

无醇及低醇饮料的研制方法*

李磊¹, 谭淑娟¹, 肖泽仪², 武法文¹, 徐志红¹, 张志炳¹

(1. 南京大学化工系, 江苏 南京 210093; 2. 四川大学化工与机械工程系, 四川 成都 610065)

摘要: 研制及生产无醇及低醇饮料的方法主要有两大类。一类是用限制发酵的方法, 包括专一酵母发酵、改变糖化工艺和改变发酵工艺法; 另一类是制成酒精饮料后利用各种分离手段脱除酒精, 有蒸馏法、渗析法、反渗透法、吸附法、膜萃取、超临界 CO₂ 萃取法、旋转锥体柱法(SCC)、冷冻法和渗透汽化法。(孙悟)

关键词: 无醇及低醇饮料; 限制发酵法; 酒精脱除法

中图分类号: TS262.2; TS261.4 文献标识码: A 文章编号: 1001-9286(2005)03-0065-04

Development Methods of Low-alcohol and Non-alcohol Beverages

LI Lei¹, TAN Shu-juan¹ and XIAO Ze-yi² et al

(1. Chemical Engineering Department of Nanjing University, Nanjing, Jiangsu 210093; 2. Chemical Engineering and Mechanical Engineering Department of Sichuan University, Chengdu, Sichuan 610065, China)

Abstract: The development methods of non-alcohol or low-alcohol beverage were divided into two types: ① fermentation-limited method including single yeast fermentation method, saccharifying techniques-modified method and fermenting techniques-modified method; ② alcohol-removal method, which referred the application of various measures to eliminate alcohol in produced alcoholic beverages, including distillation, dialytic process, hyperfiltration, absorption, membrane extraction, supercritical CO₂ extraction, SCC, freezing process and infiltrating evaporation. (Tran. by YUE Yang)

Key words: non-alcohol or low-alcohol beverages; fermentation-limited method; alcohol-removal method

1 无醇及低醇饮料的由来

近年来, 随着人们生活水平的提高和健康意识的增强, 以及某些工作性质的约束, 无醇及低醇饮料(low-and non-alcohol beverage) 越来越受到大众的欢迎和喜爱。无醇及低醇饮料, 尤其是啤酒、葡萄酒, 由于降低了酒精的含量, 减少了酒精对人体的危害, 同时很大程度上保持了其原有的色泽及风味, 并且含有人体所必需的多种氨基酸、多酚化合物和微量元素, 低热量、助消化, 减少血管中脂肪沉积, 符合绿色健康消费趋势的需求, 特别适合女士、老人、儿童、司机、疾病患者及时尚青年等各类人群的需要。世界上尤其是欧美一些西方国家, 看好无醇及低醇饮料的市场前景, 积极研制并生产这方面的产品, 已取得了可喜的成绩。目前无醇及低醇饮料在澳大利亚的酒精饮料市场占的比重已达 15%~17%, 而在美国, 无醇及低醇饮料年产量也达到 50 多万箱, 销售收入达 2 亿多美元。我国的该类产品则刚刚起步。

2 无醇和低醇饮料的定义

目前, 国际上命名的无醇和低醇饮料, 其概念相当模糊, 而且不贴切。其标准各个国家的说法不一。目前国内有关部门及啤酒酿造工作者, 对无醇及低醇的基本定义可归纳如下: ①无醇啤酒是酒精体积分数在 0.5% 以下的一种酒品。其原材料与普通传统啤酒相同, 基本风格接近于普通传统啤酒, 但又具有一定特色的新型啤酒。②低醇啤酒是酒精体积分数在 0.5%~2.5% 的新型啤酒。它所用的原材料同普通啤酒, 风格接近于普通啤酒, 有些产品具有一定特色。

2003 年 1 月 1 日起实施的《中国葡萄酒技术规范》中明确定义: 低醇葡萄酒是指采用鲜葡萄或葡萄汁经全部或部分发酵, 经特种工艺加工而成的饮料酒, 所含酒度 1%~7%(v/v); 无醇葡萄酒是指采用鲜葡萄或葡萄汁经过全部或部分发酵, 经特种工艺脱醇加工而成的饮料酒, 所含酒度不超过 1%(v/v)。

基金项目: 国家 985 工程基金资助(No.985XK-015)

收稿日期: 2004-10-13

作者简介: 李磊(1975-), 男, 博士, 讲师, 现主要从事膜分离和天然产物深加工技术研究。

3 无醇和低醇饮料的研制及生产方法

目前世界上研制及生产无醇及低醇饮料的方法有两大类。一类是用限制发酵法降低制酒发酵过程中生成的乙醇含量;另一类是制成酒精饮料后,利用各种分离手段脱除酒精。下面对两类方法分别加以介绍。

3.1 限制发酵法

无醇或低醇饮料可采用 3 种不同的限制发酵的方法制造出来。

3.1.1 专一酵母发酵 所采用的专一酵母只能发酵某些糖类,如使用罗德酵母可发酵葡萄糖和果糖,但不能发酵麦芽糖和麦芽三糖,这样产生酒精少;或者酵母的代谢产物不是酒精,从而减少了乙醇的生成。Dziondziak^[1]则采用了 ADH-衰减酵母突变体,糖类发酵产物变为甘油;另外, Soken^[2]采用特殊的葡萄酒酵母生产出低醇的葡萄酒; Forrest 等人^[3]使用 α -淀粉酶代替 β -淀粉酶生产出低醇啤酒。

3.1.2 改变糖化工艺 主要有降低可发酵糖的含量、高温糖化加酶、分段糖化等工艺。可发酵糖的含量降低,则经其发酵生成的酒精也相应减少。在低醇葡萄酒的生产中,降低可发酵糖的含量的方法有两种:一种是采摘早期生长阶段的葡萄进行发酵,可以减少酒精含量。但成品酒中香气不足,酸度过高,酒的品质较差。另一种方法是采用外源添加酶如葡萄糖氧化酶(GOX),减少葡萄汁中的糖含量。Pickering^[4]等报道用 GOX 优化处理葡萄汁,催化葡萄糖成为葡萄糖酸,从而可减少一半酒精产物。生产无醇及低醇啤酒时,利用高温糖化及分段糖化过程,以钝化可使淀粉转化成可发酵糖的 β -淀粉酶,从而抑制麦芽糖等可发酵糖的生成,使发酵度仅达到普通啤酒发酵的 42%~46%,将乙醇的生成量控制在较低水平。吴海昌等^[5]曾采用跳跃升温糖化法酿造出低醇啤酒。

3.1.3 改变发酵工艺 主要有二次发酵法、低温接触法、 CO_2 加压低温发酵法等。二次发酵法是麦芽汁或葡萄汁限制发酵后,低温真空蒸馏出酒精,再加入新鲜酵母及淀粉酶再次发酵。低温接触法是使麦芽汁或葡萄汁和酵母在接近冰点的温度下相接触,当乙醇含量达到要求时,迅速冷却到 0℃使发酵停止。加压情况下充入 CO_2 是为了能更好地抑制酵母代谢。杨彭年^[6]、孙文斌^[7]以及张铁等^[8]均通过改变发酵工艺生产出低醇或无醇啤酒。

3.2 普通酒精饮料去脱酒精

这类方法主要涉及到酒精饮料生产的下游工程技术,即利用以质量传递理论为基础的均相物系分离手段,通过蒸馏、吸附、萃取、膜分离等单元操作,将酒液中的酒精脱除。

3.2.1 蒸馏法 常压蒸馏法是最古老的用于制备无醇啤酒的方法。因酒精的沸点为 78.3℃,常压条件下可加热至该温度使酒精蒸发而从酒液中分离出去。但该法由

于过热会导致啤酒中的蛋白质变性,同时使其他风味物质也发生变化,影响啤酒的风味。近来采用真空蒸馏的方法降低加热温度,同时结合其他非加热分离手段,缩短处理时间,改善芳香物回收工艺,使感官质量得到了改善。Schedl^[9]等人介绍了一种采用低温真空蒸馏脱除啤酒中乙醇的方法。这种方法将啤酒中的挥发性轻组分蒸馏出,再将蒸汽冷凝,使乙醇首先冷凝下来,然后再将蒸汽中的残余挥发性组分送回到原啤酒中吸收,保证啤酒在脱醇后仍然保持原有的风味。Hurley^[10]在 60℃、低压下用蒸汽吹扫葡萄酒、苹果酒、啤酒,使酒中的乙醇含量降低; Nemeth 等^[11]将该法进一步改进,先将含醇饮料在增压的条件下进行加热,再将热饮料进行真空蒸馏,除去部分乙醇。孙尤海等^[12]将调整后的果汁进行减压蒸馏,制备出果汁含量 85% 的无醇果酒。威廉等^[13]则对生产低醇饮料的连续循环工艺进行了优化研究。

然而,该方法主要缺点在于不易区别乙醇和酒中其他易挥发组分,尤其是芳香物质也随乙醇一起减少,加热控制不当易导致酒中风味物质被破坏,使糖变成焦糖,由此引起产品酒的不愉快风味较难用勾兑的方法掩盖。该方法的过程和设备相对较复杂,操作能耗较高。

3.2.2 渗析法 渗析法又称透析法,它是以膜两侧的浓度差为推动力的膜分离技术。即利用膜对溶质的选择透过性,实现不同溶质溶剂的分离。

Barth 等^[14]在用渗析法分离酒精时,酒液在膜的一侧流过,水和乙醇以浓度梯度为推动力通过膜进入膜另一侧的接收液(通常为水)。这种方法的优点是不需热处理,且膜另一侧的溶剂也可采用各种无醇饮料,从而获得两种新的低醇饮料。但是,渗析过程的速度慢,效率较低,并且选择性不高,对化学性质相似或分子大小相近的溶质体系很难进行分离,因此在脱除乙醇的同时,大量的水以及其他风味物质也被脱除,使产品酒口味淡薄,且带有不愉快的风味。

3.2.3 反渗透法 反渗透(RO)又名逆渗透。它是一种以压力差为推动力,从溶液中分离出溶剂的膜分离操作。即对膜一侧的料液施加高压,当压力超过它的渗透压时,溶剂会逆着自然渗透的方向,作反方向渗透。

酒精饮料中的各种成分,对膜的渗透能力相差很大:水最易透过,酒精次之,浸出物最困难,这样即可达到脱醇的目的。Weiss^[15-16]利用反渗透方法来减少葡萄酒特别是发泡葡萄酒的酒精含量并采用反渗透-蒸馏耦合技术生产出低醇饮料。为了保持原葡萄酒的水分总量和香味成分,该方法把反渗透的透过液进行再蒸馏,脱除乙醇后送回到原酒。Dick^[17]发明了双联反渗透葡萄酒以及啤酒的脱醇方法。该方法包含两个反渗透装置,一个是透醇的,一个是不透醇的。原料酒送入透醇的反渗透装置,乙醇被脱除;含有大量水的透过液再送入不透醇的反渗透装置,乙醇被截留,透过液再送回到原酒中。

Girard^[18]发明了一种反渗透脱除葡萄酒和苹果酒中乙醇的方法。该方法通过在脱醇循环中加入纯净水补充体积损失来避免氧化现象发生,从而能保持原酒的芳香物质不被氧化作用所败坏。

反渗过程无相变,原料酒液不需要加热,避免了加热引起的酒品质的下降,而且环境友好、能耗低,但是此过程与渗析过程一样难以避免因水的交换引起的风味物质组成的改变,从而使成品酒的风味产生异样。同时,它在脱除乙醇和水的同时,仍难以避免酒中酯类、醛类、有机酸等其他风味物质的严重损失。

3.2.4 吸附法 酒液中的乙醇被吸附到苯乙烯多孔树脂、二乙烯基苯聚合物、硅胶、硅沸石^[19]、活性炭等上,从而脱除乙醇。这类方法更适合于实验室,大规模生产较难。同时吸附剂的微粒也易进入酒液造成污染。

3.2.5 膜萃取法 在膜的一侧通酒液,另一侧通入不能透过膜的萃取液。酒中的乙醇渗透进入萃取剂,使酒的乙醇浓度降低,同时保持酒中的其他香味成分不会损失太多,并避免酒在过程中由于氧化作用而变质。

尽管如此,在长时间运行下,膜仍会被萃取液严重溶胀,使其进入酒中,造成污染甚至中毒。为避免使用有机溶剂,Tilgner^[20]用无醇的果汁饮料或其他的低醇发酵酒作为乙醇萃取剂,但饮料和酒中的水分及其他各组分的自由互换,不可避免地引起酒风味的改变。Matson^[21]采用选择性透过乙醇的致密无孔膜,可以较好地保持原酒的芳香物质和风味。Lee^[22-24]在膜的透过侧使用水蒸汽作为气态萃取流体,用以平衡膜两面的水的活度,使原酒中的水不能透过,实现乙醇的选择性分离。

3.2.6 超临界 CO₂ 萃取法 在高压下使超临界 CO₂ 与酒液接触进行萃取,然后分离出萃取了酒精的超临界 CO₂,降低其压力,使 CO₂ 析出。萃取后将酒精和芳香物分开,芳香物可以返回萃取后的葡萄酒中。周海滨^[25]等利用超临界 CO₂ 萃取技术进行了无醇啤酒的制备研究,由于该技术分离效率高,可以得到品质较好的产品酒,但费用昂贵,限制了其在工业上的大规模应用。

3.2.7 旋转锥体柱法(SCC) 旋转锥体柱法是一种应用比较广泛的生产低醇葡萄酒的方法,20 世纪 30 年代首先在美国发展,近期在澳大利亚得到了改良,并获得了较大规模应用。Sykes^[26]以及 Pyle^[27]等人对此技术进行了较为详细的报道。SCC 是一种气-液连用装置,由垂直的逆流系统组成,通过金属锥体静止-旋转间歇工作,液体从静止锥体的上表面通过重力流到旋转锥体的上表面,在离心力的作用下形成一个薄层,蒸汽流通过柱子穿过静止与旋转锥体的整个空间,使液体蒸发。SCC 系统的优点是高效,液体保留时间短,乙醇以雾沫状带走,热损伤小,可有效地处理粘稠汁,可以通过柱子及处理条件控制最终的酒精浓度,而且干浸出物、矿物质及其他非挥发性成分损耗少。缺点是在降醇过程中葡萄酒仍

然需要加热(一般在 38℃左右)。

3.2.8 冷冻法 Villettaz^[28]及 Thijssen^[29]等人将葡萄酒中水分通过冷冻结晶除去,余下的酒液再通过减压蒸馏法除去乙醇以获得脱醇酒。很显然,这种方法的过程操作需要相当精细,因此操作费用很高。

3.2.9 渗透汽化法 渗透汽化是近 30 多年来研究开发出来的一种新型膜分离过程,它是在液体混合物中组分蒸汽压差的推动下,利用组分通过膜的溶解与扩散速率的不同来实现分离。这种方法的典型特点是分离过程不受组分汽液平衡的限制,通过选用适当的膜材料与制膜方法,有可能制得分离系数较大的膜。此外,渗透汽化过程可在常温常压下操作,这就避免了蒸馏等过程的加热操作对酒品质的影响。而且过程中不需要引入其他化学试剂,避免了产品的污染,同时若采用优先透醇疏水膜,则可避免反渗透、渗析等过程因大换水造成的酒液组成变化。因此渗透汽化过程用于酒精饮料脱醇领域有巨大的优势和潜力。Escudier^[30]和 Kimmerle^[31]最早开始了渗透汽化法制备无醇和低醇饮料的研究, Lee^[23]等在 1991 年采用交联的聚脲复合膜对葡萄酒进行脱醇; Brueschke^[32]等在 1995 年分别使用热交联的 PDMS, 改性 PDMS 及填加了硅沸石的 PDMS 复合膜从啤酒和葡萄酒中脱醇,效果比较好,但缺点在于分离膜性能仍不很理想,缺乏实际的技术可行性,一定程度上影响了该技术在酒精饮料脱醇领域的进一步应用。谭淑娟^[33]等使用自制的新型高通量硅橡胶复合膜进行多种啤酒和葡萄酒脱醇的研究,取得了优异的分离性能,显示出该过程良好的应用前景。

3.3 两类生产方法的比较

以上介绍的两大类低醇和无醇饮料的制备方法在实际生产过程中各有利弊。

酒精去除法的优点在于:可根据产品酒需要较为随意地控制酒精的去除量,无需对原酒的糖化发酵工艺进行改动,只需进行发酵后的酒精脱除。缺点是:作为后期处理工艺,需要投入新的资金购置酒精去除设备,同时需增加额外的处理费用和时间;处理过程中酒中风味物质易损失;处理不当也易造成酒液的二次污染。

限制发酵法的优点是:无需额外的设备投资,生产工艺简单,成本低;另外原酒中的风味物质损失较少。其缺点是:作为低醇化处理的技术核心,糖化或发酵工艺的改变对专用酵母及酿造工艺的控制要求极高,如果控制不当会严重影响酒的口味和稳定性。

综合上述两类生产方法,生产厂家在选择低醇和无醇饮料生产工艺时,应结合自身实际情况,尽可能做到产品风格、价位与投资及生产成本四者之间的统一。对于小酒厂来说,若没有多余的资金购买酒精去除设备,采用限制发酵法生产低醇酒更为经济实用。而对于大型酒厂来说,在资金有保障的前提下,则可以考虑采用一

些先进分离技术脱除酒精以生产高质量的无醇和低醇啤酒或葡萄酒,以拓展产品种类,适应不同消费者的需求。

4 结论

随着低醇及无醇饮料生产技术的不断完善,消费者对低醇及无醇饮料认知度的逐渐提高,以及各国政府为发展低醇及无醇饮料提供更为有利的市场环境,低醇及无醇饮料呈现出极大的市场潜力和商业前景。

参考文献:

- [1] Dziondzia, Klaus, Method for the Production of Low-alcohol or Alcohol-free Beer[P] US Patent 4814188, 1989.
- [2] Soken K.K., Production of Refined Sake in Low Alcohol Concentration[P] Japan Patent 60186273, 1985.
- [3] Forrest I. S., Dickson, J. E., Making Wort of Low Fermentability[P] GB Patent 2181450, 1987.
- [4] Picking, G. J., Low- and Reduced Alcohol Wine[J] Journal of Wine Research, 2000, 11(2): 129-144.
- [5] 吴海昌,邓开健,田小群.一种无醇啤酒的生产方法[P]中国专利 95114245.3, 1995.
- [6] 杨彭年.一种无醇和低醇啤酒工艺制造方法[P]中国专利: 87101027, 1987.
- [7] 孙文斌.无醇、低醇啤酒的生产工艺[P]中国专利: 99120649.5, 1999.
- [8] 张铁,李凤珍,邱洪俊,王长福,杨绪泽,王晓梅,赵伦.一种无醇啤酒及其生产方法[P]中国专利 00103299.2, 2000.
- [9] Schedl, Siegfried, Eppinger, Hermann, Schuler, Volker, Process for the Production of Alcohol-free, Yeast White Beer[P] US Patent 4790993, 1988.
- [10] Hurley, Method for the Production of Low Alcohol Beverages[P] GB Patent 2084607, 1982.
- [11] Nemeth, Laszlo, Jover, Bela, Doleschall, Sandor, Geza, Pap, Gati, Gyula, Juhasz, Istvan, Sapi, Imre, Kovtacs, Sandor, Horvath, Gizella C., Product and Process for Production of Alcohol-free Wines or Alcohol Reduced Wines and Brandy[P] US Patent 5093141, 1992.
- [12] 孙尤海,陈海昌,鄂文杰.无醇果酒及制法[P]中国专利: 93104724.2, 1993.
- [13] 威廉.生产低醇饮料的连续循环工艺[P]中国专利: 86104029, 1986.
- [14] Barth, Norbert, Process for the Production of Fermented Drinks with Reduced Alcohol Content[P] United States Patent 4804554, 1989.
- [15] Weiss, Apparatus for Decreasing the Alcohol Content of Alcohol-containing Beverages, Particularly Wine and Sparkling Wine[P] US Patent 4812232, 1989.
- [16] Weiss, Method for Decreasing the Alcohol Content of Alcohol-containing Beverages, Particularly Wine and Sparkling Wine[P] US Patent 4681767, 1987.
- [17] Dick, Richard, Moulin, Guy, Galzy, Pierre, Process for Adjusting the Alcohol Content of Wines or Alcoholic Beverages and Installation for Its Implementation[P] US Patent 4806366, 1989.
- [18] Girard, Jean-Marc, Cuenat, Philippe, Method for Partial or Total Dealcoholization of Wine and/or Cider and Device for Implementing Such Method[P] US Patent: 4963381, 1990.
- [19] Berrehi, G., Village, D.le, Gaillard Y., Guth J.L. Process for Reducing Alcohol Levels in Alcoholic Beverages[P] US Patent 6472009B1, 2002.
- [20] Tilgner, Hans G., Schmitz, Franz J., Process for Reducing Alcohol in Fermented Beverages by Means of Dialysis[P] US Patent 4664918, 1987.
- [21] Matson, Stephen L., Production of Low-ethanol Beverages by Membrane Extraction[P] US Patent 4816407, 1989.
- [22] Lee, Eric K. L., Kalyani, Vinay J., Matson, Stephen L., Production of Low-ethanol Beverage by Membrane Extraction[P] US Patent 5013436, 1991.
- [23] Lee, Eric K., Kalyani, Vinay J., Matson, Stephen L., Process of Treating Alcoholic Beverages by Vapor-arbitrated Pervaporation[P] US Patent 5013447, 1991.
- [24] Lee, Eric K., Kalyani, Vinay J., Matson, Stephen L., Process of Treating Alcoholic Beverages by Vapor-arbitrated Pervaporation[P] US Patent 5143526, 1992.
- [25] 周海滨,郑奋勇.超临界 CO₂ 萃取制备无醇啤酒的研究[J]食品与机械, 1997(2): 19-20.
- [26] Sykes, S.J., Casimir, D.J., Prince, R.G.H., Recent Advances in Spinning Cone Column Technology[J] Food Australia, 1992(44): 462-464.
- [27] Pyle, L., Processed Foods with Natural Flavour: the Use of Novel Recovery Technology[J] Nutrition and Food Science, 1994(1): 12-14.
- [28] Villetaz, J.-C., Method for Production of a Low Alcoholic Wine and Agent for Performance of the Method[P] European Patent 0194043A1, 1986.
- [29] Thijssen, Henricus A. C., Process for Concentration of Alcoholic Beverages[P] US Patent 4265920, 1981.
- [30] Escudier J L, Le Bouar M., Application and Evaluation of Pervaporation for the Production of Low Alcohol Wines, Proceedings of the Third International Conference on Pervaporation Processes in the Chemical Industry[M] Englewood, NJ, Bakish Materials Corp., 1988, 387-397.
- [31] Kimmerle K., Gudernatsch W. Pilot Dealcoholization of Beer by Pervaporation, Proceedings of the Fifth International Conference on Pervaporation Processes in the Chemical Industry[M] Englewood, NJ, Bakish Materials Corp., 1991, 291-307.
- [32] Brueschke, Hartmut E. A., Schneider, Walter H., Tüsel, Guenter F., Process for the Reduction of the Alcohol Content of Alcoholic Beverages[P] US Patent 5385647, 1995.
- [33] 谭淑娟,肖泽仪,李磊,武法文,徐志宏,张志炳.膜渗透蒸发用于葡萄酒脱醇的实验研究[J]精细化工, 2003, 20(2): 69-71.