

连续逆流萃取技术在浓香型白酒酿造中的应用

谢义贵,唐胜春,方辉

(剑南春集团有限责任公司,四川 绵竹 618200)

摘要: 采用 CO₂ 连续逆流超临界萃取技术,从浓香型白酒发酵副产物黄水中提取香味物质,并应用于浓香型白酒的勾调。结果表明,采用连续逆流萃取技术相比间歇式萃取,其产出率更高,可达 5.5%~6%,且萃取产品质量稳定。该技术应用于浓香型白酒的酿造,能有效提高白酒酒体风味质量,增加白酒香气的浓郁度,提升口感的舒适度,使酒体变得更加浓郁、醇甜、绵软、协调。

关键词: 连续逆流萃取; 黄水; 香味物质; 酒体风味质量

中图分类号:TS262.31;TS261.4;O658

文献标识码:B

文章编号:1001-9286(2012)12-0075-04

Application of Consecutive Countercurrent-flow Extraction in Luzhou-flavor Liquor Production

XIE Yigui, TANG Shengchun and FANG Hui

(Jiannanchun Group Co.Ltd., Mianzhu, Sichuan 618200, China)

Abstract: Carbon-dioxide consecutive countercurrent-flow extraction was adopted for the extraction of flavoring substances from yellow water (by-product during the fermentation of Luzhou-flavor liquor) and the extracted substances were then used for liquor blending. Compared with intermittent countercurrent-flow extraction, the new method could improve the productivity by 5.5%~6% and the extracted product quality was stable. The application of such new technology in Luzhou-flavor liquor production could effectively improve flavor quality of liquor body, enhance the mellow degree of liquor aroma, perfect liquor taste, and make better liquor body.

Key words: consecutive countercurrent-flow extraction; yellow water; flavoring substance; flavor quality of liquor body

浓香型白酒在酿造过程中会产生大量黄水,由于经过长期发酵,且兼具液态流体的特性,黄水中富含酸、酯、醇、醛、酮等多种有机香味成分,因此,其具有很高的再利用价值。采用超临界 CO₂ 萃取技术从黄水中提取香味物质,是目前白酒行业较为理想的提取方式。超临界萃取通过调节超临界流体的压力和温度来控制气相浓度和蒸汽压这两个参数,从而达到使物质分离的目的。超临界流体萃取综合了萃取和精馏技术的优点,因此,酒类企业利用该技术将黄水中香味物质分离出来并制成调味酒,最终应用于白酒的勾调。传统的超临界萃取技术,多采用间歇式的生产工艺模式,而连续逆流萃取技术,是在普通萃取的基础上,采取高速旋转的螺旋柱作为分离场所,连续不间断的补充原料和 CO₂ 流体,使互不相溶的两相不断混合,同时保留其中一相(固定相),利用恒流泵逆向连续输入另一相(流动相),随流动相进入螺旋柱的溶质在两相之间反复分配,按分配系数的次序,依次萃取分离出。因此,连续逆流萃取技术具有提取速度快、提取率高、产品质量稳定、自动化程度高、装置安全性能好等优点。同时,

由于减少了间歇式补料环节,劳动强度和能源消耗都有明显的下降。由此可见,将连续逆流萃取技术应用于浓香型白酒酿造中,能更有效的利用纯粮资源,提升产品质量,促进清洁生产,提高企业的经济与社会效益。

1 材料与方法

1.1 材料、仪器

材料: 优质黄水;液态 CO₂ 气体(食品安全级);各质量等级浓香型基础酒。

仪器设备: 24 L 超临界 CO₂ 液体连续逆流萃取装置;2000 L×2 超临界 CO₂ 液体连续逆流萃取装置;气相色谱质谱仪,美国安捷伦公司 7890 型;液相色谱质谱仪,美国安捷伦公司 6120G 型;精密液体密度计(DA-130N 型)。

1.2 实验方法

1.2.1 连续逆流萃取

原料的准备: 将新鲜液态 CO₂ 原料由槽车送至低温 CO₂ 贮罐备用;同时将黄水通过预处理后,由管道泵输入

收稿日期:2012-10-01

优先数字出版时间 2012-11-21;地址:<http://www.cnki.net/kcms/detail/52.1051.TS.20121121.1640.010.html>。

贮罐中,备用。

开机准备:打开制冷机的冷水循环系统,设定各组冷冻器温度,让其分别达到要求值。打开热水供应系统,分别通过电磁阀设定萃取柱和分离柱的温度,并达到要求值。开启 CO₂ 循环泵冷却润滑水循环系统,打开 CO₂ 自循环回路,自动调节压力,当系统压力平衡且自循环完全后,进入升压程序。

升压程序:检查萃取循环系统开通后,将自动调节阀由手调状态转为自动控制状态,并设定自动调压阀操作压力,开始升压。当压力升到设定值,自动调节阀将自动调节开启,保持压力恒定。按生产要求将一级分离柱和二级分离柱分别设置为相应的工作压力。FT-1001 流量积算器清零,开始萃取。

萃取程序:超临界 CO₂ 液体连续逆流萃取装置自动萃取时,要求冷冻机冷水出口温度为 2~4 °C,并保持萃取预热器出口温度和萃取夹套的循环热水温度达到要求值;调节热水循环系统保持各分离器夹套和内盘管的温度为工艺固定值;萃取期间要巡视并保持各点的温度、压力和二氧化碳流量的正常;注意相应阀门有无泄漏或结冰现象。萃取时要关闭 CO₂ 循环回路到低温贮罐的通道,以免 CO₂ 流失;升压和萃取过程,应检查 CO₂ 循环罐的液位,过低时需要启动 CO₂ 补充泵补充新鲜二氧化碳。整个萃取过程严格按照设定工艺参数进行,并按时记录。

自动补料:超临界 CO₂ 液体连续逆流萃取装置在萃取时,同间歇萃取装置不同,将进行自动补料、补气,以达到连续萃取的目的。萃取过程中,由于物料差异,不可避免会造成自动补料平衡临时移动,需做实时监控,并通过循环泵对流速进行调整,保持萃取压力恒定。

萃取液出料程序:在液位建立前,保持各级分离柱下部液相输出管路上的所有阀门和液位计排液阀均处于关闭状态,防止物料流出。让萃取液先后通过一级分离柱和二级分离柱,保持液位平衡。连续萃取时,萃取物(产品)流速比较稳定,可直接收集,最后计算萃取液得率,并作色谱分析。废液和废气将通过卸料回收系统进行回收处理或循环利用。

停机系统:当萃取装置停止运行时,启动停机程序。系统将自动关闭热水循环和冷凝水循环,清空分离器中液体,并将残余气体排空,至压力正常为止。最后清洗所有容器、管路、过滤器中的料渣,并检查维护。

1.2.2 普通间歇式萃取对比

将物料按一定量加入萃取釜,而非通过管路连续流加。填料量为吊篮体积的 1/2,填料完后上紧封头,关闭自动补料系统,仅开启 CO₂ 补气系统,其他工艺条件同连

续逆流萃取方法相同。出料与连续逆流萃取不同,不采用直接连续收集的方式,而是通过分段收集的方式进行。

1.2.3 萃取液的应用方法

直接添加法(此方法为粗调):采用连续逆流萃取获得的萃取液产品,合格率为 100%,进过检测分析,确定其浓度,再根据使用者的浓度要求,按照相关产品的质量要求,经过换算后直接添加至基础酒中,添加后再次检测其浓度是否复合要求。

调味酒添加法(此法为微调):可稀释成目的组分固定浓度的调味酒进行添加。可采用与被调基酒相同酒精浓度的大曲基酒,以某种或多种目的组分的含量为标准,将萃取液稀释成固定浓度的调味酒,再根据使用者的需求,将调味酒直接添加至基础酒中,最后进行风味质量的鉴定和成分鉴定。具体用量需根据各企业对质量风味的要求进行调整。

2 结果与分析

2.1 连续逆流萃取萃取参数的选择

2.1.1 萃取压力

分别作 24 L 和 2000 L×2 不同压力的单因素试验,结果见表 1 和表 2。

表 1 24 L 实验不同压力和流量下萃取结果

项目	1	2	3	4	5
P 萃 (MPa)	12	14	16	18	20
T 萃 (°C)	45/50	46/51	45/50	45/50	46/50
Ps1 (MPa)	6.7	6.8	6.7	6.8	6.8
Ts1 (°C)	38/45	37/46	38/46	37/45	37/46
Ps2 (MPa)	5.6	5.5	5.4	5.5	5.5
Ts2 (°C)	43/50	42/51	43/52	42/50	42/51
流量 (L/h)	12	13	11	12	12
物料得率 (%)	3.72	4.68	5.63	5.72	5.41

注:“P 萃”表示萃取压力的设定值;“T 萃”为实际测试温度。

表 2 2000 L×2 L 实验不同压力和流量下萃取结果

项目	1	2	3	4	5
P 萃 (MPa)	12	14	16	18	20
T 萃 (°C)	44/50	45/51	45/50	45/50	45/50
Ps1 (MPa)	6.8	6.8	6.8	6.8	6.8
Ts1 (°C)	40/45	39/45	40/45	40/45	40/45
Ps2 (MPa)	5.5	5.5	5.5	5.5	5.5
Ts2 (°C)	42/50	45/50	45/50	45/50	45/51
流量 (L/h)	92	88	87	90	91
物料得率 (%)	3.88	4.97	5.80	5.90	5.30

注:“P 萃”表示萃取压力的设定值;“T 萃”为实际测试温度。

从图 1 可以看出,24 L 和 2000 L×2 试验物料得率随压力改变的变化规律相同,均是随萃取压力的升高而增加,当超过 20 MPa 时开始下降。由此可见,连续逆流萃取的最适萃取压力为 16~20 MPa。

2.1.2 萃取温度

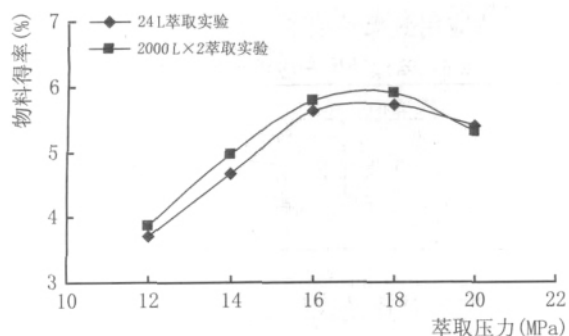


图1 不同压力萃取物料得率分析图

以设定压力 18 MPa 为例,分别作 24 L 和 2000 Lx 2 L 不同温度的单因素试验,结果见表 3 和表 4。

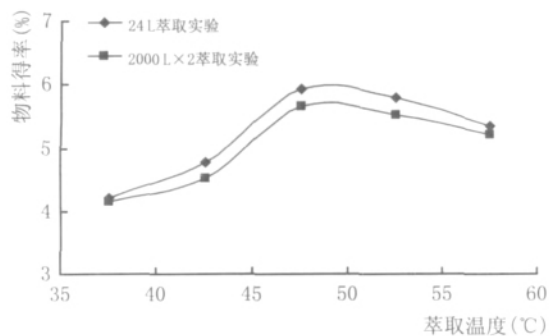
表 3 24 L 实验 18 MPa 时不同温度和流量萃取数据

项目	1	2	3	4	5
P 萃 (MPa)	18	18	18	18	18
T 萃 (°C)	35/40	40/45	45/50	50/55	55/60
Ps1 (MPa)	6.8	6.8	6.8	6.8	6.8
Ts1 (°C)	28/31	30/35	35/40	40/45	45/50
Ps2 (MPa)	5.5	5.5	5.5	5.5	5.5
Ts2 (°C)	25/30	30/35	35/40	40/45	45/55
流量 (L/h)	45	4	53	52	53
物料得率 (%)	4.21	4.77	5.92	5.80	5.34

注:“P 萃”表示萃取压力的设定值;“T 萃”为实际测试温度。

表 4 2000 Lx 2 L 实验 18 MPa 时不同温度和流量萃取实验记录

项目	1	2	3	4	5
P 萃 (MPa)	18	18	18	18	18
T 萃 (°C)	35/40	40/45	45/50	50/55	55/60
Ps1 (MPa)	6.8	6.8	6.8	6.8	6.8
Ts1 (°C)	28/31	30/35	35/40	40/45	45/50
Ps2 (MPa)	5.5	5.5	5.5	5.5	5.5
Ts2 (°C)	25/30	30/35	35/43	43/50	50/55
流量 (L/h)	45	49	53	52	52
物料得率 (%)	4.15	4.52	5.65	5.52	5.21



注:温度值设定为固定范围的中间值

图2 固定压力下不同萃取温度物料得率分析

从图 2 可知,固定压力下,萃取的物料得率会随萃取温度的升高而增加,但超过 45~50 °C 时,得率又会下降。由此可得,连续逆流萃取的萃取温度在 45~55 °C 范围内得率最高。

2.2 连续逆流萃取与普通间歇式萃取生产要素对比

2.2.1 萃取时间

分别对 5 组不同质量黄水样品的萃取时间进行对比,结果见图 3。以 100 kg 黄水原料为例,采用两种工艺方法进行萃取。连续逆流萃取的平均萃取时间为 30 min,普通间歇式萃取的平均萃取时间为 39 min。由此可见,处理等量黄水,连续逆流萃取耗用的时间要明显低于普通间歇式萃取,仅为后者的 76.9%。

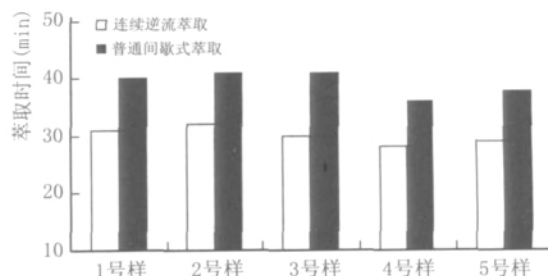


图3 连续逆流萃取与普通间歇式萃取的萃取时间对比

2.2.2 萃取液得率与日生产能力

以同一工作日,即 8 h 的工作任务为例,采用一组 2000 Lx 2 超临界 CO₂ 液体连续逆流萃取装置,总投料可达 1600 kg,萃取成品 87.5 kg(全为特级产品),得率为 5.46%,特级产品率为 100%。而采用一组普通间歇式萃取装置,每日总投料为 1200 kg,萃取成品 50 kg(不同等级总合),得率为 4.16%,其中,特级产品占总产量的 2/3。特级产品率仅为 2.77%,余下的为乙级产品。从图 4 可以看出,连续逆流萃取每日总产量为普通间歇式萃取的 1.3 倍,而特级产品率更是普通间歇式萃取的 2 倍。

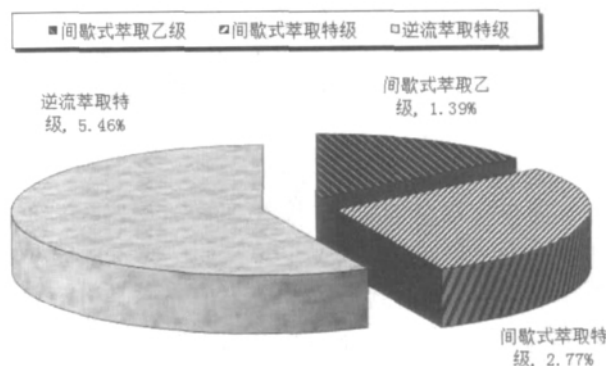


图4 连续逆流萃取与普通间歇式萃取萃取液得率对比

2.2.3 原料消耗

从对比实验可以看出,两种萃取方式在原材料消耗上有所不同。萃取液生产的主要原料为黄水和二氧化碳气体。以同样生产 100 kg 萃取液产品为例,对于黄水方面,采用 2000 Lx 2 超临界 CO₂ 液体连续逆流萃取装置需用黄水 1831.5 kg;而使用间歇式萃取装置则需用黄水 2590.7 kg。由此可见,仅在黄水的消耗上,2000 Lx 2 超临

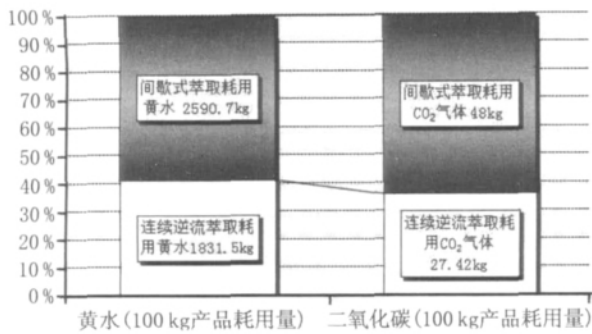


图5 两种萃取工艺原料耗用量对比图

界 CO₂ 液体连续逆流萃取相比间歇式萃取低 29.3%；用气方面，生产 100 kg 产品，采间歇式萃取需用 16 个工时，以每个工时消耗 3 kg CO₂ 气体计，从理论上讲，总共耗用二氧化碳气体为 48 kg。而使用连续逆流萃取完成相同生产任务仅需要 9.14 个工时，总共消耗二氧化碳气体 27.42 kg，比间歇式节约用气 20.58 kg，节省率达到 42.9%。

2.3 萃取液主要成分分析

分别对黄水和不同等级萃取液进行色谱分析。从色谱数据可以看出，萃取液的主要香气成分同黄水中的香气成分在种类上是相同的，即黄水中的主要呈香呈味物质在萃取液中都能找到。萃取液中，醛类 5 个、酮类 9 个、酸类 18 个、醇类 8 个、酯类 28 个，还包括含氮化合物、挥发性酚类化合物、烷烃类、烯类等物质，共计 100 多个，几乎包含了主要影响白酒风味质量的所有香味物质。从主要香味物质的含量上看，除乳酸、甘油外，大部分物质被大量萃取出来，其中，乙酸、丁酸、己酸等有机酸的萃出率高于 90%。大部分醇类物质、醛酮类物质、芳香族化合物的萃出率都超过了 95%，而酯类物质和有机酸基本上实现了完全提取。

2.4 萃取液应用效果分析

根据感官质量的要求，将萃取液分为(EH)特级萃取液和(EA)乙级萃取液。由萃取产品的感官质量标准 and 色谱数据可以看出，连续逆流萃取出的(EH)特级萃取液，能够与多种质量等级浓香型基础酒的勾调。以某一质量等级的浓香型基础酒为例，对应用前后的风味特征进

行分析，具体应用效果见表 5。

表 5 萃取液生产应用前后效果分析

风味特征	使用前	使用后
色泽	无色透明	无色透明
香气	有窖香，香气纯正	窖香浓郁，幽雅舒适
口味	味醇甜、尾净	醇甜绵柔，味协调，尾净味长
风格	风格突出	风格独特典型

从应用结果上看，使用 CO₂ 连续逆流萃取产品能提升浓香型白酒香气的浓郁度，口感上有明显的增甜、增厚感，整个酒体变得更加浓郁、醇甜、绵柔、协调，后味悠长。

3 结论

通过以上试验和应用结果可以看出，连续逆流萃取萃出率较高，原材料消耗和工时消耗相对较少，该技术更适合大规模生产使用。从应用效果上看，其萃取产物是经自然发酵，再利用物理方法萃取获得，因此，产品绿色、环保，香气浓郁，口感醇厚绵甜，诸味协调，典型性突出。由此可见，该工艺模式在利用现代分离技术提升产品质量的同时，又较好的保持了传统工艺白酒的风味特征，这对传统白酒的产业化发展起到了巨大的推动作用。但工艺模式设备的一次性投入较大，造价较高是目前有待进一步解决的问题。

参考文献：

- [1] 朱永强.超临界流体技术-原理和应用[M].北京:化学工业出版社,2000.
- [2] 廖传华,黄振仁.超临界 CO₂ 流体萃取技术-工艺开发及其应用[M].北京:化学工业出版社,2004.
- [3] 廖传华,黄振仁.超临界 CO₂ 流体萃取技术-成套装置及其设计[M].北京:化学工业出版社,2005.
- [4] 沈怡方.白酒生产技术全书[M].北京:中国轻工业出版社,1999.
- [5] 叶鑫,石冰洁,张泽廷,于恩平.超临界 CO₂ 萃取黄水中香料物质的研究[J].酿酒,2004(4):18-20.
- [6] Vishal Karomre,Giridhar Madras.Continuous distribution kinetics for the degradation of polystyrene in supercritical Benzene[J].Ind Eng Chem Res,2000(39):4020-4023.
- [7] Willinams D F.Extraction with supercritical gases[J].Chem Eng Sci,1981,36(11):1769-1789.

国窖 1573 高调入黔

本刊讯 2012 年 11 月 25 日,贵州金泽商贸有限公司正式成立,该公司的成立 标志着四川泸州老窖国窖 1573 正式入驻贵州。该公司由中天城投集团、凯振控股集团、恒森地产集团、永诚地产集团、宏溢小额贷款、银星集团和斯迈普电梯公司等 7 家在黔川籍人士掌舵的企业共同出资 5000 万元组建。贵州省湖南商会、贵州省浙江总商会、贵州省福建总商会、贵阳市温州商会、贵州省河南商会、贵州省广东商会等社会各界精英 300 余人出席庆典仪式。泸州老窖建于公元 1573 年的泸州老窖窖池,被誉为“中国第一窖” 2006 年被国家文物局列入“世界文化遗产预备名录”,以其独一无二的社会、经济、历史、文化价值成为世界酿酒史上的奇迹。(江源)