

柑桔保健果醋酿制工艺的研究

郑宝东, 陈绍军, 王登飞, 曾绍校

(福建农林大学食品科技研究所, 福州 350002)

摘要: 为开发利用我国的柑桔资源, 对柑桔果醋的酿制工艺进行了研究。通过拟水平均匀试验优选出最佳工艺条件: 果胶酶水解的最佳条件为: 加酶量 0.037%, 温度 40℃, 时间 4 h; 酒精发酵的最优条件为: 接菌种量 0.037%, 温度 30℃, 表观糖度 11%; 醋酸发酵的最优条件为: 接菌种量 0.85%, 温度 37℃, 酒精度(v/v) 6.0%。通过营养分析和对比表明, 生产出的果醋具有良好的营养价值, 适合于作为调味品或者生产保健饮料。

关键词: 柑桔; 果醋; 酶解; 发酵

中图分类号: TS201.1

文献标识码: A

文章编号: 1002-6819(2004)01-0238-04

0 引言

随着科学的进步, 醋的营养保健功能越来越引起人们的重视。传统的食醋酿造是以大米、糯米、玉米、高粱等淀粉类为主要原料酿制而成^[1], 不仅耗费大量粮食, 而且其营养、风味、口感更是不能满足人们越来越高的要求。近几年来, 国内外兴起了一股喝醋风, 欧美及日本对醋的利用虽然不及我国早, 但在果醋的利用开发方面却发展迅速, 如美国推出的苹果醋, 法国的葡萄醋等, 我国台湾省生产的果醋—益寿醋等已打入大陆市场, 销售情况良好, 且价格昂贵, 因此积极开发果醋制品, 前景十分广阔^[2]。目前国内已有对苹果醋^[3]、水蜜桃醋^[4]、南瓜果醋^[5]等的相关研究。

柑桔是福建省主栽品种, 以温州蜜柑、福桔、芦柑为代表, 但由于加工品质差, 加工转化率低, 增产不增收。研究适销对路的柑桔深加工产品是解决柑桔生产的最有效途径。以柑桔代替粮食酿造果醋, 不但可充分利用柑桔资源增加农民收入, 大量节约粮食降低酿醋生产成本, 而且柑桔中的果酸、芳香成分及色泽, 赋予果醋特殊的口感、风味及外观, 可以满足人们更高层次的需求。

1 材料与方 法

1.1 材 料

芦柑、白砂糖: 市售; 葡萄酒活性干酵母: 湖北宜昌酵母基地; 酿醋用活性醋酸菌: 上海沪酿科学研究所; 精制果胶酶: 天津市利华酶制剂厂(酶活力: 2 万 U/g)

1.2 柑桔果醋生产工艺流程

柑桔 热烫 脱皮 打浆 加果胶酶及葡萄酒干酵母(预经活化) 酒精发酵 粗滤去渣 接种醋酸菌 醋酸发酵 精滤 沉降 陈酿 超滤 成品

1.3 试验方案

1.3.1 果胶酶水解工艺

柑桔中含有大量的果胶, 果胶的存在会影响过滤, 降低果汁得率, 影响产品的稳定性, 果胶酶可将果胶分解成果胶酸小分子物质, 从而去除果胶。影响果胶酶作用的因素有: 温度、pH 值、时间、底物浓度及加酶量等。由于柑桔的 pH 值在 3~5 之间(本试验样品酸度为 0.22 g/100 mL), 在果胶酶作用的 pH 值范围内, 同时为最大限度地保留柑桔的原有成分, 试验在自然 pH 值及底物浓度下, 对加酶量(A)、温度(B)、时间(C)设计一个 3 因素 10 水平的 $U_{10}(10^{10})$ 均匀设计试验方案, 研究各因素对果汁得率的影响, 以优选出最佳水解条件。各因素和水平安排如表 1^[6,7]。

1.3.2 酒精发酵工艺

在预试验基础上, 知道葡萄酒活性干酵母在 2 d 后发酵基本完毕, 因此把发酵时间定为 2 d, 分别以接菌种量(A)、初始表观糖度(B)、温度(C)为影响因素, 采用 $U_{12}(12 \times 6^2)$ 拟水平均匀试验设计研究各因素对产酒率的影响, 优选出最佳发酵参数。各因素及水平安排如表 2。

1.3.3 醋酸发酵工艺

采用酿醋用活性醋酸菌, 分别对接种量(A)、温度(B)、酒精度(C)设计一个 $U_{10}(10 \times 5^2)$ 拟水平均匀试验方案, 重复 3 次, 研究各因素对产酸率、发酵周期的影响, 以优选出最佳发酵条件。各因素和水平安排如表 3。

1.4 检测指标与方法

还原糖: 斐林试剂法

总酸: 按 GB/T 12456—90 食品中总酸的测定方法

不挥发酸: 酸度计法

酒精度: 常规蒸馏法

维生素 C 的测定: 2,6-二氯酚法^[8]

钾、钠的测定: 原子吸收分光光度法

钙、铁的测定: 火焰原子吸收光谱法

锌、铜、铅、砷的测定: 分别按 GB/T 5009.14-1996、GB/T 5009.13-1996、GB/T 5009.12-1996、GB/T 5009.11-1996 食品中锌、铜、铅、砷的测定方法。

收稿日期: 2002-12-16 修订日期: 2003-09-10

基金项目: 福建省农科教结合项目(2000-07)

作者简介: 郑宝东(1967-), 博士生, 副教授, 主要从事食品工艺及食品酶学的教学、研究。福建福州 福建农林大学食品科技研究所, 350002。Email: zhengbd@21cn.com

表 1 复合果胶酶水解果胶的均匀试验因素水平表

Table 1 Factors and levels of even-test on enzymolysis of compound pectase

因素	水 平									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
加酶量(A)/%	0.010	0.015	0.020	0.025	0.030	0.035	0.040	0.045	0.050	0.055
温度(B)/	30	33	36	39	42	45	48	51	54	57
时间(C)/h	1.0	1.5	2.0	2.5	3.0	3.5	4.0	4.5	5.0	5.5

表 2 酒精发酵的拟水平均匀试验因素水平表

Table 2 Factors and levels of quasi-level even-test on alcoholic fermentation

因素	水 平											
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
接种量(A)/%	0.005	0.015	0.025	0.035	0.045	0.055	0.010	0.020	0.030	0.040	0.050	0.060
温度(B)/	24	27	30	33	36	39						
表观糖度(C)/%	6	8	10	12	14	16						

表 3 醋酸发酵的拟水平均匀试验因素水平表

Table 3 Factors and levels of quasi-level even-test on acetic fermentation

因素	水 平									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
接种量(A)/%	0.25	0.5	0.75	1.0	1.25	1.5	1.75	2.0	2.25	2.5
温度(B)/	24	27	30	33	36					
酒精度(C) (v/v)/%	4	6	8	10	12					

2 结果与讨论

2.1 果胶酶水解条件的选择

按表 1 的试验方案, 果胶酶在不同的试验因素水平下对果汁得率的影响结果见表 4。

表 4 不同条件下果胶酶水解效果的比较

Table 4 Comparison of the enzymolysis effects of pectase under different conditions

试验号	加酶量(A) /%	温度(B) /	时间(C) /h	得率提高 /%
1	1(0.01)	5(42)	7(4.0)	7.27
2	2(0.015)	10(57)	3(2.0)	1.63
3	3(0.02)	4(39)	10(5.5)	8.27
4	4(0.025)	9(54)	6(3.5)	8.40
5	5(0.03)	3(36)	2(1.5)	6.17
6	6(0.035)	8(51)	9(5.0)	10.08
7	7(0.04)	2(33)	5(3.0)	9.68
8	8(0.045)	7(48)	1(1.0)	3.76
9	9(0.05)	1(30)	8(4.5)	8.63
10	10(0.055)	6(45)	4(2.5)	8.54

用均匀试验设计数据处理软件, 对表 4 中的试验数据进行二次回归分析, 得方程:

$$Y = 11.21 - 206.03X_1 - 0.44X_2 + 6.06X_3 - 4307.88X_1^2 + 12.03X_1X_2 + 10.35X_1X_3 - 0.79X_3^2 \quad (1)$$

对方程(1)进行 F 检验: $F_{回} = 417.452 > F_{0.01}(7, 2) = 99.36$, 所以回归方程极显著。

根据标准回归系数的绝对值, 各因素对指标影响的主次顺序为 X_3 (时间) $> X_2$ (温度) $> X_1$ (加酶量)。

对回归方程求偏导, 得最优条件为: $X_{1,min} = 0.037, X_{2,min} = 39.83, X_{3,min} = 4.07$ 。即果胶酶水解的理论最优条件为: 加酶量 0.037%, 温度 39.83, 时间 4.07 h。代入方程(1), 求得 Y 值等于 11.03, 即在此最优条件下, 其果汁得率理论上可提高 11.03%。考虑到实验的实际情况, 上述 3 个因素的实际水平分别取加酶量 0.037%, 温度 40, 时间 4 h, 对此进行验证试验, 结果得率提高 11.2%, 与预测值接近, 说明回归方程能够比较真实的反映了各因素对得率的影响。

2.2 酒精发酵工艺参数的选择

酒精发酵各参数对产酒率的影响结果如表 5。

表 5 酒精发酵 $U_{12}(12 \times 6^2)$ 拟水平均匀设计试验结果

Table 6 Results of $U_{12}(12 \times 6^2)$ quasi-level even-test on alcoholic fermentation

试验号	接种量(A) /%	温度(B) /	表观糖度(C) /%	产酒率 /%
1	1(0.005)	3(30)	5(14)	66.12
2	2(0.01)	6(39)	3(10)	45.00
3	3(0.015)	3(30)	1(6)	68.33
4	4(0.02)	6(39)	5(14)	38.29
5	5(0.025)	2(27)	3(10)	70.43
6	6(0.03)	5(36)	1(6)	58.33
7	7(0.035)	2(27)	6(16)	64.50
8	8(0.04)	5(36)	4(12)	60.33
9	9(0.045)	1(24)	2(8)	58.75
10	10(0.05)	4(33)	6(16)	65.63
11	11(0.055)	1(24)	4(12)	63.33
12	12(0.06)	4(33)	2(8)	62.50

从表 5 的数据可以看出, 采用葡萄酒活性干酵母进

行酒精发酵,其最高产酒率可达 70.43%,发酵周期只需 2 d。而其它酵母菌的产酒率一般只能达到 65% 左右,发酵周期长达 5~7 d。因而可以说,葡萄糖活性干酵母具有产酒率高、发酵周期短的优点,而且它不需要扩大培养,大大方便了操作。表 5 的试验数据经回归分析得方程:

$$Y = -681.96 + 3557.96X_1 + 43.50X_2 + 7.44X_3 - 12446.04X_1^2 - 89.62X_1X_2 + 8.32X_1X_3 - 0.66X_2^2 - 0.36X_3^2 \quad (2)$$

对方程(2)进行 F 检验: $F_{\text{回}} = 43.285 > F_{0.01}(8, 3) = 27.489$ 。所以回归方程极显著。根据标准回归系数的绝对值,各因素对指标影响的主次顺序为 X_2 (温度) $> X_1$ (接菌种量) $> X_3$ (表观糖度)。

对回归方程求偏导,得最优条件为: $X_{1,\text{min}} = 0.037, X_{2,\text{min}} = 30.44, X_{3,\text{min}} = 10.77$ 。即理论上酒精发酵的最优条件为:接菌种量 0.037%,温度 30.44,表观糖度 10.77%。代入方程(2),求得 Y 值等于 85.98,即在此最优条件下,其理论上产酒率可达 85.98%。根据实际情况取接菌种量 0.037%,温度 30,表观糖度 11% 做验证试验,得实际产酒率为 85.5%,这与理论计算值接近。

2.3 醋酸发酵工艺的选择

采用酿醋用活性醋酸菌进行醋酸发酵,其结果如表 6。

表 6 醋酸发酵 $U_{10}(10 \times 5^2)$ 拟水平均匀设计试验方案与结果

试验号	接菌种量 (A) %	温度 (B) /	酒精度 (C) (v/v) %	产酸率* %	(30- 发酵周期)** /d
1	3(0.75)	3(30)	5(12)	80.17	5
2	6(1.5)	5(36)	4(10)	84.53	14
3	9(2.25)	2(27)	3(8)	84.42	15.5
4	1(0.25)	5(36)	2(6)	84.0	17
5	4(1.0)	2(27)	1(4)	83.95	16
6	7(1.75)	4(33)	5(12)	81.21	9
7	10(2.5)	1(24)	4(10)	84.61	11
8	2(0.5)	4(33)	3(8)	84.38	15
9	5(1.25)	1(24)	2(6)	84.09	13
10	8(2.0)	3(30)	1(4)	84.27	19

注: * 发酵结束(指产酸中止)时的酸度与原酒精度的比值
 ** 因发酵周期最小为最佳,但回归方程的最佳值为最大,为回归分析方便,采用 30 减去发酵周期作为试验指标。

表 6 的数据直观地说明,各因素对产酸率几乎没影响,但对发酵周期却影响显著,最短发酵周期可缩到 11 d,而现在一般酿醋厂的发酵周期都长达 20~30 d 甚至更长,因而相比起来,可选用酿醋用活性醋酸菌作为菌种,而且它不需扩大培养,操作方便。对表 6 中的试验数据进行回归分析得如下两个方程:

$$Y_1 = -69665.1 - 36861.88X_1 - 3072.84X_2 + 1.54X_3 + 4756.46X_1^2 + 792.75X_1X_2 + 33.05X_2^2 - 0.12X_3^2 \quad (3)$$

$$Y_2 = 53.48 - 27.93X_1 - 1.08X_2 - 2.18X_3 + 5.5X_1^2 + 0.5X_1X_2 + 0.11X_2X_3 - 0.16X_3^2 \quad (4)$$

对方程(3)进行 F 检验: $F_{\text{回}} = -3.758 > F_{0.05}(7, 2) = 19.35$ 。所以回归方程不显著由表 10 中的数据也可看出,各因素对产酸率没什么影响。

对方程(4)进行 F 检验: $F_{\text{回}} = 150.892 > F_{0.01}(7, 2) = 99.36$ 。所以回归方程极显著。

根据标准回归系数的绝对值,各因素对指标影响的主次顺序为 X_1 (接菌种量) $> X_3$ (酒精度) $> X_2$ (温度)。

对回归方程求偏导,得最优条件为: $X_{1,\text{min}} = 0.85%, X_{2,\text{min}} = 37.16, X_{3,\text{min}} = 5.95%$ 。即醋酸发酵的最优条件为:接菌种量 0.85%,温度 37.16,酒精度(v/v) 5.95%。代入方程(4),计算出 Y 值等于 15.06,即在此条件下,发酵周期理论值可缩至 15 d。在接菌种量 0.85%,温度 37,酒精度(v/v) 6.0% 条件下做验证试验,结果发酵周期为 15 d,与理论值吻合,产酸率(产酸中止时的酸度与原酒精度的比值)平均达 84.4%。从糖开始到醋酸的转化率可达 72.1%。

2.4 柑桔果醋的营养价值

为明确柑桔果醋的营养价值,引用董元彦^[10]的检测资料进行对照评价,其结果如表 7。

表 7 数据说明柑桔果醋含有丰富的维生素 C;柑桔果醋总酸为 6.5,作为调味品,其酸度适中。另外,柑桔果醋的矿物质含量丰富,K 离子含量较高;Zn 离子高于其它各种醋。这两种离子可以调节体内的钾钠平衡,对心血管起保护作用。Cu、Pb 等有害物质都低于国家标准(GB 2719-1996 食醋卫生标准);Na 的含量远远低于其它几种醋且 K/Na 比值大,可作为抗衰老、防治高血压和冠心病的低钠调味品。

表 7 柑桔果醋与其它几种醋的比较("—"表示未检出)

样品	pH 值	总酸 /%	还原糖 /%	维生素 C / $\text{mg} \cdot (100 \text{g})^{-1}$	K / $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$	Na / $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$	Ca / $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$	Cu / $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$	Zn / $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$	Fe / $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$	Pb / $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$
柑桔果醋	3.37	6.52	0.85	0.68	1410	4.54	1390	0.527	3.26	1.0	0.01
华农果醋	3.48	5.68	0.96	0.72	1158	102	2250	0.21	1.22	345.7	1.2
老陈醋	3.62	9.92	19.45	—	1040	12550	350	0.85	0.36	76.9	1.71

3 产品质量指标

1) 感官指标: 橙黄色, 清亮透明, 香气浓郁饱满, 具有柑桔风味的果香与浓郁的醋香。

2) 理化指标: 可溶性固形物 8%, 总酸 6%, 还原糖 1%, 铅 0.2 mg/kg, 维生素C 0.5 mg/(100 g)。

3) 微生物指标: 细菌总数 100 个/mL, 大肠菌数 3/100 mL, 致病菌不得检出。

4 结论

1) 使用果胶酶可以将柑桔中的果胶分解成果胶酸小分子物质, 从而去除果胶对于过滤及果汁稳定性的影响, 提高果汁得率。果胶酶水解的最优条件为: 加果胶酶量 0.037%, 在 40 ℃ 下水解 4 h, 在此最优条件下, 其果汁得率可提高 11.2%。

2) 酒精发酵的最优条件为: 接葡萄酒活性干酵母菌种量为 0.037%, 发酵温度 30 ℃, 表观糖度 11%, 在此最优条件下, 其产酒率可达 85.5%。

3) 醋酸发酵的最优条件为: 接活性醋酸菌菌种量 0.85%, 温度 37 ℃, 酒精度 (v/v) 6.0%, 在此条件下发酵, 发酵周期可缩至 15 d, 从糖到醋酸的转化率可达 72.1%。

4) 从对柑桔果醋的各项指标分析可以看出它具有

良好的营养价值, 适合于作为调味品或者生产果醋保健饮料。

[参 考 文 献]

- [1] 张惟广. 酿造工艺学[M]. 成都: 成都科技大学出版社, 1998. 7.
- [2] 王春霞, 王敏, 鲁梅芳, 等. 新一代健康饮品-果醋[J]. 食品工业科技, 2002, 23(4): 78-79.
- [3] 杨富民. 多菌共酵果粮混酿法生产果醋的研究[J]. 农业工程学报, 2002, 18(3): 132-134.
- [4] 郑桂富. 水蜜桃果醋的研制[J]. 中国调味品, 1999(9): 1416.
- [5] 蒋丽萍, 张治良. 南瓜果醋的酿制[J]. 中国调味品, 1997(4): 23-24.
- [6] 陈绍军. 均匀设计在食品加工研究中的应用[J]. 中国粮油学报, 1995(1): 22-26.
- [7] 林维宣. 试验设计方法[M]. 大连: 大连海事大学出版社, 1995. 12.
- [8] 黄伟坤. 食品检验与分析[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 1997.
- [9] Jun-ichi Horiuchi, Tohru Kanno, Masayoshi Kobayashi. Effective onion vinegar production by a two-step fermentation system [J]. Journal of Bioscience and Bioengineering, 2000, 90(3): 289-293.
- [10] 董元彦, 熊时中. 华农果醋与几种中国名醋的成分比较[J]. 中国调味品, 1989(9): 20-21.

Experimental study on zymotechnics of orange vinegar

Zheng Baodong, Chen Shaojun, Wang Dengfei, Zeng Shaoxiao

(Institute of Food Science and Technology, Fujian Agriculture and Forestry University, Fuzhou 350002, China)

Abstract: To exploit orange resources, the zymotechnics of orange vinegar was studied. The results of experiments show the best condition of pectase analysis was to add the amount of the pectase 0.037%, temperature 40 ℃, time 4 h; the best technological parameters of alcoholic fermentation were to add the amount of yeast 0.037%, temperature 30 ℃, appearance sugar content 11%; the optimal technological parameters of acetic fermentation were to add the vinegar agarics 0.85%, temperature 37 ℃, alcohol content 6.0%. The nutritive analysis and comparisons indicate that the orange vinegar product has a good nutritive value, and is fit for being condiment and making health-care beverages.

Key words: orange; fruit vinegar; enzymolysis; fermentation