

猕猴桃酒两种不同降酸方法的研究

诸葛庆¹, 帅桂兰¹, 赵光鳌¹, 郑永政², 甘蒲兵²

(1. 江南大学生物工程学院, 江苏 无锡 214036; 2. 江西猕猴桃酒有限公司, 江西 宜丰 336300)

摘要: 壳聚糖及离子交换树脂降酸都可降低猕猴桃酒的酸度。在一定范围内, 壳聚糖的加入量与降酸后酒液的滴定酸呈线性关系, 1 g 壳聚糖可以降低 0.41 g/L 的滴定酸, 但壳聚糖只能吸附主要有机酸中的柠檬酸和苹果酸, 对奎尼酸无作用。流速是影响离子交换树脂降酸的重要因素, 较小的流速可使猕猴桃酒获得较大的处理量, 树脂对主要有机酸的吸附顺序首先是柠檬酸, 其次是苹果酸, 最后才是奎尼酸。壳聚糖和离子交换树脂降酸后的酒进行比较, 其中 330 树脂处理后的酒颜色变化较小, 处理量较大, 降酸效果较好。

关键词: 猕猴桃酒; 降酸; 壳聚糖; 离子交换树脂

中图分类号: TS262.7; TS261.4 文献标识码: A 文章编号: 1001-9286(2005)03-0061-04

Study on Two Different Methods for Deacidification of Kiwi Wine

ZHUGE Qing¹, SHUAI Gui-lan¹, ZHAO Guang-ao¹, ZHENG Yong-zheng², and GAN Pu-bing²

(1. School of Biotechnology, Southern Yangtze University, Wuxi 214036; 2. Kiwi's Fruit Wine Share Holding Co. Ltd., Yifeng Jiangxi 336300, China)

Abstract: Chitosan and ion exchange resins can effectly decrease the acidity of kiwi wine. In some range the addition of chitosan and titratable acidity after deacidification appears linear correlation, 1 g chitosan can absorb 0.41 g titratable acidity, but chitosan only can absorb citric acid and malic acid, and it has no effect on quinic acid. When deacidification with resins, the flow rate is an important effect factor. The slower the flow rate, the higher the volume of kiwi wine obtained, three weakly basic anion exchange resins, for the absorption order of the main organic acid of kiwi wine, citric acid is first, malic acid is the second, the last one is quinic acid. Compared the kiwi wine after deacidification using chitosan with ion exchange resins, 330 is the suitable resin for the acidification of the kiwi wine because of the little change of colour and the high yield of deacidification of kiwi wine.

Key words: kiwi wine; deacidification; chitosan; ion exchange resins

猕猴桃酒是由新鲜的猕猴桃经破碎后发酵酿制而成, 在酿制猕猴桃酒的过程中, 猕猴桃大部分营养成分如多种氨基酸、矿物质、Vc、有机酸等都转移到了酒中, 所以猕猴桃酒是具有较高营养价值的果酒之一。尽管酿造猕猴桃酒已有很长的时间^[1], 但猕猴桃酒的质量在诸多方面有待提高, 其中很重要的一方面就是由于猕猴桃原酒的酸度过高, 其滴定酸高达 14 g/L 左右(以酒石酸计, 以下的滴定酸都以酒石酸计), 因此如能找到一种合适的降酸方法, 就可以大大提高猕猴桃酒的可口性。

目前所用的降酸方法主要有化学降酸法^[2,3]、生物降酸法^[4]及物理降酸法^[3,5-9]。化学法降酸需要加入一定量的化学试剂, 生物降酸法适用于主要有机酸为苹果酸的果汁或酒液, 猕猴桃酒的苹果酸含量并不高, 而且消费者更喜欢天然的、无化学添加剂的产品。本文就通过物理方法对猕猴桃酒进行降酸研究, 试验了壳聚糖降酸及弱

碱性阴离子交换树脂降酸。

1 材料与方法

1.1 试验材料

猕猴桃原酒: 江西猕猴桃酒厂提供; 猕猴桃: 市售; 壳聚糖(脱乙酰度为 85%): 江南大学食品学院提供; D301G 和 D301R: 南开大学化工厂生产; D311 和 330: 蚌埠天星树脂有限公司生产; 有机酸标样 Sigma 公司生产, 均为色谱纯; 其他试剂均为分析纯。

1.2 主要仪器

直径为 1 cm 的层析柱; FA1004 型电子天平; PHS-3C 型精密 pH 计; 电磁搅拌器; 惠普高效液相色谱仪 1100 系列高效液相色谱仪。

1.3 试验方法

1.3.1 猕猴桃酒主要有机酸的测定 高效液相色谱法

收稿日期: 2004-10-12

作者简介: 诸葛庆(1978-), 女, 广西人, 发酵工程硕士。

测定猕猴桃酒中的主要有机酸,将酒样稀释10倍,经过0.25 μm微孔滤膜过滤及BOND II ODS-C₁₈样品预处理柱处理后直接进样。色谱条件为:色谱柱ZORBAX柱SBC-18(250×4.6 mm),柱温30℃,流动相0.1M KH₂PO₄,检测波长215 nm,流速0.5 mL/min,进样量5 μL。

1.3.2 滴定酸的测定 指示剂法^[9]。

1.3.3 壳聚糖降酸 各取50 mL原酒放入3个三角瓶中,壳聚糖的加入量分别为0.3%、1%及2%,搅拌使之吸附平衡,测其滴定酸。降酸后的酒液用高效液相色谱法测主要有机酸的浓度。

1.3.4 离子交换树脂降酸 本试验研究了影响离子交换树脂的其中一个主要的影响因素——流速^[6]。各种树脂在使用前按要求经过预处理并转型后使用,每次试验树脂的装入量为10 mL的湿树脂,原液从柱的上端流向下端,控制酒液的流量分别为1 mL/min(1.27 cm/min),3 mL/min(3.81 cm/min)及5 mL/min(6.35 cm/min),分步搜集器每管体积为15 mL,当树脂达到饱和时终止试验,测其滴定酸及主要有机酸的浓度。

2 结果与讨论

2.1 猕猴桃酒主要有机酸

对于猕猴桃酒主要有机酸的种类及含量,有人认为是苹果酸、柠檬酸、酒石酸^[2];而E.H.Soufleros认为猕猴桃酒的主要有机酸是柠檬酸(12.4~14.6 g/L)、半乳糖醛酸(12.3~13.3 g/L)和乳酸(7.1~7.9 g/L);Heatherbel等认为猕猴桃汁的主要有机酸是柠檬酸、奎尼酸和苹果酸,它们的含量分别为11.0 g/kg、9.0 g/kg、2.7 g/kg,这些有机酸在猕猴桃酒中的含量降为原来的一半左右,分别为5.5 g/L、5.0 g/L、1.5 g/L^[1]。

为了确定猕猴桃酒的主要有机酸,不仅测定了由江西猕猴桃酒厂提供的原酒,还从市场上购买了不同产地的猕猴桃在实验室进行酿造,然后测其有机酸,试验结果如表1所示。

产地	奎尼酸	柠檬酸	苹果酸
江西	12366.28	7059.76	1055.85
陕西	10445.54	7685.65	2498.59
意大利	9708.04	8822.56	3083.57
新西兰	11037.88	10084.55	2827.46

尽管猕猴桃的产地不同,但主要有机酸还是奎尼酸、柠檬酸和苹果酸,其含量因产地不同而异。

2.2 壳聚糖降酸

壳聚糖是甲壳素经浓碱处理脱乙酰基而制得,因此壳聚糖是含有游离氨基的碱性多糖,氨基的多少与脱乙酰度有关^[5,10,11]。用壳聚糖降酸的原理就是壳聚糖中的氨基与有机酸的羧基发生作用^[5],当壳聚糖的脱乙酰度一定时,壳聚糖的加入量与降酸的程度有很大的关系。原

酒中壳聚糖的加入量分别为0.3%、1%及2%时滴定酸与各种有机酸的变化结果如图1及表2。

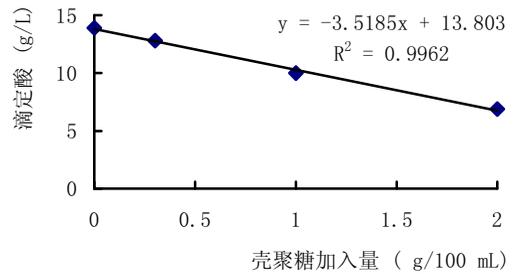


图1 滴定酸随壳聚糖加入量的变化

表2 主要有机酸含量随壳聚糖加入量的变化 (mg/L)

壳聚糖加入量(%)	奎尼酸	柠檬酸	苹果酸
0	9828.10	8822.59	3142.19
0.3	9757.98	8126.46	3082.57
1.0	9708.04	6184.36	2901.30
2.0	9640.13	3729.59	1203.13

从图1可以看出,在一定范围内,降酸后滴定酸的含量与壳聚糖的加入量呈线性关系变化,这是因为当壳聚糖的量及脱乙酰度一定的情况下,其含有的氨基是一定的,所以说滴定酸减少的量与壳聚糖的加入量呈线性变化。但从表2中可以看出,只有柠檬酸与苹果酸随壳聚糖的加入发生了很大的变化,而奎尼酸含量几乎没有发生变化,由此可以判断,在奎尼酸、柠檬酸、苹果酸3种酸共同存在的情况下,至少是柠檬酸及苹果酸先与壳聚糖发生吸附作用。

通过模拟实验来确定奎尼酸是否会与壳聚糖发生吸附作用,配制一定浓度的奎尼酸溶液,然后往酸溶液中加入0.67%的壳聚糖,吸附平衡后测酸的浓度,结果如表3。从表3可知,加入壳聚糖后,奎尼酸的浓度并没有变化。比较表2及表3可得,用壳聚糖对猕猴桃酒进行降酸时,它可有效地吸附柠檬酸与苹果酸,对奎尼酸几乎不起作用。

表3 加入壳聚糖前后酸浓度的变化

壳聚糖加入量 (g/100 mL)	奎尼酸 (mg/L)
0	11204.72
0.67	11175.35

2.3 离子交换树脂降酸

弱碱性阴离子交换树脂与强碱性阴离子交换树脂相比,它具有较高的交换容量和容易再生这些重要的特点,因此选择弱碱性阴离子交换树脂降酸,型号为333, D311, D301G和D301R, D311树脂在使用后的体积几乎缩为原来的一半,所以在以后的研究中使用330, D301G和D301。影响离子交换树脂交换容量的因素很多,如交换柱的直径与柱高、流速、温度和原液等^[12],在此研究了流速对降酸效果的影响。

各种树脂的漏出曲线以收集管数为横坐标,柱出口收集的各部分酒液滴定酸(TA_i)与原酒滴定酸(TA₀)之

比(T_{Ai}/T_{A0})为纵坐标画图而得, 从该曲线可以找出树脂的饱和点。在工业上, 降酸后所得酒液一般是通过混合收集到的各部分酒液而得, 因此在计算部分收集器中酒液滴定酸的同时, 还需计算积累滴定酸, 以降酸酒样体积与积累滴定酸作图, 从而确定二者之间的关系。图2~图7分别是各种树脂在不同流速时的漏出曲线及降酸酒样体积与积累滴定酸的关系图^[6]。

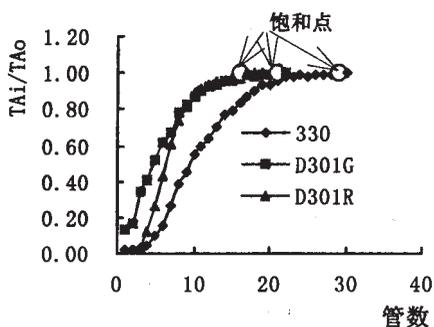


图2 流速 1.27 cm/min 时树脂漏出曲线

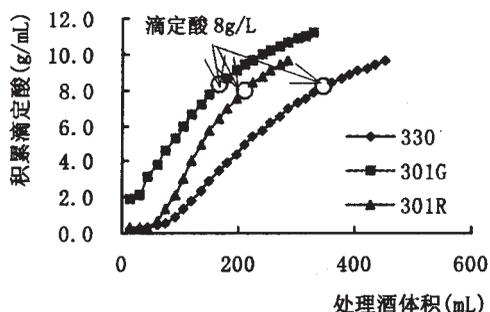


图3 流速 1.27 cm/min 时处理酒体积与积累滴定酸的关系

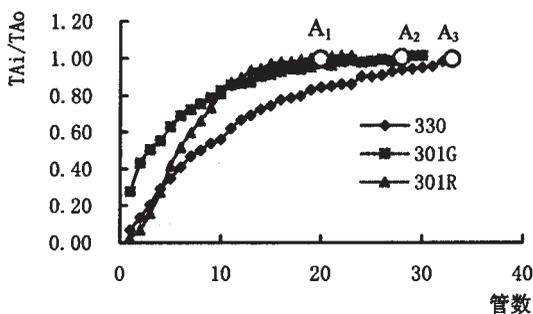


图4 流速 3.81 cm/min 时树脂漏出曲线

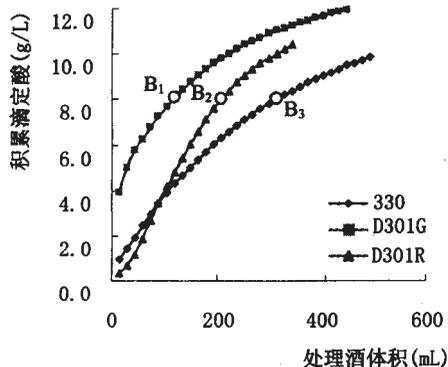


图5 流速 3.81 cm/min 时处理酒体积与积累滴定酸的关系

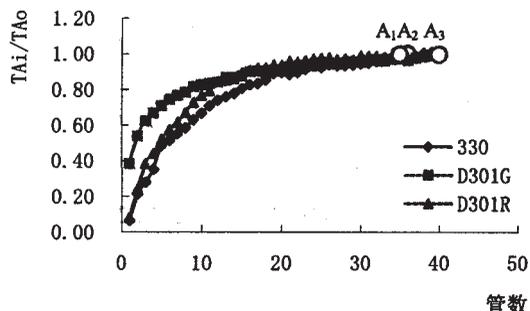


图6 流速 6.35 cm/min 时树脂漏出曲线

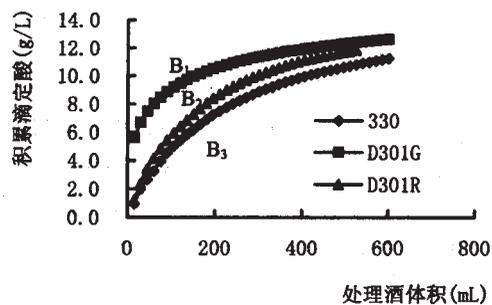


图7 流速 6.35 cm/min 时处理酒体积与积累滴定酸的关系

A_1, A_2, A_3 指树脂饱和点, B_1, B_2, B_3 表示降酸后酒液的滴定酸为 8 g/L 左右。不同型号树脂受流速影响的程度不同, 都是流速小, 实际处理量大; 流速大则实际处理量小^[6]。330 树脂受酒液流量的影响比 D301G 和 D301R 树脂的小, 当滴定酸的浓度达 8 g/L 左右时(该酸度由品评结果而得), 330 树脂处理的酒液比 D301G 和 D301R 树脂的多得多。3 种树脂都可有效降低猕猴桃酒的滴定酸, 在降酸的过程中, 主要有有机酸奎尼酸 (12366.28 mg/L)、柠檬酸 (7059.76 mg/L) 及苹果酸 (1055.85 mg/L) 的降低情况如图8~图10所示。

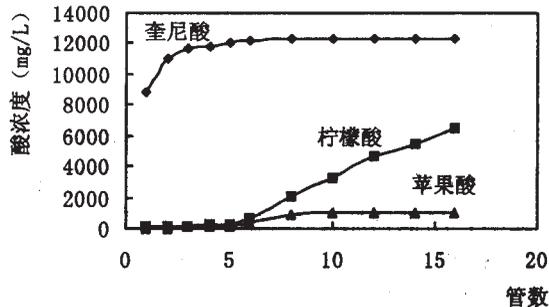


图8 330 树脂降酸时主要有机的变化

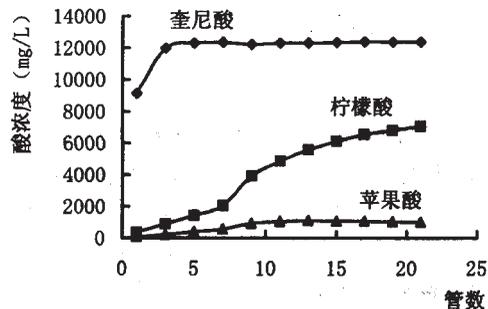


图9 301G 树脂降酸时主要有机的变化

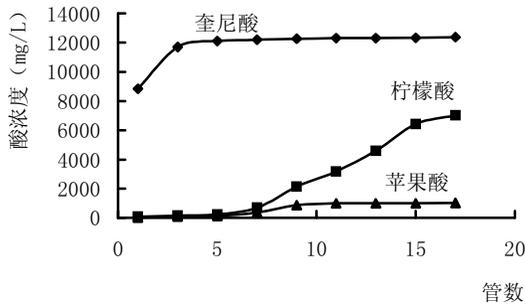


图10 301R树脂降酸时主要有机的变化

从图8~图10可以看出,用树脂对原酒液降酸过程中,柠檬酸和苹果酸降低的程度较大,奎尼酸降低得较少,而且基本是在柠檬酸和苹果酸被吸附完时奎尼酸才被吸附的。下面是分别取3种树脂降酸的前一部分酒液,其中的奎尼酸、柠檬酸和苹果酸含量如表4所示,再把这3种酒样分别经过3种不同的树脂,研究在柠檬酸和苹果酸基本没有的条件下,3种树脂吸附奎尼酸的情况,结果如图11所示。

表4 3种有机酸含量 (mg/L)

不同树脂	奎尼酸	柠檬酸	苹果酸
330	8852.00	77.66	24.09
301G	10520.37	28.53	0
301R	10146.84	109.56	0

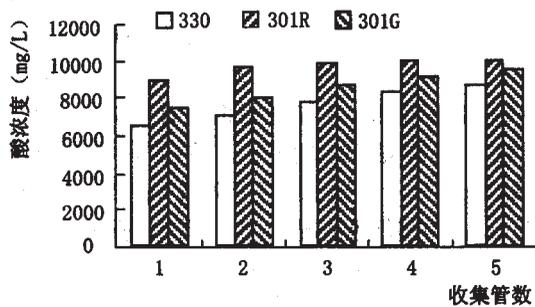


图11 奎尼酸的吸附

原酒液经330,301G和301R树脂降酸时,奎尼酸在柠檬酸和苹果酸基本被吸附完了以后才部分被吸附。图11显示,用被树脂基本吸附完柠檬酸和苹果酸的酒液再经过树脂降酸,3种树脂都可吸附奎尼酸,但每一种树脂吸附奎尼酸的量都不大。因此可以推断,330,301G和301R树脂吸附猕猴桃酒中3种主要有机的顺序是柠檬酸>苹果酸>奎尼酸。

3 结论

3.1 确定了猕猴桃酒中的主要有机的种类,产地不同的猕猴桃其主要有机的种类相同,它们是奎尼酸、柠檬酸和苹果酸,它们的含量会因产地的差异而有一些小的波动,其中江西猕猴桃酒厂提供的猕猴桃酒的主要有机酸奎尼酸、柠檬酸和苹果酸的含量分别是12366.28 mg/L,7059.76 mg/L,1055.85 mg/L。

3.2 壳聚糖可降低猕猴桃酒中的滴定酸,1g壳聚糖可以降低0.41g/L的滴定酸。壳聚糖主要吸附主要有机的柠檬酸和苹果酸,对奎尼酸几乎不起作用。

3.3 用离子交换树脂降酸时,流速越小,处理酒的体积越大。在相同的流速下,330树脂比D301G和D301R的降酸效果好。3种树脂吸附主要有机的顺序是柠檬酸>苹果酸>奎尼酸。

3.4 3种树脂降酸后的酒与原酒相比,降酸后的酒液酸度适中,杂味变小,其中301G和301R树脂降酸的酒液颜色变化较大,而330树脂降酸的酒液颜色基本不变,其他方面与原酒相比没有太大区别。壳聚糖降酸后的酒液颜色变化较大,而且壳聚糖降酸后的酒苦味突出。比较3种树脂与壳聚糖降酸的结果,330树脂较好。

参考文献:

- [1] E.H.Soufleros, Irini Pissa, D.Petridis, et al. Instrumental Analysis of Volatile and Other Compounds of Greek Kiwi Wine; Sensory Evaluation and Optimisation of Its Composition[J] Food Chemistry, 2001, 75:487-500.
- [2] 王华,李维新.猕猴桃干酒的降酸研究[J]食品科学, 2000, 21(9):29-31.
- [3] Edwin V., Jenny R., Manuel D., et al. Comparison of Different Methods for Deacidification of Clarified Passion Fruit Juice[J] Journal of Food Engineering, 2003, 59: 361-367.
- [4] Sanna Katariina Viljakainen, Simo Valdemar Laakso. The Use of Malolactic Oenococcus oeni(ATCC 39401) for Deacidification of Media Containing Glucose, Malic Acid and Citric Acid[J] Eur Food Res Technol, 2000, 211:438-442.
- [5] 王纪孝,李明明.多孔CS膜对醇-水体系中有机的吸附性能[J]酿酒, 2002, 29(4):29-31.
- [6] Edwin V., Manuel D., Jenny R., et al. Comparing between Different Ion Exchange Resins for the Deacidification of Passion Fruit Juice[J] Journal of Food Engineering, 2003, 57:199-207.
- [7] Edwin V., Jenny R., Manuel D., et al. Deacidification of Clarified Passion Fruit Juice Using Different Configurations of Electrodialysis[J] Journal of Chemical Technology, 2003, 78: 918-925.
- [8] A.Schäfer, M.M.Hossain. Application of Liquid Membrane Processes for Separation and Production of Organic Acid from Fruit Juice[J] Food Australia, 1996, 48:75-79.
- [9] Lineback, D.Scott; et al. Juice Deacidification[P] United States Patent Application: 0030064140, April 3, 2003.
- [10] 中国食品工业标准汇编:饮料酒卷[M]1995.
- [11] Rudrapatnam N.Tharanathan, Farooqahmed S.Kittur. Chitin—the Undisputed Biomolecule of Great Potential[J] Critical Reviews in Food Science and Nutrition, 2003, 43(1):61-87.
- [12] 姚日生.药用高分子材料[M]北京:化学工业出版社, 2003.
- [13] 钱庭宝.离子交换剂应用手册[M]天津:天津科学技术出版社, 1984.