

文章编号:1009-038X(2004)02-0067-04

采用二次内酯化方法从葡醛内酯 生产废液中回收产品

郭耀基¹, 王晓峰², 唐黎华³

(1. 江南大学 生物工程学院, 江苏 无锡 214036; 2. 华东理工大学 成人教育学院, 上海 200237;
3. 华东理工大学 化工学院, 上海 200237)

摘要: 分析了葡醛内酯传统工艺中淀粉原料、中间产物及产品流失的主要原因, 提出了从葡醛内酯生产废液中通过二次内酯化进一步回收产品的可行性方案. 结果表明, 在 $V(\text{硝酸}) : V(\text{冰醋酸}) : V(\text{废液}) = 0.6 : 1.0 : 10$, 反应温度为 60°C , 反应时间为 60 min 的条件下, 葡醛内酯提取物每 100 mL 废液可达 6 g, 纯度为 82%.

关键词: 葡醛内酯; 生产废液; 二次内酯化

中图分类号: TQ 073

文献标识码: A

Retrieving Glucuro lactone from the Waste Liquid by the Second Lactonization

GUO Yao-ji¹, WANG Xiao-feng², TANG Li-hua³

(1. School of Biotechnology, Southern Yangtze University, Wuxi 214036, China; 2. College of Adult Education of East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China; 3. College of Chemical Engineering of East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China)

Abstract: The main reasons why the starch, the middle and final products run off from the waste liquid by the classical technology were studied. In this article, first of all, the feasibility of retrieving glucuro lactone from the waste liquid by the second lactonization was studied. When the temperature was 60°C , and volume ratios of nitric acid to acetic acid and to waste liquid were $0.6 : 1.0 : 10$, about eight grams of distilling materials were obtained from 100 mL of the waste liquid, with the purity of 82%.

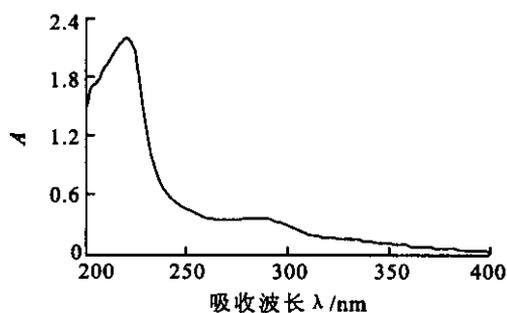
Key words: glucuro lactone, the waste liquid, the second lactonization

葡萄糖醛酸内酯 (Glucuro lactone) 简称葡醛内酯, 又名肝泰乐, 用于治疗急性肝病、食物或药物中毒, 也可治疗关节炎、风湿病等^[1]. 该品进入机体后, 经酶催化, 内酯环被打开, 转变为葡萄糖醛酸, 这是人体内重要的解毒物质之一. 葡醛内酯多以淀

粉为原料, 经硝酸氧化成羧基淀粉; 在一定压力、温度和酸度下水解为葡萄糖醛酸; 在冰醋酸存在下进行内酯化生成葡醛内酯. 目前, 国内企业葡醛内酯的产率一般仅为 $10\% \sim 12\%$ ^[2], 产污量较大. 废液 COD 很高, 含有一系列中间产物及产品, 是一个复

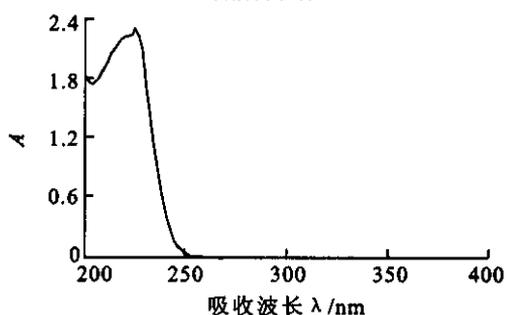
收稿日期: 2003-09-02; 修回日期: 2003-10-27.

作者简介: 郭耀基 (1946-), 男, 江苏无锡人, 副教授.
万方数据



测光方式: Abs; 扫描速度: 快; 采样间隔: 2.0 nm

a. 废液提取物



测光方式: Abs; 扫描速度: 快; 采样间隔: 2.0 nm

b. 葡醛内酯样品

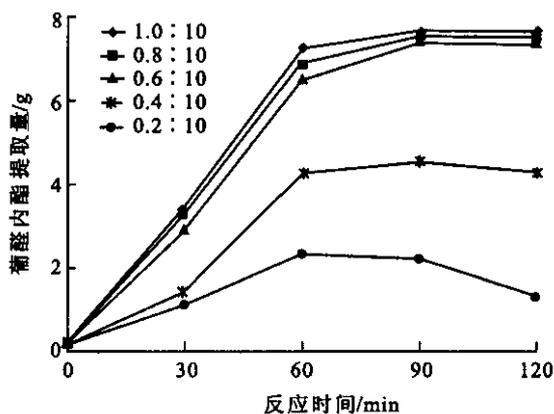
图 1 2 种试样的紫外光谱

Fig. 1 The ultraviolet spectrum of two samples

由图 1 的光谱对比分析可见, 2 种试样的光谱形状较相似, 均在 225 nm 处有最大吸收峰, 证实提取物试样中葡醛内酯的存在。

2.4 硝酸投加量对葡醛内酯提取量的影响

硝酸与废液不同配比(体积比)下葡醛内酯提取量见图 2。



试液 100 mL; $V(\text{冰醋酸}) : V(\text{废液}) = 1.0 : 10$, 反应温度为 60 °C

图 2 硝酸投加量对葡醛内酯提取量的影响

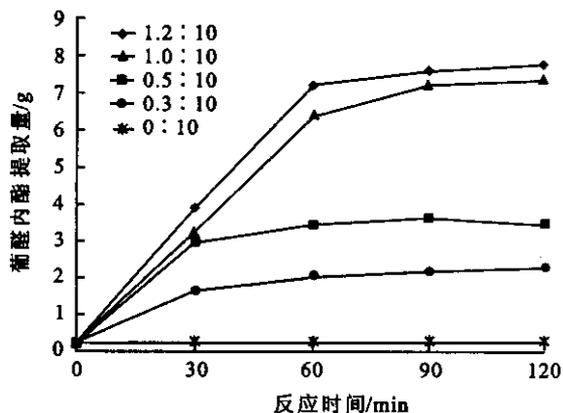
Fig. 2 The effect of nitric acid feed on the amount of gluconolactone's extraction

由图 2 可见, 硝酸投加量对葡醛内酯提取量有影响。在内酯化过程中, 由于冰醋酸的脱水作用, 反应液的质量分数逐渐降低。在水溶液中葡醛内酯易

于水解成葡萄糖醛酸。研究表明, 质量分数为 10% 的葡醛内酯水溶液放置 1 周后, pH 值由 3.5 降至 2.5; 加热到 100 °C, 在 2 h 内即有质量分数为 60% 的葡醛内酯和 40% 的葡萄糖醛酸达到平衡^[10]。因而, 提高反应体系酸度可以抑制葡醛内酯水解, 有利于反应体系向内酯化方向移动。本实验中添加硝酸的目的是保持反应体系的酸度。从图 2 看出, 在冰醋酸足够的情况下, $V(\text{硝酸}) : V(\text{废液}) = 0.6 : 1.0$ 时, 已基本满足反应体系酸度的要求, 当硝酸的投加量与废液量的体积比增加至 1.0 : 10 时, 提取物的增加量很小。故在该实验条件下, $V(\text{硝酸}) : V(\text{废液}) = 0.6 : 1.0$ 为宜。

2.5 冰醋酸投加量对葡醛内酯提取量的影响

在适宜的温度、酸度条件下, 冰醋酸使葡萄糖醛酸脱水而内酯化, 冰醋酸与废液不同配比(体积比)对葡醛内酯提取量的影响见图 3。



试液 100 mL; $V(\text{硝酸}) : V(\text{废液}) = 0.6 : 10$, 反应温度为 60 °C

图 3 冰醋酸投加量对葡醛内酯提取量的影响

Fig. 3 The effect of acetic acid feed on the amount of gluconolactone's extraction

由图 3 可见, 冰醋酸是葡萄糖醛酸内酯化必不可少的脱水剂, 冰醋酸的不足不能保证内酯化的充分进行, 这从另一方面证实废液中含有相当数量的葡萄糖醛酸。在足够的酸度条件下, 葡醛内酯提取量随着冰醋酸投加量的增加而增加, 当冰醋酸与废液的体积比分别为 1.0 : 10 和 1.2 : 10 时, 葡醛内酯提取量已十分接近。说明在本实验条件下, 冰醋酸 : 废液以 1.0 : 10 (体积比) 左右为宜。该废液组分复杂, 水质波动大, 这直接影响冰醋酸的投加量。

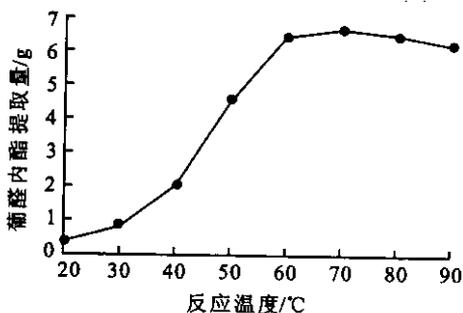
2.6 反应时间对葡醛内酯提取量的影响

由图 2, 3 可见, 葡醛内酯提取量一般随反应时间的增加而增加, 在开始阶段, 反应速率较快。冰醋酸的脱水作用使葡萄糖醛酸自身的羧基和羟基内酯化生成葡醛内酯, 其中的硝酸能使体系保持一定

的酸度,抑制生成的葡醛内酯发生水解.随着体系中葡萄糖醛酸不断减少,葡醛内酯不断增加,使整个体系生成葡醛内酯的“推动力”逐渐减小.同时,由于冰醋酸的脱水作用,反应液的酸度逐渐降低,有利于水溶液中葡醛内酯水解成葡萄糖醛酸.所以,在温度为 60 ℃,硝酸、冰醋酸与废液体积比为 0.6 : 1.0 : 10 的条件下,反应时间 60~90 min 时,葡醛内酯提取量接近最高值,时间再增加,提取量基本不变,甚至可能因反应体系变化而促进水解,影响提取量.

2.7 温度对葡醛内酯提取量的影响

不同反应温度下葡醛内酯提取量见图 4.



试液 100 mL; $V(\text{硝酸}) : V(\text{冰醋酸}) : V(\text{废液}) = 0.6 : 1.0 : 10$; 反应时间为 60 min

图 4 温度对葡醛内酯提取量的影响

Fig. 4 The effect of temperature on the amount of gluco-lactone's extraction

由图 4 可见,在相同的条件下,温度小于 40 ℃ 时,反应缓慢,温度从 40 ℃ 开始,反应速率加快,温度 60~70 ℃ 时,葡醛内酯提取量达最大值;如果继续提高反应温度,葡醛内酯提取量非但不增加,反而有所下降.在一定条件下,葡萄糖醛酸的内酯化和葡醛内酯的水解存在动态平衡,反应温度过低,不利于内酯化,温度过高又促使葡醛内酯水解加剧.另外水解产物葡萄糖醛酸在 60 ℃ 以上也可能发生分解^[2],废液中葡萄糖醛酸的减少,更促使内酯化反应向反方向进行,影响葡醛内酯的得率.因此,在本实验中,反应温度以 60 ℃ 左右为宜.

2.8 回收后废液的处置

在温度为 60 ℃,硝酸、冰醋酸与废液体积比为 0.6 : 1.0 : 10,反应时间为 60 min 的条件下,回收前后废液理化性质见表 3.

参考文献:

- [1] 许树梧. 临床用药精要[M]. 北京:人民卫生出版社,2001. 616.
- [2] 周锡堂,林培喜,胡智华. 葡醛内酯生产工艺改进研究[J]. 桂林工学院学报,2003,23(1):132-135.
- [3] 于海波,胡延维. 肝泰乐生产工艺的改进[J]. 苏州医学院学报,1997,17(5):870.

万方数据

表 3 回收前后废液理化性质比较

Tab. 3 The comparison of physical and chemical character of waste liquid before and after treatment

项目	回收前			回收后
	废液	硝酸	冰醋酸	试液
废液体积/ mL	100	6	10	106
废液外观	酱黑色	无色透明	无色透明	棕红色、 透明
废液色度 (倍数)	26800	—	—	340
COD 质量 浓度/(mg/L)	2.310×10^5	—	$1.070^* \times 1.049 \times 10^6$	1.887×10^5

注: * 表示 1 g 冰醋酸折合 1.07 g COD^[11].

由表 3 可见:废液色度由回收前的 26 800 倍降至 340 倍,试液中 COD 总量也从 3.432×10^4 mg 降至 2.000×10^4 mg, COD 的削减量达 42%. 但试液 COD 质量浓度仍高达 1.887×10^5 mg/L,说明试液中仍含有大量有机物.在内酯化后,废液所含羧基淀粉等中间产物基本不变.因此,仍可通过陈邦银研究的水解-催化氧化方法进一步制取草酸.草酸结晶后的母液大部分回用于下次结晶,少量母液加石灰沉淀出草酸钙和硫酸钙,经干化后卫生填埋.澄清液中有有机物含量已大大降低,经生化处理后可达标排放^[4].

3 结 论

葡萄糖醛酸内酯化的不完全,以及葡醛内酯的水解特性是现有生产工艺中中间产物及产品流失的主要原因.研究表明,葡醛内酯生产废液通过二次内酯化可进一步回收产品,在硝酸:冰醋酸:废液体积比为 0.6 : 1.0 : 10,反应温度为 60 ℃,反应时间为 60 min 的条件下,从葡醛内酯生产废液中提取葡醛内酯每 100 mL 可达 6 g 以上,纯度为 82%,可回生产线中进一步精制.通过二次内酯化的废液仍可经水解-催化氧化制取草酸,剩余废水易于无害化处理.因产品价值很高,该法具有经济效益和环境效益.

到油豆腐产品的卫生要求。最后按正交试验得出的最佳工艺条件再次进行成品检测,微生物总数 <10 个/mL,达到软罐头产品的卫生要求。

2.4.3 保存期模拟试验 将杀菌后的油豆腐软罐头在 $36\text{ }^{\circ}\text{C}$ 保温 14 d 后,没有发现任何胀袋、破袋,则由此推断出油豆腐软罐头的保质期可以达到半年以上。

3 结 论

以浙江海通集团提供的油豆腐为原料,通过单

因素分析和正交优化找到了最佳杀菌工艺,对此条件下的产品进行分析检测取得了初步结果。

1) 确定油豆腐软罐头的杀菌工艺,通过单因素分析和正交优化得出最佳杀菌工艺: $120\text{ }^{\circ}\text{C}$, $9\text{ min}-25\text{ min}-10\text{ min}$,单层堆放。

2) 油豆腐软罐头中油的含量对杀菌没有影响。

3) 由保存期模拟试验推断出油豆腐软罐头的保质期可以达到半年以上。

参考文献:

- [1] 陈驹声. 罐头与软罐头生产技术[M]. 北京:化学工业出版社,1993. 220—221.
- [2] 清水 潮,横山理雄. 软罐头食品生产的理论与实际[M]. 陈葆新译. 北京:中国轻工业出版社,1986. 1—6.
- [3] 陈驹声,丁贤正. 豆制品类生产技术[M]. 北京:化学工业出版社,1993. 2—13.
- [4] 常余林,陈伯金. 和桥老油豆腐干灭菌工艺[J]. 江苏调味料, 1986,(6):20—22.
- [5] 田鸣华. 软罐头方便菜肴的工业化生产[J]. 食品工业科技,2001,(5):69—70.
- [6] 任世宣. 软罐头杀菌工艺[J]. 食品与机械,1992,(5):10—11.
- [7] 大连轻工学院,华南理工学院,郑州轻工业学院. 食品分析[M]. 北京:中国轻工业出版社,1994.
- [8] 斐山,钱中明. 中华人民共和国专业标准[M]. 北京:中国标准出版社,1990. 253—298.

(责任编辑:杨 勇)

(上接第 70 页)

- [4] 陈邦银. 利用制药厂含淀粉废水制取草酸[J]. 环境保护,1989,(总 137):31.
- [5] 张仲燕,姚振淮,陈玉莉,等. 制药废水处理组合工艺系统研究[J]. 环境科学,1989,10(6):43—46.
- [6] 吴敦虎,李鹏,王曙光,等. 混凝法处理制药废水的研究[J]. 水处理技术,2000,26(1):53—55
- [7] 中华人民共和国药典委员会. 中华人民共和国药典(1995 版二部)[M]. 北京:化学工业出版社,1995.
- [8] 奚旦立,孙裕生,刘秀英. 环境监测(修订版)[M]. 北京:高等教育出版社,1996. 78—79.
- [9] 于世林. 波谱分析法[M]. 重庆:重庆大学出版社,1991. 6.
- [10] Hardegger S. Preparation of gluconolactone[J]. *Biochem*,1950,33:337.
- [11] 史安祥,吴道星. 国外水和空气质量标准[M]. 北京:中国建筑工业出版社,1986. 218—219.

(责任编辑:杨 勇)