

# 淀粉糖

---

张力田 编著



# 淀粉糖

张力田 编著

轻工业出版社

## 内 容 提 要

本书比较全面地介绍了淀粉糖工业生产技术的基础理论、工艺和发展动向。内容包括淀粉糖、淀粉、淀粉的酸糖化化学、淀粉的酸糖化工艺、淀粉酶、淀粉的酶液化和糖化工艺、淀粉糖化液的精制、葡萄糖、淀粉糖浆等。

本书可供从事生产和科研工作的工人、技术人员以及大专院校师生们参考。

2721/13

## 淀 粉 糖

张 力 田 编 著

\*

轻工业出版社出版

(北京阜成路3号)

通县觅子店印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行

各地新华书店经售

\*

787×1092 毫米  $\frac{1}{32}$  印张:  $12\frac{24}{32}$  字数: 280 千字

1981年2月第一版第一次印刷 1986年12月第一版第二次印刷

印数: 10,001—11,500 定价: 2.50元

统一书号: 15042·1549

## 前 言

由淀粉为原料生产的糖品统称为淀粉糖，产品种类多，有结晶葡萄糖、全糖、糖浆等，每一类又有不同产品，具有不同的糖分组成和性质，适合于不同食品、化工和医药等工业应用。在我国和许多其他国家的淀粉糖生产都发展成相当大规模的工业。近年来，淀粉糖生产技术更有重大进展，特别是酶法工艺生产的，由葡萄糖转变成果糖的果葡糖浆（又称为异构糖）产品，甜度等于蔗糖，工业上大量投产以来，已成为重要的甜味料。因为酶法工艺能用任何种淀粉为原料，生产不受地区和季节的限制，生产设备较简单，成本较低，更大大促进了淀粉糖工业的发展。

为了适应我国淀粉糖工业日益发展的需要，特收集国内外有关资料，编写“淀粉糖”这本书，以供从事生产、科研的广大工人、技术人员以及大专院校有关师生们参考。本书共分淀粉糖、淀粉、淀粉的酸糖化化学、淀粉的酸糖化工艺、淀粉酶、淀粉的酶液化和糖化工艺、淀粉糖化液的精制、葡萄糖、淀粉糖浆、果葡糖浆等十章，比较全面地介绍各种淀粉糖生产技术的基础理论，工艺和发展动向，并附有较重要的参考文献。

本书的内容和编写方面都难免存在缺点和错误，请读者们批评指正。

张力田

# 目 录

第一章 淀粉糖	( 1 )
第一节 淀粉糖工业的发展	( 1 )
第二节 淀粉糖品种类	( 7 )
第三节 淀粉糖品的性质	( 9 )
第四节 淀粉糖品的用途	( 26 )
第二章 淀粉	( 28 )
第一节 淀粉的物理性状	( 28 )
第二节 淀粉的化学结构	( 34 )
第三节 工业淀粉的化学组成	( 59 )
第三章 淀粉的酸糖化化学	( 62 )
第一节 淀粉的水解反应	( 63 )
第二节 葡萄糖的复合反应	( 77 )
第三节 葡萄糖的分解反应	( 94 )
第四节 糖化工艺条件	( 98 )
第四章 淀粉的酸糖化工艺	( 102 )
第一节 加压罐糖化法	( 102 )
第二节 管道糖化法	( 107 )
第五章 淀粉酶	( 115 )
第一节 $\alpha$ -淀粉酶	( 116 )
第二节 $\beta$ -淀粉酶	( 131 )
第三节 葡萄糖淀粉酶	( 135 )
第四节 异淀粉酶与普鲁蓝酶	( 147 )
第六章 淀粉的酶液化和糖化工艺	( 152 )
第一节 液化	( 152 )

第二节	糖化	(171)
<b>第七章</b>	<b>淀粉糖化液的精制</b>	(177)
第一节	中和	(179)
第二节	过滤	(185)
第三节	脱色	(195)
第四节	离子交换树脂精制	(216)
<b>第八章</b>	<b>葡萄糖</b>	(235)
第一节	葡萄糖水溶液的平衡体系	(238)
第二节	含水 $\alpha$ -葡萄糖	(242)
第三节	无水 $\alpha$ -葡萄糖	(268)
第四节	无水 $\beta$ -葡萄糖	(275)
第五节	全糖	(278)
<b>第九章</b>	<b>淀粉糖浆</b>	(284)
第一节	中转化糖浆	(287)
第二节	高转化糖浆	(291)
第三节	麦芽糖浆	(301)
第四节	低聚糖浆	(312)
第五节	低转化产品(糊精)	(314)
<b>第十章</b>	<b>果葡糖浆</b>	(321)
第一节	葡萄糖和果糖异构化反应	(322)
第二节	碱性异构化反应	(330)
第三节	酶法异构化技术的发展	(335)
第四节	异构酶的生产	(338)
第五节	异构酶性质	(344)
第六节	固化异构酶	(354)
第七节	固相异构酶	(357)
第八节	果葡糖浆生产工艺	(368)

第九节	果葡糖浆的性质和应用·····	(387)
第十节	果糖和葡萄糖的分离·····	(392)

## 第一章 淀粉糖

甜味是人类喜爱的味道。人类最早开始用蜂蜜为甜味料，大约有 5000 多年的历史。以后劳动人民发明了用含淀粉的谷物和甘蔗制糖。利用甜菜制糖却是近代的发展，开始于 19 世纪末。在古代和中世纪，糖品为珍贵品，只限于贵族统治阶级享用，只是到近代，制糖工业发展成工业，大量生产，价格低廉，糖品才成为人民群众普遍享用的甜味料。

### 第一节 淀粉糖工业的发展

利用淀粉为原料生产的糖品统称为淀粉糖，产品种类多，生产历史悠久。“糖”字具有“米”字旁，可见造字时我国劳动人民已经用米等谷物制造糖品，并已相当普遍。“糖”字在北魏贾思勰(533~544 年)著的《齐民要术》中已使用。解释字义的书如南朝顾野王(519~581 年)编的《玉篇》和隋朝(589~618 年)隆法言编的《广韵》两书中都有“糖”字专条。可见“糖”字在约 1500 年前就已经普遍用了。在公元第一世纪末完成的《说文解字》里没有此“糖”字。相传杨维(公元前 53~公元 18 年)著的《方言》书里只有食字旁的“饴”字。“糖”字虽然不是很古的字，但不能认为在此以前就没有糖生产。古书里有许多与糖同义或相接近的字，如饴、飴、饴、饴、饴、饴、饴、饴等。这些字的字义与糖相同，只是古人常因糖品外形的不同和杂质含量多寡不同而起的不同名称。这些古字，只“饴”字现在还应用。

根据若干古书的记载，至迟在公元前约一千年左右，我



国劳动人民已经采用酶水解法制造饴糖。《诗经》、《大雅》、《绵篇》都是歌颂三千年前的周文王，其中有“周原膍膍，萑茶如饴”的歌词。郑玄(127~200年)注解“周之原地在岐山之南，膍膍然肥美，其所生菜，虽有性苦者，甘如饴也。”

战国时，不仅在北方制造饴糖，南方也有生产。屈原(公元前340~278年)所撰的《楚辞》、《招魂》中有“柜枚蜜饵有飶饴”句。“飶饴”就是饴糖。这种糖品为人民群众所喜爱，很早已有小贩沿街叫卖。郑玄注释《诗经》，《周礼》里“笱管备举”句中的“笱”字为“为今卖饴者所吹也”。可见在第二世纪的东汉时代，饴糖已成为很普通的糖品了。至于当时的制饴方法却很少记载。只有《说文解字》里解释为“飴，米蘖煎也”和“释名”里解释为“煮米消烂”等很简单的说明。“蘖”是发芽的麦子，即麦芽，能使煮过的米淀粉糖化，这种制造饴糖的方法一直沿用到现在。

《齐民要术》中关于制饴的方法有较详细的记载，分别记述了“白饴”、“黑饴”、“琥珀饴”、“煮饴”、“作饴”等五种方法。这五种方法基本上是相同的，现摘录“煮白饴”法中的一段如下：“干蘖末五升，投米一石。米必细筛数十遍，净淘，炊为饭。摊去热气，及暖，于盆中以蘖末和之，使均调。卧于醋瓮中，勿以手按，拨平而已。以被复盆瓮令暖，冬则穰茹。冬须竟日，夏即半日许。看米消减，离瓮作鱼眼沸汤以淋之。令槽上水深一尺许乃止。向一食顷。便拨醅取汁煮之。每沸辄益两灼。尤宜缓火，火急则焦气。盆中汁尽量不复溢，便下甑。一人专以杓扬之，勿令住手，手住则饴黑。量热止火，良久向冷，然后出之。用梁米者，饴如水精色。”

明末宋应星著的《天工开物》(1637年)中也简单地介绍了制饴方法。其中有“饴饴人巧千方，以供甘旨，不可枚述”

句，可见当时饴糖的产品种类已经很多。书中还特别提到“一窝丝”产品，它是将热饴用拔糖棒多次拉拔而成，颜色白而发光，松虚多孔，既酥且甜，一直到现在仍然是有名的一种饴糖产品。

利用酸法水解淀粉制造糖品开始于欧洲，发展比较晚。德国化学家柯乔夫(Kirchoff)在1811年用硫酸处理马铃薯淀粉，原意是制造可能代替阿拉伯树胶用的胶粘剂，但酸的作用过度，所得产物为粘度很低的液体，清澈，具有甜味。柯乔夫乃研究制造糖品<sup>(1)</sup>，最后制成一种糖浆，放置一定时间以后有结晶析出，用布袋装盛，压榨，除去大部分母液，得固体产品。当时正值拿破仑战争时代，由于战争封锁，欧洲不能获得甘蔗糖，乃有不少工厂设立生产这种淀粉糖，主要供应酿造工业为原料。1815年战争结束，甘蔗糖恢复进口，这种淀粉糖工厂相继停工。

由淀粉制糖的化学反应为水解反应，水解的最终产品为葡萄糖，与葡萄果汁中的葡萄糖完全相同。这个事实被一位法国化学家沙苏里(de Saussure)于1815年确定。在19世纪初，法国人曾研究用许多种原料制糖，1801年朴罗斯特(Proust)试验成功由葡萄汁中提制出葡萄糖，葡萄糖的名称便是由此得来，一直沿用到现在<sup>(2)</sup>。

19世纪曾有不少人从事制造结晶葡萄糖的研究，但是成就不大，主要是对于葡萄糖几种异构体的化学和结晶规律缺乏了解的缘故，沿用蔗糖结晶的方法，困难很多。糖粉糖的生产主要为糖浆和包含糖蜜的固体糖，少量的结晶葡萄糖产品是用有机溶剂重复结晶而得，纯度也相当高，但是成本高，不能大量生产<sup>(3)</sup>。

大约于1920年美国牛柯克(Newkirk)<sup>(4)</sup>发现含水 $\alpha$ -葡

葡萄糖比无水 $\alpha$ -葡萄糖容易结晶，使用25~30%湿晶种的冷却结晶法容易控制，所得结晶产品易于用离心机分离，产品质量高，被世界各国普遍采用，现在工业基本上还应用此结晶工艺。

应用麦芽生产饴糖虽已有很悠久的历史，但应用淀粉酶制剂生产淀粉糖品却是比较新的发展。约于1940年美国开始采用酸酶合并糖化工艺生产高甜度糖浆，能避免葡萄糖的复合和分解反应，产品甜味纯正<sup>(5)</sup>。约于1960年日本开始用 $\alpha$ -淀粉酶液化和葡萄糖淀粉酶糖化的双酶法生产结晶葡萄糖工艺，后被各国普遍采用，逐渐淘汰了旧的酸法糖化工艺。这种双酶法所得糖化液的纯度高，甜味纯正，能省去结晶工序直接制成全糖，工艺简单，生产成本低，质量虽不及结晶葡萄糖，但适于食品工业应用。

果糖的甜度相当于蔗糖的1.5倍，为天然糖中最甜的，但是没有含果糖高的适当农作物为原料，故工业上未能大量生产。虽然早在1897年已经发现碱性能催化葡萄糖发生异构化反应转变成果糖，以后也曾相当深入地研究过这种碱性异构化反应，但是工业上未采用，主要是因反应不易控制、转化率较低、糖分分解、产品颜色深、味道差，精制较困难。1957年美国马歇耳(Marshall)等<sup>(6)</sup>发现假单胞杆菌酶(*Pseudomonas hydrophila*)能催化葡萄糖发生异构化反应转变成果糖，但酶产率低，培养需要价格贵的木糖，还需要加用有毒的砷盐，异构转化率也低，还不适于工业生产应用。1965年日本高崎義幸<sup>(7)</sup>于土壤中分离出白色链霉菌(*Streptomyces albus*)，能利用木糖为碳源，又能利用价廉的木聚糖，还能利用价格更为低廉的农副产品麸皮、玉米芯、稻秆、麦秆等，酶产量高，性质也好，异构酶的生产成本大大降低，

为工业化开辟了途径。1966年日本首先利用这种异构酶生产果葡糖浆，应用酶法将淀粉糖化，得纯度高的淀粉糖化液，用异构酶使一部分葡萄糖转变成果糖，因为产品的糖分组成主要为果糖和葡萄糖，称为果葡糖浆。果糖系通过异构化反应转变而得，又称为异构糖浆，但是这个名称不及果葡糖浆通俗易懂。

果葡糖浆的生产在美国、日本和若干其他国家发展很快<sup>(9)</sup>。表1-1为美国耗用结晶葡萄糖、普通淀粉糖浆、果葡糖浆几种淀粉糖和蔗糖（甘蔗糖和甜菜糖）数量的各年统计，单位为亿磅<sup>(10)</sup>。

表 1-1 美国不同糖品耗用量(干物质计, 单位: 亿磅)

年 别	葡 萄 糖	普通淀粉糖浆	果葡糖浆	淀 粉 糖 计 总 计	蔗 糖	总 计
1964	10.1	23.0	—	33.1	183.6	216.7
65	10.3	23.8	—	34.1	187.8	221.9
66	10.7	24.6	—	35.3	192.9	228.2
67	9.9	22.7	—	32.6	192.4	225.0
68	10.1	24.6	—	34.7	197.9	232.6
69	10.0	25.3	—	35.3	205.0	240.3
70	11.1	26.7	—	37.8	209.3	247.1
71	11.7	28.4	—	40.1	211.9	252.0
72	10.9	32.0	—	42.9	212.5	255.4
73	12.0	34.0	3.0	49.0	217.1	266.1
74	12.5	36.0	8.0	56.5	201.9	258.4
75	11.5	34.5	14.0	60.5	194.4	254.9
76	10.0	35.0	20.0	65.0	202.0	267.0
77	10.0	35.0	25.0	70.0	201.1	271.1
78	10.0	35.0	35.0	80.0	184.9	274.9
79	10.0	35.0	40.0	85.0	194.0	279.0
80	10.0	35.0	40.0	85.0	198.2	283.2

结晶葡萄糖含水分 9.1%，普通淀粉糖浆浓度 83%，果葡糖浆浓度 71%，表中数据都是折合成干物质表示。1973 年以后为估计数。表中数据为实际耗用量，生产量多于此数。如表中数据所表示，果葡糖浆的耗用量自开始生产以来每年增加很快。美国每年耗用蔗糖约 1100 万吨，其中约 70% 为甘蔗糖，其余为甜菜糖。该国年产甘蔗糖约 200 多万吨，甜菜糖约 300 多万吨，其余不足之量靠进口。各种淀粉糖的生产用玉米为原料，全部是该国自行生产。随果葡糖浆的增产，进口糖逐渐减少，估计 1980 年以后很快达到糖品自给的程度。

美国几种淀粉糖和蔗糖(甘蔗糖和甜菜糖)耗用量逐年变化的情况(估计到 1990 年)见图 1-1<sup>(11)</sup>。果葡糖浆和普通淀粉糖浆都增加很快，蔗糖耗用量趋向降低。工业用糖量随食品工业的发展逐年增高，家庭中耗用的非工业用糖量趋向降低。

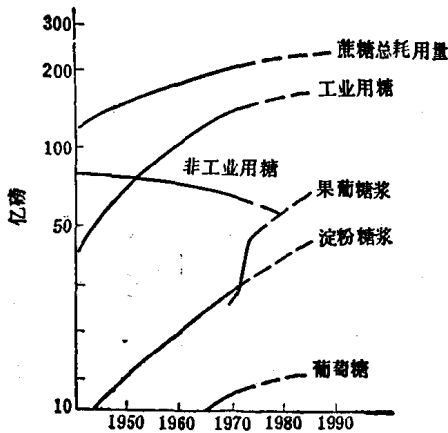


图 1-1 美国不同糖品耗用量变化情况

与甘蔗糖和甜菜糖相比较，果葡糖浆的生产具有若干优点。生产果葡糖浆能用任何一种淀粉为原料，在任何国家或地区几乎都能找到适当的原料，生产不受地区的限制。淀粉原料来源充足，价格便宜，运输方便，又能长期贮存，工厂能保持长年开工，生产不受季节限制。采用酶法工艺，生产条件温和，设备简单，投资少，耗用燃料、电力少。因此果葡糖浆的生产成本和售价在许多国家低于甘蔗糖和甜菜糖。自从工业上大量生产以来，不仅缺糖的国家在大力发展这种糖浆解决吃糖问题，甘蔗糖和甜菜糖生产相当发达的国家也在大力发展。制糖工业的发展已进入新的阶段，终于找到了任何国家和地区都能全年生产，且成本比较便宜的糖品。

新式的淀粉糖工业已有 50 多年的历史，产品种类多，产量大，在食品、医药和化学等工业的用途广，但因甜度较低，不作为主要甜味料应用。自从果葡糖浆投产以来，大量生产的异构转化率 42% 的产品，甜度与蔗糖相当，其他性质也好，已成为重要的甜味料，大大促进了淀粉和淀粉糖工业的发展。果葡糖浆生产技术仍在高速发展中，用离子交换树脂或无机吸附剂能将葡萄糖和果糖分离开来，1977 年已开始应用于生产。所谓“第二代”的果葡糖浆（果糖含量 55% 以上，高达 90% 的产品），甜度高过蔗糖<sup>(12)</sup>。结晶果糖估计于 1980 年可投产。应用磷酸化酶(*L. mesenteroides*)由葡萄糖-1-磷酸酯和果糖合成蔗糖的科研取得进展，可能为生产蔗糖开辟新的途径<sup>(13)</sup>。

## 第二节 淀粉糖品种类

淀粉糖品种多，大致可分为下列几类：

## 一、结晶葡萄糖

工业上生产的结晶葡萄糖有含水 $\alpha$ -葡萄糖、无水 $\alpha$ -葡萄糖和无水 $\beta$ -葡萄糖三种。前一种的产量最大，生产也最普遍。

## 二、全糖

酶法淀粉糖化液含葡萄糖百分率达95~97%（干物质计），其余为少量低聚糖，因为纯度高，甜味纯正，能省去结晶工序，直接喷雾成颗粒状产品，称为全糖。也可凝固，切削成粉末状产品，称为粉末葡萄糖。这种产品的质量虽较低于结晶葡萄糖，但适于食品工业和其他工业应用，工艺简单，成本低。采用酸法糖化时，也凝固淀粉糖化液制成块状全糖，但纯度较低，甜味不正，不能应用于食品工业。

## 三、淀粉糖浆

淀粉糖浆是淀粉经不完全糖化而得的产品。糖分组成为葡萄糖、麦芽糖、低聚糖、糊精等。现在的技术水平，采用酸法糖化工艺、酸酶法糖化工艺、酶法糖化工艺或几种酶的合并糖化工艺，几乎能随意控制糖分组成，符合应用的要求。

淀粉糖浆的种类多，在糖分组成和性质方面存在差别，如甜度、粘度、胶粘性、增稠性、吸潮性、保潮性、渗透压力、食品保藏效果、化学稳定性、焦化性、还原性和发酵性等等。

淀粉的水解在工业上称为转化。一种淀粉糖浆的分类方法是按照转化程度的高低分成低转化（葡萄糖值20以下），中

转化(葡萄糖值 38~42)和高转化(葡萄糖值 60~70),每一类中还有不同的产品。工业上产量最大,生产最为普遍的为中转化糖浆,又称为普通糖浆或标准糖浆。一种含葡萄糖量低,麦芽糖量高的产品称为麦芽糖浆,麦芽糖含量最高可达90%以上。用麦芽糖化的麦芽糖浆又称饴糖浆。麦芽糖的热稳定性较葡萄糖高,受热不易变色。经过氢化反应将糖浆中的葡萄糖、麦芽糖和其他低聚糖转变成相应的糖醇,还原性全部消失,热稳定性大为提高,加热到 200°C,几乎达到无水状态,也不变色,这种糖浆称为氢化糖浆。

淀粉糖浆的浓度一般为 80~83%,放置经久也不致有结晶析出。另一种产品是经过适当方法干燥成颗粒状产品,称为脱水糖浆。

#### 四、果葡糖浆

酶法淀粉糖化液中的一部分葡萄糖经用葡萄糖异构酶催化转变成果糖,所得产品的糖分组成主要为果糖和葡萄糖,称为果葡糖浆。工业上大量生产的一种,异构转化率42%,干物质比较,其甜度等于蔗糖。应用离子交换树脂或无机吸附剂能将果糖和葡萄糖分离开来,果糖分离液的果糖含量高达约 95%,与普通果葡糖浆混合,提高其果糖含量,被称为“第二代”果葡糖浆的产品,果糖含量为 60%和 90%,1976年起已开始生产。

#### 第三节 淀粉糖品的性质

葡萄糖、糖浆和果葡糖浆等不同淀粉糖在若干性质方面存在差别与应用有关系。



## 一、甜 度

甜味是糖品的重要性质<sup>(14)</sup>果葡糖浆(异构转化率 42%)的甜度与蔗糖相等,其他种淀粉糖的甜度较低,表 1-2 为相对甜度(蔗糖甜度=1.0)比较。

表 1-2                      相 对 甜 度

糖 类 名 称	相 对 甜 度
蔗糖	1.0
果糖	1.5
葡萄糖	0.7
半乳糖	0.6
麦芽糖	0.5
乳糖	0.4
麦芽糖醇	0.9
山梨醇	0.5
木糖醇	1.0
甘油	0.8
果葡糖浆(转化率 16%)	0.8
果葡糖浆(转化率 42%)	1.0
淀粉糖浆(葡萄糖值 42)	0.5
淀粉糖浆(葡萄糖值 52)	0.6
淀粉糖浆(葡萄糖值 62)	0.7
淀粉糖浆(葡萄糖值 70)	0.8

糖的甜度受若干因素影响,特别是浓度。糖液浓度增高,则甜度增高,但甜度增高程度不同糖之间存在差别。表 1-3 为几种糖相等甜度的浓度<sup>(16)</sup>。如表中数据所表示,葡萄糖溶液甜度随浓度增高的程度大于蔗糖。在较低的浓度,葡萄糖的甜度低于蔗糖,但随浓度的增高差别减少。12.7%葡萄