

顶空进样-毛细管柱气相色谱法检测果啤风味物质

张 亮, 赵长新

(大连轻工业学院生物与食品工程学院, 辽宁 大连 116034)

摘要: 利用顶空进样、小口径毛细管柱气相色谱法测定果啤风味物质的含量。该方法采用氢火焰离子化检测器,并用面积归一化法进行计算。实验结果表明,分离色度高,色谱峰对称,平均回收率在98%以上,相对标准偏差在1%之内;该方法重现性好、简单、方便、快速、准确,能满足对分析检测的需要。

关键词: 分析检测; 果啤; 风味物质; 气相色谱; 顶空进样-毛细管柱

中图分类号: TS262.5; O657.7; TS261.7 文献标识码: B 文章编号: 1001- 9286(2006) 08- 0110- 02

Detection of Flavoring Substances in Fruit Beer by Headspace Sampling- Capillary Gas Chromatography

ZHANG Liang and ZHAO Chang-xin

(College of Biology & Food Tech, Dalian Institute of Light Industry, Dalian, Liaoning 116034, China)

Abstract: The flavoring substances contents of fruit beer were measured by headspace sampling and small-bore capillary column GC. This method made use of hydrogen flame ionization detector (FID) and counted by area normalization method. The test results showed that the degree of separation was high, the chromatogram apices were symmetrical, the average recovery up to 98 %, the relative standard deviation within 1 %, and the reproductivity was better. It proved that the method was simple, convenient, high-speed and accurate. It could meet the needs in analysis and testing.

Key words: analysis and determination; fruit beer; flavoring substances; GC; headspace sampling-capillary column

果啤又称啤酒混合饮料,是最近几年才在国内迅速流行起来的饮料产品,它既有啤酒的营养,又有如菠萝、苹果、桔子、葡萄等水果的芳香味。果啤产品成功的原因就在于它与传统啤酒相比有较低的酒精度和甜的口感。果啤的发展大体经历了3个阶段^[1]:第1阶段的果味啤酒,人们称之为麦精汽水,它是将啤酒稀释,然后加入一定量的白砂糖和柠檬酸,再加入一定量的香料勾兑而成;第2阶段的果啤是在啤酒中加入了浓缩果汁或鲜果汁,增加了啤酒中的维生素和矿物质含量,从而使其营养更加突出,口感也更加柔和;第3阶段的果酿啤酒是果汁与麦芽汁预先混合,再经发酵酿造而成。

果啤风味物质含量丰富,本文采用顶空进样结合毛细管柱气相色谱法来检测果啤中的风味组分^[2-3],由于毛细管柱传质快,峰形尖锐,柱效高,大大提高了分离效果^[4-5],采用自动化程度较高的顶空进样技术,减少了人为的操作误差,从而实现了一次进样可准确测定14种微量风味组分。实验表明,此方法重现性好,准确度高。

1 材料与amp;方法

1.1 仪器与试剂

1.1.1 仪器

美国PE公司Autosystem XL气相色谱仪,带FID氢火焰检测器;Turbo Matrix40自动顶空进样器;工作站采用Total Chrom Work Station 6.0系统;色谱柱DB-WAX(30 m ×0.53 mm ×1.0 μm)。

1.1.2 药品及试剂

正丁醇原液:20 g正丁醇用无水乙醇定容至100 mL。

内标溶液:2000 mg/L正丁醇溶液。

风味成分混合原溶液:乙醛、DMS、甲酸乙酯、乙酸乙酯、乙醇、乙酸异丁酯、丁酸乙酯、正丙醇、异丁醇、乙酸异戊酯、异戊醇、己酸乙酯、丁酸戊酯、辛酸乙酯均为AR级。

标样配制:以20%乙醇溶液作为溶剂,于100 mL容量瓶中准确添加乙醛10 mg/L, DMS 0.05 mg/L, 甲酸乙

收稿日期:2006-04-26

作者简介:张亮(1979-),男,硕士研究生。

酯 0.5 mg/L, 乙酸乙酯 0.5 mg/L, 乙醇 10 mg/L, 乙酸异丁酯 0.08 mg/L, 丁酸乙酯 5 mg/L, 正丙醇 5 mg/L, 异丁醇 5 mg/L, 乙酸异戊酯 1.0 mg/L, 异戊醇 30 mg/L, 己酸乙酯 0.05 mg/L, 丁酸戊酯 0.08 mg/L, 辛酸乙酯 0.2 mg/L。

1.2 方法

1.2.1 样品

某品牌菠萝果啤、柠檬果啤(酒精度 0.8%~3.0%Vol, 果汁含量 1.5%~2.5%); 果啤于 4 冷藏缓缓倒入 5 mL 刻度试管后, 立即倒入 20 mL 顶空进样瓶中, 加入 0.1 mL 内标溶液, 加密封垫、铝盖压紧。

1.2.2 色谱条件

柱温: 起始温度为 50 , 保持 2 min, 程序升温 20 /min, 终温 180 , 保持 2 min; 气化室温度: 150 ; 检测器温度: 250 ; 载气: 氮气 10 mL/min; 氢气 4 mL/min, 不分流进样。

1.2.3 顶空进样条件

样品瓶平衡温度为 50 ; 进样针为 60 ; 传输线为 100 ; 平衡时间为 30 min; 压力化时间为 2 min; 进样时间为 0.03 min; 载气压力为 18.0 Pa。

2 结果与分析

2.1 标准回归曲线

将风味物质标准溶液在上述色谱条件下顶空进样。以峰面积法定量检测。得到 14 种风味物质标准曲线及相关系数, 见表 1 和图 1。

表 1 风味物质的标准曲线及相关系数

风味物质	回归方程	相关系数 r
乙醛	$Y = 0.4629X + 0.2833$	0.9997
DMS	$Y = 0.8231X + 0.1827$	0.9992
甲酸乙酯	$Y = 0.5267X + 0.3103$	0.9988
乙酸乙酯	$Y = 0.4109X + 0.2910$	0.9991
乙醇	$Y = 0.2917X + 0.1827$	0.9989
乙酸异丁酯	$Y = 0.6489X + 0.3439$	0.9996
丁酸乙酯	$Y = 0.5292X + 0.3452$	0.9993
正丙醇	$Y = 0.8387X + 0.6574$	0.9994
异丁醇	$Y = 0.9837X + 0.8189$	0.9987
乙酸异戊酯	$Y = 0.8728X + 0.6478$	0.9984
异戊醇	$Y = 1.6256X + 1.8287$	0.9983
己酸乙酯	$Y = 0.5376X + 0.8176$	0.9991
丁酸戊酯	$Y = 0.7367X + 0.5362$	0.9987
辛酸乙酯	$Y = 0.4839X + 0.6372$	0.9990

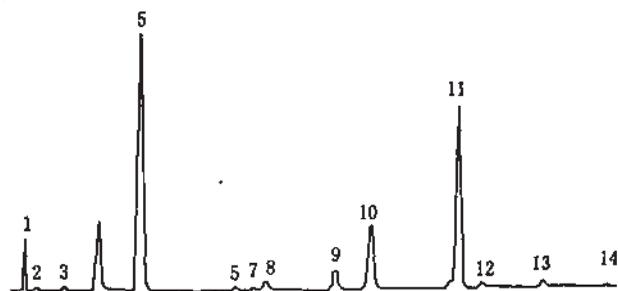
2.2 组分的分离和定性

果啤微量挥发性香味组分十分复杂, 采用填充柱气相色谱法测定啤酒的香味成分, 峰形较宽, 定量重复性不理想。改用毛细管柱法, 与自动顶空进样装置配合使

表 2 标样精密度及回收率实验结果 (n=4) (%)

组分	测定值 (mg/L)				平均值	相对标准偏差	变异系数	平均回收率
	1	2	3	4				
乙醛	4.483	4.485	4.465	4.482	4.478	0.009	0.002	98.08
DMS	0.015	0.013	0.013	0.014	0.014	0.002	0.001	99.85
甲酸乙酯	0.186	0.182	0.185	0.183	0.184	0.002	0.001	99.94
乙酸乙酯	4.33	4.440	4.431	4.390	4.397	0.050	0.012	98.67
乙醇	3.124	3.135	3.141	3.141	3.135	0.008	0.003	100.01
乙酸异丁酯	0.661	0.750	0.662	0.667	0.685	0.043	0.033	100.17
丁酸乙酯	1.19	1.150	1.170	1.161	1.167	0.017	0.014	99.42
正丙醇	2.981	2.980	2.980	2.984	2.981	0.002	0.001	100.02
异丁醇	0.566	0.555	0.550	0.551	0.555	0.007	0.003	100.09
乙酸异戊酯	1.563	1.561	1.56	1.568	1.563	0.004	0.002	99.72
异戊醇	28.541	28.530	28.530	28.534	28.533	0.005	0.001	99.64
己酸乙酯	0.118	0.108	0.117	0.109	0.113	0.005	0.004	98.93
丁酸戊酯	0.763	0.761	0.764	0.766	0.763	0.002	0.001	100.49
辛酸乙酯	0.077	0.076	0.078	0.075	0.076	0.002	0.001	99.73

注: 乙醇单位为%Vol。



1—乙醛, 2—DMS, 3—甲酸乙酯, 4—乙酸乙酯, 5—乙醇, 6—乙酸异丁酯, 7—丁酸乙酯, 8—正丙醇, 9—异丁醇, 10—乙酸异戊酯, 11—异戊醇, 12—己酸乙酯, 13—丁酸戊酯; 14—辛酸乙酯

图 1 果啤样品风味色谱图

用, 分离情况良好, 共定性出 14 种微量香味组分。

2.3 精密度及回收率实验

取果啤样品, 按照实验步骤平行实验 4 次, 对方法的重现性及回收率进行考察, 测定结果见表 2。从表 2 可以看出, 该方法重现性良好, 样品中 14 种风味物质的回收率均在 1% 以内, 达到检测的目的。另外, 采用加标回收法, 向已知含量的果啤样品中分别加入一定量的标准品, 按相同方法进行分析测定并计算回收率。由表 2 可以看出, 回收率在 98%~100% 之间, 证明该方法的准确度能够满足分析测试的要求。

2.4 国内市售某品牌菠萝果啤及柠檬果啤风味物质分析

利用该色谱检验方法对国内市售的果啤风味物质进行分析, 结果见表 3。对比两种口味的果啤, 从表 3 可以看出, 不同口味的果啤风味物质含量不尽相同, 如丁酸乙酯、乙酸乙酯等。可见酿造工艺及果汁在发酵过程中的添加对果啤风味物质影响很大。

3 结论

(下转第 115 页)

葡萄白兰地。

上述研究表明, 聚类分析在不同酒龄、不同原料、不同陈酿质量白兰地的分类上取得了比较好的效果。

3 讨论

本研究针对白兰地香气成分建立了酒龄鉴定和陈酿质量等级评价的化学成分识别模型。但需要注意的是白兰地中单一的化学成分或是指标, 不足以用来区分不同等级、酒龄、类型或者是评价质量。所以在评价白兰地质量、鉴定白兰地酒龄、辨别假冒白兰地的过程中不可能完全通过某一(组)成分或是指标来达到最终目的, 这

(上接第 109 页)

曲粉、鲜酒糟、优质窖泥、己酸菌种子、磷酸二氢钾、氨水和硫酸镁等。

浓香型酒的质量与窖泥的质量是分不开的, 而窖泥的质量又取决于窖泥有益功能菌的数量和种类。黄浆水中所含的微生物以细菌为主, 其中乳酸菌和梭状芽孢杆菌占相当多的数量, 而梭状芽孢杆菌 主要是己酸菌和丁酸菌) 是生产中的主要产香功能菌。通过己酸菌等微生物的新陈代谢, 合成多种代谢产物, 赋予酒体复杂的香味成分, 使之纯净浓郁, 绵甜爽口, 回味悠长。

4 结论

4.1 黄浆水处理后配合其他物料直接用于勾兑低档白酒; 或将黄浆水除去胶体物质后进行蒸馏, 用蒸馏液勾兑一般的曲酒效果非常好。它不但能改善酒的口味, 赋予白酒的自然感, 而且可降低生产成本, 增加经济效益, 增强市场竞争力。

4.2 用黄浆水酯化液串蒸三渣糟或发酵期短的酒糟,

(上接第 111 页)

表 3 两种不同口味果啤的风味物质组成 (mg/L)

组分	菠萝果啤	柠檬果啤
乙醛	1.056	1.702
DMS	0.039	0.034
甲酸乙酯	0.232	0.334
乙酸乙酯	2.559	1.646
乙醇	3.215	3.261
乙酸异丁酯	0.707	0.801
丁酸乙酯	1.054	2.456
正丙醇	3.030	2.657
异丁醇	4.017	4.141
乙酸异戊酯	1.166	1.195
异戊醇	27.037	27.342
己酸乙酯	0.091	0.092
丁酸戊酯	0.750	0.771
辛酸乙酯	0.064	0.072

注: 乙醇单位为%Vol。

应该是一个多成分、多指标(非酒精挥发物总量、矿质元素、单宁、总酚、色度、香气成分、pH 以及多酚类物质)、多方式(PCA 与质量评价指标相结合)的综合判断过程, 这样才能保证最终结果的准确性。

参考文献:

- [1] 王晓红, 姜忠军, 等. 关于白兰地的新技术标准[J]. 中外葡萄与葡萄酒, 2001, (5): 50-51.
- [2] GB11856-1997, 白兰地国家标准[S].
- [3] 于秀林, 任雪松. 多元统计分析[M]. 北京: 中国统计出版社, 1999.

可提高曲酒的优级品率 10%~15%。

4.3 将酯化液脱色处理或将酯化液直接蒸馏, 用处理或蒸馏的酯化液直接勾兑新型白酒, 改善酒质, 使口感更自然醇厚, 可减少调味物质及曲酒的用量和降低生产成本。

4.4 将黄浆水用于窖泥培养, 可充分利用经长期驯化的有益微生物及糖、醇、醛、酸、酯类等构成白酒风味的重要呈香呈味物质。

总之, 对黄浆水的综合利用, 可避免酿酒副产物黄浆水的排放而带来的工业污染, 有利于环境保护。开发应用黄浆水调味液和酯化液, 用于改善酒质, 提高产品质量、降低生产成本、增强市场竞争力等方面的应用均具有重要的现实意义。

参考文献:

- [1] 沈怡方. 白酒生产技术全书[M]. 北京: 中国轻工出版社, 1998.
- [2] 于文景. 酒精生产技术、质量控制与检验及相关技术标准实用手册 第二册[M]. 北京: 万方数据电子出版社.

采用小口径毛细管柱法对果啤风味物质进行检测, 配合顶空仪自动进样, 无论是精密度, 还是准确度都有满意的结果。该方法对果啤风味物质具有良好的分离度, 该方法具有快速、准确、简便之优点, 有利于果啤生产企业对产品进行质量控制。

参考文献:

- [1] 霍军. 浅谈啤酒的泡沫[J]. 酿酒, 2000, (3): 63-66.
- [2] 吴志勇. 大口径毛细管柱气相色谱的酒分析方法研究[J]. 河北大学学报(自然科学版), 1993, 13(5): 35-381.
- [3] 李洁春, 张振武, 林文炳. 白兰地酒痕量有机成分的气相色谱分析[J]. 食品与发酵工业[J]. 1977, (1): 115-171.
- [4] 吴志勇, 周建科. 啤酒痕量有机组分的气相色谱分析[J]. 河北大学学报(自然科学版), 2001, 21(2): 146-1481.
- [5] 张春晖. 发酵香肠成熟前后挥发性成分的固相萃取- GC- MS 分析[J]. 分析测试学报, 2004, 23(6): 40-431.