

单、双甘油酯脂肪酶催化酯化合成高纯度 山茶籽油丙二醇单酯

刘 壮¹, 刘 莹¹, 罗日明², 陈东升³, 杨 博⁴, 王卫飞¹, 蓝东明¹

(1. 华南理工大学 食品科学与工程学院, 广州 510640; 2. 广东粤膳特医营养科技有限公司, 广东 佛山 528226;
3. 中粮工科(西安)国际工程有限公司, 西安 710082; 4. 华南理工大学 生物科学与工程学院, 广州 510640)

摘要: 为了提高丙二醇酯合成中的单酯比例, 以山茶籽油脂肪酸为原料, 以单、双甘油酯脂肪酶 Lipase AOL、Lipase G Amano 50 为催化剂酯化合成丙二醇单酯, 考察了加酶量、反应温度、底物物质的量比以及摇床转速对酯化反应合成丙二醇单酯的影响, 并对产物进行了鉴定, 与 Lipase SMG1 - F278N 催化酯化效果进行了比较。结果表明, Lipase AOL、Lipase G Amano 50 催化酯化合成丙二醇单酯的最佳反应条件为 Lipase AOL 加酶量 80 U/g、底物(山茶籽油脂肪酸与丙二醇)物质的量比 1:4, Lipase G Amano 50 加酶量 100 U/g、底物物质的量比 1:2, 反应温度 35 °C, 摇床转速 180 r/min, 反应时间 18 h, 在此条件下 Lipase AOL、Lipase G Amano 50 催化酯化合成的丙二醇单酯含量分别达到 85.55% 和 72.98%。经 GC - MS 鉴定合成的丙二醇单酯主要由丙二醇单油酸酯、丙二醇单棕榈酸酯和丙二醇单亚油酸酯组成。与 Lipase G Amano 50、Lipase SMG1 - F278N 相比, Lipase AOL 催化酯化合成的丙二醇单酯含量和纯度更高, 更适合作为丙二醇单酯的催化合成用酶。

关键词: 丙二醇单酯; 山茶籽油; 单、双甘油酯脂肪酶; 酶催化

中图分类号: TS202.3; TQ423.92 文献标识码: A 文章编号: 1003 - 7969(2022)11 - 0085 - 07

Synthesis of high purity propylene glycol monoesters from oil - tea camellia seed oil catalyzed by mono - and diacylglycerol lipases

LIU Zhuang¹, LIU Xuan¹, LUO Riming², CHEN Dongsheng³, YANG Bo⁴,
WANG Weifei¹, LAN Dongming¹

(1. College of Food Sciences and Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China;
2. Guangdong YUE - SHAN Special Nutrition Technology Co., Ltd., Foshan 528226, Guangdong, China;
3. COFCO ET (Xi'an) International Engineering Co., Ltd., Xi'an 710082, China; 4. School of Biology and Biological Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

Abstract: To improve the proportion of monoesters in the synthesis of propylene glycol esters, the synthesis of propylene glycol monoesters was catalyzed by the esterification of mono - and diacylglycerol lipases Lipase AOL and Lipase G Amano 50 with oil - tea camellia seed oil fatty acids as raw materials. The effects of enzyme addition, reaction temperature, substrate molar ratio and rotational speed on the synthesis of propylene glycol monoesters by esterification reaction were investigated, and the products

收稿日期: 2021 - 07 - 23; 修回日期: 2022 - 06 - 21

基金项目: 国家重点研发项目(2019YFD1002403); 国家自然科学基金(31930084); 国家杰出青年科学基金(31725022); 佛山市南海区人才创新创业团队(201811070001)

作者简介: 刘 壮(1997), 男, 硕士研究生, 研究方向为油脂化学(E-mail) 1123691530@163.com。

通信作者: 蓝东明, 副研究员, 博士(E-mail) dmlan@scut.edu.cn。

were identified and compared with Lipase SMG1 - F278N catalyzed esterification. The results showed that the optimal reaction conditions for the synthesis of propylene glycol monoesters by Lipase AOL and Lipase G Amano 50 were as follows: Lipase AOL with 80 U/g of addition and 1:4 molar ratio of oil - tea camellia seed oil fatty acids to 1,3 - propylene glycol, Lipase G Amano 50 with 100 U/g of addition and 1:2 molar ratio

of oil – tea camellia seed oil fatty acids to 1,3 – propylene glycol, reaction temperature 35 °C, reaction time 18 h, and rotational speed 180 r/min. Under these conditions, the contents of propylene glycol monoesters reached 85.55% and 72.98% by Lipase AOL and Lipase G Amano 50 catalyzed esterification. The synthesized propylene glycol monoesters were identified by GC – MS as consisting of propylene glycol monopalmitate, propylene glycol monolinoleate and propylene glycol monooleate. Compared with Lipase G Amano 50 and Lipase SMG1 – F278N, Lipase AOL catalyzed the synthesis of propylene glycol monoesters with higher content and purity, and it was more suitable as an enzyme for the catalytic synthesis of propylene glycol monoesters.

Key words: propylene glycol monoester; oil – tea camellia seed oil; mono – and diacylglycerol lipase; enzymatic catalysis

丙二醇单酯(Propylene glycol monoester)是一种良好的水溶性乳化剂,发泡性能优异。丙二醇单酯是 α 晶型倾向的表面活性化合物,能在被捕获的气泡周围形成一层膜,以稳定不同组分的食品体系,同时也能使其他乳化剂以稳定的 α 晶型存在,因此丙二醇单酯常被用于蛋糕和非乳制品的生产过程中,如仿奶油配料,与单甘油酯和双甘油酯结合用于提高蛋糕的面糊性能^[1-3]。作为重要的食品乳化剂之一,丙二醇单酯已被美国食品和药物管理局(FDA)批准用于食品和药品中。

目前,工业上常采用化学法合成丙二醇单酯,例如:在高温(超过 220 °C)和高压条件下,以酸或碱为催化剂,丙二醇和脂肪酸直接进行酯化反应,但产物往往成分复杂,难以分离纯化,因而产品纯度和安全性难以保证,且色泽较深、异味较大,同时由于催化剂处理不当导致整个生产过程存在能耗高、污染大等问题^[4-5]。随着人们对食品质量要求的提高,以及人们环保意识的增强,酶法催化反应因其安全系数高、反应条件温和、催化效率高、产物纯度高等优点,成为人们研究的热点^[6-7]。酶法催化合成丙二醇单酯一般分为油脂与丙二醇的醇解法和脂肪酸与丙二醇的直接酯化法。醇解法产物丙二醇单酯的产率一般不高。汪运明等^[8]利用 Novozyme 435 催化椰子油与丙二醇进行反应,丙二醇单酯的得率仅为 53.48%;钟遇安等^[9]利用 Lipozyme RM IM 催化橄榄油与丙二醇进行反应,丙二醇单酯得率为 72.4%。直接酯化法产物往往含有大量丙二醇二酯,从而造成其乳化性能较差,研究发现可根据酶的催化特异性降低产物中丙二醇二酯的含量^[10]。

单、双甘油酯脂肪酶能催化脂肪酸和甘油反应合成甘油二酯和甘油单酯,不会合成甘油三酯,具有独特的底物特异性,应用于丙二醇酯的合成中可以提高酯化产物中单酯的比例。李星星^[11]利用固定化的 Lipase SMG1 – F278N 催化合成丙二醇油酸单

酯,丙二醇油酸单酯产量可以达到 70%,纯度可以达到 84.67%。本研究采用直接酯化法制备丙二醇单酯,考察了反应条件对不同底物专一性的单、双甘油酯脂肪酶 Lipase G Amano 50、Lipase AOL 催化酯化反应合成的丙二醇单酯含量和丙二醇单酯纯度的影响,并与 Lipase SMG1 – F278N 催化酯化合成丙二醇单酯的效果进行了比较分析。

1 材料与方法

1.1 实验材料

山茶籽油,购自田林县康益土特产有限公司;单、双甘油酯脂肪酶 AOL(来源于 *Aspergillus oryzae*, Lipase AOL,酶活 1 200 U/g),实验室自制;Lipase G Amano 50(酶活 2 420 U/g),日本天野酶制剂(江苏)有限公司。

正己烷、异丙醇、甲酸、无水乙醚、异辛烷为色谱纯,天津科密欧试剂有限公司;无水硫酸钠、1,3 – 丙二醇,上海麦克林生化试剂有限公司;37 种脂肪酸甲酯标准品, Sigma 公司。

SHA – B 恒温振荡器,国华(常州)仪器制造有限责任公司;H1650 – W 离心机,湖南湘仪实验室仪器开发有限公司;高效液相色谱仪(配备示差折光检测器),美国 Waters 公司;Florisil 固相萃取柱(500 mg, 6 mL),上海安谱实验科技股份有限公司;气相色谱仪(配备 J&W CP – Sil 88 毛细管柱),美国 Agilent 公司;TQ8050 气相色谱 – 质谱联用仪(配备 SH – Rxi – 5Sil MS 色谱柱),日本 Shimadzu 公司;BS224S 分析天平,德国赛多利斯集团。

1.2 实验方法

1.2.1 山茶籽油脂脂肪酸的制备

参考文献[12]采用皂化法制备山茶籽油脂脂肪酸,参考朱东奇^[13]的方法测定脂肪酸组成及含量。

1.2.2 酶催化酯化反应合成丙二醇单酯

称取一定量的 1,3 – 丙二醇与山茶籽油脂脂肪酸,混合,再加入一定量的酶,将其置于不同温度以及不同转速的恒温气浴摇床中反应,定时取样用于

高效液相色谱检测分析。

1.2.3 酯化产物组成分析

精确称取 100 ~ 110 mg 待测样品,溶于 10 mL 流动相中,振荡使其充分溶解后,加入适量无水硫酸钠除去水分,取 1 mL 过 0.22 μm 有机滤膜后注射到色谱瓶待测。

采用配备示差折光检测器(Waters 2414, USA)的高效液相色谱分析酯化产物组成,色谱条件为 Luna 硅胶柱(4.6 mm × 250 mm, 5 μm, Phenomenex Corporation, USA),流动相为正己烷-异丙醇-甲酸(体积比 20:1:0.003),流速 1 mL/min,柱温箱温度 30 °C。1,3-丙二醇二酯、游离脂肪酸、1,3-丙二醇单酯的出峰时间分别为 4.13、4.72、10.50 min。各组分含量采用 Waters 2695 积分软件按面积归一化法计算。按下式计算丙二醇单酯含量(X)、丙二醇脂肪酸酯酯化率(Y)、丙二醇单酯纯度(C)。

$$X = \frac{A_1}{A_1 + A_2 + A_3} \times 100\% \quad (1)$$

$$Y = \frac{A_1 + A_2}{A_1 + A_2 + A_3} \times 100\% \quad (2)$$

$$C = \frac{A_1}{A_1 + A_2} \times 100\% \quad (3)$$

式中: A_1 为 1,3-丙二醇单酯峰面积; A_2 为 1,3-丙二醇二酯峰面积; A_3 为游离脂肪酸峰面积。

1.2.4 酯化产物的分离与鉴定

1.2.4.1 Florisil 固相萃取柱对酯化产物的分离

酯化产物用正己烷稀释至 10 mg/mL,以 6 mL 正己烷活化 Florisil 固相萃取柱,加入 3 mL 稀释液。分 4 次用 12 mL 正己烷-无水乙醚(体积比 95:5)对游离脂肪酸进行洗脱;分 4 次用 12 mL 正己烷-无水乙醚(体积比 85:15)对丙二醇二酯进行洗脱;分 4 次用 12 mL 正己烷-无水乙醚(体积比 25:75)对丙二醇单酯进行洗脱。

分别收集上述洗脱液,依次得到游离脂肪酸、丙二醇二酯、丙二醇单酯,氮气吹干后采用气相色谱法(GC)测定丙二醇单酯脂肪酸组成^[13]。

1.2.4.2 丙二醇单酯的鉴定

精确称量 20 mg 上述分离得到的丙二醇单酯,以正己烷稀释定容至 100 μg/mL,取 1 mL 于色谱瓶中,采用气相色谱-质谱联用仪对样品进行鉴定。

气相色谱条件:SH-Rxi-5Sil MS 色谱柱(30 m × 0.25 mm × 0.25 μm);升温程序为初温 50 °C,以 10 °C/min 的速率升至 150 °C,维持 5 min,以 10 °C/min 的速率升至 200 °C,维持 5 min,以 10 °C/min 的速率升至 250 °C,维持 5 min,以 10 °C/min

的速率升至 320 °C,维持 5 min;载气为高纯氦气(纯度 >99.999%),流速 1.0 mL/min;分流进样,分流比 50:1;进样量 1 μL。

质谱条件:电子轰击离子源(EI),电离能量 70 eV,注射器温度 260 °C,传输线温度 280 °C,离子源温度 200 °C,全扫描模式(SCAN),溶剂延迟 7 min。

1.2.5 数据统计分析

实验结果均以“平均值 ± 标准差”(n = 3)表示。使用 SPSS 统计软件的方差分析(ANOVA)评估显著性差异($p < 0.05$),采用 Origin 2018 作图。

2 结果与讨论

2.1 酯化反应合成山茶籽油丙二醇单酯的单因素实验

2.1.1 加酶量的影响

在酯化反应中,丙二醇单酯的合成主要依赖于脂肪酶的作用,加酶量会影响酯化反应的进程。在山茶籽油脂肪酸与丙二醇物质的量比为 1:2、反应温度为 40 °C、摇床转速为 210 r/min 的条件下,考察加酶量对合成丙二醇单酯的影响,结果如图 1 所示。

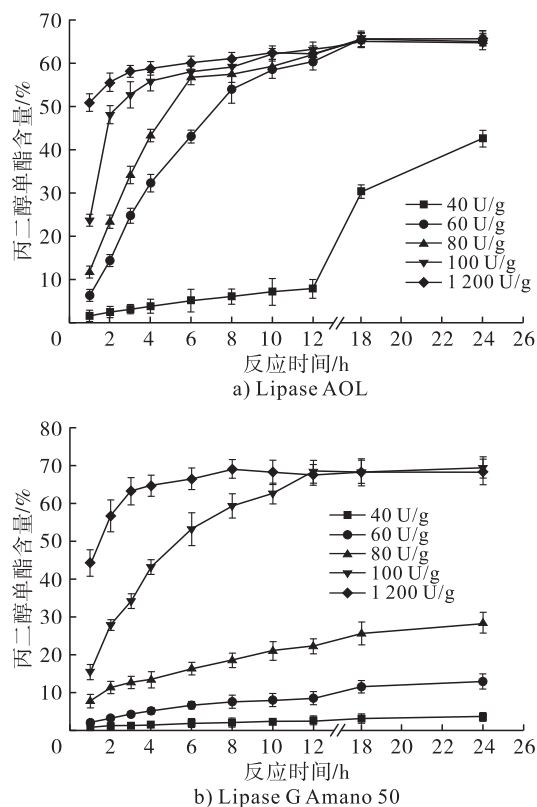


图 1 加酶量对合成丙二醇单酯的影响

由图 1 可以看出:Lipase AOL 加酶量在 40 ~ 80 U/g 之间时,随加酶量的增加,相同反应时间内丙二醇单酯含量不断增大,在反应 18 h 时达到最大(加酶量 40 U/g 时反应 24 h 丙二醇单酯含量最大);Lipase G Amano 50 加酶量在 40 ~ 100 U/g 之间

时,随加酶量的增加,相同反应时间内丙二醇单酯含量不断增大,加酶量 100 U/g 时丙二醇单酯含量在 12 h 时达到最大,分析原因可能是加酶量增加提高了反应底物周围的酶浓度,提高了反应速度。当两种酶的加酶量继续增加时,反应速度增加缓慢,丙二醇单酯含量变化不大,分析原因可能是酶分布在油水界面已达到饱和。综合考虑时间和经济成本,Lipase AOL 最佳的加酶量应为 80 U/g,Lipase G Amano 50 最佳的加酶量应为 100 U/g,同时选定反应终止时间为 18 h。

2.1.2 底物物质的量比的影响

酶催化酯化反应为可逆反应,不同的底物物质的量比将影响反应最终的平衡状态,影响底物转化率。在 Lipase AOL 加酶量为 80 U/g、Lipase G Amano 50 加酶量为 100 U/g、反应温度为 40 °C、摇床转速为 210 r/min 的条件下,考察底物物质的量比(山茶籽油脂肪酸与丙二醇物质的量比)对合成丙二醇单酯的影响,结果如图 2 所示。

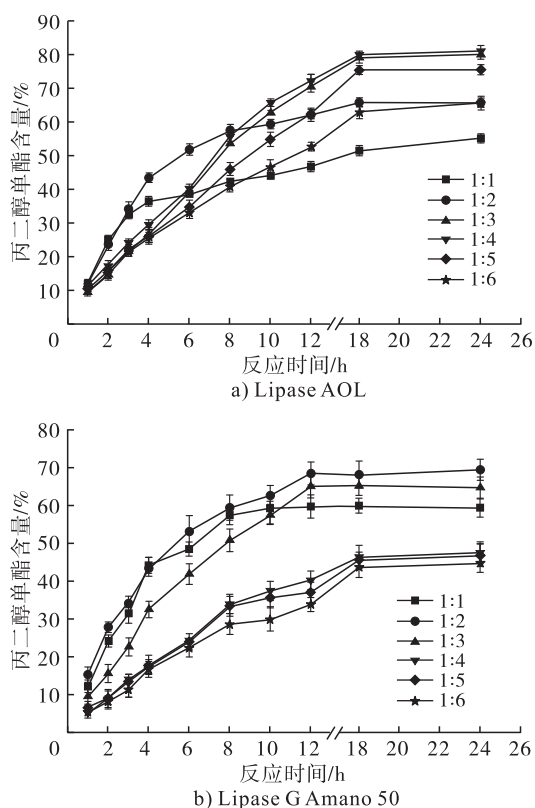


图 2 底物物质的量比对合成丙二醇单酯的影响

由图 2a 可以看出,反应 10 h 前,丙二醇单酯的含量随底物物质的量比增加呈波动变化,10 h 后丙二醇单酯的含量随底物物质的量比增加先升高后降低,在底物物质的量比为 1:4 时丙二醇单酯含量最高。由图 2b 可以看出,随底物物质的量比从 1:1 增加到 1:2,Lipase G Amano 50 催化反应合成的丙二

醇单酯含量随反应时间延长而提高,但当底物物质的量比继续增加时,丙二醇单酯的含量下降。继续增加底物物质的量比,丙二醇单酯含量下降可能的原因是过多的丙二醇导致反应体系黏度过大,影响传质,使酶与底物接触不充分,从而影响酯化反应的平衡。因此,Lipase AOL 催化酯化合成丙二醇单酯的最佳底物物质的量比为 1:4,Lipase G Amano 50 催化酯化合成丙二醇单酯的最佳底物物质的量比为 1:2。

2.1.3 反应温度的影响

温度会影响脂肪酶的活力以及脂肪酶与底物的亲和力,从而影响产物的纯度。在 Lipase AOL 加酶量为 80 U/g、底物物质的量比为 1:4,Lipase G Amano 50 加酶量为 100 U/g、底物物质的量比为 1:2,摇床转速为 210 r/min 的条件下,考察反应温度对合成丙二醇单酯的影响,结果如图 3 所示。

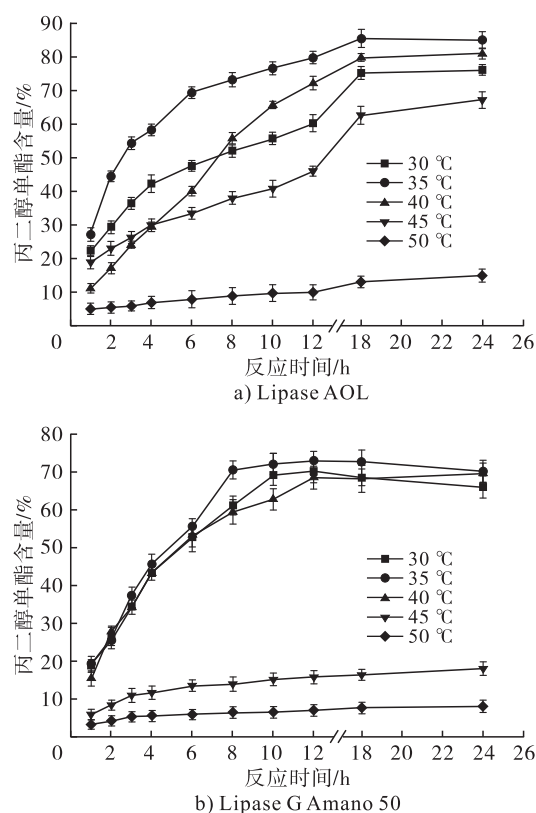


图 3 反应温度对合成丙二醇单酯的影响

由图 3 可以看出,随着反应温度从 30 °C 升高到 35 °C,两种酶催化酯化反应合成的丙二醇单酯含量均提高,当反应温度大于 35 °C 时,两种酶催化酯化反应合成的丙二醇单酯含量均逐渐下降。反应温度为 30 ~ 35 °C 时,随反应温度升高,脂肪酶活力逐渐增加,反应速度增快,丙二醇单酯含量逐渐提高,当反应温度大于 35 °C 时,随反应温度升高,脂肪酶空间构象可能受到一定程度的影响,脂肪酶活力下降,

丙二醇单酯含量逐渐降低。因此,最佳的反应温度为35℃。

2.1.4 摇床转速的影响

在酯化反应中,摇床转速会影响酶与底物的传质,从而影响丙二醇单酯的含量。在反应温度为35℃,Lipase AOL加酶量为80 U/g、底物物质的量比为1:4,Lipase G Amano 50加酶量为100 U/g、底物物质的量比为1:2,反应时间为18 h的条件下,考察摇床转速对合成丙二醇单酯的影响,结果如图4所示。

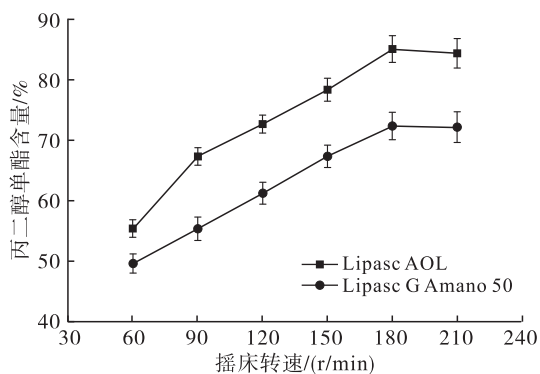


图4 摇床转速对合成丙二醇单酯的影响

由图4可以看出,当摇床转速从60 r/min增加到180 r/min时,两种酶催化酯化合成的丙二醇单酯含量随摇床转速提高均逐渐增加,当摇床转速大于180 r/min,两种酶催化酯化合成的丙二醇单酯含量都不再提高。因此,最佳摇床转速选择180 r/min。此时,Lipase AOL和Lipase G Amano 50催化酯化合成的丙二醇单酯含量分别为85.55%和72.98%。

2.2 丙二醇单酯的鉴定

以Lipase AOL催化酯化反应为例,对单因素实验确定的最佳条件(反应温度35℃,加酶量80 U/g,底物物质的量比1:4,反应时间18 h,摇床转速180 r/min)下得到的酯化产物按1.2.4方法进行分离鉴定。

2.2.1 丙二醇单酯主要的脂肪酸组成(见表1)

表1 丙二醇单酯和山茶籽油主要的脂肪酸组成

脂肪酸	及相对含量 %	
	山茶籽油	丙二醇单酯
棕榈酸	7.59 ± 0.02	7.59 ± 0.02
油酸	81.98 ± 0.05	83.57 ± 0.07
亚油酸	6.71 ± 0.04	6.23 ± 0.04

由表1可看出,山茶籽油丙二醇单酯主要的脂肪酸组成与原料山茶籽油的脂肪酸组成无显著差异。

2.2.2 丙二醇单酯的质谱鉴定

山茶籽油丙二醇单酯的总离子流色谱图见图5。首先对图5中响应值最高的2号峰进行质谱鉴定,结果见图6。图6中,基峰离子 m/z 55被推断为油酸双键迁移和C—C键断裂形成的碎片离子 $[\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2]^+$ ^[14],此外,根据丙二醇单酯的断裂方式,形成酯键的左右C—O键断裂,产生碎片离子 $[\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2]^+$ (m/z 59)和 $[\text{M}-59]^+$,以及碎片离子 $[\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}]^+$ (m/z 75)和 $[\text{M}-75]^+$,在质谱图中分别检测到 m/z 75(未指出)、 m/z 265、 m/z 281,因此鉴定该物质为丙二醇单油酸酯。同样鉴定出图5中1、3号峰分别为丙二醇单棕榈酸酯、丙二醇单亚油酸酯,其质谱图分别见图7、图8。

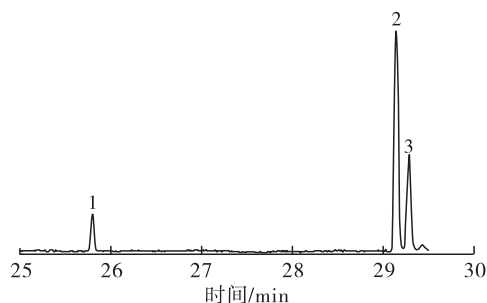


图5 丙二醇单酯的总离子流色谱图

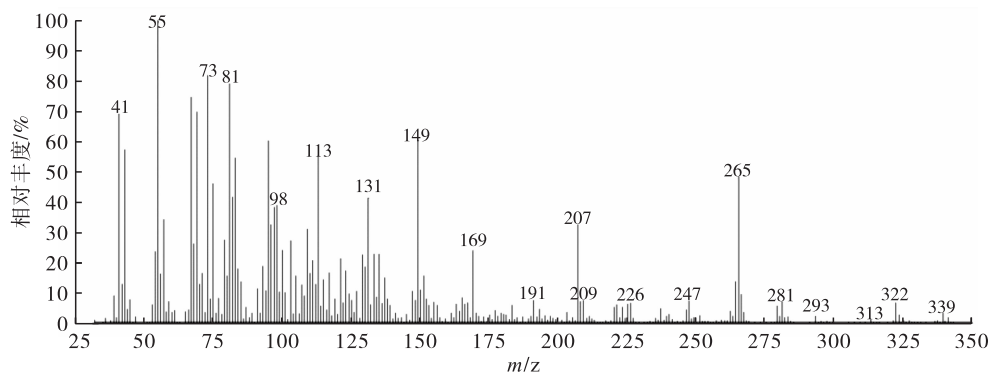


图6 丙二醇单酯2号峰的质谱图

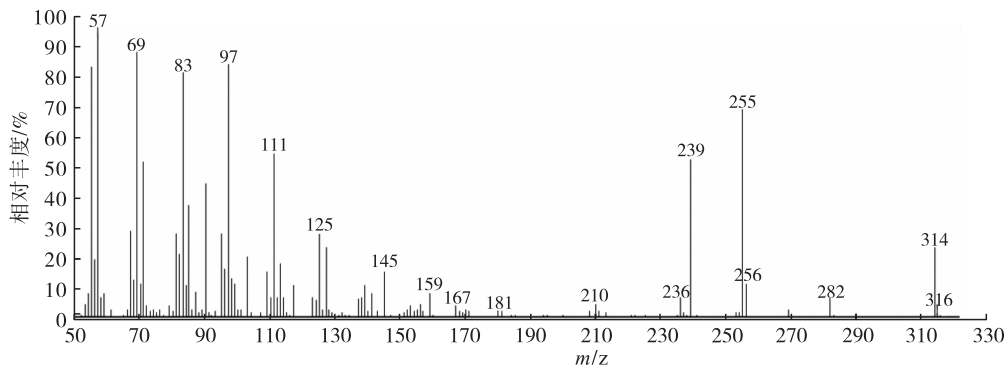


图7 丙二醇单酯1号峰的质谱图

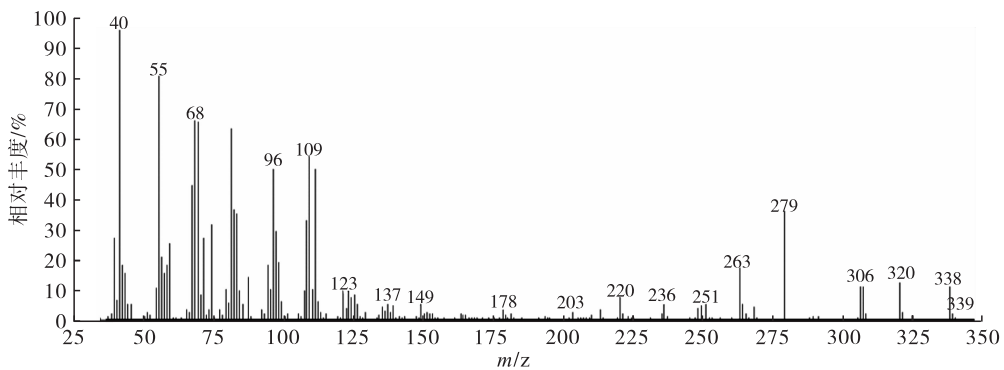


图8 丙二醇单酯3号峰的质谱图

2.3 不同单、双甘油酯脂肪酶对酯化反应合成丙二醇单酯的影响

能否利用酶法进行丙二醇单酯工业化生产的关键在于酯化率和产物纯度。为了探究具有不同底物特异性特征的单、双甘油酯脂肪酶在酯化率和产物纯度上的差异,本研究分别在上述两种单、双甘油酯脂肪酶的最佳反应条件下进行酯化反应,考虑其对合成丙二醇单酯的影响,结果如图7所示。

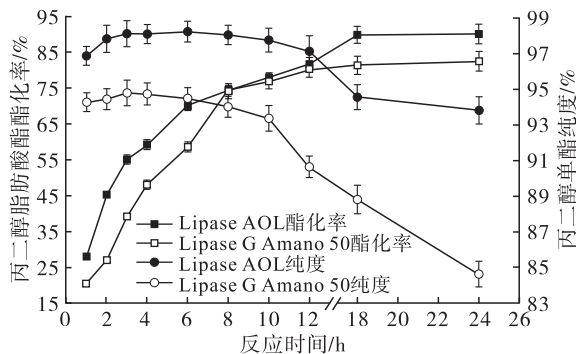


图9 两种单、双甘油酯脂肪酶的酯化率和产物纯度的比较

由图9可知,在各自的最佳反应条件下,随着反应时间延长,Lipase AOL和Lipase G Amano 50催化合成丙二醇脂肪酸酯的酯化率均不断提高,反应18 h后趋于稳定,反应18 h时二者催化酯化反应的

丙二醇脂肪酸酯酯化率分别达到90%以上和81%。随着反应时间的延长,二者催化酯化反应的丙二醇单酯纯度先略有升高后下降,其中Lipase AOL相较Lipase G Amano 50下降不明显,这是因为随着反应时间的延长,Lipase G Amano 50催化丙二醇单酯与脂肪酸继续酯化合成丙二醇二酯。丙二醇二酯是一种疏水性物质,其含量越高,产品发泡性越差,因此要选择合适的脂肪酶尽可能降低丙二醇单酯中的丙二醇二酯含量。

在本研究的基础上,分别在最佳反应条件下,比较了3种单、双甘油酯脂肪酶Lipase AOL、Lipase G Amano 50、Lipase SMG1-F278N(最佳条件为底物物质的量比1:5、反应温度30℃、加酶量7.5%)^[11]在丙二醇单酯含量和丙二醇单酯纯度方面的差异,结果如图10所示。

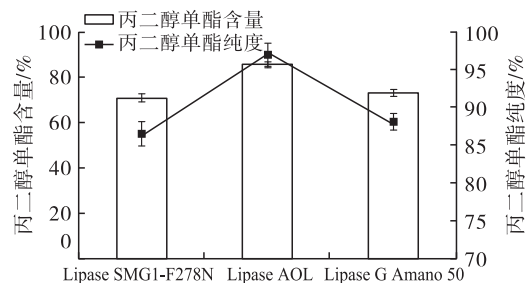


图10 3种单、双甘油酯脂肪酶合成丙二醇单酯的比较

由图 10 可看出,在丙二醇单酯含量和丙二醇单酯纯度方面,Lipase AOL 均优于 Lipase G Amano 50 和 Lipase SMG1 - F278N,Lipase AOL 催化酯化反应最终(反应 18 h)丙二醇单酯含量可达 85.55%,纯度为 94.88%。

3 结论

以山茶籽油脂脂肪酸为底物,采用单、双甘油酯脂肪酶 Lipase AOL、Lipase G Amano 50 为催化剂酯化合成山茶籽油丙二醇单酯,系统考察了加酶量、底物物质的量比、反应温度、摇床转速对酯化反应合成丙二醇单酯的影响,得到的最佳反应条件为 Lipase AOL 加酶量 80 U/g、底物物质的量比 1:4,Lipase G Amano 50 加酶量 100 U/g、底物物质的量比 1:2,反应温度 35 °C,摇床转速 180 r/min,在反应 18 h 时 Lipase AOL、Lipase G Amano 50 催化酯化反应合成的丙二醇单酯含量分别为 85.55% 和 72.98%。通过 GC - MS 分析鉴定产物为丙二醇单酯,且主要为丙二醇单油酸酯、丙二醇单棕榈酸酯和丙二醇单亚油酸酯。综合分析 3 种单、双甘油酯脂肪酶催化酯化反应合成丙二醇单酯的效果,结果表明 Lipase AOL 在丙二醇单酯含量和丙二醇单酯纯度两个方面显著优于 Lipase G Amano 50 和 Lipase SMG1 - F278N。本研究的酶法制备丙二醇单酯技术具有绿色环保、产物纯度高、便于后期分离纯化等特点,为高纯度丙二醇单酯的酶法工业化生产和应用研究奠定了基础。

参考文献:

- [1] 宋慧颖,徐学明.不同丙二醇单酯对脂肪物性影响的研究[J].食品工业科技,2012,33(9):137-141,145.
- [2] SHAW J F, WU H Z, SHIEH C J. Optimized enzymatic synthesis of propylene glycol monolaurate by direct esterification[J]. Food Chem,2003,81(1):91-96.
- [3] YADAV G D, LATHI P S. Intensification of enzymatic

synthesis of propylene glycol monolaurate from 1,2 - propanediol and lauric acid under microwave irradiation: kinetics of forward and reverse reactions [J]. Enzyme Microb Technol,2005,38(6):814-820.

- [4] 苗攀登,李莹莹,刘钟栋.我国食品乳化剂现阶段发展的问题以及机理探究[J].中国食品添加剂,2017(10):177-182.
- [5] 张凯,李伟,陈华勇,等.无溶剂体系脂肪酶催化合成 1,3 - 丙二醇单酯[J].中国油脂,2010,35(8):28-31.
- [6] 徐宝财,王瑞,张桂菊,等.国内外食品乳化剂研究现状与发展趋势[J].食品科学技术学报,2017,35(4):1-7.
- [7] 张桂菊,徐宝财,赵秋瑾,等.酶催化法合成食品乳化剂的研究进展[J].食品安全质量检测学报,2014,5(1):115-122.
- [8] 汪运明,覃小丽,王卫飞,等.酶法制备椰子油基丙二醇单酯的研究[J].中国油脂,2012,37(10):28-31.
- [9] 钟遇安,姜土,吴炜亮,等.酶法制备丙二醇单酯的研究[J].食品与机械,2012,28(5):42-45,70.
- [10] 刘海燕,郭平,吴珊.GC 法测定丙二醇脂肪酸酯中的总单酯及游离丙二醇含量[J].中国食品添加剂,2016(5):126-129.
- [11] 李星星.脂肪酶 SMG1 - F278N 的固定化及其催化合成丙二醇油酸单酯的应用研究[D].广州:华南理工大学,2017.
- [12] WANASUNDARA U N, SHAHIDI F. Concentration of omega 3 - polyunsaturated fatty acids of seal blubber oil by urea complexation: optimization of reaction conditions [J]. Food Chem,1999,65(1):41-49.
- [13] 朱东奇.固定化脂肪酶 *Talaromyces thermophilus* lipase (TTL) 制备 LML 型结构脂的研究[D].广州:华南理工大学,2017.
- [14] 楼乔明,李来好,陈胜军,等.油酸和亚油酸异构体的气相色谱 - 质谱分析[J].中国食品学报,2017,17(10):241-247.

(上接第 43 页)

- [26] 贾晓倩.重庆紫苏籽营养评价及预处理对榨取油脂品质的影响研究[D].重庆:西南大学,2021.
- [27] DURMAZ G, GOEKMEN R. Determination of 5 - hydroxymethyl - 2 - furfural and 2 - furfural in oils as indicators of heat pre - treatment [J]. Food Chem, 2010, 123(3):912-916.
- [28] 徐俐,耿阳阳,张红梅.油茶籽油抗氧化及对自由基清除作用研究[J].食品研究与开发,2013,34(17):4-8.
- [29] NEUŽIL J, WITTING P K, STOCKER R. α - Tocopheryl

hydroquinone is an efficient multifunctional inhibitor of radical - initiated oxidation of low density lipoprotein lipids [J]. Proc Natl Acad Sci USA, 1997,94(15):7885-7890.

- [30] 王楠楠.美拉德反应对芝麻油氧化稳定性的影响[D].郑州:河南工业大学,2019.
- [31] MAZAHERI Y, TORBATI M, AZADMARD - DAMIRCHI S, et al. Effect of roasting and microwave pre - treatments of *Nigella sativa* L. seeds on lipase activity and the quality of the oil [J]. Food Chem, 2019, 274: 480-486.