

甲基—1, 2, 4—三噻烷也可用二巯基化合物、醛代替丁二酮经同样路线生成。

已经明确了肉香中重要香气成分是半胱氨酸等含硫氨基酸和糖经 Maillard 反应生成的, 但这些观点只不过说明了烹调肉香气中几种重要的赋香成分的生成机理, 对由于肉种类和烹调方法的不同, 生成香气之间的微妙差别, 还不能予以充分的阐明。今天, 通过先进分析技术的应用, 并对分析结果加以官能评价和统计性解析, 对于肉香的进一步认识是能够获得

的。作为肉香香料, 在对肉香研究的基础上, 通过对最合适的香气母体 Maillard 加热反应并组合以天然同类物质, 可期待开发出更加调和和接近天然属性的物质, 以及对自体不显示香气, 但通过食品加工阶段加热处理的不同变化, 便能产生多种多样受欢迎的肉香母体的开发也将成为可能。

张意宽译自(日)《香料》No
144. 84. 10.

超过滤法加工中华猕猴桃清汁及回收蛋白酶的初步研究

无锡轻工业学院 臧大存 王 璋

摘 要

对超过滤法加工中华猕猴桃清汁同时回收蛋白酶的新工艺进行了研究。分别采用超滤器和管式超滤器及分子量截留值为1万的膜, 对猕猴桃汁进行了试验。结果表明, 从平板超滤器获得了稳定、澄清的果汁, 而由管式超滤器生产的清汁, 在贮藏过程中产生了微量沉淀。用平板超滤器时, 蛋白酶回收率可达60%, 而用管式超滤器时, 酶回收率为75%。这表明用超过滤法加工中华猕猴桃清汁同时回收蛋白酶的新工艺是有前途的。

前 言

超过滤技术(Ultrafiltration)是七十年代国外新发展起来的一种膜分离技术。它是一种对溶液加压, 利用溶质分子大小不同进行分离的方法。目前商业化的膜材料有醋酸纤维、聚砷等。根据膜的涂布形式不同, 将超滤器又分为平板、管式、中空纤维等几种类型。

近年来, 国外已将超滤法用来澄清果汁及果酒⁽¹⁾1977年 Heatherbeu 等利用超过滤成功地生产出了稳定、澄清的果汁⁽²⁾。1983年 D.E Kirk 等对梨汁进行尝试, 并获得成功, 得到了色泽、风味俱佳的梨汁⁽³⁾。Urignaud 就超过滤法澄清果汁和通常热处理法生产澄清苹果

汁的加工工艺和产品质量进行了深刻的分析⁽⁴⁾指出超滤法生产澄清汁, 无论是在生产品质量上, 还是在生产工艺上, 都比通常方法(热处理法)优越, 主要表现在节省劳动时间及劳动强度, 降低成本, 减少能量消耗, 同时又提高了产品的质量。

目前, 中华猕猴桃果汁产品中, 绝大多数是浑浊汁, 而且质量欠佳, 主要表现在颜色太深, 沉淀太多, 维生素损失严重。至于澄清汁, 直到1982年为止, 国内外均未见报导。而且, 在现有的猕猴桃加工中, 作为猕猴桃重要成份之一的蛋白水解酶, 全部破坏了, 未能回收利用, 这是很可惜的。

1983年, 新西兰 Wilson 等第一次探讨了用热处理法和超滤法生产猕猴桃清汁⁽⁵⁾根据他们的报导, 在用超过滤法生产猕猴桃清汁的同时, 有可能回收猕猴桃中的部分蛋白水解酶。虽然他们得到的清汁仍不稳定, 但给中华猕猴桃的综合利用指明了一条新的途径。因此, 我们对超过滤法加工猕猴桃清汁及回收蛋白酶的新工艺进行了研究。

二、实验材料及分析方法

1. 中华猕猴桃与安徽屯溪缸头食品厂提供

8月下旬采摘，0~5℃下保藏。

2. 超过滤设备

(1) 平板超滤器, 无锡县纯水设备厂生产, 实验室用超滤器G—100型, 容量800ml, 有效膜面积 0.064m^2 , 操作压力 $\text{PN}_2=3.0\text{Kg/cm}^2$ 。

(2)管式超滤器 无锡县红旗超滤设备厂生产,实验室用较大规模S₁—II型,有效膜面积0.2m²,平均操作压力P=2.5kg/cm²

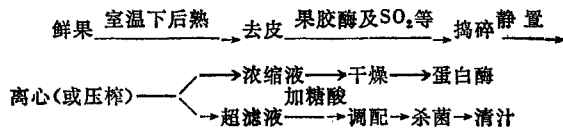
3. 蛋白酶分析方法 紫外分光光度法 (Casein法) 及 BAEE (苯甲酰精氨酸乙酯) 法, 参照文献⁽⁶⁾。

4. 果胶酶分析方法 粘度法测定酶活力，酶活力单位一在测定条件下(30℃)，每秒钟使果胶流动性增加1%为1个单位(u)。

5. 维生素C 2.6一二氯酚靛酚滴定法, 用丙酮掩蔽 SO_2 干扰。

三、实验步骤、结果与讨论

1. 加工猕猴桃清汁及回收蛋白酶工艺流程



5. 猕猴桃榨汁工艺条件的确定

1) 鲜果成熟度的控制

猕猴桃是一种生理后熟性水果，因此从冰箱中取出后，需要在室温放置1~2天，待总固形物达11°Brix，果实软而不烂，方可加工。这样才能保证水果的风味、营养及蛋白酶含量。

2) 榨汁过程中 pH 的控制

猕猴桃水果 pH 很低，一般为 3.0~3.2，而蛋白酶在此 pH 下很快失活，因此需要调节 pH。然而，就果汁本身而言，pH 不宜大于 5。见图 1 pH=4.5 时，蛋白酶活力已达 pH7.0 时的 95%。由图 2、3 可知，在此 pH 蛋白酶及 Vc 稳定性都很好。故榨汁过程中，pH 控制在 4.5 附近。

3) 二氧化硫浓度的影响

猕猴桃蛋白酶为巯基型蛋白酶，需要添加

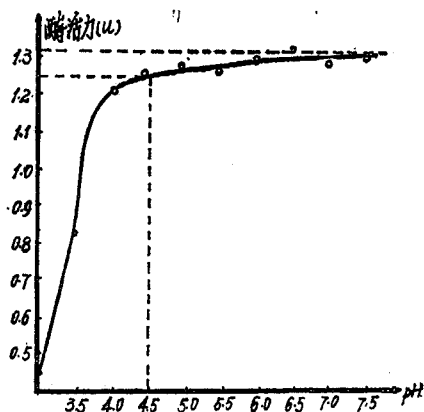


图1 果汁pH与酶活力的关系(BAEE法测定酶活力)

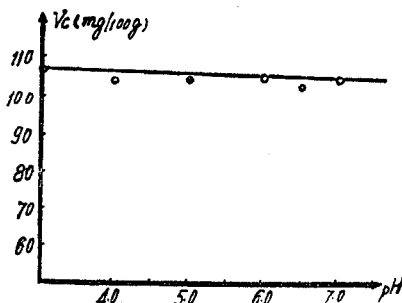


图2 萃取液中Vc与pH的关系 ($T=20^{\circ}\text{C}$)

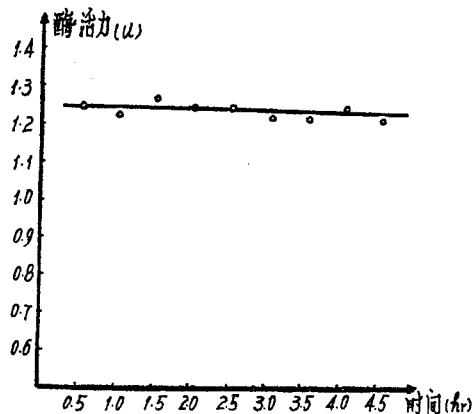


图3 蛋白酶活力与萃取时间的关系(pH=4.5, T=20℃)

半胱氨酸 (cys)，二氧化硫等还原性物质激活，保护，以防氧化失活⁽⁷⁾。就保护的效果而言，cys比SO₂强。但是由于cys会产生异味以及价格较高，因此，在果汁中添加SO₂（偏重亚硫酸钠）。同时，SO₂还能抑制果汁褐变，防止颜色加深。此外，一定浓度的SO₂还能起到保护Vc的作用。

由图 4, 我们不难看出, 当 SO_2 浓度达到

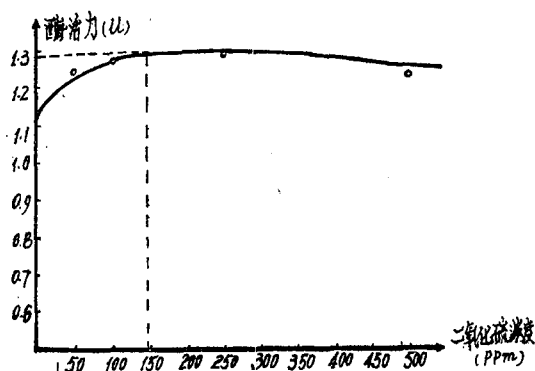


图4 萃取液中SO₂浓度对酶活力的影响 (BAEE法测定)

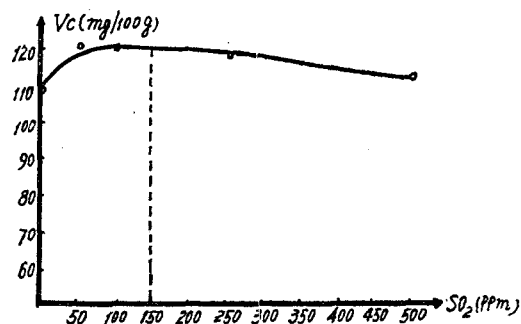


图5 萃取液中SO₂浓度对Vc的影响 (T=20°C)

150ppm时, 酶活力水平已基本稳定。由图5可知, SO₂浓度再增加, Vc将稍有下降。Heatherbeu(8)也曾指出, SO₂浓度与Vc的关系比较复杂, 即低浓度有保护作用, 而高浓度恰恰相反。因此, 我们取SO₂添加浓度为150PPm。

4) EDTA浓度的影响

为了防止因加工过程中带入的铁、铜等金属离子使蛋白酶变性而失活, 在榨汁过程中还需加入一定量的EDTA(乙二胺四乙酸二钠盐)。

表1 EDTA浓度与酶活力及Vc的关系

EDTA浓度 (PPm)	0	10	50	100	500
酶活力(BAEE单位)	1.10	1.25	1.26	1.28	1.26
Vc(mg/100g)	108.0	107.0	108.2	110.0	108.0

表1结果表明, 当EDTA浓度达到50PPm时, 蛋白酶活力和Vc含量已达最高水平。而且高浓度的EDTA, 无论是从食品添加剂法则, 还是从经济角度考虑都不允许。此外, 添

加高浓度的EDTA还会导致清汁在贮藏期间的不稳定。因此, 选用50PPm的EDTA浓度。

5) 果胶酶用量的影响

猕猴桃中果胶含量约为0.5~1.0%, 原汁粘度较高, 不利于超过滤的顺利进行。因此, 需要使用果胶酶分解果胶以降低粘度。此外, 果胶酶还可以增加果汁得率和在一定程度上起到澄清果汁的作用。

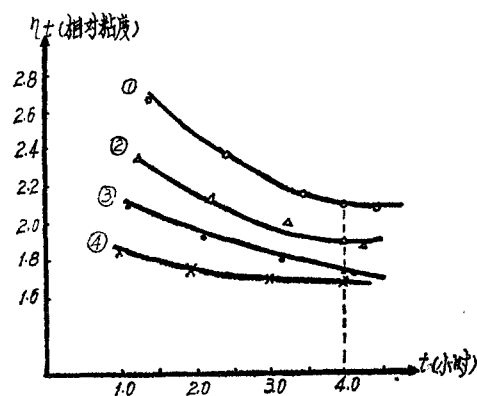


图6 果汁粘度与果胶酶用量及时间的关系

图6中 $\eta_t = \frac{\text{果汁}}{\text{水}}$, $t_{\text{果汁}}$ 及 $t_{\text{水}}$ 分别为果汁及水在奥氏粘度计内流动时间。曲线①②③④分别代表汁。图6结果表明, 4小时, 25°C下, 果胶酶用量为0.25、0.5、1.0、2.0单位/ml果当果胶酶用量酶1.0单位/ml果汁时, 果汁粘度已趋于稳定。从节约用酶角度考虑, 我们选定果胶酶用量为1.0单位/ml果汁。

3. 超过滤工艺结果与讨论

1) 平板超滤器时纯水及果汁流速比较

采用平板超滤器时, 纯水、加果胶酶作用的果汁和未加果胶酶作用的果汁流速比较见表2。其中, 超滤膜为CA(醋酸纤维)、分子量

表2 平板超滤器纯水及果汁流速比较

	纯水	未加酶果汁	加酶果汁
浓缩倍数	5.0	3.0	5.0
V初速 (l/m ² hr)	45.0	13.0	18.0
V终速 (l/m ² hr)	45.0	8.0	12.0
\bar{V} 平均 (l/m ² hr)	45.0	10.0	15.5

截留值为1万的膜。流速 U 以 l/mhr 计。浓缩倍数=超滤前总体积/浓缩液体积。

表2结果表明,使用分子量截留值为1万的醋酸纤维(CA)超滤膜,在温度为 $20^{\circ}C$,压力为 $3.0kg/cm^2$ (表压)时,蒸馏水流速几乎无变化,而果汁流速则随着浓缩倍数的增加而降低。这主要是因为随着浓缩倍数的增加大分子物质浓度提高,平板膜表面极化作用加强,即由于大分子物质的滞留,部分膜孔被阻塞,从而导致超过滤流速降低。而且,浓缩倍数越高,这种极化作用也就越明显。因此,果汁流速远比水小。并随着浓缩倍数的提高而降低。加入果胶酶,果汁粘度降低,也即大分子物质果胶浓度减少,极化作用减弱,从而流速也就比未加果胶酶的明显快得多。

2)膜孔径大小对超过滤速度及蛋白酶回收率的影响

由于猕猴桃蛋白酶分子量为23500,因此选择分子量截留值分别为1万和5万的醋酸纤维膜(CA—1万和CA—5万膜)进行试验,结果如表3。

表3 采用平板超滤器时膜孔径大小对超滤速度及酶回收率的影响

超滤膜	浓缩倍数	\bar{V} 平均(l/mhr)	蛋白酶回收率
CA—1万	5.0	15.5	91%
CA—5万	5.0	16.5	85%

膜孔径越大,极化作用越难发生,超过滤速度也就越快,这与表3结果一致。因此在超过滤过程中,一方面,为了降低能耗增加流速即产量,希望使用孔径较大的膜;另一方面,膜孔径大小又直接影响着蛋白酶的回收率,猕猴桃蛋白酶分子量为23500,部分蛋白酶可能透过CA—5万膜。因此使用CA—5万膜蛋白酶回收率比CA—1万膜明显低。由表3还可以看出,CA—5万膜的蛋白酶回收率也不低。这是因为,膜孔径大小的测量,一般以球形分子计,而实际的蛋白质分子(如猕猴桃蛋白酶)不可能是标准的球形。因此,采用CA—5万膜时,蛋白酶回收率仍然可以达到85%。然

而,从澄清果汁角度考虑,应尽可能降低超滤液中蛋白质含量。因此,我们选用CA—1万超滤膜。

3)管式超滤器与单板超滤器比较

经果胶酶作用后的果汁,在浓缩倍数为5.0情况下,管式超滤器的 $V_{初}=24.0l/m^2hr$, $V_{终}=20.0l/m^2hr$, $\bar{V}_{平均}=22.0l/m^2hr$ 。显然,管式超滤器流速要比平板超滤器快得多,这是由于平板超滤器中受压液体压滤方向与膜平面垂直,而管式超滤器中,受压液体流动方向与膜平面平行,因此膜表面极化作用降低,从而流速就明显加快。

管式超滤器与平板超滤器 V_c 保留和蛋白酶回收率的比较见表4。

表4 平板超滤器和管式超滤器效果比较

		超滤前	超滤液	浓缩液	回收率%
平板超滤器	$V_c(mg/100g)$	108.6	106.0	/	98
	蛋白质含量%	0.10	痕量	0.48	96
	蛋白酶活力(u)	1.50	/	6.75	90
管式超滤器	$V_c(mg/100g)$	105.4	95.3	/	90
	蛋白质含量%	0.10	0.01	0.43	86
	蛋白酶活力(u)	1.20	/	4.50	75

• 浓缩倍数=50,BAEE法测定酶活力

由表4结果不难看出,管式超滤器无论是从蛋白酶回收率、蛋白质回收率还是 V_c 保存性上来看,都比平板超滤器差,这主要有两方面的原因:

(1)平板超滤器采用氮气加压, V_c 氧化作用明显减弱;而管式超滤器采用水泵循环加压,超滤液不断与空气接触,并伴随着气泡产生,因此 V_c 损失,蛋白酶变性失活现象就比平板超滤器严重。

(2)从蛋白质截留率来看,管式超滤膜,蛋白质截留率仅为86%,而平板超滤膜,蛋白质截留率可达96%。这说明管式超滤器的质量还存在问题,即泄漏现象。这也是导致管式超滤结果比平板式差的关键原因之一。

事实上,在工业生产过程中,管式超滤器

更为实用。因此提高管式超滤膜质量, 提高蛋白质截留率就显得更为重要。否则, 少量蛋白质的泄漏, 不仅会降低酶回收率, 而且会影响到果汁的澄清。

4 清汁生产及贮藏过程中的变化

1) 调配、杀菌工艺

鲜果汁及超滤汁中糖、酸及 Vc 含量见表 5。猕猴桃水果偏酸, 所以, 要将超滤汁加糖酸进行调配。装瓶后采用沸水杀菌 20 分钟, 维生素 C 在调配和杀菌过程中保存率在 90% 以上。

表 5 鲜果汁及超滤汁主要成份含量

样品	成份	PH	总糖 %	还原糖 %	总酸 %	Vc(mg/100g)
鲜 果 汁		3.0	7.3	5.0	1.54	107.3
超 滤 汁		4.5	7.1	5.1	/	97.0

* 总糖, 还原糖均以葡萄糖计, 总酸以一分子水柠檬酸计。

2) 果汁贮藏过程中维生素 C 的变化。

由图 7 可见, 维生素 C 在贮藏中, 开始阶段有所下降, 然后趋于稳定。此处 Vc 是指还原型维生素 C。

3) 果汁贮藏过程中颜色的变化

采用 721 型分光光度计, 于 420nm 下测定不同时间果汁吸光度即可得曲线, 即图 8。

结果表明, 果汁在杀菌后, 贮藏前期, 颜色增加比较迅速, 这可能是非酶褐变引起的。果汁由原来的黄绿色逐渐向金黄色转变。当贮藏时间达 25 天时, 变化基本结束, 颜色趋于稳定, 呈金黄色。

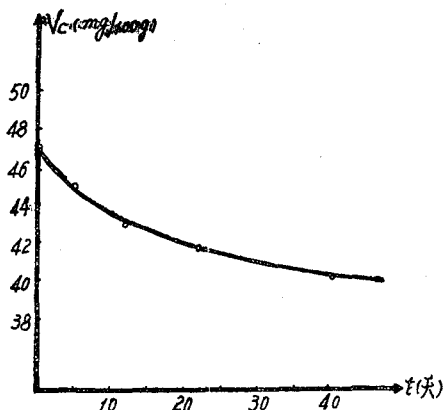


图 7 清汁中 Vc 在贮藏过程中的变化

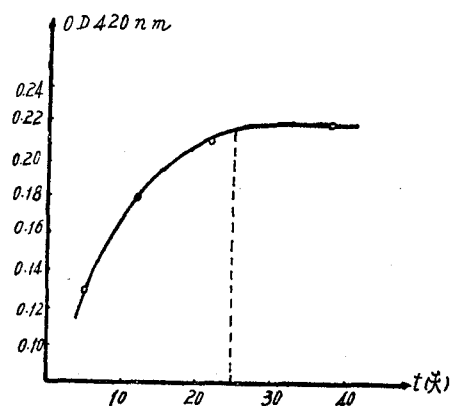


图 8 果汁贮藏过程中颜色变化

藏时间达 25 天时, 变化基本结束, 颜色趋于稳定, 呈金黄色。

4) 板式与管式超滤器澄清果汁效果比较

由管式超滤器生产出来的果汁, 杀菌冷却后, 在贮藏过程中产生了微量沉淀, 而从平板超滤器生产出来的果汁, 贮藏五个月也未见沉淀产生。从二者超滤液(调配前果汁)所得分析结果表明, 管式超滤器滤液中含有 0.01% 蛋白质及微弱的蛋白酶活力, 而平板超滤器滤液中未能检出蛋白质及蛋白酶含量。因此, 管式超滤器的超滤膜质量还需进一步改进。

5. 蛋白酶干燥工艺结果与讨论

1) pH、SO₂ 浓度的影响

表 6 pH、SO₂ 对蛋白酶回收率的影响
(真空干燥结果)

PH	SO ₂	
	酶回收率	
	不加 SO ₂	添加 100PPm SO ₂
4.5	50%	80%
6.0	73%	85%

因为超滤浓缩液中原添加的 SO₂ 在加工过程中大部分已损失, 因此, 在真空干燥过程中, 可能会发生酶促及非酶促褐变, 这不仅使干燥酶制剂的颜色变深, 而且褐变反应的产物可能会导致酶变性, 从而影响蛋白酶回收率, 所以, 在蛋白酶真空干燥过程中, 要加入一定量的 SO₂, 抑制褐变反应的发生, 同时 SO₂ 作为一种还原剂, 对猕猴桃蛋白酶还有一定的保

护作用。此外,在 pH 较低条件下,长时间干燥酶液,也会导致酶的失活,故 pH 也应适当调节,以控制在 pH6.0 以上为好,

2)真空干燥、冷冻干燥与干燥助剂

为了使真空干燥样品易于破碎,故加入一定量的干燥助剂如硅藻土、淀粉等。考虑到将用蛋白酶配制肉类嫩化剂⁽⁹⁾,因此,实验中添加淀粉作为干燥助剂。如果采用冷冻干燥,那么,干燥样品疏松,干燥助剂可不加。从蛋白酶回收率来看,真空干燥与冷冻干燥无明显差别,分别为 85%及 87%,这与猕猴桃蛋白酶具有较高的热稳定性有关。

四、结论

分别采用平板超滤器和管式超滤器及分子量截留值为 1 万的膜,对猕猴桃汁进行了试验。结果表明,从平板超滤器可以获得稳定,澄清的果汁,而由管式超滤器生产出来的清汁,在贮藏过程中产生了微量沉淀。用平板超滤器时,蛋白酶回收率可达 90%,而用管式超滤器时,酶回收率为 75%,这表明,用超过滤法加工中华猕猴桃清汁同时回收蛋白酶的新

工艺是有前途的。

参考文献

- [1] 可达,日本清酒除浊方法的现状及其发展趋势,食品与发酵工业,1979, 3, P58.
- [2] Heatherbell D. A., Short J. L. and Staebli P., Apple juice clarification by ultrafiltration, *Constrata*, 1977, 22(516), P. 157
- [3] Kirk D.E., Montgomery M.W. and Kortekaas M.G., Clarification of pear juice by hollow fiber ultrafiltration, *J. Food Sci.* 1943, 48, P. 1663
- [4] Vrignaud Y. Recent techniques for clarifying fruit juices by ultrafiltration, *Industries Alimentaires et Agricoles*, 1983, 100(4), P. 245
- [5] Wilson E. L. and Burns D. J. W. Kiwifruit juices processing using heat treatment techniques and ultrafiltration, *J. Food Sci.* 1983, 48, P. 1101
- [6] 蒋传葵、金承德等,《工具酶的活力测定》, 1982, P105.
- [7] Luh B. S. and Wang Zhang, Kiwifruit, *Advances in Food Research*, 1984, 29, P. 279
- [8] Heatherbell D. A. et al, A New fruit wine from kiwifruit: A wine of unusual composition and Riesling Sylvaner character. *Am. J. Enol. Vitic.* 1980, 31(2), P. 114
- [9] 臧大存,王璋等,中华猕猴桃蛋白酶性质的研究及其在肉类嫩化剂制备中的应用,无锡轻工业学院学报,1986, 4, P10

提高龙口粉丝生产中淀粉收率的研究

山东省生物研究所 魏凤鸣 迟玉森 赵福江

摘 要

本文研究了龙口粉丝生产中绿豆浸渍、酸浆中乳酸菌的分离和鉴定、淀粉提取与金属阳离子的关系等,得到了提高淀粉收率的新方法。

一、引言

龙口粉丝是我国出口的一项传统产品,在日本、新加坡、加拿大和香港等国家和地区享有盛名,是山东半岛西部特有的农副产品,生产原料是绿豆和其他豆类,原料中淀粉的提取采用的是酸浆法,即利用自然发酵产生的酸浆,

将淀粉沉淀而与其他物质分离。

龙口粉丝生产厂有数百家,近年来的生产水平是原料与产品之比为 2.58:1,理论比应该是 1.92:1,最佳生产比(除去浸渍损失和菌体消耗等)在 2.3:1 左右,目前实际生产比与最佳生产比较,每生产一斤粉丝要多耗原料 0.28 斤,即目前的淀粉损失率为 10% 以上。为此,我们进行了提高龙口粉丝生产中淀粉收率的研究。

二、材料和方法

(一)原材料