

食品乳化剂二乙酰酒石酸甘油单、二酸酯的研制

金茂国 孙 伟 杨玉玲

(无锡轻工大学, 无锡, 214036) (南京经济学院, 南京, 210003)

摘要 研究了食品乳化剂二乙酰酒石酸甘油单、二酸酯的制备, 分析了其组成和质量指标, 并作了面包焙烤试验。

主题词 乳化剂; 酒石酸/二乙酰酒石酸甘油单、二酸酯

中图分类号 TS202.8

0 前 言

二乙酰酒石酸甘油单、二酸酯 (Diacetyl tartaric acid esters of mono-& diglycerides) 简称 DATEM, 按照欧共体食品添加剂标准 EWG-Nr. E472e 和美国食品法规 FDA-CFR. No. 182.4140, 该类化合物是甘油与脂肪酸和乙酰化酒石酸的酯化产物^[1]。

DATEM 大量用于面包工业, 它能改善面包品质, 延缓面包老化, 对增大面包体积效果更为突出^[2~6]。尤其适用于蛋白质含量较低、筋力较弱的欧洲、亚洲小麦粉, 对于小麦和其它谷物的混合粉也十分有效。DATEM 作为食品乳化剂, 在欧美许多国家早已生产并广泛使用, 但在国内尚未见有产品生产或出售, 因此对它的开发具有一定的现实意义和经济价值。作者对 DATEM 的合成及其质量检测进行了初步研究。

1 实验原料

酒石酸、乙酸酐、冰乙酸, 均为 AR 级。甘油单酯, 分子蒸馏, 广东澄海食品助剂厂 (经测定单酯含量 80%)。

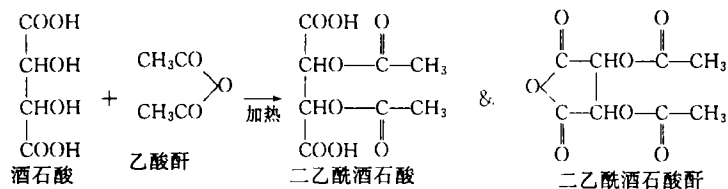
2 实验方法

2.1 DATEM 的制备

DATEM 的制备可以在催化剂乙酸存在下由二乙酰酒石酸酐与甘油单、二酸酯反应得到^[1]。作者首先将酒石酸乙酰化, 得到二乙酰酒石酸, 再与甘油单、二酯作用生成 DATEM。

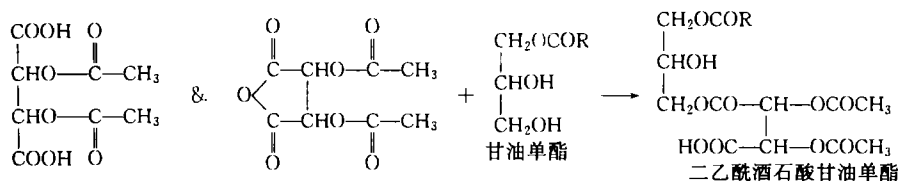
酒石酸的乙酰化反应是制备 DATEM 的第一步。酒石酸和乙酸酐在乙酸的催化下生成二乙酰酒石酸酐, 它实际上与二乙酰酒石酸共存。反应方程式如下:

收稿日期: 1996-08-26



将酒石酸与乙酸酐按一定比例混合均匀,加入一定量乙酸,在搅拌下以一定温度加热一定时间,即可得到二乙酰酒石酸及二乙酰酒石酸酐的混合物。

第二步反应以二乙酰酒石酸(或酸酐)与甘油单酯作用生成 DATEM,其反应方程式如下:



在第一步反应的生成物中按一定比例加入甘油单酯,在一定温度和真空度下反应一定时间。实际操作中两步反应是连续进行的。反应残留的乙酸用减压脱去。

2.2 乙酰基含量测定^[7]

取反应生成物试样 5g(准确至 1mg),移入 250ml 锥形瓶,悬浮于 50ml 水中,加酚酞试液(TS-167)数滴,用 0.1mol/L NaOH 滴定至持久粉红色终点,加 0.45mol/L NaOH 溶液 25.0ml,塞住瓶口,剧烈振荡 30min。去塞,用数毫升水淋洗塞子和瓶壁,用 0.2mol/L HCl 滴定过量的碱,至粉红色消失为止。记录耗用的 0.2mol/L HCl 的体积(ml),以 S 表示。

用 0.45mol/L NaOH 25.0ml 作空白滴定,记录所耗 0.2mol/L HCl 的体积(ml),以 B 表示。

$$\text{乙酰基含量}(\%) = (B - S) \times \frac{N \times 0.043 \times 100}{W}$$

式中 N 为盐酸的准确摩尔浓度; W 为试样量(g)。

2.3 面包烘烤试验

配方:面粉 100,即发干酵母 1.3,食盐 2,糖 3,猪油 2,乳化剂 0.5,水按粉质仪吸水量决定。

工艺过程:采用一次发酵法。和面→基本发酵(30℃,80min,密闭保湿)→分割→中间醒发(30℃,20min,密闭保湿)→整形→最终醒发(40℃,60min,RH 80%)→烘烤(220℃,20min)→冷却。

比容测定:采用体积测量仪测定面包体积。

$$\text{比容} = \text{面包体积} / \text{面包称重}(\text{ml/g})$$

2.4 DATEM 产品质量检测

2.4.1 总酒石酸含量、总甘油含量、硫酸盐灰分、重金属含量 均按 FCC 方法。

2.4.2 总乙酸含量 在 4g 样品中加入 4mol/L 高氯酸 10ml,用改良型 Hortvet-Seller 蒸馏装置蒸馏出乙酸,每 100ml 为一份,用 0.5mol/L NaOH 滴定,至一份馏出液消耗的 NaOH 溶液低于 0.5ml 为止。

$$\text{试样中挥发酸重} = 30.03 \times \text{氢氧化钠 ml 数}$$

2.4.3 总脂肪酸含量 在 2.4.1 中得到的脂肪酸萃取液中加入无水硫酸钠并振摇,以除去水分。过滤后以低于 100℃加热滤液使氯仿挥发,冷却后称重。

2.4.4 砷 按 AOAC 方法。

3 实验结果与讨论

3.1 DATEM 的制备

3.1.1 酒石酸的乙酰化反应 在酒石酸的乙酰化反应中,主要工艺条件包括反应温度、反应时间、原料配比(酒石酸与乙酸酐质量比)、乙酸浓度等。作者以生成物的乙酰基含量为指标作了 $L_9(3^4)$ 正交试验,结果列于表 1。

实验结果表明,酒石酸乙酰化的最佳工艺条件按影响大小依次为:酒石酸与乙酸酐比例 1:2.25;反应温度 55℃;反应时间 30min;乙酸浓度 0.3%。在此条件下反应生成物的乙酰基含量为 22.82%。

3.1.2 二乙酰酒石酸与甘油单酯的合成 二乙酰酒石酸与甘油单酯的合成是第二步反应,主要工艺条件为反应温度、反应时间、真空度以及甘油单酯用量等。在实际操作中,第一步反应和第二步反应是连续进行的,因而甘油单酯的用量采用与酒石酸的相对量表示较为方便。实验以焙烤试验中面包比容作为考核指标,作了 $L_9(3^4)$ 正交试验,结果见表 2。

表 1 二乙酰酒石酸合成正交试验结果					表 2 DATEM 合成正交试验结果				
因素	催化剂 浓度(%)	反应温度 (℃)	反应时间 (min)	酒石酸:乙酸酐 (质量比)	因素	酒石酸:甘油单酯 (质量比)	反应温度 (℃)	真空度 (MPa)	反应时间 (min)
水平	0.1	45	20	1:1.80	水平	1:2.85	100	0.08	50
	0.3	55	30	1:2.25		1:2.50	120	0.09	60
	0.5	65	40	1:2.70		1:2.15	140	0.096	70
k_1	19.74	19.69	19.78	19.94	k_1	4.21	4.05	4.15	4.09
k_2	20.55	21.25	20.75	21.28	k_2	4.43	4.38	4.22	4.32
k_3	20.50	19.85	20.26	19.57	k_3	4.0	4.21	4.27	4.23
R	0.81	1.56	0.97	1.71	R	0.43	0.33	0.12	0.23
因素主次	4	2	3	1	因素主次	1	2	4	3

实验结果表明,反应最佳工艺条件按影响大小依次为:酒石酸与甘油单酯比例 1:2.5;反应温度 120℃;反应时间 60min;真空度 0.096MPa。

3.2 产品组成

许多学者证明了 DATEM 产品组成的复杂性。G. Schuster 和 W. Adams 发现它含有 17 种不同组分^[8~9],A. Seher 和 J. Janssen 从中分离确定 13 种组分^[10],Efema 则称该类化合物为混合乙酰化酒石酸甘油单、二酸酯^[11]。

3.2.1 高压液相色谱分析 G. Sudraud 和 J. M. Coustard 曾对 DATEM 产品作过高压液相色谱分析,其色谱图及成分见图 1^[11]。本文参照其分析条件对本实验产品作了高压液相色谱分析,色谱图见图 2。比较图 1 和图 2 发现,二图的峰形及位置极为相似。可以认为二图中从 1 至 8 号的相应峰是由相同的物质引起的。图 1 中 9 号峰所代表的两种组分(乙酰酒石酸甘油单酯和二乙酰酒石酸甘油单酯)在图 2 中也被分开。由于 1 至 8 号峰显示出乙酰化后峰位提前,因此可以认为,图 2 中的 9 号峰代表二乙酰酒石酸甘油单酯,10 号峰则代表乙酰酒石酸甘油单酯。由此,本实验得到的 DATEM 产品有下列组分:醋酸、乙酰化甘油单酯、二乙酰酒石酸二甘油酯、二乙酰酒石酸酯、乙酰酒石酸酯、酒石酸酯、双二乙酰酒石酸酯、乙酰

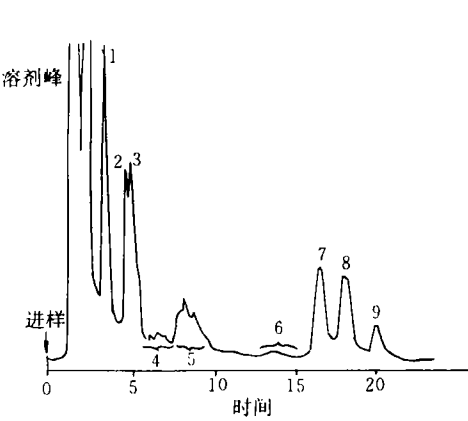


图1 G. Sudraud 和 J. M. Coustard 对 DATEM 产品的高压液相色谱分析

- 1 醋酸和乙酰化甘油单酯
- 2 二乙酰酒石酸甘油二酯
- 3 醋酸和二乙酰酒石酸甘油单酯
- 4 甘油单酯
- 5 二乙酰酒石酸酯
- 6 乙酰酒石酸酯
- 7 酒石酸酯
- 8 双二乙酰酒石酸酯
- 9 乙酰酒石酸甘油单酯和二乙酰酒石酸甘油单酯

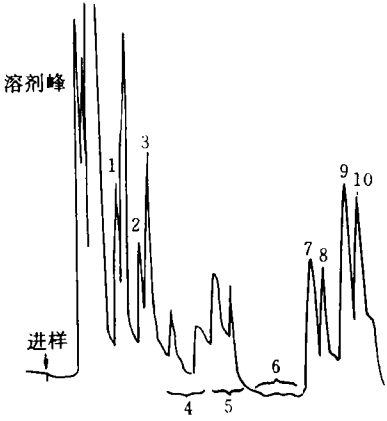


图2 本实验的 DATEM 产品的高压液相色谱分析

- 1 醋酸和乙酰化甘油单酯
- 2 二乙酰酒石酸甘油二酯
- 3 醋酸和二乙酰酒石酸甘油单酯
- 4 甘油单酯
- 5 二乙酰酒石酸酯
- 6 乙酰酒石酸酯
- 7 酒石酸酯
- 8 双二乙酰酒石酸酯
- 9 二乙酰酒石酸甘油单酯
- 10 乙酰酒石酸甘油单酯

酒石酸甘油单酯和二乙酰酒石酸甘油单酯。

3.2.2 红外光谱分析 对本实验产品和丹麦丹尼斯克公司生产的 DATEM 产品所作的红外光谱分析(见图 3)表明,二者的组成极为相似。

3.3 产品质量指标

经对 DATEM 产品的各项质量指标进行检测,并与欧共体 78/663/EWG 和 74/329/EWG 标准作比较,结果见表 3。说明本产品基本符合欧共体产品质量标准。

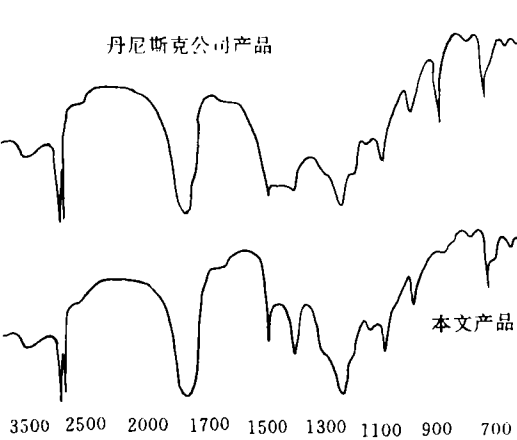


图3 DATEM 产品红外光谱图

表3 DATEM 产品的质量指标

指标名称	按 78/663/EWG 74/329/EWG 标准	DATEM 产品 测定指标
总酒石酸含量 (%)	10~40	25.1
总乙酸含量 (%)	8~32	20.27
总脂肪酸含量 (%)		45.3
游离脂肪酸 (%)	<3	
总甘油含量 (%)	11~28	11.8
游离甘油 (%)	<2	
硫酸盐灰分 (800±25℃) (%)	<0.5	0.006
重金属含量 (mg/kg)		<10
砷 (mg/kg)	<3	0.2
铅 (mg/kg)	<3	
铜+锌 (mg/kg)	<50	

3.4 在面包中的应用效果

DATEM 作为食品乳化剂有着广泛的用途,本文中用面包焙烤试验测试其应用效果,并与丹尼斯克公司的 DATEM 和 SSL 产品以及大豆磷脂、分子蒸馏单甘酯等进行了比较。结果(见表 4)表明,所有乳化剂对面包体积的增加和品质的改善均有不同程度的作用,其中 DATEM 在增大面包体积方面作用最为明显,这与文献是一致的^[9~11]。实验结果还表明,本

产品与丹尼斯克公司的 DATEM 产品在应用效果上几乎相同。

表 4 面包焙烤试验结果

乳化剂种类	空白	本实验 DATEM 产品	丹尼斯克 DATEM 产品	SSL	大豆磷脂	分子蒸馏 单甘酯
面包比容(ml/g)	4.18	4.73	4.77	4.62	4.33	4.27
面包得分	68.1	77.8	76.9	78.2	72.1	71.8

4 结 论

本实验中采用酒石酸乙酰化后与单甘酯合成的方法制备的 DATEM,经高压液相色谱和红外光谱分析证明,该产品在成分上与国外同类产品相似。经检测,其质量指标基本符合 78/663/EWG 和 74/329/EWG 标准。实验表明,本产品的效果基本达到了国外同类产品的水平。

参 考 文 献

1 张万福编译. 食品乳化剂. 中国轻工出版社,
2 Krog N. Theoretical aspects of surfactants in relation to their use in breadmaking. Cereal Chem. 1981,58(3):158~164
3 Pyler E J. Baking science and technology, Siebel Publishing Co. 1979
4 Lorenz K. Diacetyl tartaric acid esters of monoglycerides (DATEM) as emulsifiers in breads and buns, Bakers Digest, Sept. 1983,13
5 Rogers D E, Hosney R C. Breadmaking properties of DATEM, Bakers digest, Sept. 1983,13
6 Hosney R C, Hsu K H, Ling R S. Use of diacetyltartaric acid esters of monoglycerides in breadmaking, Bakers Digest, April 1976
7 凌关庭等. 食品添加剂手册. 化学工业出版社, 1989
8 Schuster G et W. Adams Revue Francaise des crops Gras. 1981,28(9)
9 Schuster G et W. Adams Revue Francaise des crops Gras. 1981,28(10)
10 Seher A. Janssen J. Lebensmittelchemie Gericntiche chemie. 1970,24
11 Sudraud G, Coustard J M. Analytical and structural study of some food emulsifiers by high-performance liquid chromatograph and off- line mass. J. Chromatogr. 1981,204:397~406

The Preparation of Food Emulsifier DATEM

Jin Maoguou Sun Wei Yang Yuling

(Wuxi University of Light Industry,Wuxi,214036) (Nanjing Institute of Economy,Nanjing,210003)

Abstract The synthesis of diacetyltartaric acid esters of mono-and diglycerides (DATEM) was studied. The composition and quality indexes of the DATEM product were analysed. The baking effects were also tested.
Subject-words Emulsifier; Tartaric acid / Diacetyltartaric acid esters of mono- and diglycerides (DATEM)