

黄酒非生物浑浊和沉淀的特点与解决方法

林 峰 ,白少勇

(浙江大学化学系 ,浙江 杭州 310028)

摘 要 : 黄酒产品在货架期容易发生非生物浑浊和沉淀 ,浑浊沉淀形成的机理主要有蛋白质沉淀、铁沉淀和氧化沉淀。参与沉淀的物质有单宁、多糖、蛋白质、多酚等物质及 Fe ,Al ,Mg ,Ca 等金属元素。解决黄酒沉淀的方法有 ①过滤处理法 ,包括膜过滤法、微滤与冷冻处理法和管式膜超滤法 ;②澄清助剂处理法 ,包括吸附型澄清助剂、酶制剂型澄清助剂、稳定型澄清助剂和复合型澄清助剂处理法。(孙悟)

关键词 : 黄酒 ; 非生物浑浊与沉淀 ; 解决方法

中图分类号 :TS262.4 ;TS261.4 ;TQ028 文献标识码 :A 文章编号 :1001-9286 (2005)10-0068-07

Non-biological Turbidity of Yellow Rice Wine & Precipitation Characteristics & the Solutions

LIN Feng and BAI Shao-yong

(Chemistry Department of Zhejiang University , Hangzhou , Zhejiang 310028 , China)

Abstract : Non-biological turbidity and precipitate easily occurred in yellow rice wine on shelf. The mechanism of precipitate formation mainly covered protein precipitate , iron precipitate and oxidation precipitate. The substance involved in precipitation mainly included tannin , polysaccharide , protein , polyphenol and metal ions such as Fe , Al , Mg and Ca etc. The methods to settle the problem of precipitate in yellow rice wine were summed up as follows :① filtration treatment including membrane filtration , micro-filtrating and freezing treatment and tubular membrane ultrafiltration method ;② clarifier treatment including absorptive clarifier treatment , zymin clarifier treatment and compositive clarifier treatment etc. (Tran. by YUE Yang)

Key words : yellow rice wine ; non-biological turbidity and precipitation ; solution

黄酒是我国的民族特产和瑰宝 ,誉为“国酒”。由于黄酒的生产工艺具有传统性和区域性 ,因而有许多不同种类的黄酒。尽管黄酒的品种繁多 ,但其品质都存在一个共同的问题 ,即出现浑浊而产生沉淀物。主要表现在 :一是黄酒的冷浑浊 ,即酒体遇低温 ($<5^{\circ}\text{C}$)而产生的严重浑浊 ;二是在黄酒坛装陈酿过程中或瓶装酒加热杀菌后出现的沉淀物^[1]。

事实上 ,发酵酒都存在着非生物稳定性问题。目前 ,啤酒、葡萄酒通过添加助剂和先进的处理工艺已基本解决这一问题。但由于黄酒的营养成分特别丰富 ,酒体中含有较多的蛋白质、多酚 (单宁)、脂肪、焦糖色素和多糖等大分子成分 ,而有关处理沉淀的工艺原始、简单 ,同时也缺少必要的检测手段和基础研究 ,这种处理沉淀的行为有时是凭经验操作 ,所以 ,迄今为止还不能有效地解

决这一问题。为此 ,现行的国家和地方黄酒质量标准中也都允许成品黄酒有少量沉淀存在 ,以至于在瓶装黄酒的品牌说明中 ,无奈地注明“沉淀系蛋白质凝固 ,饮用无妨”。俗话说“黄酒有千层脚” ,但割除“酒脚” (即沉淀物)是黄酒行业梦寐以求的目标。

本文试图从黄酒非生物浑浊与沉淀的成因、参与物质和影响因素等方面探讨黄酒的沉淀问题 ,分析和综合现已报道的解决黄酒非生物稳定性的方法和工艺技术 ,结合笔者的研究工作 ,进而探讨解决这一问题的可能性 ,借此抛砖引玉 ,与黄酒业的同仁商讨 ,以期一同攻克黄酒沉淀这一难题。

1 黄酒非生物浑浊与沉淀的特点

1.1 黄酒沉淀的产生原因

收稿日期 :2005-04-12

作者简介 :林峰 (1960-) ,男 ,浙江人 ,博士 ,副教授 ,从事生物无机化学研究 ,发表论文 40 余篇。

黄酒的沉淀物从形成的过程来看,可分为两个阶段:首先,在外界因素的促使下酒体内部的各种成分产生相互作用而形成“浑浊”。据赵光鳌课题组^[2]采用90°光散射实验的研究表明,当酒液的平均粒度 $<100\text{ nm}$ 时,酒体主要以浑浊的状态存在;而一旦酒液粒度 $>100\text{ nm}$ 以后,颗粒物质的平均粒径就快速增长,此时黄酒的沉淀过程就进入第二个阶段,即“浑浊”颗粒形成沉淀物而沉降下来,其平均粒度在 1000 nm 左右。由此可见,最初在酒体中形成浑浊的物质和机理是黄酒产生沉淀的最主要原因,到底哪些物质和哪些因素会引起酒体浑浊?浑浊的产生是“多元”的,还是“单一”的?即是否存在一个共同的沉淀“前体物质”?这些问题都应该引起我们的深思和探究。

从黄酒沉淀形成的机理来看,可分为蛋白质沉淀(热沉淀、冷浑浊)、铁沉淀、氧化沉淀,其中蛋白质沉淀起了主导作用。

1.1.1 蛋白质沉淀

黄酒蛋白质沉淀的机理被认为是酒体中的蛋白质与多酚类物质(单宁)通过氢键或疏水键的作用而缔合:蛋白质+多酚=缔合物,此反应在原理上是一个可逆过程,但所形成的缔合物在酒中溶解度较小,便会逐步从酒中析出。同时,在析出并沉降的过程中因其沉淀效应引起其他物质的共同沉降,从而出现了黄酒析出沉淀物的现象。实验证明^[3],在黄酒中蛋白质与单宁形成缔合物的反应,单宁的含量起决定作用,共存物如铁离子(Fe^{3+})和溶解氧能促进蛋白质沉淀,同时,酒体pH值和乙醇浓度也起了一定的作用。

酒体的热沉淀和冷浑浊从本质上来说,是蛋白质沉淀的两种不同表现形态。

热沉淀是因为酒体中的蛋白质受热变性团聚所引起的,定量分析的结果证明了这一点。加热试验后酒体的蛋白质总含量有所降低($10\%\sim 12\%$),同时,酒体中分子量大的蛋白质含量增多,而分子量较小的蛋白质含量略有减少^[4]。但令人惊讶的是单宁的含量比对照酒样增加了 $5\%\sim 6\%$ 。对此,一种可能的解释是因为在常态时酒体中就存在着蛋白质与单宁的缔合物,只是含量少未能形成沉淀,但在加热时,蛋白质变性沉淀,原来与蛋白质缔合的单宁就游离出来。为此,我们进行了验证,在酒样中加入 2.5 mg/mL 的单宁,蛋白质的去除率达到 50% 左右,其滤液用蛋白质分离检测仪分析时,谱图中出现了一个高分子蛋白质(分子量约大于 10 万)的谱峰,对此的合理解释就是可能在实验条件下酒体中形成了蛋白质-多酚缔合物^[4]。

冷冻试验表明,黄酒的冷浑浊是一个可逆的物理过程——酒体遇冷($<5\text{ }^{\circ}\text{C}$)失光变浑,但在室温放置时又会

变得清澈透明。冷冻处理后酒液中蛋白质与单宁的含量都有所降低(蛋白质下降 7.41% ,单宁下降 4.36%)^[4],这说明黄酒冷浑浊是由于蛋白质与单宁缔合作用的原因,结合以上实验结果,我们认为蛋白质-单宁缔合物可能就是酒体冷浑浊的“前体物质”。

此外,酒体的pH值对冷浑浊产生决定性的影响,当 $\text{pH}<1$ 或 >6 时,酒体的冷浑浊消失,但此时酒体的热稳定性大为降低。这是因为酒体pH的改变,将使蛋白质分子带上不同的电荷,从而不能与单宁形成缔合物而产生冷浑浊;不过由于电荷的改变,破坏了黄酒中蛋白质胶体溶液的相对稳定性,促使热沉淀加剧。这一对矛盾的产生和揭示,同时也提出了一个重要的问题——酒体的冷浑浊和热沉淀既然都是由蛋白质所引起,但参与的蛋白质之间是否存在某种联系?起主导作用的是蛋白质的分子量大小还是蛋白质所带的电荷?这些都是值得我们去关注的问题。

1.1.2 铁沉淀

黄酒的铁沉淀也一直影响着酒体的非生物稳定性,尤其是黄酒生产厂家采用机械化新工艺生产黄酒之后,这个问题就显得尤为突出。一般认为黄酒中的铁以 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 配合态与游离态等多种形式存在。在接触 O_2 后, Fe^{2+} 被氧化成 Fe^{3+} ,而 Fe^{3+} 易与酒中共存的蛋白质、有机酸或磷酸根(如 H_2PO_4^-)等生成难溶盐类,使酒体浑浊而沉淀。

铁离子对黄酒沉淀的产生有很大影响,实验表明^[4],只要在酒液中加入 $1\text{ }\mu\text{g}$ 的 Fe^{3+} 就会产生明显的浑浊(Fe^{2+} 没有此现象),而且随着 Fe^{3+} 加入量的增加,浑浊迅速加剧并产生沉淀物;但另一方面对照实验表明,将 Fe^{3+} 加入牛血清白蛋白(FW:67000)、卵白蛋白(FW:43000)、马血红蛋白(FW:12500)和牛胰岛素(FW:5733.5)这4种分子量大小不同的蛋白质标样中,却没有产生任何的浑浊或沉淀物,这说明 Fe^{3+} 并不能直接与蛋白质作用而形成沉淀。

有人认为酒中的 Fe^{3+} 与 H_2PO_4^- 作用形成磷酸铁胶体,带有负电荷,可与带正电荷的蛋白质和焦糖色素等发生聚合作用而产生沉淀。总的来说,酒中的 Fe^{3+} 会促使酒体形成非生物浑浊与沉淀,但通过什么方式以及如何产生这种作用?仍需深入细致的研究。

1.1.3 氧化沉淀

黄酒的氧化沉淀主要是发生在坛装酒陈酿过程中或瓶装酒在上架销售期间,这是一个缓慢的沉淀形成过程。同样是发酵酒黄酒与啤酒和葡萄酒不同,在煎酒杀菌之后,一般需要坛装陈酿1年以上,方能成为成品销售。在这个过程中由于酒坛的透气性,必然有 O_2 参与酒液的陈酿作用,可以说黄酒所特有的口感和风味与其在

陈酿过程中 O₂ 的作用有关,因为人们发现用不锈钢的大罐存放黄酒陈酿,不仅容易酸败变质,而且酒的风味也往往不如用坛装陈酿的黄酒。

然而,啤酒和葡萄酒则不然,啤酒越新鲜,口感越好,打开的啤酒如不及时饮用,就会产生“老化味”;葡萄酒虽然也需陈酿,但其陈酿过程应隔绝空气或加入还原剂 SO₂ 等防止酒液被氧化,保持葡萄酒特有的口味。如此看来,黄酒的坛装陈酿既是其风味形成的必要过程,又是酒液产生氧化沉淀的先决条件,这就是矛盾所在。

一般认为氧化沉淀是由于酒液长期放置,在溶解氧的作用下蛋白质分子发生生化反应,含巯基蛋白质被氧化,聚合成大分子蛋白质;此外,成品酒瓶颈中如有过量的氧存在,在光照和温度条件下,蛋白质易与多酚发生氧化缩合反应而产生沉淀,在这一反应过程中铁离子起了催化作用^[5]。

模拟试验(向酒液中通入空气或加入适量的过氧化氢溶液)表明^[4],黄酒产生氧化沉淀后,酒体中多种成分的含量都有所下降。在试验条件下,多糖的含量下降了 21.72%,蛋白质下降了 12.05%,单宁下降了 4.46%,Fe³⁺下降了 2.74%,这说明酒体中有多种物质参与了氧化沉淀过程,其中多糖和蛋白质可能起了较大的作用。

1.2 黄酒沉淀的参与物质

参与黄酒沉淀的物质,就其过程和原理来说可分为两类:一类是直接生成浑浊而沉淀的物质;另一类是由于共沉淀效应而被吸附或携带下来的物质。但因为对黄酒沉淀的机理尚不十分清楚,使得这两类物质之间的区分变得十分困难。目前一般是通过对比黄酒酒液和沉淀物(酒脚)的成分分析与对比,来确定和推断在酒体中参与沉淀的物质。

绍兴黄酒酒液与酒脚中有关组成及其含量见表 1 和表 2^[4]。

表 1 酒液与酒脚中有关成分的含量

酒 样 (绍兴酒)	单宁 (mg/L)	多糖 (g/L)	α-氨基氮 (mg/L)	铁 (mg/L)
成品酒	770.0	23.36	599.2	4.68
酒 脚(%)	1.912	19.78	0.390	0.071
酒脚/成品酒(倍)	24.8	8.5	6.5	152.0

表 2 酒液与酒脚中蛋白质的含量与分子量分布 (%)

酒 样	分子量(×10 ⁴)					蛋白质 总量
	4.5 以上	4.5~2.5	2.5~1.0	1.0~0.5	0.5 以下	
手工黄酒	0.00	2.19	17.59	27.68	52.54	0.83
机械黄酒	0.04	3.90	18.48	24.85	52.73	0.74
酒 脚	33.79	16.02	16.85	14.01	19.33	50.2

从表 1、表 2 可知,酒脚中铁与单宁的含量分别比酒体中高出 152.2 和 24.8 倍,而蛋白质的含量达到了

50.2%,多糖为 19.78%,显然这 4 种物质是参与黄酒沉淀的主要物质。同时,从蛋白质的分子量分布情况来看,酒脚中大、中分子蛋白质的比例很高,这说明酒体中分子量大的蛋白质容易形成沉淀。

钱俊青等^[6-7]测定和探讨了酒脚中金属元素的含量以及各种成分随陈化时间(1~3 年)的变化,结果见表 3、表 4 和表 5。

表 3 酒脚化学成分随陈化时间的变化

化学物质	糖类	蛋白质	焦糖色素	灰分	脂 肪	多酚
含量平均年 变化率(%)	+3.13	-6.92	+0.29	+59.8	+5.45	-9.23

注:“+”表示析出物中含量增加,“-”表示析出物中含量减少。

表 4 黄酒酒脚无机元素定性分析结果

金属元素	1 年陈化黄酒酒脚	3 年陈化黄酒酒脚
检出元素 (含量较高)	Fe, Al, Mg, Ca, Cu	Fe, Al, Mg, Ca, Cu
检出元素 (含量较低)	Zn, Mn, Ba, Pb, Ag, Na, Si, K, P, B	Zn, Mn, Ba, Pb, Ag, Na, Sn, Si, P, B

表 5 黄酒酒脚中部分金属元素的定量测定结果

元素 名称	1 年陈化期的黄酒 酒脚含量(%, w/w)	3 年陈化期的黄酒 酒脚含量(%, w/w)
Fe	0.0655	0.270
Al	0.0145	0.0134
Mg	0.283	0.257
Ca	0.153	2.11
Cu	0.002	0.002

随着黄酒陈化时间的延长,酒脚的量愈多,年平均增长率为 65.6%,但是,从表 3 可知其各成分的含量变化是不同的。蛋白质和多酚随黄酒陈化时间的延长,含量下降;糖类与脂肪的含量则增加;焦糖色素的含量基本不变;而灰分含量的变化最为显著,平均年增长率达 60%左右。以此变化情况可知,黄酒早期沉淀的酒脚中蛋白质与多酚含量较大,这也说明酒脚的出现可能是以蛋白质与多酚的缔合并产生沉淀开始的,而缔合与沉淀时的共沉淀效应破坏了黄酒的稳定性,使酒中的糖类、焦糖色素等一同析出。随着黄酒陈化时间的延长,蛋白质和多酚在酒体中的浓度下降,缔合反应速度减慢,缔合物的沉降也相应减缓。但是沉淀沉降速度减慢,其共沉淀效应反而会增强,故陈化期长的酒脚中糖类等物质的含量均上升,相应的蛋白质与多酚的含量则下降。

比较表 4 与表 5 的数据,可以发现不同酒龄黄酒的酒脚中铁、钙的含量有很大的区别,以 1 年酒龄黄酒酒脚中的含量与 3 年酒龄的比较,铁、钙在酒脚中含量的年增长率分别达 156%和 640%。这说明黄酒在贮存了一定时间后,酒体中的铁、钙沉降速度大大加快。从表 5 数据可以看出,黄酒贮存 1 年时,酒体中铁、钙的沉降速

度均不及镁,而因工艺要求,黄酒酒体中钙含量是相当高的,远大于镁。所以,从酒脚中金属元素含量定量测定的结果可以看出,酒体中的金属元素在黄酒贮存过程中的沉降速度是有一定特殊性的,这可能与黄酒析出酒脚的机理相关。

1.3 黄酒沉淀的影响因素

影响黄酒沉淀的因素众多,但本质上来说,可分为内因和外因。

内因是指酒体中各种物质的不稳定性及其相互作用对沉淀的影响,如酒体中蛋白质胶体溶液不稳定性、所添加的焦糖色素质量不好及蛋白质与多酚的缔合作用、溶解氧对蛋白质和多酚的氧化作用、铁离子的催化作用等,都会引起和导致酒体的不稳定性而产生沉淀。

外因是指黄酒在陈酿或存放过程中受到外界环境因素的影响,如温度、空气、阳光、气压等,酒体中各物质之间就会产生不同程度的生物、物理、化学变化,从稳定变为不稳定,而产生沉淀,其表现形态有冷浑浊、热沉淀和氧化沉淀等。

将影响黄酒沉淀的因素分为内因和外因,这有利于预防和解决黄酒的沉淀问题,因为内因是主导的,外因必须要通过内因而起作用。但实际上有时这两者之间是难以区分的,如酒体中铁离子和溶解氧的影响,可以说是酒体内部各成分之间的相互作用,但也可以认为是由于生产设备带来的铁离子和空气中的氧所导致的结果。同时,随着我们对黄酒沉淀机理的深入研究,又可能会发现一些新的、更为重要的影响因素,这些都需要我们及时加以关注。

2 黄酒沉淀的解决方法

黄酒沉淀问题由于成因复杂、影响因素众多,所以至今仍然是困扰黄酒业的重大难题。这一点在绍兴黄酒中表现得尤为突出。因其工艺独特,营养丰富,固形物含量极高,同时作为传统产品的特色又不允许被破坏,从而更增加了解决问题的难度。以至于让某些业内人士产生妥协和认可的心态,认为这是一个不可能解决的难题,就权且作为黄酒的一个特色。然而情况并非如此,因为同是发酵酒的啤酒和葡萄酒行业目前已较好地解决了这一问题。同时,黄酒生产的实践经验也表明有些批次的成品酒稳定性很好,基本没有沉淀物。这说明问题并非不能解决,只是尚未找到解决问题的方法和手段。实际上,已有不少文献报道研究和探讨黄酒的非生物浑浊与沉淀问题,并提出了相应的处理技术与工艺,概括起来分为两类:过滤工艺处理法和澄清助剂处理法。

2.1 过滤工艺处理法

2.1.1 膜过滤法

赵光鳌课题组^[8]应用 0.45 μm 微滤膜处理酒液,发现微滤能大量去除形成大颗粒的前体物质——高分子蛋白质,明显改善黄酒的稳定性。5 年陈黄酒酒液微滤前后理化指标测定结果见表 6。

表6 微滤前后酒液理化指标分析					(g/100mL)
项目	酒精(%)	酸 度	还原糖	糊 精	蛋白质
微滤前	17.5	0.34	2.531	1.233	1.043
微滤后	17.6	0.32	2.518	1.117	0.801

表 6 表明,酒液经微滤处理后,还原糖、酒精度、酸含量变化不大,糊精含量微有下降,蛋白质含量下降显著,较微滤前蛋白质含量下降 23%。通过对微滤前后酒液隆丁区分,发现蛋白质含量的下降主要是因高分子蛋白质含量降低所引起的。微滤后,低、中、高分子蛋白质含量分别由原来的 0.734 g/100 mL, 0.098 g/100 mL, 0.21 g/100 mL 变为 0.715 g/100 mL, 0.068 g/100 mL, 0.018 g/100 mL, 高分子蛋白质含量下降显著。通过粒度测定可看出,微滤后的酒液即使贮存 4 个月,平均粒度仍维持在 94 nm,对比微滤前的平均粒度明显偏小。

通过对酒液稳定性的考查,微滤提高胶体稳定性的效果是明显的,并对黄酒风味无明显不良影响,采用直接从酒液中消除形成高分子颗粒物质,是增加成品酒液稳定性的方法之一。

2.1.2 微滤与冷冻处理法

微滤技术在去除永久浑浊方面效果较好,冷冻技术在去除冷浑浊方面效果较好。赵光鳌课题组^[9]采用两种技术相结合的方法处理,结果表明,可提高黄酒的稳定性,延长黄酒的保质期,取得较好效果。他们采用两种方案来进行实验, A 法为先微滤后冷冻, B 法为先冷冻后微滤。

A 法:微滤后,总蛋白质、铁分别比原酒样减少了 5.4% 和 23.2%,糊精和多酚的含量变化不大,再经冷冻处理后,总蛋白质、铁和多酚分别比原酒样降低了 9.34%、25.8%、22.9%,该法对糊精影响不大。

B 法:冷冻后,总蛋白质、铁和多酚分别比原酒样减少了 3.6%、13.9%、22.0%,糊精变化不大,再经微滤后,总蛋白质、铁和多酚分别比原酒样降低了 7.64%、26.9%、23.2%,糊精变化不大。

两种方案处理后蛋白质的隆丁区分法表明, A、B 法除去的蛋白质分子中主要是高分子蛋白质,高分子蛋白质的含量从 0.192 g/dL, 分别减少 0.139 g/dL 和 0.141 g/dL,且 A 法高分子、中分子、低分子略低于 B 法。

由实验结果可以看出,微滤和冷冻在提高黄酒稳定性方面,都有较好的效果,黄酒的浊度从 1.87 分别降低到 1.32 和 1.24。微滤和冷冻相结合,对黄酒稳定性有较大幅度的提高,黄酒的浊度从 1.87 分别降低到 0.98 和

1.02。同时对处理前后的黄酒进行口味和色度的比较,发现处理后的黄酒色度无明显变化,口味仍保持黄酒特有风味,口感更清爽。

2.1.3 管式膜超滤法

刘达玉等^[11]利用外压管式超滤装置,对生黄酒进行除油除菌试验,探讨了压力和温度对生黄酒的透液通量的影响。采用切割分子量为 5 万的有机膜,在 0.30 MPa, 40 ℃条件下超滤,黄酒平均透液通量可达到 75 kg/m²·h 左右。杂菌总数去除 98 % 以上,不溶性固形物全部去除,粗蛋白仅保留 21.55 %。超滤过程对酒精度影响极小,对各种氨基酸的保留率有一定差别,总体保留率 86.76 %。实验表明管式超滤装置可用于黄酒的除油除菌,预防沉淀,同时替代热力杀菌,避免热敏性、挥发性成分的损失,延长贮存期。

从以上报道可知,膜过滤或结合冷冻等工艺技术处理黄酒,酒体的稳定性和保质期有了很大改善,尤其是微滤与冷冻技术相结合来处理黄酒,不仅提高了黄酒品质,而且也基本消除酒体的“冷浑浊”现象,如今这一工艺技术已经在一些黄酒生产厂家得到应用。但也不可否认,这些工艺技术并未从根本上解决和消除黄酒的沉淀问题。这是因为微滤技术是以机械筛分原理为基础,以微滤膜两侧的压力差为驱动力,分离溶液中的固液相,除去酒液中易引起浑浊与沉淀的颗粒物质(如高分子蛋白质等),从而达到提高酒体稳定性的目的。但黄酒浑浊与沉淀的形成是多种因素促成的,如蛋白质胶体溶液的电荷作用、铁离子的催化作用以及溶解氧的氧化作用等,都不可能通过微滤技术彻底解决,使得该技术存在一定的局限性。另一方面,微滤(或结合冷冻)技术需投入较大的设备费用和使用成本,使得一些生产厂家望而生畏,这也在某种程度上限制了该技术的推广使用。

2.2 澄清助剂处理法

借助于啤酒和葡萄酒处理沉淀的经验,已有许多文献报道利用澄清助剂来处理黄酒沉淀,这也是目前生产厂家预防和处理黄酒非生物浑浊与沉淀所采用的常用方法。澄清助剂按其功能可分为吸附型澄清助剂、酶制剂型澄清助剂、稳定型澄清助剂、复合型澄清助剂。

2.2.1 吸附型澄清助剂

所谓吸附型澄清助剂主要是利用助剂表面的吸附特性以及所带基团和电荷,与酒液中易引起浑浊的物质相互作用,并使其被吸附而除去,从而达到提高酒体稳定性的目的。

①酒类专用活性炭^[12]

酒类专用活性炭处理黄酒沉淀的作用机理,是利用其独特的多孔结构和较大的比表面积所产生的吸附作用,除去酒体中有关成分。从试验结果可以看出,用酒类

专用活性炭处理后的酒,除酒的浊度有所降低外,其余指标基本保持不变。与对照酒的稳定性试验表明,酒类专用活性炭对去除沉淀和延迟沉淀的出现有一定的效果。其特点是吸附作用不具有选择性,缺点是操作时活性炭污染较为严重,还有炭的吸附性导致澄清罐罐壁上会吸附一层炭,给罐的清洁带来一定困难。

②皂土助剂

皂土是一种由天然粘土精制的胶体铝硅酸盐,能吸附 8~10 倍量的水分形成糊状物质,具有很强的吸附能力。由于黄酒所含成分和性能的不同,皂土使用量也不同,一般黄酒中皂土的使用量为 0.1 %~0.3 %。

皂土溶液的制备和使用注意事项:称取皂土 1 g,用蒸馏水定容至 100 mL,膨化 24 h,搅拌成均匀的悬浮液备用。由于皂土本身不能促使蛋白质变性,故皂土比较适用于以下情况:肉眼观察有悬浮物的酒体;已经受到微生物感染的酒体;已产生混浊但无法快速澄清的酒体。

③单宁酸^[13]

以单宁酸为澄清剂,预防黄酒非生物混浊,单宁酸的用量为 0.007 %。将单宁酸用温水溶解,加入酒中并搅拌均匀,静置 5~7 d 后过滤、灭菌。经单宁酸处理的酒,测定其冰点,在冰柜中控制在冰点以上 1 ℃冷冻 7 d,无混浊和沉淀产生;将处理后的酒加热至 85 ℃,保持 10 min,冷却后无失光、混浊现象。

单宁酸是一类分子量大的复杂多元酚类化合物,分子中含有大量酚羟基,在酸性环境下能较好地与蛋白质和多酚结合,通常认为是由于氢键或疏水键的作用。最近研究表明,多酚与含脯氨酸的多肽链相互作用有可能导致 p 配络合物的生成,这种配合物由两种化合物的环状结构重叠而成。从而固定在蛋白质分子上,使单宁酸的疏水部分朝向水和乙醇介质,生成不溶性单宁酸-蛋白质复合物,滤除此物,得到稳定性较高的酒液。但使用单宁酸应注意不能过量,否则有可能改变酒液的风味。同时,所添加的单宁酸与酒液中的蛋白质含量之间应有一个合适的比例,才能得到最佳的使用效果。

④PVPP^[14]

PVPP(聚乙烯吡咯烷酮)吸附剂已在国内外用于提高啤酒、葡萄酒的稳定性,其原理主要是通过对酒中单宁的选择性吸附。PVPP 分子结构中具有羰基,易与羟基通过氢键而结合。而酚羟基因其氧原子与苯环上的碳形成共轭大 π 键,则与 PVPP 上的羰基形成氢键的能力更强。单宁分子结构中具有多个酚羟基,因而 PVPP 对其具有特征吸附。而与蛋白质缔合能力更强的聚合单宁,因聚合其分子结构中原有的共轭大 π 键重组为更大的共轭大 π 键,使酚羟基形成氢键的能力更强,因而

PVPP 对其的吸附也更强烈。

应用 PVPP 吸附剂提高黄酒稳定性的最佳工艺条件为:用量以 0.6~0.8 mg/mL 为宜,吸附搅拌时间为 30~60 min,吸附温度为室温。按此工艺条件处理新酿制的和 1 年左右酒龄的黄酒,以自然存放法试验其稳定性。结果表明,新酒存放 6 个月,1 年酒龄的酒存放 12 个月,肉眼基本观察不到混浊物质。在黄酒的稳定期内,基本无冷混浊现象。

⑤植酸^[15]

利用植酸作为配位螯合剂的特性,去除酒中的金属离子,阻止金属离子与蛋白质和多酚物质等的缔合,及对高级脂肪酸酯的絮凝有促进作用,从根本上解决黄酒混浊的问题,同时最大限度地减少酒中香味物质的损失,是一种较为理想的除浊剂。

其最佳处理条件:植酸浓度 0.04%,处理时间 24 h (常温),过滤后的黄酒澄清透明,色香味均优于对照,稳定性得以提高。随着植酸添加量的增加,酒样的总酸和挥发酯呈上升趋势,酒度和总糖呈下降趋势。酸和酯是黄酒的重要呈味物质,适当增加能够提高酒体的协调性,酒度和总糖适当下降并不会影响黄酒品质,反而使酒更醇和爽口,减少了黄酒的粗糙浓厚感,体现了干黄酒特有的柔、爽风格。因此,适度的植酸不仅能起到除浊澄清的作用,还能增加黄酒的适口感。

2.2.2 酶制剂型澄清助剂

酶制剂型澄清助剂的作用原理,是通过添加蛋白酶(如木瓜蛋白酶等),分解发酵不彻底的蛋白质,将其分解为多肽、氨基酸等小分子物质,减少形成沉淀的量,延迟混浊产生的时间。为此,可添加酸性蛋白酶,用量也要适中。推荐用量为 10~20 mL/kL,作用温度 45~70 °C, pH 为 4~6。但要注意酶制剂使用时不能过量,否则会产生新的不稳定因素。

2.2.3 稳定型澄清助剂

酒体中的铁离子和溶解氧可对黄酒的沉淀产生较大的影响,但一般难以从酒中除去,此时如在酒液中加入稳定型助剂,即可消除或减缓沉淀的形成。黄酒产生铁离子混浊的先决条件是 Fe^{2+} 转化为 Fe^{3+} ,只要在酒中加入抗氧化剂或瓶装时减少瓶颈空气,可降低酒液氧化还原电位,以避免铁混浊的产生。含氧量为 1 mg/L 的黄酒,每 100 L 可添加 1 g 抗坏血酸(维生素 C);也可选用偏重亚硫酸钾,用量控制 1 L 黄酒不超过 0.1 g。这些抗氧化剂能提高黄酒的非生物稳定性,不会影响酒质。

此外,在酒液中加入铁配合剂如柠檬酸,可与铁形成稳定的配合物,能避免铁混浊的产生,柠檬酸应在杀菌加热前添加,添加量为 0.01%~0.05%;也可用 EDTA,通常的用量是 0.1~5 mmol/L。

2.2.4 复合型澄清助剂

上面所说的几种澄清助剂,单独使用时,虽然对提高黄酒的非生物稳定性起一定的作用,但是由于影响黄酒沉淀的因素众多,而且相互作用、错综复杂,所以不能完全解决酒体的浑浊与沉淀问题。因而,有必要针对黄酒沉淀的特点,采用几种澄清助剂,并结合适当的处理方法与工艺,则有可能较好地解决这一问题。

①单宁-明胶法

明胶可食性胶原蛋白,是胶原三链螺旋体结构水解产物。单宁也是一种高分子物质,在酒液中形成与明胶带相反电荷的胶体。其除浊原理,一是与蛋白质凝结沉淀;二是当明胶和单宁以一定比例化合时,立即产生网络般的絮状沉淀,当这种沉淀下降时,能将黄酒中极细微的颗粒带下,经一定时间,微粒变大而自然沉降,达到除浊目的。操作中应注意,要先加单宁,后加明胶,次序不能颠倒,否则效果不好。两者比例也要适当,每批酒均有区别,可先小试确定其添加量。

②干酪素-热处理联合法

干酪素对处理白葡萄酒的铁混浊是非常有效的。实验证明,干酪素对处理黄酒的蛋白质混浊也是非常有效的。这是因为在碱性溶液中酪蛋白胶体粒子是带负电荷的,它能与酒中带正电荷的蛋白质粒子凝结,也能和单宁物质形成不溶性复合物,并能吸附色素、重金属等混浊物质,形成较大的絮状物沉降去除,使酒体变得清亮透明。干酪素-热处理联合法,远比单一采用干酪素或热处理的澄清效果好,其缺点是耗能大。

③101 澄清剂+膨润土处理法^[17]

101 澄清剂为水溶性胶体,在水中分散和溶解速度较慢,因而不能直接投入酒中使用。需先加水溶解配制成 5% 的溶液,再按 0.05% 的用量加入浑浊待处理的酒液中,搅拌均匀后静置数小时到 10 h,酒液中有絮状沉淀物缓慢沉降;此时可加入等量或 1 倍量的膨润土,再次搅拌均匀,可使酒液的浑浊很快凝聚沉淀下来。

经处理的黄酒口感更加柔和、鲜爽,在冰柜中冷冻到该酒的冰点观察 1 周,无浑浊沉淀现象,加热到 85~90 °C 保持 15 min,冷却,无任何失光浑浊沉淀现象。

④明胶-皂土法^[18]

明胶是一种水溶性的蛋白质,其溶于水后的粒子带有正电荷,能与酒体中带负电荷的粒子相互吸附沉淀。而皂土吸水膨胀后形成的胶体粒子带负电荷,与酒体中带正电荷的粒子吸附沉淀。因此,明胶与皂土配合使用,还可利用皂土除去酒体中过量的明胶。但是皂土的使用会对黄酒的口味及色泽有一定的影响。

3 结束语

黄酒沉淀问题至今尚未得到很好的解决。产生这一

现象的原因是由于我们对于黄酒的生产原料、工艺条件、酒体成分以及沉淀成因缺少必要的基础研究和基本数据,所以黄酒的生产和质量的监控基本上是凭经验操作的,这表现在处理黄酒沉淀问题时也是如此。

解决黄酒的非生物浑浊与沉淀问题,应该系统地研究和掌握其沉淀的机理与规律,针对性地研究和试验各类澄清助剂处理沉淀的原理和效果,并配合适当工艺技术,建立和完善处理沉淀的方法和相应的工艺条件与技术指标。

参考文献:

- [1] 顾国贤.酿造酒工艺学(第2版)[M].北京:中国轻工业出版社,1996.
- [2] 朱建航,赵光鳌,帅桂兰,等.黄酒中酒液粒度与混浊沉淀的关系[J].工业微生物,1999,29(3):36-39.
- [3] 钱俊青,蒋同隽,徐国明,陈金凤.吸附法提高黄酒稳定性的研究[J].中国酿造,1997,(1):25-29.
- [4] 白少勇.黄酒中蛋白质的沉淀机理与处理方法研究[C].浙江大学硕士学位论文,2005.
- [5] 高恩丽,帅桂兰,赵光鳌,等.黄酒中的冷混浊和氧化混浊[J].酿酒,2001,28(2):46-47.
- [6] 钱俊青,孙培龙,蒋同隽,陈金凤.黄酒析出物化学成分随陈化期变化的探讨[J].食品工业,1995,(6):41-42.
- [7] 钱俊青,许培雅.黄酒酒脚中金属元素的定性定量测定[J].中国酿造,1993,(3):41-42.
- [8] 朱建航,帅桂兰,赵光鳌,等.微滤技术提高黄酒胶体稳定性的探讨[J].工业微生物,1999,29(3):33-35.
- [9] 高恩丽,帅桂兰,赵光鳌,等.微滤及冷冻技术在黄酒生产中的应用[J].无锡轻工大学学报,2001,20(4):387-389.
- [10] 谢广发,周建弟,孟中法,等.错流膜过滤提高黄酒非生物稳定性的研究[J].酿酒科技,2003,118(4):80-81.
- [11] 刘达玉,钟世荣.管式膜超滤生黄酒的研究[J].食品科学,2004,25(3):110-112.
- [12] 杨国军.澄清剂在预防黄酒非生物混浊中的应用[J].四川食品与发酵,2004,40(4):27-29.
- [13] 黄国柱.用单宁酸预防黄酒非生物混浊的研究[J].酿酒科技,2002,113(5):67-68.
- [14] 钱俊青,蒋同隽,徐国明,陈金凤.应用PVP提高黄酒稳定性的研究[J].食品工业,1995,(4):24-26.
- [15] 朱强,夏艳秋,陈静.黄酒除浊剂的筛选及除浊条件的研究[J].酿酒,2004,31(4):93-94.
- [16] 权美平,田呈瑞.黄酒混浊沉淀的原因及防止措施[J].晋东南师范专科学校学报,2004,21(4):47-49.
- [17] 代同现,张艳茹.膨润土澄清剂在黄酒除浊中的应用[J].酿酒,2001,28(5):34.
- [18] 丁关海,周建弟.黄酒非生物性沉淀的成分及解决方法[J].酿酒,2003,30(3):42-43.

中国酒类产品质量认证新闻通报会在京召开



中国酒类产品质量认证新闻通报会



认证中心主任赵尔萍介绍情况



中国酿酒工业协会理事长王延才讲话

本刊讯:中国酒类产品质量认证新闻通报会于2005年9月1日在北京中国轻工联合会召开。会议由中国酿酒工业协会秘书长王琦主持,中国酿酒工业协会理事长王延才、中酒联合(北京)质量认证中心主任赵尔萍在会上发表了讲话。

此次会议主要是向外通报我国酒类产品质量认证工程的发展情况。据悉,今年9月新中国第一部酒类认证规则——《食品质量认证实施规则——酒类》将正式出台,中国国家认证认可监督管理委员会(CNCA)批准成立的中酒联合质量认证中心,将依据该《规则》实施的酒类产品质量认证工程正式启动。目前认证规则修订工作基本完成,国家认监委已同意企业向中酒联合(北京)质量认证中心申请认证工作。

会上,王延才理事长强调说,随着市场机制的完善,法制和诚信体系建设的发展,酒类企业逐步走向成熟,政府对市场的监管从直接干预转为间接调控,认证制度将在市场经济中发挥越来越大的作用。《食品质量认证实施规则——酒类》的出台,将为完善酒类监管体制、建立规范的酒类市场秩序提供制度保障,对酿酒行业的健康持续发展产生重要的推动作用。届时,消费者将可以根据认证的标示选择自己所需的放心酒进行消费,并且,通过认证的酒类产品进入国际市场也将受到法律保护,该认证规则将成为我国酒类产品走向国际的“通行证”。

王延才理事长同时还透露,经国家认监委和国家商务部双方商定,10月1日前将共同发布《食品质量认证实施规则》,商务部将从流通领域加强对酒类产品的监管。认证也将成为行业自律条件下,产品的市场准入门槛。(丽娜)