

壳聚糖在果酒中的应用研究进展

王贞强, 赵仁邦, 王向红, 田益玲, 李慧玲

(河北农业大学食品科技学院, 河北 保定 071001)

摘要: 壳聚糖是一种天然碱性高分子多糖, 在医药、农业、环境、纺织、印染、造纸、催化、食品、日用化妆品等领域具有广泛的用途。综述了壳聚糖作为澄清剂和稳定剂在果酒中的应用, 分别介绍了其在葡萄酒、苹果酒、杨梅酒、黑加仑酒、枇杷酒中的应用研究进展。研究表明, 壳聚糖在果酒中是一种理想的澄清剂和稳定剂, 具有广阔的应用前景。

关键词: 壳聚糖; 果酒; 葡萄酒; 澄清剂

中图分类号: TS262.6; TS262.7; TS261.4; Q53 文献标识码: B 文章编号: 1001-9286(2008)11-0100-03

Research Progress in the Application of Chitosan in Fruit Wine

WANG Zhen-qiang, ZHAO Ren-bang, WANG Xiang-hong, TIAN Yi-ling and LI Hui-ling

(Food Science & Technology College of Hebei Agricultural University, Baoding, Hebei 071001, China)

Abstract: Chitosan is a kind of natural alkaline macromolecular polysaccharide and is widely used in the field of medicine, agriculture, environment, textile, paper-making, food and cosmetics etc. In this paper, the application of chitosan in fruit wine as stabilizer and clarifier was illustrated. Besides, the research progress in the application of chitosan in grape wine, cider, waxberry fruit wine, and loquat wine was introduced respectively. The research indicated that chitosan is an ideal clarifier and stabilizer for fruit and it has promising application foreground.

Key words: chitosan; fruit wine; grape wine; clarifier

壳聚糖又称可溶性甲壳素、脱乙酰基甲壳素、壳糖胺、几丁聚糖, 是以虾蟹壳为原料, 先制得甲壳素, 然后在浓碱的作用下脱去甲壳素分子中的乙酰基而得的一种天然高分子化合物, 在自然界中的含量仅次于纤维素。甲壳素又称甲壳质、几丁、几丁质、蟹壳素、壳多糖等, 它在地球上天然有机化合物中, 除纤维素外, 是数量最大的亦是地球上除蛋白质外数量最大的含氮天然有机化合物。自然界中, 甲壳素广泛存在于低等植物菌类、藻类的细胞, 节肢动物虾、蟹、蝇蛆和昆虫的外壳、贝类、软体动物(如鱿鱼、乌贼)的外壳和软骨, 高等植物的细胞壁等, 据估计, 自然界每年生物合成的甲壳素近 100 亿 t, 因此壳聚糖的资源是相当丰富的^[1~3]。壳聚糖为白色或微黄色片状固体, 不溶于水、有机溶剂和碱, 但溶于酸^[1]。

由于壳聚糖分子中含有活泼的羟基和氨基等极性基团, 是迄今为止惟一发现的阳离子动物纤维和碱性多糖^[4]。主链上可发生水解反应, C-2 位上的氨基和 C-6 位上的羟基可以发生乙酰化、羟乙酰化、羧甲基化、氰乙基化、硫酸酯化、氧化、黄原酸化等化学修饰。在双官能团的醛或酸酐等交联剂作用下, 可进行交联反应。在 γ -射线或催化剂的作用下, 乙烯基单体和丙烯酸类单体可

与壳聚糖进行接枝共聚反应, 加上它不仅具有很好的生物相容性, 而且无毒、易生物降解, 使得其在医药、农业、环境、纺织、印染、造纸、催化、食品、日用化妆品等领域具有广泛的应用前景^[6~8]。

1 壳聚糖的功能和作用

1.1 壳聚糖的生理生化功能

壳聚糖具有以下生理功能: ①调节脂肪代谢; ②抗微生物活性; ③免疫增强作用与抗癌活性; ④调节 pH、改善机体内环境^[4,9~10]。

1.2 壳聚糖的在果酒中的作用

1.2.1 作为抗菌剂

据报道, 当壳聚糖溶液浓度为 0.4% 时, 对革兰氏阴、阳菌、大肠杆菌、荧光单假胞菌、普通变形杆菌、金黄色葡萄球菌、枯草杆菌和部分酵母、霉菌等均有较强的抗菌性^[1,5]。说明壳聚糖抑菌谱范围较广, 可以有效地预防果酒的生物病害, 预防因微生物的二次污染和繁殖造成的果酒浑浊现象。Papineau 等认为, 由于壳聚糖分子的正电荷和细菌细胞膜上负电荷的相互作用, 使细胞内的蛋白酶和其他成分泄漏, 从而达到抗菌、杀菌作用。他们研究发现, 用量为 0.2 mg/mL 的壳聚糖乳酸盐对大肠

收稿日期: 2008-07-22

作者简介: 王贞强(1977-), 男, 讲师, 硕士, 从事葡萄与葡萄酒的研究。

肝菌的繁殖具有较好的抑制作用,而且壳聚糖谷氨酸盐对酵母菌如酿酒酵母的繁衍也具有较好的抑制效果,1 mg/mL 的壳聚糖乳酸盐会使酵母菌在 17 min 内完全失去活性^[1]。

1.2.2 作为抗氧化剂

壳聚糖可以和葡萄酒中的 3 价铁离子发生螯合,形成稳定的螯合物,因而可延缓葡萄酒中的 3 价铁离子与单宁等多酚类物质的结合,防止多酚物质氧化现象的发生。此外,它还能去除果汁、果酒中的多酚氧化酶,从而可降低果酒颜色的褐变,延长葡萄酒的色素稳定期^[11]。

1.2.3 防止破败病

壳聚糖含有大量的氨基、乙酰基、羟基,是一种无毒、无副作用的天然高分子螯合剂,可以螯合铁、铜等金属离子,从而避免葡萄酒中产生铁破败病和铜破败病引起的浑浊现象^[5,11]。

1.2.4 作为澄清剂

在果酒中普遍存在大量带负电荷的果胶、纤维素、蛋白质、单宁、鞣质和多聚戊糖等物质,在存放时能够使果酒浑浊。壳聚糖是自然界惟一的碱性多糖,壳聚糖中含有游离的氨基,在酸性条件下带有正电荷。带负电荷的胶体被壳聚糖表面的 $-NH_4^+$ 离子吸附,产生电中和,达到澄清葡萄酒的目的^[5]。葡萄酒中含有较多的酒石酸等有机酸类。壳聚糖能与有机酸结合生成盐,使得葡萄酒中易发生冷浑浊的酒石酸类物质过滤去除,减少其含量,从而有助于改善葡萄酒酸涩的口感,延长葡萄酒的稳定期。Rwan 等在葡萄果汁中加入 0.015 g/mL 的壳聚糖,则葡萄果汁中柠檬酸、酒石酸、L-苹果酸、草酸和抗坏血酸的含量分别减少 56.6%、41.2%、38.8%、36.8% 和 6.5%,从而使果汁中酸的总含量减少 52.6%,果汁得到较好的净化^[11]。

2 壳聚糖在果酒中的应用进展

2.1 壳聚糖在葡萄酒中的应用

是否需要下胶或澄清操作取决于导致酒液浑浊组分的性质。某些浑浊颗粒是不溶性的,例如细微的灰尘、葡萄醪中的微细纤维、酵母或细菌细胞,由于它们的沉降速度很它们的沉降速度很慢,或由于静电排斥作用而不能形成较为紧密的沉淀,所以会在酒中保持悬浮状态。其他导致浑浊的可能是部分可溶的组分,它们由于葡萄酒中含有乙醇和温度的降低使其溶解度下降,会在酒中沉淀出来。例如这些组分有酒石酸的细小晶体、蛋白质、多糖或常常能与某些蛋白质结合的大分子单宁导致的细微沉淀。与下胶相比,澄清一般被认为是发生了不明显的组分变化,而下胶中的组分变化是防止了进一步的沉淀。下胶处理也可以被用来改变(改进)葡萄酒的感官或稳定特性,即使现有的澄清手段并不总是能起到

这些作用^[12]。常用来下胶的添加剂主要有明胶、鱼胶、蛋清、皂土、植酸、果胶酶、PVPP、SO₂ 等。但是这些都是传统的澄清剂或稳定剂,壳聚糖作为一种天然的高分子化合物具有防腐、抗氧化、澄清的效果。

在葡萄酒中壳聚糖主要用来作为澄清剂使用。徐春利用壳聚糖澄清干白葡萄酒时发现^[5],该澄清剂对酒的还原糖、固形物含量影响不大,但酒液的酸度略有下降。澄清效果比明胶和皂土的效果好,并得到壳聚糖在干白葡萄酒中的最佳使用条件为:用量 0.04 g/L,作用温度为 20 °C,作用时间为 2.5 h。壳聚糖用量少,作用时间短,稳定期较皂土法和明胶法长,可达 6 个月以上。徐春^[13]在利用壳聚糖澄清红葡萄酒时发现,果胶酶-壳聚糖复合澄清法澄清效果明显,作用剂量较小,澄清时间短,对葡萄酒的主要理化成分影响不大,不会改变葡萄酒原有的特点。最佳作用条件为:果胶酶 0.04%,壳聚糖 0.04%,作用温度 20 °C,作用时间 2.5 h。李凤^[14]在对该澄清剂在红葡萄酒中的应用中发现,壳聚糖在澄清效果和酒液的稳定性方面优于 PVPP 和明胶,最适用量为 40 mg/L。

由此可以看出,壳聚糖对干红和干白葡萄酒的澄清效果比较好,比传统的澄清剂澄清效果明显,但是没有相关文献报道该澄清剂对半甜和甜型葡萄酒的澄清作用;另外,对壳聚糖澄清后的感官鉴定研究还不是很彻底,需要更进一步的研究。

2.2 壳聚糖在其他果酒中的应用

壳聚糖在其他果酒中要比在葡萄酒中的应用较为广泛。在果酒中同样存在着比较多的蛋白质、果胶、纤维、多酚等物质,长期存放可导致果酒的沉淀或不稳定。因此,需要向果酒中添加相应的澄清剂和稳定剂,比较常见的有明胶、皂土、蛋清、酪蛋白等。冉艳红^[15]等研究壳聚糖在苹果酒中的澄清发现,壳聚糖能有效去除苹果酒中可溶性蛋白、酚类物质和果胶等非稳定性成分,提高苹果酒的稳定性。对苹果酒中的主要营养成分没有影响。经壳聚糖澄清后的苹果酒室温下存放 1 年,透光率基本没有变化。得出壳聚糖用量为 0.6 mg/mL 时,澄清度达 99.5%,并且澄清速度快,色泽好。夏文水研究了壳聚糖用于苹果汁的澄清,结果表明,可使总酚含量由 138~153 mg/L 降至 84~89 mg/L,蛋白质含量由 0.782~1.423 g/L 降至 0.447~0.796 g/L,果胶由 0.87~1.25 g/L 降至微量,使苹果汁的透明度大为增加^[16]。

何志刚^[17]等对壳聚糖澄清杨梅果酒时发现:壳聚糖生物澄清剂适用于杨梅果酒的下胶澄清,与皂土相比,在达到相同的澄清度和稳定性时,壳聚糖对果酒的主要理化成分及游离氨基酸的影响较小。杨梅果酒 pH 值在 3.5 左右时有利于壳聚糖的澄清。含糖量越高,杨梅果酒稳定时的澄清度越低,甜酒所需的下胶量要比干酒大。随着壳聚糖下胶量的提高,果酒的澄清度提高,但由于

壳聚糖同时吸附色素下沉,引起果酒色度下降即色泽变淡,经研究得出,杨梅干酒和甜酒的适宜的下胶剂量分别为 50 mg/L 和 70 mg/L,酒体稳定时的澄清度分别为 91.4% 和 85.0%。该实验得出,甜型酒澄清时需要的壳聚糖的量要高于干型酒。

张军^[18]对黑加仑发酵酒的澄清与稳定研究时发现:采用壳聚糖 g/100L+ 硅藻土 100 g/100 L 组合对黑加仑发酵酒进行澄清处理,经 2~3 h 澄清,效果最佳;并对酒体质量影响最小。李维新^[19]等以皂土、明胶+单宁、壳聚糖 3 种澄清剂对枇杷果酒进行澄清处理,结果表明,0.5 g/L 的皂土可使枇杷果酒达到澄清稳定的效果,且对果酒的品质和色泽的影响不大;明胶+单宁法的澄清效果不明显;壳聚糖虽可使枇杷果酒澄清与稳定,但对果酒的品质和色泽影响较大。杨晓红^[20]等研究了羟丙基三甲基氯化铵壳聚糖阳离子絮凝剂的应用,以咖啡酒为实验对象,得出季铵盐的加入量以 0.7 mg/mL 为佳,絮凝时间为 3 h,温度 20℃,在 pH 为 3.5~4 时效果较好。经过研究,壳聚糖于其他类型澄清剂配合使用比单一澄清剂澄清效果好,并通过实验得出了最佳的使用量。

3 结语

壳聚糖作为一种天然阳离子的高分子化合物,在医药、农业、环境、纺织、印染、造纸、催化、食品、日用化妆品等领域具有广泛的应用前景。相关文献研究表明,壳聚糖在果酒中表现出良好的应用效果,尤其是在果酒的澄清与稳定上效果明显优于传统的澄清剂,是一种比较理想的澄清剂和稳定剂。但是对于壳聚糖在不同类型的酒种中或同一酒种而不同贮藏时间下的用量还需要进一步研究,并且单一澄清剂很难做到对果酒彻底的澄清与稳定,需要进一步研究多种澄清剂相互结合使用来增加澄清稳定的效果,做到既经济又合理安全。因此,有必要对壳聚糖进行更加深入、更加全面系统的研究。

参考文献:

- [1] 郝利平,夏延斌,陈永泉,等.食品添加剂[M].北京:中国农业大学出版社,2002.
- [2] 朱斌.壳聚糖及其衍生物在食品工业中的应用[J].中外食品,2004,(7):42-43.
- [3] R Shepherd, S Reader and A Falshaw. Biomedical and life sciences and chemistry and materials science[J]. Glycoconjugate Journal, 1997,14(4):535-542.
- [4] 王润莲,贾志海,朱晓萍.甲壳素和壳聚糖营养研究进展[J].动物营养学报,2006,18(4):299-302.
- [5] 徐春.壳聚糖在白葡萄酒澄清中的应用研究[J].中国酿造,2006,154(1):21-23.
- [6] 朱爱萍,吴钧,张娜,等.壳聚糖——一种具有应用潜力的组织工程支架材料[J].化学通报,2002,65:1-5.
- [7] Min Xie, Hui-Hui Liu, Ping Chen. Cd Se/ZnS-labeled carboxymethyl chitosan as a bioprobe for live cell imaging[J]. Chem. Commun, 2005,5518-5520.
- [8] Chang Kee Lee, Seon Jeong Kim, Sun I Kim. Preparation of chitosan microfibrils using electro-wet-spinning and their electroactuation properties[J]. Smart Mater. Struct., 2006,15:607-611.
- [9] 谢勇,龚燕锋,周南进,等.以壳聚糖为佐剂的幽门螺杆菌疫苗的免疫治疗作用[J].世界华人消化杂志,2007,15(6):561-567.
- [10] 郑铁生,王亚娜,宗爱萍.壳聚糖体外抗幽门螺杆菌的作用及其影响因素[J].世界华人消化杂志,2006,14(10):993-996.
- [11] 刘永,周家华,王保金.国外壳聚糖在食品工业中的应用进展[J].粮油加工与食品机械,2002,(4):28-30.
- [12] 赵光鳌,等.葡萄酒酿造学——原理及应用[M].北京:中国轻工业出版社,2001.
- [13] 徐春.壳聚糖和果胶酶在红葡萄酒澄清处理中的应用[J].食品科学,2005,26:255-257.
- [14] 李凤.不同澄清剂澄清红葡萄酒效果比较[J].广西轻工业,2006,97(6):5-6.
- [15] 冉艳红,于淑娟,杨春哲.壳聚糖在苹果酒澄清中的应用[J].食品科学,2001,22(9):38-40.
- [16] 杨春哲,冉艳红,黄雪松.澄清剂及其在果汁果酒中的应用[J].酿酒,2000,136(1):75-77.
- [17] 何志刚,李维新,林晓姿.壳聚糖澄清杨梅果酒的影响因素与效果评价[J].农业工程学报,2006,22(8):199-202.
- [18] 张军.黑加仑发酵酒的澄清与稳定工艺研究[J].酿酒科技,2006,142(4):52-54.
- [19] 李维新,林晓姿,何志刚,等.枇杷果酒澄清与稳定性研究[J].酿酒科技,2005,133(7):62-64.
- [20] 杨晓红,廖双泉,廖建和.壳聚糖季铵盐在果酒澄清中的应用研究[J].食品工业科技,2005,26(10):73-75.

泸州老窖通过质量等级认证复评检查

本刊讯 2008年10月下旬,来自中酒(北京)联盟认证中心的专家组,对四川泸州老窖股份有限公司展开了为期两天的酒类产品质量等级复评审核。专家组一行4人分别对公司包装中心、酒体设计中心、采供部、酿酒公司等多个部门进行了标样抽查、现场检查、原始记录检查、档案管理检查等审核工作。

据悉,专家组对泸州老窖公司在食品质量安全等方面的工作表示充分肯定,认为该公司制订的食品质量与安全目标能够实现,计划能够得到充分的实施,具备了自我完善和持久改进的能力,因此,认定泸州老窖公司通过此次酒类产品质量等级认证复评检查,下一步将把结果上报国家商务部。(小小)