

DOI: 10.19812/j.cnki.jfsq11-5956/ts.20240829005

引用格式: 熊鑫龙, 刘宇, 孙迪, 等. 甲基- β -环糊精高效脱除鱼油中胆固醇[J]. 食品安全质量检测学报, 2025, 16(1): 74-80.

XIONG XL, LIU Y, SUN D, *et al.* Efficient removal of cholesterol from fish oil by methyl- β -cyclodextrin [J]. Journal of Food Safety & Quality, 2025, 16(1): 74-80. (in Chinese with English abstract).

甲基- β -环糊精高效脱除鱼油中胆固醇

熊鑫龙¹, 刘宇^{1,2}, 孙迪¹, 宋诗军³, 董芮娟³, 姜维^{1,2*}

[1. 浙江海洋大学国家海洋设施养殖工程技术研究中心(创新应用研究院), 舟山 316022;
2. 浙江海洋大学食品与药学学院, 舟山 316022; 3. 舟山新诺佳生物工程有限责任公司, 舟山 316022]

摘要: **目的** 研究甲基- β -环糊精(methyl- β -cyclodextrin, M- β -CD)脱除鱼油中胆固醇的效果。**方法** 以胆固醇脱除率和鱼油回收率为关键指标, 从 β -环糊精(β -cyclodextrin, β -CD)及其衍生物中筛选适用于鱼油中脱除胆固醇的材料, 通过正交实验确定胆固醇脱除的最佳工艺条件, 并比较了胆固醇脱除前后鱼油的品质。**结果** M- β -CD为脱除鱼油中胆固醇的最佳材料; 最优工艺条件为M- β -CD添加量30%, 温度50℃, 时间15 min, 此条件下的胆固醇脱除率为51.34%, 鱼油回收率为84.84%。在最优工艺条件下脱除胆固醇, 鱼油的酸价、过氧化值、茴香胺值显著下降($P<0.05$), 碘值未显著改变($P>0.05$), 二十碳五烯酸(eicosapentaenoic acid, EPA)和二十二碳六烯酸(docosahexaenoic acid, DHA)含量显著上升($P<0.05$), 饱和脂肪酸(saturated fatty acids, SFA)占比为31.33%, 单不饱和脂肪酸(monounsaturated fatty acids, MUFA)占比为16.81%, 多不饱和脂肪酸(polyunsaturated fatty acids, PUFA)占比为51.86%, 均无显著变化($P>0.05$)。**结论** 采用M- β -CD处理鱼油, 不仅可以高效脱除胆固醇, 而且可以一定程度提升鱼油的品质, 是一种有应用前景的鱼油中胆固醇脱除方法。**关键词:** 鱼油; 品质; 甲基- β -环糊精; 胆固醇脱除率; 鱼油回收率

Efficient removal of cholesterol from fish oil by methyl- β -cyclodextrin

XIONG Xin-Long¹, LIU Yu^{1,2}, SUN Di¹, SONG Shi-Jun³, DONG Rui-Juan³, JIANG Wei^{1,2*}

[1. National Engineering Research Center for Marine Facility Aquaculture (Institute of Innovation and Application), Zhejiang Ocean University, Zhoushan 316022, China; 2. College of Food and Pharmacy, Zhejiang Ocean University, Zhoushan 316022, China; 3. Sinomega Biotech Engineering Co., Ltd., Zhoushan 316022, China]

ABSTRACT: Objective To study the effects of methyl- β -cyclodextrin (M- β -CD) on removing cholesterol from fish oil. **Methods** Cholesterol removal rate and fish oil recovery rate were used as key indicators to screen suitable materials for removing cholesterol from fish oil from β -cyclodextrin (β -CD) and its derivatives. The optimal cholesterol removal process conditions were determined through orthogonal experiments, and the quality of fish oil before and after cholesterol removal was compared. **Results** M- β -CD was the best material for removing cholesterol from fish oil. The optimal process conditions of M- β -CD removal of cholesterol in fish oil were as follows: M- β -CD

收稿日期: 2024-08-29

基金项目: 国家重点研发计划项目(2021YFD2100504); 浙江省舟山市定海科技项目(2022C11110)

第一作者: 熊鑫龙(2000—), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为水产品质量与安全控制。E-mail: xiongxinlong@zjou.edu.cn

*通信作者: 姜维(1987—), 男, 博士, 教授, 主要研究方向为水产品质量与安全控制。E-mail: jiangw@zjou.edu.cn

dosage of 30%, temperature of 50 °C, time of 15 min. The cholesterol removal rate was 51.34%, and the fish oil recovery rate was 84.84% under these conditions. When cholesterol was removed under the optimal process conditions, the acid value, peroxide value, and anisidine value of fish oil significantly decreased ($P < 0.05$), while the iodine value did not change significantly ($P > 0.05$). The content of eicosapentaenoic acid (EPA) and docosahexaenoic acid (DHA) significantly increased ($P < 0.05$), the proportions of saturated fatty acids (SFA), monounsaturated fatty acids (MUFA), and polyunsaturated fatty acids (PUFA) were 31.33%, 16.81%, and 51.86% of the total lipid content, respectively, with no significant changes observed among them ($P > 0.05$). **Conclusion** The treatment of fish oil with M- β -CD not only efficiently removes cholesterol but also enhances the quality, making it a promising method for cholesterol removal from fish oil.

KEY WORDS: fish oil; quality; methyl- β -cyclodextrin; cholesterol removal rate; fish oil recovery rate

0 引言

鱼油是一种以鱼类为原料, 通过压榨、煮制、有机溶剂提取和精制等步骤制得的脂质食品, 富含二十碳五烯酸(eicosapentaenoic acid, EPA)、二十二碳六烯酸(docosahexaenoic acid, DHA)等 ω -3 系列多不饱和脂肪酸(polyunsaturated fatty acids, PUFA), 具有抗炎、抗氧化、改善大脑功能、抗肿瘤、调节脂质和葡萄糖代谢、提高运动能力等功效, 广泛应用于医疗、保健、美容、运动等领域^[1-2]。据报道, 鱼油中的胆固醇含量较高, 甚至超过 800 mg/100 g^[3]。胆固醇是人体细胞中最重要的固醇, 在肝脏中合成后被转运到各个细胞中, 不仅是细胞膜的组成成分, 也是维生素 D、类固醇激素的前体物质。有研究表明, 当人体内胆固醇含量过高, 易患动脉粥样硬化等心脑血管疾病^[4]。因此, 降低鱼油中的胆固醇含量, 是提高鱼油食品安全性和市场竞争力的重要手段。

食品中胆固醇的脱除方法主要有分子蒸馏法、超临界萃取法、吸附法等。BERTI 等^[5]通过分子蒸馏法脱除了乳脂中约 60%的胆固醇, 但乳脂回收率仅为 30%。CHITRA 等^[6]采用超临界萃取法去除了全脂奶粉中 55.8%的胆固醇, 且未显著改变全脂奶粉的理化性质。YILMAZ 等^[7]比较了 7 种金属-有机骨架(metal-organic frameworks, MOFs)对葵花籽油中胆固醇的脱除效果, 发现 Al-MOFs 和 Ti-MOFs 的胆固醇脱除率最高, 分别为 27.45%和 26.27%, 但低于相同添加量的 β -环糊精(β -cyclodextrin, β -CD)(胆固醇脱除率为 33.07%)。 β -CD 是一种环状寡糖, 因其内径与胆固醇分子大小相近, 且安全无毒, 价格低廉, 常被研究人员用于脱除食品中的胆固醇。DAI 等^[8]通过化学计算研究了胆固醇/ β -CD 包合物组分之间的非共价弱相互作用, 证明了包合物之间主要的作用力是范德华力, 对范德华力主要贡献的是色散力。RAJU 等^[9]采用 β -CD-均质相结合的方法脱除虾油中的胆固醇, 胆固醇脱除率为 95%, 但虾油回收率仅为 44.6%, 且通过高速离心法解决均质化后的油水乳化现象在实际生

产中较难实现。张敏^[10]使用 β -CD 脱除鱼油中胆固醇, 胆固醇脱除率为 56%, 但是鱼油回收率仅为 70%。采用 β -CD 脱除鱼油胆固醇的过程中, 鱼油和 β -CD 水溶液易形成糊状物, 导致鱼油回收难, 限制了该方法的工业可应用性。因此, 有必要探寻兼顾胆固醇脱除率和鱼油回收率的胆固醇脱除方法。

本研究以鱼油为研究对象, 比较了 β -CD 及其衍生物对鱼油中胆固醇的脱除效果(胆固醇脱除率和鱼油回收率), 优化了最佳脱除材料脱除鱼油中胆固醇的工艺, 并分析了胆固醇脱除过程对鱼油品质的影响, 以为低胆固醇高品质鱼油的生产提供技术支撑。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

海洋鱼油, 胆固醇含量为 980 mg/100 g(浙江舟山新诺佳生物工程有限责任公司)。

β -CD、正己烷、氢氧化钾、无水乙醇(分析纯, 国药集团化学试剂有限公司); 甲基- β -环糊精(methyl- β -cyclodextrin, M- β -CD)、羟乙基- β -环糊精(hydroxyethyl- β -CD, HE- β -CD)、羟丙基- β -环糊精(hydroxypropyl- β -CD, HP- β -CD)、磺丁基- β -环糊精(sulfobutylether- β -CD, SBE- β -CD)、羧甲基- β -环糊精(carboxymethyl- β -CD, CM- β -CD)(分析纯, 上海阿拉丁生化科技股份有限公司); 甲醇、乙腈(色谱纯, 德国默克公司)。

1.2 仪器与设备

Agilent 1260 高效液相色谱仪、Agilent 7890B 气相色谱仪、HP-5 非极性毛细管柱(30 m \times 0.32 mm, 0.25 μ m)(美国安捷伦公司); SunFire C₁₈ 色谱柱(250 mm \times 4.6 mm, 5 μ m)(美国沃特世公司); HC-3018R 高速冷冻离心机(安徽中科中佳科学仪器有限公司); UV2600 紫外可见分光光度计(日本岛津公司); Milli-Q 超纯水系统[密理博(上海)贸易有限公司]; ZDJ-4A 雷磁自动电位滴定仪(上海仪电科学仪器股份有限

公司); EL-303-IC 电子天平(精度 0.0001 g, 上海梅特勒-托利多仪器有限公司); CR-400 色差计(柯尼卡美能达株式会社)。

1.3 实验方法

1.3.1 鱼油中胆固醇的脱除过程

参考张敏^[10]的方法并稍作修改。将 0.9 g 脱除材料溶解于 2.1 g 水中, 加入 3.0 g 鱼油, 50 °C 和 150 r/min 下振荡 90 min。5000 r/min 离心 15 min, 移取上层鱼油称重并测定胆固醇含量, 计算胆固醇脱除率和鱼油回收率。

胆固醇脱除率通过公式(1)计算:

$$\text{胆固醇脱除率}/\% = \frac{C_1 - C_2}{C_1} \times 100\% \quad (1)$$

式中: C_1 为脱除前鱼油中胆固醇含量, mg/100 g; C_2 为脱除后鱼油中胆固醇含量, mg/100 g。

鱼油回收率通过公式(2)计算:

$$\text{鱼油回收率}/\% = \frac{M_2}{M_1} \times 100\% \quad (2)$$

式中: M_1 为脱除前鱼油质量, g; M_2 为脱除后鱼油质量, g。

1.3.2 鱼油中胆固醇脱除材料的选择

以 β -CD、M- β -CD、HE- β -CD、HP- β -CD、CM- β -CD 和 SBE- β -CD 为脱除材料, 按照 1.3.1 的方法, 测定脱除材料的胆固醇脱除率和鱼油回收率, 确定鱼油中胆固醇的最佳脱除材料。

1.3.3 M- β -CD 脱除鱼油中胆固醇的影响因素

以 M- β -CD 为胆固醇脱除材料, 按照 1.3.1 的方法, 在脱除温度 50 °C 和脱除时间 5 min 的条件下研究 M- β -CD 添加量(10%、15%、20%、25%和 30%)对脱除鱼油中胆固醇的影响, 在 M- β -CD 添加量 10%和脱除时间 5 min 的条件下研究脱除温度(30、40、50、60 和 70 °C)对脱除鱼油中胆固醇的影响, 在 M- β -CD 添加量 10%和脱除温度 50 °C 的条件下研究脱除时间(5、10、15、20 和 25 min)对脱除鱼油中胆固醇的影响。

1.3.4 M- β -CD 脱除鱼油中胆固醇的条件优化

采用正交实验法优化 M- β -CD 脱除鱼油中胆固醇的条件, 正交水平如表 1 所示。

表 1 正交实验的因素水平表
Table 1 Factor level table for orthogonal experiment

| 水平 | 因素 | | |
|----|-------------------------|----------|-----------|
| | A: M- β -CD 添加量/% | B: 温度/°C | C: 时间/min |
| 1 | 20 | 50 | 10 |
| 2 | 25 | 60 | 15 |
| 3 | 30 | 70 | 20 |

1.3.5 M- β -CD 脱除胆固醇过程对鱼油品质的影响

在 M- β -CD 脱除鱼油中胆固醇的最优工艺条件下, 测定脱除胆固醇前后鱼油的酸价、过氧化值、茴香胺值、碘

值及色差的变化。

酸价参考 GB 5009.229—2016《食品安全国家标准 食品中酸价的测定》的冷溶剂自动电位滴定法进行测定。过氧化值参考 GB 5009.227—2023《食品安全国家标准 食品中过氧化值的测定》的电位滴定法进行测定。茴香胺值参考 GB/T 24304—2009《动植物油脂 茴香胺值的测定》进行测定。碘值参考 GB/T 5532—2022《动植物油脂 碘值的测定》进行测定。色差(ΔE)参考赵璠等^[11]的方法进行测定, ΔE 通过公式(3)计算:

$$\Delta E = \sqrt{(L^* - L_0)^2 + (a^* - a_0)^2 + (b^* - b_0)^2} \quad (3)$$

式中: L^* 为脱除胆固醇后鱼油的亮度; a^* 为脱除胆固醇后鱼油的红绿色度; b^* 为脱除胆固醇后鱼油的黄蓝色度; L_0 为脱除胆固醇前鱼油的亮度; a_0 为脱除胆固醇前鱼油的红绿色度; b_0 为脱除胆固醇前鱼油的黄蓝色度。

1.3.6 胆固醇含量的测定

参考 ALBUQUERQUE 等^[12]的方法, 取 0.30 g 鱼油于 50 mL 离心管, 加入 5 mL 的 0.4 mol/L 氢氧化钾乙醇溶液, 涡旋混合, 50 °C 水浴加热 30 min, 取出置于空气中冷却至室温, 加入 5 mL 超纯水并涡旋混合, 加入 10 mL 正己烷并涡旋混合, 静置分层后取上层, 重复操作两次, 合并有机相。取 3 mL 有机相氮气吹干, 加入 3 mL 流动相溶解, 过 0.22 μ m 尼龙 66 滤膜, 上机测定。

色谱条件: Waters SunFire C₁₈ 色谱柱(250 mm×4.6 mm, 5 μ m), 流动相比例为 V (甲醇): V (乙腈)=50:50, 柱温 25 °C, 流速 1 mL/min, 检测波长 210 nm。

胆固醇含量通过公式(4)计算:

$$\text{胆固醇含量}/(\text{mg}/100 \text{ g}) = \frac{C_0 \times V}{m} \times 100 \quad (4)$$

式中: C_0 为胆固醇浓度, mg/mL; V 为正己烷体积, mL; m 为皂化鱼油质量, g。

1.3.7 鱼油脂肪酸组成的测定

脂肪酸甲酯化: 参考 LI 等^[13]的方法, 取 100 mg 左右鱼油溶解于 1 mL 5% H₂SO₄ 的甲醇溶液中, 涡旋混合 1 min; 90 °C 水浴 1 h, 冷却至室温后加入 1 mL 去离子水; 加入 2 mL 正戊烷提取, 涡旋混匀, 2500 r/min 离心 10 min 取 1 mL 上清液氮吹后, 加入正己烷复溶, 过膜上样。

气相色谱条件: 参考彭鼎新^[14]的方法, 使用带有氢火焰离子检测器的气相色谱仪, 使用 HP-5 非极性毛细管柱(30 m×0.32 mm, 0.25 μ m)。载气为氮气, 流速为 1 mL/min。进样口温度为 250 °C, 检测器温度为 270 °C, 空气流量为 400 mL/min, 氢气流量为 30 mL/min。升温程序如下: 160 °C 保持 5 min, 以 5 °C/min 的升温速率到 190 °C 并保持 5 min, 再以 2 °C/min 的升温速率到 230 °C 并保持 20 min。

1.4 数据处理

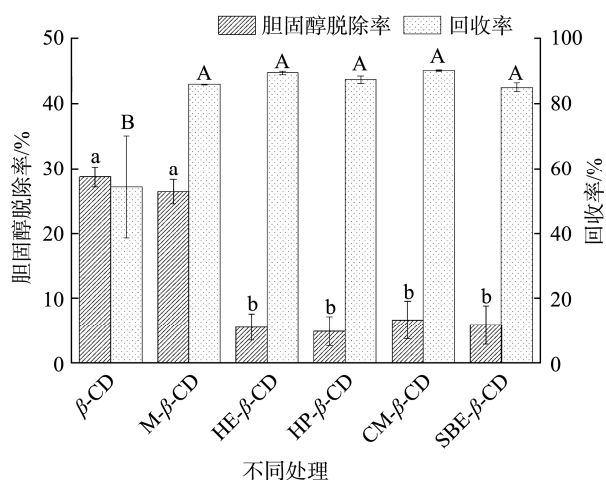
每组试验至少重复 3 次, 用 Excel 2021 软件做数据统

计与计算, 结果用平均值和标准偏差表示; 使用 SPSS 25 软件进行 Tukey 检验, $P < 0.05$ 被认为具有统计学意义; 使用 Origin 2018 软件作图。

2 结果与分析

2.1 最佳脱除材料的筛选

β -CD 及其不同衍生物脱除鱼油中胆固醇的效果(胆固醇脱除率和鱼油回收率)如图 1 所示。 β -CD 和 M- β -CD 的胆固醇脱除率分别为 28.65% 和 26.38%, 两者之间无显著性差异 ($P > 0.05$), 但显著高于其他衍生物 ($P < 0.05$), HE- β -CD、HP- β -CD、CM- β -CD 和 SBE- β -CD 的胆固醇脱除率均低于 10%。5 种 β -CD 衍生物的鱼油回收率均高于 80%, 且无显著性差异 ($P > 0.05$), 但 β -CD 的回收率仅为 54.24%, 显著低于 5 种衍生物 ($P < 0.05$)。综合考虑胆固醇脱除率和鱼油回收率, 本研究选择 M- β -CD 作为鱼油中胆固醇的最佳脱除材料。



注: 不同大写字母表示不同组间的鱼油回收率存在显著性差异 ($P < 0.05$), 不同小写字母表示不同组间的胆固醇脱除率存在显著性差异 ($P < 0.05$), 下同。

图1 β -CD及其衍生物处理鱼油的胆固醇脱除率及鱼油回收率($n=3$)

Fig.1 Cholesterol removal rate and fish oil recovery rate of fish oil treated by β -CD and its derivatives ($n=3$)

2.2 不同因素对 M- β -CD 脱除鱼油中胆固醇效果的影响

2.2.1 M- β -CD 添加量对脱除鱼油中胆固醇效果的影响

图 2 为 M- β -CD 添加量对脱除鱼油中胆固醇效果的影响, 当 M- β -CD 添加量从 10% 增加到 25%, 胆固醇脱除率从 16.05% 显著上升到 49.25% ($P < 0.05$), 可能是 M- β -CD 添加量的增加提高了胆固醇与 M- β -CD 的接触机会; 当 M- β -CD 添加量继续增加到 30%, 胆固醇脱除率略微增加到 51.29% ($P > 0.05$)。WANG 等^[15]在探究 β -CD 添加量对脱

除猪油中胆固醇的影响时, β -CD 添加量超过 7% 后, 胆固醇脱除率未进一步提高, 与本研究结果类似。当 M- β -CD 添加量为 10%~30%, 鱼油回收率无显著性差异 ($P > 0.05$)。在此工艺参数下, M- β -CD 添加量为 25% 较为适宜。

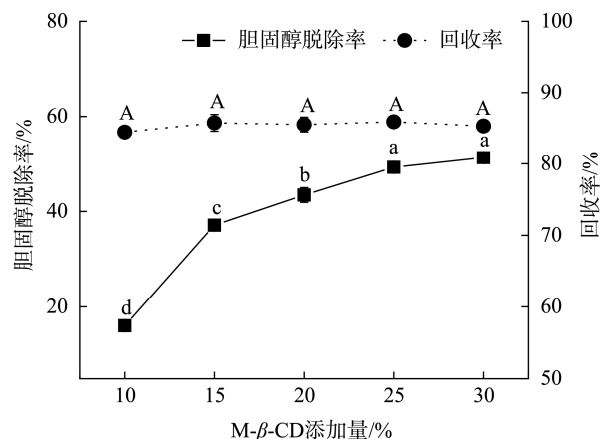


图2 M- β -CD 添加量对胆固醇脱除率和鱼油回收率的影响($n=3$)

Fig.2 Effects of M- β -CD dosage on cholesterol removal rate and fish oil recovery rate ($n=3$)

2.2.2 温度对脱除鱼油中胆固醇效果的影响

图 3 为温度对脱除鱼油中胆固醇效果的影响, 当温度从 30 $^{\circ}\text{C}$ 增加到 50 $^{\circ}\text{C}$ 时, 胆固醇脱除率从 13.83% 略微增加到 15.13% ($P > 0.05$); 当温度增加到 60 $^{\circ}\text{C}$ 时, 胆固醇脱除率显著增加到 20.86% ($P < 0.05$), 这可能是因为温度增加, 鱼油黏度降低, 更有利于 M- β -CD 包含鱼油中的胆固醇, 增大了胆固醇脱除率^[16]。当温度增加到 70 $^{\circ}\text{C}$ 时, 胆固醇脱除率显著下降到 9.49% ($P < 0.05$), 这可能是因为温度过高, 分子运动加剧, 胆固醇与 M- β -CD 分离^[17]。当温度为 30~70 $^{\circ}\text{C}$, 鱼油回收率无显著性差异 ($P > 0.05$)。在此工艺参数下, 温度为 60 $^{\circ}\text{C}$ 较为适宜。

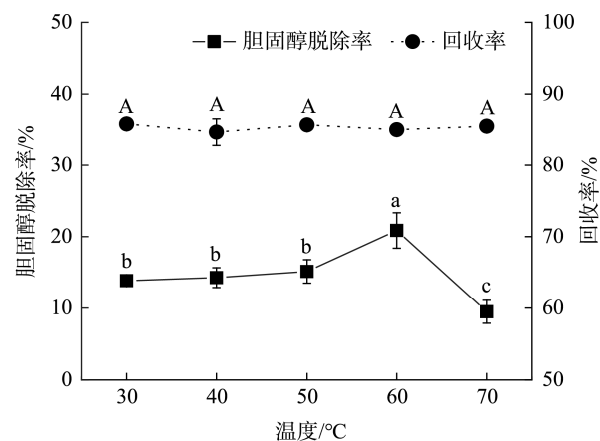


图3 温度对胆固醇脱除率和鱼油回收率的影响($n=3$)

Fig.3 Effects of temperatures on cholesterol removal rate and fish oil recovery rate ($n=3$)

2.2.3 脱除时间对脱除鱼油中胆固醇效果的影响

图 4 为脱除时间对脱除鱼油中胆固醇效果的影响, 当脱除时间从 5 min 增加到 15 min 时, 胆固醇脱除率从 15.13% 显著增加到 25.12% ($P < 0.05$), 这可能是因为随着脱除时间的增加, M- β -CD 与胆固醇逐渐趋于包合平衡。当脱除时间从 15 min 增加到 25 min 时, 胆固醇脱除率从 25.12% 略微增加到 26.47% ($P > 0.05$), 这可能是胆固醇和 M- β -CD 基本达到包合平衡。当时间为 5~25 min 时, 鱼油回收率无显著差异 ($P > 0.05$)。在此工艺参数下, 脱除时间为 15 min 较为适宜。

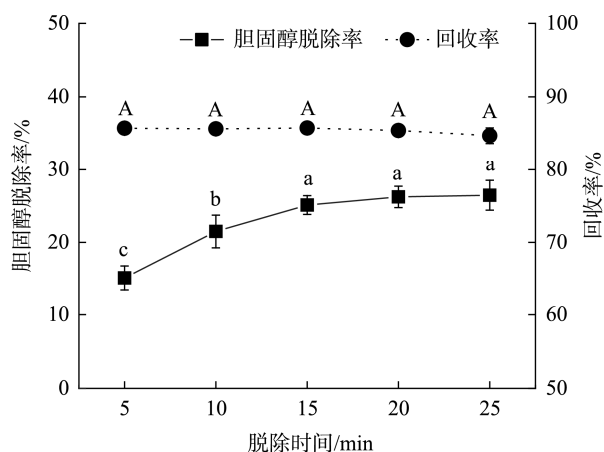


图4 脱除时间对胆固醇脱除率和鱼油回收率的影响($n=3$)

Fig.4 Effects of removal times on cholesterol removal rate and fish oil recovery rate ($n=3$)

2.3 M- β -CD 脱除鱼油中胆固醇条件的优化

正交试验优化 M- β -CD 脱除鱼油中胆固醇条件的结果如表 2 和表 3 所示, 将胆固醇脱除率作为主要指标, 设置正交实验。极差结果表明 3 个因素的主次顺序为: A (M- β -CD 添加量) > C (时间) > B (温度), 方差分析表明, M- β -CD 添加量和时间对胆固醇脱除率有显著性影响 ($P < 0.05$)。K 值越大胆固醇脱除率越高, 最优组合为: $A_3B_1C_2$, 即 M- β -CD 添加量为 30%, 温度为 50 °C, 时间为 15 min, 按照最优组合参数进行鱼油中胆固醇脱除实验验证, 测得胆固醇脱除率为 51.34%, 鱼油回收率为 84.84%, 优于表 2 中的正交实验组。

2.4 M- β -CD 脱除胆固醇对鱼油品质的影响

2.4.1 鱼油理化特性分析

酸价反映了油脂水解程度, 酸价越小代表油脂的新鲜程度越好^[18]。油脂储藏不当时易发生水解, 不仅会降低营养物质, 还可能生成对人体有害的物质^[19]。由表 4 可知, M- β -CD 脱除鱼油中胆固醇后, 鱼油的酸价从 0.467 mg KOH/g 显著降低到 0.228 mg KOH/g ($P < 0.05$), 降幅超过 50%, 这可能是 M- β -CD 包含了部分游离脂肪酸, 降低鱼油中游离脂肪酸的含量, 导致酸价下降^[20]。

表 2 正交实验设计及结果

Table 2 Design and results of orthogonal experimental

| 试验号 | 因素 | | | 胆固醇脱除率/% | 鱼油回收率/% |
|-------|-------------|-------|-------|----------|---------|
| | A/% | B/°C | C/min | | |
| 1 | 20 | 50 | 10 | 27.90 | 84.13 |
| 2 | 20 | 60 | 15 | 34.47 | 84.48 |
| 3 | 20 | 70 | 20 | 33.37 | 83.90 |
| 4 | 25 | 50 | 15 | 41.00 | 84.19 |
| 5 | 25 | 60 | 20 | 36.75 | 83.78 |
| 6 | 25 | 70 | 10 | 26.65 | 84.53 |
| 7 | 30 | 50 | 20 | 45.74 | 83.57 |
| 8 | 30 | 60 | 10 | 37.07 | 84.22 |
| 9 | 30 | 70 | 15 | 44.77 | 84.36 |
| K_1 | 31.91 | 38.21 | 30.54 | | |
| K_2 | 34.80 | 36.10 | 40.08 | | |
| K_3 | 42.53 | 34.93 | 38.62 | | |
| 极差 R | 10.61 | 3.28 | 9.54 | | |
| 主次程序 | A>C>B | | | | |
| 最优组合 | $A_3B_1C_2$ | | | | |

表 3 方差分析结果

Table 3 Results of analysis of variance

| 因素 | 偏差平方和 | 自由度 | F 比 | 显著性 |
|----|---------|-----|--------|-----|
| A | 184.126 | 2 | 81.184 | * |
| B | 13.244 | 2 | 5.840 | |
| C | 151.318 | 2 | 66.719 | * |
| 误差 | 2.27 | 2 | | |

注: *, 有显著性差异, $P < 0.05$ 。

表 4 M- β -CD 脱除胆固醇前后鱼油的理化指标

Table 4 Physicochemical indexes of fish oil before and after the removal of cholesterol using M- β -CD

| 指标 | 脱除胆固醇前 | 脱除胆固醇后 |
|----------------|----------------------------|----------------------------|
| 酸价/(mg KOH/g) | 0.467±0.057 ^a | 0.228±0.029 ^b |
| 过氧化值/(g/100 g) | 0.072±0.003 ^a | 0.058±0.005 ^b |
| 茴香胺值 | 4.344±0.956 ^a | 2.808±0.431 ^b |
| 碘值/(g/100 g) | 199.341±3.967 ^a | 201.211±5.890 ^a |
| L^* | 29.000±0.684 ^b | 30.697±0.582 ^a |
| a^* | -1.043±0.049 ^a | -0.827±0.127 ^a |
| b^* | 2.557±0.160 ^a | 1.867±0.420 ^a |
| ΔE | / | 2.480±0.761 |

注: 同一行不同英文字母表示脱除胆固醇前后的鱼油存在显著性差异 ($P < 0.05$), 下同。/表示无具体数值。

油脂中不饱和脂肪酸易被氧化生成过氧化物, 过氧化物产生自由基, 加速油脂氧化, 最终导致油脂酸败^[21]。过氧化值是反映油脂中过氧化物含量的指标, 过氧化值越高说明鱼油氧化程度越严重。由表 4 可知, M- β -CD 脱除鱼油中胆固醇后, 鱼油的过氧化值显著下降($P<0.05$), 这可能是由于 M- β -CD 与 β -CD 结构相似, 包含了部分过氧化物^[9]。

茴香胺值通过测定油脂中次级氧化产物反映油脂的氧化程度, 茴香胺值越高说明鱼油氧化程度越严重^[22]。如表 4 所示, M- β -CD 脱除鱼油中胆固醇后, 鱼油的茴香胺值从 4.344 显著下降到 2.808 ($P<0.05$), 这可能是鱼油中醛酮等次级氧化产物被 M- β -CD 包含。KIBICI 等^[23]研究发现通过 β -CD 处理后的精油茴香胺值大幅下降, 与本研究结果类似。

碘值反映了油脂的不饱和度, 碘值越高代表油脂中不饱和脂肪酸含量越高^[24]。由表 4 可知, M- β -CD 脱除鱼油中胆固醇后, 鱼油的碘值从 199.341 g/100 g 略微增加到 201.211 g/100 g, 未发生显著改变($P>0.05$)。刘一丽^[25]使用 β -CD 脱除羊尾油胆固醇前后, 碘值未发生显著改变, 与本研究结果类似。

油脂的色度主要由油脂中脂溶性色素决定^[26]。M- β -CD 脱除鱼油中胆固醇后, 鱼油的 a^* 略微上升($P>0.05$), b^* 略微下降($P>0.05$), L^* 显著升高($P<0.05$), 鱼油的亮度提高, 可能与 M- β -CD 脱除了鱼油中被氧化的脂肪酸有关^[27]。有研究表明, 当 ΔE 大于 5 时, 即可肉眼识别^[28]。M- β -CD 脱除鱼油中胆固醇后, ΔE 为 2.48, 肉眼不能观察到明显颜色变化。

综上, M- β -CD 在脱除鱼油胆固醇的过程中, 可以在一定程度上提升鱼油的品质。

2.4.2 脂肪酸组成

M- β -CD 脱除胆固醇前, 鱼油中饱和脂肪酸(saturated fatty acids, SFA)占总脂肪酸的 31.35%, 主要是肉豆蔻酸(C14:0)和棕榈酸(C16:0), 单不饱和脂肪酸(monounsaturated fatty acids, MUFA)占总脂肪酸的 17.00%, 主要是油酸(C16:1)和亚油酸(C18:1), PUFA 占总脂肪酸的 51.65%, 主要包括 EPA (C20:5)和 DHA (C22:6), 其中 EPA 和 DHA 共占总脂肪酸的 38.65%。M- β -CD 脱除胆固醇后, 花生四烯酸(C20:4)含量显著下降($P<0.05$), C16:1 和亚油酸(C18:2n6c)含量未显著改变($P>0.05$), 其他脂肪酸的含量均显著升高($P<0.05$), M- β -CD 脱除胆固醇对鱼油脂肪酸组成的影响如表 5 所示。值得注意的是, M- β -CD 脱除胆固醇未显著改变鱼油中 SFA、MUFA、PUFA 3 类脂肪酸的占比($P>0.05$), 与以往研究的结果类似^[29-30]。因此, M- β -CD 脱除鱼油中胆固醇的过程显著提高了鱼油中大部分不饱和脂肪酸的含量, 但未显著改变鱼油中大类脂肪酸以及 EPA+DHA 的占比。

表 5 M- β -CD 脱除鱼油胆固醇前后的脂肪酸组成
Table 5 Fatty acid composition of fish oil before and after the removal of cholesterol using M- β -CD

| 脂肪酸 | 脱除胆固醇前 | 脱除胆固醇后 |
|--------------------|-------------------------|-------------------------|
| C14:0/(g/100 g) | 8.90±0.21 ^b | 9.42±0.22 ^a |
| C16:0/(g/100 g) | 17.95±0.53 ^b | 19.42±0.51 ^a |
| C16:1/(g/100 g) | 12.07±0.27 ^a | 12.25±0.27 ^a |
| C18:0/(g/100 g) | 3.68±0.13 ^b | 4.08±0.12 ^a |
| C18:1/(g/100 g) | 3.99±0.22 ^b | 4.65±0.13 ^a |
| C18:2n6c/(g/100 g) | 2.04±0.21 ^a | 2.22±0.07 ^a |
| C20:4/(g/100 g) | 1.11±0.02 ^a | 0.76±0.06 ^b |
| C20:5/(g/100 g) | 27.32±0.72 ^b | 29.37±0.38 ^a |
| C22:6/(g/100 g) | 17.70±0.47 ^b | 19.32±0.57 ^a |
| Σ SFA/% | 31.35±0.25 ^a | 31.33±0.27 ^a |
| Σ MUFA/% | 17.00±0.04 ^a | 16.81±0.12 ^a |
| Σ PUFA/% | 51.65±0.22 ^a | 51.86±0.38 ^a |
| (EPA+DHA)/% | 38.65±0.27 ^a | 38.73±0.25 ^a |

3 结论

本研究通过胆固醇脱除率和鱼油回收率, 筛选确定了 M- β -CD 为鱼油中胆固醇脱除的最佳材料。探明了 M- β -CD 添加量、温度和时间对 M- β -CD 脱除鱼油中胆固醇的效果, 通过正交实验优化 M- β -CD 脱除鱼油中胆固醇的最佳条件为: M- β -CD 添加量为 30%, 温度为 50 °C, 时间为 15 min, 此时胆固醇脱除率为 51.34%, 鱼油回收率为 84.84%。采用 M- β -CD 在最佳条件下脱除鱼油中的胆固醇, 鱼油的酸价、过氧化值、茴香胺值显著下降($P<0.05$), 碘值未显著改变($P>0.05$), SFA、PUFA、MUFA 3 类脂肪酸的相对占比未显著改变($P>0.05$)。本研究建立了一种基于 M- β -CD 的鱼油中胆固醇脱除方法, 不仅实现了高胆固醇脱除率和高鱼油回收率, 而且一定程度提升了鱼油的品质, 为低胆固醇高品质鱼油产品的加工提供参考。

参考文献

- [1] ZHANG TT, XU J, WANG YM, *et al.* Health benefits of dietary marine DHA/EPA enriched glycerophospholipids [J]. *Progress in Lipid Research*, 2019, 75: 100997.
- [2] 王鑫茂, 庞泽星, 吴逸钊, 等. 深海鱼油对应激性胃溃疡的抑制作用[J]. *中国医药导报*, 2021, 18(2): 8-11.
WANG XZ, PANG ZX, WU YZ, *et al.* Inhibition of stress induced gastric ulcer by deep-sea fish oil [J]. *China Medical Herald*, 2021, 18(2): 8-11.
- [3] YAVARI A, HESHMATI A, HAMED M, *et al.* Effects of bleaching and deodorization processes of beef tallow on cholesterol removal by lecithin treatment [J]. *Journal of the American Oil Chemists Society*, 2010, 87(1): 109-114.
- [4] NARWAL V, DESWAL R, BATRA B, *et al.* Cholesterol biosensors: A review [J]. *Steroids*, 2019, 143: 6-17.
- [5] BERTI J, GROSSO NR, FERNANDEZ H, *et al.* Sensory quality of milk

- fat with low cholesterol content fractioned by molecular distillation [J]. *Journal of the Science of Food & Agriculture*, 2018, 98(9): 3478–3484.
- [6] CHITRA J, DEB S, MISHRA HN. Selective fractionation of cholesterol from whole milk powder: Optimisation of supercritical process conditions [J]. *International Journal of Food Science and Technology*, 2015, 50(11): 2467–2474.
- [7] YILMAZ E, ŞENEL E, OK S. Cholesterol removal by selected metal–organic frameworks as adsorbents [J]. *Journal of Food Science and Technology*, 2020, 57(1): 173–181.
- [8] DAI Y, ZHONG J, LI J, *et al.* Interaction mechanism of cholesterol/ β -cyclodextrin complexation by combined experimental and computational approaches [J]. *Food Hydrocolloids*, 2022, 130: 107725.
- [9] RAJU N, BENJAKUL S. Use of beta cyclodextrin to remove cholesterol and increase astaxanthin content in shrimp oil [J]. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 2020, 122(2): 1900242.
- [10] 张敏. β -环糊精去除海洋鱼油中的胆固醇的工艺优化[J]. *粮食与食品工业*, 2016, 23(3): 46–50.
ZHANG M. Process optimization for cholesterol removal from marine fish oil using β -cyclodextrin [J]. *Cereal and Food Industry*, 2016, 23(3): 46–50.
- [11] 赵璠, 江李君, 李双蝶, 等. 普鲁兰多糖-可溶性大豆多糖抗菌膜的制备及应用研究[J/OL]. *食品与发酵工业*, 1-13. [2024-12-01]. <https://doi.org/10.13995/j.cnki.11-1802/ts.039079>
ZHAO F, JIANG LJ, LI SD, *et al.* Preparation and application research of antimicrobial films composed of pullulan and soluble soy polysaccharides [J/OL]. *Food and Fermentation Industries*, 1-13. [2024-12-01]. <https://doi.org/10.13995/j.cnki.11-1802/ts.039079>
- [12] ALBUQUERQUE TG, OLIVEIRA MBPP, SANCHES-SILVA A, *et al.* Cholesterol determination in foods: Comparison between high performance and ultra-high performance liquid chromatography [J]. *Food Chemistry*, 2016, 193: 18–25.
- [13] LI SS, YUAN RY, CHEN LG, *et al.* Systematic qualitative and quantitative assessment of fatty acids in the seeds of 60 tree peony (*Paonia* section *Moutan* DC.) cultivars by GC–MS [J]. *Food Chemistry*, 2015, 173: 133–140.
- [14] 彭鼎新. 天然鱼肝油鉴别与质量评价方法研究[D]. 舟山: 浙江海洋大学, 2022.
PENG DX. Study on the identification and quality evaluation methods of natural fish liver oil [D]. Zhoushan: Zhejiang Ocean University, 2022.
- [15] WANG Q, JIANG J, LI J, *et al.* High quality lard with low cholesterol content produced by aqueous enzymatic extraction and β -cyclodextrin treatment [J]. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 2016, 118(4): 553–563.
- [16] 权煜, 刘学强, 赵丹丹, 等. 超声辅助提取油莎豆油的工艺优化及品质分析[J]. *食品工业科技*, 2024, 45(10): 207–216.
QUAN Y, LIU XQ, ZHAO DD, *et al.* Optimization of ultrasound-assisted extraction process and quality analysis of oil sunflower seed oil [J]. *Science and Technology of Food Industry*, 2024, 45(10): 207–216.
- [17] 梁浩, 钱玺丞, 杜晓静, 等. 响应面优化羟丙基- β -环糊精对血根碱的包合工艺[J]. *食品工业科技*, 2020, 41(18): 182–186.
LIANG H, QIAN XC, DU XJ, *et al.* Response surface optimization of the inclusion process of sanguinarine using hydroxypropyl- β -cyclodextrin [J]. *Science and Technology of Food Industry*, 2020, 41(18): 182–186.
- [18] JIANG H, HE Y, XU W, *et al.* Quantitative detection of acid value during edible oil storage by Raman spectroscopy: Comparison of the optimization effects of boss and vcpa algorithms on the characteristic Raman spectra of edible oils [J]. *Food Analytical Methods*, 2021, 14(9): 1826–1835.
- [19] YANG X, PEI J, HE X, *et al.* A novel method for determination of peroxide value and acid value of extra-virgin olive oil based on fluorescence internal filtering effect correction [J]. *Food Chemistry*, 2024, 441: 138342.
- [20] MA Y, LI J, LIU Y, *et al.* Lactitol and B-cyclodextrin alleviate the intensity of goaty flavor [J]. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 2023, 103(3): 1588–1592.
- [21] JIANG Y, SU M, YU T, *et al.* Quantitative determination of peroxide value of edible oil by algorithm-assisted liquid interfacial surface enhanced Raman spectroscopy [J]. *Food Chemistry*, 2021, 344: 128709.
- [22] MANIWARA P, MEESOMBAT R, MALANG S, *et al.* Determination of oil quality during crispy pork rind frying: Near infrared spectra and color values as predictors [J]. *Journal of Food Engineering*, 2024, 383: 112251.
- [23] KIBICI D, KAHVECI D. Effect of emulsifier type, maltodextrin, and β -cyclodextrin on physical and oxidative stability of oil-in-water emulsions [J]. *Journal of Food Science*, 2019, 84(6): 1273–1280.
- [24] TRIYASMONO L, SCHOLLMAYER C, SCHMITZ J, *et al.* Simultaneous determination of the saponification value, acid value, ester value, and iodine value in commercially available red fruit oil (*Pandanus conoideus*, Lam.) using ¹H qNMR spectroscopy [J]. *Food Analytical Methods*, 2023, 16(1): 155–167.
- [25] 刘一丽. 羊尾油的水酶提取、改性及其在起酥油中的应用[D]. 无锡: 江南大学, 2023.
LIU YL. Extraction, modification of goat tail oil with water enzyme and its application in shortening [D]. Wuxi: Jiangnan University, 2023.
- [26] 赵玉欣, 韩丽娟, 葛世鹏, 等. 五种不同方法提取的藏羊油脂品质比较[J/OL]. *现代食品科技*, 1-12. [2024-12-01]. <https://doi.org/10.13982/j.mfst.1673-9078.2025.1.1501>
ZHAO YX, HAN LJ, GE SP, *et al.* Comparison of lipid quality from Tibetan sheep fat extracted by five different methods [J]. *Science and Technology of Food Industry*, 1-12. [2024-12-01]. <https://doi.org/10.13982/j.mfst.1673-9078.2025.1.1501>
- [27] 彭斌, 陈云云, 黄志强, 等. 三种鲑鱼内脏鱼油提取精炼及品质分析[J]. *食品工业科技*, 2024, 45(17): 282–293.
PENG B, CHEN YY, HUANG ZQ, *et al.* Extraction and refining of squid viscera fish oil and its quality analysis [J]. *Science and Technology of Food Industry*, 2024, 45(17): 282–293.
- [28] 余惠容, 张利, 李兴梅, 等. 基于甜菜红素的 pH 指示膜性能研究[J]. *食品与发酵工业*, 2024, 50(7): 190–196.
YU HR, ZHANG L, LI XM, *et al.* Study on the pH indicator membrane properties based on beet red pigment [J]. *Food and Fermentation Industries*, 2024, 50(7): 190–196.
- [29] 代云香. β -环糊精及其衍生物与胆固醇的相互作用分析及其在脱除牛油胆固醇的应用[D]. 重庆: 西南大学, 2023.
DAI YX. Interaction analysis of β -cyclodextrin and its derivatives with cholesterol and its application in cholesterol removal from beef fat [D]. Chongqing: Southwest University, 2023.
- [30] 倪韦韦, 陈小娥, 袁高峰. 响应面优化法优化中性氧化铝脱除鱼油胆固醇工艺[J]. *食品科技*, 2022, 47(12): 120–126.
NI WW, CHEN XE, YUAN GF. Optimization of the cholesterol removal process from fish oil using neutral alumina by response surface methodology [J]. *Food Science and Technology*, 2022, 47(12): 120–126.

(责任编辑: 韩晓红 安香玉)