

You Ji Shi Pin
Biao Mian Huo Xing Ji

有机食品

汪多仁 编著

表面活性剂



科学技术文献出版社

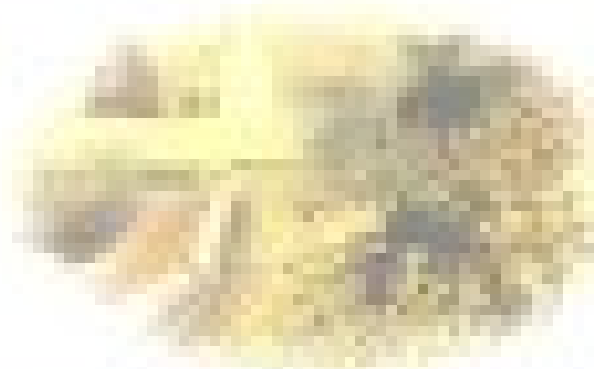
You Ji Shi Pin

Biao Mian Huo Xing Ji

有机食品

—— 绿色 ——

表面活性剂



中国环境出版社

有机食品表面活性剂

编著 汪多仁

科学技术文献出版社

Scientific and Technical Documents Publishing House

北 京

图书在版编目(CIP)数据

有机食品表面活性剂/汪多仁编著. -北京:科学技术文献出版社, 2009. 4

ISBN 978-7-5023-6239-3

I. 有… II. 汪… III. 绿色食品-表面活性剂
IV. TS202. 3

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2008)第 202390 号

出 版 者 科学技术文献出版社

地 址 北京市复兴路 15 号(中央电视台西侧)/100038

图书编务部电话 (010)51501739

图书发行部电话 (010)51501720, (010)51501722(传真)

邮 购 部 电 话 (010)51501729

网 址 <http://www.stdpb.com>

E-mail: stdpb@istic.ac.cn

策 划 编 辑 孙江莉

责 任 编 辑 孙江莉

责 任 校 对 唐 炜

责 任 出 版 王杰馨

发 行 者 科学技术文献出版社发行 全国各地新华书店经销

印 刷 者 北京密云红光印刷厂

版 (印) 次 2009 年 4 月第 1 版第 1 次印刷

开 本 850×1168 大 32 开

字 数 305 千

印 张 12.5

印 数 1~5000 册

定 价 24.00 元

© 版权所有 违法必究

购买本社图书,凡字迹不清、缺页、倒页、脱页者,本社发行部负责调换。

前 言

食品是人类得以生存的物质基础。食品工业被称之为永不衰落的朝阳产业,也是世界上最庞大的产业,远远超过汽车、航空和信息等行业,居各行业之首。

世界各国食品工业产值在工业总产值中占第一位或第二位,生物技术、膜分离技术、纳米技术等高新技术的应用,正改变着传统食品工业的面貌,也促进了新产品的开发,促使食品工业向营养化、保健化的方向发展。

目前我国食品工业产值约占农产品产值的 40%,而发达国家约占 200%~300%。未来 10 年间,美国等发达国家有机食品贸易额年增长率预计将达到 20%~30%,其中大部分靠进口。我国食用化学品年增长率约 10%,占食品工业总产值的 2.5%左右。到 2020 年我国食品工业产值将突破 3 万亿元,将成为名符其实的第一大产业,可见我国食品加工业潜力巨大。

食品工业的发展必然拉动食用化学品的发展。

我国绿色食品才刚刚起步,而有机食品则是今后发展的方向。有机食品与绿色食品相比,在洁净程度上要求更高,即完全没有污染物。随着社会的发展,人们对食品安全性更加关注,有机食品需求越来越大,有机食品市场得以不断开发,加上价格比普通食品高 2~6 倍,因此将会产生巨大利润,成为新的经济增长点。

有机食品中的表面活性剂是食品营养添加剂中的最为重要的

和用量最大的一种营养添加剂。例如蔗糖脂肪酸酯、木糖醇脂肪酸酯等。蔗糖多酯是国外开发应用的新品种,可以代替食用油,又不产生热量,不致发胖,还有降血清胆固醇等作用,我国产品开发还仅处于初始时期。特别是 90% 分子蒸馏单甘酯与无溶剂生产的蔗糖酯可以国产代替进口,满足国内食品工业的需求。目前,无溶剂法产蔗糖酯已得到国外的认可,可以出口。

我国允许使用的增稠、乳化剂,常用的有单硬脂酸甘油酯、蔗糖脂肪酸酯、司盘系列、吐温系列、聚甘油酯等。聚甘油脂肪酸酯,乳化性能较好,HLB 值范围大,美国 FDA 已批准其作为食用油代替品,今后发展前景广阔。

海藻酸钠、卡拉胶等产品是利用海藻提取加工的产品,我国沿海地区资源丰富,发展快,潜力很大。

乳化剂是需要量较大的一种添加剂,主要品种是大豆磷脂。大豆磷脂多功能食品添加剂等已填补了国内空白。大豆系列产品是 21 世纪最成功、最具市场潜力的天然保健食品。我国大豆资源丰富,大量副产物“油渣”(精磷脂)尚未充分利用,市场潜力很大,发展前景很好。

根据食品工业的发展重点,食品添加剂要大力发展营养强化剂、甜味剂、乳化增稠品质改良剂等表面活性剂。

全书尽量采用全新的生产技术,有些还特别增加了市场展望部分,以使广大的读者有方向可寻,以期对食品等国家支柱产业的经济发展与技术创新起着重大的推动作用。

目 录

第一单元 棕榈酸与柠檬酸酯	(1)
一、蔗糖棕榈酸酯	(1)
二、脂肪醇柠檬酸酯	(9)
第二单元 甘油酯	(14)
一、脂肪酸甘油酯	(14)
二、甘油月桂酸酯	(29)
三、聚甘油蓖麻脂肪酸酯	(34)
四、聚丙三醇棕榈酸酯	(38)
第三单元 磷脂	(43)
一、蛋黄磷脂	(43)
二、高纯粉末大豆磷脂	(46)
第四单元 复合蛋白	(56)
一、改性完全蛋白质	(56)
二、水解动物蛋白	(77)
三、植物功能蛋白	(86)
第五单元 糊精	(90)
一、麦芽糊精	(90)
二、水性环糊精	(94)
第六单元 脂肪酸酯	(106)
一、司盘、吐温	(106)

二、蔗糖多酯	(109)
三、丙三醇脂肪酸酯	(120)
四、聚甘油脂肪酸酯	(126)
五、失水山梨醇脂肪酸酯	(135)
六、柠檬酸酯	(140)
第七单元 皂甙与糖苷	(145)
一、改性高纯皂甙	(145)
二、皂苷	(154)
三、烷基多糖苷	(159)
第八单元 生物表面活性剂	(172)
一、卡拉胶	(172)
二、生物表面活性剂	(178)
三、甲壳胺基纳米微胶囊	(188)
四、胶原蛋白	(195)
五、脂质体	(204)
六、构造脂质	(217)
第九单元 壳聚糖	(223)
一、羧甲基壳聚糖	(223)
二、改性甲壳低聚糖	(228)
三、脱乙酰壳聚糖	(235)
四、水性壳聚糖	(243)
第十单元 淀粉系列	(255)
一、变性淀粉	(255)
二、羧甲基淀粉	(269)
三、淀粉磷酸酯	(282)
第十一单元 酰胺	(287)
一、植物油酸烷醇酰胺	(287)
二、十二烷基葡萄糖酰胺	(294)

第十二单元 纤维素类	(303)
一、羧甲基纤维素钠	(303)
二、羧丙基甲基纤维素	(309)
三、微晶纤维素	(312)
第十三单元 其他	(316)
一、氨基乙酸	(316)
二、海藻酸钠	(327)
三、大豆固醇	(331)
四、甾醇	(336)
五、粉末大豆蛋白	(343)
第十四单元 食品包装材料	(358)
一、纳米聚对苯二甲酸乙二醇酯	(358)
二、可溶性生物降解塑料聚乳酸	(371)

第一单元 棕榈酸与柠檬酸酯

一、蔗糖棕榈酸酯

乳化剂,共有四大系列醇酯和脂肪酸蔗糖酯。蔗糖棕榈酸酯是比脂肪酸单甘酯性能更为优良的非离子表面活性剂。作为绿色非离子表面活性剂,我国年需求量增长率为7%以上。

1 理化性能

蔗糖棕榈酸酯是由蔗糖与高级脂肪酸合成的一类非离子表面活性剂,一般为白色粉状、块状、蜡状固体,或无色至微黄色黏稠状或树脂状液体,无臭味与异味,具有良好的乳化、分散、润湿、起泡和洗涤性能,以及调节黏度、防止老化、防止析晶等作用。蔗糖棕榈酸酯微溶于水,可溶于乙醇,HLB(亲水亲油平衡值)值最高达13,最低为3.5~4,可作为水包油型或油包水型乳化剂,生物降解完全。

2 生产工艺

2.1 操作过程

目前工业上生产蔗糖酯的方法主要是溶剂法和乳化法两种。但这两种方法成本很高且采用有毒溶剂,已不能满足人们对蔗糖

酯日益增加的需求,开发有效可用的合成蔗糖棕榈酸酯新方法已势在必行。

例 1 将棕榈油 80 g 加入带有搅拌器、温度计和回流装置的三口烧瓶内,升温熔化,在搅拌下加入约 1% 绿色复合催化剂,如超强酸或沸石等,无水乙醇 44 mL,于 75~90 °C 反应 8~9 h 后,用 KOH 中和至 pH 值为 6~7,热水洗涤,静置分层,上层液体为粗酯,进一步精制得产品。

例 2 将 105 mL 棕榈酸乙酯加入装有搅拌器、温度计和回流装置的 500 mL 三口烧瓶中,加热至 100 °C,搅拌下加入蔗糖 34.2 g 和部分皂粉,保温回流 1 h 后,加入无水碳酸钾 3.4 g,减压升温至 130 °C,于 2.67 kPa 恒温反应 4.5 h 得粗品,将粗品提纯精制,经干燥得白色蜡状酯。

例 3 将 3.6 g 85% 的 KOH 颗粒溶于定量的甲醇内,将 KOH 溶液与 103 g 棕榈油酸甲酯在加热条件下进行搅拌,回流反应 2 h,加入 25 g 蔗糖和 1 g K_2CO_3 ,脂肪酸盐与蔗糖的质量比为 0.75 : 1。在氮气保护下蒸出甲醇。升温到 100 °C,抽真空,继续加热到 135 °C,于 135 °C 下反应 2 h。第二步取脂肪酸甲酯 174 g,加入反应器内,使脂肪酸甲酯与蔗糖质量比为 12 : 10,将温度升到 135 °C,继续搅拌并抽真空,反应 3 h 真空度逐渐降低,从 666.6 Pa 降至 66.6 Pa,此间从反应物中回收甲醇。

将产物冷至 90~100 °C,在 10 min 内、80 °C 下加入水、醇、盐混合物 200 mL(水 : 醇 : 盐的质量比为 80 : 20 : 2)。将产物移至分液漏斗内进行分离,弃去下层皂液,溶液返回反应器内加水。先将上述水、醇、盐混合液洗涤两次,再用 2% 乙醇溶液在 80 °C 下洗涤两次,真空干燥溶液,用 1%~5% 的 Filtrol 漂白土脱色,过滤,在 205 °C 下回收过量的脂肪酸甲酯。

蔗糖酯的合成大多采用两步法。两步法的优点在于能避免蔗糖分解和产品着色,可获高质量产品,并且收率高,以蔗糖计产品

收率为 92%。

2.2 酶催化

假丝酵母脂肪酶能催化脂肪酸和糖的酯化反应,形成糖酯。糖酯是一种非离子型表面活性剂,这种两亲性化合物具有良好的乳化性和稳定性,而且无毒、无味,无刺激作用,采用酶法合成糖酯,反应条件温和,具有很好的位置选择性和立体专一性,能够得到结构单一的目标产物,且产品纯度高、色泽浅。

以固定化假丝酵母脂肪酶作为催化剂,在无溶剂体系中及温和的反应条件下选择性催化合成糖酯,反应结束后再脱去保护基团,通过对脂肪酶固定化和多相体系生化反应技术的综合研究,实现酶法清洁生产具有特殊功能的糖酯,从而可以取代传统的化学法生产工艺。

酶工程和新型酶制剂的开发是生物技术的重要部分,在提高轻化工产品质量,改善人们生活水平上有重要意义。国外许多传统的化学有机合成已被酶催化代替,用脂肪酶酶法生产甘油酯比化学法生产甘油酯具有明显的优点,利用酶法合成具有生物活性的手性化合物是国内外酶工程的发展方向,而我国目前还没有用于有机合成的脂肪酶。

2.3 膜分离

膜分离现象在大自然中,特别是在生物体内是广泛存在的。1967 年美国杜邦公司首先研制出以尼龙 66 为膜材料的中空纤维膜组件。20 世纪 80 年代后,膜分离技术和传统分离技术的结合,发展出一些新的杂化膜过程,如膜蒸馏、膜萃取及膜吸收等。膜分离与传统的分离技术(蒸馏、吸收、萃取、深冷分离等)相比,具有以下特点:

①膜分离过程不发生相变化,因此膜分离是一种节能技术。

②膜分离过程是在压力驱动下在常温下进行的分离过程,特别适合对热敏性物质如酶等药品的分离浓缩、精制等。

③膜分离通常是一个高效的分离过程,适用范围极广,从微粒级到微生物菌体都可分离,关键在于选择不同的膜类型。

④膜分离设备本身没有运动部件,很少需要维护,可靠度很高,操作十分简单。

⑤膜分离装置简单、分离效率高,而且可以直接插入已有的生产工艺流程,不需要对生产线进行大的改动。

在膜分离过程中,由于膜具有选择透过性,当膜两侧存在某种推动力(如压力差、浓度差、电位差等),原料侧组分选择性地透过膜以达到分离提纯的目的。传递过程极为复杂,通过多孔型的膜有孔模型、微孔扩散模型、优先吸附-毛细管流动模型。通过非多孔膜的主要是溶解-扩散模型等。不同的膜过程使用的膜不同,推动力不同,传递机理也不同。

膜材料一般要求有良好的成膜性、热稳定性、化学稳定性、耐酸碱以及微生物侵蚀和耐氧化性能。如:反渗透、超滤、微滤膜材料最好是亲水性的;电渗析膜则必须是耐酸、碱性和热稳定性能的离子型膜材料;气体分离特别是渗透汽化,要求对透过组分有优先溶解、扩散能力;若用于有机溶剂分离,还要求膜材料耐溶剂;膜蒸馏和膜吸收要求是疏水性膜材料。因此,不同的膜分离过程对分离膜的要求不同,选择合适的膜材料是膜分离技术首先要解决的。目前研究和应用的膜材料主要是高聚物材料和无机材料,其中以高聚物膜应用得最多。

目前应用的高聚物分离膜材料有:

①天然物质的衍生物,如醋酸纤维、丁酸纤维、再生纤维素、硝酸纤维素等。

②人造物质,如聚酰胺、聚砜、聚碳酸酯、聚乙烯、聚丙烯、聚吡喃、聚四氟乙烯、聚酰亚胺等。

超滤是应用生物表面活性剂提取的一种新方法,用超滤膜分离时,采用 10000 的膜收率为 92%。

切面流过滤是另一种在线分离新方法,生物表面活性剂留在滤液中,并经冷冻干燥回收,细胞和底物经回到发酵罐中再用。超滤法是膜分离的一种,是基于一种半透性薄膜,使溶液中的某些组分通过,而阻止或截留其他组分的分离方法。用超滤法从发酵液中提取生物表面活性剂是一种新方法。它是在压力的作用下让不易过滤的样品通过膜。这种方法速度快、回收率高,在国外应用较为广泛。

超滤法最主要的优点是产品的损失很少。像脂蛋白等高分子生物表面活性物质,可以将溶液经半透膜过滤进行浓缩。但超滤作为膜分离的一种,具有局限性,不透性溶质分子随溶剂一同流至膜表面,但因它透不过,因而在膜表面积聚,并形成一层密集的“溶质层”,这层溶质层的存在将增大渗透压力,形成溶剂流动的附加压力,从而影响溶剂通过膜层的流动,对膜操作不利,这种现象称为“浓差极化”现象。浓差极化作用将影响膜分离操作,降低过滤速率,其中浓溶液的浓差极化作用比稀溶液更严重,但是,在膜表面处进行搅拌混合,有助于极化作用的减弱。

2.4 色谱法

所谓柱色谱法,通常指经典的常压柱色谱,又称为柱层析,是色谱史上最悠久的一种。它是基于混合物组分在固定相(吸附剂)和流动相(即洗脱系统,两相是不相溶的)之间分配平衡的差异而实现的。常用的柱填料有硅胶、氧化铝、聚酰胺粉、离子交换剂等。生物表面活性剂的分离常用硅胶填料。

柱色谱法一般与萃取和薄层色谱(TLC)配合使用。如从发酵液中分离提纯糖脂。首先将离心除去菌体后的上清液的 pH 值调为 2,再用氯仿/甲醇(2:1)等体积萃取,取下层液,旋转萃取浓

缩所得的物质,用薄层色谱检验糖脂,含有糖脂的液体用旋转蒸发器浓缩,可得到较纯的物质。

薄层色谱法是把吸附剂平铺在一种载体上成一薄层作固定相,以不同的溶剂作流动相,靠吸附中的毛细现象,沿着一定方向移动,使样品中的各组分在薄层中的吸附剂和展开剂之间,由于吸附与解吸的性质差异而得以相互分离。

薄层色谱法主要注意:

①薄板可以是自制板,也可以是商品预制板,但分离制备纯样时,必须防止吸附剂中的杂质对样品的污染。

②展开剂的选择是实验的关键之一,应根据样品的特点,多次试验,找出合适的展开剂。

③点样的斑点应尽量做到圆而小。

随着技术的发展,高效液相色谱(HPLC)也应用于生物表面活性剂的分离提纯。

所谓高效液相色谱法是一种柱色谱法,它使用极细的颗粒填充物作为固定相,采用高压泵输送流动相,是一种具有很高分离效率的仪器分析法。突出的优点是分析速度快,柱效高,检测灵敏度高,使定量分析方法的准确性大大提高。因此,已广泛应用于生物分子的测定、定量与纯化,这种方法通过改进,使之能分析任何生物表面活性剂。改进了的高效液相色谱适用于同质的生物表面活性剂的化学分析的准备,也适用于生物表面活性剂样的化学结构的表征及鉴定生物表面活性剂的物理性质。

分离、提纯生物表面活性剂的方法多种多样,提纯生物表面活性剂往往不是采用单一的方法,而是根据实际情况,使用几种方法,这样可以得到较好的效果。

3 实际应用

表面活性剂是一种两亲分子,分子中的一部分具有亲水性质,

而另一部分则有亲油性质。它在很低浓度时就能显著降低水的表面张力,依自身独特的两亲性结构在达到一定浓度后可缔合形成胶团,从而具有润湿或抗黏、乳化或破乳、起泡或消泡以及增溶、分散、洗涤、防腐、抗静电润湿、渗透、润滑等一系列优越性能,现已成为一类灵活多样、用途广泛的精细化工产品。

蔗糖棕榈酸酯是极好的润滑剂、抗菌剂、稀释剂、抗凝剂。作为一种性能优良的高效非离子表面活性剂,是最有效的替代脂肪的物质。在食品工业中用作乳化剂,用于面包、水果、饮料、酱油、面条、乳制品等食品的保鲜、品质改良、油脂改性和防老化等。按我国 GB 2760—86 标准规定,用于肉制品、香肠、乳化香精和鸡蛋的最大用量为 1.0~1.5 g/kg,具有分散、润滑、去污、黏度调节、防止老化、防止析晶等作用。还可用于许多新鲜水果的涂层,防止水果萎缩和腐烂。

蔗糖脂肪酸酯可以与聚甘油脂肪酸酯、卵磷脂、有机酸单甘油酯等一起使用,可以改善 O/W 型乳液稳定性,并用于改善冰激凌的品级、起泡性及保型性等。

蔗糖棕榈酸酯食用安全、功能多样、口感与功能性与脂肪相似,且能替代食品中的脂肪,并可以在煎炸过程中添加,而不损害食品的品质、风味等。它进入人体后不被脂肪酶水解、不释放能量、不被消化吸收,因而是一类理想的脂肪替代品和减肥剂,能够预防和治疗肥胖。

蔗糖棕榈酸酯被摄入人体后,进入血液,可将胆固醇以胶束形式携带出体外,是一种理想的“医疗食用油”。将它与其他制剂一起制成胶囊,则可以治疗血胆固醇引起的病症或者作为一种保健品食用。

4 市场展望

在我国,油脂、淀粉基表面活性剂有了很大发展,特种和生物

表面活性剂发展迅速。我国已上升为世界第二大表面活性剂生产大国,但不是强国,表面活性剂人均拥有量是美国的 1/10,实用表面活性剂仍依靠大量进口。表面活性剂原料短缺,如脂肪醇、脂肪酸、脂肪胺等仍需大量进口。进口表面活性剂大多是高新精尖产品。

表面活性剂作为精细化工的主要分支,规模发展将在全球,尤其是亚太地区呈稳步增长趋势,世界表面活性剂消费市场有望每年增长 3%,到 2010 年达到 1430 万 t。表面活性剂在全球稳定增长的趋势为我国相关行业的发展和壮大提供了良好的外部环境。新的市场需求将促使新的绿色表面活性剂不断地被开发,而新产品的价值日趋取决于对环境的影响因素。随着表面活性剂在工业和民用领域中的应用越来越广,对品种和性能也提出了越来越高的要求,开发新品种以满足环境保护需要,以及寻求有表面活性性能个性、特点的化合物已经变得非常重要,惟其如此,才能使我国将来在该领域占有应有的地位。在未来的各行各业中,表面活性剂将会起到越来越大的作用。

随着绿色化学成为当今国际化学科学研究的前沿,绿色表面活性剂的研制和生产技术必将受到人们的关注。绿色需解决的核心问题是:选择绿色工艺技术;选择绿色的起始原料和试剂;选择绿色条件和催化剂;选择绿色安全化学品;选择可用来生物降解的微生物;对生产销售的表面活性剂做生物降解实验后筛选出绿色产品。21 世纪后,绿色表面活性剂将极具开发前途。

参 考 文 献

- 1 汪多仁. 蔗糖脂肪酸酯的开发与应用. 江苏日化, 1998, 3: 16~20
- 2 无溶剂法合成蔗糖硬脂肪酸酯的工艺研究. 高校化学工程学报, 2002, 5: 519~523