

文章编号:1673-1689(2008)01-0095-08

大米生料发酵酒精生产的研究

段钢, 许宏贤

(杰能科丹尼斯克国际公司, 江苏 无锡 214028)

摘要: 报告了新型颗粒淀粉水解酶在大米酒精生产上的最新进展。采用杰能科公司的颗粒淀粉水解酶 STARGEN™ 以大米为原料, 发酵效率可大大提高, 同时对发酵醪液进行了 GC-MS 分析结果表明, 生料工艺的发酵产物杂质与传统工艺相比也有很大程度上的减少。

关键词: 大米; 生料发酵; 酒精; 生料酶; GC-MS

中图分类号: TS 201.25

文献标识码: A

No-Cook Process for Rice Fermentation Alcohol

DUAN Gang, Sophia XU

(Genencor, A Danisco Company, Wuxi 214028, China)

Abstract: This report updates the latest progress on application of Granular Starch Hydrolyzing Enzyme(GSHE) for fermentation alcohol using rice. It is found that the new GSHE greatly improves the efficiency of the fermentation, and also the quality of the alcohol indicated from the GC-MS study, compared to conventional process.

Key words: rice; no-cook fermentation; ethanol; raw starch hydrolyzing enzyme; GC-MS

中国是世界上栽培水稻最古老的国家之一, 很早已成为世界上播种面积最大、稻谷产量最多的国家。据联合国粮农组织(FAO)发布的初步数据显示, 2007 年全球谷物产量达到创纪录的 20.95 亿 t, 比 2006 年增长 4.8%。FAO 初步预计 2007 年全球大米产量小幅提高, 约为 4.22 亿 t, 这将达到 2005 年的创纪录水平。^[1] 据中国统计局称, 2006 年中国大米产量比 2005 年小幅增长 0.3%, 达到了 3 190 万 t。^[2] 用大米酿酒, 在中国有着悠久的历史。大米为原料制酒不管采用蒸煮或无蒸煮工艺, 都有不少报导, 酿造产品的品种包括酒精、黄酒、白酒等。作者采用杰能科的颗粒淀粉水解酶对大米生料酒精发酵进行研究, 以 HPLC 分析方法为手段获

取发酵数据, 同时还对生料和熟料的发酵醪液进行了成分 GC-MS 分析^[1-7]。

工业化生料发酵通常采用湿磨工艺, 能耗极大, 设备磨损也大, 且出酒率不稳定, 生产效率低。除了对颗粒度要求高以外, 以往大米生料制酒往往周期较长, 尚未看到在 40 h 左右能结束发酵的报道。以往的商品生料复合酶基本上是在糖化酶中加入一定量的纤维素酶及果胶酶等, 其作用效果并不明显, 本质上对于酒精产率没有太大的帮助, 而 STARGEN™ 酶则与这些生料复合酶有着本质上的区别, 它为酒精工业带来了变革^[8-9]。STAR-GEN™ 酶产品是一种对生淀粉具有增效作用活力的复合酶。复合酶包括 α 淀粉酶和糖化酶, 它们能

收稿日期: 2007-09-28.

作者简介: 段钢(1966-), 男, 辽宁沈阳人, 工学博士, 亚太地区技术总监, 主要从事工业酶应用与开发. Email: gdu-an@genencor.com

能够在淀粉颗粒上钻孔。而两种酶单独作用淀粉颗粒,则效果不显著。产生糖化酶的微生物是包括 *Aspergillus niger*, *Humicola grisea* 和 *Rhizopus oryzae*。产生 α 淀粉酶的微生物包括 *A. niger*, *A. ka wachi*, *R. niveus*, *Bacillus circulans* 和 *B. polymyxa*。研究表明,STARGENTTM 复合酶具有互补的(和/或增效的)活性,能够迅速使淀粉颗粒空化成洞。在温和的发酵条件下淀粉微粒的晶体结构被破坏。两种酶联合催化颗粒淀粉使之从孔中连续释放发酵性的葡萄糖来满足酵母的发酵条件。而且连续释放的葡萄糖既能够满足酵母的生长代谢,又能够保证几乎所有的淀粉将转化成糖而被酵母利用。酵母始终处于一种健康旺盛的代谢状态,从而能够产生并积累大量的乙醇,由于这是一种连续的葡萄糖释放机制,整个体系得葡萄糖始终处于较低的水平,从而不存在高葡萄糖浓度抑制问题,从而使酵母对乙醇浓度增加的耐受性也有了显著的提高。传统的工艺中蒸煮过程会导致一些可发酵性糖的损失,这些损失的糖将不能够被转化成类似于酒精的产品。

1 材料与方法

1.1 实验材料

工业碎米;酿酒高活性干酵母(耐高温型):安琪酵母股份有限公司产品。

淀粉酶:耐高温 α -淀粉酶 Spezyme Fred, 酶活力:17 400 U/g;糖化酶:新型液体糖化酶 GA-L NEW, 酶活力:100 000 u/g, 颗粒淀粉水解酶:STARGENTTM, 酶活力:456 U/g, 均为杰能科国际公司产品;无水乙醇, AR, 北京色谱中心提供;葡萄糖, 麦芽糖:HPLC 级, Sigma 公司产品;乳酸, 甘油, 乙酸:HPLC 级, 北京色谱中心提供。

1.2 实验设备

高压液相色谱:Agilent 1100 系列, Agilent 公司产品;气相色谱-质谱:FINNIGAN TRACE GC-MS, Finnigan 公司产品;天平:Sartorius 系列;粘度计:Brookfield DV-E;移液枪:热电(上海)仪器有限公司产品;酸度计:Mettler Toledo Delta 320 系列;培养箱:Blue M electric company;电热恒温水浴锅:金坛市富华仪器有限公司产品。

1.3 实验方法

1.3.1 发酵醪组成的测定 采用 HP1100 高效液相色谱仪,(包括 1100 单元泵, HP1100 自动进样器, HP1100 柱温箱, HP1100 示差折光检测器), HP Chemstations 色谱工作站, 色谱柱 Bio-rad 87H;

色谱分离操作条件(常温下进行)流动相:0.01 mol/L H_2SO_4 ;流量:0.7 mL/min;柱温 60 °C;进样量 20 μ L。

1.3.2 发酵醪挥发性物质组成的测定 采用 FINNIGAN TRACE GC-MS 气相色谱-质谱分析仪 PEG 20000 柱(0.25 mm \times 30 m \times 0.25 μ m)。

质谱条件:电离方式:EI+;发射电流:200 μ A;电子能量:70 eV;接口温度:250 °C;离子源温度:200 °C;检测器电压:350 V。

色谱条件:起始温度:35 °C, 保留时间:3 min, 升温速率:5.0 °C/min, 停止温度 50 °C, 升温速率:6.0 °C/min, 停止温度 130 °C, 升温速率:10.0 °C/min, 停止温度 230 °C, 保留时间:8 min。

进样条件:进样温度:250 °C;载气:He;载气流量:0.80 mL/min。

样品处理:固相微萃取,取 10 mL 样品置于 15 mL 顶空瓶中,45 °C 水浴,用 100 μ m PDMS 萃取头吸附 40 min 后,自动进样,解析 3 min。在上述条件下获得的 MS 图谱,结合色谱保留规律,与 NIST 和 WILEY 谱图库做对比,测定化合物成分。

1.3.3 传统高温工艺发酵实验步骤 取一定量大米粉,以每个发酵三角瓶含 100 g 原料计,加入一定量的水,配制成一定浓度的醪液,调节 pH 至 5.5,记录体积。添加 Spezyme Fred,添加量为 0.6 kg/t(以干物质计);在 99.9 °C 水浴中保温直到通过碘试。取出先粗调 pH 灭酶,冷却至室温,并补水至记录的体积以补充在此过程中蒸发的水份,冷却至室温,调节 pH 至 4.2 灭酶。添加新型液体糖化酶 GA-L NEW,添加量为 1.0 kg/t(以干物质计)。在 60.0 °C 水浴中保温 60 min,取出冷却至 30 °C,接入酵母,接种量为质量分数 0.4%,在 30~32 °C 水域锅中培养,不同时间取样用 HPLC 测定发酵醪组成,同发酵结束采样进行 GC-MS 分析及残余淀粉的测定。

1.3.4 生料发酵新工艺实验步骤 取一定量大米粉,以每个发酵三角瓶含 100 g 原料计,加入一定量的水,配制成一定浓度的醪液,调节 pH 至 4.5;醪液在 30~32 °C 水域锅中恒温,添加颗粒淀粉水解酶 STARGENTTM, 接入酵母,接种量为质量分数 0.4%,不同时间取样用 HPLC 测定发酵醪组成,发酵结束采样进行 GC-MS 分析及残余淀粉的测定。

2 结果与讨论

2.1 颗粒度大小对大米生料发酵的影响

取一部分 Sabbucus 工厂干磨大米粉直接进行

生料发酵,同时仍采用该米粉将不能通过 40 目的筛上物——大颗粒米粉重新粉碎至可以通过 40 目,配料后在相同的浓度下进行对比实验。取上述米粉若干克,经过不同孔径大小的分样筛分析,得到颗粒度大小的分布信息如下结果见表 1。

由表 1 可见 Sabbucus 工厂干磨大米粉的详细分布信息,其中颗粒较粗的即大于 40 目的米粉占 15%左右。

在料水比为 1 g:3.5 mL(相当于固形物质量分数为 19%),Stergen 添加量为 2.5 kg/吨(以干物质计)的实验条件下,不同颗粒度大小对酒精生料发酵的影响见表 2。

由表 2 可以看出,尽管只有 15%左右的米粉颗粒大于 40 目,对发酵仍然有较大的影响,发酵醪中乙醇体积分数从 9.92%下降到 8.93%,即将近 10%的跌幅,由此可见颗粒度大小控制的好坏对大米生料发酵能否顺利进行有着至关重要的影响。

2.2 颗粒淀粉酶 Stargen 001 添加量对生料发酵的影响

在料水比为 1 g:3.5 mL 时,颗粒大小全部通过 40 目的实验条件下,颗粒淀粉酶 Stargen 001 不同添加量对酒精生料发酵的影响见表 3。

表 1 不同颗粒半径分布比例

Tab. 1 The proportion of different particle diameter

颗粒度/目	分布 粒径/mm	Crest 米粉 质量分数/%
10	>2	0.00
20	2-0.9	1.03
30	0.9-0.6	7.68
40	0.6-0.45	6.67
60	0.45-0.3	10.31
80	0.3-0.2	32.53
100	0.2-0.15	16.08
100	<0.15	25.71

表 2 颗粒度大小对大米生料发酵的影响

Tab. 2 The effect of particle diameter on the fermentation

颗粒	发酵 时间/h	质量浓度/(g/dL)									
		三糖以上	三糖	二糖	葡萄糖	果糖	琥珀酸	乳酸	甘油	乙酸	乙酸
(A)全部通过 40 目	24	0.22	0.01	0.06	0.06	0.04	0.08	0.06	0.52	0.03	9.47
	30	0.21	0.01	0.08	0.05	0.04	0.08	0.06	0.51	0.03	9.69
	42	0.22	0.01	0.05	0.04	0.05	0.09	0.03	0.53	0.04	9.92
(B)不进行颗粒控制	24	0.22	0.01	0.04	0.06	0.04	0.09	0.06	0.49	0.03	8.86
	30	0.19	0.01	0.08	0.05	0.04	0.08	0.06	0.50	0.03	8.97
	42	0.20	0.01	0.03	0.04	0.04	0.09	0.03	0.50	0.04	8.93

表 3 颗粒淀粉酶 Stargen 001 添加量对生料发酵的影响

Tab. 3 The effect of particle amylase Stargen 001 on the fermentation

Stargen 添加量/(kg/t)	发酵 时间/h	质量浓度/(g/dL)									
		三糖以上	三糖	二糖	葡萄糖	果糖	琥珀酸	乳酸	甘油	乙酸	乙酸
2.5	24	0.22	0.01	0.06	0.06	0.04	0.08	0.06	0.52	0.03	9.47
	30	0.21	0.01	0.08	0.05	0.04	0.08	0.06	0.51	0.03	9.69
	42	0.22	0.01	0.05	0.04	0.05	0.09	0.03	0.53	0.04	9.92
1.8	24	0.23	0.01	0.05	0.07	0.04	0.09	0.07	0.53	0.03	9.01
	30	0.21	0.01	0.08	0.06	0.04	0.09	0.06	0.52	0.03	9.64
	42	0.22	0.01	0.03	0.04	0.04	0.10	0.03	0.51	0.04	9.87
1.3	24	0.26	0.00	0.04	0.07	0.03	0.09	0.07	0.46	0.02	8.17
	30	0.22	0.01	0.06	0.07	0.03	0.09	0.07	0.47	0.02	8.92
	42	0.21	0.01	0.03	0.05	0.04	0.10	0.06	0.48	0.04	9.46

由表 3 可以看出,颗粒淀粉酶 Stargen 001 添加量以 1.8~2.5 kg/t 为宜。如果颗粒淀粉酶

Stargen 001 添加量不足,将导致糖化力不足,不能够将所有的淀粉转化成葡萄糖,从而没有足够的葡

萄糖提供给酵母发酵成酒精,使醪液中乙醇体积分数下降,从而降低原料出酒率。

2.3 不同发酵温度对生料发酵的影响

在料水比为 1 g : 3.5 mL 时,颗粒大小全部通过 40 目的实验条件下,发酵温度对生料发酵的影响见表 4。

由表 4 可以看出,在颗粒淀粉酶 Stargen 001 添加量以 1.8~2.5 kg/t 的实验条件下,不同发酵温度 30 °C 与 37 °C 对酒精产率没有显著的影响。众所周知,在反应温度低于酶失活温度的情况下,酶促反应随着温度的升高而加快;针对生料发酵工艺,由于它提供了一种内部的缓释的葡萄糖连续输送机制,与传统工艺相比,酵母没有受到来自高浓度葡萄糖抑制的压力,从而对高温的耐受性大幅提高。因此将发酵醪液的品温从 30 °C 提高 37 °C 对生料发酵时可行的,并且有利于反应的快速进行和发酵周期的缩短。

2.4 传统高温发酵与生料发酵新工艺的比较

在料水比同为 1 g : 3.2 mL 时,颗粒大小无控制的条件下,传统工艺与生料工艺对发酵的影响见表 5。

从表 5 可以看出即便在颗粒大小无控制的发酵条件下,发酵醪液的 HPLC 结果显示生料工艺发酵醪中的酒精含量略高于传统工艺,而其它杂质如酸类、甘油、糖类均低于传统工艺。由此也证实了在传统工艺中高温导致的可发酵性糖的损失。从 HPLC 的成分分析中还可以看出,采用传统工艺即使发酵已经进行了 24 h,葡萄糖的质量浓度为 2.23 g/dL,而采用生料工艺,葡萄糖的质量浓度始终维持在低水平 0.04~0.07 g/dL,与此同时酵母代谢的其它产物如甘油、酸类等物质,生料工艺均低于传统工艺,由此可见,相对于传统工艺而言,生料工艺给酵母提供了一个更健康的体系,酵母的代谢产物相对而言杂质也更少。为了获得更多的发酵醪液信息,将这一组发酵醪液进行 GC-MS 分析,结果见图 1~2,表 6~8。

表 4 不同发酵温度对生料发酵的影响

Tab. 4 The effect of temperature on the fermentation

发酵温度	添加量/(kg/t)	发酵时间/h	质量浓度/(g/dL)									
			三糖以上	三糖	二糖	葡萄糖	果糖	琥珀酸	乳酸	甘油	乙酸	乙酸
30	1.8	24	0.23	0.00	0.03	0.06	0.05	0.08	0.08	0.53	0.02	8.15
		30	0.22	0.00	0.03	0.05	0.05	0.08	0.08	0.71	0.03	9.28
30	2.5	24	0.22	0.00	0.04	0.07	0.06	0.09	0.08	0.54	0.03	8.48
		30	0.22	0.00	0.03	0.05	0.06	0.08	0.08	0.71	0.03	9.29
37	1.8	24	0.23	0.00	0.07	0.12	0.05	0.08	0.07	0.58	0.03	8.93
		30	0.22	0.00	0.03	0.05	0.05	0.08	0.08	0.71	0.02	9.28
37	2.5	24	0.22	0.00	0.07	0.12	0.06	0.08	0.07	0.62	0.03	9.69
		30	0.22	0.00	0.03	0.05	0.05	0.09	0.08	0.71	0.02	9.29

表 5 传统高温发酵与生料发酵新工艺的比较

Tab. 5 Comparison of the new technology with classical technology

工艺条件	发酵时间/h	质量浓度/(g/dL)									
		三糖以上	三糖	二糖	葡萄糖	果糖	琥珀酸	乳酸	甘油	乙酸	乙酸
生料发酵	24	0.11	0.00	0.03	0.05	0.08	0.10	0.07	0.64	0.03	9.17
	30	0.11	0.01	0.03	0.07	0.08	0.11	0.06	0.65	0.02	9.82
	41	0.12	0.01	0.02	0.04	0.08	0.11	0.04	0.64	0.04	10.28
传统高温发酵	24	0.76	0.06	0.13	2.23	0.19	0.12	0.07	0.80	0.03	8.64
	30	0.44	0.04	0.12	0.41	0.16	0.12	0.07	0.88	0.04	9.59
	41	0.26	0.02	0.11	0.07	0.12	0.14	0.05	0.85	0.05	10.07

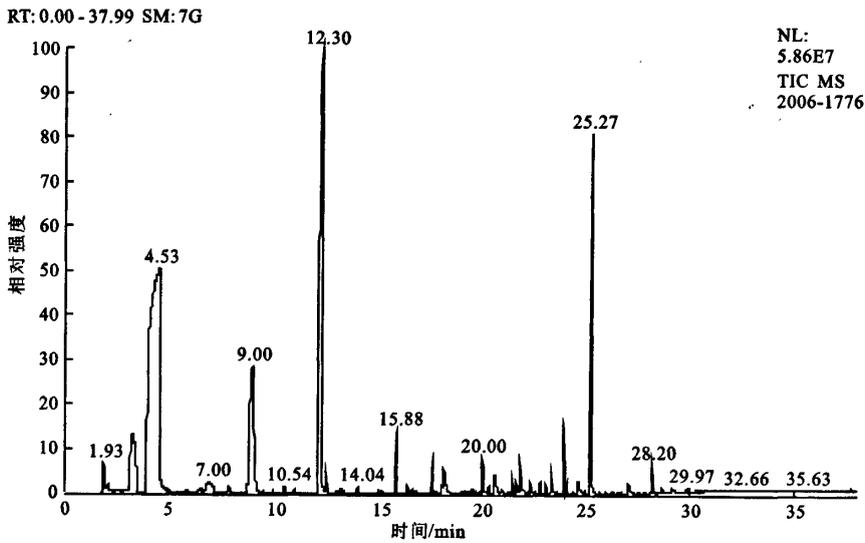


图 1 生料工艺 GC-MS 图谱

Fig. 1 GC/MS chromatograph of raw material technology

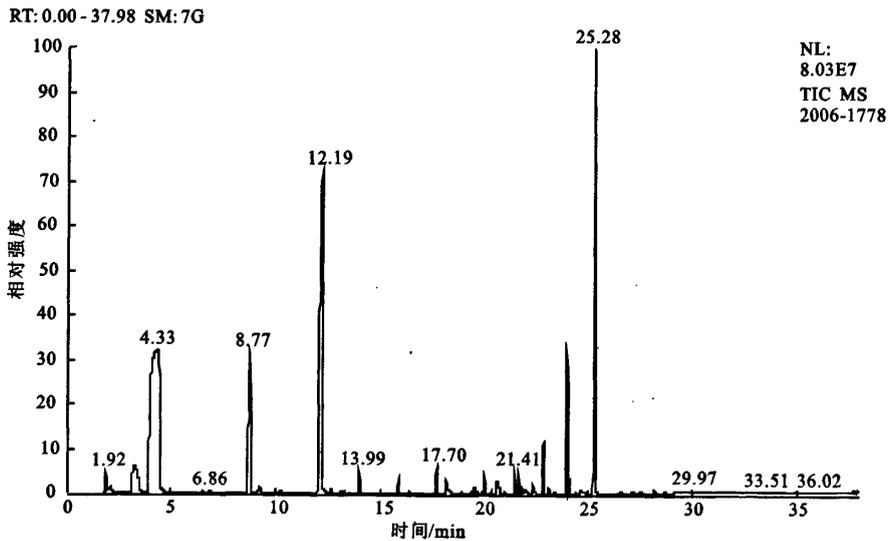


图 2 传统工艺 GC-MS 图谱

Fig. 2 GC/MS chromatograph of classical technology

由表 8 可见,基于 GC-MS 面积百分比的结果,生料工艺产生的杂醇油和其它 NIST 和 WILEY 谱图库未检出的杂质成分要远远少于传统工艺,而酒精、酯类物质远远高于传统工艺,酸类物质略高于传统工艺。这是因为生料工艺没有高温过程,从而产生杂质少有关;同时也与新型酶制剂 STARGEN™提供的是一种内部的连续的葡萄糖输送(SSF)机制有关。

3 结 语

1) 与传统的高温大米制酒过程相比,采用新型酶制剂 STARGEN™颗粒淀粉水解酶生料制酒,可以避免或减少淀粉损失,提高淀粉利用率,提高出酒率。资料显示,高温蒸煮过程会使原料中的糖类转化为非发酵性糖。这些糖不仅不能被利用,而且还会阻碍糖化酶的作用,使淀粉的利用率降低。所

表6 生料工艺 GC-MS 成分

Tab.6 Composition of raw material technology by GC/MS

保留时间	相对峰面积	质量分数/%	化合物
3.06	808010.66	0.04	×
3.28	127960422.75	5.76	乙酸乙酯
4.42	648476982.49	29.20	乙醇
4.53	260076148.52	11.71	
4.69	1591386.50	0.07	丙酸乙酯
5.88	2286482.64	0.10	乙酸异丁酯
6.55	4212123.02	0.19	丁酸乙酯
7.00	26272058.63	1.18	1-丙醇
7.90	4689218.85	0.21	己醛
9.00	224746754.97	10.12	2-甲基-1-丙醇
9.51	600965.72	0.03	戊酸乙酯
10.54	3706894.39	0.17	戊酸乙酯
11.03	2274105.71	0.10	×
12.30	518826501.41	23.36	1-戊醇
12.53	9209622.37	0.41	己酸乙酯
13.04	1207073.74	0.05	苯乙烯
13.09	1033512.43	0.05	苯乙烯
13.23	1753826.64	0.08	3-甲基-3-丁烯醇
13.32	1787597.83	0.08	1-戊醇
13.62	628577.75	0.03	×
14.04	3324790.24	0.15	辛醛
14.38	611123.28	0.03	3-羰基-1-辛烯
15.10	770410.13	0.03	2-羟基-3-戊烯
15.22	1172283.05	0.05	庚酸乙酯
15.88	21825457.51	0.98	1-己醇
16.42	3132581.84	0.14	3-乙氧基-1-丙醇
16.64	1536396.46	0.07	壬醛
16.83	792215.15	0.04	十四烷
17.64	9487628.02	0.43	辛酸乙酯
17.74	2368238.94	0.11	辛酸乙酯
18.09	3887489.07	0.18	3-羟基-1-辛烯
18.14	11530014.80	0.52	乙酸
18.22	14357833.82	0.65	甲酸庚酯
19.34	1126592.36	0.05	×
19.51	2398218.95	0.11	苯甲醛
20.00	13998146.25	0.63	2,3-丁二醇

续表6

保留时间	相对峰面积	质量分数/%	化合物
20.14	1402585.42	0.06	2-辛烯酸乙酯
20.31	2960796.63	0.13	1-辛醇
20.59	7435665.77	0.33	2-甲基丙酸
20.66	10069478.39	0.45	2,3-丁二醇
20.91	2553918.55	0.11	1,2-丙二醇
21.28	1127823.59	0.05	1-甲氧基-2-丁醇
21.42	5746346.93	0.26	4-羟基丁酸
21.60	3769865.59	0.17	癸酸乙酯
21.66	2971303.03	0.13	丁酸
21.82	13691742.72	0.62	×
21.92	2897585.29	0.13	1-甲氧基-2-丁醇
21.99	1576565.63	0.07	1-壬醇
22.03	965241.51	0.04	×
22.28	9031689.36	0.41	2-甲基丁酸
22.82	3975646.54	0.18	3-硫氧基-1-丙醇
23.09	4052252.75	0.18	×
23.34	10540733.87	0.47	×
23.96	20366192.28	0.92	×
24.09	3119344.90	0.14	乙酸苯乙酯
24.62	11888770.72	0.54	己酸
24.83	1309088.73	0.06	苯甲醇
25.27	133945915.95	6.03	苯乙醇
25.94	871382.64	0.04	庚酸
26.26	1050758.43	0.05	苯酚
26.57	822491.06	0.04	5-戊基二氢-2-咪喃酮
26.69	597059.59	0.03	十四酸乙酯
27.05	6567565.32	0.30	辛酸
27.14	1345570.80	0.06	×
27.21	1050371.71	0.05	×
27.54	1211198.83	0.05	×
28.20	9437897.13	0.42	2-甲基-4-乙烯基苯酚
28.70	1255029.91	0.06	十六酸乙酯
29.15	5671564.00	0.26	十一酸
29.97	1239825.68	0.06	3-(2-羟基苯基)-2-丙烯酸

表 7 传统工艺 GC-MS 成分

Tab.7 Composition of classical material technology by GC/MS

保留时间	相对峰面积	质量分数/%	化合物
3.28	85522968.84	4.23	乙酸乙酯
4.25	383871733.14	19.00	
4.29	71527704.36	3.54	
4.32	62176048.94	3.08	乙醇
4.36	161592549.85	8.00	
4.60	793097.80	0.04	
5.88	1145249.51	0.06	乙酸异丁酯
6.53	3117158.29	0.15	乙酸乙酯
6.86	2385066.47	0.12	
6.88	936465.16	0.05	丙醇
6.94	2939427.83	0.15	
7.91	712294.14	0.04	己醛
8.77	151526874.21	7.50	异丁醇
9.23	7822059.17	0.39	乙酸异丁醇
10.25	1749478.07	0.09	丁醇
12.19	526864218.67	26.08	仲丁基甲醇
12.66	3911362.69	0.19	乙基正己酸酯
13.15	2646398.65	0.13	异丁烯甲醇
13.26	1137855.25	0.06	正戊醇
13.99	13277382.53	0.66	×
14.44	898961.20	0.04	正十三烷
14.50	552529.62	0.03	
14.95	694021.87	0.03	顺式-2-庚烯醛
15.29	950514.73	0.05	庚酸乙酯
15.53	634553.77	0.03	乳酸
15.87	8230860.43	0.41	己醇
16.38	1053590.36	0.05	3-乙氧基丙醇
16.92	638145.23	0.03	十四烷
17.70	16616849.69	0.82	辛酸乙酯
18.13	12521117.78	0.62	甲酸酰肼
18.23	10089885.08	0.50	甲酸庚酯
18.87	884859.18	0.04	×
19.33	781352.33	0.04	×
19.52	3903245.95	0.19	苯甲醛

续表 7

保留时间	相对峰面积	质量分数/%	化合物
19.64	1386860.14	0.07	二氢化-2-甲基-3(二氢)-噻吩
19.87	1271462.52	0.06	壬酸乙酯
19.99	10920810.73	0.54	2,3-丁二醇
20.18	769747.39	0.04	2-辛酸乙酯
20.32	2028586.17	0.10	辛醇
20.58	6771426.90	0.34	2-甲基丙酸
20.65	9658261.95	0.48	2,3-丁二醇
20.90	836005.31	0.04	1,2-丙二醇
20.98	659922.37	0.03	2-十一烷酮
21.29	716030.28	0.04	×
21.41	11212852.03	0.56	4-羟基乙酸
21.63	10537995.69	0.52	丁酸
21.81	4951038.01	0.25	×
21.92	2615115.00	0.13	1-甲氧基-2-丁醇
22.00	2331741.47	0.12	壬醇
22.26	11432605.93	0.57	2-甲基丁酸
22.53	535713.04	0.03	×
22.81	21981588.36	1.09	3-甲硫基丙醇
23.09	2813327.01	0.14	萘
23.35	2853060.18	0.14	×
23.96	57201992.62	2.83	×
24.10	4300206.60	0.21	乳酸苯己脂
24.42	620336.88	0.03	十二酸乙酯
24.65	6227226.72	0.31	己酸
24.83	1608286.16	0.08	苯甲醇
25.28	286614221.91	14.19	苯乙醇
26.57	1153303.29	0.06	二氢化-5-戊基-(三氢)-咪喃
26.66	848374.42	0.04	×
27.12	1493513.89	0.07	辛酸
27.14	1922113.93	0.10	×
27.54	994924.42	0.05	×
28.20	1901710.45	0.09	2-甲氧基-4-乙烯基-苯酚
28.70	535744.38	0.03	十六酸乙酯
29.19	2012524.35	0.10	×
29.46	826929.82	0.04	×
29.97	1241089.20	0.06	邻-羟基-1-苯基-2-丙烯酸

表8 传统工艺与生料工艺发酵醇 GC-MS 综合结果分析
Tab.8 Systematic comparison of classical and raw material technology

工艺条件	质量分数/%				
	乙醇	杂醇油	酯类	酸类	其它物质
生料工艺	40.9	43.8	8.4	2.8	4.0
传统工艺	33.7	51.8	6.4	2.5	5.7

以在传统工艺过程中,可发酵性糖的损失随着蒸煮温度的升高而增加;随着加热时间的延长而增加。在印度的酒精工厂实验数据显示,采用传统工艺,1 t 大米可以生产约 380~400 L 的酒精,而采用新型酶制剂生料工艺后,1 t 大米可以生产约 430~470 L 的酒精,甚至更高。

2) 与以往的大米生料制酒相比,生料制酒往往周期较长,粉碎细度要求高,而采用杰能科新型酶制剂 STARGEN™,可以实现在大米颗粒小于 40 目的情况下,40 h 左右结束发酵,乙醇体积分数 9% 以上。

3) 提高酒精质量。GC-MS 分析及 HPLC 分析显示,与传统工艺相比,采用新型酶制剂 STARGEN™ 颗粒淀粉水解酶生料制酒,发酵过程中产生的杂质少,酒精含量高。这是由于在高温蒸煮过程

中,原料中的各种物质(如蛋白质、淀粉、纤维、脂肪等)变性分解,产生许多杂质,如酮类物质、焦糖色素等,这些杂质在酵母发酵过程中,通过 Ehrlich 途径和 Biochemical 途径产生杂醇油,从而产生随着蒸煮温度升高发酵醪中杂醇油的含量也随之增高的结果。

4) 简化操作。在传统的高温过程中,需要用到特殊的热交换设备如喷射器、冷却器等,操作流程长且繁琐。采用新型酶制剂 STARGEN™ 颗粒淀粉水解酶生料制酒,可以简化操作环节,并相应地节省工艺和冷却用水、节省电力,方便生产进行。

5) 节省能源。蒸煮过程的蒸汽消耗占整个酒精生产蒸汽消耗的 25%~30% 左右。采取生料工艺生产酒精,可以免去蒸煮过程的能耗,节约能量消耗,简化操作,降低劳动强度,降低生产成本。

酶制剂的发展为大米制酒生产提供了基础。新型酶制剂 STARGEN™ 颗粒淀粉水解酶的出现将是生料酒精发酵的变革,通过一系列试验,已显示了优越性。可以期待,新型酶制剂 STARGEN™ 颗粒淀粉水解酶将为大米制酒走出一条新路,为更好地提高大米的价值发挥作用。

参考文献(References):

- [1] 袁敬伟,李春玲,刘辉. 大米发酵生产酒精的工艺研究[J]. 酿酒, 2003, (2).
YUAN Jing-wei, LI Chun-ling, LIU Hui. Process study on rice fermentation alcohol [J]. *Liquor-Making*, 2003 (2). (in Chinese)
- [2] 张凤英,汤凯洁,王伯华,等. 免蒸煮大米酒精发酵特性的研究 [J]. 酿酒, 2003, (2).
ZHANG Feng-ying, TANG Kai-jie, WANG Bo-hua. Study of no-cook rice fermentation for alcohol [J]. *Liquor-Making*, 2003(2). (in Chinese)
- [3] 刘义刚, 椎木敏. 烧白曲用于生料白米酒精发酵的研究 [J]. 酿酒科技, 2001, (6): 81-82.
ZHANG Yi-gang, WEI Mu-min. White Koji for alcohol fermentation using raw rice [J]. *Liquor-making science & technology*, 2001, (6): 81-82. (in Chinese)
- [4] 吕伟民,夏海华,赵云财. 生大米酿制黄酒的生产工艺 [J]. 酿酒科技, 2003, (3): 77-78.
LÜ Wei-min, XIA Hai-hua, ZHAO Yun-cai. Rice wine making without cooking [J]. *Liquor-making science & technology*, 2003, (3): 77-78. (in Chinese)
- [5] 陈卫平,陈莹,熊建华,等. 提高大米生料白酒质量的研究 [J]. 酿酒科技, 2000, (4): 41-43.
CHEN Wei-ping, CHEN Ying, XIONG Jian-hua, et al. Improving the quality of liquor using rice without cooking [J]. *Liquor-making science & technology*, 2000, (4): 41-43. (in Chinese)
- [6] 陈佩仁,张晓,叶春勇. 无蒸煮酿造麦曲黄酒中生淀粉水解机理及发酵特点 [J]. 酿酒科技, 2007, (1): 62-65.
CHEN Pei-ren, ZHANG Xiao, YE Chun-Yong. Study of the mechanism and fermentation conditions of no-cook rice wine making using Koji [J]. *Liquor-making science & technology*, 2007, (1): 62-65. (in Chinese)
- [7] 段钢,许宏贤. 乙醇生产的技术进步——新型酶技术给乙醇生料发酵生产带来的突破 [J]. 食品与发酵工业, 2006, 32(7): 65-70.
DUAN Gang, XU Hong-xian. Progress of ethanol production-Breakthrough of production technology by new enzyme technology [J]. *Food and Fermentation*, 2006, 32(7): 65-70. (in Chinese)
- [8] 许宏贤,段钢. 以小麦为原料的乙醇生产方法 [J]. 食品与发酵工业, 2006, 32(12): 98-103.
XU Hong-xian, DUAN Gang. A new method for alcohol production from wheat [J]. *Food and Fermentation Industry*, 2006, 32(12): 98-103. (in Chinese)
- [9] 孙长平,段钢. 酒精工业中的新型酶制剂及其应用技术 [J]. 酿酒, 2007, 34(1): 73-80.
SUN Chang-ping, DUAN Gang. New enzymes and enzyme technologies for fermentation alcohol [J]. *Liquor-making*, 2007, 34(1): 73-80. (in Chinese)

(责任编辑:朱明)