

# 柠檬酸甘油酯的合成

裘爱泳 傅 红

(无锡轻工大学食品学院, 无锡, 214036)

**摘要** 以柠檬酸、乙酸酐、脂肪酸单甘酯为原料,合成了各项质量指标符合 FAO / WHO 标准, EWG 和 FCC-III 标准的柠檬酸甘油酯 (CMG), 确定了合成的最佳工艺路线, 并以此为原料配制了两种复合型抗氧化剂, 抗氧化效果优。

**关键词** 抗氧化剂; 单甘酯; 柠檬酸甘油酯

**中图分类号** T S202. 8

## 0 前 言

柠檬酸甘油酯 (CMG) 是甘油、脂肪酸和柠檬酸的酯化产物, 呈双亲分子结构, 属阴离子表面活性剂, 具有优良的乳化性。它既可作为油脂抗氧化剂的增效剂和稳定剂, 又可作为香肠乳化剂和人造黄油防溅剂。CMG 的特殊性能是, 它可以以络合形式结合痕量金属, 所以将它们作为油溶性金属络合剂与抗氧化剂混合使用, 可以大大提高抗氧化效果。

## 1 实验

### 1.1 实验原料

单甘酯 分子蒸馏级; 柠檬酸 乙酸酐 AR 级; 磷酸 食用级; 菜籽色拉油 昆山油厂产品; 猪油 新鲜板油熬制; 抗氧化剂 (PG, BHA, BHT) CR 级; G-50 抗氧化剂 美国 Griffith 公司产品。

### 1.2 仪器设备

玻璃三颈瓶; 层析缸; 柳本熔点测定仪; 油脂氧化稳定分析仪; 瑞士 617, 722 分光光度仪; 质谱仪 (MS) Finnigan MAT4610B。

### 1.3 分析方法

酸值、皂化值按文献 [8] 中方法; 乳化能力按文献 [9] 中方法; 抗氧化性能按文献 [1] 中方法; 结构鉴定采用 MS 方法。

### 1.4 实验方法

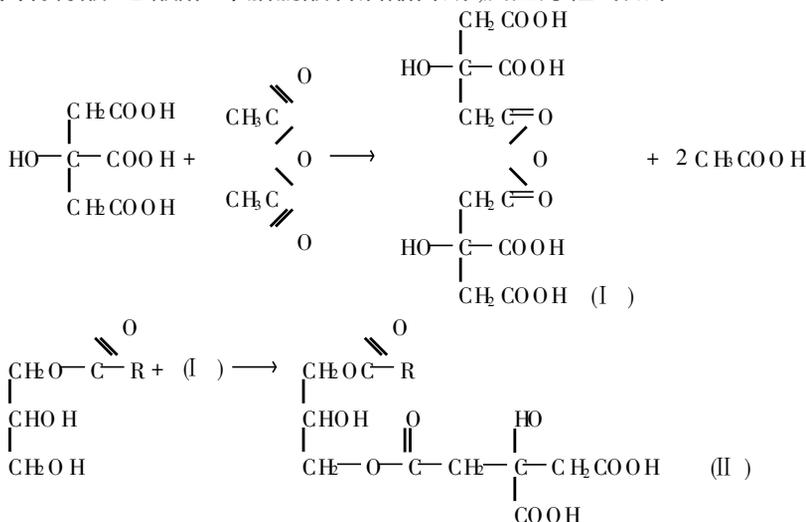
将原料柠檬酸、乙酸酐按一定比例放入三颈瓶中, 加热至 80~90℃, 投入一定量的催化剂, 在真空搅拌下于 100℃ 反应一定时间, 破真空, 加入一定量的硬脂肪酸单甘酯, 反应

0.5h,抽真空于 100~120℃下反应一段时间,以酸值及产品的氧化诱导时间作为控制反应的指标。

## 2 结果和讨论

### 2.1 柠檬酸甘油酯的制备

由柠檬酸、乙酸酐、单脂肪酸甘油酯合成,反应方程式如下:



式中 R为脂肪酸的碳链

**2.1.1 正交试验** 根据单因素实验结果,选择催化剂量 0.5%~1%,温度 100~120℃,柠檬酸、乙酸酐和硬脂酸单甘酯的摩尔比为 1:3:1.55~1:3:1.95,时间 1.25~1.75h,进行 4因素、3水平的正交试验。试验安排和结果分析示于表 1,2,3和图 1中。

表 1 因素和水平

水平	因素				D 时间 (h)
	A 催化剂 (W/W)	B 温度 (℃)	C 柠檬酸 乙酸酐 单甘酯 (摩尔比)	D	
1	0.5%	100	1:3:1.55		1.25
2	0.7%	110	1:3:1.75		1.50
3	1.0%	120	1:3:1.95		1.75

表 3 极差分析

极差	A	B	C	D
$K_1$	148	154	149	164
$K_2$	168	170	190	165
$K_3$	169	162	147	156
R	21	16	43	9

表 2 酯化正交试验表

编号	A	B	C	D	诱导时间 (min)
1	1	1	1	1	130
2	1	2	2	2	187
3	1	3	3	3	128
4	2	1	2	3	183
5	2	2	3	1	164
6	2	3	1	2	159
7	3	3	3	2	150
8	3	2	1	3	158
9	3	1	2	1	200

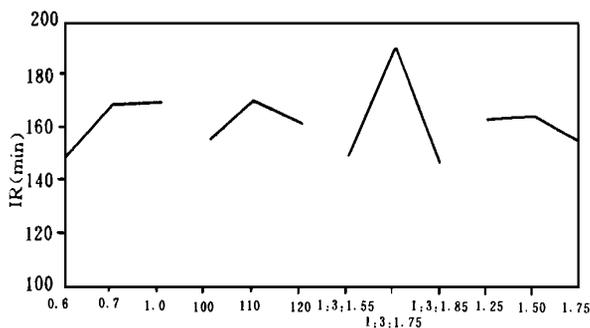


图 1 直观分析图

由极差分析和直观分析结果可知,各因子对指标的影响主次顺序为, C> A> B> D. 最佳工艺条件为,反应物摩尔比 1: 3: 1. 75;催化剂用量 0. 7%;温度 110℃;时间 1. 5h.

2. 1. 2 验证实验 分别将加入合成产物和加入 PG的菜油,与空白样品进行氧化诱导时间的比较,证明该产品比加入 PG的油脂诱导时间延长 1. 53倍.

### 2. 2 产品的质量指标和特征值

柠檬酸硬脂酸甘油酯的各项质量指标符合 FAO /W HO标准 78 /663 EW G和 74/329 EW G标准,以及 FCC-III的标准 见表 4.

表 4 柠檬酸甘油酯的质量指标

名 称	指 标			
	按 78 /663 EW G 和 74 /329 EW G	按 FCC-III	按 FAO /W HO 77	柠檬酸脂肪 酸甘油酯
总柠檬酸含量 (%)	13~ 50	14~ 17	柠檬酸和脂肪酸 以外的酸 不得检出	49. 78 柠檬酸和脂肪酸 以外的酸未检出
游离酸 (%)	< 3	-		2. 1
酸 值	-	70~ 100	50~ 60	-
皂 化 值	-	260~ 265		264. 58
游离甘油 (%)	< 2	-		1. 3
未中和产品 (%)	< 0. 5	< 0. 3		0. 4
部分中和产品 (%)	< 10. 0	-		7. 8
水 (%)	-	< 0. 2		0. 1
pH ( 1% 水溶液)	3~ 7. 5	-		6. 5
重金属 ( mg /kg)	-	< 10		5
As ( mg /kg)	< 3	< 3		2. 8
Pb ( mg /kg)	< 3			
Cu <sup>+</sup> Zn ( mg /kg)	< 50(其中 Zn < 25)			

## 3 复合型抗氧化剂的配制和应用试验

### 3. 1 复合型抗氧化剂的配制

采用混料回归设计方法,即配方配比设计方法<sup>[8]</sup>

取原料 PG, BHA, 柠檬酸甘油酯分别为 A, B, C三组分. 它们在配方中所占的百分比为  $z_1, z_2, z_3$ . 且  $z_1 \geq a_1, z_2 \geq a_2, z_3 \geq a_3$  ( $a_1 + a_2 + a_3 < 1$ ),  $z_1 + z_2 + z_3 = 1$ .

$$\text{变换: } z_1 = [1 - (a_1 + a_2 + a_3)]x_1 + a_1$$

$$z_2 = [1 - (a_1 + a_2 + a_3)]x_2 + a_2$$

$$z_3 = [1 - (a_1 + a_2 + a_3)]x_3 + a_3$$

$$(1 - a_2 - a_3, a_2, a_3) = (1, 0, 0)$$

$$(a_1, 1 - a_1 - a_3, a_3) = (0, 1, 0)$$

$$(a_1, a_2, 1 - a_1 - a_2) = (0, 0, 1)$$

本配制中  $z_1 \geq 0. 1, z_2 \geq 0. 1, z_3 \geq 0. 2, z_1 + z_2 + z_3 = 1$

$$\text{变换: } z_1 = 0. 6x_1 + 0. 1, z_2 = 0. 6x_2 + 0. 1, z_3 = 0. 6x_3 + 0. 2$$

配制后的抗氧化剂以 0. 2%的浓度添加到油脂中,进行 Rancimat 抗氧化性能测试. 测试结果以  $y$  值表示. 根据各次实验,可以算出:

$$y = 193x_1 + 154x_2 + 205x_3 + 6x_1x_2 - 30x_2x_3$$

$$\Delta = b_{12}^2 + b_{13}^2 + b_{23}^2 - 2(b_{12} \cdot b_{13} + b_{12} \cdot b_{23} + b_{13} \cdot b_{23})$$

$$= 6^2 + 0^2 + (-30)^2 - 2(0 - 180 + 0) = 1296$$

由等值线分析得最优配方

$$x_1 = 0.8/2.4 = 0.33 \quad z_1 = 0.6x_1 + 0.1 = 0.3$$

$$x_2 = 0.5/2.4 = 0.23 \quad z_2 = 0.6x_2 + 0.1 = 0.225$$

$$x_3 = 1.1/2.4 = 0.46 \quad z_3 = 0.6x_3 + 0.2 = 0.475$$

所以 A, B, C最佳配方为 0.3: 0.225: 0.475

作者在最佳配方的基础上,配制了两种复合抗氧化剂

配方一: PG 12%

BHA 9%

柠檬酸甘油酯 19%

稀释剂 I 50%

稀释剂 II 10%

配方二: PG 12%

BHA+ BHT 10%

柠檬酸甘油酯 19%

稀释剂 I 50%

稀释剂 II 9%

### 3.2 复配剂的抗氧化性能

测试中分别对菜油或猪油加入 0.4%复配型抗氧化剂,进行 Rancimat 抗氧化性能测试,其测试结果分别见表 5,表 6和图 2,图 3.

表 5 菜籽色拉油中复配型抗氧化剂的诱导时间

添加抗氧化剂种类 (0.4%)	不含抗氧化剂	G-50	配方一	配方二
诱导时间 (min)	91	179	221	234

表 6 猪油中复配型抗氧化剂的诱导时间

添加抗氧化剂种类 (0.4%)	不含抗氧化剂	G-50	配方一	配方二
诱导时间 (min)	100	321	359	393

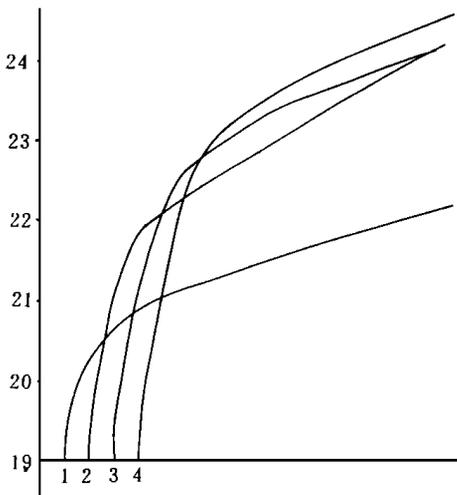


图 2 菜籽色拉油中复配型抗氧化剂的诱导时间

- 1 不含抗氧化剂的油诱导时间
- 2 含 G-50的油的诱导时间
- 3 含配方一的油的诱导时间
- 4 含配方二的油的诱导时间

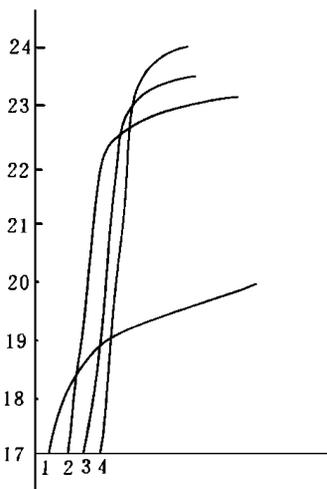


图 3 猪油中复配型抗氧化剂的诱导时间

- 1 不含抗氧化剂猪油的诱导时间
- 2 含 G-50抗氧化剂猪油的诱导时间
- 3 含配方一猪油的诱导时间
- 4 含配方二猪油的诱导时间

实验结果表明,添加 G-50和作者研制的两种复配型抗氧化剂的菜籽油和猪油,其抗氧化性能有显著提高,但添加 G-50的菜油和猪油的抗氧化时间分别是一般菜油的 1.96倍、一般猪油的 3.21倍。而添加两种复配型抗氧化剂的菜油和猪油的抗氧化时间分别是一般菜油的 2.42和 2.57倍,一般猪油的 3.59和 3.93倍。说明作者研制的两种复配型抗氧化剂的抗氧化效果优于国外同类产品 G-50。

## 4 结 论

1) 合成了符合 FAO /WHO, EW G和 FCC-III标准的新型食品乳化剂——柠檬酸甘油酯。经配制后的复配型抗氧化剂,其抗氧化性能优于国外同类产品。

2) 液态复配型抗氧化剂使用方便,可在动物油脂、植物油酯,含油食品、化妆品等行业使用,有推广价值和应用前景。

### 参 考 文 献

- 1 张万福. 食品乳化剂. 中国轻工业出版社, 1993
- 2 Volkbert Bade, Essen U. S. P4 071, 544, 1978
- 3 凌关庭等. 食品添加剂手册(上,下). 化学工业出版社, 1989
- 4 毛培坤. 合成洗涤剂工业分析. 中国轻工业出版社, 1988
- 5 汤逢. 油脂化学. 无锡轻工业学院
- 6 F. J. Baur Analytical Methodology for Emulsifiers used in Fatty foods a: Review J. A. O. C. S, 1973, 50 85~ 92
- 7 美国 Griffith 公司产品说明书, 1992
- 8 上海师范大学. 回归分析及试验设计. 上海教育出版社, 1978

## Synthesis on Glycerocitrate

Qui Aiyong Fu Hong

(School of Food Science & Technology, Wuxi University of Light Industry, Wuxi, 214036)

**Abstract** Citric acid ester of glycerol were synthesized from citric acid, acetic anhydride and fatty monoglycerides, and their quality indices were in agreement with the standards of FAO /WHO. The optimum technological conditions for the esterification determined two composite antioxidants, and got prepared for using citric acid esters of glycerol, as the main component. Test results showed that their antioxidation effectiveness were superior to that of the foreign products, They can be worth applying to oils and fats as well as fat-riched foods.

**Key-words** antioxidant; monoglyceride; citric acid ester of glycerol