

# 赤霉酸对大麦制麦特性和氨基酸组成影响的研究

聂 聪<sup>1,2</sup>, 王昌禄<sup>1</sup>, 陈勉华<sup>1</sup>, 周广田<sup>2</sup>, 侯松珍<sup>3</sup>

(1.天津科技大学食品工程与生物技术学院,天津 300457;2.山东轻工业学院食品与生物工程学院,山东 济南 250353;  
3.青岛啤酒股份有限公司,山东 青岛 266061)

**摘要:** 研究了制麦过程中,添加不同浓度的赤霉酸(GA<sub>3</sub>)对 Azurel 大麦制麦特性、麦芽质量参数和氨基酸组成的影响。结果表明,当赤霉酸添加量为 0.2 mg/kg 时,库尔巴哈值为 55%、游离氨基氮达到最大值 190.1 mg/100 mg 干麦芽,麦芽中的氨基酸含量最高。当赤霉酸添加量低于 0.2 mg/kg 时,麦芽的酿造品质可得到不同程度的提高。

**关键词:** 大麦; 赤霉酸; 麦芽; 氨基酸

中图分类号:TS262.5;TS261.4 文献标识码:A 文章编号:1001-9286(2010)10-0036-04

## Research on the Effects of Gibberellin (GA<sub>3</sub>) on Malting Performance and Amino acid Compositions of Barley

NIE Cong<sup>1,2</sup>, WANG Chang-lu<sup>1</sup>, CHEN Mian-hua<sup>1</sup>, ZHOU Guang-tian<sup>2</sup> and HOU Song-zhen<sup>3</sup>

(1.School of Food Engineering & Biotech, Tianjin University of Science & Technology, Tianjin 300457; 2.College of Food & Bioengineering, Shandong Institute of Light Industry, Ji'nan, Shandong 250353; 3.Tsingtao Brewery Co.Ltd., Qingdao, Shandong 266061, China)

**Abstract:** In this study, the effects of gibberellin (GA<sub>3</sub>) in different concentration on malting performance, malt quality parameters and amino acid compositions of Azurel barley were studied. The results showed that when the addition level of GA<sub>3</sub> was 0.2 mg/kg, Kolbach Index was 55%, free amino nitrogen reached its maximum of 190.1 mg/100 mg dry malt, and the content of amino acids in malt reached the highest, however, when the addition level of GA<sub>3</sub> was less than 0.2 mg/kg, the brewing quality of malt could be enhanced at different levels.

**Key words:** barley; gibberellin; malt; amino acid

赤霉酸 GA<sub>3</sub> 是制麦行业使用最广泛的添加剂,由于制麦过程中大麦籽粒胚部生成的赤霉酸受大麦品种和制麦条件的限制,大麦自身形成的 GA<sub>3</sub> 量很少,影响了胚乳的溶解和酶的生成量<sup>[1]</sup>。通常采用添加 GA<sub>3</sub> 来促进各种酶的形成和胚乳的溶解,以缩短制麦时间提高麦芽品质<sup>[2-3]</sup>。大麦中蛋白质在蛋白酶的水解作用下被分解成低分子肽和氨基酸,蛋白质分解度指标——库尔巴哈值和游离氨基氮(FAN)随着发芽时间的增加而变化<sup>[4]</sup>。麦汁中的 FAN 和游离氨基酸是酵母生长和发酵的重要氮源,麦汁中氨基酸组成与啤酒风味物质的形成密切相关<sup>[5]</sup>。

为了提高麦芽溶解度和成品麦芽中氨基酸含量,获得麦芽最佳组分,本实验以法麦 Azurel 为原料,在制麦过程中分别添加不同浓度的 GA<sub>3</sub>,通过研究各浓度下大麦制麦特性和成品麦芽中氨基酸组分的变化,比较不同添加浓度对麦芽中氨基酸组成的影响,确定了 GA<sub>3</sub> 的最适浓度,为制麦工艺的改进提供了理论根据。

### 1 材料与方法

#### 1.1 试验材料与试剂

收稿日期:2010-06-11

作者简介:聂聪(1964-),男,山东肥城人,博士生,研究方向为啤酒酿造技术。

通讯作者:王昌禄(1960-),男,河北秦皇岛人,教授,博士生导师,从事食品生物技术研究。

酿造大麦:法国大麦 Azurel(水分含量 11.4%,夹杂物 0.4%,破损率 1.3%,千粒重 42 g),由青岛啤酒麦芽厂提供。赤霉酸 GA<sub>3</sub> 纯度大于 90%,茚三酮,甘氨酸分析纯和双缩脲等。

#### 1.2 试验仪器与设备

高效液相色谱(HPLC),美国 Waters 公司氨基酸自动分析仪;微型制麦设备 Joe White Malting Systems,澳大利亚;糖化仪 LB-8,Electronic LOCHNER,德国;723 型可见光光度仪,干燥箱等。

#### 1.3 大麦制麦工艺

微型制麦设备分为 8 个 1 kg 独立单元发芽槽,将试验样品分别放入后,按照下列工艺参数进行试验,每批样品均设置对照样。大麦制麦工艺如下。

浸麦工艺条件为:浸 6 h→断 10 h→浸 7 h→断 8 h→浸 2 h,总浸麦时间为 33 h;发芽温度为 17 °C,发芽时间 108 h;干燥阶段:凋萎 45 °C,4 h→55 °C 5 h→69 °C 5 h→76 °C 5 h→84 °C 1 h,焙焦 86 °C 3 h。

#### 1.4 赤霉酸添加比例

大麦浸麦结束时,采用浸渍方式添加不同浓度的GA<sub>3</sub>,GA<sub>3</sub>浓度分别为0.00 mg/kg(对照)、0.05 mg/kg、0.10 mg/kg、0.20 mg/kg、0.40 mg/kg和0.80 mg/kg。

### 1.5 麦汁制备

分别取添加了不同比例赤霉酸的成品麦芽,用EBC标准磨制成粉状,将其放入糖化仪中,按照标准协定麦汁法进行糖化,糖化结束后过滤制得澄清麦汁,随后测定麦汁中的氨基酸和其他相关指标。

### 1.6 分析方法

#### 1.6.1 大麦和麦芽的质量指标

蛋白质含量测定,双缩脲法;成品麦芽的各项质量指标:水分、色度、浸出物、糖化时间、库尔巴哈值、FAN、糖化力、粘度和β-葡聚糖等,具体方法参见文献[6]。

#### 1.6.2 氨基酸测定

高效液相色谱(HPLC)氨基酸自动分析仪,Waters Alliance系统;2695分离单元、2996二极管阵列检测器、2475荧光检测器,Empower色谱管理系统,METTLER:DELTA 320 pH计。色谱条件,色谱柱:AccQ-Tag氨基酸分析柱(4 μm,3.9 mm×150 mm);柱温:39℃;进样量为10 μL;紫外检测波长:248 nm;荧光检测,激发波长250 nm,发射波长395 nm;流动相:三乙胺水溶液(pH 5.64),乙腈和水梯度洗脱。

## 2 结果与分析

### 2.1 添加赤霉酸对麦芽吸水率的影响

制麦过程中麦芽水分含量和萌芽率见表1。从表1可知,法麦Azurel在第1次浸麦6h结束时,水分的最小值和最大值分别为27.3%和29.4%。浸麦16h第1次断水结束时,水分含量相差不大。浸麦结束,水分含量更接近,浸麦萌芽率最小为91%,最大为94%,浸麦时间和浸麦水分基本呈正比关系。大麦经浸麦后,水分含量稳定在45%的水平上较为理想。

表1 制麦过程中麦芽水分含量和萌芽率

水分(%)	对照	赤霉酸GA <sub>3</sub> 添加浓度(mg/kg)				
		0.05	0.1	0.2	0.4	0.8
一浸水分	27.3	28.5	28.9	29.4	29.1	28.3
一断水分	33.8	33.2	33.3	33.3	32.4	33.6
浸麦水分	39.7	41.4	40.9	40.9	40.6	40.6
浸麦萌芽率	93	91	92	91	92	94
发芽过程最大水分	45.2	45.3	46.4	46.6	45.4	46.9

浸麦结束后,胚继续从胚乳中强烈吸水,由于胚乳较干燥致使部分麦芽溶解不良,同时,由于胚生长旺盛,制麦损失也较高<sup>[7]</sup>。以浸渍方式添加不同浓度的赤霉酸后,可加速麦芽的溶解,加快对水分的吸收,赤霉酸添加浓度为0.8 mg/kg时,绿麦芽中的水分达到最高值46.9%。

### 2.2 添加赤霉酸对绿麦芽的叶芽长度和发芽率的影响

在发芽过程中,叶芽和根芽不断生长。根芽从浸麦结束到破粒而出称为露点阶段,此时,叶芽攻破麦粒种皮长

出,但不能穿破谷皮。叶芽长度与麦粒溶解度呈正比平行增长,通过叶芽的长度可以容易地看出麦芽的溶解情况,普通麦芽的叶芽长度应为麦粒长的2/3~3/4,因此,麦芽的溶解度应控制在一定范围内<sup>[8]</sup>。发芽结束时,绿麦芽的叶芽长度和发芽率见表2。

表2 发芽结束时绿麦芽的叶芽长度和发芽率

项目	对照	赤霉酸GA <sub>3</sub> 添加量(mg/kg)					
		0.05	0.1	0.2	0.4	0.8	
1/2~3/4	70	56	32	50	45	58	
叶芽长度 (麦粒长度)	3/4~1	20	32	60	37	41	22
	≥1	0	0	0	5	4	1
	1/2~1	90	88	92	87	86	80
发芽率(%)	99	98	97	97	98	97	

从表2可知,添加赤霉酸能明显促进叶芽的生长,当赤霉酸浓度大于0.2 mg/kg时,叶芽长度超过麦粒长,出现冒尖现象,造成麦芽溶解度过高,物质转化过度致使制麦损失增大。随着赤霉酸的添加,发芽率反而略有下降。

### 2.3 添加赤霉酸对麦芽蛋白溶解度的影响

蛋白溶解度是指大麦中的蛋白质在制麦过程中分解成可溶性氮的百分比。通常用库尔巴哈值来表示,正常值为42%左右,可在较大范围内波动。蛋白溶解度越低,则麦芽溶解就越差,造成细胞壁分解不足,特别是麦粒顶部的淀粉难于分解。图1为添加GA<sub>3</sub>对库尔巴哈值的影响。

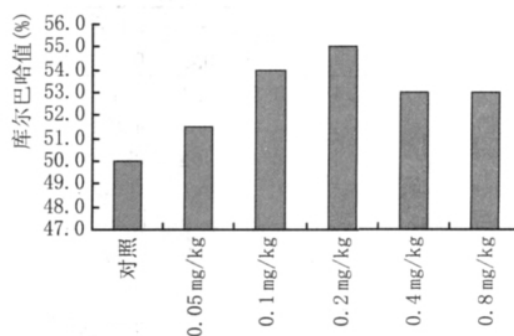


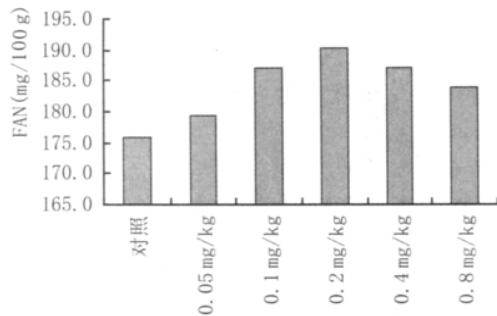
图1 添加GA<sub>3</sub>对库尔巴哈值的影响

由图1可以看出,与对照样相比,添加赤霉酸后的样品库尔巴哈值明显升高,并且在0.2 mg/kg时,达到最大值55%,当添加量在0.4 mg/kg和0.8 mg/kg时,库尔巴哈值明显下降。

### 2.4 添加赤霉酸对麦芽游离氨基氮(FAN)的影响

麦芽中游离氨基氮(FAN)的含量是评价麦芽质量的重要指标。添加赤霉酸加速了酶的生成和胚乳的溶解,图2为添加GA<sub>3</sub>对FAN的影响。

由图2可知,随着赤霉酸添加量的增加,当浓度为0.2 mg/kg时,FAN达到最大值190.1 mg/100 mg干麦芽,之后逐渐下降。出现这一现象的原因是低浓度赤霉酸激活了麦芽胚乳中的蛋白水解酶<sup>[7]</sup>,从而提高了FAN的含量。高浓度的赤霉酸会抑制酶活的增加,抑制麦粒内部胚

图2 添加GA<sub>3</sub>对FAN的影响

乳蛋白质的分解和,胚芽生物合成达到了平衡,另外,可能有部分FAN转移到了胚芽,并被胚芽利用转化为根芽,造成FAN的下降。

### 2.5 添加赤霉酸对麦芽相关质量参数的影响

成品麦芽的质量指标分析结果见表3。由表3可知,添加样的麦芽色度均高于对对照,随着赤霉酸浓度的增加色度先升高然后逐渐下降,0.10 mg/kg时色度最深为5.0 EBC。表明赤霉酸可促进麦芽色度的提高,这是由于赤霉酸可以加速蛋白质的分解使麦芽中的FAN和游离氨基酸浓度提高,氨基酸与糖组分在焙焦时发生美拉德反应,致使麦芽色度加深<sup>[8]</sup>。赤霉酸对糖化力影响较大,随着添加量的增加,糖化力逐渐降低,可见高浓度的赤霉酸不利于提高麦芽的糖化力。

表3 成品麦芽的质量指标

项目	对照	赤霉酸 GA <sub>3</sub> 添加量 (mg/kg)				
		0.05	0.1	0.2	0.4	0.8
水分 (%)	3.4	3.2	3.1	3.1	3.3	3.3
色度 (EBC)	4.4	4.8	5.0	4.9	4.8	4.8
糖化力 (WK)	314	301	304	297	290	287
浸出物 (%)	81.2	81.2	80.2	81.4	81.8	81.6
总酸 (mL/100 mL)	1.20	1.26	1.26	1.26	1.26	1.28
粘度 (mPa·s)	1.50	1.50	1.49	1.49	1.5	1.49
葡聚糖 (mg/100g)	171	213	193	199	236	212
可溶性氮 (%)	0.85	0.85	0.86	0.89	0.85	0.87
总氮 (%)	1.70	1.65	1.60	1.62	1.60	1.65
蛋白质 (%)	10.6	10.3	10.0	9.7	10.5	10.3

由表3还可知,赤霉酸对麦芽浸出物、总酸和粘度影响不大。在麦粒溶解过程中,细胞壁所含的半纤维素和蛋白质被分解,半纤维素主要由β-葡聚糖组成。对对照中β-葡聚糖含量均低于添加样,0.4 mg/kg时,β-葡聚糖含量最高为236 mg/100 g。β-葡聚糖含量高并不意味着可滤性差,可滤性情况要视其形成β-葡聚糖凝胶的程度,这与实验结果中麦汁粘度并未上升是一致的,因为,只有高分子的β-葡聚糖含量上升易形成凝胶,才可能导致过滤困难。

研究表明<sup>[9-10]</sup>,制麦期间可溶性氮和FAN的量均增加到一稳定水平后再还会有所下降,制麦条件的选择对其影响较大,麦芽中的可溶性氮含量不但受麦芽总氮含量的调节,还受麦芽生产方式的影响。由表3可知,成品

麦芽总氮和可溶性氮的含量变化波动较大,在赤霉酸添加量为0.2 mg/L时,可溶性氮为0.89%,明显高于对对照,添加赤霉酸对其影响没有规律性。从表3还可以看出,蛋白质含量随添加浓度的增加,先降低后升高,赤霉酸浓度为0.20 mg/kg时,含量最低为9.7%,这是由于赤霉酸激活了蛋白酶,使蛋白质酶活上升加快所致。赤霉酸高浓度时,由于根芽的快速生长又转化为其他新细胞组织,造成蛋白质含量变化。

### 2.6 添加赤霉酸对氨基酸组分的影响

制麦过程中,蛋白质被分解成水溶性的蛋白分解物(库尔巴哈值)。在羧肽酶的作用下主要形成低分子寡肽和氨基酸,部分蛋白质还将转化为根芽,因此,麦芽的蛋白含量比大麦低0.3%~0.5%。麦芽中氨基酸的含量和组成不但会影响酵母的代谢,还会影响啤酒的风味<sup>[5,7]</sup>。对于氨基酸重要性的认识,目前啤酒行业最普遍的一种观点是将氨基酸划分为3类,最重要的(Ⅰ类)、比较重要的(Ⅱ类)和相对不重要的(Ⅲ类)<sup>[11-12]</sup>。

#### 2.6.1 添加赤霉酸对Ⅲ类氨基酸的影响

属于Ⅲ类的氨基酸(赖氨酸、组氨酸、精氨酸、亮氨酸)其酮酸同类物几乎全部来自麦汁氨基酸本身,很少来自糖的合成,因此对酵母代谢是最重要的。麦芽中Ⅲ类氨基酸含量的变化结果见图3。

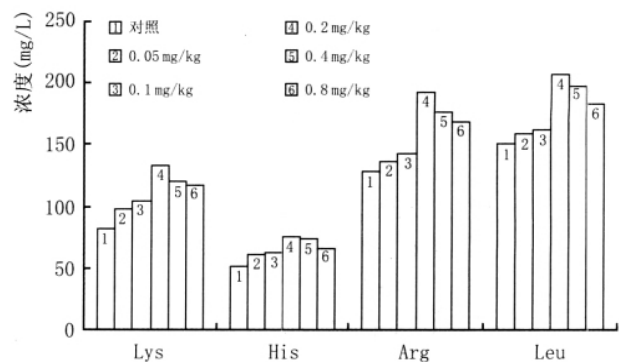


图3 麦芽中Ⅲ类氨基酸含量的变化

由图3可看出,4种氨基酸的变化趋势基本一致,随赤霉酸浓度的升高而增加,在赤霉酸浓度为0.20 mg/kg时,含量达到最大值,然后随浓度的增加而下降。

#### 2.6.2 添加赤霉酸对Ⅱ类氨基酸的影响

属于Ⅱ类的氨基酸(异亮氨酸、缬氨酸、苯丙氨酸、甘氨酸、丙氨酸和酪氨酸)对酵母代谢比较重要。在发酵初期,酵母利用间接途径合成此类氨基酸,在发酵中期和后期,可直接利用麦汁中的此类氨基酸。如果其含量不足,就要通过糖代谢的间接途径合成,期间产生的诸多不利于口味的副产物,会影响发酵过程的正常进行。异亮氨酸、缬氨酸、苯丙氨酸、酪氨酸分别同活性戊醇、异丁醇、苯乙醇和酪醇这些啤酒中重要高级醇的生成有关<sup>[11]</sup>,所以其含量较为重要。此类氨基酸的变化结果见图4。

图4表明,缬氨酸、苯丙氨酸、甘氨酸、丙氨酸4种氨

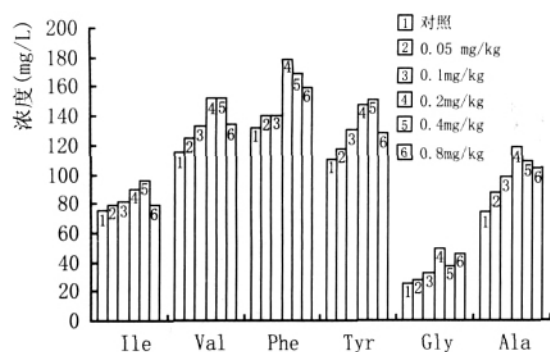


图4 麦芽中II类氨基酸含量的变化

氨酸的变化趋势基本一致,随着赤霉酸浓度的升高而增加,在赤霉酸浓度为0.20 mg/kg时,含量达到最大值,然后随浓度的增加而下降。异亮氨酸和酪氨酸的变化趋势相近,当赤霉酸浓度为0.40 mg/kg时,其含量达到最大值。

### 2.6.3 添加赤霉酸对 I类氨基酸的影响

属于 I类的氨基酸(天冬氨酸、天冬酰胺、谷氨酸、谷氨酰胺、苏氨酸、丝氨酸、蛋氨酸和脯氨酸)对酵母代谢是相对不重要的,由于酵母对上述氨基酸的合成较为容易,如果其含量不足,可以由麦汁中含量丰富的糖合成。脯氨酸由于很少被酵母同化,所以也属于不重要的一类。

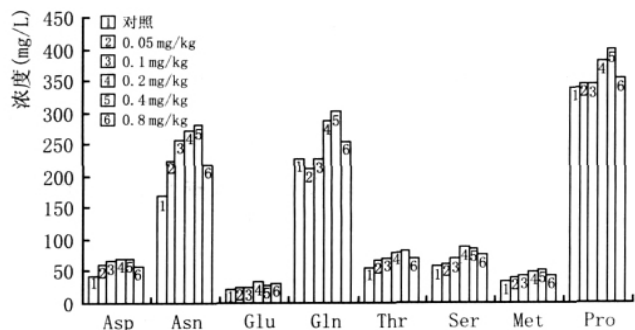


图5 麦芽中I类氨基酸含量的变化

由图5可知,天冬酰胺、谷氨酰胺和脯氨酸含量较高,赤霉酸添加量对其影响较大。而天冬氨酸、苏氨酸、丝氨酸和蛋氨酸含量较低,赤霉酸添加量对其影响较小。

### 2.6.4 添加赤霉酸对 III类氨基酸和氨基酸总量的影响

麦芽中 III类氨基酸和氨基酸总含量的变化见图6。由图6可知,在赤霉酸浓度为0.20 mg/kg和0.40 mg/kg时,各类氨基酸含量达到最大值。结果表明,III类氨基酸的变化与氨基酸总量的变化趋势相同。由于氨基酸的合成和代谢过程十分复杂,麦芽中的氨基酸为酵母代谢提供了前提条件。但不同的酵母种类、麦汁中糖组分的差别和发酵条件也会影响氨基酸的转化和啤酒的风味构成,对于氨基酸重要性的划分还有待进一步研究。

## 3 结论

在制麦过程中添加赤霉酸能加快胚乳的溶解,促进

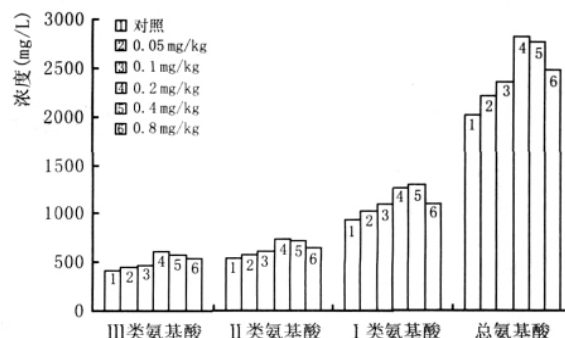


图6 麦芽中III类氨基酸和氨基酸总含量的变化

麦芽中各种酶活的增加,缩短发芽时间,降低生产成本,提高麦芽质量。本研究在大麦 Azurel 制麦过程中浸麦结束时,添加不同浓度的赤霉酸,并测定了制麦过程中的参数变化和成品麦芽的质量以及氨基酸的变化。结果表明,当赤霉酸浓度为0.8 mg/kg时,麦芽中的水分最高达到46.9%;浓度为0.10 mg/kg时,色度最深为5.0 EBC;浓度为0.2 mg/kg时,叶芽生长最旺盛,蛋白质溶解度最高(库尔巴哈值为55%),FAN达到最大值190.1 mg/100 mg干麦芽,可溶性氮最高为0.89%,麦芽中的蛋白质含量最低为9.7%,各类氨基酸和氨基酸总量达到最大值;在0.4 mg/kg时β-葡聚糖最高为236 mg/100 g;添加赤霉酸对大麦的发芽和麦芽质量指标有显著影响,同时也能改变麦芽中氨基酸含量,添加低于0.2 mg/kg的赤霉酸有利于麦芽质量的提高,对制麦行业有一定的参考价值。

### 参考文献:

- [1] 吴蕴琛. 赤霉素在麦芽生产中的应用[J]. 大麦与谷类科学, 2006,(1): 36-39.
- [2] Verma, B. S., Kasana, V. K., Sangwan, N. K., Dhindsa, K. S. Biochemical and nutritive changes in malt of high yielding barley varieties as affected by gibberellic acid (GA<sub>3</sub>) [J]. Journal Food Science Technology 1996,(33):295-298.
- [3] 钱静亚,肖香,黄达明,等. 赤霉素对法麦制麦特性的影响[J]. 中国酿造, 2009,(4): 38-42.
- [4] Celus, I., Brijs, K., Delcour, J. A. The effects of malting and mashing on barley protein extractability[J]. Journal Cereal Science. 2006,(44):203-211.
- [5] Sawada M, Nakahara K, Inui T, Oka K, Isoe A. Improvement of beer flavor stability by the reduction of the protease activity in malt. World Brewing Congress Proceedings[M]. Honolulu: Hawaii, USA. 2008.
- [6] QB1686—93. 啤酒麦芽[S].
- [7] Dennis E., Briggs 著. 李崎, 孙军勇, 董霞, 等(译). 麦芽与制麦技术[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 2005.
- [8] Wolfgang Kunze, 著. 湖北轻工职业技术学院翻译组(译). 啤酒工艺实用技术(第八版) [M]. 北京: 中国轻工业出版社, 2008.