



GAODENG XUEXIAO YOUZHI ZHUANYE XILIE JIAOCAI

• 高等学校油脂专业系列教材 •

功能性脂质

Functional Lipids

金青哲 主编

LIPIDS



中国轻工业出版社 | 全国百佳图书出版单位

高等学校油脂专业系列教材

功能性脂质

主 编 金青哲

副主编 张维农 邹孝强 孙尚德



中国轻工业出版社

图书在版编目(CIP)数据

功能性脂质/金青哲主编. —北京:中国轻工业出版社,2013.8
高等学校油脂专业系列教材
ISBN 978-7-5019-9294-2

I. ①功… II. ①金… III. ①油脂—高等学校—教材 IV. ①TQ641

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2013)第 111556 号

责任编辑:张 靓 责任终审:张乃柬 封面设计:锋尚设计
版式设计:宋振全 责任校对:燕 杰 责任监印:张 可

出版发行:中国轻工业出版社(北京东长安街6号,邮编:100740)

印 刷:北京君升印刷有限公司

经 销:各地新华书店

版 次:2013年8月第1版第1次印刷

开 本:787×1092 1/16 印张:12

字 数:277千字

书 号:ISBN 978-7-5019-9294-2 定价:26.00元

邮购电话:010-65241695 传真:65128352

发行电话:010-85119835 85119793 传真:85113293

网 址:<http://www.chlip.com.cn>

Email:club@chlip.com.cn

如发现图书残缺请直接与我社邮购联系调换

100019J1X101ZBW

前 言

功能性脂质是一类具有特殊生理功能的脂质,它是指那些为人类营养、健康所需要,并对人体一些相应营养素缺乏症和内源性疾病,特别是现代社会文明病如高血压、心脏病、癌症、糖尿病等有积极防治作用的一大类脂溶性物质。总之,功能性脂质具有特定的功能,适宜于特定人群食用,有一定保健、药用功能,可调节机体的功能,但又不以治疗为主要目的。

本书论述了功能性脂质的定义、分类、理化性质和功能性质及其制备合成的基本理论与方法。全书除绪论外共3章,绪论由金青哲编写,第一、二章由金青哲、邹孝强、孙尚德编写,第三章由张维农、刘睿杰、吴时敏、曹文明、金青哲编写。胡志雄、陈凤香、肖付刚、袁超等参加了有关章节的编写。全书由金青哲统稿。

江南大学、河南工业大学和武汉工业学院的部分研究生参加了文献整理、图表绘制工作,在此表示感谢。

本书编写过程中,参考和引用了有关论著及期刊论文中的部分资料,在此一并表示感谢。

本书可以作为普通高校油脂工程及相关本科专业的教学参考书,同时亦可供相关行业的科学研究与工程技术人员参考。

本书作为一本新编的教材,需要在教学实践中不断丰富和完善。由于编写时间较紧,限于作者的水平和经验,本书可能存在一些缺陷与错误,希望专家学者和读者不吝赐教,以便再版时修订。

目 录

绪论	1
第一章 功能性简单脂质	5
第一节 以甘油为骨架形成的脂肪酸酯	5
一、中碳链脂肪酸甘油三酯	5
二、中(短)长碳链甘油三酯	9
三、sn-2 位为功能性脂肪酸的结构脂	16
四、人乳脂替代品	16
五、1,3-甘油二酯	18
六、中碳链脂肪酸单甘酯	23
第二节 其它醇类与酸形成的酯	29
一、蔗糖脂肪酸酯	29
二、其它糖酯	35
三、维生素 A 酯、维生素 E 酯、维生素 C 酯	38
四、植物甾醇酯	43
五、霍霍巴油	45
六、叶绿素	46
七、谷维素	49
八、酚酸酯	55
九、多元羧酸酯	59
十、硫代二丙酸二月桂酯	61
十一、丙氧基甘油酯	61
思考题	62
第二章 功能性复杂脂质	63
第一节 磷脂	63
一、甘油磷脂	63
二、醚甘油磷脂	70
三、鞘胺醇磷脂	73
第二节 糖脂	76
一、甘油糖脂	76
二、鞘糖脂	80
三、糖脂类生物表面活性剂	86
第三节 硫脂	91
一、硫脂的结构、种类和分布	91

二、磷脂的合成代谢	93
三、磷脂的生物功能	94
第四节 其它功能性复杂脂质	94
一、柠檬酸单甘酯	94
二、阿魏酸脂肪酸甘油酯	96
思考题	98
第三章 功能性衍生脂质	99
第一节 功能性脂肪酸	99
一、必需脂肪酸	99
二、共轭亚油酸	105
三、花生四烯酸	109
四、EPA 和 DHA	111
五、 γ -亚麻酸	115
六、特异性脂肪酸	118
第二节 脂溶性维生素	123
一、维生素 A	123
二、维生素 D	127
三、维生素 E	129
四、维生素 K	133
第三节 甾醇类化合物	134
一、甾醇的结构和理化性质	134
二、植物甾醇	135
三、甾烷醇	139
四、胆固醇	140
五、甲基甾醇	141
第四节 二十八烷醇和三十烷醇	142
一、二十八烷醇	142
二、三十烷醇	147
第五节 芝麻酚和芝麻素	148
一、芝麻酚	148
二、芝麻素	153
第六节 角鲨烯	157
一、角鲨烯的化学结构	157
二、生理功能与用途	157
三、角鲨烯的来源和合成方法	158
第七节 其它功能性衍生脂	160
一、辅酶 Q ₁₀	160
二、硫辛酸	162

三、姜黄素	165
四、白藜芦醇	166
五、番茄红素	168
六、叶黄素	170
七、虾青素	172
八、辣椒红色素	173
思考题	175
 参考文献	 176

绪 论

什么是“功能性脂质”？在回答这一问题前，要先回答“什么是脂质”。

对于脂质，目前还没有一个确切的定义，但很多著名学者都给脂质下过定义，如 John McMurry 的《基础有机化学》（第四版）定义脂质是用非极性溶剂从生物细胞和组织中萃取出来的一类天然存在的有机物质。这个定义表明脂质是来自于有机体的一类天然的有机物质，它们具有溶解于非极性溶剂的特性，因而能被其萃取而得以纯化。与大多数有机物，如蛋白质、碳水化合物等食品成分的定义不同，脂质的这一定义主要是基于其物理性质（溶解度），而不是其化学结构和化学性质，因此是不够完善的。

脂质虽然种类繁多，结构各异，难以准确定义，但即使从结构上来看，这类物质的特征仍是明显的，它们是一类具有较强疏水性基团的有机分子，因而具有低溶于水而高溶于非极性溶剂（脂肪溶剂）的特征，其化学结构一般为酯，尤以甘油酯为多。从来源上看，脂质来源于生物体，并被生物体所利用。

在基本厘清脂质的内涵和外延的基础上，对功能性脂质（functional lipids）尝试定义如下：功能性脂质是一类具有特殊生理功能的脂质，是对人体有一定保健功能、药用功能以及有益健康的一类脂质。它是指那些属于膳食油脂，为人类营养、健康所需要，并对人体一些相应缺乏症和内源性疾病，特别是现代社会文明病如高血压、心脏病、癌症、糖尿病等有积极防治作用的一大类脂溶性物质。总之，功能性脂质具有特定的功能，适宜于特定人群食用，可调节机体的功能，但又不以治疗为目的。

本书定义的功能性脂质与油料油脂中的功能性物质不尽相同。在植物油工业生产中，除得到主要产品油脂外，还得到油脚、饼粕、皮壳等副产品。这些副产品含有丰富的蛋白质、糖类、游离脂肪酸、磷脂、甾醇等活性物质，很明显，这其中包含了功能性脂质在内的功能性物质。

结构脂质（structured lipids）是新兴起的一大类功能性脂质。明确什么是结构脂质，有助于理解功能性脂质的内涵。众所周知，甘油酯的结构及脂肪酸组成对其代谢吸收有很大影响，酰基在 sn-1 和 sn-3 位上的脂肪酸以游离的形式被吸收，而酰基在 sn-2 位的脂肪酸以单甘酯的形式存在并容易被吸收。对于每一种植物或动物来说，其体内甘油酯的脂肪酸种类和排列是唯一由基因决定的。所谓结构脂质，广义来说，它是指任何经过人工改性的脂质，又称重构脂质、质构脂质、设计脂质，其种类广泛，包括多种特殊结构的甘油三酯、甘油二酯、单甘酯和非甘油基脂肪酸酯等，但通常所说的结构脂质主要是指结构甘油三酯（structured triglycerides），结构甘油三酯的甘油骨架上的脂肪酰基有一个预定的组成与分布，因而具有特殊的营养价值和生理功能。结构甘油三酯在自然界一般是不存在的，需要人工重组或合成。结构脂质实际上是一种半合成（tailor-made）的脂质，虽然并不一定天然存在，但它必须是以天然脂质为原料进行合成的，在一般的化学法达不到合成目的时，常要通过酶法或酶-化学联合的方法予以实现。

脂质的功能性（functional properties of lipids）与功能性脂质是两个完全不同的概念。脂

质的功能性广义地指能使脂质对食品优良特性作出贡献的那些性质。食用脂质具有多重功能性,一是具有生命功能,构成机体,调节生命过程;二是具有营养功能,作为重要的人类营养成分提供热能、必需脂肪酸及脂溶性维生素(维生素 A、维生素 D、维生素 E、维生素 K);三是作为食品中重要的组成成分,脂质具有重要的感官功能,如溶解风味物质,赋予食品良好的风味、口感和造型;有些脂质还具有调节生理活动的作用。当然,脂质的功能性不仅局限于上述几个方面。

功能性脂质除了营养(一次功能)和感觉(二次功能)之外,还具有调节生理活动的作用(三次功能),从这个意义上看,功能性脂质无疑是功能性食品(functional food)的一部分。1989年4月日本厚生省明确了功能性食品的定义、功能性食品是“其成分对人体能够充分显示身体防御功能、调节生理节律以及预防疾病和促进康复等有关身体调节功能的工程化食品”。理解功能性食品这一定义,有助于加深对功能性脂质内涵的认识。

食品工作者常常讨论到某种食品组分的“功能性质”,“功能性质”这个术语应用于食品组分时,实际上是指除营养性质外能影响该组分使用价值的任何性质。食品组分的功能性质影响着食品的感官性质,特别是质构性质,甚至在决定食品或食品成分在加工和贮藏中的物理性质上也起着重要的作用。“功能性质”的这一表述对于功能性脂质同样是适用的,但由于已经界定了功能性脂质具有“特殊生理功能”的内涵,因此本书不准备讨论仅仅具有感官性质、表面活性或某种特殊加工性质的脂质,如具有某种优异乳化性质或特殊熔化性质的脂质,但如果该种脂质同时具有特殊的生理功能,则无疑就成了功能性脂质的研究对象。

另外,本书采用1998年Akoh的观点,认为脂肪取代物(fat replacer)可分为油脂替代物(fat substitute)和油脂模拟物(fat mimetic)。一些经过适当处理过的蛋白质、淀粉、树脂、半纤维素与纤维素等,它们能使食品具有类似脂肪的结构及口感,并具有某些功能性脂质的属性,如不产生热量等,如果其与脂肪的结构特征完全不同,就属于油脂模拟物,也不属于本书所要学习的内容。而油脂替代物是以脂肪酸为基础的酯化合成产品,具有与脂肪同样的结构特征。油脂替代物的审批方式按照食品添加剂的手续进行,它们最大的优点在于具备类似油脂的物理特性,但其酯键能抵抗脂肪酶的催化水解,能量较低或完全没有能量,因此属于功能性脂质的范畴,也列入本书的学习范围。

在肯定功能性脂质给特殊人群带来福音的同时,还应注意它所存在的问题与不足。实际上,一些功能性脂质成分存在食品安全问题,而许多功能性脂质的毒理和安全性仍在进一步研究之中,可能存在潜在的食品安全问题。另外,功能性脂质的提取、合成和纯化技术的工程化对实现其工业化生产是最为重要的,生物技术、超临界流体萃取技术、膜分离技术、分子蒸馏技术等高新技术在功能性脂质生产领域的应用尚需进行艰苦细致的工作。同时,功能性脂质与药品不同,其进入食品体系不应该影响食品的色、香、味、形等感官性质,不能降低食品的营养价值和消化利用率,因此改善功能性脂质自身的抗氧化能力、溶解度和稳定性,以及提高其沸点、降低其凝固点等都是其应用于食品工业的关键所在。微胶囊包埋、微乳化技术、纳米技术、脂质体制备技术等可以使功能性脂质在食品中充分发挥功能特性,减少外界环境的影响,且具有更好的分散性、可操作性和贮存稳定性,满足人们各种需求。书中对这些方面均有一定篇幅的介绍。

功能性脂质的种类很多,而且随着科学技术的进步不断地增加和变化。脂质最常见的分类是根据极性差异以及化学组成和分子结构的复杂性特点进行的,遵循这一原则,功能性

脂质大体上可分为三大类。

(一) 功能性简单脂质

功能性简单脂质是由酸和醇形成的酯,一般可以水解成为两部分。根据酸和醇分子形式的不同,它又可分为以下两大类。

1. 以甘油为骨架形成的脂肪酸酯

主要是脂肪酸和甘油形成的酯,即酰基甘油(acylglycerols),如单甘酯、甘油二酯、甘油三酯。

2. 其它醇类与酸形成的酯

它又可分为:①非甘油基脂肪酸酯(nonglycerol-based fatty esters)。如糖酯,包括维生素 C 脂肪酸酯、山梨醇脂肪酸酯、蔗糖脂肪酸酯、海藻糖脂肪酸酯等。蜡酯也属于这一大类化合物,传统的、狭义的蜡酯是主要由长碳链脂肪酸和长碳链一元醇或固醇组成的化合物,广义的蜡酯则包括维生素 A 酯、维生素 D 酯等在内。②醇类与其它酸而不是与一元脂肪酸形成的酯。如阿魏酸甘油酯、谷维素是酚酸分别与甘油、三萜醇形成的酯,三烷氧基丙三羧酸酯(trialkoxypentacarboxylate)是三元羧酸与饱和醇的酯化产物,这种化合物能抑制酶的水解,而且在肠道内多数不消化。

(二) 功能性复杂脂质

功能性复杂脂质除含脂肪酸和醇外,尚有其它非脂分子的成分(如胆碱、乙醇胺、糖等)。功能性复杂脂质按非脂成分不同可分为三类。

1. 磷脂

磷脂的非脂成分是磷酸和含氮碱(如胆碱、乙醇胺)。磷脂根据醇成分的不同,又可分为甘油磷脂(如磷脂酸、磷脂酰胆碱、磷脂酰乙醇胺等)、鞘氨醇磷脂(简称鞘磷脂)和醚甘油磷脂(缩醛磷脂),醚甘油磷脂的甘油骨架 sn-1 位碳连接的是烃基而不是酰基,头基是胆碱、乙醇胺、丝氨酸等,脊椎动物的心脏富含的缩醛磷脂即为一种醚甘油磷脂。

2. 糖脂

糖脂即糖苷脂,是与其半缩醛羟基以糖苷键与脂质相连接的化合物,虽然含有糖基但不是以糖苷键(而是以糖酯键)与脂质相连接的化合物,如植物糖鞘磷脂,就不应归入糖脂。糖脂的非脂成分是糖,并因糖醇成分不同,又分为鞘糖脂(如脑苷脂、神经节苷脂)和甘油糖脂。

鞘氨醇磷脂和鞘糖脂合称为鞘脂类。

3. 醚脂、硫脂及其它

醚脂如缩醛磷脂、烷醚酰基甘油等。烷醚酰基甘油(ether acylglycerols)其分子结构与三酰甘油相似,但其中一个羟基以醚键与长链烷基相连,在自然界存在不多,但分布广泛,具有特殊功能,如烷醚酰基甘油中的缩醛甘油酯。缩醛磷脂是自然界醛类的一种存在形式。

硫脂是分子中含硫原子的脂质,有硫酸酯型、磺酸酯型等亚类。

(三) 功能性衍生脂质

功能性衍生脂质是由简单脂质和复杂脂质衍生而来或与之关系密切,但也具有脂质一般性质的物质,通常,功能性衍生脂质实际上大多是组成功能性简单脂质和功能性复杂脂质的单体,如:功能性脂肪酸、高级脂肪醇、固醇类、脂溶性维生素 A、维生素 D、维生素 E、维生素 K 以及多酚、酚酸、角鲨烯等。

功能性脂质的学习内容,除了要掌握每种功能性脂质的功能、来源或合成方法、分析方

法以外,还要涉及其消化、吸收和代谢特性,以及其在食品、营养和治疗方面的应用。

功能性脂质的学习方法,要注重知识的边缘性、交叉性、多学科性,尤其要关注其与医学、药学、营养学、分子生物学等学科的联系,正是油脂化学与其他学科的交叉融合,极大地促进了功能性脂质的迅速发展,不断涌现出新的结构分子,不断开发出油脂与脂肪酸的新功能、新用途,为人类的健康事业作出贡献。因此要注意分类、归纳、总结,从物质的分子结构出发进行学习,有利于理解功能性脂质的特殊性质与功能。

随着现代文明疾病的不断上升,油脂与健康的关系已成为世界范围内的研究热点。在注重食品天然、营养和保健功能的今天,人们对油脂产品已不仅仅只满足于其提供的能量和色、香、味等感官功能,而更多追求其具有的特定免疫和生理调节功能,这也正是研究和开发功能性脂质的意义和社会经济价值所在。

第一章 功能性简单脂质

第一节 以甘油为骨架形成的脂肪酸酯

一、中碳链脂肪酸甘油三酯

(一) 中碳链脂肪酸甘油三酯的定义

中碳链脂肪酸甘油三酯 (medium chain triglyceride, 简称 MCT) 通常是指中碳链脂肪酸 (medium chain fatty acid, 简称 MCFA) 所构成的甘油三酯。

中碳链脂肪酸的定义根据研究者侧重点不同, 往往稍有差异, 普遍认为, 从六个碳的己酸 (C_{6:0}) 到十二个碳的月桂酸 (C_{12:0}) 之间的脂肪酸即为中碳链脂肪酸; 也有仅将八个碳的辛酸 (C_{8:0}) 和十个碳的癸酸 (C_{10:0}) 定义为中碳链脂肪酸, 即典型的 MCT 是指辛酸甘油三酯、癸酸甘油三酯或辛癸酸混合甘油三酯。

与中碳链脂肪酸甘油酯形成对照, 六个碳以下的直链饱和脂肪酸, 如醋酸 (C_{2:0})、丙酸 (C_{3:0})、酪酸 (C_{4:0}) 所构成的甘油三酯则称为短碳链脂肪酸甘油三酯 (short chain triglyceride, 简称 SCT), 而十二个碳以上的脂肪酸所构成的甘油三酯则称长碳链脂肪酸甘油三酯 (long chain triglyceride, 简称 LCT)。

(二) MCT 的理化性质及代谢特点

MCT 的性质与 LCT 明显不同, 见表 1-1。

表 1-1 MCT 和 LCT 的性质		
特性	MCT	LCT
水溶性	形成悬浮液	不溶于水, 形成微胞
熔点	低	高
消化性	可被脂蛋白脂肪酶水解, 没有脂肪酶也可被水解	可被脂蛋白脂肪酶水解
吸收	快, 可直接进入门静脉	慢, 与乳糜微粒结合, 通过淋巴系统转运进入循环系统
转运	MCFA 不必通过清蛋白或其它蛋白转运	高度依赖转运蛋白, 如乳糜微粒、脂蛋白或清蛋白
被线粒体吸收	快速穿过线粒体内膜, 不依靠肉碱转运系统	高度依靠肉碱转运系统
氧化速度	快	慢

MCT 的脂肪酸碳链短, 故其相对分子质量小, 水溶性好, 且熔点、沸点低, 密度较小, 在室温下呈无色、无臭的液态, 黏度约是普通植物油的一半。MCT 中不饱和脂肪酸的含量极低, 其碘值不超过 0.5gI/100g, 相对于普通动植物油, MCT 氧化稳定性好, 即使在极高或极低的温度下也非常稳定。另外, MCT 表面张力小, 在皮肤中延伸性大, 并且对各种化合物都有很

好的互溶性,可以作为维生素、杀菌剂、激素、抗生素、着色剂等医药品、保健食品的溶剂;还可作为脱模剂使用,一般的植物油(含不饱和脂肪酸)在高温和氧的双重作用下易聚合,使其黏度大大上升,从而影响其脱模效果,但 MCT 的脱模效果却很好。

在营养和代谢方面,MCT 与 LCT 有几方面不同。

一是在供能方面,LCT 供能为 37.6J/g,而 MCT 为 34.7J/g,比 LCT 低,但仍是同样质量的葡萄糖供给能量的两倍多。MCT 一般从肠内水解吸收到血液只需 30min,2.5h 可达到高峰,LCT 则需 5h 达到高峰。

二是在代谢途径方面,MCT 与 LCT 在人体内的代谢途径明显不同,如图 1-1 所示。普通食用油是由长碳链脂肪酸为主构成的混甘油三酯混合物,其在小肠内被水解,接着重新酯化成甘油三酯,再与蛋白质、磷脂结合,一起形成乳糜微粒,然后通过肠壁被吸收,再经过淋巴系统进入血液循环系统,从而分散到各细胞中去,长碳链脂肪酸最终将变成机体内的脂肪组织,储存于体内。MCT 在人体内的消化吸收则是通过门静脉直接运输到肝脏,在肝脏内迅速高效地被分解产生能量,其消化吸收速度是普通长碳链脂肪酸的 4 倍,代谢速度是其 10 倍,因而很难再形成脂肪,不会造成人体肥胖。

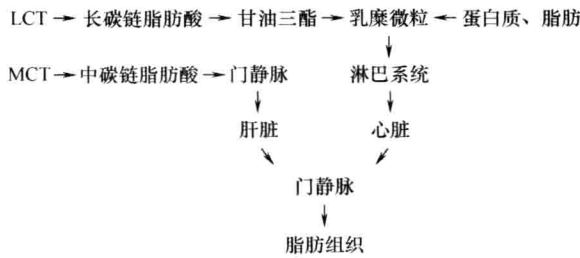


图 1-1 MCT 与 LCT 的代谢途径

MCFA 可刺激肠促胰酶肽的分泌,而胆汁磷脂和胆固醇的分泌比长碳链脂肪酸少,在胰腺脂肪酶或胆汁盐缺乏时,MCFA 仍旧能够被吸收,而该情况下长碳链脂肪酸却不能被吸收。

MCT 还可增强人体对钙、镁和氨基酸的吸收。

(三) MCT 的来源

中碳链脂肪酸甘油三酯在自然界中几乎不存在。但自然界不乏含有中碳链脂肪酸的动植物油脂。椰子油脂肪酸组成中富含 MCFA,其中己酸至癸酸($C_{6:0} \sim C_{10:0}$)含量约为 15%,远高于大豆油、油菜子油、花生油等油脂,是目前 MCFA 的主要来源,见表 1-2。

表 1-2

常见植物油中脂肪酸分布

单位:%(质量分数)

植物油	脂肪酸碳数(不考虑双键)							
	C_6	C_8	C_{10}	C_{12}	C_{14}	C_{16}	C_{18}	C_{20}
椰子油	0.2~0.8	7	7	49	17	9	11	0
棕榈仁油	0~1	3	5	49	17	8	18	0
棕榈油	0	0	0	0	4	40	58	0

续表

植物油	脂肪酸碳数(不考虑双键)							
	C ₆	C ₈	C ₁₀	C ₁₂	C ₁₄	C ₁₆	C ₁₈	C ₂₀
玉米油	0	0	0	0	1	10	89	0
大豆油	0	0	0	0	0	10	83	0
油菜子油	0	0	0	0	0	3	42	55
芥菜油	0	0	0	0	0	3	62	35

椰子油中也含有少量的天然中碳链甘油三酯,有人用高温 GC-MS 鉴定出椰子油中 36 种甘油三酯,其中辛酸双月桂酸甘油酯占 12.48%,癸酸双月桂酸甘油酯占 7.69%。

棕榈仁油也含有大量的 MCFA, C_{6:0} ~ C_{10:0} 组分约为 8%。在牛乳中, C_{6:0} ~ C_{10:0} 为总脂肪酸质量的 4% ~ 12%; 另外, 樟树子、榆树子、山苍子等野生植物的种子油中也含有较高的 MCFA。最近发现原产北美大陆西南部名为库汉亚(cuphea)的一年生草本植物的种子中含有较多的中碳链脂肪酸, 此外, 从微生物和油性酵母中也可以提取 MCT, 同时, 采用现代转基因技术培育高 MCFA 含量的转基因植物油料已取得了一定进展。

(四) MCT 的工业制备

目前, MCT 的合成方法有三种。

一是水解酯化法。这种方法是将椰子油、棕榈仁油或山苍子油进行水解、蒸馏制得 MCFA, 然后将其与甘油酯化, 精制得到 MCT。这种方法存在着耗时长、副产物分离难、能耗大等缺点, 但制得的 MCT 纯度高。

二是酰氯醇解法。该法是先将椰子油水解、精馏, 获得中碳链脂肪酸, 再将中碳链脂肪酸与 PX₃、PX₅ 或 SOCl₂ 等反应制得酰氯, 后将酰氯与甘油进行醇解制得 MCT。此法耗能较低, 时间短, 但工艺路线长, 污染较重。

三是酶法。这是最近几年出现的新方法。它利用脂肪酶水解油脂和催化酯交换反应来制得 MCT, 如图 1-2 所示。其原理是脂肪酶在水分充足的条件下会促成甘油三酯的水解, 水解产物通过真空蒸馏得到了富含不同碳链长度的 MCFA, 当水分有所限制, 如在有机溶剂中, 酶又会促成 MCFA 与油脂的酯交换反应制得 MCT。该法的优点是制得的 MCT 质量比较好, 颜色浅, 但中间层较难处理, 并耗时长, 需耐高温的脂肪酶。

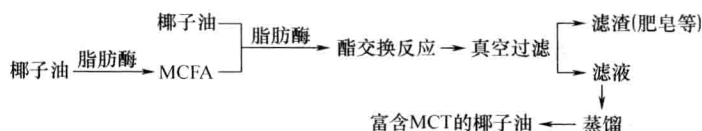


图 1-2 椰子油通过脂肪酶水解和酯交换制得 MCT

在 MCT 的分离纯化方面, 一般要经过物理脱酸、脱色、脱臭等工艺, 以及应用分子蒸馏等其它现代分离手段。

(五) 安全性

经大量的毒理性试验和临床研究表明, MCT 是一种无毒、安全性极高的功能性油脂。

1994 年美国食品与药物管理局(FDA)把 MCT 列入“一般公认安全”(Generally Regarded As Safe, GRAS)物质名单。我国在 1996 年由全国食品添加剂标准化技术委员会审定,并经卫生部批准,可以将其用作食品乳化剂。

MCT 食用后在体内不蓄积,但人体大量摄入 MCT 可引起未结合辛酸在血液中的积累,辛酸能进入脑髓而导致神经衰弱。一般人体每次饮食中限量 25 ~ 30g,一次摄入大量的 MCT(如每日食用超过 100g 时)可能造成肠胃不适症状,包括反胃、呕吐、胀肚,甚至腹泻等,这是由于 MCT 快速消化,在小肠管腔造成较高浸透压引起的,这个问题可通过先少量摄取再缓量增加的办法解决。

长期过量食用 MCT,人体会缺乏必需脂肪酸,另外还可能引起酮症,因此存在安全问题。但人体正常范围内摄入 MCT 不会发生酮酸中毒或酮血症危险。

另外,MCT 在烹调加工方面存在着烟点低的问题(一般低于 160℃),因此不适合作烹调油使用。

动物实验表明,MCT 对动物的发育、血液、尿液及各脏器均无不良影响。人体超过 15% 的能量由 MCT 供应,相当于在每天 8.36kJ 能量的饮食中摄入大于 30g 的 MCT,也没有毒物学特征。

(六) MCT 的功能和用途

MCT 具有多种功能,广泛应用于食品、医药、化工等领域。

(1) 减肥功能 MCT 供能要比 LCT 低,且 MCT 代谢途径与 LCT 不同,其在人体内氧化速度比 LCT 快 8 ~ 10 倍,几乎与葡萄糖、酒精一样迅速代谢。因此,绝大部分 MCT 在人体内仅起氧化供能作用,几乎不作为脂肪贮存在人体内,有利于肥胖病人的减肥。MCT 已被用作脂肪代用品,在蛋糕、冰淇淋、巧克力中有着广泛的应用。欧美许多国家已将其用于肥胖病人的饮食中,且取得了很好的疗效。

(2) 迅速提供能量 MCT 的代谢途径决定了它能迅速提供给人体的能量,对于需要立即提供大量能量的人,如运动员、舞蹈家、登山员,MCT 能满足其需要。

MCT 在医药方面的一个重要应用就是用于肠道代谢不良的病人,对于那些肠病患者和因手术后营养的吸收不足,或因胰脏病患者和肝病患者脂肪酶及胆汁酸分泌不足,导致油脂消化吸收低下的患者可作为有效的能源。

(3) 保护皮肤 MCT 能被皮肤吸收,并能迅速氧化和代谢,在体内积累的趋向很小。MCT 具有乳化稳定作用和抗氧化性,可使化妆品更加均匀细腻,提高产品质量和贮存期。在防晒剂中,MCT 无油腻感,用后无不适感;在化妆品如口红、唇膏中,MCT 可消除羊毛脂特有的气味,使基质组织细腻、色素分散均匀、表面光泽提高,改善了涂抹性。MCT 在化妆品中可取代白油和羊毛脂,也可代替角鲨烷使用。

(4) 溶剂作用 MCT 常被用作医药品的溶剂,其中对维生素类、杀菌剂、激素类、抗生素物质、着色剂的溶解性明显优于大豆油。

另外,中碳链脂肪酸与中碳链脂肪酸的衍生物具有抗菌作用,可使蛀牙大幅度减少;并对引发胃癌的幽门螺杆菌有抗菌活性。含有 MCT 的椰子油对大肠癌和乳腺癌有较大的防御作用。MCT 还具有很好的降低细菌耐热性的作用,比其它油脂更能使细菌的耐热性有所下降。

采用 MCT 的医药品化合物对肠道有促进吸收作用,特别是脂溶性维生素 E 可取得显著

的效果,医药品用 MCT 作乳化制剂,其生物学利用率可以得到大幅改善,临床医药中 MCT 常作静脉注射剂。

MCT 还用于治疗前列腺增生,消散胆石,降低胆固醇,防治高脂血症等。

二、中(短)长碳链甘油三酯

(一) 结构脂的定义

结构脂(structured lipid)即结构脂质,又称重构脂质、质构脂质或设计脂质,严格意义上讲,结构脂是经化学法或酶法改变甘油骨架上脂肪酸组成和(或)位置分布、具有特定分子结构的甘油三酯,即特定的脂肪酸残基位于甘油骨架上特定的位置。结构脂的脂肪酸组成、种类及其在甘油碳骨架上的位置与其起始原料都不同,组成和结构上的变化使得结构脂在物理化学性质和生理作用上有显著变化。

广义的结构脂种类广泛,包括多种特殊结构的甘油三酯、甘油二酯、单甘酯和非甘油基脂肪酸酯等。从这个意义上讲,上述中碳链甘油三酯(MCT)也可归入结构脂。但是,通常所说的结构脂是指将短碳链脂肪酸、中碳链脂肪酸中的一种或者两种,与长碳链脂肪酸一起与甘油结合所形成的新型脂质。本节主要介绍该类狭义的结构脂——中(短)长碳链甘油三酯。

在过去的半个多世纪,含长碳链脂肪酸甘油三酯(LCT)的脂肪乳剂一直被当作注射类药物不可或缺的营养成分而应用于治疗,因为其中碳数在 16~20 之间的长碳链脂肪酸(long chain fatty acid,简称 LCFA)能为病人提供人体必需脂肪酸与热量,缺点是 LCFA 在体内代谢慢,供能不及时,不能满足术后患者、儿童及消化功能不全的特殊人群的需要。而 MCT 能部分不依赖肉毒碱就可直接进入线粒体,并能快速氧化供能。此外,MCT 在胃肠中水解快速,可直接从门静脉吸收。然而,MCT 不能提供人体必需的热量,且 MCT 在肝脏迅速氧化会使体内的酮体浓度骤然升高,对糖尿病患者不利,严重时会引起中毒。于是,人们开始研发集 MCT 与 LCT 两者优点的产品,由 MCT 与 LCT 进行酯交换得到的中(短)长碳链结构脂不仅避免了酮体中毒,能提供必需脂肪酸,且能改善 LCFA 的吸收,其在体内的代谢途径如图 1-3 所示。

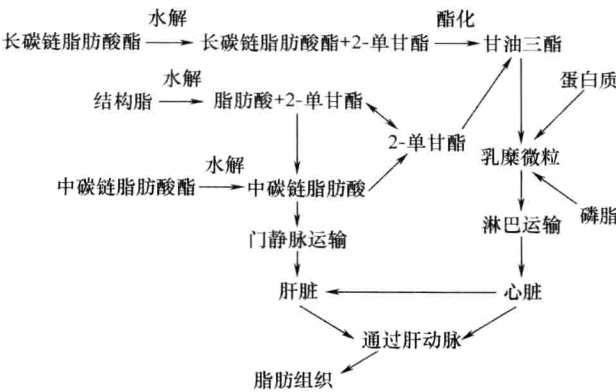


图 1-3 结构脂、MCT 和 LCT 的体内代谢途径

结构脂不同于 LCT 与 MCT 或 SCT 的简单物理混合,广义的看,简单物理混合的油脂体系也可认为是一种结构脂,但这种混合脂在原来甘油骨架上不会发生脂肪酸的交换和重排,其在消化时仍保留原来单个甘油三酯的吸收率,而结构脂除了具有天然油脂的特性外,还具有简单物理混合油脂体系所没有的特殊营养价值与生理功能。由 MCT(MMM)和 LCT(LLL)两种甘油三酯形成的结构脂,其所含的甘油三酯分子除了 MMM 和 LLL 以外,还有它们的重排产物,如图 1-4 所示。



图 1-4 中长碳链结构脂中的重排甘油三酯分子

基于油脂代谢中 sn-2 位脂肪酸吸收率高的特点,采用多不饱和脂肪酸二十碳五烯酸(eicosapentaenoic acid,简称 EPA)、二十二碳六烯酸(docosahexaenoic acid,简称 DHA)、亚麻酸与中碳链脂肪酸(MCFA)或短碳链脂肪酸(short chain fatty acid,简称 SCFA)合成 sn-2 位多不饱和脂肪酸的结构脂,这些产品既能增加多不饱和脂肪酸的吸收,又可作为低热量脂肪的替代品。

结构脂本身仍是甘油三酯结构,其物理特性与常规的天然脂质没有大的区别,能保持天然油脂的食品加工性能和口感。结构脂作为食品或食品的组成部分,不仅能改善产品的性质,还具有营养保健作用,具有潜在的预防、治疗特定疾病的作用。

(二) 几种重要的中(短)长碳链甘油三酯

几种已经商业化的重要的中(短)长碳链甘油三酯产品介绍如下。

1. 辛酰基癸酰基山嵛酰基甘油

辛酰基癸酰基山嵛酰基甘油即 Caprenin, Caprenin 是 Caprocaprylobehenic triacylglyceride 的简称,是一种 $C_{6:0}$ 、 $C_{8:0}$ 、 $C_{10:0}$ 和 $C_{22:0}$ 等中长碳链脂肪酸与甘油相酯化的甘油三酯。其中一种含己酸、癸酸和山嵛酸的 Caprenin 的结构如图 1-5 所示。



图 1-5 1-己酰基-2-癸酰基-3-山嵛酰基-sn-甘油

商业 Caprenin 产品中,脂肪酸在甘油骨架上无特殊顺序。

Caprenin 的中碳链脂肪酸常从椰子油、棕榈仁油中获得,山嵛酸则来自氢化菜子油、花生油与海生动物油。传统菜子油含约 35% 芥酸($C_{22:1}$),经氢化即为山嵛酸,花生油约含 3% 的山嵛酸,海生动物油常含有 10% 以上的二十二碳六烯酸(DHA),经氢化可得山嵛酸。但 Caprenin 常由椰子油、棕榈仁油和氢化菜子油通过化学酯交换法制得。

山嵛酸可被人体部分吸收,它仅提供很少的热量,中碳链脂肪酸与碳水化合物一样代谢