

1,3-二油酸-2-棕榈酸甘油三酯的合成

吕晓雅, 齐玉堂, 张维农, 从艳霞, 袁曼雨

(武汉轻工大学食品科学与工程学院, 武汉 430023)

摘要:为了解决1,3-二油酸-2-棕榈酸甘油三酯(OPO)合成过程中不利于脂肪酶活性发挥的问题,采用两步法合成OPO,首先以棕榈硬脂和高油酸葵花籽油为原料通过化学酯交换反应得到相对棕榈硬脂熔点降低的油脂,再以化学酯交换油脂与油酸为原料在Lipozyme RM IM脂肪酶催化下进行酶法酸解反应得到OPO。通过单因素实验及响应面优化实验确定最优反应条件为棕榈硬脂与高油酸葵花籽油质量比2:1、化学酯交换油脂与油酸质量比1:1.45、酶添加量4%、反应温度50.40℃、反应时间5.29 h,该条件下OPO含量为27.26%,sn-2位棕榈酸占总棕榈酸含量为67.36%。以棕榈硬脂为原料合成OPO的新工艺一方面提升了高油酸植物油的使用价值,另一方面酶法酸解反应的温度适中,更有利于脂肪酶活性发挥。

关键词:化学酯交换反应;酶法酸解反应;1,3-二油酸-2-棕榈酸甘油三酯;熔点

中图分类号:TQ645.6;TS201.2 **文献标识码:**A **文章编号:**1003-7969(2023)02-0117-07

Synthesis of 1,3-dioleoyl-2-palmitate triglyceride

LYU Xiaoya, QI Yutang, ZHANG Weinong, CONG Yanxia, YUAN Manyu

(College of Food Science and Engineering, Wuhan Polytechnic University, Wuhan 430023, China)

Abstract: To solve the problem that is not conducive of lipase activity during the synthesis of 1,3-dioleoyl-2-palmitate triglyceride(OPO), OPO was synthesized through two steps. First, the oil with a lower melting point relative to palm stearin was obtained through chemical transesterification from palm stearin and high oleic sunflower seed oil, and then the transesterificated oil and oleic acid were used as raw materials for enzymatic acidolysis reaction under the catalysis of Lipozyme RM IM lipase. The optimal reaction conditions were obtained by single factor experiment and response surface methodology as follows: mass ratio of palm stearin to high oleic acid sunflower seed oil 2:1, mass ratio of transesterificated oil to oleic acid 1:1.45, enzyme addition amount 4%, reaction temperature 50.40℃ and reaction time 5.29 h. Under the optimal conditions, OPO content was 27.26%, the content of sn-2 palmitic acid in total palmitic acid was 67.36%. The new process for synthesis of OPO from palm stearin improves the use value of high oleic vegetable oil, and the temperature of enzymatic acidolysis reaction is moderate, which is more conducive to the activity of lipase.

Key words: chemical transesterification; enzymatic acidolysis reaction; 1,3-dioleoyl-2-palmitate triglyceride; melting point

母乳是婴儿生长发育初期的最佳食品,脂肪是母乳的重要组成部分。母乳中含有3%~5%的脂肪,母乳脂肪含有甘油三酯(TAG,约98%)、磷脂

(约1%)、胆固醇(约0.5%)等^[1]。棕榈酸(PA)是母乳脂肪中含量最高的脂肪酸之一,其60%以上分布在甘油的sn-2位上,母乳脂肪中的不饱和脂肪酸更倾向于分布在甘油的sn-1/3位^[2]。研究表明,1,3-二油酸-2-棕榈酸甘油三酯(OPO)是母乳脂肪中重要的组成部分,母乳中OPO含量为16%~29%^[3]。OPO是脂肪酸具有特定分布的结构甘油三酯,能够促进婴儿对钙的吸收,减轻便秘,提高骨

收稿日期:2021-12-14;修回日期:2022-10-29

作者简介:吕晓雅(1996),女,硕士研究生,研究方向为粮食、油脂及植物蛋白工程(E-mail)360755465@qq.com。

通信作者:从艳霞,讲师(E-mail)congyanxia_l@163.com。

酪强度^[4],还具有保护肠道健康,降低肠道炎症和减少婴儿啼哭^[5]等功能。

目前,以棕榈硬脂为原料制备 OPO 主要通过两步法实现:首先,将棕榈硬脂进行随机酯交换处理,得到 sn-2 位富含棕榈酰基的甘油三酯,然后此甘油三酯与油酸进行酶法酸解反应,从而制备 OPO 产品^[6-8]。采用该方法制备 OPO,一般情况下需要利用两种脂肪酶作为催化剂,但由于棕榈硬脂熔点较高,导致反应所需温度较高,不利于脂肪酶发挥活性。基于此,本实验拟采用两步法合成 OPO,第一步采取化学酯交换获得相对棕榈硬脂熔点降低的油脂,第二步反应以化学酯交换油脂为原料,在 Lipozyme RM IM 脂肪酶的催化下与油酸进行酶法酸解反应从而获得 OPO 产品,以期探索一种温度适中,更有利于脂肪酶活性发挥的工艺。

1 材料与方 法

1.1 实验材料

1.1.1 原料与试剂

棕榈硬脂(滑动熔点为 58℃),东海粮油工业(张家港)有限公司;高油酸葵花籽油(油酸含量为 87.03%),中粮悠采厨房食品有限公司;油酸(纯度为 85%)、猪胰脂肪酶,阿拉丁试剂有限公司;Lipozyme RM IM 脂肪酶(酶活力 275 IUN/g),诺维信(中国)投资有限公司;甲醇钠(分析纯),国药集团化学试剂有限公司;异丙醇(色谱纯),天津市科密欧化学试剂有限公司;1,3-二油酸-2-棕榈酸甘油三酯标准品(纯度≥99.9%),西格玛奥德里奇(上海)贸易有限公司。

1.1.2 仪器与设备

7890A 型气相色谱仪(配有 FID 检测器)、1260 型液相色谱仪(配有蒸发光散射检测器),美国安捷伦科技有限公司;分析天平,上海浦春计量仪器有限公司。

1.2 实验方法

1.2.1 化学酯交换反应

参考文献[9-11]进行酯交换反应。称取一定量的棕榈硬脂与高油酸葵花籽油,在 105℃ 真空干燥 30 min 除去水分,快速添加 0.5% (以底物总质量计)的甲醇钠,反应 30 min,反应结束后加入 2% 的柠檬酸,保持 15 min,然后用温水洗涤 3~5 次至中性,再于 105℃ 真空干燥 2 h,得到化学酯交换油脂,于 -20℃ 储存备用。

1.2.2 酶法酸解反应

称取一定量的化学酯交换油脂与油酸在水浴振荡锅恒定 10 min,加入一定量的 Lipozyme RM IM 脂

肪酶,在一定温度下反应一定时间。反应结束后,抽滤分离获得富含 OPO 的酶法酸解产物。

1.2.3 酶法酸解产物的脱酸

称取 5 g 酶法酸解产物于烧杯中,加入 50 mL 正己烷溶解,将溶解液转入分液漏斗中,加入 50 mL 95% 乙醇和几滴酚酞指示剂,再加入中和酸解产物中游离脂肪酸所需的 KOH 并超量 0.5%,用力振摇 3 min,加入 25 mL 蒸馏水再振摇 10~30 s,静置分层,去掉下层皂液及中间层。然后逐次用 50% 无水乙醇清洗剩余溶剂,直至酚酞粉红色消失为止。旋蒸除掉残余溶剂,得到脱酸油,于 -20℃ 储存备用。

1.2.4 油脂滑动熔点测定

根据 AOCS Cc3-25 采用敞开式毛细管法测定油脂滑动熔点。

1.2.5 脂肪酸组成测定

参考薛元强等^[12]的方法测定脂肪酸组成。取 0.1 g 脱酸油于试管中,加入 2 mL 0.5 mol/L 氢氧化钠-甲醇溶液,涡旋混匀,65℃ 水浴 30 min,然后加入 1 mL 三氟化硼-甲醇溶液,65℃ 水浴 3 min,冷却,加入 2 mL 正己烷,涡旋,静置分层,取上清液过滤膜后进行气相色谱检测分析。

气相色谱条件:Sopelco sp-2560 石英毛细管色谱柱(100 m×0.25 mm×0.2 μm);载气为高纯氮气,恒压 0.22 Pa,分流比 20:1;进样口温度 250℃;检测器温度 250℃;升温程序为柱温 100℃ 保持 4 min,以 3℃/min 升至 230℃,保持 20 min。

1.2.6 sn-2 位脂肪酸组成测定

参照 GB/T 24894-2010 测定样品的 sn-2 位脂肪酸组成。取 0.1 g 脱酸油于试管中,加入 2 mL 1 mol/L 三羟甲基氨基甲烷缓冲溶液、0.5 mL 1 g/L 胆酸钠溶液、0.2 mL 220 g/L 氯化钙溶液,再快速加入 30 mg 猪胰脂肪酶,在 40℃ 下剧烈手摇 3 min,然后加入 1 mL 6 mol/L 盐酸和 1 mL 无水乙醚,涡旋混匀,离心,收集上层有机相进行薄层色谱分离。以石油醚-无水乙醚-甲酸(体积比 70:30:1)作为展开剂,碘作为显色剂,刮下 2-甘油一酯,用无水乙醚萃取 3 次,挥干溶剂后对样品进行脂肪酸组成测定。脂肪酸组成测定方法同 1.2.5。

sn-2 位 PA 占总 PA 含量(w)按公式(1)计算。

$$w = W_{P2} / (3 \times W_P) \times 100\% \quad (1)$$

式中: W_{P2} 为样品中 sn-2 位棕榈酸含量,%; W_P 为样品中总棕榈酸含量,%。

1.2.7 OPO 含量测定

使用反相高效液相色谱仪(RP-HPLC)测定

OPO 含量^[13-17]。

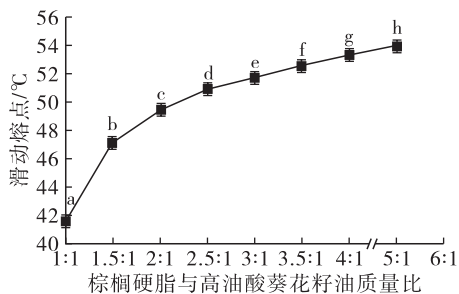
OPO 标准曲线绘制^[18]:使用乙腈与异丙醇(体积比7:3)混合液配制质量浓度分别为0.05、0.20、0.30、0.40 mg/mL和0.50 mg/mL的OPO标准液,进高效液相色谱仪测定各标准液的色谱峰峰面积。以峰面积的常用对数值(y)与标准液质量浓度的常用对数值(x)绘制线性回归曲线,得到标准曲线方程为 $y = 1.841 5x + 4.917 2 (R^2 > 0.999)$ 。

高效液相色谱条件:Wondasil C18 Superb 色谱柱(250 mm × 4.6 mm × 5 μm);柱温30℃;进样量10 μL;蒸发光检测器温度70℃;氮气流速2.0 mL/min;增益值1;流动相洗脱程序见表1,洗脱流速0.8 mL/min。

表1 流动相洗脱程序

时间/min	乙腈/%	异丙醇/%
0	70	30
30	60	40
40	55	45
60	55	45
65	70	30

样品测定:在脱酸油中加入乙腈与异丙醇混合液(体积比7:3),配制质量浓度为1 mg/mL的溶液,



注:图中不同小写字母表示差异显著, $p < 0.05$ 。下同

图1 棕榈硬脂与高油酸葵花籽油质量比对化学酯交换反应的影响

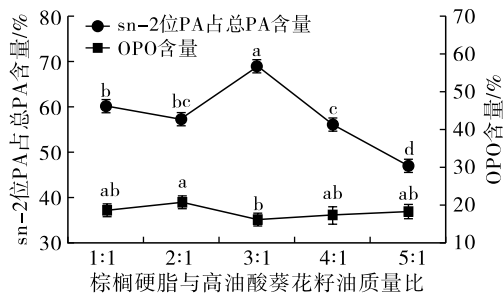


图2 棕榈硬脂与高油酸葵花籽油质量比对酶法酸解反应的影响

由图1可知,随着棕榈硬脂所占比例的增加,化学酯交换油脂滑动熔点逐渐增大,但相对于棕榈硬脂58℃的滑动熔点,反应后滑动熔点均降低。随着棕榈硬脂所占比例的增加,sn-2位PA占总PA含

量总体呈增加趋势,但是仍远达不到GB 30604—2015的要求($\geq 52\%$)。

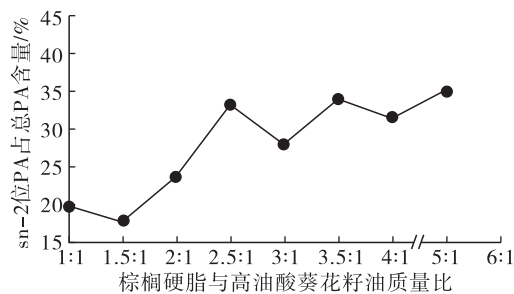
1.2.8 数据处理

所有数据均采用Origin 2018软件处理,采用SPSS 19.0进行显著性分析。

2 结果与讨论

2.1 化学酯交换反应中棕榈硬脂与高油酸葵花籽油质量比的确定

棕榈硬脂的熔点较高,过量的棕榈硬脂会增加混合油脂的黏度,不利于反应的进行。为了更好地确定酶法酸解反应所需原料(化学酯交换油脂)的质量,在其他反应条件一定下,考察棕榈硬脂与高油酸葵花籽油质量比对化学酯交换油脂滑动熔点的影响,同时观察反应过程中sn-2位PA占总PA含量的变化。另外取棕榈硬脂与高油酸葵花籽油质量比分别为1:1、2:1、3:1、4:1和5:1的化学酯交换油脂,在化学酯交换油脂与油酸质量比1:2、反应温度55℃、酶添加量4%(以底物总质量计)、反应时间12 h条件下,考察棕榈硬脂与高油酸葵花籽油质量比对酶法酸解反应的影响。结果分别如图1、图2所示。



量总体呈增加趋势,但是仍远达不到GB 30604—2015的要求($\geq 52\%$)。

由图2可知:随棕榈硬脂比例的增加,sn-2位PA占总PA含量先减少后增加然后又减少,在棕榈硬脂与高油酸葵花籽油质量比为3:1时达到最大,并且除质量比5:1外,sn-2位PA占总PA含量均大于52%(符合GB 30604—2015要求),远高于酯交换反应后的;随着棕榈硬脂用量的增加,OPO含量在16.10%~20.70%之间波动,且在棕榈硬脂与高油酸葵花籽油质量比2:1时最大。综合考虑,选择棕榈硬脂与高油酸葵花籽油质量比为2:1。

2.2 酶法酸解反应合成OPO单因素实验

2.2.1 底物质量比

取棕榈硬脂与高油酸葵花籽油质量比为2:1的

化学酯交换油脂与油酸以不同的质量比(1:1、1:1.5、1:2、1:2.5、1:3)混合,在酶添加量4%、反应温度55℃、反应时间8h条件下,探究底物(化学酯交换油脂与油酸,下同)质量比对酶法酸解反应合成OPO的影响,结果如图3所示。

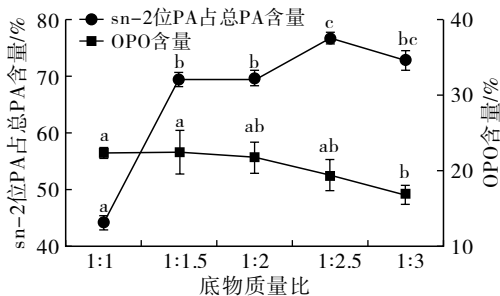


图3 底物质量比对酶法酸解反应的影响

由图3可知,当底物质量比为1:1时,由于油酸不足,酸解反应不完全,酸解产物的sn-2位PA占总PA含量为44.13% (<52%),OPO含量为22.26%。当底物质量比为1:1.5时,随着酰基浓度的增加,反应向OPO合成的方向进行,sn-2位PA占总PA含量快速增加,OPO含量略有增长。当底物质量比为1:2~1:2.5时,虽然sn-2位PA占总PA含量提升,但是OPO含量开始下降,可能是由于过量的油酸会促使反应向副反应进行,不利于OPO的合成,另外过量的油酸会增加后续脱酸反应的负担。综合考虑,选择底物质量比为1:1.5。

2.2.2 酶添加量

在底物质量比1:1.5、反应温度55℃、反应时间8h条件下,探究酶添加量(3%、4%、5%、6%、7%)对酶法酸解反应合成OPO的影响,结果如图4所示。

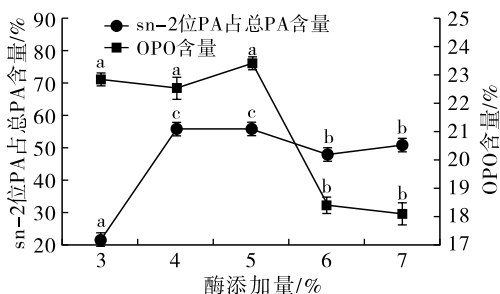


图4 酶添加量对酶法酸解反应的影响

由图4可知:酶添加量为3%时,由于酶添加量不足,反应不完全,sn-2位PA占总PA含量仅为21.68%;酶添加量为4%时,sn-2位PA占总PA含量快速增至56.06%;酶添加量为5%时,sn-2位PA占总PA含量略有降低,为55.88%。对于OPO含量而言,酶添加量为3%~5%时,OPO含量无显著差异,但酶添加量为5%时OPO含量更高,酶添加量增加至6%时,sn-2位PA占总PA含量和OPO

含量均降低,可能是由于过量的酶会占据反应原料的空间,使酶与原料接触面积变小,不利于OPO的合成。综合考虑,选择酶添加量为5%。

2.2.3 反应时间

在底物质量比1:1.5、酶添加量5%、反应温度55℃条件下,探究反应时间(2、4、8、12、16h)对酶法酸解反应合成OPO的影响,结果如图5所示。

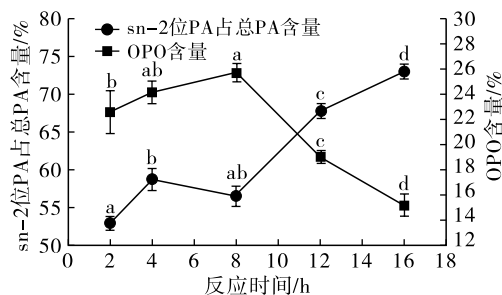


图5 反应时间对酶法酸解反应的影响

由图5可知:反应时间为2~16h时,随着反应时间的延长,sn-2位PA占总PA含量呈整体升高趋势,且均大于52%,OPO含量先升高后降低,在8h时最大,反应时间在8h后,OPO含量降低的原因可能是随着反应的进行,产物逐渐增多,从而使逆反应占据主导地位,不利于OPO的合成。综合考虑,选择反应时间为8h。

2.2.4 反应温度

在底物质量比1:1.5、酶添加量5%、反应时间8h条件下,探究反应温度(45、50、55、60、65℃)对酶法酸解反应合成OPO的影响,结果如图6所示。

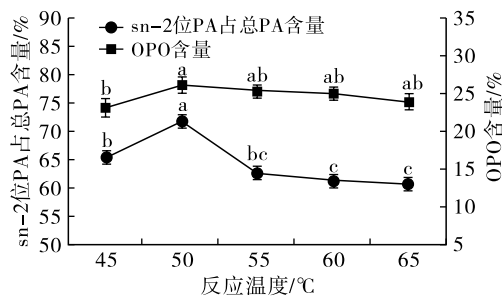


图6 反应温度对酶法酸解反应的影响

由图6可知:在45~50℃时,随着反应温度的升高,sn-2位PA占总PA含量和OPO含量均显著增加($p < 0.05$);继续升高反应温度,sn-2位PA占总PA含量先减少后基本保持不变,OPO含量缓慢下降。反应温度考察范围内,sn-2位在整个PA占总PA含量均大于52%。综合考虑,选择反应温度为50℃。

2.3 酶法酸解反应合成OPO响应面优化实验

2.3.1 响应面实验设计及结果

在单因素实验的基础上,选择底物质量比(A)、

酶添加量(B)、反应温度(C)和反应时间(D)为因素,OPO含量(Y_1)和sn-2位PA占总PA含量(Y_2)为响应值,采用Design-expert 8.0.6软件设计四因素三水平的Box-Behnken模型,通过实验确定OPO最优合成工艺。响应面实验因素及水平见表2,响应面实验设计及结果见表3。

表2 响应面实验因素及水平

水平	底物质量比	酶添加量/%	反应温度/°C	反应时间/h
-1	1:1	4	45	4
0	1:1.5	5	50	8
1	1:2	6	55	12

表3 响应面实验设计及结果

实验号	A	B	C	D	Y_1 /%	Y_2 /%
1	1	-1	0	0	26.90	59.63
2	0	-1	-1	0	20.85	62.88
3	0	1	1	0	23.16	48.17
4	0	0	-1	-1	21.35	53.90
5	-1	0	0	-1	28.03	62.82
6	0	0	0	0	26.99	61.21
7	-1	0	0	1	15.25	59.52
8	0	-1	0	-1	29.25	65.58
9	-1	-1	0	0	22.62	62.04
10	-1	0	1	0	21.10	55.68
11	0	0	0	0	27.15	64.22
12	1	1	0	0	27.17	60.81
13	-1	1	0	0	22.77	47.91
14	0	0	1	1	18.98	67.81
15	1	0	0	-1	23.42	63.02
16	0	0	-1	1	16.61	52.09
17	0	1	0	-1	25.09	52.06
18	0	0	0	0	26.96	63.87
19	0	1	0	1	22.34	55.93
20	0	0	1	-1	23.20	58.69
21	0	0	0	0	29.62	67.60
22	0	1	-1	0	22.29	50.27
23	-1	0	-1	0	18.40	57.75
24	1	0	0	1	18.34	63.32
25	0	0	0	0	27.31	64.82
26	0	-1	0	1	23.00	63.52
27	1	0	1	0	19.99	73.76
28	1	0	-1	0	22.52	54.64
29	0	-1	1	0	22.39	56.06

运用Design-expert 8.0.6软件对表3中OPO含量进行二次回归分析,得到回归方程为 $Y_1 = -511.93 +$

$53.23A + 0.82B + 19.98C - 0.62D + 0.06AB - 0.52AC + 0.96AD - 0.03BC + 0.22BD + 0.01CD - 11.13A^2 - 0.12B^2 - 0.19C^2 - 0.19D^2$;对表3中sn-2位PA占总PA含量进行拟合,得到回归方程为 $Y_2 = -173.31 - 134.27A + 21.46B + 12.51C - 8.18D + 7.66AB + 2.12AC + 0.45AD + 0.24BC + 0.37BD + 0.14CD - 2.88A^2 - 5.23B^2 - 0.17C^2 - 0.07D^2$ 。通过对方差分析对模型的统计学意义进行检验,结果见表4、表5。

表4 OPO含量方差分析

方差来源	平方和	自由度	均方	F	p	显著性
模型	348.88	14	24.92	7.87	0.000 2	**
A	8.62	1	8.62	2.72	0.121 3	
B	0.40	1	0.40	0.13	0.727 7	
C	3.85	1	3.85	1.22	0.288 6	
D	106.92	1	106.92	33.76	<0.000 1	**
AB	0.00	1	0.00	0.00	0.973 6	
AC	6.84	1	6.84	2.16	0.163 8	
AD	14.82	1	14.82	4.68	0.048 3	*
BC	0.11	1	0.11	0.04	0.853 4	
BD	3.06	1	3.06	0.97	0.342 1	
CD	0.07	1	0.07	0.02	0.885 9	
A^2	50.19	1	50.19	15.85	0.001 4	**
B^2	0.09	1	0.09	0.03	0.869 7	
C^2	145.77	1	145.77	46.03	<0.000 1	**
D^2	57.91	1	57.91	18.29	0.000 8	**
残差	44.34	14	3.17			
失拟项	39.19	10	3.92	3.04	0.147 3	
纯误差	5.15	4	1.29			
总误差	393.22	28				

注:*表示差异显著, $p < 0.05$;**表示差异极显著, $p < 0.01$ 。下同

由表4可知,OPO含量模型达到极显著水平($p < 0.01$),失拟项不显著,表明该模型拟合性能良好,方法可靠。模型 R^2 为88.72%,说明响应值变化的88.72%与选择的变量相关。方差分析结果表明,4个因素对OPO含量影响的主次顺序为 $D > A > C > B$,即反应时间>底物质量比>反应温度>酶添加量。一次项 D 对OPO含量影响极显著, A 、 B 、 C 影响不显著;交互项 AD 影响显著,其余交互项影响不显著;二次项 A^2 、 C^2 、 D^2 影响极显著, B^2 影响不显著。

由表5可知,sn-2位PA占总PA含量模型达到极显著水平($p < 0.01$),失拟项不显著,表明该模型拟合性能良好,方法可靠。模型 R^2 为80.77%,说明响应值变化的80.77%与选择的变量相关。方差分析结果表明,4个因素对sn-2位PA占总PA含

量的影响主次顺序为 $B > A > C > D$, 即酶添加量 > 底物质量比 > 反应温度 > 反应时间。一次项 B 对 sn-2 位 PA 占总 PA 含量影响极显著, A 、 C 影响显著, D 影响不显著; 交互项 AC 影响显著, 其余交互项影响不显著; 二次项 B^2 影响极显著, C^2 影响显著, A^2 、 D^2 影响不显著。

表 5 sn-2 位 PA 占总 PA 含量方差分析

方差来源	平方和	自由度	均方	F	p	显著性
模型	369.66	14	26.40	4.20	0.005 6	**
A	72.32	1	72.32	4.89	0.044 2	*
B	248.07	1	248.07	16.77	0.001 1	**
C	68.35	1	68.35	4.62	0.049 6	*
D	3.12	1	3.12	0.21	0.653 1	
AB	58.60	1	58.60	3.96	0.066 5	
AC	112.25	1	112.25	7.59	0.015 5	*
AD	3.24	1	3.24	0.22	0.647 0	
BC	5.57	1	5.57	0.38	0.549 4	
BD	8.79	1	8.79	0.59	0.453 6	
CD	29.87	1	29.87	2.02	0.177 3	
A^2	3.37	1	3.37	0.23	0.640 8	
B^2	177.11	1	177.11	11.97	0.003 8	**
C^2	129.89	1	129.89	8.37	0.011 8	*
D^2	7.16	1	7.16	0.48	0.498 2	
残差	207.15	14	14.80			
失拟项	186.26	10	18.63	3.57	0.115 9	
纯误差	20.89	4	5.22			
总误差	1 076.80	28				

运用 Design-expert 8.0.6 软件分析模型得出, OPO 含量最优的工艺参数为底物质量比 1:1.45、酶添加量 4%、反应温度 50.41 °C、反应时间 5.29 h, 在此条件下 OPO 含量理论值可达 28.97%。为了实际的可操作性, 将反应温度调整为 50.40 °C, 使用调整后的最优工艺进行 3 次验证实验, OPO 含量为 27.26%, 与预测值接近, 表明响应面法优化 OPO 合成工艺可行, 且 sn-2 位 PA 占总 PA 含量为 67.36%。sn-2 位 PA 占总 PA 含量最优的工艺参数为底物质量比 1:2、酶添加量 5.19%、反应温度 55 °C、反应时间 12 h, 在此条件下 sn-2 位 PA 占总 PA 含量理论值可达 72.67%, 根据最优工艺参数进行 3 次验证实验, sn-2 位 PA 占总 PA 含量为 76.46%, 与预测值十分接近, 表明响应面法优化 OPO 合成工艺可行, 但此条件下 OPO 含量仅为 23.07%。综合考虑 OPO 含量和 sn-2 位 PA 占总 PA 含量, 最终确定 OPO 含量最优的工艺条件, 即底物质量比 1:1.45、酶添加量 4%、反应温度 50.40 °C、反应时间 5.29 h。

3 结论

本研究采用两步法合成 OPO, 首先以棕榈硬脂和高油酸葵花籽油为原料进行化学酯交换反应, 在棕榈硬脂与高油酸葵花籽油质量比 2:1 条件下获得滑动熔点较低 (49.4 °C) 且富含棕榈酸的化学酯交换油脂, 为后续酶法酸解反应提供更合适的反应原料, 再以化学酯交换油脂与油酸为原料在 Lipozyme RM IM 脂肪酶的催化下进行酶法酸解反应, 通过单因素实验及响应面优化实验得到最优反应条件为化学酯交换油脂与油酸质量比 1:1.45、酶添加量 4%、反应温度 50.40 °C、反应时间 5.29 h, 该条件下 OPO 含量为 27.26%, sn-2 位 PA 占总 PA 含量为 67.36%。本研究提供了合成 OPO 的新工艺, 一方面提升了高油酸植物油的使用价值, 另一方面酶法酸解反应的温度适中, 更有利于脂肪酶活性发挥。

参考文献:

- [1] JENSEN R G. The lipids in human milk[J]. Prog Lipid Res, 1996, 35(1): 53-92.
- [2] 张星河, 韦伟, 李菊芳, 等. 母乳中 1,3-二不饱和脂肪酸-2-棕榈酸甘油三酯的组成及功能特性研究进展[J]. 中国油脂, 2022, 47(9): 114-121.
- [3] 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 Chem, 2017, 233: 351-360.
- [4] INNIS S M. Dietary triacylglycerol structure and its role in infant nutrition[J]. Adv Nutr, 2011, 2(3): 275-283.
- [5] SAVINO F, PALUMERI E, CASTAGNO E, et al. Reduction of crying episodes owing to infantile colic: a randomized controlled study on the efficacy of a new infant formula[J]. Eur J Clin Nutr, 2006, 60(11): 1304-1310.
- [6] 万建春. 1,3-二油酸-2-棕榈酸甘油三酯的酶法合成及其对大鼠肠道微生物的影响[D]. 上海: 上海交通大学, 2017.
- [7] 高亮. 1-油酸-2-棕榈酸-3-亚油酸甘油三酯的酶法合成及高相似性人乳替代脂的制备[D]. 江苏 无锡: 江南大学, 2020.
- [8] 白首龙. 1,3-二油酸-2-棕榈酸甘油三酯合成的工艺路线[D]. 武汉: 武汉工程大学, 2015.
- [9] ZOU X Q, HUANG J H, JIN Q Z, et al. Lipase-catalyzed preparation of human milk fat substitutes from palm stearin in a solvent-free system[J]. Agric Food Chem, 2011, 59(11): 6055-6063.

(下转第 152 页)

- 版),2007(6):958-960,976.
- [8] 李丽,李蕴成. 番茄红素与常见肿瘤关系研究进展[J]. 现代预防医学,2008,35(1):17-18.
- [9] 陈垚,卢连华,吕志敏,等. 番茄红素增强免疫力和抗氧化作用的研究[J]. 预防医学论坛,2018,24(5):393-396.
- [10] 张配配. 番茄红素补充对非酒精性脂肪肝大鼠糖脂代谢和铁过载的改善作用及机制研究[D]. 山东 青岛:青岛大学,2020.
- [11] 刘艳峰,段丽萍,郭艳敏,等. 番茄红素对糖尿病肾病大鼠内质网应激的影响[J]. 中医药导报,2021,27(9):36-40.
- [12] SALVIA - TRUJILLO L, VERKEMPINCK S, RIJAL S K, et al. Lipid nanoparticles with fats or oils containing β - carotene; storage stability and in vitro digestibility kinetics [J]. Food Chem, 2019, 278: 396 - 405.
- [13] PRINCE L M. Microemulsions: theory and practice[M]. New York: Academic Press, 1977: 10 - 30.
- [14] 马新辉. 花青素微乳的制备及体外抗氧化活性评价[D]. 海口:海南大学,2017.
- [15] 孙琪,邱斌,徐同成,等. 微乳液在食品中的研究、应用和前景展望[J]. 食品工业,2021,42(11):301-304.
- [16] 张婷,赵苏安,王贺. 食品级微乳液的制备及其稳定性研究进展[J]. 农产品加工,2019(16):67-70.
- [17] SANTANA R C, PERRECHIL F A, CUNHA R L. Lowenergy emulsifications for food applications; a focus on process parameters[J]. Food Eng Rev, 2013, 5(2): 107 - 121.
- [18] YUAN X, XIAO J, LIU X, et al. The gastrointestinal behavior of emulsifiers used to formulate excipient emulsions impact the bioavailability of β - carotene from spinach[J]. Food Chem, 2019, 278: 811 - 819.
- [19] 杨冠杰,梁鹏. 微乳液在食品营养与安全领域的研究进展[J]. 食品研究与开发,2020,41(8):210-217.
- [20] 付婷婷. 番茄红素微乳的制备及特性研究[D]. 江苏 无锡:江南大学,2012.
- [21] 涂行浩,张帅中,唐景华,等. 澳洲坚果油微乳体系的构建[J]. 热带作物学报,2019,40(2):359-367.
- [22] 张贝贝,田少君. 亚麻籽油纳米脂质体的制备及体外释放性能研究[J]. 中国油脂,2017,42(9):49-54.
- [23] 闫圣坤,张连富. 番茄红素微乳化体系的制备[J]. 食品工业科技,2012,33(2):322-325.
- [24] GARTI N, SPERNATH A, ASERIN A, et al. Nano - sized self - assemblies of nonionic surfactants as solubilization reservoirs and microreactors for food systems [J]. Soft Matter, 2005, 1(3): 206 - 218.
- [25] 马雪松. 紫甘薯色素的微乳化和微胶囊化[D]. 天津:天津科技大学,2015.
-
- (上接第122页)
- [10] ZOU X Q, HUANG J H, JIN Q Z, et al. Lipase - catalyzed synthesis of human milk fat substitutes from palm stearin in a continuous packed bed reactor[J]. J Am Oil Chem Soc, 2012, 89(8): 1463 - 1472.
- [11] NORIZZAH A R, CHONG C L, CHEOW C S, et al. Effects of chemical interesterification on physicochemical properties of palm stearin and palm kernel olein blends [J]. Food Chem, 2004, 86: 229 - 235.
- [12] 薛元强,刘思敏,韩立娟,等. 甘二酯对油脂中抗氧化剂活性的影响[J]. 中国油脂,2020,45(10):57-61.
- [13] ZOU X Q, HUANG J H, JIN Q Z, et al. Preparation of human milk fat substitutes from lard by lipase - catalyzed interesterification based on triacylglycerol profiles [J]. J Am Oil Chem Soc, 2014, 91(12): 1987 - 1998.
- [14] ZOU X Q, JIN Q Z, GUO Z, et al. Preparation and characterization of human milk fat substitutes based on triacylglycerol profiles[J]. J Am Oil Chem Soc, 2016, 93(6): 781 - 792.
- [15] ÁLVAREZ C A, AKOH C C. Enzymatic synthesis of infant formula fat analog enriched with capric acid[J]. J Am Oil Chem Soc, 2015, 92(7): 1003 - 1014.
- [16] ZOU X Q, JIN Q Z, GUO Z, et al. Preparation of 1,3 - dioleoyl - 2 - palmitoylglycerol - rich structured lipids from basa catfish oil; combination of fractionation and enzymatic acidolysis[J]. Eur J Lipid Sci Technol, 2016, 118(5): 708 - 715.
- [17] ZOU X Q, HUANG J H, JIN Q Z, et al. Preparation of human milk fat substitutes from palm stearin with arachidonic and docosahexaenoic acid; combination of enzymatic and physical methods[J]. J Agric Food Chem, 2012, 60: 9415 - 9423.
- [18] 宋戈,亢美娟,杨金宝. 正相液相色谱法测定婴幼儿配方乳粉中1,3-二油酸-2-棕榈酸甘油三酯[J]. 色谱,2016,34(3):351-355.