

新型表面活性剂柠檬酸单酯的溶液性能研究及其在凝胶油中的应用

黄娣¹, 姜霆², 王文娟², 余定华²

(1. 南京工业大学食品与轻工学院, 江苏南京 211800)(2. 南京工业大学生物与制药工程学院, 江苏南京 211800)

摘要: 凝胶油不仅在功能食品中得到广泛应用, 而且在药物制剂、化妆品领域也有重要应用前景。本文通过直接酯化法合成了两种柠檬酸单酯, 并对其作为凝胶因子性能进行了研究。利用表面张力仪、电导率仪以及动态光散射仪等方法对两种柠檬酸酯的溶液聚集行为和胶束形成热力学进行了分析。结果表明, 25 ℃下, 柠檬酸月桂醇单酯和柠檬酸异癸醇单酯的临界胶束浓度分别为 3.30 mmol/L 和 6.40 mmol/L。同时, 研究了离子强度对胶束形成过程的影响, 结果表明, 无机盐不仅影响胶束聚集数, 而且使得柠檬酸异癸醇单酯的胶束尺寸降低约 100 nm, 柠檬酸月桂醇单酯的胶束尺寸降低约 200 nm。凝胶油性能研究结果表明, 最低凝胶浓度为 7%, 溶胶-凝胶转变温度为 45~53 ℃之间, 两种柠檬酸酯均能与植物油形成凝胶。生物相容性研究结果表明, 两种柠檬酸酯在浓度为 200 mg/L 时对微生物生长没有显著影响, 具有良好的生物相容性。

关键词: 凝胶因子; 柠檬酸单酯; 生物相容性; 热力学参数; 凝胶油

文章编号: 1673-9078(2018)05-113-122

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2018.05.017

Study on Solution Properties of a Novel Surfactant of Citric Acid Monoester and Its Application in Oleogel

HUANG Di¹, JIANG Ting², WANG Wen-juan², YU Ding-hua²

(1. College of Food Sciences and Light Industry, Nanjing University of Technology, Nanjing 211800, China)

(2. School of Biotechnology and Pharmaceutical Engineering, Nanjing 211800, China)

Abstract: Oleogel is not only widely used in functional foods, but also has important application prospects in the fields of pharmaceutical preparations and cosmetics. Two citric acid monoesters were synthesized by direct esterification, and their properties of gel were studied in this paper. The solution aggregation behavior and micellar thermodynamics of these two citric acid monoesters were analyzed by surface tension meter, conductivity meter and dynamic light scattering instrument, and the results showed that the critical micelle concentrations of lauryl citric acid monoester and isodecyl citric acid monoester at 25 ℃ were 3.30 mmol/L and 6.40 mmol/L, respectively. In addition, the effects of ionic strength on the formation of micelles were also studied, and the results showed that inorganic salts not only affected the aggregation number of micelles, but also reduced the micelle size of isodecyl citric acid monoester and lauryl citric acid monoester by about 10 nm and 200 nm. The studies of oleogel properties indicated that both of the two citric acid monoesters could form the gel with vegetable oil. The minimum concentration was 7% and the temperatures of the sol-gel transition were all between 45~53 ℃. Also, the results of biocompatibility studies showed that the two citric acid monoesters had no significant effect on the growth of microorganisms at a concentration of 200 mg/L, indicating that the citric acid monoesters had good biocompatibility.

Key words: gel factors; citric acid monoester; biocompatibility; thermodynamic parameters; gel oil

近年来, 随着人类生活水平的改善, 人们的饮食结构也发生了巨大变化, 膨化类, 烘焙类, 奶油制品

收稿日期: 2018-01-04

基金项目: 国家自然科学基金项目 (21376120)

作者简介: 黄娣 (1993-), 女, 硕士研究生, 研究方向: 表面活性剂合成性能研究

通讯作者: 余定华 (1979-), 男, 博士, 副教授, 研究方向: 表面活性剂, 新材料的合成性能研究

越来越受欢迎, 而其中反式脂肪酸的超标严重影响着人们的身体健康^[1]。为了满足消费者对食品安全的要求, 低反式脂肪酸和低饱和脂肪酸的食用油脂的研发已经成为研究热点。凝胶油是具有热可逆性的一种黏弹性液体或固体油脂类混合物, 它由油脂和小分子有机凝胶因子组成, 是一种近几年来研究较多的新型油脂凝胶化的方法^[2-4]。

凝胶油的性能与凝胶因子有着密不可分的关系,

除了油脂本身脂肪酸组成之外,凝胶因子的结构直接影响凝胶油的性能^[5]。凝胶因子通常是被偶然、意外发现或从已知凝胶因子衍生得到。目前,凝胶因子在凝胶中的凝胶机理没有完全清楚,因此设计出新的凝胶因子还存在一定难度,尤其是食品级的凝胶因子更为稀少。Rogers等^[6,7]研究了12-羟基硬脂酸在植物油中的自组装性能,发现其可以作为凝胶因子使植物油形成凝胶。Bot等^[8]以 γ -谷维素和 β -谷甾醇的混合物为凝胶因子制得葵花籽油凝胶。

Murdan等^[9]引入了表面活性剂分子作为凝胶因子的概念,其研究表明,在凝胶化温度时,表面活性剂分子(单硬脂酸山梨醇酯,单软脂酸山梨醇酯)可以用作凝胶因子使植物油固化,但形成凝胶油的转变温度(15℃)远低于室温,限制了其在食品中的应用。表面活性剂在水溶液中可以形成各种聚集体,包括蠕虫状胶束,球形胶束,囊泡和液晶等^[10-14],而其作为凝胶因子可以与油脂自聚形成杆状、带状、纤维状结构,进而组成三维网状结构而形成凝胶^[15,16]。双阴离子表面活性剂作为新一代表面活性剂,由于特殊的分子结构,使其与传统的单阴离子表面活性剂相比,具有诸多的优良性能,如:较低的临界胶束浓度(CMC),较高的表面活性,良好的乳化性能和聚集行为等,但是将其用作凝胶因子的研究很少报道。

本论文以柠檬酸为亲水头,月桂醇和异癸醇为疏水长链,通过直接酯化方法合成了两种双阴离子柠檬酸酯表面活性剂,具体结构如图1和2所示。

研究了柠檬酸酯表面活性剂的水溶液性质,解析了柠檬酸酯表面活性剂的聚集行为和胶束化过程。以柠檬酸酯为凝胶因子,研究了其对棕榈油、蓖麻油、橄榄油和菜籽油的凝胶性能。最后,以大肠杆菌和丁酸梭菌为模式菌株,考察了柠檬酸酯表面活性剂的生物相容性。

1 材料与方法

1.1 实验材料与主要仪器

异癸醇,月桂醇,对甲苯磺酸,上海阿拉丁试剂;无水柠檬酸,正己烷,碳酸钠,南京化学试剂有限公司;氯化钠,溴化钠,碘化钠和硫酸钠,国药化学试剂北京有限公司。合成过程中使用的所有化学品均为分析纯。使用三重蒸馏的去离子水进行所有实验。

Avance-III600 NMR 核磁共振仪,布鲁克仪器有限公司;BZY-3B 表面张力仪,上海恒平科学仪器有限公司;DDS-307A 电导率仪,上海 INESA 科学仪器有限公司;Nano-ZS 动态光散射仪,英国马尔文公司。

1.2 柠檬酸酯的合成与结构表征

柠檬酸酯合成以直接酯化过程进行。典型合成过程如下:将脂肪醇(异癸醇或月桂醇)200 mmol 加入到500 mL 圆底烧瓶中,将质量为脂肪醇质量0.5%的催化剂对甲苯磺酸、50 mL 正己烷和无水柠檬酸200 mmol 依次加入到烧瓶中,磁力搅拌下降反应体系缓慢升温至130℃,并保温反应2 h。反应结束后冷却至70℃,以饱和碳酸钠溶液洗涤产物至无气泡产生为止,将混合物离心分层去除水层。将所得油状产物于150℃减压蒸馏去除杂质获得最终产物。产物结构以核磁共振波谱进行确认。柠檬酸异癸醇酯核磁氢谱¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) 数据如下:11.0×10⁻⁶ (-COOH, 2H), 2.61×10⁻⁶ (-CH₂COOH, 2H), 2.63×10⁻⁶ (-CH₂COOHC(OH)CH₂-, 2H), 2.0×10⁻⁶ (HOCCOOH, 1H), 4.08×10⁻⁶ (-COOCH₂-, 2H), 1.57×10⁻⁶ (-COOCH₂CH₂-, 2H), 1.29×10⁻⁶ (-CH₂CH₂CH₂-, 8H), 1.25×10⁻⁶ (-CH₂CH₂CH(CH₃)₂, 2H), 1.83×10⁻⁶ (-CH₂CH(CH₃)₂, 1H), 1.01×10⁻⁶ (-CH(CH₃)₂, 6H), 产物的化学结构如图1所示。柠檬酸月桂醇酯核磁氢谱¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) 数据为:11.20×10⁻⁶ (-COOH, 2H), 2.61×10⁻⁶ (-CH₂COOH, 2H), 2.63×10⁻⁶ (-CH₂COOHC(OH)CH₂-, 2H), 2.0×10⁻⁶ (HOCCOOH, 1H), 4.08×10⁻⁶ (-COOCH₂-, 2H), 1.57×10⁻⁶ (-COOCH₂CH₂-, 2H), 1.29×10⁻⁶ (-CH₂CH₂CH₂-, 16H), 1.33×10⁻⁶ (-CH₂CH₂CH₃, 2H), 0.96×10⁻⁶ (-CH₂CH₃, 3H)。产物的化学结构如图2所示。

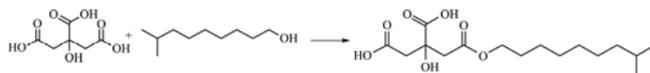


图1 柠檬酸异癸醇单酯的合成路线

Fig.1 Synthetic route of isodecyl citric acid monoester

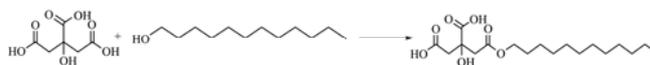


图2 柠檬酸月桂醇单酯的合成路线

Fig.2 Synthetic route of lauryl citric acid monoester

1.3 溶液性能测试方法

1.3.1 表面张力的测定

在298.15 K下,使用吊片法在BZY-3B表面张力仪(上海恒平科学仪器有限公司,精度±0.10 mN/m)上测定表面张力。将两种柠檬酸酯产物溶解在去离子水中制备不同浓度的表面活性剂水溶液。每次测量结束,使用去离子水洗涤吊片并通过灼烧去除吊片表面残留的表面活性剂。所有玻璃器皿均用去离子水洗净,在室温下保持干燥。表面张力值测量三次,取平均值

记为实验数据。

1.3.2 电导率测定

在不同温度下,用 DDS-307A 电导率仪(上海 INESA 科学仪器有限公司)测定不同浓度的表面活性剂溶液的电导率(κ)。在实验过程中,首先使待测溶液达到设定的温度进行恒温保存。分别在 288.15 ± 0.30 , 293.15 ± 0.30 , 298.15 ± 0.30 , 303.15 ± 0.30 , 308.15 ± 0.30 K 五个温度下测量表面活性剂溶液的电导率值。溶液电导率平行测定三次,直到误差低于 $0.2 \mu\text{s}/\text{cm}$,取三次平均值为特定溶液电导率实验值。通过电导率(κ)与溶液的浓度(c)作图,求出两种表面活性剂在不同温度下的 CMC 值。

1.3.3 动态光散射实验

为了测定两种柠檬酸酯表面活性剂在水溶液中的胶束尺寸,实验采用动态光散射(DLS)方法进行测定。所使用仪器为 Nano-ZS 动态光散射仪(英国马尔文公司),以 90° 的散射角进行测量。动态光散射测量平行测定三次,取最稳定的测定数据。

1.4 凝胶油的制备

在 5 mL 试样瓶中称取一定量的凝胶因子和液体油脂,加热至 70°C 使固体物质全部溶解,800 r/min 搅拌 2 min 得到均匀溶液后,室温静置冷却数小时,倒置玻璃瓶至没有液体流动,则判断凝胶已形成。通过落球法测定凝胶的溶胶-凝胶转变温度。取直径 5 mm 的金属球放置于凝胶油上,加热凝胶油并记录最终小球落入瓶子底部时的温度。记录该温度作为溶胶-凝胶转变温度。

1.5 生物相容性试验方法

以大肠杆菌和丁酸梭菌为模式菌株,研究所合成的柠檬酸异癸酯和柠檬酸月桂醇酯表面活性剂的生物相容性。

添加柠檬酸单酯表面活性剂试样溶液至大肠杆菌和丁酸梭菌液体培养基中,使其浓度分别为 0 mg/L、1.6 mg/L、8.0 mg/L、40 mg/L、100 mg/L、200 mg/L。两种菌株在 37°C 下,200 r/min 转速摇床分别培养 12 h 和 24 h。实验结束后,以分光光度计测定生物量,记录不同浓度表面活性剂溶液存在下的生物量。

1.6 数据统计分析

实验数据采用 Origin 8.0 对数据进行绘图以及统计分析,并用 SPSS 做显著性分析,与对照组相比较,显著水平设定为 $*p<0.05$ 和 $**p<0.01$,结果以平均值 \pm 标准偏差表示。

2 结果与讨论

2.1 表面张力测定

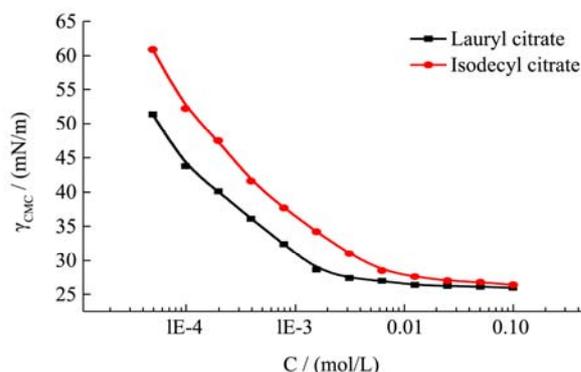


图3 柠檬酸月桂醇单酯和柠檬酸异癸醇单酯表面张力 γ - C 对数关系图

Fig.3 Surface tension(log C) of isodecyl citric acid monoester and lauryl citric acid monoester

通过表面张力测定评价表面活性剂水溶液的表面活性。在 25°C 下,柠檬酸异癸醇单酯和柠檬酸月桂醇单酯的表面张力(γ)与浓度(C)的关系图如图3所示。从图3可以看出柠檬酸异癸醇单酯和柠檬酸月桂醇单酯都降低了水溶液的表面张力,柠檬酸异癸醇单酯水溶液表面张力值由纯水 $71.99 \text{ mN}/\text{m}$ 下降至 $27.24 \text{ mN}/\text{m}$,柠檬酸月桂醇单酯水溶液表面张力值由纯水 $71.99 \text{ mN}/\text{m}$ 下降至 $27.15 \text{ mN}/\text{m}$,表明它们在空气/溶液界面处可以吸附聚集形成胶束,由此可见柠檬酸异癸醇单酯和柠檬酸月桂醇单酯都是高效的表面活性剂。且在 γ - C 曲线图的曲线折点周围没有最小值,表明柠檬酸异癸醇单酯和柠檬酸月桂醇单酯表面活性剂的纯度较高^[17,18]。两种表面活性剂的 CMC 值如表1所示。由表中可知柠檬酸月桂醇单酯 CMC 值为 $3.30 \text{ mmol}/\text{L}$,柠檬酸异癸醇单酯 CMC 值为 $6.40 \text{ mmol}/\text{L}$,相较于传统化学合成的表面活性剂十二烷基硫酸钠(SDS, CMC= $8.00 \text{ mmol}/\text{L}$),柠檬酸月桂醇单酯和柠檬酸异癸醇单酯都有较好的表面活性剂性能。

碳链长度和亲水基团的结构对表面活性剂的性能有明显的影[19-21]。两种双阴离子表面活性剂具有相同的亲水基团,柠檬酸月桂醇单酯的 CMC 值小于柠檬酸异癸醇单酯的 CMC 值,表明聚集能力柠檬酸月桂醇单酯大于柠檬酸异癸醇单酯。实验证明^[22],随着疏水链碳数的增加,憎水性增强,表面张力下降。这可能是柠檬酸月桂醇单酯的 CMC 值低于柠檬酸异癸醇单酯的原因。

表面活性剂重要的物理化学参数包括临界胶束浓度的表面张力值(γ_{CMC}),表面张力的最大降低值

(π_{CMC}) 等。 π_{CMC} 表示表面张力降低的最大值^[23], 并用方程定义:

$$\pi_{CMC} = \gamma_0 - \gamma_{CMC} \quad (1)$$

式中, γ_0 : 纯水的表面张力值, γ_{CMC} : 表面活性剂溶液临界胶束浓度的表面张力值, π_{CMC} 的值表明表面活性剂降低表面张力的能力并且该实验中 π_{CMC} 的值列于表 2 中。

表 1 柠檬酸月桂醇单酯和柠檬酸异癸醇单酯水溶液在 25 °C 温度下的临界胶束浓度 (CMC)

Table 1 Critical micelle concentration (CMC) of isodecyl citric acid monoester and lauryl citric acid monoester in aqueous solutions at 25 °C

Surfactants	CMC/(mmol/L)	
	Determined from surface tension	Determined from electrical conductivity
Isodecyl citrate	6.60±0.10	6.30±0.10
Lauryl citrate	3.30±0.10	3.30±0.10

表 2 25 °C 温度下柠檬酸月桂醇单酯和柠檬酸异癸醇单酯在无机盐水溶液中的吸附参数

Table 1 Critical micelle concentration (CMC) of isodecyl citric acid monoester and lauryl citric acid monoester in aqueous solutions at 25 °C

Isodecyl citrate	CMC/(mmol/L)	γ_{CMC} /(mN/m)	π_{CMC} /(mN/m)	Γ_{max} /($\mu\text{mol}/\text{m}^2$)	A_{min} /Å ²
No salt	6.60±0.10	27.15±0.10	45.85±0.10	1.52±0.08	109.25±0.60
NaCl	6.50±0.10	26.88±0.10	46.12±0.10	1.50±0.06	110.71±0.90
Na ₂ SO ₄	6.40±0.10	26.65±0.10	46.35±0.10	1.38±0.17	120.33±2.70
NaBr	6.30±0.10	26.30±0.10	46.71±0.10	1.26±0.12	131.79±2.30
NaI	6.20±0.10	25.63±0.10	47.31±0.10	1.05±0.30	158.15±3.70
Lauryl citrate	CMC/(mmol/L)	γ_{CMC} /(mN/m)	π_{CMC} /(mN/m)	Γ_{max} /($\mu\text{mol}/\text{m}^2$)	A_{min} /Å ²
No salt	3.30±0.10	27.24±0.10	44.76±0.10	1.22±0.05	138.38±0.30
NaCl	3.30±0.10	26.90±0.10	45.10±0.10	1.19±0.09	139.54±1.20
Na ₂ SO ₄	3.20±0.10	26.82±0.10	45.18±0.10	1.15±0.12	144.35±2.00
NaBr	3.00±0.10	25.77±0.10	46.23±0.10	1.10±0.08	150.91±1.40
NaI	3.10±0.10	26.51±0.10	45.49±0.10	1.14±0.29	145.61±2.60

表面活性剂分子在气/液界面的最大表面过剩量(Γ_{max})和表面活性剂分子在气/液界面的最小分子截面积(A_{min})也是表面活性剂重要的物理化学参数。这两个参数用于反映在空气/液体界面处的表面活性剂分子(离子)的分布情况。较高的 Γ_{max} 或较低的 A_{min} 表明表面活性剂分子(离子)在溶液中的空气/液体界面处排列较为紧密。 Γ_{max} 用吉布斯吸附等温线方程计算。

$$\Gamma_{max} = \frac{1}{nRT} \left(\frac{\partial \gamma}{\partial \ln C} \right) \quad (2)$$

式中, R : 理想气体常数 (8.314J/(mol·K)); T : 绝对温度; γ : 表面张力; C : 表面活性剂的浓度; $\partial \gamma / \partial \ln C$ 表面张力图曲线转折处的切线斜率; n : 在空气/液体界面处吸收的表面活性剂分子的物质数量。

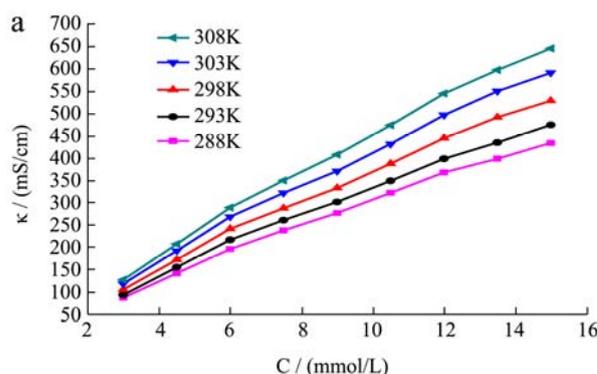
在本文中, 根据以前的报导文献, n 取值为 2^[24]。 A_{min} 用吉布斯吸附等温线方程计算。

$$A_{min} = \frac{10^{16}}{N_A \Gamma_{max}} \quad (3)$$

式中, N_A : 阿伏伽德罗常数。

如表 2 所示, 柠檬酸异癸醇单酯的 A_{min} 值为 109.25Å², 柠檬酸月桂醇单酯为 138.38Å², 稍大于常规的表面活性剂, 如 1-十二烷基-3-甲基咪唑氯化物 (A_{min} =86.80Å²)^[25]。这意味着柠檬酸月桂醇单酯和柠檬酸异癸醇单酯在空气/液体界面中不紧密排列。原因可能是较大的亲水结构和较长的碳链导致双阴离子表面活性剂分子之间的距离变大。

2.2 胶束形成的热力学分析



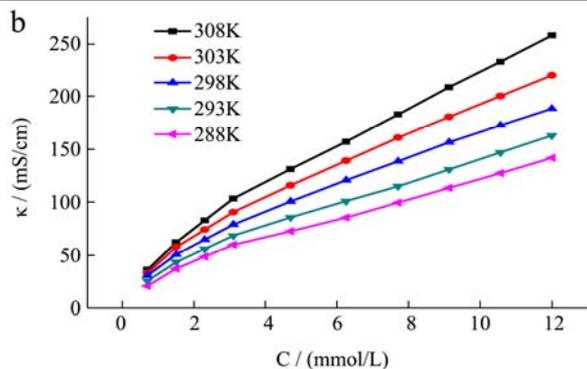


图4 不同温度下(a) 柠檬酸异癸醇单酯和(b) 柠檬酸月桂醇单酯水溶液的电导率 κ - C 的关系图

Fig.4 Specific conductivity at different temperatures (κ - C): (a), isodecyl citric acid monoester, (b) lauryl citric acid monoester

表3 不同温度下柠檬酸月桂醇单酯和柠檬酸异癸醇单酯水溶液聚集行为热力学参数

Table 3 Thermodynamic parameters of aggregation for isodecyl citric acid monoester and lauryl citric acid monoester in aqueous solution at different temperatures

Surfactants	$T/^\circ\text{C}$	β	CMC/(mmol/L)	ΔG_m^0 /(kJ/mol)	ΔH_m^0 /(kJ/mol)	$-T\Delta S_m^0$ /(kJ/mol)
Isodecyl citrate	15	0.33±0.10	5.90±0.10	-29.13±0.23	-5.87±0.85	-23.26±0.63
	20	0.32±0.10	6.20±0.10	-29.25±0.22	-6.03±0.88	-23.22±0.66
	25	0.30±0.10	6.20±0.10	-29.30±0.21	-6.14±0.90	-23.16±0.70
	30	0.28±0.10	6.40±0.10	-29.31±0.19	-6.25±0.93	-23.06±0.73
	35	0.27±0.10	6.70±0.10	-29.33±0.18	-6.41±0.95	-22.92±0.77
Lauryl citrate	15	0.41±0.10	3.20±0.10	-32.96±0.28	-6.81±1.01	-26.15±0.73
	20	0.40±0.10	3.30±0.10	-33.19±0.27	-6.99±1.04	-26.20±0.78
	25	0.39±0.10	3.30±0.10	-33.51±0.25	-7.18±1.07	-26.33±0.82
	30	0.38±0.10	3.50±0.10	-33.63±0.24	-7.37±1.11	-26.26±0.87
	35	0.37±0.10	3.70±0.10	-33.74±0.23	-7.62±1.14	-26.12±0.92

胶束的反离子结合度 (β) 可以从电导率曲线中用公式计算^[19,26]。

$$\beta = 1 - \frac{\alpha_1}{\alpha_2} \quad (4)$$

式中, α_1 : 浓度在 CMC 之前的曲线的斜率, α_2 : 浓度在 CMC 之后的曲线的斜率。

水溶液中胶束的形成受静电力, 范德华力, 具有相同电荷的头基之间的排斥力以及亲水性头基之间的氢键相互作用的影响。因此, β 的值对于计算表面活性剂的一般热力学性质都是很重要的。

β 值列于表 3 中, 从表 3 可以看出, β 值随着温度的升高而降低, 表明温度的升高降低了表面活性剂水溶液中胶束的数量, 不利于胶束的形成, 这一现象产生的原因与上述 CMC 值随温度升高而增大的原理一致。

根据胶束化的质量作用模型, 研究柠檬酸月桂醇单酯和柠檬酸异癸醇单酯的胶束化行为, 计算热力学

电导率测量用于分析柠檬酸酯表面活性剂在水溶液中的热力学行为。图 4 描述了在不同温度下电导率 κ 随浓度变化曲线。根据电导率曲线斜率的不同可以将曲线分为两个部分, 两个部分存在一个折点, 如图 4 所示, 该折点的浓度对应于临界胶束浓度 CMC^[19]。两种表面活性剂在不同温度下的 CMC 值都列于表 3 中。从表 3 可以看出, 两种表面活性剂的 CMC 值随温度升高而增大。温度对 CMC 值的影响有两个方面^[20,25]: i) 当温度升高时, 亲水头基之间的水合程度降低可以促进胶束的形成, 降低 CMC 值; ii) 高温破坏疏水基团周围的水结构, 影响胶束的形成, 导致 CMC 值增大。本文表面活性剂的 CMC 值随温度升高而增大表明后一种效应在系统中起主要作用。

参数。热力学参数包括相应胶束化行为的标准吉布斯自由能 (ΔG), 聚集标准焓 (ΔH) 和聚集标准熵 (ΔS)。 ΔG 可以通过方程得到^[27,28]。

$$\Delta G_m^0 = (1 + \beta)RT \ln \chi_{cmc} \quad (5)$$

式中, R : 理想气体常数 (8.314 J/(mol·K)), χ_{cmc} : 摩尔临界胶束浓度, T : 绝对温度, β : 胶束的反离子结合度。

基于 ΔG 的结果, 通过 Gibbs-Helmholtz 方程获得聚集标准焓 (ΔH) 和聚集标准熵 (ΔS):

$$\Delta H_m^0 = \left[\frac{\partial(\Delta G_m^0 / T)}{\partial(1/T)} \right] \quad (6)$$

$$\Delta H_m^0 = -(1 + \beta)RT^2 \ln \chi_{cmc} / dT \quad (7)$$

$$\Delta S_m^0 = \frac{\Delta H_m^0 - \Delta G_m^0}{T} \quad (8)$$

柠檬酸月桂醇单酯和柠檬酸异癸醇单酯的热力学参数列于表 3。由表中得出柠檬酸月桂醇单酯和柠檬

酸异癸醇单酯的 ΔG 值为负值, 表明表面活性剂在水溶液中的聚集过程是自发的。当温度从 15 °C 升至 35 °C 时, ΔG 的增加是由于表面活性剂吸附和胶束化的稳定性大于表面活性剂在水相中自由分散的稳定性, 从而使得标准吉布斯自由能的绝对值增大。Rahman 报道的温度对十六烷基三甲基溴化铵热力学行为的影响也表明 ΔG 随着温度的升高而变大^[26], 这与我们的结果非常一致。 ΔH 的负值表明胶束形成过程是放热行为。

当胶束形成时, 各个离子失去排列平移能力, 并且由氢键之间的相互作用释放的热量大于破坏疏水性碳链周围水结构所需的热量, 这可能是 ΔH 为负值的原因。 ΔH 值远小于 $T\Delta S$ 值, 且 ΔH 值变化不大, 表明温度变化对表面活性剂分子疏水链周围的环境没有明显变化, 焓变对胶束自由能的贡献较小, 胶束化过程为熵驱动过程。

2.3 无机盐对胶束形成的影响

无机盐也是影响表面活性剂胶束形成的重要因素^[23]。图 5 显示了在 25 °C 下柠檬酸月桂醇单酯和柠檬酸异癸醇单酯与无机盐 (0.01 mol/L) 的表面张力 (γ) 对浓度 (C) 的关系曲线。柠檬酸月桂醇单酯和柠檬酸异癸醇单酯在无机盐水溶液中的吸附参数列于表 2 中。从表 2 中可以看出, 加入无机盐后, 表面活性剂的 CMC 值呈降低趋势, 表明无机盐的加入促进了表面活性剂水溶液中胶束的形成。无机盐种类对柠檬酸异癸醇单酯胶束形成的影响顺序为 $\text{NaI} > \text{NaBr} > \text{Na}_2\text{SO}_4 > \text{NaCl}$, 对柠檬酸月桂醇单酯胶束形成的影响顺序为 $\text{NaBr} > \text{NaI} > \text{Na}_2\text{SO}_4 > \text{NaCl}$ 。不同单酯对卤素元素的敏感性不同, 这一结果与文献研究结果相似^[27], 并且遵循霍夫梅斯特 (Hofmeister) 序列。一般认为, 无机盐的添加破坏了胶束周围的水合膜, 压缩了亲水头基的电荷双层在离子基团周围的扩散, 从而屏蔽了电荷之间的排斥力, 促进了胶束的形成, 导致了 CMC 值的降低。

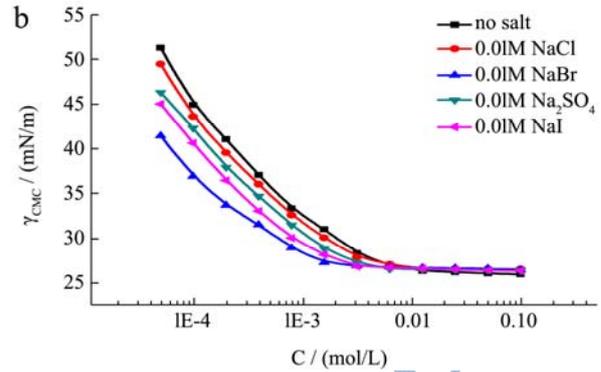
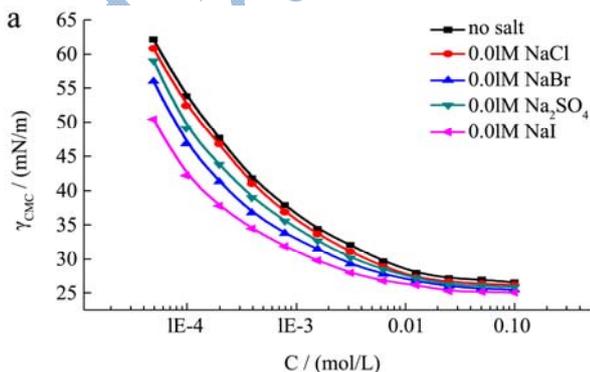


图 5 在 25 °C 下各加入 0.01 mol/L 无机盐的双阴离子表面活性剂的表面张力 $\log C$ 的函数图

Fig.5 Surface tension ($\log C$) for double anionic surfactants with 0.01 mol/L inorganic salt at 25 °C

注: (a)柠檬酸异癸醇单酯和(b)柠檬酸月桂醇单酯。

使用动态光散射 (DLS) 测量研究在表面活性剂水溶液中聚集胶束的尺寸。两种表面活性剂水溶液的 DLS 结果如图 6 所示, 不同种无机盐的添加导致表面活性剂溶液中形成不同粒径的聚集体。

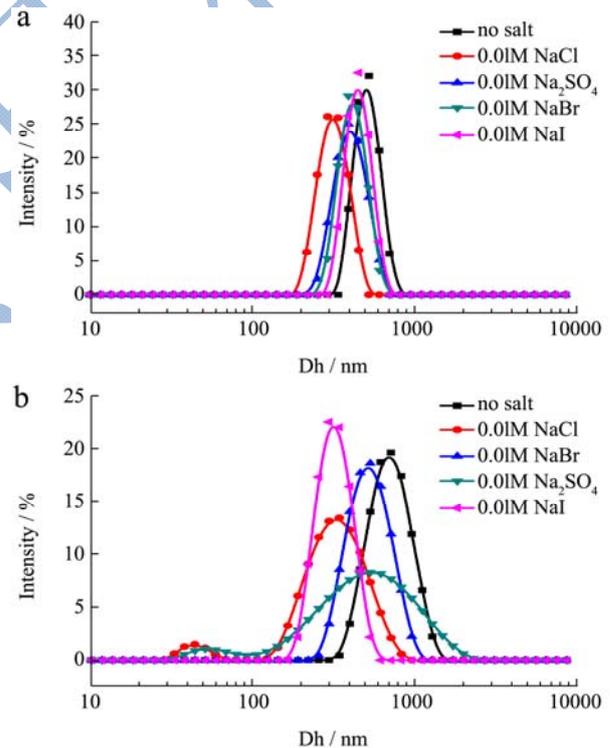


图 6 加入及没加入无机盐的 (a) 柠檬酸异癸醇单酯和 (b) 柠檬酸月桂醇单酯的粒径图

Fig.6 Size distributions of (a) isodecyl citric acid monoester and (b) lauryl citric acid monoester with or without inorganic salt. Concentrations of NaCl, NaBr, Na_2SO_4

注: 无机盐的浓度均为 12.5 mmol/L。

图 6 中用于测量流体动力学直径的样品浓度为柠檬酸月桂醇单酯和柠檬酸异癸醇单酯的临界胶束浓度

的3倍。从强度分布曲线(图6),获得了双阴离子表面活性剂的尺寸分布。从图中可以看出,柠檬酸月桂醇单酯的胶束尺寸范围在130 nm~700 nm,而柠檬酸异癸醇单酯的胶束尺寸范围在200 nm~600 nm。无机盐的加入使峰值明显向左移动,柠檬酸月桂醇单酯的胶束尺寸普遍降低约200 nm,柠檬酸异癸醇单酯的胶束尺寸普遍降低约100 nm。表明两种具有不同疏水脂肪醇链的柠檬酸酯表面活性剂的最大散射强度下的流体动力学直径 D_h 在无机盐的影响下均小于原始的粒径^[21]。随着无机盐的加入,两种柠檬酸酯表面活性剂的水力学直径均有减小的趋势,这说明,无机盐的引入通过胶束去水化作用,胶束的形态由球形转变为条形,使得相应的胶束被压缩,从而获得较小的水力学直径^[31]。而且无机盐对柠檬酸异癸醇单酯聚集体的流体动力学直径的影响顺序为 $Cl^- < SO_4^{2-} < Br^- < I^-$,无机盐对柠檬酸月桂醇单酯聚集体的流体动力学直径的影响顺序为 $Cl^- < SO_4^{2-} < I^- < Br^-$,其出峰顺序与无机盐对柠檬酸单酯胶束形成的影响顺序是一致的。具有较高疏水性的阴离子更容易结合聚集体,从而促进胶束形成^[30]。

2.4 凝胶油的制备

食品化妆品中凝胶油有着重要的用途,而且反式脂肪酸对人体健康有着不可忽略的负面影响,因此积极发展低/零反式脂肪酸食物和低饱和脂肪酸食品具有重要的现实意义^[32]。植物油凝胶及其技术的凝固已成为国外研究热点之一^[33,34]。因此,本文对凝胶油的应用中柠檬酸月桂醇单酯和柠檬酸异癸醇单酯的安全性和凝胶性进行了初步研究。

2.4.1 凝胶油性能研究

将柠檬酸月桂醇单酯和柠檬酸异癸醇单酯按一定量加入到橄榄油,棕榈油,蓖麻油,菜籽油中,加热搅拌,得到均匀的溶液,冷却至室温,得到凝胶油。

表4 由表面活性剂形成的凝胶的溶胶-凝胶转变温度

Table 4 Sol-gel transition temperatures of gels formed by surfactants

Organogelator	Gel transition temperature/°C			
	Olive oil	Palm oil	Castor oil	Rapeseed oil
Lauryl citrate	48.60±0.10	50.10±0.10	52.20±0.10	53.50±0.10
Isodecyl citrate	46.00±0.10	48.50±0.10	49.00±0.10	50.00±0.10

2.4.2 生物安全性初探

用测定生物量法简单地确定表面活性剂的生物毒性。菌种选择为大肠杆菌和丁酸梭菌,大肠杆菌是需氧菌和丁酸梭菌是厌氧菌,选择这两种不同类型的真菌作为实验对象较为有代表性。细菌生物量如图8所示。从图8中可以看出,在不同浓度下,大肠杆菌的

反复试验,得出最低凝胶化单酯浓度为7%,凝胶油如图7所示。

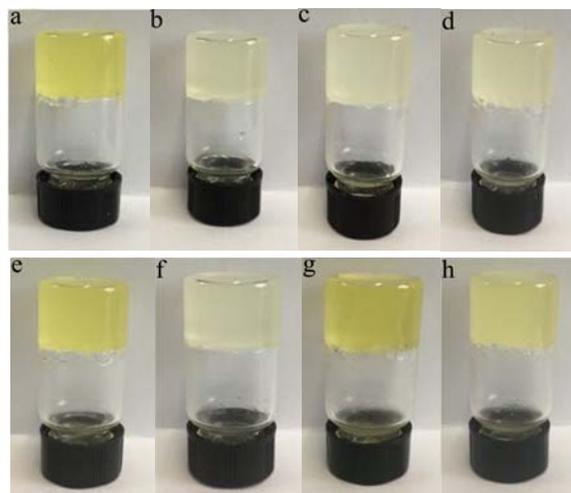


图7 在不同溶剂中形成的柠檬酸月桂醇单酯凝胶

Fig.7 Gel of lauryl citric acid monoester formed in different solvents

注:(a)橄榄油,(b)棕榈油,(c)蓖麻油和(d)菜籽油。在不同溶剂中形成的柠檬酸异癸醇单酯凝胶:(e)橄榄油,(f)棕榈油,(g)蓖麻油和(h)菜籽油。

从图7可以看出,这两种柠檬酸单酯对于四种植物油均可以形成稳定的油凝胶,从凝胶油的稳定时间对比来看,发现柠檬酸月桂醇单酯凝胶更为稳定,柠檬酸异癸醇单酯出现部分凝胶化现象。可能是由于单酯的分子结构与油脂中的结构经过自组装形成的固体结构不够稳定。两种表面活性剂形成的凝胶的溶胶-凝胶转变温度如表4所示。表4显示出凝胶均具有良好的热可逆性,转变温度高于室温。较高的转变温度使凝胶油在室温下更为稳定,应用前景更广。柠檬酸月桂醇单酯和柠檬酸异癸醇单酯可以成功的形成凝胶油,它不仅扩大了双阴离子表面活性剂的应用,而且丰富了凝胶油理论。

生物量都在 3.51 g/m^2 左右,丁酸梭菌的生物量都在 4.01 g/m^2 左右,两种真菌的细菌生物量没有显著的变化,表面活性剂的加入对菌的生长没有影响。

这些结果表明,与其他表面活性剂相比,这两种表面活性剂没有明显的生物毒性,因此基于柠檬酸酯的表面活性剂的安全性,其在食品和化妆品行业中具

有广泛的应用前景。

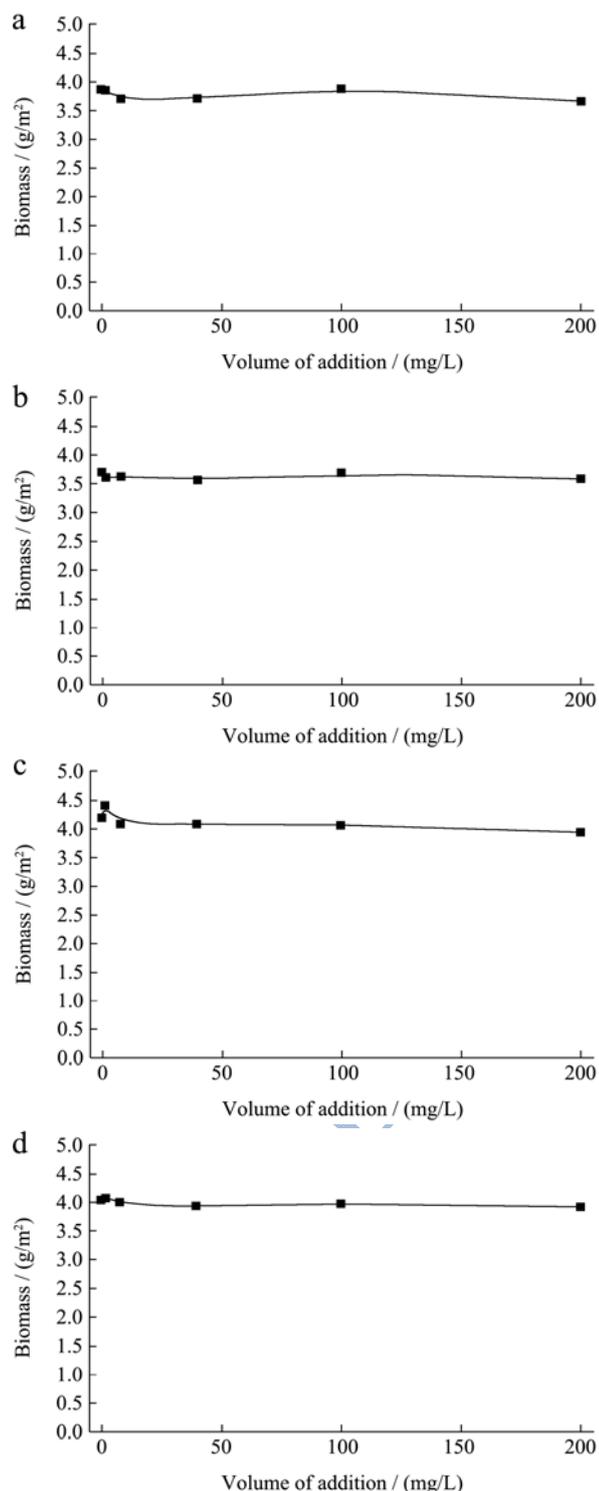


图8 将(a)柠檬酸月桂醇单酯和(b)柠檬酸异癸醇单酯加入大肠杆菌发酵液培养的生物量-单酯浓度图,将(c)柠檬酸月桂醇单酯和(d)柠檬酸异癸醇单酯加入丁酸梭菌发酵液培养的生物量-单酯浓度图

Fig.8 Concentration graph of biomass-monoester for (a) lauryl citric acid monoester and (b) isodecyl citric acid monoester in the culture of escherichia coli fermentation broth

3 结论

3.1 本文采用直接酯化法合成具有相同亲水基团的两种双阴离子表面活性剂,柠檬酸月桂醇单酯和柠檬酸异癸醇单酯,研究了两种柠檬酸单酯水溶液中的聚集行为,并且对胶束形成的热力学参数进行了计算分析。结果表明,25℃下,柠檬酸异癸醇单酯和柠檬酸月桂醇单酯的临界胶束浓度分别为6.40 mmol/L和3.30 mmol/L,两种双阴离子表面活性剂由于其双阴离子亲水基团和对称疏水性碳链部分与传统表面活性剂(十二烷基硫酸钠 SDS, CMC=8.00 mmol/L)相比具有优异的表面活性。热力学计算表明,柠檬酸月桂醇单酯和柠檬酸异癸醇单酯的胶束形成是自发放热的熵驱动过程。并且研究了无机盐对柠檬酸单酯水溶液胶束形成的影响,结果表明无机盐压缩了亲水头基电荷双层的扩散,屏蔽了电荷之间的斥力,促进两种表面活性剂水溶液中胶束的形成,并且卤素元素对表面活性剂水溶液胶束形成的影响顺序遵循霍夫梅斯特(Hofmeister)序列。形成的胶束粒径用DLS测定获得的直径数据显示,这些聚集体结构具有130 nm~700 nm的窄直径分布,无机盐的加入会导致胶束粒径的减小。我们的研究表明,双阴离子表面活性剂的表面活性和聚集过程受到疏水链结构,温度和添加剂性质的影响。作为凝胶因子,对柠檬酸月桂醇单酯和柠檬酸异癸醇单酯制备凝胶油的初步研究表明,它们对橄榄油,棕榈油,蓖麻油,菜籽油都具有良好的凝胶性能,最低的凝胶化浓度均为7%,形成的油凝胶具有良好的稳定性和热可逆性。并且研究了柠檬酸单酯作为凝胶因子的生物相容性,结果表明两种柠檬酸单酯都有良好的生物相容性,可作为食品级凝胶因子应用到食品工业中,对降低食用脂肪中的反式脂肪酸含量具有重要意义。

3.2 本研究的结果有助于了解双阴离子表面活性剂的聚集行为和表面活性剂作为凝胶因子的开发和拓展,并且有助于设计具有改善物理化学性质的新型双阴离子表面活性剂,扩展了表面活性剂在生物技术,食品工业,日化化学和纳米技术中的潜在应用,对设计开拓具有良好性能的凝胶因子有重要意义,他们在胶体和界面科学中的进一步应用也可能值得尝试。

参考文献

[1] 刘东敏.食物中反式脂肪酸异构体的分析及我国居民反式脂肪酸摄入量的调查[D].南昌:南昌大学,2008
LIU Dong-min. Determination of trans fatty acid isomers in

- foodstuffs and investigation on Chinese dietary intakes of trans fatty acids [D]. Nanchang: Nanchang University, 2008
- [2] Marangoni A G. Organogels: an alternative edible oil structuring method [J]. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 2012, 89(5): 749-780
- [3] Dassanayake L S K, Kodali D R, Ueno S. Formation of oleogels based on edible lipid materials [J]. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 2011, 16(5): 432-439
- [4] Hughes N E, Marangoni A G, Wright A J, et al. Potential food applications of edible oil organogels [J]. *Trends in Food Science & Technology*, 2009, 20(10): 470-480
- [5] 钟金锋,覃小丽,刘雄.凝胶油及其在食品工业中的应用研究进展[J].*食品科学*,2015,36(3):272-279
ZHONG Jin-feng, QIN Xiao-li, LIU Xiong. Advances in oleogels and their applications in food industry [J]. *Food Science*, 2015, 36(3): 272-279
- [6] Rogers M A, Marangoni A G. Non-isothermal nucleation and crystallization of 12-hydroxystearic acid in vegetable oils [J]. *Crystal Growth & Design*, 2008, 8(12): 4596-4601
- [7] Rogers M A, Wright A J, Marangoni A G. Crystalline stability of self-assembled fibrillar networks of 12-hydroxystearic acid in edible oils [J]. *Food Research International*, 2008, 41(10): 1026-1034
- [8] Bot A, Den Adel R, Roijers E C. Fibrils of γ -oryzanol + β -sitosterol in edible oil organogels [J]. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 2008, 85(12): 1127-1134
- [9] Murdan S, Gregoriadis G, Florence A T. Novel sorbitan monostearate organogels [J]. *Journal of Pharmaceutical Sciences*, 1999, 88(6): 608-614
- [10] Percec V, Dulcey A E, Balagurusamy V S, et al. Self-assembly of amphiphilic dendritic dipeptides into helical pores [J]. *Nature*, 2004, 430: 764-768
- [11] Israelachvili J N, Mitchell D J, Ninham B W. Theory of self-assembly of hydrocarbon amphiphiles into micelles and bilayers [J]. *Journal of the Chemical Society [J]. Faraday Transactions*, 1976, 72(24): 1525-1568
- [12] Yu D, Tian M, Fan Y, et al. Aggregate transitions in aqueous solutions of sodium dodecylsulfate with a "gemini-type" organic salt [J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 2012, 116(22): 6425-6430
- [13] Das D, Dey J, Chandra A, et al. Aggregation behavior of sodium dioctylsulfosuccinate in aqueous ethylene glycol medium. A case of hydrogen bonding between surfactant and solvent and its manifestation in the surface tension isotherm [J]. *Langmuir*, 2012, 28(45): 15762-15769
- [14] Anachkov S E, Danov K D, Basheva E S, et al. Determination of the aggregation number and charge of ionic surfactant micelles from the stepwise thinning of foam films [J]. *Advances in Colloid and Interface Science*, 2012, 183: 55-67
- [15] CHEN Li-qin, WU Jun-chen, YUWEN Li-hui, et al. Inclusion of tetracycline hydrochloride within supramolecular gels and its controlled release to bovine serum albumin [J]. *Langmuir*, 2009, 25(15): 8434-8438
- [16] ZHANG Xiao-fei, DENG Peng-fei, FENG Reng-xiu, et al. Novel gelatinous shape-stabilized phase change materials with high heat storage density [J]. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 2011, 95(4): 1213-1218
- [17] LI Ping, DU Zhi-ping, MA Xiao-yuan, et al. Synthesis, adsorption and aggregation properties of trisiloxane room-temperature ionic liquids [J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2014, 192(2): 38-43
- [18] DONG Bin, LI Na, ZHENG Li-qiang, et al. Surface adsorption and micelle formation of surface active ionic liquids in aqueous solution [J]. *Langmuir*, 2007, 23(8): 4178-4182
- [19] XING Hang, YAN Peng, ZHAO Kong-shuang, et al. Effect of headgroup size on the thermodynamic properties of micellization of dodecyltrialkylammonium bromides [J]. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 2010, 56(4): 865-873
- [20] SHI Li-juan, LI Na, YAN Han, et al. Aggregation behavior of long-chain N-aryl imidazolium bromide in aqueous solution [J]. *Langmuir*, 2011, 27(5): 1618-1625
- [21] WANG Hui-yong, WANG Jian-ji, ZHANG Shi-biao, et al. Structural effects of anions and cations on the aggregation behavior of ionic liquids in aqueous solutions [J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 2008, 112(51): 16682-16689
- [22] 张婷,沈杰.含酯基 Gemini 表面活性剂在有机醇-水体系中的胶束热力学及聚集行为[J].*物理化学学报*,2017, 33(4):795-802
ZHANG Ting, SHEN Jie. Aggregation properties and thermodynamics of micellization of gemini surfactants with diester in organic alcohol-water mixed media [J]. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 2017, 33(4): 795-802
- [23] JIAO Jing-jing, DONG Bin, ZHANG Hui-na, et al. Aggregation behaviors of dodecyl sulfate-based anionic surface active ionic liquids in water [J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 2012, 116(3): 958-965
- [24] Snow S A. Synthesis, characterization, stability, aqueous

- surface activity, and aqueous solution aggregation of the novel, cationic siloxane surfactants (Me₃SiO)₂Si(Me)-(CH₂)₃+NMe₂(CH₂)₂ORX-(R=hydrogen, acetyl, N-phenyl-carbamyl; X=chloride, bromide, iodide, nitrate, methyl sulfate) [J]. *Langmuir*, 1993, 9(2): 424-430
- [25] CAO Guang-zhou, GUO Xiang-feng, JIA Li-hua, et al. Aggregation behaviours and bactericidal activities of novel cationic surfactants functionalized with amides and ether groups [J]. *RSC Advances*, 2015, 5(34): 27197-27204
- [26] Sharma R, Mahajan R K. Influence of various additives on the physicochemical properties of imidazolium based ionic liquids: a comprehensive review [J]. *RSC Advances*, 2014, 4(2): 748-774
- [27] TAN Jing-lin, FENG Sheng-yu. Effect of counterions on micellization of pyrrolidinium based silicone ionic liquids in aqueous solutions [J]. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 2014, 59: 1830-1834
- [28] Olutas E B, Acimis M. Thermodynamic parameters of some partially fluorinated and hydrogenated amphiphilic enantiomers and their racemates in aqueous solution [J]. *Journal of Chemical Thermodynamics*, 2012, 47(4): 144-153
- [29] Rahman M, Khan M A, Rub M A, et al. Effect of temperature and salts on the interaction of cetyltrimethylammonium bromide with ceftriaxone sodium trihydrate drug [J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2016, 223: 716-724
- [30] WANG Hui-yong, FENG Qing-qin, WANG Jian-ji, et al. Salt effect on the aggregation behavior of 1-decyl-3-methylimidazolium bromide in aqueous solutions [J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 2010, 114(3): 1380-1387
- [31] 潘德忠. 无机盐对结晶性嵌段共聚物胶束形态的影响及利用嵌段共聚物胶束制备银纳米粒子[D]. 杭州: 浙江大学, 2008
- PAN De-zhong. The effect of inorganic salts on micellar morphology of crystalline block copolymer and preparation of silver nanoparticles in the presence of block copolymer [D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2008
- [32] Ladikos D, Lougovois V. Lipid oxidation in muscle foods: A review [J]. *Food Chemistry*, 1990, 35(4): 295-314
- [33] Miguel A, Luiz H, Carolina S F, et al. Structural and mechanical properties of organogels: Role of oil and gelator molecular structure [J]. *Food Research International*, 2017, 96: 161-170
- [34] Panagiotopoulou E, Moschakis T, Katsanidis E. Sunflower oil organogels and organogel-in-water emulsions (part II): Implementation in frankfurter sausages [J]. *LWT-Food Science and Technology*, 2016, 73: 351-356