

用 β -环状糊精包合法脱除食品胆固醇的工艺探讨

曹劲松 赵谋明 彭志英

华南理工大学食品工程系 广州 510641

摘要 论文探讨了利用一种新方法—— β -CD 包合法从蛋、乳以及动物油脂中脱除胆固醇物质的工艺流程，对该法应用于鸡蛋和重制奶油等食品体系的有关工艺参数进行了优化。

关键词 胆固醇 β -环状糊精包含 低胆固醇食品

Abstract Processing courses of cholesterol removal from different food systems were discussed by β -cyclodextrin inclusion method. Several independent variables were optimized here.

Keywords Cholesterol β -Cyclodextrin Inclusion Low-cholesterol Food

1 前言

食品和医药工业界正做出努力，降低蛋、乳制品以及动物油脂含量较高的各种食品的脂肪和胆固醇含量。几种治疗高胆固醇血脂症病人的药物已被用于喂养母鸡、奶牛等，以直接获得低胆固醇的蛋、乳制品。Elkin 等人 (1993)^[1] 报告说：一种 β -羟基- β -甲基戊二酸单酰辅酶 A (HMG-CoA) 还原酶抑制因子可以使蛋黄胆固醇降低 30% 左右。Washburn 等人 (1985)^[2] 采用遗传育种方法也获得了胆固醇含量降低 2.4% 的鸡蛋。另外一种生物化学方法是采用胆固醇还原酶来降解食品胆固醇 (Watanabe 等, 1989a, b)^[3,4]。

考虑到胆固醇的脱除效率，国外食品科技工作者更多地采用各种物理、化学的方法脱除食品胆固醇，例如食用油抽提、有机溶剂抽提、皂角苷 (saponin) 包合吸附、蒸汽提馏、分子蒸馏和超临界 CO₂ 流体抽提等等^[5]。然而，这些方法大多数不能选择脱除食品体系胆固醇，操作时一些脂溶性的风味、营养物质也有不同程度的损失，此外，一些方法操作费用过高。

β -环状糊精 (β -cyclodextrin, 简称 β -CD) 是由 7 个葡萄糖残基以 α - (1, 4)-糖苷键连接而

成的环状低聚糖。 β -CD 分子中心有一个空穴从而能与包括胆固醇在内的多种物质形成包合物。Vollbrecht (1991) 的研究表明^[6]：利用 β -CD 从蛋黄体系脱除胆固醇物质时，具有很强的选择脱除能力。 β -CD 还具有无毒、可食用性、不易吸潮、化学性质稳定和易于从食品体系分离等优点。因此，它在脱除食品胆固醇加工中是一种理想的工艺助剂。

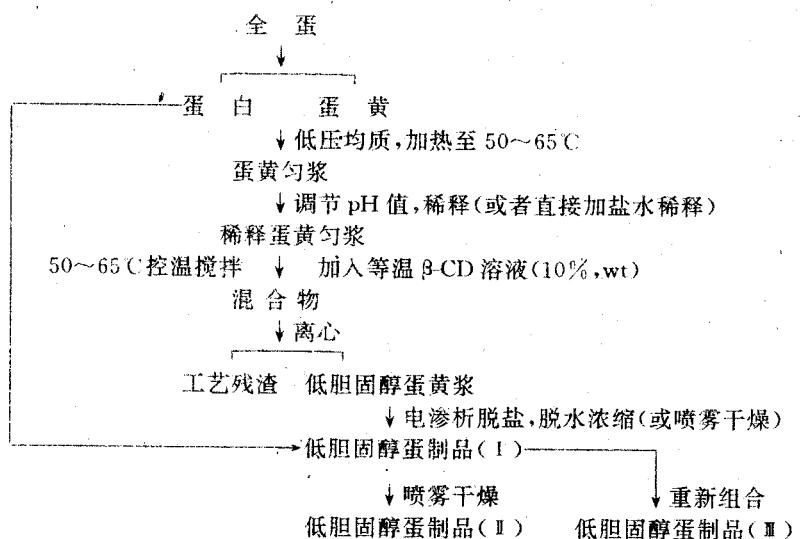
几篇专利描述了利用 β -CD 包合法去除食品胆固醇的过程。应用这些专利技术生产的低胆固醇乳制品（如奶油）早已在德国、法国上市；最近，应用 Cully 和 Vollbrecht (1994)^[7] 的专利技术制造的一种低胆固醇蛋制品开始在美国市场上销售。与上述的一些脱除食品胆固醇的物理、化学方法已研究多年，却一直无法应用于实际生产的状况相比较， β -CD 包合法显示出其特有的生命力。

本文顺应这一国际潮流，对 β -CD 包合法脱除食品胆固醇的工艺进行了较深入的探讨，对该法应用于鸡蛋、猪油等食品体系的有关工艺参数进行了优化。

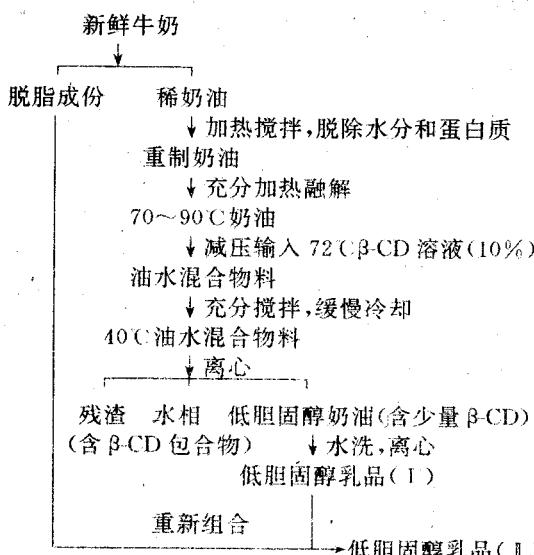
2 工艺流程和实验方法

2.1 β -CD 包合法制造低胆固醇蛋制品的工艺

流程

图 1 β -CD 包合法制造低胆固醇蛋制品的工艺流程

2.2 β -CD 包合法制造低胆固醇乳制品的工艺流程

图 2 β -CD 包合法制造低胆固醇乳制品的工艺流程

2.3 工艺参数优化方法

采用随机质心映射优化 (RCO) 软件对加水量/原料重量比 (X1)、 β -CD/胆固醇摩尔比 (X2)、控温搅拌时间 (X3)、操作温度 (X4)、搅拌速率 (X5)、稀释盐水浓度 (X6) 等因子进

行优化。

3 工艺分析与优化

3.1 工艺设计分析

该法应用于不同食品体系时, 有一些必须考虑的共同因素。

研究表明^[8], β -环状糊精能与胆固醇形成既不溶于水也不溶于油脂的包合物, 这是应用该法脱除食品体系胆固醇的化学前提。为了保证 β -CD 能与食品体系中的胆固醇物质发生包合反应, 首先必须设法使 β -CD 能充分接触其中的脂质 (含胆固醇)。这无疑是应用 β -CD 包合法脱除食品体系胆固醇的技术关键。

蛋黄可视为各种不同颗粒均匀分布于卵黄蛋白溶液的分散体系^[9], 其中胆固醇含量为 850~1400mg/100g 可食部分。颗粒由 70% 的卵黄脂磷蛋白, 16% 的卵黄高磷蛋白和 12% 的低密度脂蛋白组成, 卵黄高磷蛋白束包围着低密度脂蛋白, 并与卵黄脂蛋白胶束相连构成了颗粒中的电子密集亚单元。在这些亚单元中, 磷酸基团与钙离子的桥接作用是颗粒中蛋白物质缔合的根本原因。实际应用时, 采用盐水稀释或者调节 pH 值的方法来瓦解蛋黄颗粒的蛋白

质外壳，使体系失稳，保证 β -CD能与蛋黄胆固醇充分接触反应^[10~11]。盐水稀释可以降低体系粘度、提高一些蛋白质的溶解度，显然有利于颗粒脂质的暴露。但更重要的是，向蛋黄体系中添加一定量的盐份（如 Na^+ ）后，颗粒蛋白质离子桥中的 Ca^{2+} 将被置换，从而导致颗粒结构的破坏^[12]。 pH 值同离子强度一样，会影响蛋黄颗粒的大小、组成和微观结构，将体系 pH 值调节至 ≥ 10.5 或者 ≤ 5.4 时，蛋黄颗粒将瓦解从而促进 β -CD对胆固醇的包合作用。

Cully 等人(1994)^[7]使用1%~5%碳酸铵或4%~6% NaCl 溶液来稀释蛋黄匀浆，前者的优点是：若工艺后期采用喷雾干燥等加热方式去除过余水分， $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 也随之降解，基本不在体系中残留，这就可能省去电渗析脱盐的步骤。笔者研究表明，稀释溶液中一价离子种类对脱除胆固醇效率的影响并不显著。最近，D. M. Smith 等人(1995)^[11]将体系 pH 值调至9.0以降低体系粘度、促使蛋黄颗粒蛋白质外壳溶解。这种方法也可以省去电渗析脱盐步骤，对降低低胆固醇产品成本有一定贡献。稀释蛋黄浆的浓缩可以采用超滤或反渗透方法。

乳品胆固醇同样集中于乳脂成份之中，新鲜牛奶是乳脂球、酪蛋白颗粒的悬浮体系，由于胆固醇分子具有羟基极性基团和疏水的环戊氢化菲骨架，它表现出一定的表面活性而趋于在膜相积累，所以与牛乳磷脂质一起富集在牛乳脂肪球膜的蛋白质外壳之内^[13]。直接从新鲜牛奶中脱除胆固醇时，类似于该法在蛋黄体系的应用，也先用少量盐水稀释以瓦解脂肪球的蛋白质外壳，随后加入 β -CD 搅拌进行包合反应；目前，国外研究者主要对富积了乳品胆固醇的奶油制品（依据含水量不同，奶油胆固醇含量为250~400mg/100g^[14]）进行处理，制得的乳脂可作为低胆固醇乳品配料使用。在重制奶油制造中，加热搅拌操作的机械冲压力使脂肪球膜破坏而形成脂肪团粒，奶油成为一种复杂的多相性混合物。充分加热使多相性混合物融解，均匀体系有利于 β -CD与胆固醇接触。

利用胆固醇物质易于在膜相富集的特点，

对包括奶油、猪油在内的动物油脂进行处理时，需向体系添加适量的水。向动物油脂中加入 β -CD溶液考虑了两个方面的因素：液相反应速度非常迅速；具有一定表面活性的胆固醇和 β -CD分子都趋向于向油水两相界面聚集，易于接触反应。向体系中添加乳化剂使膜相更加稳定，也可能促进 β -CD对胆固醇的包合。但加水必须适量，太多的水反而会使胆固醇物质稀释。根据 Courregelongue 等人(1989)^[15]的实验结果，向无水奶油中添加5%和10% (Wt) β -CD晶体，搅拌后胆固醇脱除百分率分别为26%和33%，这一结果明显低于加水的场合。Albert (1990)^[16]提出的研究报告中，采用与图2类似工艺流程，得到胆固醇降低90%以上的黄油制品。

关于 β -CD加量，我们研究了理想包合反应体系中胆固醇/ β -CD的最佳摩尔比，结果发现：当胆固醇与 β -CD的摩尔比率为1:3时，制得的胆固醇/ β -CD包合物样品中不再有游离胆固醇存在。这一结果与Claudy等人^[8]的结论基本相同。但考虑到实际体系的复杂性，进行优化设计时，胆固醇/ β -CD摩尔比因子(X2)水平上限至少应设为5.0。

适当强度的加热和搅拌会促进 β -CD对胆固醇的包合反应，但温度不是越高越好，搅拌时间也不可太长，否则胆固醇脱除效率反而会下降。

GOW-CHIN YEN 等人(1995)^[17]将温度控制在27, 40, 50和60°C，结果将 β -CD和猪油(β -CD添加量1%，猪油/水重量比1:1)在150rpm速率下搅拌1h后，胆固醇脱除率相应达到80%，60%，86%和79%。对含有蛋白物质的鸡蛋体系而言，温度过高还会导致蛋白变性而丧失功能活性。Oakenfull 等人(1990)^[18]的研究结果显示：从牛奶中脱除胆固醇时，温度对脱除效率的影响比较显著，较低温度获得较高胆固醇脱除率。例如，在4°C和40°C条件下，牛奶胆固醇脱除率分别为77%和62%。

将2.7% β -CD与蛋黄匀浆(40°C)混合搅拌5, 10和15min后，体系胆固醇脱除率分别

为 64.2%、73.1% 和 63.7%。据 Makoto 等人 (1990)^[19] 报告, 将 10% (wt) β-CD 溶液与干酪混合 (1:1), 于 45°C 搅拌 10, 20 和 30min 后, 干酪胆固醇脱除率分别为 62.9%, 91.1% 和 94.6%。可见, 搅拌时间并非越长越好, 而是存在一个最佳值。有学者将上述温度和时间效应归结为胆固醇/β-CD 包合物在温度较高和搅拌时间较长时的不稳定性^[17]。

离心力则同时影响一些食品体系胆固醇的脱除效率 (Y1) 和产品得率 (Y2), 加工者需要在两个指标之间权衡利弊。

3.2 工艺参数优化结果

运用 RCO 软件对 β-CD 包合法脱除鸡蛋和黄油胆固醇的工艺参数进行了优化, 实验结果报告如下。

当加水量/蛋黄重量比 (X1) 为 1.25:1, 胆固醇/β-CD 摩尔比 (X2) 为 4.80, 搅拌时间 (X3) 为 30 min, 搅拌温度 (X4) 为 57°C, 稀释盐水浓度 (X6) 为 4.3% 时, 蛋黄胆固醇脱除百分率为 92.4%, 产品得率 ≥ 85%。

当加水量/蛋黄重量比 (X1) 为 1:1, 胆固醇/β-CD 摩尔比 (X2) 为 4.0, 搅拌时间 (X3) 为 60 min, 搅拌温度 (X4) 为 30°C, 搅拌速率 (X5) 为 150rpm 时, 黄油胆固醇下降百分率可达到 88.6% 以上, 产率 ≥ 91%。

3.3 β-CD 包合法脱除胆固醇工艺对食品营养成分的影响

应用上述工艺流程可以脱除蛋黄体系中 90% 以上的胆固醇物质。喷雾干燥制成蛋黄粉, 分析脱除胆固醇工艺对蛋黄体系主要营养物质含量的影响, 结果如下表 1 所示:

表 1 脱胆固醇工艺对蛋黄营养成份的影响

样品	水分 (%)	脂质 (%)	蛋白质 (%)	碳水化合物 (%)	灰分 (%)	胆固醇 (mg/g)	磷脂质 (%)
普通蛋黄粉	3.54	58.6	30.6	2.40	3.51	10.2	6.0
低胆固醇蛋黄粉	4.93	54.4	30.4	5.40	3.87	0.8	5.1

注: 表中数据均为笔者测定结果, 产品得率 ≥ 85%

可以发现, 经过脱除胆固醇工艺处理后, 蛋黄体系中的优质蛋白质含量基本无变化, 总脂

质含量略有下降; 体系中碳水化合物含量略有提高 (这显然是因为 β-CD 在体系中的残留)。鸡蛋磷脂质具有一定健脑和抗衰老功能, 因此倍受关注, 而 Miyajima 等人 (1985)^[20] 指出 β-CD 可以与卵磷脂形成包合物, 因此笔者特别探讨了图 2 工艺对蛋黄体系磷脂质含量的影响。结果发现, 该工艺脱除蛋黄胆固醇百分率 ≥ 90% 时, 磷脂质损失不超过 9.0%。蛋黄色素物质 (β-胡萝卜素和玉米黄素等) 略有损失, 使低胆固醇蛋品色泽变淡。

Albert (1990)^[16] 提出的一份报告中, 曾经研究了这一工艺对奶油体系中其它营养组份的影响, 结果发现: 甘油三酯在数量上没有发生变化; 自由脂肪酸含量降低了约 25%, β-胡萝卜素有所损失 (使奶油色泽变淡), 其它脂溶性维生素 A、D 和 E 以及 Fe、Cu 等矿物质元素含量没有变化。工艺处理后, 低胆固醇奶油的过氧化值并无显著升高, β-CD 最终残留量低于 20ppm。1990 年 10 月, 法国公共卫生高级理事会和国家医学研究院便原则上认可了这一加工工艺。

GOW-CHIN YEN 等人 (1995)^[17] 针对猪油体系所作研究表明: 5% β-CD 溶液以 1:1 的重量百分比与水混合, 在 27°C, 150rpm 条件下搅拌可以去除约 90% 的猪油胆固醇; 而体系过氧化值无显著变化, 虽然酸值下降 (说明自由脂肪酸有损失), 但低胆固醇猪油与原料相比较, 其中的脂肪酸组成百分比没有变化。

3.4 β-CD 包合法脱除食品胆固醇工艺的可行性

从上述列举的两个典型工艺流程可以发现, β-CD 包合法脱除食品体系胆固醇的工艺比较简单, 这主要源于胆固醇/β-CD 包合物既不溶于水也不溶于油脂的化学性质。通过离心乃至静置便可以方便地将胆固醇/β-CD 包合物从体系中分离出来。除部分色素物质、游离脂肪酸以外, 食品中的其它组份损失不多, 因此低胆固醇产品得率较高 (85% ~ 95%)。

β-CD 作为一种食品添加剂, 国内外均已工业化生产, 在本工艺中它作为工艺辅助剂与食

品体系接触明显优于有机溶剂的使用，所制得的低胆固醇食品其安全性大大提高。过量的 β -CD一般随着胆固醇/ β -CD包合物的沉降而分离，体系中仅存在微量 β -CD，可以根据体系含水量和 β -CD的溶解度(C)与温度(T)关系的经验公式^[21]粗略地估算。

$$C = (18.324 \pm 0.099) \times e^{-(14137 \pm 31) \times (1/T - 1/298.1)}$$

在美国，由于 β -CD尚未被FDA正式批准为食用成份，食品加工者采用酶法降解残留的微量 β -CD^[10]。

β -CD包合法脱除胆固醇的效率较高，合理控制工艺参数，无论从蛋品、乳品还是其它动物油脂中都可以脱除90%以上的胆固醇。已知的胆固醇脱除工艺都难以从食品体系中完全去除胆固醇物质，可能主要是由于胆固醇物质通常以游离胆固醇和胆固醇酯两种方式存在，例如，乳脂胆固醇约有10%以酯的形式存在，猪油中胆固醇酯也占总胆固醇量的12.5%^[22,17]。这些胆固醇酯可能呈现出与游离胆固醇完全不同的物化性质，从而难以与游离胆固醇同步分离。

无论从工艺设计、胆固醇脱除效率，还是食品安全性角度分析，利用 β -CD包合法脱除食品体系胆固醇是完全可行的。实际上，在美、德、日本等西方国家，利用这一工艺制造的低胆固醇蛋制品、乳制品及其它动物油脂制品已经在市场上铺售。

3.2 其它相关问题

β -CD包合法也可能与其它脱除食品胆固醇方法结合使用，例如，可以先利用超临界 CO_2 从食品中抽出富集了胆固醇的甾醇类混合物，负荷的超临界流体随后输入到第二个填充有 β -CD的容器中，进行包合反应。此时，超临界 CO_2 抽提法得到的工艺残渣可部分利用，产品回收率大大提高。

β -CD包合法所得到的工艺残渣也可以综合利用。 β -CD能与多种食品组份，如有机酸、甘油三酯、卵磷脂、 β -胡萝卜素和风味物质等等，发生包合反应，它能对胆固醇显示出较强的选择包合作用主要是由于胆固醇/ β -CD包合物的

相对稳定性。同样，利用甲醇等有机溶剂可以将残渣中的胆固醇物质置换出来， β -CD可能回收利用，胆固醇可以被应用于某些甾醇类化合物或润肤剂的制造或者用作对虾的饲料添加剂，从而产生附加值。

参考文献

- Elkin, R. G., et al. Reduction of the cholesterol contents of eggs by the oral administration of lovastatin to laying hens. *J. Agric. Food Chem.* . 38: 1635, 1993.
- Washburn, K. W., et al. Changes in egg composition of lines selected for divergence in yolk cholesterol concentration. *Poultry Sci.* . 64: 205, 1985.
- Watanabe, K., et al. Degradation of cholesterol in lard by the extracellular and cell bound enzymes from Rhodococcus equi No. 23, *Lebensmittel — Wissenschaft und — Technologie*. 22 (3): 98, 1989a.
- Watanabe, K., et al. Properties of the purified extracellular cholesterol oxidase from Rhodococcus equi No. 23, *J. Agric. Food Chem.* . 37: 1178, 1989b.
- 曹劲松等. 低胆固醇黄油制品的开发. *食品工业科技* (6), 1995.
- Vollbrecht, H. R., et al. Process for the removal of cholesterol and cholesterol esters from egg yolk. U. S. Patent 5, 063, 077, 1991.
- Cully, J., et al. Process for the removal of cholesterol from egg yolk. U. S. Patent 5, 292, 546, Mar. 8., 1994.
- Clauby et al. Physicochemical characterization of cholesterol- β -cyclodextrin inclusion complexes, *Thermal Analysis*. 37: 2497, 1991.
- O. R. 菲尼马著(王璋等编译). *食品化学*(第二版). 中国轻工业出版社, 1991.
- Cully, J. et al. Process for the removal of β -cyclodextrin from egg yolk or egg yolk plasma. U. S. Patent 4, 980, 180. Dec. 25, 1990.
- D. M. Smith, et al. Cholesterol Reduction in Liquid Egg yolk using β -Cyclodextrin. *J. Food Sci.* . 60 (4): 691, 1995.
- Causerst D. /et al. Mineral Cations Affect Microstructures of Egg Yolk Granules. *J. Food Sci.* . 57 (6): 1323, 1992.

- 13 天津轻工业学院, 无锡轻工业学院合编·食品工
艺学(第三册)·轻工业出版社, 1988.
- 14 A. R. BHASKAR, et al. Anhydrous milk fat
fractionation with continuous countercurrent
supercritical carbon dioxide. *J. Food Sci.* . 58 (4):
748, 1993.
- 15 Courregelongue, J., et al. Process for eliminating
cholesterol contained in a fatty substance of animal
origin and the fatty substance with reduced
cholesterol obtained. United States Patent
USP4880573, 1989.
- 16 Albert. Sur une demande d'autorisation d'emploi
de la β -cyclodextrine comme agent d'extraction du
cholesterol dans le beurre concentré. *Bull. Acad.
Natle Med.*, 1990.
- 17 GOW - CHIN YEN, et al. Cholesterol removal
from a lard - water mixture with β -cyclodextrin,
60 (3): 561, 1995.
- 18 Oakenfull, D. G. , et al. Cholesterol reduction, PCT
Int. Appl. WO 91 11114, 1990.
- 19 Makoto, K. , et al. Cholesterol removal from animal
fats with cyclodextrin by inclusion. JP 04168198,
1992.
- 20 Miyajima, K. , et al . Complex formation between
di and monophosphatidyl cholines and cyclodextrins
in water. *Chem. Pharm. Bull.* , 33: 2587, 1985.
- 21 JOZSEF SZEJTLI. Cyclodextrin Technology.
Kluwer Academic Publishers , 1988.
- 22 Schlimme E. Removal of cholesterol from milk
fat. European Dairy Magazine. 4: 12, 1990.

软包装菊芋泡菜加工工艺的研究

董 全 西南农业大学食品科学学院 630716

摘要 对菊芋的去皮、护色、发酵工艺、汤汁调配及产品保存进行了探讨, 试验表明: 菊芋脱皮以碱液浓度为4%~6%, 温度95℃, 浸碱时间60~120s为宜; 采用0.3%~0.4%的HCl溶液室温下浸泡30min起到护色作用; 混合菌种与陈泡菜水共同接种, 产品质量较高; 以热力杀菌保存袋装泡菜效果较好, 200g袋装菊芋泡菜, 在90℃下, 杀菌10min可达到商业灭菌效果。

关键词 菊芋 泡菜 发酵

1 前言

菊芋(Helianthus tuberosus L.)是菊科向日葵属一年生草本植物^[1]。原产北美, 经欧洲传入我国。菊芋适应性强, 耐寒、耐旱、耐瘠薄, 适于各地种植。菊芋块茎质地细致、脆嫩, 但它鲜食品质不佳, 最宜腌渍后食用。本试验将软包装菊芋泡菜加工工艺作了较深入地探讨, 为菊芋的开发利用创出了一条新路径。

2 材料与方法

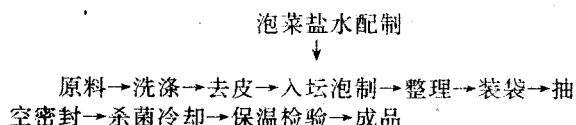
2.1 原料: 菊芋, 市售

2.2 菌种: 植物乳杆菌(*Lact. plantarum*), 肠

膜明串珠菌(*Leu. mesenteroides*), 发酵乳杆菌(*Fermentation Lact.*), 一级陈泡菜水。

2.3 发酵容器: 10L陶质泡菜坛。

2.4 工艺流程



2.5 操作要点

2.5.1 洗涤: 用清水洗净附着在块茎上的泥土及杂质, 捞出, 沥干明水。

2.5.2 去皮: 由于菊芋块茎外表为黄褐色, 如不去皮直接泡制, 成品色泽不佳。采用碱液去