

文章编号:1673-1689(2007)02-0102-05

啤酒多酚物质对啤酒风味稳定性的影响

李 崎¹, 李永仙¹, 郑飞云¹, 单连菊², 董建军², 顾国贤¹

(1. 江南大学 教育部工业生物技术重点实验室, 江苏 无锡 214122; 2. 青岛啤酒股份有限公司科研中心, 山东 青岛 266101)

摘 要: 多酚是啤酒中重要的风味物质, 对啤酒质量(非生物稳定性、风味稳定性以及口味)有着重要的影响。作者分析了啤酒中多酚物质的来源以及对啤酒风味稳定性的影响, 并利用高效液相色谱测定了啤酒多酚中的单酚物质, 研究发现其中的(+)-儿茶素、(-)-表儿茶素、阿魏酸和槲皮素等单酚具有较高的抗氧化能力。

关键词: 多酚物质; 啤酒风味稳定性; 抗氧化能力

中图分类号: Q 58

文献标识码: A

Influence of beer Polyphenol on Beer Flavor Stability

LI Qi¹, LI Yong-xian¹, ZHENG Fei-yun¹, SHAN Lian-ju², DONG Jian-jun², GU Guo-xian¹

(1. Key Laboratory of Industrial Biotechnology, Ministry of Education; Southern Yangtze University, Wuxi 214036, China; 2. Research Center, Tsingtao Brewery Co. LTD, Qingdao 266101, China)

Abstract: Polyphenol was one of the most important flavor compounds of beer. The beer quality (including non-biological stability, flavor stability and taste) was greatly influenced by the polyphenol. But the importance of the polyphenol compounds on beer flavor stability was not recognized enough. The polyphenol source and its influence on beer flavor stability were analyzed in this manuscript. The mono-phenol compound, which was one part of the beer polyphenol was determined by HPLC. It was found that some mono-phenol such as (+)-catechin, (-)-epicatechin, ferulic acid and quercetin had more

Key words: stronger ability of anti-oxidation, polyphenol compound; beer flavor stability; anti-oxidation ability

瓶装啤酒进入市场后, 在贮存过程中形成的一些产物会影响它原有的新鲜风味, 使啤酒风味发生缓慢但明显的恶化。这些不利于啤酒风味的物质被认为是来自于啤酒贮存过程中的各种氧化过程, 一般称为“氧化味”或“老化味”。啤酒的风味稳定性也就是指啤酒的风味保鲜期, 风味稳定性越好,

保鲜期就越长, 啤酒的抗老化能力也就相应地越强。如何延缓这类风味物质的产生是当今酿造业面临的最大挑战之一, 因为消费者判定啤酒质量好坏与否的一个很重要的因素就是风味^[1]。

近年来, 多酚物质对啤酒风味稳定性的贡献逐渐受到重视^[1-4]。研究认为, 啤酒多酚物质能吸附

收稿日期: 2006-03-23.

作者简介: 李崎(1971-), 女, 上海市人, 副教授, 工学博士, 主要从事微生物发酵工作. Email: liqi@sytu.edu.cn

65%的瓶颈中的氧气^[5],多酚物质抗氧化活性与啤酒风味稳定性存在关联^[6],在麦汁煮沸时多酚物质能改善还原活性及啤酒羰基化合物的浓度^[7]。但是关于啤酒中多酚物质的来源及其对啤酒风味稳定性的作用、啤酒中的单酚物质种类及其对啤酒风味稳定性的影响等问题,国内外均缺乏系统分析与研究定论。

作者首先研究测定了啤酒酿造主要原料中多酚物质的含量,研究了多酚物质的含量对啤酒风味稳定性的影响。针对单酚是啤酒中多酚的一大类代表性物质、但是一直没有得到很好研究的现状,首先建立了单酚物质的分离方法,然后研究了啤酒中单酚物质对风味稳定性的影响,为控制与提高啤酒的风味稳定性提供指导依据。

1 材料与方法

1.1 主要仪器

Waters 600 高效液相色谱仪;Waters 600 泵;UV3000 型分光光度计;EBC 磨。

1.2 主要试剂

(+)-儿茶素、(-)-表儿茶素、香草酸、阿魏酸、槲皮素、ABTS、AAPH 等购自 Sigma 公司;甲醇为色谱纯。

1.3 主要分析方法

1.3.1 单酚的测定 色谱柱为 Zorbax Eclipse XDB-C18,柱温 30 ℃,检测波长 280 nm,体积流量 1 mL/min;进样量 10 μL;流动相为体积分数 80% 的甲醇。

样品预处理方法:100 mL 除气啤酒,调 pH 值至 2,100 mL 乙酸乙酯萃取 3 次,有机相 40 ℃ 旋转蒸发至干,4 mL 甲醇溶,0.45 μm 微孔滤膜过滤,保存。

1.3.2 总多酚、花色苷 参见文献[8]。

1.3.3 TRAP 值、AA 值 参见文献[4]。

1.3.4 羰基化合物(TBA 值) 取 5 mL 经过滤的麦汁、啤酒加入 2 mL 含 0.33 g/dL 硫代巴比妥酸的体积分数 50 % 的乙酸溶液中,充分混匀,于 60 ℃ 水浴中精确加热 60 min,然后迅速冷却。同时取 5 mL 过滤后的麦汁、啤酒样品,加 2 mL 蒸馏水作为空白,于 530 nm 下比色,以吸光值表示 TBA 值。主要测定以二烯醛类(啤酒中风味老化的代表性物质)为代表的羰基化合物含量,该值在一定程度上可以表示啤酒或麦汁中老化物质的含量。TBA 值越高,说明啤酒的风味稳定性越差。

2 结果与讨论

2.1 啤酒中多酚物质的来源

啤酒中的多酚物质主要来自于原料中,在酿造过程,经氧化、聚合及与蛋白质絮凝等一系列理化反应,消耗掉部分酚类物质,而剩余的则进入到成品酒中,对啤酒稳定性、色泽、口感均有不同程度的影响^[2]。首先对几种啤酒原料进行分析,采用有机溶剂法提取。各原料的总多酚物质及以花色苷为代表的单酚物质含量如表 1 所示,而麦芽不同组分的多酚物质组成见图 1。

表 1 原料的多酚物质质量浓度

Tab. 1 The polyphenol content of different raw material		
指标	总多酚 质量浓度/(mg/L)	花色苷 质量浓度/(mg/L)
小麦	24.6	18.0
大米	28.7	23.2
麦芽	149.24	144.8
酒花	2 976.6	1 970.4

从表 1 和图 1 可知,大米、小麦等辅料的总多酚及花色苷含量远低于麦芽和酒花,酒花总多酚含量是麦芽中的近 20 倍之多。在麦芽中,多酚物质主要存在于皮壳中,在胚及胚乳中的含量极少。不同品种的麦芽,其多酚物质含量有很大的不同,要控制成品啤酒中的多酚物质含量,选择合适的麦芽品种非常重要。

2.2 啤酒中的多酚物质抗氧化性

2.2.1 多酚的抗氧化性分析

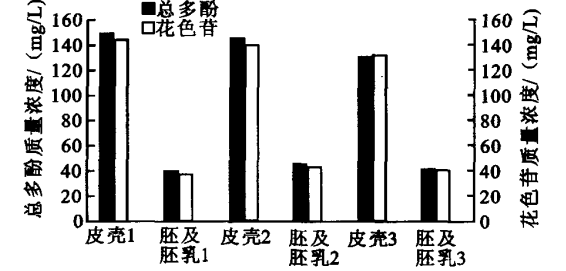


图 1 不同麦芽组分中总多酚与花色苷的质量浓度
Fig. 1 The content of total polyphenol and anthocyanin in different component of barley malt

1) 成品啤酒的分析

测定市售啤酒的总多酚含量、TRAP 值,并进行硫氰酸铁盐法测试,结果如图 2 和图 3 所示。

由图 2 和图 3 可以看出,啤酒总多酚含量与

TRAP 值、AA 值之间存在一定相关性(R^2 分别为 0.881 7 和 0.856 2),说明 TRAP 和 AA 值能表征多酚物质的抗氧化能力。

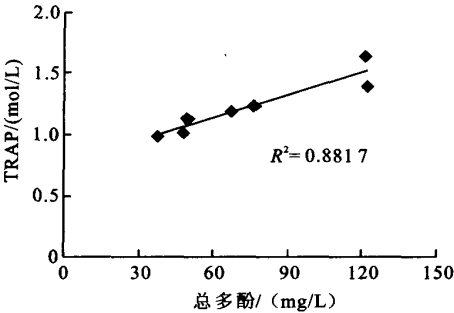


图 2 啤酒总多酚与 TRAP 值相关性
Fig. 2 Relationship between total polyphenol and TRAP

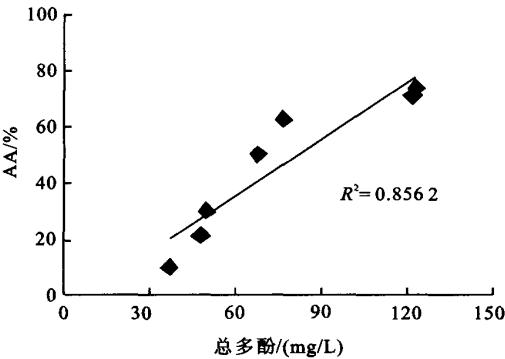


图 3 啤酒总多酚与 AA 值相关性
Fig. 3 Relationship between total polyphenol and AA

2) 麦汁抗氧化性的分析
在实验室中制备不同辅料比的 9°P 麦汁,其 TRAP 值和 AA 值如图 4、5 所示。
从图 4 和图 5 可以看出,TRAP 值和 AA 值均随着辅料比的增加而减少,即抗氧化性逐渐下降;这是由于添加辅料比例越多,麦汁中的多酚含量越低^[4]。进一步证明多酚与 TRAP 值、AA 值存在一定的相关性。

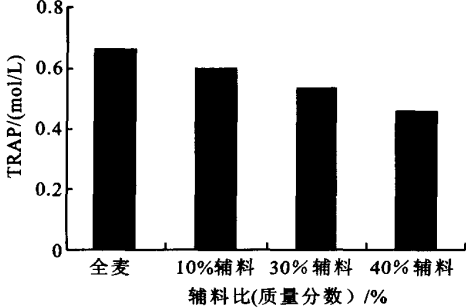


图 4 辅料比对 TRAP 值的影响
Fig. 4 Influence of adjunct ratio on TRAP value

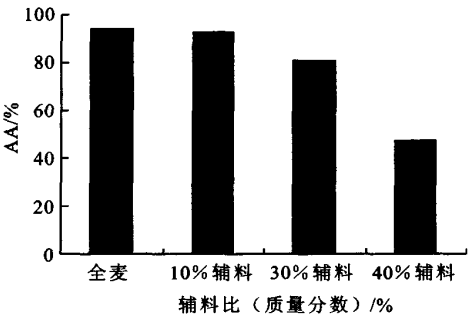
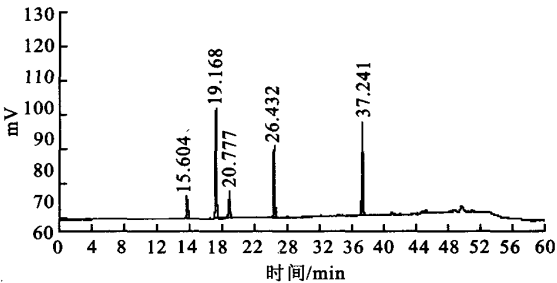


图 5 辅料比对 AA 值的影响
Fig. 5 Influence of adjunct ratio on AA value

2.3 单酚物质对啤酒风味稳定性的作用
2.3.1 单酚物质的 HPLC 测定 首先对几种单酚混合标准品进行了 HPLC 的分离,色谱图如图 6 所示。



从左到右依次为:(+)-儿茶素、香草酸、(-)-表儿茶素、阿魏酸、槲皮素

图 6 混标的 HPLC 色谱图
Fig. 6 The HPLC chromatogram of mixed standard mono-phenol compound

2.3.2 单酚物质的抗氧化能力 分别配制相同浓度的单酚溶液,其 TRAP 值和 AA 值分别如图 7 和图 8 所示。

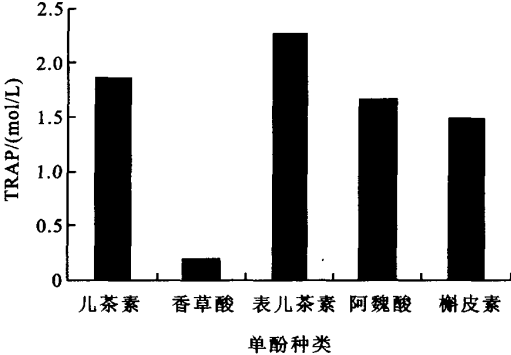


图 7 单酚的 TRAP 值对比
Fig. 7 Comparison of TRAP value of mono-phenol

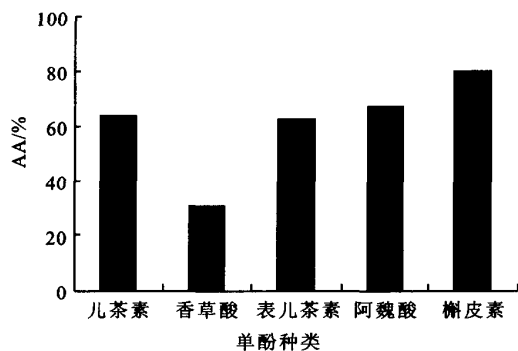


图 8 单酚的 AA 值对比

Fig. 8 Comparison of AA value of mono-phenol

由图 7 可知,(+)-儿茶素、(-)-表儿茶素、阿魏酸、槲皮素的 TRAP 值高,即清除过氧化自由基的能力高;而香草酸则显示出较低的过氧化自由基清除能力。图 8 表明槲皮素等单酚具有较高的抑制脂质过氧化的能力。这些结果表明,(+)-儿茶素、(-)-表儿茶素、阿魏酸、槲皮素等酚类物质具有较高的抗氧化能力,在啤酒中起主要的抗氧化作用。

2.3.3 单酚物质的来源

1) 麦芽中的单酚物质

分别测定 3 个麦芽品种中的单酚物质含量,结果见表 2。

由表 2 可以看出,不同麦芽中单酚物质含量有很大不同。尤其是儿茶素、表儿茶素、阿魏酸等物质含量差别较大;它们是具有一定还原性的物质,因此不同的麦芽也就具有着不同的抗氧化能力。要想提高啤酒的风味保鲜期,麦芽品种的选择是非常重要的一个环节。

表 2 利用 HPLC 测定每千克麦芽中的单酚物质含量

Tab. 2 The mono-phenol content of barley malt by HPLC

麦芽	质量/mg				
	(+)- 儿茶素	香草酸	(-)- 表儿茶素	阿魏酸	槲皮素
KA-4B	6	0.16	0.4	2.3	1.2
哈灵顿	4.9	0.60	0.68	5.8	8.8
甘三	3.7	0.28	0.24	5.0	1.6

2) 酒花中的单酚物质

分别测定不同酒花品种中的单酚物质含量,结果示于表 3 中。

从表 3 可以看出,香型酒花中单酚物质含量普遍高于苦型酒花中的量(槲皮素除外),尤其是抗氧化能力较高的(+)-儿茶素、(-)-表儿茶素、阿魏酸等物质,因此使用较多量的香型酒花可以更好地提

高啤酒中的单酚物质含量。

表 3 不同酒花样品中的单酚物质

Tab. 3 The mono-phenol content of different kind of hop

酒花	每千克酒花中单酚质量/mg				
	(+)- 儿茶素	香草酸	(-)- 表儿茶素	阿魏酸	槲皮
苦花	280	441	91	/	471
香花	400	560	162	102	133

2.3.4 酒花、酒花制品及酒花贮存过程中抗氧化能力的比较与变化 酒花制品是啤酒企业常用的产品,其是否具有与酒花相同的抗氧化能力?酒花在贮存过程中其抗氧化能力是否会发生一定的变化?作者分别在麦汁中添加一定量的酒花和酒花制品,酒花添加质量分数为 0.5%;酒花制品按 0.1 mL/L 添加;分别测定其 TRAP 值,结果如图 9 所示。同一苦型酒花在不同的温度下陈化,其 TRAP 值如图 10 所示。

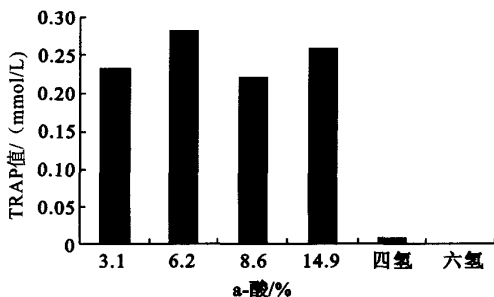


图 9 不同酒花制品的 TRAP 值

Fig. 9 TRAP value of different hop product

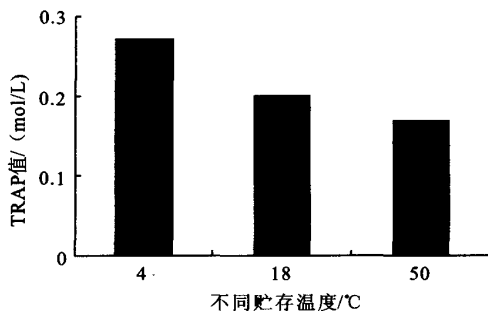


图 10 不同氧化程度酒花的 TRAP 值

Fig. 10 TRAP value of hop with different staling

从图 9 中看出,不同的酒花品种,其 TRAP 值与 α -酸含量之间无明显规律;但不同的酒花品种,其 TRAP 值有所不同;四氢、六氢酒花制品的 TRAP 值很低,基本无抗氧化能力;另外,钾盐异构化萃取物和光稳定性萃取物 TRAP 值也很低,分别为 0.074 mmol/L 和 0.056 mmol/L。因此从酒花抗氧化的角

度考虑,不能用酒花制品完全代替酒花。

由图 10 可以看出,酒花贮藏温度越高,其 TRAP 值越低,抗氧化能力降低。这说明酒花高温氧化严重,造成抗氧化物质的损失。因此酒花具有的抗氧化能力大小,与其品种及贮存条件有一定的关系。

3 结 论

1)成品啤酒中的多酚物质主要来自麦芽和酒花,同时麦芽中的酚类物质主要存在于皮壳中,胚

及胚乳中的含量相对较少。

2)啤酒总多酚含量与 TRAP、AA 值之间有一定相关性,随着辅料比例的增加,麦汁中多酚含量、TRAP 值和 AA 值不断下降,说明 TRAP 值和 AA 值能表征多酚物质的抗氧化能力。

3)相同浓度下,(+)-儿茶素、(-)-表儿茶素、阿魏酸、槲皮素的 TRAP 值高,即清除过氧化自由基的能力高,抗氧化能力高;而香草酸则能力较低。酒花制品的抗氧化能力较弱,甚至没有;酒花严重氧化后,抗氧化能力随之下降。

参考文献(References):

- [1] 李崎. 啤酒风味及风味稳定性的研究[D]. 无锡:江南大学,1998.
- [2] Shigeki. Estimation of antioxidative activity and its relationship to beer flavor stability[J]. *J Am Soc Brew Chem*,1999, 57(1): 34-37.
- [3] Mogens L. Andersen, Henrik Outtrup, Leif H Skibsted. Modification of the levels of polyphenols in wort and beer by addition of hexamethylenetetramine or sulfite during mashing[J]. *Agric Food Chem*, 2001, 49, 5232-5237.
- [4] 付兆辉. 啤酒多酚及其与风味稳定性关系的研究[D]. 无锡:江南大学,2004.
- [5] Shuso Sakuma, Choji Kikuchi, Masahiro. Automated analysis of the total polyphenols content of beer and wort using an intelligent autosampler[J]. *J Am Soc Brew Chem*,1995, 53(1): 29-32.
- [6] Shigeki, et al. Estimation of antioxidative activity and its relationship to beer flavor stability[J]. *J Am Soc Brew Chem*, 1999, 57(1): 34-37.
- [7] A Mikyska, M Hrabak, D Haskova, et al. The role of malt and hop polyphenols in beer quality, flavor and haze stability[J]. *Inst Brew*,2002, 108(1): 78-85.
- [8] 管敦仪. 啤酒工业手册(中)[M]. 北京:中国轻工出版社,1986.
- [9] Shigeki Araki, Masachika Takashio, Ken Shinotsuka. A new parameter for determination of the extent of staling in beer[J]. *J Am Soc Brew Chem*,2002, 60(1): 26-30.
- [10] 吴青,黄晓钰. 沙田柚果皮精油中果皮和果核提取物的抗氧化活性研究[J]. 华南农业大学学报. 2001, 22(4): 88-91.
WU Qin, HUANG Xiao-yu. Study on Autioxidant Activity of Essential oil from flavelo and extracts of mesccarp and seed of shation shaddock[J]. *Journal of South China Agricultural University*, 2001,22(4):88-91. (in Chinese)
- [11] 龚院生,姚惠源. 米糠环木菠萝醇类阿魏酸酯抗氧化能力的研究[J]. 中国粮油学报,2002, 17(3): 34-37.
GONG Yuan-shen, YAO Hui-yan. Study on the antioxidant activity of cycloartanyl Ferulate in Rice Bran[J]. *Journal of the Cinese and Oils Association*,2002,17(3):34-37. (in Chinese)

(责任编辑:杨萌)