

膜分离技术在酿酒行业应用

翟 旭龙  
(山西汾酒厂技术开发中心)

一、膜分离技术简介

对膜分离技术的研究只是本世纪 30 年代后才开始的,50 年代后开展了更加深入广泛的研究,并获得迅速发展。其主要标志是各种类型有实用价值的合成膜纷纷出现,并在海水淡化、工业用水处理、纯水制备、各种工业废水的处理等方面得到推广应用。但膜分离技术作为高科技领域中一门新兴的学科,其潜在的应用领域还远远没有被认识和发现,更没有得到应有的重视。

膜分离技术中的膜根据其上分布的孔径大小范围(或推动压力差),通常可分为微滤(MF)膜、超滤(UF)膜和反渗透(RO)膜。这里提到的膜是类似于透析膜一样,具有渗透性和半渗透性的人工合成高分子材料的薄膜,其最大特点是,对于液相分离,它可在常温、不发生相变的条件下进行,操作维修简便,且分离率高。另外,膜分离技术不仅适用于有机物与无机物,从病毒、细菌到微粒的广泛范围,而且还适用于许多特殊溶液体系的分离,如溶液中大分子与无机盐的分离,一些共沸物或近沸点物质的分离等,而后者用常规的蒸馏分离法往往是无能为力的。

超滤法是指液体或气体混合物在外界压力驱动下,通过一种在其上布满许多细微小孔(孔径在 10 ~ 480 埃,可完全除去细菌类物质)的超滤膜,获得不同分子量的澄清液或浓缩液的分离方法。有人曾这样下过定义:“超滤膜是一种以压力来驱动的不严格的分子筛。”实践证明,超滤并不是一种简单的物理分离过程,是受分子形状、分子量大小、分子结构及分子极性等因素影响的,目前甚无完善的理论可以解释。由于超滤多是在常温下进行,因而更适于热敏性物料的除菌、分离、澄清和浓缩,膜分离技术在酒类产品上应用正是利用了它的这一特性。

二、膜分离技术在蒸馏酒上的应用

蒸馏酒多指我国的白酒及国外的伏特加等。我国白酒降度已是大势所趋,但随之而来的问题是:酒体混浊,酒味寡淡。后者可以通过勾酒师的勾兑调制得以弥补,而酒体混浊主要是由于酒体中醇溶性的高分子物质因酒度降低而析出造成的(目前多认为是油酸乙酯、亚油酸乙酯、棕榈酸乙酯引起的混浊)。要想使酒体清亮,就必须从酒体中把这些高分子拿走,目前常用的去除方法有:冷冻过滤、吸附剂吸附、添加助滤剂等,要么投资大,要么影响口感,给酒液带入了不需要的物质,而下面介绍的超滤法则可扬长避短,即可去除引起酒体混浊的物质,又不影响酒的风味,事实证明,还对酒液有神奇的催陈效果,使超滤后的酒液更加醇厚绵软。

在我厂研究所与省食品研究所合作下,以丹麦 DDS 公司 Lab- Unit2.0 试验型超滤/反渗透设备为小试基础,再以国产中空纤维超滤器做中试和投产试验,结果见表 1。

由表 1 可以看出,从 38 度到 54 度的酒,经超滤后,不论总体评分,还是冷冻效果都优于对照原样。为了进一步证实超滤对酒体的影响,我们还对超滤前后的酒样进行了色谱分析,结果见表 2。

| 表 1 | 超滤前后酒样的各项指标对照表 |        |        |      |       |          |
|-----|----------------|--------|--------|------|-------|----------|
|     | 酒度             | 总酸     | 总酯     | 固形物  | 均评分   | 冷冻效果     |
| 原样  | 38             | 0.2858 | 4.2585 |      | 85.5  | 0℃失光     |
| 超滤  | 38             | 0.2749 | 4.1263 |      | 86.7  | - 15℃清澈  |
| 原样  | 48             | 0.432  | 4.7912 |      | 89.2  | 0℃失光     |
| 超滤  | 48             | 0.430  | 4.6930 |      | 90    | - 10℃清亮  |
| 原样  | 54.7           | 0.41   | 2.50   | 0.37 | 87.95 | - 1℃有悬浮物 |
| 超滤  | 54.6           | 0.41   | 2.57   | 0.13 | 88.80 | - 7℃清亮   |

| 表 2 | 超滤前后酒样的色谱分析结果 |       |        |      |       |
|-----|---------------|-------|--------|------|-------|
|     | 乙醛            | 甲醇    | 乙酸乙酯   | 正丙醇  | 乙缩醛   |
| 原样  | 17.64         | 8.96  | 148.07 | 9.73 | 21.99 |
| 超滤  | 17.21         | 9.24  | 149.63 | 8.76 | 20.84 |
|     | 异丁醇           | 异戊醇   | 乳酸乙酯   | 总酸   | 总酯    |
| 原样  | 9.25          | 27.33 | 94.50  | 0.52 | 3.00  |
| 超滤  | 9.30          | 27.00 | 120.72 | 0.43 | 2.98  |

注: 1. 表中酒样为清香型白酒,总酸、总酯、固形物的单位均为 g/l。  
2. 化验数据由本厂研究所分析室供。

注: 原样和超滤酒样均为 50 度清香型白酒;单位: g/l。

由表 2 可知,经超滤过的清香型白酒,乙酸乙酯和乳酸乙酯都有所增高,使过滤后的酒清香更突出,口感更柔和;总酸总酯略有下降,这主要是一些高级脂肪酸酯被滤除;甲醇的增高原因不明,但远低于白酒的国家标准要求。

此外,经超滤过的酒液,任意加水稀释都不再混浊,这正符合了西方人喜欢混合或加冰块饮用的习惯。另据资料报导,美国近年提出了用硅藻土过滤存在毒性问题,超滤膜的引用则完全不存在毒性问题。

三、膜分离技术在果露酒上应用

据文献资料报导,在法国以及国内,已经采用超滤法去除葡萄酒中残存的酵母、杂菌、胶体物质、蛋白质等,使酒体保持长期清亮透明的稳定性;在丹麦已经使用反渗透法将普通葡萄酒中的乙醇含量降低到 1%~2%。据此,我们针对我厂的竹叶青酒出现的低温混浊、失光,甚至出现漂浮物等现象,用超滤进行了探索性试验,结果取得了成功。

竹叶青酒是我厂的拳头产品之一,也是国家名酒,它是由十余种中药材经汾酒浸泡,提取中药材中的有效成份,再经过精心配制而成。经查阅有关资料,这些中药材的共性成份有:挥发油、树脂、甾萜、油脂、黄酮、酚羟基化合物、酯、内酯、酚、酚酸、香豆精、糖及氨基酸。另外在梔子、木香和山奈中含有皂甙,在梔子、公丁香、竹叶、陈皮和白菊花中含有鞣质,在白菊花中还含有生物碱,由于生物碱具有溶于乙醇,而难溶或不溶于水,又能与无机酸或有机酸结合生成盐的性质;鞣质又是高分子多元酚衍生物,它具有遇生物碱及某些有机碱极易沉淀,还可与重金属离子生成不溶性的盐的性质,据此可以初步推断,竹叶青酒出现低温混浊、失光、漂浮物等现象与这些特殊成份有关,而且这些现象的出现,需要一定时期。要除去这些物质,实践证明,常规的过滤方法是无能为力的,这就可利用它们大多是高分子物质这一特性,采用超滤法除去它们。

试验流程: 竹叶青酒→经板框过滤→小型试验→中型试验→大生产

小型试验设备为 DDS 公司产的 Lab- Unit 2 0 型,试验项目包括(1)膜截留分子量的选择;(2)工作压力选择;(3)流量的测定;(4)膜材质的选择。试验结果为膜截留分子量选择在 3~5 万为宜;操作压力(以进口压力为准)不超过 0.2MPa;此时的过滤速度为每小时每平米 17.3 公斤;膜材质选择耐腐蚀、耐酸碱的聚砜膜;超滤后的酒可保持在-10℃清亮透明,口感风味均优于原对照样,结果见表 3。

表 3 竹叶青酒超滤前后对照(以 40 度竹酒为例)

| 膜材质代号  | 截留分子量<br>(万 MW) | 操作压力<br>(MPa) | 流量<br>(Kg/m <sup>2</sup> ·h) | 冷冻效果  | 评分   |
|--------|-----------------|---------------|------------------------------|-------|------|
| GR10PP | 50              | 0.77          | 136.61                       | -8℃失光 | 85.2 |
| GR51PP | 5               | 0.77          | 19.45                        | -8℃透明 | 85.6 |
| GR61PP | 2               | 0.77          | 很慢                           | -8℃透明 | 86   |
| 对照样    |                 |               |                              | ℃失光   | 83.5 |

表 4 竹叶青酒超滤前后对照

|    | 酒度   | 总酸     | 总酯     | 糖度   | 均评分   | 冷冻效果     |
|----|------|--------|--------|------|-------|----------|
| 原样 | 35   | 0.2621 | 1.7651 | 9.00 | 85.20 | 0℃严重混浊   |
| 超滤 | 35   | 0.2621 | 1.7271 | 9.00 | 87.00 | -10℃清亮透明 |
| 原样 | 44.8 | 0.412  | 3.696  | 9.75 | 88.70 | 0℃严重混浊   |
| 超滤 | 44.7 | 0.412  | 3.318  | 9.75 | 89.30 | -10℃清亮透明 |

注:糖度单位为%;总酸、总酯的单位为 g/L。

中试采用国产中空纤维超滤器,膜面积 7 平米,膜截留分子量为 4 万道尔顿,膜材料为聚砜。中试结果见表 4。

中试设备放大后投入大生产,效果良好。当然用超滤膜过滤竹叶青酒并不是十全十美的,经过近半年的使用,也发现了它的不足之处,如清洗频繁且麻烦,浪费现象严重;处理量小,容量堵塞;设备设计不合理等。相信随着科技的发展,这些不足会得到克服的。

四、膜分离技术在黄酒和啤酒上的应用

膜分离技术在黄酒生产中的应用目前主要是在对黄酒的净化和除菌工艺上。以往的黄酒杀菌多采用巴氏杀菌法,其主要缺点是,能耗高,对原酒的风味损失严重。表 5 和表 6 分别列出了超滤的除菌效果和理化指标的变化情况。

由表 5 可知,超滤酒远优于产品的卫生指标,即使在没有无菌灌装的操作条件下,只要保证取样的出口管道及灌装瓶的清洁,也能达到卫生指标,表中 1987.8.1 的原酒中细菌数较少,主要是原酒的酸度较高(pH=4.1),细菌生长受到抑制。表 6 中数据表明,超滤前后酒的理化指标变化不大,符合理化指标的要求。超滤后的酒一般清亮透明,在室温或 4℃条件下保存半年,不产生沉淀,经品尝,风味基本不变,口味稍淡一些。从经济效益来讲,采用板式超滤器进行黄酒的净化除菌,与旧的介质过滤加热灭菌

工艺相比,每吨酒可节约 13.62 元,3 年左右可收回设备投资。

表 5 超滤酒的卫生指标分析

| 处理方法   | 日期         | 大肠菌群 | 细菌总数 |
|--------|------------|------|------|
| 巴氏杀菌原酒 | 1987. 8. 1 | < 3  | 35   |
| 超滤酒样 1 | 同上         | < 3  | 5    |
| 同上 2   | 同上         | < 3  | 1    |
| 巴氏杀菌原酒 | 1987. 8. 3 | < 3  | 281  |
| 超滤酒样 1 | 同上         | < 3  | 12   |
| 超滤酒样 2 | 同上         | < 3  | 3    |

表 6 超滤前后理化指标分析

|    | 含糖量(g/l) | 酒度% V/V | 总酸(g/l) |
|----|----------|---------|---------|
| 原酒 | 15       | 12.3    | 3.8     |
| 超滤 | 15       | 11.4    | 2.9     |
| 原酒 | 3.0      | 13.7    | 5.5     |
| 超滤 | 6.0      | 13.3    | 4.4     |
| 原酒 | 10       | 14.4    | 9.71    |
| 超滤 | 8.0      | 13.8    | 8.40    |

注:大肠菌群和细菌总数的单位分别为个/L 和个/mL。

膜分离技术在啤酒生产中的应用,据资料报导,丹麦已采用反渗透法将普通啤酒中乙醇含量从 3%~6% 降到 0.1%,用来生产无醇啤酒。

五、超滤对白酒的催陈作用

无论从实验结果来看,还是有关的文献资料报导,超滤后的酒样在不同程度上改善了原酒的风味,减轻了原酒的燥辣感和邪杂味,而香味物质损失很少,似乎有去杂增香的作用。从物理角度看,超滤可以截留住产生邪杂味的混浊物,加速醛类、硫化物、游离氨的挥发,醛类、异丁醇、正戊醇、异戊醇等降低,去除了白酒的辛辣苦涩味,减轻了刺激性;从化学角度看,超滤后的不同香型酒,酯类均有不同程度增加。酒体中的芳香酯类主要在发酵过程中产生,少量在贮存陈化过程中因化学变化而产生,如汾酒主体香乙酸乙酯,随着陈化期延长,10 个月增加 28.11%,18 个月时增加 45.51%,几乎达到顶峰。超滤过程中,酒体中微量成份与空气接触,产生气液乳化现象,通过亚微米级细孔增加分子间接触和碰撞机会,传质速度提高,酒温略微升高,加速了酒体间的氧化和酯化作用。据湖北省环保研究所核磁共振光谱分析研究结果表明,超滤对酒体中醇-水分子间的缔合作用有明显的影 响,它促使了醇分子、水分子各自聚合体的解聚,加快了醇-水分子间羟基质子有交换,加强了醇-水分子间的缔合,因此使白酒酒体变得醇厚绵软,降低了挥发性。

六、影响膜分离通量的因素及相应措施

超滤在操作压力为(0.1~0.6)MPa、温度在 60℃ 以下时,其水的透过通量应在(100~500) L/m<sup>2</sup>·h,实际应用中要小于此值。一般为(1~100) L/m<sup>2</sup>·h。当超滤通量低于 1 L/m<sup>2</sup>·h 时,缺乏经济效益,需要清洗再生,其原因是浓差极化在膜面上形成的边界层(或凝胶层),增加了流体阻力,一般可采取下列措施:

- 1. 提高料液流速:对防止浓差极化,提高设备处理能力有利。一般湍流流速为(1~3) m/s,层流流速小于 1 m/s。
- 2. 提高操作压力:在膜耐受范围内,只要能达到质量要求,可适当提高操作压力,达到提高通量的目的。
- 3. 提高温度:一般在低于 60℃ 的条件下,产品许可范围内,提高温度可增加通量。

此外,物料的粘度、浓度、预处理的好坏、酒液的酒度等也都对通量有一定的影响,一般粘度高,通量低;浓度高,通量低;预处理好,通量高;酒度高,通量低;酸度高,通量低。总之,不同的物料,其性质不同,可能会带来不同的问题,应采取相应措施。

七、结束语

综上所述,膜分离技术应用于酿酒行业,将会为企业的产品提供一条上档次的新途径,无疑也给新产品的开发提供了一个新方法。

尽管膜分离技术还不十分完善,存在着不足,但事物的发展都是有一定过程的,作为一门新兴的科学,总是从不完善到完善,从不成熟到成熟。相信随着科技的不断发展,膜分离技术会不断的扬长避短,得到更广泛的应用和推广。

参考文献

1. 《全国反渗透、超滤、微滤膜技术报告讨论会(包括膜蒸馏和渗透汽化)论文集》1993. 8. 12~ 17  
2. 《膜科学与技术》  
3. 《水处理技术》  
(收稿日期:1999- 01- 20)