

作者

Lee Marotta
Sr. Field Application ScientistAndrew Tipler
Senior ScientistPerkinElmer, Inc.
Shelton, CT 06484 USA

TurboMatrix顶空捕集阱 进样系统与Clarus SQ 8 GC/MS联用监测啤酒中的 挥发性有机化合物

简介

啤酒是一种受大众欢迎的饮料，由大麦或者其它谷物中提取的酒花麦芽发酵而成。简而言之，啤酒的成分非常复杂，由许多化合物混合而成，包括糖类，蛋白质，酒精，酯类、酸类及萜烯类化合物。风味是啤酒非常重要的质量指标，该风味显然是由啤酒中化学物质的组成决定的。香味是风味重要组成部分，而挥发性有机化合物 (VOCs) 则影响着其香味，所以酿酒商们

具有浓厚的兴趣研究啤酒中VOCs。一些VOCs对香味产生积极的作用 (品质)，一些具有负面的影响 (缺陷)。在啤酒发酵的前期、中期、后期进行VOCs的表征将是非常重要的工具，可用于发酵过程控制、产品质量保证和产品开发。

本应用文献介绍了一种气相色谱-质谱仪与顶空捕集阱进样器联用体系检测啤酒中的VOCs。这个体系采用顶空捕集阱进样器从啤酒样品中萃取VOCs并进行浓缩，然后进入气相色谱/质谱仪 (GC/MS) 进行分离、鉴定和定量。

本实验的目的是为了验证采用一种检测器 (质谱仪)、单次进样可对“品质”与“缺陷”进行同时监测。该方法有许多优点，包括快速的投资回报，生产力的提高，单次分析可获得更多的信息，试验空间更少。

仪器设备

在本应用文献中, 我们使用顶空捕集阱进样系统对啤酒中特征的风味物质进行表征。该技术可以保证啤酒中非挥发性的物质不会进入分析系统, 因为非挥发性的物质进入系统可能导致系统的污染。顶空捕集阱可从大样品中提取挥发性的成分, 并可将其富集于在线的吸附阱中。该方法简化了样品的制备流程, 只需取一定体积的啤酒置于样品瓶中, 然后密封。接下来的分析将是完全自动化的。

本实验采用PerkinElmer® TurboMatrix™顶空捕集阱系统与PerkinElmer Clarus® SQ 8 GC/MS联用技术, 采用顶空捕集阱技术代替传统的顶空技术, 该方法的检测限比传统顶空技术降低了100多倍。

所使用的色谱柱为弱极性的60mx 0.25 mm x 1.0 μm Elite 5 (5%苯基硅)。这种厚膜的色谱柱能够对早流出的挥发性物质进行完全分离, 并且对啤酒中高浓度及低浓度的化合物都具有必要的动态色谱范围。

实验

概况

针对酿造业的关键方面, 进行了许多实验:

- 二甲基硫醚 (DMS), 2,3-丁二酮 (双乙酰), 2,3-戊二酮和t-2-壬烯醛的定量分析
- 几种类型的啤酒表征
- 发酵分析
- 原料分析
- 老化研究

分析方法

分析条件见表1-4。

表1 HS 捕集阱条件	
顶空系统	TurboMatrix (40 or 110) HS Trap
样品管平衡	80℃维持20min
针	120℃
传输线	140℃, 长管,0.25mm内径熔融石英管
载气	He, 31psig
干吹	7min
捕集阱	空气Toxics, 25℃到260℃, 维持7min
提取循环	1次, 提取压力40psig

表2 气相条件	
气相色谱/质谱联用仪	Clarus SQ 8
色谱柱	60 m x 0.25 mm x 1.0 μm Elite-5MS
炉温	35℃维持5min,6℃/min升至245℃
进样器	程序分流不分流 (PSS), 180℃, 不分流
载气	He, 2mL/min (初始压力28.6psig), 顶空模式开

表3 质谱条件	
扫描范围	35至350 Da
扫描时间	0.1s
扫描延迟	0.06s
源温度	180℃
传输线温度	200℃
倍增器电压	1700V

表4 样品信息	
样品制备	移取5mL样品至于样品瓶中, 密封
样品瓶	配有铝制瓶盖及PTFE内衬的标准22mL样品瓶

校准

制备10个浓度已知的4种“缺陷”化合物的校准溶液。目标检测限为5.0ppb (ng/mL)。同时利用全扫描模式和单离子监测模式 (SIFI) 对标准溶液进行数据采集。图1-4显示了5 ppb标样的色谱峰及其信噪比。

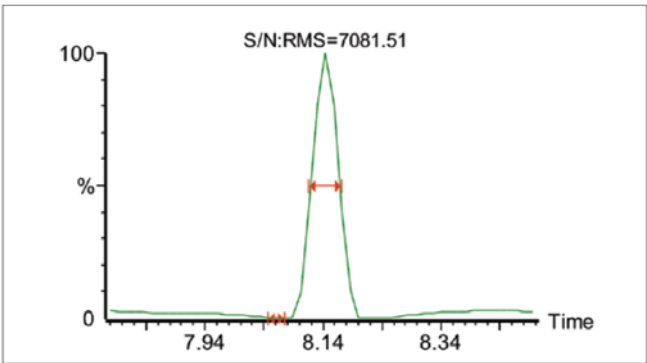


图1 5.0ppb的二甲基硫醚SIM扫描谱图

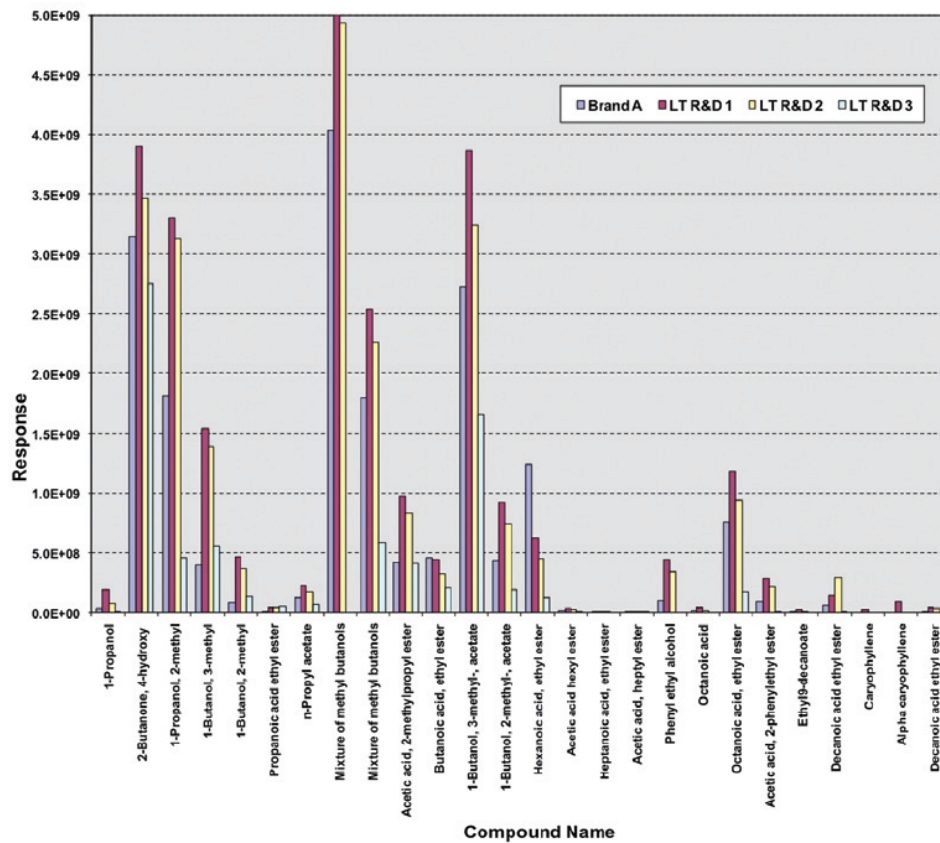


图7 两种品牌啤酒的比较
(承蒙Long Trail Brewing Company, Bridgewater Corners, Vermont的数据)

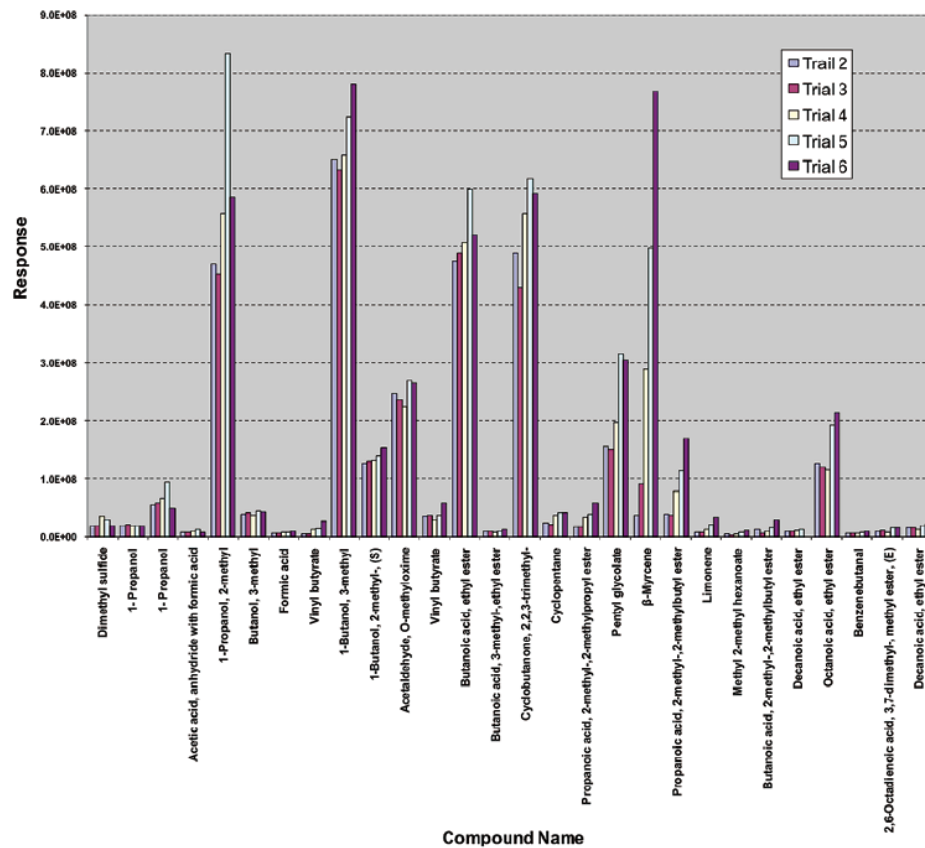


图8 同种类型的啤酒
的不同发酵比较 (承
蒙Long Trail Brewing Company, Bridgewater Corners, Vermont的数据)

图8显示的是研究5种不同发酵方法啤酒中风味物质的比较结果。

发酵过程

该分析仪具有在发酵过程中进行分析的能力。
以一批美国麦酒酿造过程为实验。从发酵开始时为时间零点进行研究，每8h分析一次样品，到第8天结束。
比重通常被认为是发酵的指示剂，其测定结果见图9所示，大约100h后，样品的比重为1.012。

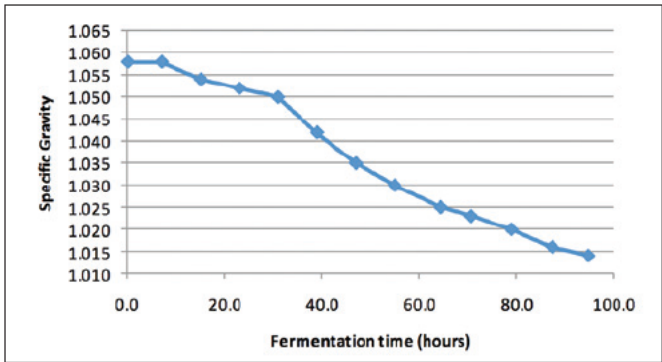


图9 发酵过程中啤酒特定比重的测定

在发酵过程中，测定了啤酒中关键化合物的浓度。2种关键“缺陷”化合物2,3-丁二酮和二甲基硫醚的测定结果分别见图10和11所示，而反式2 - 壬烯醛未检测到。

原料分析

图12是研究不同啤酒花的成分的比较结果，其目的是为了了解和改进啤酒的口感。

一些啤酒使用辅料来产生特定的风味，这些风味也可以用这种体系进行表征。图13显示了来自不同供应商用于酿造比利时风格啤酒的橘皮中风味物质的分析比较结果。

老化试验

啤酒是非常复杂的基质，它会因其化学和生物活性随着时间而老化。因此，啤酒的储存条件是其质量优劣的关键。

将啤酒暴露于空气中，会加速醛类物质和其它不受欢迎的物质的生成，从而破坏优良啤酒的风味。Clarus系统可用于监测该类化合物。而关注焦点的化合物t-2-壬烯醛（“湿纸板”的味道）在我们的发酵监测中并未检测到。

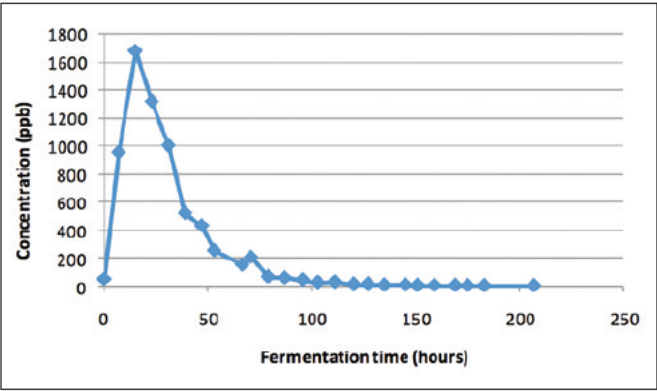


图10 在发酵过程中，啤酒中2,3-丁二酮的浓度变化

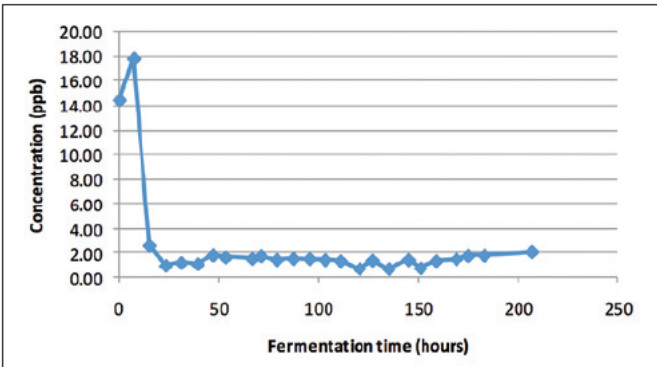


图11 在发酵过程中，啤酒中二甲基硫醚的浓度变化

另一种值得关注的风味是苦味成分，它能与光发生反应，并产生硫醇及其它挥发性含硫化合物，从而使该啤酒具有“skunky”风味。图14是同种啤酒在黑暗保存及光线直射保存的分析色谱图。显而易见，这两个样品VOCs的组成具有明显的不同。图15鉴定结果显示了在阳光照射下的一种产物为烯烃噻吩。

结论

将TurboMatrix HS捕集提取技术与性能稳定的Clarus SQ 8 GC/MS联用是一种强有力的、简易工具，可用于啤酒生产过程中的研究。事实上，采用一根色谱柱及适当的分析条件可监测啤酒中几乎所有的挥发性有机物。该系统可用于原料检查，发酵监测，最终产品的质量控制在产品开发，老化研究和故障排除。

传统上，这项工作是由熟练的品酒师来完成，当然这将继续成为任何酿造工艺的重要组成部分。味觉体验和嗅觉测定很难客观地提供分析数据，仅仅为提高啤酒制作质量提供了机会。

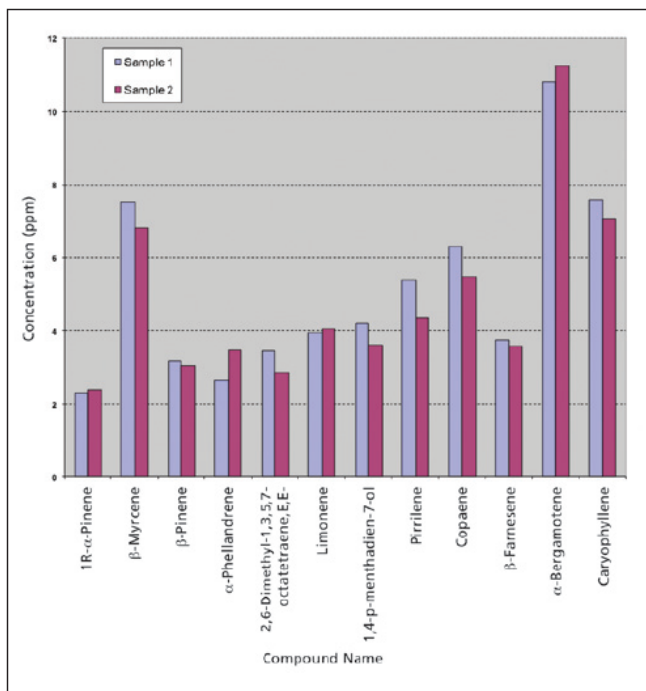


图12 啤酒花中VOC的含量 (承蒙Long Trail Brewing Company, Bridgewater Corners, Vermont的数据)

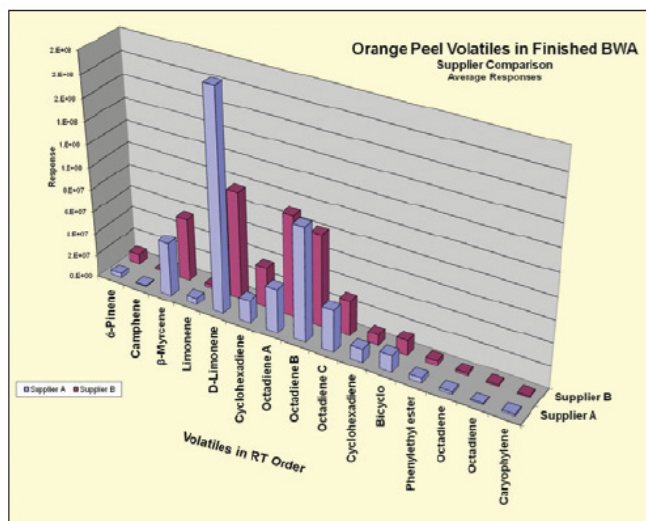


图13 橘子皮中风味物质的含量 (承蒙Long Trail Brewing Company, Bridgewater Corners, Vermont的数据)

在本应用文献中, 我们已经进行了许多啤酒酿造相关的分析。在进行“缺陷”水平分析时, 我们体现良好的性能, 如丁二酮和二甲基硫醚。我们还鉴定了啤酒、酒花和辅料中的风味物质。

所有这一切在该系统中都可实现, 我们所需要做的仅仅是将啤酒置于样品瓶中, 密封, 然后放置在自动样品盘上。然后仪器会自己完成剩余的工作。

致谢

我们非常感谢来自Long Trail酿造公司的QC经理Bill Yawney, 他给我们提供了本应用文献中的一些数据。此外, 比尔还给我们提供了关于啤酒酿造和分析的宝贵意见。

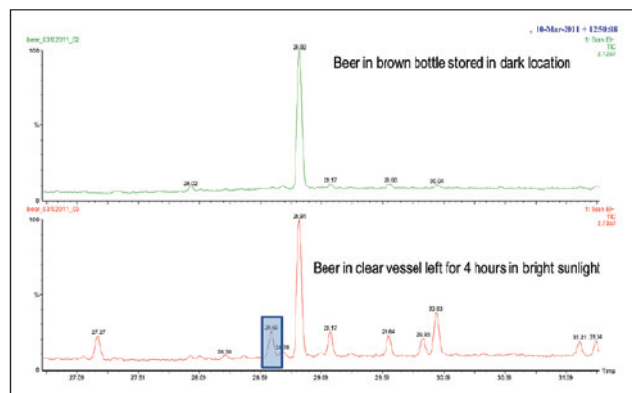


图14 阳光照射对啤酒中挥发性物质的影响

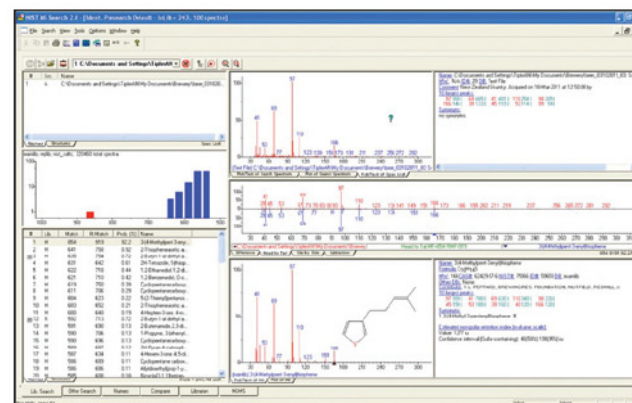


图15 数据库检索图14中标记出的化合物

PerkinElmer, Inc.

珀金埃尔默仪器 (上海) 有限公司

地址: 上海 张江高科技园区 张衡路1670号

邮编: 201203

电话: 021-60645888

传真: 021-60645999

www.perkinelmer.com.cn



要获取全球办事处的完整列表, 请访问<http://www.perkinelmer.com.cn/AboutUs/ContactUs/ContactUs>

版权所有 ©2013, PerkinElmer, Inc. 保留所有权利。PerkinElmer® 是PerkinElmer, Inc. 的注册商标。其它所有商标均为其各自所有者或所有者的财产。