

# Effect of Nanofiltration and Nano Gold Treatment on the Quality of Chinese Liquors

黃義翔、柯文慶、謝昌衛

E-mail: 9707203@mail.dyu.edu.tw

## ABSTRACT

Chinese liquors are attractive to many consumers in Taiwan due to an abundant and unique flavor. Since joining WTO in 2002, Taiwan government has removed monopoly and approved general industries engaging in manufacture and sale of alcoholic products. For obtaining the competitive advantage in the Chinese liquor market, the study of quality improvement and aging acceleration becomes an interesting subject among enterprises and researchers.

Drinking Chinese liquors with excessive concentrations of higher fatty acids and fusel alcohols will cause acute illness, including headaches, nausea, vomiting, clinical depression, and even coma. The content of those components are related to quality of liquors. Furthermore, aging improves the inadequate parts and provides the excellent flavor and taste. For traditionally natural aging methods, time is a requirement so that extra burden is indirectly resulted.

In this study, removal effect of higher fatty acids and Fusel alcohol in liquors by nanofiltration with DK and DL membranes, both molecular weight cut-off (MWCO) of 150-300 Da, was determined. The aging effect by immersion nano gold in imitative liquors was also investigated.

The results showed that nanofiltration can be an effectively way to remove ethyl palmitate, ethyl oleate, ethyl linoleate and Fusel alcohols from liquors. Rejection rate 100%, 78.2%, 86.4% and 34.2%, respectively, indicated sufficient improvement for quality of liquors. The DK membrane module showed slight better than DL, while as the reference, no any effect was observed by ultrafiltration for both EW and JX membranes module with MWCO of 2,500 and 3,500 Da. Meanwhile, other physicochemical indices including ethanol concentration, ethyl acetate concentration, total acidity, pH value, and refractive index (oBrix) were not significant different in liquor during the nanofiltration processes.

On nano gold aging test, 10, 15, and 20 ppm of nano gold at two particle sizes of 14.3-26.2 nm (small particle) and 31.0-38.1 nm (large particle) were immersion in imitative liquors. After reaction at room temperature for 80 days, ethyl acetate effectively increased. The small particle nano gold showed obvious catalytic effect. According to concentration used, 2.2-, 2.8- and 3.2-fold were reached for that of 10, 15, and 20 ppm, respectively. The methyl peak obtained by <sup>1</sup>H NMR analysis of sorghum liquor shifted to the left (  $\delta$  value shifts from 1.06070 to 1.07531). It was a corroborative evidence of nano gold on aging acceleration of liquors. Nanofiltration and nano gold aging are potent technologies for improvement of Chinese liquors. Cost and safety are two factors in practical application. Excellent materials for making nanofiltration membrane and exclusion method for removing nano gold immersed in liquors are principal considerations should be taken in the future.

Keywords : Chinese liquors、 nanofiltration、 nano gold、 aging

## Table of Contents

封面內頁
簽名頁
授權書iii
中文摘要iv
英文摘要vi
誌謝viii
目錄ix
圖目錄xii
表目錄xv

1. 前言1
2. 文獻回顧3
2.1 中式白酒之介紹3
2.2 造成白酒雜質沉澱的因素4
2.3 雜醇油5

2.3.1 雜醇油之形成機制	6
2.3.2 傳統降低雜醇油的方法	7
2.4 奈米過濾	12
2.4.1 果汁的濃縮	13
2.4.2 牛奶及乳清蛋白的濃縮	13
2.4.3 軟化水處理	13
2.4.4 在化工行業中的應用	14
2.4.5 低聚糖的分離和精製	14
2.5 白酒熟成	16
2.5.1 酒精與水之締合作用	16
2.5.2 醇類氧化還原作用	16
2.5.3 酒類加速熟成的方式	16
2.6 奈米金	18
2.6.1 奈米金觸媒催化一氧化碳之氧化反應	19
2.6.2 奈米金於不同溫度下的反應機制	19
2.6.3 奈米金觸媒之其他催化反應	20
2.6.4 奈米金觸媒合成法	20
2.7 活性碳	22
2.7.1 活性碳的種類	22
2.7.2 活性碳的應用	23
3. 材料與方法	25
3.1 實驗架構	25
3.2 材料	27
3.3 方法	29
3.3.1 模擬酒 (imitative wine) A 配製	30
3.3.2 模擬酒 (imitative wine) B 配製	30
3.3.3 模擬酒 (imitative wine) C 配製	30
3.3.4 模擬酒 (imitative wine) D 配製	30
3.3.5 米酒之製備	31
3.3.6 奈米過濾操作流程	31
3.3.7 pH 值測定	33
3.3.8 總酸度之測定	33
3.3.9 折射值之測定	34
3.3.10 甲、乙醇之測定	34
3.3.11 雜醇油之測定	34
3.3.12 香氣成分及高級脂肪酸乙酯之測定	35
3.3.13 掃描式電子顯微鏡-X光能量散譜儀觀察	36
3.3.14 分析型電子顯微鏡觀察	36
3.3.15 核磁共振分析	36
3.3.16 統計分析	37
4. 結果與討論	38
4.1 藉由奈米過濾降低模擬酒中高級脂肪酸含量	38
4.2 控溫過濾對酒中香氣之影響	49
4.3 不同過濾方式對白酒中高級脂肪酸酯與雜醇油的去除效果	53
4.4 不同奈米過濾操作壓力對白酒中雜醇油的去除效果	59
4.5 膜過濾處理對白酒中其他理化指標之影響	62
4.6 奈米金對模擬酒之催熟效果	68
4.7 竹碳固定奈米金系統催化酒類熟成之評估	75
4.8 奈米金催化模擬酒之 NMR 分析	88
5. 結論	93
參考文獻	94

- 圖 1. 胺基酸代謝合成雜醇油機制10
- 圖 2. 葡萄糖發酵生成雜醇油機制11
- 圖 3. 實驗架構流程圖25
- 圖 4. 實驗室級奈米過濾裝置圖27
- 圖 5. 奈米過濾流程圖32
- 圖 6. 奈米過濾過程中棕櫚酸乙酯濃度之變化41
- 圖 7. 奈米過濾過程中油酸乙酯濃度之變化42
- 圖 8. 奈米過濾過程中亞麻油酸乙酯濃度之變化43
- 圖 9. 模擬酒經奈米過濾前後外觀之變化情形44
- 圖 10. 奈米過濾過程中雜醇油濃度之變化45
- 圖 11. 奈米過濾過程中酒精濃度之變化46
- 圖 12. 奈米過濾過程中乙酸乙酯濃度之變化47
- 圖 13. 奈米過濾過程中乳酸乙酯濃度之變化48
- 圖 14. 控溫過濾試驗 - DK 奈米過濾膜50
- 圖 15. 控溫過濾試驗 - DL 奈米過濾膜51
- 圖 16. 不同過濾膜處理對白酒之影響-棕櫚酸乙酯含量變化55
- 圖 17. 不同過濾膜處理對白酒之影響-亞麻油酸乙酯含量變化56
- 圖 18. 不同過濾膜處理對白酒之影響-油酸乙酯含量變化57
- 圖 19. 不同過濾膜處理對白酒之影響-雜醇油含量變化58
- 圖 20. 不同操作壓力下奈米過濾膜對白酒中雜醇油之去除效果60
- 圖 21. 不同操作壓力下奈米過濾膜對雜醇油之去除率61
- 圖 22. 不同過濾膜處理對白酒品質之影響-乙酸乙酯含量變化63
- 圖 23. 不同過濾膜處理對白酒品質之影響-酒精度變化64
- 圖 24. 不同過濾膜處理對白酒品質之影響-總酸度變化65
- 圖 25. 不同過濾膜處理對白酒品質之影響- pH 值變化66
- 圖 26. 不同過濾膜處理對白酒品質之影響-折射值67
- 圖 27. 小顆奈米金之 TEM 圖69
- 圖 28. 大顆奈米金之 TEM 圖70
- 圖 29. 大顆奈米金處理期間模擬酒乙酸乙酯之變化(G1 組；乙酸濃度 1,000 ppm)71
- 圖 30. 小顆奈米金處理期間模擬酒乙酸乙酯之變化(G2 組；乙酸濃度 1,000 ppm)72
- 圖 31. 大顆奈米金處理期間模擬酒乙酸乙酯之變化(G3 組；乙酸濃度 2,000 ppm)73
- 圖 32. 小顆奈米金處理期間模擬酒乙酸乙酯之變化(G4 組；乙酸濃度 2,000 ppm)74
- 圖 33. 竹碳固定奈米金系統與一般竹碳之 SEM 圖 (X 1,000)77
- 圖 34. 一般竹碳之 X 光能量散譜儀 (EDS) 分析78
- 圖 35. 竹碳固定奈米金系統之 X 光能量散譜儀 (EDS) 分析79
- 圖 36. 竹碳固定奈米金系統與一般竹碳之 BEI 圖 (X 1,000)80
- 圖 37. 竹碳固定奈米金系統之 BEI 圖 (X 30,000)81
- 圖 38. 未經竹碳處理期間模擬酒乙酸乙酯之變化-對照組82
- 圖 39. 經一般竹碳處理期間模擬酒乙酸乙酯之變化83
- 圖 40. 經竹碳固定奈米金系統處理期間模擬酒乙酸乙酯之變化84
- 圖 41. 未經竹碳處理的 50% 乙醇之 17O NMR 圖譜85
- 圖 42. 經竹碳固定奈米金系統處理的 50% 乙醇之 17O NMR 圖譜86
- 圖 43. 經一般竹碳處理的 50% 乙醇之 17O NMR 圖譜87
- 圖 44. 未經奈米金處理的高粱酒之 1H NMR 圖譜90
- 圖 45. 經大顆奈米金處理的高粱酒之 1H NMR 圖譜91
- 圖 46. 經小顆奈米金處理的高粱酒之 1H NMR 圖譜92

## 表目錄

- 表 1. 白酒中各種雜醇油的沸點及風味9
- 表 2. 各式膜過濾程序所需的操作壓力15

表 3. 膜管型號28

表 4. 白酒中主要的香氣與高級脂肪酸酯之分子量40

表 5. 奈米過濾膜造成香氣流失之流失率52

REFERENCES

1. 久米仁司。1995。乳業???濾過技術?應用。Member Res Circle of Food 15:74-81。
2. 于洪斌、丁蘊錚。2003。活性碳在水處理中的應用方法研究與發展。工業水處理 23(8):12-16。
3. 中國國家標準。2005。酒類檢驗法-總酸度及揮發性酸度之測定。CNS 14850 N6376。經濟部中央標準局。台北，台灣。
4. 中國國家標準。2004。酒類檢驗法-雜醇油之測定。CNS 14853 N6379。經濟部中央標準局。台北，台灣。
5. 中國國家標準。1966。化學試藥-乙酸乙酯。CNS 1714 K7214。經濟部中央標準局。台北，台灣。
6. 王立釗。2006。固態白酒工藝中雜醇油生成影響因子的研究:1-47。河北省農業大學碩士論文。河北，中國大陸。
7. 王宏鈞、關紫烽。2003。催陳酒的 NMR 分析。大連民族學院學報 5:35-37。
8. 王廣智、李偉光、何文杰、韓宏大、丁馳、馬曉娜、曲耙明。2006。活性碳性質對固定化生物活性碳淨水效果的影響研究。環境科學 24(10):2040-2044。
9. 江波、王璋、丁霄霖。1996。共固定化生產高含量低聚果糖的研究。食品與發酵工業 1:1-7。
10. 呂監、閻光明、李桂枝。2001。奈濾膜在水處理中的應用。環境工程 19:23-24。
11. 沈怡方。1998。白酒生產技術全書。中國輕工業出版社。北京，中國大陸。
12. 沈怡方、李大和。1996。低度白酒生產技術。中國輕工業出版社。北京，中國大陸。
13. 初建平、柯文慶、區少梅、陳錦樹、陳雪娥。2002。2002 酒類釀造技術研討會。第 42-43 頁。財團法人民生科技文教基金會。台中，台灣。
14. 李大和、李國紅、李天道、李國林。2001。新型白酒生產與勾調技術問答。第 307-308 頁。中國輕工業出版社。北京，中國大陸。
15. 李大和。1999。白酒工人培訓教程。中國輕工業出版社。北京，大陸。
16. 林智立。2004。以頂空固相微萃取法配合離子阱式氣相層析質譜儀偵測台灣酒類氣味物中的酯類化合物。國立清華大學化學研究所碩士論文。新竹，台灣。
17. 姚念周。2004。國內酒類產品產業現狀與發展。食品資訊 200:32-37。
18. 胡名志。2006。白酒地洞貯存與傳統貯存老熟工藝的差異。釀酒科技 3:121-123。
19. 胡紅武、吳朗、胡?。2006。酒類催醇的一種新奇方法。釀酒 33(5):93-94。
20. 祝耀初、陶冠軍。1994。食品科學中核磁共振技術的應用(續)。食品與發酵工業 2:57-62。
21. 徐庭超。1995。酒精生產中雜醇油的生成與提取。釀酒 6:1-9。
22. 殷涌光、赫桂丹、石晶。2005。高電壓脈沖電場催陳白酒的試驗研究。釀酒科技 12:47-50。
23. 曹翠平。2006。低度白酒混濁的原因及活性炭處理法。釀酒科技 10:56-57。
24. 陸壽鵬。1996。白酒工藝學。中國輕工業出版社。北京，中國大陸。
25. 陳紅梅、夢長功。2007。NaY 分子篩合成的研究。應用化工 36(7):689-692。
26. 陳弘彬。2003。孟宗竹碳與活性炭之研製。屏東科技大學森林系碩士論文。屏東，台灣。
27. 梁承紅、蔣耀庭、邢紅宏。2007。酒的物理方法催陳。中國釀造 7:5-7。
28. 張建華、黃君君、陶邵木、毛忠貴。2006。樹脂吸附法降低酒中高級醇的工藝研究。釀酒科技 7:27-30。
29. 張羽、宋瑞彬。2007。白酒混濁沈澱的原因分析。釀酒科技 1:69-70。
30. 菸酒管理法施行細則。2000。中華民國八十九年十二月三十日財政部台財庫字第 八九 三五一四三六號令訂定發布全文二十五條。
31. 畢金鋒。2005。活性炭固定化 - 轉移葡萄糖??的研究。河南工業大學學報 26(5):11-14。
32. 黃志彬。2001。氧化鐵覆膜活性炭催化氧化及吸附苯甲酸之研究。國立交通大學環境工程所碩士論文。新竹，台灣。
33. 黃靜宜。2005。發酵中添加複合揮發有機酸對液態發酵液態蒸餾高粱酒品質及風味之影響。大葉大學生物產業科技學系碩士論文。彰化，台灣。
34. 曾新安、扶雄、李國基、于淑娟。2004。電場催陳米酒核磁共振分析。光譜學與光譜分析 24:748-751。
35. 楊維鈞、陳郁文。2004。奈米金觸媒之性質與應用。化工 51:66-87。
36. 齊龍。2002。國內活性炭應用的發展趨勢。吉林林業科技 31(2):30-33。
37. 董慕愷、陳郁文。2005。奈米金觸媒。科學發展 390:46-49。
38. 趙志昌。1984。磁處理優質白酒加速老熟初探。釀酒 2:17-18。
39. 熊烈維。2005。高粱酒蒸餾過程不同酒度採樣區分之風味組成分析。大葉大學生物產業科技學系碩士論文。彰化，台灣。
40. 劉玉榮、陳一鳴、陳東升。2002。奈濾膜技術的發展及應用。化工裝備技術 23:14-17。
41. 劉明翰。2001。粉狀活性炭吸附氯化汞之研究:操作參數之影響及恆溫吸附模式之建立。國立中山大學環境工程所碩士論文。高雄，台灣。
42. 劉乾文、何正軍。2000。紅外線人工催陳雪山紅景天酒。釀酒 136:88-89。
43. 劉曉華、沈毅文。2004。低溫低度白酒渾濁的原因及處理。釀酒科技 4:43-44。
44. 鄧維豐。2005。孟宗竹炭及高溫乾餾產物之分析。屏東科技大學木材工業系碩士論文。屏東，台灣。
45. 蔣耀庭、孫英。1999。高壓靜電場催陳酒和醋綜述。中國釀造 5:1-4。
46. 盧盈君。2002。酒品市場波濤洶湧。動腦雜誌 309:22-25。
47. 羅彥瑜。2004。米酒之釀造及加速熟成對品質之影響。中興大學食品科學系碩士論文。台中，台灣。
48. 顧國賢。1996。釀造酒工藝學(第二版)。中國輕工業出版社。北京，中國大陸。
49. 關效聖。1988。應用高壓靜電場對白酒進行人工老熟的研究-現代靜電技術。萬國學術出版社。北京，中國大陸。
50. Andre, D., Tabakova, T. and Idaki, V. 1998. Au/a-Fe2O3 catalyst for water-gas shift reaction prepared by deposition-precipitation, Applied Catalysis A 169: 9-14.51. AOAC. 1984a. Official Methods of Analysis - Acid in Distilled Liquors (945.08). 14th Ed. Association of Official Analytical Chemists. Washington, D.C. USA.52. AOAC. 1984b. Official Methods of Analysis - Total Solids in Cordials and Liqueurs (940.09). 14th Ed. Association of Official Analytical Chemists. Washington, D.C. USA.53. AOAC. 1984c. Official Methods of Analysis - Alcohol in Wines - Gas Chromatographic Method. 14th Ed. Association of Official Analytical Chemists. Washington, D.C. USA.54. AOAC. 1984d. Official Methods of Analysis - Fusel Oil in Distilled Liquors - Spectrophotometric Method (959.05). 14th Ed. Association of Official Analytical Chemists. Washington, D.C. USA.55. ASTM. 1996. Standard Test Method for Particle Size Distribution of Activated Carbon. American Society for Testing Materials (D2862-92). USA.56. Atra, R., Vatai, G., Bekassy-Molnar, E. and Balint, A. 2005. Investigation of ultra- and nanofiltration for utilization of whey protein and lactose. Journal of Food Engineering 67: 325-332.57. Banwenda, G. R., Tsubota, S. and Nakamura, T. 1997. The influence of the preparation methods on the catalytic activity of platinum and gold supported on TiO2 for CO oxidation. Catal Lett 44: 83-87.58. Bond, G. C. and Thompson, D. T. 1999. Catalysis by Gold. Catalysis Reviews Science and Engineering 41: 319-388.59. Cao, C. P. 2006. Causation of the turbidity of low-alcohol liquor and active carbon treatment. Liquor Making Science and Technology 10:

56-57.60. Chang, A. C. and Chen, F. C. 2002. The application of 20 kHz ultrasonic waves to accelerate the aging of different wines. *Food Chemistry* 79: 501-506.61. Choudhary, T. V. and Goodman, D. W. 2002. Oxidation catalysis by supported gold nano-clusters. *Topics in Catalysis* 21: 25-34.62. Cortés, S., Gill, M. L. and Fernández, E. 2005. Volatile composition of traditional and industrial Orujo spirits. *Food Control* 16: 383-388.63. Cotton, F. A. and Wilkinson, G. 1976. *Basic Inorganic Chemistry*. Wiley, New York, USA.64. Donnan, F. G. 1995. Theory of membrane equilibria and membrane potentials in the presence of non-dialysing electrolytes - a contribution to physical - chemical physiology. *Journal Membrane Science* 100: 45-55.65. Eriksson, P. 1988. Nanofiltration extends the range of membrane filtration. *Environmental Progress* 7: 58-62.66. Eveline, J. B., and Paul, A. H. 2008. Acetic acid bacteria spoilage of bottled red wine - A review. *International Journal of Food Microbiology* 125: 60-70.67. Golunski, S., Rajaram, R. and Hodge, N. 2002. Low-temperature redox activity in co-precipitated catalysts: a comparison between gold and platinum-group metals. *Catalysis Today* 72: 107-113.68. Greenshields, R. N. 1974. Volatiles in home-brewed beers and wines. *Journal of the Science of Food and Agriculture* 25: 1307-1312.69. Haruta, M., Yamada, N. and Kobayashi, T. 1989. Gold catalysts prepared by Coprecipitation for Low-temperature Oxidation of Hydrogen and Carbon Monoxide. *Journal Catal* 115: 301-309.70. Haruta, M. and Dar, M. 2001. Advances in the catalysis of Au nanoparticles. *Applied Catalysis* 222: 427-437.71. Haruta, M., Uphade, B. S., Tsubota, S. and Miyamoto, A. 1998. Selective Oxidation of Propylene over Gold Deposited on Titanium Based Oxides. *Research on Chemical Intermediates* 24: 329-336.72. Haruta, M. 1997. Size-and Support-dependency in the Catalysis of Gold. *Catalyst Today* 36: 153-166.73. Haruta, M. 2004. Gold as a Novel Catalyst in the 21st Century: Preparation, Working Mechanism and Applications. *Gold Bull* 37: 27-36.74. Lee, J. Y. and Schwank, J. 1986. Infrared spectroscopic study of NO reduction by H<sub>2</sub> on supported gold catalysts. *Journal of Catalysis* 102: 207-215.75. Li, C. R., Jiang, B. and Wang, H. R. 2005. The catalytic aging technique of wine. *Journal of Dalian Nationalities University* 7: 54-57.76. Lin, C. J., Chang, D. M., Hsieh, C. and Lee, B. J. 2006. A study of the relationships among the composition and sensory evaluation of Chinese spirits and consumer behavior. *Journal of Humanities and Social Sciences* 2(2): 25-35.77. Matsubara, Y., Wasaki, K. and Nakaji, M. 1996. Recovery of oligosaccharides from steamed soybean waste water in tofo processing reverse osmosis and nanofiltration membranes. *Biosci Biotech Biochem* 60: 421-428.78. Mulder, M. 1996. *Basic principles of membrane technology*. Kluwer Academic Publishers, Netherlands.79. Nabetani, H. 1996. Development of a membrane system for highly concentrated fruit juice. *Membrane* 21: 102-108.80. Nabetani, H. 1997. Effects for ling layer and somotic pressure on the performance of membrane separation system. *Membrane* 22: 249-256.81. Ramadan, A., Gyula, V., Erika, B. M. and Agnes B. 2005. Investigation of ultra- and nanofiltration for utilization of whey protein and lactose. *Journal of Food Engineering* 67: 325-332.82. Raman, L. P., Cheryan, M. and Rajagopalan, N. 1994. Consider nanofiltration for membrane separations. *Chemical Engineering Progress* 90: 68-74.83. Ratanatamskul, C., Uruse, T. and Yamamoto, K. 1998. Prediction of behavior in rejection of pollutants in ultra low pressure nanofiltration. *Water Science and Technology* 38: 4-5.84. Rautenbach, F. and Groschl, A. 1990. Separation potential of nanofiltration membranes. *Desalination* 77: 73-84.85. Riahi, G., Guillemot, D. and Polisset, T. M. 2002. Preparation, characterization and catalytic activity of gold-based nanoparticles on HY zeolites. *Catalysis Today* 72: 115-121.86. SAS, 1997. *Applied Statistics and the SAS Programming Language*. 4th Ed. SAS User 's Guide. N.C. USA.87. Toshinori, T., Takatoshi S., Shin-Ichi N. and Shoji K. 1994. Peptide and amino acid separation with nanofiltration membranes. *Separation Science and Technology* 29: 971-984.88. Yang, G. C. and Yang T. Y. 2004. Reclamation of high quality water from treating CMP wastewater by a novel crossflow electrofiltration / electrodialysis process. *Journal of Membrane Science* 233: 151-159.89. Youn, K. S., Hong, J. H. and Bae, D. H. 2004. Effective clarifying process of reconstituted apple juice using membrane filtration with filter-aid pretreatment. *Journal of Membrane Science* 228: 179-186.90. Zhang, Y. W. 2007. Report on the turbidity removal test of alcohol-reducing liquor by active carbon. *Liquor Making Science Technology* 1: 65-66.