

Gas Chromatography/  
Mass Spectrometry

## Authors:

Andrew Tipler

PerkinElmer, Inc.  
Shelton, CT利用Clarus SQ 8 GC/MS,  
TurboMatrix顶空捕集和  
GC SNFR闻香仪联用  
表征酒花的香味

## 简介

酒花是啤酒中至关重要的成分，其提供了许多啤酒中麦芽味道的重要平衡，同时其也有助于在酿造过程中，煮

沸时沉淀蛋白等。酒花也有防腐的性能，可以帮助啤酒保持新鲜，防止细菌的侵扰。

酒花带给啤酒的三种味道：

- 苦味——酒花含有的萜草酮类化合物，该类化合物不溶于水，但是在沸水中会发生异构化反应，形成异构的萜草酮，异构的萜草酮是微溶于水的，从而形成啤酒的苦味。
- 调味剂——如萜烯类、酯类化合物使得许多啤酒具有水果、柑橘、土质、脂胶的味道。
- 香气成分——这是一类易挥发性有机化合物，可迁移至啤酒的顶部空间，并使啤酒具有特征性的味道。该味道可能是花香、柑橘味、水果味等。该类化合物是啤酒整体风味的重要部分。

酒花的种类非常多，其释放的味道也很丰富。酒花必须小心保存，使用时必须保持新鲜，因为香味会随着酒花老化而降低。由此，有必要对酒花的质量进行表征，以便酿造师能够开发和提供所需的产品。

酒花的香味表征非常复杂，酒花中许多化合物有味道，表1列出了典型酒花的组成，表2列出了几种非常关键的香气成分。传统评估酒花质量的方法是根据经验丰富的酿造师的嗅觉体验，将一些酒花置于酿造师的手指上压碎，由其闻酒花释放的香味。该方法有效，但是不客观，且对如何正确利用酒花缺少定量的信息。

表1. 典型酒花样品的组成

组成	%
营养物质 (纤维素, 木质素等)	40
蛋白质	15
全脂含量 (苦味化合物)	15
水	10
灰分	8
脂类、蜡、果胶	5
单宁	4
单糖	2
精油 (香精/香料化合物)	0.5-2

表2. 酒花样品中关键的香气成分

组成	描述
月桂稀	刺鼻的味道，煮沸过程中会被氧化成其他风味物质，如沉香醇和香叶醇及其氧化物
草酮	优质酒花微妙和精致的风味特征；煮沸会被氧化
石竹烯和金合欢烯	草本辛辣的特性——没有很好的被表征

本应用文献描述了一种气相色谱质谱联用仪的操作系统，该系统可客观的分析酒花中的芳香化合物，同时当每种成分从色谱柱洗脱后，用户可对其味觉特征监测。该方法使得用户可对特别的酒花样品进行更全面的表征。

## 分析系统

分析系统由五部分组成。

### 顶空捕集

静态顶空 (HS) 进样器非常适合用于萃取酒花中的香气成分。称取一定量的酒花 (颗粒或者叶子) 于玻璃样品瓶中，密封，如图1所示。样品瓶置于设定了温度的炉箱中加热一定的时间，然后使用顶空进样系统提取样品瓶的顶部空间气体，最后导入气相色谱柱进行分离，检测。



图1. 酒花样品置于顶空样品瓶中等待后续分析

尤其方便的是，静态顶空进样器仅释放顶部空间蒸汽的很小部分至气相色谱柱，因此该设备极其适合于分析高浓度化合物。然而在复杂化合物的分析过程中，往往发现低浓度的化合物对样品整体香味至关重要。为了增加引入气相色谱柱的样品量，使用了顶空捕集系统。

该技术的使用，顶部空间的气体大部分甚至全部都通过一个吸附阱收集、聚集VOCs。该捕集阱然后快速加温，解析的样品被转移至GC色谱柱。通过这种方式，样品蒸汽全部进入GC色谱柱，从而增加样品的量，最大可达100倍。该技术是理想的酒花分析方法。

图2-4是HS捕集操作示意图，还有其他的阀和管路以确保样品蒸汽全部的去向，而不是流向其它地方。本质上，该技术的原理与静态顶空非常类似，仅是在样品瓶平衡步骤结束时，给样品蒸汽加压后，完全放空，使样品蒸汽全部通过吸附阱。该步骤可重复，以确保顶部空间的样品蒸汽全部有效通过吸附阱。一旦捕集阱装载完毕，快速加热，使VOCs解析，并被转移至GC色谱柱。

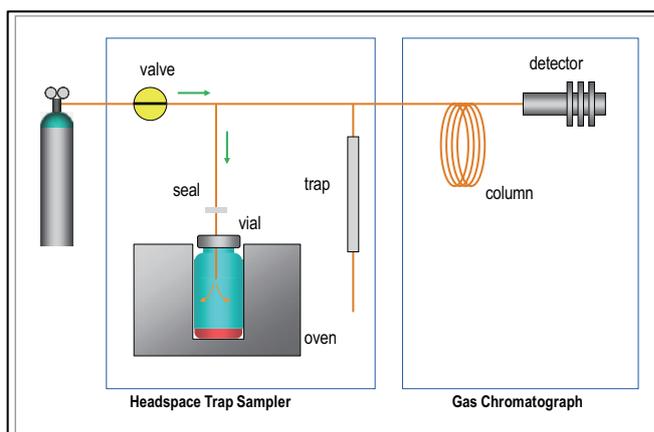


图2. 顶空捕集系统中样品瓶载气加压平衡的示意图

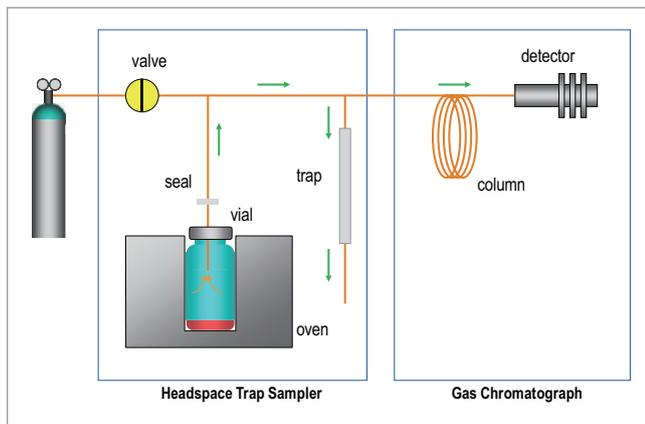


图3. 顶空捕集系统中样品瓶顶部空间样品被加压释放至吸附捕集阱的示意图

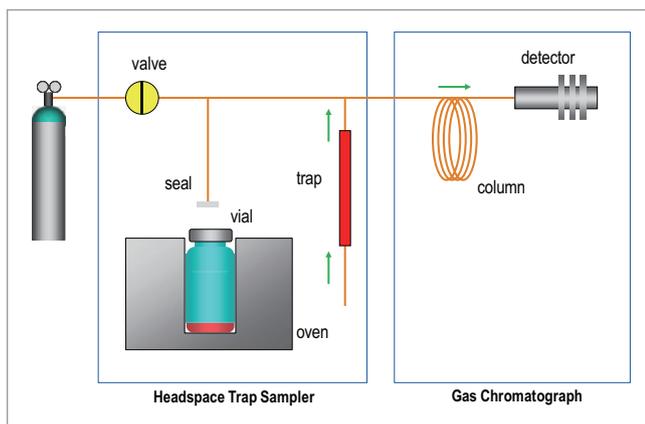


图4. 顶空捕集系统中被吸附的VOCs经加热, 解析后被导入GC色谱柱的示意图

### Clarus 680 GC

Clarus 680 GC 是其余系统的理想补充。色谱要求不高, 方法简单。对于嗅觉监测, 保证用户有足够的时间鉴别相邻的峰至关重要的。足够的时间也有利于色谱柱负载尽可能多的样品, 且不过载, 从而为用户用鼻子进行检测提供了更好的时机。鉴于上述原因, 使用了一根厚膜的长色谱柱。因为酒花中的许多化合物是强极性的(酸、酯、酮等), 因而使用了一种Carbowax®的极性固定相进行分离。



图5. Clarus 680 SQ 8 GC/MS系统

### S-Swafer系统

因为色谱柱的流出物需要供给MS和嗅觉测定端口, 所有需要一种分流装置。该装置应该不会影响色谱的完整性, 因此其必须惰性的, 且必须具有低容量的内部结构。在分流器里使用了补充气, 以提供额外的控制和分流流量的稳定。

S-Swafer™是一款优异的分流装置, 能够满足上述的要求。S-Swafer将色谱柱流出物分流至MS检测器和SNFR的闻香仪, 配置如图6所示。检测器与闻香仪的分流比通过连接Swafer出口和MS、SNFR的限流管来确定。

Swafer使用的软件, 包括Swafer系统, 可用于计算分流

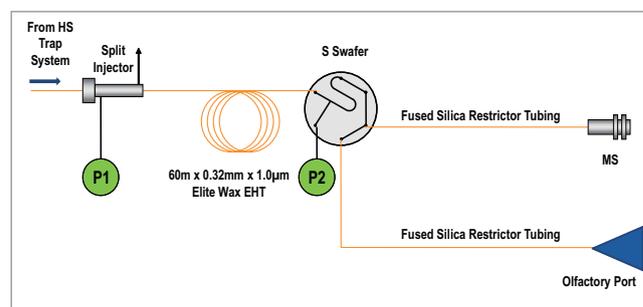


图6. S-Swafer用于Clarus SQ 8 GC/MS和SNFR的配制图

比。本应用文献中, 该计算器被用来建立S-swafer的操作条件, 见图7所示。

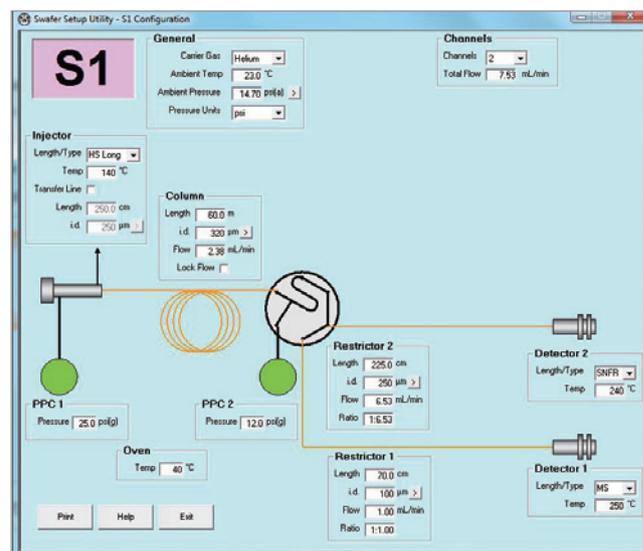


图7. Swafer软件用于表征酒花样品芳香特性的设置示意图

## Clarus SQ 8质谱仪

质谱仪是香气重要的表征系统。其重要性不仅仅是因为检测和描述从GC色谱柱中流出的各种香气成分，而且可以鉴定这些物质是什么，并确定其在酒花中可能的含量水平。

Clarus SQ 8 四级杆质谱仪对于该类物质是理想的分析工具，可利用NIST谱库提供的经典质谱图进行快速鉴定和定量分析。该软件同时也可与本文档后面介绍的嗅觉测定信息相结合。

## GC SNFR附件

图8是SNFR附件的图片。该附件通过一根可弯曲加热的传输线与GC相连。分流的色谱柱流出物被一根去活的石英管传输到玻璃喷嘴处。

当测定GC色谱柱流出的香气成分时，用户可以使用内置的麦克风捕获描述香味的声音，并通过调节操纵杆调节香味的强度。



图8. SNFR闻香仪附件

表3. HS捕集条件

顶空系统	PerkinElmer® TurboMatrix™110 HS Trap
样品瓶平衡	80°C, 15min
针	120°C
传输线	140°C, 柱直接连接HS捕集阱
载气	He, 25psig
干燥净化	5min
捕集阱	Air Toxics, 30°C至300°C, 保持5min
提取循环	1次, 40psig的萃取压力

表4. GC条件

气相色谱/质谱联用仪	PerkinElmerClarus680 SQ 8
色谱柱	60 m x 0.32 mm x 1.0 μm Elite-5MS 直接与顶空捕集阱相连
炉温	40°C保持2min, 然后4°C/min升至240°C保持8min
载气	Swafer压力为13psig
进样口	PPS, 300°C, 载气关闭

表5. MS条件

扫描范围	m/z35-350
扫描时间	0.8s
驻留时间	0.1s
源温度	250°C
接口管路温度	250°C

表6. 闻香仪条件

嗅觉测定端口	PerkinElmer SNFR
传输线	225 cm x 0.250 mm, 240°C
加湿空气	500 mL/min, 广口瓶设置 37 °C

表7. Swafer条件

Swafer	PerkinElmer S-Swafer采用S1的配制
设置	建立使用Swafer使用软件 -见图7

表8. 样品详情

样品制备	酒花(叶或者颗粒)用咖啡粉碎机磨碎, 称取1g在样品瓶中, 密封
样品瓶	标准的22mL带有PTFE内衬硅胶隔垫和铝盖

## 典型色谱图

采集来自于不同国家的四种典型酒花样品的总离子流色谱图(TIC), 见图9所示。德国Hallertau样品的部分色谱图被突出并放大, 见图10所示。特定化合物的质谱图(见图11)使用Clarus SQ 8系统提供的NIST谱库进行检索、鉴定, 检索结果见图12所示。结果明显的表明, 在36.72min的色谱流出物是3,7 - 二甲基-1,6 - 辛二烯-3 - 醇, 或被称为沉香醇。沉香醇是非常重要的芳香化合物, 使啤酒具有一种微妙的花香。GC/MS可通过含有沉香醇(其它检测到的化合物)的混合外标物质对其进行定量检测。

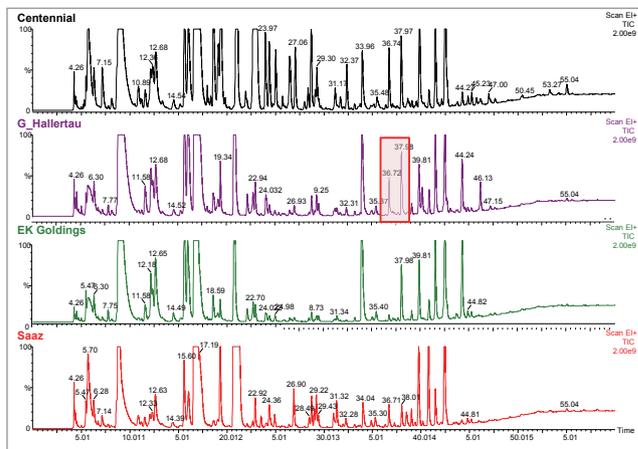


图9. 四种酒花样品的典型TIC色谱图

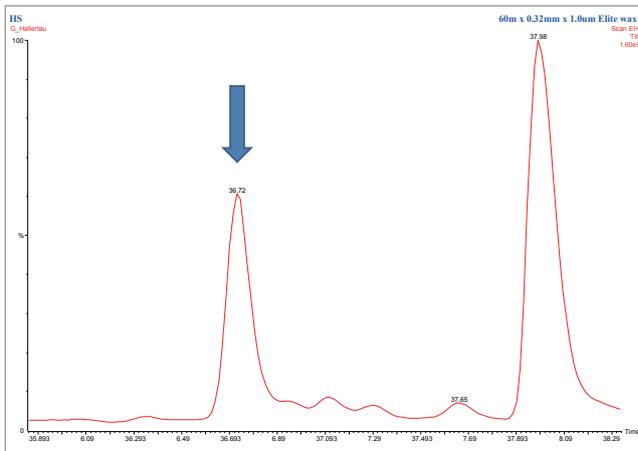


图10. 从图9中突出的详情

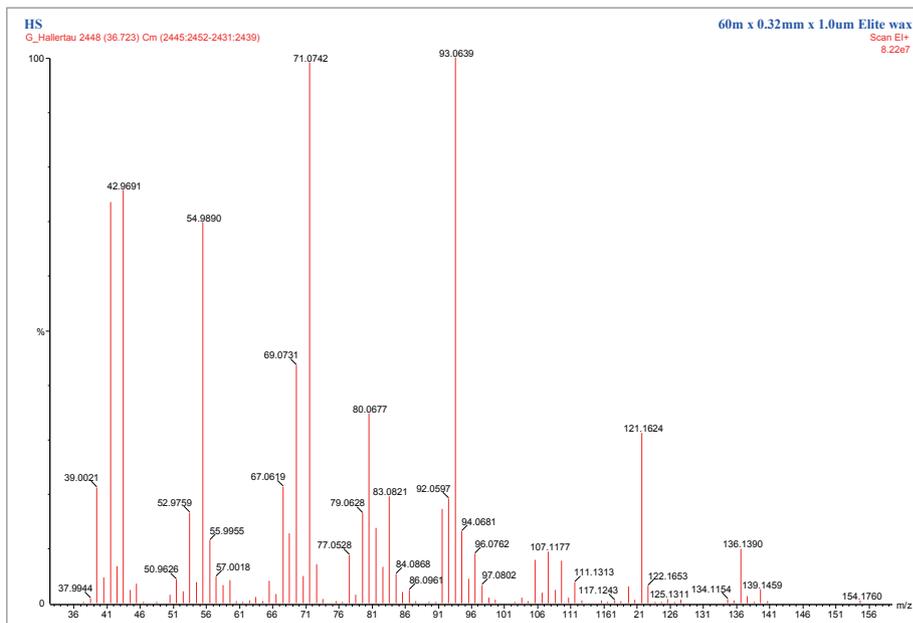


图11. 图10突出色谱峰的质谱图

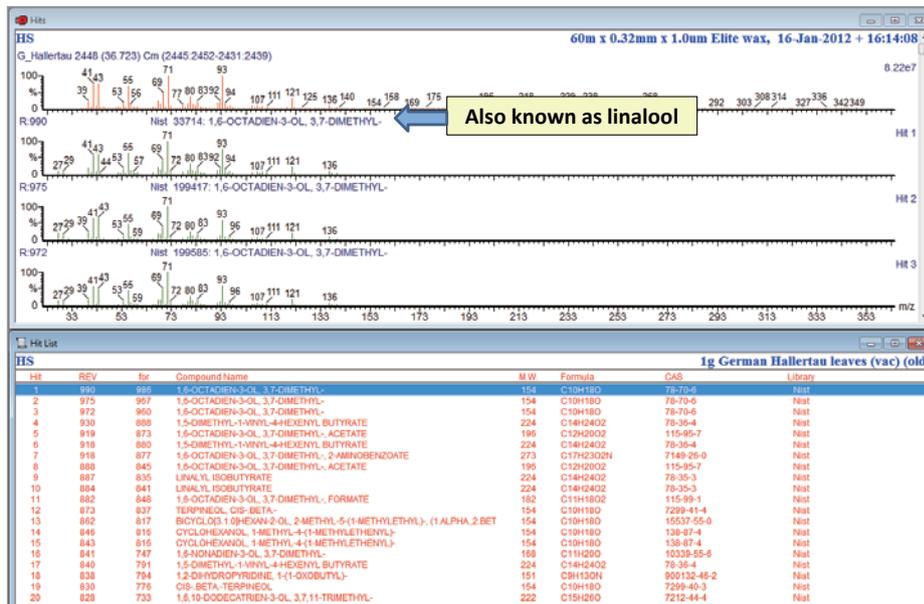


图12. 图11质谱图进行NIST谱库检索的结果

通过对色谱峰进行后续鉴定，可建立酒花的特征谱库。对前面图9的德国Hallertau酒花样品进行进一步的鉴定，如图13所示。被标注的峰主要是脂肪酸类物质，表明该特定的酒花样品在一定程度上被氧化，味道浓烈的月桂烯峰强度也比预期的要小。这些研究结果表明，该

酒花样品是很久以前的（这是事实——该样品是很久以前的，且储存不佳）。

图14是另外四个酒花样品的色谱图。

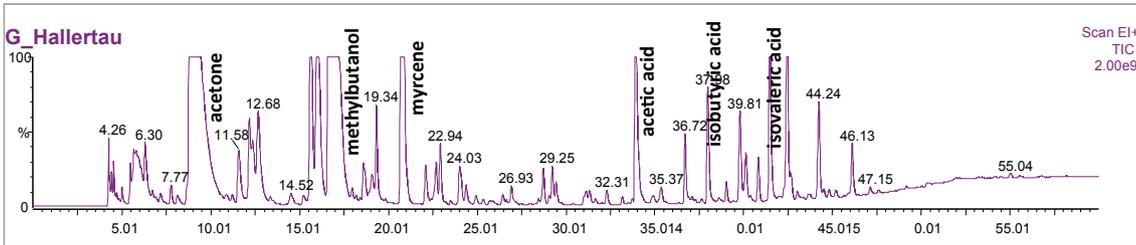


图13. 四种酒花样品典型的TIC色谱图

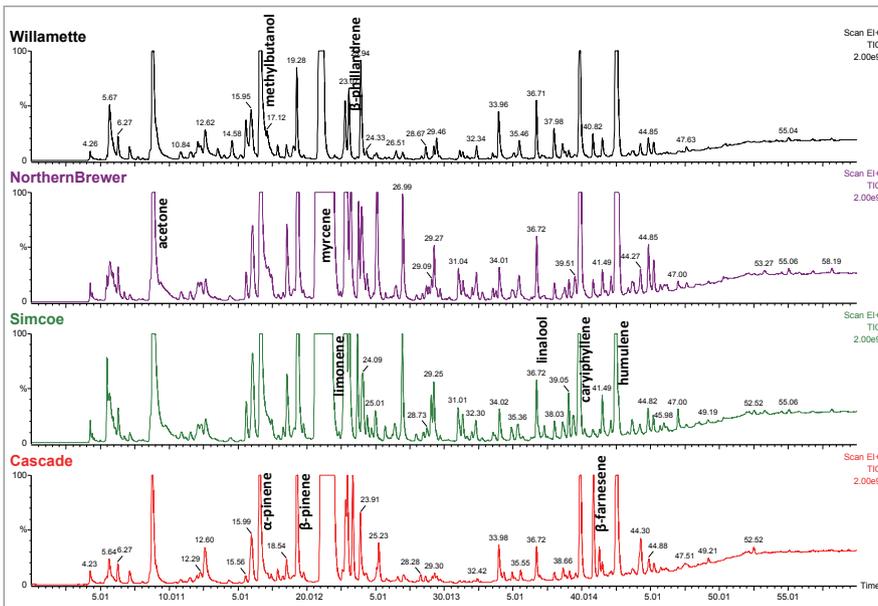


图14. 另外四种酒花样品的TIC色谱图

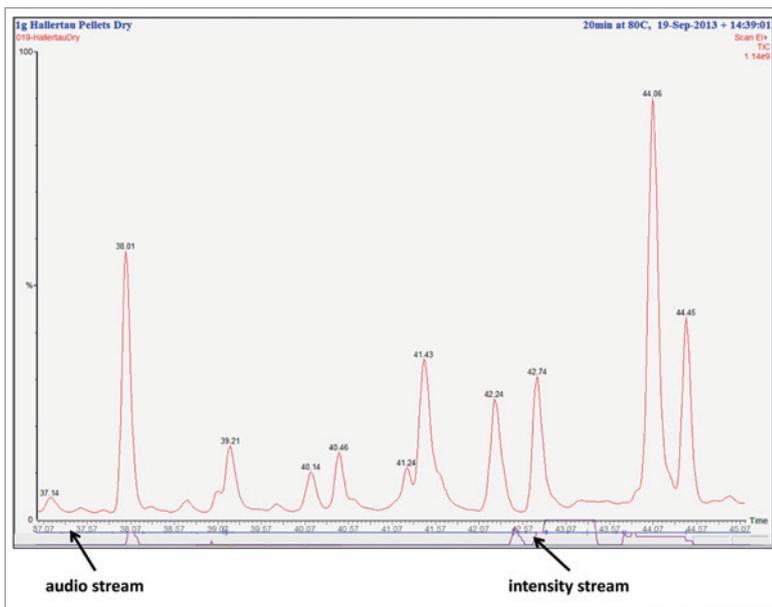


图15. 酒花样品的色谱图与音频解说和强度记录重叠的一个示例

## 嗅觉标征

图15是酒花样品的色谱图与音频解说和强度记录叠加的示例，音频文件以标准的WAV格式储存，操作者可以简单的点击鼠标，将从屏幕的任何一点开始重播。叙述的WAV文件也可以通过大多数媒体应用程序进行播放，包括Windows®操作系统自带的Microsoft®媒体

播放器。音频数据可以在记录的同时被转录成文本文件。Nuance® Dragon®的朗诵软件被用于实现此功能，该软件包含在SNFR产品中。图9是用户转录的酒花样品音频和用操纵杆记录芳香强度的典型报告。该报告是逗号分隔值（CSV）的格式，可直接导入至Microsoft® Excel®或其它的应用软件。

Table 9. Typical output report showing text transcribed from the audio narration and the corresponding aroma intensity data.

Time Stamp	Spoken text	Intensity
1.05	coming up on a minute	0
2.13	two minutes	0
5.15	a sweet smell	0
5.20	very faint	0
6.07	nothing there	0
6.65	very very faint smell	2
6.88	off order	3
7.12	like sour milk	2
7.25	sour milk	4
7.30	was a very good banana smell	5
7.35	fruity smell	4
8.18	like a sour milk	4
8.23	sour milk	4
9.17	fruit there	2
10.02	nothing there	0
10.10	large peak and I smell nothing	0
11.52	burning smell	2
11.58	almost woody	0
12.00	little sweet	1
12.45	almost a hint of coffee	0
13.22	that's an off smell	3
13.25	a rancid smell	3
13.82	something	3
13.88	almost	0
13.90	medical	0
15.43	medical smell	2
15.47	is almost toffee like	2
15.57	very pleasing	4
16.43	off order	0
17.92	slight sweet	0
18.58	bubblegum	0
19.88	hint of something sweet	0
21.00	off order of skunk	3
21.08	definite skunk	5
22.90	something	3

Time Stamp	Spoken text	Intensity
23.02	almost like a match	1
23.07	a sulfur smell	0
25.18	subtle	2
25.22	subtle	0
25.33	not quite sure what that was	0
25.70	nothing there	0
30.70	little off odor	1
33.67	foul smell	2
36.23	smell of cardboard must	0
36.35	bananas	2
36.82	almost mint	2
38.08	that was a nice fruit	3
38.20	very citrus	0
42.47	hot	4
42.50	pepper	2
42.70	again	3
42.82	it's an off odor	6
42.85	are very bad off order	6
43.08	a sweaty socks smell	6
43.72	that's a fruity smell	2
43.73	very pleasing	2
45.78	floral	2
46.30	a burning smell	2
46.37	burning match almost	2
47.02	pepper smell	1
47.95	pepper	1
48.93	sweet	1
49.13	a sweet smell	3
49.88	interesting smell	1
49.92	can't describe it	0
50.32	ah	3
50.35	medical smell again	4
50.40	medicinal	4
54.08	solvent	1

## 结论

在HS GC/MS系统中加入了闻香仪，使其应用扩展至样品香气特性的表征，如酒花样品。该性能直接与人的感官知觉相关，依据有力的分析数据，从而提供其它设备很难获得的洞察力。

该系统可在如下几方面引起酿造师和研究人员的兴趣：

- 原料酒花的质量控制
- 产品开发
- 异味问题解答
- 储存/老化研究
- 比较研究
- 成品啤酒中芳香物分析
- 竞争产品的逆推

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](http://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持有者或所有者的财产。