

Research Progress of Fermentation of Synthetic Gas from Acetogen

Guanxun Wu¹, Yushan Wu¹, Yifan Han², Demao Li², Chunxiao Meng¹, Zhengquan Gao^{1*}

¹College of Life Sciences, Shandong University of Technology, Zibo, Shandong

²Tianjin Institute of Industrial Biotechnology, Chinese Academy of Sciences, Tianjin

Email: *wugx@tib.cas.cn

Received: Apr. 5th, 2017; accepted: Apr. 19th, 2017; published: Apr. 27th, 2017

Abstract

Biological conversion of syngas to produce bulk chemicals make more attractive today. Strains, metabolic pathway, and fermentation technology which involved in syngas fermentation were reviewed. Development aspect was looked forward hereafter.

Keywords

Renewable Clean Energy, Synthetic Gas Fermentation, Acetogen

产乙酸菌合成气发酵的研究进展

吴冠勋¹, 吴玉珊¹, 韩一凡², 李德茂², 孟春晓¹, 高政权^{1*}

¹山东理工大学生命科学院, 山东 淄博

²中国科学院天津工业生物技术研究所, 天津

Email: *wugx@tib.cas.cn

收稿日期: 2017年4月5日; 录用日期: 2017年4月19日; 发布日期: 2017年4月27日

摘要

合成气发酵已经成为当今研究热点之一。本文从菌种、代谢途径、发酵条件三个方面对合成气发酵进行了综述, 并对今后的发展方向进行了展望。

*通讯作者。

文章引用: 吴冠勋, 吴玉珊, 韩一凡, 李德茂, 孟春晓, 高政权. 产乙酸菌合成气发酵的研究进展[J]. 微生物前沿, 2017, 6(1): 1-9. <https://doi.org/10.12677/amb.2017.61001>

关键词

可再生清洁能源, 合成气发酵, 产乙酸菌

Copyright © 2017 by authors and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

由于化石燃料的有限性, 日益减少的原油资源与日渐增加的能源需求(尤其是发展中国家)之间的矛盾将进一步增加原油供应的压力; 按照目前的消耗度, 全球的石油资源将在 50 年内消耗殆尽[1] [2]。此外, 化石燃料的过度燃烧增加了空气中的 CO₂ 含量, 对环境造成了严重危害。综合考虑以上各个因素, 对于成本适合的可再生性清洁能源的需求已经非常迫切。而今, 合成气发酵为解决能源短缺和环境污染提供了一个良好的途径, 越来越受到人们的重视。

合成气是在利用热解或气化技术处理有机废弃物时生成的主要产物, 这类气体可以作为原料通过化学催化或生物发酵过程转化成大宗化学品或生物燃料[3]。每年, 全球生产约 6×10^{18} 焦耳的合成气, 相当于目前世界主要能源消费总量的 2% [4]。随着石化资源的日渐枯竭, 转化合成气生产化学品技术逐渐成为关注的热点。化学催化转化过程因催化剂成本高, 以及催化剂易中毒等问题发展缓慢[5]。因此, 目前合成气发展更趋向于生物催化剂的应用。

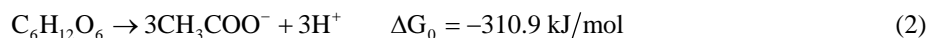
合成气生物发酵技术是指经过合成气(CO、CO₂、H₂)利用微生物的生理代谢过程将碳一类气体固定并转化为化学品的过程[6]。合成气生物发酵工艺相比化学催化, 具有以下几个优点: 1) 合成气发酵过程可以在相对温和的温度和压力条件下进行, 不需要高温高压过程, 降低了能耗和运行成本, 同时还提高了生产的安全性[7]; 2) 参与合成气代谢的酶的底物专一性强, 效率高。提高了底物的向目标产物的额转化效率[8] [9]; 3) 与传统的化学催化剂相比, 微生物对气体原料的组分及配比要求并不严格, 可以利用多种配比合成气成分进行发酵[10]; 4) 微生物菌株/菌群对合成气中痕量的污染物, 例如焦炭, 焦油, 灰分, 氯和硫等并不敏感, 相比催化剂, 生物发酵系统具有更高的适应性[10]。

以合成气为原料制造乙醇、丁醇和聚合物等化学品技术日益受到了人们的重视。同时, 合成气发酵产业的发展能够推动工业原料路线的战略转移, 从源头控制工业污染源, 对于破解环境污染和资源制约具有重大意义。

2. 合成气发酵过程中的微生物

自然界中可以利用 CO₂+H₂ 或/者 CO 作为唯一的碳源和能源生活的微生物有产乙酸菌、甲烷菌以及称为 *Carboxytroph* 的一类细菌, 但是, 末端代谢产物最具有液体交通运输燃料应用价值的只有产乙酸菌。产乙酸菌在对 CO、CO₂ 的固定过程中, 它们可以合成如乙醇、丁醇等液体燃料以及其他具有工业应用价值的代谢终产物。产乙酸菌这种特点使其成为气体发酵过程中理想的生物催化剂。气体发酵技术不仅可以应用于液体生物质燃料的生产, 同时可以用于处理工业上产生的一些富含 CO、CO₂ 的废气。

早在 1932 年, 就发现了能够将 CO₂ 转换成乙酸盐的有机体(公式 1) [11]。1936 年 Wieringa 报道了第一个产乙酸菌 *M. thermoacetica* [12] [13], 它被提纯出来的时候引起了科学家们很大兴趣, 因为它在化学计量上用 1 mol C₆H₁₂O₆ 转化成了 3 mol CH₃COOH₃ (公式 2) [14]。



世界上找到产乙酸菌一共有 100 种，分属于 23 个不同的属中：*Acetitomaculum*, *Acetoanaerobium*, *Acetobacterium*, *Acetohalobium*, *Acetonema*, *Alkalibaculum*, *Bryantella*, *Butyribacterium*, *Caloramator*, *Clostridium*, *Eubacterium*, *Holophaga*, *Moorella*, *Natroniella*, *Natronincola*, *Oxobacter*, *Ruminococcus*, *Sporomusa*, *Syntrophococcus*, *Tindallia*, *Thermoacetogenium*, *Thermoanaerobacter* 以及 *Treponema* [15]。表 1 [16]总结了部分研究较多的乙酸菌：

Clostridium ljungdahlii 是研究得较多的一株产乙酸菌，Phillips 等于 1993 年报道以 *C. ljungdahlii* 为生物催化剂进行合成气连续发酵生成 48 g/L 的乙醇，这是目前为止报道的最高乙醇产量[17]。另外，现今报道的能够利用合成气为唯一碳源生产丁醇的产乙酸菌只有 *Butyribacterium methylotrophicum* 和 *Clostridium carboxidivorans* P7。与乙醇相比，丁醇具有更高的化学能，具有更高密度的能量燃烧效率更高；更低的蒸气压，允许蒸气压更高的汽油组分与之混配，既能满足混合汽油的蒸气压指标要求，又能降低生产成本；在水中溶解度低，不会出现乙醇汽油的相分离问题；与汽油之间可以以任何比例调和和使用，也可单独使用在任何汽油发动机中，而不需要对发动机进行改造；腐蚀性小，可用于管道运输，并能够利用现有汽油分销设施销售。从发展潜力上来说，丁醇比乙醇更具有前景[18]。由此我们可以看出 *B. methylotrophicum* 和 *C. carboxidivorans* P7 具有巨大的发展潜力。其中，*B. methylotrophicum* 连续发酵时采用细胞循环和气体循环，丁醇成为最主要的发酵产物，浓度能达到 2.7 g/L [16]；最新研究显示，在合成气发酵过程中 *C. carboxidivorans* P7 丁醇生产已经达到了 2.6 g/L [19]。

3. 产乙酸菌合成气发酵过程中的代谢途径及关键酶

研究发现，从合成气到有机酸和醇，涉及到碳固定与产物合成两个阶段(图 1) [20]。产乙酸菌利用合成气发酵产生有机酸和醇的前体主要通过乙酰辅酶 A (acetyl-CoA)途径完成，也称为 Wood-Ljungdahl 途径，可实现 CO 的固定。CO 和 CO₂ 可以作为碳源进入该途径完成乙酰辅酶 A 的生成。由该途径产生的乙酰辅酶 A 和还原力可以进入产物代谢途径实现有机酸或醇类物质的产生[21]。该途径包含两个分支：甲基分支和羰基分支，由这两个分支得到的甲基和羰基在酶的催化下与辅酶 A 结合，生成重要的中间产物乙酰辅酶 A，再由乙酰辅酶 A 进一步转化为有机酸和醇。乙酰辅酶 A 可直接转化为乙酸和乙醇，丁酸和丁醇则产生自丁酰辅酶 A。

从合成气到有机酸和醇涉及到碳固定与产物合成两个阶段中碳固定是厌氧菌生物转化过程中最重要的限速步骤，需要很多酶参与，其中 CO 脱氢酶(CODH)、甲酸脱氢酶(FDH)、类咕啉铁硫蛋白(CoFeSP)和乙酰辅酶 A 合成酶(ACS)是四个关键酶，CO₂ 首先通过 FDH 转化为甲酸，实现从无机碳到有机碳的转换，甲酸经过一系列反应后转变为 methyl-H₄F，再将甲基传递给 CoFeSP，形成 methyl-CoFeSP，甲基经形成 methyl-CoFeSP 传递给 ACS，会同在 CODH 作用下的 CO₂ 脱氢产生的 CO 一同形成乙酰 CoA [3]。这四种酶在微生物的固碳过程中发挥极为重要的作用，它们又都属于金属酶类，这些金属酶的金属活性中心以 Ni, Mo、W、Se、Co 等金属元素作为其辅因子，对氧敏感。去除这些金属元素后，酶的活性会显著下降，碳源代谢会受到抑制，造成细胞的生长和产物的合成抑制。其中 Mo、W、Se 元素的浓度会对 FDH 的活性产生影响，而 Co 会影响 CoFeSP 蛋白的活性，而 Ni 则是 CODH 和 ACS 的金属活性中心。这些金属元素的存在与缺失会显著影响参与碳代谢酶的活性，导致底物、产物的变化，从而在分子水平对通路中其他基因的表达造成影响。例如 *Clostridium ragsdalei* 在以气体底物进行发酵时，Ni 元素是其生长必需元素，同时增加 Ni、Zn、W 元素的浓度可以显著提高气体利用率和乙醇产量。而增加 W 元素的

Table 1. Acetogen [16]

表 1. 产乙酸菌[16]

物种	产物	最适温度(°C)	最适 pH
嗜温菌			
<i>Clostridium autoethanogenum</i>	乙酸、乙醇	37	5.8~6.0
<i>Clostridium ljungdahlii</i>	乙酸、乙醇	37	6
<i>Clostridium carboxidivorans</i> P7	乙酸、丁酸、乙醇、丁醇	38	6.2
<i>Oxobacter pfennigii</i>	乙酸、正丁酸	36~38	7.3
<i>Peptostreptococcus productus</i>	乙酸	37	7
<i>Acetobacterium woodii</i>	乙酸	30	6.8
<i>Eubacterium limosum</i>	乙酸	38~39	7.0~7.2
<i>Butyribacterium methylotrophicum</i>	乙酸、丁酸、乙醇、丁醇	37	6
<i>Rubrivivax gelatinosus</i>	氢气	34	6.7-6.9
<i>Rhodopseudomonas palustris</i> P4	氢气	30	未报导
<i>Rhodospirillum rubrum</i>	氢气	30	6.8
<i>Citrobacter</i> sp Y19	氢气	30~40	5.5~7.5
嗜温古生菌			
<i>Methanosarcina barker</i>	甲烷	37	7.4
<i>Methanosarcina acetivorans</i> strain C2A	乙酸、甲酸、甲烷	37	7
嗜热菌			
<i>Moorella thermoacetica</i>	乙酸	55	6.5~6.8
<i>Moorella thermoautotrophica</i>	乙酸	58	6.1
<i>Moorella</i> strain AMP	氢气	60~65	6.9
<i>Carboxydotherrmus hydrogeniformans</i>	氢气	70~72	6.8~7.0
<i>Carboxydibrachium pacificus</i>	氢气	70	6.8~7.1
<i>Carboxydocella sporoproducens</i>	氢气	60	6.8
<i>Carboxydocella thermoautotrophica</i>	氢气	58	7
<i>Thermincola carboxydiphila</i>	氢气	55	8
<i>Thermincola ferriacetica</i>		57~60	7.0~7.2
<i>Thermolithobacter carboxydivorans</i> ^b	氢气	70	7
<i>Thermosinus carboxydivorans</i>	氢气	60	6.8~7.0
<i>Desulfotomaculum kuznetsovii</i>	乙酸、硫化氢	60	7
<i>Desulfotomaculum thermobenzoicum</i> subsp. <i>thermosyntrophicum</i>	乙酸、硫化氢	55	7
<i>Desulfotomaculum carboxydivorans</i>	氢气、硫化氢	55	7
嗜热古生菌			
<i>Methanothermobacter thermoautotrophicus</i>	甲烷	65	7.4
<i>Thermococcus</i> strain AM4	氢气	82	6.8
<i>Archaeoglobus fulgidus</i>	乙酸、甲酸盐、硫化氢	83	6.4

T. carboxydivorans 曾经的名字为 *Carboxydotherrmus restrictus* R1。

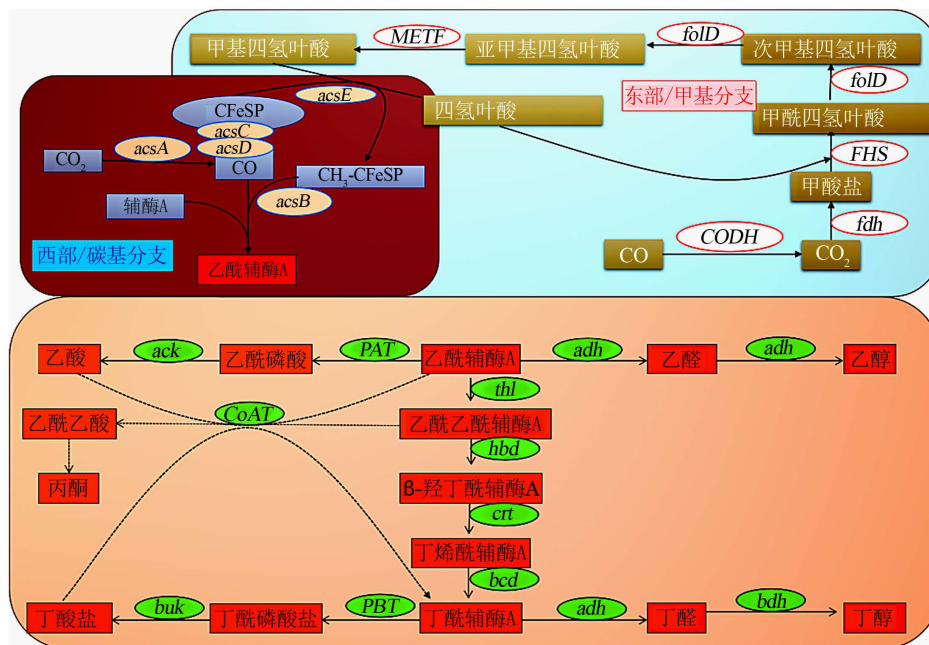


Figure 1. Acetogen metabolic pathway [20]

图 1. 乙酸菌代谢途径[20]

浓度可以显著提升菌株 *Sporomusa ovata* 利用 CO_2 发酵产乙酸和正丙醇、正丁醇的产量，通过对固碳途径基本表达的检测发现，这种产量的提升是以 *fdh* 基因表达的上调为基础的，W 元素浓度的增加对固碳途径关键基因的表达水平产生了调节作用[22]。而 Mo 元素对于 *C. carboxidivorans* 利用 CO 产乙醇是必需的，缺少 Mo 元素会严重抑制菌株的生长和产物的产生[23]。

4. 产乙酸菌合成气发酵过程中的发酵工艺

4.1. 培养基成分

氮是生命成长的关键营养，通常被产乙酸菌以无机氮的形式吸收。通过在 *C. ljungdahlii* 培养基中改变氮元素含量来揭示氮元素的限制下对其影响，试验证明：对产物含量的变化有一定的影响并对菌体生长具有一定限制[9] [23]。Saxena 和 Tanner 研究了不同浓度的氮对在含有玉米浆的培养基中培养的合成气发酵的梭菌(*C. ragsdalei*)的影响[24]。实验结果表明，高浓度的氮(93.4 mmol/L)对乙醇的生产影响并不显著，但在没有氮的条件下，乙醇的产量减少 40%。然而，不能忽略的是玉米浆含有有机氮，其可能已经被 *C. ragsdalei* 使用。据我们现在所知的是，氮源对产乙酸菌的影响在自养条件下尚不清楚。在另一项研究中，Cotter 等人通过对 *C. autoethanogenum* 和 *C. ljungdahlii* 进行各种氮源的发酵培养实验[25]。然而，氮气对静息培养物中的产物形成没有显著影响。

其他无机离子，比如钠，可能是某些厌氧酶至关重要的组成部分，特别是含有 Na^+ 依赖性易位 ATP 酶来生产能量的那些产乙酸菌。钠的存在可能会影响产乙酸菌生长和最终的细胞密度，从而对溶剂的产生造成影响。大多数培养基中含有约 35 mmol/L 钠，并且仅在低于 5 mmol/L 的浓度下观察到对终产物形成负面影响[26]。不出所料的是，在不含有 Na^+ 依赖性易位 ATP 酶来产生能量的菌株中，负效应不太显著，对于这些菌株来说，钠浓度可以降低至 1.4 mmol/L 而没有显著的效果[27]。

在上文中已经提到，微量元素对产乙酸菌 wood-ljungdahl 途径中的关键酶具有很大影响。在一些特殊的菌株中，需要添加丰富的维生素以保持代谢活性[28]。

4.2. pH 变化

pH 是调节产乙酸菌的代谢和生理活动的最重要因素。由于酸产生，外部介质的酸化，建立跨膜电位并使用质子动力维持 pH 稳态[10]。因此，外部 pH 的变化影响副产物输出和分解代谢反应，导致产物组成变化[29]。未解离的有机酸的亲脂性允许它们渗透通过细胞膜，导致细胞质内部的 H^+ 离子增加，细胞酸化。处于应力下的细胞可以通过加大溶剂输出或再同化酸并将其转化成醇来克服这种情况。在严格的自养条件下，溶剂生成将基本上依赖于气相中剩余的 CO 或 H_2 提供还原力，对生长有负面影响。通常，在大多数一氧化碳营养物中，向溶剂生成的转变发生在 pH 4.5 和 5.0 之间[30] [31]。

Ramió-Pujol 等人将初始 pH 对产乙酸菌的影响进行了研究[32]。以 *C. ljungdahlii* PETC 和 *C. carboxidivorans* P7 作为研究对象，固定初始 pH 直至发酵结束。发现当初始 pH 为 5 的时候，溶剂与总产物之比达到最大值。此时，两株产乙酸菌的乙醇产量分别比 pH 为 6 时乙醇产量高出 45% 和 88%。

如果当外部有机酸达到一定程度而细胞副产物未发生改变或者改变也并不能使得外部 pH 得到有效控制亦或者酸的突然积累，均会形成“酸崩溃”。这是一个普遍被观察到的现象。已经探索了两种方法以防止酸崩溃：1) 提供具有 pH 控制的反应器，保持相对低浓度的未解离酸，而不管有机酸的总浓度[33] [34]；2) 通过在次最佳温度例如 28°C 下进行发酵来降低代谢速率并防止有机酸在细胞外的快速积累[35]。对于这两种方法，一旦溶剂开始产生，可以放松对工艺条件(pH 或温度)的控制以提高溶剂生产率。

4.3. 气液传质效率

气液传质效率一直是阻碍乙酸菌合成气发酵发展的一个瓶颈。通过改变合成气中重要组分的分压、提高产乙酸菌合成气发酵体系中的压强以及优化发酵罐增大合成气气体流速、与培养基接触面积以及时间来改变合成气与培养基之间的气液传质效率，从而达到提高发酵产率的效果。Hurst 在 2010 年以 *C. carboxidivorans* P7 为材料，研究了合成气中 CO 分压对其生长与乙醇产量的影响[36]。研究发现，在一定范围内细胞浓度随着 CO 分压的增加而增加，当 CO 分压从 0.35 atm 增加到 2 atm 时，细胞的最大浓度增加了 4.4 倍。乙醇的最大产量也随着 CO 分压增加而增加，在分压是 2 atm 下获得最大产量 2 g/L。Younesi 等研究了不同初始合成气压力对 *C. ljungdahlii* 乙醇和乙酸产生的影响，研究发现经过 48 h 发酵后，随着压力的升高，乙醇与乙酸的产量都升高，压力在 1.6 atm 和 1.8 atm 时，乙醇产量最大[37]。Yanwen Shen 等人在 2014 年以 *C. carboxidivorans* P7 为材料通过建立一种新型单片生物膜反应器(MBR)采用气体循环和细胞循环同时对细胞进行固化，进行连续发酵，乙醇最高产量到达了 12 g/L [38]。

4.4. 混菌发酵

细菌混合培养发酵有时比纯培养发酵更适合用于工业应用。

混合培养的主要优点有：1) 不需要高度无菌栽培；2) 丰富的生物多样性从而增加适应能力；3) 混合为共发酵提供了可能；4) 更高的生产性能提供了更多的处理方式[39]。混合培养的应用提供了合成气发酵生产高级醇的机会。事实上，Singla 等人富集了能够以合成气发酵生产乙醇的厌氧混合细菌培养物。厌氧菌株的筛选和富集方案有助于开发能够利用合成气的混合培养(称为 TERISA1)。优化生理和操作参数(初始培养基 pH，孵育温度，初始合成气压力和搅拌速度)，以提高醇产量。在这些条件下，通过所选择的混合培养物的乙醇和乙酸产量分别为 1.54 g/L 和 0.8 g/L。此外，进行了半连续发酵模式的放大实验，乙醇和乙酸产量得到增加，分别高达 2.2 g/L 和 0.9 g/L [40]。

5. 展望

作为世界资源消费大国，我国正面临化石资源逐渐耗竭、碳排放量日益增加的严峻形势，每年的碳

排放总量惊人。开辟合成气资源化利用的工业路线，实现碳资源回收、摆脱化石资源依赖、满足绿色低碳发展道路的战略需要，它不仅蕴含巨大的经济效应，还有重要的环境效应。

现阶段合成气发酵产业还处于刚刚兴起的状态，距离工业化生产还有一定距离。产乙酸菌合成气发酵还存在一些问题：1) 气液传质效率低；2) 发酵规模难以扩大；3) CO 的吸收率和转化成醇的效率需要提高；4) 生物量的积累缓慢。随着合成气发酵的兴起，以上问题正在逐步改善。但远远没有达到理想的状态。今后，我们可以围绕以下几个方面进行工作：通过筛选和驯化菌株以缩短生物量积累的过程，并提高生物体对 CO 的耐受性；改进反应器和发酵工艺提高合成气发酵过程中气体利用率，并实现连续发酵；深入研究机理代谢的基础上对菌株进行分子改造提高菌株的底物吸收率和转化率，延缓菌株产孢时间。

基金项目

山东省重点研究发展计划(2016GSF121030)，山东省自然科学基金(ZR2011DM006, ZR2011CQ010)，山东理工大学青年教师支持项目(4072-110045, 4072-114021)和国家高技术研究发展计划(2015AA020202)。

参考文献 (References)

- [1] Campbell, C.J. and Laherrère, J.H. (1998) The End of Cheap Oil. *Scientific American*, **278**, 78-83. <https://doi.org/10.1038/scientificamerican0398-78>
- [2] Vasudevan, P.T., Gagnon, M.D. and Briggs, M.S. (2010) Environmentally Sustainable Biofuels—The Case for Biodiesel, Biobutanol and Cellulosic Ethanol. Springer, Netherlands, 43-62.
- [3] Zhu, X.F. and Tan, X.S. (2009) Metalloproteins/Metalloenzymes for the Synthesis of Acetyl-CoA in the Wood-Ljungdahl Pathway. *Science in China Series B: Chemistry*, **52**, 2071-2082. <https://doi.org/10.1007/s11426-009-0082-3>
- [4] Budarin, V.L., Shuttleworth, P.S., Dodson, J.R., et al. (2010) Use of Green Chemical Technologies in an Integrated Biorefinery. *Energy & Environmental Science*, **4**, 471-479. <https://doi.org/10.1039/C0EE00184H>
- [5] Tiradoacevedo, O., Chinn, M.S. and Grunden, A.M. (2010) Production of Biofuels from Synthesis Gas Using Microbial Catalysts. *Advances in Applied Microbiology*, **70**, 57-92. [https://doi.org/10.1016/S0065-2164\(10\)70002-2](https://doi.org/10.1016/S0065-2164(10)70002-2)
- [6] Maschio, G., Lucchesi, A. and Stoppato, G. (1994) Production of Syngas from Biomass. *Bioresource Technology*, **48**, 119-126. [https://doi.org/10.1016/0960-8524\(94\)90198-8](https://doi.org/10.1016/0960-8524(94)90198-8)
- [7] Munasinghe, P.C. and Khanal, S.K. (2010) Biomass-Derived Syngas Fermentation into Biofuels: Opportunities and Challenges. *Bioresource Technology*, **101**, 5013-5022. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2009.12.098>
- [8] Klasson, K.T., Ackerson, M.D., Clausen, E.C., et al. (1991) Bioreactor Design for Synthesis Gas Fermentations. *Fuel*, **70**, 605-614. [https://doi.org/10.1016/0016-2361\(91\)90174-9](https://doi.org/10.1016/0016-2361(91)90174-9)
- [9] Klasson, K.T., Ackerson, M.D., Clausen, E.C., et al. (1992) Bioconversion of Synthesis Gas into Liquid or Gaseous Fuels. *Enzyme & Microbial Technology*, **14**, 602-608. [https://doi.org/10.1016/0141-0229\(92\)90033-K](https://doi.org/10.1016/0141-0229(92)90033-K)
- [10] Mohammadi, M., Najafpour, G.D., Younesi, H., et al. (2011) Bioconversion of Synthesis Gas to Second Generation Biofuels: A Review. *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, **15**, 4255-4273. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2011.07.124>
- [11] Fischer, F., Lieske, R. and Winzer, K. (1932) Biologische gasreaktionen. II. Gber die bildung von essigs ure bei der biologischen umsetzung von kohlenoxyd und kohlens ure mit wasserstoff zu methan. *Biochemische Zeitschrift*, **245**, 2-12.
- [12] Wieringa, K.T. (1936) Over het verdwijnen van waterstof en koolzuur onder anaerobe voorwaarden. *Antonie van Leeuwenhoek*, **3**, 263-273. <https://doi.org/10.1007/BF02059556>
- [13] Wieringa, K.T. (1939) The Formation of Acetic Acid from Carbon Dioxide and Hydrogen by Anaerobic Spore-Forming Bacteria. *Antonie van Leeuwenhoek*, **6**, 251-262. <https://doi.org/10.1007/BF02146190>
- [14] Fontaine, F.E., Peterson, W.H., McCoy, E., et al. (1942) A New Type of Glucose Fermentation by *Clostridium thermoaceticum*. *Journal of Bacteriology*, **43**, 701-715.
- [15] Drake, H.L., Gößner, A.S. and Daniel, S.L. (2008) Old Acetogens, New Light. *Annals of the New York Academy of Sciences*, **1125**, 100-128. <https://doi.org/10.1196/annals.1419.016>
- [16] Henstra, A.M., Sipma, J., Rinzema, A., et al. (2007) Microbiology of Synthesis Gas Fermentation for Biofuel Produc-

- tion. *Current Opinion in Biotechnology*, **18**, 200-206. <https://doi.org/10.1016/j.copbio.2007.03.008>
- [17] Phillips, J.R., Klasson, K.T., Clausen, E.C., *et al.* (1993) Biological Production of Ethanol from Coal Synthesis Gas. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, **39-40**, 559-571. <https://doi.org/10.1007/BF02919018>
- [18] 黄格省, 李振宇, 张兰波, 等. 生物丁醇的性能优势及技术进展[J]. 石化技术与应用, 2012, 30(3): 52-57.
- [19] Fernándeznaveira, Á, Abubackar, H.N., Veiga, M.C., *et al.* (2016) Efficient Butanol-Ethanol (B-E) Production from Carbon Monoxide Fermentation by *Clostridium carboxidivorans*. *Applied Microbiology and Biotechnology*, **100**, 3361-3370. <https://doi.org/10.1007/s00253-015-7238-1>
- [20] Bruant, G., Lévesque, M.J., Peter, C., *et al.* (2012) Genomic Analysis of Carbon Monoxide Utilization and Butanol Production by *Clostridium carboxidivorans* Strain P7^T. *PLoS ONE*, **5**, e13033. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0013033>
- [21] Hädicke, O., Grammel, H. and Klamt, S. (2011) Metabolic Network Modeling of Redox Balancing and Biohydrogen Production in Purple Nonsulfur Bacteria. *BMC Systems Biology*, **5**, 150. <https://doi.org/10.1186/1752-0509-5-150>
- [22] Ammam, F., Tremblay, P.L., Lizak, D.M., *et al.* (2016) Effect of Tungstate on Acetate and Ethanol Production by the Electrosynthetic Bacterium *Sporomusa ovata*. *Biotechnology for Biofuels*, **9**, 163. <https://doi.org/10.1186/s13068-016-0576-0>
- [23] Phillips, J.R., Atiyeh, H.K., Tanner, R.S., *et al.* (2015) Butanol and Hexanol Production in *Clostridium carboxidivorans* Syngas Fermentation: Medium Development and Culture Techniques. *Bioresource Technology*, **190**, 114-121. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2015.04.043>
- [24] Saxena, J. and Tanner, R.S. (2012) Optimization of a Corn Steep Medium for Production of Ethanol from Synthesis Gas Fermentation by *Clostridium ragsdalei*. *World Journal of Microbiology and Biotechnology*, **28**, 1553-1561. <https://doi.org/10.1007/s11274-011-0959-0>
- [25] Cotter, J.L., Chinn, M.S. and Grunden, A.M. (2009) Ethanol and Acetate Production by *Clostridium ljungdahlii* and *Clostridium autoethanogenum* Using Resting Cells. *Bioprocess and Biosystems Engineering*, **32**, 369-380. <https://doi.org/10.1007/s00449-008-0256-y>
- [26] Heise, R., Müller, V. and Gottschalk, G. (1989) Sodium Dependence of Acetate Formation by the Acetogenic Bacterium *Acetobacterium woodii*. *Journal of Bacteriology*, **171**, 5473-5478. <https://doi.org/10.1128/jb.171.10.5473-5478.1989>
- [27] Köpke, M., Held, C., Hujer, S., *et al.* (2010) *Clostridium ljungdahlii* Represents a Microbial Production Platform Based on Syngas. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, **107**, 13087-13092. <https://doi.org/10.1073/pnas.1004716107>
- [28] Ramiópujol, S., Ganigué, R., Bañeras, L., *et al.* (2015) How Can Alcohol Production Be Improved in Carboxydo-trophic Clostridia? *Process Biochemistry*, **50**, 1047-1055. <https://doi.org/10.1016/j.procbio.2015.03.019>
- [29] Abubackar, H.N., Veiga, M.C. and Kennes, C. (2012) Biological Conversion of Carbon Monoxide to Ethanol: Effect of pH, Gas Pressure, Reducing Agent and Yeast Extract. *Bioresource Technology*, **114**, 518. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2012.03.027>
- [30] Grethlein, A.J., Worden, R.M., Jain, M.K., *et al.* (1990) Continuous Production of Mixed Alcohols and Acids from Carbon Monoxide. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, **24-25**, 875-884. <https://doi.org/10.1007/BF02920301>
- [31] Klasson, K.T., Ackerson, M.D., Clausen, E.C., *et al.* (1993) Biological Conversion of Coal and Coal-Derived Synthesis Gas. *Fuel*, **72**, 1673-1678. [https://doi.org/10.1016/0016-2361\(93\)90354-5](https://doi.org/10.1016/0016-2361(93)90354-5)
- [32] Ramiópujol, S., Ganigué, R., Bañeras, L., *et al.* (2014) Impact of Formate on the Growth and Productivity of *Clostridium ljungdahlii* PETC and *Clostridium carboxidivorans* P7 Grown on Syngas. *International Microbiology*, **17**, 195-204.
- [33] Maddox, I.S., Steiner, E., Hirsch, S., *et al.* (2000) The Cause of “Acid-Crash” and “Acidogenic Fermentations” during the Batch Acetone-Butanol-Ethanol (ABE-) Fermentation Process. *Journal of Molecular Microbiology & Biotechnology*, **2**, 95.
- [34] Richter, H., Martin, M.E. and Angenent, L.T. (2013) A Two-Stage Continuous Fermentation System for Conversion of Syngas into Ethanol. *Energies*, **6**, 3987-4000. <https://doi.org/10.3390/en6083987>
- [35] Kashket, E.R. and Cao, Z.Y. (1995) Clostridial Strain Degeneration. *FEMS Microbiology Reviews*, **17**, 307-315. <https://doi.org/10.1111/j.1574-6976.1995.tb00214.x>
- [36] Hurst, K.M. and Lewis, R.S. (2010) Carbon Monoxide Partial Pressure Effects on the Metabolic Process of Syngas Fermentation. *Biochemical Engineering Journal*, **48**, 159-165. <https://doi.org/10.1016/j.bej.2009.09.004>
- [37] Younesi, H., Najafpour, G. and Mohamed, A.R. (2006) Ethanol and Acetate Production from Synthesis gas Via Fermentation Processes Using Anaerobic Bacterium, *Clostridium ljungdahlii*. *Biochemical Engineering Journal*, **27**, 110-119. <https://doi.org/10.1016/j.bej.2005.08.015>

-
- [38] Shen, Y.W., Brown, R. and Wen, Z.Y. (2014) Enhancing Mass Transfer and Ethanol Production in Syngas Fermentation of *Clostridium carboxidivorans* P7 through a Monolithic Biofilm Reactor. *Applied Energy*, **136**, 68-76. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2014.08.117>
- [39] Drzyzga, O., Revelles, O., Duranterodríguez, G., *et al.* (2015) New Challenges for Syngas Fermentation: Towards Production of Biopolymers. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, **90**, 1735-1751. <https://doi.org/10.1002/jctb.4721>
- [40] Singla, A., Verma, D., Lal, B., *et al.* (2014) Enrichment and Optimization of Anaerobic Bacterial Mixed Culture for Conversion of Syngas to Ethanol. *Bioresource Technology*, **172**, 41-49. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2014.08.083>

期刊投稿者将享受如下服务:

1. 投稿前咨询服务 (QQ、微信、邮箱皆可)
2. 为您匹配最合适的期刊
3. 24 小时以内解答您的所有疑问
4. 友好的在线投稿界面
5. 专业的同行评审
6. 知网检索
7. 全网络覆盖式推广您的研究

投稿请点击: <http://www.hanspub.org/Submission.aspx>

期刊邮箱: amb@hanspub.org