

蔗糖脂肪酸酯的制备及应用研究进展

刘伟康, 蓝平, 陈龙

(暨南大学食品科学与工程系, 广州 510635)

摘要:蔗糖脂肪酸酯简称蔗糖酯,是一种良好的表面活性剂,被普遍应用于食品工业。蔗糖酯的合成方法主要包括化学法和酶法,对蔗糖酯的化学合成法进行了详细介绍,概述了酰氯酯化法及酯交换法的操作步骤、优选工艺及优缺点,并与酶法进行了对比。概述了蔗糖酯的结构、理化性质、应用及工业发展现状,以期为蔗糖酯的工业化生产提供参考。

关键词:蔗糖脂肪酸酯;表面活性剂;化学合成;酯交换

中图分类号:TQ423;TS202

文献标识码:A

文章编号:1003-7969(2022)03-0032-07

Progress in preparation and application of sucrose fatty acid ester

LIU Weikang, LAN Ping, CHEN Long

(Department of Food Science and Technology, Jinan University, Guangzhou 510635, China)

Abstract: Sucrose fatty acid ester, sucrose ester for short, is a good surfactant and is widely used in food industry. The synthesis methods of sucrose ester are mainly divided into chemical method and enzymatic method. The chemical synthesis method of sucrose ester was introduced in detail, and the operation steps, preferred processes, advantages and disadvantages of acyl chloride esterification method and transesterification method were summarized, and it was compared with enzymatic method. The structure, physicochemical properties, application and industrial development status of sucrose ester were briefly described, in order to provide reference for the industrial production of sucrose ester.

Key words: sucrose fatty acid ester; surfactant; chemical synthesis; transesterification

蔗糖脂肪酸酯简称蔗糖酯,是一种绿色、非刺激性、非离子型表面活性剂,通常由蔗糖与脂肪酸或脂肪酸衍生物通过生物、化学等方法合成^[1]。蔗糖酯特殊的结构使其具有两亲性质,与其他表面活性剂相比,具有低毒、无味、低刺激性,易于生物降解等特点,被广泛应用于食品、化妆品、药品、洗涤用品及纺织品等^[2-5]。蔗糖酯被联合国粮农组织(FAO)列为食品辅料,根据全球蔗糖酯市场报道,2015年全球蔗糖酯市场价值为5 570万美元,2019年达7 600万美元,其中食品部分占据最大份额^[6]。蔗糖酯的合成方法主要为化学法和酶法^[7]。本文详细介绍了近年来制备蔗糖酯的化学合成法,包括酰氯酯化

法和酯交换法,并与酶法进行了对比,同时概述了蔗糖酯的结构、理化性质、应用及工业发展现状,并对蔗糖酯工业的发展方向进行了展望,以期为蔗糖酯的工业化生产提供参考。

1 蔗糖酯的结构和理化性质

1.1 蔗糖酯的结构

蔗糖具有8个不同的羟基,在参与酯化或酯交换反应时均可以与脂肪酸结合,形成不同酯化度的蔗糖酯,包括单酯、二酯、三酯等^[8]。由于羟基是亲水基团,而脂肪酸基团为亲油性,通常蔗糖单酯的水溶性及亲水性最好,蔗糖酯结合的脂肪酸链越多,蔗糖酯的亲水性越弱^[9]。

1.2 蔗糖酯的理化性质

蔗糖酯一般为白色至浅黄色粉末或液体,味淡或无味^[7]。蔗糖酯中亲水、亲油基团间的平衡通常用亲水亲油平衡值(HLB值)衡量^[10]。蔗糖酯的HLB值根据其所结合的脂肪酸侧链的多少来确定,糖基不变,其所结合的脂肪酸链越多,相应的蔗糖酯

收稿日期:2021-04-09;修回日期:2021-10-23

作者简介:刘伟康(1997),男,在读硕士,研究方向为蔗糖酯的无溶剂法合成及性质研究(E-mail)584656651@qq.com。

通信作者:陈龙,副教授,博士(E-mail)cldexter@outlook.com。

的亲水性越弱,HLB值越低,反之越高,一般在3~16之间^[11]。蔗糖酯具有旋光性,单酯具有右旋光性,其旋光度与蔗糖相同,而二酯的旋光度与蔗糖不一致;蔗糖酯易溶于大部分有机溶剂^[7]。蔗糖酯的熔点取决于酯化度和脂肪酸的链长,通常在50~100℃之间,高温时蔗糖酯会发生焦糖化而发黑,当温度达到145℃时易分解^[12]。

2 蔗糖酯的制备

2.1 蔗糖酯的化学法合成

2.1.1 酰氯酯化法

酰氯酯化法的原理是先将脂肪酸转化成相应的脂肪酸酰氯,再在以含氮有机化合物作为反应溶剂的体系中,脂肪酸酰氯与蔗糖分子上的羟基发生缩合酯化,从而获得相应的蔗糖酯^[13]。酰氯酯化法反应速度快、产率高,且终产物中蔗糖单酯的含量与其他方法相比有显著提升,但由于反应体系中所用溶剂为毒性较大、沸点高且难以除去的含氮有机化合物,故此法合成的蔗糖酯产品更多地应用于杀虫剂中^[14]。酰氯酯化法也可通过将蔗糖分散在过量的无水乙酸助溶剂中,在反应体系中添加氮气,再滴加酰氯发生反应从而生成蔗糖酯。尽管此方法用无水乙酸代替了有毒溶剂,且终产物中蔗糖酯的产率能达到80%以上,但体系中的盐酸无法完全除净,产品质量差^[14]。

2.1.2 酯交换法

酯交换法是指将蔗糖与脂肪酸酯在一定的反应条件下直接发生酯交换反应进而生成蔗糖酯和相应的醇,反应所需温度一般较高,使得生成的醇类副产物能够被蒸发去除,使反应正向进行。酯交换法根据其反应方式及反应条件的差异又可分为有机溶剂法、微乳法和无溶剂法^[15]。

2.1.2.1 有机溶剂法

有机溶剂法是目前合成蔗糖酯的常用方法之一,也是研究最早的酯交换法^[16]。在有机溶剂法中,反应体系中的溶剂一般使用二甲基甲酰胺(DMF)和二甲基亚砜(DMSO)等极性溶剂,它们能够同时溶解亲水的蔗糖和疏水的脂肪酸酯,形成均相体系,使反应更充分^[16]。在所选溶剂中加入蔗糖和脂肪酸酯,使其充分溶解,加入催化剂(多为碱性催化剂,如碳酸钾、氢氧化钾或二者混合物等),并在一定反应条件下发生酯交换反应,通过减压蒸馏使副产物醇排出体系外,使反应正向进行;调整反应原料的物质的量比、催化剂的用量以及反应条件,可得到带有不同脂肪酸侧链个数的蔗糖酯^[7]。有机溶剂法为美国化学家 Snell 于 1956 年公开,具体合

成步骤为:在 DMF 溶剂中加入物质的量比为 1:3 的脂肪酸酯和蔗糖,选择碱性催化剂碳酸钾,减压至 13.33 kPa,在温度为 90~95℃ 条件下进行酯交换反应 12 h,随后经萃取、洗涤、干燥等分离纯化步骤得成品^[17]。由于 DMF 售价高昂,故也有用 DMSO、环己胺等代替 DMF 合成蔗糖酯^[18]。

有机溶剂法的优点是借助了有机极性溶剂,使反应原料能够充分溶解于溶剂中,反应更充分,且操作简便、合成速度快、反应温度较低从而蔗糖不易发生焦糖化,终产物中不仅有蔗糖单酯,还包括二酯、三酯等,酯化产率高,试剂可回收重复利用;但有机极性溶剂具有一定的毒性,沸点高,不易除去,需要建立一套完整的无污染生产体系,运用于食品中的蔗糖酯需要进一步的纯化、检测,此外有机溶剂往往价格高昂,提升了生产成本^[19]。

2.1.2.2 微乳法

微乳法是在有机溶剂法基础上进行改良的一种方法,包括丙二醇法和水溶剂法两类。

Osipow 等^[20]首次发明丙二醇法,其具体步骤为:以丙二醇作为反应溶剂,将反应原料、催化剂和乳化剂加至反应溶剂中,在乳化剂的作用下,形成尺寸为 10~60 nm 的微乳液,在 90℃ 的条件下真空脱水 4.5 h,再在约 150℃ 下进行酯交换反应 45 min,随后将温度降至 120℃,通过减压蒸馏除去体系中残留的丙二醇,将得到的产物静置冷却后溶于丁酮中,通过过滤将不溶物除去后旋干剩余液体即得到相应的蔗糖酯产品;反应最终的转化率可高达到 90%。李俊华等^[21]以丙二醇作为反应溶剂、蔗糖和硬脂酸乙酯为反应原料,并在碳酸钾的催化作用下反应获得蔗糖酯,经正交试验优化后确定最佳反应条件为:反应原料(蔗糖与硬脂酸乙酯)物质的量比 1.4:1,反应原料(蔗糖)与溶剂(丙二醇)物质的量比 1:17,催化剂占蔗糖与硬脂酸乙酯总质量的 1.5%,在 70℃ 下反应 9 h。在最佳反应条件下,终产物中蔗糖酯含量可达 94%。孙果宋等^[22]利用丙二醇法完成了由蔗糖和脂肪酸乙酯作为反应原料合成蔗糖酯的 300 t/a 的工业性试验,将合成步骤分为两步:先在常压、85℃ 的条件下使乙醇和脂肪酸反应 6 h,生成脂肪酸乙酯;再在丙二醇溶剂中以蔗糖与脂肪酸乙酯作为反应原料,在蔗糖与丙二醇质量比为 1:3、85℃ 下酯交换反应 6 h,终产物中蔗糖酯的产率高达 78% 以上。丙二醇法的反应温度较温和,所用溶剂毒性低且试剂可回收再利用,操作简单;然而微乳体系有时不稳定,难以控制反应过程,蔗糖容易发生焦糖化反应,使产物颜色加深。

水溶剂法是在丙二醇法的基础上发展起来的无毒、环保的新型合成方法,也叫水乳化法,此法用水作为反应体系中的溶剂,通过皂盐(脂肪酸钠盐、钙盐等)使反应物与催化剂充分混合,形成蔗糖-皂微乳体系,随后加热减压除水并进行反应^[23]。周莉等^[24]利用水乳化法合成了蔗糖酯,通过单因素试验得出以蔗糖与脂肪酸酯作为反应原料,以水为反应溶剂,在碳酸钾的催化作用下,于140℃反应4 h,终产物中蔗糖酯的产率可达80%以上。由于水溶剂法易破乳,致使反应产率降低,因此为了使体系维持在微乳化状态,避免蔗糖颗粒的聚集,可加入过量的表面活性剂,使反应能够正常进行,从而使反应产率得到明显提升^[24]。刘志伟^[25]对蔗糖酯的水乳化法工艺进行了优化完善,反应前期在蔗糖、水、催化剂及表面活性剂逐渐成为微乳状态以后,开始缓慢升温除水,待水基本除净后再将脂肪酸甲酯加入至反应体系中。该法能够维持反应所需温度和较高的真空度,且能有效抑制脂肪酸酯的分解,从而使反应更加彻底。这是由于在以水作为反应溶剂的体系中,当体系中含水量改变时,在一个特定的温度和压力区间脂肪酸酯将不会发生水解,故使温度和压力处于这一区间可有效防止脂肪酸酯的水解^[26]。水溶剂法反应条件温和且没有有毒溶剂的参与,对人体无害,可应用于食品中,但产物在高温下易水解,导致产率降低,颜色加深,因此需要严格控制反应条件^[23]。

2.1.2.3 无溶剂法

无溶剂法又包括熔融法、相溶法及非均相法等^[7],其共同特点是在这种合成途径中,蔗糖与脂肪酸酯之间的酯交换反应不需要添加任何溶剂即可进行^[27],且体系中没有有毒物质。无溶剂法是目前工业上生产蔗糖酯应用最多的方法,该法操作简便、合成速度快、原材料和催化剂成本低廉,符合无毒低成本绿色化学合成方向的要求^[28]。

熔融法是在惰性气体的保护下,将蔗糖、脂肪酸酯及催化剂(中性皂)混合加热至高温(170~190℃),在短时间内使其呈熔融状态以增大反应原料的接触面积,通过充分搅拌使其发生酯交换反应,反应结束后冷却提纯即可得到蔗糖酯产品^[27]。Feuge等^[29]使用蔗糖和相应的脂肪酸酯,在170~185℃的高温 and 皂存在的条件下反应生成了蔗糖单酯。但由于在工业生产中很难将体系形成均一的熔融相,因此该法仅适用于实验室合成^[30]。熔融法反应所需时间很短,但在高温下蔗糖易在熔融前发生降解,且反应体系黏稠,不易搅动,使得反应产率偏低;产物不易纯

化,且纯化成本较高,不利于工业生产^[27]。

相溶法是在亲和促进剂(如蔗糖酯或硬脂酸钾等皂盐)的作用下,蔗糖和脂肪酸酯产生相溶性,通过加大原料的接触面积,实现酯交换反应^[27]。王奎等^[31]使用生物柴油与蔗糖为反应原料合成蔗糖酯,以蔗糖酯含量为指标,确定了合成蔗糖酯的工艺条件为:反应原料(蔗糖与生物柴油)物质的量比1:2,碱性催化剂碳酸钾占反应原料总质量的2%,亲和促进剂硬脂酸钾占反应原料总质量的10%,在130℃、减压条件下反应3 h。在最优条件下,蔗糖酯产率高达75%以上。孙庶冬等^[32]合成蔗糖酯所用的反应原料为蔗糖和棉籽油,利用中性皂和蔗糖酯作为亲和促进剂,能使反应体系在相对低温下快速达到熔融状态,从而能够有效避免蔗糖在熔融前发生降解而导致的产率偏低。经正交试验优化后的反应条件为:蔗糖与棉籽油脂肪酸乙酯物质的量比1:0.8,催化剂用量2%,皂用量15%,在135℃、低于0.6 kPa的减压条件下反应2 h。在最优条件下,蔗糖酯产率可达80%以上。相溶法反应速率快、耗时短、反应所需温度较低,利于工业化生产;但需要使用大量的皂,且皂不易除去,后处理较复杂^[33]。

非均相法是以蔗糖、脂肪酸酯为反应原料,在一定的条件下通过添加大量催化剂(通常为碳酸钾)使得不同相的反应原料能够进行酯交换反应^[27]。章亚东等^[34]使用棕榈油与蔗糖为反应原料,在无溶剂体系中进行反应制备蔗糖酯。为了使反应更快、更充分,将蔗糖进行研磨,使其成为更小的粉末。通过正交试验法得出了较优的反应条件为:蔗糖与棕榈酸乙酯物质的量比1:3,碱性催化剂碳酸钾占反应原料总质量的8%,乳化剂皂粉占反应原料总质量的12%,蔗糖粒度0.150~0.180 mm(80~100目),在125℃、2.67 kPa的减压条件下反应4 h。在较优条件下,蔗糖酯产率可达73.6%以上。柴玲玲等^[35]使用甲醇、菜籽油和蔗糖为反应原料,利用非均相法合成蔗糖酯,合成步骤分为两步:第一步,甲醇和菜籽油在65℃的条件下反应3.5 h得到脂肪酸甲酯;第二步,将蔗糖和脂肪酸甲酯放入不添加任何溶剂的体系中,在催化剂和乳化剂的作用下进行减压反应。考察了反应时间、反应温度、反应压力、原料物质的量比以及催化剂、表面活性剂的种类和用量对产率的影响,得出最优的反应条件为:原料(蔗糖与脂肪酸甲酯)物质的量比3:1,碱性催化剂碳酸钾占反应原料总质量的7%,乳化剂皂粉占反应原料总质量的9%,在130℃、4.45 kPa的条件下反应5 h。在最优条件下,蔗糖酯产率可达72%以

上。李媛等^[36]对无溶剂法加以改进,在反应开始前将原料进行研磨,以增加原料间的接触面积,从而提高反应速率。通过研究研磨时间、催化剂的种类和用量、乳化剂用量、反应时间、反应温度及反应压力对转化率的影响,得出在研磨时间 1 h,质量分数为 10% 的硬脂酸钾为乳化剂,质量分数为 2% 的碳酸钾为催化剂,于 135 ℃、0.5 kPa 的减压条件下反应 6 h,原料的转化率最高,可达 91.6% 以上。非均相法工艺简单,转化率较高(60% ~ 90%),但反应时间较长,需要使用较多的催化剂且对真空度要求较高^[7]。

2.2 蔗糖酯的酶法合成

酶法是指在特定溶剂中,利用酶催化蔗糖和脂肪酸或脂肪酸酯进行酶促酯化或酯交换反应制备蔗糖酯,也称为微生物法^[37]。蔗糖中含有 8 个羟基,因此在蔗糖脂肪酸酯的化学合成过程中理论上能得到 324 种同分异构体,这大大限制了产品的应用^[36]。相较而言酶法有较好的选择性,脂肪酶和蛋白酶都可以用于蔗糖的酯化,不同的酶对特定的羟基位点有不同的催化活性,例如南极假丝酵母脂肪酶在蔗糖的 1'-OH 催化酰化,而蛋白酶中的枯草杆菌蛋白酶在 6'-OH 催化酰化^[38]。然而,由于反应底物互不相溶的性质,在酶促反应中常常同样要应用到 DMF、DMSO 等有毒有机溶剂增溶,使得用该法制得的反应产物的应用受到了限制^[39]。因此,近年来的研究多针对使用低毒或无毒溶剂的酶催化合成方法展开,如使用叔丁醇或水来代替有机溶剂。

相较于传统的化学法,酶法合成蔗糖酯的优势是明显的,因为酶的区域选择性、底物特异性等特点使得酶法合成克服了传统化学法中反应剧烈、产物复杂、产品不易于分离纯化等缺点,且有毒有机溶剂的残留减少^[12]。然而,酶法应用时,酶易失活、对水和温度比较敏感,需要较为苛刻的反应条件,且酶的价格高昂,提高了生产成本,不适用于工业化生产^[40]。目前酶法主要应用于科学研究中,蔗糖酯的工业化生产依旧以化学法为主^[41]。

3 蔗糖酯的应用

蔗糖酯特殊的结构使其具有两亲性,已被证实具有优良的表面活性和抗菌作用,且其无毒无害,安全性优异,早在 20 世纪已经获得多国批准,可应用于食品、化妆品和医药行业中^[42]。

3.1 乳化剂

目前全世界使用量最多的乳化剂共有 5 种,蔗糖酯位居第 3 位,约占全部乳化剂的 10%^[9]。蔗糖酯在人体内能被脂肪酶分解成无毒害的蔗糖与脂肪

酸,因此生物降解性最高,可达 100%^[43]。蔗糖酯的 HLB 值根据其所结合的脂肪酸侧链的多少来确定,因此与单酯、双酯、多酯的含量密切相关,可通过复配制得 HLB 值在 3 ~ 16 的各种乳化剂,一般而言,乳化能力随单酯含量的提升而增加^[9]。根据蔗糖酯亲水亲油能力大小,可形成油包水型(W/O 型,HLB 值为 3 ~ 8)或水包油型(O/W 型,HLB 值为 8 ~ 16)乳液,稳定油水体系^[44]。同时,蔗糖酯能够有效抑制蛋白凝集,被广泛应用于饮品、冰淇淋、甜点、乳制品等的生产中,使产品的质量更佳^[45]。如加入 0.2% ~ 1.0% 的蔗糖酯可以稳定冰淇淋的乳化状态,防止水和油分离,从而增加产品口感^[46]。

3.2 起泡剂

蔗糖酯特殊的两亲性能够使液体的表面张力有效降低,使搅拌时空气渗入并形成紧密细小的结构,是良好的起泡剂,其起泡力的大小与蔗糖酯所结合的脂肪酸侧链的种类和数量显著相关,高纯度的蔗糖单月桂酸酯与十二烷基硫酸钠的起泡力相当,蔗糖单棕榈酸酯次之,而脂肪酸侧链为硬脂酸的蔗糖单酯的起泡力最差^[47]。在工业上蔗糖酯已经被广泛运用于蛋糕、奶油等食品,能增加产品体积、质量等,使成品坚挺不塌陷^[48]。

3.3 稳定剂和抗氧化剂

蔗糖酯能够进入淀粉颗粒的螺旋结构中,与其相互作用形成络合物,从而有效防止其结块,避免影响面粉的质地,提高面制食品的柔韧性^[49];高 HLB 值(11 ~ 16)的蔗糖酯在适宜条件下能够改善面包的柔软性及体积,从而延长食品的货架期,通常蔗糖酯的添加量占面粉质量的 0.1% ~ 1.0%^[9]。

3.4 抗菌剂

蔗糖酯能够使细胞膜的通透性发生改变,因此一定程度上能抑制细菌的生长,从而防止食品腐败,使食品的货架期得到有效延长^[7]。Zhao 等^[50]评估了带有不同糖基和脂肪酸侧链的脂肪酸酯对食物中 5 种相关细菌(大肠杆菌、枯草芽孢杆菌、金黄色葡萄球菌、蜡状芽孢杆菌和鼠伤寒沙门氏菌)的抗菌活性。研究表明,蔗糖癸酸酯对所有的测试细菌具有抗菌活性,尤其是对革兰氏阳性菌表现出最强的抗菌活性,蔗糖癸酸酯改变了细胞膜和细胞内蛋白的通透性,可作为食品工业中安全的抗菌剂使用。

3.5 保鲜持水剂

蔗糖酯特殊的两亲性使其具有良好的表面活性,能够在食品表面形成可食的半透明薄膜,既能减少果体对外界氧气的吸收,又能有效减少水分的流

失,从而使食品的储存期延长,达到保鲜的目的^[51]。当在雪糕、果冻、豆乳等中加入蔗糖酯时,可以使脱水速率下降并使食物保持其原始形式^[52]。

3.6 黏度调节剂

在糖果的生产阶段加入蔗糖酯,能使糖膏的对流速度加快,同时使糖膏的黏度降低,从而缩短熬糖所需时间,有效减少糖分在生产过程中的损失^[53]。在巧克力的制作过程中,低 HLB 值、高酯化度的蔗糖酯可通过减少组分之间的摩擦来降低黏度,防止脂肪类物质发生凝聚,使食品的口感得到明显提升^[54]。

3.7 润滑剂

在生产药片和糖果时,蔗糖酯可作为润滑剂,一般而言,单酯含量较低的蔗糖酯润滑效果更优^[55],其能有效降低组分之间的摩擦,使原料充分混合从而提高产品的质量^[7]。

3.8 增溶剂

增溶剂能够将一些难以溶解的物质(如芳香族化合物、脂溶性色素、香料等)通过胶束作用增大其溶解性,可改善食品外观及食品风味;作为增溶剂所需的 HLB 值较大,因此多选择单酯含量较高的蔗糖酯作为增溶剂^[56],一些粉状食物(如可可粉、代乳粉等)较难溶于冷水或温水中,加入蔗糖酯能够较好地提高其溶解性^[56]。

4 蔗糖酯的工业化发展现状

近年来,蔗糖酯的市场越来越大,目前世界范围内生产蔗糖酯的厂家主要有日本三菱株式会社、英国禾大公司、美国宝洁公司、德国赢创工业、中国浙江合糖有限公司、中国广西高通食品科技有限公司等^[57]。不同公司所用的蔗糖酯合成方法都不尽相同。日本三菱株式会社主打高端市场,利用有机溶剂法,将反应原料(蔗糖和脂肪酸甲酯)溶于极性溶剂 DMF 或 DMSO 中,形成均相体系,在催化剂(多为碱性催化剂,如碳酸钾、氢氧化钾等)催化下发生反应并经过一系列的纯化,最终生产高质量的食品级蔗糖酯,但由于溶剂毒性大,后续纯化步骤较复杂,能耗高,因此成本较高,售价也相应较高^[58]。而中国广西高通食品科技有限公司则面向大众化市场,其利用无溶剂法,直接加热反应原料,使其呈熔融状态,随后加入催化剂、表面活性剂等进行酯交换反应,由于蔗糖在熔融前会发生降解,使颜色加深,变得黏稠,不易搅动,因此蔗糖酯含量较低,但由于反应简单,成本较低,因此价格也低,目前工业上常将此类蔗糖酯与其他不同类型的表面活性剂搭配使

用^[43]。目前,市面上常见的蔗糖酯分类及应用见表 1。

表 1 主要蔗糖酯的分类及应用^[11]

蔗糖酯	HLB 值	组成/%		应用
		单酯	多酯	
F-10	1	0	100	起酥油
F-20	2	10	90	巧克力
S-370	2~3	20	80	巧克力
S-570	5	30	70	保鲜持水剂
F-50	6	30	70	水果、鸡蛋的涂膜保鲜
S-770	7	40	60	糖果
F-90	9.5	45	55	口香糖
S-1170	11	55	45	饮料
F-140	13	60	40	面包等面制品
S-1570	14~15	70	30	蛋糕等面制品
P-1570	14~15	70	30	蛋糕等面制品
P-1670	16	75	25	洗涤剂、冰淇淋

5 结论与展望

随着全面小康社会的建成,人们对表面活性剂的需求量不断增大,对质量要求也在不断提高,蔗糖酯以其优异的表面活性和生物降解性,成为表面活性剂领域的重点研究对象。我国虽在蔗糖酯的研究方面有着长达几十年的积累,但目前国产蔗糖酯的纯度和质量相比于国外仍有较大差距:国内生产的蔗糖酯颜色发黄,单酯含量普遍较低,最高单酯含量只有 53%,而日本生产的蔗糖酯颜色呈白色,且单酯含量可达到 73%。因此,市面上的蔗糖酯大部分仍被日本所垄断。为了打破垄断,未来依然需要食品行业的相关技术人员在使用更符合绿色化学合成方法的基础上,不断探索生产高纯度蔗糖酯的路线。

参考文献:

- [1] PÉREZ B, ANANKANBIL S, GUO Z. Synthesis of sugar fatty acid esters and their industrial utilizations [M]// AHMAD M U. Fatty acids: chemistry, synthesis, and applications. Champaign: AOCs Press, 2017: 329-354.
- [2] 冯雷刚,张国政. 非水相中酶法合成糖酯的研究[J]. 食品科技, 2004(2): 58-60.
- [3] SARNEY D B, BARNARD M J, MACMANUS D A, et al. Application of lipases to the regioselective synthesis of sucrose fatty acid monoesters [J]. J Am Oil Chem Soc, 1996, 73(11): 1481-1487.
- [4] PLAT T, LINHARDT R J. Syntheses and applications of sucrose-based esters [J]. J Surfactants Deterg, 2001, 4(4): 415-421.
- [5] FERRER M, SOLIVERI J, PLOU F J, et al. Synthesis of sugar esters in solvent mixtures by lipases from *Thermomyces lanuginosus* and *Candida antarctica* B, and

- their antimicrobial properties [J]. *Enzyme Microb Technol*, 2004, 36(4):391-398.
- [6] TENG Y L, STEWART S G, HAI Y W, et al. Sucrose fatty acid ester: synthesis, emulsifying capacities, biological activities and structure - property profiles [J/OL]. *Crit Rev Food Sci Nutr*, 2020, 61(5): 1-21 [2021-04-09]. <https://doi.org/10.1080/10408398.2020.1798346>.
- [7] 陈雪,许虎君,沈丹丹,等.蔗糖脂肪酸酯的合成与性能研究[J].*化学试剂*,2009,31(8):631-634.
- [8] 高江波.糖脂脂肪酸酯的合成工艺研究[D].长春:吉林大学,2008.
- [9] 张百胜,张心田.蔗糖酯的特性及在食品中的应用[J].*农产品加工(学刊)*,2006(5):76-77.
- [10] 党民团.表面活性剂的HLB值及应用[J].*化学工程师*,2000(2):38-39.
- [11] 王一尘.蔗糖酯的合成和应用[J].*日用化学工业*,1982(2):18-21.
- [12] 赵静,柴成文,李文军.蔗糖酯合成与分析[J].*中国科技论文在线*,2010,5(3):206-211.
- [13] CHORTYK O T, POMONIS J G, JOHNSON A W. Syntheses and characterizations of insecticidal sucrose esters[J]. *J Agric Food Chem*, 1996, 44: 1551-1557.
- [14] 高金玲,王鉴,张成林.蔗糖多酯的合成应用及研究进展[J].*化工科技市场*,2010,33(11):19-21.
- [15] 陆朝阳,李为民,陈清林.蔗糖脂肪酸酯的合成工艺研究[J].*中国油脂*,2013,38(8):54-57.
- [16] 杨梅,黄东瑜,徐晓燕.糖基天然表面活性剂的合成研究进展(上)[J].*甘蔗糖业*,2007(3):39-42.
- [17] OSIPOW L, SNELL F D, YORK W C, et al. Methods of preparation fatty acid esters of sucrose[J]. *Ind Eng Chem Res*, 1956, 48(9): 1459-1462.
- [18] 刘小杰,何国庆,袁长贵,等.蔗糖酯的合成工艺及其应用研究[J].*食品与发酵工业*,2001(11):64-69.
- [19] 朱振元,李盛峰.糖酯合成及其应用的研究进展[J].*天津科技大学学报*,2011,26(3):74-78.
- [20] OSIPOW L, ROSENBLATT W, SNELL F D. Micro-emulsion process for the preparation of sucrose esters[J]. *J Am Oil Chem Soc*, 1967,44:307-309.
- [21] 李俊华,毛璞,肖咏梅,等.硬脂酸蔗糖酯的合成及工艺优化[J].*辽宁化工*,2011,40(2):123-126,129.
- [22] 孙果宋,杨宏权,李德昌,等.丙二醇法合成蔗糖脂肪酸酯工业性实验[J].*精细化工*,2007(5):454-456,465.
- [23] YAMAGISHI F, KOZUKA Y, ENDO F, et al. Process for synthesizing sucrose esters of fatty acids: US3792041A [P]. 1974-02-12.
- [24] 周莉,刘波,王玮,等.水乳化法合成蔗糖酯[J].*深圳大学学报*,1994(Z2):87-91.
- [25] 刘志伟.蔗糖酯的水化法合成工艺研究[J].*武汉食品工业学院学报*,1999(2):11-15.
- [26] 邱华,齐暑华,王劲.蔗糖酯的合成研究进展[J].*分子通报*,2007(10):47-51.
- [27] 彭民政.无溶剂法合成蔗糖脂肪酸酯工艺的研究[J].*广东工业大学学报*,2003(2):81-83.
- [28] 胡子昭,闵梨园,米红宇,等.低热量红花油蔗糖酯的合成与性能研究[J].*食品科学*,2005,26(7):128-132.
- [29] FEUGE R O, ZERINGUE H J, WEISS T J, et al. Preparation of sucrose esters by interesterification[J]. *J Am Oil Chem Soc*, 1970, 47(2): 56-60.
- [30] 樊国栋,柴玲玲,葛君.环境友好型食品添加剂蔗糖酯的合成研究进展[J].*安全与环境学报*,2011,11(1):14-18.
- [31] 王奎,蒋剑春,李翔宇,等.生物柴油用于合成蔗糖酯的工艺研究[J].*林产化学与工业*,2010,30(5):1-4.
- [32] 孙庶冬,吾满江·艾力,杨晓冬.蔗糖酯的无溶剂法合成研究:均相熔融法合成SE[J].*新疆化工*,2001(3):10-14.
- [33] SONG Z J, SHU J, XI C, et al. Synthesis of insecticidal sucrose esters[J]. *Forest Stud China*,2006(3):26-29.
- [34] 章亚东,高晓蕾,蒋登高,等.由棕榈油无溶剂法合成蔗糖棕榈酸酯[J].*精细化工*,2002(12):697-700.
- [35] 柴玲玲,樊国栋,葛君.无溶剂法合成食品添加剂菜籽油蔗糖酯的研究[J].*中国酿造*,2011(7):39-42.
- [36] 李媛,陈佳志,麦裕良,等.研磨强化无溶剂法合成蔗糖脂肪酸酯[J].*精细化工*,2019,36(1):118-123.
- [37] 逯与运.超声波条件下蔗糖脂肪酸单酯的合成、纯化及性质的研究[D].广州:暨南大学,2014.
- [38] RIVA S, CHOPINEAU J, KIEBOOM A P G, et al. Protease-catalyzed regioselective esterification of sugars and related compounds in anhydrous dimethylformamide [J]. *J Am Chem Soc*, 1988, 110(2): 584-589.
- [39] 李延科.糖基表面活性剂蔗糖酯的研究[D].辽宁大连:大连理工大学,2004.
- [40] 王宇新.非水相脂肪酶催化糖酯合成的研究[D].哈尔滨:哈尔滨商业大学,2015.
- [41] 郭艳霞,胡焱,王莹,等.非水相中酶法合成糖酯的研究进展[J].*化工进展*,2012,31(1):169-175.
- [42] 马亚茹.糖酯的酶促合成及其功能特性的研究[D].广州:暨南大学,2018.
- [43] 李尊江,邢德娜.蔗糖脂肪酸酯的制备应用及发展[J].*精细石油化工进展*,2003(5):16-18,23.
- [44] 韩敏.表面活性剂在食品工业中的应用与发展[J].*河南化工*,2010,27(4):1-2,4.
- [45] KLANG K, MATSKO N, ZIMMERMANN A M, et al. Enhancement of stability and skin permeation by sucrose stearate and cyclodextrins in progesterone nanoemulsions [J]. *Int J Pharm*,2010,393(1):152-160.

- 498 – 509.
- [5] 马军, 斯頔, 叶广俊. 环境镉污染对儿童学习记忆的影响[J]. 中国学校卫生, 2000(6): 440 – 441.
- [6] 李慧, 金媛, 谢贵花, 等. 镉与老年性痴呆关系的研究进展[J]. 中国老年学杂志, 2015(24): 7256 – 7260.
- [7] YANG Q, LI P, WEN Y, et al. Cadmium inhibits lysine acetylation and succinylation inducing testicular injury of mouse during development[J]. Toxicol Lett, 2018, 291: 112 – 120.
- [8] HE D, ZHANG P, SAI X, et al. Hypolipidemic activity of *Camellia euphlebia* flower extract in high – fat – fed mice [J]. Plant Foods Hum Nutr, 2017, 72(4): 372 – 379.
- [9] 邓元荣, 黄晓敏, 俞美如. 油茶皂苷对小鼠经口、经腹腔急性毒性试验[J]. 海峡药学, 2011, 23(1): 25 – 27.
- [10] YANG S, ZHANG W, XUAN L L, et al. Akebia saponin D inhibits the formation of atherosclerosis in ApoE(– / –) mice by attenuating oxidative stress – induced apoptosis in endothelial cells [J]. Atherosclerosis, 2019, 285: 23 – 30.
- [11] GUO N, TONG T, REN N, et al. Saponins from seeds of genus *camellia*: phytochemistry and bioactivity [J]. Phytochemistry, 2018, 149: 42 – 55.
- [12] KOYU A, GOKCIMEN A, OZGUNER F, et al. Evaluation of the effects of cadmium on rat liver[J]. Mol Cell Biochem, 2006, 284(1/2): 81 – 85.
- [13] THIJSSSEN S, MARINGWA J, FAES C, et al. Chronic exposure of mice to environmentally relevant, low doses of cadmium leads to early renal damage, not predicted by blood or urine cadmium levels[J]. Toxicology, 2007, 229(1/2): 145 – 156.
- [14] OSPOND PANT D, PHUAGKHAOPONG S, SUKNUNTHA K, et al. Cadmium induces apoptotic program imbalance and cell cycle inhibitor expression in cultured human astrocytes [J]. Environ Toxicol Pharmacol, 2019, 65: 53 – 59.
- [15] CAO Z, FANG Y, LU Y, et al. Melatonin alleviates cadmium – induced liver injury by inhibiting the TXNIP – NLRP3 inflammasome [J]. J Pineal Res, 2017, 62(3): 1 – 15.
- [16] SHAGIRTHA K, MUTHUMANI M, PRABU S M. Melatonin abrogates cadmium induced oxidative stress related neurotoxicity in rats [J]. Eur Rev Med Pharmacol Sci, 2011, 15(9): 1039 – 1050.
- [17] HUANG Y H, SHIH C M, HUANG C J, et al. Effects of cadmium on structure and enzymatic activity of Cu, Zn – SOD and oxidative status in neural cells [J]. J Cell Biochem, 2006, 98(3): 577 – 589.
- [18] FANG Z, CHEN Z, WANG S, et al. Overexpression of OLE1 enhances cytoplasmic membrane stability and confers resistance to cadmium in *Saccharomyces cerevisiae* [J]. Appl Environ Microbiol, 2017, 83(1): 1 – 11.
- [19] 张晶莹, 白雪松. 牛磺酸对镉致小鼠空间学习记忆能力的研究[J]. 现代预防医学, 2013, 40(10): 1917 – 1919.
-
- (上接第 37 页)
- [46] 汪多仁. 蔗糖酯的开发与应用[J]. 日用化学品科学, 1997(6): 6 – 8.
- [47] 李瑞国, 张冬婷. 蔗糖酯性能与结构的关系[J]. 邢台学院学报, 2008(2): 120 – 123.
- [48] NORN V. Emulsifiers in food technology [M]. 2nd ed. New Jersey: John Wiley & Sons Ltd., 2015: 147 – 150, 271 – 289.
- [49] OHM J B, CHONG O K. Relationships of free lipids with quality factors in hard winter wheat flours [J]. Cereal Chem, 2002, 79(2): 274 – 278.
- [50] ZHAO L, ZHANG H Y, HAO T Y, et al. In vitro antibacterial activities and mechanism of sugar fatty acid esters against five food – related bacteria [J]. Food Chem, 2015, 187: 370 – 377.
- [51] 郑立夫, 叶妍悦. 蔗糖脂肪酸酯在食品加工中的应用研究[J]. 浙江化工, 2019, 50(8): 14 – 15, 27.
- [52] 孙玉泉. 蔗糖酯在精细化学品工业中的应用[J]. 天津化工, 2000(3): 27 – 28.
- [53] 孙果宋. 蔗糖酯在糖厂煮糖中的应用[J]. 化工技术与开发, 2005(1): 43 – 46, 48.
- [54] 田如芬. 蔗糖酯及其在食品工业中的应用[J]. 食品与发酵工业, 1981(4): 42 – 46.
- [55] 王素雅, 赵利, 任顺成. 糖酯在食品中的应用及其酶法合成[J]. 食品工业科技, 2002(3): 75 – 76.
- [56] 安东. 基于葡萄糖、氨基酸等小分子构建的糖基表面活性剂合成及其性能[D]. 南京: 南京理工大学, 2017.
- [57] 梁敏怡. 蔗糖、葡萄糖和乳糖脂肪酸酯的合成及性质研究[D]. 广州: 暨南大学, 2020.
- [58] SATYAWALI Y, VANBROEKHOVEN K, DEJONGHE W. Process intensification: the future for enzymatic processes [J]. Biochem Eng J, 2017, 121: 196 – 223.