

中国香型啤酒花札一的品质分析和评价

刘玉梅¹,王利平²,高智明³,王健³,刘奎钊¹

(1.新疆大学化学化工学院,新疆 乌鲁木齐 830046;2.江南大学分析测试中心,江苏 无锡 214000;
3.新疆三宝乐农业科技开发有限公司,新疆 乌鲁木齐 830002)

摘要: 采用顶空固相微萃取方法对国产香型啤酒花品种札一的压缩花和液态 CO₂ 浸膏中的挥发性成分进行了分析,并测定了该啤酒花品种的总树脂、软树脂、硬树脂、 α -酸、 β -酸和啤酒花多酚等多项指标,并与国外优质香型花 SAAZ 的各项影响酿造性能的参数进行了比较。结果表明 札一啤酒花具有较低的 α -酸含量(3.40%,w/w),其 β -酸含量在 3.50%(w/w),合葎草酮在 α -酸中所占的比例为 23.92%;挥发性成分中 β -法呢烯的相对含量达到了 11.52%(w/w),在浸膏中的相对含量更高(14.48%); α -香柠檬烯的含量在压缩花和浸膏中分别为 0.90%和 1.56%,与国际优质香型啤酒花的含量指标相符合,表明札一具有优质香型啤酒花的品质,其液态 CO₂ 浸膏基本保持了压缩花的风味特征。

关键词: 啤酒; 札一啤酒花; 风味成分; 固相微萃取

中图分类号:TS262.5;TS261.4;TQ028

文献标识码:B

文章编号:1001-9286(2009)03-0109-04

Analysis and Evaluation on the Quality of Homemade SA-1 Hop

LIU Yu-mei¹, WANG Li-Ping², GAO Zhi-ming³, WANG Jian³ and LIU Kui-fang¹

(1. College of Chemistry and Chemical Engineer of Xinjiang University, Urumqi 830046; 2. Testing & Analysis Center Jiangnan University, Wuxi, Jiangsu 214000; 3. Xinjiang Sapporo Agriculture Science & Technology Development Co. Ltd., Urumqi, Xinjiang 830002, China)

Abstract: The volatile compositions in liquid CO₂ hop extract or compressed hop of homemade SA-1 hop were analyzed by headspace solid-phase micro extraction (SPME). Multiple indexes including total resin, soft resin, hard resin, α -acid, β -acid, and polyphenols in SA-1 hop were measured and then the parameters of SA-1 influencing beer brewing were compared with foreign quality hop SAAZ. The results suggested that SA-1 hop had lower content of α -acid (3.40% w/w), its content of β -acid was 3.50%(w/w) and co-humulone ratio was 23.92% rel. The content of β -farnesene was 11.52% rel for compressed hop and 14.48% for hop extract, and the content of trans- α -bergamotene was 0.90% for compressed hop and 1.56% for hop extract, which was close to that of foreign quality hop. The data showed that SA-1 hop had high quality, and its liquid CO₂ hop extract almost kept the same flavoring characteristics as its compressed hop.

Key words: beer; SA-1 hop; flavoring compositions; headspace solid phase micro-extraction

啤酒花,是荨麻目大麻科葎草属多年生草本植物 *Humulus lupulus L.* 的球果,用于啤酒酿造中赋予啤酒独特的苦味和香味特征,啤酒的质量和风格在很大程度上取决于添加啤酒花的品种和添加工艺^[1~3]。为了提高啤酒的质量、稳定啤酒的风味、弥补由于啤酒的度数低而造成的啤酒口感淡泊等不足,以往很少使用香型啤酒花的国内啤酒厂家也逐渐增加了香型啤酒花的用量,但一般都是以使用进口的优质香型啤酒花 SAAZ 等为主。国产啤酒花主要是以青岛大花为主的苦型花,对香型啤酒花的培育和重视不够。作为国内最大啤酒花产销公司的新疆三宝乐农业科技开发有限公司,非常重视啤酒花的品质和品种的研究,根据新疆特殊的土壤和气候条件,引种了源于世界优质香型品种 SAAZ 的香型啤酒花札一,通过多年的培育和改良,已经将其发展成为一个具有自主知识产权的香型啤酒花品种,并将其不断地在国内啤酒厂家中推广使用。

本文采用顶空固相微萃取结合色谱质谱技术,对国产香型啤酒花札一的压缩花和液态 CO₂ 浸膏中的挥发性成分进行了分析,并测定了样品中的总树脂、软树脂、硬树脂、 α -酸、 β -酸和啤酒花多酚等多项指标,同时与国外的优质香花 SAAZ 的各项参数进行了比较,对札一啤酒花品种的酿造特性进行了合理的评价,为香型啤酒花札一及其浸膏的推广和使用提供了必要的理论依据。

1 材料与方法

1.1 材料

啤酒花:札一压缩啤酒花和液态 CO₂ 啤酒花浸膏样品均由新疆三宝乐农业科技开发有限公司提供。

1.2 仪器设备

1.2.1 液相色谱

Agilent1100 高压液相色谱系统,色谱柱为 HYPER-SILODS-2 C₁₈ 柱,150 mm×4.6 mm,填料粒径 4.5 μ m(大

收稿日期:2009-01-19

作者简介:刘玉梅(1965-),女,新疆乌鲁木齐人,高级工程师,博士,从事天然产物功能因子与分析检测方向研究。

连伊力特科学仪器有限公司);色谱条件:流动相,V(甲醇):V(水)=85:15,H₃PO₄调pH至3.5;流速1.0 mL/min;柱温为室温;检测器波长为314 nm;进样量为10 μL;采用啤酒花浸膏国际标准对照物,峰面积外标法定量^[4]。

1.2.2 GC-MS 联用装置

Finnigan Trace MS 气相色谱-质谱联用仪;色谱柱:PEG20M 毛细管色谱柱,30 m×0.25 mm×0.25 μm;检索谱库:NIST、Wiley;色谱条件:起始柱温35℃,保留时间2 min,以8℃/min速度升温至100℃,然后再以6℃/min的速度升温至230℃,保留6 min,载气He,不分流进样,恒流0.8 mL/min,进样口温度250℃,接口温度250℃;质谱条件:离子源温度200℃,电离方式EI⁺,电子能量70 eV,发射电流200 μA,检测器电压350 V,扫描质量范围33~453 amu。

1.2.3 固相微萃取装置

手动 SPME 进样器,100 μmPDMS 萃取头,美国 SUPELCO 公司产品。

1.3 样品处理

压缩啤酒花,置于-2℃以下密封储藏于冰箱中,使用前取出粉碎。啤酒花浸膏冷藏存放,使用前置于55~60℃的水浴中溶解,混合均匀后备用。

采用静态顶空固相微萃取法分析。取2 g样品放入15 mL顶空瓶中,于50℃的水浴中用已老化至无杂质峰的萃取头吸附30~40 min,然后进行GC-MS分析。

1.4 定量方法

实验中样品的总树脂、软树脂、硬树脂和β-酸组分的含量分析采用重量法,用电导滴定法测定α-酸的铅电导值^[5]。而样品中α-酸和β-酸的含量、合葎草酮以及合蛇麻酮在其中所占的比例的测定采用了HPLC法,并以啤酒花国际标准对照物为标准,采用峰面积外标法来定量。样品中的挥发性成分的分析采用SPME-GC-MS分析,并根据GC图谱,采用峰面积归一化法进行定量^[6]。

2 结果和讨论

2.1 札一压缩啤酒花和液态CO₂浸膏的成分分析

啤酒花品种的优劣主要是从苦味成分、香味成分和储藏性能等几个方面综合评价,札一啤酒花的酿造特性也是从这几个方面来评价的。表1是札一的主要成分的分析结果,并列举了优质香型啤酒花捷克 SAAZ 的文献数据与其对照。

表1分析结果表明,札一啤酒花苦味酸成分及其软、硬树脂含量数据均与 SAAZ 的

数值范围一致或非常接近;札一的CO₂浸膏中各组分的比值与压缩花相一致,更具有不含硬树脂和储藏性能好等优点,唯一的缺陷是浸膏中的多酚含量偏低。

2.2 挥发性成分的分析

传统上分析啤酒花油的方法一般是采用水蒸汽蒸馏将啤酒花中的挥发油先分离出来,然后经溶剂稀释后用GC-MS进行分析,该法不但需要较大的样品数量(一般为100 g左右),而且通常蒸馏时间也在4 h以上,啤酒花中的一些低沸点易挥发的组分可能会相对损失严重。顶空固相微萃取是通过石英纤维头表面涂渍的高分子层对样品中的有机分子进行萃取和预富集,然后在气相色谱中直接热解吸,使样品的预处理过程大为简化,提高了分析速度和检测灵敏度^[8~9]。该方法具有检出限低、相对标准偏差小、线性范围大、而且不使用或使用非常少量的溶剂等特点。

本实验利用顶空固相微萃取法分析札一的压缩啤酒花和其CO₂浸膏,表2是SPME-GC-MS分析压缩啤酒花的结果,同时列出了在札一浸膏中检索出的相同组分的峰面积相对含量。

压缩啤酒花共检索出100个挥发性组分,其中主要是萜烯类碳氢化合物,共有53个组分,占峰面积总量的86.97%;其次是11个酯类化合物,占总面积的6.24%,2个醛类化合物、5个酮类化合物和4个酸类化合物的含量分别为0.53%、2.63%和1.32%,此外,还有占峰面积总量均为1.07%的5个烷烃类化合物和11个醇类化合物,以及总计含量为1.78%的9个包括萜烯氧化物在内的其他化合物。而札一浸膏的测试数据表明,已检索出的103个组分中,尽管萜烯类碳氢化合物只有38个,其所占的峰面积总和却达到了89.45%,而23个酯类化合物所占的峰面积的比例只有3.65%,12个羧酸类化合物所占的比例也达到了3.77%。除此之外,13个醇类化合物、6个酮类化合物、3个烷烃类化合物和包括萜烯氧化物在内的其余8个组分在总峰面积中所占的比例分别为1.28%、0.44%、0.39%和0.92%。札一浸膏中有51

表1 札一压缩花和札一液态CO₂浸膏的组成

成分	压缩花	液态CO ₂ 浸膏	捷克 SAAZ 含量范围 (文献值) ^[7]
总树脂(%)	12.8±0.21	89.96±0.26	13~17
铅电导值(%)	3.7±0.02	33.53±0.3	
β-酸组分(%)	7.1±0.18	43.75±0.32	8.0~10.0
硬树脂(%)	2.0±0.01	0	1.0~2.0
α-酸含量(%)	3.40±0.05	33.37±0.06	3.0~4.0
合葎草酮比例(%)	23.92±0.21	25.68±0.04	23~26
β-酸含量(%)	3.50±0.04	35.59±0.04	4.0~7.0
合蛇麻酮比例(%)	37.43±0.32	43.27±0.04	39~43
α-酸/β-酸	0.97±0.05	0.94±0.06	0.6~0.8
总多酚含量(%)	2.58±0.15	0.09±0.02	
总油含量%	0.89±0.05	6.2±0.11	0.60~0.80
储藏性能	20℃贮存6个月α-酸 是初始含量的40%~50%	20℃贮存6个月α-酸是 初始含量的90%~95%	20℃贮存6个月α-酸 是初始含量的45%~55%

注:表中数据为3次测定的平均值±标准偏差。

表2 SPME-GC-MS 分析札一啤酒花的结果

序号	保留时间 R	化合物名称	峰面积(%)		序号	保留时间 R	化合物名称	峰面积(%)	
			压缩花	CO ₂ 浸膏				压缩花	CO ₂ 浸膏
1	2.75	丙酮	2.26		26	12.16	(Z)-3-己烯-1-醇	0.17	0.09
2	4.19	乙醇	0.05	0.05	27	12.21	辛酸甲酯	0.56	0.04
3	4.75	2-戊酮	0.11		28	12.30	新别罗勒烯	0.45	
4	5.44	(-)- α -蒎烯	0.04	0.13	29	12.45	己酸硫甲酯	0.26	
5	5.93	2-甲基-3-丁烯基-2-醇	0.06	0.19	30	12.62	4-乙基-1,2-二甲基苯	0.07	
6	6.13	乙酸香叶酯	0.28		31	12.74	紫苏烯	0.07	0.07
7	6.86	(1s,5s)-(-)-2(10)-蒎烯	0.23		32	12.88	雪松烯-V ₆	0.03	
8	7.08	2- β -蒎烯	0.14	0.43	33	13.11	1-甲基-4-(1-甲基乙基)-苯	0.46	
9	7.41	反式-2-戊烯醛	0.03		34	13.26	E-2,6-二甲基-1,3,5,7-辛四烯	0.51	0.09
10	7.80	2-甲基-6-亚甲基-1,7-辛二烯	0.10		35	13.35	乙酸	0.83	2.00
11	8.18	β -香叶烯	25.07	15.47	36	13.49	α -古芸烯	0.23	1.24
12	8.55	己酸甲酯	0.12		37	13.73	香橙烯	0.06	0.33
13	8.72	d1-苜蓿烯	1.13	0.79	38	13.82	-	0.08	
14	8.89	β -水芹烯	0.62	0.16	39	14.04	α -依兰烯	0.28	0.55
15	9.07	(E)-2-己醛	0.50		40	14.14	壬酸甲酯	1.01	
16	9.57	γ -萜品烯	0.08	0.06	41	14.21	α -古巴烯	0.78	1.49
17	9.66	罗勒烯	1.96	0.69	42	14.39	1,4,5,6,7,8,9,9a-八氢-1,1,7-三甲基-3a,7-亚甲基-3aH-环戊基环辛烯	0.27	0.08
18	10.03	1,3,8-对孟三烯	1.02		43	14.87	(+)-蒜头烯	0.03	0.03
19	10.33	庚酸甲酯	1.21	0.11	44	14.97	长叶烯-(V ₄)	0.08	
20	10.64	α -萜品油烯	0.04		45	15.17	芳樟醇	0.30	0.21
21	10.96	(Z)-2-戊烯-1-醇	0.16		46	15.35	β -蛇床烯	0.06	0.56
22	11.19	4-甲基-己-2-烯酸甲酯	0.58	0.12	47	15.44	长叶烯	0.04	
23	11.31	6-甲基-庚酸甲酯	0.30	0.07	48	15.55	1S,2S,5R-1,4,4-三甲基三环[6,3,1,0(2,5)]-十二碳-8-烯	0.28	
24	11.56	1-氯己烷	0.15		49	15.64	法呢醇	0.08	
25	11.88	别罗勒烯	0.42	0.16	50	15.79	异石竹烯	0.57	

个检索出的组分与压缩花相同,它们的峰面积总和占了总量的94.02%,

2.3 札一啤酒花与捷克 SAAZ 的主要挥发性成分比较

札一压缩花的顶空分析所得到的色谱图见图1,为了进一步比较分析,表3为札一的几个主要风味成分的分析数据,并列出了捷克 SAAZ 的主要挥发性成分含量范围。

数据比较表明,札一压缩啤酒花中的香叶烯、 β -石竹烯、 β -法呢烯的含量与 SAAZ 的含量范围一致, α -香柠檬烯也基本相近,只是 α -葎草烯的含量比例偏低,这样就使得评价香型花的一个重要指标 α -葎草烯/ β -石竹烯的比值偏低(<2),对浸膏的分析也是如此。但在另外一组水蒸汽蒸馏所得到的札一酒花精油的实验中,采用直接进样分析所得到的 α -葎草烯/ β -石竹烯含量的比值是3.29,与该数值相差较大, α -葎草烯的含量与该法测定结果相近,而 β -石竹烯的测定值比上述数值要低得多。其原因或许是由于实验中所选用的 PDMS 萃取头对 β -石竹烯的选择性比对 α -葎草烯的选择性强所造成的误差。

3 结论

3.1 香型啤酒花札一的压缩花和液态 CO₂ 浸膏的挥发

性组分中均以萜烯类化合物为主,各类组分的总含量基本相同,但主要成分之间存在一定的差异。压缩花和浸膏中的 α -酸和 β -酸的比值均为0.95左右,略高于 SAAZ 的0.6~0.8的数据范围, α -葎草烯和 β -石竹烯之间的比值基本接近。由于液态 CO₂ 萃取啤酒花浸膏工艺所具有的优势,不仅生产的浸膏与该品种原始的风味特征基本一致,而且浸膏加工过程中酒花油损失少,产品不含硬树脂,贮存期长,在一定程度上弥补了压缩花不耐贮存的缺点。

3.2 香型啤酒花札一具有相对低的 α -酸含量,其合葎草酮在 α -酸中所占的比例仅为23.92%, β -法呢烯和 α -香柠檬烯含量分别达到了11.52%和0.9%,啤酒花油的总含量低于1%,这些参数都与优质香型啤酒花 SAAZ 的酿造特性相一致。

参考文献:

- [1] Verzele M., Keukeleire D.de. The chemistry and analysis of hop and beer bitter acids[M]. Elsevier Science Publishing Company Inc., 1991. 282-290.
- [2] Behre, K. E. The history of beer additives in Europe-A review[J]. Veg. Hist. Archeobot. 1999, (8):35-48.
- [3] 刘玉梅,刘奎钊,白钰,等.啤酒花中香花油提取分离工艺的研究[J].新疆大学学报(自然科学版),2000,(3):37-43.

续表 2 SPME-GC-MS 分析札一啤酒花的结果

序号	保留时间 R	化合物名称	峰面积(%)		序号	保留时间 R	化合物名称	峰面积(%)	
			压缩花	CO ₂ 浸膏				压缩花	CO ₂ 浸膏
51	15.96	α -香柠檬烯	0.90	15.96	76	19.54	别香橙烯	0.18	
52	16.09	β -葑澄茄油烯	0.28	0.30	77	19.91	4,5-去氢异长叶烯	0.06	
53	16.27	β -石竹烯	10.06	15.83	78	20.00	2-十三烷酮	0.06	
54	16.44	1R,3Z,9S-4,8,11,11-四甲基二 环[7,2,0]十一烷-3,7-二烯	0.19		79	20.44	1S, cis-莧蒲藜烯	0.80	0.36
55	16.52	10,10-二甲基-2,6-双亚甲基- 环[7,2,0]十一烷	0.59	0.27	80	20.71	己酸	0.27	0.26
56	16.65	4-癸烯酸甲酯	1.11		81	21.21	苯甲醇	0.03	0.04
57	16.93	雅槛蓝-1(10),11-二烯	0.24		82	21.41	α -绿叶烯	0.09	
58	17.03	β -愈创木烯	0.05		83	21.56	2,4-二甲基喹啉	0.03	
59	17.17	葑草烯-(V.)	0.83	0.19	84	21.64	4,5,9,11-去氢异长叶烯	0.06	
60	17.47	(Z)- β -法呢烯	11.52	14.48	85	21.89	白菖考烯	0.21	0.17
61	17.69	α -葑草烯	19.47	29.16	86	21.97	反式-3,6-二甲基三环 [3,1,0,0(2,4)]己烷	0.05	
62	17.78	癸二烯酸甲酯	0.09		87	22.09	(+,-)-E-莲醇	0.05	
63	17.94	香叶酸甲酯	1.72	1.01	88	22.56	正庚酸	0.18	0.35
64	18.06	4-亚甲基-1-甲基-2-(2-甲基- 1-丙烯基)-1-乙烯基环庚烷	0.23	0.09	89	23.00	桥-2-甲基-双环[3,3,1]壬烷	0.05	
65	18.13	β -花柏烯	0.05		90	23.33	α -白檀油烯醇	0.08	
66	18.20	δ -愈创木烯	0.12		91	23.61	4,4-二甲基-3-苯基- 2,5-环己二烯-1-酮	0.13	
67	18.30	β -杜松烯	0.12	0.25	92	24.02	葑草烯氧化物	0.04	0.06
68	18.40	γ -依兰油烯	0.40	1.28	93	24.23	石竹烯醇	0.05	
69	18.52	α -依兰油烯	1.96		94	24.29	3,8,二甲基-5-[1-甲 基乙基]-1,2-萘二酮	0.07	
70	18.86	E,E- α -法呢烯	0.42	0.15	95	24.34	辛酸	0.04	0.04
71	19.11	δ -杜松烯	0.96	1.75	96	24.76	1,4,二甲基-7-[1- 甲基乙基]-萹	0.02	0.07
72	19.17	γ -杜松烯	0.48	0.81	97	26.04	τ -杜松醇	0.04	0.03
73	19.24	芳基姜黄烯	0.16	0.11	98	26.80	1-乙基-4,5,8-三甲基萘	0.33	
74	19.35	1-(1,5-二甲基-4-己烯基)- -4-甲基苯	0.66		99	27.82	反式-石竹烯氧化物	0.12	0.19
75	19.43	二表雪松烯	0.03		100	30.74	cis-2-羟基环己基苯甲酰胺	0.04	
					合计			100	94.02

注:表中各组分的质量分数是采用峰面积归一化结果。

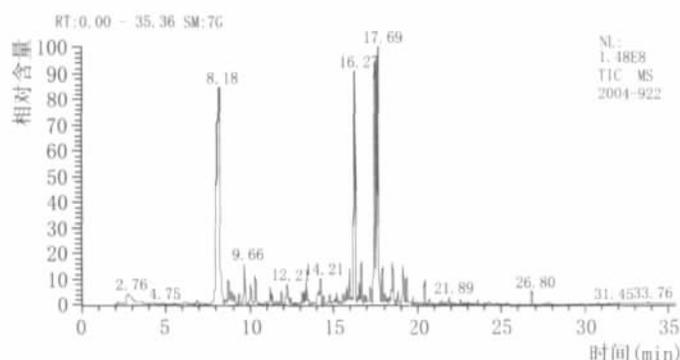


图1 札一压缩啤酒花的GC谱图

表3 札一啤酒花和捷克 SAAZ 的主要挥发性成分比较

成分	压缩花	液态 CO ₂ 浸膏	捷克 SAAZ 含量
			范围(文献值) ^[9]
香叶烯	25.07	15.47	20~25
β -石竹烯	10.06	15.83	10~12
α -葑草烯	19.47	29.16	40~45
β -法呢烯	11.52	14.48	10~20
α -香柠檬烯	0.90	1.56	1
α -葑草烯/ β -石竹烯	1.94	1.84	>2.5

(1):16-20.

[4] 张凌怡,刘奎钊,赵素华,彭秩,等.高效液相色谱法同时测定异 α -酸与四氢异 α -酸.分析化学,2000,(6):789.

[5] 管敦仪.啤酒工业手册(中册)[M].北京:轻工业出版社,1982.161-183.

[6] 马继平,王涵文,关亚风.固相微萃取新技术[J].色谱,2002,20

[7] K.Krofta, Comparison of quality parameters of Czech and foreign hop varieties, Plant soil[J]. Environ.,2003,(6):261-268.

[8] 黄致喜,王慧辰.萜类香料化学[M].北京:中国轻工业出版社,1999.338-349.

[9] Miroslav Kovačević, Milica Kač, Solid-phase microextraction of hop volatiles potential use for determination and verification of hop varieties[J].Journal of Chromatography A, 2001, 159-167.