

利用超临界 CO₂ 萃取技术从酿酒副产物中提取酒用呈香呈味物质的研究

王国春, 陈 林, 赵 东, 范国琼, 伍运洪, 李阳华, 邓霞铃, 王 芳

(四川宜宾五粮液集团技术中心, 四川 宜宾 644007)

摘 要: 利用超临界 CO₂ 萃取技术从酿酒副产物(黄水、丢糟、酒尾等)中提取酒用呈香呈味物质,并将提取产物回归应用到白酒产品中,以降低生产成本和提高产品质量。试验结果表明,该工艺提取率高,产品质量优良、安全性高;具有显著的社会效益和经济效益。

关键词: 白酒; 酿酒副产物; 呈香呈味物质; 超临界 CO₂ 萃取技术

中图分类号: TS262.3; TS202; TS261.9 文献标识码: A 文章编号: 1001-9286(2008)01-0038-04

Study on the Extraction of Aroma & Flavor-producing Substances from the By-products in Liquor-making by Supercritical CO₂ Extraction Technique

WANG Guo-chun, CHEN Lin, ZHAO Dong, FAN Guo-qiong, WU Yun-hong,

LI Yang-hua, DENG Xia-ling and WANG Fang

(Technical Center of Wuliangye Group., Yibin, Sichuan 644007, China)

Abstract: Aroma & flavor-producing substances were extracted from the by-products in liquor-making including yellow water, waste distilled grains and liquor tailings etc. by supercritical CO₂ extraction technique. The extract was reused in liquor production to reduce production cost and to improve product quality. The experimental results showed that such technique had the advantages such as high extraction rate, high quality product, high safety, and remarkable social benefits and economic benefits. (Tran. by YUE Yang)

Key words: liquor; by-products in liquor-making; aroma & flavor-producing substances; supercritical CO₂ extraction technique

酿酒企业每年产生大量的黄水、丢糟、酒尾等酿酒副产物,其中含有一定的呈香呈味物质,未得到高效回收利用就直接排放,不仅会造成极大的资源浪费,而且对环境带来一定的污染,严重制约了白酒优质品率的提高和可持续循环经济的实现,成为行业共性技术难点。

传统的酒用呈香呈味物质的提取方法包括酸醇酯化、串蒸等技术,其主要采用蒸馏法提取,提取率低、产品质量差。本研究采用超临界 CO₂ 萃取技术从酿酒副产物中提取酒用呈香呈味物质。

1 黄水、丢糟、酒尾特性及利用途径研究

1.1 黄水、丢糟、酒尾特性

黄水、丢糟、酒尾中含有大量的香味物质成分,包括有机酸、酯类、醇类、羟基化合物、酚类化合物、含氮化合物、杂环类化合物等,均是在白酒发酵阶段形成的。目前白酒生产过程所使用的提香手段(蒸馏)未能将其充分提出,残留于黄水、丢糟、酒尾等酿酒副产物中。

1.2 黄水、丢糟、酒尾利用途径

黄水、丢糟、酒尾等副产物中呈香呈味物质提取的主要方法有:酸醇酯化蒸馏、丢糟串蒸、液液萃取等。各方法的提取效果见表 1。

表 1 各种提取方法效果比较

提取方法	效果比较	提取率
蒸馏	中、高沸点物质提取率非常低,只能利用少量有机酸,提取率低,产品质量较差,只能应用到低档酒中,目前推广应用情况差	≤0.5%
酸醇酯化	只能利用丢糟中少量的酯类、有机酸等,提取率低	≤1.0%
丢糟串蒸	存在溶剂损失较大、产品中残留溶剂等缺点,不能应用到白酒行业	≤0.5%
液液萃取	应用到白酒行业生产成本低,产品质量优良,安全性高	≤1.0%
超临界 CO ₂ 萃取		≥4.0%

采用超临界 CO₂ 萃取技术从酿酒副产物中提取酒用呈香呈味物质,生产成本低,产品质量优良,安全性高。

收稿日期: 2007-09-24

作者简介: 王国春(1946-),男,四川中江人,大学本科,高级经济师,首届“中国酿酒大师”,四川省企业高级经营者,五粮液集团公司党委书记、董事长,总裁,宜宾市政协副主席,中共四川省委第八届委员,四川省政协常委,中共四川省委第九届党代会代表。

1.2.1 从黄水中提取呈香呈味物质、乳酸钙、乳酸

从黄水中提取呈香呈味物质、乳酸钙、乳酸的工艺见图 1。

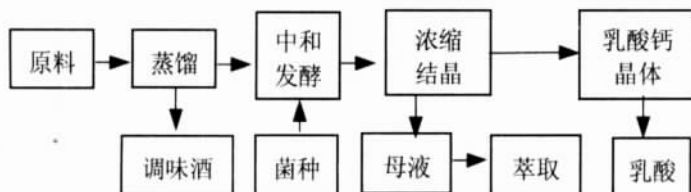


图 1 黄水中提取呈香呈味物质、乳酸钙、乳酸

1.2.1.1 萃取温度、压力的确定

超临界 CO₂ 的临界点为 7.52 MPa, 31.1 °C, 因此试验的温度、压力都不能低于这个数值。另外, 由于超临界 CO₂ 所萃取的物质一般都热敏性物质, 萃取温度不能太高, 所以对萃取温度的调节非常重要, 一般萃取温度都控制在 40~60 °C 之间, 根据对超临界萃取过程的经验和前期试验所确定的温度, 确定试验的萃取温度为 50 °C。

相同原料在不同压力下产品的得率不同, 试验条件为: 420 g 原料, 温度 50 °C, 分离压力 8 MPa, 分离温度 50 °C, 其试验结果见图 2。

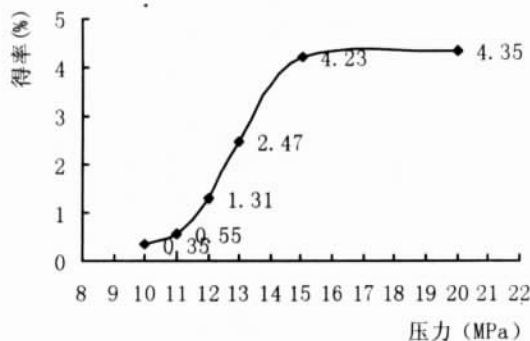


图 2 不同萃取压力(温度 50 °C)与产品得率比较

从图 2 可看出, 在压力为 15~20 MPa 条件下, 萃取得率达到最高, 考虑到压力越高, 对设备的要求也越大, 高压泵中填料的使用寿命也越短, 因此选择 15 MPa 的萃取压力比较合适。

1.2.1.2 萃取时间的确定

图 3 为在压力为 15 MPa(50 °C, CO₂ 流量为 10 L/h, 分离压力 8 MPa, 分离温度 50 °C)下, 时间与产品得率之间的关系。从图 3 可以看出, 萃取时间在 4 h 后, 产品得率很小, 因此可以将萃取时间定为 4 h。

从图 3 可以看出, 在萃取时间为 4 h 后得率变化不大, 通过尝评组确认在萃取时间为 2~4 h 所得到的产品质量最好, 因此确定萃取时间为 4 h。

1.2.1.3 萃取流量的确定

以上确定萃取压力、温度、萃取时间的工作都是在

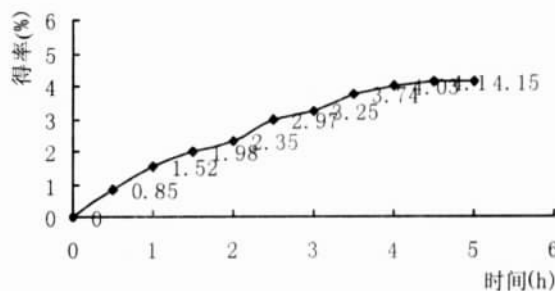


图 3 萃取时间与萃取样品得率(15 MPa, 50 °C)

CO₂ 泵流量最大的条件下操作的。在该条件下(分离压力 8 MPa, 分离温度 50 °C), 通过萃取釜的超临界 CO₂ 可能由于流速太大或萃取时间太短而不能达到饱和, 从而使部分循环的 CO₂ 没有起到萃取的作用, 在这种情况下, 适当的降低超临界 CO₂ 的流速是有必要的。小试试验所用泵的流速根据泵的能力, 可调节为 10 L/h、8 L/h、6 L/h、4 L/h, 萃取时间为 4 h, 在试验过程中, 每隔 30 min 取样称重, 得率与流速的关系见图 4。

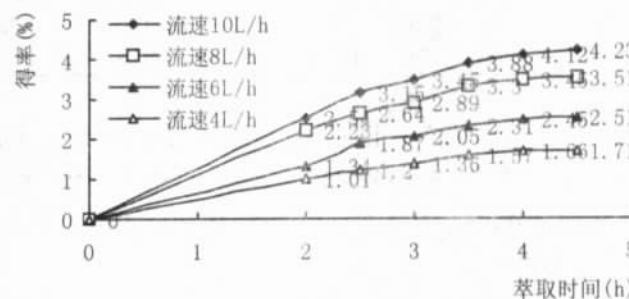


图 4 不同 CO₂ 流速与产品得率的关系

从图 4 可以看出, 在相同的萃取时间下, 流速越大, 萃取得率越高。从试验结果和产品尝评结果来看, CO₂ 流速对产品质量基本没有影响, 因此确认 CO₂ 流量为 10 L/h(萃取设备为 1 L 超临界 CO₂ 萃取装置)。

1.2.1.4 分离柱温度、压力的确定

原料中含有一定量的有机酸如甲酸、乙酸、丙酸、丁酸、戊酸、己酸等, 这些物质在超临界 CO₂ 萃取过程中很容易被萃取出来, 其具有很大的刺激性, 对产品质量会造成一定的影响, 破坏酒体平衡, 因此, 必须将这部分物质分离出去。

由于这部分物质分子量小, 极性小, 较低的压力下在 CO₂ 中仍然具有比较大的溶解度, 因此, 可以通过适当降低超临界 CO₂ 的萃取压力, 将产品从中分离出来, 而有机酸和一些刺激性较大的极性小、低分子量物质继续溶解在 CO₂ 中, 从而达到分离的目的。

分离温度的调节范围不大, 设定分离温度为 50 °C, 只对分离压力进行调整。在相同的条件下(萃取压力 15 MPa, 萃取温度 50 °C, 柱分离温度为 50 °C, 萃取时间为 4 h)。分离压力的试验结果见图 5。

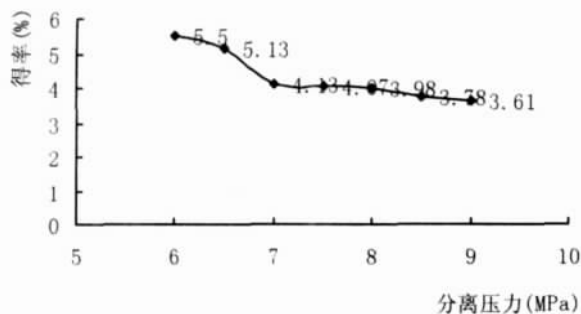


图 5 分离压力与萃取物得率比较效果

从图 5 可以看出,在分离压力为 7 MPa 附近,得率变化趋于平稳,说明在该条件下可以将需要分离的物质分离出来。通过解析釜分离出的有机酸分析结果见表 2 和表 3。

表 2 分离压力与分离样品中有机酸比较实验结果 (mg/100 mL)

分离压力 (MPa)	有机酸							
	甲酸	乙酸	异丁酸	丙酸	丁酸	戊酸	己酸	乳酸
7.5	108	2576	97	3561	4521	1235	79	239
7.0	86	2392	87	3528	2475	1186	43	332
6.5	354	4742	187	4906	7624	2418	115	189

从表 2 和表 3 可以看出,通过分离柱的分离,大部分有机酸都从产品中分离出来,除乳酸外其余有机酸回收率超过 90%。通过多次的试验,确定分离柱分离压力为 6.8 MPa。

1.2.1.5 分离柱中 CO₂ 流速的确定

由于在超临界 CO₂ 萃取设备萃取流量为最大的情况下,该设备分离柱能够达到分离要求,所以该分离柱中 CO₂ 流速是按照萃取流量来计算的,工艺设计中分离柱的内径、柱高的确定是完全按照小试设备分离柱中 CO₂ 的流速确定的。

1.2.1.6 解析釜压力、温度的确定

为确保在解析釜中萃取物质的完全解析,解析压力越低越好,但考虑到 CO₂ 能重复利用,因此,解析压力与 CO₂ 储罐中压力相同,即在 4.5~6.0 MPa 之间,解析釜温度设定为 55℃。

通过大量试验确定工艺条件:萃取压力 15 MPa,萃取温度 50℃;柱分离压力为 6.8 MPa,分离温度为

表 3 分离样品回收率实验结果(分离压力 6.8 MPa, 得率 1.84%) (mg/100 mL)

项目	有机酸							
	甲酸	乙酸	异丁酸	丙酸	丁酸	戊酸	己酸	乳酸
原样	1.88	47.50	1.93	70.42	48.35	23.43	1.63	8709.3
分离产品	95	2411	98	3651	2541	1240	85	284
回收率(%)	92.8	93.4	93.4	95.4	96.7	97.4	96.1	0.06

注:由于萃取余液中有有机酸含量极低,分析结果误差很大,所以回收率的计算是以分离产品的得率和物质含量计算的。

50℃;解析釜分离压力为 4.5~6.0 MPa,温度为 55℃;萃取时间为 3~4 h,得率为 4.0%左右。

1.2.1.7 萃取产品处理

通过超临界 CO₂ 萃取出的产品为浅黄色浑浊液体,该萃取样品中含有大量的微量成分,物质之间的水溶性大小的差异造成该产品从外观上感觉浑浊,另外该产品如放置时间过长,可能会受微生物的污染而变质,因此,必须对该物质进行精加工。

最好的办法是在萃取样品中加入乙醇,将绝大部分被分离物质溶解在乙醇中,然后通过过滤,可得到透明、浅黄色的乙醇溶液。

副产物的处理:从解析釜分离出的副产物主要成分为有机酸,总酸含量在 10%以上,得率为 1%~2%,这部分物质也是通过天然发酵后,采用纯物理提取方式分离出来。在白酒中,这些有机酸及其酯类物质为白酒的骨架成分,因此,该副产物同样有利用的价值。

处理方法:将萃取物加热到 50℃,副产物中的水溶性有机酸和非水溶性有机酸分层,分液后,油层主要为丁酸、戊酸、己酸等分子量稍大的有机酸,总酸含量在 80%以上,加入 2 倍体积的 95%乙醇和 1%的浓硫酸进行酯化,通过蒸馏得到各种有机酸的酯类物质。

1.2.2 从丢糟中提取呈香呈味物质

1.2.2.1 工艺流程(见图 6)

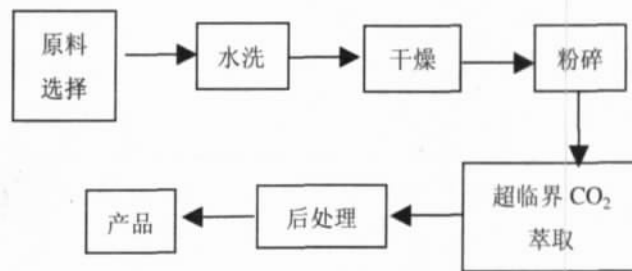


图 6 从丢糟中提取呈香呈味物质工艺

1.2.2.2 工艺及参数确定

萃取温度为 50℃,萃取压力为 15 MPa,萃取流速为 10 L/h,干燥温度 105℃。

产品的后处理工艺为:将萃取物按 1:6 的无水乙醇进行加热(温度为 70℃)溶解,然后将产品的酒度调节到 40%vol,冷冻、过滤得到含有大量的油酸、亚油酸以及其他酯类和其他衍生物的黄色透明酒精溶液,为酒用呈香呈味物质。

1.2.3 从酒尾中提取呈香呈味物质

1.2.3.1 工艺流程(见图 7)

1.2.3.2 工艺及控制参数确定

萃取条件为 15 MPa(50℃),一级(柱)分离条件为 9 MPa(50℃),二级(解析釜)分离条件 6.0 MPa

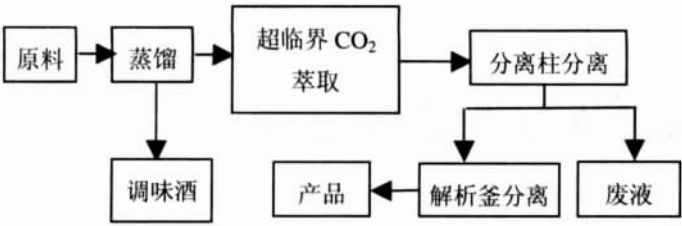


图 7 从酒尾中提取呈香呈味物质工艺

(40 ℃), 萃取温度为 50 ℃, 萃取压力为 15 MPa。萃取时间为 1 h。每 30 min 从解析釜取 1 次提取物。

2 提取的酒用呈香呈味物质在基酒加工中的应用

2.1 提取物的分析

3 种不同原料所生产的萃取物中除含有大部分的酸类、醇类、多元醇类物质外, 另外还有许多微量成分, 利用气-质联用设备分析表明, 为酿酒发酵产生的风味物质。从丢糟中萃取的主要物质成分为:

酸类: 乙酸、丙酸、丁酸、己酸、庚酸、辛酸、奎酸、十五酸、十六酸、十七酸、十八酸、二十酸、油酸、亚油酸、7-烯十六酸。

醇类: 异丙醇、苯甲醇、苯乙醇、3- 甲基苯甲醇、9,12,15- 三烯十八醇。

多元醇: 1,2- 丙二醇、2,3- 丁二醇、1,3 丁二醇、丙三醇。

酯类: 十三酸乙酯、苯丙酸乙酯、甲酸- 2- 丁酯、十四酸乙酯、十五酸乙酯、十六酸乙酯、棕榈酸乙酯、油酸乙酯、亚油酸乙酯、十七酸乙酯、亚麻酸乙酯、油酸奎酯、油酸单甘油酯、乳酸乙酯、苯甲酸乙酯、月桂酸乙酯、苯丙酸乙酯、丁二酸单乙酯、甲氧基乙酸乙酯、6,9- 二烯十八酸甲酯、11- 十六烯酸乙酯、2- 氯油酸乙酯、4- 羟基- 3- 甲氧基苯丙酸乙酯。

酚: 对丁酸甲酯酚、对乙醇酚、对乙基酚。

胺: 乙酰胺、3- 甲基丁酰胺。

烷: 辛烷、2- 乙氧基苯烷、1,3,12- 三烯十九烷、2,3- 二苯基丁烷。

酮: 6,10,14- 三甲基- 2- 十四酮。

醛: 2,4- 二烯奎醛。

杂环类: 苯乙酰吡唑、2- 苯基- 4,5- 二甲基- 1,3 二氧五环、2- 苯基- 1,3 二氧六环、2- 苯基- 4- 甲基- 1,3 二氧五环、糠醇、2- 甲酰吡咯、2- 羟基- 3,4,5- 三氢咪喃、2- 羟基吡咯、氮甲基- 2,4- 二烯- 2- 甲酰吡咯、1,4,7,10,13,16- 六氧十八环。

2.2 提取物的应用

黄水提取物应用量在 3 ‰左右, 产品的质量最好; 丢糟提取物应用量在 1.0 ‰~ 1.6 ‰之间, 效果最好;

酒尾提取物在 39 %vol、52 %vol 基酒中应用量均在为 0.8 ‰时对白酒风味的改善效果最明显。黄水提取物应用实验结果见表 4~ 表 6。

表 5 稳定性试验结果

基酒	实验品尝结果	结论
39 %vol (5 ℃)	香气正, 味更细	温度在 5~
52 %vol (5 ℃)	香气正, 味醇和	40 ℃ 的范
39 %vol (40 ℃)	香气正, 味变化不大	围内, 品质
52 %vol (40 ℃)	香气正, 味变化不大	变化不显
39 %vol (滤纸过滤)	香气正, 味醇、细	著, 特征稳
52 %vol (滤纸过滤)	香气正, 味醇、细	定

表 6 固形物试验结果

样品号	固形物结果 (g/L)
39 %vol 基酒原样	0.188
39 %vol 基酒加 5 ‰萃取物	0.222
52 %vol 基酒原样	0.179
52 %vol 基酒加 5 ‰萃取物	0.181

3 提取的酒用呈香呈味物质生产成本及效益

目前, 该项目已经工业化, 按照该工艺计算出的生产成本分别为: 以黄水为原料生产的产品成本为 68.5 元 / kg; 以丢糟为原料生产的产品成本为 101 元 / kg; 酒尾为原料生产的产品成本为 85.2 元 / kg。

从 2005 年 10 月至 2007 年 3 月, 项目运行已生产酒用呈香呈味物质 300 余 t, 并运用于生产, 提高了五粮液优质酒率, 新增利税 6.0 亿元, 新增创汇 22.5 万美元, 呈香呈味物直接节约 1125 余万元, 增加就业 120 人以上。

4 结论

从酿酒副产物中提取酒用呈香呈味物质项目, 目前已取得发明专利 1 项, 公告 3 项, 取得了较好的经济效益和社会效益, 并展现了众多发明创新点, 为白酒行业酒用呈香呈味物质的提取提供了一种全新的思路, 为白酒行业的发展起到了较大的推动作用。

在酒中的应用试验表明, 在 3 种提取物中, (下转第 44 页)

表 4 黄水提取物应用实验结果

样品	尝评结果
39 %vol 基酒原样	味粗糙, 淡、单、短
39 %vol 基酒加 3 ‰ 1 L 装置萃取物后	味细、圆润、协调
39 %vol 基酒加 3 ‰ 5 L 装置萃取物后	味细、圆润、协调
39 %vol 基酒加 3 ‰ 24 L 装置萃取物后	味细、圆润、协调
52 %vol 基酒原样	后味刺激性大, 不细, 粗糙
52 %vol 基酒加 3 ‰ 1 L 装置萃取物后	明显比原样好, 味圆润
52 %vol 基酒加 3 ‰ 5 L 装置萃取物后	具有圆润感, 味细, 协调
52 %vol 基酒加 3 ‰ 24 L 装置萃取物后	具有圆润感, 味细, 协调

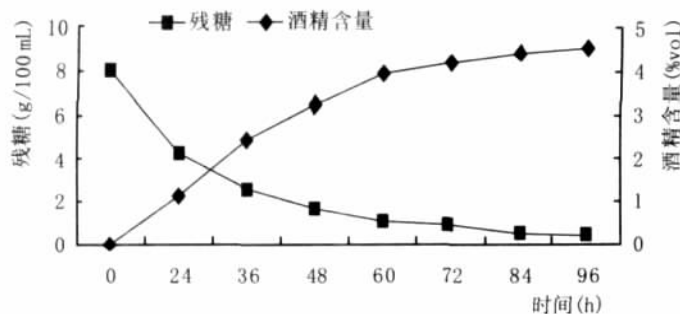


图4 单一菌株固定化发酵试验

将克鲁维酵母与酿酒酵母这两种酵母按照 1.2.2 的方法,以 1:1 的比例分别制成固定化凝胶颗粒,先将克鲁维酵母接入到乳清还原液中进行发酵,之后间隔 3h,再将酿酒酵母加入到乳清还原液中进行发酵试验,结果见图 5。

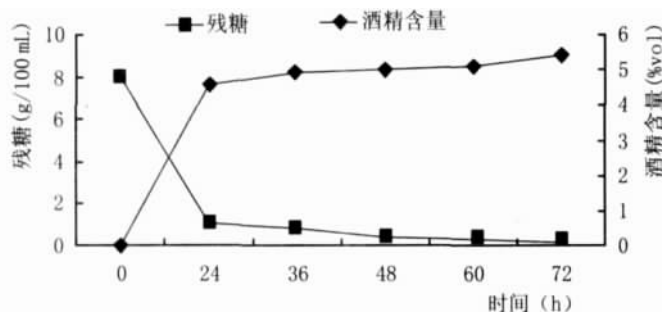


图5 混菌固定化发酵试验

由图 5 可知,在混菌固定化试验中,前 24 h 为发酵高峰期,发酵速度较快,到发酵终点时,酒精含量为 5.4 %vol,残糖值降至 0.18 g/100 mL。较大地提高了发酵速度,使发酵周期缩短了 24 h,发酵液中酒精含量较单一菌株发酵提高了 0.8 %vol,残糖含量比单一菌株发酵降低了 0.24 g/100 mL。

3 讨论

3.1 通过测定克鲁维酵母乳清发酵过程中各种糖含量的变化,发现半乳糖积累是导致发酵周期较长的主

要原因。

3.2 TTC 显色平板试验表明,酿酒酵母比克鲁维酵母具有较强的半乳糖发酵能力,因此,采用酿酒酵母与克鲁维酵母混合发酵的方法可有效提高乳清发酵速度。

3.3 优化了两种酵母混合发酵的方法,确定两种酵母发酵的最佳比例为 1:1,酿酒酵母在克鲁维酵母接种 3 h 后加入到发酵液中,效果较好。在此条件下进行混菌固定化发酵乳清生产燃料乙醇,并与单一菌株发酵进行比较,发酵速度有较大的提高,发酵周期由 96 h 缩短为 72 h,酒精含量也有所提高,达到 5.4 %vol。

参考文献:

- [1] 马俪珍,张秀红,等.乳清的营养价值及乳清饮料的研究现状[J].中国乳品工业,1999,27(5): 47- 50.
- [2] M. I. Gonzalez Siso. The biotechnological utilization of cheese Whey: A review[J]. Bioresource Technology,1996,(57): 1- 11.
- [3] Lucilia Domingues et al. Alcohol production from cheese whey permeate using genetically modified flocculent yeast gells[J].Biotechnology and Bioengineering, 2001, 72(5): 507- 514.
- [4] 金世琳,肖坤,宾傲.乳清饮料[J].饮料工业,2001,(5): 22- 24.
- [5] Nova.J.Ehtylalcohol and yeast biomass from whey and milk[J]. Serum Khranit Promst 1998,39(6): 22- 25.
- [6] Marwaha J.Alcohol production from whey permeate by immobilized and free cell of kluycesmarxi an usNCYC 179[J]. Process Biochemistry,1984,(4): 70- 80.
- [7] 王克明,王雪筠. 固定化细胞发酵海带饮料的研究[J]. 食品科学,1995,(8): 27- 30.
- [8] 潘亚芬,王云庆,权石范.固定化酵母生产蜂蜜酒的研究[J].酿酒科技,2004,126(6): 72- 73.
- [9] 蔡定域.酿酒工业分析手册[M].北京:中国轻工业出版社,1988.
- [10] 王亚楠,肖冬光.快速测定啤酒酒精度和真正发酵度的方法[J].酿酒,2002,29(6): 84- 86.

社会效益和经济效益。

5 讨论

传统的分离提纯工艺主要采用蒸馏提取,但酿酒副产物中含有的大量呈香呈味物质只有极少量被蒸馏到酒中,而超临界 CO₂ 萃取技术在保持原料原有的色、香、味不因受热破坏的前提下,能将其充分提取并回归应用到白酒生产中。因此,该技术在白酒工艺中的应用只是开始,通过对白酒其他酿酒资源如曲药、粮食等原料中呈香呈味成分提取的研究和工艺的优化,将传统的酿酒工艺与现代分离技术完美结合,使白酒质量得到质的飞跃,白酒优质品率将大幅度提高。 ●

(上接第 41 页)

黄水提取物对酒的质量提高幅度最明显,另外由于利用黄水提取酒用呈香呈味物质的同时还生产了 1800 t/ 年的乳酸,且利用黄水为原料生产的酒用呈香呈味物质得率最高,理化指标及尝评效果最好,工艺较简单,操作方便,因此,该工艺同以丢糟、酒尾为原料的提取工艺相比,其综合效果最好。

项目技术成果推广应用,预计可为白酒行业带来的效益为:年新增税收 6~8 亿元,新增利润 13~15 亿元,节支增收 1.5~2 亿元,带动相关产业增收 16~20 亿元,年累计经济效益 30~40 亿元,同时带来极为显著的