

文章编号:1009-038X(2001)06-0656-05

质构脂质的研究进展

裘爱泳, 吴冀华

(江南大学 食品学院, 江苏 无锡 214036)

摘要:概述了质构脂质的结构、脂肪酸种类、合成方法、营养特性,并介绍了当前的商业化产品。

关键词:结构脂质;脂肪酸;合成;营养特性

中图分类号:TS 225.2

文献标识码:A

The Study Progress of Structured Lipids

QIU Ai-yong, WU Ji-hua

(School of Food Science and Technology, Southern Yangtze University, Wuxi 214036, China)

Abstract: Structure of structured lipids, fatty acid composition, synthesis methods, nutritional properties and examples of commercial products were summarized.

Key words: structured lipids; fatty acid; synthesis; nutritional properties

脂质的含义:从动物体内萃取出的一大类油溶性物质的总称。其中甘三酯是脂质最多量的重要成分。目前叙述的质构脂质都是指改变原有甘三酯中的脂肪酸位置和分布而合成的新的甘三酯,与原有甘三酯不同的质构脂质可以结合各组成脂肪酸的特性(如熔化特性、消化、吸收和代谢),从而增强其在食品、营养和治疗方面的使用功能。因此可被认为是功能食品或是功能性脂质,如通过改善的质构脂质分子的吸收率可合成含特定中碳链、n-3、n-6、n-9和饱和脂肪酸比例的甘三酯,用来降低血清中低密度脂蛋白(LDL)胆固醇和甘三酯含量、防止血栓形成、改善免疫系统功能、降低癌症的发病率和改善氮平衡。

质构脂质也可用来改善原油脂的物理特性,如熔点。在生产塑性脂肪如人造奶油、改性黄油和起酥油时,质构脂质的结构是很重要的。由宝洁公司(辛辛那提,俄亥俄州)生产的质构脂质 Caprenin 包

含 C 8:0 - C 10:0 - C 22:0,具有可可脂的物理特性。另外 Benefat(™)产品,含有短碳链(C 2:0 - C 4:0)和长碳链(C 18:0)脂肪酸。这两种脂肪酸都用作代可可脂。而 Caprenin 和 Benefat 产品的热值约为20.9 kJ/g,仅为天然油脂的一半。

1 质构脂质的脂肪酸组成

开发质构脂质的目的是优化脂肪底物混合物^[1]。各种脂肪酸用于质构脂质的合成,以利用每一种脂肪酸的功能和特性,从而使合成的质构脂质拥有更多的优点。这些脂肪酸包括短碳链脂肪酸、中碳链脂肪酸、多不饱和脂肪酸、饱和长碳链脂肪酸和单不饱和脂肪酸及某些特种脂肪酸。

1.1 短碳链脂肪酸

短碳链脂肪酸的范围从 C 2:0 到 C 6:0。它们广泛存在于哺乳动物的胃肠道中,是微生物分解碳

收稿日期 2001-10-10; 修订日期 2001-10-20.

作者简介:裘爱泳(1940-),女,浙江慈溪人,教授,博士生导师。

万方数据

水化合物的最终产物。在人的饮食中,通常通过喝牛奶摄入短碳链脂肪酸,牛奶中的甘油三酯混合物通常约含5%~10%的丁酸和3%~5%的己酸。丁酸存在于黄油中,含丁酸的甘油三酯约占总甘油三酯的30%。短碳链脂肪酸,又称挥发性脂肪酸,在胃中比中碳链脂肪酸更容易被吸收,这是由于其更高的水溶解度、更小的分子体积和更短的碳链长度,因其亲水性短碳链脂肪酸的吸收速率和机理明显不同于亲脂性的长碳链脂肪酸^[2]。

Jensen 等人发现人的胃脂肪酶能优先水解 S_n-3 位的酯基,其与 S_n-1 位酯基的水解率之比为2:1。短碳链脂肪酸在合成低热量的质构脂质如 Benefat 时是很有用的配料,短碳链脂肪酸的热值如下:乙酸,14.7 kJ;丙酸,20.9 kJ;丁酸,25.1 kJ;己酸,31.4 kJ。

1.2 中碳链脂肪酸和甘油三酯

中碳链甘油三酯在甘油骨架上酯化有 C 6:0 到 C 12:0 的脂肪酸。中碳链甘油三酯是合成质构脂质时极好的中碳链脂肪酸来源。中碳链甘油三酯可用来配制脂肪乳剂,可单独或与长碳链甘油三酯混合用作肠胃外的和肠内的营养。中碳链脂肪酸可作为色素、风味物质、维生素和药品的载体。中碳链甘油三酯通常存在于仁油或月桂酸类油脂中;比如,椰子油含10%~15%的 C 8:0 和 C 10:0,是制备中碳链甘油三酯的原料。中碳链甘油三酯的热值为 34.8 kJ。此特性使得中碳链甘油三酯非常适合用于低热值的甜点心中。

若喂食 100% 的中碳链甘油三酯乳剂,则会对狗产生一些不良作用,包括摇头、呕吐和多便,并逐渐导致昏迷。中碳链脂肪/中碳链甘油三酯的一些好处包括:中碳链脂肪酸比长碳链脂肪酸更易被氧化;中碳链脂肪酸在输送至线粒体过程中不需要肉毒碱,因而对婴儿和压力大的成年人而言是理想的底物^[3];中碳链脂肪酸不需要形成乳糜微粒;中碳链脂肪酸直接通过门静脉系统输送回肝脏。

中碳链甘油三酯吸收和代谢与葡萄糖一样快,但长碳链甘油三酯的代谢则要慢得多。饮食中含有 20%~30% 脂质的维持体重实验表明,中碳链甘油三酯在控制肥胖症方面有用。对于囊肿性纤维化的病人,甘油三酯中含中碳链脂肪酸和亚油酸的质构脂质比含两倍亚油酸的红花油更有效。在这些情况下中碳链脂肪酸的流动性、溶解度和易于代谢性是质构脂质具有健康益处的主要原因。在质构脂质中,中碳链脂肪酸不仅是高密度热量的来源,也可达到一些治疗目的。^{万方数据}

但是, Cater 等人最新的研究表明,患中度高胆固醇血症的人摄入中碳链甘油三酯,将升高血浆中总胆固醇和甘油三酯的含量。C 8:0 可能充当长碳链脂肪酸如 C 14:0 和 C 16:0 从头合成的前体。

1.3 n-6 脂肪酸

常见的 n-6 脂肪酸是亚油酸(18:2n-6)。亚油酸具有降低血浆胆固醇和抑制动脉血栓形成的作用。n-6 系列脂肪酸不能由人和哺乳动物合成,因而可认为是必需脂肪酸(EFAs)。饮食中亚油酸的摄入量 1%~2% 时足以防止婴儿在生化和临床方面的缺乏。成人在饮食中摄入足够的亚油酸,因而不会发生亚油酸缺乏的问题。饮食中缺乏亚油酸的特征是鳞状皮炎、通过皮肤损失过多的水分、成长和繁殖受损和伤口愈合速度慢。营养学家认为质构脂质中 3%~4% 的 n-6 脂肪酸可以满足对必需脂肪酸的需求。

1.4 n-3 脂肪酸

n-3 脂肪酸也是必需脂肪酸,这是因为人和所有的哺乳动物一样,不能合成它们,在质构脂质的合成中受关注的其它多不饱和脂肪酸是二十碳五烯酸(EPA)和二十二碳六烯酸(DHA),没有足够 n-3 多不饱和脂肪酸的小孩可能经受神经和视觉上的紊乱、患皮炎和生长迟缓。因此, n-3 多不饱和脂肪酸如 DHA 必须包含在他们的饮食和质构脂质的设计中。能改善免疫功能并降低血清胆固醇浓度,增加流血时间并降低血清胆固醇浓度。DHA 对视网膜和大脑的正常作用是必需的,特别是对于早产的婴儿。n-3 脂肪酸能降低肿瘤的数目和大小并增加肿瘤出现所需的时间。营养专家认为质构脂质中 n-3 脂肪酸含量为 2%~5% 最适于增强免疫功能, n-3 系列多不饱和脂肪酸通过阻止 $\delta-6$ 去饱和酶的作用,使亚油酸不能转化起花生四烯酸和环氧酶/脂氧酶的作用,使花生四烯酸不能转化为类二十烷,从而抑制组织中类二十烷的生物合成。

在人们的饮食和质构脂质中应保持合适的 n-6 和 n-3 脂肪酸的平衡。饮食中高浓度的 18:2n-6 可能导致抑制免疫的 2-和 4-系列类二十烷(前列腺素 E_2 (PGE₂)、凝血噁烷 A₂(TXA₂)、白三烯 B₄(LTB₄)的合成增加。但是,高含 20:5n-3 的饮食将抑制类二十烷的合成,并通过增加 TXA₃、环前列腺素(PGI₃)和 LTB₅的合成来减轻炎症。含 n-3 多不饱和脂肪酸的饮食也能增加高密度脂蛋白胆固醇和白细胞介素 α (IL-2)的含量。另一方面,它们抑制或降低白细胞介素 1、低密度脂蛋白胆固醇和极低密度脂蛋白胆固醇的含量。

1.5 n-9 脂肪酸

n-9 脂肪酸或单不饱和脂肪酸以油酸(18:1n-9)形式存在于植物油如卡诺拉油、橄榄油、花生油和高油酸葵花籽油中。n-9 脂肪酸在降低体内血浆胆固醇方面有一定作用,它还具有升高高密度脂蛋白的作用。

1.6 长碳链饱和脂肪酸

通常认为饱和脂肪酸将增加血浆和血清中胆固醇的含量,但有人认为 $C_4 \sim C_{10}$ 的脂肪酸不会升高血清中胆固醇的含量。据报道,硬脂酸不会升高血浆中胆固醇的含量。长碳链饱和脂肪酸,特别是硬脂酸含量高的甘油三酯不能被人体很好地吸收,部分原因是硬脂酸的熔点比人的体温高;它们形成乳浊液的能力差和胶束增溶作用不好^[4]。另外饱和长碳链脂肪酸的吸收性差^[4],使它们成为潜在的合成低热值质构脂质的底物。实际上 NABISCO 食品集团利用硬脂酸的这一特性生产出一系列低热值质构脂质,称为 SALATRIM(现在叫 Benefat),它由短碳链脂肪酸和长碳链脂肪酸(主要是硬脂酸)组成。宝洁公司生产的 Caprenin 质构脂质,是含有两个山俞酸和一个油酸的质构脂质,已用于食品工业,用来防止巧克力起霜和增强棕榈油和猪油产品细小结晶的形成^[5]。

1.7 共轭(CLA)脂肪酸

存在于瘤胃动物,如牛、羊等的乳脂及乳制品、肉制品中,在人乳脂肪中同样存在,共轭亚油酸可通过生物和化学的方法制备。CLA 的摄入量对于青少年为 15~20 mg/kg,对一般人体需 3.5 g/d,而现有的食用量还不到 1/3。根据资料报道,大量研究表明 CLA 对胃癌、动脉硬化、应激性症状、糖尿病、乳腺癌、皮肤癌有抑制作用,并能抗动脉硬化,抑制前列腺素 2(PEG-2)产生及白细胞介素 2(IL-2)的生成。

2 质构脂质的合成方法

2.1 化学合成

质构脂质的化学合成通常包括中碳链甘油三酯和长碳链甘油三酯混合物的水解,在中碳链脂肪酸和长碳链脂肪酸混合后通过酯交换(酯相互交换)工艺重新酯化。反应是在无水条件下,由碱金属或碱金属烷基化物作催化剂。化学法酯交换使脂肪酸在甘油三酯混合物中随机分布,不能得到具有所需物理化学特性的专用产品,并产生许多不需要的难除去的产物,给产品的分离和纯化增加麻烦。

2.2 酶法合成

脂肪酶最有用的特性是其位置和立体专一性,其催化所得的产物比化学催化反应得到的具有更确定和可预测的化学组成和结构。酶法反应所得的产物更易纯化并产生更少的废物,因而更易满足环境保护的要求。酶具有较高的周转率,也适合于生产对医药工业十分重要的手性化合物。

使用 sn-1,3 位专一性脂肪酶的酯交换可生产质构脂质,其 sn-2 位脂肪酸几乎保持不变。这从营养学角度看非常有意义,因为胰脂酶消化产生的 2-单甘油酯是脂肪酸通过小肠壁的主要载体。因而酯化在 sn-2 位的脂肪酸的吸收比 sn-1 和 sn-3 位的脂肪酸更有效。必需脂肪酸在 sn-2 位和短或中碳链脂肪酸在 sn-1 和 sn-3 位的质构脂质,具有能有效提供必需脂肪酸和快速能量源的优势。

一些研究表明,甘油三酯的自动氧化速率和熔解特性可以影响不饱和脂肪酸在甘油分子中的位置。不饱和脂肪酸在甘油基 2-位的甘油三酯的氧化稳定性比那些位于 1-和 3-位的甘油三酯更高,所以 EPA、DHA 及 CLA 位于甘油基 2-位,将有利于提高其稳定性。

改变食品结构和组成方面的酶已应用多年,工业上直到最近才开始大规模使用,这主要是由于酶的高价格。但是,依照酶生产商的观点,现在基因工程和加工技术上的进展使得酶工业能够提供性能提高和价格较低的产品^[6]。为使脂肪酶在工业应用中经济有效,必须进行酶的固定化,使酶能重新使用,并有利于连续化生产。

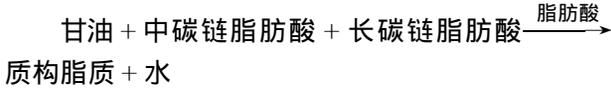
酶法在质构脂质设计中的潜在优势:

- 1) 位置特定的质构脂质(即所需的脂肪酸能结合在甘油三酯的特定位置);
- 2) 酶表现出位置专一性(根据被水解的键进行区别)、对映异构选择性(光学活性)、化学选择性(基于官能团)和脂肪酸碳链长度专一性;
- 3) 能根据个别情况设计出质构脂质以适合特定的食品或治疗目的——定向合成;
- 4) 能生产出具有特定结构的产品;
- 5) 是不可能通过传统的植物育种和基因工程获得的新的产品(即通过在甘油分子的 sn-2 位引入特定的脂肪酸);
- 6) 温和的反应条件;
- 7) 很少或没有副反应或副产物;
- 8) 能控制总的过程;
- 9) 容易回收产品;
- 10) 使油脂增值;

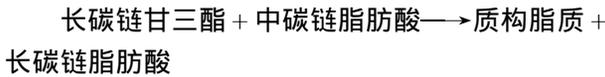
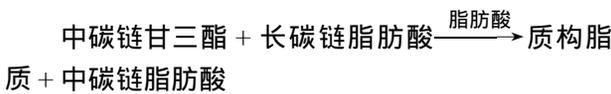
11) 改善脂肪的功能性和其他性质.

酶法生产质构脂质的工艺路线如下:

直接酯化 游离脂肪酸与甘油间的直接酯化可用于质构脂质的制备. 主要问题是必须随时除去酯化反应过程产生的水分, 以防止因产品水解而导致低产品得率. 很少用于质构脂质合成的直接酯化, 其反应式为:

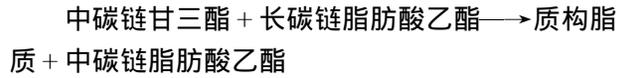
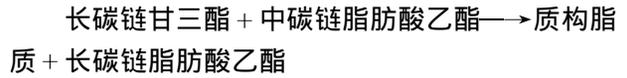
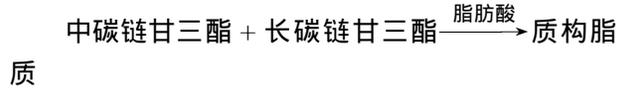


酯交换-酸解 酸解是一类涉及在酯分子和游离酸间进行酰基或自由基交换的酯交换反应, 反应式为:



酯交换-酯的相互交换 此反应涉及一个酯与另

一个酯间的酰基交换, 反应式为:



此方法广泛用于脂质的改性和质构脂质的合成.

3 质构脂质的吸收、输送和代谢

质构脂质可通过门静脉或淋巴输送, 一个广泛接受的路径是 C 2:0 到 C 12:0 脂肪酸通过门静脉系统输送, C 12:0 到 C 24:0 通过淋巴系统输送. 这些中碳链脂肪酸以游离脂肪酸形式与血清白蛋白结合在门静脉血液中输送.

图 1 是一个推测的已改进的中碳链甘三酯、长碳链甘三酯和质构脂质的代谢途径.

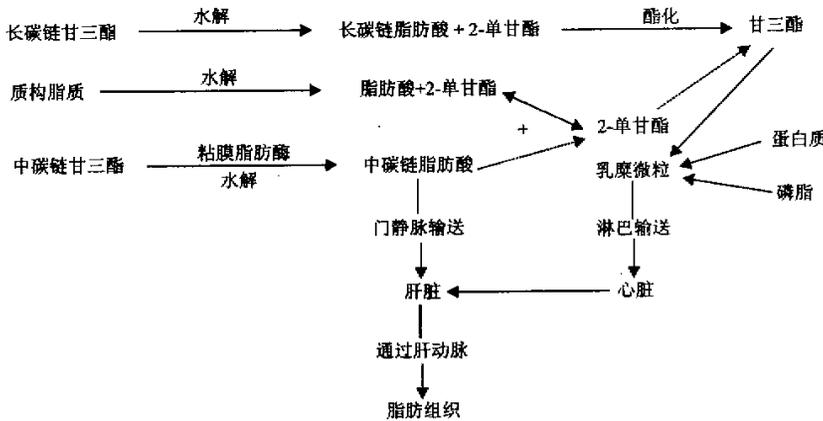


图 1 所推测的中碳链和长碳链甘三酯和质构脂质的代谢途径

Fig.1 Proposed modified metabolic pathways for medium chain and long chain triacylglycerols and structured lipids

4 质构脂质在食品营养和医药领域的应用

质构脂质的合成可以用来产生特定的代谢效果或改善脂肪的物理特性. 与传统的长碳链甘三酯相比, 用鱼油和中碳链甘三酯合成的质构脂质能减少肿瘤蛋白的合成、减缓 Yoshida 患肉瘤老鼠肿瘤的生长、降低体重并改善氮的供给. 在动物体内质构脂质使氮平衡得到改善. 对于胰脏机能不全的病人, 质构脂质可作为营养物以提供长碳链脂肪酸和中碳链脂肪酸所具有的最合乎需要的特性. 服食含长碳链脂肪酸和中碳链脂肪酸的质构脂质的囊肿

性纤维化病人中, 可观察到增强的对亚油酸的吸收. 含亚油酸和中碳链脂肪酸的混合酸类型的甘三酯能改善免疫功能. 通过对器官吸收同位素标记的假单胞菌的测定发现, 与长碳链甘三酯相比, 质构脂质在改善氮平衡时能保持网状内皮组织的功能. 用含中碳链脂肪酸和鱼油脂肪酸的质构脂质长期喂养的实验表明, 质构脂质改变了受试动物血浆的脂肪酸组成. 以 sn-1, 3 位专一性的脂肪酶为催化剂通过三棕榈精与不饱和脂肪酸间的反应合成的质构脂质, 非常类似于人奶的脂肪酸分布, 现在正在进行商业开发, 以 Betapol 商标用于婴儿配方中. 当健康男人的饮食中含占总热量 40% 的 Caprenin 时, 高

密度脂蛋白胆固醇降低了14%,而含长碳链甘三酯的饮食不能改变其含量.质构脂质的潜在的和其它已报道的好处有:

- 1) 较高的氮保留;
 - 2) 保持网状内皮组织系统的功能;
 - 3) 减少蛋白质分解代谢和因热损伤导致的高代谢压力;
 - 4) sn-2 位脂肪酸的吸收增强(即亚油酸,对于囊肿性纤维化病人);
 - 5) 降低血清中的甘三酯、低密度脂蛋白胆固醇和胆固醇;
 - 6) 改善免疫功能;
 - 7) 防止血栓;
 - 8) 脂质乳剂可用于肠内和肠外喂食;
 - 9) 降低热量;
 - 10) 改善其它脂肪的吸收.
- 目前质构脂质的商业化产品见诸表1.

表1 质构脂质和脂质乳剂的商业产品¹⁾

Tab. 1 Commercial sources of structured lipids and lipid emulsions

产品	组成	生产厂家
Caprenin	辛酸、癸酸、芥酸	宝洁公司,辛辛那提,俄亥俄州
Benefat	乙酸、丁酸、硬脂酸	Cultor 食品科学公司,纽约
Captex	辛酸、癸酸、亚油酸	ABITEC 公司,哥伦布,俄亥俄州
Neobee	辛酸、癸酸、长碳链脂肪酸	Stephen 公司,梅伍德,新泽西
Intralipid	20%大豆油乳液	KabiVitrum,伯克利,加利福尼亚州 Pharmacia AB,斯德哥尔摩,瑞典
FE73403	辛酸、癸酸、长碳链脂肪酸脂肪乳液	Pharmacia AB,斯德哥尔摩,瑞典

注:1)长碳链脂肪酸,可以是C16:0到C18:3n-3间的脂肪酸,FE,脂肪乳液等.

参考文献:

- [1] SCHIMDL M K. The role of lipids in medical and designer food[C]. In: McDonald R E, Mineds D M ed. Foods Lipids and Health. New York: Dekker, 1996. 417~436.
- [2] BEZARD J, BUGAUT M. Absorption of glycerides containing short, medium and long-chain fatty acid[C]. In: Kuksis A ed. Fat Absorption. Boca Raton: CRC Press, 1986. 119~158.
- [3] BACH A C, BABAYAN V K. Medium chain triglycerides: An update[J]. *Am J Clin Nutr*, 1982, 36: 950.
- [4] HASHIM A, BABAYAN V K. Studies in man of partially absorbed dietary fat[J]. *Am J Clin Nutr*, 1978, 31: 273.
- [5] KAWAHARA Y. Progress in fats[J]. *Oils food technology*, 1993, 4: 663.
- [6] VULFSON E N. Enzymatic synthesis of food ingredients in low-water media[J]. *Trends Food Sci Technol*, 1993, 4: 209.
- [7] DORDICK J S. Enzymatic catalysis in monophasic organic solvent[J]. *Enzyme Microb Technol*, 1989, 11: 194.

(责任编辑:秦和平)