

论啤酒中二甲基硫

王志坚

(河北钟楼集团邯郸啤酒有限公司,河北 邯郸 056001)

摘 要: 控制啤酒中二甲基硫的措施:①控制大麦浸度,缩短发芽时间,延长凋萎时间。②大麦发芽时添加溴酸钾。③高温长时间焙焦。④采用煮出糖化法较浸出糖化法 DMS 含量低。但对色泽、口味不利。⑤提高煮沸强度,延长煮沸时间。⑥缩短热麦汁在沉淀槽中停留时间。⑦提高发酵温度。⑧运输、贮存、销售过程避光照射。⑨搞好工艺卫生,防止腐败微生物污染。⑩选用蛋白质含量适中,收获时间短的大麦。(陶然)

关键词: 啤酒生产; 二甲基硫; 控制

中图分类号: TS262.5; TS261.4 **文献标识码:** B **文章编号:** 1001-9286(2006)02-0049-03

Discussion on the Control of Dimethyl Sulfide in Beer

WANG Zhi-jian

(Handan Beer Co. of Zhonglou Group, Handan, Hebei 056001, China)

Abstract: The measures to control dimethyl sulfide in beer covered the followings: ①making control of barley steeping degree, shortening germination time, and prolonging deterioration time; ②addition of potassium bromate in barley germination; ③baking at high temperature for a long time; ④DMS content was lower by cooking saccharifying method than by steeping saccharifying method but disadvantageous to beer color and beer taste; ⑤enhancing boiling intensity and prolonging boiling time; ⑥shortening the residence time of heat wort in precipitating tank; ⑦increasing fermentation temperature; ⑧keeping away from sunshine during transportation, storage, and sale; ⑨careful management of technical sanitary to prevent microbial pollution; ⑩selection of the barley with appropriate protein content and short harvest time. (Tran. by YUE Yang)

Key words: beer brewing; dimethyl sulfide; control

1 二甲基硫(DMS)性质

二甲基硫属硫醚类化合物,沸点较低。在水中溶解度低于 300 mM。通常情况下硫醚类化合物呈油状,具有一种特殊的,但令人不愉快的气味。但 DMS 的适量存在赋予许多食品重要而有益香味和风味。如茶、牛奶、葡萄酒、老姆酒及多种饮料等。DMS 是很多生物、特别是海栖类生物的代谢产物,类似于贝类特殊香味。海藻中含有丰富的 DMS。

2 DMS 来源

啤酒中 DMS 主要来源于其前驱物质 SMM(S-甲基蛋氨酸)热分解和 DMSO 的(二甲基砜)还原。而 SMM 和 DMSO 主要来源于麦芽。

2.1 SMM 热分解

收稿日期 2005-11-17

作者简介: 王志坚(1944-),男,河北磁县人,大学本科,高级工程师,长期从事啤酒研究、开发与管理工,获市优秀科技成果二等奖、省优秀新产品二等奖、市科技进步一等奖、省质量管理一等奖各 1 项,发表专业论文 200 余篇,多篇获奖。

许多植物包括发芽大麦、小麦、燕麦都含有 SMM。SMM 遇热分解,释放出 DMS。煮熟的白菜中大量 DMS 同样来自 SMM。

2.2 DMSO 还原

DMSO 是一种食品天然成分。DMSO 在类核和核微生物催化下还原生成 DMS。

3 工艺条件对啤酒中 DMS 含量的影响

3.1 大麦品种与大麦发芽

原料大麦中不含 SMM,随着在大麦发芽 SMM 随之产生并逐步增加。SMM 可能是 S-腺苷蛋氨酸(SAM)和蛋氨酸合成的产物。而制成麦芽中 DMS 含量受大麦品种,制麦工艺条件的影响。相同工艺条件下,不同大麦品种,绿麦芽所生成的 SMM 浓度相差很大。大麦的氮

含量越高,发芽时生成的 SMM 越多。制麦前的大麦贮存时间越长,发芽时 SMM 生成越多。

在制麦期间凡是加速大麦发芽的工艺措施均会增加 SMM 生成量。如高浸麦度、高温发芽、大麦脱皮、添加赤霉酸(GA)等。发芽时限制根芽生长(根芽中含有浓度很高的 SMM)或抑制形成 SMM 酶活性均能减少 SMM 生成。如溴化钾处理绿麦芽。

3.2 麦芽烘干

绿麦芽中 SMM 是啤酒中 DMS 的主要来源。SMM 不稳定,绿麦芽烘干时受热,SMM 会分解释放出 DMS。其中大部分随废气一起散失。65℃时干燥 SMM 易分解、释放,40%的 DMS 留在麦芽中。干麦芽中的 DMS 比绿麦芽的稳定性差,分解速度加快。但干麦芽中的 DMS 总量变化很小。这是由于高温下 DMS 散失量与 SMM 释放量基本持平的缘故。其中一部分 DMS 被氧化为 DMSO。

成品麦芽中均含有 DMS,SMM,DMSO。影响这 3 种化合物含量的主要因素是绿麦芽中 SMM 的含量及烘干工艺。烘干温度低,DMS 残留多,释放出的 DMS 也不易被氧化为 DMSO。只有当烘干温度 >60℃时,才能使制成的麦芽中的 DMSO 被酵母还原生成 DMS。如果温度升至 65℃前将绿麦芽水分降低 4%左右,成品麦芽中的 DMSO 就能较容易被酵母转化为 DMS。如果烘干起始温度较高,DMS 生成量就会明显减少。高温(80~85℃)烘焙的麦芽中的 DMSO 含量因 SMM 损耗而增加。增加麦层厚度能降低 SMM 残留量,而加大通风量则结果相反。

3.3 糖化与麦汁煮沸

糖化时麦芽粉碎加速了游离 DMS 进入糖化用水中。这部分溶解出的游离 DMS 在糖化,特别是麦汁煮沸期间大都散失掉。而啤酒中 DMS 含量主要受甜麦汁中 DMSO 和 SMM 影响。

DMSO 易溶于水,糖化时容易被浸出。加之 DMSO 耐热、不挥发(沸点 189℃)。麦汁煮沸时 DMSO 变化很小。麦汁煮沸时一部分 DMSO 被氢硫化化合物还原为 DMS,DMS 又被氧化为 DMSO。所以,煮沸过程中 DMSO 变化不大。酒花中少量的 DMSO 对麦汁中的 DMSO 的影响也极其有限。

就糖化方法而言,DMSO,SMM 在浸出糖化法中分解很少,煮出糖化法中糖化煮出部分会加速 SMM 分解。总体而言,糖化方法对啤酒中 DMS 的影响很小。

对啤酒中影响最大的是麦汁煮沸过程 SMM 的热分解。且温度对 SMM 半衰期有明显影响。如 pH5.4 时 SMM 的半衰期约为 35 min。但温度如降低 5℃,SMM

半衰期增加 1 倍。

初始麦汁中游离 DMS 及煮沸过程中 SMM 热分解生成的 DMS,麦汁煮沸时基本上挥发除去。而煮沸时 SMM 不断分解及麦汁冷却时形成的 DMS 则会留在麦汁中。SMM 分解程度及在麦汁中的残留量与设备状况、煮沸后麦汁温度及在沉淀槽的停留时间相关。热麦汁输送及在沉淀槽期间 SMM 会继续分解。这主要用调节大量煮沸时间(60~75 min)及沉淀槽停留时间来控制最终麦汁中 DMS 含量。

3.4 发酵与后熟

添加酵母麦汁中同样含有 DMS,SMM,DMSO。SMM 在麦汁中变化很大,但在啤酒中 DMS 在生成过程中 SMM 不再起作用。酵母不能将 SMM 还原为 DMS。但发酵过程 SMM 可能被酵母吸收,被甲基转酶代谢生成蛋氨酸。与 SMM 不同,DMSO 能被酵母还原为 DMS。发酵过程这一还原率大概为 25%。DMSO 还原量受酵母菌种、发酵温度、pH 值、基质成分及发酵罐条件等因素影响。在其他条件不变的情况下,基质中 DMSO 的改变并不影响发酵时的还原比例。发酵时 DMS 生成量主要受以下因素影响:

①酵母菌种 菌种不同,还原 DMSO 的能力有很大差异。

②温度 发酵温度对 DMSO 还原有很大影响。发酵试验证实,8℃比 25℃生成的 DMS 高 5 倍。因为酵母在低温下生成较多 DMS,而不是 DMS 挥发量减少。所以,高温发酵有利于限制 DMS 形成。

③麦汁浓度 酵母在高浓度麦汁中产生的 DMS 量较低浓度麦汁中明显增加。若比重为 1.033 的麦汁,比重提高至 1.060,8℃发酵,DMS 量增加三分之一。以添加麦芽糖、果糖及水解淀粉提高麦汁浓度时,DMS 生成量会有所下降,但仍然高于原麦汁浓度中 DMS 含量。

④pH 值 麦汁发酵时,较高的 pH 值将导致较高的 DMS 生成量。

⑤发酵方式 开放式发酵较密闭式发酵啤酒中的 DMS 含量低。

⑥挥发性 冷却麦汁中含有大量 DMS,低温焙焦麦芽中含有大量 SMM,加之热麦汁沉淀、静止时间长,加酵母麦汁中 DMS 很可能超过风味阈值。发酵初期,DMS 随发酵生成的气体一起排出及发酵液中 DMS 挥发,其含量呈明显下降趋势。但 DMS 降至一定浓度后不再挥发。发酵过程不产生 DMS 是很少见的,只是含量多少而已。

3.5 微生物污染

实验表明,细菌能将 DMSO 转变为 DMS,许多原

核微生物也能还原 DMSO。同时发现能够利用 DMSO 作为电子受体的厌氧微生物及将 DMSO, DMS 作为唯一碳源的其他微生物。能还原 DMSO 的细菌一定含有 DMSO 还原酶。厌氧条件下生长的细菌比需氧条件下生长的细菌 DMSO 还原酶含量更高, 且 DMSO 存在并不影响 DMSO 还原酶存在。

啤酒厂腐败微生物能生成高含量 DMS。其生成量受酵母影响, 酵母存在情况下其生成量明显减少。这是酵母产生细菌素干扰细菌生长的结果。与酵母不同, 细菌能定量把麦汁中 DMSO 转化为 DMS。这是细菌含有不同 DMSO 还原酶所致。细菌还原 DMSO 效率远高于酵母。麦汁中硫化物含量是细菌污染的重要指标。没有污染的麦汁和啤酒中 DMSO 基本没有变化, 见表 1。

表 1 腐败微生物生成 DMS

污染情况	啤酒中浓度 (μg/L)	
	DMSO	DMS
正常	474	31
污染	74	219

3.6 巴氏灭菌及成品酒贮存

成品酒中仅含有微量 DMS, DMSO 及 SAM, 只有极少量 SMM。所以, 巴氏灭菌不会显著改变啤酒中 DMS, DMSO 及 SAM 含量。SMM 在巴氏灭菌条件下不会分解生成 DMS, 只是在灌装时有少许 DMS 挥发。

实践证明, 室温条件下存放含有瓶颈空气的啤酒其 DMS 量不会增加。但啤酒中 DMSP' 物质与碱一起加热时释放出 DMS。只是在 40~60℃ 贮存时才会明显减少

DMSP', 而啤酒中 DMS 则略有增加。DMSP' 的物质性质尚待进一步证实。

4 啤酒中 DMS 的控制

啤酒中 DMS 的形成主要有两个途径: 一是 SMM 热分解; 二是酵母将 DMSO 转化为 DMS。控制啤酒中 DMS 也要从这两方面入手。

4.1 控制大麦浸度, 缩短发芽时间, 延长凋萎时间, 均有利于减少 DMS-P 的生成量; 反之则增加。

4.2 提高麦芽溶解度, 减少 β-葡聚糖含量的措施, 通常会导致 DMS-P 含量增加。

4.3 大麦发芽时添加溴酸钾除可抑制根芽生长、减少制麦损失外, 还可抑制蛋白酶活性。减少可溶性氮含量, 还能抑制 DMS 前驱体——SMM 生成量。

4.4 高温长时间焙焦有利于获得 DMS 低含量麦芽。

4.5 采用煮出糖化法较浸出糖化法 DMS 含量低, 但对色泽、口味不利。

4.6 提高煮沸强度、延长煮沸时间可加速 SMM 的热分解, 加速 DMS 蒸发, 减少麦汁中 DMS 含量。

4.7 缩短热麦汁在沉淀槽中停留时间可减少冷麦汁中 DMS 含量。

4.8 提高发酵温度能有效抑制 DMSO 还原, 减少酒液中 DMS 含量。

4.9 运输、贮存、销售过程避光照射。

4.10 搞好工艺卫生, 防止腐败微生物污染。

4.11 选用蛋白质含量适中、收获时间短的大麦。●

年份酒将成企业争夺焦点

本刊讯: 据悉, 2006 年的食品市场必将更加成熟与规范。我国啤酒、白酒等行业已经蓄力开始扭转被动局面。

2006 年的中国啤酒市场将从规模大战升级到品牌大战, 从比拼获取资源升级到比拼整合资源。一方面, 有并购价值的啤酒企业已经非常稀缺, 另外在快速并购之后, 整合各地方性资源也迫在眉睫。2006 年, 啤酒业面对外资紧逼, 一方面会加剧对中低端市场的争夺; 另一方面, 则会让更多的高端市场被外资知名品牌所包揽。

在白酒行业, 多家酒企成功营造“年份酒”概念, 并独领中国高端白酒市场风骚。很多二线白酒企业都表示, 年份酒将是公司今年的发展方向。年份酒势必成为白酒行业争夺的焦点。

葡萄酒方面, 2005 年, 葡萄减产造成葡萄酒原料价格上涨一倍。这些收来的葡萄所酿的酒将于 2006 年 4~5 月份上市, 中小企业可能会因为成本压力而进行价格调整。

另一方面, 越来越多的洋葡萄酒进军中国市场, 除了依托于大型的代理公司之外, 意大利、澳大利亚等国家的一些小型酒庄也频频向中国市场抛出绣球。区别于洋酒第一次浪潮, 这些洋酒的价格已经接近于国内葡萄酒品牌的中档产品, 国内葡萄酒价格走势将备受关注。(小砂)

郎酒蝉联七届“四川名牌产品”

本刊讯: 由四川省质量技术监督局主持召开的“中国名牌、国家免检暨四川名牌产品表彰大会”于 2006 年 1 月 9 日在成都金牛宾馆召开, 对获得第七届“中国名牌、国家免检及四川名牌产品”的企业给予了奖励和表彰, 四川郎酒集团生产的“郎”牌郎酒和“古蔺”牌古蔺大曲被四川省人民政府授予“四川名牌产品”称号。

四川郎酒集团长期以来以“品质卓越, 顾客满意, 是我们永恒的追求”为质量方针, 并将此方针明确纳入企业品牌文化, 体现到价值观、经营方针、经营道德和发展前景之中。经过不懈的努力, 郎酒品牌和产品赢得了顾客的信任和忠诚。郎牌郎酒和古蔺牌古蔺大曲连续七届被四川省人民政府誉为“四川名牌产品”。(小砂)