



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103087118 B

(45) 授权公告日 2016. 03. 16

(21) 申请号 201310063491. X

(22) 申请日 2013. 02. 28

(73) 专利权人 广西高通食品科技有限公司

地址 545107 广西壮族自治区柳州市柳江县
穿山镇高通路 5 号

(72) 发明人 韦盛孙 李荫展 覃仲尧 赵海南
叶丽 谭恒 朱泳宏

(74) 专利代理机构 柳州市荣久专利商标事务所
(普通合伙) 45113

代理人 韦微

(51) Int. Cl.

C07H 13/06(2006. 01)

C07H 1/06(2006. 01)

(56) 对比文件

US 3748324 A, 1973. 07. 24,

CN 1995053 A, 2007. 07. 11,

US 4104464 A, 1978. 08. 01,

EP 0448996 B1, 1998. 08. 19,

CN 1654469 A, 2005. 08. 17,

审查员 郭冰洁

权利要求书1页 说明书4页

(54) 发明名称

一种蔗糖脂肪酸酯的提纯方法

(57) 摘要

本发明涉及一种蔗糖脂肪酸酯的提纯方法。该方法是将蔗糖酯粗品溶解在能与水分离的有机溶剂中,得到蔗糖酯粗品溶液,在搅拌下滴加溶有碱土金属盐和/或碱土金属氧化物的盐类水溶液,使蔗糖酯粗品溶液中的脂肪酸皂类物质生成不溶于有机溶剂的脂肪酸碱土金属盐,然后除去生成的固体物脂肪酸碱土金属盐,再加入盐水进行搅拌萃取,静置分离下层水层,上清液在搅拌下冷却至 0℃-40℃,蔗糖酯结晶物以沉淀的形式析出,除去液体取固体物质,干燥后得到蔗糖酯产品。本发明引入了冷却结晶的工艺过程,去除了未反应原料如脂肪酸甲酯等在产品中的残留的问题,进一步提高了产品的含量等级,产品中总酯含量达到 98% 以上。

1. 一种蔗糖脂肪酸酯的提纯方法,其特征在于:包括以下步骤:

(1) 将蔗糖酯粗品溶解在能与水分离的有机溶剂中,得到蔗糖酯粗品溶液;

(2) 蔗糖酯粗品溶液在 30℃ -110℃ 搅拌下滴加溶有氯化钙或溶有氯化钙和氧化钙的混合物的质量百分浓度 3%-20% 的盐类水溶液,在 30℃ -110℃ 搅拌反应 20-30min,生成固体物脂肪酸碱土金属盐;所述的氯化钙的用量为蔗糖酯粗品质量的 3-7%,氧化钙的用量为蔗糖酯粗品质量的 1-2%,所述的盐类水溶液的加入量为蔗糖酯粗品质量 20%-50%;

(3) 除去生成的固体物脂肪酸碱土金属盐;

(4) 在 30℃ -110℃ 向除去固体物脂肪酸碱土金属盐的溶液中加入质量百分浓度 3%-20% 的盐水,在 30℃ -110℃ 搅拌萃取 10-20min,静置分离下层水层,取上清液;所述的盐水用量为蔗糖酯粗品质量的 0.5-2 倍;

(5) 上清液在搅拌下冷却使温度降低 20-70℃ 后达到结晶温度 0℃ -40℃,得到蔗糖酯结晶物;

(6) 除去液体取固体物质,干燥后得到蔗糖酯产品;

步骤(1)中所述的有机溶剂是乙酸乙酯、丁酮或正丁醇,有机溶剂的用量按 100g 蔗糖酯粗品加入 400ml 有机溶剂计;

所述的盐类水溶液中的盐类物质是氯化钠或氯化钾;

步骤(4)中所述的盐水是氯化钠水溶液或氯化钾水溶液。

2. 根据权利要求 1 所述的一种蔗糖脂肪酸酯的提纯方法,其特征在于:步骤(3)中所述除去生成的固体物脂肪酸碱土金属盐是采用离心、沉淀或过滤的方法;步骤(6)中所述除去液体是采用离心、沉淀或过滤的方法。

3. 根据权利要求 1 或 2 所述的一种蔗糖脂肪酸酯的提纯方法,其特征在于:步骤(2)中所述加入的盐类水溶液的质量百分浓度为 5-10%;步骤(4)中所述加入的盐水的质量百分浓度为 5-10%。

一种蔗糖脂肪酸酯的提纯方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种蔗糖脂肪酸酯的提纯方法。

背景技术

[0002] 蔗糖脂肪酸酯又名蔗糖酯（简称SE），系以蔗糖为原料，与C9~C22脂肪酸在适当体系内进行酯化反应而生成的酯，它对水和油有良好的乳化作用，HLB值（亲水亲油平衡值）能在宽范围内进行调节。作为一种优良的非离子表面活性剂，广泛应用于食品、制药、日化等众多领域，具有广阔的发展前景。

[0003] 目前合成蔗糖酯的工业化方法大多是采用酯交换法，酯交换法分为溶剂法和无溶剂法，这两种方法生产得到的蔗糖酯产品含有较多的其他物质，如未反应的游离糖、皂体、脂肪酸、脂肪酸甲酯或催化剂等杂质，产品的纯度不高。专利号CN 200510006011.1的发明专利，公开了一种蔗糖脂肪酸酯的提纯方法，该方法适用于酯交换法生产得到的蔗糖酯粗品的提纯，但是经该方法纯化后得到的蔗糖酯产品，总酯含量最高仅为94%，总酯含量还是较低，不能满足用户对产品纯度的更高要求。

发明内容

[0004] 本发明要解决的技术问题是：提供一种产品中总酯含量达到98%以上，提高了产品的纯度的蔗糖脂肪酸酯的提纯方法，该方法简化了生产工艺，更利于工业化生产。

[0005] 解决上述技术问题的技术方案是：一种蔗糖脂肪酸酯的提纯方法，包括以下步骤：

[0006] （1）将蔗糖酯粗品溶解在能与水分离的有机溶剂中，得到蔗糖酯粗品溶液；

[0007] （2）蔗糖酯粗品溶液在30℃-110℃搅拌下滴加溶有碱土金属盐和/或碱土金属氧化物的质量百分浓度3%-20%的盐类水溶液，在30℃-110℃搅拌反应20-30min，使蔗糖酯粗品溶液中的脂肪酸及其皂类物质生成不溶于该有机溶剂的固体物脂肪酸碱土金属盐；所述的碱土金属盐的用量为蔗糖酯粗品质量的3-7%，碱土金属氧化物的用量为蔗糖酯粗品质量的1-2%，所述的盐类水溶液的加入量为蔗糖酯粗品质量20%-50%；

[0008] （3）除去生成的固体物脂肪酸碱土金属盐；

[0009] （4）在30℃-110℃向除去固体物脂肪酸碱土金属盐的溶液中加入质量百分浓度3%-20%的盐水，在30℃-110℃搅拌萃取10-20min，静置分离下层水层，取上清液；所述的盐水用量为蔗糖酯粗品质量的0.5-2倍；

[0010] （5）上清液在搅拌下冷却使温度降低20-70℃后达到结晶温度0℃-40℃，得到蔗糖酯结晶物以沉淀的形式析出；

[0011] （6）除去液体取固体物质，干燥后得到蔗糖酯产品。

[0012] 步骤（1）中所述的有机溶剂是乙酸乙酯、甲醇、乙醇、甲苯、丁酮、正丁醇、氯仿或正己烷。

[0013] 步骤（2）中所述的碱土金属盐是氯化钙或/和氯化镁或/和氯化钡；所述的碱土

金属氧化物是氧化钙或 / 和氧化镁或 / 和氧化钡 ;所述的盐类水溶液中的盐类物质是氯化钠、氯化钾、硫酸钠或硫酸钾。

[0014] 步骤(4)中所述的盐水是氯化钠水溶液、氯化钾水溶液、硫酸钠水溶液或硫酸钾水溶液。

[0015] 步骤(3)中所述除去生成的固体物脂肪酸碱土金属盐是采用离心、沉淀或过滤的方法 ;步骤(6)中所述除去液体是采用离心、沉淀或过滤的方法。

[0016] 本发明的进一步技术方案是 :步骤(2)中所述加入的盐类水溶液的质量百分浓度为 5-10% ;步骤(4)中所述加入的盐水的质量百分浓度为 5-10%。

[0017] 步骤(1)中所述加入的有机溶剂的量为蔗糖酯粗品质量的 2-7 倍。

[0018] 由于采用上述技术方案,本发明具有以下有益效果 :

[0019] 1、本发明采用新的工艺过程,在脂肪酸被酸化分解之前即行除去,解决了现有技术中酸化后脂肪酸去除不彻底造成的酸值容易偏高的问题。

[0020] 2、本发明引入了冷却结晶的工艺过程,去除了未反应原料如脂肪酸甲酯等在产品中的残留的问题,进一步提高了产品的含量等级。本发明制备得到的产品中总酯含量达到 98% 以上,提高了产品的纯度。

[0021] 3、本发明还简化了生产工艺,更利于工业化生产。

[0022] 下面,结合实施例对本发明之一种蔗糖脂肪酸酯的提纯方法的技术特征作进一步的说明。

具体实施方式

[0023] 本发明实施例 1-4 中采用的蔗糖酯粗品是由无溶剂酯交换法合成的蔗糖酯工业化产品 A,其粗品的组分如下 :

[0024]	组分	含量(%)
[0025]	蔗糖酯	55.1
[0026]	未反应游离糖	21
[0027]	皂体	15.1
[0028]	脂肪酸	2.8
[0029]	脂肪酸甲酯	3.6
[0030]	催化剂等杂质	2.4

[0031] 蔗糖酯内单酯含量为 60.2%,双酯 23.7%、多酯 16.1%。

[0032] 实施例 1 :

[0033] 取 100 克上述蔗糖酯粗品 A,加入 400ml 乙酸乙酯(C、p)升温至 65℃,在搅拌下滴加溶有 5 克无水氯化钙的质量百分浓度 5% 的 NaCl 水溶液 30g,混合物在 65℃搅拌 25 分钟,过滤除去沉淀物。在 60℃下加入质量百分浓度 5% 氯化钠水溶液 100g,在 60℃搅拌 15 分钟,静置分去下部水层。取有机相上清液搅拌下冷却至 10℃,真空抽滤除去液体物质,滤饼减压蒸干,得到纯化的蔗糖酯样品 53.2 克。其总酯含量为 98.2%、酸值 0.82 mgKOH/g、游离糖 0.47%,灰分 0.28%。样品单酯含量为 56.8%。

[0034] 实施例 2 :

[0035] 取 100 克上述蔗糖酯粗品 A,加入 400ml 乙酸乙酯(C、p)升温至 65℃,在搅拌下滴

加溶有 5 克无水氯化钙的质量百分浓度 5%NaCl 水溶液 30g, 混合物在 65℃搅拌 25 分钟, 过滤除去沉淀物。在 60℃下加入质量百分浓度 5%氯化钠水溶液 100g, 在 60℃搅拌 15 分钟, 静置分去下部水层。取有机相上清液搅拌下冷却至 20℃, 真空抽滤, 滤饼减压蒸干, 得到纯化的蔗糖酯样品 50.5 克。其总酯含量为 98.4%、酸值 0.84 mgKOH/g、游离糖 0.49%, 灰分 0.28%。样品单酯含量为 59.4%。

[0036] 实施例 3:

[0037] 取 100 克上述蔗糖酯粗品 A, 加入 400ml 乙酸乙酯(C、p)升温至 65℃, 在搅拌下滴加溶有 5 克无水氯化钙的质量百分浓度 5%NaCl 水溶液 30g, 混合物在 65℃搅拌 25 分钟, 过滤除去沉淀物。在 60℃下加入质量百分浓度 5%氯化钠水溶液 100g, 在 60℃搅拌 15 分钟, 静置分去下部水层。取有机相上清液搅拌下冷却至 40℃, 真空抽滤, 滤饼减压蒸干, 得到纯化的蔗糖酯样品 42 克。其总酯含量为 98.8%、酸值 0.82 mgKOH/g、游离糖 0.45%, 灰分 0.32%。样品单酯含量为 71.4%。

[0038] 实施例 4:

[0039] 取 100 克上述蔗糖酯粗品 A, 加入 400ml 乙酸乙酯(C、p)升温至 65℃, 在搅拌下滴加溶有 5 克无水氯化钙和氧化钙的混合物(氯化钙:氧化钙=4:1 W/W)的质量百分浓度 10%氯化钾水溶液 50g, 混合物在 65℃搅拌 25 分钟, 过滤除去沉淀物。在 65℃下加入质量百分浓度 10%氯化钾水溶液 100g, 在 65℃搅拌 15 分钟, 静置分去下部水层。取有机相上清液搅拌下冷却至 20℃, 真空抽滤, 滤饼减压蒸干, 得到纯化的蔗糖酯样品 47 克。其总酯含量为 98.4%、酸值 0.42 mgKOH/g、游离糖 0.39%, 灰分 0.25%。样品单酯含量为 58.6%。

[0040] 本发明实施例 5-7 中采用的蔗糖酯粗品是由无溶剂酯交换法合成的蔗糖酯工业化产品 B, 其粗品的组分如下:

[0041]	组分	含量(%)
[0042]	蔗糖酯	68.9
[0043]	未反应游离糖	13.3
[0044]	皂体	10.5
[0045]	脂肪酸	3.1
[0046]	脂肪酸甲酯	2.2
[0047]	催化剂等杂质	2.0

[0048] 蔗糖酯内单酯含量为 22%, 双酯 35%、多酯 43%。

[0049] 实施例 5:

[0050] 取 100 克上述蔗糖酯粗品 B, 加入 400ml 正丁醇(C、p)升温至 50℃, 在搅拌下滴加溶有 5 克无水氯化钙和氧化钙的混合物(氯化钙:氧化钙=4:1 W/W)的质量百分浓度 3%氯化钾水溶液 50g, 混合物在 50℃搅拌 25 分钟, 过滤除去沉淀物。在 50℃下加入质量百分浓度 3%氯化钾水溶液 50g, 在 50℃搅拌 15 分钟, 静置分去下部水层。取有机相上清液搅拌下冷却至 0℃, 真空抽滤, 滤饼减压蒸干, 得到纯化的蔗糖酯样品 51 克。其总酯含量为 98.1%、酸值 0.61 mgKOH/g、游离糖 0.36%, 灰分 0.44%。样品单酯含量为 19.6%。

[0051] 实施例 6:

[0052] 取 100 克上述蔗糖酯粗品 B, 加入 400ml 乙酸乙酯(C、p)升温至 65℃, 在搅拌下滴加溶有 5 克无水氯化镁和氧化钙的混合物(氯化镁:氧化钙=4:1 W/W)的质量百分浓度 10%

氯化钠水溶液 50g, 混合物在 65℃ 搅拌 40 分钟, 过滤除去沉淀物。在 65℃ 下加入质量百分浓度 10% 氯化钾水溶液 100g, 在 65℃ 搅拌 25 分钟, 静置分去下部水层。取有机相上清液搅拌下冷却至 10℃, 真空抽滤, 滤饼减压蒸干, 得到纯化的蔗糖酯样品 53 克。其总酯含量为 98.8%、酸值 0.36mgKOH/g、游离糖 0.39%, 灰分 0.25%。样品单酯含量为 22%。

[0053] 实施例 7:

[0054] 取 100 克上述蔗糖酯粗品 B, 加入 400ml 丁酮(C,p)升温至 55℃, 在搅拌下滴加溶有 7 克无水氯化钙和氧化钙的混合物(氯化钙:氧化钙=4:1 W/W)的质量百分浓度 8% 氯化钠水溶液 50g, 混合物在 55℃ 搅拌 25 分钟, 过滤除去沉淀物。在 55℃ 下加入质量百分浓度 8% 氯化钠水溶液 100g, 在 55℃ 搅拌 20 分钟, 静置分去下部水层。取有机相上清液搅拌下冷却至 10℃, 真空抽滤, 滤饼减压蒸干, 得到纯化的蔗糖酯样品 49 克。其总酯含量为 98.8%、酸值 0.41 mgKOH/g、游离糖 0.21%, 灰分 0.15%。样品单酯含量为 20.4%。

[0055] 本发明各实施例中加入的有机溶剂可以是乙酸乙酯、甲醇、乙醇、甲苯、丁酮、正丁醇、氯仿或正己烷; 加入的碱土金属盐可以是氯化钙或 / 和氯化镁或 / 和氯化钡(钡盐有毒, 故优选为氯化钙或 / 和氯化镁); 加入的碱土金属氧化物是氧化钙或 / 和氧化镁或 / 和氧化钡(钡氧化物有毒, 故优选为氧化钙或 / 和氧化镁); 所述的盐水中的盐类物质可以是氯化钠、氯化钾、硫酸钠或硫酸钾。



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102533454 B

(45) 授权公告日 2013. 04. 10

(21) 申请号 201110457583. 7

(22) 申请日 2011. 12. 31

(73) 专利权人 柳州高通食品化工有限公司

地址 545100 广西壮族自治区柳州市柳江县
第一工业开发区家振路 10 号

(72) 发明人 李荫展 李军生 韦盛孙 覃仲尧
叶丽

(74) 专利代理机构 柳州市荣久专利商标事务所
(普通合伙) 45113

代理人 韦微

(51) Int. Cl.

C11C 3/10 (2006. 01)

A23D 9/06 (2006. 01)

审查员 包毅宁

权利要求书 2 页 说明书 10 页 附图 1 页

(54) 发明名称

一种蔗糖酯的生产方法及其在调制油脂专用
抗氧化剂中的应用

(57) 摘要

本发明涉及一种低 HLB 值的蔗糖酯的生产方法及其在调制油脂专用抗氧化剂中的应用。本发明的生产方法包括以下步骤：(1) 加入茶籽油、甲醇及浓硫酸合成油茶籽油脂肪酸甲酯，(2) 加入 KOH 溶液、硬脂酸、蔗糖、催化剂、棕榈酸甲酯和油茶籽油脂肪酸甲酯混合，通过酯交换法制备高取代度的蔗糖脂肪酸酯；再加入无水乙醇回流对蔗糖脂肪酸酯进行分离提纯，然后用石油醚将催化剂及未反应的原料去除干净，去除石油醚后得到可供使用的蔗糖酯。本发明制备得到的低 HLB 值的蔗糖酯复配维生素 E、鼠尾草酸或茶多酚，生产性能优越的天然油脂抗氧化剂，可以取代即将被禁用的化学合成油脂抗氧化剂。

1. 一种蔗糖酯的生产方法,其特征在于:包括以下步骤:

(1)油茶籽油脂肪酸甲酯的合成:在反应容器中,按茶籽油、甲醇及浓硫酸的体积比为:1:(0.5~1.5):(0.015~0.020)加入茶籽油、甲醇及浓硫酸,在搅拌下升温回流,温度控制在80~90℃,反应时间6~8h,反应结束将反应容器中的产品用水洗至pH值为6.5~7.5,得无色或极淡黄色产品,在115~125℃,-90.0~-101.0KPa条件下脱除水分0.5~1.5小时,得到油茶籽油脂肪酸甲酯备用;

(2)蔗糖酯的合成:

A、在反应容器中加入KOH溶液、硬脂酸、蔗糖、催化剂、棕榈酸甲酯和油茶籽油脂肪酸甲酯,KOH:硬脂酸的质量比为:1:4~6,蔗糖:催化剂:棕榈酸甲酯:油茶籽油脂肪酸甲酯的质量比为:1:(0.08~0.20):(0.4~1.3):(0.8~1.8),蔗糖的加入量为硬脂酸质量的3~10倍,混合后升温到75~85℃后再搅拌25~35min,开启真空抽提水分,同时加热,在温度不降的情况下尽量提升真空,直至温度升至106~132℃、压力-0.095~-0.100MPa下进入反应,反应时间2~14h;所述的催化剂是碳酸钾;

B、反应结束后停止加热,待产物冷却至90~95℃时加入无水乙醇,第一次回流15~25min,再加入冰醋酸调节pH值至6.5~7.5,过滤,滤饼再用无水乙醇第二次回流15~25min,过滤,合并2次滤液;

C、将步骤B得到的滤液蒸出乙醇,得到不挥发褐色油状物用石油醚加热洗涤2~3次,除去石油醚后得到低HLB值蔗糖酯,所述的低HLB值是指HLB值 ≤ 7 。

2. 根据权利要求1所述的一种蔗糖酯的生产方法,其特征在于:(2)蔗糖酯的合成中,步骤A中,先加入0.01~0.10g/ml的KOH溶液与硬脂酸,在搅拌下升温至65~75℃,再加入蔗糖、碳酸钾、棕榈酸甲酯和油茶籽油脂肪酸甲酯。

3. 根据权利要求1或2所述的一种蔗糖酯的生产方法,其特征在于:(2)蔗糖酯的合成中,步骤C中,滤液在78.5~90℃温度下蒸出乙醇,用褐色油状物重量2~8倍的石油醚加热至60~70℃洗涤褐色油状物2~3次,然后再在温度为100~110℃,真空度为-0.095~-0.100MPa条件下蒸馏1~2小时除去石油醚。

4. 根据权利要求3所述的一种蔗糖酯的生产方法,其特征在于:(2)蔗糖酯的合成中,步骤B中,第一次回流加入无水乙醇的量为产物重量的2~8倍,第二次回流加入无水乙醇的量为滤饼重量的2~8倍,无水乙醇回流时温度为78.5~90℃。

5. 如权利要求1-4所述的方法制备得到的蔗糖酯在调制油脂专用抗氧化剂中的应用,其特征在于:蔗糖酯与组分A复配调制油脂专用抗氧化剂,所述的组分A是维生素E、鼠尾草酸或茶多酚中的一种,蔗糖酯的使用量为待保存物质重量的0.005%~0.030%,组份A的使用量为待保存物质重量的0.005%~0.030%。

6. 根据权利要求5所述的蔗糖酯在调制油脂专用抗氧化剂中的应用,其特征在于:蔗糖酯与维生素E复配调制油脂专用抗氧化剂,蔗糖酯的使用量为待保存物质重量的0.020~0.025%,维生素E的使用量为待保存物质重量的0.005~0.010%。

7. 根据权利要求5所述的蔗糖酯在调制油脂专用抗氧化剂中的应用,其特征在于:蔗糖酯与鼠尾草酸复配调制油脂专用抗氧化剂,蔗糖酯的使用量为待保存物质重量的0.020~0.030%,鼠尾草酸的使用量为待保存物质重量的0.020%~0.030%。

8. 根据权利要求7所述的蔗糖酯在调制油脂专用抗氧化剂中的应用,其特征在于:

蔗糖酯与鼠尾草酸复配调制油脂专用抗氧化剂,蔗糖酯的使用量为待保存物质重量的 0.020%,鼠尾草酸的使用量为待保存物质重量的 0.030%。

9. 根据权利要求 5 所述的蔗糖酯在调制油脂专用抗氧化剂中的应用,其特征在于:蔗糖酯与茶多酚复配调制油脂专用抗氧化剂,蔗糖酯的使用量为待保存物质重量的 0.020 ~ 0.030%,茶多酚的使用量为待保存物质重量的 0.020 ~ 0.030%。

10. 根据权利要求 9 所述的蔗糖酯在调制油脂专用抗氧化剂中的应用,其特征在于:蔗糖酯与茶多酚复配调制油脂专用抗氧化剂,蔗糖酯的使用量为待保存物质重量的 0.030%,茶多酚的使用量为待保存物质重量的 0.020%。

一种蔗糖酯的生产方法及其在调制油脂专用抗氧化剂中的应用

技术领域

[0001] 本发明涉及一种低 HLB 值的蔗糖酯的生产方法及其在调制油脂专用抗氧化剂中的应用。

背景技术

[0002] 蔗糖脂肪酸酯是以蔗糖和脂肪酸衍生物为主要原料生产的多元醇非离子型表面活性剂,是由蔗糖和脂肪酸酯化而成,主要产品为单酯、双酯、三酯及多酯的混合物。习惯上,取代度或酯化度在 1-4 的蔗糖脂肪酸酯称蔗糖酯;取代度在 5 以上的蔗糖脂肪酸酯称蔗糖多酯。蔗糖酯糖残基含有多个羟基和醚键的亲水结构,而其脂肪酸基团则表现出一定的亲油能力。无毒、无臭、无刺激、易生物降解,具有良好的乳化、分散、增溶、渗透、起泡、黏度调节、防止老化、抗菌等性能,已被广泛地应用于食品、医药、化工、化妆品等领域,已先后被日本(1959 年)、世界粮农及卫生组织(FAO/WHO,1969 年,1980 年)、欧盟(1974 年)、美国(1983 年)及中国(1985 年)批准为食品添加剂或药品辅料。目前蔗糖酯系列产品已经在许多水基食品(即 O/W 型,水包油型)广泛使用,例如,液体奶、乳饮料、酱料、米/面制品、糕点等,具有其它表面活性剂产品所无法替代的优点和性能。蔗糖酯作为 O/W 乳化体系的乳化剂,其 HLB 值一般为 5 以上。在水包油型乳化体系中,HLB 值越高,蔗糖酯的乳化能力越强,且其乳化容量也越大。对于 O/W 乳化体系而言,高 HLB (HLB 11-16) 的蔗糖酯是最合适的。随着人们对蔗糖酯结构与性能认识的深入,蔗糖酯在油基食品(即 W/O 型,油包水型)中应用也崭露头角。蔗糖酯,特别是低 HLB 值蔗糖酯在黄油、人造奶油、起酥油、巧克力等固状油脂制品中具有十分显著的乳化稳定作用。低 HLB 值蔗糖酯在水的分散相和油脂的连续相界面上形成亲水基向外侧排列形状,有助于 W/O 型乳化体系形成稳定的界面膜,防止破乳或析水现象发生。此外,由于低 HLB 值蔗糖酯还具有防止油脂结晶成长、粗大化的性能,即,能够防止起霜及粒状脂肪块产生等问题,从而对油脂制品的品质和口感起到极大的提升作用。低 HLB 值蔗糖酯系列产品将越来越广泛地在油基食品领域中应用,其作用也越来越突显和重要。

[0003] 另外,目前油脂工业和富油食品常用的抗氧化剂有天然和人工合成的两大类,天然抗氧化剂由于价格昂贵,以及添加量大且具有特殊风味等没有得到广泛的应用。市场上油脂和含油食品添加的抗氧化剂 90% 以上均选用合成抗氧化剂,特别是 TBHQ (叔丁基对苯二酚)。虽然目前我国仍然允许合成抗氧化剂在食用油脂中使用,但是由于合成抗氧化剂的潜在安全问题,日本于 1982 年 5 月起限令丁基羟基茴香醚(BHA)只准用于棕榈油和棕榈仁油,禁用至今;二丁基羟基甲苯(BHT)被希腊、土耳其、印尼、奥地利、牙买加、摩洛哥等国禁用;叔丁基对苯二酚(TBHQ)被欧洲、英国、挪威、丹麦、瑞典、瑞士、加拿大、日本等国禁止在食品中使用,美国不允许与没食子酸丙酯复配使用。研制出一种安全、高效、性价比适宜的油脂抗氧化剂,已经成为在食品添加剂行业中的需要迫切解决的重要的项目。

[0004] 日本科学家研究发现,食用乳化剂蔗糖酯应用于许多油脂食品中,不仅有乳化功

能,还有防止油脂食品因油脂氧化而引起食品劣化效果。因蔗糖酯能抑制油脂结晶成长,且与VE有抗油脂氧化增效作用。若VE(生育酚)与羟基值高的蔗糖酯配合使用,抗氧化性能更优,能有效防止猪油等氧化,而且一般羟基值高的蔗糖酯抗氧化性能比羟基值低的蔗糖酯强。说明蔗糖酯除了具有良好的乳化、分散、增溶、渗透、起泡、防止老化、抗菌等性能外,还具有油脂抗氧化、增效性能。蔗糖酯可以在新型天然油脂抗氧化剂的设计和生产中发挥重要的作用。目前未见利用蔗糖酯生产油脂抗氧化剂的文献报道。

发明内容

[0005] 本发明要解决的技术问题是:提供一种通过控制饱和脂肪酸/不饱和脂肪酸比例,以及酯化度和脂肪酸链长度来控制低HLB值蔗糖酯的HLB值和软化点的蔗糖酯的生产方法及其在调制油脂专用抗氧化剂中的应用,解决了上述现有技术中存在的问题。

[0006] 解决上述技术问题的技术方案是:一种蔗糖酯的生产方法,包括以下步骤:

[0007] (1)油茶籽油脂脂肪酸甲酯的合成:在反应容器中,按茶籽油、甲醇及浓硫酸的体积比为:1:(0.5~1.5):(0.015~0.020)加入茶籽油、甲醇及浓硫酸,在搅拌下升温回流,温度控制在80~90℃,反应时间6~8h,反应结束将反应容器中的产品用水洗至PH值为6.5~7.5,得无色或极淡黄色产品,在115~125℃,-90.0~-101.0kPa条件下脱除水分0.5~1.5小时,得到油茶籽油脂脂肪酸甲酯备用;

[0008] (2)蔗糖酯的合成:

[0009] A、在反应容器中加入KOH溶液、硬脂酸、蔗糖、催化剂、棕榈酸甲酯和油茶籽油脂脂肪酸甲酯,KOH:硬脂酸的质量比为:1:4~6,蔗糖:催化剂:棕榈酸甲酯:油茶籽油脂脂肪酸甲酯的质量比为:1:(0.08~0.20):(0.4~1.3):(0.8~1.8),蔗糖的加入量为硬脂酸质量的3~10倍,混合后升温到75~85℃后再搅拌25~35min,开启真空抽提水分,同时加热,在温度不降的情况下尽量提升真空,直至温度升至106~132℃、压力-0.095~-0.100MPa下进入反应,反应时间2~14h;所述的催化剂是碳酸钾;

[0010] B、反应结束后停止加热,待产物冷却至90~95℃时加入无水乙醇,第一次回流15~25min,再加入冰醋酸调节PH值至6.5~7.5,过滤,滤饼再用无水乙醇第二次回流15~25min,过滤,合并2次滤液;

[0011] C、将步骤B得到的滤液蒸出乙醇,得到不挥发褐色油状物用石油醚加热洗涤2~3次,除去石油醚后得到低HLB值蔗糖酯。

[0012] 本发明的进一步技术方案是:(2)蔗糖酯的合成中,步骤A中,先加入0.01~0.10g/ml的KOH溶液与硬脂酸,在搅拌下升温至65~75℃,再加入蔗糖、碳酸钾、棕榈酸甲酯和油茶籽油脂脂肪酸甲酯。

[0013] (2)蔗糖酯的合成中,步骤C中,滤液在78.5~90℃温度下蒸出乙醇,用褐色油状物重量2~8倍的石油醚加热至60~70℃洗涤褐色油状物2~3次,然后再在温度为100~110℃,真空度为-0.095~-0.100MPa条件下蒸馏1~2小时除去石油醚。

[0014] (2)蔗糖酯的合成中,步骤B中,第一次回流加入无水乙醇的量为产物重量的2~8倍,第二次回流加入无水乙醇的量为滤饼重量的2~8倍,无水乙醇回流时温度为78.5~90℃。

[0015] 本发明的另一技术方案是:采用上述方法制备得到的蔗糖酯在调制油脂专用抗氧

化剂中的应用,将蔗糖酯与组分A复配调制油脂专用抗氧化剂,所述的组分A是维生素E、鼠尾草酸或茶多酚中的一种,蔗糖酯的使用量为待保存物质重量的0.005%~0.030%,组份A的使用量为待保存物质重量的0.005%~0.030%。

[0016] 本发明的进一步技术方案是:蔗糖酯与维生素E复配调制油脂专用抗氧化剂,蔗糖酯的使用量为待保存物质重量的0.020~0.025%,维生素E的使用量为待保存物质重量的0.005~0.010%。

[0017] 本发明的进一步技术方案是:蔗糖酯与鼠尾草酸复配调制油脂专用抗氧化剂,蔗糖酯的使用量为待保存物质重量的0.020~0.030%,鼠尾草酸的使用量为待保存物质重量的0.020%~0.030%,优选蔗糖酯的使用量为待保存物质重量的0.020%,鼠尾草酸的使用量为待保存物质重量的0.030%。

[0018] 本发明的进一步技术方案是:蔗糖酯与茶多酚复配调制油脂专用抗氧化剂,蔗糖酯的使用量为待保存物质重量的0.020~0.030%,茶多酚的使用量为待保存物质重量的0.020~0.030%,优选蔗糖酯的使用量为待保存物质重量的0.030%,茶多酚的使用量为待保存物质重量的0.020%。

[0019] 蔗糖酯的HLB值大小受到酯化度和脂肪酸链长度影响,即,酯化度越高,其HLB值就越小,脂肪酸链越长,其HLB值也越小。因此,通常情况下,高HLB值蔗糖酯产品较低HLB值产品容易得到。为了得到低HLB值蔗糖酯产品,首先得提高酯化度,同时还得使用长链脂肪酸衍生物作为原料。这就加大了蔗糖酯的合成和制造难度。通常情况下,通过控制酯化度和脂肪酸链长度,蔗糖酯的HLB值可控制在1-16范围内。由于长链饱和脂肪酸的软化点比长链不饱和脂肪酸的要高,因此,可通过控制饱和脂肪酸/不饱和脂肪酸比例,以及酯化度和脂肪酸链长度来控制低HLB值蔗糖酯的HLB值和软化点。本发明所指的低HLB值蔗糖酯的合成方法是按酯交换法反应完成,其HLB值应控制在 ≤ 7 以下。具体如下:

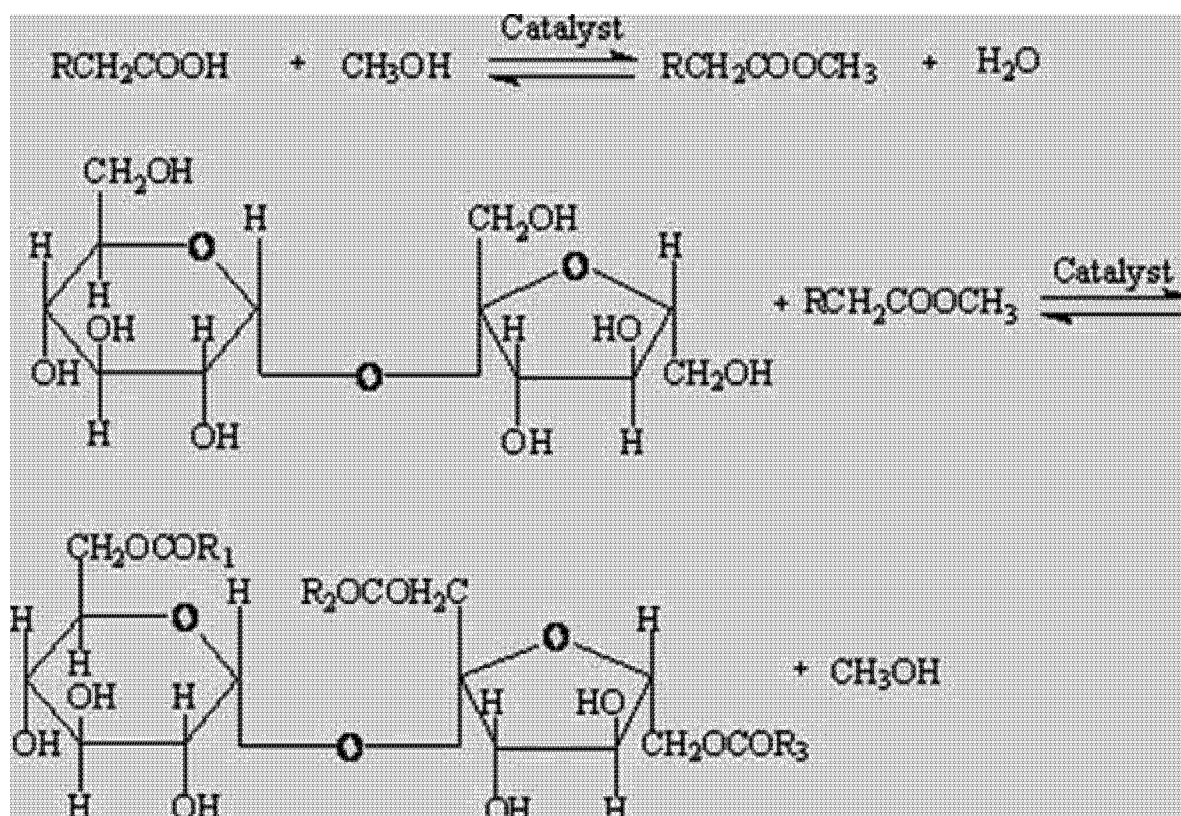
[0020] (1) 先将富含不饱和脂肪酸的植物油水解,使用尿素包埋法去除部分饱和脂肪酸,富集不饱和脂肪酸,得到的不饱和脂肪酸进行甲酯化反应,生成不饱和脂肪酸甲酯。

[0021] (2) 以不饱和脂肪酸甲酯和蔗糖为原料,在催化剂存在下,通过酯交换法制备高取代度的蔗糖脂肪酸酯。

[0022] (3) 对蔗糖脂肪酸酯进行分离提纯,将催化剂及未反应的原料去除干净,得到可供使用的蔗糖脂肪酸酯。

[0023] 本发明之蔗糖酯合成路线如下:

[0024]



[0025] 本发明是通过控制蔗糖的酯化度和脂肪酸链长度,以及控制饱和脂肪酸/不饱和脂肪酸比例,生产 HLB 值在 7 以下,且在 HLB 值 1-7 范围内形成系列的油基食品专用蔗糖脂肪酸酯产品。采用本发明制备得到的蔗糖酯产品,酯化度在 1.7-5 的范围,HLB 值在 1-7,是油溶性型。本发明优化并简化了工艺的提纯工序,缩短了工艺流程,提高了产品的收率,有效降低了生产成本。

[0026] 本发明制备得到的低 HLB 值蔗糖酯应用广泛,可以在黄油、人造奶和巧克力等产品中应用,具体应用分述如下:

[0027] 本发明制备的油脂食品专用蔗糖酯在黄油产品中应用:在黄油中可以添加乳化剂蔗糖酯 SE-1 或 SE-2。它们可以调整油脂的结晶成长,同时强化乳化膜,增强乳化稳定性。蔗糖酯的使用,可以促进乳化稳定性,在防止保存时的水分离问题的同时防止出现油分离或羽毛状上浮等等问题的产生。

[0028] 本发明制备的油脂食品专用蔗糖酯在人造奶油中应用:打发奶油通常是以液体状态或冷冻状态运输,并以使用前进行搅打的打发奶油类型居多。因此,打发奶油需要具备以下的特性:例如:流通时的乳化稳定性、对冻结-解冻压力的稳定性、打发时的起泡性能、打发后适度的硬度、保型性、润滑的口溶感等等。对于运输过程的乳化稳定性而言,油相中油脂食品专用蔗糖酯 SE-1、SE-2 等,是非常有效的。

[0029] 本发明制备的油脂食品专用蔗糖酯在巧克力产品中应用:蔗糖酯在巧克力,特别是对于巧克力中的油脂有着各种各样的效果,在巧克力工业中有着广泛的应用。起霜是在巧克力中经常碰到的品质问题,这是由巧克力中的油脂结晶的粗大化而引起的。添加对油脂有结晶调整功能的蔗糖酯,可以防止和抑制这种现象的发生。一般来说,运用和巧克力使用的油脂的脂肪酸组成有着类似的脂肪酸组成的蔗糖酯有很好的效果。使用油脂食品专用蔗糖酯的不饱和脂肪酸基的蔗糖酯,有着使巧克力的塑性粘度下降的效果,其和其他的一

般的乳化剂诸如卵磷脂、PGPR 等有着不同的物性改良效果。即可以在不降低强度的条件下使塑性粘度下降,所以既可以维持涂层性能等的加工性,又能改善制造工序中的混合性和操作性。另外,使用油脂食品专用蔗糖酯,还可以进一步改善巧克力的外观、口感和耐热性等。

[0030] 目前,无论是合成抗氧化剂,还是天然抗氧化剂,均是单独使用或生产。由于溶解性能不同,所有的抗氧化剂均存在因溶解或分散不完全而影响其抗氧化性能的充分发挥的问题。蔗糖酯具有良好的乳化、分散、增溶、渗透、起泡、防止老化、抗菌等性能,是一类使用越来越广泛的食品添加剂。通过蔗糖酯的介导,增溶、增效,可以提高传统抗氧化剂的使用效果。本发明采用低 HLB 值的蔗糖酯,复配维生素 E、鼠尾草酸或茶多酚等物质,能够得到性能优越的天然油脂抗氧化剂,以取代即将被禁用的化学合成油脂抗氧化剂。

[0031] 下面,结合附图和实施例对本发明之一种蔗糖酯的生产方法及其在调制油脂专用抗氧化剂中的应用的技术特征作进一步的说明。

附图说明

[0032] 图 1:本发明之蔗糖酯生产工艺流程图。

具体实施方式

[0033] 实施例 1:一种蔗糖酯的生产方法。

[0034] 不饱和脂肪酸甲酯——油茶籽油脂脂肪酸甲酯的合成:在 3000 毫升圆底三口烧瓶中加入 800 毫升茶籽油、1000 毫升甲醇及 15 毫升浓硫酸,在搅拌下升温回流。当有甲醇液滴从冷凝器下口滴下时,反应计时。当液滴充满分水器下端,回流开始。回流过程温度控制在 80 ~ 90℃,反应时间 6-8 小时。计时结束后,打开分水器分水口,收集过量的甲醇,直至收集完毕。用水将烧瓶中的产品洗至 PH 值为 6.5 ~ 7.5 (每次用水 500 毫升,洗涤 3 次即可),得无色或极淡黄色产品,在 120℃、-98.0KPa 条件下脱除水分 1 小时,得到油茶籽油脂脂肪酸甲酯备用。

[0035] 在 3000 毫升圆底烧瓶中加入溶有 10 克 KOH 的 200 毫升水溶液、50 克硬脂酸,在搅拌下升温至 70℃,加入 350 克蔗糖与 35 克碳酸钾、150 克棕榈酸甲酯以及 600 克油茶籽油脂脂肪酸甲酯,混合后于 80 摄氏度搅拌 30 分钟。开启真空抽提水分,同时加热,在温度不下降的情况下尽量提升真空,直至温度升至 125℃、压力 -0.098MPa 下进入反应。反应时间 6 小时。反应结束后,停止加热,待产物冷却至 90 ~ 95℃后在搅拌下用漏斗加入 1500 毫升无水乙醇,在 78.5 ~ 90℃温度下回流 20 分钟,再加入冰醋酸调节 PH 值 7.0 左右,充分搅拌后趁热过滤。将滤饼再用 1500 毫升无水乙醇加热在 78.5 ~ 90℃温度下回流萃取 20 分钟,过滤,合并两次萃取液,在 78.5 ~ 90℃温度下蒸出乙醇,得到的不挥发褐色油状物用褐色油状物重量 2 ~ 8 倍的石油醚加热 60 ~ 70℃洗涤 2 次,除去石油醚后即得产品低 HLB 值蔗糖酯。试验计算粗产率约 76%。GPC 分析结果:单酯 18.7%、二酯 28.3%、三酯 25.6%、四酯及以上 19.4%,HLB 值 =3,软化点 58℃。

[0036] 实施例 2:一种蔗糖酯的生产方法。

[0037] 油茶籽油脂脂肪酸甲酯的制备过程与实施例 1 相同。

[0038] 在 3000 毫升圆底烧瓶中加入溶有 10 克 KOH 的 200 毫升水溶液、50 克硬脂酸,在

搅拌下升温至 70℃,加入 350 克蔗糖与 35 克碳酸钾、250 克棕榈酸甲酯以及 500 克油茶籽脂肪酸甲酯,混合后于 80 摄氏度搅拌 30 分钟。开启真空抽提水分,同时加热,在温度不下降的情况下尽量提升真空,直至温度升至 125℃、压力 -0.098MPa 下进入反应。反应时间 6 小时。反应结束后,停止加热,待产物冷却至 90 ~ 95℃后在搅拌下用漏斗加入 1500 毫升无水乙醇,在 78.5 ~ 90℃温度下回流 20 分钟,再加入冰醋酸调节 PH 值至 6.5 ~ 7.5,充分搅拌后趁热过滤。将滤饼再用 1500 毫升无水乙醇加热在 78.5 ~ 90℃温度下回流萃取 20 分钟,过滤,合并两次萃取液,在 78.5 ~ 90℃温度下蒸出乙醇,得到的不挥发褐色油状物用褐色油状物重量 2 ~ 8 倍的石油醚加热 60 ~ 70℃洗涤 2 次,除去石油醚后即得产品低 HLB 值蔗糖酯。试验计算粗产率约 78%。GPC 分析结果:单酯 21.3%、二酯 28.1%、三酯 27.9%、四酯及以上 16.4%,HLB 值 =3,软化点 59.5℃。

[0039] 实施例 3:一种蔗糖酯的生产方法。

[0040] 油茶籽脂肪酸甲酯的制备过程与实施例 1 相同。

[0041] 在 3000 毫升圆底烧瓶中加入溶有 6 克 KOH 的 200 毫升水溶液、30 克硬脂酸,在搅拌下升温至 70℃,加入 350 克蔗糖与 35 克碳酸钾、450 克棕榈酸甲酯以及 300 克油茶籽脂肪酸甲酯,混合后于 80 摄氏度搅拌 30 分钟。开启真空抽提水分,同时加热,在温度不下降的情况下尽量提升真空,直至温度升至 114℃、压力 -0.098MPa 下进入反应。反应时间 11 小时。反应结束后,停止加热,待产物冷却至 90 ~ 95℃后在搅拌下用漏斗加入 1500 毫升无水乙醇,在 78.5 ~ 90℃温度下回流 20 分钟,再加入冰醋酸调节 PH 值至 6.5 ~ 7.5,充分搅拌后趁热过滤。将滤饼再用 1500 毫升无水乙醇加热在 78.5 ~ 90℃温度下回流萃取 20 分钟,过滤,合并两次萃取液,在 78.5 ~ 90℃温度下蒸出乙醇,得到的不挥发褐色油状物用褐色油状物重量 2 ~ 8 倍的石油醚加热 60 ~ 70℃洗涤 2 次,除去石油醚后即得产品低 HLB 值蔗糖酯。试验计算粗产率约 72%。GPC 分析结果:单酯 17%、二酯 28%、三酯 26%、四酯及以上 17%,HLB 值 =2,软化点 62℃。

[0042] 本发明实施例 1 ~ 实施例 3 中,使用无水乙醇回流萃取时,无水乙醇的使用量可以根据实际情况确定,一般为被萃取物重量的 2-8 倍。石油醚是采用真空蒸馏去除,即在温度为 105℃,真空度为 -0.098MPa 条件下蒸馏 2 小时除去石油醚。

[0043] 本发明实施例 1 ~ 实施例 3 所述的浓硫酸是指质量百分比浓度大于等于 98% 的硫酸溶液。

[0044] 作为本发明实施例 1 ~ 实施例 3 的一种变换,所述的 KOH 溶液、硬脂酸、蔗糖、碳酸钾、棕榈酸甲酯和油茶籽脂肪酸甲酯也可以按比例同时加入,然后再升温至 75 ~ 85℃后搅拌 25 ~ 35min。

[0045] 根据国家食用油脂的质量标准,以油品的过氧化值表征食用油脂的氧化酸败的程度,下表所指均为过氧化值。

[0046] 表 1 抗氧化物质单组分性能测试结果(添加量为待保存物质重量的 0.02%,保存条件:60℃)

[0047]

	过氧化值 (单位: meq/kg)		
	初始值	保存 2 天	保存 4 天
空白对照组	2.41	11.60	56.32
TBHQ	2.41	4.400	16.85
BHT	2.41	7.333	19.01
本发明方法制备得到的 低 HLB 值蔗糖酯	2.41	7.773	24.68
维生素 E	2.41	20.29	30.04
维生素 E 醋酸酯	2.41	8.733	27.32
茶多酚	2.41	4.832	21.07
迷迭香提取物	2.41	11.58	27.56
25%鼠尾草酸	2.41	8.351	20.58

[0048] 从以上单组分测试结果可以看出:各组分都有一定的抗油脂氧化的作用,其中尤以人工合成的 TBHQ 和 BHT 效果显著。低 HLB 值的酯溶性蔗糖脂肪酸酯亦有显著的抗氧化效果,但其效果不如 TBHQ。

[0049] 实施例 4~实施例 15:一种蔗糖酯在调制油脂专用抗氧化剂中的应用,将蔗糖酯与维生素 E 复配调制油脂专用抗氧化剂,所述的蔗糖酯是本发明方法制备得到的低 HLB 值蔗糖酯,蔗糖酯与维生素 E 复配比例及其保存效果如下表 2。

[0050] 表 2 蔗糖酯与维生素 E 复配物抗氧化性能测试结果(保存条件:60℃)

[0051]

	维生素 E 加入量与待保存物质重量比	蔗糖酯加入量与待保存物质重量比	过氧化值 (单位: meq/kg)		
			初始值	保存 2 天	保存 4 天
空白对照组	0	0	2.41	11.60	56.32
TBHQ(加入量为待保存物质重量 0.02%)	0	0	2.41	4.400	16.85
实施例 4	0.020%	0.005%	2.41	14.65	45.32
实施例 5	0.020%	0.010%	2.41	14.33	41.25
实施例 6	0.020%	0.015%	2.41	11.58	32.66
实施例 7	0.020%	0.020%	2.41	8.394	24.78
实施例 8	0.020%	0.025%	2.41	6.552	24.65
实施例 9	0.020%	0.030%	2.41	7.227	20.82
实施例 10	0.005%	0.020%	2.41	7.226	18.56
实施例 11	0.010%	0.020%	2.41	6.845	18.33
实施例 12	0.015%	0.020%	2.41	8.433	21.65
实施例 13	0.020%	0.020%	2.41	8.394	24.78
实施例 14	0.025%	0.020%	2.41	12.65	32.81
实施例 15	0.030%	0.020%	2.41	20.21	40.55

[0052] 从表 2 可知,低 HLB 值蔗糖酯与维生素 E 有着良好的配伍特性,有明显的相互促进作用。但随着维生素 E 添加量的增加,反而加速了油脂氧化酸败的进程,同时从实验结果可看出,较好的组合为实施例 11: 维生素 E(0.010%)+低 HLB 值蔗糖酯(0.020%)。

[0053] 实施例 16~实施例 27:一种蔗糖酯在调制油脂专用抗氧化剂中的应用,将蔗糖酯与鼠尾草酸复配调制油脂专用抗氧化剂,所述的蔗糖酯是本发明方法制备得到的低 HLB 值蔗糖酯,蔗糖酯与鼠尾草酸复配比例及其保存效果如下表 3。

[0054] 表 3 蔗糖酯与鼠尾草酸复配物抗氧化性能测试结果(保存条件:60℃)

[0055]

	鼠尾草酸加入量与待保存物质重量比	蔗糖酯加入量与待保存物质重量比	过氧化值 (单位: meq/kg)		
			初始值	保存 2 天	保存 4 天
空白对照组	0	0	2.41	11.60	56.32
TBHQ (加入量为待保存物质重量 0.02%)	0	0	2.41	4.400	16.85
实施例 16	0.020%	0.005%	2.41	8.221	27.34
实施例 17	0.020%	0.010%	2.41	8.147	22.47
实施例 18	0.020%	0.015%	2.41	7.524	24.65
实施例 19	0.020%	0.020%	2.41	7.116	20.21
实施例 20	0.020%	0.025%	2.41	6.552	22.46
实施例 21	0.020%	0.030%	2.41	6.257	20.81
实施例 22	0.005%	0.020%	2.41	7.626	18.31
实施例 23	0.010%	0.020%	2.41	6.905	18.46
实施例 24	0.015%	0.020%	2.41	7.423	21.25
实施例 25	0.020%	0.020%	2.41	7.116	20.21
实施例 26	0.025%	0.020%	2.41	6.929	20.23
实施例 27	0.030%	0.020%	2.41	6.400	17.23

[0056] 从表 3 可知,低 HLB 值蔗糖酯与鼠尾草酸没有配伍禁忌,且有很好的相互促进作用。抗氧化性能随着添加量的增加而增加。较好的组合为实施例 27:鼠尾草酸 (0.030%)+低 HLB 值蔗糖酯 (0.020%)。

[0057] 实施例 28~实施例 39:一种蔗糖酯在调制油脂专用抗氧化剂中的应用,将蔗糖酯与茶多酚复配调制油脂专用抗氧化剂,所述的蔗糖酯是本发明方法制备得到的低 HLB 值蔗糖酯,蔗糖酯与茶多酚复配比例及其保存效果如下表 4。

[0058] 表 4 蔗糖酯与茶多酚复配物抗氧化性能测试结果 (保存条件:60℃)

[0059]

	茶多酚加入 量与待保存 物质重量比	蔗糖酯加入 量与待保存 物质重量比	过氧化值 (单位: meq/kg)		
			初始值	保存 2 天	保存 4 天
空白对照组	0	0	2.41	11.60	56.32
TBHQ (加入量 为待保存物质 重量 0.02%)	0	0	2.41	4.400	16.85
实施例 28	0.020%	0.005%	2.41	4.852	20.32
实施例 29	0.020%	0.010%	2.41	5.526	22.31
实施例 30	0.020%	0.015%	2.41	5.339	20.21
实施例 31	0.020%	0.020%	2.41	6.024	19.52
实施例 32	0.020%	0.025%	2.41	5.382	18.81
实施例 33	0.020%	0.030%	2.41	4.924	18.21
实施例 34	0.005%	0.020%	2.41	7.682	21.34
实施例 35	0.010%	0.020%	2.41	7.423	20.18
实施例 36	0.015%	0.020%	2.41	6.581	18.32
实施例 37	0.020%	0.020%	2.41	6.024	19.52
实施例 38	0.025%	0.020%	2.41	6.421	18.44
实施例 39	0.030%	0.020%	2.41	6.876	18.12

[0060] 从表 4 可知,蔗糖酯与茶多酚的配伍性能良好,相互的协同效应明显,抗氧化性能随着添加量的增大而变得更加良好。较好的组合为实施例 33: 茶多酚 (0.020%)+ 低 HLB 值蔗糖酯 (0.030%)。

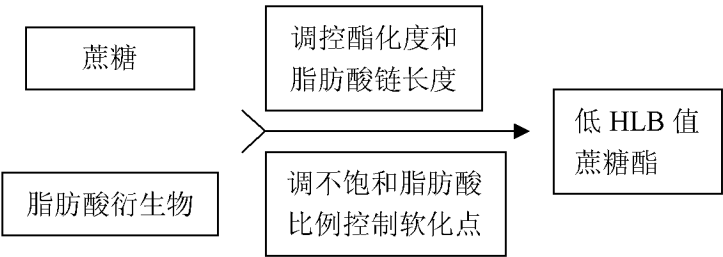


图 1



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103134872 B

(45) 授权公告日 2014. 06. 11

(21) 申请号 201310052517. 0

(22) 申请日 2013. 02. 18

(73) 专利权人 柳州高通食品化工有限公司

地址 545100 广西壮族自治区柳州市柳江县
第一工业开发区家振路 10 号

(72) 发明人 叶丽 李荫展 谭恒 赵海南
俞金凤 陶丹萍 李源志

(74) 专利代理机构 柳州市荣久专利商标事务所
(普通合伙) 45113

代理人 韦微

(51) Int. Cl.

G01N 30/02 (2006. 01)

(56) 对比文件

CN 101178391 A, 2008. 05. 14, 全文.

US 8198396 B2, 2012. 06. 12, 全文.

US 2006280764 A1, 2006. 12. 14, 全文.

JP 53-714, 1978. 01. 11, 全文.

Birch, C. G.

Crowe, F. E. Determination of sucrose polyesters by high performance gel permeation chromatography. 《Journal of the American Oil Chemists Society》. 1976, 第 53 卷 (第 9 期), 581-583.

CHASE, G W et. al.

LIQUID-CHROMATOGRAPHIC METHOD FOR THE CONCURRENT ANALYSIS OF SUCROSE POLYESTER, VITAMIN-A PALMITATE, AND BETA-CAROTENE IN MARGARINE. 《JOURNAL OF LIQUID CHROMATOGRAPHY》. 1995, 第 18 卷 (第 15 期), 3129-3138.

王利宾, 李文林, 何江, 吴文锦, 周琦, 黄凤洪. 蔗糖多酯的合成及分析研究进展. 《中国油脂》. 2009, 第 34 卷 (第 6 期), 39-44.

审查员 陈永晖

权利要求书1页 说明书3页 附图2页

(54) 发明名称

一种用凝胶渗透色谱法分析蔗糖脂肪酸酯中各种酯分布的方法

(57) 摘要

本发明涉及一种用凝胶渗透色谱法分析蔗糖脂肪酸酯中各种酯分布的方法。该方法是取蔗糖脂肪酸酯对照品用四氢呋喃溶解配制成对照品溶液, 采用凝胶渗透色谱仪对上述对照品溶液进行分析, 根据 GPC 谱图得出对照品各种酯的色谱峰面积值, 用面积归一化法计算出各种酯的组成, 对应得出各种酯的保留时间; 然后取蔗糖脂肪酸酯样品溶于四氢呋喃配制成样品溶液, 采用相同的色谱分析条件分析测定得到样品的 GPC 谱图, 根据对照品中各种酯的保留时间对应得到样品中各种酯的峰面积值, 用面积归一化法计算得到蔗糖脂肪酸酯样品中各种酯的分布。本发明具有样品处理方法简单, 操作简便, 检测时间短, 重现性好, 精密度高, 能同时测定蔗糖脂肪酸酯中各种酯等优点。

1. 一种用凝胶渗透色谱法分析蔗糖脂肪酸酯中各种酯分布的方法,其特征在于:包括以下步骤:

(一)对照品溶液的配制

选取 1 ~ 3 个蔗糖脂肪酸酯对照品,用四氢呋喃溶解至浓度为 1 ~ 10 mg/mL,并用 0.35 ~ 0.50 μm 滤膜过滤;

(二)对照品各种酯的分析

采用凝胶渗透色谱仪,示差折光检测器对上述配制的对照品溶液逐一进行分析,根据 GPC 谱图得出对照品各种酯的色谱峰面积值,用面积归一化法计算出各种酯的组成,然后对应得出各种酯的保留时间;

色谱分析条件为:色谱柱:硅胶柱、柱长 150 mm 或 300 mm、内径 6.0 mm 或 7.5 mm、硅胶粒径 3 μm 或 5 μm ;流动相:四氢呋喃;流速:0.2 ~ 1.0 mL/min;柱温:30 ~ 45 $^{\circ}\text{C}$;进样量:5 ~ 20 μL ;

(三)实际样品各种酯分布的分析

将蔗糖脂肪酸酯样品,溶于四氢呋喃,配制成浓度为 1 ~ 10 mg/mL 的样品溶液,并用 0.35 ~ 0.50 μm 滤膜过滤,待仪器稳定后,采用与步骤(二)相同的色谱分析条件直接进行分析测定得到样品的 GPC 谱图,根据对照品中各种酯的保留时间对应得到样品中各种酯的峰面积值,用面积归一化法计算得到蔗糖脂肪酸酯样品中各种酯的分布。

一种用凝胶渗透色谱法分析蔗糖脂肪酸酯中各种酯分布的方法

技术领域

[0001] 本发明属于化学分析技术领域,涉及一种分析蔗糖脂肪酸酯中各种酯分布的方法,尤其涉及一种用凝胶渗透色谱法(GPC)分析蔗糖脂肪酸酯中各种酯分布的方法。

背景技术

[0002] 蔗糖脂肪酸酯又名蔗糖酯(简称SE),系以蔗糖为原料,与C9~C22脂肪酸在适当体系内进行酯化反应而生成的酯,它对水和油有良好的乳化作用,HLB值(亲水亲油平衡值)能在宽范围内进行调节。作为一种优良的非离子表面活性剂,广泛应用于食品、制药、日化等众多领域,具有广阔的发展前景。我国早在1987年就颁布了蔗糖酯的标准(GB8272-1987),规定了蔗糖酯的质量分析标准方法,并在2009年用新标准(GB8272-2009)代替旧标准,进一步完善了蔗糖酯的质量控制体系。标准对蔗糖酯的外观、成分、酸值和游离糖都规定了测定方法,但主要是传统的容量分析方法,对成分的分析也局限于定性,现代分析仪器的应用和近年新发展的分析方法在标准中未见体现。在蔗糖酯的定性和定量分析中,应用较多的是薄层色谱法(TLC),但是由于蔗糖酯本身不显色,需用显色剂显色。气相色谱(GC)和气—质联用技术(GC-MS)也被用来定量和定性分析蔗糖酯,但需对蔗糖酯衍生化,过程较繁琐。作为快速的定量方法,高效液相色谱(HPLC)紫外检测和高效率液相色谱示差检测都已被用于蔗糖酯的分析,因蔗糖酯的紫外吸收比较弱,而示差检测器不能梯度洗脱。因此建立通用快速的蔗糖酯分析方法,以便进行反应终点控制,优化反应工艺和监控产品的质量,具有非常重要的意义。

发明内容

[0003] 本发明要解决的技术问题是:提供一种用凝胶渗透色谱法分析蔗糖脂肪酸酯中各种酯分布的方法。

[0004] 解决上述技术问题的技术方案是:一种用凝胶渗透色谱法分析蔗糖脂肪酸酯中各种酯分布的方法,包括以下步骤:

[0005] (一)对照品溶液的配制

[0006] 选取1~3个蔗糖脂肪酸酯对照品,用四氢呋喃溶解至浓度为1~10 mg/mL,并用0.35~0.50 μm 滤膜过滤;

[0007] (二)对照品各种酯的分析

[0008] 采用凝胶渗透色谱仪,示差折光检测器对上述配制的对照品溶液逐一进行分析,根据GPC谱图得出对照品各种酯的色谱峰面积值,用面积归一化法计算出各种酯的组成,然后对应得出各种酯的保留时间;

[0009] 色谱分析条件为:色谱柱:硅胶柱、柱长150 mm或300 mm、内径6.0 mm或7.5 mm、硅胶粒径3 μm 或5 μm ;流动相:四氢呋喃;流速:0.2~1.0 mL/min;柱温:30~45 $^{\circ}\text{C}$;进样量:5~20 μL ;

[0010] (三) 实际样品各种酯分布的分析

[0011] 将蔗糖脂肪酸酯样品,溶于四氢呋喃,配制成浓度为 1 ~ 10 mg/mL 的样品溶液,并用 0.35 ~ 0.50 μm 滤膜过滤,待仪器稳定后,采用与步骤(二)相同的色谱分析条件直接进行分析测定得到样品的 GPC 谱图,根据对照品中各种酯的保留时间对应得到样品中各种酯的峰面积值,用面积归一化法计算得到蔗糖脂肪酸酯样品中各种酯的分布。

[0012] 本发明采用凝胶渗透色谱法分析蔗糖脂肪酸酯中各种酯分布,具有样品处理方法简单,操作简便,检测时间短,重现性好,精密度高,能同时测定蔗糖脂肪酸酯中各种酯等优点,是一种通用快速的蔗糖脂肪酸酯分析方法,便于生产过程中进行反应终点控制,对于优化反应工艺和监控产品的质量,具有非常重要的意义。

[0013] 下面,结合附图和实施例对本发明之一种用凝胶渗透色谱法分析蔗糖脂肪酸酯中各种酯分布的方法的技术特征作进一步的说明。

附图说明

[0014] 图 1:本发明用凝胶渗透色谱法分析蔗糖脂肪酸酯对照品(HLB=11)的 GPC 谱图。

[0015] 图 2:本发明用凝胶渗透色谱法分析蔗糖脂肪酸酯对照品(HLB=15)的 GPC 谱图。

[0016] 图 3:本发明用凝胶渗透色谱法分析蔗糖脂肪酸酯样品的 GPC 谱图。

具体实施方式

[0017] 实施例:一种用凝胶渗透色谱法分析蔗糖脂肪酸酯中各种酯分布的方法,包括以下步骤:

[0018] (一) 对照品溶液的配制

[0019] 根据蔗糖脂肪酸酯具有一定范围的 HLB 值的特点,选取 HLB 值=11、15 的蔗糖脂肪酸酯对照品,用四氢呋喃溶解至浓度为 5 mg/mL,并用 0.45 μm 滤膜过滤。

[0020] (二) 色谱分析条件的选择

[0021] 色谱柱:硅胶柱、柱长 300 mm、内径 7.5 mm、硅胶粒径 5 μm ;

[0022] 流动相:四氢呋喃;

[0023] 流速:0.5 mL/min;

[0024] 柱温:38°C;

[0025] 进样量:10 μL ;

[0026] 泵:Isocratic Pump;

[0027] 检测器:Refractive Index Detector。

[0028] (三) 对照品各种酯的分析

[0029] 采用凝胶渗透色谱仪,示差折光检测器对上述配制的日本三菱蔗糖脂肪酸酯对照品溶液逐一进行分析,得到的 GPC 谱图如图 1、图 2 所示,其中横坐标是保留时间,纵坐标是峰高;根据 GPC 谱图得出对照品各种酯的色谱峰面积值,用面积归一化法计算出各种酯的组成,然后对应得出各种酯的保留时间,蔗糖脂肪酸酯对照品中的各种酯的保留时间如表 1。

[0030] 蔗糖脂肪酸酯对照品中各种酯的保留时间的具体分析过程如下:以 HLB 值=11 的蔗糖脂肪酸酯对照品为例,根据 GPC 谱图(图 1)计算得出对照品三种酯色谱峰面积值,用面

积归一化法计算出三种酯的组成(即三种酯的相对含量),图 1 中从左至右的三个峰高计算得出的三种酯的组成分别约为:10%,31%,59%;已知 HLB 值=11 的蔗糖脂肪酸酯对照品中三种酯的组成为:三酯 10%,二酯 31%,单酯 59%;对应得出图 1 中从左至右的三个峰高分别是三酯、二酯、单酯的峰高,对应得出三种酯的保留时间。

[0031] 表 1 蔗糖脂肪酸酯对照品中各种酯的保留时间

[0032]

酯	保留时间(min)
单酯	30.6
二酯	29.4
三酯	28.6

[0033] (三) 实际样品各种酯分布的分析

[0034] 称取本公司蔗糖脂肪酸酯样品,溶于四氢呋喃,配制成浓度为 5 mg/mL 的样品溶液,并用 0.45 μ m 滤膜过滤,待仪器稳定后,采用与步骤(二)相同的色谱分析条件直接进行分析测定,得到的 GPC 谱图如图 3 所示,其中横坐标是保留时间,纵坐标是峰高,根据表 1 的各种酯的保留时间对应得出样品中各种酯色谱峰面积值,测得各种酯的峰面积(nRIU*s)分别为:单酯:2.99672 $\times 10^5$,二酯:1.73298 $\times 10^5$,三酯:6.02544 $\times 10^4$,用面积归一化法计算得到蔗糖脂肪酸酯样品中各种酯的分布情况(即单酯、二酯、三酯的相对含量)为:单酯:56.2%,二酯:32.5%,三酯:11.3%。

[0035] 作为本实施例的一种变换,所述的对照品可以仅选取 1 个或是选取 3 个蔗糖脂肪酸酯,对照品还可以用四氢呋喃溶解至浓度为 1~10 mg/mL,蔗糖脂肪酸酯样品也用四氢呋喃溶解至浓度为 1~10 mg/mL。所述的色谱分析条件还可以为:流速:0.2~1.0 mL/min;柱温:30~45 $^{\circ}$ C;进样量:5~20 μ L;色谱柱:柱长 150 mm、内径 6.0 mm、硅胶粒径 3 μ m。

[0036] 重现性实验

[0037] 称取蔗糖脂肪酸酯对照品(HLB 值=11、15)用四氢呋喃溶解至浓度为 1~10 mg/mL,并用 0.45 μ m 滤膜过滤,分别置于三个样品瓶中,进入进样器,体系稳定后,采用上述步骤(二)所述色谱分析条件进行分析测定。具体数据见表 2。

[0038] 表 2

[0039]

样品名称	单酯(%)	二酯(%)	三酯(%)	RSD _{单酯} (%)	RSD _{二酯} (%)	RSD _{三酯} (%)
SE-11	59.1	30.9	10.0	0.43	0.67	0.58
	59.3	30.8	9.9			
	58.8	31.2	10.0			
SE-15	69.8	25.2	5.0	0.36	1.00	1.14
	70.0	24.9	5.1			
	69.5	25.4	5.1			

[0040] 由表 2 测定的数据,可以看出,测得样品的相对标准偏差 RSD < 1.15%,远小于 GPC 规范中要求的 5%,说明该分析方法重现性好、精密度高。

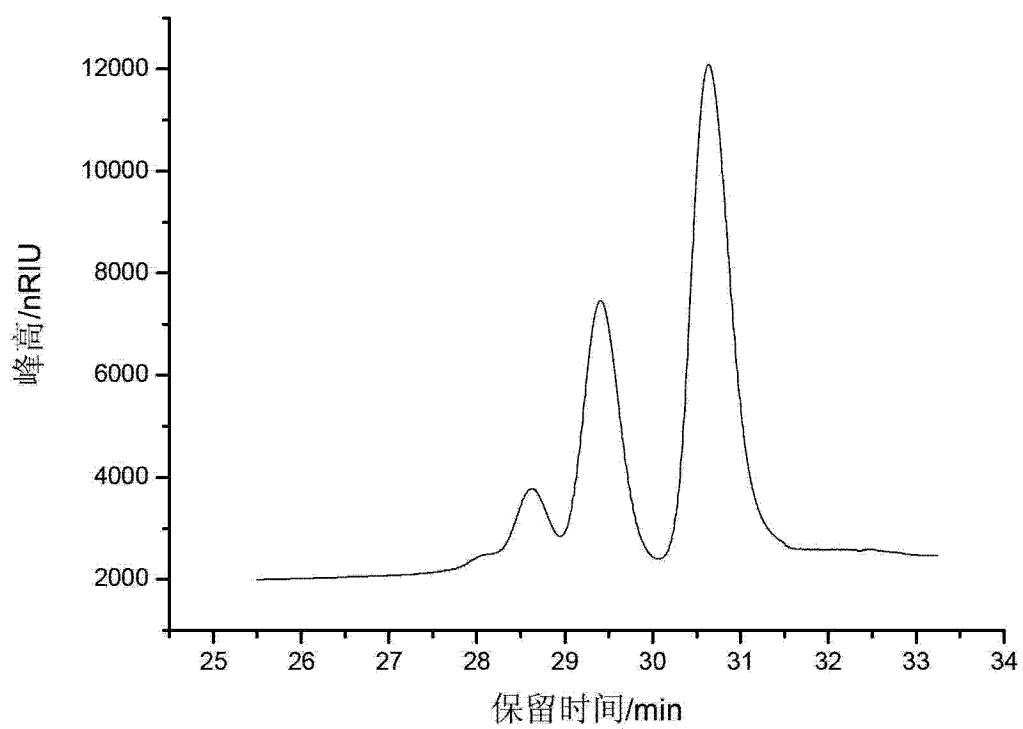


图 1

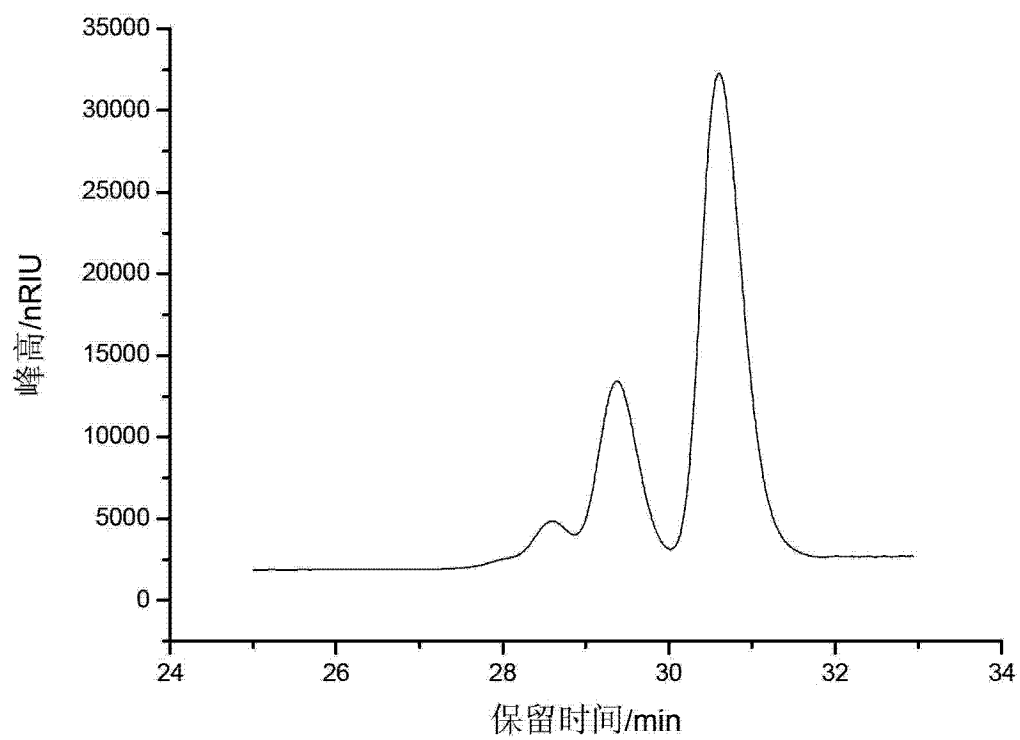


图 2

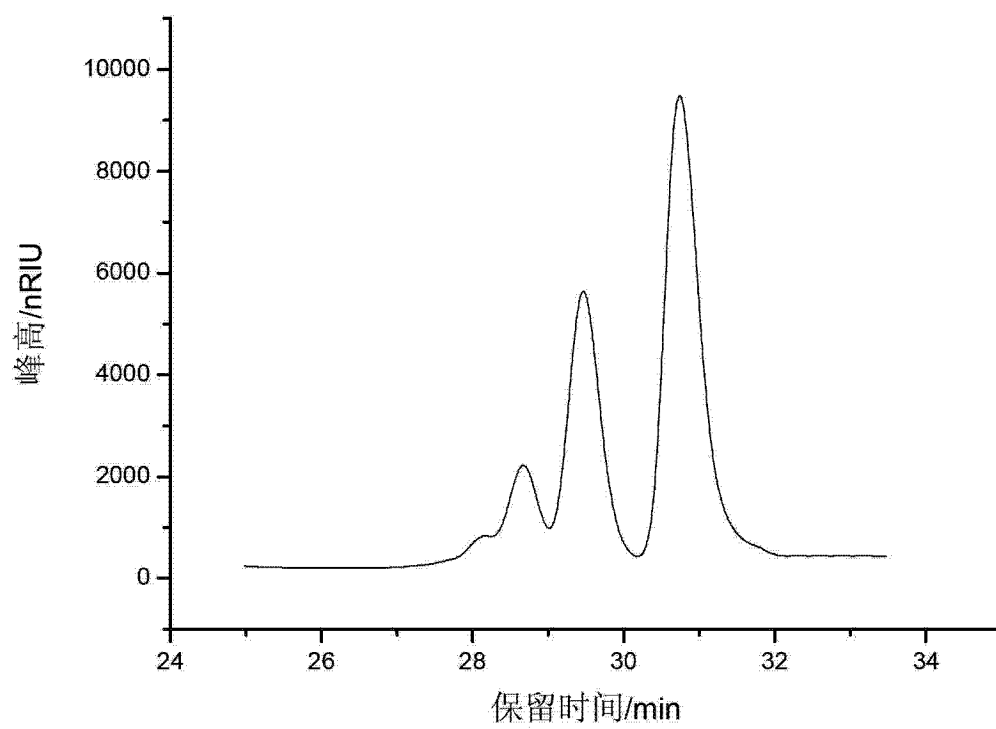


图 3