

文章编号: 1673-1689(2010)04-0572-06

# 乳酸丙二醇酯的非水相酶催化合成及应用研究

姜兴涛<sup>1</sup>, 刘强<sup>2</sup>, 李庆廷<sup>1</sup>, 李智宇<sup>2</sup>, 李锐<sup>1</sup>, 侯春<sup>2</sup>, 于铁妹<sup>1</sup>  
(1. 深圳波顿香料有限公司研发中心, 广东深圳 518051; 2. 红塔烟草(集团)有限责任公司技术中心, 云南玉溪 653100)

**摘要:** 以乳酸和丙二醇为原料, 以一种固定化的假丝酵母脂肪酶为催化剂, 催化合成了乳酸丙二醇酯, 并对比了乳酸、丙二醇和乳酸丙二醇酯的保湿性和吸水性。研究确定的最优反应条件为: 50 mL 正己烷为溶剂, 初始乳酸浓度为 0 mol/L, 丙二醇浓度为 0.4 mol/L, 加入固定化脂肪酶 0.2 g, ZGS 高效耐酸分子筛添加量 2.0 g, 反应温度 50 °C, 以 0.01 mol/(L·h) 的速度滴加脱水乳酸 20 h, 搅拌催化反应, 反应 64 h 结束, 乳酸转化为乳酸丙二醇酯的酯化率达到 97.3%。反应后纯化得到的产品质谱分析和红外光谱分析结果证实为乳酸丙二醇酯, GC 质量分数达到 99% 以上。乳酸丙二醇酯的保湿性和吸水性试验表明: 在相同的温度和湿度条件下, 乳酸丙二醇酯的保湿效果比乳酸和丙二醇好, 吸水性与丙二醇相当。乳酸丙二醇酯应用到卷烟中, 可增加烟气舒适度, 降低烟气干燥感。

**关键词:** 乳酸丙二醇酯; 非水相; 脂肪酶; 保润; 卷烟

中图分类号: TS 452.1

文献标识码: A

## Studies on Lipase-Catalyzed Synthesis of Propanediol Lactate in Non-aqueous Phase and its Application

JIANG Xing-tao<sup>1</sup>, LIU Qiang<sup>2</sup>, LI Qing-ting<sup>1</sup>, LI Zhi-yu<sup>2</sup>,  
LI Rui<sup>1</sup>, HOU Chun<sup>2</sup>, YU Tie-mei<sup>1</sup>

(1. R & D Center of Shenzhen Boton Flavors & Fragrances Co., Ltd, Shenzhen 518051, China; 2. Technology Center of Hongta Tobacco Group Co., Ltd, Yuxi 653100, China)

**Abstract:** The study synthesized a propanediol lactate with lactic acid and propylene glycol as substrate and catalyst by an immobilized *Candida rugosa* lipase. as catalyst and compared the moisture absorption and water absorption of lactic acid, propylene glycol and propanediol lactate. The optimum reaction conditions were determined and listed as follows: The reaction was stirred at 50 °C with hexane as solvent, 0 g/L initial lactic acid concentration and then feed at 0.01 mol/L for 20 h, 0.4 mol/L propylene glycol concentration, 0.2 g/L immobilized lipase, 2.0 g/L molecular sieve, and the reaction time is 60 h. With this optimum conditions, the conversion percent of lactic acid to propanediol lactate was achieved at 97.3%. The purified product after reaction was proved as propanediol lactate by MS and infrared spectrum analysis which content was above 99%. Then the moisture absorption and water absorption of lactic acid, propylene glycol and propanediol lactate were compared and the results shown that the effect of moisture

收稿日期: 2009-09-27

基金项目: 国家烟草专卖局科技项目(110200701004)。

作者简介: 姜兴涛(1977-), 男, 山东临清人, 工程师, 主要从事天然香料和生物技术香料研究开发工作。

Email: jiang\_xt@cf-boton.com

absorption of propanediol lactate was better than that of lactic acid and propylene glycol, respectively. The effect of water absorption was the same as that of propylene glycol in the same temperature and humidity condition. Propanediol lactate was used as cigarette additive. The smoke was comfortable and the dry sensation was reduced.

**Key words:** propanediol lactate, non-aqueous phase, lipase, humectant, cigarette

乳酸和丙二醇都是强吸湿性液体,作为保湿剂广泛应用于食品、烟草和化妆品中。乳酸丙二醇酯作为一种新型保湿剂,粘度适中,具有良好的铺展性,水溶性好,能与其它水溶性成分配伍,显示出良好的保湿性能。目前,工业上主要采用化学法合成乳酸丙二醇酯,合成工艺采用浓硫酸、氯化铁<sup>[1]</sup>、钛酸酯、锆酸酯<sup>[2]</sup>或改性 HZSM-5 分子筛<sup>[3]</sup>作催化剂,酯化率普遍不高,最高酯化率仅 88.7%<sup>[3]</sup>。化学合成生产工艺涉及高温、高压及有毒溶剂,对设备要求高,易造成污染环境。近年来,随着人们对健康的关注和环保意识的增强,人们对天然产品的兴趣日益增长。与化学合成相比,生物催化是一种“绿色的”环境友好的合成工艺,它具有反应条件温和、催化效率高、催化专一性强等优点。因此,用生物催化剂取代化学催化剂生产精细化工产品已成为必然的发展趋势。脂肪酶在非水相体系中具有催化酸和醇反应合成酯的逆向催化功能<sup>[4]</sup>。近年来,利用脂肪酶催化合成低相对分子质量酯已成为研究热点,但至今未见合成乳酸丙二醇酯的报道。作者以乳酸和丙二醇为原料,以一种固定化的假丝酵母脂肪酶为催化剂,催化合成了乳酸丙二醇酯,对比了乳酸、丙二醇和乳酸丙二醇酯的保湿性和吸水性,并对乳酸丙二醇酯在卷烟中的应用效果进行了感官评价。

## 1 材料与方 法

### 1.1 材 料

假丝酵母脂肪酶:大孔吸附树脂固定,作者所在课题组自制;乳酸:体积分数  $\geq 85\%$ , A. R, 上海凌峰化学试剂有限公司产品;丙二醇:体积分数  $\geq 99.9\%$ , 医药级,陶氏化学公司产品;环己烷: A. R, 广东光华试剂厂有限公司产品;正己烷: A. R, 广东光华试剂厂有限公司产品;正庚烷: A. R, 广东光华试剂厂有限公司产品;ZGS 高效耐酸分子筛:上海陶锦化工有限公司产品;叔丁醇: HPLC 级,广东光华试剂厂有限公司产品;红塔“新势力”空白叶组烟丝:红塔烟草(集团)有限责任公司提供。

### 1.2 仪 器

Agilent 6890 气相色谱仪: Agilent 6890-5973N,

气质联用仪: Agilent 公司产品; Nicolet 380 智能傅立叶红外光谱仪: Nicolet 公司产品; CLIMA-CELL404 人工气候箱: 德国 MMM 公司产品; 其他为常规设备。

### 1.3 乳酸丙二醇酯的合成

**1.3.1 乳酸脱水** 在装有温度计、油水分离器、回流冷凝管的三口烧瓶中加入乳酸和适量环己烷,置于磁力搅拌电热套中,电磁搅拌下加热脱水,至无水珠分出后,停止加热。脱水后的乳酸和环己烷在分液漏斗中静置,分离乳酸层和环己烷层,乳酸层减压蒸馏除去剩余的少量环己烷,得到脱水乳酸,环己烷层可重复利用<sup>[5]</sup>。

**1.3.2 乳酸丙二醇酯的非水相酶催化反应** 将一定量的脱水乳酸、丙二醇以及 50 mL 的溶剂加入 100 mL 平底三口烧瓶中,加入固定化脂肪酶和 0~3 g 的分子筛,置于恒温水浴锅中,在一定温度下,以磁力搅拌方式密闭催化反应,反应过程中视情况以 BQ50-1J 蠕动泵定时定量滴加脱水乳酸,定时取样分析,测定乳酸酯化率(以乳酸丙二醇酯计),至反应结束。

**1.3.3 乳酸丙二醇酯的纯化反应** 反应结束后,将反应液滤去固定化酶和分子筛,脱去溶剂,减压蒸馏收集 300 Pa 真空度下, 70~75 °C 的馏分即为乳酸丙二醇酯产品。

### 1.4 乳酸酯化率(以乳酸丙二醇酯计)的测定

由于乳酸为羟基酸,在反应过程中,除了产生乳酸丙二醇酯外,另有丙交酯、二乳酸丙二醇酯等副产物产生,体系中存在乳酸、丙二醇、乳酸丙二醇酯及其它副产物,因此按照传统的酸滴定法无法真正反映乳酸酯化为乳酸丙二醇酯的反应率。采用气相色谱分析的方法测定乳酸转化率是一个快捷又相对准确的方法。采用气相色谱内标法,以叔丁醇为内标物,以内标法计算出乳酸丙二醇酯、溶剂和丙二醇在样品中的百分含量。各定时取样分析的反应体系中,除了溶剂和丙二醇外,只有乳酸和乳酸的酯化产物,以乳酸丙二醇酯的含量在所有乳酸和乳酸的酯化产物中的百分比来计算乳酸酯化率是可行的。

Agilent6890 气相色谱仪, GC 条件: 毛细管柱: HP-5(50 m × 0.32 mm × 0.25 μm); 进样口温度: 250 °C; 柱头压: 58 kPa; 进样量: 1 μL; 进样方式: 不分流进样; 柱温: 恒温 150 °C, 保持 60 min。

乳酸酯化率按下式计算:

$$\text{乳酸酯化率(以乳酸丙二醇酯计)} = \frac{\text{乳酸丙二醇即时质量分数}}{1 - (\text{溶剂即时质量分数} + \text{丙二醇即时质量分数})} \times 100\%$$

## 1.5 乳酸丙二醇酯的分析

1.5.1 含量测定 与 1.4 相同。

1.5.2 质谱分析 Agilent6890-5973N 气质联用仪, GC 条件与 1.4 相同。MS 条件: EI 源; 电子能量: 70 eV; 电子倍增器电压: 1800 V; 质量扫描范围: 33~350; 离子源温度: 180 °C; 四极杆温度: 230 °C。

1.5.3 红外分析 产品红外光谱分析在 Nicolet 380 智能傅立叶红外光谱仪上进行。

## 1.6 乳酸丙二醇酯保润性能初步研究

1.6.1 保湿性测定<sup>[6]</sup> 分别称取 10.00 g 体积分数 30% 的乳酸丙二醇酯、乳酸和丙二醇水溶液于 60 mm × 30 mm 扁形具空心磨砂玻塞称量瓶中, 置于温度 22 °C、相对湿度 40% 的人工气候箱中, 定时测定样品质量, 以质量的减少衡量乳酸丙二醇酯、乳酸和丙二醇的保湿性。

1.6.2 吸水性的测定 分别称取 5.00 g 乳酸丙二醇酯、乳酸和丙二醇于 60 mm × 30 mm 扁形具空心磨砂玻塞称量瓶中, 置于温度 22 °C、相对湿度 80% 的人工气候箱中, 定时称量样品质量, 以质量的增加衡量乳酸丙二醇酯、乳酸和丙二醇的吸水性大小。

## 1.7 乳酸丙二醇酯的卷烟加料试验

用水将乳酸丙二醇酯按质量比分别稀释到 0.5%、1.0%、2.0%, 各取 5.0 g, 用微量喷雾器均匀地喷加在 50 g 红塔“新势力”空白叶组烟丝上, 加料烟丝在 (40 ± 5) °C 下平衡 4 h, 再在 (90 ± 2) °C 下烘至含水率 12.5% ± 0.5%, 卷制成烟支, 于 (22 ± 2) °C 和相对湿度 (60 ± 5)% 下调节 48 h, 评吸。对照为添加同量水经过同样处理的烟丝卷制的卷烟。

## 2 结果与讨论

### 2.1 温度和时间的影响

在正己烷为溶剂, 乳酸和丙二醇均为 0.2 mol/L 的体系中, 固定化脂肪酶添加量为 0.2 g 的情况下, 在 30~70 °C 范围(5 °C 温度梯度) 下反应 48 h, 每 8 h 取样分析, 考察不同温度、不同时间对乳酸酯化率的影响, 结果如图 1。由图可见, 最佳反应温度为 50 °C, 在 40 h 内 83% 的乳酸酯化为乳酸丙二醇

酯。在 35~65 °C 范围内, 酯化率均较高, 固定化脂肪酶的温度适应范围较广。反应至 24 h 基本达到平衡, 24~48 h 范围内酯化率仅有小幅增加。

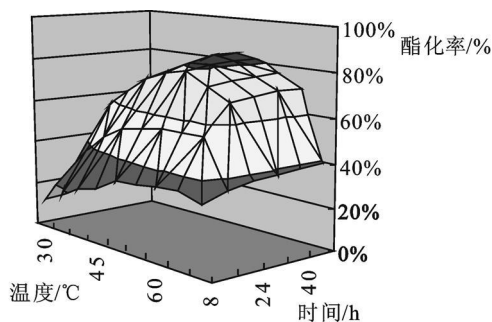


图 1 温度和时间对乳酸酯化率(以乳酸丙二醇酯计)的影响

Fig. 1 Effect of temperature and time on the conversion of lactic acid

### 2.2 加酶量的影响

在正己烷为溶剂, 乳酸和丙二醇均为 0.2 mol/L 的体系中, 固定化脂肪酶添加量分别为 0.05、0.1、0.2、0.4 g, 在 50 °C 下反应 48 h, 每 8 h 取样分析, 考察加酶量对乳酸酯化率的影响, 结果如图 2。由图可见, 随着加酶量的增加, 酯化速度加快, 酯化率提高, 加酶量为 0.2 g 时, 与加酶量 0.4 g 的最高酯化率相当, 效果最佳。

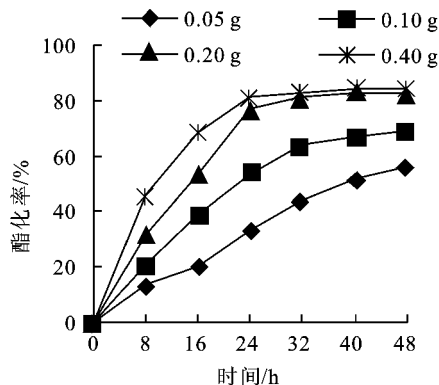


图 2 加酶量对乳酸酯化率(以乳酸丙二醇酯计)的影响

Fig. 2 Effect of the enzyme amount on the conversion of lactic acid

### 2.3 溶剂的影响

分别以正己烷、正庚烷和环己烷为溶剂, 乳酸和丙二醇均为 0.2 mol/L 的体系中, 固定化脂肪酶添加量 0.2 g, 在 50 °C 下反应 48 h, 每 8 h 取样分析, 考察溶剂种类对乳酸酯化率的影响, 结果如图 3。由图可见, 反应的最适溶剂为正己烷。

### 2.4 底物浓度和比例的影响

在正己烷为溶剂, 固定化脂肪酶添加量为 0.2 g, 反应温度 50 °C 条件下, 采用不同浓度的乳酸和丙二醇含量, 反应 48 h, 考察不同底物浓度和比例对

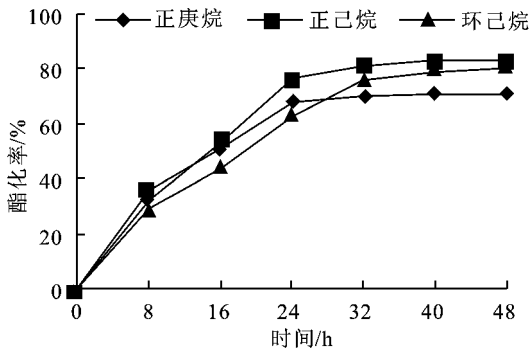


图 3 溶剂种类对乳酸酯化率(以乳酸丙二醇酯计)的影响

Fig. 3 Effect of the types of solvent on the conversion of lactic acid

乳酸酯化率的影响, 结果如图 4。由图可见, 随着乳酸浓度的增加, 酯化率降低, 但在相同乳酸浓度的情况下, 随着丙二醇浓度的增加, 酯化率提高。在乳酸 0.1 mol/L, 丙二醇 0.4 mol/L 条件下, 最高酯化率达到 90.8%。原因在于丙二醇比例的增加, 使反应平衡趋向于酯化。同时, 丙二醇比例的增加, 降低了乳酸分子之间酯化形成丙交酯副反应的发生。

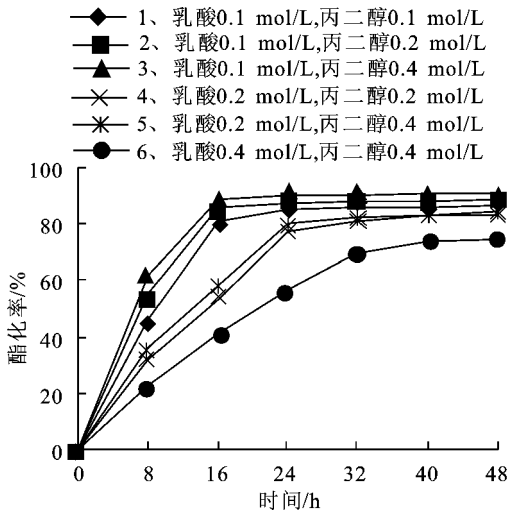


图 4 底物浓度和比例对乳酸酯化率(以乳酸丙二醇酯计)的影响

Fig. 4 Effect of the substrate concentration and ratio on the conversion of lactic acid

### 2.5 分子筛的影响

在正己烷为溶剂, 乳酸和丙二醇均为 0.2 mol/L, 固定化脂肪酶添加量为 0.2 g, 反应温度 50℃ 条件下, 分别加入不同量的 ZGS 高效耐酸分子筛, 反应 48 h, 考察分子筛添加量对乳酸酯化率的影响, 结果如图 5。结果显示, 随着分子筛添加量的增加, 酯化率逐渐增加, 至 1.5~2 g 最高, 最高酯化率达到 88.4%, 之后随着分子筛添加量的增加, 酯化率呈下降趋势。

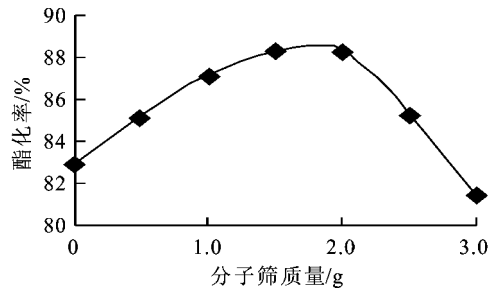


图 5 分子筛添加量对乳酸酯化率(以乳酸丙二醇酯计)的影响

Fig. 5 Effect of the molecular sieve amount on the conversion of lactic acid

### 2.6 连续滴加乳酸工艺的影响

以上试验结果中, 乳酸丙二醇酯的最高酯化率为 90.8%, 影响酯化率进一步提高的主要原因是乳酸分子互相的酯化。通过降低乳酸初始浓度, 反应过程中连续滴加乳酸的方法, 可以降低副反应的发生, 提高乳酸转化为乳酸丙二醇酯的酯化率。在正己烷为溶剂, 固定化脂肪酶添加量 0.2 g, ZGS 高效耐酸分子筛添加量 2.0 g, 反应温度 50℃, 初始乳酸浓度为 0 mol/L, 丙二醇浓度为 0.4 mol/L 含量条件下, 参考上述试验结果, 分别以不同的速度滴加总量为 0.2 mol/L 的乳酸, 反应 64 h, 以确定最佳工艺, 结果见图 6。

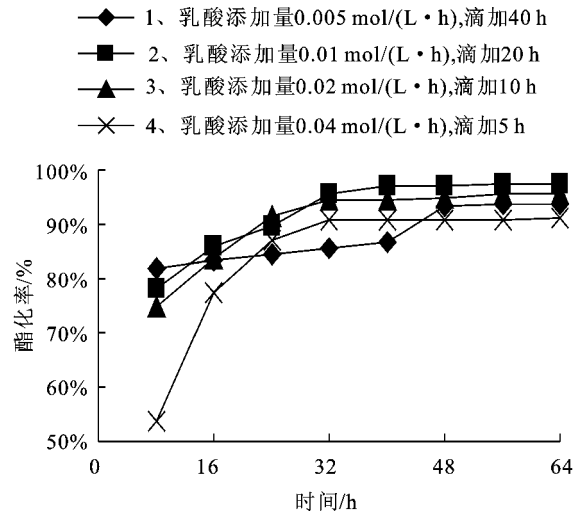


图 6 滴加乳酸工艺对乳酸酯化率(以乳酸丙二醇酯计)的影响

Fig. 6 Effect of lactic acid addition process on the conversion of lactic acid

由图可知, 当乳酸滴加速度为 0.01 mol/(L·h) 时, 乳酸转化为乳酸丙二醇酯的酯化率最高, 达到 97.3%。

### 2.7 乳酸丙二醇酯的分析结果

经过反应纯化得到的乳酸丙二醇酯产品为无色透明液体, 相对密度  $d_{25}^{25}$  1.1429, 折光  $n_D^{25}$  1.448, 经 GC

分析纯度达到99%以上。乳酸丙二醇酯的质谱图见图7。红外光谱图见图8。产品红外光谱显示,在 $1730\text{ cm}^{-1}$ 附近有酯的强吸收峰。

## 2.8 乳酸丙二醇酯的保湿性

按照1.6.1的方法测定乳酸丙二醇酯的保湿性,结果见图9。由图可知,在相同的温度和湿度条件下,保湿性能乳酸丙二醇酯>乳酸>丙二醇,乳酸丙二醇酯具有很好的保湿性。

## 2.9 乳酸丙二醇酯的吸水性

按照1.6.2的方法测定乳酸丙二醇酯的吸水

性,结果见图10。由图可知,在相同的温度和湿度条件下,吸水量乳酸>乳酸丙二醇酯>丙二醇,乳酸丙二醇酯的吸水性与丙二醇相当,没有乳酸的吸水性强。

## 2.10 乳酸丙二醇酯在卷烟中的应用效果

评吸结果见表1,结果表明,乳酸丙二醇酯对降低烟气刺激性,改善余味,增加烟气的整体舒适度,降低烟气干燥感有明显效果。

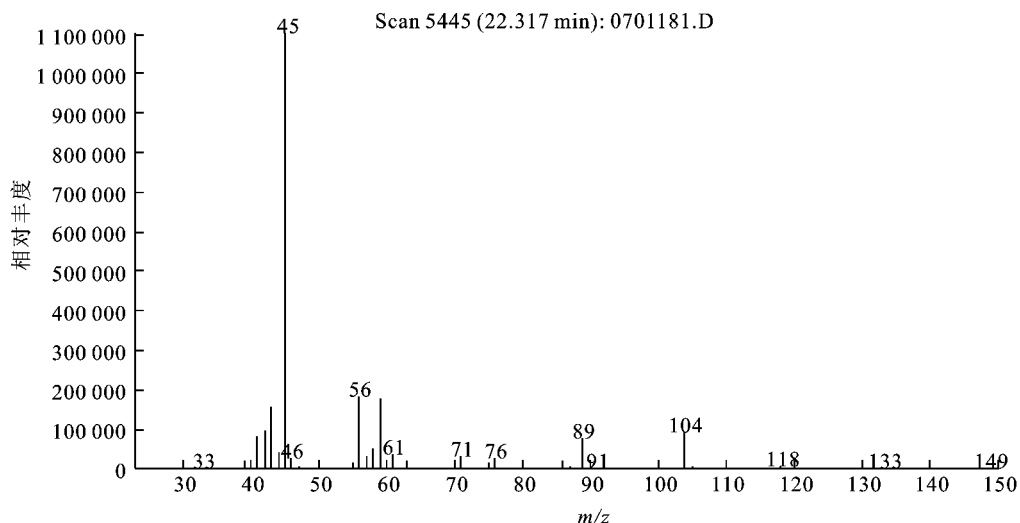


图7 乳酸丙二醇酯的质谱图

Fig. 7 Mass spectrogram of propylene glycol lactate

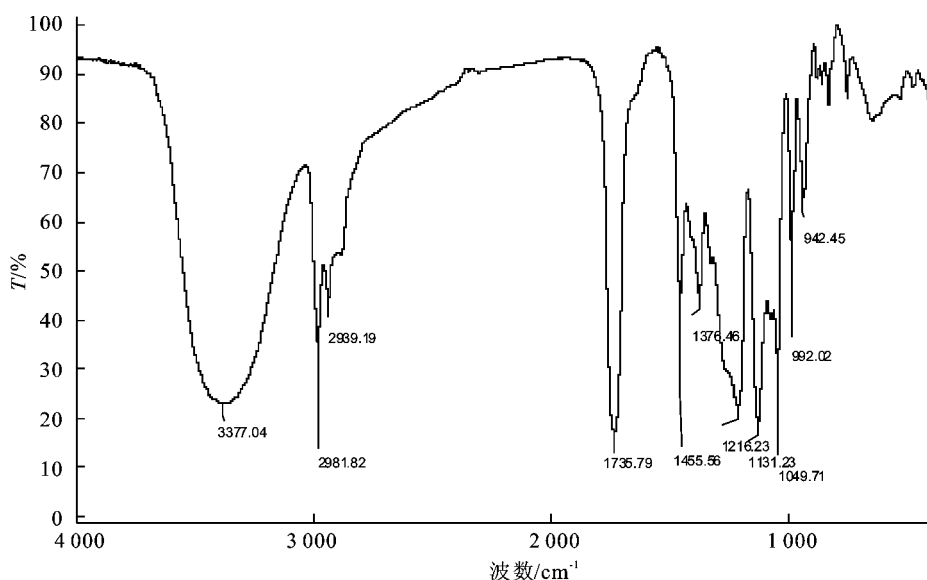


图8 乳酸丙二醇酯的红外光谱图

Fig. 8 Infra-red spectrogram of propylene glycol lactate

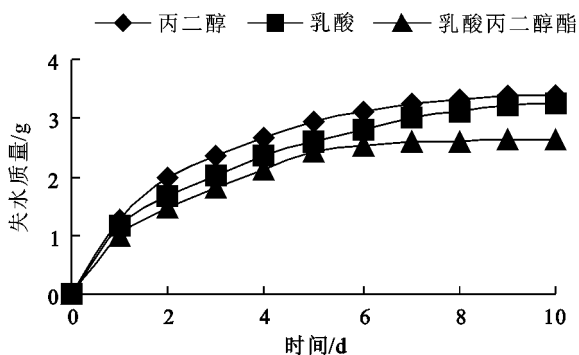


图 9 乳酸丙二醇酯的保湿性

Fig. 9 Moisture absorption of the propanediol lactate

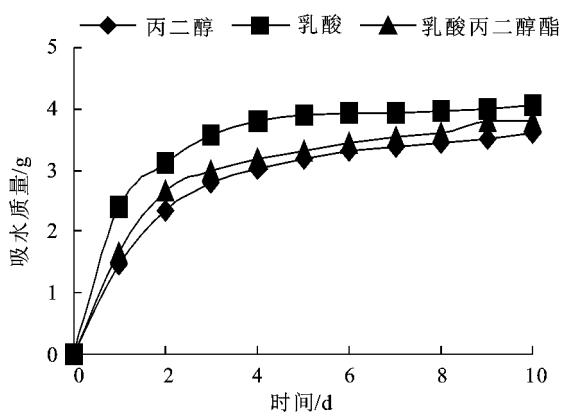


图 10 乳酸丙二醇酯的吸水性

Fig. 10 Water absorption of the propanediol lactate

### 3 结 语

1) 非水相酶催化合成乳酸丙二醇酯的最优条

表 1 乳酸丙二醇酯加料卷烟评吸结果

Tab. 1 Application result of the propanediol lactate as cigarette additive

添加量/ (mg/kg)	评吸结果
空白	烟气刺激性较大, 余味尚净、尚舒适, 烟气有干燥感
500	烟气刺激性降低, 余味尚净、尚舒适, 烟气干燥感降低
1000	烟气刺激性明显降低, 余味干净、较舒适, 烟气干燥感明显降低
2000	烟气刺激性降低, 但酸刺增加, 余味尚净、尚舒适, 烟气干燥感明显降低

件为: 50 mL 正己烷为溶剂, 初始乳酸浓度为 0 mol/L, 丙二醇浓度为 0.4 mol/L, 加入固定化脂肪酶 0.2 g, ZGS 高效耐酸分子筛添加量 2.0 g, 反应温度 50 °C, 以 0.01 mol/(L·h) 的速度滴加脱水乳酸 20 h, 搅拌催化反应, 反应 64 h 结束, 乳酸转化为乳酸丙二醇酯的酯化率达到 97.3%。

2) 反应后纯化得到的产品为无色透明液体, GC 含量达到 99% 以上, 相对密度  $d_{25}^{25}$  1.1429, 折光  $n_D^{25}$  1.448, 质谱分析和红外光谱分析结果证实为乳酸丙二醇酯。

3) 乳酸丙二醇酯的保湿性和吸水性试验表明: 在相同的温度和湿度条件下, 乳酸丙二醇酯的保湿效果比乳酸和丙二醇好, 吸水性与丙二醇相当。

4) 乳酸丙二醇酯在卷烟中应用, 对降低烟气刺激性, 改善余味, 增加烟气的整体舒适度, 降低烟气干燥感有明显效果。

### 参考文献 (References):

[1] 俞善信, 余伟发, 李善吉. 氯化铁催化乳酸的酯化作用. 化学试剂[J]. 1998, 20(2): 96-98.  
YU Shan-xin, YU Wei-fa, LI Shan-ji. Catalytic esterification of lactic acid with ferric chloride[J]. **Chemical Reagents**, 1998, 20(2): 96-98. (in Chinese)

[2] 魏荣宝, 梁娅. 非酸催化合成乳酸酯. 精细化工[J]. 1995, 12(2): 36-40.  
WEI Rong-bao, LIANG Ya. Synthesis of lactates by nonacid-catalysis[J]. **Fine Chemicals**, 1995, 12(2): 36-40. (in Chinese)

[3] 魏荣宝, 梁娅, 吕金魁, 等. 改性 HZSM-5 分子筛催化合成乳酸酯的研究. 化学工业与工程[J]. 1995, 12(1): 21-26.  
WEI Rong-bao, LIANG Ya, LV Jin-kui, et al. The synthesis of lactates using modified HZSM-5 as catalyst[J]. **Chemical Industry and Engineering**, 1995, 12(1): 21-26. (in Chinese)

[4] Zaks A, Klibanov A M. Enzymatic catalysis in organic media at 100 °C[J]. **Science**, 1984, 224: 1249-1251.

[5] 郭福生. 硫酸氢钠催化合成乳酸乙酯的研究. 天津化工[J]. 2006, 20(5): 33-34.  
GUO Fu-sheng. Synthesis of ethyl lactate catalyzed by sodium bisulfate[J]. **Tianjin Chemical Industry**, 2006, 20(5): 33-34. (in Chinese)

[6] 王宏雁, 胡彦利. 乳酸甘油酯的合成与应用研究. 食品科技[J]. 2006, (10): 171-173.  
WANG Hong-yan, HU Yan-li. Study on preparation and properties of lactic glyceride[J]. **Food Science and Technology**, 2006, (10): 171-173. (in Chinese)

(责任编辑: 朱明)