

中链脂肪酸及其甘油酯开发应用现状

王苑力^{1,2}, 栾霞¹, 杨凯舟¹, 魏征¹

(1. 国家粮食和物资储备局科学研究院 功能性油脂创新成果育成实验室, 北京 100037;

2. 福汇生物科技(广东)有限公司, 广州 510000)

摘要:为促进中链脂肪酸(MCFA)及其他相关功能性结构脂的深入开发和合理利用,以MCFA及其甘油酯为研究对象,综述了其来源、营养特性、制备方法和应用现状。MCFA主要来源于母乳与牛羊乳的乳脂以及某些特定的植物油中,具有快速提供能量、抑制体内脂肪堆积、改善肠道菌群结构、调节血糖和抑制炎症等功能;MCFA的制备方法主要包括醇解法、酯化法、酯交换法和生物合成法等;MCFA在食品与保健品、动物饲料、医药及化工等领域均有应用,市场前景广阔。

关键词:中链脂肪酸;结构脂;中链甘油三酯;脂肪酶

中图分类号:TQ645.6;TS201.4 **文献标识码:**A **文章编号:**1003-7969(2024)04-0040-09

Development and application status of medium – chain fatty acid and its glycerides

WANG Yuanli^{1,2}, LUAN Xia¹, YANG Kaizhou¹, WEI Zheng¹

(1. Functional Lipids Innovation Achievement Breeding Laboratory, Academy of National Food and

Strategic Reserves Administration, Beijing 100037, China; 2. Food & Health

Biotechnology(Guangdong) Co., Ltd., Guangzhou 510000, China)

Abstract: In order to promote the further development and rational utilization of medium – chain fatty acid (MCFA) and other related functional structure lipids, with MCFA and its glycerides as research objects, their sources, nutritional properties, preparation methods and application status were reviewed. MCFA is mainly derived from milk fat of breast milk, cow milk and goat milk and some specific vegetable oils, which has the functions of providing energy quickly, inhibiting the accumulation of body fat, improving the structure of intestinal flora, regulating glycometabolism and inhibiting inflammation, etc. Its preparation methods mainly include alcoholysis, esterification, transesterification and biosynthesis, etc. It has been applied in food and health care products, animal feed, pharmaceutical and chemical industry, and has broad market prospects.

Key words: MCFA; structured lipids; MCT; lipase

中链脂肪酸(MCFA)专指分子结构上的碳原子数介于短链脂肪酸(SCFA)和长链脂肪酸(LCFA)之间的一类脂肪酸。MCFA与甘油形成的甘油酯结构主要包括3条链全部为中链的中链甘油三酯

(MCT)、中链和长链同时存在的中长链甘油三酯(MLCT)等。由于研究角度不同,MCFA碳原子数目的界定在业内存在差异,一般认为,MCFA为含有8~10个碳原子的饱和脂肪酸,2013年由原国家卫生和计划生育委员会发布的国卫办食品函〔2013〕514号文件表示,MCT的主要成分是辛,癸酸甘油酯,这是目前国家相关标准和法规界定的较为公认的说法,辛酸和癸酸也是市场上MCT产品包含的主要脂肪酸;但在生物化学和营养学领域,人们通常认为具有12个碳原子的月桂酸也是MCFA的一种,这

收稿日期:2022-11-24;修回日期:2023-12-13

基金项目:国家高技术研究发展计划(863计划)

作者简介:王苑力(1994),男,助理研究员,硕士,主要从事功能性油脂加工技术及相关产品的开发(E-mail) Baroni@foxmail.com。

通信作者:栾霞,研究员(E-mail)lx@ags.ac.cn。

是因为一部分月桂酸在人体内可以经过门静脉被吸收,其消化途径与辛酸、癸酸相似,因此也应属于MCFA;而在乳脂研究领域,学者们则基于乳脂中脂肪酸的来源,发现乳腺细胞在硫酸酯酶II的作用下,能够从头合成14个及以下数目碳原子的脂肪酸,不能合成16个及以上数目碳原子的脂肪酸,因此将14个及以下数目碳原子的脂肪酸统称为MCFA,主要包括了辛酸、癸酸、月桂酸和肉豆蔻酸4种^[1]。

由此可见,不同领域对MCFA的界定有所不同,而不同MCFA形成的甘油酯的物理性质也存在差异,例如:相对于辛酸和癸酸,月桂酸型MCT烟点更高,作为烹饪油时的应用范围更广^[2];而主要含有月桂酸型MCT的椰子油则比辛,癸酸甘油酯具有更高的凝点,在25℃下通常呈白色固态,因此可根据其不同的性质和需求来实现各种应用场景。

MCFA与油脂中常见的LCFA不同,是一类具有特殊生理功能的营养物质,在人体中拥有独特的代谢途径,逐渐成为油脂领域研究的热点,尤其是近年来MCFA的应用领域不断拓展,除了传统的食品、保健品及医药行业外,其在婴幼儿配方奶粉、运动营养品、特殊医学用途配方食品等方面也深具应用潜力。本文针对MCFA及其甘油酯现有的研究状况展开综述,了解该领域的最新进展,并对未来的创新应用进行展望,以期为油脂行业发展提供新的思路和参考。

1 中链脂肪酸及其甘油酯的来源

MCFA在自然界中主要以甘油酯的形式存在,即以MCT和MLCT的形式存在,其来源主要分为动物来源和植物来源(图1)。

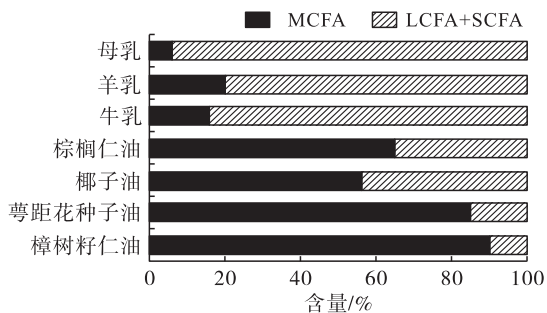


图1 MCFA的主要来源(参照文献[3-11]整理)

MCFA的动物来源主要是母乳和牛、羊等动物乳及其制品,其中,母乳中的MCFA对婴幼儿配方奶粉及结构脂型母乳替代脂的开发应用具有重要的作用,是近几年营养学界研究的热点。母乳中甘油酯主要为MLCT,约占母乳脂的30%,基本上不含MCT,母乳脂MLCT中的MCFA主要包括辛酸(C8:0,Cy)、癸酸(C10:0,Ca)、月桂酸(C12:0,La)和肉豆蔻酸(C14:0,

M),LCFA主要包括棕榈酸(C16:0,P)、油酸(C18:1,O)和亚油酸(C18:2,L),脂肪酸的排布位置以中链-长链-长链(MLL)型的结构居多,例如CaPO、CaPL、CaOO、CaOL等结构,而其他动物乳脂如羊乳脂中主要是CyLaLa、CaLaLa、CaLaP、CaCaP和CyOO,牛乳脂中则主要是CyMM和CaLaM,其脂肪酸排布均与母乳脂存在较大差异^[12-13]。

植物来源MCFA主要以MCT为主,常存在于椰子油、棕榈仁油、萼距花种子油和樟树籽仁油等植物油中,其中,樟树籽仁油的MCFA含量极高,可达到96%以上^[14],且其 α -、 γ -、 δ -生育酚含量也远高于椰子油,表现出更强的DPPH自由基清除能力,氧化稳定性更好^[15]。目前樟树籽常用于培育樟树苗,少量的樟树籽仁油会用于工业,在食用油加工领域尚未得到合理的开发;并且樟树籽仁油中的MCFA除了辛酸和癸酸外,还包括35%左右的月桂酸^[14],需要进一步提纯去除月桂酸后才能获得满足市售MCT条件的辛,癸酸甘油酯,这使得目前提取MCT的原料仍以椰子油和棕榈仁油为主,樟树籽仁油的开发应用仍有较大的提升空间。然而,随着油脂加工相关技术的不断深入和优化,更多新型油脂的高值化利用得到了发展,樟树籽仁油也有望成为MCT产品的主要来源,从而实现其全方位的利用价值。

2 中链脂肪酸及其甘油酯的营养特性

MCFA具有调节脂代谢的作用,其在进入人体后能够通过门静脉进入肝脏,并在肝脏中被迅速分解用于供能,整个过程不经过其他器官和组织,也不需载体转运,而LCFA则需要溶于胆汁酸形成胆汁酸微团,再经重新酯化形成甘油三酯,最后才以乳糜微粒的形式,通过肉毒碱的转运经淋巴系统到达肝脏及外周组织中贮存,在需要时产生能量,因此MCT在人体内的代谢速度更快,是普通长链甘油三酯(LCT)的10倍,且具有迅速为人体供能不造成脂肪堆积的优点^[16]。同时也有研究表明,MCFA能够抑制脂肪组织中脂肪酸合成酶、肉碱棕榈酸转移酶的活性以及相关mRNA、解偶联蛋白mRNA和甘油激酶mRNA的表达,进而抑制脂肪的生成,达到脂解作用^[17]。不同油脂对脂质代谢调节情况的临床试验也证明,富含MCFA的MLCT能够减轻油酸诱导的人类肝脏LO2细胞的脂质积累,并调节脂质代谢相关基因蛋白的表达,由此推测MLCT可能通过调控脂代谢相关基因蛋白表达和MCFA的特殊代谢途径的共同作用,从而达到预防肥胖和代谢紊乱,以及降低血脂的积极作用^[18]。

除了调节脂质代谢外,MCFA还被证明在调节

糖代谢方面具有显著的效果。体外细胞研究和体内动物研究均表明,MCFA 能够增加胰岛素分泌,调节葡萄糖代谢^[19],减轻 LCT 饮食诱导的胰岛素抵抗^[20],改善胰岛素敏感性和 1 型糖尿病患者急性低血糖时的认知能力^[21-22]。关于 MCFA 调节糖代谢的机制目前尚无明确的定论,推测其与 MCFA 阻滞胰岛素的葡萄糖载体,脂肪酸直接刺激胰岛 β -细胞和 MCFA 引发的酮体血症等有关。近年来的相关研究显示:MCFA 在细胞中能够作用于 G 蛋白偶联受体 GPR40,从而激活磷脂酶 C,使得 IP3 诱导内质网(ER)钙释放和 DAG 激活 PKC 的过程,放大葡萄糖刺激的胰岛素释放,另外,GPR40 还能激活 STIM1/Orai1 途径来控制胰岛素分泌;与此同时,MCFA 还能够增加细胞 AMP 水平,导致高 AMP/ATP 比率,进而通过 AMPK 途径来调节葡萄糖和脂质代谢^[23-24]。

MCFA 在肠道中还具有调节菌群结构,抑制有害微生物生长的作用,尤其在较为脆弱的婴儿体内,母乳提供的 MCFA 有助于婴儿早期肠道微生物系统的建立,促进乳酸菌等益生菌的生长,抑制变形菌的生长^[25];也有研究证实,MCFA 在抑制炎症方面具有显著效果,并且其能够通过 G 蛋白偶联受体改善免疫反应,通过激活 EGFR/ERK/API 信号传导途径增加癌细胞的凋亡^[26];此外,利用富含 MCFA 的椰子油作为饮食辅助能对阿尔茨海默病治疗起到明显的改善作用^[27]。

在安全性方面,针对以 MCT 为主的长期生酮饮食以及食用 MLCT 的急性毒性、遗传毒性和亚慢性毒性的研究均表明,MCFA 无毒无害,不致病致畸,安全性良好^[28-29]。但需要注意的是,由于 MCT 消化及吸收速率过快,若短时间过量食用,可能在小肠腔造成较高的渗透压,从而导致腹泻、呕吐、腹胀等肠胃不适症状,严重时可能造成体内血液中的酮体累积^[30];而 MLCT 兼具两种不同的脂肪酸,在进入人体后可同时被释放和吸收,避免了 MCT 在短时间内释放过快、过多而增加肝脏代谢负担,同时又能保证 MCFA 的足量吸收和健康功效。

3 中链脂肪酸及其甘油酯的制备方法

3.1 醇解法

在实际应用中,MCFA 发挥的营养功效主要通过制备的 MCT 和 MLCT 来实现。传统制备 MCT 的方法是醇解法,也称酰氯醇解法。这种方法采用多步反应的模式,以富含 MCFA 的油脂为原料,首先通过油脂的水解和精馏得到 MCFA,再将其与三卤化磷(PX_3)、五卤化磷(PX_5)或亚硫酸酰氯($SOCl_2$)等反应制得酰氯,最后在反应体系中加入甘油,通过醇解反应

得到 MCT^[31]。这种方法具有明显的缺陷,如反应步骤烦琐、工艺路线长、生成的副产物较多、目标产物纯度低,同时反应过程还会造成环境污染,与当前所倡导的绿色低碳的要求相悖,因此很少被使用。

3.2 酯化法

酯化法是目前国内外普遍采用的方法,对于 MCT 和 MLCT 的制备同样适用。以甘油和 MCFA 为反应原料,在催化剂的作用下直接酯化形成甘三酯,其中 MCFA 可通过椰子油等水解得到,也可根据目标产物要求选取食品级的辛酸、癸酸等脂肪酸直接酯化,也有研究人员先将油脂在脂肪酶的作用下分解得到单甘酯,再与需要结合的脂肪酸发生酯化,形成含有特定脂肪酸的结构甘三酯^[32]。酯化法的核心主要在于催化剂的选择和反应条件的控制,其中催化剂包括化学催化剂和生物酶催化剂两大类。化学催化剂以强酸及碱金属或金属烷盐等为代表,对反应体系的温度和压力等均有严格的控制,反应后再经脱酸、脱色等精炼处理,除去催化剂和反应产生的副产物,得到高质量、高纯度的产品;而生物酶催化法则通常采用特异性脂肪酶,实现甘三酯的水解、醇解及逆向合成等,在实际生产中多采用固定化的形式,即利用一定的技术,在保留酶催化活性的同时将其固定在封闭空间内,具有易于回收、可重复利用、稳定性好等优点,也适合于大规模的工业化应用。

综合比较而言,利用化学催化剂参与的制备路线发展时间较长,工艺比较完善,成本较低,但具有操作较为烦琐,对反应条件的要求较高,同时还会产生不易去除的副产物,对环境污染也较为严重等缺点。而生物酶具备绿色、高效、专一的特点,反应效率高,产品质量好,有望全面取代化学催化剂的使用,但是,生物酶的缺陷在于一方面酶制剂的成本较高,且酶相关的核心技术主要由国外几家大型企业掌握,因此对研发和生产的依赖性较强,另一方面,酶反应器的设计也是制约生物酶技术的重要因素,不同的反应器对成本和产品质量均能造成较大影响,而现有的几种应用较多的如分批式搅拌罐反应器、固定床反应器和膜反应器等由于种种条件的制约,并不能使酶发挥最大的效用。因此,要想实现 MCT 和 MLCT 的高效生产,还需从成本和技术等多个方面入手,力求实现基于现有技术的更多优化和探索。

3.3 酯交换法

在油脂工业中,酯交换主要是指不同的甘三酯或脂肪酸酯与甘三酯之间通过酰基交换生成结构脂的合成方法,也被称为酯-酯交换法。通常情况下,

由两种酯参与反应是合成 MLCT 最广泛的方法^[33],但也有研究选择 3 种或 3 种以上的酯参与反应,从而寻求不同酯优势的集合。Zhao 等^[34]使用高度氢化的大豆油、樟树籽油和紫苏油作为反应原料,在脂肪酶的作用下得到了富含 α -亚麻酸和 MCFA 的零反式塑性脂肪,此产品中的 β' 晶型含量较高,可作为具有特殊营养功效的黄油或起酥油食用;此外,也有人利用甘三酯和脂肪酸等发生酸解反应生成新酯,这种方法涉及到甘三酯结构的重新排布,也属于酯交换法的一种。早期的酯交换反应不需要催化剂的加入即可完成,但反应温度通常在 300 °C 以上,反应过程中也伴有分子裂解及聚合等副反应,造成产品产量低,质量差,因此逐渐被催化酯交换反应替代^[35]。

与酯化法类似,酯交换法所需要的催化剂包括化学催化剂和生物酶催化剂两类,其中:化学催化剂种类较多,按照不同的性质包括均相酸性催化剂、多相酸性催化剂、均相碱性催化剂、固体碱催化剂、负载型固体碱催化剂、非负载型固体碱催化剂等^[36-37];生物酶则依据在反应中作用位置的不同,分为随机性脂肪酶和特异性脂肪酶,其中,随机性脂肪酶的反应效果与化学催化剂类似,产品中脂肪酸的位置是随机排布的,而特异性脂肪酶能够催化立体异构($sn-1,3$ 位或 $sn-2,3$ 位特异)或脂肪酸特异的酯交换反应,从而根据需要合成特定结构的脂肪酸酯。

与酯化法相比,酯交换法在氧化稳定性方面具有明显的优势,这是因为酯交换法的反应原料至少有 1 种是甘三酯,其中含有的天然抗氧化物在反应体系中能够发挥作用,而酯化法的原料主要是甘油和脂肪酸,均不含抗氧化物,因此在反应合成过程中的氧化稳定性较差^[38];酯交换法的原料来源广泛,成本较低,而酯化法由于原料是纯度较高的脂肪酸,导致生产成本相对较高,不适用于大规模工业化生产;但在一般酯交换法反应过程中脂肪酸的重新排布比较随机,产物结构种类较多,不适合生产对 MCFA 种类和结合位置均有特定要求的结构脂,而酸解法则较常用于特定结构产品的制备,例如可在 $sn-1,3$ 位特异性脂肪酶作用下,制备脂肪酸排布为中链-长链-中链(MLM)型的结构脂等。此外也有相关研究表明,酸解反应中脂肪酶的特异性与反应条件密切相关,其中 $sn-1,3$ 位的脂肪酸接入率主要受反应温度、反应时间和水分活度的影响,而 $sn-2$ 位脂肪酸的接入率则受反应温度和反应时间的影响较大^[39],这可能与脂肪酶的底物选择性、酰基转移机制以及反应动力学和热力学有关,因此在

实际反应过程中需要合理控制反应条件,以制备满足特定要求的结构脂产品。

3.4 生物合成法

21 世纪以来,随着代谢工程与合成生物学的发展,微生物油脂作为一种可再生能源展现出了良好的应用前景。目前已经发现的自然界中能够产油的微生物包括细菌、霉菌、酵母和微藻等^[40],其中产油酵母大多可利用工业废料和农业副产品等作为底物,且产物油脂含量高,是微生物油脂方向的研究热点。而近年来新兴技术高通量测序和基因工程的兴起也使得人们对生物体内各种物质的合成和转化有了更深一层的了解,可通过此类生物技术手段,对微生物的合成代谢途径进行改造和完善,进而构建出符合特定底物、特定发酵条件或特定油脂产物的高效菌株^[41]。有研究人员在针对产油酵母 *Yarrowia lipolytica* 的研究中发现了影响 MCFA 合成的关键氨基酸残基 I1220,并应用基于 TALENs 介导的基因组编辑技术,最终使得其突变菌株的肉豆蔻酸含量显著增加,可达到总脂肪酸含量的 11.6%^[42]。在此基础上,还可直接构建工程菌,实现结构脂的从头合成,如陈咪咪^[43]在大肠杆菌中通过对酰基转移酶基因 *CnGPAT9*、*BnLPAAT2*、*CnDGAT1* 和磷脂酸磷酸酶基因 *AtPAP2* 进行组合表达,重构了大肠杆菌甘三酯的生物合成途径,使其能够产生中长链结构脂,再对其发酵条件进行优化后,产物中 MLM 型结构脂含量提高至 20.31%,这也是为数不多的利用微生物发酵直接生产 MLM 型结构脂的报道^[44]。

另一方面,除了微生物以外,也可基于对油料作物中脂肪酸合成途径以及发挥关键作用的酶反应机制的认识,利用基因工程手段控制油料种子中脂肪酸及其他活性物质的合成和代谢物流向,进而改变植物油的脂肪酸组成,提高产品品质。Beermann 等^[45]用蓼距花属的披针叶蓼距花(*Cuphea lanceolata*) 硫酯酶和 3-酮脂酰 ACP 合成酶基因来转化夏油菜,使得 MCFA 相关的基因表达增加,油菜籽中的辛酸、癸酸、月桂酸和肉豆蔻酸的含量均显著增加,此外甘三酯上脂肪酸的排布也发生了改变,MCFA 主要结合到 $sn-1,3$ 位,形成了 MLM 型的 MLCT,这也证实了基因遗传修饰对转基因植物脂肪代谢的显著影响,同时也为 MCT 和 MLCT 的生物合成提供了全新的思路。

与成本较高、原料来源受限的传统制备方法不同,生物合成法条件温和,符合持续性、绿色的发展要求,是将来深具潜力的方法之一,当然,目前生物法合成结构脂还存在着一些局限,例如对发酵条件的控制

较为严格,利用外源基因整合至原有基因组之后可能出现基因沉默现象,也可能破坏原有生物表达重要性状的基因,此外由于各个基因来源于不同的遗传背景,其在不同种、属之间的转移过程中也可能产生新的安全性问题等^[46]。因此,如何合理利用相关技术改造人类,还需要进行更多的深化和思考。

4 中链脂肪酸及其甘油酯的开发应用

4.1 MCFA

MCT 和 MLCT 作为包含 MCFA 的甘油酯,能够代替日常食用油供人类摄取,而单体脂肪酸的实际应用则集中在动物饲料方面,其在猪、禽类等单胃动物的日粮中的应用效果显著。研究表明:将 MCFA 及其单甘酯添加至断奶猪仔日粮中能够有效抑制饲料中病原体的活性,提高断奶猪仔对粗蛋白质、钙、磷、能量、组氨酸、苯丙氨酸和苏氨酸的表现消化率,提高平均日增重和断奶重,强化猪仔营养^[47],在与益生菌或有机酸联合使用时也能获得协同效果;在禽类日粮中添加 MCFA,能够降低肉鸡肠道中早期沙门氏菌、弯曲杆菌等有害微生物的定植,与酿酒酵母联合使用也能提高肉鸡的日增重、饲料转化率和存活率^[48];此外有研究称将 MCFA 应用至水产和反刍动物的养殖中可起到一定的促进生长作用^[49-50],但也有研究发现 MCFA 的添加对牛犊的体质量和日增重均无显著影响^[51]。以上研究结果存在差异可能与所添加的 MCFA 的链长和使用剂量、受试动物的种类及其生长阶段等条件的不同有关。另外,MCFA 及其单甘酯均具有较明显的气味,需要合理控制在饲料中的添加量,也有经常使用无色无味的 MCT 来直接添加,以此控制饲料的风味,避免影响饲养物进食。

4.2 MCT

油脂作为人体日常摄取中必不可少的营养素之一,一方面为机体的生理活动提供能量,另一方面,其中含有的甾醇、角鲨烯和维生素 E 等活性成分也发挥着特殊的健康作用。日常生活中的食用植物油主要含有 LCFA,其甘三酯容易造成脂肪堆积,在血清中的水解和清除速率也相对较慢,不利于人体健康,而 MCT 所具备的快速代谢和不堆积脂肪等特点,能够有效解决这个问题。高纯度的 MCT 无色无味,无刺激性,黏度小,表面张力小,凝固点低,并且由于其主要含有的是饱和脂肪酸,因此碘值也非常低,具有较好的氧化稳定性,可作为普通油脂应用于各种食用场景,例如防弹咖啡、生酮饮食等,也可作为食品添加剂使用^[52-53]。MCT 的缺陷主要在于不宜短期大量摄入,且不具备长链必需脂肪酸,因此将 MCT 与常规食用油进行混合(以下简称混合油脂),

既能补充长链必需脂肪酸,又能发挥 MCFA 的特殊功效,同时也避免了体内酮体过高。Nosaka 等^[54]以超重、久坐人群为研究对象,开展随机双盲交叉临床试验来探究饮食中添加 MCT 对脂肪代谢的影响时发现,与正常的菜籽油安慰剂相比,每日摄取 2 g MCT 并持续两周即可增加个体的能量消耗和饮食来源 LCT 的消耗,证实了连续摄入一定量的 MCT 对增加能量消耗和控制体质量有帮助,这也尤其适用于当前社会越来越多的有久坐习惯和超重状况的亚健康人群。在食用体验感方面,混合油脂可以发挥花生油、大豆油等常规食用油的香气,使食物更美味,同时黏度只有普通食用油一半的 MCT 参与调配也能降低混合油脂的黏度,使得烹饪食物显得更为清淡而不油腻,满足健身减脂人群的要求。

医学领域中,MCT 被应用到各种临床环境,例如,作为肠道疾病患者等需要静脉营养的病人的营养补充剂,也能作为日常饮食来预防轻度至中度的餐后高甘油三酯血症(HTG),还可用于治疗脂肪吸收不良、LCFA 氧化障碍、乳糜泄、高血脂、肥胖等疾病^[55-56];在化工领域,MCT 也用途广泛,可作为药品和保健品等生产的原辅料,生物柴油的生产原料,也可用作稳定剂、乳化剂和润滑剂代替白油、角鲨烷和羊毛脂等;MCT 还具有良好的铺展性,容易被皮肤吸收,因此还可在化妆品的生产中用作保湿因子的基料^[48,57]。

4.3 MLCT

与 MCT 和 LCT 的混合油脂不同,MLCT 是指通过一定的油脂加工手段,将 MCT 和 LCT 分子上的脂肪酸进行重新排布,从而得到甘油骨架上同时含有 MCFA 和 LCFA 的新型结构甘三酯,是结构脂的一种。MLCT 在甘油骨架上同时包含了 MCFA 和 LCFA,而混合油脂包含的则是 3 条链全部为 MCFA 或 LCFA 的甘三酯,因此 MLCT 虽然具有与混合油脂相似的脂肪酸组成,但二者的甘三酯结构明显不同,这也使得 MLCT 具有了一些新的特点。作为烹饪油使用时,MLCT 的烟点更高,在煎炸时也不像 MCT 一样容易产生大量泡沫^[58];MLCT 在小鼠体内吸收情况的研究也表明,其调节体内血糖和抑制体脂的效果更好^[59];同时 MLCT 的脂肪分解率更高,还具有更高的维生素 D 生物利用率,能够有效提高脂溶性营养素的输送能力^[60]。

MLCT 的特殊优势和潜在价值早在上世纪初就被学者们关注并研究,于 2002 年被日本厚生劳动省批准作为特定保健用食品,第一款进入市场的 MLCT 产品便是日本日清奥利友集团与统一联合开

发的“Healthy Resetta”。2007年MLCT由美国食品药品监督管理局确认为安全食品,此后便得到越来越多国家和机构的认可,我国也于2012年批准中长链脂肪酸食用油为新资源食品。MLCT除了作为烹饪油外,还可添加至黄油、人造奶油、起酥油、饮料、蛋黄酱、饼干、能量棒等食品中;在医学领域,MLCT可用作临床营养支持的脂肪乳剂,为病人提供营养支持,在手术麻醉中也可通过与丙泊酚联合使用,制备丙泊酚中/长链脂肪乳,实现静脉麻醉效果^[61-62]。作为一种新兴结构脂,MLCT相较MCT烹饪体验感更佳,营养效果更好,应用范围更广,是功能性油脂中的研究热点,具有更为广阔的应用前景。目前MLCT应用的受限因素主要是制备和精炼技术方面的不足,还需根据现有的研究现状进行更深入的探究和完善,为其更广泛的产业化应用奠定基础。

5 展望

我国不仅是油料生产大国,还是油脂消费大国,油脂工业也是我国粮油食品工业的重要组成部分。我国的食用油人均消费量远超世界平均油脂消费水平,过度的油脂摄入往往导致诸如肥胖、心血管疾病等一系列健康问题,而从油脂本身的性质入手,利用适宜的油脂加工改性技术,使得更健康、更安全新型油脂走上消费者的餐桌,是改善油脂健康的全新方式,也是实现“健康中国”战略的重要途径。MCFA凭借特殊的生理功能和价值,在营养和商业应用层面具有巨大的潜力,MCT、MLCT更是成熟应用于食品、医药、化工等领域,已经成为油脂行业广受瞩目的焦点。然而,由于目前此类产品仍主要来源于自然界中的动植物,源头供应较为有限,距离全面满足具有较高纯度要求的医疗行业等还有着一定的差距,因此通过油脂加工技术制备符合条件的优质产品显得尤为重要。利用化学方法生产的MCT和MLCT产品纯度较低、污染较重,即将逐渐被新兴技术取代;利用生物酶技术参与反应的酶法具备反应条件温和、产品特异性高和对环境友好等特点,但同时也具有成本过高和相关技术掌握不全等劣势,需要深化攻关核心技术,探索酶法制备新工艺、新路线,从而有效降低成本投入和能耗,开发适合工业化生产的优势绿色工艺;生物合成法作为新兴的制备技术深具潜力,也有望成为未来主流的生产方法。另外,针对不同脂肪酸种类和甘三酯结构对产品消化吸收特性及营养调节机制的影响等方面也需进一步研究探索,从而实现更具针对性的应用途径,使其满足不同人群及不同场景的应用需求,拓宽以MCFA为代表的新型结构脂开发和利用。

参考文献:

- [1] WU K, GAO R, TIAN F, et al. Fatty acid positional distribution (sn - 2 fatty acids) and phospholipid composition in Chinese breast milk from colostrum to mature stage[J]. *Br J Nutr*, 2019, 121(1): 65 - 73.
- [2] MCCARTY M F, DINICOLANTONIO J J. Lauric acid - rich medium - chain triglycerides can substitute for other oils in cooking applications and may have limited pathogenicity[J/OL]. *Open Heart*, 2016, 3(2): e000467 [2023 - 12 - 13]. <https://doi.org/10.1136/openhrt-2016-00046>.
- [3] ZHANG X, WEI W, TAO G, et al. Identification and quantification of triacylglycerols using ultraperformance supercritical fluid chromatography and quadrupole time - of - flight mass spectrometry: Comparison of human milk, infant formula, other mammalian milk, and plant oil[J]. *J Agric Food Chem*, 2021, 69(32): 8991 - 9003.
- [4] CHEN Y J, ZHOU X H, HAN B, et al. Composition analysis of fatty acids and stereo - distribution of triglycerides in human milk from three regions of China[J/OL]. *Food Res Int*, 2020, 133: 109196 [2023 - 12 - 13]. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2020.109196>.
- [5] 张宇, 王立娜, 张宏达, 等. 母乳、牛乳及山羊乳脂肪酸组成的差异分析[J]. *食品工业科技*, 2019, 40(4): 21 - 26.
- [6] PONTOH J, UNIVERSITY S R. Gas chromatographic analysis of medium chain fatty acids in coconut oil[J]. *J Pure Appl Chem Res*, 2016, 5(3): 157 - 161.
- [7] SABAHANNUR S, ALIMUDDIN S. Identification of fatty acids in virgin coconut oil (VCO), cocoa beans, crude palm oil (CPO), and palm kernel beans using gas chromatography[J/OL]. *IOP Conf Ser: Earth Environ Sci*, 2022, 1083(1): 012036 [2023 - 12 - 13]. <https://doi.org/10.1088/1755-1315/1083/1/012036>.
- [8] DOS S N J A, BEZERRA L R, CASTRO D P V, et al. Effect of dietary palm kernel oil on the quality, fatty acid profile, and sensorial attributes of young bull meat[J]. *Foods*, 2022, 11(4): 609 [2023 - 12 - 13]. <https://doi.org/10.3390/foods11040609>.
- [9] 朱海华, 葛瑞宏, 马银辉, 等. 基于棕榈仁油的特医脂肪乳液制备及其对小鼠血脂的影响[J]. *粮油食品科技*, 2022, 30(2): 85 - 94.
- [10] 赵国志, 刘喜亮, 中里真人, 等. 中碳链脂肪酸甘油酯的研究概况[J]. *粮油加工与食品机械*, 2005(2): 19 - 21, 23.
- [11] SCHÜTT B S, ABBADI A, LODDENKÖTTER B, et al. β - Ketoacyl - acyl carrier protein synthase IV: A key enzyme for regulation of medium - chain fatty acid synthesis in *Cuphea lanceolata* seeds[J]. *Planta*, 2002,

- 215(5): 847–854.
- [12] 袁婷兰, 韦伟, 叶兴旺, 等. 母乳中长链甘油三酯研究进展[J]. 食品与生物技术学报, 2022, 41(6): 41–50.
- [13] YUAN T, GENG Z, DAI X, et al. Triacylglycerol containing medium – chain fatty acids: Comparison of human milk and infant formulas on lipolysis during *in vitro* digestion[J]. J Agric Food Chem, 2020, 68(14): 4187–4195.
- [14] 李彦宸, 林慧, 李奕潼, 等. 樟树籽仁油对高脂诱导型肥胖小鼠体脂和血脂水平的影响[J]. 中国油脂, 2020, 45(4): 72–78.
- [15] HU J N, ZHANG B, ZHU X M, et al. Characterization of medium – chain triacylglycerol (MCT) – enriched seed oil from *Cinnamomum camphora* (Lauraceae) and its oxidative stability[J]. J Agric Food Chem, 2011, 59(9): 4771–4778.
- [16] ST – ONGE M P, BOURQUE C, JONES P J H, et al. Medium – versus long – chain triglycerides for 27 days increases fat oxidation and energy expenditure without resulting in changes in body composition in overweight women[J]. Int J Obes, 2003, 27(1): 95–102.
- [17] GUO Y W, XU Y, ZHANG T, et al. Medium and long – chain structured triacylglycerol enhances vitamin D bioavailability in an emulsion – based delivery system: Combination of *in vitro* and *in vivo* studies[J]. Food Funct, 2022, 13(4): 1762–1773.
- [18] PENG B, LUO T, CHEN F, et al. Medium – and long – chain triglycerides attenuate lipid accumulation and regulate the expression of proteins related to lipid metabolism in oleic acid – induced lipid deposition in human hepatic LO2 cells[J/OL]. J Funct Foods, 2021, 78: 104354[2023–12–13]. <https://doi.org/10.1016/j.jff.2021.104354>.
- [19] PUJOL J B, CHRISTINAT N, RATINAUD Y, et al. Coordination of GPR40 and ketogenesis signaling by medium chain fatty acids regulates beta cell function[J/OL]. Nutrients, 2018, 10(4): 473[2023–12–13]. <https://doi.org/10.3390/nu10040473>.
- [20] WEIN S, WOLFFRAM S, SCHREZENMEIR J, et al. Medium – chain fatty acids ameliorate insulin resistance caused by high – fat diets in rats[J]. Diabetes Metab Res Rev, 2009, 25(2): 185–194.
- [21] HAN J R, DENG B, SUN J, et al. Effects of dietary medium – chain triglyceride on weight loss and insulin sensitivity in a group of moderately overweight free – living type 2 diabetic Chinese subjects[J]. Metab Clin Exp, 2007, 56(7): 985–991.
- [22] PAGE K A, WILLIAMSON A, YU N Y, et al. Medium – chain fatty acids improve cognitive function in intensively treated type 1 diabetic patients and support *in vitro* synaptic transmission during acute hypoglycemia[J]. Diabetes, 2009, 58(5): 1237–1244.
- [23] HUANG L, GAO L, CHEN C. Role of medium – chain fatty acids in healthy metabolism: A clinical perspective[J]. Trends Endocrinol Metab, 2021, 32(6): 351–366.
- [24] 宫雪. 中链脂肪酸对糖尿病小鼠糖脂代谢的影响[D]. 北京: 中国人民解放军医学院, 2012.
- [25] JIA M, ZHANG Y, GAO Y, et al. Effects of medium chain fatty acids on intestinal health of monogastric animals[J]. Curr Protein Pept Sci, 2020, 21(8): 777–784.
- [26] ROOPASHREE P G, SHETTY S S, SUCHETHA K N. Effect of medium chain fatty acid in human health and disease[J/OL]. J Funct Foods, 2021, 87: 104724[2023–12–13]. <https://doi.org/10.1016/j.jff.2021.104724>.
- [27] RAMESH S V, KRISHNAN V, PRAVEEN S, et al. Dietary prospects of coconut oil for the prevention and treatment of Alzheimer’s disease (AD): A review of recent evidences[J]. Trends Food Sci Technol, 2021, 112(1): 201–211.
- [28] FUKAZAWA A, KARASAWA T, YOKOTA Y, et al. The safety of very – long – term intake of a ketogenic diet containing medium – chain triacylglycerols[J]. J Oleo Sci, 2021, 70(7): 989–993.
- [29] 尹晓晨, 陈明, 易传祝, 等. 中长碳链甘油三酯急性、遗传毒性及亚慢性毒性实验研究[J]. 毒理学杂志, 2019, 33(1): 43–47.
- [30] MARTEN B, PFEUFFER M, SCHREZENMEIR J. Medium – chain triglycerides[J]. Int Dairy J, 2006, 16(11): 1374–1382.
- [31] 韦一良, 罗登林, 胡健华. 中碳链甘三酯的合成研究[J]. 中国油脂, 2004, 29(6): 47–49.
- [32] JIANG X, HUANG J, LI Y, et al. Synthesis of symmetrical medium – and long – chain triacylglycerols rich in arachidonic acid at sn – 2 position for infant formula[J/OL]. Food Biosci, 2022(45): 101344[2023–12–13]. <https://doi.org/10.1016/j.fbio.2021.101344>.
- [33] HUANG J H, LU Y T, JIN J, et al. Chemical transesterification of flaxseed oil and medium – chain triacylglycerols: MLCT yield, DAG content, physicochemical properties, minor compounds and oxidation stability[J]. Int J Food Sci Technol, 2021, 56(10): 5160–5167.
- [34] ZHAO M L, TANG L, ZHU X M, et al. Enzymatic production of zero – trans plastic fat rich in α – linolenic acid and medium – chain fatty acids from highly

- hydrogenated soybean oil, *Cinnamomum camphora* seed oil, and perilla oil by lipozyme TL IM[J]. *J Agric Food Chem*, 2013, 61(6): 1189–1195.
- [35] 阎杰, 丘泰球. 新型油脂酯交换的催化剂[J]. *粮油加工与食品机械*, 2003(9): 39–41.
- [36] 赵健, 王二霞. 油脂酯交换催化剂研究进展[J]. *粮食与油脂*, 2008, 21(9): 14–16.
- [37] XIE W L, HU P T. Production of structured lipids containing medium – chain fatty acids by soybean oil acidolysis using SBA – 15 – pr – NH₂ – HPW catalyst in a heterogeneous manner[J]. *Org Process Res Dev*, 2016, 20(3): 637–645.
- [38] 戚彩琴, 杨波, 杨光, 等. 微生物脂肪酶催化合成中长链脂肪酸结构脂的研究进展[J]. *食品与发酵工业*, 2023, 49(8): 310–317.
- [39] 陈琰. 特异性脂肪酶催化甘油三酯酯交换反应影响因素的研究[D]. 江苏 无锡: 江南大学, 2013.
- [40] XIN Y, WANG Q T, SHEN C, et al. Medium – chain triglyceride production in *Nannochloropsis* via a fatty acid chain length discriminating mechanism [J]. *Plant Physiol*, 2022, 190(3): 1658–1672.
- [41] 沈玉平, 陈诗洁, 周迅, 等. 代谢工程改造解脂耶氏酵母生产油脂研究进展[J]. *中国油脂*, 2022, 47(10): 103–113.
- [42] RIGOUIN C, GUEROULT M, CROUX C, et al. Production of medium chain fatty acids by *Yarrowia lipolytica*: Combining molecular design and TALEN to engineer the fatty acid synthase [J]. *ACS Synth Biol*, 2017, 6(10): 1870–1879.
- [43] 陈咪咪. 代谢工程改造大肠杆菌合成 MLM 型结构脂 [D]. 北京: 北京化工大学, 2022.
- [44] CHEN M M, YANG C, DENG L, et al. Production of 1, 3 – medium chain – 2 – long chain (MLM) triacylglycerols by metabolically engineered *Escherichia coli* [J/OL]. *Biochem Eng J*, 2022, 184: 108498 [2023 – 12 – 13]. <https://doi.org/10.1016/j.bej.2022.108498>.
- [45] BEERMANN C, WINTERLING N, GREEN A, et al. Comparison of the structures of triacylglycerols from native and transgenic medium – chain fatty acid – enriched rape seed oil by liquid chromatography – atmospheric pressure chemical ionization ion – trap mass spectrometry (LC – APCI – ITMS) [J/OL]. *Lipids*, 2007, 42(4): 401 [2023 – 12 – 13]. <https://doi.org/10.1007/s11745-007-3038-4>.
- [46] 王亦学, 郝曜山, 张欢欢, 等. 基因编辑系统 CRISPR/Cas9 在作物基因工程育种中的应用[J]. *山西农业科学*, 2020, 48(5): 826–830.
- [47] JACKMAN J A, BOYD R, ELROD C C. Medium – chain fatty acids and monoglycerides as feed additives for pig production: Towards gut health improvement and feed pathogen mitigation [J]. *J Anim Sci Biotechnol*, 2020, 11: 44 [2023 – 12 – 13]. <https://doi.org/10.1186/s40104-020-00446-1>.
- [48] 陈倩倩, 王金荣, 王朋, 等. 中链脂肪酸的生物学功能及其在动物生产中的应用研究进展[J]. *中国畜牧杂志*, 2022, 58(2): 41–47.
- [49] 郭盼. 日粮中不同链长脂肪酸对两种鲤科鱼类生长、健康及繁殖的影响[D]. 陕西 杨凌: 西北农林科技大学, 2017.
- [50] VAN ZIJDERVELD S M, DIJKSTRA J, PERDOK H B, et al. Dietary inclusion of diallyl disulfide, yucca powder, calcium fumarate, an extruded linseed product, or medium – chain fatty acids does not affect methane production in lactating dairy cows[J]. *J Dairy Sci*, 2011, 94(6): 3094–3104.
- [51] RAGIONIERI L, CACCHIOLI A, RAVANETTI F, et al. Effect of the supplementation with a blend containing short and medium chain fatty acid monoglycerides in milk replacer on rumen papillae development in weaning calves [J]. *Ann Anat*, 2016, 207: 97–108.
- [52] TOYOSAKI T, SAKANE Y, KASAI M. Oxidative stability, *trans,trans* – 2,4 – decadienals, and tocopherol contents during storage of dough fried in soybean oil with added medium – chain triacylglycerols (MCT) [J]. *Food Res Int*, 2008, 41(3): 318–324.
- [53] CRAMPTON K, JACKSON G, STREIGHT H, et al. Investigating the effects of a high – fat coffee beverage containing medium – chain triglyceride oil and ghee on cognitive function and measures of satiety [J/OL]. *Curr Dev Nutr*, 2021, 5: 902 [2023 – 12 – 13]. https://doi.org/10.1093/cdn/nzab049_015.
- [54] NOSAKA N, TSUJINO S, KATO K. Short – term ingestion of medium – chain triglycerides could enhance postprandial consumption of ingested fat in individuals with a body mass index from 25 to less than 30: A randomized, placebo – controlled, double – blind crossover study [J/OL]. *Nutrients*, 2022, 14(5): 1119 [2023 – 12 – 13]. <https://doi.org/10.3390/nu14051119>.
- [55] FOLWACZNY A, WALDMANN E, ALTENHOFER J, et al. Postprandial lipid metabolism in normolipidemic subjects and patients with mild to moderate hypertriglyceridemia: Effects of test meals containing saturated fatty acids, mono – unsaturated fatty acids, or medium – chain fatty acids [J/OL]. *Nutrients*, 2021, 13(5): 1737 [2023 – 12 – 13]. <https://doi.org/10.3390/nu13051737>.

条件下医药级羊毛醇的造粒合格率达到95.78%。

2.3 羊毛醇的理化指标

日化级、医药级羊毛醇的理化指标以及欧洲、

表6 日化级、医药级羊毛醇的理化指标以及欧洲、美国药典对医药级羊毛醇的指标要求

指标	日化级羊毛醇	医药级羊毛醇	欧洲药典	美国药典
酸值(KOH)/(mg/g)	16.3 ± 0.1	0.2 ± 0.1	≤ 2.0	≤ 2.0
过氧化值/(mmol/kg)	22.2 ± 0.1	1.8 ± 0.1	≤ 7.5	≤ 7.5
皂化值(KOH)/(mg/g)	20.1 ± 0.1	3.2 ± 0.1	≤ 12.0	≤ 12.0
加德纳色度	13.2 ± 0.1	6.0 ± 0.1	≤ 10.0	≤ 10.0

由表6可知,相较于日化级羊毛醇,医药级羊毛醇酸值、过氧化值、皂化值和加德纳色度均显著降低,表明羊毛醇质量得到有效提升,且其酸值、过氧化值、皂化值、加德纳色度均符合美国药典和欧洲药典对医药级羊毛醇的要求。酸值和过氧化值的降低有利于产品的运输及储存,冷却喷雾造粒后得到的医药级微粒状羊毛醇便于下游厂商的取用,能有效避免因多次加热熔化而导致产品色泽增加,酸值、过氧化值升高的问题;此外,日化级羊毛醇中存在的令人不愉快的气味也得到改善。

3 结论

本研究以日化级羊毛醇为原料,通过吸附剂吸附脱色后得到医药级羊毛醇粗品,再经过两级分子蒸馏得到医药级羊毛醇造粒前体,最后通过冷却喷雾造粒技术得到医药级微粒状羊毛醇。结果表明:AB-8大孔树脂、活性氧化铝、硅胶3种吸附剂中AB-8大孔树脂的吸附脱色效果最好且收率最高;在冷却空气温度10℃、冷却空气湿度20%、喷雾压力0.6 MPa、喷头转速6 000 r/min的条件下,医药

美国药典对医药级羊毛醇的指标要求如表6所示。

级微粒状羊毛醇的造粒合格率达到95.78%,且所制备的医药级微粒状羊毛醇符合美国药典和欧洲药典对医药级羊毛醇的要求。该工艺操作简单、生产成本低、效率高,满足大规模制备医药级羊毛醇产品的生产需求。

参考文献:

- [1] 刘建刚,王子强. 一种高纯度羊毛脂胆固醇制备方法的研究[J]. 浙江化工, 2015, 46(9): 24-26, 35.
- [2] 姚园园,王子强,姚臣,等. 化妆品级粒状羊毛醇的制备[J]. 中国油脂, 2021, 46(8): 61-64.
- [3] 王蓓蓓,陈竞男,于元大,等. 羊毛脂的理化指标及主要成分分析[J]. 中国油脂, 2022, 47(1): 22-27.
- [4] 郑彦芳. 油脂脱色废白土的循环利用[D]. 郑州: 河南工业大学, 2014.
- [5] 刘鹏. APS用Co/Al₂O₃复合粉末的喷雾造粒工艺研究[D]. 成都: 电子科技大学, 2021.
- [6] 孟姗姗,王安英,于修水,等. 分散剂对99.8%高纯氧化铝喷雾造粒粉的影响[J]. 山东陶瓷, 2021, 44(5): 3-6.
- [60] SHINOHARA H, WU J, KASAI M, et al. Randomly interesterified triacylglycerol containing medium- and long-chain fatty acids stimulates fatty acid metabolism in white adipose tissue of rats [J]. Biosci Biotechnol Biochem, 2006, 70(12): 2919-2926.
- [61] THEILEN H J, ADAM S, ALBRECHT M D, et al. Propofol in a medium- and long-chain triglyceride emulsion; Pharmacological characteristics and potential beneficial effects[J]. Anesth Analg, 2002, 95(4): 923-929.
- [62] JENNINGS B H, SHEWFELT R L, AKOHL C C. Food applications of a rice bran oil structured lipid in fried sweet potato chips and an energy bar[J]. J Food Qual, 2010, 33(6): 679-692.

(上接第47页)

- [56] 陆雯昶,汤庆娅. 中链脂肪酸在脂肪代谢异常时的临床价值[J]. 中国实用儿科杂志, 2022, 37(10): 764-766.
- [57] 曾敏. 中长碳链脂肪酸甘油三酯合成的研究进展[J]. 化工管理, 2021(17): 62-63.
- [58] 周盛敏. 中长链脂肪酸结构脂的酶法合成、安全性评价及减肥功能研究[D]. 上海: 上海交通大学, 2017.
- [59] LEE Y Y, TANG T K, PHUAH E T, et al. Structural difference of palm based medium- and long-chain triacylglycerol (MLCT) further reduces body fat accumulation in DIO C57BL/6J mice when consumed in low fat diet for a mid-term period[J]. Food Res Int, 2018, 103: 200-207.