

石

油

发

酵

[日]石油发酵研究会编

科学出版社

81.742

163

石 油 发 酵

〔日〕石油发酵研究会 編

天津工业微生物研究所資料組譯

科 学 出 版 社

内 容 简 介

此书比较系统地总结和归纳了历来有关石油发酵的研究成果。引述了关于石油发酵的研究报告、文献、资料 1500 多篇。全书共分十四章,包括:石油发酵的研究进展;同化石油的微生物;石油蛋白的生产;L-谷氨酸的生产;谷氨酸之外各种氨基酸的生产;有机酸的生产;维生素的生产;糖类的生产;脂肪烃的微生物氧化;芳香烃的微生物氧化;脂环烃的微生物氧化;石油化工制品与微生物;利用微生物处理石油废水;原油的微生物脱硫等。

该书可供石油化工、发酵工业、食品工业、石油采炼、污水处理等方面的领导干部、工人、技术人员以及有关研究工作者和高等院校师生参考。

石 油 醱 酵
石油醱酵研究会编
幸 书 房
1 9 7 0

石 油 发 酵

〔日〕石油发酵研究会编
天津工业微生物研究所资料组译

*

科 学 出 版 社 出 版

北京朝阳门内大街 137 号

中 国 科 学 院 印 刷 厂 印 刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

*

1973 年 6 月 第 一 版 开本:850×1168 1/32
1973 年 6 月 第 一 次 印 刷 印张:18 1/2 插页:2
印数:0001—7,700 字数:485,000

统一书号:13031·64

本社书号:142·13—9

定 价: 2.30 元

譯 者 的 話

我国广大工农群众和科技人员，在毛主席无产阶级革命路线指引下，发扬敢想、敢干的革命精神，广泛开展应用微生物的科学实验，在工农业及医药卫生等方面，取得了可喜成果。特别是近年来，工业微生物战线上的广大工人和科技人员，为了赶超现代世界先进水平，又向微生物工业的深度和广度进军，开展了石油发酵的科学研究，尤其是石油脱蜡及石油和石油制品代替粮食糖质原料，制取各种发酵产物的研究，也初获成效。随着我国石油资源的大量开采和石油化工的阔步前进，石油发酵这一新的研究领域，正受到高度重视。

目前我国许多地区和部门，正进行着多方面的石油发酵的研究，为了有益于这一新领域科学研究的开展，有必要了解和掌握国外石油发酵的进展及成就。为此，我们翻译了《石油发酵》一书。该书是日本1970年9月出版，系日本石油发酵研究会编著。对1969年以前世界各国石油发酵研究进程和成果作了比较系统的总结。

在参阅本书时，我们一定要遵照毛主席关于“洋为中用”和“批判地吸收外国文化”的教导，结合生产实践，吸取对我国社会主义建设有益的东西。

本书是在我所的党组织和革委会领导支持下，经有关科技人员努力得以完成的。在翻译中，我们尽力做到将错误观点的论述加以删节。有不妥之处，敬希读者批评指正。

译校过程中曾得到南开大学和中国科学院微生物研究所有关人员的支持，借此谨示谢忱。

执 笔 者

- | | |
|---------|-----------------------------------|
| 饭 塚 广 | 东京大学应用微生物研究所 农学博士 |
| 饭 田 贡 | 东京大学应用微生物研究所 农学博士 |
| 石 仓 知之 | 三乐酒造公司中央研究所 农学博士 |
| 大 山 次郎 | 工业技术院微生物工业技术研究所·微生物探索
管理部 农学博士 |
| 奥 村 信二 | 味之素公司中央研究所·第一研究部 农学博士 |
| 尾崎浅一郎 | 三乐酒造公司中央研究所所长 农学博士 |
| 北 井 淳夫 | 三乐酒造公司开发部 |
| 木 下 祝郎 | 协和发酵工业公司东京研究所所长 农学博士 |
| 七 字 三郎 | 工业技术院微生物工业技术研究所所长 农学博
士 |
| 铃 木 武夫 | 协和发酵工业公司东京研究所 理学博士 |
| 濑 户 尚典 | エーザイ公司中央检查所·生物检定室 |
| 高 桥 穰二 | 东京教育大学农学部·生物化学工学科 农学博
士 |
| 角 田 俊直 | 味之素公司中央研究所副所长 农学博士 |
| 中 原 忠 笃 | 东京大学农学部·农业化学科 农学博士 |
| 原 田 笃 也 | 大阪大学产业科学研究所 农学博士 |
| 福 井 三郎 | 京都大学工学部·工业化学科 工学博士 |
| 山 田 浩一 | 东京大学农学部·农业化学科 农学博士 |

原 序

发酵工业系巧妙利用微生物的特性,以获得代谢产物为主要目的的化学工业。由于这些代谢产物的生物合成,仅仅依赖于微生物酶的作用,所以,这些合成反应较化学合成优越,不仅可以在常温常压下进行,而且生成产物多种多样。

然而,发酵工业历来依靠糖类和淀粉等碳水化合物作为原料。因此,长期存在着与粮食发生冲突的问题。尤其在世界人口迅猛增加,对粮食的需要与日俱增的今天,若用粮食制造十分需要而且价格昂贵的抗菌素,还有情有可原,但用粮食一类的物质生产低价的菌体蛋白、有机酸、氨基酸等,实为逆时代的举动。

那么,发酵工业能否摆脱碳水化合物,开拓新的能够取代粮食的原料领域呢?为此,首先被人们考虑到的是二氧化碳。实际上象小球藻等绿色单孢藻类和很多自养菌,是可以将二氧化碳作为唯一碳源进行生长、繁殖的。但是以二氧化碳作为微生物工业的主要原料,尚有细菌生长慢,生理活性低等很多未有解决的问题。所以,二氧化碳作为发酵工业原料,还是今后有待研究的课题。其次是煤,对其微生物利用的研究,迄今不过两三篇论文。从煤的化学组成判断,用它作为发酵工业的主要原料,为期还较遥远。于是石油及其石油系烃类供作微生物的碳源被提上了日程。

1895年三好博士发现了葡萄皮上的蜡质被某种微生物分解的现象,此后逐渐弄清了烃与微生物的关系。但以烃为原料进行发酵生产的研究,乃是由1948年Imelik的报告为起点发展起来的。以后又陆续发表了有关烃发酵机制等方面的一些论文。到了六十年代,英国石油公司发表的有关汽油脱蜡同时进行石油蛋白生产的研究报告,给石油发酵的研究以极大的刺激和有力的推动。尤其是在未来感到粮食困难和蛋白供应不足的时候,这一由矿物制

取营养丰富的食品的方法，给人类一很大希望。难怪这一研究得到了联合国科教文组织的嘉奖。

继石油蛋白报告之后，借微生物对烃的发酵，生产有机酸、脂肪酸、氨基酸、维生素以及糖类的报道相继发表了，从而，进一步阐明了石油或石油化学制品代替粮食为发酵工业原料的可能性。

曾一度被认为不久就要枯竭的石油资源，在最近开发大陆架之后给予了否定，石油开采逐年增加，年开采量达到了10亿万吨以上，仅在日本的使用量，1969年就达一亿三千万吨，而其中百分之六十以上作为燃料被消耗。

石油是以链烃为主，还含有脂环烃、芳香烃以及其它成分的物质，是近代重要的工业部门——石油化学工业的重要原料资源。在知道其中大部分成分可被微生物发酵的今天，其重要性更增一层。所以把这种重要而有限的天然资源大部分作为燃料被消耗，实是不经济。在今后热源完全依赖原子能的时候，那么到21世纪，用石油作为发酵工业的原料是有足够的潜力的。

石油发酵研究会，是以石油或廉价的石油化学制品为原料，代替碳水化合物进行发酵研究的团体。此次发行《石油发酵》一书，旨在对历来的石油发酵的研究成果进行系统归纳，明确和掌握研究现状，以期待更进一步发展。承蒙第一线的研究者执笔和幸书房的协助，终于使这一新类型的世界上还没有的新书问世了。在此谨向全体有关人员致以诚恳谢意。

倘若此书对石油发酵研究会的会员乃至更多的发酵研究者和技术人员有些帮助，则幸甚！

1970. 7. 1

目 录

1. 石油发酵的研究进展	尾崎钱一郎、石仓知之 (1)
1.1 序	(1)
1.2 博物学性质的研究时代	(2)
1.3 石油探矿及石油工业问题的研究时代	(5)
1.3.1 四十三号方案 (Project 43)	(5)
1.3.2 用微生物勘探石油	(6)
1.3.3 微生物在原油二次回收方面的作用	(6)
1.3.4 原油的脱硫	(7)
1.3.5 烃同化菌	(7)
1.3.6 氧化中间体	(8)
1.3.7 烃代谢的机制	(9)
1.3.8 发酵产物	(10)
1.4 作为发酵原料的研究时代	(10)
1.4.1 同化烃的微生物	(12)
1.4.2 烃代谢	(13)
1.4.3 微生物在石油工业方面的利用	(15)
1.4.4 烃氧化产物的生产	(15)
1.4.5 以烃为原料的发酵生产	(16)
1.4.6 烃发酵的发酵工艺问题	(18)
1.4.7 以石油化学制品为原料的发酵生产	(18)
1.5 结语	(18)
2. 同化石油的微生物	飯塚 广、瀬戸尚典 (31)
2.1 石油微生物学	(31)
2.2 同化烃的微生物的分离法	(33)
2.3 同化甲烷的微生物	(34)
2.4 同化气态烃的微生物	(39)
2.5 同化脂肪族烃的微生物	(50)
2.6 同化芳香族烃的微生物	(54)

2.7	嫌气性烃同化微生物	(54)
3.	石油蛋白的生产	山田浩一、中原忠篤 (61)
3.1	石油蛋白的重要性	(61)
3.1.1	新的蛋白质资源的开发	(61)
3.1.2	微生物的特性	(65)
3.2	石油蛋白的生产菌	(66)
3.2.1	石油蛋白生产菌的种类	(66)
3.2.2	基质的选择性	(68)
3.2.3	石油蛋白生产菌的分离筛选条件	(70)
3.3	原料烃	(71)
3.3.1	作为原料的各种烃的比较	(71)
3.3.2	被微生物同化的石油成分	(73)
3.3.3	正烷烃的制造法	(74)
3.4	菌体生产上的基础性问题	(77)
3.4.1	菌体生产上的一般培养条件	(77)
3.4.2	基质烃的添加量与菌体收率、增殖速度的关系	(83)
3.4.3	基质烃的供给	(86)
3.4.4	氧的供给	(91)
3.4.5	发热的问题	(99)
3.4.6	混合培养与透析培养	(101)
3.4.7	菌体收率(收量)和增殖速度	(103)
3.5	石油微生物菌体的工业生产法	(108)
3.5.1	制造工艺	(108)
3.5.2	培养罐	(112)
3.5.3	菌体的回收	(115)
3.5.4	生产成本	(119)
3.6	石油菌体蛋白的营养价值	(124)
3.6.1	石油菌体蛋白的化学成分	(125)
3.6.2	动物试验和菌体蛋白质的食料、饲料化	(129)
3.6.3	抽提菌体蛋白质以实现食品化	(135)
3.7	结语	(138)
4.	L-谷氨酸的生产	角田俊直、奥村信二 (145)
4.1	序	(145)
4.2	糖质原料的发酵	(147)

4.2.1	谷氨酸产生菌	(148)
4.2.2	生长因子	(149)
4.2.3	淀粉	(150)
4.2.4	废糖蜜	(151)
4.2.5	发酵工艺	(152)
4.3	利用醋酸的发酵	(153)
4.3.1	由醋酸到谷氨酸代谢的研究	(154)
4.3.2	发酵技术的开发	(155)
4.3.3	谷氨酸小球菌的发酵	(159)
4.3.4	扩展短杆菌的发酵	(160)
4.3.5	醋谷棒杆菌的发酵	(161)
4.3.6	嗜醋棒杆菌的发酵	(162)
4.3.7	嗜氨小杆菌的发酵	(163)
4.3.8	醋酸发酵谷氨酸的完成	(163)
4.3.9	硫殖短杆菌的发酵	(166)
4.3.10	醋酸发酵的小结	(166)
4.4	正石蜡发酵谷氨酸	(166)
4.4.1	谷氨酸生产菌的发现	(168)
4.4.2	青霉素的利用	(182)
4.4.3	维生素 B ₁ 的利用	(189)
4.4.4	金属离子	(194)
4.4.5	发酵温度	(196)
4.4.6	通气搅拌	(198)
4.4.7	正石蜡的种类及其同系物	(198)
4.4.8	发酵 pH	(205)
4.4.9	发酵经过	(206)
4.4.10	石蜡节杆菌发酵	(209)
4.4.11	用假丝酵母菌大量生产 α -酮戊二酸	(211)
4.4.12	各国关于正石蜡发酵谷氨酸的研究	(212)
4.4.13	利用正石蜡发酵的小结	(213)
4.5	利用酒精的发酵	(217)
4.6	利用气体烃的发酵	(225)
4.7	利用石油化学制品的发酵	(228)
4.7.1	γ -氨基丁酸	(229)
4.7.2	反丁烯二酸	(229)

4.7.3	顺丁烯二酸或无水顺丁烯二酸	(230)
4.7.4	丙二醇与乙二醇	(230)
4.7.5	呋喃甲酸	(231)
4.7.6	DL-乙内酰脲丙酸	(231)
4.7.7	DL-吡咯烷酮羧酸	(232)
4.7.8	萘	(232)
4.8	味精的生产状况	(234)
5.	谷氨酸以外的氨基酸的生产	木下祝郎 (238)
5.1	序	(238)
5.2	生产菌	(241)
5.2.1	氨基酸生产菌的分布与种类	(241)
5.2.2	氨基酸的生产条件	(245)
5.2.3	氨基酸生产菌的改良	(246)
5.3	鸟氨酸发酵	(248)
5.4	瓜氨酸发酵	(251)
5.5	苏氨酸及缬氨酸发酵	(253)
5.6	同型丝氨酸发酵	(257)
5.7	二氨基庚二酸发酵	(259)
5.8	赖氨酸发酵	(260)
5.9	结语	(261)
6.	有机酸的生产	尾崎钱一郎、北井淳夫 (264)
6.1	序	(264)
6.2	利用烃的有机酸的发酵生产	(264)
6.2.1	α -酮戊二酸与丙酮酸的生产	(265)
6.2.2	柠檬酸的生产	(269)
6.2.3	其它的有机酸	(271)
6.3	借助烃转化生产有机酸	(272)
6.3.1	利用链状烃转化的有机酸	(272)
6.3.2	芳香族烃转化的有机酸	(275)
6.3.3	借助辅氧化作用生产有机酸	(284)
6.4	结语	(291)
7.	维生素	福井三郎 (295)
7.1	序	(295)

7.2	烃发酵生成各种维生素类	(297)
7.2.1	维生素 B ₂ (核黄素) 和它的辅酶型	(297)
7.2.2	维生素 B ₆	(301)
7.2.3	维生素 B ₁₂	(305)
7.2.4	泛酸和辅酶 A	(310)
7.2.5	生物素	(312)
7.2.6	辅酶 Q	(314)
7.2.7	细胞色素 C 和卟啉	(320)
7.2.8	胡萝卜素类	(324)
7.2.9	其他生理活性物质	(330)
7.3	维生素含量高的菌体的获取	(331)
7.4	结语	(331)
8.	糖类的生产	木下祝郎、鈴木武夫 (334)
8.1	序	(334)
8.2	微生物的增殖和糖类的生成	(335)
8.3	微生物所生成的糖类及糖脂类	(339)
8.4	糖类及糖脂质的生成与抗菌素	(342)
8.5	烃的同化性和糖及糖脂类的生成	(345)
8.6	结语	(348)
9.	脂肪族烃的微生物氧化	飯塚 广、飯田 貢 (350)
9.1	微生物对烃的同化	(350)
9.2	基质的特异性	(351)
9.3	烃类的氧化	(356)
9.3.1	甲烷的氧化	(356)
9.3.2	正烷烃的氧化	(358)
9.3.3	异构烷烃的氧化	(365)
9.3.4	烯烃的氧化	(366)
9.3.5	脂环烃的氧化	(369)
9.3.6	辅氧化作用	(370)
9.4	烃类的初期氧化	(374)
9.4.1	参与生物氧化的氧化还原酶	(374)
9.4.2	加氧反应	(376)
9.4.3	氢过氧化反应	(377)
9.4.4	脱氢反应	(377)

9.5	细胞构造与烃的氧化	(382)
10.	芳香烃的微生物氧化	高桥穰二 (390)
10.1	序	(390)
10.2	苯	(390)
10.2.1	苯同化菌的培养	(391)
10.2.2	苯的生物氧化产物	(392)
10.2.3	苯的代谢途径	(392)
10.3	甲苯	(397)
10.3.1	甲苯的代谢途径	(397)
10.4	二甲苯及三甲基苯	(400)
10.4.1	来自二甲苯及三甲基苯的生产物	(400)
10.4.2	二甲苯的代谢途径	(403)
10.5	烷基苯	(403)
10.5.1	由来自烷基苯的生产物	(403)
10.5.2	烷基苯的代谢途径	(404)
10.6	萘	(406)
10.6.1	萘同化性菌的培养	(406)
10.6.2	萘的氧化产物	(407)
10.6.3	萘的代谢途径	(408)
10.7	甲基萘	(411)
10.7.1	甲基萘的生成物	(411)
10.7.2	甲基萘的代谢途径	(412)
10.8	菲及蒽	(413)
10.8.1	菲的代谢途径	(413)
10.8.2	蒽的代谢途径	(414)
11.	脂环烃的微生物氧化	大山次郎 (419)
11.1	序	(419)
11.2	氧化脂环烃的例子	(419)
11.2.1	三碳脂环	(419)
11.2.2	五碳脂环	(420)
11.2.3	六碳脂环	(423)
11.2.4	多碳脂环	(429)
11.2.5	缩合脂环	(429)
11.2.6	其他	(431)

11.3	氧化过程	(431)
11.3.1	氢过氧化物	(431)
11.3.2	醇和酮的形成	(433)
11.3.3	环氧化合物	(436)
11.3.4	饱和碳链的不饱和化	(437)
11.4	结语	(438)
12.	石油化工制品和微生物	原田篤也 (441)
12.1	序	(441)
12.2	与生化合成反应有关的碳与碳之间的缩合反应	(443)
12.3	碳与碳之间的微生物缩合反应	(445)
12.3.1	辅酶 A 参与下的反应	(445)
12.3.2	偶姻缩合	(451)
12.4	醇和乙二醇类的氧化	(460)
12.5	借助微生物由各种醇、有机酸生产特殊物质	(463)
12.5.1	由乙醇生产酵母菌体和谷氨酸	(464)
12.5.2	由醋酸生产菌体和谷氨酸	(465)
12.5.3	由甲醇生产菌体	(466)
12.6	醚化合物的微生物代谢	(468)
12.7	氢氰酸及硝基化合物的微生物代谢	(472)
12.8	烷基硫酸酯及烷基苯磺酸的微生物代谢	(476)
12.9	有机磷化合物的微生物代谢	(478)
12.10	卤素化合物的微生物代谢	(480)
12.11	借助微生物利用和研究各种有机化合物时须注意事 项	(485)
12.12	结语	(487)
13.	利用微生物处理石油废水	七字三郎 (494)
13.1	序	(494)
13.2	石油精制厂的废水和工业用水	(496)
13.2.1	石油精制厂废水	(496)
13.2.2	石油化工厂废水	(497)
13.2.3	石油工厂的工业用水	(500)
13.3	有机质废水在生物处理时的分解	(501)
13.3.1	有机质 $C_xH_yO_z$ 的生物分解	(501)

13.3.2	有机质 C_xH_y (烃)的生物分解	(506)
13.4	石油精制工厂废水的处理	(509)
13.4.1	生物处理的研究实验	(512)
13.4.2	废水与异臭鱼的关系及其处理	(517)
13.4.3	生物处理时的具体条件	(518)
13.5	石油化工厂废水的处理	(519)
13.5.1	各种处理方法的特点	(519)
13.5.2	石油化工厂废水的生物处理	(520)
13.5.3	生物处理时的具体要求	(536)
13.6	石油废水的混合处理及共同处理	(537)
13.6.1	混合处理的优点	(538)
13.6.2	混合处理的实例	(539)
13.6.3	石油联合企业废水的共同处理	(540)
13.6.4	各种工业废水的共同处理	(543)
13.7	结语	(543)
14.	微生物原油脱硫	七字三郎 (548)
14.1	序	(548)
14.2	原油与脱硫的意义	(549)
14.2.1	日本的含硫原油概况	(549)
14.2.2	石油制品中硫磺的危害及其对策	(552)
14.2.3	化学性脱硫法	(553)
14.2.4	原油中的硫磺化合物	(554)
14.3	微生物脱硫	(558)
14.3.1	微生物的硫磺代谢	(558)
14.3.2	微生物脱硫法的研究	(561)
14.4	结语	(570)
	菌名索引	(572)

1. 石油发酵的研究进展

1.1 序

近年来石油发酵的研究盛况实在惊人，欧洲、美国自不待言，就是日本在这方面的研究也突然活跃起来。现在，某些微生物能够以碳氢化合物（简称烃）作为单一碳源而生长的这一事实，不仅连学生都把它当作常识，甚至一般报纸也直接了当地使用“石油蛋白”一词。当回顾几年前，除了一小部分学者之外，人们甚至都不知道有吃石油的微生物的存在的时候，就会明白此新领域是如何急速地被开辟，其规模又是如何急剧地被扩大。此部分，已经成为脱离糖质发酵而独树一帜的新的发酵领域了。当人们谈论发酵的时候，非糖质发酵已成为不可缺少的内容了。其发展虽然十分迅速，但对它的研究却意外地久远，花费了达半世纪以上的时间来积累基本研究的成果。

从开始指出微生物与烃有关系，迄今已有七、八十年的历史。巴斯德关于所谓“微生物来自微生物种子”的有名的实验所创始的近代微生物学，开始于一世纪之前，因此说烃同化菌的发现在微生物研究史上，是颇为早期的事情还是说得过去的。然而，由于后来微生物学仅偏重于对病原菌以及从酒类生产开端的糖质同化菌的研究的缘故，所以在学生用的教科书中，不久前还完全省略掉了有关石油微生物的内容。但是当人们查阅文献时，就可了解对此方面的研究一直是连绵不断的。这些连续的研究在踏踏实实地进行着、发展着，从而打下了今日石油微生物昌盛的基础。

因此回顾一下石油微生物的研究发展历程，无疑地会有益于今后研究的发展。著者拟将其发展过程分为三个时期。第一个时

期,是由开始到第二次世界大战爆发(1940年前后)。此时期的特点是,对自然界罕见现象的实际观察的报告的积累。此多属于个体研究者从博物学的兴趣出发进行的研究。这些研究者虽然与大学有着联系,但与工业界没有特殊的关系。

其次是第二个时期,由1940年左右到1960年前后约二十年。此时期的研究与石油工业的发展有着密切关系。为解决石油工业所面临的问题,进行了与石油有关的微生物的详尽的研究。在进行石油还原菌的原油脱硫方法和利用微生物的石油探矿等实用性研究的同时,也进行了大量的基础性研究。在各种烃同化菌的培养液中,逐个发现了氧化中间体,同时对一部分烃阐明其氧化机制的线索有了报告。

第三个时期是1960年以后,即现在所谓石油发酵的时代。在法国利用微生物进行原油脱蜡的同时所进行的制造菌体饲料的应用试验,和日本研究者将烃作单一碳源进行发酵的尝试等,打开了石油发酵时代的大门。与软洗涤剂发展需要相适应,正烷烃的廉价生产也加速了它的发展。而菌体蛋白、氨基酸、维生素等在糖质发酵中所生成的生物化学产品,据报导几乎全部可以用烃作碳源进行生产。在将烃作为发酵碳源进行尝试之后不久,随着石油化学工业的迅速发展,有可能廉价地得到供给的一些石油二次制品,也成了发酵的碳源。在实际工业生产方面,这一部分的发展比以烃为原料的发展还要快。例如,由石油二次制品醋酸生产谷氨酸已投入生产。另外,在基础性研究方面,也进行了象阐明氧化途径的研究、在烃代谢上最有代表性的氧化酶的研究以及利用细胞匀浆所做的研究等,都得到了迅速的发展。以下按时代顺序回顾此研究发展的历史。

1.2 博物学性质的研究时代

直到1940年前后的这一时期,进行了很多最基础性的现象观察,有关微生物同化烃的大部分基本知识,在此时期已经被掌握。