

一个容易控制的质量指标 pH 值

彭 军, 盛 慧, 姜忠军

(张裕集团公司技术中心, 山东 烟台 264001)

摘 要: 葡萄和葡萄酒中的 pH 值, 对葡萄酒的风味和颜色有较大的影响。在实际操作中, pH 值无论是对葡萄还是葡萄酒来说都是一个易于管理和控制的质量参数。因此, 不但要在葡萄酒酿造的最后环节上来控制和管理 pH 值, 而且还应在葡萄的种植管理方面进行管理控制, 主要包括土壤、灌溉、施肥、pH 值的测量、阳光、气候以及其他的细节等。

关键词: 葡萄酒; pH; 有机酸; 酒石酸; 苹果酸; 钾

中图分类号: TS262.6 ; TS261.4 **文献标识码:** B **文章编号:** 1001-9286(2005)04-0068-04

An Easily Controlled Quality Index pH Value

PENG Jun, SHENG Hui and JIANG Zhong-jun

(Technical Center of Zhangyu Group Co. Yantai, Shandong 264001, China)

Abstract: pH value in grape fruits and grape wine has certain effects on grape wine taste and wine color. In practice, pH value is regarded as an easily controlled parameter for both grape fruit and grape wine. Accordingly, we should not only control pH value in final stage of grape wine production but also practice management in grape planting including soil, irrigation, fertilization, measurement of pH value, sunshine, climate and other particulars. (Tran. by YUE Yang)

Key words: wine; pH value; organic acid; tartaric acid; malic acid; Potassium(K)

葡萄和葡萄酒中的 pH 值, 除了对葡萄酒的风味和颜色有影响外, 它还是在葡萄酒制作过程中一个颇受争议的质量参数^[1]。但实际上在实际操作中, pH 值不论是对葡萄还是葡萄酒来说都是一个易于管理和控制的质量参数。

1 pH 对葡萄酒质量的影响

pH 值过高会对葡萄和葡萄酒质量产生较大的消极影响, 表现在: 使葡萄汁更容易被氧化; 红葡萄酒在新鲜果香和复杂性的细节方面, 会因 pH 值超过 3.5~3.6 而产生一种软弱无力、无典型性的感觉; 很高 pH 值葡萄汁发酵生产的葡萄酒不容易老熟并且会使葡萄酒的风味更容易“丧失殆尽”; pH 值过高的葡萄汁在颜色上不稳定; pH 值高, 游离 SO₂ 的活性会降低; pH 值过高, 蛋白质沉淀不容易形成, 因此在较高 pH 值下发酵的葡萄酒含有更多的蛋白质, 从而影响蛋白质稳定性; 单宁酸在较高的 pH 值时不溶解; pH 值高时, 酒石酸氢钾以一种溶解状态存在, 因此不容易通过冷冻方法析出; 硅藻土的作用会因 pH 值的升高而降低。

有较高 pH 值的葡萄汁(最终可能会使葡萄酒含有较高 pH 值)可以在酒窖中通过两种方法加以矫正和处理: ①通过增加特别的酸(如酒石酸)。但这种技术也有一定的局限性, 当添加酒石酸到葡萄酒中使其 pH 达到 3.6 左右时, 往往会得不到预期的结果, 这是因为酒石酸氢钾会使 pH 值再度升高。而且酒石酸还是一种比较昂贵的产品。同时增加酒石酸不会使葡萄酒的酸呈线性降低, 主要取决于葡萄酒的一些化学特性。②通过将 pH 值高的葡萄酒与 pH 值低的葡萄酒相混合也可以达到降酸的效果, 但这也不是最理想的方法, 因为为了降酸将不同质量的葡萄酒混合在一起, 会对葡萄酒总体质量有一定的影响。

可见 pH 值在葡萄酒的质量方面扮演着极其重要的角色, 为在酒窖中调整 pH 值提供了一个有限的解决方案, 但决不是理想的方案。

2 葡萄的 pH 值

2.1 有机酸

葡萄中的最重要的有机酸是 D-酒石酸(Ta.A)和 L-

收稿日期: 2005-01-13

作者简介: 彭军(1965-), 女, 大学本科, 工程师。

苹果酸(MA), 它们占总酸的 90 % 以上。成熟葡萄中的酸在很大程度上取决于 Ta.A 和 MA 的相对浓度, 特别是钾盐。葡萄中的酒石酸盐和苹果酸盐的比例是不尽相同的, 这主要源于环境并且对作物本身的依赖较少。自身含有很高的酒石酸盐或苹果酸盐浓度的品种的确存在, 但大量的实验数据证明在 6 个优秀的葡萄品种之间却并没有很明显的差异(梅鹿辄、赤霞珠、西拉、品丽珠、霞多丽、索维浓)。从 Ta.A 到 MA 比率变化可从 0.6 到 3.4, 但是由于 Ta.A 是比 MA 更强的酸, 因而它造成了更多的感觉。如果要得到较低的 pH 值, 则要在葡萄中拥有更多的 Ta.A 成分。

2.2 形成的酸/总酸

根据 Winkler et al. (1974)^[2]酸的积累大约 50 % 是由于绿色浆果中的光合作用所造成的, 酸的积累最初是发生在浆果的形成阶段, 在最后成熟的那段时间里酸的积聚也是很快的。葡萄园中的新叶是产生酸的先驱, 然后把它们运输到葡萄处, 从而在葡萄串处积累了一定数量的酸, 与此同时, 最初的酸会通过呼吸作用、物质转换、 K^+-H^+ 交换等而减少。

在葡萄的成熟过程中, pH 值会不断的从 2.8 上升到 3.5 或者更高, 这主要取决于栽培的品种、生长的季节和气候因素等。在 pH 值升高的过程中同时会产生糖的积聚作用等。

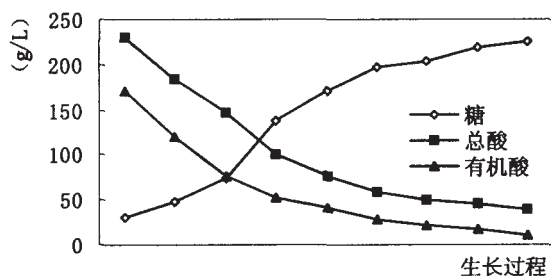


图 1 葡萄成熟过程的成分变化

2.3 酸的降解

在成熟过程中, Ta.A 和 MA 浓度的降低可归于以下几点: ①从树叶到浆果的酸的转移减少; ②有机酸到糖的转变; ③浆果容量的增加对酸的稀释作用; ④在浆果中的来自于盐并与 Ta.A 和 MA 结合的钾的不断积累; ⑤在成熟过程中浆果合成有机酸能力的不断降低; ⑥膜渗透能力的不断增强, 造成了酸在细胞液泡的积聚并且允许苹果酸被用于进行呼吸作用。

苹果酸的呼吸作用通常在温暖的地区会更容易发生, 特别是当葡萄被暴露在能使浆果被直接加热的阳光下。

pH 值主要是由 Ta.A:MA 的比率所影响的, 也是和通过钾参与的含有 H^+ 的酸之间的转换程度相关的。酒

石酸是一种比苹果酸稳定的酸, 同时各个地区的研究者也均发现酒石酸也是随着温度增加而更加稳定的一种酸。

3 葡萄中 pH 值过高的原因

由于目前还没有已证明了的能够降解葡萄中 Ta.A 的酶, 因此呼吸作用 TA 的减少主要可归于 MA 经三羧酸循环的降解。在较冷的生长季节里, 更少的苹果酸盐被用于呼吸作用, 因此在这种情形下通常会形成较高的滴定酸浓度和较低的 pH 值, 相反的结果则会在较温暖的生长季节里。

根据 Boulton^[3]在 1980 年的实验: 浆果中在 K^+ 和 H^+ 离子之间一个显著的交换是发生在成熟过程中, 由于 H^+ 的流失而造成了 pH 值升高。通过实验证实, 这主要是由于 K^+ 和 H^+ 之间的交换, 而不仅仅是因为葡萄汁中的 K^+ 离子的数量而导致了 pH 值的升高。而且他还证明, 在任何程度的交换上, 葡萄汁中一个较低的酒石酸盐对苹果酸盐的比率将会导致一个较大的 pH 值的升高。 K^+ 和 H^+ 离子之间的交换是由葡萄园中密集的枝叶和过多的生长活力来提供有力帮助的。

在许多寒冷且有较长日照时间的葡萄种植地区, 在葡萄生长季节, 葡萄不仅有着较高的糖浓度, 而且有着较高的 TA 和 pH 值。寒冷的气候也可能有益于保存较高的苹果酸盐浓度。而且作为糖的积累和叶子吸收钾之间的竞争所导致的结果, 可能会比在浆果中发生的 K^+ 和 H^+ 之间的交换产生更高的 pH 值。在有着较长生长期的地区的葡萄因叶子对钾的消耗会比在一个有着较短生长期的地区产生更消极的作用。因此, 在这种情况下, MA 的呼吸作用将不会是问题的关键, 而真正的原因将是 K^+ 和 H^+ 离子之间的交换作用。

Zoeklein (1982)^[4]发现任何的活动都会影响到碳水化合物的产生和迁移置换, 同时也会影响到葡萄中的钾元素的含量水平, 从而影响到葡萄中的 pH 值。他证明通过减少过多的葡萄叶表面和减少葡萄树, 以及将紧密树叶中黄叶去除和葡萄园中对过高的生长活力的限制, 将会大量减少钾向葡萄处的迁移。从而避免了葡萄在 pH 值方面的过度的升高。

Smart (2001)^[5]以及其他的研究者的研究表明: 葡萄园中的新芽生长方面均表现出了对碳水化合物的最大的需求, 这种需求在开花期和成熟期是非常重要的; 第二个最大的对碳水化合物的需求点是葡萄本身的需要; 第三个则是在树干处和根部的贮存能量过程。当碳水化合物缺乏时, 将会导致树叶和葡萄串的减少, 因而也会损害葡萄的成熟, 从而导致成熟期延长。糖也会因此积

聚减慢,颜色暗淡并且 pH 值高,因为苹果酸盐、苹果酸必须被转化才能形成糖。

Archer (2001)^[6]通过实验比较了赤霞珠、梅鹿辄和索维浓等不同发芽长度的糖、酸和 pH 值,其发芽长度分别为+60 cm,+120 cm 和>2 m 的。实验发现:无论是太短的发芽(太少的有活力的果/叶比)或者太长的发芽(过多的生长活力),它们的葡萄的糖含量较低,香味成分不足,pH 值较高。过多生长活力的新芽产生的葡萄虽然有着较高的总酸含量,但仍旧造成 pH 值过高 (pH>3.7)。这主要是树叶过多遮阴造成。同样的现象在 2001 年 Olifants 河沿岸的葡萄园中也可以发现。通过比较分析有着过多生长活力 (> 300 cm)、中等生长程度 (120 cm) 和较差生长程度 (30 cm) 的枝芽所结出的葡萄可以发现,来自于同一块土地的有着过多生长活力的葡萄和较差生长程度的葡萄,均比中等生长程度的葡萄有着明显的较高的 pH 值,见表 1。

表 1 在 Vredendal 附近西拉葡萄两年的不同发芽长度的成分的结果对比

芽长度 (cm)	2001 年葡萄中的成分			2002 年葡萄中的成分		
	B	TS	pH	B	TS	pH
15~40	23.0	6.16	3.44	22.3	6.95	3.51
100~140	23.7	6.14	3.38	23.6	7.85	3.31
>300	21.6	6.08	3.56	21.4	7.46	3.47

钾从根部的细胞中利用 ATP 酶通过细胞壁进入到葡萄的树干中,并通过酶的作用在葡萄藤中积累,但也会因外部不良条件的影响而使酶的活性降低。Freeman & Kliwer (1983)^[7]证明了在葡萄的成形期和成熟期之间,葡萄新芽和树叶是完全的其余钾的提供者。钾的沉积主要通过葡萄果实可用的 ATP 循环并积聚在果实中。在较温暖的种植地区,葡萄呈现出更高的 pH 值是一种普遍现象。因为适宜的温度使酶的活性会更强,并且因为苹果酸盐的呼吸作用而使 TA 的水平相对降低。呼吸作用的速率会随着温度每升高 10 度而增加 2 倍。高的作物会因过重的负担而使钾的积累减慢,同时葡萄中的 TA 的水平会出现滞后现象,也同时阻碍了葡萄的成熟。同时在温暖的地区,结合苹果酸盐的呼吸作用因而会导致较低的 TA 水平。

根部从土壤中吸收钾的速度并不依赖于土壤中钾的浓度,当土壤中钾的浓度不足以满足 (H⁺/K⁺)ATP 酶的使用时,吸收速度将与土壤中钾的浓度成线性关系,否则作物的根部的生长速度将会很旺盛,土壤中钾的存在状态会在葡萄的 pH 值表现方面具有很重要的地位。这可能要归因于生长旺盛的葡萄园中大量暴露的叶子的呼吸作用和蒸发作用所需要大量的钾所造成的。在 Vredendal 附近的土壤中,钾的浓度一直是很高的(pH

7.5~8),特别是在传统的干燥和沙类土壤中。在灌溉的作用下,钾将会被碱洗出土壤,特别是深的、红沙土壤。但是缺乏却很少发生。因此实际情况将会抑制过高的生长活力(根茎,幼芽,灌溉管理,土壤的潜力等等)以及同时限制了根部对钾的吸收能力,故在这些间接条件下葡萄中的 pH 值会很低。所以葡萄中的过高的 pH 值原因可以摘要归纳于以下几点:①温暖的气候/季节,较大的苹果酸盐呼吸作用和 K⁺离子的交换;②紧密的枝叶,K⁺到果实过高的迁移量;③过多的生长活力,光合作用的产物有可能只在顶端生长,即顶端优势;④叶/果比率太小等等。

4 提高 pH 值

4.1 中等生长速度平衡的葡萄树

有 15~25 个节点的新芽将会得到一个约 120 cm 的枝干(足够的叶子会促使葡萄成熟),特别是在对一个有很高 pH 值的作物做田间管理。每束果实中太少的有效的叶子会延迟葡萄的成熟(叶/果比),因此白品种理想的叶子是 16~20 片,红品种为 20~26 片。要避免过多的生长活力造成的顶端生长优势。过多的生长活力会改变光合作用产物的位置,会将它们从叶子处转移到生长的最顶端而形成顶端优势。而葡萄也会被迫从糖转化为 MA 而促使其成熟。管理者也不必将顶端截去太多,但如果留有过多的顶端叶子,那葡萄树的光合作用,以及新叶将被破坏,或者葡萄树会被迫在葡萄果实区域形成侧部的新芽,因此会形成紧束状态。

4.2 暴露的叶子,保护葡萄

紧密的枝叶会导致那些被遮掩的枝叶很少接收到阳光的照射,而影响酶的活力(碳酸酵素活力和酒石酸盐合成酶),对于有机酸的合成来说,则会因为缺少阳光的直接照射而受到压制。因此树叶的紧束状态必须要限制。

过密的叶子,特别是在葡萄果实处,会导致树叶发黄,这是硝酸盐还原酶在有限的直接阳光作用下产生的结果。它像一个“钾泵”一样工作,使钾和有机酸里的 H⁺在葡萄里进行交换,如此循环会导致 pH 值的升高,因此葡萄果实处的黄叶子必须要避免。

另外,葡萄园里也可以从 60~100 cm 的新芽处进行有规则的去顶端处理(根据栽培品种而定),这样便可以使在葡萄区域上方(在植物高度的 2/3 处),也就是在数量上 2 倍或者 3 倍于初期叶子的新芽就可以暴露在直接的阳光照射下。有机酸(特别是 Ta.A)的生长会因此成倍增加。成熟过程中有机酸的产生点(Ta.A 和 MA)是在于新的叶子,特别是新芽上的新叶子。

葡萄更适宜于生长在不被完全直接暴露于阳光的照射下,由于红葡萄浆果内的温度会高出周围温度大约 12 度,因此会导致 MA 进行呼吸作用,接着会因此导致 TA 的减少并使 pH 值升高。

在较温暖的种植区域一个西-北到西北-东南方向的走向是有益于 pH 值降低的,因为太阳每天是从顶端的枝叶处移动的,因此葡萄会更少被直接暴露于阳光下,而顶端新的叶子则会更多受到最充分阳光的直接照射。

对有较低的 pH 值的葡萄来说,如果在后期 MA 和 Ta.A 的产生快于可能的钾的升高则可能导致 pH 值的升高。例如在成熟期后对其进行灌溉。

4.3 施肥

要避免过多的钾肥,因为它会导致 pH 值明显的变化。特别是对生长旺盛的作物,如果在作物生长旺盛的种植区再施过多的肥料,则会导致过度的生长,同时也会给葡萄的质量带来灾难性的后果(包括 pH 值、香味、颜色等)。

4.4 灌溉

有控制的限制灌溉和部分的根部干燥是两种灌溉技术,通过这些操作可以有效控制浆果的尺寸。目前已经发现通过灌溉管理来减小索维浓葡萄浆果的体积并不使其在最后成熟时枯萎,这样最终所达到的结果是得到了更高的 TA 以及较低的 pH 值,以及更高的花青素和苯酚水平。这最大可能的原因是较小浆果的较低的汁/表皮的比率,浆果中较高的酸和固形物的浓度等。但在错误时间里的限制灌溉也可能造成不利的后果,例如,成熟前短期的干燥压力可能会导致叶子上的气孔关闭。这将会在糖积累的关键时刻阻止了继续的光合作用,葡萄树也将在浆果内进行有机酸到糖的物质转变。从另一方面来讲,过度的灌溉特别是在浆果的成形期将会导致‘肿胀’现象,这将会在汁中伴随形成‘拖拉’的效果。Ta.A 的这种‘拖拉’效果通常会造成葡萄 pH 值的升高。在经灌溉了的葡萄园中,钾从根部的吸收速度明显的高于有干燥土地的葡萄园。这可能是由于通过植物的更大的蒸发流所导致的结果,由于经过灌溉了的葡萄树通常有较大的暴露叶子表面来进行蒸发作用,也因此更容易从根部获得水。一个合理的灌溉程序应当是能阻止葡萄园在成熟期后遭受过度的干旱压力,成熟期后,灌溉将不会再对浆果的增大起到任何效果,或者说是浆果的形成过程中进行过度的灌溉也不会对浆果的

体积产生任何的作用。

4.5 pH 值测量法

很不幸的是在对成熟的葡萄过磅时测量 pH 值是一个容易使人误解的质量参数,当 pH 值被测量时会得到一个平均的数据。实践中这意味着一卡车不同成熟度的葡萄被测量。当然这个平均值可能是正确的。可是这个平均值又可能包括绿色的糖度为 13 度,pH 值为 3.1 的葡萄,又包括过度成熟的糖度为 26.5 度和 pH 值为 3.8 的葡萄。而且在过磅处所读取的 pH 值读数也是一个乐观的较低的值,它将在以后的发酵中起到决定性的作用,这样表皮中的钾就没有被考虑在内。当在酒窖中时 pH 值将会增长很快,因为此时葡萄中的所有的物质都会被计算进来。此外苹果酸也通过苹果酸乳酸发酵从葡萄酒成分中消失。如果在葡萄园中得到前面提到的新芽长度,那么这些问题会在很大程度上得到一定的消除。

5 小结

可见,葡萄和葡萄酒中的 pH 值在葡萄酒的酿造中的确是扮演了一个很重要的角色,而且我们不当仅仅在葡萄酒酿造的最后环节上来控制和管理 pH 值,而应当在葡萄的种植方面就开始入手,并且在以后每个环节上来对 pH 值进行控制和管理,以确保在最后的葡萄酒产品中能够得到一个非常理想的值。

注 根据 Pieter-Daan Koegelenberg 文章编译。

参考文献:

- [1] 李记明.葡萄酒工艺学试验指导[M].1997.
- [2] WINKLER, A.J., COOK, J.A., KLEWER, W.M. & LIDER, L.A.,General Viticulture [M].London Univ. Calif. Press,1974.
- [3] BOULTON, R.B. The General Relationship between Potassium, Sodium and pH in Grape Juice and Wine[J]. Am. J. Enol. Vitic. 1980,(31):182-186.
- [4] ZOEKLEIN, B. Research on Controlling pH in the Vineyard [J].Eastern Grape Grower and Winery News, 1982, 26-69.
- [5] SMART, R. & ROBINSON, M. Sunlight into Wine & Good Wines Stem from Balanced Vines[J]. Wine Industry Journal of Australia. 1992,(3):
- [6] ARCHER, E., Die Verband Tussen Stokvormingspraktijke en Druifgehalte[J]. Wynland Aug 2001, 111-112.
- [7] FREEMAN, B.M. & KLEWER, W.M. Effect of Irrigation, Crop Level and Potassium Fertigation on Carnigane Vines. II. Grape and Wine Quality[J]. Am. J. Enol. And Vitic. 1983,34 23-26.

《酿酒科技》全国中文核心期刊