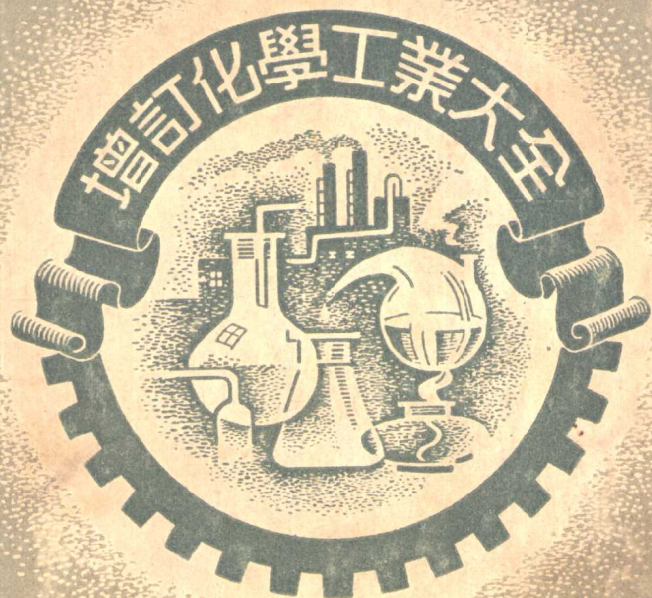




21

糖及澱粉工業

商務印書館

增訂化學工業大全

(21)

製 糖 工 業

友田宜孝原著
周建侯原譯
張聲補譯修訂

澱 粉 工 業

友田宜孝原著
周建侯原譯
張聲補譯修訂

商 務 印 書 館

目次

第一章 澱粉工業總論	1
1. 自然界與澱粉	1
2. 澱粉之生成	2
3. 澱粉之原料	3
4. 澱粉工業之地位	4
5. 澱粉之用途	4
第二章 澱粉之化學結構	5
1. 澱粉結構之最極限單位	5
2. 澱粉之不均一性	5
3. 澱粉分子中之 α - 式結合與 β - 式結合	5
4. 澱粉分子鏈之形狀及長	7
第三章 澱粉之性狀	9
1. 澱粉粒之形狀	9
2. 澱粉之吸濕性	11
3. 澱粉中之異種成分	11
4. 結晶澱粉	12
5. 澱粉之糊化	12
6. 澱粉糊之性質	13
7. 澱粉酯及澱粉膠	14
8. 澱粉之對碘呈色作用	15
9. 鹼類對於澱粉之作用	16
10. 澱粉之甲基化, 乙醚化, 硝化	16
11. 澱粉之加熱變化	17
12. 酸類對於澱粉之作用	17
13. 酵素對於澱粉之作用	17
14. 細菌對於澱粉之作用	19
15. 澱粉之旋光性	19
第四章 馬鈴薯澱粉之製造法	20
1. 馬鈴薯	20
2. 馬鈴薯之洗滌	22
3. 馬鈴薯之磨碎	24
4. 磨碎馬鈴薯中澱粉乳之分離	26

5. 澱粉之精製	28
6. 澱粉之乾燥	29
7. 馬鈴薯渣及洗水之利用	30
第五章 白薯澱粉之製造法	32
1. 白薯	32
2. 白薯澱粉之製造	32
第六章 玉蜀黍澱粉之製造法	35
1. 玉蜀黍	35
2. 玉蜀黍澱粉之製造	35
第七章 小麥澱粉之製造法	37
1. 小麥	37
2. 小麥澱粉之製造	37
第八章 稻米澱粉之製造法	41
1. 稻米	41
2. 米澱粉之製造	41
第九章 葛粉,車前葉山慈姑粉,高粱粉,參茨粉	43
1. 葛粉	43
2. 車前葉山慈姑粉	43
3. 高粱澱粉	43
4. 參茨澱粉	43
5. 直根粉	44
6. 沙果澱粉	44
7. 蕨根粉	44
第十章 可溶性澱粉	45
1. 可溶性澱粉之生成理論	45
2. 可溶性澱粉之製造法	46
3. 可用性澱粉之用途	48
第十一章 糊精	49
1. 糊精生成之理論	49
2. 糊精之製造法	51
3. 糊精之性狀	55
4. 糊精之用途	55

澱粉工業

第一章 澱粉工業總論

1. 自然界與澱粉 澱粉廣存於植物界，而成爲自然界中碳循環之一重要過程。植物體中之澱粉，可認爲碳及熱能之貯藏庫（即植物體內之貯藏食物）。動植物所消費之碳物質，皆賴此以供給之。就此點而言，澱粉有與纖維素特別不同之意義；纖維素非植物體內之貯藏食物，乃植物體之建造物質，即構成植物之細胞壁（骨格）者也。此骨格一旦生成後，只須植物體有生命存在，縱百年二百年亦可長久以保持原狀；易言之：細胞內部縱起新陳代謝，不稍間斷，而細胞壁之纖維素，則無何等變化。蓋因綠葉植物體內無分解纖維素之酵素存在，必植物枯死之後，始受微生物之分解作用而變化耳。

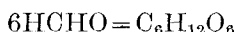
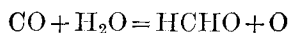
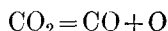
澱粉所以爲植物體內之貯藏食物，因植物體內若有超過必要消費糖量以上之過剩碳水化合物時，則生成澱粉以貯藏之；恰與動物體內有過剩碳水化合物時，生成肝醣，貯藏於肝臟中者相同。不過植物體內之貯藏庫無限，而動物體內之貯藏肝醣，僅肝臟與肌肉而已。及至此二部內已不能盡貯，而尚有多餘碳化物時，則變爲脂肪，以貯藏於皮下及其他部分。

澱粉生成於植物界。動物無構成澱粉之能力。凡生物皆以植物澱粉爲重要之食料。吾人人類所需要之熱能總代謝量，過半爲此澱粉所供給，其重要更可知矣。

2. 澱粉之生成 澱粉爲含葉綠素之植物，攝取空中之二氧化碳與地中之水，藉日光之作用，而於葉綠體內構成之。此爲植物之同化作用 (assimilation)，亦即化學上之所謂光合成作用 (photosynthesis) 也。

關於澱粉生成之機構，從來研究者甚多，但在今日，認爲可信者，厥爲次之學說 (H. Spoer: Photosynthesis; W. Stiles: Photosynthesis):

因日光與葉綠素之作用，先將二氧化碳還原爲一氧化碳，此一氧化碳與水相作用，而生成甲醛 (formaldehyde)，此甲醛聚合而生成葡萄糖 (或其他糖類)，更聚合脫水而生成澱粉 (Baly: Proc. Roy. Soc. London, 1927)。



此種澱粉生成之機構，雖尚未十分確定，但次示之二三事實足以爲本學說之根據。

(i) 使用石英水銀燈，令二氧化碳與水相作用，則得甲醛。此甲醛得藉長波長光線而聚合 (Baly, 1927)。

(ii) 使用可視光線照射，二氧化碳可爲氫氧化鋁或其他表面活性物質所還原，而成一氧化碳，並由此生成甲醛，更能使甲醛聚合 (Baly, 1928)。

(iii) 從甲醛生成之糖中，多爲醛糖 (aldose)。(Irvin and Francis: Ind. Eng. Chem., 1924)。

(iv) 同化作用旺盛之綠葉中，能實際檢出甲醛 (Klein und Werner: Biochem. Z., 1926)。

(v) 與植物以甲醛，置諸暗處，則見其能生成澱粉 (Sabalitchka and

Weidling: Biochem. Z., 1926)。

(vi) 波可尼(Borkowny, 1891)氏早已有實驗證明甲醛生成澱粉；即將綠藻屬 *Spirogyra majuscula* 植物，浸於 $\text{HO} \cdot \text{CH}_2\text{SO}_3\text{Na}$ (sodium hydroxy-methylene-sulphonate) 之 0.1~1.0% 水溶液中，當見其生成澱粉(因 $\text{HO} \cdot \text{CH}_2\text{SO}_3\text{Na}$ 與水共溫之，則生成甲醛與亞硫酸鈉，此澱粉應自甲醛生成)。

又蒲林格斯海姆與密勒(Pringsheim and Miller, 1922)二氏，預將綠藻屬 *Spirogyra dubia* 植物之澱粉除去，然後使甘油、葡萄糖、果糖、半乳糖、麥芽糖、纖維糖等，與之作用，則見其再生成澱粉。

綠葉在晝間生成之澱粉，乃以微粒含存於葉綠粒中者，可簡單檢出之(例如用酒精將葉綠素除去，以碘液試其是否呈青藍色。)綠葉中含存之澱粉，以日暮時最多，早晨最少，夜間則幾全無澱粉。蓋因綠葉中生成澱粉之後，受澱粉糖化酵素(amylase)之作用，又分解為糖類，運搬於植物體內各處，以為營養；有時亦於各處再生成澱粉粒。此種移運作營養之澱粉，稱為轉移澱粉(transitory starch)。至植物之生活將近於末期，乃將多量澱粉蓄積於種子、根、莖等貯藏組織中，此種澱粉，稱為貯藏澱粉(resorve starch)。澱粉之製造工業，實即採取此種貯藏澱粉之操作也。

3. 澱粉之原料 含貯藏澱粉之植物甚多，但可作工業之原料者，則須備有價廉且易獲取多量之各種條件，故其數已有限。其主要者為馬鈴薯、白薯(甘藷)、小麥、玉蜀黍、米、高粱等。而莎果粉(sago)、直根粉(arrow-root)、參茨粉(tapioca)、葛、蕨、車前葉山慈姑等，亦於其特產地著名。其澱粉含量隨種類而異，自不待言；即同種原料亦一般隨水分含量之多少而有變化。穀類一般含水分少，故含澱粉量較多。主要原料之含澱粉量如次：

馬鈴薯	白薯	小麥	玉蜀黍	稻米	高粱
17%	18%	65%	60%	75%	45%

4. 澱粉工業之地位 澱粉工業云者，同係指從澱粉含有原料除去夾雜物所採取之澱粉而言，但進而從澱粉製出可溶性澱粉、糊精、澱粉糖等之工業，亦包括在內。蓋因此等澱粉加工工業，能與澱粉製造工業同時並行，獲益自多也。

澱粉每與其含有原料共同作食料消費，又釀造工業及食品工業等亦多直接使用其含有澱粉之原料；凡此等能直接以原狀使用者，皆無特別採取澱粉之必要；且有時因採取澱粉，反為不利也。

因之，製造澱粉，只限於有採取價值之時行之。製造澱粉工業之不免隨時勢而有興衰者，原因亦在此。又澱粉尚有以他項工業之副產物而生產者，如調味粉工業、麵筋製造工業等，即以副產物生產澱粉也。

5. 澱粉之用途 澱粉之性質（粒子形狀，粒子大小，水合能力，黏着力，黏度，及其他）隨產生之原料種類而異，故用途上亦當隨種類而各有適應性，不能一概論也。但澱粉之主要用途，得列舉之如次。

- (i) 直接供食用或供餅乾等之製造；
- (ii) 可溶性澱粉、糊精等漿糊劑之製造；
- (iii) 澱粉糖之製造；
- (iv) 染織物用漿糊之製造及製紙用，
- (v) 牙粉、洗粉及其他化粧用粉類之混和使用。

第二章 澱粉之化學結構

1. 澱粉結構之最極限單位 關於澱粉之化學結構，從來有多數之研究，但尚未見有確定的學說。惟認構成澱粉之最極限單位為葡萄糖，似已一致，吾人亦不能有異議也。但認澱粉為葡萄糖無水物即多縮葡萄糖(glucosan , $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$)所構成者，則不合理。認多數葡萄糖起脫水的聚合而成為 glucan ，因以構成澱粉者，最為妥當也。

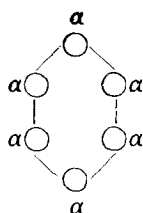
所謂多數葡萄糖起脫水的聚合，對此加以研究者頗多，綜合多數研究結果而觀之，似以認葡萄糖殘基為配醕物的結合者，為最適宜。

2. 澱粉之不均一性 澱粉結構之最極限單位為葡萄糖，已如上述，認為合理矣，但其結合狀態與結合葡萄糖之數，是否一定者，尚多研究未明之點。澱粉中又有磷酸等無機成分作強力之結合，如偏認之為夾雜物或吸附物，則不免有幾分牽強。又用種種方法檢查澱粉之結果，發見有性質稍不相同之二種物質(澱粉膠與澱粉醕)存在。澱粉既如有無機成分之堅強結合，同時又有澱粉膠(amylopectin)與澱粉醕(amylose)之二種物質存在，故不能認為一種均一化合物。因之，其結構如何，更難明瞭者。

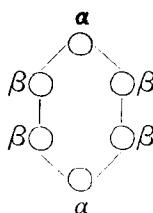
3. 澱粉分子中之 α -式結合與 β -式結合 澱粉之結構由葡萄糖殘基之配醕物的結合所成，已如前述，當無疑義矣。但其結合樣式，可認為有 α -式結合， β -式結合，及 $\alpha\beta$ 交錯結合之三種。就纖維素之結構而言，已認為僅有 β -結合樣式。但澱粉之結構似未必如是。

林及南基(Ling and Nanji: J. Chem. Soc., 1923)二氏謂：澱粉中之澱粉醕僅為 α -式結合所成，而澱粉膠則成自 α -式結合與 β -式結合之交錯樣式。兩方均為葡萄糖殘基六個，成為閉鏈環狀，由此作成澱

粉之基本體者也。以符號—○簡單表示葡萄糖殘基，則其六個環列之基本體當如次：



澱粉醣(α -hexa-amylose)

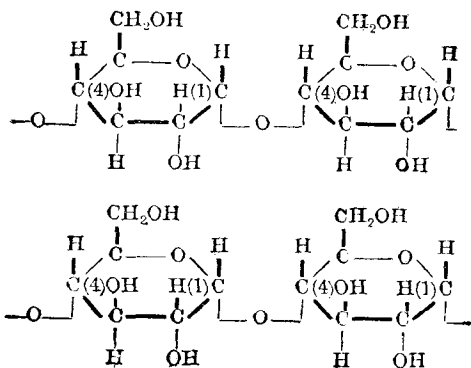


澱粉膠(α -hexa-amylose)

澱粉膠中，與 β -式結合相隣接之二個羥基，則為磷酸所酯化云。

如是認定澱粉膠中含有 β -式結合，則於說明異麥芽糖之生成，殊屬便利。但實際上 β -式結合之存在，非絕對的必要也。尤其近年來之研究結果，已知澱粉醣與澱粉膠甚難於作劃然的區別 (Haworth and Webb: J. Chem. Soc., 1928, 2681)。

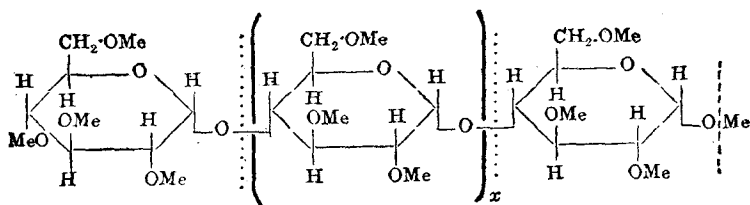
澱粉之生成麥芽糖，只須條件適合，無論自澱粉醣或澱粉膠，均能生成 100%，故知澱粉之結構，可謂僅由 α -葡萄糖殘基之結合而成。其葡萄糖殘基既認為有六角環式之結合，則澱粉之結構式，得如次示 (Haworth: The Constitution of Sugars)。



4. 澱粉分子鏈之形狀及長 澱粉之結構，如上式所示由 α -葡萄糖於 1:4 之位置，作配醣物的結合而成，但其結合之鏈，究為長鏈狀耶，抑或兩端相結而為閉合環狀，則仍不能無疑問。又無論其為長鏈狀或為環狀，其結合之葡萄糖數若干，易言之，鏈長如何，即分子之大小如何，更為問題。為解決此等問題，近來有甲基化(methylation)之研究，及 X 射線(X-ray)觀察，此二者頗為有效云。

(i) 澱粉之甲基化研究 希爾斯圖，蒲蘭，威爾金生(Hirst, Plant, Wilkinson: J. Chem. Soc., 1932) 等研究澱粉醣及澱粉膠之分子結構，得結論如次：若葡萄糖單位之結合狀態為兩端閉塞之環狀，則施行甲基化後，水解而得之產物，應僅有 2:3:6 三甲基葡萄糖。若其結合為有一定長之開放鏈狀，則甲基化後之水解產物，於 2:3:6 三甲基葡萄糖之外，應尚有自其兩端葡萄糖單位所生成之四甲基葡萄糖。且此時由此四甲基葡萄糖之生產量，可以推定澱粉分子鏈之長度也。

在甲基化反應中，無論澱粉醣或澱粉膠，似皆生成如次之甲基化合物，幾無差別：



將此甲基化合物水解，則如點線所示而切斷，而生成四甲基葡萄糖，三甲基葡萄糖及甲醇。此時四甲基葡萄糖之生成率為 5%，因此知 $x=22$ ，故澱粉醣與澱粉膠之鏈長皆為葡萄糖單位之約 23~24 個，其分子量約 5000 也。在甲基化反應時，澱粉之分子鏈，決不致切斷，故在水解前，亦能確證之。

澱粉既僅由 α -葡萄糖作配醣物的結合而成，則其在空間配列之關係上，非如纖維素之一直排列，即澱粉不能形成如纖維素之棒狀大分子。澱粉在溶液中呈特有之物理性質者，即起因於此特殊之空間配列也。詳言之，因空間配列之關係，此澱粉大分子始容易集合。澱粉膠則為此種聚結之澱粉大分子在水中起水合作用之主因，作成膠體胞粒(micell)，澱粉醣則成為聚結力較弱而水合度較大之澱粉分子，以造成溶液。因之澱粉醣與澱粉膠之間，當有各種中間物存在，亦容易了解也。

至在鏈端之還原基，可認作因環狀結合而消失，亦可認作因膠體胞粒之形成，而掩蔽其還原基之活性。或又可認為已成為酸或內酯(lactone)基(即 $>CH \cdot OH \rightarrow >CO$)也。

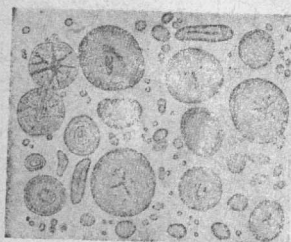
(ii) 澱粉之 X 射線研究 最近卡執(Katz)氏常作澱粉之 X 射線研究(Z. Phys. Chem., 1930~1933 年; Walton: A Comprehensive Survey of Starch Chemistry, Vol. 1, 1928, 68)。原來澱粉之各向異性，已早由偏極顯微鏡之觀察，而從其十字形黑線，留為推知之(疑此性質，原因於內部張力之存在;)至其後施行 X 射線(X-ray)觀察，始確定其為結晶性。

澱粉之 X 射線圖，原有 4~10 條干涉圈，但其光譜(spectrum)過弱，研究頗難。又澱粉之 X 射線照相，亦不容易取結晶之平行定位，以為干涉點。故現在欲就如纖維素之 X 射線研究，得一正確之結論，尚屬困難。

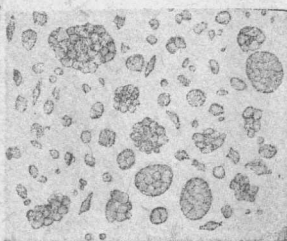
要之，現今澱粉之 X 射線研究，所測定之澱粉單位胞粒大小等，極不確實，尚有待於今後之努力。但普通澱粉，其結晶格子(lattice)中，似確有結晶水。故現在澱粉之 X 射線研究，為調查因加熱，糊化，乾燥，放置等而起之澱粉變態轉移等現象，頗有裨助也。

第三章 澱粉之性狀

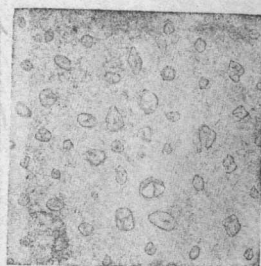
1. 澱粉粒之形狀 以顯微鏡觀察澱粉粒，見其形狀與大小，俱隨澱粉之種類而異。澱粉粒之大小，在 0.002~0.185 毫米(mm.)之範圍內。粒之中心，有小黑點之粒心(hilum)。以此粒心爲中心，而有種種同心層。其外觀特殊；粒形又有卵形，圓形多角形等種種之不同。故觀其澱粉粒之大小形狀及外觀等，即可判定其爲何種澱粉也。



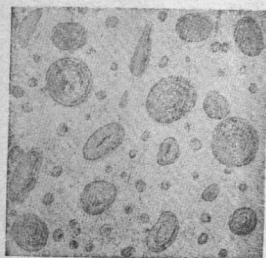
黑 麥



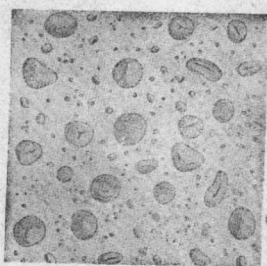
燕 麥



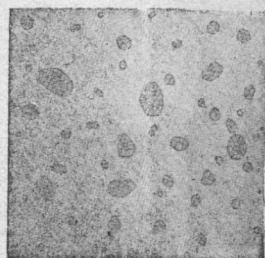
玉蜀黍



小 麥

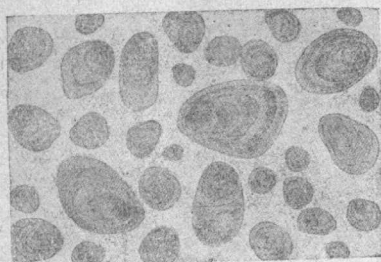


大 麥

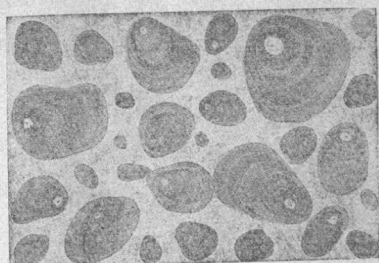


稻 米

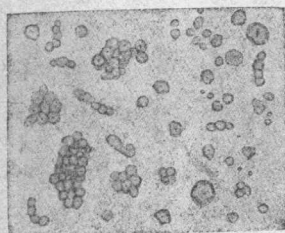
第 1 圖(a) 各種澱粉之形狀(×200)



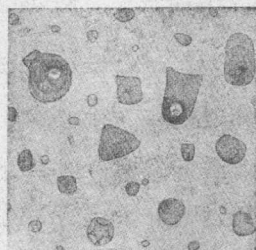
馬鈴薯



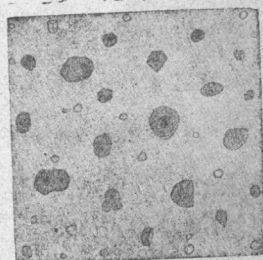
車前葉已慈姑



薏麥

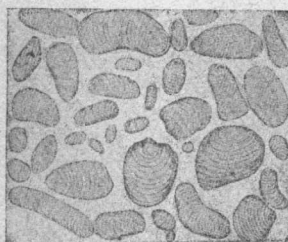


白薯(甘藷)

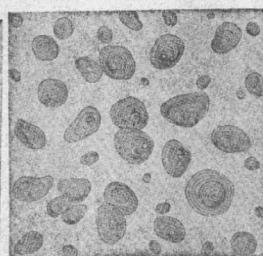


葛

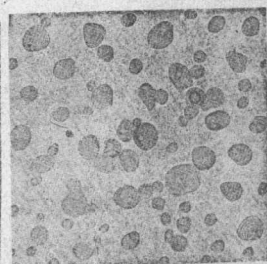
第1圖(b) 各種澱粉形狀(×200)



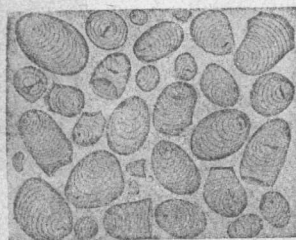
香蕉



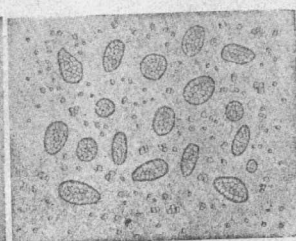
直根粉(arrow root)



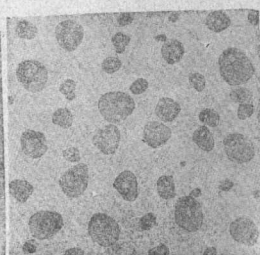
參茨粉(tapioca)



莎果粉(sago)



蒟蒻(魔芋)



蒟(電子草)

第1圖(c) 各種澱粉之形狀(×200)

第1表 各種澱粉粒之大小

澱粉種類	最大粒之大(毫米 mm.)	澱粉種類	最大粒之大(毫米 mm.)
馬鈴薯	0.100	葛根	0.035
莎果	0.075	玉蜀黍	0.030
白薯	0.050	參莢	0.028
蕨根	0.045	大麥	0.025
小麥	0.040	稻米	0.022

無水澱粉之比重，馬鈴薯澱粉為 1.650，直根粉為 1.5648。

2. 澱粉之吸濕性 普通澱粉含有 18% 內外之水分，以 100~105°C. 乾燥之，幾完全成為乾燥澱粉。但此乾燥澱粉吸濕性極強，普通吸收 18% 內外之水分；在濕空氣中，能吸收 35% 左右之水分云。澱粉中之水分，有一部分與澱粉堅強結合而存在，可認為結晶水者。因澱粉有此極大之吸濕性，故得利用為乾燥劑。

3. 澱粉中之異種成分 普通澱粉，於本來之碳水化合物以外，尚含有其他種種成分。茲就各主要澱粉表示其組成分於次。

第2表 各種澱粉之成分

澱粉種類	水分	粗蛋白質	粗脂肪	粗纖維	灰分	可溶無氮質 (澱粉)
馬鈴薯澱粉	17.76	0.88	0.05	0.06	0.57	80.68
同上最大	22.42	1.88	0.07	0.14	1.68	82.92
同上最小	13.34	0.15	0.02	0.02	0.19	76.07
玉蜀黍澱粉	13.31	1.20	0.01	痕跡	0.37	85.11
葛澱粉	16.38	—	0.08	0.88	1.80	79.97
參莢澱粉	14.47	0.74	0.16	0.03	0.21	84.36
莎果澱粉	15.85	2.16	—	—	0.48	81.51
稻米澱粉	13.71	0.81	痕跡	痕跡	0.30	85.18
小麥澱粉	13.94	1.13	0.19	0.17	0.46	84.11
同上最大	15.30	0.52	0.11	—	0.09	—
同上最小	9.87	0.15	0.04	—	0.39	—
生熟粉	8.75	14.70	2.32	4.90	1.30	68.54

此等成分之內，有可認為夾雜物者，有不能認為夾雜物者，其不能認為夾雜物者，皆與澱粉堅強結合，如強除去之，反使澱粉失卻其本來性質。

澱粉中之水分，大部分可認為吸附水，但亦有一部分可認為結晶水。

澱粉中之灰分，主為磷酸、石灰、鉀、矽酸等。但其中之磷酸，主以磷酸酯之形，與澱粉膠相結合而存在。據南基 (Nanji: J. Soc. Chem. Ind., 1926) 氏之研究，澱粉酯亦於某種程度內成為磷酸酯狀。又沙米克 (Samec: Kolloidchemie der Stärke, 1926, 30) 氏謂一原子之磷與以 $C_{12}H_{20}O_{10}$ 為單位之澱粉膠 129 ~ 2806 個相結合云。

澱粉中之矽酸，南基氏亦認為在 amylo-cellulose 中以酯狀結合而存在。

又澱粉所有無機成分中之鈣，亦能認為與上記之磷酸酯或矽酸酯相結合而形成鹽類；但無機成分中之金屬成分，則似人造沸石，能與其他金屬相交換。

日本三木氏研究高粱澱粉，認澱粉中之脂肪酸(棕櫚酸、油酸、十八碳二烯酸、十八碳三烯酸)亦與澱粉為結合狀態，尤其結合於澱粉膠中者，特別多量云。

4. 結晶澱粉 將小麥澱粉作成微細粉末，以水浸出，而加酒精於其浸出物中，放置數星期，則可得球狀體。比為約直徑 1μ ，長 25μ ，屈折(折射)極強之針狀晶體所成者(van de Sande-Bakhuyzen, 1926)。又將馬鈴薯、小麥、玉蜀黍、直根粉(arrow root)等之澱粉糊，置於壓熱器(autoclave)中，熱至 $150 \sim 160^{\circ}\text{C}$ ，然後冷卻之，則可得針狀晶體之澱粉(Alsberg and Griffin, 1927)。

5. 澱粉之糊化 澱粉不溶於冷水中，但在溫水中則膨脹，澱粉粒

之各層初起分離，終至粒破而液變爲糊狀。此現象稱爲澱粉之糊化。

澱粉糊化之最低溫度，乃隨澱粉之種類而異。又澱粉之愈不純良者，其糊化溫度愈高。欲測定澱粉之糊化溫度，可透視澱粉液如透過澱粉液而能明瞭認知電燈泡之發光纖條時，其溫度即爲糊化溫度也 (Samec: Kolloidchem. Beichefte, 1912)。茲表示主要澱粉之糊化溫度於次：

第3表 澱粉之糊化溫度

澱粉種類	膨脹開始溫度	糊化開始溫度	糊化完結溫度
黑麥澱粉	45°C.	50°C.	55°C.
馬鈴薯澱粉	46.2	58.7	62.5
玉蜀黍澱粉	50	55	62.5
小麥澱粉	50	65	67.5
稻米澱粉	53.7	58.7	61.2
直根澱粉	66.25	66.25	70.0
橡實澱粉	57.5	77.5	87.5

澱粉糊化時，起X射線圖不同之異構體變化，對於澱粉之膠體化學的性質，能與以大變動者也。例如稻米澱粉，即可因糊化作用，由膨脹溶解性較少之 β -澱粉轉移爲膨脹溶解性較大之 α -澱粉；如長久放置之，則此 α -澱粉又再回復爲 β -澱粉。此種性質，於製造米飯、炒米、麵包等時，與其消化性有關係。又於澱粉之利用上，亦有重大意義云。

6. 澱粉糊之性質 澱粉糊爲三部分所成之混合物：一爲澱粉膠塊，此爲凝膠體(gel)狀；一爲起布朗(Browne)運動之澱粉酯粒子，此爲溶膠體(sol)狀；一爲真正溶液。

據日本芳野氏之研究，澱粉糊之黏度，其主要原因在澱粉膠塊之大小。例如馬鈴薯、白薯、蕨根等澱粉，凡含於根中者，其在糊中之澱粉膠塊較大，故黏度高。稻米、玉蜀黍、小麥等澱粉，一切含存於種子中之澱粉則相反，在糊中之澱粉膠塊較小，故黏度低。至澱粉糊之混濁度，其主