

文章编号:1673-1689(2006)02-0088-05

高温流化 α -化在酿酒用大米预处理中的应用

张建华, 陶绍木, 朱益波, 毛忠贵

(江南大学 工业生物技术教育部重点实验室, 江苏 无锡 214036)

摘要: 作者研究了高温流化 α -化工艺中大米淀粉晶粒、水分、绝干淀粉含量、糊化率、脂肪含量、总氮和可降解氮的变化。研究表明:高温流化 α -化后淀粉晶粒消失,成松散片状,比表面积增大,有利于酶的作用;水分含量低于10%,可有效防止淀粉老化和微生物污染;高温流化处理后淀粉糊化率与蒸饭法持平,而脂肪与可降解氮含量均明显下降,为酿造淡典型酿造酒和提高酿造酒非生物性稳定性创造了机会。该工艺尤其适合在我国以糙米为原料的酿造酒生产中推广应用。

关键词: 高温流化; 大米; 酿造酒; 预处理; 清洁生产

中图分类号: TS 261

文献标识码: A

Application of High Temperature α -Gelatinization Techniques for Rice Pretreatment in Rice Brewing Processes

ZHANG Jian-hua, TAO Shao-mu, ZHU Yi-bo, MAO Zhong-gui

(The Key Laboratory Of Industrial Biotechnology, Ministry Of Education, Southern Yangtze University, Wuxi 214036, China)

Abstract: This paper investigated the changes of rice starch crystal, water content, dry starch content, starch gelatinization ratio, fat content, total nitrogen, and degradable nitrogen, during the high temperature α -gelatinization process. The results showed that, after high temperature α -gelatinization, the starch crystal was broken into loosen pieces with higher specific surface area, which was beneficial for actions of the enzymes in turn; lower water content below 10% was favorable for preventing the starch denaturalization and microbial pollutions; the starch gelatinization ratio by heat blast processing was equivalent to that of steaming method, contents of fat and degradable nitrogen decreased significantly, which potentially supplies an opportunity for brewing fresh-type's rice wines and increasing the physical-chemical stability of the wines. This technique is suitable to be promoted in wine production with brown rice as the brewing materials in our country.

Key words: high temperature gelatinization; rice; brewing wines; pretreatment; cleaner production

在传统的黄酒生产中,原料米的处理过程多采用洗米、浸米、蒸煮和水淋冷却工艺^[1],不但要消耗

大量宝贵的水资源,而且产生大量高浓度有机废水,对周围环境造成严重污染。作者对江苏、浙江

收稿日期:2005-04-01; 修回日期:2005-06-10.

作者简介:张建华(1969-),男,江苏苏州人,助理研究员,工学学士.

等地区黄酒酿造企业的生产废水的分析统计表明,废水的pH值4~5, COD_{Cr} 20 000~50 000, BOD₅ 10 000~30 000, 固体悬浮物为1 200~2 000 mg/L。目前,酿造酒生产厂家普遍采用生物好氧、厌氧的方法解决高浓度有机废水污染问题,不可避免的增加了生产成本。因此,实现黄酒的清洁生产,不仅能减少或消除对周围环境的污染,同时能降低黄酒生产成本,取得经济效益和环境效益的统一。

原料预处理工序是黄酒生产中的主要污染源。要实现黄酒清洁生产,对作为黄酒生产工艺的首道工序——原料预处理工艺的革新是首当其冲的。针对传统的原料处理工艺产有机废水多、能耗高、淀粉损失大的现状,笔者借鉴日本“宝酒造”株式会社开发的“焙炒”^[2-3]工艺,自主开发设计了适合于我国黄酒生产的高温流化 α -化工艺。高温流化 α -化技术是采用290℃左右的高温热风对大米进行流态化处理,使大米淀粉在几十秒内即糊化。

采用高温流化 α -化技术处理原料,革除了传统生产工艺中洗米、浸米、蒸煮和水淋冷却工艺等多废水工序,从源头削减了酿造酒生产过程中废水的产生量,节约了大量的水资源和治污费用;高温流化 α -化工艺操作工序简化,装置可以连续机械化操作,处理过程中,通过采用高温热风的回用技术,使热能充分重复利用,能耗较传统蒸煮工艺要少得多。因此,高温流化 α -化在酿酒用大米预处理中的应用,有着良好的前景。

1 材料与方 法

1.1 实验材料

1.1.1 实验原料 大米:无锡市售糯米(产自金坛);耐高温 α -淀粉酶(20 000 U/mL)、GC710中性蛋白酶和GC106酸性蛋白酶:无锡杰能科生物工程有限公司生产;其余试剂均为市售国产分析纯试剂。

1.1.2 主要实验仪器 中试高温流化 α -化处理装置:作者所在研究室自制;SX-40扫描电镜:日本明石公司制造;SBA-40型生物传感分析仪:山东省科学院生物研究所制造;MP200B型电子天平、766-5型远红外快速干燥箱、索氏抽提仪、凯氏定氮仪等常规仪器。

1.2 实验方法

1.2.1 大米处理方法 蒸煮米饭:大米,用自来水常温浸泡24 h,沥干后隔水用常压蒸汽蒸煮35 min,然后用自来水喷淋冷却至30℃待用;高温流

化 α -化:大米在高温流化装置中,290℃热风分别流化处理20,30,40,50,60,70 s,风冷至室温待用。

1.2.2 淀粉晶形扫描电子显微镜观察

样品→戊二醛固定→磷酸缓冲液漂洗→饿酸固定→漂洗→酒精梯度脱水→临界点干燥→离子溅射镀膜→扫描电镜拍摄。

1.3 测定方法

1.3.1 水分质量分数测定 精确称取蒸煮米饭和高温流化 α -化米各3~4 g,置入经105℃干燥恒重后的称量瓶中,在105℃下烘干4~5 h,转入干燥器中冷却30~60 min,称重,计算水分质量分数。

1.3.2 糊化率测定 快速测定法:按文献[4]所述方法进行。

1.3.3 粗淀粉质量分数测定 精确称取高温流化 α -化米2.5 g,放入250 mL的三角瓶中,加2% HCl溶液100 mL,沸水浴回流3 h,用20% NaOH中和到中性,将三角瓶中糖液滤入500 mL容量瓶中定容,用费林试液滴定法测定葡萄糖,换算成绝干淀粉质量分数。

1.3.4 粗脂肪质量分数测定 精确称取蒸煮米饭和高温流化 α -化米各5 g,用滤纸包好后放入索氏抽提器的浸取管中,在抽提瓶中放入约2/3的无水乙醚,于50℃水浴中抽提4~5 h,抽提速度为每分钟乙醚滴下速度约150滴。抽提完后乙醚回收,抽提瓶子于100~105℃烘箱内干燥1 h,准确称重,换算成绝干脂肪质量分数。

1.3.5 总氮测定 采用凯氏定氮法。准确称取0.1 g大米,置于25 mL凯氏瓶中,加入200 mg加速剂和3 mL浓硫酸,在通风橱中进行消化,至瓶中溶液变为透明的蓝绿色时,再消化30 min。用凯氏定氮仪定氮,滴定后换算成总氮质量分数。

1.3.6 大米可降解氮测定 准确称取蒸煮米饭和高温流化 α -化米各25 g放入500 mL三角瓶中,加入250 mL去离子水,同时加入中性蛋白酶3 200 AU/100 g绝干物料,酸性蛋白酶100 SAPU/100 g绝干物料。

酶解条件:温度为30℃,pH值为4.5,作用时间4 h。酶反应完毕后,6 000 r/min离心15 min,取上清液,用中性甲醛滴定法测得上清液中氨基氮的质量分数,换算成绝干含氮量。

2 结果与讨论

2.1 大米高温流化 α -化处理后表现特性及淀粉晶形的变化

大米经高温流化 α -化后,大米颗粒发生不同程

度膨胀,内部产生很多孔隙,比表面积增大,外观呈微黄到金黄色,并随流化温度和流化时间而变化,糯米表面有轻微裂痕,同时流化后的糯米具有浓郁的焦香气味。

大米中的生淀粉分子排列紧密,形成胶束,淀粉分子中的羟基与水分子相互作用生成氢键,不易被淀粉酶分解^[1]。传统酿造工艺中蒸煮的目的是为了使大米中的生淀粉 α -化,提高淀粉的可降解性。

图1为生大米、高温流化 α -化米和蒸饭淀粉扫

描电镜图片。从图1可以看出,大米淀粉颗粒排列整齐,紧密,表面光滑,淀粉颗粒呈不规则形状,并形成晶体结构。蒸煮后的大米淀粉,淀粉粒细胞壁基本被破坏,只能看到模糊的细胞壁轮廓,淀粉晶体状态消失,形成糊状。大米淀粉经高温流化 α -化处理后,淀粉晶体被破坏,淀粉粒细胞壁被冲破,形成蜂窝状,比表面积增大。因此,蒸煮和高温流化 α -化都能使大米淀粉 α -化,增大淀粉酶作用的面积,增加处理后大米的可降解性。

大米

高温流化 α -化米

蒸饭

图1 大米、高温流化 α -化米和蒸饭淀粉扫描电镜图片

Fig. 1 Scanning electron microscope photographs of glutinous rice starch

但大米淀粉在蒸煮和高温流化 α -化过程中 α -化的机理不同,蒸煮过程中大米淀粉经加热后,一部分胶束被溶解形成空隙,接着水分子浸入内部,与淀粉分子结合,胶束逐渐被溶解,空隙逐渐增大,淀粉粒因吸水体积膨胀数十倍,继续加热胶束全部崩溃,淀粉分子形成单分子,并为水包围,成为溶液状态,即糊化。高温流化 α -化过程中,大米淀粉内部的水分在290℃高温下急速挥发,水变成水蒸汽,体积膨胀,由于受到淀粉晶体内部体积的限制,水蒸汽挥发的同时,淀粉晶体发生爆裂,形成的冲击力打破淀粉分子胶束状态,使淀粉瞬间 α -化。

2.2 大米高温流化 α -化处理后水分质量分数和淀粉质量分数的变化

从图2可以看出,大米高温流化 α -化处理后,水分质量分数迅速减少,处理50s后高温流化 α -化米中水分质量分数从流化前的14.35%降到0.74%,50s后水分质量分数基本不变,说明在前50s淀粉链之间自由水迅速变成水蒸汽,快速从米粒中逸出,并被高温热风带走,水分质量分数迅速降低,处理50s后可蒸发的自由水基本挥发完全,水分质量分数保持稳定。

高温流化 α -化米中淀粉质量分数在前期稍有增加,但变化不大,流化时间超过50s后淀粉质量

分数明显下降。这可能是因为所采用的大米未经过精白处理,脱胚不完全,大米中少量脂肪及较多的米糠类杂质被高温热风带走,脂肪含量减少而淀粉的百分含量相对增加。而流化时间超过50s时,淀粉在高温下过度脱水炭化,淀粉含量降低。因此,大米高温流化 α -化处理时,流化时间应控制在50s左右。

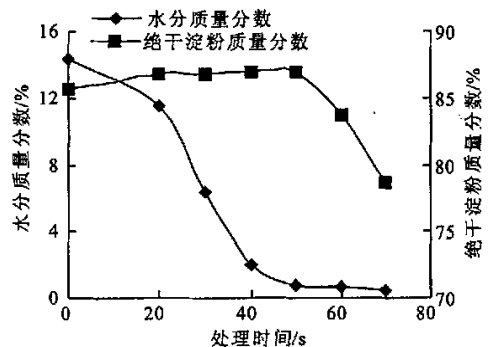


图2 高温流化 α -化时间对大米水分质量分数和淀粉质量分数的影响

Fig. 2 Effect of treating time on water content and starch content (dry basis) of glutinous rice

水分质量分数与糊化后淀粉回生的速度有密切关系,水分质量分数高于60%或低于10%时,淀粉回生的程度最小^[1]。对照实验表明,在蒸煮工艺

中,洗米、浸米、蒸煮和水淋冷却等操作,约损失 3% 的淀粉;蒸煮后的米饭水分质量分数约 40%,冷却过程中 α -化的淀粉容易回生,也容易被空气中的微生物污染,给后续发酵带来不利影响。因此,蒸煮后的米饭必须马上用于酿造。与蒸饭法相比,高温流化 α -化处理后大米水分质量分数均低于 10%,避免了处理后大米污染杂菌和淀粉老化的可能性。

2.3 大米高温流化 α -化处理后糊化率和脂肪质量分数的变化

淀粉的糊化率是评价原料处理后可酿造性最重要的一个指标,它直接影响到原料的利用率。大米中所含的少量脂肪在空气中很容易被氧化,生成的低级脂肪酸和低级醛、酮类给大米和酒体带来严重的怪杂味,是引起成品酒风味老化的重要原因^[5]。日本清酒生产通常采用较高精白率的大米,传统蒸饭工艺在洗米、浸米和蒸煮过程中,大量脂肪被除去,减少了大米中脂肪对酿造酒风味的影响。

从图 3 可以看出,随着流化时间的延长,淀粉糊化率迅速上升,30 s 后糊化率随流化时间上升的速率开始下降,到 50 s 时,糊化率达到最大值 89.5%。进一步延长流化时间,糊化率不但不增加,反而开始下降,其原因是长时间高温使大米表面出现焦化现象,部分淀粉不能被糖化酶作用或抑制了糖化酶的作用,从而使糊化率下降。

大米中脂肪质量分数随着时间的延长迅速下降,流化处理 50 s 时,脂肪含量从流化前的 0.839% 降到 0.329%,继续延长流化时间则大米中脂肪质量分数基本不变。流化过程中脂肪的减少主要是因为高温下大米中容易挥发的脂肪被热空气带走,另外,含脂肪较多的米糠类杂质在高温流化 α -化中从旋风分离器中分离除去。

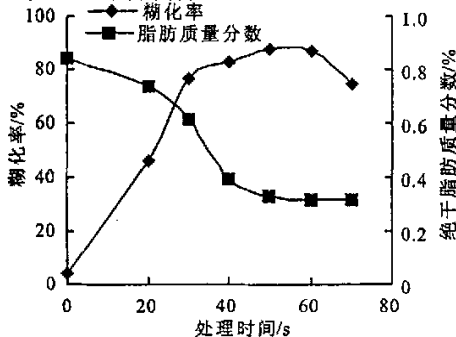


图 3 高温流化 α -化对大米淀粉糊化率和脂肪质量分数的影响

Fig. 3 Effect of treating time on gelatinization rate (dry basis) and fat content (dry basis) of glutinous rice

万方数据

高温流化 α -化处理 50 s 时大米的糊化率为 89.5%,脂肪质量分数为 0.329%,与对照组蒸煮米饭的糊化率 90%、脂肪质量分数 0.348% 较接近。因此,大米经过高温流化 α -化处理,不但能获得与蒸饭法相近的淀粉糊化率,也可以除去大米中的大部分脂肪,达到与蒸煮相同的效果。

2.4 大米高温流化 α -化处理后总氮质量分数和可降解氮质量分数的变化

大米中蛋白质降解生成的氨基酸,一方面提供酵母自身生长繁殖所需部分的氨基酸,另一方面,影响成品酒中的氨基酸质量分数^[6]。

从图 4 可以看出,大米在高温流化 α -化过程中,可降解氮质量分数开始有所上升,在 30 s 左右达到最大值,由流化前的 0.85% 增加到 1.21%,进一步延长流化时间,可降解氮质量分数又开始下降。这是因为前期大米中蛋白质受热变性,蛋白质分子由高度卷曲的球状结构变成松散的线状分子,有利于蛋白酶的降解,但随着流化时间的延长,蛋白质分子中的游离氨基与淀粉分子及脂肪高温下氧化分解产生的羰基之间发生美拉德反应,分子之间发生部分脱水交联,破坏了蛋白质酶作用的识别位点,从而降低了蛋白质的可降解性,导致可降解氮质量分数下降。而大米中总氮的质量分数并无多大变化,因为传统的凯氏定氮法所测的是绝对含氮量,是大米中可降解氮和不可降解氮总和。

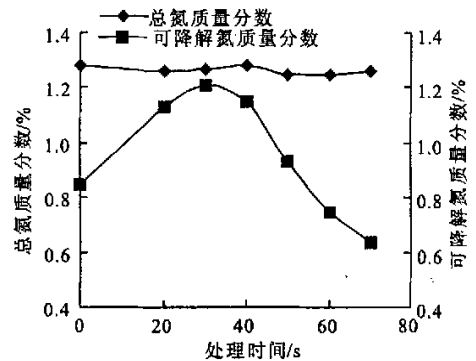


图 4 高温流化 α -化对大米总氮和可降解氮的影响

Fig. 4 Effect of treating time on total nitrogen content (dry basis) and degradable nitrogen content (dry basis) of glutinous rice

蒸煮工艺中用蒸汽加热,温度较高温流化 α -化工艺低,水分质量分数也高,大米中的蛋白质不会发生过度变性。对照实验表明,蒸煮后大米中的总氮质量分数为 1.28%,可降解氮质量分数为 1.26%,而高温流化 α -化处理 50 s 时,可降解氮质量分数仅为 0.93%。因此,高温流化 α -化处理后大米中蛋白质的可降解性下降,为酿造氨基酸质量分

数低的清爽型黄酒创造了机会,另外,由于蛋白质的降解性降低,大部分蛋白质在酿造结束后随米渣被过滤除去,也有望提高成品黄酒的非生物稳定性。

3 结 论

大米经过高温流化 α -化后体积膨胀,淀粉晶体从紧密的球状变成松散片状,比表面积增大,更容易被淀粉酶降解,表明高温流化 α -化工艺与蒸煮具有相同的使淀粉糊化的能力,但机理完全不同。高

温流化 α -化是一种“干法”糊化技术,和蒸煮工艺相比,无高浓度废水污染;高温流化 α -化后水分质量分数急剧降低,降低了处理后污染杂菌和淀粉老化的可能性,从而提高了原料的利用率;糊化率与蒸饭法持平,脂肪去除率略高于蒸饭法,降低了脂肪对成品酒风味的不利影响,尤其适合我国以糙米为原料的酿造酒生产;糯米高温流化 α -化处理后,可降解氮质量分数降低,为酿造低氨基酸质量分数的清爽型酿造酒、提高黄酒的稳定性创造了机会。

参考文献:

- [1] 周家琪. 黄酒生产工艺(第二版)[M]. 北京:中国轻工业出版社,1996.
- [2] 石原直树. 日本国公开特许公报(P),平3-292878.
- [3] 高山卓美. 清酒“焙炒造り”について[J]. 日本醸造協会雑誌,1992,87(12):849-859.
- [4] 张建华,彭昌亚,段作营,等. 焙炒米糊化率的快速测定方法[J]. 酿酒,2002,29(1):80-81.
- [5] 顾国贤. 酿造酒工艺学(第二版)[M]. 北京:中国轻工业出版社,2000.
- [6] 康明官. 黄酒生产问答[M]. 北京:中国轻工业出版社,1987.

(责任编辑:李春丽)

(上接第87页)

- [13] Szambelan K, Nowak J, Chrapkowska K J. Comparison of bacterial and yeast ethanol fermentation yield from Jerusalem artichoke tubers pulp and juices[J]. *Acta Sci Pol Technol Aliment*, 2004, 3: 45-53.
- [14] Ohta K, Hamada S, Nakamura T. Production of high concentration of ethanol from inulin by simultaneous saccharification and fermentation using *Aspergillus niger* and *Saccharomyces cerevisiae*[J]. *Appl Environ Microbiol*, 1993, 59: 729-733.
- [15] Skowronek M, Fiedurek J. Optimisation of inulinase production by *Aspergillus niger* using simplex and classical method [J]. *Food Technol Biotechnol*, 2004, 42: 141-146.
- [16] Atiyeh H, Duvnjak Z. Production of fructose and ethanol from cane molasses using *Saccharomyces cerevisiae* ATCC 36858[J]. *Acta Biotechnol*, 2003, 23: 37-48.

(责任编辑:李春丽)