

马格努门啤酒花挥发性成分的气相色谱-质谱联用分析

李 峰, 刘玉梅*

(新疆大学化学化工学院, 新疆 乌鲁木齐 830046)

摘 要: 采用顶空固相微萃取-气相色谱-质谱联用的方法研究马格努门啤酒花中的主要挥发性成分的组成和含量, 并传统的水蒸气蒸馏方法所得到的精油成分进行比较, 定性采用质谱谱库检索结合保留指数进行验证。结果表明: 两种方法测得的啤酒花中的挥发性成分存在较大的差异。顶空固相微萃取法共鉴定出73种成分, 占总峰面积质量分数的99.35%, 以葑烯、石竹烯为主要成分的萜烯类化合物的质量分数达85.35%, 其氧化产物仅为0.24%; 水蒸气蒸馏法共鉴定出63种化合物, 占总峰面积质量分数的98.42%, 其中萜烯类化合物的质量分数仅为68.41%, 而萜烯类的氧化产物的质量分数达13.27%。而其他含氧化合物醇类、酯类和酮类, 两种方法测定结果比较接近, 其中, 顶空固相微萃取法中的质量分数依次为2.65%、8.14%、1.29%; 水蒸气蒸馏法依次为3.42%、10.55%、2.51%。此外, 顶空固相微萃取法还检测到3个质量分数占到0.99%的醛类化合物, 而水蒸气蒸馏法得到的精油中未检出该类组分。分析结果表明, 马格努门啤酒花中的主要挥发性成分为葑烯、 β -香叶烯、 β -石竹烯、葑烯氧化物、石竹烯氧化物、 δ -杜松烯、依兰油烯、4-癸烯酸甲酯、古巴烯、丙酮、 γ -杜松烯、 α -蛇床烯、 β -蛇床烯、 β -蒎烯、里哪醇、(E)- β -法呢烯、甲酸香叶酯。

关键词: 啤酒花; 挥发油; 顶空固相微萃取; 水蒸气蒸馏; 气相色谱-质谱; 保留指数

GC-MS Analysis of Volatile Components from Magnum Hops

LI Feng, LIU Yu-mei*

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Xinjiang University, Ürmüqi 830046, China)

Abstract : Head space-solid phase microextraction-gas chromatography-mass spectrometry (HS-SPME-GC-MS) was used to analyze the composition and contents of major volatile compounds in Magnum hops. The identification and validation of volatile compounds were performed using mass spectral library searching based on Kovats retention index (KI). Greatly different results were obtained for the volatile composition of Magnum hops using HS-SPME and the conventional steam distillation (SD) method. A total of 73 volatile compounds were detected in Magnum hops by HS-SPME, together accounting for 99.35% of the total peak area, and terpenes, mainly humulene and β -caryophyllen, together accounted for 85.35% of the total amount of volatile compounds compared with only 0.24% for their oxidized products. A total of 63 identified volatile compounds were extracted by the conventional SD method, together accounting for 98.42% of the total peak area, and terpenes accounted for only 68.41% of the total amount of volatile compounds while the content of oxidized terpenes was as high as 13.27%. For other oxygen-containing compounds such as alcohols, esters and ketones, similar results were obtained using both extraction methods, showing relative contents of 2.65%, 8.14% and 1.29% in the HS-SPME sample and 3.42%, 10.55% and 2.51% in the SD sample. Moreover, three aldehydes, together accounting for 0.99% of the total amount of volatile compounds, were detected in the HS-SPME sample rather than the SD sample. The above results suggest that the major volatile compounds in Magnum hops are humulene, β -myrcene, β -caryophyllene, humulene oxide, caryophyllene oxide, δ -cadinene, muurolene, 4-decenoic acid, methyl ester, copaene, 2-propanone, γ -cadinene, α -selinene, β -selinene, β -pinene, linalool, (E)- β -farnesene and geranyl formate.

Key words : hop; volatile components; head space solid-phase microextraction (HS-SPME); steam distillation (SD); gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS); Kovats retention index (RI)

中图分类号: TS201.2

文献标识码: A

文章编号: 1002-6630(2012)22-0259-05

收稿日期: 2012-07-08

基金项目: 新疆维吾尔自治区科技支疆项目(200991247)

作者简介: 李峰(1987—), 女, 硕士研究生, 研究方向为天然产物功能因子与分析检测。E-mail: lifeng310@yeah.net

*通信作者: 刘玉梅(1965—), 女, 教授级高级工程师, 博士, 研究方向为天然产物功能因子与分析检测。

E-mail: xjdxlym@163.com

啤酒花(*Humulus lupulus* L.)为啤酒生产的主要原料之一,能赋予啤酒独特的苦味和香味特征^[1-3]。它在啤酒中起苦味、呈香、防腐和澄清麦汁的作用^[4-5]。啤酒花的香气为花中所含的挥发油所至,其组成十分复杂^[6]。挥发油是评价啤酒花品质特性的重要指标,啤酒花品种不同挥发性物质的成分与含量也存在较大差异。啤酒花挥发油具有较为显著的药用价值,对治疗心脏病有较好功效^[7],啤酒花油分析被应用于酒花品种的鉴定以及香气属性的界定。传统上分析啤酒花挥发性成分的方法为先采用水蒸气蒸馏法(steam distillation, SD)提取,也有采用微波辅助萃取,超临界CO₂萃取等先进的技术提取精油,然后再分析;而对挥发性成分的分析目前较为先进的测试技术为采用顶空固相微萃取(head space-solid phase microextraction, HS-SPME)-气相色谱-质谱联用(gas chromatography-mass spectrometry, GC-MS)分析^[8-13]。目前,国内的主要啤酒花品种为青岛大花,高苦味酸含量的马可波罗、纳格特等也有少量种植,此外还有香型啤酒花品种札一,总体上啤酒花品种数量还是较少,造成目前国产啤酒风味比较单一,花色品种较少。因此,啤酒花种植基地近年来也在不断地培育、引种和驯化优良的啤酒花品种,马格努门啤酒花即是一个新引种、高 α -酸的品种。本研究采用HS-SPME-GC-MS分析马格努门啤酒花中的挥发性成分,以质谱库检索和保留指数(Kovats retention index, RI)计算相结合的方法进行定性,用面积归一化来定量,并与传统的SD得到的精油做比较,获得马格努门啤酒花中主要挥发性成分的组成和含量信息,为其进一步利用提供理论依据。

1 材料与方 法

1.1 原料与试剂

干燥马格努门啤酒花 新疆神池富兴啤酒花公司。
C₆~C₂₆正构烷烃标准品 美国Sigma-aldrich公司。

1.2 仪器与设备

手动SPME进样器、100 μ m PDMS萃取头 美国Supelco公司;水蒸气蒸馏装置;Finnigan Trace MS气相色谱-质谱联用仪 美国菲尼根公司。

1.3 方 法

1.3.1 分析条件

仪器型号: Finnigan Trace MS气相色谱-质谱联用仪;色谱柱: PEG20M毛细管色谱柱(30m $\times$ 0.25mm, 0.25 μ m);检索谱库: NIST 2005、Wiley 7.0;色谱条件: 起始柱温45 $^{\circ}$ C, 保留3min, 以10 $^{\circ}$ C/min速度升温至100 $^{\circ}$ C, 然后以5 $^{\circ}$ C/min的速度升温至190 $^{\circ}$ C, 再以10 $^{\circ}$ C/min升温至速度230 $^{\circ}$ C, 保留3min, 载气He, 不分流进样, 恒流0.8mL/min, 进样口温度250 $^{\circ}$ C, 接口温度250 $^{\circ}$ C;质谱

条件: 离子源温度200 $^{\circ}$ C, 电子电离(electron ionization, EI), 电子能量70eV, 发射电流200 μ A, 检测器电压350V, 扫描质量范围33~453u。

1.3.2 提取方法

1.3.2.1 顶空固相微萃取

取2g样品粉碎后放入15mL顶空瓶中, 于50 $^{\circ}$ C的水浴中用已老化至无杂质峰的萃取头吸附30min, 然后进行GC-MS分析。

1.3.2.2 水蒸气蒸馏提取

将干燥的啤酒花粉碎, 采用水蒸气蒸馏的方法提取挥发油。

1.4 定性定量分析

通过谱库检索、保留指数的计算值与文献值^[14-15]进行比对, 对成分进行定性, 定量依据峰面积归一化计算。保留指数计算如下:

$$RI=100\times\left(\frac{\lg t_{Rx}-\lg t_{Rn}}{\lg t_{R(n+1)}-\lg t_{Rn}}\right)+n$$

其中 t_{Rx} 、 t_{Rn} 和 $t_{R(n+1)}$ 分别为被分析组分和碳原子数处于 n 和 $n+1$ 之间的正构烷烃的流出峰的调整保留时间/min。

2 结果与分析

分别采用HS-SPME法和SD法提取啤酒花挥发性化合物, 然后经GC-MS分析, 同时对组分进行定性分析, 得到的谱图见图1、2。

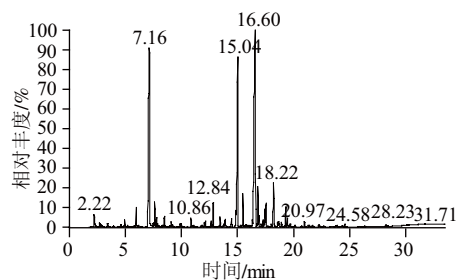


图1 顶空固相微萃取获得啤酒花挥发油的GC-MS图谱
Fig.1 GC-MS chromatogram of essential oil from Magnum hops extracted by HS-SPME

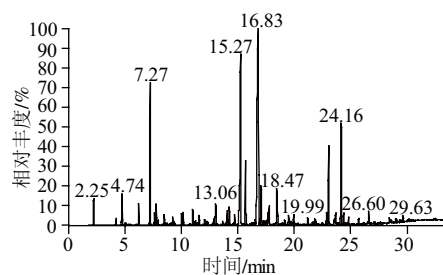


图2 水蒸气蒸馏获得啤酒花挥发油的GC-MS图谱
Fig.2 GC-MS chromatogram of essential oil from Magnum hops extracted by SD

表1 啤酒花挥发性成分鉴定
Table 1 Identification of volatile components in Magnum hop

	序号	保留时间/min	化合物名称	相对含量/%		保留指数(RI)	
				HS-SPME	SD	计算值	文献值
碳氢化合物(包括萜烯类)	1	4.62	1 <i>R</i> -(+)- α -蒎烯	1 <i>R</i> - α -pinene	0.11		786
	2	5.21	(<i>E</i>)-1,3-壬二烯	1,3-nonadiene, (<i>E</i>)-	0.06		841
	3	6.23	β -蒎烯	β -pinene	0.89	0.86	944
	4	6.18	4-环丙烷环己烯	4-cyclopropylcyclohexene	0.07		676
	5	7.16	β -香叶烯	β -myrcene	22.09	10.20	1012
	6	7.80	β -水芹烯	β -phellandrene	0.32	0.17	1053
	7	8.49	顺-罗勒烯	<i>cis</i> -ocimene	0.39		1092
	8	11.25	2,6-二甲基-2,6-辛二烯	2,6-octadiene, 2,6-dimethyl-		0.18	1219
	9	11.56	β -丁香烯	β -caryophyllene		0.49	1231
	10	12.15	(-)- α -萜荜油烯	(-)- α -cubebene	0.30	0.13	1200
	11	12.66	依兰烯	ylangene	0.29	0.27	1248
	12	12.84	古巴烯	copaene	1.41	1.21	1246
	13	14.48	β -萜荜油烯	β -cubebene	0.51		1343
	14	15.28	β -石竹烯	β -caryophyllene	16.64	16.77	1387
	15	15.79	槐香烯	γ -elemene	0.20		1413
	16	16.56	(<i>E</i>)- β -法呢烯	(<i>E</i>)- β -farnesene	0.44	0.26	1451
	17	16.60	葎草烯	humulene	31.09	29.26	1453
	18	17.06	依兰油烯	muurolene	2.24	1.97	1474
	19	17.37	γ -依兰油烯	γ -muurolene	0.27	0.21	1489
	20	17.45	β -蛇床烯	β -selinene	0.98	0.66	1492
	21	17.52	异喇叭烯	isolekene	0.34	0.18	1496
	22	17.54	α -蛇床烯	α -selinene	1.32	1.03	1496
	23	18.22	δ -杜松烯	δ -cadinene	3.03	1.87	1527
	24	18.52	γ -杜松烯	γ -cadinene	1.04	1.34	1539
	25	18.66	愈创木-3,9-二烯	guaia-3,9-diene	0.31		1545
	26	18.71	恰迪纳-1,4-二烯	cadina-1,4-diene	0.22	0.10	1547
	27	18.92	α -杜松烯	α -cadinene	0.24	0.26	1556
	28	19.69	去氢白菖烯	calamenene	0.16	0.69	1588
	29	19.69	大根香叶烯B	germacrene B	0.15		1588
	30	21.41	3-(溴甲基)-1,1-二基-1 <i>H</i> -茛	1 <i>H</i> -indene, 3-(bromomethyl)-1,1-dimethyl-	0.12	0.19	1597
	31	22.28	卡拉烯	calamene	0.12		1506
	32	27.11	西柏烯	1,3,6,10-cyclotetradecatetraene, 3,7,11-trimethyl-14-(1methylethyl)-, [<i>S</i> -(<i>E</i> , <i>Z</i> , <i>E</i>)]-		0.11	1900
			合计		85.35	68.41	
酚类化合物	1	3.43	乙醇	ethanol	0.31		
	2	7.86	2-甲基-1-丁醇	1-butanol, 2-methyl-	0.15		
	3	11.02	顺-2-壬烯-1-醇	2-nonen-1-ol, (<i>Z</i>)-	0.08		1224
	4	13.91	($\pm$)-里哪醇	($\pm$)-linalol	0.48	0.70	1311
	5	14.87	2-壬醇	2-nonanol	1.10	0.55	1362
	6	18.00	2,6-二甲基-2,7-辛二烯-1,6-二醇	2,7-octadiene-1,6-diol, 2,6-dimethyl-	0.14		1419
	7	20.13	香叶醇	geraniol	0.17		1465
	8	20.72	苯甲醇	benzyl alcohol	0.08		1020
	9	23.55	对檀香醇	tricyclo[2.2.1.0(2,6)]heptane-3-methanol, 2,3-dimethyl-		0.31	1529
	10	24.49	萜荜油烯醇	cubenol		0.20	1757
	11	24.58	17-十八碳烯-14-炔-1-醇	17-octadecen-14-yn-1-ol	0.14	0.36	1801
	12	26.15	表蓝桉醇	epiglobulol		0.16	1808
	13	26.50	顺- α -檀香醇	santalol, <i>cis</i> , α -		0.11	1818
	14	26.60	α -杜松醇	. <i>tau</i> .-cadinol		0.70	1821
	15	27.63	依兰油醇	muurolol		0.16	1850
	16	28.60		tetracyclo[6.3.2.0(2,5).0(1,8)]tridecan-9-ol, 4,4-dimethyl-		0.17	1876
			合计		2.65	3.42	
酯类化合物	1	4.24	碳酸二甲酯	carbonic acid, dimethyl ester		0.25	
	2	7.51	丙酸2-甲基丁酯	1-butanol, 2-methyl-, propanoate	0.20	0.64	936
	3	7.64	异丁酸异戊酯	propanoic acid, 2-methyl-, 2-methylbutyl ester	1.18	1.18	1232
	4	8.36	5-甲基己酸甲酯	hexanoic acid, 5-methyl-, methyl ester	0.07	0.35	961
	5	8.59	4-甲基戊酸甲酯	pentanoic acid, 4-methyl-, methyl ester	0.07		894
	6	8.98	2-甲基丁酸2-甲基丁酯	butanoic acid, 2-methyl-, 2-methylbutyl ester	0.08		1118
	7	9.10	庚酸甲酯	heptanoic acid, methyl ester	0.23	0.31	985
	8	9.24	3-甲基-丁酸-2-甲基丁酯	butanoic acid, 3-methyl-, 2-methylbutyl ester	0.10	0.11	1131
	9	9.89	2-亚甲基-己酸甲酯	hexanoic acid, 4-methylene-, methyl ester	0.13	0.44	1007
	10	10.01	6-甲基-庚酸甲酯	methyl 6-methyl heptanoate	0.17	0.48	1902
	11	10.86	辛酸甲酯	octanoic acid, methyl ester	0.36	0.57	1217
	12	11.10	己酸甲酯醇酯	hexanethioic acid, <i>S</i> -methyl ester	0.09		932
	13	11.82	异丁酸庚酯	propanoic acid, 2-methyl-, heptyl ester	0.12		1250
	14	11.89	10-甲基-十一酸甲酯	undecanoic acid, 10-methyl-, methyl ester	0.10		1253
	15	12.28	4-甲基辛酸甲酯	octanoic acid, 4-methyl-, methyl ester		0.15	1257
	16	12.99	壬酸甲酯	nonanoic acid, methyl ester		0.34	1281
	17	13.66	3-壬烯酸甲酯	3-nonenoic acid, methyl ester		0.17	1303
	18	13.78	异丁酸辛酯	propanoic acid, 2-methyl-, octyl ester	0.24		1336
	19	14.25	乙酸月桂烯酯	myrcenyl acetate		0.74	1354
	20	15.48	4-癸烯酸甲酯	4-decenoic acid, methyl ester	1.83	3.36	1373

续表1

	序号	保留时间/min	化合物名称	相对含量/%		保留指数(RI)		
				HS-SPME	SD	计算值	文献值	
酯类化合物	21	16.27	十一酸甲酯	undecanoic acid, methyl ester	0.09	0.11	1421	1422 ^[14]
	22	16.74		5 <i>H</i> -inden-5-one, 1,2,3,3 <i>a</i> ,4,7 <i>a</i> -hexahydro-7 <i>a</i> -methyl-, <i>trans</i> -	0.18		1389	
	23	16.92	3,7-二甲基-2,6-辛二烯酸甲酯	2,6-octadienoic acid, 3,7-dimethyl-, methyl ester	0.55	0.49	1441	
	24	17.11	甲酯					
	25	18.58	甲酸香叶酯	geranyl formate	0.15	0.20	1417	1363 ^[14]
	26	19.31	水杨酸甲酯	methyl Salicylate	0.22		1167	1175 ^[14]
	27	19.47	丁酸香叶酯	butanoic acid, 3,7-dimethyl-2,6-octadienyl ester, (<i>E</i>)-	1.12		1400	
	28	19.70	丙酸香叶酯	2,6-octadien-1-ol, 3,7-dimethyl-, propanoate, (<i>E</i>)-	0.42		1543	
	29	19.70	环丙烷-壬酸甲酯	cyclopropanenonanoic acid, methyl ester		0.17	1543	
	29	20.97	3,6-十二碳二烯酸甲酯	3,6-dodecadienoic acid, methyl ester	0.27	0.32	1586	
	30	21.32	羟甲苯丁酯	butylated Hydroxytoluene	0.10		1650	
31	21.69	乙酸-10-十一烯-1-醇酯	10-undecen-1-ol acetate	0.07	0.17	1605		
		合计		8.14	10.55			
酮类化合物	1	2.22	丙酮	2-propanone	1.19	1.17	673	672 ^[14]
	2	3.96	2-戊酮	2-pentanone	0.10		898	858 ^[14]
	3	14.15	2-十一酮	2-undecanone		0.20	1332	1256 ^[14]
	4	16.38	2-十二酮	2-dodecanone		0.11	1425	1571 ^[14]
	5	19.50	2-十三酮	2-tridecanone		0.70	1544	1512 ^[17]
	6	25.72	植酮	2-pentadecanone, 6,10,14-trimethyl-		0.33	1856	1848 ^[18]
			合计		1.29	2.51		
醛类化合物	1	2.71	2-甲基丙醛	2-propenal, 2-methyl-	0.31		755	
	2	7.98	2-己烯醛	2-hexenal	0.06		849	854 ^[19]
	3	13.44	苯甲醛	benzaldehyde	0.62		960	941 ^[14]
		合计		0.99				
萜烯类氧化物	1	23.06	石竹烯氧化物	caryophyllene oxide		5.84	1711	1612 ^[20]
	2	23.87	葎草烯氧化物	humulene oxide	0.17	6.28	1737	1638 ^[20]
	3	22.87	环氧红没药烯	bisabolene epoxide		0.73	1704	
	4	28.23	雪松烯氧化物	diepicedrene-1-oxide	0.07	0.42	1866	
		合计		0.24	13.27			
其他类化合物及未鉴定物	1	2.86	2-甲基呋喃	furan, 2-methyl-	0.23			
	2	12.07	乙酸	acetic acid	0.32	0.25		
	3	15.29	bicyclo[7.2.0]undecane,10,10-dimethyl-2,6-bis(methylene)-, [<i>1S</i> -(1 <i>R</i> *,9 <i>S</i> *)]-		0.07		1387	
	4	24.34	辛酸	octanoic acid	0.07		1232	1181 ^[14]
	5	2.39	杂质		0.07			
	6	4.74	未鉴定物		0.39	1.44		
	7	22.25	未鉴定物		0.16	0.18		
		合计		0.69	0.25			
鉴定出组分的总质量分数				99.35	98.42			

啤酒花挥发油中的主要成分是萜烯类物质, 存在很多同分异构体, 结构比较相似, 如葎草烯和香橙烯, 这类化合物在质谱图中的碎片峰非常相似, 仅依靠质谱数据库来定性不够准确, 还应该同时考虑色谱保留行为。在GC-MS的分析中, 保留指数是一个重要的定性参考指标, 因此本实验选择C₆~C₂₆的正构烷烃标准品做对照进行保留指数的计算。结合保留指数和质谱数据库检索, 得到的啤酒花中的主要挥发性成分见表1。

实验结果表明, 两种不同的提取方法所测得的挥发性组分有一定差异, 且各组分含量也存在较大差异。HS-SPME-GC-MS共鉴定出73种化合物, 其中碳氢化合物的种类多(29种), 含量高(85.35%), 其次是酯类化合物(25种), 占总含量的8.14%, 9个醇类化合物, 3个醛类化合物, 2个酮类化合物和2个萜烯类氧化物分别占总峰面积的2.65%、0.99%、1.29%和0.24%。SD-GC-MS共鉴定出63种化合物, 其中碳氢化合物的种类和含量均较HS-SPME-GC-MS出现了较为明显的下降, 23种烃类物质含量仅为68.41%, 其次是萜烯类氧化物(4种), 占总峰面积的13.27%, 20种酯类化合物, 含量为10.55%, 10个醇类化合物和5个酮类化合物在总峰面积中所占的比例分别为

3.42%和2.51%。由于SD法提取过程时间长、温度高、系统开放, 提取过程易造成部分挥发油成分氧化, 因此, 碳氢化合物的含量和数量均有所降低, 而氧化产物数量增加, 葎草烯氧化物、石竹烯氧化物、酮、醇、酯等的含量远高于HS-SPME技术。检测结果表明, 马格努门酒花主要风味物质是以萜烯类化合物为主, 其中葎草烯、 β -蒎烯、 β -石竹烯、 α -蛇床烯、 β -蛇床烯、衣兰油烯、古巴烯等萜烯类物质两种测定方法的结果差异不大, 而 β -香叶烯、 β -杜松烯、 β -水芹烯、(-)- α -葎澄茄油萜等由于性质不稳定, 在SD法中的含量分别下降了53.83%、38.28%、46.88%以及56.67%。此外, 含量相对较低的一些萜烯类化合物在SD法得到的精油中均未检出, 如1*R*-(+)- α -蒎烯、顺-罗勒烯、 β -葎澄茄烯、榄香烯、愈创木-3,9-二烯、卡拉烯、大根香叶烯B等。

采用保留指数对质谱检索出的物质进一步定性, 由表1可知, 啤酒花中的一些主要成分, 如丙酮、 β -蒎烯、 β -香叶烯、 β -水芹烯、顺-罗勒烯、 β -石竹烯、(*E*)- β -法呢烯、葎草烯、依兰油烯、 γ -依兰油烯、 β -蛇床烯、 α -蛇床烯、 δ -杜松烯、 γ -杜松烯、甲酸香叶酯等的保留指数与文献值基本吻合; 但由于实验操作条件及选用色谱柱与

文献有一定的差异,也有部分质谱检索相似度较高的组分,如依兰烯、古巴烯、里哪醇、乙酸月桂烯酯等的保留指数计算值与文献值相差较大。

HS-SPME技术由于前处理温度温和,啤酒花中的一些低沸点、低含量的组分未损失,可以检测到其中的头香类物质及低沸点的化合物,其主要成分反映了该品种啤酒花的特征风味;SD法因要进行较长时间的加热处理,头香成分已明显减少或消失,一些高沸点的物质及氧化产物的含量明显增加。对马格努门啤酒花的风味成分的分析可知,其中葎草烯与 β -石竹烯的比值为1.87,尽管低于香型啤酒花的比值,但比几个主要国产啤酒花品种青岛大花、努格特和马可波罗等均高^[21],且 β -香叶烯的含量也相对较低;此外,该品种的风味成分中还含有一定数量的(E)- β -法呢烯和里哪醇,这些风味特征均与香型啤酒花的指标比较接近。因此,这一新引进品种会使啤酒具有独特的风味,同时也将会弥补中国啤酒口感单一的缺憾。

为了评价国内引种该品种的品质差异,又通过查阅文献比较其原产地德国种植的马格努门啤酒花的主要成分,结果见表2。

表2 生长在不同国家的马格努门啤酒花中主要成分的比较

Table2 Comparison of major components in Magnum hop grown in different countries

含量	α -酸/%	β -酸/%	合-葎草酮/%	精油/%	精油				
					β -香叶烯/%	石竹烯/%	葎草烯/%	法呢烯/%	葎草烯/石竹烯
德国 ^[22]	12~14	4.5~5	24~25	1.9~2.3	30~35	8~12	34~40	0~1	>2.5
中国	10.71	5.49	35.33	1.68	22.09	16.64	31.09	0.44	1.87

数据表明,引种后的马格努门啤酒花中 β -香叶烯的含量较低,且含有一定数量的法呢烯,更接近香型啤酒花的风味特征;但由于石竹烯的含量偏高而葎草烯含量偏低,因此葎草烯/石竹烯的比值相对偏低,该比值更接近苦型啤酒花的特征,与原产地的品种略有差异,这可能与种植地的土壤及气候环境有关。通过对主要指标的比照可知,引种的马格努门啤酒花中主要苦味和风味成分与原产地差异不大。对该品种的适应性及酿造特性尚需通过进一步的跟踪分析和酿造实验来验证。

3 结 论

采用HS-SPME-GC-MS的方法对马格努门啤酒花中挥发性成分的组成和含量进行分析,并与传统的SD法所得到的精油成分进行比较,保留指数作为一种辅助的方法进行定性分析,确定马格努门啤酒花的主要化学成分。通过比较不同种植地的马格努门啤酒花中主要成分的含量可知,该引种品种基本保持了其原产地的风味特征。作为一种高酸型的苦香兼用的啤酒花品种,若将其用于

啤酒酿造业,不仅能降低啤酒花种植、加工业的成本,也将能为国内啤酒行业提供不同风味特征的啤酒花品种。

参考文献:

- [1] 刘玉梅,王利平,高智明,等.中国香型啤酒花札一的品质分析和评价[J].酿酒科技,2009(3): 109-112.
- [2] 刘玉梅,刘杨岷,顾小红,等.顶空固相微萃取分析四氢异构化啤酒花浸膏的风味成分[J].精细化工,2005,22(11): 848-852.
- [3] JASKULA B, KAFARSKI P, AERTS G, et al. A kinetic study on the isomerization of hop α -acids[J]. J Agric Food Chem, 2008, 56(16): 6408-6415.
- [4] 陈家华,沈礼兵.高效液相色谱法测定酒花 α -酸含量[J].色谱,1999,17(2): 184-186.
- [5] PATZAK J, NESVADBA V, K, ROFTA K, et al. Assessment of the genetic diversity of wild hops (*Humulus lupulus* L.) in Europe using chemical and molecular analyses[J]. Biochem Syst Ecol, 2010, 38(2): 136-145.
- [6] EYRES G T, MARRIOTT P J, DUFOUR J. Comparison of odor-active compounds in the spicy fraction of hop (*Humulus lupulus* L.) essential oil from four different varieties[J]. J Agric Food Chem, 2007, 55(15): 6252-6261.
- [7] 薛华丽,蒲陆梅.啤酒花固相微萃-气质联用成分分析[J].中国酿造,2011(2): 170-172.
- [8] 张远斌,陈冬梅.啤酒花中挥发油的提取及GC/MS分析[J].食品科学,2011,32(17): 331-335.
- [9] 高治平,刘刚,赵绿英,等.水蒸气蒸馏提取马尾松松针挥发油工艺研究[J].应用化工,2010,39(10): 1502-1506.
- [10] 缪存铅,张赞彬. CO₂萃取与水蒸气蒸馏提取荷叶挥发油的比较研究[J].食品科技,2009,34(11): 216-220.
- [11] YANG Xiaogen, PEPPARD T. Solid-phase microextraction for flavor analysis[J]. J Agric Food Chem, 1994, 42(9): 1925-1930.
- [12] 刘俊亭,王岩,冯雪松,等.固相微萃取技术的进展[J].中国法医学杂志,2005,20(4): 224-226.
- [13] van OPSTAELE F, GOIRIS K, de ROUCK G, et al. Production of novel hop aromas by supercritical fluid extraction of hop pellets-Part 1: preparation of single variety hop essential oil and polar hop essences[J]. J of Supercritical Fluids, 2012, 69: 45-56.
- [14] 李浩春.分析化学手册:气相色谱分析[M].化学工业出版社,1999: 356-690.
- [15] 顾惠祥,阎宝石.气相色谱实用手册[M].化学工业出版社,1990: 157-469.
- [16] 王昊阳,郭寅龙,张正行,等.自动化静态顶空-气相色谱-质谱对天然香精中挥发性化学成分的快速分析[J].分析测试学报,2004,23(1): 9-13.
- [17] 堵锡华,陈艳,岳玮.鱼腥草挥发性成分的定量结果与保留指数相关性研究[J].食品科学,2010,31(22): 357-360.
- [18] 姜子涛,周文君,李荣.调味香料马玉兰挥发油化学成分的研究[J].中国调味品,2011,36(1): 25-27.
- [19] 冯长君,刘玉胜,冯惠.储良龙眼挥发性成分的定量-保留指数分析[J].食品科学,2012,33(8): 244-247.
- [20] 叶冲,赵杨,毛寒冰,等.顶空固相微萃取-气相色谱/质谱法分析野蔷薇香不同部位挥发油化学成分[J].食品科学,2011,32(16): 240-244.
- [21] 刘玉梅.啤酒花的分析评价及六氢蛇麻酮类的合成与应用[D].无锡:江南大学,2007.
- [22] HYSERT D W. USA aroma hops potential substitutes for European aroma hops PDTBR4014[R].P.O.Box 1441 31N. First Avenue Yakima, WA 98907: John I Haas Inc., 2004.