

酒精生产中几个问题的讨论

张国红¹ 段 钢²

(1.河南天冠企业集团有限公司,河南 南阳 473000;2.杰能科(中国)生物工程有限公司,江苏 无锡 214028)

摘 要: 对蒸煮温度的高低对酒精生产中液化程度、残淀粉的高低、发酵中染菌、发酵中 pH 值的控制、生料发酵和原料转化率的影响进行讨论,指出我国酒精行业的发展应充分地运用科学技术,使酒精生产水平提高到新的高度。

关键词: 酒精生产; 蒸煮温度; 酶制剂; 发酵 pH 值; 生料发酵

中图分类号: TS262.3; TS261.4

文献标识码: B

文章编号: 1001-9286(2012)06-0078-04

Discussion on Some Problems in Alcohol Production

ZHANG Guohong¹ and DUAN Gang²

(1.Henan Tianguan Enterprise Group Co.Ltd, Nanyang, He'nan 473000;2.Genencor(China) Bioengineering Co Ltd,

Wuxi, Jiangsu 214028, China)

Abstract: The effects of cooking and steaming temperature in alcohol production on the conversion ratio of starch to alcohol, residual starch content, pH value control, bacteria contamination, liquefying degree were investigated and it was pointed out that alcohol manufacturing enterprises should use latest scientific measures to upgrade alcohol production levels.

Key words: alcohol production; cooking and steaming temperature; zymoz; fermenting pH value; uncooked raw materials fermentation

在过去十年里,随着燃料乙醇在我国的发展,还有石油基化学品价格的迅速攀升,使发酵酒精产量不断增加。2010 年全国发酵酒精产量达 825.29 万 kL,比 2009 年增加 10.78 %;2011 年上半年的生产量达 406.08 万 kL,比 2010 年上半年增加 7.46 %^[1-2]。虽然,我国的酒精生产量在逐步稳定的增长,但是在原材料和能源价格上涨所导致的成本上升、《发酵酒精和白酒工业水污染物排放标准》(GB27631—2011) 中更加严格的各项指标及国家环保部开展酒精生产企业环保核查工作等各方面的压力下,国内不少酒精生产企业举步维艰。行业希望通过技术革新和加强管理来解决企业面临的问题。

我国发酵酒精工业技术水平经过半个世纪的发展和不断进步,仍与世界先进水平存在差距。其中重要的一个原因是国内在酒精生产中的一些思想方法上存在误区,很大程度影响了我国酒精工业生产水平的提高。比如存在蒸煮温度对液化效果、染菌控制、残余淀粉及淀粉出酒率的影响等问题上存在误区。

过去十年间,美国酒精生产发展因为燃料酒精的需求而飞速发展。与酒精生产有关的研究和技术也有很大发展。这些发展和变化非常值得国内企业借鉴。下面就几个行业关心的重要问题分别展开论述。

收稿日期:2012-04-20

作者简介:张国红(1973-),男,河南南阳人,硕士,工程师,现任中国酿酒工业协会酒精分会秘书长;段钢(1966-),男,辽宁沈阳人,工学博士,教授,亚太技术总监,研究方向:酶制剂应用和工业生物技术。

1 蒸煮温度

我国的多数酒精厂的最终蒸煮(喷射)温度还是保持在 100 ℃以上。在世界范围内,从谷物、淀粉质原料生产酒精近几年主要的工艺变化就是蒸煮温度的降低。在美国燃料酒精大发展 10 年前到前两年,ICM 工艺设计几乎垄断全美。其典型的液化工艺是采用 105 ℃喷射。而 DELTA-T 的工艺则是无喷射器,85 ℃左右直接蒸煮。现在在美国大多数酒精厂都采取 85~90 ℃的液化工艺。这个变化的原因主要有 3 个:一是随着非常高效液化酶的出现,结合新型糖化酶和酵母,85 ℃也可得到很高的转化效率(高于 90 %);另外一个原因是 DDGS 的颜色在相对低温的蒸煮温度下保持金黄而不发暗;还有一个重要的原因就是能源的节省。有的人会认为,在工厂里热可以回收,但热量的回收需要设备,另外冷却也需要耗能。

研究表明^[4],关于相对低温蒸煮的另一个好处是糖损失的减少。减少出自两个方面,一个是谷物/淀粉质本身含有糖,见表 1^[5];还有大多数工厂有预液化过程或温/热水配料过程,而该过程有至少 30 min 左右,在高性能的液化酶作用下,DE 值已经发展相当高。表 2 表明,DE 值为 20 的预液化糖浆的糖谱^[3],可见其中单糖和

双糖量已在 10 % 左右。可想而知, 这样的浆料再经过 100 °C 以上喷射, 会有相当的糖与谷物中的蛋白、游离氨基酸形成非发酵糖^[6-7]。

表 1 谷物中的游离糖^[5] (%)

原料	葡萄糖	果糖	蔗糖	棉籽糖	总糖
小麦	0.02~0.03	0.02~0.04	0.57~0.80	0.54~0.70	1.31~1.42
大麦	0.1~0.2	0.1	1.9~2.2	—	2.0~3.0
褐米	0.12~0.13	0.11~0.13	0.60~0.66	0.1~0.2	0.96~1.10
碎米	0.04	0.03	0.14	0.02	0.22~0.45
高粱	0.09	0.09	0.85	0.11	0.5~2.5
玉米	0.2~0.5	0.1~0.4	0.9~1.9	0.1~0.3	1.0~3.0
燕麦	0.05	0.09	0.64	0.19	1.4
黑麦	0.08	0.1	1.9	0.4	3.2

表 2 85 °C (预) 液化后的糖谱

DP1	DP2	DP3	DP4	DE
3~5	5~8	10~15	75	20

因此, 低温蒸煮过程后, 淀粉酒精转化率不但没有下降, 反而由于游离糖和预液化糖的充分利用而有所提高。那么既然低温蒸煮有如此好处, 为什么国内酒精厂不采用低温蒸煮工艺呢? 这就要谈谈下面的问题, 对染菌的情况进行分析。

2 染菌的控制

酒精发酵过程中的染菌是很多生产企业待解决的问题。虽然世界酒精生产的新趋势是低温蒸煮, 但很多厂家仍坚持用高温蒸煮, 其原因是认为高温蒸煮对原料和清液的杀菌更有效。笔者模拟了酒精蒸煮过程中 85 °C 和 105 °C 对灭菌的影响^[4], 包括有无杀菌剂 FERMSURE 的影响, 过程见图 1。

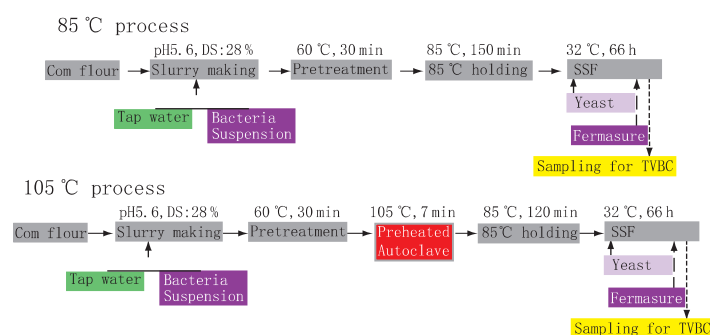


图 1 85 °C 和 105 °C 蒸煮过程对酒精发酵过程中灭菌的影响

检测分析细菌数的结果见图 2, 从图 2 可看出, 不管是用自来水配料、额外加细菌和使用杀菌剂的情况下, 于 85 °C 和 105 °C 的细菌数基本相同。如果是在非常稀的底物浓度下, 可能有些区别, 但在酒精生产的实际条件下, 干物的浓度高达约 30 %, 如果 85 °C 灭不掉的, 105 °C 的灭菌效果亦不佳。

图 3 中表明, 发酵后酒精度在不同情况下的比较结

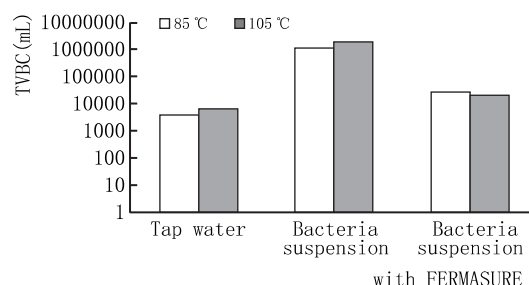


图 2 细菌数在 85 °C、105 °C 和有灭菌剂情况下的比较

果, 从图 3 可看出不同的蒸煮温度下并无大差别。

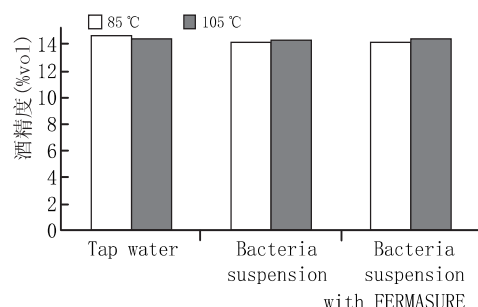


图 3 在 85 °C、105 °C 和有灭菌剂情况下的酒精度比较

图 4 中列出了在不同比例清液回配时, 不同蒸煮温度下, 发酵后酒精度的情况, 基本上是 85 °C 的结果会稍好些, 主要是因为清液中含有更多的游离糖, 这些糖在低温下的损失可能更少些。

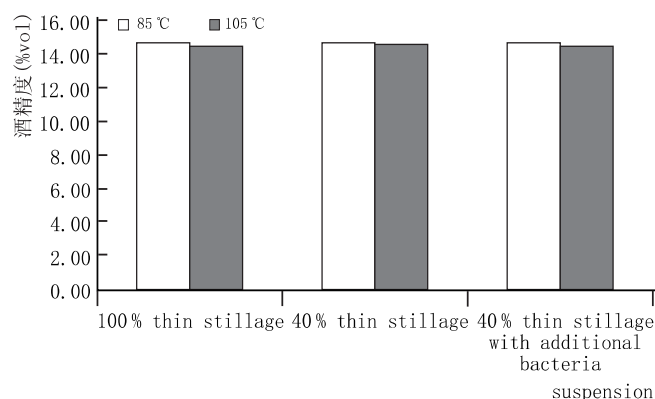


图 4 在不同清液回配比例下 85 °C、105 °C 和有灭菌剂情况下的酒精度比较

其实发酵过程染菌的控制不只是蒸煮过程中的灭菌, 现有的酒精生产中的染菌很多是在后续工段中, 如发酵罐和过程管路中的死角才是染菌的主要原因。

3 残淀粉的问题

首先, 讨论经常提及的残淀粉问题。通常认为, 高残淀粉和高残糖是高浓发酵的“必然”产物, 这种想法是很多酒精生产企业迟迟不进行浓醪发酵的一个主要原因。然而, 如果对比美国酒精工业过去十年左右从普通发酵 (12 %vol~15 %vol) 到浓醪发酵 (16 %vol~19 %vol) 的

变化,残淀粉并没有提高,见表3^[8](21世纪前几年的结果)和表4^[9-10](近几年的结果)和图5^[11](最新研究结果)。这里残淀粉的数据都是用酶法测定的,与国内行业用的酸法有些不同。酸法是用稀酸水解发酵渣,因此有些纤维类物质会对结果产生某些影响;而酶法是把残渣先用过量的淀粉酶水解后再糖化,最后测定葡萄糖值然后折成残淀粉。杰能科在美国的科学家们也同样监测酒精生产企业中残淀粉的变化,应用同样的酶水解方法,得到类似的结果。在此引用其他科学家公开发表的数据表明,残淀粉都大约在5%。而用同样的方法测定我国主要酒精生产企业的残淀粉,数值大都在1%~1.5%。

表3 2002^[3](Spiehs), 2004^[4](Belyea)年残淀粉数据

DDGS	Spiehs, 2002	Belyea, 2004
水分	11.1	-
干物	88.9	-
总质量	100	
粗蛋白	30.2%	31.3
粗脂肪	10.9%	11.9
粗纤维	8.8%	10.2
(残)淀粉	-	5.1
ADF 纤维	16.2%	17.2
灰分	5.8%	4.6

表4 DDGS 成分 2008 年, 普度大学和美国能源部的数据^[5, 6]

项目	指标	项目	指标
干物	88.8	(残)淀粉	5.2
水萃物	24.7	木聚糖和阿拉伯糖	13.5
醚萃取物	11.6	木糖	8.2
粗蛋白	24.9	阿拉伯糖	5.3
葡萄糖(总)	21.2	灰分	4.5
纤维素	16	总干物	100.4

由此可见,在过去的十年里,随着干物的提高,酒精度的提高,残淀粉并没有同时提高,基本保持在5%左右。而同时,玉米淀粉酒精转换率却保持在90%,甚至更高。因此,残淀粉与浓醪发酵酒精度高低、残淀粉的水平并无必然联系。而国内企业酒精的生产转化效率即使不作浓醪发酵,也达不到那么高。很多企业使用各种办法追求低残淀粉,包括延长发酵时间。美国酒精企业的发酵时间基本上是2d,而国内企业大多是2~3d。不少国内企业采用保持较高蒸煮温度的方法来保持低残淀粉。

4 pH值的控制

普遍观点是酒精发酵过程若要控制染菌,应将发酵的pH降低,低于4,甚至更低。但这种措施带来的问题是:低pH值抑制了细菌的生长,也同时降低了糖化酶的工作效率,更抑制了酵母生产酒精的效率。众所周知,酵母工作的最佳pH值大约为5, pH值低于4时,酵母作用会大打折扣^[3]。图6为不同微生物发酵的最佳pH值。新

的研究结果^[13-14]表明:在pH 4.5~5.5范围内开始发酵,不但可以节约酸和调节pH值的步骤,而且可以提高酒精生产的效率。利用里氏木霉生产新型糖化酶具有更广泛的pH值适应性,比传统的黑曲糖化酶更有优势^[13],见图6,更适合在整个酒精发酵过程中不需调pH值的单一pH值(或UNI-pH)的过程^[14]。

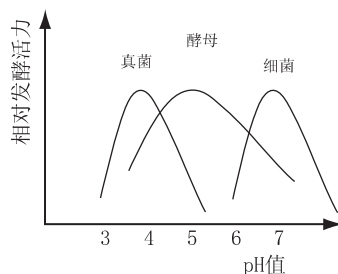
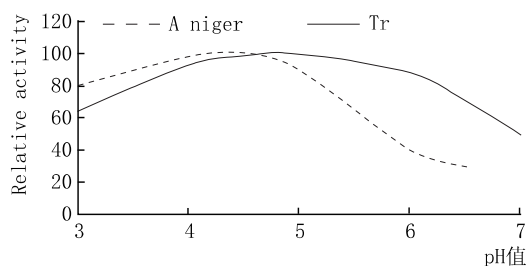


图5 不同微生物发酵的最优 pH 值

图6 里氏木霉(*Tr*)和黑曲(*A. niger*)糖化酶活力随 pH 值的变化

5 生料发酵

生料发酵无疑是淀粉质类原料生产生物酒精未来最有竞争力的技术之一^[14-15]。生料发酵在欧美已得到很好的发展,但在我国仍还持怀疑的态度,特别是对染菌的担心。其实染菌的控制,一是要养成良好的清洗和保持习惯,二是在发酵初期采用合适的酵母接种量,使酵母在料液中占绝对优势^[17]。现在酒精厂中即使用高温喷射,也只是暂时杀菌,到了后面的罐(特别是顶部)和管路,细菌又开始富集。除了清洗外,燃料酒精的生产厂常用不同类型的抗生素来处理这个问题。还有的应用次氯酸类有关的化学品,如FREMSURE来杀菌。生料发酵的一大优点就是无粘度问题^[16]。

图7中显示了2种发酵过程中酵母数量的变化,生料过程中的酵母数量一直都比传统过程低,但发酵的结果并不比传统过程差。这说明系统中的糖可更多地用于酒精合成而不是消耗在细胞生长上。这就是实际分解中,生料发酵的残渣总是比传统发酵少的原因。

研究表明^[17-18]:对于高浓发酵,采用不同温度梯度策略,通过合适的逐级降温培养方式,用玉米和高粱,使用普通酒精干酵母。在绝对干物浓度35%条件下,发酵时间70h左右,酒度可达到20%vol以上。可见,对于超高

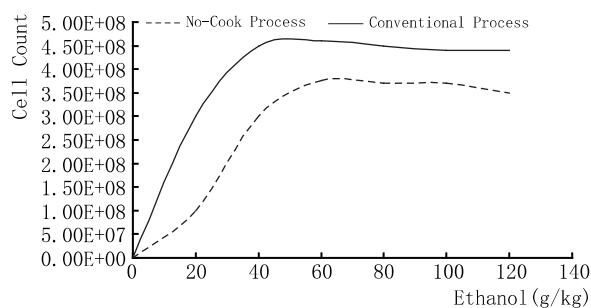


图7 发酵过程中的酵母数量变化

浓度酒精生料发酵,及时合理调整发酵温度至关重要。

6 淀粉质原料发酵转化成酒精过程中的物料平衡

原料到酒精的转化率到底可以提高到多少?从淀粉发酵中的物料平衡讨论时,常常着重减少残糖、残淀粉和杂质,却忽视酵母的问题。酵母可能消耗近10%的糖来供自身的生长,而并不是所有的酵母产酒效率都一样,生长期的酵母的产酒速率是非生长期的30倍^[19],因此要在给酵母提供合适的条件,在合适的时间利用酵母,这是未来努力的一个重要方向。

7 展望

在工业生物技术的迅速发展带动下,很多新的酶种出现,可使以前认为不可能实现的事情如超高浓度发酵、生料发酵等变为可能或更经济,同时减少单元操作、节省化学品消耗、降低能源消耗、提高转化率等^[20-21]。希望我国酒精生产行业能解放思想,尊重科学,而不是臆断,使我国酒精事业走上健康的、可持续发展的大道。

参考文献:

- [1] 王琦.2010和2011年上半年酒精行业经济运行形势分析,中国酿酒工业协会酒精分会2011年年会资料汇编[C].2011:1-17.
- [2] 张国红.我国和世界酒精工业现状[J].酒精,2010(4):1-9.
- [3] 段钢.2011年全国酒精工业年会,大会报告,中国酿酒工业协会酒精分会2011年年会资料汇编[C].
- [4] 许宏贤,王欣,段钢.玉米原料酒精生产低温液化工艺的影响[J].中国酿造,2012(3):52-55.
- [5] Karel K., Handbook of Cereal Science and Technology Second

Edition[M]. CRC press,2000.

- [6] 吴惠玲.影响美拉德反应的几种因素研究[J].现代食品科技,2010,26(5):440-441.
- [7] 吴少雄.温度对美拉德反应的研究[J].食品科学,2005,26(7):63-66.
- [8] Spiehs, M.J., Whitney M.H., and Shurson G.C.Nutrient database for distillers dried grains with solubles produced from new ethanol plants in Minnesota and South Dakota[J]. J.Anim.Sci. 2002,10:2639-2645.
- [9] Belyea R.L., Rausch K.D., Tumbleson M.E.Composition of corn and distillers dried grains with solubles from dry grind ethanol processing[J].Bioresource Technology,2004,94:293-298.
- [10] Kim Y,Nathan S et. al Composition of corn dry-grind ethanol by-products: DDGS, wet cake, and thin stillage[J]. Journal: Bioresource Technology, 2008,99:5165-5176.
- [11] Han, J.C. and Liu, K.S. 2010. Changes in composition and amino acid profile during dry grind ethanol processing from corn and estimation of yeast contribution toward DDGS proteins[J]. J. Agric. Food Chem. 58:3430-3437.
- [12] 钱莹,段钢.单一 pH 乙醇生产新过程的研究[J].食品与发酵工业,2010,36(1):81-84.
- [13] 钱莹,段钢.酒精生产新过程的研究[J].酿酒科技,2011(1):70-72.
- [14] 段钢.新型酒精工业用酶制剂技术与应用[M].北京:化学工业出版社,2010.
- [15] 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.
- [16] 段钢.生料发酵生产酒精和其中的工程问题[J].生物技术产业,2009(4):19-24.
- [17] 许宏贤,段钢.温度对超高浓度酒精生料发酵体系的影响[J].生物工程学报,2010(26):330-334.
- [18] 许宏贤,段钢.玉米原料超高浓度酒精发酵[J].食品与发酵工业,2012,38(1):77-82.
- [19] Jacques KA, Lyons TP and Kelsall DR, Eds. The alcohol textbook[M].4th edition.Nottingham University Press.Nottingham, UK.
- [20] 段钢.新型工业酶制剂的进步对生物化学品工业生产过程中的影响[J].生物工程学报,2009,25(12):1808-1818.
- [21] 许宏贤,段钢.固态间歇补料乙醇生料发酵新工艺[J].生物工程学报,2009,25(2):200-206.

稻花香向贫困地区农村学生捐赠爱心包裹

本刊讯 5月10日,湖北省2012年爱心包裹项目启动仪式在华中师范大学隆重举行。稻花香酒业中邮分公司向贫困地区农村学生捐赠了学生型美术爱心包裹、体育爱心包裹和音乐爱心包裹共120个。此次活动由湖北省扶贫办、湖北省扶贫基金会和湖北省邮政公司联合举办,与会单位和个人现场共捐赠价值达30万元的爱心包裹,全部定向捐给罗田、竹山两县中小学校,惠及3000名贫困地区学生。

爱心包裹项目是由中国扶贫基金会在2009年发起的一项全民公益活动,致力于改善贫困地区农村小学生综合发展问题和生活条件。该项目通过组织爱心包裹捐赠、音体美教师培训、志愿者支教等形式,改善贫困地区农村小学音体美教学现状和学习生活条件,给孩子们送去一对一的关爱,圆孩子们的童年梦想。

据了解,稻花香集团始终秉持“强企富民、回报社会”的发展理念,在企业取得良好经济效益的同时,时刻不忘为地方经济发展和公益事业作贡献。目前,该集团累计投入到抗灾救灾、扶危济困、希望工程、公共设施建设、社会办学等方面的资金已逾亿元。(韩庆杰)