

采用气相色谱-质谱分析啤酒中的风味物质

王云川¹ 李红² 刘伟成² 黄彦君¹ 郑昕¹ 骆怀民¹ 吴永阳¹ 张五九²

1(深圳金威啤酒有限公司,深圳,518019) 2(中国食品发酵工业研究院酿酒工程研发部,北京,100027)

摘要 采用静态顶空(SHS)、固相微萃取(SPME)和蒸馏-乙酸乙酯萃取(DEE)3种方法处理啤酒样品,结合气相色谱-质谱(GC-MS),共分离定性74种微量香味物质。其中静态顶空进样方法最为简便,固相微萃取法分析的物质最为广泛,蒸馏萃取法的操作较为繁琐,但是能够分离出指示啤酒老化程度的物质——糠醛。

关键词 啤酒风味物质,静态顶空(SHS),固相微萃取(SPME),蒸馏-乙酸乙酯萃取(DEE),气相色谱-质谱(GC-MS)

啤酒的成分非常复杂,风味物质的种类相当多。除了一些挥发性成分外,许多物质是半挥发性和难于挥发的。由于啤酒本身的粘度较大,因此在运用气相色谱进行分析时,很少采用直接进样的方式。静态顶空技术(SHS)是分析啤酒中的挥发性物质最简便的方法,只需将啤酒样品密封在顶空瓶内,在一定的温度下平衡后便可进样,主要的醇、醛、酯都能够被分析出来,如与自动进样器联用则更加方便,因此受到大家的欢迎。但是许多对啤酒风味质量存在重要影响的物质,由于挥发性较低,很难通过SHS平衡后直接进样。样品需要经过蒸馏、萃取等前处理^[1]。蒸馏可以将啤酒中的一些沸点在100℃以上的挥发性较低的物质吹出,萃取可浓缩样品。萃取溶剂的选择要根据被萃取物质在此溶剂中的溶解度而定,同时要易于和溶质分离开。所以最好用低沸点的溶剂。一般水溶性较小的物质可用石油醚萃取。水溶性大的物质可用苯或乙醚;水溶性极大的物质可用弱亲脂性的溶剂乙酸乙酯。相比之下,美国SUPELCO公司的专利产品——固相微萃取装置,给啤酒中半挥发和难挥发的物质的测定提供了较为简便的方法。通过选择合适的萃取头,在顶空平衡的状态下,插入瓶内萃取一定时间后,即可直接进样分析。对于半挥发性和难挥发的物质的分析效果极佳^[2,3]。文中运用静

态顶空(SHS)、固相微萃取(SPME)和蒸馏-乙酸乙酯萃取(DEE)3种方法,利用GC-MS对啤酒的风味物质进行了定性分析,共分离定性74种物质,并比较了3种方法的优缺点。

1 仪器和方法

1.1 仪器

安捷伦6890气相色谱仪,配5973N质谱仪及顶空装置;固相微萃取装置:SPME手柄,100μm聚二甲基硅氧烷(PDMS)萃取头;加热蒸馏装置。

1.2 分析条件

HP-INNOWAX柱(0.25 mm×30 m×0.25 μm);进样口250℃,不分流进样1 min,柱头压7.54 psi;恒流模式,流量1.0 mL/min;程序升温:50℃,2 min,5℃/min升到190℃,保持1 min,10℃/min升到230℃,保持10 min;MSD:离子源230℃,四极杆150℃,质量扫描范围12~500 u。

1.3 样品处理

1.3.1 SPME处理方法

20 mL顶空瓶中装入3 g NaCl,注入啤酒并封盖。插入固相微萃取装置,萃取30 min。取出萃取头,直接进样进行GC/MS分析,解析时间10 min。

1.3.2 DEE处理方法

第一作者:学士,工程师。

收稿时间:2004-08-20,改回时间:2004-09-16

蒸馏 200 mL 啤酒,收集 100 mL 馏出液。取 1 mL 馏出液,加入 1 mL 乙酸乙酯进行萃取,取萃取液 10 μ L 直接进样进行 GC/MS 分析。

1.3.3 SHS 方法

取 5 mL 酒样封于样品瓶,50℃ 恒温 30 min,自动进样进行 GC/MS 分析。

2 结果与讨论

2.1 组分的分离与定性结果^[4]

在上述条件下获得的 MS 图谱,结合色谱保留规律,与 NIST 谱图库做对比,共定性 74 种化合物,详见表 1。

由表 1 可看出,共定性了 32 种酯类化合物,其中有 14 种乙酯、4 种丙酯、3 种丁酯、3 种戊酯、4 种苯乙酯及己酯、辛酯、庚酯、癸酯各 1

种。定性了 18 种醇类化合物,其中有 10 种饱和脂肪醇、1 种不饱和脂肪醇、4 种萜烯类醇、1 种苯乙醇、1 种硫醇和 1 种呋喃醇。定性了 9 种酸类化合物,3 种萜烯类化合物,8 种烷烃类化合物,2 种醛类化合物、1 种酰胺类化合物和 1 种酚类化合物。通过与协定麦汁、酒花和自溶酵母的对比分析发现,这些化合物中除了有高级醇、挥发性酯类物质外,还有来自于酒花的萜烯类物质(如石竹烯、里那醇、香叶醇等),人们较为关注的酵母自溶指示产物长链脂肪酸酯——己酸乙酯、辛酸乙酯和癸酸乙酯,和反映啤酒老化程度的糠醛。如果进一步将这些物质加以定量,就可以更为客观地评价啤酒的酒花香、酵母味和老化味。

表 1 分离定性结果

分类	序号	化合物	英文名	相对分子质量	分子式	方法 ¹⁾
酯类	1	乙酸乙酯	Ethyl acetate	88	C ₄ H ₈ O ₂	1,2,3
	2	乙酸异丙酯	Acetic acid, 1-methylethyl ester	102	C ₅ H ₁₀ O ₂	2,3
	3	丙酸乙酯	Propanoic acid, ethyl ester	102	C ₅ H ₁₀ O ₂	2
	4	乙酸丙酯	n-Propyl acetate	102	C ₅ H ₁₀ O ₂	2
	5	乙酸-1-甲基-丙酯	Acetic acid, 1-methypropyl ester	116	C ₆ H ₁₂ O ₂	2
	6	乙酸-2-甲基-丙酯	Acetic acid, 2-methypropyl ester	116	C ₆ H ₁₂ O ₂	2
	7	丁酸乙酯	Butanoic acid, ethyl ester	116	C ₆ H ₁₂ O ₂	2,3
	8	乙酸异戊酯	1-Butanol, 3-methyl-acetate	130	C ₇ H ₁₄ O ₂	1,2,3
	9	丁酸戊酯	Butanoic acid, penyl ester	158	C ₉ H ₁₈ O ₂	3
	10	己酸乙酯	Hexanoic, ethyl ester	144	C ₈ H ₁₆ O ₂	1,2,3
	11	乙酸己酯	Acetic acid, hexyl ester	144	C ₈ H ₁₆ O ₂	3
	12	庚酸乙酯	Heptanoic acid, ethyl ester	158	C ₉ H ₁₈ O ₂	3
	13	乙酸庚酯	Acetic acid, heptyl ester	158	C ₉ H ₁₈ O ₂	3
	14	辛酸乙酯	Octanoic acid, ethyl ester	172	C ₁₀ H ₂₀ O ₂	1,2,3
	15	乙酸辛酯	Octyl acetate	172	C ₁₀ H ₂₀ O ₂	3
	16	壬酸乙酯	Nonanoic acid, ethyl ester	186	C ₁₁ H ₂₂ O ₂	3
	17	癸酸乙酯	Decanoic acid, ethyl ester	200	C ₁₂ H ₂₄ O ₂	2,3
	18	辛酸异戊酯	Octanoic acid, 3-methyl-acetate	214	C ₁₃ H ₂₆ O ₂	3
	19	4-癸烯酸乙酯	Ethyl-4-decenoate	198	C ₁₂ H ₂₂ O ₂	3
	20	乙酸癸酯	Acetic acid, decyl ester	200	C ₁₂ H ₂₄ O ₂	3
	21	9-癸烯酸乙酯	Ethyl-9-decenoate	198	C ₁₂ H ₂₂ O ₂	3
	22	乙酸-2-苯乙酯	Acetic acid, 2-phenylethyl ester	164	C ₁₀ H ₁₂ O ₂	2,3
	23	月桂酸乙酯	Dodecanoic, ethyl ester	228	C ₁₄ H ₂₈ O ₂	3
	24	苯丙酸乙酯	Benzenpropanoic acid, ethyl ester	178	C ₁₁ H ₁₄ O ₂	3
	25	丁酸-BETA-苯乙酯	Beta-Phenylethyl butyrate	192	C ₁₂ H ₁₆ O ₂	3
	26	3-苯基-2-丙烯酸乙酯	2-Propenoic acid, 3-phenyl-, ethyl ester	176	C ₁₁ H ₁₂ O ₂	3
	27	邻苯二甲酸二乙酯	Diethyl Phthalate	222	C ₁₂ H ₁₄ O ₄	2,3
	28	辛酸-2-苯乙酯	Octanoic acid, 2-phenylethyl ester	248	C ₆ H ₂₄ O ₂	2
	29	邻苯二甲酸二异丁酯	1,2-Benzenedicarboxylic acid, bis(2-methylpropyl) ester	278	C ₁₆ H ₂₂ O ₄	3

续表 1

分类	序号	化合物	英文名	相对分子质量	分子式	方法 ¹⁾
醇类	30	邻苯二甲酸-1-丁酯-2-异丁酯	1,2-Benzenedicarboxylic acid, butyl 2-methylpropyl ester	278	C ₁₆ H ₂₂ O ₄	3
	31	邻苯二甲酸二丁酯	Dibutyl phthalate	278	C ₁₆ H ₂₂ O ₄	2,3
	32	苯甲酸苯乙酯	Benzyl Benzoate	212	C ₁₄ H ₁₂ O ₂	2,3
	1	乙醇	Ethanol	46	C ₂ H ₆ O	1,2,3
	2	正丙醇	1-Propanol	60	C ₃ H ₈ O	1,2
	3	异丁醇	1-Propanol, 2-methyl-	74	C ₄ H ₁₀ O	1,2,3
	4	正丁醇	1-Butanol	74	C ₄ H ₁₀ O	2
	5	异戊醇	1-Butanol, 3-methyl	88	C ₅ H ₁₂ O	1,2,3
	6	己醇	1-Hexanol	102	C ₆ H ₁₄ O	2
	7	里那醇	1,6-Octadien-3-ol, 3,7-dimethyl-	154	C ₁₀ H ₁₈ O	2,3
	8	正辛醇	1-Octanol	130	C ₈ H ₁₈ O	2,3
	9	2-月桂醇	2-Dodecanol	186	C ₁₂ H ₂₆ O	3
	10	2-呋喃甲醇	2-Furanmethanol	98	C ₅ H ₆ O ₂	2
	11	3-甲硫基-1-丙醇	1-Propanol, 3-(methylthio)-	106	C ₄ H ₁₀ OS	2
	12	正癸醇	1-Decanol	158	C ₁₀ H ₂₂ O	3
	13	香茅醇	Citronellol	156	C ₁₀ H ₂₀ O	3
	14	3,7-二甲基-2,6-辛二烯-1-醇	2,6-Octadien-1-ol, 3,7-dimethyl-	154	C ₁₀ H ₁₈ O	3
	15	苯乙醇	Phenylethyl alcohol	122	C ₈ H ₁₀ O	2,3
酸类	16	1-月桂醇	1-Dodecanol	186	C ₁₂ H ₂₆ O	3
	17	苦橙油醇	Nerolidol2	222	C ₁₅ H ₂₆ O	3
	18	法尼醇	3,7,11-trimethyl-2,6,10-dodecatrien-1-ol	222	C ₁₅ H ₂₆ O	3
	1	乙酸	Acetic acid	60	C ₂ H ₄ O ₂	2
	2	丙酸	Propanoic acid	74	C ₃ H ₆ O ₂	2
	3	异丁酸	Propanoic acid, 2-methyl-	88	C ₄ H ₈ O ₂	2
	4	丁酸	Butanoic acid	88	C ₄ H ₈ O ₂	2
	5	3-甲基戊酸	Pentanoic acid, 3-methyl-	116	C ₆ H ₁₂ O ₂	2
	6	己酸	Hexanoic acid	116	C ₆ H ₁₂ O ₂	2,3
	7	辛酸	Octanoic acid	144	C ₈ H ₁₆ O ₂	2,3
	8	癸酸	n-Decanoic acid	172	C ₁₀ H ₂₀ O ₂	2,3
	9	2-甲基-2-丁烯酸	2-Butenoic acid, 2-methyl-	100	C ₅ H ₈ O ₂	3
萜烯类	1	β-蒎烯	β-Pinene	136	C ₁₀ H ₁₆	3
	2	石竹烯	Caryophyllene	204	C ₁₅ H ₂₄	3
	3	葑草烯	α-caryophyllene	204	C ₁₅ H ₂₄	3
烷烃类	1	正十四烷	Tetradecane	198	C ₁₄ H ₃₀	3
	2	正十五烷	Pentadecane	212	C ₁₅ H ₃₂	3
	3	正十六烷	Hexadecane	226	C ₁₆ H ₃₄	3
	4	2,6,10-三甲基十五烷	Pentadecane, 2,6,10-trimethyl-	254	C ₁₈ H ₃₈	3
	5	2,6,10,14-四甲基十五烷	Pentadecane, 2,6,10,14-tetramethyl-	268	C ₁₉ H ₄₀	2,3
	6	正十七烷	Heptadecane	240	C ₁₇ H ₃₆	3
	7	2,6,10,14-四甲基十六烷	Hexadecane, 2,6,10,14-tetramethyl-	282	C ₂₀ H ₄₂	3
	8	十八烷	Octadecane	290	C ₁₈ H ₃₈	3
醛类	1	乙醛	Acetaldehyde	29	C ₂ H ₄ O	1
	2	糠醛	Furfural			2
其他	1	己内酰胺	Caprolactam	113	C ₆ H ₁₁ NO	3
	2	4-乙烯基愈创木酚	2-methoxy-4-vinylphenol	150	C ₉ H ₁₀ O ₂	2,3

1) 1-静态顶空;2-蒸馏萃取;3-固相微萃取。

在使用 SPME 方法测定啤酒时,其中有十四烷、十五烷、十六烷、十七烷、十八烷等长链烷
 烃类化合物,在其他的文献上没有查到相关报道。因此作者分别测定了萃取头空白、协定麦

汁和酒花,排除了萃取头干扰,发现协定麦汁中也测到相应的长链烷烃化合物,因此推测这些物质可能来自于麦芽。而且,在利用 DEE 的方法分析时,也检测到一种烷烃类物质。如果进一步研究能够确定的话,那么通过 SPME 的方法又可以对麦芽香作出评价了。

2 3 种前处理方法的比较

样品经 3 种方式前处理后,到采用 GC/MS 进行分离分析,所得的结果具有一定的差异性。利用 SHS 法定性得到 4 种酯类化合物、4 种醇类化合物、一种醛类化合物。利用 SPME 方法定性得到 26 种酯类化合物,13 种醇类化合物,4 种酸类化合物,3 种萜烯类化合物和 8 种烷烃类化合物;利用 DEE 法定性得到 17 种酯类化合物、11 种醇类化合物、8 种酸类化合物、1 种烷烃类化合物、1 种酰胺类化合物和 1 种酚类化合物。

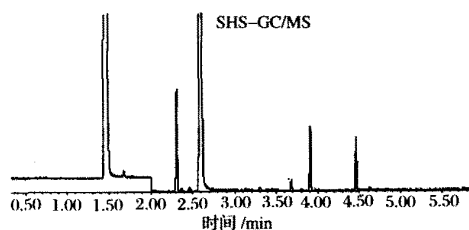


图 1 啤酒的静态顶空-GC/MS 分析总离子流图

采用 SHS 对啤酒中的挥发性物质进行分析操作最为简便,主要的物质:一醛(乙醛)、两酯(乙酸乙酯、乙酸异戊酯)和三种醇(正丙醇、异丁醇和异戊醇)均能覆盖(见图 1),但是所能分析的物质种类非常局限,沸点较高的物质通常只能分析到辛酸乙酯的水平,物质峰的响应值也低。从图 2 可以看出,采用 SPME,在测定半挥发性和难挥发物质方面有较大的优势;所得到的组分种类多、范围广,微量物质的灵敏度高,操作也较为简便。采用 DEE,通过蒸馏的方式,可利用水蒸汽将啤酒中的挥发性物质和

部分半挥发性、难挥发性物质从啤酒中吹出(见图 3)。

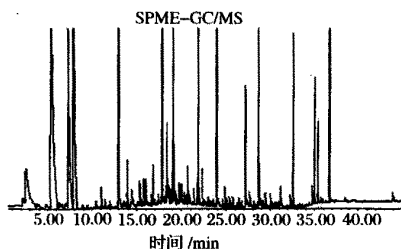


图 2 啤酒的 SPME-GC/MS 分析总离子流图

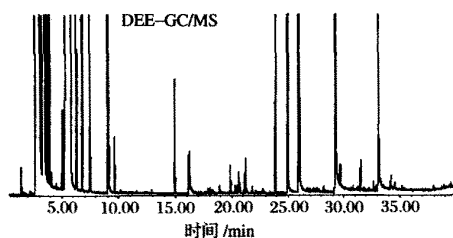


图 3 啤酒的 DEE-GC/MS 分析总离子流图

分析上述物质获得从乙酸到癸酸 8 种脂肪酸,并且能够检测到反映啤酒老化程度的物质——糠醛;但是操作较为繁琐。

参 考 文 献

- 1 Walter G Iverson. Ethyl Acetate Extraction of Beer: Quantitative Determination of Additional Fermentation by Products[J]. J Am Soc Brew Chem, 1994, 52(3): 91~95
- 2 胡国栋,张晓磊. 顶空固相微萃取-气相色谱/质谱分析啤酒微量香味组分的研究[J]. 食品与发酵工业, 2004, 30(2): 1~5
- 3 Zelda Penton. Characterization of Flavor Components in Wines with Solid Phase Microextraction (SPME), GC and GC/MS Retrived July 30, 2004, from [http://www.varianinc.com/cgi-bin/nav?products/chrom/gc/gc-ops & cid=OILQMJMFQ](http://www.varianinc.com/cgi-bin/nav?products/chrom/gc/gc-ops&cid=OILQMJMFQ)
- 4 Wang L, Xu Y, Zhao G et al. Rapid Analysis of Flavor Volatiles in Apple Wine Using Headspace Solid-Phase Microextraction[J]. J Inst Brew, 2004, 110(1): 57~65

The Analysis of Beer Flavor by GC/MS

Wang Yunchuan¹ Li Hong² Liu Weicheng² Huang Yanjun¹
Zheng Xin¹ Luo Huaimin¹ Wu Yongyang¹ Zhang Wujiu²

1(Kingway Brewery Co., Ltd., Shengzhen, 518019)

2(China National Research Institute of Food and Fermentation Industries, Beijing, 100027)

ABSTRACT The beer sample are treated by static headspace(SHS), solid-phase microextraction (SPME), distillation and ethyl acetate extraction(DEE), then separated and detected by gas chromatography-mass spectrometry(GC/MS). Seventy-four kinds of flavor volatiles have been obtained. It is determined that SHS-GC/MS is the easiest way for sample preparation; SPME-GC/MS can get the widest range of flavor substances; DEE-GC/MS, though a little bit inconvenient, can make the furfural detectable.

Key words beer flavor, static headspace(SHS), solid-phase microextraction(SPME), distillation and ethyl acetate extraction(DEE), gas chromatography-mass spectrometry(GC/MS)

市场动态

雀巢斥资 8 500 万元人民币在华投资“谷物”早餐

世界上最大的食品和饮料公司雀巢继续加大在华投资力度,将谷物早餐市场瞄准中国。在前期谷物早餐产品销售良好的情况下,雀巢依然投资 8 500 万元人民币将谷物早餐生产基地建到了天津经济技术开发区。

据介绍,新成立的工厂是由雀巢和全球谷物早餐联盟有限公司(CPW)共同投资兴建,由 CPW 运营管理。

CPW 是由瑞士雀巢集团与美国通用磨坊公司的合营公司,双方各占 50% 股份。CPW 工厂是中国谷物早餐市场的领头羊,新厂的建立将为稳定供应本地生产的产品提供保障。

雀巢拥有接近 8 000 种不同的世界品牌,每一个品牌雀巢都会选择 1 个亮点来照亮新的市场。有人分析说其策略就是简化生活方式,限制产品风险,然后集中于市场攻击战。

基于人们对以谷物为原料食品的需求,雀巢特推出既方便又营养的谷物早餐。先期在中国上市的谷物早餐销售情况非常令人鼓舞,所以雀巢不惜加大投资建立工厂,以期源源不断地供应市场。

政策法规标准

葡萄酒新标准有望 2005 年初出台

倍受行业内瞩目的葡萄酒新国家标准 GB 15037—2004 有望于明年年初颁布,并作为行业强制性行业法规全面代替 94 年制定的推荐性标准 GB/T 15037—1994,以结束目前中国葡萄酒行业内国家标准、行业标准、企业标准共存的混乱局面。据介绍,葡萄酒新国家标准在产品命名、生产工艺、感官指标等方面做了重大调整。