

酒精生产新过程的研究

钱莹 段钢

(无锡杰能科生物工程有限公司,江苏 无锡 214082)

摘要: 酒精生产过程中原料的液化单元与糖化单元及发酵单元是分别在不同 pH 条件下进行的,主要是由于淀粉酶与糖化酶的适用 pH 不同。现在一种新型糖化酶可以使三者的操作在同一 pH 条件下进行成为可能。以木薯为例,对传统的酒精生产工艺进行改良,通过使用新型糖化酶,将液化、糖化及发酵过程在同一 pH 下进行。与传统工艺的对比发现,新工艺不仅加快了酒精发酵的速度,酒精产率提高,同时成本核算也显示了新过程由于省略了调节 pH 的步骤,使生产工艺得到简化,并减少后道工序的处理,降低了生产成本。

关键词: 酒精发酵; 糖化酶; 液化; 糖化; 木薯

中图分类号:TS262.2;TS261.4

文献标识码:B

文章编号:1001-9286(2011)01-0070-03

Research on the New Ethanol-producing Process

QIAN Ying and DUAN Gang

(Genencor, Danisco, Wuxi, Jiangsu 214082, China)

Abstract: Traditionally, liquefaction process and SSF process of raw materials in ethanol production are performed under different pH because the suitable pH of liquefying α -amylase and glucoamylase are different. Nowadays, a new-type glucoamylase could make the operation of liquefaction process and SSF process under the same pH. Using cassava flour as an example, liquefaction and SSF were conducted under pH as 5.5. Compared with traditional ethanol-producing process, the modified process could not only speed up ethanol fermentation rates but also increase ethanol productivity. Moreover, the processing procedures had been simplified which could reduce production cost and the risk of contamination.

Key words: ethanol fermentation; glucoamylase; liquefaction; saccharification; cassava flour

随着世界经济的快速发展,石油、煤炭等资源日益匮乏,能源已经成为 21 世纪世界各国所关注的重大问题。近年来,随着各国研究的深入,燃料乙醇越来越引起人们的关注,因为它与传统能源相比,不仅是一种清洁能源,而且还可以再生^[1-2]。

目前,生产燃料乙醇的原料有很多,在我国主要集中在以含淀粉为主的粮食作物,如玉米、小麦等。但随着近期国际粮食价格的不断攀升,特别是玉米的价格不断走高,人们已经逐渐将目光转移到非粮食作物,如木薯、高粱等。对于这些富含淀粉类的非粮作物,木薯由于它的淀粉含量高,易种植,易保存,越来越受到人们的关注^[3]。

在酒精生产行业中,酒精生产过程一般是先将淀粉在淀粉液化酶的作用下转变成糊精,而后在糖化酶的作用下将糊精转化成葡萄糖,最后酵母将糖转化成酒精。在糖化与发酵这两个生产单元中,料液的 pH 一般控制在 pH4.0~4.5。其原因一方面是因为糖化酶的最佳作用范围在此区间,另一方面是考虑到低 pH 可以降低料液染

菌的危险。在实际生产操作过程中,由于液化单元的 pH 多控制在 5.5~5.8,这意味着从液化单元到糖化单元过程时需要用大量的酸进行调节,不仅增加了操作单元,而且同时也将大量的酸根离子带入到发酵系统中。本文采用了一种新型糖化酶,以木薯为原料,对酒精生产在单一 pH 下进行的可能性进行了研究,并对采用酒精生产新过程的经济效益进行了核算,希望能为此新工艺在行业上的应用提供一定的依据^[4-5]。

1 材料与方法

1.1 实验材料

木薯粉,产自泰国,实验室测定淀粉含量 76%,水分 13.2%。活性干酵母,采购于湖北宜昌安琪酵母股份有限公司。实验用淀粉酶,新型糖化酶和普通糖化酶,由无锡杰能科生物工程有限公司提供。

1.2 实验方法

1.2.1 预糖化实验

取木薯粉 37.5 g(粉碎过 30 目筛网),按 1:3 的加水

收稿日期:2010-10-08

作者简介:钱莹(1977-),女,江苏无锡人,大学本科,工学学士,工程师。

通讯作者:段钢,博士,亚太技术总监。

比配料。调节 pH 至 5.5, 加淀粉酶(3 AAU/g), 在 250 mL 三角瓶中混合均匀, 放上盖子后放入 90 °C 水浴锅中加热, 110 min 后取出, 冷却至 68 °C, 加入新型糖化酶 Tr-GA(100 U/g), 摇匀后, 反应 2 h, 取样测定糖化醪中的还原糖含量。

1.2.2 发酵实验

取经预糖化过程处理的糖化醪 150 g, 冷却至 32 °C 左右, 添加干酵母 0.15 g, 尿素 0.09 g, 摇匀后放入 32 °C 水浴锅中进行发酵, 间歇振荡, 定时测定 CO₂ 失重量, 醪液 pH, 定时取样, 用色谱测定酒度, 以便检测发酵速度。

1.2.3 糖化醪的还原糖检测 (HPLC)^[6]

示差折光检测器, 分离柱: Phenomenex Rezex ROA-Organic Acid(H⁺) column; 柱温: 60 °C; 流动相: 0.01 N 硫酸; 流速: 0.6 mL/min, 分析在常温下进行。

1.2.4 发酵醪的乙醇浓度测定(HPLC)^[6]

色谱柱 Bio-rad HPX-87H, 示差检测器。流动相为 0.005 mol/L 硫酸, 流速 0.6 mL/min, 柱温 60 °C, 进样量 20 μ L, 样品经孔径为 0.045 μ m 的膜过滤。

2 结果与讨论

2.1 不同起始 pH 对糖化的影响

酶的活力与 pH 的关系非常密切。pH 小小的波动, 都会对酶促反应的影响很大。在实际生产中, 为简化操作, 宽 pH 范围的酶制剂是非常受欢迎的。图 1 为新型糖化酶在不同 pH 条件下进行的糖化反应。

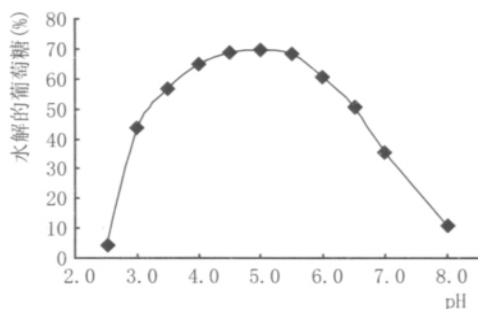


图1 新型糖化酶在不同 pH 条件下进行的糖化反应

从图 1 可知, 新型糖化酶的 pH 值在 4.5~5.5 之间, 糖化 2 h 产生的葡萄糖含量已达 65 % 以上, 明显高于其在其他 pH 下的表现, 这说明新型糖化酶在此区间能够发挥其最佳的水解作用。而在 pH4.5~5.5 区间, 葡萄糖含量差别很小, 这使得糖化单元的操作在 pH5.5 的条件下进行成为可能, 而在此 pH 下进行液化单元的操作已经在实际生产中应用, 从而酒精发酵过程的液化与糖化过程可以在同一条件下进行。

2.2 起始 pH 对酒精发酵过程的影响

在酒精发酵过程中, 料液的 pH, 即 H 离子的浓度,

对酵母的生命活动有着显著的影响。因为 H 离子的浓度不仅可以改变酵母细胞膜所吸附的电荷, 进而影响酵母对营养物质的吸收, 而且还会影响酵母的代谢途径, 从而影响到发酵产物的组成。一般来说, 酵母的最适 pH 值为 4.8~5.5。但在实际生产中, 考虑到糖化酶的最佳活性以及防止杂菌的滋生, 料液的起始 pH 值通常控制在 4.0~4.5。由于新型糖化酶的操作 pH 范围更加宽泛, 因此图 2 及图 3 考察了其发酵起始 pH 分别在 pH4.2 与 pH5.5 条件下对酒精发酵过程的影响。

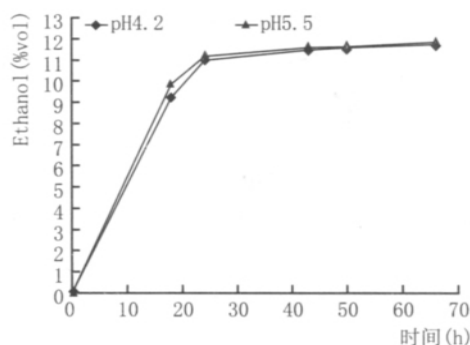


图2 在不同发酵起始 pH 的酒精浓度变化

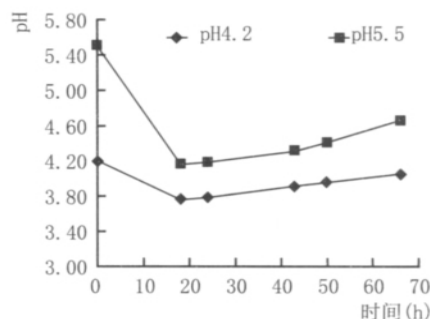


图3 在不同发酵起始 pH 的发酵醪液 pH 变化

从图 2 中可发现, 虽然发酵过程的起始 pH 不同, 但二者在 50 h 左右时, 发酵都已经基本结束。在发酵过程中, pH5.5 条件下的酒精浓度始终要比 pH4.2 的稍高一点, 在发酵终点, 二者的酒精浓度相差 0.25 %。

图 3 显示二者发酵醪液的 pH 变化趋势基本一致, 先降后升, 但由于样品的起始发酵 pH 不同, 因此, 在发酵结束后, 发酵醪液起始 pH5.5 的样品明显高于 pH4.2 的样品。对比图 2 和图 3, 当发酵 10 h 后, pH5.5 条件下的酒精浓度已达到 5 %vol 左右, 醪液 pH 也下降到 4.0 左右, 这对抑制杂菌非常有利。

2.3 生产成本计算

在实际生产中, 生产成本的控制一直是企业非常关心的。本研究对采用新过程的酒精生产, 所产生的经济效益计算如下:

以木薯粉为原料, 干物浓度控制在 25 %, 液化 pH 为 5.5, 如果将糖化 pH 保持不变, 则生产 1 t 酒精可节省浓

硫酸 6 kg 左右。以 1 t 工业级浓硫酸的市场价格为 1000 元计算,则生产 1 t 酒精可节省硫酸的费用在 6 元左右。

在图 3 的研究中发现,酒精发酵在 pH5.5 条件下进行,发酵结束后的醪液 pH 也较高。在对酒精废水的处理过程中,可节约用来中和的石灰的量为每吨酒精 5 kg 左右,石灰市场价格 250 元/t,则生产 1 t 酒精可节省石灰的费用为 1.25 元。

由于发酵系统中未用大量的硫酸进行 pH 调节,因此系统中酸碱离子的量大大减少,同时发酵液的 pH 较高,可使酵母更好地吸收营养物质,因此,发酵终点的酒精浓度也提高了 0.2 %~0.5 %。以目前酒精(96 %vol)市场价格 5000 元/t,每生产 1 t 酒精则可提高效益 12 元左右。

因此采用新型糖化酶,单一 pH 酒精发酵过程,扣除酶制剂的成本,可以为工厂 1 t 酒精带来 10~15 元的收益。

3 结论

通过对新型糖化酶以及新过程的研究,可发现新型糖化酶的使用,使酒精发酵过程在同一 pH 下进行成为

可能,并且此新过程可带来诸多好处。单一 pH 过程节省了不同操作单元需调节 pH 的步骤,减轻了操作人员工作量的同时,还大大节省了调节 pH 所产生的费用。发酵过程在较高的 pH 下进行,使酵母能够更好地吸收营养物质,进而提高酒精产率。发酵终点醪液 pH 的升高,可以减轻废水处理的压力,降低处理成本。综上所述,新型糖化酶的出现以及新过程的研究都为酒精行业提供了另一种思路。

参考文献:

- [1] Shetty J K, Oreste Lantero, Nigel Dunn Coleman. International Conference on Biofuel 2005FEW[C]. Kansas City, MO, USA.
- [2] 段钢,等.乙醇生产的技术进步——新型酶技术给乙醇生料发酵生产带来的突破[J].食品与发酵工业,2006,(7):65-70.
- [3] Shetty J K, Gang Duan, et al Cassava as an alternative feedstock in the production of renewable transportation fuel [J]. International Sugar Journal. 2007, 109 (1307):663-677.
- [4] 姜锡瑞,周红伟,段钢,等.酶制剂应用技术问答[M].北京:中国轻工业出版社,2008.111-115.
- [5] 贾树彪,等.新编酒精工艺学[M].北京:化学工业出版社,2004.46-47.

(上接第 69 页)

表 2 2109 酵母曲扩大培养工艺参数

项目	2109 酵母 试管	2109 酵母 小三角瓶液	2109 酵母 大三角瓶液	2109 酵母曲 通风培养
外观糖(Bix)	5~6	11	11	/
pH	自然	自然	自然	4.5~5.0
培养基组成(%)	豆芽 20, 葡萄糖 6, 琼脂 2	豆芽 20, 白糖 11	豆芽 20, 白糖 11	麸皮
培养温度(℃)	28~30	28~30	28~30	26~30
品温控制(℃)	28~30	28~30	28~30	28~32
接种量	一环	1~2 环	2~3 环	2 %

大培养一定要保持在对数期接种。因此,生产实践中,从酵母试管接种时间到麸皮蒸料后的接种时间都要有一个极其准确的匹配。

2.5 2109 酵母曲扩大培养

对 2109 酵母曲扩大培养过程中工艺参数进行总结,见表 2。

3 结束语

实践证明,以上酵母曲生产培训方法是可行的,生产效果较好,某些个别操作有别于学员过去所用的操作方法。如酵母液通过喷雾器加入来接种,过去学员在生产酵母曲时其接种方法是先取少许麸料将根霉 Q303 及酵母

液拌入其中,拌匀后再拌入大料中;两者相比酵母的分散均匀程度显然是前者大大优于后者;以前也没有使用抑菌剂;许多酒曲生产厂家对酵母曲培养及使用普遍存在误区,主要表现在酵母曲生产的品温、烘干温度的严格控制上,有的学员对酵母曲烘干用较高的温度,有的甚至超过了 37 ℃,还有根霉菌的用量居然高达 15 %~20 %;所用的曲在生产过程中,要么出酒率不高,要么所烤的酒不好喝等问题;自然生产过程条件参

数控制不好,根霉和酵母量配比失调,曲质酒不高,引起发酵过程发酵失常,发酵过程染杂菌或大量酵母菌自溶而生成酪醇^[5],从而影响出酒率和酒质。

参考文献:

- [1] 酿酒科技.白酒生产技术(讲义)[M].贵阳:酿酒科技,1982.
- [2] 陈圣龙.根霉菌生产讲座第 4 讲:探讨根霉菌生产和质检中的一些技术问题[J].酿酒科技,1994,(1):79-82.
- [3] 岑琪琳,赵美娟.Q303 麸皮根霉菌在黄酒生产中的应用总结[J].酿酒科技,2000,(5):77-79.
- [4] 周敬宜.酒精生产技术问答[M].成都:四川科学技术出版社,1986.
- [5] 吴建平.小曲白酒酿造法[M].北京:中国轻工业出版社,1995.