

ỔN ĐỊNH VÀ NÂNG CAO CHẤT LƯỢNG RƯỢU VANG SIM BẰNG BIỆN PHÁP HÓA HỌC VÀ SINH HỌC

Nguyễn Minh Thủy¹

ABSTRACT

“Sim” wine is a specialty of Phu Quoc with technological processes have been applied in production. Flavor and taste of fermented wine was good, but natural color (purple) of the product was still altered after fermentation. On that basis, survey of the influence of chemical (tannin, citric acid, vitamin C, rutine-vitamin C) (concentrations varies from 0.1 to 0.3%) and biological agents (pectinase enzyme) (concentrations varies from 0.1 to 0.6%) to maintain the color and to increase the wine transparency was of particular interest in this study.

Results showed that tannin (0.2%) proved to be better than the other substances. This concentration of tannin not only maintains a durable and beautiful purple red but also increases the flavor characteristics of wine. The process can achieve high efficiency with the use of pectinase enzyme concentration 0.2-0.3%.

Keywords: *Stability, quality, chemical agent, biological agent*

Title: *Stability and improvement of wine “sim” quality through chemical and biological method*

TÓM TẮT

Rượu vang sim hiện đang là đặc sản của Phú Quốc với quy trình công nghệ đã được ứng dụng trong sản xuất. Khi quá trình lên men kết thúc, rượu trở nên trong dần và phải mất thời gian dài để hoàn tất quá trình này. Mùi và vị của rượu vang sim khá đặc trưng, nhưng màu sắc tự nhiên (màu tím) của sản phẩm vẫn còn bị biến đổi sau quá trình lên men. Trên cơ sở đó, khảo sát ảnh hưởng của các tác nhân hóa học (tannin, acid citric, vitamin C, vitamin C-rutine) (nồng độ thay đổi từ 0,1 ÷ 0,3%) đến khả năng duy trì màu sắc và tác nhân sinh học (enzyme pectinase) với nồng độ thay đổi từ 0,1 ÷ 0,6% đến hiệu quả làm trong rượu được quan tâm đặc biệt trong phần nghiên cứu này.

Kết quả nghiên cứu cho thấy trong số các chất sử dụng với mục đích bảo vệ màu sắc rượu vang sim thì tannin (0,2%) tỏ ra có ưu thế hơn cả. Nồng độ này tannin không những duy trì được màu tím đỏ bền và đẹp trong thời gian dài mà còn tăng được mùi vị đặc trưng của rượu vang. Quá trình làm trong có thể đạt được hiệu quả cao với nồng độ enzyme pectinase sử dụng 0,2-0,3%.

Từ khóa: *Ổn định, chất lượng, tác nhân hóa học, tác nhân sinh học*

1 ĐẶT VẤN ĐỀ

Ở nước ta, cây sim rừng (Hình 1) thường mọc hoang dã trên triền núi, sườn đồi ở khắp các tỉnh vùng trung du, núi thấp. Đây là loại cây có sức sống mãnh liệt, có khả năng chịu nắng hạn, chua phèn và cả vùng ngập úng. Trái sim (Hình 2) có vị ngọt chát, mùi thơm, thành phần hóa học có chứa sắc tố anthocyanin, tannin và đường, tính mát. Trái tươi hoặc khi ủ thành rượu thì rượu sim có thể xem như vị

¹ Khoa Nông nghiệp và Sinh học Ứng dụng, Trường Đại học Cần Thơ

thuốc chữa bệnh suy nhược thần kinh, thiếu máu, kiết lỵ, bở huyết và một số chứng bệnh đường ruột... Nhiều tài liệu còn cho thấy các loại quả có màu tím, xanh, trắng chứa nhiều chất flavonoid, các sắc tố như proanthocyanidin và anthocyanidin mang lại màu xanh tím đặc trưng trong trái sim là những chất có hoạt tính cao và tăng cường tính bền chắc cho hệ thống mạch máu.



Hình 1: Cây sim



Hình 2: Trái sim

Sử dụng các loại quả này còn giảm được nguy cơ nhiễm trùng đường tiết niệu và cải thiện độ chắc của răng. Các chất có màu tím (có trong nhóm phytochemical) còn làm giảm cholesterol, triglyceride và thromboxane (là những thành phần tham gia vào sự phát triển tim mạch) trong máu, ngăn ngừa các bệnh tim mạch, đột quỵ và còn có khả năng chống sự lão hóa, già nua của tế bào.

Rượu sim được chế biến theo công nghệ lên men. Giai đoạn cuối của quá trình lên men thường được bổ sung các chất như bentonite, lòng trắng trứng, gelatin, than hoạt tính... để làm trong sản phẩm. Tuy nhiên, nhược điểm của các chất này khi sử dụng là có thể tạo mùi vị kém cho rượu, làm rượu bị biến màu và phải mất thời gian dài để thực hiện quá trình làm trong hoàn toàn. Bên cạnh đó rượu còn có thể mất màu hay chuyển sang màu nâu đậm do tác động của quá trình oxy hóa trên các hợp chất anthocyanin. Do vậy, nghiên cứu ứng dụng các biện pháp hóa học và sinh học trong quá trình hoàn thiện sản phẩm rượu vang, rút ngắn thời gian hoàn thiện sản phẩm, nâng cao và ổn định chất lượng của rượu sim trong thời gian dài, hướng tới tạo đầu ra sản phẩm chất lượng cao và thật sự ổn định.

2 PHƯƠNG TIỆN VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

2.1 Quy trình sản xuất rượu vang sim

Sản xuất rượu vang sim được thực hiện theo quy trình:

Trái sim rừng → Xử lý → Xay, nghiền → Lọc tách bã → Dịch quả → Phối chế → Lên men chính → Chiết tách → Lên men phụ → Thành phẩm.

2.2 Khảo sát ảnh hưởng của các tác nhân hóa học đến khả năng bảo vệ màu sắc rượu vang sim sau lên men

Các chất sử dụng bao gồm: acid citric, tannin, vitamin C, rutin-vitamin C với hàm lượng thay đổi từ 0,1– 0,3%.

Các chỉ tiêu theo dõi

- Màu sắc sản phẩm (đo độ hấp thu A bằng Spectrophotometer ở bước sóng 521nm).

- Đánh giá cảm quan sản phẩm.

2.3 Khảo sát ảnh hưởng của enzyme pectinase đến khả năng làm trong rượu vang sim

Enzyme pectinase được sử dụng với hàm lượng thay đổi từ 0,1 đến 0,6%.

Các chỉ tiêu theo dõi:

- Độ trong sản phẩm (đo độ truyền quang T bằng Spectrophotometer ở bước sóng 521nm).
- Đánh giá cảm quan sản phẩm.

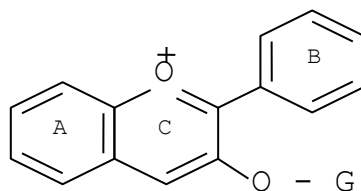
3 KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1 Sử dụng biện pháp hóa học cho quá trình ổn định màu sắc của sản phẩm rượu vang sim rừng sau khi lên men

Theo Lê Ngọc Tú *et al.* (2003), anthocyanin trong rượu vang có vai trò quan trọng ảnh hưởng đến chất lượng sản phẩm và mang những đặc tính tốt về giá trị cảm quan và dinh dưỡng. Do bản chất của chúng là những hợp chất phenol nên rất dễ bị oxy hóa trong các điều kiện khác nhau.

Các hợp chất phenol có thể bị oxy hóa ngay ở nhiệt độ bình thường trong không khí ẩm, phản ứng này sẽ xảy ra nhanh hơn khi ở nhiệt độ cao và nhất là trong môi trường kiềm tính. Đặc biệt các hợp chất phenol bị oxy hóa rất mãnh liệt dưới tác dụng của enzyme oxy hóa với sự có mặt của oxy trong không khí hoặc có mặt các oxy nguyên tử giải phóng ra từ peroxyde (Lê Ngọc Tú *et al.*, 2003).

Mặt khác, màu của anthocyanin thay đổi theo pH môi trường, khi pH thay đổi từ môi trường acid sang base, màu của anthocyanin đổi từ đỏ sang xanh, tương ứng với bước sóng hấp thụ cực đại $\lambda_{\max} = 520 \div 617 \text{ nm}$ (Nguyễn Thị Phương Anh và Nguyễn Thị Lan, 2007). Trong dung dịch acid, anthocyanin tồn tại dạng ở cation flavylium có màu đỏ. Khi pH tăng dần, có sự tấn công của nước vào vòng pyran C (Hình 3), anthocyanin chuyển dần sang dạng base carbinol và chalcone không màu.



Hình 3: Cyanidin 3-glucoside

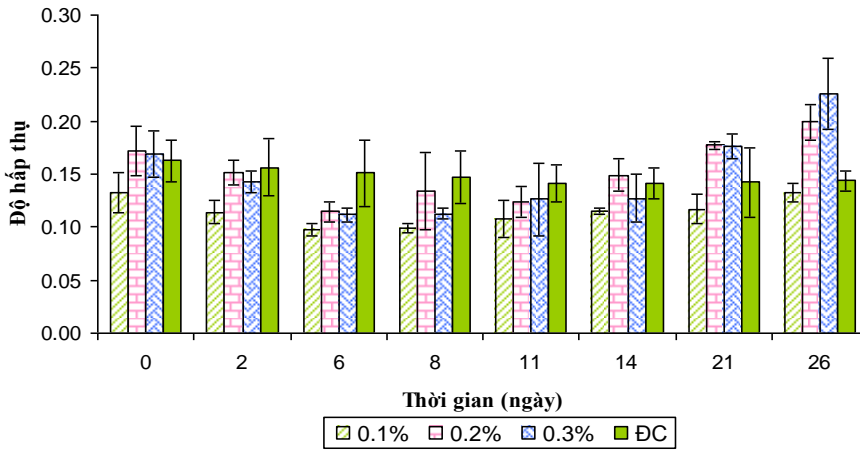
Đây cũng chính là quá trình hydrate hóa, yếu tố chính tạo nên sự bạc màu của dung dịch màu-nước. Trong dung dịch base, có sự dịch chuyển của H^+ từ -OH trên vòng B, anthocyanin chuyển sang dạng anion có màu xanh. Khi pH môi trường càng cao, ion H^+ trong nhóm -OH còn lại bị phân huỷ và khi ấy điện tử không còn, màu xanh trở nên xanh hơn. Trong môi trường trung tính, cả hai dạng cùng tồn tại nên dung dịch cho màu tím (Nguyễn Thị Phương Anh và Nguyễn Thị Lan, 2007).

Hiểu biết được những nguyên nhân trên, các tác chất ổn định màu sắc sản phẩm được khảo sát bao gồm vitamin C, vitamin C-rutine, tannin và acid citric. Các tác

chất này mang nhiều đặc tính tốt, dễ tìm và giá thành không cao nên việc sử dụng để duy trì màu sắc sản phẩm có ý nghĩa rất lớn về mặt kỹ thuật và kinh tế.

3.1.1 Ảnh hưởng của vitamin C đến khả năng duy trì màu sắc của sản phẩm

Kết quả nghiên cứu ảnh hưởng của vitamin C đến khả năng duy trì màu sắc của rượu vang được thể hiện ở (Hình 4).

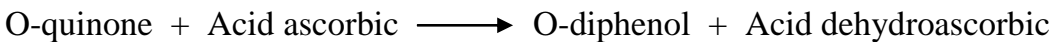


Hình 4: Ảnh hưởng của vitamin C đến sự thay đổi độ hấp thụ theo thời gian

Ghi chú: các sai số ở đồ thị hình cột là độ lệch chuẩn (STD) của giá trị trung bình.

Ở tuần lễ bảo quản đầu tiên, nồng độ vitamin C sử dụng càng cao thì độ hấp thụ càng thấp, đồng nghĩa với việc màu anthocyanin trong sản phẩm bị mất đi rất nhanh, có thể quan sát thấy rõ từ những mẫu theo dõi. Theo thời gian bảo quản thì màu tím tự nhiên của rượu gần như mất hoàn toàn và có xu hướng chuyển sang màu vàng nâu, hơi sáng.

Như vậy, dù ở điều kiện nào sản phẩm oxy hóa đầu tiên của các hợp chất phenol đều là các chất o-quinone tương ứng. Các o-quinone này là các chất hoạt động, chúng có thể gây ra hàng loạt các phản ứng quan trọng, hoặc là tự ngưng tụ với nhau để tạo các sản phẩm có màu và không màu, tan và không tan trong nước. Tuy nhiên, các hợp chất phenol bị oxy hóa, nếu trong hệ thống phản ứng có mặt những chất có tính khử mạnh như glucose, acid ascorbic (vitamin C)... thì các o-quinone sẽ oxy hóa chúng, còn bản thân sẽ trở lại trạng thái ban đầu, không còn khả năng ngưng tụ thành các chất màu nữa (Lê Ngọc Tú et al., 2003). Phản ứng xảy ra được thể hiện ở các phương trình sau:



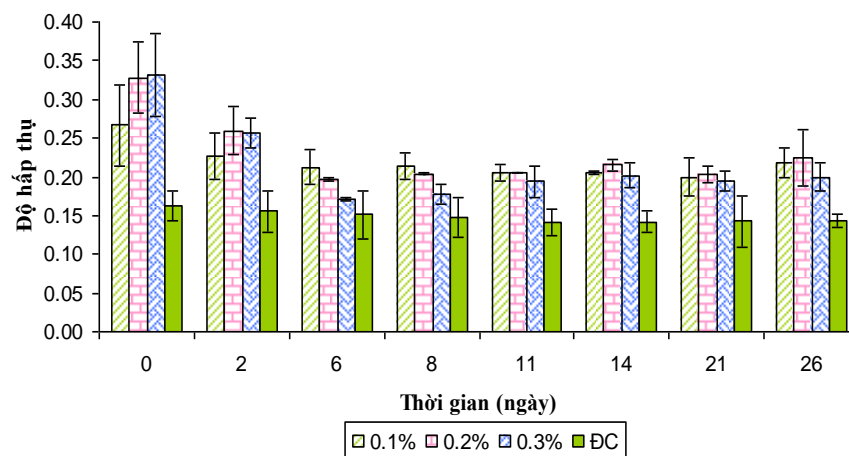
Do tham gia vào một loạt các phản ứng trên nên hàm lượng các hợp chất phenol giảm xuống kéo theo là giảm một lượng đáng kể anthocyanin (Lê Ngọc Tú et al., 2003).

3.1.2 Ảnh hưởng của vitamin C-rutin đến khả năng duy trì màu sắc của sản phẩm

Ảnh hưởng của vitamin C-rutin ở các nồng độ sử dụng khác nhau đến sự thay đổi màu sắc của sản phẩm được thể hiện ở (Hình 5). Kết quả cho thấy những ngày của tuần đầu tiên, khi sử dụng vitamin C-rutin ở nồng độ càng cao thì độ hấp thụ càng lớn. Tuy nhiên, độ hấp thụ có xu hướng giảm nhanh trong những ngày tiếp theo. Ở

nồng độ 0,1% vitamin C–rutin thì độ hấp thu ít có sự biến đổi hơn so với mẫu đối chứng, nhưng với nồng độ 0,3% thì màu sắc của sản phẩm có màu vàng nâu sáng và đẹp hơn.

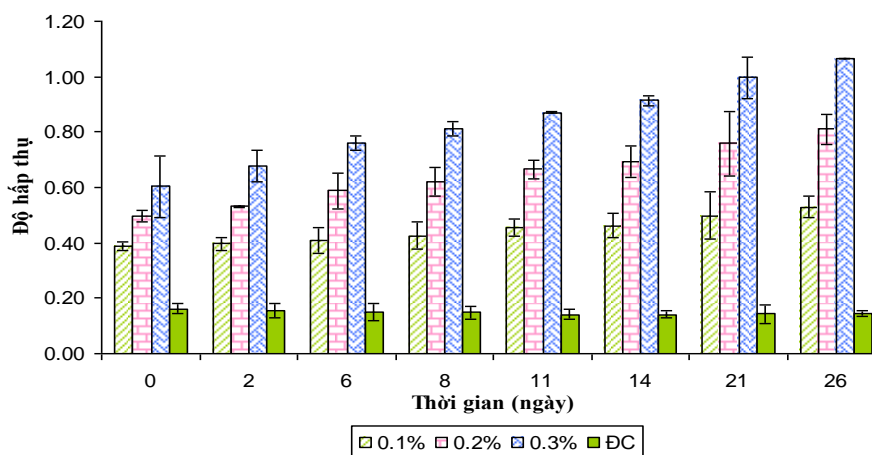
Sự giảm màu nhanh ở những ngày đầu là do những hoạt tính của vitamin C làm thoái hóa màu anthocyanin (Bùi Hữu Thuận, 2000) rất nhanh và đồng thời tham gia vào quá trình hóa nâu do enzyme. Tuy nhiên, bản chất của rutin có cấu trúc cơ sở khung flavon nên khi bị thủy phân chúng tạo thành các aglucon màu vàng (Lê Ngọc Tú, 2004), do vậy sự kết hợp hai chất này không chỉ có ý nghĩa trong y học mà còn tạo cho sản phẩm rượu vang có màu vàng nâu sáng.



Hình 5: Ảnh hưởng của vitamin C-Rutin đến sự thay đổi độ hấp thu theo thời gian

3.1.3 Ảnh hưởng của tannin đến khả năng duy trì màu sắc của sản phẩm

Kết quả nghiên cứu ảnh hưởng của tannin đến khả năng duy trì màu sắc của sản phẩm được thể hiện ở (Hình 6).

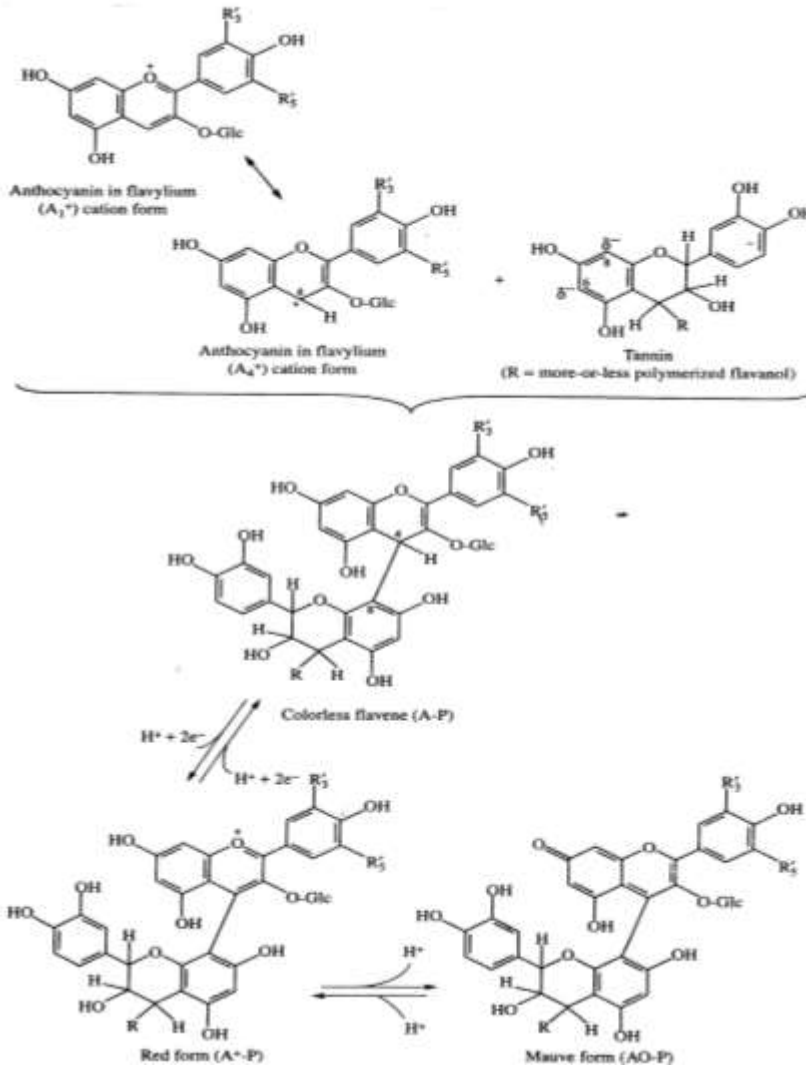


Hình 6: Ảnh hưởng của tannin đến sự thay đổi độ hấp thu theo thời gian bảo quản

Khi sử dụng nồng độ tannin càng cao thì độ hấp thu sẽ càng lớn và tăng dần theo thời gian bảo quản. Vấn đề cần quan tâm là vị chát se của tannin gây ra cho sản phẩm. Tuy nhiên, theo thời gian bảo quản thì vị chát này có khuynh hướng dịu dần và có thể chấp nhận được. Ở nồng độ 0,2% tannin sử dụng, sản phẩm có màu tím đỏ rất đẹp, bền và vị chát có thể chấp nhận được.

Tannin và các polyphenol khác dễ bị oxi hóa khi có xúc tác của enzyme có chứa đồng (tức polyphenoloxidase). Khi đó tannin tạo thành flobafen có màu nâu hay đỏ, quá trình này xảy ra rất nhanh với sự tham gia của oxi phân tử trong không khí (Quách Đình, 1996). Trong quá trình biến đổi, bên cạnh việc làm giảm hàm lượng còn có sự thay đổi lớn cả về chất, tức là làm thay đổi thành phần tổ hợp của hỗn hợp các hợp chất phenol: các hợp chất phenol đơn giản (polyhydroxyl phenol-monomer) giảm xuống, còn các hợp chất phenol phân tử cao (polyphenol hay tannin kết hợp) lại tăng lên. Nhờ đó có sự thay đổi về tính chất của vị sản phẩm: từ vị đắng chát khó chịu chuyển thành vị chát dịu hợp khẩu vị (Lê Ngọc Tú *et al.*, 2003).

Anthocyanin còn có khả năng kết hợp với tannin trong môi trường acid tạo thành hợp chất T-A có màu tím đẹp (Pascal Ribéreau-Gayon, 2006) (Hình 7).



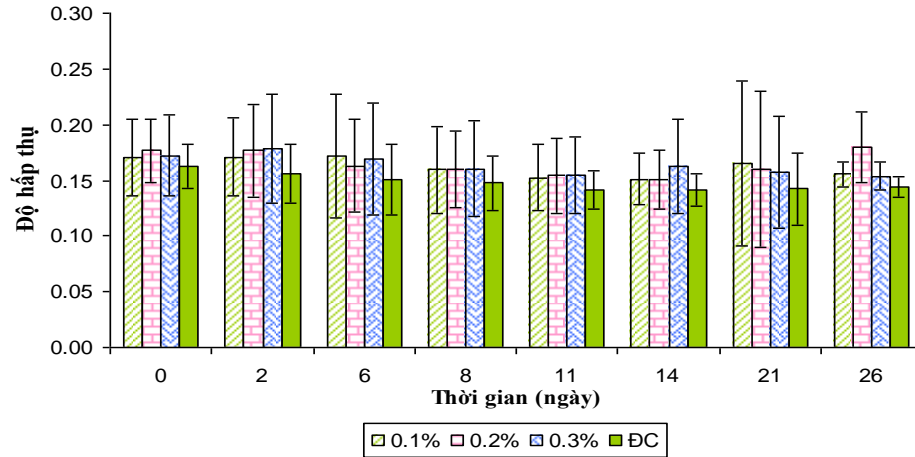
Hình 7: Các phản ứng tạo màu của anthocyanin

3.1.4 Ảnh hưởng của acid citric đến khả năng duy trì màu sắc của sản phẩm

Ảnh hưởng của acid citric ở các nồng độ sử dụng khác nhau đến sự thay đổi màu sắc của sản phẩm được thể hiện ở hình 8. Kết quả cho thấy khi sử dụng acid citric trong quá trình bảo quản sản phẩm, độ hấp thụ có xu hướng cao hơn so với mẫu

đối chứng nhưng sự khác biệt không nhiều. Màu tím tự nhiên của sản phẩm cũng ít bị biến đổi theo thời gian bảo quản. Nồng độ acid citric sử dụng 0,3% là tốt nhất, tạo cho sản phẩm có vị chua thanh và màu sắc của sản phẩm cũng ít bị biến đổi.

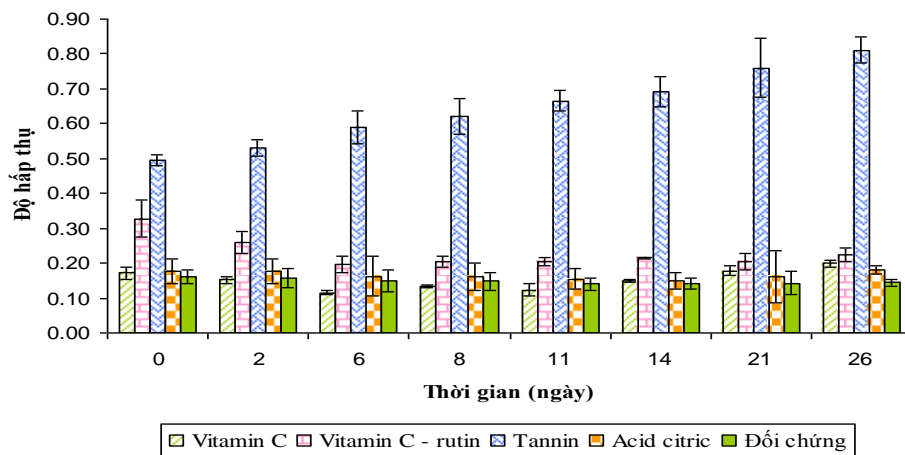
pH tối thích của phenolase nằm trong khoảng 6-7, khi hạ thấp pH 3,0 thì enzyme hầu như không còn hoạt động. Do vậy sử dụng các loại acid tự nhiên như acid citric, malic, ascorbic để giảm pH của sản phẩm, sẽ giảm được tốc độ phản ứng hóa nâu và vừa có giá trị dinh dưỡng.



Hình 8: Ảnh hưởng của acid citric đến sự thay đổi độ hấp thụ theo thời gian bảo quản

3.1.5 So sánh ảnh hưởng của các chất bảo vệ màu đến khả năng duy trì màu sắc sản phẩm (với cùng nồng độ sử dụng)

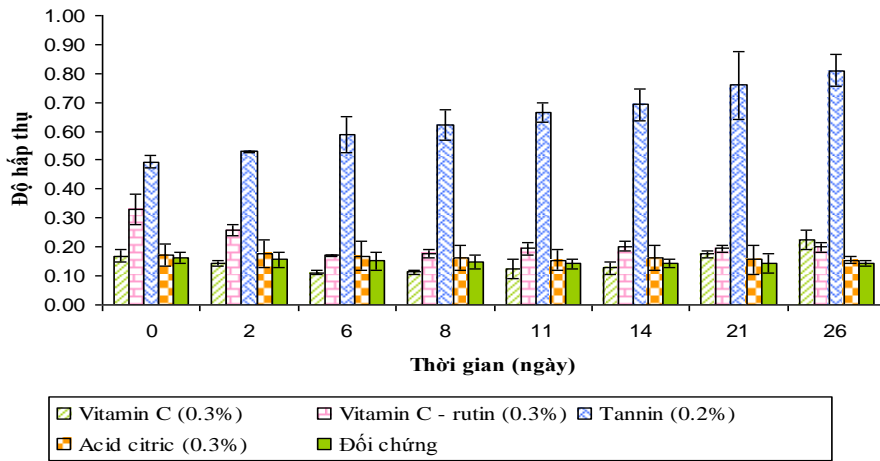
So sánh ảnh hưởng của các tác chất bảo vệ màu cho thấy khi tăng hàm lượng sử dụng các tác chất (0,2%) trong quá trình bảo quản sản phẩm thì kết quả cho tương tự. Tannin vẫn là chất có khả năng duy trì màu sắc sản phẩm tốt nhất so với vitamin C, vitamin C-rutin và acid citric (Hình 9).



Hình 9: Đồ thị biểu diễn ảnh hưởng của các tác chất sử dụng với nồng độ 0,2% đến sự thay đổi độ hấp thụ theo thời gian bảo quản

Đối với tannin, trong suốt quá trình bảo quản độ hấp thụ luôn ổn định và có xu hướng tăng dần, vì thế màu sắc ở các mẫu sử dụng tannin có màu sắc đẹp và bền hơn so với các mẫu sử dụng các tác chất còn lại.

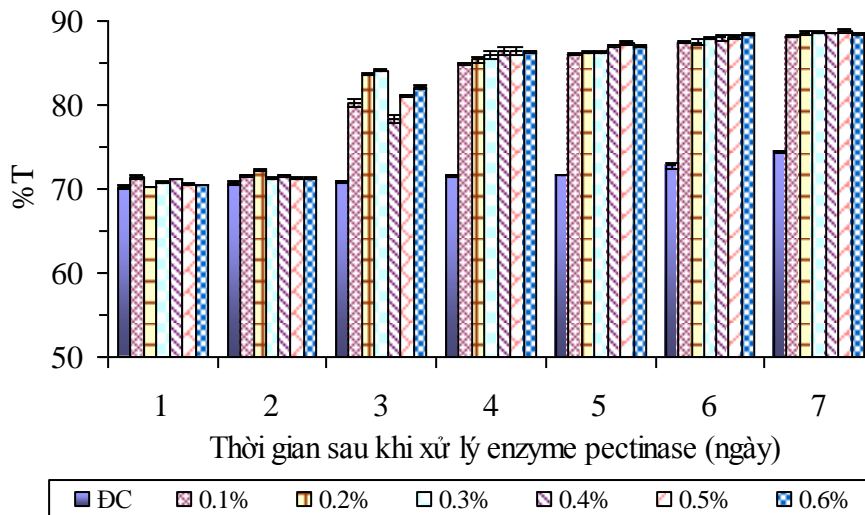
Khi so sánh khả năng bảo vệ màu của các tác chất ở mức độ tốt nhất, kết quả cũng cho thấy tannin vẫn chiếm ưu thế (sản phẩm có màu sắc đẹp nhất) so với các mẫu sử dụng các tác chất còn lại (Hình 10).



Hình 10: Đồ thị biểu diễn ảnh hưởng của các tác chất sử dụng ở mức độ tốt nhất đến sự thay đổi độ hấp thụ theo thời gian bảo quản

3.2 Ảnh hưởng của enzyme pectinase đến khả năng làm trong rượu vang sim

Sự khác biệt về độ trong của rượu khi được thủy phân ở các nồng độ enzyme theo thời gian được cho ở (Hình 11).



Hình 11: Ảnh hưởng của enzyme pectinase (ở các nồng độ 0,1÷0,6%) đến thời gian làm trong rượu vang sim

Kết quả cho thấy khi sử dụng enzyme pectinase để làm trong rượu thì tổng thời gian làm rượu trong hoàn toàn chỉ mất một tuần, trong khi sử dụng các tác nhân khác để làm trong như gelatin, agar, chitisan, lòng trắng trứng... thì thời gian làm trong có thể kéo dài đến vài tháng (ít nhất là 6 tháng) để hoàn thiện sản phẩm.

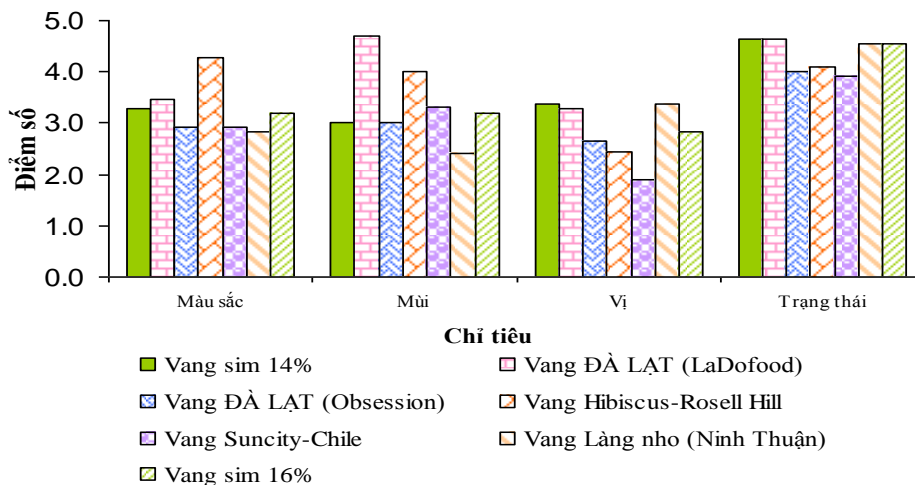
Các nồng độ enzyme pectinase sử dụng đều cho thấy hiệu quả làm trong của enzyme này rất cao so với mẫu đối chứng. Tuy nhiên sau 3 ngày xử lý với tất cả nồng độ enzyme sử dụng thì khả năng làm trong của enzyme này chưa thể hiện rõ, và chỉ thể hiện độ trong tốt sau 4 ngày. Bấy giờ khi quan sát bằng mắt vẫn có thể

nhìn thấy rất rõ độ trong của sản phẩm rượu vang. Độ truyền quang của sản phẩm khi đo cũng cho giá trị tăng và có khác biệt ý nghĩa so với mẫu đối chứng. Tuy nhiên, không thể hiện sự khác biệt rõ giữa các nồng độ enzyme sử dụng. Điều này có lẽ do phản ứng của enzyme trong điều kiện cố định nhiệt độ và pH, hiệu suất làm trong chỉ đạt cao khi nồng độ giữa enzyme và nồng độ cơ chất đạt tỉ lệ thích hợp. Khi đạt được tỷ lệ này nếu tăng nồng độ enzyme thì khả năng làm trong của enzyme pectinase cũng không tăng lên. Sau 5 đến 7 ngày thì khả năng làm trong của enzyme đã thể hiện rất rõ. Độ truyền quang (T) ít phụ thuộc vào nồng độ enzyme sử dụng nhưng phụ thuộc vào thời gian thủy phân ở nhiệt độ thích hợp (40-45°C) (Lê Ngọc Tú, 2005). Do vậy với thời gian thủy phân là 6-7 ngày thì độ truyền quang của rượu sim không thay đổi nữa do lượng pectin trong rượu vang đã được thủy phân gần hoàn toàn. Nếu kéo dài thời gian phản ứng sau 6 ngày thì màu sắc và độ trong của rượu vang sim cũng không khác biệt có ý nghĩa. Nồng độ enzyme từ 0,2-0,3% đã có hiệu quả trong quá trình làm trong rượu vang sim so với các tác nhân hoá học đã được sử dụng.

3.3 Đánh giá cảm quan rượu sim

Rượu vang sim được đánh giá cảm quan (sau thời gian theo dõi sự biến đổi màu sắc và hoàn thiện chất lượng của sản phẩm) theo tiêu chuẩn Việt Nam (TCVN) nhằm so sánh chất lượng của sản phẩm với các sản phẩm rượu vang đồng dạng có bán trên thị trường.

Thành lập hội đồng đánh giá cảm quan gồm: 20 thành viên (cán bộ thuộc Khoa Nông nghiệp & Sinh học Ứng dụng và Khoa Công nghệ, Trường Đại học Cần Thơ), tiến hành đánh giá tại phòng thí nghiệm Cảm quan, Bộ môn Công nghệ thực phẩm, Trường Đại học Cần Thơ. Kết quả đánh giá được thể hiện ở (Hình 12).



Hình 12: Điểm số các chỉ tiêu cảm quan các sản phẩm rượu vang khác nhau

Kết quả đánh giá cảm quan cho thấy sản phẩm vang sim có mùi vị, trạng thái và màu sắc với số điểm khá cao so với các sản phẩm còn lại. Điều này cho thấy khả năng chấp nhận sản phẩm rượu vang sim ở thị trường trong nước.

4 KẾT LUẬN

Trong số các chất tác nhân hoá học sử dụng cho quá trình duy trì màu tím bền đẹp của sản phẩm rượu vang sim thì tannin (với nồng độ 0,2%) tỏ ra có ưu thế hơn cả. Với nồng độ này, tannin không những tạo vị chát ngon và đậm đà cho sản phẩm mà còn duy trì màu sắc của rượu vang trong thời gian dài (ít nhất là 1 năm).

Enzyme pectinase có thể được xem là tác nhân sinh học có hiệu quả trong quá trình làm trong rượu vang sim với hàm lượng sử dụng rất thấp (0,2-0,3%). Với hàm lượng này, rượu vang sim có độ trong tốt, không bị lắng trong thời gian tồn trữ và rút ngắn được quá trình sản xuất rượu vang.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- Bùi Hữu Thuận. 2000. Bài giảng Sinh hoá Thực Phẩm. Khoa Nông Nghiệp, Trường Đại học Cần Thơ.
- Lê Ngọc Tú, Bùi Đức Lợi, Lưu Duẩn, Ngô Hữu Hợp, Đặng Thị Thu, Nguyễn Trọng Cẩn. 2003. Hoá học thực phẩm. Nhà xuất bản Khoa học và Kỹ thuật, Hà Nội.
- Lê Ngọc Tú, Lê Văn Chứ, Đặng Thị Thu, Nguyễn Thị Thịnh, Bùi Đức Lợi, Lê Doãn Diên. 2004. Hoá Sinh công nghiệp. Nhà xuất bản Khoa học và Kỹ thuật, Hà Nội.
- Nguyễn Thị Phương Anh và Nguyễn Thị Lan. 2007. Nghiên cứu ảnh hưởng của pH đến màu anthocyanin từ bắp cải tím ứng dụng làm chất chỉ thị an toàn trong phân tích thực phẩm và hoá học. Tạp chí Khoa học và Công nghệ, Trường Đại học Đà Nẵng (20), trang 6.
- Pascal Ribéreau – Gayon, Denis Dubourdieu, Bernard Donèche, Aline Lonvaud (2006). *Handbook of Enology Volume 1*, John Weley & Sons Ltd, England.
- Pascal Ribéreau – Gayon, Denis Dubourdieu, Bernard Donèche, Aline Lonvaud (2006). *Handbook of Enology Volume 2*, John Weley & Sons Ltd, England.
- Quách Đình, Nguyễn Văn Tiếp, Nguyễn Văn Thoa. 1996. Công nghệ sau thu hoạch và Chế biến rau quả. Nhà xuất bản Khoa học và Kỹ thuật, Hà Nội.