

---

---

第二篇  
发酵过程及相关设备

---

---

# 第四章

## 培养基及其制备

---

---

# 本章教学内容

- 第一节 原料
- 第二节 原料的预处理
- 第三节 淀粉的水解糖的制备
- 第四节 糖蜜原料的处理
- 第五节 非粮食生物质的转化
- 第六节 前体物质、促进剂

# 第一节 原料

## 一、原料的定义及选择原则

### 1, 原料的定义:

- 从工艺角度来看, 凡是能被生物细胞利用并转化成所需的代谢产物或菌体的物料, 都可作为发酵工业生产的原料。

## 2, 原料选择的原则

- 原料价格低廉;
- 因地制宜, 就地取材;
- 原料资源要丰富, 容易收集;
- 原料要容易贮藏;
- 对人体无害, 影响发酵过程的杂质含量应当极少, 或者几乎不含;
- 适合微生物的需要和吸收利用。
- 对生产中除发酵以外的其他方面, 如通气、搅拌、精制、废弃物的处理等所带来的困难最少。

## 在确定原料选择原则时需注意的问题

- 所选用的培养基与所使用的发酵罐的结构有关。
  - 例如ICI公司因指定用甲醇和氨生产单细胞蛋白质而另行设计新的发酵罐。
  - 同样的理由，在一个已设定的发酵罐中，发酵必然会受到培养基组份改变的影响。
- 从实验室规模放大到实验工厂规模，以至于放大到工业生产规模，都要考虑培养基的组份的变化。
- 培养基的组成，除了考虑到菌体生长和产物的形成的需要外，还要考虑到培养基的pH变化、泡沫的形成、氧化还原电位和微生物的形态等，而且还有前体和代谢抑制剂的需要。

## 二、常用主要原料及其化学组成

### 1, 常用原料种类

- 薯类：甘薯、马铃薯、木薯、山药等。
- 粮谷类：高粱、玉米、大米、谷子、大麦、小麦、燕麦、黍和稷等。
- 野生植物：橡子仁、葛根、土茯苓、蕨根、石蒜、金刚头、香符子等。
- 农产品加工副产物：米粃、米糠饼、麸皮、高粱糠、淀粉渣等。
- 非粮食生物质原料：纤维素、木质素、半纤维素等。

## 2, 常用原料的化学组成

- 碳水化学物：主要是单糖和双糖，发酵微生物的碳源和能源。一些多糖则需转化为单糖或双糖后才被利用。
- 蛋白质：蛋白质经蛋白酶分解后产生的多肽或氨基酸，是糖化菌和酵母菌生长繁殖的氮源。
- 脂肪：针对不同的发酵产品其作用有较大差别
- 灰分：主要是P、Mg、K、S、Ca等元素，是微生物生长和代谢所必需的。



---

---

## 三、工业发酵培养基的设计

### 1, 为何要进行培养基的设计?

- 完善的培养基设计是实验室的试验、实验工厂和生产规模的放大中的一个重要步骤。
- 在发酵过程中, 我们的目的产品是菌体或代谢产物。而发酵培养基是否适合于菌体的生长或积累代谢产物, 对最终产品的得率具有非常大的影响。

## 2, 培养基设计的基本原则

- 培养基的组成必需满足细胞的生长和代谢产物所需的元素，并能提供生物合成和细胞维持活力所需要的能量。

### 3, 如何进行培养基的设计

#### (1) 作出细胞生长和产物形成的化学计算的平衡

碳源和能源+氮源+其他需要→细胞+产物+CO<sub>2</sub>+H<sub>2</sub>O+热量

- 通过计算可以获得生产一定数量的细胞时所需的营养物的最低数量。在了解一定数量的生物体所能产生的产物数量后；就有可能计算出形成产物时所需的底物数量。
  - 这些培养基的组份的数量仅仅是供给细胞形成产物，而不包括生成细胞所需的营养。所有上述各项数量，是不易获得其精确的数字。

---

---

(2) 组成微生物的元素包括C、H、O、N、S、P、Mg和K（见下表），这些元素都要在方程式中予以平衡

- 在培养基中有些元素的含量往往超过需要量，如P和K。而其它元素含量则接近最低值(如Zn，Cu等)。在许多培养基中增加磷酸盐浓度，其用意是增加培养基的缓冲容量，这一点，在设计培养基时要引起注意。

## 细菌、酵母和真菌的元素组成(按干重%计)

元 素	细 菌 (Luria, 1960; Herbert, 1976; Aiba等, 1973)	酵 母 (Aiba等, 1973; Herbert, 1976)	真 菌 (Lilly, 1965; Aiba, 1973)
碳	50~53	45~50	40~63
氢	7	7	
氮	12~15	7.5~11	7~10
磷	2.0~3.0	0.8~2.6	0.4~4.5
硫	0.2~1.0	0.01~0.24	0.1~0.5
钾	1.0~4.5	1.0~4.0	0.2~2.5
钠	0.5~1.0	0.01~0.1	0.02~0.5
钙	0.01~1.1	0.1~0.3	0.1~1.4
镁	0.1~0.5	0.1~0.5	0.1~0.5
氯	0.5	—	—
铁	0.02~0.2	0.01~0.5	0.1~0.2

(3) 有些微生物无力的合成特定营养物，如氨基酸、维生素或核苷酸。一旦测出其中一种是生长因子，就要在培养基中加入适量的纯净的化合物或含有该物质的混合物。

---

---

(4) 碳源具有生物合成的底物和能源的双重作用，在需氧条件下，对碳源的需要量可以从菌体对底物的产率系数( $Y_{x/s}$ )推算而得。

- 该系数的定义是：细胞干物质的产量 / 碳源底物的被利用量

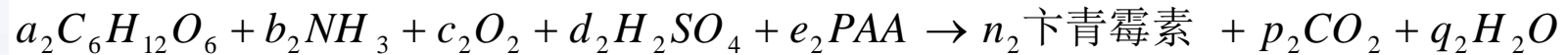
下表中列出了一些 $Y_{x/s}$ 值。如以葡萄糖为底物时，其Y值为0.5g即表示每1g葡萄糖能生成0.5g细胞干物质。为要获得 $30\text{gdm}^{-3}$ 浓度的细胞，需要葡萄糖 $30 / 0.5 = 60\text{gdm}^{-3}$ 。

底物	产生细胞系数
甲烷	0.62
正烷	1.03
甲醇	0.40
乙醇	0.68
乙酸	0.34
顺丁烯二酸	0.36
葡萄糖(糖蜜)	0.51

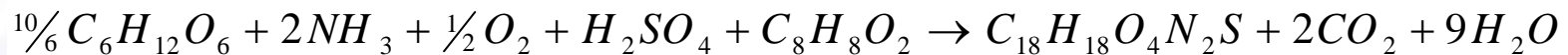
在发酵过程中，适当地补充碳源是必要的。将碳源转化成产物的观察值与理论上最大值之间进行比较，才能进行深入的研究。但由于对生物合成的知识的限制而难以作出精密的分析。



Cooney(1979)以青霉素生物合成的途径为基础，通过物质和能量平衡，计算出青霉素生物合成的理论值。总的化学计算式为



方程式中的a<sub>2</sub>、b<sub>2</sub>、c<sub>2</sub>、d<sub>2</sub>、e<sub>2</sub>、n<sub>2</sub>、p<sub>2</sub>和q<sub>2</sub>都是化学计算中的系数，PAA代表苯乙酸。解方程式，得：



按上述方程式计算每1g葡萄糖能产生1.1g苄青霉素的理论值。在青霉素分批发酵的一个简单模型中，用于合成细胞、维持生命活力和转化成青霉素的葡萄糖，分别占总糖耗量的28、61和11%。在分批补料发酵时，则26%的葡萄糖用于生长、70%用于维持生命、6%用于合成青霉素。每克葡萄糖的最大青霉素转化产量为0.0538，这个理论值数倍于实验值。

## 4, 发酵培养基的组成成分

- 水
- 碳源
- 氮源
- 无机盐
- 维生素
- 缓冲剂
- 前体和代谢调节剂
- 消沫剂

## 影响选择碳源的因素

- 原料成本占生产总成本 的比例；
- 在某些发酵过程中，必须除去碳源中的杂质；
- 对碳源的选择，往往还受到政府政策的影响；
- 当地的法律条例指定了许多饮料业所使用的底物；
- 培养基的配制方法，特别是灭菌方法。

## 缓冲剂

- 控制pH时对获得最佳生产能力是十分重要的。在培养基中加入一种化合物作为缓冲剂或同时可作为营养源。许多种培养基多加入碳酸钙作为缓冲剂，以达到pH7.0左右。如果pH下降，则碳酸钙分解，如果是pH上升，可以自然地校正微生物的产酸量。在许多培养基中，也用磷酸盐作为重要的缓冲剂。
- 碳源和氮源的平衡，也是控制pH的一种方式。在玉米浆中的蛋白质、肽、氨基酸等也具有缓冲容量。滴加氨，氢氧化钠和硫酸，可以严格地控制pH值。

---

---

## 第二节 原料的预处理

### 一、预处理的必要性

- 1, 发酵工厂在进行生产前, 必须先将原料中混杂的小铁钉、杂草、泥块和石头等杂质除去, 保证后续工序生产的正常和顺利进行。
- 2, 为保证后续工序生产的正常和顺利进行, 还需对原料进行适当加工。
- 3, 为保证生产环境的清洁, 必须采用适当的输送方式将原料从仓库运送至配料罐或反应器。

---

## 二、预处理的方法（方式）

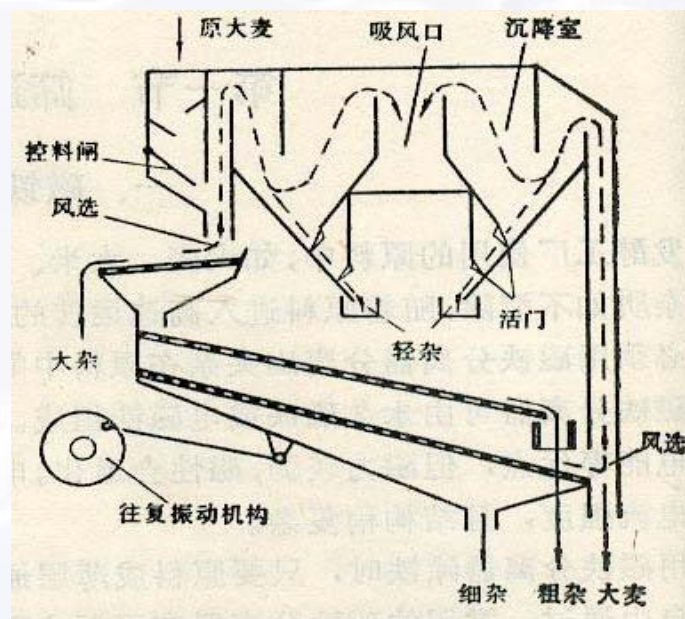
### 1，原料除杂

- 筛选
- 风选
- 磁力除铁

## (1) 筛选、风选

- 气流-筛式分离机

这类分离机主要用于谷物原料除杂用。凡是厚度和宽度或空气动力学性质(悬浮速度)与所用谷物不同的杂质，都可用气流-筛式分离机将其分离。





## (2) 磁力除铁器

- 永久性磁力除铁器
- 电磁除铁器

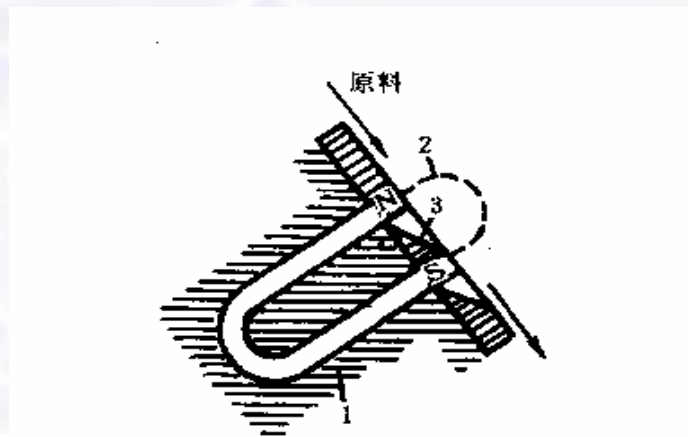


图 3-2 永久性磁力除铁器示意图  
1—非磁性材料 2—磁场强度 3—杂质集中处

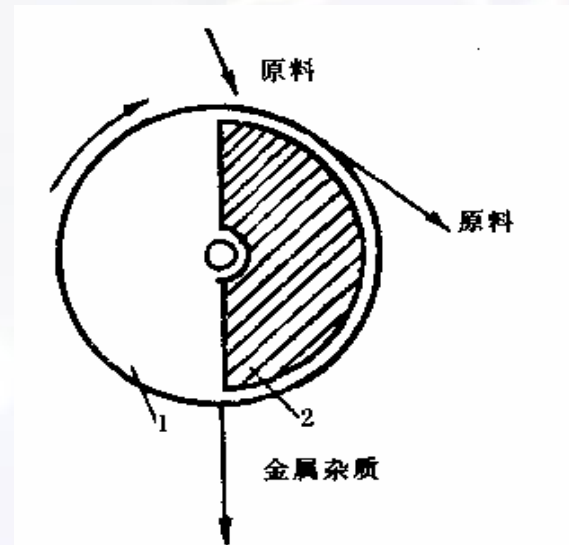


图 3-3 电磁除铁器示意图  
1—转鼓 2—固定电磁系统



---

---

## 2, 原料的粉碎

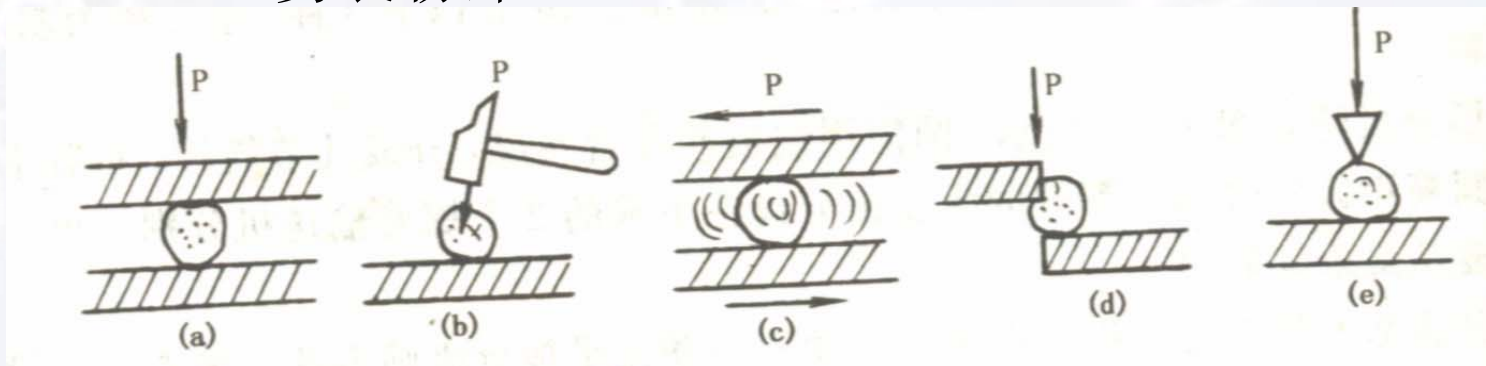
### (1) 粉碎的目的:

- 增加原料受热面积
- 粉末状原料加水混合后容易流动输送

- 对于一些带壳的原料，如高粱、大麦，在粉碎前，则要求先把皮壳破碎
  - 皮壳本身毫无营养价值，在发酵过程中对微生物没有好处，皮壳在醪液中会引起阻碍液体的流动。
  - 皮壳在生产过程中，不发生变化，而大量皮壳汇集起来会占据一定的有效容积，无形中降低了设备的生产能力。
  - 原料糖化后进行发酵时，皮壳会聚集在液面上，而引起较厚的醪盖，醪盖的形成会妨碍热量的逸散和CO<sub>2</sub>的放出，致使液体温度升高，细菌容易繁殖，特别是醋酸菌，出现这些现象，都会对发酵带来不利。
  - 皮壳会使蒸馏塔及冷却器等设备发生阻塞。皮壳渐多，需要停机清理，会给生产带来损失。

## (2) 原料粉碎的力学分析

- 固体物料的粉碎按其受力情况可分为：
  - 挤压粉碎
  - 冲击粉碎
  - 研磨粉碎
  - 剪切粉碎
  - 劈裂粉碎



### (3) 粉碎方法

- 干粉碎
- 湿粉碎

# 干式粉碎

- 粗碎：原料过磅称重后，进入输送带，电磁除铁后进行粗碎。粗碎后的物料应能通过6~10mm的筛孔，然后再送去进行细粉碎。粗碎常用的设备是轴向滚筒式粗碎机，也有用锤式粉碎机进行粗碎的例子
- 细碎：经过粗碎的原料进入细碎机，细碎后的原料颗粒一般应通过1.2~1.5mm的筛孔。也有采用1.8~2.0mm筛孔的。常用的细碎设备是锤式粉碎机

# 湿法破碎工艺流程

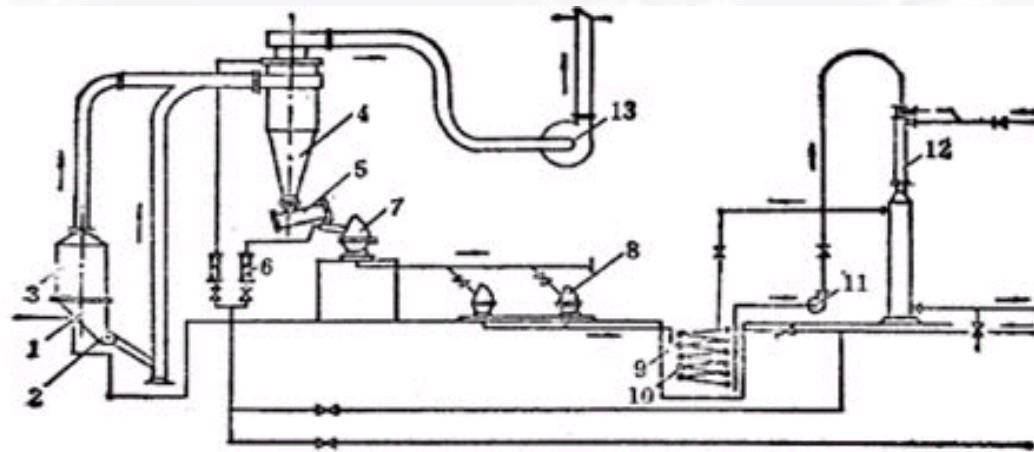


图1-1 湿法破碎工艺流程图

- 1—滚筒加料机 2—输料槽 3—料斗 4—旋风分离器 5—  
进水管 6—浮子流量计 7—一级破碎机 8—二级破碎机  
9—物料暂储池 10—加热盘管 11—泵 12—加热器 13—风机

风选送料部分

湿法除尘部分

破碎部分

预热部分

## 湿法粉碎工艺的优点

- 彻底消除了粉尘的危害，改善了劳动条件，降低了原料的损耗
- 提高了原料的粉碎细度
- 节省了蒸煮时所消耗的蒸气
- 粉碎机部件（特别是刀片）的磨损减少
- 设备简单，对厂房要求不高

#### (4) 常用的粉碎机械

- 锤式粉碎机（瓜干、高粱、玉米）
- 辊式粉碎机（麦芽、大米）
  - 两辊式
  - 四辊式
  - 五辊式
  - 六辊式



# 锤式粉碎机的结构

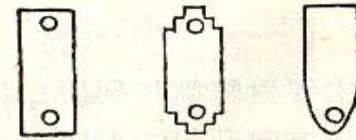


图 1-6 锤刀形状

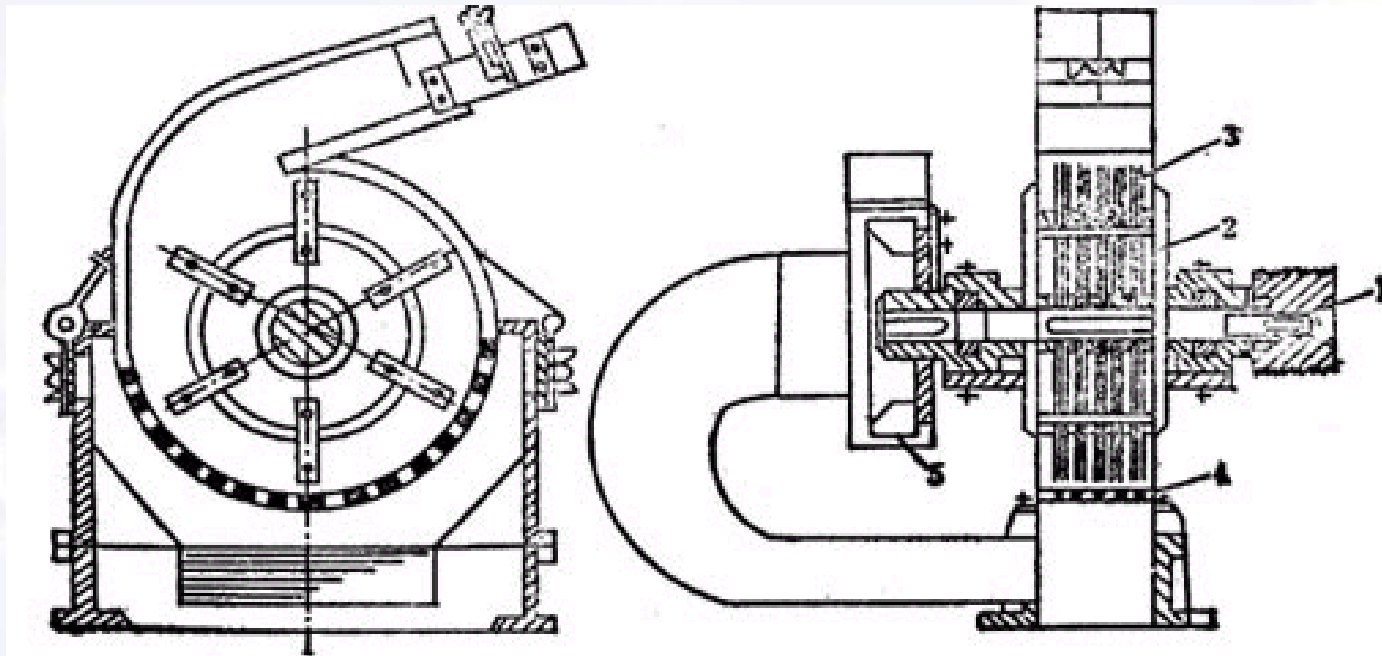
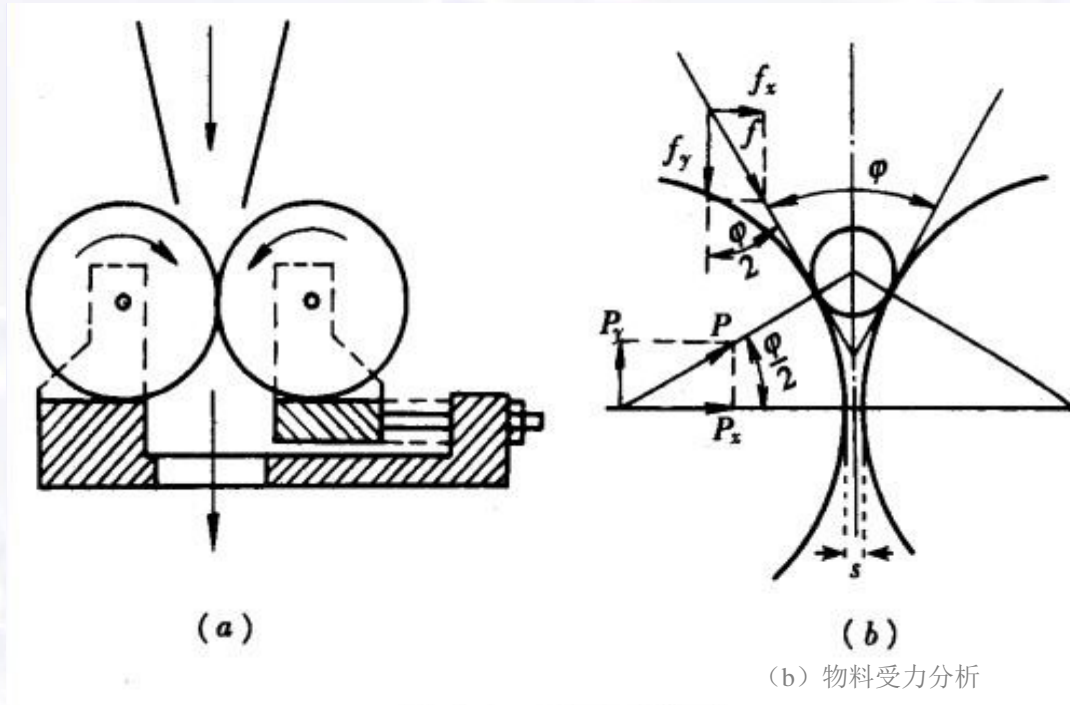


图1-3 锤碎机的一般形式

1—轴 2—转鼓 3—锤刀 4—栅栏 5—抽风机

# 双辊式粉碎机结构示意图

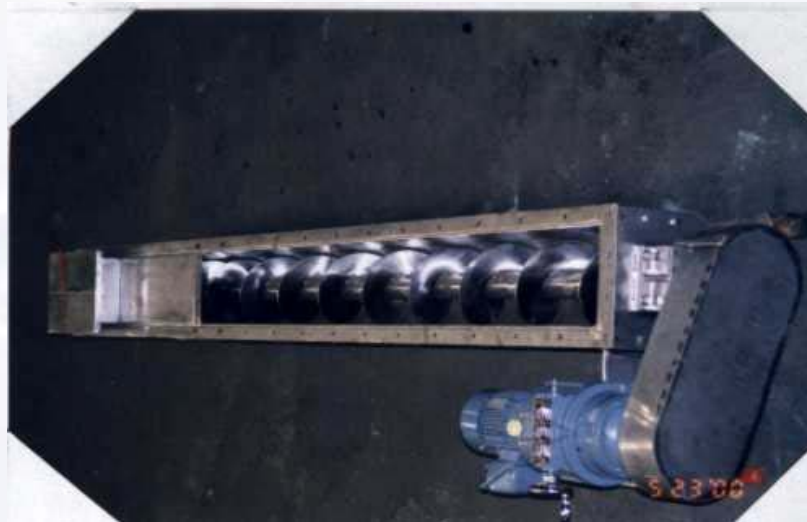


(a) 结构示意图

(b) 物料受力分析

## (1) 机械的输送

- 皮带输送机
- 斗式提升机
- 螺旋输送机



## (2) 气流输送

### 优点

- 设备简单
- 占地面积小
- 费用少
- 连续化自动化改善了劳动条件
- 输送能力和距离有较大的变动范围
- 在气流输送的同时，还可对物料进行加热、冷却、干燥等操作

## 原理:

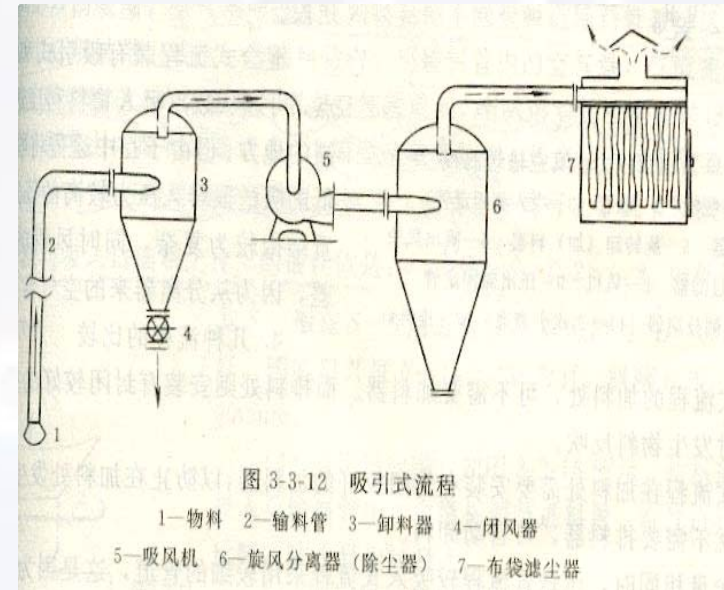
- 气流输送方法，是借助气流的动能，使管道中的物料被悬浮输送。可见物料在气流中的悬浮问题是很重要的。颗粒在垂直管中和水平管中的悬浮机理及运动状态是不一样的。

## 气流输送的流程

- 吸引式流程（真空输送）
- 压送式流程（压力输送）
- 混合式气流输送流程（真空、压力输送）

## 吸引（真空）输送

- 真空输送方式是将空气和物料吸入输料管中，在负压下输送到指定的地点，然后将物料从气流中分离出来，再经过排料器将物料卸出来。从分离器分离出来的空气，再经过净化除尘之后，用真空泵抽出。
- 真空输送设备出口装有分离器和能封闭空气的卸料器。
- 由于输送系统为真空，消除了物料的外漏，保持了室内的清洁。





## 压力输送流程

- 这种输送方式是将空气和物料压送入输料管中，物料被送到指定位置之后，经分离器物料自动排出，分离出来的空气净化后放空。在加料处要用封闭较好的加料器，防止物料反吹，空气用鼓风机送入系统中。

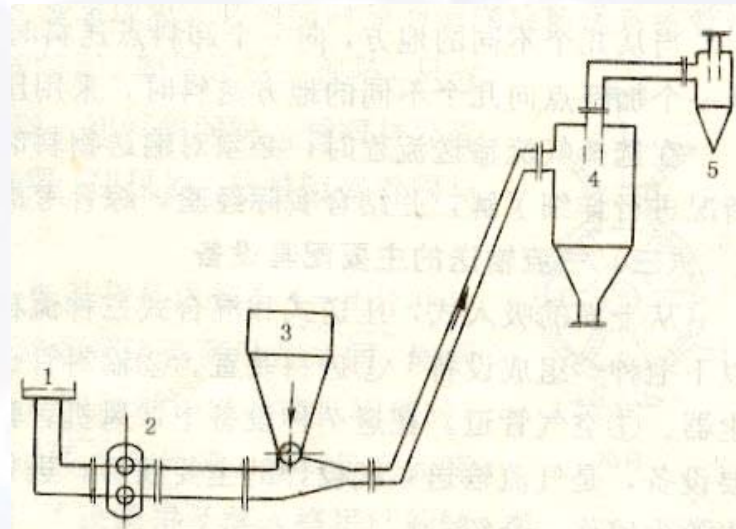


图 3-3-13 压送式流程

1—空气粗滤器 2—罗茨鼓风机  
3—料斗 4—分离器 5—除尘器



## 混合流程

- 兼有吸引式和压送式的特点，可以从数点吸入物料和压送至较远、较高的地方。

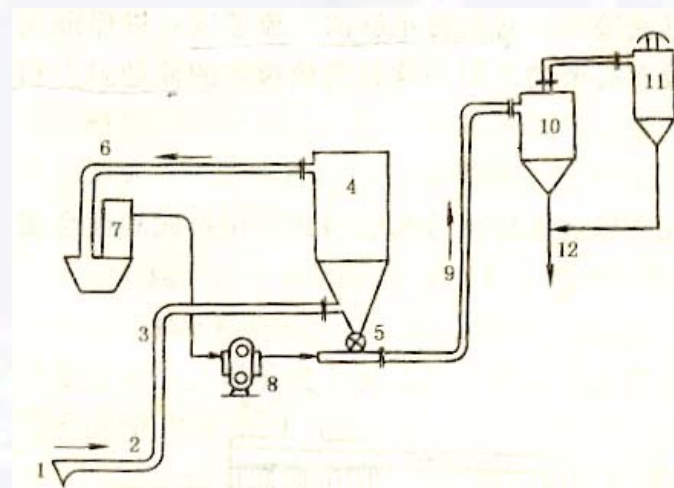


图 3-3-14 压力、真空输送流程

- 1—吸嘴 2—软管 3—吸入侧固定管  
4—分离器 5—旋转卸（加）料器 6—吸出风管  
7—过滤器 8—风机 9—压出侧固定管  
10—压出侧分离器 11—二次分离器 12—排料口

## 流程的比较

- 吸引式流程，不需加料器，但要有封闭较好的排料器；
- 压送式流程，不需排料器，但要有封闭较好的加料器；
- 对相同输送量，压送式流程较吸引式流程采用较细的管道；
- 从几个不同的地方，向一个卸料点时，吸引式流程较适合；从一个加料点向几个不同地方送料时，压送式流程较适合；
- 具体到流程选择时，必须对输送材料的性质，形状、尺寸、输送量、输送距离等进行详细了解，结合实际综合考虑。

## 采用气流输送时应注意的问题

- 水分含量超过16%的粉末原料，特别是鲜原料，不宜采用气流输送。
- 所选用风机型号一般要选择比实际需用量大1.2-1.5倍风机，风压也要比全系统压力损失的总和更大一些。
- 选择输送管道的直径时，要保证空气通气量有110-120%的富余量。
- 所用落料器性能要好，要保证既能较快分料，又能有一定的密封程度，防止落料器落料慢而引起旋风分离器出现粉料阻塞现象。
- 整个输送原料的管道中，要尽量减少90°的弯角和阀门。

## 气流输送系统的组成设备

- 进料装置
  - 吸嘴
  - 旋转加料器
- 输料管道
- 卸料装置
  - 离心式卸料器
  - 沉降式卸料器
- 闭风器
- 风机
- 空气除尘装置
- 空气管道

## 进料装置

### ✓吸嘴

- 单管形吸嘴
- 带二次空气进口的单管形吸嘴
- 喇叭形双筒吸嘴
- 固定式吸嘴

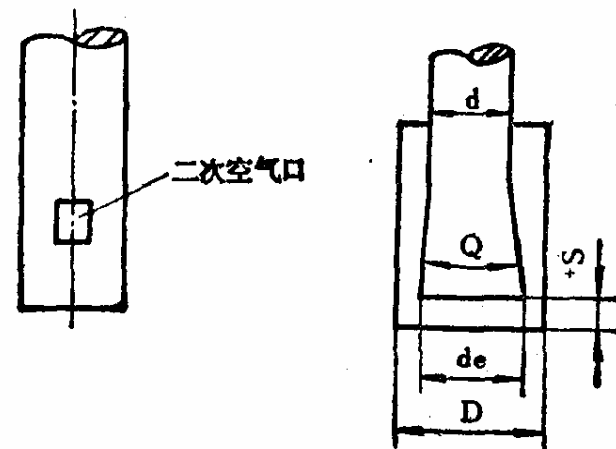


图 1-13 单筒和双筒喇叭形吸嘴

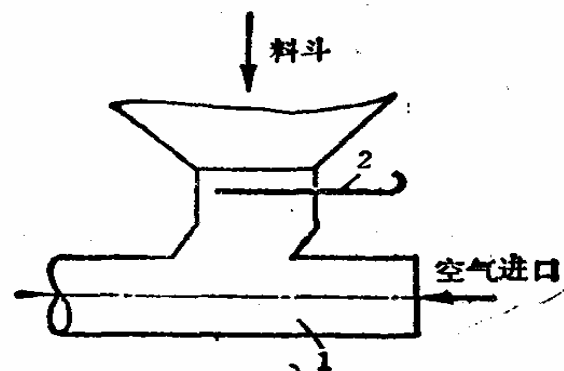


图 1-14 固定型吸嘴  
1—输料管 2—滑板

## 进料装置

### ✓ 旋转加料器

- 旋转加料器在真空输送系统中可用作卸料器，在压力输送系统中可用作加料器。因此，旋转加料器在气流输送中得到广泛应用。
- 旋转加料器的供料量，由下式计算：

$$V = 60 q n \eta_v (\text{米}^3/\text{时})$$

式中  $q$ ——转子旋转一周排出的几何容积(米<sup>3</sup>/转)

$n$ ——转子转数(转/分)

$\eta_v$ ——容积效率

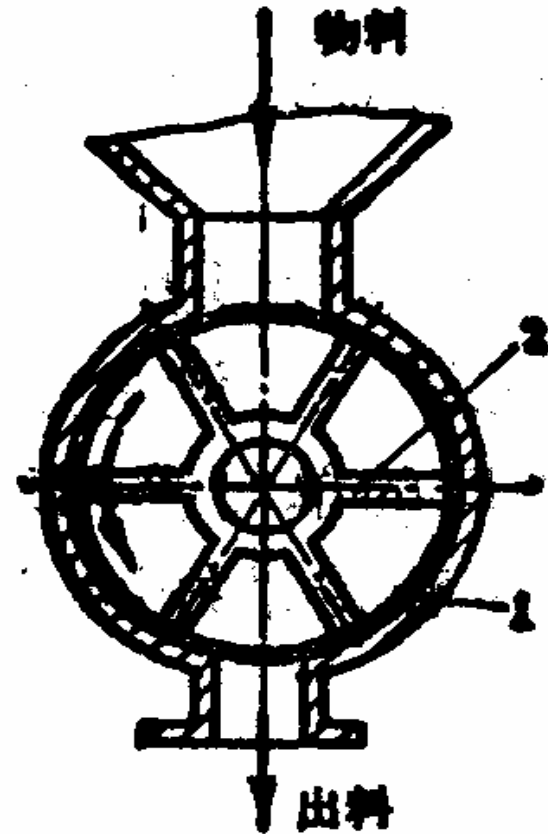


图 1-15 旋转加料器  
1—外壳 2—叶片

## 卸料装置

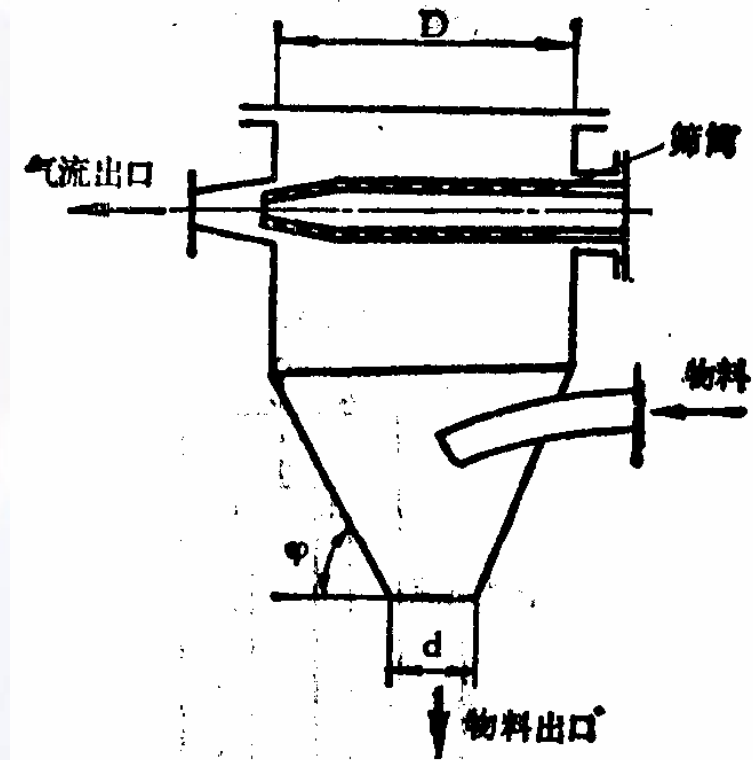
### ✓ 离心式卸料器

- 离心式卸料器实质就是旋风分离器，利用气流作旋转运动、使物料颗粒产生离心力，将悬浮于气流中的物料分离出。离心式卸料器上部为带有切线方向气流入口的圆柱壳体，下部连有倒圆锥形的壳体。

# 卸料装置

## 沉降式卸料器

- 沉降式卸料器实质上就是重力式分离器。带有悬浮物料的气流，进入一个较大的圆柱形空间里，气流速度大大降低，悬浮的颗粒由于自身的重力而沉降，气体由上部排出。





# 空气除尘装置

- 常用的除尘器
  - 离心式除尘器
  - 袋滤器
  - 湿式除尘器

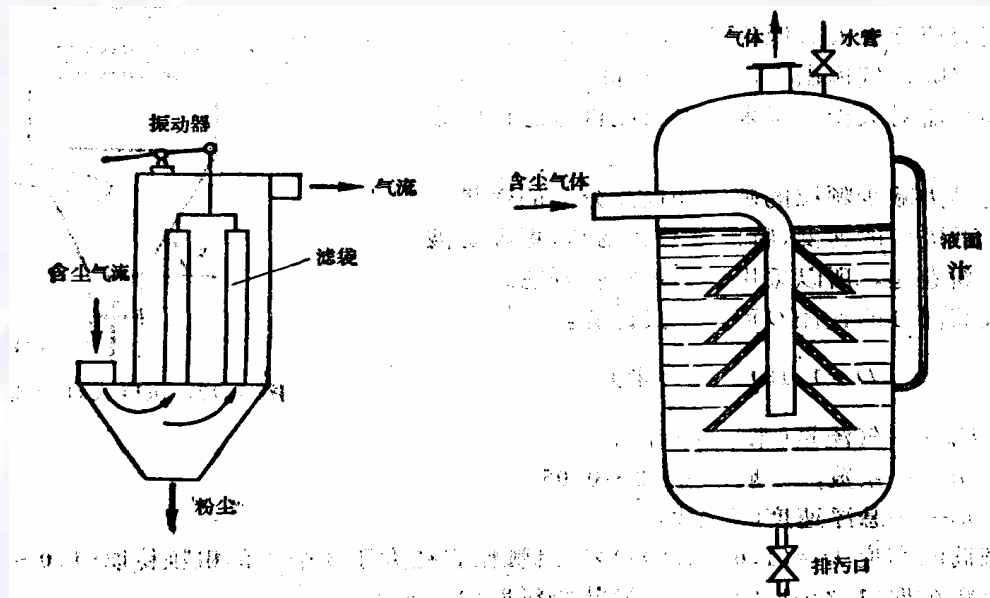


图 1-18 袋滤器

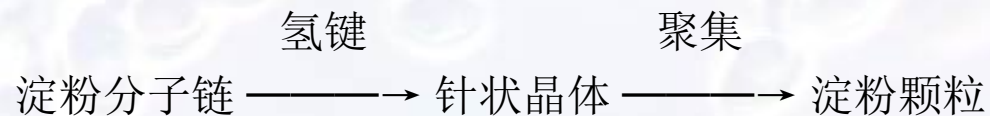
图 1-19 湿式过滤器

# 第三节 淀粉的水解糖的制备

## 一、淀粉的水解的理论基础

### 1,淀粉的颗粒的外观

- 淀粉颗粒呈白色，不溶于冷水和有机溶剂，其内部呈复杂的结晶组织。随原料品种和种类的不同，淀粉颗粒具有不同的形状和大小。形状不规则，大致上可分为圆形、椭圆形和多角形。
- 一般说来，水份含量高，蛋白少的植物，颗粒较大，形状较整齐，大多为圆形或卵形，如马铃薯、甘薯的淀粉。
- 颗粒较大的薯类淀粉较易糊化，颗粒较小的谷物淀粉相对较难糊化。
- 淀粉颗粒的构成如下图：



## 2, 淀粉的分子结构

- 淀粉可分为直链和支链淀粉两类。
- 直链淀粉通过  $\alpha$ -1, 4键连接。
- 支链淀粉的直链部分通过  $\alpha$ -1, 4键连接, 分支点则有  $\alpha$ -1, 6键连接, 支链平均有25个葡萄糖基团, 因而还原性末端数量较少。
- 一般植物中直链淀粉含量为20~25%, 支链淀粉占75~80%。
- 直链淀粉在70~80°C的水中可溶, 溶液的粘度较小, 遇I<sub>2</sub>呈纯蓝色; 支链淀粉在高温水中可溶, 溶液的粘度大, 遇I<sub>2</sub>呈兰紫色。

### 3, 淀粉在水-热处理过程中变化

#### (1) 水-热处理的概念

- 将淀粉质原料与水一起, 在高温高压或低温低压的条件下进行处理的过程。

#### (2) 水-热处理的目的是

- 淀粉原料经过水热处理, 使淀粉从细胞中游离出来, 并转化为溶解状态, 以便淀粉酶系统进行糖化作用, 这就是原料水-热处理的主要目的。

### (3) 淀粉的膨胀和溶解

- **膨胀**：淀粉是一种亲水胶体，遇水加热后，水分子渗入淀粉颗粒的内部，使淀粉分子的体积和重量增加，这种现象称为**膨胀**。
- **糊化**：在温水中，当淀粉颗粒无限膨胀形成均一的粘稠液体的现象，称为淀粉的**糊化**。此时的温度称为**糊化温度**。

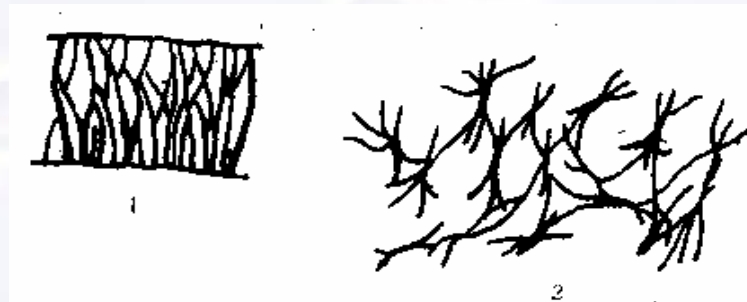
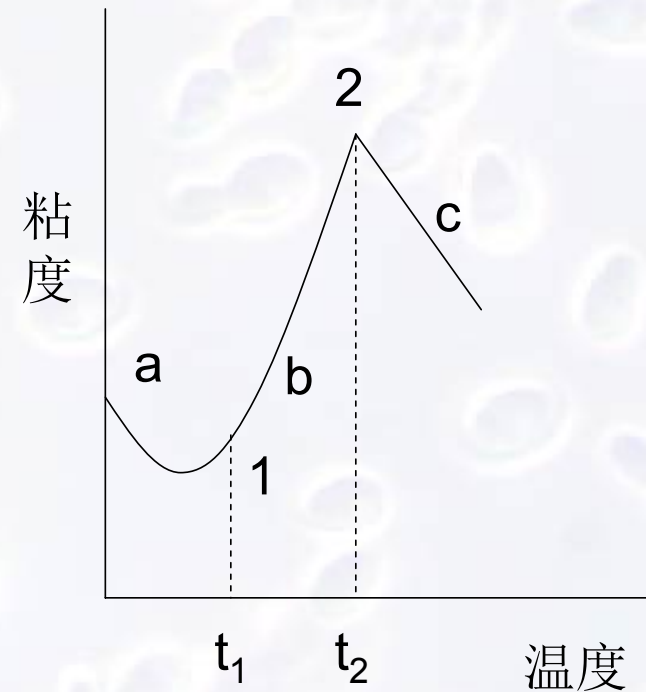


图 3-11 淀粉颗粒糊化前后的结构示意图

1—淀粉颗粒层（粗线表示结晶束） 2—糊化淀粉层

- **溶解或液化**：淀粉糊化后，如果提高温度至 $130^{\circ}\text{C}$ ，由于支链淀粉的全部（几乎）溶解，网状结构彻底破坏，淀粉溶液的粘度迅速下降，变为流动性较好的醪液，这种现象称为**淀粉的溶解或液化**。



淀粉糊化、液化过程中  
醪液粘度的变化

## (4) 淀粉质原料的各个组分在水-热处理过程中的变化

### • 淀粉的变化

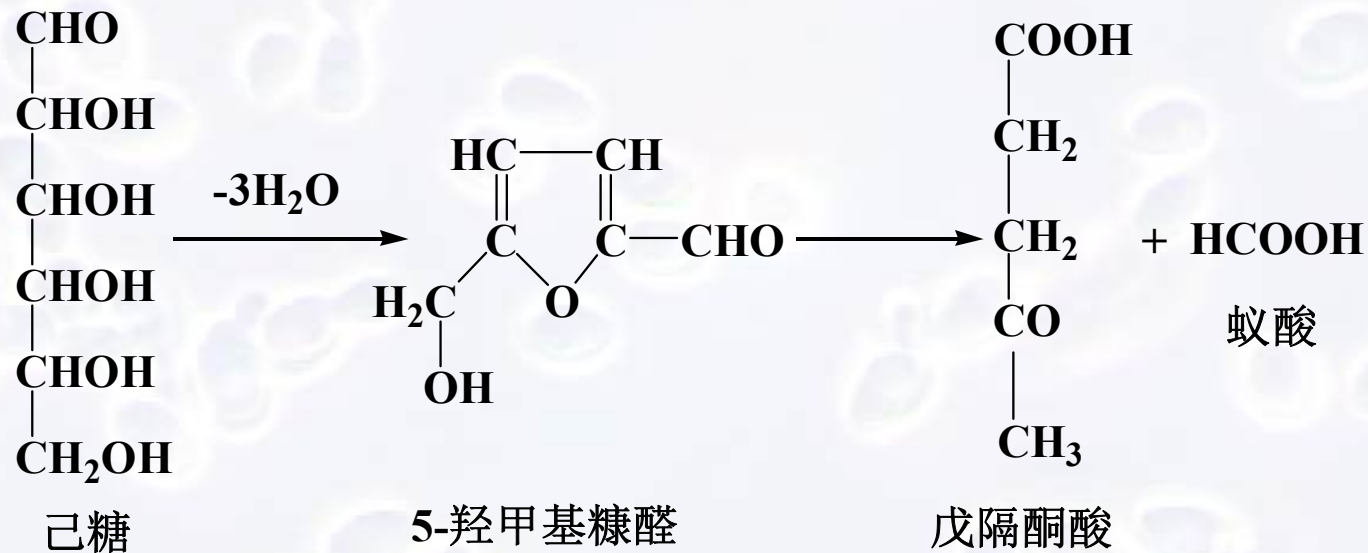
- 自糖化: 在50~60℃预煮时, 原料自身的淀粉酶系统活化, 并分解淀粉生成糖和糊精
- 酸水解: 在微酸条件 (pH5.6~6.3), 淀粉的局部酸水解现象
- 在70℃以下, 水解的产物是糖, 75~80℃产物是糊精。



• 糖的变化

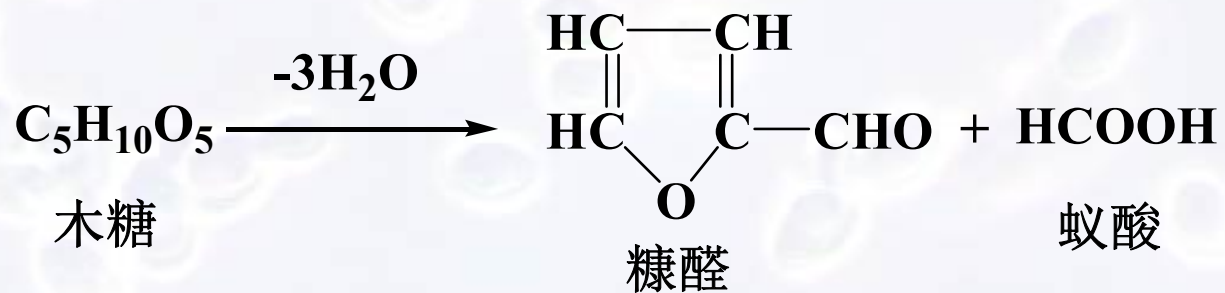
① 己糖的变化（葡萄糖和果糖）：果糖在酸性介质中不稳定，由于容易开链，所以较易分解。部分的 5-羟甲基糠醛缩合生成黄棕色色素。

葡萄糖在 pH2~4 内稳定性最佳。



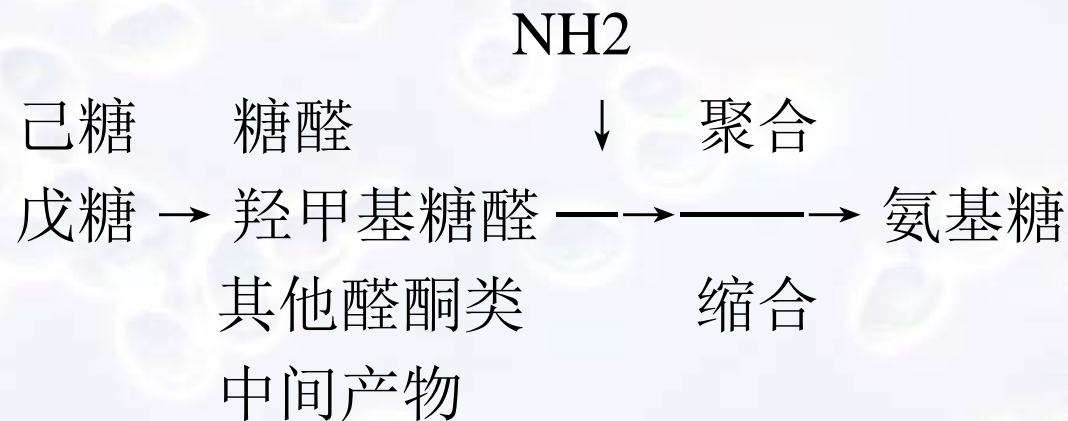


② 戊糖的变化：蒸煮过程中戊糖和己糖一样脱水生产糠醛，但是后者比羟甲基糠醛稳定。



③ 焦糖化：当温度达到糖的熔点时（ $185^{\circ}\text{C}$ ），糖分脱水形成黑色无定形物，统称**焦糖**。焦糖不仅不能被发酵利用，而且还会阻碍糖化酶对淀粉的糖化作用，影响微生物的生长。焦糖化反应在高浓度醪液中比低浓度中较易进行。在不易与溶液接触的地方（如蒸煮锅的死角），或锅壁局部过热处都容易发生。

④ 氨基糖反应：还原糖与氨基酸之间产生的呈色反应称为氨基糖反应。氨基糖反应不是一个简单的聚合反应，而是一个过程相当复杂的反应。



## 二、淀粉的液化（糊化）

### 1, 淀粉液化的方法

- 水解动力的不同
  - 酸法、酶法、酸酶法、机械液化法
- 工艺的不同
  - 间歇式、半连续式、连续式
- 设备的不同
  - 管式、罐式、喷射式
- 加酶方式的不同
  - 一次加酶、两次加酶、三次加酶
- 原料的精粗不同
  - 淀粉质原料直接液化、精制淀粉液化

## 2, 酶法液化

### (1) 酶解法液化、糖化淀粉常用的酶

- $\alpha$ -淀粉酶：其作用是将淀粉迅速水解为糊精及少量麦芽糖，对淀粉的作用，可将长链从内部分裂成若干短链的糊精，所以也称内切淀粉酶。淀粉受到 $\alpha$ -淀粉酶的作用后，遇碘呈色很快反应，如下表现：  
蓝→紫→红→浅红→不显色(即碘原色)
- 糖化酶：作用于淀粉的1, 4键结合，能从葡萄糖键的非还原性末端起将葡萄糖单位一个一个的切断，因为是从链的一端逐渐地一个个地切断为葡萄糖，所以称为外切淀粉酶。

- $\beta$ -淀粉酶： $\beta$ -淀粉酶能水解 $\alpha$ -1, 4糖苷键，不能水解 $\alpha$ -1, 6糖苷键，遇此键水解停止，也不能越过继续水解。水解由淀粉分子的非还原末端开始，水解相隔的 $\alpha$ -1, 4键麦芽糖，属于 $\beta$ -构型。故叫 $\beta$ -淀粉酶， $\beta$ -淀粉酶属于外切酶，水解产物只有麦芽糖。
- 异淀粉酶：异淀粉酶能水解支链淀粉和糖原分子中支叉地位的 $\alpha$ -1, 6糖苷键，使支叉结构断裂。但对于直链结构中的 $\alpha$ -1, 6糖苷键却不能水解。

- 普鲁蓝酶 能水解支叉结构和直链结构的  $\alpha$  - 1, 6糖苷键、支链淀粉、糖原和其  $\beta$  -极限糊精及普鲁蓝分子中的  $\beta$  - 1, 6键。异淀粉酶或普鲁蓝酶与  $\beta$  -淀粉酶合并水解，能使支叉开裂，使  $\beta$  -淀粉酶继续水解，大大提高麦芽糖的产率。

## (2) 酶法液化方法

- 间歇（升温）液化法
- 半连续（高温、喷淋）液化法
- 连续（喷射）液化法



## 升温液化法

- 工艺：将浓度30~40%淀粉乳调整pH到6.5，加入CaCl<sub>2</sub> (0.01mol/L)和一定量淀粉酶(5~8u/克淀粉)，剧烈搅拌，加热到85~90℃，保持30~60分钟，达到液化程度( DE 15~18 )，升温到100℃，灭酶10分钟。
- 此方法简便，但效果较差，能耗大，原料利用率低，过滤性能差。

## 高温液化法（喷淋连续进出料液化法）

- 工艺：将淀粉乳调整到适当pH和Ca<sup>2+</sup>浓度，加入一定量的液化酶，用泵打给喷淋头引入液化罐中（其中已有90℃热水），淀粉糊化后，立即液化，至保温罐90℃保温40分钟，达到液化的程度。
- 优点：设备和操作简单，效果比间歇液化好。
  -
- 缺点：不安全，蒸汽耗量大，温度无法达到最佳温度，液化效果差，糖液过滤性能也差。
  -

## 连续（喷射）液化法

- 利用喷射器将蒸汽直接喷射至淀粉薄层，以在短时间内达到要求的温度，完成糊化和液化。喷射后，进入保温罐，85~90℃保温45分钟。
- 优点：设备小，便于连续操作，原料利用率高，转化率高，蛋白质凝聚好。但要求一定压力的蒸汽，进出料的速度要稳定。

---

---

- 喷射液化的几种流程:

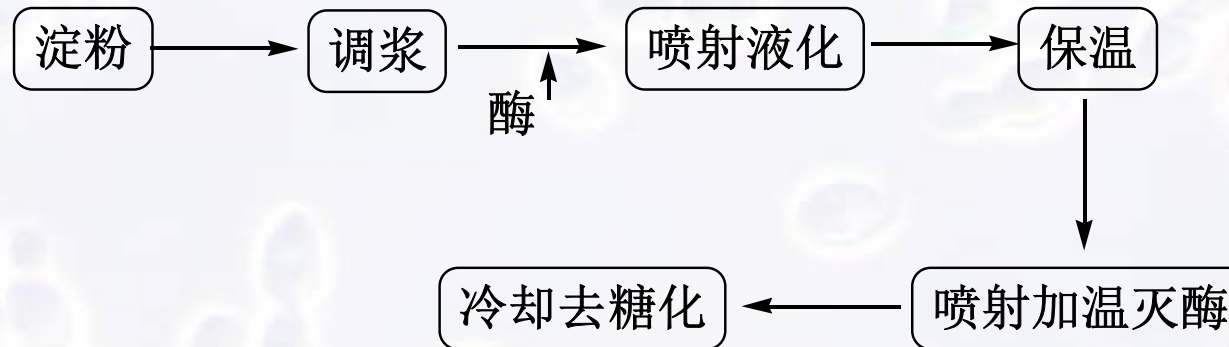
- ✓ 一段高温喷射液化

- ✓ 单罐维持

- ✓ 连续出料

- ✓ 多段液化: 多次加酶, 多次加热, 适用各种原料 (特别是难液化的小麦, 玉米淀粉)

- 一段高温喷射液化工艺：



- 控制要点：

- 淀粉乳浓度30%左右
- pH6.0~6.5
- 喷射器出口温度  $(105 \pm 3) ^\circ\text{C}$ ，保温 97~100  $^\circ\text{C}$ ，30~60min。

- 单罐维持

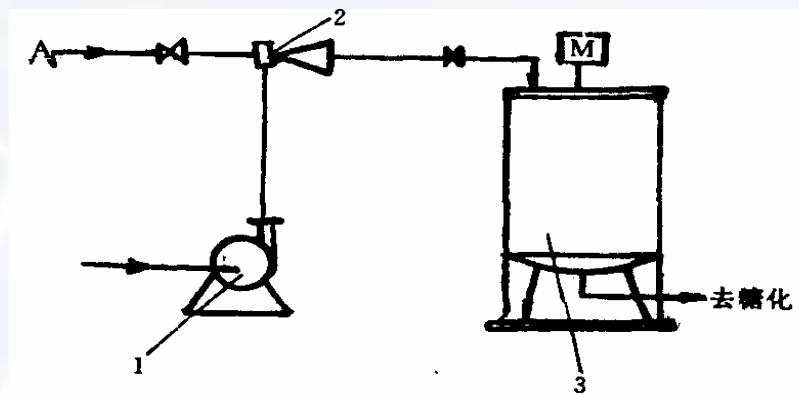


图 3-1 单罐维持A工艺

1—泵 2—喷射器 3—液化保温罐

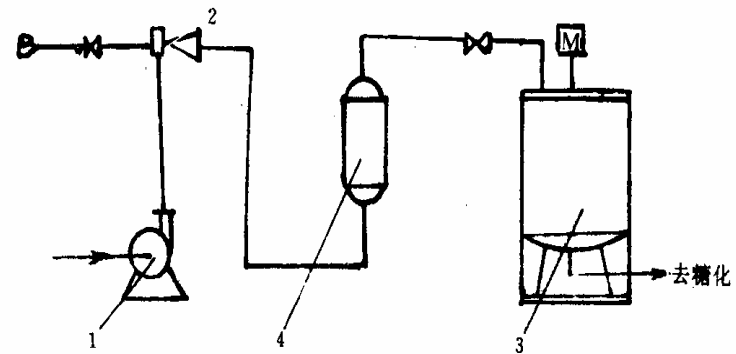


图 3-2 单罐维持B工艺

1—泵 2—喷射器 3—液化保温罐 4—高温维持罐

- 连续出料

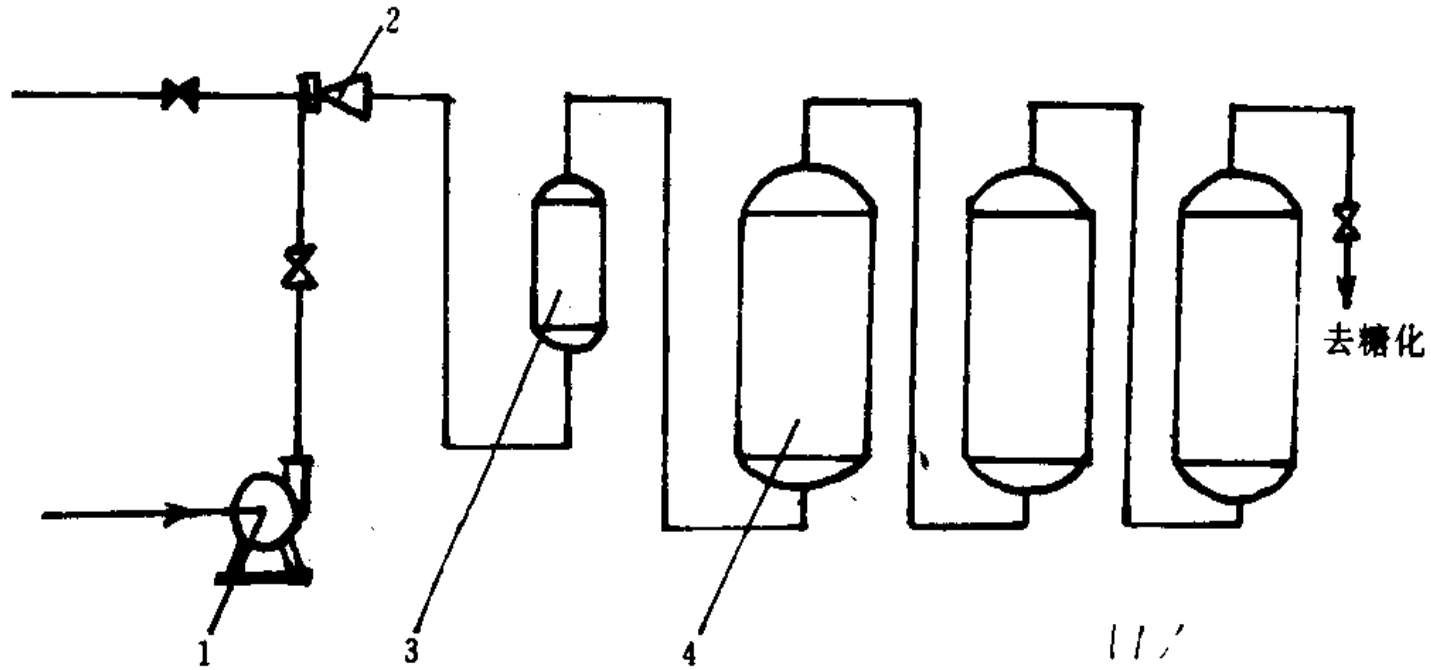


图 3-3 连续出料工艺流程图

1—泵 2—喷射器 3—高温维持罐 4—液化保温罐

• 多段液化工艺

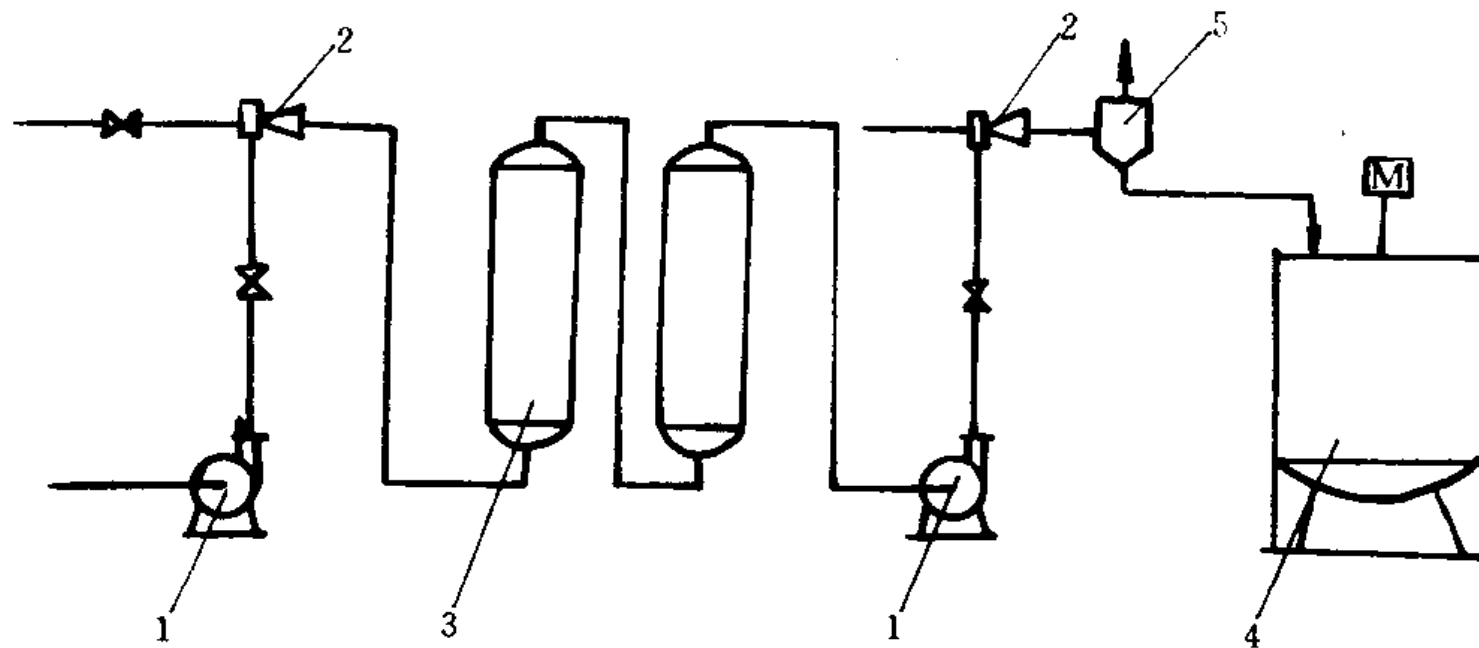
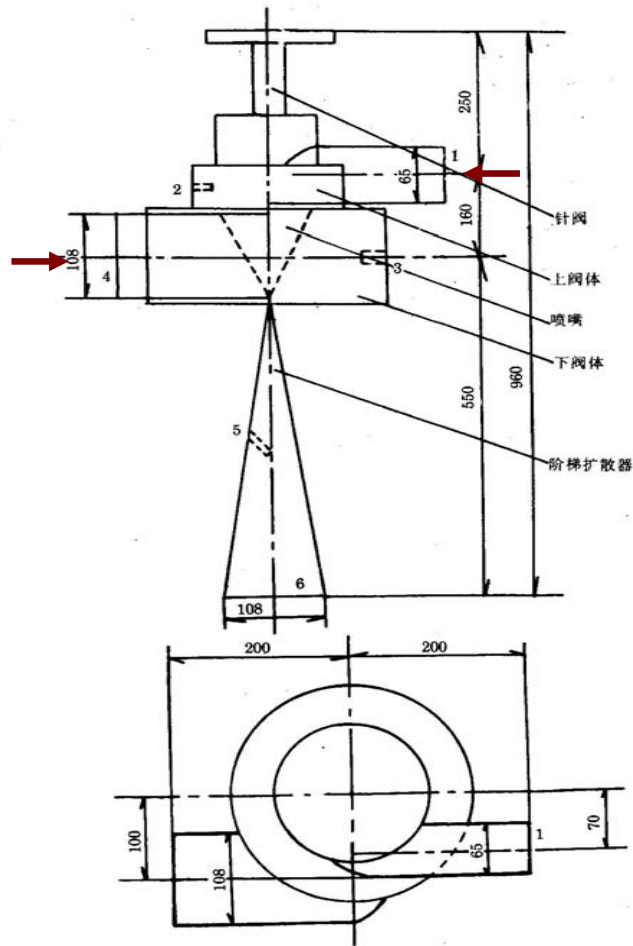


图 3-4 三段液化工艺流程图

1—泵 2—喷射器 3—液化层流罐 4—液化保温罐 5—真空冷却器



# 喷射液化器的结构



## 液化程度的控制

- I<sub>2</sub>试
- 测定DE值
  - DE值高，糊精太小，不利于糖化酶作用，影响催化效率，终点DE值低。
  - DE值低，液化不彻底，糖化速度慢，酶用量大，时间长，过滤性能差。
- 透光率和澄清度

## 液化效果的标准

- 液化要均匀
- 蛋白絮凝效果好
- 液化彻底（60°C时液化液要稳定，不出现老化现象，不含不溶性淀粉颗粒，液化液透明、清亮）

## 酶法液化方法比较

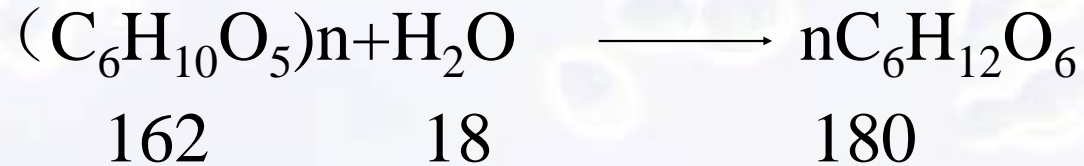
- 直接升温法：设备简单，操作简便，投资少，见效快。缺点是能耗大，原料利用率低，液化液过滤性能较差
- 喷射液化法：原料利用率高，液化液过滤性能好。缺点是设备复杂，操作要求高，要求有一定的压力蒸汽，稳定的进出料速度。

## 三、淀粉的糖化

### 1, 糖化理论

- **糖化：**以无机酸或酶为催化剂，在一定温度下使淀粉水解，将淀粉全部或部分转化为葡萄糖等可发酵性糖的过程。
- **糖化剂：**糖化过程中所用的催化剂。包括无机酸和酶。
- **糖化的目的：**将淀粉转化为可发酵性糖。

- 理论收率 (111.11%)



- 实际收率 (105%~108%)

$$\text{收率} = \frac{\text{糖液量 (L)} \times \text{糖液葡萄糖含量 (\%)}}{\text{投入淀粉量} \times \text{原料中纯淀粉含量}} \times 100 \%$$

- 淀粉转化率

$$\text{转化率} = \frac{\text{糖液量 (L)} \times \text{糖液葡萄糖含量 (\%)}}{\text{投入淀粉量} \times \text{原料中纯淀粉含量} \times 1.11} \times 100 \%$$

- **DE值**：糖化液中还原糖含量（以葡萄糖计）占干物质的百分率，用以表示淀粉糖的糖组成。

$$DE \text{ 值} = \frac{\text{还原糖含量 ( \% )}}{\text{干物质含量 ( \% )}} \times 100 \%$$

还原糖用斐林法或碘量法测定，干物质用阿贝折光仪测定。

## 淀粉的水解反应过程

- 淀粉分子内  $\alpha$ -1, 4和  $\alpha$ -1, 6葡萄糖苷键的断裂，相对分子质量逐渐变小，依次变为糊精，低聚糖，麦芽糖和葡萄糖。
- 糊精是若干种分子大于低聚糖的碳水化合物，一般含2~10葡萄糖单位的为低聚糖。糊精具有旋光性，还原性，能溶于水，不溶于酒精。
- 与碘作用，聚合度不同颜色不同。



## 葡萄糖聚合度与碘液的呈色表

葡萄糖聚合度	与碘液呈色	最高吸收波长 (nm)
7~8	无色	
16	淡红色	480
21	红色	510
28	红紫色	540
34	紫色	560
41	兰紫色	580
61	兰色	600
120	兰色	620
330	兰色	630

## 糖化的过程检测

- 检验液化：是否有淀粉，用碘液，是否呈兰色；
- 检验糖化：是否水解完全
  - 测定还原糖；
  - 用无水酒精。

## 淀粉水解过程的反应

- 主反应：糖化（水解作用）
- 副反应：
  - 复合反应（在酸和热作用下，部分葡萄糖经1, 6键结合成龙胆二糖，异麦芽糖和其他低聚糖。）
  - 分解反应（葡萄糖分解为羟甲基糠醛，有机酸和有色物质等非糖产物）

## 2, 淀粉糖化的方法

- 酸解法
- 酶解法

### (1) 酸解法（酸糖化法）

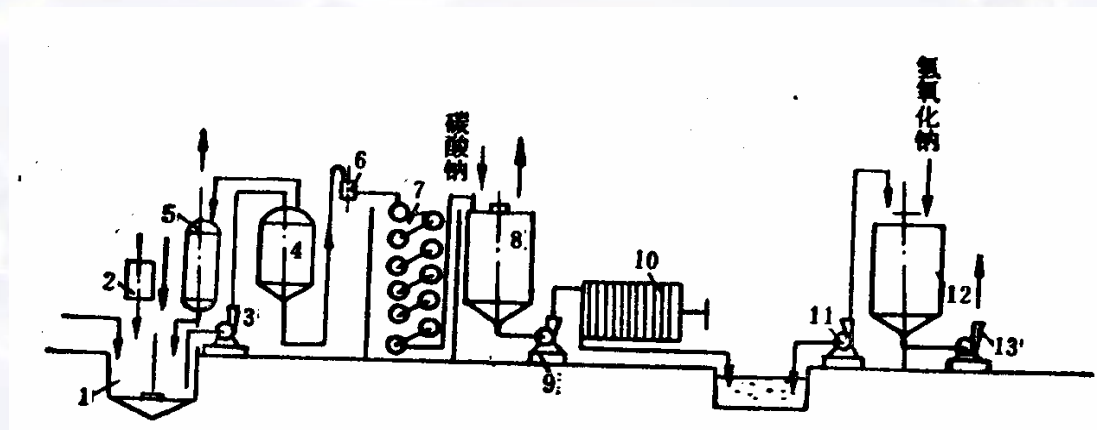
- 定义：以酸（无机酸或有机酸）为催化剂，在高温高压下将淀粉水解为葡萄糖的方法。
- 优点：
  - 工艺简单，设备较单一
  - 水解时间短，设备周转快
- 缺点：
  - 需耐高温、高压和耐腐蚀的设备
  - 副产物多，淀粉的转化率低
  - 对原料要求高
  - 废水难处理

## 酸解法中常用的酸

- 盐酸：高效，但中和后产生氯化物，增加糖液灰分，对葡萄糖的结晶，分离及收率会有影响。
- 硫酸：能力仅次于盐酸，用碳酸钙中和，经脱色，离子交换可除去。
- 草酸：能力低，用石灰中和生成草酸钙，脱色过滤易除去，非强酸，减少了复合反应。

## 淀粉酸解的工艺流程

- 工艺参数
  - 淀粉浆的pH: 1.5左右
  - 水解压力: 2.5~2.6大气压
  - 水解时间: 30min
  - 一次中和pH: 4.8~5.0
  - 二次中和pH: 6.7~7.0



## 影响淀粉酸解速度因素

- 酸的种类与用量
- 水解的温度与压力
- 淀粉乳浓度的高低



## (2) 酶解法

- 定义：以酶为催化剂，在常温常压下将淀粉水解为葡萄糖的方法。包括液化和糖化两个过程，故又称双酶水解法。
- 优点：
  - 反应条件温和
  - 副反应少，淀粉质量高
  - 可在较高淀粉浓度下水解，对预料要求不高
  - 糖液的质量高、营养物质较丰富
- 缺点：
  - 水解时间长，夏天糖液容易变质
  - 设备较多

- 酶法糖化的工艺流程

液化→糖化→灭酶→过滤→贮糖计量→发酵

- 工艺要点:

- 糖化pH4.2-4.5

- 温度60C左右

- 糖化酶用量150U/g淀粉

- 糖化时间32小时，用无水酒精检验无糊精存在时，糖化结束，然后将pH调整至4.8-5.0，维持20分钟灭酶

### 3, 糖化方法的比较

- 水解时间：酸法短，酶法长
- 水解程度：酶法高
- 糖液杂质：酶法低，酸法高
- 综合

## 4, 水解糖液的质量要求和控制要点

### (1) 水解糖液的质量要求

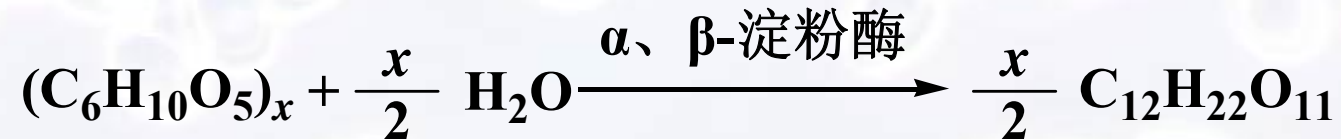
- 色泽：呈强黄色透明液
- 糊精反应：无
- 还原糖含量，18%左右
- DE值：90%以上
- 透光率：60~80%左右（650纳米）
- pH值：4.6~4.8
- 淀粉转化率：92%以上（实际产量/理论产量）

## (2) 水解糖液质量的控制要点

- 合理控制淀粉乳浓度
- 糖液要清
- 溶液中不含糊精
- 糖液要新鲜
- 糖液贮存容器一定要保持清洁，定期清理和清洗，防止酵母菌等浸入

## 6, 啤酒酿造中的糊化、糖化

- 在啤酒酿造中，糖化过程是指辅料的糊化醪和麦芽中淀粉受到麦芽中淀粉酶的分解，形成低聚糊精和以麦芽糖为主的可发酵性糖的全过程。



## 7, 啤酒酿造的糖化设备

### (1) 糊化锅的结构与计算

- 糊化锅是用于加热煮沸大米或其他辅料粉和部分麦芽粉醪液，使淀粉糊化和液化的设备。我国行业标准ZBY99030

- 锅体型式 由圆柱形锅身，球形底或圆锥形底，和弧形顶盖或锥形顶盖组成。锅身直径与高度之比1.5:1~2:1，有效容量系数58%~60%，锥底角度以 $\alpha < 120^\circ$ 为宜。

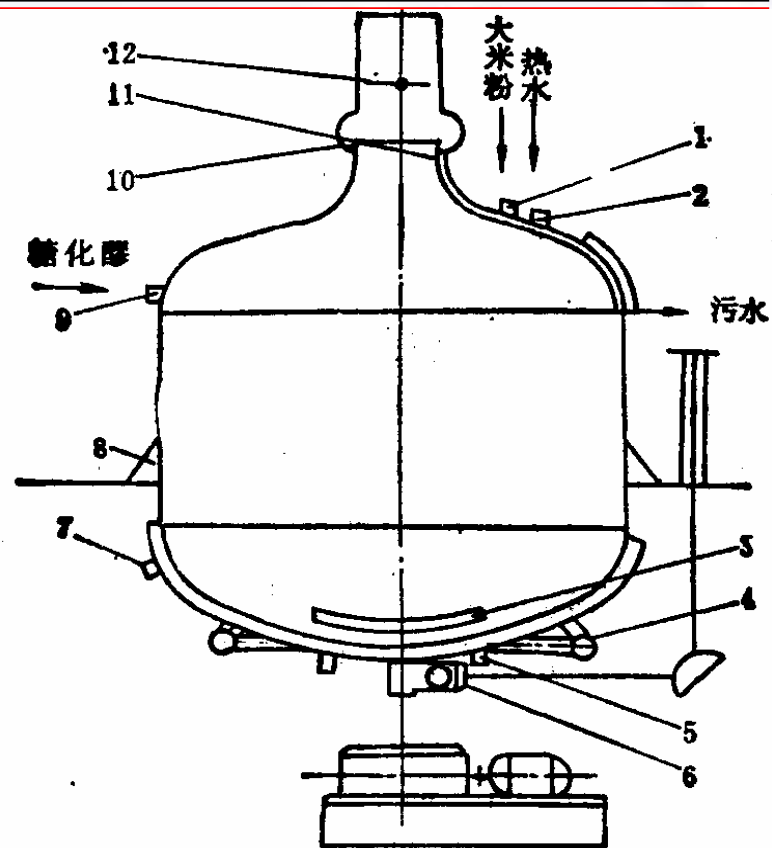


图 2-9 糊化锅

1—大米粉进口 2—热水进口 3—搅拌器 4—加热蒸汽管进口 5—蒸汽冷凝水出口 6—糊化醪出口 7—不凝性气体出口 8—耳架 9—麦芽粉液或糖化醪入口 10—环形槽 11—污水排出管 12—风门

- 加热方式：夹套间接蒸汽加热，夹套蒸汽压力为0.3~0.6MPa
- 升温速度：不低于1.5°C/min
- 搅拌装置：为了防止物料沾锅和提高传热效果，在靠近锅底处设有桨式搅拌器。搅拌器的转速一般在20~50r/min。圆周速度3~4m/s
- 材质：锅身、锥底和顶盖宜采用不锈钢。球底宜采用紫铜。
- 净空高度：不小于500mm。
- 排气管截面积与锅身截面积之比：1/30~1/50
- 需设附件：人孔门，照明灯，液位、温度测量装置，清洗装置，安全装置，排气管蝶阀。
- 表面要求：锅盖、锅身和锅底内表面焊缝应磨平抛光，应作耐腐蚀的酸性钝化处理。外露表面抛光，不应有碰伤、划伤痕迹。

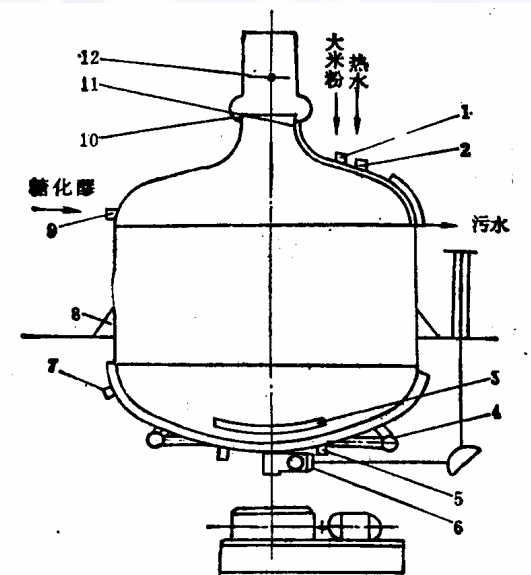


图 2-9 糊化锅  
 1—大米粉进口 2—热水进口 3—搅拌器 4—加热蒸汽管进口 5—蒸汽冷凝水出口 6—糊化器出口  
 7—不凝性气体出口 8—耳架 9—麦芽粉液或糖化器入口 10—环形槽 11—污水排出管 12—风门



- 糊化锅的计算
  - 糊化锅容积的确定
  - 糊化锅加热面积的计算

参见《发酵工程与设备》p45~46

## (2) 糖化锅型式与结构

以不锈钢制造成圆筒形的锅身，以球形、椭球形或锥形夹套式底，以弧形或锥形顶盖组合。夹套内用直接蒸汽加热，夹套能耐0.15~0.25MPa压力，锅内夹底为了强化传热，较多采用紫铜板。锅底部设有浆叶式搅拌器，搅拌器由电机通过立式涡轮减速箱，直接带动搅拌浆叶旋转。锅顶有一排汽升气管，锅顶盖设有移门或密封人孔。



---

---

## 第四节 糖蜜原料的处理

### 一、糖蜜的来源与特点

#### 1, 来源

- 甘蔗糖厂的副产物
- 甜菜糖厂的副产物

## 2, 特点

- 糖蜜中干物质的浓度很大, 约在80-90 Bx,
  - 含糖分50%以上;
  - 含5%-12%的胶体物质;
  - 含灰分10%-12%。
- 糖蜜中一般含有大量杂菌, 主要为产酸细菌;
- 重金属离子, 主要是钙, 铅等离子, 对微生物会有抑制;
- 糖蜜中除了糖之外, 还含有含N化合物, 氨基酸, 维生素。

---

## 二、糖蜜前处理的方法

- 1, 加酸通风沉淀法
- 2, 加热加酸沉淀法
- 3, 添加絮凝剂澄清处理法

---

---

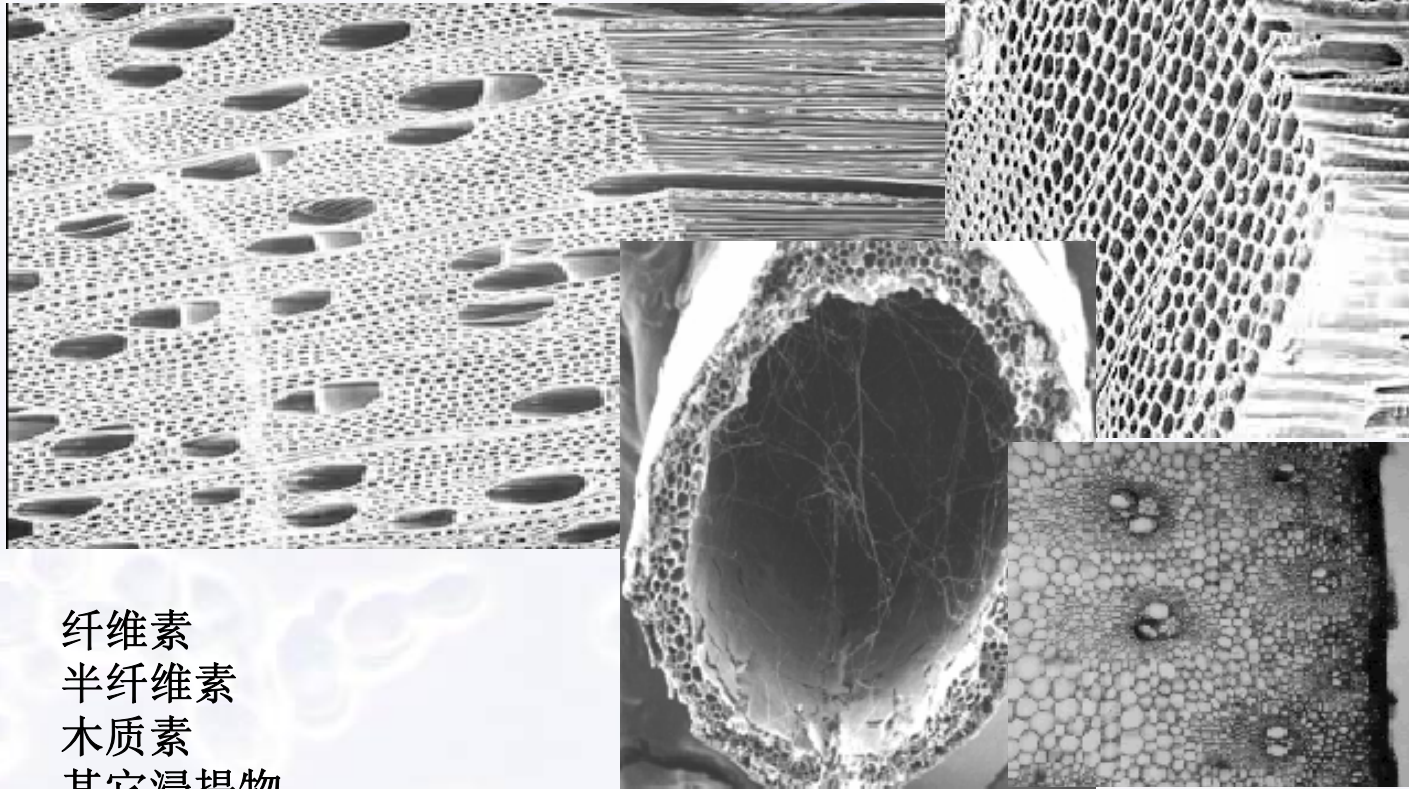
# 第五节 非粮食生物质的转化

## 生物质的来源

- 农业
  - 农作物废弃物（稻草、秸秆等）
- 林业
  - 采伐废弃物, 木材废弃物, 森林疏伐, 灌木处理
- 专用能源作物 (有目的种植)
  - 草, 树, 藻类和其它水生品种
- 城市
  - 市政固体废弃物, 生物固体, 食品垃圾, 园林废弃物, 不可再生纸, 废油脂, 污水和其它废水



# 生物质的结构和组成



纤维素  
半纤维素  
木质素  
其它浸提物

# 木质素类生物质的主要组成

## Lignin: 15-25%

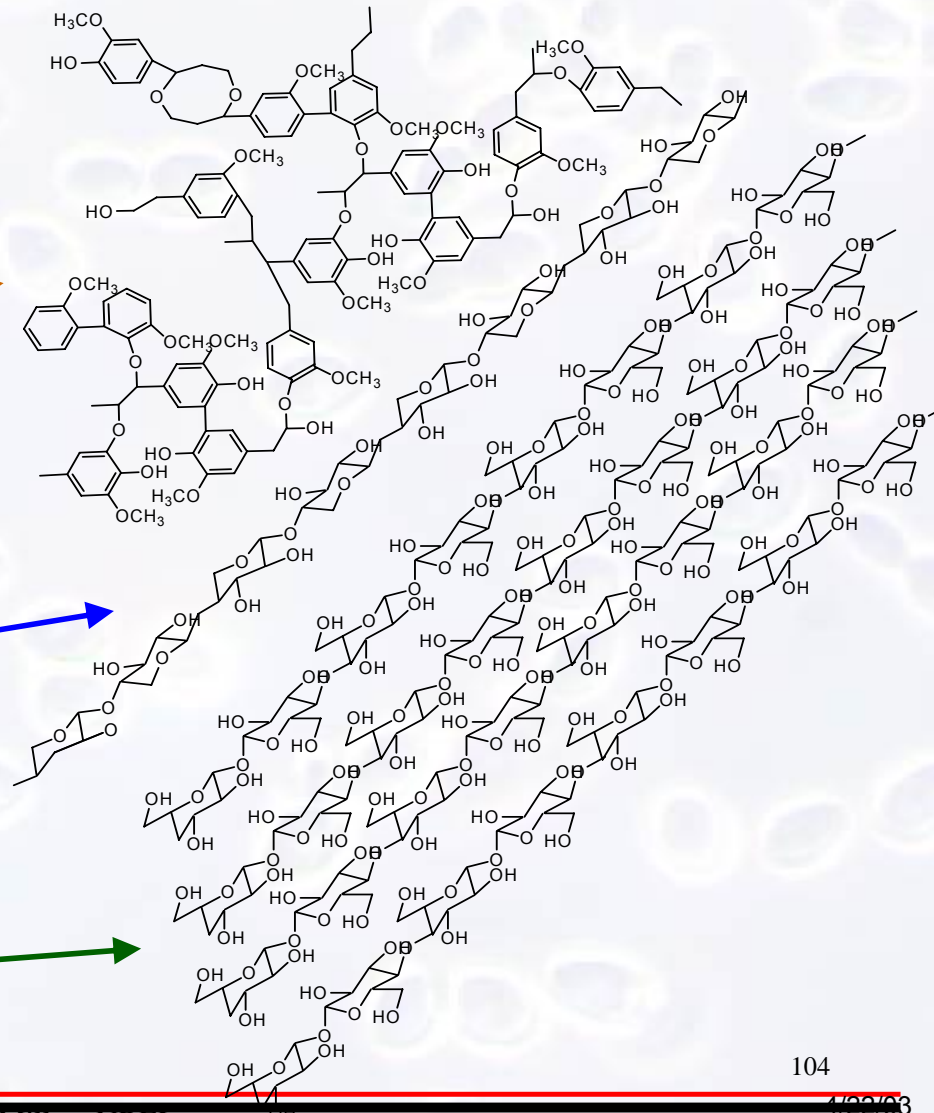
- Complex network of aromatic compounds
- High energy content
- Treasure trove of novel chemistry

## Hemicellulose: 23-32%

- A collection of 5- and 6-carbon sugars linked together in long, substituted chains- branched
- Xylose, arabinose, glucose, mannose and galactose

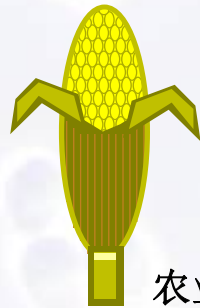
## Cellulose: 38-50%

- Long chains of beta-linked glucose
- Semicrystalline structure



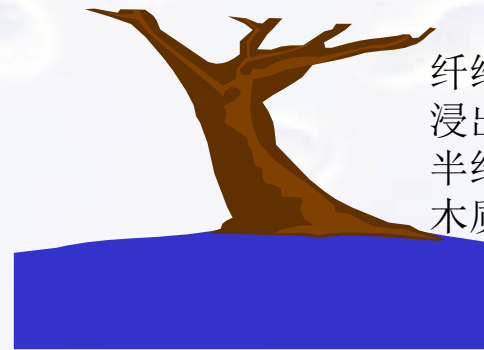


# 木质纤维类生物质的组成

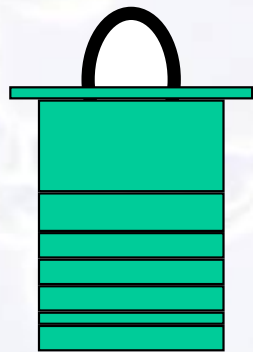


农业废弃物

纤维素 38%  
半纤维素 32%  
木质素 17%  
其它 13%



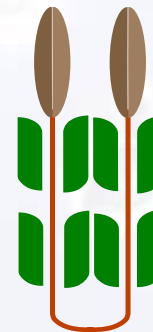
纤维素 50%  
浸出物 5%  
半纤维素 23%  
木质素 22%



纤维素  
45%

城市固体废弃物

灰分 15%  
木质素 10%  
半纤维素 9%  
其它碳水化合物 9%  
蛋白质 3%  
其它 9%



草质燃料作物

纤维素 45%  
半纤维素 30%  
木质素 15%  
其它 10%

# 生物质原料问题

- 生物质将为未来世界不断地提供可再生能源和材料。美国能源部提出到2030年生物质要为美国提供5%的电力、20%的运输燃料和25%的化学品，相当于当前石油消耗量的30%，每年需要用10亿t干生物质原料，是当前消耗量的5倍。要达到此目标，廉价原料的持续供应是关键。农作物废弃物生物质可作为近期生产燃料和化学品的纤维素原料。但是，必须要开发一个综合的原料供应系统，以合理的价格提供原料。

## 生物质原料问题

- 当前，玉米是工业应用的主要生物原料。2003年美国玉米生产量2.6亿吨，玉米炼制产品量约0.25亿吨。共计消耗0.44亿吨玉米(相当于玉米作物的17%)用于生产淀粉、甜味剂、乙醇、饲料添加剂、植物油、有机酸、氨基酸和多元醇。在2004/2005年度，美国用0.36亿吨（12%）玉米生产乙醇0.154亿立方，是2000年产量的2倍多。随着美国乙醇生产装置地不断增扩建，用作乙醇的玉米量将不断增加。

# 生物质原料问题

- 在美国，秸秆是最大量的生物质废弃物，每年约有2.2亿t，其中30%~60%(0.8亿~1.2亿t)可以利用。其组分是70%纤维素和半纤维素，15%~20%木质素。



如何利用？

## 生物质原料问题

- 1999年成立的生物质加工应用联合体（CAFI）是美国政府投资的合作研究计划，重点是纤维素生物质的预处理技术开发
  - 如Auburn大学的氨水循环预处理技术
  - 达特茅斯学院 (Dartmouth College)的水和稀酸水解逆流和直流系统
  - 密歇根大学的氨纤维裂解预处理技术
  - 普渡大学 (Purdue University) 的可控制pH预处理技术
  - 德克萨斯农业机械大学 (Texas A&M University)的石灰预处理技术等。

## 生物质原料问题

- 在生物质（如玉米秸秆）转化为生物基产品如乙醇的过程中，纤维素酶的费用占据重要位置。90年代后期，生产每加仑（1加仑=3.785L）乙醇所用纤维素分解酶的费用为5美元，而2003~2004年酶转化费用仅为原来的1/10，生产每加仑乙醇所需酶的费用降低到50美分。

## 我国的政策

- 国家有关部门对用粮食发展能源已经基本取得共识，发展替代能源的战略已由当初单一的用粮食加工燃料乙醇转变为生物质能源的综合开发，坚持发展燃料乙醇“**不与人争粮，不与粮争地**”原则。一些专家提倡大量种植木薯和甜高粱来发展燃料乙醇生产。用木薯和甜高粱代替玉米虽然可以做到不与人争粮，但却做不到不与粮争地。利用农作物废弃物——秸秆代替粮食生产燃料乙醇是解决乙醇原料的根本出路。



## 如何应对？

- 目前全国每年农作物**秸秆**约有7亿吨，其中作为农村燃料及饲料消耗2亿吨，其余大多遗弃或焚烧。从理论上讲，若将这5亿吨用来生产乙醇，可生产乙醇7000万吨。加上木材工业下脚料、制糖、造纸工业下脚料和城市废纤维垃圾，理论上可生产乙醇8500万吨，远远超过全国汽油年消耗总量。开发以秸秆纤维为原料生产乙醇的产业化技术，替代粮食原料生产乙醇成为包括中国在内的世界各国重点研究的对象。



---

# 木质纤维原料利用的技术瓶颈

- 预处理
- 糖化
- 发酵

## Chemical composition of biomass

<u>Comp.</u>	<u>Corn Kernel</u>	<u>Corn Stover</u>	<u>Switch- grass</u>	<u>Poplar Hybrid</u>
Ether Ext.	4.6	4.6	1.0	4.2
Protein	9.1	4.0	3.2	1.2
Starch	78.0	0.0	3.9	0.0
Cellulose	2.0	36.0	28.3	42.4
Hemi- cellulose	3.6	23.4	24.5	19.0
Klason lignin	trace	18.6	15.4	25.7
Ash	1.5	12.5	5.4	1.8

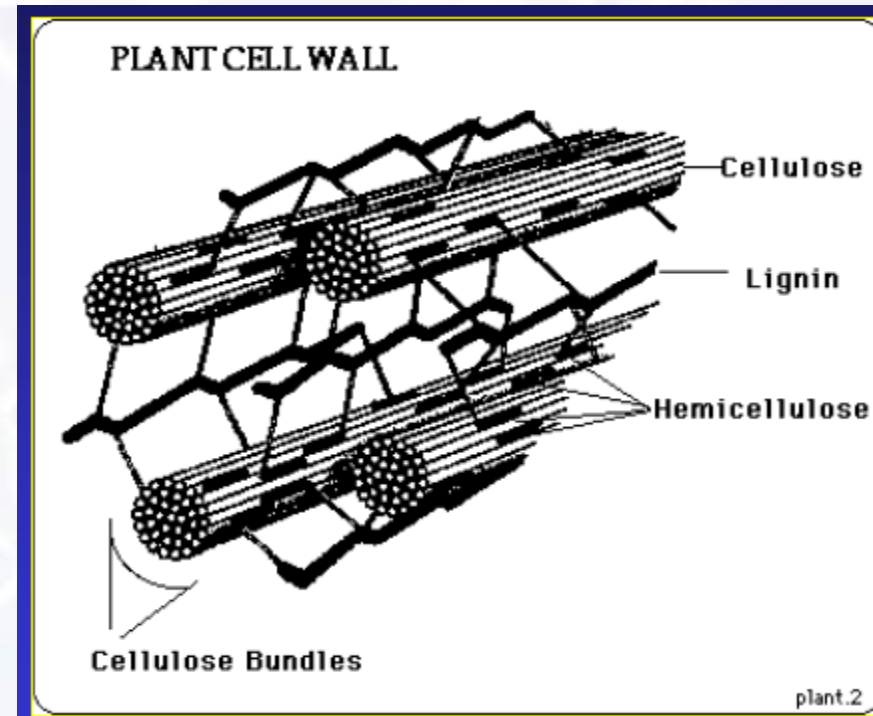
Sources: DOE Biomass Database & Dien

## 纤维质原料的预处理

- 采用酶法降解纤维质得到可发酵性糖是最理想的方法。
- 当采用纤维素酶水解纤维质生物资源制造乙醇时，纤维素酶必须接触吸附到纤维素底物上才能使反应进行，因此，纤维素对纤维素酶的可及性是决定水解速度的关键因素。

# 纤维质原料的预处理

- 木素和半纤维素矩阵的存在阻碍了纤维素对酶的可及性，且纤维素的结晶结构以及纤维质生物资源的表面状态、纤维质生物资源的多组分结构、木素对纤维素的保护作用以及纤维素被半纤维素覆盖等结构与化学成分的因素致使纤维质生物资源难以水解。



## 纤维质原料的预处理

- 纤维质生物资源随着种类的不同，结构与化学成分存在差异，对酶的可及性也有所差异。未经预处理的天然状态的纤维质生物资源的酶解率小于20%，而经预处理后的水解率可达理论值的90%以上。

# 纤维质原料的预处理

- 理想的预处理应能满足下列要求：
  - 产生活性较高的纤维，其中戊糖较少降解；
  - 反应产物对发酵无明显抑制作用；
  - 设备尺寸不宜过大，成本较低；
  - 固体残余物较少，容易纯化；
  - 分离出的木素和半纤维素纯度较高，可以制备相应的其他化学品，实现生物物质的全利用。

# 纤维质原料的预处理

- 纤维质纤维原料预处理的方法主要有：
  - 物理法
  - 化学法
  - 物理化学法
  - 生物法

# 纤维质原料的预处理

- 物理方法有：
  - 剪切和研磨
  - 高温液态法
  - 高温分解
  - 微波处理
  - 蒸汽爆破
  - 高能辐射



# 纤维质原料的预处理

- 常用的化学法有：
  - 臭氧法
  - 酸水解法
  - 碱法
  - 氧化脱木素法
  - 有机溶剂法

# 纤维质原料的预处理

- 常用的物理化学法有：
  - 蒸汽爆裂法
  - 氨纤维爆裂
  - CO<sub>2</sub>爆破法
  - 蒸汽爆裂与乙醇抽提结合法
  - 氨冷冻爆破法

# 纤维质原料的预处理

- 生物预处理法
  - 褐腐菌、白腐菌和软腐菌等微生物被用来降解木质素和半纤维素
  - 生物预处理的优点是能耗低，所需环境条件温和。但是生物预处理后水解率很低。

## 纤维质原料的预处理

- 传统的化学处理、机械处理技术等耗能较多，且不同程度地存在环境污染；蒸汽爆破具有处理时间短、减少化学药品用量、无污染、能耗低等优点，是很有发展前途的预处理新技术；生物处理技术从成本和设备角度考虑，占有独特的优势，但处理效率较低，利用基因工程和传统的生物技术对菌种和酶进行改造，提高酶活力，降低酶成本，也有望应用于大规模工业生产；利用多种预处理方法相结合，开发更加高效、无污染且成本低的预处理手段，将是今后纤维质纤维原料预处理的发展趋势。

# 水解纤维质生物资源的酶

# Corn grain versus lignocellulose: Why the difference in enzyme cost?

## Corn



72% Starch  
10% Cellulose/Hemicellulose  
9% Protein  
4% Oil  
4% Other

Yield = 114 gallons ethanol/dry ton  
= 18 lbs. corn grain/gallon

Enzyme usage ~ 1 g protein/gallon

## Corn stover



38% Cellulose  
32% Hemicellulose  
17% Lignin  
13% Other



**Acid pretreated corn stover**  
56% Cellulose  
5% Hemicellulose  
28% Lignin  
13% Other

Yield = 72 gallons ethanol/dry ton  
= 30 lbs. corn stover/gallon

Enzyme usage ~100 g protein/gallon

---

---

## 水解纤维质生物资源的酶

- 淀粉在植物中主要是贮藏能量，而木质纤维素作为细胞壁的结构成分主要是使植物具有一定的坚硬度。因此不难理解纤维素对酶的攻击具有更强的抗性。

# 水解纤维质生物资源的酶

- **Cellulases**
  - 内切-1,4- $\beta$ -D-葡聚糖酶
  - 外切-1,4- $\beta$ -葡聚糖酶
  - $\beta$ -D-葡萄糖苷酶
- **Hemicellulases**
  - 内切-1,4- $\beta$ -D-木聚糖酶
  - $\beta$ -木糖苷酶
  - 其它碳水化合物酶和酯酶
- **Ligninases**
  - 木素过氧化物酶
  - 锰过氧化物酶
  - 漆酶



## 水解纤维质生物资源的酶

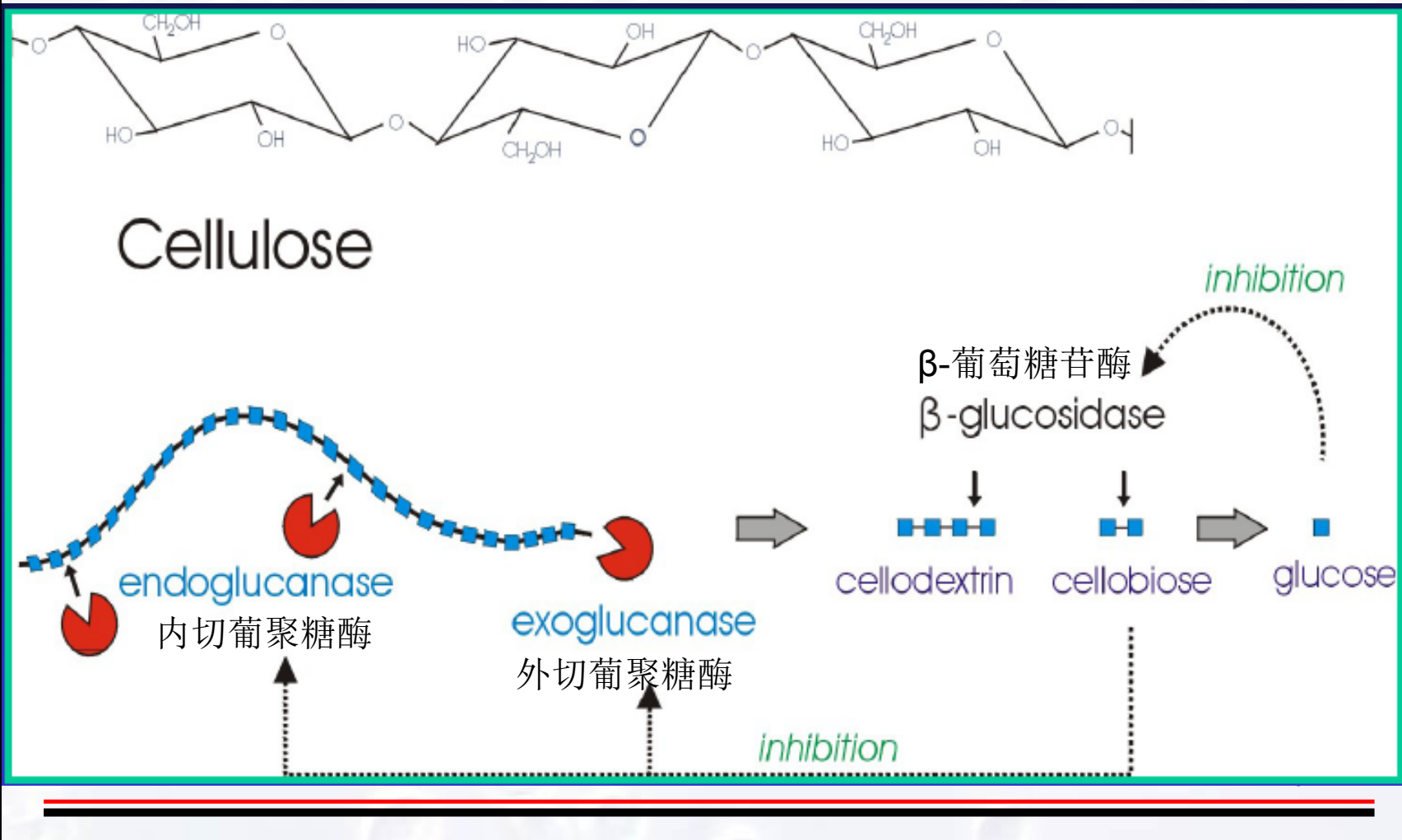
- 在纤维质生物资源转化为生物基产品如乙醇的过程中，纤维素酶的费用占据重要位置。90年代后期，生产每加仑（1加仑=3.785L）乙醇所用纤维素分解酶的费用为5美元，而2003~2004年酶转化费用仅为原来的1/10，生产每加仑乙醇所需酶的费用降低到50美分。

## Selected DOE project

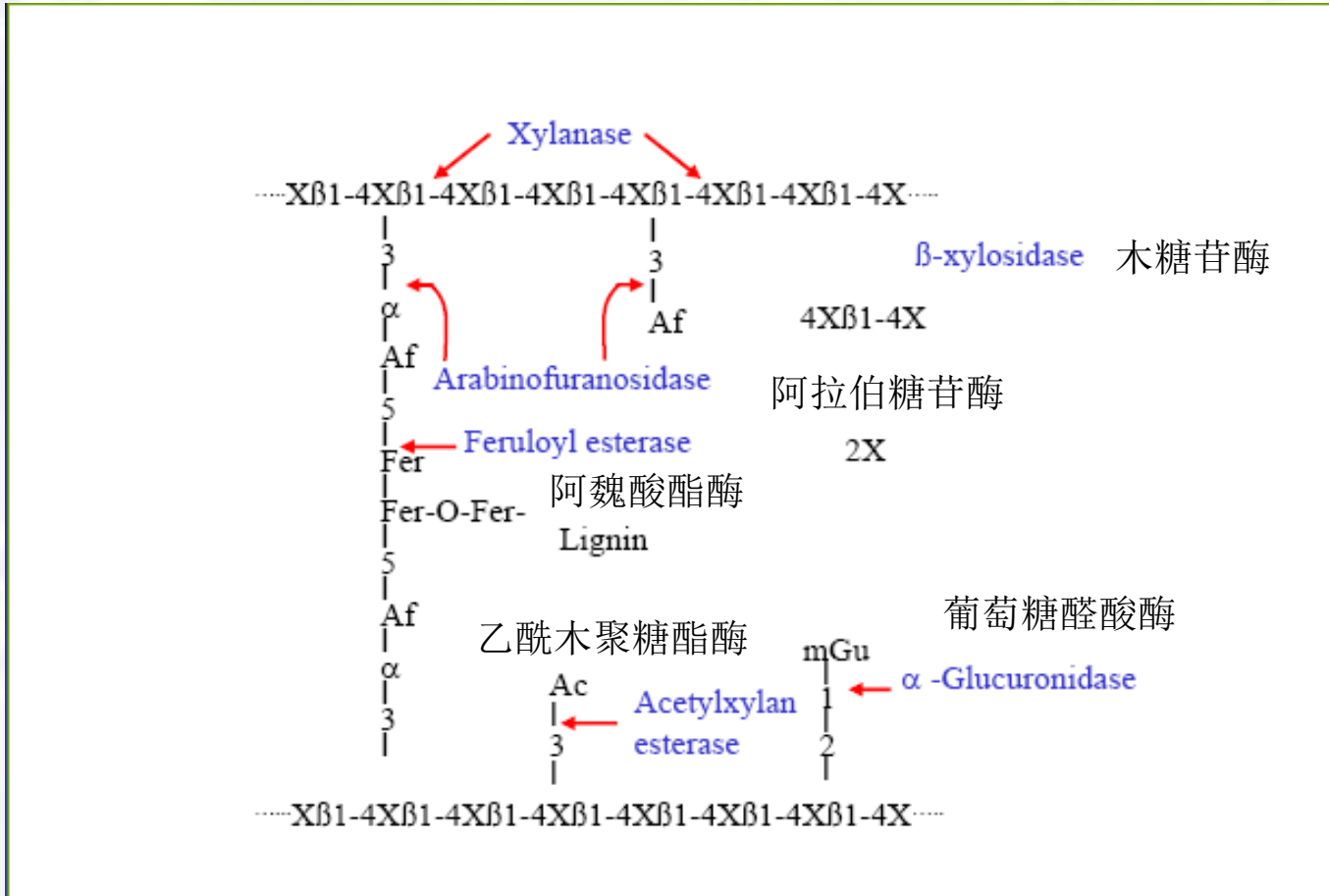
Company (and partners)	Amount of grant	Project
Genencor	\$17 million	Biomass conversion to ethanol
Novozymes	\$14.8 million	High-efficiency enzyme systems

**Genencor& Novozyme Price goal: 10-15¢/gal**

# 纤维素酶是怎样工作的？



# 降解阿拉伯木聚糖所需的酶



---

---

## 解决酶成本高的应对措施

- 提高现有酶的催化效率
- 筛选新的活力更高的酶
- 制备更适合于预处理底物的优化的复合酶体系
- 降低酶的生产成本

---

## 第六节 前体物质、抑制剂和促进剂

- 发酵培养基中某些成分的加入不促进微生物的生长，只是有助于调节产物的形成，这些添加的物质包括前体，抑制剂和促进剂。

## 一、生物合成的前体物质

- 指某些化合物加入到发酵培养基中，能被微生物在生物合成过程中结合到产物分子中去，其自身结构并无多大变化，但产量却因前体的加入有较大提高。

表 4.11 发酵过程中已使用的前体

前 体	产 物	微 生 物	参 考 文 献
苯乙酸及其有关化合物	青霉素	<i>Penicillium chrysogenum</i>	Moyer and Coghill(1947)
苯氧乙酸	苯氧甲基青霉素	<i>Penicillium chrysogenum</i>	Soper 等 (1948)
氯	金霉素	<i>Streptomyces aureofaciens</i>	Van Dyck 和 de Somer (1952)
氯	灰黄霉素	<i>Penicillium griseofulvin</i>	Rhodes 等 (1955)
丙酸盐*	核黄素	<i>Lactobacillus bulgaricus</i>	Smiley 和 Stone(1955)
氰化物	维生素B <sub>12</sub>	<i>Propionobacterium, Streptomyces spp.</i>	Mervyn 和 Smith(1964)
β-萜香酮 (Iononones)	类胡萝卜素	<i>Phycomyces blakesleeanus</i>	Reves 等 (1964)
α-氨基丁酸	L-异亮氨酸	<i>Bacillus subtilis</i>	Nakavama (1972b)
D-苏氨酸	L-异亮氨酸	<i>Serratia marcescens</i>	
邻氨基苯甲酸	L-色氨酸	<i>Hansenula anomala</i>	
甘氨酸	L-丝氨酸	<i>Corynebacterium glycinophilum</i>	

\* 产量并不比其他技术高



## 二、抑制剂

- 加入后会抑制某些代谢途径的进行，使另一途径活跃，从而获得人们所需要的某种代谢产物，或使正常代谢的某一代谢中间物积累。
- 最初应用于甘油发酵，抗生素工业应用最多。

表 4.12 发酵中已经使用的通用的和专一的抑制剂

产 物	抑 制 剂	主要作用	微 生 物	参 考 文 献
甘油	重亚硫酸钠	阻遏乙醛生成	<i>Saccharomyces cerevisiae</i>	Eoff 等 (1919)
四环素	溴化物	阻遏金霉素生成	<i>Streptomyces aureofaciens</i>	Lepetit (1957)
谷氨酸	青霉素	改变细胞膜的透性	<i>Micrococcus glutamicus</i>	Phillips 和 Somerson (1960)
柠檬酸	碱金属/磷酸盐 pH低于2.0	阻遏草酸生成	<i>Aspergillus niger</i>	Batti (1967)
缬氨酸	多种抑制剂	各种抑制剂作用不同	<i>Brevibacterium roseum</i>	Uemura 等(1972)
利福霉素 B	二乙基巴比妥盐	抑制其他利福霉素	<i>Nocardia mediterranei</i>	Lancini 和 White (1973)

### 三、促进剂

- 指那些既不是营养物，又不是前体，但能提高产量的添加剂，如酶生产中的诱导物或表面活性剂等。
  - 诱导剂能增加细胞的产酶速度，提高产酶量，但不能从根本上改变细胞原有的蛋白质模板，包括酶的底物，底物类似物，及被转化为诱导物的前替物质。

- 
- 
- 表面活性剂（洗涤剂，吐温等）：可以增加酶的产量，机理不十分清楚，一般认为是因为：
- 改变了细胞膜的通透性
  - 同时增强了氧的传递速度，改变了菌体对氧的有效利用。

表 4.13 具有工业重要性的酶的诱导剂举例

酶	诱导剂	微生物	参考文献
$\alpha$ -淀粉酶	淀粉	<i>Aspergillus</i> spp.	Windish 和 Mhatre(1965)
支链淀粉酶	麦芽糖	<i>Bacillus subtilis</i>	Wallenfels 等 (1966)
$\alpha$ -甘露糖苷酶	麦芽糖	<i>Aerobacter aerogenes</i>	Inamine 等(1969)
青霉素酰基转移酶	酵母甘露聚糖	<i>Streptomyces griseus</i>	Carrington (1971)
蛋白酶	苯乙酸	<i>Escherichia coli</i>	Keay (1971)
	各种蛋白质	<i>Bacillus</i> spp.	Aunstrup (1974)
		<i>Streptococcus</i> spp.	
		<i>Streptomyces</i> spp.	
		<i>Aspergillus</i> spp.	
		<i>Mucor</i> spp.	
纤维素酶	纤维素	<i>Trichoderma viride</i>	Reese (1972)
果胶酶	果胶(甜菜浆, 苹果浆, 柑桔皮)	<i>Aspergillus</i> spp.	Fogarty 和 Ward (1974)