

水果半成品的 硫處理保藏法

鍾成竹 編著



輕工業出版社

水果半成品的硫处理保藏法

鍾 成 竹 編 著

尹 宗 倫 校 訂

輕工業出版社

1960年·北 京

目 錄

第一章 水果半成品硫处理保藏法的原理.....	3
第一节 亚硫酸酐(二氧化硫)的物理化学性质.....	4
第二节 硫处理对水果半成品的保藏作用.....	7
第二章 硫处理保藏法的应用技术.....	11
第一节 湿式保藏法	12
第二节 干式保藏法——燻硫.....	23
第三节 水果半成品的保存.....	26
第四节 硫处理保藏时的若干規則.....	27
第三章 水果半成品的加工.....	28
第一节 果酱半成品的加工.....	28
第二节 果泥半成品的加工.....	33
第三节 果汁半成品的加工.....	37
第四节 果脯和蜜餞半成品的加工.....	39
第五节 几种維生素丙濃縮剂半成品的加工.....	41
第六节 几种特殊水果半成品的保藏.....	50
第四章 几种成品的加工.....	52
第五章 二氧化硫含量的測定方法.....	56

第一章 水果半成品硫处理

保藏法的原理

亚硫酸酐（二氧化硫）很早就¹在埃及和羅馬被用来保存葡萄酒。十九世紀末，开始用它来处理脫水的果蔬。在第一次世界大战后，正式应用于果蔬半成品的保藏。

苏联应用亚硫酸酐保藏果蔬是从1926年开始的，当时在伏尔加河上游保藏了40吨浆果，至1930年就发展到保藏了5500吨，到1951~1952年，食品工业所用的果蔬原料就几乎有40%是用硫处理保藏的半成品。

在其他兄弟国家中，盛产果蔬的保加利亚、羅馬尼亚、匈牙利、阿尔巴尼亚等也都广泛应用此法。保加利亚从1934年起正式用硫处理保藏果蔬半成品，当时这种半成品主要向德国、捷克斯洛伐克和英国出口，以后才将这种半成品加工为各种成品后出口。

資本主义国家如美国、日本等也都应用此法，在法国，按照法規，硫处理是唯一允許应用于果蔬保藏的化学保藏法。現在世界各国都認為目前在所有保藏果蔬的方法中，硫处理是一个比較簡便、經濟和有效的方法。

在我国，解放后，党和政府极为关怀食品工业的发展，在果蔬制品方面，除了扩大果树和蔬菜的栽培面积，以增加原料来源外，还先后成立了許多研究机构，建立了許多加工厂。特别是人民公社大办工业，食品工业遍地开花，这样就为保証人民生活水平的不断提高創造了条件。輕工业部科学研究設計院食品所为了充分利用水果資源，提高水果制品的

生产，从1957年起开始进行了水果半成品的硫处理保藏試驗工作，并逐步在上海、福建、南昌、北京等地区食品厂应用，同时，由于輕工业部主管部門的指導和专家的帮助，引起了各方面的重視。实践証明：許多果蔬半成品用硫处理进行保藏，效果良好，既能避免保藏中的損耗，又能保証质量，使原有化学成分和营养价值不受破坏，做到了保质保量。另一方面，这种方法在各地都可采用，設備可土可洋，規模可大可小，技术容易掌握，易于在全国各地普遍推广。

第一节 亞硫酸酐(二氧化硫)

的物理化学性質

亞硫酸酐(SO_2)，也称二氧化硫，在常溫下是一种无色的气体，具有强烈的刺激味，比空气重2.25倍，其分子量为64.04。由燃烧硫黄而制得： $\text{S} + \text{O}_2 \rightarrow \text{SO}_2$ 。在常压下，当其溫度降至 -10°C 时，呈液体状态。

二氧化硫既不助燃烧，也不会自燃，因此为非危險品。通常用于保藏的二氧化硫，由專門的化工厂所制，装在坚固的鋼筒內保存和运输。

二氧化硫，溶于水即成亞硫酸。其化学反应式是：



亞硫酸是一种不稳定的化学物质，即使在常溫下，如不密封，亦容易分解；当加热时，分解得更为迅速，而放出二氧化硫。因此，利用它来保藏水果半成品，在加工为成品时，只要进行加热，就会赶走二氧化硫。基于这一特点，保証了制成品中不会存在超过卫生上要求的二氧化硫含量，因而不致影响食用者的健康。这在加工成品时，叫做脱硫工

序。其化学反应式为：



二氧化硫易溶于水，温度越低，溶解度越大，因此在配制亚硫酸溶液时所用的水越冷越好。二氧化硫在水中的溶解量和温度的关系如下表：

表 1

温度(°C)	亚硫酸中二氧化硫浓度 (%)
0	23.4
10	16.6
20	11.5
30	7.8
40	5.4
100	0.1

从表 1 可知：温度愈低，亚硫酸中二氧化硫的浓度就愈高。如果在一般的气温下配制，通常配成 6 % 的溶液备用，再根据需要配制成不同要求的保藏溶液。

二氧化硫贮存在钢筒内，温度不同，它的压力也因之而异。二氧化硫在钢筒内，其温度和压力的关系如下表：

表 2

温度(°C)	压力 (大气压)
-10	1.00
0	1.53
10	2.23
20	3.24
30	4.51
40	6.15

从表 2 看出：温度愈高，钢筒内的压力也愈大，因此装

二氧化硫的鋼筒不应保存在温度过高处，否則筒内压力增大，会引起危险。另一方面也说明，鋼筒的材料和密封性都必需有一定的耐压程度，工业上一般使用能耐30大气压的鋼筒。

亚硫酸溶液中二氧化硫的浓度不同，其比重亦不同，在15°C时，其比重和浓度的关系如下表：

表 3

比 重	二氧化硫含量(%)	比 重	二氧化硫含量(%)
1.0028	0.50	1.0206	3.75
1.0048	0.75	1.0221	4.00
1.0056	1.00	1.0234	4.25
1.0248	4.50	1.0289	5.25
1.0261	4.75	1.0302	5.50
1.0275	5.00	1.0315	5.75
1.0070	1.25	1.0328	6.00
1.0085	1.50	1.0340	6.25
1.0100	1.75	1.0353	6.50
1.0113	2.00	1.0365	6.75
1.0126	2.25	1.0377	7.00
1.0141	2.50	1.0389	7.25
1.0155	2.75	1.0401	7.50
1.0168	3.00	1.0415	7.75
1.0181	3.25	1.0426	8.00
1.0194	3.50		

我們既然知道了亚硫酸的浓度和比重有一定的关系，当应用时，如果缺少化学分析仪器，就可根据其比重来测知亚硫酸浓度。当然，这样测定时要有較精密的比重表，并且要掌握测量比重时的温度（15°C）。

第二节 硫处理对水果

、 半成品的保藏作用

硫处理是一个较广义的名词，凡以二氧化硫来处理水果及水果制品，都称之为硫处理。例如：水果和蔬菜在脱水前，用含二氧化硫的溶液浸渍片刻或燃烧硫黄进行熏蒸，可达到保护它的色泽、和使所含维生素丙在烘干过程中少受损失、以及使脱水蔬菜在贮藏期中不变质的目的；而从以保藏水果半成品为主的要求出发，则主要是利用二氧化硫的水溶液或二氧化硫溶于水果汁液中所形成的亚硫酸，来达到保藏的目的。因此，在研究硫处理的防腐作用时，实际上是研究亚硫酸的有关性质和其保藏作用，而亚硫酸的浓度都是以二氧化硫含量来表示。

如前所述，水果半成品用硫处理来保藏，效果显著。因此，许多学者，对于亚硫酸的保藏作用进行了研究。

有人认为亚硫酸是一种强还原剂，能够降低植物组织中氧气的含量，而氧气则是某些引起果蔬败坏的好气性微生物生存所必需的；并且亚硫酸还能抑制为某些微生物活动所必需的酵素活动。亚硫酸的防腐作用，特别表现在对细菌的有效抑制；在二氧化硫浓度为0.01%时，大肠杆菌便停止生长；在1升溶液中含有二氧化硫50毫克时，醋酸菌便会死亡；对霉菌和酵母则要求更高的二氧化硫浓度。一般用亚硫酸保藏水果时，其浓度为0.05~0.15%。提高浓度，其防腐作用亦随之增强。

苏联学者西泽康（Сисакян）和瓦西列娃（Василева）认为当果实中二氧化硫含量高于0.13%时，能够抑制氧化酵素

的活动,并停止果实的呼吸作用。这一效用非常重要,因为这不仅提高了果实的耐藏性,又保证了其中的化学成分不因呼吸作用而消耗和变质,几乎完全保持了原有的风味和营养价值。有些防腐剂,虽然其防腐能力不差,但不能抑制呼吸作用,因而用于保藏水果后,尽管未有腐败,因其糖酸消耗于呼吸而大大降低了质量。果实中酵素活性愈强,所要求的二氧化硫浓度亦愈高,例如杏子中氧化酵素的活性比苹果要强一些,前者在保藏时,就要采用较高的浓度。

另外,亚硫酸对果实中的抗坏血酸(维生素丙)有稳定作用这由于它能抑制引起抗坏血酸氧化的酵素的的活动,以及它夺取了组织中的氧气而避免了抗坏血酸的氧化和破坏的缘故。

亚硫酸和其他化学保藏剂一样,它的保藏效果和使用时的浓度、原料中微生物的种类、pH值等因素有关:

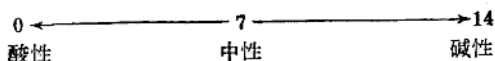
1. 浓度 亚硫酸应用于保藏水果时,其二氧化硫含量应为0.05~0.15%;提高其浓度,则防腐作用亦随之增强。

2. 温度 提高保藏温度,可使其防腐作用增强。据试验:在35°C时水果表面的酵母菌在二氧化硫含量很低的亚硫酸中亦不生长,而当温度降低到22°C时,则其防腐效用就显著减弱。另外曾在不同温度下进行保存苹果浆的试验,结果证明:在热浆(75°C)中,二氧化硫含量只要0.05%就能保存而不败坏,但冷到30~40°C时,其二氧化硫含量就需要增加到0.10~0.15%了。不过在实际应用时,不可由提高温度上来提高保藏效果,因为亚硫酸在未有严格密封的情况下,将因温度的提高而分解;同时果蔬原料长期处于热状态是不适宜的。

3. 氢离子浓度(pH值) 亚硫酸的保藏效能,不取决于果实中总酸含量,而取决于其游离酸度,亦即决定于果汁中氢离子浓度。酸在果汁中和在水溶液中一样,离解成氢

离子和酸根，例如醋酸 CH_3COOH 在水中离解成 H^+ 和 CH_3COO^- 。

不同的酸其离解度不同，离解度越大，氢离子浓度越高，而游离酸度亦越大。游离酸度是用pH来表示的，在中性时pH等於7，酸性时pH小於7，而碱性則pH大於7，即：



微生物在含二氧化硫0.5%的中性(pH=7)环境中不能停止其生长，而在酸性环境中(pH=3.5)，二氧化硫含量只要0.03~0.08%即可抑制其生长，如再将pH降至2.5时，则二氧化硫含量只需0.01~0.03%。

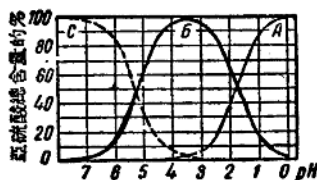


图1 亚硫酸离解曲线

图1的曲线表示pH值与亚硫酸存在形态的关系。在这种情况下，结合态酸未计算在内。曲线A表示不离解的亚硫酸分子，曲线B表示 HSO_3^- 离子，曲线C表示 SO_3^{2-} 离子。从上述曲线可见，在pH=3.5时，开始产生不离解的酸，而对微生物毒害最大者就是未离解的亚硫酸。从曲线中还可以看出，仅在酸性介质中才有未离解的亚硫酸，所以用亚硫酸保藏时，通常起决定作用的因素并不是亚硫酸的用量，而是介质的pH值。

亚硫酸溶液不仅可以预先防止果实的腐败，而且开始腐

敗的还可制止它进一步的腐烂，但在这种情况下，要求二氧化硫含量更高些。

4. 亚硫酸和其他物质的结合作用 当用亚硫酸保藏水果时有一部分呈游离状态，一部分则和糖结合。亚硫酸和各种糖结合的能力各不相同，现依其结合的强弱排列如左：阿拉伯糖>葡萄糖>果糖>蔗糖。亚硫酸不仅和糖结合，而且还和醛类、酮类、纤维、鞣质、果胶、蛋白质等结合，这种结合态的二氧化硫对微生物的毒害作用减弱，因而降低了其保藏效果；这种结合的速度和pH有关，pH值愈低其结合的速度亦愈慢。

由于亚硫酸为强还原剂，用它来保藏水果时，会使水果色泽消退，其中以红色和蓝色消退最为显著，黄色次之，绿色（叶绿素）则几乎不退。这是因为有色的有机化合物变为无色衍生物的缘故。但在脱硫后，其颜色又有部分复原。

人们大量食用亚硫酸，是会影响健康的，所以果蔬用硫处理保藏只适宜于半成品，因为半成品加工为成品时还要经过脱硫手续，就可去除二氧化硫。各种食品中二氧化硫的允许含量，我国尚无规定，在苏联则规定如下：

表4

产 品 名 称	每公斤产品中允许二氧化硫含量（毫克）
水果和浆果半成品	1000~3000
番茄浆（半成品）	1500
蜜饯	100
葡萄酒	100
饮用果汁	100

亚硫酸对金属的腐蚀作用，是我们在加工中需要注意的问题。苏联技术副博士H.Я.拉比涅尔，在番茄车间蒸发锅操

作的具体生产条件下研究了这个问题，指出銅和銅在二氧化硫作用下，其腐蝕穿透度(金属表面的溶解)是不同的，銅在二氧化硫含量为0.05~0.06%的液体中，其腐蝕穿透度为每季4.22毫米，生鉄为2.10毫米，而銅仅为0.0725毫米，就是说銅比銅少到1/53。化学科学副博士B.B.契霍米罗夫研究了金属在二氧化硫含量为6.5%的亚硫酸溶液作用下的腐蝕穿透度，认为在这样浓的溶液中，不仅引起硫化物的形成，而且使鉄离子溶解，这就为鉄(鋼)制部分的腐蝕創造了条件。銅或黄銅的表面对于亚硫酸溶液有良好的抗蝕作用，其表面形成黑色的硫化金属，成为阻碍金属同二氧化硫继续作用的保护膜；此膜形成后，銅或黄銅的溶解量就极微。因此，銅制蒸发鍋、搪玻璃的鋼制或鋁制不銹鋼、以及非金属材料所制成的蒸发器(鍋)才适于进行以硫处理保藏过的半成品加工。

第二章 硫处理保藏法

的应用技术

水果半成品用硫处理保藏时，根据水果和浆果的种类及半成品进一步加工为成品的不同要求而采用两种硫处理方式：一种是湿式保藏法，就是利用含二氧化硫的亚硫酸或亚硫酸盐的溶液来处理半成品，将此溶液和半成品混和保存，另外一种干式保藏法，就是燃烧硫黄产生二氧化硫气体，将水果进行燻硫，使二氧化硫渗入水果組織内，溶于果汁中以达到保藏的目的，例如仁果类中的苹果、梨等最宜利用此法。兹将两种保藏方法概述如下：

第一节 湿式保藏法

一、保藏溶液的制备

(一) 亚硫酸溶液的制备

如前所述，亚硫酸系二氧化硫气体溶解于水中而成。二氧化硫有市售的鋼筒装的二氧化硫，也可用土法自己制造。

1. 从鋼筒装的二氧化硫配制亚硫酸溶液

将二氧化硫在高压下压缩，装在能耐30大气压的鋼筒内，这种产品，在各大城市如上海、天津等化工原料公司均有出售。如果自己有这种鋼筒，可直接去充灌。如果没有鋼筒，就連鋼筒买来。鋼筒的前端，有一保險凡尔和开关，使用时，打开开关，二氧化硫即行逸出，将其溶于水中即成亚硫酸。这种鋼筒要貯放于阴凉干燥場所，貯放場所的溫度不要高于25°C，因为溫度过高，会使鋼筒内压力增大而引起危險。在搬运鋼筒时要避免剧烈震动。

配制亚硫酸的水，要符合飲用水的要求，如为塘水、河水等未經处理的水质，最好先經澄清等处理，以符合卫生要求。因为亚硫酸是和半成品一同保存、进一步加工成食品的，如水质过劣，不仅不能保証半成品质量，而且会影响食品卫生。亚硫酸的配制可分重量法和容量法：

(1) 重量法 亚硫酸最好配制在能良好密封的大木桶中或陶瓷罐中，木桶須用橡木、山毛櫸或其他硬质木料制成，外面用鉄圈箍紧，外侧有水位表，下部有放水凡尔，供放出亚硫酸之用，盖上留一小孔，以便插入橡皮導气管。这种装置如图2所示。

亚硫酸最好在通风良好的場所或露天棚下进行配制。先

在桶內放定量的清水，將橡皮導氣管從小孔插入，皮管离桶底約3~4厘米，橡皮管要用硬质的。为了使二氧化硫完全为水所吸收，这种木桶可以連續銜接多只（如图2）。然后将皮管和鋼筒的出口連接，为避免漏气，所有接口处，都用蜡封好。待一切准备就緒，慢慢启动鋼筒上的开关，使二氧化硫緩緩通入水中。应注意开关不宜开得太大，以每小时放出2公斤二氧化硫为宜。

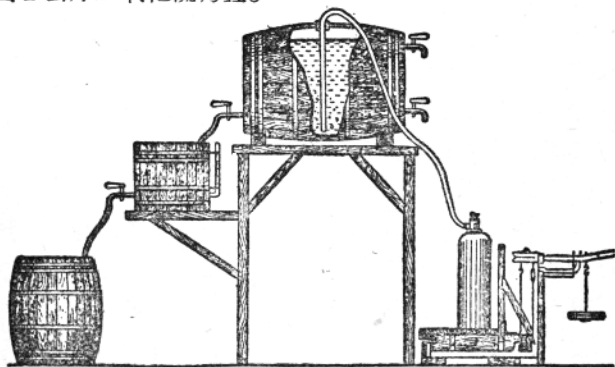


图2 配制亚硫酸溶液的装置（重量法）

装二氧化硫的鋼筒放在磅秤上，可以直立亦可斜放。使用前，先記下鋼筒的全重，然后根据桶中清水重量和所需配制的亚硫酸中含二氧化硫的浓度，計算出应放出的二氧化硫重量，隨即减少砝碼，待达到平衡时，即行停止。例如，需要配制含二氧化硫为6%的亚硫酸100公斤，可先在木桶中放入水94公斤，鋼筒原重50公斤，就将磅秤上的砝碼减少6公斤，然后通入二氧化硫于水中，鋼筒重量随之減輕，待达到平衡时，立即关闭开关，即得100公斤浓度为6%之亚硫酸。隨即密封貯存备用。

(2) 容量法 容量法是用一种特制测硫计(如图3)来测定所通过的二氧化硫毫升量。测硫计是一个厚玻璃刻度量筒,下方固定在金属座盘上,上方为筒盖,借螺旋轴和翼形螺帽旋紧。为使玻璃量筒与座盘和量筒盖紧密接合,在座盘上和筒盖下方各垫一块橡皮圈。测硫计下部有两个用活门关闭的小孔,二氧化硫经一个小孔沿橡皮管从钢筒流入测硫计;这个孔被活门1堵塞,活门2用来排气,将玻璃筒内的空气通过装在筒内的金属管排出,活门3专司开启测硫计下部的第二个小孔,使二氧化硫流入水中。

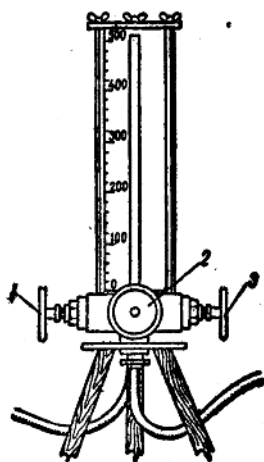


图3 测硫计

1,2,3,活门

知道了供配制亚硫酸溶液所用的水量,就很容易用测硫计算出所需要的二氧化硫毫升量。测硫计装在三脚架上,与用钢筒配制亚硫酸溶液的桶相连接。在舌槽的口上插一个软木塞,此木塞有两个孔,其中一个小孔插一根吸入二氧化硫的橡皮管,另一个小孔插一根与第二只大桶相

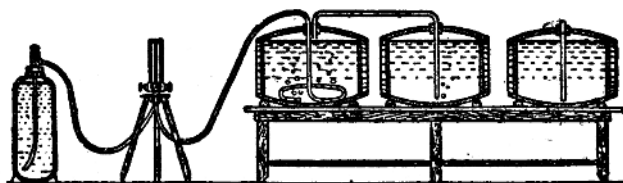


图4 配制亚硫酸溶液的装置(容量法)

联的橡皮管，用以输送未被溶解的二氧化硫。为使二氧化硫能在第一桶内充分溶解，将橡皮管绕成蛇管形，管末用木塞塞住，管上有很多小孔。

2. 从燃烧硫黄时获得二氧化硫制备亚硫酸溶液

如果没有钢筒装的二氧化硫，可以按图5（示意图）所示的装置进行制造，先燃烧硫黄，使产生二氧化硫，再用水来吸收便成亚硫酸。

将棒状或块状硫黄进行粉碎，使成约3~4厘米大小的碎块，如用粉状硫黄则需先溶成小块再打碎成小块。将打碎过的硫黄放入燃烧炉9内的铁盘里，放入硫黄前，可先在铁盆内装一些引火用的木片、木炭和沾过火油的旧棉纱。然后将

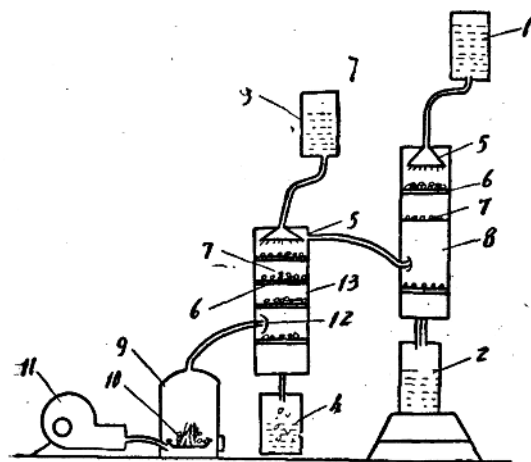


图5 土法制造亚硫酸示意图

- 1.水桶；2.盛稀亚硫酸桶；3.盛稀亚硫酸桶；4.盛较浓的亚硫酸桶；
- 5.连蓬头；6.木筛板；7.填料（碎瓦片或短小的玻璃管）；8.吸收塔；
- 9.燃硫炉；10.硫黄和引火物；11.手摇式鼓风机；12.罩帽；13.吸收塔。

硫黃撒在這些引火物上面，燃燒爐下部開一個小孔和手搖式鼓風機11連接，以不斷供給空氣，使硫黃能正常燃燒。當上述操作完備并檢查全套裝置就緒后，點燃鉄盤內的引火物，搖動鼓風機，燃燒爐9內的硫黃即進行燃燒，而產生二氧化硫，由燃燒爐上端的導管導入吸收塔13。在導管一端，裝一罩帽12，罩帽為斗笠狀，可用竹制或木制；罩帽的作用是使水不致流入導管內，而又要使二氧化硫氣體能廣布于吸收塔中，所以罩帽上要有許多小孔。吸收塔可用陶瓷桶或木桶，其上部裝有蓮蓬頭5，蓮蓬頭的作用是使水（或稀亞硫酸溶液）成細水滴散布于吸收塔內，以吸收二氧化硫，因此蓮蓬頭鑽有許多小孔。為了使細水滴在塔內緩慢移動，塔內還裝有若干層木制圓篩板6，板上亦有許多孔。每層篩板上面還鋪一些填料7如碎瓦片、碎玻璃或短小的玻璃管。當稀亞硫酸桶3下部的開關打開時，即由蓮蓬頭噴流于塔內，吸收了二氧化硫氣體，即入吸收塔下部的桶4內，供保藏之用。唯恐在吸收塔13還不能吸收完全，而且一次吸收后的亞硫酸二氧化硫含量也不會高，所以又接同樣的吸收塔8。供配制亞硫酸的冷水先放在桶1內，流經吸收塔3吸收后流入桶2中，然后将桶2內的稀亞硫酸溶液倒入桶3中，使經吸收塔13再吸收一次，進入桶4的亞硫酸溶液濃度就更高了。經過測定二氧化硫含量后，即可備用。

用此法制造亞硫酸時，各個接口處都要保證密封，以免逸走二氧化硫。配制的水除符合飲用水要求外，其溫度愈低愈好，因為溫度愈低，溶解二氧化硫的量愈多，所製備的亞硫酸濃度也就愈高。硫黃要經過當地有關部門檢驗不得有砒存在。

如果有電力時，可用空氣壓縮機來代替上述手搖鼓風機。