

基于母乳脂肪酸组成的植物油复配研究

戴 逸^{1,2}, 戴智勇², 张岩春², 莫红卫², 潘丽娜², 刘成国¹, 卢向阳¹, 周 辉¹

(1. 湖南农业大学 食品科学技术学院, 长沙 410128; 2. 澳优乳业(中国)有限公司, 长沙 410200)

摘要:以母乳中脂肪酸组成为目标,采用 MATLAB 软件将 5 种不同植物油进行复配。运用气相色谱对复合植物油脂肪酸组成进行了测定分析。结果表明:植物油最佳复配比例为 10% 菜籽油、10% 葵花籽油、15% 大豆油、40% 棕榈油、25% 椰子油;复合植物油中饱和脂肪酸含量为 44.44%,不饱和脂肪酸含量为 55.56%,饱和脂肪酸与不饱和脂肪酸的比例为 1:1.25,其中月桂酸含量为 11.59%,肉豆蔻酸含量为 4.77%,棕榈酸含量为 20.81%,油酸含量为 32.07%,亚油酸含量为 21.53%, α -亚麻酸含量为 1.92%,亚油酸与亚麻酸的比值为 11.21,均符合母乳脂肪酸组成的要求。

关键词:复合植物油;母乳;脂肪酸组成;复配;MATLAB

中图分类号:TS252.5;TS225.1 文献标识码:A 文章编号:1003-7969(2020)05-0088-05

Compound vegetable oil based on fatty acid composition of breast milk

DAI Yi^{1,2}, DAI Zhiyong², ZHANG Yanchun², MO Hongwei², PAN Lina², LIU Chengguo¹, LU Xiangyang¹, ZHOU Hui¹

(1. College of Food Science and Technology, Hunan Agricultural University, Changsha 410128, China;

2. Ausnutria Dairy (China) Co., Ltd., Changsha 410200, China)

Abstract:Five kinds of different vegetable oils were blended with MATLAB software analysis based on the composition of fatty acids in breast milk. The fatty acid composition of compound vegetable oil was determined and analyzed by gas chromatography. The results showed that the optimal blending ratio of vegetable oil was 10% rapeseed oil, 10% sunflower seed oil, 15% soybean oil, 40% palm oil and 25% coconut oil. The content of saturated fatty acid was 44.44%, and the content of unsaturated fatty acid accounted for 55.56%. The ratio of saturated fatty acid to unsaturated fatty acid was 1:1.25. The contents of lauric acid, myristic acid, palmitic acid, oleic acid, linoleic acid and α -linolenic acid were 11.59%, 4.77%, 20.81%, 32.07%, 21.53% and 1.92%, respectively. The ratio of linoleic acid to linolenic acid was 11.21. The fatty acid of the compound vegetable oil accorded with the requirement of fatty acid composition in breast milk.

Key words:compound vegetable oil; breast milk; fatty acid composition; mixture; MATLAB

母乳是婴幼儿最好的食物来源^[1-2],母乳中多不饱和脂肪酸中尤其是 n-3 系列多不饱和脂肪酸对促进婴幼儿发育、人体生理功能起着积极的作用,对一些慢性疾病也具有一定的预防及改善作用^[3-5]。n-

3 系列多不饱和脂肪酸主要由 α -亚麻酸(ALA)、EPA 和 DHA 等组成,亚油酸(C18:2n 6)和 α -亚麻酸(ALA)均无法在人体内合成。花生四烯酸(C20:4n 6,AA)和 DHA 具有重要的功能^[6],对婴幼儿的大脑以及视觉的发育至关重要^[7-8]。当母乳不足或其他原因导致无法满足婴幼儿的营养需求时,则需要配方乳粉作为母乳替代品。配方乳粉中的脂肪酸主要来自于植物油,植物油的品种很多,不同植物油的脂肪酸组成差异较大,营养成分与价值也不同,合理均衡地摄入不同种类的脂肪酸,对于维持婴幼儿营养是不可或缺的。在前期实验中,我们发现市售婴

收稿日期:2019-08-09

基金项目:长沙市科技计划项目(KQ1602237)

作者简介:戴 逸(1994),女,硕士研究生,研究方向为乳品科学与技术(E-mail)406226533@qq.com。

通信作者:周 辉,副教授,硕士生导师(E-mail)paradise917@163.com。

幼儿配方乳粉中,大多数配方乳粉中脂肪酸的组成及比例与母乳仍存在差距,个别配方乳粉中亚油酸和 α -亚麻酸的含量偏低。本研究通过对母乳的脂肪酸组成,参考国家标准,运用 MATLAB 软件对几种常见的植物油进行复配,使其满足婴幼儿配方乳粉脂肪酸的标准,更接近母乳中脂肪酸的组成,以期未来将其应用于婴幼儿配方乳粉中,为婴幼儿健康成长提供合理的营养。

1 材料与方法

1.1 实验材料

菜籽油、葵花籽油、大豆油、椰子油、棕榈油、棕榈仁油,购自 AAK 油脂公司。

甲醇、正己烷,色谱纯;氢氧化钾、硫酸氢钠,分析纯;37 种脂肪酸甲酯混合标准品(CRM 47885);

2 mol/L 氢氧化钾-甲醇溶液(自制)。

7890B 气相色谱仪(FID),美国安捷伦公司;HP-88 毛细管色谱柱($100\text{ m} \times 0.25\text{ mm} \times 0.20\text{ }\mu\text{m}$),美国安捷伦公司;HJ-4A 多头磁力搅拌器;YK120 实验室搅拌器;T18 数显高速剪切分散机,德国 IKA 公司。

1.2 实验方法

1.2.1 脂肪酸组成的测定

称取 60 mg 油脂,置于 10 mL 具塞试管中。加

入 4 mL 正己烷溶解(必要时可以微热使试样溶解),溶解后加入 200 μL 2 mol/L 氢氧化钾-甲醇溶液,盖上塞子猛烈振摇 30 s 后,静置至澄清。加入 1 g 硫酸氢钠,猛烈振摇,中和氢氧化钾。待盐沉淀后,取上清液经 0.22 μm 有机滤膜过滤,滤液待气相色谱分析。

气相色谱条件:进样器温度 270 $^{\circ}\text{C}$;FID 检测器温度 280 $^{\circ}\text{C}$;升温程序为初始温度 100 $^{\circ}\text{C}$,保持 13 min,以 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速率升至 180 $^{\circ}\text{C}$,保持 6 min,再以 1 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速率升至 200 $^{\circ}\text{C}$,保持 20 min,最后以 4 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速率升至 230 $^{\circ}\text{C}$,保持 5.5 min;载气为氮气;空气流速 400 mL/min;氢气流速 30 mL/min;恒定尾吹氮气流速 25 mL/min;分流比 100:1;进样量 1 μL 。

脂肪酸定性通过与 37 种脂肪酸甲酯混合标准品对比确定,运用面积校正归一化法计算植物油中各脂肪酸的相对含量。

1.2.2 复合植物油的调配

婴儿配方乳粉用复合植物油的脂肪酸组成按照 GB 10765—2010《食品安全国家标准 婴儿配方食品》以及母乳中脂肪酸(见表 1)比例进行调配^[9]。调配各脂肪酸占总脂肪酸的比例如表 2 所示。

表 1 母乳中脂肪酸的组成^[9]

%

脂肪酸	成熟乳含量	脂肪酸	成熟乳含量
癸酸 C10:0	0.08(0.01~0.44)	花生酸 C20:0	0.18(0.13~0.29)
月桂酸 C12:0	2.67(1.38~3.53)	二十碳二烯酸 C20:2n6	0.46(0.41~0.50)
肉豆蔻酸 C14:0	3.38(2.53~4.17)	γ -花生三烯酸 C20:3n6	0.35(0.29~0.43)
肉豆蔻烯酸 C14:1n5	0.07(0.04~0.09)	花生四烯酸 C20:4n6	0.53(0.48~0.57)
十五碳酸 C15:0	0.15(0.13~0.19)	二十碳烯酸 C20:1n9	0.44(0.38~0.60)
棕榈酸 C16:0	22.70(21.27~25.43)	EPA C20:5n3	0.01(0.00~0.05)
棕榈油酸 C16:1n9	0.34(0.31~0.37)	二十二烷酸 C22:0	0.09(0.07~0.18)
棕榈油酸 C16:1n6	1.74(1.53~2.22)	二十二碳二烯酸 C22:2n6	0.02(0.00~0.06)
十七碳酸 C17:0	0.24(0.21~0.27)	二十二碳四烯酸 C22:4n6	0.12(0.10~0.13)
十七碳烯酸 C17:1	0.13(0.10~0.13)	γ -二十二碳五烯酸 C22:5n6	0.07(0.05~0.09)
硬脂酸 C18:0	7.34(5.99~7.94)	α -二十二碳五烯酸 C22:5n3	0.12(0.11~0.15)
油酸 C18:1n9	31.44(29.86~34.07)	DHA C22:6n3	0.30(0.26~0.45)
十八碳烯酸 C18:1n7	1.78(1.55~1.96)	二十四烷酸 C24:0	0.07(0.05~0.13)
亚油酸 C18:2n6	22.22(19.23~23.98)	SFA	36.16(33.01~41.14)
γ -亚麻酸 C18:3n6	0.11(0.09~0.16)	MUFA	36.24(34.56~38.43)
α -亚麻酸 C18:3n3	0.86(0.67~1.08)	PUFA	25.62(22.86~28.38)

表 2 复合植物油调配的脂肪酸含量范围

月桂酸 + 肉豆蔻酸	棕榈酸	油酸	亚油酸	α -亚麻酸	亚油酸/ α -亚麻酸
$\leq 20\%$	20%~22.5%	29%~33%	20%~22%	$\geq 1.8\%$	5:1~15:1

注:反式脂肪酸含量最高不超过 3%,芥酸含量小于 1%。

1.2.3 运用 MATLAB 建立数学模型

模型中植物油脂肪酸含量表示方法如表 3 所示。

表 3 植物油脂肪酸含量 %

脂肪酸	x_1	x_2	x_3	x_4	x_5
月桂酸 + 肉豆蔻酸	a_{11}	a_{12}	a_{13}	a_{14}	a_{15}
棕榈酸	a_{21}	a_{22}	a_{23}	a_{24}	a_{25}
油酸	a_{31}	a_{32}	a_{33}	a_{34}	a_{35}
亚油酸	a_{41}	a_{42}	a_{43}	a_{44}	a_{45}
α -亚麻酸	a_{51}	a_{52}	a_{53}	a_{54}	a_{55}

表 3 中 a_{ij} 表示第 j 种植物油中第 i 种脂肪酸的含量(%) , 如 a_{1j} 表示月桂酸与肉豆蔻酸的含量, a_{2j} 表示棕榈酸的含量; $a_{ij} \geq 0, i = 1, 2, 3, 4, 5; j = 1, 2, 3, 4, 5$ 。

根据表 2 中的脂肪酸含量范围, 建立如下数学模型:

① 假设复合植物油总量为 1, 复合植物油中单个植物油占总油的含量为 $x_j, x_j \geq 0, j = 1, 2, 3, 4, 5$ 。由于各油脂含量之和为 100%, 则满足约束条件:

$$\sum_{j=1}^5 x_j = 1 \quad (1)$$

② 根据婴幼儿配方食品标准要求, 月桂酸和肉豆蔻酸的含量不大于总脂肪酸的 20%, 则设定如下条件:

$$\sum_{j=1}^5 a_{1j}x_j \leq 20 \quad (2)$$

③ 根据表 2 调配脂肪酸的含量范围, 棕榈酸占总脂肪酸的含量为 20% ~ 22.5%, 则设定约束条件如下:

$$20 \leq \sum_{j=1}^5 a_{2j}x_j \leq 22.5 \quad (3)$$

④ 根据表 2 调配脂肪酸的含量范围, 油酸占总脂肪酸的含量为 29% ~ 33%, 则设定约束条件如下:

$$29 \leq \sum_{j=1}^5 a_{3j}x_j \leq 33 \quad (4)$$

⑤ 根据表 2 调配脂肪酸的范围, 亚油酸占总脂肪酸的含量为 20% ~ 22%, 则设定约束条件如下:

$$20 \leq \sum_{j=1}^5 a_{4j}x_j \leq 22 \quad (5)$$

⑥ 根据表 2 调配脂肪酸的范围, α -亚麻酸占总脂肪酸的含量不小于 1.8%, 则设定约束条件如下:

$$\sum_{j=1}^5 a_{5j}x_j \geq 1.8 \quad (6)$$

⑦ 根据表 2 调配脂肪酸的范围, 亚油酸与 α -亚麻酸的比值为 5:1 ~ 15:1, 则设定约束条件如下:

$$5 \leq (\sum_{j=1}^5 a_{4j}x_j) \div (\sum_{j=1}^5 a_{5j}x_j) \leq 15 \quad (7)$$

根据所建数学模型, 利用 MATLAB 软件中线性约束优化函数 Linprog 函数求解各植物油所占总油的相对含量 x_j , 进行分析。Linprog 函数的公式如下所示:

$$[x, fval, exitflag, output, lambda] = linprog(f, A, b, Aeq, beq, lb, ub, x0)$$

式中: x 是由优化函数求得的解; $fval$ 是解 x 处的目标函数值; $exitflag$ 是退出条件; $output$ 是包含优化结果信息的输出结构; $lambda$ 是解 x 处的拉格朗日乘子; f 为目标函数最小化的系数矩阵; A 矩阵为线性不等式约束条件的系数; b 为不等式约束的对应右端项; Aeq 矩阵为线性方程约束的系数; beq 为线性方程约束的对应右端项; lb, ub 为 x 的下界和上界; $x0$ 代表初值^[10]。

根据设置的约束条件, 实验调用函数如下所示:

$$[x, fval, exitflag, output, lambda] = linprog([], A, b, Aeq, beq, lb) \quad (8)$$

2 结果与分析

2.1 植物油的脂肪酸组成

6 种植物油样品的脂肪酸组成检测结果如表 4 所示。

表 4 6 种植物油的脂肪酸组成及含量

脂肪酸	菜籽油	葵花籽油	大豆油	棕榈油	椰子油	棕榈仁油
己酸	ND	ND	ND	ND	0.69	0.36
辛酸	ND	ND	ND	ND	8.06	4.64
癸酸	ND	ND	ND	ND	5.98	3.62
月桂酸	ND	0.18	ND	0.33	45.96	40.57
肉豆蔻酸	ND	0.14	ND	1.02	17.49	12.58
棕榈酸	4.76	6.55	10.89	39.05	9.38	9.04
棕榈油酸	0.21	ND	ND	ND	ND	ND
硬脂酸	1.74	3.46	3.43	4.14	2.92	2.68

续表4

脂肪酸	菜籽油	葵花籽油	大豆油	棕榈油	椰子油	棕榈仁油	%
油酸	61.55	26.72	23.37	44.18	7.36	22.72	
亚油酸	19.96	61.96	55.02	11.28	2.14	3.80	
α -亚麻酸	9.24	ND	6.52	ND	ND	ND	
γ -亚麻酸	0.27	ND	ND	ND	ND	ND	
花生酸	0.67	0.26	0.35	ND	ND	ND	
二十碳一烯酸	1.20	ND	ND	ND	ND	ND	
山嵛酸	0.42	0.74	0.42	ND	ND	ND	

注：“ND”表示未检出。

由表4可知,菜籽油中的脂肪酸主要为油酸、亚油酸和 α -亚麻酸,葵花籽油和大豆油中亚油酸含量最高,大豆油中还含有较高含量的 α -亚麻酸,棕榈油是长链饱和脂肪酸棕榈酸的主要来源,椰子油与棕榈仁油是月桂酸与肉豆蔻酸的主要来源,两种植物油的月桂酸和肉豆蔻酸含量总和均超过50%,另外棕榈仁油的油酸含量为22.72%,椰子油的油酸含量仅为7.36%,由于其他植物油的油酸含量都

很高,而椰子油与棕榈仁油的组成相似,故选用椰子油来降低复合植物油的油酸含量,而不选用棕榈仁油。综上所述,选择菜籽油、葵花籽油、大豆油、棕榈油和椰子油进行复配。

2.2 建立数学模型确定复合植物油最优配比

进一步将所选5种植物油样品脂肪酸组成测定结果进行分析,结果见表5。

表5 所选5种植物油的脂肪酸含量

脂肪酸	x_1 (菜籽油)	x_2 (葵花籽油)	x_3 (大豆油)	x_4 (棕榈油)	x_5 (椰子油)
月桂酸+肉豆蔻酸	0(a_{11})	0.32(a_{12})	0(a_{13})	1.35(a_{14})	63.45(a_{15})
棕榈酸	4.76(a_{21})	6.55(a_{22})	10.89(a_{23})	39.05(a_{24})	9.38(a_{25})
油酸	61.55(a_{31})	26.72(a_{32})	23.37(a_{33})	44.18(a_{34})	7.36(a_{35})
亚油酸	19.96(a_{41})	61.96(a_{42})	55.02(a_{43})	11.28(a_{44})	2.14(a_{45})
α -亚麻酸	9.24(a_{51})	0(a_{52})	6.52(a_{53})	0(a_{54})	0(a_{55})

根据表5所选5种植物油的脂肪酸含量和1.2.2对所有脂肪酸的约束条件,以及1.2.3分析

$$\left\{ \begin{array}{l} 0.32x_2 + 1.35x_4 + 63.45x_5 \leq 20; \\ -4.76x_1 - 6.55x_2 - 10.89x_3 - 39.05x_4 - 9.38x_5 \leq -20; \\ 4.76x_1 + 6.55x_2 + 10.89x_3 + 39.05x_4 + 9.38x_5 \leq 22.5; \\ -61.55x_1 - 26.72x_2 - 23.37x_3 - 44.18x_4 - 7.36x_5 \leq -29; \\ 61.55x_1 + 26.72x_2 + 23.37x_3 + 44.18x_4 + 7.36x_5 \leq 33; \\ -19.96x_1 - 61.96x_2 - 55.02x_3 - 11.28x_4 - 2.14x_5 \leq -20; \\ 19.96x_1 + 61.96x_2 + 55.02x_3 + 11.28x_4 + 2.14x_5 \leq 22; \\ -9.24x_1 - 6.52x_3 \leq -1.8; \\ (5 \times 9.24 - 19.96)x_1 - 61.96x_2 + (5 \times 6.52 - 55.02)x_3 - 11.28x_4 - 2.14x_5 \leq 0; \\ (19.96 - 15 \times 9.24)x_1 + 61.96x_2 + (55.02 - 15 \times 6.52)x_3 + 11.28x_4 + 2.14x_5 \leq 0; \\ x_1 + x_2 + x_3 + x_4 + x_5 = 1; \\ x_1 \geq 0; x_2 \geq 0; x_3 \geq 0; x_4 \geq 0; x_5 \geq 0. \end{array} \right.$$

根据该模型可输入以下系数,调用Linprog函数:

$$A = [0 \quad 0.32 \quad 0 \quad 1.35 \quad 63.45; -4.76 \quad -6.55 \quad -10.89 \quad -39.05 \quad -9.38; 4.76 \quad 6.55 \quad 10.89 \quad 39.05 \quad 9.38; -61.55 \quad -26.72 \quad -23.37 \quad -44.18 \quad -7.36; 61.55 \quad 26.72 \quad 23.37 \quad 44.18 \quad 7.36];$$

-19.96 -61.96 -55.02 -11.28 -2.14; 19.96 61.96 55.02 11.28 2.14; -9.24 0
 -6.52 0 0; 26.24 -61.96 -22.42 -11.28 -2.14; -118.64 61.96 -42.78 11.28
 2.14]。

$b = [20 \quad -20 \quad 22.5 \quad -29 \quad 33 \quad -20 \quad 22 \quad -1.8 \quad 0 \quad 0];$

$Aeq = ones(1, 5);$

$beq = [1];$

$lb = zeros(5, 1);$

$[x, fval, exitflag, output, lambda] = linprog([], A, b, Aeq, beq, lb)$

运行 MATLAB 软件的输出结果为: $x = 0.1059, 0.1142, 0.1357, 0.4135, 0.2308$ 。

根据结果, 将 5 种植物油进行复配, 其中菜籽油占 10%, 葵花籽油占 10%, 大豆油占 15%, 棕榈油占 40%, 椰子油占 25%。此时, 复合植物油中脂肪酸理论值月桂酸与肉豆蔻酸总含量为 16.43%, 棕榈酸含量为 20.73%, 油酸含量为 31.84%, 亚油酸含量为 21.49%, α -亚麻酸含量为 1.9%, 亚油酸与 α -亚麻酸的比值为 11.3, 结果都在约束条件范围之内, 故选此比例进行配制。

2.3 复合植物油的脂肪酸组成

按 2.2 优化结果, 将 5 种植物油进行复配(10% 菜籽油、10% 葵花籽油、15% 大豆油、40% 棕榈油、25% 椰子油), 可得到复合植物油。复合植物油的主要脂肪酸组成及含量见表 6。

表 6 复合植物油的主要脂肪酸组成及含量 %

月桂酸	肉豆蔻酸	棕榈酸	油酸	亚油酸	α -亚麻酸
11.59	4.77	20.81	32.07	21.53	1.92

注: 未检出反式脂肪酸与芥酸。

由表 6 可知, 复合植物油脂肪酸组成均符合表 2 对于调配脂肪酸的要求。经测定复合植物油饱和脂肪酸含量为 44.44%, 不饱和脂肪酸含量为 55.56%, 其中单不饱和脂肪酸含量为 32.11%, 多不饱和脂肪酸含量为 23.45%, 饱和脂肪酸与不饱和脂肪酸的比例为 1:1.25。复合植物油中亚油酸含量为 21.53%, α -亚麻酸含量为 1.92%, 亚油酸与 α -亚麻酸的比值为 11.21, 也符合理想比例(5:1~15:1)。

3 结 论

使用 MATLAB 软件中的 Linprog 函数求解脂肪酸比例合理时复合植物油的配比。建立了数学模型, 得到最佳复配比例为 10% 菜籽油、10% 葵花籽油、15% 大豆油、40% 棕榈油、25% 椰子油。经气相色谱分析, 复合植物油的脂肪酸组成及含量符合婴儿配方食品标准, 接近母乳, 但限于实验原料与检测手段, 本研究并未对饱和脂肪酸在甘油三酯的位置

进行研究。婴幼儿配方乳粉是非完全母乳喂养婴儿的主要营养来源。所以, 婴幼儿配方乳粉需对脂肪酸的构成与比例进行母乳化设计, 特别是对于具有特殊意义的脂肪酸进行强化与合理搭配, 才能够满足婴幼儿所需合理的营养需求, 使婴幼儿能够更好地消化及吸收。然而, 母乳由于地域、人种、气候、饮食的不同, 其组分也会有差异。因此, 婴幼儿配方乳粉的脂肪酸仍具有很大的优化空间。

参 考 文 献:

- [1] 杜芳芳, 郑晓辉, 姜悦, 等. 母乳及婴幼儿配方奶粉中脂肪酸的组成及分布特点[J]. 食品科学, 2015, 36(11): 245~250.
- [2] 侯建平, 刘振民, 郭本恒, 等. 婴幼儿配方产品中的脂质及其研究状况[J]. 中国乳品工业, 2014, 42(7): 45~48.
- [3] INNIS S M. Dietary ($n-3$) fatty acids and brain development[J]. J Nutr, 2007, 137(4): 855~859.
- [4] RIEDIGER N D, OTHMAN R A, SUH M, et al. A systematic review of the roles of $n-3$ fatty acids in health and disease[J]. J Am Diet Assoc, 2009, 109(4): 668~679.
- [5] RUXTON C H S. Latest evidence on omega-3 fatty acids and health[J]. Nutr Food Sci, 2009, 39(4): 423~438.
- [6] AGOSTONI C. Role of long-chain polyunsaturated fatty acids in the first year of life[J]. J Pediatr Gastroenterol Nutr, 2008, 47: S41~S44.
- [7] HOFFMAN D R, BIRCH E E, BIRCH D G, et al. Impact of early dietary intake and blood lipid composition of long-chain polyunsaturated fatty acids on later visual development[J]. J Pediatr Gastroenterol Nutr, 2000, 31(5): 540~553.
- [8] WILLATTS P, FORSYTH J S, DIMODUGNO M K, et al. Effect of long-chain polyunsaturated fatty acids in infant formula on problem solving at 10 months of age[J]. Lancet, 1998, 352(9129): 688~691.
- [9] 李慧, 郭倩颖, 柳鹏, 等. 不同时期母乳中脂肪酸水平的变化[J]. 中国食物与营养, 2017, 23(5): 54~58.
- [10] 苏金明, 张莲花, 刘波, 等. Matlab 工具箱应用[M]. 北京: 电子工业出版社, 2004.