

知识介绍

蔗糖酯的合成研究进展

邱 华, 齐暑华, 王 劲

(西北工业大学理学院应用化学系, 西安 710072)

摘要:综述了蔗糖酯的合成方法及工艺的研究进展, 并对其反应机理进行了阐述。蔗糖酯的合成方法主要有四种: 溶剂法、微乳化法、无溶剂法以及酶催化法。溶剂法采用 DMF 或 DMSO 为溶剂, 但是这两种溶剂均有毒, 限制了蔗糖酯在食品等行业的应用。微乳化法采用丙二醇或水代替溶剂法所使用的有毒溶剂, 并加入乳化剂, 使反应体系近似为均相体系。无溶剂法则是通过在反应体系中加入乳化剂或表面活性剂等使熔融相成均一相, 反应平稳。但是一般无溶剂法反应温度较高, 反应不易进行, 产率低, 且产品质量得不到保证。酶催化合成法是一种新的生物合成方法, 采用生物酶代替传统的催化剂合成蔗糖酯, 该法催化活性高、反应条件温和、选择性强、产物易分离等优点。文中还对蔗糖酯粗品的纯化工艺进行了介绍。

关键词:蔗糖酯; 合成; 反应机理; 纯化

蔗糖脂肪酸酯简称蔗糖酯(Sucrose Esters, 简称 SE), 是一种新型的多元醇型非离子型表面活性剂。其外观为白色至黄褐色的粉末状、块状或无色至微黄色的粘稠树脂状。蔗糖酯的蔗糖部分为亲水基, 长链脂肪酸部分为亲油基。蔗糖酯具有良好的乳化、分散、增溶、润滑、渗透、起泡、粘度调节、防老化、抗菌等性能。同时, 它还具有无毒、易生物降解等特性。现已被批准作为食品添加剂。蔗糖酯还广泛应用于医药、化工、石油开采、化肥、化妆品、制糖和果蔬保鲜等工业中。

我们通常所说的蔗糖酯是单、二、三酯组成的混合物。蔗糖多酯(Sucrose Polyester, SPE) 通常指的是三酯以上的蔗糖酯。确切地讲, 蔗糖多酯是蔗糖分子中 8 个羟基有 6 个以上的羟基发生酯化反应时(即酯化度 $n = 6 \sim 8$) 生成的一类蔗糖酯^[1]。多酯具有许多特殊的性质, 饱和度和脂肪酸链长都会对其有影响^[2]。一般地, 多酯在室温下是金黄色透明的油状液体, 物理性质类似于食用油酯, 其色、香、味均与植物油脂一样, 但不被人体内的脂肪酶水解, 不产生热量, 不会被消化系统吸收, 无毒、副作用, 是一种理想的脂肪替代品和减肥剂^[2-5], 还可降低血清中的胆固醇, 治疗冠心病^[6]。

1 蔗糖酯的合成

为了适应工业化生产的低成本、无毒性产品的需要, 蔗糖酯的合成方法和工艺路线在不断的改进和发展。蔗糖酯的合成主要经历了三个阶段: 溶剂法、乳化法和无溶剂法, 酶催化合成法也得到了广泛的应用。

1.1 溶剂法

蔗糖酯的合成制备方法始于 20 世纪 50 年代, 早期的合成方法大多采用二甲基甲酰胺(DMF)或二甲基亚砜(DMSO)作溶剂, 碳酸钾为催化剂。改进的溶剂法添加了助溶剂低碳烷基苯, 使反应体系成均一相, 反应速度加快。溶剂法的优点是产品纯度高, 副产物少, 缺点是溶剂有毒, 易在成品中残留, 精制成食品级设备投资大, 生产成本低。

1.2 微乳化法

微乳化法包括丙二醇酯法和水溶剂法, 即用丙二醇和水代替 DMF, 以脂肪酸皂为乳化剂, 碳酸钾为催

—————(C)1994-2021 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. <http://www.cnki.net>

作者简介:邱华(1983—), 女, 西北工业大学博士, 主要从事高分子材料方面的研究。

化剂,将蔗糖和脂肪酸甲(乙)酯经乳化生成微乳进行酯交换反应。此反应的关键是不能破乳,否则会降低产率,而且采用水作溶剂,要防止脂肪酸酯的水解。另外,脂肪酸皂用量较大,一般为 15%~30%,反应体系粘度很大,搅拌困难,不利于工业化生产。

刘志伟^[7]在水溶剂的基础上对工艺进行了一定的改进,即在反应初期当蔗糖、皂、水和催化剂成微乳状态后,逐渐升温脱水,当水基本除尽后再向系统加入脂肪酸酯,继而迅速维持较高的真空度和相应的温度,使得酯化反应顺利进行,可以较好的避免脂肪酸酯的分解。这主要是根据在水溶体系中,当水含量变化时,酯不发生水解的温度和压力存在一个特定的区限,保持在这一区限内可避免酯的水解。

1.3 无溶剂法

国外运用无溶剂法合成蔗糖酯,但是反应温度高,蔗糖易结块焦化,使反应不易进行,产率低,且产品质量得不到保证。有人在无溶剂法的基础上进行了改进,提出了两步反应法和一步反应法。两步反应法即将反应分两阶段进行,第一阶段将脂肪酸甲酯与蔗糖在一定条件下生成低酯产物,第二阶段加入过量的脂肪酸甲酯继续反应生成多糖酯,收率以蔗糖计为 92%^[8]。一步法是用蔗糖、脂肪酸甲酯、脂肪酸盐一次完成反应,收率为 85%^[9]。

李祖义等^[10,11]独创地加入某种生物表面活性剂,使脂肪酸乙酯、蔗糖与催化剂整个反应体系成为均相无溶剂法合成蔗糖酯。其中生物表面活性剂是鼠李糖或改性的鼠李糖脂、槐糖脂或改性的槐糖脂以及不同配比的鼠李糖或改性鼠李糖与槐糖脂或改性槐李糖脂的混合物。反应压力为 10~30 mmHg,反应温度为 110~145℃,反应时间为 1~4h,最终产物蔗糖酯的转化率为 50%~55%,达到国际先进水平。这种方法具有反应均匀、温度低、无毒性、成本低、转化率高的特点,可应用于工业生产^[12]。张卫等^[13]在传统工艺的基础上引入反应促进剂 SE,使反应在较低温度下由非均相反应变为均相反应,大大加快了反应速度、提高了产品转化率,并得到优化工艺条件。张慧萍^[14]在无溶剂法基础上,优选乳化剂,选用固体超强酸、碱代替无机盐催化剂,以提高催化效率,优化反应条件。实验证明,硬脂酸甲单酯作乳化剂,900℃灼烧 3h 的 SrO 作催化剂效果最好,使反应稳定由原来的 170~190℃降低到 120~130℃,产率也提高了 4.3%。胡健华等^[15]以蔗糖、硬脂酸甲酯为原料,采用无溶剂熔融法合成蔗糖酯。在催化剂 K₂CO₃ 加入量高达 15%的情况下,体系仍不能形成均一熔融相。因此,加入助溶剂皂类硬脂酸钾,使不相溶的蔗糖、硬脂酸甲酯成均一熔融相,反应平稳进行。胡健华等^[16]还在无溶剂法合成蔗糖酯的基础上,提出了油脂经醇解、预皂化后合成蔗糖酯的新工艺,合理利用了醇解反应中生成的高度分散的中性皂,省去中性皂的专门制备及脂肪酸甲酯的精馏处理,可显著降低产品成本,提高产品得率。陈丽云^[17]采用微波辐射技术合成蔗糖油酸聚酯,与传统加热减压合成方法相比,产率提高了将近 17%,还大幅度地缩短了反应时间,只需要传统加热合成方法所需时间的 1/10。

孙庶冬等^[18]采用相溶法合成蔗糖酯,以蔗糖、棉籽油为原料,首先使氢氧化钾与脂肪酸乙酯反应生成部分脂肪酸皂作为乳化剂,再加入一定量的蔗糖,使蔗糖与脂肪酸乙酯在较低温度下即可达到相溶状态,进而在均相下发生酯交换反应合成蔗糖酯。适宜的反应条件为:蔗糖:脂肪酸乙酯=1:0.8,皂用量 15%,催化剂用量 2%,反应温度 135℃,反应时间 165min,压力<666Pa。

沈金玉等^[19]采用两步法合成蔗糖多酯。将蔗糖、脂肪酸乙酯和脂肪酸甲皂混合物在催化剂作用下减压、加热,使之成为互溶的均相体系,经一定反应时间,生成一定量的蔗糖低酯;再加入过量的脂肪酸乙酯并补加催化剂,保持在一定的温度和真空条件下继续反应。待反应基本达到平衡后,停止反应。清华大学^[19]还以棉籽油和蔗糖为原料,选用无毒试剂,合成蔗糖多酯,并对其工艺条件和反应机理进行了深入研究。

张艳^[20]研究了蔗糖与棕榈酸乙酯在相转移催化剂下采用无溶剂酯交换法合成蔗糖多酯的工艺条件,得到最优化条件为:n(蔗糖):n(棕榈酸乙酯)=1:14,催化剂为 K₂CO₃,用量为蔗糖和棕榈酸乙酯总量的 4.38%,用十六烷基三甲基溴化铵为相转移催化剂,皂粉为原料总重的 5%,反应温度 125℃,反应时间 8h,反应器压力 2.00×10³Pa,产物棕榈酸蔗糖多酯的得率为 78.14%,酯化度为 6.124。

1.4 酶催化合成

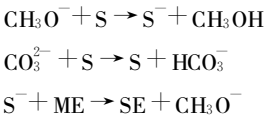
人们还发现了用生物技术合成蔗糖酯的方法^[21],将脂肪酶在疏水相催化酯交换反应,通过酯交换反

应,将低廉的油脂转化为具有特殊功用的油脂。根霉菌、肠杆菌、曲霉菌、假单胞菌、念球菌和青霉菌属的脂肪酶可使蔗糖与脂肪酸反应生成蔗糖酯。与化学催化剂相比,酶催化法具有催化活性高、反应条件温和、选择性强、产物分离简单等优点^[22]。生物法合成的蔗糖酯不仅具有乳化、润湿和增容等表面活性,而且居有增强免疫抗肿瘤的性^[23]。

吴洪达等^[24]以蔗糖八乙酸酯和油酸乙酯为原料,以脂肪酶 Novo435 为催化剂,以叔戊醇为溶剂,通过转酯化反应合成了同时含有油酸酰基和乙酸酰基的混合型糖酯。Patil^[25,26]用杆菌碱性蛋白酶 Proleather,以无水吡啶为介质,通过蔗糖与 2,2,2-三氟乙基己二酸酰化反应催化合成长链线性蔗糖多酯,这种蔗糖多酯具有高度的水溶性,还可以溶于其它极性有机溶剂。利用这个特点,它可以用来作吸水剂,生物降解塑料用作尿布和卫生产品,水处理化学试剂以及药物载体。Park^[27]用两步法酶催化合成线性蔗糖多酯,其产物具有较高的分子量和快速的反应时间,均超过了一步法酶催化合成酯反应。首先用脂肪酶 Novo435 催化合成二酯,在酶催化作用下二酯与二醇在有机溶剂下发生缩聚反应生成线性蔗糖多酯,其重均分子量可达 22 000。这在同类试验中尚属首创。班青等^[28]在常压下用固定脂肪酶催化合成蔗糖脂肪酸酯,生产工艺简单,反应温度比较低,为 20~80℃;采用了低毒性溶剂,可用于食品和药品,而且生产提纯简便,所得产品纯度高。

2 反应机理

早期的蔗糖酯合成反应的催化剂主要有碱金属烷氧化物,碳酸盐以及碱金属氢化物等,Rizza 和 Taylor 等^[29]认为这些催化剂在反应体系中的作用是促进蔗糖负离子(S⁻)的产生,且假定蔗糖与蔗糖酯、蔗糖负离子与蔗糖酯负离子具有同样的反应特征,把反应体系简化成均相反应体系,忽略了相界面能的影响等等。假设蔗糖酯交换反应为:



根据理论可得,催化剂的作用就是促进蔗糖负离子的产生,催化剂的碱性越强,去离子能力越大,则催化活性越高。

实际上在蔗糖多酯的合成中并不像假定的那样,蔗糖极易发生一系列复杂的化学反应,而不仅仅是生成蔗糖负离子。谢德明^[30]对蔗糖多酯的反应机理进行了深入的探讨,将有机化学多相反应体系中的相转移催化理论引入到蔗糖多酯合成反应体系,在反应体系中加入相转移催化剂(PTC)溴化四丁基胺,其催化性能明显优越于传统的碱金属烷氧化物、氢化物及其它一些碱性物质。因此,他提出了蔗糖多酯合成反应的三步反应机理,即蔗糖负离子形成一相转移一亲核取代,较 Rizza 和 Taylor 的理论增加了相转移过程。反应中相转移过程大大降低了体系的反应温度,产率也有明显提高,这一点对工业化生产具有极大的现实意义。

黄恩才等^[31]采用蔗糖和棕榈酸乙酯在催化剂等助剂的作用下,采用无溶剂酯交换法合成棕榈酸蔗糖酯。在反应体系中加入乳化剂,使反应体系成为微乳状液(0.01~0.06t_m),假设体系为均相反应。在实验的基础上,以蔗糖为关键组分研究了蔗糖酯合成的宏观动力学模型。实验结果表明:该反应为一级可逆反应,得出该表观一级可逆反应的动力学模型为:

$$X_A - X_{Ae} = (X_{A0} - X_{Ae})e^{-kt}$$

式中,A 代表反应物蔗糖,X_A 为以质量分数表示的蔗糖浓度,X_{A0} 为蔗糖初始浓度,X_{Ae} 为蔗糖的平衡浓度,k 为反应速率常数,min⁻¹,t 为反应时间。将此方程采用黄金分割法进行优化计算,得出模型参数。其中 k=0.01474,X_{A0}-X_{Ae}=0.249,残差平方和 F=7.36×10⁻⁴。优化结果与实验值吻合较好,证明模型的可信度高。

3 蔗糖酯的纯化

蔗糖酯的合成产物为蔗糖酯、脂肪酸酯、蔗糖及催化剂或乳化剂的混合物,蔗糖酯的分离纯化一般是

将反应产物冷却,进行脱色处理,再采用混合溶剂分离残余的脂肪酸酯、蔗糖及催化剂等杂质,再进行冷却使蔗糖酯结晶析出,过滤后得粗酯。粗酯经过乙醇重结晶即可得到产品。

胡健华^[15]采用乙醚浸泡法对蔗糖酯粗产物进行纯化处理。将反应产物先用 3% 的醋酸溶液进行中和,一方面可以防止蔗糖酯的水解,另外可以使脂肪酸皂转化为脂肪酸,使其与蔗糖酯同时析出。再进一步盐析,加速蔗糖酯的凝聚分层,进行水洗,并弃除水相得到粗产物。将粗产物置于真空干燥箱干燥,并研成粉状。分析产物组成为蔗糖酯占 61%,硬脂酸甲酯 21%,硬脂酸钾 18%。将粗品精制,用乙醚浸泡,除去可溶于乙醚的硬脂酸甲酯和硬脂酸钾。与有机溶剂共沉淀法相比,能显著降低生产成本,提高产品得率。

刘志伟^[32]对蔗糖酯合成的粗品的纯化工艺进行了筛选和研究,用两步萃取法代替目前常用的一步法精制粗品。首先向 SE 粗品中加入 5 倍的乙酸乙酯和 3 倍的水,70℃ 下加热搅拌溶解,用柠檬酸调 pH=5,在上层有机相中再加入占粗品重 14% 的 NaCl,70℃ 下搅拌 10~20min,冷却至 5℃,生成含 SE 和盐的共沉淀物,抽滤除去滤液,滤饼中再加入与粗品等量的异丁醇和水,65℃ 加热溶解,调 pH=7,最后排出水层(如有必要可重复水洗 2~3 次),有机相减压脱溶即得 SE 精制产品。实验证明,此法回收率高于 90%,而且也克服了传统精制法对粗品粉碎过筛的麻烦。

4 结 语

为了保证蔗糖酯在食品等行业的应用,蔗糖酯的合成反应首先应向着环保无毒的方向进行,采用无毒溶剂或无溶剂法合成。另外,在保证产率的前提下,降低反应温度是合成的重点,而寻找合适的乳化剂,使反应体系成为均相反应体系,或添加有效的催化剂都是降低反应温度、提高反应速率的有效方法。

蔗糖酯的生物降解性^[33,34],受脂肪酸链的长度和饱和度的影响,为了环保的需要,蔗糖酯的合成原料脂肪酸酯应选择长度偏小、饱和度较低的脂肪酸链,这将利于蔗糖酯的降解。

参考文献:

- [1] 刘小杰,何国庆,袁长贵,等. 食品与发酵工业,2001,27(11):64~69.
- [2] Shieh C J, Akoh C C, Koehler P E. J Am Oil Chem Soc, 1996,73(4):455~460.
- [3] Cotton J R, et al. Am J Clin Nutrition, 1996, 63:891
- [4] MS W P. Physiology & Behavior, 2004, 83:579~585.
- [5] Gerald G M, Gerald W B, Harold C J, et al. Chem Phys Lipids 2001, 109:185~202.
- [6] 汪多仁.四川化工与腐蚀控制, 2001,4(1):43~45.
- [7] 刘志伟.武汉食品工业学院学报., 1999, 2:9~13.
- [8] 张艳,张亚东,蒋登高.日用化学工业,2005,35(5):302~305.
- [9] 孙书静.食品与药品,2005,7(1A):57~59.
- [10] 李祖义,施邑屏,袁长贵.上海化工,1999,19:16~17.
- [11] 李祖义,徐国梁,袁长贵,等.上海化工,1999,24(21):6~8.
- [12] 李祖义,施邑屏.中国,CN99113469.9,1999,10,20.
- [13] 张卫,孙乃有,李建英.食品科技,2003,4:68~70.
- [14] 张慧萍,李正宇,谢笑天,等.云南师范大学学报.,1999,19(1):41~44.
- [15] 胡健华,胡鹏.中国油脂,1999,24(5):61~63.
- [16] 胡健华,胡鹏.中国油脂,1999,24(6):45~46.
- [17] 陈丽云.脂肪替代品——蔗糖聚酯的合成方法及分析研究.福建:暨南大学,2001.
- [18] 孙庶东,吾满江·艾力,杨晓冬,等.新疆大学学报(自然科学版),2002,19(4):466~470.
- [19] 沈金玉,李利军,高春满.清华大学学报(自然科学版),1999,39(12):16~19.
- [20] 张艳.蔗糖多酯合成工艺的研究.河南:郑州大学,2003.
- [21] 努尔买买提,阿依夏木,吾满江·艾力.新疆师范大学学报(自然科学版),2002,21(2):30~33.
- [22] 努尔买买提,吾满江·艾力,阿依夏木.食品科学,2004,25(8):116~118.
- [23] 林秀杰,薛桂芬.化工时刊,2001,2:10~12.
- [24] 吴洪达,李军生,闫柳娟等.食品工业科技,2005,2:170~171.

- [25] Patil R, Rethwisch G, Dordick S. *Biotechnol Bioeng*. 1991, 37(7):639~646.
- [26] Rethwisch D G, Patel D, Adigal R. et al. *Annual Technical Conference—ANTEC, Conference Proceedings*, 1991, 37:1805~1807.
- [27] Park O J, Kim D Y, Dordick J S. *Biotechnol Bioeng*, 2000, 70(2):208—216.
- [28] 班青, 马万勇, 吴建国. *中国*, CN1733927. 2006, 02, 15.
- [29] Rizza G P, Taylor H M. *J Am Oil Chem Soc*, 1978, 55:398
- [30] 谢德明. *中国油脂*, 1999, 24(4): 58~60.
- [31] 黄恩才, 刘先桥, 刘诗飞, 等. *郑州工业大学学报*, 2000, 21(4): 4~6.
- [32] 刘志伟. *武汉工业学院学报*, 1999, 3:11~14.
- [33] Figge K, Haigh-Baird S D. *Chemosphere*, 1997, 34(12):2621~2636.
- [34] Haigh-Baird S D, Bus J, Engelen C, et al. *Chemosphere*, 1997, 35(3):413~425.

Research of the Synthesis of Sucrose Esters

QIU Hua, QI Shu-hua, WANG Jin

(*Department of Applied Chemistry, School of Science, Northwestern Polytechnical University, 710072, China*)

Abstract: This paper reviews the synthesis and procedure of sucrose esters, also presents its reaction mechanism. There are mainly four ways to synthesize sucrose esters: solvent method, emulsification method, homogeneous non-solvent method and enzyme catalyst method. Solvent method uses DMF or DMSO which is poisonous as solvent. That restricts applications of sucrose esters in food industry. Emulsification method involves propylene glycol or water instead of DMF or DMSO, and adding emulsifying agents makes the reaction system similar to be homogenous. In non-solvent method, emulsifying agents or effective catalysts are added to reaction system which makes the melting reactants homogenous, while temperature of the reaction usually is too high to operate, and the quality of product is always low. Enzyme catalyst method using enzymes as catalyst is a new biological synthesis method with high selectivity, easy production separation, and moderated condition etc. And sucrose esters purification is also summarized.

Key words: Sucrose esters; Sucrose polyesters; Synthesis; Reaction Mechanism; Purification