

锌离子在啤酒酿造中的作用与控制

祝忠付

(河南蓝牌集团商丘啤酒有限公司,河南 商丘 476100)

摘 要：啤酒中锌离子来源于麦芽、大米、酿造用水、酒花。Zn²⁺在啤酒酿造过程中可起到催化剂作用,与氨基酸结合形成Zn-氨基酸螯合物。在啤酒酿造过程中,可激活酶提高酶的作用,促进糖化、发酵,促进蛋白质合成及其稳定性,缓解某金属离子的毒性作用,促进挥发物质的产生和双乙酰的还原,缩短发酵时间,提高啤酒质量,但含量过量会使啤酒非生物稳定性降低,影响啤酒质量。通过对糖化过程和发酵过程的控制,可降低醪液pH值。加入少量小麦芽,加入适量ZnCl₂、ZnSO₄及酵母营养盐等,可实现对Zn²⁺的有效控制,达到最佳酿造浓度。(孙悟)

关键词：啤酒；酿造；锌离子；锌离子作用；浓度控制

中图分类号：TS261.4；TS262.5 文献标识码：B 文章编号：1001-9286(2003)06-0065-02

Roles of Zinc Ions in Beer Brewing and Its Control

ZHU Zhong-fu

(Shangqiu Branch Co. Ltd. of He'nan Lan Brand Beer Group., Shangqiu, He'nan 476100, China)

Abstract : Zinc ions in beer came from malt , rice , brewing water and wort. Zn²⁺ acted as catalyst in beer brewing and it combined with amino acids into Zn- aminophenol compound. In beer brewing process , zinc ions could activate enzyme and improve enzyme effects , accelerate saccharification and fermentation , accelerate the composition of proteins and improve protein stability , abate the toxic effects of other metal ions , advance the production of volatile and the deoxidization of diacetyl , shorten the fermentation time , and improve beer quality. However , excessive zinc ions content in beer would abate nonbiological stability of beer and damage beer quality. pH value of mash could be decreased through the control of fermentation and saccharification. Then addition of small amount of malt and adequate amount of ZnCl₂ , ZnSO₄ and yeast nutritious salt etc. could effectively realize the control of Zn²⁺ concentration and make the concentration suitable for beer brewing. (Tran. by YUE Yang)

Key words : beer ; brewing ; zinc ion ; action of zinc ion ; concentration control

在啤酒酿造过程中,金属离子通过各自的作用,会对酿造过程中物质的转化、麦汁的组成、发酵过程、啤酒的质量产生一定的影响。Zn²⁺作为啤酒酿造过程中酵母生长发育所必需的金属离子,与Ca²⁺、Mg²⁺等其他金属离子一样,在啤酒酿造中起着极其重要的作用。本文阐述了Zn²⁺在啤酒酿造过程中的作用与控制措施,不足之处,欢迎同行赐教。

1 啤酒中锌离子的来源

1.1 原辅材料包括麦芽、大米、酿造用水、酒花。麦芽中Zn²⁺的含量与大麦品种、生长地点、年份有关,酿造用水中Zn²⁺的含量一般较低,但有时会因容器、管道原因带入一部分锌离子,某些地下水也含有一部分锌离子。原辅材料中锌离子的含量见表1。

表 1 原辅材料中锌离子的含量 (mg/kg)				
原辅材料	麦芽	大米	酒花	水(mg/L)
锌离子含量	3.1~3.8	0.3~0.7	0.2~0.5	0.2~0.4

1.2 在酿造过程中为了改善酵母的发酵性能而加入ZnCl₂、ZnSO₄,酵母营养盐等。

1.3 发酵过程中,由于发酵异常或酵母使用代数过高等原因而导致的酵母自溶,使酵母细胞壁和细胞质中的Zn²⁺溶于啤酒中。

2 锌离子在啤酒酿造中的特性

2.1 催化剂

Zn²⁺可作为某些酶的辅酶或辅基,催化相应的生化反应,参与糖、蛋白质、脂肪等物质的代谢。如锌离子作为乙醇脱氢酶和乳酸脱氢酶的活性基,促进生化反应的进行^[1]。Zn²⁺还可以作为结构促进剂,使酶蛋白保持一定的结构,易接纳底物,加速底物的分解。

2.2 形成螯合物

啤酒中,对于任何一种金属离子都存在一种平衡,即该离子处于游离或螯合状态的比例,这主要取决于不同螯合剂对金属离子的亲和力大小及达到螯合状态的难易程度。一般来说,变价金属离子如Cu²⁺、Fe²⁺与螯合剂的螯合或多或少会促进氧自由基的形成,而Zn²⁺虽没有像Cu²⁺、Fe²⁺与螯合剂的亲和力强,但它在糖化和发酵时也与酶、氨基酸、植酸、类黑素等物质发生螯合作用。如Zn²⁺与氨基酸结合形成Zn-氨基酸螯合物,起着传送和贮存锌离子的作用,是有利的,而Zn²⁺与多酚和植酸通过螯合作用将形成难溶的络合物使锌离子失去溶解性,不能使Zn²⁺发挥应有的作用。

3 酿造过程中锌离子浓度的变化

在酿造过程中,Zn²⁺在麦汁过滤、麦汁澄清、沉淀去除蛋白质、酒花树脂、多酚物质的析出、凝固固物的排放和酵母的吸收利用过

收稿日期 2003-05-11；修回日期 2003-07-08
作者简介：祝忠付(1972-)男,河南商丘人,大专,工程师,发表论文数十篇。

程中其浓度逐渐降低,特别是在麦汁煮沸和热凝固物析出过程中,锌离子能损失 50 %~70 %。表2是采用相同原料配比(60 %麦芽、40 %大米)相同糖化工艺、发酵工艺在酿造过程中锌离子浓度变化跟踪情况。

表 2 酿造过程中锌离子浓度变化(10°P 麦汁) (mg/L)

批次	头号麦汁	煮沸终了麦汁	冷却麦汁	发酵液	成品酒
1	0.36	0.21	0.17	0.08	0.08
2	0.45	0.27	0.20	0.11	0.10
3	0.40	0.20	0.14	0.08	0.07
4	0.47	0.33	0.25	0.12	0.12
5	0.39	0.20	0.13	0.09	0.07

注:每批检测数据忽略了酿造用水中锌离子浓度的微量变化,且每次检测的麦汁、发酵液、成品酒均为同一发酵罐酒液。用原子吸收法测定,均为 2 次检测结果的平均值。

从表2可以看出 Zn^{2+} 浓度从头号麦汁到煮沸终了麦汁降幅较大,主要是和一些物质一起沉淀析出所致;从冷却麦汁到发酵液下降幅度也较大,这主要是 Zn^{2+} 被酵母吸收利用所致。对于表中所测数据的不同,可能与酵母吸收利用 Zn^{2+} 的能力及酵母的使用代数有关,和麦汁中其他金属离子如 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Fe^{2+} 的含量也有关系,麦汁中 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Fe^{2+} 等金属离子的浓度在一个合适的水平,则酵母利用 Zn^{2+} 就多些,发酵速度就快些,反之则相反。

4 锌离子在啤酒酿造中的作用

Zn^{2+} 在啤酒酿造中的作用在众多的无机离子中仅次于 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} ,它对啤酒发酵时酵母的生长发育起着举足轻重的作用,适量的 Zn^{2+} 对酶的活性、酵母的生长发育、发酵速度、双乙酰的还原、降糖情况起着重要的作用。

4.1 麦汁制备过程

在麦汁制备过程中,锌离子对 α -淀粉酶和磷酸酶是一种激活剂,适量的锌离子有利于提高 α -淀粉酶和磷酸酶的活性,使淀粉分解加快,提高糖化速度,缩短糖化时间;有机磷酸盐通过磷酸酶的分解,游离出磷酸,因而可降低糖化醪 pH 值,改善醪液的缓冲性,这对各种酶系起到了保护作用,使各种酶在一个适宜的 pH 范围内发挥出应有的潜力。

4.2 啤酒发酵过程

Zn^{2+} 作为酵母生长发育所必需的金属离子,如麦汁中存在适量的可利用的 Zn^{2+} ,对啤酒酵母菌体的生长繁殖、各种酶的激活和防御、加速维生素 B_2 合成、促进糖的代谢及对发酵时系列副产物的形成都有重要的作用。同时 Zn^{2+} 作为泡沫的促进剂,能增强啤酒泡沫的强度。麦汁缺乏锌,会使酵母繁殖和发酵作用逐渐衰退,一代比一代减弱,过高则对酵母产生毒害作用,影响酵母对其他金属离子的吸收利用。

4.2.1 促进蛋白质的合成和稳定。在蛋白质的合成过程中 Zn^{2+} 同转录因子 TFIIIA 的氨基酸相结合,构成锌指区,这些锌指区参与了蛋白质同 DAN 的特异性结合^[2];另外,许多蛋白质的三、四级结构型都需要 Zn^{2+} 通过金属键来维持和稳定。如乙醇脱氢酶就由 4 个 Zn^{2+} 维持 4 个亚基而构成,促进了酶的稳定,使其发挥作用。

4.2.2 对酶的激活作用。锌离子是形成一些酶活性中心的重要辅基,某些酶(丙酮酸脱羧酶、酵母磷酸葡萄糖变位酶)需要锌离子的激活形成“酶—锌—底物”复合物才能加快酶的作用速度,如酵母磷酸葡萄糖变位酶需要 5~10 mg/L 的锌离子催化、激活才能达到其最高的活性。

4.2.3 锌离子具有缓解某些重金属离子毒性的作用^[3]。一些重金

属离子如 Cu^{2+} 、 Sn^{2+} 可以减缓酵母的生长发育和酶对底物的降解作用。但当有一定浓度的 Zn^{2+} 存在时, Zn^{2+} 可以和某些活性物质相结合,形成较强的金属键,保持活性物质的稳定和溶解性,进而缓解某些金属离子与那些活性物质相结合的机会。

4.2.4 发酵时对挥发性物质的影响。研究资料表明,锌离子含量的多少可以影响到挥发性物质的产生。在发酵时 Zn^{2+} 能促进挥发性物质如挥发性酸、醛类的产生和双乙酰的还原,缩短发酵时间,使啤酒口味协调、柔和。

4.3 对成品酒质量的影响

锌离子虽不像 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Fe^{2+} 等金属离子一样对啤酒质量产生大的影响,但成品酒中锌离子含量过高,会和氧发生氧化还原反应,使啤酒非生物稳定性变差,促进啤酒的氧化混浊。但因为在发酵过程中酵母用去了大部分锌离子,一般成品酒中锌离子的含量不会过高,不会对啤酒质量产生大的影响。

5 啤酒酿造过程中锌离子含量的控制

5.1 糖化过程的控制

在制备麦汁时,适当调整糖化工艺,设法提高锌离子的含量,使锌离子含量在麦汁中满足酵母生长发育所需。

5.1.1 麦芽中的 Zn^{2+} 主要存在于麦粒的外层,可以在不影响其他工艺控制的基础上适当提高麦芽的粉碎度,使麦芽中的 Zn^{2+} 尽量多地溶解析出,特别是干法粉碎。同时,采用低温下料,低温有利于麦粒外层的溶解。

5.1.2 尽量降低醪液(特别是糖化醪液)的 pH 值,提高氨基酸—锌螯合物的溶解性,当然考虑到蛋白酶和 α -淀粉酶的活性,可以通过对糊化锅和糖化锅的综合调节,以使混合醪后的 pH 值有利于淀粉的分解,并达到糖化总时间中低 pH 值占较长的时间段。

5.1.3 由于 Zn^{2+} 极易和植酸形成难溶的络合物,在糖化时可加入一部分小麦芽,利用小麦芽中丰富的植酸酶将植酸分解成磷酸和维生素,这样不仅降低了植酸在麦汁中的含量,而且提高了 Zn^{2+} 的稳定因素,改善了麦汁营养成分和 pH 值。

5.2 发酵过程的控制

5.2.1 改进糖化工艺的方法,虽然能提高 Zn^{2+} 在麦汁中的含量,但糖化参数的改变会对麦汁或啤酒质量有或多或少的负面影响,而且对 Zn^{2+} 在麦汁中含量也很难控制。因此如麦汁中 Zn^{2+} 的含量达不到酵母生长发育所要求的浓度,可以给麦汁补充 Zn^{2+} ,加入适量 $ZnCl_2$ 、 $ZnSO_4$ 及酵母营养盐等物质,以提高发酵液中锌离子的含量,满足酵母生长发育时的需要。我们作了这方面的尝试:在麦汁煮沸终了前 15 min 时,分别加入 $ZnCl_2$ 和酵母营养盐与不加 Zn^{2+} 的麦汁做平行发酵试验(麦汁中 Zn^{2+} 浓度为 0.07 mg/L,发酵温度 12 °C,酵母接种量 1.6×10^8 个/ml),表3显示的是试验数据和发酵试验所达到的结果。

表 3 加锌对啤酒发酵的影响(10°P 麦汁)

批次	对照 (不加锌)	$ZnCl_2$	酵母营 养盐	$ZnCl_2$ + 酵 母营养盐
加锌量(mg/L)	0	0.12	0.08	0.20
加后锌浓度(mg/L)	0.07	0.19	0.15	0.27
发酵时间(h)	196	168	179	163
缩短时间(h)	0	28	17	33
酒精(% ,v/v)	4.42	4.58	4.50	4.66

从表3可以看出,加 $ZnCl_2$ 、酵母营养盐后,可以缩短发酵时间,提高发酵度,说明加锌后能满足酵母生长发育,提高了酵母的

(下转第 64 页)

作用, 这些对泡沫有利的蛋白质有分子量为 9.7 KDa 的脂类转移蛋白 1 (LTP-1)、40 KDa 的蛋白质 Z 和另外一种 17 KDa 的蛋白质。但是, 目前大多数研究者的观点是在产生稳定的泡沫中最重要的因素是多肽的总疏水能力, 而不是其分子量。大麦中的脂类转移蛋白 1 (LTP-1) 最初被人们认为是 α -淀粉酶抑制剂, 它能忍耐 100 °C 高温, 保护蛋白酶在酿造过程中免受破坏。脂类转移蛋白的两种异构体已从啤酒泡沫中分离获得, 分别命名为泡沫脂类转移蛋白 a 和 b。在高浓酿造过程中这些异构体会失活, 而实验证实脂类转移蛋白对啤酒泡沫的稳定性起着重要作用。

高浓发酵液能促进可迅速分解疏水多肽的蛋白酶 A 的分泌, 是造成泡沫损失的又一大原因^[8]。

4 啤酒高浓酿造的适用糖浆^[7, 17]

根据制备糖浆的原料来源, 用于啤酒酿造的糖浆大致分为以下几种: (1) 大麦糖浆, 一般由饲料大麦制取。由于饲料大麦可以提供丰富的可发酵性氮, 淀粉含量较高, 且成本较酿造大麦低得多, 是生产啤酒用酿造糖浆的理想原料。若用饲料大麦加部分麦芽制造高浓糖浆, 可制得高 α -氨基氮、色度深、稀释后具有普通麦芽汁特性的麦汁, 代替部分麦芽和辅料, 适用于高浓酿造和发泡酒的酿制。(2) 玉米淀粉糖浆。我国的玉米产量居世界第二位, 占世界总产量的 20 % 左右, 玉米淀粉来源广泛。此种糖浆全部用玉米淀粉制造, 含有少量的 α -氨基氮, 适合于与全麦汁搭配使用, 具有较高的麦芽糖, 可代替辅料, 适于制造淡爽型啤酒。(3) 复合糖浆。此糖浆由大麦、麦芽和部分玉米淀粉制造, 它兼有上述两种糖浆的优点, 具有 α -氨基氮含量中等、成本较低、使用比例可比玉米淀粉糖浆高、降低酿造成本等特点。(4) 特色啤酒的专用糖浆。根据不同啤酒品种可制造出一系列的啤酒酿造专用糖浆, 如利用低聚糖浆可生产低发酵度、酒精含量低、可发酵性糖少的低醇啤酒; 利用异麦芽糖糖浆可生产含双歧因子的啤酒等。(5) 蔗糖。俗称白砂糖, 早在 20 世纪 70 年代末青岛啤酒就有尝试, 用前加水稀释成糖浆添加, 可取得客观的效果, 但因其价格问题, 今天已鲜有应用。

5 工艺关键探讨^[1, 7, 9]

5.1 选用适宜的糖浆, 特别注意 α -氨基氮、色度、葡萄糖、固形物含量等指标。一般选用含一定量 α -氨基氮、色度小于 3 EBC、葡萄糖含量小于 10 %、固形物含量 75 % 左右的麦芽糖糖浆。

5.2 调整糖化工艺, 保证必要的 α -氨基氮和合理的蛋白区分, 必要时可采用添加小麦芽和速效氮方式调整麦汁组成。

5.3 调整酒花添加量、添加方式, 提高 α -酸转化率, 必要时采用过滤添加替代品 (酒花浸膏等) 的方式补救。

5.4 设法提高麦汁溶解氧, 如提高充氧时间、使用纯氧、改善氧气分配情况等。

5.5 通过提高接种量, 使用高浓、高酒精度驯化酵母, 必要时添加酵母营养盐, 保证发酵度和发酵速度。

5.6 调整发酵工艺, 减少不良风味物质的产生, 减少泡沫损失, 如低温入罐、主酵温度, 调整封罐浓度等。

(上接第 66 页)

生长发育繁殖能力。

5.2.2 要及时排放酵母或避免使用代数过高的种酵母, 以防酵母自溶, 使锌离子从酵母细胞壁、细胞质中释放出来, 造成成品啤酒中锌离子含量过高, 影响啤酒质量。

本文中 Zn^{2+} 含量由地质十一队的韩志涛高工测定, 在此表示感谢!

5.7 严格稀释水的质量控制, 如离子组分、溶解氧含量等。

5.8 控制适当的稀释度 (不大于 40 %) 和适当的水化稳定时间。

5.9 添加泡沫稳定剂、四氢异构等提高泡持性。

5.10 不宜用于做醇厚啤酒。

参考文献:

- [1] 管敦仪. 啤酒工业手册 (第一版) [M]. 北京: 中国轻工业出版社, 1998.
- [2] 康明官. 特种啤酒酿造技术 [M]. 北京: 中国轻工业出版社, 1999.
- [3] Anderson R G & Kirsop B H. Quantitative aspects of the control of oxygenation and acetate ester concentration in beer obtained from high gravity wort [J]. Journal of the Institute of Brewing, 1975, 81, 286-301.
- [4] Casey G P & Ingledew W M. High Gravity Brewing: influence of pitching rate and wort gravity on early yeast viability [J]. Journal of the American Society of Brewing Chemists, 1983, 41, 481-488.
- [5] Cooper D J, Stewart G G and Bryce J H. Yeast Proteolytic Activity During High and Low Gravity Wort Fermentation and its Effect on Head Retention [J]. Journal of the Institute of Brewing, 2000, 106 (4): 197-201.
- [6] D'Amore T and Celotto G. Advances in Fermentation of High Gravity Wort [A]. Proceedings of the 23rd European Brewery Convention Congress [C]. Lisbon, 1991, 337-344.
- [7] 顾国贤. 酿造工艺学 (修订版) [M]. 北京: 中国轻工业出版社, 1996.
- [8] D'Amore T. Improving Yeast Fermentation Performance [J]. J. Inst. Brewing, 1992, 98: 375-382.
- [9] Pfisterer E A & Stewart G G. Some aspects on the fermentation of high gravity worts [A]. Proceedings of the 15th EBC congress [C]. Nice, 1975, 255-267.
- [10] Stewart Graham G. High Gravity Brewing [J]. Brewers' Guardian, 1999, 128 (9): 31-37.
- [11] Russell, I and Stewart, G, G., the quality difference between high and low gravity brewing [J]. Brewing. Biotechnology, 1995, 9 (4): 419-462.
- [12] Brayce J H, Cooper D, Stewart G G. High gravity brewing and its negative effect on head retention [A]. Proceedings of the 26th EBC congress [C]. Maastricht, 1998, 357-365.
- [13] Bamforth C W. Foaming Properties of Beer [J]. J. Inst. Brewing, 1985, 91: 370-383.
- [14] Cooper D J, Stewart G G and Bryce J H. Hydrophobic polypeptide extraction during high gravity mashing experimental approaches for its improvement [J]. Journal of the Institute of Brewing, 1998, 104, 283-288.
- [15] Cooper D J, Stewart G G and Bryce J H. Some reasons why high gravity brewing has a negative effect on head retention [J]. Journal of the Institute of Brewing, 1998, 104, 83-87.
- [16] Bamforth Charlie. Beer Flavour: Esters [J]. Brewers' Guardian, 2001, 130 (9): 32-34.
- [17] 王爱中. 解决麦芽短缺的方案选择 [J]. 中国啤酒, 2003, (4): 23-27.

参考文献:

- [1] 管敦仪. 啤酒工业手册 (修订版) [M]. 北京: 中国轻工业出版社, 1986.
- [2] 徐武林, 卢秋菊. 金属离子在啤酒生产中的作用 [J]. 中国啤酒, 2002, (4): 4.
- [3] 孙明波译. 啤酒厂麦芽汁制备工艺技术 [M]. 北京: 中国轻工业出版社, 1986.