

醇解反应制备甘油一酯和甘油二酯的研究现状

钟南京^{1,2}, 李琳¹, 李冰¹, 陆启玉³, 刘国琴¹

(1. 华南理工大学轻工与食品学院, 广东广州 510640) (2. 广东药学院食品学院, 广东中山 528458)

(3. 河南工业大学粮油食品学院, 河南郑州 450052)

摘要: 甘油一酯 (monoacylglycerol, MAG) 和甘油二酯 (diacylglycerol, DAG) 广泛应用于食品、化妆品、化学合成等领域, 它们的制备一直备受关注。醇解反应由于原料来源简单, 是目前工业制备 MAG 和 DAG 的主要路径之一。本文综述了醇解反应制备 MAG 和 DAG 的研究现状, 对比了化学法和生物酶法制备 MAG 和 DAG 的优缺点。其中生物酶法制备 MAG 和 DAG 通常在较低的温度下 (60 °C 左右) 进行, 此时醇解反应物甘油和甘油三酯的互溶性较差、反应难以进行, 引入合适反应介质于醇解反应体系可极大提高反应速率; 此外更为重要的是, 反应介质对反应产物选择性的也有很大的影响, 某些反应介质和打破反应平衡组成, 使反应向有利于目标产物生成的方向进行。目前, 离子液体对醇解反应的反应进程及产物选择性均呈现了可观的前景。

关键词: 甘油一酯; 甘油二酯; 醇解反应; 制备

文章编号: 1673-9078(2013)10-2559-2565

Preparation of Monoacylglycerol and Diacylglycerol through Glycerolysis of Triacylglycerol

ZHONG Nan-jing^{1,2}, LI Lin¹, LI Bing¹, LU Qi-yu³, LIU Guo-qin¹

(1. College of Light Industry and Food Sciences, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

(2. School of Food Science, Guangdong Pharmaceutical University, Zhongshan 528458, China)

(3. School of Food Science and Technology, Henan University of Technology, Zhengzhou 450052, China)

Abstract: Monoacylglycerol (MAG) and diacylglycerol (DAG) were widely used in food, pharmaceutical and organic synthesis industries. Their preparation has been therefore paid much attention. Glycerolysis of triacylglycerol (TAG) is the primary reaction route for MAG and DAG preparation due to the easy access of TAG and glycerol. In this paper, production of MAG and DAG through glycerolysis of TAG was reviewed; merits and drawbacks of chemical glycerolysis and enzymatic glycerolysis were compared. Enzymatic glycerolysis of TAG was generally carried out at about 60 °C in which TAG and glycerol were immiscible, leading to the difficult proceed of the reaction. Suitable reaction medium could greatly enhance the reaction speed, and some reaction mediums also played a great role in the selectivity of the target product. Presently, ionic liquid had proved potentially for glycerolysis of TAG in terms of reaction progress and reaction selectivity.

Key words: monoacylglycerol; diacylglycerol; glycerolysis; preparation

甘油一酯 (monoacylglycerol, MAG) 和甘油二酯 (diacylglycerol, DAG) 是重要的乳化剂, 它们在食品、药物、化妆品、保健、化学合成等领域有广泛的应用。在食品行业中, MAG 或 MAG 与少量 DAG 的混合物约占世界食品乳化剂总产量的 75%, 其食用安全、无毒, 可无限量添加到食品中。MAG 和 DAG 的生产方法有化学法与生物酶法。化学法一般在 200~250 °C 高

收稿日期: 2013-06-18

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (20976061), 广东省天然产物绿色加工与产品安全重点实验室开放基金项目 (201202)

作者简介: 钟南京 (1980-), 男, 博士, 讲师, 主要从事油脂改性研究

通讯作者: 李琳 (1962-), 男, 博士, 教授, 主要从事食品加工学基础、生物化工分离、碳水化合物修饰等相关研究

温条件下, 采用碱催化甘油醇解甘油三酯 (triacylglycerol, TAG) 反应 (醇解反应, 这里指甘油与甘油三酯醇解反应), 目前 MAG 与 DAG 的工业化生产, 尤其在国内外, 主要采用化学法。该法产率一般在 30~50%, 高纯度的产品需经分子蒸馏纯化。尽管该法采用价格廉价的碱作为催化剂, 使得其在工业上容易推广, 但是由于它在高温条件下进行, 能耗高, 产品质量差、色泽深、并带有燃烧味, 更为重要的是, 含对人体有保健作用的多不饱和脂肪酸的 MAG 和 DAG 不能通过该法而得到。生物酶法在低温条件下进行, 产品得率高, 质量好, 适合于含热敏性脂肪酸甘油酯的制备, 近二十年来, 脂肪酶催化制备甘油酯得到广泛的研究。尽管如此, 其在工业上的推广, 尤其

在我国,仍然困难,主要原因是脂肪酶价格高,重复利用度有限,大大增加了生产的成本。

目前已有不少关于甘油酯的综述性论文,但是它们主要集中在甘油酯的制备和应用方面。甘油酯的制备路线除了醇解反应之外,还包括有酯化反应、酯交换反应以及水解反应等途径。因此,在甘油酯制备方面,目前的综述性论文较为笼统地概括了醇解反应、酯化反应、酯交换反应及水解反应等反应途径,集中而深入地论述醇解反应制备甘油一酯和甘油二酯的研究现状,目前尚未见报道。本文集中和深入地论述了醇解反应制备甘油一酯和甘油二酯的研究现状。此外,针对醇解反应的特点,本文详细而深入地综述和分析了反应体系对反应的进程和反应产物的选择性。这些在国内外综述文献均未见报道。

1 甘油一酯和甘油二酯的分子结构

MAG 是甘油(丙三醇)中的一个羟基被脂肪酸酯化的产物,DAG 是甘油中的两个羟基被脂肪酸酯化的产物。根据甘油中羟基被酯化的位置,MAG 可分为 1(3)-MAG 与 2-MAG,DAG 可分为 1,3-DAG 与 1,2(2,3)-DAG 它们的分子结构分别如图 1:

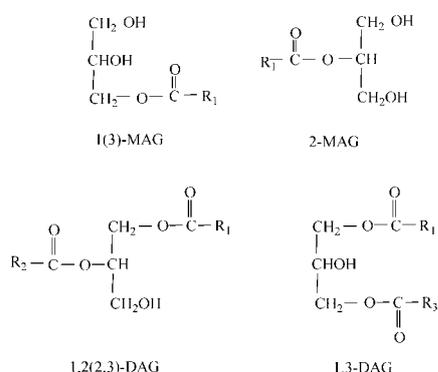


图 1 甘油一酯(MAG)和甘油二酯(DAG)的分子结构

Fig.1 Molecular structures of MAG and DAG

在自然界中,MAG 主要以 1(3)-MAG 存在,其在低温下占总 MAG 的 92-95%,在很高温度下也占 70%,1(3)-MAG 是热力学较稳定的状态^[1]。DAG 中则以 1,3-DAG 为热力学较稳定状态存在,1,3-与 1,2(2,3)-DAG 的比例在 7~6:3~4 之间^[2]。

2 醇解反应制备 MAG 和 DAG 的研究现状

按照催化剂使用,目前 MAG 和 DAG 制备可分为化学法和生物酶法;按照反应体系是否加入溶剂助溶可分为无溶剂(solvent-free)和溶剂法。

2.1 化学法

目前采用化学法以 DAG 为生产目的的工业化生

产鲜有报道,而 MAG 的工业化生产主要采用化学法,DAG 是作为副产物而得到。广义上化学法指采用碱或酸作为催化剂催化醇解该反应的方法,包括溶剂与无溶剂法。狭义上是指碱催化、无溶剂方法,这是目前工业上采取的方法。采用酸作为催化剂,其反应速率比碱催化要慢的多,所以工业上很少采用酸作为催化剂。

工业上(化学法)生产 MAG,反应温度是一个很关键的因素。甘油是亲水性,TAG 是疏水性,在室温下,甘油在普通油脂中的溶解度很低,仅为 4%,在可可脂(coconut oil)中溶解度稍大一些,为 6%。按照这个量计算,甘油量达不到化学计量比(甘油/TAG=2/1,摩尔比),更不用说增加甘油量来改变化学平衡从而提高 MAG 的含量。所以,必须提高温度,使甘油在 TAG 中的溶解度增大。在 250 °C 时,氢化棉籽油和氢化牛油可溶解 40~45% 甘油,可可脂可溶解 65% 甘油,这意味着在前者甘油可添加 110% (摩尔)过量,可可脂则可过量 142%。

在过去的几十年中,工业操作所采取温度越来越高,最初采取 180~200 °C,随后增加到 200~220 °C,目前则在 220~260 °C。食品级 MAG 的生产,其温度上限一般不能超过 255 °C,高于该温度,产品带有燃烧味(burnt taste)且色泽差。如果采用酸催化,高于 255 °C,甘油酯还会裂解成丙烯醛。此外,化学法生产中必须通入氮气,因为空气存在会因氧化而使产品酸价、碘价值升高,产品色泽变深,并带有难闻气味。

引入溶剂可以增大醇油两相的接触面积,使反应体系处均相或乳化体系,反应在较低的温度下进行并得到高含量的 MAG。引入溶剂的化学法的研究报道还是有限。据目前已报导的溶剂包括 1,4-二氧杂环己烷、苯酚、甲苯酚、吡啶等溶剂。其中,采用吡啶助溶体系可得高含量的 MAG。采用吡啶助溶甘油醇解葵花油,甘油/葵花油=9.37 (摩尔比),在 115~120 °C 反应 3 h, MAG 含量可达 83%^[1]。段杉等人^[3]对吡啶溶剂助溶甘油醇解羊油反应体系进行了研究,得出吡啶的加入对 DAG 含量的影响显著,指出吡啶的加入不仅使反应体系处均相状态,而且由于其本身呈弱碱性也起了一定的催化作用。

2.2 生物酶法

酶法采用脂肪酶催化反应,与化学法相比,该法具有高催化活性和较强的专一性,反应的副产物少,反应速率快,产品得率高,且反应在较低温度下进行反应,耗能低,设备投资少,产品质量好。

由于酶催化反应在较低温度下进行(60 °C 左右),

此时甘油在油相中的溶解度很低,导致反应速率慢。为了提高反应速率,必须提高两相的接触面,增加固定化脂肪酶与底物的接触程度。近年来,酶的固定化技术以及酶在非水相介质中催化反应的研究取得了一定的进展。为了提高酶催化反应速率,研究者探讨了多种反应体系,除无溶剂体系之外,还包括溶剂、微乳液和超临界等体系^[4-8]。

2.2.1 无溶剂体系

无溶剂体系直接让底物在酶催化作用下反应,产品后处理简单,环境污染小,对酶的活性以及选择性影响也不大。但是由于在低温下作用,醇油两相混溶性差,且粘度大,尤其是甘油,导致反应速率低。为了提高反应速率,可采取把甘油吸附在硅胶上,这样在一定程度上可以克服两相接触面积小的问题,从而提高反应速率^[9]。还有则可采取改变反应温度的办法,也称为固相法。根据产品的熔点,降低反应温度,让生成的产品凝固,从而打破反应平衡,使反应向产品端移动,这样可以达到高含量的 MAG 或 DAG。该办法所采取的原料 TAG 一般都是饱和度比较高(尤其是以 DAG 为目标产品时),其反应生成的 MAG 和 DAG 熔点很高,容易凝固。采用该方法无论 MAG 还是 DAG 为目标产品都可以达到高含量^[10-13],但是其操作很难在工业化实现。例如,McNeill 和 Yamane^[10]采用两步法生产 MAG,首先是在 42 °C 条件下反应 8~16 h,然后在 5 °C 下反应 4 d,反应产物 MAG 含量可达 90% 以上。该方法反应时间太长,酶回收困难,难以在工业上推广。Yamane 等^[13]用氢化牛油与甘油醇解反应制备 DAG 采取三步法,先在 60 °C 反应 2 h,然后温度降低至 55 °C 反应 4 h,最后降低至 48 °C 反应 3 d,反应产物 DAG 含量可高达 90%,同理,该方法反应时间太长,在工业上推广比较困难。

2.2.2 微乳液体系 (microemulsion)

微乳液是一种热力学稳定、光学透明、宏观均匀而微观不均匀的体系,它是通过表面活性分子稳定的、纳米级粒径的体系。能提供酶催化反应所需的巨大油/水界面^[14]。脂肪酶溶于油包水 (W/O) 微溶液中的纳米级“水池”中,可使脂肪酶以分子的形式扩散,这与生物体内的细胞微环境极为相似^[15]。其乳化剂分子通常采用 2-乙基己基琥珀酸磺酸钠 (AOT)。微乳液体系无需引入溶剂而能使得醇、油两相得到较好的混合,使反应速率加快,近年来得到一定的研究^[16-17]。但是该体系的制备相对复杂,酶的活性难以保持,稳定性差,重复利用困难,在一定程度上增加了生产的成本。

2.2.3 超临界体系

超临界 CO₂ 由于其本身无毒,廉价,与传统溶剂

相比具有一些优点:其溶剂性质可以通过调节温度和压力来实现,扩散速度比溶剂快,CO₂ 容易去除,不会对产品造成污染。超临界 CO₂ 体系下酶催化酯交换反应目前已取得了一定的进展^[18-19]。在超临界状态下,底物的性质和传质都发生了较大的变化,而酶在该状态下的活性、稳定性及专一性是否发生改变等是目前关注的问题^[20]。

2.2.4 溶剂体系

酶催化醇解反应中,溶剂体系应用的非常广泛,远比化学法研究的多。这一方面是由于如前所述,低温下醇油两相溶解性低,反应速率慢,需要通过溶剂助溶提高两相接触面,以提高反应速率。另一方面是各种脂肪酶在不同的溶剂中所表现出来的活性本身就是一个研究的热点。随着酶固定化技术的发展,酶催化生物合成由水基介质发展为非水有机溶剂介质,这是酶催化反应的一个飞跃性的进步^[21]。从这个角度来看,酶在不同溶剂环境中表现出来的活性、选择性以及稳定性等性质很值得研究。

醇解反应是一个多步反应,生成物有 MAG 与 DAG。如果反应彻底,产物应该是 MAG。但事实上反应受平衡限制,产物中一般是 MAG 与 DAG 共存,还有未反应完全的 TAG。因此,判断所选溶剂对反应的有效性,除了助溶反应物促进反应速率,即反应物转化速率之外,还要看目标产物的含量。也就是涉及到反应选择性的问题。不同的溶剂对 MAG 与 DAG 的选择性不同,这就可以通过选择性来提高目标产物的含量。所以溶剂体系的选择主要涉及到反应速率和反应平衡组成即选择性两个方面,当然溶剂对酶的活性、稳定性的影响也是一个方面。

溶剂体系中醇解反应最初是有机溶剂,后来发展到离子液体。由于水存在促使 TAG 水解方向反应,故水相不宜引入该反应体系。

2.2.4.1 有机溶剂

有机溶剂如叔丁醇、叔戊醇、正己烷、异辛烷和丙酮等溶剂被广泛应用于酶催化溶剂体系研究中。Damstrup 等^[22-24]以 MAG 为目标产物,采用 Novozym 435 脂肪酶催化醇解反应,对溶剂体系进行了较广泛的研究,发现三级醇(叔丁醇与叔戊醇)溶剂体系,或者是它们与少量正己烷混合溶剂效果最好。其中无溶剂体系中,该反应速率极低,说明溶剂的引入大大加快了该反应速率。他们对 13 种不同极性的溶剂进行研究,以 log *P* 值表征极性,通常 log *P* 值越大,极性越小,反之亦然。发现亲水性溶剂(如异丙醇、乙醇)比疏水性溶剂(如正己烷、正庚烷、异辛烷)的效果好。log *P* 值在 0.3~1.0 的溶剂体系可获得高含量的

MAG, 其中叔丁醇($\log P=0.35$)和叔戊醇($\log P=0.89$)的效果最好。然而有趣的是, 3-戊酮的 $\log P=0.82$, 很接近叔戊醇, 但是该体系下所得 MAG 的含量远低于叔戊醇体系下 MAG 的含量。说明了除了极性之外, 溶剂分子结构也会影响该反应的进程。

鉴于叔丁醇溶点较高(25.2 °C), 在实际中易结晶而引起操作不便, Damstrup 等^[22-24]还研究叔丁醇与叔戊醇, 或者是与少量的正己烷混合溶剂体系, 得出少量低溶点溶剂的加入, 不仅可以降低混合溶剂的凝固点, 避免操作上的困难, 同时也可以达到高含量的 MAG。Zhong 等^[25]研究了叔丁醇与异丙醇混合溶剂体系下 TL IM 脂肪酶催化醇解大豆油制备 MAG, 得出当叔丁醇/异丙醇=4/1(V/V)时, MAG 含量可达 72.0%, 并且该混合溶剂的溶点降低至-26.5 °C, 可避免实际操作中的不便。

Yang 等^[26]和 Pawongrat 等^[27]的研究也表明了三级醇溶剂体系的有效性。前者采用叔丁醇溶剂体系, 40 °C 反应 2 h, MAG 含量可达 60~70%; Pawongrat 等以含多不饱和脂肪酸的 MAG 为目标产品, 研究了叔丁醇、叔戊醇以及它们与正己烷混合溶剂体系, 得出叔丁醇与叔戊醇效果最好, 正己烷的加入使得 MAG 含量降低。

Pawongrat 等^[28]研究了在丙酮、异辛烷、正己烷以及叔丁基甲醚溶剂体系制备含多不饱和脂肪酸的 MAG, 表明叔丁基甲醚溶剂效果较好, 但实际上该结果的产率很低, 反应速率也很慢, 反应 24 h 之后, MAG 含量只有 24.6%, 但 MAG 中多不饱和脂肪酸含量可达 56.0%。Kaewthong 和 Kittikun^[29]也研究了丙酮、异辛烷和正己烷溶剂体系制备 MAG, 结果表明丙酮/异辛烷=3/1 (V/V) 时效果较好, 24 h 反应之后 MAG 含量可达 56.0%。

Kuo 和 Parkin 对脂肪酶催化甘油或 1,3-丙二醇或 1,2-丙二醇与脂肪酸在不同极性溶剂中酯化合成反应进行了研究, 分别采用了 Lipozyme IM20 和 PS-30 两种脂肪酶, 结果表明, 溶剂极性对两种酶催化产物有很大的影响, 二酯在产物中所占的含量随着溶剂非极性的增大而增加^[30]。

Torres 等^[31]研究了二氧杂环己烷和丙酮溶剂体系中, 酶催化合成苹果酸单酯, 结果显示, 溶剂的极性对产物组成有很大的影响, 非极性的增大有利于副产物二酯的生成。他们认为这是由于苹果酸单酯在非极性溶剂中的溶解度大于苹果酸在其中的溶解度, 导致生成的单酯快速酯化成相应的二酯。该研究结果与 Kuo 和 Parkin^[30]研究结果相吻合, 都表明非极性溶剂有利于二酯的生成。

Janseen 等^[32]研究了溶剂体系中, 酶催化脂肪酸与甘油合成酯的反应。他们采用 UNIFAC 基团贡献法计算了癸酸与甘油酯化反应中各物质的活度系数, 发现极性溶剂有利于癸酸单酯的生成; 除三级醇之外, $\log P$ 值与反应产物组成有良好的线性关系。该结果与 Damstrup 等^[22]的研究结果有相似之处, Damstrup 等采用了 13 种不同极性的溶剂, 用以助溶酶催化醇解制备 MAG, 他们试图用 $\log P$ 值与 MAG 含量建立一种关系, 结果同样发现三级醇(叔丁醇与叔戊醇)的 $\log P$ 值与 MAG 含量难以成一种数学关系。

Bellot 等^[33]利用正己烷与叔戊醇按照不同比例来调整溶剂极性, 研究了不同极性对 Novozym 435 酶催化油酸与甘油酯化合成 MAG 反应。结果显示, 100% 正己烷溶剂体系中, 反应达到平衡时 MAG 在反应产物中所占含量只有 6%(摩尔百分比), 而 DAG 与 TAG 则分别占 34 和 60%; 当叔戊醇逐渐添加到正己烷溶剂中, 发现 MAG 含量也随着增加, 正己烷/叔戊醇=1/1 (V/V) 时, MAG 含量达 94%, DAG 与 TAG 分别降低至 2.4 与 0%; 继续增加叔戊醇在溶剂体系中的比例, 反应产物组成基本不变。他们也用了 UNIFAC 基团贡献法计算活度系数, 结果表明, 溶剂极性对物质的活度系数有影响, 从而影响了其平衡组成。MAG 在极性溶剂中的活度系数比较低, 故其平衡组成摩尔分数相应提高, 所以产物中 MAG 含量提高。

Rendón 等^[34]则研究了叔戊醇与正己烷混合溶剂体系下酶催化甘油醇解三油酸甘油三酯(OOO)制备 MAG 与 DAG。结果显示, 产物中 MAG 的含量(摩尔百分比)在 100% 正己烷溶剂体系中是 10.6%, 在 100% 叔戊醇是 64%; 相反, DAG 在 100% 正己烷溶剂为 62%; OOO 的转化率在 100% 叔戊醇体系下达到最高, 为 75%。他们还研究了这两种溶剂按不同比率所组成的混合溶剂体系对 1,3-DAG 与 1,2-DAG 含量的影响, 结果表明, 正己烷溶剂体系中有利于 1,3-DAG 的形成, 叔戊醇溶剂体系则较利于 1,2-DAG 生成。

从以上有机溶剂助溶酶催化反应体系研究结果可以看出, 在一定范围内, 极性溶剂对 MAG 有一定的选择性, 而非极性则有利于 DAG 生成。高含量的 MAG 一般是在三级醇(叔丁醇与叔戊醇)中得到。

2.2.4.2 离子液体

相比有机溶剂, 离子液体除了是一种“绿色溶剂”对环境无污染之外, 更重要的是, 离子液体的物理和化学性质可以通过改变其本身阴、阳离子以及取代物来实现^[35]。该性质为离子液体在实际中的应用提供了非常大的潜力。比如, 在一特定的反应中, 研究发现需要一既定物理和化学性质的溶剂, 那么根据该性质

可以人为制备出满足该性质的离子液体,这在有机溶剂中是难以实现的。

作为一种新的反应媒介,离子液体在脂肪酶催化反应体系中也得到了广泛的研究。Lau 等^[36]于 2000 年首次报道了脂肪酶在离子液体中的应用。他们对比了传统有机溶剂与一系列离子液体环境中 CALB 脂肪酶催化醇解、氨解等反应的速率,得出离子液体中酶催化反应速率与有机溶剂中反应速率相当或者更快。随后于 2002 年,他们又报道了 CALB 脂肪酶在一系列离子液体中,其催化活性、热稳定性以及选择性均比在传统有机溶剂中更好^[37],显示了离子液体在脂肪酶催化反应中的广阔应用前景。

Park 和 Kazlauskas 在制备离子液体中采用新的纯化程序,得到的离子液体对脂肪酶的活性无影响,即使是极性很大的离子液体,也不会像同等极性大的有机溶剂那样影响酶的活性^[38]。Kragl 等^[39]的研究则表明,脂肪酶的活性在每个循环利用之后均下降一点。

Xu 等对离子液体体系中醇解反应制备 MAG 和 DAG 进行了较详细而深入的研究。2005 年,他们采用 Novozym 435 脂肪酶在离子液体媒介中催化醇解 TAG 制备 MAG。其结果表明,反应产物中 MAG 含量可达 90% 以上, TAG 的转化率接近 100%,这个含量在传统溶剂中是很难达到。他们采用的离子液体 CPMA.MS 具有双亲结构,能很好的溶解底物甘油与 TAG,并且能推动反应平衡向 MAG 方向移动。此外,脂肪酶在其中的稳定性很好^[40]。随后他们采用真实溶剂似导体屏蔽模型(COSMO-RS)对该离子液体所产生的溶剂化作用进行深入研究^[41]。通过对甘油醇解 OOO 反应的研究,他们还采用了离子液体混合溶剂媒体用以制备 DAG。在他们所选取的离子液体 TOMA.Tf2N/Ammoeng 102 混合溶剂体系下,酶催化醇解产物, DAG 含量可达 73%, TAG 转化率达 80-85%^[42];离子液体与正己烷混合溶剂体系中, DAG 含量可达 70%, TAG 转化率可达 90%。

3 结论

MAG 和 DAG 广泛应用于食品、化妆品、化学合成等行业中,它们的制备一直备受关注。醇解反应由于原料来源简单,是目前制备 MAG 和 DAG 的主要反应路径之一。此外,随着生物柴油行业的日益需求,甘油作为生物柴油的主要副产物,其产量将大量增加,甘油的有效利用也将成为一个迫切需要解决的问题,因此,醇解反应制备 MAG 和 DAG 不仅原料来源简单,降低生产成本,而且也将变得更为迫切。传统化学法由于在高温下操作,其不适于含热敏性脂肪酸的

MAG 和 DAG 的制备;生物酶法操作条件温和,可适于含长碳链多不饱和脂肪酸的 MAG 和 DAG 的制备。在较低温度下进行的醇解反应,其反应进程和反应选择性将极大影响生产效率。反应介质不仅影响酶的稳定性和催化活性(针对于酶催化醇解反应而言),而且,更为重要的是,反应介质对醇解反应的反应进程和反应选择性有很大的影响。目前,离子液体对醇解反应的反应进程和反应选择性均已呈现了可观的前景。

参考文献

- [1] Sonntag N O V. Glycerolysis of fats and methyl esters-status, review and critique [J]. J Am. Oil Chem. Soc., 1982, 59: 795A-802A
- [2] Lo S-K, Tan C-P, Long K, et al. Diacylglycerol oil-properties, processes and products: a review [J]. Food Bioprocess Tech., 2008, 1: 223-233
- [3] 段杉,黄振娥,翁新楚.用羊油制备甘一酯、甘二酯的反应中影响产率的几个因素的研究[J].中国油脂,1997,22:43-45
DUAN Shan, HUANG Zhen-e, WENG Xin-chu. Research on factors influencing the output of mono- and di-glycerides in the glycerolysis reaction of lamb fat [J]. China Oils and Fats, 1997, 22: 43-45
- [4] 陈惠晴,杨基础.超临界 CO₂ 中脂肪酶催化反应的研究[J].清华大学学报(自然科学版),1999,39:28-30
CHEN Hui-qing, YANG Ji-chu. Studies on enzyme-catalyzed reaction in supercritical CO₂ [J]. Journal of Tsinghua University (Science and Technology), 1999, 39: 28-30
- [5] Holmberg K, Osterberg E. Enzymatic preparation of monoglycerides in microemulsion [J]. J. Am. Oil Chem. Soc., 1988, 65: 1544-1548
- [6] Temelli F, King J W, Gray R, et al. Conversion of oil to monoglycerides by glycerolysis in supercritical carbon dioxide media [J]. J. Am. Oil Chem. Soc., 1996, 73: 699-706
- [7] Michael A, Jackson, King J W. Lipase-catalyzed glycerolysis of soybean oil in supercritical carbon dioxide [J]. J Am Oil Chem. Soc, 1997, 74: 103-106
- [8] Berger M, Schneider M P. Regioselectivity of lipase in organic solvent [J]. Biotechnol. Lett, 1991, 13: 333-338
- [9] Börjesson I E, Härröd M. Synthesis of monoglycerides by glycerolysis of rapeseed oil using immobilized lipase [J]. J. Am. Oil Chem. Soc, 1999, 76: 701-707
- [10] McNeill G P, Yamane T. Further improvements in the yield of monoglycerides during enzymatic glycerolysis of fats and oils [J]. J Am. Oil Chem. Soc, 1991, 68: 6-10
- [11] McNeill G.P, Shimizu S, Yamane T. High-yield enzymatic

- glycerolysis of fats and oils [J]. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 1991, 68: 1-5
- [12] McNeill G P, Shimizu S, Yamane T. Solid phase enzymatic glycerolysis of beef tallow resulting in a high yield of monoglyceride [J]. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 1990, 67: 779-783
- [13] Yamane T, Kang S T, Kawahara K, et al. High-yield diacylglycerol formation by solid-phase enzymatic glycerolysis of hydrogenated beef tallow [J]. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 1994, 71: 339-342
- [14] 周国伟,黄锡荣,李越中,等.脂肪酶在微乳液和微乳液凝胶中催化辛酸辛醇的酯化反应[J].*生物工程学报*,2001,17: 224-227
ZHOU Guo-wei, HUANG Xi-rong, LI Yue-zhong, et al. Esterification of octanoic acid with 1-octanol catalyzed by lipase in W/O microemulsions and in microemulsion-based organogels [J]. *Chinese Journal of Biotechnology*, 2001, 17: 224-227
- [15] 周国伟,李干佐,李越中,等.微乳液和微乳液凝胶中脂肪酶催化的酯合成反应[J].*化学学报*,2001,59:344-349
ZHOU Guo-wei, LI Gan-zuo, LI Yue-zhong, et al. Lipase-catalyzed esterification reaction in microemulsions and in microemulsion-based organogels [J]. *Acta Chimica Sinica*, 2001, 59: 344-349
- [16] Fiametti K G, Rovani S, 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
- [17] Valerio A, Kruger R L, Ninow J, et al. Kinetics of solvent-free lipase-catalyzed glycerolysis of olive oil in surfactant system [J]. *J. Agr. Food Chem.*, 2009, 57: 8350-8356
- [18] Jackson M A, King J W, List G R, et al. Lipase-catalyzed randomization of fats and oils in flowing supercritical carbon dioxide [J]. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 1997, 74: 635-639
- [19] Jackson M A, King J W. Lipase-catalyzed glycerolysis of soybean oil in supercritical carbon dioxide [J]. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 1997, 74: 103-106
- [20] Shishikura A, Fujimoto K, Suzuki T, et al. Improved lipase-catalyzed incorporation of long-chain fatty acids into medium-chain triglycerides assisted by supercritical carbon dioxide extraction [J]. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 1994, 71: 961-967
- [21] 阮新,曾健青,刘莉玫,等.超临界二氧化碳中脂肪酶催化酯交换反应的研究[J].*化学通报*,1998,10:34-35
Ruan Xin, ZENG Jian-qing, LIU Li-mei, et al. Studies on the lipase-catalyzed esterification reaction in supercritical CO₂ medium [J]. *Chemistry*, 1998, 10: 34-35
- [22] Damstrup M L, Jensen T, Sparsø F V, et al. Solvent optimization for efficient enzymatic monoacylglycerol production based on a glycerolysis reaction [J]. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 2005, 82: 559-564
- [23] Damstrup M L, Abildskov J, Kiil S, et al. Evaluation of binary solvent mixtures for efficient monoacylglycerol production by continuous enzymatic glycerolysis [J]. *J. Agr. Food Chem.*, 2006, 54: 7113-7119
- [24] Damstrup M L, Jensen T, Sparsø F V, et al. Production of heat-sensitive monoacylglycerols by enzymatic glycerolysis in tert-pentanol: process optimization by response surface methodology [J]. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 2006, 83: 27-33
- [25] Zhong N, Li L, Xu X, et al. An efficient binary solvent mixture for monoacylglycerol synthesis by enzymatic glycerolysis [J]. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 2009, 86: 783-789
- [26] Yang T, Rebsdorf M, Engelrud U, et al. Enzymatic production of monoacylglycerols containing polyunsaturated fatty acids through an efficient glycerolysis system [J]. *J. Agr. Food Chem.*, 2005, 53: 1475-1481
- [27] Pawongrat R, Xu X, H-Kittikun A. Physico-enzymatic production of monoacylglycerols enriched with very-long-chain polyunsaturated fatty acids [J]. *J. Sci. Food Agr.*, 2008, 88: 256-262
- [28] Pawongrat R, Xu X, H-Kittikun A. Synthesis of monoacylglycerol rich in polyunsaturated fatty acids from tuna oil with immobilized lipase AK [J]. *Food chem.*, 2007, 104: 251-258
- [29] Kaewthong W, H-Kittikun A. Glycerolysis of palm olein by immobilized lipase PS in organic solvents [J]. *Enzyme Microb. Tech.*, 2004, 35: 218-222
- [30] Kuo S J, Parkin K L. Solvent polarity influences product selectivity of lipase-mediated esterification reactions in microaqueous media [J]. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 1996, 73: 1427-1733
- [31] Torres C, Bernabe M, Otero C. Part II. Two enzymatic procedures for the selective synthesis of malic acid monoesters [J]. *Enzyme Microb. Tech.*, 1999, 25: 753-761
- [32] Janssen A E M, Padt A V, Sonsbeek H M V, et al. The effect of organic solvents on the equilibrium position of enzymatic acylglycerol synthesis [J]. *Biotechnol. Bioeng.*, 1993, 41: 95-103
- [33] Bellot J C, Choisnard L, Castillo E, et al. Combining solvent engineering and thermodynamic modeling to enhance

- selectivity during monoglyceride synthesis by lipase-catalyzed esterification [J]. *Enzyme Microb. Tech.*, 2001, 28: 362-369
- [34] Rendón X, Munguía A L, Castillo E. Solvent engineering applied to lipase-catalyzed glycerolysis of triolein [J]. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 2001, 78: 1061-1066
- [35] <http://baike.baidu.com/view/722992.htm>
- [36] Lau R M, Rantwijk F, Seddon K R, et al. Lipase-catalyzed reactions in ionic liquids [J]. *Org. Lett.*, 2000, 2: 4189-4191
- [37] Sheldon R A, Lau R M, Sorgedrager M J, et al. Biocatalysis in ionic liquids [J]. *Green Chem.*, 2002, 4: 147-151
- [38] Park S, Kazlauskas R J. Improved preparation and use of room-temperature ionic liquids in lipase-catalyzed enantio- and regioselective acylations [J]. *J. Org. Chem.*, 2001, 66: 8395-8401
- [39] Kragl U, Eckstein M, Kaftzik N. Enzyme catalysis in ionic liquids [J]. *Chemical Biotechnol.*, 2002, 13: 565-571
- [40] Guo Z, Xu X. New opportunity for enzymatic modification of fats and oils with industrial potentials [J]. *Org. Biomol. Chem.*, 2005, 3: 2615-2619
- [41] Chen B, Guo Z, Tan T, et al. Structures of ionic liquids dictate the conversion and selectivity of enzymatic glycerolysis: theoretical characterization by COSMO-RS [J]. *Biotechnol. Bioeng.*, 2008, 99: 18-29
- [42] Guo Z, Kahveci D, Özcelik B, et al. Improving enzymatic production of diglycerides by engineering binary ionic liquid medium system [J]. *New Biotechnol.*, 2009, 26: 37-43