

# 酒精糟发酵产燃料乙醇的研究\*

汤 斌<sup>1</sup>, 陈中碧<sup>1</sup>, 张庆庆<sup>1</sup>, 张金星<sup>2</sup>, 张庆龙<sup>2</sup>

1(安徽工程科技学院生物化学工程系, 微生物发酵安徽省工程技术研究中心, 安徽 芜湖, 241000)

2(阜阳种子酒厂, 安徽 阜阳, 236000)

**摘 要** 对酒精糟成分进行了测定, 并以其为原料, 利用不同浓度的稀  $H_2SO_4$  在均相反应器中进行高温水解, 获取可发酵性还原糖, 供耐高温酿酒高活性干酵母进行乙醇发酵。结果表明, 酒精糟经高温稀酸预处理后可被再次生物转化为酒精; 以 1.0% (w/w) 的稀  $H_2SO_4$  在 130℃, 保温 2h 的预处理条件下, 水解还原糖浓度达 70.7g/L, 经酵母发酵最终得乙醇浓度为 28.3 g/L, 转化率为 1.0 kg 乙醇/5.0kg 酒精糟。

**关键词** 酒精糟, 预处理, 可发酵性糖, 乙醇

酒精是一种重要的工业原料, 广泛应用于化工、军工、医药卫生等领域, 同时又是最有潜力可替代石油等资源的可再生能源<sup>[1]</sup>, 因此具有十分广泛的应用和发展前景。酒精糟是以淀粉质、糖质等原料生产酒精的副产物。我国是酒精生产大国, 总产量位居世界第 3 位<sup>[2]</sup>, 每年要排放大量的酒精糟液。酒精糟液中含有机物含量高, 具有较高的 BOD 值 (28~35g/L) 和 COD 值 (35~45g/L), 如直接排放不但会造成环境污染, 而且浪费了大量的有效资源<sup>[3,4]</sup>。

在以往的研究中, 酒精糟被用作生产沼气、生物饲料<sup>[5]</sup>、香菇多糖<sup>[6]</sup>以及富集微量元素<sup>[7]</sup>等的原料。由于酒精糟含有纤维素和半纤维素组分, 将其糖化后再次转化为酒精, 目前报道还不多。本文运用稀  $H_2SO_4$  法对酒精糟进行高温水解, 对酸度、预处理温度及保温时间进行了系统综合的研究, 并选取优化条件, 利用耐高温酿酒高活性干酵母将酒精糟再次转化为酒精, 对降低企业生产成本, 增加酒精产量以及进一步降低对环境造成的危害, 开辟酒精糟新的利用途径有着重要意义。

## 1 材料与方法

### 1.1 试验材料与设备

#### 1.1.1 材 料

菌种: 耐高温酿酒高活性干酵母, 购自湖北安琪酵母股份有限公司。

酒精糟: 取自阜阳种子酒厂; 80℃ 烘干, 粉碎, 过 40 目筛备用。

$H_2SO_4$ , 分析纯试剂。

#### 1.1.2 设 备

KLJX-12 型均相反应器, 烟台高新区科立自控设备研究所; TU-1800PC 型紫外可见分光光度计, 北京普析通用仪器有限责任公司; YSI2700 型生化分析仪, 美国 YSI 公司。

### 1.2 实验方法

#### 1.2.1 酒精酵母活化

将酵母用 35~40℃ 的 2% 的葡萄糖或 4~5°Bx 的稀糖化醪复水 15~20min, 然后温度降至 34℃ 以下活化 1~2h 即可。

#### 1.2.2 发酵培养基

稀酸水解液 100 mL (高温处理液 3 500 r/min 离心 5 min, 取上清液), 氮源 [ $m$ (尿素):  $m$ (硫酸铵) = 1:1] 10g/L, pH 4.0~4.5, 于 112.5℃ 下灭菌 15~20min。

#### 1.2.3 酒精糟成分分析

纤维素、半纤维素等含量测定见参考文献[8]。

#### 1.2.4 还原糖浓度

采用 DNS 法<sup>[9]</sup>测定。

#### 1.2.5 酒精浓度

采用生化分析仪测定。

## 2 结果与分析

### 2.1 酒精糟组成成分

根据 1.2.3 所述方法测得酒精糟(干基)成分, 见表 1。

第一作者: 学士, 教授。

\* 安徽省高校自然科学基金重点资助项目(KJ2007A018)

收稿日期: 2008-08-18, 改回日期: 2008-10-13

表1 酒精糟成分含量

组分	纤维素	半纤维素	淀粉	果胶	可提取物	灰分	木质素及其他
含量/%	54.67	6.30	3.20	2.90	1.96	4.35	26.62

由表1可知,酒精糟中纤维素含量达60.97%,加上淀粉和果胶等物质多糖组分共占67.07%。说明完全可采用稀酸对其进行预处理,以获取高浓度的可发酵性还原糖,供酵母发酵乙醇用。另外,酒精糟中的其他组分可能是蛋白质、氨基酸等营养物质,所以高温处理后的残渣仍然可被用于生产动物饲料等产品。

## 2.2 酒精糟的预处理

使用均相反应器,以40目的酒精糟为原料,以1:8的料液比分别进行不同酸度、不同温度、不同保温时间等试验。出罐后将处理液离心,采用DNS法测定上清液的还原糖浓度。结果见图1~图4。

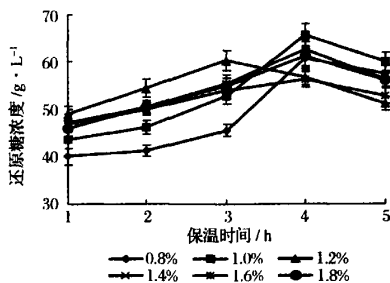


图1 110℃时酸度对还原糖浓度的影响

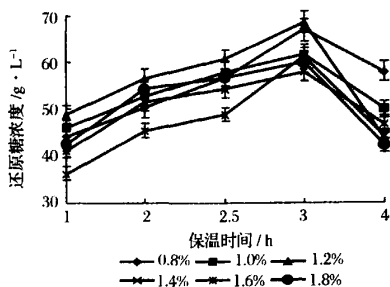


图2 120℃时酸度对还原糖浓度的影响

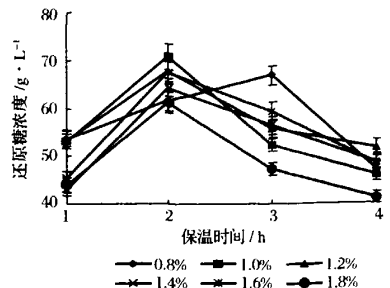


图3 130℃时酸度对还原糖浓度的影响

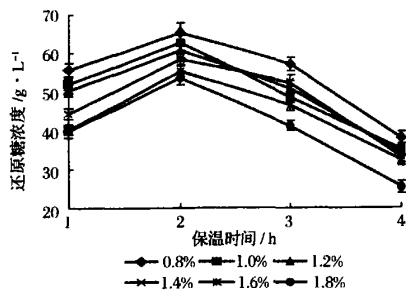


图4 140℃时酸度对还原糖浓度的影响

(1) 由图1~图4可知,该酒精糟经稀酸高温预处理可得到高还原糖浓度的水解液,当反应条件为酸度质量分数为1.0%,130℃保温2h时可得到最大的还原糖浓度70.7g/L,该还原糖浓度完全可满足后续酵母发酵的需要。

(2) 不同酸度在不同处理温度下,还原糖浓度均会随着保温时间的延长而逐渐增加,但当糖浓度达到最大值之后又缓慢或急剧下降。

(3) 在预处理过程中温度与保温时间有较强的交互作用,表现为低温需要较长的保温时间;高温则仅需较短的保温时间便能使还原糖浓度达到最大值,此后若继续延长保温时间则会由于水解液中单糖的裂解反应而生成糠醛等副产物,进而导致糖浓度的下降<sup>[10]</sup>。(2)中糖浓度的下降也即该原因所导致。

## 2.3 酒精糟水解液的乙醇发酵

选取优化条件处理酒精糟,将获得的水解液按1.2.2所述方法配制发酵培养基,并将已活化的酵母以10%的接种量(细胞个数达 $10^8$ 个/mL以上)接入其中,每隔12h利用生化分析仪测定发酵液中乙醇浓度。结果见图5。

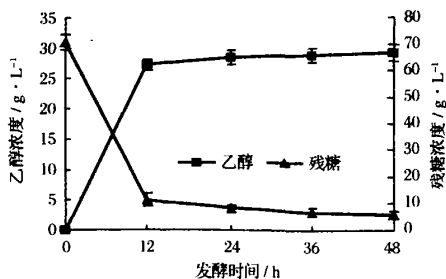


图5 乙醇发酵进程曲线

由图5可知,酿酒酵母发酵主要集中在最初的12h,至24h发酵基本结束,此时发酵液中残余还原

糖浓度仅为 8.1 g/L,乙醇浓度达 28.3 g/L,乙醇产率和还原糖转化率分别为 0.45 g/g 还原糖和 39.8%。酒精糟酒精转化率为 200.0 g 乙醇/kg 酒精糟。

由此可知,酒精糟经高温稀酸预处理后完全可以再次由酵母发酵生产酒精,且每 5.0 kg 酒精糟可得到 1.0 kg 乙醇。

### 3 结 论

(1) 酒精糟中纤维素、半纤维素、淀粉和果胶等多糖组分占有较大比重,可以对其进行预处理得到高糖浓度的发酵液,可被微生物再次生物转化为酒精。

(2) 稀  $H_2SO_4$  预处理酒精糟的优化条件为:质量分数为 1.0% 的酸度,130℃ 保温 2h,此时水解液还原糖浓度为 70.7g/L。糖化液经耐高温酿酒高活性干酵母发酵 24h,乙醇浓度可达 28.3g/L,转化率为 1.0kg 乙醇/5.0kg 酒精糟。

(3) 虽然酒精糟中的纤维素、半纤维素和淀粉等已被水解成可发酵性糖,水解残渣中仍然含有丰富的氨基酸、植物蛋白和微量元素。所以,这部分仍然可被加工为禽畜饲料等产品。

由于酒精糟中含有一定比例的半纤维素,所以如木质纤维素中的该组分一样可以在高温条件下被水解为木聚糖与木糖<sup>[11]</sup>。因此,发酵时可以采用能同时发酵葡萄糖与木糖的菌株,如休哈塔假丝酵母<sup>[12]</sup>、毕赤酵母<sup>[13]</sup>等进行发酵,可提高乙醇得率和产量。

酒精生产工厂中具有较多的热源,同时具备高压热处理条件,在生产后处理过程中添加少量酸与酒精糟一同进入高温蒸煮锅进行稀酸水解后,与淀粉糖化

液同时进行发酵,最终提高了酒精产量,降低了酒精糟对环境的污染。

### 参 考 文 献

- 1 Karin Ö, Renata B, Gary L, et al. A comparison between simultaneous saccharification and fermentation and separate hydrolysis and fermentation using steam-pretreated corn stover[J]. Process Biochem, 2007, 42: 834~839
- 2 王涛. 薯类酒精糟液处理及综合利用技术研究[J]. 中国酿造, 2005(9): 34~37
- 3 马歌丽, 彭新榜. 利用酒精糟液生产糖化酶发酵工艺条件的优化[J]. 粮食与饲料工业, 1999(6): 40~42
- 4 邹东辉, 梁敏, 邵红. 酒精糟液的综合利用[J]. 酿酒, 2002, 29(3): 82~83
- 5 夏其伟, 田阳, 成国祥. 利用木薯酒精糟生产生物饲料的方法[J]. 饲料研究, 2005(7): 24~26
- 6 活泼, 徐柔, 章克昌. 酒精糟香菇深层发酵水溶性胞外香菇多糖的研究 I: 分离纯化[J]. 酿酒, 2003, 30(3): 27~30
- 7 活泼, 徐柔, 章克昌. 酒精糟液香菇深层发酵富集微量元素的研究[J]. 中国食用菌, 2003, 22(3): 43~44
- 8 王玉万, 徐文玉. 木质纤维素固体基质发酵物中半纤维素、纤维素、木素的定量分析程序[J]. 微生物学通报, 1987, 14: 81~84
- 9 Miller G L. Use of dinitrosalicylic acid reagent for determination of reducing sugar[J]. Anal Chem, 1959, 31: 426~428
- 10 陈洪章. 秸秆资源生态高值化理论与应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2006. 57~59
- 11 Mohagheghi A, Dowe N, Schell D, et al. Performance of a newly developed integrant of *Zymomonas mobilis* for ethanol production on corn stover hydrolysate[J]. Biotechnol Lett, 2004, 26: 321~325
- 12 Chandel A K, Kapoor R K, Singh A, et al. Detoxification of sugarcane bagasse hydrolysate improves ethanol production by *Candida shehatae* NCIM 3501[J]. Biore-source Technol, 2007, 98: 1 947~1 950
- 13 Agbogbo F K, C-Kelly G, T-Smith M, et al. Fermentation of glucose/xylose mixtures using *Pichia stipitis*[J]. Process Biochem, 2006, 41: 2 333~2 336

## The Study on Distillers' Grains Fermentation for Fuel Ethanol Production

Tang Bin<sup>1</sup>, Chen Zhongbi<sup>1</sup>, Zhang Qingqing<sup>1</sup>, Zhang Jinxing<sup>2</sup>, Zhang Qinglong<sup>2</sup>

1( Department of Biochemical Engineering, Anhui University of Technology and Science, Engineering Technology Research Center of Microbial Fermentation, Wuhu 241000, China)

2( Fuyang Seed Brewery, Fuyang 236000, China)

**ABSTRACT** In this study, the ingredient of distillers' grains was measured, and it was hydrolyzed for fermentable sugar at high temperature in the equal phase reactor using dilute-sulfuric acid. Ethanol was fermented by high-temperature resistant and highly-active dry yeast. The results showed that distillers' grains can be translated into ethanol again after pretreatment. And the optimal condition was dilute-sulfuric acid concentration of 1.0%(w/w), temperature at 130℃ for 2h, the concentration of reductive sugar was 70.7g/L. Ultimately, 28.3g/L ethanol was obtained, the yield was 1.0kg ethanol/5.0kg distillers' grains.

**Key words** distillers' grains, pretreatment, fermentable sugar, ethanol