

母乳中 1-油酰基-2-棕榈酰基-3-亚油酰基甘油三酯的研究进展

余晓雯^{1,2}, 刘 茜², 刘 妍², 赵军英², 胡聚峰^{1,2}, 李 莹^{1,2}, 杨轶涵^{1,2}, 陈历俊^{1,2}

(1. 东北农业大学 食品学院, 哈尔滨 150030; 2. 北京三元食品股份有限公司 国家母婴乳品健康工程技术研究中心, 北京市乳品工程技术研究中心, 母乳研究技术创新中心, 北京 100163)

摘要:甘油三酯(TAG)为母乳中含量最高的脂质,1,3-二油酰基-2-棕榈酰基甘油三酯(1,3-dioleoyl-2-palmitoylglycerol, OPO)和1-油酰基-2-棕榈酰基-3-亚油酰基甘油三酯(1-oleoyl-2-palmitoyl-3-linoleoylglycerol, OPL)为母乳中含量最丰富的两种TAG,与欧美国家母乳中OPO含量高于OPL含量不同,中国母乳中OPL含量高于OPO,但目前婴幼儿配方奶粉多是通过添加OPO来模拟母乳脂质,这与中国母乳TAG组成不完全相同。为进一步研究OPL对婴幼儿生长发育的影响,主要从脂肪酸和TAG结构上分析了OPL的功能,比较了国内外以及中国多地母乳中OPL的含量,介绍有关OPL异构体的检测方法,主要为银离子色谱和带有手性色谱柱的液相色谱结合大气压化学电离质谱进行分离鉴定。通过总结OPL功能、含量和现有的检测技术,旨在为开发符合中国母乳特征的人乳替代脂提供科学支持。

关键词:OPL; 功能; 含量; 检测方法

中图分类号:TS201.4; TS201.2 **文献标识码:**A **文章编号:**1003-7969(2022)05-0016-08

Progress on 1-oleoyl-2-palmitoyl-3-linoleoylglycerol in breast milk

YU Xiaowen^{1,2}, LIU Qian², LIU Yan², ZHAO Junying², HU Jufeng^{1,2},
LI Ying^{1,2}, YANG Yihan^{1,2}, CHEN Lijun^{1,2}

(1. Food College, Northeast Agricultural University, Harbin 150030, China; 2. Beijing Technical Innovation Center of Human Milk Research, Beijing Engineering Research Center of Dairy, National Engineering Center of Dairy for Early Life Health, Beijing Sanyuan Foods Co., Ltd., Beijing 100163, China)

Abstract: Triglycerides (TAG) are the most abundant lipids in breast milk, 1,3-dioleoyl-2-palmitoylglycerol (OPO) and 1-oleoyl-2-palmitoyl-3-linoleoylglycerol (OPL) are the two most abundant TAG in breast milk. Unlike European and American breast milk, which contains more OPO than OPL, Chinese breast milk contains more OPL than OPO, but at present, most infant formula in China is made by adding OPO to simulate breast milk lipids, which is not exactly the same as the TAG composition of Chinese breast milk. To further study the effect of OPL on infant growth and development, the functions of OPL were mainly analyzed from the structure of fatty acid and triglyceride. The contents

of OPL in breast milk were compared at home and abroad as well as in many places in China, and the detection methods of OPL isomers were introduced, including silver ion chromatography and liquid chromatography with chiral column combined with atmospheric pressure chemical ionization mass spectrometry for separation and identification. By summarizing the function, content and existing detection techniques of OPL,

收稿日期:2021-09-24;修回日期:2021-10-23

基金项目:大兴区重大科技成果转化项目(2020006);北京市科技计划课题(Z201100008020005);国家自然科学基金项目(32072191);奶牛产业技术体系北京市创新团队项目

作者简介:余晓雯(1998),女,在读硕士,研究方向为生物与医药(E-mail)yxw337798@126.com。

通信作者:陈历俊,教授,教授级高级工程师(E-mail)chenlijun@sanyuan.com.cn。

it aims to provide scientific support for the development of breast milk replacement lipids matching the characteristics of Chinese breast milk.

Key words: 1 - oleoyl - 2 - palmitoyl - 3 - linoleoylglycerol; function; content; detection method

母乳中的成分高达2 000多种,含有大量婴幼儿生长发育必不可少的营养物质^[1]。脂质作为母乳中婴幼儿最重要的营养物质之一,在母乳中占3%~5%,为0~6个月内的婴儿提供40%~50%的能量,参与婴幼儿多个器官快速生长^[2],对婴幼儿胃肠道功能^[3]、身体发育、神经系统发育^[4]和免疫系统发育^[5]等具有有益影响。

甘油三酯(TAG)是母乳脂质中含量最高的成分,约占全部脂质的98%。母乳脂质中,超过70%的棕榈酸位于TAG甘油骨架sn-2位^[6-7],其他的不饱和脂肪酸(UFA),如油酸和亚油酸大部分位于TAG甘油骨架sn-1,3位。棕榈酸在甘油三酯sn-2位具有促进婴幼儿对钙等矿物质的吸收^[8-9]、软便的形成,缓解婴幼儿哭闹^[10]等效果。母乳脂质中TAG多以USU形式存在^[11-12],其中1,3-二油酰基-2-棕榈酰基甘油三酯(1,3-dioleoyl-2-palmitoylglycerol, OPO)和1-油酰基-2-棕榈酰基-3-亚油酰基甘油三酯(1-oleoyl-2-palmitoyl-3-linoleoylglycerol, OPL)为母乳中含量最丰富的两种TAG。研究表明,不同国家和地区的母乳中OPL与OPO的含量存在差异,主要表现为中国母乳中OPL含量普遍高于OPO含量,而欧美国家恰恰相反。当前市售的婴幼儿配方奶粉脂质在脂肪酸种类上与母乳脂质没有明显差异,但在脂肪酸含量和TAG甘油骨架位置上仍有较大区别,添加到婴幼儿配方奶粉中的植物油在sn-2位上的棕榈酸水平较低,相反,其在sn-1,3位上有较高水平^[13],如Sun等^[14]通过测定180个市售婴幼儿配方奶粉脂质,发现配方奶粉脂质TAG结构和含量与成熟期的母乳脂质有显著差异,且配方奶粉脂质中OOO含量较为丰富;Chen等^[15]通过分析市售标有添加OPO婴儿配方奶粉脂质的TAG组成发现,婴儿配方奶粉中除了含有OPO,也存在一定比例的PPO。目前,我国婴幼儿配方奶粉多是通过添加OPO来模拟母乳脂质,这与中国母乳脂质TAG组成不完全相同。为进一步研究OPL对婴幼儿生长发育的影响,本文对母乳中OPL的功能、不同国家和地区母乳中OPL含量及检测方法进行阐述,以期结合中国母乳特征开发更适宜中国婴幼儿的人乳替代脂提供参考。

1 母乳中OPL的功能

母乳脂质在婴儿发育方面具有重要意义,其TAG的脂肪酸组成和含量对一些代谢调节有影响^[16-17]。OPL化学结构中sn-2位为饱和脂肪酸(SFA)棕榈酸,sn-1位和sn-3位为UFA。母乳中OPL在胃肠道被脂肪酶水解成sn-2单甘油酯和游离脂肪酸,在婴幼儿的营养物质吸收、骨骼生长以及肠道菌群的正常发展等方面发挥重要作用^[18]。

Bar-Yoseph等^[19]在一项双盲实验中发现sn-2位棕榈酸对婴幼儿粪便中脂肪和钙的含量存在影响,喂养含有sn-2位棕榈酸配方奶粉的婴幼儿相较于普通婴幼儿配方奶粉组,粪便中脂肪含量明显较低,减少了钙皂化脂肪的排泄。Béghin等^[20]实验证明,棕榈酸在sn-2位能改善婴幼儿粪便的黏稠度以及提高骨骼矿物质含量,这是由于处在sn-2位的棕榈酸不易与钙离子结合形成不溶性钙皂,进而改善便秘和促进钙的吸收。Litmanovitz等^[21]也进一步证明sn-2位为棕榈酸的结构脂能改善婴儿粪便硬度,减少便秘,并且能降低婴儿啼哭频率。Wang等^[22]研究发现喂养sn-2位棕榈酸结构脂小鼠对钙的吸收率约48.45%,高于喂养混合植物油组(代表传统婴幼儿配方奶粉)的小鼠(38.43%),还发现这类结构脂可以诱导小鼠肠道内的双歧杆菌和乳酸杆菌的增殖,减少致病菌的数量,这与Yaron等^[23]的研究结果一致:以母乳和sn-2位棕榈酸甘油酯组喂养的婴儿肠道菌群中乳酸杆菌和双歧杆菌增加。

油酸和亚油酸作为母乳中主要的脂肪酸,为乳脂肪球的形成、运输和代谢提供了流动性^[24]。早期对以油酸和亚油酸为主的饮食研究显示,与油酸相比,婴儿饮食以亚油酸为主的多不饱和脂肪酸(PUFA)似乎更能降低胆固醇水平^[25]。但其他研究中提到,亚油酸的过量摄入与非典型神经发育有关^[26]。Oosting等^[27]研究发现,婴儿摄入母乳或奶粉中的亚油酸和 α -亚麻酸会影响大脑中n-3和n-6 PUFA的合成,这两者之间存在竞争关系,亚油酸摄入过高可能会抑制内源性n-3 PUFA的合成和循环,会对婴幼儿大脑产生一定的影响。在近年来的规范中,许多国家都有调整婴幼儿配方奶粉中亚油酸的比例,但也强调这还需要更多临床上的证

据来支持^[28]。

也有通过体外对比研究,分析 OPL 的功能,如 Zhang 等^[29]采用 OPL、OPO 和 1,3 - 二亚油酰基 - 2 - 棕榈油基甘油三酯(LPL)来体外模拟婴儿胃肠道对脂质的代谢,发现 OPL 和 LPL 的消化率均低于 OPO,推测原因:一是 OPO 的粒径比 OPL 和 LPL 小,与酶接触面积大且油酸与胰酶结合能力强,更易从油滴表面脱落;二是双键阻碍了与酶结合。另外,实验还采用 Caco - 2 细胞模拟 TAG 在小肠上皮细胞的合成和分泌,结果显示在 Caco - 2 细胞中 OPL、LPL 的合成和运输高于 OPO,这与 OPL 组中 FABP1、PPAR α 和 MTT 蛋白的表达显著高于 OPO 组有关,表明 OPL 更利于吸收和运输。此外,该团队^[30]进一步考察了在体外肝细胞(LO2 细胞)中 OPL、LPL 和 OPO 对脂质代谢的影响,结果表明,尽管 OPL、LPL 和 OPO 均能改变参与脂质代谢关键蛋

白的表达,进而引起脂质在肝细胞代谢的变化,但是 OPL 相对于 LPL 和 OPO 更容易引起 LO2 细胞内脂质的堆积,但这是否有利于婴幼儿的生长和发育还需进一步验证。

目前临床研究缺少直接对婴幼儿喂养 OPL 含量高的母乳或婴幼儿配方奶粉的数据,并且 OPL 在制备上也存在着诸多困难,因此如何解决 OPL 制备过程中的酰基迁移和操作复杂等问题还需要不断研究^[31-32]。而目前只从脂肪酸对比和体外研究来分析 OPL 对婴幼儿生长发育的影响,还需要考虑其他因素的干预或影响。

2 不同国家和地区母乳中 OPL 含量

不同的生活环境、饮食习惯等,导致不同地区母亲分泌的乳汁有所差异^[33]。表 1 列举了不同国家和地区母乳脂质中 OPL 和 OPO 的含量。

表 1 不同国家和地区母乳脂质中 OPL 和 OPO 的含量

国家/地区	检测方法	泌乳期	OPO 含量/%	OPL 含量/%	参考文献
西班牙	HPLC - ELSD		17.56 ~ 42.44	9.24 ~ 38.15	[34 - 35]
西班牙	HPLC - ELSD		20.21 ~ 20.30	9.88 ~ 10.10	[36]
芬兰	HPLC/ESI - MS		9.4	5.4	[37]
中国	HPLC/ESI - MS		7.1	10.3	[37]
中国北京	HPLC/Q - TOF - MS(ESI)		7.29 ~ 11.91	10.31 ~ 14.17	[38]
中国无锡	UPC ² /Q - TOF - MS(ESI)		7.98 ~ 17.06	12.60 ~ 19.35	[39]
中国北京	UPLC/Q - TOF - MS(ESI)		12.80	14.09	[40]
中国北京	SFC/Q - TOF - MS(ESI)	过渡乳	7.25 \pm 1.09	10.09 \pm 1.92	[41]
		成熟乳	6.12 \pm 0.23	9.27 \pm 0.37	
中国湖北	SFC/Q - TOF - MS(ESI)	过渡乳	7.25 \pm 1.09	9.06 \pm 0.62	[41]
		成熟乳	3.18 \pm 0.41	5.84 \pm 0.38	
中国四川	SFC/Q - TOF - MS(ESI)	过渡乳	4.84 \pm 0.66	8.48 \pm 0.39	[41]
		成熟乳	5.13 \pm 0.58	7.63 \pm 0.74	
中国无锡	HPLC - ELSD 结合 APCI - MS	初乳	19.50	28.08	[42]
		过渡乳	14.09	23.24	
		成熟乳	13.91	24.98	

Morera^[34]、Pons^[35]等利用 HPLC - ELSD 分析了西班牙 47 个不同哺乳时期的母乳脂质中 TAG 组成,共分离出 30 种 TAG,得出 OPL 含量低于 OPO (OPO 含量为 17.56% ~ 42.44%, OPL 含量为 9.24% ~ 38.15%)。Ten - Doménech 等^[36]收集了西班牙巴伦西亚地区不同阶段的母乳,采用 HPLC - ELSD 对母乳中脂质 TAG 组成进行分析,得出 OPO 含量约为 20%,OPL 含量约为 10%。Kallio 等^[37]对芬兰和中国母乳样本进行分析,通过 HPLC - MS 在电喷雾(ESI)离子源检测下,得到数百个 TAG 的同

分异构体,发现芬兰母乳脂质中含量较高的 TAG 是 OPO(9.4%),其次是 OPL(5.4%),而中国母乳脂质含量较高的 TAG 是 OPL(10.3%),OPO(7.1%)次之,该研究还指出油酸通常在 TAG 的 sn - 1,3 位,但当存在亚油酸则油酸不一定在 sn - 1,3 位。

Wu 等^[38]采用 HPLC/串联四级杆 - 飞行时间质谱(Q - TOF - MS)并使用 ESI 离子源测定 52 份北京地区母乳脂质脂肪酸和 TAG 的组成和含量,结果发现,北京地区母乳脂质中油酸与亚油酸的含量与母亲饮食中的豆类、海鲜及坚果等有关,OPL 含量

在 10.31% ~ 14.17% 之间,而 OPO 含量为 7.29% ~ 11.91%。Zhang 等^[39]使用超高效合相色谱 UPC²/Q-TOF-MS 测定无锡地区母乳样品,结果发现,母乳脂质中 OPL 含量为 12.60% ~ 19.35%,占总 TAG 的 10.82%,OPO 含量为 7.98% ~ 17.06%,占总 TAG 的 8.80%。Zhao 等^[40]研究北京地区的母乳脂质 TAG 含量,采用 UPLC/Q-TOF-MS 在 ESI 正负离子检测模式下分析得出 OPL、OPO 含量分别为 14.09% 和 12.80%,且研究表明棕榈酸主要分布在母乳 TAG 的 sn-2 位。

Tu 等^[41]利用超临界流体色谱(SFC)结合 Q-TOF-MS 分析,检测了湖北、四川和北京 3 个地区 54 份母乳脂质 TAG 的组成和含量,结果表明:湖北、北京和四川 3 个地区过渡乳与成熟乳 TAG 种类存在差异;但是无论过渡乳还是成熟乳,OPL 含量皆高于 OPO 含量,且过渡乳中 OPL 含量高于成熟乳的 OPL 含量。Yuan 等^[42]利用 HPLC-MS 配备大气压化学电离(APCI)离子源研究分析无锡地区 103 位母亲初乳到成熟乳 TAG 组成的变化,结果发现 3 个时期母乳脂质的脂肪酸谱存在显著差异;OPO 在初乳、过渡乳和成熟乳的脂质中含量分别为 19.50%、14.09% 和 13.91%,始终低于 OPL 含量(分别为 28.08%、23.24% 和 24.98%)。

通过比较不同国家、不同地区以及不同泌乳期母乳中 OPO 和 OPL 的含量(不区分异构体)发现,中国母乳中 OPL 含量高于 OPO^[43],这与欧美国家恰好相反,而且中国母乳中油酸与亚油酸的比例也低于欧美国家^[44-45]。从饮食方面分析认为,欧美多数国家日常摄入奶酪、黄油及橄榄油等低碳水、高脂肪的食物^[46],是母乳脂质中油酸含量高于中国的因素之一。而中国人群大多数食用的植物油(如大豆油、葵花籽油等)亚油酸^[45-48]含量高,且豆制品的摄入也可以提高母乳脂质中亚油酸的含量^[49]。因此,饮食习惯可能是中国母乳脂质中 OPL 含量高于 OPO 的重要原因之一。另外,3 个泌乳期中,成熟乳中 OPL 含量相对较低。

3 母乳中 OPL 的检测方法

根据脂肪酸在甘油骨架 sn-2 位和 sn-1,3 位酯化位置不同而产生位置异构体或称为区域异构体(TAG 碳链上脂肪酸位置不同,而非脂肪酸链上双键位置差异)。此外,不同的脂肪酸酯化在甘油骨架 sn-1 位和 sn-3 位会具有旋光活性,导致对映异构体^[50]。OPL 和 OPO 作为母乳中含量最高的两种 TAG,其主要的对映异构体被证明为 *rac*-OPL(指外消旋后 OPL 中包含 OPL 和 LPO 两种结构脂)

和 *rac*-OPO^[37]。现有的检测方法普遍是对乳中总 TAG 的检测,得出乳中 OPL 的含量,一般不区分脂肪酸在甘油骨架上的位置。目前有研究结合生物法即添加脂肪酶对 TAG 特定位置的酯键进行水解后再进行测定,该方法在 OPO 的检测中较为成熟,因为胰脂肪酶能直接水解 sn-1,3 位脂肪酸,并能对 sn-2 位进行确定。有研究显示,胃脂肪酶对 TAG 的 sn-3 位有一定的特异性^[51],能水解得到 sn-3 位脂肪酸。但是通过胃脂肪酶水解 OPL 建立检测方法并没有得到应用,原因可能是胃脂肪酶对中短链脂肪酸的水解活性强于长链脂肪酸^[52-53]。

早在 1988 年就有研究采用 GC 分析 TAG,如玻璃毛细管、熔融二氧化硅毛细管等对 TAG 定量分析^[54]。但该方法的缺点是带有 PUFA 的 TAG 极易在检测中损失,因此该方法逐渐被淘汰。目前,无论是气相色谱法还是液相色谱法都会结合质谱进行测定,从而得到更准确的结果,如气相色谱质谱联用(GC-MS)以及超高效液相色谱质谱联用(UPLC-MS)等^[55]。质谱可以通过准分子离子的准确质量分别精确计算 TAG 和甘油二酯(DAG)的分子式,并通过片段离子 $[M + H - FA]^+$ 推导出甘油骨架上的脂肪酸酰基。在 TAG 中,sn-1,3 位的脂肪酸酰基比 sn-2 位的更容易断裂,并产生不同丰度的 $[M + H - FA]^+$ ^[56],因此可通过碎片的强度初步确定脂肪酸在甘油骨架上的位置。近年来,对 OPL 的位置异构体和对映异构体的分离开始采用银离子高效液相色谱(Ag^+ -HPLC)或带有手性色谱柱的液相色谱法分离,再结合带有大气压化学电离离子源的质谱(APCI-MS)对分离的样品进行检测,结果表明 TAG 的异构体在一定条件下能被明显表示,而且采用化学电离能规避电子碰撞电离在识别上的问题。

Kurvinen 等^[57]采用化学电离质谱法测定脂肪酸在 TAG 中相对分子质量分布,采用碰撞诱导解离串联质谱法确定母乳和母乳替代品中脂肪酸在 TAG 中 sn-2 位和 sn-1,3 位的分布。Zou 等^[58]用 Ag^+ -HPLC 和手性高效液相色谱分别与 APCI-MS 联用,对母乳脂质中 TAG 位置异构体和对映异构体(*rac*-OOP/*rac*-OPO)进行了分离和鉴定,但其他重要的 TAG 如 1-月桂酰基-2,3-二油酰基甘油三酯(LaOO)和 OPL 的位置异构体尚未分离。Nagai 等^[59]采用手性高效液相色谱法实现了 TAG 位置异构体与对映异构体的分离,采用 Chiralpak IF-3 色谱柱同时分离 POL、SOL(1-硬脂酸-2-油酸-3-亚油酸甘油三酯)和 PSO(1-棕榈酸-2-硬脂酸-3-油酸甘油三酯)混合 TAG,联合带

有 ESI 的质谱对其进行分析,采用乙腈作为流动相(可以减少峰拖尾,原因是乙腈增加了流动相的极性和密度),可以识别 sn - 1 位和 sn - 3 位的 UFA (O 或 L),但是对 OPL、LOP、PLO 混合物不能完全分离。

张兰威等^[60]设计了一种母乳中 *rac* - OPL 对映异构体的检测方法。提出先对母乳中 OPL 进行靶向收集,即采用连有 C18 色谱柱的液相色谱 - 三重四极杆质谱联用仪测定、收集;其次,利用带有手性色谱柱 (Lux Cellulose - 1 手性色谱柱) 的液相色谱 - 大气压化学电离质谱 (HPLC - APCI - MS) 对收集的 OPL 进行测定。结果发现,*rac* - OPL 的峰得到明显的分离。该团队^[61]在之前的实验中分别用带有银离子色谱柱和手性色谱柱 HPLC - APCI - MS 对母乳中主要 TAG 进行了位置异构体和对映异构体分析,得出了 *rac* - OPL 以及其对映异构体的相对含量,但对于 *rac* - OPL、*rac* - POL、*rac* - PLO 混合物的分离仍存在困难,且母乳中也存在基线未分开的情况。

综上,检测 OPL 的方法通常分为两个步骤:分离和鉴定。常见的如高效液相色谱法能测出母乳中 OPL 含量,但是在结构上不能得到良好的鉴定。手性色谱法和银离子色谱法已经被用于 TAG 的分析,但对于母乳中 OPL 的检测报道较少。Ag⁺ - HPLC 分离原理是固定相中的银离子与 TAG 中双键的 π 电子之间的电荷转移作用分离 TAG,双键数目及位置决定保留时间^[62];而分析 TAG 的手性色谱柱的填充物一般多采用纤维素或环状糊精的衍生物,对映异构体具有选择性^[63]。Ag⁺ - HPLC / APCI - MS 可以分离 TAG 的位置异构体但不能分离对映异构体,而手性色谱柱可以解决这一问题,所以实验中可以通过两种方法来达到 OPL 的分离鉴定。目前已经确定 *rac* - OPL 能进行分离,但由于母乳样品的复杂性,分离效果达不到 *rac* - OPL 标准品的效果。也有学者提出使用一种新型算法^[64]对油脂中的 AAB 型和 ABC 型 TAG 的异构体进行检测,其原理是 TAG 通过质谱中碎片离子的响应强度制作校正曲线对样品中的 TAG 异构体进行定量,但该方法目前没有运用于母乳检测中,而且该方法只区分 TAG 的位置异构体。所以,未来针对母乳的测定方法还需要探索,并且需要不断优化条件以区分更多的脂质物质。

4 结束语

OPL 作为中国母乳脂质中含量较高的 TAG,近年来颇受重视。地理环境、饮食习惯等多种因素造

成了中国母乳脂质 OPL 较 OPO 含量高。现有 OPL 的检测方法能用于对其位置异构体和对映异构体进行分离。但在研究 OPL 对婴幼儿生长发育的影响上,仍旧缺少临床数据。此外,OPL 在人乳替代脂产品中的应用还较为匮乏。

总体来讲,我们还需要更准确地鉴定母乳中 OPL 的结构,在考虑结构因素的同时与 OPO 进行功能上的对比,这能为采用 OPL 开发母乳替代脂提供更充分的理论依据。目前,需要研究者深入、全面地剖析 OPL 结构脂,探究其对生命近远期健康的意义,为开发更接近母乳的婴幼儿配方奶粉提供科学证明。

参考文献:

- [1] 李龙柱, 张富新, 贾润芳, 等. 不同哺乳动物乳中主要营养成分比较的研究进展[J]. 食品工业科技, 2012, 33(19): 396 - 400.
- [2] 张宏达, 王立娜, 张宇, 等. 基于脂质组学法对母乳, 牛乳及羊乳脂质的差异分析[J]. 食品科学, 2020, 41(4): 216 - 222.
- [3] YARON S, SHACHAR D, ABRAMAS L, et al. Effect of high β - palmitate content in infant formula on the intestinal microbiota of term infants[J]. J Pediatr Gastr Nutr, 2013, 56(4): 376 - 381.
- [4] VICTORA C G, BAHL R, BARROS A, et al. Breast feeding in the 21st century: epidemiology, mechanisms, and lifelong effect[J]. Lancet, 2016, 387: 475 - 490.
- [5] DEMMELMAIR H, KOLETZKO B. Lipids in human milk [J]. Best Pract Res Cl En Met, 2018, 32(1): 57 - 68.
- [6] LÓPEZ - LÓPEZ A, LÓPEZ - SABATER M, CAMPOY - FOLGOSO C, et al. Fatty acid and sn - 2 fatty acid composition in human milk from Granada (Spain) and in infant formulas [J]. Eur J Clin Nutr, 2002, 56(12): 1242 - 1254.
- [7] MARTIN J C, BOUGNOUX P, ANTOINE J M, et al. Triacylglycerol structure of human colostrum and mature milk[J]. Lipids, 1993, 28: 637 - 643.
- [8] KATHY K, FEWTRELL M S, RUTH M, et al. Double - blind, randomized trial of a synthetic triacylglycerol in formula - fed term infants: effects on stool biochemistry, stool characteristics, and bone mineralization [J]. Am J Clin Nutr, 1999, 70(5): 920 - 927.
- [9] LUCAS A, QUINLAN P, ABRAMS S, et al. Randomised controlled trial of a synthetic triglyceride milk formula for preterm infants[J]. Arch Dis Child Fetal, 1997, 77(3): 178 - 184.
- [10] MILES E A, CALDER P C. The influence of the position of palmitate in infant formula triacylglycerols on health outcomes[J]. Nutr Res, 2017, 44: 1 - 8.

- [11] WEI W, JIN Q Z, WANG X G. Human milk fat substitutes: past achievements and current trends [J]. *Prog Lipid Res*, 2019, 74: 69–86.
- [12] 高亮, 余旭伟, 邹凤, 等. 酶法合成1-油酸-2-棕榈酸-3-亚油酸甘油三酯结构脂的研究[J]. *中国油脂*, 2020, 45(8): 66–70.
- [13] HAGEMAN J H J, DANIELSEN M, NIEUWENHUIZEN A G, et al. Comparison of bovine milk fat and vegetable fat for infant formula: implications for infant health [J]. *Int Dairy J*, 2019, 92:37–49.
- [14] SUN C, WEI W, ZOU X Q, et al. Evaluation of triacylglycerol composition in commercial infant formulas on the Chinese market: a comparative study based on fat source and stage [J]. *Food Chem*, 2018, 252: 154–162.
- [15] CHEN Y J, ZHANG X, LI D G, et al. Fatty acid and triacylglycerol comparison of infant formulas on the Chinese market [J]. *Int Dairy J*, 2019, 95:35–43.
- [16] JIANG T M, LIU B, LI J F, et al. Association between sn-2 fatty acid profiles of breast milk and development of the infant intestinal microbiome [J]. *Food Funct*, 2018, 9(2): 1028–1037.
- [17] RAMIRO-CORTIJO D, SINGH P, LIU Y, et al. Breast milk lipids and fatty acids in regulating neonatal intestinal development and protecting against intestinal injury [J/OL]. *Nutrients*, 2020, 12(2): 534 [2021-09-24]. <https://doi.org/10.3390/nu12020534>.
- [18] 杨普煜, 张虹, 刘浚辰, 等. Sn-2 棕榈酸酯对婴幼儿健康的促进作用 [J]. *食品科学技术学报*, 2018, 36(4): 41–45, 68.
- [19] BAR-YOSEPH F, LIFSHITZ Y, COHEN T, et al. Sn-2-palmitate reduces fatty acid excretion in Chinese formula-fed infants [J]. *J Pediatr Gastr Nutr*, 2016, 62(2): 341–347.
- [20] BÉGHIN L, MARCHANDISE X, LIEN E, et al. Growth, stool consistency and bone mineral content in healthy term infants fed sn-2-palmitate-enriched starter infant formula: a randomized, double-blind, multicentre clinical trial [J]. *Clin Nutr*, 2019, 38(3):1023–1030.
- [21] LITMANOVITZ I, BAR-YOSEPH F, LIFSHITZ Y, et al. Reduced crying in term infants fed high *beta*-palmitate formula: a double-blind randomized clinical trial [J/OL]. *Bmc Pediatrics*, 2014, 14(1) [2021-09-24]. <https://doi.org/10.1186/1471.2431-14215-214-152>.
- [22] WANG J, LIU L H, LIU L B, et al. Absorption of 1,3-dioleoyl-2-palmitoylglycerol and intestinal flora profiles changes in mice [J]. *Int J Food Sci Nutr*, 2020, 71(3): 296–306.
- [23] YARON S, SHACHAR D, ABRAMAS L, et al. Effect of high β -palmitate content in infant formula on the intestinal microbiota of term infants [J]. *J Pediatr Gastr Nutr*, 2013, 56(4):376–381.
- [24] ARSIC A, STOJANOVIC A, MIKIC M. Oleic acid-health benefits and status in plasma phospholipids in the serbian population [J]. *Ser J Exp Clin Res*, 2019, 20(2): 3–8.
- [25] MIZE C E, UAUY R, KRAMER R, et al. Lipoprotein-cholesterol responses in healthy infants fed defined diets from ages 1 to 12 months: comparison of diets predominant in oleic acid versus linoleic acid, with parallel observations in infants fed a human milk-based diet [J]. *J Lipid Res*, 1995, 36(6): 1178–1187.
- [26] TAHA A Y. Linoleic acid-good or bad for the brain? [J/OL]. *Npj Sci Food*, 2020, 4(1): 6 [2021-09-24]. <https://doi.org/10.1038/s41538-019-0069-9>.
- [27] OOSTING A, SCHEURINK A J W, DIJK V, et al. Reducing dietary intake of linoleic acid of mouse dams during lactation increases offspring brain n-3 LCPUFA content [J]. *Prost Leuk Es Fat Acid*, 2016, 110: 8–15.
- [28] CARISONS E, SCHIPPER L, BRENNAN J T, et al. Perspective: moving toward desirable linoleic acid content in infant formula [J]. *Adv Nutr*, 2021, 12(6):2085–2098.
- [29] ZHANG N, ZENG J P, WU Y P, et al. Human milk sn-2 palmitate triglyceride rich in linoleic acid had lower digestibility but higher absorptivity compared with the sn-2 palmitate triglyceride rich in oleic acid in vitro [J]. *J Agric Food Chem*, 2021, 69(32):9137–9146.
- [30] WU Y P, ZHANG N, DENG Z Y, et al. Effects of the major structured triacylglycerols in human milk on lipid metabolism of hepatocyte cells in vitro [J]. *J Agric Food Chem*, 2021, 69(32):9147–9156.
- [31] ZHANG L S, CHU M Y, ZONG M H, et al. Carbon source modify lipids composition of *Rhodococcus opacus* intended for infant formula [J]. *J Biotechnol*, 2020, 319: 8–14.
- [32] GAO L, CHENG X Y, YU X W, et al. Lipase-mediated production of 1-oleoyl-2-palmitoyl-3-linoleoylglycerol by a two-step method [J/OL]. *Food Biosci*, 2020, 36: 100678 [2021-09-24]. <https://doi.org/10.1016/j.fbio.2020.100678>.
- [33] 胡漫丽, 秦蕊, 林小芳, 等. 2015—2016年中国五城市哺乳期妇女膳食状况 [J]. *卫生研究*, 2019, 48(2): 220–225.
- [34] MORERA S, CASTELLOTE A I, JAUREGUI O, et al. Triacylglycerol markers of mature human milk [J]. *Eur J Clin Nutr*, 2003, 57(12): 1621–1626.
- [35] PONS S M, BARGALLÓ A C A, FOLGOSO C C, et al. Triacylglycerol composition in colostrum, transitional and

- mature human milk[J]. *Eur J Clin Nutr*, 2000, 54(12): 878 – 882.
- [36] TEN – DOMÉNECH I, BELTRÁN – ITURAT E, HERRERO – MARTÍNEZ J, et al. Triacylglycerol analysis in human milk and other mammalian species: small – scale sample preparation, characterization, and statistical classification using HPLC – ELSD profiles[J]. *J Agric Food Chem*, 2015, 63(24): 5761 – 5770.
- [37] 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/OL]. *Food Chem*, 2017, 233: 351 [2021 – 09 – 24]. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2017.04.122>.
- [38] WU W, BAITER A, VODSKY V, et al. Chinese breast milk fat composition and its associated dietary factors: a pilot study on lactating mothers in Beijing[J/OL]. *Front Nutr*, 2021, 8:606950 [2021 – 09 – 24]. <https://doi.org/10.3389/fnut.2021.606950>.
- [39] ZHANG X H, QI C, ZHANG Y R, et al. Identification and quantification of triacylglycerols in human milk fat using ultra – performance convergence chromatography and quadrupole time – of – flight mass spectrometry with supercritical carbon dioxide as a mobile phase [J]. *Food Chem*, 2019, 275: 712 – 720.
- [40] ZHAO J Y, LIU Q, LIU Y, et al. Quantitative profiling of glycerides, glycerophosphatides and sphingolipids in Chinese human milk with ultra – performance liquid chromatography/quadrupole – time – of – flight mass spectrometry[J/OL]. *Food Chem*, 2021, 346: 128857 [2021 – 09 – 24]. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2020.128857>.
- [41] TU A, MA Q, BAI H, et al. A comparative study of triacylglycerol composition in Chinese human milk within different lactation stages and imported infant formula by SFC coupled with Q – TOF – MS[J]. *Food Chem*, 2017, 221: 555 – 567.
- [42] YUAN T L, QI C, DAI X Y, et al. Triacylglycerol composition of breast milk during different lactation stages [J]. *J Agric Food Chem*, 2019, 67(8): 2272 – 2278.
- [43] 孙聪. 人乳替代脂的组成、相似性评价及制备研究 [D]. 江苏 无锡: 江南大学, 2018.
- [44] 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(4): 109196 [2021 – 09 – 24]. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2020.109196>.
- [45] QI C, SUN J, XIA Y, et al. Fatty acid profile and the sn – 2 position distribution in triacylglycerols of breast milk during different lactation stages [J]. *J Agric Food Chem*, 2018, 66(12): 3118 – 3126.
- [46] BARREIRO R, DIAZ – BAO M, REPEDA A, et al. Fatty acid composition of breast milk in Galicia (NW Spain): a cross – country comparison[J]. *Prost Leuk Es Fat Acid*, 2018, 135: 102 – 114.
- [47] JANA O, LADISLAVA M, VAVRA A J, et al. Fatty acids composition of vegetable oils and its contribution to dietary energy intake and dependence of cardiovascular mortality on dietary intake of fatty acids [J]. *Int J Mol Sci*, 2015, 16(6): 12871 – 12890.
- [48] WANG L N, LI X D, HUSSAIN M, et al. Effect of lactation stages and dietary intake on the fatty acid composition of human milk (a study in northeast China) [J/OL]. *Int Dairy J*, 2020, 101: 104580 [2021 – 09 – 24]. <https://doi.org/10.1016/j.idairyj.2019.104580>.
- [49] JIANG J J, WU K J, YU Z X, et al. Changes in fatty acid composition of human milk over lactation stages and relationship with dietary intake in Chinese women [J]. *Food Funct*, 2016, 7(7): 3154 – 3162.
- [50] ŘEZANKA T, NEDBALOVÁ L, SIGLER K. Enantiomeric separation of triacylglycerols containing polyunsaturated fatty acids with 18 carbon atoms [J]. *J Chromatogr A*, 2016, 1467: 261 – 269.
- [51] ROMAN C, CARRIÈRE F, VILLENEUVE P, et al. Quantitative and qualitative study of gastric lipolysis in premature infants: do MCT – enriched infant formulas improve fat digestion? [J]. *Ped Res*, 2007, 61(1): 83 – 88.
- [52] 腾飞, 杨林, 马莺. 乳甘油三酯的组成结构及其消化吸收和代谢特性[J]. *食品安全质量检测学报*, 2019, 10(5): 1109 – 1119.
- [53] LAURA S, JULIE P, JACQUELINE G, et al. Relevant pH and lipase for in vitro models of gastric digestion[J]. *Food Funct*, 2016, 7(1):30 – 45.
- [54] MARRS P. High temperature capillary gas liquid chromatography of triacylglycerols and other intact lipids [J]. *Prog Lipid Res*, 1988, 27(2): 107 – 133.
- [55] ŘEZANKA T, PÁDROVÁ K, SIGLER K. Regioisomeric and enantiomeric analysis of triacylglycerols [J]. *Anal Biochem*, 2016, 524: 3 – 12.
- [56] MIROSLAV L, HANA V, MICHAL H. Regioisomeric characterization of triacylglycerols using silver – ion HPLC/MS and randomization synthesis of standards[J]. *Anal Chem*, 2009, 81(10): 3903 – 3910.

- [10] BASHIRI S, GHOBADIAN B, SOUFI M D, et al. Chemical modification of sunflower waste cooking oil for biolubricant production through epoxidation reaction[J]. *Mat Sci Eng Technol*, 2021(7):119–127.
- [11] SMITH P C, NGOTHAI Y, NGUYEN Q D, et al. The addition of alkoxy side – chains to biodiesel and the impact on flow properties [J]. *Fuel*, 2010, 89: 3517 – 3522.
- [12] CAMPANELLA A, RUSTOY E, BALDESSARI A, et al. Lubricants from chemically modified vegetable oils[J]. *Bioresour Technol*, 2010, 101:245–254.
- [13] DODANGEH F, SEYED DORRAJI M S, RASOULIFARD M H, et al. Synthesis and characterization of alkoxy silane modified polyurethane wood adhesive based on epoxidized soybean oil polyester polyol [J/OL]. *Compos Part B – Eng*, 2020, 187:107857 [2021–06–01]. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2020.107857>.
- [14] 吴辉平,姜嵩,许筠芸,等. 菜籽油环氧化制备润滑油基础油的研究[J]. *高校化学工程学报*, 2009, 23(1): 116–121.
- [15] 刘先杰,陈立功,曹书翰,等. 餐饮废油制取脂肪酸二乙醇酰胺的研究[J]. *中国油脂*, 2013, 38(9):55–59.
- [16] 胡小梅,袁赞,张必弦,等. 双核酸性离子液体催化餐饮废油制备生物柴油的研究[J]. *中国油脂*, 2014, 39(11):57–60.
- [17] 宋春侠,张智华,刘颖荣,等. 润滑油基础油分子结构与黏度指数构效关系研究[J]. *石油炼制与化工*, 2020, 51(6):1–5.
- [18] XIANG S, CHEN L, XU L, et al. Diester derivatives from chemically modified waste cooking oil as substitute for petroleum based lubricating oils [J]. *China Petrol Process Petrochem Technol*, 2015(2):79–86.
- [19] XIANG S, CHEN L G, YANG X, et al. Physicochemical and tribological properties of triester derivatives from chemically modified waste cooking oil[J]. *Biotechnology*, 2015, 14(1):1–8.
- [20] 温珊,吕涯. 碳酸甘油酯脂肪酸酯润滑油的制备和性能研究[J]. *润滑与密封*, 2020, 45(9):102–107.
- [21] 雷照,李旭,田成光,等. 磷酸酯润滑油添加剂的合成及摩擦学性能[J]. *应用化工*, 2020, 49(11):2683–2687,2692.
- [22] 张永江,曹阳,马雄位,等. 改性蒙脱石微粒在润滑油中分散稳定性对其摩擦学性能的影响[J]. *润滑与密封*, 2020, 45(5):36–42.
- [23] 刘宣池,管述哲,董孝宇,等. 嵌入式 PVL 改性 TMT 润滑油基础油合成及摩擦学性能[J]. *表面技术*, 2020, 49(10):198–204.
- [24] 杜鹏飞,陈国需,宋世远,等. 白云母微粉作为润滑脂添加剂的摩擦学性能[J]. *硅酸盐学报*, 2016, 44(5):748–753.
- [25] 于强亮,蔡美荣,周峰,等. 油溶性有机减摩抗磨添加剂的研究进展[J]. *表面技术*, 2020, 49(9):1–18.
- (上接第 22 页)
- [57] KURVINEN J P, SJÖVALL O, KALLIO H. Molecular weight distribution and regioisomeric structure of triacylglycerols in some common human milk substitutes [J]. *J Am Oil Chem Soc*, 2002, 79(1):13–22.
- [58] ZOU X Q, HUANG J H, JIN Q Z, et al. Lipid composition analysis of milk fats from different mammalian species: potential for use as human milk fat substitutes [J]. *J Agric Food Chem*, 2013, 61(29):7070–7080.
- [59] NAGAI T, KINOSHITA T, KASAMATSU E, et al. Simultaneous separation of triacylglycerol enantiomers and positional isomers by chiral high performance liquid chromatography coupled with mass spectrometry [J]. *J Oleo Sci*, 2019, 68(10):1019–1026.
- [60] 张兰威,陈玉洁. 一种 HPLC – APCI/MS 检测母乳中 *rac* – OPL 对映异构体的方法: CN/11665299A [P]. 2020–09–15.
- [61] CHEN Y J, ZHOU X H, HAN B, et al. Regioisomeric and enantiomeric analysis of primary triglycerides in human milk by silver ion and chiral HPLC APCI – MS [J]. *J Dairy Sci*, 2020, 103(9):7761–7774.
- [62] ARSLAN F N, KARA H. Central composite design and response surface methodology for the optimization of Ag⁺ – HPLC/ELSD method for triglyceride profiling[J]. *J Food Meas Charact*, 2017, 11(2):902–912.
- [63] ŘEZANKA T, SIGLER K. Separation of enantiomeric triacylglycerols by chiral – phase HPLC [J]. *Lipids*, 2014, 49(12):1251–1260.
- [64] TARVAINEN M, KALLIO H, YANG B R. Regiospecific analysis of triacylglycerols by ultrahigh – performance – liquid chromatography – electrospray ionization – tandem mass spectrometry [J]. *J Anal Chem*, 2019, 91(21):13695–13702.