

适合鲜甘薯原料乙醇发酵的低粘度快速糖化预处理*

甘明哲^{1,2} 靳艳玲^{1,2} 周玲玲^{1,2} 戚天胜¹ 赵海^{1**}

(¹中国科学院成都生物研究所 成都 610041)

(²中国科学院研究生院 北京 100049)

摘要 甘薯是我国燃料乙醇生产的主要原料之一,但由于鲜甘薯具有粘度大的特点,传统液化糖化处理很难在短时间内充分糖化原料;高粘度的醪液也难以进行管道输送,容易堵塞管路;同时,也会降低后续的乙醇发酵效率。本文作者采用了快速粘度分析法对鲜甘薯糊化粘度特性进行了分析,进而对预处理条件进行了研究,考察了醪液的料水比、预处理温度、pH、时间、离子种类、酶类及添加方式对糖化醪液的葡萄糖值(Dextrose equivalent, DE)和粘度的影响。获得的最佳预处理条件为:料水比2:1, 126 °C、pH 2.5条件下预处理5 min,液化,糖化时加入果胶酶40 U/g醪液,纤维素酶0.5 U/g醪液。糖化2 h后,醪液DE值最高可达99.3,粘度 4.5×10^4 mPa.s,而采用传统糖化工艺,糖化2 h后,醪液DE值仅为85.8,粘度大于 1.0×10^5 mPa.s。此预处理方法也可用于快速糖化不加水的醪液。经预处理,糖化2 h,醪液DE值可达97.6,而对照仅为76.6。后续的乙醇发酵试验表明,通过此预处理方法获得的糖化醪液对乙醇发酵无负面影响。图1 表4 参20

关键词 鲜甘薯;糖化;低粘度;预处理;乙醇发酵

CLC TQ920.6 : S531.099

Low Viscosity and Rapid Saccharification Pretreatment of Fresh Sweet Potato for Ethanol Production*

GAN Mingzhe^{1,2}, JIN Yanlin^{1,2}, ZHOU Lingling^{1,2}, QI Tiansheng¹ & ZHAO Hai^{1**}

(¹Chengdu Institute of Biology, Chinese Academy of Sciences, Chengdu 610041, China)

(²Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract Sweet potato is one of the major feedstock for the fuel ethanol production in China. As fresh sweet potato syrup shows high viscosity, it is hard to be fully converted to glucose by enzymes in the traditional saccharification process. The high-viscosity syrup is difficult to be transmitted in pipes, which may be easily blocked. Meanwhile it could also reduce the efficiency of later ethanol fermentation. To solve these problems, the pasting property of fresh sweet potato was studied by rapid visco analysis (RVA). Effects of the pretreatment conditions including the ratio of material to water, temperature, pH, retention time, and kinds of icons and enzymes on the dextrose equivalent value (DE) and syrup viscosity were also investigated. The most favorable pretreatment conditions were the ratio of material to water 2:1, 126 °C for 5 min, pH 2.5. The amounts of pectinase and cellulose added in saccharification were 40 U per g syrup and 0.5U per g syrup, respectively. The highest DE of 99.3 and the lowest viscosity of 4.5×10^4 mPa.s were obtained by the most favorable pretreatment conditions, while those of 85.8 and over 1.0×10^5 mPa.s was produced by traditional treatment conditions. The pretreatment could also be applied for the material syrup without adding water, by which the DE could reach 97.6, higher than of 76.6 in normal process. The later experiments showed that it had no negative effect on the ethanol fermentation and exhibited lower viscosity. Fig 1, Tab 4, Ref 20

Keywords fresh sweet potato; saccharification; low viscosity; pretreatment; ethanol fermentation

CLC TQ920.6 : S531.099

甘薯在我国是非粮食能源作物的优势原料。据世界粮农组织调查显示,我国甘薯产量约占世界的90%,以甘薯为原料生产燃料乙醇,不但能够在不影响我国粮食安全的前提下,满足生物质燃料原料长期稳定经济的供应,而且有利于提高贫困山区农民的收入。以甘薯为原料进行燃料乙醇生产具有以下特点:首先,甘薯具有易腐烂、保藏困难、收获期短、具有很强的季节性等特点,每年由于没有得到快速的利

用,因腐烂和其他原因损失的甘薯约占总产量的30%;而采用干燥保存,成本高,能源消耗大,不具有经济性,也不符合燃料乙醇生产所遵循的净能源产出最大化原则。因此,在收获期快速转化鲜甘薯可以减少原料因腐烂造成的损失,减轻后续保藏过程的压力;同时,在收获期鲜甘薯原料价格相对较低,有利于降低乙醇生产成本;另外,与使用干料(含水量约10%)相比,鲜甘薯乙醇发酵可以相对节约60%的发酵用水,能够进一步降低乙醇生产成本,减少废水排放量。其次,甘薯的脂肪和蛋白质含量相对较低,分离产品附加值低,如果通过固液分离得到清液进行发酵会增加能耗,提高乙醇生产成本,同时分离时间长,不具有经济性,也不符合燃料乙醇生产所遵循的能源产出最大化原则。固定化和自絮凝技术

收稿日期: 2008-11-25 接受日期: 2008-12-15

*国家科技支撑计划项目(No. 2007BAD78B04)和四川省科技攻关项目(No. 027. X028-037)资助 Supported by the National Key Sci & Tech Project of the 11th 5-year-plan of China (No. 2007BAD78B04) and the Provincial Key Sci & Tech Project of Sichuan, China (No. 027. X028-037)

**通讯作者 Corresponding author (E-mail: zhaohai@cib.ac.cn)

不适合鲜甘薯乙醇发酵。因此, 开发适合鲜甘薯全原料的快速乙醇发酵技术具有现实的迫切的需要。

但是, 目前鲜甘薯全原料的快速乙醇发酵还存在一些问题。由于鲜甘薯糖化处理后为粘度较大($>1.0 \times 10^5$ mPa.s)的非牛顿流体(一般的糖质原料及淀粉质原料等发酵液粘度小于 1.0×10^2 mPa.s), 高粘度的体系直接降低液化糖化及发酵过程中的传热与传质效果, 造成原料液化糖化速度缓慢, 反应不完全, 葡萄糖值(Dextrose equivalent, DE)偏低。目前, 乙醇发酵生产中多采用流加发酵工艺, 这样不仅可以缩短发酵延滞期, 同时也能保持较高的发酵速度, 最终缩短乙醇发酵时间。但如果流加液中可发酵糖浓度低, 糖化速度慢, 乙醇发酵速度就会受限于缓慢的糖化速度, 使发酵时间延长, 从而导致乙醇生产周期延长, 生产效率和生产设备的利用率降低。不完全的糖化过程还会带来发酵残糖偏高、发酵效率降低、后期废水处理中COD负荷增加等一系列问题。在乙醇发酵后期, 体系中乙醇浓度可达10%以上, 此时糖化酶会因乙醇的变性作用而失活, 必须流加经充分糖化的醪液才能继续维持发酵。另外, 在高强度乙醇发酵中, 发酵体系中的酵母细胞在短时间内就可进入工作状态, 这时缓慢的糖化速度也会成为限制发酵速率的主要因素, 因此在甘薯全原料发酵中迫切需要强化高粘度条件下的淀粉糖化过程^[1, 2], 开发一种对甘薯全原料的快速糖化工艺。另外, 在高粘度体系中, 发酵过程产生的二氧化碳也会因排出不畅而积累, 导致发酵速度减缓。高粘度的醪液还易于堵塞输送管道, 增加设备的死体积, 提高后期固液分离的处理难度和设备清理维护的难度^[3]。如何降低甘薯醪液的粘度也是甘薯全原料发酵产业化过程中面临的关键问题。

为了解决鲜甘薯发酵醪液粘度高的问题, 目前往往采用在原料中加大量的水(添加与原料1:1的水)稀释原料的做法。由于鲜甘薯中可发酵糖含量一般仅为20%~25%左右, 按料水比1:1稀释后, 将使发酵糖浓度降低, 从而导致发酵醪液中乙醇浓度较低(6%~7%), 而醪液中乙醇浓度越低, 后期乙醇蒸馏能耗就越高, 蒸馏的能源消耗占乙醇生产中能源消耗的60%以上。目前乙醇生产发酵的趋势是高浓度乙醇发酵, 提高发酵液中的乙醇浓度, 减少蒸馏能耗和废渣排放量; 而用稀释原料来降低粘度生产乙醇的做法与这个发展趋势背道而驰, 不符合能源生产的要求, 而且水耗大, 产生的废液较多, 给后期的废液处理带来了很大的困难。因此不能采用单纯的稀释来降低醪液粘度。

为了解决鲜甘薯全原料乙醇生产过程中液化糖化速度缓慢、糖化不充分的问题, 同时降低醪液的粘度, 本文通过研究甘薯原料的糊化粘度特征, 考察醪液的料水比、预处理温度、pH、时间、离子种类、酶类及添加方式对糖化醪液的葡萄糖值和粘度的影响, 寻找出快速糖化鲜甘薯原料并同时降低醪液粘度的预处理条件, 并对预处理醪液的乙醇发酵指标进行了测定, 以期能够为甘薯为原料的燃料乙醇工业化生产提供参考。

1 材料与方法

1.1 材料

鲜甘薯: 购自四川省内江市。菌种: 酿酒酵母Y-1, 本实验

室突变选育得到的乙醇高产菌株。液化酶: Liquezyme Supra, 购自诺维信公司, 一种具有热稳定性的 α -淀粉酶, 标准酶活力为90 KNU/g (KNU为诺维信液化酶的专有单位, 1 KNU指在37 °C、pH 5.6下每小时水解5.26 g淀粉的酶量)。糖化酶: Suhong GA II, 购自诺维信公司, 一种黑曲霉发酵生产的糖化酶, 标准酶活力为500 AGU/mL (AGU为诺维信糖化酶专有单位, 1 AGU指在25 °C、pH 4.3标准条件下每分钟水解1 mmol麦芽糖所需的酶量)。果胶酶: 购自广州中凯生物制品公司, 7万单位/g。纤维素酶: 购自上海博奥生物科技有限公司, 1.5万单位/g。其他化学试剂购自成都长征化学试剂公司, 均为分析纯。

1.2 仪器

752紫外可见分光光度计, 上海奥普勒仪器有限公司。RVA-4快速粘度分析仪, Newport Scientific Pvt. Ltd., Australia。NDJ-1旋转式粘度计, 上海精科天平仪器厂。FULI 9790气相色谱仪, 浙江福立分析仪器有限公司。

1.3 种子培养基及培养条件

保存培养基(ρ /g L⁻¹): 葡萄糖 100, 酵母粉 5, (NH₄)₂SO₄ 1, KH₂PO₄ 1, MgSO₄·7H₂O 0.5; 4 °C冰箱保存于试管中。种子培养基(ρ /g L⁻¹): 葡萄糖 100, 酵母粉 5, (NH₄)₂SO₄ 5, KH₂PO₄ 1, MgSO₄·7H₂O 0.5; 30 °C摇床培养12 h。

1.4 甘薯醪液液化糖化条件

用碳酸钙或硫酸将不同预处理后的醪液pH调至5.3, 加入液化酶50 μ L/100 g醪液, 100 °C液化10 min (与碘液反应的颜色为红棕色), 冷却到60 °C后加入糖化酶 200 μ L/100 g醪液, 60 °C保温 2 h。

1.5 还原糖测定

采用3, 5-二硝基水杨酸(DNS)比色法^[4]。

1.6 总糖测定

采用酸水解法^[5]。水解后用DNS测还原糖。

1.7 葡萄糖值的计算

糖化2 h后, 测定醪液还原糖浓度。葡萄糖值(DE)=(还原糖含量/总糖含量) $\times 100$ ^[6]。

1.8 乙醇浓度测定

采用气相色谱法。参照文献[7], 略有调整。以2%正丙醇为内标, 分析条件为: 氢火焰离子化检测器, GDX103填充柱, 柱箱温度150 °C, 检测器温度250 °C, 进样器250 °C, 进样量3 μ L。

1.9 醪液粘度测定

取糖化2 h后的醪液, 采用NDJ-1旋转式粘度计, 30 °C条件下进行测定, 选用4号转子, 转速为6 r/min, 运行10 s后读数, 重复3次, 取平均值。

1.10 鲜甘薯糊化粘度变化特征分析

采用RVA-4快速粘度分析仪进行测定。取10 g打浆后甘薯, 加入18 mL蒸馏水, 充分混匀后放入测定筒中。热处理程序为50 °C保持3 min, 然后以15 °C/min的速度升温到95 °C, 在95 °C保温17 min后, 再以15 °C/min的速度降到50 °C, 在50 °C保温9 min, 整个测定过程中转速保持160 r/min。

2 结果与讨论

2.1 鲜甘薯糊化过程中粘度变化分析

鲜甘薯含水量大,干物质含量占70%左右,在干物质中淀粉所占的比例最高,可达到70%以上,其次为纤维素、果胶、无机盐类等。对甘薯醪液进行液化糖化处理后,醪液的粘度会显著增大。在甘薯醪液糊化过程中粘度提高最为明显,因此,我们采用了快速粘度测定仪对甘薯糊化过程中粘度的变化情况进行监测,以期了解甘薯醪液受热后粘度变化特性。结果如图1所示。从图1中可以看出,前3分钟醪液粘度在60~70 RVU波动明显,这可能是由于醪液尚未有充分混匀,体系中固液分布不均匀所致。随着时间的延长,粘度随仍有波动,但波幅在5 RVU内,表示样品体系已相对均匀。体系在第3分钟后逐渐从50℃升温到95℃,并维持95℃到第23分钟,在此过程中,粘度从65 RVU上升到70 RVU,上升速度缓慢。而当体系温度从95℃下降到50℃过程中,醪液粘度急剧上升,3 min内粘度由70 RVU直线上升到105 RVU。当温度维持在50℃时,醪液粘度也基本稳定在105 RVU左右,略有小幅振荡。从整个甘薯醪液粘度变化趋势中可以看出,温度升高到95℃对体系的粘度影响很小,而冷却过程中体系的粘度显著提高。这种变化趋势与甘薯淀粉糊化粘度特性、果胶粘度特性明显不同。对甘薯淀粉糊化粘度特性的研究发现,在温度升高到90℃的过程中,体系粘度相应增加,到达90℃后粘度逐渐下降,当温度下降时,体系粘度再次升高^[8,9]。果胶溶液的粘度随温度上升会可逆的下降,当温度超过50℃以上时,果胶多糖将降解,进而导致粘度不可逆的下降^[10]。甘薯醪液与淀粉糊化特性、果胶粘度特性的差异说明造成醪液粘度高的因素可能是多方面的。由于甘薯醪液成分的复杂性,其中淀粉、果胶对体系粘度产生了各自不同的影响,同时醪液还含有纤维素、半纤维素等混合多糖成分,这些成分本身也具有较高的粘度。因此,甘薯醪液的粘度变化特异性可能源于甘薯成分的复杂性。

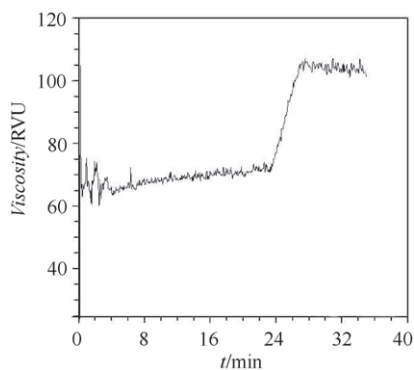


图1 鲜甘薯浆糊化粘度曲线

Fig. 1 RVA pasting curves of fresh sweet potato syrup

2.2 不同电解质预处理对甘薯醪液葡萄糖值(DE)的影响

有文献表明,添加电解质如 OH^- 、 NO_3^- 、 Cl^- 、 Na^+ 、 K^+ 等离子,可破坏淀粉分子间的氢键,促进淀粉的糊化^[11]。充分的糊化破坏了淀粉分子间的缔合状态,为液化酶糖化酶提供更多的作用位点,最终有利于快速提高淀粉的葡萄糖值。分别向

甘薯醪液中添加1.5%的硝酸钾、氯化钠、氯化钙后,于110℃条件下处理5 min,经液化糖化后,比较DE值。对照组不经预处理,直接采用传统糖化工艺。结果发现,用上述3种盐类处理后,DE值均在85~89左右,与对照差别不大(对照DE值为87)。可见添加上述盐类不能明显提高醪液的DE值。这可能是由于在浓醪条件下,纤维果胶等其他水合力较强的大分子物质彼此接近,削弱了盐类对淀粉的静电作用。有研究表明,在干物质浓度小于4%条件下,水合颗粒呈现出牛顿流体的特点,因为颗粒彼此距离很远,相互间的作用力几乎可忽略不计,这时溶液中离子的静电引力作用就比较明显,而在浓醪条件下,干物质含量达到20%甚至更高,此时水合颗粒彼此很近,短程的水合力将高于静电力,特别是当颗粒为纤维状大分子时,由于会形成网络结构,这种作用尤为明显^[12,13]。

为了能够最大程度地破坏淀粉分子的氢键,进一步研究了 H_2SO_4 和 NaOH 两种常见酸碱对DE值的影响,结果见表1。用0.4% H_2SO_4 预处理的糖化醪液DE值均高于用 NaOH 预处理醪液,这有可能是因为氢离子对醪液淀粉间氢键的破坏作用更为强烈,淀粉分子带同种电荷而相互排斥,从而促进了淀粉分子的分散,削弱了淀粉分子之间的作用,淀粉分子之间重新排列和聚集的机会减少^[14]。将 NaOH 加入不加水的甘薯醪中会引起醪的凝胶化,由原来的半固体转为成形的固体,导致后续的液化及糖化过程无法进行。另外,在酸预处理后也应避免用 NaOH 回调pH,否则易形成凝胶。由以上结果可知,酸处理可能是比较好的预处理方式,同时可以看到不同的处理温度、料水比对DE值也有影响,需进一步分析这些因素的影响大小。

表1 酸、碱、温度及料水比对DE的影响

Table 1 Effects of acid-base, temperature and ratio of material to water on DE

处理 Treatment	$\theta/^\circ\text{C}$	料水比 Ratio of material to water	DE
0.4% H_2SO_4	126	—	94.57
		2:1	94.30
	121	—	84.6
0.4% NaOH	121	2:1	93.9
		—	G
	116	2:1	79.15
		—	G
		2:1	76.26

—: 未加水; G: 凝胶化。下同

—: Without adding water; G: Gelation. The same below

2.3 预处理温度、时间、料水比、pH值对甘薯醪液葡萄糖值(DE)及粘度的影响

采用 $L_9(3^4)$ 正交试验进行预处理温度、时间、料水比、pH值对甘薯醪液DE及粘度的影响分析,结果见表2。根据表2的极差分析,由极差从大到小,对DE值影响的因素主次顺序依次为温度、时间、料水比和pH。实验结果表明,126℃处理有利于提高醪液DE值,这可能是由于淀粉在此温度发生溶解,网状组织彻底破坏,体系粘度下降,醪液在耐高温液化酶的作用下液化较为彻底,产生的葡萄糖链较短,易于被糖化酶快速糖化^[15]。预处理时间越短,DE值越高,这可能是由

于长时间的酸热处理会破坏醪液中的糖类. 虽然正交分析的最佳组合为126 ℃、15 min、料水比2 : 3、pH 2, 但是由于在实际生产应用中过低的料液比会稀释乙醇浓度, 增加后期蒸馏能耗. 料水比2 : 1及不加水条件更符合浓醪发酵的发展趋势. 考虑到pH 2的醪液易于腐蚀管道及液化装置, 确定后续试验的pH为2.5, 以减轻对设备的酸蚀. 综合得出较优的预处理条件为: 料水比 2 : 1, 126 ℃, pH 2.5处理15 min. 经验证试验, 2 h DE 达94.3, 粘度 5.4×10^4 mPa.s.

表2 预处理因素正交试验方案及结果						
Table 2 Orthogonal test scheme and results of the pretreatment factors						
编号 No.	$\theta/^\circ\text{C}$	t/min	pH	料水比 Ratio of material to water	DE	粘度 Viscosity ($\eta/\text{mPa.s}$)
1	126 (1) ^{a)}	30 (1)	2 (1)	1 : 1 (1)	88.53	1.5×10^3
2	126 (1)	15 (2)	2.5 (2)	2 : 3 (2)	81.73	7.5×10^2
3	126 (1)	45 (3)	3 (3)	2 : 1 (3)	71.53	5.4×10^4
4	100 (2)	30 (1)	2.5 (2)	2 : 1 (3)	63.98	6.7×10^4
5	100 (2)	15 (2)	3 (3)	1 : 1 (1)	70.12	5.7×10^3
6	100 (2)	45 (3)	2 (1)	2 : 3 (2)	60.70	1.8×10^3
7	113 (3)	30 (1)	3 (3)	2 : 3 (2)	71.08	5.7×10^2
8	113 (3)	15 (2)	2 (1)	2 : 1 (3)	83.82	7.6×10^4
9	113 (3)	45 (3)	2.5 (2)	1 : 1 (1)	73.24	1.1×10^4
K1	80.60	74.53	77.68	77.29		
K2	64.93	78.55	72.98	71.17		
K3	76.04	68.49	70.91	69.58		
极差 Range (R)	15.67	10.07	6.77	7.72		

a): 括号内数字为水平数
a): The numbers in the brackets show levels

2.4 添加果胶酶、纤维素酶对甘薯醪液葡萄糖值(DE)及粘度的影响

由于长时间的热处理会导致生产的高能耗, 并破坏原料中的糖分. 因此, 需进一步考察在10 min内酸热处理对提高醪液DE值的影响. 果胶质是细胞壁的组成部分, 与纤维素、半纤维素共同起着粘联细胞的作用. 要使醪液体系粘度下降, 就需打破这些聚合网络结构^[16]. 有研究表明, 添加果胶酶和纤维素酶可以降低甘薯醪液粘度, 但是采用最高的料液比仅为1 : 2^[17]. 因此本研究在进一步缩短预处理时间基础上, 加入果胶酶和纤维素酶, 考察其对于提高醪液DE、降低粘度的作用. 结果见表3. 料水比为2 : 1的浓醪经126 ℃、pH处理5 min, 糖化时加入果胶酶40 U/g、纤维素酶0.5 U/g后, 2 h DE最高可达99.29, 粘度降为 4.5×10^4 mPa.s. 而不经预处理, 用传统方法糖化获得的2 h DE值仅为85.78, 粘度大于 1.0×10^5 mPa.s, 6 h后DE值达到最高, 也仅为90左右. 这种糖化速度的差异可能是由于预处理降低了醪液粘度造成的. Thierry M等认为粘度的高低是决定淀粉质全原料糖化速度的主要因素^[18]. 预处理后醪液可能因为粘度较低而获得了较高的DE值. 此预处理条件还适用于快速糖化不加水的甘薯浓醪, 虽然粘度仍大于 1.0×10^5 mPa.s, 呈半固体状态, 但DE值可达到97.55, 未经预处理糖化不加水浓醪, DE值仅为76.6.

目前酒精生产中, 已有较多企业采用了蒸汽喷射液化技术和相应的喷射器. 应用喷射液化器可以较容易达到甘薯

表3 添加果胶酶、纤维素酶对甘薯醪液葡萄糖值(DE)及粘度的影响
Table 3 Effects of pectinase and cellulose on DE and viscosity of sweet potato syrup

$\theta/^\circ\text{C}$	t/min	料水比 Ratio of material to water	酶处理 Enzymatic treatment ^{a)}	DE	还原糖浓度 Reducing sugar concentration (w/%)	粘度 Viscosity ($\eta/\text{mPa.s}$)
126	10	—	是 Yes	89.01	26.09	$>1.0 \times 10^5$
	10	2 : 1		97.21	18.00	
	5	—		97.55	26.31	
	5	2 : 1		99.29	18.60	
121	5	2 : 1	否 No	95.22	17.79	$>1.0 \times 10^5$
110	5	2 : 1		88.66	16.45	$>1.0 \times 10^5$
对照 Control	10	—		76.6	13.99	$>1.0 \times 10^5$
	5	2 : 1		85.78	15.96	$>1.0 \times 10^5$

a): 酶处理条件: 糖化时加入果胶酶40 U/g、纤维素酶0.5 U/g
a): Enzymatic treatment conditions: Pectinase 40 U/g and cellulase 0.5 U/g added during saccharification

醪液预处理的条件, 无需另行添置预处理设备. 值得注意的是, 经预处理后的甘薯醪液应避免迅速降温, 待自然降温至95 ℃后调节pH, 再进行下一步的液化, 否则易引起醪液的凝胶化. 因为淀粉在快速冷却过程中会形成复杂的微晶体, 进而导致出现粘度大的凝胶^[19]. 自然冷却的过程免去了冷却水的消耗. 同时温度缓慢下降的过程中有足够的时间进行后续液化, 而无需另行加热, 可以将预处理额外增加的能耗降至较低水平, 实现预处理与液化的连续化运作. 前期对醪液的酸热预处理还可以杀灭醪液中的菌体, 降低糖化后醪液灭菌条件的要求. 这充分利用预处理的热能, 进一步降低预处理过程额外增加的能耗.

2.5 预处理醪液对乙醇发酵的影响

甘薯中糖类在酸热处理下有可能会降解转变成糠醛、羟甲基糠醛、糠酸等物质, 这些物质对乙醇发酵有抑制作用^[20]. 为考察预处理醪液对乙醇发酵的影响, 酸热利用预处理与常规处理的甘薯醪液进行酵母乙醇发酵对比试验, 结果见表4. 在初总糖浓度为20.69% 条件下, 经过预处理的甘薯醪液在乙醇发酵浓度、发酵效率、发酵强度、残糖等主要发酵指标方面与常规处理的醪液是几乎相同的, 说明经过预处理的甘薯醪液不影响后续的乙醇发酵. 预处理醪液的发酵粘度低于常规处理的醪液, 这有利于改善发酵过程的传热与传质, 有利于醪液的管道输送.

表4 预处理甘薯醪液乙醇发酵效果
Table 4 Ethanol fermentation with the pretreated sweet potato syrup

发酵结果 Fermentation results		预处理 Pretreated	对照 Control
初糖浓度 Initial sugar concentration (w/%)		20.69	20.69
乙醇浓度 Ethanol concentration (w/%)		9.26	9.24
残还原糖浓度 Final reducing sugar concentration (w/%)		0.60	0.63
残总糖浓度 Final total sugar concentration (w/%)		1.70	1.76
发酵效率 Fermentation efficiency (P/%)		91.10	90.88
发酵强度 Fermentation intensity ($\text{w/g kg}^{-1} \text{ h}^{-1}$)		0.39	0.39
粘度 Viscosity ($\eta/\times 10^4 \text{ mPa.s}$)		6.5	8.6
结束pH值 Final pH value		3.94	3.95

3 结论

通过对鲜甘薯浆糊化粘度特性的分析,发现粘度在糊化升温过程中基本保持恒定,而在降温过程中急剧升高,这与已报道的甘薯淀粉糊化粘度特征及果胶粘度变化特征截然不同.当淀粉被充分酶解、利用后,醪液依然保持较高的粘度,说明醪液中存在的淀粉糖不是导致醪液高粘度的唯一原因,醪液中的其他成分如纤维素、半纤维素、果胶等成分的共同作用可能是造成高粘度的主要原因.

用硫酸将醪液pH调至2.5,然后于126℃预处理5 min,用CaCO₃回调pH至5.3,自然冷却至95℃液化,继而60℃糖化,糖化时另加入果胶酶40 U/g、纤维素酶0.5 U/g,可以充分糖化醪液,并在一定程度上降低醪液粘度.在料液比为2:1条件下,DE可达99.29,粘度从大于1.0×10⁵ mPa.s降至4.5×10⁴ mPa.s.在原料不加水条件下,经预处理及液化糖化后2 h DE值也可达到97.55.用预处理甘薯醪液进行酵母乙醇发酵,乙醇浓度、发酵效率、残糖、发酵强度等主要发酵指标与未预处理的甘薯醪液相比无显著差别,而发酵液粘度更低,从8.6×10⁴ mPa.s降至6.5×10⁴ mPa.s.酵母乙醇发酵试验的结果表明,经预处理的醪液适用于鲜甘薯浓醪乙醇发酵.

References

- 1 Sun Q (孙清), Wang XD (王晓丹), Ge W (葛雯), Cao YR (曹玉瑞). 双酶糖化工艺条件对玉米淀粉发酵生产酒精的影响. *Rural Energy* (农村能源), 2000, **94** (6): 13~16
- 2 Li XY (李雪雁). 实现酒精高效率发酵的控制途径. *Liquor Making* (酿酒), 2002, **29** (2): 66~67
- 3 Che LM, Wang LJ, Li D, Bhandari B, Özkan N, Chen XD, Mao ZH. Starch pastes thinning during high-pressure homogenization. *Carbohydrate Polymers*, 2009, **75** (1): 32~38
- 4 Ning ZX (宁正祥). Food Analysis Manual. Beijing, China (北京): China Light Industry Press (中国轻工业出版社), 1998
- 5 State Bureau of Quality and Technical Supervision, China (中国国家质量技术监督局). GB/T 5009.9-2003. Method for determination of starch in food-Enzyme-colorimetric method. Beijing, China (北京): Standards Press of China (中国标准出版社), 2003
- 6 Shewale SD, Pandit AB. Enzymatic production of glucose from different qualities of grain sorghum and application of ultrasound to enhance the yield. *Carbohydr Res*, 2009, **344** (1): 52~60
- 7 Liu Y (刘艳), Zhao H (赵海), Qi TS (戚天胜), Tang QL (唐秋琳), Huang YF (黄宇峰). Fast production of ethanol by *Zymomonas mobilis* (Zy-1). *Chin J Appl Environ Biol* (应用与环境生物学报), 2007, **13** (1): 69~72
- 8 Zaidul ISM, Norulain NAN, Omar AKM, Yamauchi H, Noda T. RVA analysis of mixtures of wheat flour and potato, sweet potato, yam, and cassava starches. *Carbohydr Polym*, 2007, **69** (4): 784~791
- 9 Huang HH (黄华宏). Physicochemical properties of sweet potato starch: [Master Degree Dissertation]. Hangzhou, China (杭州): Zhejiang University (浙江大学), 2002
- 10 Tan RX (谭仁祥). Analysis of Plant Ingredient. Beijing, China (北京): Science Press (科学出版社), 2002
- 11 Zhang YP (张燕萍). 变性淀粉制造与应用. Beijing, China (北京): Chemical Industry Press (化学工业出版社), 2001
- 12 Viamajala S, McMillan JD, Schell DJ, Elander RT. Rheology of corn stover slurries at high solids concentrations – effects of saccharification and particle size. *Bioresour Technol*, 2009, **100** (2): 925~934
- 13 Marques PT, Perego C., Lemeins JF, Borsali R, Soldi V. Study of gelatinization process and viscoelastic properties of cassava starch: Effect of sodium hydroxide and ethylene glycol diacrylate as cross-linking agent. *Carbohydr Polym*, 2006, **66** (3): 396~407
- 14 Zhao QC (赵前程), Wu SW (吴素文), Li XH (李新华), Yu JY (于济洋), Wang C (王翀). Influence of citric acid on the pasting properties of starches from normal corn hybrids. *Agric Sci & Technol & Equipment* (农业科技与装备), 2007, **174** (6): 53~55
- 15 Zhang KG (章克昌). 酒精与蒸馏酒工艺学. Beijing, China (北京): China Light Industry Press (中国轻工业出版社), 1995
- 16 Iida Y, Tuziuti T, Yasui K, Towata A, Kozuka T. Control of viscosity in starch and polysaccharide solutions with ultrasound after gelatinization. *Innovative Food Sci & Emerging Technol*, 2008, **9** (2): 140~146
- 17 Wang XX (王晓霞), Zhang KC (章克昌), Zhang LX (张礼星), Xu R (徐柔). Study on the application of pectinase in ethanol-high-gravity-fermentation. *Food & Fermentation Ind* (食品与发酵工业), 2001, **27** (3): 44~47
- 18 Thierry M, Navarro JM. Production of alcohol from raw wheat flour by Amyloglucosidase and *Saccharomyces cerevisiae*. *Enzyme & Microbial Technol*, 2000, **27** (6): 362~370
- 19 Byars JA, Fanta GF, Felker FC. The effect of cooling conditions on jet-cooked normal corn starch dispersions. *Carbohydr Polym*, 2003, **54** (3): 321~326
- 20 Klinke HB, Thomsen AB, Ahring BK. Inhibition of ethanol-producing yeast and bacteria by degradation products produced during pre-treatment of biomass. *Appl Microbiol & Biotechnol*, 2004, **66** (1): 10~26