

膜分离法脱醇对啤酒风味影响的初步研究

冯凌蕾, 陆 健, 顾国贤

(江南大学生物工程学院, 江苏 无锡 214036)

摘 要: 用反渗透法脱醇, 能有效保留啤酒中的挥发性风味物质和非挥发性风味物质, 脱去普通啤酒中大部分的乙醇, 使酒精度达到 0.5% (v/v) 以下的无醇标准。反渗透法脱醇可克服蒸馏法脱醇后造成的蒸煮味, 可提高脱醇酒的非生物稳定性。(孙悟)

关键词: 啤酒; 膜分离; 脱醇; 风味

中图分类号: TS262.5; TQ028.8; TS261.4 文献标识码: A 文章编号: 1001-9286(2005)05-0073-04

Study on the Effects of Alcohol Elimination by Membrane Separation on Beer Flavor

FENG Ling-lei, LU Jian and GU Guo-xian

(Bioengineering College of Jiangnan University, Wuxi, Jiangsu 214036, China)

Abstract: The application of hyperfiltration could effectively reserve volatile flavoring substances and non-volatile flavoring substances and eliminate most alcohol in beer (alcohol content reached 0.5% (v/v) for no-alcohol standard). Alcohol elimination by distilling method would produce cooking taste in beer. However, alcohol elimination by hyperfiltration could get over such defects and improve beer non-biological stability. (Tran. by YUE Yang)

Key words: beer; membrane separation; alcohol elimination; flavor

无醇(酒精度 $<0.5\%$ (v/v))及低醇(酒精度 $<1.0\%$ (v/v))啤酒, 除含酒精量较低外, 仍具有普通啤酒的色、香、味。近几年来中国经济发展迅速, 人们对健康也日益重视, 可以预计几乎适合所有人饮用的低醇、低糖的功能性啤酒将成为 21 世纪的流行饮料。

反渗透最早应用于海水与苦咸水的脱盐。目前, 各种新型反渗透膜不断推出, 在化工、制药和食品工业得到了新的应用。在酒精饮料的生产中, 通过反渗透可以脱去酒精, 得到低酒精度的产品。与限制发酵、蒸馏脱醇等方法相比, 反渗透法能克服限制发酵使产品中的残糖高、蒸馏法有蒸煮味等风味缺陷, 得到高品质的无醇啤酒, 且投资和运行等费用也均较适中。本文通过反渗透中试设备, 对普通过滤后清酒进行脱醇, 分析膜处理前后啤酒中的各类物质, 研究了反渗透膜对啤酒脱醇的影响。

1 材料与方法

1.1 分析方法

一般理化指标的分析^[1]: 色度、浊度、粘度、酒精度、真浓、pH 值、总酸、总还原糖、总多酚、总蛋白质、双乙

酰、蛋白质隆丁区分。

葡聚糖的测定: 刚果红法^[2]。

戊聚糖的测定: Douglas 法^[3]。

挥发性风味化合物的测定: 利用气相色谱-质谱连用仪(FinigonMat4610)。

低聚糖和氨基酸的测定: 高效液相色谱法。

金属元素的测定: 原子吸收光谱法。

1.2 中试方法

清酒通过高压泵打入反渗透装置, 水和乙醇作为透过液流出, 在浓缩液中补加适量脱氧水, 反复脱醇至得到脱醇酒为止。对原酒和脱醇酒的各项指标进行分析和比较。

2 结果与分析

2.1 脱醇前后酒的理化指标分析及感官评价

从各项理化指标(表 1)的一般分析来看, 经过反渗透, 酒精度下降 89.7% 的同时, 反映啤酒中总浸出物的真正浓度几乎不变, 由此可以初步判断: 反渗透膜对乙醇的透过率比啤酒中的其他物质大得多, 用反渗透的工艺来制备无醇啤酒是可行的。除浊度外, 其他理化指标

收稿日期: 2004-11-17

作者简介: 冯凌蕾 (1979-), 女, 江苏无锡人, 硕士研究生, 发表论文数篇。

表1 啤酒脱醇前后理化指标的分析结果

项目	原酒	脱醇酒	项目	原酒	脱醇酒
色度(EBC)	5.0~5.5	5.0~5.5	pH	4.19	4.17
浊度(EBC)	0.24	0.30	总酸(mL/100mL)	0.88	0.80
粘度(cP)	1.52	1.53	总还原糖(g/100mL)	0.90	0.87
酒精度(% v/v)	3.39	0.35	总多酚(mg/L)	74.62	72.16
真正浓度(% w/w)	2.69	2.67	总蛋白质(mg/100mL)	58.07	56.21
原浓(% w/w)	7.96	3.23	α -氨基氮(mg/L)	66.52	65.00
外观浓度(% w/w)	1.59	2.74	双乙酰(mg/L)	0.072	0.065

的变化在10%以内,浊度的升高是由于在中试过程中,系统为非密闭的罐体,且连接管路及反渗透膜本身经反复使用,并未进行严格的清洗,造成脱醇酒浊度偏高,在大规模生产中不会出现这一问题。

表2 啤酒脱醇前后的感官评价

项目	原酒	脱醇酒
色泽	浅黄色,透明清亮	浅黄色,略失光
香气	酒花香气明显	酒花香气较明显
口味	口味淡爽,酒体协调,新鲜感较好,具酒花苦味	口味略淡薄,具原酒风味特征,新鲜感较好,酒花苦味较明显

从啤酒脱醇前后的感官评价(表2)来看,脱醇酒仍具有较明显的酒花香气和酒花苦味,也保留了原酒的风味特征。略有失光也是由于浊度升高造成的。一方面是由于系统的非密闭性使一部分的CO₂逸出,另一方面也是由于大部分的酒精被除去,对脱醇酒的杀口力有一定影响。从总体上来说脱醇酒的口味略淡薄,但克服了蒸馏法脱醇后造成的蒸煮味。脱醇酒的口味可以视消费者的习惯不同进行适当的后修饰。

2.2 脱醇前后风味物质的分析

2.2.1 挥发性风味化合物的分析及风味评价

啤酒中的挥发性风味物质包括醇类、酯类、酸类、醛类、硫化物等,其中最主要的是醇类和酯类。用GC-MS对脱醇前后酒中的挥发性醇、酯物质进行分析和比较,

表3 啤酒挥发性风味化合物的分析对比

含量(mg/L)	原酒	脱醇酒
乙酸乙酯	45.10	40.22
乙缩醛	5.97	3.93
乙醇	339000.00	3600.00
丙醇	6.50	3.04
异丁醇	14.00	8.65
乙酸异戊酯	2.43	0.93
乳酸乙酯	13.43	8.25
异戊醇	65.49	45.55
己酸乙酯	0.37	0.35
苯乙醇	39.54	31.07
甲硫基丙醇	0.99	0.96
对羟基苯乙醇	0.32	0.22
乙酸苯乙酯	0.87	0.70
双乙酰	0.07	0.07

结果见表3。啤酒的风味不仅与风味物质的绝对含量有关,还与该物质的风味阈值相关。风味强度(F_u)是表征某种物质对风味的贡献程度的大小,由下式表示:

$$\text{风味强度}(F_u) = \frac{\text{风味物质浓度}}{\text{风味阈值}}$$

如果某物质F_u值>1.0,表示风味显著;

F_u值在0.5~1.0,表示有风味;F_u值<0.5,表示风味不显著。风味强度值结合风味物质的协同作用理论,可以比较不同啤酒的风味差别,以区分其风味特征,风味差别度的评价方式见表4。

表4 风味差别度的评价方式

不同酒样风味强度的差值	风味差别度	风味评价
<-2.0	---	很弱
-2.0~1.0	--	比较弱
-1.0~0.5	-	略弱
-0.5~0.5	0	无差别
0.5~1.0	+	略强
1.0~2.0	++	比较强
>2.0	+++	很强

根据以上理论,可以得到各挥发性醇、酯类物质风味强度的分析及对比,结果见表5。还可以定量地比较原酒和脱醇酒的风味差别,结果见表5。

表5 啤酒脱醇前后风味强度的分析对比

相关化合物	风味特征	阈值(mg/L)	原酒	脱醇酒	风味评价
乙醇	醇味	15000.00	22.60	0.24	很弱
丙醇	醇味	800.00	0.01	0.00	无差别
异丁醇	醇味	200.00	0.07	0.04	无差别
异戊醇	醇味,水果香味	70.00	0.94	0.65	无差别
苯乙醇	醇味,玫瑰香味	100.00	0.40	0.31	无差别
乙酸乙酯	酯香味,苹果香味	30.00	1.50	1.34	无差别
乳酸乙酯	酯香味	14.00	0.96	0.59	无差别
乙酸异戊酯	酯香味,香蕉香味	1.50	1.62	0.62	略弱
乙酸苯乙酯	苹果味,玫瑰味	3.00	0.29	0.23	无差别
己酸乙酯	酯香味,苹果香味	0.20	1.85	1.75	无差别
乙缩醛	醛香味,水果味	10.00	0.60	0.39	无差别
双乙酰	奶酪味	0.10	0.70	0.70	无差别
醇酯比			1.76	1.36	

脱醇后各类挥发性风味物质有不同程度的减少,除乙醇减少了89.7%以外,乙酸异戊酯和丙醇减少得比较多,分别减少了61.7%和53.2%。原酒中乙醇、乙酸乙酯、乙酸异戊酯、己酸乙酯的F_u>1.0,即这几种物质在原酒中的风味明显;脱醇酒中乙醇的F_u<0.5,乙酸异戊酯的F_u<1.0,风味显著性明显下降,而乙酸乙酯、己酸乙酯的F_u值仍>1.0。脱醇酒的醇酯比也较原酒减小了22.7%,说明在脱醇过程中,醇类损失较多。采用反渗透脱醇造成醇酯比下降,可能使啤酒中的酯味突出。

从风味差别分析可知,与原酒相比,脱醇酒中各挥发性风味物质的风味强度基本上相差不大,即反渗透法脱醇造成的风味损失是很小的。然而乙醇本身作为一种风味显著的物质,在脱醇过程中被大量除去,所造成的风味损失又是不可避免的。

2.2.2 非挥发性风味物质的分析

啤酒中的糖类和氨基酸类既是啤酒的营养成分也是啤酒的风味物质,它们与其他风味物质一起共同赋予啤酒特有的风味。脱醇前后糖类及氨基酸的分析和比较见表6、表7。

表6 啤酒脱醇前后低聚糖的分析

项目	麦芽糖	麦芽三糖	麦芽四糖	麦芽五糖及以上低聚糖
原酒	1.74	1.02	0.69	11.63
脱醇酒	1.71	0.99	0.69	11.60

表7 啤酒脱醇前后氨基酸的分析 (mg/L)

名称	原酒	脱醇酒	分子量	变化率(%)
天门冬氨酸(asp)	10.90	7.75	133	28.9
谷氨酸(glu)	20.87	19.64	147	5.9
丝氨酸(ser)	10.71	10.01	105	6.5
组氨酸(his)	11.67	10.68	155	8.5
甘氨酸(gly)	17.34	17.1	74	1.4
苏氨酸(thr)	12.69	10.88	119	14.3
丙氨酸(ala)	15.21	14.53	89	4.5
精氨酸(arg)	48.30	43.35	174	10.2
酪氨酸(tyr)	14.89	14.65	181	1.6
缬氨酸(val)	9.45	8.00	117	15.3
蛋氨酸(met)	15.71	14.93	117	5.0
色氨酸(try)	18.15	16.75	204	7.7
苯丙氨酸(phe)	13.97	9.34	214	33.1
异亮氨酸(ile)	7.38	3.31	214	55.1
亮氨酸(leu)	26.46	25.81	131	2.5
赖氨酸(lys)	14.56	8.94	146	38.6
脯氨酸(pro)	112.85	107.56	115.13	4.7
总和	381.11	343.23		9.9

啤酒中的无机离子主要是由酿造水及麦芽带入的,虽然从总体上来说,它们的含量较低,但是对啤酒的风味及其协调性也产生重要的影响。啤酒中的 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 K^{+} 、 Na^{+} 等离子都以一个较佳的浓度及配比存在着,这样才能赋予啤酒柔和、爽正的口感与风味。至于 Fe^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Mn^{2+} 都属于对啤酒质量与风味有不良影响的金属离子,其浓度应越低越好。脱醇前后金属离子的分析比较见表8。

与原酒相比,表6表示脱醇酒的低聚糖含量有微量减少,减少量在3%以内,因此可以认为脱醇不影响啤酒中的低聚糖,因而也不会影响低聚糖与其他风味物质的协同效应。

氨基酸是啤酒重要的营养物质,由表7可以看到脱醇以后的无醇啤酒仍含有原酒中的多种氨基酸,但氨基

表8 啤酒脱醇前后金属元素的分析结果 ($\mu\text{g/g}$)

名称	原酒	脱醇酒	变化率(%)
锌	1.371	1.302	5.0
铁	0.095	0.106	-11.6
铜	0.081	0.086	-6.2
锰	0.138	0.131	5.1
镁	46.513	44.162	5.1
钠	42.873	40.708	5.0
钙	44.612	42.357	5.1

酸总量下降了9.9%。另外,各种氨基酸量的下降率并不和它们的分子量成正比,特别是亮氨酸(leu)和异亮氨酸(ile),它们的分子量相同,但下降率一个是2.5%,一个是55.1%,相差悬殊。由此可见,反渗透膜并不像超滤膜那样完全按照溶质的分子量和分子大小来截留物质的,在反渗过程中,溶质、溶剂和膜材质发生交互作用,各种物质的透过率不仅与分子大小有关,还与分子结构、分子极性等有关。

表8中,铁、铜离子浓度在脱醇后均有不正常的升高,分析很可能是由临时使用的铁制贮罐带来的,在反复脱醇的循环过程中在酒液中引入了铁、铜离子。

2.2.3 酒体醇厚性的分析

总蛋白质、多酚、葡聚糖的含量是区分浓醇型和淡爽型啤酒的主要指标,这3种物质含量高时,啤酒口味醇厚。反渗过程中,大部分的乙醇被脱除,同时还补加了大量的脱氧水,易使啤酒口味偏淡薄,在感官评价中也证实了这一点。因此对脱醇前后酒中这3种物质的含量进行了分析,结果见表9。

表9 影响啤酒醇厚性的各项成分分析 (mg/L)

项目	总蛋白质	多酚	葡聚糖
原酒	580.67	74.62	70.14
脱醇酒	562.13	72.16	69.29
下降率(%)	3.2	3.3	1.2

由表9可以看出,反映啤酒醇厚性的总蛋白质、多酚、葡聚糖3项指标经脱醇后确有下降,但下降百分比仅在3.3%以内,因此在酒体的厚度及粘稠度上,脱醇酒与原酒是相当的,造成脱醇酒偏淡薄的原因还是由于乙醇的大量脱除,使醇味显著损失。在反渗透脱醇后添加增稠剂可改善酒体的醇厚性,但考虑到无醇啤酒的口味应以清爽为特点,也可考虑不加。

2.3 脱醇前后非生物稳定性的分析

啤酒中含有一些颗粒直径大于 $10^{-3}\mu\text{m}$ 的大分子物质,这些胶体物质在 O_2 、光线和振动及保存时会发生一系列变化——化合、凝聚等使胶体溶液稳定性破坏,产生浑浊乃至沉淀。啤酒的浑浊,经常不是单一因素,而是多种浑浊的综合反映。啤酒主要的浑浊物质为蛋白质、

多酚、 β -葡聚糖、糊精、铁离子等。对原酒和脱醇酒中的这些成分进行分析,结果见表10。高分子蛋白质是啤酒非生物浑浊的主要因素之一,原酒和脱醇酒的蛋白质隆丁区分测定结果如图1。戊聚糖为不发酵性糖,是非淀粉多糖的一种,它通过共价交联形成凝胶体,进而影响啤酒的稳定性,同时它还具有较强的吸水性和持水性,可以与蛋白质竞争水分,使水与蛋白质结合的氢键断裂,促进多酚、铁离子等与蛋白质的结合。脱醇前后戊聚糖的测定结果见表10。

表10 啤酒中影响非生物稳定性的理化指标分析 (% , w/w)

项目	总多酚	铁离子	总蛋白质	β -葡聚糖	戊聚糖
原酒	0.0074	0.95×10^{-7}	0.058	0.070	9.01×10^{-4}
脱醇酒	0.0072	1.06×10^{-7}	0.056	0.069	6.95×10^{-4}

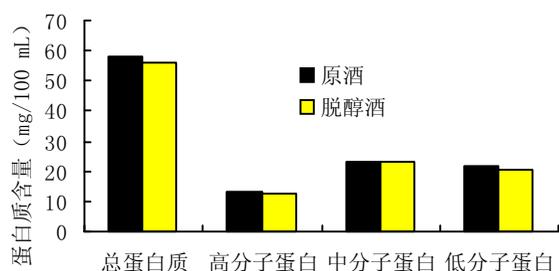


图1 脱醇前后蛋白质隆丁区分

由表10可知,戊聚糖下降了22.94%,与戊聚糖分

子量相当的 β -葡聚糖几乎没有下降,可见所用膜材质对戊聚糖有较大的吸附。影响啤酒非生物稳定性的各项指标除铁离子以外,其他均有不同程度的下降,由此可以推断经反渗透法得到的脱醇酒的非生物稳定性将有所提高。

3 结论

3.1 运用反渗透法可以脱去普通啤酒中大部分的乙醇,使酒精度达到0.5%(v/v)以下的无醇标准。

3.2 反渗透法脱醇,对啤酒的挥发性风味物质和非挥发性风味物质均有较高的保留。挥发性风味物质风味差别评价除乙酸异戊酯外,其余均为“无差别”。非挥发性风味物质总量损失率在10%以内。

3.3 在反渗透过程中,溶质、溶剂和膜材质发生交互作用,各种物质的透过率不仅与分子大小有关,还与分子结构、分子极性等有关。

参考文献:

- [1] 管敦仪.啤酒工业手册(中册)[M].北京:中国轻工业出版社,1985.
- [2] 李永仙.刚果红法测定麦汁和啤酒中的 β -葡聚糖[J].无锡轻工大学学报,1997,(1)8-13.
- [3] 李胤.Douglas法快速测定啤酒中的戊聚糖[J].酿酒,2003,30(4)60-62.
- [4] 发酵工业,1996 A(23):1-7.
- [5] Betriebsinterne Mitteilung der FA[M].Sigma Chemical Company,St.Louis,USA,1982.
- [6] 管敦仪.啤酒工业手册(中册)[M].北京:轻工业出版社,1983.108-109.
- [7] Christopher J.Antrobus, Peter J.Large, C.W. Bamforth. Changes in the Cationic Isoenzymes of Peroxidase during the Malting of Barley,I:Tissue Location Studies[J]. Journal of the Institute of Brewing, 1997,(103):227-231.
- [8] Christopher J.Antrobus, Peter J.Large, C.W. Bamforth. Changes in the Cationic Isoenzymes of Peroxidase During the Malting of Barley,II:The Effect of Gibberellic and Abscisic Acids[J].Journal of the Institute of Brewing, 1997,(103):233-237.
- [9] Bennett C.Nwanguma,Michael O.Eze. Heat Sensitivity,Optimum pH and Changes in Activity of Sorghum Peroxidase during Malting and Mashing[J]. Journal of the Institute of Brewing,1995,275-276.

(上接第72页)

参考文献:

- [1] W.H.Stephenson,J.P.Biawa,R.E.Miracle and C.W.Bamforth. Laboratory-Scale Studies of the Impact of Oxygen on Mashing[J].Journal of the Institute of Brewing, 2003,109(3):273-283.
- [2] Robert MullerR.The Formation of Hydrogen Peroxide during Oxidation of Thiol-containing Proteins[J]. Journal of the Institute of Brewing,1997,(103):307-310.
- [3] Simon P.Clarkson, Peter.J.Large, Charles W. Bamforth. A Two-substrate Kinetic Study of Peroxidase Cationic Isoenzymes in Barley Malt[J]. Phytochemistry,1992,31(3):743-749.
- [4] Simon P.Clarkson, Peter J.Large, Charles W.Bamforth. Oxygen-scavenging Enzymes in Barley and Malt and Their Effects During Mashing[J]. Journal of the Institute of Brewing,1992,(98):111-115.
- [5] 廖惟,等.啤酒生产过程中的氧化还原酶系的研究[J].食品与

新疆首批白酒酿造技师通过鉴定

本刊讯 2005年3月28日至4月3日,新疆酿酒工业协会(全国轻工行业特有工种职业技能鉴定站)在新疆三台酒业有限责任公司开展了自治区首批白酒酿造工职业技能培训和等级鉴定工作。来自新疆三台酒业、肖尔布拉克酒业、伊力特实业股份公司、新安酒业、新疆第一窖古城酒业、新疆白粮液酒业公司、赛里木酒业公司等企业的36名学员参加了本次培训与鉴定考核。

全国轻工行业特有工种职业技能鉴定总站张立文主任亲自到疆监考,本次鉴定合格者由国家劳动和社会保障部颁发全国通用的白酒酿造技师等级证书。经过理论考试和实际操作考核,学员们的业务水平都得到了很大提高。

今后,新疆酿酒工业协会将逐渐开展白酒、葡萄酒、啤酒、果露酒的初级工、中级工、高级工、技师的职业技能培训与鉴定工作。(江砂)