

提高新疆雪莲养生葡萄酒稳定性的膜处理工艺优化

李玲¹, 邓长生¹, 彭秧¹, 王新宇²

(1.新疆大学 石油天然气精细化工教育部自治区重点实验室, 新疆 乌鲁木齐 830046;

2.新疆天山莲药业有限公司, 新疆 乌鲁木齐 830000)

摘要: 为了提高新疆雪莲养生葡萄酒的稳定性, 先将该养生葡萄酒进行稳定性处理, 然后用聚砜中空纤维超滤膜对其进行过滤。通过筛选, 得到的最佳工艺为膜操作压力 0.20MPa、膜截留分子量 30~50kD、稳定性处理方式为冷处理, 运用该工艺时, 总黄酮保留率为 80.3%, 膜通量为 7.52L/(m²·h); 经处理后的养生葡萄酒饱和温度为 12.3℃, 7d 冷热强化时浊度保持 3NTU, 其他各项理化指标符合要求。

关键词: 雪莲养生葡萄酒; 膜工艺; 稳定性; 冷处理

Optimization of Membrane Treatment to Improve the Stability of Xinjiang Snow Lotus Healthcare Wine

LI Ling¹, DENG Chang-sheng¹, PENG Yang¹, WANG Xin-yu²

(1. Key Laboratory of Oil and Gas Fine Chemicals, Ministry of Education and Xinjiang Uyghur Autonomous Region, Xinjiang University, Ürümqi 830046, China; 2. Xinjiang Tianshan Lotus Medicine Co. Ltd., Ürümqi 830000, China)

Abstract: In order to improve its stability, Xinjiang snow lotus healthcare wine was subjected to stabilization treatment followed by PSF hollow fiber membrane filtration. The optimal stabilization treatment was cold treatment. The optimal membrane filtration conditions were 0.20 MPa of operating pressure, and 30 — 50 kD of MWCO. Under these conditions, the retention rate of total flavonoids was 80.31%, and the membrane flux was 7.52 L/(m²·h). The saturation temperature of Xinjiang snow lotus healthcare wine subjected to these treatments was 12.3 °C, the turbidity was kept at 3 NTU during 7 d of alternative cold and heat treatments. Moreover, other physiochemical indexes complied with the requirements.

Key words: snow lotus healthcare wine; membrane treatment; stability; cold treatment

中图分类号: TS262.6

文献标识码: A

文章编号: 1002-6630(2012)14-0025-05

雪莲养生葡萄酒中由于加入雪莲等中药成分, 其中的酚类物质及铜、铁含量较高。采用传统的明胶或皂土法处理很难保证产品在各种环境下的稳定性, 尤其是在南方的夏季久置后瓶中易产生沉淀, 影响了酒液的澄清度和口感。

目前, 葡萄酒常用的澄清技术^[1]主要有明胶澄清法、果胶酶澄清法、皂土澄清法、聚乙烯吡咯烷酮(PVPP)澄清法、植酸澄清法、亚铁氰化钾澄清法等澄清方法, 其中最常用的澄清方法为明胶澄清法、果胶酶澄清法、皂土澄清法。这些方法都存在缺点和不足: 明胶澄清法: 周期较长, 此外明胶的使用剂量难以掌握, 使用过量易出现下胶过量的情况^[2]; 果胶酶澄清法: 目前商业上生产出的果胶酶中多聚半乳糖醛酸酶虽

占主导地位, 但仍或多或少含有少量的果胶酯酶, 因此仍会遗留酒液中一定量甲醇的残留问题, 且果胶酶的用量过多时会使得酒液中蛋白质含量增高, 给后期贮酒带来蛋白质混浊等不利影响; 皂土澄清法: 皂土用量较大(0.2~1.0g/L), 操作麻烦、耗时较长, 红葡萄酒的色泽会有较大损失, 易出现口感淡薄、粗糙和不细腻的不良现象^[3-4]。本项目涉及的超滤膜澄清技术能有效克服以上传统澄清技术的不足。

通过稳定性实验可知, 酚类物质与色素的结合沉淀是导致产生酒中沉淀的主要原因。另外, 铜、铁含量高导致的铜破败和铁破败也是导致酒不稳定的原因^[5]。将葡萄酒进行冷稳定性处理, 可以有效降低葡萄酒液中造成不稳定因素的含量, 使之达到一个平衡稳定状

收稿日期: 2011-01-16

基金项目: 新疆维吾尔自治区高技术研究发展项目(150033)

作者简介: 李玲(1965—), 女, 副教授, 硕士, 研究方向为现代分离技术。E-mail: llwzd2@163.com

态^[6-7], 然后通过中空纤维超滤膜有效除去前一步骤产生的杂质, 使葡萄酒澄清度达到满意水平, 并保持长时间稳定。本实验对新疆雪莲养生葡萄酒先进行稳定性处理, 然后利用聚砜中空纤维超滤膜对其进行超滤, 筛选出最佳的膜工艺条件, 并对其各项指标及稳定性进行了考察, 结果令人满意^[8-9]。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

雪莲养生葡萄酒 新疆天山莲药业有限公司。

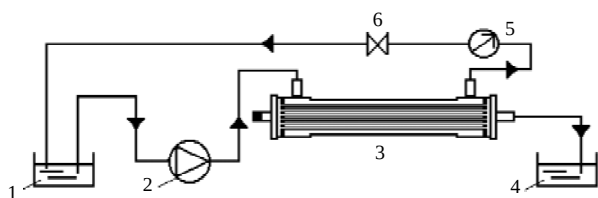
芦丁标准品、葡萄糖标准品、酒石酸氢钾、亚硝酸钠、硝酸铝、氢氧化钠、无水乙醇、苯酚、浓硫酸(质量分数 98%)等实验室常用试剂均为分析纯。

1.2 仪器与设备

表 1 中空纤维膜参数

Table 1 Specifications of PSF hollow fiber membranes

型号	材质	截留分子质量/kD	纯水通量 / (L/(m ² · h))	有效膜 面积/m ²
UEIP503	聚砜	10~20	≈ 100	0.3~0.4
UEIS503	聚砜	30~50	≈ 130	0.3~0.4



1. 试样; 2. 蠕动泵; 3. 超滤器; 4. 超滤液; 5. 调压阀; 6. 隔膜压力表。

图 1 超滤装置示意图

Fig.1 Schematic diagram of ultrafiltration device

中空纤维膜组件(膜参数如表 1 所示, 装置如图 1 所示) 天津膜天膜技术有限公司; BT-300S 蠕动泵 保定雷弗流体科技有限公司; UV-2450 可见 - 紫外分光光度计 日本岛津公司; DDS-307 电导率仪 上海虹益仪器仪表有限公司; GDS-3C 散射光浊度仪 无锡科达仪器厂; RE-3000 旋转蒸发器 上海亚荣生化仪器厂; AB204-N 分析天平(精确至 0.0001g) 瑞士梅特勒 - 托利多公司; 2XZ(S)-2 型旋片式真空泵 上海德英真空照明设备有限公司; DZF-6020 型真空干燥箱 上海科学仪器有限公司; HH-601 超级恒温水浴 金坛市医疗仪器厂。

1.3 方法

1.3.1 超滤工艺流程

原酒→稳定性处理→超滤分离→膜通量的测定、总黄酮含量的测定

1.3.2 葡萄酒的稳定性处理^[10]

冷处理, 将葡萄酒置于冰柜中调节温度至稍高于冰点即 - 5℃ 放置 5d 后升至常温; 热处理, 将葡萄酒快速升温至 80℃ 保持 10min 后冷至常温。

$$\text{冰点计算公式: } T/^\circ\text{C} = \frac{P \pm 1}{2}$$

式中: P 为酒精度。

1.3.3 膜过滤

分别将 1.3.1 节中经稳定性处理后的酒样经过 UEIP503 和 UEIS503 并调节所需压力进行膜过滤。

1.3.4 总黄酮保留率的测定

采用 $\text{NaNO}_2\text{-Al}(\text{NO}_3)_3\text{-NaOH}$ 为显色体系的分光光度法^[11-12], 以样品显色前后的差示吸光度 ΔA 为测量指标, 利用芦丁标准溶液的线性回归方程计算出酒样中总黄酮的含量。

$$\text{总黄酮保留率}(I)/\% = \frac{\text{过膜后总黄酮含量}}{\text{过膜前总黄酮含量}} \times 100$$

1.3.5 膜通量^[13]的计算

$$J = \frac{V}{S \cdot t}$$

式中: J 为膜通量 $/(L/(m^2 \cdot h))$; V 为透过液体积/L; S 为有效膜面积 $/m^2$; t 为运行时间/h。

1.3.6 饱和温度的测定

该实验由两部分组成: a. 酒温先达到 + 5℃, 然后缓慢升温至 + 25℃ 左右, 在升温过程中酒的电导率已记录下来; b. 将酒温降至 + 5℃, 按照 4g/L 加入 KHT 晶种, 然后再将酒温加热到 + 25℃, 在此过程中, 记录酒电导率。

数据经计算整理后由两条曲线构成的图表表示出来(一条表示酒, 另一条表示酒 + KHT)。曲线交点表示饱和温度(T_{sat}), 通过饱和温度的数值来判断酒的酒石稳定性^[14-15]。

1.3.7 其他理化指标的测定

多糖: 采用苯酚 - 硫酸法测定^[16]; 蛋白质: 采用凯氏定氮法测定^[12]; 色度: 采用分光光度法测定^[17]; 酒精度、干浸出物、总糖、总酸、挥发酸、游离及总 SO_2 : 按照 GB/T 15038 — 2006《葡萄酒、果酒通用分析方法》测定。

2 结果与分析

2.1 新疆雪莲养生葡萄酒膜处理工艺正交试验

超滤是一种以膜两侧的压力差为推动力,利用膜孔在常温下对溶液进行分离的膜技术,其应用于酒类分离时的静压差一般为0.1~0.5MPa^[18]。结合装置承受能力,本试验操作压力选择0.05、0.10、0.15、0.20MPa四水平。葡萄酒在发酵及贮藏过程中,由于其中的单宁及多酚类物质的氧化聚合作用,会引起葡萄酒的褐变和苦涩味的出现。而利用超滤技术就能祛除引起葡萄酒不稳定的物质,如多酚及造成浑浊的大分子蛋白质等,使酒质更加稳定,色泽、口感、风味更加丰满圆润^[19]。采用超滤膜对葡萄酒进行精制过滤时,截流分子质量一般为10~50kD,因此本试验采用 $L_8(4^1 \times 2^4)$ 混合正交表进行正交试验^[20],截流分子质量选择10~20、30~50kD两水平;稳定性处理方式选择热处理和冷处理。

表2 正交试验因素水平表

Table 2 Factors and levels of orthogonal array design

水平	因素		
	A 压力 /MPa	B 截留分子质量 /kD	C 处理方式
1	0.05	10~20	热处理
2	0.10	30~50	冷处理
3	0.15	—	—
4	0.20	—	—

表3 新疆雪莲养生葡萄酒膜处理工艺优化正交试验设计及结果

Table 3 Orthogonal array design and experimental results

因素水平	A	B	C	D 空列	E 空列	总黄酮含量 保留率 %	膜通量 / (L/(m ² ·h))
1	1	1	1	1	1	49.8	0.785
2	1	2	2	2	2	62.3	0.857
3	2	1	1	2	2	56.4	1.323
4	2	2	2	1	1	79.0	1.305
5	3	1	2	1	2	76.7	2.442
6	3	2	1	2	1	66.2	6.079
7	4	1	2	2	1	74.5	3.516
8	4	2	1	1	2	68.0	7.973
黄 酮 保 留 率	K ₁	112.10	257.40	240.40	273.50	269.50	
	K ₂	135.40	275.50	292.50	259.40	263.40	
	K ₃	142.90					
	K ₄	142.50					
	k ₁	56.05	64.35	60.10	68.38	67.38	主次顺序
	k ₂	67.70	68.88	73.13	64.85	65.85	优水平
	k ₃	71.45					
	k ₄	71.25					
	极差 R	15.40	4.53	13.03	3.53	1.53	
	调整极差 R'	6.93	3.21	9.25	2.50	1.08	
膜 通 量	K ₁	1.64	8.07	16.16	12.51	11.69	
	K ₂	2.63	16.21	10.68	11.78	12.60	
	K ₃	8.52					
	K ₄	11.49					
	k ₁	0.82	4.03	8.08	6.25	5.84	主次顺序
	k ₂	1.31	8.11	5.34	5.89	6.30	优水平
	k ₃	4.26					
	k ₄	5.74					
	极差 R	4.92	4.07	2.74	0.36	0.45	
	调整极差 R'	2.21	2.89	1.94	0.26	0.32	

对操作压力、截留分子质量和稳定性处理方式3个参数,以总黄酮保留率和膜通量为考察指标进行进行 $L_8(4^1 \times 2^4)$ 正交试验。正交试验因素水平表见表2,正交试验结果见表3。

由表3可知,三因素对于总黄酮保留率的影响大小排列顺序为 $C > A > B$,即处理方式>操作压力>截留分子质量,最佳工艺条件为 $A_3B_2C_2$,即操作压力0.15MPa、截留分子质量30~50kD、处理方式冷处理;三因素对于膜通量的影响大小排列顺序为 $B > A > C$,即截留分子质量>操作压力>处理方式,最佳工艺条件为 $A_4B_2C_1$,即操作压力0.20MPa、截留分子质量30~50kD、处理方式热处理。

2.2 双指标的综合优化

对于B因素,膜通量排在第1位,并且两指标一致取 B_2 ;对于C因素,可以取 C_2 和 C_1 ,但黄酮保留率指标为试验考察的优先指标,故应该 C_2 ;对于A因素,可以取 A_3 和 A_4 ,如果取 A_4 ,虽然黄酮保留率降低0.3%,但膜通量提高35%,故应取 A_4 。因此,综合优化条件为 $A_4B_2C_2$,即压力0.20MPa、截留分子质量30~50kD、处理方式为冷处理。

2.3 影响总黄酮量保留率因素的方差分析

表4 总黄酮保留率的方差分析

Table 4 Analysis of variance of the retention rate of total flavonoids with various ultrafiltration conditions

变异来源	平方和	自由度	均方	F 值	F_{α}	显著性
A	320.04	3	106.68	10.47	$F_{0.05(3,3)}=9.28, F_{0.01(3,3)}=29.46$	*
ΔB	43.25	1	43.25	4.24		
C	332.82	1	332.82	32.67	$F_{0.05(1,3)}=10.13, F_{0.01(1,3)}=34.12$	*
误差 e	30.57	2	15.29			
误差 Δe	30.57	3	10.19			
总和	726.68	7				

注: *. $P < 0.05$, 表差异显著。

由表4方差分析可知,对于黄酮保留率,3个影响因素中压力和处理方式对结果有显著性影响,截留分子质量无显著影响。

2.4 最优条件的验证及稳定性考查

按前述优化条件 $A_4B_2C_2$,对该条件下的黄酮保留率、膜通量和各项理化指标进行测定并对其稳定性指标进行评估。

2.4.1 理化指标

按优化条件得到的黄酮保留率、膜通量和各项理化指标,结果见表5。

由表5可知,雪莲养生葡萄酒经过冷处理后,其中的酒精度、干浸出物、总酸、还原糖、总糖、蛋白质基本没有变化,说明这些物质不是导致酒产生沉淀

的原因;挥发酸和二氧化硫略微降低是因为在处理过程中酒样有一段时间暴露在空气中挥发掉一些;铜离子和铁离子明显降低是因为冷处理后铜、铁离子形成螯合物,膜过滤后将其去除,葡萄酒将不会发生铜破败和铁破败;另外,冷处理和膜过滤也使得导致葡萄酒不稳定的多酚和色素在酒液中达到了平衡稳定状态^[21-22]。

表5 理化指标的测定

Table 5 Physicochemical indexes of snow lotus healthcare wine subjected to optimal ultrafiltration treatment

指标	原酒	A ₄ B ₂ C ₂ 处理后
总黄酮含量/(mg/100mL)	198.20	159.10(80.3%)
膜通量/(L/(m ² ·h))	—	7.52
酒精度/%	12.3	12.1
干浸出物/(g/L)	21.2	21.1
总糖/(g/L)	3.80	3.70
多糖/(g/L)	0.523	0.392
总酸/(g/L)	4.78	4.73
挥发酸/(g/L)	0.172	0.162
游离SO ₂ /(mg/L)	40.3	37.2
总SO ₂ /(mg/L)	132.4	101.2
蛋白质/(g/L)	4.10	3.84
色度	4.35	3.86
总多酚/(mg/100mL)	250.2	220.1
铁/(mg/L)	17.347	5.456
铜/(mg/L)	2.013	0.564
浊度 NTU	> 180	3.0

2.4.2 稳定性考察

2.4.2.1 饱和温度实验

采用前述饱和温度测试方法测试原酒和处理后酒的饱和温度,测试结果见图2。

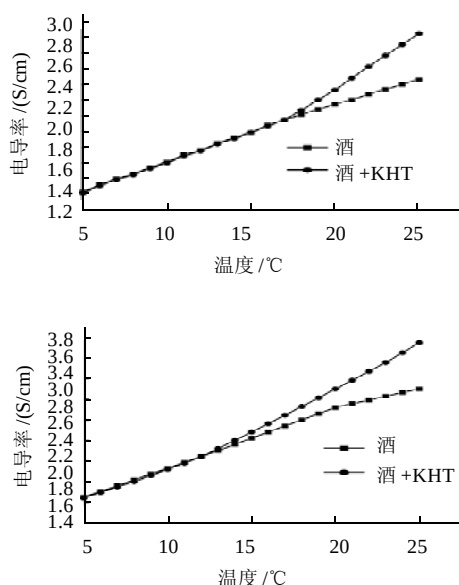
图2 原酒处理前(A)和处理后(B)的饱和温度(T_{sat})变化

Fig.2 Change in saturation temperature of snow lotus healthcare wine before (A) and after (B) optimal ultrafiltration treatment

由图2得到,原酒的饱和温度为16.5℃,经稳定性处理和膜过滤之后,饱和温度降低至12.3℃,饱和温度低于16℃的葡萄酒酒石酸是稳定的。

2.4.2.2 稳定性模拟实验

取一定量的酒样品以60℃、12h,6℃、12h为一个循环进行实验,测定其浊度。

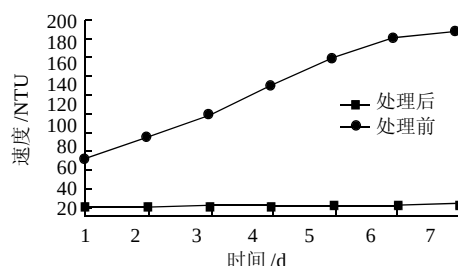


图3 浊度随放置时间的变化

Fig.3 Change in turbidity of snow lotus healthcare wine with storage time

由图3可知,在模拟的冷、热环境下,未经处理的雪莲养生葡萄酒的浊度随着时间的延长迅速增大,而经稳定性处理和膜过滤的葡萄酒的浊度保持3.0NTU以下,澄清度良好。

3 结论

雪莲养生葡萄酒中由于加入了雪莲等重要成分,其中的酚类物质及铜、铁含量较高。通过稳定性定性试验可知,酚类物质与色素的结合沉淀是导致产生酒中沉淀的主要原因,另外铜、铁含量高导致了铜破败和铁破败也是导致酒不稳定的原因。通过冷处理,可以有效降低前述产生不稳定的因素,使之达到一个平衡稳定状态,然后再通过中空纤维超滤膜能有效除去前一步骤产生的杂质,使葡萄酒澄清度达到满意水平,并保持长时间稳定。

通过正交试验,筛选出了对于黄酮保留率和膜通量双指标的最优条件,即压力0.20MPa、截留分子质量30~50kD、处理方式冷处理。在此条件下,总黄酮保留率为80.3%、膜通量为7.52L/(m²·h)。通过稳定性实验,经稳定性处理和膜过滤之后的葡萄酒的稳定性良好,且其中的有效成分含量降低不明显,符合产品质量要求。

参考文献:

- [1] 蔚慧.葡萄酒澄清技术的研究[J].科技信息,2008(20):380-381.
- [2] 张文英,徐彤宝.提高并稳定山葡萄酒澄清度的技术措施[J].中国林副特产,2005(2):19.
- [3] COLOMBIÉ S, MALHERBE S, SABLAYROLLES J M. Modeling of heat transfer in tanks during wine-making fermentation[J]. Food Control, 2007, 18(8): 953-960.

- [4] D'AURIA M, EMANUELE L, RACIOPPI R. The effect of heat and light on the composition of some volatile compounds in wine [J]. Food Chemistry, 2009, 117(1): 9-14.
- [5] 李华, 王华, 袁春龙, 等. 葡萄酒化学[M]. 北京: 科学出版社, 2005.
- [6] BRAMANTI E, CAVALLARO R, ONOR M, et al. Determination of thiolic compounds as mercury complexes by cold vapor atomic absorption spectrometry and its application to wines[J]. Talanta, 2008, 74(4): 936-943.
- [7] VERSARI A, LAGHI L, THORNGATE H, et al. Prediction of colloidal stability in white wines using infrared spectroscopy[J]. Journal of Food Engineering, 2011, 104(2): 239-245.
- [8] 高年发, 宝菊花. 超过滤膜在葡萄酒酿造中的应用进展[J]. 中国酿造, 2007(7): 1-4.
- [9] 李华, 王华, 袁春龙, 等. 葡萄酒工艺学[M]. 北京: 科学出版社, 2007: 156-158.
- [10] 邓长生, 彭秧, 王新宇, 等. 新疆雪莲养生酒中总黄酮和多糖含量的测定[J]. 中国酿造, 2010(6): 153-156.
- [11] 方美珠, 晁群芳, 兰雁, 等. 响应面法优化新疆一枝蒿总黄酮提取工艺[J]. 食品科学, 2010, 31(16): 83-86.
- [12] HO W S W, SIRKAR K K. 膜手册[M]. 张志诚, 译. 北京: 海洋出版社, 1999.
- [13] 刘振来, 吕小龙, 吴军, 等. 葡萄酒生产中酒石稳定性测定方法研究[J]. 中外葡萄与葡萄酒, 2008(4): 12-15.
- [14] 乔春. 提高红葡萄酒稳定性研究[J]. 食品工业, 1995(1): 36-37.
- [15] 郭金龙, 陈有君, 孙国琴, 等. 苯酚-硫酸法测定杏鲍菇多糖方法的研究[J]. 食品科学, 2008, 29(12): 555-558.
- [16] 谢音, 屈小英. 食品分析[M]. 北京: 科学技术文献出版社, 2009: 82-89.
- [17] 梁冬梅, 林玉华. 分光光度法测葡萄酒的色度[J]. 中外葡萄与葡萄酒, 2002, (3): 9-13.
- [18] 高年发, 宝菊花. 超过滤膜在葡萄酒酿造中的应用进展[J]. 中国酿造, 2007(7): 1-4.
- [19] 李景明, 吴军, 王树生, 等. 微孔膜在红葡萄酒过滤澄清中的应用研究[J]. 农业工程学报, 2004, 20(1): 222-225.
- [20] 陈魁. 应用概率统计[M]. 北京: 清华大学出版社, 2000: 272-273.
- [21] 刘涛, 张军, 闫军. 红葡萄酒新冷冻方式的探讨[J]. 酿酒, 2008, 35(5): 77-79.
- [22] 郝新峰. 预测葡萄酒酒石酸氢钾稳定性的新方法[J]. 酿酒科技, 2003(3): 70-71.