

# 超声波技术与 PTC 在椰子油水解反应中的应用研究

刘元法, 王兴国, 金青哲, 权中华  
(江南大学食品学院, 江苏 无锡 214036)

**摘 要:** 油脂的水解是油与水两相接触的反应, 增大油水的互溶性, 即使油脂获得更多的反应所需的  $\cdot\text{O}$ 、 $\cdot\text{OH}$ 、 $\cdot\text{O}_2\text{H}$  等自由基是水解的关键。采用 20kHz 的超声波, 0.52A 的换能器电流, 40% 的相转移催化剂(CTAB), 50min 的水解时间, 能够使反应体系呈微乳性状, 水解率能达到 95%, 相比于常规水解超声波水解在时间、水解率、能耗等方面有着巨大的优势。

**关键词:** 超声波; 相转移催化剂; 椰子油; 水解

## Applications of Ultrasound and PTC in Hydrolysis of Coconut Oil

LIU Yuan-fa, WANG Xing-guo, JIN Qing-zhe, QUAN Zhong-hua  
(School of Food Science and Technology, Southern Yangtze University, Wuxi 214036, China)

**Abstract:** The hydrolysis of oils and fats is a reaction of two different phase. So it is the essential factor to produce more free radicals, such as  $\cdot\text{O}$ ,  $\cdot\text{OH}$ ,  $\cdot\text{O}_2\text{H}$ , to the reaction. From the results of this research, we can get the following conclusion: 95% hydrolysis rate can be reached for the coconut oil reaction system. The conditions for reaction are: frequency, 20kHz; current

收稿日期: 2004-07-23

作者简介: 刘元法(1974-), 讲师, 博士, 主要从事食用油脂加工及相关技术研究。

可见微胶囊悬浮于饮料中。正是这种水不溶性微囊膜的阻隔作用, 能避免味蕾接触到囊内海藻油, 从而感觉不到腥异味, 也因为囊膜对海藻油的保护作用, 避免氧化, 使得饮料无明显腥异味。水溶性微胶囊是海藻油乳化液喷雾干燥得到海藻油粉末, 当遇水后其很容易溶于水形成稳定的乳浊液, 虽然海藻油被“液态膜”包围, 但其对腥异味的封闭作用较差, 因此水溶性微胶囊饮料和乳化海藻油饮料有腥异味。

### 3 结 论

海藻油富含具有重要生理作用的 DHA, 可将其微胶囊化制成功能性饮料。研究发现琼脂和瓜儿胶配合(1:3)能有效提高斥水性微胶囊海藻油在饮料中的悬浮稳定性, 同时保持饮料的良好流动性。在饮料中, 与水溶性微胶囊海藻油和乳化海藻油相比, 斥水性微胶囊海藻油具有较高的氧化稳定性。

### 参考文献:

- [1] 潘冰峰, 李祖义. 利用海洋微藻生产富含 DHA 的单细胞油脂[J]. 生物工程进展, 2000, 20(6): 43-45.
- [2] 吴克刚, 柴向华. DHA 对大脑及视力的保健作用[J]. 食品研究与开发, 2000, 21(2): 41-43.
- [3] Conquer J A, Holub B J. Supplementation with an algae source of docosahexaenoic acid increases (n-3) fatty acid status and alters selected risk factors for heart disease in vegetarian subjects[J]. J Nutr, 1996, 126: 3032-3039.
- [4] Schaefer E. Brain boosters[J]. Psychology Today, 1998, 31(2): 44.
- [5] 汪开治. 海藻油—脑黄金的理想来源[J]. 植物杂志, 2001, (4): 14-15.
- [6] Becker C C, Kyle D J. Developing functional foods containing algal docosahexaenoic acid[J]. Food Technology, 1998, 52(7): 68-72.
- [7] 吴克刚, 孟宏昌. 控制 DHA 油和 AA 油氧化及腥异味的新技术[J]. 中国食品添加剂, 2004(增刊): 81-85.

of energy transfer,0.52A;quantity of CTAB added, 40% of oil phase; reaction time, 50min. Under this condition, the reaction system exhibit properties like microemulsion. The reaction time and efficiency are improved greatly by contrast to normal hydrolysis methods.

**Key words:** ultrasound; phase transfer agent; coconut oil; hydrolysis

中图分类号: TS225.19

文献标识码: A

文章编号: 1002-6630(2005)06-0094-05

超声波对许多反应具有明显的促进作用, 有些在一般条件下很难发生的反应或需在催化剂存在下方能进行的反应, 在超声波辐照下可在较温和的条件下顺利完成反应。目前, 超声波对液体化学反应的速度和产率都明显提高的原因归结于超声波在液体介质中的空化作用(cavitation effect)。空化作用可引起湍动效应、微扰效应、界面效应、聚能效应等次级效应<sup>[1]</sup>。但是对于不同类型的反应而言, 导致反应速率加快可能是由于其中的一种效应作用的结果, 也可能是几种效应共同作用的结果, 需要根据反应自身的特点进行研究。

Entezari M H<sup>[2]</sup>、张守民等<sup>[1]</sup>用超声波强化羧酸酯和油脂的水解过程, 结果表明水解速率比常规方法快。此外, 现有方法对羊毛蜡很难皂化, 甚至用乙醇作介质煮沸 10~16h, 仍不能完全皂化, 但超声作用只需 40~60min, 皂化率就达 90% 以上<sup>[3]</sup>。笔者<sup>[4]</sup>首次用超声辅助水解米糠蜡(100W, 60min), 水解率达到 93.3%, 而常规法水解率仅为 46.5%(85℃, 8~12h)。阎杰等<sup>[5]</sup>利用超声波强化椰子油的水解, 发现作用十分明显, 而且超声波的作用方式、功率和表面活性剂种类等条件对反应速率都存在影响。以往研究表明, 相转移催化剂(PTC)通常是一些 4 个原子基团的磷盐或铵盐, 它们能促进处在不同相之间的物质的反应, 如果不加 PTC, 许多油-水反应通常是缓慢进行或是根本就不进行, 当加入 PTC 后, 亲油性阳离子就被转移到有机相, 同时为了保持电荷平衡, 阴离子也会从水相转移到有机相中, 由于阴离子的溶剂化效应较弱, 因此显示出强的亲核性, 和传统的方法相比, PTC 所具有的一些优点将会使它更受关注。

本实验对 PTC 存在下超声波强化椰子油水解反应体系作用效果及强度进行研究。

## 1 材料与方法

### 1.1 试剂与仪器

椰子油 东海粮油工业有限公司, 具体脂肪酸组成指标见表 1。

表 1 原料椰子油脂肪酸组成  
Table 1 FA composition of coconut oil (%)

C <sub>6:0</sub>	C <sub>8:0</sub>	C <sub>10:0</sub>	C <sub>12:0</sub>	C <sub>14:0</sub>
0.4~0.6	6.9~9.4	6.2~7.8	45.9~50.3	16.8~19.2
C <sub>16:0</sub>	C <sub>18:0</sub>	C <sub>18:1</sub>	C <sub>18:2</sub>	C <sub>20</sub>
7.7~9.7	2.3~3.2	5.4~7.4	1.3~2.1	微量

本实验采用探头式超声波仪(无锡市超声电子设备有限公司), 实验装置见图 1。

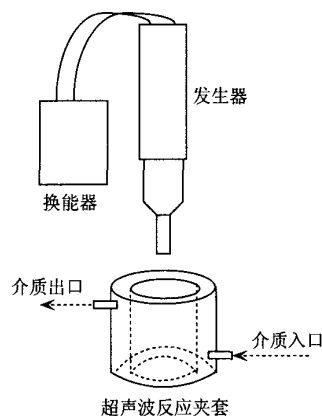


图 1 超声波反应装置

Fig.1 Instrument of ultrasound reactor

## 1.2 实验方法

### 1.2.1 椰子油水解体系水解率计算

以单位质量的椰子油在反应前后所消耗的 KOH 的量来表征其水解程度。椰子油水解体系水解率的具体计算公式如下:

$$\text{水解率}(\%) = \frac{(A-B) \times C \times 56.11 - D}{(X-D) \times W} \times 100\%$$

A 空白反应后滴定所消耗的 HCl 的量, 单位: ml;  
B 椰子油水解后滴定所消耗的 HCl 的量, 单位: ml;  
C HCl 的 mol 浓度 单位: mol/L; W 椰子油的质量 单位: g; D 椰子油的酸价; X 椰子油的皂化价; 56.11 KOH 的当量。

酸价、皂化价分别采用 AOCS Official Method Cc 17-79 和 Ca 5a-40。

### 1.2.2 超声波强化椰子油水解方法

准确称取椰子油加入一定量碱溶液, 并加入碱液一倍的水, 加入 PTC, 采用的频率为 20kHz 超声波反应器作用一定时间, 检测结果。

### 1.2.3 反应体系中的功率测定

准确称取油样, 加入相转移催化剂(Phase Transfer Catalysis, 简写 PTC), 量取 KOH 溶液(1.5%)一并加入

到夹套烧杯中。用超声波处理 2min, 同时每 10s 记录一次温度, 并对空白进行实验。

强度计算公式<sup>[6]</sup>:

$$P_{diss} = \left( \frac{dT}{dt} \right)_{t=0} m C_p$$

$\frac{dT}{dt}$ : 温度随时间的变化率;  $m$ : 体系的质量;

$C_p$ : 体系的比热。

## 2 结果与讨论

### 2.1 PTC 选择

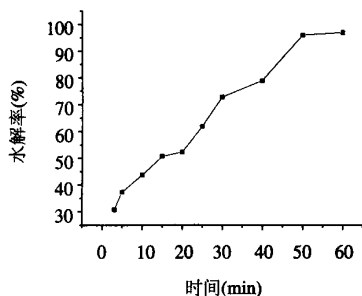
相转移催化剂(Phase Transfer Catalysis)简记为 PTC, 是本世纪 60 年代发展起来的一种新型有机合成技术。所谓相转移催化即在二相或三相体系中, 利用相转移催化剂将无机离子从水相转移到有机相, 无机离子和有机物在有机相中发生反应; 反应后的负离子再和正离子结合返回水相如此循环往复<sup>[7]</sup>。

作为相转移催化剂, 在其结构中含有亲水性的阳离子或具有未共用电子对可络合反应试剂中阳离子的氧原子、氮原子或硫原子, 这些阳离子或络合阳离子与反应试剂的阴离子形成离子对。其结构中的烃基, 致使该离子对在有机相具有良好的溶解性, 从而使水相中的阴离子转移至有机相<sup>[8]</sup>。

以不同 PTC 为相转移催化剂进行水解实验, 确定本实验所采用 PTC 为十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)。

### 2.2 椰子油水解率影响因素结果与讨论

#### 2.2.1 超声波作用时间对水解率影响



功率: 0.52 A; 温度: 60 °C; 质量分数: 40 %

图2 时间对水解率影响

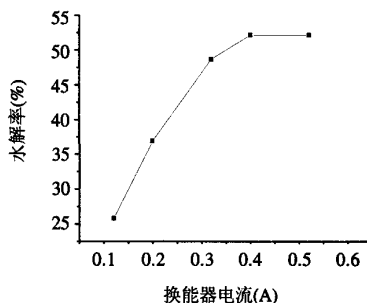
Fig.2 Effect of reaction time on hydrolysis rate

椰子油的水解率是随着时间的增加而增加的, 到了 50min 后, 水解基本停止。油脂的水解是一个自催化反应, 当第一阶段反应产生了甘油一酯和甘油二酯后, 与 PTC 共同组成了很强的表面活性, 增加水在油中的溶解度, 加之随着时间加长, 超声波产生的高的应力作用导致破碎作用和随之而来的液滴尺寸的变小, 体系迅速形成微乳体系, 进一步增大水油的接触面, 这样就会

使反应的速率迅速增加。当水解进行到最后阶段, 甘油与脂肪酸重新酯化的趋势增大, 所以反应近乎于平衡。

#### 2.2.2 超声波功率对水解率影响

采用换能器屏极电流反映超声波功率。



时间: 15 min; 温度: 60 °C; 质量分数: 40 %

图3 功率对水解率影响

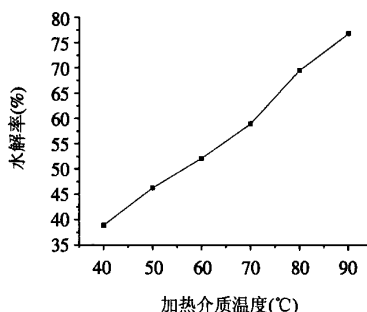
Fig.3 Effect of ultrasound power on hydrolysis rate

超声波在介质中传播时的平均功率可用下式表示<sup>[9]</sup>:

$$W = \frac{1}{2} \rho C V^2 S = \frac{1}{2} P_A V_A S$$

由此式可知, 超声波具有比普通声波强大得多的功率, 超声波到达反应介质中时, 由于超声波的作用使得介质分子, 介质分子由于振动所获得的能量除了与介质分子的质量有关外, 还与介质分子的振动速度的平方成正比。对频率固定反应器来说, 功率调节起到改变介质获得能量大小的效果, 从实验数据可以得知, 功率对反应的影响也是积极的, 在一定的频率下, 强度越大, 空化的效果越好。

#### 2.2.3 温度对水解率影响



功率: 0.52 A; 时间: 15 min; 质量因素: 40 %

图4 温度对水解率影响

Fig.4 Effect of temperature on hydrolysis rate

液体的表面张力随温度的上升而下降, 而液体蒸汽压则随温度上升而迅速增加, 相应的其空化阈就随之降低, 即具有较高蒸汽压或较低表面张力的液体介质, 在

较低超声波强度下即可产生空化。当温度达到 90℃ 时, 15min 就能达到 76.81% 的水解率。

2.2.4 PTC 质量分数对水解率影响

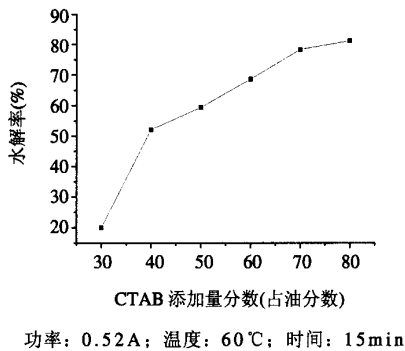


图5 质量分数对水解率影响  
Fig.5 Effect of PTC quantity added on hydrolysis rate

通过最初对比实验观察到, 不采用 PTC 即使采用高功率和温度, 反应基本难以进行, 甚至微乳化体系无法形成, 30% 和 40% 的水解率存在着很大的差别, 之后增加 PTC 的量对反应的影响已不是那么大了, 一定比例的 PTC 对反应时形成微乳液有着重要的影响, 通过促进提供更多的油水接触面和油水两相进行传质。在 30% 的情况下, 甚至能观察到在探头的周围有油滴的存在, 而且反应后的体系相比于 40% 及以上也明显混浊。在 50% 的情况下, 15min 就能形成明显的天蓝色, 半透明的微乳化体系。

2.2.5 超声波促进椰子油水解实验结论

采用 20kHz 超声波, 功率 0.52A, 40% 的相转移催化剂(CTAB), 50min 的水解时间能达到 95% 的水解率。相比于常规水解超声波水解在时间、水解率、能耗等方面有着巨大的优势。

3 反应体系中的功率测定

前面的反应中研究了功率对水解率的影响: 0.52A, 50min, 60℃ 能达到 95.92% 的水解率。但是我们这里的功率是超声波仪器发出的功率, 并不是真正扩散到体系中的功率。国外已经有文献报到, 实际扩散到体系中的功率并没有想像的那么多, 约有 42.5% 能量在传播过程中损失了<sup>[10]</sup>。为了解在本次实验的体系中超声波的传播损失情况, 对功率进行了测定。

功率越大, 体系的温度变化率也越快, 其实际接受的功率也越大。从上表可以看出, 超声波发出的功率只有差不多一半变成了体系的热能。至于损失的能量可能会散射到空气中以及被仪器吸收, 还有可能转化其它形式的能量如化学能, 因为由上述公式所计算的只是

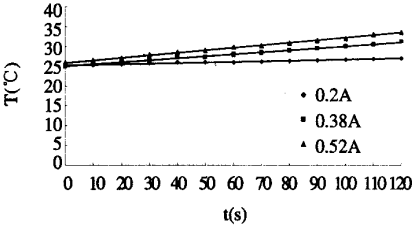


图6 200ml 去离子水体系 T - t 图  
Fig.6 Figure of T - t of 200ml water system without ions

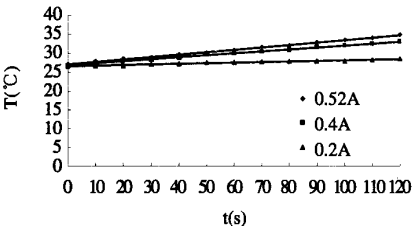


图7 椰子油水解反应体系 T - t 图  
Fig.7 Figure of T - t of coconut oil hydrolysis system

Table 2	Power calculated from T-t figure		
	0.52A	0.4A	0.2A
去离子水体系(W)	54.63	44.86	13.92
水解反应体系(W)	53.09	42.25	12.43
设备发出功率(W)	114.4	88	44

被体系吸收并转化成热能的能量。

4 超声波强化椰子油水解作用机理探讨

对于超声波的作用许多解释都归因于超声波空化作用, 空化作用能在空化气泡周围的极小空间范围内产生出 1900~5200K 高温和超过  $5.065 \times 10^7 \text{Pa}$  的高压, 温度变化率达  $10^6 \text{K/s}$ , 并伴有强烈的冲击波和时速高达 400km/h 的射流。这些极端环境足以将泡内气体和液体交界面的介质加热分解为强氧化性的物质如  $\cdot \text{O}$ 、 $\cdot \text{OH}$ 、 $\cdot \text{O}_2\text{H}$  等, 从而促进有机物的“水相燃烧”反应<sup>[11]</sup>。对此, Suslick<sup>[12]</sup>、Pandit A B 和 Joshi J B<sup>[13]</sup>已经用实验方法予以证实。

但 Mason T J<sup>[14]</sup>发现, 超声波使一些羧酸酯酸水解反应速度提高了 4%~15%, 该类反应的活化能随 R 基变换较大, 而相同频率的超声波使不同 R 基的反应速度增加基本相同, 这就意味着超声过程中反应速度的增加不是受热的影响(由超声“热点”引起的), 而更多的是机械方面的, 即超声增加了体系中分子运动的速度和分散。超声波在椰子油水解体系中起到了促进高活性自由基产生的作用, 即 Nam, Seong-Nam 等<sup>[15]</sup>提出的气泡崩溃区, 在气泡内的气相中产生几千 K 的温度和几百个大气压的压力, 在这种条件下, 蒸汽中的水分子裂解成氢原子和离子。在连续或脉冲超声波作用下, 通过顺磁共振谱和自旋捕集器相结合的技术, 可以观察到具有

很高活性的自由基产生。而本研究中 PTC 即 CTAB 不同于其它的乳化剂,属于相转移催化剂(PTC)。它具有很好的传质作用。这样就能对将水解所需的  $\text{OH}^-$  和  $\text{H}^+$  在两相之间传递。而超声波的作用又能产生大量的自由基如  $\cdot\text{OH}$ , 这些多重作用的最终结果就是水解时间的缩短和水解率的大幅提高。

#### 参考文献:

- [1] 张守民, 李鸿, 等. 超声在有机反应中的应用[J]. 有机化学, 2002, 22(9): 603-609.
- [2] Entezari M H, Keshavarzi A. Phase-transfer catalysis and ultrasonic waves II :saponification of regetable oil[J]. Ultrasonics Sonochemistry, 2001, (8): 213-216.
- [3] 白天珠. 超声功率在食品医药等领域中的应用[J]. 声学 & 电子工程, 1992, (2): 23-25.
- [4] 刘元法, 王兴国. 超声波在米糠蜡水解中的应用研究[J]. 中国粮油学报, 2003, 18(5): 62-65.
- [5] 阎杰, 丘泰球. 超声强化椰子油水解的研究[J]. 中国油脂, 2003, 28(9): 29-32.
- [6] Leigh C Hagenson, L K Doraiswanmy. Comparison of the effects of ultrasound and mechanical agitation on a reacting solid-liquid system[J]. Chemical Engineering Science, 1998, 53(1): 131-148.
- [7] 李路海, 杨锦宗. 相转移催化剂及其在照相有机物合成中的应用[J]. 感光材料, 1994, (6): 27-30.
- [8] 蒋玉仁. 超声波辐射下的相转移催化反应[J]. 华东交通大学学报, 1994, 11(3): 76-81.
- [9] Sachse W, Hsu N. Ultrasonic Transducers for Materials Testing and Their Characterization, in Physical Acoustice[M]. Academic Press Inc., New York, 1979.
- [10] Baishulakov A A, Dzhakipova I M, et al. Action of ultrasound on some properties of xanthate aqueous solutions[J]. Kompleksn Ispol'z Miner Syr'ya, 1981, (1): 9-11.
- [11] 李廷盛, 尹其光. 超声化学[M]. 科学出版社, 1995.
- [12] Suslick K S. HETEROGENEOUS Sonocatalysis with Nickel Power [J]. ACS, 1987, 109: 3459.
- [13] Pandit A B, Joshi J B. Hydrolysis of fatty oils: effect of cavitation[J]. Chemical Engineering Science, 1993, 48(19): 3440-3442.
- [14] Mason T J, Lorimer J P. Sonochemistry, Theory, Applications and Uses of Ultrasound in Chemistry[M]. Ellis Horwood Pulishers, Chichester, 1988.
- [15] Johan Sjoblom, Ritva Lindberg. Microemulsions - phase equilibria characterization, structures, applications and chemical reactions[J]. Advances in Colloid and Interface Science, 1996, (95): 125-287.

#### 信 息

### 日本开发生产的二段式干燥装置“自织喷雾干燥机系统”

日本粉料公司开发生产的二段式干燥装置“多级喷雾干燥机系统”为无管道损失结构,通过在排气室下部的料斗部分选择性地在大颗粒粉料延缓滞留时间取得了二次干燥效果,排气室高度为历来的立式喷嘴式喷雾干燥机的 50% 以下,由此使得传统型号喷雾干燥机无法处理的粉体——由于凝聚性强,缺乏流动性粉体物料在此又一次形成了单级式干燥的效果,因而很容易地实现了干燥处理。该干燥器为单体结构,大多为研究所和小规模生产企业选用,适合于小批量多品种生产用。藤崎电器公司开发生产的喷雾干燥装置“微喷雾干燥机”实现了一次制得 1 微米液滴进行喷雾干燥成微颗粒粉末成品的新干燥技术。在传统的喷雾干燥装置中虽然也有实验用机一次取得 1  $\mu\text{m}$  液滴的,但难以实际生产制造。为了解决这个问题,该公司采用的关键技术是四流体喷嘴技术,该技术已申报取得日本、美国和欧洲的专利权。通常,一般的喷雾干燥装置是旋转式雾化器加压喷嘴,这种喷嘴是利用压缩空气的双流体喷嘴。即使是粒子大小很小的双流体喷嘴也很难大量喷雾出一微米(1  $\mu\text{m}$ )左右的粉体制品。现在采取四流体喷嘴可以制得粒径在 1  $\mu\text{m}$  的液滴,也可以随意调整和控制其直径大小。而且在喷嘴的尖端一边混合不同种类的原液,一边完成喷雾成粉的操作。由于使用的是洗净型外部混合的喷嘴,因此无需担心有粘附物堵塞喷嘴,即可实现长时间连续喷雾操作,同时通过改变边缘直径制造出各种不同喷雾量的喷头来。研究开发用的喷雾干燥实验机可在小量试验后制造微细的粉状产品,经过扩大规模的生产可以取得与实验机同样的微细颗粒。该喷雾机专门设有确认物料喷雾实态玻璃窗口,实验数据资料由画面图像确认,还可以进行打印输出。喷雾干燥制品微粒化的优点为干燥时间短,而且温度低,制品色泽和风味的变质也少。同时由液体的物料直接制得粉体成品的过程简化,达到节能和省力的要求。而且装置本身结构紧凑,所需场地面积也小,设备费用和运输成本都较低。