

基于吸水树脂浓缩黄水制取白酒调味品的方法研究

左风华¹, 唐心强², 王虹²

(1. 泰山医学院医学信息工程学院, 山东泰安 271016; 2. 泰山医学院化学与制药工程学院, 山东泰安 271016)

摘要 [目的]从黄水中提取稀缺的天然白酒调味品。[方法]首先用超强吸水树脂吸收黄水中的水分将黄水浓缩为浓黄水,再将浓黄水共沸精馏;然后再将共沸精馏后剩余的液体进行催化酯化。[结果]100份黄水经超强吸水树脂脱水后,可得到7.0667份乙醇含量56.7%的浓黄水。100份浓黄水通过共沸精馏可获得0.4328份纯天然乙醛、0.2694份甲酸乙酯和甲醇及0.9750份乙酸乙酯和甲醇的共沸物,该共沸物中加入适量CaCl₂后再蒸馏可获得0.2207份纯甲酸乙酯和0.5142份纯乙酸乙酯;100份浓黄水催化酯化可获得92.0948份含有38种影响白酒风味的化合物的酯化液。该酯化液中乙酸乙酯、丙酸乙酯、丁酸乙酯、戊酸乙酯、乳酸乙酯和己酸乙酯的含量分别高达142.9、22.2、54.2、3.3、75.4和158.9 g/L。[结论]从1份黄水中获得的乙醛、甲酸乙酯、乙酸乙酯和酯化液可以把6.5份普通白酒勾兑成优级浓香型白酒,因此黄水具有很好的回收利用价值,同时也说明该研究从黄水中提取白酒调味品的工艺和方法具有很好的推广利用价值。

关键词 黄水;共沸精馏;超强吸水树脂;酯化液;白酒调味品

中图分类号 TS261.9 **文献标识码** A **文章编号** 0517-6611(2017)25-0107-05

Approach of Obtaining Liquor Flavoring from Yellow Water Based on Water-absorbent Resin

ZUO Feng-hua¹, TANG Xin-qiang², WANG Hong² (1. College of Medical Information Engineering, Taishan Medical University, Taian, Shandong 271016; 2. College of Chemistry & Pharmaceutical Engineering, Taishan Medical University, Taian, Shandong 271016)

Abstract [Objective] To extract the scarce natural liquor flavoring from yellow water. [Method] First, yellow water was concentrated into dense yellow water by using super absorbent resin to absorb the moisture in the yellow water; next, the previously concentrated yellow water would be azeotropic distillation, and then to adopt catalytic esterification for the remainder liquid after the distillation. [Result] The 7.0667 portion concentrated yellow water with 56.7% alcohol could be obtained after treatment of super strong water-absorbent resin for 100 portion yellow water. Azeotrope of 0.4328 portion natural acetaldehyde, 0.2694 portion ethyl formate and methyl alcohol, 0.9750 portion ethyl acetate and methyl alcohol could be obtained after azeotropic distillation of per 100 portion concentrated yellow water. 0.2207 portion ethyl formate and 0.5142 ethyl acetate could be obtained after distillation with CaCl₂ for the azeotrope. 92.0948 portion esterified liquid with 38 kinds of flavoring compounds could be obtained after catalytic esterification of 100 portion concentrated yellow water and the content of ethyl acetate, ethyl propionate, ethylbutyrate, ethyl valerate, ethyl lactate and ethyl hexanoate were as much as 142.9, 22.2, 54.2, 3.3, 75.4 and 158.9 g/L. [Conclusion] Superior Luzhou-flavor liquor can be made by mixing 6.5 portion common liquor with acetaldehyde, ethyl formate, ethyl acetate and esterification liquid which are obtained from 1 portion yellow water, so the yellow water has a great recycling value, but also shows the process and method of the research has good value of popularization and utilization value.

Key words Yellow water; Azeotropic distillation; Strong water-absorbent resin; Esterification; Liquor flavouring

浓香型白酒是我国生产量和消费量最大的白酒品种,其主体香味物质是己酸乙酯,其含量的高低直接影响着浓香型白酒的质量^[1]。通常,固态法酿制的新酒中己酸乙酯含量一般低于1 000 mg/L,且乳酸乙酯的含量大于己酸乙酯。而优级浓香型白酒要求己酸乙酯的含量在1 200~2 800 mg/L,且乳酸乙酯:己酸乙酯为(0.6~0.8):1^[2]。此外,液态法白酒是选用食用酒精为酒基,进行串香、调香或固液勾兑而成,也称为新工艺白酒^[3-4]。一方面,由于食用酒精中几乎不含有固态法白酒中的多种呈香呈味的微量成分,欲使液态法白酒达到“香气柔和、绵甜自然、酸酯谐调、口味干净”的特定风格^[5-7],通常需要在食用酒精中添加多种香料或调味液。而目前常用的香料、调味液中有很大一部分是人工合成的,如对调节酒体风味起重要作用的己酸和己酸乙酯皆非发酵产物^[8-11]。正是由于化工合成香料的大量使用,致使饮酒爱好者对液态法白酒的认可度大打折扣,进而大大影响了其市场占有率,特别是高端市场^[12];另一方面,固态法酿酒的酒醅在窖池中发酵时伴生而成的副产物黄水中^[13-14]除个别成分外有着和固态法基酒相似的成分。影响白酒风味的主要47

种有机物中黄水中含有38种左右。

该研究用黄水中,己酸、乙酸和丁酸的含量分别高达8 604、6 534和2 836 mg/L,其含量是普通浓香型白酒的10倍以上,而这3种酸及其酯化反应产物既是液态法白酒的重要调味成分也是白酒老熟的物质基础。但由于目前找不到高效、低成本从黄水中提取有益物质的方法,大大限制了黄水的用途,以至于很多黄水被白白丢弃,成为白酒行业重要的水污染物之一^[15]。因此,如何有效利用黄水中的有益成分已成为白酒科研工作者和生产商研究的热门课题。

1 材料与方法

1.1 材料

1.1.1 原料与主要试剂。食品级CaCl₂、黄水(取于驻地酒企,其主要成分详见表1)及超强吸水树脂。其中,超强吸水树脂是一种新的功能聚合物(SAPs),它可吸收非常大量的水。当它和水接触时,在短时间内就吸水膨胀,而且保持在体内。它具有优异的吸水、保水功能,可吸收自身重量几百倍、上千倍,最高可以达到5 300倍的水,即使挤压也很难脱水,被称为“超级吸附剂”^[16]。其最突出的特点是它与苯、甲苯、丙酮、乙醚、甲醇、乙醇、二氯乙烷、三氯甲烷、四氯化碳、醋酸等化学试剂混合时,可使试剂脱水,却不与试剂发生化学反应。它吸收试剂中的水分后,变成一种凝胶状物质。

作者简介 左风华(1962—),女,回族,山东泰安人,教授,硕士,从事液态食品及其制造设备自动控制研究。

收稿日期 2017-06-21

表1 某白酒厂的基酒、黄水及该研究从黄水中获得的浓黄水、酯化液和由酯化液勾兑的优级酒中各种主要成分的含量

Table 1 The main composition content of basic wine, yellow water, dense yellow water, esterification liquid and top-grade liquor blended by esterification liquid

序号 Serial number	名称 Name	基酒 Basic wine	黄水 Yellow water	浓黄水 Dense yellow water	酯化液 Esterification liquid	勾兑的优级酒 Top-grade liquor blended by esterification liquid
0	水	—	930 435	0	1 012.0	—
1	乙醇	—	31 560	453 676.4	329 364.0	—
2	甲醇	128.5	610	8 768.8	0.0	127.2
3	仲丁醇	62.4	38	546.3	585.3	67.6
4	正丙醇	274.5	192	2 760.0	2 957.3	301.3
5	异丁醇	107.2	59	848.1	908.8	115.2
6	2-戊醇	8.0	—	0.0	0.0	7.9
7	正丁醇	75.5	109	1 566.9	1 678.9	91.5
8	活性戊醇+异戊醇	352.2	169	2 429.4	2 603.0	374.7
9	正戊醇	11.0	166	2 386.3	2 556.8	36.5
10	正己醇	56.8	131	1 883.1	2 017.7	76.4
11	乙醛	247.7	239	3 435.6	0.0	245.2
12	乙缩醛	481.2	91	1 308.1	1 401.6	490.4
13	甲酸乙酯	41.7	143	2 055.6	0.0	41.3
14	异戊醛	2.5	70	1 006.3	1 078.2	13.3
15	2-戊酮	—	—	0.0	0.0	0.0
16	丁酸乙酯	227.3	72	1 035.0	54 205.3	767.1
17	1,1-二乙氧基-2-甲基丁烷	—	—	0.0	0.0	0.0
18	1,1-二乙氧基异戊烷	107.0	—	0.0	0.0	105.9
19	醋酸异戊酯	4.1	—	0.0	0.0	4.1
20	戊酸乙酯	49.8	—	0.0	3 323.9	82.5
21	己酸乙酯	1 146.7	199	2 860.6	158 870.9	2 723.9
22	庚酸乙酯	18.8	62	891.3	955.0	28.2
23	己酸丁酯	5.3	29	416.9	446.7	9.7
24	辛酸乙酯	37.3	18	258.8	277.2	39.7
25	己酸异戊酯	4.7	—	0.0	0.0	4.7
26	肉豆蔻酸乙酯	2.7	27	388.1	415.9	6.8
27	3-羟基-2-丁酮	6.3	11	158.1	169.4	7.9
28	乳酸乙酯	1 299.9	4 895	70 365.8	75 395.8	2 040.9
29	糠醛	6.8	102	1 466.3	1 571.1	22.4
30	乙酸	561.7	6 534	93 926.5	3 220.5	588.3
31	苯甲醛	—	—	0.0	0.0	0.0
32	2,3-丁二醇(左旋)	54.1	129	1 854.4	1 986.9	73.4
33	丙酸	33.8	1 254	18 026.3	3 264.2	66.1
34	异丁酸	18.7	163	2 343.1	2 510.6	43.6
35	2,3-丁二醇(内消旋)	3.0	116	1 667.5	1 786.7	20.8
36	1,2-丙二醇	2.1	3	43.1	46.2	2.5
37	丁酸	165.8	2 836	40 767.6	3 407.1	198.2
38	糠醇	1.2	74	1 063.8	1 139.8	12.6
39	异戊酸	18.7	197	2 831.9	3 034.3	48.9
40	戊酸	29.7	391	5 620.6	3 414.7	63.6
41	苯乙酸乙酯	0.3	20	287.5	308.1	3.4
42	己酸	652.8	8 604	123 682.9	7 023.7	716.5
43	β -苯乙醇	1.4	—	0.0	0.0	1.4
44	庚酸	5.0	8	115.0	123.2	6.2
45	辛酸	37.3	90	1 293.8	1 386.2	50.8
46	棕榈酸乙酯	18.6	223	3 205.6	3 434.8	52.8
47	油酸乙酯	9.5	195	2 803.1	3 003.5	39.4
48	亚油酸乙酯	22.1	120	1 725.0	1 848.3	40.4
49	乙酸乙酯	1 291.5	327	4 700.6	142 942.4	2 708.0
50	丙酸乙酯	—	—	—	22 152.1	221.5

注:表中基酒、黄水、浓黄水、酯化液和勾兑的优级酒的酒精度数分别为62.5%、4.0%、57.5%、41.7%和62.3%

Note: The alcohol degree of basic wine, yellow water, dense yellow water, esterification liquid and top-grade liquor blended by esterification liquid in the table are 62.5%, 4.0%, 57.5%, 41.7% and 62.3%, respectively

如果把吸足水分的保水剂分离出来,烘干后可重复使用。高吸水性树脂用于化工生产,可大大提高各种化学试剂的浓度、纯度和产品的质量。它可以取代化工生产中的精馏塔,从根本上改革生产工艺,大大降低生产成本,经济效益十分

可观。此外,它几乎不溶于水或溶剂,而且当它受热或紫外线照射时仍很稳定。它几乎是没有毒性的。以下为方便起见,假设超强吸水树脂的吸水能力为1:1 000。

1.1.2 主要仪器设备。气相色谱仪(毛细管柱法),安捷伦;

开口容器、共沸精馏塔、反应精馏装置及吸水罐(自制)等。

1.2 方法

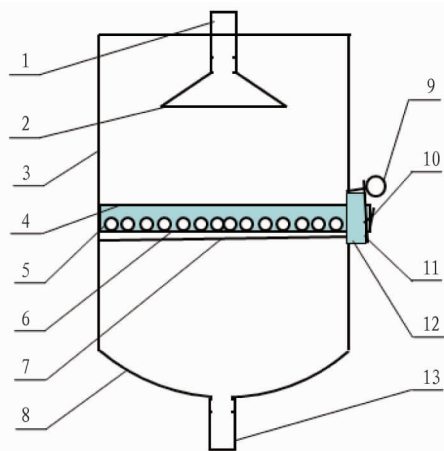
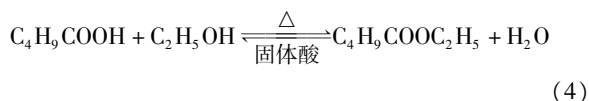
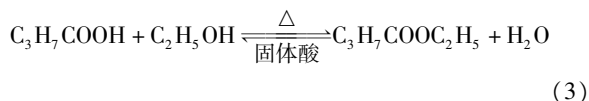
1.2.1 浓黄水的获取方法。将乙醇含量 4% 的 100 份黄水放入适当的开口容器中(该研究中在无特别说明时皆指体积份数)。按照表 1 所示的成分折算,体积份数 100 份黄水折合重量份数 99.071 1 份,其中含水 93.043 5 份。这样只需加入 0.1 份超强吸水树脂(重量份数)即可把 100 份黄水中的水分全部吸收。投入超强吸水树脂后,静置一段时间滤除吸水膨胀后的超强吸水树脂后得到滤液,然后将曝气头放入滤液中,并通入臭氧曝气,当观察到馏分中的黄色消退后停止曝气,脱色后的滤液以下称为浓黄水。

1.2.2 低沸点物质的提取方法。将 100 份浓黄水加入共沸精馏塔,精馏开始时,打开加热开关,注意不要使电流过大,以免设备突然剧烈受热而损坏,待塔釜温度达到 40.0 ℃ 时,开启塔身保温电路。当塔顶温度达到 20.8 ℃(乙醛的沸点)时,塔顶蒸汽经过塔顶冷凝器冷凝后流出来的馏分流到乙醛接收罐,当馏分开始减少,塔顶温度逐步升高时,说明天然乙醛已基本蒸完;此时,将馏分流出的阀门切换到甲酸乙酯接收罐的位置,再调整塔釜温度到 65.0 ℃,再次开启塔身保温电路。当塔顶温度达到 51.0 ℃ 时(甲醇的沸点 64.7 ℃,甲醇与甲酸乙酯的共沸点 51.0 ℃,甲醇与乙酸乙酯的共沸点 62.3 ℃,乙醇与甲酸乙酯的共沸点 54.23 ℃),塔顶蒸汽经过塔顶冷凝器冷凝后流出来的馏分主要是甲醇与天然甲酸乙酯的共沸物,当馏分开始减少,塔顶温度逐步升高时,说明天然甲酸乙酯已基本蒸完;此时,再将馏分流出的阀门切换到乙酸乙酯接收罐的位置,再将塔釜温度调整到 70.0 ℃,再次开启塔身保温电路,当塔顶温度升高到 62.3 ℃ 时,塔顶蒸汽经过塔顶冷凝器流出来的馏分主要是甲醇和天然乙酸乙酯的共沸物,当馏分再次开始减少,塔顶温度逐步升高时,说明天然乙酸乙酯已基本蒸完;然后将馏分流出的阀门切换到甲醇接收罐的位置,当塔顶温度升高到 64.7 ℃ 时,此时塔顶蒸汽经过塔顶冷凝器冷凝后流出来的馏分主要是甲醇,当馏分再次开始减少,塔顶温度逐步升高时,说明甲醇已基本蒸完。此时停止蒸馏,将共沸精馏塔塔釜内的液体放出,并输送到下道工序的带磁力搅拌的反应精馏装置。

1.2.3 甲酸乙酯和乙酸乙酯的纯化方法。在“1.2.2”中得到的二元共沸甲酸乙酯和乙酸乙酯中加入适量食品级 CaCl_2 ,二元共沸物中的 CH_3OH 和 CaCl_2 形成结晶状物质: $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{CH}_3\text{OH}$,然后经蒸馏去除结晶物后,收集馏分后得到纯净的甲酸乙酯和乙酸乙酯,具体 CaCl_2 的加入量,经计算可知:二元共沸天然甲酸乙酯中需要加入 CaCl_2 124.61 g/L;二元共沸天然乙酸乙酯中需要加入 CaCl_2 325.80 g/L。

1.2.4 酯类物质的制取方法。一次性将“1.2.2”共沸精馏后的塔釜釜液 97.739 5 份和 6 份超强固体酸一起输入到带磁力搅拌的反应精馏装置的塔釜中。此外,该研究为把酯化反应(1~5)生成的水及时去除,在填料反应精馏装置冷凝器的下方增设一只吸水罐,该吸水罐的结构如图 1 所示。反应

精馏装置加料、调整完毕后,打开磁力搅拌器及加热开关,注意不要使电流过大,以免设备突然剧烈受热而损坏。在全回流状态下将塔釜温度升高到 80.0 ℃ 时,开启塔身保温电路,并继续保持全回流状态,以使酯化反应充分进行。同时注意磁力搅拌器的转速恰好使固体酸悬浮于浓黄水中即可。在全回流的过程中,反应釜内的较高浓度的几种直链饱和脂肪酸与乙醇发生如下酯化反应:



注:1. 管一;2. 喷淋头;3. 罐体;4. 抽屉;5. 超强吸水树脂球;6. 带网孔的抽屉底板;7. 抽屉骨轨;8. 弧形灌底;9. 压紧装置;10. 拉手;11. 抽屉外挡板;12. 密封圈;13. 回流管

Note:1. tube 1;2. shower head;3. shell of tank;4. drawer;5. super-strong absorbent resin ball;6. drawer bottom plate with mesh;7. drawer slide;8. bottom of arc tank;9. compacting device;10. handle;11. drawer outside baffle;12. sealing ring;13. return pipe

图 1 吸水罐的结构

Fig. 1 Equipment structure diagram of water tank

在酯化反应进行时反应(1~5)生成的水、乙酸乙酯和反应物乙醇形成二元或三元共沸混合物(其中,乙醇、水和乙酸乙酯的共沸点 70.23 ℃;水和乙酸乙酯的共沸点 70.4 ℃)。当塔顶温度 70.4 ℃ 时,该共沸混合物的蒸汽在反应进行中会从塔顶不断地进入冷凝器,经冷凝器冷却后的冷凝液经管一和喷淋头喷淋到罐体内设置的放有超强吸水树脂球的抽屉上,冷凝液经超强吸水树脂球吸水后,经带网孔的抽屉底

板流淌到冷凝器下部的弧形罐底上,然后在弧形罐底上汇聚到回流管的上部,再经回流管回流到反应精馏装置。此外,当超强吸水树脂球吸水接近饱和时,需要快速更换超强吸水树脂球。这时松动压紧装置后拉动拉手,抽屉会沿着抽屉滑轨抽出,就可实现快速更换超强吸水树脂球;当抽屉推入时可通过压紧装置和密封圈将抽屉外挡板与罐体的外部压紧密封,以防止冷凝液外泄。冷凝液经该研究特别设置的吸水罐吸水后,即能把脱水后的共沸物(乙醇和乙酸乙酯)再回流到反应釜中,及时补充反应原料乙醇和带水剂乙酸乙酯,同时随着酯化反应的进行,不但会有越来越多的带水剂乙酸乙酯生成,同时随着回流的连续进行还会有更多的带水剂蒸发、回流再蒸发、再回流。最终,使得酯化反应(1~5)生成的水能全部及时被带水剂乙酸乙酯以共沸物的形式带出反应体系,促使反应(1~5)最大限度地向右进行。在以上反应进行时,当观察到塔顶温度 70.4 °C 时,无馏分继续流出,且塔顶温度逐渐升高时,说明酯化反应(1~5)基本达到了反应平衡状态。此时,停止搅拌和加热,待冷凝液全部回流后,滤出固体酸催化剂。滤出的液态物质是塔釜釜液,该塔釜釜液以下称为酯化液;滤出的固态物质是固体酸催化剂,该固体酸可以回收反复使用。另外,超强吸水树脂球经 150 °C 烘干后可以反复使用,只是需要添加部分新超强吸水树脂球,这是因为吸水膨胀后的超强吸水树脂即使烘干也只是脱除了大部分水分,尚含有部分水分的缘故。

1.2.5 以酯化液为原料获取 6 种纯酯的方法。酯化液进一步精馏还可以得到 6 种酯与乙醇的共沸物,即乙酸乙酯、丙酸乙酯、丁酸乙酯、戊酸乙酯、乳酸乙酯、己酸乙酯与乙醇的二元共沸物,然后仿照“1.2.3”所述的方法将共沸物中的乙醇除去,可得 6 种纯天然酯。

2 结果与分析

2.1 浓黄水的成分及用途

2.1.1 浓黄水的成分。100 份黄水经超强吸水树脂脱水后,得到了 7.066 7 份乙醇含量 56.7% 浓黄水。浓黄水中各种成分经气相色谱分析,其含量见表 1。由表 1 可以看到,黄水中影响白酒风味的 38 种化合物(水、乙醇和甲醇除外)皆被浓缩了 14.2 倍,其中己酸乙酯的浓度达到了 2 822.8 mg/L,其含量大大超过了优级浓香型白酒的水平。此外,三大酸即己酸、乙酸和丁酸的浓度分别达到了 122 047.7、92 684.8 和 40 228.7 mg/L。三大酸的含量是普通浓香型白酒的 165~242 倍(该研究皆以表 1 中的基酒作为普通浓香型白酒的代表)。其次每升该浓黄水中乙醇和主要的几种直链饱和脂肪酸的含量、摩尔数及醇与酸的摩尔比如表 2 所示。

由表 2 可知,浓黄水中乙醇与乙酸、丙酸、丁酸、戊酸、己酸的摩尔比分别为 6.3:1、40.4:1、21.3:1、178.9:1、9.2:1,乙醇的摩尔数与直链饱和脂肪酸的总摩尔数之比约为 2.9:1。也就是说以共沸精馏后的塔釜釜液为原料的酯化反应是乙醇过量的酯化反应。

2.1.2 浓黄水的用途。获取的浓黄水可以有以下 3 个方面的用途。

表 2 浓黄水中乙醇和几种主要直链饱和脂肪酸的摩尔数及其摩尔比
Table 2 Mole numbers and mole ratio of ethanol and several kinds of straight chain saturated fatty acid in dense yellow water

名称 Name	含量 Content g/L	摩尔含量 Molar content mol/L	乙醇与酸的 摩尔比 Molar ratio of ethanol to acid	分子量 Molecular weight
乙醇 ethanol	447.678 6	9.717 4	—	46.07
乙酸 acetic acid	92.684 8	1.543 5	6.3:1	60.05
丙酸 propionic acid	17.788 0	0.240 4	40.4:1	74.00
丁酸 butyrate	40.228 7	0.456 6	21.3:1	88.11
戊酸 Valerate	5.546 3	0.054 3	178.9:1	102.13
己酸 Caproic acid	122.047 7	1.050 7	9.2:1	116.16
酸的总摩尔数及摩尔比 Total molar number and molar ratio of acid		3.345 4	2.9:1	

2.1.2.1 液态法白酒的勾兑。可以直接作为白酒调味品,即向液态法白酒勾兑 1% 左右的浓黄水后,液态法白酒中三大酸的浓度达到普通固态法浓香型白酒的浓度,同时还增加了 38 种固态法白酒中含有的影响白酒风味的微量成分,进而使液态法白酒的风味也趋向固态法白酒。

2.1.2.2 提高固态法白酒的品质。向固态法白酒中勾兑 1% 左右的浓黄水,不但可以提高白酒中三大酸(己酸、乙酸和丁酸)的浓度为后续的白酒老熟提供物质基础(三大酸的含量增加 1 倍以上)。同时,还可以进一步提高 38 种影响白酒风味的微量成分的浓度。

2.1.2.3 制取或浓缩白酒调味品所需的酯类及其他物质。浓黄水在提取低沸点的乙醛、甲醇及甲酸乙酯、乙酸乙酯的共沸物后,还可作为制取己酸乙酯、乙酸乙酯和丁酸乙酯等酯类的原料。

2.2 低沸点馏分和二元共沸物纯化后剩余物的体积分数及成分

2.2.1 低沸点馏分的成分及体积份数。以上在“1.2.2”中获得的塔顶馏出物分别经体积计量和气相色谱检测结果如下:①20.8 °C 时塔顶馏出物。20.8 °C 时塔顶馏出物为乙醛,其体积份数约为 0.432 8 份,经核算浓黄水中含有的乙醛基本被全部蒸出。②51.0 °C 时塔顶馏出物。51.0 °C 时塔顶馏出物为甲醇和甲酸乙酯的二元共沸物,其体积份数为 0.269 4 份,其中甲醇、甲酸乙酯的质量含量分别为 15.98% 和 84.02%,该含量与《一些常用工业溶剂共沸物数据》一书中记载的共沸物组成比例十分相近^[17]。经核算,浓黄水中含有的甲酸乙酯基本被全部蒸出。③62.3 °C 时塔顶馏出物。62.3 °C 时塔顶馏出物为甲醇和乙酸乙酯的二元共沸物,其体积份数为 0.975 0 份,其中甲醇、乙酸乙酯的质量含量分别为 44.03% 和 55.97%,该含量与《一些常用工业溶剂共沸物数据》一书中记载的共沸物组成比例十分接近。经核算浓黄水中含有的乙酸乙酯基本被全部蒸出。④64.7 °C 时塔顶馏出物。64.7 °C 时塔顶馏出物为甲醇,其体积份数约为 0.597 9 份,包括甲酸乙酯、乙酸乙酯共沸蒸出的甲醇总计 1.092 8 份,经核算浓黄水中含有的甲醇基本被全部蒸出。

综上所述,100 份浓黄水经共沸精馏,蒸馏出了如下物

质:0.432 8 份乙醛、0.269 4 份二元共沸甲酸乙酯、0.975 0 份二元共沸乙酸乙酯和 0.597 9 份甲醇,总计蒸出了 2.260 5 份馏分。

2.2.2 二元共沸物纯化后剩余物的体积份数。100 份浓黄水共沸精馏获得的二元共沸物除甲醇后可以得到:0.220 7 份的天然甲酸乙酯和 0.514 2 份的天然乙酸乙酯。

2.3 酯化液的体积份数及成分 酯化液的体积份数为 92.094 8 份,酯化液中各种有机物的含量列于表 1 中,其中乙酸乙酯、丙酸乙酯、丁酸乙酯、戊酸乙酯、乳酸乙酯、己酸乙酯和乙醇的质量含量分别为 16.86%、2.61%、6.39%、0.39%、8.89%、18.74% 和 38.62%。

2.4 从浓黄水中获得的各种物质的量 综上所述,100 份浓黄水经过共沸精馏、纯化及反应精馏得到了下列稀缺天然化合物:天然乙醛 0.432 8 份;天然甲酸乙酯 0.220 7 份;天然乙酸乙酯 0.514 2 份;天然甲醇 0.597 9 份;酯化液 92.094 8 份。其中含纯合成天然己酸乙酯 18.261 0 份,含总酯 50.503 1 份(酯的体积份数简单累加)。

以上这 5 种“天然”物质中除甲醇因对人体有害不能作为白酒的调味品外,其余 4 种物质皆是优良的白酒调味品。以下为方便起见,将除甲醇以外的其他 4 种物质统称为白酒调味品。

2.5 浓黄水中酸的转化率 在以上酯化反应中,经核算:乙酸、丙酸、丁酸、戊酸和己酸的酯化转化率分别为 96.8%、83.1%、92.2%、43.3% 和 94.7%,从酸的转化率来看,除戊酸因反应底物中浓度过低,其酯化转化率低于 45% 外,其他几种酸的酯化反应的转化率皆大于 83%。综合考察以上酯化反应,说明该研究在“1.2.4”中设定的酯化反应温度适宜、工艺路线合理,使用的固体酸催化效果优良。

2.6 酯化液中主要物质的含量及用途

2.6.1 酯化液中主要物质的含量。从表 1 中还可以看出,酯化液中对调节酒体风味起到重要作用的乙酸乙酯、丙酸乙酯、丁酸乙酯、戊酸乙酯、乳酸乙酯和己酸乙酯的含量分别高达 142 942.4、22 152.1、54 205.3、3 323.9、75 395.8 和 158 870.9 mg/L,其中曲酒类香精中用量最大的己酸乙酯的含量是乳酸乙酯的 2.11 倍,是普通浓香型白酒的 138 倍。除此以外还含有 28 种影响白酒风味的有机成分(乙醇和甲醇除外),由此可以看出,如果用该酯化液勾兑普通浓香型白酒时不但会大大增加 6 种酯的含量,而且还能调整乳酸乙酯和己酸乙酯的比例关系。

2.6.2 以上酯化反应中需放入吸水罐中超强吸水树脂球的量。假设 100 份的浓黄水中的 5 种直链饱和脂肪酸全部与乙醇发生酯化反应,可根据有关化学方程计算得到生成水量为 6.046 5 份。如假设超强吸水树脂球的吸水比为 1:1 000,那么在 100 份浓黄水酯化反应生成的水,有 0.007 份超强吸水树脂球就足以把全部水吸收。

2.7 以上获得低沸点馏分及酯化液的用途

2.7.1 液态法白酒的勾兑。可根据调酒师的要求,通过向液态法白酒中勾兑适量的白酒调味品的办法,使液态法白酒

中增加 38 种固态法白酒中固有的影响白酒风味的微量成分,进而使液态法白酒的风味也趋向固态法白酒。

2.7.2 提高固态法白酒的品质。向固态法基酒中勾兑 1% 的酯化液,经勾兑后获得的优级酒中各种化学物质的含量如表 1 所示。由表 1 可以看到,勾兑前,其乳酸乙酯和己酸乙酯的含量分别为 1 299.9 和 1 146.7 mg/L,勾兑后其含量分别达到 2 040.9 和 2 723.9 mg/L,且乳酸乙酯:己酸乙酯的比例也由 1.13:1 变为 0.75:1 完全达到了优级酒的要求。经过以上的勾兑不但可以使普通白酒达到优级浓香型白酒对己酸乙酯的浓度要求,同时还可以调低乳酸乙酯和己酸乙酯的比例(一般的固态法白酒中,乳酸乙酯的浓度通常大于己酸乙酯)。此外,浓香型白酒中含有的影响白酒风味的 48 种物质的浓度有 37 种得到不同程度的提高,特别是乙酸乙酯、丙酸乙酯、丁酸乙酯、戊酸乙酯和己酸乙酯的浓度得到了大幅度的提高。

因为 100 份黄水可以浓缩 7.066 7 份浓黄水,每 100 份浓黄水可制取 92.094 8 份酯化液,1 份酯化液可以把 100 份基酒勾兑成为优级酒,所以 1 份黄水制取的酯化液可以把 6.5 份普通浓香型白酒勾兑成优级浓香型白酒,因此黄水具有很好的回收利用价值。此外,可以根据调酒师的要求适量加入其他 3 种白酒调味品,酒体会变得更加丰满。

2.7.3 为其他食品工业提供香料。以上得到的天然甲酸乙酯和乙酸乙酯可以作为高级天然调味品,添加到高级食品(包括高级酒)中以改变食品的香味。

2.8 酯化反应获得的 6 种纯酯的用途 酯化反应获得的 6 种纯酯,即乙酸乙酯、丙酸乙酯、丁酸乙酯、戊酸乙酯、乳酸乙酯和己酸乙酯在食品工业是重要调味品,用在白酒的调味方面会使调酒师更加容易操控添加量。

2.9 其他 一方面,因该研究所用的主要原料黄水是酒酯在窖池中发酵产酒时伴生而成,也可以说黄水是固态法白酒的孪生兄弟;另一方面,因该研究在以黄水浓缩制成的浓黄水为原料,提取或酯化反应制取白酒调味品的过程中,虽然添加了食用 CaCl_2 、超强吸水树脂或固体酸,但该研究的工艺方法也保证了这 3 种物质不会被带入最终制品白酒调味品中。还因为在白酒调味品的整个制取过程中,即使酯化反应也是由纯天然发酵产生的直链饱和脂肪酸和发酵产物乙醇为原料制取的酯(这与现今绝大多数以化学法制取的己酸为原料与乙醇酯化制取己酸乙酯的方法不同),其他步骤完全是物理方法,因此用该研究制得的白酒调味品是安全的、且制取过程中不会带入任何化学品的纯天然制品,所以该研究以黄水为原料制取的白酒调味品,用来勾兑白酒时更接近于天然制品,更容易被消费者接受。

3 结论

该研究通过黄水浓缩、共沸蒸馏、共沸精馏及催化酯化的方法从黄水中获得的浓黄水、天然乙醛、甲酸乙酯、乙酸乙酯和酯化液皆是优良的白酒调味品,也是众多白酒厂稀缺的天然白酒调味品。1 份黄水中的提取物可以使约 6.5 份的普通浓香型白酒升级为优级浓香型白酒,从而既打通了白酒行

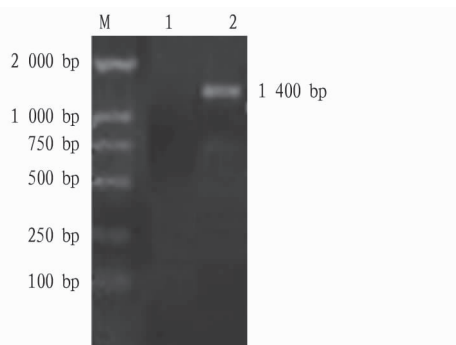
并将其转化到大肠杆菌的感受态中。挑取单菌落,接种于 LB 液体培养基中,置于摇床上,37 ℃ 下培养 24 h,将菌液分装到 2 个 1.5 mL 的离心管中,送到测序公司进行 16S rRNA 双向测序,并将测序结果在 NCBI 网站进行 BLAST 比对,确定致病菌。

1.8 药敏试验与耐药性分析 致病菌接种于血液琼脂培养基后,将药敏纸片分别贴于平皿中,37 ℃ 下培养 24 h,测量抑菌环直径大小,根据检测标准判定结果。

2 结果与分析

2.1 细菌分离结果 菌株在血液琼脂培养基上形成光滑、湿润、乳白色不透明的小菌落,在 LB 液体培养基中生长较好,试管生成黏性沉淀物,镜检发现该致病菌为革兰氏阳性球菌,呈葡萄状排列。

2.2 PCR 扩增结果 经过 PCR 扩增,获得 1 条 1 400 bp 左右的条带(图 1)。



注: M. Marker; 1. 阴性对照; 2. 分离菌

Note: M. Marker; 1. Negative control; 2. Isolated bacteria

图 1 PCR 扩增结果

Fig. 1 PCR amplification results

2.3 序列分析结果 通过将菌体的测序结果与 GenBank 数据库进行 Blast 对比发现,致病菌与产色葡萄球菌部分序列同源性达到 99%,因此可确定该致病菌为产色葡萄球菌。

2.4 药敏试验结果 药敏结果表明,分离菌对环丙沙星和四环素高度敏感,对链霉素、红霉素、阿米卡星中度敏感,对多黏菌素-B、青霉素、克林霉素和诺氟沙星等不敏感。

3 结论与讨论

基于 16S rRNA 在鉴定细菌种属的可靠性^[7]与其序列高度保守的特点,笔者对致病菌株进行了 16S rRNA 鉴定,发现与产色葡萄球菌的同源性达到 99%,由此确定该致病菌为产色葡萄球菌。

近年来,关于条件性致病菌的报道日益增多,这与饲料中添加抗生素与使用抗生素密切相关。该试验中分离到的产色葡萄球菌是一株多重耐药菌,对环丙沙星和四环素高度敏感,对青霉素和克林霉素等存在耐药性。

产色葡萄球菌是引起奶牛亚临床乳房炎的高流行致病菌,已明确其对体细胞数量产生影响,但有关该菌及抗菌药物敏感性的研究报道不多。卢天舒等^[8]研究发现凝固酶阴性葡萄球菌的主要致病机理与溶血素和细菌胞壁外的黏液物质有关,细菌胞壁外的黏液物质在细菌黏附、抗吞噬和抵抗宿主免疫防御机能方面起重要作用。然而,目前产色葡萄球菌的致病机理尚不明确。笔者从患乳房炎牛乳汁中分离致病菌,经鉴定确定为产色葡萄球菌,可为确定乳房炎的病原及治疗方法提供新思路。

参考文献

- [1] DEMELASH B, ETANA D, FEKADU B. Prevalence and risk factors of mastitis in lactating dairy cows in southern ethiopia [J]. Appl Res Vet Med, 2005, 3: 189-198.
- [2] GILLESPIE B E, HEADRICK S I, BOONYAYATRA S, et al. Prevalence and persistence of coagulase-negative *Staphylococcus* species in three dairy research herds [J]. Veterinary microbiology, 2009, 134(1/2): 65-72.
- [3] 赵德军, 张碧霞, 曹雁, 等. 乳腺分泌物中检出产色葡萄球菌 1 例 [J]. 西南军医, 2007, 9(6): 36.
- [4] SAWANT A A, GILLESPIE B E, OLIVE S P, et al. Antimicrobial susceptibility of coagulase-negative *Staphylococcus* species isolated from bovine milk [J]. Veterinary microbiology, 2009, 134(1/2): 73-81.
- [5] LARS O A, PETRENER A, LISE D, et al. Exudative epidermitis in pigs caused by toxigenic *Staphylococcus chromogenes* [J]. Veterinary microbiology, 2005, 105(3/4): 291-300.
- [6] FRANK J A, REICH C I, SHARM S, et al. Critical evaluation of two primers commonly used for amplification of bacterial 16S rRNA genes [J]. Appl Environ Microbiol, 2008, 74(8): 2461-2470.
- [7] 周永运, 戎建荣, 白雪梅, 等. 16S rRNA 基因序列分析用于诊断病原性细菌感染初步研究 [J]. 中国人兽共患病学报, 2006, 22(7): 639-642.
- [8] 卢天舒, 关靖宇, 安春丽. 凝固酶阴性葡萄球菌临床流行及其耐药性研究现状 [J]. 临床军医杂志, 2010, 38(3): 451-453.
- [9] 王尧, 胡靖, 胥思霞, 等. 合成己酸乙酯脂肪酶产生菌的产酶条件优化及其催化生产香醋液研究 [J]. 酿酒科技, 2013(5): 11-17.
- [10] 马娅, 刘军峰, 邓利, 等. 固定化脂肪酶 *Candida* sp 99-125 催化合成己酸乙酯 [J]. 化学反应工程与工艺, 2011, 27(4): 369-373.
- [11] 曾家豫, 周兴辉, 张继, 等. 有机介质中酶催化合成己酸乙酯的研究 [J]. 食品科学, 2009, 30(6): 123-127.
- [12] 魏林娟, 许志国, 刘蓉蓉, 等. 非水相酶促合成己酸乙酯的研究 [J]. 中国酿造, 2001, 20(6): 20-22.
- [13] 龚文昌. 关于白酒生产改革中的一点看法 [J]. 中国酒, 1996(1): 1-3.
- [14] 王媚, 傅小红, 冯学愚, 等. 不同预处理方式对气相色谱检测黄水挥发性组分影响的研究 [J]. 食品与发酵科技, 2015, 51(1): 101-106.
- [15] 杨瑞, 周江. 白酒生产副产物黄水及其开发利用现状 [J]. 酿酒科技, 2008(3): 90-92.
- [16] 姚琪, 涂向勇, 姚继承. 酿酒副产物的综合利用新途径 [J]. 酿酒, 2009, 36(6): 69-72.
- [17] 邹新禧. 超强吸水剂 [M]. 2 版. 北京: 化学工业出版社, 2002: 261-265.
- [18] 上海化学工业设计院. 一些常用工业溶剂共沸物数据 [M]. 上海: 上海人民出版社, 1979.

(上接第 111 页)

业获取天然白酒调味品的瓶颈,破解了长久困扰该行业的生产难题;同时也解决了废弃黄水的处理、处置的难题。

参考文献

- [1] 李河, 张宿义, 敖宗华, 等. 浓香型白酒酯化液的研究进展 [J]. 中国酿造, 2016, 35(8): 5-8.
- [2] 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. 浓香型白酒: GB/T 10781.1—2006 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2006.
- [3] 曹健君. 提高液态法白酒质量的措施 [J]. 酿酒科技, 1996(5): 21-24.
- [4] 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. 液态法白酒: GB/T 20821—2007 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2007.
- [5] 杨官荣, 黄志瑜. 白酒入口甜、回味苦的产生原因及解决办法 [J]. 酿酒, 2009, 36(5): 24-27.
- [6] 李大和. 提高新型白酒质量的技术关键 [J]. 酿酒科技, 2005(6): 21-27.
- [7] 张继影, 张倩. 新型白酒及影响新型白酒质量的主要因素 [J]. 酿酒科