

稻米生产燃料乙醇及副产品综合利用技术研究进展

潘敏尧, 杜风光, 史吉平, 王良东, 董青山
(上海天之冠可再生能源有限公司, 上海 201203)

摘要: 综述了稻米生产燃料乙醇技术的研究进展, 阐述了通过副产品综合利用降低乙醇生产成本的方法。介绍了传统发酵、生料发酵、米糠油的提炼、米蛋白的提取、DDGS/DDG 和沼气生产等方面技术的研究进展。

关键词: 燃料乙醇; 稻米; 综合利用

中图分类号: TS262.2; TS261.4; TS261.9 文献标识码: B 文章编号: 1001- 9286(2007)03- 0089- 03

Fuel Alcohol Production by Rice & Research Progress in the Comprehensive Use of Its Byproducts

PAN Min-yao, DU Feng-guang, SHI Ji-ping, WANG Liang-dong and DONG Qing-shan
(Tianziguan Renewable Resources Co. Ltd., Shanghai 201203, China)

Abstract: The production techniques of fuel alcohol by rice were reviewed and the comprehensive use of its byproducts to reduce the production cost of fuel alcohol were illustrated in this paper. Besides, the research progress in traditional fermentation, fermentation by crude materials, the distillation of rice bran oil, the extraction of rice protein, and DDGS/DDG and march gas production etc. were also introduced.

Key words: fuel alcohol; rice; comprehensive use

稻米是人类主要的粮食作物之一。美国农业部数据显示, 2005年世界稻米产量约为4.06亿吨, 是世界上近50%人口的主要食粮。而同期中国稻米产量约为1.27亿吨, 约占世界稻米产量的31%, 居世界首位, 是名副其实的“稻米王国”。

我国稻米消费主要以直接食用为主, 国家相关部门公布的2005年我国稻米消费结构显示, 直接食用消费占我国稻米总消费量的85%左右, 饲料消费占7%, 而工业消费仅占1%。随着我国生活水平的提高, 人民群众对优质稻米的需求日益增加, 相反, 低品质稻米如早籼米等近年来已经很少被直接食用, 这部分稻米正好满足工业生产的要求。随着粮食生产的发展, 稻米资源将相对富足, 工业用稻米的比重将稳步上升。

1 稻米生产燃料乙醇技术

1.1 传统发酵工艺

在石油资源日益枯竭的今天, 以乙醇为代表的生物质能源具有可再生的优点, 同时不会增加温室气体的总排放量, 是一种良好的石油替代品。在我国, 乙醇生产采用较多的原料包括小麦、玉米、甘蔗、薯类等。但近年来低品质的稻米少人问津, 加上大量陈化粮的库存, 稻米

出现了相对过剩的情况。据国家粮食局的数据显示, 近年来工业用稻米保持增长态势, 医药、酒精、调味品行业发展迅速, 导致工业用稻米的产量增加。同时, 由于稻米直链淀粉含量高, 适合发酵生产, 因此采用稻米生产燃料乙醇是一条可行的途径。国内在这方面已经有大量的研究。魏华^[1]等研究了挤压膨化大米对乙醇发酵的影响, 实验表明, 大米经过挤压膨化预处理后, 淀粉糊化率达到89.54%, 与传统蒸煮糊化工艺相比, 缩短了时间, 节约了能耗。何国庆^[2]等对早籼米用于酒精发酵的液化条件进行了探索, 实验结果表明, 在料水质量比为1:3.5、液化酶加酶量为50 u/g米粉时液化效果最好, 实验结果还显示高温高压处理对糖化过程有积极作用。袁敬伟^[3]等人的研究表明, 在初淀粉浓度在18%(w/w)的情况下, 先采用液化酶高温液化, 再用糖化酶糖化, 然后接种发酵, 可以得到酒分为12.7%Vol的发酵醪, 淀粉出酒率为52.48%。采用传统发酵工艺进行稻米乙醇发酵成熟稳定, 在发酵时间、淀粉出酒率等关键指标上与其他淀粉类原料差别不大。

1.2 生料发酵工艺

针对传统发酵工艺流程繁琐、能耗大等缺点, 近年来有学者提出生料发酵工艺, 随着酶工业的发展, 生料

收稿日期: 2006-11-15

作者简介: 潘敏尧(1981-), 男, 硕士。

发酵也成为可能。刘振^[4]等采用带壳稻谷粉碎,按一定比例加水后,接入活性干酵母和复合酶(配方是糖化酶 200 u/g、果胶酶 5 u/g、纤维素酶 10 u/g、酸性蛋白酶 10 u/g),发酵 96 h 可以得到酒分为 15.6 %Vol 的醪液。采用此工艺可以省去糊化、液化和糖化工艺,节约了大量的能耗,同时在酶的作用下,部分纤维素类物质转化成可发酵性的糖,提高了产酒率。但是发酵时间比传统发酵所需时间长,而且酶的成本高,在实际生产中不一定能符合经济要求。汪江波^[5]等也采用带壳稻谷粉碎,不加入液化酶,直接加入糖化酶和接入酵母进行发酵,同时还研究了钙、镁、锌离子和青霉素的加入对发酵的影响。实验结果表明,在最佳发酵条件下,发酵 120 h 可以结束,酒分达到 9.3 %Vol,残糖为 1.08 %,钙、镁、锌等离子的加入对发酵有一定的帮助,但青霉素的加入对发酵基本没有影响。此工艺只采用了糖化酶,酶的成本很低,但发酵时间更长,而且发酵效果也不是很理想。张凤英^[6]等采用免蒸煮法进行了大米酒精发酵,在大米中加入自制的发酵曲,第一天间隔通气,从第二天开始封罐发酵,发酵 9 d 后,残糖低于 1 %,酒度接近传统发酵水平。综上所述,稻米生料发酵产燃料乙醇与传统发酵比较有一定的优点,但由于成本等方面的原因,目前应用并不广泛。相信随着研究的深入和酶工业的发展,稻米生料发酵燃料乙醇会有很大的发展。

2 稻米生产酒精副产品的综合利用技术

采用传统工艺流程生产乙醇,大概需要 3 t 大米才能生产 1 t 乙醇,如果按照新早籼米 1400 元/t 来算,生产 1 t 乙醇原料成本就需要 4200 元,如果再算上能耗、水耗、人力、废水处理等开支,1 t 乙醇的成本更高,而国内市场上燃料乙醇售价约为 5500 元/t,即使算上国家补贴,燃料乙醇企业也只能维持在保本微利的状态,这并不利于燃料乙醇的大规模普及。发酵生产燃料乙醇只利用了稻米中的淀粉,而稻米中有许多非淀粉成分并没有得到有效的利用,造成资源的浪费。如果能把这些资源充分利用起来,开发出高附加值的副产品,那将有助于进一步降低燃料乙醇的生产成本,提高企业的经济效益。事实上,国内外已经有很多这方面的研究,一些成果已经产业化并收到了良好的经济效益。

2.1 米糠油

米糠是碾米工序的副产物,在糙米碾白过程中,较疏松的皮层组织及部分胚组织在摩擦力的作用下脱落,夹杂部分碎米排出碾米机,这部分物料就是通常所说的米糠。米糠中含有大量的油脂(约 20 %),是良好的油料资源,而且米糠油不饱和脂肪酸含量高达 70 %以上,亚油酸和油酸比例接近 1:1,符合世界卫生组织推荐的最佳比例^[7],是一种优质、健康的食用油。米糠油的营养价值已经被越来越多的人认识,利用米糠生产米糠油的工艺也比较成熟。

从米糠到米糠油一般要经过 3 个工艺步骤,即米糠

脱酶稳定化、米糠毛油的提取和米糠油的精制。新鲜米糠中含有大量的脂肪酶,米糠中的油脂在酶的作用下会迅速水解产酸,该过程非常快,数小时之内酸值成倍地上升并产生不良气味,因此米糠的脱酶稳定化技术是米糠油加工的关键步骤。米糠脱酶稳定化的方法有很多种,但最成熟的是挤压脱酶法,通过高压的作用使脂肪酶失活。美国 RICE-X 公司发明的米糠挤压技术,可使残余脂肪酶活力小于 4 %,米糠可稳定保存 1 年^[8]。米糠毛油的提取常用的方法包括物理压榨和浸出法,物理压榨工艺简单,设备要求低,油的品质好,但出油率低,资源没有得到充分利用。浸出法主要采用己烷等有机溶剂浸提,通过萃取法把油脂从原料中提取出来。浸出法提取效率高,溶剂可以回收利用,但对设备要求也高,同时还会有残溶的安全性问题。除了传统的提取方法外,研究者还提出了很多新的油脂提取方法,如二氧化碳超临界萃取^[9]、水介质浸出^[10]、水酶法提取^[11]等,但由于成本、提取效果等因素的影响,这些方法都只能停留在实验室试验阶段。米糠油中含有游离脂肪酸、磷脂、糠蜡、蛋白质、色素等杂质,需要进行精炼才能获得精制米糠油。常用的方法是物理精炼法,米糠油通过脱胶、脱色、脱酸、脱蜡、脱脂等处理后,可获得精制米糠油^[12]。

2.2 米蛋白

大米蛋白是一种优质的植物蛋白,它的氨基酸组成配比合理,与 FAO/WHO 推荐的蛋白质氨基酸最佳配比模式相近,生物价(BV)和蛋白质效用比(PER)在植物蛋白中几乎是最好的,可与动物蛋白媲美。但由于种种原因,大米蛋白在近几年才得到人们的重视,而且大米蛋白市场潜力巨大。因此,开发大米蛋白产品对降低稻米乙醇生产成本、提高综合经济效益有很大的好处。

根据原料预处理和乙醇生产工艺的不同,大米蛋白可以从米糠、大米、米糟等原料中提取。米糠中蛋白质含量高达 15 %以上,经过脱脂的米糠蛋白质含量更高,是优良的蛋白质提取原料。Padhye^[13]最早提出采用碱液提取可以去除米糠中的纤维素。Wang^[14]采用植酸酶和纤维素酶处理脱脂米糠,获得了蛋白质含量为 92 %的大米蛋白,蛋白质得率为 74.6 %,是米糠蛋白提取较理想的办法。国内也有学者进行过类似的研究,金世合^[15]等利用复合酶处理脱脂米糠,降低了米糠中半纤维素和植酸盐含量,使蛋白质的提取率和纯度明显提高,米糠蛋白产品的蛋白含量达到 80.2 %,总糖含量仅为 3.7 %。

大米中蛋白质含量为 8 %~12 %,直接从大米中提取蛋白,碱法是目前较成熟的办法。稀碱溶液可以使大米淀粉结构疏松,同时碱对谷蛋白有降解作用,可以使大米淀粉中的蛋白分子溶解出来^[16]。Evelynmae^[17]等人用 0.1 mol/L 的 NaOH 以 1:10 的料液比提取 1.5 h,蛋白质提取率可以达到 98 %。孙庆杰^[18]等用 0.09 mol/L 的 NaOH,采用 1:7 的料液比,在室温环境下可获得蛋白质纯度为 80.16 %的大米蛋白。在较高碱浓度下可获得较高的蛋白质提取率,但同时由于非蛋白物质也溶于高浓

度碱液, 导致了最终蛋白质纯度不高。易翠平^[19]等用 0.05 mol/L 的 NaOH 进行提取, 室温下提取 2 h, 得到纯度为 94.03 % 的大米分离蛋白, 蛋白质得率为 63.37 %。虽然低浓度碱条件下提取蛋白质得率不高, 但是没有提取出来的蛋白正好作为乙醇发酵的氮源, 提取蛋白后剩下纯度较高的淀粉, 可以直接进入糊化液化工序进行乙醇发酵。

大米在糊化、液化后进行过滤或离心, 清液进入糖化工序, 固体残渣就是通常所说的米糟。如果采用此工艺路线生产乙醇将会产生大量的米糟副产品, 米糟中蛋白质含量高达 40 % ~ 60 %, 可以作为蛋白质提取的原料。Shih^[20]等先后用 α -淀粉酶和葡萄糖淀粉酶处理米糟, 获得蛋白质含量为 85 % 的大米蛋白, 再用纤维素酶和木质素酶处理可以得到 91 % 的大米蛋白。代丽红^[21]等先采用正己烷对米糟进行浸提脱脂, 然后用热水多次洗涤米糟, 获得了蛋白质纯度为 72.5 % 的大米蛋白, 并且蛋白质回收率可达到 94.6 %。采用该法提取大米蛋白得率高, 但由于米糟成分复杂、大米经高温处理变性等原因, 最终大米蛋白的品质并不高。

2.3 DDGS、DDG 和沼气

酒糟废液组成成分复杂, 含丰富的可供利用的营养物质, 如蛋白质、脂肪、纤维素、维生素 B 族、甘油、有机酸、发酵残余的碳水化合物(如麦芽糖、糊精)等^[22], 直接排放会对环境造成巨大的污染。利用酒糟废液生产 DDGS、DDG 饲料可以回收大量的营养物质, 不但资源得到充分的利用, 有效降低了乙醇的生产成本, 同时废水中大量的有机物质得到了处理, 减轻了乙醇生产对生态环境造成的压力, 是常用的酒糟废水处理办法。所含可溶物干酒糟(DDGS)是将酒糟中的废液和废渣全部蒸干而获得的高蛋白饲料。该法回收酒糟废料中的所有干物质, 有机物料利用效率高。但由于乙醇生产废水量大, 此法需要蒸干所有废水, 能耗非常大, 从经济角度考虑并不划算。干酒糟固形物(DDG)的生产则可以避免能耗过大的问题。酒糟废液中含有大量的固体物质, 可以先采取过滤或离心的办法把固体分离出来, 然后把固体干燥则得到 DDG。此法不需要蒸干大量的废水, 能耗大为降低, 而生产 DDG 剩下的废水则可以进行厌氧发酵生产沼气, 再经过耗氧的后处理就可以使废水达标排放, 不会对环境造成太大的影响。

3 结语

由于技术的原因, 现阶段燃料乙醇的生产主要还是以粮食作物为主, 随着工业用稻米产量的增加和大量陈化粮的出现, 稻米将会成为燃料乙醇生产的又一重要原料。发酵工艺的改进还在进行, 生料发酵工艺的出现为进一步降低生产成本带来了希望。

在乙醇生产成本居高不下的今天, 资源的综合利用是每个燃料乙醇生产企业必须面对的问题, 除了上面提到的几个方面, 稻米资源的综合利用还包括: 谷壳发电、谷壳纤维素生产乙醇、米糠活性物质的综合开发利用、

发酵过程中二氧化碳的回收与利用等。由此可见, 只要合理设计综合利用路线, 以高附加值、副产品的利润抵消乙醇生产的高成本, 以稻米作为原料生产燃料乙醇是大有前途的。

参考文献:

- [1] 魏华, 王水兴. 大米挤压膨化对传统酒精发酵的影响[J]. 食品与发酵工业, 1995, (1): 8- 12.
- [2] 何国庆, 尹源明, 葛红娟. 早籼米酒精发酵的液化条件初探[J]. 中国水稻科学, 2002, 16(4): 375- 377.
- [3] 袁敬伟, 李春玲, 刘辉. 大米发酵生产酒精的工艺研究[J]. 酿酒, 2003, 30(2): 33- 34.
- [4] 刘振, 周兴国, 曾爱武. 稻谷生料发酵生产乙醇研究[J]. 化学工程, 2006, 34(3): 49- 52.
- [5] 汪江波, 薛海燕, 邹玉玲. 早籼稻谷生料发酵生产酒精的工艺研究[J]. 酿酒科技, 2005, (4): 58- 60.
- [6] 张凤英, 汤凯洁, 王伯华. 免蒸煮大米酒精发酵特性的研究[J]. 酿酒, 2003, 30(4): 35- 37.
- [7] 肖少香. 米糠油的营养价值及加工技术新进展[J]. 中国油脂, 2003, 28(4): 83- 84.
- [8] 姚惠源. 稻米深加工[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004.
- [9] 王文侠. 超临界二氧化碳萃取米糠油的生产工艺研究[J]. 食品工业科技, 2005, 26(8): 107- 112.
- [10] P. Hanmoungjai et al. Extraction of rice bran oil using aqueous media. [J]. J. Chem. Technol. Biotmhnol, 2000, 75: 384- 352.
- [11] P. Hanmoungjai, D L Pyle, K Niranjana. Enzymatic process for extracting oil and protein from rice bran. [J] JAOCS, 2001, 78 (8): 817- 821.
- [12] 钟科贤. 米糠一次浸出及米糠油物理精炼[J]. 中国油脂, 2004, 29(4): 56- 60.
- [13] Padhye V. W., Salunkhe D. K., Extraction and characterization of rice proteins[J]. Cereal Chem., 1979, 56: 389- 393.
- [14] Wang M. et al., Preparation and functional properties of rice bran protein isolate[J] J. Agric. Food Chem., 1999, (47): 411- 416.
- [15] 金世合, 周素梅, 陈正行. 酶法提取脱脂米糠中蛋白质的研究[J]. 食品科技, 2003, (11): 89- 92.
- [16] 阮文海, 张建国, 熊文波. 大米蛋白碱法提取工艺的研究[J]. 食品与机械, 1992, 27(1): 21- 22.
- [17] Evelynmæ S. T., Bernardita V. E., Juliano B. O., Studies on the extraction and composition of endosperm gluten and prolamin[J]. Cereal Chem., 1971, 48: 168- 181.
- [18] 孙庆杰, 田正文. 碱法提取大米浓缩蛋白工艺条件的研究[J]. 食品工业科技, 2003, 24(9): 38- 40.
- [19] 易翠平, 姚惠源. 高纯度大米蛋白和淀粉的分离提取[J]. 食品与机械, 2004, 20(6): 19- 21.
- [20] Shih F., Food of 21st century-food and resource. Technology Environment() [M]. Beijing: China Light Industry Press. 2000, 406- 410.
- [21] 代丽红, 魏安池. 利用米糟制备食用大米浓缩蛋白[J]. 粮食与油脂, 2004, (2): 13- 14.
- [22] 方亚叶, 石贵阳. 酒精废糟液的综合处理[J]. 酿酒, 2003, 30 (1): 74- 78.