

LÜ SE JING XI HUA GONG

TIAN RAN CHAN PIN ZHI ZAO FA

● 主 编 詹益兴

绿色精细化工

——天然产品制造法

→ (第 3 集)

 科学技术文献出版社

绿色精细化工

——天然产品制造法

(第 3 集)

主 编 詹益兴
副主编 张永康
编 者 黄材家 龚中秀 许方宇
刘力勤 张志恒 饶科平

科学技术文献出版社

Scientific and Technical Documents Publishing House

北 京

图书在版编目(CIP)数据

绿色精细化工——天然产品制造法. 第3集/詹益兴主编. -北京:科学技术文献出版社, 2008. 1

ISBN 978-7-5023-5874-7

I. 绿… II. 詹… III. 精细化工-无污染工艺 IV. TQ062

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2007)第 176931 号

出 版 者 科学技术文献出版社

地 址 北京市复兴路 15 号(中央电视台西侧)/100038

图书编务部电话 (010)51501739

图书发行部电话 (010)51501720, (010)51501722(传真)

邮 购 部 电 话 (010)51501729

网 址 <http://www.stdph.com>

E-mail: stdph@istic.ac.cn

策 划 编 辑 孙江莉

责 任 编 辑 孙江莉

责 任 校 对 唐 炜

责 任 出 版 王杰馨

发 行 者 科学技术文献出版社发行, 全国各地新华书店经销

印 刷 者 北京高迪印刷有限公司

版 (印) 次 2008 年 1 月第 1 版第 1 次印刷

开 本 850×1168 32 开

字 数 387 千

印 张 15.75

印 数 1~5000 册

定 价 26.00 元

© 版权所有 违法必究

购买本社图书, 凡字迹不清、缺页、倒页、脱页者, 本社发行部负责调换。

(京)新登字 130 号

内 容 简 介

本书旨在发展绿色化工技术,合理利用可再生天然资源,开发绿色精细化工产品,服务于发展经济,造福于人类社会。

本书的突出特点在于新颖性和实用性。从当今国际上备受关注的天然产物制品中,遴选编写其中的 50 种产品,这些产品都是医药、保健、美容不可或缺的有效物质,有着广阔的国内和国际市场,极具开发价值。

书中系统介绍了入编的 50 种天然产物制品的物化性能和主要用途,详细叙述了制造每种产品的绿色技术、生产原理、工艺流程、主要设备、原料配方、控制参数、操作过程和产品质量指标等;此外,还特别提出了安全生产、环境保护和环境标志等事宜。为天然产物制品的研究、开发、生产提供了有实用价值的全新技术资料。

本书适合于从事化学化工、医药卫生、保健品以及美容化妆品的科技人员阅读,也可供高等院校相关专业的师生参考。

科学技术文献出版社是国家科学技术部系统惟一——
家中央级综合性科技出版机构,我们所有的努力都是为
了使您增长知识和才干。

前 言

环顾我们的四周,化学化工无处不在;回想我们的生活,化工产品无时不有。有了化学化工,科技进步更为迅速;有了化工产品,世界变得更加靓丽。

化学与化学工业为科学技术发展、为人们生活水平提高做出了巨大的贡献。然而,由于长期忽视环境保护、过度消耗自然资源、采用欠佳的生产手段和不适当的消费方式,造成了严重的资源浪费、环境污染和生态恶化,人类赖以生存的整个地球环境受到了严重的威胁,人类的生存与发展面临着前所未有的挑战。在酿成环境污染的诸多因素中,传统化工占有很大的比例。

人们在饱尝环境污染的危害之后,终于领悟到绿色环境的甘甜。为了保护地球、为了保护人类自己,绿色化学化工也就应运而生。

虽然许多精细化工产品可以人工合成,但在回归自然、崇尚天然产物制品的 21 世纪,从可再生的绿色资源中提取的天然产物制品,具有无与伦比的魅力。

本书旨在发展绿色化工技术,合理利用可再生天然资源,开发绿色精细化工产品,服务于发展经济,造福于人类社会。

本系列丛书的突出特点在于新颖性和实用性。从当今国际上备受关注的天然产物制品中,遴选其中最具实用价值的产品进行编写,这些产品都是医药、保健、美容不可或缺的有效物质,其中还有不少产品具有“二增”(增强免疫力、增强心脏活力)、“三降”(降血压、降血脂、降血糖)、“四抗”(抗肿瘤、抗致畸、抗衰老、抗辐射)等功能,有的产品给艾滋病治疗带来希望。这些产品有着广阔的国内和国际市场,极具开发价值。

编入本系列丛书的产品均以天然可再生资源为原料,选用先进的制造技术(如:超临界流体提取法、酶解提取法、超滤纯化法、层析纯化法等等),从绿色资源中提取,在科学技术中升华,制得有益于人类的环境友好产品。

书中系统介绍了入编的天然产物制品的物化性能和主要用途,详细叙述了制造每种产品的绿色技术、生产原理、工艺流程、主要设备、原料配方、控制参数、操作过程 and 产品质量指标等;此外,还特别提出了安全生产、环境保护和环境标志等事宜。为天然产物制品的研究、开发、生产提供了有实用价值的整套全新技术资料。

化工生产受诸多因素影响,应把环境保护和安全生产放在首位;新产品开发宜由小试到中试、再行试生产,逐步放大为妥。

在编著本书过程中,我们参考了国内外近10年来的大量书刊、文献资料,而且多有引证,收集整理了本领域的最新研究成果,在此谨向原作者和科技工作者表示衷心感谢!

尽管我们全体写作人员对本书进行了专心致志的创作,由

于才疏学浅,书中难免存在纰缪之处,恳请广大读者不吝赐教。

本丛书的出版,得到科学技术文献出版社的大力支持与帮助,2005年第1集面世就受到广大读者的欢迎,在此向出版社和广大读者致以诚挚的谢意!

绿色是地球生命的象征,绿色是持续发展的标志。

绿色化学化工方兴未艾,绿色化学化工大有作为。

詹益兴

目 录

TL 糖类	(1)
01 大枣渣多糖	(1)
02 云芝多糖	(14)
03 毛木耳多糖	(26)
04 凤尾菇多糖	(36)
05 巴西菇多糖	(48)
06 双孢蘑菇多糖	(58)
07 龙眼多糖	(68)
08 平菇多糖	(80)
09 田菁胶	(89)
10 白灵菇多糖	(97)
11 羊肚菌多糖	(109)
12 花菇多糖	(121)
13 杏鲍菇多糖	(134)
14 杨树菇多糖	(145)

15	灵芝多糖·····	(154)
16	鸡腿菇多糖·····	(169)
17	松乳菇多糖·····	(179)
18	刺云实胶·····	(192)
19	罗汉果浸膏·····	(200)
20	罗望子胶·····	(207)
21	金针菇多糖·····	(214)
22	茶树菇多糖·····	(225)
23	荔枝多糖·····	(236)
24	虾蟹甲壳素·····	(247)
25	虾蟹甲壳胺·····	(256)
26	香蕉多糖·····	(266)
27	海带膳食纤维·····	(277)
28	海藻酸钠·····	(284)
29	黄蜀葵胶·····	(293)
30	银耳多糖·····	(301)
31	猪苓多糖·····	(316)
32	紫草多糖·····	(329)
33	猴头菇多糖·····	(339)
34	滑菇多糖·····	(352)
35	蔗渣低聚木糖·····	(361)
36	魔芋胶·····	(368)

QT 其他	(379)
37 五倍子单宁.....	(379)
38 玉米芯木糖醇.....	(386)
39 白鲜皮提取物.....	(395)
40 豆仁左旋多巴.....	(402)
41 果仁油神经酸	(411)
42 岩白菜素.....	(419)
43 荞麦芦丁.....	(428)
44 厚朴酚.....	(437)
45 留兰香酮.....	(443)
46 凌霄花提取物.....	(450)
47 海带甘露糖醇.....	(458)
48 海带碘.....	(465)
49 植物微粒甾醇.....	(473)
50 蒲公英提取物.....	(479)
SY 索引	(489)
产品名称笔画索引.....	(489)

TL 糖 类

01 大枣渣多糖

一、产品简介

大枣渣多糖,外文名称为 Jujube Residue Polysaccharide(简称 JRP), Polysaccharide from Jujube (Zizyphus jujuba MILL) Residue(简称 PJR)。

多糖类化合物是构成生命的四大基本物质之一,广泛存在于动物细胞膜和植物、微生物的细胞壁中,是由醛基和酮基通过甙键连接的高分子聚合物。20 世纪 50 年代发现多糖具有抗癌作用之后,对多糖类化合物的免疫功能和抗肿瘤作用的研究与日俱增。

大枣渣多糖系指以提取枣香料之后的枣渣为原料,从中提取得到的水溶性大枣多糖。有关研究显示,水溶性大枣多糖多为中性多糖(JDP-N)和酸性多糖(JDP-A),它是由多种单糖组成的。与蛋白质和核酸相比,大枣多糖分子结构较复杂,其分子量分别为 6.3 万和 26.3 万。

大枣与桃、李、栗、杏并称为我国古代五果。枣果含有比一般水果高 1 倍多的糖分,总糖含量中以还原糖为主,所含的糖类主要为葡萄糖和果糖,也含有蔗糖和由葡萄糖与果糖组成的低聚糖、阿拉伯聚糖及半乳糖聚糖等。大枣既是深受人们喜爱的食品,又是

制备大枣香料的原料,每年都有大量提取枣香料之后的枣渣被丢弃或用作肥料、动物饲料。现以提取枣香料之后的枣渣为原料,从中提取大枣多糖,既有利于资源节约,又有益于环境保护。

大枣多糖产品外观为微黄色至黄棕色固体粉末,易吸湿,可溶于水,易溶于热水,难溶于高浓度的乙醇、丁醇、丙酮、乙醚、氯仿等有机溶剂。多糖具有复杂的生物活性,有关研究显示,大枣多糖能提高机体的免疫功能,具有改善气血、抑癌抗艾、抗氧化作用、延缓衰老等多种功效。

①增强免疫:多糖类化合物能通过多种机制激活免疫系统,提高机体特异性或非特异性免疫功能。有关药理研究表明,大枣多糖具有明显的止咳、祛痰、行血、止血、通经活络之功效,同时具有明显的抗补体活性和促进淋巴细胞增殖的作用,它能有效增强机体免疫力。大枣粗多糖($60\text{ }\mu\text{g/mL}$ 以上)具有明显抗补体活性,且具有浓度依赖关系,促进小鼠脾细胞增殖作用呈现先升高后下降趋势,最适浓度为 $100\text{ }\mu\text{g/mL}$ 。枣肉多糖能增强小鼠体液免疫和细胞免疫功能,并对放射性损伤有一定的保护作用,是免疫增强剂。

②改善气血:大枣多糖对气血双虚模型小鼠低下的血象水平有好的提升作用,以对模型小鼠白细胞计数、血小板计数的升高作用为更好。大枣多糖可显著提高气血双虚模型动物的血象及血清粒-巨噬细胞集落刺激因子(GM-CSF)水平,差异有显著性意义($P<0.05\sim0.01$),以中剂量大枣多糖组的改善作用最强。大枣多糖可以改善气血双虚大鼠的造血功能和红细胞能量代谢,从而起到补血作用。

③抑癌抗艾:多糖作为生物效应调节剂(BRM),主要影响机体的网状内皮系统(RES)、巨噬细胞($M\Phi$)、淋巴细胞、白细胞、自然杀伤细胞(NK细胞)、补体系统以及核糖核酸(RNA)、脱氧核糖核酸(DNA)、蛋白质的合成和体内的环磷腺苷(cAMP)、环磷鸟苷

(cGMP)的含量,最终可以促进抗体的生成,使淋巴因子及干扰素的诱生增强。大枣中性多糖能引起小鼠腹腔巨噬细胞中 Ca^{2+} 的浓度明显升高,从而作用于免疫细胞,间接抑制肿瘤深入。近年来的研究显示,大枣多糖具有一定的抑癌和抗艾滋病等生理活性,其药用价值备受关注。

④抗氧化性:据报道,从大枣渣中提取的多糖成分能提高小鼠血液、肝脏及脑组织中超氧化物歧化酶(SOD)、过氧化氢酶(CAT)和谷胱甘肽过氧化物酶(GSH-Px)的活性,降低小鼠血液、肝脏及脑组织丙二醛(MDA)含量、降低血浆肝匀浆及脑匀浆中血清脂质过氧化物(LPO)水平,表明大枣多糖具有抗氧化作用。大枣多糖能有效清除机体内的氧自由基,其活性大小与多糖的剂量呈线性关系,在全血生理环境下,对全血化学发光中活性氧的清除能力最强。

⑤拮抗衰老:大枣多糖可明显减轻衰老模型小鼠免疫器官的萎缩及脑的衰老,可拮抗气血双虚模型大鼠胸腺及脾脏的萎缩,表明大枣多糖是抗衰老的有效活性成分。

大枣口感甜美,营养齐全,其中含大枣皂甙、酸枣仁皂甙 B、光千金藤碱、葡萄糖、果糖、蔗糖、环磷腺苷(cAMP)、环磷鸟苷(cGMP)等。含碳水化合物约 75%,多糖 5%~7%(含量比一般水果高 1 倍多),蛋白质 3.3%,以及脂肪和人体不可缺少的氮、磷、钾、钙、铁、铜、锌等矿质元素。大枣中含有丰富的 VA、VB₃、VB₂、VC、VE、VP 和烟酸,尤其 VC 极为丰富,100 g 鲜枣中 VC 含量达 540~972 mg,比苹果高 70~100 倍,甚至比以 VC 含量高而著称的中华猕猴桃还高,素有“活性维生素丸”、“天然维生素丸”之称。还含有人体所需要的 18 种氨基酸,其中包括成人体内不能合成的丙氨酸、苏氨酸、色氨酸、蛋氨酸、赖氨酸、缬氨酸,以及儿童体内必需又不能合成的组氨酸和精氨酸。大枣中 cAMP 的含量在高等植物中是最高的,也是枣果中特色最为突出的重要生物

活性物质之一,它不仅对冠心病、心肌梗塞等心血管病有预防和治疗作用,而且还具有调节神经递质合成、促进激素分泌的作用。此外,大枣中含有树脂、黏液质、香豆素类衍生物、鞣质和挥发油等。

中医中药理论认为,大枣具有补虚益气、养血安神、健脾胃等作用,是脾胃虚弱、气血不足、倦怠无力、失眠多梦等患者良好的保健营养品。近代药理研究表明,大枣具有抗变态反应、抑制中枢神经、保肝护肝、增强肌力、抑制癌细胞增殖等作用,对治疗肝炎、降低血压、医治毒疮、补血健脑、健脾强身、抑癌抗艾等方面具有独特的效果。大枣多糖是大枣补气生血、免疫兴奋、抗氧化、抗突变、抗肿瘤、抗艾滋病的主要活性成分,多糖在大枣中含量高,其提取分离将为大枣深加工、生产高附加值的药品和保健品开发新的途径。

21 世纪国际新药的重要趋势之一是对天然药物的研究开发。大枣因其独特的药效、丰富的营养、纯天然的特性,而成为“人间圣果”,其高营养价值和颇具潜力的药用价值与其所含的大枣多糖等多种天然活性成分是分不开的。为了进一步开拓大枣的医药应用价值,必须加强对大枣多糖等有效成分的开发研究和药理探讨工作。通过不懈努力,大枣系列保健品和药品必将在医药领域占有一席之地,创造出巨大的社会效益、环境效益和经济效益。

二、绿色技术

①原料:大枣 [*Ziziphus jujuba* Mill. var. *inermis* (Bunge) Rehd.], 又名红枣、干枣、美枣、良枣、枣子,为鼠李科枣属植物枣的干燥成熟果实。枣树为落叶灌木或小乔木,高可达 10 m。枝平滑无毛,具成对的针刺,直伸或钩曲,幼枝纤弱而簇生,颇似羽状复叶。成“之”字形曲折。花小形,成短聚伞花序,丛生于叶腋,黄绿色。花期 4~5 月,果期 7~9 月。核果呈椭圆形或球形,长 2~3.5 cm,直径 1.5~2.5 cm。表面暗红色,略带光泽,有不规则皱纹。基部凹陷,有短果梗。外果皮薄,中果皮棕黄色或淡褐色,肉

质,柔软,富糖性而油润。果核纺锤形,两端锐尖,质坚硬。气微香,味甜。

我国是世界上枣资源最丰富的国家,现有品种 704 个,枣树面积 460000 hm^2 ,年产大枣 8 万 t 左右。我国也是世界上惟一出口大枣的国家,年出口量约为 8000 t。大枣是制备大枣香料的工业原料,每年都有大量提取枣香料之后的枣渣被丢弃或用作肥料、动物饲料,造成大枣资源的浪费。综合利用,变废为宝,利用这些枣渣资源提取大枣多糖,既有利于资源节约,又有益于环境保护,具有巨大的发展空间以及良好的环境效益和经济效益。

②产品:大枣多糖是一种有益于人类健康的环境友好产品。它可调节机体生理机能,具有增强免疫、改善气血、抑癌抗艾、抗氧化作用、延缓衰老等多种功效。可用作药品、保健品、高档食品的原料或添加剂。

③工艺:以水为浸提剂从大枣渣中提取大枣多糖,以 Sevag 法除蛋白、以活性炭或双氧水脱色、高浓度乙醇沉析分离,以层析法进行纯化、冷冻干燥得成品。采用水提醇沉工艺,低温干燥,有利于保护有效成分大枣多糖的活性,最大限度地提高了大枣多糖的提取率。工艺条件温和,杂质比较少,具有安全、高效、节能降耗等特点,属于资源节约型、环境友好型的绿色工艺。

三、制造方法

1. 基本原理

利用多糖溶于水而难溶于高浓度醇、醚、氯仿等有机溶剂的特点,以水为浸提剂从大枣渣中提取多糖。然后经 Sevag 法除蛋白、活性炭或双氧水脱色、乙醇沉析分离,再经层析法纯化,最后经低温干燥、粉碎,得多糖成品。

2. 工艺流程

(1) 提取粗多糖

1) 水提法

提枣香料后的枣渣 → 备料 → 水提 → 浓缩 → 脱色 → 醇析 → 冷干
→ 大枣粗多糖

2) 碱提法

提枣香料后的枣渣 → 备料 → 碱提 → 浓缩 → 脱色 → 醇析 → 冷干
→ 大枣粗多糖

3) 酶解法

提枣香料后的枣渣 → 备料 → 酶解 → 浓缩 → 脱色 → 醇析 → 冷干
→ 大枣粗多糖

(2) 粗多糖纯化

大枣粗多糖 → 溶解 → 除杂 → 脱盐 → 层析 → 醇析 → 冷干 →
大枣多糖

3. 主要设备

名 称	规 格	数量(台、套)
浸提器	带搅拌、回流和换热装置,多功能浸提器	1
粉碎机	医药工业用药材粉碎机	1
打浆设备	高速打浆机	1
超声设备	超声波高频振荡器	1
微波设备	萃取用的微波设备	1
筛分设备	40 目筛网,100 目筛网	1
离心机	高速离心机(≥ 3000 r/min)	1
浓缩设备	真空浓缩器	1

续表

名 称	规 格	数量(台、套)
沉析釜	带搅拌器、回流和换热装置,不锈钢材质	1
透析设备	配有透析袋	1
回收装置	有机溶剂回收装置	1
吸附树脂	AB-8 大孔吸附树脂, 阴阳离子交换树脂	1
层析柱	Sephadex G-150	1
收集设备	洗脱液自动分段收集器	1
干燥设备	柜式冷冻干燥机	1

4. 原料规格及用量

名 称	规 格	用量(质量,份)
原料	提取枣香料之后的、干净的枣渣	100
浸提溶剂	蒸馏水或去离子水	5000
浸提溶剂	0.5 mol/L 碳酸钠水溶液	4000
酶解试剂	木瓜蛋白酶、胰蛋白酶、纤维素酶或果胶酶	1.5~3.0
乙醇	医用级,95%乙醇,无水乙醇	适量
乙醚	医用级,≥99%乙醚	少量
丙酮	医用级,≥99%乙醚	少量
除蛋白剂	Sevag 试剂(氯仿/正丁醇=4/1,V/V)	适量
脱色试剂	糖用脱色活性炭	少量
脱色试剂	20%~30%双氧水	少量
洗脱剂	0.05~0.5 mol/L NaCl 水溶液	足量