

SX-865 澄清剂在低度白酒中的澄清机理

罗振岐

(陕西省地质矿产实验研究所, 陕西 西安 710054)

摘要: SX-865 澄清剂主要成分为天然无机 α 型硅酸盐粘土, 化学成分主要是 Si 和 Mg; 具有大的表面积和孔隙度、较好的电动电位、较好的膨胀性、较好的阳离子交换性能、良好的选择吸附性、良好的流变性、良好的催化性能。吸附机理为通过增加大层间距, 提高吸附有机物质, 加快过滤速度。(孙悟)

关键词: SX-865 澄清剂; 低度白酒; 澄清机理

中图分类号: TQ424.2; TS262.3; TS261.4 文献标识码: A 文章编号: 1001-9286(2006)04-0047-03

The Clarification Mechanism of SX-865 Clarifier for Low-alcohol Liquor

LUO Zhen-qi

(Shanxi Geology & Minerals Research Institute, Xi'an, Shanxi 710054, China)

Abstract: The main components of SX-865 clarifier are natural inorganic α silicate clay (chemical compositions mainly as Si and Mg), which has the properties such as large surface area and porosity, good electrokinetic potential, good dilatibility, good cation exchange performance, good preferential absorption, good rheological property, and good catalysis performance. Its absorption mechanism is as follows: the enlargement of interlayer space to better the absorption of organic substances and to quicken filtration speed. (Tran. by YUE Yang)

Key words: SX-865 clarifier; low-alcohol liquor; clarification mechanism

SX-865 澄清剂系用天然矿物为原料生产的一种新型澄清剂。在国内属首创, 与已知的澄清剂相比, 具有澄清速度快、效果好、用量少及其社会效益好等优点。用该澄清剂处理的低度白酒理化测试及气相色谱检测, 结果表明 SX-865 澄清剂对酒中的微量成分影响不大, 对口感无明显影响, 酒无异杂味, 是国内比较理想的一种新型澄清剂^[1]。多年来曾在我国西北、华北、东北、华东、中南、西南等省、市得到推广和应用。《酿酒科技》曾对 SX-865 澄清剂有过介绍^[1]。笔者对 SX-865 澄清剂的主要原料组成结构及其澄清除浊机理进行了探讨, 以供参考。

1 低度白酒絮凝物主要成分的生成

低度白酒生产过程中, 基础酒经加浆降度, 即出现乳白色浑浊, 且酒度越低, 温度越低, 浑浊的乳白色絮凝物越多, 严重影响成品酒的感官指标。经气相色谱、液相色谱测定, 这些白色浑浊物为高级脂肪酸等有机化合物。黑龙江轻工所^[2]证明白酒冬季或降度后白色浑浊物的主要成分是棕榈酸乙酯、油酸乙酯、亚油酸乙酯^[2~4]的

混合物。它们来源于原料, 经微生物发酵, 酸和醇作用形成乙酯^[1]。棕榈酸乙酯、油酸、亚油酸都是脂肪酸类, 其形成乙酯分为两步进行。

蒸馏时, 由于棕榈酸乙酯、油酸乙酯、亚油酸乙酯的分子量大(16~18 个碳原子), 沸点高, 所以它们的绝大部分残留在酒糟中, 少量蒸入基酒中。这些混合物易溶于酒精而不溶于水。当基酒加浆降度后, 在乙醇溶液中水分子(H-O-H)能够吸引离子(例如离子的水合作用)或其他偶极分子, 永久偶极的分子由于偶极的存在, 水分子的水合起着主要作用的是氢键。永久性偶极分子亦会使非极性分子极化而发生诱导偶极, 永久性偶极分子和诱导偶极分子亦相互吸引, 它与高级脂肪酸及其“官能团”为极性分子或非极性分子, 带正(+)、负(-)极性的“官能团”分别与水分子的非极性分子发生缔合反应形成水合离子, 而且随酒度的降低, 水合作用反应愈快, 即成为乳白色胶体浑浊的含水缔合物。加浆降度后酒精度降低, 高级脂肪酸乙酯等在低度酒中的溶解度降低, 并与水中的非极性分子发生缔合而析出。

低度酒中水缔合物为胶体物质, 胶体颗粒处于布朗

收稿日期: 2006-02-23

作者简介: 罗振岐(1953-), 男, 陕西咸阳市人, 大专, 高级工程师, 副总工程师, 从事实验测试与技术管理、标准物质与分析方法研究等, 参加负责课题多项, 获科技进步二等奖 1 项, 发表文章数篇。

运动状态。胶粒的运动可能引起胶体间的碰撞而聚合,胶体溶液就不可避免地因胶粒的聚集而破坏,但是实验证明胶体溶液还是相当稳定的。处在动态平衡中,如温度、浓度的变化可降低胶体溶液的稳定性,胶粒将聚合而析出。此时如加入少量电解质,由于加入相反电荷的离子,使胶粒的电荷减小或消失,这样在很大程度上降低了胶体溶液的稳定性,胶粒将聚合而析出,称凝聚作用。与胶粒电荷相反的离子,其价数越高,则凝聚能力越强,即胶体凝聚所需的浓度越低,高分子溶液中的胶粒可带电荷,亦可不带电荷。由于大分子亲水而高度“水化”,故它在水中很稳定,如要破坏它的稳定性,则必须加入大量的电解质。电解质能使亲水胶体从胶体溶液中凝聚而析出。不仅胶粒带有电荷,分散度较低的悬浊液中的微粒亦带电荷。加入电解质后亦能使它很快沉淀。但如何选择最佳电解质并不给酒液带来味觉及口感的异化,这是一个需要解决的问题。

低度酒中高级脂肪酸乙酯本身含量极少,除去它对酒的香味不会有多大影响,但如果选用的澄清剂或工艺不当,则会严重影响原酒风味^[2~4]。目前,浓香型、酱香型、兼香型、清香型、凤型等几个代表性酒的主要酸、酯在除浊后,其成分保有率均在 95% 以上^[1~5]。

2 SX-865 澄清剂的主要原料结构与特性

2.1 主要原料结构

SX-865 澄清剂主要成分为天然无机 α 型硅酸盐粘土^[9],通常呈非均质体,纤维状,硬度 2~3,比密度 2~2.5,化学成分主要是 Si 和 Mg。其化学式为: $Mg_8(H_2O)_4(Si_6O_{15})_2(OH)_4 \cdot 8H_2O$,化学组成中常有 Al, Fe, Ni, Cu 呈类质同相置换 Mg,有时也有少量 Ca, Mn, Cr, K, Na 等杂质。常见的包裹体有方解石、白云岩等。

在偏光显微镜下,其具有均质体(粒状)和非均质体(纤维状)两种。纤维状者具弱多色性, Np 无色, Ng 为浅黄或淡黄色。二轴晶(-), 2v 小。 $Ng=Nm=1.05$; 含铁矿石, 二轴晶(-), $Ng=1.06$, $Np=1.59$, $Ng=C$ 轴。其在加热过程中, 在 140℃ 左右有一明显的吸热谷, 释放出沸石水, 350℃ 左右有一小吸热谷, 脱出部分结晶水。

α 硅酸盐属斜方晶系^[9], 对称型为 $3L^23PC$, $a_0=13.4\text{Å}$, $b^0=26.8\text{Å}$, $c_0=5.28\text{Å}$, 晶型结构具有链状和层状过渡性结构特征, 结构中的硅氧四面体带 $[Si_6O_{15}]$, 沿 b 轴方向相当于辉石链的 3 倍。它的结构可以看成由上、下两层各 6 个硅氧四面体, 中间夹一层镁氧八面体组成的滑石型层状结构单元层, 由结构单元层 $[Si_6O_{15}]$ 沿 b 轴方向交错排列而形成(图 1), 结果形成了沿 c 轴方向的一系列孔道, 其孔道断面一般为 $3.6 \times 10\text{Å}$ 。最大为 $5.6 \times 10\text{Å}$, 因此水或其他液体能进入这些孔道。同时在孔道中有结晶水和沸石水, 结晶水分布在 MgO-(OH) 层的边缘。沸石水分布在孔道内, 其数量和排列方式随温度变化而不同, 其失水后可再吸水, 沸石水脱出后其晶格发生变化

见图 2(加热至 250℃ 后沸石水脱出晶体结构的变化)。

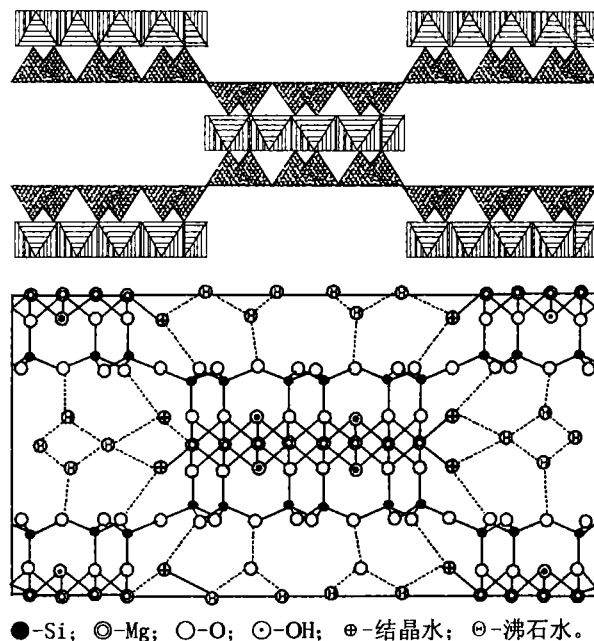


图 1 α 型硅酸盐粘土结构

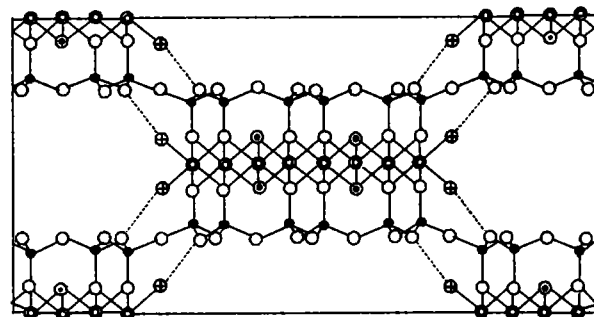


图 2 $Mg_8(H_2O)_4[Si_6O_{15}]_2(OH)_4$ 的结构变化

2.2 主要物理化学特性

由于 α 型硅酸盐粘土具有特殊的结构, 所以它的物理化学性质也不同于其他矿物, 其特点如下^[9]。

2.2.1 具有大的表面积和孔隙度

总表面积, 按结构模式计算为 $800 \sim 900\text{ m}^2/\text{g}$, 其中内表面积约为 $500\text{ m}^2/\text{g}$, 外表面积约为 $400\text{ m}^2/\text{g}$, 纯度较高的其孔道容积约为 0.385 mL/g , 其中 60%~90% 孔道直径小于 $16 \sim 20\text{Å}$ 。

2.2.2 电动电位特点

具有永久性负电荷特点, 在碱性环境中, 电动电位大大增高, 而吸附电介质时, 其电动电位又会降低, 而且电介质的价位数越高越易被吸附。

2.2.3 具有一定的膨胀性

膨胀容为 $8 \sim 9\text{ mL/g}$, 胶质价为 $32 \sim 37\text{ mL/15 g}$, 由于在加工时克服了纤维间和晶胞间的静电吸引, 使之分散成纤维束, 并保持疏松的网格结构而吸附介质水分。因此, 它的膨胀性不是吸水膨胀和电性分离, 而是结构分散, 使水进入网格间隙, 由自由状态转入不流动状态。

2.2.4 阳离子交换性能

其阳离子交换量与其巨大的比表面积相比是很低的,一般 100 g 干土只有 25~30 mg 当量,最高可达 45 mg 当量/100 g,之所以具有阳离子交换性能,是因为结构中的 Si^{4+} 被 Al^{3+} 置换而出现负电荷,使其内部需要电价补偿,还因结晶纤维边缘存在破坏的电价键而形成不饱和电价,需要阳离子来进行电价平衡所致。在 pH 值为 3.0~4.5 范围内,利用其阳离子交换性能,可以除去葡萄酒、苹果酒中的蛋白残渣。

2.2.5 具有良好的选择吸附性

由于 α 型硅酸盐粘土具有很大的比表面积和贯穿整个结构的孔道孔隙,因此能吸附大量的水(非极性分子)和极性物质。在常温下 α 型硅酸盐粘土能吸附比其本身重量大 2~2.5 倍的水,这些吸附水被高极性的大分子置换,如短链乙醇能大量地渗入到的 α 型硅酸盐粘土孔道中,置换吸附水乃至结晶水分子。

2.2.6 良好的流变性

由于其呈纤维状或针状,并常聚集成团,形成与毛刷或干草堆似的大纤维束,在水或其他高、中极性溶液中易于分散,形成不规则的纤维网络,并包含该液体介质,使其成为流变性极好的一种悬浮液流体。

2.2.7 良好的催化性能

α 硅酸盐粘土外部有大量的 $\text{Si}-\text{OH}$ 基,这对有机质具有很强的亲和力,可与有机反应剂直接作用,生成有机矿物衍生物,这种衍生物具有激活有机分子的表面性质和反应性质,而又保留矿物格架,所以当这些附着的分子含有未饱和基时,就有可能形成有机矿物化合物与某些单体聚合。

3 SX-865 澄清剂与高级脂肪酸、酯反应的机理

该澄清剂经湿法处理,其作用除去杂质外,主要用 H^+ 取代依附在内、外表面上的交换性离子,并溶出八面体中的 Al^{3+} , Mg^{2+} , Fe^{3+} , 以增加大层的间距,疏通孔道,提高吸附有机物质的能力,并加快过滤速度。由于 α 型硅酸盐粘土具有很大的比表面积和贯穿整个结构的孔隙,因此能吸附大量的水(非极性分子)和极性物质。在常温下, α 型硅酸盐粘土能吸附比其本身重量大 2~2.5 倍的水,这些吸附水被分子量大大的水合离子所置换。由于对有机质具有很强的亲和力,可与有机反应剂直接作用,生成有机矿物衍生物,这种衍生物具有激活有机分子的表面性质和反应性质,而又保留矿物格架,所以当这些附着的分子含有未饱和基时,就有可能形成有机矿物化合物与某些单体聚合。

在酒液中水分子($\text{H}-\text{O}-\text{H}$)能够吸引离子(例如离子的水合)或其他偶极分子,永久偶极的分子由于偶极的存在,亦会使非极性分子极化而发生诱导偶极,也就是分子的极化。永久性偶极的分子和诱导偶极的分子亦

相互吸引,它相当于离子或分子间的结合。由离子间库仑引力形成的离子键和氢键,范德华键结合能都有可能发生。该澄清剂尤其是对乙烷、苯、甲醇等分子量大的有机酯、酸、醛、酮等一类有机溶液有更强的吸附性。具有良好的选择性,吸附棕榈酸乙酯、油酸乙酯、亚油酸乙酯等(见图 3)。SX-865 澄清剂与基酒混合成糊状,在搅拌下加入欲除浊的低度白酒, SX-865 及 α 型硅酸盐粘土具有很大的比表面积和贯穿整个结构的孔隙,其吸附水被高极性的大分子——水缔合物置换,酒海中乳白色胶体浑浊的含水缔合物与 SX-865 反应逐渐形成白色絮状——云团状物质,又由于诱导反应使云团状不断增大,经相互吸附共沉淀后而沉降于酒海下部,经过滤后得到清澈的低度白酒。

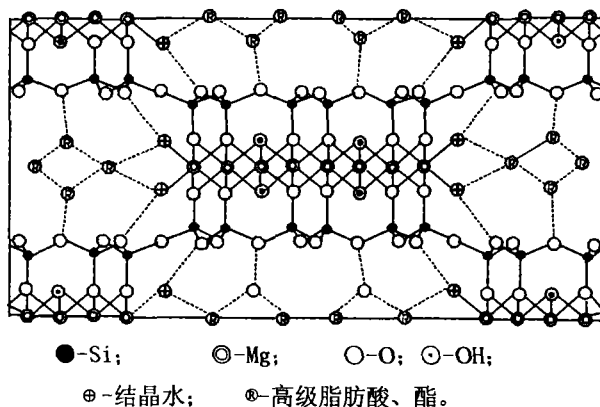


图 3 SX-865 澄清剂及 α 硅酸盐粘土与高级脂肪酸、酯生成物结构

4 结束语

目前,虽然在国内各酒厂采用的除浊剂类型不同,但基本方法可归纳为两大类^[1-4]。其一为过滤法,其二为抗凝法;过滤法是采用不同的澄清剂。由于加浆后酒度降低而析出浑浊物,通过滤材达到液相与固相分离,使酒体清澈透明, SX-865 澄清剂就属于此类。低度白酒生产过程中过滤设备是不可缺少的,该澄清剂适应于传统工艺,一般可采用常规过滤法、棉饼过滤机、硅藻土过滤机、板框过滤机、中孔纤维过滤机等设备,各使用厂、企业已有好的经验,此处不再赘述。

参考文献:

- [1] 白莉军,柯有钧,逯选文. SX-865 高效澄清剂在低度白酒上的应用[J]. 酿酒科技, 1988, (4): 16-20.
- [2] 李大和. 大曲酒生产问答[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 1990.
- [3] 赖高淮. 四川名优曲酒勾兑技术[M]. 成都: 四川科技出版社, 1986.
- [4] 沈国坤. 低度白酒制作技术[M]. 成都: 四川科技出版社, 1986.
- [5] 古阶祥, 汤素仁, 黄钟稷. 非金属矿物原料特性与应用[M]. 武汉: 武汉工业大学出版社, 1990.