

中国工程科技论坛

轻工重点行业 减排降耗技术

● 中国工程院

高等教育出版社

中国工程科技论坛

轻工重点行业减排降耗技术

Qinggong Zhongdian Hangye Jianpai
Jianghao Jishu

高等教育出版社·北京

内容提要

本书是中国工程院“中国工程科技论坛”丛书之一。汇聚了我国轻工、食品领域著名的专家、学者,以“资源与环境协调发展”为主题,围绕轻工行业减排降耗技术、创新性新兴技术、资源高值化利用技术、食品营养与食品安全、食品加工和储运技术等轻工行业的共性关键技术,覆盖了制浆造纸、生物发酵、食品加工与检测、皮革化学、轻化工程等轻工重点学科。

本书将对高校、科研院所、企业研发中心从事相关科研开发的博士、硕士、技术人员起到学术指导和引领作用。这些顶级专家的学术成果和学术思想将为我国轻工重点行业早日实现产业转型和升级发挥重要的推动作用。

图书在版编目(CIP)数据

轻工重点行业减排降耗技术 / 中国工程院编著. -- 北京 : 高等教育出版社, 2014.8

(工程科技论坛)

ISBN 978 - 7 - 04 - 040711 - 2

I. ①轻… II. ①中… III. ①轻工业 - 节能 - 研究 - 中国
IV. ①TS

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2014)第 159155 号

总策划 樊代明

策划编辑 王国祥 黄慧靖

责任编辑 朱丽虹

封面设计 顾斌

责任印制 韩刚

出版发行 高等教育出版社

社址 北京市西城区德外大街4号

邮政编码 100120

印刷 北京汇林印务有限公司

开本 850mm × 1168mm

印张 8

字数 150千字

插页 1

购书热线 010 - 58581118

咨询电话 400 - 810 - 0598

网址 <http://www.hep.edu.cn>

<http://www.hep.com.cn>

网上订购 <http://www.landaco.com>

<http://www.landaco.com.cn>

版次 2014年8月第1版

印次 2014年8月第1次印刷

定价 60.00元

本书如有缺页、倒页、脱页等质量问题,请到所购图书销售部门联系调换

版权所有 侵权必究

物料号 40711 - 00

编辑委员会

主任：陈克复

副主任：孙宝国 石 碧

瞿金平 谢剑平

委员：万金泉 王昌禄 朱蓓薇

倪永浩 单 杨 陈 坚

陈洪章 吴清平 邱学青

赵谋明 姚献平

目 录

第一部分 综述

综述	3
----------	---

第二部分 主题报告及报告人简介

卷烟烟气自由基研究进展	谢剑平	11
食药菌安全优质工厂化生产和精深加工技术研究	吴清平	20
食品发酵与代谢调控技术研究进展	赵谋明	31
中国柑橘工业现状、问题及发展趋势	单 杨	44
功能营养品的发酵制备	陈 坚	53
外界周期强化固态发酵过程的研究	陈洪章	63
木质素及半纤维素利用产业化展望	孙润仓	70
再生植物纤维的微观结构与其造纸性能	万金泉	76
绿色造纸化学品的研究与应用技术	姚献平	88
蓖麻产业与资源环境	王昌禄	96
以循环经济的理念指导食品生产与研发	韩 涛	108
附录 主要参会人员名单		115
后记		121

第一部分

综 述

综 述

2013年11月7-8日,第176场中国工程科技论坛“轻工科技发展论坛——轻工重点行业与资源环境协调发展”在湖南长沙举行。本次论坛由中国工程院主办,中国工程院环境与轻纺工程学部、中国工程院科技合作委员会轻工科技发展促进会、中国轻工业联合会轻工表面活性剂应用研究分会、北京工商大学共同承办,并由湖南省院士联谊会、湖南省农业科学院、湖南省农产品加工研究所协办。

论坛由陈克复院士担任大会主席,在主席台就座的嘉宾有:湖南省副省长张硕辅,中国工程院党组成员秘书长白玉良,中国工程院院士、湖南省政协副主席袁隆平,中国工程院院士陈克复,加拿大工程院院士倪永浩,中国工程院院士孙宝国、石碧、瞿金平、谢剑平,湖南省农业科学院党委书记柏连阳。

中国工程院秘书长白玉良做了重要讲话,湖南省副省长张硕辅,湖南省政协副主席、中国工程院院士袁隆平,湖南省农业科学院党委书记柏连阳相继致欢迎辞。来自加拿大 New Brunswick 大学、郑州烟草研究院、大连工业大学、中粮集团有限公司、湖南省农业科学院、江南大学、广东省微生物研究所、华南理工大学、中国科学院过程工程研究所、杭州市化工研究院、天津科技大学的13名专家分别做了报告。来自中国科学院过程工程研究所、广东省微生物研究所、杭州市化工研究院、湖南省农业科学院、华南理工大学、四川大学、江南大学、大连工业大学、天津科技大学、齐鲁工业大学、南京林业大学、陕西科技大学、太原理工大学、广西大学、长沙理工大学、北京农学院、吉首大学、仲恺农业工程学院、湖南省农产品加工研究所、中南林业科技大学、湖南农业大学及中粮集团有限公司、山东华泰纸业股份有限公司、浙江赞宇科技股份有限公司、湖南果秀食品有限公司、西安开米有限公司等近300余名代表参加了本次论坛。

在论坛开幕式上,大会主席陈克复院士指出:2012年我国轻工业产值达22万亿元,其中农副食品加工、塑料制品、食品制造、造纸及纸制品、家电、皮革及制鞋六大行业总产值超过万亿。这说明我国轻工业过去的一年又取得了重要的成就。但是,随着资源、能源、环境的压力增大,我国轻工业仍然存在与资源、环境协调发展的重大问题。因此,如何节能减排降耗、清洁生产、提高装备技术水平是我国轻工业要持续重视的课题。近年来我国轻工业在与资源环境协调发展方面做出了巨大的努力,各个行业都取得了极大的进步。以造纸为例:2005—2011

年我国纸及纸板产量从 5600 万吨增加到 9930 万吨,增加了 0.78 倍,而废水排放量仅从 36.7 亿吨增加到 38.23 亿吨,增加 0.04 倍。万元产值新鲜用水量 and COD 排放强度近几年也明显下降,表明造纸工业节能减排降耗、清洁生产取得了重要成果。2011 年以来,我国相继出台了《循环经济发展战略及近期行动计划》《工业转型升级规划(2011—2015)》等相关政策,再次明确提出轻工行业应将重心放在节能降耗、废物资源化利用、循环经济产业链等方向,“资源与环境协调发展”将继续成为今后行业发展的目标和方向。我们已深刻认识到资源、能源和环境问题的严峻性,我们应该在促进我国轻工行业可持续发展的历程中发挥关键作用,在未来的 10~20 年间,致力于行业绿色化发展技术的研发与推广,实现轻工业与资源、环境协调发展。轻工科技发展促进会的工程科技论坛为广大轻工领域的科技专家提供了一个科技宣传、科技交流的平台,也是轻工领域科技专家发展进步的平台,通过论坛的召开和论坛出版物的发行,将支持和帮助广大科技专家科技成果的推广,并实现工程化;同时,也为青年科技人才的培养发挥作用。

中国工程院白玉良秘书长指出,轻工行业涉及人民生活的方方面面,科技进步对传统行业的改造和升级起着至关重要的作用,与会的各位专家都责无旁贷。中国工程院作为我国工程科技界最高荣誉性、咨询性学术机构,是国家工程科学技术思想库,为了能够进一步推动和提高我国各工业领域工程技术水平,充分发挥学术引领作用,特别是培养和引导中青年拔尖创新人才的健康成长,为其提供展示最新科研成果的技术交流平台,在我国轻工领域,围绕轻工业技术发展方向,自 2008 年以来,相继以“节能减排技术”、“生物质化学品”、“减排降耗技术”、“资源与环境协调发展”等为主题,举办了多场工程科技论坛,多届不同主题轻工科技发展论坛的成功举行,也必将对轻工行业的技术进步和经济结构转型产生积极而深远的影响。

本场论坛大会报告情况如下。

加拿大 New Brunswick 大学教授、加拿大工程院院士倪永浩做了题为“以纤维素新材料为平台的生物质精炼”的报告。报告从化石类燃料和可再生燃料对比出发,总结了以单一燃料为平台的生物质精炼的商业化的局限性,阐述了以生产溶解浆纤维素为起点,以开发高附加值纤维素新材料为目的,以纤维素材料为平台的生物质精炼整合的前景。

郑州烟草研究院研究员、中国工程院院士谢剑平做了题为“卷烟烟气自由基研究进展”的报告,提出:卷烟烟气自由基被认为是吸烟导致健康风险的主要物质之一。报告从分类、组成、来源以及形成机理等方面对卷烟烟气自由基进行了简要的综述,并指出了当前卷烟烟气自由基研究的热点和存在的问题。

大连工业大学朱蓓薇教授做了题为“海珍品加工关键技术研究及产业化”

的报告,主要介绍海参、鲍鱼、扇贝、海胆等产量相对较少,但品味独特,营养价值和经济价值比较高的海珍品加工关键技术研究及其产业化。详细阐述了所突破的海参自溶酶控制技术,海珍品热加工食品的质构控制技术,活性多糖、多肽、脂质、色素等生物活性物质的高值化利用技术以及技术成果在辽宁、山东、福建、广西、河北等省、自治区多家企业的推广应用,开发了系列深加工产品,为多个国家、省、市的驰名商标和知名品牌提供了科技支撑,为我国海洋食品加工业的发展起到了重要作用。

中粮集团有限公司总工程师岳国君研究员做了题为“生物质能源关键技术工程化研究现状及方向”的报告,报告指出,生物能源工程技术联系着一个庞大的系统工程,为了实现生物液体燃料的工程化,生物工程与化学工程相结合,生物能源工程技术初现端倪。预计不久的将来,随着生物液体燃料产业的发展壮大,一个新的学科分支——生物能源工程可能会诞生。当前生物液体燃料的研究工作正处在理论创新的关键时刻。已进行了大量工程实践,提出了以提高净能量为核心的一系列课题。

湖南省农业科学院副院长单杨研究员做了题为“中国柑橘工业现状、问题及发展趋势”报告,指出:中国不仅是世界柑橘的起源中心,也是柑橘生产与加工大国之一,柑橘产业已成为推动我国新农村建设的支柱产业之一。报告介绍了我国柑橘工业的现状,分析了我国柑橘工业的发展趋势,阐明了存在的问题,并提出了相应的对策。

江南大学校长陈坚教授做了题为“功能营养品的发酵制备”的报告,指出:功能性营养化学品对于人体健康具有重要意义。然而,其较高的生产成本限制了功能营养化学品市场的扩张。在新的功能性营养化学品生物合成途径及其调控机制不断得到阐明的基础上,微生物代谢工程和发酵过程优化技术是实现功能性营养化学品工业化的关键。工业发酵技术有望替代大部分传统提取法和化学合成法生产工艺,进行一些重要的功能性营养化学品更为高效的低成本生产。

广东省微生物研究所所长吴清平研究员做了题为“食品微生物安全快速检测和高效控制技术研究”的报告,报告主要内容:针对我国食药菌产业中高值品种缺乏、工厂化栽培高能耗、深加工产品主要活性成分结构及功能不明晰,以及工厂化栽培中出现新污染源的严重影响产业生存发展的问题,由广东省微生物研究所牵头,国内多家企事业单位共同研发,设计出新颖独特的技术路线,形成四大专利群:发明了野生食药菌高值品种高效筛选和快速驯化技术,首次建立涵盖非洲和西藏的高值食药菌种质资源库,发掘出大批高值化品种;发明了高温品种选育和高低温品种优化配置的食药菌工厂化现代节能生产新技术,

应用后节能效果明显;发明了基于构效明确化合物分离提取的食药菌深加工技术,开发出系列化保健产品和营养味美的健康食品以及大宗风味营养基料;发明了高值食药菌工厂化生产新危害源快速监控技术,有效解决了产业中新出现的重大食品安全威胁。成套技术经省级鉴定达到国际先进水平,已推广到大批食药菌生产企业应用,创造了显著的经济效益和社会效益,显著提升了我国食药菌产业的现代化水平和国际竞争力。

华南理工大学赵谋明教授做了题为“食品发酵与代谢调控技术研究进展”的报告,指出:发酵与代谢调控技术是生物技术领域具有突出显示度的关键技术,在食品工业中具有广阔的应用前景。综述了发酵与代谢调控技术在食品工业中的具体应用,该技术在提高发酵食品生产效率、品质和安全性,促进传统食品产业升级改造中发挥了巨大作用。

中国科学院过程工程研究所陈洪章研究员做了题为“外界周期强化固态发酵过程的研究”的报告,报告主要内容:固态发酵技术起源于中国,具有悠久的历史,因其具有节水、节能、高得率、清洁等优势逐渐受到各国的重视。但由于人们对固态发酵本质认识的不深入,以及相关发酵设备及其配套工艺研发的滞后,造成了固态发酵在大规模应用中存在诸多问题。报告分析了固态发酵的本质内涵及其发展历程,提出外界周期刺激强化固态发酵过程传递新原理,成功地放大到 50 m^3 、 100 m^3 ,建立若干个产业化示范工程。

华南理工大学副校长邱学青教授做了题为“木质素基纳米材料的制备研究”的报告,指出:木质素基纳米材料的制备为制浆造纸废液中回收的工业木质素的应用提供既新颖又广阔的前景,同时开辟了木质素产品高附加值应用的新领域。本研究通过碱木质素(AL)乙酰化处理得到乙酰化木质素(ACL),利用自组装法制备了结构规整的木质素胶体球,使用垂直沉积法将木质素胶体球制备成二维胶体阵列。乙酰化木质素胶体球的制备实现了木质素两亲聚合物微结构从“无序”到“有序”的转化,为新型木质素基纳米材料的制备提供了理论基础与应用指导。

华南理工大学万金泉教授做了题为“再生植物纤维的微观结构与其造纸性能”的报告,揭示了植物纤维回用于造纸过程中细胞壁孔、纤维晶态结构及纤维表面化学基团与纤维性能衰变的关系,发现再生植物纤维的成纸性能随着纤维细胞壁孔隙不可逆关闭而下降,随着纤维基原纤聚集尺寸、纤维素结晶度的增大,再生植物纤维成纸性能下降,再生植物纤维中羧基含量的减少及纤维分子内氢键的增加是导致成纸性能下降的另一个重要原因。该研究已形成再生植物纤维回用品质调控专利技术成果多项,并在造纸行业得到了广泛应用。

杭州市化工研究院院长姚献平教授做了题为“绿色造纸化学品的研究与应

用技术”的报告,指出:我国造纸工业普遍存在资源、能源、环境等瓶颈制约技术难题。绿色造纸化学品的研究与应用对于破解这些技术难题能起到十分重要的作用。姚教授结合多年从事造纸化学品研发的实践,介绍了在绿色造纸化学品的研发,以及在节约木材纤维、节能降耗、节水减排等方面的研究应用技术成果、进展情况和一些典型的应用实例。

天津科技大学王昌禄教授做了题为“蓖麻产业与资源环境”的报告,指出:“不与粮争地、不与粮争粮”的非粮生物质蓖麻产业属于目前国家大力推动的新能源战略新兴产业,对解决我国化石能源替代、减少雾霾污染、节能减碳等绿色低碳发展关键问题以及调整农业结构、加快农村发展、促进农民增收等“三农”问题具有重要意义。在对目前蓖麻产业发展现状及工业用途概述的基础上,重点分析了大力发展蓖麻产业对改善我国资源环境现状的重要作用,对我国蓖麻产业的发展前景、面临瓶颈问题等进行了阐述。

在论坛交流过程中,会场气氛热烈、学术氛围浓郁,达到了相互学习、相互促进、共同提高的目的。本次论坛是一次有吸引力、高水平、非常成功的学术研讨会。

11月8日上午,14位与会专家和16家地方企业共60余位代表出席了由湖南省科技厅院士联谊会组织的“院士与企业技术需求对接会”,对接会刚开始,企业代表就纷纷将企业所面临的问题向专家寻求良策,4位院士和12位行业专家对企业提出的问题,做了耐心的分析,并给出自己的解决方案。在两个多小时的对接会上,大家畅所欲言,气氛热烈活跃。集体对接只是对接的开始,企业与专家会后,继续进行深入探讨,并进行了技术洽谈。

作为论坛的延伸,专家洽谈会以地方企业服务为宗旨,多年来,一直作为轻工科技发展促进会组织会议的一个主要内容之一,为企业与专家搭建起一个交流与合作的平台。

第二部分

主题报告及报告人简介

卷烟烟气自由基研究进展

谢剑平 等

中国烟草总公司郑州烟草研究院, 郑州

摘要:卷烟烟气自由基被认为是吸烟导致健康风险的主要物质之一。本文从分类、组成、来源以及形成机理等方面对卷烟烟气自由基进行了简要的综述,并指出了当前卷烟烟气自由基研究的热点和存在的问题。

关键词:卷烟烟气;自由基;综述

一、引言

自由基又称游离基,是一种具有非偶电子的原子或原子团。它具有两个主要特性:一是具有磁矩;二是具有高化学反应活性。自从1900年,美国密歇根大学教授摩西冈伯格首次发现并证实了稳态自由基的存在开始,科学界即拉开了自由基研究的序幕。

自由基在自然界中扮演着重要角色。一些种类的自由基(如活性氧自由基、NO等)参与人体的多种重要生理活动,如细胞免疫、信号传导以及正常的细胞凋亡等;同时也能诱导生物体内的多种病理反应,催生或者加速病理变化,导致人体正常细胞和组织的损伤,从而引起肺气肿、支气管炎等呼吸道疾病以及心血管病、胃溃疡、阿尔茨海默病和肿瘤等恶性疾病。因此,对这类自由基的研究一直为生命科学领域广泛关注。另一些种类的自由基(如碳核自由基)是多种有机化学反应的重要中间体,参与或者诱发多种化学反应,一直为化学家所关注。

科学研究已经证实,卷烟烟气中含有自由基。但是,与其他领域不同,对卷烟烟气自由基的研究一开始并没有像卷烟烟气中其他化学成分一样受到关注,主要原因是卷烟烟气自由基曾一度被认为是寿命极短的物质,它的存在时间不足以导致吸烟引起的健康风险。然而,卷烟烟气自由基能够进入人体的实验事实和参与烟气成分形成的可能致使卷烟烟气自由基迅速引起科学界的关注,并日渐成为烟草化学研究的重点和热点领域之一,卷烟烟气自由基也被认为是吸烟导致健康风险的主要物质之一。

二、卷烟烟气中的自由基

在开展卷烟烟气自由基研究的过程中,通常根据非偶电子所在原子的名称将卷烟烟气中的自由基划分为碳核自由基(carbon-centered radical)、氧核自由基(oxygen-centered radical)、氮氧化物自由基(nitrogen oxide radical)。电子自旋共振(electron spin resonance, ESR)技术研究的结果表明:在卷烟烟气中,碳核自由基主要是烷基自由基;氧核自由基主要是超氧阴离子($\cdot O_2^-$)、羟基自由基($\cdot OH$)、烷氧基($RO\cdot$)和烷过氧基($ROO\cdot$)等,由于过氧化氢(H_2O_2)、单线态氧(1O_2)和过氧化物($ROOH$)等与氧核自由基的关系密切,通常被归为一类进行研究,统称为活性氧(reactive oxygen species);氮氧化物自由基主要是以 $\cdot NO$ 、 $\cdot NO_2$ 等形式存在的自由基。同时,为了研究的方便,又习惯性地依据卷烟烟气自由基能否透过用于卷烟烟气捕集的剑桥滤片将其划分为固相自由基和气相自由基。

(一) 卷烟烟气固相自由基

卷烟烟气固相自由基(persistent free radical)是卷烟烟气中寿命较长的一类自由基的总称,它通常存在于卷烟烟气的粒相物中,能为剑桥滤片所截留。1970年,Pryor等确认卷烟焦油和总粒相物中含有一种半醌类自由基。随后,该研究小组又发现卷烟焦油无机磷自由基、游离碳自由基、芳香烃自由基和醌/半醌自由基等类型自由基的存在,其中醌/半醌自由基的量占自由基总量的80%左右。

1. 来源

借助低温基质隔离红外光谱(low temperature matrix isolation fourier transform infrared spectroscopy, LTMI-FTIR)研究发现,烤烟在 $200 \sim 380^\circ C$ 的范围内裂解产生一类酪氨酸自由基,这类自由基被称为I型自由基。当裂解温度大于 $380^\circ C$ 时,能观察到一个窄的单线谱($g=2.0035$, $\Delta H_p-p=8.5 G$)。这可能是半醌自由基或者是未成对电子主要位于芳香碳上的多聚或者低聚酚类。这类自由基被认为是II型自由基。

借助LTMI-FTIR还发现,在苯酚($700 \sim 1000^\circ C$)、氢醌($720 \sim 950^\circ C$)和儿茶酚($750 \sim 1000^\circ C$)的裂解产物中存在环戊二烯自由基;在 $350 \sim 380^\circ C$ 氢醌的裂解产物中观察到半醌自由基;在 $500 \sim 1000^\circ C$ 苯酚裂解产物中观察到苯氧自由基。这表明,环戊二烯基、半醌和苯氧自由基可能是卷烟燃烧产生的原生自由基。这类自由基的共轭结构使它们能通过共振而稳定。这提示,烟草中的苯酚、氢醌和儿茶酚等可能是烟气中这类自由基的前体物。

烟叶中各种化学成分的含量与产生自由基的量并不呈一一对应关系。烟草