

黑莓果酒发酵期间功能性成分变化规律研究

谢小花¹, 陈静¹, 孟飞¹, 高学玲^{2*}

(1. 滁州职业技术学院生化工程系, 安徽滁州 239000; 2. 安徽农业大学茶与食品科技学院, 安徽合肥 230036)

摘要 [目的] 研究黑莓果酒发酵过程中功能性成分的变化规律。[方法] 以黑莓原汁复合20%梨汁为原料酿造黑莓果酒, 跟踪考察黑莓果酒发酵过程中总糖、pH、单宁、总酚和花青素含量的变化。[结果] 试验表明, 至发酵结束黑莓果酒总糖降至约5 g/L; pH主发酵期间在3.50~3.45范围内波动, 陈酿期间降低至3.35; 单宁在主发酵期间呈上升趋势, 陈酿期间略有降低, 陈酿180 d后单宁含量稳定在5.58 g/L; 总酚在主发酵期间呈缓慢下降趋势, 陈酿180 d后总酚含量为0.88 g/L; 花青素在发酵前2 d迅速下降, 第3天起下降速度变慢, 陈酿期间花青素含量呈缓慢下降趋势。[结论] 研究可为酿造优质的黑莓果酒提供科学依据。

关键词 黑莓; 果酒; 发酵; 功能性成分; 变化规律

中图分类号 S663.2 文献标识码 A 文章编号 0517-6611(2013)27-11150-03

On Variation Law of Functional Ingredients during the Fermentation Process of Blackberry Fruit Wine

XIE Xiao-hua et al (Department of Biochemical Engineering, Chuzhou Vocational and Technical College, Chuzhou, Anhui 239000)

Abstract [Objective] To study the variation law of functional ingredients during the fermentation process of blackberry fruit wine. [Method] With blackberry juice and 20% pear juice as raw material for brewing blackberry fruit wine, the variation of total sugar, pH, tannin, total phenol, anthocyanidin content during the fermentation process was investigated. [Result] The experiment showed that at the end of fermentation, total sugar of blackberry fruit wine reduced to 5 g/L; pH fluctuate within the range of 3.50 - 3.45 in fermentation process, reduced to 3.35 in aging period. Tannin increased in fermentation period and decreased in aging period, after 180 d, tannin content is stable at 5.58 g/L; total phenol decreased slowly in fermentation period, after aging 180 d, total phenol content is 0.88 g/L; anthocyanidin content reduced rapidly 2 d before fermentation, and slowly from the 3rd d. [Conclusion] The study can provide a scientific reference for brewing high-quality blackberry wine.

Key words Blackberry; Fruit wine; Fermentation; Functional ingredients; Variation law

黑莓(Raspberries)又名覆盆子, 是蔷薇科(Rosacea)悬钩子属(*Rubus*. L)半灌木果树^[1-2]。1993年联合国粮农组织(FAO)推荐黑莓为国际上“第三代水果”, 我国政府亦将黑莓发展列入国家“948”计划^[3]。我国自古就有关于黑莓食用和药用的记载, 但一直发展缓慢。由于大多数黑莓品种含酸较高, 风味过浓, 虽然其加工性状很好, 但鲜食风味不佳, 又没有合适的加工途径, 所以, 目前国内对黑莓果的利用形式主要是鲜果出售和加工成冷冻果出口^[4]。

黑莓含有丰富的营养成分和特殊的功能性成分, 出汁率高, 含糖量和酸度能满足于酵母菌的发酵, 适合加工果汁、果酒、色素等产品。黑莓酒属于非粮食型低度酒, 长期饮用能调整人体生理平衡, 有益于身体健康。在国际市场上, 黑莓酒历来都十分名贵, 是西方国家的高档果酒, 具有很大的发展潜力^[5]。因此, 将新鲜的黑莓榨汁或打浆发酵成为果酒, 既保存了黑莓中丰富的营养成分和功能性成分, 又增加了市场上红酒的种类, 同时也为黑莓的发展提供了广阔的前景。

笔者课题组在前期工作中已经对黑莓酒酿造工艺进行了研究^[6]。笔者参照课题组前期研究工艺, 以黑莓汁添加20%梨汁为原料, 22℃厌氧发酵, 并跟踪检测了黑莓果酒发酵过程中总糖、pH、单宁、总酚和花青素含量的变化, 旨在研究黑莓果酒发酵过程中功能性成分的变化规律, 为酿造优质的黑莓果酒提供科学依据。

1 材料与方 法

1.1 材料 原料: 赫尔黑莓, 采摘自安徽舒城园艺场; 市售新鲜砀山梨。主要试剂: 果胶酶, 食品级, 酶活力20 000 U/g; 白砂糖; 碳酸钙、碳酸氢钾、聚乙烯吡咯烷酮(PVPP)、壳聚糖(脱乙酰度≥90%), 均为食品级; 活性干酵母, 北京赛普瑞申科技发展有限公司; 氢氧化钠、钨酸钠、钼酸钠、硫酸锂、磷钼酸、碳酸钠, 均为分析纯; 单宁酸、没食子酸。主要仪器: GZX型恒温培养箱, 金坛市万华实验仪器厂; DK-8D型电热恒温水槽, 上海精宏实验设备有限公司; FA1104N电子天平, 上海民桥精密科学仪器有限公司; KQ3200DE型数控超声波清洗器, 昆山市超声仪器有限公司; 902 Titrande 恒定pH/电位滴定仪, 瑞士万通中国有限公司; 722S可见分光光度计、2WAJ型阿贝折光仪, 上海精密科学仪器有限公司; TDL-5型离心机, 上海安亭科学仪器厂。

1.2 检测方法 水分: 真空干燥法; 脂肪: 索氏提取法; 蛋白质: 凯氏定氮法; 维生素C: 2, 6-二氯酚酚滴定法; 单宁: 福林-丹尼斯比色法^[7]; 总酚: Folin-Ciocalten法^[8]; 花青素: pH视差法^[9]; 还原糖: 按《GB/T 15038-2005》方法检测; 可溶性固形物: 按《GB/T 15038-2005》方法检测; 总糖: 按《GB/T 15038-2005》方法检测; 总酸: 按《GB/T 15038-2005》方法检测; 挥发酸: 按《GB/T 15038-2005》方法检测; 酒精度: 按《GB/T 15038-2005》检测方法检测。

1.3 工艺流程

1.3.1 黑莓果酒发酵工艺流程。 黑莓 → 分选、清洗 → 打浆 → 成分调整 → 主发酵 → 分离取酒 → 后发酵 → 分离除渣 → 陈酿 → 澄清 → 过滤 → 成品。

1.3.2 操作要点。 果浆加SO₂护色, 加果胶酶置室温下酶

基金项目 安徽省省级示范实验实训中心建设项目(20101427)。

作者简介 谢小花(1984-), 女, 安徽滁州人, 讲师, 硕士, 从事食品科学研究, E-mail: xiexiaohua2011@163.com。* 通讯作者, 副教授, 硕士生导师, 从事食品发酵工程研究。

收稿日期 2013-08-20

解 4 h,加入 20% 梨汁。经 CaCO_3 和 KHCO_3 调 pH 至 3.3 ~ 3.5,用白砂糖调整总糖含量至 200 g/L,放置 12 h 待白砂糖完全溶解后接入酵母菌,22 °C 厌氧发酵,总糖降至 5 g/L 充氮气,转入 16 °C 陈酿。

接入活化后的活性干酵母进行恒温发酵,每天测定总糖、pH、单宁、总酚、花青素含量的变化情况,待还原糖含量下降至变化不明显时,结束主发酵,去酒脚并补加 SO_2 至 60 mg/L,进行后发酵。后发酵温度控制在 16 °C 左右,定期测定酒中各成分的变化,待还原糖不再下降时,结束后发酵得发酵原酒。将原酒补加 SO_2 至 60 mg/L,室温密封陈酿 3 个月左右。陈酿后的酒液经澄清、过滤处理得成品果酒并检测其主要成分的含量。

2 结果与分析

2.1 原料成分分析 经检测,黑莓果中含水分 82.65%,脂肪 16.2 g/kg,蛋白质 10.5 g/kg,维生素 C 166.1 mg/kg。黑莓原汁还原糖含量为 63.38 g/L,总糖 72.52 g/L,可溶性固形物 10.25%,总酸 18.67 g/L,挥发酸 0.077 g/L,总酚 0.336 g/L,单宁 4.083 g/L,花青素 378.384 mg/L,pH 为 2.92。

砒山梨汁含还原糖 70.31 g/L,总糖 72.50 g/L,可溶性固形物 10.00%,总酸 0.093 g/L,pH 为 5.02。

2.2 黑莓果酒主发酵期间主要功能性成分的变化

2.2.1 主发酵过程总糖的变化。黑莓酒中的糖是让黑莓酒发酵成为可能的条件之一,也是黑莓酒的主要成分之一。不同类型的黑莓酒要求糖分含量不同。检测发酵酒液中的残糖含量,是控制黑莓酒发酵过程是否结束的最主要指标。

如图 1 所示,发酵前 6 d,总糖下降速度很快。说明此期间酵母菌生理代谢活动旺盛,糖的消耗速度快,大部分的糖被用于酵母生长繁殖。第 7 天起总糖含量变化很小,此时发酵终产物(乙醇)的含量迅速增加,标志着发酵反应进入旺盛期。9 d 后总糖含量变化甚微,主发酵结束。后发酵及陈酿期间总糖的含量基本不变(图 2)。

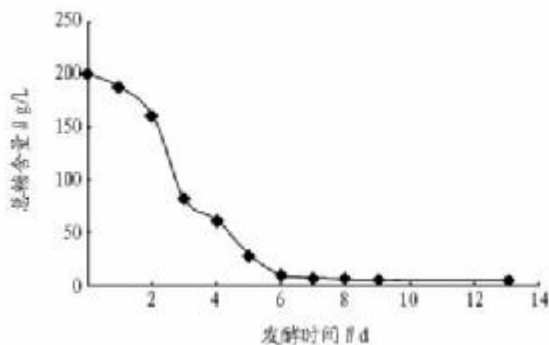


图 1 黑莓酒主发酵期间总糖变化

2.2.2 主发酵过程中 pH 变化。在果酒酿造过程中,许多生化反应取决于 pH 的大小而不是总酸。pH 的高低直接影响果酒的感官质量和果酒的生产工艺条件的控制。pH 影响果酒的色泽变化以及产品的色泽定位,特别是深色果酒必须考虑 pH 的相应变化。在实际操作中,pH 也是一个易于管理和控制的质量参数。pH 对黑莓果酒的风味和颜色都有很大影响,因

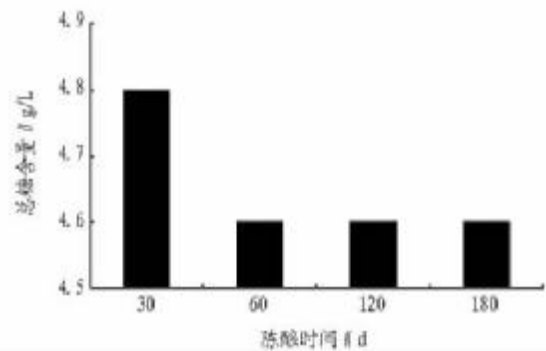


图 2 黑莓酒陈酿期间总糖变化

此在黑莓酒酿造过程中,关注和控制 pH 的变化是必要的。

由图 3 可知,发酵 0 ~ 2 d 发酵液的 pH 减小至 3.30;第 3 天开始 pH 缓慢增加至第 5 天达到 3.40;6 ~ 9 d 发酵液 pH 在 3.4 上下变动,变动范围不大;第 9 天主发酵结束,发酵液 pH 为 3.4。后发酵及陈酿期间 pH 升高,陈酿 180 d 后黑莓酒的 pH 为 3.65(图 4)。

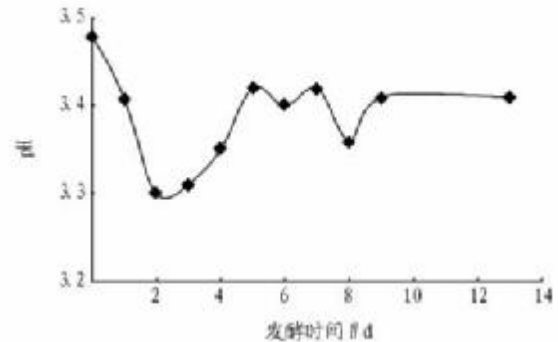


图 3 黑莓酒主发酵期间 pH 变化

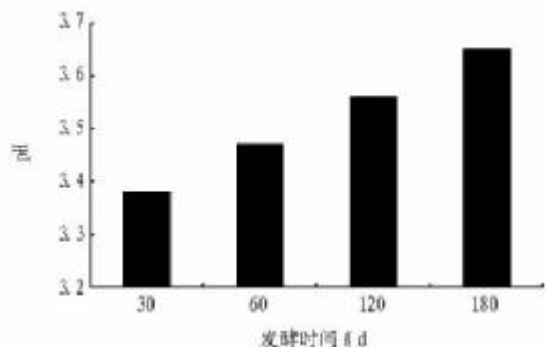


图 4 黑莓酒陈酿期间 pH 变化

2.2.3 主发酵过程中单宁变化趋势。单宁是红酒的灵魂,它为红酒建立“骨架”,使酒体结构稳定、坚实丰满;有效地聚合稳定色素物质,赋予红酒完美的颜色,并能和酒液中其他物质反应,生成新的物质,增加红酒的复杂性。

根据图 5 可知,黑莓酒主发酵期单宁含量缓慢增加,至第 9 天主发酵结束,单宁含量由 4.55 g/L 增加至 6.19 g/L,较葡萄酒中单宁的含量高。陈酿期间,由于单宁形成大分子聚合单宁沉淀,单宁含量呈缓慢下降趋势,陈酿 180 d 后黑莓酒中单宁含量为 5.58 g/L(图 6)。

2.2.4 主发酵过程中总酚的变化规律。果酒中的酚类化合

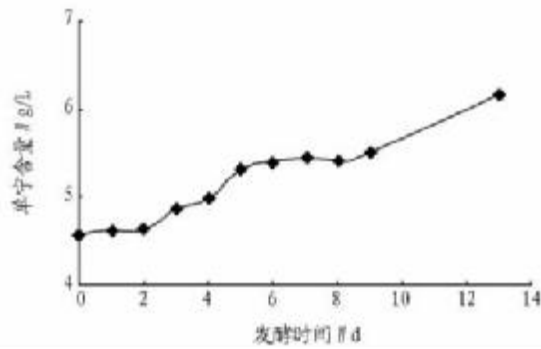


图5 黑莓酒主发酵期间单宁变化

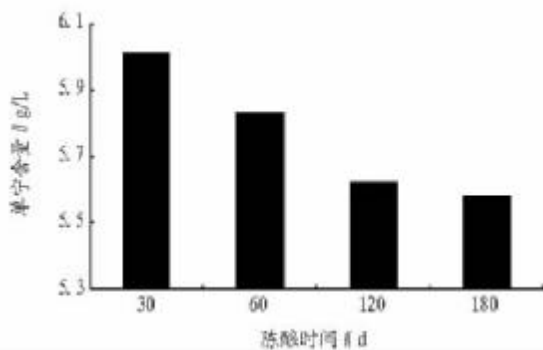


图6 黑莓酒陈酿期间单宁变化

物包括花色苷、单宁、酚酸和黄酮类,它们赋予果酒一定的颜色。多酚化合物是构成果酒感官质量的重要因素之一,对果酒的质量起着关键性作用。酚类物质还具有抗氧化和抗诱导有机体突变等物质的作用,充足含量的多酚化合物不仅可赋予果酒醇厚、丰满、结构感强、后味悠长的特点,还可以提高酒的耐储存和抗氧化能力。

由图7可得,黑莓酒主发酵期间总酚含量缓慢下降,至第13天主发酵结束,总酚含量为915 mg/L,较干红葡萄酒中总酚含量偏低。陈酿期间由于花青素、单宁等物质含量的降低,总酚含量有所降低。陈酿180 d后黑莓酒中总酚含量降低至0.88 g/L(图8)。

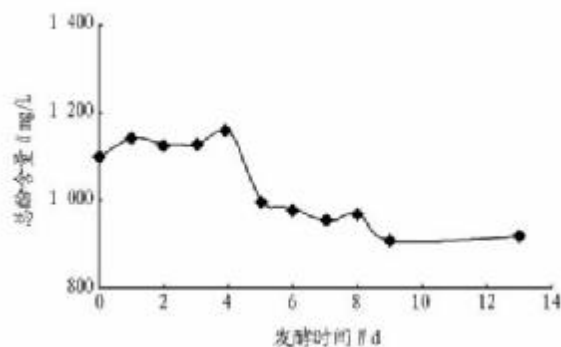


图7 黑莓酒主发酵期间总酚变化

2.2.5 主发酵过程中花青素的变化规律。花青素是一种强有力的抗氧化剂,它能够保护人体免受自由基的损伤,还能够增强血管弹性,改善循环系统和增进皮肤的光滑度,抑制炎症和过敏,改善关节的柔韧性。黑莓中的花青素含量显著高于其他的水果,是黑莓的主要功能性成分之一。

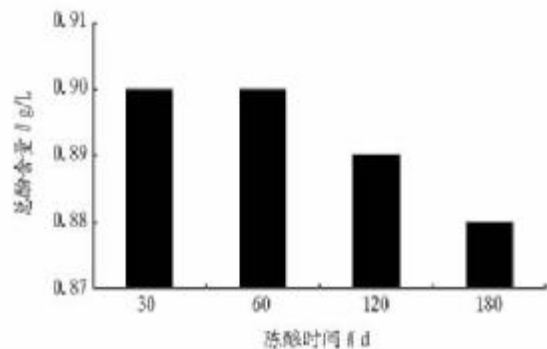


图8 黑莓酒陈酿期间总酚变化

由图9可知,发酵前2 d黑莓酒中花青素含量下降较快,由258.7 mg/L下降至109.8 mg/L,第3天起下降速度变慢,至第9天降至45.9 mg/L,此后花青素含量其本不变。陈酿期间花青素含量下降缓慢(图10)。

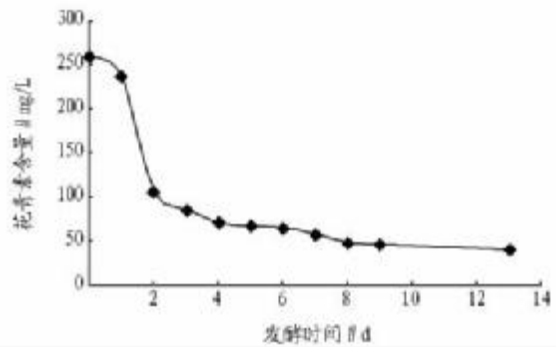


图9 黑莓酒主发酵期间花青素含量变化

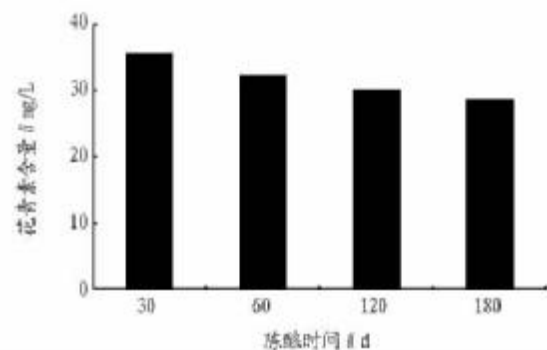


图10 黑莓酒陈酿期间花青素含量变化

2.3 成品黑莓酒的质量指标

2.3.1 感官指标。外观:宝石红色,清澈透明,无悬浮物,无沉淀物。香气及滋味:具典型黑莓果香,酒体丰满,酸度适中。

2.3.2 理化指标。酒精体积分数:12% (V/V),总糖度4 g/L,总酸度10.8 g/L(以酒石酸计),挥发酸(以乙酸计)0.6 g/L,游离SO₂≤50 mg/L,总SO₂≤250 mg/L,干物质浸出物27 g/L,铁含量6.7 mg/L。

2.3.3 微生物指标。符合GB2758-2005标准。

3 结论

黑莓酒酿造期间,总糖从200 g/L降至约5 g/L;pH在主发酵期间在3.50~3.45范围内波动,陈酿期间降低至3.35

(下转第11155页)

表 4 回收率试验结果

样品	加标前测定值	加标后测定值	加标量	平均回收率
	μg/份样品	μg/份样品	μg/份样品	%
1	29.12	78.79	50	99.58
2	27.78	76.98	50	98.97
3	27.73	75.43	50	97.04

2.5 统计学分析 对 3 种食品分别用上述 2 种方法进行硼砂含量测定, $|t| = 1.800 < t_{0.05}(6) = 2.447$, 故 $P > 0.05$, 说明 2 种方法差异无显著性。

2.6 方法应用 采用改良的甲亚胺 H 酸分光光度法进行样品中硼砂含量的测定。由表 5 可以看出, 豆奶中硼含量普遍较高, 这是因为豆类植物更易富集土壤中的硼^[18], 这与国外相关报道相一致。样品 13 硼砂含量最高, 为 30.65 mg/kg; 样品 9 硼砂含量最低, 为 27.52 mg/kg。按试验方法测定, RSD 在 1.53% ~ 3.69%, 表明此测定硼砂方法具有良好的准确性, 适用于日常食品中硼砂含量的测定。

表 5 豆奶中硼砂含量

样品	测定次数//mg/kg			平均值 mg/kg	相对偏差	RSD %
	1	2	3			
1	26.97	27.79	28.84	27.81	1.03	3.69
2	27.46	28.94	29.36	28.59	1.00	3.49
3	26.90	27.56	28.29	27.58	0.70	2.52
4	27.79	28.90	29.30	28.66	0.78	2.73
5	28.46	28.70	27.23	28.13	0.79	2.80
6	27.77	28.73	29.49	28.66	0.86	3.01
7	27.33	28.94	27.80	28.02	0.83	2.95
8	28.44	28.76	27.33	28.51	0.98	3.27
9	28.30	27.42	26.83	27.52	0.74	2.69
10	28.44	29.30	30.31	29.35	0.94	3.19
11	29.79	28.67	30.23	29.56	0.80	2.72
12	29.65	30.23	30.56	30.15	0.46	1.53
13	30.22	30.31	31.43	30.65	0.67	2.20
14	29.55	29.79	30.72	30.02	0.62	2.06

3 结论

试验中分别采用改良甲亚胺 H 酸和姜黄素分光光度法对样品进行硼砂测定, 经统计学分析, 差异无显著性。2 种方

(上接第 11152 页)

后又升高; 单宁主发酵期间呈上升趋势由 4.50 g/L 上升至 6.19 g/L, 陈酿期间略有降低, 陈酿 180 d 后单宁含量稳定在 5.58 g/L; 总酚在主发酵期间呈缓慢下降趋势, 由 1.15 g/L 下降至 0.92 g/L, 陈酿 180 d 后总酚含量为 0.88 g/L; 花青素在发酵前 2 d 迅速下降, 由 258.7 g/L 下降至 109.8 g/L, 第 3 天起下降速度变慢, 主发酵结束时含量为 45.9 g/L, 陈酿期间花青素含量呈缓慢下降趋势, 陈酿 180 d 后花青素含量为 28.60 g/L。

参考文献

- [1] 肖培根. 新编中药志: 第二卷[M]. 北京: 化学工业出版社, 2002.
- [2] 孙长清, 邵小明, 王黎明, 等. 悬钩子属植物的开发利用概述[J]. 广西

法的精密度与准确度均能满足试验要求。但改良甲亚胺 H 酸分光光度法可以免去繁琐的浓缩步骤, 缩短显色时间。该试验利用样品中硼酸和甲亚胺 H 酸缩合成席夫碱的机理, 其在波长 420 nm 处有最大吸光值以检测食品中硼砂的含量。该方法回收率为 97.04% ~ 99.58%, 最低检出限浓度 1.83 mg/kg。结果表明, 改良甲亚胺 H 酸分光光度法比姜黄素分光光度法操作简便, 易掌握, 精密度更好, 准确度更高, 是测定食品中硼砂较为理想、简便的方法。

参考文献

- [1] TURKEZ H, GEYIKOGLU F, TATAR A, et al. Effects of some boron compounds on peripheral human blood[J]. Z Naturforsch, 2007, 62: 889 - 896.
- [2] 李紫薇, 陶冠红, 高红艳. 流动注射分光光度法测定食品中的微量硼[J]. 食品研究与开发, 2008(05): 99 - 101.
- [3] SCANDALIOS J G. Oxidative stress: molecular perception and transduction of signals triggering antioxidant gene defenses[J]. Braz J Med Biol Res, 2005, 38: 995 - 1014.
- [4] O' DRISCOLL M. Borates: the Turk of the town[J]. Industrial Miner, 2001, 402: 30 - 45.
- [5] 洪祥奇. 食品中硼砂的定性分析方法[J]. 现代预防医学, 2007(15): 145.
- [6] 巢强国, 周泽林, 葛宇, 等. 中华人民共和国国家标准, GB/T 21918 - 2008. 食品中硼酸的测定[S]. 北京: 中国标准出版社, 2008.
- [7] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局. GB/T 21918 - 2008 食品中硼酸的测定[S]. 北京: 中国标准出版社, 2009.
- [8] 张晓凤, 项锦欣, 申世梅, 等. 硼砂检测方法[J]. 重庆工学院学报: 自然科学版, 2008(9): 100 - 103.
- [9] 樊宏, 朱匡纪, 曹丽军, 等. 冷冻食品中硼酸及硼砂的直接比色测定方法探讨[J]. 中国卫生检验杂志, 2009(9): 56 - 57.
- [10] 董学芝, 席会平, 胡卫平, 等. 荧光淬灭法测定食品中的硼砂残留量[J]. 分析实验室, 2008, 27(4): 84 - 86.
- [11] HARP D L. Modifications to the azomethine-Hmethod for determining boron in water [J]. Analytica Chimica Acta, 1997, 346: 373 - 379.
- [12] 丁秀英, 胡克强, 钟冠山, 等. 中华人民共和国国家标准, GB2717 - 2003 酱油卫生标准[S]. 北京: 中国标准出版社, 2003.
- [13] 陈艳, 李红光. 食品中硼砂的反相高效液相色谱测定法[J]. 环境与健康杂志, 2007, 24(12): 994.
- [14] 郑彬, 郑红梅. 分光光度法测定食品中硼砂[J]. 现代预防医学, 2004, 3(3): 446.
- [15] 黄丽, 刘成梅, 罗舜菁, 等. 硼砂的危害及检测方法研究进展[J]. 江西食品工业, 2011(2): 46 - 48.
- [16] 郝凤桐. 食品中为什么不能加硼砂[J]. 饮食科学, 2011(10): 10.
- [17] 祖辛. 姜黄比色法检测硼砂方法失效原因的分析与探讨[J]. 计量与测试技术, 2010, 37(7): 17 - 19.
- [18] 张晓凤, 项锦欣, 申世梅, 等. 硼砂检测方法[J]. 重庆工学院学报, 2008, 22(9): 94 - 97.

植物, 2004, 2(6): 578 - 582.

- [3] 刘春菊, 宣景宏, 孟宪军. 树莓的营养价值及开发前景[J]. 北方果树, 2004(S1): 57 - 58.
- [4] 李亚东, 吴林, 张志东. 我国树莓产业化发展的探讨[J]. 中国食物与营养, 2001(6): 13 - 15.
- [5] 刘建华, 张志军, 李淑芳. 黑莓中功效成分的开发浅论[J]. 食品科学, 2004, 25(10): 370 - 373.
- [6] 马维成, 高学玲, 葛自兵. 黑莓果酒酿造工艺研究[J]. 安徽农业大学学报, 2010, 37(3): 483 - 487.
- [7] 路新华, 鲁小明. 果酒及饮料中单宁含量测定[J]. 中国卫生检验杂志, 1997, 7(5): 307.
- [8] 李静, 晁继云, 王孝娣, 等. Folin-Ciocalteus 法测定葡萄和葡萄酒中的总多酚[J]. 中国南方果树, 2007, 36(6): 86 - 87.
- [9] 杨兆艳. pH 示差法测定桑椹红色素中花青素含量的研究[J]. 食品科技, 2007(4): 219 - 221.