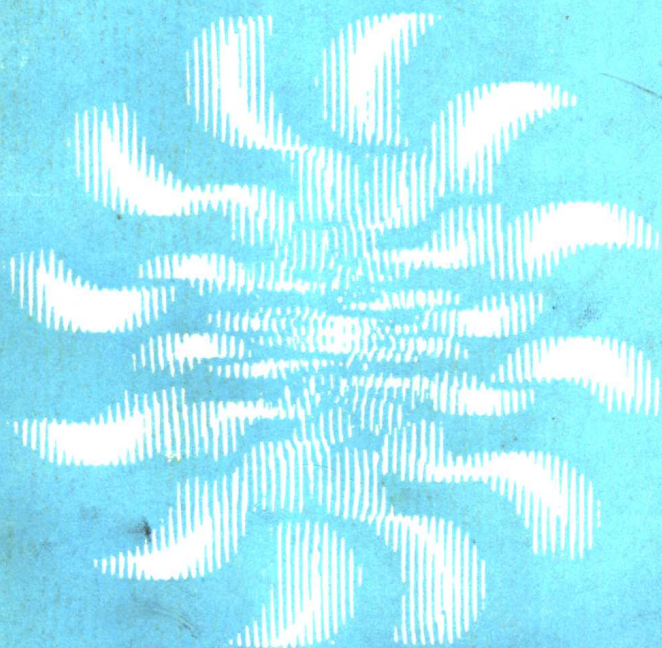


农副产品化学加工丛书

有机酸发酵生产技术

陈驹声 主编

徐定邦 沙曼云 李应浦 编



化学工业出版社

农副产品化学加工丛书

有机酸发酵生产技术

张朝晖 主编

张朝晖 张朝晖 张朝晖 编



化学工业出版社

农副产品化学加工丛书

有机酸发酵生产技术

陈驹声 主编

徐定邦 沙曼云 李应浦 编

化学工业出版社

内 容 简 介

本书第一、二篇叙述了国内外柠檬酸生产的概况、生产原理、工艺、应用及废物综合利用,第三篇概略叙述了乳酸、D-葡萄糖酸及其 δ -内酯、苹果酸、衣康酸、反丁烯二酸、曲酸、 γ -酮基-D-葡萄糖酸、D-异抗坏血酸等葡萄糖酸的生产原理、使用菌种及工艺路线和主要用途。

农副产品化学加工丛书

有机酸发酵生产技术

陈驹声 主编

徐定邦 沙曼云 李应浦 编

责任编辑:徐力生

责任设计:许立

化学工业出版社出版发行

(北京和平里七十五号信箱)

化学工业出版社印刷厂印刷

化学工业出版社印刷厂装订

新华书店北京发行所经销

开本 $787 \times 1092 \frac{1}{32}$ 印张 $8\frac{1}{4}$ 字数199千字

1991年1月第1版 1991年1月北京第1次印刷

印数 1—24000

ISBN 7-5025-0745-0/TQ·425

定价6.50元

出版者的话

中国的振兴，仅仅依靠城市的工业化是远远不够的，只有人口占绝大多数的农村真正振兴了，才能兴旺。

农村的振兴，关键在于科技。为此，国家制定了旨在用现代化技术逐步武装地方经济特别是农村经济的“星火计划”，并将其列为我国科技发展的三个方面内容之一。进入农村的先进技术的“星星之火”必将逐步形成农业现代化的“燎原之势”。

中国地大物博，农村有着丰富的物产资源。就农副产品而言种类繁多，包括粮、油、果、菜、林、鱼、禽、畜产品等，除直接食用外，经过物理、化学或生化加工可制成价值更高的各种有用产品。例如玉米可加工成玉米油、蛋白质、淀粉，淀粉又可进一步制成各种变性淀粉和各种发酵产品（如味精、各种氨基酸、核酸、有机酸、醇、酮等），玉米、稻壳、麦秆还可加工成许多半纤维素化学品等；植物油经加工可制成各种人造黄油等，蔬菜可加工成各种腌菜、酱菜等；林产品经加工可制成纤维素产品松香、栲胶及各种衍生产品等，鱼类可加工成鱼干、鱼露等；猪肉可加工成为火腿、香肠等等，不胜枚举。

为适应地方及农村迅速发展的形势，配合“星火计划”的实施，向广大读者传播科技知识，本社特请陈驹声教授主编了《农副产品化学加工》丛书。本丛书就副产品的加工产品为课题，有系统地分册、分期、分批出版，提供用物理化学或生化方法，将动植物原料加工成为工农业和人民生活所需的各类食品和化学品的的基础知识和具体生产技术知识，以促进我国食

品工业和化学工业的发展。

本丛书各册的编写人员大都是我国食品工业和化学工业较发达的地区——上海等各该行业的权威人士，或是农副产品化学加工第一线有丰富实践经验的科技人员。丛书总结了国内从农副产品制取食品和化学产品的生产经验，从实用出发，主要叙述实用生产操作技术，同时也根据生产技术所需适当阐述原理并介绍世界上先进技术，指出今后发展趋势，促进新技术的开发。

本丛书的读者对象为食品工业和化学工业的技术人员和工人，特别是乡镇企业人员；也可供有关科研人员及高等院校师生参考之用。

一九八七年七月

序 言

有机酸发酵是发酵工业中一个重要而又诞生较早的分支，然而，至今国内外还没有一本专著可作为基本参考。

此书在编写过程中，凝聚了许多人的辛勤劳动。杭州柠檬酸厂沙曼云、李应浦工程师，总结多年实践经验，撰写了柠檬酸生产部分的全部章节；无锡第二制药厂徐心源、丁锡良工程师和交通大学俞吉安副教授分别撰写了乳酸、柠檬酸发酵设备和柠檬酸三废处理中的部分章节；上海新型发酵厂领导也给予热情帮助和鼓励。初稿完毕，承蒙上海科技大学王福源、王妙虎两位同志认真审阅；并由朱德芬、严惠林两位同志协同整理，在此表示衷心的感谢！

书中选材和观点如有不妥之处，尚望读者予以批评指正。

徐定邦

目 录

第一篇 柠檬酸发酵生产技术通论

第一章 性质和应用	1
第一节 物理性质	1
第二节 化学性质	6
第三节 生理性质	8
第四节 应用	10
第二章 生物化学	12
第一节 生物合成途径	12
第二节 柠檬酸合成与分解关键酶	26
第三章 微生物学	31
第一节 产生柠檬酸的微生物	31
第二节 国内外菌种保藏机构收藏的菌株	32
第三节 黑曲霉菌株富集	34
第四节 产酸菌株的初筛	35
第五节 诱变育种	37
第六节 筛选模型	39
第七节 杂交育种	40
第四章 原料及发酵方法	42
第一节 原料	42
第二节 发酵方法	47
第三节 影响发酵的因素	53
第四节 搅拌与通气	56
第五节 原料的转变	57
第六节 发酵法的改良	58
第五章 提取方法	59

第一节	概述	59
第二节	过滤	60
第三节	直接提取法	61
第四节	钙盐法	61
第五节	萃取	65
第六节	离子交换和渗析法	68
第七节	精制、结晶	69
第六章	综合利用	71
第一节	菌丝体滤渣	71
第二节	中和及洗糖废水	72
第三节	PSB的废水处理法	77
第四节	硫酸钙	80

第二篇 我国柠檬酸发酵生产技术

第一章	发酵	82
第一节	工艺流程	82
第二节	发酵设备	82
第二章	发酵技术	96
第一节	柠檬酸生产菌	96
第二节	发酵方法	100
第三节	染菌的检查和防止	104
第三章	提取设备	106
第一节	过滤设备	106
第二节	中和设备	111
第三节	酸解设备	113
第四节	脱色、离子交换设备	114
第五节	浓缩及结晶设备	115
第六节	干燥设备	118
第四章	提取方法	120

第一节	工艺流程简图	120
第二节	过滤	120
第三节	中和	122
第四节	酸解、脱色	123
第五节	离交	125
第六节	浓缩	126
第七节	结晶	126
第八节	干燥及包装	127
第五章	柠檬酸生产中的分析方法及技术经济指标的计算	128
第一节	原料分析	128
第二节	半成品分析	129
第三节	柠檬酸测定法	133
第四节	成品质量规格及分析方法	139
第五节	主要原、辅材料规格要求	141
第六节	生产技术指标及其计算	142

第三篇 发酵法乳酸、葡萄糖酸等有机酸

第一章	乳酸	145
第一节	概述	145
第二节	性质	146
第三节	分析方法	150
第四节	生物化学	157
第五节	微生物学	161
第六节	发酵工艺	164
第七节	生产方法	166
第八节	发酵方法的改良	173
第九节	提取方法	174
第十节	质量标准	175
第十一节	生产和应用	176

第二章 D-葡萄糖酸及其δ-内酯	178
第一节 概述	178
第二节 性质	178
第三节 分析方法	179
第四节 微生物学	181
第五节 生物化学	181
第六节 钙盐和钠盐发酵	183
第七节 发酵工艺改进	187
第八节 固定化技术	188
第九节 游离酸及内酯直接制备法	189
第十节 提取	190
第十一节 质量标准	192
第十二节 生产和应用	194
第三章 苹果酸	195
第一节 概述	195
第二节 性质	195
第三节 分析方法	197
第四节 直接发酵法	198
第五节 混合发酵法	204
第六节 酶合成法	206
第七节 固定化技术	207
第八节 质量和经济	210
第四章 酒石酸	212
第一节 概述	212
第二节 性质和应用	212
第三节 分析方法	214
第四节 发酵法	214
第五节 酶合成法	216
第六节 提取	218
第五章 衣康酸	219

第一节	概述	219
第二节	性质	219
第三节	分析方法	220
第四节	微生物学	221
第五节	生物化学	222
第六节	发酵工艺	224
第七节	半连续发酵和固定化技术	226
第八节	提取	227
第九节	质量标准和经济	228
第六章	反丁烯二酸	230
第一节	概述	230
第二节	性质	230
第三节	分析方法	231
第四节	微生物学	231
第五节	生物合成途径	232
第六节	发酵工艺	233
第七节	提取	234
第八节	应用和经济	235
第七章	曲酸	236
第一节	概述	236
第二节	性质	236
第三节	分析方法	237
第四节	微生物学	237
第五节	生物化学	238
第六节	发酵工艺	240
第七节	提取	242
第八节	应用	242
第八章	2-酮基-D-葡萄糖酸	244
第一节	概述	244
第二节	微生物学	245

第三节	生物合成途径	245
第四节	发酵工艺	246
第五节	固定化技术	249
第六节	提取	249
第九章	2-酮基-L-古龙糖酸	251
第一节	概述	251
第二节	分析方法	252
第三节	微生物学	252
第四节	生物合成途径	253
第五节	L-古龙糖合成路线	253
第六节	L-艾杜糖合成路线	256
第七节	L-山梨糖合成路线	258
第八节	葡萄糖-2,5-二酮基葡萄糖酸合成路线	260
第九节	提取	264
第十章	D-异抗坏血酸	265
第一节	概述	265
第二节	分析方法	265
第三节	微生物学和生物化学	267
第四节	直接发酵工艺	267
第五节	二步法制备工艺	268

第一篇 柠檬酸发酵

生产技术通论

发酵法生产柠檬酸，1893年首先由Wehmer发现了青霉可由含碳水化合物培养基生产柠檬酸开始。过了24年即1917年，Currie第一次报告由黑曲霉的浅盘培养生产柠檬酸。又过了21年即1938年，Perquin发表深层培养的论文。1981年美国Miles公司首先采用深层发酵法进行柠檬酸生产。

在我国1942年汤腾汉即有采用浅盘发酵法生产柠檬酸的小型试验报告。1953年上海屈臣氏汽水厂进行柠檬酸浅盘发酵的大型试验，1964年上海轻工业研究所发酵研究室曾以粗糖为原料，进行浅盘发酵生产柠檬酸的中型生产。同年上海酵母厂首先采用深层发酵法由玉米淀粉原料生产柠檬酸，不久上海市轻工业研究所发酵研究室（即今的上海工业微生物研究所）、天津食品研究所（即今的天津工业微生物研究所）等单位发现新菌种，以薯干为原料，使用深层发酵法生产柠檬酸。这样我国柠檬酸产量日见增多，变柠檬酸进口为出口。本篇以介绍发酵法柠檬酸生产的一般情况为主要内容。

第一章 性质和应用

第一节 物理性质

一、概述

柠檬酸又名枸橼酸，英文文献常用俗名citric acid，美国

《化学文摘》化学物质索引学名 Propane, 1,2,3-tricarboxylic acid-2hydroxy.

温度低于 $36.3 \pm 0.15^\circ\text{C}$ 时, 从水溶液中结晶的柠檬酸带一分子结晶水。一水柠檬酸结晶分子量 210.14, 属斜方晶系, CA 登记号 [5449-29-1]。一水柠檬酸结晶常温下稳定, 温和加热至 $70 \sim 75^\circ\text{C}$ 时会“软化”失水, 至 $135 \sim 152^\circ\text{C}$ 完全融化。迅速加热至 100°C 时失水固化成无水结晶, 继续加热至 153°C 时融化成液体。温度高于 $36.3 \pm 0.15^\circ\text{C}$ 时, 从水溶液中结晶的柠檬酸不带结晶水。无水柠檬酸结晶分子量 192.13, 属单斜晶系全对称晶类, CA 登记号 [77-92-97]。一水结晶暴露于干燥空气会失去结晶水。一水柠檬酸成品通常用双层塑料袋和纸袋作内包装, 久贮易结块。

柠檬酸分子折射系数 67.11, 30°C 时 0.167M 水溶液对空气的表面张力为 $69.51 \times 10^{-5} \text{N/cm}$, 25°C 时当量电导率为 $8.0 \times$

表 1-1-1 柠檬酸在水中溶解度

温 度 ($^\circ\text{C}$)	饱和溶液浓度 (g/100g 溶液)	固 相 物 质
10	54	一水柠檬酸
20	59.2	一水柠檬酸
30	64.3	一水柠檬酸
36.6	67.3	一水柠檬酸与无水柠檬酸
40	68.6	无水柠檬酸
50	70.9	无水柠檬酸
60	73.5	无水柠檬酸
70	76.2	无水柠檬酸
80	78.8	无水柠檬酸
90	81.4	无水柠檬酸
100	84.0	无水柠檬酸

10^{-4}s/cm^2 , 燃烧热 $1.952 \times 10^6 \text{J/mol}$ 。柠檬酸含三个羧基, 25℃时解离常数 $P_{K_1}=3.128$, $P_{K_2}=4.761$, $P_{K_3}=6.396$ 。1% 柠檬酸溶液的pH2.3。

二、溶解性

柠檬酸极易溶于水、乙醇, 难溶于乙醚等有机溶剂。

柠檬酸在各种温度下的溶解度见表1-1-1。

25℃时柠檬酸在各种浓度乙醇中溶解性见表1-1-2。

25℃时柠檬酸在各种有机溶剂中溶解性见表1-1-3。

表 1-1-2 柠檬酸在乙醇中溶解性

乙醇浓度 (%)	饱和溶液浓度 (g/100g溶液)	
	一水柠檬酸	无水柠檬酸
20	60.0	62.3
40	64.3	59.0
50	63.3	—
60	62.0	54.8
80	58.1	48.5
100	49.8	38.3

表 1-1-3 柠檬酸在有机溶剂中溶解性

溶 剂	柠檬酸溶解度 (g/100g溶剂)	溶 剂	柠檬酸溶解度 (g/100g溶剂)
甲醇	197	乙酸乙酯	5.276 (一水柠檬酸)
丙醇	62.8	乙醚	2.174 (一水柠檬酸)
戊醇	15.430	二乙醚	1.05 (无水柠檬酸)
戊酸乙酯	5.980 (一水柠檬酸)	氯仿	0.007 (一水柠檬酸)
戊酸乙酯	4.22 (无水柠檬酸)		

表 1-1-4 柠檬酸溶液冰点下降及沸点升高

摩尔浓度	冰点下降 (°C)	沸点升高 (°C)
0.01	0.023	—
0.05	0.042	—
0.10	0.203	—
0.50	0.965	0.284
1.00	1.94	0.577
2.00	1.0	1.214
5.00	—	3.512
10.00	—	8.39
20.00	—	16.6

表 1-1-5 柠檬酸对金属材料腐蚀性

材 料	柠檬酸浓度 (%)	温 度 (°C)	腐 蚀 速 度 (mm/年)
1×18H9T 铬镍钛钢	5	20~沸腾	<0.1
	5	140	<1.0
	10~50	40	<0.1
	25	85	<1.0
	25	沸腾	>3.0
	50	沸腾	<10.0
1×13铬钢	5~50	20	<3.0
	5~10	85	<10.0
	10~50	沸腾	>10.0
×28铬钢	10	40	<1.0
	50	40	<3.0
	10~25	沸腾	<3.0
	50	沸腾	>10.0
×18H12M2T 铬镍铝钢	1~50	20~沸腾	<0.1
钛	10~50	35	0
	50	沸腾	0.35