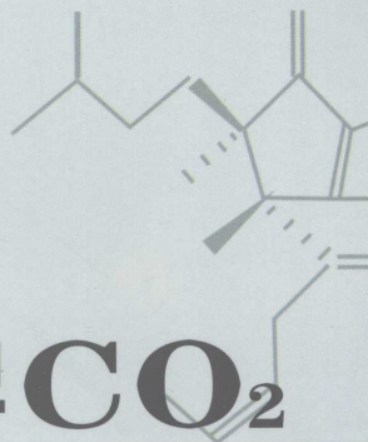


PIJIUHUA CHAOLINJIE CO₂
CUIQUFENLIU JISHU



啤酒花

超临界CO₂ 萃取分馏技术

朱恩俊 著

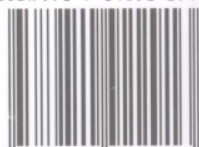
西北农林科技大学出版社

责任编辑 韩 燕
封面设计 王 祚

啤酒花超临界CO₂萃取分馏技术

PIJIUHUA CHAOLINJIE CO₂ CUIQUFENLIU JISHU

ISBN 978-7-81092-291-3



9 787810 922913 >

定价: 18.00元

本著作由南京财经大学学术著作出版基金资助

啤酒花超临界 CO₂ 萃取分馏技术

朱恩俊 著

西北农林科技大学出版社

内 容 提 要

本书以啤酒花为研究对象,详细介绍了超临界 CO₂ 萃取技术的研究思路和实验方法。主要内容包括:超临界 CO₂ 萃取分离技术简介;酒花浸膏国内外生产技术现状评述;固态物料超临界流体萃取模型;酒花浸膏液态 CO₂ 萃取及应用试验研究;液态 CO₂ 分馏酒花有效成分试验研究;液态 CO₂ 萃取酒花浸膏经济效益目标规划等。本书内容丰富、全面,涵盖面广,实用性强,具有非常强的参考价值和实践指导意义,书中所阐述的原理和方法适用于不同研究对象的超临界(液态) CO₂ 萃取技术研究,既可供化工、食品、制药、酿造等相关专业的大学生、研究生及高校教师、科研院所科研人员等阅读参考,也可作为企业科技人员和从事超临界 CO₂ 萃取技术研究、设计和生产的专业技术人员的案头资料。

图书在版编目(CIP)数据

啤酒花超临界 CO₂ 萃取分馏技术/朱恩俊著. —杨凌:西北农林科技大学出版社, 2007

ISBN 978-7-81092-291-3

I.啤... II.朱... III.啤酒花—超临界—二氧化碳—萃取 IV.TS262.5

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2007)第 132974 号

啤酒花超临界 CO₂ 萃取分馏技术

朱恩俊 著

出版发行	西北农林科技大学出版社		
地 址	陕西杨凌杨武路 3 号	邮 编:	712100
电 话	总编室: 029—87093105	发行部:	87093302
电子邮箱	press0809@163.com		
印 刷	西北农林科技大学印刷厂		
版 次	2007 年 9 月第 1 版		
印 次	2007 年 9 月第 1 次		
开 本	787mm×960mm	1/16	
印 张	7.5		
字 数	165 千字		

ISBN 978-7-81092-291-3

定价: 18.00 元

本书如有印装质量问题,请与本社联系

序

随着我国城乡居民生活的不断改善，啤酒作为一种低酒精度的营养性饮料，其消费市场必将进一步扩大。业内人士表示，尽管中国啤酒产量目前已跃居世界第一，人均消费量也已接近世界人均啤酒消费水平 26 升，但与啤酒消费水平较高的国家相比差距仍然很大，如消费大国捷克、美国和德国，啤酒人均年消费量高达 196 升、154 升和 132 升。因此，国外啤酒巨头看中了中国这个巨大的市场空间，不遗余力地扩大在中国的势力范围，目前世界前 10 名的啤酒大鳄都已涉足中国市场。我国大大小小的啤酒制造企业正致力于研究如何提高啤酒的品质，以牢牢占据我国这一巨大的啤酒消费市场。随后几年，中国将朝着由“世界第一啤酒生产大国”向“世界啤酒生产强国”的宏伟目标迈进。为此，中国酒花的深加工尤其是采用超临界 CO₂ 萃取技术研发酒花制品就成为开发和研究的热点。

啤酒花（简称酒花）是啤酒工业的重要原料之一，它不仅能赋予啤酒爽口的苦味和清新的酒花香气，还有一定的防腐及澄清麦汁的作用。我国是啤酒生产和消费大国，中国啤酒产量在持续 9 年居世界第二位后，于 2002 年以 2 387 万吨的产量首次超过美国，成为“世界第一啤酒生产大国”，2003 年、2004 年、2005 年和 2006 年中国啤酒产量分别为 2 540 万吨、2 910 万吨、3 189 万吨和 3 515 万吨，连续五年稳居世界第一，成为名副其实的啤酒生产大国。

近年来,超临界流体技术已由理论研究向工业应用方向发展。超临界 CO_2 流体萃取技术是国际上近三十年来广泛研究的化工分离新技术,与有机溶剂萃取法相比,具有许多后者无法比拟的优点,为生物资源有效成分的提取、分离开辟了一条崭新的途径。将采用该技术制备的 CO_2 酒花浸膏应用于啤酒生产,不仅能有效提高啤酒的品质,还可大大提高酒花的利用率,是啤酒工业的发展趋势。随着啤酒工业的发展,国内外使用 CO_2 酒花浸膏取代传统酒花制品的啤酒企业已越来越多,然而所使用的 CO_2 酒花浸膏和其他产品均为国外生产。我国从事相关研究工作的科研单位不多。本著作的选题对超临界 CO_2 萃取技术的产业化和 CO_2 酒花浸膏的国产化具有重大意义。

本书是笔者结合该领域的最新动态和笔者近几年的研究成果,倾力完成的理论和实践著作。由于著者水平有限,书中难免还存在一些不妥之处,殷切希望广大读者批评指正。

本书的研究工作得以完成,得到了多方面的支持和帮助。江苏大学食品与生物工程学院和南京财经大学食品科学与工程学院的全体教师为作者提供了良好的工作环境以及和谐的研究气氛;江苏省南通市华安超临界萃取有限公司(邮编:226681;网址:<http://www.hua-an.com>或<http://www.haclj.com>;地址:江苏省海安县沙岗镇沙娄路1号)金雪松和金玉松两位董事长为本研究所用试验装置提供了友好的协助;本书的出版还得到了南京财经大学科研处全体同仁的支持和帮助。在此一并表示诚挚的谢意!

目 录

第一章 概 述

1.1 啤酒花	(1)
1.1.1 酒花的植物学性状	(1)
1.1.2 酒花的化学成分及其作用	(3)
1.1.3 酒花在啤酒工业中的应用	(7)
1.1.4 酒花的加工制品	(10)
1.2 超临界 CO ₂ 萃取分离技术	(14)
1.2.1 超临界流体萃取的基本原理	(14)
1.2.2 超临界 CO ₂ 萃取的特点	(16)
1.2.3 超临界 CO ₂ 精馏技术	(17)
1.2.4 超临界 CO ₂ 色谱技术	(17)
1.3 酒花浸膏国内外生产技术现状	(18)
1.3.1 有机溶剂萃取法	(19)
1.3.2 超临界(液态) CO ₂ 萃取法	(19)
1.3.3 超临界(液态) CO ₂ 萃取相关方法	(22)
1.3.4 酒花浸膏的分馏纯化	(23)
1.4 本书研究工作的意义及主要研究内容	(25)
1.4.1 开发国产液态 CO ₂ 酒花制品的意义	(25)
1.4.2 选题依据	(26)
1.4.3 主要研究内容	(27)

第二章 固态物料超临界流体萃取模型

2.1 萃取机理分析.....	(28)
2.1.1 常规流体萃取机理.....	(29)
2.1.2 超临界流体缔合萃取机理.....	(30)
2.1.3 缔合萃取历程的步骤.....	(31)
2.2 萃取模型的提出及假设.....	(32)
2.3 萃取模型的建立.....	(33)
2.3.1 流体滞流膜层内的传质.....	(33)
2.3.2 固态萃余物层内的传质.....	(34)
2.3.3 萃取界面上的缔合.....	(34)
2.4 萃取模型的求解.....	(35)
2.4.1 固态萃余物层内的浓度分布.....	(35)
2.4.2 宏观萃取速率.....	(36)
2.4.3 萃取率与萃取时间的关系.....	(37)
2.5 萃取模型的修正及应用.....	(39)
2.5.1 与常见传质问题的相似性.....	(39)
2.5.2 非球形固态物料颗粒的当量化.....	(40)
2.5.3 非球形颗粒的面积当量球体.....	(41)
2.5.4 圆柱体的面积当量球体.....	(42)
2.6 萃取模型的验证.....	(42)
2.6.1 直接验证法.....	(43)
2.6.2 间接验证法.....	(44)
2.7 本章小结.....	(44)

第三章 啤酒花浸膏液态 CO₂ 萃取及应用试验

3.1 引言.....	(45)
3.2 酒花浸膏在超临界和液态 CO ₂ 中的溶解度测定.....	(46)
3.2.1 测定目的.....	(46)

3.2.2	测定装置和材料	(46)
3.2.3	测定方法	(47)
3.2.4	结果分析与讨论	(48)
3.3	酒花原料对液态 CO ₂ 萃取效果的影响	(50)
3.3.1	试验装置	(50)
3.3.2	试验设计	(50)
3.3.3	结果分析与讨论	(51)
3.4	液态 CO ₂ 相对流量对萃取效果的影响	(54)
3.4.1	试验目的	(54)
3.4.2	试验装置	(55)
3.4.3	试验条件	(55)
3.4.4	结果分析与讨论	(55)
3.5	酒花浸膏的啤酒发酵试验	(59)
3.5.1	试验目的	(59)
3.5.2	试验方法	(60)
3.5.3	结果分析与讨论	(61)
3.6	本章小结	(62)

第四章 液态 CO₂ 分馏啤酒花有效成分试验

4.1	引言	(63)
4.2	液态 CO ₂ 萃取历程对酒花浸膏组成的影响	(64)
4.2.1	试验装置、材料和方法	(65)
4.2.2	结果分析与讨论	(65)
4.3	采用二级分离工艺分馏酒花有效成分试验	(67)
4.3.1	试验装置、材料和方法	(68)
4.3.2	结果分析与讨论	(68)
4.4	酒花浸膏有效成分的薄层色谱分离	(70)
4.4.1	制板	(70)

4.4.2	样品溶液制备及点样	(71)
4.4.3	展开及显色	(71)
4.4.4	薄层色谱图	(71)
4.5	液态 CO ₂ 柱色谱分离酒花浸膏有效成分试验	(72)
4.5.1	高效液相色谱技术	(73)
4.5.2	液态 CO ₂ 柱色谱系统的建立	(74)
4.5.3	酒花萃余物作为色谱固定相的生物学基础	(78)
4.5.4	液态 CO ₂ 柱色谱分离试验	(88)
4.6	本章小结	(98)
第五章 液态 CO₂ 萃取啤酒花浸膏经济效益目标规划		
5.1	引言	(99)
5.2	目标分析与目标规划模型	(99)
5.2.1	目标分析	(99)
5.2.2	目标规划数学模型	(100)
5.3	目标函数的构造	(101)
5.4	约束条件的确定	(103)
5.4.1	流量、得率与时间三者的关系	(103)
5.4.2	流量与功耗之间的关系	(104)
5.5	目标规划求解	(106)
5.6	本章小结	(106)
总 结		(107)
附 录 分光光度法测定 α-酸和 β-酸的含量		(109)

第一章 概述

啤酒是一种低酒精度饮料，具有较高的营养价值。啤酒花（简称酒花）是啤酒工业的重要原料之一，它能赋予啤酒爽口的苦味和清新的酒花香气，同时也有一定的防腐及澄清麦汁的作用。

超临界（液态） CO_2 萃取技术是国际上近三十年来广泛应用的化工分离新技术，与有机溶剂萃取法相比，有着许多后者无法比拟的优点，同时也为生物资源有效成分的提取、分离开辟了一条崭新的途径。将采用该技术制备的 CO_2 酒花浸膏应用于啤酒酿造，不仅能有效提高啤酒的品质，而且还可大大提高酒花利用率，是啤酒工业的发展趋势。

1.1 啤酒花

1.1.1 酒花的植物学性状

酒花的学名是蛇麻（*Humulus Lupulus* L.），又称忽布（Hop）、蛇麻花、野酒花、酵母花、香蛇麻、唐草花等，为桑科葎草属多年生宿根蔓性攀缘草本植物。其地上茎每年更替一次，茎长可达 10 m，摘花后逐渐枯萎，其根深入土壤 1~3 m，可生存 20~30 a 之久。酒花雌雄异株，酿造上所用的均为雌花。雌花球果为绿色或黄绿色，呈松果状，长约 3~6 cm，有 30~50 个花片被覆花轴上（如图 1-1 所示）。在花片基部的正、反面，披有很多金黄色颗粒，俗称“花粉”，实际上并不是真正的花粉而是花腺体，叫蛇麻腺。蛇麻腺由多个细胞所组成，呈杯状，当酒花发育成熟时，蛇麻腺所分泌的黏稠性胶状物（主要是酒

花树脂及酒花油) 逐渐积累在蛇麻腺杯状体内侧, 直至形成高高隆起的外形, 如同餐具中盛得满满的米饭。该分泌物正是啤酒酿造所需要的重要成分。笔者用 JXA-840A 电子探针扫描电子显微镜拍摄到的蛇麻腺外观如图 1-2 所示。酒花的雄花球果较小, 为白色, 无酿造价值。

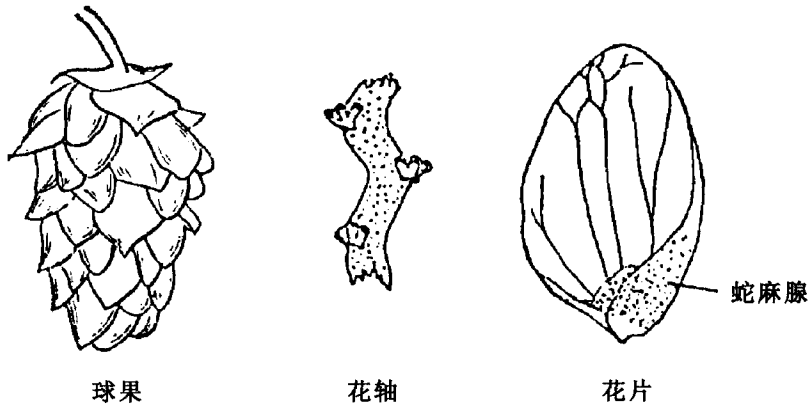


图 1-1 雌性酒花

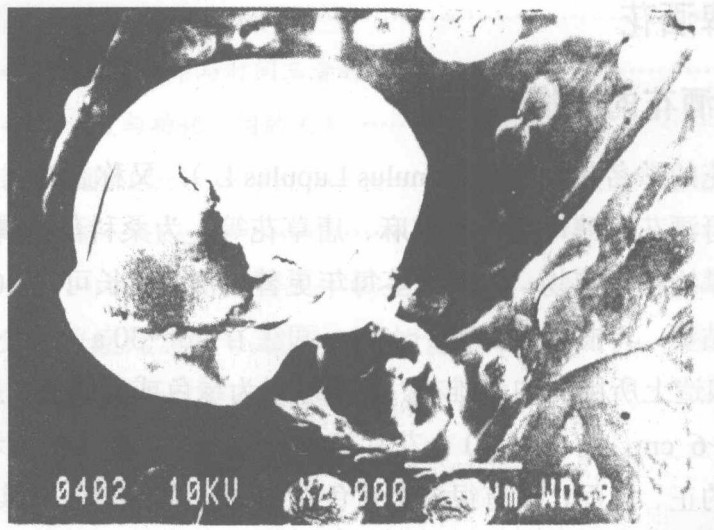


图 1-2 酒花蛇麻腺表面观 (×2 000)

1.1.2 酒花的化学成分及其作用

1.1.2.1 干燥酒花的化学成分

啤酒工业所用的酒花或酒花制品首先必须经过干燥处理，干燥酒花的一般化学成分如表 1-1 所示。在酒花的化学成分中，对啤酒酿造具有特殊意义的有三类物质，即酒花树脂、酒花油和多酚物质，其他化学成分对酿造意义不大。

表 1-1 干燥酒花的化学成分

成 分	含 量 (%)
水分	8~12
总树脂	14~18
酒花油	0.3~2.0
多酚物质	2~7
糖类	1.5~2.5
果胶	1.5~2.5
氨基酸	0.1 左右
粗蛋白质	13~16
脂肪、蜡质	2~4
无机盐	7~9
纤维素、木质素	35~40

1.1.2.2 酒花树脂的化学成分及作用

(1) 酒花树脂的化学成分 酒花树脂是酒花蛇麻腺的分泌物之一，成分非常复杂，至今还不能全部定性。目前一般是按照欧洲啤酒酿造协会 (European Brewery Convention, 简称 EBC) 酒花委员会 1969 年的意见，根据在不同有机溶剂中的溶解度来划分，其命名和成分如表 1-2 所示。

表 1-2 酒花树脂的命名及成分

名 称	命 名	成 分
总树脂	指酒花能溶于冷甲醇和乙醚的部分	α -酸、 β -酸、未定性软树脂和硬树脂
软树脂	指总树脂中能溶于正己烷的部分	α -酸、 β -酸和未定性软树脂
硬树脂	指总树脂中不溶于正己烷的部分	(未定性)
α -酸	指软树脂中遇醋酸铅溶液形成铅盐沉淀的部分	葎草酮、合葎草酮和加葎草酮等
β -物质	指软树脂中遇醋酸铅溶液不形成沉淀的部分	β -酸和未定性软树脂
β -酸	指 β -物质中已定性部分	蛇麻酮、合蛇麻酮和加蛇麻酮等
未定性软树脂	指 β -物质减去 β -酸后的未定性部分	(未定性)

上述酒花树脂的成分如图 1-3 图解所示。

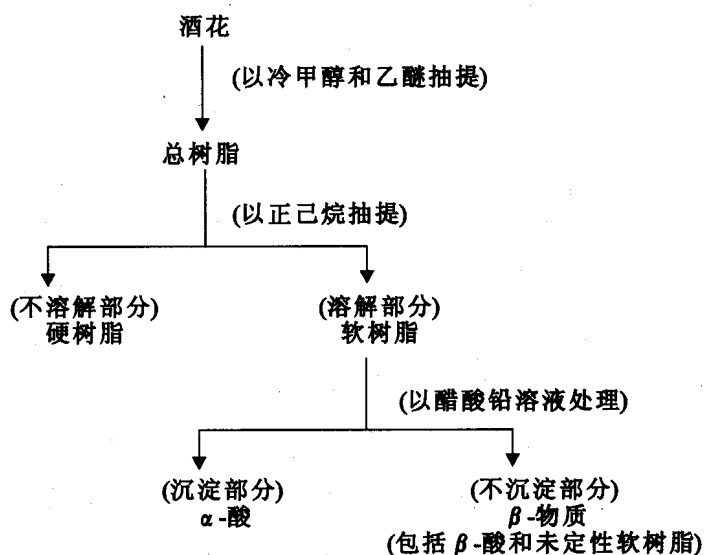


图 1-3 酒花树脂的成分图解

(2) α -酸和 β -酸的化学结构 α -酸和 β -酸是酒花树脂中已定性的两类树脂成分, 两者均为多种结构类似的同类异构物的混合物。它们的化学结构如图 1-4 所示。 α -酸和 β -酸的主要同类异构物如表 1-3 所示。

表 1-3 α -酸和 β -酸的主要同类异构物

树脂 种类	树脂名称	酰基结构	分子式	分子量
α -酸	葎草酮 (humulone)	$-\text{COCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	$\text{C}_{21}\text{H}_{30}\text{O}_5$	362
	合葎草酮 (cohumulone)	$-\text{COCH}(\text{CH}_3)_2$	$\text{C}_{20}\text{H}_{28}\text{O}_5$	348
	加葎草酮 (adhumulone)	$-\text{COCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_3$	$\text{C}_{21}\text{H}_{30}\text{O}_5$	362
	后葎草酮 (posthumulone)	$-\text{COCH}_2\text{CH}_3$	$\text{C}_{19}\text{H}_{26}\text{O}_5$	334
	前葎草酮 (prehumulone)	$-\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	$\text{C}_{22}\text{H}_{32}\text{O}_5$	376
β -酸	蛇麻酮 (lupulone)	$-\text{COCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	$\text{C}_{26}\text{H}_{38}\text{O}_4$	414
	合蛇麻酮 (colupulone)	$-\text{COCH}(\text{CH}_3)_2$	$\text{C}_{25}\text{H}_{36}\text{O}_4$	400
	加蛇麻酮 (adlupulone)	$-\text{COCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_3$	$\text{C}_{26}\text{H}_{38}\text{O}_4$	414

(3) α -酸和 β -酸的性质与作用 酒花中 α -酸的含量因品种而异, 干燥酒花的 α -酸含量为 3%~12%。 α -酸含量的高低是衡量酒花质量的重要标准, 国际上常以每公顷地收获多少千克 α -酸来反映产率。在 α -酸的同类异构物中, 葎草酮和合葎草酮所占的比例最高, 其次是加葎草酮, 而前葎草酮和后葎草酮一般仅有微量存在。葎草酮呈菱形结晶, 浅黄色, 熔点为 65~66.5 $^{\circ}\text{C}$, 在 0 $^{\circ}\text{C}$ 左右相当稳定, 在紫外光下呈现柠檬黄色的荧光, 易溶于乙醚、石油醚、己烷、甲醇等有机溶剂。

α -酸不具备羧基, 但因具有烯醇基而呈弱酸性。 α -酸在冷水中的溶解度很小, 也仅微溶于沸水, 故在麦汁中的溶解度也不大, 且随 pH 值不同有较大差异。 α -酸在加热、稀碱或光照条件下易发生异构化反

应生成异- α -酸, 异- α -酸具有强烈的苦味, 溶解度也比 α -酸大得多, 啤酒中的苦味和防腐力主要来自异- α -酸。这正是为何要将酒花添加于煮沸的麦汁中的原因。

一般来说, 干燥酒花中 β -酸的含量比 α -酸含量低, 苦味、防腐力及在水中的溶解度也均不及 α -酸大。 β -酸同样呈弱酸性, 在 β -酸的同类异构物中, 蛇麻酮呈白色针状或柱状结晶, 熔点为 92~94 °C, 在空气中的稳定性小于葎草酮, 易溶于甲醇、乙醇、己烷、异辛烷等有机溶剂。

α -酸和 β -酸可认为是醌的衍生物, 故性质活泼, 易被氧化或还原。酒花在干燥和贮藏期间, 部分 α -酸和 β -酸会不断被氧化, 失去原有的结晶结构, 变为无定形体软树脂。 α -酸的氧化物不具有苦味, 但具有使泡沫稳定的性质; β -酸的氧化物 (hulupone) 具有细致而强烈的苦味, 以此可以补偿 α -酸因氧化而损失的苦味。

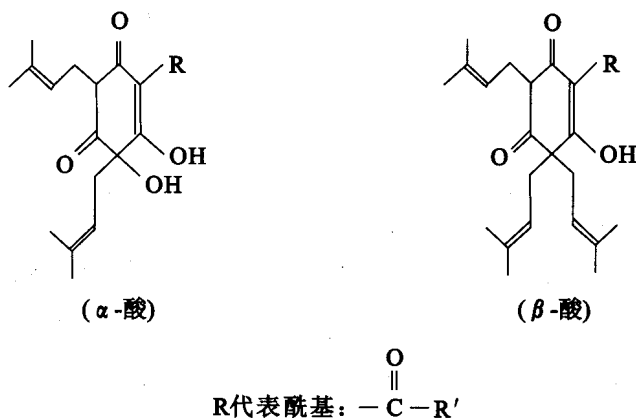


图 1-4 α -酸和 β -酸的化学结构

1.1.2.3 酒花油的化学成分及作用

酒花油是酒花蛇麻腺的另一分泌物, 干燥酒花约含有 0.3%~2.0% 的酒花油。酒花油的化学组成很复杂, 已检出的有 200 余种, 它们的共同特点是易挥发, 在水中溶解度极小 (仅 1/20000), 可溶于乙醚、

酯及乙醇等有机溶剂，易氧化而产生极难闻的脂肪臭味。酒花油的化学成分可区分为两大类，一类是碳氢化合物，约占含油量的 50%~80%；另一类是含氧化合物（具有碳、氢和氧原子的醇、酮或酯类），约占含油量的 20%~30%。

酒花油一直被认为是啤酒酒花香味的来源，由于它易挥发，故是啤酒开瓶闻香的主要成分（啤酒的酒花香气是由酒花油和苦味物质的挥发组分降解后共同形成的）。一般来说，酒花油中的碳氢化合物香气极不愉快，对酒花香味是起负面作用的，如酒花油的主要成分香叶烯（myrcene）；含氧化合物的香气往往清淡而纯正，如香叶醇具有玫瑰花香气，沉香醇具有醇香木香气，它们是啤酒中幽雅香气的主要成分。

香型好的酒花，由于其中香味不正的成分含量较低，故其酒花油含量往往也较低，因此，酒花香味的的好坏主要决定于酒花油的成分而不在于其含量的高低。

1.1.2.4 多酚物质的成分及作用

酒花中约含有 2%~7%的多酚物质，它们是非结晶混合物，按相对分子质量大小可以区分为单宁化合物（相对分子质量 500~3 000）和非单宁化合物两大类。在啤酒酿造中，多酚物质的作用主要是澄清麦汁，即在麦汁煮沸时和蛋白质形成热凝固物及在麦汁冷却时形成冷凝固物；多酚物质对啤酒质量也有不利的一面，如在后酵和贮酒过程直至灌瓶以后，会缓慢地和蛋白质结合形成汽雾蚀及永久混浊物，会减低啤酒的泡持性，也会增加啤酒的色泽和苦涩味等等。

1.1.3 酒花在啤酒工业中的应用

1.1.3.1 添加酒花的作用

酒花在啤酒工业中的传统使用方法是在麦汁煮沸时以全酒花（酒