

图 3(A)硫酸酯酶(B)磷酸酶对AA-2-SO₄和AA-2-PO₄抑制蘑菇PPO活性的影响。
对照实验(●—●)包含20μg蘑菇PPO, 0.5mM AA-2-SO₄或AA-2-PO₄与0.5mMDOPA。
在孕育零时刻对照样品中添加3个单位的硫酸酯酶(●...●)或磷酸酶(●...●)以测定它们对蘑菇的影响

比较差的。在含 DOPA, PPO和AA-2-PO₄或AA-2-SO₄的体系中加入磷酸酶或硫酸酯酶的影响由图 3 给出。体系中存在磷酸酶时, AA-2-PO₄能减少褐色素, 这大概是 AA-2-PO₄水解产生AA的缘故。在含硫酸酯酶和AA-2-SO₄体系中没有观察到褐色素减少, 这与上述关于AA-2-SO₄是硫酸酯酶弱基质的结论吻合。

本文的结果表明AA抑止蘑菇PPO的机理与过去的认识不同。此外, 我们还提出有可能用AA-2-PO₄代替AA作为食品褐变的抑止剂。

丁连忠译自J. of Food Science, Vol.53 No. 3, 1988 P765—767

提取果胶新工艺——盐析法

陈 策 岐

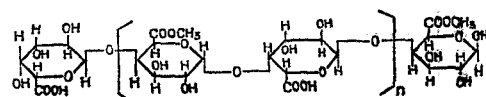
提要: 目前国内果胶生产由于多种原因停止于中试水平, 未能工业化, 主要原因为产品成本高, 原材料燃料消耗量太高所致。本文试图从果胶生产的新工艺——盐析法试验中探索出生产效率高, 原辅材料消耗较低, 节约能源, 成本较低的有效方法, 使果胶生产效益较高, 能获得进一步发展。

一、概述:

果胶是一种胶体物质, 它以原果胶形式存在于植物细胞壁中, 使细胞粘结在一起, 由水溶性果胶和纤维素结合而成不溶于水的成分, 未成熟水果所以组织坚实, 就是因果实细胞壁中有原果胶存在之故, 随着果实不断生长成熟原果胶在酶作用下逐渐分解为(水溶性)果胶酸和纤维素。而果胶酸再在酶作用下继续分解为低分子半乳糖醛酸和α—半乳糖醛酸, 因而果皮不断变软变薄, 原果胶含量日益减少, 原果胶在水和酸中加热, 可分解为水溶性果胶酸。

果胶分子结构尚未完全清楚, 通常认为果胶酸是由很多α—半乳糖醛酸的1位C和4位C经氧桥连接而成链状化合物, 其部份羧基的甲酸所酯化, 所以水溶性果胶酸含有甲氧基

(或称甲基化)的α1, 4多半乳糖醛酸也称多半乳糖醛酸甲酸, 结构式如下:



果胶分子为链状结构, 分子量为5~20万属于直链多糖其部份羧基与甲基酯化[—COOH→COOCH₃]游离基很容易被钠、钾或铵离子中和。

酯化的半乳糖醛酸对总的半乳糖醛酸基的比值称为酯化度, 简称DE, DE值对果胶性能极为重要, 一般从天然原料提取出来果胶DE值为50~75%。各种类型果胶DE值控制在20~70%, 商品果胶以DE值50%区分为高甲氧基和低甲氧基果胶界线。完全甲基化的果胶, 甲氧基含量高达16.3%, 甲氧基含量在7%以上称高甲氧基果胶, 甲氧基含量在7%以下为低甲氧基果胶。

果胶为白色无定形物质, 能溶解于水成为乳浊状胶体溶液, 不溶于乙醇, 在果胶液中加入适量乙醇, 果胶即沉淀析出, 目前一般生产

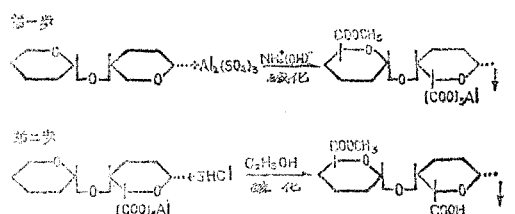
工艺均采用乙醇沉淀法较为方便，但乙醇国内缺乏，近年不断提价，影响生产成本甚大。

果胶的另一性质是与适量糖和有机酸煮制可形成柔软而富于弹性的胶冻，基于此性质果胶在食品工业中用来制造果酱果冻水晶软糖、夹心糖果等，其胶凝强度取决于果胶多半乳糖链状结构的长度即果胶分子和分子量，果胶分子量越大，即多半乳糖醛酸链越长，胶凝力越大，制成果冻弹性越好，要制取优质果胶取决于果胶原料的分子量和新鲜度，取决于提制过程工艺控制的适当与否，这些对质量好坏均起明显作用，而盐析法的工艺过程处理得是否恰当，对果胶的链状结构和酯化度影响也极大必须慎重对待，才能得到满意质量。

二、盐析法工艺提取果胶的反应基本原理。

根据果胶的特性其游离羧基很容易被钾、钠、铵等金属离子中和这一特性。先将果胶溶

液酰胺化后，再以电解质金属盐类加入溶液中，便与果胶羧基反应生成果胶酸盐，由于果胶酸盐不溶于水，于是便在溶液中沉淀出来，经分离后，用酸将金属离子置换，而铵也从溶液中被中和为氯化铵而溶于水，当酸量加得过多，可使果胶降解而形成酸降解低甲果胶，当酸量不足时，金属离子置换不尽，又使果胶酸盐残留于果胶中，因而生成的果胶溶解度不佳，胶凝力也不好，反应原理见反应式：



三、盐析法提取果胶与常规法提取果胶的对比：

提取方法	批 号	得 率	pH值	胶凝强度	灰 份	重金属铅	砷含量	乙醇耗比	备 注
常规法	88601	12	3.1	146°	3.06	15PPM	2PPM	1:7	质量符合GB246—85国家标准
盐析法	88501	12~13	3.15	159°	2.2	15PPM	2PPM	1:44	卫生指标经市防疫站测定符合食品卫生要求

①产品质量数据对比：

②生产工艺对比：

常规法提取果胶工艺：

原料处理复水→漂洗→离干→抽提→过滤→真空浓缩→热交换降温→乙醇沉淀→离干→疏松→干燥→粉碎→成品分析→混合标准化→包装。

盐析法提取果胶工艺：

原料处理复水→漂洗→离干→抽提→过滤→加电解质盐类→搅拌→沉析→水洗离干→加酸分解→乙醇沉淀→多次醇洗→离干→疏松→干燥→混合标准化→包装。

两种工艺相同之处：①前期原料处理工艺漂洗、水解、过滤都相同。②后期酒洗后疏松及干燥检验标准化都相同。③产品pH值调整工艺也相同，均要求成品pH值在 2.8 ± 0.2 。

两种工艺不同之处：①常规法水解液过滤后真空浓缩至在4~5%，即可用乙醇沉淀后，洗涤，pH调整，而后疏松、干燥、粉碎成为成

品。盐析法则在水解液过滤后，将水解液含量1%左右进行用氨水调节pH值3.8左右，再加入明矾溶液，在不断搅拌下调节pH3.8左右，经静置后形成粒状沉淀物，再分离，水洗后脱铅酒洗、离干，疏松、干燥、粉碎为成品。

其优点如下：①常规法耗用乙醇量大，每千克果胶耗乙醇量为1:7；且蒸汽耗用多，需将水解液从1%浓缩至4~5%，耗乙醇量大，稀乙醇回收耗蒸汽量也多，但所得果胶纯度较高，且工艺比较容易控制，总之成本较高，质量较好。②盐析法工艺可省去稀液浓缩阶段，耗乙醇量为每千克果胶耗比1:4，可节约乙醇35~40%，且省去浓缩减少乙醇回收量，可节约大量蒸汽约可节约煤耗30%以上，因而成本大大降低，但工艺比较难以控制，如控制不好

会变成低甲氧基果胶。

四、盐析法提取果胶工艺要点:

①原料处理与常规法同,原料经复水,三至四次漂洗,离干,加酸水解,过滤,滤液约含1%左右。

②将滤液投入开口不锈钢罐中二档搅拌转速可快可慢,在慢慢搅拌下加入氨水调节pH在3.8左右。

③慢慢加入饱和明矾水控制pH值在3.8左右搅拌可逐渐加快以免结块凝聚,时间约半小时。

④静置沉淀一小时,将沉淀出的半成品过滤、离干并水洗至不含色素,再疏松。

⑤疏松后半成品加水盐酸铝处理,并在高速搅拌下搅20分钟至糊状。

⑥将糊状物加入适量乙醇3至4次溶洗后,并调整pH值至pH 2.8±0.2即可进行疏松,干燥。

⑦干燥后成品经粉碎,检验质量后,混合标准化(加糖)即可包装成成品。

五、盐析法提取工艺的稳定性:

①新鲜干柚皮提取情况:(4批)

批号	原料情况	得率	pH值	胶凝强度(破碎法)	乙醇耗比	备 注
01	鲜干柚皮	10.5	3.2	62.5	1:4.4	得率为11.05%
02	"	11.0	3.4	106.9	1:4.4	混合样品编号88102
03	"	11.7	3.5	71.3	1:4.4	测定,破碎法91.0 g/cm ³ 下陷法167.850
04	"	11.0	3.3	146.5	1:4.4	pH值3.2

②储藏一年后连皮干柚皮提取情况(10批)

③储藏二年去皮干柚皮提取情况

④储藏二年以上次柚皮提取情况:

说明:从上表可看出采用盐析法工艺用新鲜柚皮提取与存放一、二年以上干柚皮提取其质量差别不太大,其中以去皮干柚皮提取率最高,质量最好,去皮干柚皮提取得率为13.4%,质量为185.9°,大大超过国际标准,将其总混样品88103,加糖30%为样品88103A,下陷

批号	原料情况	得率	pH值	胶凝强度(破碎法)	乙醇耗比	备 注
8403	存一年后干柚皮	12.3	2.95	116.5	1:4.4	得率为11.09%混合样品编号88.501测定,破碎法95.9 g/cm ³ 不陷法1590 pH值3.15
8404		11.7	3.21	131.2	1:4.4	
8408		12.9	3.14	101.9	1:3.88	
8410		12.7	2.95	67.6	1:3.88	
8411		12.7	3.28	91.7	1:3.85	
8412		11.3	3.32	105.2	1:3.88	
8413		12.8	3.2	91.7	1:3.88	
8414		12.3	3.04	82.5	1:4.4	
8415		11.8	3.16	82.8	1:4.4	
8501		11.4	3.32	88.3	1:4.4	

批号	原料情况	得率	pH值	胶凝强度(破碎法)	乙醇耗比	备 注
81001	去皮陈放二年	12.6	3.2	127.4	1:4.4	得率13.4%①混合样品编号,88103
81002		14.9	3.2	152.9	"	
81003		12.6	3.3	201.3	"	破碎法101.28 g/cm ³
81004		13.0	3.4	146.5	"	下陷法185.9°
81005		14.4	3.3	140	"	pH值3.27
81006		12.6	3.4	104.7	"	②88103A加糖
81007		13.6	3.3	68.7	"	30%破碎法64.9 g/cm ³ 下陷法
81008		13.8	3.3	106.9	"	139.80 pH3.3
81009		14.3	3.2	91.7	"	③88103B加糖
81010		13.3	3.3	112.0	"	
1011		12.6	3.1	112.0	"	20%破碎法71.8 g/cm ³
81012		12.6	3.3	121.1	"	下陷法151.95° pH值3.15

法测得139.80,符合国家标准;加糖20%为样品88103B下陷法测得151.95°符合国际标准,如果柚皮新鲜质量好,胶凝度可达200°以上,可掺入更多砂糖仍合标准,因而成本可大为下降,效益更高,而质量得到保证。存放二年以上次柚皮采用常规工艺不能生产,采用盐析工艺提取其总混样品下陷法测得胶凝度达156°,符合国家标准以上,从上表说明用此工艺生产不论在产品得率和质量均符合标准要求,而采用低次原料,仍可制得较好果胶,如采用优质原料,胶凝强度更好,有利于降低成本,增加效益。

批号	原料情况	得率	pH值	胶凝强度破碎法	乙醇耗比	备 注
035	存二年以上	11	3.2	80.3	1:3.95	平均得率为10.7%混合样品880901破碎法92.9g/cm ² 下陷法156° pH值3.1
041	次抽皮	11.1	3.1	63.6	1:3.95	
042		10	3.2	89.2	1:3.95	
045		11.4	3.2	117.2	1:4.4	
046		10.1	3.2	86.6	1:4.4	
047		10.3	3.2	57.3	1:4.4	
051		9.7	3.2	92.9	1:4.4	
052		10.9	3.2	59.9	1:4.4	
054		11.8	3.2	56.1	1:4.4	
055		10.7	3.2	62.4	1:4.4	

六、盐析法提取果胶的优越法和效益

盐析法提取果胶国外有见报导，国内未见报导，根据几年来试验情况看，盐析法提取果胶优越之处：工艺较简单，工时缩短1/3，乙醇消耗量降低30~35%；蒸汽耗量降低30%，因而大大降低成本，并可较大幅度扩产，可增产一倍以上，因不必受浓缩工艺限制，固而从原材料节约方面和劳动生产率提高等方面有较大改善，据初步估算，按原常规法成本75元/千克计，采用盐析法后，可节约乙醇每千克果胶节约3千克，每千克乙醇2.5元可节约7.5元/千克；而煤耗可节约30%按每千克原耗煤135kg，每生产1千克果胶可节约煤40kg，按煤

价为12.5元/吨，可节约5元/公斤，二项共12.5元，即净收入15%利润，每年生产10吨果胶可获利润10~15万元，若通过设备改进配套产量可翻一翻，则可获利润20~30万元。如制得果胶质量高，可加入30%砂糖仍符合国家标准，其生产效益更高。

七、问题和讨论：

①目前果胶成本高的原因为乙醇消耗高，乙醇又不断提价；另是热源消耗多，而煤又不断提价，此工艺在降低原辅燃料成本和增加产量方面具有很大优势，是较有发展前途工艺路线。

②在设备配套上只要增加一些衬里钢罐、过滤机和卧式搅拌锅的简单设备就够了，设备配套花钱不多，有投资省、见效快特点。

③目前国内测试手段落后，生产上难以严格控制，易出现质量不稳定现象，如能准确掌握酯化度测定，可很容易生产果胶系列产品如速凝型、中凝型、慢凝型等。

④果胶生产在国内为空白点，而食品工业生产配套又急需，国内年耗大量外汇进口果胶，发展果胶为当务之急。但因工艺复杂，设备投资大，收益低而迟迟未能发展，须从技术工艺简单，效率高，成本低，上马快工艺寻求出路，盐析法较其他工艺大有可取之处。

食品中的葡萄球菌及其肠毒素

中国进出口商品检验技术研究所 吕宝有 李 瑾 李朝伟

葡萄球菌食物中毒的发病率在世界各国中以匈牙利为首；据1960—1968年的9年统计，在食物中毒中占56.1%，其次为芬兰(50.6%)，加拿大(44.7%)。因此应引起我国食品行业对葡萄球菌及其肠毒素的重视。

1989年我国输往美国的蘑菇罐头，因发现葡萄球菌肠毒素易引起的风波虽然是少数厂家

的产品^[34]，但对我国蘑菇罐头出口却有一定的影响。中国的蘑菇罐头在国际市场上，一直是享有盛誉的。蘑菇罐头中发现葡萄球菌肠毒，在我国是第一次。这是我们从未遇到过的问题。西班牙，印度等国的产品趁此机会进入美国市场。

本文为防止食品、包括罐头食品在加工生