

提高麦汁还原力对啤酒风味稳定性的影响

林智平¹ 冯景章¹ 顾国贤²

(1 北京燕京啤酒集团技术中心 顺义 101300) (2 江南大学生物技术教育部重点实验室 无锡 214036)

摘 要 根据抗氧化假说理论,研究了在糖化时添加木 丹宁螯合去除金属离子,以抑制 Fenton 反应,减少过氧化氢的积累,抑制活性氧的产生与自由基反应,煮沸时添加亚硫酸盐可增加麦汁的还原力(Chapon 法),从而提高麦汁的内源抗氧化活性,延长啤酒的风味保鲜期(RSV)。

关键词 啤酒风味稳定性,自由基,内源抗氧化性,还原力,丹宁,亚硫酸盐

在啤酒的老化风味形成过程中,活性氧及氧自由基反应起着非常重要的作用^[1]。1988 年 Kaneda 等人^[2]首先利用电子自旋共振(electron spin resonance,简称 ESR)技术,以 PBN(*n*-tert-butyl- α -phenyl nitron)为自旋捕获剂,从所形成的 PBN 加合物中检测出啤酒中存在氧自由基。1996 年 Uchida 等人^[3]也利用 ESR 分析技术确认此氧自由基为 OH·,并推测 OH·的产生及其极端的氧化活性与啤酒风味败坏有密切关系。

Kaneda 等人^[4]曾设想,OH·的氧化作用可通过 2 条途径实现,一种是贮存啤酒中产生的 OH·直接氧化有关物质(乙醇、脂肪酸、萜草酮、多酚、糖等),产生醛类和酮类;另一途径是 OH·引起一系列其他物质的自由基反应,从其他自由基中产生醛类。

1999 年 Uchida^[5]利用 CL-FIA 方法发现啤酒产生 H₂O₂ 与产生 OH·基团的迟滞期(EA 值)有较好的相关性。

H₂O₂ 的存在贯穿在整个啤酒酿造过程中^[6]。H₂O₂ 经 Fe²⁺的接触作用又将产生极具氧化力的 OH·,消耗了啤酒中的还原性物质^[7]缩短了啤酒的 EA 值,最后导致啤酒风味的败坏。因此,根据 Uchida 的预测与提高啤酒风味稳定假说,在生产过程中克服 H₂O₂ 的积累或去除金属 Fe²⁺,有助于减少 OH·的产生,提高啤酒的抗氧化活性。

通过在糖化过程中添加过氧化氢酶分解过氧化氢为 H₂O 和 O₂,可以化解 H₂O₂ 的积累而不消耗麦汁中的还原性物质,从而保持啤酒本身的还原力,以提高啤酒的风味稳定性。本文试图通过在糖化过程中添加螯合剂丹宁来去除金属离子,提高啤酒的内源抗氧化活性。丹宁系水解丹宁,由于其与啤酒中敏感性蛋白质的高反应性,已被 FAO/WHO 认证,可用做啤酒添加剂而残留量极少^[8]。

1 材料与方法

1.1 材 料

麦芽:澳大利亚司库那大麦;燕京啤酒集团自加工麦芽;大米:湖北良友籼米;酒花:甘肃天马颗粒香花;酵母:燕京酵母;过氧化氢酶采用丹麦 Novozymes 公司的 catzyme 25 L,偏重亚硫酸钾(分析纯),购自北京益利精细化学品有限公司。

1.2 主要仪器与设备

ASTORIATM—300 流动分析仪:美国 API 公司;原子吸收 HITACHI Z5000:日本日立公司;Tannometer 分析仪:德国 PFEFFER 高效液相色谱仪 1100:美国安捷伦公司;紫外可见分光光度计 1601:日本岛津公司;丹麦 Foss Tecator Scaba 5610 啤酒全自动分析仪;毛细管气相色谱仪 6890:美国安

捷伦公司,凯氏定氮 2300 全自动分析仪;丹麦福斯 β -葡聚糖 Carlsberg System 5700 分析仪;丹麦 Tecator 哈尔滨汉德 100L 小试酿造系统。

1.3 试验方法

还原力的测定(Chapon 法):以铁离子从 3 价还原到 2 价为标准。形成的红色吡啶 2 价铁离子络合物(DPFe₂)用光度计分析。透射光 3 min 后进行评估。结果可以直接显示也可以与测量曲线一起绘制出来,其单位是 mval/L(1 val=1 mol/化学价)。淡色啤酒值在 0.5~2 mval/L 之间。通过德国 Pfeuffer 公司的 Tannometer 仪测定来自多酚的还原力。

SO₂ 的测定 样品经酸化后,酒液中的游离亚硫酸盐与不稳定亚硫酸盐加合物中释放出 SO₂ 气体。测定总亚硫酸盐时,需将样品再加热至 90℃,以释放醛加合物中的 SO₂。SO₂ 经过聚四氟乙烯膜与甲醛和蔷薇苯胺反应形成蔷薇苯胺甲磺酸,测定该物质在 570 nm 的吸收值。采用美国 ASTORIATM—300 流动分析仪测定。结果通过仪器工作站得出。

风味保鲜期(RSV)的测定:按参考文献[9]。

金属离子测定^[10]:石墨炉原子吸收法。

5-羟甲基糠醛的测定^[11]:高效液相色谱法。

2 结果与讨论

糖化过程中,糖化醪会不可避免地与氧接触,加之金属离子的存在,以及在高温的作用下,都会促进氧化的发生。因此笔者研究了在糖化过程添加丹宁,达到去除金属离子,减少 H₂O₂ 集累的目的。

试验中同时在糖化煮沸时添加 SO₂。前人的研究已经证明 SO₂ 具有多种功能,它既是有效的抗氧化剂和氧自由基清除剂,又能和醛类形成不挥发、无风味活性的加合物,在相当长的时间内掩盖了醛类的劣味存在。SO₂ 既有发酵时酵母代谢产生的内源 SO₂,

也可根据不同生产阶段的需要,人工添加外源 SO₂。SO₂ 在麦汁煮沸前添加对啤酒泡沫是有害的。羰基化合物在麦汁煮沸的高温条件下,通过不饱和脂肪酸的自氧化会大量产生,因此宜在麦汁煮沸时添加 SO₂,以抑制羰基化合物的过量产生。Liegeois 等人的研究表明,在麦汁过滤后添加 SO₂ 对麦汁煮沸过程中减少亚油酸的自氧化与壬烯醛趋势非常有效。Lermusiean^[13]指出,在麦汁过滤后添加 50 mg/L 的 SO₂,可以在煮沸时抑制脂肪酸的氧化,从而减少壬烯醛的产生,获得良好的啤酒稳定性。研究表明,添加 SO₂ 还可以抑制 50% 的 C=N 键席夫碱的形成。

酿酒采用燕京啤酒普通清爽酒的生产工艺。试验酒用 100 L 小试验设备生产。丹宁与亚硫酸盐(以 SO₂ 含量计算)的添加方案如表 1 所示。

表 1 试验添加剂方案

	糖化(下料水)	煮沸(过滤结束)
1	-(对照)	-(对照)
2	+ Brewtan B 30 mg/L	+ SO ₂ 15 mg/L
3	+ Brewtan B 30 mg/L(63℃) ¹⁾	+ SO ₂ 15 mg/L

1) 糖化直接升温至 63℃,抑制脂肪氧化酶活性。

2.1 试验设计对糖化麦汁性质的影响

试验糖化麦汁分析如表 2 所示。

表 2 麦汁分析数据

分析项目	1(对照)	2	3
还原力/mval·L ⁻¹	0.76	0.85	0.83
TBA	0.1841	0.1025	0.0953
铁离子/mg·L ⁻¹	0.076	0.046	0.044
β -葡聚糖/mg·L ⁻¹	21.9	19.6	25.2
麦芽糖/mg·L ⁻¹	9.67	9.50	9.50
碘值	0.20	0.09	0.16
α -N/mg·L ⁻¹	178	163	153
总多酚/mg·L ⁻¹	55.6	78.1	81.3
浓度(plato)	11.41	10.98	11.15
色度(EBC)	0.40	0.36	0.40
pH	5.48	5.53	5.36
总酸/mL·L ⁻¹	12.6	12.2	12.6
总氮/mg·L ⁻¹	738	676	640
A 区/%	11	10	11
B 区/%	13	15	11
C 区/%	74	75	78

试验酒比对照酒麦汁的还原力增加了 9%(图 3),TBA 降低了 48%(图 4),铁离子

减少了 42% ,总多酚增加了 46%(图 5) ,从麦汁中的 α -N、碘值、麦芽糖和 β -葡聚糖含量看 ,试验酒与对照酒没有明显差异 ,说明 丹宁添加对蛋白分解酶、淀粉分解酶和 β -葡聚糖酶的酶活性没有明显副作用。

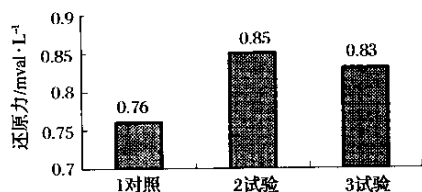


图 3 试验酒糖化麦汁还原力对比

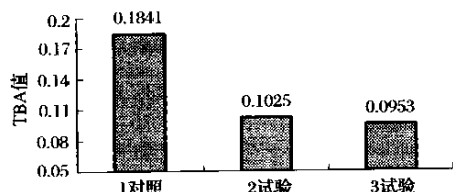


图 4 试验酒糖化麦汁 TBA 对比

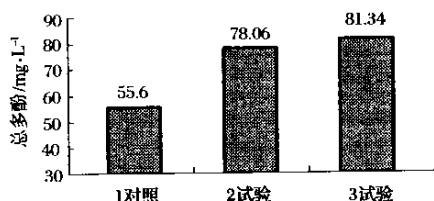


图 5 试验酒糖化麦汁总多酚对比

2.2 试验设计对试验成品酒性质的影响

试验成品酒风味稳定性分析如表 3 所示。

表 3 成品酒稳定性分析

项目	1 对照	试验 2	试验 3
还原力/mval·L ⁻¹	0.74	0.82	0.88
TBA	0.1165	0.0594	0.0604
RSV	99.88	165.94	238.4
SO ₂ /mL·L ⁻¹	9.1	10.1	15.1
Fe/mg·L ⁻¹	0.084	0.141	0.077
总多酚/mg·L ⁻¹	70.44	66.42	83.64

成品酒试验酒比对照酒还原力增加了 19%(图 6) ;TBA 降低了 48% ;RSV 增加了 138%(图 7) 。试验可看出试验酒糖化时添加 丹宁与煮沸时添加 SO₂ 可以有效提高

麦汁的还原力 ,还原性能高的麦汁酿造出的啤酒风味稳定性也好。

Chikako 等人^[11]的研究表明 ,5-羟甲基糠醛是啤酒老化的指示剂 ,啤酒老化风味的感官程度和贮存期间 5-HMF 水平之间存在着相关性。试验酒在室温贮藏 4 个月后 ,测定它们的 5-羟甲基糠醛含量 ,如图 8 ,可看出 ,试验酒含量明显低于对照酒。

文中只从螯合去除金属离子以减少过氧化氢的积累与增加麦汁还原力的角度 ,通过增加啤酒的内源抗氧化活性来达到延长啤酒的风味稳定性。试验结果证明设计成立。设计方案中添加剂对成品啤酒没有不良影响如表 4 所示。

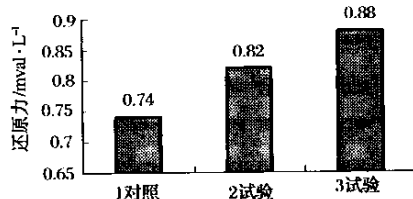


图 6 试验成品酒还原力对比

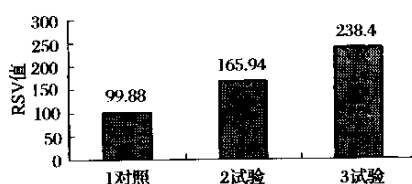


图 7 试验成品酒 RSV 对比

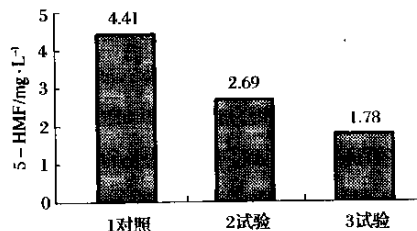


图 8 试验酒储存 4 个月后老化程度分析

表4 成品啤酒理化数据分析

名称	1	2	3
泡持/s	175	80	132
酒精体积分数/%	4.76	3.95	4.54
原浓°P	11.26	10.16	10.90
真正发酵度/%	65.8	60.9	65
CO ₂ 质量分数/%	0.41	0.33	0.36
双乙酰/mg·L ⁻¹	0.03	0.03	0.02
色度(EBC)	5.0	5.0	5.0
浊度(EBC)	0.35	0.33	0.38
总酸/mL·L ⁻¹	15.6	14.9	16.1
苦味质(BU)	6	6	9

3 结 论

(1) 糖化时保持麦汁的高还原力(Chapon 法)与啤酒的风味稳定性具有很好的相关性。还原力高的麦汁酿造出的啤酒风味稳定性亦高。

(2) 糖化中使用 丹宁,煮沸时添加 SO₂ 可以显著地提高麦汁的还原力,螯合去除啤酒中的金属铁离子,抑制羰基类物质的形成,提高啤酒的抗老化性能。

(3) Chapon 还原力分析法可以有效地用于监控啤酒生产过程中啤酒内源抗氧化活

性的变化。

(4) 5-羟甲基糠醛(5-hydroxymethyl furfural)可作为啤酒老化风味的评价指标。

致谢 感谢中国食品发酵研究院管敦仪老先生对本试验的悉心指导!

参 考 文 献

- 1 Vchida M, Ono M. ASBC, 1996, 54(4):198~204
- 2 Kaneda H. J of Food Science, 1988, 53:885~888
- 3 Uchida M. ASBC, 1996, 54(4):198~204
- 4 Kaneda H. Technical Quarterly, 1999, 36:41~47
- 5 Uchida M., ASBC, 1999, 57(4):145~150
- 6 Muller R. J I B, 1997, 103:307~310
- 7 Uchida M ASBC, 1996, 54(4):198~204
- 8 Guido Aerts. Cerevisia, 2001, 26(3):161~167
- 9 Parsons R, Cope R. EBC Congress, 1983:279
- 10 王安平,王梅. 啤酒科技, 2001(10):30~31
- 11 Chikako Shimizu. J Am Soc Brew Chem, 2001, 59(2):51~58
- 12 Hett D R. MBAA, 1995, 32(4):213~221
- 13 Lermusieam G. ASBC, 1999, 57(1):29~33
- 14 Clarkson S P. J I B, 1992, (3/4):111~115

Improving Wort Reducing Activities Against Beer Staling

Lin Zhiping¹ Feng Jingzhang¹ Gu Guoxian²

¹(Science and Technology Research Center of Beijing Yanjing Brewery Co., Ltd., Beijing, 101300)

²(Key Laboratory of Industrial Biotechnology Ministry of Education, Southern Yangtze University, Wuxi, 214036)

ABSTRACT According to the hypothesis for improving and predicting beer flavor stability, this paper deals with the addition of gallotannins and SO₂ during mashing in favor of decreasing the accumulation of H₂O₂ and improving the wort reducing activities. For mashing, the reducing activities of wort showed high correlation with the flavor stability of beer. As a result, the beer brewed from such wort are much better to resist against staling during storage promising to increase the flavor stability successfully.

Key words flavor stability, oxygen radical, endogenous anti-oxidant activity, reducing activity, gallotannins, SO₂