膜分离技术在我国传统酿酒生产上的应用

丁剑秋 1 刘 杰 2 杨芳芳 2 陈 桐 1 高建国 1

(1.贵州大学喀斯特环境与地质灾害防治教育部重点实验室,贵州 贵阳 550003; 2.贵州大学资源与环境工程学院,贵州 贵阳 550003)

摘 要: 介绍了膜分离技术在我国传统酒类产品生产过程中的研究进展和应用情况,并简要说明了影响因素 展

望了其发展方向。

关键词: 传统酒类产品; 生产; 膜分离技术; 影响因素

中图分类号:TS262.3;TS261.4;O657 文献标识码:B 文章编号:1001-9286(2009)10-0068-02

Application of Membrane Separation Technique in Traditional Liquor-making in China

DING Jian-qiu¹, LIU Jie², YANG Fang-fang², CHEN Tong¹ and GAO Jian-guo¹

(1.Key Lab of Carst Environmental and Geohazard Prevention, Ministry of Edcuation, Guizhou University, Guiyang, Guizhou 550003;

2. College of Resource and Environment of Guizhou University, Guiyang, Guizhou 550003, China)

Abstract: The research progress in and the application of membrane separation technique in traditional liquor-making in China were introduced and the related influencing factors were illustrated. Besides, its development direction was forecasted.

Key words: traditional wine products; production; membrane separation; influencing factors

膜分离技术在酒类生产中的应用,是在 20 世纪 60 年代末从啤酒生产开始的。到 20 世纪 80 年代中期,在其他酒类生产中应用膜分离技术也逐渐受到重视;到 80 年代末,开始在其他酒类生产中陆续推广应用[1]。

1 膜分离技术在我国传统酿酒生产上的应用

1.1 膜分离技术在白酒生产上的应用

在白酒降度过程中,醇溶性的油性脂肪酸乙酯和其他酯类会随着酒度的降低而析出,从而在白酒中产生白色悬浮物,出现浑浊和沉淀现象,影响了白酒的外观。对此,目前采用的方法主要有吸附法、离子交换法、硅藻土过滤法、膜过滤法等。其中,膜过滤方法在去除杂质、保持品质、降低能耗、缩短处理时间方面具有较大的优势。赖登燡③等人对全兴酒厂的白酒进行了过滤研究,结果表明,将 64 %vol 基酒降至 38 %vol 后使用微滤膜过滤,滤后白酒在—18 ℃下冷冻一周也不会出现浑浊及失光现象。朱志玲④使用中空纤维超滤膜进行了类似的研究,也发现了相同的效果。邓静⑤比较了酒类专用炭、玉米淀粉、膜过滤在白酒降度过程中降低浑浊物处理的效果,结果表明,酒类专用炭和膜过滤处理白酒效果较好,将两者结合起来使用,既经济且效果又好。

在白酒行业的清洁生产中,膜分离也发挥了重要作

作者简介:丁剑秋(1984-),男,湖北人,在读研究生,研究方向为给水处理技术。

用。杨志忠⁶⁶等在酒糟清液循环利用可行性试验研究中,使用聚醚砜膜过滤高浓度臭氧全溶气浮预处理后的酒糟清液,结果表明,挥发酸含量降至0.044%,有效控制在0.05%(质量分数)以下,对酵母没有抑制作用,回水完全达到回用标准。

膜过滤对白酒还具有催陈作用,截留并降低刺激物质含量以及起到加速酒体间的氧化和酯化作用。通过加强醇-水分子间的缔合,从而除去了白酒的辛辣苦涩味,并使酒体变得醇厚绵软。

1.2 膜分离技术在黄酒生产上的应用

黄酒是一种非蒸馏酒,未经处理的原酒中含有大量的细菌和浑浊物,在生产及保存过程中会产生沉淀,直接影响黄酒的感官质量和商品价值。通过膜过滤可同时实现除浊和灭菌,另外在膜过滤过程中,由于没有传统的巴氏杀菌和煎酒除酶除蛋白质工艺那样的加热过程,从而保留了原有风味,增强了黄酒的口感。

王树森等采用微滤膜对黄酒除菌进行生产性试验,发现膜过滤能对黄酒进行净化和除菌,同时还提高了酒的品质。刘达玉⁽⁷⁾使用超滤膜组件对黄酒进行了除浊除菌试验,杂菌去除率达 98 %以上,大大延长了黄酒贮存期。黄秀锦⁽⁸⁻⁹⁾用孔径为 0.15 μm 和 0.2 μm 的陶瓷膜对黄

酒进行了膜分离实验研究,高分子蛋白的去除率分别为56.9%和69.1%,黄酒的非生物稳定性显著提高。谢广发等证的研究也得出类似的结论。朱一松证进行了纯生黄酒新工艺的研究,发现超滤不仅能有效地除菌去浊,而且与五年陈黄酒和煎酒后的黄酒相比,超滤后的生黄酒、纯生黄酒的TBA值和电导率较低,Eh值较高,口味新鲜。杨国军证对生黄酒经冷处理和膜过滤处理研究,发现处理后的黄酒其色泽橙黄、清亮透明、有光泽、酒香幽雅芬芳、口感淡爽舒顺,小样在实验室贮存12个月,基本保持清澈透明,未出现失光和沉淀等现象。

1.3 膜分离技术在药酒生产上的应用

药酒含有多种化学物质, 因溶解性差异或产生化学 反应等因素,易出现沉淀问题,采用超滤技术能明显地提 高透明度。中国中科膜技术有限公司与北京同仁堂药酒 厂合作超滤生产国公酒,进行了膜材料和膜截留分子量 的筛选、膜组件的研制、运行和清洗流程的优化组合等研 究,成功解决了透明度和沉淀问题[13]。在颐寿酒等药酒的 除浊澄清中超滤也得到了很好的应用。山西汾酒厂的竹 叶青酒是由 10 余种中药材经汾酒浸泡,提取中药材中的 有效成分,再经过精心配制而成。由于含特殊成分而出现 低温浑浊、失光、漂浮物等现象,翟旭龙[4]经过膜过滤实 验发现超滤后的酒可在-10 ℃时仍然保持清亮透明,且 口感风味均优于原对照样。史国富四在分别用水煮提取 法、醇浸提取法和超滤膜分离法提取中药有效成分,勾兑 制备成品酒的对比实验中发现、采用超滤膜分离提取技 术制备的成品酒在色泽、透明度、有效成分含量等方面明 显好于其他常规方法。

2 膜分离技术相关工艺参数对生产的影响

在酒类生产膜工艺中,一些主要因素如膜材料、膜孔直径、过滤方式等会影响处理效果和产量。

2.1 膜性能因素的影响

超滤膜因制膜的材料不同、截留分子量的差异和膜结构的区别等因素,在对酒进行超滤时,引起产量和滤后酒品质的差异。

北京工业大学环境化学系分别用孔径 $48\sim50~\text{nm}$ 的聚砜酰胺、聚砜和聚氯乙烯平板超滤膜处理北京大兴酒厂生产的黄酒,黄酒通量分别为: $2.0~\text{L/m}^2\cdot\text{h}$ 、 $9.0~\text{L/m}\cdot\text{h}$ 和 $17~\text{L/m}\cdot\text{h}$ 。可见在相同条件下,不同的膜材料对酒的通量是不一样的。黄秀锦^[9]使用相同孔径不同材料的陶瓷膜过滤黄酒发现, ZrO_2 材料的陶瓷膜通量明显大于 α -Al $_2O_3$ 材料。邓静^[5]、罗惠波^[16]发现对于低度白酒微孔膜都能有效地除去酒液中多余的酯类。其中,孔径为 $0.22~\mu\text{m}$ 的膜,除浊效果和感官水平较高。罗惠波^[16] 还发现对于高度白酒采用孔径为 $0.45~\mu\text{m}$ 的膜过滤效果好,感官质量显著提高。尚颜文^[17]在应用超滤法去除国公酒沉淀的

研究中,经过多次试验确定了聚丙烯腈的膜材料效果为最佳,并确定了超滤国公酒的膜截留分子量,并选择了单内皮层结构的中空纤维超滤膜用于生产。

2.2 操作方式的影响

在超滤过程中,过滤方式、工作压力、回流比等不同, 也使分离效果有所差别。

浙江古越龙山绍兴酒股份有限公司通过生产和试验发现,在黄酒膜过滤过程中,错流过滤比终端过滤更加有效。谭佩毅[18]使用无机陶瓷超滤膜过滤黄酒,发现增大压力有利于稳定膜通量的增加,压力较小时,随压力的增大,稳定膜通量增加较快;当压力达到 0.2 MPa 时,稳定膜通量增加的速度减小。史国富[15]在药酒超滤的研究中也有类似的结论。朱志玲[4]在对长达半年的实际生产总结中提出,超滤过程中回流口和出酒口的流量必须严格控制在 3:1 以上,以减缓膜孔的堵塞,保证酒的产量。

2.3 其他因素的影响

过滤液的浓度、温度和成分也会影响到超滤过程和过滤质量,史国富[15]在膜分离技术制备中华鹿龟神酒工艺的研究中,使用截留分子量为 1 万道尔顿的超滤膜在同压同面积膜的条件下,过滤不同浓度的料液,发现浓度越高,超滤速度越慢,并且很容易阻塞滤膜。尚颜文[17] 发现超滤国公酒时,透液通量随料液温度升高而升高,随料液温度下降而下降,温度改变 1 $^{\circ}$ C,透液通量约改变 1.1 $^{\circ}$ 。由于酒的有效成分、功能不一样,所选择膜孔径也不一样,史国富[15]认为,过滤中华鹿龟神酒时使用截留分子量为 $1\sim2$ 万道尔顿的超滤膜为好,尚颜文[17]在过滤国公酒的研究中认为最佳范围为 $3\sim15$ 万道尔顿。

3 结语

综上所述,膜分离技术已经或进一步应用于我国传统酿酒行业,为提高产品品质,开发新产品提供了一个新的处理方法。今后应加强适合我国传统酿酒特点的膜材料及膜组件的开发应用研究,并对膜材料及膜组件在酿造过程中起到的微观上的化学和生物化学原理进行研究,在膜污染原理、清洗再生方面及废弃膜回收利用上也应给予充分的重视。

参考文献:

- [1] 李旭祥.分离膜制备与应用[M].北京:化学工业出版社, 2004.140-142.
- [2] 王志斌,杨宗伟,邢晓林,等.膜分离技术应用的研究进展[J].过滤与分离,2008,18(2):19-23.
- [3] 赖登燡,夏先明,蒙昌智,等.复合微滤膜在全兴低度白酒中的应用研究[J].酿酒,2001,28(4):36-38.
- [4] 朱志玲,刘贤福,崔广丽,等.膜超滤技术在低度浓香曲酒中的应用[J].酿酒科技,2002,(4):87-88.
- [5] 邓静,吴华昌.低度白酒除浊工艺研究[J].酿酒科技,2006,(2):

(下转第71页)

泥团混入酒醅中,使蒸出的酒中带有泥臭味,影响酒的品质。如果在建窖时考虑采用大于 5:1 的长宽比例为设计参数,即可避免上述缺陷的发生。

"长条窖"的优势在于尽可能地增加窖泥与糟醅的接触面积,可充分发挥窖泥功能菌的作用,促进与酒醅的产酯生香功能,使窖泥中的生香菌在黄水的作用下不断游离到酒醅中,而酒醅中的营养成分不断渗透到窖壁中,为有益微生物的生产代谢补充营养,窖泥与发酵酒醅大面积的接触有利于更好的产酯生香。

2 窖池建造方法

浓香型白酒生产, 窖泥是不可缺少的条件。而窖泥中 微生物的生存环境好坏与窖池的建筑模式有着不容忽视 的因果关系。一般窖池的建筑大致分为2种,一种用砖或 石砌成花墙式或狼牙墙称为砖砌型:一种直接用黄土夯 打成形称为泥窖型。窖池由于长期连续使用,窖泥及发酵 过程中所生产的一些微生物及窖泥功能菌通过黄水的作 用不断互相渗透和游离,逐渐富集,不断地向池壁渗透。 砖砌型窖池由于池壁是砖砌特别是狼牙墙、墙体相对密 度较大,无营养,不适于大量微生物的栖息,且由于窖泥 相对挂得较薄,保水性差,易造成窖泥老化、板结和脱落, 导致每隔 $2\sim3$ 年就需要更换窖泥;而泥窖型则不同,由 于泥窖的池壁用黄土夯打成墙,相对颗粒小,表面积增 大,有益于微生物的栖息繁殖,随着微生物的不断富集和 渗透,使得池壁中也富含微生物。只要窖池正常使用并且 正确保养,就会形成真正的"百年老窖",我公司的新改造 窖池就是采用这种直接用黄土夯打的办法成形的泥窖。

3 窖池的建造工艺

建造窖池要求保水性好,无渗透水现象,且不受地下

水位的影响,我公司针对原窖池在使用中存在的实际问题,在窖池改造时进行了彻底根治。

首先将原砖砌型窖池进行彻底清理。将原窖池清挖至深 2.6 m,采用打夯机将清挖好的地面打平,夯实,用碎石子、水泥浇制成厚 30 cm 的混凝土铺底,然后用新型的防水材料将窖池底部铺严,并将四周铺至窖池所需高度,最后再在防水材料上面浇制 20 cm 混凝土 (包括四周池墙),形成 3 层防水,即混凝土 + 防水材料 + 混凝土。使所有窖池处于一个独立的"厢体"结构中,完全与外界地下水、地表水等隔绝,同时也避免了窖内水分及酒分的损失,使所建窖池完全达到了"不浸、不漏、不渗"的要求。

筑窨时在这一独立的"厢体"内进行,精选优质细腻、粘性强、含沙量少、pH 中性的粘黄土。采用原始的筑窨工艺,用模板按窨池的设计尺寸支好框架,然后在框架之间铺上黄土进行夯打成墙,也就是所谓的池墙,一般每次铺垫 20~25 cm 厚的黄土,便于打密实,依次垒积至所需的高度,成为真正的"泥池窨"。由于所建的窨池在同一"厢体"内,生存环境相近,池群温度、湿度和空气质量几乎完全一致,酿酒微生物种类和分布也基本一致,再通过多年的窨池养护和功能菌富集,将对产品质量的提高起到不可忽视的作用。这样的窨池保水性好,为厌氧功能菌创造了良好的生存环境。因酿酒微生物具有亲泥性,窖泥中的功能菌不断渗透到土壤中,形成一个庞大的强有力的生物群体,使窖泥产香好,不易退化,有利于微生物群体的固定与繁殖,为打造百年老窖打下基础。

窖池的建造和改造各地区和各厂家都有自己的实践和经验,如何根据自身需求条件和所处地理环境,合理地吸取各种先进经验,建造出符合自身的产品需求及有利于生产操作的窖池,是我们长期探讨的课题,我们愿与酿酒界同行共同研究。●

(上接第 69 页)

37-43.

- [6] 杨志忠,赵秋颖,刘迎春,等.酒糟清液循环利用可行性试验研究[J].酿酒,2008,35(4):52-53.
- [7] 刘达玉,钟世荣.管式膜超滤生黄酒的研究[J].食品科学, 2004,25(3): 110-112.
- [8] 黄秀锦.无机陶瓷膜超滤提高黄酒非生物稳定性的研究[J].食品科技,2006,(6):77-80.
- [9] 黄秀锦,谭佩毅.陶瓷微滤膜过滤生黄酒的研究[J].酿酒科技, 2008,(10):57-59.
- [10] 谢广发,周建弟,孟中法,等.错流膜过滤提高黄酒非生物稳定性的研究[J].酿酒科技,2003,(4):80-81.
- [11] 朱一松.超滤法纯生黄酒新工艺的研究[D].无锡:江南大学, 2004.
- [12] 杨国军,傅祖康,陈宝良.利用现代生物工程和分离技术提

- 高、改善黄酒质量和风味的研究[J].中国酿造,2008,(17): 59-61.
- [13] 华耀祖.超滤技术与应用[M].北京:化学工业出版社,2004. 374-375.
- [14] 翟旭龙.膜分离技术在酿酒行业应用[J].酿酒,1999,(3): 34-36.
- [15] 史国富,麻秀芳,马兰花,等.膜分离技术制备中华鹿龟神酒 工艺[J].中国中药杂志,2002,27(3):230-231.
- [16] 罗惠波.膜过滤技术在白酒除浊中的应用研究[J].酿酒, 2004,31(5):38-40.
- [17] 史颜文,吴彤.应用超滤法解决国公酒沉淀的尝试[J].中国实验方剂学杂志,2003,(9)增刊:57-60.
- [18] 谭佩毅,黄秀锦.陶瓷膜技术在黄酒生产中的应用[J].中国酿造,2006,(9):45-48.