

超长碳链脂肪酸在专用油脂中应用的研究进展

李家希¹, 徐学兵², 毕艳兰¹, 张虹²

(1. 河南工业大学 粮油食品学院, 郑州 450001; 2. 丰益(上海)生物技术研发中心有限公司, 上海 200137)

摘要:超长碳链脂肪酸(VLCFAs), 特别是饱和及部分单不饱和超长碳链脂肪酸在工业和医学领域有广泛的应用, 并因其具有独特的消化代谢途径和功能特性, 近年来在食品工业中也显示出了相当大的应用潜力, 引起了企业和研究者的广泛关注。介绍了常见 VLCFAs(山萘酸、芥酸、木蜡酸、神经酸)的来源和特点, 阐述了 VLCFAs 对甘油三酯体系结晶的影响, 并对其作为抗霜剂及促晶剂、低热量基料油、强化型基料油在人造奶油、起酥油、代可可脂等专用油脂中的应用现状进行了综述, 提出了应用中存在的问题, 并对未来的发展趋势进行了展望。

关键词:超长碳链脂肪酸; 人造奶油; 起酥油; 代可可脂; 专用油脂; 结晶

中图分类号: TS225.6; TQ645.6 文献标识码: A 文章编号: 1003-7969(2021)07-0114-08

Advance in application of very long chain fatty acids in specialty oils and fats

LI Jiaxi¹, XU Xuebing², BI Yanlan¹, ZHANG Hong²

(1. College of Food Science and Technology, Henan University of Technology, Zhengzhou 450001, China;

2. Wilmar (Shanghai) Biotechnology R & D Center Co., Ltd., Shanghai 200137, China)

Abstract: Very long chain fatty acids (VLCFAs), especially saturated and monounsaturated VLCFAs, have been widely used in the industrial and medical fields, while they have also shown considerable application potentials in the food industry in recent years because of their unique digestive and metabolic pathways and function characteristics. The sources and characteristics of common VLCFAs (behenic acid, erucic acid, lignoceric acid and nervonic acid) were introduced, and their effects on crystallization of triglyceride systems were also described. Their application and research status for the production of shortening, margarine and cocoa butter replacers as anti-frost agent and crystal promoter, low calorie base oil, strengthening base oil were summarized, and their development trends were also discussed.

Key words: very long chain fatty acids; margarine; shortening; cocoa butter replacers; specialty oils and fats; crystallization

随着食品行业的发展趋向多样化, 近年来我国专用油脂消费量呈稳定增长趋势^[1]。对于起酥油、代可可脂、人造奶油等产品, 除了强调感官品质、营养价值外, 良好的使用特性如起酥性、延展性、保型性也必不可少。这些产品需要通过高熔点甘油三酯结晶形成网络结构而具有一定的塑性。然而塑性脂肪的结构和功能特性通常依赖于饱和脂肪酸或反式

脂肪酸, 它们在体内过多的积累会导致肥胖、心血管疾病、代谢综合征等^[2-3]。出于健康考虑, 食品工业迫切需要开发出健康、热值更低且接近天然油脂理化性质的产品。

超长碳链脂肪酸(VLCFAs)广泛存在于动植物油脂和微生物油脂中, 在种子油中最为常见^[4-5]。目前对 VLCFAs 的碳链长度尚无统一定义, 相关文献中有将其定义为碳数大于 18、大于 20、大于 22 或 24 的脂肪酸, 而本文中所指超长碳链脂肪酸为碳数在 22~24 的饱和或单不饱和脂肪酸^[6-7], 具有较高的熔点和较低的生物利用率, 在改善塑性脂肪体系的结晶性能以及降低产品热值方面显示出良好的应用前景。

收稿日期: 2020-10-13; 修回日期: 2021-03-19

作者简介: 李家希(1997), 男, 在读硕士, 研究方向为专用油脂(E-mail) lijiaxily@126.com。

通信作者: 徐学兵, 教授(E-mail) xuxuebing@cn.wilmarintl.com。

目前,国内外对 VLCFAs 的研究主要集中在生理学功能^[8-9]、分离纯化方法^[10]、合成途径^[11]、分析检测^[12]等方面,VLCFAs 在食品领域的研究和应用也越来越受到关注。因此,本文将介绍常见的 VLCFAs 的命名、来源、特点以及它们对一些重要专用油脂结晶性能的影响,综述 VLCFAs 应用研究进展,对目前存在的主要问题探讨并对其进行发展前景进行展望,旨在对 VLCFAs 在食品领域的研究和

发展提供参考和依据。

1 超长碳链脂肪酸

1.1 VLCFAs 的介绍

VLCFAs 有山嵛酸、芥酸、木蜡酸、神经酸,来源不同,链长和饱和度的差异使它们具有不同的性质和用途。4 种 VLCFAs 的名称、主要来源和理化特性见表 1。

表 1 4 种 VLCFAs 的名称、来源及理化特性^[13]

俗名	系统命名	主要来源	理化特性
山嵛酸	二十二烷酸	菜籽油、鱼油	白色片状或蜡状固体,熔点 80 ~ 82 °C,无毒,可燃,微溶于醇和醚
芥酸	顺-13-二十二碳烯酸	十字花科和金莲花科种子油	无色针状结晶,熔点 33.5 °C,可溶于乙醚、乙醇和甲醇
木蜡酸	二十四烷酸	种子油、部分蜡	无色结晶,熔点 80 ~ 88 °C,溶于丙酮和热乙醇
神经酸	顺-15-二十四碳烯酸	哺乳动物神经组织,元宝枫籽油、蒜头果油等	白色针状或片状结晶,熔点 39 ~ 40 °C,可溶于醇

1.2 VLCFAs 的特点

相比常规基料油中的中、长碳链脂肪酸,VLCFAs 有着许多独特的优势。VLCFAs 碳链长而普遍具有较高熔点,可用作塑性脂肪体系中高熔点组分以提高体系熔点,改善体系结晶性能^[14]。此外,虽然完全氧化后热值高,但饱和 VLCFAs 在肠道内难以被乳化和吸收,在人体内的消化率和吸收率低,故可制备低热量产品。

1.2.1 山嵛酸

山嵛酸又名嵛树酸、扁油酸。在人体内,相比棕榈酸 95% ~ 98% 的吸收率,山嵛酸的吸收率只有约 30%^[15]。脂肪酸在甘油分子上的位置特异性是脂类代谢关键因素,位于甘油骨架的 sn-2 位的脂肪酸更容易被吸收,而山嵛酸与硬脂酸、棕榈酸等不同,即使以 2-甘油一酯的形式存在也不易被吸收^[16-17],因此在低热量产品领域受到广泛关注。

1.2.2 芥酸

芥酸在早期的代谢研究中有不利于人体健康的结论,认为芥酸会引起心肌脂肪沉淀进而导致心肌收缩功能受损^[18]。为了保护消费者,从 20 世纪 70 年代起西方国家就开始限制食品中芥酸含量,欧洲食品安全局在 2016 年提出将食用油中芥酸的最高限量降低为 2%,并建议芥酸每日可容许摄入量为 7 mg/kg。关于芥酸的营养性尚无定论,许多研究对芥酸的影响则提出了相反的观点:以小鼠进行食用油实验是极不适宜的,现有的数据也并未显示出摄入芥酸与心脏疾病之间存在相关性,认为芥酸对人

无毒^[19-20]。目前,高芥酸菜籽油还在食用,特别是浓香菜籽油基本以传统高芥酸菜籽油为主。此外,有研究显示芥酸在抗流感^[21]、治疗认知缺陷^[22]等方面有潜在应用价值。在食品工业专用油脂中,除了营养性外,考虑到产品稳定性和功能特性,高芥酸的油脂在使用前需要先通过全氢化改性。

1.2.3 木蜡酸

木蜡酸又名木质素酸、木焦油酸,是神经组织中神经鞘磷脂和角苷脂的组成成分^[23],是人脑生长、发育、维持所必需的营养素^[24]。木蜡酸在大多数植物油中含量很低,仅在少数种子油如花生油(1%)、罗望子油(20.15% ~ 22.3%)、海红豆油(3.5% ~ 21.36%)以及一些蜡如米糠蜡(40%)、巴西棕榈蜡(30%)中含量较高^[24-25]。上述来源目前均不能满足商品化需求,花生红衣含有山嵛酸和木蜡酸,可能是生产木蜡酸的潜在来源。目前对木蜡酸的生理功能知之甚少,但研究表明木蜡酸可能对于减少糖尿病、高血压、心血管等疾病的发生有积极作用^[26]。

1.2.4 神经酸

神经酸最早发现于哺乳动物神经组织中,故名神经酸。神经酸是脑神经细胞和组织的核心天然成分,是迄今为止发现的唯一一种能促进受损神经组织修复和再生的物质,在预防和治疗脑病、提高记忆力和免疫力、防治艾滋病^[27]、延缓衰老^[28]等方面具有极高的价值。过去神经酸主要提炼自鲨鱼组织,也被称为鲨鱼酸。近些年鲨鱼的捕杀受到限制,使神经酸的来源陷入困境,人们一直在寻找神经酸的

新来源。目前研究者已经成功在元宝枫、蒜头果等少数植物中发现神经酸^[29]。蒜头果因种植受地域性限制、价格高等问题而使其应用受限,元宝枫系我国特有的树种,分布广泛且神经酸含量较高(元宝枫籽油中含量为5%~6%),是目前神经酸最重要的来源之一^[30]。

2 超长碳链脂肪酸对结晶的影响

油脂的结晶是一个动态、复杂的过程。基料油结晶习性、脂肪酸和甘油三酯的组成与结构、制备条件、乳化剂及微量成分都会影响结晶过程及所形成的微观结构^[31],并最终决定产品品质。其中,在影响基料油结晶性能方面,脂肪酸和甘油三酯的组成及结构可能是最具决定性的因素。甘油三酯酰基长度、饱和度、位置的不同会影响晶体的晶型、结晶速率和聚集状态,进而影响油脂的熔点以及质构。

2.1 结晶速率

一般而言,油脂中高熔点组分决定了体系的熔点,影响结晶的快慢。甘油三酯的熔点涉及到甘油骨架上脂肪酸的构型、双键数目及碳链长度等^[32]。在构型和饱和度相同时,相较于常规基料油(主要脂肪酸碳链长度为10~18碳)中的脂肪酸,VLCFAs的熔点更高(单不饱和VLCFAs的熔点为33~40℃,饱和VLCFAs的熔点为80~88℃),因此含有VLCFAs的甘油三酯分子的熔点更高,例如BOB(B为山萹酸,O为油酸)的熔化温度比SOS(S为硬脂酸)高10~15℃^[33]。高熔点组分在结晶时具有更高的过冷度和更大的结晶推动力而率先结晶,形成晶核,晶核一旦形成则在体系中充当晶种,其他组分会与已经存在的晶面结合,不需要能量来创造新晶核,进而加快整个体系的结晶速率^[34]。对于产品而言,结晶速率会显著影响其性质。缓慢结晶时产品初始硬度较低,在储存和运输期间会发生后结晶现象,形成粗大的球晶,致使产品品质下降。而在体系中添加少量高熔点脂肪能有效提高熔点,加快结晶,有利于细小晶型的生成,提升产品塑性、硬度等相关性质以及改善后结晶问题^[35-36]。

2.2 晶体形态

油脂中高熔点成分决定了体系的结晶趋势,这是由于晶种会影响后续结晶的晶体堆积方式。甘油三酯的同质多晶现象十分复杂,主要有 α 、 β' 、 β 3种结晶状态,熔点和稳定性依次增高,晶型之间遵循由非稳定状态向稳定状态转变的规律^[37]。一般来讲,缓慢结晶易生成粗大的 β 晶型,而快速结晶则会形成 α 晶型,但这种晶型很不稳定,会向 β' 和 β 晶型转化。而含VLCFAs的高熔点油脂倾向于形成细小

的 α 或 β' 晶型,且不易向其他更稳定晶型转化。这是因为更长的碳链形成稳定晶型需要更多时间,但它们结晶速率非常快,在结晶过程中体系黏度快速增加抑制了分子运动,使它们难以向稳定晶型转化^[38]。Kim等^[38]发现高山萹酸含量(超过40%)的稳定剂在油中形成 α 晶型,并能促使原本具有 β 结晶趋势的油(花生油、芝麻油)形成 β' 晶型,即使在很慢的冷却条件(0.3℃/min)下,加入稳定剂的芝麻油中也有 β' 晶型生成。这种具有特定结晶习性的高熔点组分常被用来诱导体系生成理想的晶型。大豆油与牛脂酯交换后已不具有 β' 结晶倾向,在作为人造奶油和起酥油的基料油时,在配方中加入具有 β' 结晶趋势的高熔点脂肪可以得到期望的 β' 晶型,以确保产品品质^[39]。

2.3 结晶行为与相容性

酰基链长的差异会导致甘油三酯分子结晶行为的不同,链长相差较大在结晶过程中将会各自结晶,油脂相容性不好,导致熔点下降、油脂品质劣变。以棕榈油为例,其主要脂肪酸为棕榈酸和油酸,结晶时晶体以二倍链长排列,而在氢化的高芥酸菜籽油中,二十二碳脂肪酸比棕榈酸和油酸的链长很多,此时甘油三酯分子中一个酰基长度与其他两个有明显差异(碳链长度相差4个以上),晶体会以三倍链长排列。两种排列方式的晶体在大小上有很大差异,会造成晶格不能完全取代,难以形成致密、均一的微观结构^[40]。氢化高芥酸菜籽油与棕榈软脂混合,前者含量为10%~50%时,室温下油与脂出现离析;当其含量在75%~90%时,固体脂肪含量(SFC)实测值大于理论值,证明体系中两种组分不相容。因此,对含VLCFAs油脂的添加量有较高的要求。两种油脂间的不相容常常因第3种油的加入得到改善,在基料油选择时,可以考虑适当加入一定量的中间熔点组分,如在棕榈软脂与氢化高芥酸菜籽油体系中加入适量氢化棉籽油,则能产生连续均一的固体溶液^[41]。

2.4 结晶稳定性

塑性脂肪除了会出现后结晶外,在产品的流通过程中常因温度波动而出现晶型转变、油脂迁移,引起起砂和油脂离析等问题。体系中加入高熔点组分能明显减少晶型的转变,降低其对温度的敏感性,增强结晶稳定性^[42]。Hu等^[43]将大豆油、棕榈液油、棕榈硬脂的混合物直接酯交换以及分别与全氢化元宝枫籽油、全氢化菜籽油、棕榈仁油进行酯交换,对基料油储存结晶行为研究发现,由于超长碳链饱和脂肪酸的影响,含有全氢化元宝枫籽油的样品具有

最好的抵抗温度波动能力,认为在脂肪酸比例相似时,含有 VLCFAs 的产品可能更适合于人造奶油基料油的使用。

3 超长碳链脂肪酸在专用油脂领域的应用

3.1 抗霜剂和促晶剂

巧克力在储存和运输过程中极易出现起霜导致品质下降。据统计,巧克力质量问题中约七成与起霜有关^[44-45],因此解决起霜问题十分重要。目前许多研究致力于研究起霜的机理和抑制方法。巧克力起霜分为两种,即糖霜和脂霜。糖霜与环境湿度有关,发生率低,对巧克力质量影响占比小。脂霜发生

率高,对巧克力品质影响很大^[46]。因此,一般所说的起霜现象主要指起脂霜。起霜现象受加工过程、原料组成、储存条件等诸多因素的影响,如甘油三酯间相容性差、乳化剂种类不当等均会造成起霜。油脂迁移和晶型转变是起霜的两种主要机理(见图1)。添加含 VLCFAs 的油脂能使油脂结晶细微化从而减少粗大结晶的产生,同时还能抑制可可脂或类可可脂晶型转变以及油脂的聚集和迁移,进而起到抑制起霜的作用^[47],提高产品的品质,利于流通和销售。

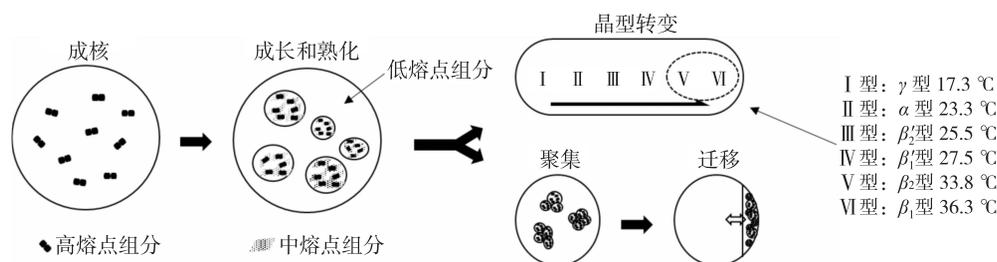


图1 巧克力起霜机理^[48]

基于此,山嵛酸在巧克力促晶剂和抗霜剂的制备中扮演着重要角色。日本不二公司发明的 BOB 是一种具有代表性的巧克力促晶剂和抗霜剂产品,早已实现工业化使用。BOB 与巧克力中主要的甘油三酯 POP、POS、SOS (P 为棕榈酸) 有相同的晶型转移现象,其 β_2 型结晶的分子结构与可可脂的 V 型相同,能促进巧克力分子的 V 型结晶化,可作为晶种增加巧克力中稳定晶型的数量从而提高抗霜能力,因此 BOB 常作为种子剂来提高产品抗霜性。在产品中添加油相质量 0.1% ~ 10% 的 BOB,能减少粗大结晶的产生,改善产品结晶性能^[49]。但对于长期储存、储存温度过高或温度变化很大的巧克力来讲,BOB 并不能充分抑制因油脂熔化而造成的起霜,因此应用受限。许多研究表明将全氢化的菜籽油与甘油三酯 USU、SSU (S 为碳数大于 16 的饱和脂肪酸,U 为碳数大于 16 的不饱和脂肪酸) 组合可以抑制霜花产生,通过调整甘油三酯的类型、碳链长度及产品原料比例,能有效抑制因储藏期间温度变化而引起的起霜^[50]。与其他物质配合使用,其还能使巧克力的抗霜性得到明显增强。何墨耕等^[51]将全氢化高芥酸菜籽油与甘油三酯 SSU 组合制备了一种具有强抗霜性的油脂,与一定量的脱水山梨糖醇脂肪酸酯配合使用,抗霜效果显著提高。近年来这类含有特定比例山嵛酸以及混酸型甘油三酯的新型抗霜剂受到持续关注。目前也出现了一些新型的山嵛酸产品。常明等^[52]将山嵛酸酯与甾醇进行酯化

后制备山嵛酸甾醇酯,产品同样能提高巧克力的抗霜能力。因此,未来可能会开发出更多不同形式的山嵛酸产品。

3.2 低热量油脂

3.2.1 山嵛酸及其制品制备低热量基料油

山嵛酸在食用后有 70% ~ 80% 未被吸收而直接排出体外,故能显著降低产品热值^[53]。谭志强^[54]以乌柏脂、硬脂酸、山嵛酸为原料制备了低热量乌柏类可可脂,其中山嵛酸含量达到 9.41%,油脂热值显著降低。以山嵛酸为原料制备的基料油具有良好的安全性和功能特性。山嵛酸在食品领域无毒副作用,可直接用于基料油的生产。刘如灿等^[55]通过生物实验评价了含 30% 山嵛酸的葵花籽油基低热量油脂热值,结果显示此油脂热值较葵花籽油降低了 31.75%,且对大鼠血脂的影响与葵花籽油无显著差异,安全性良好。调整合适的配方能使产品具有良好的功能特性,品质与市售产品相近。刘如灿等^[56]以不同底物(葵花籽油与三山嵛酸甘油酯质量比为 9:1、8:2、7:3、6:4、5:5) 通过酯交换反应制备含山嵛酸低热量油脂,产品除含山嵛酸外,其余脂肪酸比例与葵花籽油完全相同,功能特性良好,可用作起酥油(底物质量比 7:3 直接使用,5:5 需复配)、人造奶油(底物质量比 8:2) 的基料油。

3.2.2 高芥酸菜籽油制备低热量基料油

菜籽油是我国主要的食用油,其产量和消费量均位居前列,开发和利用菜籽油资源具有重要意义,

但菜籽油中较高的芥酸含量(3%~60%)限制了其在食品中的应用^[57],因此需要采取一定手段降低其芥酸含量。通过氢化改性将芥酸转化为山嵛酸不仅可以降低芥酸含量,还能有效降低产品热值。Tesarova 等^[58]以不同比例全氢化的高芥酸菜籽油和椰子油脂交换制备具有不同中、长链饱和脂肪酸摩尔比(2:1,1.4:1,1:1,1:1.4,1:2)的基料油,从热力学和流变学角度考察,认为摩尔比为 2:1 和 1.4:1 的结构脂适用于制作人造奶油,而较低摩尔比的结构脂适用于生产起酥油。

氢化过程中脂肪酸会发生双键异构化,生成反式脂肪酸。反式脂肪酸是糖尿病和心血管疾病的关键诱因之一,目前各个国家和地区都在逐渐加强对食品中反式脂肪酸含量的管控^[59]。研究显示,虽然使用氢化菜籽油作为原料但产品中反式脂肪酸的含量仍处于较低水平。Jeung 等^[60]以全氢化的大豆油、菜籽油及棕榈硬脂酶促酯交换生产出一种可作为烘焙起酥油替代品使用的基料油,产品不含反式脂肪酸,具有合适的熔点、固体脂肪含量,塑性范围宽,能形成稳定的 β' 晶型。陈寒刚等^[61]以氢化的高芥酸菜籽油和椰子油与非棕榈来源的植物油脂交换生产出的低反式脂肪酸起酥油,具有与普通的棕榈起酥油类似的固体脂肪含量及熔点,可以代替棕榈油基起酥油的使用。

3.2.3 低热量结构脂

结构脂是一种通过化学法或酶法将具有不同营养和功能特性的脂肪酸结合到甘油骨架的特殊位置上,以最大限度地发挥各种脂肪酸的物理及功能特性的新兴功能性脂质。低热量结构脂的结构与天然油脂相同,还兼具低热量、高稳定性等特点,具有相当大的应用潜力。

VLCFAs 制备的结构脂常用于低热量产品的生产,通过结合 VLCFAs 与热值低、易吸收的中、短碳链脂肪酸能使油脂热量降低 10%~60%。目前一些结构脂已商品化,其中具有代表性的两种是短、长碳链结构脂 Salatrim 和宝洁公司生产的 Caprenin(辛酸癸酸山嵛酸酯)。Salatrim 的热量仅有普通油脂的一半,其第一代产品 Benefat 可用于制备代可可脂。Caprenin 的功能特性、物理性质与可可脂相似^[16],适用于制作糖果表面的巧克力涂层,与葡聚糖配合使用还能够进一步降低产品热值,减少脂肪用量,生产低热、低脂巧克力^[52-53]。

此外,一些产品还具有降血脂、减肥的功效。经生物实验发现 BOO 可以抑制胰脂酶水解^[34],降低和延缓大鼠肠道甘油三酯的吸收,从而降低内脏脂

肪沉积以及血浆和肝内甘油三酯水平,有效防止肥胖和预防冠心病^[62]。

3.3 强化型基料油

引入适量 VLCFAs 能显著改善体系的质构和热性能,还可增强体系塑性,更有效地固化油脂体系,这使增加不饱和脂肪酸含量成为可能,通过结合具有营养特性的 VLCFAs 还能使基料油营养价值得到进一步提高,这类性能或营养得到增强的基料油被认为是强化型基料油。苏国忠等^[63]以全氢化菜籽油、中碳链甘油三酯和棕榈油为原料酯交换合成低热量油脂,产品不仅热值低,固体脂肪含量和热力学性质也得到明显改善,除含有山嵛酸和易消化吸收的中碳链脂肪酸外,油酸和亚油酸的含量也较高,食用性和功能性优于普通油脂。Tynek 等^[64]以全氢化高芥酸菜籽油与橄榄油酯交换合成 sn-2 位富含油酸的结构脂,兼具低热量和高营养价值。这种油脂可以用于糖果脂、人造奶油及烘焙产品中。经过几十年的研究和发展,神经酸对于人体健康的重要性已得到了充分肯定。动物实验和人类食品安全评价表明,婴幼儿配方奶粉中添加 0.1% 的神经酸能促进婴幼儿的大脑发育和智力发展^[65]。Hu 等^[66]以不同比例的元宝枫籽油、棕榈硬脂、棕榈仁油脂交换制备出神经酸含量在 1.28%~2.41% 的 4 种无反式脂肪酸的脂肪,酯交换后的脂肪 sn-2 位上神经酸含量较高,有利于人体吸收,各项指标均符合人造奶油的要求,在作为人造奶油基料油以及改善人体健康方面有巨大的应用潜力。

3.4 应用中应注意的问题

目前,对于 VLCFAs 的应用已经取得了一定进展,包括降低热值、增加营养价值、改善结晶和热性能等,但仍存在一些问题:①降低产品热值通常伴随着必需脂肪酸含量的降低,特别是一些结构脂,如 Salatrim,而 Caprenin 甚至不含必需脂肪酸,一味大量摄入会产生负面效果。②提高熔点能更有效固化油脂,允许体系中更多液油的存在,也同时增加了氧化的风险,在实际应用中许多低热量产品的货架期较短^[67]。③专用油脂产品的体系通常比较复杂,各个组分间相互影响。在人造奶油和巧克力制备时常常添加乳化剂(单甘酯、甘二酯、蔗糖酯)为成核提供活化能,乳化剂会依附在晶体表面,并入结晶网络结构。乳化剂的作用效果受其亲油基团中酰基链长的影响,当酰基结构与甘油三酯相近时效果明显^[68]。因此,其他组分需要根据油脂成分的改变适当调整。

4 总结与展望

VLCFAs 的功能特性日益受到重视,在专用油

脂领域已经显示出巨大的应用价值。但目前对 VLCFAs 性质和用途的研究不够深入和完善,利用程度仍较低,在实际研究和应用中有许多问题尚待解决。未来需要更加深入考察 VLCFAs 与体系中其他组分的相互影响关系,研究其对产品生产工艺及最终品质的影响,研究如何提高产品功能和品质从而拓宽 VLCFAs 在食品领域的应用范围,开发更具新颖性和高附加值的产品,以满足人们不断增长的对美食、健康的双重标准需求,以及市场日益扩大的对健康型、功能性产品的消费需求。

参考文献:

- [1] 李双又, 刘晓见, 李艳娜. 中国专用油脂的现状与发展趋势[J]. 食品科技, 2004(2): 1-4.
- [2] MICHA R, MOZAFFARIAN D. Saturated fat and cardiometabolic risk factors, coronary heart disease, stroke, and diabetes: a fresh look at the evidence[J]. *Lipids*, 2010, 45 (10): 893-905.
- [3] MENSINK R P, ZOCK P L, KESTER A D, et al. Effects of dietary fatty acids and carbohydrates on the ratio of serum total to HDL cholesterol and on serum lipids and apolipoproteins: a meta-analysis of controlled trials[J]. *Am J Clin Nutr*, 2003, 77 (55): 1146-1155.
- [4] HARGROVE J L, GREENSPAN P, HARTLE D K. Nutritional significance and metabolism of very long chain fatty alcohols and acids from dietary waxes[J]. *Exp Biol Med*, 2004, 229(3): 215-226.
- [5] 倪郁, 郭彦军. 植物超长链脂肪酸及角质层蜡质生物合成相关酶基因研究现状[J]. 遗传, 2008, 30(5): 561-567.
- [6] 万静雅, 涂行浩, 魏芳, 等. 超长链脂肪酸的研究进展[J]. 中国食物与营养, 2019, 25(8): 5-11.
- [7] 吴永保, 李琳, 闻治国, 等. 动物体内极长链多不饱和脂肪酸代谢及其生理功能[J]. 中国畜牧杂志, 2018, 54(3): 20-26.
- [8] MAO B, CHENG Z, LEI C, et al. Wax crystal-sparse leaf2, a rice homologue of WAX2/GLI, is involved in synthesis of leaf cuticular wax[J]. *Planta*, 2012, 235(1): 39-52.
- [9] 胡晓君, 张正斌, 刘文, 等. 植物表皮蜡质及极长链脂肪酸类物质的研究进展[J]. 安徽农业科学, 2013, 41(12): 5176-5178.
- [10] VARGAS-LOPEZ J M, WIESENBOHN D, TOSTENSON K, et al. Processing of crambe for oil and isolation of erucic acid[J]. *J Am Oil Chem Soc*, 1999, 76(7): 801-809.
- [11] SMITH M A, DAUK M, RAMADAN H, et al. Involvement of arabidopsis acyl-coenzyme a desaturase-like2 (At2g31360) in the biosynthesis of the very-long-chain monounsaturated fatty acid components of membrane lipids[J]. *Plant Physiol*, 2013, 161(1): 81-96.
- [12] YU D, RANATHUNGE K, HUANG H, et al. Wax crystal-sparse leaf1 encodes a beta-ketoacyl CoA synthase involved in biosynthesis of cuticular waxes on rice leaf[J]. *Planta*, 2008, 228(4): 675-685.
- [13] 毕艳兰. 油脂化学[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005.
- [14] KAUFMANN N, ANDERSEN U, WIKING L. The effect of cooling rate and rapeseed oil addition on the melting behavior, texture and microstructure of anhydrous milk fat[J]. *Int Dairy J*, 2012, 25(2): 73-79.
- [15] 唐海珊, 李治章, 肖新生. 低热量巧克力制品的研究进展[J]. 中国油脂, 2017, 42(10): 149-156.
- [16] MARTIN D, REGLERO G, FRANCISCO J. Oxidative stability of structured lipids[J]. *Eur Food Res Technol*, 2010, 231(5): 635-653.
- [17] YOSHIDA R, MAEDA H, AOYAMA T, et al. Absorption of saturated triglycerides with one long and two medium chain fatty acids[J]. *Shoka to Kyushu*, 1991, 14: 27-30.
- [18] BREMER J, NORUM K R. Metabolism of the very long-chain monounsaturated fatty acids (22:1) and the adaptation to the presence in the diet[J]. *J Lipid Res*, 1982, 23(2): 243-256.
- [19] 汤逢. 高芥酸菜油恢复了名誉[J]. 中国粮油学报, 1986(2): 36-42.
- [20] ALTINOZ M A, OZPINAR A. PPAR- δ and erucic acid in multiple sclerosis and Alzheimer's disease. Likely benefits in terms of immunity and metabolism[J]. *Int Immunopharmacol*, 2019, 69: 245-256.
- [21] LIANG X, HUANG Y, PAN X, et al. Erucic acid from *Isatis indigotica* Fort. suppresses influenza A virus replication and inflammation in vitro and in vivo through modulation of NF- κ B and p38 MAPK pathway[J]. *J Pharm Anal*, 2019, 10(2): 130-146.
- [22] KIM E, KO H J, JEON S J, et al. The memory-enhancing effect of erucic acid on scopolamine-induced cognitive impairment in mice[J]. *Pharmacol Biochem Behav*, 2016, 142: 85-90.
- [23] 杜婧. 天然蜂蜡理化特性及其有效成分的提纯研究[D]. 长春: 长春工业大学, 2015.
- [24] SULTANA R, GULZAR T. Proximate analysis of *Adenanthera pavonina* L. seed oil, a source of lignoceric acid grown in Pakistan[J]. *J Am Oil Chem Soc*, 2012, 89(9): 1611-1618.
- [25] FERNÁNDEZ M G C, MEDEL M R H, GONZÁLEZ B M, et al. Composition, properties, stability and thermal behavior of tamarind (*Tamarindus indica*) seed oil[J/OL]. *Grasas Aceites*, 2019, 70(4): e333[2020-10-13]. <https://doi.org/10.3989/gya.0928182>.

- [26] AHUJA J K C, HAYTOWIZ D, PERRSON P R. United states department of agriculture, agricultural research service. USDA national nutrient database for standard reference; release 27th [EB/OL]. (2015 - 03 - 01) [2020 - 10 - 13]. <http://www.ars.usda.gov/Services/docs.htm?docid=8964>.
- [27] 赵立言, 于炎冰, 张黎. 神经酸研究现状及前景[J]. 中华神经外科疾病研究杂志, 2017, 16(3): 282 - 285.
- [28] 梁耀光, 杨懋勋, 张天佑, 等. 一种含有高含量神经酸的食品原料及其提取方法:CN107822136A[P]. 2018 - 03 - 23.
- [29] 王性炎, 王姝清. 神经酸新资源:元宝枫油[J]. 中国油脂, 2005, 30(9): 62 - 64.
- [30] 王性炎, 樊金栓, 王姝清. 中国含神经酸植物开发利用研究[J]. 中国油脂, 2006, 31(3): 69 - 71.
- [31] 陈寸红, 张虹, 毕艳兰, 等. 人造奶油结晶影响因素的研究进展[J]. 中国油脂, 2013, 38(12): 17 - 22.
- [32] GHOTRA B S, DYAL S D, NARINE S S. Lipid shortenings: a review[J]. Food Res Int, 2002, 35 (10): 1015 - 1048.
- [33] SATO K. Crystallization behaviour of fats and lipids: a review[J]. Chem Eng J, 2001, 56(7): 2255 - 2265.
- [34] HUI Y H. Bailey's industrial oil and fat products: vol 3 [M]. 5th ed. New York: John Wiley and Sons, Inc., 1996:181 - 185.
- [35] 齐创, 秦乐蓉, 李志超, 等. 高熔点脂肪对凝胶油基人造奶油品质的影响[J]. 食品科学, 2019, 40(20): 14 - 20.
- [36] LIU Y, MENG Z, ZHANG F, et al. Influence of lipid composition, crystallization behavior and microstructure on hardness of palm oilbased margarines[J]. Eur Food Res Technol, 2010, 230(5): 759 - 767.
- [37] 肖新生, 杨天奎. 脂类结晶习性的研究[J]. 粮油加工, 2008(4): 75 - 77.
- [38] KIM G Y, MARANGONI A G. Crystallization behavior of high behenic acid stabilizers in liquid oil[J]. J Am Oil Chem Soc, 2017, 94(9): 1165 - 1173.
- [39] 华聘聘, 黄祖德, 张巧力. 三种牛脂结晶速度的研究[J]. 中国油脂, 2001, 26(3): 37 - 39.
- [40] DE JONG S. Triacylglycerol crystalstructures and fatty acid conformations; a theoretical approach [D]. Utrecht: Rijksuniversiteit te Utrecht, 1980.
- [41] 华聘聘. 甘油三酯间和油脂间相容性[J]. 粮食与油脂, 1993(3): 31 - 38.
- [42] OSMAN A. Physical and chemical properties of shortenings from palm oil; tallow and palm olein; tallow blends with and without interestification[J]. J Oil Palm Res, 1999 (11): 1 - 10.
- [43] HU P, XU X, YU L. Effect of fatty acid chain length on the crystallization behavior of *trans* - free margarine basestocks during storage[J]. J Oleo Sci, 2017, 66(4): 353 - 362.
- [44] EMMANUEL O A, ALISTAIR P, MARK F, et al. Fat bloom development and structure - appearance relationships during storage of under - tempered dark chocolates[J]. J Food Eng, 2009, 91(4): 571 - 581.
- [45] COUNET K C, COLLIN S. Flavour retention and haze formation by chocolate polyphenols [J]. Chim Oggi, 2005, 16(3): 12 - 15.
- [46] 张磊. 饱和同酸偶数碳甘油三酯结晶行为的研究[D]. 天津:天津科技大学, 2016.
- [47] MOMURA M, NAKANO A. Fat blooming inhibitor:US4726959A [P]. 1998 - 02 - 23.
- [48] 李琳, 万力婷, 李冰. 塑性脂肪起砂及其控制[J]. 食品科学技术学报, 2016, 34(2): 5 - 15.
- [49] 刘梅森, 高荫榆. 乳化剂在巧克力工业中的应用[J]. 食品工业, 1999(6): 11 - 12.
- [50] FREDERICK W C, STEPHEN R M. Behenic - rich triglycerides:US5654018A[P]. 1997 - 08 - 05.
- [51] 何墨耕, 唐谷直宏. 霜花抑制用油脂:CN201880009714. 5 [P]. 2019 - 09 - 17.
- [52] 常明, 金俊, 王兴国, 等. 山嵛酸甾醇酯抗霜剂的合成方法及其在巧克力中的应用:CN108060202A [P]. 2018 - 05 - 22.
- [53] 曹万新, 孟橘, 倪芳妍, 等. 低热量油脂的发展与应用研究现状[J]. 中国油脂, 2011, 36(6): 50 - 54.
- [54] 谭志强. 酶促酯交换法制备低热量乌柏类可可脂的研究[D]. 广州:华南理工大学, 2013.
- [55] 刘如灿, 金青哲, 单良, 等. 山嵛酸低热量油脂的可用热量及安全性评价[J]. 中国粮油学报, 2011, 26(8): 26 - 30.
- [56] 刘如灿, 单良, 金青哲, 等. 含山嵛酸低热量油脂的理化特性与功能性质表征[J]. 中国油脂, 2011, 36(7): 28 - 32.
- [57] 邓乾春, 禹晓, 许继取, 等. 不同芥酸含量菜籽油对高脂模型大鼠血脂和抗氧化能力的影响[J]. 中国食品学报, 2014, 14(10): 28 - 33.
- [58] TESAROVA M, ZARUBOVA M, FILIP V, et al. The influence of interesterification of structured fats on the properties of the fat blends[J]. Czech J Food Sci, 2009, 27: 293 - 296.
- [59] 谢明勇, 谢建华, 杨美艳, 等. 反式脂肪酸研究进展[J]. 中国食品学报, 2010, 10(4): 14 - 26.
- [60] JEUNG H L, CAIMIR C A, TEAK L. Physical properties of *trans* - free bakery shortening produced by lipase - catalyzed interesterification[J]. J Am Oil Chem Soc, 2008, 85: 1 - 11.

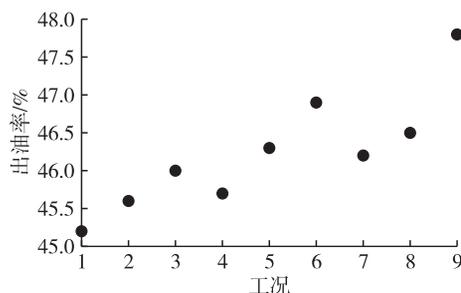


图 15 不同工况出油率

由图 15 可以看出,温度越高、压力越大,出油率越高,当温度为 80 ℃、压力为 10 MPa 时,出油率达到 48% 左右。

4 结论

本文将变截面单螺旋榨油机的压榨过程看成油料和螺杆、榨膛的单向流固耦合,首先根据实际几何尺寸在 Fluent 中建立榨膛流体域,采用 CFD 的欧拉多相流模型进行榨膛内的油料和螺杆、榨膛的流固耦合计算。结果表明:在螺杆转速 40 r/min 时,榨膛内流体随螺杆转动并沿螺杆长度方向流动;油浓度沿螺杆长度方向递增,压力、温度在一定范围内其数值越大油浓度越高。考虑压榨段入口压力、温度,设计 9 个工况进行试验,测定 5 min 的出油率。结果表明:温度越高、压力越大,出油率越高,当温度为 80 ℃、压力为 10 MPa 时,出油率达到 48% 左右。

本研究能为榨油机内物料的流动特性做出合理的解释,对单螺旋榨油机在实际压榨过程中的螺杆设计、压力和温度设置等提供参考。

参考文献:

- [1] UITTERHAEGEN E, EVON P. Twin-screw extrusion technology for vegetable oil extraction: a review [J]. J Food Eng, 2017, 212: 190-200.
- [2] 邱云峰. 螺旋榨油机中流固耦合物理场的研究[D]. 武汉:武汉轻工大学, 2015.
- [3] 张学阁. 双螺杆榨油机榨螺参数与榨膛内物料压力关系分析[D]. 郑州:河南工业大学, 2013.
- [4] 阮竞兰, 张学阁, 杨丽彦. 双螺旋榨油机榨螺参数与榨膛内压力的关系研究[J]. 中国油脂, 2013, 38(9): 89-92.
- [5] 王福军. 计算流体力学分析——CFD 软件原理与应用[M]. 北京:清华大学出版社, 2004.
- [6] 陈锋, 王春江, 周岱. 流固耦合理论与算法评述[J]. 空间结构, 2012, 18(4): 55-63.
- [7] ANDREAS A, BLETZINGER K U, ROLAND W. Weak imposition of constraints for structural membranes in transient geometrically nonlinear isogeometric analysis on multipatch surfaces[J]. Comput Method Appl M, 2019, 350(15): 938-994.
- [8] 彭飞, 方芳, 王红英, 等. 基于 CFD-DEM 的饲料调质器物料运动模拟与试验[J]. 农业机械学报, 2018, 49(12): 355-363.
- [9] 崔文慧, 张丽梅, 张慧霞. 基于多相流理论的风雨共同作用下鞍形膜结构响应分析[J]. 工业建筑, 2018, 48(8): 60-64.
- [10] 古劲. 油脂螺旋压榨机物料流动特性模拟研究[D]. 北京:北京工商大学, 2019.
- [11] 宋宇. 油脂螺旋压榨机压榨过程仿真研究[D]. 北京:北京工商大学, 2019.
- [65] LI Q, CHEN J, YU X, et al. A mini review of nervonic acid: source, production, and biological functions [J]. Food Chem, 2019, 301: 256-261.
- [66] HU P, XU X, YU L. Interesterified *trans*-free fats rich in sn-2 nervonic acid prepared using *Acer truncatum* oil, palm stearin and palm kernel oil, and their physicochemical properties [J]. LWT - Food Sci Technol, 2017, 76: 156-163.
- [67] 高向阳, 陈昊, 富校轶, 等. 低热量功能性油脂: 结构脂质的研究与开发前景 [J]. 大豆科技, 2012 (3): 39-43.
- [68] SMITH K W, BHAGGAN K, TALBOT G, et al. Crystallization of fats: influence of minor components and additives [J]. J Am Oil Chem Soc, 2011, 88 (8): 1085-1101.

(上接第 120 页)

- [61] 陈寒刚, 陆健, 黄昭先, 等. 非棕榈起酥油及其制备方法: CN105454463A [P]. 2016-04-06.
- [62] MAKIKO K, NOBUHIKO T, TAKASHI Y. Structured triacylglycerol containing behenic and oleic acids suppresses triacylglycerol absorption and prevents obesity in rats [J/OL]. Lipids Health Dis, 2010, 9 (1): 77 [2020-10-13]. <https://doi.org/10.1186/1476-511X-9-77>.
- [63] 苏国忠, 牟英, 杨天奎. 新型中长链甘三酯的制备及其在人造奶油中的应用 [J]. 中国油脂, 2012, 37 (11): 49-53.
- [64] TYNEK M, ELEONORA L. Structured triacylglycerols containing behenic acid: preparation and properties [J]. J Food Lipids, 2010, 12 (1): 77-89.