

菊芋块茎的低温糊化 及酸解条件的优化

李 杰, 辛本荣, 隆小华, 冯 迪, 刘兆普*

(南京农业大学, 江苏省海洋生物学重点实验室, 江苏南京 210095)

摘 要:利用 RVA 快速粘度分析仪(Brookfield), 在常压条件下研究了菊芋糊化及其酸性水解的最佳工艺条件, 以便于下一步进行酒精发酵。结果表明, 菊芋的糊化最适温度为 55℃, 时间为 30min, 糊化后加酸将其降解成还原糖; 在 55℃, 菊芋的粉碎度为 40 目, 料水比 1:8, 浓硫酸(98%) 加入量 2.5% (v/v) 时, 60min 内 DE 值达到 66.66%, 菊芋粉的转化率达到 94.86%, 基本糖化。由此说明, 菊芋在低温条件下即可糊化, 且利用酸解的方法裂解菊芋中的菊粉效果显著。

关键词: RVA 快速粘度分析仪, 菊芋, 糊化

Study on gelatinization at low temperature and optimization of acidolysis condition of *Heliantus tuberosus*

LI Jie, XIN Ben-rong, LONG Xiao-hua, FENG Di, LIU Zhao-pu*

(Key Laboratory of Oceanology Jiangsu Province, Nanjing Agricultural University, Nanjing 210095, China)

Abstract: Gelatinization and optimum acidolysis conditions of *Heliantus tuberosus* were studied for ethanol fermentation in use of RVA rapid visco analyzer (Brookfield) under the conditions of normal pression. Results were as follows: the most oppropriate time and temperature for gelatinization were 30min and 55℃, respectively. Once the gelatinization was completed, reducing sugar was produced in degradation carried out by the addition of acid. The crushing head for *Heliantus tuberosus* powder was 40 degrees, the temperature and time required were approximately at 55℃ and 60min, respectively, the ratio of *Heliantus tuberosus* powder and water was 1:8; and the concentrated sulfuric acid(98%) accounted for 2.5% of the mixture of *Heliantus tuberosus* powder and water. The DE value had reached 66.66% and the conversion of *Heliantus tuberosus* powder, which basically saccharified, had reached 94.86%. It can be concluded that *Heliantus tuberosus* can be gelatinized at low temperature and there was a significant effect on cracking *Heliantus tuberosus* powder by acidolysis.

Key words: RVA rapid visco analyzer; *Heliantus tuberosus*; gelatinization

中图分类号: TS255.1

文献标识码: A

文章编号: 1002-0306(2010)03-0239-04

菊芋的主要成分为果糖多聚物, 即菊粉^[1-2], 约占菊芋块茎干质量的 80% 左右^[3], 菊芋的环境适应性较强, 可在旱区、盐碱地和贫瘠土壤种植^[4]。同时其产量高、加工转化容易, 与木质纤维素类生物质相比, 更易于实现产业化, 是我国燃料乙醇产业规模化发展可供选择的理想原料之一。国外自 20 世纪 70 年代就开始研究利用微生物产生的菊粉酶水解菊粉来生产果糖^[5], 但有关投入工业化生产或中试的文献鲜有报告。国内的相关研究也仅仅局限于菌种筛选

和酶的性质研究。自 20 世纪 30 年代以来利用菊芋生产酒精较为常用的工艺有两种, 一种是利用具有产菊粉酶的酵母, 直接发酵生产酒精, 该法的最终发酵醪酒精含量较低, 同时菊粉的转化率也较低^[6-9]; 另一种是两步法, 即先糖化后发酵, 即先把菊粉转化为果糖, 然后利用酿酒酵母的无氧发酵产酒精^[10]。关于菊芋原料直接进行低温糊化糖化的研究尚少。本实验根据菊芋成分的特点, 研究其低糊化特性, 采用酸降解菊芋来发酵生产酒精或燃料乙醇, 为降低燃料乙醇的生产成本提供科学依据。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

菊芋 采自南京农业大学 863 大丰金海农场中试基地, 洗净粉碎, 经晾晒烘干后粉碎为粉末; 菊粉分子量约 5000, 德国 Fluck 公司; 浓硫酸、蒽酮、氢

收稿日期: 2009-05-07 * 通讯联系人

作者简介: 李杰(1984-), 男, 硕士研究生, 研究方向: 微生物发酵。

基金项目: 国家 863 计划海洋技术领域重点项目(2007AA091702); 国家“十一五”支撑项目(2006BAD09A08-03-01, 2006BAD09A04-05)。

氧化钠、醋酸、乙醇、酒石酸钾钠(又称 DNS)等均作为分析纯。

722N 型紫外可见分光光度计 上海精密仪器有限公司; HH-4 数显恒温水浴锅 国华电器有限公司; 数显糖度计 杭州汇尔仪器设备有限公司; DHZ-D 恒温冷冻振荡培养箱 太仓市实验设备厂; 161A-2 电热鼓风干燥箱 上海实验厂; 培养箱 上海跃进医疗器械厂, PYX-DHS; Rpid viscoTM Analyser super-3 快速粘度分析仪等。

1.2 测定方法

1.2.1 还原糖浓度的测定 采用 3,5-二硝基水杨酸比色法^[11]。

1.2.2 菊芋提取液总糖浓度的检测 采用蒽酮比色法^[11]。

1.2.3 菊芋粉粘度的测定 采用 RVA 快速粘度分析仪(Brookfield)进行测定。

1.2.4 醪液干基质量的含量 用数显糖度计测定。

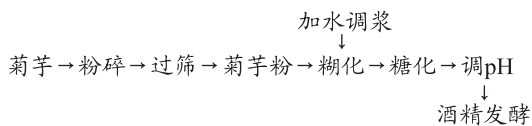
菊芋粉的转化率定义为:

$$\text{菊芋粉的转化率} = \frac{\text{还原糖的质量}}{\text{原料质量} \times 0.6831} \times 100\%$$

DE 值定义为:

$$\text{DE 值} = \frac{\text{还原糖质量}}{\text{醪液干基质量}} \times 100\%$$

1.3 工艺流程



2 结果与分析

2.1 菊芋原料分析

2.1.1 菊芋粉中的水分 鲜菊芋中含有大量的水分,采用 GB/T 20264-2006 2 次烘干测定法,在 105℃ 下烘干,测得鲜菊芋含水率为 75%~80%。菊芋干粉中含水率较低,采用 105℃ 恒重法测定,其平均含水率为 9.56%。

2.1.2 菊芋粉中还原糖、总糖的含量 采用 DNS 比色法测得干菊芋粉中还原糖的含量为 5.03%;采用蒽酮比色法测得总糖含量为 68.31%。

2.1.3 菊芋的糊化特性 在预备实验的基础上,称取一定量的菊芋粉,按 1:8 的料水比加水调浆,升温,用 RVA 快速粘度分析仪(Brookfield)计测其随温度升高时的黏度变化情况。从图 1 可以看出,黏度在 40℃ 时开始发生急剧变化,在 55℃ 时达到最高值,然后下降。因此认为菊芋的糊化温度范围在 40~55℃。

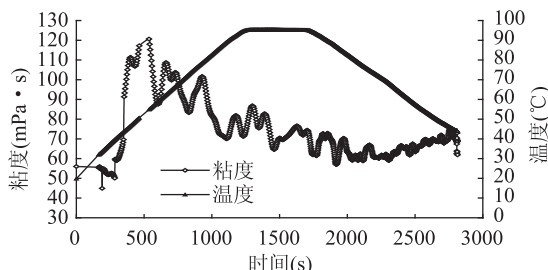


图1 菊芋糊化曲线

由图 1 可知,与其它物料的糊化温度相比^[12],如玉米(62~72℃)、小麦(58~64℃)、马铃薯(50~68℃)、木薯(52~64℃),菊芋的糊化温度较低。原因可能是菊芋中菊粉含量较高,其分子远小于淀粉分子,聚合度(即单糖亚基的个数)大约只有 2~70 个,远远小于淀粉分子的聚合度^[13]。随着温度的升高,分子扩散加剧,水分迅速渗入菊粉颗粒内部,使菊粉颗粒迅速地解体和膨胀,菊粉分子相对较小的聚合度,水分子破坏菊粉分子之间氢键所需的能量减少,因此糊化温度较低。

从图 1 还可以看出,菊芋糊化可以分为四个阶段,第一阶段是稳定阶段,在 0~400s 内菊芋粉的粘度几乎没有变化;第二个阶段是吸水膨胀和糊化阶段,在 400~500s 左右,粘度逐渐上升直到出现峰值;第三个阶段是稳定阶段,在 500~2400s 左右,温度超过糊化点(55℃)以后,菊粉颗粒被破坏,粘度开始下降,然后维持在一定水平;第四个阶段是老化阶段,2400s 以后随着温度的下降,菊粉分子重新形成聚合,粘度增大^[14]。菊芋粉糊化过程为第二、第三阶段,温度约为 40~55℃,时间约为 30min 左右。

2.2 菊芋的酸水解条件

2.2.1 温度对酸水解的影响 称取一定量的菊芋粉,按 1:8 的料水比加水调浆,温度迅速升高到 55℃ 糊化 30min,然后加入体积比为 2% 的浓硫酸,分别保温在 50、60、70、80℃ 的反应体系中,每 20min 测一次还原糖含量,结果如图 2。

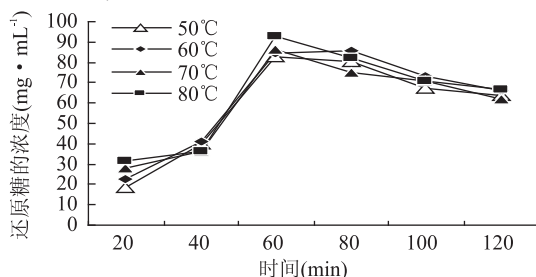


图2 温度对酸水解的影响

从图 2 可以看出,温度高反应的初始速度较快,随着时间的增长,还原糖含量变化不大。在工业化生产中考虑到节约能耗,采用 55℃ 酸解为宜。

2.2.2 硫酸的体积分数对水解的影响 称取一定量的菊芋粉,按 1:8 的料水比加水调浆,温度迅速升高到 55℃ 糊化 30min,然后保温在 55℃ 的反应体系中,分别加入不同体积比的浓硫酸,60min 后测还原糖含量,结果如图 3。从图中可以看出,随着浓硫酸体积比的增加,还原糖的转化率先增加后减小,当所加酸的体积分数超过 3% 时,水解生成的还原糖(包括果糖、葡萄糖及一些二聚糖)含量反而越低。其原因可能是因为还原糖会分解成其它物质,即体系中存在连串反应:菊糖→还原糖→分解物^[15]。

2.2.3 粉碎度对酸水解的影响 分别将粉碎度为 20、40、60 目的菊芋粉,采用料水比为 1:8,温度迅速升高到 55℃,糊化 30min,加浓硫酸的体积分数为 2.5%,于 55℃ 下进行水解,考察粉碎度对酸水解的影响。菊芋粉碎度对酸水解的影响比较显著,这主要是因为不同粉碎度菊粉颗粒的大小不同。在相同的

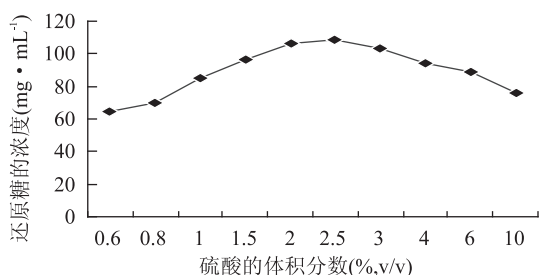


图3 硫酸体积分数对酸水解的影响

料水比下,20目物料的料液很稠,呈浆状,易结块,流动性差。随着粒度目数的增加,料液黏度降低,流动性变好,有利于酸与菊粉的充分接触,同样也有利于后续发酵。从图4可以看出,料液还原糖含量随物料目数的增加而增加,60目和40目的物料料液还原糖含量显著高于20目,60目物料的料液还原糖略高于40目物料但差异不显著,考虑到工艺成本,采用40目物料为宜。

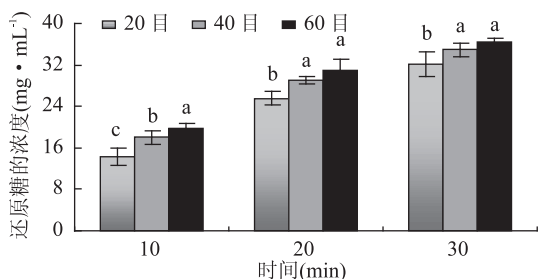


图4 菊芋粉粒度对酸水解的影响

注:不同字母表示差异显著,图5同。

2.2.4 调浆浓度对酸水解的影响 称取一定量的60目的原料,分别调成1:5、1:8和1:10的料液,在加酸2.5%,温度为55℃的条件下进行研究,考察不同调浆浓度对酸水解的影响。图5表明,料水比为1:8时还原糖的含量显著高于料水比为1:5和1:10的料液,30min时,料水比为1:8的料液比料水比为1:5的料液还原糖含量高14.44%,比料水比为1:10的料液高出69.33%。料液浓度过大或过小,酸解的初始反应速度都小。而料水比为1:8时酶解速度比较快,还原糖含量也高。

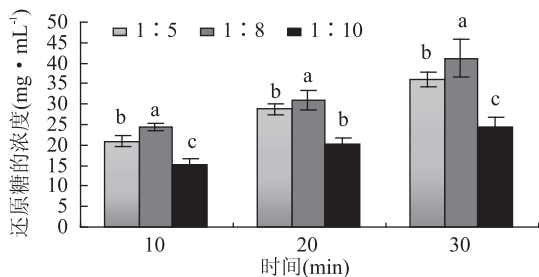


图5 调浆浓度对酸水解的影响

调浆浓度首先会影响到料液的黏度,浓度大则黏度大,酸在料液中渗透能力差,不利于菊粉的酸解;但是料液浓度低,在加酸量不高的情况下,酸解时间会变长,同时对后续酵母的成长不利,酒精浓度也减小,因此料液浓度不宜过低。

2.2.5 酸水解的菊芋粉转化率及DE值 采用60目以上的原料,料水比为1:8,水解温度为55℃,加浓硫酸的体积分数为2.5%的条件,改变酸解时间来研究

菊芋粉的转化率及DE值。

从图6可以看出,在酸解60min时,料液的DE值达到65%左右,菊芋粉的转化率为95%左右,还原糖的浓度达到80mg · mL⁻¹。

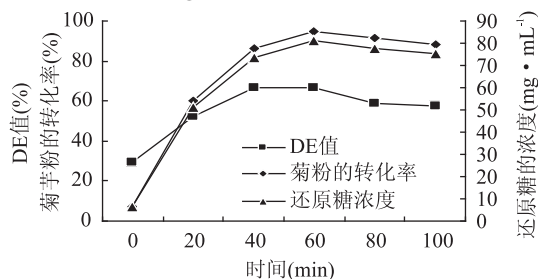


图6 酸解时菊芋粉的转化率和DE值的曲线

3 结论

菊芋中菊粉含量较高,目前能利用菊粉为原料产酒精的微生物主要为某些酵母、真菌及其基因工程菌^[16]。要充分利用菊芋,首先应将其有效降解,将其中的菊粉降解至单糖,以被微生物利用。

菊芋的糊化温度在40~55℃,在这个温度范围内糊化30min,有利于菊芋粉的后续酸解。通过单因素实验可知:温度在55℃下,40目的菊芋粉按料水比1:8调浆,加浓硫酸2.5%(v/v),在60min内DE值达到66.66%,菊芋粉的转化率达到94.86%,基本糖化。

本研究从理论上得出菊芋优于其它淀粉质原料,即菊芋的糊化温度较低,相比其它淀粉原料可以节约能耗,利于工业化生产。

参考文献

- [1] Wang Jing, Jin Zheng-yu, Jiang Bo, et al. Production and separation of exo- and endo inulinase from *Aspergillus ficuum* [J]. *Process Biochemistry*, 2003, 39: 5-11.
- [2] Katarzyna Szambelan, Jacek Nowak, Zbigniew Czarnecki. Use of *Zymomonas mobilis* and *Saccharomyces cerevisiae* mixed with *Kluyveromyces fragilis* for improved ethanol production from Jerusalem artichoke tubers [J]. *Biotechnology Letters*, 2004, 26 (10): 845-848.
- [3] 王琳,刘兆普,隆小华,等.产菊粉酶菌株的筛选和其产酶条件的优化[J].*南京农业大学学报*, 2007, 30(2): 73-77.
- [4] 隆小华,刘兆普,陈铭达,等.半干旱地区海涂海水灌溉菊芋盐肥耦合效应的研究[J].*土壤学报*, 2005, 42(1): 91-97.
- [5] Uchiyama T. Action of *Arthrobacter ureafaciens* inulinase II on several oligofructans and bacterial levans [J]. *Biochim Biophys Acta*, 1975, 397(1): 153-163.
- [6] Vandamme EJ, Derycke DJ. Microbial inulinase: Fermentation process properties and application [J]. *Adv Appl Microbiol*, 1983, 29: 139-176.
- [7] Guiraud J P, Daurelles J, Galzy P. Alcohol production from Jerusalem artichoke using yeasts with inulinase activity [J]. *Biotechnol Bioeng*, 1981, 23: 487-493.
- [8] Guiraud J P, Caillaud J M, Gazy P. Optimization of alcohol production from Jerusalem artichoke [J]. *Eur J Appl Microbiol Biotechnol*, 1982, 14: 81-85.
- [9] 袁文杰,赵心清,白凤武.一步法发酵菊芋产乙醇菌种的

玉米芯多糖的提取及其单糖组成研究

张静文¹,张凤清¹,张培刚^{2,*},徐 萍¹,蔡旭冉¹

(1.长春工业大学化学与生命科学学院,吉林长春 130012;

2.吉林工程技术师范学院,吉林长春 130052)

摘要:对玉米芯中水溶性多糖的热水浸提及纯化工艺和其单糖组成进行了研究。结果表明,玉米芯多糖的最佳提取工艺为:料水比 1:25,温度 90℃,时间 2.5h。在此条件下,玉米芯多糖提取率可达 13.18%。纯化后的玉米芯多糖经紫外光谱分析不含蛋白质和核酸,其纯度为 87.8%。通过对玉米芯多糖酸水解液进行薄层层析(TLC)分析,确定了其单糖组分主要为木糖、树胶醛糖和葡萄糖。

关键词:玉米芯多糖,提取,纯化,组成分析

Study on extraction technology and composition of polysaccharide from corn-cob

ZHANG Jing-wen¹,ZHANG Feng-qing¹,ZHANG Pei-gang^{2,*},XU Ping¹,CAI Xu-ran¹

(1.School of Chemistry and Life Science,Changchun University of Technology,Changchun 130012,China;

2.Jilin Normal Institute of Engineering and Technology,Changchun 130052,China)

Abstract:Extraction in hot water and purification technology and composition of water-solubility polysaccharide in corn-cob was studied.The results showed that the optimum process was as follows: solid-liquid ratio 1:25, temperature 90℃ and the extraction time 2.5h.The extraction rate was 13.18%.The purified polysaccharide was examined with ultraviolet spectral analysis without any protein,nuclear acid.And the purity was 87.8%.After acid hydrolysis,corn-cob polysaccharides were analyzed by thin-layer chromatography(TLC),the composition of it was xylose,arabinose and glucose.

Key words:corn-cob polysaccharide;extraction;purification;composition analysis

中图分类号:TS255.1

文献标识码:A

文章编号:1002-0306(2010)03-0242-03

多糖在自然界中分布很广,具有增强免疫、抗辐射、抗肿瘤、抗炎、降血糖等广泛的生物学活性,近年来越来越受到人们的普遍关注^[1-3]。玉米是世界大宗粮食作物之一,播种面积位居第三,仅次于水稻、小麦。我国玉米分布极广,栽培面积和产量均居世界第二位。每年产玉米上千亿公斤,估计玉米芯产量在1000万t以上^[4-5]。玉米芯中含有丰富的多聚

戊糖,它通过降解可生成低聚木糖。近来,对玉米芯多糖的生物活性和药理功效已有一些报道,对其提取工艺的研究还较少,有文献报道采用碱法和酸法^[6]。然而,一般的酸提、碱提工艺在一定程度上会破坏其分子结构,从而印象其生物活性,且工业化生产中使用大量酸碱后必然会引起设备的腐蚀和环境污染。因此,本文采用热水浸提法对玉米芯多糖的提取工艺进行研究,并采用薄层层析法检测了其单糖化学组成,从而为玉米芯资源的进一步开发利用奠定基础。

1 材料与方法

收稿日期:2009-04-07 *通讯联系人

作者简介:张静文(1985-),女,硕士研究生,主要从事功能食品研究。

基金项目:吉林省教育厅基金资助项目(2007第415号)。

筛选及产酶条件、酶学性质的研究[J].生物加工过程,2008,6(6):25-29.

[10]周正,曹海龙,朱豫,等.菊芋替代玉米发酵生产乙醇的初步研究[J].西北植物学报,2008,17(4):297-301.

[11]李合生.植物生理生化实验原理和技术[M].北京:高等教育出版社,2001,7:184-185.

[12]陈俊英,楚德强,马晓建,等.以黄姜为原料发酵酒精的液化糖化条件的初步研究[J].农业工程学报,2007,23(11):269-273.

[13]De Leenheer L.Production and use of inulin: industrial reality with a promising future[J].Carbohydrates as Organic Raw Materials III,1996:67-92.

[14]黄宇彤,孙智谋,杜连祥.对高浓度玉米原料糊化液化粘度的研究[J].食品与发酵工业,2001,27(6):21-24.

[15]范莹莹,邢思敏.常压下酸催化菊糖水解反应动力学研究[J].广州化学,1999(4):26-28.

[16]董英,张菊芬,张红印.微生物产菊粉酶的研究进展[J].食品研究与开发,2006,10(27):175-178.