

表4 时间: 1990.3. 地点: 实罐车间 温度: 8—10°C

| 原料新鲜度         | 成品色泽      | 成品风味 |
|---------------|-----------|------|
| 11 新鲜肉        | 正 常       | 良好   |
| 12 车间内存 24 小时 | 少量浅层发红    | 良好   |
| 13 车间内放 48 小时 | 0.5cm 深发红 | 一般   |
| 14 车间内放 72 小时 | 0.5cm 深发红 | 一般   |
| 15 车间内放 96 小时 | 1 cm 深发红  | 异味   |

注: 每三罐为一编号, 5 个编号为同一块肉

肉—冷库冷却 (使肉中心温度2—4°C) —车间解冻 (室温8—10°C), 冷水喷淋 12—18 小时后的肉。试验中看出, 新鲜肉成品色泽正常, 风味良好, 随着放置时间的增加, 色泽和风味变化见表4。表中明显表示出原料的新鲜度对成品色泽的影响。不新鲜即成熟过度的原料造成成品色泽的变红, 其红变程度随原料成熟度的加重而加重。

对成品色泽变红的机理, 理论上我们解释为: 随着肉存放时间的延长, 成熟过度, 组织蛋白酶使肌肉蛋白质分解而产生大量浸出物,

一些非蛋白质含N物, 小分子蛋白质、氨基酸显著增加; 同时肌浆蛋白质强烈分解, 中间的肽链被打开, 使游离的N—端显著增加; 同时一些微生物生长、繁殖, 组织蛋白质分解, 也产生了较小分子的含N物。

由于这些非蛋白质含N物, 小分子氨基酸及游离的N—端基, 杀菌受热过程中, 在氧和一些酶的作用下, 转化为含NO—基团物, NO—基团与肌红蛋白 (血红蛋白) 结合而形成了红色的NO—血色原, 使成品色泽变成了红色。

解决变红的方法: ①把好原料收购关, 即对原料新鲜度进行严格的感官、理化及必要的微生物检验。不合要求的原料不投产。②最好收购本地刚宰杀后的新鲜肉, 在卫生、通风、相对湿度85%, 温度4°C室内放3~5天再投入生产。③加强车间工艺、卫生管理。实行冷水喷淋解冻, 减少微生物的污染, 并尽量缩短工艺流程时间, 减少半成品积压, 避免原料成熟过度。④至于使用抗氧化剂问题, 是否可行, 我们正进一步探讨, 以后将作说明。

## 味精生产除铁脱色新法应用

广东省肇庆市技术开发公司 梁钜谋

### 前言

味精是食品的重要鲜味剂。通常使用的鲜味剂中: 谷氨酸钠 (味精)、天门冬氨酸钠、肌苷酸钠及鸟苷酸钠等。味精在鲜味剂应用中, 占了绝对优势。

1986年德国的里陶森 (Ritthauson) 从面筋分离出谷氨酸以来, 就有生产味精的主体原料。1910年日本率先实现味精工业化。我国味精生产亦于1923年在上海实现。到1988年, 我国味

精生产厂家年产量在2千吨以上者, 全国已在200个以上。年产千吨以下者, 则星罗其布于国内各地。1988年我国味精总产量达到25万吨, 跃居世界各国味精产量之首<sup>①</sup>。

味精品种供应以晶型粗壮、透明、不易吸潮、经久不变色质的味精最受欢迎。只有生产供应含量为99%品级味精才有坚强的竞争力和达到一定的经济效益。要达到此目的, 脱色除铁处理是味精生产工艺的极其重要手段。笔者

研制成功并正常生产的专供味精除铁脱色用树脂,几年来在国内15省(区)数十个大中型味精厂经多年使用于生产的反馈情况看,亦证实这种的效果。

本文现就味精生产除铁脱色的新法应用,作简要论述。

## 一、味精生产除铁脱色新旧方法比较

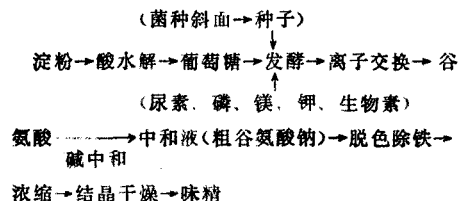
味精生产方法有多种,归纳起来有:水解法、发酵法、合成法等。目前,国内外皆以发酵法为主。发酵法所使用的原料,各地不同。各生产厂离不开使用如下原料之一:小麦、玉米、木薯、马铃薯、山芋、大米等。但工艺过程则无大区别(评见表1)。味精产量高低决定于发酵,味精质量优劣决定于脱色除铁。

现就味精生产过程的新旧脱色除铁方法作简要比较。

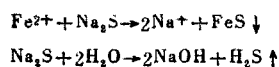
### (一)旧法脱色除铁工艺

谷氨酸经碱中和后生成谷氨酸一钠,得到常称“中和液”,浓度在23—24Be'。在pH5.0左

#### 发酵法味精生产工艺流程



右加入活性炭吸附脱色。在脱色过程中加入硫化钠进行除铁。除铁原理如下:



在分离液固后,得到初级脱色除铁的味精中和液。继续将中和液上柱,用多孔隙树脂(如717\*、390\*)进行对中和液色素吸附和对铁的交流作用,得到透光率在85~90%的中和流出液后转入浓缩结晶。<sup>[2]</sup>

### (二)新法脱色除铁工艺

取专用树脂装入柱内(或以活性炭与专用树脂混装柱),将中和液在室温下以一定流速,从上向下流经交换柱,中和流出液即一步达到

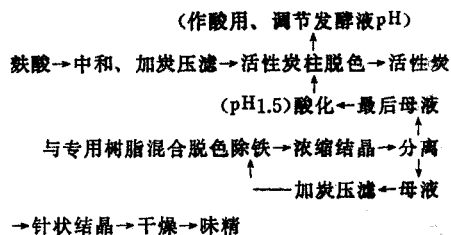
完成脱色除铁过程。流出液透光率可达95%以上,铁含量小于5ppm,即可转入浓缩结晶<sup>[3]</sup>。

新法脱色除铁工艺流程(详见表2)。

## 二、除铁脱色新法原理及对比效果

### (一)味精中和液中色素来源及其脱色原理

#### 新法脱色除铁工艺流程



中和液中的色素以弱酸类的有机色素为主,具有分子量较大的特点。主要来源是由淀粉、麸皮、玉米浆等经高温处理时所形成。这些色素如果不除去,将影响味精产品的色泽。市场上味精产品显示不同色级带黄的现象,是脱色除铁不良所致。

中和液进行脱色,可通过活性炭进行吸附。尽量将大部分色素吸附后去除。由于分布在活性炭表面上质点与活性炭内部的质点所处的情况不同。活性炭内部的质点之间的一切作用力都相互平衡。而活性炭表面能够平衡的作用力只是朝向活性炭内部。因此,活性炭的表面层就能够与其相接触的液相中,将其色素的质点吸住。由于吸附只发生物质表面上,所以,吸附剂的总面积越大,脱色力就越强<sup>[4]</sup>。

专用树脂其表面积很大,也能起活性炭的作用,尽量吸附中和液中的色素。

### (二)味精中和液中铁的来源、存在形式及其除铁原理

中和液中铁的来源途径很多,各种原料本身不纯而夹杂了铁盐,味精制造全过程中铁制设备、用具的腐蚀溶解而游离出铁离子( $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$ )都是铁的来源。

由于味精分子具有羧基( $-\text{COOH}$ )和氨基( $-\text{NH}_2$ ),因而能与带正电荷的金属离子结合而形成谷氨酸金属盐。例如与锌、铜、铁等二价离子螯合而生成比较稳定的络化物。

在味精中和液中存在大量的谷氨酸钠，而铁又是过渡金属元素，因此，只要中和液中含有8 ppm以上的铁，就有可能与谷氨酸螯合，生成络合物存在于中和液中<sup>[5]</sup>。

鉴于铁以络合物的形式存在于谷氨酸钠的中和液中，为了有效的除铁，应选择螯合型树脂，使络合铁与树脂螯合成新的更稳定的络合物，以达到除铁的目的<sup>[6]</sup>。专用树脂由于具有较强的配位体基团（-OH、-NH<sub>2</sub>），它对铁的络合能力比谷氨酸要强，特别对二价铁离子的络合力更强，是比较理想的良好螯合剂之一。几年来国内数十个大中型味精厂在除铁脱色上的生产应用，实际效果已说明其优良性能。

表1 不同型号的树脂对中和液中的铁的吸附情况

| 树脂型号      | 上柱液铁含量 (ppm) | 流出液平均铁含量 (ppm) | 上柱倍数 (BV) | 吸附容量 (铁单位/毫升) | 吸附率 (%) |
|-----------|--------------|----------------|-----------|---------------|---------|
| 732 树脂    | 34           | 31.0           | 2         | 6             | 8.8     |
| 122 树脂    | 13           | 2.9            | 16        | 162           | 78.0    |
| HD-1 号树脂  | 13           | 1.9            | 16        | 178           | 84.0    |
| 945 树脂(法) | 13           | 6.2            | 16        | 109           | 52.0    |
| 通用一号树脂    | 13           | 0              | 16        | 228           | 100     |
| 通用一号树脂    | 59           | 0              | 12        | 708           | 100     |
| 聚苯胺二酚树脂   | 59           | 2.3            | 12        | 680           | 96.0    |
| 酚醛树脂      | 59           | 4.1            | 12        | 659           | 93.0    |

### 三、专用树脂的使用操作及再生方法

专用树脂包括GDZQ—聚苯胺酚树脂及GDZQ—除铁树脂二系列产品。几年来经数十个大中型味精厂使用，反应良好。尽管各生产单位使用工艺及再生方法有差异，归纳起来一般做法如下：

#### (一)使用工艺

二系列树脂无毒、非危险品。在潮湿状态下使用期为5年。既可单独成柱，又可与粒状活性炭混配成柱。混配比为，树脂：活性炭=1：2~3。活性炭以北京光华木材厂生产的K<sub>15</sub>型活性炭最优良。

二系列树脂出厂时已控制pH6.5左右。并

在净脂桶内多加2公斤水，以保持润湿状态，可以直接装入交换柱使用。

按各使用产品工艺参数不同要求，适时调整流速就可以了。在树脂达到除铁及吸附色素饱和时，必须及时停止上料交换，应待柱内料流尽回收后，必要时加水流冲、方可进入再生处理，以免浪费。

#### (二)、再生方法

1.加入5%NaOH液，浸没树脂柱，让其静置1小时，打开下流阀，继续加入5%NaOH液，让其过柱。5%NaOH总液量为树脂柱树脂总量(如与炭混合，则包括树脂、炭的总量)的2倍。

2.用水过柱，至水的pH6.5左右为止。

3.加入5%HCl液(指纯氯化氢有效含量)从上往下过柱流冲，5%HCl液用量亦为柱内树脂总量(如与炭混配，则包括树脂、炭的总量)的2倍。

4.用水过柱，从上而下洗冲，适时用水在柱内从下而上反冲，以利柱内树脂层松动，进一步将杂物排走。洗至水的pH6.5左右为再生完毕。

5.排去水后，视柱内树脂层高度，适时补加新树脂，维持柱内均衡高度。转入正常除铁脱色生产应用。树脂柱按上述方法，适时反复再生处理，可连续使用多年。

### 四、专用树脂的质量及毒性

本脂由华南理工大学测试中心按照中华人民共和国石化部标准(HG<sub>2</sub>-884-886-76)进行全面测试，结果详见表2表3。

评价：上述3种树脂对除铁(Fe<sup>2+</sup>、Fe<sup>3+</sup>)及溶液中脱色(黄、褐色)具有明显和优良效果，2号树脂尤为显著。

评价：通过上述测试，证明两树脂对除铁(Fe<sup>2+</sup>、Fe<sup>3+</sup>)及溶液中铁色(黄色及褐色)具有明显和优良效果。

本树脂考虑用于味精等食品工业上，对其毒性进行急性经口毒性试验进行了鉴定。二系列树脂毒性鉴定结果LD<sub>0</sub>=10000毫克/公斤。

表2 GDZQ—聚苯胺酚树脂性能测定报告

| 项 目   | 结 果 | 树 脂 号 | 1                     | 2                     | 3                     |
|---|-----|-------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| 含水量 (%)                                     |     |       | 76.3                  | 73.8                  | 73.8                  |
| 湿真比重 $\alpha_{\text{湿}}$ , 25°C             |     |       | 1.07                  | 1.09                  | 1.11                  |
| 湿视密度(克/毫升)                                  |     |       | 0.92                  | 1.03                  | 0.84                  |
| 粒度 0.3—1.43 毫米 (%)                          |     |       | $\geq 97$             | $\geq 95$             | $\geq 94.5$           |
| 膨胀系数 $1/^{\circ}\text{C} \cdot \text{厘米}^3$ |     |       | $2.3 \times 10^{-5}$  | $9.6 \times 10^{-6}$  | $1.55 \times 10^{-5}$ |
| 动态交换容量<br>毫克当量/克干树脂                         |     |       | 0.13                  | 0.60                  | 0.57                  |
| 静态交换容量<br>毫克/克干树脂                           |     |       | 6.32                  | 6.24                  | 5.98                  |
| 交 联 度                                       |     |       | $5.74 \times 10^{-5}$ | $2.75 \times 10^{-5}$ | $3.45 \times 10^{-5}$ |
| 溶 胀 度                                       |     |       | 8.07                  | 10.99                 | 9.03                  |
| 脱色后溶液透光度                                    |     |       | $> 97$                | $> 96$                | $> 95$                |

表3 GDZQ—除铁树脂性能测定报告

| 项 目   | 结 果 | 树 脂 号 | 1                     | 2                     |
|---|-----|-------|-----------------------|-----------------------|
| 含水量 (%)   |     |       | 82                    | 71                    |
| 湿真比重( $\alpha_{\text{湿}}$ , 25°C)               |     |       | 1.06                  | 1.10                  |
| 湿视密度(克/毫升)                                      |     |       | 0.93                  | 0.71                  |
| 粒度 0.3—1.43 毫米 (%)                              |     |       | $\geq 26$             | $\geq 35$             |
| 膨胀系数 ( $1/^{\circ}\text{C} \cdot \text{厘米}^3$ ) |     |       | $2.1 \times 10^{-5}$  | $3.4 \times 10^{-5}$  |
| 动态交换容量<br>(毫克当量/克干树脂)                           |     |       | 3.48                  | 3.65                  |
| 静态交换容量<br>(毫克铁/克干树脂)                            |     |       | 2.28                  | 3.20                  |
| 交 联 度   |     |       | $3.84 \times 10^{-5}$ | $3.23 \times 10^{-5}$ |
| 溶 胀 度   |     |       | 2.69                  | 2.28                  |
| 除铁脱色后透光度  |     |       | $\geq 97$             | $\geq 98$             |

根据化学物质急性毒性分级, GDZQ—聚苯胺酚树脂和GDZQ—除铁树脂属实际无毒级。

### 初步结论

1. 本工艺从研制到形成工业化, 相继供应于味精生产使用已有10年历史。实践证明: 其除铁效率与目前沿用的各型树脂比较, 效果显著。使用工艺及再生方法简易, 容易掌握, 无需增加更多设备。专用树脂保存使用期在5年以上。

2. 使用了专用树脂, 可在柱内一步完成味精中和液的除铁脱色要求, 质量指标达到部标。有些厂家为保名牌, 要求含铁为部标的十分之一的高质量, 本树脂亦能满足。使用本树脂时在常温下过柱操作, 可完全革除老法味精生产采取硫化碱除铁工艺, 免除生产车间硫化氢污染空气及损害操作人员身体之苦, 达到味精生产厂的清洁干净环境。

3. 本树脂的使用最早始于葡萄糖, 因出口要求色泽甚严, 使用本树脂后可满足要求。相继在味精生产的除铁脱色使用, 近年还发展到柠檬酸、乳酸、甜叶菊、淀粉酶、虾制品的精制工段上使用。成品酒、饮料、抗生素的除铁处理上, 亦收到良好效果。

4. 本树脂属无定型树脂, 强度稍差, 多年使用后发现流失破碎稍大, 尚待工艺合成上进一步改进。

### 参考文献

- [1] 南方日报 1989年1月30日第四版。
- [2] 上海味精厂: 味精生产轻工业出版社P28P—211, (1978)
- [3] 广州味精厂: 活性炭脱色—树脂除铁试验报告P11—12(1978年)(内部)
- [4] H. 伯格林卡: 普通化学 P439(1956)
- [5] 广东轻工业学校: 味精工艺学 P198—209 (1975)
- [6] 严志强: 络合物化学 104(1960)
- [7] 同(3)p25(1978)