

第一章 淀粉、油脂与蛋白质资源的开发与加工技术

第一节 淀粉与降解淀粉的生产技术

淀粉是由碳和氢为主要组分的高聚物，从化学的角度来说，淀粉是由 α -葡萄糖缩聚而成的一种多羟基天然高聚物，属于多糖类物质，广泛存在于某些植物的种子、块茎、块根或果实中，它系二氧化碳和水，以植物绿叶中的叶绿素作为介质，在阳光照射下发生光合作用而成。植物淀粉资源在自然界分布广，取之不尽，是人们生活的重要物质来源。

淀粉虽然广泛地存在于各种植物体中，但作为生产淀粉的原料必须具有淀粉含量高、易于提取等特点。因此，供工业生产利用的种类总计不超过10余种。归纳起来可分为薯类、谷类及豆类三种。其次为某些野生植物淀粉资源。

薯类原料主要有马铃薯、甘薯、木薯；谷类原料主要有稻米、小麦、玉米、谷子、高粱、大麦、青稞、莜麦等；豆类原料主要有绿豆、豌豆和蚕豆等。在一些植物中，如藕、菱、百合、山药、葛根、芭蕉芋、魔芋等都含有相当多的淀粉。

一、各类淀粉原料的化学成分

植物淀粉原料中，除含有大量淀粉外，还含有其他化学成分。其中一部分为营养成分，提取淀粉后，可供综合利用；另一部分是有害成分，或者由于它们的存在而影响淀粉的提取、分离。因此了解植物淀粉原料的化学成分和含量，对生产淀粉及综合利用有重要意义。

1. 植物淀粉原料的营养成分

几种主要植物淀粉原料的营养成分见表1-1，从营养成分看，谷类和豆类较薯类高。

表 1-1 几种主要植物淀粉原料的营养成分含量

原料	水分 /(g/g)	蛋白质 /(g/g)	碳水化 合物 /(g/g)	脂肪 /(g/g)	粗纤维 /(g/g)	灰分 /(g/g)	钙 /(mg /mg)	磷 /(mg /mg)	铁 /(mg /mg)	胡萝卜 素/(mg /mg)	硫胺素 /(mg /mg)	核黄素 /(mg /mg)	尼克酸 /(mg /mg)	维生素 C /(mg /mg)
稻米	13.0	7.7	74.2	2.5	0.5	1.0	18.0	157	2.8	0	0.15	0.06	1.8	0
玉米	12.0	8.5	72.2	4.8	1.3	1.7	22.0	210	1.6	0	0.35	0.09	2.1	0
小麦	12.0	10.4	72.9	1.5	0.6	1.4	43.0	148	5.9	0	0.24	0.07	2.0	0
绿豆	9.5	23.8	58	0.5	4.2	3.2	80.0	360	6.8	0.22	0.53	0.12	1.8	0
蚕豆	12.0	24.7	52.5	1.4	6.4	2.5	88.0	320	5.2	0	0.53	0.15	2.8	0
豌豆	10.0	24.6	57.0	1.0	4.5	2.9	84.0	400	5.7	0.04	1.02	0.12	2.7	0
马铃薯	79.9	2.0	16.6	0.1	0.3	0.8	11.0	64.0	1.2	0.01	0.10	0.02	0.4	16
甘薯	67.1	1.8	24.0	0.2	0.7	0.9	18.0	20.0	0.4	0.35	0.10	0.02	0.3	18
木薯	69.4	1.0	28.0	0.2	0.8	0.6	85.0	30.0	1.3	0.35	0.10	0.08	0.9	22

2. 某些有害化学成分

在谷类作物中，高粱籽粒内含有单宁物质，在生产高粱淀粉过程中，往往使淀粉粒着色。因此应尽量除去。

小麦中的面筋，遇水变成很黏的物质，给淀粉提取带来了相当大的困难，因此，往往是在提取面筋后再生产小麦淀粉。

甘薯中含有的果胶、多酚类物质是生产中造成黏度增加与甘薯着色的原因。木薯中含的氰化物，能与其中的酶作用，生成氢氰酸，而且遇铁能形成蓝色的亚铁氰化物，使淀粉着色。所以加工木薯时一定要去掉皮层，避免使用铁制设备。

马铃薯中含有较大量的酪氨酸和酪氨酸酶，易形成有色物质，使薯汁呈红色。若有铁离子存在，酪氨酸会被氧化成黑色的颗粒状物质，影响淀粉的色泽。马铃薯块茎中还含有有毒的生物碱、酚类化合物等，会直接影响到马铃薯的颜色，加工过程中要注意。

二、淀粉生产的基本工艺

谷类、薯类、豆类中，除主要含有淀粉外，一般都还含有不同数量的纤维素、蛋白质、脂肪、无机盐和其他物质。因此，从原料中提取淀粉，不仅要使原料破碎，使淀粉分离出来，而且还必须将非淀粉物质分开，以得到水分含量大约为 10%~15%、蛋白质 0.28%~0.35%、纤维素 0.1%、脂肪 0.23%~0.28% 及无机盐 0.1% 的工业生产淀粉。当需要生产高纯度的淀粉时，可进一步精制提纯。

(一) 淀粉生产的工艺流程

原料的预处理 → 浸泡 → 破碎 → 分离胚芽 → 磨碎 → 分离纤维 → 分离蛋白质 → 清洗淀粉 → 成品整理 ← 脱水和干燥 ←

当然，不是所有的淀粉原料都要经过这 10 道工序，而是要根据淀粉原料的性状来决定。一般来说薯类原料的加工工艺比较简单，不需要分离胚芽工序；谷类原料的加工工艺比较复杂，加工玉米、高粱需要分离胚芽，而小麦还需要做成面团，经过揉洗再提淀粉。

(二) 工艺简介

1. 原料清理

淀粉原料中夹杂的泥沙、石块和杂草等各种杂质。不仅会影响淀粉生产工艺操作，而且还会影响成品质量。所以在原料破碎之前，必须经过预处理，清除各种夹杂物。

原料清理的方法应根据原料的品种而定，通常有湿法和干法两种。

(1) 湿法处理 薯类原料常常有泥沙等夹杂物，可以用湿法处理，用水在流送沟中粗洗和在洗涤机中清洗。

① 流送沟粗洗 以马铃薯作原料的淀粉工厂，一般采用流送沟的方法，流送沟既可作为轮送装置，又可作为洗涤装置。流送沟内流水用水泵从一端泵入，借助水力输入马铃薯，耗水量约为马铃薯量的 5~6 倍。在流送过程中，大部分泥沙、石块可被除掉。草秆可用除草器除去。在流送沟的尾端为一洼池，底部装铁栅，马铃薯留在铁栅上，污水流过铁栅由水沟排出。也可能入沉淀池中，经沉淀泥沙后，清水可循环使用。在铁栅上的薯类原料可用螺旋输送机或斗式提升机输送到洗涤机进行清洗。

② 洗涤机清洗 带有搅拌装置的洗涤机主要是洗去残留在薯类原料表面的污泥，同时进一步除沙、除草，以免损坏破碎机。

(2) 干法处理 谷类或豆类原料在收获、干燥和运输过程中，常会混入玉米棒，各种碎片、杂粮、石块以及其他杂质。这些杂质进入破碎机内，容易损坏工作构件，造成设备事故

和人身事故。同时碎粒中的小碎片将会影响浸泡液在料堆中的正常流动，杂质还可造成进料口堵塞，使物料流通不畅，造成停车事故。轻杂质和粉尘可采用吸风分离除去；磁性金属杂质由永磁滚筒清除；杂粮、碎片、玉米棒和石块由筛选法、比重去石机等除去。

2. 原料浸泡

(1) 浸泡的作用 除含 60%~80% 水分的鲜薯原料可直接进行破碎外，谷类、豆类和薯干等原料含水量低，颗粒坚硬，有的还有胚芽，浸泡处理后方能破碎。浸泡有以下的作用。

① 软化颗粒 谷类、豆类和薯干等在浸泡过程中大量吸收水分，使颗粒软化，降低颗粒结构强度，有利于胚乳的破碎。由于玉米胚芽和皮层吸收水的数量大大超过胚乳，所以增强了胚芽和皮层的韧性，不易碎裂。例如浸泡良好的玉米颗粒，用手指压挤时，籽粒软得足以轻易地裂开，胚芽能容易地脱离而不黏附在胚乳或种皮上。当胚乳在水中捣碎搅拌时，淀粉能容易地分离产生一种白色的乳浊液。

② 溶出部分水溶性物质 在水分通过颗粒的胚芽和皮层向胚乳内部渗透的同时，颗粒中一部分水溶性物质和浸泡水之间存在浓度差，借扩散作用而溶出水溶性物质。如浸泡好的玉米，溶出物质约占胚芽质量的 35%，占全干物质的 6.0%~6.5%。溶出物中以灰分最多，其次是糖分和蛋白质。这些物质溶解出来，有利于以后的分离。

③ 清洗原料 淀粉原料在浸泡过程中，不仅能使黏附在原料表面的泥沙脱落，而且还因原料与杂质的密度不同，能有效地分离各种轻、重杂质，有利于原料粉碎和提粉。

(2) 浸泡剂的作用 浸泡剂对某些淀粉原料可起到一些特殊作用。加用碱水浸泡淀粉原料，能促进原料中的蛋白质溶解；用石灰水（即氢氧化钙）浸泡薯干能使薯干中的蛋白质部分溶解，在薯干磨碎和洗涤过程中，若保持淀粉乳的 pH 值在 9~10，能促使蛋白质凝聚，使色素物质悬浮于溶液中，易于分离；石灰水中的钙离子可降低果胶之类胶体物质的黏性，使薯液易于过筛，从而提高淀粉的质量和得率。又用二氧化硫水溶液浸泡玉米和小麦等谷类原料能松弛和破坏各粒细胞中蛋白质基质的组织结构，促使淀粉游离出来。二氧化硫对于蛋白质的分解作用，主要是利用还原性和酸性。同时，二氧化硫水溶液浸泡谷物还能抑制微生物的繁殖和活动。一般来说，1kg 浸泡好的玉米籽粒原料要吸收二氧化硫 0.2~0.4g。

(3) 浸泡的方法 浸泡可分为单桶浸泡法和逆流浸泡法。

① 单桶浸泡法（又称间歇式浸泡法）将淀粉原料倒入浸泡器内，加入浸泡水并保持一定的温度和浓度。经过规定的浸泡时间后，先将浸泡水放出，然后打开放料阀，将浸泡后的原料排出。单桶浸泡法一般都用新鲜水进行浸泡，它的浸泡效果较好，但耗水量大，溶出的物质不易回收而造成损失。

② 逆流浸泡法 用几只或几十只浸泡桶顺序连接，每只桶装备一个泵，浸泡水从出料的前 1 只桶泵入而从加料的第一只桶排出，按此操作重复进行。此法的优点是耗水量少，浸泡水中所溶解的水溶性物质的浓度高，有利于回收，缺点是浸泡率不如单桶浸泡高。

3. 原料破碎

从薯类、谷类和豆类等淀粉原料中提取淀粉，都须经过破碎工序，使淀粉颗粒从原料细胞中游离出来。

含水分高的鲜薯淀粉原料可直接进行破碎，再分离纤维。谷类和豆类等原料应经过浸泡软化后，方能破碎。对于含有胚芽的谷类原料，最好是先进行粗碎，使胚芽从谷粒上脱落下来，分离掉胚芽后再进行破碎。

4. 分离胚芽、纤维和蛋白质

(1) 胚芽分离 玉米和高粱等带胚芽的谷类原料，因胚芽含大量的脂肪和蛋白质，而淀

粉含量很少，所以在经过粗碎后，必须先经过分离胚芽，然后再进行磨碎、分离纤维和蛋白质等工序。分离胚芽的方法，主要是利用胚芽和粉质胚乳碎片之间密度的差异进行。分离设备有老式的胚芽漂浮分离槽和较先进的旋液分离器两种。前者是利用胚乳和胚芽密度不同，由自然沉淀和漂浮达到分离，后者则是粗碎的原料在一定的压力下，以正切的方向进入旋液分离器上部圆筒，产生旋流，胚乳部分的密度大，受到的离心惯性力大，被甩向外层，沿分离器壁下降到底部排出，称为底流。密度较小的胚芽受离心惯性力的作用较小，流向分离器的中心部分，以涡流状态经由上部中央管溢流排出。旋液分离器占地少，易于维修和清理，操作条件有较大的灵活性。回收的胚芽用加工过程水在曲面筛上逆流洗涤 2~3 次，除去吸附的淀粉。清洗的胚芽便于干燥和综合利用。

(2) 细磨和分离纤维 淀粉原料经过分离胚芽和细磨，或直接破碎后，所得到的大多为糊状物料，除含有大量淀粉外，还含有纤维和蛋白质等组分。为了得到质量较高的淀粉和良好地完成分离操作，必须除去这些物质，通常是先分离纤维后分离蛋白质。

分离纤维大都采用过筛的方法，称为筛分工序。筛分工序包括清洗胚芽和粗细纤维、回收淀粉等作业。传统方法是使用老式的六角筛、平摇筛。现代化的淀粉工厂都采用曲筛和离心筛。

(3) 分离蛋白质 淀粉原料经过破碎、分离纤维后所得的淀粉乳，除了含有大量淀粉外，还含有蛋白质、脂肪和灰分等物质。这些物质的密度顺序为：泥沙>淀粉>细渣>蛋白质，它们在悬浮液中的沉降速度不同。因此，利用其密度不同可使它们分开。

通常分离蛋白质用传统的静止沉淀法或流动沉淀法。现代淀粉工厂广泛用离心分离法和旋液分离法。静止沉淀法设备简单，也可获得较纯净的淀粉，但缺点是每次沉淀约需 6~8h，较费时，设备生产能力低。此外，淀粉长时间停留在沉淀桶内，容易发酵变质，且影响质量、得率。流动沉淀法是淀粉乳在槽内作薄层流动，淀粉颗粒沉淀时间短，且蛋白质由槽尾连续流走，分离效率较高。但仍然存在槽内淀粉停留时间长、容易发酵变质、淀粉得率低、不易保持环境卫生、劳动条件差、间歇生产以及占地面积大等缺点。离心分离法分离效率高、设备体积小、密闭生产、连续操作，故在现代淀粉厂内广泛采用离心机代替流槽分离蛋白质。唯一的缺点是设备结构复杂，造价昂贵。旋液分离法是使用较新式的旋液分离器进行分离蛋白质的方法。旋液分离器与离心机比较，其结构简单、造价便宜、节省劳力、使用方便，分离效率也较高。

5. 清理、干燥和成品整理

(1) 清洗淀粉 淀粉乳经分离蛋白质后，通常还含有一些水溶性杂质，必须进行清理。最简单的淀粉清洗方法是在淀粉桶或池内进行，重复加入清水、搅拌、静置、沉淀、排出上清液，最后可得到较为纯净的淀粉。此法的缺点是太费时间。较先进的清洗方法是两台串联的真空吸滤机连续操作和多级旋液分离器进行清洗淀粉。

(2) 淀粉的干燥 在现代淀粉厂中大都采用干燥机连续干燥，常用的干燥机有转筒式干燥机、真空圆筒式干燥机、立式旋转干燥机、带式干燥机和气流干燥机等。

(3) 成品整理 干燥后的淀粉，往往粒度很不整齐，必须进行筛分和粉碎工序，才能作为成品淀粉。用气流干燥机所得的淀粉呈粉末状，可直接作为成品出厂。

为了防止筛分过程中粉尘飞扬，甚至引起粉尘爆炸，必须加强筛分和粉碎设备的密闭措施。同时还需安装通风、除尘设备，及时回收飞扬的粉末淀粉。

三、淀粉的用途

淀粉的用途很广，大致分为以下 5 个领域。

(1) 利用高分子特性的领域 主要用于食品、黏结剂、造纸、纤维等大的领域，还可用于医药、铸造（砂型）、印刷油墨的干燥剂等方面。

(2) 利用降解淀粉的领域 淀粉用酸或酶水解制成葡萄糖、麦芽糖及利用葡萄糖异构酶生产异构糖——人造蜂蜜等。

(3) 发酵原料的利用领域 以植物淀粉为原料，目前发酵的主要产品有酒精、乳酸、醋酸、柠檬酸、丙酮、丁醇、谷氨酸及普鲁兰等。

(4) 淀粉副产物综合利用的领域 目前的主要加工产品有玉米油、杂醇油、小麦胚芽油、蛋白质（包括面筋）、植酸钙、植酸、肌醇及利用酒糟生产食醋、米糠制饴糖等。

(5) 变性淀粉及淀粉衍生物的利用领域 在淀粉高分子具有的固有特性基础上，利用加热、酸、碱、氧化剂、酶制剂及具有各种官能团的有机反应试剂，通过增强其机能或引进新的特性，即取得高度发展的变性淀粉。这些衍生物广泛用于造纸、纺织、印刷、食品、铸造等工业领域。

四、降解淀粉的生产

1. 淀粉的酸性水解

淀粉与水一起加热即可引起分子裂解。当与无机酸共热时，可彻底水解成 α -D-葡萄糖。但实际上，由于使用酸的浓度、水解时间及温度的差异（表 1-2），淀粉在水解过程中可形成一系列中间产物，即：

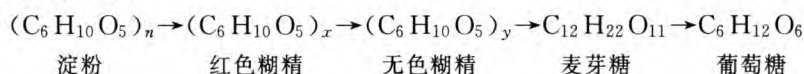


表 1-2 酸、温度、时间对淀粉水解的影响

类 型	葡萄糖值(DE 值)	硫酸浓度/(mol/L)	水解时间/min	温度/℃
淀粉糊精	2	0.007	16	132
淀粉糊精	16	0.010	19	142
淀粉糖浆	42	0.016	26	142
淀粉糖浆	58	0.016	21	148
葡萄糖	90	0.03	18	168

淀粉在水解过程中产生的多苷链片段，统称为糊精。糊精可溶于冷水，有黏性。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，称可溶性淀粉。各种糊精的特性列于表 1-3。

表 1-3 各种糊精的特性

糊精名称	与碘反应	$[\alpha]_D^{20}$	沉淀所需乙醇浓度
淀粉糊精	蓝色	$190^\circ \sim 195^\circ$	40%
显色糊精	褐色	$194^\circ \sim 196^\circ$	65%
消色糊精	无色	192°	溶于 70% 乙醇中
麦芽糊精	无色	$181^\circ \sim 182^\circ$	溶于 70% 乙醇中

2. 淀粉的酶法水解

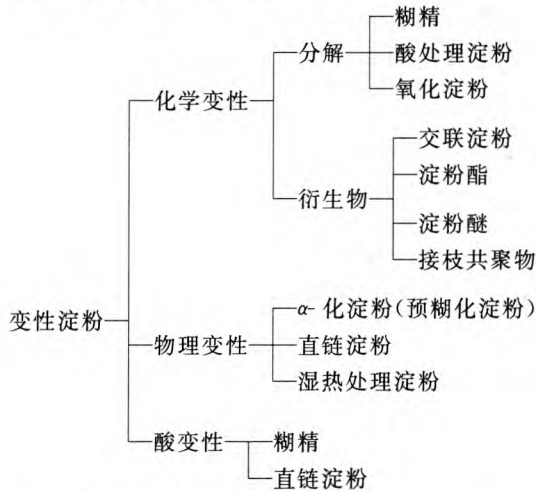
过去我国工业生产淀粉的降解产品一般用酸法，随着科技的开发与应用研究，各类淀粉酶的工业化生产以来，目前大工业基础的淀粉水解都是采用酶法生产的。实际上，酶广泛存在于动植物和微生物中。早在数千年以前，人类就利用淀粉酶从事酿酒、制饴糖等。淀粉酶的作用方式，是在 20 世纪 50 年代阐明了淀粉分子结构以后才逐渐搞清楚的。按照水解方式的不同，主要的淀粉酶分为 4 类，即 α -淀粉酶、 β -淀粉酶、葡萄糖淀粉酶及异淀粉酶。另外，与此相关的还有环糊精酶及葡萄糖异构酶。酶法生产特点：条件温和，产品专一。随着

现代生产工艺设备的开发，工艺比较成熟。

第二节 变性淀粉的生产技术

一、变性淀粉的种类

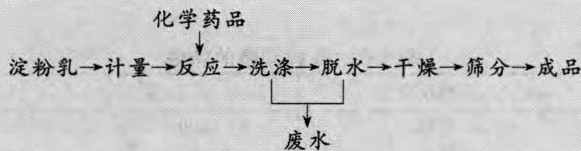
由于淀粉是高分子化合物，其变性后结构复杂，种类很多，分类十分困难，而且产品种类发展很快，现只能按处理方法分为下列几类。



二、变性淀粉的生产方法

尽管变性淀粉的品种很多，但生产方法主要为湿法、干法和蒸煮法等几种，也就是说，一个企业只要建成了变性淀粉的湿法生产线、干法生产线和蒸煮法生产线各一条，就可以生产几乎所有的变性淀粉产品，但目前蒸煮法生产的预糊化淀粉主要用于饲料工业，造纸工业应用较少。一般选择湿法和干法生产工艺。

1. 湿法变性淀粉生产的工艺流程



湿法生产的变性淀粉质量稳定，这是该法的最主要的优点。湿法生产线的缺点是工艺较复杂，药品消耗量较大，水消耗量大，废水产生量很大，而且废水较难处理。因而湿法变性淀粉的生产成本较高。故湿法生产线主要用于干法无法生产或产品质量要求较高的场合，如表面施胶用变性淀粉的生产，氧化淀粉的生产等。

2. 干法变性淀粉生产的工艺流程



干法工艺简单,不用水、收率高、无污染,生产成本很低,是一种很有发展前途的生产方法。干法生产线的缺点是能生产的产品品种较少,仅能生产糊精、阳离子淀粉、磷酸酯淀粉等几种产品,但阳离子淀粉在工业上(主要是造纸工业)的应用量较大,若生产工艺控制得好,其产品造纸工业上应用是没有问题的,由于价格明显低于湿法生产的变性淀粉,因而具有较强的市场竞争力。

三、年产 1.5 万吨变性淀粉生产投资概况

假定设计年总产 15000t 的变性淀粉生产车间。其中年产 5000t 的干法生产线 1 条,年产 10000t 的湿法生产线 1 条,这样基本上可以生产各种变性淀粉。

1. 设备投资

① 干法生产线 主要生产设备如表 1-4 所示。

表 1-4 年产 5000t 的干法生产线主要生产设备

序号	名称	规格型号	材质	数量	配电功率/kW
1	加料器	非标	与物料接触部分为不锈钢	1 套	1.5
2	高速混合器(含计量泵 1 只)		与物料接触部分为不锈钢	2 套	7.5
3	气流干燥机(含布袋除尘)		与物料接触部分为不锈钢	1 套	22
4	料仓(配 2 只电磁振动器)	非标	与物料接触部分为不锈钢	1 只	
5	带式反应器(含布袋除尘器)		与物料接触部分为不锈钢	1 套	24
6	风冷系统(含布袋除尘器)		与物料接触部分为不锈钢	1 套	8
7	粉碎机		与物料接触部分为不锈钢	1 套	11
8	控制柜			2 台	

该生产线设备总投资估算为 100 万元。为连续式运行,工人劳动强度低,人工省。与其他变性淀粉生产设备相比,本生产线具有设备利用率高、能耗低、收率高等优点。

干法产品未经洗涤,故产品中杂质、盐分等较高。产品质量低于湿法产品,但因为成本低,环境污染少,在生产湿部添加的阳离子淀粉、层间增强用的喷淋淀粉等产品时具有明显的优势。

② 湿法生产线 根据前面提到的工艺流程,以精制淀粉作原料,根据所生产的变性淀粉品种的要求,采购玉米淀粉或木薯淀粉进行生产。主要生产设备见表 1-5。

2. 厂房投资

厂房包括原料仓库、成品仓库、湿法生产车间(含配料、反应、干燥等)、干法生产车间、化验与新产品研究室、办公室等,大部分为单层厂房,局部为二层厂房,可以采用框架结构厂房,也可以采用钢结构厂房。实际上配料、反应、干燥等可布置在 1 个车间内,为节省投资和缩短建设周期,可以采用钢结构厂房,局部采用平台即可。干法生产线与湿法生产线应分开,但距离不要相距太远,以便生产某些复合变性淀粉时比较方便。建筑面积大约需要 2000m²,厂房投资总计大约 100 万元以下。

3. 该项目总投资估算

建筑投资 100 万元,干法生产线 100 万元,湿法生产线 400 万元,化验室和新产品开发实验室 20 万元,总计 620 万元。

4. 适用范围

本工艺适于生产:①造纸工业变性淀粉(阴离子淀粉、阳离子淀粉);②食品工业变性淀粉(氧化淀粉、酯淀粉、醚化淀粉);③纺织工业变性淀粉(酸解淀粉、氧化淀粉);④石油工业(预凝胶淀粉、羧甲基淀粉);⑤医药及其他工业等变性淀粉生产。

5. 质量指标

表 1-5 年产 1 万吨变性淀粉主要设备一览

序号	设备名称	材质	有效容积/m ³	外形尺寸/mm	单位	数量	金额/万元
1	浓碱罐	FRP	18	φ2600×3000	个	1	
2	浓酸罐	FRP	18	φ2600×3000	个	1	
3	稀酸罐	FRP	10	φ2200×2650	个	1	
4	稀碱罐	FRP	18	φ2600×3000	个	1	
5	稀碱罐	FRP	5	φ1600×2500	个	2	
6	排气洗涤罐	FRP		φ1000×800	个	1	
7	反应罐	316L	45	φ3800×4000	个	2	
8	平衡贮罐	316L	45	φ3800×4000	个	1	
9	精淀粉乳贮罐	316L	40	φ3600×4000	个	2	
10	洗涤进料罐	316L	10	φ2200×2600	个	1	
11	热水罐	304	12	φ2400×2600	个	1	
12	洗水罐	304	12	φ2400×2600	个	1	
13	酸酐罐(夹套)	316L	1.5	φ1200×1400	个	2	
14	乱刀进料罐	316L	1	φ1200×1000	个	1	
15	环氧丙烷罐	316L	2	φ1300×1500	个	1	
16	滤液槽	316L		1000×992	个	1	
17	旋震筛	304		XHS-2M-1F	台	1	
18	电脑自动包装机			DCS25	台	1	
19	螺旋输送机	304		φ300×5000	台	1	
20	带式输送机			500×6500	台	1	
21	负压气流干燥机	304		DGZQ2.0T	套	1	
22	乱刀离心机			GKH1250-NE	台	1	
23	洗涤旋流器			DXH-80	套	1	
24	板式换热器			维卡勃	套	2	
25	泵类				套	1	
26	辅助设备 空压机系统 喷码机 叉车 托盘等					1	
27	自控系统、设备				套	1	
28	除尘系统				套	1	
29	管路、管件				套	1	
	合计						400

淀粉原料要求：浓度 $>20^{\circ}\text{Bé}$ ，蛋白质 $<0.35\%$ ，脂肪 $<0.1\%$ ，灰分 $<0.15\%$ ，细度 100 目，霉菌 <100 个/mL，杂菌 <100 个/mL，折射率(20℃) 1.4320。

6. 动力情况

设备总装机容量：300kW 左右，每生产 1t 变性淀粉耗电 220kW·h、蒸汽 1.2t、耗水 6t。

7. 土建要求

主车间局部采用框架结构，建筑面积为 1000m² 左右，高度为 6m，局部 9m。原料库、成品库、副产库 200m² 左右，辅助房 120m² 左右，办公楼 150m² (自定)，总占地面积约为 4000m² (注：对于干法生产线，每条线应有不低于 25m×15m 的面积)。

8. 主要设备选型

选用高产、高效节能设备，采用当今中国先进机器设备 YD 玻璃钢立式罐，LD 不锈钢反应罐，BLY 减速器，MLHN 浆泵，JZH 板式换热器，DXH 洗涤旋流器，WD 自动刮刀离心机，DG 负压气流干燥机，HXS 旋震筛，DCS 电脑自动包装机以及辅助产品，保证整个工艺达到设计要求。

四、主要品种的变性淀粉制备简介

1. 预糊化淀粉(又称 α -化淀粉)

在淀粉糊化之前，采用高温直接干燥处理而获得的一种易溶于冷水的变性淀粉，称为预

糊化淀粉(α -化淀粉)。

(1) 制造方法 目前国外商品化生产预糊化淀粉的制备方法有4种。

① 滚筒法(包括单滚筒和双滚筒) 用蒸汽将滚筒加热到 150°C 左右,然后输入淀粉乳,乳液立刻糊化,继而在滚筒表面干燥成薄膜。用刮刀取下薄膜,粉碎,筛选出适当的粒度即得预糊化淀粉产品。

② 喷雾法 在连续式喷射蒸煮器中,用高压蒸汽同淀粉乳混合使之糊化,然后喷雾快速干燥即得成品。但高黏度糊液不宜使用喷雾干燥法,并且此法成本较高,一般很少采用。

③ 挤压法 先将淀粉调制到含水 $15\%\sim 20\%$,加入内腔经螺旋桨摩擦挤压产生 $120\sim 160^{\circ}\text{C}$ 高温而糊化,然后通过孔径为 1mm 至数毫米的小孔高压挤出,一进入大气中,由于压力骤然下降,物料瞬间膨胀干燥,碾磨粉碎后,筛分即获预糊化淀粉产品。由于含水量少,用来蒸发干燥的热能少,在挤压过程中通过内摩擦生热,不需要加热,耗能少,不但可用粉体制造,还可用谷粒原料直接加工食品,所以这种制法是最经济的方法之一。

④ 微波法 这是一种较新的工艺,利用微波使淀粉浆液糊化、干燥,然后经粉碎得到成品。

(2) 用途 α -化淀粉可应用于一些时间要求比较紧迫的领域。在食品工业可用于省去热处理的增黏、保型等方面;也可用于改良糕点配料的质量,稳定冷冻食品的内部结构等。此外,还用于铸件翻砂、研磨磨具等的黏结和用于加强油田掘进时的泥浆保水力,造纸工业中纸张加固剂,家用洗涤及用来制取其他淀粉衍生物等。

2. 酸变性淀粉

淀粉在低于其糊化温度下经无机酸处理后可以得到一种颗粒状的低分子水解物。这种水解物具有较低的热糊黏度和较高的冷糊黏度,低于天然淀粉的碘亲和力和固有黏度。在低于糊化温度时,其膨胀程度的降低大于原淀粉。

(1) 制造方法 在一定的范围内酸处理变性淀粉,随温度的升高而加速。在较高的温度下,可以使用较低浓度的酸、花较短的时间获得变性淀粉产品。因此只要选择酸浓度、时间和温度等参数就可进行任何要求的变性处理。如林特纳法可以用 7.5% 的盐酸在室温下作用7d或 40°C 作用3d来制备;贝尔马斯用 $1\%\sim 3\%$ 的酸在 $50\sim 55.5^{\circ}\text{C}$ 作用 $12\sim 14\text{h}$;德尔尹用 $0.5\%\sim 2\%$ 浓度的酸在 $55\sim 60^{\circ}\text{C}$ 处理淀粉 $0.5\sim 4.5\text{h}$;凯茨用 0.06% 和 0.61% 浓度的硫酸在 50°C 作用24h。还有用玉米淀粉在 2.9% 的酸的悬浮液中 39°C 处理3h。

近几年,国外在酸对变性淀粉产品性质的支配作用方面进行了很多的研究,并有很多新的改进措施。其中有在常规方法中加入少量可溶性6价铬盐,当所有的6价铬被还原时,淀粉乳碱化(pH值 $8\sim 9$),然后立即酸化(pH值6左右),最后用普通方法洗涤、分离和干燥产品。这样的处理能减少可溶性淀粉的产生,并且当反应时间延长时可减缓流动度增加。

总的制备方法是把淀粉悬浮于 $0.15\%\sim 10\%$ 的无机酸溶液中,浓度为 $20\sim 22^{\circ}\text{Bé}$,在 $30\sim 55^{\circ}\text{C}$ 的温度下连续搅拌数小时,当达到需要的黏度时,即进行中和,结束反应。分离、洗涤、干燥,所用的酸一般为硫酸或盐酸。例如,将淀粉与适量加有盐酸的水溶液(酸的浓度为 $0.15\%\sim 0.2\%$)搅拌均匀,在 38°C 左右酸解 $3\sim 4\text{h}$,然后将此酸性淀粉乳用离心机甩去酸水,用清水冲洗并甩干,半干的淀粉用 5mol/L 的碳酸钠中和,甩干,再用清水冲洗、甩干、经气流干燥即为酸变性淀粉。

(2) 性状和用途 酸变性淀粉具有较低的热糊黏度,较强的凝胶力,是一种良好的亲水性胶体,胶体微粒在热水中溶散并互相吸引,互相交织形成紧密的网状结构,富有弹性和韧性。在食品工业中用作凝胶剂生产淀粉软糖和果冻等。

3. 氧化淀粉

淀粉在酸、碱或中性条件下与氧化剂反应可以制备氧化淀粉，氧化程度主要取决于反应的 pH 值、温度和氧化剂。

(1) 制造方法 目前，在工业上从操作方便和经济效益考虑，通常是采用次氯酸钠作为氧化剂。一般的制造方法是：尽可能提高淀粉糊的浓度（通常是 45%），用稀氢氧化钠或盐酸调 pH 值至 8~10，在不断搅拌下，滴入次氯酸钠溶液（含有效氯 5%~10%）。由于氧化反应是放热反应，要随时控制温度在 40~50℃（温度过高，淀粉颗粒泡胀，会给后处理带来困难）。原料中的异物、反应时间、温度，反应液的 pH 值、淀粉及氧化剂的浓度及氧化剂的添加速度，都会导致反应速度和产品性质的差异。当反应达到预定时间（约 2h），调 pH 值至 6~6.5，用还原剂（如亚硫酸溶液或二氧化硫气体）脱氯。再经过滤、水洗、干燥，便制成氧化淀粉。

为了降低成本，通常氧化反应的作业就在淀粉湿磨工艺中进行。精制后的淀粉乳以 18~24°Bé（约含 33%~44%干淀粉）的浓度直接送到反应罐中。反应罐安装有一台高效搅拌器，以保持淀粉呈悬浮液，并能迅速均匀地与氧化剂混合。

(2) 性状和用途 淀粉的羟基中只要有 10%被氧化，就可以获得足够的变性。氧化淀粉的黏度随氧化程度的增加而降低。其性能相当稳定，不易凝沉，凝胶化温度低，溶液透明度好，形成薄膜的强度较大，得到的膜是具有较好伸展度的透明膜。

氧化淀粉主要用于造纸工业，作为纸张的表面胶料易产生平滑性，从而改善印刷的适应性；其次用在纺织上作为棉纱、人造纤维和其他合成纤维的上浆料；在食品工业上用作“稠度填充料”和制造软糕类、糖果等；此外，可作为制造糊墙纸、绝热材料的胶浆料、黏合剂。

4. 双醛淀粉

高碘酸和高碘酸盐对淀粉分子中的乙二醇结构具有特殊的氧化切断作用，使葡萄糖单位的 C2 和 C3 的羟基被氧化成醛基，从而生成双醛淀粉。

(1) 制造方法 将淀粉悬浮在高碘酸溶液中，调 pH 值在 1.2 左右，温度控制在 30~40℃，在连续搅拌下进行反应。高碘酸用量可根据氧化程度的要求来调节，大约与淀粉的摩尔比为 1:1。3h 以后结束反应，停止搅拌。反应液静置沉淀约 1h，将上清液或将反应液经离心分离后的上清液泵抽到电解槽处理。淀粉经洗涤、干燥即成制品。碘酸溶液经浓缩后，电解氧化制成高碘酸。将碘酸再生成高碘酸的电解氧化技术是决定生产成本的关键。这种再循环的技术奠定了经济地制取双醛淀粉的现代工艺。

(2) 性质和用途 双醛淀粉的醛基往往以半醛醇和半缩醛存在。而这两种键都不稳定，易于断裂而释放出羰基。与亚硫酸氢根反应产生溶液状或胶状的副产品；与天然多糖或合成化合物如聚乙烯醇的羟基反应，生成耐水薄膜。双醛淀粉用于造纸、皮革、纺织、照相材料等工业领域。

5. 阳离子淀粉

阳离子淀粉是把各种置换胺、铵盐、亚胺等引进淀粉而制成的淀粉衍生物，因具有阳电荷而不同于中性和阴离子性的变性淀粉，其中最重要的是含有叔胺基团或季铵基团的阳离子衍生物。

(1) 制造方法 利用卤素、环氧胺及铵盐进行反应。一般是在强碱存在下，用 2-二乙基氨基乙基氯化物及三甲胺制备叔胺烷基醚。由 2,3-环氧丙基三甲胺氯化物制造的季铵淀粉醚都是最有名的阳离子淀粉，通常采用湿法：即按一定的比例把淀粉分散到含有硫酸钠或食盐（作淀粉颗粒泡胀抑制剂）的苛性钠或氢氧化钙水溶液中，在 40~50℃下反应数小时，用盐酸中和，水洗、干燥即得产品。

最近,又在重新研究气相反应法。将干淀粉放进耐压密封的混合机里,在常温下加入1%~7%乙烯亚胺,加热到30~100℃,经数小时获得2-氨基醚,结束反应后喷射盐酸,在pH值4~5下制成产品。

(2) 性状和用途 阳离子淀粉糊液的黏度要比原淀粉高,即使取代度低到0.07左右的阳离子淀粉也具有冷水膨胀性,这一点与其他中性淀粉的衍生物不同。

阳离子淀粉主要用于造纸工业,它对带负电荷的纤维素纤维的电化亲和力显示了几乎100%的不可逆吸附作用。此外,还可作为表面施胶剂、涂层黏结剂,纺织工业上作经线上浆料,在排水净化、矿业及离子交换等方面作絮凝阴性有机、无机颗粒的絮凝剂。

6. 交联淀粉

当用含有2个或2个以上官能团的化学试剂处理淀粉时,化学试剂就会与淀粉分子中至少两个羟基起反应,形成交联淀粉。常用的交联剂有环氧氯丙烷、三偏磷酸钠和磷酰氯等。

(1) 制造方法 交联淀粉通常是在一定的温度和pH值下将一定数量的交联剂加到淀粉乳中进行制备。例如将淀粉和交联剂配成一定浓度的淀粉乳,以氢氧化钠或碳酸钠作催化剂,加热至100℃左右,保温15min后,调节pH值,然后在50~55℃中保温1h,即得交联淀粉。交联程度不易直接分析,一般是测定交联反应后反应液中交联剂的剩余量,以便控制交联剂的用量。

反应时,pH值控制在一个较小的限制范围内。为使反应顺利进行,必须在反应过程中进行充分地搅拌,以保持淀粉始终呈悬乳状。搅拌速度可通过间隙取样分析后确定。反应结束后,将颗粒淀粉分离、洗涤、干燥即可。

(2) 性状和用途 交联淀粉具有立体网络结构,从而使淀粉在制浆时非常稳定,黏度高,甚至在搅拌、加热或冷却时仍能保持稳定的稠度。交联淀粉有良好的机械性能,且耐热、耐老化耐碱。

交联淀粉用作碱性纺织印花浆、波纹纸的黏结剂、石油钻井泥浆、印刷油墨、煤和炭饼的黏结剂、干电池的电解质保留剂、玻璃纤维涂胶和纺织上浆等。

7. 淀粉酯

淀粉分子中每个葡萄糖单体上的C2、C3和C6位上都有游离羟基,因此酯化反应可连续发生直至产生三酯衍生物。

淀粉酯大体上可分为有机酸酯和无机酸酯,在这里只介绍淀粉醋酸酯(有机酸酯)和淀粉磷酸酯(无机酸酯)。

(1) 淀粉醋酸酯(又名醋酸淀粉) 最初的淀粉醋酸酯是为了代替醋酸纤维素,因而制成高置换体,后因强度不够,改用低置换体以抗老化性,这才扩大了醋酸淀粉的用途,并广泛用于食品工业。

① 制造方法 制造醋酸淀粉所使用的反应试剂有醋酸、醋酸酐、醋酸乙烯、氯化乙酰、乙烯酮等,并同时使用反应催化剂。高置换体采用溶液法,把淀粉放在冰醋酸中,在118℃的温度下进行循环,可生成42%左右,但伴随有解聚。用醋酸酐作乙酰化试剂,吡啶作催化剂的系统解聚较少,加入的醋酸酐和吡啶量分别为淀粉的3.2倍和3.7倍。在100℃经1.5~3h约达到取代度3,然后加水使之沉淀,经水洗、干燥即可得到纯品,但工业上吡啶和醋酸酐的回收费用高。

工业上常用的是醋酸酐在碱性条件下作用于原淀粉乳,于pH值7~10下进行反应得到低置换体:将淀粉乳(浓度约为44%)引入反应器中,用3%的氢氧化钠调pH值至10,加入醋酸酐使pH值降到7.0,再加碱调pH值至10,再加醋酸酐,如此重复操作直到加入足够量的醋酸酐,达到一定的酯化程度为止。然后离心分离,清洗、干燥即得产品。反应最好

在 25~30℃ 进行。

醋酸钠是反应时的副产物, 会使加工的食品产生异味。所以醋酸淀粉必须彻底洗涤, 除去醋酸钠, 保证灰分含量低于 0.2%。

② 性状和用途 低置换体与原淀粉一样, 糊化必须加热, 但糊化点低。低置换体醋酸淀粉广泛用作食品的增稠剂、保型剂, 还用于纤维的精压加工、纸表面上胶、黏涂料等。

高置换体不溶于冷水, 乙酰基量在 40% 以上的可溶于冰醋酸、卤烃等。熔点高达 280~300℃, 3 个羟基都酯化的强度超过纤维素。

(2) 磷酸淀粉 磷酸淀粉也称淀粉磷酸酯。若淀粉分子中的葡萄糖单体上只有 1 个羟基与 (正) 磷酸酯化, 称为单酯型, 实际上是钠盐的形式, 该产品的准确名称为淀粉磷酸二钠。如果有 2 个羟基或 2 个淀粉, 分子中各 1 个羟基与 1 个 (正) 磷酸分子酯化, 称为双酯产品, 当这两种双酯磷酸淀粉成盐时, 均称为二淀粉磷酸单钠。

目前, 工业上使用的淀粉磷酸酯多为低磷酸含量的衍生物, 取代度范围从 0.01~0.2, 相当于含磷量 0.4%~0.5%。

① 制造方法 单酯型磷酸淀粉的制备是将磷酸二氢盐溶液的 pH 值调至 5~6.5, 与淀粉一起搅拌混合, 然后把混合物的水分预干燥, 再在 120~175℃ 的温度下加热 0.5~15h。例如, 溶解 240 份的 $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 于 2040 份水中, 用 NaOH 溶液调节 pH 值至 5.5, 在不断充分搅拌下加入淀粉, 过滤, 收回湿淀粉饼, 干燥至含水量 10% 左右, 用连续加料法将淀粉在 175℃ 加热干燥 45min, 此时进行磷酸酯化反应。最后产品含磷 1.0% 左右。

② 性质和用途 单酯型磷酸淀粉随着置换率的上升, 糊化也更加容易, 置换率为 0.05% 左右, 已经能在冷水中泡胀, 糊液透明, 显示了高分子电解质特有的高黏度。最有用的性质是耐老化性, 即便是置换率低到 0.01% 的加热糊化型也不易老化。几乎没有凝沉作用。双酯型还具有较强的黏合力。磷酸淀粉由于交联的缘故, 加热时的泡胀反而被抑制。液体不透明, 糊液在剧烈的搅拌下能保持稳定, 随着交联度的增加而塑性增强。

适用于要保存的食品和冷冻食品。冷水溶型磷酸淀粉的黏结力和膜强度都大, 被用于铸造成型、煤球黏结剂等, 由于与耐水试剂反应性好, 所以在造纸工业中, 用于制造耐水涂膜纸。此外, 还用于纤维上胶、印染上浆、洗涤剂的成型, 金属离子的螯合闭链、抑制结垢等。

8. 羟烷基淀粉醚

(1) 制造方法 目前在工业中主要利用常压下的液相反应生产羟烷基淀粉, 其中有采用淀粉悬浮液的非均相反应和糊化分散而进行的均相反应。从便于操作和经济性来看, 置换率低于 0.1 时, 适用于悬浮液反应。一般方法是在约 45% 的淀粉悬浮液中加入占液量 2%~3% 的食盐作为防泡胀剂, 加入 0.4%~0.6% 的苛性钠作为催化剂, 混合均匀后, 再添规定量的氧化烯烃进行反应, 反应温度为 40~50℃。当反应到规定的时间以后, 进行中和、洗净、干燥即得产品。

反应过程中应注意加盐 (氯化钠或硫酸钠), 抑制难以脱水的醚化淀粉糊化泡胀, 并要有能避免氧化烯烃与空气的混合物所产生的爆炸性和对人体危害性的工艺规程设计 (即在密闭的容器中充氮的措施)。

(2) 性状和用途 由于引入了羟烷基而增加了淀粉的亲水性, 糊化温度下降, 通过加热可形成分散的分子并溶解。广泛用于食品工业。此外, 还用作纸板黏结剂、造纸工业内部添加剂和表面上胶剂、纤维工业的印染上浆和造纸用涂料等。特别是目前国外已利用酸浸、氧化、焙烧等处理方法生产改性的羟甲基淀粉, 已经引起人们极大兴趣的新用途是作为血浆增量剂和红细胞的保温剂。

9. 淀粉的接枝共聚物

淀粉分子中活性基团能聚合单体,使淀粉分子量增大,即获得新的异种高分子特性。淀粉的接枝聚合有2条途径,一是淀粉形成基团开始聚合的方法,二是由离子化开始缩聚合的方法。

(1) 丙烯腈与淀粉接枝共聚物 以硝酸铈铵为接枝引发剂, Ce^{4+} 接枝效率高,但价格昂贵,为淀粉的10倍以上,由此引发剂生产的高吸液材料售价高,直接影响推广应用。近年来国内外发表了用非硝酸铈铵型的接枝引发体系合成淀粉与丙烯腈的接枝共聚物, Stout 等人曾用 $Fe^{2+}-H_2O_2$ 为接枝引发体系,合成了上述接枝共聚物,其吸水倍数不高,接枝效率低,研究只停留在实验室阶段。

近年来我国巫拱生研究了 $Fe^{2+}-H_2O_2$ 作为引发体系,系统地研究了丙烯腈与玉米淀粉接枝共聚反应时各种因素对产物总收率、单体转化率、接枝效率、接枝率、支链分子量的影响,接枝共聚物的结构与性能表征,接枝共聚物的皂化水解条件及树脂的吸液性能,得到了满意的结果。树脂吸水率可达 $400\sim 1000\text{mL/g}$ (100目筛网)。该接枝共聚物成本低,吸水性强。在干旱地区造林、春播育苗及园艺方面进行了长期应用试验,得到了较好的结果。

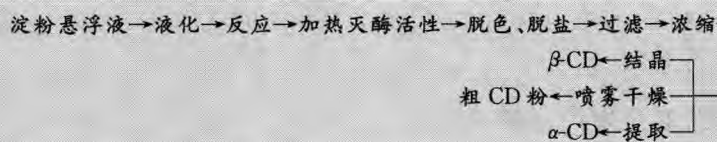
(2) 玉米淀粉聚丙烯酰胺接枝共聚物 Fanta 等人最早报道了用 Ce^{4+} 引发淀粉与丙烯酰胺接枝共聚反应规律的研究。近年来, Varma 等人详细地研究了淀粉与丙烯酰胺接枝共聚反应的规律及接枝产物的热性能与酶解行为。

我国学者以 $Fe^{2+}-H_2O_2$ 等非 Ce^{4+} 型氧化还原引发体系,制得了玉米淀粉与聚丙烯酰胺的接枝共聚物及其部分水解产物与磺化产物。此种接枝共聚物用于处理含石油废水效果甚佳;用作毛纺厂排放的印染废水处理剂,有显著效果;处理造纸厂纸浆中段废水及计器厂排放含汞废水,能达到有关排放标准。该产物可作造纸助剂,还可作纸质隔板浆层涂料等。总之,此种接枝共聚物有望成为有多种用途的精细化工产品。

10. 环糊精

环糊精(CD)是6~12个葡萄糖分子由 α -1,4-葡萄糖苷键呈环状结合的非还原性低聚糖。它的主体构型像1个中空的圆筒,两端直径大小不同,筒体的端上带有许多羟基。目前工业上生产的为6个葡萄糖分子结合成环状的 α -环糊精、7个葡萄糖分子的 β -环糊精及8个葡萄糖分子的 γ -环糊精。

(1) 制造方法 环糊精的制造工艺流程大致如下:



① β -环糊精的生产方法 将含有 10mg/L 氯化钙的 1t 马铃薯淀粉悬浮液 (15% , w/v) 糊化后,用环糊精糖基转移酶在 pH 值 8.5 、温度 $85\sim 90^\circ\text{C}$ 的条件下进行液化。用 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 将 pH 值调到 $8\sim 8.5$,再一次加入上述酶在 60°C 反应 $20\sim 30\text{h}$ 后,将温度升高到 $100\sim 120^\circ\text{C}$ 使酶失活,再将 pH 值调到 $5.5\sim 5.7$,加入适量的淀粉酶分解未反应的淀粉,加入活性炭脱色,经离子交换树脂脱盐,再经活性炭反复脱色后得无色液体,在减压下浓缩到 60% ,加入少量晶种,温度慢慢降低,使 β -环糊精结晶析出。经分离洗涤之后得 β -环糊精结晶产品。

② α -环糊精的生产方法 将加入环糊精转移酶的马铃薯淀粉悬浮液 (20% , w/v) 在高压釜中于 $70\sim 80^\circ\text{C}$ 进行液化后,使温度降至 50°C ,再次加入环糊精转移酶搅拌 24h 后,升

温使酶失活。加入葡萄糖淀粉酶、环糊精葡萄糖转位酶（分解 β -环糊精、 γ -环糊精）及酵母（把葡萄糖发酵成乙醇），在40℃搅拌24h，离心分离或静置后除去残渣，浓缩到30%后低温放置结晶。

③ 含直链糖的环糊精混合物的制造方法 将加 α -环糊精转移酶的马铃薯淀粉悬浮液（20%， w/v ），在70~80℃进行液化处理，降温至50℃，再一次加入环糊精转移酶搅拌反应，升温使酶失活，浓缩得含直链糖的环糊精混合液。喷雾干燥后可制成粉末体。这一类产品纯度不高，但价格低廉，可在食品工业中应用。

此外，近年来日本还进行了膜技术利用制造法和无溶剂制造法制造环糊精的研究，已初步投入工业生产。

为提高环糊精的生成量，可加入碳原子数少的脂肪族醇、脂肪族醚类及酮类以提高环糊精生成量。

（2）性状和用途 环糊精最突出的特点是环状结构的内外性质截然相反。外周部呈相当强的亲水性，在水中有一定的溶解度；而筒体的内腔则表现为疏水性，具有包结其他物质的机能，许多种类的有机物进入空腔可形成包结配合物。

由于其作用的多种多样性，使环糊精能够广泛用于医药、食品、化学、农业和其他工业领域。

（3）环糊精复合物的制备 根据不同的需要，按下列方法将被包结物质与环糊精形成复合物。

① 饱和溶液法 环糊精加入水中，加温成饱和溶液。

a. 若是水溶性物质，则直接加入CD溶液，混合几小时成复合物，直到作用完全。

b. 若是难溶于水的液体，先溶于少量有机溶剂，然后加入溶液，充分搅拌到完全形成复合物。

c. 将水难溶的固体先溶入少量有机溶剂，然后加入CD溶液，充分搅拌到完全形成复合物。

此法制成的复合物如果是沉淀，与水分离后，水洗，用适当溶剂洗去多余的未被包结物质，干燥。如果是水溶性物质，直接干燥成固体。

② 固体混合法 CD加水2~5倍，加入被包结物质（必要时需添加有机溶剂），在碾磨机中充分搅拌混合，约需2~5h。随着拌和时间增长，反应物逐渐变成糊状。干燥后用有机溶剂洗净，得复合物。

③ 复合物的干燥 一般复合物用常法干燥，易水溶的复合物有些在一般干燥条件下可能脱包结，需改用冷冻干燥。

五、淀粉的深度开发产品简介

1. 淀粉塑料

淀粉塑料是将淀粉或变性淀粉加入聚烯烃材料中，共混后经压延或吹塑而成。淀粉塑料具有普通塑料不可比拟的优点：原料来源广，可通过种植农作物而获得，属于再生资源；价格较低；可被微生物降解，解决了普通塑料对环境的污染问题。因此，淀粉塑料有着引人注目的发展前景。

美国研究的淀粉塑料水平在世界上处领先地位，其淀粉塑料中淀粉基质物含量为 $m(\text{淀粉}) : m(\text{聚乙烯}) = 40 : 60$ ，有些成果已进入实用阶段。

目前我国研制生产的淀粉聚乙烯塑料中 $m(\text{淀粉}) : m(\text{聚乙烯}) = 15.7 : 84.3$ 。此外，淀粉塑料还有淀粉聚乙烯醇塑料和淀粉聚氨酯塑料等多种。淀粉塑料可制成农用地膜、大棚

膜、工业包装材料、食品包装材料、日常生活用品、容器等。

2. 淀粉基表面活性剂

国外 20 世纪 30 年代就开始淀粉基表面活性剂的研制开发,近年来研制工作日益受到重视,得到了进一步发展。利用淀粉及其水解产物和衍生物已生产出能生物降解且性能优良,品种繁多的表面活性剂。

(1) 斯盘 (Span) 和吐温 (Tween) 工艺流程如下:

淀粉 → 水解 → 葡萄糖 → 还原 → 山梨糖醇 → 脱水加脂肪酸 → 脂肪酸失水山梨醇酯 (Span) → 加环氧乙烷
 脂肪酸失水山梨醇聚氧乙烯醚 (Tween)

脂肪酸失水山梨醇酯是表面活性剂中的重要系列之一。它的单酯、双酯均称为 Span。它一般不溶于水,但溶于矿物油,是亲油性乳化剂、增溶剂、柔软剂及纤维润滑剂。广泛用于合成纤维、化妆品、饮料及医药等工业。Tween 是 Span 与环氧乙烷反应得到的另一类用途广泛的表面活性剂。

(2) 烷基苷 工艺流程如下:

淀粉 → 水解 → 葡萄糖 → 与脂肪醇 → 烷基苷 (APG)

美国 AE. Staley 公司 Horizon 化工厂在休斯敦已有年产 3000t 生产能力。APG 表面张力低,泡沫丰富、细腻、稳定,去污性能优良,而且配伍性极佳,在电解质浓度极高的条件下其溶解度仍很高。有人认为它是继 LAS、AES 之后“世界级”表面活性剂的唯一品种。此外,APG 还具有对皮肤无刺激,相容性好,对眼睛的刺激从温和到无,产品无毒,生物降解性好等优点。可用作洗涤剂的主活性物、各种清洁剂、化妆用品、表面活性剂、药物添加剂、工业乳化剂等。

(3) 葡糖胺 工艺流程如下:

淀粉 → 水解 → 葡萄糖 → 加胺 (或液氨) → 葡糖胺 (GA)

GA 类表面活性剂具有不挥发、无气味、水溶性好、生理性好、无刺激和生物降解性好等优点。

(4) 其他 国外迄今已开发了聚氧乙烯、聚氧丙烯醚葡糖苷、葡糖盐、脂肪酰葡糖胺、羧甲基化葡糖胺、葡糖叔胺与季铵盐、葡糖脲烷与环脲烷等多种衍生物,其应用遍及洗涤、制药、电镀、黏结、润滑、化妆品以及工业分离等多种行业。

3. 羧甲基淀粉

羧甲基淀粉 (CMS) 是一种以淀粉为原料经醚化反应制成的变性淀粉。羧甲基淀粉可部分代替羧甲基纤维素 (CMC),作为抗再沉淀剂用于洗衣粉中。

CMS 的性能与 CMC 相似,为白色或淡黄色粉末,均匀细腻,具有较强的吸水及吸水膨胀性,较高的黏度,较大的黏着力,较好的流动性、乳化性、溶解性、稳定性和渗透性,而且不易腐败霉变。

国外生产的 CMS 取代度已由 0.2 提高到 0.6 以上。可广泛用于洗涤用品、化妆品、石油钻井、纺织浆料、造纸、食品、建材、铸造、皮革、电焊条和药片崩解等领域。

4. 螯合物

大多数洗涤剂中都含有能配位钙并起增效剂作用的多磷酸盐,多磷酸盐是引人注目的环境污染物,被认为是水体富营养化的一个重要来源,因此开发了各种代用品。近年来利用淀粉和纤维素为原料,研制开发了一些对硬性离子具有较高螯合能力的新产品。

(1) 二羧甲基淀粉二钠 二羧甲基淀粉二钠 (DDMS) 是淀粉的丙二酸衍生物,目前已

制备了多种取代度 (DS 为 0.22、1.1、1.8) 的产品。这些衍生物对钙离子的螯合能力高于柠檬酸钠。从结构上看, 取代度约为 1 时, 螯合值大约为三聚磷酸钠的 1/3, 与柠檬酸钠差不多。

(2) 葡糖胺羧甲基化物 葡糖胺羧甲基化物可以螯合原子序数大于 24 的金属离子, 不螯合同时存在的 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 。故 *N*-甲基葡糖胺用于生产人造纤维, 制皂和电镀液。

近年来, 葡糖胺羧甲基化物的研究主要集中于葡糖胺二乙酸及其盐类上。葡糖胺二乙酸是以淀粉水解产物葡萄糖为原料的性能优良的两性表面活性剂。其主要特点是: ①具有与三聚磷酸钠 (STPP) 去污能力相当, 但又比 STPP 还要强的钙离子配位能力; ②防积垢能力介于 STPP 与 4A 沸石之间; ③在一定浓度范围内, 与 Na_2SO_3 有去污协同作用; ④几乎不影响洗涤剂助剂硼酸盐的稳定性。

(3) D-葡糖酸盐与硼化合物 近年来 Smith 研究了一种用葡糖酸和葡糖二酸与硼酸作用合成的化合物。与柠檬酸盐比较, 该化合物的螯合能力是其 3 倍, 甚至超过 STPP 和沸石。

5. 淀粉黏合剂

淀粉黏合剂简称淀粉胶, 是以淀粉为基粉的天然黏合剂。淀粉通过物理、化学方法, 又可加工成可溶性淀粉、糊精、羟乙醚淀粉等多种形式, 以不同淀粉为基料, 配合相应的添加剂, 就可制成性能各异的淀粉黏合剂。

综上所述, 近几年来国外淀粉资源深度开发和研究已取得很大进展。目前, 我国淀粉深加工工业不发达, 淀粉处于低水平过剩。因此, 利用我国丰富的淀粉资源研制开发化工产品, 尤其是加强深加工技术开发, 是发展我国淀粉资源利用的重要途径之一。这不仅可以填补我国在此领域的空白, 缓解市场供需矛盾, 节省外汇, 而且对发展化学工业, 促进技术进步, 提高经济效益都有深远的意义。

第三节 功能性低聚糖的制备

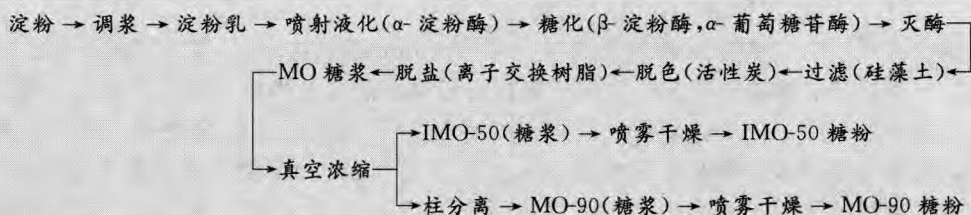
功能性低聚糖 (functional oligosaccharide) 是由 2~10 个相同或不同的单糖, 以糖苷键聚合而成; 但不被人体胃酸、胃酶降解; 不在小肠吸收, 可到达大肠部位; 具有促进人体双歧杆菌增殖等生理功能。这类低聚糖包括异麦芽糖、低聚果糖、低聚乳糖、棉子糖、低聚木糖、水苏糖、低聚壳多糖、低聚龙胆糖、低聚帕拉金糖、海藻糖等。现将主要的功能性低聚糖的生产介绍如下。

一、低聚异麦芽糖

低聚异麦芽糖 (isomaltooligosaccharide, IMO) 是指葡萄糖基以 α -1,6-糖苷键结合而成单糖数在 2~6 不等的一类低聚糖, 其主要成分为异麦芽糖 (isomaltose)、潘糖 (panose)、异麦芽三糖 (isomaltotriose) 及异麦芽四糖等。

1. 制备方法

低聚异麦芽糖制备大致有以下两种途径: 一是利用糖化酶逆合作用, 在高浓度葡萄糖溶液中将之逆合生成异麦芽糖、麦芽糖等低聚糖; 但由于产率低, 产物复杂, 生产周期长等缺点而难以工业化大量推广; 二是以淀粉制得高浓度葡萄糖浆为底物, 通过 α -葡萄糖转苷酶催化发生 α -葡萄糖基转移反应而得。工业化生产低聚异麦芽糖一般以淀粉为原料采用全酶法工艺, 技术以日本最为成熟。工艺流程如下:



2. 工艺简介

淀粉加水调制成30%淀粉乳,调节pH 6~6.5,加耐高温 α -淀粉酶、90℃喷射液化至DE值为6~10,按1kg淀粉加 β -淀粉酶和真菌 α -葡萄糖苷转移酶2~4g,于pH 5、60℃反应72h,反应完毕进行灭酶,用硅藻土助滤,滤清后活性炭脱色,再经阴阳离子交换树脂混合床离子交换脱盐,真空浓缩可以得到浓度50%的糖浆,经喷雾干燥可得IMO-50糖粉成品。真空干燥后如果上柱分离葡萄糖、麦芽糖可得到MO-90,经真空干燥得MO-90糖粉产品。

3. 实际操作注意事项

(1) 要严格控制连续喷射液化工艺条件 既做到全部糊精化,又控制较低DE值。

- ① 确定底物浓度。
- ② 选择液化温度和液化酶。
- ③ 选择合适的pH值。
- ④ 控制液化DE值。

(2) 要严格控制糖化和转苷等生产关键工序

- ① 选择合适糖化酶。
- ② α -葡萄糖转苷酶固定化。
- ③ 探索糖化转苷同罐同时进行工艺条件。

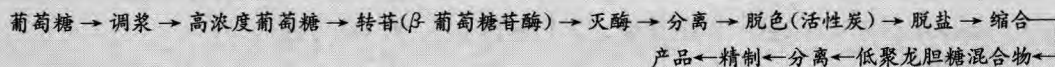
(3) 利用先进的净化分离技术 在净化分离技术方面,要推广树脂吸附脱色代替活性炭。采用微滤装置过滤糖浆,以进一步提高产品纯度和卫生指标,应用纳滤分离技术使产品低聚异麦芽糖纯度 $\geq 90\%$ 。

二、低聚龙胆糖

低聚龙胆糖(gentiooligosaccharide)是一类由葡萄糖以 β -1,6-糖苷键结合而成低聚糖,主要成分是龙胆二糖、龙胆三糖和龙胆四糖。

1. 制备方法

低聚龙胆糖有多种制备方法,最早制取低聚龙胆糖是从龙胆属茎、根中提取,由于受原料等限制,使其难以大量生产。此外,还原苦杏仁苯或从酸法水解淀粉副产物中提纯等都可制取低聚龙胆糖。但工业化生产低聚龙胆糖主要是通过酶法生产,以高浓度葡萄糖为原料,先通过 β -葡萄糖苷酶转糖苷作用及缩合作用,合成低聚龙胆糖混合物,再经分离精制便可制得不同规格低聚龙胆糖制品。工艺流程如下:



2. 工艺简介

配制葡萄糖溶液浓度、固形物含量宜分别为70%、40%;调整反应液的pH至4.5~7.5,加热物料温度在40~70℃;加酶添加量应为0.2U/mg原料。如在300mg D-葡萄糖中