

NIANG ZAO GONG YI XUE

负建民 主编

酿造工艺学



 甘肃科学技术出版社

PDG

前 言

随着我国市场经济的发展,食品工业从 1995 年起已位居各行业部门之首,成为国民经济的重要支柱产业,酿造业又为其中重要的行业之一。近年来为适应新老企业的建设和改造,新技术、新工艺和新设备的研制及推广,以及专业人才的培养与提高,酿造工艺学作为一门独立的学科自是应运而生,水到渠成。自 20 世纪 80 年代中期以来,一些轻工院校相继设置了发酵专业,一些高等农业院校、理工大学的食品科学与工程专业也开设了《酿造工艺学》课程,尽管教材内容尚不够完善和统一,但已显示出理论的系统性和完整,具有相当程度的科学性和实用性。

酿造工艺学是一门综合性的学科,它是微生物在食品加工业中应用的重要方面。它以食品微生物学、生物化学和化工原理为基础,综合应用食品机械和食品工程学等学科的理论和技术,利用特定微生物菌种的发酵作用,使农副产品中有效成分经过生物化学过程转化为色、香、味、体俱全,诸味调和的各种调味品、佐餐饮料等食品的专业课程。

全书共分三篇,并附有与实验有关的参考文献。第一篇为总论,包括前三章,系统介绍食品酿造与发酵的基础知识。第二篇为酒类工艺,包括第四、五、六、七、八章,分别介绍酒精生产原理、啤酒工艺、白酒、黄酒、果酒的生产工艺过程。第三篇为发酵调味品工艺,包括第九、十、十一、十二、十三、十四章,分别阐述酱油、食醋、酱类制品、味精、酱腌菜和饴糖的生产加工原理及过程。本书既具有食品酿造工艺学的知识系统性,又注重体现食品科学与工程的应用性和实用性。可作为大、中专院校相关专业的教材使用,也可作为有关技术人员的参考用书。

在本书编写过程中,得到了甘肃农业大学食品科学与工程系谭东南副教授的大力帮助和指导,在此表示衷心的感谢。

由于我们经验不足和水平有限,疏漏和不妥之处在所难免,诚请读者批评指正,以便使本书更臻完善。同时,也向为本书提供宝贵资料的专家、学者和食品工作者表示感谢。

编著者

2001 年 7 月

绪 论

一、酿造与发酵

广义上的发酵(fermentation),是指利用微生物进行目的产物的生产过程,即以天然有机物为基质,通过特定菌种产生的酶所起作用,使物质转化的生物化学过程。酿造(brew)是以农副产品为原料,通过一种或多种微生物的发酵作用,转化其有效成分(碳水化合物、蛋白质和脂肪等)为色、香、味、体俱全,甜、酸、咸、鲜适口的嗜好性饮料、调味品与佐餐食品等的过程,如酒类(白酒、啤酒、黄酒和果酒等)、发酵调味品(酱油、食醋、味精等)、酱类(豆豉、豆腐乳等)。

二、酿造业在国民经济中的地位和作用

随着我国市场经济的发展,农产品加工业的迅猛崛起及人民生活水平的提高和出口创汇的需要,酿造食品与发酵产品的需求量与日俱增,酿造工业和发酵工业在国民经济与国家财政收入中的地位越来越显得重要。据统计 1999 年全国酿造调味品产量分别为:酱油 500 万吨,食醋 220 万吨,酱类及酱腌菜 310 万吨,复合调味料 110 万吨,年总产值达 41.7 亿元,利税 1.7 亿元。2000 年酿酒行业,黄酒产量达 140 万吨,果露酒已达 20 万吨以上,啤酒产量达 2 250 万吨,预计到 2004 年达 2 400 万吨,超过美国,居世界第一位。酿造业与发酵工业已不仅仅局限于食品加工行业,已拓宽到包括医药、化工和食品所需的有机酸类(乳酸、草酸、柠檬酸等),氨基酸(谷氨酸、赖氨酸等)、酶制剂(淀粉酶、蛋白酶、果胶酶等)、抗生素类(青霉素、链霉素、金霉素等),以及酵母与单细胞蛋白等制品生产领域。

酿造和发酵食品具有色泽悦目、香气浓郁、口味鲜美和体态诱人的特点,对促进人体消化液的分泌和营养素的吸收有着十分密切的关系;同时各种酿造食品有其特定的成分,酒类中所含乙醇有助于醇溶性物质和一些维生素的渗出和利用,故常用酒配制药酒;食醋中的醋酸可抑制多种有害菌的滋生,现在日本以醋为主,配制成的系列保健饮料已风靡一时;味精中的谷氨酸及酱油中的多种氨基酸,是构成蛋白质的重要氨基酸;黄酒中的糖分、糊精、有机酸、氨基酸和多种维生素都富有营养价值;啤酒所含有的多种氨基酸、维生素以及烟酸、泛酸、钙、糖分、啤酒花浸出物以及二氧化碳等都是人体所需要的营养保健成分,特别是它所含有树脂还可以杀死葡萄球菌和结核杆菌。因此,酿造食品具有营养、保健和医疗三方面的作用。我国自古即有药食同源之说,正确适量的饮食,对防治疾病,增进健康和益寿延年是有裨益的。当然,任何食品都不可摄食过量,根据现代营养学的观点,所有的物质都有潜在的毒性,只有摄入足够大的量才是有毒的,即使纯水当服用达到中毒剂量时也是有毒的。食物、药物和毒物三者之间没有绝对的分界,少量饮酒对人体有益,

而酗酒则是有害的;鲜味是以咸味为主的复合味,过量食用发酵食品则有如同食盐过多之弊。“开门七件事”,酱醋不可少,这是当前我国膳食餐桌中的突出特点,酿造食品在人民生活中的重要性,也由此可窥一斑。

三、酿造工业的起源和发展

酿造业在我国有悠久的历史。据考证,酿酒的出现与农业同时或在稍晚些的距今六千年前仰韶文化早期。从出土文物中发现的酿酒饮酒的多种器具,表明酒的酿造此时已经完全脱离天然状态进入人工制作时期,并且业已取得长足的发展。《说文解字》载:“古者仪狄酒醪,禹尝之而美,遂疏仪狄康作秣酒”,可见,黄帝时代酒已进入宫廷饮用。我国的黄酒与地中海南岸亚述地区有九千年历史的啤酒,及中东两河流域有五千年历史的葡萄酒,遥相呼应,互与媲美。我国古籍中最早写到酱的是《周礼》天官篇:“膳夫掌王之食饮膳羞……酱用百有二十瓮”,说明酱的酿制至少有二千多年的历史。不过当时是以动物性蛋白质,如雉、鹿、獐、雁、牛、羊肉和鱼虾之类为原料制成的,又称为醢酱或醢。用植物性籽实豆类等为原料制成的豆酱,始见于西汉史游所著《急就篇》的注释。酱油是由半固体状态的酱发酵成熟后,沥出酱汁而成,东汉时称为清酱,《齐民要术》记述为豆酱清,唐代叫酱汁,直到宋朝时才出现酱油一词。据庄颂著《物源类考》的考证,认为“酱成于盐,周时已有醋,一名苦酒,周时称醢,汉始称醋”,可见,周朝及战国时期食醋已很盛行。从甘肃嘉峪关出土的魏晋时期的墓壁上有《酿酒图》和《滤醋图》的描绘。贾思勰将醋记述为酢,一部由他编撰的著名古书《齐民要术》,用了一卷占10%的篇幅,总结民间酿制酒、醋、酱、豆豉等酿造食品的制作技术,至今仍为人们所沿袭。

历史的车轮推进到东西文化交流的近一二个世纪以来,我国的饮食文化名扬四海,雄踞各业之巅,酿造业迅速发展,扶摇直上,产品千姿百态,琳琅满目,不再是供宫廷筵宴所享用,已成为大众化食品,制作也由原来的家庭生产和手工操作进而至于机械化生产和企业经营,饮誉全球的酿造食品,如八大名酒,青岛啤酒、湖南龙牌酱油、黑龙江三鲜牌甜面酱、湖南浏阳豆豉等相继问世,呈现一派繁荣景象,正如轻工部食品发酵工业研究所所长秦含章教授赋诗所誉“旧艺工场多改革,新兴业自名扬”。1988年10月10日古都西安举办的首届中国酒文化节上,青岛牌啤酒被认为是世界上最干净、最卫生的啤酒,出口形势久盛不衰;武汉啤酒厂首次向美国新奥尔良市出口啤酒技术;北京大兴酒厂既产啤酒又产黄酒,出现“黄啤结合”具中国特色酿酒形式;山东菏泽沙土镇酿造厂厂长李凡凯被誉为中国“酱油大王”。当今,随着我国人民生活水准的提高,饮食和消费观念的转变,人们饮酒不再是“过酒瘾”,而营养、保健、疗疾正在成为愈来愈多人饮酒的普遍追求。2000年,据中国酿酒工业协会等部门的综合分析,我国饮料酒行业目前的现状和发展趋势可概括为:啤酒已减速,白酒正调整,黄酒在振兴,果酒有活力。2001年公布的我国食品工业“十五”规划中,酿酒行业要继续贯彻“优质、低度、多品种、低消耗”的方针,积极实施“四个转变”(普通酒向优质酒转变,高度酒向低度酒转变,蒸馏酒向酿造酒转变,粮食酒向水果酒转变),重点发展葡萄酒、水果酒,积极发展黄酒,稳步发展啤酒,控制白酒总量。发酵制品行业,要调整产品结构和加强综合利用,实现清洁生产。因地制宜,实施多元化原料路线,提

倡采用非粮食原料,降低生产成本。积极采用高新技术和工艺,不断开发发酵新产品,提高总收得率。将基因工程和细胞工程技术应用于发酵产品生产,促进生产水平上新台阶。废水治理全行业达标排放。这些情况都说明,我国酿造业现已处于一个兴旺发达的最好时期,足以继承先志,激励后人。

四、酿造工艺学科建设和研究进展

在我国改革开放的社会主义市场经济发展新形势下,食品工业位居各行业部门之首,酿造业又为其中重要的行业之一。为适应新老企业的建设和改造,新技术、新工艺和新设备的研制,以及专业人才的培养与提高,酿造工艺学作为一门独立的学科自是应运而生,水到渠成。近年来,一些轻工院校相继设置了发酵专业,一些高等农业院校、综合性大学的生物系开设了“酿造工艺学”课程,尽管教材内容尚不够完善和统一,但已显示出理论的系统性和完整,具有相当程度的科学性和实用性。1976年在哈尔滨市设立全国调味品科技情报中心,1980年在福州市成立了中国微生物学会酿造工艺学会,江苏淮阴建立了我国第一所酿造工艺学校,一些大中城市先后成立酿造科学研究所和酿造酒专业协会,至于专业短期培训班更在各处时有举办。这对推动“酿造工艺学”的学科建设,起到了很大的促进作用。目前,全国出版发行酿造方面的定期刊物有:《中国酿造》、《中国调味品》、《酿酒》、《酿酒科技》、《食品与发酵工业》等,许多省还出版有不定期的调味品专刊,以传播生产知识,介绍研究、革新和改造的新成就,发掘和整理传统名特产品,促进技术协作和科技情报交流,不断推动行业技术水平的提高。

近年来在酿造科学的研究与成果推广应用上取得了可喜的成绩,如酿酒业逐步实现四个转变,花色品种上多种香型不断发展,从固态发酵向半机械化与机械化发展,传统固态向液态法生产方向发展,采用高产菌种,糖化酶和纤维素酶以提高得率,生产低度酒的除浊措施,应用薄层串蒸技术等,啤酒生产中使用浸米池,连续蒸饭机、大缸发酵、压榨机和连续煎酒器等。酱油生产上采用传统工艺保持名牌产品,推广旋转式圆盘制曲机,深层换罐发酵,原地浸出,玻璃层保温发酵。食醋酿造中推广表面发酵、淋洗发酵、深层发酵、固定化菌种连续发酵。豆腐乳生产中的防止褐斑、白点、结晶、老化、红变、黄身和长霉,特别是在新菌种(株)的选育,代用原辅料的使用,加速陈酿、除浊技术、酶活力测定等方面所进行的理论与技术研究,极大地丰富了学科内容,提高了酿造食品的数量和质量。

五、酿造工艺学研究的内容及学习本课程的目的要求

酿造工艺学是一门综合性的科学,它是微生物在食品加工业中应用的重要方面。它以食品微生物学、生物化学和化工原理为基础,综合应用食品机械和食品工程学等学科的理论和技术,利用特定微生物菌种(所分泌的酶)的发酵作用,使农副产品中有效成分经生物化学转化为色、香、味、体俱全,诸味调和的各种调味品,佐餐饮料等食品的专业课程。它包括:食品酿造的基本原理,发酵技术及设备、酒类酿造工艺和调味品酿造工艺等内容。课程内容涉及面广,既强调了理论知识的学习,更重视理论联系实际,这就要求学生在学

习本课程以前要学好有机化学、生物化学、食品微生物学、食品机械和食品工程等课程。

通过学习要求学生:①掌握食品酿造的一般历程及各种发酵的基本原理;②掌握发酵条件及过程控制原理及方法;③熟悉各种发酵工艺操作;④了解各种发酵的主要设备及性能。

目 录

绪 论	(1)
-----------	-----

第一篇 总 论

第一章 食品酿造的一般历程	(1)
第一节 食品酿造历程	(2)
第二节 食品酿造三阶段的主要生化机制及参与的主要微生物	(4)
第二章 微生物发酵的类型、工艺和设备	(21)
第一节 微生物发酵概况	(21)
第二节 微生物发酵的类型	(26)
第三节 微生物发酵的工艺流程	(28)
第四节 主要发酵设备	(31)
第三章 发酵条件及过程控制	(38)
第一节 培养基	(38)
第二节 发酵温度与控制	(39)
第三节 发酵过程中 pH 的变化与控制	(41)
第四节 发酵过程中溶解氧与控制	(42)
第五节 发酵过程中泡沫形成与控制	(45)
第六节 发酵过程中的中间补料	(46)
第七节 发酵的污染及其防止方法	(47)

第二篇 酒 类 工 艺

第四章 酒的酿造概说及酒精生产	(51)
第一节 概说	(51)
第二节 酒精生产	(54)
第五章 啤酒	(60)
第一节 概述	(60)
第二节 麦芽制备	(61)
第三节 麦芽汁制备	(70)
第四节 啤酒发酵	(80)
第五节 成品啤酒	(90)
第六章 白酒	(95)
第一节 白酒的种类及生产方法	(95)
第二节 大曲白酒	(97)

第三节 麸曲白酒	(115)
第四节 小曲酒	(125)
第五节 液态法白酒	(128)
第六节 低度白酒	(134)
第七章 黄酒	(141)
第一节 概述	(141)
第二节 酿造黄酒的原料	(142)
第三节 酿造黄酒的糖化剂和酒化剂	(144)
第四节 原料处理与发酵	(150)
第五节 压榨、澄清和杀菌	(158)
第六节 贮存和成品黄酒	(159)
第八章 果酒	(163)
第一节 概述	(163)
第二节 果酒的原料	(164)
第三节 果酒的酿造工艺	(168)
第四节 葡萄酒酿造	(173)
第五节 特种葡萄酒	(181)
第六节 香槟酒	(184)
第七节 梨酒的酿造工艺	(188)

第三篇 发酵调味品工艺

第九章 酱油	(190)
第一节 概述	(190)
第二节 原料及其处理	(193)
第三节 种曲制备	(201)
第四节 制曲	(205)
第五节 发酵	(213)
第六节 酱油的提取及配制	(224)
第十章 食醋	(230)
第一节 概述	(230)
第二节 食醋酿造理论	(232)
第三节 固态法制醋工艺	(238)
第四节 液态法制醋工艺	(248)
第五节 食醋质量规格和技术指标	(254)
第十一章 酱类制品	(257)
第一节 曲法制酱	(257)
第二节 酶法面酱生产	(262)
第三节 酱品的质量	(264)

第四节	豆腐乳及豆豉生产	(265)
第五节	红曲制作	(273)
第六节	混合酒的制作	(275)
第十二章	味精生产	(278)
第一节	概述	(278)
第二节	原料及其处理	(279)
第三节	谷氨酸发酵	(281)
第四节	谷氨酸提取	(286)
第五节	味精制作	(286)
第十三章	酱腌菜	(288)
第一节	概述	(288)
第二节	蔬菜腌制的原理	(289)
第三节	酱腌菜加工方法	(295)
第四节	几种传统酱腌菜生产工艺	(297)
第十四章	饴糖	(306)
第一节	概述	(306)
第二节	糖化剂的制备	(308)
第三节	固体糖化法生产饴糖	(310)
第四节	酶法生产饴糖	(313)
第五节	饴糖质量和出品率	(318)
附录一	几种染色液的配制方法	(321)
附录二	常用的培养基及试剂	(323)
附录三	含水麸曲换算成绝干麸曲对照表	(339)
附录四	酒精比重与百分含量对照表	(341)
主要参考文献		(342)

第一篇 总 论

第一章 食品酿造的一般历程

我国食品酿造历史悠久,源远流长。在几千年的漫长历史过程中,由于广大生产者的不断实践,逐步总结、完善,从而形成了一整套行之有效的酿造工艺。

有人用气相色谱仪分析液态法白酒(使用纯种糖化曲、纯种酵母菌,用液态发酵法、液态蒸馏法生产)全部香味成分可达 200 种以上。据报道,酱油香味成分达 300 多种,其中已知成分 60 余种。上海市酿造科研所和上海醋厂用气相色谱对液态法食醋(用纯种糖化曲、酵母菌、醋酸菌液态深层发酵)与固态法食醋进行的初步分析其结果也与上结果类似。

尽管这些香味成分只占总成分的 1% 以下,但这些微小的差异造成了感官指标上的巨大变化。据报道,一些香气成分的含量在千分之一,对整个产品的香气也会带来一定的影响。

为什么采用自然发酵的传统酿造食品往往比纯种发酵的质量好? 为什么某些改良虽然具备能提高原料利用率,缩短生产周期,便于机械化生产等优点,但同时也往往损害了产品的风味? 应该指出,同样是发酵(酿造)食品,但它与抗生素、氨基酸那种以单一成分为目的的领域是不同的。

酿造食品是一种色、香、味、体诸味调和的发酵产品,它是由食品原料(包括本身的酶)所产生一系列特定的酶所催化的生物化学反应总和的代谢活动的产物。它们包括生物合成作用,也包括原料生产力,是多种自然和人工因素的综合体现。由于曲、醅、糟、醪作为一个实体,研究酶和微生物在原料上生命(非生命)活动动态,不仅定性,还应该定量。当然这类研究是与新技术的发展和运用分不开的。

第一节 食品酿造历程

人们习惯于将白酒的酿造大致归纳为淀粉经淀粉酶糖化,然后经酵母酒化的过程;把食品醋的酿造简化为淀粉的糖化、酒化、醋化过程;把酱油的酿造认为是蛋白质的降解等等。这只是概括了一条主要的发酵路线。这样用几个方程式概括地指出一个产品生成的主要生化机制,让人一目了然,当然是比古代认识上前进了一大步,但从酿造机制上来说,这就不够完整和确切了。它往往使人们都去抓主要矛盾。尤其在当前我国酿造食品在朝着大型化、机械化方面发展的同时,对我们在提高产品质量(风味)时考虑问题会带来一些局限性。这就是当前纯种发酵(酿造)食品虽然工艺先进,设备新颖、生产周期短、劳动效率高、食品卫生好,操作容易掌握,但风味上仍有不足,是其关键的所在。需知白酒的酿造不仅是用淀粉生产酒精,食醋的酿造不仅仅是用淀粉生产醋酸,酱油酿造更不是用蛋白质生产混合氨基酸等等。如果只是这么简单地认识问题,就是抹杀了中国几千年来传统酿造法,中国传统酿造食品也就无立足之地了。它使我们基本上认识了各类食品酿造物料中微生物生命活动的各个环节的质的特征,对食品酿造的生化机制有了一个基本的概念。但是只停留在典型优势种(或称高度特化的微生物生理类群)的研究上还是很不够的。因料醪中微生物种类多,数量大。它们既是酿造工艺中逐步生长、繁殖、物竞天择的产物,也是食品酿造的推动者。完全套用纯种工业发酵中“杂菌”的概念估价此食品酿造中有很大大生物量的酿造微生物种类的观点是十分有害的。因为它们是料醪的重要组成部分。它们和典型优势种与其他因素一起决定着料醪的本质属性。它们不只是在料醪中与典型优势种争夺养料、降低原料“出品率”,相反,正常酿造物料中各种微生物相互作用,构成复杂的秩序井然的自然体系,对于各种酿造食品形成的重要属性起着不可缺少的作用。目前由于研究手段的限制,大量的工作是将酿造微生物从曲料中分离出来进行研究的。因此,关于酿造微生物在料醪中(原位料醪中)活动的本来面目,最多只不过是一些粗放的测定和估量。

一、食品酿造历程图

在我们进行一系列食品酿造的工艺过程中,发现各种产品生产工艺上都存在着某些共同点,比如原料的选择、加工、处理、制曲、发酵、后处理等等,那么它们的酿造历程是否也存在着某些共性的东西呢?图1-1表示了食品酿造的一般历程。

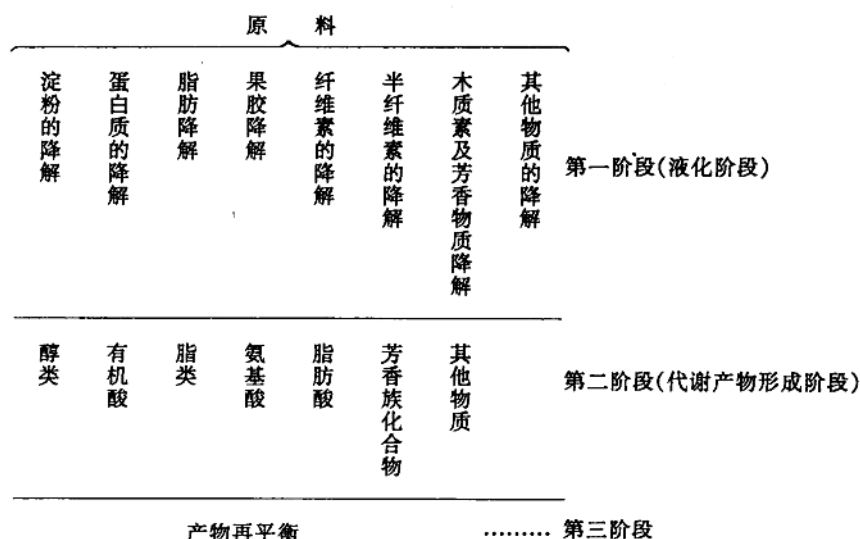


图 1-1 食品酿造历程图

这里应该说明的是食品酿造历程是物料无机、有机、微生物复合体新陈代谢动态的表现,一般经历着以下几方面的过程:当原料经处理后由于温度、湿度适宜,除原料本身酶的激活外,料醅表面微生物迅速繁殖;经过一段竞争后各种生理类群的微生物按一定比例定居下来,这是第一阶段;随着原料被分解,环境条件不断变化,微生物区系随时间流逝而改变。代谢产物开始积累,原来定居下来的发酵(酿造)性微生物中许多生理类群的数量开始下降,代之而起的是一群高度特化的微生物生理类群,如制酒时的酵母菌、制醋时的醋酸菌等,这第二阶段持续时间相对较长,通过各种生理类群之间反复较量,其最适合在这种环境中生活而其代谢产物又能抑制其他类群微生物的种类则最终取得优势。古代劳动人民就是通过酿造工艺的巧妙掌握,给不同的时期,不同生理类群微生物以合适的外界条件,以其多、快、好、省的获得酿造食品,现在我们由于研究方法上的困难,对特定条件下有机质分解过程中微生物更替的具体情况还不太清楚,现在就食品酿造历程图来粗略地描述,人为将它划分为三个阶段,主要是为了叙述方便。在实际生产中这三阶段的界限不是十分分明的,而是交错进行的。通过各种工艺操作的控制,决定了酿造最终产物的趋向。

二、液化阶段

第一阶段称为大分子降解阶段,或称液化阶段。原料中固有的酶和微生物产生的酶同时水解有机质。

当原料润水开始,它自身激活的酶进行水解的同时,由于传统酿造法的操作过程是在自然状态下进行的,物料本身就是一种选择培养基,加之它不断地处于好气、嫌气环境之中,物料品温、pH值也在不断地变化,致使微生物区系也处于动态之中。由于它们强烈活

动的结果,造成原料的逐步降解。这里我们将参与的微生物大致分为淀粉分解菌、蛋白质分解菌、果胶分解菌、纤维素分解菌、脂肪分解菌等等。

三、代谢产物形成阶段

在原料降解的同时产生了各种各样的代谢产物,我们为了叙述方便将它分为第二阶段:代谢产物形成阶段。在这个阶段十分繁杂的变化联络图,是多种自然和人工因素的综合体现。它决定酿造最终产物的趋向。

四、产物再平衡

酿造食品在形成过程中不单单是纵向的降解和合成,它作为一个有生命活力的实体,横向的发展也从来没有停止过。我们暂且把横向的发展称为产物再平衡,把它安排在第三阶段来分析,这一平衡过程存在于酿造过程的始终。通过各种纵横交错的途径使产物组分达到基本平衡。

第二节 食品酿造三阶段的主要生化机制及参与的主要微生物

一、第一阶段 大分子原料的解降

(一)淀粉的降解

1. 淀粉的结构 淀粉是由 D—葡萄糖以 α -苷键连接的高分子物质,天然淀粉有两种结构,即直链淀粉与支链淀粉。直链淀粉是 D—葡萄糖残基以 α -1,4 苷键连接的多苷链,其分子量为 $3.2 \times 10^4 \sim 1.6 \times 10^5$,甚至更大,相当于分子中含有 200~980 个葡萄糖残基。天然直链淀粉分子是卷曲成螺旋形成的,每一个螺旋含有 6 个葡萄糖残基。

支链淀粉分子较直链淀粉大,分子量在 $1 \times 10^5 \sim 1 \times 10^6$ 之间,相当于聚合度为 600~6 000 个葡萄糖残基。支链淀粉分子形状如高粱穗,小分支极多,至少在 50 个以上,每一分支平均约含 20~30 个葡萄糖残基。各分支也都是 D—葡萄糖以 α -1,4 键成链,卷曲成螺旋,但在分支接点上则为 α -1,6 键,分支与分支之间间距为 11~12 个葡萄糖残基。

淀粉在植物细胞内呈淀粉粒形态存在,直链淀粉与支链淀粉之比一般为 15%~25% 比 75%~85%,视植物种类与品种,生长时期的不同而异。

2. 淀粉的一般性质

(1)物理性质 淀粉为白色粉末,吸湿性强。提取的纯支链淀粉易“溶”(确切地说是

“分散”)于凉水中。而直链淀粉则否。天然淀粉粒则完全不“溶”于凉水。在 $60^{\circ}\text{C} \sim 80^{\circ}\text{C}$ 的热水中,天然淀粉粒发生溶胀,直链淀粉分子从淀粉粒中向水中扩散,分散成胶体溶液,而支链淀粉则仍以淀粉粒残余的形式保留在水中,用离心法很容易分离出来。天然淀粉粒中直链淀粉虽然容易“溶解”于热水,但当此胶体溶液冷却后即沉淀析出。并且不能再溶于热水;而支链淀粉则否,在提高加热温度并加搅拌后可形成稳定的粘稠胶体溶液,冷后也不变化。

糊精化程度低的淀粉,仍然与碘生成蓝色,但较普通淀粉易溶于水,称为可溶性淀粉。化学实验室中常用指示剂之一的可溶性淀粉就是将普通淀粉在稀盐酸(7%)中,常温下浸泡 5~7 天而得。

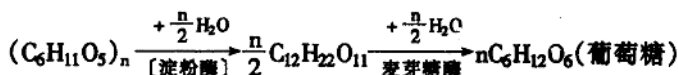
淀粉水溶液呈右旋光性, $[\alpha]_D^{20} = +201.5 \sim 205$ 。

(2)化学性质 从结构上来看,淀粉的多苷链末端仍有游离的半缩醛羟基,但是淀粉在一般情况下不显示还原性,原因是在数百以至数千个葡萄糖单位中才存在一个游离半缩醛羟基,在一般情况下不显示出来。

淀粉很容易水解,水解方法有酸水解法和酶水解法两种。淀粉与水一起加热即可引起分子的裂解,当与无机酸(盐酸,硫酸)共热时,可彻底水解为 D-葡萄糖。淀粉用酸水解的过程如下:淀粉原料→调制淀粉乳→加酸→糖化→中和。在淀粉水解过程中产生的多苷链片断,统称为糊精,糊精可溶于冷水,有粘性,可制粘剂,工业上制造糊精系将含水量 10%~20%的淀粉加热至 $200^{\circ}\text{C} \sim 250^{\circ}\text{C}$,淀粉大分子即裂解为较小的片断。

酸水解法因对设备有腐蚀,设备投资大,很少被酒精工厂采用。

食品发酵工业中多采用酶水解法,使淀粉水解。淀粉酶水解淀粉的过程是,先使淀粉水解成麦芽糖,再用麦芽糖酶作用,生成葡萄糖。其总的反应方程式如下:



许多种微生物能产生淀粉酶,它是一种胞外酶,具有很强的催化活性,能使淀粉水解。

淀粉与碘发生灵敏的颜色反应。直链淀粉呈深蓝色,支链淀粉呈蓝紫色。糊精依分子量递减程度,与碘呈蓝紫色、紫红色、橙色以至不呈色。

热淀粉溶液因多苷链螺旋伸展不成环状结构,因而与碘不形成蓝色络合物,冷后恢复螺旋方呈蓝色。

3. 淀粉的糊化及老化

(1)淀粉的糊化 淀粉粒在适当温度下(各种来源的淀粉所需温度不同,一般在 $60^{\circ}\text{C} \sim 80^{\circ}\text{C}$)在水中溶胀、分裂、形成均匀糊状溶液的作用称为糊化作用。糊化作用的本质是淀粉中有序及无序(晶质与非晶质)态的淀粉分子之间的氢键断开,分散在水中成为胶体溶液。

糊化作用的过程可以分为三个阶段:

1)可逆吸水阶段,水分进入淀粉粒的非晶质部分,体积略有膨胀,此时冷却干燥,颗粒可以复原,双折射现象不变。

2)不可逆吸水阶段,随着温度升高,水分子进入淀粉微晶间隙,不可逆地大量吸水,双折射现象逐渐模糊以至消失,亦即结晶“溶解”,淀粉粒膨胀达原始容积的 50 倍~100 倍。

3) 淀粉最后解体, 淀粉分子全部进入溶液。

糊化后的淀粉又称为 α -化淀粉。将新鲜制备的糊化淀粉浆脱水干燥, 可得易分散于凉水的无定型粉末, 即“可溶性 α -淀粉”。

(2) 淀粉的老化 淀粉溶液经缓慢冷却, 或淀粉凝胶经长期放置, 会变成不透明甚至产生沉淀的现象, 称为淀粉的“老化”或减退现象。其本质是糊化(α -化)的淀粉分子又自动排列成序, 形成致密, 高度晶化的不溶性的淀粉分子微束。即使在被认为已经完全糊化了的淀粉液中, 实际上还是有些分子间的聚合点(氢键结合)保留下来, 在逐渐恢复, 形成微晶状态结构。因此, 老化可视为糊化作用的逆转, 但是老化不可能使淀粉彻底复原或生成淀粉(β -淀粉)的结构状态, 与生淀粉比较, 晶化程度低。

老化淀粉不易为淀粉酶作用。

淀粉老化作用的控制在食品工业中有重要的意义。老化作用的最适温度在 $2^{\circ}\text{C} \sim 4^{\circ}\text{C}$ 左右, 大于 90°C 或小于 -20°C 都不会发生老化。但食品不可能长期放置在高温下, 一经降至常温便会发生老化。为防止老化, 可将淀粉速冷至 -20°C , 使淀粉分子间的水急速结晶, 阻碍淀粉分子的相互靠近。

水分含量在 $30\% \sim 90\%$ 的淀粉易老化, 含水量小于 10% 的干燥态及在大量水中则不易发生老化。

不同来源的淀粉, 老化难易程度不同, 一般规律是: 直链淀粉比支链淀粉易老化, 聚合度高的淀粉比聚合度低的淀粉易老化。支链淀粉几乎不会老化的原因是其结构的三维网状空间分布妨碍微晶束氢键的形式。

4. 淀粉酶的分类 分解淀粉的酶种类较多, 而且作用方式各异, 目前按作用方式与特点可将淀粉酶分为下面几种类型:

(1) 液化型淀粉酶(又称 α -淀粉酶) 此酶可以从淀粉分子内部作用于淀粉的 α -1,4-糖苷键, 但不能作用于淀粉的 α -1,6-糖苷键以及靠近 α -1,6-糖苷键的 α -1,4-糖苷键。液化型淀粉酶作用的结果是产生麦芽糖、含有6个葡萄糖单位的寡糖和带有支链的寡糖。由于它作用的结果使原来淀粉溶液的粘度下降, 并且产物的构型是 α -构型, 故称为液化型淀粉酶或称 α -淀粉酶。在微生物中许多细菌、放线菌和霉菌均能产生液化型淀粉酶, 而且还可以通过工业发酵的方式来生产淀粉酶, 枯草杆菌通常用作 α -淀粉酶的生产菌株。

(2) 糖化型淀粉酶 这是一类酶的总称。它们的一个共同特点是可以将淀粉水解成麦芽糖或葡萄糖, 故名糖化型淀粉酶。目前已知这类酶至少包括下述三种: ①淀粉-1,4-麦芽糖苷酶(又称 β -淀粉酶)。它的作用方式是从淀粉分子的非还原性末端开始, 按双糖为单位, 逐步作用于 α -1,4-糖苷键, 生成麦芽糖。但它不能作用于淀粉分子中的 α -1,6-糖苷键, 也不能越过 α -1,6-糖苷键, 故此酶作用于淀粉后的产物是麦芽糖与极限糊精; ②淀粉-1,4-葡萄糖糖苷酶。此酶也是从淀粉分子的非还原性末端开始, 依次以葡萄糖为单位逐步作用于淀粉分子中的 α -1,4-糖苷键, 生成葡萄糖, 此酶不能作用于淀粉分子中的 α -1,6-糖苷键, 但能够越过 α -1,6-糖苷键去继续作用于 α -1,4-糖苷键, 因此, 此酶作用于直链淀粉后的产物几乎全是葡萄糖, 作用于支链淀粉后的产物有葡萄糖与带有 α -1,6-糖苷键的寡糖。根霉与曲霉普遍都能合成与分泌此酶; ③淀

粉—1,6—葡萄糖苷酶(又称异淀粉酶)。此酶专门作用于淀粉分子中的 α —1,6—糖苷键,生成葡萄糖,它能水解 α —淀粉酶与 β —淀粉酶作用淀粉后的产物极限糊精。

淀粉在上述四类酶的共同作用下,可完全水解成葡萄糖。

5. 产生淀粉酶的主要微生物

(1)霉菌 用于生产的产淀粉酶的霉菌有曲霉和根霉。

曲霉有黑曲霉(*Aspergillus nigrans*)、白曲霉(*Asp. candidus*)、黄曲霉(*Asp. flvus*)和米曲霉(*Asp. oryzae*)。黑曲霉类中以邬氏曲霉(*Asp. usamii*)、泡盛曲霉(*Asp. cavamori*)和甘薯曲霉(*Asp. batatae*)应用最广。白曲霉实为邬氏曲霉的变种,其中以河内白曲霉(*Asp. tonkinensis*)和轻研2号最著名。黄曲霉和米曲霉分解蛋白质的能力很强。1947年以前,酒精生产是用米曲霉固体曲,现已为黑曲霉类所代替。

毛霉和根霉存在于酒曲中,是淀粉发酵法主要的糖化菌,其中以河内根霉(*R. tonkinensis*)、鲁氏毛霉(*M. rouxii*)和爪哇根霉(*R. javanicus*)最为著名。

(2)细菌 枯草芽孢杆菌(*Bacillus subtilis*)、马铃薯芽孢杆菌(*B. mesentericus*)、软化芽孢杆菌(*B. macorans*)等为工业上重要的产淀粉酶的菌种。

其他如蜡状芽孢杆菌(*Bac. cereus*)、极毛杆菌(*Pseudomonas*)、色杆菌(*Chromobacterium*)、黄杆菌(*Flarobacterium*)、小球菌(*Micrococcus*)、食纤维粘菌(*Cytophaga*)的一些种,及在厌氧条件下如淀粉梭菌(*Clostr. amylobacter*)及软化梭菌(*Clostr. mauerans*)等也能分解淀粉。

另外,某些酵母在一定条件下能形成少量淀粉酶,例如淀粉酶酵母(*Saccharomyces diastaticus*)能够微弱地发酵分解 α —1,4—葡萄糖苷键,此外,还能分解 α —1,6葡萄糖苷键。但这种酶通透细胞壁的能力极其微弱未能用于生产淀粉酶。显然,这些微生物如果某些存在于物料中,它们在产生淀粉酶的同时,还或多或少的产生其他的蛋白酶,果酸酶……等酶类,其代谢产物也各不相同。

(二)蛋白质的降解

蛋白质的水解是在酶的催化下,通过加水分解,使蛋白质中肽链断裂,最后生成氨基酸的生化过程。蛋白质水解是放热反应。

1. 蛋白质的结构与蛋白酶的分类

(1)蛋白质的结构 蛋白质是由20种氨基酸为单位构成的高分子化合物,在蛋白质分子中氨基酸以肽键结合。由两个氨基酸组成的肽称为二肽,再往上可形成三肽,四肽以至高分子肽。氨基酸按一定顺序以肽键相连形成多肽键称为蛋白质的一级结构。多肽键在空间折叠盘曲成一定的构象,它主要包括 α —螺旋结构, β —片层结构和胶元螺旋三种类型。这些构象就是蛋白质的二级结构。多肽键在二级结构基础上进一步折叠和扭曲,成为多少有点球形的紧密结构就是所谓蛋白质的三级结构。而在氢键、憎水基相互作用、偶极与偶极之间范德华力和二硫键作用下,几条多肽链在三级结构基础上缔合在一起,就是所谓蛋白质的四级结构。

(2)蛋白质水解酶类 蛋白质水解酶类是水解蛋白质肽键的一类酶的总称。按照水解肽的方式可分为内肽酶和端肽酶两类,内肽酶能切开大分子多肽的内部肽键,生成分子量较小的肽、胨等产物,端肽酶(又称外肽酶)是从肽链两端开始水解肽键。又可分为两

类:一类是以肽键氨基末端开始水解肽键的氨基肽酶;二类是以肽键羧基末端开始水解肽键的羧基肽酶,在外肽酶作用下得到的是单个的氨基酸。

蛋白酶由于分布不同可把它们分为(细)胞内蛋白酶和(细)胞外蛋白酶。胞内蛋白酶与细胞内经常发生的蛋白质的分解代谢有关,但它们的性质作用方式目前仍不清楚。胞外蛋白酶存在于动物及微生物中。微生物合成胞外蛋白酶的能力不一样,因而分解培养基中蛋白质能力也不同。如枯草杆菌产生明胶酶和酪蛋白酶,能水解培养基中明胶与酪蛋白,而大肠杆菌就没有这两种酶。因此在细菌分类鉴定上常以测定这两种酶活性的有无作为一项分类依据。

微生物的胞外酶在工业上应用较多。根据反应的最适 pH,人们又把它们分为酸性(最适 pH 为 3)、中性(最适 pH 为 7 左右)及碱性(最适 pH 为 7.5~10.5)蛋白酶三种。酸性蛋白酶的生产菌国内有 AS3350;中性蛋白酶主要生产菌是枯草杆菌 AS1398、栖土曲霉 AS3942,放线菌 166 等等。碱性蛋白酶有枯草杆菌 AS2703、209、289 等。

2. 关于蛋白质变性 蛋白质是有生活活力的一类生物高分子,在保存或处理过程中,它的生物活力会丧失,笼统地讲,这种过程叫失活。蛋白质分子在受到一些物理因素,如加热、高压、表面张力、或者接触到许多化学试剂、如胍、脲、酸、有机溶剂等,导致失活。这一类失活还伴随着其他现象的出现,如蛋白质溶解度的降低,一些理化常数的变化等等。这一些变化都不导致一级结构的破坏。这种现象称为蛋白质的变性。从现代立体结构研究结果看,可以比较完整地说,变性就是蛋白质在一定条件下处理时,共价键不变,特定构象改变,失去了生物活力的过程。

从理论上讲,蛋白质的变性是可逆的。但到目前为止,实践上并未做到一切蛋白质都能在变性后重新恢复活力,主要是所需条件复杂,如辅因子问题,蛋白质水解酶的彻底去除,解离缔合条件的掌握,巯基的保护等等。

从构象上讲,蛋白质变性的逆过程是肽链从全伸展状态到形成天然构象的过程。

3. 产生蛋白酶的主要微生物

(1)细菌 工业上重要的产蛋白酶细菌有马铃薯芽孢杆菌、蜡状芽孢杆菌(*B. cereus*),纳豆芽孢杆菌(*B. natto*),地衣芽孢杆菌(*B. vicheniformis*)等。

另外,色杆菌属的 *Chromobacter pradiosum*,变形杆菌属的 *Proteus vulgaris* 及腐败芽孢杆菌(*clost. putrificum*) 在厌氧条件下能分解蛋白质,但不能发酵碳水化合物,产孢杆菌(*Bac. sporogenes*)既能分解蛋白质又能发酵碳水化合物,且分解蛋白质时产生大量硫化氢。

(2)真菌 许多霉菌具有分解蛋白质的能力。主要有灰色链孢霉菌(*Stroptomyces griseus*)、米曲霉、黄曲霉、根霉、栖土曲霉等。

另外还有如交链孢霉属(*Alternaria*)、毛霉属(*Mucor*)、木霉属(*Trechoderma*)等也能分解蛋白质。

(三)纤维素

1. 纤维素的结构 纤维素是一种天然有机大分子化合物。其分子是由几百到几个葡萄糖分子缩合而成,即是由 β -D 葡萄糖通过 1,4-苷键连接成的一条没有分枝的长链,分子量很大,性质比较稳定。