

不同年份干红葡萄酒电化学参数变化分析

杨 星,曾新安

(华南理工大学轻工与食品学院,广东 广州 510640)

摘要: 分析研究我国云南产区玫瑰蜜葡萄品种酿造的干红葡萄酒在不同年份中基本电化学参数即溶解氧(DO值)、pH、氧化还原电位(ORP值)、电导率的变化规律。结果表明,陈酿前期各参数变化较明显,而后都朝着平缓的趋势变化;依据公式 $RH=ORP/28.5+2pH$ 得到的数据显示,氧化程度值(RH)在陈酿前2年变化幅度很大,而后都在14.480左右变化,浮动范围很小。

关键词: 干红葡萄酒; 年份; 电化学参数; 氧化程度(RH)

中图分类号:TS262.6;TS261.4;TS261.7

文献标识码:A

文章编号:1001-9286(2011)05-0032-04

Analysis of the Change of Electrochemistry Parameters of Dry Red Wine of Different Vintage

YANG Xing and ZENG Xin'an

(College of Light Industry and Food Sciences, South China University of Technology, Guangzhou, Guangdong 510640, China)

Abstract: The change rules of basic electrochemistry parameters of dry red wine of different vintage (made from rose honey grapevine in Yun'nan) including DO (dissolved oxygen), pH, ORP(Oxidation-Reduction Potential) and conductivity were investigated. The results showed that the change of each parameter was obvious in the earlier aging period and such change was gentle in late aging period. The data calculated according to the formula $RH=ORP/28.5+2pH$ revealed that the change of RH fluctuated greatly in the previous two years in aging period and maintained at about 14.480 later.

Key words: dry red wine; vintage; electrochemistry parameter; redox degree(RH)

新酿出的葡萄酒口味粗糙,香味不足,酒体也不协调,必须经过一定时间的陈酿才能使酒质芳香醇和,酒体丰满,风格典型。葡萄酒的陈酿被认为是第一次换桶后发生的所有反应和变化,大罐储酒和瓶储是陈酿的两个极为重要的步骤,权威专家曾提出老熟和陈酿的区别在于将罐储阶段定义为老熟,而将瓶储阶段定义为陈酿^[1]。陈酿过程中的酒龄对各类酒都是一个很重要的品质指标^[2],在瓶储阶段的酒甚至是货架期的酒都吸引着相关学者的广泛研究^[3-7]。胡博然等人采用溶液萃取法及气相色谱-质谱,结合计算机检索技术等研究了宁夏贺兰山东麓原产地域的不同酿酒品种所酿造的不同年份的干红葡萄酒香气的化学成分,得出在瓶储阶段大部分香气成分变化较为平缓,但各类物质又有各自的变化特点^[8];Bartowsky.E.J等人研究了瓶装干红葡萄酒的醋酸腐败机理,并为其产生的原因提出了相应的预防措施,包括瓶储时酒瓶的放置问题及引用密封性更好的软木塞等^[9];针对

市售红葡萄酒在陈酿中遭受频繁的振荡问题,Hyun Jung Chung等人对其也展开了探讨,发现不同振荡力度对酒的物理化学特性有不同的影响效果,得出除了pH值变化不明显外,其他物质如酚类、酮类、酯类等变化突出,建议在陈酿过程中还是保持静止状态为好^[10];Brígida Fernández de Simón等人研究了干红葡萄酒在不同橡木桶中储存21个月后再瓶储12个月及24个月,酒中某些挥发性物质变化情况,得到在不同类型橡木桶中老熟后的葡萄酒继续瓶储一段时间,相关物质变化差异较大^[11]。年份干红葡萄酒经过一段时间的陈酿,其品质必定会得到一定程度的提升,但并不是越陈越好,只有某些顶级葡萄酒才具有较强的陈酿潜力;对于市面上的葡萄酒,相同葡萄品种、相同酿造工艺但不同年份干红葡萄酒在瓶储过程中基本电化学参数如DO、pH、ORP、电导率及氧化程度(RH)变化情况,至今没有文献进行过系统报道。本文针对此类问题,对年份跨度达12年的干红葡萄酒进行

基金项目:广东省自然科学基金(9151008901000159)及广州市科技攻关项目(09A32080517)资助。

收稿日期:2011-03-07

作者简介:杨星(1985-),男,硕士研究生。

通讯作者:曾新安(1972-),男,博士,教授,主要从事食品绿色加工研究,E-mail: xazeng@scut.edu.cn。

优先数字出版时间:2011-03-28 地址: <http://www.cnki.net/kcms/detail/52.1051.TS.20110328.1114.001.html?uid=>

了检测分析,并为干红葡萄酒的陈酿工艺提供了一定的参考价值以及数据支持。

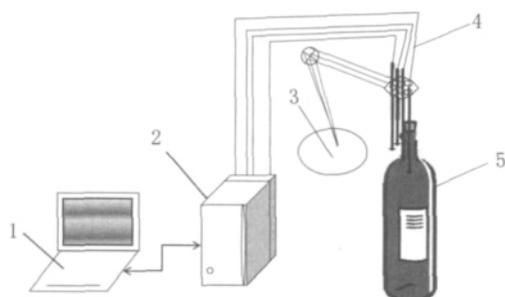
1 材料与方法

1.1 试验材料

本试验在我国葡萄酒优良产区(云南产区)云南高原葡萄酒有限公司进行。在酒窖中分别选取相同等级但不同年份即1998年、2000年、2002年、2004年、2006年、2007年、2008年、2009年和2010年9个年份的干红葡萄酒进行检测。其中,酿酒葡萄都为当地玫瑰蜜(rose honey)品种,酒精度为12%vol,陈酿过程中酒窖的温度都保持在18.0~20.0℃,湿度在70%~75%范围内。

1.2 试验方法

所用的检测仪器为DZS-707型多参数分析仪,该仪器可以同时对于干红葡萄酒的检测温度、DO值、pH值、ORP值和电导率进行检测,由多参数转换器和计算机操作界面组成,相关数据经3次重复试验验证;并且,检测温度控制在20.0℃±1.0℃内,图1为本试验的检测装置示意图。



注:1.计算机;2.多参数转换器;3.支架;4.各参数电极,包括DO电极、pH/ORP电极、温度电极和电导电极;5.瓶装干红葡萄酒

图1 干红葡萄酒电化学参数检测装置示意图

2 结果与分析

2.1 不同年份干红葡萄酒DO值变化情况

溶解氧(Dissolved Oxygen)在发酵储存过程中发挥着重要的作用,控制好DO值可提高酒的风味和品质^[12-13]。有专家指出,干红葡萄酒中的溶解氧值在陈酿过程中控制在1.5 mg/L以内,酒是安全的,既可以防止酒过度氧化,又可使酒中的各种成分充分酝酿和缓慢成熟使酒体诸香协调,相得益彰,滋味醇厚,酒体丰满肥硕^[14]。图2为不同年份干红葡萄酒溶解氧DO值变化情况。

由图2可知,当年的新酒即2010年份酒的DO值为1.05 mg/L,在各年份酒中数值最大,随着陈酿的进行,其值不断下降,到2002年份酒时DO值下降到0.51 mg/L,而后的年份酒DO值都在0.51 mg/L左右变化,浮动范围很小;同时可以注意到,干红葡萄酒在开始陈酿的前2年,DO值变化从1.05 mg/L直接降到0.72 mg/L,下降幅

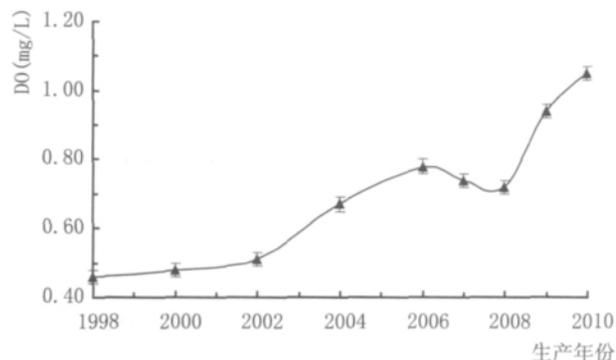


图2 不同年份干红葡萄酒DO值变化曲线

度达到0.33 mg/L。其中,原因可能有,新鲜的干红葡萄酒中含有大量的酚类物质,而其好氧能力强,导致酒中的DO值下降很快;在葡萄酒陈酿过程中,适当的DO值又可以促使醇、醛、酸、酯和酚之间发生氧化还原反应,改善葡萄酒的品质,也有利于酒中的单宁以及单宁-花色苷的缩合,使干红葡萄酒的色泽较稳定。当干红葡萄酒陈酿了较长时间后,DO值稳定在一个数值范围内,至于DO值没有全部耗尽,可能的原因可以从两点考虑:首先,在陈酿过程中干红葡萄酒随着储藏时间的延长,体系内达到动态平衡状态,故DO值变化范围会很小;另外,在干红葡萄酒瓶储过程中,由于软木塞不可能完全密封,导致空气中的氧气会慢慢地渗入瓶中,也使得酒中的DO值不可能全部耗尽。

2.2 不同年份干红葡萄酒pH和ORP变化情况

pH值代表氢离子在溶液中的浓度,也是酸类物质在溶液中离子化程度的表现,是一个平衡量;而氧化还原电位(ORP值)是反映溶液中各种物质的综合氧化能力(或还原能力)的一个状态参数,本质是电子的转移,ORP越高,氧化性越强;ORP越低,氧化性越弱,电位为正表示溶液显示出一定的氧化性,为负显示出还原性。图3为不同年份干红葡萄酒pH和ORP的变化曲线图。

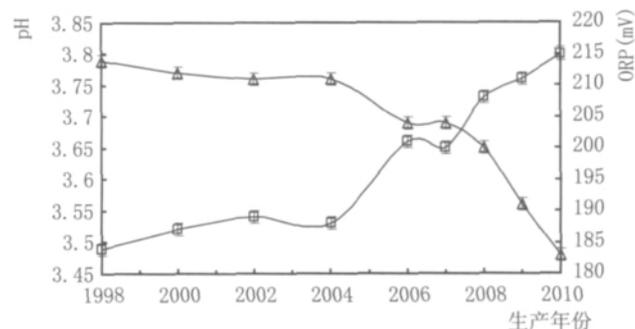


图3 不同年份干红葡萄酒pH和ORP值变化曲线

从图3可知,新酒即2010年份的干红葡萄酒pH值为3.8,随着陈酿的继续,其值呈下降趋势,1998年份的干红葡萄酒的pH值下降到3.49;相反,ORP值在陈酿过

程中呈不断上升的趋势,2010年份干红葡萄酒 ORP 值为 183 mV, 储存 12 年后即 1998 年份酒其值上升到 214 mV。干红葡萄酒在陈酿过程中 pH 值和 ORP 值都发生着相应的变化,按照能斯特方程的转换公式(1),即:

$$E = E_0 + (RT/nF) \ln(\alpha_0 + \alpha_R) \\ = RT/4F \ln p_{O_2} + RT/F \ln [H^+] \quad (1)$$

ORP 值与温度、溶解氧 DO 和 pH 值有直接关系^[15]; 由于 ORP 值还取决于氧化还原体系中氧化物含量的多少,所以在葡萄酒陈酿过程可以通过检测 ORP 值变化进一步掌握在葡萄酒体系内发生的氧化还原反应情况。另外,葡萄酒中有各种氧化-还原分子对,如 O_2-H_2O 、 $O_2-H_2O_2$ 、醋酸盐-乙醛、硫酸盐-亚硫酸盐、乙醛-乙醇、丙酮酸-乳酸、 $Cu^{2+}-Cu^+$ 、 $Fe^{3+}-Fe^{2+}$ 等,而 pH 值影响着这些分子对的分部情况,最终影响干红葡萄酒的 ORP 值^[16]。图 3 还可进一步说明,葡萄酒经过一段时间的陈酿,体系内氧化还原反应趋于稳定,氧化物含量升高,pH 值下降,种种变化对酒的口感影响会很大,所以掌握合适的储存期至关重要,但干红葡萄酒并不是储存越长越好。

2.3 不同年份干红葡萄酒电导率变化情况

电导率反映了单位体积溶液中离子总数的多少,也被作为评价酒体稳定性的重要指标^[17]。电导率决定于溶液中的离子性质、浓度及温度等。葡萄酒是多组分的酒精水溶液,其电导取决于酒的成分,酒经过贮存,发生了一系列化学物理变化,使酒的电导率也发生了变化。图 4 为不同年份干红葡萄酒在瓶储过程中电导率的变化情况。

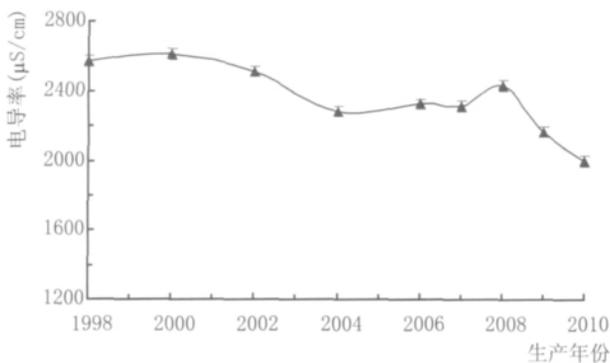


图4 不同年份干红葡萄酒电导率变化曲线

从图4中发现,当年新酒即2010年份酒的电导率为1995 $\mu S/cm$,而1998年份酒为2570 $\mu S/cm$,期间电导率都呈现不断上升的变化;干红葡萄酒在陈酿过程中,由于各物质间发生氧化还原反应以及溶解氧的存在导致体系的氧化离子化等作用都促使酒中电导率不断上升;储存前期数值变化幅度很大,只是到陈酿后期才趋于平稳,这也说明,新酒必须通过较长时间的陈酿才能使体系中各物质达到相对的稳定状态,品质才能进一步得到提升。

2.4 不同年份干红葡萄酒氧化程度(RH)变化情况

一般情况下,葡萄酒在陈酿过程中都要经历成长期、成熟期和衰老期。干红葡萄酒的酒龄越大,其氧化程度(RH)也就越高^[18]。公式(2)表示的是温度在20℃时,溶液氧化程度(RH)换算式:

$$RH = ORP/28.5 + 2pH \quad (2)$$

从公式(2)可知,氧化程度(RH)与ORP和pH存在线性关系。图5为不同年份干红葡萄酒的氧化程度(RH)变化曲线图。

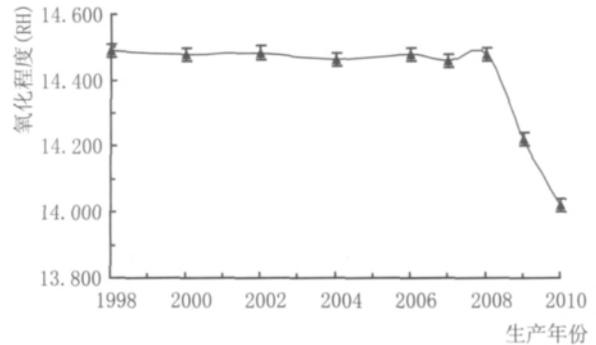


图5 不同年份干红葡萄酒氧化程度值变化曲线

从图5可知,在干红葡萄酒的整个陈酿过程中,氧化程度值(RH)呈现了先剧烈后平稳的变化趋势;当年新酒即2010年份干红葡萄酒的RH值为14.021,陈酿2年后即2008年份酒的RH为14.447,变化幅度为0.426;并且,在随后的各年份干红葡萄酒(1998~2008年份)的RH值都是在14.480左右变化,浮动范围较小,远小于0.426;陈酿初期,瓶中的溶解氧含量很高,其存在带动了体系内某些物质发生氧化还原反应,随着陈酿时间的延长,酒体系中氧化-还原物质对达到平衡状态,使RH值变化幅度下降。另外,从RH数值变化曲线中也论证了一个事实,大多数干红葡萄酒并不需要长年陈酿,陈酿2年左右为宜,如果继续储存,可能会导致葡萄酒品质的下降和企业资产的积压。

3 结论

对不同年份干红葡萄酒(从1998~2010年份)的电化学参数即DO、pH、ORP、电导率进行检测分析,得到DO值在干红葡萄酒陈酿前2年下降幅度较大,而后下降趋势较平稳;在陈酿过程中pH值呈下降趋势变化,而ORP值则朝着上升的趋势变化,在后期陈酿中变化幅度都很平缓;电导率值在储存过程中先是剧烈上升,而后再呈平缓上升趋势变化;对于干红葡萄酒的RH变化,按照 $RH = ORP/28.5 + 2pH$ 公式得出,陈酿过程中前2年即2008、2010年份酒的变化幅度很大,而在随后的陈酿中RH值浮动范围很小,都在14.480左右变化,说明在陈酿前2年干红葡萄酒体系内发生了较明显的氧化还原反应,导致RH值变化幅度很大,而在随后的陈酿中整体反

应趋于平衡;至于该类葡萄酒在陈酿 2 年后即达到最佳饮用期的问题,需要进一步的认证和研究。

参考文献:

- [1] Roger B Boulton, Vernon L Singleton. 葡萄酒酿造学——原理及应用[M]. 赵光鳌,等译.北京:中国轻工业出版社,2001: 372-381.
- [2] 姜忠军,李记明,周攀.白兰地酒龄与质量评价体系研究进展[J].酿酒科技,2007(11):92-95.
- [3] 周元,乔春,王君永.干白葡萄酒瓶贮过程中主要成分的变化[J].中外葡萄与葡萄酒,2010(1):63-64.
- [4] E. Gómez-Plaza, M.Cano-López.A. Review on micro-oxygenation of red wines:Claims,benefits and the underlying chemistry[J].Food Chemistry,2011,125:1131-1140.
- [5] 于桥.浓香型白酒在货架期中的质量变化[J].酿酒科技,2008(11):57-62.
- [6] Ángeles F. Recamales, Ana Sayago, M.Lourdes González-Miret, et al.The effect of time and storage conditions on the phenolic composition and colour of white wine[J].Food Research International,2006(39):220-229.
- [7] Singleton V.L. Aging of wines and other spirituous products,acceleration by physical treatments[J].Hilgardia,1962(32): 319-392.
- [8] 胡博然,李华.不同年份干红葡萄酒香气物质分析研究[J].食品科学,2006,27(10):488-492.
- [9] Bartowsky E.J, Henschke P.A. Acetic acid bacteria spoilage of bottled red wine -A review[J]. International Journal of Food Microbiology,2008, 125(1):60-70.
- [10] Hyun Jung Chung, Jin Ho Son, Eun Young Park, et al.Effect of vibration and storage on some physico-chemical properties of a commercial red wine[J].Journal of Food Composition and Analysis ,2008(21):655-659.
- [11] Brígida Fernández de Simón, Estrella Cadahía, Teresa Hernández, et al. Evolution of oak-related volatile compounds in a Spanish red wine during 2 years bottled,after aging in barrels made of Spanish,French and American oak wood[J]. Analytica Chimica Acta,2006(563):198-203.
- [12] E Paul, S Plission Saune, M Mauret, et al.Process state valuation of alternating oxic-anoxic activated sludge using ORP,PH and DO[J]. Wat.Sci.Tech,1998,38(3):299-306.
- [13] 曾新安,岳强,肖利民.橡木桶陈酿过程葡萄酒溶解氧的变化[J].酿酒科技,2005(11):73-75.
- [14] 王树玺,吕尚松,张春梅,等.葡萄酒中溶解氧含量的测定及控制[J].中外葡萄与葡萄酒,2010(7):69-71.
- [15] 喻扬,王永红,储炬,等.控制发酵过程氧化还原电位优化酿酒酵母乙醇生产[J].生物工程学报,2007,23(5):878-884.
- [16] M. del Álamo, I. Nevares, L.M. ?arcel. Redox potential evolution during red wine aging in alternative systems[J].Analytica Chimica Acta,2006(563):223-228.
- [17] 吕振荣,王君勇.电导率法检验葡萄酒的冷稳定性[J].中外葡萄与葡萄酒,2008(6):62-63.
- [18] 邵宁华,任永功,牛树伦,等.葡萄酒氧化机理与工艺改革研究[J].山东农业大学学报,1994,25(2):158-164.

2011 中国国际酒业技术·装备博览会开幕

本刊讯 2011 中国国际酒业技术·装备博览会于 2011 年 4 月 26 日在北京中国国际展览中心隆重开幕,当日上午,在展馆门前举行了隆重的开幕仪式,参加中国酿酒工业协会第四届理事会第三次(扩大)会议的全体代表参加了开幕式,中国酿酒工业协会副理事长兼秘书长王琦致辞,肯定了博览会的积极作用,将对下一步“158”项目的实施和全行业“两化融合”产生积极的推动作用。

中国国际酒业技术·装备博览会(CIADE)已成为亚洲唯一酒种最全的专业装备技术博览会,酒行业上下游产业高端、权威的交流平台。本届博览会经商务部批准,由中国酿酒工业协会主办,中国酿酒工业协会市场专业委员会承办,并得到了中国酒行业各企业的大力支持。展期为 2011 年 4 月 26 日至 28 日。

展会同期,主办方还组织了一系列形式多样的技术交流、联谊会、新产品发布会、贸易洽谈等活动,实现产品与设备的全面互动,有 8 个单位做了大会交流发言。

2011 中国国际酒业技术·装备博览会(CIADE2011)展出面积扩大至 1 万平方米,国内外知名品牌同台竞技,共同展示各酒种的最新酿造技术、原辅料及包装技术。其中“中国传统白酒和黄酒酿造装备的现代化技术”和“葡萄现代种植和酿造技术”是本届展会的一大亮点。(小雨)



开幕式现场