

Lǜ 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 4 集)



 科学技术文献出版社

图书在版编目(CIP)数据

绿色精细化工——天然产品制造法. 第4集/詹益兴主编. 北京:科学技术文献出版社, 2009. 2

ISBN 978-7-5023-6283-6

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(2009)第 004491 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 富华印刷包装有限公司
版 (印) 次 2009 年 2 月第 1 版第 1 次印刷
开 本 850×1168 32 开
字 数 319 千
印 张 13
印 数 1~5000 册
定 价 25.00 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。

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之甘甜。为了保护地球、为了保护人类自己,绿色化工也就应运而生。

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爱的天然产物制品中,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),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,我们参考了公元2000年以来的国内外大量书籍和文献资料,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,然而由于才疏学浅,书中难免存在纰缪之处,恳请广大读者不吝赐教。

本丛书自2005年第1集面世以来,一直受到广大读者欢迎,极大地激发了我们的写作热情,顺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。

目 录

TL 糖 类	(1)
01 玉米芯 D-木糖	(1)
02 龙眼核多糖	(9)
03 向日葵果胶	(18)
04 红薯茎叶多糖	(26)
05 秀珍菇多糖	(35)
06 低聚海藻酸钠	(45)
07 沙棘叶多糖	(55)
08 灵芝浸膏	(66)
09 苦瓜多糖	(76)
10 刺槐豆胶	(88)
11 荔枝壳多糖	(96)
12 香菇柄多糖	(105)
13 香蕉皮多糖	(116)
14 海带褐藻糖胶	(125)

15	蔗渣 D-木糖	(134)
SS	色 素	(143)
16	玉米皮黄色素	(143)
17	冬瓜皮色素	(150)
18	竹叶绿色素	(155)
19	竹笋壳色素	(162)
20	赤豆皮红色素	(167)
21	苋菜红色素	(173)
22	松籽壳色素	(179)
23	枣皮红色素	(185)
24	柿子红色素	(192)
25	南瓜黄色素	(199)
26	高粱红色素	(206)
27	越橘红色素	(212)
28	黑豆皮红色素	(219)
29	番茄皮红素	(225)
30	辣椒红色素	(233)
DL	甙 类	(242)
31	苦瓜皂甙	(242)
32	刺五加甙	(251)
33	积雪草总甙	(257)
34	娑罗子提取物	(264)

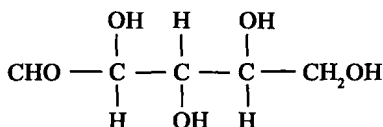
35	蒺藜总皂甙·····	(271)
YL	油 类 ·····	(280)
36	芹菜籽油·····	(280)
37	松针油·····	(288)
38	鳗骨油·····	(293)
QT	其 他 ·····	(301)
39	无臭大蒜粉·····	(301)
40	五味子提取物·····	(310)
41	卡瓦胡椒提取物·····	(318)
42	北美黄连碱·····	(325)
43	当归精提物·····	(332)
44	红车轴草异黄酮·····	(339)
45	卤水碘·····	(346)
46	松针生物活性物·····	(353)
47	松针粉饲料·····	(359)
48	金银花提取物·····	(368)
49	葵花盘饲料·····	(375)
50	紫锥菊提取物·····	(379)
51	蔗渣木糖醇·····	(387)
52	鲜杨梅果汁饮料·····	(396)
SY	索 引 ·····	(404)
	产品名称笔画索引·····	(404)

TL 糖 类

01 玉米芯 D-木糖

一、产品简介

D-木糖,五碳醛糖,英文名称为 D-xylose, Wood Sugar。分子式为 $C_5H_{10}O_5$, 相对分子质量为 150.14, 其结构式如下图所示。



木糖属于五碳糖,在自然界,除竹笋以外,尚未发现游离状态的木糖,而以大分子的木聚糖的形式含在于自然界植物的半纤维素中,即以大分子的木聚糖的形式含在植物体内;用酸或酶可使木聚糖降解而获得木糖,工业生产的木糖为 D-木糖。

D-木糖外观为无色至白色结晶性粉末,具有爽口的甜味、与葡萄糖有类似的甜味,甜度约为蔗糖的 40%~50%。相对密度为 1.525(20 °C),熔点为 145~150 °C(另有报道为 153~154 °C; 148~153 °C),有变旋现象,比旋度为 18.6°~90°(另有报道为 18.6°~92°);溶于水、乙醇,微溶于乙醚。

木糖虽然是单糖的一种,但与日常食用的六碳糖葡萄糖和果

糖不同,木糖不能为人体提供热量,但具有增加肠道双歧杆菌数量等某些特殊功能;木糖人体无法消化,不能被直接吸收利用,但有广泛的用途。

木糖与稀无机酸加热,脱水生成糖醛 $C_5H_4O_2$,可作精炼熔剂和医药工业原料;木糖一般不被微生物利用,但能被热带假丝酵母等特殊微生物代谢利用;木糖最末端碳原子上有醛基,所以属于还原糖,木糖氢化还原反应生成木糖醇。以往木糖主要用作生产木糖醇的原料,进入 20 世纪 90 年代,木糖较多地开始在无热量食品、肉食风味剂、抗氧化剂中得到广泛应用,作为单独的商品进入市场。

木糖是目前世界上公认的安全性较高的无热量甜味剂,是糖尿病、肥胖病等富贵病病人的良好食疗添加剂,同时也适用于爱吃甜食、又易于发胖的人群;可直接用作食品着色剂、食品抗氧化剂、食品风味改良剂、食品和饮料添加剂、制造酱色的原料和肉类香精的原料等。

木糖与钙同时摄入,可以提高人体对钙的吸收率和保留率,还能防止便秘;木糖对人体肠道内的双歧杆菌有较高的增殖作用,食用木糖能提高机体的免疫能力。

木糖在涂料、助剂、牙膏、制药、增塑剂、表面活性剂等行业中也广泛应用。此外,还可用于绝缘材料、高压电缆等。

木糖以木聚糖的形式含在于自然界植物的半纤维素中,如:玉米芯、甘蔗渣、棉子壳、椰子壳、油茶壳、竹屑等诸多植物中都有木聚糖存在。

我国是玉米生产大国,每年有数千万吨的玉米芯等待综合利用。因此,以丰富的可再生资源玉米芯为原料生产木糖,开发具有保健性能的天然木糖产品,既可以大大提升玉米芯资源的利用价值,又能促进与木糖相关的食品、医药、保健品、饲料等行业的发展。因而,搞好玉米芯的合理开发利用对农民增收、企业增效、财

政增税、富一方百姓将是一个重要的经济增长点。

二、绿色技术

①原料:玉米芯是玉米棒脱粒后的棒芯,其中含有 30%~35%的木聚糖,是制造木糖的理想原料。玉米起源于美洲,为禾本科。玉米属一年生草本植物,学名 *Zea mays* L.,又名玉蜀黍、大蜀黍、棒子、苞米、苞谷、玉菱、玉麦、六谷、芦黍和珍珠米等。全世界玉米播种面积仅次于小麦、水稻而居第 3 位。在我国玉米的播种面积很大,分布也很广,是我国北方和西南山区及其他旱谷地区人民的主要粮食之一。我国的玉米产量居世界第 2 位,玉米年产量超过 1.35 亿 t,副产玉米芯(3~4)千万 t,迄今为止尚未得到充分利用。因此,以被废弃的、数量巨大的、可再生的绿色资源玉米芯为原料生产木糖,有利于发展循环经济、提升玉米芯的资源价值、增加农民收入。

②产品:木糖是一种重要的食品添加剂、风味改良剂、无热量甜味剂,因其具有独特的化学性质和生理功能,是糖尿病、肥胖病等富贵病病人的良好食疗添加剂;另外,木糖还被广泛应用于肉食加工、肉类香料以及制备食品抗氧化剂等领域。随着我国经济的发展和人民生活水平的提高,逐渐由温饱型向营养型、保健型转变,木糖需求量必将与日俱增。

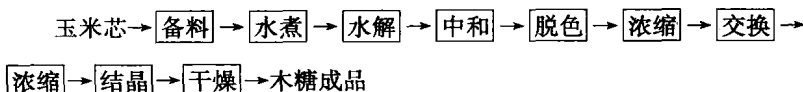
③工艺:以农副产物玉米芯为原料,经稀酸水解得木糖水溶液,再经浓缩、净化处理,得木糖成品。此工艺所用原料玉米芯是一种可再生的、尚未得到充分利用的废弃物,因而,具有节能减排、变废为宝的特点,有利于促进农业经济的发展。

三、制造方法

1. 基本原理

利用酸或酶能使木聚糖降解获得木糖的性质,此工艺以含木聚糖的玉米芯为原料,在稀酸介质中进行水解,然后经脱色、离子交换、结晶、干燥,得木糖成品。

2. 工艺流程



3. 主要设备

名 称	规 格	数量(台、套)
粉碎设备	锤式粉碎机、滚筒压碎机或切碎机	1
水解装置	带搅拌器、回流和换热装置,不锈钢材质	1
中和锅	带搅拌器、换热装置,不锈钢材质	1
过滤设备	网式过滤器、离心机、板框压滤机	1
脱色釜	带搅拌器、换热装置,不锈钢材质	1
浓缩设备	中央循环管式蒸发器	1
结晶槽	不锈钢材质	1
干燥设备	真空干燥器	1

4. 原料规格及用量

名 称	规 格	用量(质量,份)
原料	干净、干燥、当年产白玉玉米芯,过10目	100
水	去离子水	400
稀硫酸	2%硫酸,医用级	300~400
中和剂	新鲜石灰乳,15波美度	适量
脱色剂	糖用活性炭脱色剂	少量

5. 生产控制参数及具体操作

①备料:选用无杂质、无霉变、含水量12%左右当年产的白玉玉米芯,经筛选、风选、水洗除杂,然后干燥、粉碎,过10目筛,待用。

注:玉米芯分红、白两种。红色玉米芯会加深木糖醇的色泽,增加脱色碳的消耗定额,所以最好选用白色玉米芯作原料。

②水煮:将粉碎后的玉米芯原料投入水解釜中,加入4倍量的去离子水,加热,回流,搅拌,保温1~2h,趁热过滤,滤渣用等量的清水洗涤4次,过滤,得滤渣,待用。

③水解:将预处理好的原料投入水解釜中,加入3~4倍量的稀硫酸,搅拌混匀,加热至沸,搅拌,回流,水解2~3h左右,停止加热,趁热将水解物用板框压滤机压滤(或离心机甩滤),收集滤液(水解液),备用;回收滤渣,另行综合利用。

④中和:将水解液注入中和锅内,保温至80℃,在不断搅拌的条件下缓慢加入石灰乳,使料液的pH值调至3.5,搅拌,保温75~80℃反应1h左右,停止加热;冷却至室温,静置12h,充分沉析出硫酸钙,抽滤,用少量清水洗涤滤渣2次,合并滤液及洗液,得中性木糖液,待用;收集滤渣硫酸钙,另行处理。

⑤脱色:把中性木糖液移入脱色釜中,加热至 $75\sim 80\text{ }^{\circ}\text{C}$,加入料液量的 $3\%\sim 4\%$ 的活性炭,搅拌,保温脱色 $0.5\sim 1\text{ h}$,趁热过滤,得脱色液,待用;回收滤渣活性炭,另行处理。

⑥浓缩:将脱色液投入蒸发器中蒸发、浓缩,当浓缩至剩下 $1/5$ 时为止(料液中木糖含量达 $35\%\sim 40\%$),停止加热,冷却至室温,待用;收集滤渣硫酸钙,另行处理。

⑦交换:采用 732 型阳离子交换树脂和多孔阴离子交换树脂对木糖浆进行净化,将处理好的阳离子交换树脂柱与阴离子交换树脂柱串联起来。使脱色浓缩液以适当流速自上而下先进入阳离子交换柱,再流向阴离子交换柱。经过离子交换柱处理后,得无色透明的木糖液,待用。

⑧浓缩:将无色透明的木糖料液送入蒸发器中,进行二次蒸发浓缩,直至浓缩液含木糖醇 90% 以上为止,得浓缩液,降温至 $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时出料,待用。

⑨结晶:把浓缩液放入结晶槽中,冷至室温,加木糖晶种少许,静置 8 h 左右,使木糖结晶析出,过滤,得木糖结晶;回收滤液,再减压浓缩,按上述操作进行结晶处理,还可得到木糖晶体,但有时也得到液体木糖。

⑩干燥:将木糖结晶置于真空干燥器中,减压干燥,得木糖成品。

6. 相关事宜

①水解工序参数三要素:包括催化剂、水解温度和时间。催化剂主要是控制用量;温度低水解不完全,温度过高则使水解液中的木糖继续脱水生成糠醛或深度水解生成低级的碳水化合物,如醋酸、丙酮等,也会使蛋白质水解生成有机色素和胶体,给后续的净化工序带来诸多困难;水解时间的影响与水解温度类似。

②离子交换树脂预处理:离子交换树脂在与料液进行交换

之前,须先行处理和转型,因为新购的或是使用过的离子交换树脂中含有低聚物或其他杂质。一般先用水浸泡使树脂充分吸水膨胀,然后用5%盐酸溶液、2%氢氧化钠溶液分别交换洗涤3次,除去树脂中所含的各种杂质之后,才能进行料液的离子交换处理。

四、安全生产

①玉米芯为可燃物质,大量堆放可能存在火灾隐患,应有防火措施,以免发生意外。

②硫酸有强腐蚀性,生产人员必须穿戴好防护用品,遵守安全规程,确保安全生产。

五、环境保护

①工艺过程中,玉米芯水解后的残渣主要含纤维素,可作造纸原料或其他。

②工艺过程产生的硫酸钙、脱色后的活性炭,应回收利用,以免污染环境。

③生产过程中所产生的废水,必须先行处理,达标后排放,以免污染环境。

六、产品质量

1. 产品标准

D-木糖产品质量参考指标

项 目	食品级指标	医药级指标
样品外观	白色结晶性粉末	白色结晶性粉末
含量	$\geq 98.5\%$ (于 105°C , 烘 3 h)	$\geq 99.5\%$ (于 105°C ,烘 3 h)

熔点	145~150 °C	145~150 °C
水液颜色	无色透明(5%水溶液)	无色透明(5%水溶液)
干燥失重	≤1%(于 105 °C, 烘 3 h)	≤0.5%(于 105 °C, 烘 3 h)
灼烧残渣	≤0.03%	≤0.03%
其他糖类试验	正常	正常
砷(以 As ₂ O ₃ 计)	≤2 mg/kg	≤2 mg/kg
重金属(以 Pb 计)	≤5 mg/kg	≤4 mg/kg
游离酸(以 H ₂ SO ₄ 计)	≤0.025%	≤0.025%
硫酸盐(以 SO ₄ 计)	≤0.025%	≤0.025%
氯化物	—	≤50 mg/kg

2. 环境标志

玉米芯为可再生的绿色资源并且尚未得到充分利用,多数被当作燃料烧掉,造成环境污染。此工艺系以玉米芯为原料,经稀酸水解制得木糖。这既可减少环境污染、提升玉米芯资源的利用价值、促进农村经济发展,所得木糖产品又能健体强民、促进相关产业发展、造福于人类社会,故可申请中国环境标志认证。

参 考 文 献

- 1 赵玉英,等. 玉米芯中木糖的提取及测定. 内蒙古民族大学学报(自然科学版),1998,13(01):66~68
- 2 陈瑾. 木糖的生产与推广前景. 安徽化工,2001,01:13~14
- 3 赵先芝. 结晶木糖的研制. 河南化工,2001,10
- 4 虞炳钧,王普. 木糖母液微生物脱除葡萄糖及回收木糖. 食品科学,2002,07
- 5 李祥. 木糖母液的综合利用. 中国食品添加剂,2002,05:54~56
- 6 任鸿均. 我国木糖醇(木糖)工业的现状与发展趋势. 化工科技市场,2002,10:9~11

- 7 黄广民,等.椰子壳水解液中葡萄糖结晶分离工艺研究.食品科学,2004,10
- 8 钱永,等.木糖及木糖醇在离子交换树脂上的吸附研究.无锡轻工大学学报,2004,01
- 9 常雅宁,等.竹屑制备木糖的工艺研究.林产化学与工业,2005,02
- 10 黄广民,等.椰子壳制取D-木糖糖液最佳结晶工艺条件的选择.食品科学,2005,08
- 11 龚剑峰,等.D-木糖吸收试验评价短肠综合征病人的吸收功能.肠外与肠内营养,2006,13(2):88~91
- 12 谭世语,等.木糖生产工艺的研究进展.食品科学,2006,12

02 龙眼核多糖

一、产品简介

龙眼核多糖,Longan Seeds Polysaccharide(简称LSP),或Polysaccharide of Longan Seeds(简称PLS)。

龙眼核多糖系指以龙眼核为原料,以水为提取剂,从中提取得到的水溶性多糖。有关研究报道,从龙眼中所提取的水溶性龙眼多糖系由鼠李糖、葡萄糖、半乳糖等单糖组成的杂多糖,其组成比例为31:46:23;有的研究认为,龙眼核多糖是具乙酰氨基结构的 β -型吡喃酸性杂多糖;另有研究报道,龙眼核多糖是一种 β 葡聚糖。

龙眼核多糖产品外观为浅黄色至黄棕色固体粉末,易吸湿,可溶于水,易溶于热水,难溶于乙醇、丁醇、丙酮、乙醚、氯仿等有机溶剂。据有关研究表明,龙眼多糖可调节机体生理机能,具有增强免疫、抑瘤抗癌、降低血糖等多种功效。

①增强免疫:多糖具有多方面的复杂生物活性与功能,它是一种非特异性免疫调节剂,龙眼核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。

②抑瘤抗癌:多糖是生物反应调节剂的重要组成部分,能激活免疫细胞,诱导多种细胞因子和细胞因子受体基因的表达,增强机体抗肿瘤免疫功能,从而间接抑制或杀死肿瘤细胞。

③降低血糖:龙眼核的水提取物和 50% 甲醇提取物,对 α -葡萄糖苷酶具有较强的抑制活性,这为龙眼核中降血糖成分的提取分离提供了初步的理论基础。有关试验显示,龙眼核提取液能有效地缓解经四氧嘧啶诱发的糖尿病小鼠体内的高血糖症状,降血糖率达 77.4%,具有良好的降血糖效果。

龙眼核的重量约为龙眼果实重量的 15%~20%,是一种可利用的生物资源。分析资料表明,龙眼核中含有丰富的淀粉、还原糖、蛋白质、VA(约 0.56 $\mu\text{g}/100\text{g}$)和 VE(0.55 mg/kg)等营养成分,且含有多种矿物元素,它们主要是钾、钙、镁和磷等元素。由此可见,龙眼核是开发龙眼核多糖等有效活性物质的良好资源。

龙眼营养丰富,是珍贵的滋养强化剂。龙眼甜美爽口,且营养价值高,富含高碳水化合物、蛋白质、多种氨基酸和维生素,其中尤以维生素 P 含量多,这些特点使其难以长期贮藏运输。因此,很多新鲜龙眼就需要在产地及时进行深加工,生产龙眼食品的同时产生大量的龙眼果核和果壳,如果得不到及时处理,就会给环境造成污染。现代研究表明,龙眼核中富含多糖活性成分。以废弃的果核为原料,提取得到具有抑瘤抗癌、健身强体的龙眼核多糖,既可减少环境污染,又可创造出良好的社会效益、环境效益和经济效益。

二、绿色技术

①原料:龙眼(*Dimocarpus longan* Lour.),又名桂圆、益智,隶属于无患子科、龙眼属,喜温忌冻,年均 20~22 $^{\circ}\text{C}$ 较适宜。亚热带果树,与荔枝、香蕉、菠萝同为华南四大珍果。常绿乔木,树体高大,也有采摘果实十分方便的低矮新品种。多为偶数羽状复叶,小