

含硫化合物对啤酒风味的影响

张礼星¹, 陈廷登¹, 丁育云²

(1. 浙江工业大学生物与环境工程学院, 浙江 杭州 310032 2. 浙江省平阳县科技局, 浙江 平阳 325400)

摘 要: 在啤酒生产过程中, 蛋氨酸的转化和代谢会产生许多影响啤酒风味的含硫化合物, 这些化合物在啤酒中的分布水平主要取决于酵母在发酵过程中的还原能力。在这些化合物中, 蛋氨酸和二甲基三硫 (DMTS) 是老化啤酒中发现的两个关键的风味化合物。通过 Strecker 降解和酵母代谢的两个途径, 蛋氨酸转化为蛋氨酸和二甲基二硫 (DMDS) 和 DMTS 等的前体。

关键词: 啤酒; 风味; 蛋氨酸; 硫化物

中图分类号: TS262.5; TS261.4 文献标识码: A 文章编号: 1001-9286 (2005) 05-0077-04

Effects of Sulfur Compounds on Beer Flavor

ZHANG Li-xing¹, CHEN Ting-den¹ and DING Yu-yun²

(1. Biology & Environment Engineering College of Zhejiang Technical University, Hangzhou, Zhejiang 310032 2. Pingyang Bureau of Science and Technology, Pingyang Zhejiang 325400, China)

Abstract: During beer brewing, the transform and metabolism from methionine would produce lots of sulfur compounds, the distribution of which is mainly determined by yeast reducibility in fermentation. Among all the sulfur compounds, methional and dimethyltrisulfide (DMTS) is the two key flavoring compounds in aged beer. Methionine could be transformed into methional and methionol by Strecker degradation or yeast metabolism. Methanethiol is an important intermediate product of methionine by yeast metabolism and the precursor of dimethyldisulfide (DMDS) and DMTS etc. (Tran. by YUE Yang)

Key words: beer; flavor; methionine; sulfur compound

二甲基硫 (Dimethylsulfide, DMS) 是新鲜啤酒中含有的主要的风味化合物, 在一些啤酒中含量大约为 5.0×10^{-8} , 被描述为烤玉米味或玉米糊味^[1], 但不应该是蔬菜味。除了 DMS 外, SO_2 和 H_2S 也是啤酒中含有的硫化物, 它们的合成途径和影响其最终水平的因素已经有很多文献研究报道^[1]。

除了上述硫化物外, 啤酒中还含有来自于麦芽或酒花, 或者酿造过程中合成的 (酵母代谢的), 或者是从包装物带入的含硫化合物, 这些化合物带给人芳香的气味, 但更多的是带有洋葱味道或腐烂的蔬菜 (如卷心菜) 等令人作呕的气味, 它们大都是从含硫氨基酸——蛋氨酸衍生或降解而来的。但是令人惊异的是, 我们对它们却知之甚少。本文将着重介绍这些硫化物, 以及在啤酒生产或储藏过程中是如何转化形成的。

1 啤酒中硫化物感官品质与风味

表 1 给出了一些硫化物的感官品质。根据来源和化学结构, 大致可将啤酒中硫化物分为 3 类: 一是硫醇 (Thiol) 类, 包括甲硫醇、乙硫醇和异戊烯硫醇等; 二是通过蛋氨酸转化来的, 有蛋氨酸 (Methional) 和蛋氨酸 (Methionol); 三是以甲硫醇为前体的甲基硫类物质, 如 DMS, DMDS 和 DMTS 等。在老化的啤酒中, 硫化物主要扮演了不良风味物的角色。其中, 蛋氨酸和二甲基三硫 (DMTS) 会带给啤酒非常不愉快的洋葱味和煮过的马铃薯的气味^[2], 而甲硫醇和 DMDS 等表现出腐败味和腐烂的蔬菜味。

1.1 酒花中的硫化物

酒花, 尤其是劣质酒花, 是给啤酒带来不良风味的重要来源之一^[6]。啤酒中的硫酯 (如 S-甲基硫酯和 S-甲基硫戊酸酯), 主要是酒花带来的, 在下面发酵啤酒中会引起腐烂蔬菜的味道。酒花中还含有其他含硫化合物, 如 DMS 等^[7]。在酒花干燥过程中, DMS 会被分解, 但在储藏过程中其前体 (硫甲基半胱氨酸亚砷) 又会重新

收稿日期: 2004-12-07; 修回日期: 2005-01-28

作者简介: 张礼星 (1964-), 男, 浙江平阳人, 发酵工学博士, 从事生物化工研究, 发表论文 20 余篇。

表 1 一些硫化化合物的感官品质和检测极限^[4,5]

化合物	分子式	气味描述	检测阈值($\times 10^{-8}$)	啤酒中浓度($\times 10^{-8}$)
异戊烯硫醇	$(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2\text{SH}$	暴晒味	0.002~0.004	100
2-巯基-3-甲基丁醇	$\text{CH}_2\text{OH}-\text{CHSH}-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	洋葱	$<1 \times 10^{-8}$	—
甲硫醇	CH_3-SH	腐败味	0.02~41	2~15
蛋氨酸	$\text{CH}_3-\text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CHO}$	煮过的马铃薯	0.1~250	2~50
蛋氨酸醇	$\text{CH}_3-\text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{OH}$	萝卜	1200	2~50
DMS	$\text{CH}_3-\text{S}-\text{CH}_3$	烤玉米		
DMDS	$\text{CH}_3-\text{S}-\text{S}-\text{CH}_3$	腐烂卷心菜, 烂洋葱, 橡胶	3~50	0.3~7.5
DMTS	$\text{CH}_3-\text{S}-\text{S}-\text{S}-\text{CH}_3$	洋葱, 硫磺	0.1	0.2~1.8

注: DMS——二甲基硫; DMDS——二甲基二硫; DMTS——二甲基三硫。

形成 DMS。

异戊烯硫醇, 或称为 3-甲基-2-丁烯硫醇, 是另一个很重要的影响啤酒风味的硫化化合物, 在啤酒被辐射或太阳光暴晒后容易产生^[8]。在含硫氨基酸的存在下, 酒中的异 α -酸 (来自酒花) 在阳光照射后会转化形成该硫醇, 常被描述为臭鼬味或太阳暴晒后的气味。

1.2 DMTS 和硫醇

风味阈值为 0.1×10^{-8} (见表 1) 的 DMTS 是众所周知的老化啤酒中带洋葱味的硫化化合物之一。以前认为 S-甲基半胱氨酸亚砷、蛋氨酸和蛋氨酸是其主要的原体^[2,9], 现在已经确认甲硫醇是其原体 (见图 1)。

啤酒中硫醇的种类比较多, 影响啤酒风味的主要有甲硫醇、乙硫醇和上述的异戊烯硫醇等。由于活性高, 酒中浓度或检测的阈值低, 硫醇的分析是很困难的, 但对酿造者来说它们也是很重要的风味化合物。在老化的啤酒中, 这些多功能的硫醇的存在对啤酒风味有很灵敏的影响^[9]。

甲硫醇也称为硫代甲醇, 是硫醇的代表性物质, 是在热牛奶^[10]和奶酪中发现的挥发性硫化化合物, 其检测阈值仅为 0.1×10^{-8} 。甲硫醇是蛋氨酸通过一步途径生成的产物^[11]。尽管甲硫醇在啤酒中的浓度不是很高 ($2 \times 10^{-8} \sim 12 \times 10^{-8}$), 但风味通常被描述为恶心的腐败味, 而且甲硫醇是许多硫化化合物的原体, 如 DMDS, DMTS 等 (见图 1)。

1.3 蛋氨酸和蛋氨酸

蛋氨酸, 或称为甲硫基丙醛, 在高浓度下是煮熟的马铃薯气味^[5], 但在低浓度下却是热麦汁的气味^[3]。这个醛最早是在奶酪、玉米饼^[12]和熟鲑鱼^[13]中检测到, 它与 2-甲基丁醛、3-甲基丁醛构成无醇啤酒中主要的麦汁风味^[3]。最近的研究发现, 蛋氨酸是老化的啤酒中除 DMTS 之外的另一个关键化合物^[14]。由于 2-甲基丁醛和 3-甲基丁醛能通过氨基酸的史垂克 (Strecker) 反应降解得到, 据此推测, 麦汁中的蛋氨酸有可能也是从蛋氨酸经过 Strecker 降解来的。产生的蛋氨酸在麦汁的发酵过程中, 酵母产生 NADPH 依赖性的酶会导致其还原^[3]。但是由于低温, 以及和多酚物质的作用, 酶的还原反应不是很

完全, 因此无醇啤酒中麦汁的风味就非常强烈。

而蛋氨酸是蛋氨酸的还原产物^[15], 和二甲基二硫 (DMDS) 一起在奶酪中也检测到^[16]。尽管其风味不是很令人愉快, 带有花椰菜和类似萝卜的气味, 但它并不被认为是啤酒中的不良风味物质; 而且由于挥发性高, 在麦汁煮沸过程中很容易逃逸。

储存温度对啤酒老化的影响是众所周知的。最新的研究表明, 啤酒的 pH 对老化也有较大的影响, 主要是指对啤酒中蛋氨酸和 DMTS 的含量有较大的影响^[17]。在啤酒储存 (老化) 过程中, 较高的啤酒 pH 会增强 Strecker 反应, 从而会产生较多的蛋氨酸。而且, 提高啤酒的 pH 还会导致其他硫化化合物释放更多的蛋氨酸。而另一个与老化有关的硫化化合物——DMTS, 在较高的 pH 条件下反而低些^[14]。麦汁 pH 低的好处是, 可提高乙酰乳酸向双乙酰的生物转化率, 并限制发酵过程中 DMS 的形成。顺便提及的是, 同样的啤酒如果调节其 pH 值, 口感会大为不同。比如, 啤酒的 pH 低于 4, 会显得较刺激, 苦味较重; 如果低于 3.7, 会产生金属的后味。如果高于 pH4.4, 则会有滑溜溜的感觉^[18]。

2 酵母中蛋氨酸的代谢途径

在麦汁的发酵过程中, 酵母能消耗蛋氨酸和蛋氨酸。蛋氨酸被酵母摄入至少涉及 6 个氨基酸渗透酶: MUP1p 和 MUP3p, 用于蛋氨酸摄入, 似乎是最有效的转运体^[19]; MUP2p 和 MUP1p, 最初被定义为天冬酰胺谷氨酸渗透酶^[20]; BAP2 和 BAP3, 是支链氨基酸渗透酶。MUP 和 BAP 等负责转运其他氨基酸 (如亮氨酸和异亮氨酸)^[21]。一旦进入酵母细胞内, 蛋氨酸可能通过两种酶解途径降解, 即: ①蛋氨酸 $\rightarrow$ KMBA $\rightarrow$ 蛋氨酸 $\rightarrow$ 蛋氨酸醇; ②蛋氨酸 $\rightarrow$ 甲硫醇、酮丁酸等。

按途径①进行降解, 在转氨酶的作用和氨基受体 (如酮戊二酸酯) 的存在下, 先经转氨基反应形成中间产物 α -酮- γ -甲基硫丁酸 (KMBA), 然后生成蛋氨酸和蛋氨酸醇等终产物。这个生化途径已经被证实, 因为后二者在啤酒中能检测到^[3,11]。

按途径②降解, 蛋氨酸被直接降解为甲硫醇、酮丁

酸和铵^[19, 22, 23]。涉及到的酶是类似于半胱氨酸亚砷裂解酶。在 Cu^{2+} 的存在下,经过两步氧化还原反应,硫化氢和硫醇(甲硫醇和乙硫醇等)可进一步生成 DMDS, DMTS 和二甲基四硫(DMQS)等化合物^[24, 25],以及不对称的二乙基三硫和乙甲基三硫等,同时铁、镁和锌等离子也有比较弱的催化能力^[26]。这个途径通过以下方法得到了验证:在分别含有葡萄糖-蛋氨酸和葡萄糖-硫酸铵的培养基中培养上面发酵和下面发酵的酵母,24 h 后培养下面发酵酵母的葡萄糖-蛋氨酸培养基中检测到显著增加的甲硫醇含量(1.0×10^{-6}),但在不接种酵母的培养基中没有检测到甲硫醇;而培养上面发酵酵母的培养基含有 1.8×10^{-7} 的甲硫醇。如往上述两个培养基中都加入 5.0×10^{-5} 的蛋氨酸和蛋氨酸,但不接种酵母,培养后都没有检测到甲硫醇,这表明是酵母将蛋氨酸降解为甲硫醇。同时也证明了途径①和途径②之间没有联系,也就是说蛋氨酸和蛋氨酸不会转化为甲硫醇,蛋氨酸也不是 DMTS 等的前体。蛋氨酸的降解途径总结在图 1。

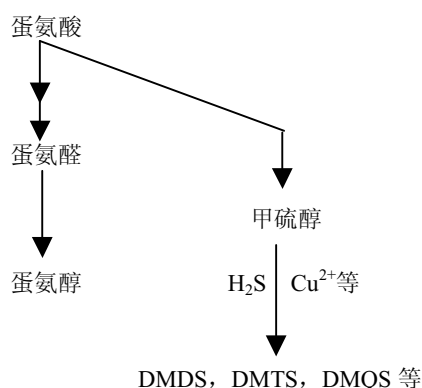


图 1 啤酒生产过程中蛋氨酸、硫醇和 DMTS 等合成途径

3 结论

随着啤酒工业的发展,对啤酒中除二甲基硫外的含硫风味化合物的研究应重视起来。在啤酒发酵过程中,蛋氨酸、蛋氨酸、DMDS, DMTS 和甲硫醇等含硫化合物的分布水平主要取决于酵母在发酵过程中的还原能力,并受酒液中其他物质的影响。蛋氨酸和 DMTS 是老化啤酒中发现的两个关键的风味化合物。蛋氨酸转化为蛋氨酸有两个途径,一是通过 Strecker 降解,二是酵母的代谢。甲硫醇是蛋氨酸通过酵母代谢的一个重要的中间产物,经进一步转化会形成对啤酒风味有很大影响的 DMDS 和 DMTS 等。在发酵过程中,这两个途径同时存在,到目前为止还没有证据说明两个途径的分流比例,当然也不排除还可能存在其他的蛋氨酸降解途径。幸运的是,到目前为止还没有蛋氨酸在动物或人体内积累的研究报道,因为已经有证据表明, 10^{-6} 级浓度的蛋氨酸会引起动物急性毒性,并会诱导淋巴细胞的程序性死

亡。

如果排除原料(如麦芽、酒花)带来的因素,应该着重从工艺方面着手控制,如尽量使蛋氨酸在制麦汁过程中降解,这样在煮沸中可以驱走大部分的蛋氨酸和蛋氨酸等。在发酵过程中,减少 H_2S 生成,避免啤酒与金属物质的接触,都可以有效地改善啤酒风味、延长啤酒风味保存期。

参考文献:

- [1] Anness BJ and Bamforth CW, Dimethylsulphide - a Review[J]. J. Inst. Brew. 1982, 88(4):244-252.
- [2] Gijs L, Perpete P, Timmermans A and Collin S. 3-Methylthiopropionaldehyde as Precursor of Dimethyltrisulphide in Aged Beers[J]. J. Agric. Food Chem. 2000, 48(12): 6196-6199.
- [3] Perpete P and Collin S. Contribution of 3-methylthiopropionaldehyde to the Worty Flavour of Alcohol-free Beers[J]. J. Agric. Food Chem. 1999, 47(6):2374-2378.
- [4] Vermeulen C, Pellaud J, Gijs Land Collin S. Combinatorial Synthesis and Sensorial Properties of Polyfunctional Thiols[J]. J. Agric. Food Chem. 2001, 49(11):5445-5449.
- [5] Meilgaard M. Flavour Chemistry of Beer: Part II: Flavour and Threshold of 239 Aroma Volatiles[J]. Tech. Q. Master Brew. Assoc. Am. 1975, 12(3):151-168.
- [6] Lermusieau G., Bulens M and Collin S. Use of GC-olfactometry to Identify the Hop Aromatic Compounds in Beer[J]. J. Agric. Food Chem. 2001, 49(8) 3867-3874.
- [7] Peppard T L. Dimethyl trisulfide, its Mechanism of Formation in Hop Oil and Effect on Beer Flavor[J]. J. Inst. Brew. 1978, 84(6):337-340.
- [8] Gunst F and Verzele M. On the Sunstruck Flavour in Beer[J]. J. Inst. Brew. 1978, 84(5):291-292.
- [9] Williams RS and Gracey DEF. Beyond Dimethylsulphide: the Significance to Flavour of Thioesters and Polysulphides in Canadian Beers[J]. J. Am. Soc. Brew. Chem. 1982 40(2):68-71.
- [10] Christensen KR and Reineccius GA. Gas Chromatographic Analysis of Volatile Sulfur Compounds from Heated Milk Using Static Headspace Sampling[J]. J. Dairy Sci. 1992, 75 (8):2098-2104.
- [11] Arfi K, Tache R, Spinnler HE and Bonnarne P. Dual influence of Carbon Source and L-methionine on the Synthesis of Sulphur Compounds in the Cheese-ripening Yeast *Geotrichum Candidum*[J]. Appl. Microbiol Biotechnol. 2003, 61(4):359-365.
- [12] Buttery RG and Ling LC. Volatile Flavour Components of Corn Tortillas and Related Products[J]. J. Agric. Food Chem. 1995, 43(7):1878-1882.
- [13] Milo C and Grosch W. Changes in the Odorants of Boiled Trout as Affected by the Storage of the Raw Material[J]. J. Agric. Food Chem. 1993, 41(11):2076-2081.

[14] Gijs L; Chevance F, Jerkovic V and Collin S. How Low pH Can Intensify β -damascenone and Dimethyl Trisulfide Production through Beer Aging[J]. J. Agric. Food Chem. 2002, 50(20) 5612-5616.

[15] Yu TH and Ho CT. Volatile Compounds Generated from Thermal Reaction of Methionine and Methionine Sulphoxide with or without Glucose[J]. Agric. Food Chem. 1995, 43(6): 1641-1646.

[16] Carpino S, Mallia S, LaTerra S et al. Composition and Aroma Compounds of Ragusano Cheese: Native Pasture and Total Mixed Rations[J]. J. Dairy Sci. 2004, 87(4):816-830.

[17] Vesely P, Lusk L,Basarova G et al. Analysis of Aldehydes in Beer Using Solid-phase Microextraction with On-fiber Derivation and Gas Chromatography/Mass Spectrometry[J]. J. Agric. Food Chem. 2003, 51(24):6941-6944.

[18] Taylor, D. G. The Importance of pH Control During Brew-ing[J]. Tech. Q. Master Brew. Assoc. Am. 1990, 27(4) : 131-136.

[19] Thomas D and Surdin-Kerjan Y. Metabolism of Sulphur Amino Acids in *Saccharomyces cerevisiae*[J].Microbiol. Mol. Biol. Rev. 1997, 61(4):503-532.

[20] Isnard A D,Thomas D and Surdin-Kerjan Y. The Study of Methionine Uptake in *Saccharomyces cerevisiae* Reveals a New Family of Amino Acid Permeases[J]. J.Mol. Biol. 1996, 262(4):473-484.

[21] Regenberg B, During-Olsen L, Kielland-Brandt M and Holmberg S. Substrate Specificity and Gene Expression of the Amino Acid Permeases in *Saccharomyces Cerevisiae*[J]. Curr. Genet. 1999, 36(6):317-328.

[22] Helinck S, Spinnler HE, Parayre S et al. Enzymatic Versus Spontaneous S-methyl Thioester Synthesis in *Geotrichum candidum*[J]. FEMS microbial. Lett. 2000, 193(2):237-241.

[23] Spinnler HE, Berger C,Lapadatescu C and Bonnarne P. Production of Sulfur Compounds by Several Yeast of Technological Interest for Cheese Ripening[J]. Int. Dairy J. 2001, 11(4):245-252.

[24] Chin HW and Lindsay RC. Mechanisms of Formation of Volatile Sulfur Compounds Following the Action of Cysteine Sulfoxide Lyases[J]. J. Agric. Food Chem. 1994, 42(7): 1529-1536.

[25] Chin HW and Lindsay R C.Ascorbate and Transition-metal Mediation of Methanethiol Oxidation to Dimethyl Disulfide and Dimethyl Trisulfide[J]. Food Chem. 1994, 49:387-392.

[26] Nedjma M and Hoffmann N. Hydrogen Sulfide Reactivity with Thiols in the Presence of Copper (II) in Hydroalco-holic Solutions or Cognac Brandies: Formation of Symmetr-ical and Unsymmetrical Dialkyl Trisulfides[J]. Agric. Food Chem., 1996, 44 (12) 3935-3938.



中国轻工业出版社图书邮购目录

书 名	定 价 (元/册)	邮 费 (元/册)	书 名	定 价 (元/册)	邮 费 (元/册)
酒精工业手册	30.00	5.00	葡萄酒工业手册	48.00	8.00
酒精与蒸馏酒工艺学	55.00	10.00	*白兰地工艺学	20.00	4.00
酒精工艺学 (中专教材)	18.00	3.00	*新版配制酒配方	20.00	4.00
酒精蒸馏技术 (第二版)	56.00	10.00	果酒工艺学 (中专教材)	20.00	4.00
*生料酿酒技术	36.00	6.00	特种啤酒酿造技术	24.00	4.00
*玉米酒精生产新技术	50.00	10.00	啤酒工业手册	98.00	12.00
白酒生产技术全书	120.00	18.00	啤酒生产问答 (修订版)	32.00	6.00
固态法白酒生产技术	12.00	2.00	啤酒生产工艺 (技工教材)	48.00	10.00
白酒生产指南	32.00	5.00	啤酒工艺学 (中专教材)	36.00	7.00
白酒工人培训教程	55.00	10.00	黄酒工艺学 (中专教材)	18.00	3.00
低度白酒生产技术	30.00	6.00	黄酒生产工艺 (第二版)	36.00	7.00
白酒勾兑技术问答	16.00	3.00	*药酒生产实用技术	28.00	5.00
小曲白酒生产指南	22.00	4.00	药酒配方 800 例	15.00	3.00
白酒工艺学 (中专教材)	15.00	3.00	酶制剂应用手册	28.00	5.00
白酒生产问答	40.00	6.00	酶制剂应用技术	20.00	4.00
酿造酒工艺学 (第二版)	50.00	10.00	新编调酒师手册	36.00	7.00
*英汉意法葡萄酒词典	45.00	7.00	调酒师教程	40.00	6.00
*葡萄酒酿造学—原理及应用 (引进版)	88.00	14.00	工业微生物实验技术手册	30.00	6.00
*国际葡萄酒药典——葡萄酒辅料标准	28.00	5.00	英汉发酵工业词汇	30.00	6.00
*葡萄酒品尝法	20.00	4.00	*发酵食品微生物学 (引进版)	85.00	12.00
葡萄酒酿造与欣赏	16.00	3.00	生物工程设备	50.00	8.00

(1) 邮购办法：收款地址：北京东长安街 6 号

中国轻工业出版社·发行部

收款人：读者服务部

邮政编码：100740

联系电话：010-65241695

传真：010-65129020

(2) 字迹务必清楚，以免误投。在汇款单的“附言”栏内注明所购书名和册数

(3) 有*号为近期出版的新书。