

PVPP 吸附啤酒中多酚类物质的分析

李超 刘东品 常智刚

(华润雪花啤酒(河北)有限公司,河北 廊坊 065201)

摘要: 总结了 PVPP 吸附多酚类物质的原理,分析了 PVPP 吸附多酚的众多影响因素,提出实际生产中相应的添加工艺和方法。

关键词: 啤酒; 多酚物质; PVPP; 原理; 影响因素

中图分类号:TS262.5 ;TS261.4

文献标识码:B

文章编号:1001-9286(2009)02-0110-02

Study on the Absorption of Polyphenol Compound in Beer by PVPP

LI Chao, LIU Dong-pin and CHANG Zhi-gang

(Huarun Snow Beer Co.Ltd., Langfang, Hebei 065201, China)

Abstract: The absorption principles of polyphenol compound in beer by PVPP were summarized. The factors influencing polyphenol compound absorption by PVPP were analyzed. The relative addition techniques in practical production were also put forward.

Key words: beer; polyphenol compound; polyvinyl polypyrrolidone (PVPP); principle; influencing factors

多酚对啤酒质量有双重影响,一方面是啤酒口味助剂,能加强啤酒的醇厚性和抗氧化能力,在麦汁煮沸时及冷却过程中,能与蛋白质结合产生凝固物沉淀,促进非生物稳定性^[1];另一方面,多酚能与啤酒中的蛋白质形成聚合物,是造成啤酒浑浊的主要原因,影响啤酒的非生物稳定性。要避免形成这种类型的浑浊,可以去除蛋白、多酚或两者成比例的去。采用吸附剂通过吸附作用除去啤酒中的多酚类物质,减少或者除去形成蛋白质-多酚类物质复合物的前体,不但能提高啤酒的澄清度,还能使啤酒稳定,延长啤酒的货架寿命,改善啤酒的风味。常用的吸附剂有皂土、活性炭、硅胶、尼龙 66、PVPP 等。由于 PVPP 具有生理安全性、吸水性、水不溶性、络合性等特性,是一种性能优良的多酚类物质吸附剂,被广泛应用于啤酒工业中^[2]。

1 PVPP 吸附多酚的原理

PVPP-聚乙烯吡咯烷酮是 NVP (N-乙烯基吡咯烷酮)在特定条件下聚合而成的一种不溶于水、强酸、强碱以及一般有机溶剂的交联聚合物^[3]。根据交联度的不同,PVPP 表现为超强吸水性树脂(低交联度)、吸水凝胶(中等交联度)和不溶物(高交联度)。

PVPP 对啤酒中多酚类物质和蛋白质的吸附作用是由于其结构单元中存在类似于蛋白质的内酰胺结构,具有较强的生物相容性和极性^[4]。PVPP 分子结构中的 N 原子和 O 原子上含有孤对电子,能够与活泼氢形成氢键。因此,PVPP 吸附络合的本质,是内酰胺结构中的 N

原子和 O 原子,与被吸附物质上的活泼氢形成氢键的化学吸附作用,并且这种形成氢键的化学吸附过程是一种动态可逆过程。

另外,PVPP 是一种交联聚合物,不溶解于水,只能在水中溶胀,形成水凝胶结构。其三维网络结构中同时存在自由水和结合水,溶胀之后,其吸附活性点对水凝胶中的结合水达到饱和吸附。在 PVPP 处理原啤酒的过程中,原啤酒与 PVPP 水凝胶三维网络结构中的自由水发生交换,原啤酒进入 PVPP 水凝胶的三维网络中。并且 PVPP 的分子量充分伸展,与原啤酒发生接触。此时,水分子、原啤酒中的多酚类物质以及原啤酒中的蛋白质均与 PVPP 吸附活性点发生接触,形成竞争吸附。哪种物质与 PVPP 形成氢键的能力强,则这种物质在竞争吸附中将占优势,PVPP 即显示出对这种物质具有吸附选择性。由于原啤酒中的水、多酚类物质以及蛋白质均通过活性氢与 PVPP 分子结构上的 N 原子和 O 原子形成氢键。因此,活性氢上所带的正电荷越多,则形成氢键的能力越强,所形成的氢键也越牢固。分析比较蛋白质和多酚类物质的分子结构不难发现(见图 1),啤酒中的多酚类物质存在多个苯环,酚羟基上氧原子的孤对 p 电子可以与苯环上的大 π 键形成 p- π 共轭效应,氧原子上的 p 电子云向 π 键方向移动,增大了 H 原子上的正电荷。而蛋白质上的氨基活性氢没有这种共轭效应,故多酚类物质上活性氢的正电荷,比蛋白质上活性氢的正电荷多,PVPP 对多酚类物质具有更强的吸附作用。另外,从分子大小上分析,蛋白质的分子量在数千以上,而多

收稿日期:2008-12-01

作者简介:李超(1984-),男,助理工程师。

酚类物质的分子量仅为几百,发生二聚、三聚之后,其分子量也远小于蛋白质的分子量,因此,蛋白质的空间位阻效应和溶液中的扩散效应要超过多酚类物质,故 PVPP 在处理原啤酒时显示出对多酚类物质的吸附选择性。PVPP 能吸附 40% 以上的形成蛋白质-多酚复合物中的儿茶酸、花色素原和聚多酚,对二至四聚多酚吸附力更强。另外, PVPP 的应用还能降低 P.I.、防止冷浑浊、推迟永久浑浊的出现。

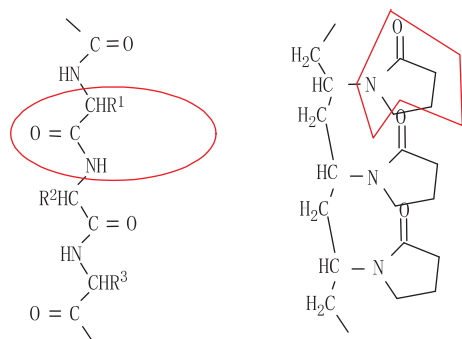


图1 蛋白质与 PVPP 结构

2 PVPP 吸附多酚的影响因素

2.1 蛋白质影响

关于蛋白质对 PVPP 吸附多酚所造成的影响,经典的 Siebert 理论就很好地解释了作用原理,从化学计量学的角度解释,如果蛋白质和多酚等同,则可能会产生最多的浑浊。如果某一反应物质失去平衡,则产生的浑浊势必减少。多酚不需高度聚合,具有多处聚合点的单体也能够产生浑浊(见图 2)。

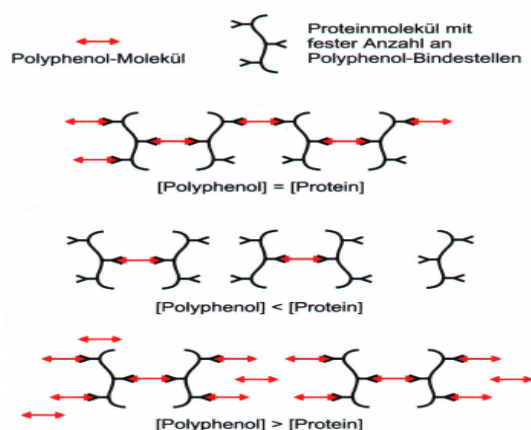


图2 Siebert 理论示意图

多酚和蛋白质发生聚合形成前面所述的冷浑浊或永久浑浊,而 PVPP 与多酚的作用方式与蛋白质特别是敏感蛋白相似,因此蛋白的存在对 PVPP 的吸附效果产生影响。硅胶对敏感蛋白有很好的吸附专一性,添加硅胶后再添加 PVPP 吸附时,清酒中的多酚物质呈线性下降趋势,因为蛋白含量高时,敏感多酚和蛋白结合,一同被吸附在 PVPP 上,蛋白质的分子体积很大,产生空间

位阻效应,妨碍其他多酚进入;此外,蛋白质之间带电荷容易产生斥力,排斥其他与蛋白质结合多酚物质进入,而这部分蛋白和多酚恰恰是浑浊活性很高的敏感蛋白和敏感多酚^[5-6]。硅胶的加入就会沉淀掉一部分蛋白,是溶液中游离的多酚物质增加, PVPP 吸附效果就明显,起到了更强的促进作用。

2.2 pH 的影响

研究发现, pH 对 PVPP 的吸附效果有很大的影响, pH 在 4 左右时,刚好是在易与多酚结合的敏感蛋白的等电点附近,蛋白所带电荷最低,蛋白之间的斥力最小,能够使更多的与其结合的多酚物质被 PVPP 吸附。发酵液的 pH 值一般在 4 左右能够满足 PVPP 对多酚吸附要求。

2.3 PVPP 添加量的影响

多酚对啤酒造成的不良影响,包括多酚消耗溶解氧改变啤酒风味、与蛋白形成“冷浑浊”或“永久浑浊”,不同程度地影响着啤酒非生物稳定性。但是,多酚对啤酒质量也并非无一益处,多酚能整合金属离子(Cu^{2+} 、 Fe^{2+})、抑制脂肪氧合酶(LOX)的作用、保护酶的活性作用部分不被自由基损害或干扰其作用,有利于浸出率的提高,增加酿造过程的中间产品的抗氧化能力以及可改善麦汁和啤酒的过滤性能的众多优势。因此,对多酚的去除也需把握尺度,对聚多酚要尽量去除干净,对一些给啤酒提供还原力、保持啤酒风味的单酚要保留, PVPP 的不同添加量就能影响到吸附的专一性。PVPP 添加量较少时主要吸附的是聚多酚,对单体吸附较少;而添加量增加后对单体的吸附就明显增加,麦汁或啤酒的抗氧化能力下降,导致 TBA 值上升。根据生产实践总结,我们添加的 PVPP 量为:100% 麦芽啤酒的 PVPP 添加量为 20~50 g/kL;带辅料啤酒(比例约 30%)的 PVPP 添加量为 15~35 g/kL。

2.4 硅胶的影响

当把 PVPP 和硅胶同时添加时两者之间有一定的相互影响,两者结合蛋白和多酚以后,通过蛋白质和多酚的桥梁作用, PVPP 和硅胶会相互吸引,在溶液中的分散性就不好,大大减少了与多酚和蛋白的解除面积,降低吸附效果。一般工艺上都不同时添加这两种物质,而是发酵阶段采用两罐式发酵,在倒罐过程中添加硅胶以除去蛋白质。

3 讨论

综上所述,啤酒生产中必须正确认识多酚和抑制多酚及其参与的反应的发生,必须正确、合理、适宜地应用添加剂,既兼顾多酚与蛋白质间的平衡,使啤酒既有良好的非生物稳定性,又保持其风味稳定性^[7]。根据 PVPP 吸附原理和过滤设备条件,调整添加工艺、方法等措施,使啤酒的多酚物质含量及结构组成控制在合理水平,保

(下转第 114 页)

表1 清香型固态发酵酒与液态勾兑酒峰型情况

项目		浓香型	清香型	酱香型
固态发酵白酒	弱峰数	甲基 9	4	4
		亚甲基 7	5	4
	中心峰	甲基 1.2002	1.1977	1.1933
	位移	亚甲基 3.6459	3.6448	3.6425
食用酒精勾兑白酒	弱峰数	甲基 9	6	10
		亚甲基 8	9	5
	中心峰	甲基 1.1952	1.1939	1.1944
	位移	亚甲基 3.6444	3.6432	3.6436

大于或等于固态发酵白酒。

出现这一现象的原因可能是食用酒精勾兑白酒中由于各分子基本呈游离状态,大分子缔合体系没有形成,使得除乙醇外的其他含甲基物质,如酸、酯和高级醇类等也会出峰,所以在主峰周围出现许多杂峰。

而不同工艺下的各香型固态发酵酒其甲基与亚甲基的弱峰数也不尽相同,这一方面是由于不同工艺下酿得的酒的有机分子组成不同,同时也由于这些有机分子缔和状态不同引起的。

2.2.2 从表1各谱图的中心峰位移情况可以看到,浓香型和清香型白酒的甲基与亚甲基的中心峰位移固态发酵酒比食用酒精勾兑酒均向左偏移。原因分析为,在酒体中各羟基质子均参与成键,该缔合结构是一个整体,对邻近基团有吸电子作用力,缔合结构越大,吸电子能力越强,对于甲基和亚甲基来说,这种吸电子作用力导致其核外电子云密度降低,屏蔽效应减小,所需的共振磁强度降低,化学位移发生左移。而固态发酵酒缔合程度比液态勾兑酒要高,其羟基质子缔合结构大,对邻近的甲基、亚甲基吸引力更大,从而出现了固态发酵酒的甲基、亚甲基中心峰有向左偏移的趋势。

从表1中还可看出,酱香型的固态发酵酒甲基峰中心峰位移为1.1933 mg/L,而液态勾兑酒甲基峰中心峰

位移为1.1944 mg/L,即中心峰位移配制酒比酿造酒左移了0.0011 mg/L。同样可以看到,亚甲基中心峰与其他弱峰均向左偏移。这与浓香型、清香型出现了相反的现象,这可能与酱香型酒工艺复杂,其微量成分组成也更复杂有关。其原因现在虽然不能揭示,但也进一步说明了各不同酿造工艺下酒体微观结构的不同。

3 讨论

以¹H NMR为检测手段,对白酒样中的溶剂水峰进行压制,分析了浓、酱、清3种香型白酒及食用酒精勾兑得来的酒样的氢键缔和情况,得出以下几点结论:

3.1 食用酒精勾兑白酒的甲基、亚甲基质子峰比固态发酵酒多出许多杂峰。说明固态发酵白酒要比食用酒精勾兑白酒酒体缔和更完全。而同在固态发酵白酒中,浓、酱、清3种香型白酒的甲基、亚甲基质子峰的杂峰数目也各不相同,说明不同工艺下各酒体的缔和度也存在差异。

3.2 考察各酒样甲基、亚甲基质子峰的中心峰位移。浓、清香型白酒的中心峰固态发酵酒比食用酒精勾兑酒均向左偏移,说明在固态发酵酒中各羟基质子缔和度更高。而酱香型酒出现了相反的情况,反映了中国白酒中酱香白酒工艺的复杂性和区别性。

3.3 通过核磁共振分析,看起来晶莹剔透、貌似一致的白酒其微观结构存在着差异,这为各香型白酒为何独具特色、吸引着各自的消费群体提供了理论支持。同时,也为进一步研究中国白酒的微观结构打下了基础。

参考文献:

[1] 曾新安,扶雄,李国基,于淑娟.电场催陈米酒核磁共振分析[J].光谱学与光谱分析,2004,(6):32.
 [2] 张晓静,张惠平,余亦华.多个(重)强峰压制与白酒的核磁共振分析[J].分析化学研究简报,2005,(11):1631-1634.

(上接第111页)

持多酚的还原力和生物活性,也顺应人们追求啤酒淡爽、营养、保健的消费潮流。当然多酚对啤酒的影响和作用并非一朝一日就能研究透彻,其含量的检测和控制还有待于进一步研究和完善。

参考文献:

[1] 陈霞.多酚物质对啤酒稳定性的影响[J].广州食品工业科技,2001,17(1):25-27.
 [2] 陆健,林小荣,李未,等.聚乙烯吡咯烷酮吸附多酚物质性质研究及其在无甲醛酿造啤酒工艺中的应用[J].食品科学,2007,28(3):125-130.
 [3] 崔英德,黎新明,廖列文,等. PVPP 吸附啤酒中多酚类物质的研究[J].1999,26(5):90-91.

[4] 黎新明,崔英德,廖列文. PVPP 对啤酒中多酚类物质和蛋白质的吸附作用比较[J].食品科学,2002,23(8):74-76.
 [5] ALYSON E, MITCHELL, HONG Y J, et al. Comparison of polyvinyl polypyrrolidone (PVPP), silicaxerogel and a polyvinylpyrrolidone (PVP)-silicaco-product for their ability to remove polyphenols from beer [J]. J Inst Brew, 2005, 111(1): 20-25.
 [6] APPERSON K, LEIPER K A, MCKEOWN I P. Beer fluorescence and the isolation, characterization and silica adsorption of haze-active beer protein [J]. J Inst Brew, 2002, 108(2): 193-199.
 [7] 李崎,李永仙,郑飞云,等.啤酒多酚物质对啤酒风味稳定性的影响[J].食品与生物技术学报,2007,26(2):102-106.