

工业添加剂生产与应用技术丛书

饲料添加剂生产 与应用技术

韩长日 吴伟雄 宋小平 主编



中国石化出版社

[HTTP://WWW.SINOPEC-PRESS.COM](http://www.sinopec-press.com)

工业添加剂生产与应用技术丛书

饲料添加剂 生产与应用技术

韩长日 吴伟雄 宋小平 主编

中国石化出版社

内 容 提 要

本书介绍了饲料用氨基酸和维生素添加剂、矿物质添加剂、食欲增进剂、抗菌剂、驱虫剂、饲料贮存添加剂和复配型饲料添加剂的生产与应用技术。对每个品种的名称、性能、生产原理、工艺流程、主要原料、主要设备、生产工艺、质量标准、用途、贮运与安全都作了全面系统的阐述。是一本内容丰富、资料翔实、实用性很强的技术操作工具书。

本书对从事精细化工品特别是饲料添加剂研制开发的科技人员、生产人员,以及高等院校应用化学、精细化工等专业的师生都具有参考价值。

图书在版编目(CIP)数据

饲料添加剂生产与应用技术/韩长日,吴伟雄,宋小平主编.
—北京:中国石化出版社,2013.10
(工业添加剂生产与应用技术丛书)
ISBN 978-7-5114-2429-7

I. ①饲… II. ①韩… ②吴… ③宋… III. ①饲料添加剂-
生产工艺 IV. ①S816.7

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2013)第 239622 号

未经本社书面授权,本书任何部分不得被复制、抄袭,或者
以任何形式或任何方式传播。版权所有,侵权必究。

中国石化出版社出版发行

地址:北京市东城区安定门外大街 58 号

邮编:100011 电话:(010)84271850

读者服务部电话:(010)84289974

<http://www.sinopec-press.com>

E-mail:press@sinopec.com

北京科信印刷有限公司印刷

全国各地新华书店经销

*

787×1092 毫米 16 开本 21.5 印张 542 千字

2014 年 1 月第 1 版 2014 年 1 月第 1 次印刷

定价:48.00 元

前 言

随着精细化工的发展,各种工业添加剂对提高产品质量和扩展性能有着越来越重要的作用。我国许多工业产品与国外知名产品的质量差距并不在于缺少主要原料,而在于缺少高性能的添加剂。添加剂能赋予产品以特殊性能、延长其使用寿命、扩大其适用范围、提高加工效率、提升产品质量和档次。添加剂产品的技术进步,影响着许多产业,尤其是化工、轻工、纺织、石油、食品、饲料、建筑材料和汽车等产业的发展。

添加剂(additives)又称助剂,是工业材料和产品在加工和生产过程中为改善加工性能和提高性能及使用质量而加入的药剂的总称。添加剂品种多,产量少,作用大,具有特定功能,附加价值高,广泛用于各种工业生产中,对提高生产效率、改善性能、提升产品质量具有极其重要的作用。添加剂的种类繁多,相关的作用机理、生产应用技术也很复杂,全面系统地介绍各类添加剂的品种、性能、生产原理、生产工艺、质量标准和应用技术,将对促进我国工业添加剂的技术发展,推动精细化工产品技术进步,加快我国工业产品的技术创新和提升工业产品的国际竞争力,以及满足国内工业生产的应用需求和适应消费者需要都具有重要意义。在中国石化出版社的策划和支持下,我们组织编写了这套《工业添加剂生产与应用技术》丛书。

本书为饲料添加剂分册,介绍了饲料用氨基酸和维生素添加剂、矿物质添加剂、食欲增进剂、抗菌剂、驱虫剂、饲料贮存添加剂和复配型饲料添加剂的制造技术。对每个品种的名称、性能、生产原理、工艺流程、主要原料、主要设备、生产工艺、质量标准、用途、安全与贮运都作了全面系统的阐述。本书在编写过程中,参阅和引用了大量国内外专利及技术资料,书末列出了一些参考文献,部分产品中还列出了相应的原始的研究文献,以便读者进一步查阅。

应当强调的是,在进行饲料添加剂产品的开发生产时,应当遵循先小试,再中试,然后进行工业性试产的原则,以便掌握足够的生产经验和控制参数。同时,要特别注意生产过程中的防火、防爆、防毒、防腐以及生态环境保护等相关问题,并采取相应有效的防范措施,以确保安全顺利地生产。

本书由韩长日、吴伟雄、宋小平主编,参加本书编写的有韩长日、吴伟雄、宋小平、郑彩娟、王睿、张胜明、惠阳等;本书由宋小平统稿。

本书在选题、策划和组稿过程中，得到了中国石化出版社、国家自然科学基金(21166009、81160391)、科技部“973”前期研究专项课题(2011CB512010)、海南师范大学著作出版基金和海南科技职业学院著作出版基金的支持和资助，许多高等院校、科研院所和同仁提供了大量的国内外专利和技术资料，在此，一并表示衷心的感谢。限于编者水平，疏漏和不妥之处在所难免，恳请广大读者和同仁提出批评与建议。

目 录

第1章 氨基酸和维生素添加剂 (1)	2.8 硫酸锌 (77)
1.1 L-赖氨酸..... (1)	2.9 葡萄糖酸亚铁 (81)
1.2 甘氨酸 (5)	2.10 富马酸亚铁..... (82)
1.3 L-胱氨酸..... (7)	2.11 碘化钾..... (84)
1.4 DL-蛋氨酸 (10)	2.12 磷酸二氢钾..... (86)
1.5 DL-色氨酸 (12)	2.13 硫酸镁..... (88)
1.6 DL-苏氨酸 (16)	2.14 硫酸铜..... (89)
1.7 维生素 A (18)	2.15 葡萄糖酸铜..... (92)
1.8 维生素 B ₁ (22)	2.16 亚硒酸钠..... (94)
1.9 维生素 B ₂ (26)	2.17 硫酸亚铁..... (95)
1.10 维生素 B ₆ (29)	2.18 硫酸钴..... (96)
1.11 维生素 C (31)	2.19 碘酸钙..... (98)
1.12 维生素 E (33)	第3章 食欲增进剂 (100)
1.13 维生素 C 磷酸酯镁 (37)	3.1 乙酸乙酯 (100)
1.14 维生素 B ₁₂ (38)	3.2 丁酸乙酯 (102)
1.15 维生素 D ₃ (40)	3.3 香兰素 (104)
1.16 维生素 K ₃ (42)	3.4 日落黄 (107)
1.17 生物素..... (44)	3.5 胭脂红 (110)
1.18 烟酸..... (46)	3.6 食用柠檬黄 (112)
1.19 叶酸..... (49)	3.7 苋菜红 (114)
1.20 肌醇..... (52)	3.8 β -胡萝卜素 (116)
1.21 烟酰胺..... (55)	3.9 姜黄色素 (119)
1.22 L-肉碱 (57)	3.10 苹果酸..... (121)
1.23 氯化胆碱..... (59)	3.11 乳酸..... (124)
1.24 泛酸钙..... (61)	3.12 L-谷氨酸 (128)
第2章 矿物质添加剂 (65)	3.13 糖精..... (131)
2.1 磷酸氢二钠 (65)	第4章 抗菌剂 (134)
2.2 磷酸二氢钠 (66)	4.1 饲用土霉素 (134)
2.3 氧化锌 (67)	4.2 饲用金霉素 (135)
2.4 硫酸锰 (70)	4.3 喹乙醇 (136)
2.5 氯化钴 (71)	4.4 磺胺喹啉 (137)
2.6 碳酸钙 (73)	4.5 磺胺二甲嘧啶 (139)
2.7 葡萄糖酸锌 (75)	4.6 二甲氧苄氨嘧啶 (140)

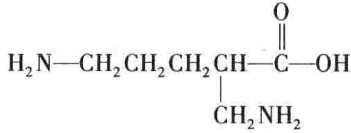
4.7	肿酸苯胺	(142)	6.9	丙酸钙	(222)
4.8	洛克沙生	(144)	6.10	乙氧喹	(224)
4.9	磺胺甲基异噁唑	(146)	6.11	双乙酸钠	(225)
4.10	磺胺嘧啶	(148)	6.12	富马酸二甲酯	(228)
4.11	泰乐霉素	(149)	第7章 其他饲料添加剂		(231)
4.12	杆菌肽	(151)	7.1	胰酶	(231)
4.13	林肯霉素	(153)	7.2	胃蛋白酶	(233)
4.14	黄霉素	(155)	7.3	淀粉酶	(235)
4.15	北里霉素	(157)	7.4	果胶酶	(238)
4.16	黏杆菌素	(158)	7.5	葡萄糖氧化酶	(240)
4.17	三甲氧苄氨嘧啶	(161)	7.6	植酸酶	(242)
第5章 驱虫剂		(164)	7.7	水解蛋白粉	(243)
5.1	磺胺喹噁啉	(164)	7.8	磷酸脲	(244)
5.2	增产灵	(165)	7.9	缩二脲	(246)
5.3	甲苯咪唑	(167)	7.10	饲料酵母	(247)
5.4	甲硝咪唑	(171)	7.11	饲料酵母粉	(251)
5.5	盐霉素盐	(173)	7.12	硝呋烯腙	(252)
5.6	海南霉素	(175)	第8章 复配型饲料添加剂		(253)
5.7	马杜霉素铵盐	(177)	8.1	鱼用饲料添加剂	(253)
5.8	盐酸氨吡啉	(178)	8.2	非洲鲫鱼饲料	(254)
5.9	尼卡巴嗪	(181)	8.3	非洲鲫鱼配合饲料	(254)
5.10	呋喃唑酮	(183)	8.4	多孔性鱼饲料	(255)
5.11	氯羟吡啶	(185)	8.5	鱼饲料添加剂	(256)
5.12	盐酸氯苯胍	(187)	8.6	高蛋白鱼饲料	(256)
5.13	氢溴酸常山酮	(189)	8.7	淡水鱼用饲料	(257)
5.14	氯硝柳胺	(193)	8.8	草鱼出血病防治饲料	(257)
5.15	酒石酸锑钾	(195)	8.9	草鱼混配饲料	(258)
5.16	吩噻嗪	(196)	8.10	青鱼混合配饲料	(258)
5.17	丙硫苯咪唑	(197)	8.11	鲤科鱼类饲料	(259)
5.18	吡喹酮	(199)	8.12	幼仔鱼虾饲料	(260)
5.19	球痢灵	(203)	8.13	鳊鱼复配饲料	(261)
第6章 饲料贮存添加剂		(206)	8.14	团头鲂复配饲料	(261)
6.1	丁基羟基茴香醚	(206)	8.15	金鱼复配饲料	(262)
6.2	D-异抗坏血酸钠	(209)	8.16	鱼饲料矿物质添加剂	(263)
6.3	苯甲酸	(211)	8.17	鱼饲料用维生素添加剂	(263)
6.4	山梨酸	(214)	8.18	鳊用饲料	(265)
6.5	山梨酸钾	(215)	8.19	对虾喂养饲料	(266)
6.6	没食子酸丙酯	(217)	8.20	甲鱼人工饲料	(266)
6.7	丙酸	(219)	8.21	蟹用复配饲料	(267)
6.8	脱氢乙酸	(221)	8.22	水产养殖增长剂	(268)

8.23	蛋鸡饲料添加剂·····	(269)	8.59	猪用维生素预混剂·····	(303)
8.24	肉鸡复合添加剂·····	(269)	8.60	猪用胆碱饲料添加剂·····	(303)
8.25	鸡用饲料矿物质添加剂·····	(270)	8.61	瘦肉型猪配合饲料·····	(304)
8.26	鸡饲料添加剂·····	(271)	8.62	母猪饲料预混剂·····	(305)
8.27	产蛋鸡饲料用矿物质添 加剂·····	(274)	8.63	仔猪维生素预混剂·····	(306)
8.28	家禽饲料用矿物质添加剂·····	(274)	8.64	肉猪饲料用预混剂·····	(306)
8.29	鸡用复合维生素添加剂·····	(275)	8.65	仔猪饲料添加剂·····	(307)
8.30	啤酒花鸡饲料·····	(280)	8.66	猪饲料用维生素预混剂·····	(308)
8.31	促卵素1号·····	(280)	8.67	猪用维生素-微量元素添 加剂·····	(309)
8.32	鸡用药物添加剂·····	(281)	8.68	猪用矿物质添加剂·····	(311)
8.33	家禽用中药制剂·····	(281)	8.69	仔猪人造乳·····	(313)
8.34	蛋壳粉饲料添加剂·····	(283)	8.70	猪用复配饲料·····	(314)
8.35	肉用仔鸡配合饲料·····	(283)	8.71	绵羊饲料添加剂·····	(317)
8.36	产蛋鸡用饲料·····	(284)	8.72	羊饲料添加剂·····	(317)
8.37	雏鸡用饲料·····	(285)	8.73	马饲料添加剂·····	(318)
8.38	野鸡混合配饲料·····	(286)	8.74	马饲料复配添加剂·····	(319)
8.39	山鸡育肥饲料·····	(287)	8.75	白鼠用氨基酸添加剂·····	(320)
8.40	火鸡用复合维生素添加剂·····	(288)	8.76	白鼠饲料·····	(320)
8.41	乌鸡复配饲料·····	(290)	8.77	兔用氨基酸添加剂·····	(321)
8.42	肉鸽复配饲料·····	(290)	8.78	兔用复配型精饲料·····	(322)
8.43	鹌鹑复配饲料·····	(291)	8.79	狗用复配饲料·····	(323)
8.44	笼鸟复配饲料·····	(292)	8.80	猫用氨基酸添加剂·····	(323)
8.45	鸭饲料添加剂·····	(293)	8.81	猫用复合饲料·····	(324)
8.46	肉鸭混配饲料·····	(293)	8.82	水貂用复合添加剂·····	(325)
8.47	蛋鸭复配饲料·····	(294)	8.83	水貂用复配饲料·····	(325)
8.48	鹅饲料添加剂·····	(295)	8.84	狐用复配饲料·····	(327)
8.49	雏鹅复配饲料·····	(296)	8.85	蟋蟀配饲料·····	(328)
8.50	肉鹅复配饲料·····	(297)	8.86	凤蝶混配饲料·····	(328)
8.51	种鹅复配饲料·····	(297)	8.87	蚕用氨基酸添加剂·····	(329)
8.52	产蛋鹅复配饲料·····	(298)	8.88	桑蚕人工饲料添加剂·····	(329)
8.53	奶牛饲料添加剂·····	(298)	8.89	人造养蚕饲料·····	(330)
8.54	乳牛饲料添加剂·····	(299)	8.90	家畜寄生虫防治剂·····	(331)
8.55	小牛饲料·····	(300)	8.91	中草药饲料添加剂·····	(331)
8.56	肉用犊牛人工乳添加剂·····	(300)	8.92	松针粉饲料·····	(333)
8.57	哺乳期犊牛人工乳·····	(301)	8.93	氯化胆碱饲料·····	(334)
8.58	牛用复配精饲料·····	(301)	8.94	饲料防霉剂·····	(334)

第 1 章 氨基酸和维生素添加剂

1.1 L-赖氨酸

L-赖氨酸(L-lysine)又称 L-己氨酸、L-2, 6-二氨基己氨酸(L-2, 6-diamino hexanoic acid)、L- α , ϵ -二氨基己氨酸。分子式 $C_6H_{14}N_2O_2$ ，相对分子质量 146.19。结构式为：



1. 性能

无色针状结晶。224℃ 分解，在 210℃ 变黑；极易溶于水，微溶于醇，不溶于乙醚；在空气中吸收二氧化碳；比旋光度 +14.6° ($C=6.5$)，+25.9° (23℃，2% NH_4Cl 中)；是人类和动物生长所必需的氨基酸；无毒；易潮解，其盐酸盐较稳定。

2. 生产原理

(1) 蛋白质水解抽提法

一般以血粉为原料，用 25% 硫酸水解，水解液用石灰中和，过滤去渣。滤液真空浓缩，然后过滤除去不溶解的中性氨基酸，在热滤液中加入苦味酸，冷却至 5℃，保温 12~16h，析出 L-赖氨酸苦味酸盐结晶，经冷水洗涤后，结晶用水重新溶解，加盐酸生成赖氨酸盐酸盐，滤去苦味酸，滤液浓缩结晶，得赖氨酸盐酸盐。

(2) 直接发酵法

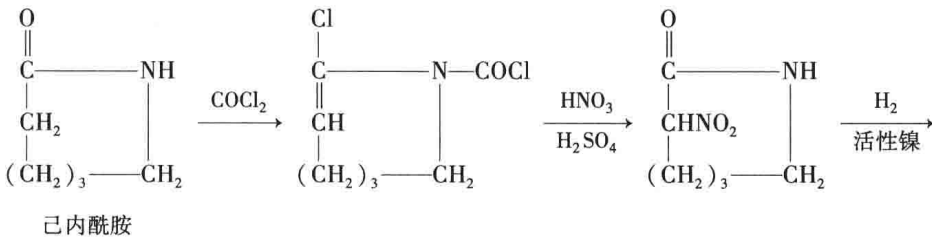
这是目前赖氨酸工业生产的主要方法。该法利用微生物的代谢调节突变株、营养要求性突变株(突变株的 L-赖氨酸生物合成代谢调节部分或完全被解除)，以淀粉水解糖、糖蜜、乙酸、乙醇等原料直接发酵生成 L-赖氨酸。

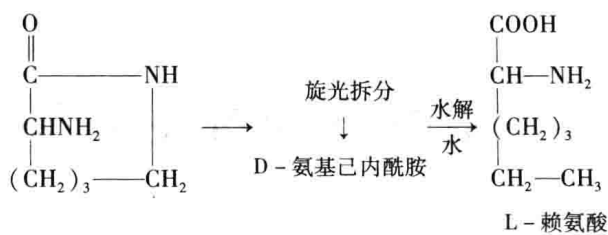
(3) 酶法

利用微生物产生的 D-氨基己内酰胺外消旋酶使 D 型氨基己内酰胺转化为 L 型氨基己内酰胺；再经 L-氨基己内酰胺水解酶作用生成 L-赖氨酸。D-氨基己内酰胺外消旋酶产生菌有奥贝无色杆菌、裂环无色杆菌、粪产碱杆菌等。具有 L-氨基己内酰胺水解酶的菌种有劳伦氏隐球酵母、土壤假丝酵母、丝孢酵母等。

(4) 合成法

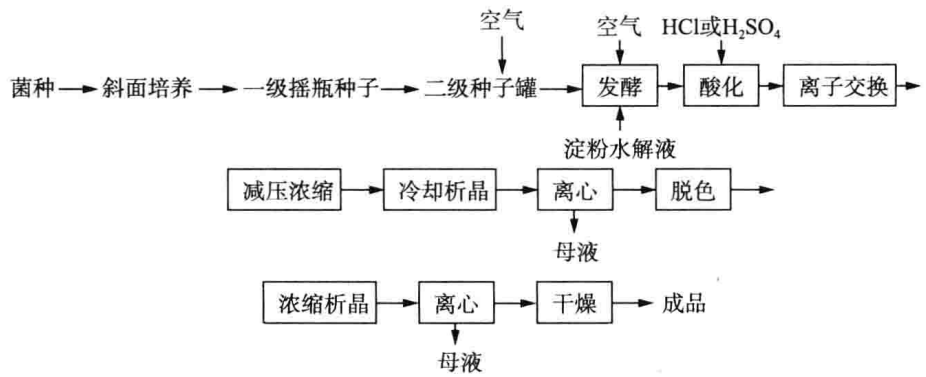
以己内酰胺为原料，得到外消旋赖氨酸，经拆分得 L-赖氨酸。



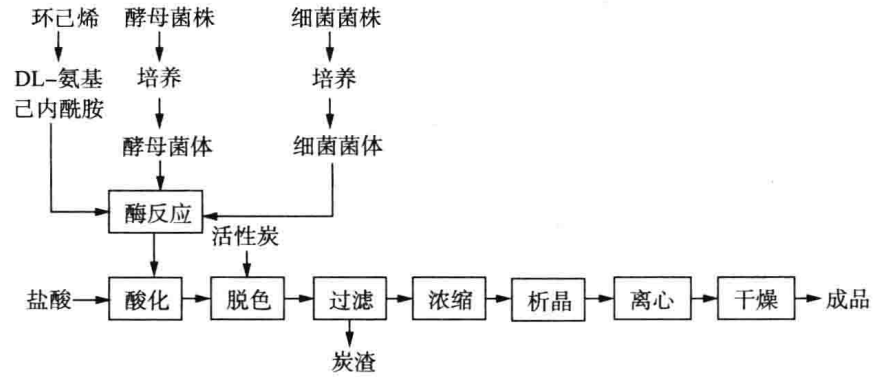


3. 工艺流程

(1) 直接发酵法



(2) 酶法



4. 生产工艺

种子培养是逐级扩大的，一般分二级；一级摇瓶种子，二级种子罐、发酵罐。种子培养包括配料、灭菌、接种、培养、检查等步骤。

在赖氨酸发酵生产时，通过控制培养物中的生物素，L-苏氨酸和L-甲硫氨酸的含量、温度、pH值、溶解氧(通风量、搅拌速度)等条件保证L-赖氨酸生产菌大量积累赖氨酸。赖氨酸发酵时间以16~20h为界，分为前、后两个时期，前期为菌体生长期；后期为赖氨酸生成期。两个时期温度、pH值、溶氧浓度的控制稍有差异：

	前期	后期
温度/℃	一般 30 ~ 32	一般 32 ~ 34
pH 值	6.5 ~ 7.5	6.5 ~ 7.5
通气量(体积比)		1:0.3
搅拌速度(10m ³ 发酵罐)/(r/min)		170 ~ 180

从发酵液中提取 L-赖氨酸主要包括离子交换、真空浓缩、中和析晶、脱色重结晶、干燥等步骤。

发酵结束，将发酵液加热升温至 80℃，保温 10min，灭菌体，冷却，加工业盐酸或工业硫酸调 pH 值至 2.0。含赖氨酸量高的发酵液，需适当稀释。然后，上柱液带菌体从树脂下部进料至一定液面高度，为防止菌体堵塞，进行真空抖料(柱阀关闭，从顶上抽真空，急开下口，则柱内树脂向上翻动)，待树脂充分扩散后，开始进行反交换，料液不断从底部向上流动通过离子交换树脂层。在此过程中，使树脂保持松动。此操作称为倒上柱或反吸附。另一种上柱方式是将已灭活的发酵液用自动排渣高速离心机离心，除去菌体和固形物，上清液调 pH 值并适当稀释后从树脂柱上部进料，自上而下通过树脂层，即正上柱(或称正吸附)。发酵液不除菌体进行正吸附时，离子柱上部要加压，避免菌体堵塞树脂层。

吸附过程中，控制上柱液的流速，每分钟流出量约为树脂体积的 1/100，并随时测定流出液 pH 值，当流出液 pH 值降至 4.5，停止上柱，同时用茚三酮溶液检查流出液是否含有赖氨酸。

交换完毕，饱和树脂用水正、反冲洗排污，使树脂充分扩散，冲至流出液澄清透明，pH 值呈中性为止。

先用 1mol/L 氨水洗脱，当流出液 pH 值达到 8.0 时，改用 2mol/L 氨水进行洗脱。洗脱过程是吸附的逆过程，在洗脱过程中，洗脱液流速要控制在每小时一倍树脂体积量。如果流速太快，往往洗脱高峰不集中，拖尾长，部分赖氨酸尚未洗脱下来，pH 值就上升了，结果尾液中 L-赖氨酸含量较多。

洗脱时经常检查流出液的 pH 值和浓度变化。按流出液的 pH 值和赖氨酸含量分成 3 个流分，分段收集。

首先是 pH 值低于 9.0 的流出液为前流分，其 L-赖氨酸含量低，供配下次洗脱用氨水。

其次是 pH 值为 9.5 ~ 13 的流出液，其赖氨酸含量高，平均含量为 6% ~ 7%，高峰区流出液的赖氨酸含量可达 16% ~ 20%。此部分流出液为高流分，直接送下道工序进行真空浓缩。

第三部分是紧接着第二部分收集的洗脱液为尾流分，其赖氨酸含量低，而铵离子量较高，可以重回离子交换柱或供配下次洗脱用氨水。

离子交换操作也可采用多柱串联离子交换，可提高离子交换收率约 5%。

因洗脱液中赖氨酸浓度较低，而铵离子含量较高，所以需要减压浓缩驱氨，提高 L-赖氨酸浓度。通常采用中央循环管蒸发器，膜式蒸发器及双效、三效蒸发器。浓缩前，物料用浓盐酸调 pH 值至 8.0，真空浓缩温度 60 ~ 65℃，真空度 8.6×10^4 Pa 以上。物料浓缩至 22°Bé (L-赖氨酸含量约 90%)。氨回收装置与蒸发器相连接，在浓缩过程中，回收淡氨水。

浓缩液放入中和罐，边搅拌边加入工业盐酸，调 pH 值至 4.8，然后将物料放入结晶罐，罐夹套内通入冷水，缓慢冷却物料，使冷却面与液体间的温差不超过 10℃，温差过大，冷却面上溶液产生局部过饱和而使晶体沉积在结晶罐内壁上。当物料温度降至 10℃ 左右，保温结晶 10 ~ 12h。在结晶过程中需要适当搅拌以促进晶体的相对运动，从而加速结晶速度，搅拌还可以使溶液浓度保持均匀，晶体与母液均匀接触，有利于晶体长大并大小均一。通常在结晶罐底部装有锚式搅拌器，搅拌速度为 10 ~ 20r/min。离心分出含 1 分子结晶水的 L-赖氨酸盐酸盐粗品。

含 1 分子结晶水的赖氨酸盐酸盐晶体以 2.5 ~ 3 倍量无离子水溶解，使溶液的 L-赖氨酸

酸含量为 30% ~ 35%。活性炭脱色过程中，活性炭用量是根据活性炭脱色能力的强弱及粗赖氨酸晶体的色泽深淡程度而定。一般为粗赖氨酸晶体质量的 3% ~ 5%。

活性炭脱色时，溶液的温度及脱色时间对脱色效果有一定的影响。在较高温度下，分子运动速度加快，溶液的黏度减少，降低了分子运动的阻力，这样，有利于吸附过程的进行。脱色过程时间长，被吸附物质分子与活性炭表面的接触机会增多，有利于吸附作用。脱色温度控制在 70 ~ 80℃，脱色时间 1h。然后，趁热用框压滤机过滤并用水洗涤，合并滤液和洗涤液，真空浓缩至 22°Bé，放冷，结晶。

得到的 L-赖氨酸盐酸盐精品用真空干燥或热风干燥或远红外线干燥，于 60℃ 条件下干燥至含水量 ≤ 0.1%。

5. 质量标准

指标名称	饲用级	食用级	药用级
含量/%	≥98	≥98.5	≥98.5
溶液 pH 值	5.0 ~ 6.0	5.6 ~ 6.0	5.6 ~ 6.0
比旋光度 $[\alpha]_D^{20}$	18.0° ~ 22.0°	19.0° ~ 21.5°	20.5° ~ 21.5°
干燥失重/%	≤1.5	≤0.6	≤0.1
灼烧残渣/%	≤0.5	≤0.3	≤0.1
氯化物(Cl^-)/%	—	19.0 ~ 19.6	19.1 ~ 19.5
铵盐(NH_4^+)/%	≤0.04	≤0.02	≤0.02
硫酸盐(SO_4^{2-})/%	—	≤0.03	≤0.03
铁/(mg/kg)	—	—	≤30
砷/(mg/kg)	≤2	≤2	≤2
重金属(以 Pb 计)/(mg/kg)	≤30	≤20	≤10
纸层析	一点	一点	一点
	(点样 10mg)	(点样 30mg)	(点样 50mg)
热源	—	—	无

6. 用途

用作营养增补剂。是人体和动物的必须营养。动物蛋白质中含量较高，作为食物添加剂能有效提高蛋白质利用率，提高食物的营养价值。广泛用于食品和饲料添加剂中。添加标准量：100g 面粉可添加 150mg；100g 面包中可添加 100mg。也用于生化研究和细菌培养。

参 考 文 献

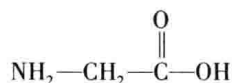
[1]张军华. 微生物发酵法生产 L-赖氨酸的研究进展[J]. 生物加工过程, 2012, (02): 73-78.

[2]谢玉清, 茆军, 崔春生, 王玮, 张伟, 付建红, 汪新业. L-赖氨酸高产基因工程菌的构建[J]. 新疆农业科学, 2003, (02): 123-124.

[3]张伟国. L-赖氨酸发酵的研究[J]. 发酵科技通讯, 2005, (01): 7-8.

1.2 甘氨酸

甘氨酸(glycine, glycoll)又称氨基乙酸(aminoacetic acid), 分子式 $C_2H_5NO_2$, 相对分子质量 75.1。结构式为:



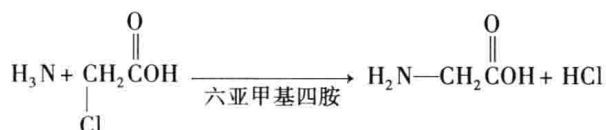
1. 性能

白色结晶或结晶性粉末。熔点 $233^{\circ}C$ (分解), 相对密度 1.1607。溶于水, 微溶于吡啶, 不溶于乙醚和乙醇。有甜味。本品无毒、无腐蚀。与盐酸反应生成氯化化合物。

2. 生产原理

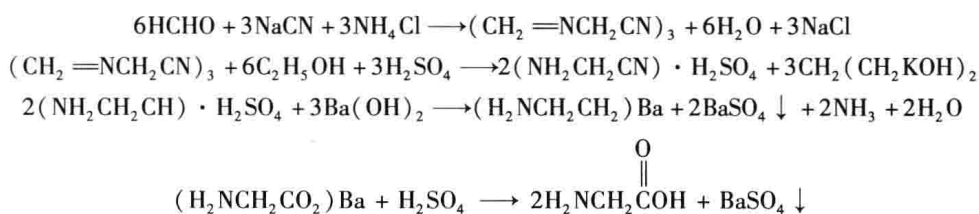
(1) 氯乙酸法

以六亚甲基四胺水溶液为反应介质, 高浓度氨与氯乙酸作用, 经甲醇(或乙醇)沉淀, 离心分离后得成品。



(2) Strecker 法

将甲醛、氰化钠、氯化铵混合反应生成亚甲基氨基乙腈, 然后在硫酸存在下发生醇解, 再用 $Ba(OH)_2$ 水解并酸化得到产品。

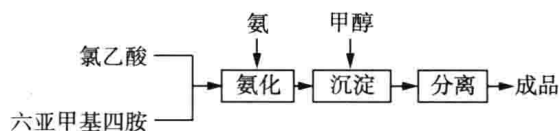


(3) 蚕丝水解液提取法

将废蚕丝用盐酸于 $110 \sim 120^{\circ}C$ 下水解, 脱色过滤后, 用离子交换柱分出甘氨酸。同时也可以分离得到丙氨酸、丝氨酸。

这里主要介绍氯乙酸法。

3. 工艺流程



4. 工艺配方(kg/t)

氯乙酸(95%)	1600	液氨(99%)	880
六亚甲基四胺(98%)	350	甲醇(95%)	1100

5. 主要设备

氨化反应罐、沉淀锅、贮槽、离心机。

6. 生产工艺

先将六亚甲基四胺 175kg 投入氨化反应罐中，然后加入氨水(相当于 440kg 液氨)，冷却下搅拌，溶解完全后滴加氯乙酸 800kg，于 30 ~ 50℃ 下搅拌反应，然后在 72 ~ 78℃ 下保温 3h。出料冷却后，加入甲醇进行醇析，静置 10h 后回收甲醇，粗结晶用醇(甲醇或乙醇)精制，得到白色结晶。

7. 质量标准

(1)HGB 3075

指标名称	二级	三级
含量/%	≥99. 5	≥98. 5
硫酸盐(SO ₄ ²⁻)/%	≤0. 01	≤0. 02
氯化物(Cl ⁻)/%	≤0. 003	≤0. 005
水不溶物/%	≤0. 01	≤0. 02
铵盐/%	≤0. 02	≤0. 03
灼烧残渣/%	≤0. 02	≤0. 05
铁含量/%	≤0. 001	≤0. 003

(2) 国外质量标准

指标名称	美国食用化学品法典(FCC)	日本(食品级)
含量/%	98. 5 ~ 101	98. 5 ~ 101. 5
溶状	—	无色透明
pH 值	—	5. 5 ~ 7. 0
干燥失重/%	≤0. 2	≤0. 30
氯代物(Cl ⁻)/%	—	≤0. 021
重金属(以 Pb 计)/%	≤0. 002	≤20μg/g
砷	≤3mg/kg	≤4μg/g(As ₂ O ₃)
强热残渣/%	≤0. 1	≤0. 1
易炭化物试验	合格	—

8. 用途

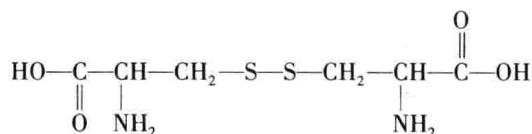
甘氨酸可作为调味品单独使用，也可以与谷氨酸钠、DL - 丙氨酸、枸橼酸等配合使用。在饲料添加中可作诱食剂，主要作为家禽、畜禽特别是宠物等食用的饲料增加氨基酸的添加剂。

参 考 文 献

- [1] 钱益斌, 杨利民. 醇相二步法合成甘氨酸的研究[J]. 安徽农业科学, 2009, (13): 5828-5829.
[2] 喻宏贵, 崔建斌, 张兴. 甘氨酸合成母液的处理研究[J]. 化学工程与装备, 2009, (02): 3-4+46.
[3] 张汉铭. 氯乙酸氨解法甘氨酸合成工艺的研究[J]. 化学工业与工程技术, 2010, (06): 1-3.

1.3 L-胱氨酸

L-胱氨酸(L-cystine)又称双硫代氨基丙酸、双硫丙氨酸、L-胱氨酸。分子式 $C_6H_{12}N_2O_4S_2$, 相对分子质量 240.30。结构式为:



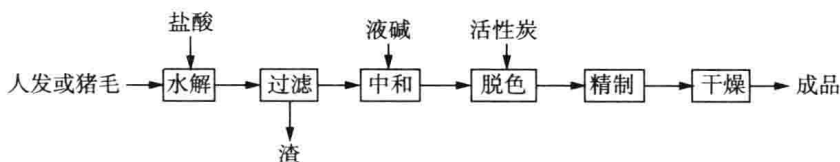
1. 性能

白色片状结晶。几乎无味。比旋光度 $[\alpha]_D^{25} - 223.4^\circ$ (1%, 20℃, 1mol/L HCl)。熔点 258~261℃(分解)。溶于稀酸和碱性溶液, 几乎不溶于水和醇, 不溶于醚、苯和氯仿。

2. 生产原理

人发或猪毛用盐酸水解, 再用碱中和得粗品, 粗品经活性炭脱色并精制得成品。

3. 工艺流程



4. 工艺配方(kg/t)

人发或猪毛	222300	盐酸(30%)	64000
氢氧化钠(30%)	60000	活性炭(糖用级)	2 670

5. 主要设备

水解釜、贮槽、过滤器、中和锅、脱色釜、精制釜、盛液锅、干燥器。

6. 生产工艺

在水解釜中投入 400kg 洗清的猪毛(或人发)、800kg 30% 盐酸, 间断搅拌, 使温度平稳上升, 在 1~1.5h 内升温至 110℃ 左右(即罐温)。以后继续维持罐压 14.7kPa(气压 490kPa), 水解 8~12h, 水解时间可以从水解罐内溶液温度达 100℃ 时计算起。

水解完全后, 停止回流(回收的盐酸可重用), 立即趁热过滤。将滤液移到中和锅中, 滤饼用 1:1 的盐酸冲洗 2~3 次, 冲洗液一并倒入中和锅内。

将滤液趁热在搅拌下加入浓度 30%~40% 氢氧化钠溶液。当中和到 pH 值达 4.0 时, 停止加碱液。然后改用乙酸钠饱和溶液中和到 pH 值为 4.8 左右, 停止搅拌。静置 10~12h, 用涤纶布过滤沉淀物, 甩干或吊干(抽滤液可供回收谷氨酸), 即得粗品。中和时温度应保持在 50℃ 左右, 在 0.5h 内完成。

取胱氨酸粗品, 加入粗品量 13%~14% 的工业盐酸(浓度为 30%), 搅拌 30min 左右,

每 100kg 粗品加 4 ~ 5kg 活性炭粉，加热到 90 ~ 98℃，在此温度上恒温搅拌 2 ~ 3h。然后过滤脱色液(回收活性炭粉，再生后可重用)，滤液加热至 80% ~ 85%，在搅拌下加入浓度 30% 氢氧化钠溶液。调节 pH 值至 4.8 时，停止加碱液，静置，使结晶沉淀完全。虹吸上清液，底部沉淀滤干后可离心甩干，即得灰白色的提纯胱氨酸粗品。

取适量胱氨酸提纯后的粗品，加入 5 倍量 1:12 的盐酸。加热到 40℃ 时，加入 5% 骨炭粉(按粗品量加)，升温到 60%，保温搅拌 1h。然后趁热过滤，滤液应为无色透明，如仍带色，再进行脱色处理。

将滤液移入精制锅中，搅拌下加入 10% 氨水调节溶液 pH 值至 4.8，静置 5 ~ 6 天，即有胱氨酸精品析出。过滤，用无离子水洗至无氯离子，真空干燥，即得产品。

说明：

①水解终点。毛发角蛋白是由胱氨酸、精氨酸等十几种氨基酸构成的。经酸水解后，利用等电点沉淀法提取胱氨酸，收率基本稳定在 3% ~ 4%，最高平均收率 7% ~ 8%。要提高从毛发中提取胱氨酸的产量，主要取决于毛发的水解程度。如果酸浓度高，水解速度也加快，反之则水解速度慢。另一方面，水解时间也很关键，时间短，水解不彻底，时间长，则氨基酸被破坏，因此正确判断水解终点，控制水解时间很重要。终点检查方法：取水解进行 10h 以上的水解液 2mL 放在一支试管中，然后加 10% 氢氧化钠溶液 2mL，再滴加硫酸铜溶液 3 ~ 4 滴。摇匀后，如仍有明显天蓝色即表明水解已完全，如颜色变化则表明水解不完全，应继续水解。

②酸度的控制。在操作过程中，调节 pH 值时最好用酸度计检查，特别是调节 pH 值至 4.8 左右时(胱氨酸等电点为 5.05)，一定要调节好，不然会产生结晶不易析出现象。

③温度的控制。温度对于水解很重要，温度低，反应时间长，温度高，虽可加快水解，但对胱氨酸有破坏作用。生产中，水解温度多控制在 110℃ 左右，中和和脱色温度控制在 70 ~ 80℃，以防止其他氨基酸析出。

④实验室制法。取洗净猪毛 800g，投入到盛有 1600g 30% 工业盐酸的玻璃反应瓶中。搅拌升温，在 25min 内加热到 110.5℃，控制在 115℃ 左右水解 9h。将水解液过滤，除去杂质，所得滤液用 20% ~ 30% 氢氧化钠中和至 pH 值为 4.8，静置结晶，用离心机甩干，即得初制品。将初制品溶解于 1.0 ~ 1.5mol 盐酸。溶完后加热至 80℃，按初制品质量 8% ~ 10% 加入活性炭，搅拌 30min 趁热过滤。滤液加热到 80℃，用工业氨水中和至 pH 值为 4.8。趁热过滤(滤液可回收酪氨酸)，得胱氨酸粗品。将粗品溶解于 1mol 盐酸中加热至 80℃ 加入 5% 量的活性炭脱色，再加入 0.1% 乙二胺四乙酸二钠(EDTA)进行脱铁，均匀搅拌 0.5h，过滤。滤液加热至 80℃，用氨水中和至 pH 值为 4，过滤，用蒸馏水洗涤，直至不含氯离子、铁离子为止，在 60 ~ 70℃ 干燥得成品。

7. 质量标准

含量/%	≥99	铁(Fe ³⁺)/%	≤0.001
比旋光度	-195° ~ -213°	酪氨酸	无
干燥失重/%	≤1.0	灼烧残渣/%	≤0.25
澄清度	合格	重金属/%	≤0.001
氯化物/%	≤0.05		

8. 质量检验

(1) 含量测定

准确称取样品大约 0.3g, 置于 100mL 容量瓶中, 加入 10mL 1% 氢氧化钠溶液, 使之溶解, 然后稀释至刻度。用移液管取 25mL 稀释液置于 250mL 碘量瓶中, 再准确加入 0.1mol/L 溴液 40mL 及 10mL 0.1mol/L 盐酸, 放置 10min 以上, 然后置于冰水浴中冷却 3min 左右, 加 1:2 碘化钾溶液 5mL, 用 0.1mol/L 亚硫酸钠滴定至淡黄色。加 2mL 淀粉指示剂, 继续滴定至蓝色消失。相同条件下, 作空白试验校正。

$$\text{含量}(100\%) = \frac{(V_2 - V_1) \times c \times 0.2403}{G \times \frac{25}{100}} \times 100$$

式中 V_1 ——空白试验消耗亚硫酸钠的体积, mL;

V_2 ——样品分析消耗亚硫酸钠的体积, mL;

c ——硫酸钠的浓度, mol/L;

G ——样品的质量, g。

(2) 比旋光度测定

将样品放在 105℃ 恒温烘箱中干燥 2h 以上, 然后精确称样 2g, 加 1mol/L 盐酸, 将其溶解成 50mL 的溶液, 利用旋光仪测定旋光度。

比旋光度计算公式:

$$[\alpha]_D^{25} = \frac{180 - \alpha}{L \cdot d} + 1.99 \times (25 - t)$$

式中 $[\alpha]$ ——比旋光度;

1.99——温度调整系数;

d ——溶液的浓度, g/100g 溶剂;

α ——测定所得旋光读数;

t ——溶液温度;

L ——旋光管长度, dm。

(3) 酪氨酸测定

精确称取干燥的样品 0.1g 置于试管中, 加 1mol/L 硫酸甲醛溶液 1mL, 煮沸 0.5min, 溶液应显竹黄色(含量约为 0.5%), 不得显竹绿色。

9. 用途

用作含硫氨基酸加到饲料中, 可增加禽畜发育, 提高毛皮质量, 同时可减轻家禽啄癖症。医药上, 有促进机体细胞氧化和还原机能, 增加白血球和阻止病原菌发育作用。主要用于各种脱发症。也用于痢疾、伤寒、流感等急性传染病, 气喘、神经痛、湿疹以及各种中毒疾患等。并有维持蛋白质构型的作用。也用作生化试剂、生化研究和食品调味剂。

10. 安全与贮运

①水解反应釜应密闭, 并装回流装置。操作人员应穿戴劳保用具。严格控制好生产过程中的温度和 pH 值, 确保产品质量和提高收率。

②内衬塑料袋纸桶包装, 密封贮存于阴凉、干燥处。按普通化学品规定贮运。

参 考 文 献

[1]刘忠, 杨文博, 白钢, 田旺, 金永杰. 微生物酶法合成 L-半胱氨酸和 L-胱氨酸[J]. 微生物学通报, 2003, (06): 16-21.