

金属填料对 CO₂ 萃取法生产低醇葡萄酒的影响

杨帆, 赵华*

(天津科技大学 生物工程学院, 天津 300457)

摘要: 研究了金属拉西环填料、金属鲍尔环填料、金属矩鞍环填料、金属网波形填料和 θ 环填料5种金属填料对二氧化碳萃取法生产低醇葡萄酒的影响。通过探讨金属填料的乙醇脱酒精能力和对葡萄酒中香气成分的影响,确定使用CO₂萃取法进行低醇葡萄酒的生产是可行的,在金属拉西环填料、金属鲍尔环填料、金属矩鞍环填料、金属网波形填料和 θ 环5种填料中, θ 环填料对低醇葡萄酒的脱乙醇能力最高,适于低醇葡萄酒的生产。在金属填料高度300 mm、萃取温度20℃、压力4.0 MPa和进料的气液体积流量比20:1的条件下,采用 θ 环填料进行低醇葡萄酒生产时,低醇葡萄酒中高级醇和二氧化碳变化较大,高级醇质量浓度从355.83 mg/L降至200.97 mg/L,降低了43.52%;二氧化碳上升至0.06 MPa,而对其他香气成分基本无影响。葡萄酒的乙醇体积分数从11.00%降至3.77%,乙醇体积分数降低了65.73%。

关键词: 低醇葡萄酒;CO₂萃取;金属填料

中图分类号:TS 261.4 文献标志码:A 文章编号:1673-1689(2018)12-1330-06

Effects of Metal Packings on Production Low-Alcohol Wine by Extraction with Carbon Dioxide

YANG Fan, ZHAO Hua*

(College of Biotechnology, Tianjin University of Science and Technology, Tianjin 300457, China)

Abstract: The effects of Metal packings on low-alcohol wine production by extraction of carbon dioxide were studied. Metal packings were metal rasching ring, metal pall rings, metal intalox tower packing, metal gauze corrugate packing and theta ring, respectively. The experiment results showed that extraction of low-alcohol wine by carbon dioxide was feasible and theta ring packing was suitable for low alcohol wine production, by which the ability of metal packings to take off the alcohol and aroma components in low alcohol wine were observed. In the processing of low-alcohol wine production by theta ring, the contents of higher alcohols and carbon dioxide had largely variation and the other aroma components were not almost variation. The contents of higher alcohols fell from 355.83 mg/L to 200.97 mg/L, which reduced 43.52% and the contents of carbon dioxide was up to 0.06 MPa. Alcohol content of wine was decreased from 11.0% (volume ratio) to 3.77% (volume ratio) when the optimal conditions were metal packing height 300 mm, temperature 20℃,

收稿日期: 2016-01-12

* 通信作者: 赵华(1963—),男,天津人,工学博士,教授,硕士研究生导师,主要从事现代酿造技术方面的研究。

E-mail: zhaohua@tust.edu.cn

引用本文: 杨帆,赵华. 金属填料对CO₂萃取法生产低醇葡萄酒的影响[J]. 食品与生物技术学报,2018,37(12):1330-1335.

pressure 4.0 MPa, proportion of air to liquid flow 20. The alcohol content dropped 65.73%.

Keywords: low-alcohol wine, carbon dioxide extraction, metal packing

葡萄酒是以葡萄或葡萄汁为原料,经全部或部分发酵酿制而成、含有一定乙醇度的乙醇饮品,富含白藜芦醇、单宁、花青素等成分,具有滋补护肤、抑癌抗瘤、促进食欲、消除疲劳、止血利尿等诸多养生和保健功能^[1]。但是由于大多数葡萄酒中的乙醇体积分数为10%~16%,过量饮用易对人体的健康状况造成负面影响。随着人们对健康生活的重视,低醇葡萄酒的优势逐步凸显。低醇葡萄酒中乙醇体积分数较低,一般为0.5%~5.0%,可有效降低乙醇对人体的危害,而且低醇葡萄酒中富含的白藜芦醇、单宁、花青素和多种微量元素等物质质量浓度变化较小^[2]。因此,低醇葡萄酒越来越受到生产者和消费者的青睐。

目前葡萄酒的脱醇方法呈现多样化趋势发展,尹卓容^[3]通过真空蒸发法将葡萄酒的乙醇体积分数从11.7%降至7.0%;谭淑娟^[4]等利用自制的PDMS平板复合膜经过渗透蒸发法可将葡萄酒的乙醇体积分数降至7%、4%和3%;PYLE L^[5]利用旋转椎体法成功生产出低醇葡萄酒,且效率较高;高年发^[6]等利用刮膜式分子蒸馏器进行分子蒸馏脱醇处理,将葡萄酒的乙醇体积分数由12.19%降至2.06%;高玉荣^[7]等通过将红葡萄汁冷冻分离处理,获得低糖葡萄汁,并将其进行发酵处理,最终获得乙醇体积分数4%左右、口感颇佳的低醇葡萄酒。除此之外,还有酶法、热法、膜处理法、溶剂萃取法、降低发酵糖法和混合稀释法等^[7-8]脱醇方法生产制备低醇葡萄酒。作者采用CO₂萃取法生产低醇葡萄酒^[9],可以有效降低葡萄酒中的乙醇体积分数,同时对葡萄酒的品质影响较小^[10]。与真空蒸发法、热法、旋转椎体法等^[2,4]方法相比,CO₂萃取法生产低醇葡萄酒的过程中不需要加热,易挥发组分损失较少,且降醇能力更高,保留了更多的营养成分,低醇葡萄酒的口感维持效果最佳;膜过滤法和混合稀释法虽然不存在以上弊端,但生产过程中需不断向酒中补充水,但由于有些国家禁止往葡萄酒中加水,所以此法可能涉及产品是否合法性的问题;冷冻法^[6-7]可以有效地降低葡萄酒中的乙醇体积分数,口感颇佳,CO₂萃取法与该法相比,最大的优势为投资成本低,生产效

率高;与酶法、溶剂萃取法等相比,CO₂萃取法不向葡萄酒中添加其他物质,且CO₂容易去除,不影响葡萄酒的口感、品质。

本研究重点考察金属填料对CO₂萃取法生产低醇葡萄酒的影响。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

干红葡萄酒:市售;二氧化碳气体:圣楠特种气体经销公司;乙醇:色谱纯,天津市化学试剂二厂;7890A型气相色谱仪:安捷伦科技有限公司;填料萃取塔:自制;填料:天津天大天久科技有限公司;UV-PC9110紫外分光光度计:北京瑞利分析仪器公司。

1.2 实验方法

1.2.1 最适金属填料的选择 常用萃取塔金属填料分为金属拉西环填料、金属鲍尔环填料、金属矩鞍环填料、金属网波形填料和θ环填料5种,依照控制单一变量的原则,依次改变金属填料高度、萃取温度和压力以及萃取塔内进料的气液体积流量比,再对乙醇体积分数进行测量,确定5种填料对低醇(低醇)葡萄酒酒精体积分数的影响,从而选择最适金属填料。

1.2.2 葡萄酒功效成分的测定 测定萃取前后葡萄酒中乙醇、高级醇类、总酯、双乙酰、醋喻、总醛、总SO₂、总糖、干浸出物、二氧化碳和总酚的质量浓度^[11-15]。

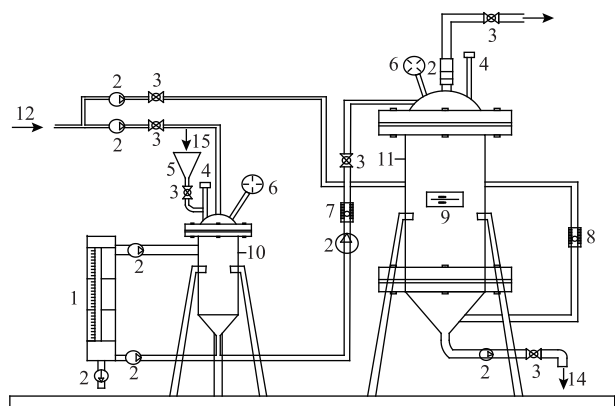
1.3 低醇葡萄酒萃取工艺流程

萃取塔结构及工艺流程见图1。

2 结果与讨论

2.1 金属填料对脱乙醇能力的影响

金属填料分为金属拉西环填料、金属鲍尔环填料、金属矩鞍环填料、金属网波形填料和θ环填料5种,依照控制单一变量的原则,依次改变萃取塔内的金属填料高度、萃取温度和压力以及进料的气液体积流量比,再进行乙醇体积分数的测量。研究萃取塔内金属填料高度、萃取温度、压力和进料气液流量比对低醇葡萄酒乙醇体积分数的影响。



1.液位计;2.单向阀;3.双向阀;4.安全阀;5.进口;6.压力表;7.体流量计;8.气体流量计;9.温度监测装置;10.进料塔;11.萃取塔(填料);12.二氧化碳进口;13.二氧化碳出口;14.葡萄酒出口;15.葡萄酒进口。

图1 萃取塔结构及工艺流程示意图

Fig. 1 Extraction column structural and process drawing

2.1.1 金属填料高度对金属填料脱乙醇能力的影响 在一定的压力(3.0 MPa)、温度(25 °C)和气液体积流量比(10:1)的条件下,考察在 100、200、300、400、500 mm 的金属填料高度下金属填料对脱乙醇能力的影响,结果见图 2。

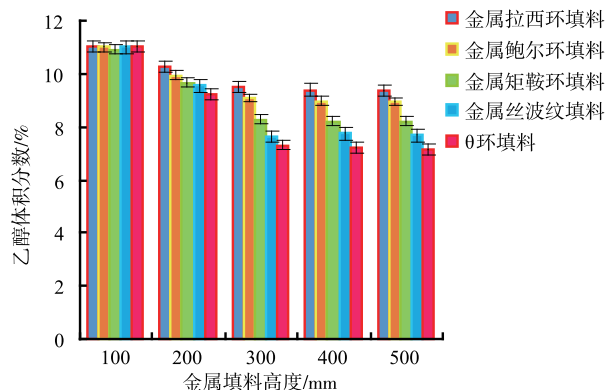


图2 金属填料高度和乙醇体积分数的对应关系

Fig. 2 Relationship of metal packing height and ethanol

由图 2 可知,在萃取温度、压力以及萃取塔内气液体积流量比一定的情况下,金属填料高度对填料的脱乙醇能力具有一定的影响。随着金属填料高度的增高,不同填料的萃取脱乙醇能力均提高。在金属填料高度为 100 mm 时,5 种金属填料的脱乙醇能力基本相同,乙醇体积分数维持在 11% 左右。当金属填料高度达到 300 mm 时,金属拉西环填料、金属鲍尔环填料、金属矩鞍环填料、金属网波形填料和 θ 环 5 种填料所得乙醇体积分数分别为

9.52%、9.09%、8.27%、7.66%、7.3%。此外,通过分析各种填料乙醇体积分数的变化趋势可知,无论金属填料的高度如何变化,金属矩鞍环填料和金属网波形填料对乙醇的脱除能力基本相同,且比金属鲍尔环填料和金属拉西环填料高,其中金属拉西环填料对乙醇的脱除能力最低,θ 环填料对乙醇脱除能力最高,故采用 300 mm 的金属填料高度进行后续实验。

2.1.2 萃取温度对金属填料脱乙醇能力的影响 在萃取塔压力(3.0 MPa)、金属填料高度(300 mm)和气液体积流量比(10:1)不变的条件下,考察在 10、15、20、25、30 °C 下金属填料对脱乙醇能力的影响,结果见图 3。

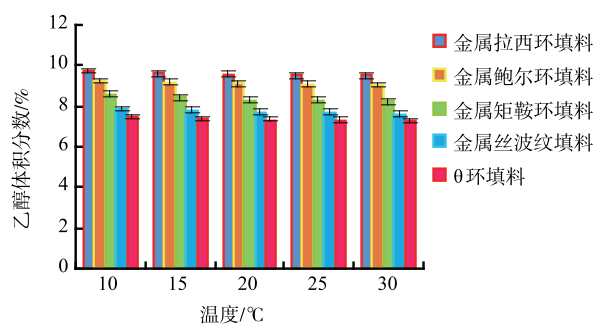


图3 萃取温度和乙醇体积分数的对应关系

Fig. 3 Relationship of extraction temperature and ethanol

由图 3 可知,在萃取压力、金属填料高度和萃取塔内气液体积流量比恒定的条件下,随着萃取温度的改变,5 种金属填料的脱乙醇能力提高程度并不明显。在低温条件下,金属拉西环填料脱乙醇能力最差,金属鲍尔环填料脱乙醇能力也比较差,金属矩鞍环填料和金属丝波纹填料的脱乙醇能力始终相似,均比前者高,但始终低于 θ 环的脱乙醇能力。在 20 °C 以后,葡萄酒的乙醇体积分数几乎不再发生改变,此时利用金属拉西环填料、金属鲍尔环填料、金属矩鞍环填料、金属网波形填料和 θ 环 5 种填料所得乙醇体积分数分别为 9.57%、9.12%、8.31%、7.69%、7.32%。此外,通过分析各种填料的乙醇体积分数的变化趋势可以看出,5 种金属填料的脱乙醇能力关系。其中,θ 环填料的脱乙醇能力最强,金属网波形填料的脱乙醇能力次之,金属拉西环填料的脱乙醇能力最差,金属鲍尔环填料比金属拉西环填料的脱乙醇能力略强,金属矩鞍环填料的脱乙醇能力居中。在相同温度条件下,θ 环填料的脱乙醇能力最高。故采用 20 °C 进行后续实验。

2.1.3 萃取压力对金属填料脱乙醇能力的影响

在萃取温度(20℃)、金属填料高度(300 mm)和气液体积流量比(10:1)相同的条件下,考察在2、3、4、5、6 MPa的压力条件下金属填料对脱乙醇能力的影响,结果见图4。

由图4可知,在萃取温度、金属填料高度和萃取塔内气液体积流量比相同的条件下,随着萃取塔压力的增大,葡萄酒乙醇体积分数降低趋势明显。萃取塔压力达到4 MPa时,θ环所得的乙醇体积分数降至5%左右,此时利用金属拉西环填料、金属鲍尔环填料、金属矩鞍环填料、金属网波纹填料和θ环5种填料所得乙醇体积分数分别为7.48%、6.56%、5.87%、5.89%、5.13%。当萃取压力超过4 MPa,乙醇体积分数下降速率减慢,若萃取压力过大,操作不易进行,故选择4 MPa的压力作为最适压力进行后续试验。此外,金属填料脱乙醇能力的关系为:θ环填料>金属矩鞍环填料>金属网波纹填料>金属鲍尔环填料>金属拉西环填料。在相同的萃取压力下,θ环的脱乙醇能力最高。

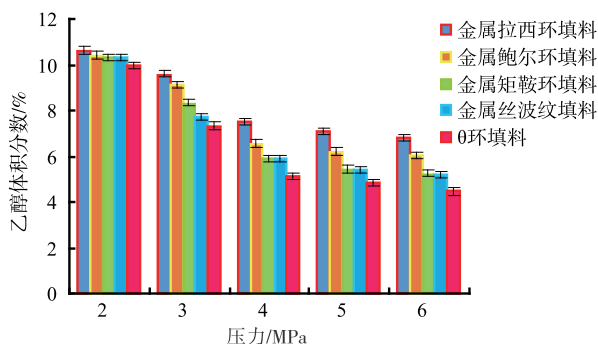


图4 萃取压力和乙醇体积分数的对应关系

Fig. 4 Relationship of extraction pressure and ethanol

2.1.4 气液体积流量比对金属填料脱乙醇能力的影响 在萃取温度(20℃)、压力(4.0 MPa)以及金属填料高度(300 mm)不变条件下,考察在进料气液体积流量比为10、15、20、25、30的条件下金属填料对脱乙醇能力的影响,结果见图5。

由图5可知,在萃取温度、压力以及金属填料高度一定的情况下,乙醇体积分数随气液体积流量比的增大而逐渐降低。当气液体积流量比达到20:1时,θ环所得的乙醇体积分数降至4%以下,此时利用金属拉西环填料、金属鲍尔环填料、金属矩鞍环填料、金属网波纹填料和θ环五种填料所得乙醇体积分数分别为5.42%、5.03%、4.62%、4.53%、3.77%。当气液体积流量比超过20时,随气液体积

流量比的增大,乙醇体积分数下降速率降低。此外,金属矩鞍环填料和金属网波纹填料的脱乙醇能力基本相同,均比金属鲍尔环填料和金属拉西环填料脱乙醇效果好,其中金属鲍尔环填料的脱乙醇能力比金属拉西环填料高,θ环填料的脱乙醇能力最高。

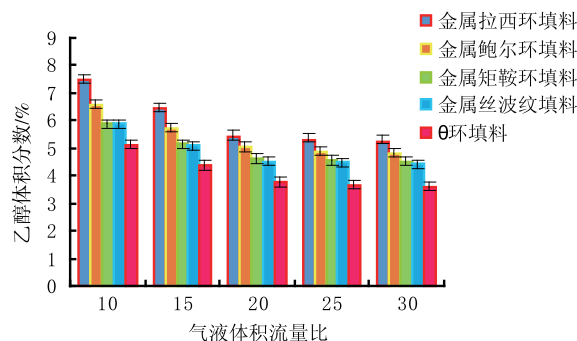


图5 气液体积流量比和乙醇体积分数的对应关系

Fig. 5 Relationship of the proportion of the gas-liquid volume flow and ethanol

通过以上分析可知,无论金属填料高度、萃取温度和压力以及气液体积流量比变化如何,θ环填料在这5种金属填料中对葡萄酒中的乙醇脱除能力最高。

2.2 金属填料对CO₂萃取生产低醇葡萄酒香气成分的影响

在金属填料高度(300 mm)、萃取温度(20℃)和压力(4.0 MPa)以及萃取塔内气液体积流量比(20:1)恒定的条件下,考察金属填料对CO₂萃取生产低醇葡萄酒香气成分的影响,结果见表1。

由表1可知,金属拉西环填料、金属鲍尔环填料、金属矩鞍环填料、金属网波纹填料和θ环填料对低醇葡萄酒的香气成分的影响作用相似。5种填料对低醇葡萄酒中的高级醇和二氧化碳影响较大,金属拉西环填料使低醇葡萄酒高级醇质量浓度由355.83 mg/L降至201.9 mg/L,二氧化碳上升到0.07 MPa;金属鲍尔环填料使高级醇质量浓度由355.83 mg/L降至203.27 mg/L,二氧化碳上升到0.05 MPa;金属矩鞍环填料使高级醇质量浓度由355.83 mg/L降至201.83 mg/L,二氧化碳上升到0.07 MPa;金属网波纹填料使高级醇质量浓度由355.83 mg/L降至202.64 mg/L,二氧化碳上升到0.07 MPa;θ环使高级醇质量浓度由355.83 mg/L降至200.97 mg/L,二氧化碳上升到0.06 MPa。除此之外,5种填料均对其他成分的影响不大。

表 1 金属填料对低醇葡萄酒中香气成分的影响

Table 1 Effects of metal packings on the aroma components of low-alcohol wine

	市售葡萄酒	低醇葡萄酒				
		金属拉西环填料	金属鲍尔环填料	金属矩鞍环填料	金属网波形填料	θ 环填料
高级醇质量浓度/(mg/L)	355.83	201.90±1.28	203.27±0.85	201.83±0.97	202.64±0.66	200.97±1.03
总酯质量浓度/(mg/L)	587.67	585.93±0.57	587.35±0.28	584.85±0.62	584.62±0.43	586.82±0.53
双乙酰质量浓度/(μg/mL)	1.98	1.89±0.02	1.90±0.02	1.96±0.01	1.92±0.03	1.97±0.01
醋喻质量浓度/(μg/mL)	1.80	1.75±0.03	1.76±0.02	1.76±0.02	1.79±0.01	1.79±0.01
总醛质量浓度/(mg/L)	132.18	130.73±0.06	130.49±0.04	132.10±0.05	131.54±0.03	132.03±0.05
总酸质量浓度/(g/L)	6.13	6.02±0.02	6.05±0.02	6.19±0.01	6.18±0.01	6.08±0.02
总糖质量浓度/(g/L)	3.15	3.13±0.01	3.06±0.3	3.12±0.02	3.14±0.01	3.11±0.01
干浸出物质量浓度/(g/L)	27.90	27.60±0.02	26.8±0.02	27.89±0.01	27.10±0.04	27.89±0.01
总 SO ₂ 质量浓度/(mg/L)	79.61	79.45±0.08	79.34±0.11	79.52±0.06	79.43±0.03	79.45±0.04
CO ₂ 压力/MPa	—	0.07	0.05	0.07	0.07	0.06
总酚质量浓度/(g/L)	1.85	1.67±0.03	1.71±0.02	1.71±0.03	1.68±0.02	1.72±0.03

3 结 语

1) 使用 CO₂ 萃取法进行低醇葡萄酒的生产是可行的,在金属拉西环填料、金属鲍尔环填料、金属矩鞍环填料、金属网波形填料和 θ 环 5 种填料中,θ 环填料对低醇葡萄酒的脱乙醇能力最高。

2)CO₂ 萃取法生产低醇葡萄酒,对葡萄酒中的

高级醇成分影响较大,低醇葡萄酒中的高级醇质量浓度由 355.83 mg/L 降至 200.97 mg/L,降低了 43.52%;CO₂ 增至 0.06 MPa。

3) 采用 θ 环填料可将葡萄酒中的乙醇体积分数由 11.00%降至 3.77%,低醇葡萄酒中的乙醇体积分数降低了 65.73%。

参考文献:

[1] MAZZA G. Scientific evidence in support of the health benefits of wine[J]. *Acta Hort*, 2007, 12(5):577-586.

[2] YIN Zhuorong. The production of low alcohol(or non-alcohol) wine[J]. *Sino-Overseas Grapevine & Wine*, 2002(6):50-52. (in Chinese)

[3] TAN Shujuan, XIAO Zeyi, LI Lei, et al. Experimental research on dealcoholization of wine by pervaporation[J]. *Fine Chemicals*, 2003, 20(2):69-71. (in Chinese)

[4] PYLE L. The use of novel recovery technology[J]. *Nutrition and Food Science*, 1994, 94(1):12-14.

[5] GAO Nianfa, CHEN Zhidi, ZHANG Jian. Development of non-alcohol grape wine[J]. *Liquor-Making Science & Technology*, 2006(11):48-50.

[6] GAO Yurong, WANG Xia. Study of producing technology of low-alcohol and dry-red wine[J]. *Food Science and Technology*, 2001, 1(1):58-60. (in Chinese)

[7] QU Hiuge. A review of the study on DLRAW in foreign country[J]. *Liquor Making*, 2003(3):50-53. (in Chinese)

[8] LI Jiming, SI Hehui, YIN Zhuorong, et al. Study on pervaporation technology in low-alcohol wine production[J]. *Food Science*,

- 2007,28(2):379-381.(in Chinese)
- [9] ZHANG Cheng,ZHAO Hua. Extraction of wine with low alcohol by carbon dioxide[J]. **Liquor Making**,2009(4):60-62.(in Chinese)
- [10] JAMES F,HARBERTSON,CHUNLONG YUAN,et al. Glucose,fructose and sucrose increase the solubility of protein-tannin complexes and at high concentration glucose and sucrose interfere with cisulphite bleaching of wine pigments[J]. **Food Chemistry**,2013(138):556-563.
- [11] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局,中国国家标准化管理委员会. GB/T 15038-2006,葡萄酒、果酒通用分析方法[S]. 北京:中国标准出版社,2006.
- [12] TORREA D,VARELA C,UALIANO M,et al. Comparison of inorganic and organic nitrogen supplementation of grape juice effect on volatile composition and aroma profile of a chardonnay wine fermented with sacch-aromyces cerevisiae yeast[J]. **Food Chemistry**,2011,127(3):1072-1083.
- [13] REGMI U,PALMA M,BARROSO C G. Direct determination of organic acids in wine and wine-derived products by fourier transform infrared(FT-IR) spectroscopy and chemometric techniques[J]. **Analytica Chimica Acta**,2012,723:137-144.
- [14] STELLA R ,KIMMO S ,HELI S. Application of capillary electrophoresis to determine metal cations,anions,organic acids and carbohydrates in some pinot noir red wines[J]. **Food Chemistry**,2011,124(3):194-1200.
- [15] LI Hua,TAO Yongsheng,KANG Wenhui,et al. Wine aroma analytical investigation progress on GC[J]. **Journal of Food Science and Biotechnology**,2006,25(1):99-102.(in Chinese)

科技信息

欧盟就蛋氨酸锌硫酸盐对目标物种的安全性发表意见

2018年10月24日,欧盟食品安全局(EFSA)就蛋氨酸锌硫酸盐(zinc chelate of methionine sulfate)作为营养添加剂对目标物种的安全性发布意见。

据了解,蛋氨酸锌硫酸盐营养添加剂是与蛋氨酸与硫酸锌等以1:1的摩尔比整合而成,它旨在为所有动物物种提供锌。

2017年,欧盟食品安全局动物饲料添加剂和产品(FEEDAP)研究小组通过了一项关于蛋氨酸锌硫酸盐作为饲料添加剂对所有动物物种的安全性和有效性的意见。但是在这一意见中,小组不能断定添加剂对目标物种的安全性。欧盟委员会允许申请人提交额外的信息,以便FEEDAP小组完成评估。

经过评估,FEEDAP小组得出结论认为,蛋氨酸锌硫酸盐在欧盟授权的全价饲料中锌含量达到最大值时,对育肥鸡是安全的。这个结论扩大到所有动物物种。

[信息来源]食品伙伴网. 欧盟就蛋氨酸锌硫酸盐对目标物种的安全性发表意见 [EB/OL]. (2018-10-25). <http://news.foodmate.net/2018/10/490203.html>

欧盟重新评估与脂肪酸一甘油酯氧化的大豆油和与脂肪酸二甘油酯氧化的大豆油作为食品添加剂的安全性

2018年10月10日,欧盟食品安全局(EFSA)发布与脂肪酸一甘油酯氧化的大豆油和与脂肪酸二甘油酯氧化的大豆油(E479b)作为食品添加剂安全性的评估结果。

欧盟食品添加剂和调味剂小组(FAF)经过评估后,认为现有的毒理学数据不足以支持目前需要进行ADME和发育毒理学的每日容许摄入量(ADI)。

[信息来源]食品伙伴网. 欧盟重新评估与脂肪酸一甘油酯氧化的大豆油和与脂肪酸二甘油酯氧化的大豆油作为食品添加剂的安全性 [EB/OL]. (2018-10-11). <http://news.foodmate.net/2018/10/487998.html>