

# 植物油底物及碱炼条件对其 $\beta$ -胡萝卜素含量的影响规律

崔子雨,孔娜,刘伟

(河南工业大学粮油食品学院,郑州450001)

**摘要:**旨在为食用油脂的精准适度加工提供理论依据,以大豆油为油样介质,通过添加 $\beta$ -胡萝卜素和不同脂肪酸改变油样组成,探究碱炼过程中不同植物油底物和碱炼条件(碱液质量分数、过量碱添加量、碱炼温度、碱炼时间)对油脂中 $\beta$ -胡萝卜素脱除率及油脂精炼得率的影响,并测定了油脂在不同植物油底物和碱炼条件脱酸后酸值的变化。结果表明:脂肪酸种类对 $\beta$ -胡萝卜素脱除率有显著影响,碱炼生成的饱和皂棕榈酸皂对 $\beta$ -胡萝卜素的脱除率最高(5.92%),不饱和皂亚麻酸皂对 $\beta$ -胡萝卜素的脱除率最低(2.57%);游离脂肪酸含量为1.2%时, $\beta$ -胡萝卜素脱除率最高(4.09%);油脂中 $\beta$ -胡萝卜素含量越多, $\beta$ -胡萝卜素脱除率越高;碱液质量分数在12%~18%的中强碱有利于 $\beta$ -胡萝卜素的脱除,脱除率为3.73%~4.30%;随着过量碱添加量的增加, $\beta$ -胡萝卜素脱除率先升高后降低,过量碱添加量为0.1%时,脱除率最高,为4.09%;碱炼温度越低, $\beta$ -胡萝卜素脱除率越高,在30℃时 $\beta$ -胡萝卜素脱除率最高(4.46%);随着碱炼时间的延长, $\beta$ -胡萝卜素脱除率不断增加,在碱炼时间超过30 min后, $\beta$ -胡萝卜素脱除率增长变缓;棕榈酸、硬脂酸显著降低油脂的精炼得率;随着碱液质量分数、过量碱添加量、碱炼温度、碱炼时间、游离脂肪酸含量的增加,油脂精炼得率总体呈下降趋势, $\beta$ -胡萝卜素含量对油脂精炼得率无显著影响;除含有大量月桂酸的植物油外,碱炼脱酸可以有效地将油脂酸值(KOH)控制在0.04~0.22 mg/g之间。综上,低温、中强碱有助于 $\beta$ -胡萝卜素的脱除,适当缩短碱炼时间有助于 $\beta$ -胡萝卜素的保留。

**关键词:**碱炼; $\beta$ -胡萝卜素;精炼得率;酸值

中图分类号:TS225.1; TS224 文献标识码:A 文章编号:1003-7969(2024)07-0015-07

## Influence patterns of vegetable oil substrates and alkali refining conditions on their $\beta$ -carotene content

CUI Ziyu, KONG Na, LIU Wei

(College of Food Science and Engineering, Henan University of Technology, Zhengzhou 450001, China)

**Abstract:** In order to provide a theoretical basis for the accurate and moderate processing of edible oils, the composition of oil samples was changed by adding  $\beta$ -carotene and different fatty acids using soybean oil as the oil sample medium, and the effects of different vegetable oil substrates and alkali refining conditions (lye mass fraction, excess alkali addition, alkali refining temperature, and alkali refining time) on the removal rate of  $\beta$ -carotene in oils and the refining yields of oils in alkali refining process were investigated. The changes of acid value of oils after deacidification under different vegetable oil substrates and alkali refining conditions were determined. The results showed that the fatty acid type had

收稿日期:2023-05-03;修回日期:2024-03-04

作者简介:崔子雨(1997),女,硕士研究生,研究方向为油料加工副产物的高值化利用(E-mail) cuiziyu155@163.com。

通信作者:刘伟,教授,硕士研究生导师(E-mail) liuwei307@hotmail.com。

a significant effect on the removal rate of  $\beta$ -carotene, and the saturated soap palmitic acid soap generated by alkali refining had the highest removal rate of  $\beta$ -carotene (5.92%), while the unsaturated soap linolenic acid soap had the

lowest removal rate of  $\beta$ -carotene (2.57%); when the content of free fatty acid was 1.2%, the removal rate of  $\beta$ -carotene was the highest (4.09%), the more the  $\beta$ -carotene content in oils, the higher the  $\beta$ -carotene removal rate; the medium-strong alkali with the lye mass fraction of 12%–18% was conducive to the removal of  $\beta$ -carotene, with the removal rate of  $\beta$ -carotene ranging from 3.73% to 4.30%; with the increase of excess alkali addition, the removal rate of  $\beta$ -carotene first increased and then decreased, and the highest removal rate of 4.09% was found when the excess alkali addition was 0.1%; the lower the alkali refining temperature was, the higher the removal rate of  $\beta$ -carotene was, and the highest removal rate of  $\beta$ -carotene was found at 30 °C (4.46%); with the prolonging of the alkali refining time, the removal rate of  $\beta$ -carotene increased continuously, and the increase of removal rate slowed down after more than 30 min of alkali refining; palmitic acid and stearic acid significantly reduced the refining yield of oils; with the increase of lye mass fraction, excess alkali addition, alkali refining temperature, alkali refining time, and the content of free fatty acids, the refining yield of oils showed an overall decreasing trend, and  $\beta$ -carotene content had no effect on the refining yield of oils. Except for vegetable oils containing a large amount of lauric acid, alkali refining could effectively control the acid value of oils in the range of 0.04–0.22 mgKOH/g. In conclusion, low temperature and the medium-strong alkali can help the removal of  $\beta$ -carotene, and the appropriate shortening of alkali refining time can help the retention of  $\beta$ -carotene.

**Key words:** alkali refining;  $\beta$ -carotene; refining yield; acid value

类胡萝卜素是一种广泛存在于微生物、植物、动物及人体内的一类黄色、橙色或红色的脂溶性色素,主要包括 $\alpha$ -胡萝卜素、 $\beta$ -胡萝卜素、 $\gamma$ -胡萝卜素、叶黄素等<sup>[1]</sup>。其中 $\beta$ -胡萝卜素是最为人们所熟知的一种,其存在于各种植物油中,例如:红棕油中类胡萝卜素含量高达500~800 mg/kg,其中65%为 $\beta$ -胡萝卜素<sup>[2]</sup>;玉米胚芽油中 $\beta$ -胡萝卜素含量约为36.4 mg/kg<sup>[3]</sup>;大豆原油中 $\beta$ -胡萝卜素含量在2.45~10.50 mg/kg之间<sup>[4-5]</sup>。 $\beta$ -胡萝卜素是油脂中有益营养素之一<sup>[6]</sup>,具有一定的抗氧化作用<sup>[7]</sup>,也是人体维生素A的主要来源<sup>[8]</sup>,可增强人体的免疫功能。植物油过度精炼会造成大量有益微量组分(如脂溶性维生素、植物甾醇)的损失,进而影响油脂色泽,最终影响其外观品质。精准适度加工是近年来对食用油脂加工行业提出的新要求。

碱炼脱酸是油脂精炼工艺的一个关键过程,是利用碱(如氢氧化钠)中和油脂中的游离脂肪酸<sup>[9]</sup>,所生成的脂肪酸钠(皂)会吸附油脂中的其他组分,其中包括天然色素 $\beta$ -胡萝卜素,从而在一定程度上达到辅助脱色的目的<sup>[10]</sup>。一级植物油精炼程度较高,经过了脱胶、脱酸、脱色、脱臭等工序;三级植物油精炼程度较低,只经过了简单脱胶、脱酸等工序。因此,可以通过调控碱炼过程中的工艺参数,使一级油在脱酸过程中应尽可能多地脱除色素来为脱色工序减轻压力,而在三级油脱酸过程中尽可能地

保留 $\beta$ -胡萝卜素,以达到适度精炼的目的。

尽管已有文献提及油脂碱炼可以脱除部分色素<sup>[10-12]</sup>,但 $\beta$ -胡萝卜素脱除与保留的影响因素及 $\beta$ -胡萝卜素脱除规律尚不明晰。因此,本文以大豆油为油样介质,研究了油脂碱炼过程中,植物油中脂肪酸种类、游离脂肪酸含量、 $\beta$ -胡萝卜素含量以及碱炼条件(碱液质量分数、过量碱添加量、碱炼温度、碱炼时间)对 $\beta$ -胡萝卜素脱除率以及油脂精炼得率的影响,同时考察了碱炼过程中植物油酸值的变化,以期通过调控油脂碱炼工艺参数实现 $\beta$ -胡萝卜素含量的调控,为食用植物油的精准适度加工提供理论支撑。

## 1 材料与方法

### 1.1 实验材料

#### 1.1.1 原料与试剂

$\beta$ -胡萝卜素(纯度 $\geq 96\%$ )、油酸(分析纯),上海阿拉丁生化科技股份有限公司;大豆油(精炼一级),益海嘉里(郑州)食品工业有限公司;正己烷、异丙醇、氢氧化钠、氢氧化钾,均为分析纯,天津市恒兴化学试剂制造有限公司;月桂酸、棕榈酸、硬脂酸,国药集团化学试剂有限公司;亚油酸(纯度 $\geq 95\%$ ),上海麦克林生化科技股份有限公司;乙醚,西陇科学股份有限公司;酚酞,天津市科密欧化学试剂有限公司。

#### 1.1.2 仪器与设备

分析天平,赛多利斯科学仪器(北京)有限公

司;磁力加热搅拌器,德国 IKA 公司;紫外可见分光光度计,北京普析通用仪器有限责任公司;DZF-6020 真空干燥箱,上海一恒科学仪器有限公司;KQ-300DE 型数控超声波清洗器,昆山市超声仪器有限公司;离心机,北京京立离心机有限公司。

## 1.2 实验方法

### 1.2.1 植物油底物的制备

#### 1.2.1.1 不同脂肪酸组成大豆油的制备

在精炼一级大豆油中分别添加一定质量的月桂酸(C12:0)、棕榈酸(C16:0)、硬脂酸(C18:0)、油酸(C18:1)、亚油酸(C18:2)、亚麻酸(C18:3)和复配脂肪酸(15%棕榈酸、5%硬脂酸、20%油酸、55%亚油酸、5%亚麻酸)将油脂酸值(KOH)均调至 2.3 mg/g 左右。

#### 1.2.1.2 不同游离脂肪酸含量大豆油的制备

在一级精炼大豆油中分别添加 0.5%、1%、2%、3%、4% (以油脂质量计)的复配脂肪酸,测定其酸值(KOH)分别为 1.29、2.30、4.34、6.44、8.70 mg/g,游离脂肪酸含量约为酸值的一半,即各大豆油中游离脂肪酸含量约为 0.6%、1.2%、2.2%、3.2% 和 4.4%。

#### 1.2.1.3 富含 $\beta$ -胡萝卜素大豆油的制备

在一级精炼大豆油中添加 1%的复配脂肪酸和不同质量的  $\beta$ -胡萝卜素,超声将其混合均匀,将油脂中  $\beta$ -胡萝卜素含量分别调至 10、20、30、40、50 mg/kg。

### 1.2.2 油脂碱炼

将上述制备的油样倒入圆底烧瓶,放至磁力加热搅拌器油浴加热至规定的温度后,将一定质量分数的碱液在搅拌条件下加到油样中,中和一定时间后,5 000 r/min 离心 15 min 将油皂分开。用 15%的微沸蒸馏水(以油脂质量计)对碱炼油洗涤 2~3 次,以去除残皂。洗涤后的碱炼油在 80℃真空干燥箱内干燥 1 h,冷却后得到碱炼脱酸油。理论加碱量的计算公式如式(1)所示。过量碱添加量基于油脂质量计,总加碱量为理论加碱量与过量碱添加量之和。

$$G = 7.13 \times 10^{-4} \times A \times m \quad (1)$$

式中:  $G$  为理论加碱量, g;  $A$  为油脂酸值(KOH), mg/g;  $m$  为油脂质量, g。

### 1.2.3 $\beta$ -胡萝卜素脱除率的计算

参照文献[13]采用分光光度法测定  $\beta$ -胡萝卜素的含量并稍加修改。准确称取 0.5 g 油样于 10 mL 容量瓶中,用正己烷定容并摇匀。用待测样品将比色皿润洗 3 次后于 450 nm 处测定其吸光度,测定样品前以正己烷为空白,调零紫外分光光度计。将所测吸光度代入以  $\beta$ -胡萝卜素标准品确定的标

准曲线方程( $y = 0.2312x + 0.0114$ ,  $R = 0.9997$ , 式中:  $x$  为  $\beta$ -胡萝卜素质量浓度, mg/L,  $y$  为吸光度)中求得  $\beta$ -胡萝卜素质量浓度并计算样品中  $\beta$ -胡萝卜素的含量,然后根据碱炼前后大豆油中  $\beta$ -胡萝卜素含量计算  $\beta$ -胡萝卜素脱除率。

$\beta$ -胡萝卜素含量按公式(2)计算。

$$Y = \frac{A - 0.0114}{0.2312m} \times 10 \quad (2)$$

式中:  $Y$  为  $\beta$ -胡萝卜素含量, mg/kg;  $A$  为样品的吸光度;  $m$  为样品质量, g。

$\beta$ -胡萝卜素脱除率( $X$ )按公式(3)计算。

$$X = (B_0 - B_1) / B_0 \times 100\% \quad (3)$$

式中:  $B_0$  为碱炼前大豆油中  $\beta$ -胡萝卜素含量, mg/kg;  $B_1$  为碱炼后大豆油中  $\beta$ -胡萝卜素含量, mg/kg。

### 1.2.4 油脂精炼得率的计算

油脂精炼得率( $W$ )按公式(4)计算。

$$W = m_1 / m_0 \times 100\% \quad (4)$$

式中:  $m_0$  为碱炼前油脂质量, g;  $m_1$  为碱炼后油脂质量, g。

### 1.2.5 油脂酸值的测定

酸值的测定参照 GB 5009.229—2016。

### 1.2.6 数据处理

数据结果均以重复 3 次及以上平行实验的“平均值  $\pm$  标准偏差”来表示,采用 SPSS 25.0 进行单因素方差分析(ANOVA)和邓肯(Duncan)检验,  $p < 0.05$  判定为显著,采用 Origin 8.5 作图。

## 2 结果与分析

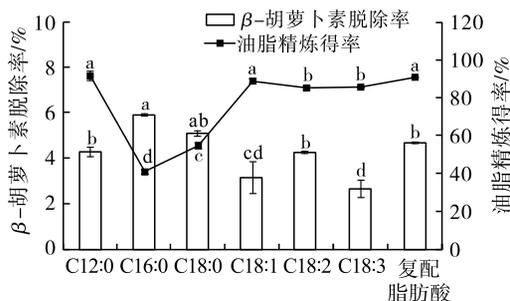
### 2.1 植物油底物对油脂中 $\beta$ -胡萝卜素的脱除效果和油脂精炼得率的影响

#### 2.1.1 脂肪酸种类

在碱液质量分数 12.59%、过量碱添加量 0.1%、碱炼温度 40℃、碱炼时间 30 min、 $\beta$ -胡萝卜素含量 50 mg/kg 条件下,考察碱炼过程中脂肪酸种类对油脂中  $\beta$ -胡萝卜素的脱除效果和油脂精炼得率的影响,结果如图 1 所示。

由图 1 可知,脂肪酸种类对  $\beta$ -胡萝卜素脱除率有显著影响。饱和脂肪酸棕榈酸对  $\beta$ -胡萝卜素的脱除率优于不饱和脂肪酸油酸、亚油酸、亚麻酸,油脂碱炼过程中生成的棕榈酸钠皂对  $\beta$ -胡萝卜素脱除率为 5.92%,这是因为脂肪族烷基疏水基的疏水性强于脂肪族烯基,不饱和脂肪酸生成的钠皂的疏水基中的双键有弱亲水作用,不利于界面张力的降低,所以  $\beta$ -胡萝卜素脱除率降低<sup>[14]</sup>。棕榈酸对油脂精炼得率影响最大,硬脂酸次之,油脂精炼得率

分别为 40.90%、54.77%，其余脂肪酸油脂精炼得率在 85.41%~91.51% 之间。棕榈酸、硬脂酸精炼得率低的原因可能是棕榈酸、硬脂酸生成的钠皂为硬皂，不饱和脂肪酸生成的钠皂为软皂，棕榈酸和硬脂酸在成皂的过程中发生结膏，增加油与乳液的黏度，使皂中夹带着部分中性油<sup>[15]</sup>。因为复配脂肪酸更符合油脂实际脂肪酸组成，其中含 20% 饱和脂肪酸、80% 不饱和脂肪酸，因此选择在油脂中加入复配脂肪酸进行后续研究。



注:同一指标不同字母表示差异显著( $p < 0.05$ )。下同

图1 脂肪酸种类对 $\beta$ -胡萝卜素脱除率和油脂精炼得率的影响

### 2.1.2 游离脂肪酸含量

在碱液质量分数 12.59%、超量碱添加量 0.1%、碱炼温度 40℃、碱炼时间 30 min、 $\beta$ -胡萝卜素含量 50 mg/kg 条件下,通过向大豆油中添加不同质量分数的复配脂肪酸来考察碱炼过程中游离脂肪酸含量对油脂中 $\beta$ -胡萝卜素的脱除效果和油脂精炼得率的影响,结果如图 2 所示。

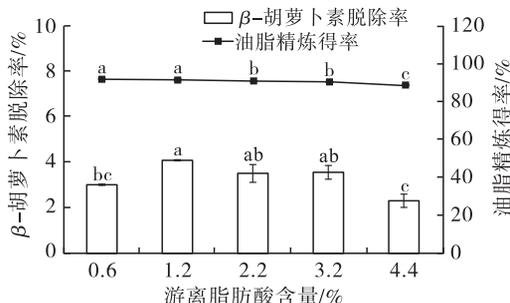


图2 游离脂肪酸含量对 $\beta$ -胡萝卜素脱除率和油脂精炼得率的影响

由图 2 可知,当游离脂肪酸含量为 0.6%~1.2% 时, $\beta$ -胡萝卜素脱除率由 3.02% 升至 4.09%,继续增加游离脂肪酸含量, $\beta$ -胡萝卜素脱除率降低,当游离脂肪酸含量为 4.4% 时, $\beta$ -胡萝卜素脱除率最低(2.31%)。油脂酸值越高,即游离脂肪酸含量越高,反应生成的钠皂越多,但过多的表面活性剂分子极性基团之间强烈的相互排斥作用使其无法紧密排列,即无法形成稳定的反胶束<sup>[16]</sup>,无法较好地吸附 $\beta$ -胡萝卜素,导致其脱除率下降。

随着油脂中游离脂肪酸含量升高,油脂精炼得率降低,这是因为游离脂肪酸含量越高,反应生成的钠皂越多,导致油脂精炼得率越低。

### 2.1.3 $\beta$ -胡萝卜素含量

在碱液质量分数 12.59%、超量碱添加量 0.1%、碱炼温度 40℃、碱炼时间 30 min、复配脂肪酸添加量 1% 的条件下,考察碱炼过程中 $\beta$ -胡萝卜素含量对油脂中 $\beta$ -胡萝卜素的脱除效果和油脂精炼得率的影响,结果如图 3 所示。

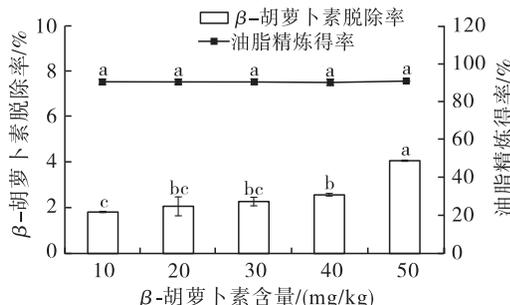


图3  $\beta$ -胡萝卜素含量对 $\beta$ -胡萝卜素脱除率和油脂精炼得率的影响

由图 3 可知, $\beta$ -胡萝卜素含量对 $\beta$ -胡萝卜素脱除率有显著影响, $\beta$ -胡萝卜素含量越高, $\beta$ -胡萝卜素脱除率越高,油脂中 $\beta$ -胡萝卜素含量为 10~50 mg/kg 时,其脱除率由 1.83% 升至 4.09%。这是因为随着 $\beta$ -胡萝卜素含量的增加,更多的 $\beta$ -胡萝卜素被吸附在脂肪酸钠疏水基之间<sup>[17]</sup>,使 $\beta$ -胡萝卜素脱除率升高。 $\beta$ -胡萝卜素含量对油脂精炼得率无显著影响。

## 2.2 碱炼条件对油脂中 $\beta$ -胡萝卜素的脱除效果和油脂精炼得率的影响

### 2.2.1 碱液质量分数

在超量碱添加量 0.1%、碱炼温度 40℃、碱炼时间 30 min、复配脂肪酸添加量 1% (以油脂质量计)、 $\beta$ -胡萝卜素含量 50 mg/kg 的条件下,考察碱炼过程中碱液质量分数对油脂中 $\beta$ -胡萝卜素的脱除效果和油脂精炼得率的影响,结果如图 4 所示。

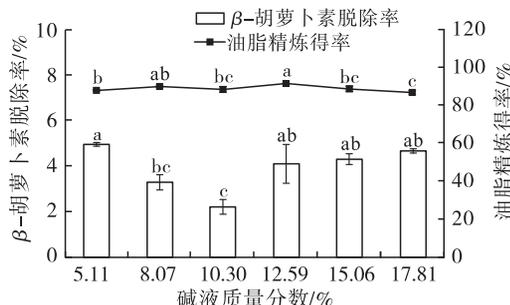


图4 碱液质量分数对 $\beta$ -胡萝卜素脱除率和油脂精炼得率的影响

由图4可知, $\beta$ -胡萝卜素脱除率随着碱液质量分数的增加先降低后升高。当碱液质量分数为5.11%~10.30%时, $\beta$ -胡萝卜素脱除率由4.51%降至2.02%;当碱液质量分数为10.30%~17.81%时, $\beta$ -胡萝卜素脱除率由2.02%升至4.25%。不同的碱液质量分数使加入到油中的水量不同,当油中存在少量的水时形成的氢键有助于反胶束的聚集数增加,进而有助于对油脂中 $\beta$ -胡萝卜素的吸附,但不同含水量对形成反胶束数量的影响暂不明晰<sup>[18-19]</sup>。碱液质量分数为17.81%时,油脂精炼得率最低(86.68%),这是因为过高的碱液质量分数造成反应结束后水洗次数的增加,水洗过程导致部分中性油损失,精炼得率有所降低。因此,选择碱液质量分数12.59%进行后续实验。

### 2.2.2 超量碱添加量

在碱液质量分数12.59%、碱炼温度40℃、碱炼时间30 min、复配脂肪酸添加量1%、 $\beta$ -胡萝卜素含量50 mg/kg的条件下,考察碱炼过程中超量碱添加量对油脂中 $\beta$ -胡萝卜素的脱除效果和油脂精炼得率的影响,结果如图5所示。

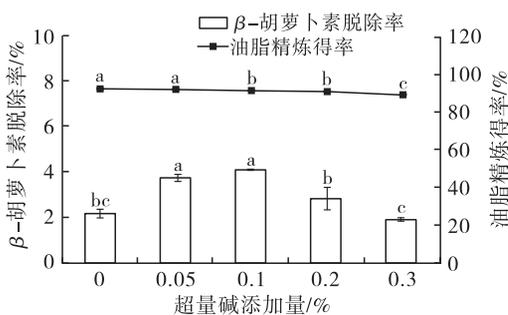


图5 超量碱添加量对 $\beta$ -胡萝卜素脱除率和油脂精炼得率的影响

由图5可知, $\beta$ -胡萝卜素脱除率随超量碱添加量的增加先升高后降低,超量碱添加量为0.1%时, $\beta$ -胡萝卜素脱除率最高(4.09%)。这是因为随着超量碱添加量的增加,游离脂肪酸不断与碱滴生成脂肪酸钠,即表面活性剂,表面活性剂分子的极性基团与水分子相互作用,使纳米级的液滴被表面活性剂分子包裹在中心,其非极性基团与甘油三酯相互作用,使表面活性剂分子的自聚体可以在油脂中稳定存在<sup>[20-21]</sup>,从而有利于 $\beta$ -胡萝卜素的脱除。当超量碱添加量为0.1%时,油脂中反胶束数量最多, $\beta$ -胡萝卜素脱除率最高。但当超量碱添加量超过0.1%时, $\beta$ -胡萝卜素脱除率逐渐降低,这可能是因为游离脂肪酸与碱滴生成的表面活性剂分子越来越多,极性头相互靠近导致静电排斥,不利于反胶束的

形成,使吸附在反胶束中的 $\beta$ -胡萝卜素减少。当超量碱添加量高于0.05%时,油脂精炼得率不断降低,这是因为甘油三酯在高pH的条件下,会发生水解反应,生成微量的游离脂肪酸继续和碱反应,增加中性油的损耗<sup>[22]</sup>。因此,综合考虑选择超量碱添加量0.1%进行后续实验。

### 2.2.3 碱炼温度

在碱液质量分数12.59%、超量碱添加量0.1%、碱炼时间30 min、复配脂肪酸添加量1%、 $\beta$ -胡萝卜素含量50 mg/kg的条件下,考察碱炼过程中碱炼温度对油脂中 $\beta$ -胡萝卜素的脱除效果和油脂精炼得率的影响,结果如图6所示。

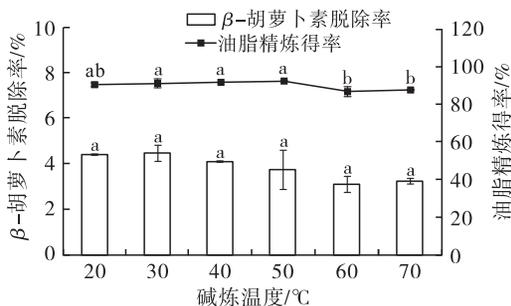


图6 碱炼温度对 $\beta$ -胡萝卜素脱除率和油脂精炼得率的影响

由图6可知,随着碱炼温度的升高, $\beta$ -胡萝卜素脱除率逐渐降低,但差异不显著。当碱炼温度为20~70℃时, $\beta$ -胡萝卜素脱除率由4.39%降至3.24%。这是因为油中的反胶束化过程是放热反应,所以温度升高,反胶束聚集数减少,导致油水界面张力增加, $\beta$ -胡萝卜素脱除率降低。也可能是随着温度的升高,表面活性剂与油互溶性增大,反胶束形态变小,吸附在反胶束中的 $\beta$ -胡萝卜素会部分解吸返回油中<sup>[23]</sup>。在碱炼温度30℃时, $\beta$ -胡萝卜素脱除率达到最大,为4.46%。在碱炼温度60~70℃时,油脂精炼得率降低,这是因为过高的碱炼温度导致油皂分离不彻底,离心后仍有浮皂、结块皂漂浮在油相上层,为水洗带来困难,导致精炼得率降低。因此,较低的碱炼温度有利于 $\beta$ -胡萝卜素的脱除和油脂的保留。因此,选择碱炼温度40℃进行后续实验。

### 2.2.4 碱炼时间

在碱液质量分数12.59%、超量碱添加量0.1%、碱炼温度40℃、复配脂肪酸添加量1%、 $\beta$ -胡萝卜素含量50 mg/kg的条件下,考察碱炼过程中碱炼时间对油脂中 $\beta$ -胡萝卜素的脱除效果和油脂精炼得率的影响,结果如图7所示。

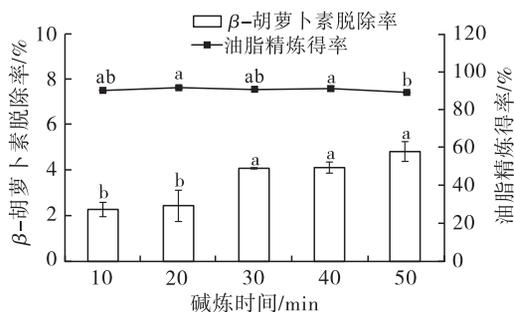


图7 碱炼时间对 $\beta$ -胡萝卜素脱除率和油脂精炼得率的影响

由图7可知,在碱炼时间10~30 min时, $\beta$ -胡萝卜素脱除率迅速升高(2.29%~4.09%),这是因为碱滴不断与脂肪酸生成钠皂,反胶束结构逐渐增加所致。碱炼时间超过30 min后, $\beta$ -胡萝

卜素脱除率继续升高,但升高趋势变缓(4.09%~4.83%),这可能是因为油脂中的游离脂肪酸在30 min左右几乎与碱滴反应完毕,形成反胶束的数量达到平衡,吸附 $\beta$ -胡萝卜素的量趋于稳定。碱炼时间超过40 min后,油脂精炼得率降低,这是因为过量的碱滴与中性油发生皂化反应使精炼得率降低。因此,综合考虑选择碱炼时间30 min进行后续实验。

### 2.3 油脂在不同植物油底物和碱炼条件下脱酸后酸值的变化

在2.1及2.2实验条件下,考察油脂在不同植物油底物和碱炼条件下脱酸后酸值的变化,结果见表1。

表1 油脂在不同植物油底物和碱炼条件下脱酸后酸值的变化

脂肪酸种类	酸值(KOH)/(mg/g)	游离脂肪酸含量/%	酸值(KOH)/(mg/g)	$\beta$ -胡萝卜素含量/(mg/kg)	酸值(KOH)/(mg/g)	碱液质量分数/%	酸值(KOH)/(mg/g)
C12:0	0.58 ± 0.13 <sup>a</sup>	0.6	0.10 ± 0.00 <sup>c</sup>	10	0.04 ± 0.01 <sup>b</sup>	5.11	0.09 ± 0.01 <sup>bc</sup>
C16:0	0.05 ± 0.00 <sup>b</sup>	1.2	0.09 ± 0.01 <sup>c</sup>	20	0.04 ± 0.01 <sup>b</sup>	8.07	0.14 ± 0.01 <sup>a</sup>
C18:0	0.22 ± 0.03 <sup>b</sup>	2.2	0.14 ± 0.01 <sup>b</sup>	30	0.05 ± 0.02 <sup>b</sup>	10.30	0.13 ± 0.02 <sup>a</sup>
C18:1	0.06 ± 0.00 <sup>b</sup>	3.2	0.18 ± 0.00 <sup>a</sup>	40	0.05 ± 0.00 <sup>b</sup>	12.59	0.06 ± 0.00 <sup>c</sup>
C18:2	0.07 ± 0.01 <sup>b</sup>	4.4	0.15 ± 0.01 <sup>b</sup>	50	0.09 ± 0.01 <sup>a</sup>	15.06	0.11 ± 0.00 <sup>ab</sup>
C18:3	0.08 ± 0.00 <sup>b</sup>					17.81	0.11 ± 0.00 <sup>ab</sup>
超量碱添加量/%	酸值(KOH)/(mg/g)	碱炼温度/℃	酸值(KOH)/(mg/g)	碱炼时间/min	酸值(KOH)/(mg/g)		
0	0.18 ± 0.02 <sup>a</sup>	20	0.09 ± 0.01 <sup>b</sup>	10	0.19 ± 0.00 <sup>a</sup>		
0.05	0.12 ± 0.01 <sup>b</sup>	30	0.10 ± 0.00 <sup>b</sup>	20	0.15 ± 0.01 <sup>b</sup>		
0.1	0.09 ± 0.01 <sup>b</sup>	40	0.09 ± 0.01 <sup>b</sup>	30	0.09 ± 0.01 <sup>c</sup>		
0.2	0.10 ± 0.01 <sup>b</sup>	50	0.10 ± 0.00 <sup>b</sup>	40	0.17 ± 0.01 <sup>b</sup>		
0.3	0.10 ± 0.00 <sup>b</sup>	60	0.13 ± 0.00 <sup>b</sup>	50	0.16 ± 0.00 <sup>b</sup>		
		70	0.20 ± 0.02 <sup>a</sup>				

注:同一因素下不同字母表示有显著差异( $p < 0.05$ )

由表1可知,除添加月桂酸的油脂外,碱炼脱酸可以有效地将油脂酸值(KOH)控制在0.04~0.22 mg/g之间。当油脂中游离脂肪酸全为月桂酸时,碱炼后油脂酸值(KOH)为0.58 mg/g,脱酸效果较差,这可能是因为月桂酸相对于棕榈酸、硬脂酸、油酸等长碳链脂肪酸,其碳链较短,水溶性相对较强,所以成皂能力差,脱酸效果相对较弱<sup>[15]</sup>。

### 3 结论

本文研究了不同植物油底物和碱炼条件对植物油中 $\beta$ -胡萝卜素脱除率和油脂精炼得率的影响。结果表明:脂肪酸种类对 $\beta$ -胡萝卜素脱除率有显著影响,其中饱和脂肪酸棕榈酸和硬脂酸有利于

$\beta$ -胡萝卜素的脱除,不饱和脂肪酸有利于 $\beta$ -胡萝卜素的保留和油脂精炼得率的提高;游离脂肪酸含量为1.2%时, $\beta$ -胡萝卜素脱除率最高(4.09%);油脂中的 $\beta$ -胡萝卜素含量与 $\beta$ -胡萝卜素脱除率成正比,但对油脂精炼得率无显著影响;质量分数为12%~18%的中强碱有利于 $\beta$ -胡萝卜素的脱除;随着超量碱添加量的增加, $\beta$ -胡萝卜素脱除率先升高后降低,当超量碱添加量为0.1%时, $\beta$ -胡萝卜素脱除率最高(4.09%);当碱炼温度越低时, $\beta$ -胡萝卜素脱除率越高; $\beta$ -胡萝卜素脱除率随碱炼时间的延长而升高,在30 min后 $\beta$ -胡萝卜素脱除率增长变缓;除添加月桂酸的油脂外,碱炼脱酸可以

有效地将油脂酸值(KOH)控制在0.04~0.22 mg/g之间。因此,低温、中强碱有助于 $\beta$ -胡萝卜素的脱除,适当缩短碱炼时间有助于 $\beta$ -胡萝卜素的保留。

#### 参考文献:

- [1] 左珊珊,李阳,马露,等. $\beta$ -胡萝卜素的生物活性研究进展[J].食品安全质量检测学报,2020,11(21):7694-7699.
- [2] MORCILLO F, VAISSAYRE V, SERRET J, et al. Natural diversity in the carotene, tocopherol and fatty acid composition of crude palm oil[J/OL]. Food Chem, 2021, 365: 130638 [2023-05-03]. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2021.130638>.
- [3] MOREAU R A, SINGH V, POWELL M J, et al. Corn kernel oil and corn fiber oil[M]//Gourmet and health - promoting specialty oils. Amsterdam: Elsevier, 2009: 409-431.
- [4] 杨亚,刘启东,孙百创,等.食用植物油脂精炼过程中色素的定量分析[J].中国油脂,2021,46(5):43-47.
- [5] 董迎章,陈秋军,周梅升,等.精炼过程中大豆油色素含量的变化及叶绿素的脱除[J].中国油脂,2023,48(6):29-31.
- [6] 蔡晓湛,贺银凤. $\beta$ -胡萝卜素的研究进展[J].农产品加工:学刊,2005(8):27-30.
- [7] 尹浩,王斯峥,曾裕,等. $\beta$ -胡萝卜素在4种精炼植物油中的抗氧化性能研究[J].中国油脂,2020,45(3):74-79.
- [8] HASKELL M J. The challenge to reach nutritional adequacy for vitamin A:  $\beta$ -Carotene bioavailability and conversion: Evidence in humans[J]. Am J Clin Nutr, 2012, 96(5): 1193S-1203S.
- [9] ȘTEFAN N G, IANCU P, PLEȘU V, et al. Highly efficient deacidification process for *Camelina sativa* crude oil by molecular distillation[J/OL]. Sustainability, 2021, 13(5): 2818 [2023-05-03]. <https://doi.org/10.3390/su13052818>.
- [10] 刘玉兰,张小涛,赵欢欢,等.碱炼对菜籽油苯并芘脱除及脱色效果的研究[J].中国粮油学报,2014,29(4):53-56.
- [11] 周润松,鞠兴荣,王博,等.碱炼脱酸条件对菜籽油综合品质的影响[J].中国油脂,2019,44(1):9-14.
- [12] 张文龙,黄成义,赵晨伟,等.植物油中的色素及吸附脱色研究进展[J].中国油脂,2022,47(6):21-28.
- [13] 陆一心.紫外分光光度法测定 $\beta$ -胡萝卜素胶丸的含量[J].上海医药,1998(12):33-34.
- [14] 董国君,苏玉,王桂香.表面活性剂化学[M].北京:北京理工大学出版社,2009.
- [15] 李芳芳,陈明华,张婉萍.脂肪酸皂体系的相行为及其稳定性研究[J].日用化学工业,2015,45(12):661-669.
- [16] 余婷婷.促溶剂对反胶束萃取的影响及反胶束萃取的分子相互作用机理[D].上海:华东理工大学,2017.
- [17] 安茂燕.脂肪酸-烃类油浮选低阶煤协同作用机理研究[D].江苏徐州:中国矿业大学,2019.
- [18] 赵剑曦.表面活性剂在非极性有机溶剂中的复杂反相聚集体[J].化学进展,2015,27(S1):168-173.
- [19] MAYORAL E, ARCOS - CASARRUBIAS J A, GAMA GOICOCHEA A. Self - assembly of model surfactants as reverse micelles in nonpolar solvents and their role as interfacial tension modifiers [J/OL]. Colloids Surf A Physicochem Eng Aspects, 2021, 615: 126244 [2023-05-03]. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2021.126244>.
- [20] DE SOUZA R M, RATOCHINSKI R H, KARTTUNEN M, et al. Self - assembly of phosphocholine derivatives using the ELBA coarse - grained model: Micelles, bicelles, and reverse micelles [J]. J Chem Inf Model, 2020, 60(2): 522-536.
- [21] VIERROS S, SAMMALKORPI M. Hybrid atomistic and coarse - grained model for surfactants in apolar solvents [J]. ACS Omega, 2019, 4(13): 15581-15592.
- [22] 刘东风.米糠油脱酸与脱色的工艺研究[J].福建轻纺,2018(4):33-39.
- [23] PENTTILA P A, VIERROS S, UTRIAINEN K, et al. Phospholipid - based reverse micelle structures in vegetable oil modified by water content, free fatty acid, and temperature [J]. Langmuir, 2019, 35(25): 8373-8382.