

食品中反式脂肪酸的研究现状及其进展

张恒涛¹ 肖韦华² 王旭峰² 常铮¹

(1.北京市大发正大有限公司 北京 101309;

2.中国农业大学食品科学与营养工程学院 北京 100083)

摘要:反式脂肪酸是一种具反式构型的不饱和脂肪酸。现代研究表明,它对人体健康有着一定的负面影响。本文从反式脂肪酸的结构、性质、食物来源、检测方法及降低TFA措施等方面进行综述。

关键词:食品,反式脂肪酸,措施

Abstract: Transfatty acids (TFA) is a kind of unsaturated fatty acid with this meric configuration. Recent research indicates that it has some side effects on human health. This article gave an overview of TFA on its structure, properties, analysis, source, and the way to lower TFA.

Keywords: food; transfatty acids (TFA); measure

前言

油脂不仅能为人体提供主要热源,还能提供人体必需的脂肪酸,脂肪酸是组成油脂的重要成分,脂肪酸的组成和结构与人们的健康息息相关^[1,2]。不同的脂肪酸结构形式会引起人们不同的生理变化。反式脂肪酸(TFA)作为一种异构化的脂肪

酸^[3,4],因发现其对人体健康有严重影响^[5],而越来越被营养学和公共医学领域所关注。

研究表明^[6],1) TFA能增加低密度脂蛋白胆固醇,降低对人体有益的高密度脂蛋白胆固醇,增加心脏病和肥胖病的发生几率;2) TFA可能导致肿瘤(乳腺癌等);3) TFA能经胎盘转运给胎儿,通过干扰必需脂肪酸的代谢、抑制必需脂肪酸的功能等干扰婴儿的生长发育^[7-10]。相信随着人们对反式脂肪酸及其危害的了解不断加深,不久的将来,它将引起全社会的共同关注。

1 反式脂肪酸的基本性质

1.1 反式脂肪酸基本结构

油脂是由3个脂肪酸分子和1个甘油分子形成的混甘三酯。脂肪酸为构成油脂的主要部分,脂肪酸按其结构分为饱和与不饱和脂肪酸,不饱和脂肪酸又分为单不饱和脂肪酸和多不饱和脂肪酸^[11]。

脂肪酸存在一个或以上的双键,就可能存在位置异构和几何异构的可能性,在部分氢化条件下,双键可以在碳链上发生位置的改变(位置异构

有烤牛肉味的香气。

参考文献

- [1] 丁耐克. 食品风味化学. 北京: 中国轻工业出版社, 1993.
- [2] 刘黛蒂. 糖和氨基酸在肉类香气化合物合成上的应用. 食品工业(台), 1993, 25(1): 29~37.
- [3] Wu Y.F., Baek H.H., Gerard P.D., et al. Development of a meat-like process flavoring from soybean-based enzyme hydrolyzed vegetable protein (E-HVP). Journal of Food Science, 2000, 65(7): 1220~1227.
- [4] 王栋. 食品感官评价原理与技术. 北京: 中国轻工业出版社, 2001.

图4反映的是pH和木糖添加量对喜好性的影响。由图4可知,在木糖添加量为22.5%~27.5%的区间内,生成肉味的可接受性好,且在23%的时候达到最佳值。

3 结论

用牛肉酶解物通过热反应制备肉味香精受温度、时间、pH、半胱氨酸盐酸盐及木糖添加量的影响较大,本实验通过对此5因素的考察,得到最佳的热反应条件为:反应温度118,时间81min, pH7.1,半胱氨酸盐酸盐及木糖添加量分别为25%和23%。在此条件下,反应产生了强烈而协调的带

体)或者从顺式变为反式(几何异构体)。反式脂肪酸和顺式异构体存在几何差别,在脂质新陈代谢中酶的交叉反应不同。反式脂肪酸的熔点高,结合在细胞膜内部时能改变膜的流动性和渗透性^[12]。

饱和脂肪酸的碳原子由单键连接,可以自由旋转;在不饱和脂肪酸中,双键(或多键)的存在限制了双键碳原子的旋转造成空间异构。带有一个双键的不饱和脂肪酸存在两种形式:“顺式”或Z形式,其双键碳原子所连的氢原子在碳链同一侧,碳链以盘旋结构构成空间结构,为顺式脂肪酸(见图1)^[1];“反式”或E形式,氢原子在碳链的两侧,碳链以直链形式构成空间结构,成为其几何异构化分子——反式脂肪酸(见图1)^[1]。

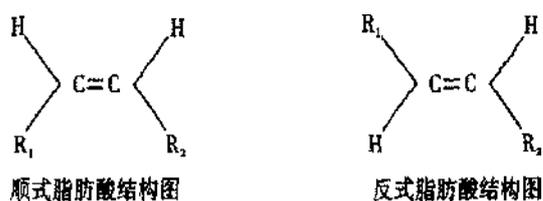


图1 脂肪酸结构图

脂肪酸的反式结构比顺式异构体的熔点高,接近饱和脂肪酸(如硬脂酸C18 0)的熔点。几何体积上的差别使饱和脂肪酸比反式单不饱和脂肪酸异构体更紧地包裹在一起。因而反式脂肪酸表现的一些特性介于饱和脂肪酸和正脂肪酸之间,这样反式脂肪就可以视为原顺式不饱和脂肪酸和完全饱和脂肪酸的中间产物^[12]。

一般植物油中不饱和脂肪酸为顺式脂肪酸,油脂经氢化处理或高温处理后,根据催化剂和工艺条件的不同,脂肪酸分子的空间结构发生变化,形成反式脂肪酸。也有部分产品,如猪油、黄油,在形成脂肪酸过程中就形成反式脂肪酸^[13]。

1.2 反式脂肪酸的物理和化学性质

与顺式脂肪酸相比,反式脂肪酸的双键键角小而酰基碳链直,显示出较强的刚性,带有较高熔点的直链分子。顺式脂肪酸,氢原子位于碳链的一侧,酰基碳链“绞缠”而有弹性。反式脂肪酸的空间结构处于顺式不饱和脂肪酸和饱和脂肪酸之间。因此,油酸或顺式C18 1n-9熔点在13,它的反式异构体C18 1n-9熔点在44,而硬脂酸C18 0是饱和脂肪酸和直链酸,它的熔点在72。脂肪

酸的双键数量、结合形状和位置影响它们形成和油脂的熔点。反式脂肪酸甘三酯熔点要高于顺式脂肪酸,如反式亚麻酸熔点就比顺式亚麻酸高出40~80。

2 反式脂肪酸来源及其在食品中含量^[14]

2.1 反式脂肪酸来源

膳食中TFA的含量因膳食结构和饮食习惯的不同有很大差异。膳食中的TFA主要来源于以下几方面:
2.1.1 反刍动物脂肪及乳脂 反刍动物(如马、牛、羊等)肠腔中存在的丁酸弧菌属菌群可与饲料中所含的部分不饱和脂肪酸发生酶促生物氢化反应,从而生成TFA。所生成的TFA可结合于机体组织或分泌到乳汁中,使反刍动物脂肪及其乳脂中含有TFA。

2.1.2 油脂的氢化加工 许多食品生产所要求的油脂性质与天然油脂的性质不尽相同,为了满足人们对生产用油脂的质量要求,将植物油脂(或动物油)进行部分氢化加工,以改善油脂的物性(熔点、质地、加工性)和化学性质。传统的油脂氢化加工是在镍(Ni)催化剂的作用下,将氢气直接加成到脂肪酸不饱和位点处,对植物油脂或动物油脂进行部分氢化。在氢化过程中,油脂中不饱和的双键转变为单键的同时,产生部分异构化的TFA^[14]。

氢化后的油脂呈固态或半固态。市售的人造黄油、起酥油、煎炸油等氢化油脂制成的食品,如各种糕点、冰淇淋、炸鸡、薯条等,虽以独特的风味受人喜爱,却含有相当数量的TFA^[15]。

2.1.3 油脂精炼的脱臭工艺 通常天然植物油脂(如大豆油、菜籽油)均由顺式不饱和脂肪酸所构成,而不含TFA。但油脂在进行精炼脱臭时,油脂中的不饱和脂肪酸会暴露在空气中,油脂中的二烯酸酯、三烯酸酯发生热聚合反应,更易发生异构化,使TFA含量增加。例如日本和国内生产工艺脱臭过程中油温250左右,在塔内停留时间90~120min左右,有些厂家为了提高色拉油的烟点,或为了进行热脱色,甚至将油温提高到260以上,高温脱臭后的油脂反式脂肪酸含量增加了约4%~6%,最高达到8%~9%^[16]。

研究表明^[17],在大豆油和菜籽油的脱臭过程中,当脱臭油温245~257时,30%的亚麻酸发生异构化,265~269时达到37%,相当于各自

有 2.97%~3.55% 的反式异构体产生。

2.1.4 不当的烹调习惯^[14] 植物油冒烟的温度通常大于 200 (如大豆油 208、花生油 201、菜籽油 225、玉米油 216), 许多人烹调时习惯将油加热到冒烟, 导致 TFA 的产生; 一些反复煎炸食物的用油, 其油温更是远远高出出发烟的温度, 油中所含的 TFA 自然越积越多。

2.2 食品中反式脂肪酸含量

一般认为, 中国居民膳食中摄入的 TFA 要少于欧洲人。但近年来随着国人膳食结构的变化, 面临的反式脂肪酸危险也在逐步增加。尤其是青少年对焙烤及快餐食品的青睐, 使得我们不得不对日常食品中的反式脂肪酸含量引起重视。各类食品中反式脂肪酸含量见表 1^[18]。

表 1 食品中反式脂肪酸含量 (%)

食物名称	含量	食物名称	含量
牛奶及奶酪	18.1	饼干类	16.5
黄油	5.9	派类	3.5
蛋类	0.9	炸薯条	4.5
肉及肉制品	10.3	其他	4.1
氢化油脂	35.5		

3 反式脂肪酸的检测^[19]

红外吸收光谱法是一种使用较早的检测反式脂肪酸含量的方法, 特别是它能准确测定独立双键的数量。一个非共轭双键的波数是 994cm^{-1} , 相当于波长为 $10.34\ \mu\text{m}$, 这是由于相邻的 C-H 的影响。当这个反式双键为共轭的一部分, 这个波长会有改变, 在反, 顺二烯烃中, 反式双键的波数为 983cm^{-1} , 在反, 反, 反三烯烃中, 反式双键的波数为 994cm^{-1} ^[20]。在早年的美国官方标准中, 将油脂中的脂肪酸甲酯化, 然后再在 $900\sim 1050\text{cm}^{-1}$ 波数范围内进行红外光谱分析, 将得到的谱图与标准的脂肪酸甲酯进行对照。AOAC(美国公职化学家协会)与 IUPAC(国际理论与应用化学联合会)方法都为使用红外吸收光谱法制定过标准, 这两个学会规定的方法不同点在于所采用的基准波长范围不同。但这种方法是否能检测微量的反式酸目前依然被质疑。空白样在被选取的波长范围之间也会有一条弯曲的基线, 这有可能导致低反式酸的样品测定不准确。后来发展了一种较先进的分析技术——傅立叶变换近红外光谱, 这种方法比最初的

红外吸收光谱法更方便和准确。在分析前不需要对油脂中的脂肪酸进行衍生化, 可以自动进行样品处理和数据采集。使用傅立叶变换近红外光谱可以减少基线漂移所带来的误差, 同时可以通过计算机对数据进行分析。

另一种可用于反式酸检测的是气相色谱法^[21], 用涂布高极性固定相的毛细管硅胶柱来分析脂肪酸的甲酯。这种色谱柱可以将交叠的反式酸与顺式酸分开。因为反式酸与顺式酸的分隔点很容易识别。用这种方法对于多不饱和反式脂肪酸的分析只有那些熟练的分析人员可以掌握, 因为只要色谱条件有细微的改变, 就会影响这类脂肪酸的相对保留时间。目前国内的科研机构及油脂加工企业使用较普遍的 AOCS(美国油脂化学家学会)的标准方法^[22] C e I F - 96, 采用长度为 100m 的 SP2340TM、CP-Sil88 或 BPX-70 毛细管柱, 内标物采用 C21 0。还可以通过将气相色谱法与红外光谱法相结合来提高检测的准确性。

4 降低食品中反式脂肪酸含量的措施

4.1 对现有的氢化技术进行改进^[23]

4.1.1 严格控制油脂部分氢化反应条件^[14] 严格控制油脂部分氢化反应条件, 如氢化压力、氢化温度和催化剂的用量, 从而将 TFA 的含量控制在最低。一般而言, 降低反应温度, 提高反应压力, 增加反应系统的搅拌速率并减少催化剂用量, 可获得低 TFA 含量的产品。但由于目前传统使用的氢化反应设备的限制很难将部分氢化油中的 TFA 降到 5% 以下。例如, 为了要使氢化油脂的 TFA 含量达到 10% 以下, 需要反应压力高达 5~6MPa 才行。传统使用的氢化设备, 仅能达约 0.5MPa。同时, 在这样高的反应压力下, 也会使副产物增多。因此, 对于大多数氢化油脂加工厂而言, 采用传统的氢化设备、氢化方法, 单纯靠改变氢化反应条件很难达到目的。

4.1.2 改变催化剂^[24] 用昂贵的金属作为催化剂(如 Pt), 不但可在较低温度下(60)反应, 而且其 TFA 含量极低。Engelhard 公司正在研究第二代铂催化剂有关技术改进, 它可在氢化过程中, 经加入特殊添加物以抑制 TFA 的产生。另外, 采用均相催化剂, 也可有效地减少 TFA 的生成^[25]。

4.1.3 采用超临界流体氢化反应器(Super Critical Fluid Hydrogenation)与传统使用的氢化反应设备

相比,该氢化反应器反应速度极快,并可制备零TFA的食用油脂。Kancha^[26]等人采用电化学氢化法,对Canola菜籽油进行氢化,该反应可在45℃下进行,氢化油中的TFA含量很低。

4.2 设法减少氢化技术的应用

氢化技术的应用是把液体油脂转化成塑性脂肪,使其在烹调和烘焙等方面的应用更广,并可防止油脂氧化变质,改善油脂风味的稳定性。相应地在油脂工业中替代或减少氢化应用的措施有:1)将极度氢化油脂与非氢化油脂混合;2)在油脂中加入增稠剂来调节油脂的塑性;3)提高抗氧化剂的活性;4)将稳定性较高的油脂与部分氢化油脂混合,在减少反式酸的同时又可以降低饱和脂肪酸的含量。

4.3 改进油脂精炼技术^[27]

油脂在脱臭过程中产生TFA的含量与脱臭的温度和时间有关。罗晓岚^[28]对大豆油在3个不同脱臭温度和不同的操作时间下其TFA含量进行了研究,得出TFA的含量会随着温度和时间的增加而增加。Ray^[17]对菜籽油的研究也得出了类似的结论。因此,在脱臭过程中,为了减少TFA的生成应尽量降低脱臭温度和脱臭时间。如大豆油脱臭温度控制在260℃,操作压力400Pa,直接蒸汽喷入量450kg/h,脱臭时间45~60min,不会明显产生TFA^[12]。

另外,在脱臭设备的选择上,有研究提出^[28]:用新式填料式脱臭塔替代目前常用的盘式脱臭塔问题,由于前者的水蒸汽耗用量少,反式脂肪酸生成量也少,其优越性是很明显的。瑞典AlfaLaval公司将脱臭用薄膜式填料塔与热脱色用的塔盘塔组合在一起,开发出新型软塔脱臭系统,与传统塔盘式脱臭塔比较,可在较低温度下(250℃),使用较少的蒸汽(原有量的三分之一),在较短的时间内(从原有2.5~3h减少到不到1h),将游离脂肪酸和臭气有效地去除,在保证油脂品质的同时有效地抑制反式酸的生成。

4.4 采用交酯化反应生产零TFA含量的油脂

4.4.1 化学法交酯化反应 与氢化反应不同,化学法交酯化反应并非用于硬化液体油脂的生产,只是获得适宜熔点形态的饱和与不饱和脂肪酸的混合脂肪。虽然化学法交酯化反应比氢化反应较为不易控制,但它可供选择提高(或降低)熔点,并提

高油脂稳定性,却不会产生TFA。最常用的催化剂为甲氧基钠或乙氧基钠。

4.4.2 酶法交酯化反应 采用酶作为催化剂的交酯化反应,可获得更为精确的控制,以利形成特定的熔点形态。酶法交酯化反应所采用的催化剂是1,3-特定位置的酶(1,3-SpecificLipase),它可使脂肪酸酰基仅在1位及3位予以重排(而在化学法交酯化反应过程,则所有3个位置1、2、3位均会随机重排)。这种反应相对地较为缓慢并可在任何所需的时段予以停止,以利获得理想程度的交酯化。同时,酶法不会产生有害的副产物,可提供有效、健康而环境友好的方法。最近,美国ADM公司宣布其将扩产低TFA产品生产线(采用酶法)^[29]。

4.5 采用基因改良技术

在油脂加工过程中,TFA的产生与原料油脂的不饱和程度有关,多不饱和程度越高,顺式脂肪酸转变为TFA的倾向性越大。罗晓岚^[28]对4种植物油脂在同一脱臭温度下的TFA含量进行了研究,得出亚麻酸含量较高的双低菜籽油和大豆油的TFA含量要高于亚麻酸含量较低的玉米油和葵花籽油。因此,可以通过基因改良技术,降低植物油料中的多不饱和脂肪酸含量。美国孟山都公司于2004年9月宣称,其已在市场上推出了一种亚麻酸含量低的大豆(亚麻酸含量小于3%,而普通大豆亚麻酸含量为8%),这种大豆经加工后可生产出低TFA含量的大豆油^[29]。

此外,要想真正减少反式脂肪酸对人们健康的损害,还要在膳食上减少反式脂肪酸的摄入量,应避免和减少食用富含反式脂肪酸的食品如饼干、汉堡、薯条、爆米花、人造黄油等,尽量避免高温炒菜或是油炸烹调。美国营养学家已经呼吁人们少吃快餐及高油脂的甜点^[30]。对于逐渐富裕起来的中国人,也该给自己敲敲警钟,尤其是那些经常给孩子买起酥面包、酥脆点心和洋快餐的家长,一定要警惕反式脂肪酸可能给孩子带来的危害。

5 结束语

消费者在选购油脂产品时往往仅注意油脂的色泽和透明度,很难了解油脂的成分,尤其是油脂在加工过程中结构的变化。因此,对油脂产品进行科学地宣传以及对产品成分的真实标识显得尤为

重要。

2004年7月,美国FDA公布的规章指出^[31]:自2006年1月1日起,食品营养标签中必须标注产品的饱和脂肪酸含量及TFAS的含量。这被认为是美国自建立食品营养标签制度来的一次重大改动^[32]。几乎是与此同时,巴西也通报了类似的新规定,称将自2007年7月31日起,强制要求在包装食品的营养标签中标注包括饱和脂肪、TFAS和钠含量的信息^[33]。

随着消费者对更为健康的食品需求,以及世界各国对TFA含量的限制性规定,生产低或零反式脂肪产品是一发展趋势。尽管我国对TFA的关注才刚刚开始,但为了参与国际竞争,满足消费者对健康食品的需求,还应积极研发低或零TFA的食用油脂及油脂食品生产技术。

参考文献

- [1] 张金廷,倪永全.脂肪酸及其深加工手册[M].北京:化学工业出版社,2002.74~75.
- [2] 何东平.油脂制取及加工技术[M].武汉:湖北科学技术出版社,1998.184~199.
- [3] [美]Y.H.Hui主编,徐生庚,裘爱泳主译.贝雷:油脂化学与工艺学(第一卷)[M].第五版.北京:中国轻工业出版社,2001.163~181.
- [4] 田星文.油脂氢化技术[M].北京:轻工业出版社,1987.149~165.
- [5] DaanKronhoutetal.DietarySaturatedandtransFattyAcidsandCholesteroland25-YearMortalityfromCoronaryHeartDisease:TheSevenCountriesStudy.PreventiveMedicine1997,24:308~315.
- [6] 朱综.脂肪酸与人体健康[J].国外医学卫生学分册.1998,25(3):145~147,163.
- [7] LichtensteinAH1Transfattyacidsplasmalipidlevelsand riskofdevelopmentcardiovascular disease[J].Circulation,1997,95:2588~2590.
- [8] WattsGF,JacksonP,Burkevetal.Dietaryfattyacidsand progressionofcoronaryarterydiseaseinmen[J].Am.J.Clin.Nutr,1996,64:202~209.
- [9] SteenStender,JornDyerberg.Influenc eoftransfattyacids onHealth[J].Annals of Nutrition&Metabolism 2004,48:61~66.
- [10] 杜宣丽.反式脂肪酸与人体健康[J].中国油脂,2004,29(7):64~67.
- [11] 王兴国,刘元法,吴冀华.质构脂质的脂肪酸来源[J].中国油脂,2002,27(6):32~36.
- [12] 左青.如何限制油脂反式脂肪酸含量和摄入量[J].中国油脂,2004,29(7):67~70.
- [13] GurrML.Dietaryfattyacidswithtransunsaturation[J].Nutrition Research Reviews,1996,9:259~279.
- [14] 武丽荣.反式脂肪酸的产生及降低措施[J].中国油脂,2005,30(3):42~44.
- [15] 雕鸿荪.人造奶油与起酥油的加工技术[M].北京:中国食品出版社;1988.74~81.
- [16] MuratTasan,MehmetDemirci.TransFAinsunfloweroilat differentstepsofrefining[J].J.Am.OilChem.Soc.2003,80(8):825~828.
- [17] RayCook.The rmally induced isomerism by deodorization[J].Inform 2002,13(1):71~76.
- [18] AhmedJL.Trans-fixed[J].Food Science and Technology Today,1995,19(4):228~231
- [19] TorbenLeth.Chemometric analysis of mass spectrometry and trans fatty acid in glycol in esters[J].Zlebensmittel-ForschA(1997)205:111~115.
- [20] RatanyakelW.Analysis of trans fatty acids[J].In Trans Fatty Acids in Human Nutrition.1998.115~161.
- [21] 蔡妙颜.食用油脂中的反式脂肪酸[J].粮油加工与食品机械,2004,11:51~53.
- [22] Fritsche,J.etal.Rapid determination of trans fatty acids in human adipose tissue comparison of fat attenuated total reflection infrared spectroscopy and gas chromatography[J].Journal of Chromatography B.1998,705:177~182.
- [23] 赵国志.油脂食品中反式脂肪酸问题与现状[J].粮食与油脂.2003(2):12~13.
- [24] AlfonsoValenzuela,NoraMorgado.Trans fatty acid isomers in human health and in the food industry[J].BiolRes,1999,32(4):273~287.
- [25] 丘彦明,徐贤伦,刘淑文.国内外植物油催化加氢研究现状及发展趋势[J].中国油脂,2002,27(3):39~42.
- [26] KanchanMondal,ShashiBLalvani1Electrochemical hydrogenation of Canola oil using a hydrogen transfer agent[J].J.Am Oil Chem Soc 2003,80(11):1135~1141.