

酿造单宁在啤酒高浓酿造中应用效果的评价及其影响因素的探讨*

王家林^{1,2} 薛长湖¹ 付雪艳¹ 李兆杰¹ 薛勇¹

1(中国海洋大学食品工程系,青岛,266003) 2(青岛啤酒集团科研中心,青岛,266061)

摘要 将酿造单宁应用于高浓酿造啤酒生产中,研究发现,酿造单宁能明显提高啤酒质量,改善啤酒风味,提高其稳定性和抗老化能力,延长保鲜期,缩短生产周期,改善成品啤酒的感官特征等。应用酿造单宁后,啤酒中的总多酚含量变化不大,经风味评价,啤酒的主要风味物质无明显变化。啤酒中 Ca^{2+} 含量在适宜范围内(30~85 mg/L),酿造单宁不会对啤酒酿造产生影响;但若 Ca^{2+} 含量超出合理范围,则会对啤酒的浊度产生一定的影响。异 α -酸含量在一定范围内,尚未发现对酿造单宁应用效果产生影响。

关键词 酿造单宁,高浓酿造, Ca^{2+} ,异 α -酸,风味评价

高浓酿造在欧美啤酒制造业已应用多年,并形成较成熟的工艺^[1,2],而在我国只是近几年才逐渐被接受^[3]。高浓酿造在啤酒生产中有两方面的意义:一是用于制造高热量啤酒,如欧洲的烈性黑啤酒、小麦高酒精度啤酒等;二是用于制造普通啤酒,主要目的是提高糖化能力,降低能源消耗^[4,5]。酿造单宁在啤酒生产中已经得到广泛应用,并越来越受到酿酒技术人员的重视^[6,7]。本文在高浓酿造中应用酿造单宁,观察了其对成品啤酒的质量、风味、稳定性、抗老化性能、保鲜期、感官特征等方面的影响,并检测了其对总多酚含量的影响及 Ca^{2+} 和 α -酸含量对酿造单宁应用效果的影响。

1 材料与方法

1.1 主要试剂及原料

乙醛、正丙醇、异丁醇、异戊醇、乙酸乙酯、乙酸异戊酯、己酸乙酯、辛酸乙酯、二甲基硫,纯度均为色谱级;K、Na、Ca、Mg、Fe、Zn、Mn、Cu、Al、P 及 Cl^- 、 NO_3^- 、 H_2PO_4^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 等标准溶液,国家标准物质研究中心提供;硫代巴比妥酸、冰醋酸,分析纯;绿色柠檬酸铁铵(Fe 含量 16%),进口;优级麦芽、大米、酒花、青岛啤酒酵母。

1.2 主要仪器

Agilent 6890 Series 气相色谱仪,安捷伦公司;电感耦合等离子体发射光谱仪,美国热电公司;YIC-8 型离子色谱仪,啤酒强化实验仪等,国产。

1.3 实验方法

第一作者:博士研究生,高级工程师。

* 国家重点创新项目“啤酒稳定性、保鲜及抗老化研究”(国经贸技[1996]810号)相关研究内容

收稿日期:2005-06-20

1.3.1 酿造单宁在高浓酿造啤酒生产中的应用

在高浓酿造啤酒的后贮期间应用酿造单宁,除具有普通啤酒应用酿造单宁的效果外,还可明显提高啤酒的胶体稳定性和风味稳定性。我们结合实际情况,制定了符合高浓酿造啤酒工艺的酿造单宁添加方式。本实验采用过滤前 48 h 添加酿造单宁。

a. 对照组:15°P 高浓啤酒酿造工艺酿制。

b. 试验组:15°P 高浓啤酒酿造工艺酿制,在滤酒前 48 h 添加 40 mg/L 的酿造单宁。

1.3.2 硫代巴比妥酸(TBA)法测定羰基化合物

取 5 mL 经 10 000 r/min 离心的麦汁或啤酒,加入 2 mL 含 0.33% 的硫代巴比妥酸,含 50% 乙酸的溶液,充分混合,于 60℃ 水浴中精确加热 60 min,然后迅速冷却。同时取 5 mL 离心后麦汁或啤酒加 2 mL 蒸馏水作空白,于 530 nm 比色,以吸光度来表示 TBA 值。TBA 法主要是测定以二烯醛类(啤酒中风味老化的代表性化合物)为代表的羰基化合物。

1.3.3 高浓酿造成品啤酒的强化试验

取试验、对照样品各 2 瓶,置于啤酒强化试验仪中,60℃ 恒温 24 h,然后在 0℃ 恒温 24 h,作为 1 个循环次数,测定其浊度。

1.3.4 风味保鲜值的预测

取同一批次的 5 瓶啤酒,其中 4 瓶置于 60℃ 水浴中加速陈化,分别停留 12、24、36、48 h,1 瓶对照先放于冰箱中保存,每到时间限后取出 1 瓶陈化啤酒放于冰箱中保存。待 4 个样品全部陈化好后同 1.3.2 操作,于 530 nm 比色,分别对照空白测定不同陈化时间样品的吸光度,即为 ΔTBA 值。风味保鲜值(RSV)表示为:

$$\text{RSV} = 1/4 (12/\Delta\text{TBA}_{12} + 24/\Delta\text{TBA}_{24} + 36/\Delta\text{TBA}_{36} + 48/\Delta\text{TBA}_{48})$$

RSV 值越大,表示成品啤酒的保鲜时间越长。

1.3.5 Ca^{2+} 和异 α -酸对酿造单宁应用效果的测定

在后酵液中分别加入不同浓度的 CaCl_2 和异 α -酸溶液,然后再添加 40 mg/L 的酿造单宁溶液,于 0℃ 下贮存 48 h,测定上清液的浊度。

其他实验方法均参考相关文献按常规方法进行。

2 实验结果

2.1 应用酿造单宁高浓酿造成品啤酒的试验分析结果

表 1 高浓酿造成品啤酒中风味物质的含量

名称	乙醛	正丙醇	异丁醇	异戊醇	β -苯乙醇	乙酸乙酯	乙酸异戊酯	己酸乙酯	辛酸乙酯	乙酸苯乙酯	二甲基硫
对照组/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	6.18	6.09	11.42	70.05	20.01	21.86	2.10	0.16	0.79	0.29	0.04
试验组/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	5.67	4.98	9.49	58.05	19.66	18.35	1.65	0.11	0.42	0.31	0.04

表 2 高浓酿造成品啤酒中无机阳离子的含量

无机阳离子	K^+	Na^+	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Fe^{3+}	Cu^{2+}	Zn^{2+}	Mn^{2+}	Al^{3+}
对照组/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	327	119	36	81	0.06	0.01	0.16	0.23	0.49
试验组/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	324	120	59	80	0.07	0.01	0.33	0.24	0.50

表 3 高浓酿造成品啤酒中无机阴离子的含量

无机阴离子	Cl^-	H_2PO_4^-	NO_3^-	SO_4^{2-}
对照组/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	204.2	641.5	19.49	231.25
试验组/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	203.2	579.36	18.82	221.57

2.1.3 对啤酒中羰基化合物含量的影响

实验结果表明,对照组 TBA 为 0.648,试验组为 0.584,高浓酿造啤酒在应用了酿造单宁以后,啤酒中羰基化合物含量明显降低,特别是能引起啤酒风味老化的羰基化合物含量的降低,能改善啤酒风味,提高其稳定性和抗老化能力。

2.1.4 对啤酒中总多酚含量的影响

采用青岛啤酒酿造工艺,在高浓酿造中应用酿造单宁,对照组总多酚含量为 119 mg/L,试验组为 118 mg/L。表明加入酿造单宁对成品啤酒中的总多酚含量没有明显的影响。

2.1.5 高浓酿造成品啤酒强化试验

将酿造单宁试验酒和对照酒分别进行强化试验,结果显示,在应用了酿造单宁以后,啤酒的浊度明显降低,表明酿造单宁能明显提高啤酒质量(图 1)。

2.1.6 高浓酿造成品啤酒的感官品评老化味对比及风味保鲜期(RSV)的预测

对高浓酿造啤酒不同贮存期的试验样和对照啤酒进行风味品尝对比,品尝结果如表 4 所示。在啤酒风味保鲜期的实验中,对照组 RSV 为 117.3,而实验组 RSV 为 128.5。表明在后贮期间应用酿造单宁,能明显延长啤酒的风味保鲜期,降低其老化程度。

2.1.1 对啤酒中风味物质含量的影响

高浓酿造啤酒在应用了酿造单宁以后,啤酒中风味物质的含量明显变化,因此对啤酒的风味有一定的影响。特别是游离脂肪酸的酯类含量有较明显的降低,因此能提高啤酒质量,改善啤酒风味,提高其稳定性和抗老化能力(表 1)。

2.1.2 对啤酒中无机离子含量的影响

高浓酿造啤酒在应用了酿造单宁以后,啤酒中无机阳离子和阴离子的含量均无明显变化(表 2 和表 3)。

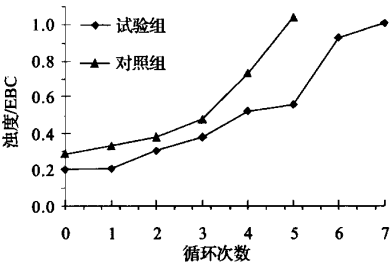


图 1 高浓酿造成品啤酒强化试验中啤酒的浊度变化

表 4 高浓酿造成品啤酒老化味品尝结果

贮存时/月	0	1	2	3	4
对照啤酒	-	-(+)	+	++	+++
试验啤酒	-	-	-(+)	+	++

注: - 表示无老化味, + 表示有老化味; + 越多表示老化程度越严重。

2.1.7 通过风味评价评判酿造单宁的应用效果

啤酒风味特征评价的原理是,通过气相色谱分析啤酒中挥发性风味物质的含量,并应用 Meilgaard 有关风味阈值及风味协同作用的理论,计算啤酒的风味强度,进而判别不同啤酒的风味差别。根据啤酒风味特征相关化合物,通过计算 2 种啤酒风味强度之差值来判别不同啤酒的风味差别。如果风味强度之差为 $-0.5 < \text{FU} < 0.5$, 其风味差别度为 0, 表示 2 种啤酒风味无差别;如果 $0.5 < \text{FU} < 1.0$, 其风味差别度为 +1, 表示一种啤酒比另一种啤酒风味略强;如果 $1.0 < \text{FU} < 2.0$, 其风味差别度为 +2, 表示一种啤酒比另

一种啤酒风味较强;如果 $FU > 2.0$, 其风味差别度为 +3, 表示一种啤酒比另一种啤酒相比风味强很多。

表 5 为应用酿造单宁的高浓酿造试验酒和对照酒的风味差别。通过对 2 种酒的主要香气特征——

高级醇、酯香味等进行风味评价, 表明试验酒的主要风味特征与对照酒相比风味差别度为 0, 说明应用酿造单宁对啤酒的主要香气特征高级醇、酯类等风味成分没有明显影响。

表 5 高浓酿造试验酒与对照酒的风味差别度

风味特征	果香味	香蕉味	苹果味	醇味、香味	生青味	煮玉米味
	乙酸乙酯	乙酸异戊酯	己、辛酸乙酯	C_3-C_5 醇	乙醛	二甲基硫
风味差别度	0	0	0	0	0	0

2.2 Ca^{2+} 和异 α -酸含量对酿造单宁应用效果的影响

2.2.1 Ca^{2+} 含量对酿造单宁应用效果的影响

在啤酒生产过程中, 金属离子对生产及啤酒质量有重要的影响, 其中 Ca^{2+} 影响最大^[10~12]。在正常啤酒生产中添加 Ca^{2+} 会对啤酒的浊度产生一定的影

响。如表 6 所示, Ca^{2+} 浓度在 30~85 mg/L 范围内对单宁的应用效果没有明显的影响。但 Ca^{2+} 浓度继续升高, 应用酿造单宁后, 上清液的浊度逐渐增高(表 6)。所以 Ca^{2+} 含量在合理的范围内, 不会对酿造单宁产生影响。

表 6 Ca^{2+} 含量对酿造单宁应用效果的影响

Ca^{2+} 浓度/mg·L ⁻¹	30	50	85	110	137	160	268	285
啤酒上清液浊度/EBC	6.07	6.55	4.95	8.11	10.6	10.9	16.1	16.8

2.2.2 异 α -酸含量对酿造单宁应用效果的影响

异 α -酸含量对酿造单宁应用效果的影响主要表

现在对啤酒感官上的影响, 对啤酒的浊度无显著的影响, 结果见表 7。

表 7 异 α -酸含量对酿造单宁应用效果的影响

异 α -酸浓度/mg·L ⁻¹	12	42	56	80	100	120	140	150	180	195
啤酒上清液浊度/EBC	5.2	6.0	5.5	6.2	7.4	6.4	5.4	7.2	6.4	6.2

3 讨 论

在对酿造单宁有关性质及在啤酒生产中的应用研究基础上, 进行了高浓酿造啤酒生产中应用酿造单宁的研究。结果表明, 在高浓酿造啤酒生产中应用酿造单宁能明显提高啤酒质量, 改善啤酒风味, 提高其稳定性和抗老化能力, 延长保质期, 缩短生产周期、改善成品啤酒的感官特征等。

啤酒中的内源抗氧化能力, 主要源于原料麦芽中的阿魏酸、茶酸等低分子多酚^[8,9]。酿造单宁作为多酚类物质, 由于其分子量适宜, 不仅可以提高啤酒的非生物稳定性, 而且具有抗老化和抗氧化的作用^[7]。采用青岛啤酒酿造工艺, 在高浓酿造中应用酿造单宁, 对成品啤酒中的总多酚含量没有影响, 对啤酒品质不产生影响。通过啤酒风味特征评价方法, 对应用酿造单宁的试验酒和对照酒的主要香气特征高级醇、酯香味等进行风味评价, 表明试验酒的主要风味特征与对照酒相比风味差别度为 0, 说明应用酿造单宁对啤酒的主要香气特征高级醇、酯类等风味成分没有明显影响。

一般情况下, 啤酒生产中的 Ca^{2+} 含量均在合理

范围内, 应用酿造单宁不会对其产生影响; 若超出其合理范围, 则会对啤酒的浊度产生一定的影响。异 α -酸含量在一定范围内, 尚未发现对酿造单宁应用效果产生影响。通过对不同异 α -酸含量的啤酒中添加酿造单宁试验, 未发现异 α -酸含量与啤酒的浊度存在线性关系。随着高浓啤酒酿造工艺的广泛应用, 在高浓酿造中应用酿造单宁是现实可行和有重要意义的。

参 考 文 献

1 Hawkins P J. High-concentration brewing[J]. Lebensmittel-Industrie, 1976, 23 (1):19~21
2 Matti L Auli H, Anneli R, Merja P. Recent advances in the malting and brewing industry[J]. J Biotech, 1998, 65: 85~98
3 马宏艳. 酿造单宁在啤酒生产中应用[J]. 酿酒, 2003, 30 (3):65
4 Kawaharada H, Hayashida S, Hongo M. Mechanism of formation of high concentration alcohol in sake brewing 5. Relationship between yeast growth and alcohol formation[J]. J Ferm Tech, 1969, 47 11:682~88
5 Sommer G. Reduced effluent steeping in the malting process [J]. J Am Soc Brew Chem, 1977, 35 (1):9~11
6 李贵贤. 浅谈酿造单宁在啤酒生产中的应用[J]. 酿酒科

- 技,2000(1):56~58
- 7 王海娟,张生权,尹盛华. 啤酒非生物稳定性及控制[J]. 酿酒,2000(3):65~66
 - 8 水华章,陈国明,左琦. 酿造单宁与硅胶在啤酒酿造后贮阶段的应用对比[J]. 酿酒,2000(2):66~69
 - 9 Siebert K J, Lynn P Y. Comparison of polyphenol interactions with polyvinylpyrrolidone and haze-active protein[J]. J Am Soc Brew Chem, 1998, 56 (1):24~31
 - 10 Rees E M R, Stewart G G. The effects of increased magnesium and calcium concentrations on yeast fermentation performance in high gravity worts[J]. J Inst Brew, 1997, 103 (5):287~291
 - 11 Soares E V, Seynaeve J. Induction of flocculation of brewer's yeast strains of *Saccharomyces cerevisiae* by changing the calcium concentration and pH of culture medium [J]. Biotech Letters, 2000, 22:1 827~1 832
 - 12 G Buckee. Estimation of Iso-Alpha-Acids in beer by HPLC-Colaborative Trial[J]. J Inst Brew, 1990, 96(3):143~148

Evaluation of Brewing Tannin Application in High Concentration

Brewing of Beer and Investigation of the Influence Factors

Wang Jialin^{1,2} Xue Changhu¹ Fu Xueyan¹ Li Zhaojie¹ Xue Yong¹

1(Department of Food Engineering, Ocean University of China, Qingdao, 266003, China)

2(Scientific Research Center, Qingdao Beer Groups, Qingdao, 266061, China)

ABSTRACT In this paper, we applied the brewing tannin in high concentration brewing of beer. Results showed that the brewing tannin could improve the beer's quality and flavor, enhanced its stability and anti-aging ability, prolong the period of keeping fresh, shorten the producing course and improve the beer's sensual character istics. The content of total poly-phenol and main flavourous substance had no changes with application of brewing tannin. Ca^{2+} at optimal concentration range had no effect on brewing tannin application. However, when it was out of the optimal range, Ca^{2+} affected the turbid degree of beer. The iso- α -acids exerted no obvious influence on the beer with application of brewing tannin.

Key words brewing tannin, high concentration brewing, Ca^{2+} , iso- α -acid, flavor evaluation

欧盟 2006 年将执行新食品安全法

欧盟 2006 年将执行新的食品安全法,其中,特别要求进口食品必须符合该新食品安全法的标准,否则,欧盟委员会有权取消其进口资格。

新法强化了安全检查手段。新的《欧盟食品及饲料安全管理法规》,是欧盟委员会于 2005 年 2 月份提出并递交欧洲议会审议的,在 3 月份举行的欧洲议会全体会议上获得批准,并将于 2006 年 1 月 1 日开始实施。这项法规具有 2 项功能,一是对内功能,所有成员国都必须遵守,如有不符合要求的产品出现在欧盟市场上,无论是哪个成员国生产的,一经发现立即取消其市场准入资格。二是对外功能,即欧盟以外的国家,其生产的食品要想进入欧盟市场都必须符合这项新的食品法标准,否则不准进入欧盟市场。据介绍,欧盟之所以出台这样严格的食品法,有 3 项考虑:首先是为了给欧盟的消费者提供更加安全的食品;其次是为了简化和加强现行的食品监管机制;第三,依法赋予欧盟委员会以全新的管理手段,以便保证欧盟实行更高的食品安全标准。与现行的有关食品安全的法规相比,新出台的食品安全法有几个值得关注的地方,一是新食品法大大简化了食品生产、流通及销售的监督检查程序;二是强化了食品安全的检查手段;三是大大提高了食品市场准入的标准;四是增加了已经准入欧盟市场的食品安全的问责制;五是欧盟将更加注意食品生产过程的安全,不仅要求进入欧盟市场的食品本身符合新的食品安全标准,而且从食品生产的初始阶段就必须符合食品生产安全标准,特别是肉食,欧盟新食品法不仅要求终端产品要符合标准,在整个生产过程中的每一个环节也要符合标准。

据了解,中国是欧盟食品的来源国之一,每年进口金额为几十亿美元。尤其是近些年来,欧盟从中国进口的食品年增长幅度相当大。因此,欧盟这一新食品法规的出台,对中国食品出口企业提出了更高的要求。由于欧盟每年都要从欧盟以外的国家进口大量的食品,因此,为了使这个新出台的食品法能够真正得到贯彻执行,欧盟承诺对希望得到各种帮助,特别是希望得到为达到新标准需要技术帮助的国家和企业,尤其是发展中国家企业实行全方位的合作。有关专家建议,中国食品出口企业应该尽快了解和熟悉欧盟新食品安全法规的具体内容和有关要求,并采取相应对策。一方面应努力提高自身的食品生产安全标准,特别是既要顾及终端食品的安全,也要重视食品生产的流程安全,以确保中国出口食品达到欧盟的新标准,顺利进入市场。另一方面,还应根据实际需要,加强与欧盟有关方面的沟通与合作,以便最终达到双赢的目的。