

淀粉科学与技术

STARCH SCIENCE AND TECHNOLOGY

李 浪 周 平 杜平定 编著

河南科学技术出版社

淀粉科学与技术

STARCH SCIENCE AND TECHNOLOGY

李浪 周平 杜平定 编著

河南科学技术出版社

豫新登字 02 号

内容提要

本书全面地介绍了近 40 年来淀粉科学领域中基础理论、淀粉生产技术、副产品综合利用的方法、淀粉深加工的基本知识、研究进展、应用领域等各个方面。不仅提供了最新的理论,还提供了先进的生产技术、最新设备、产品的品质鉴定方法。全书共分淀粉的基础理论和制取工艺、淀粉制糖与发酵、变性淀粉和淀粉制品测定技术共三篇十章。理论与实践并重,反映了 90 年代国内外淀粉科学的先进水平。

本书可供粮食工程、农产品加工、食品工程、发酵工程及纺织、造纸、高分子材料应用等专业的大专院校师生作教学参考。也可作为淀粉、制药、纺织、造纸、发酵、食品加工、化工及粘合剂等行业的研究工作者及工程技术人员的参考书。

淀粉科学与技术

李 浪 周 平 杜平定 编著

责任编辑 吴润燕

河南科学技术出版社出版发行

(郑州市农业路 73 号)

郑州粮食学院印刷厂印刷

787×1092 毫米 16 开本 31 1/2 印张 787 千字

1994 年 4 月第 1 版 1994 年 4 月第 1 次印刷

印数:1—3,000 册

ISBN7—5349—1584—8/T·318

定 价:22.00 元

前 言

淀粉是人类的主要食粮,是食品、发酵、饲料工业的重要原料。淀粉及其加工产品在纺织、造纸、医药、胶粘剂、塑料、铸造、日用化学等工业中也有广泛的用途。因此,近几十年来国外对淀粉的研究十分活跃,在科学理论上取得了长足的进步,淀粉的制造及其深加工利用工业发展极快,并开拓了许多新的领域。在举国上下正在深化企业改革,赶超世界先进水平而努力奋斗的大好开势下,为了适应我国淀粉科学技术日益发展的需要,在多年科研和教学的基础上编著了本书,以供淀粉科学研究、淀粉制造、淀粉深加工及其产品利用的有关广大科技人员以及大专院校师生参考。

淀粉以及由淀粉衍生出来的许多产物,在我们目前的生活中正起着很大的作用,可以预料今后它们将越发显得重要。为了更有效地利用淀粉,我们应该更深入、更科学地了解淀粉。应用推进理论,理论开拓应用。这一公式对任何一个领域都是适用的,淀粉科学亦不例外。一门科学的基础理论研究若不与开发应用的研究携手并进,它就没有发展的希望。为了达到这样的目的,本书分作三篇十章叙述。

第一篇详细地描述了淀粉的基础理论和各种淀粉的工业化生产的先进方法,以及副产物的综合利用、废水处理等方法。最有特色的要算是对野生植物淀粉的开发和魔芋多糖的生产及其开发应用的论述。

淀粉水解制得的糖品是食品、制药、化工等行业的原料,也可作为微生物发酵的底物,转化成许多种有机化工产品,如醇、多元醇、酮、有机酸、氨基酸、微生物低聚糖和多糖、酶制剂、单细胞蛋白、抗生素、激素等。随着微生物技术的快速发展,新产品不断出现,例如微生物食用色素、微生物油脂、生物表面活性剂、生物杀虫剂、发酵香精等。而且许多产品的用途还在不断扩大。例如,用软化芽孢杆菌制得的环状低聚糖—环状糊精,在食品、医药、化工、石油钻井用作增稠剂、乳化剂和悬浮剂;用黑酵母发酵生产的茁霉多糖,能制成薄膜、纤维、塑料等。

因此,在第二篇中除了对淀粉制糖和酒精、有机酸、氨基酸等主要发酵产品的生产方法及其最新进展作了详细介绍外,还对今后有发展前途的甘油、微生物多糖、微生物色素、微生物油脂作了较为细致的阐述。

第三篇阐述了各种变性淀粉的生产、产品性质及应用,还对各种淀粉制品及中间体的品质鉴定方法进行了细致的叙述。

本书由李浪编写第一、二、四、五、六、七、八章、第九章第一至七节;第九章第八、九节及第十章由周平编写;第三章由杜平定编写。全书由中国大百科全书农产品加工分支副主编郑州粮食学院路茜玉教授审阅,此外,郑州粮食学院余伯禹高级工程师、无锡轻工业学院金征宇博士、河南省食品科学研究所刘建利高级工程师、河南省轻工业厅副总工彭兆易也对本书提出了许多宝贵意见。本书在编写过程中还得到了中国淀粉协会董延丰会长及郑州粮食学院领导的关心和支持,特此一并致谢。

由于作者水平有限,不妥及错误之处,衷心欢迎读者批评指正。

编者 1993 年
于郑州粮食学院

四、纤维的分离与洗涤	(97)
五、淀粉的洗涤	(101)
六、有发展前途的工艺流程	(103)
七、生产过程管理	(106)
八、副产品综合利用	(106)
九、废水处理	(110)
第三节 小麦淀粉生产	(112)
一、用面粉为原料的小麦淀粉生产工艺	(112)
二、用小麦为原料的小麦淀粉生产工艺	(121)
三、废水处理及从废水中回收淀粉酶	(122)
第四节 稻米淀粉生产	(124)
一、稻米的结构和组成成分	(125)
二、糯米粉的加工	(125)
三、大米淀粉生产工艺	(127)
第五节 其它淀粉生产	(128)
一、豆类淀粉生产	(128)
二、野生植物淀粉开发	(130)
第六节 魔芋精粉生产	(134)
一、魔芋的结构与组成	(134)
二、魔芋精粉的生产工艺	(135)
三、魔芋葡甘露聚糖的精制	(138)
四、魔芋葡甘露聚糖的结构与性质	(140)
五、魔芋精粉与纯魔芋葡甘露聚糖的用途	(147)

第二篇 淀粉制糖与发酵

第三章 淀粉制糖	(150)
第一节 淀粉糖的种类、性质及其用途	(150)
一、淀粉糖种类	(150)
二、淀粉糖的性质及其在食品工业中的应用	(152)
第二节 淀粉糖的基本生产方法	(156)
一、淀粉酸糖化的化学反应	(157)
二、酸糖化方法	(162)
三、糖化液的精制	(165)
四、酶糖化方法	(179)
第三节 各种淀粉糖品生产	(190)
一、麦芽糊精	(190)
二、低聚糖	(190)
三、中转化糖浆	(193)

四、高转化糖浆	(193)
五、麦芽糖浆	(198)
六、果葡糖浆	(202)
七、高纯果糖生产新工艺	(208)
八、糖醇及氢化糖浆	(209)
第四章 酒精及有机溶剂生产	(211)
第一节 发酵法酒精生产	(211)
一、概况	(211)
二、基本生产方法	(212)
三、新技术进展	(223)
四、副产品综合利用	(230)
第二节 发酵法丙酮、丁醇生产	(238)
一、概况	(238)
二、基本生产方法	(239)
三、新技术进展	(243)
四、国内外研究动态	(244)
第三节 发酵法甘油生产	(248)
一、概况	(248)
二、基本生产方法	(248)
三、国内外研究进展	(251)
第五章 食用有机酸生产	(254)
第一节 乳酸的生产	(254)
一、基本生产方法	(254)
二、新技术进展	(259)
第二节 柠檬酸的生产	(259)
一、基本生产方法	(259)
二、国内外研究进展	(265)
第三节 葡糖酸的生产	(266)
一、基本生产方法	(267)
二、葡糖酸类产品质量标准和主要用途	(274)
三、新技术进展	(275)
第六章 氨基酸生产	(277)
第一节 谷氨酸及味精生产	(278)
一、基本原理	(278)
二、工艺过程	(279)
三、新技术进展	(286)
第二节 L-赖氨酸生产	(288)
一、基本生产方法	(288)

二、国内外新技术进展	(290)
第三节 其它氨基酸的生产	(291)
一、天冬氨酸	(291)
二、苯丙氨酸	(292)
三、色氨酸	(294)
四、苏氨酸	(296)
第七章 微生物多糖的生产	(297)
第一节 环状糊精	(297)
一、概况	(297)
二、生产方法	(298)
三、性质	(302)
四、应用	(308)
第二节 茁霉多糖	(313)
一、生产	(314)
二、性质	(317)
三、应用	(320)
第三节 黄原胶	(321)
一、生产	(322)
二、结构与性质	(324)
三、质量标准及其应用	(328)
第四节 壳聚糖	(332)
第五节 其它具有工业应用潜力的微生物多糖	(333)
一、小核菌多糖	(333)
二、PS-10、PS-21 和 PS-53 胶	(334)
三、粪产碱杆菌多糖	(334)
四、PS-7 胶	(334)
五、胶凝多糖	(334)
六、热凝多糖	(335)
七、细菌藻朊酸	(335)
八、面包酵母葡聚糖	(335)
九、细菌纤维素	(335)
第八章 微生物色素及油脂	(337)
第一节 微生物色素	(337)
一、红曲色素	(337)
二、 β -胡萝卜素	(341)
第二节 微生物油脂	(344)
一、生产油脂的微生物	(344)
二、从专利看微生物生产油脂研究的方向	(346)

第三篇 变性淀粉和淀粉制品测定技术

第九章 变性淀粉	(349)
第一节 引言	(349)
一、概述	(349)
二、变性淀粉的定义与分类	(350)
第二节 预糊化淀粉和糊精	(351)
一、预糊化淀粉的生产方法	(351)
二、预糊化淀粉的性能及其应用	(353)
三、糊精的生产	(355)
第三节 酸变性淀粉	(359)
一、制造方法	(359)
二、性质与用途	(360)
三、酸变性与其它淀粉变性的结合	(363)
第四节 氧化淀粉	(363)
一、氧化淀粉的生产	(364)
二、氧化反应机理	(364)
三、性质与用途	(366)
四、双醛淀粉	(367)
第五节 交联淀粉	(368)
一、交联淀粉的生产	(368)
二、性质与用途	(371)
三、交联作用在其它变性中的应用	(372)
第六节 酯化淀粉	(372)
一、淀粉磷酸酯	(373)
二、淀粉硫酸酯与淀粉硝酸酯	(377)
三、淀粉黄原酸酯	(378)
四、淀粉醋酸酯	(380)
五、其它淀粉有机酸酯	(384)
第七节 醚化淀粉	(390)
一、羟烷基淀粉醚	(390)
二、取代烷基淀粉醚	(396)
三、不饱和烷基淀粉醚	(399)
第八节 阳离子淀粉	(399)
一、制造方法	(400)
二、性质与应用	(403)
第九节 接枝淀粉	(404)
一、接枝共聚的机理及方法	(405)
二、具有热塑性的接枝共聚物	(409)

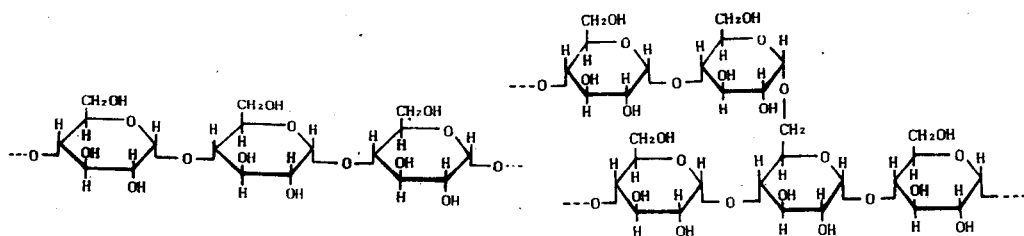
第一篇 基础理论与制取工艺

第一章 淀粉的结构与性质

第一节 淀粉的分子结构

淀粉是高等植物中常见的组分,是碳水化合物贮藏的主要形式。淀粉是由单一类型的糖单元组成的多糖,而与淀粉的来源无关,其证据最初是由柯尔肖夫发现的,他在寻找阿拉伯树胶的代用品时,企图用小麦和马铃薯淀粉的部分酸解来得到一种取代物,结果出乎意料地获得一种甜味产物。后来经过德索絮尔等人的研究发现,100份淀粉水解能得到110份葡萄糖,由此计算出淀粉的通用分子式为 $(C_6H_{10}O_5)_x$,淀粉是组成单元为葡萄糖的共价聚合物。

虽然已经证实了淀粉主要是或者完全是由D-葡萄糖基单元组成,但对其分子结构方面的信息却很缺乏,直到1941年才大致弄清淀粉的非均质性,对溶胀的淀粉粒进行水液浸提能使淀粉很好地分成两个级分,把能溶于水的级分叫直链淀粉(Amylose),而不溶于水的叫支链淀粉(Amylopectin)。迈耶(Meyer)和其同事们利用甲基化分析企图推定直链淀粉级分和支链淀粉级分的结构,他们从支链淀粉级分获得3.7% 2,3,4,6-四氧甲基-D-吡喃葡萄糖,从直链淀粉级分只获得0.32%。四甲基糖只能来自非还原性链端,因而它的产率表明直链淀粉是由很长的线型链构成,而支链淀粉因为它的高粘度显示出它应具有分子量,就必然具有大量的支链,伴随着也就具有大量的非还原性链端。他们计算了马铃薯的支链淀粉分子内具有平均长度的支链约含25个D-葡萄糖单元,而直链淀粉中每链约含有350个D-葡萄糖单元。进一步的研究表明,直链淀粉是 α -D-吡喃葡萄糖基单元通过1 $\rightarrow$ 4苷键连接的线型聚合物,而支链淀粉是 α -D-吡喃糖基单元通过1 $\rightarrow$ 4或1 $\rightarrow$ 6苷键连接的高支化聚合物。



直链淀粉

支链淀粉

一般直链淀粉的分子量为5~20万道尔顿,相当于300~1200个葡萄糖残基聚合而成。直链分子的大小也随淀粉的来源和籽粒的成熟度而相差很大。玉米、小麦等禾谷类直链淀粉的分子较小,其聚合度(DP)一般不超过1000,马铃薯、木薯等薯类直链淀粉的分子则较大。此外就

同一种天然淀粉粒而言,其所含直链淀粉,其聚合度并不是均一的,而是由一系列聚合度不等的分子混在一起构成的。所以实际测出来的聚合度只是一个平均值。此外聚合度和分子量也随测定方法的不同而出现差异,尤其是分离方法影响特大,因此文献上报道的直链淀粉和支链淀粉的聚合度及分子量很不一致,甚至相距很远。

支链淀粉分子量要比直链淀粉大得多,大约为 20~600 万,相当于 1200~36000 个葡萄糖聚合而成,一般聚合度在 6000 以上,马铃薯支链淀粉分子较大。50 年代以前,认为淀粉是直链和支链淀粉这两种聚合物的混合物。后来,随着分离分级技术和纯化方法的改进,发现淀粉中还存在少量的中间级分,这个级分似乎是支化较少的支链淀粉或轻度支化的直链淀粉。

一、直链淀粉结构

天然固态直链淀粉分子不是伸开的一条链,要了解其结构,一个必须解决的关键课题是 α -D-吡喃葡萄糖基环在其聚合物中的构象,根据 X-射线衍射和核磁共振研究表明:直链淀粉分子是卷曲盘旋呈左螺旋状态,每一螺旋周期中包含 6 个 α -D-吡喃葡萄糖基,螺旋上重复单元之间的距离为 10.6 埃,每个 α -D-吡喃葡萄糖基环呈椅式构象,一个 α -D-吡喃葡萄糖基单元的 C-2 上的羟基与另一毗连的 α -D-吡喃葡萄糖基单元的 C-3 上的羟基之间常形成氢键使其构象更为稳定。

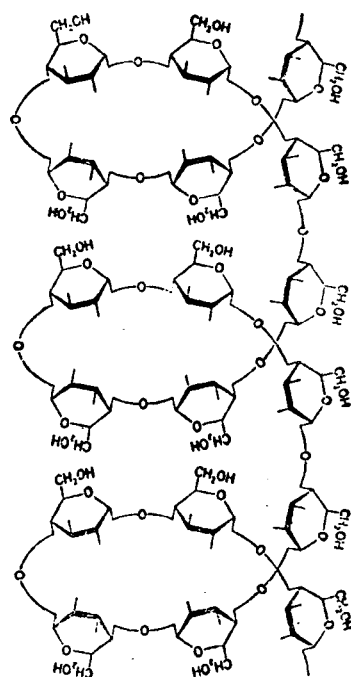
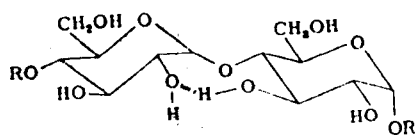


图 1-1 直链淀粉的螺旋型结构

二、支链淀粉的结构

关于支链淀粉的结构,40 年代主要有哈沃思(Haworth)和其同事(1937 年)提出的所谓层叠式结构,斯托丁格(Staudinger)和胡斯曼(Husemann)(1937 年)提出的鱼骨式,及迈耶(Meyer)和伯恩菲尔德(Bernfeld)(1941 年)提出的无规的支链结构。

后来,Gunga-smith 等用糯玉米的支链淀粉及贝的糖元作实验材料,先用磷酸化酶处理,再用甘薯 β -淀粉酶处理。根据所得到的实验结果,在 Meyer 分子模型的基础上提出一种不规则的树枝状模型(见图 1-2)。70 年代又有人建议了一个梯形纒状模型。

由上图可见,支链淀粉具有 A、B 和 C 三种链,A 链是外链,经由 α -1,6 键与 B 链或 C 链相连,B 链是连有一个或多个 A 链的,且又经由 α -1,6 键与 C 链连接的链,鱼骨式模型结构没有 B 链。C 链为主链,每个支链淀粉分子只有一个 C 链,C 链的一端为非还原性尾基,另一端为还原性尾基。A 链和 B 链都没有还原性尾基,所以支链淀粉的还原性是很弱的。

原书缺页

第二节 淀粉粒的结构

淀粉分子在植物中是以白色固体淀粉粒(starch granule)的形式存在;淀粉粒是淀粉分子的集集体。不同植物由于遗传及环境条件的影响,形成不同结构及性质的淀粉粒。因此淀粉结构的研究,对于鉴别淀粉来源于哪种植物,了解和改进淀粉的性质,有着重要意义。

一、淀粉粒形态和大小

由于植物种类不同,淀粉粒的形态和大小也各不相同。稍有经验的人只要将淀粉放在显微镜下看一看,就可以大致不错地猜出它是来自哪种植物的淀粉。若使用扫描型电子显微镜,则可以更清楚地加以区分(见图1-3至图1-12)。稻米淀粉粒呈不规则的多角形,颗粒较小,常是多个粒子聚集在一起。玉米淀粉大部分是稍呈压碎状的多角形,它的角不像稻米淀粉那样尖锐,而是稍带圆的。在玉米籽粒顶部形成的淀粉粒呈球形。同种植物的淀粉粒不一定是整齐一致的,如马铃薯淀粉粒有卵形和橄榄形,木薯淀粉粒有呈球形和削去一端的卵形。小麦和大麦淀粉粒有大粒和小粒两种,中等大小的很少,大粒和黑麦淀粉粒一样呈圆盘形,小粒是接近球体的椭圆形。高粱淀粉粒呈卵形和不规则多角形,其角比玉米淀粉粒更圆滑。糯玉米淀粉粒中还可以看到高度延长的不规则腊肠形。豆类淀粉多呈卵形,在皱皮豌豆淀粉粒表面往往可以看到有像桃子那样的,或比之更深的合缝,有时还不止一条。

淀粉粒的大小是以长轴的长度来表示的。各种淀粉粒的大小相差很大,最小的稻米淀粉粒只有 $2\mu\text{m}$,最大的马铃薯淀粉粒可达 $120\mu\text{m}$ 。通常用大小极限范围和平均值来表示淀粉粒的大小,见表1-2。从粒径的分布来看,中等程度者最多,大于和小于平均粒径者逐渐减少。

表1-2 常见植物淀粉粒的大小

淀粉粒来源	粒径极限范围 (μm)	平均值 (μm)	淀粉粒来源	粒径极限范围 (μm)	平均值 (μm)
五 米	4~26	15	大 麦	6~35	18
马铃薯	15~120	33	高 粱	3~27	13
木 薯	15~50	25	芭蕉芋	10~55	28
小 麦	3~38	20	藕 粉	9~40	22
大 米	2~9	5	葛根粉	8~42	24

众所周知,淀粉粒的形态和大小随来源的植物而异,即使是同一植物的淀粉粒也决不是固定不变的,它们也随着该植物的生长而发生变化。geddes等(1965)调查了马铃薯成熟的各个时期挖出的薯块的淀粉。他们发现成熟薯块逐渐长大,淀粉含量越高,分离到的淀粉粒的平均粒径越大,直链淀粉的含量也越多,直链淀粉和支链淀粉这二种成分的 β -淀粉酶分解限度越小,糊化温度随之降低。换句话说,淀粉粒的大小与其性质有关。淀粉粒的大小是受生物合成过程的某些反馈机构调节的。

原书缺页

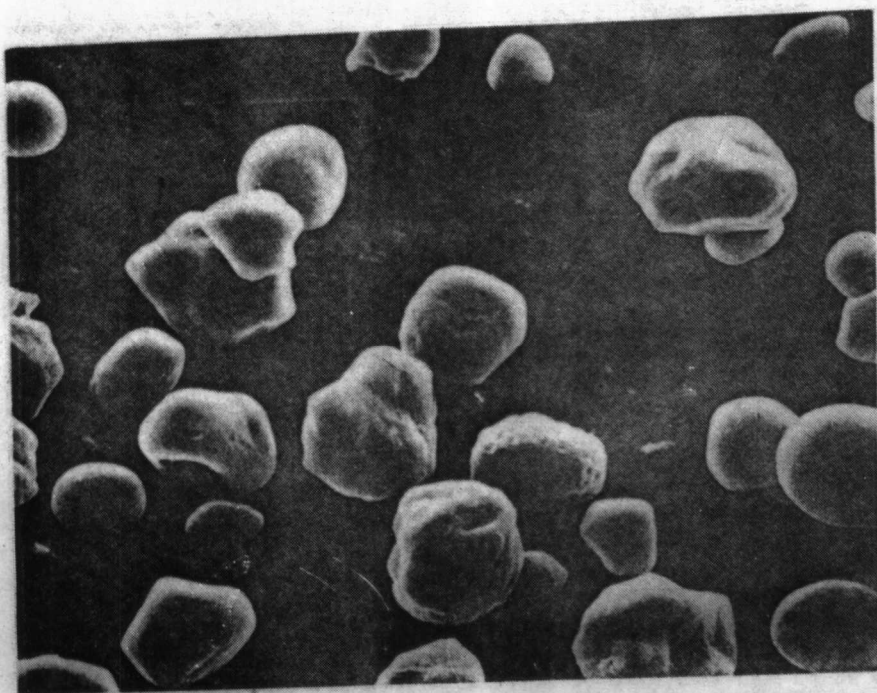


图 1—5 玉米淀粉(Corn starch, 1500 $\times$)

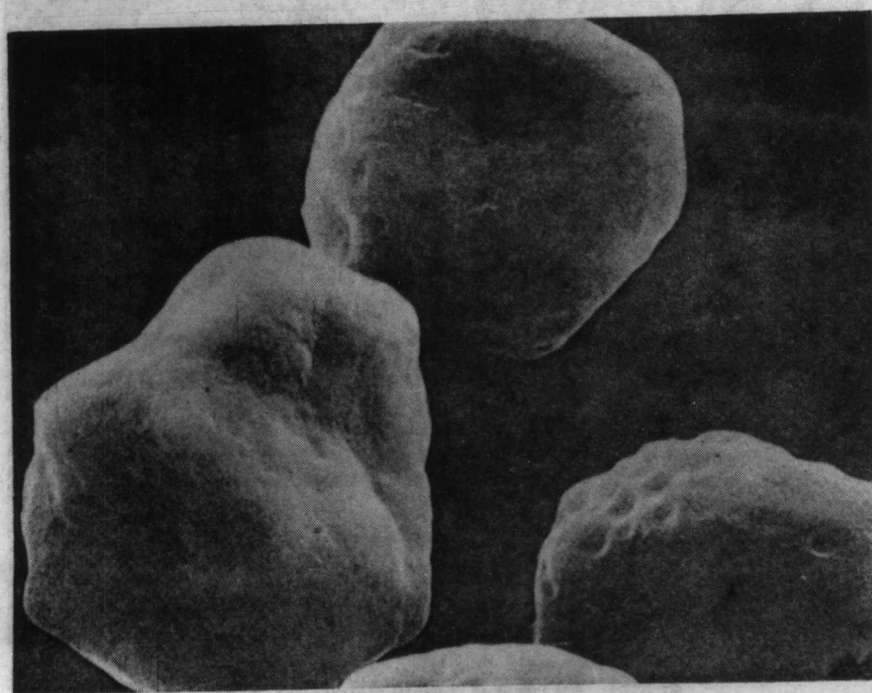


图 1—6 玉米淀粉(Corn starch, 5000 $\times$)

原书缺页

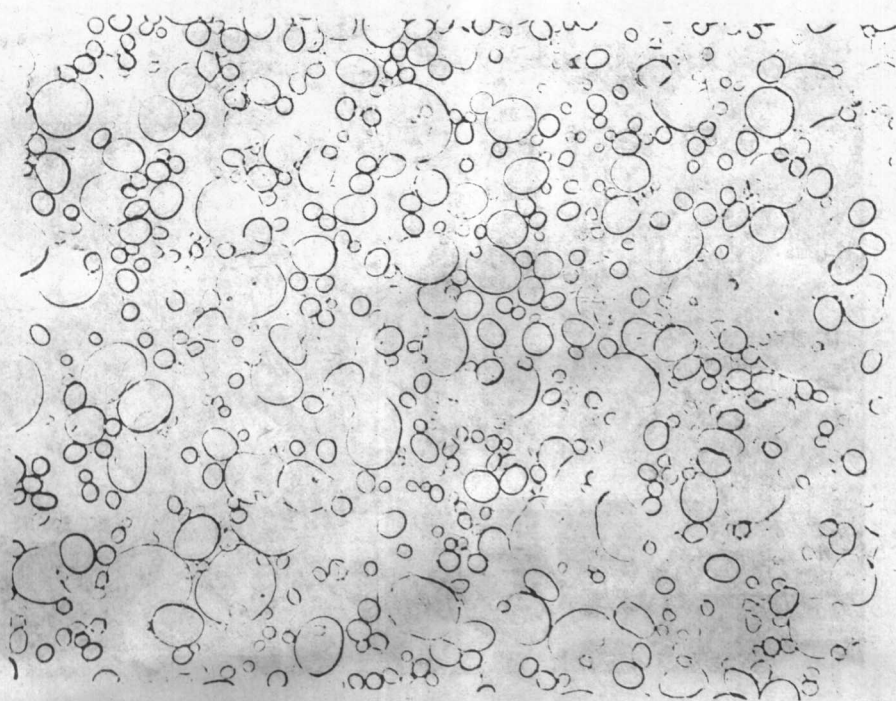


图 1—9 小麦淀粉(Wheat starch, 350×)

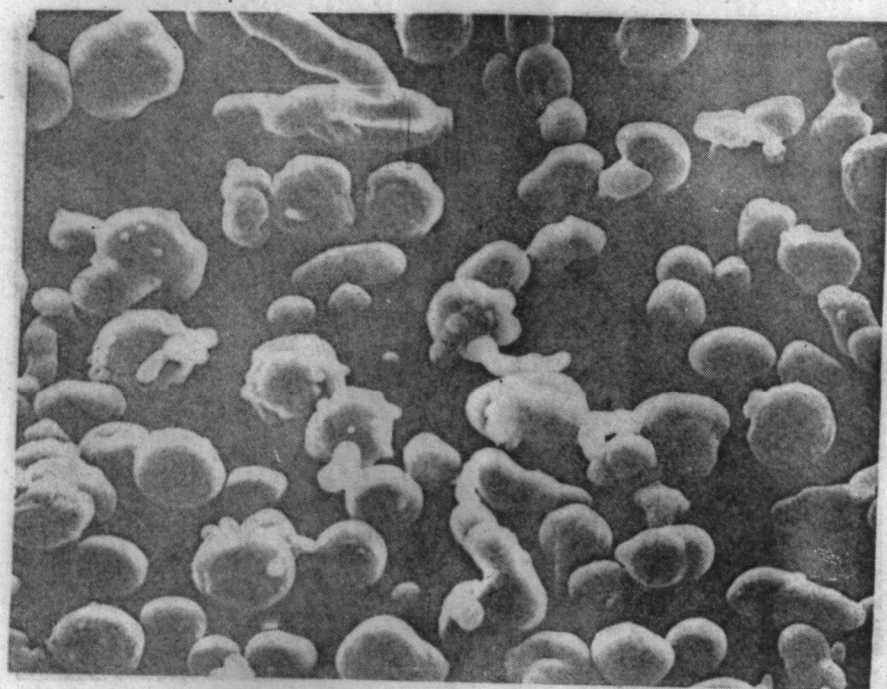


图 1—10 高直链玉米淀粉(High-amylose corn starch, 1500×)