

结构脂质

酶法催化制备含有中链及中长链脂肪酸的甘油二酯及性质表征

陈佳子^{1,2}, 李光辉^{1,2}, 张震³, 汪勇^{1,2}, 刘宁⁴

(1. 暨南大学 食品科学与工程系, 广东高校油脂生物炼制工程技术研究中心, 广州 510632;

2. 暨南大学-萨斯喀切温大学“油料生物炼制与营养”联合实验室, 广州 510632;

3. 华南理工大学 食品科学与工程学院, 广州 510640; 4. 陕西科技大学 食品与生物工程学院, 西安 710021)

摘要: 采用富含棕榈酸和硬脂酸的分子蒸馏单甘酯(MAG)和癸酸为原料, 以 Novozyme 435 酶为催化剂, 通过酯化反应制备富含中链脂肪酸及中长链脂肪酸的甘油二酯(DAG)(含有中链脂肪酸甘油二酯(MCD)和 中长链脂肪酸甘油二酯(MLCD))。通过单因素试验探究了底物摩尔比(癸酸与 MAG 摩尔比)、反应温度、反应时间、加酶量对产品中 DAG 含量的影响, 利用气相色谱仪(GC)、差示扫描量热仪(DSC)、脉冲核磁共振仪(p -NMR)、X-射线衍射仪(XRD)和偏振光显微镜(PLM)分析手段, 研究 DAG 产品的脂肪酸与甘油酯组成、热力学性质、固体脂肪含量、结晶特性等。最终所选工艺条件为: 底物摩尔比 1:1, 反应温度 65 °C, 反应时间 35 min, 加酶量 5%。在所选择的工艺条件下, DAG 含量为 $(37.3 \pm 0.1)\%$, 其中 MCD 含量和 MLCD 含量分别为 $(7.28 \pm 0.1)\%$ 和 $(30.02 \pm 0.1)\%$, DAG 和甘油三酯(TAG)的含量比为 9.8:1; 固体脂肪含量表明产品具有一定的可塑性, 通过晶型和晶体微观形态分析, DAG 主要为 β 晶型。研究结果可为后续相关产品的开发提供基础理论依据。

关键词: 中链甘油二酯; 中长链甘油二酯; 热力学性质; 结晶特性

中图分类号: TQ225; TQ641

文献标识码: A

文章编号: 1003-7969(2018)07-0061-06

Enzymatic preparation and characterization of medium chain diacylglycerols and medium - and long - chain diacylglycerols

CHEN Jiazi^{1,2}, LI Guanghui^{1,2}, ZHANG Zhen³, WANG Yong^{1,2}, LIU Ning⁴

(1. Guangdong University Engineering Technology Research Center for Oils and Fats Biorefinery, Department of Food Science and Engineering, Jinan University, Guangzhou 510632, China; 2. Guangdong Saskatchewan Oilseed Joint Laboratory, Guangzhou 510632, China; 3. School of Food Science and Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China; 4. School of Food and Biological Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China)

Abstract: Medium chain diacylglycerols (MCD) and medium - and long - chain diacylglycerols (MLCD) were prepared via the enzymatic esterification of molecular distilled monoacylglycerols (MAG) rich in palmitic acid and stearic acid and capric acid catalyzed by Novozyme 435. The effects of substrate molar ratio, reaction temperature, reaction time and enzyme dosage on the content of DAG in

the product were studied by single factor experiment, and the obtained DAG were characterized by differential scanning calorimeter (DSC), pulsed nuclear magnetic resonance (p -NMR), X-ray diffractometer (XRD) and polarized light microscope (PLM) to study its compositions of fatty acids and glyceride, thermodynamics properties, solid fat content and crystallization property.

收稿日期: 2017-09-30; 修回日期: 2017-11-14

基金项目: 国家自然科学基金项目(31371785, 31671781, 31501443); 广东省科技计划项目(2017B090907018, 2014A010107014, 2013B090800009)

作者简介: 陈佳子(1993), 女, 硕士研究生, 研究方向为油脂生物炼制(E-mail) sophie2015@stu2015.jnu.edu.cn.

通信作者: 汪勇, 研究员, 博士(E-mail) twyong@jnu.edu.cn.

The results showed that the optimal conditions were obtained as follows: molar ratio of capric acid to MAG 1:1, enzyme dosage 5%, reaction temperature 65 °C and reaction time 35 min. Under these conditions, the content of DAG was (37.3 ± 0.1)%, which consisted of (7.28 ± 0.1)% of MCD and (30.02 ± 0.1)% of MLCD, and the content ratio of DAG to TAG was 9.8:1 in the crude products. Solid fat content profiles demonstrated that the products had potential use in plastic fats after purification. XRD spectra reflected that β form was the dominant crystal form in the final system. The results could provide theoretical basis for the development of further products.

Key words: medium chain diacylglycerols; medium - and long - chain diacylglycerols; thermodynamics property; crystallization property

甘油二酯(DAG)是由2分子的脂肪酸与甘油骨架上的2个羟基相连的产品,包括1,3-DAG和1,2-DAG两种异构体,在食品、医药等行业中应用广泛,具有良好的工业生产价值^[1-3]。DAG独特的分子结构赋予DAG乳化、润滑、抗静电等特性,同时还具有营养、安全、人体相容性高、加工性好等优点,是一类多功能的食品添加剂^[4]。

传统研究的DAG合成,大多来自于植物油或者长碳链脂肪酸,对含有中链脂肪酸(MCFA)的相关报道并不多。研究证实,MCFA具有更多的生理功能,包括减少体内脂肪积累、快速供应能量、提高葡萄糖耐量和胰岛素敏感性等;此外,MCFA也是哺乳动物合成代谢过程和能量代谢的重要底物^[5]。长链脂肪酸(LCFA)是由一种由14个或更多的碳原子组成的脂肪酸,含有长链脂肪酸的甘油三酯(LCT)是膳食脂质的主要成分,可为机体提供能量和必需脂肪酸^[6]。因此,富含MCFA和LCFA的甘油二酯将同时具有MCFA、LCFA和DAG的生物功能,开发应用前景广阔^[6-7]。

本研究通过酶催化酯化反应制备含有中链及中长链脂肪酸的甘油二酯,目前文献报道的酯化反应只是用来制备中链或长链甘油二酯,对于同时含有中链及中长链脂肪酸的甘油二酯的酶法制备及其研究鲜有报道。采用气相色谱仪(GC)、差示扫描量热仪(DSC)、脉冲核磁共振仪(p -NMR)、X-射线衍射仪(XRD)和偏振光显微镜(PLM)等分别测定DAG产品的甘油酯与脂肪酸组成、热力学性质、固体脂肪含量、结晶特性等,初步确定了产品的指标和性质,以期为进一步纯化后的产品应用提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 试验材料

分子蒸馏单甘酯(MAG)($\geq 94\%$)(广州美晨科技实业有限公司);正癸酸($\geq 99\%$)(天津化学试

剂有限公司);Lipozyme 435(诺维信(中国)生物技术有限公司);正己烷、丙酮(天津化学试剂有限公司)。其他常规试剂均为分析纯。

GC-7820A气相色谱仪(美国Agilent公司);2010 Plus气相色谱仪(日本岛津科技有限公司);DSC1型差示扫描量热仪(梅特勒-托利多公司生产);MSALXD-2型全自动X-射线衍射仪(北京市普析通用仪器有限公司);NM-2型核磁共振分析仪(上海纽迈电子科技有限公司);SMART-POL偏光显微镜(重庆奥特光学仪器有限公司)。

1.2 试验方法

1.2.1 中链及中长链脂肪酸甘油二酯的制备

取一定量的MAG和癸酸于250 mL圆底烧瓶,将烧瓶放置在具有磁力搅拌的油浴加热恒温器中。加热至油样融化后,加入Lipozyme 435酶,在循环水式真空泵抽真空(0.1 MPa)条件下进行催化酯化反应,反应搅拌转速为200 r/min。反应结束后,过滤回收Lipozyme 435(可以重复使用),油样进行GC分析。

1.2.2 甘油酯及脂肪酸分析

利用GC分析产品的甘油酯组成^[8]。参照GB/T 17376—2008,样品经BF₃甲醇快速甲酯化方法处理后,采用GC分析脂肪酸组成^[9]。

1.2.3 热力学特性分析

利用DSC分析样品的融化与结晶特性^[10]。

1.2.4 固体脂肪含量(SFC)的测定

采用 p -NMR测定样品的SFC^[11]。

1.2.5 晶型分析

采用XRD测定样品的晶型^[10]。

1.2.6 晶体形态分析

采用PLM观察分析样品的微观晶体结构^[10]。

1.2.7 数据分析

每次试验重复3次。数据利用Origin 8.0和

SPSS16.0 软件分析,结果为平均值。

2 结果与讨论

2.1 单因素试验

2.1.1 底物摩尔比对酯化反应的影响

在加酶量 5%、反应温度 65 °C、反应时间 35 min 条件下,考察癸酸与 MAG 摩尔比(2:1、1:1、1:2、1:3、1:4)对酯化反应的影响,结果如图 1 所示。

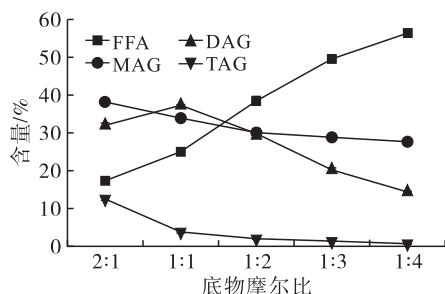


图 1 底物摩尔比对反应中各组分含量的影响

从图 1 可以看出,随着底物摩尔比的增加,DAG 含量呈先增加后减少的趋势,TAG 的含量有明显的降低。在一定范围内,过多的底物羟基的出现,会使得酶被过量的 MAG 包裹,从而阻碍了癸酸在酶催化下与 MAG 的充分接触,进而影响 DAG 以及 TAG 的生成^[12]。当底物摩尔比为 1:1 时,DAG 含量达到最大,为(37.3 ± 0.1)%,其中中链脂肪酸甘油二酯(MCD)和中长链脂肪酸甘油二酯(MLCD)的含量分别为(7.28 ± 0.1)%和(30.02 ± 0.1)%。TAG 的含量为(3.8 ± 0.2)%,DAG/TAG 为 9.8:1,此时反应底物与酶表面达到了最佳的接触程度,正向反应加快,产物的生成量较多。若后续采用分子蒸馏,则保证 DAG 含量较高的前提下,DAG/TAG 越高越能够满足得到高纯的 DAG。因此,本试验采用底物摩尔比为 1:1。

2.1.2 反应时间对酯化反应的影响

在加酶量 5%、反应温度 65 °C、底物摩尔比 1:1 条件下,考察反应时间(20、35、45、60 min)对酯化反应的影响,结果如图 2 所示。

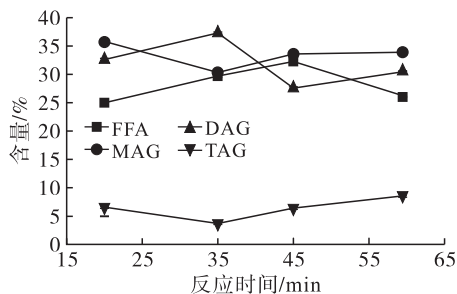


图 2 反应时间对反应中各组分含量的影响

从图 2 可以看出,随着反应时间的延长,DAG 含量呈现先增后减再增的趋势,而 MAG 的含量先

降低再增加。当反应时间从 20 min 延长到 35 min 时,反应向着有利于 DAG 生成的方向进行;反应时间为 35 min 时,DAG 含量达到最大,为(36.8 ± 0.1)%(包含(7.5 ± 0.2)%的 MCD 和(29.3 ± 0.1)%的 MLCD),此时 TAG 含量为(3.7 ± 0.2)%,DAG/TAG 为 9.9:1;当反应时间延长到 45 min,此时 DAG 含量降低到(27.6 ± 0.3)%;之后越来越多的 TAG 生成,继续延长反应时间至 60 min,DAG 含量有所升高。这可能是因为时间高于 45 min 后,对 MAG 与 MAG 之间的酯交换反应更加有利,进而有更多 DAG 生成;同时当部分 DAG 再与 MAG 进行酯交换反应,产物中会伴随有 TAG 含量的增多^[13]。Liu 等^[14]研究了反应时间对酯化反应的影响,指出当脂肪酶和反应底物在界面达到饱和状态时,反应时间对 DAG 的生成影响较为显著,随着反应时间的延长,DAG 最终会达到一个平衡值。通过对比,反应时间选取 35 min。

2.1.3 反应温度对酯化反应的影响

在加酶量 5%、底物摩尔比 1:1、反应时间 35 min 条件下,考察反应温度(60、65、75、85、100 °C)对酯化反应的影响,结果如图 3 所示。

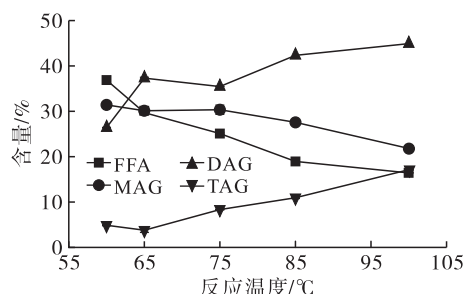


图 3 反应温度对反应中各组分含量的影响

从图 3 可以看出,随着反应温度的升高,MAG 和 FFA 含量有明显的降低,TAG 的含量不断增加,DAG 的含量先快速的增加,最后趋于稳定。这是因为当反应温度升高时,酶与底物分子间的相互碰撞加剧,反应速率加快,反应更加快速地向正方向进行^[11]。当反应温度为 65 °C 时,MAG 含量为 29.3%,DAG 含量为(37.3 ± 0.2)%,其中 MCD 和 MLCD 的含量分别为(7.28 ± 0.1)%和(30.02 ± 0.1)%。TAG 含量为(3.8 ± 0.3)%,DAG/TAG 为 9.8:1;当反应温度升高到 85 °C,DAG 含量增加到(44.0 ± 0.1)%,TAG 含量为(12.7 ± 0.2)%,DAG/TAG 为 3.5:1;再升高到 100 °C 时,TAG 的含量达到 17.1%,DAG/TAG 为 2.6:1。从图 3 还可以看出,温度对于 TAG 的生成影响较大,且温度越高,TAG 的生成量越多。考虑到后续的纯化需要经过分子蒸

馏技术,而分子蒸馏后所得重相中 TAG 的含量会影响 DAG 的纯度,因此 DAG/TAG 越大,越利于分离高纯度的 DAG。故选择反应温度为 65 °C。

2.1.4 加酶量对酯化反应的影响

在底物摩尔比 1:1、反应温度 65 °C、反应时间 35 min 条件下,考察加酶量(1.0%、2.5%、5.0%、7.5%、9.0%)对酯化反应的影响,结果如图 4 所示。

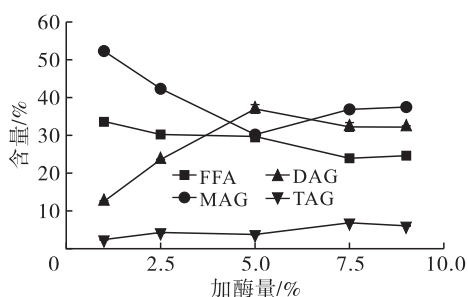


图 4 加酶量对反应中各组分含量的影响

从图 4 可以看出,当加酶量从 1% 提高到 5% 时,FFA 和 MAG 含量降低,DAG 含量增加。这是由于加酶量的增加会使得癸酸和原料 MAG 的界面与酶达到饱和,缩短酯化反应时间并加速酯化过程^[15]。当加酶量为 5% 时,DAG 含量达到最大,为(36.8 ± 0.1)% (包含(7.5 ± 0.2)% 的 MCD 和(29.3 ± 0.1)% 的 MLCD),此时 DAG/TAG 为 9.7:1。当加酶量从 5% 增加到 9% 时,DAG 含量有所降低并达到稳定趋势,这可能是因为在一般情况下,加酶量的增加加快酯化反应进程,但过多的酶会导致酶与底物的接触面积减小,降低酶和底物活性位点的接触概率,进而导致甘油二酯含量降低^[16]。综合考虑,选取加酶量为 5%。

2.2 物化特性分析

2.2.1 甘油酯和脂肪酸组成

根据 1.2.2 方法,在所选单因素条件(底物摩尔比 1:1,反应时间 35 min,加酶量 5%,反应温度 65 °C)下得到的产品 DAG 的气相色谱图,如图 5 所示。

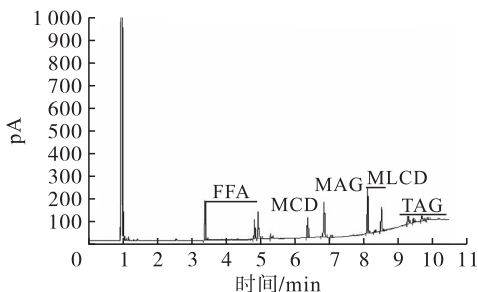


图 5 产品 DAG 甘油酯组成气相色谱图

从图 5 可以看出,反应所得产物中同时含有 FFA、MAG、DAG 及 TAG。癸酸与高纯度 MAG 发生酯化反应,生成目标产物 MCD 及 MLCD,除目标产

物外,同时伴有副产物中链 MAG、TAG、棕榈酸及硬脂酸的生成。由于成分复杂,若需进行商业应用,还需进行进一步的纯化,本试验只是为后续纯化和商业应用提供基础理论依据。

对比癸酸、原料 MAG、产品 DAG 的脂肪酸组成可知(表 1),各种成分的脂肪酸组成均为饱和脂肪酸(SFA),其中原料癸酸纯度为(99.9 ± 0.1)%,原料 MAG 的主要组成为棕榈酸(60.6 ± 0.4)% 和硬脂酸(39.0 ± 0.1)%;产品 DAG 脂肪酸组成中癸酸占(31.9 ± 0.1)%,棕榈酸和硬脂酸分别占(44.1 ± 0.0)% 和(22.7 ± 0.1)%。

表 1 原料及产品 DAG 中甘油酯与脂肪酸组成 %

样品	癸酸	原料 MAG	产品 DAG
脂肪酸			
癸酸 C10:0	99.9 ± 0.1	-	31.9 ± 0.1
月桂酸 C12:0	-	-	-
棕榈酸 C16:0	-	60.6 ± 0.4	44.1 ± 0.0
硬脂酸 C18:0	-	39.0 ± 0.1	22.7 ± 0.1
甘油酯			
FFA	-	0.2 ± 0.1	25.03 ± 1.1
MAG	-	95.0 ± 0.3	33.87 ± 0.0
DAG	-	4.8 ± 0.1	37.3 ± 0.1
MCD	-	-	7.28 ± 0.1
MLCD	-	-	30.02 ± 0.1
TAG	-	-	3.8 ± 0.2

从表 1 可以看出,在原料 MAG 中,MAG 含量为(95.0 ± 0.3)%,此外同时含有少量的 DAG 和 FFA;对于酯化反应后的产品,甘油酯中除了 MAG 外,生成了(37.3 ± 0.1)% 的 DAG(包括(7.28 ± 0.1)% 的 MCD 和(30.02 ± 0.1)% 的 MLCD),此外产品中也含有(3.8 ± 0.2)% 的 TAG。

2.2.2 热力学特性

在所选单因素条件(底物摩尔比 1:1,反应时间 35 min,加酶量 5%,反应温度 65 °C)下得到的产品 DAG 进行 DSC 测定,其热力学特性曲线如图 6 所示。不同峰的温度范围和热焓值信息如表 2 所示。

从图 6 可以看出,产物中熔融和结晶曲线分别含有 4 个主要的峰,其中吸热峰 II、III、IV 有明显的重叠,这可能是因为在产物本身成分复杂,没有固定的熔点和凝固点,而熔点和凝固点相近的组分,易叠加在一起从而形成相对较宽的峰^[17]。最明显的吸热峰(峰 I)在 49 °C 左右出现,表明在此温度下 DAG 相态开始由固态转变为液态。另外可知吸热峰 II、III、IV 的熔点分别为 21.34、10.65 °C 和 -3.12 °C(表 2),这可能是由于产物中含有 MAG、TAG、FFA 以及不同种类的 DAG 造成的。对于产物的结晶特性,结

晶范围为 44.39 ~ -2.47 °C (表 2)。其中峰 I、IV 峰型相对于峰 II、III 都较为尖锐,说明结晶过程中成核和晶体生长快,生成了较大晶体的分子化合物^[17]。由此我们可以初步得出,产品 DAG (含有 MCD 和 MLCD) 的熔点在 49 °C 左右,后续通过进一步分离纯化可以得较高纯度且高熔点的 DAG,这为之后构建高熔点的结构脂质提供了新的可能。

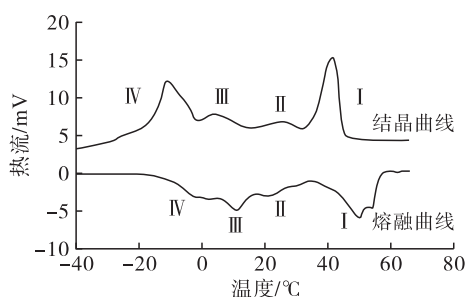


图 6 产品 DAG 的熔融结晶曲线

表 2 产品 DAG 初始结晶温度、熔点和相应的焓值

项目	峰 I	峰 II	峰 III	峰 IV
初始结晶温度/°C	44.39	30.70	12.43	-2.47
结晶焓/(J/g)	38.08	4.25	3.83	31.45
熔点/°C	49.56	21.34	10.65	-3.12
熔融焓/(J/g)	-42.75	-3.10	-4.34	-3.68

2.2.3 固体脂肪含量(SFC)

本研究利用 *p*-NMR 测定了在所选单因素条件(底物摩尔比 1:1,反应时间 35 min,加酶量 5%,反应温度 65 °C)下得到的产品 DAG 的 SFC, SFC 与温度的关系曲线如图 7 所示。

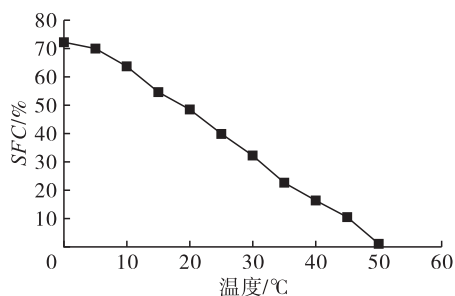


图 7 产品 DAG 的 SFC 与温度关系曲线

从图 7 可以看出,随着温度的逐渐升高 SFC 呈现明显下降趋势。温度从 0 °C 升高到 50 °C 时,产品 DAG 的 SFC 逐渐趋于 0%。当温度为 0 °C 时,产品的 SFC 最高(72%),表明在此温度下产品涂抹性较差;在 20 °C 时, SFC 接近 50%,表明产品在室温下可能会发生渗油现象;在 37 °C 时, SFC 达到 10% ~ 20%,体现了产品较差的口融性^[18];当温度达到 50 °C 时, SFC 趋于 0%,这与产品的 DSC 结晶与熔融曲线分析结果相对应(图 6 和表 2)。根据产品 SFC 特性,对于纯化后的产品在食品级载体以及 Picker-

ing 乳状液的构建研究方面具有参考价值^[19-20]。

2.2.4 晶型

通过 X-射线衍射可以对所选单因素条件(底物摩尔比 1:1,反应时间 35 min,加酶量 5%,反应温度 65 °C)下得到的产品 DAG 的同质多晶现象进行分析,结果如图 8 所示。

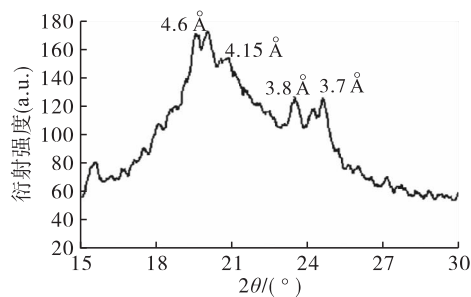


图 8 产品 DAG 的 XRD 图谱

从图 8 可以看出,产品 DAG 在短间距 4.15 Å 处存在较小的吸收峰,说明有低熔点的 α 晶型存在^[21];在 4.6 Å 处有一个大的吸收峰,而在短间距 3.7 Å 和 3.8 Å 处有两个小的吸收峰,即说明该产品主要呈 β 晶型与少量的 β' 晶型,这是由于 DAG 中包含了 1,3-DAG 和 1,2-DAG,而 1,3-DAG 呈 β_1 和 β_2 晶型,1,2-DAG 呈 α 和 β' 型^[22]。根据分析可得,产品 DAG 中主要呈 β 晶型。

2.2.5 晶体微观形态(见图 9)

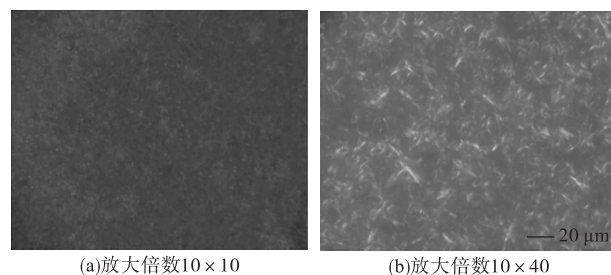


图 9 产品 DAG 的微观形态图像

从图 9 可以看出,当放大倍数为 100 倍时,可以看到有很多细小的粒状结晶;放大倍数增加到 400 倍时,可以看出这些粒状的结晶直径非常细小,多数呈现针状晶体,形成的结晶网络较为致密,晶体大小几乎均在 20 μm 以下,可知 β 晶型为产品中的主要晶型,这与晶型分析结果一致(图 8)。相关研究表明,在 PLM 观察下, α 晶型呈现为无固定形态的细小晶体, β' 晶型为球状结晶, β 晶型呈现起初为粒状结晶,随后会渐渐生长为针状晶体^[23]。该研究结果,可为接下来纯化后的产品在结晶性质方面提供基础理论依据。

3 结论

本文对含有中链及中长链脂肪酸的甘油二酯的

制备工艺及相关性质进行了研究,通过单因素试验获得了酯化反应制备条件,此时得到熔点为 49 °C 粗产品,其中甘油二酯的含量为(37.3 ± 0.1)%,其中 MCD 含量和 MLCD 含量分别为(7.28 ± 0.1)% 和 (30.02 ± 0.1)%,甘油二酯和甘油三酯的含量比为 9.8:1。本文主要限于基础性的制备及表征,关于之后的纯化正待进一步研究,后续可尝试使用分子蒸馏或硅胶柱进行纯化。较高的熔点也有利于其作为原料制备高熔点脂质载体及功能性乳化剂;在 PLM 下,产品结晶直径非常细小,多数呈现针状晶体,晶体大小几乎均在 20 μm 以下,而晶型主要呈 β 与少量 β' 晶型。

参考文献:

- [1] 孙亚辉. 利用分子蒸馏技术分离提纯甘油二酯[D]. 郑州: 河南工业大学, 2015.
- [2] 杨艳蝶. 酶法制备甘油二酯及其产物的分离纯化研究[D]. 陕西 杨凌: 西北农林科技大学, 2015.
- [3] WANG Y, ZHAO M, TANG S, et al. Evaluation of the oxidative stability of diacylglycerol-enriched soybean oil and palm olein under Rancimat-accelerated oxidation conditions[J]. J Am Oil Chem Soc, 2010, 87(5): 483-491.
- [4] 张明. 酶促米糠脂解制备甘二酯油脂及精炼工艺的影响[D]. 郑州: 河南工业大学, 2011.
- [5] SCHÖNFELD P, WOJTCZAK L. Short- and medium-chain fatty acids in energy metabolism: the cellular perspective[J]. J Lipid Res, 2016, 57(6): 943-954.
- [6] NAGAO K, YANAGITA T. Medium-chain fatty acids: functional lipids for the prevention and treatment of the metabolic syndrome[J]. Pharmacol Res, 2010, 61: 208-212.
- [7] 赵曼丽, 胡蒋宁, 朱雪梅, 等. 樟树籽油合成富含中链脂肪酸甘油二酯的工艺研究[J]. 食品工业科技, 2013, 34(12): 111-114.
- [8] 王丽丽. 磷脂酶 A1 催化脂肪酸酯化法合成甘油二酯的研究[D]. 广州: 暨南大学, 2011.
- [9] ZHANG Z, WANG Y, MA X, et al. Characterisation and oxidation stability of monoacylglycerols from partially hydrogenated corn oil[J]. Food Chem, 2015, 173: 70-79.
- [10] 陈琼, 杨雪, 赵金利, 等. 酶法制备甘油二酯与甘油三酯的结晶特性研究[J]. 中国油脂, 2015, 40(11): 48-53.
- [11] 杨雪. 基于甘油二酯塑性脂肪的结晶特性与相容性研究[D]. 广州: 暨南大学, 2015.
- [12] 王卫飞. 酶法甘油解合成甘油二酯工艺的研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2012.
- [13] PAZDUR L, GEUENS J, SELS H, et al. Low-temperature chemical synthesis of high-purity diacylglycerols (DAG) from monoacylglycerols (MAG)[J]. Lipids, 2015, 50: 219-226.
- [14] LIU N, WANG Y, ZHAO Q, et al. Fast synthesis of 1, 3-DAG by Lecitase(R) ultra-catalyzed esterification in solvent-free system[J]. Eur J Lipid Sci Technol, 2011, 113(8): 973-979.
- [15] WATANABLE T, SHIMIZU M, SUGIURA M, et al. Optimization of reaction conditions for the production of DAG using immobilized 1, 3-regiospecific lipase lipozyme RM IM[J]. J Am Oil Chem Soc, 2003, 80(12): 1201-1207.
- [16] YAANG T K, FRUKILDE M B, XU X B. Suppression of acyl migration in enzymatic production of structured lipids through temperature programming[J]. Food Chem, 2005, 92(1): 101-107.
- [17] JANSEN M, BIRCH J. Composition and stability of olive oil following partial crystallization[J]. Food Res Int, 2009, 42(7): 826-831.
- [18] 贝雷. 油脂化学与工艺学: 第 3 卷[M]. 5 版. 北京: 中国轻工业出版社, 2001: 72-121.
- [19] KUMAR S, RANDHAWA J K. High melting lipid based approach for drug delivery: solid lipid nanoparticles[J]. Mater Sci Eng C, 2013, 33(4): 1842-1852.
- [20] BETON-CARABIN C C, SCHROEN K. Pickering emulsions for food applications: background, trends, and challenges[J]. Ann Rev Food Sci Technol, 2015, 6: 263-297.
- [21] DE OLIVEIRA I F, GRIMALDI R, GONCALVES L A G. Effect of diacylglycerols on crystallization of palm oil (*Elaeis guineensis*)[J]. Eur J Lipid Sci Technol, 2014, 116(7): 904-909.
- [22] LO S K, TAN C P, LONG K, et al. Diacylglycerol oil-properties, processes and products: a review[J]. Food Bioprocess Technol, 2008, 1(3): 223.
- [23] HIMAWAN C, STAROV V M, STAPLEY A G F. Thermodynamic and kinetic aspects of fat crystallization[J]. Adv Colloid Interface Sci, 2006, 122(1): 3-33.