第12卷 无锡轻工业学院学报 Vol. 12
第2期 JOURNAL OF THE WUXI INSTITUTE OF LIGHT INDUSTRY 1993 No. 2

壳聚糖澄清果汁作用的研究

夏文水 王 璋

(食品科学与工程系)

摘要 研究了壳聚糖对苹果汁的澄清作用,测定了苹果汁经壳聚糖澄清后其主要成分含量变化,并用高效液相层析对重要的酚类化合物进行了分离检测。结果表明:壳聚糖是一种有效的果汁澄清剂,能提高果汁的透光率,且不影响果汁中的营养成分和风味;经壳聚糖澄清后的苹果汁具有很好的贮藏稳定性,该方法优于目前工业上采用的果胶酶结合助凝剂的处理方法。

关键词 壳聚糖;澄清剂;澄清作用

0 前 言

壳聚糖(chitosan)是氨基葡萄糖的直链多聚糖,可由甲壳素(chitin)脱去乙酰基而制得[1]。由于甲壳素是自然界最丰富的有机化合物之一,近二十年来,对甲壳素和壳聚糖的研究十分活跃广泛[2],已相继召开了四届国际学术讨论会,出版了数本关于甲壳素和壳聚糖的专著[3],目前每年发表的文章和专利数量增加很快。

壳聚糖已被美国食品药物管理局(FDA)批准为食品添加剂,在食品工业中具有很大的应用价值[4,5]。特别是分子中存在游离胺基,能与质子结合形成阳离子高聚物,显示出优良的絮凝性能,被用于有效地分离食品加工废液中的胶体和分散体;回收蛋白质[6];净化饮用水[7];处理饮料[8];回收金属[9]等。这个性质将使壳聚糖在果汁澄清加工中成为一种有吸引力和值得研究开发的澄清剂。

在果汁中存在果胶质、树胶质和蛋白质等,它们悬浮于果汁中[10]。目前在果汁加工工业中,果汁澄清通常是采用果胶酶和淀粉酶水解,结合助凝剂如膨润土、硅胶等处理(简称酶法),该操作复杂,周期长,费用较高,且所需果胶酶一般是靠进口[11]。因此,若能利用壳聚糖的优良絮凝能力,使胶态颗粒被絮凝沉淀下来而达到澄清目的。这具有很大的经济价值和应用意义。

本文将研究壳聚糖对苹果汁的澄清作用,以期使壳聚糖澄清苹果汁的方法能代替果胶酶结合助凝剂的处理方法(简称酶法)。

收稿日期:1992-10-22

© 1994-2013 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

1 材料与方法

1.1 材料

苹果汁 市售金帅或国光苹果，经挑选清洗后，切成小碎块，用细帆布包裹碎果块后，在自制压榨机中挤压出汁，苹果汁再经4层纱布过滤，得褐色浑浊苹果汁，不经其他处理，供下步澄清用。

酶制剂 果胶酶，日本进口，用文献方法[12]测酶活3300u/g.

α-淀粉酶 无锡酶制剂厂，酶活2000u/g.

助凝剂 膨润土ZGB-1，浙江省地质测试中心研制生产。

明胶，化学纯 上海化学试剂采购供应站供应。

壳聚糖 自制，按文献方法[13]进行。

1.2 实验方法

1.2.1 果汁澄清

酶法 取苹果汁在50℃恒温下，加入一定量的果胶酶和淀粉酶，搅拌反应2～4h后，取50ml苹果汁于50ml刻度试管中，加入一定量的明胶和助凝剂2GB-1，充分混合，置于50℃恒温水浴中，观察澄清效果。

壳聚糖澄清法 直接取50ml苹果汁放入试管中，加入一定量的壳聚糖，充分混合，置于50℃恒温水浴中，观察澄清效果。

1.2.2 果汁澄清度和色泽的测定 果汁澄清度在生产上用660mm处的透光率T%来表示。色泽变化用420nm处的吸光值A_{420}来表示。取被澄清后的果汁，经离心(4000r/min)分离，将上清液在721型分光光度计上测透光率T%(1cm比色池，水参比)和吸光值A_{420}.

1.2.3 果汁粘度测定 取经不同剂量壳聚糖澄清后的苹果汁，用奥氏粘度计测量其流动时间，以水作参比，测定果汁的相对粘度η_r.

1.2.4 果汁主要成分含量测定 总可溶性固形物Brix 室温下用阿贝折射仪WZS-I测定。

还原糖 按兰-埃农法[14]进行，以葡萄糖计，10ml费林氏试液相当于葡萄糖克数为$f=0.05345$g.

总酸 碱滴定法[14]，以苹果酸计。

表观酸度 以pH值表示pH S-3B型数字式酸度计，江苏电分析仪器厂。

V-C 按AOAC方法[15]进行。每毫升标准靛酚液相当于0.1242mgV-C.

果胶 取苹果汁10ml，加入无水乙醇100ml，搅拌后，在85～90℃恒温水浴上加热20min，冷却后，用滤纸过滤，用75%乙醇洗涤沉淀两次，将沉淀转移到烧杯中；按文献[16]进行测定，果胶含量以脱水半乳糖醛酸计。

总酚 按文献[17]进行，以棓酸计。

蛋白质 氨基酸测定仪H835-50，日本日立公司。

1.2.5 果汁中酚类化合物的分离检测 在快速压榨得到的苹果汁中加入$NaHSO_3$(以SO_2计浓度为200mg/L)，苹果汁无明显褐变反应，按文献[18]进行。层析分离在SY5000系列液相色谱仪上进行，用UV-100紫外分光检测器在280nm处检测，SP4270 spectra-physics记录仪自动纪录。采用CN-10层析柱(4.0×300mm)，进样量10μl，洗脱剂为四氢呋喃-环已烷

© 1994-2013 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

-醋酸-异丙醇(160∶300∶20∶10∶10),流速 1ml/min,试剂为分析纯。标准样品,氯原酸,(±)儿茶素,均系 sigma 化学公司产品。配制浓度 1mg/ml(甲醇溶剂)。

2 结果与讨论

2.1 影响壳聚糖澄清苹果汁的主要因素

2.1.1 壳聚糖剂量对澄清作用的影响.

用壳聚糖来澄清苹果混汁,随着壳聚糖剂量的增加,其澄清效果逐渐提高,即透光率 T%增大,当剂量大于 0.3g/L 时,则 T%达到最大值,(见图 1)。若剂量再增大时,透光率基本不变。这与一般高分子絮凝作用不同,一般高分子絮凝剂,当剂量达到一定值,出现最大峰值,剂量再增加时,絮凝效果反而下降,即会使所形成的絮凝体重新变成稳定的胶体[19]。壳聚糖澄清作用的这个特点给实际使用和操作提供了方便。当然,壳聚糖剂量大

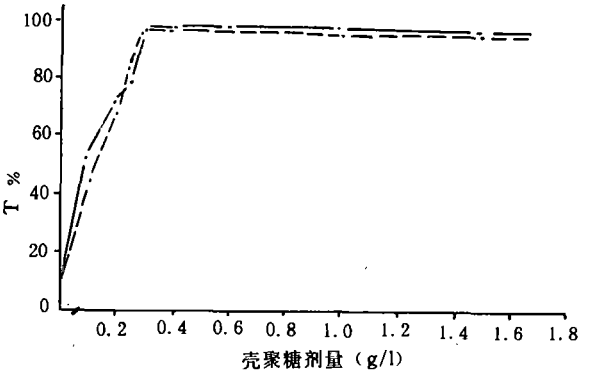


图 1 壳聚糖剂量与果汁透光率 T%的关系

——国光苹果汁 ……金帅苹果汁

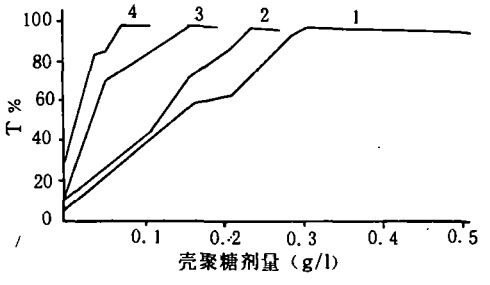


图 2 壳聚糖剂量与果汁浓度的关系

1. 苹果原汁:13.2Brix 悬浮物含量 0.55%W/V±0.05%
2. 稀释苹果汁(10.3Brix)
3. 稀释苹果汁(7.4Birx)
4. 稀释苹果汁(4.5Birx)

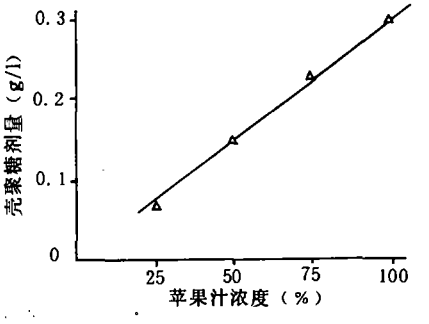


图 3 壳聚糖剂量与苹果汁浓度的关系

(R=0.9982)

苹果汁 13.2Brix 视为 100%.

壳聚糖剂量是 T%为 96%时的读数

小与果汁中悬浮物的含量有关。在破碎压榨出的苹果汁中,悬浮物一般由分散碎果块、全部果肉和胶体状的细胞物质所组成[20],这些悬浮物的类型和数量,因压榨方法和果实组织结构不同而有所差别[21]。如果苹果汁中悬浮物含量不同,则达到相同透光率时所需要的壳聚糖剂量也不一样。图 2 表示随着果汁浓度的减少,而壳聚糖剂量相应减少,两者呈线性关系(图 3)。

© 1994-2013 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

2.1.2 苹果汁pH对澄清作用的影响 pH对絮凝作用的影响是非常大的，这是因为pH对胶体颗粒、絮凝剂的性质及作用等都有很大的影响[22]。图4表示苹果汁pH与壳聚糖澄清作用的关系。从图中可看出，当苹果汁pH值在3～5范围内时，壳聚糖澄清效果都很好(T%>95%)。超过这个范围，壳聚糖澄清效果下降。而苹果汁的pH一般都在这范围内，正好适合壳聚糖的澄清。

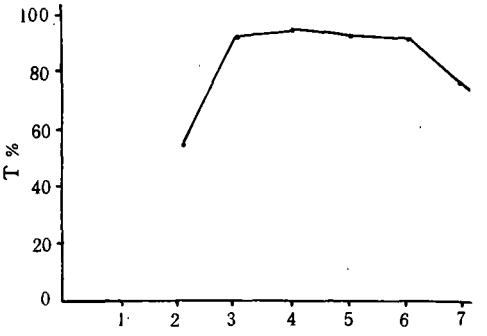


图4 苹果汁pH与壳聚糖澄清作用的关系
苹果汁(13.2Brix)，壳聚糖剂量为0.3g/L

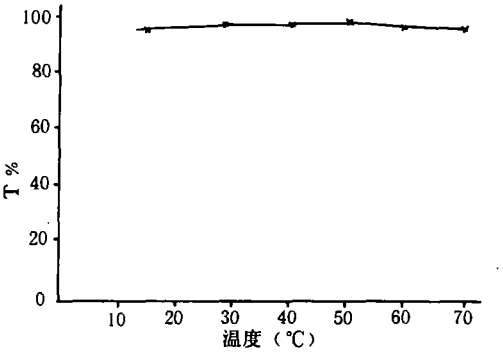


图5 温度与壳聚糖澄清效果的关系
苹果汁(13.2Brix，pH3.80)
壳聚糖剂量为0.3g/L

2.1.3 温度对壳聚糖澄清作用的影响 当壳聚糖与苹果汁中果胶类悬浮颗粒发生絮凝反应时，即使在室温下，也极易进行。将不同温度下经壳聚糖澄清的苹果汁离心分离(4000r/min)，其苹果清汁的透光率T%都大于95%(见图5)。即不同温度下壳聚糖对苹果汁的澄清效果是基本相同的。这可能与壳聚糖的絮凝作用机制有关[23]。

2.2 苹果汁经壳聚糖澄清后其成分变化

2.2.1 主要成分含量变化 苹果汁经壳聚糖澄清后其溶液粘度大大降低(见图6)，这使果汁容易过滤分离，反映出果汁中悬浮颗粒和大分子被絮凝沉降。对苹果汁经壳聚糖澄清前后的主要成分含量进行了测定，其结果见表1.从表中可看出，苹果汁经壳聚糖处理后，总可溶性固形物、还原糖和V-C含量几乎没有变化，总酸含量稍有增加，果胶物质难以检出，蛋白质

表1 苹果汁澄清前后主要成分含量

成分	金帅苹果汁		国光苹果汁	
	澄清前	澄清后	澄清前	澄清后
总可溶性固形物(Brix)	12.5	12.5	13.1	13.2
还原糖 (g/L)	81.2	81.0	85.8	86.0
总 酸 (g/L)	1.4	2.2	2.4	2.9
表观酸度(pH值)	4.02	3.89	3.80	3.65
维生素C (mg/L)	23.9	23.6	26.7	26.9
果 胶 (g/L)	1.25	/	0.87	/
蛋白质 (g/L)	0.782	0.447	1.423	0.796
总 酚 (mg/L)	138	84	153	89

© 1994-2013 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

和酚类化合物含量有一定量的降低。因而,可以认为壳聚糖处理对苹果汁中的主要营养成分没有影响,但可使果胶物质、蛋白质及酚类化合物被絮凝除去或减少,而这些物质正是引起果汁混浊和褐变的主要成分[24]。

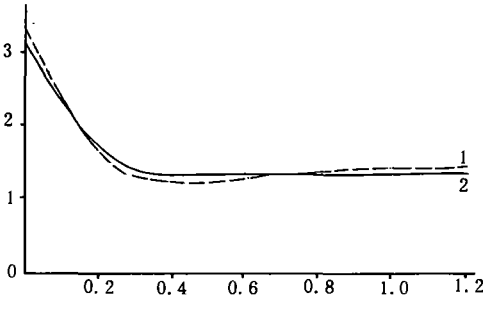


图 6 苹果汁粘度与壳聚糖剂量的关系

1. 金帅苹果汁 2. 国光苹果汁

2.2.2 酚类化合物的变化 苹果汁中酚类化合物是一类极其重要而复杂的化合物,也是苹果风味的组成部分,涉及到瓶装苹果汁产生酶褐变和浑浊或沉淀的形成[18]。通常苹果和苹果汁中的大部分酚类化合物是由酚酸(主要是绿原酸和树-羟基苯丙烯奎尼酸)、二氢查耳酮(根皮苷和根皮-木糖苷)和少量类黄酮组成,其余酚类由 3-羟基黄烷酮即(一)表儿茶素伴有微量(十)儿茶素与一组无色花色素所组成[25]。将经壳聚糖澄清前后的苹果汁用高效液相层析(HPLC)分离酚类化合物,其结果见图 7. 从分离色谱图可看出,壳聚糖对苹果汁中酚类化合物有一定的影响,减少了某些酚类组分的含量。这对提高清汁的贮藏稳定性将有其积极意义。

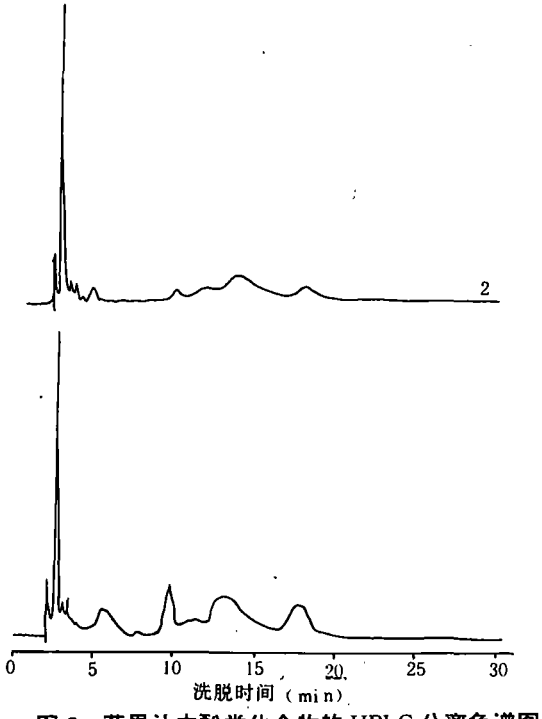


图 7 苹果汁中酚类化合物的 HPLC 分离色谱图

1. 苹果原汁 2. 经壳聚糖澄清的苹果清汁

2.3 苹果清汁贮藏稳定性

果汁贮藏稳定性除了与原料的种类和果汁的特性及杀菌、包装等工艺条件有关外,而与制备清汁的质量是直接相关的。要生产澄清汁不仅必须除去果汁中全部悬浮物和胶粒,而且也要除去容易产生沉淀和引起色泽变化的某些不利成分。图 8 表示苹果清汁贮藏稳定性。从图中可看出,用壳聚糖澄清的苹果清汁与酶法处理的清汁相比,在室温下保藏一年多的时间后,清汁的透光率 T%和 A_{420}均基本不变,反映出很好的贮藏稳定性。而同样条件下,酶法澄清的苹果清汁,有微量的浑浊产生和色泽变化。说明壳聚糖的絮凝作用是非常有效的。如果将壳聚糖澄清法用于生产苹果浓缩清汁,则质量很好,可使果汁被浓缩到很高的浓度,浓缩汁溶于水后无二次沉淀产生(见表 2).

© 1994-2013 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

表2 壳聚糖澄清法生产的苹果浓缩清汁质量指标

透光率T%	>98
二次沉淀	无
总可溶性固形物含量 Brix	71±1
色泽	淡褐色(略显黄)

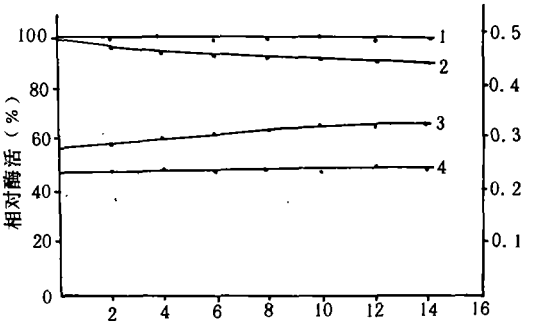


图8 苹果清汁贮藏稳定性

室温下,瓶装1,4为壳聚糖澄清的苹果清汁T%与A_{420} 2,3为酶法澄清的苹果清汁T%与A_{420}

2.4 壳聚糖澄清法与酶法对比

将壳聚糖澄清法与目前工业上生产苹果清汁所采用的酶法相比,不仅澄清效果更好,而且澄清时间大大缩短,加快了生产周期,在操作上也简单方便,处理成本费用可减少到1/2—1/3(见表3).因此若用壳聚糖澄清法代替酶法生产苹果清汁,将产生较大的经济效益。该法还可推广应用到山楂汁、猕猴桃汁等清汁的生产中。

表3 壳聚糖澄清法与酶法对比

澄清方法	透光率(T%)	处理时间(h)	所需材料(种)	成本费用(份)
酶法	96	2～4	3～6	1
壳聚糖法	99	0.5～1.5	1	1/2～1/3

参考文献

1 Muzzarelli R A A. Natural Chelating Polymers. 1973;55
2 Muzzarelli R A A. Chitin Oxford Pergamon Press. 1977
3 Knorr D. Food Technology. 1991;45(1):114
4 Knorr D. Food Technology. 1984;38(1):85
5 Knorr D. Process Biochemistry, 1986;6:90
6 Bough W A. Process Biochemistry, 1976;11(1):13
7 Peniston Q P and Johnson E L. U.S.P. 3533940
8 Magnolata D. UK Patent Application GB 2029688A
9 Ons∅yen E and Skaugrud ∅. J. Chem. Tech. Biotechnol. 1990;49:395
10 Yamaski M, Yasui T Arima K. Agr Biol Chem. 1964;28(11):779
11 曹积海,徐广洲,赵晋府.软饮料工业,1989;11(2):9
12 Windish W. California University, 1983
13 夏文水,王璋.无锡轻工业学院学报,1992;11(2):104
14 无锡轻工业学院,天津轻工业学院.食品分析.轻工业出版社,1985
15 AOAC. Offician Method of Analysis. 1984; 844
16 McCready R M. McComb E A. Anal Chem. 1952;24(12):1986

© 1994-2013 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

17 Merine M A,Ough C S. Methods of Analysis of Musts and Wines, John, Wiley and Sons, Inc. 1980; 183
18 Wilson E L. J Sci,Food Agric. 1981;32:257
19 陈宗淇,戴闽光. 胶体化学. 高等教育出版社,1985;298
20 肖家捷,郑耀秋,张利奋等编译. 果汁和蔬菜汁生产工艺学. 轻工业出版社,1988;215
21 邵长富,赵晋府. 软饮料工艺学. 轻工业出版社,1987;172
22 马青山,贾瑟,孙丽民. 絮凝化学和絮凝剂. 中国环境科学出版社,1988;131
23 夏文水. 河虾加工下脚料中甲壳素和蛋白质的研究. 博士学位论文. 1989
24 Johsnon G, Donnelly B J,Johnson D K. J,Food Sci. 1968;33:254
25 Lea A G A,Timberlake C F. J, Sci,Food Agric. 1974;25:1537

Chitosan as Fining Agent For Clarification of Apple Juice

Xia Wenshui Wang Zhang
(Dept. of Food Sci. Eng)

Abstract The effects of chitosan treatment on the charification of apple juice was investgated. The content of most compounds of cider was determined and the important phenolic compounds were evaluated by High Pertformance Liquid Chromatography (HPLC) before and after chitosan treatment. It is showed that chitosan was effective in reducing turbidity and increasing clarity of cider and would not affect nutritional ingredients and flovor of cider , the storage stability of cider charified by chitoan treatment was better than that treated by pectic enzyme and filter-aid.

Key-words Chitosan;Fining Agent;Clarification

© 1994-2013 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights.reserved. http://www.cnki.net