

# 新型防腐剂富马酸二甲酯 (DMF) 及其在食品工业中应用

夏邦旗 安徽省分析测试中心 230031

**摘要** DMF 为一种高效、低毒、广谱、奇效、pH 值应用范围广的新型食品添加剂。详述 DMF 的性质、质量指标、合成工艺、防腐效果、应用及经济效益等情况。

**关键词** 新型防腐剂 富马酸二甲酯

## 1 概述

过去的食品防腐剂主要有苯甲酸及其钠盐、山梨酸及其盐类、丙酸及其盐类等。但是,目前已发现上述一些品种的发展受到一定限制,不能广泛使用。苯甲酸及其钠盐,虽然成本低,毒性小,但使用效果受 pH 值的影响很大,在 pH 值大于 4 时效果明显下降,因而对一些碱性食品的防腐效果就不够理想;丙酸钙和山梨酸及其钾盐的使用,也只有在酸性条件下效果较好。

近年来国外报道了防腐剂富马酸二甲酯有优异的防霉效果。美国新开发的 DMF,用作面包防腐效果大大优于丙酸钙。在同样贮藏条件下加有丙酸钙的面包贮藏 16~30 天不生霉,而加 DMF 的可贮藏 475 天不生霉,面包质量与含丙酸钙的相同。

我国对 DMF 的研究还处于中试阶段。为了使这一新型防腐剂在食品工业中得到早日应用,本文详述 DMF 的性质、质量指标、合成工艺、防腐效果、应用及经济效益等情况。

## 2 DMF 产品性质及质量指标

2.1 性质: DMF 为白色晶体,分子式为

$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_4$ , 结构式为  $\text{CH}_3\text{OOC}-\overset{\text{H}}{\underset{|}{\text{C}}}=\text{COOCH}_3$ , 分子量 144.14, 熔点  $102^\circ\text{C}$ 。

2.2 毒性: 经口服对小鼠的  $\text{LD}_{50}$  雄性为 2330 mg/kg, 雌性为 3160 mg/kg, 无致畸致突变作用, 最大无作用剂量为 50 mg/kg 体重, 属低毒性产品。

2.3 pH 值范围: 在 pH 值为 3.0~8.0 范围内对各种霉菌均有良好的抑制作用。

2.4 质量指标: (美国 FCC 标准)

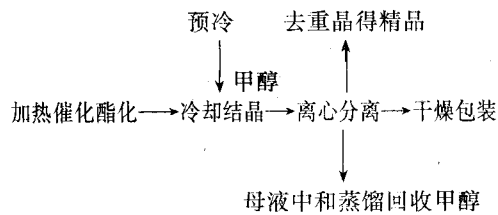
外观:	白色粉状晶体
DMF 含量:	$\geq 99\%$
灼烧残渣:	$\leq 0.3\%$
重金属 (Pb):	$\leq 20 \times 10^{-6}$
砷:	$\leq 2 \times 10^{-6}$
熔点:	$101 \sim 102^\circ\text{C}$

## 3 DMF 的合成研究

田昌荣等<sup>[1]</sup>采用浓硫酸直接酯化法, 阳离子交换树脂直接酯化法和苯溶剂酯化法分别进行了 DMF 的合成, 并用毛细管法测产物的熔点以确定其纯度。实验结果表明浓硫酸催化直接酯化法合成 DMF, 具有操作方便, 成本低, 产率高等优点。合成过程中最佳参数为富马酸: 甲醇: 硫酸摩尔配比为 5:50:2, 回流反应温度  $72^\circ\text{C}$ , 反应时间 5 h。

陈廉生<sup>[2]</sup>等采用硫酸催化直接酯化法合成 DMF 小试、中试产品并且建成一座年产 100 t DMF 的中试车间。其工艺流程为:

该工艺最佳参数: 小试富马酸: 甲醇摩尔比为 1:6, 中试为 1:6.6; 催化剂用量小试富



马酸： $\text{H}_2\text{SO}_4$  为 10:1，中试为 10~11:1。反应时间为 10~11 h，反应温度 65~85℃。

史海健<sup>[3]</sup>等采用富马酸—锅化反应新工艺。该工艺的主要特点是(1)所有原料一次投入反应釜，可一锅完成反应；(2)采用一种理想的助催化剂，使异构化和酯化反应能在同一反应釜内连续完成，具有新颖性和先进性；(3)反应时间短，仅需 2 h；(4)产品收率高达 90%以上；(5)产品纯度 $\geq 99\%$ 。

#### 4 防腐效果 (见表)

从表可知 DMF 在很低的浓度下就能够对各种霉菌起到抑杀作用。

#### 5 应用

DMF 可广泛用于各类食品、饲料、日用工业品的防霉防腐及水果保鲜。现介绍在食品工业中应用的实例：

实例 1：干蚝是一种营养丰富的海鲜产品，在潮湿季节比较容易发霉。用 DMF 与干蚝一起包装贮存，然后进行加速长霉试验，45 天内干蚝未长霉。而用 1/2000 浓度的山梨酸、尼泊金乙酯，尼泊金丙酯，脱氢醋酸酒精液处理的干蚝进行对比试验，3~5 天即开始长霉。

实例 2：以 DMF 为主剂配成的 OK 保鲜剂，用于食品的包装保鲜，在室温下可使月饼保存 40 天以上，面包保鲜 30 天以上。

DMF 对各种霉菌的抑杀效果

菌种来源	菌名	药剂浓度 ( $10^{-6}$ )					空白对照	MIC ( $10^{-6}$ )	备注
		20	40	60	80	100			
发霉的面包、 月饼上分离	黑曲霉	+	+	+	+	—	+	100	“+”
	黄曲霉	+	+	+	—	—	+	80	表示霉菌
	赛氏曲霉	+	+	—	—	—	+	60	生长
	普通青霉	+	+	—	—	—	+	60	“—”
	顶青霉	+	+	+	—	—	+	80	表示霉菌
	园酵母菌	+	+	—	—	—	+	60	不生长
	米根菌	+	—	—	—	—	+	40	
华南农业大学 植保系	拟状青霉	+	—	—	—	—	+	40	
	意大利青霉	+	+	—	—	—	+	60	
发霉的化妆 品上分离	纠错青霉	+	+	—	—	—	+	60	
	芽枝霉	+	+	—	—	—	+	60	
	黑曲霉	+	+	+	—	—	+	80	

## 6 经济效益分析

### 6.1 投资:

生产 DMF 只需 1 台 500 L 的搪瓷反应釜, 1 台离心机、1 台真空泵, 1 台四流冷凝器、1 台喇叭炉、1 个母液罐及部分管道。设备总投资 12 万元/左右, 厂房面积 150m<sup>2</sup>, 动力消耗 20 kW。

### 6.2 效益

生产能力 40~60 t/年, 总成本 1.50 万元/t, 销售价 5.0 万元/t, 年产值 200~300 万元, 年利税 140~210 万元, 且原料易得, 三废极少, 适合乡镇企业, 精细化工厂及个体户接产, 从建厂到投产仅需 4~6 个月。

## 7 小结

DMF 为一种高效、低毒、广谱、奇效、pH 值应用范围广的新型食品添加剂。可以预见 DMF 作为新型防腐剂将在我国逐步推广。

### 参考文献

- 1 田昌荣等. 防腐剂富马酸二甲酯的合成. 中外技术情报. 1994. (1) 31~32.
- 2 陈廉生等. 富马酸二甲酯的合成与应用. 广东化工. 1994. (1); 30~34.
- 3 史海健等. 霉克星生产新工艺. 中外技术情报. 1994. (3); 19.

# DMF 应用研究

王盛良 韩承平 南京市卫生防疫站 210003

## 引言

近年来, 人们对 DMF (富马酸二甲酯) 进行不了少研究。Islam (1984)<sup>[2]</sup>报道, 将 DMF 用于玉米饼中, 其防霉效果在同等添加量的情况下大大优于丙酸钙。Mora (1983)<sup>[3]</sup>指出, 面包中添加 1000 10<sup>-6</sup> (ppm) 的 DMF 能完全抑制霉菌的生长, 在同样条件下贮存面包, 添加丙酸钙的面包可保存 14~30 天, 而添加 DMF 的面包在 475 天内不长霉<sup>[4]</sup>。Huhtnen (1983)<sup>[5]</sup>的试验表明, DMF 在细碎熏肉中对肉毒梭状芽孢杆菌的抗菌性能很好, 其在防止毒素形成方面优于含有 120 10<sup>-6</sup> (ppm) NO<sub>2</sub><sup>-</sup> 的罐头。DMF 在酱油防腐方面的应用亦有报道<sup>[6]</sup>。本研究通过一系列试验, 证明 DMF 对细菌和真菌均有很好的抑杀作用, 对常见丝状真菌的最低抑菌浓度仅为 100mg/kg, 在浓度达 600mg/kg 时即可完全抑制一般细菌的生长。对面包、月饼等糕点类的应用试验表明, 其无需直接添加到食品中

去, 只需置于食品的外包装袋中, 即可达到防霉防腐的保鲜目的, 值得推广应用。

## 1 实验材料

DMF: 纯度 ≥ 98%。

麦芽汁培养基: 10°BX 麦芽汁, pH5.7。

肉汤培养基: 常规制备<sup>[7]</sup>, pH7.2~7.4

PDA 培养基: 常规制备, 琼脂量减为 1%。

## 2 实验方法及结果

### 2.1 最低抑菌浓度:

#### 2.1.1 对霉菌和酵母菌的抑制试验:

称取一定量的 DMF 加入 PDA 液体培养基内, 摇匀后装入试管, 配成一定浓度的培养管, 分别接种不同菌株, 置 30℃ 恒温箱培养, 以两个月内不长菌的、含受试物最低浓度的 1 管为实验结果。见表 1。

#### 2.1.2 对细菌的抑制试验:

在试管内加入一定量的 DMF 及 10 ml 肉