

啤酒中硫化物分析方法研究进展

王家林,田红荀

(青岛科技大学生物工程与技术系,山东 青岛 266042)

摘要: 在成品啤酒中含有微量含硫化合物,包括非挥发性的硫化物和挥发性的硫化物。硫化物是影响啤酒风味的一类重要化合物,在啤酒中适量存在,能使酒体丰满圆润,香气协调,过量硫化物的存在,当啤酒受到光照或氧化时,硫化物不仅使啤酒的口味变差,而且使啤酒发生雾浊。对啤酒硫化物分析中的常规分析法、色谱法和专用性分析方法进行了综述。

关键字: 啤酒; 硫化物; 气相色谱; 固相微萃取

中图分类号:TS262.5;TS261.4;TS261.7;O657.7 文献标识码:A 文章编号:1001-9286(2010)01-0083-03

Progress in the Analysis of Sulfides in Beer

WANG Jia-lin and TIAN Hong-xun

(Department of Bioengineering and Technology, Qingdao University of Science & Technology, Qingdao, Shandong 266042, China)

Abstract: Product beer contains a small amount of sulfur compounds including non-volatile sulfides and volatile sulfides. Sulfides are important compounds influencing beer taste and beer flavor. Adequate quantity of sulfides in beer makes delicious beer body and harmonious beer aroma. However, excessive quantity of sulfides in beer may deteriorate beer taste and induce haze in beer as beer is under illumination or oxidation. In this paper, the conventional analysis methods of sulfides in beer, GC, and the specific-purpose analytic method were introduced.

Key words: beer; sulfide; gas chromatography; solid-phase micro-extraction

啤酒中的硫化物是由高、中、低沸点硫化物所组成,各种硫化物分别具有独特的臭味,它们对啤酒的风味^[1]及其形成具有很大的影响。低于阈值是构成啤酒香味成分不可或缺的物质;高于阈值将给啤酒风味带来不利影响^[2]。随着啤酒产业的发展,淡爽性啤酒的盛行,人们对啤酒中的不良臭味的感觉更加敏锐。因此,为确保啤酒质量,必须对啤酒中的硫化物进行分析检测。由于科学技术的飞速发展,在对食品饮料的分析工作中,使许多分析项目由仪器分析^[3]代替传统的常规化学分析^[4]。

1 啤酒中存在的硫化物及其对啤酒风味的影响

啤酒中含有的微量含硫化合物包括非挥发性的含硫化合物和挥发性的含硫化合物^[5]。非挥发性的含硫化合物虽然对啤酒风味的影响较小,但却是挥发性含硫化合物的来源。挥发性含硫化合物对啤酒的风味有双重作用,即使是极微量存在时,对啤酒风味提供有利的影响,过量则产生不利影响,它们使啤酒产生嫩啤酒味、蔬菜味。当啤酒受到光照或氧化时,硫化物不仅使啤酒的口味变差,

而且使啤酒发生雾浊。挥发性含硫化合物的感官阈值较低,因此在啤酒的微量组成成分中占有重要的地位。

啤酒中的挥发性含硫化合物主要有硫化氢、二氧化硫、甲基硫醇、乙基硫醇、二甲基硫、二甲基二硫、硫代羰基化合物、硫代甲醛、双硫代甲醛、硫代丙酮,经研究认为它们是由硫化氢与甲醛、乙醛、丙酮等经化学反应形成的。硫化物主要来源于蛋白质的分解产物含硫氨基酸,如蛋氨酸、半胱氨酸,另外酒花和酿造用水也能带入一部分硫。挥发性含硫化合物的形成机理^[6-7]复杂。在整个酿造过程中,无论制麦还是麦汁制备,都有可能生成挥发性含硫化合物,但这些物质在麦汁煮沸期间大部分都被蒸发了。因此,成品啤酒中的含硫化合物绝大部分是在发酵时形成的。硫化氢(H₂S)和二甲基硫(DMS)可以作为硫化物的代表。

1.1 硫化氢对啤酒风味的影响

硫化氢^[8]对啤酒的风味是十分有害的。成品啤酒中硫化氢的含量波动于0~10⁻³ mg/L之间,超过10⁻³ mg/L就能感到明显的酵母臭。硫化氢与乙醛、双乙酰^[9-10]构成

基金项目:青岛科技大学科研启动基金支持。

收稿日期:2009-10-14

作者简介:王家林(1964-),博士、教授、研究生导师,山东莒县人,长期从事生产管理、研究开发、市场营销等工作,完成国家重点技术创新两项,发表论文20多篇。

通讯作者:田红荀。

啤酒的生酒味物质,当向成熟的啤酒中添加这3种物质时,就会使酒味变差,出现一种类似发酵液的味道。通过CO₂洗涤可以除去发酵液中的大部分硫化氢。

1.2 二甲基硫对啤酒风味的影响

二甲基硫^[11]是易挥发的硫化物,极少量存在就会给啤酒带来“洋葱”味、“青草”味、“腐烂卷心菜”味,味阈值为50~60 μg/kg^[12],是对啤酒风味有极重要影响的物质之一。二甲基硫在贮藏啤酒中的含量为8~20 μg/kg,在上面发酵的啤酒中含量普遍较低,为10~16 μg/kg。在欧洲成品啤酒中二甲基硫含量要求小于80 μg/kg。

2 啤酒中硫化物的分析方法

2.1 常规分析方法

利用硫化物的沉淀性和氧化还原性,采用重量法或氧化还原滴定法^[13]可对啤酒中的硫化物进行定性或定量分析。

重量分析法是将被测组分用一定的方法从试样的其他组分中分离出来,然后根据被测组分的重量或试样中其他组分的重量计算被测组分在试样中的含量。根据分离方法的不同,重量分析法又可分为气化法、萃取法和沉淀法等。

氧化还原滴定法是基于氧化还原反应的滴定法,根据所用氧化还原反应的不同,又可分为高锰酸钾法、碘量法和重铬酸钾法等。啤酒工业分析中应用最多的是碘量法^[14]。它是利用I₂的氧化性和I⁻还原性进行滴定的方法。I₂是较弱的氧化剂,能与较强的还原剂作用。因此,碘量法可用直接和间接两种方式进行。

电位比E_{I₂/I⁻}小的还原物质,可直接用碘标准溶液滴定,这种方法叫做直接碘量法。滴定时采用淀粉作指示剂,终点非常明显。应该指出,直接碘量法不能在碱性溶液中进行,否则发生歧化反应。

电位比E_{I₂/I⁻}大的还原物质,可在一定条件下,用I⁻还原,产生等量的I₂,然后用Na₂S₂O₃标准溶液滴定释放出I₂,这种方法叫做间接碘量法。间接碘量法比直接碘量法有着更为广泛的应用。

2.2 色谱法

采用色谱技术^[15]可以有效地分离和检测啤酒中的硫化物。其中DMS、SO₂和H₂S可由Carbopack BHT100柱分离,顶空进样,FID检测,定量GC分析。MBT可由Chromasob101柱分离,解吸后直接进入填充12% DC-200 Chromasorb W 氟代乙丙烯聚合物FER,定量GC分析。一些不挥发的含硫化合物可用层析法进行定性或定量。

利用气相色谱法对啤酒中挥发性物质进行检测的前

处理,主要方法有顶空进样、蒸馏、有机溶剂萃取3种。这3种方法各有利弊,各实验室应根据分析要求和各自条件酌情采用。另外,为消除二氧化碳对检测结果的影响,取样前可以采用反复注流、快速过滤等方法除去啤酒中的二氧化碳。

顶空进样:具有挥发性的物质在某种溶液中的挥发能力可以用蒸汽压表示。在温度一定的条件下,将溶解有一定量挥发性组分的液体存放于一定体积的密闭容器中,放置足够长的时间后,由于这一组分的蒸汽压是定值,因此其在液面上的浓度一定,并与其在溶液中的浓度成正比。据此,只要吸取液面上的组分进行分析,就可以测出其在溶液中的浓度。这一方法的误差来源至少有以下几方面:由于挥发性物质的蒸汽压与环境温度及溶剂性质有关,在检测过程中,待测组分是溶解在啤酒中的,啤酒就相当于溶剂;而配制标准溶液时,不可能以啤酒为溶剂,最多以麦汁为溶剂。这样就会因为同一组分在两种溶剂中的蒸汽压不同而产生误差。其次,由于是取液面以上的蒸汽,要保证每次取样量都一致有一定的难度。再次,啤酒中的挥发性组分,其含量本来就很少,挥发到空气中的就更少,如果直接进样,必须保证有足够大的进样量;否则样品中含量相对较少的组分将难以检出,即使检出也难以定量。为了更好地进行分析,顶空进样已由静态顶空进样发展到顶空自动进样以及吹扫-捕集等多种方式。吹扫-捕集的方法对顶空蒸汽中的待测组分进行有效的浓缩,并用于色谱分析。其过程包括:①试样的稳定,取一定量的样品于样品瓶中,在一定的温度下保持一定时间,以使待测组分在气液两相间达到平衡;②吹扫,用惰性气体将顶空蒸汽吹扫至冷阱中;③吸附与解吸,待测组分在冷阱中被冷却、吸附完毕后,冷阱被快速加热而使待测组分解吸出来;④进样,解吸后的样品被送到GC进样口进样。但是,吹扫-捕集的方法需要使用特殊设备并且很费时,可采用固相微萃取技术弥补不足之处。

固相微萃取^[16-20](SPME)是一种快速、便宜、无溶剂萃取的技术,无需对GC进样口进行改进,能使用小口径注射套管。SPME纤维头是熔融二氧化硅外附一层聚合吸附材料。将纤维头插入密封样品瓶的顶空部分,其中的挥发性化合物吸附在纤维头上。因纤维头的直径很小,所以吸附时间很短,一般3~15 min即可。萃取完毕后将纤维头缩回SPME的套管内,然后插入GC的高温进样口,伸出纤维头,被吸附的物质会迅速脱附。

由于挥发性硫化物都是低沸点有机化合物,具有可燃性,因此可以用氢火焰离子化检测器(FID),对于DMS的测定多采用火焰光度检测器(FPD)。

啤酒中硫化物可以用内标法或外标法进行定量。用

外标法定量时应保证每次进样的准确性;用内标法定量时,则应慎重选择内标物质。必须保证所选用的内标物是啤酒中不存在或含量甚微的物质,且其出峰时间不能与啤酒中的其他组分峰有重叠。FPD对DMS的定量分析以DMS的4%vol乙醇溶液^[21]作为校正的标准参考溶液,EMS为内标(ISTD),标准溶液需每天分析时新鲜配制。

2.3 专用分析法

为了提高检测精度,方便操作,可用一些专用方法对啤酒中的硫化物进行定性或定量。如用H₂S仪测定H₂S,蒸馏法测定SO₂^[22]等。

除上述各类仪器和方法测定啤酒中的单个成分外,国外尚研究了啤酒综合分析仪^[23],如丹麦诺沃(NOVO)公司啤酒综合分析仪及瑞典Tecator AB公司SCABA仪可同时进行多个项目的测定。一起可自动取样、计量、分析、打印结果,操作简便,可在3min内测出啤酒的各种数据,1h分析20个样品,再现性强,各种啤酒都可测。

3 展望

硫化物是影响啤酒风味的一类重要化合物,在啤酒中适量存在,能使酒体丰满圆润,香气协调;但过量的硫化物的存在,也是酒体杂味的来源,同时危害人体健康。采用及时快速的啤酒硫化物的分析检测方法,为确保啤酒质量、保障产品安全稳定性提供技术支持。

目前,国内也有一系列的啤酒硫化物分析方法,而且部分方法的应用已相当普及。但是,鉴于国内仪器在精度、水平、质量及自动化程度上与国外仪器有较大差距,为满足啤酒对分析仪器的需求,当前应努力提高仪器的研制水平,应逐步向数字化、微机化方向发展。我国应在引进的基础上尽快研制设计出啤酒综合分析仪,提高啤酒分析的自动化水平,以适应现代化大生产的需要。

参考文献:

- [1] 刘春华,魏波.浅谈啤酒酿造过程中的风味物质[J].啤酒科技,2006,(6):36-37.
- [2] 马娅娥.啤酒中的硫化物及其控制措施[J].酿酒科技,2005,32(4):54-55.
- [3] 丁桂蓉.啤酒分析仪及其分析方法[J].化学传感器,1992,9(12):9-10.

- [4] 严加伟.啤酒分析手册(第一版)[M].北京:中国食品发酵研究所,1997.
- [5] 张云瑞.啤酒中的硫化物[J].山东轻工业学院学报,1997,(11):55-56.
- [6] Hybelt D.W., et al. Dimethyl sulfide precursor in beer[J]. J. Am. Soc. Brew. Chem., 1979, (37): 169.
- [7] 李红,陈苏娟,郭瑞涵,张五九.啤酒中的挥发性含硫化合物-无机挥发性含硫化合物() [J].啤酒科技,2006,(3):5-7.
- [8] 甘水洋.啤酒中的硫化物[J].福建轻纺,1999,(11):20-26.
- [9] 李红,吴永阳,张五九.啤酒的还原力对老化过程中合成二甲基三硫化物的影响[J].啤酒科技,2004,(10):69-71.
- [10] Bamforth C.W., A critical control point analysis for flavor stability of beer[J]. Tech. Q Master Brew Assoc Am, 2004, 41(2): 97-103.
- [11] 刘爱杰,殷刚,曹莉莉.啤酒中二甲基硫的形成与控制探讨[J].啤酒科技,2007,(10):49-51.
- [12] 管建良.啤酒中硫化物的来源[J].啤酒科技,2003,(4):10-12.
- [13] 管敦仪.啤酒工业手册(中册)[M].北京:中国轻工业出版社,1982.
- [14] 李梅,谢彬.碘量法在啤酒分析中的应用[J].啤酒科技,2004,(12):32.
- [15] 刘炯光,赵亮,袁辉.气相色谱法在啤酒分析中的应用[J].酿酒科技,2006,(3):100-101.
- [16] 王莉娜摘译.顶空-固相微萃取法测定啤酒中的二甲基硫[J].啤酒科技,2003,(4):64-66.
- [17] 刘春风,李琦摘译.固相微萃取与GC-MS联用分析啤酒中风味组分的最优化方法[J].啤酒科技,2007,(3):66-70.
- [18] Olivia Pinho, Isabel M.P.L.V.O.Ferreira. Method optimization by solid-phase microextraction in combination with gas chromatography with mass spectrometry for analysis of beer volatile fraction[J]. Journal of Chromatography A, 2006, 145-153.
- [19] B. Yang, et al. Application of nitrogen-purging of malt extracts to measure two dimethyl sulfide precursors by headspace gas chromatography[J]. Soc. Brew. Chem., 1998, 56(3): 81-84.
- [20] C. Barnett, Chairman, et al. Dimethyl sulfide precursor in malt by headspace gas chromatography[J]. Soc. Brew. Chem. 1998, 56(4): 186-188.
- [21] 孙军勇,顾国贤.啤酒中二甲基硫化物的形成机理及其控制[J].酿酒科技,2001,(2):53-57.
- [22] 马美范.啤酒分析中存在的几个问题及措施[J].食品分析,1998,(4):44-45.

洋河冲击白酒“老三”

本刊讯:在洋河经销商商会成立仪式上,洋河方面透露,2009年公司的销售将达到56亿元,仅次于茅台、五粮液,成为白酒行业“老三”。在2010年的市场策略方面,洋河计划向终端店面派驻促销员,试行酒店化运作模式。白酒业向来有“茅五剑”的排名,不过,仅从业绩上判断,洋河2009年将超过剑南春、泸州老窖,进入前三名。近日,洋河刚刚宣布提价方案,出厂价提高约5%。洋河副总经理张学谦表示,相比而言,公司的提价幅度并不高。

据了解,洋河2009年的销售收入将达到56亿元,同比增幅超过50%。其中,高端产品“蓝色经典”的销售额大约为35亿元。(小小)