单硬脂酸甘油酯生产新工艺

郭 磊，高荫榆*，谢何融，雷占兰
(南昌大学 食品科学与技术国家重点实验室,生物质转化教育部工程研究中心,江西 南昌 330047)

摘 要：从降低生物柴油的成本和综合利用副产物甘油的角度出发，利用其副产物75%粗甘油替代纯甘油合成单硬脂酸甘油酯；用乙醇替代苯萃取重结晶；以中心组合设计试验得出最佳的条件。研究表明，最佳工艺条件为：物料比2.8，反应时间1.8h，反应温度240℃。得到的含量为97.97%的高纯度单硬脂酸甘油酯，可作为食品添加剂。

关键词：生物柴油；副产物；粗甘油；中心组合；单硬脂酸甘油酯

Study on New Production Technics of Monostearin

GUO Lei, GAO Yin-yu*, XIE He-rong, LEI Zhan-lan
(State Key Laboratory of Food Science and Technology, Nanchang University, Engineering Research Center of Biomass Conversion, Ministry of Education, Nanchang 330047, China)

Abstract: For decreasing the cost of biodiesel and utilizing the by-product glycerol, as by-product 75% raw glycerol instead of pure glycerol monostearin was synthesized, extracted and recrystalized with glycerol instead of benzene. Central combination design method was applied to design the test. The optimal conditions: the mole ratio 2.8, the reaction temperature 240 ℃ and the reaction time 1.8 h. After leaching and riming with ethanol, monostearate content was 97.97%, which can be used as food additive.

Key words: biodiesel; by-product; raw glycerol; central combination design; monostearin
中图分类号: TS202.3 文献标识码: A 文章编号: 1002-6630(2007)12-0149-04

收稿日期: 2007-07-26 *通讯作者
基金项目：教育部长江学者和创新团队发展计划资助项目(IRT0540)
作者简介：郭磊(1981-)，男，硕士研究生，研究方向为食物(含生物质)资源开发利用。

表7 不同方法提取的樱桃仁油的比较
Table 7 Comparison of cherry-kernel oil quality extracted by different methods

提取方法	酸值	碘值	皂化值	过氧化值	磷脂含量(mg/g)
微波萃取	1.1	115.8	185.6	23.2	2.4
磁力搅拌	1.4	115.3	185.3	25.5	3.145

氧化值较高，这是由于磁力搅拌时间较长，温度较高，使得油脂氧化速度增加造成的。由以上结果可知微波对樱桃仁油的提取具有很好的辅助作用，不但没有改变油脂本身的特性，而且相比其他方法气味纯正、颜色澄清透明，大量缩短提取时间和提高提油率，具有省时、高效、节能等优点，从而降低提取成本，优于传统的直接加热提取法。

参考文献：

[1] 张玲丽. 樱桃仁油、橘仁油、酸枣仁油的提取与成分分析[D]. 郑州: 河南工业大学, 2005.
[2] CAMEL V. Recent extraction techniques for solid matrices supercritical fluid extraction, pressurized fluid extraction and microwave assisted extraction: therpotential and pitfalls[J]. Analyst, 2001, 126: 1182-1187.
[3] GEDYE R N, WEI J B. Rate enhancement of organic reactions by microwave atmospheric pressure[J]. Can J Chem, 1998, 76(5): 525-523.
[4] BREMBERG V, LUTAENKO S, KAISER N F, et al. Rapid and stereoselective C-C, C-O, C-N and C-S coupling via microwave palladium catalyzed allylic substitutions[J]. Synthesis, 2000(7): 1004-1008.
[5] 张卫强, 邓宁. 微波辐射萃取番茄红色素的研究[J]. 食品工业科技, 2002, 23(5): 36-37.
[6] JEAN F I, COLLIN G J, LORD D. Essential oils and microwave extracts of cultivated plants[J]. Perfume and Flavor, 1992, 17(3): 35-41.

单硬脂酸甘油酯是食品、糖果等的添加剂。作乳化剂添加巧克力、人造奶油、冰淇淋等或作表面活性剂用。炼奶、麦乳精、乳酪、速溶全脂奶粉等乳制品，单甘酯是其良好的乳化剂，可提高速溶性，防止沉淀、结块结粒、改善产品质量。在饲料添加剂中能提高饲料的抗结块和抗氧化性能，延长饲料保存期。医药方面可作药物软膏的优良乳化剂、生产酶制剂能提高淀粉酶、蛋白酶、脂肪酶、纤维酶的活性。是生产化妆品、护肤剂香脂、冷霜、发乳等原料。也可用作塑料薄膜的包覆剂、抗静电剂、防雾剂、剥离剂、增塑剂和乳化剂以及纺织原料的柔软整理剂和抗静电剂等。此外，还可用作纤维整理、聚乙烯、聚丙稀的抗静电剂及聚氧乙烯的内润剂等等。

生物柴油的副产物甘油的产量随着生物柴油的大量生产也是在急剧增加，已出现将大量的副产物甘油与饲料混合喂猪等情况，如果大量的副产物甘油不合理利用，不但浪费资源，而且有可能污染环境。传统工业利用纯甘油为原料合成单硬脂酸甘油脂。本研究特色：利用生物柴油副产物——75% 粗甘油为原料替代纯甘油；乙醇溶剂替代苯重结晶，开发高纯度单硬脂酸甘油酯产品。不仅可降低生物柴油的成本和提高其附加值，减轻政府对生物柴油生产的补贴，而提高整体的经济效益和社会效益。

1　材料与方法

1.1　材料与试剂

生物柴油反应下层液(纯度75%粗甘油)。

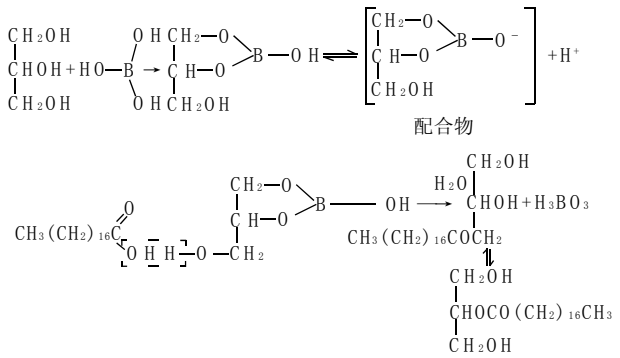
硬脂酸、硼酸、苯、乙醇、高碘酸、冰乙酸、三氯甲烷、高氯酸、碘化钾、硫代硫酸钠、无水碳酸钠、淀粉指示剂，均为分析纯。

1.2　仪器与设备

N-1001旋转蒸发仪、LXJ-IIB型离心机、A1604电子天平、DELTA320pH计、DKU-250B型电热恒温油槽、Nicolet FT-IR 5700傅立叶智能红外光谱仪等。

1.3　实验原理[1]

高纯度单硬脂酸甘油酯(GMSE)的合成，就是依据



基团保护法的原理，是先封闭甘油中的1、2位的两个羟基，形成缩水甘油，剩下的另一个羟基与硬脂酸反应生成单酯，然后水解开启封闭的两个羟基，精制后制得的高纯度单硬脂酸甘油酯。

1.4　生物柴油副产物甘油的分离

本研究从生物柴油的整体经济效益出发，充分利用生物柴油的副产物－粗甘油直接作为原料利用。因此对杂甘油中皂角等杂质进行分离后[2]，调节其甘油的pH值为中性，减压脱水，通过含量的测定[3]，得到纯度为75%的粗甘油备用。

1.5　单硬脂酸甘油酯的制备

单硬脂酸甘油酯的制备，一贯需要纯度99%以上精甘油为原料。本研究利用生物柴油副产物75%的粗甘油为原料，将一定比例的粗甘油和硼酸置于250ml三口烧瓶中，高温油浴恒温搅拌，得到微黄透明玻璃状配合物。将配合物与硬脂酸按一定摩尔比混合，在一定温度、一定时间下搅拌得到粗产物。将酯化产物在熔融状态下，加入乙醇溶剂，多次萃取合并萃取液，进行重结晶，过滤干燥，得高纯度单硬脂酸甘油酯。

1.6　产物纯度测定[4]

利用国标－蒸馏单硬脂酸甘油酯对产物的含量进行测定。

1.7　方法

试验采用二次回归正交旋转组合。以物料比、反应时间(h)、温度(℃)为自变量，分别用X_1、X_2、X_3来表示之，并以+1、0、－1分别代表自变量的水平，按方程$x_i=(X_i-X_0)/\Delta X$对自变量进行编码，其中，x_i为自变量的编码值，X_i为自变量的真实值，X_0为实验中心点出自变量的真实值，ΔX为自变量的变化步长，单硬脂酸甘油酯含量Y为响应值。该设计处理组合少，与回归分析结合，有正确的误差估计等优点[5-6]。

2　结果与分析

2.1　苯和乙醇做溶剂对单硬脂酸甘油酯的影响

本研究分别以苯和乙醇为溶剂，讨论对单硬脂酸甘油酯产品的影响。结果表明：苯为溶剂萃取重结晶后得到的产品颜色发暗，而且带有苯的味道，工艺过程中严重污染环境和危害操作人员的健康，乙醇重结晶后的产品颜色纯白发亮、不残留有害物质、工艺过程中不污染环境，产品和人身安全得以保证，而且成本也相对大幅度降低。故选用乙醇为溶剂。

2.2　单硬脂酸甘油酯制备二次回归正交旋转组合试验设计

采用二次回归正交旋转组合设计模型，因素和水平见表1。

表1　二次回归正交旋转组合设计的试验因素和水平编码值表

Table 1　Coding of factor and level on quadratic regression orthogonal rotating design

水平	X_1 物料比	X_2反应时间(h)	X_3温度(℃)
r=1.682	3.841	2.341	256.82
1	3.5	2.0	250
0	3.0	1.5	240
−1	2.5	1.0	230
−r=−1.682	2.159	0.659	223.18
Δj	0.5	0.5	10

注：其中r值在p=3、m_0=6时查表为1.682。

表2　二次回归正交旋转组合设计结构矩阵及试验结果

Table 2　Quadratic regression orthogonal rotating design and test results

试验号	X_1 物料比	X_2反应时间(h)	X_3温度(℃)	Y含量(%)
1	1(3.5)	1(2.0)	1(250)	94.3
2	1	1	−1(230)	93.2
3	1	−1(1.0)	1	92.3
4	1	−1	−1	92.5
5	−1(2.5)	1	1	97.6
6	−1	1	−1	97.1
7	−1	−1	1	88.8
8	−1	−1	−1	85.2
9	1.682(3.841)	0(1.5)	0(240)	93.7
10	−1.682(2.159)	0	0	93.5
11	0(3.0)	1.682(2.341)	0	93.6
12	0	−1.682(0.659)	0	85.4
13	0	0	1.682(256.82)	90.5
14	0	0	−1.682(223.18)	94.8
15	0	0	0	98.7
16	0	0	0	98.8
17	0	0	0	99.1
18	0	0	0	98.3
19	0	0	0	98.9
20	0	0	0	98.4

2.3　单硬脂酸甘油酯制备的拟合模型建立

本研究运用SAS软件包对上述结果进行整理分析，获得如下回归方程预测模型：$Y=98.6640+0.2882X_1+2.7231X_2-0.1635X_3-1.5668X_1X_1-2.25X_2X_1-3.0161X_2X_2-0.4X_3X_1-0.225X_3X_2-1.9026X_3X_3$

式中，Y为含量(%)；X_1、X_2、X_3分别为物料比、反应时间和温度的编码值。

表3　回归关系的方差分析

Table 3　Analysis of variance of regression equation

来源	自由度	平方和	F值	概率p
回归	9	331.9941	18.29	0.0001
剩余	10	20.1714		
总和	19	352.1655		

2.4　响应面分析

响应曲面分析(RSM)的图形是特定的响应值Y对应自变量构成的一个三维空间图，可以直观的反映出各自

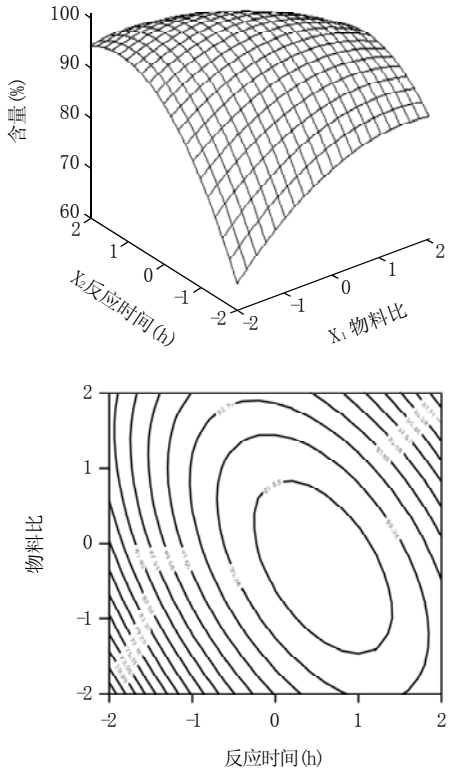


图1　物料比-反应时间的响应面图和等值线图

Fig.1　Response surface and isoline of mole ratio and reaction time

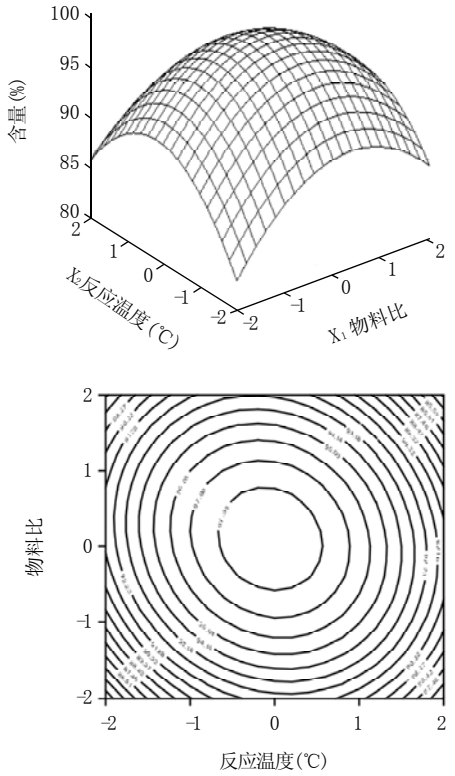


图2　物料比-反应温度的响应面图和等值线图

Fig.2　Response surface and isoline of mole ratio and reaction temprature

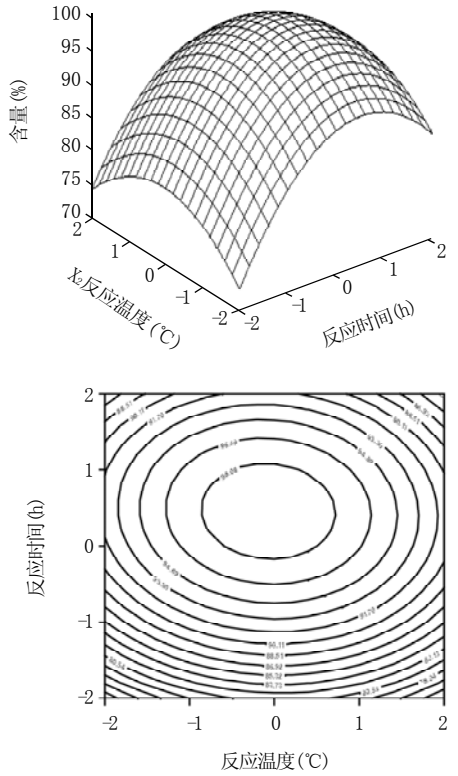


图3　反应时间-反应温度的响应面图和等值线图

Fig.3　Response surface and isoline of reaction time and reaction temprature

变量对响应变量的影响。

图1～3直观地反映了各因素对响应值的影响。由等值线图可以看出存在极值的条件应该在圆心处。响应面图显示了物料比与反应时间、物料比与反应温度、反应时间与反应温度的交互作用对单硬脂酸甘油脂合成的影响。

从图中可以看出，影响生物柴油副产物甘油合成单硬脂酸甘油酯含量的主次因素顺序为：反应时间＞反应温度＞物料比。

2.5　数学模型的验证

从上述实验范围中随意选取五组数据，在对应条件下用回归方程求出回归值Y，与含量的实验值比较。

经过验证实验值与模型计算值，平均误差为±1.04%，证明了用中心组合实验设计(CCD)来寻求得到的合成单硬脂酸甘油酯的数学模型是可行的。

由SAS软件，通过岭嵴分析得最佳的制备工艺条件为：物料比为2.8，反应时间1.8h，反应温度240℃，最优工艺条件下的含量为97.97%，与实验值相比相对误差在1.44%。因此，采用中心组合实验设计(CCD)优化得到的单硬脂酸甘油酯合成的工艺条件准确可靠，具有实用价值。

表4　实测值与回归值的比较表

Table 4　Comparison of experiment values and regression values

实验号	因素			回归值	实测值	相对误差
	X_1	X_2(h)	X_3(℃)	(%)	(%)	(%)
1	−1(2.5)	0(1.5)	1(250)	95.14	94.73	0.43
2	0(3.0)	0(1.5)	1(250)	96.60	95.26	1.38
3	0(3.0)	−1(1.0)	0(240)	92.92	92.07	0.91
4	0(3.0)	0(1.5)	−1(230)	96.92	95.46	1.51
5	1(3.5)	0(1.5)	−1(230)	96.04	95.11	0.97

3　结　论

3.1　生物柴油副产物粗甘油(纯度75%)为原料，不需经精制工艺，可直接利用合成单硬脂酸甘油酯。为工业化合成高纯度单硬脂酸甘油酯、开发利用生物柴油副产物粗甘油，并且可以降低生物柴油的成本提供一条新思路。

3.2　用乙醇为溶剂，替代工业上有毒且污染环境的苯，可防止工业上一贯使用有毒有害的苯，减少生产过程中对人的危害和环境的污染，而且使产品质量和生产安全明显提高。

3.3　本研究运用SAS软件包对上述结果进行整理分析，获得如下回归方程预测模型：$Y=98.6640+0.2882X_1+2.7231X_2-0.1635X_3-1.5668X_1X_1-2.25X_2X_1-3.0161X_2X_2-0.4X_3X_1-0.225X_3X_2-1.9026X_3X_3$

3.4　二次回归正交旋转组合试验结果表明，影响生物柴油副产物甘油合成单硬脂酸甘油酯含量的主次因素顺序为:反应时间＞反应温度＞物料比。最佳的新工艺条件是：物料比为2.8，反应时间1.8h，反应温度240℃。得到含量为97.97%的高纯度单硬脂酸甘油酯，达到食品添加剂要求。

综上所述表明：利用生物柴油副产物75%粗甘油替代纯甘油，用乙醇为溶剂替代苯重结晶，新资源合成高纯度单硬脂酸甘油酯新工艺是可行的。

参考文献：

[1]　赵建国, 单金缓, 刘保生, 等. 配合物催化法合成高纯甘油单硬脂酸酯[J]. 日用化学工业, 1997(5): 4-6.

[2]　陈文伟, 高荫榆, 林向阳. 生物柴油副产物甘油精制新法[J]. 中国油脂, 2006, 31(5): 62-64.

[3]　刘伟伟, 苏有勇, 张无敌, 等. 生物柴油中甘油含量测定方法的研究[J]. 可再生能源, 2005(3): 14-16.

[4]　GB15612－1995 蒸馏单硬脂酸甘油酯[S].

[5]　REYES-MORENO C, ROMERO-URIAS C, et al. Optimization of solid state fermentation process to obtain tempeh from hardened chickpeas [J]. Plant Food Hum Nutri, 2000, 55: 219-228.

[6]　YLIMAKI C, HAWRYSH R T, HARDIN R T. Response surface methodology in the development of rice flour yeast breads: sensory evaluation [J]. J Food Sci, 1991, 56: 751-759.