

胶体对制糖过程的影响

[苏] A. B. 杜曼斯基 合著
C. E. 哈林

食品工业出版社

膠体对制糖过程的影响

[苏] A. B. 杜曼斯基 合著
C. E. 哈 林

楊 偉 譯 余鑫年 校

內 容 介 紹

本書敘述了膠体的分析方法，並着重地敘述了膠体对制糖生产过程的影响及种植条件对甜菜所含膠体成分的作用。

本書可供制糖工作者在管理生产和进行研究时参考，也可以供制糖專業院校師生参考。

A. B. ДУМАНСКИЙ
С. Е. ХАРИН

ВЛИЯНИЕ КОЛЛОИДОВ НА ПРОЦЕССЫ САХАРОВАРЕНИЯ

ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК
УКРАИНСКОЙ ССР
КИЕВ 1950

本書根据烏克蘭苏維埃社会主义共和国科学院出版社一九五〇年版譯出

膠体对制糖过程的影响

〔苏〕 A. B. 杜曼斯基 合著
С. Е. 哈 林

楊 倬 譯
余 鑫 年 校

*

食品工业出版社出版

(北京西單区皮庫胡同 52 号)

北京市書刊出版業營業許可証出字第 062 号

北京市印刷二厂印刷

新华書店發行

*

統一書号: 15065·食33·(112)·787×1092 公厘 $\frac{1}{32}$ ·2 $\frac{3}{8}$ 印張·50 千字

一九五七年二月北京第一版

一九五七年二月北京第一次印刷

印数: 1—3,050 定价: (10)0.40 元

目 录

序 言	4
水溶性膠体的定量	5
甜菜的膠体	9
浸出汁中膠体量与浸出温度的关系	12
膠体含量作为确定浸出裝置最佳操作条件的最重要的 指标	17
关于工厂浸出汁中膠体的一些材料	20
碱性糖汁和糖漿的膠体	25
蒸發过程中的膠体	30
廢蜜中的膠体	32
膠体的組成和物理化学性質	36
膠体是一种有害杂质	47
制糖管理的評論	53
肥料对糖用甜菜膠体化学性質的影响	55
結 論	71
参考文献	73

序 言

本書談到的許多實驗分析都是我們和很多同事多年來共同進行的。除了我們以外，還介紹了其他科學工作者在膠體方面的研究資料。我們所制定的制糖過程中糖汁和糖漿的膠體定量的重量分析法就是進行所有這些工作的基礎。在這以前，所有這方面的研究者僅僅提到膠體的存在或不存在，提到膠體好象很多或好像很少，只有在找到測定膠體的定量方法之後（1931年），才能有系統地研究甜菜糖生產的工藝過程；研究膠態物質的存在時不僅考慮定性方面，而且指出一定的膠體含量怎樣影響制糖過程或成品的品質。在我們蘇維埃工業巨大發展和不斷創造生產新紀錄的時代，我們的意見，認為本書對制糖工業工作者是有一定益處的。B. II. 波波夫曾進行甜菜膠體含量的研究，承他允許，將他研究所得結果簡略地陳述於本書的第12節中。

為了進一步確定和發展關於膠體影響制糖過程的饒有趣味的科學技術問題，科學家和技术人員必須緊密地聯繫起來。

作者懇求所有讀者指出本書的缺點和提出自己的經驗，以便共同努力在理論上和實踐上把制糖中的膠體學說弄清楚。

作 者

1949年3月

一、水溶性膠体的定量

在甜菜制糖过程的每一个阶段，都必须和膠体系統及其中所进行的过程發生关系。

在甜菜的浸出过程中，膠体和糖分及其他晶体物質一起从甜菜中浸出；以后，这些膠体的一部分成沉淀析出（凝聚），一部分起变形作用，經澄清工段积聚在糖蜜中。

在碱性糖汁及糖漿中，單醣与氨基酸起反应而产生各种产品，在这些产品中也有膠体物質。

糖汁在加灰、飽充及蒸發时，發生各色各样的膠体化学过程，如吸附、凝聚、新膠体物的生成等。

正如我們下面要講的，糖汁及糖漿中存在的膠体会使生产發生困难，常常降低所产砂糖的質量，並使糖分損失过多。因此，關於制糖工艺的膠体問題，在文献中都很注意。在已發表的很多專門的及摘要的論文中 [1, 2]，研究膠体問題的不下数百篇。

可是，所有这些論文的最大缺点，是缺乏对糖汁及糖漿中膠体含量的計算。

1881年，混雜在制糖过程中的膠体（果膠）曾引起基輔大学 H. A. 布恩格教授的注意；他証明在制糖时所得糖汁中含有妨碍結晶的膠体物。H. A. 布恩格的這項研究工作，与基輔大学另一位教授 И. Г. 波尔歇夫在 1889 年所进行的關於这些物質的膠体性質的研究是有联系的。

为了从膠体化学的观点上来判明制糖过程中各种不同的特点，必須知道这些制品中的膠体含量和它最主要的性質。在着手研究制糖过程中液体制品的膠体問題时，必須找出測定溶液中水溶性膠体的定量方法，确定它們的成分和它們最

重要的物理化学性質，並闡明它們在生产中所起的作用。本書將介紹这方面研究的結果。

我們之中的一位研究者和他的同事們〔3〕曾在沃龙涅什工学院膠体化学實驗室中，以非電解質，例如酒精、硫醚、苯、酮等加入膠体溶液中来研究膠体水溶液的穩定程度。試驗證明，在酒精、醚和水溶膠成一定比例時，膠体的溶解度顯著下降，並且可以找出這些成分的某種比例，可以使膠質物完全沉淀下來，我們就利用這種現象將膠体自溶液中分离出來，以便研究膠体的成分及它的性質，並作定量測定。

因為制糖過程中，不同液体半制品的膠体的成分及性質也不同，因此必須找出从最主要制品如廢蜜、飽充汁、浸出汁或压榨汁中〔4〕完全沉淀膠体的条件。

水溶性膠体的分析，就其意义來說，是一般的重量分析。用酒精及醚的混合物可以使膠体沉淀。沉淀物收集在称量过的濾紙或玻璃濾器上，用酒精及醚的混合物洗滌，然後烘干；称濾器（連同沉淀物）的重量，並算出干膠体的重量，再將膠体物換算为对單位重量制品或蔗糖的重量。在分析中，所用的酒精均为 96°。現將膠体的分析举例說明如下：

1. 廢蜜〔5〕。將廢蜜稀釋至固形物含量为 10% 的溶液，並加以中和。在 100 毫升已稀釋的廢蜜中加入 10 毫升 0.1 N 鹽酸，再用水稀釋至固形物含量为 5% 的溶液。取出 5 毫升移入 150 毫升錐形瓶中。這瓶內已預先放入 50 毫升酒精及 2.5 毫升醚。用回流冷凝器將混合物置水浴上加熱 1~2 分鐘，並於冷卻后以烘干至恒重的濾器過濾。用 80~100 毫升酒精、醚和水混合液洗滌濾渣。這混合液含 50 份酒精，2.5 份醚，5 份蒸餾水。洗滌后的濾渣在 100°C 下干燥至恒重，所得濾渣的重量，即等於含 5% 固形物的 5 毫升廢

蜜中的膠體重量。這重量可以換算成以制品或蔗糖為基準的重量。不加熱時也可使沉渣沉淀下來，不過濾渣過濾較難。

2. 使二次碳酸飽充汁對酚酞呈中性反應；在 100 毫升中性糖汁中加 5 毫升 0.1N 鹽酸。將混合物稀釋到含固形物為 10% 的溶液。取出 10 毫升稀釋糖汁，移入預先盛有 100 毫升酒精及 5 毫升醚的混合物的錐形瓶中。用回流冷凝器將混合物置水浴上加熱 2~3 分鐘，冷卻後以干燥至恒重的濾器過濾，同分析廢蜜的一樣，用酒精、醚及水的混合物來洗滌濾渣，並烘干至恒重。

測定二次碳酸飽充汁中膠體的方法，可以適用於所有鹼性糖汁、糖漿和洗蜜。測定廢蜜中膠體的方法，可以適用於所有其他糖蜜。

3. 浸出汁[6]。將浸出汁稀釋至含固形物為 12% 的溶液。取出 5 毫升，移入預先盛有 100 毫升酒精的 150 毫升錐形瓶中。將裝有回流冷凝器的錐形瓶置沸騰水浴上加熱 20 分鐘。冷卻後，以干燥至恒重的濾器過濾。用 80 毫升酒精和水的混合物（含 12 份酒精，1 份水）洗滌濾渣。洗滌後，將濾器連濾渣在 100°C 下烘干至恒重。濾渣的重量即為含 12% 固形物的 5 毫升糖汁中的膠體重量。

沉淀壓榨汁中膠體物的方法和浸出汁一樣；只是在水浴上加熱的時間有時必須延長至 30 分鐘。

為了更準確地測定膠體的數量，在沉淀之前必須加酸至 pH 4.2~5.0。糖汁加酸與否，對於所得膠體重量的差別是不大的。

用我們所制定的測定水溶性膠體總量的方法，幾乎完全不涉及膠體的化學成分。掌握分離膠體的定量方法後，分析化學人員即有可能了解制糖過程中水溶性膠體的化學成分；

这样，对制糖工作者弄清工艺过程是有很大的帮助的。

在我們以前已經有了不少分析膠体的方法，例如膠体量的測定可以採用超濾器、透析、超顯微鏡、光学及凝聚等方法。但是這些方法都有很多缺點，如不大準確或測定所需時間很長。

許多研究工作者都採用透析法。在我們的實驗室中，Л. И. 別拉叶夫[7]和 И. 突尼[8]就是用透析法从制糖过程的各种制品中析出膠体的。А. 布罗道夫斯基[9]及 И. 傑捷克[10]等也应用过这种方法。

这方法的缺点是測定時間過長和準確度不大，在透析時可能發生微生物过程及水解作用。

超顯微鏡仅可用来作定性的觀測。利用超顯微鏡，当然也可以測定膠体物的数量。但是，这方法非常麻煩，在工厂中应用也不經濟。此外，高度分散的亲水膠体的微粒不能作为單獨的發光点而被看到。

С. С. 庫切夫[11]建議用苯、醚、汽油及其他与水不混和的有机液体来乳化石糖汁，以測定糖汁中的膠体量。当乳化澄清時，接近兩液界面的有机液体中聚集着凝冻状态的膠体物質。这些物質的数量多少不一，要看溶液中的膠体含量而定。在許多情況下可以採用这一方法。

有許多方法是以利用凝聚作用[2]为基础的。凝聚糖汁中膠体的試剂可用冰醋酸、一般酸类和用鹽酸酸化的乙醇，加氯化鐵的酒精等。可是这些單憑經驗的方法，它的準確度是很不令人滿意的。

我們所提供的方法在苏联(С. И. 柯罗里科夫[12])經過反復的審核而被認為是最有根据和最准确的方法。在烏克蘭蘇維埃社会主义共和国科学院普通化学和無机化学研究所

的實驗室中，Э. М. 納湯生在凝聚劑中以二氯乙烷來代替乙醚。它與酒精的比例與前相同。這方法可使膠體全部凝聚下來；此外，濾渣的過濾及洗滌情況均顯著改善。應該詳細研究用酒精二氯乙烷混合物凝聚膠體的方法，並將所得結果與用酒精乙醚混合物凝聚膠體的結果相比較。

二、甜菜的膠體

構成甜菜根的物質，是不溶性固體——其中主要是纖維和原果膠，以及溶液——膠體溶液和結晶體溶液。所有這些成分以一定的方式彼此之間互相影響。茲將甜菜根中液相（溶液）、不溶性固相以及膠粒或巨型分子（果膠、蛋白質等等）之間的相互關係敘述如下：

當水分子與別的分子或基之間有一定的亲和力時，這種分子或基就是親水性的；如果沒有這種亲和力時，那末就是憎水性的。屬於親水性的基有： $\text{OH}-$ ， $\text{C}=\text{}$ ， $\text{CO}=\text{}$ ， $\text{COO}-$ ， $\text{NH}=\text{}$ ， NH_2- 等等，屬於憎水性的主要是一些飽和的烴基。因此，如果纖維、蛋白質、原果膠、淀粉等表面上含有親水性基的不溶性物質，能在表面上保持水的分子。

當水分子與其他物質結合時即失去能量。所損失的能量可從這些物質在干的狀態下的濕潤熱求出。根據我們最近的研究[13]證明，每一克水與親水性物質的表面結合時，能量損失相當大，平均約等於 80 卡。這些熱量是 1 克水與不溶性蛋白質，淀粉或纖維結合時所放出的。由計算可以知道，構成淀粉和纖維的分子和膠粒的葡萄糖環，能與水分子互相結合，所結合的水分子數與環上的烴基數相同。這一部分水失去了一般液體水的性質，同時親水物質的表面復蓋了一層所謂結合水。

当表面不活动性的物质即不为亲水物体吸附的物质溶解时，其浓度不应根据溶解系统中的全部水量来计算，而只能根据游离水量来计算。因此，如以干的纤维、淀粉等物质浸入蔗糖溶液中时，则蔗糖溶液的浓度即增高；增高的浓度视与这些胶体结合的水量而定。以添加物质（指示剂）的浓度提高来测定结合水量的方法，称为指示剂法。

如果将溶液冷却至零度以下，则只有游离水结冰。根据结成的冰在量热计中融解时所吸收的热量，即可确定结合法的数量。除了上述方法之外，还有许多别的测定方法。

同样，溶液中溶胶状态的胶体物质也能与水结合。蔗糖本身的羟基与水结合后通常得蔗糖的六水合物。

除了上面所说的结合过程以外，B. B. 傑拉金曾經观察到甚至离固体表面有相当距离的水也具有显著的切变系数；这特性通常是屬於固体的。

这一部分包括离固体表面至一定距离（达 0.075μ ）的水，在形成时貯备能量的变更不大，不能显著地阻止糖及其他物质溶解。

知道结合水的数量，对于许多生物学过程和工艺过程的说明是十分重要的。

必须指出，植物的耐旱性及耐冻性与它的水合能力有关。植物的耐旱性愈强，则与水结合的能力愈大。

测定甜菜中结合水量的实验为数不多。如 M. K. 华西連科[15]在测定“胶体”水时，求得甜菜中结合水的含量为 5.67%。

根据 И. М. 西林[16]的意见，甜菜中结合水的含量仅为 2.9%。無疑地，在同一品种的甜菜中，结合水的含量与甜菜生长的条件是有关系的。

Е. Ф. 西莫諾娃在干旱的夏天[17]測定甜菜压榨汁中膠体的結合水。試驗是在两个地区进行的。一个地区的甜菜是在自然条件下生長的，另一个地区的甜菜則施行灌溉。两个地区的样品是同时採取的。

在試驗中确定灌溉地区的甜菜收获量达 502.6 公担，糖分 15.4%；不加灌溉的地区，甜菜收获量仅 200.3 公担，而糖分則为 18.4%。

在所有試驗中，非灌溉区在干旱的夏天生長的甜菜的压榨汁中同膠体結合的水量都大於在灌溉地区生長的甜菜；而且在灌溉地区中，甜菜压榨汁的膠体含量随甜菜的成熟程度而減低；而在非灌溉地区中，甜菜压榨汁中的膠体含量却一直增加至八月中旬。从那时起至十月一日，膠体含量几乎保持不变。在最后一个半月的甜菜生长期中，非灌溉区甜菜的压榨汁中所含的膠体常常比灌溉区的甜菜压榨汁的膠体多一些。所有这些在一定程度上都証实了这一概念，即与水結合能力大的甜菜品种的耐旱性較强。Е. Ф. 西莫諾娃[18]还測定了在施用不同肥料的地区上所生長的甜菜浸出汁中的膠体量。

1933 年採用氮加磷及氮加磷加鉀的复合肥料培植甜菜时，甜菜获得丰收，糖分高而水溶性膠体相当少。

А. 奥列克西尤克及 С. 克列伯斯[19]指出，採用鉀岩塊作为糖用甜菜的肥料时，可降低浸出汁中的膠体含量。在耕地上所施的鉀肥愈多，則膠体愈少。

Е. Ф. 西莫諾娃分析了列宁那干基地（阿美尼亞）甜菜的浸出汁后，發現其中的膠体含量比沃龙涅什的甜菜多兩倍。此外，她还測定了十一种在沃龙涅什糖業学院試驗場中生長的甜菜品种的可溶性膠体，並且确定不同品种甜菜的膠

体含量的相差可达 86%。因此，选用甜菜品种时，可能选择可溶性胶体含量最少而产量和糖分很高的品种。

糖用甜菜中的可溶性胶体对于制糖工作极为重要，因为这些可溶性胶体的绝大部分溶入浸出汁中，并随浸出汁多少不等地带入其他工段，从而使澄清过程复杂化，并使最终制品不纯和糖分损失增大。从已经进行的种种研究工作中，证明采用农艺方面的措施可以影响甜菜中的胶体。

乌克兰科学院植物生理及农艺化学研究所的同事——B. II. 波波夫，依照我们的方法对糖用甜菜中的胶体进行了广泛的研究[20]。

三、浸出汁中胶体量与浸出温度的关系

前节已介绍了关于糖用甜菜根中胶体关系的一些材料。

胶体物质：纤维素不溶于水，只变为膨胀状态，其他胶体物质在膨胀之后成为水溶胶例如原果胶和蛋白质。所有这些复杂的胶体受糖、有机和无机酸的盐类、酸的本身及其他晶体的水溶液的浸润而膨胀，同时一部分起胶溶作用。

根据上面所说，在浸出汁中以胶体状态存在的，主要是蛋白质和果胶质，这些胶质物的数量与浸出温度和浸出时间有关。当温度提高到 60°C 时，植物细胞中相当大的一部分蛋白质即凝固。破裂细胞中的凝固蛋白质变成粗的颗粒悬浮在浸出汁中。提高温度而不凝固的蛋白质则变成胶溶状态。

果胶质随温度的升高而大量转入溶液中。为了证明温度怎样影响浸出汁中的胶体含量，曾经做过下列试验[21]。用手将新鲜甜菜在装入木板中的切丝刀上刨成菜丝，将刨好的菜丝搅匀，放入 5 个容量为 3 升的烧瓶中。每瓶放 800 克菜丝。将烧瓶置于水浴中。水浴的温度比浸出时的温度大约高

10°C。例如，如果要在 50°C 下浸出时，則燒瓶应放在温度为 60°C 的水浴中。燒瓶中的菜絲应时时攪拌；当温度达到 40~50°C 时，以 600 毫升加热至 50~55°C 的水注入燒瓶中。其他几只燒瓶也用同样的方法进行試驗。加水入燒瓶之后，燒瓶中应維持所需的温度达 45 分鐘，浸出作用分別在 50、60、70、80 和 90°C 的温度下进行。然后用濾布濾过糖汁，冷却至 20°C，稀釋，使錘度等於 12.0°Bx，並放入容量为 50 毫升的試管中进行离心分离。所用的离心机直徑为 50 厘米，轉数为每分鐘 1200 轉，分离时间为 2~3 分鐘。这时，粗的悬浮顆粒即自糖汁中析出。

离心分离之后，即測定糖汁中的膠体量。測得的平均数据載於表 1 中。

表 1

浸 出 温 度 °C	膠 体 物 質 的 含 量
50	0.327
60	0.303
70	0.467
80	0.606
90	0.813

膠体量以 10 毫升錘度等於 12.0°Bx 的糖汁中的克数来表示。

在 60°C 下，所得的膠体量最少；温度升高时，膠体量迅速增長。

所得殘渣（膠体）用凱道尔法測定氮素。在測定时，用放在布黑納尔瓷漏斗的假底上的濾紙將凝固物体濾出。濾紙圓片預先以 50 毫升用鹽酸略为酸化的水洗过，然后用蒸

餾水洗淨並烘干至恒重。過濾是在減壓下進行的。

過濾之後，將濾紙圓片與殘渣一同自漏斗取下，放入玻璃皿中，然後在 100°C 的干燥箱中烘干至恒重。這樣，殘渣的重量便可求出。

將干燥的濾渣與濾紙圓片移入凱道爾燒瓶中，加10毫升濃硫酸，並且按照凱道爾測氮法測定氮量。

所得的結果見表 2。表中氮量系對 100 毫升糖汁中的干膠體重量而言。

表 2

浸出溫度 $^{\circ}\text{C}$	第一次試驗				第二次試驗			
	膠体量	氮 量	膠質中氮的%	蛋白質的%	膠体量	氮 量	膠質中氮的%	蛋白質的%
50	0.364	0.0242	6.76	42.3	0.230	0.0186	9.13	57.0
60	0.320	0.0224	7.00	43.7	0.272	0.0147	5.14	33.0
70	0.356	0.0225	6.32	39.6	0.377	0.0147	3.90	24.4
80	0.484	0.0260	5.51	34.4	0.530	0.0147	2.80	17.4
90	0.646	0.0254	3.93	24.6	—	—	—	—

從表中可知，在這兩次試驗中，在 50°C 下浸出時所得糖汁的氮含量，大於在較高溫度下浸出時所得糖汁的氮含量。從溫度高於 60°C 時浸出而得的糖汁分離出來的膠體中，氮的減低表示蛋白質的凝固。在浸出溫度更高的糖汁中，氮的增加是由於非蛋白質氮的增加。以系數 6.25 乘氮的百分數，即可表示蛋白質量，這蛋白質量在 15 至 57% 之間變動，視糖汁的浸出溫度而定。

由於果膠質溶入糖汁中，膠体量隨溫度提高而增加。II. M. 西林[22]曾研究過果膠溶入溶液的條件，並發現果膠在 pH 5.0 的弱酸性介質中溶解較慢。當 pH 值大於或小於 5.0

时，果膠溶入溶液的速度增加。当 pH 为 7.0 时，原果膠的水解速度就已經比 pH 为 5.0 时大七倍（圖 1）。

提高温度能大大地加快原果膠的水解；而且当温度超过 80°C 时，水解速度的增加特別显著（圖 2）。

延長甜菜絲在水中的加热時間，溶入溶液的果膠質最初与時間成比例；但加热時間較長时（在 90°C 下超过 90 分鐘），溶解速度迅速增加（圖 3）。

在不同温度的条件下制得的糖汁（E. II. 斯特魯柯娃）以玻璃棉濾去粗粒顆粒之后，分別用析光鏡測定可溶性物質的数量（百分数）[23]，用濁度計測定混濁度，並用比色計測定透明度（吸收系数）。

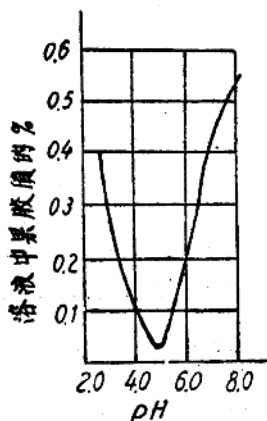


圖 1 果膠的膠溶作用与 pH 值的关系

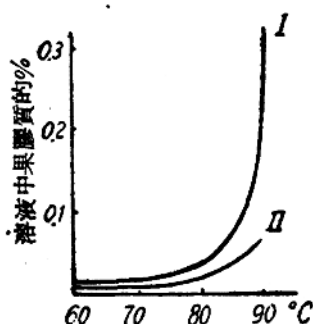


圖 2 果膠的膠溶作用与温度的关系

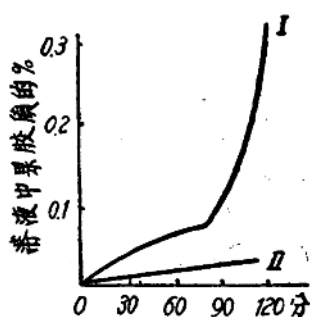


圖 3 果膠的膠溶作用与時間的关系

測定混濁度時，以在 60°C 下制得的混濁糖汁的混濁度作為 1 來比較；透明度則用鉀光電管比色計來測定。吸收系數可用下式計算：

$$K = \frac{\lg \frac{I_0}{I}}{x \lg e}$$

式中：I——透過溶液的光的強度；
 I_0 ——透過溶劑（水）的光的強度；
 x ——溶液或溶劑在玻璃盤中的厚度；
 e ——自然對數的底； $\lg e = 0.4343$ 。

測定結果如表 3 所示。

表 3

浸出溫度 °C	可溶性物質的數量%		吸收系數	混 濁 度	
	第一 次 試 驗	第二 次 試 驗	第一 次 試 驗	第一 次 試 驗	第二 次 試 驗
60	12.0	10.5	4.5	1.0	1.0
70	12.0	10.5	4.1	1.16	1.06
80	12.2	11.0	1.3	1.56	0.65
90	12.2	11.0	1.4	0.79	0.36
100	12.5	11.2	1.2	0.36	0.29

從表中的數據可見，溫度昇高時，固形物略有增加；在高溫下浸出時，糖汁的混濁度大大降低；在低溫下，光的吸收較大。糖汁由於某些物質在氧化酵素存在下被空氣中的氧氧化而呈暗色，而氧化酵素在 100°C 左右即被破壞。因此，在這溫度下制得的糖汁則不呈暗色；在不含氧氣的大氣中（如碳酸氣）浸出時，也可以在低溫下制得幾乎無色的糖汁。在這種情況下，所有糖汁的光吸收系數幾乎完全一樣，而與浸出溫度無關；同時，混濁度的數值較符合於實際，因為在暗