葡萄汁澄清工艺及机理研究进展

晋艳曦 许时婴 王 璋

(无锡轻工大学食品学院,无锡 214036)

摘 要 在贮存过程中,葡萄汁产生的二次沉淀一直是葡萄汁加工过程中亟待解决的一个问题。本文综述了各国学者对葡萄汁澄清工艺及机理的探索和研究,对各国学者提出的众多澄清方法按物理澄清法、化学澄清法和生物学澄清法进行了归类并详述了各种澄清方法及其澄清机理,探讨了每一种方法的优缺点。

关键词 葡萄汁 澄清方法 澄清工艺 澄清机理

1869年,美国新泽西州的一名牙科医生一Thomas B. Welch 成功地运用了巴氏杀菌理论 以榨汁、过滤、装瓶、巴氏杀菌这一简单工艺开创了葡萄汁加工工业,并迅速发展起来。在葡萄汁加工业发展的过程中,生产者逐渐发现葡萄汁在贮存、销售过程中出现的浑浊和沉淀影响了它的感官品质。研究表明,产生这些浑浊和沉淀主要是由于三个方面的原因造成的:其一,蛋白质、果胶引起的雾浊;其二,多酚类物质不稳定引起的浑浊;其三,酒石酸析出及葡萄果肉碎片残留引起的沉淀。各国学者针对这些问题进行了大量的研究工作,提出了多种多样的澄清方法。按分类标准不同有不同的分类方法,比如依据所解决问题不同可分为沉降蛋白类澄清法、除果胶类澄清法、稳定多酚类物质澄清法和除酒石澄清法等。根据澄清所用的手段不同进行分类,并详述各种澄清方法的研究进展。

1 物理澄清法

物理澄清法是根据葡萄浆汁悬浊液中粒子大小、 比重、溶解度等性质的差异对其进行处理,使葡萄汁 达到澄清的方法。

1.1 讨滤

在葡萄汁最初的生产工艺中采用较厚的棉布过滤以除去葡萄果肉的碎片及其大颗粒,但在贮存过程中仍会有沉淀产生。这是由于葡萄汁中的一些较小颗粒未被除去,这些小颗粒在贮存中缓慢沉降形成沉淀。1935 年 Wilk & Sauenvald 提出了新型过滤材料——石棉、石英砂、硅藻土等。这些过滤材料中含有一种可以使清蛋白沉淀的物质,并且这些过滤材料用某些适宜的金属盐浸泡后会具有消毒能力。此后过滤材料一直未有突破性进展。尽管过滤并不能除去所有可沉降物,但由于它能除去大部分可沉降物一直沿用至今。

1.2 离心

由于过滤不能除去全部的可沉降物质,早在1928年 Hernann List 提出采用离心法对葡萄汁进行澄清,由于离心力的作用,可以除去一些较重的颗粒。

随着离心技术的发展,这种澄清方法也在不断发展,目前工业上采用连续式离心机进行除杂。这可以在一定程度上改善葡萄汁的品质,但由于葡萄汁沉淀形成机理的复杂性,二次沉淀仍未从根本上得到解决。

1.3 吸附

各国学者对吸附法进行了深入研究,采用的吸附材料多种多样,如活性碳、膨润土、蒙德土、蒙脱土、水云母、聚丙烯酰胺、CMC、中性沸石、PVPP等。 其中膨润土、PVPP、聚丙烯酰胺能起到很好的澄清作用。 膨润土主要用于吸附果汁中的蛋白质,而 PVPP 主要用于吸附果汁中的多酚类物质。

1.4 离子交换树脂

1946年 Hadom 开始研究用离子交换树脂除去葡萄汁中多余的盐类,以防止在贮存过程中酒石的产生。该研究取得良好效果,但须频繁再生树脂,并且在此过程中会使风味丧失。为了对此进行改进,国外许多学者继续对离子交换树脂除盐进行研究。1966年 Vibhakar et al. 发现将钾调整到一定含量可以使葡萄汁澄清。这样处理的葡萄汁从澄清度、感官、化学成分上均优于传统澄清法制得的果汁。用阳离子交换树脂还可以提高滴定酸度,改善感官品质。

1.5 超声波

1951年 Koch 开始研究超声波对非发酵葡萄汁的影响。后来 Gasyuk et al. 对超声处理进一步进行研究, 结果认为此法可以使传统澄清时间由 2~4 个月降低为 2~3d, 可降低膨润土用量的 25%。超声与乳酸盐结合除酒石的效果更好, 单独用乳酸盐需 11d, 单独用超声需 12d, 但两者结合仅需 24h。晋艳曦等对超声波除酒石进行了研究, 发现只有将低温、加晶种与超声波结合运用时才能取得令人满意的结果。

1.6 超滤

1988年 Flores et al. 研究了超滤对葡萄汁的影响,认为截留分子量为 10,000 道尔顿的超滤膜可以很好地保存营养成分。1991年梁学军研究了超滤对葡萄汁的影响,结果表明葡萄汁超滤后香味、口感没

有变化而色泽得到了明显改善,澄清度显著提高,并可以使细菌数降低 84.8%。但超滤后的葡萄汁在加热后仍有轻微浑浊并产生微量沉淀。在圆叶葡萄(Muscadine, Vitis rotundifolia)汁中发现鞣花酸是该果汁二次沉淀的主要成分之一。鞣花酸是由没食子单宁素中成对的没食子酸部分氧化形成的。该反应是由多酚氧化酶催化的。鞣花酸在果汁中可能以悬浮状态的小结晶存在,因而它会缓慢沉淀,成为二次沉淀的主要成分之一。采用超滤可有效减少沉淀的量。

除上述澄清方法外,物理澄清法还包括二氧化碳法、浮选法、冷冻法、通电流法等。

2 化学澄清法

化学澄清法是运用化学反应使葡萄汁得到澄清 的方法。

2.1 蛋白质与单宁

1914年 Bioletti 对整个澄清过程进行了研究,认 为经预处理、滗清的葡萄汁用酪蛋白或卵清蛋白处理 可得到澄清。1955年 Fan-yung 研究了用单宁和明胶 澄清葡萄汁过程中的沉淀粒子的大小。在葡萄汁的 自澄清作用(Self Clarification)中形成的粒子直径大小 在 $3.5 \sim 15 \times 10^{-4}$ m,用胶澄清的葡萄汁形成的粒子 大小在 $15.2 \sim 32.2 \times 10^{-4}$ m。 明胶的澄清作用在于它 能与单宁结合形成絮凝而沉降,用于澄清的明胶的分 子量应在 15000~140000 之间, 以保证它有良好絮凝 性质及吸附能力。用明胶或鸡蛋清蛋白处理圆叶葡 萄汁可有效除去其中的鞣花酸,减少二次沉淀的产 生。蜂蜜蛋白澄清郑果25号葡萄汁取得了良好效 果。葡萄中的单宁具有稳定葡萄汁的作用,当葡萄汁 中单宁含量不足时可以外加单宁以利于澄清。当采 用明胶澄清时添加适量的单宁澄清效果尤为明显。 Karl 等对蛋白质和单宁澄清果汁的澄清机理进行了 大量研究。Karl 认为果汁蛋白质上有一定数目的酚 类结合位, 而果汁中的酚类物质上有一定数目的可结 合到蛋白质上的末端。当果汁中结合位与末端数目 相差悬殊时,果汁形成雾浊较少,雾浊颗粒也较小,果 汁雾浊颗粒变大、沉降过程缓慢,不利于果汁澄清。 当果汁中结合位与末端数目基本相等时,蛋白质与酚 类物质形成大的网状结构,雾浊颗粒较大,易于沉降, 有利于果汁的澄清。

22 钙盐

Vinegardist 在 1930 年提出通过加钙盐, 如乳酸钙或苹果酸钙, 使形成酒石酸钙。酒石酸钙的溶解度很低, 于是析出。 1988 年 Wucherpfenning et al. 研究了钙对酒石结晶形成的影响, 结果表明钙离子可抑制酒石的形成。李洪波也谈到了钙盐有利于葡萄酒的稳定。 2 3 有机酸

1914年 Bioletti 就发现在葡萄汁中加入柠檬酸有利于葡萄汁的稳定。用有机酸处理葡萄酒的目的在于增强葡萄酒的酸度,使其中的蛋白质有效沉淀,利于葡萄酒的澄清。

用偏酒石酸澄清葡萄汁能避免酒石的形成并能改善葡萄汁的感官品质。偏酒石酸是酒石酸的高效抗结晶剂。偏酒石酸是由酒石酸转化来的,从化学观点来看,它是酒石酸的半聚交酯。环境温度对于偏酒石酸的澄清效果有很大影响,在较高温度下偏酒石酸会缓慢水解为酒石酸后很快失去作用。

3 生物学澄清法

生物学澄清法是运用生化制品使葡萄汁得到澄清的方法。

3.1 果胶酶

果胶酶是葡萄汁加工业应用最早、最多的一种酶,它可以降解果胶类物质,降低葡萄汁的粘度,利用葡萄汁的澄清并提高出汁率。

Kertesz 和 Willaman 等最早用由灰绿青霉生产的酶对葡萄汁进行澄清。他们认为葡萄汁的浊度是由于胶质的存在,该酶可以将果胶转化为可溶的物质。部分果胶同其它悬浮物质一起形成絮状沉淀,有 2/3 的果胶被除去,其它成分没有发生明显的变化。由黑曲霉生产的果胶酶对葡萄汁也有澄清作用。

另外,聚半乳糖醛酸酶、果胶反式降解酶(pectin transeliminase)、半乳糖甘露聚糖酶都能在一定程度上起到澄清葡萄汁的作用。目前在葡萄汁澄清中应用最广的是果胶酶。

3.2 蛋白酶

1977年 Gaina 用固定化蛋白酶稳定葡萄汁,以防止蛋白质浑浊的产生。该方法通过降低葡萄汁中蛋白质的含量来解决蛋白质浑浊问题。

3.3 植物黑素

1991年 Zherebin & Litivna 提出用植物黑素 (phytomelanin)澄清葡萄汁,认为植物黑素 B 和 L 可以有效地除去形成浑浊的成分,如可以除去蛋白质的 $92\% \sim 94\%$ 、酚类的 10%,可以显著降低重金属的含量。经它澄清的葡萄汁可贮存超过 3 年而不会发生质量变坏的问题。

4 结语

尽管各国学者提出了许许多多的澄清方法,但二次沉淀问题始终未得到完全解决,这激励着各国学者去探索更新更有效的澄清方法。并且已提出的这些方法中有些产生协同作用,有些具有拮抗作用,如何使这些方法组合起来发挥最佳的澄清效果也是一个重要的研究课题。

参考文献(略)