

现代分离技术在低酒精度啤酒生产上的应用

冯凌蕾, 陆 健, 顾国贤

(江南大学生物工程学院, 江苏 无锡 214036)

摘 要: 减压蒸馏蒸发、反渗透法和渗析法是目前生产无醇啤酒的主要方法。国内采用的都是蒸馏法, 但改变风味的问题尚未完全解决, 无法生产出高品质的无醇啤酒。反渗透法和渗析法是国外生产无醇啤酒的主要方法。反渗透法成本低, 操作简单; 渗析法的效果与反渗透法相当, 但成本较高、操作难度较大。超临界二氧化碳萃取和渗透蒸发法, 是近几年分离和提纯的新技术, 但在制备无醇啤酒上的应用尚未工业化。(陶然)

关键词: 发酵酒; 低醇啤酒; 分离技术

中图分类号: TS262.5; TS261.4; TQ028.8 文献标识码: B 文章编号: 1001-9286(2005)04-0061-04

Application of Modern Separation Techniques in Low-alcohol Beer Production

FENG Ling-lei, LU Jian and GU Guo-xian

(Bioengineering Institute of Southern Yangtza University, Wuxi, Jiangsu 214036, China)

Abstract: Vacuum distillation & evaporation, reverse osmosis and dialytic process are the main separation techniques in alcohol-free beer production. The technique of distillation was usually applied domestically. However, the problem of taste change had not been completely settled and it was hard to produce quality alcohol-free beer. Reverse osmosis and dialytic process are the main techniques applied oversea. Compared with dialytic process, reverse osmosis could achieve the same effects with the advantages of low cost and simple operation. Pervaporation and supercritical CO₂ extraction were newly developed separation techniques in recent years. However, their application in alcohol-free beer production remained in primary stage. (Tran. by YUE Yang)

Key Words: fermenting wine; low-alcohol beer; separation techniques

现代人崇尚自然、个性化的生活方式, 寻求多样、新奇、优质、高营养食品的出现。特别是近年来人们对健康的日益重视, 加上人口的老龄化趋势, 人类的健康问题已成为社会热点。在医学上已经有很多证据证实: 酒精可以使记忆力下降, 过量酒精的摄入与肝脏及心脑血管疾病有着密切的关系。无醇啤酒的热量仅为普通啤酒的 1/2, 而与普通碳酸饮料相比, 又具有较高的营养价值, 含有人体所需多种氨基酸和多种微量元素, 低热量、助消化, 符合健康消费趋势的需求。无醇(酒精度 $<0.5\%$ (v/v))及低醇(酒精度 $<1.0\%$ (v/v))啤酒, 除含酒精量较低外, 仍具有普通啤酒的色、香、味。据估计, 未来啤酒的酒精含量将在 $1\% \sim 2\%$ (v/v), 几乎适合所有人饮用的低醇、低糖的功能性啤酒将成为 21 世纪的流行饮料。欧美主要啤酒公司已将此列为啤酒酿造行业的发展方向。

无醇及低醇啤酒的生产方法, 大体可分为两种^[1-3], 一种是改变生产工艺、减少酒精的生成; 一种是制成普

通啤酒后再脱乙醇。

前一种方法, 涉及啤酒生产的整个过程, 包括: 优选蛋白质含量高、酶含量少的特殊麦芽; 使用新酵母菌种, 如不能发酵麦芽糖和麦芽三糖的罗德氏酵母, 或不能代谢产生酒精的 ADH-衰减酵母; 改变糖化工艺从而降低麦汁中可发酵性糖的含量, 如高温加酶法糖化; 改变发酵工艺限制酒精的产生, 如中断发酵、低温接触发酵法等。这些方法虽然降低了酒精的浓度, 但往往残糖的含量较高, 所制得的无醇啤酒口味和普通啤酒有较大差异。

后一种方法——脱醇法是人们最先想到的制备无醇及低醇啤酒的方法, 因为它不需要改变其他工艺, 只需在最后添加一些均相物系分离的单元操作^[4-5], 将啤酒中的酒精脱除。而且生产无醇及低醇啤酒的初衷, 就是要使它除了酒精浓度低以外, 其他成分均和普通啤酒相一致。所以从理论上来说, 脱醇法是制备无醇啤酒比较

收稿日期: 2004-12-23

作者简介: 冯凌蕾(1979-), 女, 江苏无锡人, 硕士。

理想的方法 ,本文就对目前已见报道的各种脱醇方法和工艺作一个概述。

1 热分离技术^[6]

1.1 蒸馏法 (Distillation)

最早开始使用的是常压蒸馏法 ,用该方法生产的啤酒易受高温影响 ,能耗也太大。

目前多采用的是真空蒸馏法。通过降低操作压力 ,可使蒸馏温度降低到 40~60 ℃。在这个过程中 ,首先从含乙醇 4 %(v/v)左右的普通啤酒开始 ,把它通过脱酯蒸馏器 ,脱去二氧化碳和挥发物质 ,以及能赋予啤酒一些风味的高级酯和醇类。啤酒液流的主体进入真空蒸馏器 ,在那里脱去大量酒精。然后 ,再将二氧化碳和挥发物质重新溶入低酒精度的啤酒。

1.2 蒸发法(Evaporation)

现代蒸发系统采用低压、低温、短时接触等方法除去乙醇来生产无醇及低醇啤酒。所采用的仪器包括升膜或降膜式液膜蒸发器、离心蒸发器等。蒸发器有一组垫片 ,流入垫片的啤酒在用蒸汽加热的不锈钢垫片表面形成一层薄膜 ,啤酒薄膜与蒸汽间应尽可能保持小的温差。蒸发条件主要为温度和流量 ,流量实际即代表蒸发的时间。通常蒸发温度控制在 30~40 ℃。在蒸发过程中 ,啤酒中除酒精含量降低外 ,酯类、高级醇及短链脂肪酸等一些主要挥发性风味成分 ,也均有不同程度的损失。其损失程度与各自的疏水性及挥发性有关 ,通常是酯类>高级醇>短链脂肪酸 ,由于这些挥发成分的损失 ,所以需对酒体进行后修饰。蒸发温度越高 ,风味成分的损失越大 ,成品酒的口感也越淡薄 ,在较高的温度下 ,还会产生一种使人难以满意的“ 蒸煮味 ”。蒸发接触时间按要求脱醇的程度而定 ,从几秒钟至几分钟 ,时间越短 ,酒质受热的影响越小。

啤酒在温度相对较低的高真空条件下被蒸发 ,水和乙醇蒸汽被冷凝作为副产物。被蒸发的啤酒除了酒精被除去以外 ,大量的二氧化碳和水也被除去 ,所以需进行稀释和补充二氧化碳。

2 膜分离技术^[7]

2.1 反渗透(Reverse Osmosis)^[8]

反渗透最早应用于海水与苦咸水的脱盐 ,随着各种新型反渗透膜的推出 ,目前 ,在化工、制药和食品工业得到了新的应用。在酒精饮料的生产中 ,通过选择不同材质的膜 ,可以得到低或高乙醇含量的酒。

反渗透法制备无醇啤酒的原理是啤酒在高压下通过半透膜进行高压过滤 ,水和酒精克服自然渗透压穿过薄膜 ,而大分子物质则被截留。它的传质动力是压力差。

反渗透膜的材质、操作温度、操作压力和操作工艺是反渗透技术生产无醇啤酒的主要技术要点。

反渗透膜的材料包括醋酸纤维素、芳香聚酰胺、薄膜复合膜几大类。理想的反渗透膜材料应该对乙醇的截留率尽可能小 ,而对其他风味物质的截留率尽可能大。醋酸纤维素膜是最早应用于无醇啤酒制备的反渗透膜 ,这是由于它具备广泛的来源和低廉的价格。后来发现芳香聚酰胺膜和薄膜复合膜有更好的脱醇及保留风味物质的效果 ,尤其是薄膜复合膜。两种膜分离效果的比较见表 1。

表 1 RO 处理的啤酒进料液和透过液组成的比较 (%)

组分	纤维素膜		薄膜复合膜	
	进料液	透过液	进料液	透过液
正丙醇	16.2	14.5	11.9	0.0
乙酸乙酯	41.0	40.4	26.0	1.0
异丁醇	25.3	19.4	14.4	0.0
戊醇	23.0	17.8	20.3	0.0
异戊醇	82.9	66.2	42.8	0.4

注:表中 “%” 为质量百分比。

由于酒液在反渗透膜表面流过时 ,压力大 ,停留时间长 ,使膜单元中的温度上升 ,从而增加啤酒风味物质的损失。所以 ,需要在反渗透膜壳外层安装热交换设备 ,以保持系统在常温或低温下操作。反渗透脱醇过程的操作温度在 5~15 ℃为佳。

压力是反渗透过程运行的主要传质动力。根据反渗透的基本公式 :

水的迁移 $Q_w=K_w(\Delta p-\Delta \pi)A/\zeta$

溶质的迁移 $Q_s=K_s(\Delta C)A/\zeta$

可以看到 ,增大膜两侧的压力差会使每单位膜面积的水流量提高 ,虽然溶质通过膜的迁移(Q_s)不受压力的影响 ,但对于乙醇和一些分子量和水分子处于同一数量级的风味物质 ,既可以把它们视为溶剂也可以视为溶质 ,所以它们的迁移量也会随着压力差的增大而增加。压力升高 ,使乙醇的透过率增大 ,但同时小分子风味物质的透过率也增大 ,造成风味损失。因此必须选择最佳操作压力。各种文献报道中 ,反渗透的操作压力较高 ,但通过改变工艺流程可以降低操作压力 ,降低能耗。

反渗透脱醇有多种不同的操作工艺。采用先稀释再渗透脱醇的方法可以降低操作压力 ,采用循环的稀释操作可以提高脱醇效率。对稀释用水除了无菌脱氧等常规要求外 ,需要调酸至与原酒的 pH 值相同 ,对于中性的去离子水可直接使用 ,不需调酸。制备啤酒酿造用水的反渗透设备可以与无醇啤酒的反渗透设备连接 ,进行连续操作。

把啤酒酒精浓度从 4.5 %降到 2.5 %并得到低醇产品 ,这个过程的工作较令人满意 ,但要把乙醇浓度降到

0.5 %时,就得做相当多的工作。

2.2 渗析法(Dialysis)^[9]

渗析法是以薄膜为截面,作逆流过滤作用。啤酒液在薄膜的一侧流过,水和乙醇通过薄膜,从啤酒液中渗入进水流中。同时,又让水从薄膜的背面渗入啤酒中去,从而降低啤酒中的酒精。它的传质动力主要是扩散作用。

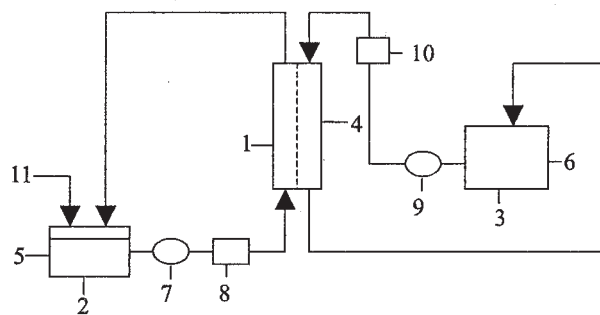
渗析设备的核心部分是渗透膜单元,多由空心纤维单元组成,膜材质是使用铜氨纤维素加工而成的,相对分子质量大于 100 的成分很难透过这种膜。通过膜上的细孔物质之间逆向进行交换,除醇后的啤酒由板式换热器冷却至 1℃ 回到清酒罐,含有大量酒精的渗析液在精馏塔中被除掉酒精,通过渗析泵,调整温度后,再回到渗析单元中。

渗析的操作压力为常压或低压,啤酒侧的压力为 100 kPa 左右,渗析膜两侧的压力差只有 50 kPa 左右,这是非常低的。通过换热器维持温度在常温或低温,以减少风味物质的损失。渗析膜背面用来带走乙醇的透析水的用量是很大的,需循环使用,一般添加蒸馏设备通过蒸馏来除去透析水中的酒精,也有添加反渗透设备来除去酒精的。啤酒在渗析时会损失掉许多挥发性发酵副产物。这是因为在渗析除醇的同时,啤酒中很大一部分其他挥发性物质,特别是酯和高级醇,会向渗析液中渗透,使这些物质在啤酒中的含量降低,有些酯的损失可达到 65 %。另一方面,渗析液中的物质(如钠离子、钙离子、硝酸盐)也能转移至啤酒中,所以连续调整渗析液是非常重要的。在透析水中添加啤酒风味物质,提高这些物质在透析液中的浓度,可以减少风味损失。采用一种无醇的果汁饮料作为渗析液可同时生产两种低醇饮料。渗析法是德国常见的除醇方法。

2.3 渗透蒸发法(Pervaporation)

渗透蒸发法又称渗透汽化、气相透析,英文简称PVAP。该方法采用一种多孔膜,这种膜是用疏水性材料制成的(如四氟乙烯、聚乙烯、聚丙烯和聚氟乙烯等),孔径为 $0.2\sim 10\text{ }\mu\text{m}$ 。由于此膜具有疏水性,所以膜的一侧只能透过酒精气体,不能透过料液。膜的这一侧是啤酒液,另一侧是吸收液,当啤酒中的酒精以蒸汽的形式透过多孔膜后,则被吸收液吸收。该方法的设备流程图见图1。

多孔膜的一侧为按常规法酿制的啤酒,另一侧为吸收液(清水或纯水均可),膜上有微孔,微孔内有气体,与气体相接的两边形成气液界面。因啤酒有一定的酒精气压,气压之大小取决于啤酒的温度和酒精含量。当吸收液的酒精气压小于啤酒的酒精气压时,气液界面的酒精即变成气体,并进入另一侧的气液界面,这时即被吸收



1—多孔膜 2—啤酒 3—吸收液 4—膜元件 5、6—贮槽
7—泵 8—加热器 9—泵 10—冷却器 11—氮气

图 1 渗透蒸发设备流程图

液吸收。啤酒和吸收液的酒精气压取决于两界面的酒精浓度和温度,酒精浓度越大,温度越高,其气压越大。

3 溶剂萃取法^[10]

采用超临界二氧化碳萃取法(Supercritical CO₂ Extraction),超临界 CO₂ 流体萃取技术是近年来国际上取得迅速发展的分离新技术。许多运用超临界 CO₂ 流体萃取从各种原料中提取有效成分的技术,已得到工业化发展。超临界 CO₂ 萃取制备无醇啤酒是利用超临界温度和压力的 CO₂ 气体来脱除啤酒中的乙醇,解析后的 CO₂ 气体再循环使用。曾有报道在实验室条件下的操作参数为:操作压力 12 MPa,萃取温度 35 ℃,萃取时间 1.5 h,CO₂ 流量 2.0 L/min。CO₂ 化学性质稳定,无毒无腐蚀性,无着火和爆炸危险,且来源方便,价格便宜,临界温度为常温,临界压力也不难达到,充分保持啤酒原有的风味及营养成分。超临界 CO₂ 流体萃取选择性能好,酒精脱除效果好,操作简单,CO₂ 可循环使用,能耗低,工业化前景很大。

4 讨论

脱醇法是理想的制备无醇及低醇啤酒的方法,通过在普通酿造工序的最后添加脱醇设备,使酒精度降低的同时尽可能地保留啤酒原有的风味特征。

常压蒸馏法由于温度高造成风味物质的过多损失,已逐渐被淘汰。减压蒸馏蒸发、反渗透法和渗析法是目前生产无醇啤酒的主流方法。国内采用的都是蒸馏法,虽然减压、真空蒸馏,降低了操作温度,但改变风味的问题并未完全解决,无法生产出高品质的无醇啤酒。反渗透法和渗析法是国外生产无醇啤酒的主要方法。随着反渗透膜技术的成熟,反渗透膜在国外的价格已十分低廉,除了系统对压力的要求高以外,该方法成本低,操作简单。渗析法的效果与反渗透法相当,操作压力较反渗透法小得多,但由于渗析液的循环使用,需在渗析单元

后再增加蒸馏或反渗透设备来除去渗析液中的酒精 ,提高了成本 ,且渗析液的即时调整也增加了操作难度。超临界二氧化碳萃取和渗透蒸发法是近几年分离和提纯的新技术 ,它们在制备无醇啤酒上的应用尚未工业化。

近年来低酒精度的保健啤酒在国外有了很大的发展 ,年均增长率在 30 %以上 ,其中无醇啤酒的消费量已占到啤酒总量的 20 %左右。2003 年 2 月 ,日本啤酒业界四巨头均推出了相关产品。中国第二大啤酒集团——燕京啤酒集团 ,为不宜饮酒、不胜酒力的人群和 2008 年奥运会而研制开发的新产品——燕京无醇啤酒 ,在 2003 年进入全面推广期 ,标志着无醇啤酒在中国的流行也已开始。

将先进的前沿技术和手段引入传统的酿造工业 ,是酿造行业发展的趋势。在低酒精度啤酒的生产中 ,将各种分离方法结合的工艺也纷纷出现 ,如:原料酒先经过截留分子量 10000 左右的超滤 ,再经反渗透 ,最后再蒸馏 ,将前两步的浓缩液和第三步的剩余液混合得到无醇啤酒 ;原料酒用蒸馏法除去酒精 ,馏出液再经超临界 CO₂ 萃取 ,将萃取得到的风味物质回添到脱醇的酒液中^[11] ,等等。

参考文献 :

[1] 姚汝华. 无醇低醇啤酒现状及展望[J]. 广州食品工业科技 , 1997 ,13(4) 8-11.

[2] 徐朝晖. 低醇无醇啤酒工艺概述[J]. 酿酒 ,2003 (6) 59-60.

[3] 冯志彪. 无醇啤酒的研究进展[J]. 食品工业 ,1996 (4) :17.

[4] 袁惠新. 分离工程(第一版) [M]. 北京 :中国石化出版社 ,2002.

[5] 大矢 ,晴彦. 分离科学与技术(第一版) [M]. 北京 :中国轻工业出版社 ,1999.

[6] 康明官. 特种啤酒酿造技术(第一版) [M]. 北京 :中国轻工出版社 ,1997.

[7] Marcel Mulder. 膜技术基本原理(第二版) [M]. 北京 :清华大学出版社 ,1999.

[8] Zahid.Amjad,. 反渗透——膜技术·水化学和工业应用(第一版) [M]. 北京 :化学工业出版社 ,1999.

[9] Regan. Production of Alcohol-free and Low Alcohol Beers by Vacuum Distillation and Dialysis[J] Ferment ,1990 (3) : 235-237.

[10] Klams Dziondzlak, Pinneberg. Method for the Production of Alcohol-free Bee[P] United States Patent #482177, 1989.

[11] Helmut Seidlits, Eduard Lack, Heinz lackner. Process for the Reduction of the Alcohol Content of the Alcoholic Beverage[P] United States Patent 5034238, 1991.

2005 中国十大最具增长潜力白酒品牌

本刊讯:2005 年 3 月 23 日,由全国酒类消费争议商品检测中心、《名酒世界》杂志社、中国华夏营销网等单位联合组织的“ 2005 中国十大最具增长潜力白酒品牌 ”评选活动正式揭晓 ,西凤、新郎酒、金泸州、金盆地、成都大曲、仙潭、国粹、皖酒王、土老帽、肖尔布拉克 10 个白酒品牌榜上有名。

本次评选活动历时 3 个月 ,采取企业自愿送评、行业推介、网络投票、专业检测、专家评审相结合 ,按照公平、公正、公开的原则进行。评选活动邀请全国著名的白酒专家、营销专家、行业领导、经销商代表等联合组成评委会 ,从口感、品牌形象、市场占有率、消费者喜好度等多方面进行严格的评选 ,具有较强的专业性、权威性和广泛的代表性 ,以达到培育强势白酒品牌 ,推动中国白酒业良性健康发展的目的。

经过推荐 ,评委会筛选出了 80 个候选品牌 ,后经严格复审 ,最终确定了西凤、新郎酒、金泸州、金盆地、成都大曲、仙潭、国粹、皖酒王、土老帽、肖尔布拉克 10 个白酒品牌。

本次评选的一个亮点就是首次以增长潜力来衡量白酒品牌。以往对于白酒行业的评选多采用销售总额的计量方式来评价酒品牌的“ 优劣 ”,而本次评选不以企业大小论英雄 ,只以品牌的发展潜力来进行综合评估 ,得到了众多白酒厂家的鼎力支持和专家认可。

2005 中国十大最具增长潜力白酒品牌名单

公司名称	品牌	公司名称	品牌
陕西西凤酒股份有限公司	西凤	四川金盆地集团有限公司	金盆地
四川仙潭集团有限责任公司	仙潭	安徽省皖酒集团	皖酒王
泸州老窖股份有限公司	金泸州	新疆伊犁肖尔布拉克酒业有限公司	肖尔布拉克
四川全兴股份有限公司	成都大曲	泸州国粹酒业有限公司	国粹
四川郎酒集团有限责任公司	新郎酒	安徽亳州曹操贡酒厂	土老帽

(小江)