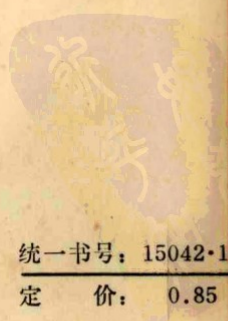


周恒刚 編著

糖 化 曲



輕 工 業 出 版 社



统一书号：15042·1224

定 价： 0.85 元

糖 化 曲

周 恒 刚 编 著

輕 工 业 出 版 社

1965年•北 京

内 容 简 介

本书系统地阐述了糖化曲的基本理论，总结了麸曲制造的经验，并分别阐释了小曲、大曲和液体曲的制造及应用技术；另外对曲室杀菌、杀虫问题进行了研究，并提供了一些具体的处理方法。本书可供白酒厂、酒精厂和其他酿造工厂的技术人员、有关研究人员和院校师生参考。

糖 化 曲

周 恒 刚 编 著

*

轻工业出版社出版

(北京永安路18号)

北京市书刊出版业营业许可证出字第118号

中国财政经济出版社印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行

各地新华书店经售

*

787×1092毫米^{1/32}·6^{16/32}印张·2插页·143千字

1964年6月中国财政经济出版社第1版第1次印刷

1965年4月新1版北京第1次印刷

印数：1~1,800 定价：(科六) 0.85元

统一书号：15042·1224

目 录

第一章 緒 論.....	(5)
第二章 淀 粉.....	(12)
第一节 葡萄糖、麦芽糖、糊精.....	(12)
第二节 淀 粉.....	(18)
第三章 淀粉酶.....	(33)
第一节 酶的基本知识.....	(33)
第二节 淀粉酶的作用方式.....	(39)
第三节 糖化作用.....	(56)
第四章 曲霉与根霉.....	(75)
第一节 曲霉.....	(76)
第二节 根霉.....	(84)
第五章 麸曲菌种.....	(89)
第一节 霉菌培养与分离、保藏.....	(89)
第二节 菌种扩大培养.....	(96)
第三节 曲种培养.....	(98)
第六章 麸曲配料.....	(103)
第七章 麸曲制法.....	(121)
第一节 麸曲工艺.....	(121)
第二节 曲盘制曲.....	(132)
第三节 帘子曲.....	(139)
第四节 通风制曲.....	(141)
第五节 麸曲提取酶制剂.....	(155)
第八章 小曲.....	(159)

第一节	四川邛崃药曲制法·····	(159)
第二节	无药糠曲制法·····	(165)
第三节	人工培养白曲制法·····	(169)
第九章	大曲·····	(173)
第十章	曲室杀菌与杀虫·····	(179)
第一节	曲室杀菌·····	(179)
第二节	曲室杀虫·····	(183)
第十一章	液体曲·····	(187)
第一节	液体曲生产的几种方法·····	(187)
第二节	液体曲菌种培养与配料·····	(191)
第三节	液体曲的生产管理·····	(196)

第一章 緒 論

生物体在生活过程中，不断的与环境进行物质交换，同时，体内也不断的自我更新，这些过程中的许多化学反应是由酶催化进行的。所以酶是生命活动的重要因素。酶，即是由生物体产生出来的起生物催化作用的物质，通常亦称酵素。酶的种类很多。能把葡萄糖 1.4 及 1.6 所结合的链，经催化作用而加水分解成为糊精、麦芽糖、葡萄糖的酶，通称为淀粉酶。

用作培养微生物菌体和积儲大量淀粉酶的基质称作糖化曲。糖化曲在我国有悠久的历史 and 独特的制造技艺，在酿酒、制饴糖、制发酵食品以及棉布退浆等方面，得到了广泛的利用。

糖化曲并非由哪个人所发明，而是我国古代劳动人民在日常生活中发现的：即对粮谷及食物腐败所生成的糖化能力，在日常生活中逐渐发现并予以应用的。经过长期实践和不断的丰富与提高，逐渐地形成了糖化曲的制造，而以制酒曲尤为突出。书经记载“若作酒醴，尔惟曲蘖”。糖化曲经过不断发展，到魏时已达到相当成熟的地步。后魏高阳太守贾思勰著“齐民要术”（公元530~550年），对于当时制酒用的糖化曲，有着精辟的论述和总结：其中包括三斛麦曲法（曲饼），神曲法，秦州春酒曲法，白醪曲法（大曲），河东神曲方（小曲？），卧曲法（散曲）；对于原料配方，制曲工艺，曲饼规格，卫生及保温措施，成品质量鉴定和保存方法等都详

述备至。宋时朱翼中著“北山酒经”(公元1117年)详细地叙述了13种制曲方法,其中主要是大曲的制造方法,并规定了如何添加各种中药材等。宋应星著“天工开物”(公元1637年)对于南北方制曲方法及特征也有明确的记载,并提出了制曲时可添加酒糟的见解。从现在来看,利用压榨后的酒糟与米麦相混合,供应充足的维生素和调节酸度,加之主要是接入酵母种,这确是制曲技术上的重大进步。明万历18年(公元1580年)李时珍对于制曲及曲在医疗上的作用都有阐述。上述历史事实都说明,我国劳动人民在制曲上,经过长期的实践,确曾积累了极为丰富的经验。

我国对于霉菌的应用,以根霉和毛霉为最擅长。迄今世界上有许多优良菌种,就是从我国药曲中分离出来的。例如法国卡尔眉特氏发明的阿明诺法(生产酒精的一种方法),最初所用的毛霉就是从我国药曲中分离出来的。我国对于曲的应用,后来也有一些变化。

1937年辽宁省抚顺市龙海泉酒厂开始试验麸曲,1938年正式采用,当时用米曲霉,后改用泡盛黑曲霉。我国最古老的哈尔滨酒精厂,建于1906年,一直采用麦芽作糖化剂。大连酒精厂于1939年建厂后即用麸曲作糖化剂。

但在解放以前,由于反动的统治阶级将制曲技术神秘化,使制曲技术无论在生产上或者在研究上,都没有得到应有的发展。

解放后,在党与政府的关怀和重视下,制曲技术与其他科学技术一样,一日千里的突飞猛进。酿酒工业的酒精淀粉利用率比解放前提高20%左右;白酒淀粉利用率提高将近一倍,这虽有许多原因,但与选育优良菌种,改进制曲操作,提高曲的质量,研究与合理利用制曲原料以及合理用曲等,

都有着密切的关系。

1952年在中国科学院的指导下，酿酒工业部门在北京酿酒厂试验成功糟麸曲，翌年在天津酿酒厂推广，嗣后在全国范围内普遍推广，并不断改进提高。1953年济南酒精厂添加酒精糟液制曲，对节约制曲原料，提高曲的质量，提高出曲率，降低曲的成本等都有一定效果。

1955年前地方工业部与轻工业部组织了13个省市的部分酿酒技术干部和工人百余名，在烟台酿酒厂进行了试点，总结出一套完整的烟台酿酒操作法，包括有低温入池，定温蒸馏，并推广了麸曲酒母，这对全国酿酒工业生产水平的提高，起到了很大的推动作用。

中国科学院微生物研究所，在选育优良菌种供应生产单位方面，几年来通过推广3384、3324、3758、3800等号优良曲霉，有力地提高了酿酒工业的生产水平。南阳、济南、上海等酒精厂，试验研究并推广黑曲，将酒精淀粉利用率提高3~5%；1957年在全国范围内进行推广，普遍提高了酒精及白酒的出酒率，从而为国家节约了大批粮食。

中国科学院对于主要曲霉还作了生理鉴定，并系统地测定了曲霉的淀粉酶的含量与各种不同淀粉酶的比例，同时在这门科学的宣传与普及教育上，也作了许多工作。各地研究部门还利用崭新的方法使曲霉定向变异，从而使曲霉能够更有效地应用于生产。

1957年由有关部门通过在涿县酿酒厂的试点，对麸曲制造过程中，碳源及氮源消长情况及淀粉酶在制曲中的增长情况，作了系统测定。并对当时常用的曲霉，根霉，大曲的淀粉霉作了测定，初步摸到了一些规律。同年通过在周口酿酒厂的试点，对耐单宁曲霉进行了选种对比试验，从而选出

了优良的曲霉菌种。同时对曲霉糖化速度进行测定，摸清了黑曲与黄曲的糖化作用的特性。此外，对麸皮与酒糟的配比也进行了探讨。同年山东省青州及吉林省等地都进行了试点，对曲霉特性，制曲工艺，在研究上都有贡献，特别对制曲工艺的改进起到了指导作用。

广大制曲职工，在党的培养教育下，提高了政治觉悟，在制曲工艺上所进行的不断改进，使曲的质量大大提高，这也大大降低了用曲量。如白酒解放前用曲量为20~25%，现在已降低到6~8%，酒精厂从原来用曲量12~15%，现已降低到6~8%（原料比）。

在小曲的制造和科学研究上，也有很大进展。1957年酿酒工业部门在四川永川酿酒厂，对全国小曲作了一次检阅，对小曲的制法及制酒技术作了详细的总结。福建省已经采用人工纯种培养制白曲，已由自然生长进入到人工培育阶段。中国科学院对小曲的研究也作了很多工作，经周密鉴定之后，已选出优良品种在全国推广。1958年以后，各地又大力试验和推广无药糠曲，在保证曲的质量的基础上，节约了大量中药和粮食，并打破了过去无药不成曲的迷信思想。

上海市轻工业局研究所与轻工业部发酵工业科学研究所，在1958年研究液体曲成功，其中以液体曲阿明诺酒母法效果尤佳。在这方面，中国科学院在液体曲选种上也作出了贡献，即用黄曲霉24株，黑曲霉12株，从中选出3114、3750号优良菌种。

在改进制曲设备方面，各地也有许多经验。大连酒精厂创制的扬片机，已经广泛地应用到白酒工业上。济南酒精厂创制的拌麸机，能够节约劳动力，降低劳动强度。广东各地采用的竹篾底曲盘，不仅减轻了曲盘重量，而且增加了装料

量，又节约了木材。上海四万酱油厂及河南南阳酒精厂创制了机械蒸麸的蒸锅。天津酿酒厂是第一个采用帘子制曲的。1960年沈阳烧酒厂创造的深层通风培养法是制曲技术上的一项重大技术革新，它减低了工人劳动强度五倍，防止了职业病，并降低了曲的成本。这个方法还可以应用到食醋、酱油、发酵饲料、发酵柠檬酸及酶制剂等工业上去。

1961年上海市轻工业局研究所采用钴60照射，使曲霉变异，获得了沪轻研二号的曲霉新品种，经上海及华星两酒精厂生产试验两个月，效果良好。该菌糖化力强，特别是分解界限糊精力强，耐酸及生酸能力也都比原种强。

1963年辽宁开原酒厂及吉林公主岭酒厂，对曲霉孢子发芽及对生淀粉的糖化作用，曾作了理论上的研究，并取得了一定的成绩。

上面虽然只是简单的概述，但总能看出解放后制曲技术不断提高的情况，及其对酿酒工业生产技术水平的提高所起的重要作用。

糖化曲经历了几千年的不断发展与演变，现在形成了以下五个类型：

1.大曲(块曲)：这是以根霉、毛霉、曲霉、酵母为主，并有大宗野生菌的糖化曲。曲饼亦属于这一类型。因主要是利用其糖化酶，所以一般亦称为陈曲。这类曲便于保管和运输，制酒时酒味芳香。但淀粉利用率较低，生产周期长，现在白酒名酒及黄酒的生产仍多采用。

2.小曲(药曲)：主要是根霉及酵母。这是利用根霉在生长过程中所产生的淀粉酶以进行糖化作用。小曲制酒时，用曲量少，便于运输和保管，适宜气温高的地区，制酒原料不粉碎，酒糟质量好。但这类曲对原料选择性强，对于病薯

类及野生植物的适应性差。

3. 麸曲（散曲）：广大的酒精厂及白酒厂多采用麸曲为糖化剂。它的糖化力高，出酒率亦高，系人工培养，操作极为简便。麸曲成本低，对各种原料适应性强，制曲周期也短。

4. 液体曲：在菌种方面有曲霉、根霉、细菌三种，而以用曲霉是主要的，亦有取其中的两种，分别培养、混合使用的。液体曲是机械化生产，能节约劳动力和降低劳动强度。但设备投资大，动力费用大，技术要求亦高，只适于大型酒精厂采用。

5. 淀粉酶制剂：主要从麸曲中提取酶制剂，亦有少数从细菌液体培养中提取，制成粗制品或结晶品，提高淀粉酶的活力，应用于工业及医药工业或供研究工作用。

选择优良菌种是微生物应用的重要关键。过去多采用筛选和人工驯养的方法寻觅良种，近年多采用红外线、紫外线、X射线等照射的物理方法，或利用芥子气等毒物刺激的方法，以及采取核吻合作用的无性杂交的方法，以改变其菌种的特性。这除应使其遗传性稳定外，还需提高其适应性和淀粉酶的产量。

糖化曲受到抗生素深层通风培养影响而诞生的液体曲，在工艺方面现在国外已达到成熟的地步。对固体通风制曲在设备及曲霉生理代谢上的研究，国外也都有一定的成果，并已在生产上广泛采用。利用少量细菌淀粉酶进行酒精浓醪发酵，已在生产上使用。

绝大多数的霉菌淀粉酶及细菌淀粉酶已精制出结晶品，淀粉的结构业已明确，因之淀粉酶对淀粉的作用方式亦日趋完整。现在正在探讨淀粉酶的蛋白结构，部分已弄清楚，并

有人试探人工合成。利用根霉的淀粉酶制出纯度相当高的葡萄糖结晶品，现在已在工业上广泛采用，并发现了能够将葡萄糖转位成果糖的同分异构酶，这样将葡萄糖及果糖按蔗糖的比例配成后，即可供应食品工业使用。这种生产方法将是极有前途的。为了大力提高淀粉酶的活力，廉价制出结晶品，开辟酶的用途，在国外已建成了许多大型企业。

菌的体外酶在研究上已取得巨大成果，但是体外酶毕竟是受体内酶支配的，因而研究体内酶是件极其复杂的工作。然而近年来在这方面已有了新的苗头。例如对体内糖类的积蓄与培地糖分的关系，以及核糖核酸及维生素等的影响，和菌体氨基酸成分等的探讨，都有了一些新的成就。

在党和政府的领导下，我们在糖化曲的生产及研究上虽然作了很多工作，并收到很大的成效，但是还有许多工作不能满足需要，还有许多新的领域需要进一步加以探索。例如对曲霉的生理，淀粉酶的作用机理，在制曲上提高淀粉酶的活力和降低用曲量，特别是制曲生产的机械化等都需要进一步刻苦钻研，提高理论水平和生产水平，以便在糖化曲的研究及生产上继续作出新的成绩和更大的贡献。

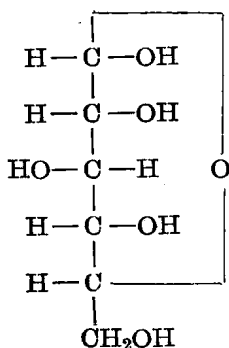
第二章 淀 粉

第一节 葡萄糖、麦芽糖、糊精

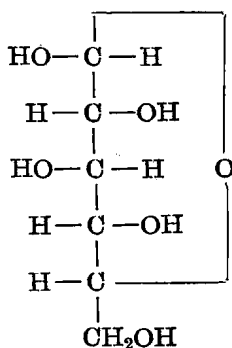
糖化曲是利用霉菌的淀粉酶，将葡萄糖甙键拆开，将淀粉分解成糊精和糖，最终产物为葡萄糖。淀粉是糖化曲的作用对象，所以我们必先了解淀粉的组成和构造，才能了解其糖化阶段与其分解作用的方式，从而根据淀粉的特性采取不同的糖化手段以有利于生产。

一、葡萄糖

葡萄糖是麦芽糖及糊精和淀粉组成的基层单位，譬如淀粉是房子的话，葡萄糖就如同是砖。葡萄糖是淀粉的骨骼，因此葡萄糖的构造形式直接影响淀粉的构造。其构造式如下：



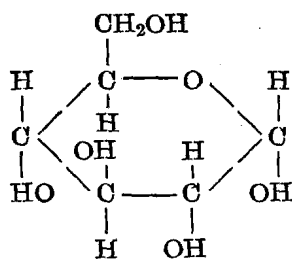
α -D-葡萄糖



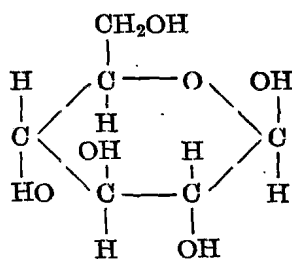
β -D-葡萄糖

天然葡萄糖的光学偏光面向右旋，简称为D-葡萄糖，为了区别于左旋构造，简称为L-葡萄糖。植物骨骼所组成的纤维，虽然是葡萄糖所组成的，但是其纤维的性质与淀粉大不相同，除反刍动物外很难消化它。这是因为它虽然是由D-葡萄糖组成的，但其结合方式与淀粉的结合方式不同。

测定葡萄糖旋光为 $[\alpha]_D = +110^\circ$ ，但时间愈长而旋光度愈减少，达到 $[\alpha]_D = 52.7$ 时则稳定，即一般称作变旋光现象。经过许多试验结果证明，葡萄糖之所以变旋光是因为D-葡萄糖有两个立体的异性体，确定为 α -D-葡萄糖和 β -D-葡萄糖。既然葡萄糖具有 α ， β 的区别，因而影响到淀粉及麦芽糖的构造也有区别，所以葡萄糖对于决定淀粉及麦芽糖的构造及其性质便具有重要意义。现列葡萄糖的环状构造式如下：



α -D-葡萄糖



β -D-葡萄糖

利用溶解度的方法，可以分离 α - β -D-葡萄糖，在甲醇70%常温下 α -D-葡萄糖溶解度小；在98°C的水溶液中 β -D-葡萄糖溶解度小，因而可以将两种不同的D-葡萄糖分离。经分离后测定结果，葡萄糖 α ： β =37:63，当时的旋光度 $[\alpha]_D$

=52.7。 $\alpha \rightleftharpoons \beta$ 互相有逆反应，但与温度没有关系，其自身能够互相调节平衡。当达到 52.7° 即呈稳定状态。用水结晶的葡萄糖性质与用 70% 甲醇沉淀的不同，甲醇制的 $\alpha : \beta = 60 : 40$ ，而水制的葡萄糖 $\alpha : \beta = 90 : 10$ 。

表 1 α, β -葡萄糖性质对比表

	α -葡萄糖	β -葡萄糖
融点 (°C)	146	148~150
形状	针状结晶	微细的针状结晶
溶解点	3.1倍水溶解(0°C)	0.65倍水溶解(15°C)
溶解热	-14.5卡/克	-5.65卡/克
旋光度	+111.2°	+19.3°
结晶形	斜方结晶	——
比 重	20°C=1.544	——
甜味对比	1	0.66

以酶作用测定 α, β -葡萄糖甙的性质：酵母中的麦芽糖酶分解甲基葡萄糖甙时，将 α -甲基葡萄糖甙分解而生成 α -D-葡萄糖，但对甲基 β -D-葡萄糖则完全不能作用。相反的苦扁桃仁提取的苦扁桃酶(emulsin)专门分解 β -D-葡萄糖甙而不能分解 α -D-葡萄糖甙。

两种 α, β -葡萄糖之间（葡萄糖甙例外）只是互相转移的关系，因之，其化学性质是一样的。这对酵母发酵酒精的作用亦没有差别，因为它本身能够自动的平衡。但是葡萄糖甙由于葡萄糖结构不同，因而也影响到其性质及糖化酶作用形式等亦有所不同。

二、麦芽糖

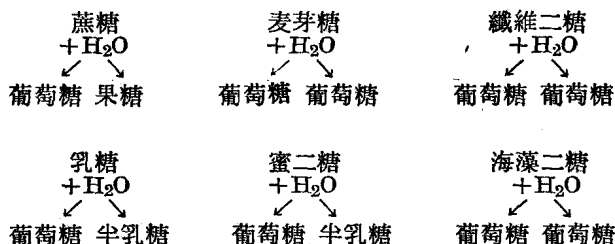
淀粉糊化后，用麦芽在 60°C 糖化，经过滤浓缩即成为饴

糖。饴糖中的固形物约有80%糖和20%各种糊精。麦芽在糖化分解淀粉时主要是生成 β -麦芽糖，而黄曲 α -淀粉酶分解出来的麦芽糖主要是 α -麦芽糖。在液体内 α 、 β 麦芽糖像葡萄糖一样，可以逆反应而呈平衡状态。

表2 α 、 β -麦芽糖性质对比表

	融点($^{\circ}\text{C}$)	$[\alpha]_{\text{D}}$
β -麦芽糖 + H_2O	120~130	+112° + 118° (无水物)
α -麦芽糖 + H_2O	108	+158° + 173° (无水物)

同一单糖可能组成不同的双糖，这是由于单糖的结构不同(α 或 β 型)或者虽是同一单糖，但分子之间的结合方式不同而影响了双糖结构的不同。各种双糖的单糖组成是：



麦芽糖是由 α -型葡萄糖1.4结合的，如果将这样的葡萄糖构造延长起来，就和直链淀粉一样。而异麦芽糖的构造与麦芽糖不同，它是由 α -1.6结合的，是构成支链淀粉的分支点。因之麦芽糖的构造形式，对于淀粉构造起决定性的作用。

异麦芽糖酵母很难发酵，因为酵母的麦芽糖酶不能使异麦芽糖分解成为单糖。但当酵母自我消化后，将异麦芽糖酶流出体外，则能够将异麦芽糖分解成为2个葡萄糖分子。这