

SC-CO₂脱除蛋黄粉中胆固醇机理研究

张佳程¹, 卢明春², 宋建国², 张福琪², 包永明², 王世龙², 骆承庠³

(¹河北农业大学食品系, 保定 071001; ²大连轻工学院食品工程系; ³东北农业大学食品学院)

摘要: 研究了在超临界二氧化碳(SC-CO₂)脱除蛋黄粉中胆固醇时, 萃取温度(33℃和45℃)和萃取压力(20MPa, 25MPa和30MPa)对蛋黄粉成分和微观结构的影响, 并对不同萃取温度和压力条件下SC-CO₂对蛋黄粉中脂类、胆固醇和磷脂溶解的选择性进行了探讨, 结果表明, 蛋黄粉中的胆固醇与磷脂在SC-CO₂中的溶解性规律大体呈相反趋势。对SC-CO₂处理的蛋黄粉扫描电镜结果表明, SC-CO₂具有较强的渗透性和溶解能力, 可将蛋黄粉颗粒内部的脂类选择性地溶解, 这样导致蛋黄粉颗粒的破裂, 其破裂程度与SC-CO₂的密度和溶解能力有关。

关键词: 超临界二氧化碳; 蛋黄粉; 胆固醇; 扫描电镜; 磷脂

中图分类号: TQ645.9⁺6 文献标识码: A 文章编号: 0578-1752(2000)05-0036-05

本试验已经研究了超临界二氧化碳(SC-CO₂)的萃取温度在40℃时, 萃取压力, 萃取时间以及装填系数对蛋黄粉中胆固醇脱除效果的影响; 结果表明, 萃取压力在30MPa, 装填系数为0.2, 萃取时间为5h, 可得到磷脂脱除率为18.5%而胆固醇脱除率达84%的蛋黄粉^[1]。但是, 目前有关萃取温度对蛋黄粉中胆固醇脱除效果影响的研究还比较少, 在文献中多采用40~45℃条件下萃取, 也很少采用近于二氧化碳临界温度的萃取温度^[4-5]。不仅如此, 超临界流体具有较大的密度, 具有较强的溶解能力; 因此, 在利用超临界二氧化碳(SC-CO₂)脱除蛋黄粉中胆固醇时对蛋黄粉的微观结构势必会产生影响, 而这方面国内外尚未见报道。鉴于以上情况, 本研究选择了两个萃取温度, 即33℃(306K)和45℃(318K), 以此比较在不同萃取压力条件下, 蛋黄粉微观结构的变化, 并对SC-CO₂脱除蛋黄粉中胆固醇的内在机理进行分析探讨。

1 材料与方法

1.1 蛋黄粉的制备

鸡蛋(购于东北农业大学原种鸡场)经人工打蛋, 分离蛋黄; 并将蛋黄液用胶体磨均质, 然后冷藏。干燥设备采用丹麦尼罗式小型离心喷雾塔。喷雾干燥条件为: 进风温度为140℃, 出风温度为70℃。干燥的蛋黄粉(水分含量约3%)以200g为单位分装, 并真空包装, 贮藏于-18℃条件下待用。

1.2 萃取设备

本研究采用的超临界二氧化碳萃取设备主要由一个1L萃取器和两个1L分离器构成。所用容器均为不锈钢。萃取器最大工作压力为32MPa。二氧化碳为循环使用, 流量监测采用质量流量计。二氧化碳采用F₁₂循环制冷。

收稿日期: 1999-07-22

作者简介: 张佳程(1969-), 男, 山东莱州人, 副教授, 博士, 主要从事乳品化学及工艺学研究与教学。

1.3 萃取条件

本研究选择的萃取温度为33℃ (306K)和45℃ (318K),在这两个温度下,萃取压力分别选择为20MPa, 25MPa和30MPa。CO₂的质量流量控制在0.3~0.4 kg/h,萃取时间为3h,装填量为200g。温度控制采用循环水浴,并用数字温度巡检仪监测。每个处理重复两次。

1.4 成分分析

总脂类的测定采用氯仿-甲醇法^[6]。胆固醇测定采用直接皂化-比色法^[1]。磷脂含量测定采用 Stewart(1980)的方法^[7]。水分测定采用105℃干燥至恒重的方法。

1.5 扫描电镜观察

将蛋黄粉样品(处理条件为:20MPa/45℃, 20MPa/33℃, 30MPa/45℃, 30MPa/33℃和对照组)均匀分散在盖玻片上,经临界点干燥处理后,放入IB-5型离子溅射仪中,用kyky-1000B扫描电镜观察。

2 结果与讨论

2.1 SC-CO₂对蛋黄粉中胆固醇的萃取选择性

目前许多研究证明了蛋黄磷脂对人脑发育,肝脏功能和抗癌作用都具有特殊的营养功能^[8]。因此,选择性脱除蛋黄中胆固醇而保留较多的磷脂成分对保持蛋黄特殊营养功能具有重要意义。

表 SC-CO₂的温度和压力对蛋黄粉的脂肪脱除率、胆固醇脱除率和磷脂脱除率的影响

Table Effect of SC-CO₂ temperature and pressure on removal of lipid, cholesterol and phospholipid from egg yolk powder

脱除率 Removal	33℃			45℃		
	20MPa	25MPa	30MPa	20MPa	25MPa	30MPa
脂肪脱除率(%) Removal of lipid	26.9	44.8	49.7	25.2	38.0	31.9
胆固醇脱除率(%) Removal of cholesterol	35.6	51.2	56.7	39.6	49.5	42.7
磷脂脱除率(%) Removal of phospholipid	20.2	16.8	17.8	31.1	12.3	24.4

本试验的结果如表,据此可粗略地估算出在3h的萃取过程中蛋黄粉的脂类、胆固醇和磷脂在SC-CO₂中的平均溶解度,结果见图1~3。这里,将平均溶解度定义为^[9]: $S = W/W_{CO_2}$ 。式中W可以代表SC-CO₂萃取的脂类、胆固醇和磷脂的量(mg),W_{CO₂}代表所用CO₂的量(g)。应当指出,这种估算所得的只是平均溶解度,并不代表平衡溶解度。

由图可知,SC-CO₂对蛋黄粉的脂类、胆固醇和磷脂的溶解能力与其温度和压力之间并不是单值、单调函数。目前有研究认为^[3],溶质分子在SC-CO₂分子作用下,首先挥发进入超临界流体相中,然后溶质蒸汽分子与SC-CO₂分子发生缔合反应,生成溶剂化缔合物。鉴于这种观点,SC-CO₂对溶质的溶解作用仍遵循“相似相溶”原理。因此,在研究SC-CO₂的溶解能力时必须综合考虑状态效应(即体系所处状态的T、P、V)和化学效应(即SC-CO₂分子与溶质分子之间的相互作用)^[3]。

据此,由图1和图2可知,蛋黄粉的脂类和胆固醇在SC-CO₂中的溶解性规律比较相似,这是由于非极性SC-CO₂从蛋黄粉中萃取的脂类多是中性脂类,即胆固醇和甘油三酯;而磷脂在SC-CO₂中的溶解性变化趋势与脂类和胆固醇的变化趋势大体相反(如图3)。图4为SC-CO₂密度与胆固醇和磷脂溶解性的关系。由此可明显看出,蛋黄粉的极性磷脂成分与胆固醇在SC-CO₂中的溶解性规律是相反的,即在SC-CO₂对中性脂类溶解度较大的条件下,极性磷脂溶解度较小。本研究的其它试验结果也反映了这种规律:萃取温度为40℃,压力为24~25MPa($\rho \approx 0.88 \text{ g/cm}^3$)时,SC-CO₂对胆固醇的选择性较差,而对磷脂萃取较多;在20MPa/40℃($\rho \approx 0.85 \text{ g/cm}^3$)和30MPa/40℃($\rho \approx 0.91 \text{ g/cm}^3$)时,SC-CO₂对胆固醇的选择性均较好^[1]。因此,胆固醇和磷脂在SC-CO₂中的溶解性具有一定的规律性,而且与SC-CO₂的密度有关。由图4可知,在SC-CO₂的密度约为0.88 g/cm³时,SC-CO₂对胆固醇的萃取选择性较差,此时SC-CO₂的温度和压力组合有40℃/24~25MPa,33℃/20MPa和45℃/30MPa。正是由于胆固醇与磷脂在SC-CO₂中溶解性的这种差别才为选择性脱除蛋黄粉中胆固醇并同时保留较多的磷脂成分提供了可能性。本研究通过试验也已经证明了这种萃取选择性。

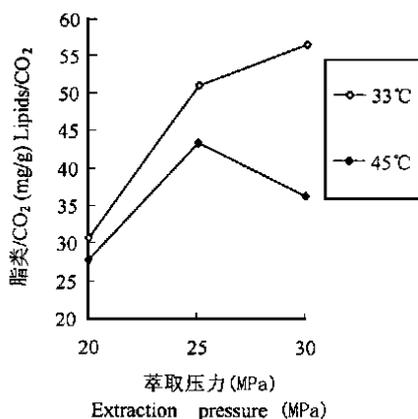


图1 脂类在SC-CO₂中的溶解性

Fig. 1 Solubility of lipids in SC-CO₂

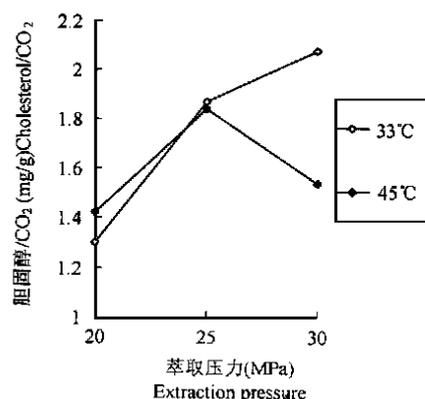


图2 胆固醇在SC-CO₂中的溶解性

Fig. 2 Solubility of cholesterol in SC-CO₂

2.2 蛋黄粉的电镜观察

经超临界二氧化碳(SC-CO₂)处理的蛋黄粉和未经处理的蛋黄粉微观结构观察结果见图版-1~5。

图版2~5均为超临界二氧化碳脱除胆固醇处理后的蛋黄粉微观结构。与图版1相比,超临界二氧化碳对蛋黄粉颗粒破坏程度由小到大的次序为:20MPa/45℃ < 30MPa/45℃ < 20MPa/33℃ < 30MPa/33℃。从这些图版中可以看出,超临界二氧化碳对蛋黄粉颗粒的破坏作用主要是使蛋黄颗粒破损。当SC-CO₂的密度较小,溶解能力较弱(如20MPa/45℃, $\rho \approx 0.81 \text{ g/cm}^3$)时,大颗粒首先被破坏,脂类萃取后留下的是残瓦片样的空腔(如图版-2);当SC-CO₂的密度较大,溶解能力较强(如30MPa/33℃, $\rho \approx 0.93 \text{ g/cm}^3$)时,不但大颗粒被破坏,小颗粒也被破坏,而且小颗粒被萃取后的碎片分散并附着在大颗粒上(如图版-4)。

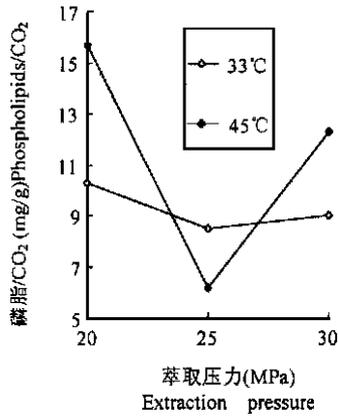


图3 磷脂在SC-CO₂中的溶解性
Fig. 3 Solubility of phospholipid in SC-CO₂

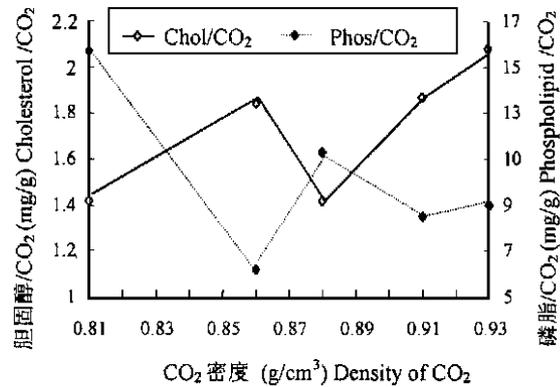


图4 SC-CO₂密度与胆固醇和磷脂溶解性的关系
Fig. 4 The relation of SC-CO₂ density and solubility of cholesterol or phospholipid

由以上分析可知,萃取温度在33℃时SC-CO₂对蛋黄粉颗粒的破坏作用要大于萃取温度为45℃时的情况。进而也说明了与萃取压力相比,SC-CO₂的萃取温度对蛋黄粉微观结构的影响更大些。

根据试验压力和温度条件可分别估算出不同萃取条件下的SC-CO₂的密度(用三参数关系式计算),自扩散系数(用Mathur&Thodos方程计算)和粘度(用粘度比关联式法计算)^[2]。由此可知,随萃取温度的降低或萃取压力的升高,SC-CO₂的密度和粘度增加,而自扩散系数减小。因此,在33℃/30MPa(如图版-4)条件下较好的胆固醇脱除效果不是由于SC-CO₂的扩散能力的变化,而应归因于SC-CO₂密度(状态效应)的增加和SC-CO₂对中性脂类成分的溶解能力(化学效应)的增强。从电镜图版中也可以看到,随着温度降低或压力升高,蛋黄粉颗粒的破损程度增加。这就是说,使蛋黄粉颗粒破损的作用力主要是SC-CO₂的密度以及SC-CO₂对脂类成分的溶剂化作用力。

参考文献:

- [1] 张佳程, 骆承庠, 卢明春, 等. 超临界二氧化碳的萃取压力和时间对蛋黄粉中胆固醇脱除的影响[J]. 食品科学, 1999, (6): 38~42.
- [2] 童景山, 李敬. 流体热物理性质的计算[M]. 清华大学出版社, 1982: 第二、七、九章.
- [3] 龙军, 王仁安, 范耀华. 超临界流体萃取的平衡溶解度[J]. 化工学报, 1988, (2): 190~197.
- [4] Froning R L, Wehling R L, Cuppett S L, et al. Extraction of cholesterol and other lipids from dried egg yolk using supercritical carbon dioxide [J]. J. Food Sci. 1990, 55(1): 95~98.
- [5] Hung T V, Unger M A. Cholesterol reduced egg yolk by supercritical fluid extraction [J]. Food Australia. 1995, 47(5): 227~231.
- [6] Lee C M, Trevino B, Chaiyawat M. A simple and rapid solvent extraction method for determining total lipids in fish tissue [J]. J. of AOAC International. 1996, 79(2): 487~492.
- [7] Stewart J C M. Colorimetric determination of phospholipids with ammonium ferrothiocyanate [J]. Anal. Biochem. 1980, 104: 10~14.

- [8] Bringe N A, Cheng J. Low-fat, low-cholesterol egg yolk in food applications [J]. Food Technol. 1995, (5): 94~106.
- [9] Huber W, Molero A, Pereyra C, et al. Dynamic supercritical CO₂ extraction for removal of cholesterol from anhydrous milk fat [J]. Intern. J. Food Sci. Technol. 1996, 31: 143~151.

A Preliminary Study on Mechanisms of Removing Cholesterol from Egg Yolk Powder Using SC-CO₂

Zhang Jiacheng¹, Lu Mingchun², Song Jianguo²,

Zhang Fuqi², Bao Yongming², Wang Shilong², Luo Chengxiang³

(¹ Department of Food Science, Agricultural University of Hebei, Baoding 071001;

² Department of Food Engineering, Light Industry College of Dalian;

³ College of Food Science, Northeast Agricultural University)

Abstract: Removal of cholesterol from egg yolk powder was investigated using supercritical carbon dioxide (SC-CO₂) at different combinations of pressure and temperature. Three different pressures (20MPa, 25MPa and 30MPa) were used at 33°C or 45°C. The optimum conditions are 33°C/25MPa or 30MPa and 45°C/25MPa. Under these conditions more cholesterol could be removed while phospholipids could be concentrated. The selective solubility for lipids, cholesterol and phospholipids in egg yolk powder at different combinations of SC-CO₂ pressure and temperature were investigated. The results showed that the solubility of cholesterol in SC-CO₂ was contrary to that of phospholipids. The effects of SC-CO₂ pressure and temperature on microstructure of egg yolk powder were investigated by scanning electron microscopy. The results showed that grains of egg yolk powder could be destroyed by SC-CO₂. SC-CO₂ with high density could permeate these grains and encapsulated lipids could be selectively dissolved. The destruction might be related to the density or the solvent power of SC-CO₂.

Key words: Supercritical carbon dioxide; Egg yolk powder; Cholesterol; Scanning electron microscopy; Phospholipid