

酶催化法合成食品乳化剂的研究进展

张桂菊, 徐宝财*, 赵秋瑾, 翟苓苓, 尹青

(北京工商大学食品学院, 北京市食品添加剂工程技术研究中心, 食品风味化学北京市重点实验室, 北京 100048)

摘要: 食品乳化剂是现代食品工业不可或缺的添加剂。与化学合成法相比, 酶催化法合成食品乳化剂具有很多优势, 如催化效率高、反应条件温和、产品纯度高、色泽浅且容易分离纯化等。本文介绍了脂肪酸单甘酯、脂肪酸糖酯、丙二醇脂肪酸酯以及失水山梨醇脂肪酸酯四类常用食品乳化剂的酶催化法合成研究进展, 对酶催化合成方法、反应媒介的选择及存在的主要问题等方面进行了综述。

关键词: 酶催化合成; 脂肪酸单甘酯; 脂肪酸糖酯; 丙二醇脂肪酸酯; 失水山梨醇脂肪酸酯

Research progress of enzymatic synthesis of food emulsifiers

ZHANG Gui-Ju, XU Bao-Cai*, ZHAO Qiu-Jin, ZHAI Lin-Lin, YIN Qing

(Beijing Engineering and Technology Research Center of Food Additives, Beijing Key Laboratory of Flavor Chemistry, School of Food and Chemical Engineering, Beijing Technology and Business University, Beijing 100048, China)

ABSTRACT: Food emulsifiers were kinds of indispensable additives in modern food industry. Compared to the chemical synthesis, enzymatic synthesis of food emulsifiers possesses unparalleled advantages, such as high catalytic efficiency, mild reaction condition, high purity and light color of target products. In this paper, four kinds of food emulsifiers were reviewed, including fatty acid monoglycerides, sugar fatty acid esters, propylene glycol fatty acid esters and sorbitan esters. Enzymatic synthesis methods, reaction medium and other problems were introduced in detail.

KEY WORDS: enzymatic synthesis; fatty acid monoglycerides; sugar fatty acid esters; propylene glycol fatty acid esters; sorbitan esters

食品是多组分体系, 存在许多互不相容的相, 混合不均匀会导致食品的品质缺陷, 如油水分离、焙烤食品发硬、巧克力糖起霜等。食品乳化剂能使互不相容的相形成均匀的分散体或乳化体, 从而提升食品质量, 改善食品组织结构、口感、外观, 改善食品的色、香、味, 改进加工工艺, 延长食品贮存期^[1-2]。

食品乳化剂已成为现代食品工业中不可缺少的添加剂, 种类多, 应用范围广, 用量约占食品添加剂总量的 50%。目前允许用作食品添加剂的合成食

品乳化剂主要有脂肪酸单甘油酯、脂肪酸糖酯、丙二醇脂肪酸酯、失水山梨醇脂肪酸酯、硬脂酰乳酸盐等几大类^[3]。

生产食品乳化剂的传统工艺是化学合成法, 往往存在反应过程条件激烈、不良反应多、产品难于分离纯化、产品色泽较深、污染大、能耗高等缺点, 对产品的精制提出较高的要求, 增加了精制成本。随着人们对产品质量要求的提高, 环保意识的加强, 需要开发清洁生产技术与方法。酶催化法具有如催化效率高、专一性强、反应条件温和、产品纯度高等优点, 符

*通讯作者: 徐宝财, 博士, 教授, 主要研究方向为表面活性剂及食品添加剂。E-mail: xubac@163.com

*Corresponding author: XU Bao-Cai, PhD., Professor, No.33, Fucheng Road, Haidian District, School of Food and Chemical Engineering, Beijing Technology and Business University, Beijing 100048, China, E-mail: xubac@163.com

合清洁生产要求。随着生物技术和酶工程技术的快速发展,酶的生产成本不断降低,酶催化法合成食品乳化剂成为近年来的研究热点之一。

1 酶催化合成脂肪酸单甘酯

脂肪酸单甘酯是广泛应用于食品、制药及化妆品工业的非离子乳化剂。全球食品乳化剂年产量约为20~25吨,其中脂肪酸单甘酯及其与二酯的混合物约占总产量的75%^[4,5]。

目前大规模生产脂肪酸单甘酯主要采用化学法,即在高温及无机碱催化下,动植物油脂或脂肪酸与甘油反应制得。该法反应温度高、能耗大,而且不良反应多、产率较低、产品质量差,经分子蒸馏进行纯化,后处理费用高^[6-8]。酶催化法反应温度一般不超过80℃,可有效地降低能耗,减少副产物的产生,可提高脂肪酸单甘酯的收率和质量^[9]。

酶催化合成脂肪酸单甘酯主要有酯化法、甘油解法、水解法和酯交换法,其中酯化和甘油解法最为常见。

1.1 酯化法

脂肪酶在有机溶剂中的高稳定性使其可催化水解反应的逆反应,即脂肪酸与甘油的酯化反应,生成脂肪酸甘油酯。

对于酶催化酯化反应而言,体系中的含水量对反应有着重要的影响,反应初期必须要有少量的水以维持酶的高级结构,发挥酶的催化活性。由于酯化反应是生成水的反应,过量的水可能使生成的酯发生水解,同时还将导致酶的结构改变而降低催化活性,因此须严格控制体系的含水量^[10]。研究^[11-13]发现,反应中存在一个含水量的临界值。为保证反应的顺利进行,需采取相应的措施除去反应中生成的过量水,如在体系中添加分子筛或者通过减压蒸馏除去水分^[14-16]。还可以采用敞口反应的方法,挥发除去部分水^[17,18]。

酯化反应的底物甘油与脂肪酸的互溶性较差,属于非均相反应,转化率较低。有效的方法是引入适当的溶剂以增大甘油与脂肪酸的接触,以提高转化率。Monteiro等^[19]采用正己烷/叔丁醇混合溶剂体系,进行月桂酸与甘油的酶催化酯化反应,8h内月桂酸转化生成月桂酸单甘酯的转化率为65%。此外,采用高速搅拌、提高反应温度等方法也可以改善甘油与脂

肪酸互溶性差的现象。

1.2 水解法

水解法是指油脂在脂肪酶的作用下,发生水解生成甘油单酯和脂肪酸。水解法用酶多为1,3-特异性脂肪酶,非特异性酶会继续将单甘酯水解为脂肪酸,而1,3-特异性脂肪酶只对甘油三酯的1,3位酯键有识别作用,从而保护了2位酯键不被水解^[20,21]。

水解法的主要问题在于油脂水解制备脂肪酸单甘酯的同时会产生两倍的脂肪酸,水解产物中存在大量的脂肪酸不仅会降低单甘酯的含量,还会增加提纯的难度。另外,在水溶液中油脂会发生酰基移位现象,由2位转移至1,3位的酯键也会被脂肪酶识别、水解^[22,23]。

1.3 酯交换法

酯交换法包括油脂的醇解反应和甘油与脂肪酸酯的酯交换反应。对于油脂的醇解反应,由于体系中存在少量的水,油脂在脂肪酶催化下也会发生水解,与酯交换反应存在竞争,因此需严格控制体系的含水量。

在荧光假单胞菌酶或猪胰脂酶的催化下,用油脂或甘油三酯与醇进行酯交换反应制备脂肪酸单甘酯,当含水量为3%,酯交换反应速率是含水量为1%时的至少3倍以上,但当含水量超过5%时,甘油酯水解开始与酯交换进行竞争,产物中脂肪酸的含量增加^[24]。

洪哲等^[25]在脂肪酶存在下,以有机溶剂作为反应媒介进行甘油和脂肪酸甲酯的酯交换反应制备脂肪酸单甘酯,可使甘油二酯的生成率控制在2%以下,同时以高于60%的转化率合成甘油单酯。

1.4 甘油解法

甘油解法是指油脂与甘油在脂肪酶催化下进行酯交换反应生成脂肪酸单甘酯。相对于上述三种方法来说,甘油解法获得单甘酯的产率较高,没有水或其他副产物产生,符合原子经济性的要求,因而备受关注。

Nouredini等^[26]研究了脂肪酶催化大豆油甘油解的反应,结果显示假单胞菌脂肪酶催化生成的脂肪酸单甘酯产率最高。Kaewthong等^[27]采用9种脂肪酶催化棕榈油精进行甘油解反应,固定化假单胞菌脂肪酶的催化活性最高,并可将其用

于填充床反应器和连续搅拌釜式反应器进行连续反应。

甘油解反应也存在甘油与油脂的互溶性差的问题, 虽然无溶剂体系可以避免有机溶剂的不良反应, 符合绿色化学的宗旨, 但由于体系黏度较大, 反应底物接触不充分, 因此需要选择合适的反应媒介, 以提高反应的转化率和单甘酯的收率。Damstrup 等^[28]研究了 13 种有机溶剂对甘油解反应制备单甘酯含量的影响, 研究表明, 叔丁醇和叔戊醇作为溶剂, 反应速率较快, 单甘酯含量较高。叔丁醇与叔戊醇、或者其中之一与正己烷的混合溶剂体系也能获得较高的单甘酯含量(58%~78%)。

对于二元混合溶剂体系的研究^[29]结果表明, 叔丁醇/叔戊醇(体积比 80:20)最适合脂肪酶催化连续甘油解反应, 能在很短的反应时间内获得较高的单甘酯产率(47%~56%), 同时溶剂成本较低, 且在蒸馏、浓缩等工艺过程中易于处理。以叔丁醇为溶剂, 脂肪酶催化茶花籽油甘油解反应制备脂肪酸单甘酯, 在甘油与油摩尔比 6:1、底物浓度 40%、温度 50 °C 下反应 10 h, 茶花籽油的转化率达 98.7%, 脂肪酸单甘酯含量达 82.0%^[30]。

研究^[31-34]表明, 脂肪酶催化甘油解反应最常用的有机溶剂为叔丁醇、叔戊醇、正己烷以及它们的混合体系, 均能获得较为理想的效果。

除了有机溶剂之外, 反胶束体系也是酶催化反应较为理想的介质。反胶束内部独特“水池”的存在使得其内部环境可能比水溶液更接近于天然细胞内环境, 酶比较容易溶入微小的水环境中, 能够保持稳定性和催化活性, 甚至能提高脂肪酶的催化活性^[35, 36]。

Chang 等^[37, 38]研究了反胶束体系中脂肪酶催化三油酸甘油酯及橄榄油甘油解的反应, 选用表面活性剂琥珀酸二异辛酯磺酸钠(Aerosol OT, AOT)与异辛烷形成的反胶束体系。Oliveira 等^[39-41]报道了反胶束体系中酶催化橄榄油甘油解的反应, 即表面活性剂与反应底物之一甘油形成反胶束, 在相对较低的酶浓度和反应时间内, 转化率高达 70%。

然而, 表面活性剂(如 AOT 等)对脂肪酶的活性可能有一定的不利影响, 而且会增加产物分离和提纯的难度, 如果在产品中的残留会影响产品的质量。

超临界 CO₂ 作为环境友好型溶剂, 同时反应底物在超临界 CO₂ 中的溶解度高, 用 CO₂ 作为甘油解

反应的溶剂可以提高反应速率, 提高单甘酯的产率。Jackson 等^[42]将大豆油分别与甘油、1,2-丙二醇、乙二醇和甲醇在 CO₂ 超临界体系中进行酯交换反应, 单甘酯的产率可达 87%, 而脂肪酸甲酯的产率将近 100%。但是在超临界 CO₂ 体系中, 反应要在高压下进行, 对设备要求高, 投资成本高, 在一定程度上限制了该方法的产业化应用。

2 酶催化合成脂肪酸糖脂

脂肪酸糖酯作为乳化剂广泛应用于食品、化妆品和医药等工业领域^[42, 43]。脂肪酸糖酯的合成方法主要有两种: 化学法和酶法。化学法往往是在高温、有毒溶剂及碱性催化剂下进行的^[44-48], 这就使得产品色泽较深、有异味。因此脂肪酶催化法合成脂肪酸糖酯引起了广泛关注^[49-52]。

目前酶催化法合成脂肪酸糖酯主要有酯化反应和酯交换反应。Soultani 等^[53]用 C₈-C₁₈ 的脂肪酸与果糖在固定化南极假丝酵母脂肪酶催化下合成果糖酯。Sakaki 等^[54]研究了棕榈酸与果糖和葡萄糖在叔戊醇中进行酶催化酯化反应, 其中果糖棕榈酸单酯和二酯的总收率达 66%。以麦芽糖和肉豆蔻酸为原料, 以叔丁醇作为反应介质, 脂肪酶催化进行酯化反应, 转化率可达到 91.4%^[55]。

以脂肪酸的小分子酯类为反应底物, 与糖进行酶催化酯交换反应也可生成脂肪酸糖酯。Ferrer 等^[56]以蔗糖、麦芽糖和葡萄糖为原料, 在叔戊醇/二甲基亚砷混合溶剂中, 分别与月桂酸乙烯酯进行脂肪酶催化酯交换反应制备脂肪酸糖酯, Novozym 435 脂肪酶作催化剂易于获得 6,6'-二月桂酸糖酯, 而米曲霉脂肪酶选择性地催化合成 6-O-月桂酸糖酯。李军生等^[57]在叔戊醇/二甲基亚砷混合溶剂中, 脂肪酶催化蔗糖和月桂酸乙烯酯进行酯交换反应制备蔗糖-6-月桂酸单酯, 转化率达 97.2%。

脂肪酶催化脂肪酸糖酯的合成工艺尚存在一些难题。首先, 虽然酶催化反应的选择性很高, 但是在脂肪酸糖酯的酶法合成中, 一般是伯羟基优先酯化生成单酯, 但当单酯浓度达到一定程度时, 脂肪酶还会以单酯为底物继续催化酯化, 形成双酯、三酯。其次, 糖作为主要的反应底物, 具有较强的极性, 能很好的溶于 DMF、DMSO、吡啶等极性溶剂中, 但是这些溶剂容易使酶变性失活, 同时都有一定的毒性, 限

制了产品在食品、医药及化妆品领域的应用。新型环境友好的反应媒介,如离子液体^[58,59]、超临界 CO₂等^[60]可替代有机溶剂用于脂肪酶催化脂肪酸糖酯的合成,但是合成工艺有待深入研究。

3 酶催化合成丙二醇脂肪酸酯

1,2-丙二醇脂肪酸酯(丙二醇酯)作为食品乳化剂,其用量仅次于脂肪酸单甘酯、大豆磷脂等品种,具有广阔的发展前景。目前,大规模生产丙二醇酯主要采用化学法合成,需要在无机催化剂、高温高压条件下进行,能耗高,反应产物成分复杂,有颜色深的副产物产生,有异味和毒性,产品纯度不高,需要经过分子蒸馏获得高纯度的丙二醇酯^[61]。

酶催化合成丙二醇酯也主要通过脂肪酸与 1,2-丙二醇的直接酯化和油脂与 1,2-丙二醇的酯交换反应。脂肪酸作为原料,生产成本低,且酯化法合成的丙二醇脂肪酸酯转化率不高,产品纯度不高。而酯交换法的原料一般为天然动植物油脂,成本低、容易获得。Shaw 等^[62]研究了脂肪酶催化丙二醇与不同的酰基供体(脂肪酸、脂肪酸乙酯、脂肪酸酐和脂肪酸甘油三酯)反应合成丙二醇单酯,研究结果显示,脂肪酸酐作为反应底物生成的丙二醇酯产率最高,其次是脂肪酸甘油三酯,效果最差的是脂肪酸。

反应媒介的选择也是酶催化合成丙二醇酯的关键,以叔丁醇作为溶剂,脂肪酶催化脂肪酸三甘酯与丙二醇的酯交换反应制备丙二醇酯乳化剂,其中棕榈酸丙二醇单酯的含量可达 74.6%^[63]。Chen 等^[64]研究了溶剂对脂肪酶催化合成丙二醇酯的影响,在叔戊醇中可获得 75%的单酯,而在正己烷/正辛烷(1:1)混合溶剂中可获得 55%的丙二醇双酯。Chevandier 等^[65]的研究表明 1,3-特异性脂肪酶催化油酸与 1,2-丙二醇和 1,3-丙二醇合成丙二醇单酯,油酸与 1,2-丙二醇反应的转化率为 74%,丙二醇单酯的含量 100%;而油酸与 1,3-丙二醇反应的转化率为 98%,丙二醇单酯的含量 35-90%。Shaw 等^[66]研究了在正己烷/叔丁醇(9:1)混合溶剂中,脂肪酶催化丙二醇和月桂酸直接酯化合成月桂酸丙二醇单酯,转化率为 96%。还有以 1,4-二氧六环作为溶剂,在微波辅助下酶催化合成丙二醇酯^[67]。

李伟^[68]以正己烷为溶剂,月桂酸与 1,2-丙二醇在脂肪酶催化下,月桂酸酯化率达 90.1%,单酯纯度为 81.4%,而在无溶剂体系中,月桂酸酯化率达到

90.3%,单酯纯度为 78.2%。酯交换反应同样可以在无溶剂体系中进行,以椰子油和丙二醇为原料,脂肪酶催化合成椰油基丙二醇单酯,含量可达 53.2%^[69]。

4 酶催化合成失水山梨醇脂肪酸酯

失水山梨醇脂肪酸酯的合成通常是由山梨醇与脂肪酸进行酯化而得,目前大规模生产工艺采用化学法^[70,71],即以酸或碱作为催化剂,在高温条件下脱水酯化,产物复杂,单酯含量不高,而且产品色泽较深。

为获得优质的失水山梨醇脂肪酸酯,脂肪酶催化法引起了科学家们的关注。以山梨醇为原料,先脱水生成失水山梨醇,再以低沸点共沸物叔丁醇/正己烷混合体系作为反应媒介,脂肪酶催化酯化制备失水山梨醇脂肪酸酯^[72]。Arcos 等^[73]研究了以丙酮作溶剂,辛酸、月桂酸与山梨醇的酶催化酯化反应,底物山梨醇的转化率 100%,1,6-二酯的产率达 95%以上。王栋等^[74-76]研究了无溶剂体系中脂肪酶催化合成失水山梨醇油酸酯,转化率高,产物中单酯含量可达 80%,而化学法合成的产物中单酯含量约 50%。

5 总结和展望

由于应用领域特殊,要求食品乳化剂除了具备表面活性之外还需具备可食用性,即安全性必须放在首位。酶催化合成法具有安全、环保、节能、高效、专一性强的优势,因而引起了研究人员们的极大兴趣。最广泛应用的几大类食品乳化剂大部分属于脂肪酸酯类,因此采用脂肪酶催化酯化或酯交换反应确实是一个行之有效的方法。但是目前食品乳化剂的酶催化合成大部分处于实验室或中试研究阶段,为实现大规模生产还有很多问题尚待深入研究,如脂肪酶催化反应机制的研究,底物选择性的控制,绿色无毒反应媒介的选择,酶催化反应器的设计,目标产物转化率有待进一步提高等。随着科学技术的发展和科学研究的不断深入,酶催化法合成食品乳化剂将会得到更广泛的应用。

参考文献

- [1] 张佳程,周浩. 乳化剂在食品中的作用原理[J]. 食品科技, 1997, 22(3):24-26.
Zhang JC, Zhou H. The function mechanism of emulsifiers in

- food [J]. *Food Sci Technol*, 1997, 22(3):24–26.
- [2] Jens BL. Food emulsifiers: surface activity, edibility, manufacture, composition, and application [J]. *J Am Oil Chem Soc*, 1976, 53: 400–407.
- [3] 胡德亮, 陈丽花, 黄恺. 食品乳化剂[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 2011.
Hu DL, Chen LH, Huang K. Food emulsifiers [M]. Beijing: China Light Industry Press, 2011.
- [4] Moonen H, Bas H. Mono- and diglycerides [M]. *Emulsifiers in Food Technology*, Blackwell, Oxford, 2004, 40–58.
- [5] Krog N. Food emulsifiers [M]. *Lipid Technologies and Applications*, Marcel Dekker, New York, 1997, 521–534.
- [6] Nouredini H, Medikonduru V. Glycerolysis of fats and methyl esters [J]. *J Am Oil Chem Soc*, 1997, 74: 419–425.
- [7] Nouredini H, Harkey DW, Gutsman MR. A continuous process for the glycerolysis of soybean oil [J]. *J Am Oil Chem Soc*, 2004, 81: 203–207.
- [8] 张震, 吴贤权, 罗慧文, 等. K_2CO_3/Al_2O_3 催化大豆油甘油解制备单甘酯的研究[J]. *中国油脂*, 2013, 38(8): 34–37.
Zhang Z, Wu XQ, Luo HW, *et al.* Production of monoglycerides from soybean oil and glycerol catalyzed by K_2CO_3/Al_2O_3 [J]. *China Oils Fats*, 2013, 38(8): 34–37.
- [9] Juniors II, Floresca MC, Sutilli FK, *et al.* Fatty acids residue from palm oil refining process as feedstock for lipase catalyzed monoacylglycerol production under batch and continuous flow conditions [J]. *J Mol Catal B-Enzym*, 2012, 77: 53–58.
- [10] Goldberg M, Thomas D, Legoy MD. Water activity as a key parameter of synthesis reactions: the example of lipase in biphasic liquid/solid media [J]. *Enzyme Microb Tech*, 1990, 12: 976–981.
- [11] 杨井国, 苏亚芬, 方云. 酶法中碳酸甘油单酯的合成[J]. *江南大学学报:自然科学版*, 2003, 2(5): 505–508.
Yang JG, Su YF, Fang Y. Synthesis of medium-chain monoglyceride catalyzed by lipase in a solvent-free system [J]. *J Southern Yangtze Univ: Nat Sci Ed*, 2003, 2(5): 505–508.
- [12] 吕栓锁, 方云, 苏亚芬. 酶催化合成高纯度甘油中碳酸单酯[J]. *精细化工*. 2004, 21(4): 265–268.
Lv SS, Fang Y, Su YF. Enzymatic synthesis of high-purity medium-chain mono-glyceride [J]. *Fine Chem*, 2004, 21(4): 265–268.
- [13] 高会场, 徐达, 孙丽娟, 等. 酶法合成共轭亚油酸单甘酯的研究[J]. *食品工业科技*, 2012. (9): 194–201.
Gao HC, Xu D, Sun LJ, *et al.* Study on enzymatic synthesis of monoacylglycerols enrich conjugated linoleic acid [J]. *Sci Technol Food Ind*, 2012. (9): 194–201.
- [14] Khan SA, Halling PJ. Measurement and control of water activity with an aluminium oxide sensor in organic two-phase reaction mixture for enzymic catalysis [J]. *Enzyme Microb Technol*, 1990, 12: 453–458.
- [15] Stamatis H, Xenakis A, Menge U. Kinetic study of lipase catalyzed esterification reactions in water-in-oil microemulsions [J]. *Biotechnol Bioeng*, 1993, 42(8): 931–937.
- [16] Silva MAMD, Medeiros VC, Langone MAP, *et al.* Synthesis of monocaprin catalyzed by lipase [J]. *Appl Biochem Biotechnol*, 2003, 108(1–3): 757–768.
- [17] Langone MAP, de Abreu ME, Rezende MJC, *et al.* Enzymatic synthesis of medium chain monoglycerides in a solvent-free system [J]. *Appl Biochem Biotechnol*, 2002, 100(1–3): 987–996.
- [18] 马清仪, 陈洪, 杜毅, 等. 酶法合成月桂酸单甘油酯[J]. *过程工程学报*, 2004, 4(1): 37–42.
Ma QY, Chen H, Du Y, *et al.* Enzymatic synthesis of decanoic acid monoglycerides [J]. *Chin J Proces Eng*, 2004, 4(1): 37–42.
- [19] Monteiro JB, Nascimento MG, Ninow JL. Lipase-catalyzed synthesis of monoacylglycerol in a homogeneous system [J]. *Biotechnol Lett*, 2003, 25(8): 641–644.
- [20] 彭立风. 微乳液体体系中脂肪酶催化油脂水解合成单甘酯[J]. *表面活性剂工业*, 1998, (2): 13–15.
Peng LF. Lipase-catalyzed synthesis of monoacylglycerol via hydrolysis of palm oil in microemulsion [J]. *Surf Ind*, 1998, (2): 13–15.
- [21] Mazur AW, Hiler GD, El-Nokaly M. Preparation of 2-monoglycerides [M]. *Microemulsions Emulsions Foods*, 1991, 448: 51–56.
- [22] 葛赞, 钟凯, 吴维高, 等. 酶催化法合成单甘酯的研究进展[J]. *中国食品添加剂*, 2012, (5): 212–218.
Ge Z, Zhong K, Wu XG, *et al.* Research progress in lipase-catalyzed synthesis of monoacylglycerol [J]. *China Food Addit*, 2012, (5): 212–218.
- [23] Barton RH, O'Connor CJ. ^{13}C nuclear magnetic resonance characterization of the reaction products of lamb pregastric lipase-catalyzed hydrolysis of tributrylglycerol [J]. *J Am Chem Soc*, 2009, 75(8): 967–976.
- [24] Zaks A, Gross AT. Production of monoglycerides by enzymatic transesterification [P]. US5316927, 1994.
- [25] 洪哲, 杜春霖. 脂酶催化下选择性合成单酸甘油酯的研究[J]. *辽宁师范大学学报:自然科学版*, 2007, 30(3): 343–347.
Hong Z, Du CL. A study on lipase-mediated selective synthesis of monoglyceride [J]. *J Liaoning Norm Univ: Nat Sci Ed*, 2007, 30(3): 343–347.
- [26] Nouredini H, Harmeier SE. Enzymatic glycerolysis of soybean oil [J]. *J Am Oil Chem Soc*, 1998, 75: 1359–1365.

- [27] Kaewthong W, Sirisansaneeyakul S, Prasertsan P, *et al.* Continuous production of monoacylglycerols by glycerolysis of palm olein with immobilized lipase [J]. *Process Biochem*, 2005, 40: 1525–1530.
- [28] Damstrup ML, Jensen T, Sparsø FV, *et al.* Solvent Optimization for efficient enzymatic monoacylglycerol production based on a glycerolysis reaction [J]. *J Am Oil Chem Soc*, 2005, 82: 559–564.
- [29] Damstrup ML, Abildskov J, Kiil S, *et al.* Evaluation of binary solvent mixtures for efficient monoacylglycerol production by continuous enzymatic glycerolysis [J]. *J Agric Food Chem*, 2006, 54: 7113–7119.
- [30] Zeng FK, Yang B, Wang YH, *et al.* Enzymatic Production of monoacylglycerols with camellia oil by the glycerolysis reaction [J]. *J Am Oil Chem Soc*, 2010, 87: 531–537.
- [31] Ferreira-Dias S, Correia AC, Baptista FO, *et al.* Contribution of response surface design to the development of glycerolysis systems catalyzed by commercial immobilized lipases [J]. *J Mol Catal B: Enzym*, 2001, 11: 699–711.
- [32] Rendón X, López-Munguía A, Castillo E. Solvent Engineering Applied to Lipase-Catalyzed Glycerolysis of Triolein [J]. *J Am Oil Chem Soc*, 2001, 78: 1061–1066.
- [33] Zhu Q, Li T, Wang Y, *et al.* A Two-stage enzymatic process for synthesis of extremely pure high oleic glycerolmonooleate [J]. *Enzyme Microb Technol*, 2011, 48(2): 143–147.
- [34] 朱启思, 杨继国, 曾凡逵, 等. 有机溶剂体系中酶法合成不饱和脂肪酸单甘酯[J]. *中国油脂*, 2010, 35(4): 37–40.
- Zhu QS, Yang JG, Zeng FK, *et al.* Synthesis of monoacylglycerols rich in unsaturated fatty acids by enzymatic glycerolysis in tert-butanol [J]. *China Fats Oils*, 2010, 35(4): 37–40.
- [35] Luisi PL, Magid LJ. Solubilization of enzymes and nucleic acids in hydrocarbon micellar solutions [J]. *CRC Crit Rev Biochem*, 1986, 20(4): 409–474.
- [36] Ruckenstein E, Karpe P. Enhanced enzymatic activity in reverse micelles [J]. *Biotechnol Lett*, 1990, 12(4): 241–246.
- [37] Chang PS, Rhee JS. Characteristics of lipase-catalyzed glycerolysis of triglyceride in aot-isooctane reversed micelles [J]. *Bio-catal*, 1990, 3: 343–355.
- [38] Chang PS, Rhee JS, Kim JJ. Continuous glycerolysis of olive oil by chromobacterium viscosum lipase immobilized on liposome in reverse micelles [J]. *Biotechnol Bioeng*, 1991, 38: 1159–1165.
- [39] Fiametti KG, Rovani S, de Oliveira D, *et al.* Assessment of variable effects on solvent-free monoacylglycerol enzymatic production in AOT surfactant [J]. *Eur J Lipid Sci Technol*, 2008, 110: 510–515.
- [40] Valerio A, Kruger R, Ninow J, *et al.* Kinetics of solvent-free lipase-catalyzed glycerolysis of olive oil in surfactant system [J]. *J Agric Food Chem*, 2009, 57: 8350–8356.
- [41] Fiametti KG, Rovani S, de Oliveira D, *et al.* Kinetics of solvent-free lipase-catalyzed production of monoacylglycerols from olive oil in aerosol-ot surfactant [J]. *Ind Eng Chem Res*, 2009, 48: 708–712.
- [42] Chen J, Kimura Y, Adachi S. Surface activities of monoacyl trehaloses in aqueous solution [J]. *LWT-Food Sci Technol*, 2007, 40: 412–417.
- [43] Soutani S, Ognier S, Engasser JM, *et al.* Comparative study of some surface active properties of fructoseesters and commercial sucrose esters [J]. *Colloid Surf A*, 2003, 227: 35–44.
- [44] Liu X, Gong L, Xin M, *et al.* The synthesis of sucrose ester and selection of its catalyst [J]. *J Mol Catal A: Chem*, 1999, 147: 37–40.
- [45] Kasori Y, Yamazaki T. Process for preparing sucrose fatty acid esters [P]. US: 5527903, 1996.
- [46] Farone WA, Sefass RW. Sugar-esters manufacturing process [P]. US:5756716, 1998.
- [47] 李延科. 糖基表面活性剂蔗糖酯的研究[D]. 大连: 大连理工大学, 2004.
- Li YK. Investigation on Sugar Based Surfactant: Sucrose Esters [D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2004.
- [48] 陆朝阳, 李为民, 陈清林. 蔗糖脂肪酸酯的合成工艺研究[J]. *中国油脂*, 2013, 38(8):54–57.
- Lu ZY, Li WM, Chen QL. Synthesis of sucrose fatty acid esters [J]. *China Fats Oils*, 2013, 38(8): 54–57.
- [49] Arcos J A, Bernabé M, Otero C. Quantitative enzymatic production of 6-o-acylglucose esters [J]. *Biotechnol Bioeng*, 1998, 57: 505–509.
- [50] Coulon D, Girardin M, Ghou M. Enzymic synthesis of fructose monooleate in a reduced pressure pilot scale reactor using various acyl donors [J]. *Process Biochem*, 1999, 34: 913–918.
- [51] Watanabe Y, Miyawaki Y, Adachi S, *et al.* Continuous production of acyl mannoses by immobilized lipase using a packed-bed reactor and their surfactant properties [J]. *Biochem Eng J*, 2001, (8): 213–216.
- [52] Adachi S, Kobayashi T. Synthesis of esters by immobilized-lipase-catalyzed condensation reaction of sugar and fatty acids in water-miscible organic solvent [J]. *J Biosci Bioeng*, 2005, 99 (2): 87–94.
- [53] Soutani S, Engasser J M, Ghou M. Effect of acyl donor chain length and sugar/acyl donor molar ratio on enzymatic synthesis

- of fatty acid fructose esters [J]. *J Mol Catal B: Enzym*, 2001, 11: 725–731.
- [54] Sakaki K, Aoyama A, Nakane T, *et al.* Enzymatic synthesis of sugar esters in organic solvent coupled with pervaporation [J]. *Desalination*, 2006, 193: 260–266.
- [55] 高洁. 脂肪酶催化合成麦芽糖肉豆蔻酸酯[D]. 天津: 天津科技大学, 2010.
Gao J. Lipase-catalyzed Synthesis of Maltose Myristate [D]. Tianjin: Tianjin University of Science and Technology, 2010.
- [56] Ferrer M, Soliveri J, Plou FJ, *et al.* Synthesis of sugar esters in solvent mixtures by lipases from *thermomyces lanuginosus* and *Candida antarctica b*, and their antimicrobial properties [J]. *Enzyme Microb Tech*, 2005, 36: 391–398.
- [57] 李军生, 谭贤勇. 脂肪酶催化合成蔗糖-6-月桂酸单酯的研究[J]. *广西工学院学报*, 2006, 17(1): 43–46.
Li JS, Tan XY. Study of 6-O-Lauroyl Sucrose Synthesis by Lipase [J]. *J Guangxi Inst Technol*, 2006, 17(1): 43–46.
- [58] Rantwijk F, Lau RM, Sheldon RA. Biocatalytic transformations in ionic liquids [J]. *Trends Biotechnol*, 2003, 21:131–138.
- [59] Ganske F, Bornscheue UT. Optimization of lipase-catalyzed glucose fatty acid ester synthesis in a two-phase system containing ionic liquids and t-BuOH [J]. *J Mol Catal B: Enzym*, 2005, 36 (1): 40–42.
- [60] Palocci C, Falconi M, Chronopoulou L, *et al.* Lipase-catalyzed regioselective acylation of tritylglycosides in supercritical carbon dioxide [J]. *J Supercrit Fluid*, 2008, 45: 88–93.
- [61] 郑军. 1, 2-丙二醇国内外生产现状及发展前景[J]. *热固性树脂*, 2009, 24(1): 58–62.
Zheng J. Production status and prospect of 1, 2-propylene glycol at home and abroad [J]. *Thermosetting Resin*, 2009, 24(1): 58–62.
- [62] Shawa JF, Lo S. Production of propylene glycol fatty acid monoesters by lipase-catalyzed reactions in organic solvents [J]. *J Am Oil Chem Soc*, 1994, 71(7): 715–719.
- [63] Liu KJ, Chen ST, Shaw JF. Lipase-catalyzed transesterification of propylene glycol with triglyceride in organic solvents [J]. *J Agric Food Chem*, 1998, 46: 3835–3838.
- [64] Chen HC, Kuo CH, Tsai WC, *et al.* Product selectivity and optimization of lipase-catalyzed 1,3-propylene glycol esters by mixture design and RSM [J]. *J Am Oil Chem Soc*, 2012, 89(2): 231–241.
- [65] Chevandier F, Dubreucq E, Galzy P. Lipase catalysed synthesis of propanediol monoesters in biphasic aqueous medium [J]. *Biotechnol Lett*, 1997, 19(9): 913–917.
- [66] Shaw JF, Wu HZ, Shieh CJ. Optimized enzymatic synthesis of propylene glycol monolaurate by direct esterification [J]. *Food Chem*, 2003(81):91–96.
- [67] Yadav GD, Lathi PS. Intensification of enzymatic synthesis of propylene glycol monolaurate from 1,2-propanediol and lauric acid under microwave irradiation:kinetics of forward and reverse reactions [J]. *Enzyme Microb Tech*, 2006, (38): 814–820.
- [68] 李伟. 酶法合成单月桂酸丙二醇酯及其性质研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2011.
Li W. Enzymatic Synthesis and Characterization of Propylene Glycol Monolaurate [D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2011.
- [69] 汪运明. 酶法合成椰子油丙二醇单酯及其性质研究 [D]. 广州: 华南理工大学, 2012.
Wang YM. Enzymatic synthesis and property research of propylene glycol monoesters by alcoholysis of coconut oil [D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2012.
- [70] 曾贵玉, 倪永全. 优质失水山梨醇单月桂酸酯的合成[J]. *精细化工*, 2003, 20(4): 234–236.
Zeng GY, Ni YQ. Synthesis of high quality sorbitan monolaurate [J]. *Fine Chem*, 2003, 20(4): 234–236.
- [71] 李晓光, 吴爱莉, 杨忠敏, 等. 失水山梨醇油酸酯合成新工艺[J]. *化工时刊*, 2009, 23(3): 33–35.
Li XG, Wu AL, Yang ZM, *et al.* Process for synthesis of anhydrosorbitol ester of oleic acid [J]. *Chem Ind Times*, 2009, 23(3): 33–35.
- [72] Sarney DB, Barnard MJ, Virto M, *et al.* Enzymatic synthesis of sorbitan esters using a low-boiling-point azeotrope as a reaction solvent [J]. *Biotechnol Bioeng*, 1997, 54(4): 351–356.
- [73] Arcos JA, Bernabe M, Otero C. Quantitative enzymatic production of 1,6-diacyl sorbitol esters [J]. *Biotechnol Bioeng*. 1998, 60(1):53–60.
- [74] 王栋, 徐岩, 章克昌, 等. 脂肪酶非水相转化失水山梨醇油酸酯[J]. *无锡轻工大学学报*, 1999, 18(2): 50–54.
Wang D, Xu Y, Zhang KC, *et al.* Lipase-catalyzed synthesis of sorbitan esters in non-aqueous phase [J]. *J Wuxi Univ Light Ind*, 1999, 18(2): 50–54.
- [75] 徐岩, 王栋. 非水相中脂肪酶转化失水山梨醇单油酸酯反应的研究[J]. *日用化学工业*, 2001, 31(3): 3–5.
Xu Y, Wang D. Lipase-catalyzed synthesis of sorbitan esters in non-aqueous phase [J]. *China Surfact Deterg*, 2001, 31(3): 3–5.
- [76] Xu Y, Wang D, Mu XQ, *et al.* Efficient esterification of sorbitan oleate by lipase in a solvent-free system [J]. *J Am Oil Chem Soc*, 2003, 80(7): 647–651.

(责任编辑: 张宏梁)

作者简介



张桂菊, 博士, 副教授, 主要研究方向为表面活性剂及食品添加剂。
E-mail: zhangguiju@th.btbu.edu.cn



徐宝财, 博士, 教授, 主要研究方向为表面活性剂及食品添加剂。
E-mail: xubac@163.com

“生物毒素研究”专题征稿

生物毒素又称天然毒素, 是指生物来源并不可自复制的有毒化学物质, 包括动物、植物、微生物产生的对其它生物物种有毒害作用的各种化学物质。已知化学结构的生物毒素有数千种, 生物毒素除对人类的直接中毒危害以外, 还可以造成农业、畜牧业、水产业的损失和环境危害。生物毒素的多样性及其研究的不断深入和发展对于化学生物学、化学生态学以及医学药学等诸多生命科学以及军事科学研究有着十分重要的意义。

鉴于此, 本刊特别策划了“生物毒素研究”专题, 由山东出入境检验检疫局技术中心**鲍蕾**研究员担任专题主编。鲍蕾研究员是山东出入境检验检疫局技术中心生物毒素实验室主任、国家级生物毒素重点实验室技术领衔人。担任 2012-2016 年度联合国粮农组织与世界卫生组织联合专家委员会委员 (JECFA, Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives and Contaminants); 2012 年起担任 AOAC (国际官定分析检测协会) 国际期刊编委; 国际食品法典委员会食品污染物会议 CCCF (第五、六届) 中国代表团成员; 第十三届 IUPAC (国际纯粹与应用化学联合会) 真菌毒素与藻类毒素论坛国际科技委委员; 第六届 WMF (世界真菌毒素论坛) 国际科技委委员; AOAC 海洋与淡水藻类生物毒素技术委员会投票委员; ISM (国际真菌毒素协会) 亚洲区域技术负责人; 2009 年被 AOAC 任命为 AOAC 中国区主席; 长期从事生物毒素的检测及科研工作。本专题围绕国内外生物毒素限量标准, 生物毒素快速检测及多残留检测方法, 生物毒素检测标准, 生物毒素脱毒方法及机制, 生物毒素的风险分析及控制, 生物毒素分子结构的修饰加工等或您认为本领域有意义的问题进行论述, 计划在 2014 年 3 月出版。

欢迎各位专家为本专题撰写稿件, 以期进一步提升该专题的学术质量和影响力。综述、实验报告、研究论文均可, 请在 2014 年 2 月 15 日前通过网站或 Email 投稿。我们将快速处理并优先发表。

感谢您的参与和支持!

投稿方式:

网站: www.chinafoodj.com

Email: jfoodsqa@126.com

《食品安全质量检测学报》编辑部