

羊毛脂中支链脂肪酸提取和富集的研究进展

王笑寒, 华蕾, 高亮, 王小三, 黄健花

(江南大学食品学院, 江苏无锡214122)

摘要:支链脂肪酸(BCFA)具有抗癌、抗炎以及防治缺血再灌注损伤的功能,可直接用作营养补充剂,或作为合成支链脂肪酸结构脂的酰基供体原料,被广泛地应用于特殊医学用途配方食品和早产儿专用配方奶粉中。介绍了支链脂肪酸性质、生理功能及其新兴来源羊毛脂,综述了支链脂肪酸的制备方法,详细阐明了羊毛脂中支链脂肪酸提取和富集工艺,并对其未来发展方向进行了展望。

关键词:支链脂肪酸;羊毛脂;制备;富集

中图分类号:TS133.4;TQ28 文献标识码:A 文章编号:1003-7969(2021)05-0033-07

Progress in extraction and enrichment of branched - chain fatty acids from lanolin

WANG Xiaohan, HUA Lei, GAO Liang, WANG Xiaosan, HUANG Jianhua

(School of Food Science and Technology, Jiangnan University, Wuxi 214122, Jiangsu, China)

Abstract: Branched - chain fatty acids (BCFA) have physiological functions such as anti - cancer, anti - inflammatory and prevention and treatment of ischemia - reperfusion injury. It can be used directly as nutritional supplements, or as an acyl donor raw material for the synthesis of branched - chain fatty acid structural lipids to be applied in formula foods for specific medical purposes and special formula milk powder for premature infants. The properties, physiological functions and emerging source (lanolin) of BCFA were introduced, and the preparation method of BCFA was summarized. The process of extraction and enrichment of BCFA from lanolin was expounded in detail and its development direction in the future was prospected.

Key words: branched - chain fatty acids (BCFA); lanolin; preparation; enrichment

支链脂肪酸(BCFA)是指在脂肪酸烷基链上带有一个或多个支链烷基或其他官能团的脂肪酸,多为饱和脂肪酸。BCFA根据其烷基链上的支链数目可分为单支链脂肪酸和多支链脂肪酸,人乳脂和反刍动物乳脂中主要为单甲基BCFA。单甲基BCFA中的支链甲基通常位于烷基端第2个(iso-)或第3个(anteiso-)碳原子上。

BCFA由于其特有的支链结构,具有独特的理化性质和生理功能。与直链脂肪酸相比,BCFA具

有更好的稳定性。研究表明,BCFA是人乳中主要的微量脂肪酸,是新生儿出生前后肠道中的重要成分,可显著降低婴儿急性肠道疾病的发病率^[1-2]。近年来,随着人们对婴幼儿配方奶粉的质量要求越来越高,BCFA在还原人乳配方奶粉的研究中受到广泛关注。此外,BCFA具有显著的抗癌^[3-4]、抗炎活性^[5]以及防治缺血再灌注损伤^[6]的作用,在各种特殊医学治疗用途配方食品的科学研究和生产等领域的发展前景十分可观。

BCFA在自然界中广泛存在,但普遍含量较低,由羊皮脂腺分泌产生的功能性分泌物羊毛脂富含BCFA,被认为是制备BCFA的理想天然原料。本文就BCFA的原料羊毛脂以及从中提取与富集BCFA的方法进行综述,以期BCFA产品的开发和进一步应用提供参考。

收稿日期:2020-06-28;修回日期:2021-01-26

基金项目:新农科研究与改革实践项目

作者简介:王笑寒(1999),女,在读本科,专业为食品科学与工程(E-mail)picara@foxmail.com。

通信作者:王小三,副教授,博士(E-mail)wxstongxue@163.com。

1 羊毛脂

羊毛脂是一种由羊皮脂腺分泌产生的脂溶性分泌物。一般未加工的粗羊毛脂为褐色、有独特的臭味并略黏稠的油性膏状物,经洗涤、回收和精炼等系列加工步骤精制的羊毛脂为黄色、半透明、黏稠的油性膏状体,气味特殊,熔点一般为 38 ~ 42 °C。羊毛脂不溶于水,微溶于石油醚、氯仿、丙酮等具有一定毒性的有机试剂,在热乙醇中溶解度较高^[7]。

羊毛脂与一般动植物油脂相比,几乎不含甘油三酯,主要成分为由甾醇、脂肪醇与大约等量的脂肪酸所形成的多组分酯类混合物(约占 94%),还含游离醇(约占 4%)以及少量的游离脂肪酸和烃类物质^[8]。研究发现,羊毛脂本质上是蜡,不同品种、不同生活环境及饲养条件的绵羊所产生的羊毛脂成分差别较大。通常将构成羊毛脂的脂肪酸称为羊毛酸,羊毛甾醇和脂肪醇称之为羊毛醇^[8]。一般而言,羊毛酸中可分离出约 50 种脂肪酸,碳链长度为 C7 ~ C40,奇数碳和偶数碳脂肪酸含量几乎相同,其中 BCFA 含量占 50% 以上^[9];可提取出的醇约有 70 种^[10],其中脂肪醇约为羊毛脂的 10%,甾醇约占 35%。羊毛脂的组成和含量如表 1 所示^[9,11]。

表 1 羊毛脂的组成和含量

类别	组成	含量/%
羊毛酸	正构酸($n - C_{10} \sim C_{32}$)	4.7
	异构酸($iso - C_{10} \sim C_{28}$)	14.6
	反异构酸($anteiso - C_9 \sim C_{31}$)	18.7
	羟基酸($C_{14} \sim C_{16}$)	2.1
脂肪醇	正构醇和异构醇($C_{14} \sim C_{36}$)	7.5
	二元醇($C_{12} \sim C_{30}$)	3.5
甾醇	胆固醇($C_{27}H_{46}O$)	17
	二氢胆固醇($C_{27}H_{48}O$)	<1
	脑甾醇($C_{30}H_{52}O$)	<1
	羊毛甾醇($C_{30}H_{50}O$)、 二氢羊毛甾醇($C_{10} \sim C_{32}$)	19
烷烃	-	1
其他	-	11

羊毛脂具有特殊的化学结构,其通过水解、乙酰化和氢化等改性方法制备的羊毛脂衍生物,在医药和日化工业得到了广泛应用。因此,羊毛脂在国际上有“软黄金”的美誉。全世界原毛年产量约 250 万 t,其中羊毛脂约占其产量的 10%^[12]。我国自古以来是重要的羊毛生产和加工大国,据统计,每年洗毛 30 万 t 以上,可回收的羊毛脂 3 万 t 以上,为羊毛脂的精深加工提供了丰富的原料保障。但羊毛脂的组成复杂、精制困难,又是毛纺行业的副产品,目前其利用率仍不足 10%,不仅造成了资源浪费,同时

也加重了环境污染^[12]。

2 BCFA 的制备与富集

根据美国农业部的饮食建议,BCFA 的每日推荐摄入量在 575 mg 以上,远高于 DHA 和 EPA 等长碳链 $\omega - 3$ 多不饱和脂肪酸的每日推荐摄入量(约 100 mg)^[13]。但是 BCFA 在天然的乳制品和肉制品中含量较低,消费者需要食用大量的相关天然食品诸如牛肉、牛奶等才能达到每日推荐摄入量,对于消费者的经济水平以及食用方式提出了不小的挑战。因此,研发生产满足消费者需求的富含 BCFA 的产品具有广阔的前景。

2.1 BCFA 的制备方法

2.1.1 生物合成与化学合成

生物合成的原料成本相对较高,考虑酶活性及用量等问题,对反应条件的要求也很高,反应过程相对复杂,产物成分较多,分离困难,难以实现大规模的工业化应用^[14-15]。采用化学合成法制备的 BCFA 需要较高的反应温度,且对原料的纯度要求一般达到 95% 以上,反应过程中还会引入大量的毒性有机试剂,给后期目标产物的萃取分离带来不小的困难^[16-17]。

2.1.2 自然界中提取

BCFA 在自然界中广泛存在,但含量极低,可以从细菌生物膜、动物皮脂、乳腺组织等天然物质中分离出来。如:水鸟等动物毛上附着的蜡类物质就含有 BCFA;反刍动物的乳脂和内部组织中含有特定种类和含量的 BCFA^[18-19],这些 BCFA 主要来源于反刍动物胃瘤中的细菌,还有一些部分来源于其内部器官(如乳腺等)的自身合成。BCFA 在绝大多数植物中含量都很低,但在文冠果果壳脂质中含量最高可达 1.9%^[20]。在人体中,BCFA 主要存在于皮肤及其皮脂分泌物中,如人类所特有的胎脂中 BCFA 含量为 20% ~ 30%^[21-22]。研究报道,人体初乳和成熟乳中 BCFA 含量受分娩方式、胎龄以及产妇的年龄、体重和饮食方式的影响,在人乳脂中 BCFA 的含量最高可达 23%^[23-25]。除人乳和脸板腺外,人体内部其他组织中 BCFA 含量很少。

从自然界提取出来的脂肪酸通常是直链脂肪酸和 BCFA 的混合物,其组成和含量都是天然形成的,与化学合成产品相比,具有更加多样化的营养价值。闫媛媛^[26]分析比较了各种食品脂肪中 BCFA 的成分,结果表明,奶牛乳脂中以单甲基 BCFA 为主,而山羊乳脂中 BCFA 更为复杂,与人乳脂相似,鱼油中 BCFA 含量较高,BCFA 成分最复杂。表 2 列出了羊毛脂、胎脂以及人乳脂中 $iso - BCFA$ 和 $anteiso -$

BCFA组成。由表2可知,羊毛脂含有新生儿胎脂和人乳脂中几乎所有种类的BCFA。

表2 羊毛脂、胎脂以及人乳脂中 *iso*-BCFA 和 *anteiso*-BCFA 组成^[2, 27-28] %

BCFA	羊毛脂	胎脂	人乳脂
<i>iso</i> -C10:0	0.46		
<i>anteiso</i> -C11:0	2.80		
<i>iso</i> -C12:0	1.54	0.70	0.06
<i>iso</i> -C13:0		0.37	0.05
<i>anteiso</i> -C13:0	0.87	0.31	0.47
<i>iso</i> -C14:0	2.99	3.67	0.03
<i>iso</i> -C15:0	1.02	1.11	0.07
<i>anteiso</i> -C15:0	4.41	1.95	0.64
<i>iso</i> -C16:0	4.48	3.61	0.02
<i>iso</i> -C17:0	1.97		0.06
<i>anteiso</i> -C17:0	3.18	0.44	0.40
<i>iso</i> -C18:0	2.42	0.75	
<i>iso</i> -C20:0	3.54	0.96	
<i>anteiso</i> -C21:0	3.81		
<i>anteiso</i> -C23:0	4.68		
<i>iso</i> -C24:0	2.08		
<i>anteiso</i> -C25:0	2.97		
<i>iso</i> -C26:0	2.39	1.84	

2.2 羊毛脂中BCFA的提取工艺

一般从油脂中分离脂肪酸分为皂化、醇皂分离、脂肪酸的制备和提取等步骤。羊毛脂进行皂化反应可以制备游离的羊毛醇和游离的羊毛酸皂,再通过醇皂分离过程及脂肪酸的制备和提取等多个步骤获得羊毛脂中的BCFA。由于羊毛脂的蜡质组成较为特殊,高级脂肪酸较难与羊毛醇简单分离,目前普遍存在分离过程中易乳化、分离效率低等问题。

2.2.1 皂化

富含BCFA且抗水性良好的羊毛脂是由醇和高级脂肪酸组成的,这种醇为羊毛脂醇。通过羊毛脂和碱反应生成脂肪酸钠以及羊毛醇,后期还要进行分离提取。羊毛脂皂化反应是非常重要的一个步骤,但进行彻底的皂化反应是较为困难的,在这方面还需要进行深入的研究。

2.2.1.1 使用二价金属(氢)氧化物皂化

皂化的主要目的是分离羊毛酸和羊毛醇,使用二价金属(氢)氧化物的浓缩物所制备的悬浊液进行皂化,之后采用酮或者低级醇等有机试剂对产物进行提炼操作,所得产物具有较高收率,同时原料成本较低。但是这种方式也有缺点,工业大规模生产中为解决钙、镁的氢氧化物微溶于水的状况,需在100℃以上的温度和0.4 MPa以上的压力条件下生产,这无疑增加了操作成本^[29]。

2.2.1.2 直接在碱水溶液中皂化

直接在碱水溶液中皂化得率较低,通常小于90%,因为羊毛脂与氢氧化钠或氢氧化钾的反应过程中,生成的羊毛酸盐是一种表面活性剂,会乳化碱液中的羊毛脂,进而导致羊毛脂和碱液难以分离。这种皂化方法通常在90~100℃下反应5~8 h,然后采用盐析法、低级醇或酯萃取分离,或采用氯化钙将羊毛酸钠皂钙化后再萃取分离,得到的醇以及皂的收率也很低^[30]。

2.2.1.3 碱水溶液中加入助剂进行皂化

与普通油脂相比,羊毛脂皂化较困难。在碱水溶液的皂化反应中使用热乙醇作为反应助剂,有利于降低反应体系黏度进而大大缩短反应时间,促进羊毛脂充分反应。作为皂化产物之一的羊毛酸钠可以被乙醇溶解,因此皂膜破裂的现象得到了明显改善,对皂化反应也起到了正向促进作用,所以加入助剂乙醇显得尤为重要。除了加入乙醇外,还可以加入其他化学试剂促进羊毛脂的皂化,例如加入人工合成洗涤剂,然后用石油醚等有机溶剂萃取羊毛醇等目标产物。加入乙醇作为助剂可使羊毛脂的皂化率达到97%^[31]。

2.2.2 皂化产物的分离

与富含甘油三酯的动植物油脂不同,羊毛脂几乎不含甘油三酯,无法采用直接酸化法制备脂肪酸。皂化产物的分离是指先将羊毛酸皂和羊毛醇分离,而后酸化并萃取分离得到羊毛酸。由于羊毛酸钠、未皂化脂和羊毛醇本身为表面活性剂且其性质相似,在分离过程中极易形成稳定的乳液,大大增加了分离的难度,进而导致羊毛酸的产量以及纯度不高^[32]。

目前常用的分离皂、醇、脂的方法主要有盐析法、溶剂萃取法和超临界CO₂萃取法^[33]。由于羊毛脂在饱和盐溶液中不易溶解,盐析法不能有效解决羊毛酸中不皂化物含量高的问题;溶剂萃取法使用大量有机溶剂,毒性极强^[34];超临界CO₂萃取法虽然可以实现适当的分离,但设备昂贵,无法工业化。

根据羊毛脂皂化产物的特点,张珏等^[32]将溶液分两步加酸并萃取分离羊毛酸,但在此提取过程中引入萃取剂苯等大量有毒有机化学试剂,且分离并不彻底,导致目标产物羊毛酸得率和纯度相对较低。刘中其^[35]采用一步法制备羊毛酸钙以便于分离,即将羊毛脂和氢氧化钙直接皂化得到羊毛酸钙,该方法操作温度接近100℃,但反应转化率较低。为了进一步的优化,Yao等^[36]首先对羊毛脂进行皂化,

根据 Barnes 等^[37]的相图调整皂化液的皂化值,然后用正庚烷提取不皂化物 7 次。随后,采用 Downing 等^[38]的方法将水层中的羊毛酸钠转化为羊毛酸钙,最后将钙盐与硫酸、甲醇和苯回流,制备脂肪酸甲酯。该方法不能充分提取皂化体系中的不皂化物,同时引入了正庚烷、苯等有毒试剂,而且过程难以控制。最近的一项实验突破性地从羊毛脂中获得了高达 82.5% 的游离脂肪酸^[39]。该工艺将皂化后的混合物在 pH 为 8~9 的条件下钙化,然后将钙盐通过热乙醇回流 2 h,反复提取 4 次,最终转化为游离脂肪酸。羊毛脂中高含量的蜡脂具有黏度高、易乳化的特点,导致皂化反应不充分,难以分离皂化产物,严重影响皂化分离收率。陈宏艳^[40]利用微波辐射辅助缩短了米糠蜡皂化反应的反应时间,提高了反应率。张珍明等^[41]在提取蜂巢中高级脂肪醇过程中间歇地进行微波加热,快速有效地实现了高级脂肪醇和高级脂肪酸的分离,高级脂肪醇的收率为 25.1%,纯度在 92% 以上。微波辐射辅助的皂化及醇皂分离可能解决羊毛酸分离和提取效率低的问题,此法还未有学者采用,有待实践研究。

当前,关于羊毛脂制备羊毛酸的方法,不论是溶剂萃取法还是超临界 CO₂ 萃取法以及综合制备 BCFA 的方法工艺,仍存在乳化问题严重、醇皂分离困难、羊毛酸收率和纯度低等缺点。在提高羊毛酸的收率和纯度方面,现有技术有很大的发展和创新空间,以实现羊毛脂及其衍生物的精深利用。

2.3 BCFA 的富集

BCFA 具有独特的加工特性和生理功能。无论是直接用作营养补充剂还是用于合成 BCFA 结构脂质的酰基供体原料,BCFA 均显示出巨大的潜在应用研究价值,具有广阔的发展前景。高纯度 BCFA,具有更高的附加值和应用价值,在工业化生产中备受关注。自 20 世纪以来,国内外学者对各种脂质和脂肪酸的富集进行了广泛的研究。目前用于富集脂肪酸的方法主要有尿素包合法、溶剂结晶法、分子蒸馏法、色谱分离法以及超临界流体萃取法等^[42]。

2.3.1 尿素包合法

尿素包合法是一种常用的富集多不饱和脂肪酸的方法,主要利用脂肪酸碳链立体结构的差异进行不同脂肪酸之间的分离。在分离过程中,尿素分子通过包埋小直径直链脂肪酸,包括饱和和线性脂肪酸和单不饱和和线性脂肪酸,形成稳定的复合物,然后沉淀出来。研究表明,十三烷链上的甲基和 3-乙基

十四烷上的乙基能有效地防止尿素夹杂^[43]。总之,任何偏离线性排列的现象都会降低尿素包合物形成的稳定性^[39],因此 BCFA 可以通过尿素包合法富集。尿素包合法具有以下优点^[44]:尿素笼形结构稳定,晶体在过滤过程中不易损坏,且这种方法依赖于脂肪酸本身的化学结构,而不是单纯的熔点或溶解性等物理性质,因此过滤不需要在低温下进行,另外结晶溶剂和尿素价格低廉,可回收再利用,便于工业化生产。

将尿素包合法与其他方法联合使用是目前富集脂肪酸的研究热点。尿素包合法可以和分子蒸馏技术联合使用,分子蒸馏是在高真空条件下利用料液中各组分蒸发性质的差异进行分离的技术,适于分离热敏物质。林文等^[45]先单独用尿素包合法对乙酰化鱼油中的 EPA 以及 DHA 进行了提取纯化,采用结晶温度 0℃、包合时间 1 h、脲酯比 2:1、醇脲比 4:1 的实验条件,得到总纯度为 63.5% 的产品。在第二次包合时,采用分子蒸馏技术和尿素包合法联合的方法,EPA 和 DHA 的总纯度提高了 15.4 个百分点。目前尚未有相似的方法用于 BCFA 富集,但值得尝试以提高其纯度与产率。张培培^[46]提出一种用尿素包合法从氢化单体酸中提取 iso-C18:0 的方法。该工艺为将单体酸、尿素和 95% 乙醇按质量比 1:3:6 混合,水浴搅拌使其充分溶解,将反应物在 10℃ 下冷却、结晶 15 h,然后过滤得到白色脂肪酸尿素包合物结晶和淡黄色滤液,减压蒸馏出溶剂,最后用热水洗涤干燥得到 iso-C18:0,提取率为 92.78%。该方法工艺简单、产物收率高,但所得产物碘值较高,抗氧化性较低,颜色较深。

Mudgal 等^[13]对黄油进行二次尿素包合操作,在第一次尿素包合时采用的实验条件为脂肪酸与尿素比 1:4、结晶温度 4℃、结晶时间 2 h,得到的 BCFA 含量为 1.73%,第二次尿素包合时采用的实验条件为脂肪酸与尿素比 1:2、结晶温度 30℃、结晶时间 2 h,得到的 BCFA 含量提高 9.37 个百分点,但其回收率小于 10%。通过二次尿素包合方法,虽然黄油中 BCFA 纯度略有提高,但仍然较低,并不适合工业化大规模生产。曲晓宇等^[47]采用尿素包合法富集不饱和脂肪酸,对于 BCFA 的富集具有指导意义。其选择的实验条件为脂肪酸与尿素质量比 1:3、尿素质量与甲醇体积比 3:10、包合温度 -10℃,包合时间 18 h,经过一次包合不饱和脂肪酸纯度达到 84.08%,二次包合后纯度提升 11.62 个百分点。但此种方法处理量不大,工业化大规模生产存在一定的难度。

Wang等^[39]以富含BCFA的羊毛脂为原料,采用尿素包合法富集BCFA,探究最适尿素包合条件。结果表明,选择95%乙醇为结晶溶剂,在脂肪酸质量、尿素质量与95%乙醇体积比1:2:12,结晶温度4℃,反应时间12h条件下,BCFA含量由64.35%提升到94.69%,回收率为40.02%。

2.3.2 溶剂结晶法

不同结构的脂肪酸具有不同的性质,其在甲醇、丙醇、正己烷等有机溶剂中的溶解度是不同的,溶剂结晶法就是利用这一原理对BCFA进行分离纯化的。Ngo等^[48]选择正己烷作为结晶溶剂,在-3℃结晶24h,去除溶剂后再次使用正己烷,在0℃重结晶,最终得到稳定性好、凝固点低的iso-C18:0。虽然溶剂结晶法工艺流程、原理及操作过程简单,但该方法使用了大量有机溶剂,分离效率低。同时,溶剂对产品的最终质量也有影响。

2.3.3 其他富集方法

色谱分离法是根据混合物中各组分的不同溶解、吸附、解吸或亲和的不同而进行分离和纯化的方法。在大多数情况下,采用简单的硅胶色谱法分离极性和结构相似的不饱和脂肪酸。Yan等^[50]报道了一种结合尿素薄层色谱法和银离子薄层色谱法的快速高效的分离方法。根据脂肪酸的支链程度和不饱和程度,从天然来源中依次分离纯化脂肪酸,以尿素薄层色谱法去除牛乳脂中绝大多数饱和直链脂肪酸,以银离子薄层层析法去除不饱和脂肪酸,将BCFA的含量富集到79.74%。在这组实验中,几种动物油脂得到了很好的分离,但处理的样品量很微量。色谱分离法可获得纯度高的脂肪酸,但分离效率低、操作复杂、需要大量溶剂,适用于高附加值、小批量的产品。

超临界流体萃取法具有选择性强、分离方便、环境友好、无溶剂残留、化学惰性等优点,是近年来研究的热点之一,但加工成本问题目前还亟待解决,未来在富集BCFA方面或有较大的应用前景。

分子蒸馏法在高真空条件下进行,具有操作温度低、加热时间短、分离程度高、系统能耗小等优点,特别适用于分离沸点高、热敏、易氧化的物质。研究表明,饱和BCFA沸点高,在分离过程中如果温度太高,饱和BCFA及其副产品容易分解,导致其产量减少,且产品分解会产生新的副产品,降低产品质量,增加分离成本^[49]。因此,与传统的精馏分离方法相比,分子蒸馏法更适合分离BCFA。相对于近年来研究较多的超临界流体萃取、色谱分离等物理富集方法,分子蒸馏法更适合于大规模的工业化生产。

但目前对该方法富集分离BCFA的研究较少,值得进一步研究。

3 结束语

BCFA作为一种重要的功能性膳食脂肪酸,具有多种有益功能。本文综述了从羊毛脂中提取和富集BCFA的方法。从羊毛脂中通过皂化和钙化法制备脂肪酸,然后采用尿素包合法纯化BCFA,具有很高的可行性。在BCFA的尿素包合富集方面可采取更多的联合富集方法,有待探究最佳的尿素包合条件以获得理想纯度。分子蒸馏法很少用于富集BCFA,但可能是一个有价值的方向。总而言之,目前对食用BCFA生产的研究相对不足,现阶段大多数研究还处于探究工艺的可行性以及进行工艺参数的优化,BCFA的工业化制备还需考虑经济等因素,有待更深入的研究。

参考文献:

- [1] RAN-RESSLER R R, LUDMILA K, ARGANBRIGHT K M, et al. Branched chain fatty acids reduce the incidence of necrotizing enterocolitis and alter gastrointestinal microbial ecology in a neonatal rat model [J/OL]. Plos One, 2011, 6(12): e29032 [2020-06-28]. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0029032>.
- [2] RAN-RESSLER R R, DEVAPATLA S, LAWRENCE P, et al. Branched chain fatty acids are constituents of the normal healthy newborn gastrointestinal tract [J]. Pediatr Res, 2008, 64(6): 605-609.
- [3] YANG Z, LIU S, CHEN X, et al. Induction of apoptotic cell death and in vivo growth inhibition of human cancer cells by a saturated branched-chain fatty acid, 13-methyltetradecanoic acid [J]. Cancer Res, 2000, 60(3): 505-509.
- [4] YANG P, COLLIN P, MADDEN T, et al. Inhibition of proliferation of PC3 cells by the branched-chain fatty acid, 12-methyltetradecanoic acid, is associated with inhibition of 5-lipoxygenase [J]. Prostate, 2003, 55(4): 281-291.
- [5] YAN Y Y, WANG Z, WANG D H, et al. BCFA-enriched vernix-monoacylglycerol reduces LPS-induced inflammatory markers in human enterocytes in vitro [J]. Pediatr Res, 2018, 83(4): 874-879.
- [6] 李晓青, 林崑, 施文婕. 支链脂肪酸及其抗炎作用研究进展 [J]. 中国油脂, 2019, 44(9): 98-103.
- [7] ANDERSON C A. Aeration recovery of lanolin from wool scourliquors [J]. Text Res J, 1960, 30(1): 51-57.
- [8] SCHLOSSMAN M L, MCCARTHY J P. Lanolin and its derivatives [J]. J Am Oil Chem Soc, 1978, 55(4): 447-450.
- [9] MOTIUK K. Wool wax acids: a review [J]. J Am Oil

- Chem Soc, 1979, 56(2): 91 - 97.
- [10] DUNN R O, NGO H L, HASS M J. Branched - chain fatty acid methyl esters as cold flow improvers for biodiesel[J]. J Am Oil Chem Soc, 2015, 92 (6): 853 - 869.
- [11] 胡文娜. 从羊毛醇中提取胆固醇的工艺研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2011.
- [12] 王贵珍. 羊毛脂皂化产物分离及其胆甾醇提取的工艺研究[D]. 成都: 四川大学, 2004.
- [13] MUDGAL S, RAN - RESSLER R R, LIU L, et al. Branched chain fatty acids concentrate prepared from butter oil via urea adduction [J]. Eur J Lipid Sci Technol, 2016, 118(4): 669 - 674.
- [14] YI J S, YOO H W, KIM E J, et al. Engineering *Streptomyces coelicolor* for production of monomethyl branched chain fatty acids[J]. J Biotechnol, 2020, 307 (6): 69 - 76.
- [15] BENTLEY G J, JIANG W, GUAMAN L P, et al. Engineering *Escherichia coli* to produce branched - chain fatty acids in high percentages[J]. Metab Eng, 2016, 38(6): 148 - 158.
- [16] NGO H L, DUNN R O, SHARMA B, et al. Synthesis and physical properties of isostearic acids and their esters[J]. Eur J Lipid Sci Technol, 2011, 113(2): 180 - 188.
- [17] RICHARDSON M B, WILLIAMS S J. A practical synthesis of long - chain *iso* - fatty acids (*iso* - C12 - C19) and related natural products [J]. Beilstein J Org Chem, 2013, 9(1): 1807 - 1812.
- [18] VLAEMINCK B, FIEVEZ V, TAMMINGA S, et al. Milk odd - and branched - chain fatty acids in relation to the rumen fermentation pattern[J]. J Dairy Sci, 2006, 89 (10): 3954 - 3964.
- [19] JIE L, QI C, SUN J, et al. The impact of lactation and gestational age on the composition of branched - chain fatty acids in human breast milk[J]. Food Funct, 2018, 9(3): 1747 - 1754.
- [20] 程文明, 杨柏珍, 李俊. 文冠果果壳中脂肪酸成分的研究[J]. 安徽医药, 2002, 6(4): 5 - 6.
- [21] HOATH S B, PICKENS W L, VISSCHER M O. The biology of vernix caseosa[J]. Int J Cosmet Sci, 2006, 28(5): 319 - 333.
- [22] RISSMANN R, GROENINK H W W, WEERHEIM A M, et al. New insights into ultra structure, lipid composition and organization of vernix caseosa[J]. J Invest Dermatol, 2006, 126(8): 1823 - 1833.
- [23] DINGESS K A, VALENTINE C J, OLLBERDING N J, et al. Branched - chain fatty acid composition of human milk and the impact of maternal diet: the global exploration of human milk (GEHM) study[J]. Am J Clin Nutr, 2016, 105(1): 177 - 184.
- [24] GIBSON R A, KNEEBONE G M. Fatty acid composition of human colostrum and mature breast milk [J]. Am J Clin Nutr, 1981, 34(2): 252 - 257.
- [25] 揭良. 早产儿母乳支链脂肪酸组成及抗生物膜研究 [D]. 江苏 无锡: 江南大学, 2018.
- [26] 闫媛媛. 乳脂支链脂肪酸的微量分离、结构分布与抗炎作用[D]. 江苏 无锡: 江南大学, 2018.
- [27] 揭良, 齐策, 余仁强, 等. 胎脂和羊毛脂中支链脂肪酸组成的研究[J]. 中国油脂, 2018, 43(7): 27 - 31.
- [28] EGGE H, MURAWSKI U, RYHAGE R, et al. Minor constituents of human milk; IV analysis of the branched chain fatty acids[J]. Chem Phys Lipids, 1972, 8(1): 42 - 55.
- [29] 毛法根, 郑筱风. 从羊毛脂中制取羊毛酸两价金属皂: 86100362A[P]. 1987 - 08 - 05.
- [30] HISAKAZU S, TOSHIKI Y, HIROSHI U, et al. Separation of wool fatty acid: 3983147A[P]. 1976 - 09 - 28.
- [31] 张珏, 华聘聘. 羊毛脂皂化工艺的研究[J]. 中国油脂, 2000, 25(2): 64 - 67.
- [32] 张珏, 华聘聘. 羊毛酸的提取[J]. 中国油脂, 2000, 25(3): 56 - 58.
- [33] 梁兵, 田景洲, 修国华, 等. 用超临界 CO₂ 流体进行羊毛脂萃取、分离研究[J]. 沈阳化工学院学报, 2001, 15(1): 16 - 18.
- [34] 邢云, 王贵方, 李全民. 分析化学中的溶剂萃取技术 [J]. 理化检验, 2005, 41(9): 694 - 696.
- [35] 刘中其. 一步法制造羊毛脂钙皂[J]. 精细化工, 2003 (2): 115 - 118.
- [36] YAO L, HAMMOND E G. Isolation and melting properties of branched - chain esters from lanolin [J]. J Am Oil Chem Soc, 2006, 83(6): 547 - 552.
- [37] BARNES C S, CURTIS R G, HATT H H. The saponification of wool wax and the recovery of the wax alcohols; study in waxes part IV[J]. J Appl Sci, 1952, 3: 88 - 99.
- [38] DOWNING D T, KRANZ Z H, MURRAY K E. Studies in waxes; XIV an investigation of the aliphatic constituents of hydrolysed wool wax by gas chromatography[J]. Aust J Chem, 1960, 13(1): 80 - 94.
- [39] WANG X S, WANG X H, CHEN Y, et al. Enrichment of branched chain fatty acids from lanolin via urea complexation for infant formula use [J/OL]. LWT - Food Sci Technol, 2020, 117(6) [2020 - 06 - 28]. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2019.108627>.
- [40] 陈宏艳. 从米糠蜡提取分离高级脂肪醇的研究 [D]. 杭州: 浙江大学, 2003.

- [2] 王翔宇, 罗珍岑, 李键, 等. 超声波辅助溶剂浸出法提取巴塘核桃油工艺优化及脂肪酸组分分析[J]. 食品工业科技, 2018, 39(11):173-176.
- [3] 赵声兰, 李涛, 蔡绍芬, 等. 核桃油自氧化及其抗氧化的实验研究[J]. 食品工业科技, 2001(2):27-29.
- [4] 赵声兰, 陈朝银, 葛锋, 等. 核桃油功效成分研究进展[J]. 云南中医学院学报, 2010, 33(6):71-74.
- [5] 曾英男, 顾宇航, 刘佳, 等. 天然抗氧化剂在油脂中的研究进展[J]. 安徽农学通报, 2019, 25(Z1):21-23.
- [6] 凌关庭. 虾青素及其抗氧化能力[M]. 北京:化学工业出版社, 2004:79.
- [7] CHINTONG S, PHATVEJ W, RERK - AM U, et al. In vitro antioxidant, antityrosinase, and cytotoxic activities of astaxanthin from shrimp waste [J/OL]. Antioxidants, 2019, 8(5):128[2020-07-05]. <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/31085994>.
- [8] DONG S Z, HUANG Y, ZHANG R, et al. Four different methods comparison for extraction of astaxanthin from green alga *Haematococcus pluvialis* [J/OL]. Sci World J, 2014, 2014(9): 694035 [2020-07-05]. <https://www.hindawi.com/journals/tswj/2014/694035>.
- [9] 刘晓星. 虾青素与5种天然抗氧化剂的抗氧化活性比较研究[D]. 河北邯郸:河北工程大学, 2018.
- [10] 邢海亮, 余旭亚, 耿树香, 等. 虾青素油对核桃油抗氧化性及货架期的影响[J]. 中国油脂, 2020, 45(5):105-109.
- [11] LEE J, CHUNG H H, CHANG P, et al. Development of a method predicting the oxidative stability of edible oils using 2, 2 - diphenyl - 1 - picrylhydrazyl (DPPH) [J]. Food Chem, 2007, 103(2): 662-669.
- [12] 唐玉莲, 陈迪钊, 肖小丽, 等. 金刚藤白藜芦醇的纯化及抗氧化活性研究[J]. 中国油脂, 2017, 42(6):86-88.
- [13] 王寒, 罗庆华, 魏梦雅, 等. 大鲵油体外抗氧化活性研究[J]. 中国油脂, 2018, 43(9):149-153.
- [14] 汤杰, 赵力超, 陈洪璋, 等. 桉叶提取物与常用抗氧化剂活性比较研究[J]. 食品科技, 2013, 38(8):247-251.
- [15] 袁磊, 刘晓庚, 唐瑜. 不同类胡萝卜素清除自由基能力的比较[J]. 包装与食品机械, 2015, 33(2):7-11.
- [16] 肖军霞, 黄国清, 仇宏伟, 等. 红树莓花色苷的提取及抗氧化活性研究[J]. 食品科学, 2011(8):23-26.
- [17] 余凡, 杨恒拓, 葛亚龙, 等. 紫薯色素的微波提取及其稳定性和抗氧化活性的研究[J]. 食品工业科技, 2013, 34(4):322-326.
- [18] BRITTON G. Structure and properties of carotenoids in relation to function[J]. FASEB J, 1995, 9(15):1551.
- [19] 阮征, 邓泽元, 严奉伟, 等. 莱籽多酚和V_C在化学模拟体系中清除超氧阴离子和羟自由基的能力[J]. 核农学报, 2007(6):602-605.
- [20] 孙登文, 雷炳福, 刘福祯. 维生素E抗油脂氧化的功能探讨[J]. 中国油脂, 1996, 21(3):23-27.
- [21] 赵贵兴. 天然维生素E对食用油氧化稳定性的影响[J]. 黑龙江农业科学, 2001(5):12-13.
- [22] 李加兴, 余娇, 黄诚, 等. 猕猴桃籽油的体外抗氧化活性[J]. 食品科学, 2012, 33(23):51-54.
- [23] GHASEMI K, GHASEMI Y, EBRAHIMZADEH M A. Antioxidant activity, phenol and flavonoid contents of 13 *Citrus* species peels and tissue [J]. Pak J Pharm Sci, 2009, 22(3):277-281.
-
- (上接第38页)
- [41] 张珍明, 黄文静, 吴言, 等. 微波提取蜂巢中高级脂肪醇[J]. 兰州理工大学学报, 2018, 44(6):74-78.
- [42] 黄水成, 郑辉东, 杨炜炜, 等. 由直链不饱和脂肪酸异构制备支链脂肪酸的研究进展[J]. 化工进展, 2012, 31(11):2454-2459.
- [43] SCHIESSLER R W, FLITTER D. Urea and thiourea adduction of C5 - C42 - hydrocarbons [J]. J Am Oil Chem Soc, 1952, 74(7):1720-1723.
- [44] 慕鸿雁. DPA的富集分离及体外抗炎活性研究[D]. 江苏无锡:江南大学, 2016.
- [45] 林文, 田龙, 王志祥, 等. 尿素包合法联合分子蒸馏技术提纯乙酯化鱼油中EPA及DHA的工艺研究[J]. 中国粮油学报, 2012, 27(12):84-92.
- [46] 张培培. 异硬脂酸及其甘油酯的制备和性能[D]. 南京:南京工业大学, 2008.
- [47] 曲晓宇, 张四喜, 周利婷, 等. 尿素包合法纯化东北柞蚕蛹油中不饱和脂肪酸的工艺研究[J]. 中国生化药物杂志, 2014, 1(8):167-169.
- [48] NGO H L, NUNEZ A, LIN W, et al. Zeolite - catalyzed isomerization of oleic acid to branched - chain isomers [J]. Eur J Lipid Sci Technol, 2007, 109(3):214-224.
- [49] 王永福, 周荣琪, 段占庭. 脂肪酸分离研究进展[J]. 中国油脂, 2001, 26(5):77-79.
- [50] YAN Y, WANG X, LIU Y, et al. Combined urea - thin layer chromatography and silver nitrate - thin layer chromatography for micro separation and determination of hard - to - detect branched chain fatty acids in natural lipids [J]. J Chromatogr A, 2015, 1425(12):293-301.