

甜高粱茎秆汁液酒精发酵及其经济可行性研究

王 锋^{1,3}, 成喜雨^{1,3}, 吴天祥^{1,2}, 刘春朝^{1,3*}

(1.中国科学院过程工程研究所生化工程国家重点实验室, 北京 100080; 2.贵州大学化学工程学院, 贵州 贵阳 550003; 3.中国科学院研究生院, 北京 100093)

摘 要: 研究了 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, KH_2PO_4 和 MgSO_4 对甜高粱茎秆汁液酒精发酵的影响, 并对甜高粱茎秆汁液酒精发酵的经济可行性进行了分析。结果表明, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 和 KH_2PO_4 的添加有利于提高甜高粱汁酒精发酵的产量和产率, MgSO_4 的添加无益于酒精产量的提高; 在 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 和 KH_2PO_4 的用量分别为 2 g/L 和 5 g/L 时, 终酒精浓度为 94.5 g/L, 酒精产率为 0.44。经济性分析表明, 甜高粱茎秆汁液酒精发酵生产酒精可以获得很好的经济效益。

关键词: 酒精发酵; 甜高粱茎秆汁液; 经济可行性

中图分类号: TS262.2; TS261.4 文献标识码: A 文章编号: 1001-9286(2006)08-0041-04

Study on Ethanol Fermentation of Sweet Sorghum Stalk Juice & Its Economic Feasibility

WANG Feng^{1,3}, CHENG Xi-yu^{1,3}, WU Tian-xiang^{1,2} and LIU Chun-zhao^{1,3*}

(1. State Key Lab of Biochemical Engineering, Institute of Process Engineering of CAS, Beijing, 100080; 2. Chemical Engineering College of Guizhou University, Guiyang, Guizhou 550003; 3. Graduate School of the Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: The effects of $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, KH_2PO_4 and MgSO_4 on ethanol fermentation of sweet sorghum stalk juice were studied and its economic feasibility was also analyzed. The results showed that the addition of $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ and KH_2PO_4 could increase ethanol yield while the addition of MgSO_4 was useless for ethanol yield increase. The final ethanol concentration was 94.5 g/L and its yield was 0.44 as the use level of $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ and KH_2PO_4 were at 2 g/L and 5 g/L respectively. In addition, the economic analysis suggested that ethanol fermentation of sweet sorghum stalk juice could produce satisfactory economic benefits.

Key words: ethanol fermentation; sweet sorghum stalk juice; economic feasibility

随着石化燃料的日趋紧张和环境污染的严重, 利用可再生能源作为石化产品的替代品变得愈加重要^[1-3, 6]。世界主要的工业和制造业都在寻求以农产品为基础的原料来替代石化产品为基础的能源供给^[2]。燃料乙醇正逐渐成为石化燃料的替代品, 它既能摆脱天然能源的限制, 又能减少环境污染^[2, 6]。因此, 燃料乙醇作为一种新型的可再生清洁能源越来越受到各国政府的重视^[4-6]。美国和巴西是主要的生产和使用燃料乙醇的国家, 它们的产量之和占到全球总产量的 62%^[5]。我国于 2001 年启动的燃料乙醇发展计划, 目前已经完成在 27 个地市开展车用乙醇汽油的扩大试点工作。但是, 我国的燃料乙醇的生产以玉米和陈化粮为主, 存在粮食安全问题^[1]。

甜高粱是一种 C₄ 高能作物, 具有抗旱、耐涝、耐盐碱、易栽培、利用方便、适应性广等优点。甜高粱茎秆汁液含量高达 50%~70%, 含糖量可达 12%~22%; 甜高粱的生物量也很高, 每亩可产 5000 kg 以上富含糖分的茎秆和 200~300 kg 的籽粒。因此, 以甜高粱茎秆汁液为原料生产燃料乙醇, 无论是从经济性还是从能源安全的角度讲, 都具有广阔的发展前景^[6-8]。

目前, 国内有关甜高粱为原料生产酒精的研究报道较少^[1, 9-10]。本文深入研究了营养盐对甜高粱茎秆汁液酒精发酵的影响, 并对甜高粱茎秆汁液发酵生产燃料乙醇进行了经济可行性评价。

1 材料与amp;方法

收稿日期 2006-05-16

作者简介: 王锋 (1979-), 男, 江苏镇江人, 在读博士。

* 刘春朝为通讯联系人。

1.1 实验材料

耐高温酒精活性干酵母(AADY): 湖北安琪酵母股份有限公司。

甜高粱茎秆汁液: 中国科学院植物研究所提供, 甜高粱品种为“雷伊”, 其主要成分见表1。

表1 甜高粱茎秆汁液主要成分 (g/L)

项目	组分				
	总糖	还原糖	NH ₄ ⁺	NO ₃ ⁻	PO ₄ ³⁻
含量	217.0	37.1	—	0.278	—

注: —表示未检出。

发酵培养基: 甜高粱汁 200 mL(250 mL 三角瓶), 按实验设计加入不同浓度的营养盐, 121 °C 蒸汽灭菌 10 min。

1.2 实验方法

1.2.1 耐高温酒精活性干酵母(AADY)的活化

在 2% w/w 葡萄糖水溶液中加入 1 g AADY, 30 活化 30~60 min。

1.2.2 (NH₄)₂SO₄ 浓度对甜高粱茎秆汁酒精发酵的影响

在甜高粱茎秆汁液中分别加入不同浓度的(NH₄)₂SO₄ (0 g/L, 1 g/L, 2 g/L, 4 g/L, 8 g/L), 灭菌后按 5% 的接种量接入已经活化的 AADY, 30 °C 静置培养直至发酵结束。每个浓度梯度设 3 个平行, 结果取均值(下同)。

1.2.3 KH₂PO₄ 浓度对甜高粱茎秆汁酒精发酵的影响

在甜高粱茎秆汁液中加入适当浓度的(NH₄)₂SO₄, 浓度由上述实验结果提供; 再分别加入不同浓度的 KH₂PO₄ (0 g/L, 2.5 g/L, 5 g/L, 10 g/L, 15 g/L), 接种量和发酵条件同上。

1.2.4 MgSO₄·7H₂O 浓度对甜高粱茎秆汁酒精发酵的影响

在甜高粱茎秆汁液中加入适当浓度的(NH₄)₂SO₄ 和 KH₂PO₄, 浓度由上述实验结果提供; 再分别加入不同浓度的 MgSO₄·7H₂O (0 g/L, 5 g/L, 10 g/L, 15 g/L, 20 g/L), 接种量和发酵条件同上。

1.2.5 总糖和还原糖的测定

总糖的测定采用苯酚-硫酸法^[11], 还原糖的测定采用 DNS 法^[12]。

1.2.6 发酵液酒精浓度的测定

采用气相色谱法测定酒精浓度: hp6890Series GC System, PEG 20M column, 色谱条件参照参考文献[13]。

1.2.7 发酵液中 NO₃⁻, NH₄⁺, PO₄³⁻ 的测定

NO₃⁻ 的测定采用分光光度法^[14]; NH₄⁺ 的测定采用靛定酚蓝比色法^[15]; PO₄³⁻ 的测定采用钼酸铵-钒酸铵试剂法^[16]。

1.2.8 菌体干重的测定

酒精发酵结束后, 振荡使菌体重新悬浮, 取 10 mL

离心(10000 r/min, 5 min), 弃上层清液, 蒸馏水洗涤沉淀, 离心, 洗涤操作重复 3 次, 最后将沉淀烘干称重。每个样品取 3 个平行, 实验数据取均值。

1.2.9 酒精产率和菌体产率的计算

$$\text{酒精产率} = \frac{\text{酒精产量 (g)}}{\text{茎秆汁液中可溶性总糖消耗量 (g)}}$$

$$\text{菌体产率} = \frac{\text{菌体干重 (g)}}{\text{茎秆汁液中可溶性总糖消耗量 (g)}}$$

酒精产量、菌体干重和茎秆汁液中可溶性总糖消耗量均在相同体积下测定。

2 结果与分析

2.1 (NH₄)₂SO₄ 浓度对酒精发酵的影响(表2)

表2 (NH₄)₂SO₄ 浓度对甜高粱茎秆汁酒精发酵的影响

组成	时间(h)				
	70	60	48	48	48
(NH ₄) ₂ SO ₄ (g/L)	0	1	2	4	8
残总糖 (g/L)	6.85	4.76	3.80	3.54	2.52
残还原糖 (g/L)	2.98	2.25	1.85	1.80	1.78
酒精浓度 (g/L)	80.5	82.8	88.3	83.8	80.3
菌体量 (g/L)	0.43	0.83	2.13	3.63	5.53
Y _{P/S} (g/g)	0.38	0.39	0.42	0.39	0.37
Y _{X/S} (mg/g)	2.05	3.91	9.99	17.01	25.78
ΔNH ₄ ⁺ (g/L)	0	0.208	0.311	0.567	1.023
ΔNO ₃ ⁻ (mg/L)	181.9	170.0	136.5	105.0	92.6
ΔPO ₄ ³⁻ (g/L)	0	0	0	0	0

实验结果(见表2)表明, (NH₄)₂SO₄ 浓度为 2 g/L 时有利于甜高粱茎秆汁发酵产生酒精; 随着(NH₄)₂SO₄ 添加量的增加, 酵母的菌体量也随之上升, 缩短了甜高粱茎秆汁酒精发酵的周期。在没有外加氮源的情况下进行甜高粱茎秆汁发酵, 酵母菌体量较小、发酵周期较长、残总糖和残还原糖较高, 说明甜高粱茎秆汁中缺乏微生物生长所需氮源; 而 NO₃⁻ 消耗量的变化, 也从另一个侧面说明了这一点。从产物产率(Y_{P/S})和菌体产率(Y_{X/S})来看, (NH₄)₂SO₄ 浓度为 2 g/L 时产物产率最高, 菌体产率则随着氮营养源的添加逐渐升高。

2.2 KH₂PO₄ 浓度对酒精发酵的影响(表3)

从表3的结果可看出, 当 KH₂PO₄ 的添加量为 5 g/L 时, 发酵液酒精浓度、菌体量、产物和菌体产率均达到最大值, 同时, PO₄³⁻ 的消耗量也达到峰值。这一现象表明, 一方面, PO₄³⁻ 浓度的变化能够对酵母菌体生长和酒精合成产生影响, 而且在合适的浓度下, 这种影响是有利的; 另一方面, 甜高粱茎秆汁液酒精发酵中由于茎秆汁中本身不含有 PO₄³⁻, 在发酵过程中加入适当的磷酸盐是必要和恰当的。

2.3 MgSO₄ 浓度对酒精发酵的影响(表4)

实验设计了不同浓度的 MgSO₄ 对甜高粱茎秆汁酒

表3 KH_2PO_4 浓度对甜高粱茎秆汁酒精发酵的影响

项目	KH_2PO_4 (g/L)				
	0	2.5	5	10	15
残总糖(g/L)	3.95	3.16	2.60	2.62	3.58
残还原糖(g/L)	1.98	1.25	1.08	1.14	1.56
酒精浓度(g/L)	89.1	93.4	94.5	92.3	90.6
菌体量(g/L)	2.03	2.43	2.93	2.33	1.23
$Y_{P/S}$ (g/g)	0.42	0.44	0.44	0.43	0.42
$Y_{X/S}$ (mg/g)	9.53	11.36	13.67	10.87	5.76
ΔNH_4^+ (g/L)	0.305	0.298	0.295	0.323	0.376
ΔNO_3^- (mg/L)	140.5	144.4	146.4	132.6	104.0
ΔPO_4^{3-} (g/L)	0	1.27	1.72	1.60	0.45

注: $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 浓度为2 g/L, 发酵结束时间均为48 h。

表4 $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 浓度对甜高粱茎秆汁酒精发酵的影响

项目	$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (g/L)				
	0	5	10	15	20
残总糖(g/L)	2.51	2.66	2.73	2.82	3.19
残还原糖(g/L)	0.97	1.05	1.04	1.37	1.83
酒精浓度(g/L)	94.7	93.6	92.7	87.8	84.6
菌体量(g/L)	2.90	3.00	3.10	3.40	2.90
$Y_{P/S}$ (g/g)	0.44	0.44	0.43	0.41	0.40
$Y_{X/S}$ (mg/g)	13.52	14.00	14.47	15.87	13.56
ΔNH_4^+ (g/L)	0.297	0.301	0.327	0.324	0.319
ΔNO_3^- (mg/L)	145.3	143.8	139.6	138.7	144.0
ΔPO_4^{3-} (g/L)	1.72	1.98	2.20	2.30	2.01

注: $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 浓度为2 g/L, KH_2PO_4 浓度为5 g/L, 发酵结束时间均为48 h。

精发酵的影响。从结果可看出, MgSO_4 的添加并没有能够促进酒精产量和产率的提高, 当 $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 为15 g/L时对酵母生长较为有利, 这与文献报道^[1,10] MgSO_4 有利于甜高粱茎秆汁的酒精发酵的结论不一致。造成这一结果的主要原因可能是各实验采用的甜高粱品种和产地的差异导致了茎秆汁液成分的差异, 而实验结果也有所不同。

2.4 甜高粱茎秆汁液酒精发酵周期的测定

根据上述实验结果, 在 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 浓度为2 g/L, KH_2PO_4 浓度为5 g/L的条件下测定了甜高粱茎秆汁液酒精发酵过程曲线。从图1中可看出, 甜高粱茎秆汁液酒精发酵的周期为48 h, 在前28 h内酒精生成速率较快, 发酵结束后的酒精浓度可达到94.5 g/L, 发酵液中残留还原糖和总糖分别为: 6.89 g/L和3.01 g/L。图2中 NH_4^+ 的变化趋势与总糖和还原糖的变化基本保持一致, 而 NO_3^- 和 PO_4^{3-} 呈近似线性的变化, 随着发酵过程向前推移, NO_3^- 和 PO_4^{3-} 的浓度逐渐降低。

2.5 甜高粱茎秆汁液酒精发酵的经济核算

按照上述工艺所得的酒精产率, 对甜高粱茎秆酒精发酵进行了经济可行性评价。本经济核算中甜高粱茎秆的总糖含量按20% (w/w)计算, 甜高粱茎秆的压榨采取甘蔗的水洗压榨工艺(糖的得率大于87%), 甜高粱茎

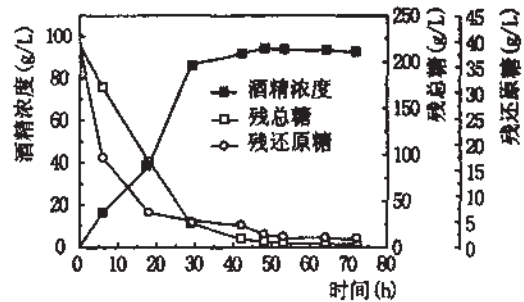
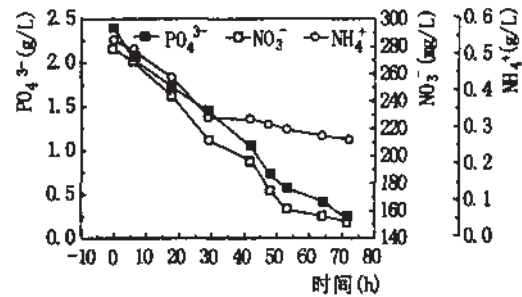


图1 甜高粱茎秆汁液酒精发酵周期曲线

图2 甜高粱茎秆酒精发酵过程中 NO_3^- , NH_4^+ , PO_4^{3-} 的变化

秆渣的利用及其产生的经济效益不包括在内。经过计算, 生产1 t 95% Vol的乙醇需要13 t甜高粱茎秆。甜高粱茎秆收购价格按160元/t计算, 酒精的生产成本按300元/t计算, 具体经济核算见表5。

表5 甜高粱茎秆汁液酒精发酵的成本分析
(以生产1 t 95% Vol的甜高粱酒精为例)

项目	单价(元)	每吨酒精消耗量	金额(元)
高粱茎秆(t)	160	13	2080
AADY(kg)	60	5.2	312
葡萄糖(kg)	3	10.4	31.2
硫酸铵(kg)	1	20.8	20.8
磷酸二氢钾(kg)	4	52	208
生产成本	—	—	400
总成本	—	—	3052

从表5可看出, 以甜高粱茎秆汁液为原料生产燃料乙醇, 在经济上具有较大的优势, 其成本基本可以控制在3000元/t左右, 按目前每吨95%的乙醇4400~4500元计算, 每吨95%的乙醇可获得1400元左右的经济效益, 这与传统淀粉质原料和糖蜜相比, 具有明显的优势。此经济核算是建立在传统酒精发酵工艺基础上的, 如采用本研究室成熟的糖汁原料固定化细胞流化床发酵技术(已另文发表), 其生产成本将进一步降低。因此, 甜高粱茎秆汁液发酵生产燃料乙醇具有经济上的可行性。

3 讨论

本文通过考察 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, KH_2PO_4 和 $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$

对甜高粱茎秆汁液酒精发酵的影响, 确定了 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, KH_2PO_4 和 $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 的合适添加量为 2 g/L, 5 g/L 和 0 g/L, 终酒精浓度为 94.5 g/L, 酒精产率 $Y_{P/F}$ 为 0.44 g/g; 实验还进一步分析了甜高粱茎秆汁酒精发酵过程中 NO_3^- , NH_4^+ , PO_4^{3-} 的变化情况, 结果显示, 在甜高粱茎秆酒精发酵过程中存在着酵母利用无机氮 NO_3^- 的现象, 这些基团离子的变化规律对于今后甜高粱茎秆汁液酒精发酵的研究具有较好的借鉴作用。成本核算的结果表明, 以甜高粱茎秆汁液为原料进行燃料乙醇发酵在经济上切实可行。从酒精的产率 $Y_{P/F}$ 来看, 实验结果不是很理想, 可能是由于本文述及的甜高粱茎秆汁酒精发酵工艺和条件还未达到最优, 还需在今后的研究中进一步完善。

参考文献:

- [1] 刘荣厚, 李金霞, 沈飞, 等. 甜高粱茎秆汁液固定化酵母酒精发酵的研究[J]. 农业工程学报, 2005, 21 (9): 137- 140.
- [2] X. Zhan, D. Wang, M.R. Tuinstra, S. Bean, P.A. Seib, X.S. Sun. Ethanol and lactic acid production as affected by sorghum genotype and location[J]. Industrial Crops and Products, 2003, 18: 245- 255.
- [3] Helena L C, Ralph P O. Biomass and renewable fuels[J]. Fuel Bioprocess, 2001, 71: 187- 195.
- [4] Ghasem N, Habibo llah Y, Ku S, et al. Ethanol fermentation in an immobilized cell reactor using *Saccharomyces cerevisiae* [J]. Bioresource Technology, 2004, 92: 251- 260.
- [5] Seungdo Kim, Bruce E. Dale. Global potential bioethanol production from wasted crops and crop residues[J]. Biomass and Bioenergy, 2004, 26: 361- 375.
- [6] E. Gnansounou, A. Dauriat, C.E. Wyman. Refining sweet sorghum to ethanol and sugar- economic trade-offs in the context of North China[J]. Bioresource Technology, 2005, 96: 985- 1002.
- [7] 黎大爵, 廖馥荪. 甜高粱及其应用[M]. 北京: 北京科学出版社, 1992.
- [8] 黎大爵. 甜高粱可持续农业生态系统研究[J]. 中国农业科学. 2002, 35(8):1021- 1024.
- [9] 曹俊峰, 姚堵鑫, 张小魁. 发酵甜高粱汁耐高浓度酒精酵母菌的选育[J]. 西北植物学报, 2001, 21(5): 1009- 1012.
- [10] 张恩铭, 刘荣厚, 孙清, 沈飞, 汪彤彤. 营养盐对甜高粱茎秆汁液酒精发酵的影响[J]. 农机研究, 2005, (6) : 175- 177.
- [11] 张惟杰. 糖复合物生化研究技术(第二版)[M]. 杭州: 浙江大学出版社, 1999.
- [12] 张龙翔, 张庭芳, 李令媛. 生化实验方法与技术(第二版)[M]. 北京, 高等教育出版社, 1997.
- [13] J.M. Bvochora, J.S. Read, R. Zvauya. Application of very high gravity technology to the cofermentation of sweet stem sorghum juice and sorghum grain[J]. Industrial Crops and Products, 2000, (11) : 11- 17.
- [14] Wang L J, Zhang Z. Analytical Chemistry[M]. Beijing: Chemistry Industry Publication, 1998.
- [15] Weatherburn M V. Phenol hypochlorite reaction for determination of ammonia[J]. Analytic Chemistry, 1967, 39(8): 971- 974.
- [16] Chen P S, Toribara T Y, Huber W. Microdetermination of phosphorus[J]. Analytic Chemistry, 1956, 28(11): 1756- 1759.

13 家酿酒企业的 38 个产品单元获得 中国酒类产品质量等级认证

本刊讯: 2005 年 9 月, 国家认监委、商务部联合发布《食品质量认证实施规则——酒类》(国家认监委 商务部 2005 年 27 号公告), 这是我国第一项专门针对酿酒行业建立的质量等级认证制度, 随后中国酿酒工业协会在酿酒全行业倡导开展了“质量认证工程”。

近日, 肇庆蓝带啤酒有限公司、内蒙古河套酒业集团股份有限公司、浙江塔牌绍兴酒厂、安徽古井贡酒股份有限公司等 13 家企业的 38 个单元产品获得质量等级认证, 这是继今年 1 月份汾酒、茅台、五粮液、燕京、青岛、张裕、长城、古越龙山等 29 家酿酒龙头企业的 115 个单元产品通过酒类质量等级认证后, 又一批酿酒企业产品通过质量等级认证。

实施酒类质量等级认证, 能够帮助消费者区分优质酒产品、普通酒产品和劣质酒产品, 满足消费者安全、健康、高品质的不同层次消费需求和产品质量识别, 有助于减少流通环节中假酒、劣酒的生存空间, 维护酒类生产流通的健康秩序, 保证广大消费者喝上健康安全、高质量的“放心酒”。实施酒类质量等级认证, 能够使生产企业在提高产品质量, 建立和完善质量管理体系, 加强能力建设, 提高质量安全管理水平的同时, 极大地增强竞争力。实施酒类质量认证制度, 也有利于扶优汰劣营造公平、和谐、诚信、健康的市场环境, 有效规范和加强行业管理。今年是全面落实认证认可事业“十一五”规划的开局之年, 继续加强食品农产品认证工作, 是国家认监委落实国务院加强食品安全工作要求, 从源头抓好食品质量安全, 促进农产品出口, 提高我国农产品综合生产能力的重要手段。

根据《食品质量认证实施规则——酒类》规定, 获得优级产品认证的生产企业必须建立符合良好生产规范(GMP)、危害分析与关键控制点(HACCP)原理要求的质量管理体系, 同时企业产品必须符合相关国家标准优级产品要求; 获得一级和二级产品认证的生产企业的质量管理体系必须符合良好生产规范(GMP)要求, 其产品也必须符合相关国家标准的相应等级要求。(小雨)