

盾叶薯蓣发酵生产酒精的研究

楚德强, 马晓建, 陈俊英

(郑州大学化工学院, 河南 郑州 450002)

摘要: 研究了盾叶薯蓣发酵生产酒精的液化、糖化及发酵工艺条件。结果表明, 发酵最优条件为糖化时间 40 min, 接种量 0.05 % (w/w), 发酵温度 34 ℃, 发酵时间 60 h, 盾叶薯蓣的淀粉利用率为 97 %, 淀粉出酒率为 53.5 %, 最终酒精度为 7.8 %Vol。利用盾叶薯蓣中的淀粉发酵生产酒精是可行的, 能够取得良好的效果。

关键词: 酒精; 盾叶薯蓣; 发酵

中图分类号: TS262.2; TS261.4; TS261.2 文献标识码: A 文章编号: 1001- 9286(2007) 02- 0025- 04

Study on Alcohol Production by the Fermentation of *Dioscorea Zingiberensis*

CHU De-qiang, MA Xiao-jian and CHEN Jun-ying

(College of Chemical Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou, Henan 450002, China)

Abstract: The liquefying conditions, saccharifying conditions and fermentation conditions in alcohol production by *Dioscorea Zingiberensis* fermentation were studied. The results suggested that the best technical conditions were as follows: 40 min saccharification, 0.05 % (w/w) inoculation quantity, fermentation temperature at 34 ℃, 60 h fermentation, the use rate of starch in *Dioscorea Zingiberensis* as 97 %, alcohol yield as 53.5 %, and the final alcohol content as 7.8 %Vol. Alcohol production by the fermentation of the starch in *Dioscorea Zingiberensis* was feasible, which could produce satisfactory economic benefits.

Key words: alcohol; *Dioscorea Zingiberensis*; fermentation

盾叶薯蓣(*Dioscorea Zingiberensis* C.H Wright) 是薯蓣科薯蓣属多年生缠绕草本植物, 俗称黄姜, 火头根, 是我国提取甾体激素类药物原料薯蓣皂甙元(diosgenin)的主要植物, 也是薯蓣皂甙元含量最高的植物。甾体激素类药物是仅次于抗生素的第二大类药物, 随着其不断开发应用, 薯蓣皂甙元的需求量也不断增加, 甚至国际上也主要依赖于从中国进口。因此, 盾叶薯蓣被广泛研究和种植。目前主要分布在湖南、陕西、湖南、河南、贵州等地, 种植面积达 $1.33 \times 10^5 \text{ hm}^2$ ^[1]。

盾叶薯蓣除含有 1.1 % ~ 16.15 % 的薯蓣皂甙元外, 还含有 45 % ~ 50 % 的淀粉和 40 % ~ 50 % 的纤维素及一些水溶性皂甙类、黄酮甙类、生物碱类等成分^[2]。虽然研究人员对薯蓣皂甙元的提取工艺进行了大量的研究并提出了许多改进方法, 但目前国内大多采用传统的酸解法^[3]。酸解法在分解出薯蓣皂甙元的同时, 盾叶薯蓣中的淀粉和纤维素未加利用就进入了废水中, 这样不仅浪费了大量的资源, 而且造成废水处理难度加大, 环境污

染严重。盾叶薯蓣提取薯蓣皂甙元后的废水含糖量高, 总糖含量约为 2 %, 酸度高, 盐度高, 色度浓, 胶质重, 极易产生泡沫, 号称“污染之王”^[4]。若既能提取盾叶薯蓣中薯蓣皂甙元, 又能把其中的淀粉和纤维素等转化利用, 这不仅有助于降低废水处理的难度, 而且还可增加经济效益, 实现黄姜产业的可持续发展。

石化燃料存储量的不断减少和温室效应的加剧以及人们对环境保护的日益重视, 开发可再生的清洁燃料越来越引起人们的重视。以酒精为原料的燃料乙醇, 从众多新能源中脱颖而出成为石化燃料的替代品, 已经成功用于交通工具中。2004年, 美国用 3.4×10^9 加仑乙醇与汽油混合作为燃料, 到 2012年, 这一目标将达到 7.5×10^9 加仑^[5]。2002年, 我国制定了燃料乙醇和车用乙醇汽油的“十五”发展规划, 要先试点后推广使用车用乙醇汽油^[6]。燃料乙醇作为能源大规模使用后, 其发酵的原料将成为主要限制因素。当前发酵生产酒精主要以玉米、陈化粮和糖浆为主要生产原料, 这不能满足长远需求, 各

基金项目: 河南省重大科技攻关项目“车用燃料乙醇生产的关键技术及开发应用研究”(122032200), 于 2005 年获得河南省科技进步二等奖。

收稿日期: 2006- 11- 01

作者简介: 楚德强(1982-), 男, 硕士。

国都在寻求廉价易得的生物质原料^[7-9]。盾叶薯蓣淀粉含量较高,又可从中提取薯蓣皂甙元,因而在全国将大规模的种植,以其中的淀粉为原料发酵生产酒精,既可以促进黄姜产业的发展,也能对燃料乙醇的消耗起到一定的补充,具有广阔的发展前景。

目前研究者对盾叶薯蓣中淀粉的利用报道较少,有的提取葡萄糖^[10-11],也有生产酒精^[12]和白酒^[13]等,但对盾叶薯蓣中淀粉发酵生产酒精工艺进行较深入的研究还未见报道。本文研究了盾叶薯蓣中淀粉发酵生产酒精工艺的优化条件,并进一步研究了发酵过程中各参数的变化情况。

1 材料与amp;方法

1.1 试验材料

盾叶薯蓣,粗淀粉含量49%,产于河南淅川;-淀粉酶:10万u/mL;糖化酶:3.5万u/mL;酵母:法尔凯耐高温酒用活性干酵母,制造商为乐斯福(明光)有限公司;硫酸、氢氧化钠、碘、碘化钾、水杨酸等化学试剂均为分析纯。

1.2 试验设备与amp;仪器

UV-2102PC型紫外可见分光光度计,龙尼柯(上海)仪器有限公司;HH-4数显恒温水浴锅,江苏省金坛市荣华仪器制造有限公司;快速混匀器SK-1,常州国华电器有限公司;BS-1E振荡培养箱,国华企业。

1.3 分析方法

1.3.1 还原糖和总糖的测定

用3,5-二硝基水杨酸比色法^[14]。

1.3.2 酒精度的测定

酒精度采用酒度计测定^[15]。在蒸馏酒精的开始阶段容易产生大量的泡沫,需要加沸石或消泡剂及时除去,蒸馏才能顺利进行。

1.3.3 酸度的测定

采用氢氧化钠滴定法^[15]。

1.4 酵母活化方法

取5倍于酵母重量的无菌水,加热至35℃,加活性干酵母活化20min。

1.5 试验方法

黄姜洗净晾干、粉碎、过筛。称取一定量的黄姜粉,按15(w/w)与自来水在三角瓶中调浆。置于恒温水浴锅中预糊化约30min,升温至90℃,加-淀粉酶0.04%(mL/g原料)液化,然后降温至60℃以6%(w/w)硫酸调节pH值,加糖化酶0.24%(mL/g原料)糖化,液化、糖化过程中间歇搅拌,周期性取样测糖。醪液冷却后加入活化后的酵母液然后放置在振荡培养箱进行发酵,摇床保持一定的转速摇动。

2 结果与分析

2.1 液化曲线(图1)

为考察液化效果,对加-淀粉酶量为0.04%,温度为90℃时,盾叶薯蓣液化过程的DE变化情况进行了试验,结果见图1。DE值定义为:

$$DE = \frac{\text{还原糖质量}}{\text{干基醪液质量}} \times 100$$

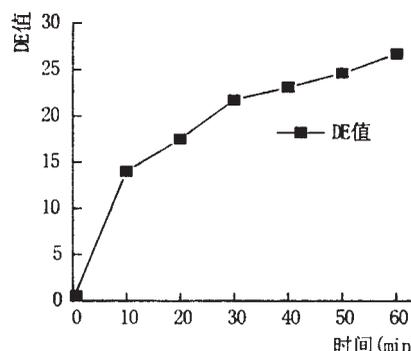


图1 盾叶薯蓣液化过程DE值曲线

淀粉液化的目的是为了给糖化酶的作用创造条件,以便于糖化酶与糊精、低聚糖等底物分子结合成络合结构,发生水解催化作用生成葡萄糖,底物分子过大或过小都会妨碍糖化酶的结合及水解速度。一般控制在淀粉水解程度DE值为10~20,这样能保持较多的糊精及低聚糖,少量单糖^[16]。盾叶薯蓣液化初始阶段DE增加迅速,之后增加缓慢,盾叶薯蓣在液化30min后即能达到要求,此时用0.1%碘液测试显示淀粉已经液化完全,表明尽管盾叶薯蓣中的淀粉和纤维素共存,但淀粉在较短时间内也能够很好地被液化。

2.2 糖化曲线(图2)

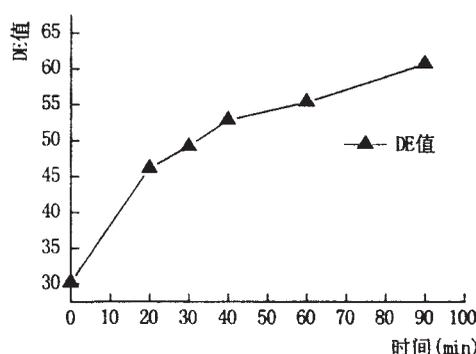


图2 盾叶薯蓣糖化过程DE值曲线

图2为盾叶薯蓣液化约30min,降温至60℃;调节pH值至4.2,加糖化酶0.24%条件下的盾叶薯蓣糖化曲线。从图2可看出,糖化开始时糖化速率快,之后速度变得缓慢。在糖化40min时,DE值已经达到50以上,在糖化90min时DE值为60左右,此时粗淀粉转化率在

95%以上。糖化程度过低或者过高都不利于后续的酒糟发酵, 糖化程度过低不利于酵母繁殖且使发酵周期延长; 糖化程度过高导致对酵母的抑制且后糖化能力低。

2.3 发酵工艺条件优化

在研究盾叶薯蓣液化、糖化的基础上, 本试验选择4个发酵影响因素分别为: 糖化时间、接种量、发酵温度和发酵时间, 采用4因素3水平的正交试验来确定最佳发酵工艺条件。正交试验水平因素设计见表1, 正交试验结果见表2。

表1 正交试验水平及因素

因素	水平		
	1	2	3
A 糖化时间(min)	40	60	80
B 接种量(% w/w)	0.05	0.1	0.2
C 发酵温度(°C)	32	34	36
D 发酵时间(h)	48	60	72

表2 正交试验结果

试验号	A	B	C	D	最终酒精度(%Vol)
1	1	1	1	1	7.9
2	1	2	2	2	8.0
3	1	3	3	3	6.8
4	2	1	2	3	7.9
5	2	2	3	1	7.0
6	2	3	1	2	7.5
7	3	1	3	2	7.5
8	3	2	1	3	7.1
9	3	3	2	1	7.6
K ₁	22.7	23.3	22.5	22.5	
K ₂	22.4	22.1	23.5	23	
K ₃	22.2	21.9	21.3	21.8	
R	0.5	1.4	2.2	1.2	
最优水平	A1	B1	C2	D2	

从表1和表2可以看出, 在4个因素中, 以最终发酵酒精度为考察目标, 发酵温度对最终酒精度影响最大, 接着依次为接种量、发酵温度、糖化时间, 可以确定最优发酵条件为A1B1C2D2, 即糖化时间40 min, 接种量0.05%(w/w), 发酵温度34, 发酵时间60 h。

2.4 盾叶薯蓣发酵周期曲线(图3)

盾叶薯蓣发酵生产酒精的主发酵期开始于发酵后约12 h, 表现为开始产生泡沫, 糖分显著降低, 泡沫量逐渐增多, 必须不断地摇动以有利于泡沫破碎, 排除二氧化碳, 在发酵后约25 h, 醪液恢复平静。如图3所示, 在16~20 h, 糖分浓度下降最快, 醪液质量急剧减小。在后发酵期, 醪液质量变化非常缓慢, 但是为了充分利用原料中的糖分, 必须有较长时间的后发酵期, 这个阶段残还原糖保持在较低的水平, 而残总糖则持续下降。若采用补料发酵, 选择在发酵后30 h, 这样增加了醪液的糖

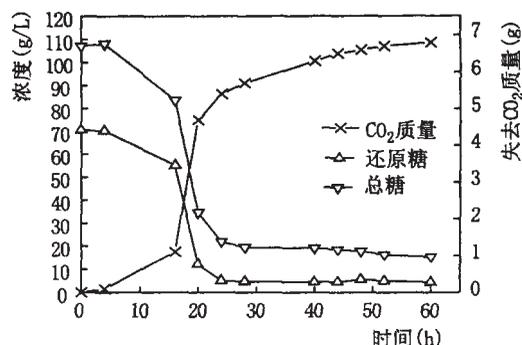


图3 盾叶薯蓣发酵生产酒精周期曲线

分, 提高了发酵强度。

2.5 酸度(图4)

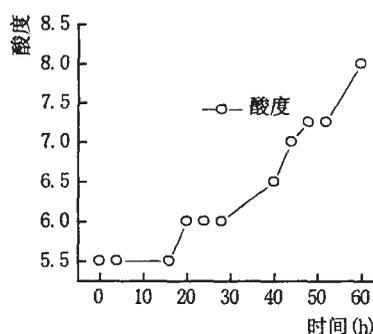


图4 盾叶薯蓣发酵过程酸度变化

盾叶薯蓣醪液发酵初始酸度在5.5。从图4上可以看出, 酸度的变化呈现阶段性的特点; 在后发酵期酸度变化比较大, 特别是在终了前的一段时间。总体看酸的增量不大, 发酵过程酵母占主导地位, 未受杂菌污染。

2.6 稳定性试验(图5)

为验证最优发酵条件的有效性, 做数组平行试验, 以蒸馏后的酒精度为考察目标, 结果见图5。酒精度在主发酵期增长迅速, 之后平缓, 最终为7.8%Vol, 可见所确定的最优条件是稳定的。

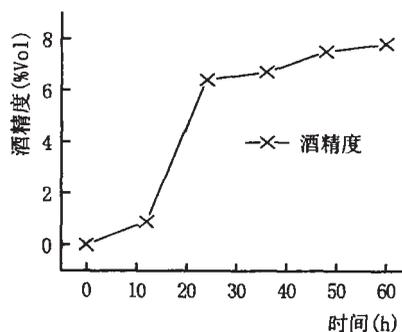


图5 盾叶薯蓣发酵稳定性试验过程酒度变化

3 结论

3.1 盾叶薯蓣发酵生产酒精在糖化时间40 min, 接种

量 0.05 % (w/w), 发酵温度 34 , 发酵时间 60 h 的条件下, 最终酒精度为 7.8 % Vol; 盾叶薯蓣的淀粉利用率为 97 %, 淀粉产酒精度为 53.5 %。

3.2 利用盾叶薯蓣的淀粉发酵生产酒精既有经济效益, 又有环境效益, 是黄姜产业良性发展及资源综合利用的有效途径。

参考文献:

- [1] 吴成昌, 田杰, 戴军发. 黄姜产业可持续发展对策研究[J]. 环境科学与技术, 2005, 28(2): 95- 97.
- [2] 秦天才, 张友德, 张君芝. 湖北黄姜资源的现状及开发利用[J]. 自然资源, 1996, (3): 58- 62.
- [3] 黄燕霞. 薯蓣皂素生产工艺的研究进展[J]. 上海中医药杂志, 2004, 38(4): 56- 58.
- [4] 张勇, 祁恩成, 张守城, 等. 黄姜- 皂素废水综合处理技术的探讨[J]. 环境科学与技术, 2004, 27(增刊): 124- 125.
- [5] Alexander E. Farrell, Richard J. Plevin, Brian T. Turner, et al. Ethanol can contribute to energy and environmental goals[J]. Science, 2006, (311): 506- 508.
- [6] 张以祥, 曹湘洪, 史济春. 燃料乙醇与车用乙醇汽油[M]. 北京: 中国石化出版社, 2004.

- [7] Kevin A Gray, Lishan Zhao, Mark Emptage. Bioethanol [J]. Current Opinion in Chemical Biology, 2006, (10): 141- 146.
- [8] Seungdo Kim, Bruce E. Dale. Global potential bioethanol production from wasted crops and crop residues [J]. Biomass and Bioenergy, 2004, (26): 361- 375.
- [9] Du Dai, Zhiyuan Hu, Gengqiang Pu, et al. Energy efficiency and potentials of cassava fuel ethanol in Guangxi region of China [J]. Energy Conversion and Management, 2006, 47: 1686- 1699.
- [10] 黄进, 张肇煜, 李林, 等. 黄姜提取薯蓣皂元及葡萄糖的工艺研究[J]. 农业工程学报, 2001, 17(6): 119- 122.
- [11] 北京大学. 从黄姜加工到废水处理一体化工艺[P]. CN 1792862A, 2006- 6- 28.
- [12] 徐徽, 蔡勇, 周春仙, 等. 黄姜提取皂素过程中淀粉的回收与利用[J]. 化学工程师, 2005, (8): 07- 09.
- [13] 余盛树. 利用鲜黄姜发酵联产白酒和皂素的方法[P]. 中国专利: CN 1389559A, 2003- 01- 08.
- [14] 李如亮. 生物化学试验[M]. 武汉: 武汉大学出版社, 2004.
- [15] 马赞华. 酒精高效清洁生产新工艺[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004.
- [16] 贾树彪, 李盛贤, 吴国锋. 新编酒精工艺学[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004.

(上接第 24 页)

致谢: 感谢中国科学院微生物研究所程光胜研究员对本工作的指导和论文的修改。

参考文献:

- [1] 张文学, 乔宗伟, 向文良, 等. 中国浓香型白酒窖池微生态研究进展[J]. 酿酒, 2004, (2): 31- 35.
- [2] 郭来虎. 中国第一窖[M]. 北京: 中国工人出版社, 1999.
- [3] 乔宗伟, 张文学, 张丽莹, 等. 浓香型白酒糟醅微生物分离培养基的选择研究[J]. 酿酒科技, 2004, (6): 30- 32.
- [4] 张文学, 乔宗伟, 胡承, 等. PCR 技术对浓香型白酒糟醅细菌菌群的解析[J]. 四川大学学报(工程科学版), 2005(5): 82- 87.
- [5] 张学军, 向文良. 浓香型白酒窖池糟醅原核微生物区系的分类研究[J]. 酿酒科技, 2005, (7): 22- 25.
- [6] 姜明军, 宋和付, 陈安国. 浓香型白酒窖泥中重要微生物的分析与研究[J]. 湘潭矿业学院学报, 2003, (4): 91- 94.
- [7] 向文良, 张文学, 胡承, 等. 中国浓香型白酒窖池中原核微生物的特性及系统发育分析[J]. 四川大学学报(工程科学版), 2005, (1): 40- 42.
- [8] Gardner N J, Savard T, Obermeier P, et al. Selection and characterization of mixed starter cultures for lactic acid

fermentation of carrot, cabbage, beet and onion vegetable mixtures actic acid fermentation of carrot, cabbage, beet and onion vegetable mixtures[J]. Int J Food Microbiol. 2001, (20): 261- 275.

- [9] 王葳, 赵辉, 陈凤阁. 浓香型白酒窖泥中乳酸菌的分离与初步鉴定[J]. 酿酒科技, 2006, (4): 29- 31.
- [10] 东秀珠. 常见细菌系统鉴定手册[M]. 北京: 科学出版社, 2001.
- [11] Bin Zhang, Huichun Tong, Xiuzhu Dong. *Pediococcus cellicola* sp. nov., a novel lactic acid coccus isolated from a distilled-spirit-fermenting cellar[J]. Int J Syst Evol Microbiol. 2005, (55): 2167- 2170.
- [12] Limeng Liu, Bin Zhang, Huichun Tong, Xiuzhu Dong. *Pediococcus ethanolidurans* sp. nov., isolated from the walls of a distilled-spirit-fermenting cellar[J]. Int J Syst Evol Microbiol. 2006, (56): 2405- 2408.
- [13] Niiniraara. The influence of pure bacterial cultures on agling and changes of red color of dry sausages[J]. J Food Protect. 1981, (44): 936- 940.
- [14] 谭李红, 夏文水, 张春晖. 一种混合发酵剂对干发酵香肠中生物胺含量的影响[J]. 食品工业科技, 2005, (6): 90- 91.

枝江酒业获准使用“国家地理保护产品”专用标志

本刊讯: 2007年1月10日笔者获悉, 枝江酒业公司提出的地理标志产品“枝江酒”专用标志的使用申请, 经过国家质量监督检验检疫总局审核合格, 予以登记注册。这意味着自登记之日起, 枝江酒业股份有限公司就可以按照有关规定, 在枝江大曲等产品包装上正式使用“国家地理保护产品”专用标志, 并获得国家的特殊保护。枝江酒业股份有限公司成为国家质量监督检验检疫总局核准的第一批使用“国家地理保护产品”专用标志的企业之一, 同时也是唯一一家符合使用枝江酒地理专用标志的企业。(向虎, 杨至爱)