

延黄牛脂制备高纯度 1,3-甘油二酯工艺

Study on preparation of high purity 1,3-diglyceride from Yanhuang beef tallow

曲可心¹ 高青山^{1,2} 姚辉耀¹

QU Ke-xin¹ GAO Qing-shan^{1,2} YAO Hui-yao¹

刘龙龙¹ 张 华^{1,2} 李铨军¹

LIU Long-long¹ ZHANG Hua^{1,2} LI Xuan-jun¹

(1. 延边大学农学院, 吉林 延吉 133002;

2. 延边大学东北寒区肉牛科技创新教育部工程研究中心, 吉林 延吉 133002)

(1. College of Agriculture, Yanbian University, Yanji, Jilin 133002, China; 2. Engineering Research Center of North-East Cold Region Beef Cattle Science & Technology Innovation, Ministry of Education, Yanbian University, Yanji, Jilin 133002, China)

摘要:目的:提高延黄牛脂的附加值。方法:采用固定化脂肪酶 Lipozyme RM IM 为催化剂,牛油脂肪酸乙酯(乙醇解法自制)和甘油为原料制备 1,3-甘油二酯,运用氢谱考察脂肪酶添加量、底物摩尔比、反应时间以及反应温度对粗反应混合物中 1,3-甘油二酯含量的影响,并阐明醇解酯交换前后牛油与甘油二酯产物的脂肪酸组成变化。结果:1,3-甘油二酯合成最佳条件为脂肪酶 Lipozyme RM IM 质量分数为 1%,底物摩尔比($n_{\text{脂肪酸乙酯}} : n_{\text{甘油}}$) 2:1,反应时间 6 h,反应温度 50 ℃。此条件下的 1,3-甘油二酯生成率为 72.5%,甘油酯得率为 77%;纯化后纯度提高至 90.79%。与原油(延黄牛脂)相比,甘油二酯产物中亚油酸和油酸含量分别升高了 13.65%,6.47%,饱和度降低了 7.17%。结论:延黄牛脂制备 1,3-甘油二酯不仅能改变甘油酯结构,还可以改变牛脂的脂肪酸组成,降低其饱和度。

关键词:延黄牛脂;甘油二酯;核磁共振氢谱(¹H-NMR);脂肪酸;饱和度

Abstract: Objective: This study aimed to increase the added value of Yanbian yellow cattle fat. **Methods:** Using immobilized lipase Lipozyme RM IM as a catalyst, and tallow fatty acid ethyl ester

(self-made by ethanol hydrolysis) and glycerol as raw materials to prepare 1,3-diglyceride, using nuclear magnetic resonance to investigate the effect of lipase addition, substrate molar ratio, reaction time and reaction temperature on the content of 1,3-diglyceride in the crude reaction mixture. The changes in fatty acid composition of the tallow and diglyceride products was clarified before and after the alcoholysis and transesterification. **Results:** The best conditions for the synthesis of 1,3-diglycerides were the addition of 1% (mass fraction) of lipase Lipozyme RM IM, with the molar ratio of substrate of 2:1, and reaction for 6 h, at 50 ℃. Under the control of those conditions, the production rate of 1,3-diglycerides was 72.5%, and the yield of glycerides was 77%; the purity increased to 90.79% after purification. After testing, compared with crude oil (flavored tallow), the content of linoleic acid and oleic acid in the diglyceride product increased by 13.65% and 6.47%, respectively, and the degree of saturation decreased by 7.17%. **Conclusion:** the preparation of 1,3-diglycerides from Yanbian Yellow Cattle fat changes not only the glyceride structure, but also the fatty acid composition of cattle fat and reduces the saturation. This experiment enables the high-quality utilization of Yanbian Yellow Cattle fat.

Keywords: Yanbian yellow cattle tallow; diglyceride; nuclear magnetic resonance hydrogen spectroscopy (¹H-NMR); fatty acids; saturability

基金项目:高等学校学科创新引智计划资助(编号:D20034)

作者简介:曲可心,女,延边大学在读硕士研究生。

通信作者:张华(1979—),女,延边大学讲师,博士。

E-mail: zhanghua@ybu.edu.cn

李铨军(1977—),男,延边大学讲师,硕士。

E-mail: 0000003163@ybu.edu.cn

收稿日期:2021-09-15

延黄牛因其适应能力强、产肉率高且肉质鲜美多汁等备受欢迎,是目前中国较好的肉牛培育品种之一^[1]。其宰前重量为 500 kg 时,含牛脂约 25~50 kg,占体重的

5%~10%。延黄牛脂是由健康牛新鲜、干净和完整的脂肪组织提炼而成,精炼后的牛脂呈类白色或浅黄色,因其风味特殊可用于火锅底料、烘焙制品、调味品等各类食品加工中^[2-3]。

现代火锅以川渝火锅为代表,其底料油大多采用牛油(甘油三酯),然而牛油因饱和脂肪酸及胆固醇含量较高,过多食用会损害人体健康^[4]。而结构酯是通过改变甘油三酯中脂肪酸的种类及位置得到的人工合成脂质,可以实现特定的理化性质与生理作用。研究^[5]表明,1,3-甘油二酯(sn-1,3-DAG)因其消化途径与甘油三酯不同,具有减少脂肪累积、抑制体重增加、预防高血脂的作用。sn-1,3-DAG 作为火锅底料油替代品将在一定程度上具有预防及缓解肥胖症、心血管疾病、脂肪肝等疾病的作用。

1,3-甘油二酯的制备方法根据催化剂不同可分为酶法和化学法;根据工艺步骤可分为一步法和两步法等^[6]。与化学法不同,酶法催化制备的 sn-1,3-DAG 具有无环境污染、生产得率高、产品色泽良好等优点。为获得高纯度的甘油二酯,需对制备后得到的产物进行纯化分离,目前纯化甘油酯的方法主要有超临界 CO₂ 萃取法、溶剂结晶分离法、分子蒸馏法和柱层析法等^[7-8]。而测定 sn-1,3-DAG 含量的最新方法为核磁共振法(¹H-NMR),该方法消耗样品少,且无需分离复杂的混合物,还具有同时测定样品中多种成分含量的优点^[9]。孟祥河等^[10]以香榧籽油为原料,采用乙醇钠催化富集金松酸(SCA)并用于酯交换反应生产 1,3-甘油二酯,其中 Lipozyme RM IM 的位置选择性较佳,1,3-DAG 产率最高。Vazquez 等^[11]证明了以甘油和混合脂肪酸为原料,脂肪酶 RM IM 为催化剂,在酶添加量为 5%,50 °C 反应 4 h 的条件下,无溶剂体系中 DAG 产率达 84.0%。郭婷婷等^[12]采用分子蒸馏技术对花生油甘油二酯产物进行分离,其产品纯度为 85%,得率为 18.54%。

目前,以天然延黄牛脂为原料,经脂肪酶的醇解酯交换反应生产富含 sn-1,3-DAG 的火锅底料油替代品的研究尚未见报道。试验拟以延黄牛脂为原料,利用固定化脂肪酶 Lipozyme RM IM 在无溶剂体系中催化发生酯交换反应,运用¹H-NMR 法测定反应产物,分析脂肪酶添加量、底物摩尔比、反应温度、反应时间对 sn-1,3-DAG 含量变化及甘油酯得率的影响,并运用佛罗里硅土吸附法进行提纯,旨在为延黄牛脂制备新型火锅底料油的开发和应用提供依据。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

1.1.1 材料与试剂

延边黄牛牛脂:实验室自制;

氢氧化钾、无水硫酸钠、丙三醇、无水乙醇、正己烷:天津市科密欧化学试剂有限公司;

固定化脂肪酶 Lipozyme RM IM:酶活力 250 IUN/g,诺维信(中国)生物技术有限公司;

氘代氯仿-d(D,99.8%)、四甲基硅烷(TMS,体积分数 0.03%)、佛罗里硅土(F196373):上海阿拉丁试剂有限公司。

1.1.2 主要仪器设备

往复式恒温震荡水浴培养摇床:SPF-110X12 型,上海世平实验设备有限公司;

电子分析天平:FA-1004 型,上海良平仪器仪表有限公司;

低速多管架自动平衡离心机:TDZ5-MS 型,湖南湘仪实验室仪器开发有限公司;

旋转蒸发仪:R201D 型,上海一科仪器有限公司;

集热式恒温加热磁力搅拌器:IT-09B15 型,上海一恒科学仪器有限公司;

核磁共振波谱仪:Bruker AVANCE III 500MHz 型,德国 Bruker 公司。

1.2 方法

1.2.1 延黄牛脂提取 延边黄牛脂肪切割成小块,并将适量水同入锅中,加热熬制 2 h,捞出悬浮于表层的油于烧杯中,按 $V_{\text{油}}:V_{\text{正己烷}}$ 为 1:1 加入正己烷,加入无水硫酸钠进行抽滤,使用旋转蒸发仪去除溶剂,获取纯净牛脂^[13]。

1.2.2 延黄牛脂脂肪酸乙酯的制备 称取 50 g 延黄牛脂于 250 mL 三颈烧瓶,65 °C 水浴预热,加入氢氧化钾—乙醇溶液(氢氧化钾质量为牛脂的 1%, $n_{\text{无水乙醇}}:n_{\text{牛脂}}$ 为 6:1),磁力搅拌下回流 1 h。将烧瓶中的混合液置于分液漏斗中,加入适量正己烷,用热水进行洗涤(重复多次至彻底洗净)。使用无水硫酸钠除去上层有机相残留水分,运用旋转蒸发仪除去有机相中剩余乙醇和正己烷,得牛油脂肪酸乙酯^[14-15]。

1.2.3 薄层色谱条件 以油酸乙酯标准品为标样,将样品与正己烷 [$V_{\text{样品}}:V_{\text{正己烷}}$ 为 20:10 ($\mu\text{L/mL}$)] 混匀备用。以 $V_{\text{石油醚}}:V_{\text{乙酸}}:V_{\text{冰乙酸}}$ 为 90:10:1 为展开剂,充分混匀后倒入展开缸中,密封备用。向显色层析缸中加入一层海砂和 5~6 粒固体碘,密封 0.5 h 使碘充分饱和,备用。用毛细管在硅胶板上距离底边 1.5 cm 处点样。当样点上的溶剂充分挥发后,将硅胶板置于展开缸中,使展开剂从板的一端向另一端进行浸润展开,待其距板上端 1 cm 处停止展开,干燥后,将硅胶板置于碘缸中显色^[16]。

1.2.4 酶促酯交换反应合成 1,3-DAG 称取 5 g 牛油脂肪酸乙酯于 50 mL 具塞锥形瓶中,加入一定量的甘油混匀,恒温水浴摇床(80 r/min)中预热,加入一定量的固定化脂肪酶 Lipozyme RM IM 开始酯化反应并计时。分别考察底物摩尔比($n_{\text{脂肪酸乙酯}}:n_{\text{甘油}}$ 分别为 1.0:1.0,1.5:1.0,2.0:1.0,2.5:1.0,3.0:1.0)、酶添加量(1%,3%,5%,7%,9%)、反应时间(2,4,6,8,10 h)和反应温度(35,

40, 45, 50, 55 °C) 对甘油二酯含量的影响。离心后对上层清液进行¹H-NMR 检测, 并按式(1)计算反应产物得率。

$$c = \frac{m_1}{m_2} \times 100\%, \quad (1)$$

式中:

c ——反应产物得率, %;

m_1 ——上层清液质量, g;

m_2 ——反应物质量, g。

1.2.5 弗洛里硅土法纯化 取适量 m 弗罗里硅土 : m 混合酯 为 5 : 1 的弗罗里硅土和混合酯于 150 mL 磨口三角瓶, 吸附 25 min。加入 50 mL 分析纯正己烷, 100 r/min 搅拌 10 min, 过滤, 反复洗脱 9 次, 收集甘油三酯洗脱液, 并同时点板确认有无甘油二酯出现, 旋转蒸发除去正己烷, 得甘油三酯。向磨口烧瓶中加入 60 mL 正己烷—乙醚溶液 ($V_{\text{正己烷}} : V_{\text{乙醚}}$ 为 16 : 1), 100 r/min 搅拌 10 min, 洗脱, 重复 3 次, 过滤除去甘油二酯和甘油三酯混合物。向磨口烧瓶中加入 50 mL 分析纯乙醚, 100 r/min 搅拌 10 min, 反复洗脱 3 次。收集洗脱溶剂, 利用旋转蒸发仪去除乙醚, 采用¹H-NMR 分析最终产物甘油二酯纯度。

1.2.6 运用氢谱(¹H-NMR)测定官能团

(1) 样品制备: 准确称量反应产物溶于 1 mL 氘代氯仿中, 以 TMS 为内标, 混合摇晃至完全溶解, 过 0.45 μm 有机相滤膜, 转移至 5 mm 核磁管中, 制成待测样品, 备用。

(2) 1,3-DAG 定量: 待测样品中酯交换产物含量以内标 TMS 计算而来, 其计算式为:

$$W_{1,3\text{-DAG}} = \frac{A_{s1,3\text{-DAG}}}{A_{s1,3\text{-DAG}} + A_{s1,2\text{-DAG}} + A_{sTAC} + A_{sMAC} + A_{sFFA}} \times 100\%, \quad (2)$$

式中:

$W_{1,3\text{-DAG}}$ ——产物中 1,3-DAG 摩尔含量, %;

A_s ——试样特征峰峰面积。

(3) 脂肪酸定量: 参照 Maria 等^[17]的方法测定油脂中油基(O)、亚油基(L)、亚麻基(Ln)和饱和酰基(S)比例, 并根据延黄牛脂分析¹H-NMR 官能团。

1.2.7 数据分析 所有试验数据均以均值表示, 平行 3 次。采用 SPSS 25.0 软件进行数据分析, $P < 0.05$ 判定为统计学显著。

2 结果与分析

2.1 薄层色谱分析

实验室自制牛油提取率为 82%。由图 1 可知, 延黄牛脂经乙酯化后得到的牛油脂肪酸乙酯薄层层析展开情况良好, 斑点分离度高。牛油脂肪酸乙酯中存在与油酸乙酯标准品基本一致的斑点, 说明牛油脂肪酸乙酯纯度较高, 可以进行后续甘油二酯制备试验。经计算, 延黄牛脂、牛油脂肪酸乙酯、油酸乙酯(标品)的 R_f 值分别为 0.309, 0.713, 0.738。

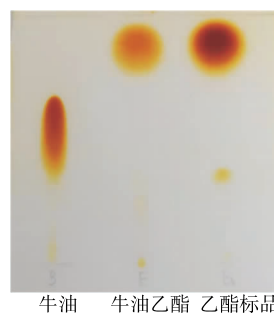


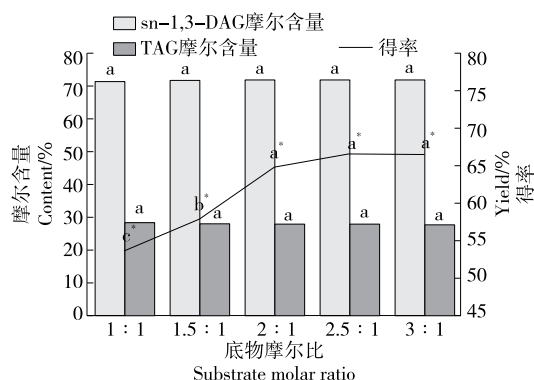
图 1 牛油脂肪酸乙酯薄层色谱图

Figure 1 Thin layer chromatography of fatty acid ethyl ester in butter

2.2 单因素试验

2.2.1 底物摩尔比 由图 2 可知, 不同底物摩尔比下, 1,3-DAG 和甘油三酯(TAG)摩尔含量无显著性差异($P \geq 0.05$), 但反应产物得率从 54% 逐渐升高至 67%。从理论上讲, 任何一种底物摩尔数的改变都会影响体系的稳定性及产物的扩散速率与含量, 当 $n_{\text{脂肪酸乙酯}} : n_{\text{甘油}}$ 为 2 : 1 时, 1,3-DAG 的摩尔含量达最佳, 因为甘油二酯是由 2 分子的脂肪酸乙酯与 1 分子的甘油组成。脂肪酸乙酯含量过多, 则利用底物的程度降低, 同时导致纯化过程复杂, 耗时过长; 甘油含量过多, 则体系的极性大, 甘油与脂肪酶将更易沉积于底部, 因此与脂肪酸乙酯混合不充分, 降低反应速率^[18]。故选择反应底物摩尔比($n_{\text{脂肪酸乙酯}} : n_{\text{甘油}}$)为 2 : 1。

2.2.2 酶添加量 由图 3 可知, 随着酶添加量的增加, 1,3-DAG 和甘油三酯的摩尔含量无显著性差异, 甘油酯得率从 77% 下降至 47%。酶催化酯交换反应过程中会生成过多水, 当水分含量超过一定量后, 脂肪酶的酯化活力大大降低, 表现出较高的水解活力。酶维持活性中心构象需保持一定的柔性, 而适量的水分活度正是维持这种



固定化脂肪酶 Lipozyme RM IM 添加量 5%, 反应时间 6 h, 反应温度 50 °C; 同一指标字母不同表示差异显著 ($P < 0.05$)

图 2 底物摩尔比对甘油酯含量的影响

Figure 2 Effect of different molar ratio of substrate on glyceride content

柔性的需要^[19]。孟祥何等^[9]研究发现,当加酶量为 5%,底物摩尔比($n_{\text{乙酸乙酯}} : n_{\text{甘油}}$)为 2:1 时,1,3-甘油二酯产率达 55.5%。当固定化脂肪酶 Lipozyme RM IM 添加量为 1%时,甘油二酯产率达 77%,大幅度降低了生产成本。

2.2.3 反应温度 由图 4 可知,随着反应温度的升高,1,3-DAG、甘油三酯的摩尔含量及得率均无显著变化。而适宜的温度控制是酶促反应的关键,升高反应温度有利于去除酯交换反应副产物中的水,一定程度上加快反应速率,同时物质在反应体系中的溶解度会有较大提高,体系黏度低,传质速率快,因此反应速度快。温度过高,则会导致大部分酶被破坏,发生不可逆变性,从而丧失酶的

催化作用^[20],因此,控制适当的反应温度为 35℃。

2.2.4 反应时间 由图 5 可知,随着反应时间的延长,1,3-DAG、甘油三酯的摩尔含量及得率均无显著变化。固定化脂肪酶 Lipozyme RM IM 为 1,3-位特异性脂肪酶,假设该酶的位置选择性完全专一,理想状态下反应结束时应该全部连接到甘油酯骨架的 sn-1 和 sn-3 位置上,即仅生成 sn-1,3-DAG,而试验结果显示反应 2~10 h,混合酯中均存在甘油三酯,说明发生了副反应——酰基迁移,也有研究^[21]表明,通过适当控制反应时间可以在一定程度上抑制酰基迁移。综合考虑,选择反应时间为 6 h,此时甘油酯得率为 77%,显著高于($P < 0.05$)反应时间为 2 h 的(67%)。

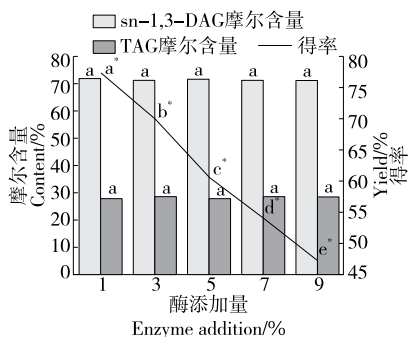


图 3 酶添加量对甘油酯含量的影响
Figure 3 Effect of different enzyme addition on glyceride content

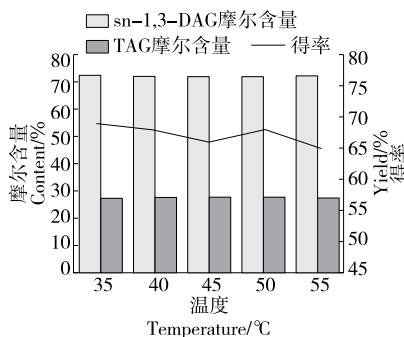


图 4 反应温度对甘油酯含量的影响
Figure 4 Effect of different temperature on glyceride content

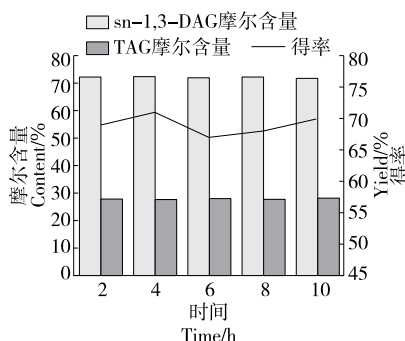


图 5 反应时间对甘油酯含量的影响
Figure 5 Effect of different time on glyceride content

2.3 甘油二酯纯化

酯化反应过程中会产生 1,3-DAG、1,2-DAG、TAG、FFA、MAG 等脂肪酸产物,通过查阅文献^[22-24]及结果分析初步鉴定该反应在酯化过程中产生甘油三酯(TAG)和 1,3-甘油二酯(1,3-DAG)。经弗洛里硅土法分提甘油三酯及甘油二酯,提纯前后甘油二酯的核磁共振谱图如图 6 所示,提纯前后,甘油三酯摩尔含量从 27.50%变为 9.21%,1,3-DAG 摩尔含量从 72.50%变为 90.79%。酯化产物中甘油三酯(TAG)特征峰与 1,3-甘油二酯(1,3-DAG)特征峰核磁共振氢谱峰归属见表 1。反应产物中杂质微小可忽略不计,故总含量可视为甘油三酯和 1,3-DAG 含量之和。

2.4 核磁共振氢谱(¹H-NMR)归属峰及计算方法的确认

牛油、牛油脂肪酸乙酯及甘油二酯核磁共振氢谱图见图 7,各峰的归属见表 2。对图 7 及表 2 进行分析,分别按式(3)~式(5)计算油脂中油基(O)、亚油基(L)和饱和酰基(S)比例^[25]:

$$L = \frac{\alpha_F}{\alpha_E} \times 100\%, \quad (3)$$

$$O = \left(\frac{\alpha_D}{2 \times \alpha_E} - \frac{\alpha_F}{\alpha_E} \right) \times 100\%, \quad (4)$$

$$S = \left(1 - \frac{\alpha_D}{2 \times \alpha_E} \right) \times 100\%, \quad (5)$$

式中:

α_D ——信号峰 D 的面积;

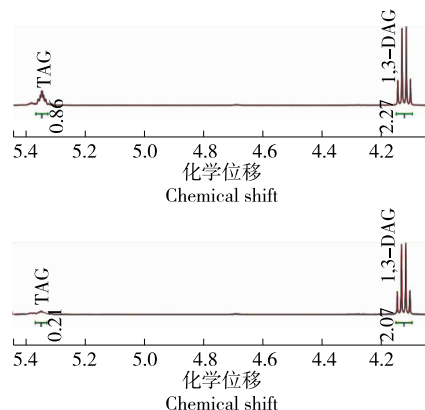


图 6 提纯前、后甘油二酯的核磁共振氢谱图
Figure 6 Nuclear magnetic resonance hydrogen spectrogram of diglycerides before and after purification

表 1 各特征峰的核磁共振信号分配
Table 1 Nuclear magnetic resonance signal distribution of each characteristic peak

特征峰	化学位移	峰形
TAG	5.34	m
1,3-DAG	4.12	q

α_E ——信号峰 E 的面积;
 α_F ——信号峰 F 的面积。

2.5 脂肪酸组成

根据图 7 的各功能团信号峰位置,按式(3)~式(5)进行计算,原料牛油、牛油脂肪酸乙酯及甘油二酯的脂肪酸组成变化见表 3。由表 3 可知,与原料牛油相比,牛油

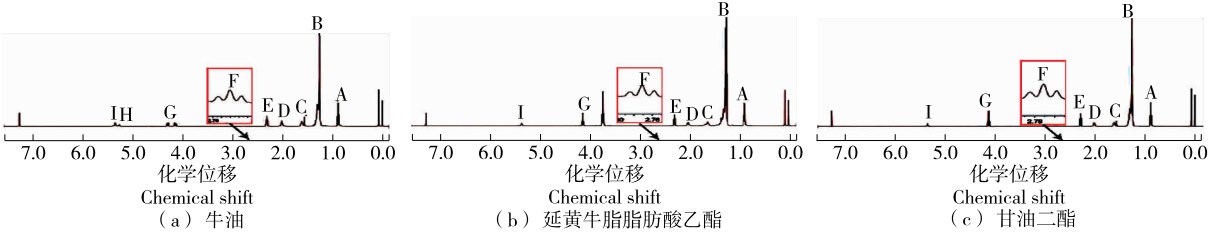


图 7 牛油、牛油脂肪酸乙酯及甘油二酯核磁共振氢谱图

Figure 7 Nuclear magnetic resonance hydrogen spectroscopy of beef tallow, fatty acid ethyl ester and diacylglycerol

表 2 牛油核磁共振氢谱中各峰的归属
Table 2 Assignment of peaks in nuclear magnetic resonance hydrogen spectroscopy of beef tallow

编号	化学位移	氢核	质子的功能基团
A	0.83~0.93	$-\text{CH}_3$	饱和酸、油酸、亚油酸
B	1.22~1.42	$-(\text{CH}_2)_n-$	所有的酰基链
C	1.52~1.70	$-\text{OCO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$	羰基 β 位质子氢
D	1.94~2.14	$-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-$	烯丙基质子氢(所有不饱和脂肪酸)
E	2.23~2.36	$-\text{OCO}-\text{CH}_2-$	羰基 α 位质子氢
F	2.70~2.84	$=\text{HC}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-$	双烯丙基质子氢(多不饱和脂肪酸)
G	4.10~4.32	$-\text{CH}_2\text{OCOR}$	甘油骨架的 sn-1 位置
H	5.20~5.26	$>\text{CHOCOR}$	甘油骨架的 sn-2 位置
I	5.26~5.40	$-\text{CH}=\text{CH}-$	所有不饱和脂肪酸

表 3 原料牛油、牛油脂肪酸乙酯及甘油二酯的脂肪酸组成[†]
Table 3 The fatty acid composition of beef tallow, fatty acid ethyl ester of beef tallow and diglyceride

类型	牛油	牛油脂肪酸乙酯	甘油二酯
亚油酸($\text{C}_{18:2}$)	4.24 ± 0.16^b	3.90 ± 0.04^b	4.91 ± 0.11^a
油酸($\text{C}_{18:1}$)	43.52 ± 0.06^b	42.50 ± 0.08^c	46.53 ± 0.07^a
不饱和脂肪酸(USFA)	47.76 ± 0.10^b	46.40 ± 0.04^c	51.45 ± 0.04^a
饱和脂肪酸(SFA)	52.24 ± 0.10^b	53.60 ± 0.04^a	48.55 ± 0.04^c

[†] 字母不同表示差异显著($P < 0.05$)。

脂肪酸乙酯中亚油酸、油酸含量分别降低了 8.02%, 2.34%, 饱和度上升了 2.85%。试验制备的延黄牛脂甘油二酯中亚油酸、油酸含量分别升高了 13.65%, 6.47%, 饱和度降低了 7.17%。特异性脂肪酶 RM IM 制备甘油二酯时,不饱和脂肪酸乙酯干扰了饱和脂肪酸乙酯与甘油的结合,使甘油二酯中饱和度降低。从牛脂制备的甘油二酯的脂肪酸组成及结构特性可以看出,其能发挥亚油酸和油酸的功效,具有原油的营养特性,并且是一种可

替代传统火锅底料油的健康油品。

3 结论

利用固定化脂肪酶 Lipozyme RM IM 成功地合成了富含 1,3-甘油二酯的目标产物。在固定化脂肪酶 Lipozyme RM IM 添加量 1%,底物摩尔比($n_{\text{脂肪酸乙酯}} : n_{\text{甘油}}$)2 : 1,反应时间 6 h,反应温度 50 ℃ 条件下,1,3-甘油二酯生成率为 72.5%、甘油三酯得率为 77%,且反应对

1,3-甘油二酯和甘油三酯的摩尔含量无影响;经弗罗里硅土吸附法提纯,目标产物中的 1,3-甘油二酯摩尔含量可达 90.79%,可以用于生产高纯度 1,3-甘油二酯;经脂肪酸组成分析牛脂制备甘油二酯不仅改变其结构特性,还能降低饱和脂肪酸含量。1,3-甘油二酯为公认安全的食品成分,其精炼过程及功能安全性测定有待进一步研究。

参考文献

- [1] 胡忠昌. 延黄牛 ALDH1A1 基因对脂代谢的影响及其遗传变异分析[D]. 延吉: 延边大学, 2019: 1.
HU Zhong-chang. The effect of yanhuang cattle ALDH1A1 gene on lipid metabolism and its genetic variation analysis [D]. Yanji: Yanbian University, 2019: 1.
- [2] 冯伟玲. 牛油特征性风味化合物筛选及品质质量控制研究[D]. 成都: 西华大学, 2018: 1-2.
FENG Wei-ling. Research on the screening and quality control of characteristic flavor compounds of butter[D]. Chengdu: Xihua University, 2018: 1-2.
- [3] 刘佳敏, 何新益, 刘晓东, 等. 精炼对牛油主要理化指标及挥发性成分的影响[J]. 食品与机械, 2020, 36(4): 62-67.
LIU Jia-min, HE Xin-yi, LIU Xiao-dong, et al. The effect of refining on the main physical and chemical indicators and volatile components of butter[J]. Food & Machinery, 2020, 36(4): 62-67.
- [4] 曾朝懿, 史颖, 张丽珠, 等. 棕榈油复合火锅底料不同贮藏温度品质变化及货架期预测[J]. 中国调味品, 2016, 41(4): 32-37.
ZENG Chao-yi, SHI Ying, ZHANG Li-zhu, et al. The quality change and shelf life prediction of palm oil compound hot pot base at different storage temperatures[J]. China Condiments, 2016, 41(4): 32-37.
- [5] TAGUCHI H, NAGAO T, WATANABE H, et al. Energy value and digestibility of dietary oil containing mainly 1,3-diacylglycerol are similar to those of triacylglycerol[J]. Lipids, 2001, 36(4): 379-382.
- [6] 胡士恒. 玉米油酶法合成甘油二酯研究[D]. 吉林: 吉林大学, 2013: 3-7.
HU Shi-heng. Enzymatic synthesis of diglycerides from corn oil[D]. Jilin: Jilin University, 2013: 3-7.
- [7] 高正松, 王保成, 徐松泉, 等. 甘油二酯的合成及纯化研究进展[J]. 广州化工, 2020, 48(17): 4-8.
GAO Zheng-song, WANG Bao-cheng, XU Song-quan, et al. Research progress on synthesis and purification of diglycerides[J]. Guangzhou Chemical Industry, 2020, 48(17): 4-8.
- [8] 马靖轩, 马传国, 司天雷, 等. 分子蒸馏精制棕榈油甘油二酯工艺研究[J]. 中国油脂, 2018, 43(3): 6-9.
MA Jing-xuan, MA Chuan-guo, SI Tian-lei, et al. Research on refining palm oil diglyceride by molecular distillation[J]. China Oils and Fats, 2018, 43(3): 6-9.
- [9] VERSAN KOK M, VARFOLOMEEV M A, NURGALIEV D K. Determination of SARA fractions of crude oils by NMR technique[J]. Journal of Petroleum Science and Engineering, 2019, 179: 1-6.
- [10] 孟祥河, 杨奇波, 肖丹, 等. 香榧籽油金松酸的分离及其 1,3-甘油二酯的制备研究[J]. 中国粮油学报, 2020, 35(7): 72-78.
MENG Xiang-he, YANG Qi-bo, XIAO Dan, et al. Separation of torrenia seed oil and preparation of 1,3-diglyceride[J]. Journal of the Chinese Cereals and Oils Association, 2020, 35(7): 72-78.
- [11] VÁZQUEZ L, GONZÁLEZ N, REGLERO G, et al. Solvent-free lipase-catalyzed synthesis of diacylglycerols as low-calorie food ingredients[J]. Frontiers in Bioengineering and Biotechnology, 2016, 4: 6.
- [12] 郭婷婷, 曾俊鹏, 彭斌, 等. 分子蒸馏纯化花生油甘油二酯及其成分变化研究[J]. 中国食品学报, 2020, 20(12): 176-183.
GUO Ting-ting, ZENG Jun-peng, PENG Bin, et al. Research on molecular distillation purification of peanut oil diglyceride and its composition changes[J]. Chinese Journal of Food Science, 2020, 20(12): 176-183.
- [13] 仇宏图, 王家镔, 张华. 降低延边黄牛脂饱和脂肪酸含量的分提研究[J]. 延边大学农学学报, 2018, 40(4): 65-69.
QIU Hong-tu, WANG Jia-bin, ZHANG Hua. Study on the fractional extraction of reducing the saturated fatty acid content of Yanbian yellow tallow[J]. Journal of Agricultural Science Yanbian University, 2018, 40(4): 65-69.
- [14] 何娜. 鲢鱼鱼油多不饱和脂肪酸纳米脂质体的制备及其性质研究[D]. 南昌: 南昌大学, 2016: 23-29.
HE Na. Preparation and properties of polyunsaturated fatty acid nano-liposomes from silver carp and fish oil[D]. Nanchang: Nanchang University, 2016: 23-29.
- [15] 傅红, 裴爱泳. 鱼油脂肪酸乙酯化工艺研究[J]. 粮食与油脂, 2004(5): 27-30.
FU Hong, QIU Ai-yong. Study on the ethyl esterification of fish oil fatty acids[J]. Food and Oils, 2004(5): 27-30.
- [16] 仇宏图, 李光春, 吴明根, 等. 菜籽油脂质成分分析及甲酯化研究[J]. 安徽农业大学学报, 2019, 46(4): 583-588.
QIU Hong-tu, LI Guang-chun, WU Ming-gen, et al. Analysis of rapeseed oil lipid composition and study on methyl esterification[J]. Journal of Anhui Agricultural University, 2019, 46(4): 583-588.
- [17] MARIA D G, AINHOA R. Rapid simultaneous determination by proton NMR of unsaturation and composition of acyl groups in vegetable oils [J]. European Journal of Lipid Science & Technology, 2010, 105(11): 688-696.
- [18] GHAMGUI H, MILED N, REBA A, et al. Production of mono-olein by immobilized Staphylococcus simulans lipase in a solvent-free system: Optimization by response surface methodology[J]. Enzyme & Microbial Technology, 2006, 39(4): 717-723.
- [19] 李兰香, 何腊平, 张义明, 等. 水活度对全细胞脂肪酶 GZUF36 催化合成 1,3-甘油二酯中的影响[J]. 中国食品添加剂, 2015(2): 77-82.
LI Lan-xiang, HE La-ping, ZHANG Yi-ming, et al. The effect of water activity on the synthesis of 1,3-diglyceride by whole-cell lipase GZUF36[J]. China Food Additives, 2015(2): 77-82.

(下转第 227 页)