究 SiO₂低温精炼处理食用油脂过程中,未全面系统地比较不同类型 SiO₂的吸附性能,尤其是对油脂质量特性(包括理化指标,多种微量活性成分和氧化稳定性)的影响。

研究拟比较亚临界丁烷萃取以及超临界 CO₂萃取制备 PSO 品质的差异,并采用两种类型的 SiO₂对 PSO 进行低温精炼处理,分析比较不同工艺提取的 PSO 经不同类型 SiO₂精炼处理前后的质量特性变化,以期对 PSO 的高

值化加工以及 SiO₂在食用油脂低温吸附精炼处理中的应用提供参考。

1 材料与amp;方法

1.1 试验材料与主要设备

新鲜南瓜籽:当年产,济南绿禾农业科技开发有限公司;

食用级 SiO₂: S655 (比表面积、孔容和孔径分别为 256.34 m²/g、0.46 cm³/g 和 7.62 nm)和 R92 (比表面积、孔容和孔径分别为 648.66 m²/g、1.25 cm³/g 和 7.45 nm),寿光市昌泰新材料有限公司;

正己烷(纯度 \geq 97%)和异丙醇(纯度 \geq 99.7%);色谱级,国药集团化学试剂有限公司;

正丁烷(纯度 \geq 99%);食品级,济南大洋新材料科技有限公司;

紫外可见分光光度计:LAMBDA 750S 型,苏州赛力威仪器设备有限公司;

超高效液相色谱仪:S6000Plus 型,北京携测技术有限公司;

超临界 CO₂萃取设备:HOOKEL 型,济南欧迪美特流体控制设备有限公司;

亚临界萃取设备:CBE-5L 型,河南亚临界生物技术有限公司。

1.2 试验方法

1.2.1 PSO 的制备 参照 Guo 等^[6]的方法并稍作修改。

准确称量 200 g 过 40 目的南瓜籽粉置于萃取罐中,密封,开启真空泵,将萃取容器、分离容器和测量容器中的压力降低至 -0.01 MPa。按 $m_{\text{南瓜籽}}:V_{\text{丁烷}}=1:8$ (g/mL)的比例加入丁烷,于 50℃下静态提取 50 min 后,将油状溶液引入分离容器中。丁烷经压缩机压缩并通过打开真空泵进一步回收,直至 3 个容器的压力达到 -0.01 MPa。从分离器中收集提取油,6 000 r/min 离心 20 min,上层油相即为亚临界丁烷萃取油(subcritical butane extraction oil, SBEO),于 4℃下贮藏供分析。

准确称量 200 g 过 40 目的南瓜籽粉放置于超临界 CO₂萃取设备内,设定分离罐 I 和分离罐 II 压力分别为 8, 28 MPa,分离罐 I 和分离罐 II 温度分别为 50, 35℃,萃取罐压力和温度设定为 28 MPa 和 40℃,萃取时间 1.5 h,待萃取结束后,收集分离罐中的油,6 000 r/min 离心 20 min,上层油相即为超临界 CO₂萃取油(supercritical CO₂ extraction oil, SCO₂EO),于 4℃下贮藏供分析。

1.2.2 PSO 的低温吸附精炼 参照郭婷婷等^[5]和王未君等^[10]的方法并稍作修改。向 SBEO 和 SCO₂EO 中依次分别加入 1.5 g/100 g 不同类型的 SiO₂(S655 和 R92),并在 45℃水浴锅中搅拌 50 min,待吸附精炼完成后,6 000 r/min 离心 20 min,收集上层油相,分别记为 SBEO-SiO₂(S655)、SBEO-SiO₂(R92)、SCO₂EO-SiO₂(S655)和 SCO₂EO-SiO₂(R92)。

1.2.3 PSO的质量特性测定

(1) 理化指标:酸价、过氧化值和色泽分别按 GB 5009.229—2016、GB 5009.227—2023 和 GB/T 22460—2008 执行。

(2) 脂肪酸组成:按 GB 5009.168—2016 执行。

(3) 总酚:参照 Zhang 等^[4]的方法。以没食子酸作为标准品绘制标准曲线。

(4) 其他微量活性成分:生育酚按 GB/T 26635—2011 执行,植物甾醇按 GB/T 25223—2010 执行,磷脂总量和分子量分别按 GB/T 5537—2008 和 GB 5009.272—2016 执行, β -胡萝卜素含量按 GB 5009.83—2016 执行。

(5) 氧化稳定指数(OSI):参照 Sundar 等^[19]的方法稍作修改。通过 Rancimat 装置进行测定,油脂的加热温度由 120 °C 修改为 110 °C,油脂的质量和空气流量保持不变。

(6) 2,2-二苯基-1-苦基胍自由基(DPPH):参照 Sundar 等^[19]的方法。

(7) 铁离子还原抗氧化能力(FRAP):参照 Suri 等^[20]的方法。

1.2.4 数据统计与分析 每个试验设置3个平行,试验结果用平均值±标准差表示,所有试验数据通过 SPSS 20.0 进行单因素方差分析,显著性水平为 5%($P < 0.05$),并采用 Origin 8.1 和 SIMCA16 软件绘图。

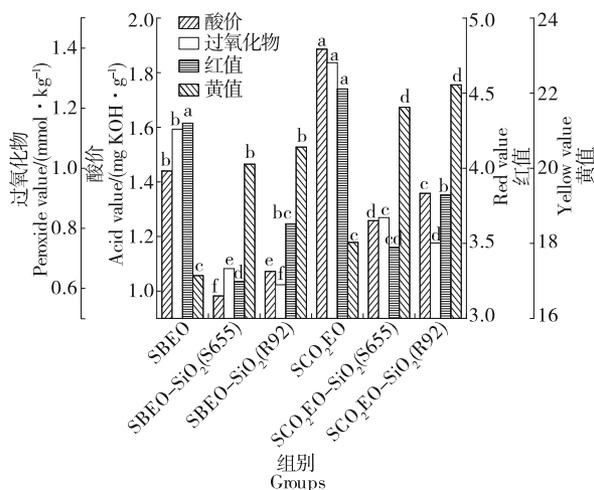
2 结果与分析

2.1 SiO₂低温精炼处理对 PSO 理化指标的影响

如图 1 所示,两种工艺萃取的 PSO 色泽存在显著差异,SCO₂EO 的红值和黄值低于 SBEO 的,SCO₂EO 的酸值和过氧化值均高于 SBEO 的($P < 0.05$)。经过不同 SiO₂ 处理后,PSO 的色泽、酸值和过氧化值均显著降低,且 SiO₂ (R92) 低温精炼处理比 SiO₂ (S655) 更能降低 PSO 的酸值和过氧化值($P < 0.05$),可能是由于 SiO₂ (S655) (比表面积 256.34 m²/g) 和 SiO₂ (R92) (比表面积 648.66 m²/g) 比表面积的差异所致^[5]。这与王未君等^[10]采用不同种类 SiO₂ 处理浓香菜籽油结果一致。此外,当 SiO₂ (R92) 精炼预处理 SCO₂EO 和 SBEO 时,PSO 的酸值范围分别是 0.98~1.07, 1.26~1.35 mg/g,酸值的去除率范围为 25.56%~31.79%, 28.00%~33.30%,而 PSO 的过氧化值范围分别是 0.61~0.67, 0.75~0.84 mmol/kg,过氧化值去除率范围为 41.07%~45.83%, 38.15%~44.42%。因此, SiO₂ 精炼处理一定程度上能够改善 PSO 的基本理化指标。

2.2 SiO₂低温精炼处理对 PSO 脂肪酸的影响

如表 1 所示,PSO 的脂肪酸组成相似,且脂肪酸组成碳链为 16~24。PSO 中主要的多不饱和脂肪酸是 C_{18:2} (42.61%~43.16%),其次是 C_{18:1} (24.80%~24.93%)、C_{16:0} (18.96%~19.08%)、C_{18:0} (8.95%~9.15%)、C_{24:0} (2.08%~2.26%)、C_{22:0} (1.11%~1.12%) 等。此外,SBEO 比 SCO₂EO 含有更高的多不饱和脂肪酸,而 SBEO 的单不饱和脂肪酸的相对含量低于 SCO₂EO ($P < 0.05$)。经不同 SiO₂ 低温精



字母不同表示不同样品间差异显著($P < 0.05$)

图 1 SiO₂低温精炼处理对 PSO 理化指标的影响

Figure 1 Effect of SiO₂ low-temperature refining treatment on physical and chemical indicators of PSO

炼处理后,只有 C_{18:1} 和 C_{18:2} 等脂肪酸发生轻微变化。总体而言,PSO 低温精炼处理前后,饱和脂肪酸和不饱和脂肪酸的含量在统计学上变化不显著($P > 0.05$),这与 SiO₂ 低温精炼处理油莎豆饼油^[5]和菜籽油^[10]的结果基本保持一致。因此,两种 SiO₂ 用于低温吸附精炼对 PSO 的脂肪酸组成无显著影响($P > 0.05$)。

2.3 SiO₂低温精炼处理对 PSO 微量活性成分的影响

从图 2 可看出,PSO 中的生育酚主要是 α -、 β -、 δ -和 γ -生育酚。其中, γ -生育酚的含量最高(372.193~446.727 mg/kg)。其中,SBEO 的 α -和 δ -生育酚总量高于 SCO₂EO,而 β -和 γ -生育酚低于后者。此外,SBEO 的植物甾醇和角鲨烯含量低于 SCO₂EO,而总酚和 β -胡萝卜素含量高于后者。经过 SiO₂ 低温精炼处理后,PSO 中的微量活性成分均显著降低($P < 0.05$)。

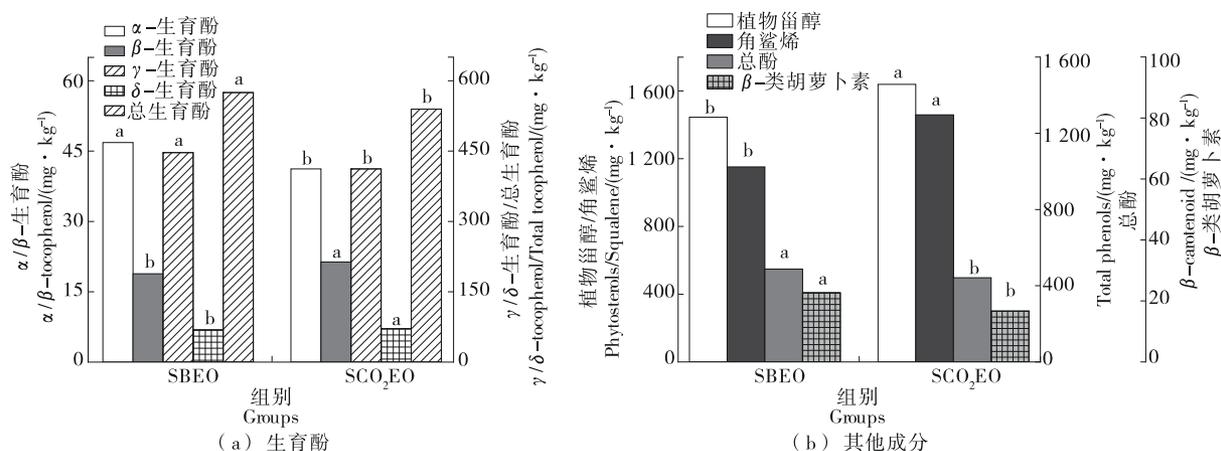
如图 3 所示,经过两种 SiO₂ 精炼处理后 SBEO 中的微量活性成分损失率范围分别为 8.9%~13.1% 和 13.1%~23.9%。此外, SiO₂ (S655) 低温精炼处理 SBEO 的总生育酚含量、总酚、 β -胡萝卜素和角鲨烯含量的损失率低于 SiO₂ (R92) 精炼预处理,而 δ -生育酚和甾醇含量的损失率高于后者。类似的,SCO₂EO 的微量活性成分损失率分别为 7.3%~19.4% 和 8.9%~24.6%,且 SiO₂ (S655) 精炼处理后 SCO₂EO 的 α -生育酚、总生育酚、总酚和角鲨烯含量的损失率低于 SiO₂ (R92) 精炼预处理,而 β -生育酚和 β -胡萝卜素含量的损失率高于后者。SiO₂ (S655) 和 SiO₂ (R92) 对 SBEO 的微量活性成分含量影响大小顺序为甾醇 > β -胡萝卜素 > 角鲨烯 > 总酚 > 生育酚, β -胡萝卜素 > 角鲨烯 > 生育酚 > 甾醇 > 总酚,对 SCO₂EO 的微量活性成分含量影响大小顺序为甾醇 > β -胡萝卜素 > 角鲨烯 > 总酚 > 生育酚,角鲨烯 > 总酚 > β -胡萝卜素 > 甾醇 > 生育酚。因此,

表 1 SiO₂低温精炼处理对 PSO 脂肪酸的影响†

Table 1 Effect of SiO₂ low-temperature refining treatment on fatty acid of PSO

样品	C _{16:0}	C _{16:1}	C _{18:0}	C _{18:1}	C _{18:2}	C _{18:3}
SBE0	18.97±0.14 ^b	0.13±0.00	9.09±0.03 ^a	24.67±0.39 ^b	43.16±0.13 ^a	0.49±0.01 ^b
SBE0-SiO ₂ (S655)	19.01±0.18 ^a	0.12±0.00	9.15±0.17 ^a	24.69±0.62 ^b	43.09±0.58 ^{ab}	0.55±0.01 ^a
SBE0-SiO ₂ (R92)	18.96±0.09 ^b	0.12±0.00	9.09±0.04 ^a	24.62±0.64 ^b	43.13±0.78 ^a	0.49±0.01 ^b
SCO ₂ EO	19.12±0.08 ^a	0.12±0.00	8.95±0.27 ^b	24.93±0.26 ^a	42.63±0.45 ^b	0.36±0.00 ^c
SCO ₂ EO-SiO ₂ (S655)	19.07±0.05 ^a	0.13±0.00	9.03±0.03 ^{ab}	24.87±0.19 ^a	42.61±0.93 ^b	0.35±0.01 ^c
SCO ₂ EO-SiO ₂ (R92)	19.04±0.11 ^a	0.12±0.00	9.13±0.03 ^a	24.90±0.19 ^a	42.63±0.94 ^b	0.36±0.01 ^c
样品	C _{20:0}	C _{22:0}	C _{24:0}	ΣSFA	ΣMUFA	ΣPUFA
SBE0	0.15±0.01	1.12±0.03	2.09±0.06 ^b	31.44±0.58	25.09±0.39	43.65±0.09
SBE0-SiO ₂ (S655)	0.15±0.00	1.12±0.03	2.07±0.02 ^b	31.56±0.46	25.01±0.63	43.64±0.57
SBE0-SiO ₂ (R92)	0.16±0.01	1.11±0.02	2.15±0.08 ^{ab}	31.47±0.22	24.93±0.64	43.85±0.78
SCO ₂ EO	0.18±0.01	1.12±0.02	2.13±0.04 ^{ab}	31.44±0.72	25.06±0.26	42.99±0.45
SCO ₂ EO-SiO ₂ (S655)	0.15±0.00	1.11±0.01	2.19±0.03 ^{ab}	31.57±0.30	24.99±0.19	42.96±0.94
SCO ₂ EO-SiO ₂ (R92)	0.16±0.01	1.12±0.01	2.26±0.03 ^a	31.74±0.30	25.02±0.19	42.98±0.94

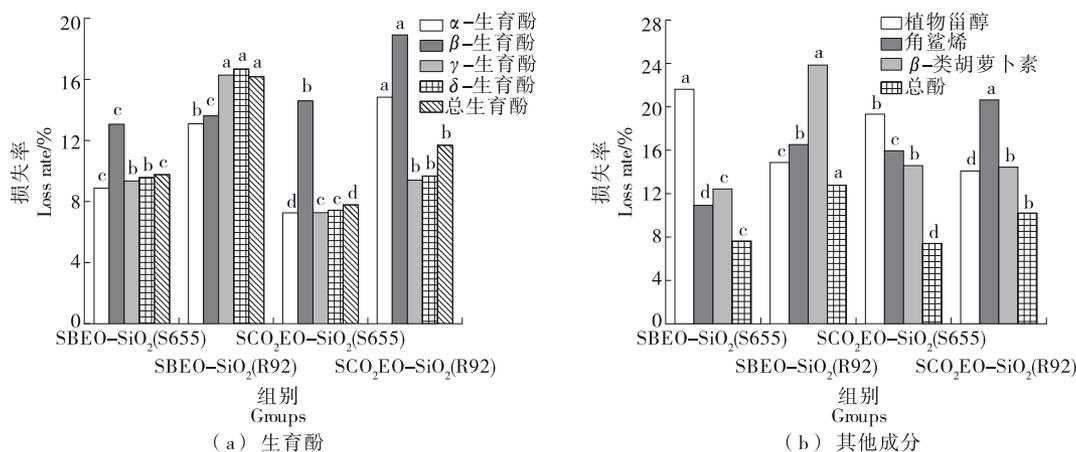
† 字母不同表示差异显著(P<0.05)。



字母不同表示不同样品间差异显著(P<0.05)

图 2 制备工艺对临界流体萃取 PSO 微量活性成分的影响

Figure 2 Effect of preparation processes on critical fluid extraction of trace active components of PSO



字母不同表示不同样品间差异显著(P<0.05)

图 3 SiO₂低温精炼处理对临界流体萃取 PSO 微量活性成分的影响

Figure 3 Effect of low-temperature refining treatment of SiO₂ on critical fluid extraction of trace active components of PSO

2种SiO₂精炼处理对PSO不同微量活性成分的影响存在一定的差异,可能是由于不同种类的SiO₂物理结构参数存在差异且微量活性成分的分子结构不同^[10]。总体来看,PSO中的微量活性成分保留率较高。

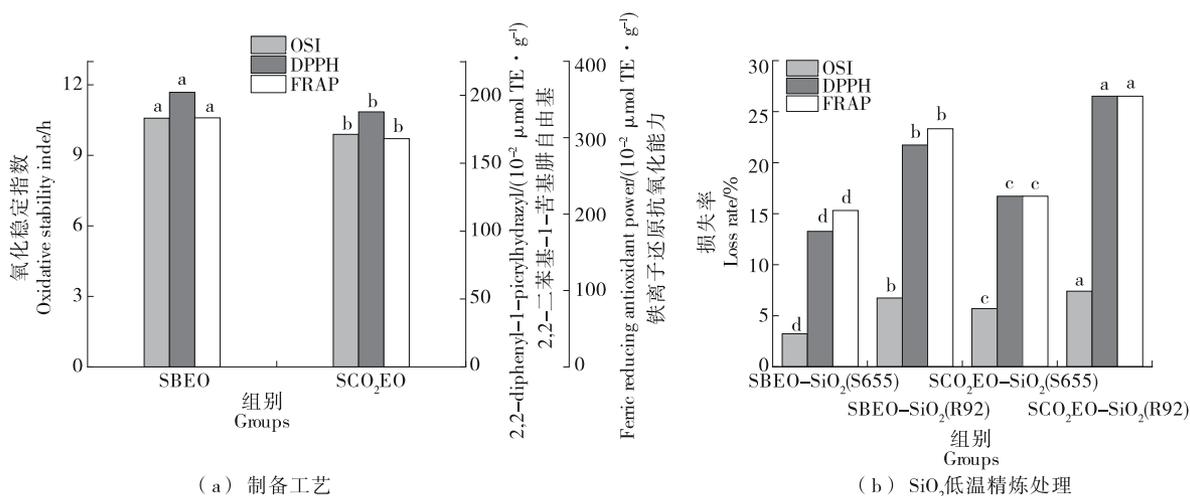
2.4 SiO₂低温精炼处理对PSO抗氧化活性的影响

由图4(a)可知,SBEO的OSI、DPPH含量和FRAP分别是10.58 h、202.14 μmol/100 g和326.05 μmol/100 g,分别高出SCO₂EO的6.5%,7.2%,8.4%。考察SiO₂低温精炼处理对PSO中OSI、DPPH和FRAP影响,经过SiO₂低温精炼处理后,PSO中的抗氧化活性能力均显著降低($P < 0.05$)。如图4(b)所示,经过SiO₂精炼处理后,SBEO的OSI、DPPH损失率和FRAP范围分别是3.2%~6.7%,13.2%~21.7%,15.3%~23.3%,而SCO₂EO的损失率分别是

5.7%~7.4%,16.7%~26.5%,16.7%~26.4%。SiO₂(S655)精炼处理的PSO抗氧化能力损失率显著低于SiO₂(R92)精炼处理的,可能与其较小的比表面积有关。较低的比表面积减少了活性成分(如总生育酚、总酚和角鲨烯)被吸附的量,从而提高了活性成分的保留率,降低了抗氧化能力的损失^[21]。总而言之,SiO₂低温精炼处理对PSO中抗氧化活性能力具有显著影响,但总体来看,经过精炼处理后的PSO抗氧化活性能力损失率均较低。

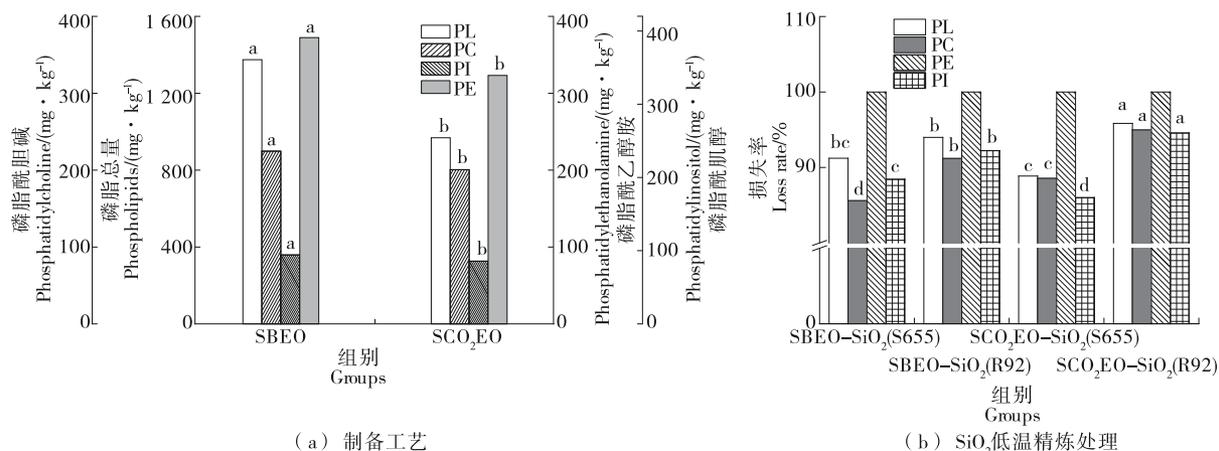
2.5 SiO₂低温精炼处理对PSO中磷脂的影响

由图5(a)可知,SBEO的磷脂总量(PL)为1374.68 mg/kg,约为SCO₂EO的1.42倍。从PSO中磷脂分量上看,存在3种磷酸分量,分别为磷脂酰胆碱(PC)、磷脂酰乙醇胺(PE)和磷脂酰肌醇(PI),且SBEO的磷脂分



字母不同表示不同样品间差异显著($P < 0.05$)
图4 制备工艺和SiO₂低温精炼处理对PSO抗氧化活性能力的影响

Figure 4 Effect of preparation processes and SiO₂ low-temperature refining treatment on antioxidant activity of PSO



字母不同表示不同样品间差异显著($P < 0.05$)
图5 制备工艺和SiO₂低温精炼处理对PSO磷脂总量和分量的影响

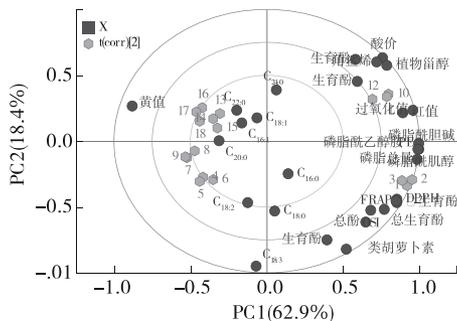
Figure 5 Effect of preparation processes and SiO₂ low-temperature refining treatment on total amount and fraction of phospholipids of PSO

量均显著高于 SCO_2EO ($P < 0.05$)。此外,两种 SiO_2 低温精炼处理均能大幅度降低 PSO 中的磷脂总量和分量 ($P < 0.05$)。如图 5(b) 所示, SiO_2 (R92) 精炼预处理对 PSO 的脱磷率高于 SiO_2 (S655) 精炼处理, 相同类型的 SiO_2 对 PSO 中的磷脂分量的脱除率也均不同, 可能是由于两种 SiO_2 的物理结构参数(比表面积、孔容和孔径)和磷脂分子的结构差异所致, 且在菜籽油和油莎豆饼油低温精炼脱磷过程中也得到相似的印证^[5, 10]。经 SiO_2 低温精炼处理后, SBEO 的总磷脂、PC、PI 含量分别降低了 91.2%~94.0%, 85.6%~91.2%, 88.4%~92.2%, SCO_2EO 的总磷脂、PC、PI 含量分别降低了 88.9%~95.8%, 88.6%~95.0%, 86.0%~94.6%, 且 PSO 中的 PE 均能降低至检出限以下。因此, 两种类型的 SiO_2 精炼处理均能够显著降低 PSO 中磷含量。

2.6 Biplot 分析和聚类分析(HCA)

将 6 组 PSO 的微量活性成分以及抗氧化活性能力指标进行 Biplot 分析。如图 6 所示, Biplot 第一成分贡献了 62.9%, 第二成分贡献了 18.4%, 前 2 个成分累计贡献达 81.3%。Biplot 可以将 6 组 PSO 样品分为 4 类, 第一类和第二类分别是 SBEO 和 SCO_2EO , PSO 未经 SiO_2 低温精炼处理时, SBEO 含有较高的 α -生育酚、 γ -生育酚、总酚、 β -胡萝卜素和氧化诱导时间以及抗氧化能力, 而 SCO_2EO 的酸值、过氧化值、红值、角鲨烯和甾醇含量较高。第三类和第四类分别是 SBEO 和 SCO_2EO 经过 SiO_2 低温精炼处理组, 经过 SiO_2 低温精炼处理后, 除黄值和少量的脂肪酸外, PSO 的微量活性成分以及氧化稳定性等指标均显著降低。总之, 制备工艺以及不同类型 SiO_2 低温精炼处理均对最终的 PSO 质量特征产生显著的影响。

根据 Squared Euclidean 距离和 Ward's 算法聚类对 6 组 PSO 样品和微量活性成分以及抗氧化活性能力指标

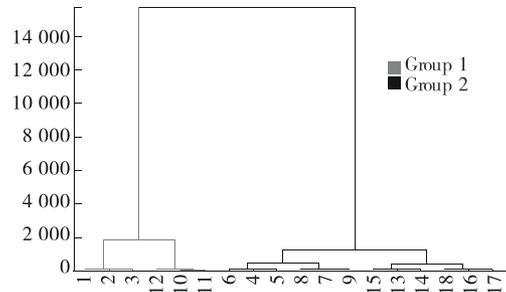


1~3、4~6、7~9、10~12、13~15、16~18 分别表示 SBEO、SBEO- SiO_2 (S655)、SBEO- SiO_2 (R92)、 SCO_2EO 、 $\text{SCO}_2\text{EO-SiO}_2$ (S655) 和 $\text{SCO}_2\text{EO-SiO}_2$ (R92)

图 6 SiO_2 低温精炼处理对 PSO 微量活性成分与抗氧化活性的 Biplot 分析

Figure 6 Biplot analysis of trace active components and antioxidant activity in PSO treated by SiO_2 low-temperature refining

进行 HCA 分析, 如图 7 所示。HCA 将 6 组吸附前后的 PSO 样品分为 4 个部分, SiO_2 低温精炼处理前后的 PSO 组可以清楚进行区分, 且不同 SiO_2 低温精炼对 PSO 的质量特性同样有显著影响, 与 Biplot 分析结果相同。总而言之, SiO_2 低温精炼处理对 PSO 的质量特性产生显著的影响, 且通过 Biplot 和 HCA 分析能够将不同制备工艺和 SiO_2 精炼处理的 PSO 样品进行正确地区分。



1~3、4~6、7~9、10~12、13~15、16~18 分别表示 SBEO、SBEO- SiO_2 (S655)、SBEO- SiO_2 (R92)、 SCO_2EO 、 $\text{SCO}_2\text{EO-SiO}_2$ (S655) 和 $\text{SCO}_2\text{EO-SiO}_2$ (R92)

图 7 SiO_2 低温精炼处理 PSO 的 HCA 分析图

Figure 7 HCA analysis of PSO treated by SiO_2 low-temperature refining

3 结论

研究比较了临界流体制备南瓜籽油的品质差异, 并通过测定 SiO_2 低温精炼处理后南瓜籽油中的理化指标、微量活性成分、抗氧化活性能力以及脱磷效果, 分析和比较了两种 SiO_2 的吸附性能差异。结果显示, 除大多数脂肪酸组成基本保持不变外, 制备工艺和 SiO_2 低温精炼处理对南瓜籽油质量特性具有显著的影响。经过 SiO_2 精炼后, 南瓜籽油的理化指标有所改善, 微量成分含量显著降低, 但保留率仍为 75.4%~91.1%。此外, 两种类型的 SiO_2 均能够除去南瓜籽油中 85% 以上的磷脂。由于比表面积和结构的差异, SiO_2 对南瓜籽油的吸附效果存在差异, 且 SiO_2 (R92) 的吸附和脱除效果整体上优于 SiO_2 (S655)。Biplot 和 HCA 分析结果进一步说明临界条件制备工艺以及 SiO_2 低温精炼处理对南瓜籽油的质量特性具有不同程度的影响。综上所述, SiO_2 低温精炼处理能有效改善临界流体萃取南瓜籽油的质量特性。然而, 利用 SiO_2 低温精炼处理时还需要考虑其对油脂风味特性的影响, 后续将联合电子鼻、气相色谱质谱法和气相色谱-离子迁移谱等多种技术表征 SiO_2 低温精炼处理对南瓜籽油风味特性的影响。

参考文献

[1] SINGH A, KUMAR V. Cultivars effect on the physical characteristics of pumpkin (*Cucurbita moschata* Duch.) seeds

- and kernels[J]. Journal of The Institution of Engineers (India): Series A, 2020, 101(4): 631-641.
- [2] SINGH A, KUMAR V. Nutritional, phytochemical, and antimicrobial attributes of seeds and kernels of different pumpkin cultivars[J]. Food Frontiers, 2022, 3(1): 182-193.
- [3] SINGH A, KUMAR V. Phyto-chemical and bioactive compounds of pumpkin seed oil as affected by different extraction methods[J]. Food Chemistry Advances, 2023, 2: 100211.
- [4] ZHANG H H, GAO P, FANG H W, et al. High-oleic rapeseed oil quality indicators and endogenous antioxidant substances under different processing methods[J]. Food Chemistry: X, 2023, 19: 100804.
- [5] 郭婷婷, 万楚筠, 黄凤洪, 等. 油莎豆饼油的 SiO₂ 精炼处理研究[J]. 中国粮油学报, 2022, 37(2): 118-122.
- GUO T T, WAN C J, HUANG F H, et al. SiO₂ refining treatment of tiger nut cake oil[J]. Journal of the Chinese Cereals and Oils Association, 2022, 37(2): 118-122.
- [6] GUO T T, WAN C Y, HUANG F H. Extraction of rapeseed cake oil using subcritical R134a/butane: process optimization and quality evaluation[J]. Food Science & Nutrition, 2019, 7(11): 3 570-3 580.
- [7] FANG Z Y, LI G Z, GU Y, et al. Flavour analysis of different varieties of camellia seed oil and the effect of the refining process on flavour substances[J]. LWT-Food Science and Technology, 2022, 170: 114040.
- [8] LIU R J, LIU R R, SHI L K, et al. Effect of refining process on physicochemical parameters, chemical compositions and in vitro antioxidant activities of rice bran oil[J]. LWT-Food Science and Technology, 2019, 109: 26-32.
- [9] 刘玉兰, 宋二立, 朱文学, 等. 原油品质和精炼过程对油莎豆油综合品质的影响[J]. 中国油脂, 2022, 47(7): 9-14, 21.
- LIU Y L, SONG E L, ZHU W X, et al. Effects of crude oil quality and refining process on comprehensive quality of *Cyperus esculentus* oil[J]. China Oils and Fats, 2022, 47(7): 9-14, 21.
- [10] 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.
- WANG W J, YANG B, LI W L, 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.
- [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.
- ZHOU L Q. Adsorption behavior and mechanism of attapulgite when used in oil bleaching[J]. Food Science, 2019, 40(3): 87-93.
- [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.
- ZHU X Y, GAO H M, REN Z J, et al. Adsorption behavior of activated bentonite on oil-soluble yellow pigment[J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2018, 37(2): 718-724.
- [13] 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(2): 291-296.
- [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, 40(7): 26-27.
- HAN J. One kind of economical and efficient production technology for producing superfine SiO₂ powder with high purity[J]. Industrial Minerals & Processing, 2011, 40(7): 26-27.
- [15] 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.
- [16] 赵鹏, 陈爱城, 戴勇, 等. 二氧化硅表面硅羟基含量的测定方法[J]. 广州化工, 2016, 44(2): 30-32.
- ZHAO P, CHEN A C, DAI Y, et al. The method for determination of silanol on silica surface[J]. Guangzhou Chemical Industry, 2016, 44(2): 30-32.
- [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.
- LIU Y L, ER X, WANG L Y, et al. Application of special silica gel in oil refining process[J]. China Oils and Fats, 2019, 44(9): 16-20.
- [18] 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.
- WANG W J, LI W L, LIU C S, et al. Application of silica in rapeseed oil adsorption dephosphorization and its effect on phenolic acid[J]. Chinese Journal of Oil Crop Sciences, 2021, 43(4): 683-689.
- [19] SUNDAR S, SINGH B, KAUR A. Infrared pretreatment for improving oxidative stability, physicochemical properties, phenolic, phytosterol and tocopherol profile of hemp (*Cannabis sativa* L.) seed oil[J]. Industrial Crops and Products, 2023, 206: 117705.
- [20] SURI K, SINGH B, KAUR A, et al. Physicochemical characteristics, oxidative stability, pigments, fatty acid profile and antioxidant properties of co-pressed oil from blends of peanuts, flaxseed and black cumin seeds[J]. Food Chemistry Advances, 2023, 2: 100231.
- [21] SUNDAR S, SINGH B, KAUR A. Microwave roasting effects on phenolic, tocopherol, fatty acid and phytosterol profiles, physicochemical, oxidative and antioxidant properties of hemp seed oil[J]. Food Chemistry Advances, 2024, 4: 100596.