

# 三氯蔗糖的热分解性能\*

陆夏莲<sup>1</sup>, 陈子昂<sup>2</sup>, 余觉民<sup>2</sup>, 洪 澜<sup>1</sup>

(1. 中山大学物理与工程技术学院, 广东 广州 510275;

2. 福建科宏生物工程有限公司, 福建 永安 366000)

**摘要:** 作为新型甜味剂, 三氯蔗糖正得到越来越广泛的应用。该文采用 TG-DSC-FTIR 联用技术分别在空气气氛和氮气气氛研究三氯蔗糖的热性能及其分解过程, 比较气氛对三氯蔗糖热分解的影响。结果表明: 三氯蔗糖的热分解分为四个阶段, 第一阶段为吸热反应, 后几个阶段为放热反应; 气氛对第四阶段的分解速度和分解产物有较大影响。实验结果说明三氯蔗糖在一般高温烹饪条件下的分解不会产生对人体有害的物质。

**关键词:** 三氯蔗糖; 热分解; TG-DSC; TG-IR

**中图分类号:** TS201.2; TQ031.3 **文献标志码:** A **文章编号:** 0529-6579(2015)01-0037-04

## Thermal Decomposition of Sucralose

LU Xialian<sup>1</sup>, CHEN Ziang<sup>2</sup>, SHE Juemin<sup>2</sup>, HONG Lan<sup>1</sup>

(1. School of Physics & Engineering, Sun Yat-sen University, Guangzhou 510275, China;

2. Techno (Fujian) Food Ingredients Co. Ltd., Yong'an 366000, China)

**Abstract:** The thermal decomposition of sucralose was measured using TG-DSC-FTIR hyphenated techniques under air flow and nitrogen flow. The result shows that the thermal process contains four stages. The first stage is endothermic, and the others are exothermic. The fourth stage has different reaction mechanism between under air flow and under nitrogen flow. FTIR analysis indicates that degradation of sucralose cooked at high temperature does not produce poisonous material.

**Key words:** sucralose; thermal decomposition; TG-DSC; TG-IR

三氯蔗糖是 1976 年首先由英国泰莱公司以蔗糖为原料研制出来的一种新型甜味剂, 甜度为蔗糖的 600 倍, 分子式为  $C_{12}H_{19}Cl_3O_8$ , 分子结构如图 1, 为白色结晶粉末状<sup>[1-2]</sup>。由于不被人体代谢, 无热量, 是肥胖病人, 糖尿病人, 心血管病人当今最理想的甜味替代品, 广泛应用于各种食品及饮料中<sup>[3-4]</sup>。

随着三氯蔗糖的应用越来越广泛, 其安全性正日益受到关注。动物和人体毒理实验表明<sup>[5-7]</sup>, 三氯蔗糖在常温下安全性良好。三氯蔗糖还被用于

烘烤、煎炸炒等高温处理的食物中, 但国内外对于三氯蔗糖在高于 100 °C 的高温条件下的热性能的相关研究较少。Rahn 等<sup>[8]</sup>利用气相色谱与质谱联用研究了三氯蔗糖与甘油混合物在 250 °C 裂解后挥发物的主要化学成分, 除检测到左旋葡萄糖酮等产物外, 还检测到氯丙醇。董宁宁<sup>[9]</sup>研究了三氯蔗糖的原料——蔗糖在氮气气氛中的裂解产物, 结果表明, 蔗糖的热分解产物复杂, 且与温度有关。陈颖钦等<sup>[10]</sup>运用 Kissinger 法、Friedmann 法及非线性拟合法研究了蔗糖热分解的动力学机理。

\* 收稿日期: 2014-09-04

基金项目: 广东省科技计划资助项目 (2011B09060026)

作者简介: 陆夏莲 (1966 年生), 女; 研究方向: 材料制备与性能分析; 通讯作者: 陈子昂; E-mail: stslxl@mail.sysu.edu.cn

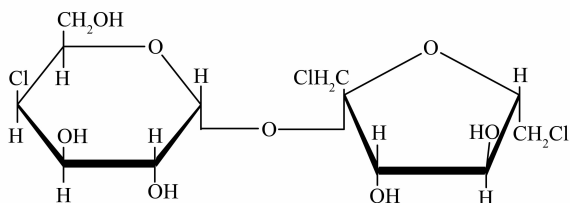


图 1 三氯蔗糖的分子结构

Fig. 1 Structure of sucralose

热分析是一门多学科分析测试技术,其基础是当物质的物理性质或化学状态发生变化时,往往伴随着热力学性质的变化,而研究材料热稳定性最为广泛的方法是 TG-DSC (Thermogravimetric Analysis-differential scanning calorimetry) 法,这种方法用量少,方便快捷<sup>[11]</sup>。本文利用 TG-DSC 联用技术研究三氯蔗糖在空气或氮气气氛下在 0~900 °C 的温度范围内的热分解行为,并采用 TG-FTIR 联用技术分析三氯蔗糖分解过程中逸出气体主要成分,以研究三氯蔗糖的热性能并对三氯蔗糖在烘烤食品中的使用提供一些有益的信息。

## 1 实验部分

### 1.1 材料制备

将蔗糖在 6 位上的活泼羟基进行保护,生成蔗糖-6 乙酯;然后选用合适的氯化试剂,选择性地将 4, 1', 6' 位上的羟基被氯取代,在过程中要尽可能地避免其它醇羟基的氯化,通过过滤、萃取制得三氯蔗糖-6-乙酯;接着脱去 6 位上的保护基团使其恢复为自由羟基,经脱色,结晶处理后得到含量 >99% 的三氯蔗糖粉末。

### 1.2 仪器

TG-DSC 数据来自 NETZSCH STA 449F3 型综合热分析仪,反应容器为氧化铝坩埚。逸出气体分析采用 NETZSCH STA 449F3/VECTOR 22 同步热分析-红外联用仪,反应容器为铂坩埚, KBr 压片法,联用光谱范围: 4 000~600  $\text{cm}^{-1}$ 。

### 1.3 实验方法

TG-DSC 测量:取约 10 mg 样品于坩埚中,在 20 mL/min 的空气或氮气气氛,从室温升至 900 °C,程序升温速率为 10 °C/min。

TG-IR 测量:取约 15 mg 样品于坩埚中,在 20 mL/min 的空气或氮气气氛,从室温升至 900 °C,程序升温速率为 10 °C/min,在气流作用下,分解产生的气体进入红外谱仪中测试红外吸收强度。

## 2 结果与分析

图 2 是三氯蔗糖在氮气气氛,升温速率为 10 °C/min 的 TG、DTG (derivative thermogravimetric analysis) 曲线,在 100 °C 无失重,表明三氯蔗糖无吸湿性。TG 曲线显示失重分为四个阶段。第一阶段始于 120 °C,三氯蔗糖开始分解,曲线几乎陡直下降,失重很大,至第二阶段开始温度 138 °C,失重为 16.2%;在第二阶段失重变缓;第三阶段失重较快;第四阶段,失重非常缓慢,且 DTG 曲线无峰值,到 900 °C 实验结束时,仍有 24.7% 的质量残留,反应容器中可见残余黑色炭化物质。DTG 曲线给出前三个阶段的峰值温度分别为 132 °C, 203 °C, 256 °C。

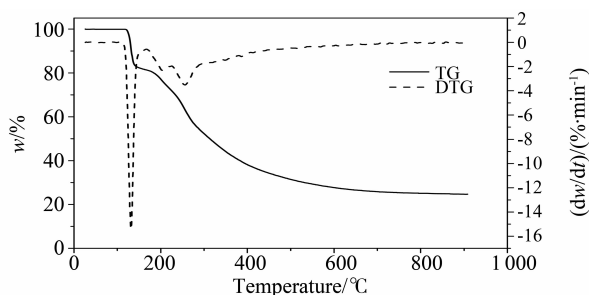


图 2 三氯蔗糖在氮气气氛的 TG 与 DTG 曲线

Fig. 2 TG and DTG curves of sucralose under nitrogen flow

图 3 是三氯蔗糖在空气气氛,升温速率为 10 °C/min 时的 TG、DTG 曲线,热失重过程也分为四个阶段,其中前三个阶段 TG 及 DTG 的形状与氮气气氛的相近,而在第四阶段, TG 曲线大致呈线性下降,到 567 °C 时,分解完全。DTG 曲线在前三个阶段峰值温度与氮气气氛的基本相同,在第四阶段反应更加复杂、剧烈。比较图 2、图 3,前三个阶段氧气作用不明显,而在第四阶段,有氧反应与无氧反应的机理不同,在氧气气氛下,由于氧气参与反应,加快了热分解速度。

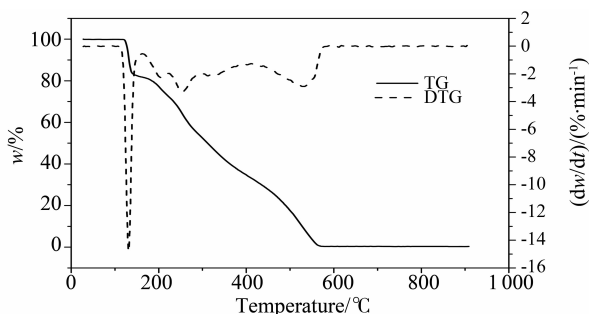


图 3 三氯蔗糖在空气气氛的 TG 与 DTG 曲线

Fig. 3 TG and DTG curves of sucralose under air flow

图 4 给出了三氯蔗糖分别在空气, 氮气气氛, 升温速率为  $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$  时的 DSC 曲线。两种气氛均为第一阶段是吸热反应, 后三个阶段则属放热反应。第一阶段, 峰值温度为  $129\text{ }^{\circ}\text{C}$ ; 第二阶段与第三阶段由于重叠部分较多只表现出峰值温度为  $165\text{ }^{\circ}\text{C}$  的一个峰; 在第四阶段, 两种气氛下的 DSC 曲线差别明显, 氮气气氛下无明显峰值, 而氧气气氛下峰值温度为  $518\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

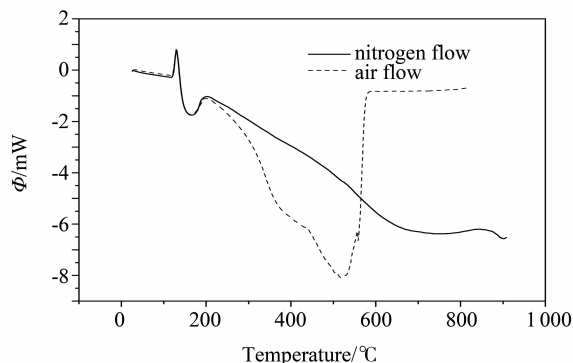


图 4 三氯蔗糖在空气和氮气气氛的 DSC 曲线

Fig. 4 DSC curves of sucralose under air flow and under nitrogen flow

采用 TG-FTIR 技术分析逸出气体成份<sup>[12-14]</sup>。图 5 是在空气气氛中 TG-FTIR 联用, 在升温速率为  $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$  时逸出气体在不同升温时间的红外谱图。分解开始时, 逸出  $\text{HCl}$  与  $\text{H}_2\text{O}$ , 三氯蔗糖发生脱氯、脱水反应, 至第 33 min, 脱氯反应基本结束, 在此期间, 是三氯蔗糖侧基的断裂反应。随着反应温度升高, 出现  $\text{CO}_2$  峰, 此后,  $\text{CO}_2$  峰为主要红外吸收峰, 直至反应结束。第 23 min、33 min 的谱图在  $1796\text{ cm}^{-1}$  处有极小的羰基峰, 表明发生了环的断链反应。在第 33 min, 出现了极弱的  $\text{CO}$  峰, 这是由于分解反应速度过快, 氧气不够充分引起的。图 6 是在氮气气氛中 TG-FTIR 联用, 在升温速率为  $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$  时逸出气体在不同升温时间的红外谱图。初始分解产物与空气气氛相同, 在第 32 min 的谱图上, 同样出现了羰基化合物的吸收峰, 但相比氧气气氛下强度更大, 在第 32 min 及以后的谱图中在  $186\text{ cm}^{-1}$  和  $1055\text{ cm}^{-1}$  处出现了极小的峰, 在第 56 min  $3016\text{ cm}^{-1}$  和  $1305\text{ cm}^{-1}$  处出现了较明显的的甲烷峰。

图 7、图 8 是分别在空气、氮气气氛, 三种主要逸出气体  $\text{HCl}$ 、 $\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{CO}_2$  红外吸收强度随时间

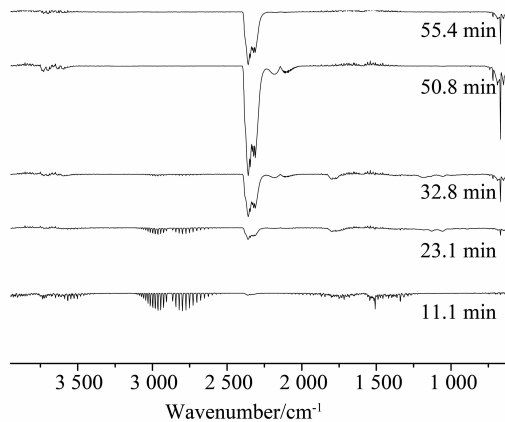


图 5 空气气氛下, 在不同升温时间的逸出气体的红外谱图

Fig. 5 The FTIR spectra of evolved gas corresponding to various heating time under air flow

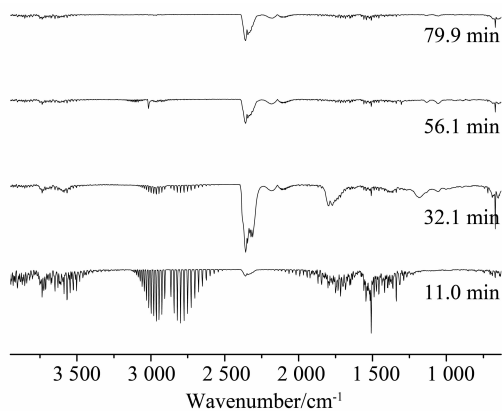


图 6 氮气气氛下, 在不同升温时间的逸出气体的红外谱图

Fig. 6 The FTIR spectra of evolved gas corresponding to various heating time under nitrogen flow

的变化曲线。对照  $\text{HCl}$  的红外吸收强度变化曲线与 TG 曲线 (图 2, 图 3), 三氯蔗糖的前三个分解阶段分别对应于三氯蔗糖分子中三个氯原子的脱除反应。在第 35 min 基本完成脱氯反应。图中还显示, 三个氯原子的脱除反应在时间上有重叠, 由于前一个反应未结束, 后一个反应就开始了, 导致前三个分解阶段无明确的分界线。 $\text{CO}_2$  的释放在前三个阶段缓慢增加, 是侧链碳原子的脱除引起的, 在第四阶段, 由于环发生断裂并进一步分解, 释放出大量  $\text{CO}_2$ , 在氮气气氛下由于缺氧,  $\text{CO}_2$  释放大大大低于氧气气氛。显然, 第三阶段与第四阶段也有重叠。

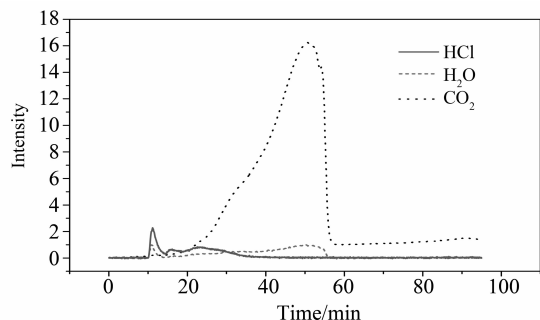


图 7 空气气氛下, 几种主要逸出气体的  
红外吸收强度随时间的变化曲线

Fig. 7 IR absorption intensity - *t* curves of evolved  
gas HCl, H<sub>2</sub>O and CO<sub>2</sub> under air flow

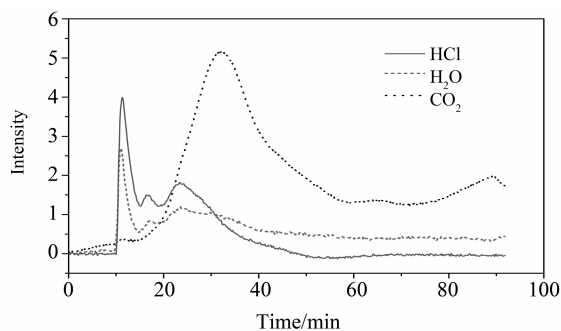


图 8 氮气气氛下, 几种主要逸出气体的  
红外吸收强度随时间的变化曲线

Fig. 8 IR absorption intensity - *t* curves of evolved  
gas HCl, H<sub>2</sub>O and CO<sub>2</sub> under nitrogen flow

由于第一阶段与第二阶段重叠相当小, 利用第一阶段的失重数据, 求得三氯蔗糖分子在第一阶段的分解过程中脱除了一个 HCl 分子和两个 H<sub>2</sub>O 分子, 其它阶段因交叠过多或分解产物复杂, 难以定量计算。

### 3 结 论

1) 三氯蔗糖在空气、氮气气氛的初始分解温度均为 120 °C, 三氯蔗糖热稳定性稍差于蔗糖, 但优于阿斯巴甜<sup>[15]</sup>。

2) 分解过程分为四个阶段, 其中第一阶段为吸热反应, 第二至第四阶段为放热反应。

3) 分解前三个阶段主要为三氯蔗糖分子中三个氯原子的脱除反应, 生成氯化氢, 同时伴随有脱水反应, 属侧基的断裂反应, 坩埚中的残留物应与蔗糖分解的残留物相似; 第四阶段发生了环的断链反应, 主要气态分解产物是二氧化碳, 还出现了气态羰基化合物, 在氮气气氛中检测到了甲烷等气体; 在第四阶段两种不同气氛下的反应机制呈现明

显的差别。

4) 在一般的高温烹饪条件 (~200 °C) 下三氯蔗糖的分解是侧链的分解, 由于三氯蔗糖在食品中的含量非常之少, 其分解所产生的氯化氢溶于水为盐酸, 是胃酸的主要成分, 因此可以认为三氯蔗糖在高温烹饪条件下未产生对人体有害的物质。

### 参考文献:

- [1] 黄东雨, 陈海光. 三氯蔗糖合成技术的研究进展[J]. 中国调味品, 2011, 36(2): 89-92.
- [2] 胡国华. 功能性高倍甜味剂[M]. 北京: 化工工业出版社, 2008.
- [3] 沈云飞, 马正智, 李慧, 等. 三氯蔗糖的特性及其在食品中的应用[J]. 中国食品添加剂, 2007(4): 132-137.
- [4] 邓开野. 新型甜味剂三氯蔗糖[J]. 中国调味品, 2011, 36(2): 1-3.
- [5] GROTZ V L, MUNRO I C. An overview of the safety of sucralose[J]. Regulatory toxicology and pharmacology, 2009, 55: 1-5.
- [6] VIBERG H, FREDRIKSSON A. Neonatal exposure to sucralose does not alter biochemical markers of neuronal development or adult behavior[J]. Nutrition, 2011, 27: 81-85.
- [7] GOLDSMITH L A. Acute and subchronic toxicity of sucralose[J]. Food and Chemical Toxicology, 2000, 38(2): S53-S69.
- [8] RAHN A, YAYLAYAN V A. Thermal degradation of sucralose and its potential in generating chloropropanols in the presence of glycerol[J]. Food Chemistry, 2010, 118: 56-61.
- [9] 董宁宁. 碳水化合物热裂解气相色谱-质谱研究[J]. 质谱学报, 2004, 25(1): 24-28.
- [10] 陈颖钦, 何晗冰, 刘畅, 等. 葡萄糖和蔗糖热分解过程的动力学分析[J]. 过程工程学报, 2010, 10(4): 720-725.
- [11] 沈兴. 差热、热重分析与非等温固相反应动力学[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1995.
- [12] 李红山, 张艺, 许家瑞. 氧化镧对 LLDPE 热氧化行为的影响[J]. 中山大学学报: 自然科学版, 2008, 47(1): 51-55.
- [13] 张艺, 郑雪菲, 牛新星, 等. 含硫醚结构联苯型聚酰亚胺的合成及结构性能表征[J]. 中山大学学报: 自然科学版, 2010, 49(4): 71-76.
- [14] DARRIBÈRE C. 逸出气体分析[M]. 上海: 东华大学出版社, 2009.
- [15] 陈刚, 于淑娟. 阿斯巴甜的热稳定性研究[J]. 食品工业科技, 2011, 32(7): 358-359.