

变性淀粉

制造与应用

●张燕萍 主编



化学工业出版社
精细化工出版中心

变性淀粉制造与应用

张燕萍 主编

化学工业出版社
精细化工出版中心
·北京·

(京)新登字 039 号

图书在版编目(CIP)数据

变性淀粉制造与应用/张燕萍主编. —北京: 化学工业出版社, 2001
ISBN 7-5025-3035-5

I. 变… II. 张… III. 变性淀粉-食品加工
IV. TS236.9

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2000) 第 75586 号

变性淀粉制造与应用

张燕萍 主编

责任编辑: 路金辉

责任校对: 陶燕华

封面设计: 田彦文

*

化学工业出版社 出版发行
精细化工出版中心

(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)

发行电话: (010)64982511

<http://www.cip.com.cn>

*

新华书店北京发行所经销

北京市彩桥印刷厂印刷

三河市东柳装订厂装订

开本 850×1168 毫米 1/32 印张 11 $\frac{3}{4}$ 字数 323 千字

2001 年 1 月第 1 版 2001 年 1 月北京第 1 次印刷

印 数: 1—4000

ISBN 7-5025-3035-5/TQ·1326

定 价: 25.00 元

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者, 本社发行部负责退换

前 言

随着科学技术的迅速发展，淀粉及其制品的应用越来越广泛，它带动了淀粉工业的发展，促进了淀粉技术研究的深入。原淀粉因其性能的限制已越来越不适当今生产技术飞速发展的需要，为充分利用淀粉资源，早在 20 世纪 30 年代就开始了改性淀粉的研究，这项研究大大拓展了淀粉的应用，使淀粉工业能随技术的进步而得到了很大的发展。如今，淀粉工业已成为重要的工业，其产品几乎应用于各个领域，对工业和人们的日常生活产生着重要影响。在众多淀粉产品中，变性淀粉占有非常重要的地位，它是淀粉工业常盛不衰的根本。目前国外变性淀粉已广泛应用于各行业，品种达数千种，性质各异，这些淀粉可满足不同应用的需要。我国变性淀粉的研究开发起步较晚，但发展很快，目前已形成一定的规模。但由于变性淀粉的开发研究起步晚，国内相关企业对变性淀粉并不十分熟悉，在应用变性淀粉时往往要走不少弯路，限制了变性淀粉的应用和发展。

为了使淀粉行业特别是变性淀粉行业对变性淀粉的生产、性质和应用有一个较为全面的了解，本书重点介绍了变性淀粉的生产、性质及应用，书中列举了大量的淀粉改性与应用的实例，还收集了许多变性淀粉的检测方法，较为全面地反映了变性淀粉的生产、开发和应用的现状，适用于变性淀粉的生产和使用单位的工作人员学习参考，亦可供变性淀粉的销售及推广部门的相关人员在工作中参考使用。此外，本书还对淀粉的其他深加工产品特别是淀粉糖的生产、性质及应用作了介绍。

本书第一章、第二章第一节至第四节、第三章、第四章第一节、第三节至第七节由张燕萍编写；第二章第五节、第五章和第七章由朱明编写；第六章由范雪荣编写；第四章第二节由邓炳耀和范雪荣编写。

在本书行将出版之际，谨向参与编写的各位同仁为本书的出版所付出的辛勤劳动表示衷心的感谢，向各位为本书的编写出谋划策的人员表示感谢。

由于本书涉及面广，加之水平所限，书中的差错在所难免，敬请广大读者批评指正。

编者

2000.8

于无锡轻工大学

内 容 提 要

本书重点介绍了变性淀粉的生产、性质及应用，书中列举了大量的淀粉改性与应用的实例，还收集了许多变性淀粉的检测方法，较为全面地反映了变性淀粉的生产、开发和应用的现状。此外，本书还对淀粉的其他深加工产品特别是淀粉糖的生产、性质及应用作了介绍。

本书可供变性淀粉的生产和使用单位的科研人员学习参考，亦可供变性淀粉的销售及推广部门的相关人员及大专院校相关专业师生参考使用。

目 录

第一章 淀粉的存在与分离	1
第一节 淀粉的存在	1
一、淀粉的一般分布	1
二、淀粉的分类	1
三、淀粉原料的化学组成及质量标准	2
四、淀粉的含量	6
第二节 淀粉的分离	7
一、实验室制备淀粉的方法	7
二、淀粉的工业法生产	9
第三节 淀粉的品质	21
一、工业淀粉的化学组成	21
二、淀粉的质量及卫生标准	22
第二章 淀粉的化学基础	24
第一节 淀粉的分子结构	24
一、葡萄糖的链式与环式结构	24
二、淀粉的基本组成单位	26
三、淀粉的分子结构	27
四、直链淀粉与支链淀粉分子量的测定	30
五、淀粉中直链淀粉与支链淀粉的含量	32
六、直链淀粉的用途	35
第二节 淀粉组分的分离	36
一、温水浸出法	36
二、完全分散法	37
三、分级沉淀法	38
四、凝沉分离法	39
五、电泳法	39
六、纤维素吸附法	40
第三节 淀粉粒的组织结构	40
一、淀粉粒的形态	40
二、淀粉粒的结构	41

第四节 淀粉粒的物理特性	45
一、淀粉粒中水的作用	46
二、淀粉粒的糊化	48
三、淀粉的回生(或称老化、凝沉)	51
四、淀粉糊化温度的测定方法	53
五、膨润力与溶解度	56
六、淀粉糊机械(力学)性质	57
七、淀粉糊的性质	58
八、淀粉膜的性质	59
第五节 淀粉酶(淀粉的水解、转化及合成酶)	59
一、 α -淀粉酶	61
二、 β -淀粉酶	63
三、葡萄糖淀粉酶	65
四、脱支酶	66
五、其他新型淀粉酶	67
第三章 变性淀粉的生产工艺	70
第一节 基本知识	70
一、变性淀粉	70
二、变性淀粉的分类	71
三、变性条件	71
四、变性程度的衡量	72
五、变性淀粉的生产方法	73
六、变性淀粉生产的主要设备	78
第二节 酸变性淀粉	79
一、反应机理	79
二、生产工艺及反应条件	80
第三节 氧化淀粉	81
一、次氯酸钠氧化淀粉	82
二、过氧化氢氧化淀粉	87
三、高锰酸钾氧化淀粉	87
四、高碘酸氧化淀粉制备双醛淀粉	89
第四节 预糊化淀粉	92
一、热滚法	93

二、喷雾法	93
三、挤压膨化法	94
四、微波法	94
五、脉冲喷气法	94
第五节 交联淀粉	95
一、反应机理	96
二、交联淀粉的制备工艺条件	97
三、交联淀粉生产实例	98
第六节 酯化淀粉	100
一、淀粉磷酸单酯	100
二、淀粉醋酸酯	109
三、淀粉黄原酸酯	113
四、淀粉烯基琥珀酸酯	115
五、其他酯化淀粉	117
第七节 醚化淀粉	120
一、羟烷基淀粉	120
二、羧甲基淀粉 (CMS)	128
三、阳离子淀粉	135
四、其他淀粉醚	142
第八节 接枝淀粉	145
一、概述	145
二、自由基引发接枝共聚机理	147
三、国内用于淀粉接枝共聚的引发体系	150
四、生产工艺及反应条件	151
五、生产实例	161
第四章 变性淀粉的性质及应用	164
第一节 变性淀粉的性质	164
一、酸变性淀粉	166
二、氧化淀粉	167
三、预糊化淀粉	169
四、交联淀粉	169
五、酯化淀粉	172
六、醚化淀粉	179

七、接枝淀粉	182
第二节 变性淀粉在纺织工业中的应用	184
一、变性淀粉在纺织经纱上浆中的应用	184
二、变性淀粉在印花糊料中的应用	196
第三节 变性淀粉在造纸工业中的应用	204
一、造纸工业使用变性淀粉的目的	204
二、变性淀粉在造纸工业中的作用	205
三、造纸工业对变性淀粉的基本要求	206
四、造纸用变性淀粉的品种及特性	207
五、纸制品淀粉粘合剂	218
六、造纸用变性淀粉在一些纸种中的应用实例	221
第四节 变性淀粉在食品工业中的应用	231
一、变性淀粉在食品加工中的作用	231
二、食品加工对变性淀粉的要求	235
三、食用变性淀粉的种类及指标	236
四、变性淀粉在食品中的应用实例	246
第五节 淀粉及变性淀粉在石油工业中的应用	250
一、淀粉及其衍生物在钻井液中的应用	251
二、变性淀粉在压裂液中的应用	254
三、变性淀粉在石油工业中的其他应用	259
第六节 变性淀粉在医药工业中的应用	260
一、片剂的赋形剂	260
二、外科手套润滑剂、赋形剂及医用撒粉辅料	264
三、代血浆及冷冻血细胞保护剂	265
四、药物载体淀粉微球	266
五、变性淀粉在医药工业中的其他应用	267
第七节 变性淀粉在其他工业中的应用	268
一、建筑材料	268
二、农业、林业、园艺	269
三、铸造工业	269
四、饲料工业	270
五、日用化工和化妆品	270
六、工业废水处理	270

第五章 淀粉的其他深度加工	271
第一节 淀粉糖	271
一、液体葡萄糖（葡麦糖浆）	271
二、葡萄糖（全糖）	275
三、麦芽糖浆（饴糖、高麦芽糖浆、超高麦芽糖浆）	278
四、麦芽低聚糖浆	283
五、麦芽糊精	288
六、果葡糖浆	291
第二节 环状糊精	294
一、生产工艺	295
二、质量标准	296
三、性质与应用	296
第三节 糖醇	298
一、山梨醇	298
二、麦芽糖醇	300
第四节 微生物多糖及双糖	301
一、茁霉多糖	301
二、海藻糖	304
三、其他以淀粉为原料生产的微生物多糖和双糖	306
第六章 变性淀粉生产与研究中的常规分析	307
第一节 原料的分析	307
一、淀粉水分的测定	307
二、淀粉灰分的测定	307
三、淀粉斑点的测定	308
四、淀粉细度的测定	309
五、淀粉白度的测定	309
六、淀粉酸度的测定	310
七、淀粉中粗蛋白质含量的测定	310
八、淀粉粘度和粘度热稳定性的测定	312
九、淀粉特性粘度的测定	313
十、布拉班德（Brabender）粘度曲线的测定	315
十一、直链淀粉与支链淀粉的测定	316
十二、淀粉糊的透明度测定	317

十三、淀粉糊的冻融稳定性测定	317
第二节 成品分析	318
一、变性淀粉 pH 值的测定	318
二、酸变性淀粉流度的测定	318
三、氧化淀粉羧基含量的测定	319
四、氧化淀粉羰基含量的测定	320
五、双醛淀粉双醛含量的测定	320
六、醋酸酯淀粉取代度的测定	321
七、羧甲基淀粉 (CMS) 取代度的测定	323
八、磷酸酯淀粉取代度的测定	324
九、羟丙基淀粉取代度的测定	326
十、羟丙基类淀粉残留氯丙醇的测定	328
十一、接枝淀粉接枝参数的测定	329
十二、交联淀粉交联度的测定	332
十三、交联淀粉中残留甲醛含量的测定	333
十四、预糊化淀粉糊化度的测定	334
十五、阳离子淀粉取代度的测定	336
十六、辛烯基琥珀酸酯淀粉取代度的测定	336
第三节 淀粉糖的分析	337
一、淀粉含量的测定	337
二、还原糖的测定	338
三、麦芽糖的测定	339
四、糊精的测定	340
五、耐高温 α -淀粉酶活力的测定	341
六、麦芽糖化力测定	342
七、糖浆浓度测定	343
八、糖浆酸度测定	344
九、熬糖温度的测定	344
十、粉浆细度测定	344
第七章 现代分析技术在淀粉研究中的应用	346
第一节 光谱分析法	347
一、红外光谱	347
二、紫外-可见光谱	349

第二节 核磁共振波谱法	350
一、淀粉衍生物的分子结构鉴别	350
二、淀粉糖的分子构象鉴别	352
第三节 色谱分析法	352
一、高效液相色谱	352
二、凝胶渗透色谱	352
第四节 X 射线衍射法	352
一、基本原理	353
二、图谱解析	353
三、应用实例	353
第五节 差热分析法	355
第六节 扫描电子显微镜	356
参考文献	358

第一章 淀粉的存在与分离

第一节 淀粉的存在

一、淀粉的一般分布

淀粉在自然界中分布很广，是高等植物中常见的组分，也是碳水化合物贮藏的主要形式。在大多数高等植物的所有器官中都含有淀粉，这些器官包括叶、茎（或木质组织）、根（或块茎）、球茎（根、种子）、果实和花粉等。除高等植物外，在某些原生动动物、藻类以及细菌中也都可以找到淀粉粒。

植物绿叶利用日光的能量，将二氧化碳和水变成淀粉，绿叶在白天所生成的淀粉以颗粒形式存在于叶绿素的微粒中，夜间光合作用停止，生成的淀粉受植物中糖化酶的作用变成单糖渗透到植物的其他部分，作为植物生长用的养料，而多余的糖则变成淀粉贮存起来，当植物成熟后，多余的淀粉存在于植物的种子、果实、块根、细胞的白色体中，随植物的种类而异，这些淀粉叫作贮藏性多糖。

二、淀粉的分类

淀粉的品种很多，一般按来源分为如下几类。

(1) 禾谷类淀粉 这类原料主要包括玉米、米、大麦、小麦、燕麦、荞麦、高粱和黑麦等。淀粉主要存在于种子的胚乳细胞中，另外糊粉层、细胞尖端即伸入胚乳淀粉细胞之间的部分也含有极少量的淀粉，其他部分一般不含淀粉，但有例外，玉米胚中含有大约 25% 的淀粉。淀粉工业主要以玉米为主。针对玉米的特殊用途，人们开发了特用型玉米新品种，如高含油玉米、高含淀粉玉米、蜡质玉米等，以适应工业发展的需要。

(2) 薯类淀粉 薯类是适应性很强的高产作物，在我国以甘薯、马铃薯和木薯等为主。主要来自于植物的块根（如甘薯、木薯、葛根

等)、块茎(如马铃薯、山药等)。淀粉工业主要以木薯、马铃薯为主。

(3) 豆类淀粉 这类原料主要有蚕豆、绿豆、豌豆和赤豆等,淀粉主要集中在种子的子叶中。这类淀粉直链淀粉含量高,一般用于制作粉丝的原料。

(4) 其他淀粉 植物的果实(如香蕉、芭蕉、白果等)、基髓(如西米、豆苗、菠萝等)等中也含有淀粉。另外,一些细菌、藻类中亦有淀粉或糖元(如动物肝脏),一些细菌的贮藏性多糖与动物肝脏中发现的糖元相似。

三、淀粉原料的化学组成及质量标准

1. 玉米

玉米属禾本科作物,品种繁多。按籽粒形态及结构分类大致有硬粒种(为我国长期以来栽培较多的一种玉米)、马齿种或称马牙种(产量高,目前栽培面积较大)、粉质种(完全是粉质胚乳组成,我国很少栽培);其他品种有甜质种(甜玉米,籽粒含糖15%~18%,多用作蔬菜或制罐头)、爆裂种等,但不是用作生产变性淀粉或制糖原料的品种。

(1) 玉米籽粒结构和各部分组成 玉米是由皮层、胚乳和胚三部分组成,玉米各部位的组成比例及各部分的主要化学组成分别见表1-1和表1-2。

表 1-1 玉米各部位的组成比例(干基)

玉米全粒/%	胚乳/%	胚芽/%	皮及尖冠/%
100	79~85	8~14	5~6

表 1-2 玉米籽粒各部分的主要化学组成(干基)

籽粒部位	占全粒量/%	化 学 组 成				
		淀粉/%	糖类/%	蛋白质/%	油脂/%	灰分/%
胚乳	81.9	86.4	0.64	9.4	0.8	0.31
胚芽	11.9	8.2	10.8	18.8	34.5	10.1
种皮	5.3	7.3	0.34	3.7	10.0	0.84

(2) 普通玉米的化学组成 普通玉米品种的化学组成如表 1-3 所示。

表 1-3 普通玉米品种的化学组成

化学成分	范 围	平均	化学成分	范 围	平均
水分/%	7~23	16.7	灰分/%	1.1~3.9	1.42
淀粉/%(干基)	64~78	71.5	纤维/%	1.8~3.5	2.66
蛋白质/%	8~10	9.91	糖/%	1.0~3.0	2.58
油脂/%	3.1~5.7	4.78			

(3) 高油玉米及其化学组成 高油玉米是近年来由北京农业大学、中国农科院育成的品种, 含油率9%~10%, 比普通玉米高1倍左右, 亩产量与普通玉米相同。玉米油营养价值较高, 因此, 淀粉厂改用高油玉米为原料可以较大地提高企业的经济效益(一个万吨级淀粉厂每年可多收油500t)。高油玉米的化学组成如表 1-4 所示。

表 1-4 高油玉米的化学组成(干基)

品 种	淀粉/%	蛋白质/%	脂肪/%	来 源
高油玉米	67	9.96	8.3	内蒙古赤峰地区商品
高油玉米	65	9.84	9.95	长春市农科院
普通玉米	70.12	10.97	4.97	淀粉厂取样

(4) 高淀粉玉米及其化学组成 长春市农业科学院在“七五”期间育成高淀粉玉米杂交种“长单26”, 籽粒淀粉含量75%, 比普通玉米淀粉高6个百分点, 每公顷产量可达9000kg, 高于普通玉米, 是很有希望的高产、抗病、高淀粉玉米杂交种。

(5) 蜡质玉米(糯玉米)及其化学组成 蜡质玉米与普通玉米在化学组成上没有太大的区别, 主要区别在于淀粉的分子结构上, 100%是支链淀粉, 因此, 在生产变性淀粉时有特殊的性能。其化学组成如表 1-5 所示。

表 1-5 蜡质玉米的化学组成(干基)

水分/%	淀粉/%	脂肪/%	蛋白质/%	支链淀粉/%
14	68	5.7	9.5	100

(6) 玉米的质量标准 我国玉米的国家质量标准由国家标准局

1986年5月6日发布，各类玉米按纯粮率分等，等级指标及其他质量标准如表1-6所示。

表 1-6 玉米的质量标准

纯粮率/%		杂质含量 /%	水分/%		色泽气味
等级	最低指标		一般地区	东北、内蒙古、新疆地区	
1	97.0	1.0	14.0	18.0	正常
2	94				
3	91				

注：1. 各类玉米以二等为中等标准，低于三等的为等外玉米。

2. 收购玉米水分的最大限度和玉米安全贮存的水分标准由省、自治区、直辖市规定。

3. 卫生标准和动物检疫项目按国家有关规定执行。

2. 马铃薯

马铃薯又名土豆、山药蛋、地蛋、洋芋、荷兰薯和爪哇薯等，属茄科，是一年生植物。

(1) 马铃薯的结构及化学组成 马铃薯为植物的块茎，形状为圆形或椭圆形，其结构由表皮层、形成层环、外果肉和内果肉四部分组成。

马铃薯的化学组成随产地、品种及贮存条件和时间不同而变化，其淀粉主要存在于外部果肉中，淀粉含量因品种的不同差异很大，一般在9%~25%之间。马铃薯含微量的龙葵素有毒物质，其含量在贮存期间受日光照射引发等而急剧增加，会影响淀粉的含量。马铃薯普通品种的新鲜块茎的化学组成如表1-7所示。

表 1-7 马铃薯的化学组成

水分/%	淀粉/%	糖分/%	含氮物质/%	脂类/%	纤维/%	灰分/%
75.8	19.9	0.4	2.8	0.2	1.1	0.92

(2) 马铃薯的质量标准 中华人民共和国商业部1985年10月16日发布的适用于省、自治区、直辖市之间调拨的商品马铃薯的质量标准如表1-8所示，马铃薯按完整块茎分等级。