

蓝靛果酒化学降酸工艺及对花色苷组成的影响

梁敏¹, 包怡红¹, 徐福成²

(1. 东北林业大学林学院, 黑龙江哈尔滨 150040) (2. 黑河市中俄林业科技合作园, 黑龙江黑河 164300)

摘要: 将蓝靛果进行发酵所得的蓝靛果酒酸度较高, 口感较差, 需要增加降酸工艺加以改善。本试验选用降酸效果明显、成本低的6种化学降酸剂对蓝靛果酒进行降酸处理, 并采用液质联用技术对降酸前后蓝靛果酒中花色苷含量及组成的变化进行了研究。结果显示, 碳酸钠降酸效果最佳, 其次为碳酸钙, 复合降酸剂的最佳组合为2 g/L 碳酸钙和3 g/L 碳酸钠, 在此条件下, 蓝靛果酒可以降至7~9 g/L, 并提高了果酒中有机钙的含量, 且得到较好的感官品质。HPLC-MS/MS测定结果表明降酸前后的果酒样品中花色苷种类没有变化, 降酸后的总峰面积降低了19.92%, 且各个花色苷的峰面积均发生了变化。其中, 矢车菊素-3,5-二己糖苷和芍药素-3,5-二己糖苷的含量所上升, 特别是芍药素-3,5-二己糖苷的峰面积是降酸前的10.42倍, 其余6种花色苷峰面积均发生了降低。

关键词: 蓝靛果酒; 化学降酸; 花色苷组成; 液质联用技术

文章编号: 1673-9078(2018)10-188-195

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2018.10.026

Chemical Deacidification Technology of Blue Honeysuckle Wine and Its Effect on Anthocyanin Composition

LIANG Min¹, BAO Yi-hong¹, XU Fu-cheng²

(1.School of Forestry, Northeast Forestry University, Harbin 150040, China)

(2.Heihe Sino-Russian Forestry Science and Technology Cooperation Park, Heihe 164300, China)

Abstract: The blue honeysuckle wine obtained by fermentation has high acidity and poor taste, which needs to be improved by increasing the acid-reducing process. In this experiment, six kinds of chemical acid-reducing agents with obvious acid-reducing effect and low cost were used to reduce the acidity of blue honeysuckle wine, and the changes of anthocyanin content and composition in blueberry wine before and after acid-reducing were studied by liquid-mass spectrometry. The results showed that the best acid-reducing effect was found in sodium carbonate, followed by calcium carbonate. The best combination of composite acid-reducing agent was 2 g/L calcium carbonate and 3 g/L sodium carbonate. Under this condition, the blueberry wine could be reduced to 7~9 g/L, and increase the content of organic calcium in fruit wine, and get a better sensory quality. The results of HPLC-MS/MS showed that the anthocyanin species in the wine samples before and after acid reduction did not change, the total peak area after acid reduction was reduced by 19.92%, and the peak area of each anthocyanin was changed. Among them, the content of cyanidin-3,5-dihexanol glycoside and peonidin-3,5-dihexanol glycoside increased, especially the peak area of peonidin-3,5-dihexanol glycoside was 10.42-fold that before acid reduction, and peak areas of the rest anthocyanins all decreased.

Key words: blue honeysuckle; chemical acid reduction; anthocyanins composition; HPLC-MS/MS

蓝靛果为忍冬科 (*Caprifoliaceae*) 忍冬属 (*Lonicera* L) 的多年生落叶小灌木^[1], 其果实内含有多种营养物质, 如有机酸、糖、维生素、矿物质、黄酮、多酚和花色苷等, 特别是花色苷。研究表明, 蓝靛果中的花色苷具有美容养颜、抗氧化^[2]、降脂^[3]、抗肿瘤^[4]和抑菌^[5]等功效。因其口味酸涩, 很少用来直接食用, 此外由于蓝靛果不易保藏, 常常加工成果汁、

收稿日期: 2018-06-01

基金项目: 中央高校基本科研业务费专项 (2572016CG02)

作者简介: 梁敏 (1991-), 女, 硕士, 研究方向: 微生物发酵及功能性食品
通讯作者: 包怡红 (1970-), 女, 教授, 博士后, 研究方向: 林下资源精深加工及功能性食品

果酒、果酱、糖果、膨化零食、果干、罐头和冷冻水果等产品^[6-8]。可滴定酸度是影响葡萄酒、果酒风味的重要因素, 对果酒的感官品质起着非常重要的作用。若酸度过高, 会使果酒变得刺口、粗糙, 而酸度过低, 又会使果酒变得平淡、欠清爽^[9], 通常果酒的可滴定酸度介于7~9 g/L。蓝靛果作为营养丰富的小浆果, 其含酸量较高 (通常在16.8~27.1 g/kg^[10])。此外, 在酵母发酵成果酒的过程中会因为琥珀酸、乳酸、葡萄糖酸和乙酸等的形成而使得可滴定酸度升高, 且酸度增加通常在1~2.5 g/L。目前, 国内外关于果汁和果酒的降酸方法有很多种, 主要包括生物降酸法^[11]、物理降酸法^[12]、离子交换树脂法、电渗析降酸法^[13,14]和化学

降酸法^[15],但使用比较广泛的还是化学降酸法,其具有降酸速度快、成本低、效果显著等诸多优点,但是要注意降酸剂的选择和使用量以免造成酒体失衡^[16]。

蓝靛果酿造所得果酒的可滴定酸度较高,采用生物降酸或物理降酸很难达到一般的果酒滴定酸度范围(7~9 g/L)。因此,本试验选择化学降酸法进行降酸,并选择复合降酸剂进行果酒降酸处理,确定最优降酸工艺并分析降酸处理对花色苷含量及组成的影响,为高品质蓝靛果酒的生产提供理论依据和参考数据。

1 材料与方法

1.1 材料

1.1.1 原料与实验试剂

蓝靛果由黑河市中俄林业科技合作园提供;甲酸(色谱级)、甲醇(色谱级),天津市福晨化学试剂厂;无水碳酸钠、无水碳酸钾,天津市博迪化工股份有限公司;碳酸氢钠,沈阳含怡食品有限公司;碳酸钙,天津市科密欧化学试剂开发中心;酒石酸钾,天津市巴斯夫化工有限公司;氯化钾、乙酸钠,天津市天力化学试剂有限公司。

1.1.2 主要仪器设备

FA2004B 电子天平、721 可见光分光光度计、FA-2004B 电子分析天平,上海佑科仪器仪表有限公司;PHS-3E 雷磁 pH 计,上海仪电科学仪器股份有限公司;H/T20MM 台式高速离心机,湖南赫西仪器装备有限公司;Agilent 1290 液相色谱和 6430 串联四级杆液质联用仪,美国 Agilent。

1.2 试验方法

1.2.1 蓝靛果酒化学降酸

取蓝靛果酒 100 mL,分别加入 6 种不同的化学降酸剂(碳酸钙、碳酸钠、碳酸钾、碳酸氢钠、碳酸氢钾、酒石酸钾)进行降酸试验,充分搅拌后,于室温下放置 1 d^[9]后,每个处理重复 3 次,测定不同化学降酸剂对蓝靛果酒总酸、pH、花色苷含量及果酒感官品质的影响。

1.2.2 蓝靛果酒碳酸钙和碳酸钠联合降酸

表 1 碳酸钙和碳酸钠降酸组合表

Table 1 Table of combination of Calcium carbonate and sodium carbonate

组合	A 碳酸钠/(g/L)	B 碳酸钙/(g/L)
1	4	1
2	3	2
3	2	3

根据上述降酸剂的试验,选择降酸效果好,对果酒 pH 影响较小,且尽可能保留发酵液中花色苷的降酸剂:碳酸钙和碳酸钠进行联合降酸。

1.2.3 降酸对蓝靛果酒花色苷组成的影响

将蓝靛果酒经复合降酸剂降酸后,采用高效液相色谱-串联质谱对蓝靛果酒的花色苷组成进行分析。

1.2.4 总酸和 pH 值的测定

总酸:参照 GB/T 12456-2008 食品中总酸的测定中的酸碱滴定法;pH 值:pH 计测定。

1.2.5 花色苷含量测定

采用 pH 示差法^[17]。将蓝靛果酒样品于 4000 r/min 离心 15 min,取上清液进行稀释。取 1 mL 稀释液,分别添加 9 mL pH 1.0 的 KCl-HCl 溶液和 pH 4.5 的 CH₃COONa-HCl 溶液,室温避光放置 20 min。采用可见分光光度计于波长 510 nm 和 700 nm 处测定吸光度,以蒸馏水调零。花色苷含量表示为每升蓝靛果上清液中矢车菊素-3-葡萄糖苷当量(mg/L),计算公式如下:

$$\text{花色苷含量(mg/L)} = (\Delta A \times MW \times DF \times 1000) / (\epsilon \times l)$$

$$\text{式中: } \Delta A = (A_{510} - A_{700}) \text{ pH 1.0} - (A_{510} - A_{700}) \text{ pH 4.5};$$

MW=449.2 g/mol,是矢车菊素-3-葡萄糖苷的摩尔质量;DF 为稀释倍数;l 为比色皿的光程长度,通常为 1;ε 为矢车菊素-3-葡萄糖苷的摩尔消光系数,26900 L/(mol cm)。

1.2.6 钙离子含量测定

吸取样品 0.5 mL 和 49.5 mL 蒸馏水于 250 mL 三角瓶内,加 1+1 盐酸 3 滴,混匀,加热煮沸半分钟,冷却至 50 °C 以下,加入 5 mL KOH,再加 80 mg 钙黄绿素酚酞指示剂(0.2 g 钙黄绿素+0.07 g 酚酞+20 g KCl,研磨混匀)放置 20 min,在暗处背对光线,用 0.01 mol/L EDTA 滴定荧光黄绿色消失,出现红色即为终点,一个样品处理三次。

样品中 Ca²⁺含量 X (mg/L):

$$X = \frac{(V - V_0) \times C \times 40.08 \times 1000}{V_w}$$

其中,V-滴定 EDTA 的消耗体积, mL; V₀-滴定空白样消耗的体积, mL; C-EDTA 标准溶液, mol/L; V_w-样品体积, mL; 40.08-Ca²⁺摩尔质量, g/mol。

1.2.7 花色苷组成的测定

采用高效液相色谱-串联质谱联用技术测定:

(1) 样品准备:将样品在 6000 r/min 下离心 15 min,取上清液经 0.45 μm 的滤膜过滤,于 -4 °C 下保存备用。

(2) 高效液相色谱条件:色谱柱:UHPAQ C₁₈ (2.1×50 mm, 1.9 μm)。柱温 27 °C,进样体积 5 μL。流动相:0.1%甲酸溶液(A)和甲醇(B),梯度洗脱

条件: 0 min, 85%A; 1~2 min, 50%A, 4~6 min, 20%A; 7 min, 85%A。流速: 0.30 mL/min。

(3) 质谱条件: 采用正离子采集模式。扫描范围为 400~1000 m/z ; 毛细管温度: 300 °C; 毛细管电压: 4 kV; 干燥气压力: 15 psi; 流速: 11 L/min。

1.3 数据统计分析

所有试验均进行三次重复, 采用 Origin 8 进行数据处理分析及画图, 结果表示为平均值 \pm 标准差, 采用 SPSS 22 进行显著性分析。

2 结果与分析

2.1 碳酸钾降酸效果对蓝靛果酒品质的影响

由表 2 可知, 随着碳酸钾添加量的增大, 蓝靛果酒的总酸不断降低, 降酸量不断增加。添加 1 g/L 碳酸钾可以降低蓝靛果酒约 1.10 g/L 酸度。随着碳酸钾的增加, 蓝靛果酒 pH 逐渐增大, 花色苷含量不断降低。但是, 当碳酸钾添加量>1 g/L 时, 蓝靛果酒的品质会逐渐变差, 产生明显的苦涩味, 破坏了蓝靛果酒

原有的香味和口感, 所以碳酸钾不适合作为蓝靛果酒的降酸剂。

2.2 碳酸钙降酸效果对蓝靛果酒品质的影响

由表 3 可知, 随着碳酸钙添加量的增加, 蓝靛果酒的总酸逐渐降低, 降酸效果比碳酸钾更明显, 当碳酸钙添加量为 1.0 g/L 时, 总酸降低了 1.69 g/L, 降幅达 10.97%, 随后, 随着碳酸钙的继续加入, 总酸仍处于逐渐下降的趋势。通过感官评价发现, 当碳酸钙的添加量<3 g/L 时, 碳酸钙的加入对果酒品质影响较小, 当继续增加碳酸钙用量时, 不仅会增加蓝靛果酒的涩味, 还会带入浓厚的石灰味, 减弱蓝靛果酒的果香和酒香。蓝靛果酒中的花色苷含量随着碳酸钙的添加量而逐渐降低, 这主要是因为碳酸钙的加入使得蓝靛果酒的 pH 逐渐升高, 而花色苷在较高 pH 时结构不稳定, 易降解。综合考虑, 碳酸钙降酸操作简单, 成本较低, 但是, 单独使用碳酸钙达不到蓝靛果酒满意的酸度, 需与其他降酸剂联合使用, 且碳酸钙添加量不能超过 3 g/L。

表 2 碳酸钾的降酸结果

Table 2 The deacidification results of Potassium carbonate

K ₂ CO ₃ 添加量/(g/L)	总酸/(g/L)	降酸量/(g/L)	降幅/%	pH	花色苷含量/(mg/L)	蓝靛果酒香气及口感
0	15.40 \pm 0.12 ^a	-	-	3.27 \pm 0.02 ^g	80.49 \pm 0.88 ^a	香气浓郁、入口酸、微涩
1	14.30 \pm 0.06 ^b	1.10	7.14	3.51 \pm 0.01 ^f	75.31 \pm 2.01 ^b	香气浓郁、入口酸、微涩
2	13.03 \pm 0.10 ^c	2.37	15.39	3.67 \pm 0.01 ^e	71.97 \pm 0.58 ^c	香气较浓、入口酸、涩味加重
3	12.49 \pm 0.07 ^d	2.91	18.90	3.85 \pm 0.01 ^d	71.64 \pm 1.26 ^c	香味淡入口酸、涩味重
4	11.01 \pm 0.08 ^e	4.39	28.51	4.06 \pm 0.01 ^c	71.64 \pm 2.00 ^c	果香淡、入口酸、涩味重、有刺喉感
5	10.09 \pm 0.01 ^f	5.31	34.48	4.23 \pm 0.01 ^b	68.80 \pm 1.68 ^d	果香淡、苦涩味重、有刺喉感
6	9.16 \pm 0.32 ^g	6.26	40.65	4.42 \pm 0.01 ^a	67.96 \pm 1.23 ^d	基本无果香、苦涩味很重、刺喉感重

注: 同列不同小写字母表示 $p<0.05$ 的显著性差异。

表 3 碳酸钙的降酸结果

Table 3 The deacidification results of Calcium carbonate

CaCO ₃ 添加量/(g/L)	总酸/(g/kg)	降酸量/(g/L)	降幅/%	pH	花色苷含量/(mg/L)	蓝靛果酒香气及口感
0	15.40 \pm 0.12 ^a	-	-	3.27 \pm 0.02 ^g	80.49 \pm 0.88 ^a	香气浓郁、入口酸、微涩
1	13.71 \pm 0.10 ^b	1.69	10.97	3.52 \pm 0.01 ^f	74.64 \pm 1.01 ^b	香气浓郁、入口酸、微涩
2	12.51 \pm 0.14 ^c	2.89	18.77	3.64 \pm 0.01 ^e	71.47 \pm 0.76 ^c	香气浓郁、入口酸、微涩
3	11.64 \pm 0.24 ^d	3.76	24.42	3.77 \pm 0.01 ^d	71.14 \pm 1.08 ^c	香味较浓、入口酸、稍涩
4	10.61 \pm 0.06 ^e	4.79	31.10	3.93 \pm 0.01 ^c	70.3 \pm 0.97 ^{cd}	果香淡、入口酸、涩味重、有石灰味
5	9.63 \pm 0.04 ^f	5.77	37.47	3.98 \pm 0.01 ^b	68.63 \pm 1.01 ^d	果香淡、入口微酸、涩味重、石灰味重
6	8.36 \pm 0.14 ^g	7.04	45.71	4.09 \pm 0.01 ^a	67.30 \pm 0.46 ^e	基本无果香、酸度适中、涩味重、石灰味重

注: 同列不同小写字母表示 $p<0.05$ 的显著性差异。

2.3 碳酸钠降酸效果对蓝靛果酒品质的影响

经不同添加量的碳酸钠处理的蓝靛果酒的总酸、降酸量、降幅、pH、花色苷含量及蓝靛果酒香气和口感的变化如表 4。由表可以看出，碳酸钠的降酸效果较好，1 g/L 碳酸钠可以降低 1.68 g/L 总酸，蓝靛果酒香气浓郁、无其他不良气味，随着碳酸钠的添加，总

酸不断下降，当碳酸钠添加量达到 5.0 g/L 时，总酸下降 7.00 g/L，降幅达 45.45%，此时蓝靛果酒酸度达到果酒的理想范围，香气较淡，酸度适中。随着碳酸钠添加量的增加，花色苷含量在逐渐降低，但是与碳酸钙、碳酸钾相比，添加量为 6 g/L 时，碳酸钠降酸所保留的花色苷更多。因此，综合考虑，碳酸钠适用于蓝靛果酒的降酸。

表 4 碳酸钠的降酸结果

Table 4 The deacidification results of sodium carbonate

碳酸钠添加量/(g/L)	总酸/(g/L)	降酸量/(g/L)	降幅/%	pH	花色苷含量/(mg/L)	蓝靛果酒香气及口感
0	15.40±0.12 ^a	-	-	3.27±0.02 ^g	80.49±0.88 ^a	香气浓，酸味重，微涩
1	13.72±0.05 ^b	1.68	10.91	3.55±0.01 ^f	75.14±0.59 ^b	香气浓，酸度重，微涩
2	12.49±0.27 ^c	2.91	18.90	3.82±0.02 ^e	74.31±0.73 ^b	香气浓，酸度重，微涩
3	11.29±0.09 ^d	4.11	26.69	4.08±0.01 ^d	71.97±0.77 ^c	香气较浓，酸味较重，微涩
4	9.14±0.02 ^e	6.26	40.65	4.31±0.01 ^c	72.14±0.69 ^c	香气较浓，微酸、微涩
5	8.40±0.07 ^f	7.00	45.45	4.55±0.01 ^b	71.47±0.52 ^{cd}	香味变淡、酸度适中、微涩、出现异味
6	7.11±0.01 ^g	8.29	53.83	4.78±0.01 ^a	69.80±0.69 ^d	香味淡，酸度适中、微涩、有异味

注：同列不同小写字母表示 $p < 0.05$ 的显著性差异。

2.4 酒石酸钾降酸效果对蓝靛果酒品质的影响

采用酒石酸钾对蓝靛果酒进行降酸，结果见表 5。随着酒石酸钾添加量的增大，蓝靛果酒的总酸不断降低，但是降酸效果不佳，当添加 6 g/L 的酒石酸钾，

总酸降低量仅为 0.58 g/L。酒石酸钾的加入对蓝靛果酒的花色苷含量影响较小，能够保留更多的花色苷。但是，若想将蓝靛果酒降到合适的酸度，需要继续添加酒石酸钾，成本较高，且添加量过多会给蓝靛果酒增加涩味，综合评价酒石酸钾不适用于蓝靛果酒的降酸。

表 5 酒石酸钾的降酸结果

Table 5 The deacidification results of potassium tartrate

酒石酸钾添加量/(g/L)	总酸/(g/L)	降酸量/(g/L)	降幅/%	pH	花色苷含量/(mg/L)	蓝靛果酒香气及口感
0	15.40±0.12 ^a	-	-	3.27±0.02 ^e	80.49±0.88 ^a	酒香浓郁、入口酸、微涩
1	15.34±0.08 ^{ab}	0.06	0.39	3.37±0.01 ^d	76.98±0.99 ^b	酒香浓郁、入口酸、微涩
2	15.23±0.10 ^{bc}	0.17	1.10	3.40±0.01 ^d	74.14±0.59 ^c	酒香浓郁、入口酸、微涩
3	15.18±0.02 ^c	0.22	1.43	3.46±0.01 ^c	74.31±1.11 ^c	香气浓郁、入口酸、微涩
4	15.11±0.03 ^{cd}	0.29	1.88	3.52±0.01 ^b	72.64±0.98 ^c	香气浓郁、入口酸、涩味加重
5	15.00±0.11 ^d	0.40	2.60	3.58±0.01 ^a	72.64±0.82 ^c	香气较浓、入口酸、涩味加重
6	14.82±0.07 ^e	0.58	3.77	3.61±0.01 ^a	72.62±1.01 ^c	香气较浓、入口酸、有刺喉感

注：同列不同小写字母表示 $p < 0.05$ 的显著性差异。

2.5 碳酸氢钠降酸效果对蓝靛果酒品质的影响

采用碳酸氢钠对蓝靛果酒降酸，降酸结果见表 6。由表 6 可以看出，碳酸氢钠添加量为 6 g/L 时，蓝靛

果酒酸度降低了 5.07 g/L，蓝靛果酒酸涩感降低、香气较浓。与碳酸钠和碳酸钙相比，降酸能力较低，若想将酸度降到理想水平，需要增大其用量，但是，继续增大碳酸氢钠用量会使蓝靛果酒花色苷含量继续降低，因此，碳酸氢钠不能单独作为蓝靛果酒的降酸剂，需与其他进行复配使用。

表 6 碳酸氢钠的降酸结果

Table 6 The deacidification results of sodium bicarbonate

NaHCO ₃ 添加量/(g/L)	总酸/(g/L)	降酸量/(g/L)	降幅/%	pH	花色苷含量/(mg/L)	蓝靛果酒香气及口感
0	15.40±0.12 ^a	-	-	3.27±0.02 ^g	80.49±0.88 ^a	酒香浓郁、入口酸、微涩
1	14.48±0.20 ^b	0.92	5.97	3.46±0.01 ^f	76.15±1.56 ^b	酒香浓郁、入口酸、微涩
2	13.93±0.10 ^c	1.47	9.54	3.61±0.01 ^e	73.14±2.01 ^c	酒香浓郁、入口酸、微涩
3	12.95±0.09 ^d	2.45	15.91	3.80±0.01 ^d	71.30±0.98 ^{cd}	酒香浓郁、入口酸、微涩
4	12.04±0.18 ^e	3.36	21.82	3.95±0.01 ^c	69.97±0.63 ^d	酒香变淡、入口酸、微涩
5	10.96±0.16 ^f	4.44	28.83	4.14±0.01 ^b	69.13±1.23 ^d	酒香较淡、入口较酸、微涩
6	10.33±0.11 ^g	5.07	32.92	4.28±0.01 ^a	68.97±1.45 ^d	酒香较淡、入口较酸、微涩

注：同列不同小写字母表示 $p < 0.05$ 的显著性差异。

2.6 碳酸氢钾降酸效果对蓝靛果酒品质的影响

不同添加量的碳酸氢钾对蓝靛果酒降酸效果、pH、花色苷及感官品质的影响见表 7。由表 7 可知，与碳酸钠、碳酸氢钠、碳酸钙等化学降酸剂相比，碳酸氢钾对高酸度的蓝靛果酒的降酸效果较差。当碳酸氢钾添加量 < 3 g/L 时，随着碳酸氢钾添加量的增大，蓝靛果酒总酸呈现下降趋势，对蓝靛果酒的品质影响较小，但当碳酸氢钾的添加量 > 3 g/L，会影响蓝靛果酒的香味和口感。此外，碳酸氢钾的加入使得果酒 pH 升高，花色苷含量下降。因此，碳酸氢钾不可单独作

为蓝靛果酒的降酸剂，需与其他降酸剂复合进行降酸。

2.7 碳酸钠与碳酸钙联合降酸效果对蓝靛果酒品质的影响

采用 6 种化学降酸剂进行降酸发现六种降酸剂的降酸效果依次为：碳酸钠 $>$ 碳酸钙 $>$ 碳酸钾 $>$ 碳酸氢钠 $>$ 碳酸氢钾 $>$ 酒石酸钾，每 6 g/L 的降酸剂分别可以降低 8.29、7.04、6.26、5.07、4.01、0.58 g/L 的总酸。且碳酸钠和碳酸钙对果酒 pH 的影响较小，此外，碳酸钙的加入可以增加蓝靛果酒有机钙离子的含量。结合感官评价和花色苷含量最终选择碳酸钙和碳酸钠为复合降酸剂对蓝靛果酒进行降酸，降酸结果见表 8。

表 7 碳酸氢钾的降酸结果

Table 7 The deacidification results of potassium bicarbonate

碳酸氢钾添加量/(g/L)	总酸/(g/L)	降酸量/(g/L)	降幅/%	pH	花色苷含量/(mg/L)	蓝靛果酒香气及口感
0	15.40±0.12 ^a	-	-	3.27±0.02 ^g	80.49±0.88 ^a	酒香浓郁、入口酸、微涩
1	14.30±0.02 ^b	1.10	7.14	3.47±0.01 ^f	74.81±1.23 ^b	酒香浓郁、入口酸、微涩
2	13.93±0.22 ^c	1.47	9.54	3.57±0.01 ^e	74.64±1.55 ^b	酒香浓郁、入口酸、微涩
3	13.44±0.06 ^d	1.96	12.73	3.73±0.01 ^d	72.47±0.68 ^c	酒香较浓、入口酸、涩味加重
4	12.76±0.04 ^e	2.64	17.14	3.86±0.01 ^c	71.14±1.01 ^{cd}	酒香较浓、入口酸、涩味稍重
5	11.96±0.11 ^f	3.44	22.34	4.01±0.01 ^b	69.97±0.99 ^d	酒香较淡、入口酸涩、有苦味
6	11.39±0.03 ^g	4.01	26.04	4.15±0.01 ^a	69.96±1.04 ^d	酒香淡、入口酸涩、有苦味

注：同列不同小写字母表示 $p < 0.05$ 的显著性差异。

表 8 碳酸钙与碳酸钠联合降酸结果

Table 8 Results of Calcium carbonate combined with sodium carbonate

降酸剂组合	总酸/(g/L)	降酸量/(g/L)	降幅/%	pH	花色苷含量/(mg/L)	感官评价	Ca ²⁺ 含量/(mg/L)
对照组	15.40±0.12			3.27±0.02	80.49±0.88	酒香浓郁，酸味重，微涩	72.14±7.02
1 g/LA+4 g/LB	7.35±0.20	8.05	52.27	4.86±0.01	70.31±1.21	香气较淡、酸度适中，稍涩	232.46±16.04
2 g/LA+3 g/LB	8.32±0.16	7.08	45.97	4.58±0.01	72.38±1.01	香气较浓、酸味柔和、稍涩	422.26±20.33
3 g/LA+2 g/LB	8.71±0.23	6.69	43.44	4.37±0.01	71.87±1.33	香气较浓、酸味柔和、有异味	612.63±19.06

由表 8 可见，三种组合均可将蓝靛果酒酸度降至 7~9 g/L，经过对比其 pH、花色苷含量及感官评价发

现，虽然组合 1 降酸效果更佳，但是较低的酸度会造成果酒香气的损失，因此与组合 2 和 3 相比，其口感

略差。

对比组合 2 和 3 发现, 碳酸钙的加入改善了果酒的品质, 且使得果酒内钙离子含量增加, 但是过多的碳酸钙会给蓝靛果酒引入较为明显的石灰味, 因此, 综合考虑, 选择组合 2 为最佳降酸组合。

2.8 降酸对蓝靛果酒花色苷组成的影响结果

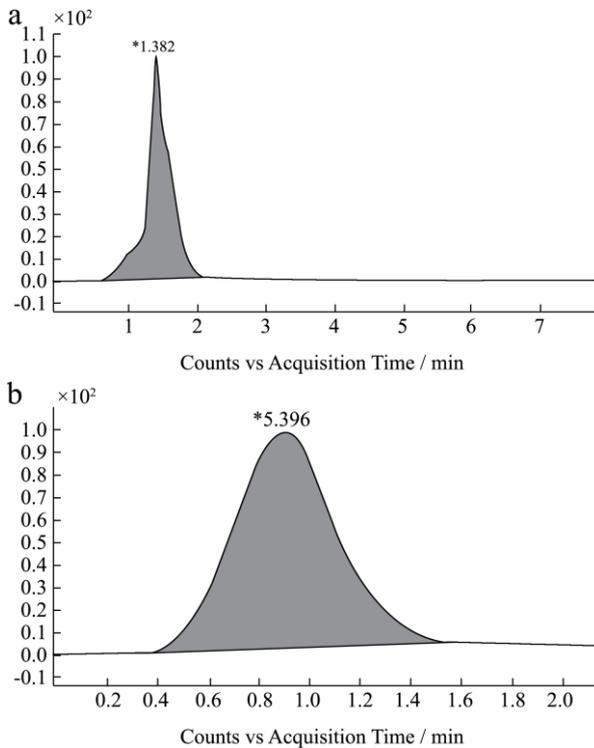


图 1 TIC 总色谱图

Fig.1 TIC total chromatogram of blue honeysuckle wine

注: (a) 降酸前; (b) 降酸后

经化学降酸前后蓝靛果酒的花色苷组成的总离子流色谱图和一级质谱图见图 1~图 3。降酸对各个花色苷峰面积的影响见表 9。

由图 2、图 3 和表 9 可以看出, 蓝靛果酒内的花色苷在经降酸后可以检测到 8 种花色苷, 但各自的峰面积发生了一些变化, 且总峰面积减少了 19.92%。其中, 矢车菊素-3-己糖苷衍生物, 芍药素-3-芸香苷, 矢

车菊素-3-葡萄糖苷, 芍药素-3-葡萄糖苷, 天竺葵素-3-葡萄糖苷和矢车菊素-3-乙酰基乙糖苷的峰面积均发生不同程度的降低, 其降低范围在 41.05%~67.63%之间, 而矢车菊素-3,5-二己糖苷和芍药素-3,5-二己糖苷的峰面积有所上升, 特别是芍药素-3,5-二己糖苷的峰面积是降酸前峰面积的 10.42 倍。

这可能是由于不同花色苷受 pH 的影响程度不同, 在降酸过程中随 pH 的升高, 蓝靛果酒内矢车菊素-3-葡萄糖苷和芍药素-3-葡萄糖苷这两种单糖苷花色苷逐渐转变为其对应的二糖苷花色苷。

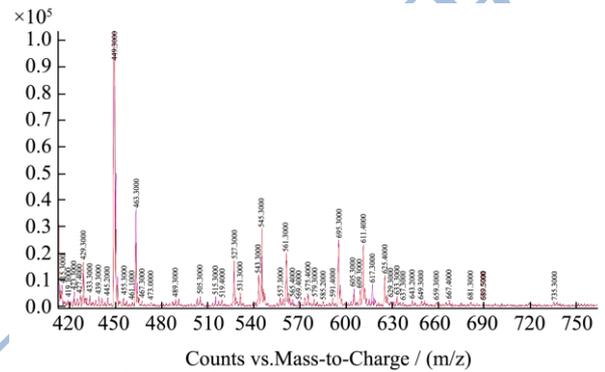


图 2 降酸前花色苷一级质谱图

Fig.2 Mass spectrometry of blue honeysuckle wine before deacidification

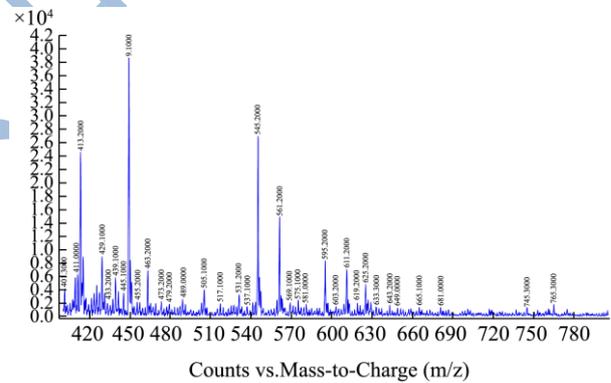


图 3 蓝靛果酒降酸后一级质谱图

Fig.3 Mass spectrometry of blue honeysuckle wine after deacidification

表 9 降酸对花色苷组成的影响

Table 9 Effect of deacidification on anthocyanins composition

序号	保留时间/min	分子离子/(m/z)	碎片离子/(m/z)	化合物名称	峰面积	
					降酸前	降酸后
1	0.91	737	575	矢车菊素-3-己糖苷衍生物 ^[18]	15218	4925
2	1.199	625	301、463	芍药素-3,5-二己糖苷 ^[18]	400204	4573180
3	1.131	611	287、449	矢车菊素-3,5-二己糖苷 ^[19]	2236629	2391483
4	1.586	609	301、463	芍药素-3-芸香苷 ^[19]	140017	82540
5	1.779	491	287	矢车菊素-3-乙酰基乙糖苷 ^[19]	112298	64893.5

转下页

接上页

6	1.559	463	301	芍药素-3-葡萄糖苷 ^[19]	2015057	653307
7	1.413	449	287	矢车菊素-3-葡萄糖苷 ^[19]	10333353	4476000.5
8	1.528	433	271	天竺葵素-3-葡萄糖苷 ^[19,20]	79549	31135.5
总峰面积					15332325	12277464.5

3 结论

3.1 本试验采用碳酸钾、碳酸钙、碳酸钠、碳酸氢钾、碳酸氢钠、酒石酸钾钠对蓝靛果酒进行降酸,降酸效果依次为:碳酸钠>碳酸钙>碳酸钾>碳酸氢钠>碳酸氢钾>酒石酸钾。其中碳酸钠的降酸效果最佳,其次为碳酸钙,由于碳酸钙的加入可以增加蓝靛果酒内钙离子的含量,选择了碳酸钙与碳酸钠为复合降酸剂对蓝靛果酒进行降酸,经过对比得到的最佳降酸组合为 2 g/L 碳酸钙和 3 g/L 碳酸钠,在此条件下,蓝靛果酒的可滴定酸度可以降至 7~9 g/L,且具有高浓度的有机钙离子和较好的感官品质。

3.2 经过碳酸钙和碳酸钠的联合降酸后,采用液质联用技术对花色苷组成及峰面积进行了测定,结果显示降酸前后的蓝靛果酒样品内均可以检测到 8 种花色苷,即矢车菊素-3-己糖苷衍生物、芍药素-3,5-二己糖苷、矢车菊素-3,5-二己糖苷、芍药素-3-芸香苷、矢车菊素-3-乙酰基乙糖苷、芍药素-3-葡萄糖苷、矢车菊素-3-葡萄糖苷和天竺葵素-3-葡萄糖苷,但是这 8 种花色苷的总峰面积降低了 19.92%,且各个花色苷的峰面积均发生了改变。其中,矢车菊素-3,5-二己糖苷和芍药素-3,5-二己糖苷的峰面积有所上升,特别是芍药素-3,5-二己糖苷的峰面积是降酸前峰面积的 10.42 倍,其余 6 种花色苷峰面积均发生了不同程度的降低。

参考文献

- [1] 周以良.黑龙江树木志[M].哈尔滨:黑龙江人民出版社,1986
ZHOU Yi-liang. Heilongjiang Tree Records [M]. Harbin: Heilongjiang People's Publishing House, 1986
- [2] Raudsepp P, Anton D, Roasto M, et al. The antioxidative and antimicrobial properties of the blue honeysuckle (*Lonicera caerulea* L.), siberian rhubarb (*Rheum raphaniticum* L.) and some other plants, compared to ascorbic acid and sodium nitrite [J]. Food Control, 2013, 31(1): 129-135
- [3] 王恩福,包怡红.蓝靛果提取物调节血脂功能特性的研究[J].食品与机械,2010,26(1):81-82
WANG En-fu, BAO Yi-hong. Study on blood lipid adjusting effect of *Lonicera edulis* extracts [J]. Food and Machinery, 2010, 26(1): 81-82
- [4] 杨恩月,金光,金海英,等.蓝靛果乙酸乙酯萃取物对小鼠

S_(180)实体瘤的抑制作用[J].延边大学医学学报,2005,28(3):19-21

YANG En-yue, JIN Guang, JIN Hai-ying, et al. Inhibitory effects of EELC on tumor growth of bearing sarcoma S18 in mice [J]. Journal of Medical Science Yanbian University, 2005, 28(3): 19-21

- [5] 包怡红,于阳,彭冬香,等.提取条件对蓝靛果花色苷抑菌作用的影响[J].食品科技,2011,36(10):178-182

BAO Yi-hong, YU Yang-yang, PENG Dong-xiang, et al. Extracting conditions on the bacteriostasis of *Lonicera edulis* Turcz. Anthocyanin [J]. Food Science and Technology, 2011, 36(10): 178-182

- [6] Liu C, Zheng X, Jia S, et al. Comparative experiment on hot air and microwave-vacuum drying and puffing of blue honeysuckle snack [J]. International Journal of Food Engineering, 2009, 5: 1-9

- [7] Liu C, Zheng X, Shi J, et al. Optimising microwave vacuum puffing for blue honeysuckle snacks [J]. International Journal of Food Science and Technology, 2010, 45(3): 506-511

- [8] Skupien K, Oszmianski J, Ochmian I, et al. Characterization of selected physicochemical features of blue honeysuckle fruit cultivar Zielona [J]. Polish Journal of Natural Science, 2007, 4: 101-107

- [9] 李琼.木瓜干酒降酸技术研究[D].杨凌:西北农林科技大学,2008

LI Qiong. Studies on the technology of deacidification of pawpaw day wine [D]. Yangling: Northwest A&F University, 2008

- [10] 焦丽,赵利群,韩曦,等.不同种源蓝靛果忍冬营养成分比较[J].防护林科技,2015,10:47-48

JIAO Li, ZHAO Li-qun, HAN Xi, et al. Nutrients of *Lonicera edulis* with Different Provenances [J]. Protection Forest Science and Technology, 2015, 10: 47-48

- [11] 李铁柱.不同降酸方法对五味子汁降酸效应的研究[D].吉林:吉林农业大学,2014

LI Tie-zhu. Research on the effect of different deacidification methods on schisandra juice [D]. Jilin: Jilin Agricultural University, 2014

- [12] 朱华.浅谈葡萄酒的降酸[J].加工酿造,1996:38-39
ZHU Hua. Talking about the acid down of wine [J].

- Processing and Brewing, 1996: 38-39
- [13] Serre E, Rozoy E, Pedneault K, et al. Deacidification of cranberry juice by electro dialysis: Impact of membrane types and configurations on acid migration and juice physicochemical characteristics [J]. Separation and Purification Technology, 2016, 163: 228-237
- [14] 周增群,钟烈洲,黄海智,等.电渗析法用于杨梅果酒降酸的研究[J].食品工业科技,2012,33(13):266-268
ZHOU Zeng-qun, ZHONG Lie-zhou, HUANG Hai-zhi, et al. Deacidification of Chinese bayberry-wine based on electro dialysis [J]. Science and Technology of Food Industry, 2012, 33(13): 266-268
- [15] 孙慧焯.不同方法降解苹果酒中有机酸的比较和优化[D].杨凌:西北农林科技大学,2015
SUN Hui-ye. Comparing and optimizing of different methods for the deacidification in ciders [D]. Yangling: Northeast of A & F University, 2015
- [16] 文连奎,赵薇,张微,等.果酒降酸技术研究进展[J].食品科学, 2010,31(11):325-328
WEN Lian-kui, ZHAO Wei, ZHANG Wei, et al. Research progress of acid-reducing techniques for fruit wine [J]. Food Science, 2010, 31(11): 325-328
- [17] Deneve P, Keatchanova M, Ciz M, et al. Biological activities of selected polyphenol-rich fruits related to immunity and gastrointestinal health [J]. Food Chemistry, 2014, 157: 37-44
- [18] Myjavcova R, Marhol P, Kren V, et al. Analysis of anthocyanin pigments in *Lonicera (Caerulea)* extracts using chromatographic fractionation followed by microcolumn liquid chromatography-mass spectrometry [J]. Journal of Chromatography A, 2010, 1217(51): 7932-7941
- [19] Veberic R, Slatnar A, Bizjak J, et al. Anthocyanin composition of different wild and cultivated berry species [J]. LWT-Food Science and Technology, 2015, 60(1): 509-517
- [20] Wang Y H, Zhu J Y, Meng X J, et al. Comparison of polyphenol, anthocyanin and antioxidant capacity in four varieties of *Lonicera caerulea* berry extracts [J]. Food Chemistry, 2016, 197: 522-529