

LÜ SE JING XI HUA GONG

TIAN RAN CHAN PIN ZHI ZAO FA

◇ 詹益兴 主编

绿色精细化工

——天然产品制造法

(第2集)

 科学技术文献出版社

绿色精细化工

——天然产品制造法

(第 2 集)

主 编 詹益兴

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2集)/詹益兴主编. -北京:科学技术文献出版社, 2006. 7

ISBN 7-5023-5345-3

I. 绿… II. 詹… III. 精细化工-无污染工艺 IV. TQ62

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2006)第 065091 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)58882909, (010)5882959(传真)

图书发行部电话 (010)68514009, (010)68514035(传真)

邮 购 部 电 话 (010)58882952

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 李 静

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 北京国马印刷厂

版 (印) 次 2006 年 7 月第 1 版第 1 次印刷

开 本 850×1168 32 开

字 数 310 千

印 张 12.75

印 数 1~6000 册

定 价 20.00 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。

书中系统介绍了人编的 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生产的科技人员阅读,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。

《绿色精细化工》编委会

主 任 詹益兴
编 委 陈贻文 刘仲华 张永康 黄材家
宋晓岚 朱楚斌 黄建安 叶 敏

《绿色精细化工》(第2集)

作 者 名 单

主 编 詹益兴
副主编 刘仲华 张永康 宋晓岚 黄建安
编 者 黄材家 龚中秀 朱楚斌 李 杜
叶 敏 何纯莲 王安群 胡江宇
欧阳辉 李 辉 麻成金 陈丽华

主编简介

詹益兴,研究员,多年来一直从事色谱、精细化工和绿色化学化工等领域的科研和产品开发工作。

鉴定科研成果 20 多项,荣获 11 项科技成果奖;在国内外学术会议和刊物上发表学术论文 100 余篇,其中多篇被录入美国《化学文摘》(《CA》);引起国内外学术界关注的"高斯曲线一点法"等被编入研究生教材;独著和主编色谱、精细化工、绿色化学化工等领域的系列丛书,已出版 4 套 21 本和译著 1 本(共约 1 千万字),荣获"全国优秀畅销书"、"全国第五届书市最受欢迎的书"、"全国首届兴农杯优秀科技图书壹等奖"等 3 项国家级图书大奖。

因贡献突出受到表彰,先后被授予"劳动模范"、"有突出贡献专家"、"优秀中青年专家"和"国务院特殊津贴专家"等多种荣誉称号。

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爱的天然产物制品中,遴选其中最具有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整套全新技术资料。

化工过程受诸多因素影响,应把安全生产放在首位;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!

我们全体写作人员对本书进行了专心致志的创作,但由于才疏学浅,书中难免存在纰缪之处,恳请读者不吝赐教。

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年面世的第1集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

DT 多糖	(1)
01 仙人掌多糖	(1)
02 百合多糖	(11)
03 竹叶多糖	(18)
04 决明子多糖	(25)
05 茶叶脂多糖	(31)
06 柴胡多糖	(38)
07 魔芋葡甘露聚糖	(45)
HT 黄酮	(54)
08 水飞蓟素	(54)
09 沙棘总黄酮	(61)
10 板栗壳色素	(71)
11 黄芩素	(77)
DL 甙类	(85)
12 甘草酸	(85)
13 杜仲桃叶珊瑚甙	(91)
14 苦杏仁甙	(100)
15 柴胡皂甙	(110)
YL 油类	(119)
16 八角茴香油	(119)
17 山苍子油	(130)
18 玉兰花油	(138)

19	石香薷挥发油·····	(144)
20	肉桂油·····	(154)
21	花椒精油·····	(163)
22	杜仲果仁油·····	(169)
23	沙棘油·····	(177)
24	茉莉花浸膏·····	(187)
25	苦杏仁果仁油·····	(195)
26	苦杏仁精油·····	(204)
27	柑橘皮油·····	(210)
28	姜油·····	(217)
29	姜油树脂·····	(223)
30	桂花浸膏·····	(228)
31	柴胡挥发油·····	(233)
32	猕猴桃果仁油·····	(241)
33	紫苏油·····	(249)
34	滇白珠精油·····	(258)
35	缬草精油·····	(264)
SJ	生物碱 ·····	(272)
36	百合秋水仙碱·····	(272)
37	虫草素·····	(281)
38	茶叶咖啡碱·····	(289)
QT	其他 ·····	(299)
39	儿茶素·····	(299)
40	冬凌草甲素·····	(307)
41	发芽糙米·····	(314)
42	杜仲种粕饲料添加剂·····	(321)
43	杜仲绿原酸·····	(328)
44	苦瓜多肽·····	(340)

45	茶叶三十烷醇·····	(345)
46	南瓜粉·····	(351)
47	猪血血红素·····	(361)
48	猪血凝血酶·····	(369)
49	紫草素·····	(374)
50	番茄红素·····	(382)
SY	索引 ·····	(393)

DT 多 糖

01 仙人掌多糖

一、产品简介

仙人掌多糖,外文名称为 *Opuntia dilenil polysaccharides*,系从天然植物仙人掌茎中提取出来的一种水溶性混合多糖。这种多糖经硫酸水解后的分析结果表明,它是由葡萄糖、半乳糖、阿拉伯糖、木糖和鼠李糖等所组成。

仙人掌多糖为白色固体粉末,可溶于水、稀酸水溶液、稀碱水溶液、稀氯化钠-盐酸缓冲溶液等,难溶于高浓度的乙醇、丙酮、石油醚、丁醇和氯仿等溶剂。

仙人掌又称仙人扇、仙人树、神仙掌、霸王树和宝剑等,为仙人掌科多年生肉质植物。仙人掌原产于美国佛罗里达州、西印度群岛、墨西哥和南美洲等热带地区。我国热带和亚热带地区,如云南和四川等地也生长着仙人掌。

仙人掌植物有一千多种,仙人掌喜阳光温暖,耐干旱干燥,一年不浇水也不枯死,春插繁殖成活率达 100%。仙人掌茎扁平直立,肉质肥厚,幼嫩时呈鲜绿色,老时显灰绿色。

仙人掌茎上长着由叶子退化成的硬刺和软刺,表面还覆盖了一层蜡状物,水分蒸发量很小。株高 10 m 的仙人掌内,贮水可达 10 t,若迷路于沙漠绝境,只要发现仙人掌群,就找到了生存的希

望,因为仙人掌内含有大量的水分和营养物质,无需加工就可解渴充饥。

仙人掌入药,我国唐代《本草求源》和《闽东本草》等医药古典已有记载,《本草图经》记载:仙人掌味苦而湿无毒,与甘草浸酒服,治肠痔、泻血。《仙人掌赋序》曰:仙人掌者,奇草也,煨食之可补诸虚,久服轻身延年。我国民间,将捣碎的仙人掌外敷治疗腮腺炎、乳腺炎和疮疖痈肿;取汁外擦可止血、治烫伤、蛇咬伤;水煎服治支气管炎、哮喘、胃痛、十二指肠溃疡和急性菌痢等;花煎服治肺结核和颈淋巴结核。

仙人掌还含有许多生理活性很强的药用成分,如抱壁莲、玉芙蓉、角蒂仙、三萜化合物及黄酮类物质等,因此,仙人掌的药理作用是多方面的,它涉及到抑菌、抗炎、免疫、降血糖、降血脂及抗癌等范畴,国外报道仙人掌对治疗肺癌效果显著。现代药理研究认为,植物多糖及其复合物具有明显的抗衰老、抗炎症和调节免疫功能等作用,仙人掌可治疗多种疾病与仙人掌多糖有着密切关系。

由于分子生物学发展,人们逐渐认识到多糖分子具有极其重要的生物功能,如:降血糖、降血脂、降血压、抗疲劳、抗衰老、抗感染、抗凝血、抗溃疡、抗癌防癌、防治艾滋病、预防白内障、清除自由基、抑制表皮增生等多方面的生物活性。现已从天然产物中分离提取出 300 多种多糖,其中以从中草药中提取出来的水溶性多糖最为重要。

多糖已逐渐显出越来越广泛的应用前景,21 世纪将是多糖生命科学的时代。因此,研究、开发仙人掌多糖具有重要的现实意义。

二、绿色技术

1. 原料仙人掌植物,耐干旱,生命力很强,春插成活率达 100%,繁殖快,1 年亩产 7000 kg 以上。我国热带和亚热带地区

均有仙人掌植物生长分布,海南干旱地区有株高达 2 m 以上的成片丛生仙人掌“森林”;引种墨西哥株高度超过 10 m、重达 7~8 t 的巨型仙人掌,产量更大,这就为可持续性生产仙人掌多糖提供了丰富的可再生资源。

2. 仙人掌是种营养丰富的蔬菜,是地中海人当饭吃的“粮食”,是可治多种疾病的药材,无毒无害。从仙人掌植物中提出仙人掌多糖后的残渣可做食品和饲料的原料,仙人掌中的木质纤维是制造高质量纸张的原料,无废渣污染环境。

3. 以仙人掌茎为原料,采用稀乙醇、稀酸液及水等为溶剂浸取仙人掌多糖的工艺,均为物理过程,无有害物生成。溶剂乙醇可回收循环使用,稀酸液稍加碱中和就能达到排放标准,无废液污染环境。

4. 仙人掌多糖与许多其他植物多糖组成类似,主要由葡萄糖、半乳糖、阿拉伯糖、木糖和鼠李糖等单糖聚合而成,具有调节免疫功能、抗衰老、抗肿瘤、消炎杀菌、降血糖、降血脂和保护细胞免受损伤等作用。对仙人掌、枸杞、当归等十多种名贵中药材进行提取多糖比较,仙人掌干粉中多糖收率高达 4% 以上,是枸杞多糖的 70 倍、天花粉多糖的 40 倍、黄芪多糖的 20 倍、当归多糖的 60 倍……,高居于其他药材之首,这就是前人用仙人掌能治愈一系列疾病的主要原因之一。从仙人掌植物提取天然多糖,与环境协调和谐,是一种对人体具有多方面的医疗保健效果的环境友好产品。

三、制造方法

(一)酸提醇析法

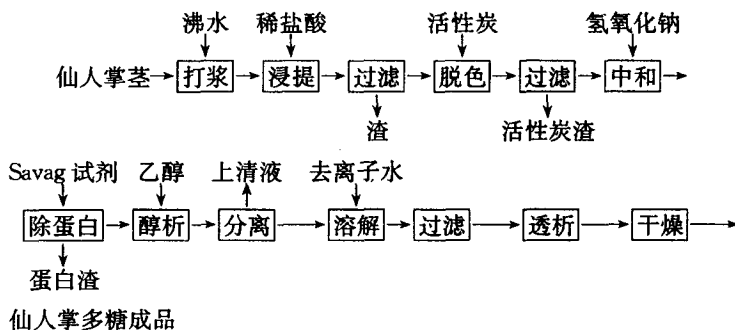
1. 基本原理

仙人掌多糖易溶于水、稀酸、稀碱液中,在所得的提取液中加入高浓度乙醇,仙人掌多糖因难溶于高浓度乙醇而析出沉淀,离心

分离出沉淀,再经洗涤和干燥,就可得到仙人掌多糖粗产品。

试验结果显示,稀酸浸取率最高,稀碱浸取率次之,水浸取率较低。

2. 工艺流程



3. 主要设备

打浆机、粉碎机、浸提罐、过滤器、脱色器、中和器、除蛋白器、分离器、醇析器、溶解器、透析装置、干燥器、浓缩装置、蒸馏塔等。

4. 原料规格及用量

名 称	规 格	用 量(质量,份)
仙人掌茎	仙人掌鲜茎或干粉(过 30 目筛)	100
盐 酸	食用级, $\geq 30\%$ 盐酸	少 量
活 性 炭	糖用级,粉状	少 量
乙 醇	医药工业用,95% 乙醇	约 200,回收循环使用
氢氧化钠	医药工业用氢氧化钠	少 量
正 丁 醇	医药工业用正丁醇	适 量
氯 仿	医药工业用氯仿	适 量

5. 生产控制参数及具体操作

① 备料:取仙人掌茎,洗净后切成片状或粒状,然后移入打浆

器中。开动搅拌器,将仙人掌片或粒打成浆状;为便于过滤,在仙人掌浆料中加入等量的沸水,再搅拌均匀备用。

② 浸提:将仙人掌浆料移入浸提罐中,在搅拌下,缓慢加入浓度为 10% 的稀盐酸,盐酸加至料浆的 $\text{pH}=3.0\pm 1$,升温至 $85\text{ }^{\circ}\text{C}$ 左右,浸提 90~120 min,过滤。

滤渣返回浸提罐中,加入 2 倍渣量的水,按上述相同方法,再进行酸浸提和过滤。

第二次酸浸提后的滤渣,用少量水淋洗后供综合利用;合并两次酸浸提后的滤液及水洗液,得仙人掌多糖酸提取液。

③ 脱色:把酸提取液送入脱色器中,再加入提取液量 1% 的粉状活性炭,于 $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 左右搅拌脱色 50~60 min,再过滤分离。

滤渣为活性炭渣,用少量水洗滤后,供再生重复使用;滤液和洗液合并,加氢氧化钠溶液中和至中性,得脱色中和液,待用。

④ 浓缩:将脱色中和液送入浓缩装置内,减压蒸发至原体积 $1/4$ 左右,再转入醇析器中,以减少醇析负荷及乙醇的用量。

⑤ 醇析:浓缩液冷却后,开动醇析搅拌器,逐渐加入 4~5 倍浓缩液量的 95% 乙醇,加完乙醇后,充分搅拌均匀,然后静置 12 h,使仙人掌多糖析出沉淀,过滤。

滤液和洗滤液送乙醇蒸馏塔回收乙醇供再次使用;滤渣为含水仙人掌多糖粗品,收集备用。

⑥ 溶解:把仙人掌含水粗多糖移至溶解器中,加适量热水溶解,再过滤,进一步除去水不溶物。

⑦ 除杂:将溶解后的过滤液送入除蛋白器中,在搅拌下加入 $1/4$ 倍溶液量的 Sevag 试剂(氯仿:正丁醇 = 4:1 的混合液),使溶液中的游离蛋白凝聚析出;加完 Sevag 试剂后,静置分层,分离除去蛋白层。除蛋白操作需反复进行多次,直至静置澄清液基本无蛋白析出为止。

滤液除蛋白符合要求后,再静置分层。有机相供回收氯仿循

环使用;水相为合格的除蛋白澄清液,待用。

⑧ 透析:把除蛋白澄清液装入透析袋中,先用流水透析 48 h,再用去离子水透析 24 h,以除去除蛋白液中的盐类、残留溶剂及低分子糖类等可溶性杂质,备用。

⑨ 浓缩:把透析液送入浓缩装置内,减压浓缩成膏状物,备用。

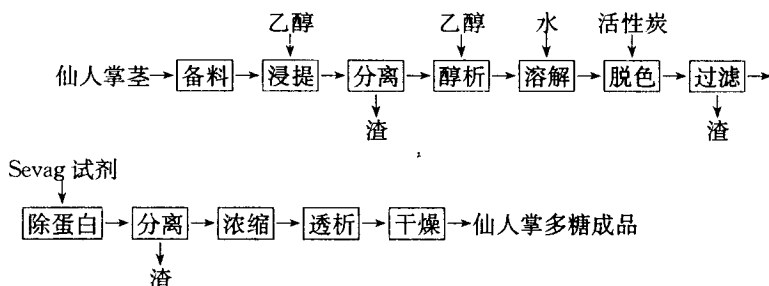
⑩ 干燥:把浓缩物送至真空干燥器中(冷冻干燥器中),经干燥后得仙人掌多糖产品。

(二)醇提醇析法

1. 基本原理

用 60%~65% 乙醇水溶液浸提仙人掌多糖,可得到较高的提取率;此法与稀酸提取工艺相比,具有不耗用盐酸和氢氧化钠及无需中和操作等优点。

2. 工艺流程



3. 主要设备

打浆机、粉碎机、浸提罐、过滤器、脱色器、中和器、除蛋白器、分离器、醇析器、溶解器、透析装置、干燥器、浓缩装置、蒸馏塔等。

4. 原料规格及用量