

淀粉糖浆的制造

张力田 编著

轻工业出版社

15.15.4
11.2

內 容 介 紹

淀粉糖浆是用淀粉作原料經糖化作用所制成的糖浆，在工业上用途很广，尤其在食品工业中糖果制造等方面是一项重要的原料。我国淀粉生产，已有很大的发展，把淀粉制造糖浆的工业也已有迅速的发展和迫切需要，为供应这一方面生产技术人员以体例比较完整，理论与实际技术并重的参考书起见，特出版本书。

本书首先就淀粉的酸水解有关各种理论精要地加以叙述介绍，然后详述淀粉糖浆的制造方法，继续讲述最近的淀粉酶法制造糖浆和离子交换法精制糖浆的方法，最后对糖浆的种类和应用、糖浆的分析方法分章详加介绍并选附工作中常用的主要数据表多种，以备随时检索。

本书除供淀粉工厂、淀粉糖浆工厂、食品、糖果工厂生产技术人员参考外，并可供食品工业院校、训练班作教学或用作参考书。

淀粉糖浆的制造

張力田 編者

輕工業出版社出版

(北京市廣安門內白廣路)

北京市書刊出版業營業許可證出字第009號

輕工業出版社印刷廠印刷

新華書店科技發行所發行

各地新華書店經銷

787 × 1092 毫米 1/32 • 4 $\frac{22}{32}$ 印張 • 100,000 字

1959年11月第1版

1959年11月北京第1次印刷

印數：1—2,200 定價：(10)0.70元

統一書號：15042·843

淀粉糖漿的制造

張力田 編著

輕工业出版社

1959年·北京

目 錄

序 言	(5)
第一章 淀粉的酸水解	(6)
一、淀粉的化学构造	(6)
二、淀粉的酸水解化学	(8)
三、酸的催化作用	(20)
四、淀粉杂质的影响	(23)
五、水解的化学增重	(27)
第二章 淀粉糖浆的制造	(28)
一、淀粉乳的配制	(32)
二、精化	(33)
三、中和	(40)
四、浮游杂质的分离	(43)
五、过滤	(44)
(一) 硅藻土	(45)
(二) 过滤机	(52)
六、蒸发	(59)
七、脱色	(69)
(一) 骨炭	(69)
(二) 粉状活性炭	(81)
(三) 颗粒活性炭	(86)
八、蒸浓成产品	(87)
第三章 淀粉酶法制造糖浆	(91)
一、淀粉酶	(92)

(一) α 糖化酶	(92)
(二) β 糖化酶	(93)
(三) 糖甙酶	(93)
二、飴糖的制造	(94)
三、酸和酶的合并方法	(96)
第四章 离子交换法精制糖浆	(99)
一、离子交换剂	(100)
二、离子交换法精制糖浆	(106)
第五章 糖浆的种类和应用	(110)
一、原糖浆	(110)
二、混合糖浆	(111)
三、医药用糖浆	(112)
四、高甜度糖浆	(112)
五、高发酵糖浆	(113)
六、低葡萄糖值糖浆	(114)
七、脱水糖浆	(115)
八、不结晶的高葡萄糖值糖浆	(116)
第六章 糖浆的分析方法	(117)
一、干物质	(117)
(一) 波美比重計法	(117)
(二) 糖度比重計法	(119)
(三) 折光計法	(120)
二、葡萄糖值	(121)
三、蛋白質	(123)
四、灰份	(125)
五、酸度	(125)
六、酸碱度(pH)	(126)

七、二氧化硫.....	(126)
八、顏色	(126)
九、顏色的穩定性	(128)
十、糖果試驗.....	(129)

附表:

1. 玉米淀粉乳波美和干淀粉百分率表
2. 波美讀數溫度改正表
3. 玉米淀粉乳糖度和干物質百分率表
4. 馬鈴薯淀粉乳糖度和干物質百分率表
5. 馬鈴薯淀粉乳糖度和干物質表
6. 糖度讀數溫度改正表
7. 糖漿商業波美和干物質百分率表
8. 糖漿折光度和干物質百分率表
9. 糖漿折光度和商業波美表

序 言

在社会主义建設总路綫的光輝照耀下，我国的淀粉工业发展很快，在产量和品質方面，历年都有很大的增加和提高。淀粉的用途很广，也是重要的工业原料，可以加工制成多种产品，其中最重要的一項为經糖化作用制成糖浆。糖浆在食品工业中的用途很多，需用量也很大，特别是糖果的制造。在其他工业中，用途也不少，这本书的目的是介绍淀粉糖浆的制造技术，以供生产、研究、和教学人員們的参考。

关于制造技术的原理，无论是从事生产、研究和教学的工作人員，都应有适当的了解。所以本书在讲述制造方法之前，先略述淀粉的构造和酸水解的化学，并在讲述操作方法时，也随时提及有关的原理。

酶法制造糖浆是比较新的发展。单独使用或和酸配和使用，可以制造不同性質的各种糖浆，以适合不同的用途。离子交換的精制方法，也是比较新的技术，可以增高糖浆的品質。在这本书中，都作了扼要的介紹。

本书的内容和編写方面，恐难免有缺漏或錯誤的地方，希望讀者們多提宝貴意見，无任感激。

張力田

1959年7月

第一章 淀粉的酸水解

淀粉糖浆是用淀粉作原料制造的，因此在講述制造方法之前先說明淀粉的化学构造和有关淀粉酸水解等方面的基本理論知識，以便更好地掌握生产技术和深入研究。

一、淀粉的化学构造

淀粉是碳水化合物的一种，为葡萄糖的聚合物。葡萄糖是六碳糖，分子式为 $C_6H_{12}O_6$ 。若干个葡萄糖分子连接起来就成为淀粉分子；各个葡萄糖之間连接起来的键和麦芽糖中的键一样，称为 $1, 4-\alpha$ -键。淀粉分子的大小还没有能精确测定，通常用 $(C_6H_{10}O_5)_n$ 来表示。这就是表示淀粉的分子是由若干个 $C_6H_{10}O_5$ 的縮水葡萄糖单位組成， n 是一个未知数。

严格地講起来，淀粉的分子式应当写为 $(C_6H_{12}O_6)(C_6H_{10}O_5)_n$ ，因为頂端的一个葡萄糖单位并没有失掉一个分子的水。 n 的数值很大，写作 $(C_6H_{10}O_5)_n$ 誤差很小，为簡便起見通常把 $C_6H_{12}O_6$ 省掉了。

淀粉分子的构造有二种，一种称为鏈淀粉，各葡萄糖分子连接成直鏈状（如图1所示），另一种称为支鏈淀粉，主干为鏈状，但間隔若干个葡萄糖单位即有一支鏈經第6碳与主干連在一起（如图2所示），这个支鏈很短，含有20~25个葡萄糖单位。

一般淀粉含有鏈淀粉和支鏈淀粉二种，其含量因品种而不同。玉米、馬鈴薯、甘薯、和木薯等淀粉含鏈淀粉的百分率各約为27、23、20和17%，其余部分为支鏈淀粉。

有些品种的淀粉只含有鏈淀粉或支鏈淀粉，不是二種混合組成。例如粘玉米、糯米和粘高粱的淀粉含 100% 的支鏈淀粉。相反，有一種豆子的淀粉則含約 100% 的鏈淀粉。

鏈淀粉和支鏈淀粉的大小不相同，性質也不一樣。鏈淀粉的分子比較小，分子量最高的達 1,000,000。支鏈淀粉較大，分子量最高的達 6,000,000。二者的性質不同，也影響到淀粉的性質和用途。

工業上製造的淀粉，即使是品質最高的，也不是 100% 的純粹，除去淀粉本身以外，尚含有水份、蛋白質、灰份、油脂、纖維，和二氧化硫等雜質。各種雜質的含量，各地的產品不一樣，就是一個工廠製造的，各批產品的成份也

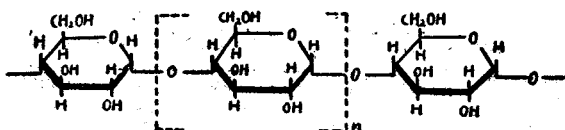


圖 1 直鏈淀粉構造

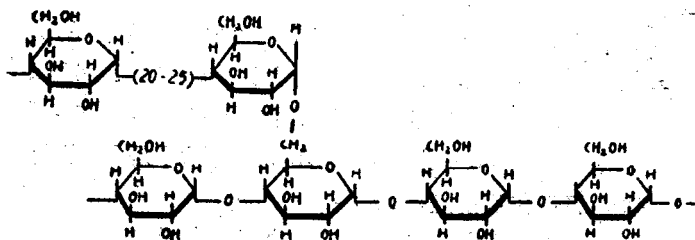


圖 2 支鏈淀粉構造

不一定完全一样。这些杂质对于淀粉的一般用途还没有什么坏的影响，但用作制造糖浆的原料，应当选择品质较好的，水溶解的杂质，如水溶解的蛋白质和灰份等的含量，以愈低愈好。

淀粉中水不能溶解的杂质可以在过滤操作中除掉；但水溶性杂质则将存留于糖浆中，影响糖浆品质，如蛋白质受水解酸的作用变成氨基酸，此项氨基酸与葡萄糖和葡萄糖的分解物如羟甲基糠醛起作用后生成有色物质；增加脱色的困难，所以蛋白质的含量是愈低愈好。另外，蛋白质的水解和灰份中的磷酸盐等都消耗一部分水解酸，影响到后者的催化作用。

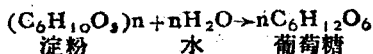
二、淀粉的酸水解化学

酸作用于淀粉能生成类似糖的物质是由俄国化学家柯乔夫所首先发现。他在1811年报告的试验可以说是由淀粉制造糖浆和葡萄糖的开始。这个由淀粉生成糖类物质的变化，以后证明为水解反应，所生成的最终产品为葡萄糖。

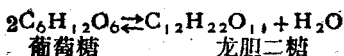
淀粉含有链淀粉和支链淀粉二种。在链淀粉分子中连接各葡萄糖单位的键是1、4 α -键。在支链淀粉分子中除大部份为1、4 α -键外，尚有1、6 α -键。淀粉的水解实际是这些1、4和1、6 α -键水解的总和。1、4和1、6 α -键被酸水解的难易程度是否相等，在链淀粉和支链淀粉中的各个1、4 α -键被酸水解的难易程度是否完全相等；这些问题在目前还不明了。

混酸于淀粉乳中，加热则淀粉分解成中间物糊精、高糖、麦芽糖、最终生成葡萄糖。酸仅发生催化作用，并不参加水解变化。此水解变化在工业上称为“糖化”。淀粉的水

解变化可由化学式简单表示如下:



此水解变化为不可逆的单分子反应。当葡萄糖的浓度增高后不能复合成淀粉，但复合成龙胆二糖，如下列化学式所表示:



此复合变化为可逆反应。龙胆二糖是二个葡萄糖经 1, 6 β -键连结起来的。这和麦芽糖的 1, 4 α -键不相同。变化进行的方向和程度依葡萄糖和龙胆二糖的浓度而定。在水解变化的初阶段，葡萄糖的浓度尚低的时候，不发生此复合变化。复合变化实际并不象上列化学式所表示的那样简单，除龙胆二糖外尚生成异龙胆二糖、麦芽糖、海藻糖和其他低聚糖。这些糖类有些并无甜味，且具有苦味，影响到产品的质量。

苏联西林教授和商泊芮钠曾研究葡萄糖的复合反应。溶化结晶葡萄糖于不同体积的 0.5 规定溶液的盐酸中，在 100°C 的沸水浴上保持 4 小时使复合反应达到平衡状态，然后用碘滴定法测定葡萄糖遗留之量。减少之量即为葡萄糖复合之量。

把质量作用定律应用到葡萄糖的复合反应，则可得下式:

$$\frac{[\text{葡萄糖}]^2}{[\text{复合糖}][\text{H}_2\text{O}]} = K$$

式中 K 是此可逆反应的常数，[葡萄糖]、[复合糖]和 [H₂O] 代表此复合反应达到平衡状态时葡萄糖、复合糖和水的浓度。

將上面公式中的分子和分母都用 $[H_2O]^2$ 去除，則得下式：

$$\frac{\left(\frac{[\text{葡萄糖}]}{[H_2O]}\right)^2}{\frac{[\text{复合糖}]}{[H_2O]}} = K$$

$[\text{葡萄糖}]/[H_2O]$ 和 $[\text{复合糖}]/[H_2O]$ 为葡萄糖和复合糖对水的重量的比，可用百分率表示之。水的量是复合反应达到平衡状态时的量，比較試驗开始时所用的量要稍多一些，因为二个葡萄糖分子结合成复合糖以后放出一个分子的水。但在試驗情况之下，所差的量很小，为簡便起见，用原水量代替之；所引起的誤差在試驗誤差之内。另外，葡萄糖受酸和热的影响有很小部分分解而損失。这二种小誤差又互相抵消一些。

假設在試驗开始时，100份水中含有A份葡萄糖，复合反应达到平衡状态后，原用葡萄糖的n%沒有复合，則葡萄糖遺留的量应为 $An/100$ 份，而生成的复合糖量应为 $A - An/100$ 或 $A(1 - n/100)$ 。将这些代入上面K的公式中，則得下列关系：

$$\frac{\left(\frac{An}{100}\right)^2}{A\left(1 - \frac{n}{100}\right)} = K$$

把上式簡化以后得：

$$\frac{An^2}{100(100 - n)} = K$$

利用上面的公式和A，n的值即可計算反应常数K的值。利用不同濃度葡萄糖試驗的結果列於表1。

根据这个公式可以由葡萄糖的最初濃度(A)計算n。

表1 測定复合反应常数(K)的試驗

葡萄糖的最初濃度		未复合葡萄糖占原用量的%(n%)	反应常数K
爲混合物重的%	爲水重的%		
8.6	9.39	96.6	258
18.9	23.3	93.0	287
31.5	45.9	86.6	257
44.8	89.4	77.9	246
62.9	170.0	68.0	246
			平均259

由表1的結果，K的平均值为259。由K的公式，得下列关系：

$$An^2 + 100Kn - 10000K = 0$$

$$n = \frac{100(-K + \sqrt{K^2 + 4AK})}{2A}$$

$$= \frac{100(\sqrt{1 + 0.015444A} - 1)}{0.007722A}$$

这个n的值在糖浆和葡萄糖的制造中很重要。它表示糖化液中干物質含葡萄糖的百分率；换言之，也就是糖化液的純度。若沒有复合反应，100份的淀粉經糖化之后应生成111份的葡萄糖。实际上的生成量可以利用上面的公式計算出来。西林和商泊芮納計算的結果列於表2：

上表的数据很清楚地表示出，用較低濃度的淀粉乳，經糖化后所得糖浆的純度較高。用含18%干淀粉的淀粉乳为原料，所得糖浆的純度为91.8%，即干物質中91.8%为葡萄糖，其余8.2%为复合糖类，如龙胆二糖等。

若用含22.5%干淀粉的淀粉乳为原料，所得糖浆的純度为89.6%。10.4%为复合糖类。葡萄糖由糖浆結晶分开后，所剩的糖蜜中将包含此10.4%的复合糖。如果糖蜜的純度为66.7%，則33.3份的非葡萄糖物質阻止了66.7份的葡萄糖結

表 2

淀粉糖浆的最終純度

濃 度			
淀 粉 乳 (干淀粉%)	換 算 為 葡 萄 糖 (混 合 物 重 %)	換 算 為 葡 萄 糖 (水 重 %)	糖 漿 的 最 終 純 度 (%)
0	0	0	100.0
4.5	5	5.26	98.1
9.0	10	11.11	96.0
13.5	15	17.65	94.0
18.0	20	25.0	91.8
22.5	25	33.3	89.6
27.0	30	42.9	87.4
36.0	40	66.7	82.5
45.0	50	100.0	77.1
54.0	60	150.0	70.9
63.0	70	233.3	63.6

晶出来。非葡萄糖物質阻止葡萄糖結晶的能力为 $66.7 \div 33.3 = 2$ 。換言之，一份非葡萄糖物質阻止二份葡萄糖的結晶。这10.4%的复合糖阻止了 $10.4 \times 2 = 20.8\%$ 的葡萄糖結晶出来。因为受复合反应的影响，在糖蜜中損失的葡萄糖量不仅是10.4%，实际是 $20.8 + 10.4 = 31.2\%$ ，即約为总糖量的三分之一。复合反应影响葡萄糖产率之大，由这些計算可以看得很清楚。

为收回糖蜜中的葡萄糖，工业上用的一个方法是将糖蜜冲稀，加酸再进行一次糖化。复合反应是可逆的，龙胆二糖等复合糖經此糖化手續分解成葡萄糖。再經精制、結晶等手續收回一部分原遺留在糖蜜中的葡萄糖。此方法需要加水、加用盐酸和碳酸鈉。所得糖浆中含氯化鈉之量因加用盐酸和碳酸鈉的关系而增高。此氯化鈉有阻止葡萄糖結晶的影响。加水冲稀，然后再蒸濃，需要热力和更多的蒸发設備，增高生

产成本，这些都是缺点。

西林教授和商泊芮納建議用低濃度的淀粉乳为原料。他們建議用含干淀粉13.5%的淀粉乳。由表2可知糖化之后所得糖浆的純度为94.0%。复合糖为6.0%。因复合反应而損失在糖蜜中的葡萄糖为 $6.0 \times 3 = 18.0\%$ 。与用含22.5%干淀粉的淀粉乳相比較，糖浆純度由89.6%增加到94.0%，糖蜜中葡萄糖的損失由31.2%減低到18.0%。損失量的減低为全糖的 $31.2 - 18.0 = 13.2\%$ 。这个方法的缺点为淀粉乳和所得糖化液的体積大，需要較大的糖化罐和其他設備。稀糖液蒸发需要較多的热力，也增加生产成本。現在工业上制造葡萄糖一般使用淀粉乳的濃度为波美度10~12°(含干淀粉18~21%)。糖化之后，因化学增重，活蒸汽凝結的冲淡和糖化罐預加水的冲淡关系，所得糖化液含干物質約为15~18%。这是一个比較合适的濃度，兼顧到糖浆的純度和蒸发的費用。这个濃度接近於西林和商泊芮納的建議。

表1的結果是用結晶葡萄糖試驗而得。这些結果曾与用淀粉为原料的糖化試驗相比較(見图3)。从图3中可以看

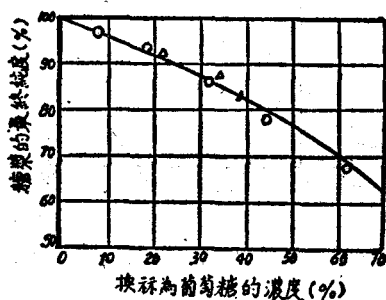


图3 淀粉糖浆的最終純度

○—葡萄糖復合試驗數據；
△—淀粉糖化試驗數據。

出，二种结果颇为符合。这证明复合反应理论的正确性；计算的结果可以应用到淀粉糖浆的工业生产上去。

费泽等曾研究酸和热对于葡萄糖和淀粉糖浆的影响。淀粉水解生成葡萄糖，最初开始时水解速度很快，待葡萄糖含量达到最高值时速度即变缓慢。所得糖浆的颜色逐渐变深，在水解初开始时颜色变深的速度很慢，但葡萄糖含量达到最高时变深的速度很快（见图4）。图4中有二组曲线。一组是20%的葡萄糖溶液的复合反应曲线（用圆圈表示）一组是18.5%淀粉

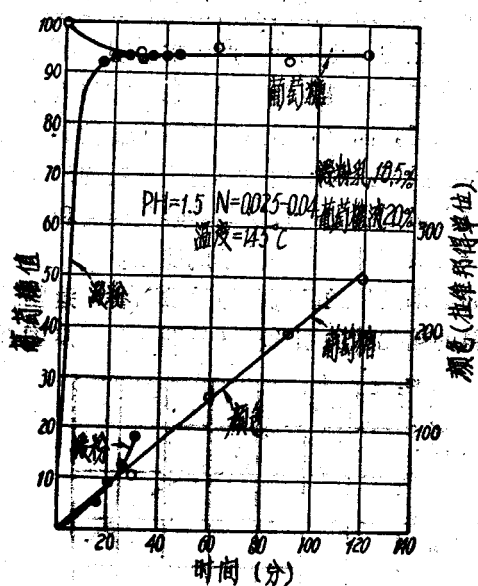


图4 酸和热对葡萄糖溶液和淀粉糖浆化液的影响

粉乳的水解曲线（用圆点表示）。前者有化学减重，后者有化学增重，二者最终的浓度是相同的。二者在达到平衡状态时的葡萄糖值也是相同的。

他們研究葡萄糖复合反应的結果列於表3。第一項为复合反应达到平衡状态时的干物質量，并不是开始时所用葡萄糖的量。复合反应前后水份的变化已經被改正过。試驗的情况为 145°C 和 1.5pH ，用硫酸。表3的結果又可用曲綫表示如图5。这个結果表明工业上常用的葡萄糖值比真正葡萄糖的含量高3~5%。这是因为有少量其他糖类（如麦芽糖）也还原費林氏标准糖溶液的緣故。

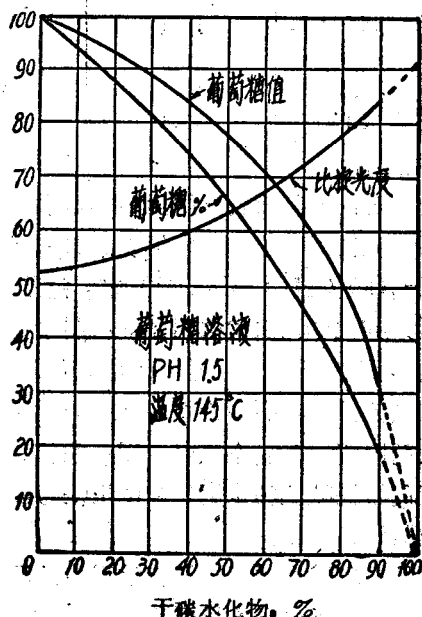


图5 不同浓度的葡萄糖溶液在平衡状态时的葡萄糖值、葡萄糖含量和比旋光度。

在較高的溫度下，淀粉的水解和葡萄糖的复合反应進行都快。其复合反应增快的程度超过淀粉的水解。所以应当避免用过高的溫度，否則水解糖漿的純度將減低。