

啤酒糟苹果醋不同发酵阶段挥发性香气成分及抗氧化性变化分析

王 丹¹,赵康云¹,薛虎贵¹,贺倩钰¹,马 超¹,徐 斌¹,李 妍^{2*}

(1.吉林医药学院 公共卫生学院,吉林 吉林 132013;2.吉林医药学院 基础医学院,吉林 吉林 132013)

摘 要:采用顶空固相微萃取(HS-SPME)结合气质联用(GC-MS)法测定啤酒糟苹果汁、苹果酒、苹果醋的挥发性成分,探究啤酒糟苹果醋不同发酵阶段挥发性香气成分及抗氧化性变化。结果表明,苹果醋不同发酵阶段样品共检测出50种挥发性化合物,其中酯类16种、醇类8种、醛类8种、酸类7种、酚类4种、其他类4种、酮类2种、醚类1种。啤酒糟苹果汁、苹果酒、苹果醋中分别共检测出12种、15种、24种挥发性物质。抗氧化活性试验结果表明,DPPH自由基的清除率顺序为啤酒糟苹果酒>啤酒糟苹果汁>啤酒糟苹果醋,Fe³⁺还原能力顺序为啤酒糟苹果汁>啤酒糟苹果酒>啤酒糟苹果醋。

关键词:啤酒糟;苹果醋;气质联用法;挥发性成分;抗氧化性

中图分类号:TS264.22

文章编号:0254-5071(2020)09-0136-06

doi:10.11882/j.issn.0254-5071.2020.09.026

引文格式:王丹,赵康云,薛虎贵,等.啤酒糟苹果醋不同发酵阶段挥发性香气成分及抗氧化性变化分析[J].中国酿造,2020,39(9):136-141.

Change analysis of volatile aroma components and antioxidant activity of brewer's spent grain cider vinegar at different fermentation stages

WANG Dan¹, ZHAO Kangyun¹, XUE Hugu¹, HE Qianyu¹, MA Chao¹, XU Bin¹, LI Yan^{2*}

(1.School of Public Health, Jilin Medical University, Jilin 132013, China;

2.Basic Medical College, Jilin Medical University, Jilin 132013, China)

Abstract: The volatile components of apple juice, cider and cider vinegar with brewer's spent grains were determined by HS-SPME combined with GC-MS, and the changes of volatile aroma components and antioxidant activity at different fermentation stages of brewer's spent grain cider vinegar were determined. The results showed that a total of 50 volatile compounds were detected in cider vinegar samples at different fermentation stages. There were 16 kinds of esters, 8 kinds of alcohols, 8 kinds of aldehydes, 7 kinds of acids, 4 kinds of phenols, 4 other kinds, 2 kinds of ketones, and 1 kind of ethers. A total of 12 kinds, 15 kinds and 24 kinds of volatile substances were detected in apple juice, cider and cider vinegar with brewer's spent grains. The results of antioxidant activity test showed that the removal rate of DPPH in order was cider with brewer's spent grain > apple juice with brewer's spent grain > cider vinegar with brewer's spent grain, and the order of Fe³⁺ reducing ability was apple juice with brewer's spent grain > cider with brewer's grain > cider vinegar with brewer's grain.

Key words: brewer's spent grain; cider vinegar; GC-MS; volatile ingredients; antioxidant activity

啤酒糟是啤酒酿造中麦芽糖转化的主要副产物,主要为麦芽皮壳类物质,约占总副产物的85%^[1]。有研究表明,在干燥的啤酒糟中含纤维55%~61%、蛋白质24%~28%、脂肪8%~11%、糖1%~3%以及3%~5%的灰分^[2]。我国是世界上最大的啤酒生产国,尽管2018年产量下降2.2%,年产量达到3 900万kL。啤酒糟约占啤酒产量的25%,仅一年我国啤酒糟的产量就将近1 000万t,由于不宜贮存,极易腐败,造成资源浪费且污染环境。

目前,国内外研究将啤酒糟主要应用于动物饲料^[3-6]、农业^[7-8]、能源^[9-10]、生活性物质^[11-12]等方面。在食品方面也有开发利用,刘军^[13]将啤酒糟作为辅料制作酱油,质量与传统工艺相当,李爽等^[14]利用啤酒糟饼干配方进行了研究,郭萌萌等^[15]利用啤酒糟和玉米混合制作膨化食品,FERREIRA A

M等^[16]利用啤酒糟制作餐具,王然^[17]在牛乳中加入啤酒糟进行酸奶的研制。苹果醋是经发酵而得到的一种饮料,以新鲜苹果为原料先发酵得到果酒,然后接入醋酸菌发酵得到果醋,LIU G P等^[18]对苹果醋醋酸发酵工艺进行了优化,李曦等^[19]分析了苹果醋饮料中的有机酸。啤酒糟中的营养成分和谷物的相近,将其作为原料用于发酵果醋,不仅能充分利用啤酒糟的剩余价值,还能赋予果醋独特的风味,张霁红等^[20]研究了我国苹果醋产业现状、存在的问题和发展趋势,在国外有关果醋调味品、果醋保健品的产品比较多,美国H.J.Heinz公司生产的苹果醋远销全球,意大利VARVALLO生产的系列果醋在欧洲市场有很大的影响力^[21]。

本研究通过顶空固相微萃取(headspace solid-phase microextraction, HS-SPME)结合气相色谱-质谱(gas chro-

收稿日期:2020-03-04

修回日期:2020-04-21

基金项目:吉林省教育厅十三五规划项目(JJKH20191061KJ);吉林医药学院国家级大学生创新创业训练计划项目(201817)

作者简介:王 丹(1988-),女,博士,研究方向为粮食、油脂及植物蛋白工程。

*通讯作者:李 妍(1974-),女,教授,博士,研究方向为神经毒理学。

matography-mass spectrometry, GC-MS) 法分析实验室自制啤酒糟苹果醋发酵的三个不同阶段(啤酒糟苹果汁、啤酒糟苹果酒、啤酒糟苹果醋) 香气成分, 探究啤酒糟苹果醋不同发酵阶段挥发性香气成分及抗氧化性变化, 对今后啤酒糟果醋及相关产品开发提供参考。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

啤酒糟苹果醋: 实验室自制; 氯化钠(分析纯): 天津市致远化学试剂有限公司; $C_8 \sim C_{40}$ 正构烷烃、2-辛醇(纯度 $\geq 97.0\%$)、1,1-二苯基-2-苦肟基(1,1-diphenyl-2-picrylhydrazyl, DPPH): 上海源叶生物技术有限公司。其余试剂均为国产分析纯。

1.2 仪器与设备

DK-98-II型恒温水浴锅: 天津市泰斯特仪器公司; C-MAG HS7型加热磁力搅拌器: 艾卡(广州) 仪器设备有限公司; 20 mL 顶空瓶、Agilent 7890/5977 气相色谱质谱联用仪、HP-5ms 色谱柱(30 m \times 250 μ m \times 0.25 μ m): 美国Agilent公司; SPME进样手柄、100 μ m 聚二甲基硅氧烷(polydimethylsiloxane, PDMS) 萃取纤维头: 美国Supelco公司。

1.3 方法

1.3.1 啤酒糟苹果醋的加工工艺流程及操作要点

挑选新鲜苹果 \rightarrow 清洗 \rightarrow 切块去核 \rightarrow 压榨 \rightarrow 调节含糖量 \rightarrow 加啤酒糟 \rightarrow 杀菌 \rightarrow 酒精发酵 \rightarrow 醋酸发酵 \rightarrow 离心 \rightarrow 装瓶 \rightarrow 杀菌 \rightarrow 冷藏

原料前处理: 将苹果去核切碎加水1:1榨汁, 新鲜啤酒糟在80 $^{\circ}$ C烘箱中烘烤5 h, 粉碎后用100目筛子过筛。

酒精发酵: 酵母菌接种量为0.6%, 发酵温度为28 $^{\circ}$ C。

醋酸发酵: 醋酸菌接种量为1.0%, 发酵温度为32 $^{\circ}$ C, 摇床转速为120 r/min。

离心: 果酒和果醋发酵完成后装瓶前均需在3 000 r/min离心5 min, 将上清液装瓶。

1.3.2 挥发性香气成分测定^[22-23]

(1) 样品处理

取5 mL啤酒糟苹果汁、果酒、果醋样液装入20 mL顶空瓶中, 加入1.5 g NaCl, 放入磁力搅拌器转子, 加盖密封垫。每次萃取前40 $^{\circ}$ C水浴平衡15 min, 使得被分析物质与顶空瓶达到平衡状态。将进样手柄先在250 $^{\circ}$ C老化5 min后插入顶空瓶, 推出纤维头, 调整插入深度, 40 $^{\circ}$ C水浴吸附30 min, GC进样口解吸5 min, 每组实验至少重复3次。

(2) GC-MS参数及分析条件

GC条件: 进样口温度250 $^{\circ}$ C; 载气为氦气(He), 流速为1 mL/min, 采用不分流进样; 毛细管色谱柱为Agilent HP-5ms (30 m \times 250 μ m \times 0.25 μ m); 程序升温条件为初始温度40 $^{\circ}$ C保持12 min, 以3 $^{\circ}$ C/min升至108 $^{\circ}$ C保持2 min, 再以5 $^{\circ}$ C/min升至250 $^{\circ}$ C保持5 min。MS条件: 离子源温度为230 $^{\circ}$ C, 四级杆温度为150 $^{\circ}$ C, 电子电离(electronic ionization, EI) 源, 电

子能量70 eV, 扫描范围45 \sim 550 amu。

(3) 香气成分定性、定量分析

总离子流色谱图(total ion chromatogram, TIC) 积分后对照美国国家标准技术研究所(national institute of standards and technology, NIST) 14. L谱库检索化合物(匹配度 >80), 并参考文献、资料进行鉴定。以2-辛醇(纯度 $\geq 97.0\%$) 为内标对香气成分计算各化合物的相对含量。

1.3.3 体外抗氧化活性评价

(1) 样品处理

取不同的啤酒糟苹果汁、苹果酒、苹果醋上清液为试验样液, 测定抗氧化活性。

(2) 清除DPPH自由基的能力^[24-25]

分别取0.1 g/100 mL的VC标准溶液1 mL、2 mL、3 mL、4 mL、5 mL、6 mL、7 mL定容于50 mL容量瓶中, 配制成系列浓度梯度。准确量取DPPH溶液4.85 mL (DPPH的配制: 精确称取0.025 g DPPH加无水乙醇于100 mL棕色容量瓶避光保存, 临用时稀释10倍) 于10 mL离心管中, 分别添加150 μ L不同浓度的VC标准溶液, 室温避光静置30 min, 在波长517 nm处测量吸光度值, 同时用无水乙醇做空白对照。样品稀释成不同体积分数(10%、20%、30%、40%、50%) 的溶液混匀, 黑暗中放置30 min, 取上清液, 在波长517 nm处测吸光度值。DPPH自由基清除率计算公式如下:

$$\text{DPPH自由基清除率} = 1 - \frac{A_0 - A_1}{A_0} \times 100\%$$

式中: A_0 是空白对照组的吸光度值, A_1 是系列梯度浓度VC标准溶液吸光度值。

(3) 还原 Fe^{3+} 能力的测定^[26]

取1 mL系列浓度VC标准溶液, 加入2.5 mL磷酸盐缓冲液(0.2 mol/L, pH 6.6) 中混匀, 再加入铁氰化钾(1%) 2.5 mL混匀, 50 $^{\circ}$ C恒温水浴反应20 min后, 加1 mL三氯乙酸(10%) 混匀; 取2.5 mL混合溶液, 加水2.5 mL稀释, 再加入氯化铁(0.1%) 0.5 mL避光反应10 min后, 样品稀释成不同体积分数(5%、10%、15%、20%、25%) 的溶液混匀, 避光反应10 min后, 在波长700 nm处测量吸光度值, 样品中的还原性物质可将 Fe^{3+} 还原为 Fe^{2+} , 该物质在波长700 nm处有特征吸收峰, 吸光度值的大小可以反映抗氧化性的强弱, 吸光度值越大, 则表示样品的还原能力越强, 抗氧化性越高。

1.3.4 数据处理

采用Excel 2016、Origin 7.5软件分析数据及作图。

2 结果与分析

2.1 啤酒糟苹果醋不同阶段挥发性物质的色谱图及定性分析

运用HS-SPME-GC-MS技术对啤酒糟苹果醋发酵过程中的挥发成分进行分析, 其总离子流色谱图(total ion chromatogram, TIC) 见图1, 发酵过程中的挥发性成分及相对含量见表1。

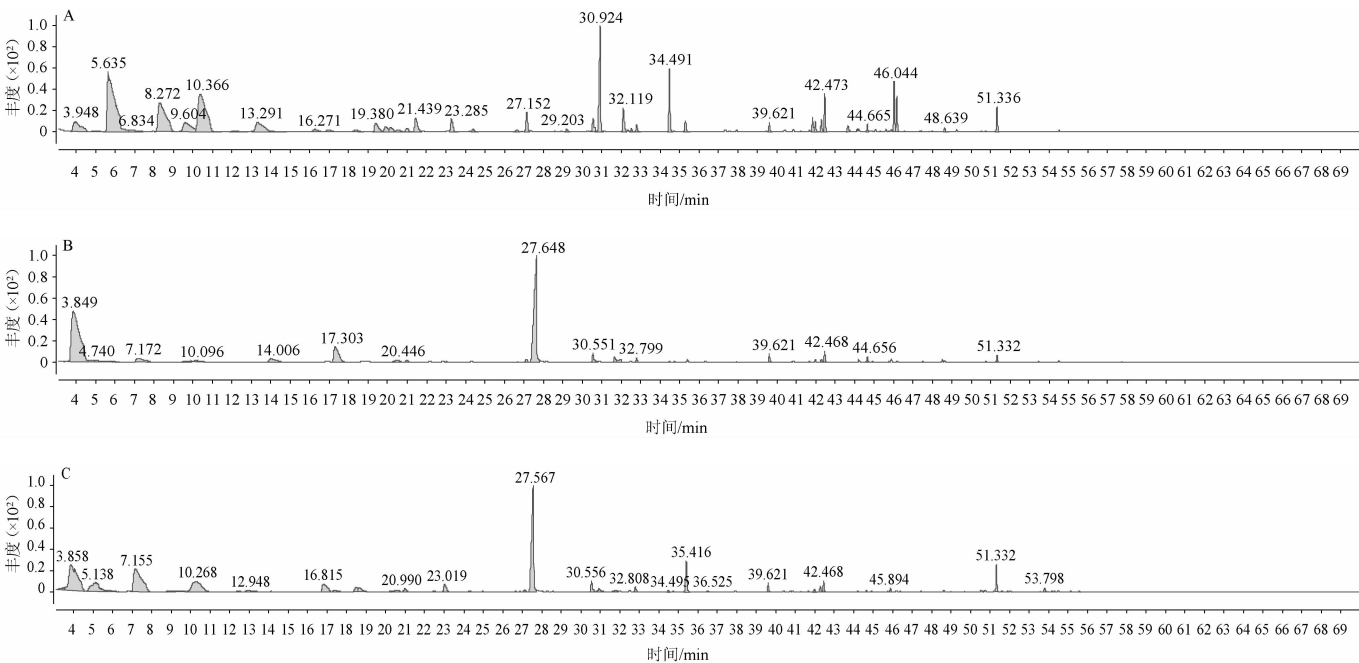


图1 啤酒糟苹果汁(A)、苹果酒(B)及苹果醋(C)中挥发性成分GC-MS分析总离子流色谱图

Fig. 1 Total ion chromatogram of volatile components in apple juice (A), apple cider (B) and cider vinegar (C) with brewer's grains analysis by GC-MS

表1 啤酒糟苹果醋不同发酵阶段挥发性香气成分GC-MS分析结果

Table 1 Results of volatile components in brewer's grains cider vinegar at different fermentation stages analysis by GC-MS

序号	化合物	化学式	匹配度/ %	CAS号	保留指数	保留时间/ min	相对含量/%		
							啤酒糟苹果汁	啤酒糟苹果酒	啤酒糟苹果醋
1	异戊醇	C ₅ H ₁₂ O	93	00123-51-3	721.071	3.89	ND	8.32	4.97
2	2-甲基丁醇	C ₅ H ₁₂ O	97	00137-32-6	729.991	3.90	ND	ND	6.41
3	(2S,3S)-(+)-2,3-丁二醇	C ₄ H ₁₀ O ₂	80	19132-06-0	782.080	5.03	ND	1.42	ND
4	2,3-丁二醇	C ₄ H ₁₀ O ₂	86	00513-85-9	803.256	5.09	ND	1.59	ND
5	异丁酸	C ₄ H ₈ O ₂	88	00079-31-2	808.620	5.62	ND	ND	3.90
6	丁酸	C ₄ H ₈ O ₂	88	00107-92-6	825.621	6.11	ND	ND	6.15
7	糠醛	C ₅ H ₄ O ₂	97	00098-01-1	862.668	7.13	ND	2.4	10.19
8	2-己烯醛	C ₆ H ₁₀ O	96	00505-57-7	902.249	8.30	12.36	ND	ND
9	正己醇	C ₆ H ₁₄ O	83	00111-27-3	934.351	9.60	ND	2.51	ND
10	2-甲基丁酸	C ₅ H ₁₀ O ₂	85	00116-53-0	951.960	9.91	ND	3.22	0.27
11	乙酸异戊酯	C ₇ H ₁₄ O ₂	80	00123-92-2	958.263	10.26	ND	ND	7.21
12	2-甲基丁基乙酸酯	C ₇ H ₁₄ O ₂	97	00624-41-9	965.658	10.36	6.48	ND	ND
13	2-乙酰基呋喃	C ₆ H ₆ O ₂	80	01192-62-7	1 045.931	12.87	ND	3.11	0.50
14	2-甲基丁酸丙酯	C ₈ H ₁₆ O ₂	90	37064-20-3	1 148.729	16.25	0.29	ND	ND
15	苯甲醛	C ₇ H ₆ O	99	00100-52-7	1 166.264	16.80	ND	0.33	2.23
16	5-甲基呋喃醛	C ₆ H ₆ O ₂	99	00620-02-0	1 182.404	17.31	ND	7.79	0.60
17	丙酸2-甲基丁酯	C ₈ H ₁₆ O ₂	93	02438-20-2	1 216.582	18.35	0.3	ND	ND
18	甲基庚烯酮	C ₈ H ₁₄ O ₂	88	00110-93-0	1 251.249	19.38	0.79	0.42	0.23
19	6-甲基-5-庚烯-2-醇	C ₈ H ₁₆ O	86	01569-60-4	1 268.742	19.90	1.06	ND	ND
20	丁酸丁酯	C ₈ H ₁₆ O ₂	90	00109-21-7	1 277.104	20.15	0.33	ND	0.05
21	乙酸己酯	C ₈ H ₁₆ O ₂	90	00142-92-7	1 321.743	21.44	1.38	0.32	3.42
22	正己酸	C ₆ H ₁₂ O ₂	90	00142-62-1	1 323.289	21.49	ND	ND	8.38

续表

序号	化合物	化学式	匹配度/ %	CAS号	保留指数	保留时间/ min	相对含量/%		
							啤酒糟苹果汁	啤酒糟苹果酒	啤酒糟苹果醋
23	2-乙基己醇	C ₈ H ₁₈ O	96	00104-76-7	1 346.532	22.47	ND	ND	0.31
24	苯乙醛	C ₈ H ₈ O	98	00122-78-1	1 377.815	23.02	ND	0.32	1.66
25	2-甲基丁酸丁酯	C ₉ H ₁₈ O ₂	95	15706-73-7	1 387.264	23.29	0.72	ND	ND
26	愈创木酚	C ₇ H ₈ O ₂	89	00090-05-1	1 488.930	26.07	ND	ND	0.35
27	庚酸	C ₇ H ₁₄ O ₂	86	00111-14-8	1 291.367	26.73	ND	ND	3.04
28	壬醛	C ₉ H ₁₈ O	91	00124-19-6	1 530.562	27.13	0.78	0.45	0.20
29	苯乙醇	C ₈ H ₁₀ O	99	00060-12-8	1 551.410	27.65	ND	24.64	8.14
30	烯丙基甲基硫醚	C ₄ H ₈ S	89	10152-76-8	1 576.325	28.32	ND	ND	0.19
31	2-甲基丁酸戊酯	C ₁₀ H ₂₀ O ₂	86	68039-26-9	1 614.772	29.21	0.08	ND	ND
32	4-乙基苯酚	C ₈ H ₁₀ O	96	00123-07-9	1 690.481	30.97	ND	ND	1.28
33	辛酸	C ₈ H ₁₆ O ₂	94	00124-07-2	1 727.969	31.99	ND	1.49	8.92
34	3-羟基-4-甲氧基甲苯	C ₈ H ₁₀ O ₂	95	01195-09-1	1 735.380	32.01	ND	ND	0.56
35	己酸丁酯	C ₁₀ H ₂₀ O ₂	96	00626-82-4	1 739.758	32.12	0.33	ND	ND
36	癸醛	C ₁₀ H ₂₀ O	98	00112-31-2	1 769.374	32.80	0.86	0.38	0.12
37	异戊酸己酯	C ₁₁ H ₂₂ O ₂	96	10032-15-2	1 846.987	34.47	0.64	ND	ND
38	乙酸苯乙酯	C ₁₀ H ₁₂ O ₂	99	00103-45-7	1 891.762	35.41	ND	0.22	5.60
39	顺式异丁香酚	C ₁₀ H ₁₂ O ₂	84	05912-86-7	2 229.477	40.59	ND	ND	0.06
40	正癸酸	C ₁₀ H ₂₀ O ₂	85	00334-48-5	2 275.671	41.36	ND	ND	5.24
41	己酸己酯	C ₁₂ H ₂₄ O ₂	88	06378-65-0	2 304.908	41.84	0.13	ND	ND
42	香叶基丙酮	C ₁₃ H ₂₂ O	90	03796-70-1	2 447.564	44.23	ND	ND	0.09
43	2,6-二叔丁基苯醌	C ₁₄ H ₂₀ O ₂	95	00719-22-2	2 473.100	44.66	0.32	0.24	0.49
44	α-法呢烯	C ₁₅ H ₂₄	97	00502-61-4	2 556.022	46.03	0.75	ND	ND
45	2,6-二叔丁基对甲酚	C ₁₅ H ₂₄ O	96	00128-37-0	2 564.411	46.17	0.79	ND	ND
46	月桂酸乙酯	C ₁₄ H ₂₈ O ₂	87	00106-33-2	2 703.875	48.51	ND	0.09	ND
47	水杨酸-2-乙基己基酯	C ₁₅ H ₂₂ O ₃	84	00118-60-5	3 020.750	53.80	ND	0.06	ND
48	金合欢基乙醛	C ₁₇ H ₂₈ O	86	66408-55-7	3 063.033	54.51	ND	0.07	ND
49	邻苯二甲酸二异丁酯	C ₁₆ H ₂₂ O ₄	90	00084-69-5	3 102.627	55.16	0.03	0.05	0.12
50	棕榈酸乙酯	C ₁₈ H ₃₆ O ₂	96	00628-97-7	3 256.928	57.75	ND	0.07	0.17

注：“ND”表示未检出。

由图1及表1可知,啤酒糟苹果醋发酵过程中共鉴定出50种挥发性香气成分,其中包括酯类16种、醇类8种、醛类8种、酸类7种、酚类4种、其他4种、酮类2种、醚类1种。果汁中检测出12种挥发性物质,主要包括2-己烯醛、*DL*-薄荷醇、乙酸己酯、2-甲基丁基乙酸酯、6-甲基-5-庚烯-2-醇,相对含量最高的是2-己烯醛(12.36%),其中2-己烯醛、*DL*-薄荷醇、乙酸己酯只在果汁中检测到,可作为它的特征化合物。果酒中检测出15种挥发性物质,主要包括苯乙醇、异戊醇、5-甲基呋喃醛、2-甲基丁酸、2-乙酰基呋喃,相对含量最高的是苯乙醇(24.64%),是果酒的主要呈香物质。果醋中检测出24种挥发性物质,主要包括糠醛、辛酸、正己酸、苯乙醇、乙酸异戊酯、2-甲基丁醇、丁酸、庚酸,相对含量最高的是糠醛(10.19%),可用来评价果醋发酵时间,丁酸、庚酸、4-乙基苯酚并未在果汁和果酒中检测到,可作为果醋的特征物质。

醇类在果醋中含量相对较高,包括异戊醇、2-甲基丁醇、2,3-丁二醇、正己醇、6-甲基-5-庚烯-2-醇、2-乙基己醇、苯乙醇,且检测到的大部分是碳原子数>6的高级醇。其中一部分是在果酒发酵过程中酵母菌在磷酸-戊糖途径产生的,另一部分是发酵中氨基酸在转氨酶作用下生成酮酸,经一系列转化生成的高级醇^[27],作为发酵过程中的底物,苯乙醇含量最高是24.64%,到最后发酵成果醋含量下降至8.14%。苯乙醇有一定的杀菌作用,香味独特,具有玫瑰香、紫罗兰香、茉莉花香等,给人带来愉悦的感觉^[28]。

酯类是乙酰辅酶A与氨基酸或碳水化合物降解生成的高级醇的反应产物^[29],主要包括乙酸酯类、乙酯类、丁酯类和其他酯类,是果醋的特征香气成分。其中乙酸异戊酯在果醋里的最终含量为7.21%,它也是啤酒中的香味物质,出现在啤酒糟果醋中,对果醋增添别样的香气。在发酵后

期,2-甲基丁基乙酸酯、2-甲基丁酸丁酯、己酸丁酯、异戊酸己酯等未检出,可能是由于在发酵过程中因挥发含量太低未能检出,这与邓娜娜等^[30]在桑椹果醋、张强等^[31]在红树莓果醋未检测出己酸丁酯一致。

酸类是果醋的主要呈味物质,对果醋的风味有直接影响,其中辛酸和癸酸在果醋中增添水果香味和花香,低浓度的酸类可为果醋赋予清淡的香味,但过量又会表现出腐败的酸臭味^[32],对果醋的品质产生消极的影响,发酵结束后辛酸和癸酸的含量分别下降至8.92%和5.24%,使得果醋香气清淡,符合果醋的特征。

此外,还检测到8种醛类,在啤酒糟苹果汁阶段独有的是2-己烯醛,有浓郁的新鲜水果和绿叶清香气味^[26],在果酒和果醋阶段未检测到,可能是在发酵过程转化成其他物质。果酒和果醋阶段含量较高的有糠醛和苯甲醛,糠醛的含量从果酒阶段的2.4%,上升到果醋阶段的10.19%,CAMARAJ S等^[33]在研究Madeira葡萄酒过程中发现糠醛浓度和酒的酿造时间有良好的相关性,认为糠醛可以作为酒的陈酿时间指示剂。苯甲醛可能来自果酒阶段醇的进一步氧化,最终果醋中苯甲醛的含量为2.23%,虽然相对含量少,但对啤酒糟果醋的风味形成仍有一定的影响。

除醇类、酯类、酸类、醛类这些主要化合物外,还检测到一些其他的香气成分,它们的相对含量都比较低,对啤酒糟苹果醋的香气特性影响不是很大。

2.2 啤酒糟苹果醋发酵过程中体外抗氧化特性分析

2.2.1 DPPH自由基的清除能力

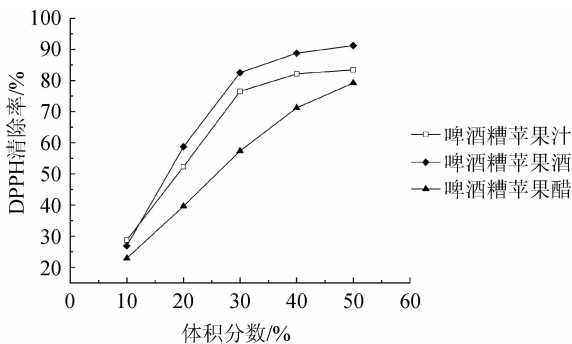


图2 啤酒糟苹果汁、苹果酒及苹果醋对DPPH自由基的清除作用
Fig. 2 Scavenging effects of apple juice, apple cider and cider vinegar with brewer's spent grains on DPPH free radical

由图2可知,啤酒糟苹果汁、苹果酒、苹果醋都具有较强的DPPH自由基清除能力,随着体积分数的增加而增加。在相同体积分数下,其中啤酒糟苹果汁和苹果酒的清除能力趋势相似,在体积分数为20%时,二者清除率都在50%以上,体积分数达到50%时,对DPPH自由基的清除能力趋于稳定,啤酒糟苹果酒对DPPH自由基的清除率达到91.25%,而啤酒糟苹果汁对DPPH自由基的清除率也达到83.42%,啤

酒糟苹果醋的清除效果也比较好的,在最大试验浓度时清除率达到79.22%,与啤酒糟苹果汁DPPH自由基清除率相差不多,对DPPH的清除率顺序为啤酒糟苹果酒>啤酒糟苹果汁>啤酒糟苹果醋。孙强伟等^[34]研究啤酒糟挥发油对DPPH自由基的清除作用明显,这与薛淑琴^[22]对苹果醋的研究结果相一致,其原因可能与果醋里的多酚和黄酮等抗氧化活性物质含量有关。

2.2.2 Fe³⁺还原能力

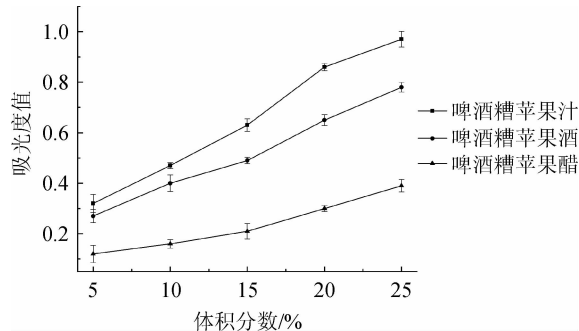


图3 啤酒糟苹果汁、苹果酒及苹果醋Fe³⁺还原能力
Fig. 3 Fe³⁺ reducing capacity of apple juice, apple cider and cider vinegar with brewer's spent grains

由图3可知,三个阶段都具有较强的还原能力,各曲线呈上升趋势,啤酒糟苹果醋的还原能力明显比啤酒糟苹果汁、果酒低,可能是由于在果酒发酵阶段产生大量还原性物质,发酵成果醋后,一部分活性物质在长时间发酵后失活,使得果醋的还原能力有所下降,Fe³⁺还原能力由强到弱依次是啤酒糟苹果汁>啤酒糟苹果酒>啤酒糟苹果醋。

3 结论

本实验对啤酒糟苹果醋发酵过程中挥发性香气成分进行分析,共检出50种化合物,其中酯类16种、醇类8种、醛类8种、酸类7种、酚类4种、其他4种、酮类2种及醚类1种。果汁中检测出12种挥发性物质,其中2-己烯醛、DL-薄荷醇、乙酸己酯只在果汁中检测到,可作为它的特征化合物。果酒中检测出15种挥发性物质,相对含量最高的是苯乙醇(24.64%),是果酒的主要呈香物质。果醋中检测出24种挥发性物质,丁酸、庚酸、4-乙基苯酚并未在果汁和果酒中检测到,可作为果醋的特征物质。这些物质在不同阶段都有着不同的贡献,其中苯乙醇、乙酸异戊酯、2-己烯醛、糠醛共同作用形成了果酒、果醋特有的风味和口感。抗氧化活性试验结果表明,DPPH自由基的清除率顺序为啤酒糟苹果酒>啤酒糟苹果汁>啤酒糟苹果醋,Fe³⁺还原能力顺序为啤酒糟苹果汁>啤酒糟苹果酒>啤酒糟苹果醋。

参考文献:

- [1] TANG D S, YIN G M, HE Y Z, et al. Recovery of protein from brewer's spent grain by ultrafiltration[J]. *Biochem Eng J*, 2009, 48(1): 1-5.
- [2] 吴会丽. 啤酒糟深加工利用的研究[D]. 北京:北京化工大学, 2007.

- [3] 蔡国林, 张麟, 陆健. 利用啤酒糟制备高品质饲料蛋白[J]. 食品与发酵工业, 2015, 41 (2): 89-94.
- [4] HOLLISME, PATERT, SULZBERGERS, et al. Improvements of in situ degradability of grass hay, wet brewer's grains, and soybean meal with addition of clay in the diet of Holstein cows[J]. *Animal Feed Sci Technol*, 2020, 259: 2-4.
- [5] 郭苏晓, 王亚斌, 黄春梅, 等. 啤酒糟发酵饲料对梅花猪的饲喂效果分析[J]. 饲料工业, 2018, 39 (2): 43-45.
- [6] 许思杰. 奶牛饲喂啤酒糟相关技术及效益初探[J]. 浙江畜牧兽医, 2019, 44 (6): 28-29.
- [7] 王森, 段亚楠, 孙申义, 等. 苹果连作土壤加入酒糟可减轻连作障碍[J]. 园艺学报, 2017, 44 (6): 1157-1166.
- [8] 叶春苗. 啤酒糟栽培北虫草的培养基配方研究[J]. 辽宁师专学报(自然科学版), 2016, 18 (1): 97-99.
- [9] CHAMORRO J A R, ROMERO I, JUAN C L, et al. Brewer's spent grain as a source of renewable fuel through optimized dilute acid pretreatment[J]. *Renew Energ*, 2020, 148: 81-90.
- [10] 熊霞, 施国中, 李淑兰, 等. 啤酒糟产沼气潜力试验研究[J]. 中国沼气, 2017, 35 (4): 33-35.
- [11] 郭萌萌, 赵建德, 杜金华, 等. 啤酒糟在国内外食品加工中的利用现状[J]. 中国酿造, 2013, 32 (9): 24-27.
- [12] 邹正, 陈力力, 王雅君, 等. 啤酒糟发酵应用[J]. 中国酿造, 2011, 30 (10): 20-23.
- [13] 刘军. 酱油酿造中鲜啤酒糟利用的研究[J]. 中国酿造, 2005, 24 (9): 31-33.
- [14] 李爽, 赵康云, 王丹, 等. 不同添加量啤酒糟对韧性饼干在贮存过程中品质的影响[J]. 吉林医药学院学报, 2019, 40 (4): 253-256.
- [15] 郭萌萌, 耿赞, 郝夕祥, 等. 啤酒糟-玉米膨化食品的双螺杆挤压工艺与配方[J]. 食品与发酵工业, 2010, 36 (4): 92-95.
- [16] FERREIRA A M, MARTINS J, CARVALHO L H, et al. Biosourced disposable trays made of brewer's spent grain and potato starch[J]. *Polymers*, 2019, 11(5): 1-14.
- [17] 王然. 啤酒糟酸奶的研制[J]. 中国酿造, 2018, 37 (12): 204-207.
- [18] LIU G P, ZHU F T, ZHAO B, et al. Optimization of acetic acid fermentation process of apple cider vinegar[J]. *Asian Agr Res*, 2020, 12(2): 41-46.
- [19] 李曦, 陈倩, 唐伟, 等. 苹果醋饮料中的有机酸分析[J]. 食品与发酵工业, 2017, 43 (2): 220-225.
- [20] 张霁红, 张永茂, 康三江, 等. 我国苹果醋产业现状、存在问题及发展趋势[J]. 食品研究与开发, 2014, 35 (06): 115-118.
- [21] BOFFOE F, TAVARES L A, FERREIRA M C, et al. Classification of Brazilian vinegars according to their ¹H NMR spectra by pattern recognition analysis[J]. *LWT-Food Sci Technol*, 2009, 42(9): 1455-1460.
- [22] 薛淑琴. 适度发酵结合冷冻浓缩对苹果醋品质及抗氧化性的研究[D]. 南昌: 南昌大学, 2017.
- [23] 邢连华, 于璐, 魏泉增, 等. 清代醋缸酿造陈醋的香味物质的比较研究[J]. 中国酿造, 2013, 32 (9): 32-37.
- [24] KUSZNIEREWICZ B, PIEKARSKA A, MRUGALSKA B, et al. Phenolic composition and antioxidant properties of Polish blue-berried honeysuckle genotypes by HPLC-DAD-MS, HPLC postcolumn derivatization with ABTS or FC, and TLC with DPPH visualization[J]. *J Agr Food Chem*, 2012, 60(7): 1755-1763.
- [25] 叶新红. 不同处理方法对葡萄汁中多酚类物质溶出效果及抗氧化活性影响的研究[D]. 乌鲁木齐: 新疆农业大学, 2009.
- [26] WANG X, XIE K, ZHUANG H, et al. Volatile flavor compounds, total polyphenolic contents and antioxidant activities of a China ginkgo wine[J]. *Food Chem*, 2015, 182(9): 41-46.
- [27] MENG J F, XU T F, SONG C Z, et al. Melatonin treatment of pre-veraison grape berries to increase size and synchronicity of berries and modify wine aroma components[J]. *Food Chem*, 2015, 185(185): 127-134.
- [28] 王家利, 辛秀兰, 陈亮, 等. 气相色谱-质谱法分析比较不同酵母发酵红树莓果酒的香气成分[J]. 食品科学, 2014, 35 (6): 107-112.
- [29] PERESTRELO R, FERNANDES A, ALBUQUERQUE F F, et al. Analytical characterization of the aroma of Tinta Negra Mole red wine: Identification of the main odorants compounds[J]. *Anal Chim Acta*, 2005, 563(1): 154-164.
- [30] 邓娜娜, 马永昆, 张龙, 等. 不同杀菌处理桑椹果醋香气质量的主成分分析[J]. 食品与发酵工业, 2014, 40 (4): 172-177.
- [31] 张强, 辛秀兰, 杨富民, 等. 主成分分析法评价红树莓果醋的相对气味活度值[J]. 现代食品科技, 2015, 31 (11): 332-338.
- [32] 孙宝国. 食用调香术[M]. 第二版. 北京: 化学工业出版社, 2010: 178-179.
- [33] CAMARAJ S, ALVES M A, MARQUES J C. Changes in volatile composition of Madeira wines during their oxidative ageing[J]. *Anal Chim Acta*, 2005, 563(1): 188-197.
- [34] 孙强伟, 胡春芹, 齐应才, 等. 啤酒糟挥发油化学成分的 GC-MS 分析及对 DPPH 自由基的清除作用[J]. 食品工业科技, 2014, 35 (1): 49-52.