

长链二元酸的来源

陈远童

(中国科学院微生物研究所 北京 100080)

十个碳以上的长链二元酸,虽然是一类精细化工产品,有着重要和广泛的工业用途,但它们在自然界中不单独存在,其来源有3个途径:(1)植物油裂解制取:一部分长链二元酸,可以从植物油裂解制取。例如癸二酸(DC_{10})是从蓖麻籽油裂解而得到;十三碳二元酸(DC_{13})需从菜籽油中提取出甘油芥酸酯,然后再经臭氧氧化制取,但用此法制取的 DC_{13} ,其纯度只达到70%左右,不符合化工上合成麝香-T香料的纯度要求;而十五碳二元酸(DC_{15}),是从蒜头果油中提取出一种脑神经酸,再经过裂解才可得到。以上3种二元酸,虽可分别从3种植物油中制取,但因受农田和气候等条件的限制,其产量都不大。(2)化工方法合成制取:所有的长链二元酸都不可能用化工方法,即从石油中的正构烷烃直接氧化制取,因为化学氧化时,正烷烃发生断链而得不到和正烷烃相应链长的单一、二元酸。虽然所有的长链二元酸都可以从某一种低碳链的二元酸开始,通过酯化、还原、溴化、氟化和腈的水解等一系列化学反应步骤,合成多两个或三个碳原子的二元酸,但目前这种合成方法仅在实验室应用,由于步骤多,条件复杂,收率低,成本高,没有工业生产的价值。迄今,仅有十二碳二元酸(DC_{12})可以通过化工方法合成,进行工业化生产。它是丁二烯为原料,经过九个复杂的反应步骤合成的,既需高温、高压和催化剂,又需防火、防爆和防毒装置,但由于条件苛刻、步骤多、收率低、成本高和环境污染严重等因素,影响其大规模工业化生产。美国杜邦公司就用此法生产 DC_{12} ,年产量2000多吨,1998年曾

发生爆炸。目前国际上 DC_{12} 的产量每年只有几千吨,远不能满足市场需要。(3)生物工程技术生产:1956年,Lada等最早用棒状杆菌(*Corynebacterium*)进行试验,发现从正癸烷(nC_{10})生成戊二酸(DC_5),但由于鉴定资料和数据不充分,以此作为微生物两端氧化正烷烃的发现是不完整的。因此1960年和1963年Foster等人报告微生物两端氧化正烷烃直到现在仍作为最早期的知识被人们所接受。后来,科学家们发现,微生物具有一种特异的氧化能力,通过胞内酶的作用,可在常温常压下,氧化石油中的正构烷烃 $[CH_3-(CH_2)_n-CH_3]$ 两端两个甲基,一步加上4个氧原子,生成与基质正烷烃相应链长的各种长链二元酸。此法开辟了长链二元酸的新来源,弥补了化学工业的不足。目前,从正癸烷到正十八烷($nC_{10}-nC_{18}$)发酵生产癸二酸到十八碳二元酸($DC_{10}-DC_{18}$)都有文献报道,而其中的 DC_{12} 、 DC_{13} 和 DC_{15} 都通过了中型试验和进行工业化生产。微生物也能氧化脂肪族醇、酸和酯,生成相应链长的饱和或不饱和二元酸。关于微生物发酵 C_{19} 以上的烷烃生成 C_{19} 以上的长链二元酸,也许由于原料缺乏之故,至今未见文献报道。

据报道,全世界每年以二元酸为基础原料生产出来的各类产品,总价值为420亿美元。用生物工程技术生产长链二元酸将是未来长链二元酸的主要来源,它具有原料来源丰富(石油中的副产物——正构烷烃),条件温和、工艺简单、规模大、成本低、环境污染少等优势,因中国科学院微生物研究所期刊联合编辑部 <http://journals.im.ac.cn>