

# 啤酒中的乙醛及贮存过程含量变化

黄朝汤

(湖北大学知行学院生物科学系,湖北 武汉 430011)

**摘要:** 测定了啤酒贮存过程乙醛含量的变化。结果表明,啤酒中乙醛的含量随着贮存时间的增加而增加,贮存过程环境温度较高会加速啤酒中乙醛含量的升高,瓶装啤酒的乙醛含量升高比罐装啤酒要大。

**关键词:** 啤酒; 乙醛; 分光光度法

中图分类号: TS262.5; TS261.4

文献标识码: B

文章编号: 1001-9286(2011)05-0078-03

## Acetaldehyde Content in Beer and Its Change during Beer Storage

HUANG Chaotang

(Biological Science Department of Hubei University, Wuhan, Hubei 430011, China)

**Abstract:** The change of acetaldehyde content in beer during the storage was investigated. The results showed that acetaldehyde content in beer would increase with the extension of the storage period, the rise of environmental temperature during the storage would result in the increase of acetaldehyde content, and acetaldehyde content in bottled beer increased more than in canned beer. (Tran. by YUE Yang)

**Key words:** beer; acetaldehyde; spectrophotometry

啤酒是经酵母发酵麦汁产生的低酒精的含 CO<sub>2</sub> 饮料。作为一种大众化的食品,它的风味、泡沫及色泽是影响消费者消费的三大最重要因素,其中又以风味的影响尤为突出。啤酒羰基化合物含量的多少直接反应了啤酒的老化程度。乙醛是啤酒羰基化合物中结构较为简单、含量最高的一种羰基化合物,对啤酒风味有较大影响,它也是引起“上头”的风味物质之一。乙醛对人的刺激性很强,它能刺激人体的呕吐中枢神经,使人产生恶心、呕吐,能促使人脑神经收缩而致头痛,也能刺激人体末梢血管,还能刺激人体皮肤等。在醛类中,乙醛的毒性仅次于甲醛,毒性相当于乙醇的 83 倍。人们经常喝乙醛含量高的啤酒,容易产生酒瘾乃至乙醛中毒,产生较为严重的安全卫生问题。乙醛对啤酒风味有很大影响,它与双乙酰、H<sub>2</sub>S 并存时形成啤酒的生青味,赋予啤酒不纯正、不协调的口味和气味。乙醛含量高,其他醛类含量也相对高,是导致成品酒货架期间出现老化味的原因之一。

### 1 发酵过程中乙醛的形成

啤酒中乙醛的来源途径有很多种,根据乙醛形成途径的特点,乙醛的来源可分为两大块:一为生物途径,二为化学途径。

#### 1.1 乙醛形成的生物途径

啤酒中的乙醛主要是由酵母在麦汁的发酵过程中产

生的,少量的也由麦汁或酵母中污染的杂菌产生。

乙醛是从碳水化合物到乙醇的代谢途径中的一个代谢分支点,形成的乙醛既能还原成乙醇又能氧化成乙酸。酵母细胞通过 EMP 途径将碳水化合物分解成丙酮酸,然后丙酮酸在酵母产生的丙酮酸脱羧酶(PDC)的催化下产生乙醛和二氧化碳<sup>[2]</sup>。

#### 1.2 乙醛形成的化学途径

乙醛除了由酵母或杂菌通过代谢途径产生外,还可以通过以下两种化学途径产生。第一种化学途径是丙氨酸的史垂克(Strecker)降解。丙氨酸的史垂克(Strecker)降解是指在褐色反应过程中形成的二羰基化合物与丙氨酸反应,产生比丙氨酸少一个碳原子的乙醛,该形成乙醛的途径主要发生在糖化过程中。第二种形成乙醛的化学途径是类黑精和多酚物质引起的乙醇的氧化。类黑精和多酚物质一样,既有氧化性也具有还原性,在啤酒酿造的氧化还原反应中具有重要作用,并且影响着成品啤酒的风味。乙醛是氧化状态的类黑精和氧化状态多酚将乙醇氧化而成的。

#### 1.3 发酵过程中影响乙醛含量的因素

由于乙醛对啤酒的风味有较大的影响,国外对影响乙醛含量的因素进行了较多研究。

##### 1.3.1 工艺条件对乙醛含量的影响

Vincent S. Bavisotto 等人在研究中发现麦汁的 pH

收稿日期:2011-01-10

作者简介:黄朝汤,男,湖北武汉人,研究生,教师。

升高(高于 5.8) 或降低(低于 4.8) 时,发酵产生的乙醛含量都会有所下降<sup>[1]</sup>,但参考文献<sup>[2]</sup>中认为,麦汁 pH 升高时,发酵过程中产生的乙醛上升。pH 对乙醛的影响的研究有不同的结果,这是由于所用的酵母菌种的差异所致。文献认为,增加麦汁通风量会使乙醛的含量升高,一般情况下麦汁通风量增加酵母繁殖量导致大量的羧基化合物产生,这就增加了酵母还原乙醛的压力,最后导致较多的乙醛残留。发酵后期氧气的存在会导致乙醛含量的反弹<sup>[3]</sup>。这是因为发酵后期吸氧会导致酵母的繁殖,酵母的繁殖肯定会产生乙醛(经 EMP 途径),但是发酵后期发酵液中悬浮的酵母很少,酵母不能将产生的乙醛全部还原成乙醇,从而导致乙醛含量的上升。

### 1.3.2 杂菌对乙醛含量的影响

麦汁或接种酵母染有杂菌时,会对啤酒风味产生影响,同样也会对乙醛的含量产生影响<sup>[4]</sup>。麦汁或接种酵母中污染有肠杆菌科的细菌时,会引起乙醛含量的上升<sup>[5]</sup>。

### 1.3.3 基因调控对乙醛含量的影响

乙醛是乙醇和乙酸的前体物。在酵母发酵麦汁过程中,乙醛的产生是会受到丙酮酸脱羧酶、乙酰辅酶 A 合成酶、乙醛脱氢酶和乙醇脱氢酶活性的影响的。

## 2 啤酒中乙醛含量的检测

现有的研究成果表明,啤酒中的乙醛主要是由酵母在麦汁的发酵过程中产生的,少量的也由麦汁或酵母中污染的杂菌产生。降低乙醛含量对啤酒风味的稳定性具有重要的意义。乙醛为微毒物质,刺激作用和对中枢神经的抑制作用比甲醛强<sup>[6]</sup>。对人的毒性作用主要是刺激皮肤和视网膜。

为了进一步探索啤酒中乙醛含量变化的规律,笔者通过乙醛和碱性亚硫酸品红在一定条件下发生反应,在波长 500~540 nm 处呈现较强的吸光度,利用乙缩醛标准溶液绘制标准曲线。检测样品中乙醛和碱性亚硫酸品红溶液反应后的吸光度值,计算出样品中的乙醛含量。通过对不同保质期内的啤酒的乙醛含量的测定,计算出在常温下,随着时间的推移啤酒中乙醛含量的变化数据。

### 2.1 材料与方法

#### 2.1.1 仪器和试剂

蒸馏装置、HW 恒温搅拌电热套(重庆高教)、电子分析天平(奥豪斯国际贸易(上海)有限公司)、7200 可见分光光度计(尤尼科(上海)仪器有限公司)。

乙缩醛(天津市光复精细化工研究所)、碱性品红(上海试剂三厂)、亚硫酸氢钠(天津市巴斯夫化工有限公司)、浓硫酸(开封东大化工有限公司试剂厂集团)、无水乙醇(无醛)(天津市东丽区天大化学试剂厂)、12 瓶 8°罐

装 355 mL 雪花啤酒(市场销售)。

### 2.1.2 绘制标准曲线

#### 2.1.2.1 乙醛标准溶液的配制

吸取 1 g/L 乙醛标准溶液 0.2 mL、0.4 mL、0.6 mL、0.8 mL、1.0 mL 于 5 个 100 mL 容量瓶中,用 40 %vol 乙醇(无醛)溶液稀释定容至 100 mL,配制成 2 mL、4 mL、6 mL、8 mL、10 mg/L 的乙醛标准溶液。

#### 2.1.2.2 建立标准曲线

吸取不同浓度的乙醛标准溶液各 10 mL 于 5 支干燥洁净的 25 mL 比色管中,加入 2 mL 显色剂,加塞摇匀,于 20 °C 水浴中保温 20 min,同时做空白,在 520 nm 处测定吸光度。乙醛标准曲线见图 1。

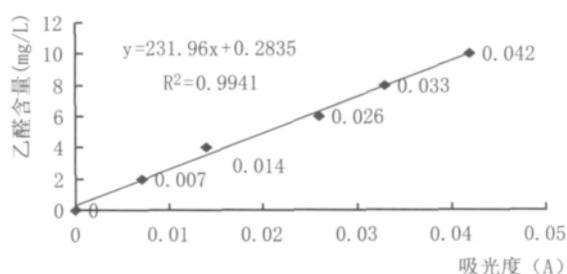


图 1 乙醛标准曲线

## 2.2 样品检测

### 2.2.1 样品处理

将样品置于冰箱冷却至 5~10 °C,取出吸取 100 mL 样液于预先装有适量蒸馏水的 500 mL 平底烧瓶中,在电炉上蒸馏,用 100 mL 容量瓶吸收(容量瓶放于冰水中、蒸馏管末端没入容量瓶液体中),当吸收瓶溶液至 90~95 mL 时停止蒸馏,取下吸收瓶,用蒸馏水定容至 100 mL,摇匀,稳定 10~20 min。

### 2.2.2 测定并计算

吸取 10 mL 蒸馏样品于干燥洁净的 25 mL 比色管中,加入 2 mL 显色剂,放于室温反应 20 min,测定吸光度。同时作空白。每组样品平行测定 3 次。将样品的吸光度值代入标准曲线公式,算出样品乙醛含量。乙醛含量的变化结果见图 2。

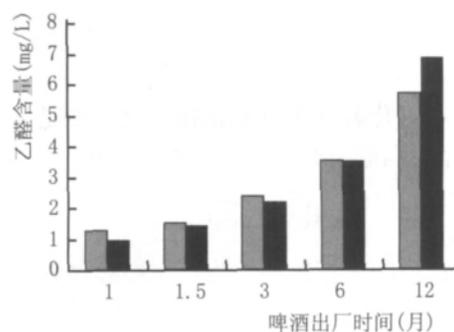


图 2 乙醛含量的变化

### 2.2.3 采用极限温度测定乙醛的变化

表1 瓶装啤酒样品的检测结果

项目	吸光度(A)前	吸光度(A)后	乙醛实际浓度(mg/L)前	乙醛实际浓度(mg/L)后	平均浓度(mg/L)前	平均浓度(mg/L)后
样品一 a	0.007	0.016	1.90722	3.99486	2.13918	4.07218
样品一 b	0.008	0.017	2.13918	4.22682		
样品一 c	0.009	0.016	2.37144	3.99486		
样品二 a	0.007	0.018	1.90722	4.45878	2.06186	4.30414
样品二 b	0.008	0.018	2.13918	4.45878		
样品二 c	0.008	0.016	2.13918	3.99486		

表2 罐装啤酒样品的检测结果

项目	吸光度(A)前	吸光度(A)后	乙醛实际浓度(mg/L)前	乙醛实际浓度(mg/L)后	平均浓度(mg/L)前	平均浓度(mg/L)后
样品一 a	0.006	0.014	1.67526	3.53094		
样品一 b	0.008	0.013	2.13918	2.13918	1.90722	3.45362
样品一 c	0.007	0.014	1.90722	3.53094		
样品二 a	0.007	0.014	1.90722	3.53097		
样品二 b	0.007	0.015	1.90722	3.76290	1.98454	3.68559
样品二 c	0.008	0.015	2.13918	3.076290		

为了加速试验进程,用出厂时间1个月的瓶装啤酒和罐装啤酒都采用60℃水浴加热,每天加热6h,连续加热3d,分别用上述方法测定样品中乙醛含量<sup>[7]</sup>。瓶装啤酒样品的检测结果见表1,罐装啤酒样品的检测结果见表2。

从图2中可以发现,在啤酒贮存过程中,距出厂日期约1个月和2个月的啤酒中乙醛的含量在1mg/L以下;到3个月时,啤酒中的乙醛含量有了明显变化,增大了1倍;约6个月时,乙醛含量比出厂时又增大了2倍;到距出厂日期1年时,啤酒中的乙醛含量比出厂时增大了将近5倍。啤酒中乙醛的含量逐渐增高的原因可能一是瓶中与二氧化硫结合的乙醛释放,二是乙醇氧化成乙醛。

从表2中可以发现,瓶装啤酒相对于罐装啤酒受环境的影响要大,瓶装啤酒的瓶颈空气含量高,氧气会使与二氧化硫结合的乙醛释放出来(通过氧化二氧化硫),但是罐装啤酒中氧气含量少,乙醛含量的变化较瓶装要小。

### 3 讨论

本实验初步证明了啤酒中乙醛的含量会随着贮存时

间的增加而增加。而贮存时温度较高会使玻璃瓶啤酒中乙醛的含量快速增加,罐装啤酒中乙醛含量也有明显增加,所以建议夏天啤酒应放在阴凉处保存,且啤酒的最佳饮用时间是在啤酒出厂的3个月内,货架期越长,啤酒的风味破坏越大,同时对人体的伤害也越大。

### 参考文献:

- [1] 管敦义.啤酒工业手册(修订版)[M].北京:中国轻工业出版社,1998.
- [2] 李红,吴永阳,张五九.啤酒中的乙醛[J].酿酒,2004(11):35-37.
- [3] 顾国贤.酿造酒工艺学[M].2版.北京:中国轻工业出版社,1996.
- [4] 韩龙.探讨啤酒乙醛及其影响因素[N].华夏酒报,2007-07-04.
- [5] 陈晓瑜.啤酒酿造过程中影响乙醛的因素分析[J].啤酒科技,2006,103(7):13-16.
- [6] 顾国贤.啤酒风味物质代谢与控制[C]//2006年啤酒酿造新技术高级研讨班培训讲义.无锡:江南大学,2006.
- [7] 汪勇,王海龙.比色法测定啤酒中乙醛含量[J].啤酒科技,2008(3):50-51.

(上接第77页)

油脂类自动氧化表现出抗氧化性,这主要是由于褐变反应中生成醛、酮等还原性中间产物的原因。

### 4 小结

美拉德反应为在黄酒的生产、贮存过程中确实存在的一类化学反应。对它的研究是一个复杂的系统工程,因为它的反应非常复杂,而且很多中间体或者产物的量非常少,有的甚至还不知是何种产物,要弄清美拉德反应的每个步骤仍然十分困难。随着科技不断的进步,研究手段

不断的改进,相信美拉德反应在黄酒中的研究会取得更大的进展。

### 参考文献:

- [1] 郑文华,许旭.美拉德反应的研究进展[J].化学进展,2005,17(1):122-129.
- [2] 吴惠玲,王志强,韩春,彭志妮,陈永泉.影响美拉德反应的几种因素研究[J].现代食品科技,2010(5):441-444.
- [3] 兰云贤,陈代文,林鹏.美拉德反应对养分消化代谢影响的研究现状[J].饲料工业,2005,26(9):12-16.