金属元素对葡萄酒稳定性的影响

孙东方

(黑龙江省轻工科学研究院 黑龙江 哈尔滨 150010)

摘 要: 影响葡萄酒稳定性的金属元素有铁、铜、铝、铅、钠、锌、锡和镉等。葡萄酒中金属主要来源葡萄本身的生物铁;泥土或灰尘带入铁和铜;酿酒用具;不锈钢材质所含铁的溶解;调配时酒与容器、酒泵、管路及用具接触铁、银、铝等;使用含锌器具;设备中铝或者摄取劣质皂土、明胶或鱼胶等造成铝含量超标。清除葡萄酒中金属元素的方法有氧化加胶法、麸皮处理法、亚铁氰化钾法和离子交换技术。生产中尽量减少与金属设备和器具的接触及加强生产过程检测,预防金属污染。

关键词: 金属元素; 葡萄酒; 稳定性; 影响中图分类号: TS262.6; TS261.4 文献标识码: B

文章编号:1001-9286(2005)04-0075-03

Effects of Metallic Elements on the Stability of Grape Wine

SUN Dong-fang

(Heilongjiang Light Industry Scientific Research Institute, Harbin, Heilongjiang 150010, China)

Abstract: Metallic elements such as Fe , Cu , Al , Pb , Na , Zn , Sn and Cd etc. would influence the stability of grape wine. Those metallic elements mainly came from the following sources: inherent bio Fe ; Fe and Cu in mud and dust ; Fe dissolution of stainless containers ; contact with Fe , Ag and Al in containers , wine pump and pipes during wine blending ; application of Zn-containing apparatus ; Al content in excess of standard in facilities or caused by ingestion of inferior bentonite and gelatin. The relative measures to remove metallic elements from grape wine included oxidizing gelatin-adding method , bran treatment method , potassium ferrocyanide processing method and ion-exchange technique. Besides , we should try our best to reduce the contact between metal facilities and containers in the production and strengthen production detecting to avoid metal contamination.

Key words: metallic elements; grape wine; stability; effects

葡萄酒日趋成为最受我国消费者喜爱的果酒,已经从最初单纯爱好型向营养型、保健型、享受型方面发展。葡萄酒在一特定时间内不显示不理想的物理、化学及感官的变化,则这种葡萄酒处于稳定状态。反之,即葡萄酒的稳定性受到了破坏。稳定性受破坏的葡萄酒会出现下列几种变化、①酒变成褐色或酒色破坏,②酒发生雾浊或很轻的混浊;③混浊;④沉淀;⑤味觉及气味变化,因此葡萄酒的质量下降。影响葡萄酒稳定性的因素很多,主要可分为生物性病害和非生物性病害,而非生物性病害中,金属可引起葡萄酒变质[1]。

1 影响葡萄酒稳定性的几种常见金属元素

1.1 铁

葡萄酒中所含的金属对其稳定性影响最大的为铁

和铜,特别是铁,它能引起破败病。

正常的葡萄酒是澄清透明的,患了破败病后,可改变葡萄酒的外观和颜色,产生混浊、沉淀、褪色等,严重时影响风味。

在葡萄酒生产加工过程中,若技术质量管理不善,往往会造成不同程度的污染。葡萄酒中铁含量由 $4\sim5$ mg/L 至 30 mg/L 不等,含量少时不引起破败病 8 mg/L 是分界线。在与空气接触的情况下,葡萄酒会发生轻微的混浊现象。国家标准规定:红、桃红葡萄酒的含铁量 ≤ 8 mg/L ,白、加香葡萄酒含铁量 ≤ 10 mg/L。

在白葡萄酒中,铁离子与磷酸盐形成一种不溶解的化合物磷酸铁,磷酸铁是一种白色沉淀,是最普遍的铁败坏病,也称白色败坏病。在红葡萄酒中,这种沉淀通常由铁与单宁的共凝作用引起,单宁铁的沉淀是绿色或蓝

收稿日期 2005-01-23

作者简介:孙东方(1965-),男,黑龙江人,本科,高级工程师,发表论文数篇。

色的。

在亚铁状态下,铁盐是相当稳定的,不会形成不溶解的化合物。一但铁被氧化成三价铁时,它就与磷酸盐或单宁形成络合物,所以,铁的不稳定性更重要的是取决于其氧化状态。在有机酸存在的条件下,特别是柠檬酸,这些酸可与铁离子形成可溶性的三价铁离子络合物,使不溶解的铁变为溶解,阻止了沉淀的形成。

应当注意 ,白色破坏病只能在一定的 pH 范围内才产生 ,通常 pH 值低于 3.5 时 ,这种混浊发生的机会最多。另外 ,这种破败病在低温时更易产生。

大量试验证明,在发酵过程中添加磷酸氨会使磷酸盐增加,从而引起酒的沉淀。此外在装瓶时应特别注意防止氧气的进入。

1.2 铜

当铜含量超过 0.5 mg/L 时,酒便可能产生混浊,并进而以红棕色沉淀析出于酒中。这种混浊或沉淀只在酒中不存在氧或高铁的条件下产生。如将变混或有了沉淀的酒暴露于空气中或加入过氧化氢后,混浊或沉淀重又溶解。 装瓶的葡萄酒在日光下存放,加快了这种混浊——铜败坏的形成。由此可见,铜败坏形成的机理和铁败坏形成的机理完全不同,铁发生混浊的必要条件是氧化,而铜发生混浊的必要条件是还原。

人们对铜沉淀形成的化学机理的了解要比铁少得多。目前有两种说法,一种认为硫化铜是生成沉淀的原因;另一种则认为铜和蛋白质的相互作用是形成沉淀的原因。铜沉淀是一个严重的问题,因为一般它只有在装瓶后显示出来,很难处理。

正如铁的情况一样,当铜被有机酸络合时,可阻止沉淀物的形成。同时通过除去适量的蛋白质,也可减少沉淀物形成的机会。由于光线可以促使形成沉淀,因此,最好使用棕色或绿色的瓶子,使用硫酸铜来除去酒中的硫化氢,也有可能增加铜沉淀的形成。

1.3 铝

葡萄酒中铝含量超过 5.0 mg/L pH 值在 3.8 时 ,可使酒产生混浊。发生铝不稳定性的情况很少[2]。

1.4 其他金属

铅是由于使用含铅剂喷于葡萄上而进入葡萄酒中, 也可能由于铅膜垫片而溶入酒中。

钠过量对葡萄酒的风味产生不良影响,但不致产生 混浊。

从贮酒的镀锌铁罐上摄入过量的锡和锌会引起白葡萄酒混浊,在加热时会发生锡-蛋白质沉淀。锌和锡在葡萄酒中的正常含量应少于 1.0 mg/L。锌盐有毒并有恶臭,所以葡萄酒应是无锌或接近无锌。

含镉的酒有毒,所以镉不应作葡萄酒容器的衬里, 因镉是不允许进入酒中的。

2 葡萄酒中金属离子的来源[3]

葡萄酒中金属离子主要来源于葡萄本身的生物铁,一般葡萄汁中含有 4~8 mg/L 的铁;葡萄沾了泥土或灰尘带入铁和铜;来源于酿酒用具,如破碎机、压榨机、发酵或贮酒用的水泥池,不锈钢材质差也能将其所含的铁溶解到酒中;调配半成品时,由容器、酒泵、管路及用具接触铁、银、铝等原因造成污染;使用包锌的器具,或由于和黄血盐一起加入的硫酸锌的残留都会使葡萄酒中的锌超过一般的含量;设备中铝的表面保护不当,或者摄取劣质皂土、明胶或鱼胶等造成铝含量超标。

3 清除葡萄酒中金属元素的方法

- 3.1 氧化加胶法
- 3.2 麸皮处理法
- 3.3 亚铁氰化钾法

亚铁氰化钾和铁、铜、锌等可以生成不溶性的化合物,可以除去葡萄酒中的铁、铜,是防止葡萄酒破败病的一种有效措施。在铁含量高时采用此法能达到理想的效果。

3.4 离子交换技术[4]

采用此法能有效吸附有害的金属离子,而且能吸附葡萄酒中的蛋白质、果胶质及细菌,对提高酒的稳定性有显著的效果。

3.4.1 选型与交换方式

经试验证明,苯乙烯磺酸型强酸 1 号阳离子交换树脂(R—S03 H)。采用 Na 及 H 式交换效果较为理想。阳离子交换树脂粒度要求在 40~60 目 ,质量指标应符合医药级标准 ,交换容量≥4~5 ,再生率、膨胀率、机械强度要达到国家标准 ,应有产品检验合格证。

3.4.2 交换柱

树脂装入交换柱中用量为柱容积的 2/3 为宜,交换柱上应设有压力表、窥镜、上下进出阀、排气阀、排污口。上下有筛板及分水帽,柱底有玻璃填料,柱体材质为不锈钢 304。

3.4.3 树脂的预处理

水泡:将树脂用软化水浸泡24h,使之膨胀。

碱处理:膨胀后的树脂将水沥尽,用5%NaOH浸泡4h,以一定流速流洗(约5倍于树脂重),处理后用软化水顺洗至中性。

酸处理:先用 5 %盐酸以一定流速流洗,再用 10 % 盐酸以同一流速洗至无铁离子为止(用黄血盐检查)。处 理后用软化水洗至中性。

再生:用5倍树脂体积的8%洁净食盐水再生,而 后用软化水洗至无氯离子(硝酸银检查)。

3.4.4 运行

以流速 7 L/L 树脂·h 交换 ,严防柱内有气泡 ,每次再生后的交换倍数控制在 80 倍于树脂量 , 交换品温在 10~35 $^{\circ}$ C。

3.4.5 再生

再生剂 NaCl 浓度为 $5\%\sim10\%$,HCl 为 $3\%\sim5\%$,水溶液澄清透明,无杂物,再生液用量为树脂重的 $3\sim5$ 倍。采用再生间歇与流动相结合方式,保证再生时间为 $2.5\sim3$ h. 然后才能水洗。

3.4.6 逆洗

当交换或再生操作完毕后,均须进行水洗与逆洗 (原相反方向),逆洗终点感官的测定以无再生剂或酒味 为准。

3.4.7 试验结果

颜色及口感变化:色泽稍淡,香气与口感略有逊色。如果将处理成品酒改为处理新原酒,则上述弊病将有所减轻。

4 预防金属污染的措施

- 4.1 首先要排除加工过程中含有的不合适金属,应使 摘葡萄的篮子、机械收获机、装葡萄的箱子等避免与金 属接触。
- 4.2 酿酒、贮酒、配酒所用容器必须严格达到使用标准。
- 4.3 外购原酒必须严格理化检验,符合标准后方可入库。
- 4.4 坚持清洁生产,确保产品质量。生产过程中严格工艺操作,严禁接触铁、铜、铝等用具。

4.5 从工艺技术措施中预防成品葡萄酒发生破败病。除去成品酒中过多的金属离子;采用还原处理法,加入抗坏血酸 50~100 g/L;用生成络合物防治,添加柠檬酸 0.2~0.3 g/L,原理是柠檬酸可以与三价铁生成络合物,因而使不溶解的三价铁溶解(该法只适应于那些产生破败病倾向小、酒的口味能允许这种酸化作用的葡萄酒);加保护剂处理,如加入阿拉伯树胶,具体用量可根据试验而定。

5 小结

选择适当的酿酒设备和加工器具 ,可将金属含量降到最低。硫酸铜的添加应限于最少量 ,而且最好在酵母发酵时添加。当铁含量大于 5.0~mg/L 或铜含量高于 0.5~mg/L ,应对最后的成品酒做稳定性试验。试验方法建议如下 .铁采用氧化或强通风后储存于 0~℃ ,7 d .铜采用暴露于阳光下 7 d 或储存于 30~℃ 下 3~4 周 ,如果酒样出现问题 ,应采用柠檬酸的方法做络合试验 ,并按上述办法重新试验。另外 ,还可将金属含量高的酒和含量低的酒混合 ,以达到安全含量的标准。

参考文献:

- [1] 翟衡 杜金华 ,等.酿酒葡萄栽培及加工技术[M].北京 ;中国农业出版社 2001.
- [2] 刘玉田,徐滋恒,等.现代葡萄酒酿造技术[M].济南:山东科学技术出版社,1990.
- [3] 李华.葡萄与葡萄酒研究进展[M]. 西安:陕西人民出版社, 2000.
- [4] 顾国贤.酿造酒工艺学[M].北京:中国农业出版社,1996.

油集

团

示

対

粱的农民给予

植

优

实 子

2004 年我国酒业发展的特点

本刊讯 2004 年 我国酒业发展具有五大特点:

- 一是产业结构不断完善,酒业盈利能力逐步提高。葡萄酒、果露酒、黄酒等酒种得到高速发展;白酒企业结构调整、产品结构调整成效显著,盈利能力大幅提升。
- 二是品牌影响力进一步向骨干企业集中,规模经济进一步凸显。在白酒税制影响、啤酒原料涨价、葡萄酒基地遭遇灾害等因素的影响下,龙头企业品牌产品都表现出了较强的抗风险能力。
- 三是资本运作风起云涌。资产重组、兼并、联合已成为 2004 年一大热点,全国酿酒行业资本运作额达 60 亿元以上,海外资本的进入更促使市场竞争白热化。

四是加快技术创新,提高产品质量。一批适应市场的个性化产品得到快速发展,强调卫生、安全、健康的新品种研发和推广得到进一步重视。

五是区域化营销和抢占高端成为酿酒企业提高竞争优势的重要手段。从 2004 年的全国酒类市场看,不论是已有市场基础的老牌企业,还是新品牌,均不再一味地大面积运作全国市场,而是选择几个重点市场精耕细作,并由此辐射周边市场。一些全国性的名优酒和地方名酒,不断推出高端产品,树立形象,抢占高端市场,也为企业创造了不少的利润。(小砂)

粮 贴 食 秋 收 时 农业 照 效 价 帮 助 收 农民增收致富 购 帮 :助当地 发挥 种

麦 的 生 占该集 历)史和 江 , 原 县 种 的 团 植 料总数 该 会长期 分 适 宜 为贵 觓 红 茅台集团提供高粱和红高粱 又具有悠久的

州茅 共 刊 同 讯 台 建 设 股 10 份有限 年 万 亩 月 优 公司 质红 '结成战略合作伙伴 高粱基地的启动仪 重 庆 粮油 团与 ,提供茅 式 该 县 基

地 府

与 行

正庆启动茅台原料基地