

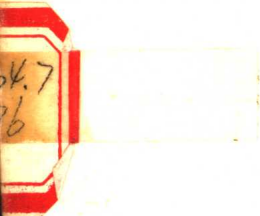
# 氨基酸工业大全

## — 技术与市场 —

〔日〕シーエムシー 株式会社 编

● 张炳荣 编译 ●

轻工业出版社



# 氨基酸工业大全

## —技术与市场—

〔日〕シーエムシー编辑部 编

张炳荣 编译

轻工业出版社

## 内 容 简 介

本书全面阐明了截至1988年日本及全世界氨基酸工业的技术与市场,详细说明了各种氨基酸之概要、生产(包括生产方法、厂家、产量及成本分析)、需要及价格动向,揭示了最近氨基酸工业的研究开发现状,堪称名副其实的氨基酸工业大全。

本书工业性内容强,数据全而新,可供从事各种氨基酸开发、生产、应用及至经营的有关人员参考,亦可作为高等院校氨基酸生产工艺学课程的教学参考书。

アミノ酸工業の全容

——技術と市場——

シーエムシー株式会社(1988)

## 氨基酸工业大全

——技术与市场——

【日】シーエムシー编辑部 编

张炳荣 编译

轻工业出版社出版

(北京黄寺大街甲3号)

轻工业出版社印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行

各地新华书店经售

787×1092毫米

印张: 5.375

字数: 115千字

1991年4月 第一版第一次印刷

印数: 1-3000册 定价: 4.50元

ISBN7-5019-0963-6/TS·0641

## 译 者 的 话

氨基酸的工业化生产始于20世纪初。在不到一个世纪的时间里,氨基酸工业从无到有,从小到大,已发展到目前以20多种氨基酸为母体的100多个品种,年产量超过70万吨,广泛应用于食品、医药、饲料、化妆品乃至农业等方面。其中,日本作为氨基酸工业的先驱者,始终处于领先地位。

我国于1923年开始用水解法生产味精,当时的生产条件落后,产量很小。解放后,氨基酸工业得到了迅猛发展,目前全国共计有200多家企业从事氨基酸生产,年产量达十几万吨。诚然,与世界先进水平相比,我国的氨基酸工业尚存在较大差距,主要表现在品种少不配套及生产水平低两大方面。国家已下决心尽快解决我国氨基酸的配套生产问题,改变目前大量依赖进口的局面,有关计划正在实施中。正是在这样的背景下,译者编译了这本《氨基酸工业大全》(内容有增减),献给从事氨基酸研究及生产的人们,愿它能给大家提供有价值的信息。

张炳荣

1989年9月于无锡轻工业学院

## 序 言

氨基酸作为蛋白质的组成成分，在营养及物性方面具有其它物质所不可取代的重要功能，它在食品、医药、饲料、化妆品等方面的用途不断得到开发，而氨基酸工业则随之日益发展。

当今的世界氨基酸年产量约为70万吨，市场规模达6,400亿日元。其中大部分是由日本企业所生产或由日本提供技术。生产方法有发酵法、提取法及合成法。近年来，随着基因重组、酶工程等生物工程技术的进步，新的制造方法不断涌现。

本书的目的旨在于彻底阐明氨基酸工业的技术与市场。第一章为总论，概述了氨基酸工业的全貌及市场情况；第二章为各论，就各种氨基酸之概要、制法、生产动向、需要动向、价格等作了详细说明；第三章和第四章为最近的研究开发现状，尤其是DNA重组技术在氨基酸生产中的应用；第五章介绍了氨基酸的合成法生产；第六章为氨基酸生产成本分析。

愿本书能作为一本名符其实的氨基酸工业大全，为从事氨基酸研究及生产的人们提供有益的情报。

最后，对在本书编辑工作中帮助取材及提供资料的各位表示深切的谢意。

シーエムシー编辑部

1988年5月

# 目 录

|                      |        |
|----------------------|--------|
| 第一章 氨基酸工业(总论).....   | ( 1 )  |
| 一、氨基酸概要.....         | ( 1 )  |
| 二、氨基酸工业现状.....       | ( 4 )  |
| 三、氨基酸的用途.....        | ( 15 ) |
| 四、氨基酸工业展望.....       | ( 19 ) |
| 第二章 氨基酸工业(各论).....   | ( 21 ) |
| 一、L-谷氨酸钠.....        | ( 21 ) |
| 二、DL-蛋氨酸.....        | ( 33 ) |
| 三、L-蛋氨酸.....         | ( 38 ) |
| 四、L-赖氨酸.....         | ( 40 ) |
| 五、甘氨酸.....           | ( 43 ) |
| 六、DL-丙氨酸.....        | ( 47 ) |
| 七、L-丙氨酸.....         | ( 48 ) |
| 八、 $\beta$ -丙氨酸..... | ( 49 ) |
| 九、L-丝氨酸.....         | ( 50 ) |
| 十 L-缬氨酸.....         | ( 56 ) |
| 十一、L-亮氨酸.....        | ( 57 ) |
| 十二、L-异亮氨酸.....       | ( 58 ) |
| 十三、L-精氨酸.....        | ( 60 ) |
| 十四、L-天冬氨酸.....       | ( 61 ) |
| 十五、L-谷氨酰胺.....       | ( 65 ) |
| 十六、L-谷氨酸.....        | ( 66 ) |
| 十七、L-苏氨酸.....        | ( 68 ) |
| 十八、L-半胱氨酸.....       | ( 73 ) |

|                                |         |
|--------------------------------|---------|
| 十九、L-苯丙氨酸                      | ( 78 )  |
| 二十、L-酪氨酸                       | ( 83 )  |
| 二十一、L-色氨酸                      | ( 84 )  |
| 二十二、L-组氨酸                      | ( 91 )  |
| 二十三、L-脯氨酸                      | ( 93 )  |
| 二十四、L-鸟氨酸盐酸盐                   | ( 94 )  |
| 二十五、D-氨基酸                      | ( 94 )  |
| 二十六、含氟氨基酸                      | ( 96 )  |
| <b>第三章 氨基酸生产的研究开发动向</b>        | ( 97 )  |
| 一、概要                           | ( 97 )  |
| 二、发酵法                          | ( 97 )  |
| 三、酶法                           | ( 101 ) |
| 四、展望                           | ( 104 ) |
| <b>第四章 DNA重组技术在氨基酸发酵生产中的应用</b> | ( 108 ) |
| 一、基本技术的开发状况                    | ( 108 ) |
| 二、在氨基酸生产菌育种中的应用                | ( 112 ) |
| 三、结语                           | ( 122 ) |
| <b>第五章 氨基酸的合成</b>              | ( 126 ) |
| 一、化学合成法                        | ( 126 ) |
| 二、酶法                           | ( 134 ) |
| <b>第六章 氨基酸生产成本分析</b>           | ( 148 ) |
| 一、L-谷氨酸钠                       | ( 148 ) |
| 二、DL-蛋氨酸                       | ( 149 ) |
| 三、L-赖氨酸盐酸盐                     | ( 151 ) |
| 四、甘氨酸                          | ( 153 ) |
| 五、DL-丙氨酸                       | ( 154 ) |

|                      |         |
|----------------------|---------|
| 六、 $\beta$ -丙氨酸····· | ( 155 ) |
| 七、L-缬氨酸·····         | ( 156 ) |
| 八、L-天冬氨酸·····        | ( 158 ) |
| 九、L-谷氨酰胺·····        | ( 159 ) |
| 十、L-半胱氨酸盐酸盐·····     | ( 161 ) |
| 十一、L-苯丙氨酸·····       | ( 162 ) |
| 十二、L-色氨酸·····        | ( 163 ) |

# 第一章 氨基酸工业 (总论)

## 一、氨基酸概要

所谓氨基酸,是指同一分子内含有氨基( $-\text{NH}_2$ )和羧基( $-\text{COOH}$ )的化合物之总称,亦包括脯氨酸之类的亚氨基酸。根据氨基和羧基的相对位置,可分为 $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ 等氨基酸。 $\alpha$ -氨基酸除甘氨酸外,都有不对称碳原子,因而具有光学活性,存在L-型和D-型异构体。

组成蛋白质的氨基酸都是L-型的 $\alpha$ -氨基酸,因此,一般说及氨基酸,往往是指L- $\alpha$ -氨基酸。迄今发现的组成蛋白质的氨基酸有26种(其中半胱氨酸和胱氨酸计为一种),然而诸如在珊瑚骨架及海绵中发现的3,5-二溴酪氨酸,骨胶原中发现的 $\delta$ -羟基赖氨酸,甲状腺球蛋白中发现的三碘甲状腺氨酸,甲状腺素、明胶中发现的羟脯氨酸等,均为特殊氨基酸。除去这些特殊氨基酸,则一般有20种氨基酸。表1-1列出了主要氨基酸的名称和结构。

一般说来,植物和微生物具备蛋白质合成所需全部氨基酸的生物合成系统,但对于动物而言,有些氨基酸则必须从植物等外来源中摄取,这些氨基酸称为必需氨基酸。人体必需氨基酸有L-亮氨酸、L-缬氨酸、L-异亮氨酸、L-苏氨酸、L-赖氨酸、L-蛋氨酸、L-苯丙氨酸和L-色氨酸8种,而鼠之必需氨基酸还有L-组氨酸和L-精氨酸共计10种。L-精氨酸在体内只能合成一部分,导致生长期不足,因而属于必需氨基酸之列。

表 1-1 组成蛋白质的主要氨基酸的分类与结构

| 分 类        | 名 称   | 结 构                                                                                                                                              |
|------------|-------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 脂肪族<br>氨基酸 | 中性氨基酸 | 甘氨酸                                                                                                                                              |
|            |       | $\text{NH}_2-\text{CH}_2-\text{COOH}$                                                                                                            |
|            |       | 丙氨酸                                                                                                                                              |
|            |       | $\text{CH}_3-\underset{\text{NH}_2}{\text{CH}}-\text{COOH}$                                                                                      |
|            |       | 缬氨酸                                                                                                                                              |
|            |       | $\text{CH}_3 \searrow \text{CH}-\underset{\text{NH}_2}{\text{CH}}-\text{COOH}$<br>$\text{CH}_3 \nearrow$                                         |
|            |       | 亮氨酸                                                                                                                                              |
|            |       | $\text{CH}_3 \searrow \text{CH}-\text{CH}_2-\underset{\text{NH}_2}{\text{CH}}-\text{COOH}$<br>$\text{CH}_3 \nearrow$                             |
|            |       | 异亮氨酸                                                                                                                                             |
|            |       | $\text{CH}_3 \searrow \text{CH}-\underset{\text{NH}_2}{\text{CH}}-\text{COOH}$<br>$\text{C}_2\text{H}_5 \nearrow$                                |
|            |       | 丝氨酸                                                                                                                                              |
|            |       | $\text{CH}_2-\underset{\text{OH}}{\text{CH}}-\underset{\text{NH}_2}{\text{CH}}-\text{COOH}$                                                      |
|            |       | 苏氨酸                                                                                                                                              |
|            |       | $\text{CH}_3-\underset{\text{OH}}{\text{CH}}-\underset{\text{NH}_2}{\text{CH}}-\text{COOH}$                                                      |
|            |       | 半胱氨酸                                                                                                                                             |
|            |       | $\text{HS}-\text{CH}_2-\underset{\text{NH}_2}{\text{CH}}-\text{COOH}$                                                                            |
|            |       | 胱氨酸                                                                                                                                              |
|            |       | $\text{S}-\underset{\text{NH}_2}{\text{CH}}_2-\text{CH}_2-\text{COOH}$<br>$\text{S}-\underset{\text{NH}_2}{\text{CH}}_2-\text{CH}_2-\text{COOH}$ |
|            |       | 蛋氨酸                                                                                                                                              |
|            |       | $\text{CH}_3-\text{S}-\underset{\text{NH}_2}{\text{CH}}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COOH}$                                                   |

续表

| 分 类        | 名 称   | 结 构                                                                                                                                                          |
|------------|-------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 脂肪族<br>氨基酸 | 中性氨基酸 | 天冬酰胺<br>$\text{H}_2\text{NOC}-\text{CH}_2-\underset{\text{NH}_2}{\text{CH}}-\text{COOH}$                                                                     |
|            |       | 谷氨酰胺<br>$\text{H}_2\text{NOC}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\underset{\text{NH}_2}{\text{CH}}-\text{COOH}$                                                         |
|            | 酸性氨基酸 | 天冬氨酸<br>$\text{HOOC}-\text{CH}_2-\underset{\text{NH}_2}{\text{CH}}-\text{COOH}$                                                                              |
|            |       | 谷氨酸<br>$\text{HOOC}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\underset{\text{NH}_2}{\text{CH}}-\text{COOH}$                                                                   |
|            | 碱性氨基酸 | 赖氨酸<br>$\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_4-\underset{\text{NH}_2}{\text{CH}}-\text{COOH}$                                                                     |
|            |       | 精氨酸<br>$\begin{array}{c} \text{NH} \\   \\ \text{C}-\text{NH}-(\text{CH}_2)_3-\underset{\text{NH}_2}{\text{CH}}-\text{COOH} \\   \\ \text{NH}_2 \end{array}$ |
| 芳香族<br>氨基酸 | 中性氨基酸 | 苯丙氨酸<br>$(\text{C}_6\text{H}_5)-\text{CH}_2-\underset{\text{NH}_2}{\text{CH}}-\text{COOH}$                                                                   |
|            |       | 酪氨酸<br>$\text{OH}-(\text{C}_6\text{H}_4)-\text{CH}_2-\underset{\text{NH}_2}{\text{CH}}-\text{COOH}$                                                          |

续表

| 分 类        |       | 名 称                | 结 构                                                                                                                   |
|------------|-------|--------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 杂环族<br>氨基酸 | 中性氨基酸 | 脯氨酸<br>羟脯氨酸<br>色氨酸 | $(C_4H_7NH)-COOH$<br>$(HOC_4H_7NH)-COOH$<br>$(C_6H_7NH)-CH_2-CH-COOH$<br>$\quad\quad\quad $<br>$\quad\quad\quad NH_2$ |
|            | 碱性氨基酸 | 组氨酸                | $(C_6H_7N_2)CH_2-CH-COOH$<br>$\quad\quad\quad $<br>$\quad\quad\quad NH_2$                                             |

基于这样的背景，一般使用L-赖氨酸、DL-蛋氨酸、L-色氨酸、DL-色氨酸和L-谷氨酸作为饲料添加剂，以改善谷物蛋白质中必需氨基酸配比的不平衡，实施营养强化。L-氨基酸的需要量以用作调味品的L-谷氨酸（钠盐）和上述饲料用氨基酸为最大，此外，在医药、化妆品等方面，以及最近引人注目的新型甜味剂Aspartame（L-天冬氨酸和L-苯丙氨酸的二肽甲酯）亦得到了广泛应用。

这些氨基酸主要以发酵法大量生产，此外，还采用酶法、合成法及提取法等。

## 二、氨基酸工业现状

### 1. 日本的氨基酸工业

日本的氨基酸生产品种及1980年至1986年间的增长率列于表1-2。

从总体来看，1980年的总产量为14.2万吨，1986年为15.2万吨，增长了约7%。增长率较预想为低的原因在于生产量最大、约占总产量的54%的谷氨酸钠较1980年减少了

表 1-2

日本的氨基酸生产量

(单位: t)

| 品 名          | 1986年   | 1980年   | 增长率 (%)<br>(对80年) |
|--------------|---------|---------|-------------------|
| DL-丙氨酸       | 2,000   | 700     | 286               |
| L-丙氨酸        | 150     | 130     | 115               |
| $\beta$ -丙氨酸 | 1,600   | 1,600   | 100               |
| L-精氨酸盐酸盐     | 700     | 400     | 175               |
| L-天冬酰胺       | 30      | 30      | 100               |
| L-天冬氨酸       | 3,000   | 250     | 1,200             |
| L-异亮氨酸       | 200     | 150     | 133               |
| L-鸟氨酸        | 70      | 50      | 140               |
| 甘氨酸          | 6,000   | 3,500   | 171               |
| L-谷氨酸        | 300     | 300     | 100               |
| L-谷氨酸钠       | 82,000  | 89,000  | 92                |
| L-谷氨酰胺       | 900     | 500     | 180               |
| DL-半胱氨酸      | 100     | —       | —                 |
| L-半胱氨酸       | 300     | 300     | 100               |
| L-胱氨酸        | 100     | 40      | 250               |
| DL-苏氨酸       | 10      | —       | —                 |
| L-苏氨酸        | 250     | 160     | 156               |
| L-丝氨酸        | 60      | 40      | 150               |
| L-酪氨酸        | 60      | 50      | 120               |
| DL-色氨酸       | 20      | —       | —                 |
| L-色氨酸        | 300     | 200     | 150               |
| L-脯氨酸        | 150     | 100     | 150               |
| L-苯丙氨酸       | 1,700   | 150     | 1,133             |
| L-组氨酸盐酸盐     | 250     | 200     | 125               |
| L-缬氨酸        | 200     | 150     | 133               |
| DL-蛋氨酸       | 21,000  | 23,000  | 91                |
| L-蛋氨酸        | 150     | 150     | 100               |
| L-赖氨酸盐酸盐     | 30,000  | 20,000  | 130               |
| L-亮氨酸        | 200     | 150     | 133               |
| 合 计          | 151,800 | 141,300 | 107               |

注: シーエムシー推定。

7,000t(吨)。其它品种中除有几种大致持平外,大部分品种都有增长,特别是作为二肽甜味剂Aspartame原料的天冬氨酸增长了12倍,苯丙氨酸增长了11倍。

关于主要氨基酸的生产比率,谷氨酸钠、蛋氨酸和赖氨酸三品种占总产量的88%,而其增长率小于其它氨基酸类,后者约增长到1980年的2倍,平均每年增长15%左右。

表 1-3 主要氨基酸产品的产量变化 (单位, t)

| 品 名      | 1986年        | 1980年   | 增长率(%)<br>(对80年) |
|----------|--------------|---------|------------------|
| L-谷氨酸钠   | 82,000(54)   | 89,000  | 92               |
| DL-蛋氨酸   | 21,000(14)   | 23,000  | 91               |
| L-赖氨酸盐酸盐 | 30,000(20)   | 20,000  | 150              |
| 甘氨酸      | 6,000(4)     | 3,500   | 171              |
| 其它       | 12,800(8)    | 6,000   | 213              |
| 合 计      | 151,800(100) | 141,500 | 107              |

注: ( )内为百分比。

## 2. 国外的氨基酸工业

如表1-4、表1-5所示,1985年国外的氨基酸总产量为52.8万吨,约为日本的3倍。1981年的总产量仅为28.2万吨,4年间增长率为187%,高于日本。其中主要品种为谷氨酸钠、蛋氨酸和赖氨酸,占总量的98%(日本为88%),表明国外其它氨基酸的品种和数量较少。

日本与国外主要生产品种的比较列于表1-4, 其中谷氨酸钠、蛋氨酸的生产比率较小, 分为32% 和10%, 而赖氨酸、甘氨酸及其它氨基酸则占明显优势, 分别为75%、240% 和241%。

表 1-4      日本与国外的产量比较      (单位: t)

| 品 名      | 日本 (1986年) | 国外 (1985年) | 比率 (日本/国外) |
|----------|------------|------------|------------|
| L-谷氨酸钠   | 82,000     | 260,000    | 32%        |
| DL-蛋氨酸   | 21,000     | 220,000    | 10%        |
| L-赖氨酸盐酸盐 | 30,000     | 40,000     | 75%        |
| 甘氨酸      | 6,000      | 2,500      | 240%       |
| 其它       | 12,800     | 5,310      | 241%       |
| 合 计      | 151,800    | 527,810    | 29%        |

### 3. 厂商概要

表1-6为日本的主要氨基酸厂商一览。味之素、协和发酵及田道制药为三大综合厂商, 其中味之素公司在品种、产量、生产金额诸方面均处于行业首位。在生产金额方面, 味之素占总值的45~55%, 协和发酵和田道制药分别占20%和10%左右。其次, 日本化药、三井东亚化学、昭和电工等正在逐渐增加品种或准备扩大生产。其它厂商则各有生产重点, 例如日本曹达为蛋氨酸, 武藏野化研为丙氨酸, 住友化学为蛋氨酸, 东丽·宝酒造为赖氨酸, 有机合成药品为 $\beta$ -丙氨酸和甘氨酸等。另外, 三菱油化作为新的厂商正在努力推进色氨酸、苯丙氨酸等的工业化生产。

表 1-5 国外的氨基酸生产量与市场规模(1985年)

| 品 名  | 产 量 (t) | 金额 (亿日元) |
|------|---------|----------|
| 甘氨酸  | 2,500   | 25.0     |
| 天冬氨酸 | 2,000   | 30.0     |
| 精氨酸  | 300     | 19.5     |
| 半胱氨酸 | 700     | 56.0     |
| 谷氨酸钠 | 260,000 | 2,080.0  |
| 赖氨酸  | 40,000  | 300.0    |
| 蛋氨酸  | 220,000 | 1,650.0  |
| 苯丙氨酸 | 2,000   | 200.0    |
| 色氨酸  | 50      | 8.5      |
| 苏氨酸  | 50      | 9.5      |
| 丝氨酸  | 50      | 20.0     |
| 缬氨酸  | 10      | 1.6      |
| 组氨酸  | 100     | 17.5     |
| 脯氨酸  | 50      | 12.5     |
| 合计   | 527,810 | 4,430.1  |

注：日本必需氨基酸协会推定。

国外的综合厂商只有西德的Degussa公司,其生产品种有精氨酸、半胱氨酸、蛋氨酸、苯丙氨酸、色氨酸、苏氨酸、丝氨酸、组氨酸和脯氨酸。其它主要产品的厂商如下所示。

(1) 谷氨酸钠

中国台湾省：味王，味全食品，东海等。

南朝鲜：味元，第一制糖。

表 1-6

日本各厂商氨基酸生产一览

|         | 味之素 | 日本曹达 | 协和发药 | 武田药品 | 日本化药 | 三井东药 | 昭和电工 | 田道制药 | 武藏野化学 | 日本理化化学 | 住友化学 | 有机合成药品 | 东丽宝丽造 | 备考                    |
|---------|-----|------|------|------|------|------|------|------|-------|--------|------|--------|-------|-----------------------|
| L-丙氨酸   | ○   |      | ○    | ○    |      |      |      | ○    | ○     |        |      |        |       |                       |
| DL-丙氨酸  |     |      |      |      | ○    |      |      |      |       |        |      | ○      |       |                       |
| β-丙氨酸   |     |      |      |      |      |      |      |      |       |        |      |        |       |                       |
| L-精氨酸   | ○   |      | ○    |      |      |      |      | ○    |       |        |      |        |       |                       |
| L-天冬酰胺  | ○   |      | ○    |      |      |      |      | ○    |       |        |      |        |       |                       |
| L-天冬氨酸  | ○   |      | ○    |      |      |      |      | ○    |       |        |      |        |       |                       |
| L-异亮氨酸  | ○   |      | ○    |      |      |      |      | ○    |       |        |      |        |       |                       |
| D-L-鸟氨酸 | ○   |      | ○    |      |      |      |      | ○    |       |        |      |        |       |                       |
| 甘氨酸     |     |      |      |      | ○    |      | ○    |      |       |        |      | ○      |       | 旭フーズ                  |
| L-谷氨酰胺  | ○   |      | ○    |      |      |      |      |      |       |        |      |        |       |                       |
| L-谷氨酰胺  | ○   |      | ○    |      |      |      | ○    |      |       | ○      |      |        |       | サンオリエント化学<br>学日本プロライン |
| 半胱氨酸    | ○   |      | ○    |      |      | △    | ○    |      |       |        |      |        |       |                       |
| L-胱氨酸   | ○   |      | ○    |      |      | △    | △    |      |       |        |      |        | △     |                       |
| L-苏氨酸   | ○   |      | ○    |      |      | △    |      | ○    |       |        |      |        |       |                       |
| L-谷氨酸   | ○   |      | ○    |      |      |      |      | ○    |       |        |      |        |       |                       |
| L-丝氨酸   | ○   |      | ○    |      |      | ○    |      | ○    |       |        |      |        |       | 日本理化学(精制)             |