

母乳中长链甘油三酯研究进展

袁婷兰¹, 韦伟¹, 叶兴旺^{2,3}, 刘正冬^{2,3}, 闫志远^{2,3}, 金青哲¹, 王兴国^{*1}

(1. 江南大学 食品学院, 江苏 无锡 214122; 2. 内蒙古蒙牛乳业(集团)股份有限公司, 内蒙古自治区 呼和浩特 011500; 3. 雅士利国际集团有限公司, 广东 广州 510335)

摘要: 母乳中甘油三酯的结构对于婴幼儿的脂肪消化吸收具有重要影响。作者所在团队前期研究结果显示, 母乳脂肪天然富含中长链甘油三酯(MLCT), 是母乳中含量最丰富的一类甘油三酯, 其质量约占总甘油三酯的30%, 主要结构是一个中链脂肪酸和两个长链脂肪酸构成的单中链型甘油三酯(MLL)。母乳中几乎不含中链甘油三酯(MCT)。作者综述了母乳脂肪中MLCT的含量、组成、影响因素以及母乳与婴幼儿配方奶粉中甘油三酯的差异, 总结了MLCT的消化特性, 以及MLCT型母乳替代脂的研究进展, 为新型配方奶粉脂肪的开发提供理论依据。

关键词: 母乳; 婴幼儿配方奶粉; 甘油三酯; 中长链甘油三酯

中图分类号: TS 252.1 文章编号: 1673-1689(2022)06-0041-10 DOI: 10.3969/j.issn. 1673-1689.2022.06.005

Research Progresses of Medium- and Long-Chain Triacylglycerols in Human Milk

YUAN Tinglan¹, WEI Wei¹, YE Xingwang^{2,3}, LIU Zhengdong^{2,3}, YAN Zhiyuan^{2,3}, JIN Qingzhe¹, WANG Xingguo^{*1}

(1. School of Food Science and Technology, Jiangnan University, Wuxi 214122, China; 2. Inner Mongolia Mengniu Dairy (Group) Co., Ltd., Hohhot 011500, China; 3. Yashili International Group Co., Ltd., Guangzhou 510335, China)

Abstract: Triacylglycerols in human milk are important for infant lipid digestion and absorption. Previous research by our group has shown that human milk is naturally rich in medium- and long-chain triacylglycerols (MLCT). MLCTs are the most abundant triacylglycerols in human milk, accounting for about 30% of the total triacylglycerols, and the main structure of MLCT is a single medium chain (MLL) type triglyceride with one medium-chain fatty acid and two long-chain fatty acids. There are few medium-chain triacylglycerols (MCT) in human milk. The content, composition and influencing factors of MLCT in human milk, and the differences between human milk and infant formulas are reviewed in this paper. The digestive and metabolic characteristics of MLCT are summarized, as well as the research progress of MLCT type human milk substitute fat. The research would provide theoretical basis for the development of infant formula.

Keywords: human milk, infant formulas, triacylglycerols, medium- and long-chain triacylglycerols

收稿日期: 2022-03-01

基金项目: 国家重点研发计划项目(2021YFD2100700)。

* 通信作者: 王兴国(1962—), 男, 博士, 教授, 博士研究生导师, 主要从事油脂加工与营养安全以及功能性油脂研究。

E-mail: wxg1002@qq.com, xingguow@jiangnan.edu.cn

MLCT 是指在甘油碳骨架上连接一个或者两个中链脂肪酸,而其他为长链脂肪酸的一类甘油三酯的总称。根据甘油骨架上连接的脂肪酸碳链长度的不同,甘油三酯主要可分为 MCT(甘油骨架上连接的 3 个脂肪酸均为中链脂肪酸)、MLCT 和 LCT (长链甘油三酯,甘油骨架上连接的 3 个脂肪酸均为长链脂肪酸)。

MCT 主要来源于椰子油和棕榈仁油,其他常见的动植物油脂都以 LCT 为主,MLCT 的天然来源较少。哺乳动物乳脂中富含中链脂肪酸,以前人们普遍认为母乳脂肪主要有 MCT 和 LCT 两类甘油三酯,其中链脂肪酸以 MCT 结构存在,长链脂肪酸以 LCT 结构存在^[1-2]。但前期研究结果显示,母乳脂肪中约有一半种类的甘油三酯分子中含有的中链脂肪酸是 MLCT 结构,几乎不含 MCT^[3]。作者结合所在团队与国内外相关研究,综述了母乳中 MLCT 的含量、组成、影响因素以及与婴幼儿配方奶粉甘油三酯的差异,总结了 MLCT 的消化特性、营养及功能,为开发婴幼儿配方奶粉用油提供依据。

1 母乳中 MLCT 含量

母乳是婴儿最理想的天然食物,了解母乳成分对于促进婴幼儿的健康发育以及婴幼儿配方奶粉的发展具有重要价值。根据国内外报道,作者按照脂肪酸碳链长短总结出母乳中甘油三酯的种类及含量,结果见表 1。

学术界对甘油三酯的界定范围不同,主要有 C₈~C₁₄、C₆~C₁₂、C₈~C₁₀ 3 种分类^[4]。由表 1 可知,中链脂肪酸范围为 C₈~C₁₄ 时,Kallio 等测得芬兰人成熟乳中 MLCT 摩尔分数高达 53.21%,LCT 和 MCT 摩尔分数分别为 45.22% 和 1.19%^[5]。虽然 Zhao 等测定的北京人初乳中 MLCT 质量分数最低,为 16.73%,但其 MCT 质量分数也仅有 0.22%^[6]。中链脂肪酸范围在 C₆~C₁₂ 时,不同研究中母乳 MLCT 质量分数范围为 8.07%~39.58%,MCT 质量分数不高于 1.92%。中链脂肪酸范围在 C₈~C₁₀ 时,各研究中母乳脂肪均不含由辛酸(C₈:0,Cy)和癸酸(C₁₀:0,Ca)组成的 MCT,MLCT 质量分数为 0.49%~11.32%。

由此可见,母乳脂肪中 3 类甘油三酯的含量不同,但无论哪种界定范围下,母乳脂肪都主要由 LCT 和 MLCT 两类甘油三酯组成,MCT 含量很少甚至没有,其中链脂肪酸基本是以 MLCT 结构存在。

由于乳脂甘油三酯组成非常复杂,而且存在大量同分异构体,分离分析的难度高,还有一些研究报道的是母乳中具有同分异构体的甘油三酯轮廓^[7-10],其中具体的分子结构和含量未知,没有列入表中,但这些研究鉴定出来的含有中链脂肪酸的甘油三酯基本上也是 MLCT 结构。

2 母乳中 MLCT 组成

母乳中 MLCT 是非常值得关注的一类重要的甘油三酯。根据 MLCT 分子中的中链脂肪酸个数,可将 MLCT 分为单长链甘油三酯(MML)和单中链甘油三酯(MLL)两类,母乳中两类 MLCT 的含量见表 2。各研究结果显示,母乳中 MLCT 特征一致,均主要是 MLL 型。中链脂肪酸范围为 C₈~C₁₄ 或 C₆~C₁₂ 时,母乳中 MLL 型质量分数范围分别为 14.31%~31.47% 和 6.98%~34.56%。中链脂肪酸范围为 C₈~C₁₀ 时,有研究者在母乳中鉴定出一部分 MML 型,其质量分数小于 1%^[15,17],此外其他研究测定的母乳中所有的 MLCT 都是 MLL 型。母乳中较高的 MLL 型由月桂酸(C₁₂:0,La)或肉蔻豆酸(C₁₄:0,M)与棕榈酸(C₁₆:0,P)、油酸(C₁₈:1,O)或亚油酸(C₁₈:2,L)组成,主要结构为 O/L-X-O/L,O/L-P-X(X 为中链脂肪酸)两类,如 LaPO、MOL、MOO、LaOL 和 LaOO^[3]。

母乳成分在分泌过程中会受哺乳期、胎龄、饮食、乳母身体状态等因素发生动态改变,以满足婴儿生长发育的需要。目前大部分研究集中于这些因素对母乳脂肪酸组成的影响,其中对甘油三酯组成的影响因素,研究最多的是哺乳期。中国无锡地区和丹麦的 3 个哺乳期母乳中 MLCT 含量呈现相似的变化趋势,整体上过渡乳和成熟乳中 MLCT 含量比初乳高,但具体的某种 MLCT 没有呈现一定的规律^[14,16],但 Zhang 等测定的无锡地区母乳出现相反的趋势,这可能与其样本量(n<10)较少有关^[18]。Zhao 等发现成熟乳中几种主要的 MLCT 如 LaLaO、LaMO、LaPO 和 LaOL 含量均比初乳高^[6]。Tu 等发现成熟乳中 MLCT 的种类和含量比过渡乳多^[15]。总体来说,虽然目前还没有观察到统一的变化规律,但不同哺乳期的母乳中 MLCT 含量和组成有显著区别。

地理位置对母乳中 MLCT 组成也有一定影响,这可能与饮食习惯有关。Kallio 等比较分析了芬兰和中国北京成熟乳中甘油三酯的组成,发现北京母乳中 OLaL(或 OML)质量分数比 OLaO(或 OMO)

表 1 母乳中甘油三酯组成及含量^{*}
Table 1 Distribution and content of triacylglycerols of human milk^{*}

样品	地理位置	检测方法	C ₈ ~C ₁₄			C ₆ ~C ₁₂			C ₈ ~C ₁₀			文献	
			MCT/%	MLCT/%	LCT/%	MCT/%	MLCT/%	LCT/%	MCT/%	MLCT/%	LCT/%		
成熟乳 30 例	中国无锡	UPSFC-Q-TOF-MS	0.55	29.32	70.05	0.12	20.11	79.73	—	3.29	96.63	[11]	
成熟乳 10 例	中国无锡	UPC2-Q-TOF-MS	0.27	26.78	72.88	0.07	18.79	81.07	—	3.70	96.23		
	中国山东		0.19	19.27	80.48	0.04	13.13	86.77	—	2.13	97.81	[12]	
	中国上海		0.18	17.87	81.90	0.05	11.80	88.10	—	2.05	97.90		
成熟乳 30 例	中国郑州	LC-TOF-MS	4.21	35.88	59.78	0.12	25.22	74.65	—	5.87	93.98		
	中国武汉		2.14	29.18	68.04	0.05	17.99	81.40	—	4.09	95.25	[13]	
	中国哈尔滨		2.51	29.26	68.85	0.05	18.85	81.01	—	4.11	96.49		
初乳 103 例	中国无锡	HPLC-ELSD/HPLC-APCI-MS	0.80	21.77	77.31	0.51	15.99	83.38	—	3.97	95.91		
过渡乳 103 例			1.13	33.60	65.05	0.27	24.92	74.59	—	9.43	90.35	[14]	
成熟乳 103 例			0.97	30.93	67.85	0.24	23.82	75.69	—	8.58	91.17		
初乳 26 例	中国北京	UPLC-ESI-MS/MS	0.22	16.73	81.90	0.01	8.07	91.89	—	1.39	97.46	[6]	
成熟乳 40 例			0.65	21.90	75.53	0.05	14.70	85.25	—	2.69	95.39		
过渡乳 10 例	中国北京	SFC-Q-TOF-MS	0.20	28.09	71.23	0.04	14.96	85.00	—	3.40	96.12		
成熟乳 10 例			0.68	37.88	60.24	0.49	27.24	72.24	—	5.93	92.87		
过渡乳 9 例	中国湖北		0.07	27.03	72.54	0.05	15.75	84.15	—	3.28	96.36	[15]	
成熟乳 9 例			2.16	44.95	50.41	1.92	35.41	61.53	—	11.32	86.20		
过渡乳 8 例	中国四川		0.17	31.36	67.70	0.13	20.06	79.64	—	4.16	95.07		
成熟乳 8 例			0.99	41.27	56.14	0.80	30.50	68.50	—	7.49	90.91		
成熟乳 10 例	中国北京	UPLC-Q-TOF-MS	0.21	42.29	57.03	—	23.68	75.96	—	8.04	91.20	[5] [#]	
	芬兰		1.19	53.21	45.22	—	27.97	71.65	—	8.51	90.61		
初乳 45 例	丹麦	HPLC-ELSD/HPLC-APCI-MS	0.77	30.38	68.85	—	25.39	74.61	—	0.49	99.51		
过渡乳 45 例			3.72	42.48	53.80	—	39.58	60.42	—	0.99	99.01	[16]	
成熟乳 45 例			3.00	37.35	59.65	—	35.35	64.65	—	0.81	99.19		
成熟乳 1 例	意大利	HPLC-APCI-MS/MS	0.56	30.23	68.93	—	18.73	81.12	—	4.63	95.09	[17]	

注:^{*}表示除特殊说明外的含量均为质量分数;[5][#]文献数据为摩尔分数;ESI,电喷雾电离源;ELSD,蒸发光检测器;UPSFC,超高效合相色谱;HPLC,高效液相色谱;MS,质谱;APCI,大气压化学电离源;SFC,超临界流体色谱;Q-TOF-MS,四极杆飞行时间质谱;UPLC,高效液相色谱;HPLC-APCI-MS/MS,高效液相色谱串联大气压化学电离源质谱;UPC2-Q-TOF-MS,超高效合相色谱串联四极杆飞行时间质谱;UPLC-ESI-MS/MS,超高效液相串联电喷雾源质谱。

高,芬兰母乳则刚好相反;另外北京母乳中 OLaL 和 OML 均比芬兰母乳高,而芬兰母乳中 OLaO 和 OMO (2.52% 和 3.17%) 质量分数比北京(1.61% 和 1.61%)高^[5]。Zou 等发现丹麦母乳中 LaOO(6.54%) 质量分数显著高于 LaOL(1.99%)^[16],Gastaldi 等测定意大利母乳也是类似的结果^[17]。Yuan 等发现中国母乳 LaOL 质量分数要比 LaOO 高^[14]。这与之前报道的国外母乳中质量分数最高的甘油三酯是 OPO,而中国母乳中 OPL 质量分数较高的情况相似^[14]。可能与中国居民以富含亚油酸的植物油(如大豆油、玉米油、葵花

籽油)为食用油的膳食习惯有关,而欧洲国家食用油酸型的橄榄油较多。另外,有研究发现,不受遗传基因影响,亚洲人母乳与较高的亚油酸相关^[19]。有研究者还发现我国不同地区的母乳中甘油三酯组成呈现一定的差异^[7,10]。有关胎龄对母乳 MLCT 组成的影响报道较少,作者所在团队前期研究发现,无锡地区早产儿和足月儿母乳 MLCT 组成没有显著差异^[20]。不同哺乳期、胎龄、国家地区、饮食等因素对母乳 MLCT 的影响规律还需要进一步研究,以指导适合中国宝宝营养需求的婴幼儿配方奶粉油脂。

表 2 母乳中 MLCT 组成及含量^{*}Table 2 Composition and content of MLCT in human milk^{*}

样品	地理位置	检测方法	C ₈ ~C ₁₄		C ₆ ~C ₁₂		C ₈ ~C ₁₀		文献	
			MML/%	MLL/%	MML/%	MLL/%	MML/%	MLL/%		
成熟乳 30 例	中国无锡	UPSFC-Q-TOF-MS	5.77	23.55	2.37	17.74	—	3.29	[11]	
	中国无锡		3.95	22.83	1.73	17.06	—	3.70		
	中国山东		2.94	16.33	1.28	11.85	—	2.13	[12]	
	中国上海		2.56	15.31	1.15	10.65	—	2.05		
成熟乳 30 例	中国郑州	LC-TOF-MS	8.25	27.63	4.92	20.30	0.14	5.73		
	中国武汉		5.31	23.87	2.52	15.47	0.07	4.02	[13]	
	中国哈尔滨		6.32	22.94	3.65	15.20	0.07	4.04		
初乳 103 例	中国无锡	HPLC-ELSD/HPLC-APCI-MS	0.88	20.88	1.18	14.81	—	3.97		
过渡乳 103 例			2.13	31.47	2.99	21.92	—	9.43	[14]	
成熟乳 103 例			2.38	28.54	3.12	20.70	—	8.58		
初乳 26 例	中国北京	UPLC-ESI-MS/MS	2.42	14.31	1.09	6.98	—	1.39		
成熟乳 40 例			4.09	17.81	2.41	12.29	—	2.69	[6]	
过渡乳 10 例	中国北京	SFC-Q-TOF-MS	2.23	25.86	0.72	14.24	—	3.40		
成熟乳 10 例			7.53	30.35	3.79	23.45	0.07	5.86		
过渡乳 9 例	中国湖北		3.69	23.34	1.21	14.54	0.02	3.26		
成熟乳 9 例			14.26	30.69	9.62	25.79	0.92	10.40	[15]	
过渡乳 8 例	中国四川		5.82	25.54	2.44	17.62	0.06	4.10		
成熟乳 8 例			10.25	31.02	5.96	24.54	0.23	7.26		
成熟乳 10 例	中国北京 芬兰	UPLC-Q-TOF-MS	6.05	25.24	3.72	19.96	—	8.04		
			10.46	28.89	4.14	23.83	—	8.51	[5] [#]	
初乳 45 例	丹麦	HPLC-ELSD/HPLC-APCI-MS	11.44	18.94	2.28	23.11	—	0.49		
过渡乳 45 例			17.34	25.14	5.02	34.56	—	0.99	[16]	
成熟乳 45 例			15.32	22.03	4.19	31.16	—	0.81		
成熟乳 1 例	意大利	HPLC-APCI MS/MS	3.51	26.72	4.12	14.61	0.07	4.56	[17]	

注:^{*}表示除特殊说明外的含量均为质量分数;[5][#]文献数据为摩尔分数;ESI,电喷雾电离源;ELSD,蒸发光检测器;UPSFC,超高效合相色谱;HPLC,高效液相色谱;MS,质谱;APCI,大气压化学电离源;SFC,超临界流体色谱;Q-TOF-MS,四极杆飞行时间质谱;UPLC,高效液相色谱;HPLC-APCI-MS/MS,高效液相色谱串联大气压化学电离源质谱;UPC2-Q-TOF-MS,超高效合相色谱串联四极杆飞行时间质谱;UPLC-ESI-MS/MS,超高效液相串联电喷雾源质谱。

3 婴幼儿配方奶粉中 MLCT 质量分数和组成

当无法进行母乳喂养时,婴幼儿配方奶粉就是母乳的最佳替代品。了解婴幼儿配方奶粉的脂肪组成及其与母乳的差异,是研发配方奶粉油脂配方的基础。表 3 总结了婴幼儿配方奶粉中 3 类主要甘油三酯 MCT、MLCT、LCT 的质量分数。

作者所在团队前期分析了市售的不同脂肪来源(植物基、牛乳基和羊乳基)婴幼儿配方奶粉的脂肪酸和甘油三酯组成^[21~23]。其中,中链脂肪酸范围为 C₈~C₁₄ 时,牛乳基和羊乳基配方奶粉主要是由 LCT

和 MLCT 组成,MCT 质量分数较低(1.52%),这主要因为牛乳和羊乳脂肪本身 MCT 质量分数较低(分别为 0.24% 和 3.40%)^[17]。但植物基配方奶粉中 MLCT 质量分数仅有 3.78%,MCT 约占总甘油三酯质量的 9.14%^[3]。Tu 等比较了中国 3 个地区不同哺乳期的母乳与婴幼儿配方奶粉的甘油三酯组成,发现母乳和配方奶粉中的 MLCT 质量分数有显著差异,母乳中 MLCT 质量分数为 27.03%~44.95%,MCT 质量分数不超过 2.16%,而配方奶粉中 MCT 质量分数高达 17.71%,明显高于母乳,其 MCT 组成主要是 LaLaLa 和 LaLaM,说明该配方奶粉的油基是由牛乳脂肪和植物油复配而成^[15]。中链脂肪酸范围在 C₆~C₁₂

时,羊乳基配方奶粉MCT质量分数很少,MLCT质量分数(20.97%)与母乳相当。牛乳基和植物基婴幼儿配方奶粉中MLCT质量分数均比母乳低,而牛乳基配方奶粉中未鉴定出MCT,植物基配方奶粉中MCT质量分数远高于母乳^[15,21]。中链脂肪酸范围在C₈~C₁₀时,婴幼儿配方奶粉和母乳相同(见表1),由MLCT和LCT两类甘油三酯组成。

中链脂肪酸范围为C₈~C₁₄和C₆~C₁₂,添加植物油的婴幼儿配方奶粉MCT质量分数明显高于母乳

表3 婴幼儿配方奶粉中甘油三酯组成及质量分数

Table 3 Composition and mass fraction of triacylglycerols in infant formulas

样本信息	检测方法	C ₈ ~C ₁₄			C ₆ ~C ₁₂			C ₈ ~C ₁₀			文献
		MCT/%	MLCT/%	LCT/%	MCT/%	MLCT/%	LCT/%	MCT/%	MLCT/%	LCT/%	
植物基婴幼儿配方奶粉(n=90)	HPLC-ELSD/ HPLC-APCI-MS	9.09	3.78	86.85	5.25	7.68	87.07	—	5.55	94.17	[21]
牛乳基婴幼儿配方奶粉(n=66)		1.52	17.06	69.66	—	7.77	91.29	—	1.19	87.05	
羊乳基婴幼儿配方奶粉(n=24)		1.52	31.97	55.58	1.52	20.97	73.83	—	9.65	79.42	
婴幼儿配方奶粉(n=12)	SFC-Q-TOF-MS	17.71	7.12	66.70	13.66	8.67	77.67	—	9.13	82.40	[15]

注:ELSD,蒸发光检测器;HPLC,高效液相色谱;MS,质谱;APCI,大气压化学电离源;SFC,超临界流体色谱;Q-TOF-MS,四极杆飞行时间质谱。

MML和MLL两类MLCT的组成特征。婴幼儿配方奶粉中两类MLCT含量与母乳不同(见表2)。中链脂肪酸范围为C₈~C₁₄和C₆~C₁₂时,Sun等所测的植物基婴幼儿配方奶粉和Tu等所测的婴幼儿配方奶粉中MML型质量分数高于MLL型,且MLL型质量分数远远低于母乳中的质量分数^[15,21]。牛乳基婴幼儿配方奶粉中MLCT主要是MLL型,羊乳基婴幼儿配方奶粉中两种类型均较高,但其甘油三酯结构与母乳有明显差别(见图1)。牛乳基婴幼儿配方奶粉主要的中链脂肪酸甘油三酯是MOO、MPO、CoOP和CoPP等,羊乳基婴幼儿配方奶粉主要的中链脂肪酸甘油三酯是MOO、LaLaO、CaLaP、CoOM和CoOP等。

中链脂肪酸范围为C₈~C₁₀时,所有种类的婴幼儿配方奶粉中MLCT主要是MLL型,但其甘油三酯的结构仍与母乳不同。植物基婴幼儿配方奶粉中MLL型的结构主要是CaLaLa、CyLaM、CaLaM、CyCaM和CaLaP,羊乳基婴幼儿配方奶粉是CyLaLa、CaLaLa、CaLaP、CaCaP和CyOO;牛乳基婴幼儿配方奶粉是CyMM或CaLaM。而母乳主要的

(见表1)。目前婴幼儿配方奶粉用油主要是将几种基料油进行物理混合调配而得,其中链脂肪酸来源主要是椰子油或棕榈仁油。通过添加植物油制备得到的奶粉用油,其主要脂肪酸组成与母乳相似,但甘油三酯结构和母乳仍有很大差异^[21]。就甘油三酯结构而言,母乳具有天然的MLCT,而奶粉脂肪是MCT植物油与LCT油脂调配的物理混合油脂。

婴幼儿配方奶粉中的MLCT组成和结构是否与母乳相同。表4进一步总结了婴幼儿配方奶粉中

MLL结构是癸酸和棕榈酸、油酸或亚油酸组成的甘油三酯,如CaPO、CaPL、CaOO和CaOL。此外,牛乳基和羊乳基婴幼儿配方奶粉还含有一部分由中链脂肪酸和短链脂肪酸(丁酸(C4:0,Bu))组成的甘油三酯,如BuCaP、BuLaO、BuMO等^[21]。

总体而言,母乳中MLCT主要是MLL型,其结构主要是由一个中链脂肪酸和棕榈酸、油酸或亚油酸组成的甘油三酯。添加植物油的婴幼儿配方奶粉中MLL质量分数远低于母乳。牛乳基和羊乳基婴幼儿配方奶粉中MLCT也主要是MLL型,其结构与母乳不同。

4 婴儿胃肠道中MLCT消化吸收特性

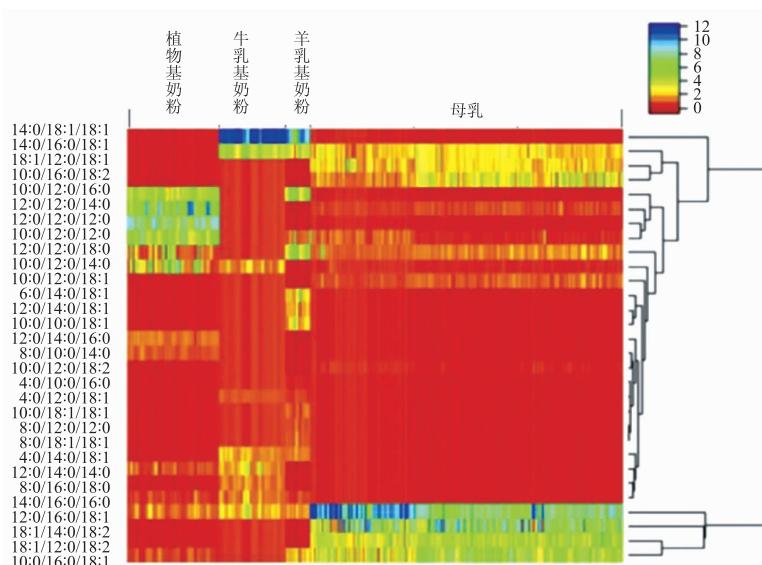
婴儿处于特殊的生长发育阶段,消化系统发育不成熟,胰脂酶分泌量少、活性低,胆汁分泌也较少,肉毒碱浓度低,这些因素会妨碍LCT在体内的消化利用^[24]。而中链脂肪酸易被消化吸收代谢的特性,对于脂肪在婴儿体内的吸收与代谢具有非常重要的作用,可快速为婴儿提供能量,满足其生长需

表 4 婴幼儿配方奶粉中 MLCT 组成及质量分数

Table 4 Composition and mass fraction of MLCT in infant formulas

样本信息	检测方法	C _{8~C₁₄}		C _{6~C₁₂}		C _{8~C₁₀}		文献
		MML/%	MLL/%	MML/%	MLL/%	MML/%	MLL/%	
植物基婴幼儿配方奶粉(n=90)	HPLC-ELSD/ HPLC-APCI-MS	2.97	0.81	6.30	1.38	0.24	5.30	[21]
牛乳基婴幼儿配方奶粉(n=66)		—	17.06	0.71	7.05	—	1.19	
羊乳基婴幼儿配方奶粉(n=24)		11.78	20.19	8.53	12.43	1.65	8.00	
婴幼儿配方奶粉(n=12)	SFC-Q-TOF-MS	3.96	3.16	6.77	1.90	0.47	8.66	[15]

注:ELSD, 蒸发光检测器; HPLC, 高效液相色谱; MS, 质谱; APCI, 大气压化学电离源; SFC, 超临界流体色谱; Q-TOF-MS, 四极杆飞行时间质谱。

图 1 不同种类的婴幼儿配方奶粉和母乳中的中链脂肪酸甘油三酯组成的热图^[3]Fig. 1 Thermogram of differences in the triacylglycerols containing medium-chain fatty acids in human milk and infant formulas^[3]

要^[1,25]。婴儿摄取中链脂肪酸主要是通过母乳脂肪。脂肪是母乳中的一个重要成分,作为母乳中主要的能量来源,可为婴儿提供约50%的能量。脂肪中约98%为甘油三酯,甘油三酯成分复杂、种类繁多,而且具有独特的结构。近年来,基于新型的分离和检测技术,人们对母乳中甘油三酯的结构有了进一步认识^[26]。

MLCT、MCT和LCT这3类甘油三酯的消化代谢特性与代谢路径不同。LCT被人体摄入后,首先在胃肠道被脂肪酶水解,产生游离长链脂肪酸和甘油单酯,需要和胆盐形成混合微团才能被小肠黏膜细胞吸收,接着被重新酯化形成甘油三酯,并与载脂蛋白结合形成乳糜微粒,经过淋巴循环系统进入血液,再输送到组织,进入组织的长链脂肪酸需依赖肉毒碱载体才能进入线粒体被氧化代谢^[27]。而MCT在胃肠道快速被水解,易消化吸收,甚至不需

胰脂酶的分解,不需胆盐即可迅速穿过小肠绒毛细胞,无需形成乳糜微粒,直接进入门静脉经循环系统输至肝脏,在肝脏内也不需依赖肉毒碱载体,可直接进入线粒体迅速被氧化代谢^[28-29]。MLCT被水解后可同时释放中链脂肪酸和长链脂肪酸,通过两种不同的路径代谢。

中链脂肪酸范围为C_{8~C₁₀}时,母乳和婴幼儿配方奶粉的甘油三酯都是由MLCT和LCT组成,均不含由辛酸和癸酸组成的MCT。市售MCT产品通常是从椰子油或棕榈仁油中分离提取得到,主要由辛酸和癸酸组成,含量超过95%,可应用于特殊医学用途配方食品以及患有乳糜泻、脂肪痢、胆管阻塞及阿尔兹海默症等疾病的辅助治疗。

一般来说,MCT不推荐添加到健康婴幼儿的配方食品中,因为MCT奶粉具有较高的渗透压,可能导致婴幼儿产生腹泻、肉毒碱不足及肝脏功能障

碍^[30]等问题。而早产儿、低体重儿或胃肠道吸收障碍的婴幼儿配方食品中通常添加 MCT,以提高脂肪和矿物质的吸收,促进婴儿生长发育^[31]。然而,Nehra 等系统综述了高或低 MCT 含量的奶粉对早产儿生长的影响,结果发现添加 MCT 的奶粉并不能提高婴儿短期的生长^[2]。而且有研究发现 MCT 含量高的奶粉会增加婴儿血液酮体水平和尿液中二羧酸含量^[32],改变其脂质代谢,影响婴儿的生长发育^[33]。MCT 在代谢过程中产生大量中链脂肪酸,快速进入肝脏线粒体被氧化生成乙酰 CoA,进入三羧酸循环氧化供能,同时也会产生酮体,大量酮体若来不及被其他组织利用,就会造成血液中酮体累积,对机体产生不利影响。而 MLCT 可同时释放中链脂肪酸和长链脂肪酸,既保证了中链脂肪酸的摄入,又避免了中链脂肪酸在短时间内释放过快、过多而增加肝脏代谢负担。因此,为婴幼儿提供中链脂肪酸时,母乳中天然含有的 MLCT 比植物油混合的 MCT 和 LCT 更适合婴幼儿胃肠道的脂肪消化吸收。

5 MLCT 的其他营养功能

MLCT 结构脂质是一种应用广泛的天然油脂改性产品,具有降低血清胆固醇、预防/控制肥胖等特殊生理功能,被广泛应用于临床营养、医药等领域。目前关于 MLCT 结构脂质的功能主要有以下 3 方面。

5.1 MLCT 结构脂肪乳广泛应用于临床的肠外营养支持

多项荟萃分析研究证明,结构脂肪乳在患者术后营养支持治疗中的疗效优于物理混合的 MCT 和 LCT 脂肪乳,表现在:MLCT 结构脂肪乳有更快的脂肪水解、氧化和清除效果^[34-36];较好的节氮作用,能有效减少患者体内蛋白质的分解,提高氮平衡,改善蛋白代谢^[34-35];提高免疫功能,增加 T 淋巴细胞 CD3⁺、CD4⁺、CD4⁺/CD8⁺ 和 IgA、IgG 水平;减少患者不良反应的发生和住院时间^[34-37];对肝功能影响较小^[35,37]。

5.2 MLCT 可提高脂类营养素的吸收

MLCT 与 MCT 和 LCT 的消化吸收代谢不同。Tso 等利用脂肪吸收不良的大鼠模型研究了 MLCT 与 MCT 和 LCT 在小肠吸收和淋巴转运的差异,结果证实 MLCT 提高了脂肪酸的淋巴转运和吸收率以及生育酚和视黄醇的吸收率^[38-39]。Straarup 等研究了鱼油和癸酸甘油三酯制备的结构脂与其物理混合脂在老鼠体内的吸收和转运情况,结果发现结构

脂的 n-3 脂肪酸的淋巴转运和吸收均有提高^[40]。

5.3 MLCT 可抑制体脂肪的积累

中链脂肪酸易被消化吸收,可快速进入肝脏完全被氧化分解,不易在肝脏和脂肪组织积累。近年有大量动物和人群临床研究表明,MLCT 可抑制体脂肪的积累,具有减肥或预防肥胖的作用^[41-43]。一些国家和地区已经批准 MLCT 食用油为具有减少体脂肪积累的保健功能食品^[44]。Lee 等给小鼠喂物理混合的棕榈油、棕榈仁油及其酯交换制备的 MLCT 结构脂,发现 MLCT 结构脂具有更好地调节血糖和抑制体脂的作用^[45]。而 MCT 被快速分解转运到肝脏,过多的中链脂肪酸可能会激活肝脏脂肪生成通路,抵消抑制体脂积累的作用^[46]。研究已证明,母乳喂养可以减小婴幼儿超重和肥胖的发生率^[47],母乳中 MLCT 对婴幼儿超重和肥胖有一定的预防作用,该方面还需要进一步研究。

6 MLCT 型母乳替代脂的合成

MLCT 型母乳替代脂是指通过酶法或者化学方法合成的类似于母乳中 MLCT 组成的结构脂肪。目前婴幼儿配方奶粉中含中链脂肪酸的甘油三酯与母乳中 MLCT 差距较大,直接添加天然油脂和动物乳脂也不能模拟得到与母乳结构相似的 MLCT,因此合成与母乳甘油三酯结构相似的 MLCT 型母乳替代脂有助于婴幼儿配方奶粉在化学组成上更加接近天然母乳。国内外已有大量关于 MLCT 结构脂的研究,其中有关 MLCT 型母乳替代脂的研究见表 5。

目前 MLCT 型母乳替代脂的合成主要采用酯交换和酸解酯交换法。Zou 等选用樟树籽油和油酸酶法酸解得到了含有中链脂肪酸的母乳替代脂,但是其甘油三酯主要成分是 CaOO、CaCaO、CaLaO 等,产物中与母乳结构相似的 MLCT 种类较少^[48]。有研究者采用微生物藻油和辛酸或 MCT 合成得到了富含多不饱和脂肪酸的 MLCT 型母乳替代脂^[49-50]。也有研究者采用棕榈硬脂、高油酸葵籽油、藻油和癸酸甘油三酯为原料,多步法合成同时富含多不饱和脂肪酸和中链脂肪酸的 MLCT,得到 sn-2 富含棕榈酸、二十二碳六烯酸和花生四烯酸,以及癸酸分布在 sn-1,3 位的 MLCT 结构脂^[51-52]。值得注意的是,这些研究所得的产品中 MLCT 种类较少,且与母乳的 MLCT 结构有很大差距。Yuan 等以鱼油和椰子油为原料,采用酶促酯交换得到了与母乳 MLCT

结构类似的 MLL 型结构脂^[53]。为了使配方奶粉油脂更加母乳化,有必要进一步开发与母乳结构相似的 MLCT 结构脂。

表 5 MLCT 型母乳替代脂的合成研究
Table 5 Study on the synthesis of MLCT-enriched human milk fat substitutes

方法	反应底物	产物用途	文献
酯交换反应	鱼油+椰子油	母乳替代脂	[53]
	藻油+MCT	婴儿配方食品	[49]
	1)棕榈硬脂+高油酸葵籽油 2)棕榈硬脂+癸酸甘油三酯 3)棕榈硬脂+藻油	MLM 特定型母乳替代脂	[51-52]
酸解反应	樟树籽油+油酸	母乳替代脂	[48]
	藻油+辛酸	婴儿配方食品	[50]

7 展望

母乳的中链脂肪酸的主要存在形式是 MLCT,质量约占总甘油三酯的 20%~50%(以中链脂肪酸范围为 C₈~C₁₄ 计)。母乳中几乎没有天然存在的 MCT。母乳 MLCT 类型主要是由月桂酸或肉蔻豆酸和长链脂肪酸(棕榈酸、油酸或亚油酸)组成的 MLL 型。婴幼儿配方奶粉的 MLCT 结构与母乳有显著差异,植物基婴幼儿配方奶粉中 MCT 含量高于母乳,而 MLCT 含量远低于母乳,羊乳基婴幼儿配方奶粉中天然存

在部分 MLCT,含量略高于其他哺乳动物乳基配方奶粉,但其 MLCT 结构与母乳不同。母乳中天然的 MLCT 可避免中链脂肪酸在短时间内释放过快、过多而增加肝脏代谢负担,比植物油混合的 MCT 和 LCT 更适合婴幼儿胃肠道的消化吸收。目前关于母乳中甘油三酯组成的研究还较少,未来应关注不同哺乳期、国家地区、胎龄、饮食等因素对母乳 MLCT 组成的影响。母乳 MLCT 在婴幼儿体内的代谢机制尚不清楚,MLCT 型母乳替代脂在人群实验中的功效及其代谢机制将是未来的研究重点。

参考文献:

- [1] JACOBI S K, ODLE J. Nutritional factors influencing intestinal health of the neonate[J]. *Advances in Nutrition*, 2012, 3(5): 687-696.
- [2] NEHRA V, GENEN L H, BRUMBERG H L. High versus low medium chain triglyceride content of formula for promoting short term growth of preterm infants[J]. *The Cochrane Database of Systematic Reviews*, 2003, 2(1): 1-10.
- [3] YUAN T, ZHANG H, WANG X, et al. Triacylglycerol containing medium-chain fatty acids (MCFA-TAG): the gap between human milk and infant formulas[J]. *International Dairy Journal*, 2019, 99: 1-8.
- [4] NEVILLE M C, PICCIANO M F. Regulation of milk lipid secretion and composition[J]. *Annual Review of Nutrition*, 1997, 17(1): 159-184.
- [5] KALLIO H, NYLUND M, BOSTROM P, et al. Triacylglycerol regioisomers in human milk resolved with an algorithmic novel electrospray ionization tandem mass spectrometry method[J]. *Food Chemistry*, 2017, 233: 351-360.
- [6] ZHAO P, ZHANG S, LIU L, et al. Differences in the triacylglycerol and fatty acid compositions of human colostrum and mature milk[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2018, 66(17): 4571-4579.
- [7] TEN-DOMENECH I, BELTRAN-ITURAT E, HERRERO-MARTINEZ J M, et al. Triacylglycerol analysis in human milk and other mammalian species: small-scale sample preparation, characterization, and statistical classification using HPLC-ELSD profiles[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2015, 63(24): 5761-5770.
- [8] HADDAD I, MOZZON M, STRABBIOLI R, et al. A comparative study of the composition of triacylglycerol molecular species in equine and human milks[J]. *Dairy Science and Technology*, 2011, 92(1): 37-56.
- [9] MORERA S, CASTELLOTE A I, JAUREGUI O, et al. Triacylglycerol markers of mature human milk[J]. *European Journal of Clinical Nutrition*, 2003, 57(12): 1621-1626.
- [10] BBECCARIA M, SULLINI G, CACCIOLA F, et al. High performance characterization of triacylglycerols in milk and

milk-related samples by liquid chromatography and mass spectrometry[J]. *Journal of Chromatography A*, 2014, 1360: 172-187.

- [11] DAI X, YUAN T, ZHANG X, et al. Short-chain fatty acid(SCFA) and medium-chain fatty acid(MCFA) concentrations in human milk consumed by infants born at different gestational ages and the variations in concentration during lactation stages[J]. *Food and Function*, 2020, 11(2): 1869-1880.
- [12] 张星河. UPC2-Q-TOF-MS 检测甘油三酯技术的建立及在人乳脂研究中的应用[D]. 无锡:江南大学, 2018.
- [13] CHEN Y J, ZHOU X H, HAN B, et al. Regioisomeric and enantiomeric analysis of primary triglycerides in human milk by silver ion and chiral HPLC atmospheric pressure chemical ionization-MS[J]. *Journal of Dairy Science*, 2020, 103(9): 7761-7774.
- [14] YUAN T, QI C, DAI X, et al. Triacylglycerol composition of breast milk during different lactation stages[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2019, 67(8): 2272-2278.
- [15] TU A, MA Q, BAI H, et al. A comparative study of triacylglycerol composition in Chinese human milk within different lactation stages and imported infant formula by SFC coupled with Q-TOF-MS[J]. *Food Chemistry*, 2017, 221: 555-567.
- [16] ZOU X Q, HUANG J H, JIN Q Z, et al. Model for human milk fat substitute evaluation based on triacylglycerol composition profile[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2013, 61(1): 167-175.
- [17] GASTALDI D, MEDANA C, GIANCOTTI V, et al. HPLC-APCI analysis of triacylglycerols in milk fat from different sources[J]. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 2011, 113(2): 197-207.
- [18] ZHANG X, WEI W, TAO G, et al. Identification and quantification of triacylglycerols using ultraperformance supercritical fluid chromatography and quadrupole time-of-flight mass spectrometry: comparison of human milk, infant formula, other mammalian milk, and plant oil[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2021, 69(32): 8991-9003.
- [19] MILIKU K, DUAN Q L, MORAES T J, et al. Human milk fatty acid composition is associated with dietary, genetic, sociodemographic, and environmental factors in the CHILD cohort study[J]. *American Journal of Clinical Nutrition*, 2019, 110(6): 1370-1383.
- [20] YUAN T, WEI W, ZHANG X, et al. Medium- and long-chain triacylglycerols composition in preterm and full-term human milk across different lactation stages[J]. *LWT – Food Science and Technology*, 2021, 142: 1-8.
- [21] SUN C, WEI W, ZOU X, et al. Evaluation of triacylglycerol composition in commercial infant formulas on the Chinese market: a comparative study based on fat source and stage[J]. *Food Chemistry*, 2018, 252: 154-162.
- [22] SUN C, ZOU X, YAO Y, et al. Evaluation of fatty acid composition in commercial infant formulas on the Chinese market: a comparative study based on fat source and stage[J]. *International Dairy Journal*, 2016, 63: 42-51.
- [23] SUN C, WEI W, SU H, et al. Evaluation of sn-2 fatty acid composition in commercial infant formulas on the Chinese market: a comparative study based on fat source and stage[J]. *Food Chemistry*, 2018, 242: 29-36.
- [24] LINDQUIST S, HERNELL O. Lipid digestion and absorption in early life: an update[J]. *Current Opinion in Clinical Nutrition and Metabolic Care*, 2010, 13(3): 314-320.
- [25] MAZZOCCHI A, D'ORIA V, DECOSMI V, et al. The role of lipids in human milk and infant formulae[J]. *Nutrients*, 2018, 10(5): 1-14.
- [26] 韦伟,张星河,金青哲,等人乳脂中甘油三酯分析方法及组成的研究进展[J]. 中国油脂, 2017, 42(12): 35-39.
- [27] MU H, HØY C E. The digestion of dietary triacylglycerols[J]. *Progress in Lipid Research*, 2004, 43(2): 105-133.
- [28] BACH A C, BABAYAN V K. Medium-chain triglycerides: an update[J]. *American Journal of Clinical Nutrition*, 1982, 36(5): 950-962.
- [29] MU H, PORSGAARD T. The metabolism of structured triacylglycerols[J]. *Progress in Lipid Research*, 2005, 44(6): 430-448.
- [30] ŁOS-RYCHARSKA E, KIERASZEWCZ Z, CZERWIONKA-SZAFLARSKA M. Medium chain triglycerides (MCT) formulas in paediatric and allergological practice[J]. *Gastroenterology Review*, 2016, 11(4): 226-231.
- [31] JENSEN G L, JENSEN R G. Specialty lipids for infant nutrition. II. concerns, new developments, and future applications [J]. *Journal of Pediatric Gastroenterology and Nutrition*, 1992, 15(4): 382-394.
- [32] WU P Y K, EDMOND J, MORROW J, et al. Gastrointestinal tolerance, fat absorption, plasma ketone and urinary dicarboxylic acid levels in low-birth-weight infants fed different amounts of medium-chain triglycerides in formula[J]. *Journal of Pediatric Gastroenterology and Nutrition*, 1993, 17: 145-152.
- [33] CARNIELLI V P, ROSSI K, BADON T, et al. Medium-chain triacylglycerols in formulas for preterm infants: effect on plasma lipids, circulating concentrations of medium-chain fatty acids, and essential fatty acids[J]. *American Journal of Clinical Nutrition*, 1996, 64(2): 152-158.

- [34] LI C, NI Q, PEI Y, et al. Meta-analysis of the efficacy and safety of structured triglyceride lipid emulsions in parenteral nutrition therapy in China[J]. **Clinical Nutrition**, 2019, 38(4): 1524-1535.
- [35] WU G H, ZANIOLI O, SCHUSTER H, et al. Structured triglycerides versus physical mixtures of medium- and long-chain triglycerides for parenteral nutrition in surgical or critically ill adult patients: systematic review and meta-analysis[J]. **Clinical Nutrition**, 2017, 36(1): 150-161.
- [36] ZHU M, LI X. Meta-analysis of structured triglyceride versus other lipid emulsions for parenteral nutrition[J]. **Nutrition**, 2013, 29(6): 833-840.
- [37] ZHAO Y, WANG C. Meta-analysis of structured triglyceride versus physical mixture medium- and long-chain triglycerides for PN in liver resection patients[J]. **BioMed Research International**, 2017, 2017: 1-10.
- [38] TSO P, LEE T, DEMICHELE S J. Lymphatic absorption of structured triglycerides vs. physical mix in a rat model of fat malabsorption[J]. **American Journal of Physiology**, 1999, 277(2): 333-340.
- [39] TSO P, LEE T, DEMICHELE S J. Randomized structured triglycerides increase lymphatic absorption of tocopherol and retinol compared with the equivalent physical mixture in a rat model of fat malabsorption[J]. **Journal of Nutrition**, 2001, 131(8): 2157-2163.
- [40] STRAARUP E M, HY C E. Lymphatic transport of fat in rats with normal- and malabsorption following intake of fats made from fish oil and decanoic acid. Effects of triacylglycerol structure[J]. **Nutrition Research**, 2001, 21(7): 1001-1013.
- [41] TAKEUCHI H, SEKINE S, KOJIMA K, et al. The application of medium-chain fatty acids: edible oil with a suppressing effect on body fat accumulation[J]. **Asia Pacific Journal of Clinical Nutrition**, 2008, 17(1): 320-323.
- [42] KASAI M, NOSAKA N, MAKI H, et al. Effect of dietary medium- and long-chain triacylglycerols (MLCT) on accumulation of body fat in healthy humans[J]. **Asia Pacific Journal of Clinical Nutrition**, 2003, 12(2): 151-160.
- [43] MATSUO T, MATSUO M, KASAI M, et al. Effects of a liquid diet supplement containing structured medium- and long-chain triacylglycerols on body fat accumulation in healthy young subjects[J]. **Asia Pacific Journal of Clinical Nutrition**, 2001, 10(1): 46-50.
- [44] 周盛敏, 张余权, 姜元荣. 中链脂肪酸在烹饪油中的应用研究进展[J]. 食品科技, 2011, 36(6): 205-208.
- [45] LEE Y Y, TANG T K, PHUAH E T, et al. Structural difference of palm based medium- and long-chain triacylglycerol (MLCT) further reduces body fat accumulation in DIO C57BL/6J mice when consumed in low fat diet for a mid-term period[J]. **Food Research International**, 2018, 103: 200-207.
- [46] SHINOHARA H, OGAWA A, KASAI M, et al. Effect of randomly interesterified triacylglycerols containing medium- and long-chain fatty acids on energy expenditure and hepatic fatty acid metabolism in rats[J]. **Bioscience, Biotechnology, and Biochemistry**, 2005, 69(10): 1811-1818.
- [47] MANDIC Z, PIRICKI A P, KENJERIC D, et al. Breast vs. bottle: differences in the growth of Croatian infants[J]. **Maternal and Child Nutrition**, 2011, 7(4): 389-396.
- [48] ZOU X G, HU J N, ZHAO M L, et al. Lipozyme RM IM-catalyzed acidolysis of *Cinnamomum camphora* seed oil with oleic acid to produce human milk fat substitutes enriched in medium-chain fatty acids[J]. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, 2014, 62(43): 10594-10603.
- [49] KORMA S A, ZOU X, ALI A H, et al. Preparation of structured lipids enriched with medium- and long-chain triacylglycerols by enzymatic interesterification for infant formula[J]. **Food and Bioproducts Processing**, 2018, 107: 121-130.
- [50] ZOU X, YE L, HE X, et al. Preparation of DHA-rich medium- and long-chain triacylglycerols by lipase-catalyzed acidolysis of microbial oil from *Schizochytrium* sp. with medium-chain fatty acids[J]. **Applied Biochemistry and Biotechnology**, 2020, 191: 1294-1314.
- [51] ÁLVAREZ C A, AKOH C C. Enzymatic synthesis of infant formula fat analog enriched with capric acid[J]. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, 2015, 92(7): 1003-1014.
- [52] ÁLVAREZ C A, AKOH C C. Preparation of infant formula fat analog containing capric acid and enriched with DHA and ARA at the sn-2 position[J]. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, 2016, 93(4): 531-542.
- [53] YUAN T, WEI W, WANG X, et al. Biosynthesis of structured lipids enriched with medium and long-chain triacylglycerols for human milk fat substitute[J]. **LWT-Food Science and Technology**, 2020, 128: 1-7.