

啤酒中的羰基化合物来源及形成机理

皮向荣 郝俊光 陈华磊

(青岛啤酒技术管理总部, 山东 青岛 266000)

摘要: 羰基化合物是啤酒老化物质的主要组成成分,多种羰基化合物会在啤酒贮存过程中增加,并给啤酒带来不同的老化风味。论述了羰基化合物的主要来源(高级醇氧化、氨基酸的 Strecker 降解、醛醇缩合反应、酒花苦味物质降解、不饱和脂肪酸降解、大马烯酮形成)及相应的形成机理。

关键词: 啤酒; 羰基化合物; 老化

中图分类号: TS262.5; TS261.4

文献标识码: A

文章编号: 1001-9286(2010)08-0068-06

The Source of Carbonyls in Beer & Its Formation Mechanism

PI Xiang-rong, HAO Jun-guang and CHEN Hua-lei

(Techniques Administration Department of Tsingdao Beer Co.Ltd., Qingdao, Shandong 266000, China)

Abstract: Carbonyl compounds are main compositions of beer aging substances. The content of different carbonyl compounds will increase during beer storage and it would further result in different beer aging flavor. In this paper, the main source of carbonyl compounds (oxidation of higher alcohol, Strecker degradation of amino acids, aldol condensation, degradation of hop bitter acids, oxidation of unsaturated fatty acids, and formation of (E)-b-damascenone) and the corresponding formation mechanism were discussed.

Key words: beer; carbonyls; aging

目前,啤酒的主要问题是贮存过程中造成啤酒风味的恶化,风味稳定性控制一直是最具挑战性的课题之一。

成品啤酒在贮存过程,随着时间的推移开始丧失原有的香味和口味,口感开始变坏,呈现“氧化味”或“老化味”。啤酒新鲜度是各大啤酒公司力争提高的核心技术指标,也是市场消费者密切关注的品质指标。

啤酒老化的研究可追溯到20世纪60年代,尽管进行了40余年的探索,但啤酒老化问题仍难以控制。目前,啤酒行业认为,啤酒老化过程可延缓,但不可杜绝。研究者曾对产生纸板味的反-2-壬烯醛及其脂肪氧化产生途径进行了详细的研究,但对其他羰基化合物的研究较少,而这些物质对啤酒的整体风味也产生影响。关于其起源在近年来得到了关注,本文对其最新进展进行了阐述。

1 对羰基化合物的认识历史

从研究啤酒老化开始,羰基化合物就引起了关注。乙醛是第一个被发现在啤酒贮存过程中大幅提高的羰基化合物,接下来研究者又发现其他醛和烯醛也是啤酒中容易引起风味变化的物质。Palamand^[1]首次报道,将反-2-壬烯醛添加到啤酒中可以产生与老化啤酒一样的纸板味,而 Jamieson^[2]从加热酸化的啤酒中鉴定出纸板味的来源就是反-2-壬烯醛,这被认为是认识啤酒老化过程的

一个突破性进展。

由于其他挥发性物质的大量存在,使得直接分析啤酒顶空或提取物中的反-2-壬烯醛不能实现。Sibert 首次发明一个检测方法,可以检测出啤酒在38℃老化6d的过程中反-2-壬烯醛的增加过程。该方法是先用二氯甲烷进行提取,然后用2,4-二硝基苯胍在酸性条件下衍生反-2-壬烯醛实现的。衍生过的提取物进一步在柱子和薄层层析上进行分离和富集,然后在高压液相上进行分析。用该技术可以使反-2-壬烯醛富集到阈值0.1 μg/L以上。接下来研究者对醛类的检测延用了该技术即衍生形成羰基化合物2,4-二硝基苯胍。虽然这些方法的提取方式不同,但都证实了C₄-C₁₀的醛和烯醛及反-2-壬烯醛在啤酒老化过程中含量增高。由于反-2-壬烯醛和其他羰基化合物的重要性,研究者进一步开发了多种方法对其进行检测,以提高准确度和灵敏度。许多方法仍保留了衍生步骤,以把目的检测物从其他干扰物中分离出来。衍生试剂如O-(2,3,4,5-五氟苄基)羟胺或盐酸羟胺被采用,生成的衍生物被进一步用气相GC-ECD或气质进行分析,这些方法依然费力耗时。最近,固相微萃取和搅拌棒吸附提取技术与PFBOA柱上衍生技术的结合被研究者开发,检测效率进步提高。

Jamieson^[2]的研究结果表明,认为只要引起啤酒老化

收稿日期:2010-05-24

作者简介:皮向荣(1969-),女,山东青岛人,青岛啤酒技术管理总部,高级工程师,主要从事啤酒酿造的技术质量管理和科研开发工作。

的公认物质反-2-壬烯醛的浓度降低就可以克服啤酒的老化问题。然而,反-2-壬烯醛在老化过程的增加并不是普遍存在。Strating^[3]发现,啤酒的反-2-壬烯醛在 40 °C 可以在几天内达到阈值以上,而在 20 °C 的条件下却不发生,甚至放置 4 个月后其值也未超阈值。然而,近来有研究发现,啤酒在老化过程中反-2-壬烯醛的浓度并没有明显的增加。与此同时,仍然有报道,老化过程中反-2-壬烯醛不受溶解氧的影响,在啤酒老化过程中显著升高并被品尝出来。尽管有相互矛盾的报道存在,但羰基化合物对啤酒老化的贡献依然是很重要的。这一点可以从 Hashimoto^[3]的试验中得以证实,因为,其用羰基清除剂如羟胺作用于啤酒,可以去除啤酒的部分老化味。一些别的直链醛的风味与反-2-壬烯醛的味道相似。Greenhoff^[4]对 C₄-C₁₀ 的醛类、烯醛、二烯醛在啤酒老化过程中的变化进行了研究,发现高于六碳的 2-烯醛会在啤酒老化过程中超过阈值。而短链的醛类如丁醛、戊醛和己醛也会在老化过程中大量增加。Harayama^[5]报道,二烯醛如 2,6-壬二烯醛和 2,4-癸二烯醛参与了啤酒的老化。

另一类醛被称为 Strecker 醛,如:2-甲基-丁醛、3-甲基-丁醛、2-苯乙醛、苯甲醛、3-(甲硫基)丙醛。总的来说,这些醛在啤酒老化过程会在高溶解氧的情况下浓度显著增加,3-(甲硫基)丙醛(类似熟土豆味)、苯乙醛(甜味、类似蜂蜜的味道)与啤酒的老化味道直接相关,其他 Strecker 醛对啤酒老化风味的形成似乎不重要,但可以作为啤酒氧化的指示剂。

类胡萝卜素衍生物的 β-大马烯酮(大黄、红果、草莓味)会改变啤酒的老化风味,是啤酒老化又一典型物质。在 1973 年,Strating 把类胡萝卜素的风味衍生物怀疑为老化的风味物质,其他酮类如 3-甲基丁酮和 2-甲基戊酮以及联二酮如双乙酰和 2,3-戊二酮也会随着啤酒的老化而浓度逐渐增加。如果啤酒的溶解氧增加,这些物质的浓度也会随之大幅增加,有时双乙酰的浓度甚至可以超过阈值。当与老化相关的羰基化合物被鉴别出来以后,其形成途径就会被探讨。最初,反-2-壬烯醛的形成机制是研究的重点,不同反-2-壬烯醛的形成机理被在啤酒模拟模型中得到验证,所以,目前尚很难确定在正常的贮存条件下,哪种反应机制占主导。

2 羰基化合物的形成和机理

2.1 高级醇的氧化

啤酒中重要的高级醇是乙醇、2-甲基-丙醇、2-甲基-丁醇、3-甲基丁醇和苯乙醇。不同的研究者报道,这些醇类物质对应的醛在啤酒老化过程中的增加,尤其是啤酒中氧含量较高的时候。Hashimoto^[3]发现当啤酒暴露在高氧环境时醛类会大幅度增加。高温、低 pH 和提高高级醇含量会导致大量醛类的生成。研究发现,除非有类黑素

出现,不然在啤酒模拟模型中不会实现高级醇向醛的转化,因而高级醇的氧化,可能是由于类黑素在高氧情况下变换成所含活性羰基能够参与电子转移系统的形式。Devreux^[6]对该机理提出异议,因为该反应需要光而且受到低含量的多酚抑制。另外,高级醇的氧化能力随分子量的增加而降低。Irwin^[7]发现该途径与反-2-壬烯醇转变成反-2-壬烯醛无关。

最近,Andersen^[8]还是认为,从数量上讲 1-羟基乙醇依然是啤酒老化最主要的自由基物质,如图 1。该自由基物质降解的主要产物是乙醛。尽管乙醇是啤酒中含量最多的醇,活性氧仍可以以相同的方式与其他高级醇进行作用。

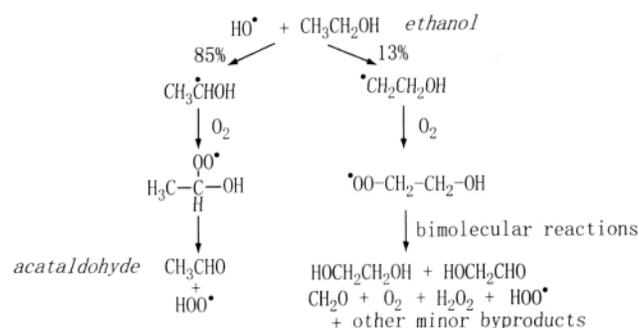


图 1 啤酒中羟基自由基、乙醇作用图

2.2 氨基酸的 Strecker 降解

贮存啤酒中氨基酸是醛类形成的一个来源,啤酒在有氧情况下加入缬氨酸和亮氨酸会造成 2-甲基-丙醛、3-甲基-丁醛的增加,该反应被铁和铜离子催化。Strecker 降解是发生在氨基酸和 α-双羰基化合物之间的反应,反应过程是:先发生转胺作用,然后形成的 α-酮酸发生脱羧,从而形成比对应氨基酸少一个碳原子的醛类,见图 2。

啤酒可以通过 Maillard 反应、还原酮的氧化以及多酚的氧化获得更多的 α-双羰基化合物。

2.3 醛醇缩合

Hashimoto^[9]认为,醛醇缩合反应会在啤酒中产生。因为,反-2-壬烯醛可以在含有 20 mmol/L 的脯氨酸的啤酒模型中与乙醛和庚醛在 50 °C 条件下作用 20 d 生成,反应过程见图 3。在这个反应中,氨基酸可能通过形成亚胺中间产物作为碱性催化剂将低风味活性的物质转化为低风味阈值的物质。醛醇缩合反应看起来似乎可能发生,尚不清楚在啤酒的贮存条件下,醛醇缩合产物的浓度是否可以超过风味阈值的浓度^[10]。

2.4 酒花苦味物质的降解

啤酒酒花物质的降解不但影响苦味感觉,而且会形成大量的产物,其中有些与啤酒的老化风味有关。Hashimoto^[9]发现,不加酒花的啤酒会在很长一段时间内不会形成明显的老化风味,目前酒花物质的降解机理和形成的挥发性物质的结构尚不完全清楚。图 4 为啤酒中

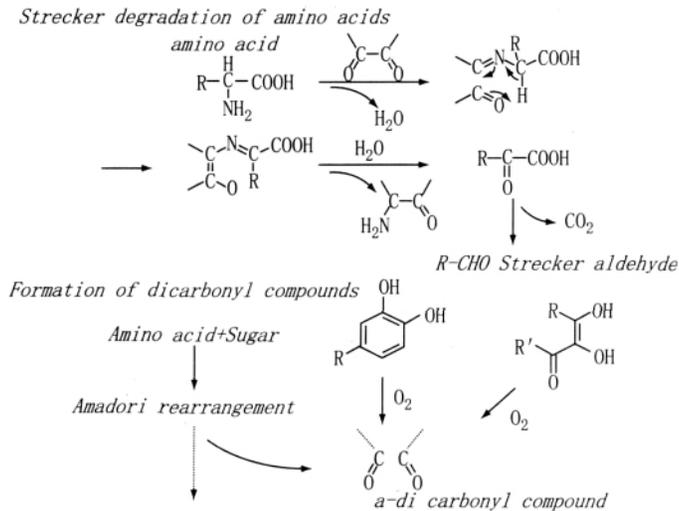


图2 Strecker降解形成醛的途径

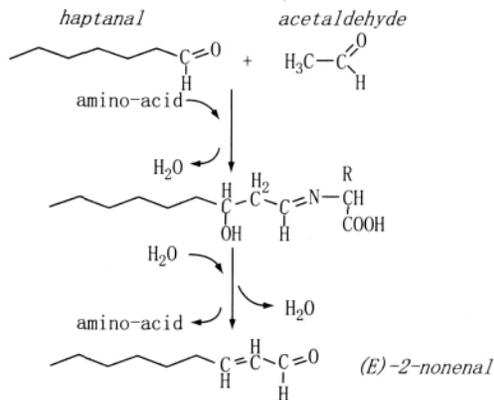


图3 乙醛和庚醛通过醛醇缩合形成反-2-壬烯醛

主要的酒花物质。

De Cooman 认为, 异 α -酸在活性氧参与情况下会迅速降解, 而反式的较顺式的更容易降解^[11]。然而, Huvaere 的研究^[12]表明, 异 α -酸的电子可以在有适当电子受体的情况下直接把电子转移过去, 而不需要活性氧的参与, 酒花酸的侧链上的双键趋向于氧化。目前, 已经知道异 α 酸可以在没有氧的情况下发生降解。将异 α 酸的侧链进行还原处理, 则减少了形成自由基的敏感结构, 从而使啤酒表现出抗光效果, 且表现得更抗氧化。

Hashimoto^[9]认为, 异 α 酸在啤酒老化模型中形成的挥发性降解物质是不同碳链长度的羰基化合物, 如 C_3 - C_{11} 的烷酮、 C_2 - C_{10} 的醛、 C_4 - C_7 的 2-烯醛、 C_6 - C_7 的 2,4-二烯醛。在 Hashimoto 的早期研究中认为, 丙酮、2-甲基-丁酮、4-甲基-戊酮和 2-甲基丁醇是异 α 酸的降解产物。

2.5 不饱和脂肪酸的氧化

不饱和脂肪酸对啤酒老化的影响一直备受人们重视。从反 2-壬烯醛被认为与纸板味有关开始, 就有研究者把反 2-壬烯醛及其他饱和和不饱和醛类的形成与脂

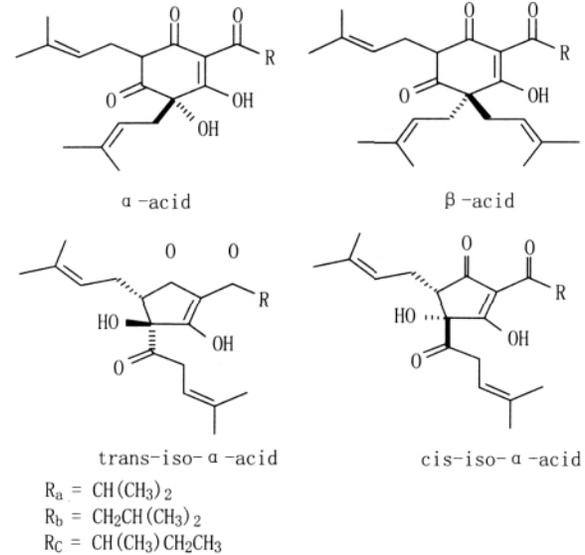


图4 啤酒中的酒花物质

肪酸的氧化联系在一起。这与当时人们对食品中不饱和脂肪酸降解形成羰基化合物带来恶臭味的集中研究有关。在啤酒和麦汁中, 源自麦芽的亚油酸和亚麻酸是氧化反应的底物。它们主要是在脂肪氧化酶的作用下从甘油酸三酯中释放出来的^[1]。在制麦过程中脂肪酸和脂肪的组成只发生轻微的变化。而甘油酸三酯的降解产生脂肪酸的过程主要发生在糖化阶段。麦芽脂肪酶在糖化的大部分过程中可以保持一定的活性^[2]。目前, 有明显的证据证实煮沸以后脂肪氧化不再在啤酒中发生, 而反-2-壬烯醛在啤酒中的产生是从其他前驱体中通过非氧化的方式转变而来, 因为氧气的浓度不影响反应速度。亚油酸的氧化中间产物三羟基脂肪酸被认为是非氧化的前驱体。然而, 这些三羟基脂肪酸只有在 pH 2 的情况下可以转化成反-2-壬烯醛, 因而可把它们排除在可能的前驱体之外。

在麦汁的制备过程中, 主要通过亚油酸氧化和非氧化方式, 可以提高促使啤酒老化的反-2-壬烯醛势。Drost^[13]将反 2-壬烯醛势定义为在氩气环境中, pH4、100 °C 加热 2 h 后产生反 2-壬烯醛的能力。Collin 发现, 麦汁中的反-2-壬烯醛是通过与氨基酸或蛋白质形成 Schiff's 碱(亚胺)的形式最终进入啤酒中。在贮存过程中, 反-2-壬烯醛会释放出来, 而低 pH 加速其释放。麦汁中游离的反-2-壬烯醛会被酵母还原成壬醇, 而在啤酒贮存过程中壬醇不会大量的通过再氧化的形式转化成反-2-烯醛。

现在就反-2-壬烯醛是否能从非挥发的偏硫酸盐化合物中释放出来尚存在争议。Barker 等认为, 在发酵过程形成的硫酸盐会可以与反-2-壬烯醛可逆结合, 使硫酸根结合在反-2-壬烯醛的羰基或双键上。在贮存过程中, 二氧化硫逐渐释放, 而反-2-壬烯醛就应该被释放, 而 Dufour 认为偏硫酸与羰基的结合是可逆的, 与双键的结

合是不可逆的。而鉴于偏硫酸与双键结合的稳定性,反-2-壬烯醛不可能从加合物中释放出来。这与其他研究者发现的发酵过程中可形成的可逆态加合物非常少相互印证。

啤酒在贮存过程中纸板味的增加,很可能与糖化阶段的氧化过程有关。糖化和煮沸都影响亚油酸的氧化和此后的反-2-壬烯醛的释放。有两种氧化途径:自氧化途径和发生在糖化制麦过程由脂肪酸氧合酶催化的酶促氧化途径。对于两种途径对最终反-2-壬烯醛释放的影响一直存在争议。Stephenson^[14]认为,由于研究中多用小型设备,比大生产容易引入更多的溶氧,从而影响了实验结果的代表性。近来 Liegeois^[15]通过氘化标记的反-2-壬烯醛的研究发现,啤酒老化过程中释放的反-2-壬烯醛 70%在来自煮沸阶段,而 30%来自糖化阶段。然而这并不排除一些由 LOX 在糖化阶段氧化形成的中间体如羟基脂肪酸和羟基过氧脂肪酸会在煮沸这样极端的条件下通过非酶促氧化的途径转化成反-2-壬烯醛的可能性。

2.5.1 脂肪酸的自动氧化

脂肪酸的自动氧化是始于从自由基上得到一个氢原子。如上所述,自由基尤其是羟基自由基容易和食品中的很多分子发生反应。在麦汁这样非常复杂环境中,自由基是否会在与像糖类含量高的分子结合之前与脂肪酸发生反应尚有待探讨。因此,脂肪酸的氧化可能是受反应较慢的过氧化物自由基吸收其最弱的双键上的氢原子开始。氢过氧自由基和过氧化物自由基一样,可以吸收脂肪

酸的双键上的氢原子。就亚油酸而言,其 11 号亚甲基因临近两个双键的原因更活泼,促使该位点的氢原子被吸收,从而形成五碳单位的自由基,进一步转变成具有邻二烯烃结构的稳定的 9 位和 13 位的 2 个过氧氢脂肪酸 9-LOOH、13-LOOH,如图 5。亚油酸的 8 位、14 位上的单丙烯基也能被活化,反应生成 4 种过氧氢脂肪酸(8-LOOH、9-LOOH、12-LOOH、14-LOOH),每个异构体均具有独立的双键。生成这 4 种过氧氢脂肪酸的概率占总量的 4%。

过氧氢脂肪酸可以进一步被非酶氧化或降解而形成大量挥发性的物质,对此人们对其反应机理有多种解释。Ohloff^[16]提出了一个在水溶液中由 13-LOOH 形成己醛和由 9-LOOH 形成反-2-壬烯醛的离子化降解机制,如图 6 所示。氢过氧化物的质子化引发一个不对等裂解。当分子失去一个水分子后,形成的氧正离子会插入到靠近双键的碳链上。碳离子被羟基化后进一步裂解成含羧酸和醛类(2-壬烯醛和己醛)。新形成的不饱和醛可以进一步发生氧化反应,形成其他羰基化合物。

2.5.2 脂肪酸的酶解

在发芽的大麦中有两种脂肪酸氧化酶 LOX-1 和 LOX-2。LOX-1 在大麦中就存在,并在发芽过程中增加,而 LOX-2 只在发芽过程中形成。它们可以以 1,4-戊二烯的形式氧化像亚油酸和亚麻酸的脂肪酸,形成对应的氢过氧化脂肪酸。亚油酸可以被 LOX-1 结构专一地氧化成 9-LOOH,而被 LOX-2 氧化成 13-LOOH。这两种酶对热都比较敏感,而 LOX-1 比 LOX-2 的热稳定性

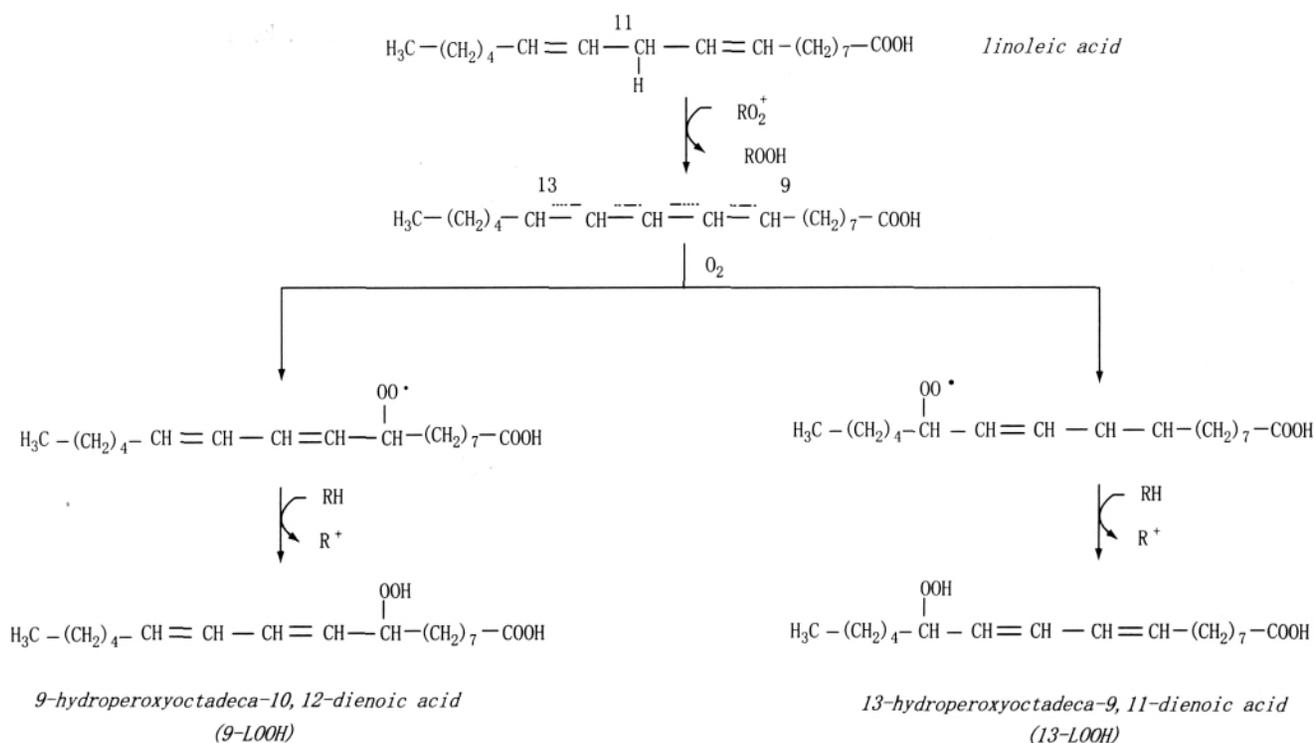


图 5 亚油酸自氧化形成 9-LOOH 和 13-LOOH 的过程

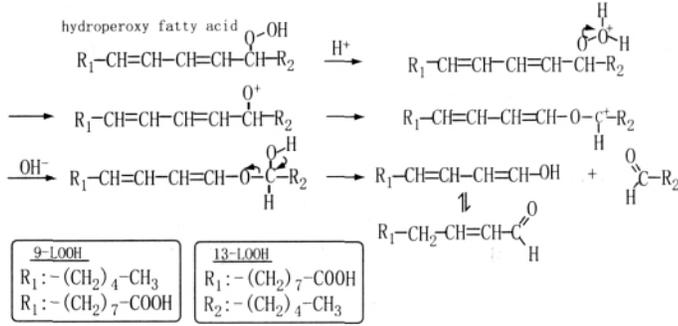


图6 质子催化的9-LOOH和13-LOOH反-2-壬烯醛的过氧脂肪酸的降解

高。因此,在麦芽醱焦过程中大部分酶被灭活,所剩的酶活主要来自 LOX-1。醱焦后剩余的酶活是引起糖化过程中脂肪酸氧化的主要原因,这与 Walker^[17]发现的 52 °C 糖化时 9-LOOH、13-LOOH 的比例是 10:1 的结论相一致。酶活在 65 °C 以上会完全失去。两种酶的最适 pH 都在 6.5 左右,LOX-1 的 pH 范围比较宽,在 pH5 时仍保留 50% 的酶活。而 LOX-2 的最适 pH 的范围比较窄,在 pH5 时将完全失活。当下料温度比较高时,糖化过程中形成的氢过氧化脂肪酸就比较少,或者 pH 由 5.5 降到 5 时也减少了生成量。这些氢过氧化物脂肪酸会进一步进行酶或非酶的氧化,而反-2-壬烯醛则是由 9-LOOH 形成的。

糖化过程中一、二、三羟基脂肪酸的形成很可能由于氢过氧化脂肪酸降解而成。近来, Kuroda 认为在糖化过程中亚油酸被 LOX-1 和另外一个热稳定性更高的酶转化成二、三羟基脂肪酸^[18]。后者可能是过氧化物酶,是含细胞色素 P450 系统的酶系的一种,该酶系利用氢过氧化脂肪酸为底物在没有 NADPH 或氧分子参与的情况下实现羟基化,接下来羟基化的脂肪酸会进一步非酶降解为各种含羰基的化合物。另外,9-LOOH 可以被 9-氢过氧裂解酶分解为反-2-壬烯醛。

在大麦发芽时,会出现一种可将氢过氧脂肪酸转变成酮醇的过氧化脂肪酸异构化酶。对应的氢过氧脂肪酸可以通过非酶反应转化成一、二、三羟基脂肪酸。尽管在麦芽中的确发现了过氧化脂肪酸异构化酶,但 Schwaz 发现该酶会与谷物残渣紧密结合进入麦糟而不进入麦汁,因而可以推测,该酶不参与氢过氧脂肪酸向羟基脂肪酸的转化。

在三甘油酯中酯化的亚油酸和亚麻酸可以被 LOX 酶氧化, LOX-2 对其的作用活性比 LOX-1 的高。在三甘油酯和磷脂中酯化的羟基脂肪酸在大麦和麦芽的检出以及在贮存过程中的增加都证

明了 LOX 的脂肪氧化的作用。脂肪氧化的产物可能是麦汁中羰基化合物的前驱体。亚油酸氧化途径汇总见图 7。

2.6 大马烯酮的形成

大马烯酮是由类胡萝卜素衍生来的一类羰基化合物中的一种,大马烯酮在啤酒中可能的前驱体是由啤酒中的新叶黄素降解而成的丙二烯三醇和乙炔二醇。当啤酒中添加葡萄糖氧化酶时,大马烯酮含量在老化时明显增加。大马烯酮的非酶促反应在低 pH 条件下增加^[41]。从对葡萄酒的研究表明,大马烯酮可能底物与糖有关^[42],因而大马烯酮可能是由老化过程糖苷的降解形成的,由此可见,糖苷也是啤酒老化味的重要来源。在制作特种啤酒时,这会更明显,因为在制作特种啤酒时,通常添加富含糖苷的水果或草药。

3 展望

啤酒老化过程极其复杂,是以自由基为媒介的网状动态反应的集体结果。不同反应会以不同的速率竞争、同时动态发生,不同反应又受温度、溶氧、过渡金属、啤酒组成、光照、振荡等一系列因素影响,从而形成不同浓度的老化物质及其中间体。羰基化合物是老化过程的主要组成,而啤酒中的老化物质的种类远非如此,对这些物质的定量和形成机理的研究尚有待提高。目前, Saison 已实现了 32 种啤酒老化物质的定量方法^[43],为进一步深入认识啤酒老化规律奠定了基础。随着检测手段的进一步提高和科研工作的进一步深入,人们对啤酒老化的实质会认识得更清楚。而在实际生产中,通过啤酒 TBA 值和麦汁 TBZ 值来衡量啤酒和麦汁的热负荷及羰基化合物的含量,仍然是一种简便、快捷、适用的现场监控手段。

参考文献:

- [1] Palamand, S. R., et al. Studies on the relative flavor importance of some beer constituents[J]. MBAA Technical Quarterly, 1969, (6):117-128.
- [2] Jamieson, A. M., et al. Identification of a compound responsible for cardboard flavor in beer[J]. Proceedings of the American

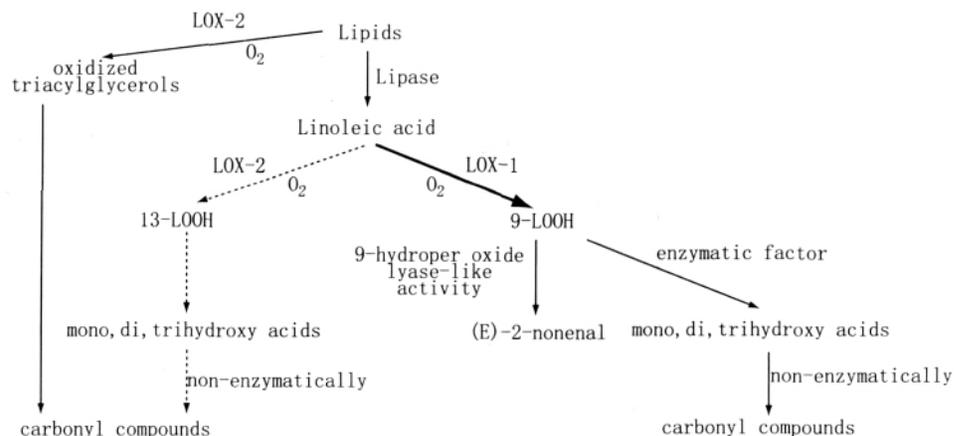


图7 由亚油酸氧化成羰基化合物的途径

- Society of Brewing Chemists, 1970,192-197.
- [3] Hashimoto, N. Flavour stability of packaged beers. In J. R. A. Pollock (Ed.), *Brewing Science*[M]. London: Academic Press, 1981, 347-405.
- [4] Greenhoff, K., et al. Analysis of beer carbonyls at the part per billion level by combined LC and high pressure liquid chromatography[J]. *Journal of the Institute of Brewing*, 1981, 86, 35-41.
- [5] Harayama, K., et al. Evaluation by a multivariate-analysis of the stale flavor formed while storing beer[J]. *Bioscience Biotechnology and Biochemistry*, 1994, 58, 1595-1598.
- [6] Devreux, A., et al.. Carbonyl compounds formation during aging of beer[R]. EBC-Flavour symposium. Monograph VII, 1981, 191-201.
- [7] Irwin, A. J., et al. The role of copper, oxygen, and polyphenols in beer flavor instability[J]. *Journal of the American Society of Brewing Chemists*, 1991,49, 140-148.
- [8] Andersen, M. L., et al. Electron spin resonance spin trapping identification of radicals formed during aerobic forced aging of beer[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 1998,46, 1272-1275.
- [9] Hashimoto, N., et al. Oxidative degradation of isohumulones in relation to flavour stability of beer[J]. *Journal of the Institute of Brewing*, 1979, 85, 136-140.
- [10] Bamforth, C. W. The science and understanding of the flavour stability of beer: a critical assessment[J]. *Brauwelt International*, 1999, 98-110.
- [11] De Cooman, et al. Alterations of the profiles of iso-alpha-acids during beer ageing, marked instability of trans-iso-alpha-acids and implications for beer bitterness consistency in relation to tetrahydroiso-alpha-acids[J]. *Journal of the Institute of Brewing*, 2000, 106, 169-178.
- [12] Huvaere, K., et al. Radicaloid-type oxidative decomposition of beer bittering agents revealed[J]. *Chemistry-a European Journal*, 2003,9, 4693-4699.
- [13] Drost, B. W., et al. Flavor stability[J]. *Journal of the American Society of Brewing Chemists*, 1990,48, 124-131.
- [14] Stephenson, W. H., et al. Laboratory-scale studies of the impact of oxygen on mashing [J]. *Journal of the Institute of Brewing*, 2003,109, 273-283.
- [15] Liegeois, C., et al. Release of deuterated (E)-2-nonenal during beer aging from labeled precursors synthesized before boiling [J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2002, 50, 7634-7638.
- [16] Ohloff, G. Recent developments in the field of naturally occurring aroma components[J]. *Fortschritte der Chemie Organischer Naturstoffe*, 1978,35, 431-527.
- [17] Walker, M. D., et al, Use of chemiluminescence HPLC for measurement of positional isomers of hydroperoxy fatty acids in malting and the protein rest stage of mashing[J]. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 1996, 70,341-346.
- [18] Kuroda, H., et al. Characterization of factors that transform linoleic acid into di- and trihydroxyoctadecenoic acids in mash [J]. *Journal of Bioscience and Bioengineering*, 2002,93, 73-77.

~~~~~

(上接第 67 页)

象是以前的研究中没有提及到的。至于苦味感为何变弱的原因,可能与低聚糖的存在有关,还有待进一步的研讨。

成品酒液的泡沫相对常规工艺的泡沫没有显著变化,这与部分学者的研究不一致<sup>[6]</sup>,也许是条件不完全一致所造成,值得关注。

两种低聚糖最后的 8°P 成品酒液里,酒精度均小于 2.5%vol,这完全符合了低醇啤酒的国标要求,从而为低醇啤酒的开发提供一种简单易行的工艺。在该试验方案中,要进一步降低酒精含量,就要提高低聚糖的用量,但结果会导致麦汁的  $\alpha$ -N 过低,可能会影响发酵。为了避免出现过低的麦汁  $\alpha$ -N 含量而影响发酵,可以考虑用常规工艺做出麦汁进行发酵,在过滤发酵液时,可以考虑采用添加低聚糖溶液的方式勾兑,但这种方案可能会引起一定非生物稳定性问题,而且还有新增添加设备等问题,需要深入调研后才好确定。

该实验没有对酵母连续使用的稳定性以及保质期进

行试验,如果要正式投入生产,还有必要对这两个项目进行试验。

至于低聚异麦芽糖的“双歧因子”功能在啤酒中是否有效,需要进一步深入的研究。

参考文献:

- [1] 胡新平,张本山,杨连生,等.功能糖类——异麦芽低聚糖[J].*食品与发酵工业*,1996,(5):70-72.
- [2] 管敦仪.啤酒工业手册[M].北京:中国轻工业出版社,2007.
- [3] 郑建仙.功能性食品[M].北京:中国轻工业出版社,1995. 88-97.
- [4] 邱伟芬.功能性低聚糖的开发应用前景[J].*食品科技*,2001,(3):27-29.
- [5] 童忠良,贾冬舒.异麦芽低聚糖的生产、开发与利用[J].*浙江工业大学学报*,2001,29(3):286-288.
- [6] 石海英,陈坤,王晓红.功能性异麦芽低聚糖啤酒的生产研制[J].*酿酒*,2004,(1):61-62.