

L-苯丙氨酸对谷氨酸结晶的影响研究

张建华^{1,2}, 曹付明^{1,2}, 张宏建^{1,2}, 唐蕾^{1,2}, 毛忠贵^{*1,2}

(1. 江南大学 工业生物技术教育部重点实验室, 无锡 214122; 2. 江南大学 生物工程学院, 无锡 214122)

摘要: 用稀硫酸调节谷氨酸一钠(MSG)溶液 pH 使谷氨酸等电点结晶, 模拟谷氨酸(L-Glu)发酵液等电结晶操作, 研究外源添加 L-苯丙氨酸(L-Phe)对谷氨酸结晶的影响。结果表明, 实验范围内 L-Phe 的添加量对谷氨酸溶解度无影响, 但在谷氨酸结晶过程中, L-Phe 可以吸附到谷氨酸晶体表面并被包埋到晶体内部, 从而能够抑制谷氨酸 β 型晶体的生长, 同时对 α 型晶体的生长也有抑制作用, 使 α 型晶体形态发生改变, 晶体粒径随添加量的增加而减小。通过数学推导建立了结晶诱导时间与过饱和度之间的定量关系, 在此基础上进一步研究了 L-Phe 添加量与谷氨酸结晶诱导时间的关系, 结果表明 L-苯丙氨酸的添加可以降低谷氨酸成核的固-液表面张力 σ 、成核自由能 ΔG 和临界成核半径 r_c , 同时降低了最大成核速率 A , 使得谷氨酸成核速率(J)随着 L-Phe 的添加量的增加而降低。

关键词: 谷氨酸, L-苯丙氨酸, 结晶, 成核, 粒度分布, 诱导时间

中图分类号: TQ 92 **文献标志码:** A **文章编号:** 1673-1689(2012)06-0580-07

Effects of L-Phenylalanine on Crystallization And Nucleation of L-Glutamic Acid

ZHANG Jian-hua^{1,2}, CAO Fu-ming^{1,2}, ZHANG Hong-jian^{1,2}, TANG Lei^{1,2}, MAO Zhong-gui^{*1,2}

(1. Key Laboratory of Industrial Biotechnology, Ministry of Education, Jiangnan University, Wuxi 214122, China; 2. School of Biotechnology, Jiangnan University, Wuxi 214122, China)

Abstract: The effects of L-Phenylalanine (L-Phe) on crystallization and nucleation of L-Glutamic acid (L-Glu) were investigated in this study by = simulating L-glutamic acid precipitation process through changing pH of monosodium glutamate solution with diluted sulphuric acid. The results indicated that the amount of L-Phe did not affect the L-Glu solubility, but the addition of L-Phe could be absorbed and imbedded on the surface/inside of the crystals of L-Glu, thus repressing the crystals production with β form and changing the size distribution of the crystals with α form (crystals sizes decreases with the increased L-Phe addition amount). The mathematical analysis/model revealed that the nucleation kinetics parameters, solid/liquid surface tension (σ), free energy (ΔG), critical nucleation radius (r_c) and maximum nucleation rate (A) in L-Glu crystallization were reduced, leading a lower nucleation rate (J) of L-Glu when increasing the L-Phe addition amount.

收稿日期: 2011-09-05

基金项目: 国家 863 计划项目(2006AA020303-02)。

作者简介: 张建华(1969-), 男, 江苏苏州人, 博士, 副研究员, 主要从事发酵工程及生物产品分离研究。

E-mail: jhzhang@jiangnan.edu.cn

* 通信作者: 毛忠贵(1954-), 男, 江苏溧水人, 工学硕士, 教授, 博士研究生导师, 主要从事发酵工程、生物分离及生态工程学研究。

E-mail: maozg@vip.163.com

Key words: L-Glutamic acid, L-phenylalanine, crystallization, nucleation, crystal size distribution, induce time

谷氨酸(L-Glu)是国内产量最大的氨基酸品种,2009年全国总产量约160万吨,2010年达到171万吨^[1-2]。谷氨酸主要以发酵法生产为主,以葡萄糖为原料,通过微生物发酵,然后等电点结晶从发酵液中分离获得。谷氨酸结晶时有 α 和 β 两种不同的晶型,其中 α 型结晶呈颗粒状,具有纯度高、沉淀快、易于和发酵液分离等优点,是工业生产中最希望获得的晶型。等电点结晶是一种有效的分离操作,但是由于发酵液中存在大量的杂质,如残糖、杂氨基酸、无机盐等,这些杂质或多或少会对谷氨酸的结晶造成影响^[3-4]。

杂质在结晶表面的吸附可分为专一性吸附和非专一性吸附,前者是杂质有选择性地吸附在晶体的某个晶面,抑制该晶面方向的生长,从而改变晶型;后者是随机甚至在各个晶面都有吸附,抑制晶体生长速率,但不改变晶型^[5]。Haergawa等^[6]研究发现 γ -L-谷氨酰-L-谷氨酸对谷氨酸结晶有影响,浓度大于5 g/L时会减缓谷氨酸结晶速度,浓度大于10 g/L时会造成谷氨酸晶体由 α 型向 β 型转变的趋势。Mitsutaka^[7-10]研究了L-Phe和D-Phe对谷氨酸结晶的影响,发现L-Phe对谷氨酸的 α 和 β 晶体的成核生长都有抑制作用,但是相对而言对 β 形有更强的抑制作用,使得结晶产品仅以 α 型晶体析出,但晶体形态发生了变化,晶体颗粒变小,而D-Phe对谷氨酸结晶没有任何影响。Cashell等^[11]研究了一系列氨基酸对谷氨酸结晶的影响,发现L-Phe、L-Tyr对谷氨酸结晶有很强影响,在很低的添加浓度时,可以选择性的结晶出 α 型晶体,而L-Asp、L-Lys、L-Arg、L-Cys对谷氨酸结晶影响作用次之,L-Ser的影响作用较弱,L-Met几乎没有影响。

已见报道的杂氨基酸对谷氨酸结晶影响的研究主要集中于对生长速率、晶体晶型方面,而对成核影响的研究很少。成核是结晶重要的一步,谷氨酸分子在过饱和溶液中结合在一起逐渐长大,形成晶胚,只有晶胚到达临界尺寸才能成核。L-Phe是谷氨酸发酵液中的一种主要杂氨基酸,本文用高纯度谷氨酸一钠水溶液模拟发酵液,研究外源添加L-Phe对谷氨酸结晶的影响行为。根据经典成核理

论,建立了结晶诱导时间与结晶成核动力学之间的数学关系,并通过实验对谷氨酸成核动力学参数进行了量化。

1 成核动力学公式推导

由经典成核理论^[12-13]成核速率有以下公式:

$$J = A \exp\left[-\frac{16\pi\sigma^3 v^2 N}{3R^3 T^3 (\ln S)^2}\right] \quad (1)$$

假设,成核速率 J 与诱导时间 τ 成反比,即

$$J = k\tau^{-1} \quad (2)$$

合并(1)和(2)式,得(3)式:

$$J = B \exp\left[-\frac{16\pi\sigma^3 v^2 N}{3R^3 T^3 (\ln S)^2}\right] \quad (3)$$

其中 $B = K/A$

对(3)式两边取对数,

$$\ln \tau = \ln B + \frac{16\pi\sigma^3 v^2 N}{3R^3 T^3 (\ln S)^2} = \ln B + m \frac{1}{(\ln S)^2} \quad (4)$$

$$\text{其中: } m = \frac{16\pi\sigma^3 v^2 N}{3R^3 T^3} \quad (5)$$

由式(4)知, $\ln \tau$ 与 $1/(\ln S)^2$ 成线性,作 $\ln \tau$ 对 $1/(\ln S)^2$ 曲线图,由切线的斜率 m 可求得固-液表面张力 σ ,成核自由能 ΔG 和临界成核半径 r_c ^[14-16]。

$$\sigma = RT \left(\frac{3m}{16\pi v^2 N} \right)^{1/3} \quad (6)$$

$$\Delta G = \frac{RTm}{(\ln S)^2} \quad (7)$$

$$r_c = \frac{2\sigma V}{RT \ln S} \quad (8)$$

在上述各式中: J 为成核速率, $\text{m}^{-3}\text{s}^{-1}$; A 为常数,物理意义是最大成核速率, $\text{m}^{-3}\text{s}^{-1}$; σ 为固液表面张力, J/m^2 ; V 是晶体的摩尔体积, m^3/mol ; N 为阿佛加德罗常数; R 为气体常数; T 为绝对温度,K; S 是过饱和度, $S = C/C_0$, (浓度 C 和 C_0 的单位为克溶质/100克溶剂); r_c 为临界晶核半径,nm。

2 材料与方法

2.1 材料

2.1.1 试剂 谷氨酸一钠溶液:自制,纯度99%的MSG(山东菱花集团有限公司)用等电点结晶方法

重结晶两次,获得高纯度谷氨酸,然后用去离子水、氢氧化钠溶解配制实验所需浓度的谷氨酸一钠溶液(pH7.0)。硫酸、氢氧化钠及 L-Phe 均为分析纯试剂。

2.1.2 仪器 HJ-1B 型氦氖激光器和数显激光功率计:南京激光仪器厂产品;光学显微镜:上海彼爱姆光学仪器制造有限公司产品;SBA-40B 生物传感器:山东科学院生物研究所产品;玻璃夹套结晶杯:规格 $\phi 100 \times 160$ mm,自制;pH 计(PHS-3C):上海天达仪器有限公司生产;Hew let Packard HP1100 高效液相色谱仪;MasterSizer 2000 粒度分布测试仪:英国马尔文公司产品。D8 Advance 型 X-射线衍射仪:德国 Bruker AXS 公司产品。

2.2 实验方法

2.2.1 L-Phe 对谷氨酸溶解度的影响实验 配制浓度分别为 0、0.1、0.5、2.5、12.5 mmol/L 的 L-Phe 溶液,在夹套杯中恒温至 20℃ 后加入过量 α 型谷氨酸晶体,搅拌 4 h 后取上层清液,用 0.22 μ m 膜过滤,滤液稀释 10 倍后用 SBA-40B 生物传感器测定浓度。

2.2.2 L-Phe 对谷氨酸结晶质量的影响实验 配制 57 g/L MSG 溶液,0.22 μ m 膜过滤两次,取 400 mL 于夹套杯中分别按照 0.1、0.5、2.5、12.5 mmol/L 的添加量添加 L-Phe,超声波完全溶解后夹套恒温至 20℃,200 r/min 搅拌维持 30 min。加入质量分数为 30% 的稀硫酸(约 16.5 mL)调 pH 值至 3.22。成核 2 r/min 后终止结晶,晶浆过滤并用无水乙醇洗涤,晶体风干待用。

2.2.3 添加 L-Phe 时过饱和度对成核的影响 预先配制浓度分别为 0、0.1、0.5、2.5、12.5 mmol/L 的 L-Phe 溶液,然后用此溶液配制不同浓度的 MSG 溶液,在夹套结晶杯中恒温搅拌,稀硫酸调等电点使谷氨酸自发生成核结晶。利用激光发射器和接收器监测成核情况,测定结晶诱导时间。

2.3 分析方法

2.3.1 L-Phe 对晶体形态的影响 晶体样品均匀铺于载玻片上,滴加少量谷氨酸饱和溶液分散后在光学显微镜下观察并拍照,比较晶体形态的变化。

2.3.2 L-Phe 对晶型的影响 采用 D8 Advance 型 X-射线衍射仪分析晶型,条件:铜靶 Cu K α ($\lambda = 0.154\ 06$ nm),功率为 1 600 W(40 kV $\times$ 40 mA),用 NaI 晶体闪烁计数器(scintillation counter)测量

X-射线的强度,扫描范围为 3°~90°,扫描速度 4°/min,步长 0.02°。DS-SS-RS 设置分别为 1 mm~1 mm~0.1 mm。

2.3.3 L-Phe 对粒度分布的影响 采用 MasterSizer2000 激光粒度分析仪,分散剂为谷氨酸饱和溶液。

2.3.4 L-Phe 在晶体中的包埋量 称取 1.000 g 烘干的谷氨酸晶体,用少量稀盐酸溶解后用去离子水定容至 100 mL,0.22 μ m 膜过滤后用氨基酸分析仪测定 L-Phe 含量。

3 结果与分析

3.1 L-Phe 对谷氨酸溶解度的影响

溶液中共存的杂质通常会影响到溶质的溶解度,从而影响溶质的过饱和度和,改变溶质结晶成核和晶体生长的推动力^[17-18]。实验结果(见表 1)表明,当溶液中存在实验所用浓度范围内的 L-Phe 时,谷氨酸的溶解度并没有变化,所以在随后实验结果中展示的 L-Phe 对谷氨酸结晶成核和晶型的影响,并非是因为谷氨酸溶解度改变引起的。

表 1 不同 L-Phe 浓度下 L-Glu 的溶解度(20℃)

Tab. 1 Solubility of L-GA in the presence of L-Phe (20℃)

L-Phe/(mmol/L)	L-Glu/(g/L)
0	8.33
0.1	8.33
0.5	8.33
2.5	8.33
1.25	8.33

3.2 L-Phe 在晶体中的包埋行为

氨基酸结晶主要依靠分子间氨基和羧基形成氢键,从而使氨基酸分子按照一定的排列形式堆积形成具有立体几何形状的晶体^[5]。由于 L-Phe 和谷氨酸具有相同的 α 氨基部分,结晶过程中 L-Phe 分子能够与谷氨酸分子形成氢键从而进入谷氨酸晶格,并随着晶体进一步生长被包埋在晶体内部^[11]。图 1 表明 L-Phe 在谷氨酸晶体中的包埋量随着 L-Phe 添加量的增加而增加。L-Phe 能够被包埋进入谷氨酸晶体内部为 L-Phe 对谷氨酸结晶成核和生长产生影响提供了物质基础。

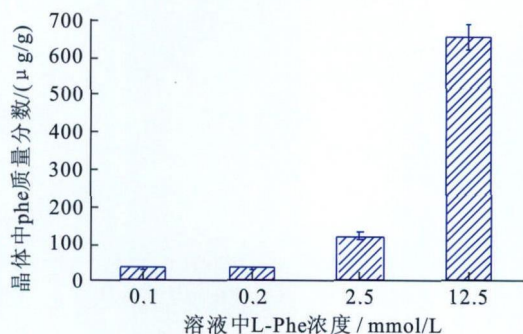
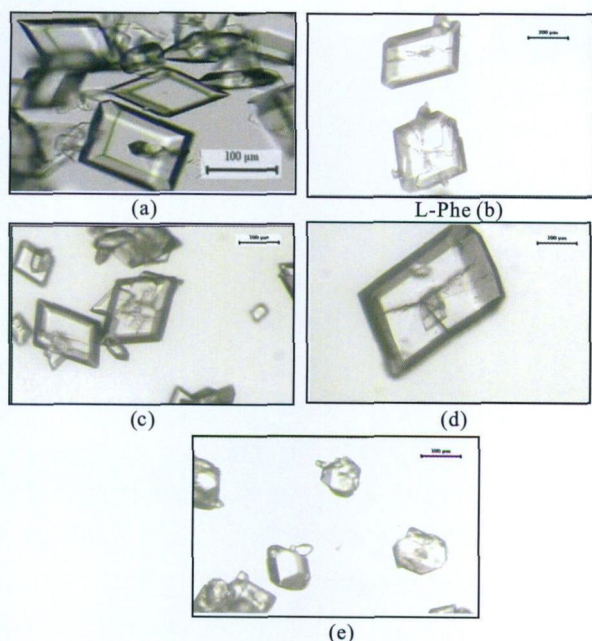


图1 L-Phe 浓度对谷氨酸晶体中的包埋量的影响

Fig.1 Effects of L-Phe in solutions on the inclusion in GA crystal

3.3 L-Phe 对谷氨酸结晶晶型的影响

图2展示了随着 L-Phe 添加浓度增加谷氨酸晶体形态的变化趋势。



(a): 对照, (b)~(e): L-Phe 的浓度分别为 0.1、0.5、2.5、12.5 mmol/L

图2 不同 L-Phe 浓度下 L-Glu 晶体形态照片

Fig.2 Morphology of GA crystals from differential L-Phe solutions

对照条件下谷氨酸晶体形态呈斜四方菱柱(图2(a))。随着 L-Phe 添加浓度的增加,谷氨酸晶体的形态发生变化,主要体现在 b 轴长度逐渐增加,在 L-Phe 浓度为 2.5 mmol/L 时最为明显(图2(d))。当 L-Phe 浓度达到 12.5 mmol/L 时,谷氨酸晶体形态已经变成不规则的多面体,并且,粒度明

显变小(图2(e))。其原因是 L-Phe 能够特异性地吸附到谷氨酸 α 型晶体的某些晶面上,由于它存在比较大的侧链(苯环),在谷氨酸晶体表面形成空间位阻,阻碍了谷氨酸分子的进一步吸附,从而对这个晶面的生长产生抑制作用^[6-8]。其次,在对照条件下,显微视野(图2(a))中能看到 β 型结晶,添加 L-Phe 后, β 型结晶几乎全部消失,表明 L-Phe 对谷氨酸 β 型晶体的抑制作用更强。

3.4 L-Phe 对谷氨酸晶体粒度分布的影响

添加不同浓度 L-Phe 后谷氨酸晶体粒度分布及统计结果如图3及表2所示。实验结果表明,L-Phe 的添加量对谷氨酸晶体粒度分布有很大的影响。当 L-Phe 添加量为 0.1 mmol/L 时晶体的粒径较对照略有下降,但是当 L-Phe 添加量增加到 0.5 mmol/L 时晶体粒径急剧下降,同时峰宽增加,表明晶体粒度分布更加分散。其原因是 L-Phe 吸附在谷氨酸晶体表面,从而阻止了谷氨酸分子在晶体表面的进一步沉积,由此对晶体的生长产生了抑制作用。

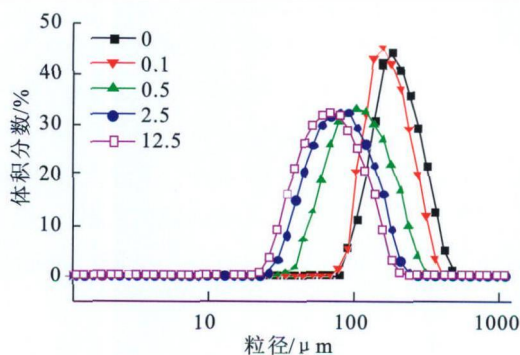


图3 不同 L-Phe 浓度下谷氨酸晶体粒度分布图

Fig.3 Effects of L-Phe on size distribution for GA crystal

表2 L-Phe 浓度与谷氨酸晶体平均粒径的对应关系

Tab.2 Effect of L-Phe on meso-diameter for GA crystal

L-Phe/ (mmol/L)	平均粒径/ (μm)
0	181.9
0.1	158.5
0.5	104.7
2.5	79.4
12.5	60.3

3.5 L-Phe 对谷氨酸晶型的影响

根据文献^[13]提供的计算方法,谷氨酸晶体中 α

型和 β 型晶体所占质量分数的计算结果如表 3 所示。

表 3 不同浓度 L-Phe 对应谷氨酸晶体中 α 晶体质量分数

Tab. 3 Effects of L-Phe on Ratio of α form for GA crystal

L-Phe/ (mmol/L)	I_{α} ($2\theta=18.3^{\circ}$)	I_{β} ($2\theta=26.6^{\circ}$)	W_{α} (%)
对照	437	232	87.18%
0.1	563	51	94.84%
0.5	1140	224	97.55%
2.5	1162	60	98.59%
12.5	2984	108	99.01%

从表 3 看出, L-Phe 添加量仅为 0.1 mmol/L 时就能大幅提高 α 型晶体所占比例, 随着 L-Phe 添加量的增加, 得到的谷氨酸晶体中 α 晶体的质量分数越来越大, 而在较高浓度添加量时 (12.5 mmol/L) 得到的谷氨酸晶体几乎全部为亚稳态的 α 型晶体。表明 L-Phe 的添加对谷氨酸晶体晶型有很显著的影响, 能够很强的抑制结晶中 β 型晶体的产生, 使得最终谷氨酸晶体中 α 型晶体占主导。

3.6 L-Phe 对谷氨酸成核的影响

由式 3 可推断, 结晶诱导时间与溶液过饱和度称反比。实验测定了不同过饱和度下的结晶诱导时间, 结果如图 4 所示。可以看到在 L-Phe 任何添加量下, 结晶诱导时间均随着过饱和度的上升而变短。在同一过饱和度下, 成核诱导时间随 L-Phe 添加量的增加而增加, 说明添加 L-Phe 能够抑制谷氨酸的成核, 添加量越大, 抑制作用越强。

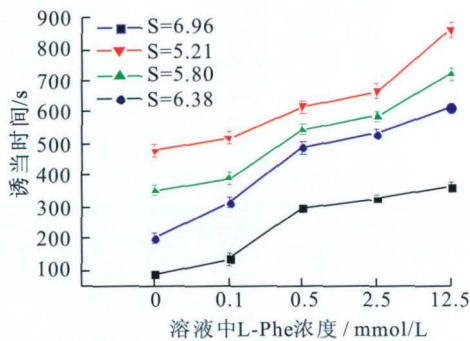


图 4 L-Phe 浓度与诱导时间关系图

Fig. 4 Relationship between induce time and concentration of L-Phe

将图 4 转换成 $\ln \tau - 1/(\ln S)^2$ 图, 并对 $\ln \tau$ 与 $1/(\ln S)^2$ 曲线进行线性拟合得到图 5。拟合直线的截距 $\ln B$ 、斜率 m 及方差等拟合参数见表 4。

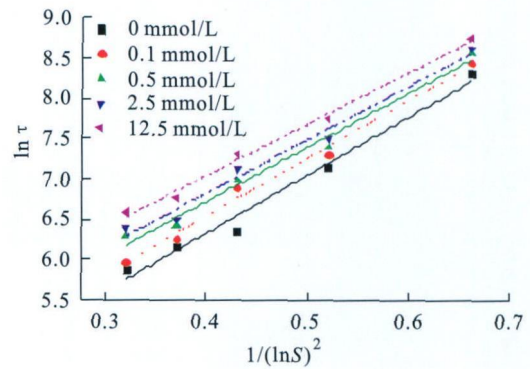


图 5 $\ln \tau$ 与 $1/(\ln S)^2$ 拟合线性图

Fig. 5 Linear relationship of $\ln \tau - 1/(\ln S)^2$

表 4 $\ln \tau - 1/(\ln S)^2$ 曲线拟合参数

Tab. 4 Parameters of linears in $\ln \tau - 1/(\ln S)^2$

L-Phe/ (mmol/L)	$\ln B$	m	R^2
0	3.42	7.29	0.976
0.1	3.63	7.28	0.988
0.5	4.00	6.90	0.977
2.5	4.13	6.76	0.977
12.5	4.45	6.32	0.990

根据式 6、7、8, 利用表 4 中的数据计算得到固-液表面张力 σ , 成核自由能 ΔG 和临界成核半径 r_c 等成核动力学参数。表 5 列举了 $S=5.21$ 时的成核动力学参数, 可以看到随着 L-Phe 添加量的增加固液表面张力, 成核自由能, 以及临界成核半径都随之降低。这里出现了一个有趣的现象, 固液表面张力, 成核自由能, 临界成核半径与成核速率都是成反比的, 如果这些参数随着 L-Phe 的添加量的增加的减小, 那么成核速率也应该随 L-Phe 的添加量的增加而增大, 实际情况却与之相反。这是因为成核速率还受一个参数 A 的影响, A 的物理意义是成核最大速率。由表 4 知, B 随着 L-Phe 添加量的增加而升高, 因为 $B=K/A$, 所以 A 随着 L-Phe 的添加量的增加而降低, 即最大成核速率随着 L-Phe 的添加量的增加而降低, 这就使得真实的成核速率是随着 L-Phe 的添加而减小。

成核自由能是过饱和度的函数, 不同 L-Phe 添加量时谷氨酸的成核自由能随过饱和度的变化如图 6 所示。虽然 0.1 mmol/L 的 L-Phe 添加量时, 其成核自由能和对照基本重合, 但总体趋势表现为成核自由能随着过饱和度的增加而降低。同一过

饱和度下,成核自由能随着 L-Phe 的添加量增加而降低。

表 5 S=5.21 时成核动力学参数

Tab. 5 Nucleation kinetics parameters for S=5.21

L-Phe/ (mmol)	m	$\Sigma/$ ($\text{J} \cdot \text{cm}^{-2}$)	$\Delta G/$ ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)	r_c ($\text{\AA}$)
0	7.29	7.56×10^{-7}	4.21	10.16
0.1	7.28	7.55×10^{-7}	4.20	10.15
0.5	6.90	7.39×10^{-7}	4.07	9.94
2.5	6.76	7.35×10^{-7}	4.03	9.89
12.5	6.32	7.26×10^{-7}	3.97	9.77

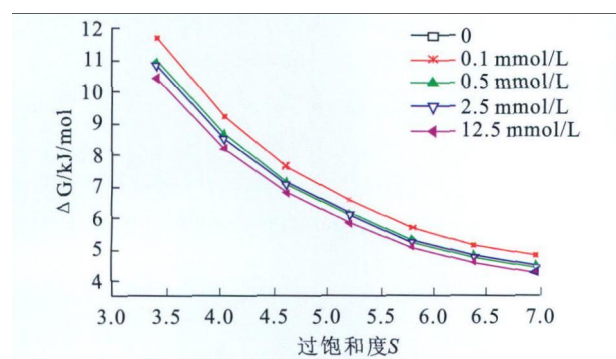


图 6 不同过饱和度及 L-Phe 添加量下的成核自由能

Fig. 6 Effects of supersaturation and L-phe on free energy

4 结 语

1)实验范围内的 L-Phe 添加浓度对谷氨酸溶解度没有影响,但 L-Phe 可以进入谷氨酸晶体内部,对谷氨酸结晶造成影响,一方面抑制 β 晶体的生成,同时改变 α 晶体的晶型;

2)添加 L-Phe 可以降低谷氨酸成核的固-液表面张力 σ ,成核自由能 ΔG 和临界成核半径 r_c ,但是同时降低了最大成核速率,使得谷氨酸成核速率(J)随着 L-Phe 的添加量增加而降低。

3)工业生产中要避免初级成核,初级成核会导致大量晶核的产生,得到的晶体颗粒小,不便于分离。添加适量 L-Phe 能够抑制初级成核,避免产生大量的晶核,同时抑制 β 晶核产生,得到粒度均一的 α 晶体,但 L-Phe 浓度过大将导致粒径变细。

参考文献(References):

- [1] ZHANG Jian-hua, TANG Lei, ZHANG Hong-jian, et al. A novel and cleaner technological process of extracting L-glutamic acid from fermentation broth by two-stage crystallization [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2012, 20: 137-144.
- [2] 刘婷婷, 杨套伟, 张术聪. 高效转化 L-谷氨酸为 γ -氨基丁酸菌株的筛选、鉴定及初步优化[J]. *食品与生物技术学报*, 2010, 29: 742-748.
LIU Ting-ting, YANG Tao-wei, ZHANG Shu-cong, et al. Screening, identification and primary optimizing of a strain producing γ -aminobutyric acid from L-glutamic acid[J]. *Journal of Food Science and Biotechnology*, 2010, 29: 742-748. (in Chinese)
- [3] Blagden N, Davey RJ, Rowe R, et al. Disappearing polymorphs and the role of reaction by-products: the case of sulphathiazole [J]. *International Journal of Pharmaceutics*, 1998, 172: 169-177.
- [4] Hasegawa M, Fukuda N, Higuchi H, et al. The isolation and identification of γ -Glutamylpeptides from L-Glutamic acid fermentation broths and their actions to the crystallization of the amino acid[J]. *Agric Biol Chem*, 1977, 41 (1): 49-56.
- [5] Nissim G, Hadassa Z. The effect of surfactants on the crystallization and polymorphic transformation of glutamic acid[J]. *Journal of Crystal Growth*, 1997, 172 : 486-498.
- [6] Kitamura M, Funahara H. Effect of L- And D-Phenylalanine on crystallization and transformation of L-Glutamic acid polymorphs[J]. *J Chem Eng Japan*, 1994, 27(1): 124-126.
- [7] Mitsutaka K, Takeshi Y. Effect of D-, L-phenylalanine on growth rate and morphology of α L-glutamic acid[J]. *Molecular*

Crystals and Liquid Crystals, 2008, 276: 213–220.

- [8] Mitsutaka K, Hidetaka H. Morphology change in crystallization of α L-glutamic acid in the presence of L-phenylalanine [J]. **Molecular Crystals and Liquid Crystals**, 1996, 276: 221–228.
- [9] Kitamura M, Sumi Y. Growth process and morphological change of β -Glutamic acid in the presence of L-phenylalanine—Separation and Purification by Crystallization[J]. **ACS Symposium Series, American Chemical Society**, 1997.
- [10] Kitamura M, Ishizu T. Kinetic effect of L-phenylalanine on growth process of L-glutamic acid polymorph[J]. **Journal of Crystal Growth**, 1998, 192 : 225–235.
- [11] Cashell C, Corcoran D, Kieran B. Effect of amino acid additives on the crystallization of L-glutamic acid[J]. **Crystal Growth & Design**, 2005, 5(2): 593–597.
- [12] 孙彦, 生物分离工程[M]. 北京: 化学工业出版社, 1998.
- [13] 丁绪淮, 谈遵, 工业结晶学[M]. 北京: 化学工业出版社, 1985.
- [14] 胡永红, 陈晓, 管珺, 等. L-酒石酸脲晶体生长研究[J]. 人工晶体学报, 2008, 37(6): 1546–1550.
HU Yong-hong, CHEN Xiao, GUAN Jun, et al. Investigation on growth of a new organic nonlinear optical crystal urea L-tartaric acid[J]. **Journal of Synthetic Crystals**, 2008, 37(6): 1546–1550. (in Chinese)
- [15] 刘秉文, 王静康, 张纲等. 诱导期法对溶液初级成核的研究[J]. 天津大学学报, 2003, 36(5): 553–556.
LIU Bing-wen, WANG Jing-kang, ZHANG Gang, et al. Study on solution primary nucleation by induction period[J]. **Journal of Tianjin University**, 2003, 36(5): 553–556. (in Chinese)
- [16] 杨柳, 陈启元, 尹周澜. 诱导期法对过饱和铝酸钠溶液初级成核过程的研究[J]. 有色金属(冶炼部分), 2008, 5: 20–23.
YANG Liu, CHENG Qi-yuan, YIN Zhou-lan, et al. Study on primary nucleation of supersaturation sodium aluminate solution by induction period[J]. **Non Ferrous Metals**, 2008, 5: 20–23. (in Chinese)
- [17] Jin Z, Chao K. Solubility of four amino acids in their water soluticids in water and of four pairs of aminoins[J]. **J Chem Eng Data**, 1992, 37: 203–206.
- [18] Kuramochi H, Noritomi H, Hoshino D. Measurements of solubilities of two amino acids in water and prediction by the UNIFAC Model[J]. **Biotechnol Prog**, 1996, 12: 371–379.

会 议 信 息

会议名称(中文): 第十四届国际谷物科技与面包大会暨国际油料与油脂科技发展论坛

所属学科: 作物学及林木育种、生物学、动物食品科学

开始日期: 2012-08-06

结束日期: 2012-08-09

具体地点: 北京国际会议中心

主办单位: 中国粮油学会, 国际谷物科技协会

联系人: 胡承森

联系电话: 010-68357508

E-MAIL: webmaster@ccoaonline.com

会议网站: <http://www.ccoaonline.com/upload/110801001.pdf>

会议背景介绍: 为共同促进全球谷物和油脂产业的可持续发展, 经国家粮食局 批准, 中国粮油学会(CCOA)和国际谷物科技协会(ICC)将于 2012 年 8 月 6~9 日在中国北京共同举办“第十四届国际谷物科技与面包大会暨国际油料与油脂发展论坛”。