

三种澄清剂对枸杞酒澄清效果及其 对枸杞多糖含量影响的研究

刘锐萍, 籍保平*, 李 博

(中国农业大学食品科学与营养工程学院, 北京 100083)

摘 要: 本文对皂土、壳聚糖、ZTC1+1 澄清剂对枸杞酒澄清效果及其对枸杞多糖等各种成分含量的影响进行研究, 结果表明皂土的澄清效果最好, 透光率能达到 95% 以上, 枸杞多糖的损失率在 25.7% 以下, 蛋白质和总酚去除率可分别达到 86.1% 和 44.6%。壳聚糖和 ZTC1+1 澄清剂的澄清速度快, 壳聚糖澄清枸杞酒最大透光率为 90.5%, 多糖、蛋白质和总酚的最大去除率分别为 15.1%、11.6%、8.8%。ZTC1+1 澄清剂澄清后枸杞酒的最大透光率为 91.45%, 总多糖、蛋白、总酚的最大损失率分别为: 30.3%、9.5%、16%。

关键词: 枸杞酒; 澄清; 枸杞多糖; 皂土; 壳聚糖; ZTC1+1 澄清剂

Study on the Clarification Effects of Three Clarification Agents and the Influence to The Lycium Barbarum Polysaccharide

LIU Rui-ping, JI Bao-ping*, LI Bo

(College of Food Science and Nutritional Engineering, China Agricultural University, Beijing 100083, China)

Abstract: Bentonite, Chitosan and ZTC1+1 were used to clarify the lycium barbarum wine in this article. The influence to the lycium barbarum polysaccharide and other ingredients were studied. The results showed that among the three agents bentonite was the best, and its transperance was more than 95%, its lost of lycium barbarum polysaccharide was less than 25.7%, and the contents of protein and polyphenol dropped 86.1% and 44.6%. The clarifying speed of Chitosan and ZTC1+1 was higher. The most transperance of chitosan only was 90.5%, the polysaccharide, protein and polyphenol dropped 15.1%, 11.6% and 8.8%. The most transperance of ZTC1+1 was 91.45%. The polysaccharide, protein and polyphenol dropped not more than 30.3, 9.5% and 16%.

Key words: lycium barbarum wine; clarify; lycium barbarum polysaccharide; bentonite; chitosan; ZTC1+1 agents

收稿日期: 2004-11-09 * 通讯作者

作者简介: 刘锐萍(1979-), 女, 硕士研究生, 主要从事枸杞发酵酒方面的研究工作。

-
- [4] Coote N, Kirsop B H, Buckee G K. Journal of the Institute of Brewing, 1973, 79: 298.
 - [5] Stratford M, Morgan P, Rose A H. Sulphur dioxide resistance in Saccharomyces cerevisiae and Saccharomyces ludwigii[J]. Journal of General Microbiology, 1987, 133: 2173-2179.
 - [6] Weeks C. American Journal of Enology and Viticulture, 1969, 20: 32.
 - [7] Basil Jarvis, Andrew G H Lea. Sulphite binding in ciders[J]. International Journal of Food Science and Technology, 2000, 35: 113-127.
 - [8] 王华. 苹果浓缩汁生产苹果酒中酵母营养与发酵性能的研究[D]. 中国农业大学硕士论文, 2001.
 - [9] Higgins S E. Revision and recodification of wine regulations[J]. 27 CRR part 4 et al. Federal Register, part III, 55(118) Department of the Treasury, Bureau of Alcohol, Tobacco, and Firearms, 1990, 24974-25034.
 - [10] Bruce C Dudes, Christian E. Butzke. Rapid determination of primary amino acids in grape juice using an o-Phthaldialdehyde/N-Acetyl-L-Cysteine Spectrophotometric assay[J]. Am J Enol Vitic, 1998, 49(2).

中图分类号: TS262.7

文献标识码: A

文章编号: 1002-6630(2005)02-0151-05

果酒的透明度取决于过滤与澄清两项措施, 过滤是简单的物理作用, 而澄清则直接涉及果酒结构的变化, 是一种胶体性化学-物理现象^[1]。在枸杞酒的生产中无论是配制型枸杞酒还是发酵型枸杞酒, 都存在成品酒的稳定性不易控制的问题, 原酒在存放过程中很容易出现浑浊、产生沉淀等事故, 是一个必须解决的问题。李忠等^[2]对枸杞酒的沉淀机理进行研究发现, 沉淀物以蛋白质和酚类等大分子物质为主, 他们采用添加皂土的方法进行澄清。陆晓滨等^[3]采用添加壳聚糖的方法对枸杞酒进行澄清, 效果较好。本文作者对枸杞酒中果胶的含量进行测定, 其含量很低, 果胶酶对该酒没有澄清效果。

另外, 印度的 Sandipan Chatterjee^[4]等人用壳聚糖澄清果汁, 表明其对苹果汁、葡萄汁、柑桔汁都有很好的澄清效果而且蛋白去除率很高、对风味色泽影响很小。皂土是国内外各个酒厂最常用的用于澄清果酒的澄清剂, 作为一个阳离子型吸附剂它已经有 50 多年的使用历史^[5]。ZTC1+1 天然澄清剂采用了 1+1 澄清技术, 澄清效率高、适用范围广、安全无毒。

故此, 本文为解决发酵型枸杞酒澄清困难的问题, 对皂土、壳聚糖和 ZTC1+1 澄清剂这三种澄清剂的澄清方法进行研究, 提出了提高枸杞酒稳定性的有效解决方法。

1 材料与方法

1.1 材料

枸杞酒 由本实验室采用枸杞和浓缩苹果汁混合发酵而成; 壳聚糖 脱乙酰度 91.7%, 济南海得贝海洋生物工程有限公司; 皂土 青岛川一硅藻土有限公司; ZTC1+1 澄清剂 北京正天成澄清技术有限公司。

1.2 仪器

万分之一分析天平 SHIMADZU AY220; 紫外可见分光光度计 澳大利亚; 离心机: TDL-5-A 台式离心机 上海安亨科学仪器厂。

1.3 试验方法

1.3.1 澄清剂的处理

(1) 皂土处理 配成 5% 的皂土溶液使用。

(2) 壳聚糖的处理 用 1% 醋酸溶定容至 100ml 待用。

(3) ZTC1+1 澄清剂的处理 A 组分: 用蒸馏水配成 1% 溶液。B 组分: 用 1% 醋酸定容至 1% 溶液备用。

1.3.2 皂土的添加

对皂土的添加量进行研究, 皂土的添加量分别为 0、0.2、0.6、1.0、1.4、1.8、2.2、2.6、3.0、4.0、5.0mg/ml。

1.3.3 壳聚糖的添加

对壳聚糖的处理方法进行研究, 比较直接添加与溶胀后添加对澄清效果的影响, 再对壳聚糖添加量进行研究, 壳聚糖添加量分别为 0、0.1、0.2、0.3、0.4、0.5、0.6、0.7mg/ml。

1.3.4 ZTC1+1 澄清剂的添加

对 ZTC1 + 1 澄清剂的 A、B 组分的添加顺序进行研究, 确定合适添加顺序后, 再对其添加量进行研究, 添加量见表 1。

表 1 ZTC1+1 澄清剂 A、B 组分的添加量表

实验序号	0	1	2	3	4	5	6
B 组分添加量 (mg/ml)	0	0.2	0.24	0.28	0.32	0.36	0.4
A 组分添加量 (mg/ml)	0	0.1	0.12	0.14	0.16	0.18	0.2

1.3.5 试验方法

澄清处理: 取酒样于 250ml 三角瓶中, 添加澄清剂后, 用玻棒搅拌均匀, 之后每隔 20min 搅拌一次, 持续 3h 后静置, 72h 以后取上清液进行检测。

1.4 检测方法

总酚含量的检测 福林肖卡法^[6];

总多糖含量检测 苯酚硫酸法^[7];

蛋白质含量检测 考马斯亮兰法^[8];

硬度的测定 取酒样 5ml, 加蒸馏水稀释至 50ml, 用 NaOH 调节 PH 值至中性, 采用 EDTA 滴定法测定^[9];

透光率的测量 将枸杞酒倒入 1cm 比色皿中, 于 680nm 处测其透光率, 以蒸馏水为参比;

色泽的测量 将枸杞酒倒入 1cm 比色皿中, 于 402nm 处测其透光率, 以蒸馏水为参比。

2 结果与分析

2.1 皂土对枸杞酒澄清效果的研究

2.1.1 皂土添加量对枸杞酒澄清度和色泽影响的研究

由图 1 可以看出, 枸杞酒的透光率随着皂土添加量的增加而增加。当添加量达到 2.0mg/ml 时透光率达到 93.5%, 再提高皂土的添加量, 透光率增加值趋缓, 当添加量由 2.2mg/ml 提高到 5mg/ml 时, 酒液的透光率仅提高 1.5%, 而枸杞多糖含量(见图 4)和色泽会继续大幅度降低。402nm 处的吸光值随着皂土添加量的提高而逐渐降低, 说明皂土能吸附枸杞酒中的色素类物质。酒中适量的色素类物质对增强酒的风味有益, 如枸杞色素中的类胡萝卜素, 本身就是功能成分, 所以在澄清时

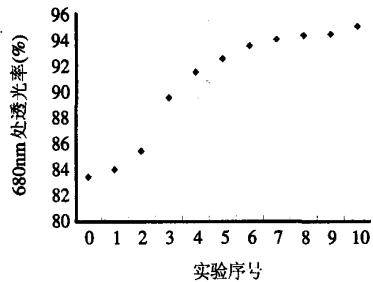


图1 皂土添加量对枸杞酒澄清效果的影响

Fig.1 Effect of bentonite on the transparency of LB wine

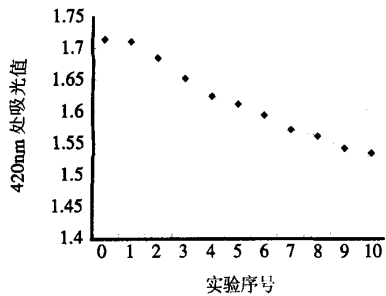


图2 皂土添加量对枸杞酒色泽的影响

Fig.2 Effect of bentonite on the transparency of LB wine

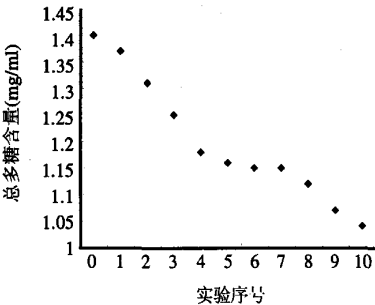


图4 皂土不同添加量对枸杞酒中总多糖含量的影响

Fig.4 Effect of bentonite on the polysaccharide

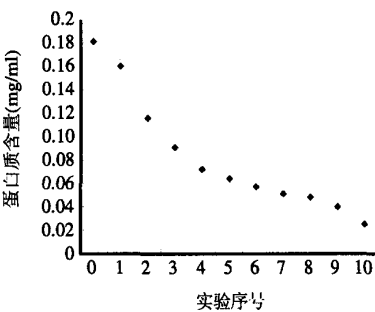


图5 皂土不同添加量对枸杞酒中蛋白质含量的影响

Fig.5 Effect of bentonite on the protein

要尽量多的保留枸杞酒的色素物质。综上所述,皂土用量为2.2mg/ml时透光率达到93%以上,颜色变化较小,所以选择该添加量较为合适。

2.1.2 皂土添加量对枸杞酒各种成分含量影响的研究

酚类和蛋白质在酒中带正电荷,皂土吸水膨胀会形成稳定的带负电荷的胶体悬浮物,正负电荷吸引从而将酚类、蛋白质吸附沉淀除去。由图3、4、5可以看出皂土在澄清的过程中对多酚、蛋白质的清除能力较强,对多糖也有一定的去除能力。皂土用量由0mg/ml增至5mg/ml的过程中,总酚由1.5mg/ml降至0.83mg/ml,总多糖由1.4mg/ml降至1.04mg/ml,蛋白质由0.18mg/ml降至0.025mg/ml,去除率分别为44.6%、25.7%和86.1%,表明皂土对蛋白质的去除率最高,对总酚的去除率次

之,对总多糖的去除率最低。另外研究表明蛋白质和多酚含量高的酒在长期贮藏过程中,蛋白质和多酚会发生缩合反应形成微小颗粒,进而聚合成较大颗粒产生浑浊。所以皂土能够有效除去蛋白质和酚类物质,对避免后期浑浊有益。

枸杞多糖作为枸杞酒的主要功能成分之一,是应该保留的物质,但其分子量比较大,在澄清过程中很容易被澄清剂吸附或者拖带而沉降。由图5可知,用皂土澄清枸杞酒,使枸杞酒的透光率达到95%以上时,其总多糖的去除率仅为25.7%,可见皂土既能有效澄清枸杞酒,又能较好的保留枸杞多糖。

图6为不同皂土添加量对枸杞酒总硬度的影响曲线,可见皂土的添加量越大,酒的硬度越高。原酒的硬度为37°,皂土添加量为5mg/ml的10号样硬度提高

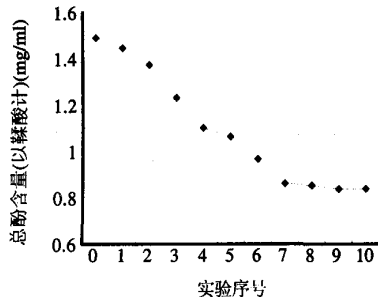


图3 皂土添加量对枸杞酒中多酚含量的影响

Fig.3 Effect of bentonite on the polyphenol

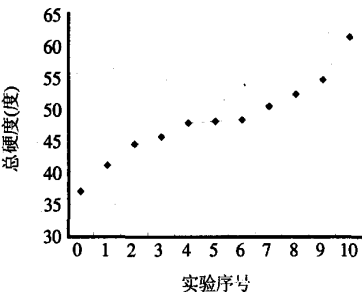


图6 皂土添加量对硬度影响曲线图

Fig.6 Effect of bentonite on the rigidity

到 60°, 说明加大皂土用量, 会增加酒中金属离子的含量。金属离子会与酒中的酚类物质形成沉淀, 尤其是 Ca^{2+} 很容易与多酚形成络合物而沉淀下来, 因此皂土添加量过大, 可能会因为金属离子含量的增加而导致又一类型的浑浊。所以皂土的添加量应控制在合适范围内, 综合考虑以 2.2mg/ml 为佳。

2.2 壳聚糖澄清枸杞酒的研究

2.2.1 壳聚糖的处理方式对枸杞酒澄清的影响

壳聚糖由于加工工艺的不同, 有可溶性壳聚糖与不溶性壳聚糖之分, 不溶性壳聚糖多用于澄清使用, 故此文选择脱乙酰度为 91.7% 的不溶性壳聚糖进行研究。由图 7 中两种添加方式对澄清效果的影响曲线可以看出, 壳聚糖溶胀后再添加, 其澄清效果较好, 添加量相同时, 壳聚糖溶胀后添加比直接添加固体壳聚糖枸杞酒的透光率高。壳聚糖溶胀后随着添加量的增加, 透光率有先增加而后降低的趋势, 添加量达到 0.3mg/ml 时, 透光率可达到 90%, 添加量增至 0.6mg/ml 时达到最大值 90.5%, 而后再提高用量会自身形成粘稠的胶状物致使透光率降低。直接添加未经处理的壳聚糖固体, 枸杞酒透光率由原酒的 85% 提高至 89% 以后, 透光率趋于稳定。所以在以后澄清的过程中要首先使壳聚糖溶胀。

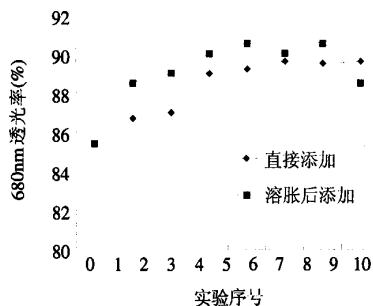


图 7 壳聚糖处理方式对澄清度的影响曲线

Fig.7 Effect of chitosan's adding methods on transparency

由于壳聚糖本身是一种多糖具有粘性, 因此澄清效果不如想象的那么好, 单独使用时不能使透光率达到所希望的程度, 由 2.2.2 中枸杞酒的成分检测也可以看出, 其对蛋白质和总酚的去除能力不强。但该澄清剂的用量很少, 澄清速度较快。

2.2.2 壳聚糖添加量对枸杞酒色泽及各种成分含量的影响

在壳聚糖澄清过程中枸杞酒的色泽会稍微下降, 由图 8 可以看出壳聚糖的添加量由 0 提高到 0.6mg/ml 时, 402nm 处吸光值仅降低 0.1, 肉眼观察颜色无明显变化。图 9 为硬度和多酚含量随壳聚糖添加量的变化曲线, 随着壳聚糖含量的增加, 酒的硬度提高了 12%, 远远低于由皂土引起的硬度增加量。总酚含量有先降低而后增加的趋势, 其对多酚的总去除率很低, 仅为 8.8%。图 10 为总多糖和蛋白质随着壳聚糖含量增加的变化曲线,

二者都呈降低的趋势。其对多糖的去除率为 15.1%, 对蛋白质的去除率为 11.6%。可见壳聚糖去除多酚、蛋白质的能力都很差, 会有大量的多酚、蛋白质残余, 因此壳聚糖对枸杞酒的澄清效果不如皂土好。建议应用壳聚糖澄清酒液时和别的澄清剂联合使用。

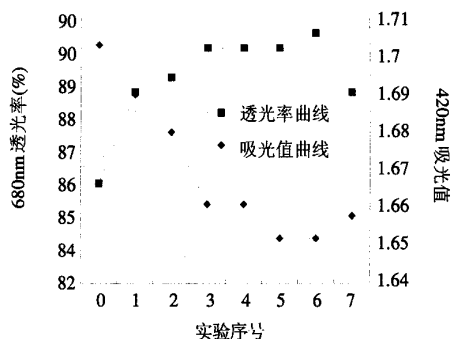


图 8 壳聚糖添加量对枸杞酒澄清度和色泽的影响

Fig.8 Effect of chitosan on transparency and color

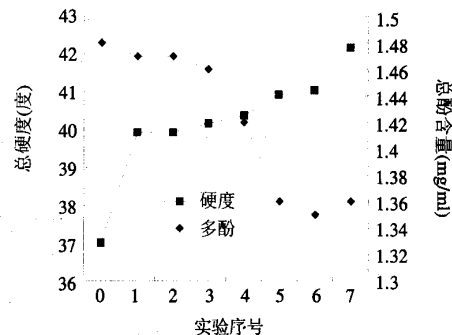


图 9 壳聚糖添加量对枸杞酒硬度和多酚含量的影响曲线

Fig.9 Effect of chitosan on rigidity and polyphenol

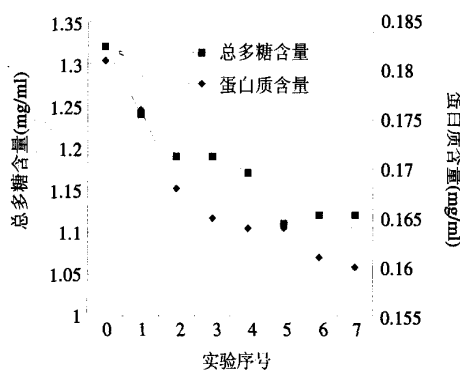


图 10 壳聚糖添加量对总多糖及蛋白质含量的影响

Fig.10 Effect of chitosan on polysaccharide and protein

2.3 ZTC1+1 澄清剂对枸杞酒澄清效果影响的研究

2.3.1 ZTC1+1 澄清剂 A、B 组分添加顺序对澄清效果的影响

ZTC1+1 澄清剂由两部分组成, 一组分起主絮凝作用, 另一组分起辅助絮凝作用, 因而大大加快了澄清过

表2 ZTC1+1天然澄清剂添加量对枸杞酒各种成分含量及色泽的影响
Table 2 Effect of ZTC1+1 on components, color and transparence

检测指标	0	1	2	3	4	5	6
680nm处透光率	82.3	90.3	90.5	90.85	91.35	91.45	91.45
402nm吸光值	1.713	1.642	1.639	1.628	1.618	1.614	1.599
总硬度(度)	35.44	34.99	35.28	35.28	35.28	35.12	35.16
总酚含量(mg/ml)	1.486	1.31	1.286	1.281	1.25	1.256	1.254
多糖含量(mg/ml)	1.32	1.1	1.09	0.98	0.96	0.93	0.92
蛋白质含量(mg/ml)	0.168	0.16	0.1585	0.152	0.161	0.16	0.153

程,比传统澄清剂快2~5倍。起主絮凝作用的组分先添加,辅助絮凝作用的组分后添加,而且前者是后者的二倍。但根据被澄清物质pH值和成分的不同,A、B两组分的絮凝作用不同,即添加顺序不同。故此本文首先对A、B两组分的添加顺序进行研究,图11为A、B添加顺序不同对澄清效果的影响曲线,可以看出先添加B组分混合均匀后再添加A组分,比先添加A组分混合均匀后再添加B组分澄清效果好。每个添加量上前者的透光率都高于后者。所以下面的研究采用先B后A的顺序。

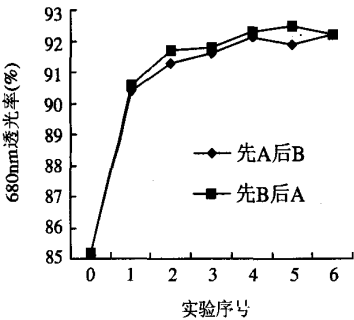


图11 不同添加顺序对澄清效果的影响

Fig.11 Effect of adding sequence of ZTC1+1 on trans-
parence

2.3.2 ZTC1+1澄清剂不同组分用量对澄清效果的影响
表2为ZTC1+1澄清剂添加量改变时透光率、吸光值及各种成分含量的变化表。随着澄清剂添加量的增加透光率先增加而后趋于稳定,澄清剂用量较少澄清速度快。当B组分含量0.2mg/ml、A组分0.1mg/ml时透光率已达到90.3%,之后提高澄清剂用量透光率提高很少。随着添加量的增加,色泽变化很小,当B组分用量达到0.4mg/ml、A组分0.2mg/ml时,色泽损失率为6.5%。该澄清剂几乎不改变酒的硬度,说明引入的金属离子少。

多酚、蛋白质均有少量损失,而多糖的损失相对较高。在本实验的添加量范围内,总酚、蛋白、总多糖的最大损失率分别为:16%、9.5%、30.3%。总体看来ZTC1+1天然澄清剂澄清枸杞酒有澄清速度快、澄清剂用量少、使用简单的优点,但是单独使用这种澄清剂,蛋白和多酚去除率低,贮存过程中可会形成二次浑浊。

3 结 论

三种澄清剂对枸杞酒的澄清速度都很快,澄清效果均非常明显。皂土比壳聚糖和ZTC1+1澄清剂对枸杞酒的澄清效果好、澄清剂的用量大。从透光率看三种澄清剂中只有皂土能使枸杞酒的透光率达到93%以上,壳聚糖和ZTC1+1澄清剂只能使透光率达到90.5%和91.4%。皂土对蛋白质和总酚的去除率分别为86.1%和44.6%,其它两种澄清剂,壳聚糖的去除率为11.6%和8.8%,ZTC1+1的去除率为9.5%和16%。以上数据说明皂土对枸杞酒中蛋白质和多酚的去除能力很强,明显高于后两种澄清剂。由于多酚和蛋白质的大量去除,皂土澄清后枸杞酒的贮藏稳定性比壳聚糖和ZTC1+1澄清剂好。

三种澄清剂对枸杞酒中多糖均有去除作用,皂土对枸杞酒中多糖的去除率高于壳聚糖,而低于ZTC1+1澄清剂。从枸杞酒的功能和澄清度两个方面来看,在实际生产中应该选择皂土作为澄清剂,其既有很好的澄清效果又能较好的保留枸杞多糖。皂土的添加量以2.2mg/ml为好。

参考文献:

[1] 朱宝镛. 葡萄酒工业手册[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 1995. 314-324.
[2] 李忠, 李谨伟, 张声华. 配制型枸杞酒的澄清方法研究[J]. 食品工业科技, 1998, (1): 6-9.
[3] 陆晓滨, 赵祥忠, 刘庆军. 干酵母发酵生产枸杞酒的研究[J]. 酿酒, 2003, 30(1): 78-80.
[4] Sandipan Chatterjee et al. Clarification of fruit juice with chitosan[J]. Process Biochemistry, 2004, 39: 2229-2232.
[5] Ricardo B Ferreira, et al. The wine proteins[J]. Food Science and Technology, 2002, 12: 230-239.
[6] Singleton V L, Rosso J A. Colorimetry of total phenolics with phosphonolybdic - Phosphotungstic acid reagents[J]. Am J Enol Vitic, 1965, 16(3): 144.
[7] 何照范, 张迪清. 保健食品化学及其检测技术[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 1998. 70-71.
[8] 宋晓伟, 康健, 林滢. 改良的考马斯亮兰 G-250 染色法简便快速测定微量蛋白浓度[J]. 洛阳医学专报, 1997, 16(3): 150-152.
[9] 技术监督行业工人技术考核培训教材编委会. 白酒果酒黄酒检验技术[M]. 北京: 中国计量出版社, 1997. 25-27.