

doi:10.3969/j.issn.2095-6002.2014.02.012

文章编号:2095-6002(2014)02-0062-05

引用格式:陆胜民,方堃,夏其乐,等.红曲米酒的澄清工艺研究.食品科学技术学报,2014,32(2):62-66.

LU Sheng-min, FANG Kun, XIA Qi-le, et al. Study on clarification of red rice wine. Journal of Food Science and Technology, 2014,32(2):62-66.

红曲米酒的澄清工艺研究

陆胜民¹, 方堃^{1,2}, 夏其乐¹, 杨颖¹

(1.浙江省农业科学院食品科学研究所,浙江杭州 310021;

2.安徽农业大学茶与食品科技学院,安徽合肥 230036)

摘要:为了研究红曲米酒的澄清工艺,以明胶-单宁法、壳聚糖-黄原胶法以及微滤法(0.45 μm 孔径滤膜)分别对红曲米酒进行澄清处理,并对澄清后的酒进行巴氏杀菌,分析3种方法对红曲米酒色泽、营养品质、感官评价值和澄清稳定性的影响,从而确定对感官和营养品质影响较小的澄清方法和工艺.结果表明,3种处理中微滤法能达到较好的澄清效果且对酒的品质影响小,感官评价价值较高,澄清稳定性好;0.1 g/L 壳聚糖结合0.3 g/L 黄原胶也能起到较好的澄清效果,澄清后酒样的色泽也较为红亮;明胶+单宁法澄清效果不佳,感官评价价值最低,澄清后酒体稳定性差.

关键词:红曲米酒;澄清;稳定性**中图分类号:**TS262**文献标志码:**A

红曲又称红曲米、赤曲、丹曲、红米,是以籼米为原料,采用现代生物工程技术分离出优质的红曲霉菌,再经液体深层发酵精制而成,是一种纯天然、安全性高、有益于人体健康的食品添加剂^[1]. 现代研究表明,红曲具有降血脂、血糖、血压和防癌等功效^[2]. 在传统的米酒酿造中引入红曲霉菌发酵,不仅可以增加米酒的色泽,改善米酒的口感,还可以提高米酒的保健功能.

按照传统工艺酿造的红曲米酒中含有蛋白质、多糖、色素等物质,这些物质的分子大小有差异,在酒中常以胶体状态存在,本身并不会引起浑浊.但随着环境(如酒度、温度、光)的变化,这些物质会在酒中发生一系列复杂的物理和化学变化,凝聚成大分子物质或沉淀,使酒类浑浊^[3],严重影响了红曲米酒的感官品质和商品属性.因此,研究红曲米酒的澄清工艺,并研究澄清后酒的稳定性和品质的变化,对于指导红曲米酒的工业化生产具有重要意义.为了提高红曲米酒的透明度和稳定性,本实验研究了红曲米酒的不同澄清方法,希望得到经济、方便且

效果明显的澄清工艺.

1 材料与方法

1.1 材料

红曲米酒原酒:以糯米为原料,按照传统工艺经过浸泡、淘洗、蒸熟,拌入红曲发酵剂发酵所得酒液;明胶、单宁、壳聚糖、黄原胶等均为分析级;过滤膜,0.45 μm 孔径.

1.2 主要仪器

UV-1800 型紫外/可见分光光度计,日本岛津公司;Quick-Brix 90 型折光率仪,梅特勒-托利多(上海)仪器公司;ColorQuest XE 型色差仪,美国 HunterLab 公司;LXJ-HB 型飞鸽离心机,上海安亭科学仪器厂;FE 20 型实验室 pH 计,梅特勒-托利多(上海)仪器;AL 104-IC 型电子天平,梅特勒-托利多(上海)仪器;比色管、水浴锅等.

1.3 实验方法

1.3.1 澄清剂的配置

明胶溶液:取 1 g 明胶,100 mL 蒸馏水浸泡数小

时,充分吸水后加热溶解,得到质量浓度为 10 g/L 的明胶溶液,冷却备用。

单宁溶液:取 1 g 单宁,用 100 mL 蒸馏水溶解,得到质量浓度为 10 g/L 的单宁溶液,备用。

壳聚糖:取 1 g 壳聚糖,溶于 100 mL 0.5% 的冰醋酸溶液中,过夜使其充分溶解,得到质量浓度为 10 g/L 的壳聚糖溶液,备用。

黄原胶:取 1 g 黄原胶溶于 100 mL 蒸馏水,过夜使其充分溶解,得到质量浓度为 10 g/L 的黄原胶溶液,备用。

1.3.2 不同的澄清工艺

1) 明胶 + 单宁法. 分别取 25 mL 红曲米酒原酒置于比色管中,添加一定体积的澄清剂,使最终溶液中明胶和单宁的添加量分别为 0.4 + 0.1, 0.4 + 0.2, 0.4 + 0.3, 0.4 + 0.4, 0.4 + 0.5 g/L; 澄清剂与原酒充分混匀后静置 24 h, 于 5 000 r·min⁻¹ 离心 10 min, 取上清液, 以原酒作对照, 测定酒液透光率和色差, 实验重复 3 次。

2) 壳聚糖 + 黄原胶法. 分别取 25 mL 原酒盛装在比色管中, 添加一定体积的澄清剂, 使最终溶液中壳聚糖和黄原胶的添加量分别为 0.1 + 0.4, 0.1 + 0.3, 0.2 + 0.3, 0.3 + 0.3, 0.4 + 0.3 g/L; 澄清剂与原酒充分混匀后静置 24 h, 于 5 000 r·min⁻¹ 下离心 10 min, 取上清液, 以原酒作对照, 测定酒液透光率和色差, 实验重复 3 次。

3) 膜过滤法. 取 25 mL 原酒, 用滤膜过滤, 于 5 000 r·min⁻¹ 下离心 10 min, 取上清液, 以原酒作对照, 测定酒液透光率和色差, 实验重复 3 次。

1.3.3 澄清方法对红曲米酒品质及稳定性的影响

选取两种化学澄清工艺中效果较好的方法以及膜过滤法分别处理原酒, 方法如下: 各取 400 mL 原酒, 分别用明胶 + 单宁法、壳聚糖 + 黄原胶法中澄清效果较好的处理组合与膜过滤法处理, 经巴氏杀菌 (75 °C, 25 min)、冷却后, 取 200 mL 测定红曲米酒澄清后及巴氏杀菌后的酒精度、可溶性固形物 (TSS)、pH 值、色差、透光率、抗氧化活性、可溶性蛋白、总酸等主要理化指标。以原酒作对照, 分析其对米酒品质的影响。剩余酒液于常温保存, 定期观察其稳定性。

1.4 测定方法

酒精度测定: 采用酒精计法^[4]。

TSS 测定: 采用手持折光率仪法。

pH 值测定: 使用精密级数字式酸度计直接进行测定。

色差测定: 采用色差仪测定。

透光率测定: 采用分光光度法, 在 680 nm 下用 1 cm 比色皿测定透光值。

抗氧化活性测定^[5]: 称取适量 DPPH, 用无水乙醇溶解, 配成 DPPH 母液; 使用时用无水乙醇稀释, 并使溶液吸光值在 0.7 左右。将 1 mL 待测酒液及 3 mL DPPH 溶液置于具塞试管中, 摇匀, 放置 30 min, 以无水乙醇为空白, 于 517 nm 测其吸光度 A_i , 并以式 (1) 计算清除率。

$$\text{清除率} = [1 - (A_i - A_j) / A_0] \times 100\% \quad (1)$$

式 (1) 中, A_0 为 1 mL 无水乙醇加 3 mL DPPH 溶液的吸光度; A_i 为 1 mL 待测液加 3 mL DPPH 溶液的吸光度; A_j 为 1 mL 待测液加 3 mL 无水乙醇的吸光度。

可溶性蛋白测定: 考马斯亮蓝 G-250 法^[6]; 总酸测定: NaOH 滴定法^[7], 以乙酸表示。

1.5 感官评价

评定标准由 10 名本实验室人员组成, 主要针对红曲米酒的色泽、香气、口感和总体感官进行评价, 评定标准见表 1。

表 1 红曲米酒感官评价标准

Tab. 1 Sensory evaluation standard of red rice wine		
指标	分级	评价标准
色泽 (20 分)	1 ~ 5	淡黄色
	6 ~ 15	橙红色
	16 ~ 20	柔和的宝石红色
香气 (30 分)	1 ~ 10	香气不突出, 并伴有异味
	11 ~ 20	香气较淡, 无异味
	21 ~ 30	醇和的酒香味, 无异味
口感 (40 分)	1 ~ 10	口感粗糙, 并伴有苦涩感
	11 ~ 25	口感较细腻, 无苦涩感
	26 ~ 40	口感醇厚、细腻, 无苦涩感
总体 (10 分)	1 ~ 5	色、香、味不协调, 失去醇香风味
	5 ~ 10	酒体协调, 保留了原酒的风味

1.6 数据分析

采用 IBM SPSS Statistics 20, 计算平均值和相对标准偏差。

2 结果与分析

2.1 不同澄清工艺的澄清效果

不同的明胶-单宁组合, 澄清效果与对照组相比差异均达到显著水平 ($P < 0.05$), 具体见表 2。当明胶与单宁之比小于 2:1 时, 随着单宁量的增加, 透光率增大, 亮度增大, 酒样红色变淡; 经明胶-单宁

法澄清的红曲米酒能得到较高的透光率,达99%左右。当明胶与单宁的加入量(g/L)分别为0.4与0.5时,米酒的透光率与亮度(L值)均达到最大值,但此时其红色的损失较大,而当明胶与单宁的加入量(g/L)分别为0.4与0.3时透光率、L值、a值相对平衡,此时为较适宜的下胶量。

表2 明胶-单宁法对红曲米酒的澄清效果

Tab.2 Clarification effect of gelatin-tannins method on red rice wine

处理	明胶-单宁用量/ (g·L ⁻¹)	透光率 T 值/ %	L* 值	a* 值
对照组	0+0	91.9±0.14 ^d	84.80	11.02
1	0.4+0.1	91.5±0.11 ^e	81.09	10.99
2	0.4+0.2	94.2±0.09 ^e	77.95	11.94
3	0.4+0.3	98.3±0.03 ^b	86.70	9.39
4	0.4+0.4	99.0±0 ^a	87.82	8.89
5	0.4+0.5	99.0±0.03 ^a	88.22	8.66

注:T值后面小写字母的不同表示5%以下的显著性;L值表示明亮度,数值从0到100变化,0表示黑色,100表示白色;a值表示红绿色,a值越大表示红色值越大。同一列数据右边的字母不同表示差异显著

不同的壳聚糖-黄原胶处理原酒后,澄清效果与对照组相比差异也均极显著($P < 0.05$) (见表3)。处理1,2之间达到显著水平,而处理3~5之间均不显著;综合透光率、L值、a值考虑,当壳聚糖与黄原胶的下胶量分别为0.1 g/L与0.3 g/L时最适宜,此时澄清效果较好,且米酒的红色值较高、较亮。

表3 壳聚糖-黄原胶法对红曲米酒的澄清效果

Tab.3 Clarification effect chitosan-xanthan gum method on red rice wine

处理	壳聚糖-黄原胶 用量/(g·L ⁻¹)	透光率 T 值/ %	L* 值	a* 值
对照组	0+0	91.9±0.14 ^d	84.80	11.02
1	0.1+0.4	98.3±0.03 ^e	85.16	11.22
2	0.1+0.3	98.5±0.03 ^a	85.06	11.26
3	0.2+0.3	98.4±0.03 ^b	85.08	11.14
4	0.3+0.3	98.4±0.00 ^b	85.00	11.04
5	0.4+0.3	98.4±0.03 ^b	84.94	11.07

注:T值后面小写字母的不同表示5%以下的显著性;L值表示明亮度,数值从0到100变化,0表示黑色,100表示白色;a值表示红绿色,a值越大表示红色值越大。同一列数据右边的字母不同表示差异显著

表4为滤膜对红曲米酒的澄清效果。由表4数据与表2、表3对比可以看出,使用0.45 μm孔径的滤膜的澄清效果好于壳聚糖-黄原胶法,但不如明胶-单宁法中的部分组合(单宁0.4 g/L以上);酒的亮度也高于壳聚糖-黄原胶法,但也不如明胶-单宁法中的部分组合(明胶与单宁之比小于2:1);酒的红色值高于其他两种方法处理的。虽然总体上膜过滤法的澄清效果较好,亮度和红色值较高,但滤膜易堵塞,需经常清洗或更换膜,因而成本较高。

表4 0.45 μm 滤膜对红曲米酒的澄清效果

Tab.4 Clarification effect of 0.45 μm membrane filter method on red rice wine

处理	透光率 T 值/%	L 值	a 值
对照组	91.9	84.80	11.02
1	98.7±0.03	86.41	11.61

3种方法澄清后红曲米酒的感官评价结果见表5。由表5可以看出,单宁-明胶法澄清后的红曲米酒在得分方面要明显低于其他两组;壳聚糖-黄原胶法与膜过滤法的得分较高,但无论是色泽、香气,还是口感,膜过滤法都要略高于壳聚糖-黄原胶法;整体来说,膜过滤法的酒样更大程度地保留了原酒的风味。

表5 澄清后红曲米酒的感官评价结果

Tab.5 Contrast of sensory evaluation after clarifying

项目	色泽	香气	口感	总体	最终得分
明胶-单宁澄清组	15	15	8	5	43
壳聚糖-黄原胶澄清组	16	20	25	7	68
膜过滤澄清组	17	25	27	8	77

2.2 澄清方法和杀菌对红曲米酒的主要理化指标的影响

不同澄清方法处理与红曲米酒理化指标的关系见表6。由表6可见,红曲米酒经不同的澄清方法处理后,pH值与澄清前相比变化不明显。澄清前后的酒精度、总酸略微降低,可以看出3种澄清方法对酒精度和总酸的影响不大。3种方法都降低了原酒中的可溶性固形物,其中明胶-单宁法影响最大,大约降低了8.4%;壳聚糖-黄原胶法对其的影响次之,大约降低了5%;膜过滤法对酒的影响最小,大约降低1.7%。红曲米酒清除DPPH自由基的能力主要是红曲色素产生的,3种澄清方法处理的酒样都要高于澄清前的原酒,膜过滤的自由基清除率增长较

低,壳聚糖-黄原胶处理组的清除率最高,较原酒大约提高了18.7%;分析原因,可能是加入的壳聚糖具有一定的DPPH自由基清除能力^[8]。

加入澄清剂处理的两组酒样中,蛋白质的含量均上升,分析原因可能有:明胶是一种蛋白质,其存在增加了酒样中的蛋白含量;壳聚糖-黄原胶法中壳聚糖作为多糖会对考马斯亮蓝溶液造成干扰,影

响蛋白质的准确测定。而膜过滤法蛋白质的浓度略微降低,但影响不大。从表6可以看出,经过巴氏杀菌后的3组酒样相比较杀菌前,TSS、pH值、总酸均变化不明显。随着加热而损失了部分酒精,因此3组酒精度均下降。DPPH自由基清除率方面,除了壳聚糖-黄原胶这一组略微降低,其他两组均上升5%左右。

表6 澄清、杀菌对红曲米酒主要理化指标的影响

Tab. 6 Effect of clarification and sterilization on red rice wine

指标	澄清前	澄清后			杀菌后		
		明胶(0.4 g/L) + 单宁(0.3 g/L)	壳聚糖(0.1 g/L) + 黄原胶(0.3 g/L)	0.45 μm 膜过滤	明胶(0.4 g/L) + 单宁(0.3 g/L)	壳聚糖(0.1 g/L) + 黄原胶(0.3 g/L)	0.45 μm 膜过滤
酒精度体积分数/%	9.0 ± 0.24	8.9 ± 0.32	8.7 ± 0.31	8.7 ± 0.35	7.1 ± 0.02	7.2 ± 0.01	7.0 ± 0.02
TSS(°Brix)	9.97 ± 0.06	9.13 ± 0.06	9.45 ± 0.12	9.8 ± 0.06	8.93 ± 0.06	9.16 ± 0.23	9.47 ± 0.06
pH值	3.97 ± 0.03	3.94 ± 0.01	4.00 ± 0.01	4.06 ± 0.01	4.12 ± 0.01	4.11 ± 0.01	4.10 ± 0.01
DPPH 自由基清除率/%	73.73 ± 0.40	79.20 ± 1.12	87.50 ± 0.28	76.60 ± 0.29	84.13 ± 0.90	86.57 ± 0.09	80.17 ± 0.86
ρ(总酸)/(g·L ⁻¹)	8.48 ± 0.08	7.97 ± 0.04	8.04 ± 0.12	8.06 ± 0.18	7.63 ± 0.03	7.84 ± 0.03	8.12 ± 0.01
ρ(蛋白质)/(μg·mL ⁻¹)	64.01 ± 2.52	97.65 ± 3.28	84.43 ± 7.29	57.89 ± 2.3	101.76 ± 4.05	71.90 ± 0.96	58.94 ± 4.83

2.3 不同澄清工艺所得红曲米酒的稳定性

红曲米酒经澄清、杀菌并常温存放3个月后,观察3种澄清工艺对红曲米酒色泽、浑浊度和品质的影响,对米酒物理性状的描述如表7。

表7 不同澄清工艺所得红曲米酒的稳定性

Tab. 7 Stability of red rice wine from different clarification methods

澄清工艺	状态描述
明胶-单宁法	酒样颜色变为褐色,失去红曲米酒原有色泽。
黄原胶-壳聚糖法	产生了少许絮状物沉淀,但酒样色泽红亮,澄清度提高。
膜过滤法	未发现沉淀,且色泽较原液更红亮。

3 讨论和结论

单宁的多酚类结构使其含有多个酚羟基,当蛋白质的酰胺基与单宁的酚羟基上的氢键结合会形成大分子蛋白质而使蛋白质沉淀,从而使果酒或米酒在贮藏过程中产生沉淀^[9]。而当单宁与明胶组合使用时,由于明胶带有正电荷,单宁带有负电荷,二者

相结合时会生成一种黏糊状的化合物,吸附酒中的浑浊微粒,使其成为明胶-单宁酸盐的络合物而被除去,使酒澄清^[10]。但明胶-单宁法澄清时,很容易造成明胶过量,特别是单宁含量少的浅色酒。而当明胶过量时,酒类会变得更加浑浊,澄清难度加大。

壳聚糖是一种新型的凝絮澄清剂。当壳聚糖溶于稀酸溶液中,壳聚糖分子链上的氨基、羟基官能团能与氢离子结合产生带正电荷的聚电物质。该阳离子与溶液中带负电荷的蛋白质等微粒相互作用,使这些微粒被凝絮而沉淀下来,使酒液澄清^[11]。黄原胶是从野油菜黄胞杆菌分泌物提取的一种胞外酸性多糖,也是一种非常有效的食品分散体系中的凝絮剂^[12]。虽然对于两者组合使用澄清酒类的报道很少,但本次实验表明,在红曲米酒的澄清过程中,两者结合产生的效果明显优于单独使用壳聚糖澄清的效果。

膜过滤法对红曲米酒的主要成分指标影响最小,壳聚糖-黄原胶组合其次,明胶-单宁组合影响最大,稳定性也较差。所以,综合考虑澄清方法对红曲米酒的透光率、品质、色泽以及稳定性等的影响,在相关设备较完善的情况下可以优先考虑采用0.45 μm孔径的滤膜过滤对红曲米酒进行澄清,如

果没有相关设备,可以采用壳聚糖-黄原胶组合法进行过滤,添加量为:壳聚糖 0.1 g/L,黄原胶 0.3 g/L.而且经过巴氏杀菌后,经壳聚糖-黄原胶组合澄清的红曲米酒更稳定,不易产生沉淀,提高了其商品特性,延长了保质期.

参考文献:

- [1] 余建平. 红曲的研究现状及应用[J]. 科技信息, 2010(32): 126-127.
- [2] 周立平. 红曲研究生产现状与进展[J]. 酿酒科技, 2003(4): 34-35.
- [3] 李维新, 林晓姿, 何志刚, 等. 枇杷果酒澄清与稳定性研究[J]. 酿酒科技, 2005(7): 62-64.
- [4] 王福荣. 酿酒分析与检测[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005: 83-84.
- [5] 杨虎, 张生堂, 高国强. 玫瑰黄酮的提取及其清除 DPPH 自由基活性研究[J]. 食品科学, 2012, 33

(24): 152-155.

- [6] 黄婉玉, 曹炜, 李菁, 等. 考马斯亮蓝法测定果汁中蛋白质的含量[J]. 食品与发酵工业, 2009, 35(5): 160-162.
- [7] 张水华. 食品分析[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 2004: 82-83.
- [8] 赵盼, 王丽, 孟祥红. 壳聚糖及其衍生物的抗氧化性能及应用研究进展[J]. 食品科学, 2010, 31(15): 299-303.
- [9] 李艳敏, 赵树欣. 不同酒类澄清剂的澄清机理与应用[J]. 中国酿造, 2008(1): 1-5.
- [10] 王晓静. 苹果酒的浑浊原因和澄清技术研究[J]. 中国食物与营养, 2011, 17(2): 35-37.
- [11] 邓学良, 周文化, 付希. 壳聚糖在草莓果酒澄清中的应用研究[J]. 中国酿造, 2009(12): 83-85.
- [12] 潘叶, 黄惠华. 壳聚糖与黄原胶对菠萝汁澄清效果的研究[J]. 食品工业科技, 2010(1): 260-263.

Study on Clarification of Red Rice Wine

LU Sheng-min¹, FANG Kun^{1,2}, XIA Qi-le¹, YANG Ying¹

(1. Institute of Food Science, Zhejiang Academy of Agricultural Sciences, Hangzhou 310021, China;
2. College of Tea and Food Science and Technology, Anhui Agricultural University, Hefei 230036, China)

Abstract: Different clarifiers including gelatin-tannin, chitosan-xanthan gum, and microfiltration (0.45 μm pore size membrane) were used to clarify red rice wine and their effects on wine color, nutrition quality, and clarification stability were investigated after clarification and pasteurization. The result suggested the wine treated by microfiltration had the highest sensory evaluation value and stability. The combination of 0.1 g/L chitosan and 0.3 g/L xanthan gum could also have a good clarification effect, especially benefit to wine color. However, the wine treated by the combination of gelatin and tannin had the worst sensory evaluation value and stability.

Key words: red rice wine; clarification; stability

(责任编辑:叶红波)