

# Preparation of Zinc Gluconate and Optimization for Crystallization Conditions

QiuHong Li<sup>1,2</sup>, Haifeng Yu<sup>1\*</sup>, Juliang Wang<sup>2</sup>, Yingying Xia<sup>2</sup>, Liping Cui<sup>2</sup>, Dayong Cao<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Shandong Institute of Light Industry, Jinan

<sup>2</sup>Xiwang Group, Binzhou

Email: \*454130150@qq.com

Received: Sep. 7<sup>th</sup>, 2012; revised: Sep. 17<sup>th</sup>, 2012; accepted: Oct. 5<sup>th</sup>, 2012

**Abstract:** Based on our factory actual situation, this paper introduces a new synthesis process of zinc gluconate, in which, fermentation liquor of the sodium gluconate and zinc oxide are the raw materials, and optimizes the impact factors of crystallization: concentration, temperature, alcohol addition and time. The product that we get by this process meets the requests of the GB8820-2010, and the product yield reaches up to 96.5%.

**Keywords:** Sodium Gluconate; Zinc Gluconate; Alcohol; Crystallization

## 葡萄糖酸锌的制备和结晶条件的优化

李秋红<sup>1,2</sup>, 于海峰<sup>1\*</sup>, 王居亮<sup>2</sup>, 夏颖颖<sup>2</sup>, 崔立平<sup>2</sup>, 曹大勇<sup>2</sup>

<sup>1</sup>山东轻工业学院, 济南

<sup>2</sup>西王集团有限公司, 滨州

Email: \*454130150@qq.com

收稿日期: 2012年9月7日; 修回日期: 2012年9月17日; 录用日期: 2012年10月5日

**摘要:** 本文结合本公司生产实际, 介绍了以葡萄糖酸钠发酵液和氧化锌为主要原料制取葡萄糖酸锌的制备工艺, 并对影响葡萄糖酸锌结晶的浓度、温度、乙醇用量以及时间进行了优化。所得产品符合 GB8820-2010 的要求, 产品收率高达 96.5%。

**关键词:** 葡萄糖酸钠; 葡萄糖酸锌; 乙醇; 结晶

### 1. 引言

锌是人体必需的微量元素之一, 具有促进生长发育, 改善味觉的作用。锌缺乏时会出现生长与智力发育低于正常水平, 味觉, 嗅觉差, 厌食。过去, 人们缺锌时, 用硫酸锌来补充, 但是硫酸锌对人体胃肠道有刺激作用, 而且吸收率不高。而葡萄糖酸锌作为补锌药, 具有见效快、吸收率高、副作用小以及使用方便等优点。另外, 随着人们生活水平的提高, 对食品营养方面的要求日益讲究, 人们不仅需要“有病治病”的药物, 而且对“无病健身”的保健药物及营养强化

\*通讯作者。

剂的需求量也日益增加。由此可见, 葡萄糖酸锌是一种具有广阔应用前景的补锌、治疗、保健药物<sup>[1-3]</sup>。因此, 对葡萄糖酸锌制备工艺的研究也越来越多。

目前, 对葡萄糖酸锌的合成研究以葡萄糖酸钙、浓硫酸和氧化锌为主要原料的居多<sup>[4-8]</sup>, 此法成本高, 工艺复杂, 且工艺过程有一定的危险性; 以葡萄糖酸钠发酵液为主要原料的报道尚未见<sup>[9-13]</sup>, 本文结合本公司生产实际, 介绍了以葡萄糖酸钠发酵液和氧化锌为主要原料制备葡萄糖酸锌的新工艺, 并对影响葡萄糖酸锌结晶的浓度、温度、乙醇用量以及时间进行了研究, 优化了葡萄糖酸锌的结晶条件。

## 2. 实验部分

### 2.1. 主要仪器和原料

FMG-10L 不锈钢发酵罐(南京); SHZ-D(III)循环水式真空泵(巩义); RE52CS-1 旋转蒸发器(上海); B-260 恒温水浴锅(上海); GZX-9070MBE 数显鼓风干燥箱(上海); JJ-1 定时电动搅拌器(江苏); DT-500 电子天平(常熟); BCD-551WSY 双开门冰箱(青岛); Avanti-JE 低温大容量高速离心机(美国); 阿贝折射仪; 001 × 7 型强酸性阳离子交换树脂(东大化工)葡萄糖酸钠发酵液(西王集团葡萄糖酸钠厂黑曲霉发酵工段的发酵液); 氧化锌(分析纯试剂, 莱阳经济开发区精细化工厂); 95%乙醇(分析纯, 天津科密欧试剂)。

### 2.2. 葡萄糖酸锌的制备与结晶

#### 2.2.1. 葡萄糖酸锌制备方法

葡萄糖酸溶液的制备: 取葡萄糖酸钠发酵液, 经过真空抽滤除去发酵液中的菌体和部分杂质, 加入滤液干物质分数的 1%活性炭脱色, 70℃水浴搅拌 30 min, 真空抽滤除去活性炭及部分杂质, 得葡萄糖酸钠清液, 过强酸性阳离子交换树脂得到葡萄糖酸溶液<sup>[14]</sup>。

粗品的制备: 取以上方法制得的葡萄糖酸溶液 200 ml, 水浴升温至 90℃, 边搅拌边逐渐加入 8.2 g 氧化锌, 搅拌充分后, 将烧杯放在 90℃水浴上静止保温 30 min, 使反应充分, 然后趁热抽滤, 滤液移至真空旋转蒸发器中蒸发浓缩至干物浓度为 30%。将浓缩液移至烧杯中, 加入 20 mL 95%乙醇溶液, 搅拌均匀, 冰水浴中放置 5 h 左右沉淀完全。将沉淀真空抽滤至干, 即得葡萄糖酸锌粗品<sup>[10]</sup>。

重结晶: 将粗品加蒸馏水 100 mL, 加热至 90℃使溶解, 趁热抽滤, 滤液冷却后置于冰水浴中, 加 20 mL 95%乙醇, 重新沉淀后即得葡萄糖酸锌精品, 置于 50℃烘箱中烘干。

一次结晶和重结晶的母液进行回配, 循环利用, 总体收率可高达 96.5%。

#### 2.2.2. 葡萄糖酸锌制备工艺简图

根据实验过程, 葡萄糖酸锌制备采用以下工艺简图 1。

### 2.3. 浓度对结晶的影响

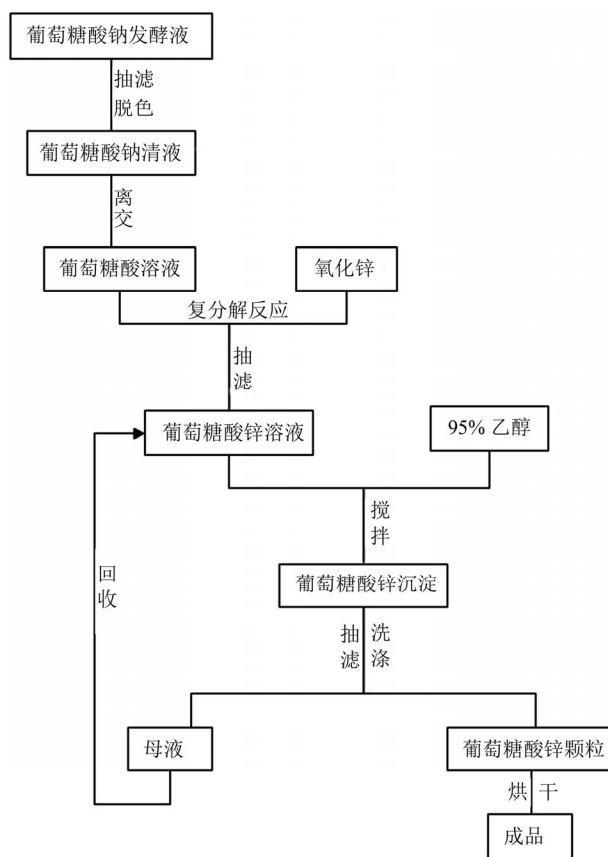


Figure 1. Diagram for preparation process of zinc gluconate  
图 1. 葡萄糖酸锌制备工艺简图

将葡萄糖酸和氧化锌反应后得到的滤液, 蒸发浓缩至干物浓度分别为 15%, 20%, 25%, 30%, 35%, 40%, 其他结晶条件不变, 按照 2.2.1 实验步骤制备葡萄糖酸锌粗品, 通过观察不同干物浓度下的葡萄糖酸锌滤液的结晶情况, 优化葡萄糖酸锌滤液结晶时的浓度。

### 2.4. 温度对结晶的影响

将葡萄糖酸和氧化锌反应后得到的滤液, 分别冷却至 60℃, 30℃, 0℃(冰水浴), 其他实验条件不变, 按照 2.2.1 实验步骤制备葡萄糖酸锌粗品, 将制备的葡萄糖酸锌粗品进行烘干称重计算一次结晶收率, 通过比较不同结晶温度下葡萄糖酸锌的收率, 优化结晶时的温度。

### 2.5. 乙醇(结晶促进剂)用量对结晶的影响

将葡萄糖酸和氧化锌反应后得到的滤液, 蒸发浓缩至干物浓度为 30%, 分别加入 95%乙醇 5 mL, 10

mL, 15 mL, 20 mL, 25 mL, 30 mL, 其他结晶条件不变, 按照 2.2.1 实验步骤制备葡萄糖酸锌粗品, 通过观察不同乙醇加入量条件下的结晶情况, 优化结晶促进剂乙醇的加入量。

## 2.6. 时间对结晶的影响

所得葡萄糖酸锌浓缩液在冰水浴中结晶 1 h, 2 h, 3 h, 4 h, 5 h, 6 h, 7 h, 其他实验条件不变, 按照 2.2.1 实验步骤制备葡萄糖酸锌粗品, 将制备的葡萄糖酸锌粗品进行烘干称重计算一次结晶收率, 通过比较不同结晶时间段葡萄糖酸锌的收率, 优化结晶时间。

## 3. 结果与讨论

### 3.1. 浓度对结晶的影响

葡萄糖酸锌浓度越高, 单位体积内的葡萄糖酸锌含量越高, 当加入一定量的乙醇后, 相同的结晶时间内, 葡萄糖酸锌析出量越大。但是若葡萄糖酸锌浓度过高, 加入乙醇后葡萄糖酸锌会瞬间析出成膏状, 甚至凝固, 不利于固液分离和晶体的形成, 且也相应提高了浓缩成本; 若葡萄糖酸锌浓度过低, 会大大降低设备的利用率, 增加生产成本和料液的处理周期。因此, 选择一个合适的结晶浓度是必要的。按照实验 2.3, 当葡萄糖酸锌的浓度分别为 15%, 20%, 25%, 30%, 35%, 40% 时, 分别加入 20 mL 95% 乙醇, 冰水浴中静止结晶 5 h 后, 结晶情况如图 2 所示。当葡萄糖酸锌浓度为 15%, 20%, 25% 时, 结晶量少, 但是晶体颗粒较大, 粒度均匀; 当葡萄糖酸锌浓度为 40% 时, 葡萄糖酸锌析出成膏状, 肉眼观察无母液, 造成葡萄糖酸锌晶体和水中的溶解杂质无法分离的情况, 产品纯度低、色泽差; 当葡萄糖酸锌浓度为 30%, 35% 时, 结晶体系的固液比, 晶体的大小、粒度等情况均比较

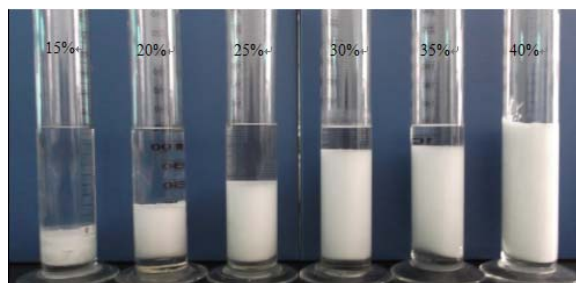


Figure 2. Diagram for zinc gluconate crystallization corresponding different concentration  
图 2. 葡萄糖酸锌浓度梯度结晶图

理想, 且当葡萄糖酸锌浓度为 30%, 35% 时, 结晶情况差别很小, 生产上为了提高设备利用率, 降低能耗, 葡萄糖酸锌的浓度为 30% 无疑是最优选择。

### 3.2. 温度对结晶的影响

按照实验 2.4 制得葡萄糖酸锌粗品, 称量计算, 分别得出 60°C, 30°C, 0°C (冰水浴) 温度下, 葡萄糖酸锌的一次性收率分别为 48%, 67.5%, 85%, 温度越低葡萄糖酸锌的收率越高。这是因为温度越低葡萄糖酸锌在水中的溶解度越小, 葡萄糖酸锌越容易结晶析出, 这与实验结果相符。因此, 葡萄糖酸锌结晶时, 温度越低越好, 一般控制在 0°C (冰水浴)。

### 3.3. 乙醇(结晶促进剂)用量对结晶的影响

按照实验 2.5, 分别往葡萄糖酸锌浓缩液中边搅拌边滴加 5 mL, 10 mL, 15 mL, 20 mL, 25 mL, 30 mL 的 95% 乙醇, 然后冰水浴中静止放置 5 h, 观察晶体的析出情况, 以及晶粒的大小, 结果见表 1。乙醇在本实验中起促进结晶的作用, 随着乙醇加入量的加大, 葡萄糖酸锌会较快的析出, 沉淀结晶的时间会缩短。但是, 如果乙醇加入量过大, 葡萄糖酸锌析出过快, 来不及结晶, 就会以粉末状沉淀甚至成为膏体状, 造成固液无法分离的现象, 而乙醇加入量过低结晶不完全, 合适的乙醇加入量的选择是必要的。通过表 1 的实验结果可以看出, 95% 乙醇加入量为 20 mL 时, 葡萄糖酸锌可以沉淀比较完全, 并且晶体颗粒较大, 粒度均匀, 易于固液分离。继续加入乙醇到 25 mL, 沉淀量无明显变化, 但是晶体颗粒较小, 不利于固液分离。因此, 合适的乙醇加入量为 20 mL (相对于 0.2 mol 葡萄糖酸)。

Table 1. Crystallization results of zinc gluconate corresponding to alcohol addition

表 1. 乙醇用量对结晶的影响

乙醇加入量	实验结果
5 mL	5 h 后, 随着乙醇加入量的增加, 固液比增加, 葡萄糖酸锌沉淀量增多, 葡萄糖酸锌晶体颗粒较大, 但是晶体沉淀量少
10 mL	
15 mL	
20 mL	5 h 后, 固液比基本固定不变, 晶体颗粒较大, 粒度均匀
25 mL	5 h 后, 固液比基本与 20 mL 加入量时相同, 晶体颗粒较小, 粒度均匀
30 mL	一加入乙醇, 葡萄糖酸锌即迅速析出, 成膏状, 无液体

### 3.4. 时间对结晶的影响

最后考察时间对葡萄糖酸锌结晶的影响, 由图 3 不难看出, 结晶时间越长, 越有利于葡萄糖酸锌的析出, 葡萄糖酸锌的收率就越高, 但是当结晶时间超过 5 h 之后, 葡萄糖酸锌结晶析出越来越慢, 收率增幅越来越小。在实际生产中, 为了节约时间和成本, 我们应该选择结晶时间 5 h。

### 3.5. 产品质量分析

本工艺采用葡萄糖酸钠溶液过强酸性阳离子交换树脂的方法得到葡萄糖酸, 强酸性阳离子交换树脂不仅可以吸附钠离子还会吸附部分杂质离子, 使得最终得到的葡萄糖酸锌产品比较纯净, 产品纯度有所提高。对在优化后的实验条件下获得的葡萄糖酸锌精品进行产品质量分析, 结果如表 2 所示, 各项指标均达到 GB8820-2010 所要求的产品标准<sup>[15,16]</sup>, 因此, 按本工艺制备的葡萄糖酸锌产品完全可以作为食品添加剂使用。

## 4. 结论

1) 本工艺以本公司生产的葡萄糖酸钠发酵液为主要原料制备葡萄糖酸锌, 原料易得。目前葡萄糖酸钠的市售价格为 5200 元/T, 葡萄糖酸锌的市售价格为 50,000 元/T, 葡萄糖酸钠转化生产为具有更高附加值

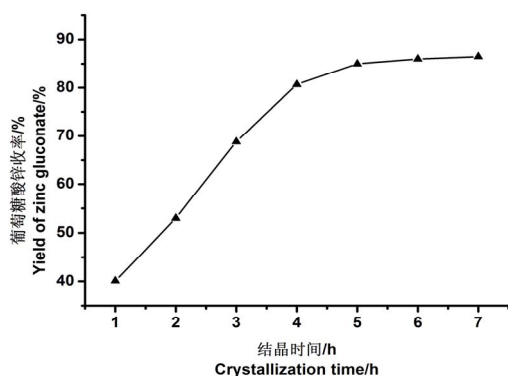


Figure 3. Time influence to the zinc gluconate crystallization  
图 3. 时间对葡萄糖酸锌结晶的影响

Table 2. Analysis results of the zinc gluconate  
表 2. 葡萄糖酸锌的质量指标分析结果

	C 葡萄糖酸锌/%	水分/%	砷/(mg/kg)	铅/(mg/kg)	氯化物(Cl)
合成产品	101.5	10.96	≤3	≤3	≤0.05
GB8820-2010	97~102	11.6	≤3	≤3	≤0.05

的葡萄糖酸锌, 顺应了市场的需求。

2) 本工艺中, 生产葡萄糖酸锌的料液经过离交处理, 所含杂质少, 所得到的葡萄糖酸锌成品纯度高, 完全符合其作为食品添加剂的要求。同时, 本工艺采用离交处理, 消除了以浓硫酸为主要原料带来的生产安全隐患, 更适用于工业化大生产。

3) 经过以上一系列的优化实验, 可以得出葡萄糖酸锌最优结晶条件为: 葡萄糖酸锌浓缩液干物浓度为 30%, 结晶温度为 0°C(冰水浴), 乙醇的加入量为 20 L(相对于 0.2 mol 葡萄糖酸), 结晶时间为 5 h。

4) 通过本工艺生产的葡萄糖酸锌质量好, 纯度高, 符合 GB8820-2010 的要求, 完全达到食品添加剂的各项指标。

由以上可以看出, 本工艺具有原料简单易获取, 工艺操作简单、安全性高, 产品质量好、纯度高, 成本低等优点, 符合绿色化学<sup>[17]</sup>的要求, 在未来的绿色化工领域会有很好的发展。

## 参考文献 (References)

- [1] 吴炳英, 王英. 乳酸锌与葡萄糖酸锌, 硫酸锌吸收率的比较[J]. 中国食品卫生杂志, 1992, 3: 59.
- [2] 聂连芳, 何静珍, 钱萍. 葡萄糖酸锌, 硫酸锌治疗儿童锌缺乏病的对比观察[J]. 陕西医学杂志, 1992, 5: 65.
- [3] 张丽萍, 张新国. 微量元素锌营养剂的研究进展[J]. 微量元素与健康研究, 2004, 6: 62-64.
- [4] 解从霞. 葡萄糖酸锌合成新工艺[J]. 大连轻工业学院学报, 1997, 16(3): 84-87.
- [5] 邱德敏, 阮尚全, 雷光东. 过氧化氢氧化葡萄糖法制葡萄糖酸锌[J]. 内江师范学院学报(自然科学版), 2008, 2: 54-56.
- [6] 王海棠, 周红. 葡萄糖酸锌的合成[J]. 武汉化工学院学报, 2001, 23(1): 25-27.
- [7] 蔡汉民. 葡萄糖酸锌的制备[J]. 医药工业, 1986, 7: 42-43.
- [8] 褚恩义, 饶豫鄂. 葡萄糖酸锌的研制[J]. 陕西化工, 1992, 2: 23-24.
- [9] 王芳斌. 葡萄糖酸锌合成的新方法 with 结构分析[J]. 常德师范学院学报(自然科学版), 1999, 11(3): 60-61.
- [10] 蒋金芝等. 葡萄糖酸锌的研制[J]. 精细化工, 1996, 13(6): 39-41.
- [11] 蔡菊香等. 葡萄糖酸锌合成条件的研究[J]. 浙江化工, 1995, 26(2): 26-28.
- [12] 周红伟, 耳延龄, 姜锡瑞, 刘飞, 钱莹, 李燕萍, 段钢. 一步酶法直接生产葡萄糖酸锌[J]. 食品与发酵工业, 2009, 10: 82-85.
- [13] 陈建初, 胡勇. 葡萄糖酸锌合成技术路线研究[J]. 科技创业月刊, 2003, 4: 65-66.
- [14] 杜有功, 陈赛贞, 胡大平, 叶红. 离子交换树脂法制备葡萄糖酸锌[J]. 中国医药工业杂志, 1992, 4: 156-158.
- [15] GB8820-1988, 食品添加剂葡萄糖酸锌[S]. 北京: 国家医药管理局, 1988.
- [16] GB8820-2010, 食品添加剂葡萄糖酸锌[S]. 北京: 国家医药管理局, 2010.
- [17] 张华彬. 葡萄糖酸锌的制备工艺研究[J]. 化学工程与装备, 2011, 11: 34-35.