

文章编号: 1009-038X(2004)04-0065-04

功能性脂质——中碳链甘油酯的研究

余春涛, 王兴国, 金青哲, 刘元法

(江南大学 食品学院, 江苏 无锡 214036)

摘要: 利用固载的磷钨酸作催化剂, 对中碳链脂肪酸和甘油的酯化反应进行了研究, 考察了时间、催化剂用量、酸醇摩尔比和温度对酯化反应的影响, 确定其最佳的反应条件为: 催化剂的用量为甘油质量的4%, 反应体系的温度为初温140℃, 终温160℃, 残压10 kPa, 酸醇摩尔比为3.1:1. 反应时间为1.5 h, 最终酯化率可达89%.

关键词: 磷钨酸; 中碳链甘油酯; 催化; 合成

中图分类号: O 623.624

文献标识码: A

Functional Lipids——Medium Carban Chain Triglycerides

YU Chun-tao, WANG Xing-guo, JIN Qing-zhe, LIU Yuan-fa

(School of Food Science and Technology, Southern Yangtze University, Wuxi 214036, China)

Abstract: With phosphatotungstic acid as a catalyst, the esterization reaction of medium-chain fatty acid and glycerol was studied. The effects of some reaction conditions, such as reaction time, the catalyst quantity, glycerol/acid ratio and temperature, were investigated. The optimal reaction conditions were as follows: the catalyst quantity: 4% glycerol, reaction temperature: initial 140℃ and final 160℃; acid/glycerol ratio: 3.1/1; reaction time: 1.5 h; residual pressure: 10 kPa. The conversion of fatty acid reached 89%.

Key words: phosphatotungstic acid; medium-chain glycerides; catalysis; synthesis

中碳链脂肪酸指 $C_8 \sim C_{12}$ 的脂肪酸, 典型的中碳链脂肪酸甘油酯(MCT)主要含 C_8 、 C_{10} 的脂肪酸甘油酯。由于它们的相对分子质量比长碳链脂肪酸小得多, 使得 MCT 具有独特的性质。MCT 不但给食品提供独特的奶油样风味, 而且还能调节食品的口感和质构, 可作为疏水性风味物的介质。在临床上, MCT 可作为一种易吸收、低热量的能源^[1~4]。目前, MCT 在化妆品、药品、特需营养品等方面的应用日益广泛^[5,6]。

在食品方面, MCT 可作为油脂脱模剂、机械润

滑剂等。MCT 的代谢具有特殊性, 由胰脂肪酶迅速水解后直接进入小肠的上皮细胞, 吸收特别快; 同时在细胞内不再合成三甘酯, 并直接由门腔静脉在肝脏代谢为能源。因此, MCT 可作为可消化吸收的结构脂质和控制脂肪酸吸收的低能油脂^[7,8]。MCT/LCT 的乳化剂中不饱和脂肪酸含量较低, 能减少前列腺素、血栓素等的合成, 较少引起肺功能和肺血流动力学变化, 利于肺功能不全的病人的吸收。另外, 摄取 MCT, 能减少血清胆固醇和肝胆固醇量, 对于摄取高脂肪胆固醇饮食所导致的动脉硬化、血栓

收稿日期: 2003-09-12; 修回日期: 2003-10-12.

作者简介: 余春涛(1978-), 男, 湖北鄂州人, 粮食、油脂与植物蛋白工程硕士研究生。

万方数据

症也有一定疗效^[9]。

作者采用固载磷钨酸作催化剂,在负压条件下对 MCT 的合成作了研究。将磷钨酸固载化用于催化合成中碳链甘油酯,结果表明:固载磷钨酸对中碳链甘油酯的酯化反应具有良好的催化作用,生产工艺简单,产品质量好,催化剂易回收,并可重复使用,易于工业化生产。

1 材料与方法

1.1 仪器与试剂

81-2 型恒温磁力搅拌器:上海志威电器有限公司产品;真空油泵:浙江温岭新型电机厂产品;甘油:化学纯试剂;中碳链脂肪酸(辛酸质量分数 81%,癸酸质量分数 16%):市售产品;催化剂($H_3PW_{12}O_{40} \cdot xH_2O$):自行制备;辛酸甘油酯:色谱级试剂。

1.2 方法

1.2.1 催化剂($H_3PW_{12}O_{40} \cdot xH_2O$)的固载化 首先将活性炭放入烧杯中,用质量分数 10% 硝酸溶液浸透,水浴加热 2~3 h,过滤、用蒸馏水洗至中性,抽滤,在 110~130 °C 烘干备用。然后按一定的比率(质量比为 10:6)称取活性炭和磷钨酸溶于适量的去离子水,再在 80 °C 水浴搅拌蒸发、烘干,并在 180 °C 活化。

1.2.2 酯化率的计算 酯化率(%)=[(反应前的酸价-反应后的酸价)/反应前的酸价]×100%

1.2.3 甘油酯薄层色谱分析 油样点在经活化的硅胶板上,再用 V(正己烷):V(无水乙醚):V(乙酸)=80:20:1.2 展开,碘蒸气显色。刮下斑点,用氯仿洗脱,蒸掉氯仿,残留物进行 GC 分析。

1.2.4 甘油酯的 GC 分析 采用日本岛津 GC14A 分析仪,色谱柱为 SGE 样品直接进样。汽化室温度为 350 °C,将柱温在 200 °C 下维持 2 min,再以 10 °C/min 升到 350 °C。FID 检测器温度 350 °C,载气 N_2 ,体积流量 5 mL/min,无分流。

2 结果与讨论

2.1 影响酯化率的因素

2.1.1 催化剂对酯化率的影响

1) 催化剂的添加量对酯化率的影响:作者在 150 °C,醇酸摩尔比 3:1:1,操作压力为 10 kPa 下研究了催化剂与甘油的质量比对酯化率的影响。在非均相催化反应体系中,适量地增加催化剂等于增

加了活性中心,从而被活化的分子相对多些。另一方面,催化剂量增到一定的程度后也造成了反应体系粘度的上升。由于粘度的增加而导致反应物向活性中心迁移的速度减缓,一旦这种传质受阻,占主导作用时合成速度反而下降,在相同的时间内表现酯化率降低。经过实验发现,催化剂的最适添加量为甘油质量的 4%。结果见图 1。

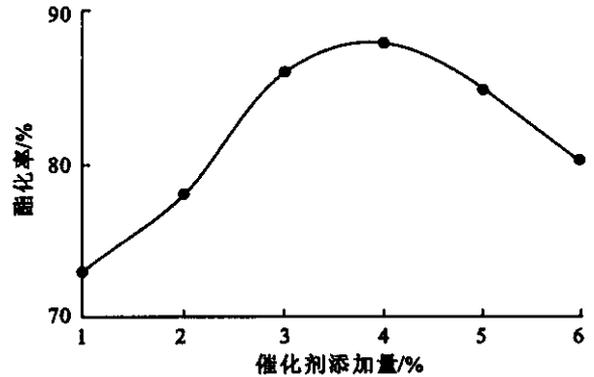


图 1 催化剂的添加量对酯化率的影响

Fig.1 The effect of catalysis addition amount on conversion

2) 催化剂重复利用情况:采用固载磷钨酸的目的是为了增大磷钨酸的活性比表面,还能使磷钨酸易与产物分离,能够回收和重复使用。在醇酸摩尔比 3:1 的反应体系中,150 °C 条件下研究了催化剂重复利用的可行性。酯化反应完成后过滤,催化剂不经任何处理,其酯化效果见图 2。

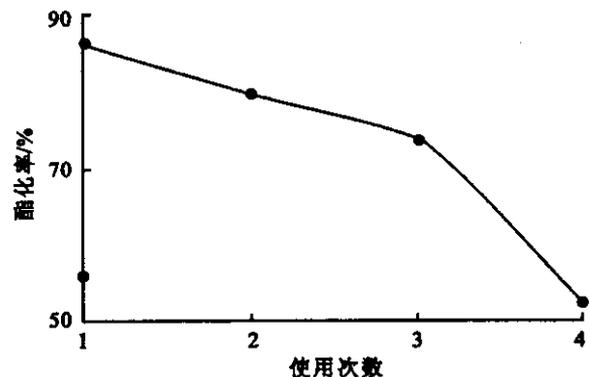


图 2 催化剂使用次数对酯化率的影响

fig.2 The effect of catalysis addition time on conversion

由图可见,重复利用的固载磷钨酸,其催化性能随使用次数增加,酯化率依次减小,主要由于催化剂中活性炭吸附了较多油脂,因此须用有机溶剂对用过的催化剂进行处理。将过滤后的催化剂在氯仿中浸泡 3 h,然后在 180 °C 下活化,再进行重复性试验,结果见图 3。

每次酯化完后催化剂经过处理,可重复使用4次,而最终产品中的甘油酯质量分数可达到要求。

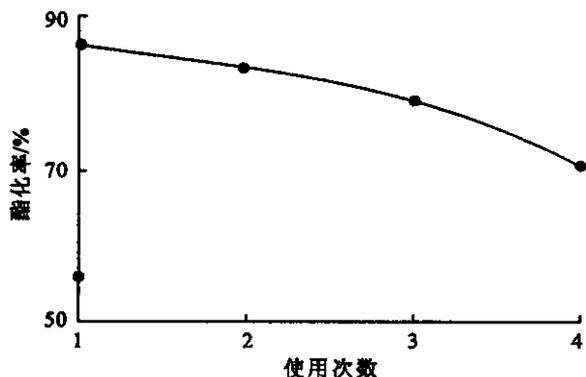


图3 催化剂使用次数对酯化率的影响

Fig. 3 The effect of catalysis used frequency on conversion

2.1.2 酸醇摩尔比对酯化率的影响 根据合成反应在脂肪酸与甘油的反应体系中通过控制其它的反应条件,在1.5 h内研究了酸醇摩尔比对酯化率的影响(见图4)。

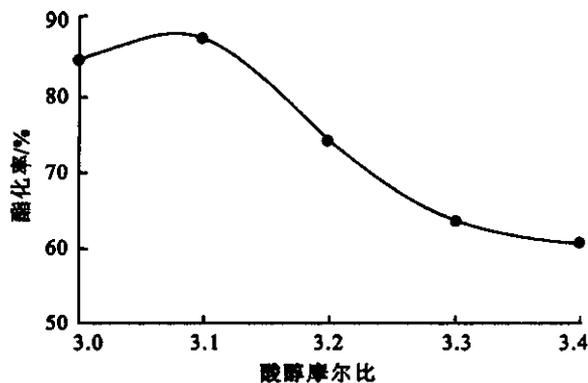


图4 酸醇摩尔比对酯化率的影响

Fig. 4 The effect of acid/glycerol ratio on conversion

从图4中可以看出,酸醇摩尔比控制在3.1:1酯化率较高。酸过量太多时易造成产品中酸量过多,导致酯化率降低,同时也增加后续精练的难度。

2.1.3 反应温度对酯化率的影响 升高温度可以加快反应的进程,但过高的温度造成了脂肪酸的大量挥发,并且产品的颜色很深。在10 kPa的压力下,研究了不同的恒定温度下1.5 h内的酯化率,结果见表1。

表1 温度对酯化率的影响

Tab. 1 The effect of reaction temperature on conversion

温度/℃	酯化率/%
130	68
140	80
150	82
万向数据	83

然而,温度的增高也促进了脂肪酸的挥发,会不利于反应的正向进行。在150℃,160℃的条件下有较多的脂肪酸蒸出,从而影响了酯化率。为此作者采用了两步温度反应法,让体系在温度I下反应到出水量为理论量的1/3时,再使体系温度升到温度II,直到无水分出为止。采用两步温度反应对酯化率的影响,见表2。

表2 两步温度对酯化率的影响

Tab. 2 The effect two-step reaction temperature on conversion

温度 I/℃	温度 II/℃	酯化率/%
130	160	86
140	160	89
130	170	86
140	170	85

由表可见,采用两步温度反应法的酯化率明显很高,其最好的反应温度为开始温度140℃,终温160℃。

2.1.4 反应体系的残压(绝对压力)对酯化率的影响 在本研究的反应体系中,水的去除有利于反应的正向进行,通过减压可实现脱水,脱水效果显然与操作压力有关。在酸醇摩尔比3.1:1,温度150℃,催化剂添加量为甘油质量的4%的条件下,研究了压力对酯化率的影响,结果见图5。

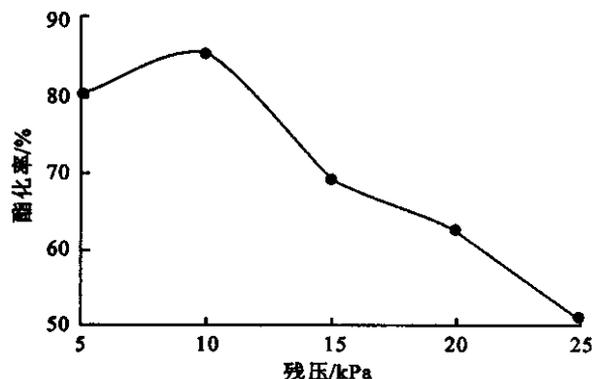


图5 残压对酯化率的影响

Fig. 5 The effect of residual pressure on conversion

从图中可以看到,残压在10 kPa附近时酯化率很高,随着真空度减小,水的去除难度增大,从而导致反应难以正向进行,酯化率逐渐降低。另一方面,压力太低时脂肪酸容易挥发,也不利于反应。同时在真空度较高的条件下合成得到的产品色泽较好,减少了后续精练中脱色工艺的难度。

2.2 达到平衡所必需的时间

经过以上实验,作者再对酯化率与反应时间的

关系进行了探讨。在醇酸摩尔比 3.1: 1, 温度 150 °C, 催化剂添加量为甘油质量的 4% 的条件下, 经过 1.5 h, 反应基本完成, 结果见图 6。

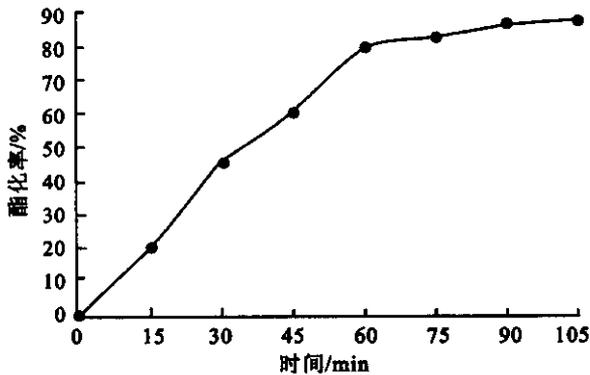


图 6 反应时间对酯化率的影响

Fig. 6 The effect of reaction time on conversion

最佳的反应条件为: 催化剂的用量为甘油质量的 4%, 反应体系的温度为初温 140 °C, 终温 160 °C,

残压 10 kPa, 醇酸摩尔比为 3.1: 1, 反应时间为 1.5 h, 其酯化率为 89%。

2.3 产品检测

酯化完的产品经过物理精炼, 碱炼, 脱色处理后, 检测结果见表 3。

表 3 产品质量检测数据

Tab. 3 Quality analysis results of the product

酸价	羟值	折光率	皂化价	碘价	色泽 (罗维朋法)
0.1	8.5	1.447	345	1.3	黄 10/红 1.0

3 小结

将磷钨酸固载在活性炭上, 用作中碳链甘油酯合成的催化剂, 催化效果良好, 催化剂能够重复利用, 酯化率可达 89%。

参考文献:

- [1] Kim S M, Rhee J S. Production of medium-chain glycerides by immobilized lipase in a solvent-free system[J]. *J Am Oil Chem Soc*, 1991, 68(7): 499-503.
- [2] Kwon D Y, Song H N, Yoon S H. Synthesis of medium-chain glycerides by lipase in organic solvent[J]. *J Am Oil Chem Soc*, 1996, 73(11): 1521-1525.
- [3] L Hartman, Daniela Reimann. Preparation of medium chain triglycerides with the use of physical refining[J]. *Fat Sci Technol*, 1989, 91(8): 324-327.
- [4] Ghosh S, D K Bhaatacharyya. Medium-chain fatty acid-rich glycerides by chemical and lipase-catalyzed polyester-monoester Interchange Reactor[J]. *J Am Oil Chem Soc*, 1997, 74(3): 593-595.
- [5] Mascioli E A, Babayan V K, Bristrian B *et al.* Triglycerides for special medical purposes[J]. *J Parenteral Enteral Nutr*, 1998, (6): 12-14.
- [6] Robert G Labarge. The search for a low caloric oil[J]. *Food Technology*, 1998, 75(1): 84-90.
- [7] Marta A, P Langone. Enzymatic synthesis of medium-chain triglycerides in a solvent-free system[J]. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 1999, 77(3): 759-770.
- [8] 张思源, 李宁, 刘燕萍. 中链甘油三酯的代谢特点及临床应用研究进展[J]. *肠外与肠内营养*, 2001, 8(1): 54-56.
- [9] 曹伟新. 脂肪乳剂的特点和应用[J]. *腹部外科*, 2000, 13(4): 206-208.
- [10] 张敏, 袁先友. 磷钨酸催化合成三醋酸甘油酯[J]. *合成化学*, 2001, 9(5): 469-471.
- [11] 周原, 刘新玲, 王焕龙, 等. 活性炭固载磷钨杂多酸催化合成醋酸正丁酯[J]. *工业催化*, 2001, 9(2): 39-44.
- [12] 海彦, 周定. 负载磷钨酸催化剂制备与催化性能[J]. *化工学报*, 2001, 52(9): 842-844.
- [13] 恩波, 胡长文. 多酸化学导论[M]. 北京: 化学工业出版社, 1997.

(责任编辑 朱明)