

啤酒酿造用水的残余碱度及影响

高欣 万莉 崔汉斌 湖北轻工职业技术学院, 湖北武汉 430070

作者简介: 高欣, 男, 湖北安陆人, 大学本科, 学士, 讲师, 研究方向: 啤酒酿造技术及微生物管理;

万莉, 女, 湖北黄陂人, 大学本科, 学士, 实验师, 研究方向: 啤酒酿造工艺及理化检测

崔汉斌, 男, 湖北武汉, 大学本科, 学士, 实验师, 研究方向: 啤酒酿造工艺

摘要: 针对不同的啤酒种类, 啤酒酿造用水的水质要求也有所区别, 以满足其不同的口味需求和酒体。在酿造用水的质量指标中, 残余碱度为最关键性的评价指标, 残余碱度如何计算? 不同类型啤酒的酿造用水要求是什么? 如何从酿造师的角度进行水质分析评价? 本文将按数据处理和水质评价步骤逐一阐述。

关键词: 啤酒酿造用水; 残余碱度; 水质评价

随着生活水平的提高, 消费者对啤酒口味和质量的要求也越来越高, 个性化和优质化已经成为潮流。曾为流品种的大众消费型淡爽 lager 市场份额逐步萎缩, 而各种风格的工坊(精酿)啤酒 Craft Beer 风起云涌, 并逐渐为消费者特别是年轻人所喜爱接受。针对这些不同种类和风格的啤酒, 酿造用水的水质该如何控制? 是千篇一律用同一种水质还是需要分品种适当调节? 要确认这些, 首先要能正确计算酿造用水的残余碱度。

1 啤酒酿造用水残余碱度的计算

1.1 EDTA 法测定出总硬度、钙镁硬度 (CaCO₃, mg/L)

硬度除用碳酸钙 mg/L 表示外, 还可用德国度°dH 表示, 其相互换算方法见下表:

表 1: 不同硬度单位的换算

硬度单位	mmol/L	德国度°dH	碳酸钙, mg/L
mmol/L	1	5.6	100
德国度°dH	0.1785	1	17.85
碳酸钙 mg/L	0.01	0.056	1

比如总硬度 = 14.8°dH, 钙硬度 = 10.6°dH, 镁硬度 = 总硬度 - 钙硬度, 则镁硬度 = 4.2°dH。

1.2 测定水的 M 值并计算总碱度

在实际生产中, 水质化验员用准确浓度的盐酸滴定, 可以分别测出水的 M 值和总碱度:

1) 测定 M 值: 取 100ml 水样, 用 0.1000mol/L 的标准盐酸滴定, 使用甲基橙做指示剂, 达到滴定终点时消耗的盐酸体积的毫升数 (非标准盐酸则相应进行浓度的换算, 折算成标准盐酸对应所消耗的体积毫升数, C1mol/L 浓度 * V1 体积 ml = 0.1000 * M 值)。

2) 测定总碱度: 水中所有呈碱性离子的总和, 即碳酸根离子、碳酸氢根离子或氢氧根离子, 用硬度单位表示其浓度即为: 总碱度 GA = M 值 × 2.8°dH

比如 M 值 = 5.07, 则总碱度 = 14.2°dH

1.3 酿造用水残余碱度的计算

由于水中的钙镁离子在投料后会和麦芽组分中的磷酸氢盐发生化学反应而生成磷酸二氢盐, 使碱式盐转化为酸式盐, 使料水混合物体系的 PH 降低, 同时水中的



钙镁离子也会和麦芽组分中呈酸性的蛋白质及乳酸盐反应而增酸；

而水中总碱度对应的碱性离子（以碳酸氢根离子为主）却会消耗料水混合物体系中的氢离子，使体系 pH 有升高的趋势。

而这两大类离子却同时存在于投料水中。酿造专家库尔巴哈（Kölbach）经过大量的实验总结，发现约每 3.5mmol 钙离子的增酸作用刚好能够抵消 1mmol 碳酸氢根或氢氧根离子的降酸作用（此处可简单理解为 3.5 个钙离子增酸作用抵消一个碳酸氢根离子降酸作用），而镁离子的增酸作用约为钙离子的一半，从而归纳出了残余碱度的计算公式，以衡量水中钙镁离子增酸和碱性离子降酸对料水混合物 pH 的影响及其变化趋势，指导工艺控制者提前决定是否有必要对酿造用水进行相应处理。

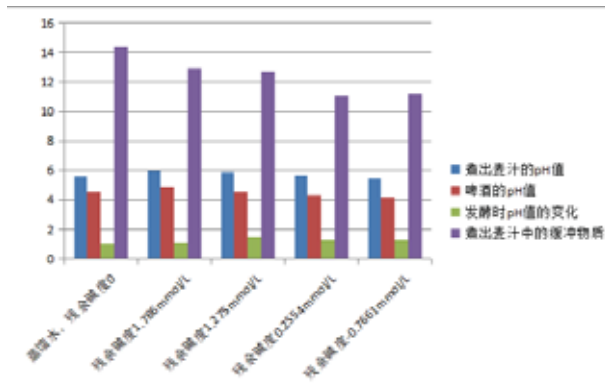
$$\text{残余碱度} = \text{总碱度} - (\text{钙硬度} + 1/2 \text{ 镁硬度}) / 3.5$$

上述示例中，知道了总碱度、钙硬度、镁硬度，因此可计算出残余碱度。

$$\text{残余碱度 RA} = 14.2 - (10.6 + 1/2 * 4.2) / 3.5 = 10.6^\circ \text{ dH}$$

2 酿造用水残余碱度与啤酒生产过程的 pH

表 2：不同残余碱度的酿造用水对啤酒生产 pH 的影响

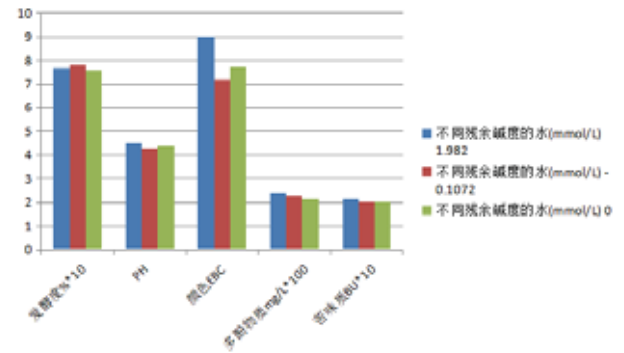


残余碱度为 10°dH 的水可使醪液和麦汁的 pH 值升高约 0.3；残余碱度为 -10°dH 的水可使醪液和麦汁的

pH 值下降约 0.3，相应啤酒的 pH 值就变化 0.1。和使用蒸馏水相比，其他水质导致最终缓冲物质的量发生了强烈的变化。

注：1mmol/L 相当于 5.6°dH，德国度属于浓度单位，以°dH 符号表示。

表 3：不同残余碱度的酿造用水对成品啤酒品质影响的比较



结论：适当偏低的残余碱度，生产的啤酒 pH 更低、颜色更浅、发酵度更高。

表 4：相同残余碱度的水可对应不同组分的酿造用水水质

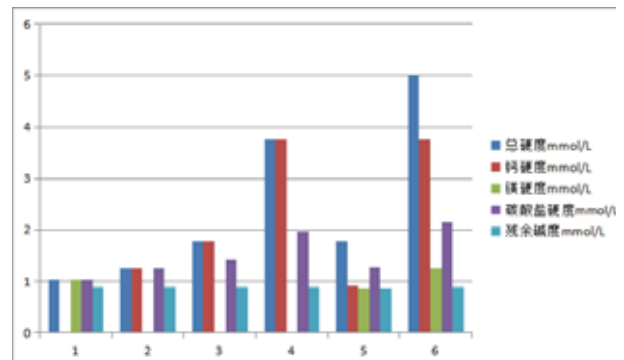
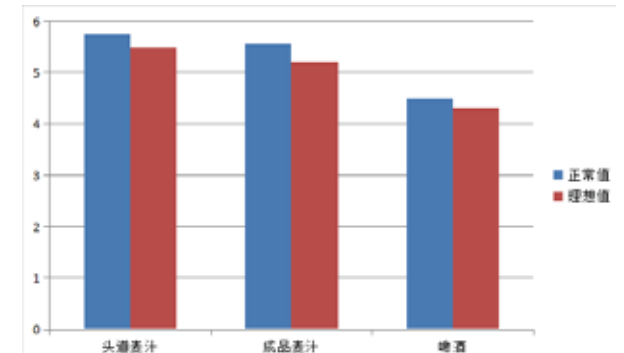
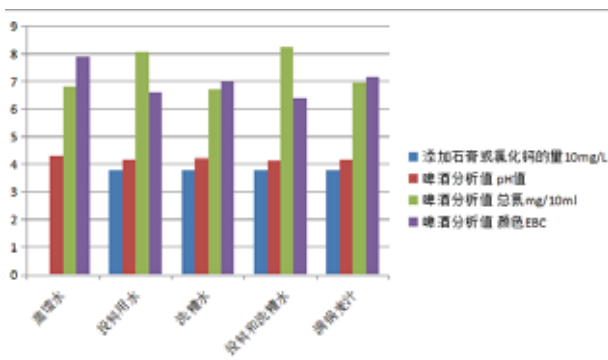


表 5：由麦汁到啤酒的 pH 值变化趋势



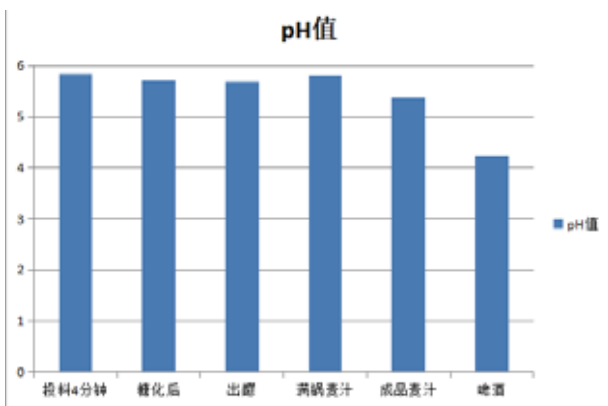
结论：糖化时醪液的 pH 最佳控制应在 5.4-5.6 之间，实际生产中为达到此目的，需人为往投料水中添加适量的石膏或氯化钙，以趋近于理想值。

表 6：不同时刻添加石膏或氯化钙对生产影响效果比较：



由此表可以看出，在糖化投料用水或酿造用水中，添加石膏或氯化钙改善残余碱度后，制成的啤酒含有较多的氮，颜色也较浅。

表 7：麦汁制备过程中 pH 值的变化（用蒸馏水投料）



结论：醪液中缓冲物质的量对生产非常重要，糖化期间醪液的 pH 在缓冲物质的作用下会保持相对的稳定，而这有利于糖化时五大类酶的综合作用效果。在糖化投料用水或酿造用水中添加石膏或氯化钙改善残余碱度时，CaSO₄ 或 CaCl₂ 和醪液中磷酸盐缓冲物质的增酸反应如果过于强烈会沉淀大量的磷酸盐缓冲物质而导致体系中缓冲物质的量不足，从而最终会减弱醪液、麦汁、发酵液及啤酒的缓冲能力，影响其

pH，进而影响整个啤酒生产过程。酿造用水中石膏或氯化钙添加的最大限量一般为 15~20g CaSO₄ 或 CaCl₂/hl 水。

3 高残余碱度酿造用水对生产的不利影响

3.1 影响醪液、麦汁及啤酒的 pH

3.2 消耗体系中的缓冲物质

HPO₄²⁻ 和 H₂PO₄⁻ 以及乳酸盐等是醪液、麦汁、发酵液中主要的缓冲物质。钙镁离子增酸作用消耗大量的 HPO₄²⁻，而碱性离子的降酸作用则消耗大量的 H₂PO₄⁻，缓冲物质被大量消耗则体系的 pH 值很容易发生变化，不能保持相对稳定，进而导致糖化和发酵过程的一系列不利影响。

3.3 影响醪液中酶的分解

麦芽中的酶分解底物需要一个适当的最佳作用 pH 条件，在 5.2 ~ 5.8 的范围内，对于各种不同的反应，pH 值的最佳范围也不相同，例如糖化作用的最佳 pH 为 5.4 ~ 5.6，高残余碱度的投料水会导致投料后醪液 pH 值过高，从而影响各种酶的分解效果。

α-淀粉酶分解效果不好，会导致糖化时间延长；β-淀粉酶分解效果不好则导致成品麦汁可发酵性糖含量减少，成品啤酒发酵度低；β-葡聚糖酶分解不好则麦汁和啤酒过滤困难，酒液清亮度不达标；内肽酶受抑制则使可溶性高分子氮分解为氨基酸的过程变得非常缓慢；当 pH 值高于 6 ~ 6.2 时，氨肽酶和二肽酶几乎没有活性；磷酸酯酶受抑制，仅分解少量的有机磷酸盐（肌醇六磷酸钙镁），释放出少量的无机磷酸盐缓冲物质，再加上增酸、降酸导致的磷酸盐沉淀，麦汁中磷酸盐含量会明显减少，而致使缓冲能力降低。一旦缓冲作用强烈减弱，体系的 pH 就很容易发生变化，不能保持相对稳定，最终酶的作用效果差。

单独地评估水中离子和麦芽组分反应后增酸降酸作用的影响，因酶最佳作用 pH 值的限制，降酸作用对应的

碳酸氢根等碱性离子对糖化过程的不利影响是我们所不期望的。

因受麦芽组分中呈酸性的类黑素的中和作用影响,使用 pH 在 6-7.5 的投料水,正常情况下投料后醪液的 pH 值总是能保持在酸性范围内,但并没达到我们期望的 pH 条件,酿造用水的处理目的之一是降低水中碱性离子的负面影响,即减少水中降酸离子的含量,使投料后醪液的 pH 达标。

对于实际生产来说,把醪液的 pH 值调节到 5.5 左右,这对所有的生产过程都是有利的。要达到这要求,不单单靠减少酿造用水中的碳酸盐来实现,还可以采用其他方法,如外加酸麦芽、酸、进行生物酸化或加入非碳酸盐硬度石膏或氯化钙等。

3.4 影响糖化收得率

一定范围内醪液的 pH 值下降 0.1 个单位则可使糖化收得率上升 0.2 ~ 0.3%,高残余碱度的水投料后由于酶作用的抑制可导致收得率降低约 2 ~ 3%,其中一部分归因于较高的麦汁黏度,对大生产而言,它将带来明显的成本节约。

3.5 影响麦汁的组成

高残余碱度的投料用水和洗槽用水会导致糖化及洗槽时麦皮中经制麦过程氧化聚合的高分子多酚及酚酸大量溶出,使成品啤酒色度加深,口味粗糙涩口,这一点对于浅色啤酒非常不利。同时,受不利 pH 条件的影响蛋白酶分解效果差则麦汁中低分子氮 FAN 含量过少,高中低分子氮比例达不到期望的 25%: 15%: 60% 比例;β-葡聚糖酶分解不好则麦汁中 β-葡聚糖酶含量过高;淀粉酶分解不好则麦汁组成中可发酵性糖:不可发酵性糖不利不当。

此外,麦汁中高分子氮的 P.I 等电点在 pH5.2 左右,过高的满锅麦汁 pH 值会使煮沸时高分子氮的凝聚效果差,定

型麦汁清亮度不好并最终影响啤酒的非生物稳定性。

3.6 影响酒花苦味物质的溶出和异构

高残余碱度的水导致定型麦汁 pH 偏高,虽有利于酒花 a-酸的异构化作用,但受高 pH 的不利影响,麦皮多酚及酒花多酚溶出增加并发生强烈的氧化聚合,导致成品啤酒差的苦味质量。

3.7 影响发酵进程

高残余碱度的水导致酶分解效果差进而影响麦汁组成,低 a-氨基酸含量的麦汁会使酵母缺乏营养繁殖不够,酵母峰值少,麦汁起发慢,酵母代谢副产物多,双乙酰峰值高。因酵母不能及时起发,缺乏竞争性抑制作用,容易感染其他细菌。高黏度的麦汁往往浊度也较高,固形物含量多,易粘污酵母,影响酵母对营养物质的吸收及代谢,甚至导致酵母早期沉降。若糖化时磷酸酯酶分解不好,麦汁中磷酸盐缓冲物质缺乏或不足,发酵过程 pH 降低速度会过快,同样也会导致酵母过快沉降,表现为发酵降糖慢或不降糖,发酵提前终止,车间发酵度偏低。

4 不同类型啤酒酿造用水残余碱度的控制要求

表 7: 不同类型啤酒酿造用水残余碱度的控制要求

-0.893mmol/L~0.357mmol/L 钙离子 (浅色啤酒 -5~2° dH)	0~0.893mmol/L 钙离子 (深色啤酒 0~5° dH)	>0.893mmol/L, 且适当偏高的残余碱度更有利 (黑啤酒 5~10° dH)
Pale lager 浅色拉格,高二氧化碳,清爽新鲜		
Blonde Ale 金色艾尔,轻微麦芽风味和低至中等酒花苦味	Amber ale 琥珀艾尔,麦芽和酒花苦味的平衡	Porter 波特,显著的巧克力和轻微的烘烤香味
Hefeweizen 含酵母小麦啤酒,混浊的外观和突出的酵母风味	Irish Red ale 爱尔兰红色艾尔,爱尔兰红艾尔突出焦糖麦芽的甜味	Stout 世涛,坚果味,烤饼干味及轻微焦苦味



Pale ale 浅色艾 尔, 辛辣香料味, 泥 土芬芳或芳香风味	Brown ale 棕色艾 尔, 黑麦芽风味 (焦香和太妃糖)	
IPA 印度浅色艾 尔, 从始至终突出 显著的酒花风味		

深色麦芽比浅色麦芽的溶解度要高, 由它制成的麦汁具有较低的 pH, 此种麦汁中呈酸性的类黑素能够抵消水中高的残余碱度(如慕尼黑深色啤酒水的残余碱度为 10° dH)。使用硬水生产深色啤酒被认为是理想的, 因为使用深色麦芽会产生强烈的麦芽香气。通过大量酚类物质的溶出, 会使深色啤酒保持强烈的整体感, 有利于口味的醇厚, 但考虑到酶的实际作用, 一般仍要求残余碱度小于 5° dH (0~0.893mmol/L)。根据水的质量进行合理的麦芽配料, 使用低残余碱度的水也能生产出具有典型性的深色啤酒。

库尔巴哈认为, 当水的残余碱度为 5° dH 时, 作为生产浅色啤酒的酿造用水可以不再进一步降低。但随着时间的推移, 人们对啤酒的质量要求特别是 pils 啤酒的要求进一步提高了, 因而, 要求其酿造用水的残留碱度不超过 2° dH (0~0.893mmol/L~0.357mmol/L), 甚至使残余碱度为负值, 则更为有利。

5 总结

如上所述, 在满足生活饮用水的基础上, 残余碱度为酿造用水最重要的质量指标。正确地测定并计算酿造用水的残余碱度, 对生产控制过程和工艺参数的制定具有重要的意义。残余碱度不达标, 投料后醪液的 pH 达不到工艺期望值, 则不利于糖化时酶的分解和作用, 导致后续生产的麦汁组成、糖化收得率、麦汁起发速度及啤酒的可滤性及风味、稳定性等都受影响。■

参考文献

- [1] 田德雨, 王家林. 糖化用水的碱度和剩余碱度对于糖化醪 pH 的影响及调整 [J]. 中外酒业, 2021(05):28-33.
- [2] 熊大明. 关于提高啤酒酿造水质的研究 [J]. 中外酒业·啤酒科技, 2020(09):21-24.
- [3] Lenka Punčochářová, Jaromír Pořízka, Pavel Diviš, Václav Štursa. Study of the influence of brewing water on selected analytes in beer [J]. Potravinarstvo, 2019, 13(1)
- [4] 王梓, 李泉林, 李风英. 浅谈啤酒酿造用水指标及其与啤酒的关系 [J]. 中外酒业·啤酒科技, 2019(03):40-44.
- [5] Cephas Azubire Atooh, Elias N. K. Sowley. Effect of Heavy Metals in Brewery Water Sources and Pito Brewed from Them in Tamale Metropolis and Tolon District, Ghana [J]. Journal of Scientific Research and Reports, 2018:1-10.
- [6] Brewing Chemistry; Findings from West Chester University in Brewing Chemistry Reported (Influence of Strike Water Alkalinity and Hardness on Mash pH) [J]. Chemicals & Chemistry, 2015
- [7] High quality water leads to brewing a better beer [J]. Filtration and Separation, 2015, 52(3):22-23.
- [8] 林海波, 胡晓宇, 徐逸, 施清海, 刘榴. 酿造用水水质对麦汁 pH 值的影响及控制 [J]. 啤酒科技, 2013(02):22-24.
- [9] 李岩, 李娜. 麦汁中主要无机离子的组成及其来源 [J]. 啤酒科技, 2013(01):44-47+43.
- [10] 王欢. 浅谈酿造用水对啤酒酿造的影响 [J]. 生物技术世界, 2012, 10(09):22.
- [11] 刘兵. 谈酿造用水对啤酒酿造的影响 [J]. 啤酒科技, 2008(10):40-41.
- [12] Ludwig Narziss, Die Technologie der W ü rzerebereitung: P40-45, ISBN 7-5019-1089 8/TS.0740, Ferdinand Enke Verlag Stuttgart, 1985,



