

人乳脂替代品 1,3-二油酸-2-棕榈酸甘油三酯的研究进展

王海燕¹, 贾艾玲², 曹进^{1*}

(1. 中国食品药品检定研究院, 北京 100050; 2. 厦门市食品药品质量检验研究院, 厦门 361012)

摘要: 母乳是婴儿最理想的营养来源, 母乳脂肪酸在甘油三酯骨架上具有高度特异性的位置分布, 其 70% 为 sn-2 棕榈酸酯。棕榈酸在甘油三酯中酰基化位置的不同直接影响棕榈酸在人体内的生理功能, sn-2 棕榈酸酯易被人体吸收。1,3-二油酸-2-棕榈酸甘油三酯(1,3-dioleoyl-2-palmitoyl triglyceride, OPO)是一种典型的 sn-2 棕榈酸酯。普通婴儿配方奶粉主要以牛乳为原料, 虽然牛乳脂肪酸组成与母乳脂肪酸接近, 但其脂肪酸结构与母乳存在显著差异, 牛乳中的 sn-2 棕榈酸酯远低于母乳中 sn-2 棕榈酸酯含量。以牛乳为基础, 在奶粉中加入 1,3-二油酸-2-棕榈酸甘油三酯(OPO), 较之一般的配方奶粉更加接近母乳, 更宜作为人乳脂替代品。本文介绍了人乳脂替代品 1,3-二油酸-2-棕榈酸甘油三酯(OPO)的研究意义、结构特点、制备方法和分析测定方法等研究进展, 旨在为婴儿配方奶粉的开发提供有益参考。

关键词: 人乳脂替代品; 1,3-二油酸-2-棕榈酸甘油三酯; sn-2 棕榈酸酯

Research progress of 1,3-dioleoyl-2-palmitoyl triglyceride as a breast milk fat substitute

WANG Hai-Yan¹, JIA Ai-Ling², CAO Jin^{1*}

(1. National Institutes for Food and Drug Control, Beijing 100050, China; 2. Xiamen Institute for Food and Drug Control, Xiamen 361012, China)

ABSTRACT: Breast milk is the most ideal source of nutrition for infants, the distribution of breast milk fatty acids are highly specific in the framework of the triglyceride, and 70% of which are sn-2 palmitate. The different acyl positions of palmitic acid in triglyceride affect the physiological functions of palmitic acid in the human body directly, and sn-2 palmitate can be easily absorbed by human body. 1,3-dioleoyl-2-palmitoyl triglyceride (OPO) is a typical sn-2 palmitate. Milk is the main ingredient in common formula milk. Although the composition of milk fatty acids is close to that of breast milk fatty acids, there are significant differences in the structure of fatty acids in milk and breast milk, and the content of sn-2 palmitate in milk is much lower than that of breast milk. Based on milk, 1,3-dioleoyl-2-palmitoyl triglyceride (OPO) is added to milk powder, and it is closer to breast milk compared with general formula and more suitable to be breast milk substitute. In this paper, the research significance, structural characteristics, preparation methods and analytical methods of breast milk substitute 1,3-dioleoyl-2-palmitoyl triglyceride (OPO) were introduced, in order to provide a useful reference for the development of infant formula milk powder.

*通讯作者: 曹进, 研究员, 主要研究方向为食品安全检测. E-mail: caojin@gmail.com

*Corresponding author: CAO Jin, Researcher, National Institutes for Food and Drug Control, No 2, Tiantanxili, Dongcheng District, Beijing 100050, China. E-mail: caojin@gmail.com

KEY WORDS: breast milk fat substitute; 1,3-dioleoyl-2-palmitoyl triglyceride; sn-2 palmitate

1 引言

母乳是婴儿生命初期最理想的食物和营养来源,能促进婴儿的生长发育和降低婴幼儿疾病的发生。母乳中的脂肪为婴儿提供了50%以上的能量,同时对维生素和矿物质的吸收有着关键性的作用,并对神经等机体的结构和生理功能发挥重要作用^[1]。母乳中约含有3%~5%的脂肪,其中甘油三酯含量占总脂肪的95%以上^[2,3]。母乳脂肪酸在甘油三酯骨架上有高度特异性的位置分布^[4]。棕榈酸是人体最重要的产能脂肪酸,母乳中高达70%的棕榈酸在甘油三酯sn-2位酯化,被称为sn-2棕榈酸酯。sn-2位棕榈酸酯以单甘油酯的形式与胆盐形成乳糜微粒,易被肠道吸收,可促进脂肪和钙的吸收,增加骨骼矿物质,降低脂肪酸皂化和大便硬度,对婴幼儿的生长发育有促进作用^[5]。普通婴儿配方奶粉主要以牛乳为原料,虽然牛乳脂肪酸组成与母乳脂肪酸接近,但脂肪结构与母乳存在显著差异。牛乳中的棕榈酸主要在sn-1和sn-3位酯化^[6-9],sn-2棕榈酸酯占35%,远低于母乳中sn-2棕榈酸酯含量。牛乳甘油三酯在肠道内被脂肪酶水解时,sn-1和sn-3棕榈酸在肠道内被脂肪酶水解为游离脂肪酸,与肠道内的钙等矿物质结合,导致钙缺失,同时引发便秘。这种结构上的差异对婴儿钙吸收和脂肪酸吸收均产生不利影响。

1,3-二油酸-2-棕榈酸甘油三酯(1,3-dioleoyl-2-palmitoyl triglyceride, OPO)是以动植物油为原料,在脂肪酶催化脂交换下,使sn-2位棕榈酸含量达到40%以上,从而接近母乳水平。在婴儿配方奶粉中加入1,3-二油酸-2-棕榈酸甘油三酯结构脂,不仅能保障恰当的能量供给,有效减低钙皂产生的可能,减少婴幼儿便秘和排便困难,且能提高婴幼儿对于能量和矿物质的吸收和利用,减少体内钙、镁等骨骼矿物质及其他营养成分的流失,从而使钙在骨骼中充分沉淀,更好地支持婴幼儿体格和骨骼自然成长。OPO还能与可溶性膳食纤维组合,帮助增加双歧杆菌的数量,有助改善婴幼儿的肠道菌群平衡,激活免疫细胞,提高婴幼儿自然抵抗力^[10-14]。

2 1,3-二油酸-2-棕榈酸甘油三酯的制备技术

1,3-二油酸-2-棕榈酸甘油三酯的合成方法主要有酶促酸解法和酶促转酯法2种。酶促转酯法是在脂肪酶催化下,2种不同组成的甘油三酯或甘油三酯与简单酰基酯之间发生反应,酯类分子间的酰基发生交换而得到目的脂质的方法。该法相对于酶促合成法,利用率低,因而研究相对较少^[15]。酶促酸解法是甘油三酯在脂肪酶的催化下与脂

肪酸之间发生酰基转移从而改变甘油三酯结构组成的方法^[16]。一般采用sn-2上富含棕榈酸的甘油三酯以及游离的多不饱和脂肪酸,在sn-1,3位专一性脂肪酶的作用下进行酶法酸解,将多不饱和脂肪酸结合到甘油三酯的sn-1,3位上。通过筛选酶的种类及添加量、反应体系、温度、时间、底物比以及水分含量,确定最佳的反应条件,制备出纯度高、副产物少的产品^[17]。酶法酸解是在酯分子和游离酸间进行酰基或自由基交换的酯交换反应。甘油三酯在酶的作用下水解,水解物与体系中的游离脂肪酸重新酯化生成目标结构脂。生产过程中酶的含水量必须控制得当,水量过多,酶活性倾向于催化水解反应,产物得率降低,而水量过低,甘油三酯水解慢,后续酯化反应受到限制,产物得率降低。因此,控制水的含量是技术的关键。控制水量的方法多为采用非水相或微水相体系。该方法原料来源广泛,生产成本相对较低,产物中过量的游离脂肪酸可采用蒸馏方法除去。

杨天奎等^[3]采用具有sn-1,3催化专一性的Lipozyme IM作为催化剂,游离脂肪酸作为酰基供体,酯交换改性猪油来制备人乳脂替代品。何川等^[17]采用sn-1,3特异脂肪酶催化猪油与游离脂肪酸进行酯交换来制备母乳脂肪替代品。最佳条件下为:脂肪酸:猪油为2.4:1(摩尔比)、酶量10%(以底物质量计)、水分含量3.7%(以酶量计)、反应温度61℃、反应时间1h,sn-2的棕榈酸不低于总量的70%。

李昕倩等^[18]以Candida sp.99-125脂肪酶作催化剂,以猪油和油酸为原料,通过正交试验对无溶剂体系中酸解合成OPO的工艺条件进行了研究。Karabulut等^[19]用Lipozyme TL IM催化棕榈仁油、橄榄油、葵花籽油和海洋油混合油脂,获得与人乳脂甘油三酯结构相似的产品。在胰脂肪酶水解后,对共混物的总脂肪酸和sn-2位的脂肪酸组成进行分析,产品的总脂肪酸和sn-2位的脂肪酸含量与天然人乳脂相似。

Maduko等^[20]将酶改性的植物油混合物添加到脱脂羊乳中,并将样品冷冻干燥处理来生产人乳脂替代品。将椰子油、葵花籽油、大豆油混合与一定量的甘油三棕榈酸酯在Lipozyme RM IM的催化下生产改性脂质。

Nese等^[21]从榛子油中提取脂肪酸并用尿素富集榛子油中的多不饱和脂肪酸(DHA、EPA)和甘油三棕榈酸酯在Lipozyme RM IM的催化下生产人乳脂替代品。

Chen等^[22]采用了3步法合成富含OPO的甘油三酯。第1步,分馏棕榈油获得棕榈酸和油酸;第2步,将棕榈油转化为棕榈酸乙酯,棕榈酸乙酯与甘油在脂肪酶Novozym 435催化下生成棕榈酸三甘油酯;第3步,棕榈酸甘油酯和

油酸在脂肪酶 IM 60 催化反应下获得富含 OPO 的甘油三酯。OPO 含量可达到 74%，分析甘油三酯 sn-2 位的脂肪酸组成，发现含有 90.7% 的棕榈酸和 9.3% 油酸。冯永方等^[23]利用非专一性脂肪酶 Novozym 435 催化棕榈酸与棕榈酸乙酯进行酯交换反应，生产 sn-2 位上富含棕榈酸的甘油三酯。最适条件为：棕榈酸与棕榈硬脂比 1.09:1(*m:m*)、反应时间 9.9 h、反应温度 54.7 °C、加酶量 21.9%，sn-2 位上含棕榈酸的甘油三酯为 60.59%。

Jeung 等^[24]利用脂肪酶催化棕榈酸三甘油酯与油酸乙酯进行酯交换反应合成富含 OPO 的甘油三酯。OPO 含量与底物比呈正相关，与反应时间和温度呈负相关。在底物摩尔比 5.5、50 °C 反应 3 h 的最佳条件下，可获得含量为 31.43% 的 OPO。而 OPO 纯化后的剩余产物富含棕榈酸甘油三酯，可作为下一轮酯交换反应的底物，节省原料。

Alfonso 等^[25]利用热稳定性脂肪酶 R275A 催化，在棕榈酸三甘油酯和油酸的比例为 1:2(*m:m*)、反应温度为 50 °C 的最佳条件下，进行酯交换反应合成富含 OPO 的甘油三酯。OPO 的得率为 36%，与 Jeung 等^[24]的方法相比，油酸做底物的酯交换反应程度高，OPO 的得率也有所提高。

Luis 等^[26]在无溶剂体系、50 °C、FFA/TAG 底物为 6:1(摩尔比)的条件下，利用 sn-1,3 脂肪酶催化富含棕榈酸的甘油三酯与富含油酸的游离脂肪酸反应，使油酸替代 sn-1,3 的棕榈酸，保留 sn-2 位的棕榈酸，最终形成 OPO。通过提纯分离，结构甘油三酯纯度可达到 99%。与 Alfonso 等^[25]的方法相比，油酸的比例有所提高，合成 OPO 甘油三酯的得率提高。

曹江等^[27]以巴沙鲶鱼油为原料，在 30 °C 下分提、富集鲶鱼油中富含 sn-2 棕榈酸的部分，再以 sn-1,3 位选择性脂肪酶 Lipozyme RM IM 为催化剂，以高油酸葵花籽油脂肪酸为酰基供体，在填充床反应器中酸解鲶鱼油分提物，制备得到富含 OPO 的产品。最佳条件为：鱼油与脂肪酸的比值 1:6(摩尔比)、反应温度 50 °C、水分含量 3.5 wt%、时间 1 h，产品的 sn-2 棕榈酸含量为 57.8%，sn-1,3 油酸含量为 78.7%。

蒋与燕等^[28]以 1,3-特异性脂肪酶 RM IM，在三棕榈酸甘油酯与油酸摩尔比 1:6、加酶量 8%、反应温度 50 °C、反应时间 6 h 的最佳条件下，得到 sn-2 位棕榈酸含量为 87.64%，油酸含量为 54.86% 的产物。

Jan 等^[29]利用棕榈酸三甘油酯为底物，使用脂肪酶 lipase B 将其水解为 2-单棕榈酸酯，与油酸进行酯化反应生产 OPO。2-单棕榈酸酯的产率为 73%，酯化后 OPO 的得率为 90%，纯度为 95%。

谷思云等^[30]自制固定化 sn-1,3 专一性脂肪酶 *Aspergillus oryzae* L03(AOL03)，以棕榈硬脂和油酸为原料，在正己烷体系中，优化最适反应参数为：棕榈硬脂和油酸

的底物摩尔比为 1:8、正己烷与底物混合物比 1:6(*m:m*)、反应温度 55 °C、AOL 水分含量 3.5%(*w:w*)、反应时间 1 h。OPO 含量为 44.9%，三棕榈酸甘油酯含量为 3.23%，sn-2 位棕榈酸占有棕榈酸比例为 68.86%，较之 Lipozyme RM IM 和 Lipozyme TL IM 2 种商品酶，AOL03 的催化速率最快，1 h 即可达到最大 OPO 生产峰值，且经过 8 次循环使用，发现 AOL03 具有良好的操作稳定性。

李玲等^[31]利用棕榈酸甘油三酯和油酸为原料，假丝酵母脂肪酶催化合成 OPO。当脂肪酶用量为 37500 U，反应温度为 43 °C，经过 3 h 反应后，OPO 的转化率可达 41.24%。通过补加酶和底物，该反应可稳定持续的继续下去，且产物的得率在 40% 以上。

3 1,3-二油酸-2-棕榈酸甘油三酯的测定方法

OPO 的测定实际上是对甘油三酯脂肪酸的分析与检测^[32-43]。采用胰脂酶专一水解甘油三酯 sn-1 和 sn-3 上的脂肪酸，继而用薄层色谱或蒸发光散射高效液相色谱法分离纯化，直接或衍生后用气相色谱或气相色谱-质谱联用测定。目前国外对甘油三酯脂肪酸位置分布的研究很多，国内暂无任何关于 OPO 的检测标准或检测方法。用于甘油三酯组成及相对含量分析的色谱法主要包括薄层色谱法、气相色谱法、银离子高效液相色谱法、超临界流体色谱法、体积排阻色谱法及气相色谱-质谱联用法、液相色谱-质谱联用法等。其中应用最广泛的是气相色谱法、银离子高效液相色谱法。对高效液相色谱而言，由于影响甘油三酯极性的主要因素为脂肪酸链的长短及双键个数，因此甘油三酯类化合物在高效液相色谱中的保留行为是其分子中双键和分离数(甘油三酯的等价碳数=组成甘油三酯的 3 个脂肪酸链的总碳数-2×双键个数)共同作用的结果。利用银离子高效液相色谱测定，由于双键个数多的甘油三酯类化合物在银离子柱上的保留较强，所以甘油三酯类化合物的保留行为主要与其分子中双键个数相关。高效液相色谱法和银离子高效液相色谱法还可以离线或在线联用二维系统分析甘油三酯类化合物。用于甘油三酯类化合物的检测手段涵盖了紫外法、质谱法、蒸发光散射法、火焰离子化法、示差折光法等方法，尤其是质谱法，以其高灵敏度、高准确度、高专属性、定性鉴别等优点，占据了主导地位。

传统的分析油脂 sn-2 位脂肪酸组成的方法是用 sn-1,3 位专一性脂肪酶水解油脂，薄层层析分离 sn-2 甘油单酯，甲酯化后用气相色谱法测定脂肪酸组成。此方法不仅费时费力，而且在脂肪酸甲酯化过程中可能造成结构脂中短碳链脂肪酸的损耗。

马小宁等^[44]采用乙醚和石油醚提取配方乳粉中的油脂，以十七烷酸甘油三酯(C51:0)为内标，通过带有多模式进样口的进样器及氢火焰检测器的气相色谱仪对其中的

OPO进行定量分析。使用CP-TAP Ultimetall毛细管柱,进样器和色谱柱均采用程序升温,检测器温度为360℃。在此色谱条件下,配方乳粉的OPO能与其他C52系列脂肪酸组分分离,方法重现性良好,RSD为2.93%,回收率为(92.4±4.5)%。该方法准确可靠,可准确测定配方乳粉中OPO的含量。

程利花^[45]建立了以二氯甲烷和丙酮为流动相,采用银离子色谱柱分离,蒸发光散射检测器定量检测和质谱定性研究OPO的方法。乙醚和石油醚提取脂肪,用特异性脂肪酶催化水解为sn-2位甘油单酯和游离脂肪酸,薄层色谱或液相色谱分离,衍生化处理后进行气相色谱分析,发现OPO与其它甘油三酯分离度良好,加标回收率在80%~90%之间。

赵海珍等^[46]利用胰脂酶专一水解甘油三酯sn-1和sn-3位置上的脂肪酸,得到sn-2单甘油酯和游离脂肪酸,然后利用2-溴苯乙酮仅与游离脂肪酸作用的特点,将脂肪酸酯化为苯乙酯甲酯,进行高效液相色谱分析。通过甘油三酯中脂肪酸总含量和sn-1,3位上脂肪酸含量之间的差值计算出sn-2位上的脂肪酸含量,测定猪油甘油三酯中的脂肪酸位置分布。采用Zorbax SB C₁₈色谱柱,以十七碳脂肪酸作为内标,甲醇-乙腈-水为流动相,采用梯度洗脱,流动相流速为1 mL/min,通过测定苯乙酯甲酯在254 nm处的吸光度值来测定脂肪酸含量。该方法简单可行,省去了传统测定中费时的薄层色谱分离步骤,是一种有效的实验室分析方法。

王瑛瑶等^[47]结合胰脂酶水解,利用 α -溴苯乙酮在催化剂存在下仅与游离脂肪酸作用而不与酯化的脂肪酸反应的特点,建立了以 α -溴苯乙酮为衍生化试剂,测定甘油三酯中脂肪酸组成与位置分布的柱前衍生超高效液相色谱法。选用BEH C₁₈色谱柱,以甲醇:乙腈(90:10, V:V)和水作为洗脱溶剂,进行梯度洗脱,流动相流速为0.35 mL/min,柱温45℃,检测波长246 nm。该方法简便快速,大大缩短了分析时间,节省溶剂,对结构脂质的结构与营养研究具有重要的作用。

韦伟等^[48]建立了能准确测定OPO含量的银离子交换柱-高效液相色谱法。银离子交换柱是根据不饱和有机化合物与金属银存在不同作用的特性,使得甘油三酯同分异构体通过银离子交换柱时的束缚力不同,从而达到分离的目的。该方法用ChromSpher 5 Lipid银离子交换柱,通过HPLC正相系统分离甘油三酯,以二氯甲烷和丙酮为流动相,配合蒸发光散射检测器测定。在此条件下,OPO和1,2-二油酸-3-棕榈酸甘油三酯(1,2-dioleoyl-3-palmitoyl triglyceride, OOP)2种同分异构体基本达到分离,样品出峰完整,峰形良好。OPO色谱峰面积的自然对数与浓度的自然对数呈良好的线性关系($r=0.9988$)。该法灵敏度高、重

现性好。目前建立的银离子-高效液相色谱法测定甘油三酯,流动相多采用正己烷(含有0.1%~1%乙腈)^[49-51],多用于多根ChromSpher 5 Lipid柱联用测定。经实验,用单根ChromSpher 5 Lipid柱测定同分异构体的分离效果不好。Laakso等^[52]和Fevrier等^[53]用多种有机溶剂作为流动相,可得到比较好的分离效果。采用复杂混合的有机溶剂作为流动相,可以根据不同有机溶剂的极性特点调整甘油三酯的洗脱,达到较好的分离效果。但复杂的流动相配制繁琐,较小的浓度差别也会对测定结果产生影响。基于Chen等^[22]的研究,韦伟等^[48]以毒性较小且甘油三酯溶解性较好的二氯甲烷和丙酮作为流动相,可对OPO的同分异构体(如OOP)进行较好的分离。

宋戈^[54]等利用乙醚和石油醚提取婴幼儿配方乳粉中的油脂,经旋转蒸发浓缩后,分别采用银离子色谱柱和C₁₈色谱柱,配合蒸发光散射检测器检测。其中采用银离子色谱柱、以二氯甲烷-丙酮为流动相梯度洗脱的正相色谱法完全分离了1,3-二油酸-2-棕榈酸甘油三酯(OPO)和1,2-二油酸-3-棕榈酸甘油三酯(OOP)2种同分异构体。

韩瑞丽等^[55,56]利用胰脂酶专一水解甘油三酯sn-1和sn-3位置上的脂肪酸,得到sn-2单甘油酯和游离脂肪酸,再通过蒸发光散射-正相高效液相色谱分离出sn-2位单甘油酯,对其进行衍生,用气相色谱-质谱联用仪对sn-2位脂肪酸的组成进行分析。蒸发光散射-高效液相色谱法分离sn-2位单甘油酯的方法回收率为83.3%~85.1%。该方法省去了传统测定中费时费力的薄层色谱分离步骤。用气相色谱-质谱联用法对产物进行分析,精密度高,结果可靠。

杨芹等^[57]采用经典的氯仿-甲醇溶剂体系对小鼠血清中的甘油三酯类化合物进行提取。提取物用正己烷复溶后,用Varian ChromSpher 5 Lipids银离子色谱柱分离,在0.75 mL/min的流速下,以乙腈-正己烷(1:99, V:V)为流动相进行梯度洗脱,采用大气压化学电离源正离子模式电离,质谱增强型全扫描、增强型离子扫描和中性丢失扫描模式检测。根据银离子色谱对双键的保留规律以及质谱的碎片离子信息,对小鼠血清中甘油三酯类化合物进行了结构鉴定。结果表明,该方法可通用于其他样品中甘油三酯类化合物的检测。

银离子色谱法专属性高,准确性好,广泛应用于对甘油三酯结构组成的分析和含量测定。但银离子交换柱本身存在不足。一是由于银离子交换柱需要较长时间进行流动相稳定性平衡,所以测定时间相对较长;二是银离子交换柱易被氧化失活,寿命相对较短,分析成本较高。

4 展望

酶催化法虽已大量应用于油脂工业生产中,但由于加工成本高、工艺繁琐、酶生物反应器的应用等问题,导

致人乳脂替代品的酶法生产仍存有一些问题^[37]。但随着酶技术的发展,酶法生产的人乳脂替代品将给乳粉生产企业带来显著的市场优势和经济效益。以 OPO 为代表的人乳脂替代品与母乳在组成结构、理化性质及生理活性等方面相似,推动了新一代婴幼儿配方奶粉的发展。我国卫生部关于食品添加剂及食品营养强化剂扩大使用范围及使用量的公告(2010年第1号)中规定了 OPO 在婴幼儿乳粉中的使用范围和强化量^[58]。因此,为优化制备工艺、控制产品质量,建立一种简便、灵敏、准确、快速且专属性强的 OPO 定性定量分析方法具有十分重要的意义。

参考文献

- Giovannini M, Riva E, Agostoni C. Fatty acids in pediatric nutrition [J]. *Pediatr Clin North Am*, 1995, 42(4): 861-877.
- Li Y, Mu H, Ersen J, *et al*. New human milk fat substitutes from butterfat to improve fat absorption [J]. *Food Res Int*, 2010, 43(3): 739-744.
- Yang TK, Xu X, He C, *et al*. Lipase-catalyzed modification of lard to produce human milk fat substitutes [J]. *Food Chem*, 2003, 80(4): 473-481.
- Mu H, HóY CE. The digestion of dietary triacylglycerols [J]. *Prog Lipid Res*, 2004, 43(2): 105-133.
- 韩瑞丽, 马健, 张佳程, 等. 棕榈酸在甘油三酯中的位置分布对婴儿营养吸收的影响[J]. *中国粮油学报*, 2009, 24(5): 80-83.
Han RL, Ma J, Zhang JC, *et al*. Influence of palmitic acid triacylglyceride position on nutrition absorb of newborn [J]. *J Chin Cere Oils Ass*, 2009, 24(5): 80-83.
- Martin JC, Bounoux P, Antoine JM, *et al*. Triacylglycerol structure of human colostrum and mature milk [J]. *Lipids*, 1993, 28(7): 637-643.
- Christie WW, Clapperton JL. Structures of the triglycerides of cow's milk, fortified milks(including infant formulae), and human milk [J]. *Int J Dairy Technol*, 1982, 35: 22-24.
- 郭本恒. 乳品化学[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 2001.
Guo BH. *Dairy Chemistry* [M]. Beijing: China Light Industry Press, 2001.
- 刘书成, 章超桦, 洪鹏志, 等. 超临界流体色谱和质谱联用在油脂分析中的应用[J]. *中国油脂*, 2006, 31(9): 48-52.
Liu SC, Zhang CH, Hong PZ, *et al*. Application of supercritical fluid chromatography and mass spectrometry in analysis of oil and fat [J]. *China Oils Fats*, 2006, 31(9): 48-52.
- Jensen RG, Robert GJ. Human milk lipids as a model for infant formulas [J]. *Lipids Technol*, 1998, 3: 34-38.
- 王青云, 程建军. 婴儿配方奶粉脂肪母乳化研究[J]. *中国乳业*, 2010, 10: 68-70.
Wang QY, Cheng JJ. Study on the fat of imitation breast milk in infant formula [J]. *Chin Dairy*, 2010, 10: 68-70.
- 商允鹏, 生庆海, 王贞瑜, 等. 三酰甘油 sn-2 位上棕榈酸生理功能及研究概况[J]. *中国粮油学报*, 2010, 25(10): 119-123.
Shang YP, Sheng QH, Wang ZY, *et al*. Physiological functions of triglyceride sn-2 position palmitic acid [J]. *J Chin Cere Oils Ass*, 2010, 25(10): 119-123.
- 曾令平, 张继东. 结构脂质及其在乳制品中的应用[J]. *中国乳品工业*, 2010, 38(10): 39-42.
Zeng LP, Zhang JD. Introduction and application of structured lipids in dairy products [J]. *China Dairy Ind*, 2010, 38(10): 39-42.
- Long AC, Kaiser JL, Katz GE. Lipids in infant formulas: current and future innovations [J]. *Lipid Technol*, 2013, 25(6): 127-129.
- 陈盛, 陈景春, 何亚斌, 等. 1,3-二油酸-2-棕榈酸甘油三酯(OPO)检测技术综述[J]. *广州化工*, 2016, 3: 26-27, 58.
Chen S, Chen JC, He YB, *et al*. Overview of 1, 3-oleic acid-2-palmitic acid triglyceride (OPO) detection techniques [J]. *Guangzhou Chem Ind*, 2016, 3: 26-27, 58.
- 徐同成, 王文亮, 程安玮, 等. 甘油三酯中脂肪酸分布位置检测方法研究进展[J]. *粮油加工*, 2010, (11): 35-37.
Xu TC, Wang WL, Cheng AW, *et al*. Research progress on detection methods of fatty acids distribution in triglyceride [J]. *Cere Oils Proc*, 2010, (11): 35-37.
- 何川, 杨天奎. 酶法猪油改性制人乳脂替代品的研究[J]. *中国油脂*, 2003, 28(1): 41-43.
He C, Yang TK. Enzymatic modification of lard to produce human milk fat substitute [J]. *China Oils Fats*, 2003, 28(1): 41-43.
- 李昕倩, 邓利, 叶贤春, 等. Candida sp.99-125 脂肪酶催化猪油酸解合成 1,3-二油酸-2-棕榈酸甘油三酯[J]. *生物加工工程*, 2013, 11(3): 13-17.
Li XQ, Deng L, Ye XC, *et al*. Enzymatic acidolysis of lard to produce 1,3-dioleoyl-2-palmitoylglycerol by candida sp. 99-125 lipase [J]. *Chin J Bioproc Eng*, 2013, 11(3): 13-17.
- Karabulut I, Turan S, Vural H, *et al*. Human milk fat substitute produced by enzymatic interesterification of vegetable oil blend [J]. *Food Technol Biotechnol*, 2007, 45(4): 434-438.
- Maduko CO, Akoh CC, Park YW. Enzymatic interesterification of tripalmitin with vegetable oil blends for formulation of caprine milk infant formula analogs [J]. *J Dairy Sci*, 2007, 90(2): 594-596.
- Nese S, Casimir C, Artemis K. Human milk fat substitutes containing omega-3 fatty acids [J]. *J Agric Food Chem*, 2006, 54(10): 3717-3722.
- Chen ML, Vali SR, Lin JY, *et al*. Synthesis of the structured lipid 1,3-dioleoyl-2-palmitoylglycerol from palm oil [J]. *J Am Oil Chem Soc*, 2004, 81: 525-532.
- 冯永方, 韦伟, 童静静, 等. sn-2 位富含棕榈酸甘油三酯的酶法制备研究[J]. *食品工业科技*, 2012, 33(24): 227-232.
Feng YF, Wei W, Tong JJ, *et al*. Study on enzymatic production of triglycerides rich in palmitic acid at sn-2 position [J]. *Sci Technol Food Ind*, 2012, 33(24): 227-232.
- Jeung HL, Jeoung MS, Casimir CA, *et al*. Optimized synthesis of 1,3-dioleoyl-2-palmitoylglycerol-rich triacylglycerol via interesterification catalyzed by a lipase from thermomyces lanuginosus [J]. *New Biotechnol*, 2010, 27(1): 38-45.
- Alfonso R, Mria J, Luis E, *et al*. Enzymatic production of human milk fat substitutes containing palmitic and docosahexaenoic acids at sn-2 position and oleic acid at sn-1,3 positions [J]. *Food Sci Technol*, 2011, 44: 1986-1992.
- Luis E, Maria J, Estrella H, *et al*. Production of structured triacylglycerols rich in palmitic acid at sn-2 position and oleic acid at sn-1,3 positions as human milk fat substitutes by enzymatic acidolysis [J]. *Biochem Eng J*, 2011, 54(1): 62-69.
- 曹江, 邹孝强, 金青哲, 等. 改性巴沙鲑鱼油制备 1, 3-二油酸-2-棕榈酸甘油三酯的研究[J]. *食品工业科技*, 2015, 22: 216-220, 324.

- Cao J, Zou XQ, Jin QZ, *et al.* Modification of basa catfish oil for preparation of 1, 3-dioleoyl-2-palmitoylglycerol [J]. *Sci Technol Food Ind*, 2015, 22: 216–220, 324.
- [28] 蒋与燕, 金子, 林影, 等. 酶法催化生产1,3-二油酸-2-棕榈酸甘油三酯[J]. *现代食品科技*, 2013, 29(5): 1048–1051, 1056.
- Jiang YY, Jin Z, Lin Y, *et al.* Enzyme catalyzed preparation of 1,3-dioleoyl-2-palmitoylglycerol [J]. *Mod Food Sci Technol*, 2013, 29(5): 1048–1051, 1056.
- [29] Jan P, Andreas F, Rachid B, *et al.* Highly efficient enzymatic synthesis of 2-monoacylglycerides and structured lipids and their production on a technical scale [J]. *Lipids*, 2007, 42(10): 947–953.
- [30] 谷思云, 李阳, 卢蓉蓉, 等. 新型固定化 *Aspergillus oryzae* 脂肪酶催化合成1, 3-二油酸-2-棕榈酸甘油三酯[J]. *食品与发酵工业*, 2016, (5): 25–30.
- Gu SY, Li Y, Lu RR, *et al.* Catalytic preparation of 1,3-dioleoyl-2-palmitoylglycerol by a novel immobilized *aspergillus oryzae* lipase [J]. *Food Ferment Ind*, 2016, (5): 25–30.
- [31] 李玲, 叶贤春, 邓利. 假丝酵母脂肪酶(*Candida sp.99-125*)催化成人乳脂替代品及酶重复使用的研究[J]. *北京化工大学学报(自然科学版)*, 2012, 39(6): 79–83.
- Li L, Ye XC, Deng L. Study on the synthesis of human milk fat substitutes catalyzed by *Candida rugosa* lipase (*Candida, sp.99-125*) and reuse of the lipase [J]. *J Beijing Univ Chem Technol (Nat Sci Ed)*, 2012, 39(6): 79–83.
- [32] 韩露露, 李晓东. 酶法生产人乳脂替代品技术研究进展[J]. *中国乳品工业*, 2009, 37(8): 41–44.
- Han LL, Li XD. Advances in enzymatic production of human milk fat substitutes [J]. *China Dairy Ind*, 2009, 37(8): 41–44.
- [33] Xu XB. Production of specific-structured triacylglycerols by lipase-catalyzed reactions: a review [J]. *Eur J Lipid Sci Technol*, 2000, 102(4): 287–303.
- [34] Rozendaal A, Macrae AR. Interesterification of oils and fats [M]. *Florida: Lipid Technologies and Applications*, 1997.
- [35] Iris MB, Gai BD. Human breast milk lipid mimetic as dietary supplement: US, 20070218169 [P]. 2007.
- [36] Lee JH, Son JM, Akoh CC, *et al.* Optimized synthesis of 1,3-dioleoyl-2-palmitoylglycerol-rich triacylglycerol via interesterification catalyzed by a lipase from *thermo myceslanuginosus* [J]. *New Biotechnol*, 2010, 27(1): 38–45.
- [37] Yong HW, Xiao LQ, Qi SZ, *et al.* Lipase-catalyzed acidolysis of lard for the production of human milk fat substitute [J]. *Eur Food Res Technol*, 2010, 230(5): 769–777.
- [38] 万建春, 李维瑶, 贾才华, 等. 酶法合成1,3-二油酸-2-棕榈酸甘油三酯研究进展[J]. *中国乳品工业*, 2011, 39(7): 35–39.
- Wan JC, Li WY, Jia CH, *et al.* Research progress in enzymatic synthesis of 1, 3-dioleoyl-2-palmitoylglycerol [J]. *Chin Dairy Ind*, 2011, 39(7): 35–39.
- [39] 钟金锋, 覃小丽, 王永华. 人乳脂替代品的酶法合成及其评价的研究进展[J]. *食品工业科技*, 2014, 35(16): 377–384.
- Zhong JF, Qin XL, Wang YH. Research progress in enzymatic production and evaluation of human milk fat substitutes [J]. *Sci Technol Food Ind*, 2014, 35(16): 377–384.
- [40] 赵晨, 王敏, 刘宁, 等. 1,3-二油酸-2-棕榈酸甘油三酯的合成研究[J]. *中国乳品工业*, 2014, 42(5): 13–16.
- Zhao C, Wang M, Liu N, *et al.* Advances in synthesis of 1,3-dioleoyl-2-palmitoylglycerol [J]. *Chin Dairy Ind*, 2014, 42(5): 13–16.
- [41] 侯爱香, 刘静, 李宗军, 等. 1, 3-二油酸-2-棕榈酸甘油三酯制备研究进展[J]. *绿洲农业科学与工程*, 2016, 2(3): 42–49.
- Hou AX, Liu J, Li ZJ, *et al.* Research progress on the preparation of 1, 3-dioleoyl-2-palmitoylglycerol [J]. *Oasis Agric Sci Eng*, 2016, 2(3): 42–49.
- [42] Schmid U, Bornscheuer UT, Soumanou MM, *et al.* Highly selective synthesis of 1, 3-oleoyl-2-palmitoylglycerol by lipase catalysis [J]. *Biotechnol Bioeng*, 1999, 64(6): 678–684.
- [43] 袁小武, 邓泽元, 李静, 等. 胰脂肪酶法测定食用油甘油三酯中脂肪酸的位置分布[J]. *食品科学*, 2008, 29(11): 544–547.
- Yuan XW, Deng ZY, Li J, *et al.* Stereospecific analysis of fatty acids in triacylglycerols of several edible oils with pancreatic lipase hydrolysis [J]. *Food Sci*, 2008, 29(11): 544–547.
- [44] 马小宁, 田燕, 宋小莉, 等. 气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]. *检验检疫学刊*, 2013, 23(6): 32–38.
- Ma XN, Tian Y, Song XL, *et al.* Determination of 1,3-dioleoyl-2-palmitoyltriglyceride (OPO) in infant formula with gas chromatography methods [J]. *J Inspect Quarant*, 2013, 23(6): 32–38.
- [45] 程利花. 婴幼儿食品中1,3-二油酸-2-棕榈酸甘油三酯的检测方法研究[D]. 南京: 南京工业大学, 2011.
- Cheng LH. Determination of 1,3-dioleoyl-2-palmitoyl triglyceride in infants and young children's foods [D]. Nanjing: Nanjing University of Technology, 2011.
- [46] 赵海珍, 陆兆新, 别小妹, 等. 高效液相色谱法测定猪油甘油三酯中的脂肪酸位置分布[J]. *色谱*, 2005, 23(2): 142–145.
- Zhao HZ, Lu ZX, Bie XM, *et al.* Analysis of positional distribution of fatty acids in triacylglycerols from lard by high performance liquid chromatography [J]. *Chin J Chromatogr*, 2005, 23(2): 142–145.
- [47] 王瑛瑶, 栾霞, 张蕊, 等. UPLC 测定甘油三酯脂肪酸位置分布与组成[C]. *中国粮油学会油脂分会第十七届学术年会暨产品展示会论文集*, 2008: 151–153.
- Wang YY, Luan X, Zhang R, *et al.* Analysis of fatty acid distribution and composition of triglyceride by UPLC [C]. *Selected Papers of the Seventeenth Annual Conference and Products Exhibition of China Oils and Fats Association*, 2008: 151–153.
- [48] 韦伟, 屠海云, 王红青, 等. Silver-ion HPLC 测定1,3-二油酸-2-棕榈酸甘油三酯的含量[J]. *中国粮油学报*, 2014, (1): 105–109.
- Wei W, Tu HY, Wang HQ, *et al.* Analysis of 1,3-dioleoyl-2-palmitoylglycerol by Silver-ion HPLC [J]. *J Chin Cere Oils Ass*, 2014, (1): 105–109.
- [49] Rodriguez-Castanedas JL, Pena-Egido MJ, Garel'a-Marino M, *et al.* Quantitative determination of conjugated linoleic acid isomers by silver ion HPLC in ewe milk fat [J]. *J Food Compos Anal*, 2011, 24(7): 1004–1008.
- [50] Macher MB, Holmqvist A. Triacylglycerol analysis of partially hydrogenated vegetable oils by silver ion HPLC [J]. *J Sep Sci*, 2001, 24: 179–185.
- [51] Adlof R, List G. Analysis of triacylglycerol isomers by silver-ion high-performance liquid chromatography-effect of column temperature on retention times [J]. *J Chromatogr A*, 2004, 1046(1): 109–113.
- [52] Laakso P, Voutilainen P. Analysis of triacylglycerols by silver-ion

- high-performance liquid chromatography-atmospheric pressure chemical ionization mass spectrometry [J]. *Lipids*, 1996, 31(12): 1311-1322.
- [53] Fevrier P, Binet A, Dufosse L, *et al.* Separation of glyceride positional isomers by silver ion chromatography [J]. *J Chromatogr A*, 2001, 923(1): 53-57.
- [54] 宋戈, 亢美娟, 杨金宝, 等. 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.
Song G, Kang MJ, Yang JB, *et al.* Determination of 1,3-diioleoyl-2-palmitoyl triglyceride in infant formula milk powder by normal-phase liquid chromatography [J]. *Chin J Chromatogr*, 2016, 34(3): 351-355.
- [55] 朱桃花, 范璐, 钱向明, 等. HPLC 分析植物油甘油三酯结构组成的研究[J]. *中国油脂*, 2011, 36(5): 59-63.
Zhu TH, Fan L, Qian XM, *et al.* Research on triacylglycerols profiling in plant oils based on HPLC analysis [J]. *China Oils Fats*, 2011, 36(5): 59-63.
- [56] 韩瑞丽, 马健, 张佳程, 等. HPLC-ELSD 与 GC-MS 法测定牛乳甘油三酯 sn-2 位脂肪酸组成[J]. *分析测试技术与仪器*, 2009, 15(1): 30-34.
Han RL, Ma J, Zhang JC, *et al.* Determination of sn-2 fatty acid in triglyceride of milk by HPLC-ELSD and GC-MS [J]. *Anal Test Technol Instrum*, 2009, 15(1): 30-34.
- [57] 杨芹, 石先哲, 单圆鸿, 等. 银离子高效液相色谱-质谱法分析血清中甘油三酯类化合物的组成[J]. *色谱*, 2012, 30(9): 876-882.
Yang Q, Shi XZ, Shan YH, *et al.* Analysis of triglyceride composition in serum by silver ion high performance liquid chromatography mass spectrometry [J]. *Chin J Chromatogr*, 2012, 30(9): 876-882.
- [58] 卫生部. 关于食品添加剂及食品营养强化剂扩大使用范围及使用量的公告(2010 年第 1 号)[EB/OL]. <http://www.nhfpc.gov.cn>. 2010-01-04.
Ministry of Health. Announcement on expanding the range and use of food additives and food nutrition fortifier (No.1 2010) [EB/OL]. <http://www.nhfpc.gov.cn>. 2010-01-04.

(责任编辑: 霍安琪)

作者简介



王海燕, 博士, 副研究员, 主要研究方向为食品安全检测。
E-mail: tobacowhy@126.com



曹进, 研究员, 主要研究方向为食品安全检测。
E-mail: caojin@gmail.com