

酶法制备不同发酵度高浓大麦糖浆的研究

单守水^{1,3} 王家林² 王昌禄³ 薛长湖²

1(烟台大学加工制造山东省重点实验室,烟台,264005) 2(中国海洋大学,青岛,266003)

3(天津科技大学食品与生物技术学院,天津,300022)

摘 要 报道了以饲料大麦为原料、脱脂玉米粉为辅料,酶法生产 75% 高浓度啤酒酿造用大麦糖浆及其应用于啤酒酿造试验的研究结果。研究表明,以不适用于发芽的大麦与脱脂玉米粉为原料,全酶法可生产出与麦汁成分相近的大麦糖浆,具有丰富的 α -氨基氮等酵母营养物质。探讨了生产不同发酵度糖浆的工艺条件。并通过对高浓度糖浆的保质期进行实验,证明 75% 的浓度可以长期保存的实验结论。采用所研制的糖浆代替 30% 的麦芽汁进行啤酒酿造试验获得了理想的结果。

关键词 大麦糖浆,大麦,脱脂玉米,复合水解酶,复合糖化酶

近年来国内啤酒产量增加很快,从而也导致了主要原辅料价格的提升,尤其进口大麦、大麦芽价格居高不下。采用国产大麦或饲料大麦商品化生产具有不同发酵度的啤酒用大麦糖浆具有重要意义:从宏观上分析,可以减少对进口优质啤酒用大麦的依赖,转而促进国产大麦的发展;从啤酒本行业的经济利益出发,采用高浓度大麦糖浆,可直接提高麦汁产量,实现旺季提高啤酒产量的目的,并能降低生产成本;同时,采用高浓度大麦糖浆,易于提高麦汁浓度,为实现高浓度发酵创造条件;酶法制备不同发酵度的高浓度大麦糖浆,还可以灵活地调整麦汁的发酵度,生产不同酒精含量的啤酒。此外还可减少啤酒糖化过程中的废糟、废水排放,有利于生产环境的改善^[1-5]。

本文报道了酶法制备不同发酵度的高浓度大麦糖浆的研究结果,并对工业化生产提出了参考依据。

1 材料与方 法

1.1 材 料

脱皮大麦粉、脱脂玉米粉:大连兴泽制麦有限公司提供。 α -高效耐温液化酶、 β -葡聚糖酶、蛋白酶、大麦复合水解酶、大麦糖化复合酶等酶制剂:由烟台新世生物技术研究所提供。

1.2 主要设备仪器

振荡式恒温水浴锅,RE52CS—旋转真空蒸发器:上海亚荣生化仪器厂;ZDJ—4A 型自动电位滴定仪,手持式阿贝折射仪,722 分光光度计:上海精密科学仪器有限公司;DHZ—D 冷冻恒温振荡器:江苏太仓实验设备厂;高效液相色谱分析仪 1100:美国安捷伦公

司;凯氏定氮 2300 全自动分析仪; β -葡聚糖 Carlsberg System 5700 分析仪,丹麦 Tecator。

1.3 工艺方法

大麦粉、玉米粉→加 3 倍水调浆→加乳酸调整 pH5.0~6.0,加入大麦复合水解酶,50~55℃ 预水解→加入 α -高效耐温液化酶,升温 98℃,液化,降温到 55℃,加入大麦糖化复合酶,保温水解→升温 80℃,保持 30 min→过滤→活性炭脱色→真空浓缩→成品

1.4 分析方法

- (1) 糖浆组分:高效液相色谱分析法。
- (2) α -氨基氮:参照文献[6]所述的茚三铜法测定。
- (3) 可溶性氮:凯氏定氮。
- (4) 还原糖测定:参照文献[6]斐林试剂法。
- (5) 干物质测定:阿贝折光仪法,DE 测定计算:还原糖/干物质。
- (6) 色度测定:参照文献[6]所述目视比色方法。
- (7) β -葡聚糖测定: β -葡聚糖 Carlsberg System 5700 分析仪。
- (8) 最终发酵测定及计算:参照文献[7]所述方法。
- (9) 浸出物的测定计算:参照文献[7]所述糖化酶法。

2 结果与讨论

2.1 不同液化条件对浸出物、DE 值的影响

大麦等物质若没经发芽,植物组织结构严密,可在外加 α -高效耐温液化酶的作用下,通过调整用酶量、液化温度、液化时间,使原料物质变成溶解状态,获得较高的浸出收率。时间影响结果见表 1。

第一作者:硕士,副教授。

收稿日期:2005-05-19,改回日期:2005-10-12

分析表中数据可看出,不同液化时间对浸出率、糖化 DE 值有影响很小,选择液化 40 min 即可。

表 1 不同液化时间对浸出率和液化、糖化的影响

实验 编号	液化时间 /min	糖化时间 /h	还原糖含量 /%	干物质 /%	DE 值
1	20	0	4.29	15	28.0
2	40	0	4.85	16.3	29.7
3	60	0	4.92	16.5	29.8
1	20	4	6.16	16.1	38.3
2	40	4	6.58	16.1	40.9
3	60	4	6.53	16.1	40.56

2.2 糖化综合条件的确定

糖化工艺的研究主要包括:糖化温度、酸度、加酶量、作用时间等 4 个因素。其目的是要得到符合啤酒酿造要求的糖组分和蛋白质分解物(可溶性氮、 α -氨基氮及其比例等)。

由于 4 个因素密切相关,故采用 $L_9^{(3)}$ 进行正交试验。其因素水平表见表 2,试验结果见表 3。

表 2 正交试验因素水平表

水平	因素			
	温度/℃	pH	时间/h	复合糖化酶/%
1	55	4.5	12	0.1
2	60	5.0	18	0.2
3	65	5.5	24	0.3

表 4 提高 DE 值的实验结果

糖化时间 /h	干物质				还原糖含量/%				DE 值/%			
	1#	2#	3#	4#	1#	2#	3#	4#	1#	2#	3#	4#
0	22.5	22.5	22.5	22.5	10.5	10.5	10.5	10.5	42.81	42.81	42.81	42.81
4	23.2	22.9	22.0	22.0	11.2	11.3	11.6	11.6	44.28	45.19	48.31	48.31
8	23.0	23.1	22.9	23.1	12.25	13.11	11.8	11.35	48.68	52.07	47.21	46.20
12	23.0	23.0	22.9	23.0	12.2	14.14	13.06	11.8	48.86	56.38	52.25	47.03
16	23.0	23.0	23.0	23.0	12.4	14.16	13.25	11.8	49.41	56.47	52.80	47.03

注:1#:糖化 0 h,加入普鲁兰酶 0.01 mL(0.01 mL/100 g 原料);2#:糖化 0 h,加入普鲁兰酶 0.01 mL,加 β -淀粉酶 50u/g;3#:糖化 4 h 加 β -淀粉酶 50u/g;4#:不加普鲁兰酶和糖化酶。

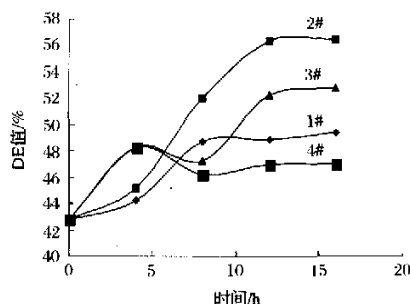


图 4 糖化 DE 值变化曲线

2.4 可溶性氮、 α -氨基氮研究

分别选择中性蛋白酶、酸性蛋白酶、木瓜蛋白酶对大麦水解进行蛋白质休止试验,结果见表 5。

通过对表 3 的分析,糖化综合最佳条件为: $A_2B_3C_1D_3$,即:糖化温度 60℃、时间 12h、pH5.5、复合糖化酶用量 0.3%。

表 3 正交试验结果

实验号	A	B	C	D	DE /%	麦芽糖(占 干物质比)	α -氨基氮 /mg·L ⁻¹
1	1	1	1	2	47	45	268.2
2	1	2	2	1	48	47.3	158.7
3	1	3	3	3	50	48.1	303.6
4	2	1	2	1	52	48.6	158.7
5	2	2	3	2	54.7	49.1	298.4
6	2	3	1	3	54.8	50.3	312.8
7	3	1	3	3	51.1	48.9	313.2
8	3	2	1	2	49.8	48.6	265.3
9	3	3	2	1	48.6	48.3	178.6

2.3 不同 DE 值糖化条件的研究

为了获得不同发酵度(在这里以 DE 值表示),在使用复合水解酶进行糖化的同时,添加普鲁兰酶和 β -淀粉酶,其结果见表 4 和图 1。

从试验结果中可以看出,补加普鲁兰酶和糖化酶,可明显提高 DE 值。本试验说明,可通过添加、调整这 2 种酶的用量和糖化条件,可以得到不同发酵度的糖浆。

表 5 蛋白酶对糖浆中 α -氨基氮的影响

酶用量	中性酶 200u/g	中性酶 100u/g 酸性酶 100u/g	中性酶 100u/g 木瓜酶 100u/g	酸性酶 200u/g	木瓜酶 200u/g
α -氨基氮 /mg·g ⁻¹	1.28	1.31	1.28	1.02	1.04

分析表 5 数据可看出,采用中性蛋白酶与酸性蛋白酶结合效果最好,单独采用中性蛋白酶效果次之。单独采用酸性酶或木瓜酶效果较差。其原因在于休止的酸度条件不适应。为了与糖化时的酸度一致,选择中性蛋白酶为主(150 u/g)、少量使用酸性蛋白酶(50u/g)的复合型蛋白酶,试验 α -氨基氮的生长变化,结果见表 6。在既定的糖化条件下,糖化 8 h 即达到最大值。

表6 糖化过程添加蛋白酶 α -氨基氮的实验结果

糖化时间 /h	干物质	还原糖 /%	DE值 /%	α -氨基氮 /mg·L ⁻¹
4	21	8.45	37.09	221.8
6	22.2	11.1	46.13	316.2
8	22.2	15.14	62.92	368.4
12	22.2	15.75	65.41	373

2.5 粘性非淀粉多糖的分解与过滤速率的研究

为了降低料液过滤黏度,提高浸出物的得率,需要对 β -葡聚糖等非淀粉多糖进行分解。根据所提供的木聚糖酶、 β -葡聚糖酶的所用条件,在确定的糖化工艺条件下,就其用量与大麦糖浆的过滤速率进行了实验,其结果见表7、表8和表9。

表7 β -葡聚糖酶对过滤速率的影响

试验编号	1	2	3	3	5	6
酶制剂用量/ μ ·g ⁻¹	0.0	1.0	1.5	2.0	2.5	3.0
过滤速度/mL·min ⁻¹	2.02	2.46	2.98	3.06	3.15	3.12

表8 β -葡聚糖酶对 β -葡聚糖的水解作用

试验编号	1	2	3	3	5	6
酶制剂用量/ μ ·g ⁻¹	0.0	1.0	1.5	2.0	2.5	3.0
β -葡聚糖量/mg·L ⁻¹	380	160	32.4	26.8	22.3	18.2

表9 在表7基础上添加木聚糖酶的复合作用

试验编号	1	2	3	3	5	6
酶制剂用量/ μ ·g ⁻¹	2	3	4	5	6	7
过滤速度/mL·min ⁻¹	2.22	2.67	3.08	3.02	3.05	3.09

分析表中结果可以看出,适当添加木聚糖酶、 β -葡聚糖酶,可明显增加过滤速率。考虑经济因素,选择 β -葡聚糖酶1.5~2 μ /g、木聚糖酶2~4 μ /g比较适宜。

2.6 脱色精制研究

糖化过滤后的滤液,需要用活性炭脱色后再过滤,得到的清液经真空浓缩得到大麦糖浆。试验结果见表10。

表10 糖化滤液脱色前后对比表

实验编号	1	2	3	4
活性炭用量/%	0(对照)	0.5%	1.0%	1.5%
糖液外观	淡黄、无光泽微量可见悬物	淡黄、有光泽无可未见悬物	淡黄、有光泽无可未见悬物	淡黄、有光泽无可未见悬物
色度 (EBC单位)	6~8	3~4	2~3	2~3

可见,仅用少量的活性炭脱色(0.5%)即可达到理想效果。

2.7 浓缩成品及保质期试验

综合上述试验结果,确定了工艺和条件,并以70%大麦粉、30%的玉米粉为原料配比,生产出DE值48和DE值68两个不同发酵度的、干物质含量75%的高浓度糖浆,对所得糖浆成分、保质期作了分析试验,其结果分别见表11和表12。

表11 大麦糖浆和普通麦汁成分对比表(12°P)

项目/指标/糖浆	麦汁	DE48 大麦糖浆	DE68 大麦糖浆
外观	色泽光亮、棕黄色	清亮、淡棕黄色	清亮、淡棕黄色
色度(EBC单位)	5~9	3.5	4.3
总还原糖/g·L ⁻¹	90~95	90	100
葡萄糖/g·mL ⁻¹	5	3.2	8.2
麦芽糖/g·L ⁻¹	50~60	55	65
糊精(碘检)	-	-	-
总氮/mg·L ⁻¹	760~820	650~680	650~680
α -氨基氮/mg·L ⁻¹	160~180	185	180
极限发酵度/%	68左右	65.4	80.3
麦芽香味	正常	较弱,但也有明显麦香味	较弱,但也有明显麦香味

表12 高浓大麦糖浆的保质期试验(37℃下恒温培养)

编号	浓度/%	10 d	20 d	40 d
1	73			
2	74	气味、口感正常	气味、口感正常	气味、口感正常
3	75			

通过研究说明,以70%的大麦、30%脱脂后的玉米粉为原料,采用全酶糖化工艺,可以得到与普通麦汁相近成分的糖浆;75%的糖浆具有较长的保质期,可以作为商业用啤酒糖浆产品。

2.8 啤酒酿造用大麦糖浆用于啤酒酿造试验

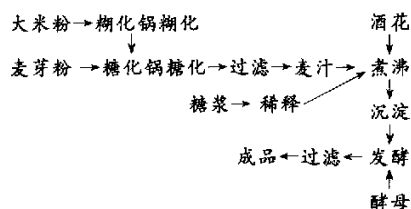
为验证啤酒糖浆的应用效果,在某啤酒厂的配合下,进行了大麦糖浆代替部分麦汁酿造啤酒的试验研究。

每批生产麦汁16L,2批麦汁整合成1批进行发酵。糖化投料对比见表13。

表13 糖化投料试验对比表

原料名称	正常生产	试验罐
麦芽/g	1 800	1 260
大米/g	900	900
大麦糖浆/g(干物75%)	-	540

大麦糖浆用于啤酒酿造试验工艺为:



稀糖浆的添加;在麦汁煮沸结束前 20~30 min 泵入煮沸锅中,继续煮沸到工艺要求的煮沸强度,达到规定的麦汁最终浓度。使用糖浆前后麦汁成分分

析见表 14。发酵采用正常的发酵工艺进行控制。试验啤酒样品和正常产品相关指标比较见表 15。成品酒指标测定结果见表 16。

表 14 麦汁成分分析

方案	浓度/°P	α -氮/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	色度(EBC)	pH	酸度/ $\text{mL}\cdot\text{L}^{-1}$	糖/非糖	产量/ kL
试验罐	12.02	172	6.9	5.45	10.6	1:0.23	16.06
正常罐	12.01	178	7.05	5.47	11.0	1:0.24	15.98

表 15 糖浆试验罐和正常罐比较

方案	酒精度/%	真正发酵度/%	色度/EBC	总酸/ $\text{mL}\cdot\text{L}^{-1}$	pH 值	双乙酰/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$
试验罐	4.3	71.1	6.9	15.8	4.3	0.04
正常罐	4.28	70.0	7.0	16.0	4.3	0.04

表 16 成品酒指标检测结果

方案	乙醇含量/%	真正发酵度/%	色度/EBC	总酸/ $\text{mL}\cdot\text{L}^{-1}$	pH 值	双乙酰/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	泡持性/s
试验罐	3.51	71.0	5.53	1.51	4.31	0.03	251
正常罐	3.50	70.1	5.55	1.53	4.30	0.03	255

通过对相关试验指标对比分析发现,大麦糖浆代替 30% 麦汁发酵后所的原酒质量指标均符合要求。

通过对相关试验指标对比分析发现,大麦糖浆代替 30% 麦汁发酵后所的成品酒质量指标达到 GB4927-2001 优级水准。

3 结论与展望

(1)研究表明,以 70% 的大麦、30% 脱脂后的玉米粉为原料,采用全酶糖化工艺,可以得到与普通麦汁相近成分的糖浆,其工艺可归结为图 6,可作为扩大生产的技术参考依据。

(2)通过调整糖化过程普鲁兰酶和 β -淀粉酶用量及其糖化条件,可生产 DE 值高、低不同的大麦糖浆,以满足不同啤酒对麦汁发酵度的要求。

(3)由于大麦糖浆在高浓度下呈现出很高的黏度,不宜浓缩成高于 75% 的糖浆。从应用方面看,只要达到 75% 的浓度即可较长时间保存而不自然发酵。

(4)大麦糖浆代替 30% 麦汁发酵后所的成品酒理化质量指标达到 GB4927-2001 优级水准。证明应用的可行性。

(5)由于大麦没有经发芽和烘烤,致使糖浆麦芽香味淡乏。为了增加大麦糖浆的麦芽香味,可以考虑在生产配料或糖化中,适量采用增香麦芽。

参 考 文 献

1 吴果达. 大麦糖浆的应用及其对啤酒风味的影响[J]. 酿酒, 1997, 121(4): 17~19
2 陈茂彬. 用作啤酒酿造辅料的大麦糖浆生产工艺研究[J]. 广州食品工业科技, 1998, 14(4): 13~16
3 单守水, 王家林. 浅谈无醇、储醇啤酒酿造技术[J]. 啤酒科技, 2003(9): 19~20
4 中国发酵协会. 啤酒用糖浆生产及应用技术交流展示会会刊, 2004
5 中国发酵协会. 啤酒用糖浆生产及应用研讨会会刊, 2003
6 啤酒大麦糖浆的研制及其工程化研究. 科技查新报告号 200505350378. 烟台市科技情报研究所, 2005
7 管敦仪编著. 啤酒工业手册(中)[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 1982

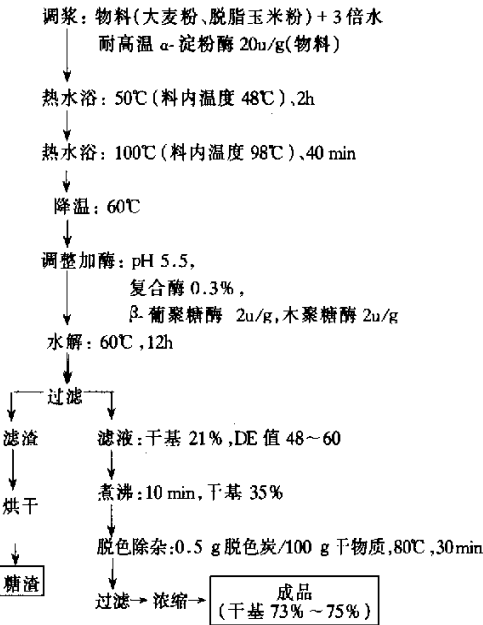


图 3 糖化工艺流程图

Researches on the Preparation of Barely Syrup with Various Fermentative Degrees by Enzymatic Method

Shan Shoushui¹ Wang Jialin² Xue Changhu²

1(Bioengineering Department of Yantai University, Yantai 264005, China)

2(Bioengineering Department of Ocean University of China, Qingdao 266061, China)

ABSTRACT In this paper, we used feed barely as raw material and de-fatted corn powder as supplementary material to produce high concentration of barely syrup. The high concentration of up to 75% barely syrup was obtained by enzymatic method and used it for beer brewing. Results showed that using barely, which was not suitable for germination, and de-fatted corn powder as materials, barely syrup which was similar to malt juice in composition could be produced and it contained plenty of α -amino nitrogen and other nutrient. Technical conditions to produce barely syrup with various fermentative degrees had been studied. It was shown that barely syrup in 75% concentration could be preserved over a long period of time by testing the quality guarantee period. The ideal result was obtained by substituting 30% malt juice with the syrup prepared in this experiment, which could be considered as the reference for industrial-scale production.

Key words barely syrup, barely, de-fatted corn, composite hydrolase, composite glycosydase

信息窗

打造中国调味品行业唯一品牌展会



中国调味品协会
会长卫祥云

由中国调味品协会(下称协会)主办的2005'中国国际调味品博览会已于2005年11月25日在北京国际会议中心成功落下帷幕。此次博览会是中国调味品行业最具影响力、规模最大的品牌展会。据中国调味品协会卫祥云会长介绍,此次博览会的宗旨是“促进产业资源整合、提升企业品牌形象”,在推动中国调味品行业的发展中扮演了独特而重要的作用。目前,国内调味品展会市场混乱,每年以调味品为主题的展会有十几个,这些展会组织形式混乱或存在不规范的商业运作行为,使调味品生产企业无所适从,难以选择,不利于行业发展,也不能满足企业参展需求。为此,中国调味品协会承担起为行业打造唯一品牌展会的重任。

此次博览会一经推出即得到了众多国内外知名调味品品牌企业的支持,如龟甲万、联合利华、雀巢、达能、亨氏、金兰、味好美、希杰、诺维信、味滋康等国际品牌和李锦记、海天、恒顺、太太乐、王致和、六必居、王守义、淘大、珍极、珠江桥、致美斋、利民、天立、东湖、美味鲜、加加、水塔、龙门和田宽、灯塔、佳隆、蒙吉、味苑园、红梅、鲁花、蒙美佳、玉兔、鼎丰、宝鼎、味华、金瓯、安琪、博邦、荷花等国内品牌。

协会从6个方面来确保此次博览会的观众质量:(1)利用协会10年来积累的庞大专业买家数据库,有针对性地邀请专业观众;(2)与各重点行业协会合作,包括中国连锁经营协会、中国烹饪协会等,组织了大量的连锁和餐饮企业到会采购;(3)与津京地区各大调味品批发市场合作,如北京锦绣大地批发市场、新发地农产品有限公司、北京市岳各庄农副产品批发市场等,提供更为有效的专业观众保障;(4)一贯重视对展会的品牌宣传,长期与50余家专业媒体及70多家网站合作,定期发放观众邀请函,广泛吸引潜在观众的关注;(5)协助展商邀请专业买家、重点客户到会,并提供VIP观众注册通道;(6)展前充分调动地区大众媒体的力量,通过户外广告、电视台、电台、报纸、网站构筑立体宣传体系,为展会渲染造势。通过以上6个方面工作的开展,此次展会共吸引来自全国各地调味品生产企业、调味品经销商、批发商、商场超市、餐饮企业的代表和来自德国、日本、韩国、马来西亚及新加坡等国家的代表共计5000多人。

协会与中国烹饪协会联合举办了“调味品产品创新与餐饮业结合应用研讨会”,与中国连锁经营协会共同举办了“调味品终端运作与进店洽谈及技巧讲座”,新增的“调味品营销专题讲座”和“经销商分销渠道运作研讨和技巧讲座”等更是为此次活动锦上添花。另外,博览会还设立大型连锁超市采购专区和调味品餐饮采购专区,组织企业进行一对一的合作洽谈,推动调味品生产企业与超市或餐饮企业之间的交流和实质性的合作;同期还召开了全国经销商酒会、博览会晚宴、协助召开企业客户联谊会,发布调味品行业及相关产业的新产品、新技术、新工艺信息,增进企业与客户之间的沟通和交流,进行产品推广和项目转让。

应广大调味品及相关产业的要求,2006'中国国际调味品及食品配料博览会将于2006年9月在北京召开。为了满足更多企业的参展需求,展位面积比去年扩大一倍。同期将举办2006'中国调味品协会年会暨三届四次理事会、中国调味品协会经销商分会成立大会、全国调味品经销商联谊会、全国调味品生产技术学术交流会、新产品、新技术、新工艺信息发布会、餐饮、连锁超市及食品加工订货洽谈会、调味品市场营销人员培训讲座等系列配套活动。

中国调味品协会会长卫祥云表示,品牌的培育离不开业内人士的支持和参与,希望大家能一如既往的关注中国调味品博览会。同时协会也将不断成长,为行业提供更好的服务。除此之外,协会不以任何形式参与任何其他有关调味品的展会。在这里,协会发出最诚挚的邀请,欢迎参加2006'中国国际调味品及食品配料博览会,期待着2006年9月在北京展览馆的再次相会!