

实用轻工化工技术工艺资料汇编

国外精细化工技术工艺配方 汇 编 (五)

孙伯鲁 主编



新华社经济资料部

目 录

精细化工的发展和竞争	(1)
食品添加剂	(3)
山梨酸的生产	(14)
国外墙壁涂料的进展	(18)
乳胶漆用分散剂	(21)
黑板用涂料	(30)
金属罐盒内衬新涂料	(32)
没有氧不干和有氧不干的漆	(32)
国外无机颜料的概况及技术发展动向	(33)
液状有机颜料绿的研制动态	(36)
用云母制陶瓷颜料	(41)
金银水彩颜料的制法	(42)
日本新开发的活性染料用固色剂	(43)
无纺布用粘合剂	(43)
单组分硅密封胶配方	(50)
合成檀香	(52)
香兰素的制造	(60)
BASF公司的新鞣剂	(64)
由废轮胎干馏制造炭黑REC—100	(65)
改性土豆淀粉用于糖果生产	(66)
乳液上光剂配方	(67)
减摩剂配方	(71)
活性钙的制法	(73)
做豆腐用的消泡剂	(74)
焰火用有色发烟剂	(74)
固体防雾剂	(75)
粉末灭火剂	(76)
防止落果剂	(77)
可擦拭墨水和圆珠笔油的橡皮	(78)
圆珠笔墨水	(80)

优良除锈液.....	(81)
工艺品用人造大理石.....	(81)
尘埃吸附垫.....	(82)
自行施釉的陶瓷件.....	(84)
葡萄酒的无菌包装.....	(85)
饮料冷却杯.....	(85)
强化玻璃容器.....	(86)
带吸管的饮料杯.....	(87)
纸制饮料容器.....	(88)
壁纸、格扇纸等变色粘合材料.....	(88)
吸水性卫生用品.....	(89)
黄芩药物化妆品.....	(90)

精细化工的发展和竞争

当前,愈来愈多的化学公司正在放弃传统产品,而向高增值产品——精细化工品方向发展。例如,世界化工巨头杜邦、拜耳、巴斯夫、孟山都、住友等等,都不再向大宗化工产品发展,而转向精细化学品、功能材料、生命科学等技术密集、高增值行业。为此,法国政府还采取各种特殊的扶助措施,帮助精细化学品获得国内市场,使其成为法国的战略工业;日本政府1968年就提出“日本化学工业向精细化工发展,今后重要的是加强精细化学品的国际竞争力。

现代化管理必须具有强烈的竞争观念。我国商品经济的发展,也必然促使人们加强效益观念、信息观念、竞争观念、时间观念以及价值观念。尤其是精细化工的发展更为突出。国外各大公司正在发挥精细化工的技术优势以保持各自在世界市场上的竞争地位和攫取更高的利润,目前它们采取了各种竞争策略。

一、以经济效益为杠杆,调整结构,进行改革

为了适应新环境,对生产结构和管理形式进行调整和改革。例如欧洲最大的合成纤维生产企业,英国帝国化学公司(ICI),最近因其产品竞争不过美国进口货,造成经济损失,决定削减乃至完全放弃合成纤维,以集中力量发展高附加值和高性能产品的生产。西德巴斯夫公司近几年调整并改革了塑料生产,关闭了年产33万吨的PVC生产,从大吨位普通塑料转向生产高值的专用产品——工程塑料,研制高强度、耐高温的聚合物合金,用于汽车制造、通讯业和电子技术,代替金属的专用产品,取得了巨大的经济效益。

据美国化学制造商协会报告,由于美国化学工业在1985年采取艰苦的结构重整决策后,于1986年大为复苏,净利润比1985年剧增54.5%,总产值为2160亿美元,而化学产品的交货额仅增加1%。

二、多种经营,综合利用

精细化工经营侧重于以原料出发的产品“树状化”、从改型改性出发的产品系列化、从工艺及设备出发的加工通用化,争取在同行优质产品中成为成本最低的竞争者。为此更新设备,选取性能更优的催化剂和更廉价的原料,甚至采取转让过剩或过时的生产装置,关闭或更换陈旧车间及降低运费等措施。

为了多种经营和提高经营效率,不但砍掉重叠机构,还将一些不同行业企业合并,组成综合经营的大型企业,使其在国际市场上具有更大的竞争力。如当前最热门的电子化学品,杜邦公司不但大量供应,还经营电子元件,它的销售额占世界首位,年利润递增16~20%。美国柯达公司不但生产电影胶片,也发展醋酸纤维和醋酸、醋酐的生产。

这就是说，当代化工企业互相渗透，各行各业之间的依赖关系愈来愈密切，而那种传统的学科界限或经营正在消失。

三、重视新领域的开拓，提高研究与开发费用

国外称研究与开发为“头脑公司”，研究与开发所用经费都很高。据统计，美国13家化学公司的研究开发费用占销售额的4.8%，杜邦、孟山都、氰胺公司则在7%以上，联邦德国平均为5.5%。从最近统计的世界最大的杜邦公司的科研领域及总投资（见下表），就可看出世界化学工业的发展趋势。

表 杜邦化学公司的科研领域及总投资		
科 研 领 域	1983年(%)	1984年(%)
聚 合 物	40	40
生命科学	22	26
化学加工	12	11
电子和光合作用	11	12
石 油	8	6
煤 炭	2	2
其 它	5	3
总投资(百万美元)	966	1097

又如瑞典伯老开米化学公司，有雇员740人，1982年产值1.1亿美元，主要生产表面活性剂。但该公司特别重视开发水煤浆的添加剂和选矿的药物研究，仅研究开发经费一项就占营业额的12%，使瑞典水煤浆应用在世界上一一直处于领先地位。

当然，各国在产品转移过程中也十分重视资金和资源的使用。据美国咨询资源公司预测，美国生物技术医药品、化学品和农用化学品的销售额将从1985年的4200万美元增至1988年的12亿美元。日本侧重于高效分离膜、导电性高分子材料、生物反应的发酵技术。联邦德国研究重点是医药、农药领域的生物技术、聚合物、感光材料、精细化学品和情报信息技术产品等。苏联重点是开发特纯复合聚合物、离子交换膜和微过滤膜、优质饲料添加剂。医用新型活性物质。

此外，当一种新产品开发出来以后，除了在产品质量和价格等方面的竞争外，还必须加强产品的技术服务。才能较好的开拓和占领市场。

四、灵通的信息,快、准的情报是企业兴旺的保证

目前各公司都特别重视情报，设有专门的情报中心，追踪、监视、掌握、分析、预测国内外行情和趋势，特别是竞争对手的情况和市场信息更是研究开发新品种的重要依

据。日本战败后三十年高速发展就是靠技术情报起家的，所以日本人搞商业情报在世界上是最有名的，仅三菱财团一家在世界各地就有一百多个办事处，拥有三千名搜集各种情报的工作人员，情报费占产品销售额的1%。

综上所述，现代企业不再是单个工厂，而是专业化公司，它的内部结构是建立在企业功能的分工基础上的，一般包括市场规划、研究发展、生产工厂、产品销售和技术服务等部门，而每个部门的内部还有进一步分工；企业外部也有一批为它服务的专业化企业，所以必须处理好横向和纵向各层次之间的关系，在发展中竞争，在竞争中取胜。

参 考 文 献

- [1] 《CEN》，1985，12，16
- [2] 《Eur. Chem. News》，1985，12，16
- [3] 《精细化工信息》，1985年第2期
- [4] 《PROMT》，78(4)，1986
- [5] 《CIN》，15(35)，1986
- [6] 《国际经济行情》，1986，12，30
- [7] 《Information Chimie》，1986，10
- [8] 日本《化学工业日报》，1985，7，2
- [9] 《上海化工》，1985年第1期

食 品 添 加 剂

一、概 况

食品添加剂是指食品加工过程中添加少量对人体无害的物质，就可以以某种理想的方式影响食品的性质，显著地改善工艺操作条件，提高食品的色泽、香味和组织结构，强化营养素，增加贮藏稳定性等等，不少国家包括我国在内，认为食品添加剂有狭义和广义两种概念，狭义的就是为上述目的有意识加入的物质，广义的还包括食品加工的一些辅助剂等。

食品添加剂的一个显著特点是品种繁多，销售量大。目前国外使用的食品添加剂总数已达14000种以上，其中直接使用的约有4000种，间接使用的约有1万种，常用的有600种左右。

美国是食品工业最发达国家，1981年食品工业销售额为2894亿美元，1978~1981年平均年增长率为10.4%。食品添加剂的种类及销售额也均居世界首位，总数达3450种（其中使用食品添加剂名称的1139种，不含有害成分的2286种，色素27种）。1982年美

国食品添加剂产量平均每人10磅(4.54公斤),销售总额达53亿美元,相当于我国同年食品工业总产值(折合270亿美元)的20%,预计1987年销售总额将达61亿美元。目前美国消费者中,虽然有人对食品添加剂的安全性抱怀疑态度,但预计八十年代食品添加剂的消费量平均每年增长率为4%,消费额的平均年增长率为11.1%,预计1990年的消费额为1978年(1283.5百万美元)的四倍以上。美国玛格利斯市场研究公司的研究报告,预测美国食品添加剂的用量,在今后十年期间,平均每年将增长9%,十年后增长一倍。

其次是日本,近年来随着食品的多样化,出现了各式各样的食品,如冷冻食品、磨碎鱼肉制品、调味加工品、简易食品等,因此,食品添加剂的使用日益增多,食品添加剂市场日益扩大,1982年销售额为3000亿日元,而且逐年增加,日本战后食品添加剂的生产与销售已形成一体系,经营食品业的厂商约有173万多个,其中经营食品添加剂的就有61000多个,占35%(包括制造业1773个,贩卖业59000多个)。日本现有食品添加剂1107种,其中347种是化学合成的产品,不受限制使用的天然食品添加剂760种。

西欧国家1980年食品添加剂销售额达20亿美元。今后5~10年食品添加剂的增长率较高,预计非营养性合成甜味剂、乳化蛋白制品、调味品、组织改良剂将实现商品化,出现添加剂市场。联邦德国、英国、法国三国食品添加剂的消费额占本地区的3/4左右。

亚洲、非洲、大洋洲的许多国家和地区受其它国家影响较深,如澳大利亚受英国影响,非洲受法国影响,菲律宾受美国影响,新加坡受英国影响,南朝鲜基本与日本一致,但又受美国影响等。

我国食品添加剂目前处于开发阶段,尚无完整的统计数字。据1980年初步统计,年产量为10万余吨,其中90%左右是碳酸钠、碳酸氢钠、盐酸等通用化工产品,真正具有特点的添加剂品种少,产量低,近年来已加强对食品添加剂的开发和研究。1982年下达的食品添加剂使用卫生标准(GB2760—81)中有216个品种,其中香料145种。现又增加了207种允许使用的香料,总计有423种,还有几十种正在审批中。目前,我国食品添加剂的销售额每年已达3亿元左右,但是,与发达国家相比,差距很大,有些产品由于价格较高,影响了推广应用,不少品种还是空白,需要靠进口解决。

二、现状与动向

1. 防腐剂

目前发达国家虽冷藏设备普及,但化学防腐剂使用方便,效果好且不耗能,使用量逐年增加。美国食品防腐剂用量近年来以3.0%的平均年增长率上升,1985年产量为3万吨左右,产值6500万美元。预计到1990年将达3.8万吨,产值为18500万美元。日本现已达到年产1万多吨。

国际市场供应的防腐剂品种较多,美国有50多种,日本有43种,香港27种,西欧等国也有数十种。其中主要品种是山梨酸及其盐类、丙酸及其盐类和对羟基苯甲酸酯类。我国现普遍使用的还是苯甲酸及其钠盐,山梨酸及其盐类和丙酸及其盐类的应用正在大

力开发。

(1) 苯甲酸及其钠盐

其优点是成本低(4元/公斤),在酸性食品中使用效果好,缺点是防腐效果受pH值影响大,pH值大于4效果明显下降,且有不良味道。现日本和香港等地已不准进口添加苯甲酸类食品。我国目前有8个生产厂,产量达2600吨/年以上。

(2) 对羟基苯甲酸酯类(又名尼泊金酯类)

防腐效果优于苯甲酸类,使用量约为苯甲酸类的1/10,缺点是水溶性较差,价格较高(尼泊金甲酯为70元/公斤、乙酯为38元/公斤、丙酯为100元/公斤)。

日本生产总能力为7000吨/年。英国产量不到1000吨/年。我国广州东潮化工厂已批量生产食品级尼泊金乙酯和丙酯,生产能力150吨/年。尼泊金丙酯我国已列入食品添加剂使用卫生标准。

(3) 山梨酸及其盐类

山梨酸防腐剂是目前已工业化的毒性最低的防腐剂,毒性仅为苯甲酸的1/4,使用范围比苯甲酸类宽,也没有苯甲酸类的不良味道,因此在国内外均有取代苯甲酸类的趋势。

日本1984年生产能力达1.28万吨。美国1982年生产能力为5800吨,预计1987年将达6700吨。我国目前已有18个以上单位研制或生产山梨酸,生产能力不到2000吨/年。

(4) 丙酸及其盐类

因丙酸及其盐类对能引起面包产生粘丝状物质的好气性芽孢杆菌有抑制作用,而对酵母几乎无效,国内外广泛用于面包及糕点类防腐。

目前丙酸世界产量为11万吨/年。日本1984年产量达2800吨(丙酸钙200吨,丙酸钠600吨)。其它国家有美国联合碳化物公司(6.8万吨/年)、依斯曼公司(2.5万吨/年)、塞纶尼斯公司(0.7万吨/年)、西德巴斯夫公司(4万吨/年)、英国石油公司(1.8万吨/年)。美国1984年丙酸消费量4.7万吨(25%丙酸钙钠、21%食品和谷物防腐、20%醋酸丙酸纤维素塑料)。西欧消费量3万吨左右,80%用于食品和饲料防腐。我国最近已批准使用丙酸钙和丙酸钠,正在制定国家标准。目前还主要依靠进口(丙酸、丙醛、丙醇三丙每年约进口1200~1500吨,其中丙酸占50%、丙醇为40%、丙醛为10%),但北京化工研究院等单位开发的羰基合成法生产三丙技术已经取得很大进展,预计“七·五”期间将建成万吨级丙酸生产装置。丙酸钙(钠)国内已有7个单位批量生产,例如除原有的北京化工厂生产外,1985年2月福建省泰宁精制化工厂引进北京化工研究院技术,采用喷雾干燥新工艺,建成了丙酸钙(钠)100吨/年的装置,产品质量达到国外先进水平。

(5) 脱氢醋酸

虽为酸性防腐剂,但对热稳定,难离解,可在中性条件下使用。日本原允许用于豆腐乳、奶油、酱油、腌菜等,1973年因出现肾结石等问题,现只允许用于干酪、黄油、人造奶油等,禁止用于其它食品。日本现仅有合成化学公司一家生产,能力为200吨/年左右。我国南通醋酸化工厂有10吨/年的装置,可按需求量扩大生产能力。

国外对现有公认安全的防腐剂主要是进一步完善生产工艺,以求降低成本和销售价格。例如由山梨酸合成,开展的有合成催化剂的选择,内酯水解条件的优化,以及重结晶母液用大孔阴离子树脂回收山梨酸等。我国目前食品级山梨酸售价高达40~80元/公斤(美国和日本售价折合人民币为10~15元/公斤),因此提高产品得率和降低成本是当务之急。

国外还在积极开发安全、高效、经济的新型防腐剂。例如美国研制的富马酸二甲酯,据说可使面包在475天内不发霉(丙酸钙最长为30天),氨基酸类的抑菌作用也日益受到重视。

2. 抗氧化剂

抗氧化剂一般分为油溶性和水溶性两种。美国现使用的约有26种,日本有11种,西德有12种,英国有12种。抗氧化剂不仅可以添加在动植物油及各种食品中,美国等国也在狗、猫等动物的食品中使用,因此用量很大,估计美国1985年抗氧化剂销售额达7200万美元。

(1) BHA

通常为3-特丁基-4-羟基茴香醚和2-特丁基-4-羟基茴香醚两种异构体的混合物,是我国允许使用也是国外广泛使用的油溶性抗氧化剂。过去一直认为BHA安全性好,近年日本试验表明对大鼠前胃有致癌作用,现国外正分别用狗、猴等做进一步试验,FAO/WHO联合食品添加剂委员会将对其安全性重新评价。

(2) BHT (2,6-二特丁基对甲酚)

也是我国与国外允许使用的油溶性抗氧化剂。美国1984年需要量为1.49万吨,除用于食品工业外,还用于橡胶、塑料、汽油作抗氧化添加剂。其抗氧化性与耐热性都比较好,也没有BHA的特异臭,价格低廉,最近试验证明没有致癌性,预计BHT将逐步取代BHA。

(3) PG (没食子酸丙酯)

也是各国广泛使用的油溶性抗氧化剂。其对猪油的抗氧化作用较BHA或BHT强,与柠檬酸或酒石酸混用,不仅可增效,还可防止变色。

(4) TBHQ (特丁基-对苯二酚)

是美国1972年批准使用的油溶性抗氧化剂。其用于植物油效果好,添加TBHQ,过氧化价可控制很低,但不能防止过氧化物分解。现日本、加拿大等国还未批准使用。

我国生产BHA的是上海益民食品四厂,能力为10吨/年左右,价格150元/公斤。BHT由上海向阳化工厂和苏州益民化工厂生产,生产能力较大,除国内应用外,还有一定数量外销,价格为18元/公斤。PG由西安化学试剂厂和上海益民食品四厂生产,价格为150元/公斤,经扩大规模和改进工艺后估计可降至50元/公斤。TBHQ由上海等地正在开发。

(5) 维生素E (dL- α -生育酚)

是世界各国认为安全性高的天然抗氧化剂和仿天然抗氧化剂,因此它的用量正在增加。维生素E耐热性高,在较高温度下仍有较好的抗氧化效果,而且耐光、耐紫外线、

耐放射性强,而BHA和BHT较差,日本自1982年禁用BHA以来,维生素E用于油脂抗氧化研究报道越来越多。目前天然物提取维生素E的最大生产厂家为西德的亨克尔公司,其产品占世界天然维生素E的60%,其次是美国的伊斯曼公司,占35%,日本的卫材公司占5%。据美国市场研究机构Eidib分析,美国维生素E的产量从1982年的1.15亿美元增加到1983年的1.45亿美元,估计还将以6.7%的平均速度增长。合成维生素E的最大生产厂为美国的罗氏公司,占世界合成维生素E的1/2,其次是西德的巴斯夫公司,占1/3。现市场上合成维生素E的年消耗量达7000吨/年,主要是医药和饲料添加剂用,作食品添加剂用的约为1000吨/年。国外用作抗氧化剂的主要为天然维生素E,价格比合成的高2.3倍左右。全世界天然维生素E的年消耗量在800~1000吨之间,天然维生素E约每年递增3%。

我国目前用合成法生产的维生素E(200多吨/年)主要用于医药,同时价格也高(130元/公斤),用于食品经济上还有一定的问题。近年来从小麦胚芽油等原料提取天然维生素E已受到重视,但从经济上考虑,还有不少工作需做。合成法生产维生素E的技术改进最近取得较大的进展,例如化工部西南化工研究院和吉林化学工业公司共同完成的异戊二烯合成维生素E技术已通过部级鉴定。300吨/年装置的基础设计通过了审查。产品质量符合中国药典标准。

(6) L-抗坏血酸

是各国常用的水溶性抗氧化剂。估计美国1985年需要量为1.9万吨,27%用于食品和饮料,1980~1985年增长率为7%。日本1974年需求量为350吨/年,在与异抗坏血酸竞争中曾一度因价格不利而下降为200吨/年,1977年以来需求量有增加的趋势。日本生产的异抗坏血酸93%用于食品工业。

我国的抗坏血酸主要供医药用,1985年辽宁省商业科学研究所、安徽生物研究所等单位研制了D-异抗坏血酸。山西省生物研究所研制了D-异抗坏血酸钠,现已由浙江湖州食品添加剂厂生产,生产能力为100吨/年。

国外应用的抗氧化剂还有L-半胱氨酸盐酸盐,愈创树脂、降二氢愈创酸等。此外许多食用香料,如丁香、花椒、茴香、姜和桂皮均有抗氧化作用,我国民间早已有所应用。

目前各国正在积极开发新型抗氧化剂,如美国为了解决合成抗氧化剂的安全性问题,研制了人体不能吸收的高分子抗氧化剂,从香辛料迷迭香叶中提取天然抗氧化剂等。最近国内外还有不少从茶叶、小豆中提取天然抗氧化剂的报道,日本研制成功从甘草中提取新型抗氧化剂-沙卡隆SD。我国宜兴宜丰化工厂已生产用于果汁罐头抗氧化的柠檬酸亚锡二钠。

在实际使用中,如何提高抗氧化剂的使用效果也是各国正在探索的课题,例如合理使用增效剂和与吸氧剂结合使用等均能更好发挥抗氧化剂的作用。

3. 食用色素

食用色素分天然与化学合成两种。天然色素由于安全性高,有的还有一定的营养价值或药理作用,而且来源丰富,有取代合成色素的趋势。

我国对合成色素的使用一直比较重视,指定上海染料研究所为化工部、卫生部、国家工商行政管理局唯一定点生产厂,产品为胭脂红、苋菜红、柠檬黄、日落黄、靛蓝(后试制成功亮蓝,1986年又推出新产品食用果绿和牛奶巧克力色)据市场预测,现我国合成色素年用量为700~750吨,该厂1985年产量已达800吨,可满足全国食品、医药化工用。

我国已列入食品添加剂使用卫生标准的天然色素有姜黄、甜菜红、虫胶色素、红花黄色素、辣椒红素、不加铵盐生产的酱色、红曲米、叶绿素铜钠盐和 β -胡萝卜素等。

近年来,我国研制或已投入生产的天然色素有越桔红色素、玫瑰茄红色素、红花黄色素、菊花黄色素、甜菜红色素、萝卜红色素、椒橙椒红素、以及从紫菜中提取的红色、蓝色、紫色三种色素和从蔬菜中提取的绿色素等。

天然色素最大的缺点是稳定性差,因此提高其稳定性是目前各国正在解决的一个重要问题。此外,天然色素成本高,如能通过技术革新,或利用微生物培养和植物组织培养等,则可以大规模生产,降低生产成本,这可能成为今后天然色素的发展方向。

4. 乳化剂

乳化剂是食品工业使用最多的添加剂,约占食品添加剂总量的1/2。七十年代食品乳化剂需求量逐年增加,估计现全世界年用量已超过20万吨,1981年美国用量15.2万吨,1990年将达18.3万吨。日本乳化剂用量已达工业用表面活性剂的3%,1982年用量达1.7万吨。

目前世界上使用的乳化剂有几十种,美国约有58种,日本有19种之多,其中甘油脂肪酸酯、山梨醇酐脂肪酸酯、蔗糖脂肪酸酯、丙二醇酯脂肪酸酯和大豆磷脂五类约占全部产量的70%左右,产值约占40%左右。

(1) 甘油脂肪酸酯

是使用量最大的食品乳化剂,欧美用量占食品乳化剂的60~70%,现美国每年消费量为10万吨,西欧为5万吨左右。目前单酯含量40~60%的甘油脂肪酸酯,因价格低应用广泛。但单酯含量90%以上的高纯单甘酯,近年来需求量有所上升。甘油脂肪酸酯是我国目前唯一形成较大生产能力的食品乳化剂,重庆长江化工厂等产量约为400吨/年,但单酯含量低,高纯单甘酯的研究才刚开始。

(2) 蔗糖脂肪酸酯

在日本已占食用乳化剂的第二位,因生产技术复杂,价格高(45元/公斤),其它国家用量较低。我国金华第二制药厂和武汉油脂化学厂已有批量生产,不少单位正在研制,研究重点是完善生产工艺和提高收率。

(3) 山梨醇酐脂肪酸酯(Span型)和聚氧乙烯山梨醇酐脂肪酸酯(Tween型)

这两种系列产品,乳化效率高,应用范围广,但一般味道略差,常与其它乳化剂配用。日本主要有花王-阿德拉斯等6家公司生产。我国金华工科所研制的Span60(单酯为主)和Span65(三酯为主)正在兰溪化肥厂进行100吨/年中试。温州清明化工厂也拟生产Span和Tween型产品。南宁葡萄糖厂已建成由木薯淀粉为原料生产山梨醇酐硬脂酸酯的装置(1000吨/年),产品用于面包,效果很好。

(4) 大豆磷脂

美国粗大豆磷脂精制后可制取粉状蛋黄素作营养剂，同时添加于面包还起乳化作用。目前全世界大豆磷脂产量约为10万吨，我国已有上海油脂一厂等单位批量生产，不少单位拟进行提取工艺和应用研究。

其它乳化剂，国内近年来批量生产的有西安化学试剂厂的硬脂酰乳酸钙（长春、上海已投入中试）、丙二醇脂肪酸酯，以及郑州化工厂的硬脂酰乳酸钠等，还有多种乳化剂正在积极研制，有些单位也在探索乳化剂的复配，以发挥协同效应，扩大应用领域。

5. 增稠剂

现国外使用的增稠剂约40种，用量为25万吨/年。我国现有果胶、明胶、琼脂、羧甲基纤维素、海藻酸钠等，国外品种还有变性淀粉、树胶类的鹿角菜胶、吉阿胶、藻朊酸、丙二酯和从黄肝菌制取的汉生胶等

果胶、明胶和琼脂是各国应用最广泛的增稠剂。果胶日前主要从柑桔皮中制取。我国目前因柑皮的收购存在问题，每年仅产柑桔粗制果胶几吨，需从丹麦等国进口30吨（4万元/吨）。预计到1990年我国食品工业需果胶1000吨，因此上海食品工业研究所开发了从向日葵盘提取果胶工艺，已在新疆等地建成中试装置。山东益都蚕桑研究所正在进行从蚕沙提取果胶的中试。辽宁省商业科学技术研究所和山西大学正在分别研制从山楂和柿子中提取。国外最近报道了从鸡蛋壳中提取，利用微生物发酵法从桔皮中萃取果胶，产品分子量大，胶凝力强、质地纯、得率高。

明胶是目前国内外市场紧缺产品，国际市场年需求量20万吨，而年供应量仅15万吨。国内市场年需求量3万吨，而年供应量仅4500吨，缺口很大。

变性淀粉是近来国内外大力开发和应用越来越广的增稠剂。上海淀粉技术研究所已研制成功5种变性淀粉，即吸收型、磷酸酯、交联、醚化、醚化交联淀粉。“七·五”期间上海计划新建10万吨淀粉加工和发酵制品联合企业，生产的变性淀粉主要用作食品增稠剂，用于冰淇淋、方便食品和饮料。

海藻酸钠是我国正在大力推广的一种新型增稠剂，主要从海带加碱提取，不仅可用于面制品和其它食品作增稠剂，还有营养和保健作用。从藻类中还可提取卡拉胶，北欧和北美发展很快，日本和苏联也有生产，世界产量已达1万吨左右。我国海藻资源极为丰富，是发展我国食品增稠剂新品种的良好基础。

6. 面粉改良剂和面团膨松剂

面粉改良剂可缩短面粉的漂白和后熟时间，改善面制品的品质。国外现常用的面粉改良剂有过氧化二苯甲酰、过硫酸铵、溴酸钾、二氧化氯、硬脂酰乳酸钙和半胱氨酸盐酸盐等。我国已把过氧化二苯甲酰列入面粉改良剂，半胱氨酸盐酸盐列入面粉和面包改良剂，溴酸钾列入面包、饼干用品质改良剂。

常用的膨松剂分碱性膨松剂（主要为碳酸氢钠和碳酸氢铵）和复合膨松剂（常称发酵粉，由碳酸盐和酒石酸、酸式磷酸盐、明矾等酸性物质组成）。化学膨松剂作为常用的无机化工产品，各国均有生产，我国化工企业年生产能力为几十万吨。

近年来国内外均在研究新型面包添加剂，最新的改良剂是乳化剂、膨松剂、酶等的

复配产品。例如, Magimix-51为乳化剂、维生素C、溴酸钾和酶复配而成; Baker's Bonus为内含酵母、乳化剂、酶和维生素C的产品。我国北京粮食科学研究所研制的BA-6面包添加剂也含上述成分, 发酵速度快(比传统工艺减少20个小时), 面包蜂孔大小均匀, 口感好, 深受消费者欢迎。广东省粮科所研制的MG-11添加剂也已投入批量生产, 质量达到澳大利亚BF-10添加剂水平。上海食品工业研究所等单位研制的苏打饼干快速发酵添加剂SF-8已进行鉴定, 可把发酵时间由12小时缩短为2小时, 同时可增加饼干产量, 降低生产成本(每吨降低13.85元)。为了尽快提高我国面粉和面制品的品质, 对面粉改良剂和面团膨松剂进行深入研究, 已引起有关部门的高度重视。

7. 调味剂

(1) 咸味剂

食盐是人类生活中不可缺少的调味品, 但过量摄入食盐会导致心血管病、高血压及其它疾病。美国营养科学研究院推荐标准, 每人每天摄入量应为10~3克。日本食盐消耗量居世界首位。为了提醒人们有节制地摄入, 最近正大力推广一种艳丽夺目的彩色盐。目前美国、芬兰、西德和日本等国市场上含50~100%氯化钾的代用盐已成了热销货, 同时也开展了减钠高钾酱油的研究。

因用氯化钾代替食品味道不佳, 新型酵母型咸味剂Zyest在国外已配制成功并大量使用。日本研制了一种不含钠但有咸味的人造食盐(鸟氨酸牛磺酸), 味道很难与食盐区别, 已投入生产, 但售价比食盐高50倍。

我国脑血管发病率居世界之首, 开发低钠盐是当务之急, 现长沙汉沽盐场和江苏制盐工业研究所已研制了低钠盐, 建成了年产4吨的工厂。

(2) 鲜味剂

味精(谷氨酸钠)是常用的第一代鲜味剂, 现世界产量近30万吨/年。美国1981年为2.87万吨。日本目前产量为8万吨左右。我国1984年全国产量为7万吨左右, 人均不到70克, 预计1986年将达8万吨左右。近来对味精生产工艺也有所改革, 1985年复旦大学研究的一次性高糖发酵工艺通过鉴定, 产酸率可从6%提高到9%, 糖酸转化率从41%上升到51%, 味精产量可增加44%。今后味精生产发展动向是培育更理想的菌种和使用新设备, 同时开发换代产品。目前第二代味精(即强力味精, 由谷氨酸钠和核氨酸钠复配), 已风靡世界。最近各国正在开发第三代味精(即风味或营养味精, 由牛肉、鸡肉、虾米、蔬菜为基料复配化学味精而成)。

(3) 甜味剂

甜味剂分为合成和天然甜味剂两类。糖精是目前唯一还在有争议地使用的合成甜味剂。美国消费量1986年将达12万磅, 平均年增长率为6.2%。我国1981年全国14家生产厂产量达5584吨(其中出口1800吨), 近年来价格多次降低(最初为81.6元/公斤, 现约为16元/公斤)。以前禁用的环乙氨基磺酸钠近年来又有所争议, 目前已有40多个国家承认是安全的, 美、英、日等国虽未恢复允许使用, 但要求恢复使用的呼声很高, 预计不久将有可能恢复使用。

蔗糖是各国常用的天然甜味剂, 世界目前产量达2980万吨。由于摄入过量精糖直接

危害牙齿，还会引起肥胖、高血压和冠心病，现各国正在开发新型甜味剂。经一些国家专业保健机构批准出售的有美国的阿斯帕塔姆（即天门冬氨酸苯丙氨酸甲酯）、英国的索吗啉、西德的阿斯萨夫凡-K和日本的甜菊甙等。其中阿斯帕塔姆美国可口可乐公司已用于软饮料中，估计1986年销售额将达5亿美元，价格将可降至35美元/磅，相当于1磅蔗糖甜度的甜精，仅为18美分，低于蔗糖价格。

甜菊甙在日本已有30%代替蔗糖，以甜菊甙为甜味剂的食品每年约增10倍左右。泰国一家报纸报道，国际市场每年可容1万吨甜菊甙，1981~1983年世界蔗糖消耗量的5%已由甜菊甙取代。我国现已有十多个单位从事甜菊甙研制，成都制药化学厂、镇江甜菊糖厂、辽宁盘锦市辽河甜菊制品厂和天津甜菊糖厂已投入工业生产（年产量为10~30吨左右）。预计1986年产量可达150~200吨，1987年将达300吨左右。

目前国内外应用较广的还有山梨醇、木糖醇、麦芽糖醇和果葡糖浆等。山梨醇美国今后5年每年增长率为3~5%，估计1986年产量为3.8~4.2万吨。我国山梨醇目前主要用于牙膏生产和制药工业，今后食品工业用量估计会有所增加。现欧美一些国家对木糖醇的需求正在增加，例如苏联是木糖醇产量最大的国家，每年仍需进口3000吨。美国1985年已有23家公司经销。我国自1979年起相继在吉林化工一厂、保定第二化工厂、浙江开化县化工厂筹建了生产装置，总产量不到600吨，由于成本高（比蔗糖高10倍以上），主要在国际市场上销售。随着多样化食品出现，国内需求会增加，因此，玉米产区已开发木糖醇，是玉米副产品深加工的新途径。麦芽糖醇目前欧美还未大量生产，但日本市场正在扩大。我国保定化工二厂已投产。果葡糖浆美国1984年已有14个生产厂，现全国工业用糖的1/3已被其代替，产品发展到第四代（果糖达95~100%）。目前全世界已有几十个国家正在筹建生产装置，果葡糖浆的生产技术也在不断改进。我国大庆石油化工总厂研究所等已开展高纯果糖的研究。

我国目前除主要开发甜菊甙外，还开发了几种天然甜味剂，例如从罗汉果提取配糖体S-S；甘草根中提取甘草甜；温州密桔的橙皮甙制取二氢查尔酮等。美、日等国也有利用柑桔中含有的柚甙、橙皮甙等黄酮类糖甙的研究报道。

（4）酸味剂

常用的酸味剂一般分为无机酸（磷酸）和有机酸（柠檬酸、抗坏血酸、苹果酸、酒石酸、延胡索酸、醋酸等）。柠檬酸是功能最多、各国应用最广的酸味剂。世界柠檬酸需求量今后将有较大增长，美国1979年~1984年增长率为3~5%，1984年食品工业用量为8~9万吨，目前已达11.4万吨。日本需求量也有所增长，进口比重大，1981年进口6300吨，其中1500吨来自中国，其余为美国。我国柠檬酸产量现已达8000吨/年以上，并已试验成功以木薯为原料的工艺，不少厂也已生产无水柠檬酸。近来国内销路也好，今后前景更为广阔。

磷酸在美国是仅次于柠檬酸的酸味剂，1984年用量约为1.2~1.8万吨，但因其风味和酸味仅适用于可乐饮料，不会渗入柠檬酸占领市场。我国以前磷酸主要工业用，现已有几家厂生产食用磷酸，因食品用很少，生产装置几乎处于停产状态。

苹果酸能掩盖一些蔗糖代替物所产生的后味，所以美国一些低热量饮料厂已用其代

替柠檬酸，同时因可有效地提高水果香型食品的水果风味，许多新型食品和饮料已成为苹果酸的主要用户。美国1985年需用量约为0.5~0.6万吨。我国苹果酸还处于刚开发阶段，无锡轻工业学院直接通风发酵生产苹果酸正在扩大试验。

延胡索酸（又称富马酸）酸味比柠檬酸强（酸味度1.8），低浓度溶液可用于代替柠檬酸。我国食品工业中还未开始使用。

酒石酸可用于一些有特殊风味的罐头食品，加入酒中可增加酒的香味，使酒晋级。美国除国内生产一部分外，还进口一部分，估计每年用量为4500吨左右。日本总生产能力为3000吨/年左右，主要与柠檬酸、苹果酸混合使用。我国已把酒石酸列入标准，使用范围与柠檬酸相同，但还处于开发阶段，最近上海华东化工学院从马来酸羟氯化制取，成本低，深受用户欢迎。

乳酸在食品中因达到相同酸味用量比其它酸味剂大几倍，因此近年来增长不大，但目前由于乳酸钙应用增加，以及清酒酿造中使用盐型粉末乳酸，用途正在扩大。我国已有几个单位建成能力为300吨/年的玉米发酵制乳酸装置。

抗坏血酸目前世界产量达5.5~6万吨，其中瑞士罗氏公司年产量3.4万吨，占世界第一位。美国1981年产量为1.45万吨，1985年增至1.9万吨，平均年增长率7.0%，预计今后增长率为8~10%，产量中70%作维生素原料，27%用于食品和饮料。我国1983年年产4040吨，比1979年增长117.2%，年平均增长率为21.4%，预计今后还将大幅度增长。

葡萄糖糖酸在40℃减压浓缩，则生成葡萄糖酸内酯，继日本用于豆腐凝固剂后，用途正在扩大，我国不少地方也已开展内酯的研制和应用研究。

（5）食用香料和增香剂

目前食用香料已在香料工业中占重要地位，1980年世界合成香料品种达5000种左右。其中食用香料约1500种，仅美国国际香料公司经常使用的就有300多种（包括天然和合成）。展望八十年代，香料工业仍将高速发展，食用香料因利润率高（一般合成香料为20%），增长速度更快。世界上食用香料的生产以美国为首，其次是日本和西欧，主要控制在美国、荷兰、瑞士、德国、日本等国12家大型香料公司手中，占世界总销售额的50%以上，美国食用香料1983年销售额为3.6~3.8亿美元，1986年将达到4.4~4.6亿美元。

近年来新合成的食用香料化合物报道甚多，主要为醇、酸、酯、内酯香料化合物，含氮含硫香料化合物，醛、酮、缩醛、缩酮类香料化合物和杂环香料化合物等。

我国1983年香料生产厂发展到90余家，产量达到16000吨，香精产量11000吨，食用香料不到总量的1/3。列入食品添加剂使用标准的香料香精已有300多种，但一般均为简单的脂肪族、芳香族的醇、醛、酮、酯类。日前全国加快了开发新型食用香料的步伐，已研制和生产的有鸡肉、海鲜类香精、苯甲醛、蓖麻油系列香精、橙味和奶油乳化香精等，同时也开展了新型含硫、氮、氧杂环香料化合物的研制（如呋喃系、吡嗪和吡咯类香精）。在增香剂方面，已有不少单位研制成功乙基麦芽酚。

8. 食品强化剂

(1) 氨基酸类

目前世界氨基酸总产量约50万吨,作为主要食品强化剂的赖氨酸盐酸盐,1982年世界生产能力为4.1万吨/年,其中美国为8000吨/年,日本为3000吨/年,西欧为1.2万吨/年。我国现产量为500吨/年左右。

我国主食大米和面粉中赖氨酸含量偏低,因而蛋白质利用率低。小麦面粉中添加0.2%赖氨酸可使蛋白质营养价值(蛋白质价)从47%提高到71.1%。

目前赖氨酸主要是以淀粉和糖蜜进行发酵制取,1976年日本东丽公司开发了合成-酶法,目前生产能力已从3000吨/年扩大到8000吨/年。我国现采用发酵法,农牧渔业部规划1990年发酵法赖氨酸产量达1万吨,主要用作饲料添加剂。北京营养源研究所开展的合成-酶法已通过小试鉴定。

其它氨基酸强化剂的研究近年来也比较活跃,现已研究成功含硒蛋氨酸和半胱氨酸,添加含硒氨基酸的健康食品在美国等国深受欢迎。

(2) 矿物质和微量元素类

随着营养学和生物化学的发展,钙、铁等矿物质和铁、锌、铜等微量元素对人体健康、智力、发育关系的研究和探讨日益被人们重视。儿童对钙的需求量较高,常用的钙强化剂有10多种,乳酸钙的吸收率最高。但实际应用时碳酸盐和磷酸盐较多,也有直接用蛋壳粉和贝壳粉的,碳酸钙成本较低,且含钙量高,在不缺磷情况下使用居多。目前西安化学试剂厂已生产乳酸钙(200吨/年),主要用于钙质饼干。最近保定研制成功精制骨粉,填补了我国骨粉钙质强化剂的空白,预计我国近几年需骨粉5万吨左右。

铁是人体所需的重要微量元素。美国面粉和面包经铁剂强化,解决了人体摄入量的20%,在瑞典高达40%。某些国家已用铁剂强化食盐,估计不久铁剂强化的乳制品、熏制品、调味品将陆续问世。我国上海已研制乳酸亚铁代替硫酸亚铁,质量超过日本,用其强化的饮料、夹心饼干、巧克力糖果和婴儿断奶食品已投放市场,蚌埠市正在积极开发柠檬酸铁铵强化剂。

我国其它新开发的微量元素强化剂有葡萄糖酸锌、葡萄糖酸铜,以及既有强化作用又有疗效作用的有机锗强化剂和富硒麦芽强化剂等。

(3) 维生素类

目前作为强化剂使用的主要有维生素A,多用于乳制品、人造奶油等。维生素B类主要用于强化面粉和婴儿食品。维生素C主要用于强化饮料,近年来用维生素D强化鲜牛奶预防儿童佝偻病已引起广泛重视。我国北京等地维生素D强化牛奶已批量生产。

我国食品强化剂的开发虽已有新发展,但在强化剂的添加量和使用方法上还需进行大量的研究工作,而且大多数强化剂是医药规格的,还没有强化剂的标准。对于儿童营养食品也应开发适合不同生长发育期的系列产品。

3. 品质改良剂

磷酸盐是目前应用最广泛的品质改良剂,1980年全世界食品磷酸盐的消费量约24万吨(按 P_2O_5 计)。美国1982年消费量已达14~15万吨,其中磷酸钠盐的增长速度最快,用于食品和饲料的磷酸钠盐共9类19个品种。日本化学合成的347种食品添加剂中,有24

个品种是磷酸盐。我国食品工业中应用磷酸盐已有10多年历史,初期绝大部分使用的是砷、铅等杂质含量较高的工业品。1980年化工部组织制定了几个食品级标准,主要生产品种为食品级磷酸、磷酸氢钙、六偏磷酸钠、磷酸二氢钠、磷酸氢二钠。正式批准作为食品添加剂使用的有三聚磷酸钠、焦磷酸钠、磷酸氢二钠、磷酸二氢钠、磷酸氢钙、六偏磷酸钠。最近上海化工研究院试制了焦磷酸钠、磷酸一钠、二钠等品种,还研制了10多种混合磷酸盐。我国食用磷酸盐目前生产能力约有5000~6000吨,但1985年实际产量不到600吨,总开工率为12%。但随着食品工业的发展,我国食品磷酸盐的市场潜力总的来说还是大的,例如上海益民食品四厂生产方便面,每年需几吨磷酸盐,现全部从日本进口,生产方便面的厂日益增多,用量是可观的。同时磷酸盐也是一种优良的豆腐凝固剂,如在豆制品行业中推广,用量也不小。另外,单以上海市熟肉食品一项计,1985年若供应2万吨,即使一半使用磷酸盐,用量为20~40吨,全国各大城市则需几百吨。生产磷酸酯淀粉需5~10%磷酸盐。钙强化剂发展较快,每年消费量已从几十吨增加到几百吨。罐头生产的发展需求量也会上升。因此,磷酸盐品质改良剂虽目前国内用量少,今后15年的发展前景是广阔的。

参 考 文 献 (略)

山 梨 酸 的 生 产

一、前 言

山梨酸(4反-乙反式己二烯-〔2,4〕-酸)为无色无味的针状结晶或白色粉末,熔点132~135℃。1945年C. M. Gooding首先取得山梨酸作为食品抗菌剂的专利。随后人们对山梨酸的应用及防腐效果做了许多研究,并进一步论证了其商业化的可能性。本世纪50年代开始工业化生产山梨酸,由于它的防腐效果好,安全性高而被国际上公认是最好的一类食品防腐剂。目前山梨酸已被广泛用于各类食品中,其应用范围还在不断扩大,在某些食品中有取代苯甲酸的趋势。1980年全世界总产量大约为2.4万吨。1981年美国售价为6.25美元/公斤。

二、国内外科研和生产现状

生产山梨酸的主要路线有:

(1) 乙醛在仲胺盐存在下缩合生成山梨醛(己二烯-〔2,4〕醛)。用氧化银作催化剂,把山梨醛氧化成山梨酸。美国碳化物公司曾采用过该路线生产山梨酸。但于1970年已停止生产。

(2) 巴豆醛和丙二酸在吡啶存在下,生成山梨酸。