

结果: 0.293 0.883 0.532 0.438
0.405 0.609 0.979 $P=0.071$

试验 2

配方: 30.0 0.0 11.25 5.625 11.25
16.875 0.281 10.0 5.0 151.87

结果: 0.282 0.885 0.556 0.438
0.405 0.624 0.984 $P=0.067$

试验 3

配方: 30.0 5.0 12.50 6.250 12.50
18.750 0.625 10.0 5.0 156.25

结果: 0.302 0.887 0.516 0.492
0.434 0.582 0.973 $P=0.065$

用这 3 组配方进行实际试验的结果表明:
计算机推荐的数据确实很准确。最后选用第 2
组配方的比例作为最终结果。

5 小结

在全麦饮料配方设计中, 利用 B-P 神经
网络技术来减少试验次数、优化试验结果的方

法是成功的。使用这种方法的关键问题是 B-P
神经网络能否有效地近似实际的试验; 这与试验
内在的复杂程度、网络结构的设计和学习样本
的选择及精度密切相关。此方法在其它试验中
的应用效果需作进一步的验证。在多参数多水
平条件下模拟全面试验的计算量极大, 如何应
用优化算法来求取最优解的问题也需进一步摸
索。

上述全部算法均用 C 语言编程实现。

参考文献

- 1 田口玄一 [日] (魏锡禄译). 实验设计法. 机械工业出版社, 1987. 12.
- 2 邓勃, 慕华. 人工神经网络及其在分析化学中的应用. 分析试验室. 1995, 9, 88.
- 3 杨 丽. 神经网络问题求解机制. 计算机学报. 1993, 11, 814.
- 4 王文成. BP 神经网络中自适应学习率的研究. 计算机科学. 1995, 4, 48.

聚乙烯聚吡咯烷酮提高发酵酒稳定性机理的研究

钱俊青 浙江工业大学 轻工业工程系 310014

摘 要 阐述了发酵酒稳定性的含义及产生混浊的原因。提出了聚乙烯聚吡咯烷酮 (PVPP) 提高发酵酒稳定性的机理, 并通过实验对机理进行验证。确定了 PVPP 吸附单宁的定量关系。

关键词 发酵酒 稳定性 聚乙烯聚吡咯烷酮 机理

发酵酒不稳定基本原因可分两类, 一是生物性的, 二是非生物性的。本文所讨论的是后者。目前消除发酵酒非生物性混浊的方法较多, 应用聚乙烯聚吡咯烷酮 (PVPP) 吸附剂是一个十分常用的方法, 其在啤酒、葡萄酒、黄酒中的应用均有报道^[1~3]。但对 PVPP 提高发酵酒稳定性的机理开展实验研究的报道则甚少。本文从引起发酵酒混浊的原因及 PVPP 吸附特性出发, 较系统的阐述了 PVPP 提高发酵酒稳

定性的机理, 并通过实验进行了验证, 确定了 PVPP 吸附单宁的基本定量关系。

1 发酵酒的稳定性及不稳定现象

1.1 发酵酒的稳定性

所谓发酵酒的稳定性, 指的是酒体不出现沉淀物的特性。稳定性好坏的标志是酒体不出现沉淀物时间的长短, 也就是酒体澄清期越长, 则酒的稳定性越好。稳定性与一些文献^[4]中所

讲的酒体澄清的概念是不同的,稳定性是一个长期的概念,而澄清只是一个短期的问题。澄清的酒可能在较短时间内出现大量的沉淀物,实质上酒的稳定性并不好,而稳定性好的酒在其稳定期内,酒体应是澄清的,至少肉眼见不到混浊物的析出。

1.2 永久性混浊与冷混浊

酒在 0℃ 时形成混浊,但当加热到 20℃ 时即溶解,称为冷混浊,在 20℃ 仍不溶解,则称为永久性混浊。在室温下,肉眼能见到的酒体混浊现象,均是永久性混浊。

冷混浊现象在啤酒中较常见^[5],葡萄酒产生冷混浊也有报道^[6],但黄酒中较少提及。如果在饮酒时冰镇或加冰块,则冷混浊就会产生。

酒的冷混浊实质上是因温度降低而使酒中部分大分子化学物质溶解度下降所产生的混浊现象。在低温时酒中溶解度下降的大分子物质主要是蛋白质与单宁的缔合物。蛋白质本身就具有低温时溶解度下降、甚至析出的特性,特别是溶液的 pH 值在其等电点附近时,这一现象更明显。而其与单宁形成的缔合物本身溶解度就比较小,且在缔合物中蛋白质是中心体,单宁是配位体,故缔合物也具有与蛋白质类同的性质。所以啤酒、葡萄酒等发酵酒均有冷混浊现象。然而,蛋白质与单宁缔合物溶解度随温度下降而下降的现象是可逆的,当温度上升后溶解情况又可复原。因而,酒的冷混浊现象也是可逆的。事实证明温度上升时冷混浊就自行消失。这说明酒的冷混浊是一个物理现象,而并不具有化学反应的性质。出现冷混浊是酒中的蛋白质与单宁缔合物溶解度下降,而并不是需要有前体物质并通过化学反应而产生。

黄酒含有 1% 左右的蛋白质,是各类酒中含蛋白质量最高的,单宁含量为 700×10^{-6} 左右,因而黄酒的冷混浊现象是酒中最严重的。实验证明,在 10℃ 以下就有可能产生冷混浊。由于我国习惯饮用温热的黄酒,因而其冷混浊问题较少提及。

所谓提高发酵酒的稳定性,消除其非生物

性混浊,应该是既包括永久性混浊,也包括冷混浊。因而本文在开展试验时,同时考察酒的永久性混浊及冷混浊情况。

1.3 发酵酒混浊的原因

引起发酵酒混浊原因的报道甚多^[8~10],比较一致的认为是:因酒中的单宁与蛋白质形成缔合物,此缔合物在酒中溶解度较小,将逐步从酒中析出,在析出并沉降的过程中因沉淀效应等因素引起了其他物质的共同沉降,从而引起了酒的混浊。但是,并不是酒中所有的蛋白质均能与单宁缔合沉降,一些分子量比较小的蛋白质不具此性质。经试验发现,当蛋白质的分子量大于 5000 时,才会与单宁缔合沉降;且分子量越大,与单宁的缔合物也越稳定,沉降速度越快。同样,也不是酒中所有的单宁均能与分子量大于 5000 的蛋白质缔合,单宁的分子量必须足够大,才能键合蛋白质,但与蛋白质不同的是,如果单宁的分子量太大,则与蛋白质的缔合也不稳定。经试验发现,单宁的分子量在 500~3000 时,与蛋白质形成的缔合物是比较稳定的,沉降速度也比较快。因而,酒中能缔合蛋白质的是一类较特殊的单宁,以其分子量来看,它具有一定的聚合度。

1.4 发酵酒混浊原因的验证

针对上述基本观点,本文以黄酒为对象,开展了对引起发酵酒混浊原因的验证工作。

材料与方法:杭州双加饭酒(市售),单宁(分析纯),活性白土(余杭市仇山磁土矿产),硅溶胶(化学纯),硅藻土(化学纯),Coomassie 兰染料(化学纯),PAN-2, PAN-8 超滤膜(上海瑞丽分离仪器厂);以 Coomassie 兰染色法测定分子量 2000 以上的蛋白质含量;以自然存放法判断酒的稳定性。

将 60~80 目的活性白土,硅藻土,硅溶胶按 W/V 0.15% 的量加入酒中,室温下搅拌吸附酒中的蛋白质。测得酒中分子量 2000 以上的蛋白质含量从 9.40mg/ml 分别降至 6.70mg/ml, 7.03mg/ml 及 8.10mg/ml,但与对照酒比较,稳定性没有明显的提高。

以 PAN-2, PAN-8 超滤膜处理黄酒,酒中

分子量 2000 以上的蛋白质含量以 9.40mg/ml 分别降至 1.76mg/ml 及 3.07mg/ml, 与对照酒比较, 稳定期分别提高 1 倍及 1/2 倍左右。

将分析纯单宁加入酒中, 用量为 0.1mg/ml。此时, 黄酒中产生少量沉淀。将酒于 60℃ 水浴中加热 1h, 加速沉淀。将酒过滤保存, 对比原酒, 稳定期减少 1/3 左右。

由上述试验可知, 发酵酒产生混浊的主要原因是酒中高分子量的蛋白质与单宁缔合沉降。大量去除酒中高分子量的蛋白质(去除率 67% 以上) 将明显提高其稳定性; 部分去除酒中高分子量的蛋白质(去除率 29% 以下) 对其稳定性无明显改善。少量增加酒中单宁的量(约 14%) 将明显影响其稳定性。在酒中单宁少量增加而高分子量蛋白质少量减少的情况下, 酒的稳定性仍有较明显的下降。由此可初步推断, 在酒体的蛋白质与单宁缔合反应中, 单宁起较主导的作用。

2 PVPP 的吸附特性及其提高发酵酒稳定性的机理

2.1 PVPP 吸附剂的吸附特性

用于提高发酵酒稳定性的 PVPP 吸附剂, 均是水不溶性的, 其分子量大于 700000。在 PVPP 的分子结构中, 具有与聚合度相同数目的酰胺键, 在此结构中的氧原子与氮原子均具有孤电子对, 易形成氢键。因而, PVPP 吸附剂最根本的吸附特征就是选择性吸附具有形成非对称共价键的氢原子的物质, 氢原子所形成的共价键非对称性越强, 则 PVPP 吸附剂对该物质的吸附也越强, 由于 PVPP 聚合度大、不溶于水及各种常用的有机溶剂, 因而其吸附特性在气相与液相中差别不大。但由于 PVPP 吸附剂是通过与被吸附物质形成氢键而产生吸附作用的, 因而液相介质中带氢原子的极性物质对其吸附特性是有影响的, 但只影响其吸附量, 不影响其吸附的选择性和产生吸附力的本质。PVPP 吸附剂的吸附能力很强, 大约是硅藻土的 2 倍。但从其吸附活性点(即酰胺键)的化

学结构来看, 其中氧、碳、氮 3 个原子的 P 电子是形成共轭兀键的。由于共轭效应, 使氧与氮原子形成氢键的能力比原先下降。因而, 从理论上推断, PVPP 的吸附能力与吸附选择性均不是很强。但众多的应用事实证明, 上述理论推断与 PVPP 吸附剂的实际吸附情况相矛盾。进一步从 PVPP 的化学结构上来分析, 其酰胺键的氧原子与氮原子位置比较靠近, 两者的直线距离小于氧原子与碳原子及氮原子与碳原子的距离, 因而, 氧原子与氮原子间的场效应作用比较明显。近年来, 结构化学的研究表明, 原子间的场效应作用明显大于诱导作用, 更大于共轭作用。由于氧与氮的场效应作用, 使两者形成氢键的能力均明显提高, 克服了共轭效应带来的不利, 因而在实际应用中, PVPP 吸附剂体现出较强的吸附能力及吸附选择性。

2.2 PVPP 吸附剂提高发酵酒稳定性的机理

由 PVPP 的吸附特性可知, 当其与发酵酒接触时, 将吸附酒中具有非对称性共价键结合的氢原子的物质, 即对酒中的 H_2O , 蛋白质, 色素, 单宁等物质产生吸附。但吸附过程是可逆的, 因而酒中诸多能被 PVPP 吸附的物质将在其吸附活性点上展开竞争吸附, 哪种物质与 PVPP 吸附剂结合能力强, 则哪种物质就能顶替其它物质而占据 PVPP 的吸附活性点。而发酵酒中的分子量为 500~3000 的单宁, 从其分子量可以断定, 其结构为二聚或二聚以上的多酚。如啤酒中含量较高的花色素原, 属二聚体分子式结构, 分子量为 610。在酚类物质的结构中, 由于其中的碳原子与氧原子的 p 电子形成了共轭大兀键, 共轭效应使酚羟基上的氢带有部分正电荷, 而碳环越多, 共轭兀键就越大, 共轭效应也就随之增强, 从而使酚羟基上的氢带有更多的正电荷, 而二聚多酚, 三聚多酚这一性质更突出, 因而, 其分子结构上的氢形成氢键的能力非常强, 远超过 H_2O 、蛋白质、色素等物质分子结构中的氢形成氢键的能力, 从而使这类单宁分子通过竞争吸附占据在了 PVPP 吸附剂的吸附活性点, 也就是说酒中被 PVPP 主要吸附的物质是分子量 500 以上的单宁。由

于分子量太大将影响其在液相中的扩散传质,故分子量太大的单宁被 PVPP 吸附的量相应较少,可基本认为 500~3000 分子量的单宁是 PVPP 在发酵酒中吸附的主要对象。

由于 PVPP 主要吸附发酵酒中分子量 500~3000 的单宁,而这类分子量的单宁是引起发酵酒不稳定的两种主要物质之一,且一定程度上占主导地位,因而通过 PVPP 的吸附减少了酒中 500~3000 分子量的单宁的量,可大大减缓酒中高分子量蛋白质与单宁缔合反应的速度,使发酵酒的稳定性明显提高。

3 PVPP 提高发酵酒稳定性机理的验证

3.1 PVPP 对单宁与蛋白质混合溶液的吸附试验

将分析纯单宁与电泳单点纯牛血清蛋白(分子量为 70000 左右)以 pH5 左右的二次去离子水配成混合溶液。根据几种发酵酒中单宁与蛋白质的含量,选择了差距最大的一组浓度,也就是黄酒中的单宁与蛋白质的浓度,作为混合溶液配制的浓度,即单宁 700×10^{-6} (ppm),蛋白质 10000×10^{-6} (ppm)。加入 PVPP 吸附剂(食用级、德国产,60~80 目),用量为 100×10^{-6} (ppm) 搅拌吸附一定时间后立即滤出少量清液

测其单宁与蛋白质的含量,单宁的测定用高锰酸钾滴定法^[11],蛋白质的测定用 Coomassie 兰染色法,结果如图 1。

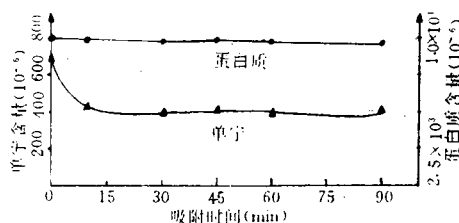


图 1 PVPP 对单宁与蛋白质混合液的吸附

由图 1 可知,在蛋白质比单宁浓度高 10 余倍的混合液中,以 PVPP 搅拌吸附 90min,蛋白质被 PVPP 吸附的量却很少,没超过初始量的 3%。而单宁则是 PVPP 吸附的主要对象,平衡时的吸附量达单宁初始量的 44.3%,且吸附速度很快,30min 内即达平衡。由此可基本验证 PVPP 的吸附特性及其在酒中的吸附行为。

3.2 PVPP 吸附单宁的定量关系及特殊性

以 PVPP 吸附纯单宁溶液中的单宁,分别作固定 PVPP 用量改变单宁溶液浓度以及固定单宁溶液的浓度改变 PVPP 用量的试验,搅拌吸附 1h,以高锰酸钾滴定法测定吸附后清液中余下的单宁量,结果如表 1,表 2。

表 1 PVPP 对不同浓度单宁溶液的吸附结果

单宁溶液浓度 (W/V%)	0.10	0.15	0.20	0.25	0.30	0.35	0.40	0.45	0.50
单宁与 PVPP 量的比例	1:1	1.5:1	2:1	2.5:1	3:1	3.5:1	4:1	4.5:1	5:1
吸附后单宁液浓度 (W/V%)	0.060	0.072	0.11	0.14	0.12	0.14	0.16	0.18	0.20

PVPP 用量为 0.10% (W/V%)

表 2 不同用量 PVPP 对单宁溶液的吸附结果

PVPP 用量 (W/V%)	0.040	0.060	0.080	0.10	0.12	0.14	0.16	0.18	0.20
单宁与 PVPP 量的比例	1:0.4	1:0.6	1:0.8	1:1	1:1.2	1:1.4	1:1.6	1:1.8	1:2
吸附后单宁液浓度 (W/V%)	0.059	0.059	0.058	0.059	0.056	0.054	0.054	0.054	0.054

单宁溶液的浓度为 0.10% (W/V%)

根据表 1 的实验值,作 PVPP 对单宁的相对吸附量的对数值与吸附后溶液中余下单宁浓度对数值的关系曲线,即 PVPP 吸附单宁的等温线如图 2。

从图 2 可以看出, PVPP 吸附剂在液相中

对单宁的吸附行为较特殊,以单宁量与 PVPP 量 3:1 为界,在此之上和在此之下的吸附体系符合各自的 Freundlich 吸附等温式,即符合如下方程式: $\lg a = \lg k + \frac{1}{n} \lg c$, 式中 a: 相对吸附量; c: 吸附后单宁液浓度,以 W/V% 表示。k、

n 为常数。单宁与 PVPP 量 3 : 1 以上吸附体系, 由图 2 求得 $\frac{1}{n}=0.94$, $\lg k=1.1$, 于是可知, 在液相中, 当单宁与 PVPP 量 3 : 1 以上时, PVPP 吸附单宁的定量关系为: $\lg a=1.1+0.94\lg c$ 。单宁与 PVPP 量 3 : 1 以下的吸附体系, 由图 2 求得 $\frac{1}{n}=1.3$, $\lg k=1.2$, 于是可知, 在液相中, 当单宁与 PVPP 量 3 : 1 以下时, PVPP 吸附单宁的定量关系为: $\lg a=1.2+1.3\lg c$ 。方程式中的 c 以 $w/v\%$ 为单位。由图 2 可知, 当单宁与 PVPP 量 3 : 1 以上时, 能以 Freundlich 吸附等温式较好描述其吸附行为, 而 3 : 1 以下时的吸附行为与 Freundlich 吸附等温式有一定偏差。

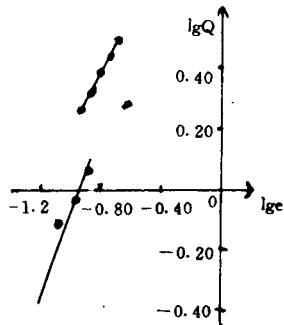


图 2 PVPP 吸附单宁的等温线

由表 2 可知, 当 PVPP 吸附剂用量增大时, 对单宁的吸附量并没有多少增大。PVPP 与单宁量的比例从 0.4 : 1 增至 2 : 1, 相对吸附率仅提高 5%。这说明 PVPP 虽对单宁有很强的特征吸附, 但并不能完全吸附掉溶液中的单宁, 其吸附单宁的量是有一极限值的。这一结果与 E. lowe 报道^[12]一致。所以, 当酒中已使用了一定量的 PVPP 后, 想进一步降低酒中单宁的含量而增加 PVPP 的用量, 效果将不会明显。

针对上述 PVPP 吸附单宁的特殊性, 通过比较表 1 与表 2, 可以看到, 当 PVPP 的量不变而增加单宁的量时, 其相对吸附率随单宁量的增加而提高, 逐步从 40% 左右上升至 60% 左右, 以后基本保持不变。而当单宁量不变 PVPP 量增加时, 其相对吸附率提高很少。这说明, 在达到吸附平衡时, PVPP 吸附剂表面的吸附活

性点并不是完全被单宁所占领, 还有部分被别的物质所抢占, 存在着如下的竞争吸附平衡: $T_{\text{吸附}} + A_{\text{游离}} \rightleftharpoons T_{\text{游离}} + A_{\text{吸附}}$, T 表示单宁, A 表示其它物质。当增加 PVPP 的吸附活性点 (即增加 PVPP 用量) 而溶液中单宁浓度不增加时, 由于单宁吸附竞争的推动力没有增加, 因而占据 PVPP 新的吸附活性点很少, 故相对吸附率提高很少。反之, 当增加溶液中单宁的浓度而不增加 PVPP 的量时, 因单宁吸附竞争的推动力增加, 故相对吸附率就提高了。由此可进一步验证具有非对称性共价键结合的氢的物质在 PVPP 的吸附活性点上存在吸附竞争。从本试验体系来看, 与单宁发生竞争吸附的物质是水。虽然水形成氢键的能力不及单宁, 但其在溶液中的量非常大, 因而也具有较强的竞争吸附能力。因此, 在水溶液中, PVPP 吸附单宁有一特殊性, 即其相对吸附率在一定条件下终有一极限值。

3.3 PVPP 对发酵酒中单宁的吸附试验

选择酒体中蛋白质含量最高的发酵酒——黄酒作为试验对象, 以市售杭州双加饭为样品, 磷钼酸—磷钨酸分光法^[13]测酒中单宁含量。从不同用量的 PVPP 吸附剂搅拌吸附黄酒中的单宁, 吸附 1h, 结果如图 3。

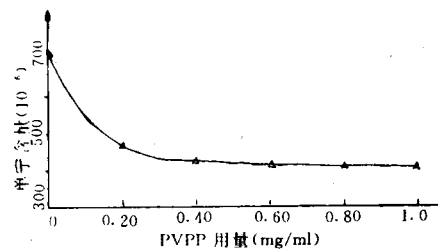


图 3 不同用量 PVPP 对黄酒中单宁的吸附

由图 3 可知, 当 PVPP 用量 0.60mg/ml 以上时, 酒中约 41% 的单宁被吸附。此后再增加 PVPP 的用量, 酒中单宁的含量基本不再下降, 也就是说 PVPP 对酒中单宁的吸附已基本达到限量。由此可见, PVPP 在酒中的吸附行为与其在纯品溶液中的试验结果基本是一致的。

将以 0.60mg/ml 用量的 PVPP 搅拌吸附

1h 的黄酒开展模拟冷混浊及自然存放稳定性试验, 模拟冷混浊是将酒置于 0℃ 的冰箱中放置 6h, 迅速摇匀测浊度, 通过比较浊度来判断酒的冷混浊程度。试验结果如表 3。

表 3 PVPP 吸附的黄酒稳定性试验

	3 次原酒平均浊度	吸附后的 3 次平均浊度
自然存放半年	1.94	0.02
模拟冷混浊	2.82	0.05

由表 3 可知, PVPP 吸附掉部分单宁的黄酒, 其稳定性有较明显的提高。测定上述 PVPP 吸附的黄酒中蛋白质 (凯氏定氮法), 及总糖 (兰埃农法) 的含量, 并与原酒作比较, 结果如表 4。

表 4 PVPP 吸附的黄酒蛋白质与总糖含量 (W/V%)

	3 次原酒平均值	吸附后的 3 次平均值
蛋白质含量	0.967	0.944
总糖含量	1.51	1.49

由表 4 可知, PVPP 吸附剂对黄酒中的蛋白质及糖类物质吸附甚少。从而进一步验证了 PVPP 吸附剂提高发酵酒稳定性的机理是对酒中易与蛋白质缔合的那部分单宁的特征吸附。

4 结束语

PVPP 吸附剂应用于发酵酒稳定性的提高已有多时, 本文对其机理作了较系统的阐述, 可

供酿酒界在实际工作中参考。了解其作用机理, 不仅对现已应用 PVPP 吸附剂的产品进一步提高有帮助, 而且对今后应用 PVPP 来解决食品加工中的一些难题也是有利的。

参考文献

- 1 刘晓林. PVPP 在啤酒生产上的应用. 酿酒. 1988, (4): 6~8.
- 2 聂玉芬. 稳定剂在葡萄酒中的应用. 酿酒. 1986, (7): 22~24.
- 3 钱俊青等. 应用 PVPP 提高黄酒稳定性的研究. 浙江工业大学科研鉴定材料. 1992, 8.
- 4 日本酿造协会. 清酒制造技术. 昭和 54 年.
- 5 BYG. Nelson. J. Inst Brew. 1987, 93(2): 116~120.
- 6 王金山. 葡萄酒的雾状混浊与处理. 发酵科技. 1985, (1): 41~42.
- 7 廖加宁. 啤酒的胶体混浊. 广州食品工业科技. 1987, (3): 10~12.
- 8 张玉春. 对啤酒混浊及其防治的几点看法. 酿酒. 1988, (6): 1~4.
- 9 朱仁华等. 黄酒不稳定性成因的探讨. 食品科学. 1993, (7): 41~45.
- 10 俞剑飞. 啤酒中的多酚与非生物混浊的关系. 食品与发酵工业. 1987, (3): 55~59.
- 11 天津轻工业学院等编. 工业发酵分析. 轻工业出版社, 1986, 5.
- 12 美 E. lowe. 食品科技. 1987, (5): 21~25.
- 13 蔡定域. 酿酒工业分析手册. 轻工业出版社, 1988.

增稠胶在食品中的应用技术

彭奇均 孙培冬 无锡轻工大学 214036

摘 要 本文阐述了各类增稠胶的独特性能以及它们在食品生产和加工中的应用。

关键词 增稠胶 应用技术 特性 协同作用

Abstract This paper introduces the unique function of various thickening gums and their applied technology in production and processing of food.

Keyword Thickening gum Applied technology Unique function Coordinated action.

增稠胶是在食品工业中用来提高粘度或形成凝胶的一类重要食品添加剂, 它们常同时起

着稳定食品体系的乳化或悬浊状态, 保持水分, 改善食品口味和外观等其他各种重要作用。