

主编 詹益兴

绿色精细化工

天然产品制造法

(第1集)



 科学技术文献出版社

绿色精细化工

——天然产品制造法

(第 1 集)

主 编 詹益兴

图书在版编目(CIP)数据

绿色精细化工——天然产品制造法(第1集)/詹益兴主编.-北京:科学技术文献出版社,2005.5

ISBN 7-5023-4998-7

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(2005)第 023563 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)68514027,(010)68537104(传真)

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

邮 购 部 电 话 (010)68515381,(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 唐 炜

责 任 出 版 王芳妮

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 利森达印务有限公司

版 (印) 次 2005 年 5 月第 1 版第 1 次印刷

开 本 850×1168 32 开

字 数 529 千

印 张 21.5

印 数 1~5000 册

定 价 34.00 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。从当今国际上倍受关爱的天然产物制品中,遴选编写其中的 80 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 80 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。

主编简介

詹益兴,研究员,1940年出生,1965年大学本科毕业,参加工作30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工作。

鉴定科研成果20多项,荣获11项科技进步奖;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19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一等奖”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。

本书的突出特点在于新颖性和实用性。从当今国际上倍受关爱的天然产物制品中,遴选编写其中的 80 种产品,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。

编入本书的 80 种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 80 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。

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 年来的大量文献资料和书刊,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,恳请读者不吝赐教。

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

《绿色精细化工》编委会

主 任	詹益兴		
编 委	陈贻文	黄材家	叶 敏
	宋晓岚	朱楚斌	

《绿色精细化工》编者名单

主 编	詹益兴		
编 者	黄材家	陈贻文	叶 敏
	龚中秀	敖聪聪	丁 丽
	熊 英	尹兆武	宋晓岚
	朱楚斌		

目 录

DT 多 糖	(1)
01 大豆低聚糖	(1)
02 大枣多糖	(8)
03 山药多糖	(13)
04 丹皮多糖	(22)
05 甘薯多糖	(29)
06 灰树花多糖	(39)
07 米糠多糖	(43)
08 麦冬多糖	(49)
09 芦荟多糖	(56)
10 苜蓿多糖	(64)
11 板蓝根多糖	(70)
12 果胶	(75)
13 茯苓多糖	(83)
14 茶多糖	(90)
15 南瓜多糖	(98)
16 香菇多糖	(104)
17 海藻硫酸多糖	(111)
18 黄芪多糖	(120)
19 黑木耳多糖	(128)

HT 黄酮类	(137)
20 大豆异黄酮	(137)
21 山楂叶总黄酮	(146)
22 竹叶黄酮	(153)
23 荷叶黄酮	(158)
24 银杏叶提取物	(164)
25 银杏黄酮	(174)
26 葛根异黄酮	(181)
27 蒲公英黄酮类似物	(191)
28 槐米芦丁	(197)
 DL 甙类	 (206)
29 人参皂甙	(206)
30 大豆皂甙	(217)
31 甘草皂甙单钾盐	(227)
32 白芍芍药甙	(237)
33 红景天甙	(243)
34 陈皮甙	(256)
35 虎杖甙	(261)
36 罗汉果皂甙	(268)
37 绞股蓝皂甙	(274)
38 黄芩甙	(282)
39 黄芪皂甙	(295)
40 甜菊甙	(302)
41 淫羊藿甙	(311)
42 薯蓣皂素	(319)

YZ 油脂类	(327)
43 丁香油	(327)
44 小麦胚芽油	(335)
45 玉米胚芽油	(345)
46 白术挥发油	(358)
47 米糠油	(366)
48 鱼腥草油	(374)
49 蛋黄卵磷脂	(380)
50 蛋黄油	(388)
51 番茄籽油	(397)
52 藁本精油	(406)
 SJ 生物碱	(412)
53 白屈菜碱	(412)
54 吴茱萸碱	(417)
55 延胡索乙素	(422)
56 苦参碱	(428)
57 枳实辛弗林	(433)
58 黄连小檗碱	(439)
59 麻黄碱	(446)
 QT 其他	(459)
60 大黄素	(459)
61 大黄蒽醌衍生物	(468)
62 大黄酸	(475)
63 大蒜素	(483)
64 川芎嗪	(490)
65 丹皮酚	(498)

66	丹参酮·····	(505)
67	玉米黄色素·····	(512)
68	米糠蛋白·····	(522)
69	红豆杉紫杉醇·····	(532)
70	杜仲绿原酸·····	(540)
71	青蒿素·····	(547)
72	虎杖白藜芦醇·····	(555)
73	金银花绿原酸·····	(561)
74	茶多酚·····	(567)
75	胡萝卜素·····	(579)
76	姜黄素·····	(589)
77	穿心莲内酯·····	(597)
78	银杏内酯·····	(603)
79	绵马贯众素·····	(610)
80	葡萄原花色素·····	(615)
FL	附录 ·····	(626)
	附录 1 中华人民共和国环境保护法 ·····	(626)
	附录 2 绿色化学化工 ·····	(633)
SY	产品名称索引 ·····	(671)

DT 多 糖

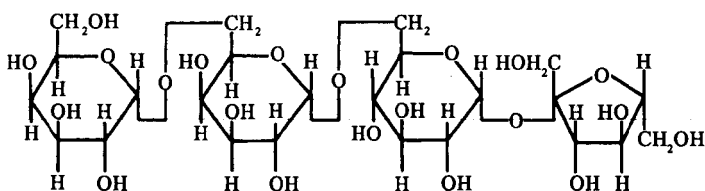
01 大豆低聚糖

一、产品简介

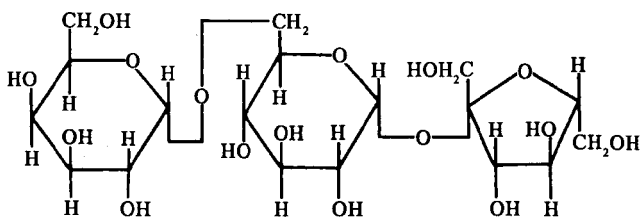
大豆低聚糖,外文名称为 Soybean Oligosaccharides,系存在于大豆中具有保健功能的可溶性糖类物,主要由水苏糖、棉子糖、蔗糖以及少量的果糖、葡萄糖、毛蕊糖等所组成。

三种主要低聚糖的分子结构式为:

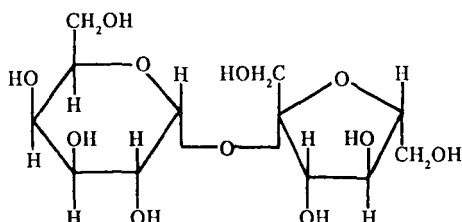
1. 水苏糖



2. 棉子糖



3. 蔗糖



大豆低聚糖为白色至淡黄色颗粒或粉末,味甜,有吸湿性,易溶于水和低分子稀醇,难溶于非极性有机溶剂,分解温度大于 140°C 。

大豆低聚糖最大特点是能使双歧杆菌显著增殖。大豆低聚糖中的水苏糖和棉子糖不能直接被人消化吸收,经过胃部也不会受到破坏,但到大肠后,就成为双歧杆菌最好的营养物质而使双歧杆菌显著增殖。在肠道内,双歧杆菌是惟一不产生毒素、可控制有害细菌繁殖生长、还能产生营养物质的有益菌群。双歧杆菌发酵大豆低聚糖生成醋酸、乳酸和短链脂肪酸,可降低肠道 pH 值,控制病原菌和腐败菌的繁殖,减少了毒物的生成,从而可保护肝脏,刺激肠道蠕动,防治便秘和腹泻。双歧杆菌可分解致癌物,并能使癌细胞转化成正常细胞,有防癌抗癌作用。双歧杆菌能自然合成营养物质,如维生素 B_1 、维生素 B_2 、维生素 B_6 、维生素 B_{12} 、烟酸、叶酸、磷蛋白分解酶和氨基酸,还起到降低血清胆固醇、降低血压、提高免疫力和延缓衰老等保健生理功能的作用。大豆低聚糖的生产和研究已成为国际上的热点,我国已步入工业化生产,其产品广泛地应用于食品和饲料中。

二、绿色技术

1. 大豆低聚糖是以大豆乳清为原料,而大豆乳清是由大豆制取大豆蛋白时的副产物;大豆是一种可再生资源,我国大豆资源相当丰富,故此生产具有巨大的发展空间。

2. 大豆乳清除含有大豆低聚糖外,还含有蛋白质和盐等物质。以大豆乳清为原料,采用超滤、吸附、离子交换膜、离子交换树脂等物理方法提取大豆低聚糖产品,工艺过程不产生有害物质,是一种清洁工艺技术。

3. 超滤法是一种新颖的分离、纯化方法,应用相当广泛,它具有分离效能高、常温操作、节省能源、无污染等特点,很适合于天然产物的分离、纯化,是近年来发展很快的一种绿色新工艺。

4. 大豆低聚糖最大特点是能使双歧杆菌显著增殖,具有抗癌防癌、降低血清胆固醇、降低血压、提高免疫力和延缓衰老等保健生理功能的作用,对人体有独特的保健功能,属于天然的环境友好产品。

三、制造方法

1. 基本原理

大豆乳清液中含有大豆低聚糖,也含有大豆蛋白、盐、色素等物质。加热大豆乳清,粗大颗粒大豆蛋白即变性析出,可分离除去,再用超滤方法除去细小颗粒大豆蛋白。除去蛋白质后,用吸附法脱色、电渗析和离子交换法除盐、浓缩等工序加工,得大豆低聚糖产品。

2. 工艺流程

大豆乳清 → 除蛋白质 → 吸附脱色 → 除盐 → 离子交换 → 浓缩 → 干燥 → 大豆低聚糖

3. 主要设备

蛋白质沉淀器、超滤装置、离子交换柱、脱色器、电渗析装置、反渗透装置、浓缩器、喷雾干燥装置等。

4. 原料规格及用量

名 称	规 格	用量(质量,份)
大豆乳清液	由大豆制取大豆蛋白时排出的乳清液	10
氢氧化钠	医药工业用氢氧化钠	少量
盐 酸	医药工业用盐酸	少量
离子交换树脂	732 型阳离子和 717 阴离子交换树脂	再生重复使用

5. 生产控制参数及具体操作

①沉淀:大豆乳清来自以大豆为原料制造大豆蛋白质时的排出液,除含大豆低聚糖外,还含有蛋白质、盐酸和色素等物,这些杂质影响产品质量,应一一除去。

首先把大豆乳清输入热处理器中,外温 70℃ 以上,蛋白质变性呈凝胶状析出;静置,沉淀紧密后,分出浆状蛋白质,经离心分离,干燥,得副产品大豆蛋白。

②超滤:上层澄清液和分离液中仍悬浮有少量较低分子质量的大豆蛋白质,送入超滤装置,经超滤膜(分子质量为 2000),在压力推动下,基本截留掉乳清液中残留的蛋白质,得到清亮透明的渗滤液。

截留的蛋白质,经干燥后成副产品。

③脱色:将除去蛋白质的乳清送进脱色器中,用盐酸调整 pH 值至 3~4,加入溶液量 1% 的活性炭,升温至 40℃ 左右,在搅拌下,吸附脱色 60 min 左右,然后过滤分离掉吸附活性炭,可得到无异味的脱色大豆乳清液。

④除盐:用氢氧化钠溶液把脱色乳清的 pH 值调至中性,泵入电渗析装置,在电极电位差推动下,盐类的正负离子定向地通过离子交换膜,大豆低聚糖被截留,从而把盐类除去。一般除盐率可达 93%~95%,基本上脱掉大豆乳清的咸味。

⑤除杂:为进一步除去残留在大豆乳清中的盐和色素,用 732 型阳离子交换树脂和 717 型阴离子交换树脂进一步脱除处理。大

豆乳清与离子交换树脂接触时,阳离子型交换树脂的氢离子(H^+)与盐的正离子交换,阴离子型交换树脂的氢氧根(OH^-)与盐的负离子交换,而大豆乳清中的低聚糖是非离子型物质仍留在溶液中,从而将盐类等离子型物质除去。

首先把购来的阳离子与阴离子型交换树脂用酸、碱和乙醇处理活化,再分别和混合装入由有机玻璃或聚乙烯塑料制成的圆柱形容器中,树脂装入量约为柱高的 $2/3$,即得阳离子交换树脂柱、阴离子交换树脂柱、阳离子与阴离子混合离子柱,再用管道串联起来,就成离子交换装置。交换操作时,大豆乳清从离子交换柱的上部进入,下部出来,依次通过阳离子型交换柱、阴离子型交换柱、阳离子与阴离子混合离子交换柱。大豆乳清的进液速度要控制适当,在正常情况下, $40\sim 50\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时,进液速度为 $0.6\text{ m}^3/(\text{m}^3\text{ 树脂}\cdot\text{min})$ 左右,大豆乳清的除盐效果正常而稳定。根据溶液中盐离子增加使电阻变小的物理性质,采用检测电阻的变化来调节进液速度是比较方便及时的控制方法。经离子交换树脂处理的大豆乳清无异味,色值也明显下降。

⑥浓缩:除杂后的大豆乳清已经成为大豆低聚糖稀溶液,经浓缩干燥就成为固体大豆低聚糖产品。

为节省能耗,先把稀糖液送入反渗透装置中,除去 90% 以上的水分,使稀糖液浓度提高到 12% 以上。

再转入减压蒸发设备中,在负压下于 $65\sim 70\text{ }^{\circ}\text{C}$ 沸腾蒸发。蒸发提浓到含糖超过 30% 时,用超滤装置除去悬浮物和细菌,成为符合食用标准的大豆低聚糖糖浆。

⑦干燥:用高压泵以 $(14\sim 16)\text{ MPa}$ 压力,把糖浆送入干燥塔顶部,通过雾化器变成雾状的细小液滴群,与 $180\sim 190\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的热风接触,液滴水分迅速蒸发后成粉状或粒状固体。此时热风温度急速下降,成为湿空气经分离器排出,出口温度降至 $84\sim 89\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。收集塔内固体物即得大豆低聚糖产品。