

# 酸改性凹凸棒石对红葡萄酒澄清工艺优化

史经略, 王传荣

(江苏食品职业技术学院生物工程系, 江苏 淮安 223003)

**摘 要:** 利用酸改性凹凸棒石对红葡萄酒原酒进行澄清。主要考察酸的种类和浓度对凹凸棒石改性后对葡萄酒澄清的影响及凹凸棒石的添加量、不同澄清时间、不同澄清温度条件下葡萄酒的澄清效果。在单因素试验基础上结合响应面法对葡萄酒澄清工艺进行优化研究, 确定澄清工艺最佳条件。结果表明: 以 3mol/L 硫酸对凹凸棒石进行改性后对红葡萄酒的澄清效果较好, 凹凸棒石添加量 0.56g/L、澄清温度 19℃、处理时间 11.2h, 在此条件下获得澄清度为 90.6%, 葡萄酒的稳定性好。

**关键词:** 凹凸棒石; 葡萄酒; 澄清度; 色度; 响应面法; 花色素苷

## Process Optimization for Red Wine Clarification Using Acid Modified Attapulgite

SHI Jing-lüe, WANG Chuan-rong

(Department of Bioengineering, Jiangsu Food Science College, Huai'an 223003, China)

**Abstract:** Acid modified attapulgite was used to clarify red wine. The clarification efficiency of red wine was evaluated through examining the effects of attapulgite addition amount, clarification time and clarification temperature. The optimal clarification conditions of red wine were explored through combinatorial method of single-factor test and response surface methodology (RSM). Results indicated that attapulgite modified by 3 mol/L sulphuric acid could provide a better clarification effect and the optimal clarification conditions were attapulgite addition amount of 0.56 g/L, clarification temperature of 19 °C and clarification time of 11.2 h. The clarity of red wine was achieved up to 90.6% under the optimal conditions and the clarified red wine exhibited an excellent stability.

**Key words:** attapulgite; red wine; clarity; color; response surface methodology; anthocyanin

中图分类号: TS262.6

文献标识码: A

文章编号: 1002-6630(2011)04-0042-07

澄清度是葡萄酒的外观质量的重要指标, 浑浊的葡萄酒其口感质量一般也较差。通常情况下, 澄清的葡萄酒应具有光泽。优良的葡萄酒必须澄清、透明(色深的红葡萄酒例外)、光亮。在生产上通常需要通过人工方式, 加速葡萄酒陈酿过程中的沉淀和絮凝反应。目前, 葡萄酒的澄清主要是用助滤材料如明胶、皂土、PVPP(交联聚维酮)和一些酶类等物质进行脱胶。红葡萄酒中含有微量的蛋白质, 但是其在葡萄酒的酿制过程中却扮演着非常重要的角色<sup>[1]</sup>; 红葡萄酒中主要的色素物质是花色素类, 花色素是黄酮的一种, 所有的花色素都具有 2- 苯基 - 苯并吡喃阳离子结构<sup>[2]</sup>。葡萄酒中蛋白质和一些色素的存在对葡萄酒的稳定性有很大的影响。

凹凸棒石(attapulgite)又称坡缕石(palygorskite), 是一种层链状结构的含水富镁铝硅酸盐黏土矿物, 在矿物学上隶属于海泡石族。其理想分子式为 $(\text{Mg}, \text{Al}, \text{Fe})_5\text{Si}_8\text{O}_{20}$

$(\text{HO})_2(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , 理论的化学成分质量分数为  $\text{SiO}_2$  56.96%、 $(\text{Mg}, \text{Al}, \text{Fe})\text{O}$  23.83%、 $\text{H}_2\text{O}$  19.21%。凹凸棒石在水溶液中呈弱碱性, 用电位计法可以测出其 pH 值在 8~9 之间。凹凸棒石是由众多的硅氧四面体和铝氧八面体的晶格组成, 晶格中的  $\text{Al}^{3+}$  或  $\text{Si}^{4+}$  有一部分被  $\text{Mg}^{2+}$  或  $\text{Ca}^{2+}$  取代而使黏土晶格带负电荷, 为维护电中性, 黏土表面吸附一些正离子, 这些正离子在水介质中因水化而解离, 于是黏土颗粒会带负电荷。此外, 凹凸棒石还具有较强的吸附作用<sup>[3]</sup>, 凹凸棒石具有特殊纤维状晶体形态结构<sup>[4-5]</sup>, 具有较大比表面积, 因此, 凹凸棒石可通过范德华力和正负电荷吸引来吸附酒类、饮料等中的蛋白质、色素、单宁等悬浮微粒, 从而出现絮状沉淀, 通过沉降过滤以达到澄清效果。凹凸棒石特殊的纤维结构、不同寻常的胶体、吸附等性能, 被广泛应用于化工、轻工、农业、纺织、建材、地质勘探、铸造、

收稿日期: 2010-05-03

基金项目: 江苏省大学生实践创新项目(J0915)

作者简介: 史经略(1969—), 男, 副教授, 硕士, 主要从事发酵食品研究。E-mail: sjlyzh@163.com

硅酸盐工业、原子能工业、环保及制药等领域,有“千土之王”、“万用之土”等<sup>[6-12]</sup>美誉。1990年朱振海等<sup>[13]</sup>根据《食品卫生法》、《食品安全性毒理学评价程序(试行)》等法规要求,对凹凸棒石的卫生安全性进行了科学评价,实验证明,凹凸棒石是一种安全性较高的新型天然吸附剂、饲料添加剂等,与粉末活性炭、硅藻土等一样,能够作为食品加工助剂,供食品、饲料加工工业选用。因此凹凸棒石用作葡萄酒的澄清剂是安全可靠的。但有关用凹凸棒石对葡萄酒澄清的研究还未见报道。

本实验根据凹凸棒石的结构特点,对其改性条件和改性后的凹凸棒石对于葡萄酒的澄清性能进行研究。以期能够为凹凸棒石在葡萄酒行业广泛应用提供更多的参考数据。

## 1 材料与方法

### 1.1 材料与试剂

凹凸棒石产自江苏盱眙;红葡萄酒原酒 江苏食品职业技术学院生物工程系葡萄酒车间酿制;盐酸、硝酸、硫酸、氢氧化钠、柠檬酸等均为分析纯。

### 1.2 仪器与设备

756MC 紫外-可见分光光度计、PHSJ-4A 型酸度计、PHS-3C 型精密 pH 计、HC-TPH-1 托盘天平 上海精密科学仪器有限公司;HHS 型电热恒温水浴锅 上海博迅实业有限公司医疗设备厂;800 离心沉淀器 上海手术器械厂;BS110S 电子分析天平 北京赛多利斯天平有限公司;SHZ-III 型真空泵 上海亚荣生化仪器厂;1200 液相色谱 美国安捷伦公司;BCD-278YM 容声电冰箱 广东科龙(容声)集团有限公司。

### 1.3 方法

#### 1.3.1 凹凸棒石改性

称取一定量经预处理后的凹凸棒石,按固液比 1:20 (g/mL),分别加入 1、2、3、4、5、6、7、8 mol/L 硫酸、硝酸和盐酸,30℃ 恒温振荡 60 min,真空抽滤并用蒸馏水冲洗,至洗液 pH 值达中性为止;将改性的凹凸棒石烘干,研磨至 100 目以下,密封保存,即得到分别经硫酸、硝酸和盐酸改性处理的凹凸棒石。

#### 1.3.2 凹凸棒石悬浮液制备

称取改性凹凸棒石 5 g 于 100 mL 烧杯中,用蒸馏水溶解,搅拌均匀,转移至 100 mL 容量瓶定容。即获得 50 g/L 凹凸棒石悬浮液。

#### 1.3.3 酸改性凹凸棒石吸附能力实验

用移液管分别移取经不同种类和浓度酸改性后的凹凸棒石悬浮液 0.1 mL 添加到 24 个 25 mL 比色管中,分别添加 10 mL 酒液混匀(即凹凸棒石质量浓度 0.5 g/L),20℃

振荡 10 h 离心分离,取上清液测定色度和澄清度。

#### 1.3.4 改性凹凸棒石添加量实验

用移液管分别移取经 3 mol/L 硫酸改性的凹凸棒石悬浮液 0.0、0.1、0.2、0.3、0.4、0.5、0.6、0.7、0.8、0.9 mL 于 10 个 250 mL 碘量瓶中,分别添加 50 mL 酒液混匀(即凹凸棒石质量浓度 0.0、0.1、0.2、0.3、0.4、0.5、0.6、0.7、0.8、0.9 g/L),20℃ 振荡 10 h 离心分离,取上清液测定色度、澄清度、花色素苷和原花青素含量。

#### 1.3.5 改性凹凸棒石对葡萄酒澄清度、色度、花色素苷和原花青素吸附随时间的动态变化

考察随时间的变化,凹凸棒石对澄清度、色度、花色素苷和原花青素作用效果,并找出不同时间与澄清度、色度之间的对应关系。取 750 mL 酒液加入 7.5 mL 凹凸棒石悬浮液(质量浓度 0.5 g/L),在 20℃ 振荡,分别在 0、1、2、4、6、8、10、12、14、16、18 h 取 50 mL 样品,离心分离取上清液测定结果。

#### 1.3.6 不同温度对葡萄酒澄清度、色度、花色素苷和原花青素的影响

考察随温度变化,凹凸棒石对葡萄酒澄清度和色度的作用效果,找出凹凸棒石作用的最佳温度。取 7 个 250 mL 碘量瓶分别加入 0.5 mL 凹凸棒石悬浮液,再加入 50 mL 酒液混匀,分别放在 10、15、20、25、30、35、40℃ 水浴中振荡 10 h 取出,离心分离取上清液测定结果。

#### 1.3.7 凹凸棒石对葡萄酒澄清效果的响应面法试验

在单因素试验基础上,选取影响葡萄酒澄清的主要因素凹凸棒石添加量、处理时间、处理温度为自变量,以澄清度、花色素苷为响应值,根据 Box-Behnken 中心组合试验设计原理设计三因素三水平的响应面分析试验,其中 12 个点为析因点,5 个为零点,因素水平见表 1。

表 1 凹凸棒石对葡萄酒澄清效果的响应面法试验因素水平及编码  
Table 1 Factors, levels and codes of response surface design

水平	因素		
	X <sub>1</sub> 凹凸棒石添加量/(g/L)	X <sub>2</sub> 处理时间/h	X <sub>3</sub> 处理温度/℃
-1	0.4	8	15
0	0.5	10	20
1	0.6	12	25

#### 1.3.8 指标测定

澄清度测定:用 680 nm 波长处的透光率表示;色度测定<sup>[14]</sup>:用 420、520 nm 和 620 nm 波长处 3 者吸光度之和表示;花色素苷的测定:HPLC 法<sup>[15]</sup>;原花青素测定:低浓度香草醛盐酸比色法<sup>[16]</sup>。

#### 1.3.9 葡萄酒感官评分标准

葡萄酒的感官质量主要包括酒的色泽、澄清度、香气、滋味和典型性 5 个方面,如表 2 所示。

表2 葡萄酒感官评分标准  
Table 2 Sensory evaluation criteria of red wine

项目	评分标准	得分
色泽	紫红、深红、宝石红、瓦红、砖红、黄红、棕红、黑色红	5
澄清度	澄清透明、有光泽、无明显悬浮物	5
香气	具有纯正、优雅、愉悦和谐的果香与酒香	30
滋味	酒体丰满、醇厚协调、舒服爽口	40
典型性	典型完美、风格独特、优雅无缺	20

## 2 结果与分析

### 2.1 凹凸棒石改性酸种类和浓度的确定

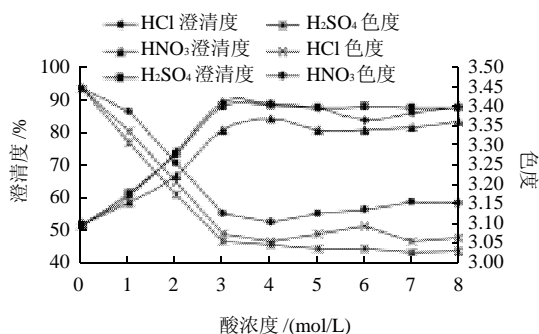


图1 酸种类与浓度对凹凸棒石澄清能力的影响  
Fig.1 Effects of acid type and concentration on clarification capacity of attapulgite

从图1可见,利用不同的酸对凹凸棒石进行改性,盐酸和硫酸对凹凸棒石改性后的吸附性能相似,而硝酸对凹凸棒石改性后凹凸棒石的吸附性能要比盐酸和硫酸对凹凸棒石的改性后的差一些,从酸浓度对改性的影响看,开始随着酸浓度的增加吸附性能都快速增加,但当酸的浓度超过3mol/L以后,硫酸改性后的凹凸棒石吸附能力能基本不再增加,而经盐酸和硝酸改性后的凹凸棒石其吸附能力有些下降。从实验可以看出,3mol/L盐酸和3mol/L硫酸对凹凸棒石改性时效果最佳,但考虑到经济性,硫酸的价格要比盐酸便宜,因此选用3mol/L硫酸作为改性剂。

### 2.2 葡萄酒澄清时改性凹凸棒石添加量的确定

由图2可见,凹凸棒石添加量与澄清速度有一定的正比关系,随凹凸棒石添加量的增多,葡萄酒澄清速度加快、澄清度高,但当达到一定值后就不再升高,其原因可能是凹凸棒石在酒中的吸附已达到平衡;凹凸棒石添加量达到0.5g/L后澄清度就不再升高;增大凹凸棒石的添加量虽然在一定程度上有助于提高葡萄酒的澄清度,但是会增加对色素的吸附;随添加量的增加,色度值及花色苷的含量呈下降趋势,而原花青素的含量随着添加量的增加变化不大,可能凹凸棒石对原花青素的吸附能力较差;并且凹凸棒石添加量增加使酒脚量

增加,加大了酒液分离的困难,造成出酒率降低。因此在葡萄酒澄清时选用凹凸棒石的最佳添加量为0.5g/L左右。

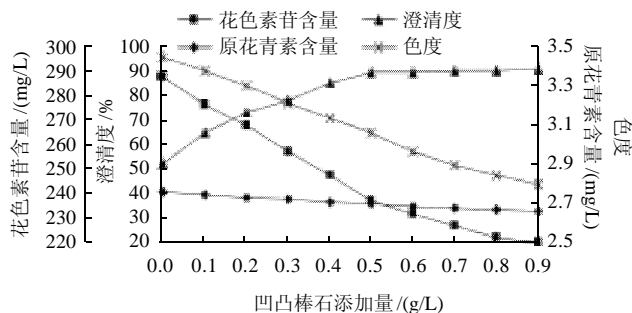


图2 凹凸棒石的添加量与葡萄酒的澄清度、色度、花色苷与原花青素的关系

Fig.2 Effect of attapulgite addition amount on clarity, color, anthocyanin and proanthocyanidins of red wine

### 2.3 凹凸棒石处理时间对葡萄酒澄清效果的影响

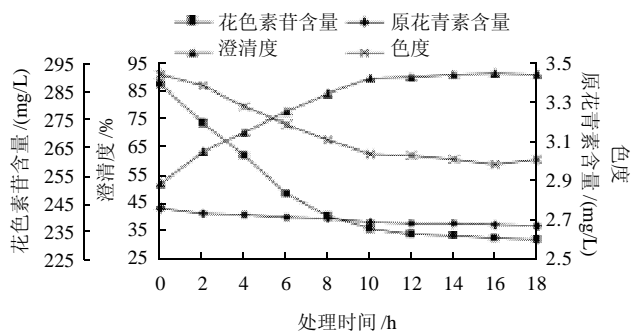


图3 凹凸棒石的处理时间对葡萄酒的澄清度、色度、花色苷与原花青素的影响

Fig.3 Effect of clarification time on clarity, color, anthocyanin and proanthocyanidins of red wine

由图3可以看出,凹凸棒石处理0~10h,澄清度、色度、花色苷含量都有很大的变化,原花青素含量变化不大;10h之后澄清度、色度、花色苷虽然也有变化,但变化不大。因为每一种吸附剂的颗粒或分子上都具有多个吸附位点,数个溶质分子可以吸附到其表面上或通过交换作用进入到颗粒内部。在葡萄酒的澄清过程中,添加吸附性澄清剂并不意味着能使被吸附溶质的浓度下降到零。当溶质的浓度降低时,进一步被吸附的倾向也降低,吸附效率也趋于降低。凹凸棒石在澄清葡萄酒原酒时主要是正负电荷的吸附和凹凸棒石表面的吸附作用,在10h时凹凸棒石对葡萄酒原酒的吸附已接近吸附平衡,随着溶质的降低,在随后的时间内,凹凸棒石的吸附倾向也降低,故10h之后葡萄酒的澄清度虽然有上升的趋势,但上升幅度不是很大;色度与花色苷随着时间的延长变化不是很明显。而原花青

素的含量始终变化不大,因而确定最佳吸附时间为10h左右。

2.4 处理温度对葡萄酒澄清的影响

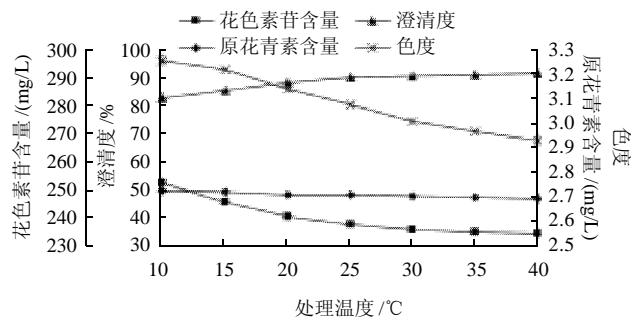


图4 凹凸棒石作用温度对红葡萄酒澄清度、色度、花色苷、原花青素的影响

Fig.4 Effect of clarification temperature on clarity, color, anthocyanin and proanthocyanidins of red wine

从图4可以明显看出,随着凹凸棒石作用温度的升高。原酒的澄清度有上升的趋势,色度、花色苷有下降趋势,但都不是太大,原花青素变化也基本不变。结合表3可以看出,处理温度在15~25℃时酒香、果香较好,但随着凹凸棒石作用温度的升高,原酒的果香味损失也呈上升趋势,综合考虑,选择15~25℃作为最适作用温度。

表3 凹凸棒石作用温度对红葡萄酒澄清效果的影响

Table 3 Effect of clarification temperature on clarification efficiency of red wine

澄清温度/℃	澄清效果
10	沉降较慢,澄清度有所提高,果香、酒香浓郁
15	沉降较快,澄清度有所提高,果香、酒香浓郁
20	澄清速度快,酒液澄清,果香、酒香浓郁
25	澄清速度快,酒液澄清,果香明显、酒香怡人
30	澄清速度快,酒液澄清,果香略减、有明显酒香
35	澄清速度快,酒液澄清,果香降低、酒香略减
40	澄清速度快,酒液澄清,果香不足、酒香减少

2.5 响应面试验结果及分析

按照 Box-Behnken 的中心组合试验设计原理进行试验,结果见表4。对表4数据进行方差分析,结果见表5。由表5回归方程各项方差分析可见,凹凸棒石添加量的一次项和二次项影响极显著,其次为处理时间的一次项和二次项影响高度显著,凹凸棒石添加量和处理时间交互项影响显著。处理温度和其他项影响不显著。失拟项 $P=0.441365 > 0.05$ ,影响不显著,说明该模型拟合程度良好,试验误差小。因此可以选用此模型来分析和预测凹凸棒石对葡萄酒澄清的工艺结果。

表4 凹凸棒石澄清葡萄酒工艺 Box-Behnken 优化试验设计方案及结果

Table 4 Box-Behnken design and corresponding results

试验号	凹凸棒石添加量/(g/L)	处理时间/h	处理温度/℃	澄清度/%	花色苷含量/(mg/L)
1	0.4	8	20	84.5	278.6
2	0.6	8	20	87.4	248.3
3	0.4	12	20	84.8	246.5
4	0.6	12	20	90.1	227.6
5	0.4	10	15	85.2	259.7
6	0.6	10	15	89.7	232.3
7	0.4	10	25	87.2	252.4
8	0.6	10	25	90.1	226.2
9	0.5	8	15	87.4	248.6
10	0.5	12	15	89.9	233.4
11	0.5	8	25	88.2	239.6
12	0.5	12	25	89.8	228.2
13	0.5	10	20	89.4	233.7
14	0.5	10	20	89.7	233.9
15	0.5	10	20	89.5	233.2
16	0.5	10	20	90.4	233.9
17	0.5	10	20	90.1	233.4

表5 澄清度回归方程各项的方差分析

Table 5 Variance analysis (ANOVA) of the fitted quadratic polynomial model for clarity

方差来源	偏差平方和	自由度	均方差	F值	P值	显著性
$X_1$	41.90484	1	41.90484	236.7505	0.000104	***
$X_1^2$	15.9695	1	15.9695	90.2232	0.000686	***
$X_2$	6.30125	1	6.30125	35.6003	0.003963	**
$X_2^2$	5.78845	1	5.78845	32.7031	0.004626	**
$X_3$	1.20125	1	1.20125	6.7867	0.059725	
$X_3^2$	0.13266	1	0.13266	0.7495	0.435478	
$X_1X_2$	1.44	1	1.44	8.1356	0.046288	*
$X_1X_3$	0.64	1	0.64	3.6158	0.130009	
$X_2X_3$	0.2025	1	0.2025	1.1441	0.345045	
失拟项	0.5925	3	0.1975	1.1158	0.441365	
纯误差	0.708	4	0.177			
总和	64.33882	16				

注: \*.影响显著,  $P < 0.05$ ; \*\*.影响高度显著,  $P < 0.01$ ; \*\*\*.影响极显著,  $P < 0.001$ 。下同。

表6 澄清度回归系数取值及分析结果

Table 6 Regression analysis results of the fitted quadratic polynomial model for clarity

因素	回归系数	纯误差	T值	P值	显著性
常数项	1.422	10.91872	0.13028	0.902633	
$X_1$	200.25	24.57667	8.14797	0.001235	**
$X_1^2$	-194.75	20.50305	-9.49859	0.000686	***
$X_2$	5.256	1.22883	4.27743	0.012874	*
$X_2^2$	-0.293	0.05126	-5.71866	0.004626	**
$X_3$	0.419	0.44385	0.94289	0.399125	
$X_3^2$	0.007	0.0082	0.86572	0.435478	
$X_1X_2$	3	1.05178	2.8523	0.046288	*
$X_1X_3$	-0.8	0.42071	-1.90153	0.130009	
$X_2X_3$	-0.023	0.02104	-1.06961	0.345045	

从表 6 可看出, 各回归系数影响显著性, 各因素经回归拟合后得到澄清度对凹凸棒石添加量、处理时间和处理温度的二次多项式回归方程为:  $Y=1.422+200.25X_1-194.75X_1^2+5.256X_2-0.293X_2^2+0.419X_3+0.007X_3^2+3X_1X_2-0.8X_1X_3-0.23X_2X_3$ 。

表 7 花色素苷含量回归方程各项方差分析

Table 7 Variance analysis of anthocyanin

方差来源	偏差平方和	自由度	均方差	F 值	P 值	显著性
$X_1$	2535.683	2	1267.841	1208.29	0	***
$X_2$	107.111	2	53.555	51.04	0.000067	***
$X_3$	1.749	2	0.874	0.833	0.473519	
$X_1X_2$	2.89	1	2.89	2.754	0.140957	
$X_1X_3$	0.36	1	0.36	0.343	0.57644	
$X_2X_3$	0.01	1	0.01	0.01	0.924968	
误差	7.345	7	1.049			
总和	2667.702	16				

从表 7 花色素苷的方差分析可见, 凹凸棒石添加量和处理时间对花色素影响极显著, 处理温度和交互项影响则不显著。

表 8 花色素苷含量回归系数取值及分析

Table 8 Regression analysis of a full second-order polynomial model for anthocyanin content

因素	回归系数	纯误差	T 值	P 值	显著性
常数项	989.00	69.3774	14.2554	0.000141	***
$X_1$	-2456.00	236.7063	-10.3757	0.000487	***
$X_1^2$	2142.50	220.7558	9.7053	0.000631	***
$X_2$	-41.60	9.6475	-4.3120	0.012526	*
$X_2^2$	0.94	0.4325	2.1819	0.094540	
$X_3$	-4.54	1.7558	-2.5858	0.060956	
$X_3^2$	0.01	0.0094	0.7408	0.499971	
$X_1X_2$	101.75	24.2687	4.1926	0.013777	*
$X_1^3$	-1.00	0.8570	-1.1669	0.308065	
$X_1^2X_2$	-77.50	17.1391	-4.5218	0.010644	*
$X_1X_3$	16.60	6.8728	2.4153	0.073132	
$X_1^2X_3$	-16.00	6.8557	-2.3338	0.079915	
$X_2X_3$	-0.01	0.0242	-0.2063	0.846643	

由表 8 可见各回归系数的影响显著性, 各因素经回归拟合后得到花色素含量对凹凸棒石添加量、处理时间和处理温度的三次多项式回归方程为:

$$Y=989-2456X_1+2142.5X_1^2-41.6X_2+0.94X_2^2-4.54X_3+0.01X_3^2+101.17X_1X_2-X_1^3-77.5X_1^2X_2+16.6X_1X_3-16X_1^2X_3-0.01X_2X_3$$

凹凸棒石添加量、处理时间和处理温度对葡萄酒澄清度和花色素苷含量的响应面分析如图 5~10 所示。

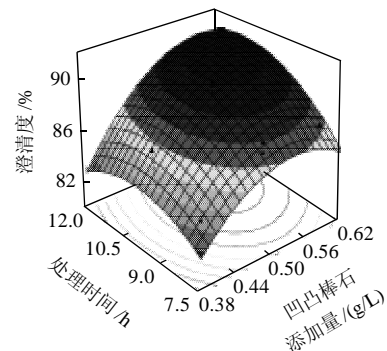


图 5 处理时间与凹凸棒石添加量对澄清度的影响  
Fig.5 Effect of cross-interaction between clarification time and attapulgite addition amount on clarity of red wine

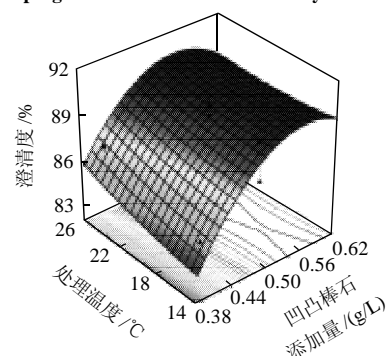


图 6 处理温度与凹凸棒石添加量对澄清度的影响  
Fig.6 Effect of cross-interaction between clarification temperature and attapulgite addition amount on clarity of red wine

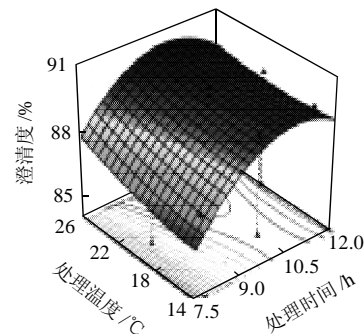


图 7 处理温度与处理时间对澄清度的影响  
Fig.7 Effect of cross-interaction between clarification temperature and clarification time on clarity of red wine

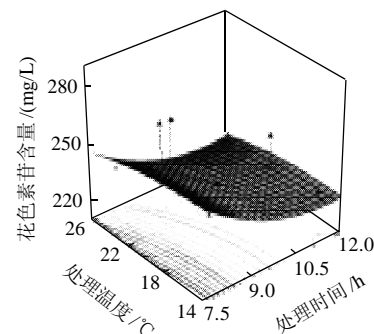


图 8 处理时间与处理温度对花色素苷含量的影响  
Fig.8 Effect of cross-interaction between clarification time and clarification temperature on the content of anthocyanin in red wine

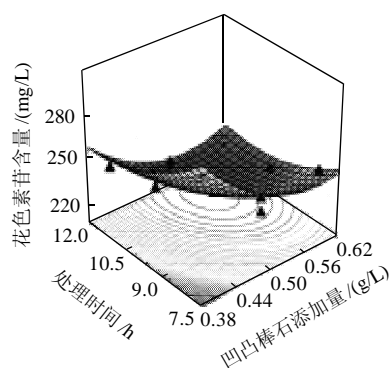


图9 处理温度与凹凸棒石添加量对花色素苷含量的影响

Fig.9 Effect of cross-interaction between clarification temperature and attapulgite addition amount on the content of anthocyanin in red wine

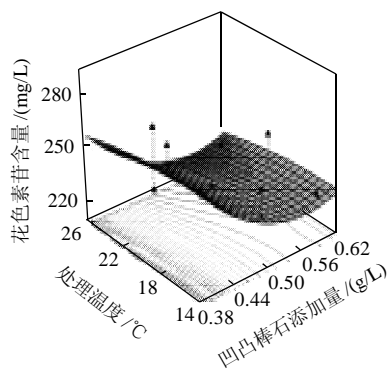


图10 处理温度与处理时间对花色素苷含量的影响

Fig.10 Effect of cross-interaction between clarification temperature and clarification time on the content of anthocyanin in red wine

由图5~7可见,葡萄酒的澄清度随着凹凸棒石添加量和处理时间上升先增大然后趋于平缓。处理温度对葡萄酒澄清度影响比较平缓,随着温度的升高澄清度升高但不太显著。由图8~10可以看出,花色素苷开始随着凹凸棒石添加量的增加其含量迅速降低其后处理平缓,随着处理时间的延长花色素苷的含量下降没有随着凹凸棒石添加量变化迅速。处理温度对花色素苷含量的影响不大。从响应面分析可知在能达到澄清度要求的前提下尽量减少凹凸棒石添加量和处理时间,尽量使葡萄酒中保留更多的花色素苷。进一步用 Statistica 软件对试验模型进行典型性分析,以获得最好澄清度时各处理条件。经分析得:  $X_1=0.56\text{g/L}$ 、 $X_2=11.2\text{h}$ 、 $X_3=19^\circ\text{C}$ ,即在凹凸棒石添加量  $0.56\text{g/L}$ 、处理时间  $11.2\text{h}$ 、处理温度  $19^\circ\text{C}$  时所得葡萄酒澄清度为  $90.6\%$ 。

为了检验模型预测的准确性,在最优条件下进行3组平行实验,所得葡萄酒澄清度分别为  $90.45\%$ 、 $90.56\%$ 、 $90.63\%$  平均值为  $90.55\%$  (预测值和实测平均值之间误差  $0.055\%$ )。所得的回归方程的最大预测值与验证值非常接近,说明回归方程能较真实地反映各筛选因素的影响,

建立的模型与实际情况比较吻合。

## 2.6 酸改性凹凸棒石处理对红葡萄酒品质的影响

### 2.6.1 不同澄清剂处理红葡萄酒稳定性实验

表9 澄清后的红葡萄酒稳定性实验

Table 9 Stability experiments of clarified red wine

澄清方法	热处理	冷处理	稳定期(自然存放)
果胶酶澄清法	+	+	4个月内出现微混浊
壳聚糖澄清法	-	-	5个月内未见混浊
皂土澄清法	-	-	5个月内未见混浊
凹凸棒石澄清法	-	-	5个月内未见混浊

注: +, 越多表明混浊越明显; -, 表示变化不明显。

从表9可见,果胶酶法冷热处理实验结果为阳性,说明此法澄清后仍有装瓶后出现酒液混浊的可能。壳聚糖法、皂土法、凹凸棒石法冷热处理实验均为阴性,能有效地防止二次混浊现象的发生;自然存放稳定期为5个月未见混浊,基本可以保证红葡萄酒装瓶后不发生混浊。

### 2.6.2 改性凹凸棒石处理对红葡萄酒主要理化指标的影响

表10 凹凸棒石澄清对红葡萄酒主要理化指标的影响

Table 10 Effects of different clarification agents on major physical and chemical indices of red wine

项目	澄清前酒液	澄清方法		
		壳聚糖	皂土	凹凸棒石
总固形物/(g/L)	21.1	20.4	20.5	20.5
酒精度/%	11.9	11.6	11.5	11.5
还原糖/(g/L)	2.76	2.74	2.75	2.75
总酸/(g/L)	6.94	6.82	6.79	6.75
挥发酸/(g/L)	0.44	0.42	0.43	0.43
总 $\text{SO}_2$ /(mg/L)	68	61	63	62
游离 $\text{SO}_2$ /(mg/L)	32	28	27	29
pH	3.46	3.48	3.46	3.46
色度	3.43	3.16	3.17	3.09
花色素苷/(mg/L)	287.6	241.3	239.4	231.5
原花青素/(mg/L)	2.76	2.734	2.718	2.754
单宁/(g/L)	1.42	1.41	1.40	1.39
稳定性	-	稳定	稳定	稳定

注: 3种澄清方法均在最佳澄清条件下澄清后进行比较。

由表10可看出,凹凸棒石澄清法澄清后总固形物含量  $20.5\text{g/L}$ ,与壳聚糖法和皂土法相比变化不大;还原糖含量没有明显变化;总酸含量与原酒基本相同,与皂土法相比,酸度差别不大( $\text{pH}3.46$ ),基本与原酒相同,因此凹凸棒石澄清法对酸度的影响不大;花色素苷含量、色度与壳聚糖法及皂土法相比下降稍严重。这是因为凹凸棒石对色素类物质吸附程度稍大,但仍能保持红葡萄酒的色泽不损失过大。原花青素含量、总  $\text{SO}_2$  和

游离  $\text{SO}_2$  稍微减少。综合比较结果可见,凹凸棒石澄清法对原葡萄酒的主要成分影响不大。其处理效果与壳聚糖法及皂土法相当。

### 2.6.3 改性凹凸棒石处理对红葡萄酒感官品质的影响

根据表 2 的感官评定评分标准分别采用果胶酶澄清法、壳聚糖澄清法、皂土澄清法和凹凸棒石澄清法于最佳条件下进行原酒的澄清后,取澄清的酒液进行感官评定。评定结果如表 11 所示。

表 11 澄清方法对葡萄酒感官评定效果的比较  
Table 11 Sensory evaluation of red wine

项目	原酒	果胶酶法	壳聚糖法	皂土法	凹凸棒石法
色泽	5	5	5	5	5
澄清度	3	4	5	5	5
香气	28	25	26	26	26
滋味	28	35	37	37	37
典型性	16	17	19	18	19
总计	80	86	92	91	92

由表 11 可见,澄清后的综合感官效果壳聚糖澄清法、皂土澄清法、凹凸棒石澄清法相当都优于果胶酶澄清剂法。

## 3 结 论

用 3mol/L 硫酸处理得到的改性凹凸棒石对葡萄酒的澄清效果较好,并且澄清葡萄酒的稳定性好。在葡萄酒的澄清过程中,在凹凸棒石的添加量 0.56g/L、处理时间 11.2h、处理温度 19℃时,所得葡萄酒澄清度为 90.6%,对色素的吸附较少,酒的稳定性好。在最优条件下进行了 3 组平行实验,所得葡萄酒澄清度平均值为 90.55%,说明回归方程能较真实地反映各筛选因素的影响,预测值与实际情况比较吻合。增加凹凸棒石的添加量和延长

处理时间虽然有助于提高葡萄酒的澄清度,但是会增加对色素及花色素苷的吸附量,并且增加酒液分离的困难,造成出酒率降低。

## 参考文献:

- [1] MORENO-ARRIBAS M V, PUEYO E, POLO M C. Analytical methods for the characterization of proteins and peptides in wines[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2002, 458(1): 63-75.
- [2] 王璋, 许时英, 汤坚. 食品化学[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 2002: 288-289.
- [3] TARASEVICH Y I, RUPPA V A, POLYAKOV V E, et al. Ion exchange properties of a carbon-mineral sorbent based on attapulgite[J]. *Soviet Journal of Water Chemistry and Technology*, 1989, 11(5): 9-14.
- [4] SERRATOSA J M. Surface properties of fibrous clay minerals (palygorskite and sepiolite) [J]. *Developments in Sedimentology*, 1979, 27: 99-109.
- [5] Van OLPHEN H, ERIPIAT J J. Data handbook for clay materials and other non-metallic minerals[M]. New York: Pergamon Press, 1979.
- [6] 钱运华, 金叶玲, 陈振国. 凹凸棒土填充硬质聚氯乙烯塑料[J]. *塑料*, 1998, 27(2): 37-43.
- [7] 曹艳君, 王冯平. 植物油的脱色研究[J]. *沈阳化工*, 1998, 27(1): 15-17.
- [8] 陈天虎. 改性凹凸棒石粘土吸附性能对比实验研究[J]. *工业水处理*, 2000, 20(4): 27-29.
- [9] 余继发, 朱克银, 刘芳, 等. 凹凸土处理有机磷农药废水的试验[J]. *安徽化工*, 1995, 11(3): 40-43.
- [10] 张华荫, 余玲. 凹凸棒土粉在鱼类颗粒饵料加工中的应用[J]. *安徽农业科学*, 1995, 23(3): 279-281.
- [11] 王益庆, 张立群, 张慧峰, 等. 凹凸棒土橡胶纳米复合材料结构和性能研究[J]. *北京化工大学学报*, 1999, 26(3): 25-29.
- [12] 胡涛, 钱运华, 金叶玲, 等. 凹凸棒土的应用研究[J]. *中国矿业*, 2005 (10): 73-76.
- [13] 朱振海, 沈容, 李光, 等. 新型天然食品加工助剂凹凸棒石粘土安全性及毒理学研究[J]. *非金属矿*, 1990(6): 26-30.
- [14] 梁冬梅. 分光光度法测红葡萄酒的色度[J]. *中外葡萄与葡萄酒*, 2002 (3): 9-13.
- [15] 王贞强, 韩富亮, 王羽, 等. HPLC 法测定葡萄与葡萄酒中的花色素苷[J]. *河北农业大学学报*, 2008, 31(6): 59-61.
- [16] 李春阳, 许时英, 王璋. 香草醛-盐酸法测定葡萄籽、梗中原花青素含量的研究[J]. *食品科学*, 2004, 25(2): 157-161.