

酶制剂及辅料比对高粱麦汁功能特性的影响

张丽^{1,3} 林奇¹ 张彦青² 张建早⁴

(1.云南农业大学食品科学技术学院,云南 昆明 650201;2.中国食品发酵工业研究院,北京 100027;3.红河学院理学院,云南 红河州蒙自 661100;4.河南工业大学生物工程学院,河南 郑州 450001)

摘要: 为考察酶制剂及高粱用量对麦汁功能特性的影响,以未发芽高粱为辅料进行糖化,在糖化过程中采用不同的原辅料比例,并添加不同的酶制剂及其组合,对所得麦汁的功能特性进行分析。结果表明,高粱用量的增加会使麦汁的浸出率、TSN、FAN、氨基酸、还原糖含量及过滤速度、粘度、色度降低,且pH值升高; α -耐高温淀粉酶能够明显降低糊化醪的粘度,提高麦汁浸出率;中性蛋白酶能够提高麦汁中TSN、FAN及氨基酸的含量;真菌 α -淀粉酶在提高麦汁还原糖含量的同时,也能提高麦汁的过滤速度,且对过滤速度的影响和 β -葡聚糖酶相似。

关键词: 高粱; 酶制剂; 麦汁; 功能特性

中图分类号:TS262.5;Q814;TS261.4;TS261.2 文献标识码:A 文章编号:1001-9286(2013)04-0026-04

Effects of Different Use Levels of Unmalted Sorghum and Different Commercial Enzyme Varieties on the Properties of Sorghum Wort

ZHANG Li^{1,3}, LIN Qi¹, ZHANG Yanqing² and ZHANG Jianzao⁴

(1.College of Food Science and Technology, Yun'nan Agricultural University, Kunming, Yun'nan 650201;2.China National Institute of Food and Fermentation Industries, Beijing 100027;3.College of Science, Honghe University, Mengzi, Yun'nan 661100;4. Bioengineering College of He'nan Industry University, Zhengzhou, He'nan 450001, China)

Abstract: The effects of different use levels of unmalted sorghum and different commercial enzyme varieties on the properties of sorghum wort were investigated. In the experiment, during the saccharification process (unmalted sorghum used as auxiliary materials), different ratio of raw materials and auxiliary materials was adopted and different enzyme was used, and the properties of the produced wort were analyzed. The results showed that the increase of sorghum use level would result in the increase of the steeping rate, TSN, FAN, amino acid content, and reducing sugar content of wort, the decrease of filtrating rate, viscosity, and color degree, and the enhancement of pH value; the use of high-temperature-resistant α -amylase could evidently reduce the viscosity of gelatinized mash and increase the steeping rate of wort; the use of neutral protease could increase TSN, FAN and amino acid content in wort; and the use of fungal α -amylase could increase reducing sugar content and filtrating rate of wort and its effects on filtrating rate were equal to β -glucanase.

Key words: sorghum; enzyme; wort; property

辅料可以降低麦汁的制造成本,改善啤酒风味和非生物稳定性。我国使用的辅料主要为大米、玉米淀粉等^[1]。高粱作为一种重要的谷类作物,有高产、抗旱、耐涝等优点,在全球广泛种植。我国是高粱的主产区之一^[2]。在常用辅料价格出现波动时,选择高粱作为替换性辅料进行啤酒酿造,从来源上是可行的。

在非洲,人们早已使用高粱为原料进行浑浊型啤酒的生产^[3]。由于消费的需求以及尼日利亚国家政策问题,20世纪70~80年代,国外对用高粱酿造贮藏啤酒进行了大量的研究,这些研究可分为两个方面:一是将高粱

发芽后酿造贮藏啤酒;二是以未发芽高粱为辅料酿造贮藏啤酒^[4-8]。我国也曾有学者对高粱酿造啤酒做过研究^[9-11],但总的来说这方面的研究报道较少。

前期实验表明,以未发芽高粱为辅料进行贮藏啤酒的生产时,存在浸出率低、过滤困难及FAN含量不足等问题。因此,添加适量的酶制剂,获得组成特性良好的麦汁是生产高粱啤酒的一个关键^[4]。本研究探讨了以脱壳高粱为辅料进行贮藏啤酒的酿造时,不同的高粱比例及啤酒生产中常用酶制剂用量对麦汁功能特性的影响,旨在探索适用的酶制剂,改善以高粱为辅料所得麦汁的功

基金项目:农业部“十二五”现代农业产业技术体系项目,项目编号:CARs-05。

收稿日期:2012-11-16

作者简介:张丽(1978-),在读硕士研究生,研究方向:食品质量与安全等。

通讯作者:张彦青。

优先数字出版时间:2013-01-05;地址:<http://www.cnki.net/kcms/detail/52.1051.TS.20130105.1612.005.html>。

能特性,为高粱作为辅料在啤酒生产中的应用研究提供参考。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

材料:高粱,山东济南白高粱;麦芽,澳麦麦芽;酶制剂,诺维信生物加工有限公司。

仪器:QXT-糖化仪,中国原子能科学研究院;HAAKE 落球式粘度计,德国 Thermo Electron (Karlsruhe) GmbH;UV-2401PC 分光光度计,日本岛津;AL20458 电子天平,梅特勒-托利多仪器(上海)有限公司;TDA-800Z 型水浴锅,余姚市东方电工仪器厂;高效液相色谱仪,日本岛津;KJ-2300 凯氏定氮仪,瑞士 FOSS 公司;EBC 比色计,英国 Tintometer 公司。

1.2 实验方法

1.2.1 糖化工艺要点

实验中采用的麦汁糖化工艺如下。

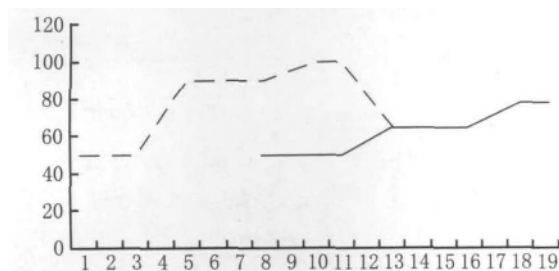


图1 糖化工艺曲线

实验中所采用的糖化方法见图1,虚线为辅料糊化方法,实线为醪液糖化方法。实验中 α -耐高温淀粉酶及中性蛋白酶在糊化开始时添加, β -葡聚糖酶及真菌 α -淀粉酶在糖化开始时添加,糖化结束后冷却至20℃,定重至450 g。

1.2.2 原辅料比例及酶制剂

实验中高粱的添加比例(质量百分比)分别为20%、40%、60%及80%。

为改善高粱使用时存在的浸出率低、过滤速度慢及FAN含量低的问题,选择啤酒生产中常用的 α -耐高温淀粉酶、中性蛋白酶、真菌淀粉酶及 β -葡聚糖酶,探讨其对高粱麦汁组成的影响。酶的添加方法见表1,各种酶的添加量均为厂家推荐量。

1.2.3 各指标的分析测定

浸出率:德拉克法^[12];还原糖:廉-爱农法^[12];游离氨基氮:QB/T1686—2008,茚三酮法;可溶性总氮:半微量凯氏定氮法。

过滤速度:定重后的麦汁用中速滤纸、直径18 cm漏斗过滤。过滤速度为过滤30 min后麦汁的体积数(mL)。

氨基酸组分分析:高效液相色谱法。

表1 酶制剂的添加方法

方法	酶的种类
A	不加酶
B	α -耐高温淀粉酶
C	α -耐高温淀粉酶、中性蛋白酶
D	α -耐高温淀粉酶、中性蛋白酶、真菌 α -淀粉酶
E	α -耐高温淀粉酶、中性蛋白酶、 β -葡聚糖酶
F	α -耐高温淀粉酶、中性蛋白酶、真菌 α -淀粉酶、 β -葡聚糖酶

1.2.4 数据分析

本实验采用SPSS软件对实验数据进行分析,表中数据以“平均值 $\pm$ 标准偏差”表示。

2 结果与讨论

2.1 对浸出率的影响

麦汁中浸出物含量的高低,反映了对原辅料的利用情况,同时也对酵母生长、啤酒质量的好坏具有重要的影响。实验结果(见图2)表明,辅料的添加比例对麦汁的浸出率有显著影响($p < 0.01$),随着辅料使用比例的增加,麦汁浸出率降低。酶制剂的加入提高了麦汁的浸出率,尤其在高辅料比的麦汁中,酶制剂的作用更为明显。实验结果还表明, β -葡聚糖酶对麦汁浸出率的影响不大。

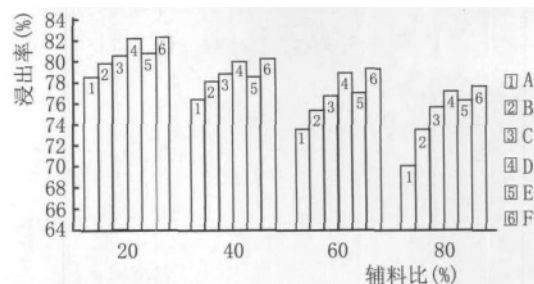


图2 辅料的添加比例对麦汁浸出率的影响

2.2 对过滤速度的影响

实验结果(见图3)表明,高粱对过滤速度有负面影响,随着高粱比例的提高,过滤速度下降,而酶制剂的使用能够显著提高麦汁的过滤速度($p < 0.05$)。在所加入的酶制剂中,耐高温 α -淀粉酶、真菌 α -淀粉酶及 β -葡聚糖酶对麦汁过滤速度改善幅度较大。

2.3 对粘度的影响

麦汁及啤酒的过滤速度与粘度有关。影响粘度的因素从表2可以看出,随着辅料比例的增加,麦汁粘度降低。酶制剂的加入也能够降低麦汁的粘度,其中 β -葡聚糖酶对粘度的影响最显著($p < 0.05$)。

结合2.2可以看出,高粱比例增加,麦汁粘度降低,但是过滤速度也降低。并且麦汁中加入了真菌 α -淀粉酶、 β -葡聚糖酶后,不论高粱使用比例如何,其过滤速度已相当接近。说明麦汁组成对过滤速度的影响不大。

2.4 对色度的影响

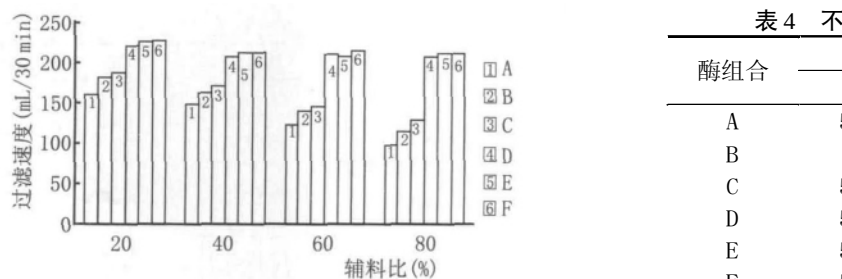


图3 高粱比例对过滤速度的影响

表2 不同高粱比例及酶组合对粘度的影响 (mPas)

酶组合	高粱比例 (%)			
	20	40	60	80
A	1.58±0.01	1.55±0.03	1.52±0.02	1.47±0.02
B	1.56±0.02	1.54±0.02	1.49±0.03	1.45±0.02
C	1.53±0.01	1.50±0.02	1.45±0.01	1.42±0.03
D	1.54±0.02	1.49±0.01	1.45±0.03	1.41±0.02
E	1.45±0.03	1.40±0.02	1.38±0.02	1.35±0.02
F	1.45±0.02	1.37±0.01	1.38±0.02	1.36±0.02

不同高粱比例及酶组合对色度的影响结果见表3。从表3可以看出,随着高粱比例的增加,麦汁的色度下降。这可能与所用高粱品种有关,且高粱进行了脱壳处理。另外,从表3还可以看出,酶制剂的添加,使得麦汁色度加深。这可能是因为中性蛋白酶及淀粉酶类的加入,使麦汁中的蛋白质和还原糖含量增加,在糖化过程中因美拉德反应而生成的类黑色素含量也相应增加。

表3 不同高粱比例及酶组合对色度的影响 (EBC)

酶组合	高粱比例 (%)			
	20	40	60	80
A	4	3	2.5	2
B	3.5	3.5	2.5	2
C	5	4	2.5	2
D	5	4	3	2.5
E	5	4	3	2.5
F	4	4	3	2.5

2.5 对 pH 值的影响

不同高粱比例及酶组合对 pH 值的影响结果见表4。表4中的数据显示,高粱比例增加的同时,麦汁 pH 值也随之上升。酶制剂对麦汁 pH 值无明显影响。

2.6 对可溶性总氮及游离氨基氮的影响

麦汁中的含氮物质对酵母繁殖、啤酒理化性能和风味都有重要影响。实验结果表明(表5),高粱比例增加,麦汁的 TSN 显著下降($p<0.01$)。酶制剂,尤其是中性蛋白酶的添加,可以大幅提升麦汁中 TSN 的含量。

啤酒酵母繁殖所需的氮源主要是麦汁中的氨基氮,麦汁中的 FAN 含量对酵母的生长、啤酒的发酵很重要。表5表明,随着高粱比例增加,麦汁中 FAN 含量显著下降($P<0.01$)。20%高粱未加酶的麦汁 FAN 量为 $151 \text{ mg/L} \pm 5 \text{ mg/L}$ 。高粱比例提高至 80%时,麦汁 FAN

表4 不同高粱比例及酶组合对 pH 值的影响

酶组合	高粱比例 (%)			
	20	40	60	80
A	5.93	6.08	6.06	6.31
B	5.9	6	6.03	6.25
C	5.85	6	5.99	6.21
D	5.83	5.92	6.05	6.04
E	5.77	5.95	5.95	6.19
F	5.78	5.99	5.94	6.18

表5 不同高粱比例对可溶性总氮及游离氨基氮的影响

酶组合		高粱比例(%)			
		20	40	60	80
TSN (mg/L)	A	610±14	470±14	353±7	223±7
	B	629±8	476±9	350±5	216±5
	C	884±14	870±7	684±14	430±10
	D	896±6	865±7	672±9	439±9
	F	904±9	866±8	679±6	447±4
FAN (mg/L)	A	151±5	117±4	82±3	46±9
	B	144±4	122±4	80±5	52±6
	C	214±6	178±5	160±5	137±6
	D	220±7	185±6	166±7	143±5
	F	229±4	188±6	171±6	149±5

含量降低至 $46 \text{ mg/L} \pm 9 \text{ mg/L}$,中性蛋白酶的加入使其麦汁中的 FAN 含量上升至 $143 \text{ mg/L} \pm 5 \text{ mg/L}$,接近高粱比例为 20%未加酶的麦汁中 FAN 的含量水平。说明中性蛋白酶可以显著提高麦汁中 FAN 的含量,改善高粱麦汁中 FSN 水平。

2.7 麦汁氨基酸组成的变化

麦汁中的氨基酸被酵母吸收后是先转化为相应的酮酸类物质,在需要的时候再通过转氨作用合成氨基酸。根据与氨基酸相应的酮酸类物质在酵母代谢中的重要性,可以将麦汁中的氨基酸分为3类^[4]:第1类酵母自身可以合成,因此此类氨基酸在麦汁中的浓度高低对酵母的生长不会有影响;第2类虽然酵母自身可以合成,但是合成量不能满足需求,所以,这类氨基酸浓度的变化会影响啤酒的质量;第3类氨基酸的酮酸类物质几乎全部来自于麦汁,这类氨基酸的缺乏会引起酵母代谢的极大改变。

表6对同时添加了 α -耐高温淀粉酶、中性蛋白酶及真菌 α -淀粉酶的4种不同高粱比例的麦汁进行氨基酸组成的分析,并与高粱比例为80%不加酶的麦汁及不加酶的全麦芽汁进行对比。可以看出,随着高粱比例的增加,麦汁中各氨基酸的数量及总量都在减少。中性蛋白酶的添加可以提高麦汁中氨基酸的总量及各氨基酸的含量(谷氨酸除外)。与全麦芽汁相比,添加了酶制剂的高粱麦汁中天冬氨酸、谷氨酸、脯氨酸比例较低,其余氨基酸所占比例则较高。

2.8 对还原糖的影响

还原糖是酵母生长的重要碳源,麦汁中还原糖含量

表 6 氨基酸组成的分析

(mg/L)

氨基酸种类		高粱比例 (%)					全麦芽汁
		20	40	60	80	80*	
第一类	天冬氨酸	125.17(12.3)	88.22(12.5)	76.68(13.9)	80.47(18.4)	63.4(30.2)	179.99(19.8)
	谷氨酸	58.31(5.7)	45.96(6.5)	39.71(7.2)	10.69(2.3)	26.3(12.5)	128.58(14.2)
	脯氨酸	53.31(5.2)	34.26(4.8)	24.13(4.4)	17.09(3.7)	10.55(5.0)	53.33(5.9)
	丝氨酸	70.17(8.9)	47.78(6.7)	36.84(6.7)	30.98(6.7)	11.04(5.3)	49.58(5.5)
	苏氨酸	67.67(6.6)	47.23(6.7)	37.33(6.8)	33.70(7.3)	14.06(6.7)	48.51(5.3)
第二类	蛋氨酸	27.37(2.7)	19.08(2.7)	14.66(2.7)	13.13(2.9)	1.96(0.9)	13.38(1.5)
	甘氨酸	14.83(1.5)	9.12(1.3)	6.77(1.2)	5.61(1.2)	1.92(0.9)	10.09(1.1)
	丙氨酸	75.56(7.4)	51.06(7.2)	38.36(7.0)	32.86(7.1)	8.66(4.1)	50.71(5.6)
	酪氨酸	58.56(5.7)	39.89(5.6)	29.77(5.4)	24.61(5.3)	7.88(3.8)	38.85(4.3)
	缬氨酸	66.36(6.5)	43.82(6.2)	32.43(5.9)	25.07(5.4)	6.69(3.2)	45.64(5.0)
第三类	异亮氨酸	32.07(3.1)	20.25(2.9)	13.60(2.5)	11.20(2.4)	3.10(1.5)	20.94(2.3)
	苯丙氨酸	60.53(5.9)	43.26(6.1)	34.21(6.2)	21.56(4.7)	5.49(2.6)	41.03(4.5)
	组氨酸	36.64(3.6)	25.90(3.7)	20.07(3.6)	18.50(4.0)	6.88(3.3)	28.59(3.2)
	精氨酸	187.08(18.4)	134.41(18.9)	103.44(18.8)	98.41(21.4)	35.2(16.8)	149.22(16.4)
	亮氨酸	84.81(8.3)	58.10(8.2)	43.33(7.9)	36.22(7.9)	6.88(3.3)	49.01(5.4)
总计		1018.44	708.34	551.33	460.1	210.12	907.45

注: 80*为高粱质量比 80%, 没添加酶制剂的麦汁; 全麦芽汁没有添加酶制剂, 采用协定法糖化; 括号中的数据表示各氨基酸占氨基酸总数的百分比。

对酵母的生长、相应啤酒的质量都有重要影响。酶组合对还原糖含量的影响见图 4。从图 4 可以看出, 高粱用量的增加会使得麦汁中还原糖的含量下降。添加酶制剂, 可使麦汁中的还原糖含量增加。对实验数据进行方差分析表明: 酶的添加方法中, D、F 与 A、B、C、E 间在还原糖含量上有显著差异 ($p < 0.05$), 说明真菌 α -淀粉酶的加入可以显著提高麦汁中的还原糖含量。

3 结论

本实验探讨了高粱比例及啤酒生产中常用的一些酶制剂对麦汁功能特性的影响, 得到以下结论。

3.1 随着高粱比例增加, 麦汁浸出率, TAN、FAN、还原糖等含量下降, 过滤速度、粘度、色度降低, pH 值升高。

3.2 通过酶制剂的使用可以改善由于高粱的使用带来的上述问题。 α -耐高温淀粉酶能够明显降低糊化醪的粘度, 提高浸出物含量; 中性蛋白酶能够提高麦汁中 TSN 及 FAN 的含量, 在高粱比例较大的麦汁中提升的作用更明显; 真菌 α -淀粉酶在提高了麦汁的浸出物、还原糖含量的同时, 也能提高麦汁的过滤速度。 β -葡聚糖酶能够降低麦汁粘度, 提高过滤速度。

综合考虑实验涉及的酶制剂对麦汁的各项性能指标的影响, 添加 α -耐高温淀粉酶、中性蛋白酶及真菌 α -淀粉酶已能够满足需要。下一步应该对糖化方法进行探索, 寻找适合的糊化和糖化条件, 进一步提高麦汁的功能特性, 为高粱在啤酒酿造中的运用创造条件。

参考文献:

- [1] 管敦仪. 啤酒工业手册[M]. 第 2 版. 北京: 中国轻工业出版社, 2009.
- [2] 邹剑秋. 高粱籽粒深加工及其加工产业[J]. 农产品加工, 2005(9): 28-29.
- [3] 卢庆善. 非洲高粱啤酒的酿制[J]. 世界农业, 1986(4): 38-39.

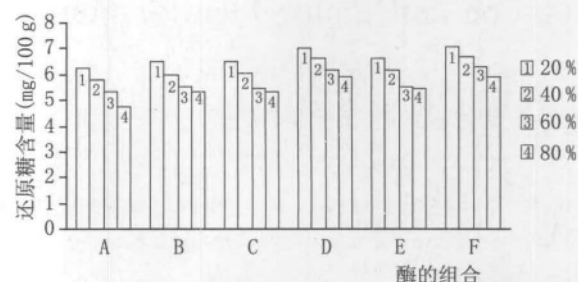


图 4 酶组合对还原糖含量的影响

- [4] G H Palmer, O U Etokakpan and M A Lgyor. Sorghum as brewing material[J]. World Journal of Microbiology and Biotechnology, 1989, 5: 265-275.
- [5] C I Owuama. Sorghum: a cereal with lager beer brewing potential[J]. World Journal of Microbiology and Biotechnology, 1997, 13: 253-260.
- [6] Declan L Goode, C Halbert and Elke K Arendt. Optimisation of mashing conditions when mashing with unmalted sorghum and commercial enzymes[J]. Journal of the American Society of Brewing Chemists, 2003, 61: 69-78.
- [7] A C Ogonna. Developments in the malting and brewing trials with sorghum[J]. World Journal of Microbiology and Biotechnology, 1992, 8: 87-91.
- [8] Declan L Goode and Elke K Arendt. Pilot scale production of a lager beer from a grist containing 50% unmalted sorghum[J]. Journal of the Institute of Brewing, 2003, 109(3): 208-217.
- [9] 牛天堂, 李宗贤, 吕慧卿, 等. 高粱酿造啤酒实验研究[J]. 山西农业科学, 1985(5): 8-9.
- [10] 刘月琴, 顾国贤. 高粱酿造啤酒的初步研究[J]. 酿酒, 1999(4): 70-73.
- [11] 张和笙. 高粱芽制造的认识点滴[J]. 福建轻纺, 1999(11): 61-65.
- [12] 管敦仪. 啤酒工业手册(中册)[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 1982.