

果糖月桂酸单酯的分离纯化及其表面性质研究*

黄友和¹, 林影¹, 韩双艳¹, 罗林波², 郑穗平¹

1(华南理工大学生物科学与工程学院, 广东省发酵与酶工程重点实验室, 广东 广州, 510006)

2(广州市浪奇实业股份有限公司, 广东 广州, 510660)

摘要 利用毕赤酵母展示的南极假丝酵母脂肪酶 B(*Candida antarctica* lipase B, CALB)催化合成了果糖月桂酸单酯, 研究了两步法萃取分离纯化的影响因素, 优化条件下果糖月桂酸单酯萃取率接近 90%, 产品纯度超过 95%。研究考察了果糖月桂酸单酯的理化性质, 其亲水亲油平衡值 (HLB 值) 为 5.775, 临界胶束浓度 (CMC 值) 为 0.25 mmol/L, 临界表面张力 γ 为 24.22 mN/m, 表明其在较低浓度下能较好地改变溶液的表面性质。比较了制备的果糖月桂酸单酯与商购的蔗糖月桂酸单酯的起泡性与乳化性, 结果表明: 在低浓度下, 果糖月桂酸单酯起泡能力和泡沫稳定性优于蔗糖月桂酸单酯, 乳化能力和乳化稳定性与蔗糖月桂酸单酯相近。

关键词 果糖月桂酸单酯, 萃取, 表面活性, HLB 值, CMC 值

糖酯是以碳水化合物分支为亲水基团, 一个或多个脂肪酸作为疏水基团组成的酯类化合物。糖酯可从生物原料中直接提取^[1-2]或以生物原料合成, 分子中含有亲油和亲水基团, 是一类典型的非离子型生物表面活性剂^[3-5]。相对于传统表面活性剂, 糖酯具有更强的亲水性和亲油性, 因此在油水体系中具有更优越的界面化学性质。同时, 糖酯能利用可再生的资源以清洁的方法制备, 具有良好的生物相容性、可生物降解性以及无毒性等优点, 是一类对环境友好的表面活性剂^[6-7]。糖酯有着优良的乳化、分散、抗氧化以及防霉作用, 能显著改善食品加工性能, 在食品工业中的应用广泛。无论是化学法合成还是酶法催化合成, 糖酯均需要纯化和精制才能投放市场。目前对糖酯的分离纯化大多利用柱层析和制备柱色谱^[8-10], 规模化的糖酯的分离纯化方法成为实现糖酯工业化生产的研究重点。

本文利用表面展示的南极假丝酵母脂肪酶 B 的毕赤酵母全细胞催化合成了果糖月桂酸单酯, 在此基础上研究果糖月桂酸单酯的萃取分离纯化方法及其表面性质, 比较果糖月桂酸单酯和蔗糖月桂酸单酯的起泡性和乳化性, 为酶法催化合成果糖月桂酸单酯的规模化制备及工业应用奠定基础。

1 材料和方法

1.1 材料和设备

第一作者: 硕士研究生 (郑穗平副教授为通讯作者, E-mail spzheng@scut.edu.cn)。

* 广东省教育部产学研结合项目资助 (No. 2009B090200024)。

收稿日期: 2010-08-18 改回日期: 2010-11-09

D-果糖, 高纯级, 美国 Amresco 公司; 月桂酸, 分析纯, 福晨化学试剂厂; 叔丁醇、正己烷、无水乙醇均为 (分析纯试剂), 大茂化学试剂厂生产; 正己烷 (分析纯), 大茂化学试剂厂; 无水乙醇 (分析纯), 大茂化学试剂厂; 4Å 分子筛, 福晨化学试剂厂; 毕赤酵母表面展示南极假丝酵母脂肪酶 B (CALB) 为本实验室自制; 硅胶, 200~300 目, 青岛海洋化工; 蔗糖月桂酸单酯, Sigma 公司。

智能恒温油浴锅, 予华仪器有限责任公司; FJ-200 高速分散均质机, 上海标本模型厂; OCA40 全自动单一纤维接触角测量仪, 德国 Dataphysics 公司; 2695e 型高效液相色谱仪, 2424 型蒸发光检测器, 美国 Waters 公司。

1.2 实验方法

1.2.1 果糖月桂酸单酯的酶法制备

在 500 mL 三口圆底烧瓶中加入 200 mL 叔丁醇、14.4 g *D*-果糖、32 g 月桂酸、12 g 全细胞催化剂 (CALB 合成活力 0.043 U/mg) 和 4 g 4Å 分子筛, 将装有反应液的圆底烧瓶在恒温油浴锅中 60°C、280 r/min 搅拌反应 72 h, 过滤除去全细胞催化剂 CALB, 将滤液旋转蒸发去除有机溶剂得到果糖月桂酸单酯固体粗产物。

1.2.2 两步萃取果糖月桂酸酯的分离纯化

第一步: 在 8 mL 离心管中加入 0.5 g 粗产物和 1 mL 正己烷, 充分振荡溶解后加入 0.6 mL 无水乙醇和 0.4 mL 蒸馏水充分混合后静置 3 h, 去除下层水相, 保留上层有机相。

第二步: 在去除下层水相后的有机相中加入 4

mL正己烷,乙醇 4 mL,蒸馏水 1 mL充分混合后静置 3 h 去除上层有机相,取水相。

高效液相色谱 (HPLC-ELSD)检测果糖月桂酸酯浓度和纯度,色谱条件:色谱柱 Xbridge 250 mm × 4.6 mm, 5 μm, 流动相为 V(甲醇):V(乙酸乙酯):V(水) = 48:39:13 流速 1 mL/min,柱温 35℃,漂移管温度 55℃,N₂流速 30 psi增益 10。

1.2.3 HLB的计算

HLB值 (hydrophile lipophile balance)即亲水亲油平衡值,是由美国 Atlas 公司的 Griffin 最早提出的^[11]。用核磁共振研究一些非离子表面活性剂亲油和亲水部分的氢原子时发现,其共振波谱的特性值与表面活性剂的 HLB 值有良好的-致性,对于非离子型表面活性剂 HLB 值的计算具有快速简捷、重现性好的特点。以化学位移 δ=2.5 为中线,小于 2.5 区域为亲油基,大于 2.5 区域为亲水基,求出亲水质子与亲油质子的相对体积 H^[12],HLB 值可由下式计算:

$$HLB = 60H / (H + 2) \quad (1)$$

1.2.4 表面张力和 CMC 值的测定

1.2.4.1 表面张力的测定

用超纯水配成不同浓度的糖酯溶液 [(1 × 10⁻⁷ ~ 1 × 10⁻³) mol/L],用 OCA40 全自动单一纤维接触角测量仪 (德国 Dataphysics 公司)检测表面张力 γ (mN/m)。

1.2.4.2 糖酯溶液临界胶束浓度 (CMC)的测定

临界胶束浓度 (critical micelle concentration, CMC)用表面张力曲线法测定,以 1.2.4.1 中测定的 γ 的平均值为纵坐标,lgc 为横坐标,作 γ-lgc 图,图中突变点所对应的浓度即是该表面活性剂的临界胶束浓度 CMC(mol/L)^[13-14]。

1.2.5 乳化性及起泡性的测定

1.2.5.1 乳化性测定

在 20℃ 条件下,分别向 2 组 25.0 mL 刻度试管中准确加入 10.0 mL 不同浓度的果糖月桂酸单酯与蔗糖月桂酸单酯水溶液,再往各个试管中加入 10.0 mL 大豆色拉油,用 FJ-200 高速均质分散机以 11 500 r/min 速度将其均质 3 min 观察并记录油层和水层体积,以后每 30 min 记录一次油水分离情况。

$$\text{乳化力 } \% = \frac{\text{乳化层体积}}{\text{混合溶液的起始高度}} \times 100 \quad (2)$$

$$\text{乳化层稳定性 } \% = \frac{\text{一定时间后乳化层体积}}{\text{起始乳化层体积}} \times 100 \quad (3)$$

1.2.5.2 起泡性测定

将果糖酯和蔗糖酯分别用蒸馏水配成浓度分别为 0.1、0.2、0.3、0.4、0.5 g/L 的溶液。取 10.0 mL 糖酯溶液加入到 50 mL 刻度试管中,记录溶液的高度 (H₀, mm)后用 FJ-200 高速分散均质分散机 11 500 r/min 均质 2 min。停止均质后立即记录试管中泡沫的高度 (H₁, mm)和溶液的高度 (H₂, mm);静置 45 min 后再记录试管中泡沫的高度 (H₃, mm)。测量时环境温度保持 20℃。糖酯溶液的起泡能力和泡沫稳定性可用下式表示:

$$\text{起泡能力 } \% = \frac{H_1 + H_2 - H_0}{H_0} \times 100 \quad (4)$$

$$\text{泡沫稳定性 } \% = \frac{H_2}{H_1} \times 100 \quad (5)$$

2 结果与分析

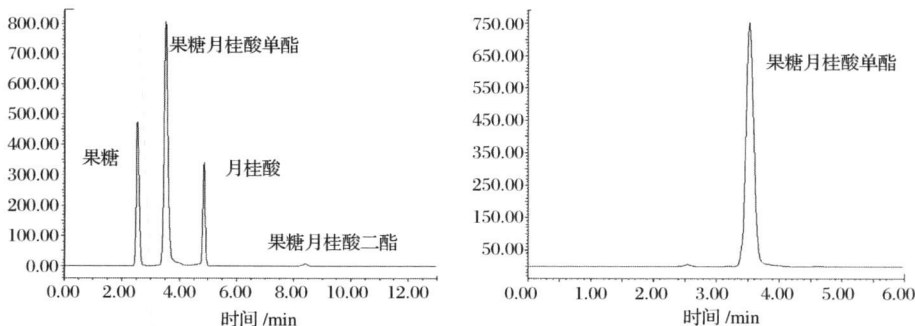
2.1 一步萃取中正己烷、底物、乙醇和水对萃取率的影响

毕赤酵母展示的南极假丝脂肪酶催化果糖与月桂酸酯化成果糖月桂酸酯,最大转化率为 60%。粗产物的 HPLC 色谱图 [图 1(a)]显示,产物中除果糖月桂酸单酯外还含有一定比例的果糖、月桂酸和少量的果糖月桂酸二酯。根据它们在有机相和水相的溶解特性通过 2 步萃取进行产品的分离纯化。考虑到本实验反应溶剂为叔丁醇,设计通过旋转蒸发去除有机溶剂得到固体粗产物,再将固体粗产物直接加入一定比例的正己烷、乙醇和水,则能有效地将果糖溶入水中除去。在一步萃取中,乙醇主要与正己烷形成有机相与水相分开,水相能溶解大部分的果糖从而使其与果糖酯分离。

粗产物在正己烷中的浓度大小能显著影响一阶段的萃取率,在用 1 mL 正己烷溶解粗产物量为 0.7 g 时其萃取率最大达 94.36%,而在 5 mL 正己烷中时萃取率只有 5.79% [图 2(b)],其原因是粗产物量大时,果糖月桂酸单酯在体系中的浓度高,其将乙醇包裹形成反胶束溶于正己烷中。而当正己烷为 5 mL 时,果糖月桂酸单酯的浓度较低,与乙醇的亲合力不如乙醇与水的亲合力,所以大部分乙醇和水合为一相并与正己烷分开,而果糖月桂酸单酯与乙醇的亲合力大于其与正己烷的亲合力,从而使大量的果糖月桂酸单酯溶于下层水相中,导致萃取相正己烷中含量急剧降低。而乙醇和水的量对一阶段的萃取影响并不显著 [图 2(c)、图 2(d)]。0.1 mL 水在果糖月桂酸单

酯的作用下溶于正己烷中,没有分层,而当水量增加时,两相间的分层处出现少量乳化现象,从而影响了

萃取的效率。因此第一阶段萃取条件定为:粗产物 0.7g 乙醇 0.4 mL,正己烷 1 mL,蒸馏水 0.2 mL。



a 酶法合成果糖酯粗产物色谱图 b 果糖月桂酸单酯色谱图
图 1 糖酯粗产物与分离纯化后果糖月桂酸单酯色谱图

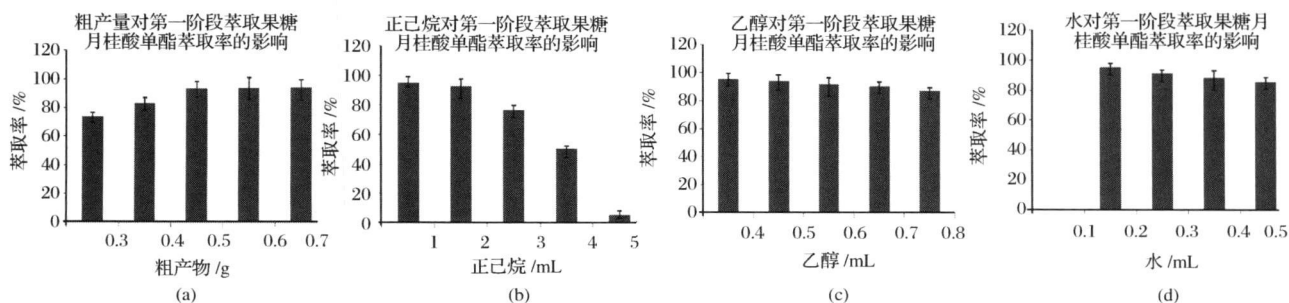


图 2 粗产物、正己烷乙醇和水对一步萃取率的影响

2.2 二步萃取中正己烷、乙醇和水对萃取率和纯度的影响

通过一步萃取后有机相中仍有果糖月桂酸单酯和二酯,以及月桂酸。在研究单酯和二酯性质时发

现,二酯的疏水性非常强,难溶于水^[14]。用正己烷稀释有机相,可降低果糖月桂酸单酯在正己烷中的浓度,从而使其在进一步萃取中随着乙醇进入水相中,使果糖月桂酸单酯与二酯和月桂酸分离。

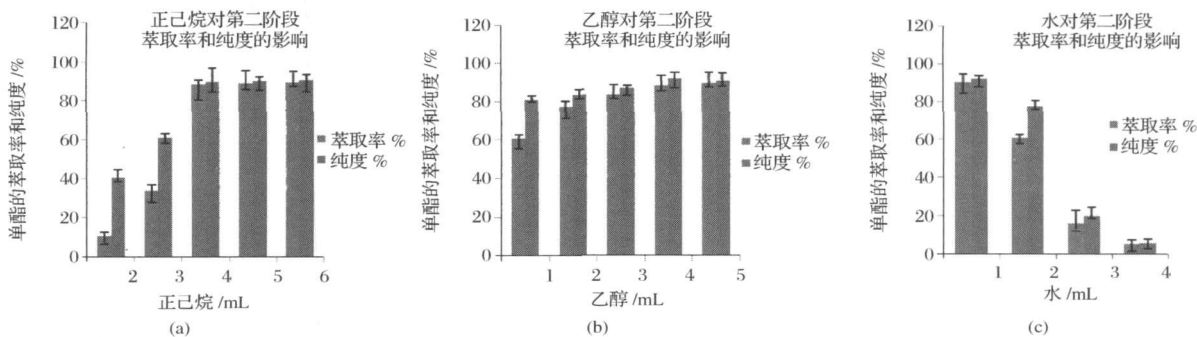


图 3 正己烷、乙醇和水对二步萃取率和纯度的影响

从 2.1 结果可知,在正己烷量增大时,大部分果糖月桂酸单酯会从有机相中进入水相。图 3(a)也证实了这一点,在操作体积为 2~4 mL 时,萃取率和纯度随着正己烷量的增多而显著增加,到 4 mL 后增加不明显;随着乙醇量的增加 [图 3(b)],其萃取率也在增大,乙醇在萃取过程中不仅能萃取果糖月桂酸单

酯到下层水相中,还起到防止乳化现象的产生,对提高萃取有着较大的促进作用,但是由于月桂酸也溶于乙醇中,过多的乙醇可能引起有机相中溶解的月桂酸增加,表现在乙醇由 4 mL 上升到 5 mL 时,产物纯度降低。二阶段水的增加反而引起萃取率和纯度显著降低 [图 3(c)],原因在于,果糖月桂酸单酯易于和

乙醇形成氢键而结合。水的增加导致下层水过量,在果糖月桂酸单酯浓度低的情况下水与乙醇的作用力较强,大部分乙醇与水形成乙醇-水氢键,使上层有机相中更多的乙醇溶入水相中,同时影响了乙醇与果糖月桂酸单酯形成氢键。果糖月桂酸单酯做为亲油性表面活性剂,在难与乙醇形成氢键的情况下趋向与正己烷结合并溶入上层正己烷中,导致水相中的萃取率急剧降低,同时水的过量也导致了下层水相中有较明显的乳化现象,从而影响了萃取的纯度。

第二阶段的萃取最佳条件为:正己烷 4 mL,乙醇 4 mL,蒸馏水 1 mL,最大果糖月桂酸单酯的萃取率达 89.4%,萃取产品纯度为 95.79%。

2.3 果糖月桂酸单酯的表面活性及应用特性

2.3.1 果糖月桂酸单酯的 HLB 值和 CMC 值

HLB 值是衡量表面活性剂亲水亲油相对强度的一个综合指标,HLB 值越大,亲水性越强,HLB 值介于 3~8 适合做水包油 (W/O) 型表面活性剂。临界胶束浓度 (CMC)^[13, 15] 是表面活性剂的一个重要参

数,可以作为表面活性剂表面活性的量度,CMC 值越小,表面活性越大。根据实验方法 1.2.3 以及 1.2.4 对果糖月桂酸单酯的 HLB、CMC 和 γ 值进行检测与计算,结果表 1 所示。

表 1 果糖月桂酸单酯的 HLB 值和 CMC 值

	HLB	CMC/(mmol L ⁻¹)	γ /(mN·m ⁻¹)
果糖月桂酸单酯	5.775	0.25	24.22

表 1 数据表明,果糖月桂酸单酯表面性质与麦芽糖月桂酸单酯 (HLB = 16.5, CMC = 425 mmol/L) 和蔗糖月桂酸单酯 (HLB = 16.4, CMC = 404 mmol/L)^[16] 相比,亲油性强,表面活性大,适合做水包油 (W/O) 型表面活性剂。

2.3.2 果糖月桂酸单酯的乳化能力及乳化稳定性

表面活性剂能降低液体间的界面张力,使互不相溶的溶液乳化并形成稳定乳状液,其中分散相是以很小的液珠形式均匀地分布在连续相中,乳化剂在这些液珠的表面上形成薄膜或双电层阻止相互凝聚,保持乳状液的稳定。

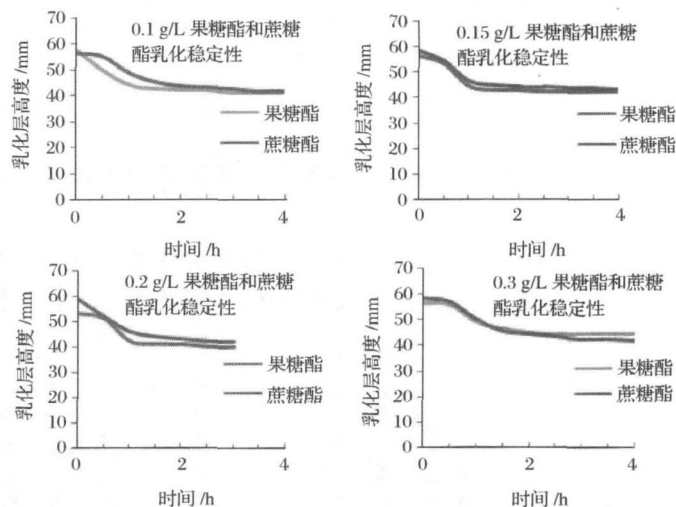
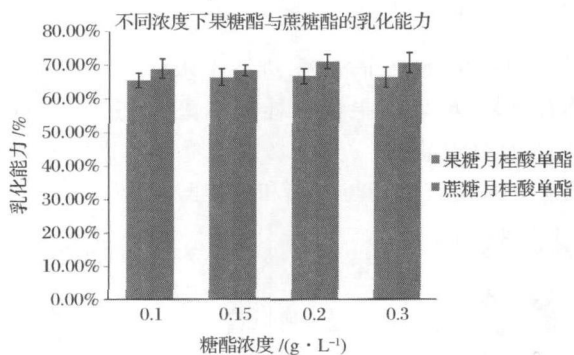


图 4 果糖月桂酸单酯和蔗糖月桂酸单酯的乳化能力与乳化稳定性

利用上述方法制备的果糖月桂酸单酯和商购蔗糖月桂酸单酯在低浓度下制备乳液,当糖酯浓度为 0.1~0.3 g/L 时,浓度对两类糖酯的乳化能力和乳化稳定性均无明显影响,表明糖酯在较低的浓度下可发挥良好的乳化作用,且制备果糖月桂酸单酯有着与商购蔗糖月桂酸单酯相近的乳化能力和乳化稳定性。

2.3.3 果糖月桂酸单酯的起泡能力及泡沫稳定性

由图 5 可知,果糖月桂酸单酯的起泡能力和泡沫稳定性随着浓度的增加而缓慢增长,达 0.4 g/L 时趋

于稳定;蔗糖月桂酸单酯的起泡能力和泡沫稳定性均随着糖酯浓度的增加则显著增长,到 0.4 g/L 增长变缓。在 0.1 g/L 时,果糖月桂酸单酯的起泡能力及泡沫稳定性均强于蔗糖月桂酸单酯,表明在低浓度下,果糖月桂酸单酯较蔗糖月桂酸单酯更易降低气液间的界面张力,起泡效率较高。同时,在实验中发现果糖月桂酸单酯起的气泡较蔗糖月桂酸单酯丰富,细腻,说明制备果糖月桂酸单酯更加适合于作低泡表面活性剂。

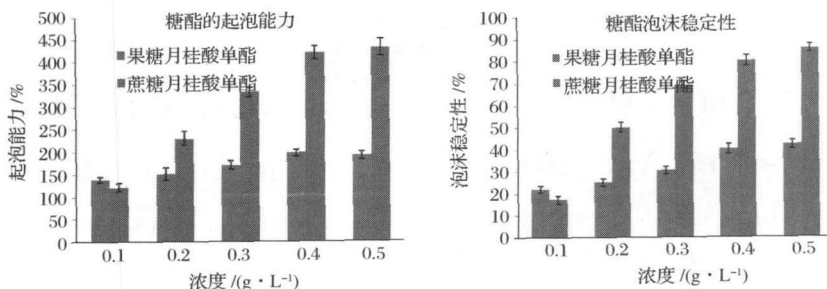


图 5 果糖月桂酸单酯和蔗糖月桂酸单酯的起泡能力与泡沫稳定性

3 结论

由于酶法催化合成体系简单、副反应少,有利于产品的分离纯化,所以本研究以酶法催化酯化反应成果糖月桂酸单酯为基础,采用正己烷-无水乙醇-水混合体系经过二步萃取分离纯化果糖月桂酸单酯,回收率接近 90%,果糖月桂酸单酯产品纯度超过 95%。产品分析表明:果糖月桂酸单酯的 HLB 为 5.775 可用作 W/O 型乳化剂;在 20℃下,果糖月桂酸单酯的表面张力随着浓度的增加而降低,达到临界胶束浓度 0.25 mmol/L 后趋于平稳。果糖月桂酸单酯的乳化能力和乳化稳定性与蔗糖月桂酸单酯相近,但是在较低浓度下,其起泡能力与泡沫稳定性均强于蔗糖月桂酸单酯,更适合做低泡表面活性剂。

参 考 文 献

[1] Tchinda A T, Tane P, Ayafor J F, et al. Stigmastane derivatives and isovaleryl sucrose esters from *Vernonia guineensis* (Asteraceae) [J]. *Phytochemistry*, 2003, 63: 841-846.

[2] Yun Y S, Satake M, Katsuki S, et al. Phenylpropanoid derivatives from edible canna *canna edulis* [J]. *Phytochemistry*, 2004, 65: 2167-2171.

[3] Garti N, Aserin A, Slavin Y. Competitive adsorption in O/W emulsions stabilized by the new *Portulaca oleracea* hydrocolloid and nonionic emulsifiers [J]. *Food Hydrocolloid*, 1999, 13: 139-144.

[4] 彭立凤, 杨国营. 脂肪酶催化合成生物表面活性剂 [J]. *日用化学工业*, 2000 (2): 35-38.

[5] 李建成, 袁长贵. 淀粉糖酯-新型的食品乳化剂 [J]. *中国食品添加剂*, 2001 (3): 26-29.

[6] Ganske F, Bomscheuer U T. Optimization of lipase catalyzed glucose fatty acid ester synthesis in a two phase sys-

tem containing inorganic liquids and tBuOH [J]. *Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic*, 2005, 36 (1): 40-42.

[7] Garofakis G, Murray B S, Sarney D B. Surface activity and critical aggregation concentration of pure sugar esters with different sugar headgroups [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2000, 229: 391-398.

[8] 王吟佼, 张文斌, 贾承胜, 等. 甘露糖月桂酸酯的酶法合成, 分离鉴定及其表面性质研究 [J]. *精细化工*, 2008 (9): 858-861.

[9] 周健, 张晓鸣. 甘露糖酯的分离纯化及分析方法研究 [D]. 无锡: 江南大学, 2006.

[10] 孙月娥, 夏文水. 硅胶柱色谱和反相高效液相色谱结合分离制备亚油酸海藻糖单酯 [J]. *食品与发酵工业*, 2008, 37 (12): 183-186.

[11] Griffin W C. Classification of surface active agents by HLB [J]. *J Soc Cosmet Chem*, 1949, 1, 311-326.

[12] 周家华, 崔英德. 表面活性剂 HLB 值的分析测定与计算 [J]. *精细石油化工*, 2001 (2): 11-14.

[13] Soultani S, Ognier S, Engasser J M, et al. Comparative study of some surface active properties of fructose esters and commercial sucrose esters [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2003, 227: 35-44.

[14] Husband F A, Sarney D B, Barnard M J, et al. Comparison of foaming and interfacial properties of pure sucrose monooleates, diheptate and commercial preparations [J]. *Food Hydrocolloids*, 1998, (12): 237-244.

[15] Chen J, Kimura Y, Adachi S. Surface activities of monoacyl trehaloses in aqueous solution [J]. *LWT-Food Science and Technology*, 2007, 40: 412-417.

[16] 刘巧瑜. 麦芽糖月桂酸单酯的酶法选择性合成 [D]. 无锡: 江南大学, 2008.

Study on Isolation and Surface Activities of Fructose Monolaurate

Huang You-he¹, Lin Yin¹, Han Shuang-yan¹, Luo Lin-bo², Zheng Suiping¹

1(School of Bioscience and Bioengineering SCUT, Key Lab of Fermentation and Enzyme Engineering Guangzhou 510006, China)

2(LONKEY INDUSTRIAL Co LTD, Guangzhou 510660, China)

ABSTRACT Fructose monolaurate was synthesized by *Candida antarctica* Lipase B (CALB) displayed on the cell surface of *Pichia pastoris*. The parameters affecting the two-step extraction of fructose monolaurate was studied. The fructose monolaurate could be obtained with a yield of approximately 90% and with a purity of surpass 95% under optimal condition. The surface activities of fructose monolaurate were shown as following HLB 5.775, CMC 0.25 mmol/L and critical surface tension γ 24.22 mN/m, indicating that it owns the good ability to change the surface activities of aqueous solution. Fructose monolaurate displayed better foaming power and foaming stability at low concentrations as well as similar emulsion power and emulsion stability comparing with that of the commercial sucrose esters.

Key words fructose monolaurate, extraction, surface active properties, HLB, CMC

行业动态

果脂溶性维生素合成技术获国家技术发明二等奖

由浙江大学和浙江新和成股份有限公司开发的脂溶性维生素及类胡萝卜素绿色合成工艺,将 V_E 、 V_A 、 β -胡萝卜素、虾青素 4 种产品联产,反应步骤从 52 步减为 38 步——一项绿色合成工艺的产业化突破,使我国跻身全球脂溶性维生素生产三强,改变了国外公司垄断市场的局面。

V_E 、 V_A 是重要的脂溶性维生素, β -胡萝卜素、虾青素则是高附加值产品,被广泛应用于饲料添加剂和食品添加剂等领域。维生素可从天然产品中提取,但天然资源有限,远不能满足市场需求,目前 80% 以上靠化学合成方法生产。20 世纪 90 年代初,我国 V_E 和 V_A 产量很小, β -胡萝卜素和虾青素则几乎是空白。国际上,罗氏、巴斯夫和罗纳-普朗克是生产该类产品的企业,市场几乎被垄断,大大制约了我国饲料添加剂、食品添加剂、养殖等行业的发展。

造成这种局面原因一方面合成维生素路线长、合成技术要求高,这 4 个产品单独合成共需 52 步,所需原料种类很多,生产难度很大;另一方面对设备要求很高。国外生产维生素的大公司都是通过共用中间体联产这 4 种产品。针对 4 个产品的结构特点,经过梳理和整合,课题组设计了完全不同的联产方案,即用顺式烯炔醇合成 V_A ,同时利用副产物反式烯炔醇生产虾青素, β -胡萝卜素合成也利用了这种以副产物为原料的方式;从关键中间体合成维生素 E 主环以及虾青素主环,同样的思路还应用于合成 VE 侧链异植物醇以及 V_A 母核 β -紫罗兰酮。

要想实施上述方案,需要解决众多技术难题。浙江大学与浙江新和成通过 16 年的合作研究,发明了多项新技术、新工艺及针对不同反应特点的过程强化装置,解决了上述难题。譬如,他们发明了一种全新的金属乙酰丙酮催化剂,它的高活性、高选择性可使 V_E 主环与虾青素主环采用相同的原料;发明了合成假紫罗兰酮的新工艺,可使 V_A 母核与 V_E 侧链共用一种中间体;发明了以反式烯炔醇为原料合成虾青素的新路线,而反式烯炔醇正好是 V_A 生产中的副产物。按照这一方案,4 个产品都可以从丙酮出发进行生产,反应步骤由 52 步减少为 38 步,解决了 4 个产品不能规模生产、成本高、质量不稳定的问题。

基于上述发明,浙江新和成先后完成了关键中间体和 4 个产品的大规模工业化生产,形成了年产 1 万吨 V_E 、1 000 吨 V_A 、80 吨 β -胡萝卜素、60 吨虾青素的能力,年减少废水排放 5 万多吨, V_E 和 V_A 收率分别提高了 27% 和 16%, 虾青素、 β -胡萝卜素成本分别下降 1/2 和 2/3 产品质量达到国际先进水平。由于国产维生素的竞争力提高,国际维生素市场格局发生了改变。现在,浙江新和成已占据了全球 20% ~ 30% 的市场份额,2007~2009 年累计新增利润 23 亿元,税收 5.3 亿元,出口创汇 6 亿美元,产品畅销欧、美、日等 50 多个国家和地区,使我国一跃成为维生素出口大国。(来源:中国化工报)