

DOI: 10.16210/j.cnki.1007-7561.2024.01.011

李小燕, 赵凯, 杜以俊, 等. 不同总酸含量的麦芽对啤酒理化特性及风味的影响[J]. 粮油食品科技, 2024, 32(1): 82-90.

LI X Y, ZHAO K, DU Y J, et al. The effects of different total acid content in malt on the physicochemical properties and flavor of beer[J]. Science and Technology of Cereals, Oils and Foods, 2024, 32(1): 82-90.

不同总酸含量的麦芽对啤酒理化特性及风味的影响

李小燕^{1,2}, 赵凯³, 杜以俊^{1,4}, 陈文波^{1,2}, 李慧^{1,2}, 于忠钊^{1,4}✉

1. 中粮营养健康研究院有限公司 老年营养食品研究北京市工程实验室
营养健康与食品安全北京市重点实验室, 北京 102209;
2. 南京财经大学 食品科学与工程学院 江苏省现代粮食流通与安全协同创新中心, 江苏 南京 210023;
3. 中粮粮谷控股有限公司, 北京 100020;
4. 中粮麦芽(大连)有限公司, 辽宁 大连 116200)

摘要: 选用不同总酸含量的麦芽酿造啤酒, 采用高效液相色谱 (HPLC) 法检测麦芽及酿造啤酒中的有机酸含量, 以建立麦芽总酸和啤酒有机酸含量的相关性。采用顶空固相微萃取 (HS-SPME) 和气相色谱质谱联用 (GC-MS) 法检测啤酒中挥发性化合物成分, 并对酿造的啤酒进行感官评价。结果显示, 随着麦芽总酸含量的升高, 麦汁 pH 值呈下降趋势, 琥珀酸、苹果酸、乳酸和乙酸的含量呈上升趋势。麦芽总酸含量与啤酒中总酸、苹果酸、乳酸含量呈显著正相关, 相关系数分别为 0.94、0.94 和 0.92。不同总酸含量麦芽酿造啤酒特征香气物质不尽相同, 且感官特征有差异。随着麦芽总酸含量的升高, 酿造啤酒的酸味得分呈现升高趋势, 花/果香、酚香、酒精刺激感得分呈下降趋势。

关键词: 总酸; 有机酸; 风味; 感官; 麦芽; 啤酒

中图分类号: TS201.4; S-3 文献标识码: A 文章编号: 1007-7561(2024)01-0082-09

The Effects of Different Total Acid Content in Malt on the Physicochemical Properties and Flavor of Beer

LI Xiao-yan^{1,2}, ZHAO Kai³, DU Yi-jun^{1,4}, CHEN Wen-bo^{1,2}, LI Hui^{1,2}, YU Zhong-zhao^{1,4}✉

1. Nutrition & Health Research Institute, COFCO Corporation, Beijing Engineering Laboratory of Geriatric Nutrition & Food, Beijing Key Laboratory of Nutrition, Health & Food Safety, Beijing 102209, China;
2. College of Food Science and Engineering, Nanjing University of Finance and Economics/Collaborative Innovation Center for Modern Grain Circulation and Safety, Nanjing, Jiangsu 210023, China;
3. COFCO Grains Holdings Limited, Beijing 100020, China;
4. COFCO Malt (Dalian) Co., Ltd, Dalian, Liaoning 116200, China)

Abstract: Different malt samples with various total acid content were used to brew beer. The organic acid

收稿日期: 2023-08-09

基金项目: 国家重点研发计划 (2021YFD2100904)

Supported by: National Key Research and Development Project of China (No. 2021YFD2100904)

作者简介: 李小燕, 女, 1993 年出生, 硕士, 工程师, 研究方向为食品发酵技术。E-mail: liaoyan3@cofco.com

通讯作者: 于忠钊, 男, 1971 年出生, 本科, 工程师, 研究方向为生产质量管理。E-mail: yuzhongzhao@cofco.com

content in both the malt and the brewed beer was measured by using high-Performance liquid chromatography (HPLC) to establish the correlation between the total acid content in malt and the organic acid content in the beer. Additionally, gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) was used to detect the components of volatile compounds in the beer, and sensory evaluation was employed to assess the brewed beer's qualities. The results indicated that as the total acid content in malt increased, the pH value gradually decreased, and the content of succinic acid, malic acid, lactic acid, and acetic acid increased. There was a significant positive correlation between the total acid content in malt and the total acid content, malic acid content, and lactic acid content in the beer, with correlation coefficients of 0.94, 0.94, and 0.92, respectively. Different malt samples with varying total acid content demonstrated different characteristic aroma compounds in the brewed beer, contributing to differences in sensory attributes. As the total acid content in malt increased, the perceived acidity score of the brewed beer increased, while the scores for hop/fruit aroma, phenolic aroma, and alcohol perception decreased.

Key words: total acidity; organic acid; flavor; sensory; malt; beer

大麦是酿造啤酒的主要原料。啤酒是液态发酵形成的酒精饮料^[1], 香气和感官是啤酒的灵魂, 是影响消费者选择的重要质量指标。

啤酒香气成分和感官特征主要和酿造原料、发酵工艺、贮藏条件等有关。啤酒中的风味物质有千种之多, 包括酯类、醇类、酸类、酮类、醛类、呋喃类等^[2], 这些风味物质赋予了啤酒不同的风味和感官特征。啤酒一般从香气、滋味、不良风味等维度进行感官评价, 其中酸味是受消费者关注的滋味之一^[3]。对酸味有贡献的主要物质是有机酸, 适量的有机酸可以赋予啤酒清爽柔和的口感, 有机酸含量过高或组成不协调会出现酸味过重、口感粗糙的现象^[4]。啤酒中常见的 6 种有机酸对啤酒口感和缓冲性影响大小顺序为: 琥珀酸>乳酸>柠檬酸>苹果酸>乙酸>丙酮酸, 其中乙酸和琥珀酸是对感官影响最大的两种酸^[5]。Hong Li 分析了大米辅料对酿造啤酒有机酸的影响, 大米中有机酸含量较低, 啤酒中有机酸主要受麦芽中有机酸组成的影响^[6]。啤酒酿造过程中, 有机酸的含量呈现先增长后平稳的趋势^[7]。酿酒酵母活性对有机酸代谢也有影响, 五代以内的酵母活性较高, 产有机酸的量较为规律、稳定^[8]。由此可见, 酿造原料对啤酒中有机酸含量影响较大, 但使用不同总酸含量的单一麦芽对啤酒理化特性和风味及感官的影响研究较少。

本研究选用加拿大进口大麦 Copland 制备的

不同总酸含量的麦芽, 利用高效液相色谱法 (HPLC) 分析有机酸含量及组成, 进一步通过酿造实验, 建立麦芽总酸含量和啤酒有机酸含量的相关性。通过顶空固相微萃取 (HS-SPME) 和气相色谱质谱联用 (GC-MS) 法和感官评价分析不同总酸含量的麦芽对酿造啤酒风味和感官的影响, 为制麦工艺改进及啤酒品质控制提供理论依据。

1 材料与amp;方法

1.1 材料与试剂

麦芽: 选用进口加拿大大麦 Copland 制备的不同总酸含量的麦芽, 麦芽编号分别为 M-1、M-2、M-3 和 M-4, 总酸含量分别为 0.84、0.90、1.02 和 1.17 mL/100 mL, 其他理化指标均符合 QB T1686—2008^[9]对啤酒麦芽的理化要求。

酿酒酵母: 弗曼迪斯 US-05, 市售; 酒花: 马格努门 (Magnum) 市售。

氢氧化钠、无水乙醇 (均为分析纯)、浓硫酸、乙酸 (优级纯): 中国医药集团有限公司; 正构烷烃、1,2,3-三氯丙烷 (均为色谱纯): 上海安谱实验科技股份有限公司; 赤霉素 (分析纯): 江西新瑞丰生化股份有限公司; 乳酸、L-苹果酸、琥珀酸、柠檬酸 (色谱纯): 上海源叶生物科技有限公司。

1.2 仪器与设备

BSA224S 称量天平、PB-10pH 计: 德国赛多利斯仪器公司; HHS21-4 水浴锅: 上海博讯实业

有限公司; LHS-100CH 恒温恒湿培养箱: 上海一恒科技有限公司; BGT-12 协定糖化仪: 日本 Bioer 公司; AC2-4S1 生物安全柜: 新加坡艺思高科技有限公司; SQ510C 蒸汽灭菌器: 日本雅马拓公司; MilliQ35 纯水仪: 美国密理博公司; LM3310 旋风磨: 波通瑞华科学仪器(北京)有限公司; GCMS-2020NX 气相色谱质谱联用仪、L-20AT 高效液相色谱仪: 日本岛津公司。

1.3 实验方法

1.3.1 啤酒酿造工艺流程及操作要点

大麦→发芽→干燥→粉碎→糖化→过滤→煮沸→过滤→麦汁浓度调整→接种酵母→发酵→后熟→啤酒原液

实验室模拟啤酒发酵: 麦汁浓度 8°P, 酒花添加量 0.1g/L, 酵母添加量 0.8 g/L, 培养温度 17 °C。使用 M-1~M-4 麦芽为原料酿造啤酒, 发酵啤酒分别记为 B-1~B-4。

1.3.2 麦芽及啤酒有机酸检测

有机酸的检测参考李慧等^[10]的方法稍作修改。

麦芽样品前处理: 取 10 g 麦芽粉于 250 mL 磨口瓶中, 加入 100 mL 超纯水, 低温超声萃取 20 min 后用中速滤纸过滤, 过 0.45 μm 滤膜, 上机检测。

有机酸标准溶液配制: 琥珀酸、乙酸、苹果酸、乳酸、柠檬酸标准品质量浓度为 20.00、40.00、80.00、160、320 mg/L。

1.3.3 麦芽及啤酒理化指标检测

pH 值: 采用 pH 酸度计检测; 啤酒酒精度、双乙酰、总酸: 根据 GB/T 4828—2008《啤酒分析方法》进行检测^[11]。

1.3.4 啤酒挥发性化合物检测

挥发性化合物检测方法参考 LI X Y 等^[12]方法并有所调整。

样品制备: 取脱气后的啤酒样品 5~20 mL 螺口顶空进样瓶, 准确加入 10 mg/L 2,3-三氯丙烷内标溶液 100 μL, 加密封垫、铝盖压紧摇匀。

定性定量分析方法: 通过 GC-MS 检测分析啤酒挥发性化合物总离子流图, 运用美国国家标准技术研究所 (national institute of standards and

technology, NIST) 14 谱库与样品色谱峰进行比对分析, 筛选得到匹配度 > 80% 的物质, 并结合保留指数 (retention index, RI) 计算值与文献值差值 < 50 进行定性分析。通过挥发性化合物与内标物峰面积的比值与内标浓度, 计算出各挥发性化合物的质量浓度, 定量分析公式如下:

$$X = \frac{V_i \times c_i}{V_s} \times I_s \div I_i \quad \text{式 (1)}$$

式中: X 为挥发性化合物相对含量 (mg/L); V_i 为内标的体积 (mL); V_s 为样品试液的体积 (mL); c_i 为内标溶液的浓度 (mg/L); I_i 为内标峰面强度; I_s 为挥发性化合物峰面强度。

挥发性风味化合物气味活度值 (OAV) 分析: 根据啤酒中风味化合物的相对浓度和各物质的香气阈值, 计算各风味化合物的 OAV。OAV 计算公式如下:

$$\text{OAV 值} = \frac{\text{风味化合物浓度}}{\text{风味化合物阈值}} \quad \text{式 (2)}$$

1.3.5 啤酒的感官评价

发酵结束后, 参考 GB/T 4828—2008 对啤酒的香气、口感及有无明显缺陷予以感官分析。

1.4 数据处理

所有的实验进行三次, 使用 Excel 2016 软件进行数据分析, 数据为平均值±sd, 使用 SPSS11.0 (SPSS Inc. Chicago, IL) 软件进行数据分析, 使用软件 JMP17 进行多元相关性分析和主成分分析, 使用 Origin pro 软件进行绘图。

2 结果与分析

2.1 不同总酸含量的麦芽 pH 值及有机酸含量分析

麦芽总酸、pH 值及有机酸含量检测结果见表 1。

由表 1 可知, 5 种有机酸在麦芽中均有检出, 随着麦芽总酸含量的升高, 琥珀酸、苹果酸、乳酸和乙酸的含量呈上升趋势。刘乃侨在研究大麦发芽过程中有机酸的变化时发现, 琥珀酸和柠檬酸在制麦过程中含量显著增加^[13], 其中琥珀酸含量最高。琥珀酸、柠檬酸和苹果酸是三羧酸循环的产物^[14], 制麦过程中微生物会产生乳酸和乙酸, 浸麦过程中供氧不足也可能产生乙酸^[15]。因

表 1 不同麦芽 pH 值及有机酸含量

Table 1 pH value and organic acid content of different malts

| 麦芽编号 | pH 值 | 琥珀酸/(mg/L) | 柠檬酸/(mg/L) | 苹果酸/(mg/L) | 乳酸/(mg/L) | 乙酸/(mg/L) |
|------|------------------------|---------------------------|--------------------------|--------------------------|---------------------------|-------------------------|
| M-1 | 6.16±0.04 ^d | 431.65±17.16 ^a | 180.62±8.16 ^b | 105.91±7.16 ^a | 82.34±4.56 ^a | 31.45±5.16 ^a |
| M-2 | 6.09±0.10 ^c | 512.12±19.62 ^b | 242.80±9.62 ^c | 145.88±9.12 ^b | 115.28±9.12 ^b | 44.87±4.12 ^b |
| M-3 | 6.01±0.05 ^b | 543.83±18.08 ^c | 171.74±4.08 ^a | 146.35±8.58 ^b | 161.15±9.78 ^c | 56.66±5.58 ^c |
| M-4 | 5.90±0.07 ^a | 560.90±20.92 ^d | 245.76±6.12 ^d | 175.85±6.02 ^c | 180.55±12.02 ^d | 71.32±7.02 ^d |

注：同列不同小写字母表示差异显著 ($P < 0.05$)，下同。

Note: Different lowercase letters in the same column indicate significant differences ($P < 0.05$), and the following contents are the same.

此，不同总酸含量麦芽有机酸浓度不同，有机酸对麦芽总酸含量有贡献。

2.2 不同总酸含量的麦芽对发酵啤酒理化指标的影响

发酵结束后，对不同总酸含量的麦芽发酵啤酒的理化指标进行检测，结果见表 2。

由表 2 可知，发酵啤酒酒精度均 $> 3.3 \text{ vol}\%$ ，双乙酰含量 $< 0.1 \text{ mg/L}$ ，总酸含量在 $2.07 \sim 2.26 \text{ mL}/100 \text{ mL}$ 之间，pH 在 $4.02 \sim 4.31$ 之间，符合 GB4927—2008^[1]

对淡色啤酒的理化要求。B-4 啤酒酒精含量较低，麦芽 M-4 总酸含量较高，可能会影响酵母的生长繁殖，降低发酵效率，导致酒精度偏低^[16]。4 款不同总酸含量麦芽酿造啤酒的 pH 和总酸含量有显著性差异，随着麦芽总酸含量的升高，发酵啤酒的 pH 有降低趋势，总酸含量有上升趋势。

2.3 不同总酸含量的麦芽对发酵啤酒有机酸含量的影响

不同总酸含量的麦芽发酵啤酒有机酸含量见表 3。

表 2 不同总酸含量的麦芽发酵啤酒的理化指标

Table 2 Physical and chemical indexes of malt fermented beer with different total acid content

| 编号 | 酒精度/vol% | 双乙酰/(mg/L) | pH 值 | 总酸/(mL/100 mL) |
|-----|------------------------|-------------------------|------------------------|------------------------|
| B-1 | 3.51±0.12 ^b | 0.069±0.12 ^b | 4.29±0.12 ^c | 2.07±0.19 ^c |
| B-2 | 3.49±0.08 ^b | 0.058±0.12 ^b | 4.25±0.25 ^b | 2.11±0.15 ^a |
| B-3 | 3.48±0.12 ^b | 0.049±0.12 ^a | 4.20±0.23 ^d | 2.18±0.14 ^b |
| B-4 | 3.40±0.09 ^a | 0.061±0.12 ^c | 4.18±0.22 ^a | 2.62±0.12 ^d |

表 3 不同总酸含量的麦芽发酵啤酒的有机酸含量

Table 3 The organic acid content of malt fermented beer with different total acid content

| 编号 | 琥珀酸 | 柠檬酸 | L-苹果酸 | 乳酸 | 乙酸 |
|-----|---------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|---------------------------|
| B-1 | 312.13±18.62 ^c | 210.28±2.32 ^b | 100.08±6.64 ^a | 91.75±5.35 ^a | 180.73±5.18 ^a |
| B-2 | 334.10±15.79 ^d | 319.63±8.12 ^c | 166.80±4.49 ^b | 114.69±6.03 ^b | 250.97±10.54 ^c |
| B-3 | 192.66±17.10 ^a | 201.87±9.86 ^a | 172.69±5.11 ^c | 128.91±7.12 ^c | 242.44±9.65 ^b |
| B-4 | 207.29±15.72 ^b | 353.27±6.17 ^d | 243.33±9.45 ^d | 137.26±7.78 ^d | 242.45±8.06 ^b |

从有机酸风味阈值强度、在酵母代谢中作用及其对啤酒缓冲性、pH 值的影响程度这四个角度来看，乳酸、柠檬酸、乙酸、琥珀酸和苹果酸 5 种有机酸对啤酒品质影响较大^[17]，这 5 种有机酸在发酵啤酒中均有检出，且含量有显著性差异。随着麦芽总酸含量的升高，酿造啤酒中苹果酸和乳酸含量有不同程度的升高，琥珀酸含量有降低的趋势。柠檬酸、苹果酸和乳酸主要来源于麦芽，本研究也证明麦芽总酸含量和酿造啤酒中苹果酸和乳

酸含量相关性较高。将麦芽总酸含量和发酵啤酒总酸含量及有机酸浓度做相关性分析，结果见表 4。

表 4 麦芽总酸含量和发酵啤酒总酸及有机酸含量相关性
 Table 4 Correlation between total acidity of malt and total acidity and organic acid content in beer

| 指标啤酒 | 啤酒总酸 | 琥珀酸 | 柠檬酸 | 苹果酸 | 乳酸 | 乙酸 |
|------|--------|--------|------|--------|--------|------|
| 相关性 | 0.94** | -0.83* | 0.52 | 0.94** | 0.92** | 0.57 |

注：* $P < 0.05$ 显著性水平；** $P < 0.01$ 显著性水平。

Note: * $P < 0.05$ significance level; ** $P < 0.01$ significance level.

从表 4 可得, 麦芽总酸和啤酒总酸呈极显著正相关, 相关系数为 0.94。麦芽总酸和啤酒中柠檬酸、乙酸有正相关性, 相关性系数为 0.52/0.55; 和琥珀酸有显著负相关性, 相关性系数为-0.83; 和苹果酸、乳酸有极显著相关性, 相关性系数为 0.94/0.92。因此, 麦芽总酸含量和啤酒总酸含量、

pH 及有机酸含量密切相关, 苹果酸和乳酸含量受麦芽原料的影响最大。

2.4 不同总酸含量麦芽对酿造啤酒挥发性风味化合物的影响

不同总酸含量麦芽酿造啤酒的挥发性化合物组成情况见表 5。

表 5 不同啤酒中挥发性风味物质的相对含量及 OAV
Table 5 Relative content and OAV of volatile flavor compounds in beer

| 风味物质 | RI 值/文献值 ^[18] | 相对含量/(mg/L) | | | | 阈值(mg/L) | OAV | | | | 风味描述 ^[19] |
|---------------|--------------------------|-------------|-------|-------|-------|----------|----------|----------|----------|----------|----------------------|
| | | B-1 | B-2 | B-3 | B-4 | | B-1 | B-2 | B-3 | B-4 | |
| 乙酸乙酯 | 866/893 | ND | 0.20 | 0.24 | ND | 0.005 0 | ND | 40.10 | 48.02 | ND | 果味 |
| 乙酸异戊酯 | 1143/1121 | 0.13 | 0.12 | 0.21 | 0.18 | 0.002 0 | 63.60 | 60.89 | 102.80 | 87.93 | 香蕉味、指甲油味、 |
| 己酸乙酯 | 1216/1230 | 0.25 | 0.22 | 0.24 | 0.23 | 0.005 0 | 49.65 | 43.42 | 47.38 | 46.47 | 菠萝味、香蕉味 |
| 辛酸甲酯 | 1354/1378 | 0.32 | 1.93 | 0.84 | 1.46 | 0.20 | 1.61 | 9.63 | 4.20 | 7.32 | 青草味、果味、蜡味、醛和脂肪味 |
| 辛酸乙酯 | 1416/1441 | 4.79 | 4.52 | 4.55 | 4.51 | 0.019 3 | 247.99 | 233.97 | 235.64 | 233.68 | 香蕉味、梨味、酒味 |
| 醋酸辛酯 | 1511/1476 | ND | 0.02 | 0.04 | 0.02 | 0.047 0 | ND | 0.35 | 0.75 | 0.52 | 柑橘味、脂肪味 |
| 壬酸甲酯 | 1456/1496 | 0.10 | 0.15 | 0.13 | 0.23 | 0.04 | 2.52 | 3.64 | 3.20 | 5.87 | 梨味、酒味、蜡味、青草味 |
| 壬酸乙酯 | 1510/1535 | 0.19 | 0.26 | 0.20 | 0.40 | 0.377 0 | 0.51 | 0.70 | 0.52 | 1.05 | 玫瑰味、果酒味 |
| 癸酸甲酯 | 1615/1614 | 3.53 | 5.24 | 4.79 | 4.66 | 0.004 3 | 821.32 | 1 219.32 | 1 113.11 | 1 083.72 | 花香味、果酒味 |
| 癸酸乙酯 | 1616/1633 | 8.57 | 7.68 | 6.97 | 6.84 | 0.005 0 | 1 713.35 | 1 536.52 | 1 393.87 | 1 367.42 | 甜味、苹果味、葡萄味 |
| 辛酸异戊酯 | 1707/1670 | ND | 0.28 | ND | 0.22 | 0.07 | ND | 3.99 | ND | 3.16 | 甜味、菠萝味 |
| 月桂酸甲酯 | 1793/1813 | 0.80 | 0.40 | 0.36 | 0.43 | 1.50 | 0.53 | 0.27 | 0.24 | 0.29 | 椰子味、蜡味、脂肪味 |
| 乙酸苯乙酯 | 1849/1825 | 0.50 | 0.54 | 0.64 | 0.60 | 0.249 6 | 2.02 | 2.17 | 2.55 | 2.42 | 玫瑰花味、蜂蜜味 |
| 月桂酸乙酯 | 1880/1847 | 1.99 | 0.60 | 0.76 | 0.65 | 5.90 | 0.34 | 0.10 | 0.13 | 0.11 | 花香味、蜡味、肥皂味、奶油味 |
| 五甲基呋喃溴酸酯 | 1983/2028 | 0.66 | 0.15 | 0.23 | 0.27 | 100.00 | 0.01 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 果味、蜡味、草味、奶油味、芝士味 |
| γ-癸内酯 | 2085/2113 | 0.03 | ND | 0.02 | 0.02 | 0.05 | 0.59 | ND | 0.46 | 0.39 | 糖浆味、桃味、杏味 |
| 棕榈酸甲酯 | 2221/2223 | 1.73 | 0.63 | 1.23 | 1.12 | 2.00 | 0.86 | 0.32 | 0.62 | 0.56 | 果味、奶油味、桃子味、杏味 |
| 棕榈酸乙酯 | 2286/2243 | 1.60 | 0.61 | 0.98 | 1.13 | 1.00 | 1.60 | 0.61 | 0.98 | 1.13 | 油味、蜡味、脂肪味、鸢尾味 |
| 辛酸-2-苯乙酯 | 2310/2335 | 0.02 | 0.28 | ND | 0.02 | 10.00 | 0.00 | 0.03 | ND | 0.00 | 蜡味、牛奶味、黄油味、香草味 |
| 癸酸异戊酯 | 1821/1864 | 0.11 | 0.11 | 0.08 | 0.11 | 5.00 | 0.02 | 0.02 | 0.02 | 0.02 | 甜味、果味、奶油味 |
| 总计 | | 25.33 | 23.92 | 22.49 | 23.11 | | 2 906.53 | 3 156.06 | 2 954.49 | 2 842.07 | |
| 甲硫醇 | 645/643 | ND | ND | ND | 0.12 | 0.004 0 | ND | ND | ND | 30.06 | 硫磺味 |
| 甲醇 | 853/888 | ND | ND | 25.14 | ND | 10.00 | ND | ND | 2.51 | ND | 酒味 |
| 丙醇 | 1072/1049 | 0.08 | ND | 0.10 | ND | 5.70 | 0.01 | ND | 0.02 | ND | 酒精味、泥土味、发酵味、坚果味 |
| 异丁醇 | 1132/1094 | 0.19 | 0.18 | ND | 0.20 | 5.70 | 0.03 | 0.03 | ND | 0.03 | 杂醇味 |
| 异戊醇 | 1185/1211 | 2.99 | 1.87 | 2.77 | 2.57 | 6.505 2 | 3.05 | 1.90 | 2.83 | 2.63 | 杂醇味 |
| (±)-2-甲基-1-丁醇 | 1230/1200 | ND | 0.62 | ND | ND | 0.98 | ND | 38.81 | ND | ND | 酒精味、脂肪味、可可味 |
| 2-乙基己醇 | 1464/1484 | 0.09 | ND | ND | ND | 0.015 9 | 0.44 | ND | ND | ND | 甜味、果味、脂肪味 |
| 正辛醇 | 1524/1564 | ND | 0.05 | 0.06 | 0.06 | 0.198 0 | ND | 0.49 | 0.51 | 0.53 | 柑橘味、青草味 |

续表 5

| 风味物质 | RI 值/文献值 ^[18] | 相对含量/(mg/L) | | | | 阈值(mg/L) | OAV | | | | 风味描述 ^[19] |
|------------------|--------------------------|-------------|-------|-------|-------|----------|-------|-------|-------|-------|----------------------|
| | | B-1 | B-2 | B-3 | B-4 | | B-1 | B-2 | B-3 | B-4 | |
| 2-糠醇 | 1656/1666 | ND | ND | ND | 0.18 | 0.11 | ND | ND | ND | 0.10 | 甜味、奶油香草味 |
| 1-癸醇 | 1747/1769 | 0.40 | ND | 0.43 | ND | 1.90 | 61.11 | ND | 65.41 | ND | 柑橘味、青草味、脂肪味 |
| 苯乙醇 | 1943/1919 | 6.15 | 5.61 | 5.64 | 5.97 | 0.006 6 | 10.91 | 9.94 | 9.99 | 10.58 | 蜂蜜味, 香料味, 玫瑰香, 丁香味 |
| 月桂醇 | 2009/1970 | 0.11 | 0.11 | 0.11 | 0.09 | 0.564 2 | 7.01 | 6.58 | 6.90 | 5.32 | 香菜味、脂肪味 |
| 反式-橙花叔醇 | 2012/2042 | ND | ND | ND | 0.11 | 0.016 0 | ND | ND | ND | 0.45 | 柑橘味、甜瓜味、青草味 |
| 金合欢醇 | 2371/2372 | 0.03 | ND | ND | ND | 0.25 | 1.25 | ND | ND | ND | 花香味、梨味、桃味 |
| 总计 | | 10.04 | 8.43 | 34.25 | 9.30 | 0.02 | 83.82 | 57.75 | 88.17 | 49.70 | |
| 甲酸 | 1512/1492 | ND | ND | ND | 0.07 | | ND | ND | ND | 0.00 | 醋酸味, 涩味 |
| 己酸 | 1814/1854 | ND | 0.20 | ND | 0.17 | 1 240.00 | ND | 0.22 | ND | 0.19 | 果味、奶酪味 |
| 辛酸 | 2066/2061 | 4.83 | 3.19 | 3.73 | 3.43 | 0.89 | 1.61 | 1.06 | 1.24 | 1.14 | 奶酪味 |
| 壬酸 | 2180/2159 | 0.54 | 0.12 | 0.36 | 0.23 | 3.00 | 5.41 | 1.25 | 3.56 | 2.33 | 酸味 |
| 癸酸 | 2197/2246 | 4.52 | 3.14 | 2.36 | 2.89 | 0.10 | 0.45 | 0.31 | 0.24 | 0.29 | 酸腐味 |
| 总计 | | 9.89 | 6.65 | 6.44 | 6.79 | 10.00 | 7.47 | 2.85 | 5.04 | 3.96 | |
| 椰子醛 | 1995/2035 | 0.07 | ND | ND | 0.08 | | 7.09 | ND | ND | 8.25 | 果味、椰子味、杏仁味、桃花香 |
| 醛类化合物汇总 | | 0.07 | ND | ND | 0.08 | 0.009 7 | 7.09 | ND | ND | 8.25 | |
| 2-甲氧基-4-乙 烯苯酚 | 2179/2156 | 0.31 | 0.23 | 0.18 | 0.45 | | 0.78 | 0.57 | 0.46 | 1.12 | 烟熏味 |
| 总计 | 1 | 0.31 | 0.23 | 0.18 | 0.45 | 0.40 | 0.78 | 0.57 | 0.46 | 1.12 | |
| 汇总 | | 88.71 | 62.98 | 90.24 | 67.49 | | | | | | |

注: ND 表示未检出。

Note: ND indicates not detected.

由表 5 可知, 不同总酸麦芽酿造的 4 款啤酒中各检测到 29 种、30 种、25 种和 29 种挥发性风味化合物。其中 B-1 检测出酯类化合物 17 种, 质量浓度百分比为 55.50%, 醇类化合物 8 种, 质量浓度百分比为 22.00%, 酸类化合物 3 种, 相对含量为 21.67%; B-2 检测出酯类化合物 17 种, 相对含量为 46.79%, 醇类化合物 7 种, 相对含量为 43.73%, 酸类化合物 3 种, 相对含量为 9.11%; B-3 检测出酯类化合物 19 种, 相对含量为 60.98%, 醇类化合物 6 种, 相对含量为 21.49%, 酸类化合物 4 种, 相对含量为 16.95%; B-4 检测出酯类化合物 19 种, 相对含量为 58.17%, 醇类化合物 8 种, 相对含量为 23.41%, 酸类化合物 5 种, 相对含量为 17.09%。啤酒中主要的挥发性风味化合物是酯类和高级醇类^[20], 4 种啤酒中皆富含酯类化合物和醇类化合物。

以 $OAV \geq 1$ 为评价指标, 4 个啤酒样品中共筛选出 11 种酯类化合物, 8 种醇类化合物, 1 种醛类化合物和 2 种酸类化合物。乙酸异戊酯、己酸乙酯、辛酸甲酯、辛酸乙酯、壬酸甲酯、癸酸

甲酯、癸酸乙酯、辛酸异戊酯、乙酸苯乙酯在 4 种啤酒中的 OAV 均较高, 赋予酒体蜂蜜味、果味、玫瑰味、酒味、青草味、蜡味、脂肪味和芹菜味。Ocvitk 等^[21]的研究结果表明, 啤酒中的挥发性特征风味物质中酯类物质占比较高, 可赋予啤酒正向的风味特征。异戊醇、苯乙醇、月桂醇在 4 种啤酒中的 OAV 均较高, 赋予酒体蜂蜜味、香蕉味、玫瑰味、丁香味、杂醇味、蜡味和脂肪味。苯乙醇和异戊醇是啤酒中高级醇的重要成分, 赋予酒类丰满的香味和口味, 可增加酒的协调性^[22]。辛酸、壬酸在 4 种啤酒中的 OAV 均较高, 赋予酒体奶酪味、酸味。不同挥发性酸有其特有的风味或味道, 增加啤酒口感丰富度^[23]。

2.5 酿造啤酒风味化合物主成分分析

运用 JMP 2021 软件对 4 种不同总酸含量的麦芽酿造啤酒中的挥发性风味化合物进行主成分分析, 主成分的特征值和方差贡献率见表 6。

由表 6 可知, 3 个主成分中, 前 2 个主成分的累计贡献率达到 82.552%, 综合了啤酒样品风

味化合物的大部分信息。4 款啤酒主成分分析 PCA 样品分布图和因子载荷图见图 1。

由图 1 可以看出, 根据主成分 1 和主成分 2,

表 6 主成分的特征向量和载荷矩阵
Table 6 Eigenvectors and load matrices of principal components

| 主成分 | 特征值 | 方差贡献率/% | 累积方差贡献率/% |
|-----|-----------|---------|-----------|
| 1 | 12.368 74 | 53.777 | 53.777 |
| 2 | 6.618 16 | 28.775 | 82.552 |
| 3 | 4.013 1 | 17.448 | 100 |

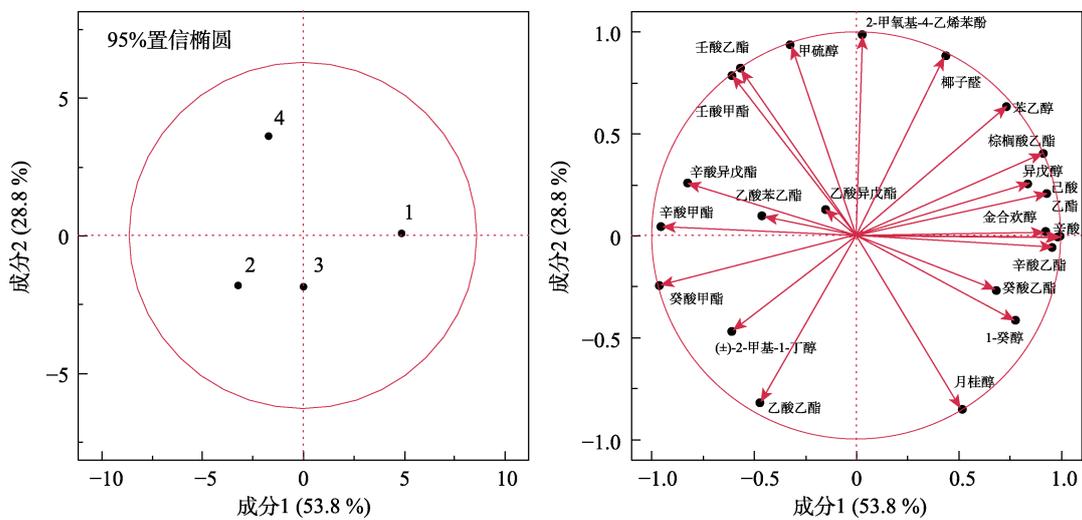


图 1 风味化合物主成分分析 PCA 样品分布图和因子载荷图

Fig.1 Sample distribution and factor loading of PCA for principal component analysis of flavor compounds

主成分分析结果显示, B-1 在主成分 1 的正半轴, 与己酸乙酯、辛酸乙酯、异戊醇、金合欢醇、辛酸比较接近, 花香味、果香味、果酒味、杂醇味和奶酪味比较突出; B-2 在第三象限, 与癸酸甲酯、辛酸异戊酯、(±)-2-甲基-1-丁醇比较接近, 甜味、菠萝味、花香味、脂肪味、可可味、酒精味比较突出; B-3 在主成分 2 的负半轴, 与乙酸乙酯比较接近, 果味比较突出; B-4 在第二象限, 与壬酸甲酯、壬酸乙酯、甲硫醇比较接近, 梨味、蜡味、酒香味、青草味、芹菜味、硫磺味比较突出。因此不同总酸含量麦芽酿造啤酒风味特征有区别。

2.6 不同总酸含量的麦芽酿造啤酒感官评价结果

对 4 款啤酒的香气、口感及有无明显缺陷予以感官评价, 根据品评记录得分绘制风味雷达图, 结果见图 2。

4 种不同总酸含量的麦芽酿造的啤酒可以根据挥发性风味物质进行区分。与主成分 1 呈正相关的化合物有 13 种, 负相关的有 10 种; 与主成分 2 呈正相关的化合物有 14 种, 负相关的有 9 种。第 1 主成分中载荷较高 (|载荷| > 0.8) 的风味化合物有异戊醇、棕榈酸乙酯、金合欢醇、己酸乙酯、辛酸乙酯、壬酸、辛酸、癸酸甲酯、辛酸甲酯、辛酸异戊酯; 第 2 主成分中载荷较高 (|载荷| > 0.8) 的风味化合物有壬酸乙酯、椰子醛、甲硫醇、2-甲氧基-4-乙烯苯酚、月桂醇、乙酸乙酯。

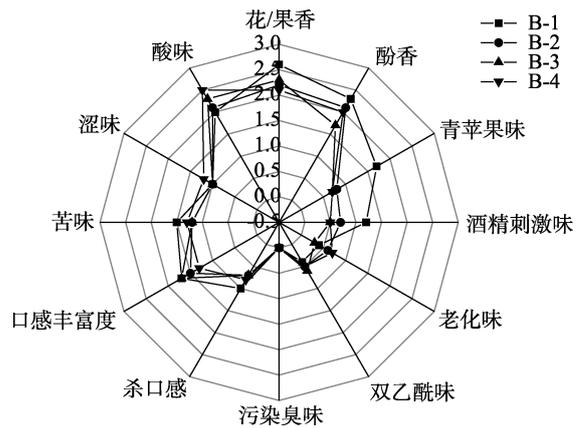


图 2 不同总酸含量的麦芽酿造啤酒感官评分雷达图

Fig.2 Sensory score radar map of different total sour malts brewed beer

由图 2 可知, B-1 酒体轻盈, 口感丰富, 花果香、酚香味突出, 分值分别为 2.6 和 2.3 分; B-2 花果香较浓郁, 口感较丰富, 酸感适中; B-3 花果香较浓郁, 酸感明显; B-4 口感淡爽, 酸感

明显。随着麦芽总酸含量升高,花/果香、酚香、酒精刺激感得分呈下降趋势,酿造啤酒的酸味得分呈现升高趋势,B-1~B-4 酸味得分分别为 2.0、2.1、2.3 和 2.5 分。4 款啤酒风味协调,无明显缺陷味,其中 B-1 喜好度得分最高,为 3.8 分,可能和其总酸含量和有机酸浓度适中有关;B-4 喜好度得分最低,为 2.5 分,酸感突出可能会掩盖正向的风味如花/果香味,造成酒体协调性较弱。因此,不同总酸含量麦芽酿造啤酒感官特征有差异。

3 结论

采用 HPLC 法分析不同总酸含量麦芽有机酸含量及组成,进一步通过酿造实验,建立麦芽总酸含量和啤酒有机酸的相关性,分析酿造啤酒的理化指标,采用 HS-SPME/GC-MS 和感官评价比较不同总酸含量的麦芽对酿造啤酒的风味差异。结果表明,不同总酸含量麦芽有机酸含量不同,所酿啤酒总酸和有机酸含量有显著性差异。发酵啤酒的总酸含量随麦芽总酸含量升高而升高,苹果酸和乳酸含量受麦芽原料的影响最大,与麦芽总酸含量相关系数分别为 0.94 和 0.92。不同总酸含量麦芽酿造啤酒特征香气物质不尽相同,且感官特征有差异。随着麦芽总酸含量的升高,酿造啤酒的酸味得分呈现升高趋势,花/果香、酚香、酒精刺激感得分呈下降趋势。本研究分析了麦芽总酸含量对啤酒理化特性和风味的影响,以期为麦芽制造工艺改进及啤酒酿造品质控制提供理论依据。

参考文献:

- [1] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局,中国国家标准化管理委员会. 啤酒: GB/T 4927—2008[S]. 北京: 中国标准出版社, 2008.
The General Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine of the People's Republic of China, and the Standardization Administration of China. Beer: GB/T 4927—2008[S]. Beijing: China Standards Press, 2008.
- [2] YEROLLA R, MOHAMMED M K M, ROY N, et al. Beer fermentation modeling for optimum flavor and performance[J]. IFAC-PapersOnLine, 2022, 55(1): 381-386.
- [3] RAMSEY I, ROSS C, FORD R, et al. Using a combined temporal approach to evaluate the influence of ethanol concentration on liking and sensory attributes of lager beer[J]. Food Quality and Preference, 2018, 68, 292-303.
- [4] 赵雪, 杨刚, 宋丹, 等. 不同配比麦芽的麦汁中有机酸含量差异及酿造过程中变化规律的研究[J]. 啤酒科技, 2014(3): 7, 18-24.
ZHAO X, YANG G, SONG D, et al. Research on the differences in organic acid content and variation patterns during the brewing process of wort with different malt ratios[J]. Beer Technology, 2014(3): 7, 18-24.
- [5] 刘炎, 赵鹏涛, 赵擎豪, 等. 有机酸对果酒品质的影响及调控技术研究进展[J]. 江苏农业学报, 2023, 39(3): 904-912.
LIU Y, ZHAO P T, ZHAO Q H et al. Research progress on the influence of organic acids on the quality of fruit wine and regulation techniques[J]. Jiangsu Journal of Agricultural Sciences, 2023, 39(3): 904-912.
- [6] LIU, FANG, LI, et al. Changes in organic acids during beer fermentation[J]. Journal of the American Society of Brewing Chemists, 2015.
- [7] 郑昕, 张彦青, 张华, 等. 啤酒中有机酸含量的 RP-HPLC 检测条件优化及其酿造过程中动态分析[J]. 中国酿造, 2021, 40(10): 185-190.
ZHENG X, ZHANG Y Q, ZHANG H, et al. Optimization of RP-HPLC detection conditions for organic acid content in beer and dynamic analysis during the brewing process[J]. Brewing Science and Technology in China, 2021, 40(10): 185-190.
- [8] 张利, 成建国, 张善飞, 等. 不同代数酿酒酵母对有机酸代谢的影响[J]. 食品工业科技, 2012, 33(9): 202-204-208.
ZHANG L, CHENG J G, ZHANG S F, et al. Effects of different generations of brewing yeast on organic acid metabolism[J]. Food Industry Science and Technology, 2012, 33(9): 202-204-208.
- [9] 中华人民共和国国家发展和改革委员会, 啤酒麦芽: QBT1686—2008[S]. 北京: 中国标准出版社, 2008.
The National Development and Reform Commission of the People's Republic of China, Beer Malt: QBT1686—2008[S]. Beijing: China Standards Press, 2008.
- [10] 李慧, 王惠玲, 吴雅琨, 等. 天然葡萄酒酵母菌种的分离、鉴定和酿造性能评价[J]. 食品与发酵工业, 2010, 36(11): 14-20.
LI H, WANG H L, WU Y K, et al. Isolation, identification, and brewing performance evaluation of natural wine yeast strains[J]. Food and Fermentation Industries, 2010, 36(11): 14-20.
- [11] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局, 中国国家标准化管理委员会. 啤酒分析方法: GB/T 4928—2008[S]. 北京: 中国标准出版社, 2008.
The General Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine of the People's Republic of China, and the Standardization Administration of China. Beer Analysis Methods: GB/T 4928—2008[S]. Beijing: China Standards Press, 2008.
- [12] VIEIRA A, PEREIRA A, MARQUES J, et al. Multi-target optimization of solid phase microextraction to analyse key flavour compounds in wort and beer[J]. Food chemistry, 2020,

- 317: 126466.
- [13] 刘乃侨, 孙丽华. 制麦过程中主要有机酸变化及其对酸环境影响研究[J]. 辽宁经济职业技术学院学报(辽宁经济管理干部学院), 2011(6): 2.
LIU N Q, SUN L H. Changes of major organic acids during the malting process and their influence on acidic environment: A Study[J]. Journal of Liaoning Economic Vocational and Technical College, 2011(6): 2.
- [14] GEHLHOFF R, PIENDL A. Effect of barley variety, environment, and malting technology on the organic acids of malt[J]. [2023-08-06].
- [15] 孙军勇, 方贵程. 制麦过程中新的特性参数——制麦过程中呼吸作用产生的有机酸[J]. 啤酒科技, 2004(3): 54-56.
SUN J Y, FANG G C. A new characteristic parameter in the malting process: organic acids produced by respiration[J]. Beer Science and Technology, 2004(3): 54-56.
- [16] 刘兴艳, 贾博, 赵芳, 等. 酿酒酵母对弱有机酸胁迫的应激机制研究进展[J]. 食品与发酵工业, 2013, 39(6): 125-129.
LIU X Y, JIA B, ZHAO F, et al. Research progress on stress mechanisms of wine yeast under weak organic acid stress[J]. Food and Fermentation Industries, 2013, 39(6): 125-129.
- [17] 单军. 影响啤酒中有机酸因素的研究[D]. 甘肃农业大学, 2009.
SHAN J. Research on the factors influencing organic acids in beer[D]. Gansu Agricultural University, 2009.
- [18] NIST Chemistry WebBook[DB/OL] <https://webbook.nist.gov/chemistry/>.
- [19] TGSC Information System [DB/OL] <http://www.thegoodscentscompany.com/index.html>.
- [20] ALVES V, GONALVES J, FIGUEIRA J A, et al. Beer volatile fingerprinting at different brewing steps[J]. Food Chemistry, 2020, 326: 126856.
- [21] MIHA O, KOAR M N, KOIR I J. Comparison of sensory and chemical evaluation of lager beer aroma by gas chromatography and gas chromatography/mass spectrometry[J]. Journal of the Science of Food & Agriculture, 2018(10): 98.
- [22] 孙可澄, 赵鑫锐, 顾千辉, 等. 不同种类麦芽对下面发酵啤酒酿造风味的影响[J]. 中国酿造, 2021, 40(4): 148-154.
SUN K C, ZHAO X R, GU Q H, et al. Influence of different types of malt on the flavor of bottom-fermented beer[J]. China Brewing, 2021, 40(4): 148-154.
- [23] ANDERSON H E, SANTOS I C, HILDENBRAND Z L, et al. A review of the analytical methods used for beer ingredient and finished product analysis and quality control[J]. Analytica Chimica Acta, 2019, 1085(4): 