

中国糖业协会推荐

XIANDAI ZHITANG
HUAXUE YU GONGYIXUE

现代制糖 化学与工艺学

霍汉镇 编著



化学工业出版社

中国糖业协会推荐

XIANDAI ZHITANG
HUAXUE YU GONGYIXUE

现代制糖 化学与工艺学

霍汉镇 编著



化学工业出版社

·北京·

本书主要介绍现代的制糖工艺,包括白糖、原糖、精糖的生产技术,重点讨论对传统生产工艺的改革、提高产品质量和开发新产品的创新技术,如多种糖液气浮清净技术、澄清新工艺、离子交换树脂和膜分离技术等;并结合糖业生产中普遍性的技术问题,提出多种有效措施。本书的论述深入到化学的层面,重点研讨有色物、灰分和胶体物质以及各种化学变化,同时还突出论述了制糖工业节能的主要措施和先进经验。

本书是作者从事制糖科技工作五十余载的结晶之作,对制糖生产技术有较高的参考价值,理论深入浅出、生产指导性强;可供制糖业的生产技术人员、管理人员、有经验的工人以及高等院校师生参考。

图书在版编目(CIP)数据

现代制糖化学与工艺学/霍汉镇编著. —北京:化学工业出版社, 2008.1
ISBN 978-7-122-01578-5

I. 现… II. 霍… III. ①制糖-化学②制糖-生产工艺
IV. TS24

中国版本图书馆CIP数据核字(2007)第181300号

责任编辑:温建斌 吕应钟 孟 嘉
责任校对:宋 夏

文字编辑:周 倜
装帧设计:张 辉

出版发行:化学工业出版社(北京市东城区青年湖南街13号 邮政编码100011)

印 刷:北京永鑫印刷有限责任公司

装 订:三河市万龙印装有限公司

787mm×1092mm 1/16 印张20¼ 字数502千字 2008年1月北京第1版第1次印刷

购书咨询:010-64518888(传真:010-64519686) 售后服务:010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书,如有缺损质量问题,本社销售中心负责调换。

定 价:59.00元

版权所有 违者必究

前 言

进入 21 世纪以后,我国制糖工业的规模有很大发展,产糖量已居世界前三名。然而,我国制糖工业的科学技术进步较慢,在产品品种和质量、能耗、生产以及设备效率等方面,与欧美国家的甜菜糖厂相比还有相当大的差距。

我国目前的人均食糖消费量还比较低。随着经济迅速发展和人民生活水平的提高,意味着“甜蜜”的食糖消费量将有大幅度增长,我国的制糖工业还有相当大的发展空间。许多制糖业界人士已经意识到,在扩大制糖工业生产规模的同时,应该努力提高科技水平。提高产品质量,增加产品品种,降低物耗、能耗与成本,发展综合利用,减少和消除污染。这是经济可持续发展的重要关键,是增加企业效益的重要源泉。

制糖工业是一门传统的农产品加工工业,属于轻化工业的范畴。过程中多种复杂的化学反应是制糖工艺学的基础,要提高产品质量和生产效率,需要深入地了解和掌握控制好各种化学反应。它们还对工厂的能耗和环保等问题有重大影响。制糖工艺一直与制糖化学密不可分。20 世纪的制糖名著“Principles of Sugar Technology”(《制糖工艺学原理》,作者 P. Honig),就以很大的篇幅讨论各种化学问题。然而由于多种复杂的原因,制糖化学未能与现代的食品化学、制浆造纸化学、硅酸盐化学等学科同步前进,这就反过来制约了制糖工艺的发展提高,以致当代的甘蔗制糖工艺方法基本上还是几十年前的模式。

这种状况至今已很不适应现代社会的要求。传统的由甘蔗生产白砂糖的方法——亚硫酸法获得的产品质量偏低,不能满足食品工业对高质量糖的要求;碳酸法的滤泥污染严重,半数以上的碳酸法甘蔗糖厂已改用亚硫酸法。而国外传统由甘蔗生产精制糖的方法——两步法,生产流程长,设备多,投资大,能耗与成本高,在我国很难大量推广。而且国外也在大力研究,希望在几年内能够研究成功用新的一步法来代替两步法。实际上,欧美的甜菜糖厂就用一步法生产高质量的国际 A 级标准的白糖,而热带和亚热带各国用甘蔗生产的白糖只达到国际 B 级标准。虽然甜菜的成分和制糖工艺与甘蔗不同,但主要的原理是可以借鉴的,关键是深入地研究和掌握相关的化学和工艺问题。

数十年来,国内制糖业界一直在进行多方面的研究。但由于各种原因,这些工作时起时伏。至今已经在一些重要方面取得突破,并出现了新的曙光,有望在几年内研究成功一些完全创新的制糖工艺,以及新的综合利用系列产品。

作者写作本书,是希望综合国内外几十年来的相关工作,总结主要的经验和教训,通过深入分析,掌握事物的本质和规律,为在 21 世纪开创新的制糖技术提供有用的知识。

本书收集和综合了国内外资料数百篇(其中包括作者及其同事们数十年的工作),对制糖化学和制糖工艺学的 15 个主要专题进行研讨。本书努力依据现代的化学和物理化学的新知识来分析讨论问题,希望能跟上现代科技知识前进的步伐。本书引用的大量论文资料,都力求客观如实地反映原意,每一章都有详细的参考文献,这是对原作者的

尊重，也方便读者查找更详细的资料。

因水平所限，本书内容难免有疏漏和不足之处，欢迎读者指正。

本书的出版得到中国糖业协会理事长贾志忍先生大力支持，得到云南省凤庆糖业有限公司董事长王天权先生和广东省东糖集团有限公司总裁李锦生先生在经济上给予大力帮助；本书在编写和出版过程中得到多个有关单位和企业及其负责人、多位糖业界专家的关心和帮助，本书引用了多个单位和多位专家发表的技术报告和论文。在此谨向上述单位和个人表示诚挚的感谢。

广东省制糖学会学术委员会主任 霍汉镇
原广东省制糖造纸工业总公司总工程师

2007年10月

目 录

第一章 糖汁的成分和化学性质	1	一、磷酸的离解及与钙的反应	32
第一节 蔗糖	1	二、并存物质对磷酸钙反应的影响	34
一、蔗糖的水解(转化)	1	三、磷酸钙沉淀的脱色作用和絮凝作用	35
二、蔗糖在碱性下的变化	2	第四节 亚硫酸的化学作用	36
三、蔗糖在高温下的变化	3	一、亚硫酸的离解及与钙的反应	36
第二节 还原糖	3	二、不纯糖液中亚硫酸钙的沉淀反应	37
一、还原糖分解反应的产物	4	三、亚硫酸的氧化还原作用	39
二、还原糖与氨基酸并存时的化学反应	5	四、亚硫酸和有机物质的化学反应	39
三、各种物质对还原糖分解反应的影响	6	第五节 碳酸和石灰的反应	41
第三节 多糖类物质	7	一、基本的化学反应	41
一、淀粉	8	二、碳酸饱充与溶液残留钙量	41
二、果胶	9	三、碳酸钙的性质	43
三、葡聚糖	10	第六节 糖蜜的化学变化	43
第四节 蛋白质与含氮化合物	11	参考文献	45
一、氨基酸	12	第三章 白糖灰分和制糖过程中的无机物	47
二、蛋白质及其电性质	13	第一节 白糖的灰分	47
三、蛋白质的变性 with 凝结	15	一、白糖灰分的成分	47
第五节 蔗糖和蔗脂	16	二、白糖灰分与糖浆灰分的关系	49
第六节 有色物质	18	三、白糖灰分的分析	50
一、糖品中的天然色素	18	第二节 糖厂设备的积垢	50
二、多酚类物质的性质	19	一、积垢的化学成分	50
第七节 有机酸	20	二、减少积垢生成的措施	52
第八节 无机物	21	三、积垢的清除	53
参考文献	21	第三节 废糖蜜的形成	54
第二章 制糖过程的化学反应	25	第四节 蔗汁中主要灰分成分及其变化	55
第一节 几类基本的化学反应	25	一、钾和钠	56
一、离解作用和缓冲作用	25	二、钙	56
二、沉淀化学反应	28	三、镁	57
三、配位作用	29	四、铝	59
第二节 石灰-水-蔗糖体系	30	五、铁	59
一、石灰和水的作用	30	六、硫酸根	61
二、蔗糖与钙的化合物	30	七、硅	62
第三节 磷酸及磷酸钙的作用	32	八、磷酸	62

九、氯	63	一、白糖质量与原料质量的关系	94
十、其他	63	二、蔗糖晶体中含有杂质的原因分析	96
第五节 工艺处理与无机物的变化	63	第四节 有色物质在制糖过程中的变化	98
一、蔗汁澄清	63	一、甘蔗压榨和甜菜浸出过程的增色作用	98
二、糖浆处理	63	二、糖汁加灰加热时有色物质的变化	99
三、糖蜜处理	64	三、澄清过程对色素的除去	100
四、最终糖蜜中的无机物	64	四、亚硫酸抑制色素生成的作用	101
参考文献	65	第五节 白糖中的酸性絮凝物	102
第四章 胶体化学与表面化学问题	68	第六节 白糖在贮存时的变色	103
第一节 基本情况	68	参考文献	106
一、胶体溶液的性质	68	第六章 亚硫酸法澄清	109
二、胶体物质的主要类型	69	第一节 基本情况	109
三、蔗汁中胶体物质含量的分析	70	一、亚硫酸法工艺流程与澄清效果	109
第二节 胶体的电荷与水化作用	70	二、蔗汁中亚硫酸含量的分析	111
一、亲水胶体的电荷	71	第二节 亚硫酸法的技术条件	111
二、胶体的水化作用	73	一、硫熏强度	112
第三节 胶体与离子的作用	73	二、磷酸的使用	112
一、胶体与离子的吸附结合	73	三、预加灰与一次加热	113
二、胶体电荷的中和	74	四、中和 pH 与清汁 pH	114
三、无机物质对离子的吸附	75	五、二次加热	115
第四节 胶体物质的凝聚	75	六、二次硫熏	116
一、基本规律	75	第三节 生产与操作管理	116
二、糖汁中胶体物质的凝聚除去	77	一、稳定控制各项技术条件	117
三、蔗汁中悬浮微粒的凝聚	78	二、加速物料处理	117
第五节 胶体溶液的黏度与胶凝作用	80	三、搞好清洁卫生和杀菌工作	117
一、胶体溶液的黏度	80	四、提高石灰和石灰乳的质量	118
二、胶体溶液的黏度变化与胶凝作用	81	五、提高甘蔗和混合汁的质量	119
第六节 吸附作用与表面现象	82	六、加强分析与试验工作	119
一、表面活性与吸附作用	83	第四节 非正常蔗汁的处理	120
二、泡沫与表面活性物质	85	第五节 白糖残留二氧化硫问题	121
参考文献	85	一、白糖残留二氧化硫偏高的原因和处理方法	122
第五章 白糖质量和有色物质	87	二、怎样生产质量高而二氧化硫含量低的白糖	123
第一节 糖品的色泽与吸光性质	87	第六节 亚硫酸法糖厂生产优级糖	124
一、基本情况	87	参考文献	125
二、有机物的吸光性质与化学结构	89	第七章 糖液气浮清净技术	127
第二节 结晶糖中的有色物质	90	第一节 国外糖厂的气浮清净技术	127
一、结晶糖中的主要有色物质	90	一、糖浆磷浮法发展过程	127
二、结晶糖中有色物质的分子量	92		
三、有色物质在蔗糖晶体中的分布	93		
第三节 蔗糖晶体着色的机理	94		

二、Talofloc 法	128	一、聚丙烯酰胺在蔗汁沉降中的应用	155
三、磷浮法与蔗汁澄清的结合	129	二、蔗汁沉降使用絮凝剂的注意事项	156
第二节 国内气浮清浄技术的研究与 发展	129	三、聚丙烯酰胺在糖汁中的残留	157
一、初期的研究工作	129	四、聚丙烯酰胺在碳酸法糖厂的应用	157
二、硫熏与磷浮法的结合	130	五、聚丙烯酰胺的分析	157
三、磷浮法与碳酸法的结合	131	参考文献	158
四、磷浮法与聚铝脱色剂的结合	132	第九章 脱色剂和其他制糖用助剂	160
五、蔗汁碱性气浮澄清法	133	第一节 有机阳离子化合物	160
六、滤汁磷浮清浄法	133	第二节 聚铝化合物	161
第三节 气浮清浄技术主要工艺问题 研讨	134	第三节 活性炭和骨炭	163
一、浓糖液中磷酸反应的特点	134	一、粉状活性炭	163
二、固体微粒的气浮性质	135	二、颗粒活性炭	165
三、磷酸钙和其他钙盐的凝浮	136	三、骨炭	166
四、气泡的大小与数量	137	第四节 硅藻土和矿物土	166
五、气泡和含气絮凝物的浮升速度	138	第五节 氧化剂和还原剂	168
六、絮凝物的相对密度及充气的影响	139	第六节 表面活性剂	170
第四节 充气方法	140	一、消泡剂	171
一、加压溶气法	140	二、煮糖用表面活性剂	172
二、机械制泡法	141	第七节 杀菌剂	172
第五节 浮清器	142	一、糖厂中的微生物活动	172
一、圆筒形浮清器	142	二、化学杀菌剂	174
二、浮清器的生产能力	143	参考文献	175
三、平流式浮清器	144	第十章 制糖工艺变革与综合利用	178
四、浮清器中浮渣的浓缩	145	第一节 早期的研究工作	178
第六节 浮渣的处理	145	一、强碱亚硫酸法	178
参考文献	147	二、中间汁澄清法	179
第八章 絮凝剂	149	第二节 碳酸磷浮法	180
第一节 絮凝剂的种类	149	一、中间汁碳酸磷浮法	181
一、聚丙烯酰胺	149	二、碳酸磷浮法的主要设备	182
二、聚丙烯酰胺产品	150	第三节 低温澄清法	184
第二节 絮凝剂的作用机理	151	一、蔗汁在高温下的不良反应	184
一、聚丙烯酰胺的絮凝作用	151	二、低温磷浮法	185
二、絮凝剂溶液的黏度	152	三、碳酸法澄清工艺的变革	186
三、聚丙烯酰胺大分子的降解	153	四、低温磷浮法在亚硫酸法糖厂的应用	188
第三节 絮凝剂溶液的配制	153	五、不用二氧化硫的制糖工艺	188
一、配制方法与注意事项	154	第四节 滤汁的处理	189
二、絮凝剂溶解器	154	一、新的滤汁处理技术	189
第四节 絮凝剂的应用	155	二、平流式沉降器	190
		第五节 甘蔗综合利用的新领域	191

参考文献	194
第十一章 蔗糖结晶与煮炼工艺	196
第一节 蔗糖结晶体	196
第二节 蔗糖结晶基本原理	197
一、蔗糖的溶解度	197
二、蔗糖溶液的过饱和度	199
三、蔗糖的结晶速度	201
第三节 糖液起晶及其控制	202
一、过饱和糖液的特性和起晶方法	202
二、“五一”煮糖法	203
三、溶剂-超声波协同起晶法	204
第四节 养晶与煮糖	205
一、基本情况	205
二、养晶过程的控制	207
第五节 最终糖蜜的纯度	208
第六节 煮糖制度	210
一、基本的三系煮糖制度	212
二、生产优级糖的三系半煮糖制度	212
三、低纯度糖浆的二系半煮糖制度	213
四、加工原糖的五系煮糖制度	214
五、生产精糖的五系煮糖制度	215
第七节 兼产部分赤糖的物料平衡计算	215
参考文献	216
第十二章 原糖的生产与加工	218
第一节 原糖及其质量	218
一、原糖的质量	219
二、国外购买原糖的质量管理	221
三、原糖质量的变化	221
第二节 原糖的生产	221
一、蔗汁澄清	221
二、泥汁过滤	223
三、煮糖系统	224
四、原糖的干燥与冷却	225
五、原糖的贮存	226
第三节 原糖的加工	227
一、原糖和白糖的质量	228
二、原糖的蜜洗	229
三、清净处理	230
四、煮炼系统	231
参考文献	233

第十三章 精糖及各种高级蔗糖产品	235
第一节 精糖的质量	235
第二节 由原糖生产精糖	236
一、基本情况	236
二、离子交换树脂在精糖生产中的应用	236
第三节 由白糖生产精糖	238
第四节 精糖煮炼与贮存	239
第五节 各种高级蔗糖产品	241
一、液体糖浆	241
二、方糖	244
三、微晶糖	244
四、Q糖	246
五、其他	247
参考文献	248
第十四章 离子交换树脂与膜分离技术	250
第一节 离子交换树脂的类型与主要性质	250
一、离子交换树脂的基本类型	250
二、离子交换树脂基体的组成	252
三、离子交换树脂的物理结构	253
四、离子交换树脂的离子交换容量	253
五、离子交换树脂的吸附选择性	254
六、离子交换树脂的物理性质	254
七、制糖工业中常用的离子交换树脂	255
第二节 制糖中应用离子交换树脂的工艺方法	255
一、将糖汁高度提纯	256
二、清汁脱钙盐和镁盐	256
三、昆廷 (Quentin) 法	257
四、甘蔗糖厂处理清汁	258
第三节 离子交换树脂的使用	258
一、离子交换树脂柱	258
二、树脂柱的工作过程	259
三、离子交换树脂的再生	260
四、离子交换树脂的工作寿命	262
第四节 色谱分离法	262
第五节 微滤、超滤、反渗透和电渗析	265
一、概况	265

二、糖汁超滤或微滤的试验	266	四、甘蔗糖厂的蒸发热方案	279
三、反渗透技术	269	五、欧洲甜菜糖厂的蒸发热方案	280
四、电渗析法	270	第三节 高效换热设备	282
参考文献	271	一、板式换热器	282
第十五章 糖厂节能与蒸发系统	274	二、接触式换热器	284
第一节 糖厂节能措施概述	274	第四节 膜式和板式蒸发设备	286
一、压榨工段	274	一、长管升膜式蒸发罐	286
二、澄清系统	274	二、降膜式蒸发罐	288
三、蒸发系统	275	三、板式蒸发器	289
四、煮炼系统	275	第五节 问题讨论	291
五、动力与设备	276	一、蒸发罐末效汁汽的利用	291
六、管理控制	276	二、蒸发设备与操作的注意事项	292
第二节 蒸发系统热方案与优化	276	三、汽凝水的回收和利用	293
一、减少末效蒸发罐排入冷凝器的汁汽量	277	参考文献	294
二、汁汽的利用和 Rillieux 原理	278	结语	296
三、第一效和末效罐内温度	278	附录 英文制糖科技论文	298
		纪念我国糖业先辈黄振勋先生	312

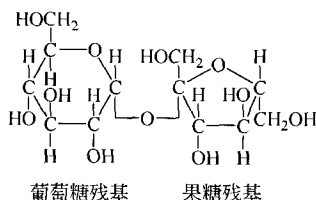
第一章 糖汁的成分和化学性质

蔗汁中含有很多化学成分不同的物质：蔗糖、还原糖、多糖类、蛋白质、多种氨基酸和酰胺、有机酸、果胶和其他胶体、蔗脂和蔗蜡、各种色素，还有混杂的蔗屑和泥沫等，成分非常复杂。蔗汁的成分和各种成分的数量还随甘蔗的品种、种植的土壤、施肥的种类与数量、气候条件、有无自然灾害（霜、风、旱、虫等）、生长的时间和收获的季节、收割后放置的环境和时间，以及提汁方法与条件等因素而有很大的变化。

在制糖生产过程中特别是在澄清处理中，蔗汁中各种成分发生很多复杂的化学变化。为了制得优质的白糖和取得较高的蔗糖回收率，并使生产过程正常进行，需要了解蔗汁中各种成分的性质和变化，据此来研究和制订糖汁（蔗汁和糖浆）化学处理的工艺方法，力求最大限度地除去各种非糖分而又减少糖分的损失，取得最好的效果。

第一节 蔗 糖

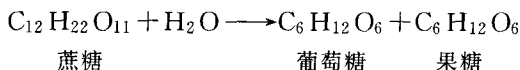
蔗糖的分子式为 $C_{12}H_{22}O_{11}$ ，是一种双糖，是葡萄糖和果糖的脱水缩合物，其化学结构式为：



蔗糖的化学性质相对比较稳定，但在酸性和高温下，以及在碱性溶液中会发生一系列化学反应。

一、蔗糖的水解（转化）^[1~6]

蔗糖在酸或酶的作用下，会水解生成葡萄糖和果糖，反应式为：



蔗糖属于右旋糖（使偏振光向右旋转），葡萄糖也是右旋的，但果糖是左旋的，葡萄糖和果糖的混合物也是左旋的。蔗糖水解后由原来的右旋性变为左旋性，因此，这种变化也被称为蔗糖的转化，而且后一种称呼更常用。蔗糖水解生成的葡萄糖和果糖合称为转化糖。

蔗糖被转化就减少了它的产量，降低了蔗糖回收率。这是制糖生产中一种很重要的蔗糖损失，应当尽量避免或减少。制糖工作者必须了解蔗糖转化和有关因素影响的规律。

蔗糖水解反应的速度与溶液中氢离子浓度成正比。溶液 pH 每下降 1.0，氢离子浓度增加 10 倍，转化速度也增加 10 倍。因此，pH 是影响蔗糖转化速度的最重要因素。

出现这种情况是由于：蔗糖分子中的葡萄糖残基与果糖残基是通过氧原子连接起来的，它的化学式可写成 $C_6H_{11}O_5-O-C_6H_{11}O_5$ ，中间氧原子的负电荷密度较大，容易与溶液中带正电的 H^+ （或 H_3O^+ ）结合，进而使氧原子连接的两部分分离，蔗糖分子就断开成两段，再结合一个 OH^- ，就形成葡萄糖分子和果糖分子。因为蔗糖水解的第一步是它与 H^+

结合,按照化学反应的基本规律——质量作用定律,反应速度就与氢离子浓度成正比。

温度对蔗糖转化速度也有很大的影响。温度每升高 10°C ,转化速度约增加 3 倍(许多化学反应和此类似)。在几种 pH 及温度下,蔗糖每小时转化的百分率(对溶液中原有的蔗糖)如表 1-1 所示。

表 1-1 蔗糖每小时转化的百分率

单位: %

温度/ $^{\circ}\text{C}$	pH 4.6	pH 5.0	pH 5.4	pH 5.8	pH 6.2	pH 6.6	pH 7.0
50	0.025	0.010	0.004	0.0016	0.0006	0.00025	0.0001
60	0.088	0.035	0.014	0.0056	0.0022	0.00088	0.00035
70	0.26	0.11	0.044	0.018	0.007	0.0026	0.0011
80	0.83	0.33	0.13	0.052	0.021	0.0083	0.0033
90	2.22	0.89	0.35	0.14	0.056	0.022	0.0089
100	5.32	2.12	0.55	0.22	0.088	0.035	0.014
110		5.39	0.84	0.34	0.13	0.053	0.021
120			2.15	0.86	0.34	0.14	0.054

可见,在低 pH 和高温下,蔗糖转化得很快。为减少蔗糖的转化损失,生产上必须避免糖液 pH 过低(特别是在温度较高的情况下),并且要尽量缩短糖液所经过的时间。有些糖厂将糖浆硫熏到低 pH(如 pH 5.0),由表 1-1 中数据可见,这会造成很大的转化损失,明显降低蔗糖回收率。在 pH7 或以上,如果温度不超过 100°C ,蔗糖转化速度不大,但在超过 120°C 时也不容忽视。

在不同的 pH 与温度下,蔗糖每小时转化的百分率 $I(\%)$ 亦可按下式计算:

$$I = 10^{(C - \text{pH})}$$

式中的 C 值在一定温度下为常数,它随温度而变的情况如表 1-2 所示。

表 1-2 C 值与温度的关系

温度/ $^{\circ}\text{C}$	50	60	70	80	90	100	110	120
C 值	3.0	3.55	4.1	4.55	4.95	5.33	5.73	6.04

糖液中存在的其他物质亦影响蔗糖水解速度。无机盐特别是多价阳离子和重金属离子显著加速蔗糖的水解。

总的来说,蔗糖转化速度主要取决于溶液的 pH 值和温度,以及溶液中并存的物质。

另外,许多种微生物分泌出转化酶,也大大加速蔗糖的转化。不新鲜的甘蔗和在糖厂的设备容器的死角以及环境不清洁的地方常有微生物繁殖,由此引起的蔗糖转化更为严重。而且,各种微生物还会产生多种更为有害的作用,将蔗糖和转化糖变成酒精、醋酸、乳酸、葡聚糖等各种有害非糖分。

有些人习惯将糖品中自然发生的品质下降都通称为转化。虽然它包含了蔗糖的转化,但同时发生的其他变化,是不应称为转化的。对各种不同的变化应当有明确的概念和准确的名称,才能科学和准确地讨论问题。“转化”的含意只是指蔗糖水解为葡萄糖和果糖。除了转化酶的转化作用以外,其他的微生物活动不应称作转化,否则会引起概念上的混乱。

二、蔗糖在碱性下的变化^[1~6]

蔗糖在碱性下是比较稳定的。在 pH 接近 9 时,蔗糖的热分解最少,因为此时溶液中 H^+ 和 OH^- 的浓度都很低。如在 pH9 和常压下煮沸 1h,蔗糖损失约 0.05%;但如果 pH 更

高,则碱引起的蔗糖分解较快。蔗糖在强碱性溶液中加热会分解生成糠醛、羟甲基糠醛、丙酮醛等多种醛类,酮类和有机酸。不过在一般制糖生产的条件下,这种反应很弱。

蔗糖有很弱的酸性,在强碱性溶液中能离解出 H^+ ,并和金属离子结合成蔗糖盐,如蔗糖化钠、蔗糖化钙等。

蔗糖在强碱性溶液中可进行多级离解。先离解出一个 H^+ 成为一价阴离子,在溶液 pH 更高时再产生第二、三级离解成为二价或三价阴离子。据西林教授的数据,蔗糖第一级离解的离解常数的负对数 pK (它即是离解 50% 时的 pH 值) 为 12.52,第二级离解的 pK 值为 13.52。Dedek 教授的数据,第一级离解的 pK 值在 $18^\circ C$ 为 12.8,在 $25^\circ C$ 为 12.7,在 $40^\circ C$ 为 12.3;第二级离解的 pK 值在 $25^\circ C$ 为 13.1;第三级离解的 pK 值为 13.7;第四级离解的 pK 值为 13.8。由此可知,蔗糖在 pH10.5~11 开始较多发生第一级离解 (离解出 1 个 H^+),在 pH 11.5~12 开始较多发生第二级离解 (再离解出 1 个 H^+),而第三、四级离解需在 pH 12~12.5 才较强。

在高 pH 下蔗糖 (阴离子) 能和阳离子结合成盐,如蔗糖化钠 ($C_{12}H_{21}O_{11}Na$)、蔗糖化一钙 ($C_{12}H_{22}O_{11} \cdot CaO$)、蔗糖化二钙 ($C_{12}H_{22}O_{11} \cdot 2CaO$) 等。在蔗糖化钠中,氢原子的数量比蔗糖分子中少 1 个,即由 Na^+ 置换了 H^+ ;而在蔗糖化钙中,氢原子数量和蔗糖分子中一样,实际上是 $CaOH^+$ 置换了 H^+ (因此 H 原子数量不变)。蔗糖化钙是一种配合物,它对在强碱性下进行的化学反应有重要影响 (见第二章)。蔗糖在强碱性下还能与铁、锑、钼、铅等结合成复杂的配合物。

在中性或微碱性下,蔗糖离解极弱,不能形成蔗糖盐,已形成的蔗糖化钙也会分解为原来的组成物,对制糖生产影响很小。

三、蔗糖在高温下的变化^[1,2,7~9]

蔗糖的熔点为 $185^\circ C$ 。干燥的纯蔗糖在此温度下先分解为葡萄糖和多缩果糖,此时反应的速度和色素的生成仍很慢。温度更高时蔗糖强烈分解,在约 $200^\circ C$ 时生成深色的焦糖,随加热时间的延长而形成不同的产物,由黄色、暗红色、咖啡色以至深黑色,成为大分子物质,在水中的溶解性逐渐降低。据克拉克 (M. A. Clarke, 美国糖业研究所前所长) 的研究,不同阶段的焦糖及其分子式分别为:焦糖酐 (caramelan), $C_{24}H_{36}O_{18}$; 焦糖烯 (caramelen), $C_{36}H_{50}O_{25}$; 腐黑酸 (humins), $C_{125}H_{188}O_{80}$ 。后者几乎不溶于水。

制糖生产过程中糖液高温长时间加热,也生成深色的物质。这种作用通常亦称为焦化。但它的化学反应历程和产物不同于上述干燥蔗糖的情况,首先是蔗糖水解成还原糖,后者再分解生成有色物等产物。因此,反应的速度与溶液 pH 值密切相关,pH 7.8 时的反应速度为 pH 9.8 时的 10 多倍。温度的影响也很大,若温度高于 $130^\circ C$,反应的速度就显著增加。蔗糖受热分解的速度同样受到溶液中并存物质的影响。在 $100^\circ C$ 下,还原糖明显地加速蔗糖的分解,果糖的作用比葡萄糖更强。无机盐的催化作用很大,特别是镁盐;按物质的量计算为蔗糖 1/20 的镁盐,可使蔗糖分解速度加快约 6 倍。

因此,制糖生产过程应避免过高的温度,并应尽量缩短经过的时间。

第二节 还 原 糖

糖品中的还原糖主要是葡萄糖和果糖,还包括其他含 6 个碳原子的单糖 (己糖),如甘露糖、半乳糖等,它们的分子式都是 $C_6H_{12}O_6$ 。它们有还原性,能将费林试剂 (碱性铜盐

溶液)还原,故通称为还原糖(蔗糖无这种还原作用)。此外,含有5个碳原子的糖类(戊糖)也有这种还原作用,亦属于还原糖。

现行的糖品分析方法用费林试剂测定还原糖含量。一些非糖类的有机物质如醛、酮类也有这种还原作用,因而亦包括在“还原糖”的分析数字之内。

还原糖的化学性质相当活泼,在不同条件下能发生多种化学反应,生成许多种产物,它们对制糖生产都很有害。最重要的反应有两类:

① 还原糖分解 在碱性下特别是在较高温度下,葡萄糖和果糖会发生一系列的化学反应,包括异构化、脱水、分子断裂(成为较小的分子)等,这些中间产物又进一步缩合或聚合成为大分子有机物和被氧化成有机酸等。

② 美拉德(Maillard)反应 还原糖和氨基酸作用发生多种复杂的反应,时常形成棕色以至黑色的大分子物质,通常称为类黑精或拟黑色素(melanoidins)。这类反应在自然界和食品工业中经常遇到,通常称为棕色反应(browning reaction)。它是许多种食物变成棕色的主要原因。法国人 Maillard 最早研究这个反应,故称为 Maillard 反应,按其法语音译为美拉德反应(早期曾将它按英语音译为迈勒反应)。

一、还原糖分解反应的产物^[7,9~17]

还原糖分解反应的过程非常复杂,产物也很复杂,大体上可分为三类。

① 有机酸 如甲酸(HCOOH)、乙酸(CH₃COOH)、乳酸(CH₃CHOHCOOH)、草酸(HOCCOOH)、二羟基丁二酸(HOCCCHOHCHOHCOOH)等,它们增加了溶液的酸性,因而会加速蔗糖的转化。在生产上要用石灰将这些有机酸中和,所生成的钙盐大多数(除了草酸以外)是可溶的,因而使糖汁的含钙量增加。

② 醛、酮类物质 主要的如甲醛(HCHO)、甘油醛(CH₂OHCHOHCHO)、丙酮醛(CH₃COCHO)、二羟基丙酮(CH₂OHCOCH₂OH)、二乙酰(CH₃COCOCH₃)等。它们多数是不稳定的,可被氧化成为有机酸,并易于发生缩聚反应形成大分子物质。

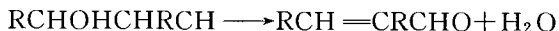
③ 大分子缩合物 它们通常是有色的,随反应程度加剧,由浅黄色以至棕色。它们显著影响白糖色泽。分子量很高的缩合物还是胶体物质,不良影响更大。

还原糖分解的速度与溶液的 OH⁻ 浓度成正比。溶液 pH 每升高 1.0,反应速度增加约 10 倍。同时,它随温度升高而明显加速,故主要发生在碱性和高温下。应当注意,还原糖和氨基酸的反应在弱酸性和较低温度下也能发生,它同样随 pH 和温度升高而大大加速。

通常,果糖比葡萄糖分解得更快,形成更深色的产物。其他的多种物质如弱酸盐、氧化剂和还原剂等,对反应速度和产物性质都有很大影响。

还原糖分解产物中有多种醛类物质,它们是很活泼的物质,能发生多种化学反应,如易被氧化成酸,容易发生聚合作用、缩合作用和加成反应等。

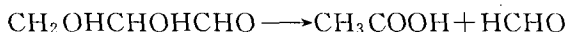
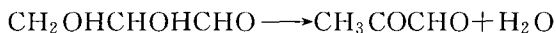
醛类和部分酮类在碱性溶液中可发生缩合反应(羟醛缩合作用),形成含有羟基和醛基的物质。多数醇、醛在较高温度下脱水生成烯醛,反应通式为:



烯醛分子中含有两个双键,是很活泼的物质,容易发生聚合反应生成分子量很大的聚合物。空气中的氧也参加此反应并被大量吸收,同时加速了反应。如果反应物不与空气或氧接触,或溶液中存在抗氧化剂,这个反应就较慢,以至不发生。烯醛聚合形成的大分子物质因反应程度不同而呈黄、红、褐以至黑色,甚至可聚合成树脂状物从溶液中析出。

此外,甘油醛可异构化成为乳酸,或脱水形成很活泼的丙酮醛,或分解为乙酸和甲醛,

后者可再氧化成甲酸：



还原糖在强碱性下分解形成大量的乳酸等有机酸。据测定，含蔗糖 15% 和转化糖 0.5% 的溶液加石灰至 pH10~11 加热，有机酸的生成量约相当于每分解 1 分子还原糖生成 1~1.9 分子的有机酸。

还原糖分解时生成的一种重要产物称为丙烯醇酸，分子式为 $\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_3$ 。据 Nelson 的研究，含葡萄糖和 2%CaO 的溶液在 65~70℃ 加热，析出的钙盐沉淀中的这种酸的数量约为葡萄糖量的 20%。按分子数计算，1 分子葡萄糖形成的酸量超过 0.4 分子。丙烯醇酸是无色的晶体，与空气接触时即迅速发生聚合反应生成棕色的黏泥状物质。它能还原费林试剂，并能迅速吸收 Br_2 和 I_2 ，这些都是烯醛类物质的典型性质。它在较强的氧化条件下氧化成草酸或甲酸（或二氧化碳）。

还原糖分解反应产生的有色物是很有害的。作者曾进行大量实验，在较低温度下（如 70℃）的产物主要显黄色；在较高温度下（如 90℃）则生成红色的高分子缩合物。生成的有色物约与还原糖分解数量成正比：还原糖每分解 100mg/L，溶液光密度（420nm）增大 0.17；而光密度（560nm）的增大值则随温度升高而增大，为 0.014~0.05。

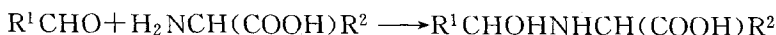
还原糖分解物的种类和性质与溶液碱度有密切关系。在碱度低于 0.1% 时，分解物色泽随碱度升高而加深，因为碱度高时还原糖分解较快和分解量较大；但在碱度超过一定值如 0.2% 后，分解产物的色泽较浅，这是由于此时较多形成乳酸等无色的小分子物质，较少形成大分子缩合物。甜菜糖厂的清净处理常利用这一现象，在处理还原糖含量较低的正常甜菜汁时，采用高碱度的“主灰”将还原糖完全分解成为浅色的物质，获得“热稳定性”高的糖汁，即在以后的生产过程中很少再因还原糖分解生成有色物。但甘蔗糖汁因还原糖含量高，不宜采用这种方法。

在两种主要的还原糖中，果糖的稳定性远低于葡萄糖，在相同条件下，果糖分解速度和反应物对光线的吸收都比葡萄糖大很多。果糖的分解产物是多种糖品色素的重要成分。

二、还原糖与氨基酸并存时的化学反应^[7,9,15~22]

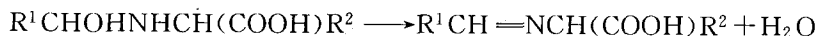
自然界广泛存在氨基酸，它善于和还原糖发生多种复杂的化学反应，大大加速还原糖的分解。这些反应能在常温和中性，甚至微酸性下进行。反应生成有色物和有机酸，是制糖过程中物料色泽变深和 pH 下降的主要原因，并会使糖膏体积膨胀和废蜜升温甚至焦化。这种反应通称为美拉德反应，它不是由酶的作用产生的，产物通常呈褐色，故亦称为非酶褐变反应（另有一类反应称为酶促褐变反应，主要由酚类物质产生）。

各种含醛基的物质可和氨基酸的氨基反应而结合，反应通式为：



乙氨酸和葡萄糖在碱性溶液中化合，其产物的钙盐溶解度较低，析出沉淀。

醛类和氨基酸的化合物在较高温度下发生脱水反应形成稳定的化合物：



在高温下，这种含氮缩合物可脱去羧基而放出 CO_2 。

还原糖分解物含有烯醛，它易发生缩聚反应形成深色的高分子物质。烯醛能吸收紫外线：含一个共轭双键的烯醛（具有一 $\text{C}=\text{C}-\text{CHO}$ 结构者），吸收峰在 230nm 附近；而含两个共轭双键（有一 $\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{C}-\text{CHO}$ 结构者）的吸收峰在 265nm。据清水俊秀的研究，

还原糖和氨基酸的反应产物明显吸收 265nm 的紫外线, 且反应物的色泽深度约与这种吸收成正比, 说明色素是由烯醛缩聚反应形成的。又据卢家炯等的研究, 含蔗糖、还原糖和几种氨基酸的溶液在高温下加热, 产物的吸收峰波长为 290nm, 可能在高温下形成了含有更多个共轭双键的物质。他们的研究还说明, 单纯的蔗糖、还原糖或氨基酸在同样的条件下加热, 产物对紫外线的吸收很小, 而且完全没有 290nm (或其附近) 的吸收峰。这确证了该吸收峰是由还原糖与氨基酸反应形成的。

Binkley 进行了深入研究, 将甘蔗糖蜜中的棕色物质用渗析法分离出来进行化学分析, 说明它们主要是还原糖与氨基酸反应生成的含氮的高分子缩合物。

单纯还原糖的分解反应通常发生在碱性溶液中, 而还原糖和氨基酸的反应可以在中性和弱酸性下进行。制糖生产的大部分过程是在中性和弱酸性下进行的, 故还原糖和氨基酸的反应更为重要。具体表现在如下方面:

- ① 反应生成有机酸, 导致由清汁到糖浆, 再到各级糖蜜, pH 逐级下降。
- ② 反应生成有色物, 使各级物料的棕褐色泽越来越深。
- ③ 反应生成不发酵性还原物 (主要是醛、酮类物质), 其总量逐级增加。

例如一个糖厂几级主要物料的不发酵性还原物对还原糖的百分比如下: 清汁 1.0%、糖浆 3.3%、甲糖蜜 11.9%、乙糖蜜 13.0%、最终糖蜜 19.8%。广东多个糖厂的最终糖蜜都含有大量的不发酵性还原物质, 达到 5%~10%。

糖厂生产过程如果 pH 值较高, 这种反应就较强烈。果糖的反应强于葡萄糖。

氨基酸不但加速还原糖分解, 还能参与蔗糖的焦化反应, 生成深棕黑色的含氨基的焦糖。它称为焦糖色素, 可用于食品工业。

三、各种物质对还原糖分解反应的影响^[7,9,12,19~26]

除了氨基酸以外, 多种有机酸都会大大加速还原糖分解和生成有色物的反应。蔗汁中含有最多的非氮有机酸——乌头酸对此就有显著的影响。Wolf from 以混合糖液 (含蔗糖 10%、葡萄糖 0.7% 和果糖 0.3%) 做实验, 分别加入 0.3% 天冬酰胺、0.4% 乌头酸钾或这两者, 在 100℃ 下加热。随时间延长, 色泽显著变深, pH 下降。在酸性下反应仍然继续进行。天冬酰胺和乌头酸都显著加深了反应物的色泽。

碳酸盐等弱酸盐都有加速还原糖分解和形成有色物的作用。如 0.1mol 碳酸盐可使还原糖分解速度提高到 5 倍 (在 pH 相同的条件下)。弱酸根对反应速度的影响常类似于 OH⁻。

据 Lange 的研究, 还原糖分解速度随溶液碱度增大而线性地加速; 溶液温度每升高 10℃, 分解速度增大 3~4 倍。加入 Ca(OH)₂ 时, 还原糖的降解速度大于加 NaOH 者, 但反应物的色泽浅于后者。蔗糖对还原糖的降解有阻缓作用, 其他含羟基的物质与此类似。还原糖分解时吸收空气中的氧, 数量相当大。氧是加速缩聚反应形成大分子物质的重要因素, 同时它又将醛、酮类物质氧化成酸。葡萄糖溶液在碱度为 0.2~0.8mol/L 和 40~60℃ 下, 每减少 1 个羰基相应吸收 2.2~2.4 个氧原子。试验说明, 如果供给过量的氧气和加速吸收过程, 还原糖分解的产物色泽较浅, 甚至无色, 因为此时的中间产物主要氧化成有机酸。但如果反应时隔绝空气, 则同一条件下分解物的色泽也浅得多, 很少呈现红色。

亚硫酸 (盐) 对还原糖分解反应有很大影响。它们使还原糖分解物的色泽变浅甚至无色。因为亚硫酸可和还原糖分解生成的醛类发生加成反应, 将它饱和, 防止它再聚合成大分子物质, 它还减少了溶液中的氧而减弱了氧的加速效应。

从有机化学得知, 大多数醛类和较活泼的酮类能够与亚硫酸等“亲核试剂”发生加成反

应, 烯醛和烯酮更善于与亚硫酸结合。这些反应使有机物原有的双键消失, 就不能再聚合成大分子物质。因此, 亚硫酸能抑制还原糖的分解, 减少有色物的生成。

在有机定量分析中利用此反应来测定醛类及活泼的酮类的含量。例如酒精产品含醛量的分析就是用亚硫酸氢钠与醛反应。据此也可以测定还原糖分解生成的醛类物的含量。

作者曾以 1% 的转化糖在 pH 10.6 的缓冲液中在 90℃ 加热 10min 后, 测出它结合的亚硫酸量达到 18~20mmol/L, 约为原有还原糖分子数的 30%, 而原来的还原糖无此反应。

亚硫酸(盐)在食品工业中用得相当普遍。它的一个主要功能是和有机物作用阻断了羰基化合物与氨基酸的缩合反应, 防止反应造成的褐变。卢家炯等的研究表明, 亚硫酸及连二亚硫酸钠都能大幅度减弱美拉德反应, 使反应产物对紫外线的吸收明显减弱。

许多资料说明, 糖汁在蒸发煮炼过程中色泽不断加深, 是还原糖与氨基酸的分解缩聚反应能被亚硫酸有效地抑制或减弱。

还原糖分解物与三价铁盐反应形成深黄至红棕的色泽, 这是烯醇类物质的特性。

第三节 多糖类物质

多糖类物质广泛存在于各种植物中, 是各种单糖的高分子缩合物, 在加酸或用酶水解时复变为构成它的各种单糖。多糖类物质的种类很多, 性质各不相同^[4,7,13,27~31]。

构成多糖类物质的主要成分有如下几种:

① 戊糖, 即五碳糖(分子中含 5 个碳原子), 主要是木糖和阿拉伯糖, 它们的分子式均为 $C_5H_{10}O_5$ 。

② 己糖 即六碳糖(分子中含 6 个碳原子), 常见的如葡萄糖、果糖、半乳糖、甘露糖和鼠李糖, 它们的分子式均为 $C_6H_{12}O_6$ 。

③ 糖醛酸 即醛糖的一个伯醇基($-CH_2OH$)氧化成羧基($-COOH$)形成的, 主要有葡萄糖醛酸和半乳糖醛酸, 它们的分子式为 $C_5H_9O_5COOH$ (戊糖形成的为 $C_4H_7O_4COOH$)。

甘蔗中含有较多的纤维素和半纤维素, 前者是葡萄糖的高分子缩合物, 后者是上述 3 类成分的缩合物。它们都不溶于水(后者可溶于碱液)。可用作燃料、造纸或制纤维板。

此外, 有几种多糖体对制糖过程有较大的不良影响:

① 细胞壁多糖 可溶或受热时溶于水, 其构成亦包括上述 3 类成分。

② 淀粉 是葡萄糖的高分子缩合物, 不溶于冷水, 在热水中糊化而分散。

③ 果胶 是半乳糖醛酸的缩合物及其甲酯化产物, 微溶至可溶于水。

④ 葡聚糖 是细菌作用生成的葡萄糖的缩合物, 可溶于水。

这几类物质的分子量都很大, 溶于水中都属于胶体物质, 因为含有大量亲水性的一OH 而有很强的亲水性, 是典型的亲水胶体。它们都明显地增大溶液的黏度, 降低过滤速度, 使糖浆混浊, 阻碍蔗糖结晶的生长, 并常以较高的比例进入蔗糖晶体中, 降低产品质量, 还增大糖蜜中带走的糖分, 对制糖过程十分有害。

这几种多糖合称为总多糖, 简称为 TPS。Godshall 等分析了美国 10 个品种甘蔗在不同时期的蔗汁, 总多糖含量对总固溶物(Bx)的百分比的平均值为 0.21%Bx^①, 变化幅度为 0.15%Bx~0.32%Bx, 通常在 11 月份最高。

① 糖厂各种物料中的某一物质的含量, 经常以它对总固溶物(Bx)的百分比表示, 如 0.21%Bx。