

天然不饱和脂肪酸改性制备共轭亚油酸

马琳,樊晔,吴业帆,方云

(江南大学食品胶体与生物技术教育部重点实验室,化学与材料工程学院,江苏无锡 214122)

摘要:共轭亚油酸是十八碳共轭二烯酸的多种位置异构体和几何异构体的总称,少量天然存在于多种动植物脂肪中。由于其中的某些异构体具有抗癌、抗动脉粥样硬化、参与脂肪代谢及增强机体免疫力等有益生理活性,能被广泛应用于食品、医药、保健品、化妆品等领域,故其合成方法,特别是将天然不饱和脂肪酸改性制备共轭亚油酸的方法近年来受到关注。该文主要介绍了蓖麻油脱水、碱催化异构、金属催化异构和生物合成等将天然不饱和脂肪酸改性制备共轭亚油酸的进展,特别关注各种方法对获得有益生理活性成分的影响,也对共轭亚油酸在食品和药物以外的应用给予展望。

关键词:天然脂肪酸;亚油酸;共轭亚油酸;制备;异构化

中图分类号:TQ645.6;TQ031.2

文献标识码:A

文章编号:1000-9841(2012)05-0846-06

Preparation of Conjugated Linoleic Acids from Natural Unsaturated Fatty Acids

MA Lin, FAN Ye, WU Ye-fan, FANG Yun

(MOE Key Laboratory of Food Colloids and Biotechnology, School of Chemical and Material Engineering, Jiangnan University, Wuxi 214122, Jiangsu, China)

Abstract: Conjugated linoleic acids (CLAs) are a group of positional and geometrical isomers of conjugated octadecadienoic acids, which are naturally and minimally existed in multiple animal fats and vegetable oils. As is shown to inhibit carcinogenesis and atherosclerosis, participate in fat metabolism and enhance immune function, CLAs have been widely applied in food, pharmaceutical, health care, cosmetics and many other fields. Chemical modification methods, therefore, to prepare CLAs from natural unsaturated fatty acids have attracted more and more attention nowadays. In this paper, combined literature reports with our previous research, several methods to synthesize CLAs from natural unsaturated fatty acids, especially from linoleic acid, are briefly summarized, including mainly the advance in dehydration of ricinoleic acid in castor oil, alkali-or metal-catalyzed isomerization of linoleic acid, and biosynthesis. The introduction is focused on how to obtain CLA isomers with beneficial physiological functions as more as possible, and the potential application of CLA beyond food and pharmaceutical fields is also prospected.

Key words: Natural fatty acid; Linoleic acid; Conjugated linoleic acid; Preparation; Isomerization

1978年,美国Wisconsin大学的研究学者在烧烤后的牛肉中发现了一种具有抑制细胞突变的物质存在,且表现出抗癌的特点^[1]。1987年,Pariza小组^[2]确认这种抑制细胞突变的物质为共轭亚油酸(conjugated linoleic acid, CLA)。大豆油取自大豆种子,是世界上产量最多的油脂之一,其中脂肪酸含量最多的是亚油酸,占50%~60%。若将亚油酸进行改性制得共轭亚油酸,可以开发大豆的高值利用途径,提高大豆的经济价值,并可以为食品、医药、保健品、化妆品等领域提供新原料和重要中间体。自20世纪80年代末发现CLA的有益生理活性以来就开始了以获得高纯度、高活性异构体含量的CLA为目标的研究^[3],其中从天然不饱和脂肪酸改性合成CLA成为主流方法,主要有蓖麻油脱水

法、亚油酸碱催化异构化法、VIII族金属催化共轭法,也有酶催化转化及微生物发酵等方法的相关报道。近年来,随着对CLA各种保健生理功能的深入了解和需求日益增多,制备低成本、高纯度的CLA已成为食品、医药、保健品、化工等相关领域共同关注的焦点。本文就目前常用的几种改性方法制备CLA的进展进行总结和评述,特别关注各种方法对获得有益生理功能成分的影响。

1 共轭亚油酸天然存在及生理功能

在一些动物实验中,发现CLA具有减少体内脂肪、降低胆固醇含量、防止动脉粥样硬化、抗癌和增加免疫能力等多种有益生理活性。CLA是十八碳共轭二烯酸多种位置异构体和几何异构体的总称。

收稿日期:2012-06-21

基金项目:国家自然科学基金(21276113);江苏省2011年度普通高校研究生科研创新计划项目(CXZZ11_0467);江南大学博士研究生科学研究基金(JUDCF10006)。

第一作者简介:马琳(1988-),女,在读硕士,研究方向为胶体与界面化学。E-mail: malin201109@163.com。

通讯作者:方云(1957-),男,教授,博士生导师,主要从事胶体与界面化学研究。E-mail: yunfang@126.com。

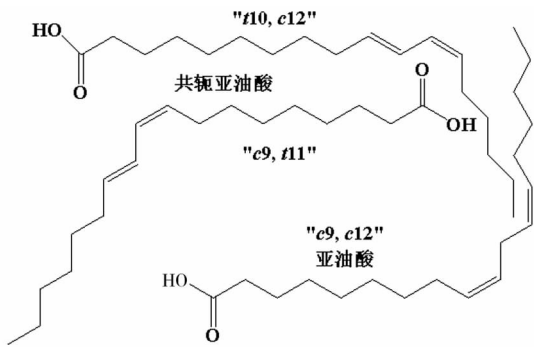


图1 亚油酸和两种主要共轭亚油酸异构体的结构示意图

Fig.1 Schematic structure of natural linoleic acid and two major isomers of conjugated linoleic acids

由于CLA是天然亚油酸(linoleic acid, LA)的不同

构型的次生衍生物,因此CLA中双键沿碳链可以有多种位置排列方式,其主要位置异构体有4种,即:“8,10”CLA、“9,11”CLA、“10,12”CLA和“11,13”CLA;又由于每种位置异构体含有4种不同几何异构体,因此CLA的异构体就可以多达十几种甚至更多。但天然存在CLA中含量最高的CLA异构体是“c9,t11”CLA和“t10,c12”CLA,图1是天然LA及2种主要CLA异构体的结构示意图。

天然CLA主要存在于反刍动物的乳脂及肉制品中,其中以具有生理活性的“c9,t11”CLA为主,该异构体含量可占CLA总含量的80%以上。此外,在植物、海洋生物和其它动物的组织血液中有少量CLA的存在。表1中列举了一些食物中CLA的含量和CLA中“c9,t11”异构体所占百分比^[4]。

表1 CLA在不同食物中的含量

Table 1 The CLA content in food

类别 Classes	食品名称 Foods name	CLA 总含量 CLA content /mg·g ⁻¹ fats	“c9,t11”CLA 含量 “c9,t11” CLA content/w%
肉类 Meats	新鲜生牛肉 fresh raw beef	4.3	85
	牛肉 beef	2.7-3.3	79-83
乳制品 Dairy products	烟熏牛肉 smoked beef	3.8	84
	小羊肉 lamb	5.6	92
	猪肉 pork	0.6	82
	小鸡肉 chicken	0.9	84
	新鲜火鸡肉 fresh turkey	2.5	76
	均质牛奶 homogeneous milk	5.5	92
	酸奶酪 yogurt	4.6-4.8	84-90
植物油 Vegetable oil	干酪 cheese	3.6-6.1	83-95
	冰淇淋 ice cream	3.6	86
	黄油 butter	4.7	88
	炼乳 condensed milk	7	90
	红花籽油 safflower seed oil	0.7	44
	葵花籽油 sunflower seed oil	0.4	38
海洋生物 Marine organism	玉米油 corn oil	0.2	39
	花生油 peanut oil	0.2	46
	棉籽油 cottonseed oil	0.2	39
	海鲑鱼 sea trout	0.3	—
	湖鲑鱼 lake trout	0.5	—
	小虾 shrimp	0.6	—

由于“c9,t11”CLA在人类和动物体中最为广泛存在,且在牛奶、羊肉、牛肉等瘤胃动物来源的食品中CLA总百分比最高,因此也有人将之命名为“瘤胃酸”(rumenic acid, RA)^[5]。此外,“t10,c12”CLA也被认为具有某种生理活性^[6]。不同CLA异构体的生理作用不同,“t10,c12”CLA侧重在减脂增

肌、防止肥胖、降低胆固醇、抗动脉粥样硬化及抗癌等方面,“c9,t11”CLA具有促进生长、提高饲料效率等功效^[7],而“t,t”CLA则无益于健康,因此在合成中应避免产生。鉴于有关CLA的临床实验研究数据很少,每日推荐摄入量从动物实验数据推测为3.4 g·d⁻¹^[8]。

2 共轭亚油酸的合成方法

2.1 蓖麻油脱水法

蓖麻油中含有大量的蓖麻酸,即 12-羟基-顺式十八碳-9-烯酸。在酸催化条件下,蓖麻酸可脱水形成碳正离子,进而转化成 CLA。20 世纪 50 年代初,国外就已有蓖麻油脱水的专利,国内在 80~90 年代对此方法的报道也逐渐增多。随后脱水技术不断发展,硫酸、磷酸及强酸性树脂等均先后用于催化蓖麻油脱水的研究。图 2 为蓖麻油中蓖麻酸脱水反应过程的示意图。

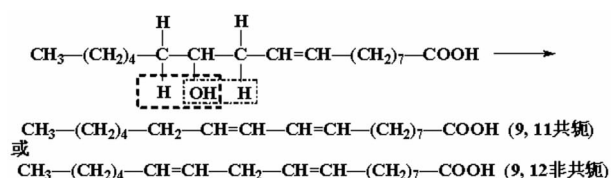


图 2 蓖麻油中蓖麻酸脱水反应过程的示意图

Fig. 2 Schematic of castor oil dehydration

赵国志等^[9]以硫酸为催化剂,减压条件下,230~280℃加热进行蓖麻油的脱水反应的中试实验。实验结果表明,脱水产物中,共轭亚油酸仅占 12%~26%,而非共轭亚油酸占 56%~61%。

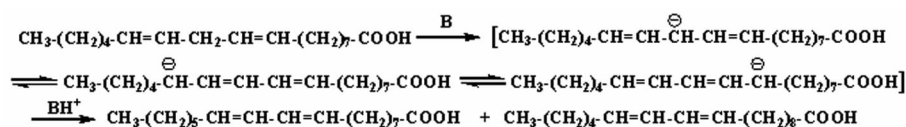


图 3 亚油酸碱催化异构化反应过程的示意图

Fig. 3 Schematic illustration of alkali-catalyzed isomerization of LA

在选择原料方面,常用原料有红花籽油^[12-15]、葵花籽油^[16-19]、大豆油、棉籽油、玉米油和工业亚油酸^[19]等,通常情况下,CLA 的转化率可达到 90%以上。此外,余雄伟等^[20]还以橡胶籽油为原料,氢氧化钾为催化剂,探索反应温度、时间、溶剂、碱量等因素对异构化反应的影响,实验结果表明最佳条件下 CLA 的转化率为 85.67%。孟宪华等^[21]将从南方红豆杉树皮形成层分离纯化得到的产油酶 E1.3 进行发酵培养,提取得到曲霉油(亚油酸含量为 31.6%),再以此为原料,碱催化异构化制备 CLA,最高转化率可达 86%。Berdeaux 等^[22]利用亚油酸甲酯的碱异构化作用,以 KOH 为催化剂,乙二醇为溶剂,N₂保护 180℃下反应 13 h,亚油酸甲酯全部异构化,制得“c9,t11”和“t10,c12”十八碳二烯酸甲酯的混合物经分离检测含量分别为 44% 和 47%。

在选择催化剂方面,常用的催化剂有氢氧化钾^[17,20-21]、氢氧化钠^[12,14,18]、甲醇钠等。刘瑞阳^[15]以红花籽油为原料,低沸点醇类为反应溶剂,在碱催化下制备含有 CLA 的混合脂肪酸,实验结果表

Villeneuve 等^[10]分别采用硫酸、磷酸、钨酸和阳离子交换树脂等为催化剂,考察蓖麻油脱水生成 CLA 的产率和“c9,t11”CLA 所占的比例,结果表明以磷酸为催化剂时的催化效果最好。在此基础上,通过改变催化剂用量、反应温度和时间等因素,探索最佳反应条件。实验结果表明,当以磷酸为催化剂(0.1%,w/w),280℃下反应 5 h 时,CLA 的转化率为 54%,此时“c9,t11”异构体占总 CLA 含量的 61%。

酸催化蓖麻酸直接脱水的缺点是显而易见的,反应不但难以彻底进行,而且产物中“c9,t11”CLA 的比例仅占 25%~35%,而非共轭亚油酸所占比例则高达 65%~75%^[8]。

2.2 碱催化异构法

碱催化异构法的研究较早,而且是目前最常用的方法之一。在强碱条件下,亚油酸第 11 位碳(即 1,4-戊二烯结构中的亚甲基)被夺去一个质子,形成负碳离子,继而因热力学因素引起负碳离子电荷迁移,导致形成不同的共轭化产物(图 3,其中 B 代表碱型催化剂)^[11]。自 20 世纪 90 年代起已经有很多报道,在催化剂和溶剂的选择以及反应物的配比、反应时间、反应温度等方面,也已有较深入的研究。

明,当以甲醇钠、氢氧化钾和氢氧化钠为催化剂时,“c9,t11”CLA 和“t10,c12”CLA 这 2 种异构体的总收率差距不大,均为 81.4%~82.1%。姜伟等^[23]以葵花籽油甲酯为原料,甲醇钾为催化剂,130℃下反应 3 h,共轭化率达 95%以上。此外,由于催化剂碱性的强弱对反应条件的选择、反应转化率以及异构体的含量均有一定的影响,因此也有文献报道采用超强碱为催化剂进行亚油酸的异构化反应研究。Sih 等^[19]以亚油酸为原料,采用超强碱 BuLi/t-BuOK 为催化剂,以 THF 为溶剂,-78℃下反应 30 min,仅得到“c9,t11”和“t10,c12”两种异构体,且占总转化率的 99%以上。

在选择溶剂方面,常用的溶剂有甲醇^[15]、乙醇^[12]、乙二醇^[13,16]、丙二醇^[14]、聚乙二醇^[17]等。熊向峰^[24]以质子性溶剂丙二醇为溶剂,富含亚油酸的核桃油为原料,氢氧化钾为催化剂,实验结果表明 CLA 产率在 85%以上。吕扬效等^[18]则尝试以水为溶剂,葵花籽油为原料,氢氧化钠为催化剂合成 CLA,实验结果表明,当反应温度为 210℃,反应时

间为 2 h,加碱量为油重的 40%,油水比为 1:2 时,反应转化率可达 98.3%。此外,Sih 等^[19]等以偶极非质子溶剂 THF 为溶剂制备 CLA 的方法也已见报道。

在选择反应温度方面,不同的反应条件对反应温度有很大影响,而反应温度也对生成的产物有一定的影响。杨万政等^[17]以葵花籽油为原料,PEG-400 为溶剂,120℃ 下反应 1.5 h,CLA 的转化率为 67%。向丽等^[13]以红花籽油为原料,乙二醇为溶剂,172℃ 下反应 4.7 h,CLA 转化率可达到 98.67%。刘瑞阳^[15]在研究反应温度对异构化产物的影响时,发现当温度高于 180℃ 时,“c9,t11”CLA 和“t10,c12”CLA 会转化为“t,t”CLA。也有报道当采用 DMSO 或 DMF 为溶剂时,反应温度可降至室温,但由于碱的溶解度比较小而需要较多的有机溶剂^[17,25]。

碱异构化法制备 CLA 虽然简单,但也有些不足之处。氢氧化钾和氢氧化钠的催化反应通常需要在较高温度下进行(60~250℃),反应过程中会产生一系列 CLA 异构体混合物,虽然主要生成“c9,t11”CLA 和“t10,c12”CLA(约占 90%~95%),但同时也有约 5%~10%的其它异构体生成。而提纯具有生理活性 CLA 的工艺又很繁琐、成本也较高,此外,若应用于食品和药物,还需证明其它非生理

活性成分的安全性。

2.3 金属催化异构法

金属催化异构法,是以某些过渡元素如钌、锇、铂、铅、银为非均相催化剂,或以过渡金属的有机配合物或羰基化合物为均相催化剂,催化亚油酸或含亚油酸的植物油,进行异构化反应制备 CLA。早期在研究油脂的氢化过程中,发现金属具有催化异构化作用,这是由于吸附在催化剂表面的不饱和和双键优先发生位置异构,形成共轭双键后,进而再与 H₂ 发生 1,4-加成的氢化反应。

Claus 等^[26]以 Ag 为非均相催化剂、硅胶为载体在 H₂ 存在下,165℃ 反应 1.5 h,进行亚油酸的异构化反应,其转化率可达 90%,但 CLA 的选择性仅有 60%,且容易发生氢化反应。在随后的实验中,该小组又以亚油酸为原料,正癸烷为溶剂,Au 为催化剂,采用 Al₂O₃、Fe₂O₃、CeO₂、MnO₂、TiO₂、ZrO₂、活性炭、钛硅分子筛(TS-1)等为催化剂载体,H₂ 存在下,165℃ 反应 6 h,考查不同催化剂载体对亚油酸转化率及异构化选择性的影响^[27]。实验结果表明,以 TS-1 为载体时,“c9,t11”和“t10,c12”的 2 种 CLA 异构体选择性最高(44%),但此时亚油酸的转化率只有 43%,加之由于氢化反应使得部分亚油酸转变为油酸或硬脂酸,图 4 为此反应过程的示意图。

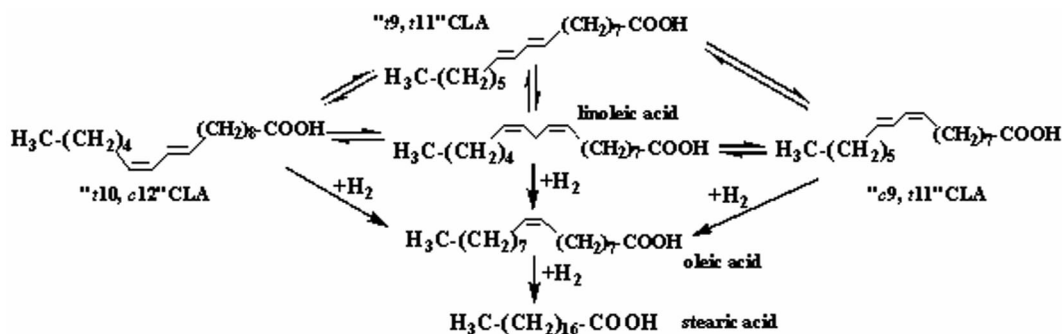


图 4 亚油酸的氢化/异构化反应图示

Fig. 4 Reaction network for the hydrogenation/isomerization of linoleic acid

考虑到氢化作用的影响,Murzin 等^[28]将 Ru/C 催化剂先在 H₂ 流、100℃ 下反应 1 h,进行预活化处理。再以亚油酸为原料,正癸烷为溶剂,活化后的 Ru/C 为催化剂,N₂ 保护条件下,120℃ 反应 6 h。结果表明,采用活化后的 Ru/C 催化剂,亚油酸的转化率从 11% 增加到 77%,而其异构化的选择性则从 89% 降到 69%,这说明催化剂表面吸附的氢增强了催化剂的活性,但同时也由于双键的氢化作用抑制了异构化的选择性。

Larock 等^[29]以 Rh、Ru、Pt 等金属离子有机配合物或羰基化合物为催化剂,SnCl₂·2H₂O 和(*p*-CH₃C₆H₄)₃P 为辅助剂,乙醇为溶剂,氩气保护,一定温度下反应 24 h。结果表明,RhCl(C₈H₁₄)₂ 或

RuHCl(CO)(PPh₃)₃ 为催化剂时,60℃ 下反应 24 h 后收率高达 95%。但产物中反式结构所占比例相对较大,而且过渡金属价格昂贵,还要将其转化为相应的配合物,不经济且具有较大的毒性。

2.4 生物合成法

生物合成法采用特定的酶或微生物催化相应的底物得到 CLA,产相应酶的微生物主要有乳酸菌类、丙酸菌类、绒纤维丁酸弧菌等^[30]。Lin^[31]研究了 6 种乳酸菌生物合成 CLA,实验结果表明,以脱脂牛奶为介质,将 *L. acidophilus* 接种到含糖(蔗糖、乳糖、果糖等)和氯化钠的培养基中,有氧条件下培养 24 h,有利于“c9,t11”CLA 的生成。熊向峰^[24]将从酸奶、泡菜、鸡肠、鸭肠和兔肠中分离纯化得到 5

种乳酸菌和干酪乳杆菌,在 37℃ 下培养 24 h,对其进行发酵制备 CLA,并将 6 种乳酸菌制备 CLA 的能力进行比较,实验结果表明,从酸奶中分离得到的菌种产 CLA 最高,可达 0.853%。上述生物合成法有很多优势,其培养较为灵活方便,且最大特点是可以利用自身的亚油酸异构酶得到 CLA 单一的异构体,但其缺点是产率较低,目前很难应用于工业生产。

本实验室采用另一种生物方法合成 CLA,即利用大豆脂氧酶使亚油酸生成共轭亚油酸的氢过氧化物^[32],然后用还原剂使氢过氧化物还原得到的产物是含羟基的共轭亚油酸^[33],但没有关于几何异构体含量的进一步报道。

2.5 其它合成法

具有非共轭双键结构的脂肪酸,如亚油酸、 γ -亚麻酸等,也可以在碘催化条件下,由光或热引发,经自由基历程实现共轭化。但此种方法有很多缺陷,如光引发反应很容易导致发生聚合反应,使生成的共轭脂肪酸难以保持,其操作条件也很难实现规模化生产;此外,此类反应的最大缺点是转化率低,且产品主要生成反式异构体(约 88%)^[34-35]。

3 共轭亚油酸的其它潜在应用

由于植物油及其衍生物具有可再生、价格低等多种特性,在聚合领域受到了广泛的关注,将双键引入表面活性剂的分子结构形成可聚合表面活性剂,使其自组装形成有序自组装体,通过聚合使有序组装体结构固定,从而在溶液中可形成稳定性更高的微观有序组合体结构,在生物膜模拟、催化、药物传输、无机介孔材料及低维功能纳米材料的模板合成等许多新兴工业和科研领域中有着重要的应用。本实验室所研究的可聚合表面活性剂共轭亚油酸钠,就是由天然绿色原料亚油酸经一系列反应制备合成的。樊晔等^[36-37]研究了不同 pH 时共轭亚油酸钠的表面化学性质,并诱导组装出不同形态的有序组装体,通过一定条件下的热聚合反应获得相应聚合胶束。

二聚酸是一种重要的化工原料,其最主要用途是合成聚酰胺树脂,在表面活性剂、粘结剂、油料添加剂和新型材料等领域有广泛的应用。目前,生产粗产品二聚酸的主要原料是妥尔油酸和大豆油酸(主要成分是油酸和亚油酸)等。由于共轭亚油酸更利于二聚反应中 Diels-Alder 反应的进行^[38],因此共轭亚油酸在本实验室的另一研究方向是将其为二聚酸的前体,进行二聚酸合成反应的研究。

4 展 望

由于 CLA 具有多种生理功能,可用作保健食品、化妆品、营养食品等的原料,也可用作饲料添加剂或食品添加剂等,故其改性合成受到医药、食品、

化工等领域的关注。目前,日本、美国、加拿大、挪威等国家已经有很多含 CLA 的功能食品面世,相信在不久的将来,CLA 的应用前景必将更加广泛。

如何能够简单、经济的得到具有生理活性的 CLA 已成为目前的研究重点之一。碱异构化法制备 CLA 仍然是目前最有希望的方法,尽管该法还存在提纯困难、成本较高等不足。进一步开发经济实用的制备 CLA 的方法,可能取决于能否在下述方法取得突破。一是能否使碱催化异构化的原料为甲酯,使反应在无溶剂条件下均相化,并能继续提高产率与选择性。二是引进催化剂科学的新成果,以少量新型碱性催化剂代替传统的大量苛性钾或苛性钠。三是能否借鉴二聚酸合成中酸催化原理,使酸催化反应控制在异构化阶段。以上任何一项突破都可能大大降低生产成本和分离过程,使天然亚油酸改性制备共轭亚油酸的过程趋于实用化。此外,扩大具有或不具有生理活性的 CLA 的其它应用,如作为可聚合表面活性剂或二聚酸合成前体,或将成为今后的另一关注重点。

参考文献

- [1] Pariza M W, Loretz L J, Storkson J M, et al. Mutagen and modulator of mutagenesis in fried ground beef [J]. Cancer Research, 1983, 43(5, Suppl): 2444s-2446s.
- [2] Ha Y L, Grimm N K, Pariza M W, et al. Anticarcinogens from fried ground beef heat-altered derivatives of linoleic acid [J]. Carcinogenesis, 1987, 8(12): 1881-1887.
- [3] 郭净, 张根旺, 孙彦. 共轭亚油酸制备方法的研究进展 [J]. 化学通报, 2003, 66(9): 592-597. (Guo Z, Zhang G W, Sun Y. Research development of the preparation methods of conjugated linoleic acid [J]. Chemistry, 2003, 66(9): 592-597.)
- [4] Storkson J M, Ha Y L, Pariza M W, et al. Dietary sources of conjugated dienoic isomers of linoleic acid, a newly recognized class of anticarcinogens [J]. Journal of Food Composition and Analysis, 1992, 5(3): 185-197.
- [5] Kramer J K G, Parodi P W, Jensen R G, et al. Rumenic acid: A proposed common name for the major conjugated linoleic acid isomer found in natural products [J]. Lipids, 1998, 33(8): 835.
- [6] Park Y, Pariza M W. Evidence that commercial calf and horse sera can contain substantial amounts of *trans*-10, *cis*-12 conjugated linoleic acid [J]. Lipids, 1998, 33(8): 817-819.
- [7] 衣丹. 共轭亚油酸两种主要异构体的分离及生理功能研究 [D]. 青岛: 中国海洋大学, 2008. (Yi D. Study on the fractionation and physiological function of conjugated linoleic acid isomers [D]. Qingdao: Ocean University of China, 2008.)
- [8] 李瑞, 夏秋瑜, 赵松林, 等. 共轭亚油酸的功能性质及安全评价 [J]. 食品研究与开发, 2007, 28(9): 168-171. (Li R, Xia Q Y, Zhao S L, et al. Function properties and safety evaluation of conjugated linoleic acid [J]. Food Research and Development, 2007, 28(9): 168-171.)
- [9] 赵国志, 赵锦毅, 赵越. 脱水蓖麻油的制取与应用 [J]. 中国油脂, 1999, 24(1): 35-37. (Zhao G Z, Zhao J Y, Zhao Y. Preparation and application of dehydrated castor oil [J]. China Oil and Fats, 1999, 24(1): 35-37.)
- [10] Villeneuve P, Lago R, Barouh N, et al. Production of conjugated linoleic acid isomers by dehydration and isomerization of castor

- bean oil[J]. Journal of the American Oil Chemists' Society, 2005, 82(4):261-269.
- [11] 严梅荣, 顾华孝. 共轭亚油酸合成方法的研究进展[J]. 中国油脂, 2003, 28(7):40-42. (Yan M R, Gu H X. Progress of synthesis methods of conjugated linoleic acid processing[J]. China Oil and Fats, 2003, 28(7):40-42.)
- [12] 徐达, 陈华勇, 罗日明, 等. 高纯度共轭亚油酸的制备[J]. 食品与发酵工业, 2011, 37(6):110-113. (Xu D, Chen H Y, Luo R M, et al. Research on the preparation method of high purity conjugated linoleic acid[J]. Food and Fermentation Industries, 2011, 37(6):110-113.)
- [13] 向丽, 李俊波, 何寿林, 等. 有机溶剂共轭亚油酸反应工艺优化研究[J]. 长江大学学报(自然科学版), 2006, 3(3):53-55. (Xiang L, Li J B, He S L, et al. Optimal technical study on conjugated linoleic acid synthesis by using organic solvent[J]. Journal of Yangtze University(Natural Science Edition), 2006, 3(3):53-55.)
- [14] Goli S A H, Kadivar M, Keramat J, et al. Conjugated linoleic acid (CLA) production and lipase-catalyzed interesterification of purified CLA with canola oil[J]. European Journal of Lipid Science and Technology, 2008, 110(5):400-404.
- [15] 刘瑞阳. 共轭亚油酸的制备新工艺研究[D]. 杭州:浙江大学, 2010. (Liu R Y. Research on new preparation of conjugated linoleic acid[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2010.)
- [16] 钮琰星, 黄凤洪, 郭净, 等. 葵花籽油制备共轭亚油酸的研究[J]. 食品科技, 2004(4):96-98. (Niu Y X, Huang F H, Guo Z, et al. Study on preparing of conjugated linoleic acid from sunflower oil[J]. Food Science and Technology, 2004(4):96-98.)
- [17] 杨万政, 关奇. 葵花油制备共轭亚油酸的研究[J]. 中央民族大学学报(自然科学版), 2006, 15(1):14-21. (Yang W Z, Guan Q. Study on the conjugated linoleic acid prepared from sunflower oil[J]. Journal of the Central University for Nationalities(Natural Sciences Edition), 2006, 15(1):14-21.)
- [18] 吕扬效, 梁燕娴, 李行方, 等. 水为溶剂体系碱法异构化合成共轭亚油酸的研究[J]. 中国油脂, 2007, 32(3):37-39. (Lü Y X, Liang Y X, Li X F, et al. Preparation of conjugated linoleic acid by alkali-catalyzed isomerization using water as solvent[J]. China Oil and Fats, 2007, 32(3):37-39.)
- [19] Chen C A, Lu W, Sih C J. Synthesis of 9Z, 11E-octadecadienoic and 10E, 12Z-octadecadienoic acids, the major components of conjugated linoleic acid[J]. Lipids, 1999, 34(8):879-884.
- [20] 余雄伟, 王月慧, 郑联合. 橡胶籽油碱异构制备共轭亚油酸的研究[J]. 食品工业科技, 2011, 32(6):329-331. (Yu X W, Wang Y H, Zheng L H. Study on preparation of conjugated linoleic acid by alkali isomerization of rubber seed oil[J]. Science and Technology of Food Industry, 2011, 32(6):329-331.)
- [21] 孟宪华, 杨栋梁, 刘佳佳, 等. 曲霉菌油制备共轭亚油酸的研究[J]. 天然产物研究与开发, 2009, 21(3):492-495, 501. (Meng X H, Yang L D, Liu J J, et al. Preparation of conjugated linoleic acid from aspergillus oil[J]. Natural Product Research and Development, 2009, 21(3):492-495, 501.)
- [22] Berdeaux O, Voinot L, Angioni E, et al. A simple method of preparation of methyl trans-10, cis-12-and cis-9, trans-11-octadecadienoates from methyl linoleate[J]. Journal of the American Oil Chemists' Society, 1998, 75(12):1749-1755.
- [23] 姜伟, 万梓龙, 刘发义. 甲醇钾催化共轭化反应合成共轭亚油酸甲酯的研究[J]. 中国粮油学报, 2009, 24(3):89-91. (Jiang W, Wan Z L, Liu F Y. Synthesizing methyl ester of conjugated linoleic acid with KOCH_3 [J]. Journal of the Chinese Cereals and Oils Association, 2009, 24(3):89-91.)
- [24] 熊向峰. 碱法异构和生物法制备共轭亚油酸的研究[D]. 昆明:昆明理工大学, 2003. (Xiong X F. Preparation of conjugated linoleic acids by alkali isomerization and biosynthesis[D]. Kunming: Kunming University of Science and Technology, 2003.)
- [25] 陈忠周, 李艳梅, 赵刚. 共轭亚油酸的性质及合成[J]. 中国油脂, 2000, 25(5):41-45. (Chen Z Z, Li Y M, Zhao G. Properties and synthesis of conjugated linoleic acid[J]. China Oil and Fats, 2000, 25(5):41-45.)
- [26] Kreich M, Claus P. Direct conversion of linoleic acid over silver catalysts in the presence of H_2 : an unusual way towards conjugated linoleic acids [J]. Angewandte Chemie, International Edition, 2005, 44(47):7800-7804.
- [27] Bauer P, Horlacher P, Claus P. Direct isomerization of linoleic acid to conjugated linoleic acids (CLA) using gold catalysts[J]. Chemical Engineering & Technology, 2009, 32(12):2005-2010.
- [28] Bernas A, Murzin D Y. Influence of hydrogen preactivation on the linoleic acid isomerization properties of supported ruthenium catalyst[J]. Reaction Kinetics and Catalysis Letters, 2003, 78(1):3-10.
- [29] Larock R C, Dong X, Chung S, et al. Preparation of conjugated soybean oil and other natural oils and fatty acids by homogeneous transition metal catalysis[J]. Journal of the American Oil Chemists' Society, 2001, 78(5):447-453.
- [30] 黄耀威, 潘力. 共轭亚油酸生物合成的研究进展[J]. 食品工业科技, 2007, 28(7):236-239. (Huang Y W, Pan L. Research advance of the biosynthesis of conjugated linoleic acids[J]. Science and Technology of Food Industry, 2007, 28(7):236-239.)
- [31] Lin T Y. Conjugated linoleic acid concentration as affected by lactic cultures and additives[J]. Food Chemistry, 2000, 69(1):27-31.
- [32] 蔡琨, 方云, 夏咏梅. 植物脂肪氧合酶的研究进展[J]. 现代化工, 2003, 23(S1):23-27. (Cai K, Fang Y, Xia Y M. Advances of research on plant lipoxygenase [J]. Modern Chemical Industry, 2003, 23(S1):23-27.)
- [33] 蔡琨. 大豆脂肪氧合酶好氧催化合成亚油酸氢过氧化物[D]. 无锡:江南大学, 2004. (Cai K. Synthesis of linoleic acid hydroperoxide catalyzed by soybean lipoxygenase under aerobic condition[J]. Wuxi: Jiangnan University, 2004.)
- [34] Delmonte P, Roach J A G, Mossoba M M, et al. Synthesis, isolation, and GC analysis of all the 6,8-to 13,15-cis/trans conjugated linoleic acid isomers[J]. Lipids, 2004, 39(2):185-191.
- [35] Jain V P, Tokle T, Kelkar S, et al. Effect of the degree of processing on soy oil conjugated linoleic acid yields[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2008, 56(17):8174-8178.
- [36] Fan Y, Fang Y, Ma L, et al. Study of the pH-induced self-assembly of conjugated linoleic acid/conjugated linoleate in an aqueous solution[C]. Conference Proceeding, 2011 AIChE Annual Meeting, 2011, 11.
- [37] Fan Y, Ma L, Fang Y, et al. Self-assembly behaviors and polymerized aggregates of conjugated linoleic acid[C]. 244th ACS Meeting, 2012, 8.
- [38] Teeter H M, Bell E W, O'Donnell, et al. Reactions of conjugated fatty acids. VI. Selenium catalysis, a method for preparing Diels-Alder adducts from cis, trans-octadecadienoic acid[J]. Journal of the American Oil Chemists' Society, 1958, 35:238-240.