

油料中功能性成分的研究开发与油脂工程技术的发展

张根旺

(郑州粮食学院, 郑州 450052)

[摘要] 植物油料是植物油脂与植物蛋白的主要来源。油脂中所含的某些脂肪酸及某种结构的甘油酯具有特殊的生理功能, 近几年来, 这方面的研究开发取得了重要进展。国内外的油脂工业主要是利用油料生产各种食用油脂, 其次是获取植物蛋白制品。实际上, 在油脂精炼及植物蛋白制取过程中产生的许多所谓“废料”, 长期以来未得到充分利用。近些年发现, 在“废料”中很多伴随油脂的类脂物及伴随植物蛋白的植物化学品, 具有独特的生理效能, 因而这些高附加值的功能性成分的开发利用受到高度重视。

由于油料中的功能性成分的特殊性, 现有的油料加工工艺与装备不能适应其分离提取的要求, 由此推动着油脂工程技术的发展和生物技术 in 功能性结构脂开发上的应用。

[关键词] 油料; 功能性成分; 技术发展

自然界的植物油料资源十分丰富, 大宗油料是植物油脂与植物蛋白的主要来源。长期以来, 随着生产技术与设备的不断更新, 植物油脂与植物蛋白的质量不断提高, 品种不断增多; 分离分析技术的日臻完善及脂类化学、蛋白质化学和生物技术的进展, 为油料资源的全面利用、特别是功能性成分的研究开发提供了强有力的支持。

1 油脂脂肪酸及结构脂的研究开发

在油脂脂肪酸中, 一般都强调必需脂肪酸的亚油酸及亚麻酸的作用。近年来, 国外对脂肪酸的营养功能研究很活跃, 有不少新的进展, 其中有的研究结果否定了过去的结论。纽约时代周刊个人健康专栏作家 Jane Brody 指出, 对食用油来说, 饱和脂肪不好, 单不饱和脂肪好, 而多不饱和脂肪介乎其间^[1]。饱和脂肪在总体上使血清胆固醇升高, 但有的研究显示, 硬脂酸不增加血清胆固醇及低密度脂蛋白胆固醇 (LDL-C) 的水平, 而饱和酸中的豆蔻酸被认为是最能使血清胆固醇升高的一种。单不饱和脂肪酸有助于降低 LDL, 升高有用的高密度

脂蛋白胆固醇 (HDL-C), 可预防心脏病, 同时有助于维持脑细胞膜结构, 减少记忆力减退。多不饱和脂肪可同时使 LDL-C 及 HDL-C 下降, 前者是利而后者是弊。有研究报道, 过多的摄取亚油酸会造成过敏症、血栓及脑溢血的危险^[2]。近年来含于牛奶、母乳及动物脂肪中的共轭亚油酸倍受重视, 动物试验表明有抗癌、抗动脉硬化、抗 II 型糖尿病作用, 对慢性肾病及促进骨质健康有积极效应^[3]。

从营养功能着眼, 最感兴趣的是 n-3 脂肪酸以及 n-6 与 n-3 脂肪酸之间的比率。n-3 酸是脑细胞膜、心肌细胞膜及视网膜的重要组成部分。其中 α -亚麻酸在防治心脑血管疾病、过敏性疾病、延缓人体器官功能衰退、增强智力、提高视力等方面, 具有多种独特的重要生理功能。EPA 在平衡对慢性衰退性疾病有影响的前列腺素中起重要作用, 而 DHA 对脑结构和脑功能具有重要性。

α -亚麻酸及其在体内通过去饱和与增链作用的代谢产物, 构成 n-3 脂肪酸。增链与去饱和作用受多种因素影响, 其中之一是饮食中 n-6 酸多 (主要为亚油酸), 在体内增链与去饱和作用途中, 它与

α -亚麻酸之间存在着竞争。亚麻酸摄入量高，则 α -亚麻酸对 EPA 与 DHA 的转化率就低，由此引伸出 n-6 与 n-3 脂肪酸比率的重要性。

鱼油中所含的 EPA 与 DHA 虽然为人体直接吸收，但其制品极易受氧化，氧化分解后的醛、醇、酮和酸都具有刺激性臭味。氧化分解后的次级产物中包括相当数量的聚合物，油脂脂肪酸的这种氧化与聚合产物对人体健康极为不利。因此，在生产和储存这类成分的软胶囊产品时，应有相应的措施保持其高度稳定性。

在研究脂肪酸营养功能的基础上，逐渐发现脂肪酸在甘油基不同位置上的分布除对油脂的理化性质产生影响外，某些结构的甘三酯在营养上具有独特的功能。如近几年来结构脂的概念愈来愈明确，结构脂的研究报道也逐年增多。

结构脂分非专一性结构脂与专一性结构脂两种。

在非专一性结构脂中，较早受到注意和开发的是具有营养效应的中碳链甘三酯 (MCT)，这种甘三酯作为快速能量来源和在特殊饮食中是通用营养脂。稍后，Unilever 公司开发的营养型改性油脂产品 Betapol，用于婴儿食品配方，其主要成分 S n-OPO 甘三酯亦属于这类结构脂。近年来，随着脂肪酸功能性研究的深入，将生理活性好的脂肪酸引入甘三酯结构中成为研究热点。

专一性结构脂类是指在甘三酯结构组成上，具有两组脂肪酸，一组是长链脂肪酸（大多数为必需脂肪酸），另一组是中碳链或短碳链脂肪酸，如己酸、辛酸、癸酸、月桂酸等。这两组脂肪酸专一地分布在甘油基的 1, 3 位或 2 位上。从而构成两类专一结构脂：LML 与 MLM。这种结构的脂类能改善免疫功能和氮平衡，有助于清除血液中的脂类，消化吸收性好^[4]。

2 伴随油脂的类脂物的研究开发

在油脂工业中，主产品是植物油与饼粕。油脂在精炼过程中产生油脚、皂脚、脱臭馏出物、蜡质及固体脂等副产物。很多类脂就含在这种副产物中。随着传统食品向功能食品发展的趋势，国内外对类脂研究开发都很重视^[1,5]。

油脚中含磷脂，大豆磷脂有一系列保健功能，其中包括降血脂、对肝脏有解毒和修复作用、能抗机能衰退及抑制老年智力减退等。国内粉末大豆磷

脂及高纯度卵磷脂已达工业化生产，微胶囊化大豆磷脂及系列改性大豆磷脂开发已着手中试。美、德等有四、五十种大豆磷脂（包括改性）产品面市。

皂脚中含脂肪酸、谷维素等，米糠油皂脚中提取谷维素，日本和我国已生产多年，作为药物对周期性精神病，妇女更年期综合症和某些植物神经功能失调症等有良好疗效。

脱臭馏出物中的不皂化物主要含生育酚 (V_E) 和甾醇，国内从馏出物中提取不皂化物，作为药物用于治疗牙周病，而从不皂化物中分离、精制天然 V_E 和甾醇的开发工作，进展缓慢。 V_E 除减少心脏病危险外，还有强化人体免疫系统、延缓早老性痴呆症的进程等效果。光学纯的天然 V_E 生理活性比合成 V_E 高 1 倍，最新的研究结果表明，它可显著减少前列腺癌发病率及死亡率，由此引发对天然 V_E 需求量的增长和价格的上扬。近年，对在有的油中与生育酚并存的生育三烯酚，因有抗乳腺癌作用而受到重视^[6]。植物甾醇和植物司旦醇 (Stanol) 抑制胆汁—胆固醇胶束的形成，与胆固醇竞争胆固醇所需要摄取的酶，因而是有效的低胆固醇血剂，而且植物司旦醇的效果比植物甾醇更优。此外，由于植物甾醇竞争性地抑制胆固醇脱氢酶和其它在结肠中的细菌酶，减少可引起结肠癌的次级胆汁的产生，因此有抗癌作用。

食用油的饱和度可能还将继续作为最通用的营养评价标准，但其它有价值的成分，包括植物甾醇、植物司旦醇、生育酚、生育三烯酚、角鲨烯、萜类化合物、糖脂等已开始被人们认识到在营养上的重要性。主要的跨国公司正在开发含这些独特成分的保健油脂供应市场^[1]。

3 油料（大豆）中植物化学品的研究开发

临床实验表明，大豆蛋白能降低血清胆固醇，从而减少心脏病危险。另外，食用大豆制品能预防多种癌。研究发现，是大豆中植物化学品起了这种良好作用。大豆和其它很多豆类一样含有很多独特的植物化学品，包括异黄酮、皂甙、植酸、酚酸、胰蛋白酶抑制剂、外源凝集素 (Lectin) 及异外源凝集素、低聚糖、脂氧化酶、大豆毒素 (Soyatoxin) 等^[7]。这些化合物中大多被认为在减少心脏病及癌症危险上起重要作用。长期以来，它们被看作

与营养无关,因为既不产生能量又不起维生素作用,甚至传统理论上,很多植物化学品被称做抗营养物质。然而正是这类抗营养物质对预防过度营养引起的疾病起关键作用。

异黄酮是有效的抗氧化剂,能抑制 LDL 氧化,降低血脂。初步研究结果表明,它能减少心脏病和乳腺癌、前列腺癌等疾病危险,对防治骨质疏松症及减轻绝经症状有显效。有人认为异黄酮可能被归类为 21 世纪的维生素。

皂甙因其亲水和亲油(简称为双亲)的表面活性,具有多种生理生化效应,包括溶血、低胆固醇血、免疫激发及抗肿瘤性质。

植酸是磷在植物种籽中的一种储存形式。由于螯合微量元素及结合蛋白、淀粉,降低它们的消化性而有抗营养弊端。但正是植酸同淀粉、蛋白质及矿物元素的结合才成为其抗癌作用的重要机理。许多体内及动物试验显示植酸在抗结肠癌、乳腺癌等方面的作用,同时这些性质对预防心血管病、糖尿病也有利。

胰蛋白酶抑制剂是同胰蛋白酶相结合的蛋白质分子,在消化中干扰蛋白质水解,大豆蛋白可消化性低,部分原因即缘于此。近年,胰蛋白酶抑制剂受到重视,是因其在抗癌性的报道,据称对实验鼠的肝、肺、胃肠癌病变很有效。

酚酸是另一类复杂的植物化学品,丁香醛、香豆酸、龙胆酸是大豆中三种主要的酚酸。很多体内及体外研究表明,酚酸,包括阿魏酸、绿原酸、咖啡酸及鞣花酸有抗癌作用。有关酚酸的存在、分析及加工知识,目前还很有限。

双歧杆菌在人体中起关键的生理作用,低聚糖是能够增加人体肠道驻留双歧杆菌的合适糖源,可预防某些细菌性疾病。

4 功能性成分开发与油脂工程技术的发展

4.1 工程规模小型化的趋势

大宗油料的加工规模趋向大型化以降低劳动成本与投资成本,有利于产品的国际竞争。但随着近年来油料、油脂中功能性成分提取的商业化及规定目标性状的转基因油料作物生产的商业化,使工程规模小型化问题不仅成为必要,而且成为可能。

原料中功能性成分通常含量都比较少,一般在千分之几到万分之几。在大宗油料中除大豆中含功

能成分比较丰富外,其余多见于非大宗油料。功能性成分的提取常要求更先进的技术、更高效的设备,以及更精细的操作。功能性成分的商品市场也有一个逐渐开拓的过程。

美国转基因油料商品化进程较迅速,欧盟持怀疑态度,澳大利亚、新西兰、日本等国都要求对所有转基因食品进行标识。由此,转基因油料不能混同大宗油料进行大规模加工。

小型化不是降低技术装备上的要求,浸出与炼油都要实施完善的过程,有的还附加其它必要的工序。这种小型化装置生产的是高附加值产品,因此在经济上也是可行的。

4.2 分离分析方法及工程技术适应新的要求

要把原料中少量功能性成分从复杂的体系中分离出来,并对其纯度加以分析鉴定,并非是一件容易的事情,而且有些功能性成分(如磷脂、生育粉、皂甙、异黄酮等)不是单体,而是多种异构体的混合物。它们的性质差异不大,生理活性有的却相去甚远,在分离这些异构体以求获得附加值高的产品时难度更大些。作为商品开发,活性成分的纯度对价格影响很大,如大豆磷脂中卵磷脂(PC)含量 60% 时(PC60),报价 97DM/kg;含量 70%(PC70)则为 260DM/kg。

油脂及类脂物分离分析新方法的发展趋势是简易、快速和更加自动化。近年来很多新的方法能鉴定非常精细的结构和对天然成分强有力的分离,这些方法更适合实验室研究及解决食品应用上的特殊问题,而不是质量控制。油脂及类脂物分离分析的大多数新技术是基于色谱技术,特别是具有 DAD 和 ELSD 等检测器的 HPLC。此外,有超临界萃取(SFE)、固相浸出(SPE)系统、傅立叶变换红外光谱(FTIR)、近红外反射光谱、 ^1H 核磁共振光谱、GC-MS 等^[8]。

功能性成分是油料加工包括油脂制取和植物蛋白制取过程中的伴生物。过去对这些成分的特性与实用价值缺乏足够的认识,同时也由于技术上的原因未能加以提取利用,其中绝大多数都当作废物流失了。要从“废物”中回收这些有高附加值的成分,应充分认识它们的特性,避免其在制油、炼油及蛋白提取时的强操作条件下遭受破坏。大多数功能性成分都有抗氧化性质,它们遇空气易氧化变质,对热敏感。因此在综合利用油料资源时,必须统筹兼顾,对现有制油、制蛋白的条件甚至工艺过

程或设备进行调整或更新。

大豆磷脂在回收及脱油精制过程中，忌空气、热和压力作用。为保持磷脂质量，应将混合油的常压蒸发改为负压蒸发，强化毛油过滤及完善水化操作。浓缩磷脂在脱油过程中，现有的离心机和干燥设备效果都不好，改进工作尚待进一步完善。

现有的炼油工艺中，物理精炼是比较时新的。但物理精炼过程中，游离脂肪酸稀释了生育酚的浓度，降低了馏出物的价值，使生育酚的回收变得困难。在脱臭操作中，为了提高回收生育酚的得率与质量，要重视处在脱臭塔前后的析气器与涤气器的作用，对原有脱臭工艺条件的优化十分必要，采用逆流的新式填充柱薄膜蒸馏塔比错流的老式塔盘蒸馏塔效果要好。

其它如异黄酮的提取。在生产大豆分离蛋白时，占大豆粉异黄酮总量的 23% 保留在蛋白中，其余流入洗涤液中。需要研究新的工艺，要么使这种流失减至最少；要么使异黄酮尽可能进入洗涤液，以便回收。还有像加拿大一家公司打算通过基因工程将新的功能蛋白质，连接到油籽的油基上 (oleosins)，使蛋白质与油能同时被浸出^[9]，如获成功并推广，则现行油脂与植物蛋白生产工艺，将完全改观。

4.3 生物技术在功能性脂类开发中显示强大生命力

通过植物遗传工程生产新品种油料途径，主要是改变能控制植物油脂脂肪酸含量和组成的酶。过去十年中，对脂肪酸更新的生物合成途径的研究，取得重大进展，生物工程学家已积累了大量可参与生物合成的基因，能控制甘油酯中具有不同特性的脂肪酸含量及顺序，甚至提高油料中生育酚、豆甾醇及异黄酮的含量和增强蛋白质的功能性。加拿大的 SEMBIOSYS 公司打算将一种改进的抗凝血剂，原本在水蛭涎中发现的水蛭素，通过转基因技术植入 CANOLA 中^[10]，一旦成功，其价值将超过油籽中生育酚及甾醇等功能成分。当然，上述种种的关键是要看能否开发具有优良特性而在商业上有生命力的栽培品种以及终产品的成本。

生物技术的第一代油料作物有高月桂酸 CANOLA，除草剂大豆及抗虫棉。目前，21 世纪的任务是按照用户，特别是工业的要求，培育出籽油中的特定脂肪酸含量，增到 80%~90% 的水平。

生物技术在功能性脂类的研究开发上的一个重

要方面是专一或非专一结构脂。这种脂在自然界通常是不存在或很少存在的，只能通过转基因技术生产新的油料品种来提取，或者利用现有常规生产的油脂作为原料通过酶促醇解、酯化，特别是 1, 3-位专一脂肪酶的酯交换来制取。例如甘三酯通过酶催醇解产生 2-单甘酯，随后经与中碳链脂肪酸酯化，得到功能性中碳链甘三酯；通过酶法催化甘油同二元酸的酯化合成多功能甘油酯以及通过富含 γ -亚麻酸的琉璃苣油与浓缩 DHA 经脂肪酶催化酸解，得到高含 2 种功能脂肪酸并且 $n-6:n-3=0.42\sim 0.62$ 的优质甘油酯等^[11,12]。

参考文献

- [1] Moreau R. AACC Symposia cover new oils, current trend [J]. Inform, 1998, 9 (12): 1167
- [2] Charles Leonard E. Camelina oil: α -linolenic Source [J]. Inform, 1998, 9 (9): 837
- [3] Doyle E. Scientific forum exposes CLA knowledge [J]. Inform, 1998, 9 (1): 69
- [4] Xu X, Hoy C E, Balchen S, et al. Specific-structured lipids: Nutritional perspectives and production potential cereals and oils [C]. Proc. international symposium on new approaches to functional cereals and oils, Beijing: 1997, 806
- [5] 张根旺. 油脂科技的发展状况方向和任务 [J]. 中国粮油学报, 1999, 14 (1): 31~34
- [6] Nesaretnam K, Stephen R, Dils R, et al. Tocotrienols inhibit the growth of human breast cancer cell irrespective of estrogen receptor status [J]. Lipids, 1998, 33 (5): 461~469
- [7] Joseph H, Hulse. Soybeans: Biodiversity and nutritional quality [C]. Proc. 2nd international soybean processing and utilization conference, Bangkok: 1996, 5
- [8] Chung O K, Ohm J B. Advances in lipid extraction and separation techniques [C]. Proc. international symposium on new approaches to functional cereals and oils, Beijing: 1997, 504~506
- [9] Leonard E C. Biotech crops value forecast at \$ 20 billion [J]. Inform, 1999, 10 (4): 349
- [10] James Rattray. Biotechnology a heated topic at CAOCS. Inform, 1998, 9 (12): 1164
- [11] Villeneuve P, Foglia T A, Mangos T J, et al. Synthesis of polyfunctional glycerol esters: lipase-catalyzed esterification of glycerol with diesters. J. Am. Oil Chem. Soc. 1998, 75 (11): 1545~1549

- [12] S. P. J. Namal Senanayake, Fereidoon Shahidi. Enzymatic Incorporation of docosahexaenoic Acid into borage [J], *Oil. J. Am. Oil Chem. Soc.* 1999, 76 (9): 1009~1015

Advances in Studying Functional Components of Oil-Bearing Materials and Developments of Related Technology

Zhang Genwang

(Zhengzhou Grain College, Zhengzhou 450052, China)

[Abstract] Oil-bearing materials are the main source of vegetable oils and proteins. Some fatty acids and certain structured lipids have particular biological functionality. Important progress has been made in this respect in recent years. Certain amount of so-called wastes are produced simultaneously along with the vegetable oils and proteins production, which have not been utilized perfectly for a long time. Actually, many value-added products can be isolated from the "wastes", such as lecithin, tocopherols, tocotrienols, plant sterols and stanols, isoflavones, saponins, phytic acids, trypsin, oligosaccharides, phenolic acids, etc. Then are considered to be functional components. Due to the particularity of the functional components, current technology and equipments of oil industry are not totally adaptable to the requirement of their isolation. Thus, the innovations of fats and oils technology as well as the utilization of biotechnology in making structured lipids are of great significance.

[Key words] oil-bearing materials; functional components; technological development

(上接第 76 页)

- [9] Zhao Xiumin. New comparator-type calibrator for instrument transformers [J]. *IEEE Trans. Instrum. and Meas.*, 1987; IM-36 (3): 755~758
- [10] 赵修民, 赵屹涛. 互感器校验仪 [M]. (第二版). 太原: 山西科学教育出版社, 1996
- [11] 赵修民. 0.002 级双级电流互感器的研制 [J]. *仪表技术*, 1998, (5): 12~14, 24
- [12] 赵修民. 补偿式电流比较仪和双级电流互感器 [J]. *电测与仪表*, 1999, (8): 15~18, 45
- [13] 赵修民. 小型 mA 级电流互感器的参数选择和误差限值 [J]. *仪表技术*, 1994, (3): 5~8, 32
- [14] 赵屹涛. 二次电流为 0.05A 的电流互感器及其检定 [J]. *电测与仪表*, 1998, (12): 25~27.
- [15] 彭时雄. 0.005 级高精度交流电流-电压变换器 [J]. *电测与仪表*, 1991, (11): 22~27
- [16] 赵屹涛, 夏建军. 智能型全自动互感器校验台 [J]. *互感器通讯*, 1997 (4): 19~22
- [17] 郭剑峰. 电流互感器现场测试技术的革命 [J]. *电测与仪表*, 1999 (4): 22~23

Development and Creations of Measuring Instrument Transformers and Their Testing Equipment

Zhao Xiumin Zhao Yitao

(Shanxi Provincial Institute of Instrument Transformers, Shanxi Taiyuan 030009, China)

[Abstract] The development and creation of measuring instrument transformers and their testing equipment in improving accuracy and performance since the end of fifties is described. They include the development in error compensation for instrument transformers, high accuracy instrument transformers with a current booster or voltage booster, current comparators and two-stage instrument transformers, the comparator-type calibrators and its testing instruments, digital calibrators, etc. Future work in this field, will involve the development of instrument transformers with small secondary current and voltage, application of computers and microprocessors in instrument transformers and their testing equipment, etc.

[Key words] instrument transformer; ratio standard; calibrator; error compensation