

相转移催化合成大豆油蔗糖多酯初步研究

王利宾^{1,2}, 李文林¹, 张强³, 何江^{1,2}, 黄凤洪¹

(1. 中国农业科学院油料作物研究所, 武汉 430062; 2. 华中农业大学食品科技学院, 武汉 430070; 3. 天津农业科学院中心实验室, 天津 300381)

摘要:以大豆油和蔗糖为原料, 十六烷基三甲基溴化铵为相转移催化剂, 采用两步法合成大豆油蔗糖多酯。初步筛选了合适的助熔剂(脂肪酸皂), 并确定了最佳工艺条件: 蔗糖粒度 120 目, 搅拌速率 500 r/min, 催化剂用量 3%, 反应温度 130 °C, $n(\text{乙酯}):n(\text{蔗糖})$ 为 12:1, 反应时间 6 h。在最佳工艺条件下反应得到蔗糖多酯产率达到 89.12%, 酯化度 6.8。对蔗糖多酯和大豆油的理化特性进行了比较, 两者性质接近。最后借助薄层色谱(TLC)、红外光谱(IR)对产品结构做了初步鉴定, 产品达到预期目标, 可以作为普通食用油替代品。

关键词:相转移催化剂; 十六烷基三甲基溴化铵; 大豆油蔗糖多酯

中图分类号: TQ645; TS218

文献标志码: A

文章编号: 1003-7969(2010)01-0032-05

Synthesis of soybean sucrose polyester catalyzed by phase - transfer catalyst

WANG Libin^{1,2}, LI Wenlin¹, ZHANG Qiang³, HE Jiang^{1,2}, HUANG Fenghong¹

(1. Institute of Oil Crops Research, CAAS, Wuhan 430062, China; 2. College of Food Science and Technology, Huazhong Agriculture University, Wuhan 430070, China; 3. Center Lab of Tianjin Academy of Agricultural Science, Tianjin 300381, China)

Abstract: Soybean sucrose polyester was synthesized with soybean oil and sucrose catalyzed by phase - transfer catalyst of cetyltrimethylammonium bromide (CTAB) in two - step method. The proper flux of fatty acid soap was selected, and the optimum reaction conditions were determined as follows: sucrose particle size 120 meshes, stirring rate 500 r/min, catalyst amount 3%, reaction temperature 130 °C, molar ratio of ethyl ester to sucrose 12:1, reaction time 6 h. Under the optimum conditions the sucrose polyester (SPE) yield attained 89.12%, and the esterification degree reached 6.8. Physicochemical properties of SPE and soybean oil were compared, and their properties were similar. In addition, the structure identification was made through TLC and IR methods, and the product achieved could be used as the substitute of common edible oil.

Key words: phase - transfer catalyst; cetyltrimethylammonium bromide; soybean sucrose polyester

随着人们生活水平的日益提高, 肥胖人群逐年壮大。其中一个重要原因是高能量食物的过度摄入, 而在三大基本营养元素当中, 脂肪又是热量最高

的营养素, 每克脂肪能提供 39.58 kJ 的热能。摄入过量的脂肪会引发肥胖、心脏病、高胆固醇、冠心病及某些癌症, 如乳腺癌、结肠癌等^[1]。但我们又无法使食品中完全不含有脂肪, 因为脂肪除了赋予食品特殊的口感、风味、质地外, 还是人体必需脂肪酸、前列腺素的重要来源和脂溶性维生素的重要载体^[2]。于是人们寄希望于寻找一些既具有普通脂肪作用于食品的特殊功能, 本身又不含热量的物质, 这类物质被统称为脂肪代用品。

蔗糖多酯是目前表现性能比较优良的一种脂肪

收稿日期: 2009-07-04; 修回日期: 2009-11-30

基金项目: 国家 863 计划重点项目(2007AA100703); 湖北省自然科学基金资助项目(2007ABA321)

作者简介: 王利宾(1984), 男, 在读硕士, 主要从事生物质能源与油脂化工方面的研究工作。

通讯作者: 黄凤洪, 研究员, 博士生导师(Tel)027-86827874 (E-mail) huangfh@oilcrops.cn.

代用品。它是蔗糖的多元醇基与脂肪酸的羧基发生酯化反应生成的酯化度为6~8的一类蔗糖酯^[3]。蔗糖多酯理化性质与植物油相似,但由于酯键被其他基团紧密包裹而隐藏起来(存在空间立体位阻),脂肪酶无法接近被包裹起来的酯键,故在代谢中不易被分解,不会被小肠吸收,故不产生热量。另外还有排除人体内胆固醇,降血压等功效。

目前蔗糖多酯的合成主要采用无溶剂法,但由于无溶剂法需要的温度高,蔗糖在高温下分解严重,作为助熔剂的脂肪酸皂用量也相对较大,产品分离纯化比较困难。相转移催化剂是一类能够在两相界面自由运输的特殊表面活性剂,它能够从一相提取反应物进入另一相进行反应^[4]。鉴于蔗糖多酯的合成属于非均相反应,本文尝试将相转移催化剂应用于蔗糖多酯的制备,采用两步法来合成大豆油蔗糖多酯。

1 材料与方法

1.1 主要原料、仪器

1.1.1 主要原料 蔗糖,精炼大豆油;十六烷基三甲基溴化铵、碳酸钾、氯化钠、无水硫酸钠、无水乙醇、吡啶、冰乙酸等均为分析纯;蔗糖低酯、脂肪酸皂均为自制。

1.1.2 主要仪器 SHZ-3(III)型循环水多用真空泵,HH数显恒温油浴槽,JJ-1大功率电动搅拌器,LXJ-II B离心机,Spectrum One 红外光谱仪(Perkin Elmer)。

1.2 主要方法

1.2.1 大豆油乙酯制备 在装有冷凝管的500 mL三颈瓶中加入100 g大豆油进行预热,将一定量催化剂(KOH)溶于乙醇中,加入预热到反应温度的油中,启动搅拌装置,开始计时。达到所需反应时间后,结束反应,旋转蒸发回收过量乙醇,将反应物置于分液漏斗静置分层,除去下层甘油,往上层粗大豆油乙酯中加入一定量30%的磷酸,中和未反应的催化剂,搅拌一段时间后,用饱和氯化钠溶液洗涤除去残余皂和催化剂,直至洗涤水清澈透明。接着用无水硫酸钠除去产物中的水分,离心并过滤得到澄清透明的大豆油乙酯产品。

1.2.2 大豆油蔗糖多酯制备 在500 mL四口瓶上装上磁力搅拌器、分水器和抽真空装置,准确称取一定量的蔗糖、大豆油乙酯、脂肪酸皂(80目以上)于四口瓶中,于恒温油浴槽中缓慢加热至100℃,并逐步抽真空,在600~2 000 Pa压力下搅拌1 h,使其生成蔗糖低酯。

将上述反应体系在自然环境下冷却至80℃,加入一定量碳酸钾和相转移催化剂,升温,搅拌,在

110~150℃、600~2 000 Pa压力下保持2 h;将反应体系在自然环境下冷却至80℃,再加入一定量的大豆油乙酯,升温至110~150℃,抽真空,在2 000 Pa压力下继续反应2~6 h。到规定时间后,撤掉油浴,将反应体系在自然环境下冷却至80℃,加入蒸馏水终止反应。

用100 mL体积分数为5%的冰乙酸中和未反应的催化剂,使产物体系pH接近7;将中和后的产物高速离心(4 800 r/min,30 min)分离,除去大部分的皂;用饱和氯化钠溶液洗涤数次,直至水溶液澄清透明为止,除去残存的皂、蔗糖、钾盐和催化剂;将油相用乙醇(5倍产物体积)洗涤数次,以除去大豆油乙酯和蔗糖低酯类化合物,静置后取油相,在100~105℃下真空干燥得到最终产品,计算产率。

1.2.3 酯化度计算^[5] 酯化度是指蔗糖分子中8个羟基被酯化的程度。准确称取干燥后的样品1 g左右,溶于10 mL吡啶中,移液管移取1 mL醋酸酐加入混合,于60℃水浴加热30 min,反应过程中不断搅拌,然后加入2滴酚酞作指示剂,用标准KOH溶液(约0.2 mol/L)滴定至终点。同时进行空白对照实验。平均酯化度计算如下:

$$\eta = 8 - (V - V') \times c \times 10^{-3} / (m / M_r)$$

式中: η ——平均酯化度;

V ——空白消耗KOH体积,mL;

V' ——样品消耗KOH体积,mL;

c ——KOH浓度,mol/L;

m ——样品质量,g;

M_r ——蔗糖多酯平均相对分子质量,此处以大豆油蔗糖六酯计算。

1.2.4 薄层色谱(TLC)分析 硅胶板:0.20~0.25 mm,青岛海洋化工厂分厂;展开剂: V (石油醚): V (无水乙醚): V (醋酸)=90:10:1;溶剂: V (氯仿): V (无水甲醇)=2:1;显色剂: V (蒽酮): V (硫酸): V (醋酸)=0.4:1:50。

精确称取0.04 g蔗糖多酯溶于1 mL溶剂中,溶解摇匀后,用微量进样器取4 μ L点样,挥干溶剂后将薄层板置于展开池中展开,干燥后,喷洒显色剂,于105℃烘箱中加热3~5 min显色。

2 结果与讨论

2.1 助熔剂筛选

前面已经提到蔗糖多酯的合成属于非均相反应,两相之间存在很大阻力,反应较慢。并且一开始蔗糖和大豆油乙酯混合对整个反应至关重要,加入助熔剂可以使反应体系呈微乳状液,反应动力学条件大为改善,有利于反应进行。

本实验选用脂肪酸皂和蔗糖低酯(均为自制)作为助熔剂,实验结果表明(见图1):脂肪酸皂作为助熔剂最好,可以使蔗糖很好地熔于大豆油乙酯当中。原因可能是脂肪酸皂的脂肪酸链相对于蔗糖低酯更为接近大豆油乙酯。从图1可以看出,蔗糖多酯产率随着助熔剂用量增大而提高,在用量为反应物的5%时产率最大,之后继续增大助熔剂用量,产率降低。原因可能是助熔剂用量过大会使反应体系变稠,反应物浓度相对降低。所以将5%的脂肪酸皂用量作为最佳条件。

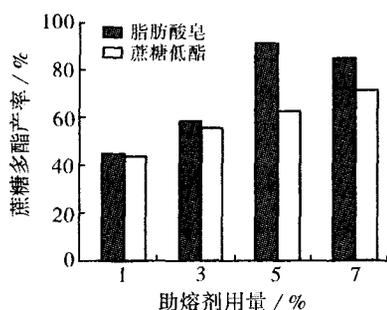


图1 不同助熔剂对蔗糖多酯产率的影响

2.2 反应条件对蔗糖多酯产率的影响

2.2.1 蔗糖粒度对蔗糖多酯产率的影响 由图2可知,大豆油蔗糖多酯的产率随着蔗糖粒度的减小而呈逐渐增大趋势,这是因为参加反应的蔗糖和大豆油乙酯互不相溶,为非均相反应,粒度过大,即使搅拌速率增大,也很难在短时间内将蔗糖均匀分散于大豆油乙酯中,致使蔗糖粒很容易结块粘附于瓶底部。减小蔗糖粒度,可有效增大蔗糖粒的比表面积,从而减少蔗糖分散于大豆油乙酯中的阻力,加快两者之间的碰撞速率,利于反应快速进行。从图2可以看出,当蔗糖粒度达到120目时产率趋于平缓,限于实验室实际粉碎条件,选用120目的蔗糖粒度作为较佳条件。

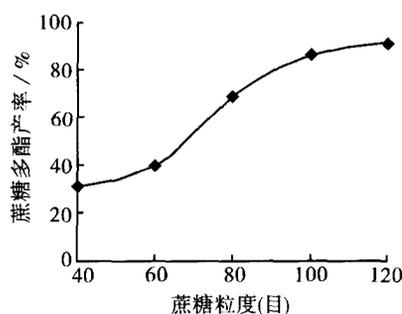


图2 蔗糖粒度对蔗糖多酯产率的影响

2.2.2 搅拌速率对蔗糖多酯产率的影响 由图3可以看出,大豆油蔗糖多酯产率随着搅拌速率提高呈先升高后降低的趋势,中速500 r/min时效果最好。由于整个反应属于接触扩散过程,蔗糖与大豆

油乙酯接触速率的快慢和混匀程度的大小在一定程度上决定了整个酯化反应的快慢。搅拌太慢,反应物混合不均匀,局部结块受热温度过高,导致蔗糖焦化严重;搅拌过快又会使反应物溅射到瓶壁上,原料损失,产率下降。

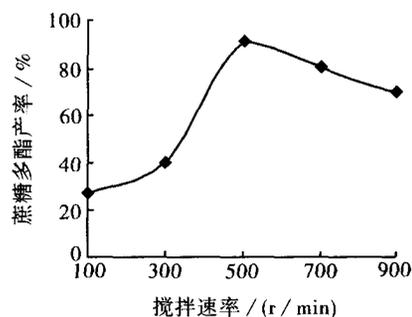


图3 搅拌速率对蔗糖多酯产率的影响

2.2.3 反应温度对蔗糖多酯产率的影响 由图4可知,大豆油蔗糖多酯的产率随着温度呈先升高后降低的趋势,在130℃达到90.11%的最大值,此后逐渐降低。当温度达到150℃时,产率有较大的降低。在实验过程中也可以观察到,当温度达到140℃,3h以后反应产物开始变为棕褐色,并且随着温度继续升高,颜色加深加快。150℃时,产物呈深褐色,并且伴随少量黑色块状物质产生。这主要是因为蔗糖在150℃时焦糖化反应加剧,分解产生大量色素,造成反应物损失。除此之外,由于本实验使用的是季铵盐相转移催化剂,在高温下会发生霍夫曼降解,亦会导致蔗糖多酯产率降低。

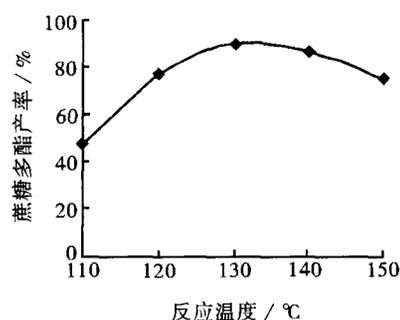


图4 反应温度对蔗糖多酯产率的影响

2.2.4 催化剂用量对蔗糖多酯产率的影响 由图5可知,随着相转移催化剂用量的增加,反应物蔗糖与大豆油乙酯接触的机会大大增加,从而使酯交换反应速率加快,大豆油蔗糖多酯产率升高。但当催化剂用量超过反应物的3%时,产率开始降低。这主要是因为催化剂用量过大,会使反应体系的黏度增加,反应物接触的机会则会减少。在实验过程中可以观察到这一现象,在催化剂用量为3%时,搅拌比较容易,超过3%后,体系明显变稠,搅拌困难,容

易将反应物溅到瓶壁上。

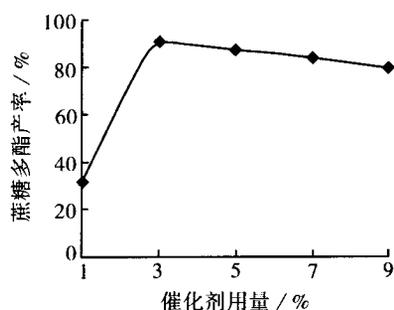


图5 催化剂用量对蔗糖多酯产率的影响

2.2.5 酯糖摩尔比对蔗糖多酯产率的影响 由图6可以看出,蔗糖多酯的产率随着酯糖摩尔比的增加而呈整体上升趋势。当 $n(\text{乙酯}):n(\text{蔗糖})$ 从8:1增加到12:1时,大豆油蔗糖多酯的产率升高较快,超过12:1以后增长趋于平缓。这主要是因为当酯糖摩尔比较低时,反应体系黏度较大,搅拌困难,反应物接触的机会相对较低。但当大豆油乙酯量过大时(酯糖摩尔比超过12:1),过量的大豆油乙酯与生成的大豆油蔗糖多酯互溶,导致产物分离困难,并且继续增加大豆油乙酯,大豆油蔗糖多酯产率提高的效果亦不明显,从经济角度考虑也不划算。故最佳的酯糖摩尔比为12:1。

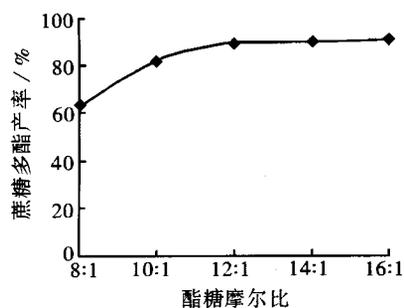


图6 酯糖摩尔比对蔗糖多酯产率的影响

2.2.6 反应时间对蔗糖多酯产率的影响 由图7可以看出,大豆油蔗糖多酯产率随着反应时间的延长而提高,6 h达到最大,之后继续延长反应时间反而使产率略微下降,可能是过长的时间使蔗糖焦化

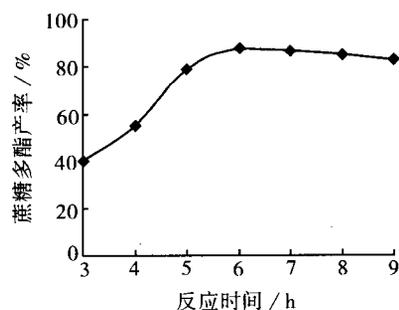


图7 反应时间对蔗糖多酯产率的影响

加重,副产物增多。从反应过程中也可以观察到如下现象:反应1 h,体系呈乳白色,反应3 h呈淡黄色,反应6 h呈金黄色,反应8 h则呈棕褐色。

2.3 产品质量分析

2.3.1 产率计算 根据上述优化的条件,在130℃, $n(\text{乙酯}):n(\text{蔗糖})$ 为12:1,催化剂十六烷基三甲基溴化铵用量3%,助熔剂脂肪酸皂用量为反应物的5%条件下反应6 h。投入60 g大豆油乙酯,需5.59 g蔗糖,按照蔗糖完全转化为蔗糖六酯计算,则生成的产品质量为32.46 g,而最终纯化后的产品为28.93 g,则计算产率为89.12%。与国外类似研究相比,Corrigan等^[6]人采用相转移催化剂四甲基硬脂酸铵进行合成蔗糖多酯的酯交换反应,蔗糖多酯产率仅为78%,说明本实验采用十六烷基三甲基溴化铵作催化剂,在产率上有较大提高,结果比较满意。

2.3.2 酯化度计算 称取1.1327 g合成的蔗糖多酯,按照六酯计算约为 5.7034×10^{-4} mol,与醋酸酐反应后,用0.1959 mol/L的KOH溶液滴定,扣除空白后,消耗约3.5 mL KOH溶液,代入公式计算得合成的大豆油蔗糖多酯产品酯化度约为6.8。与清华大学沈金玉等^[7]人以棉籽油为原料的研究相比,采用传统方法合成蔗糖多酯酯化度只有6.5,可见采用相转移催化法使酯化度有较明显提高。

2.3.3 TLC分析 为了鉴定合成的蔗糖多酯的纯度,采用TLC进行分析,得到的TLC谱图呈一连续带状,原点附近颜色较浅,主要是蔗糖和蔗糖三酯,说明含量较少,而中部颜色较深,主要是蔗糖多酯,说明产品中蔗糖多酯的含量较高,接近溶剂前沿是大豆油乙酯,颜色较浅,说明大豆油乙酯含量较低。

2.3.4 理化性质比较 从表1对比结果可以看出,合成的蔗糖多酯与大豆油的颜色接近,在室温下(20℃)为液体,酸值比大豆油略高,可能是反应结束后中和催化剂加入的冰乙酸过量所致。折光指数、相对密度均比大豆油高,这是因为蔗糖多酯分子中含有6~8条脂肪酸链,而大豆油中的甘油三酯仅含有3条脂肪酸链。

表1 大豆油与蔗糖多酯理化性质比较

样品	色泽	气味	酸值(KOH) / (mg/g)	碘值(I) / (g/100 g)	折光指数 (20℃)	相对密度 (20℃)
大豆油	淡黄色	油脂香味	0.29	133.5	1.469 0	0.912 8
蔗糖多酯	金黄色	轻微油脂香味	0.37	125.8	1.471 4	0.913 6

2.3.5 产品红外光谱分析 图8为大豆油蔗糖多酯的红外光谱图,在 $3580 \sim 3750 \text{ cm}^{-1}$ 范围内几乎

看不到—OH 振动吸收峰,说明羟基多被酯化,若完全被酯化,则吸收峰会消失。 $3\ 473\ \text{cm}^{-1}$ 处有一矮胖吸收峰,正好符合羰基的泛频峰的特征, $2\ 920\ \text{cm}^{-1}$ 处为甲基上 C—H 伸缩吸收峰, $2\ 850\ \text{cm}^{-1}$ 处为亚甲基上 C—H 伸缩吸收峰, $1\ 740\ \text{cm}^{-1}$ 处是酯基上 C=O 吸收峰,表明产物中有羰基存在, $1\ 460\ \text{cm}^{-1}$ 处为甲基上 C—H 弯曲振动吸收峰, $1\ 018\ \text{cm}^{-1}$ 处为吡喃环的特征吸收峰,在 $720\ \text{cm}^{-1}$ 处有一吸收峰,表明产物中有 $(\text{CH}_2)_n$ 基团的存在。通过 IR 图谱结构分析可知,经反应已经将大豆油脂肪酸加到了蔗糖骨架上,获得了比较理想的蔗糖多酯。

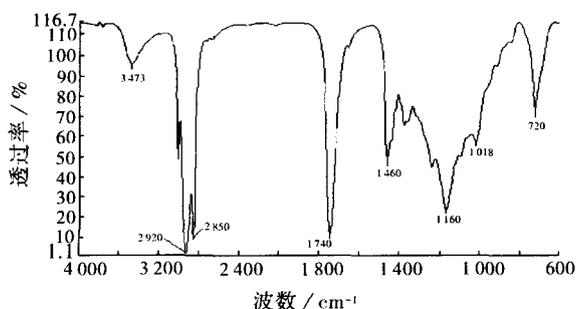


图8 大豆油蔗糖多酯红外光谱图

3 结论

(1) 利用相转移催化剂在两相间的特殊运输作用,加快了蔗糖和豆油乙酯的反应。确定的最佳工艺条件为:蔗糖粒度 120 目,搅拌速率 500 r/min,催化剂用量 3%,反应温度 $130\ ^\circ\text{C}$, $n(\text{乙酯}):n(\text{蔗糖})$ 为 12:1,反应时间 6 h。最佳条件下,蔗糖多酯

产率达 89.12%,酯化度达到 6.8。较之传统无溶剂法有效减轻了蔗糖分解,产品颜色呈金黄色。

(2) 得到的蔗糖多酯与大豆油的理化性质基本接近,说明蔗糖多酯可以用于代替常规食用油。

(3) 通过 TLC 分析可知,产品中多酯的含量比较高,但亦含有一定量大豆油乙酯,有待进一步完善分离条件,以尽可能脱除大豆油乙酯。另外,通过 IR 图谱分析初步可知,大豆油脂肪酸链已经被加到了蔗糖骨架上,结果比较满意。

参考文献:

- [1] BARRY G S. Fat replacers: part of a bigger picture [J]. Food Technol, 1998, 52(3): 1-3.
- [2] 庞彩霞, 金英姿. 油脂模拟品的应用研究现状与发展前景[J]. 内蒙古农业科技, 2005(7): 315-317.
- [3] 王一尘. 蔗糖酯的合成与应用[M]. 北京: 轻工业出版社, 1988.
- [4] URATA K, TAKAISHI N. Application of phase transfer catalytic reactions to fatty acids and their derivatives: present state and future potential [J]. J Am Oil Chem Soc, 1996, 73(7): 831-833.
- [5] 柳慧花, 刘钟栋, 肖付刚. 新型油脂——蔗糖豆油酸多酯的合成研究[J]. 中国食品添加剂, 2006(11): 47-49.
- [6] CORRIGAN J P, KEENEY H J. phase transfer catalyst for use in the synthesis of polyol fatty acid with polyester: WO 1998/021219[P]. 1998-05-22.
- [7] 沈金玉, 李利军, 高春满. 蔗糖多酯的研究与开发[J]. 清华大学学报, 1999, 39(12): 16-18.

· 广告 ·

OCI 油脂专用抑晶剂

常年提供 OCI 油脂专用抑晶剂,根据油脂的结晶原理进行有效地抑制结晶,从而可以有效地保证油品质量。

本产品可以有效地延长油脂产品的冷冻试验时间,是不添加抑晶剂的 3~5 倍。本产品不仅保证了油脂的产品质量,而且可以有效地保证油脂在低温下的外观质量,从而提高高级食用油的档次。本产品还可以有效降低油脂产品的倾点。与市场同类产品相比本产品具有添加量少、效果好、价格低等优点。

使用范围:一级油、二油级、调和油、低熔点棕榈油、人造奶油。用量:0.01%~0.05%(根据油脂种类的不同有所差异)

本公司可以为客户免费提供技术支持,并可根据客户的具体要求开发专一型油脂抑晶剂。欢迎来电来函咨询。

公司名称:郑州欧润生物技术有限公司

地址:河南省郑州市经济开发区第一大街 98 号 邮编:450008

电话:0371-66780831 传真:0371-66780831

联系人:孙东弦:13838268525 E-mail:sundongxuan@163.com

徐辉:13403718321 E-mail:xuhui119@tom.com