

龚霄, 周伟, 李积华, 等. 基于静态顶空气相离子迁移谱技术的果啤种类判别 [J]. 食品工业科技, 2021, 42(7): 296-301. doi: 10.13386/j.issn1002-0306.2020060261

GONG Xiao, ZHOU Wei, LI Jihua, et al. Identification of Fruit Beers Based on Static Headspace-Gas Chromatography-Ion Mobility Spectroscopy (SH-GC-IMS) [J]. Science and Technology of Food Industry, 2021, 42(7): 296-301. (in Chinese with English abstract). doi: 10.13386/j.issn1002-0306.2020060261

· 分析检测 ·

# 基于静态顶空气相离子迁移谱技术的 果啤种类判别

龚霄<sup>1,2,3</sup>, 周伟<sup>1,2</sup>, 李积华<sup>1,2,\*</sup>, 涂京霞<sup>3,\*</sup>, 杨涛华<sup>1,2</sup>, 霍羽佳<sup>4</sup>

(1. 中国热带农业科学院农产品加工研究所, 农业农村部热带作物产品加工重点实验室, 广东湛江 524001;

2. 海南省果蔬贮藏与加工重点实验室, 广东湛江 524001;

3. 广州珠江啤酒股份有限公司, 广东广州 510308;

4. 山东海能科学仪器有限公司 GAS 事业部, 山东德州 251500)

**摘要:** 以菠萝、苹果和蔓越莓等三种果啤为研究对象, 采用静态顶空气相离子迁移谱 (static headspace-gas chromatography-ion mobility spectrometry, SH-GC-IMS) 对样品中的挥发性有机物 (volatile organic compounds, VOCs) 进行分析, 采用主成分分析 (principal component analysis, PCA) 方法对 VOCs 数据进行判别和分类。结果表明: 基于 GC-IMS 指纹图谱的二维数据可视化方法筛选出乙醇、乙酸异戊酯、己酸乙酯、异戊醇、丁酸乙酯、苯甲醛、辛酸乙酯等 35 个香气特征离子峰, 可以作为表征三种果啤产品风味差异信息的特征变量; 三组果啤样品在 PCA 图中离散性好, 均得到不同的归属区域, 两个主成分累积贡献率达到 98%, 可以有效区分三种不同果啤产品的主要香气。这为果啤生产过程的质量控制、产品溯源、品牌鉴定与保护提供了一种新方法。

**关键词:** 静态顶空气相离子迁移谱, 果啤, 挥发性有机物, 主成分分析, 风味鉴别

中图分类号: TS255.3

文献标识码: A

文章编号: 1002-0306(2021)07-0296-06

DOI: 10.13386/j.issn1002-0306.2020060261

## Identification of Fruit Beers Based on Static Headspace-Gas Chromatography-Ion Mobility Spectroscopy (SH-GC-IMS)

GONG Xiao<sup>1,2,3</sup>, ZHOU Wei<sup>1,2</sup>, LI Jihua<sup>1,2,\*</sup>, TU Jingxia<sup>3,\*</sup>, YANG Taohua<sup>1,2</sup>, HUO Yujia<sup>4</sup>

(1. Key Laboratory of Tropical Crop Products Processing of Ministry of Agriculture and Rural Affairs, Agricultural Products Processing Research Institute, Chinese Academy of Tropical Agricultural Sciences, Zhanjiang 524001, China;

2. Hainan Key Laboratory of Storage & Processing of Fruits and Vegetables, Zhanjiang 524001, China;

3. Guangzhou Zhujiang Brewery Co., Ltd., Guangzhou 510308, China;

4. G.A.S. Department of Shandong Hanon Science Instrument Co., Ltd., Dezhou 251500, China)

**Abstract:** The volatile organic compounds (VOCs) of three kinds of fruit beer, namely pineapple, apple and cranberry beers were investigated, and the VOCs data was discriminated and classified by using principal component analysis (PCA) method. The results showed that a total of 35 effective characteristic ionic peaks of the VOCs mainly ethanol, isoamyl acetate, ethyl hexanoate, isoamyl alcohol, ethyl butyrate, benzaldehyde, and ethyl octanoate were selected by the two-dimensional mode of data visualization based on the SH-GC-IMS fingerprint, which could be used to characterize the flavor

收稿日期: 2020-06-22

基金项目: 广东省优稀水果现代农业产业技术体系创新团队项目 (2019KJ116); 中国热带农业科学院基本科研业务费专项资金 (1630122017013); 广州珠江啤酒股份有限公司技术中心研究开发项目 (RD20-02)。

作者简介: 龚霄 (1984-), 男, 博士, 副研究员, 研究方向: 食品代谢组学, E-mail: gongxiaocau@126.com。

\* 通信作者: 李积华 (1979-), 男, 博士, 研究员, 研究方向: 食品科学, E-mail: foodpaper@126.com。

涂京霞 (1973-), 女, 硕士, 教授级高工, 研究方向: 啤酒酿造学, E-mail: tujingxia@zhujiangbeer.com。

differences among the selected fruit beers. Discrimination and classification of the three kinds of fruit beer was effectively performed by using PCA method with good dispersion, and all groups had corresponding attribution areas in the PCA map and the cumulative contribution rate of the first two PCs was 98%, which could be used to distinguish the aroma characteristics of different fruit beer products. Anyway, the results offer a new method for process control, product traceability, brand identification and protection in fruit beer industry.

**Key words:** static headspace-gas chromatography-ion mobility spectroscopy (SH-GC-IMS); fruit beers; volatile organic compounds (VOCs); principal component analysis (PCA); flavor identification

果啤作为一种重要的精酿啤酒产品,兼具啤酒清爽口感和水果的香甜味道,受到越来越多消费者的青睐<sup>[1]</sup>。我国啤酒市场的果啤产品主要有果味啤酒、果汁啤酒和果酿啤酒三个类型<sup>[2]</sup>。据报道,啤酒中超过 1000 种化合物已被鉴定出来,包括如酯、醇、酸、醛、酮、烃、醚、硫化物、脂环族化合物、芳香族化合物、杂环化合物等,它们源自麦汁、啤酒花和酵母等原料本身。制麦及糖化、啤酒花的添加、酵母的酒精发酵等生产工艺都对啤酒最终的香气和风味有着重要影响<sup>[3]</sup>。果啤中由于添加的水果原料来源及方式不同,其风味更加多样化<sup>[4]</sup>。目前,针对啤酒中挥发性香气成分的判别研究主要基于电子鼻(electronic nose, EN)<sup>[5]</sup>、电子舌(electronic tongue, ET)<sup>[6]</sup>、核磁共振(nuclear magnetic resonance spectroscopy, NMR)<sup>[7]</sup>、GC-MS<sup>[8]</sup>和 GC-O<sup>[9]</sup>的方法,存在样品必须经过衍生化处理、色谱柱分离温度高、分析时间长和受人工经验的限制等不足之处。离子迁移谱(ion mobility spectrometry, IMS)技术是二十世纪七十年代发展起来的一门新兴的化学分析技术,它是以离子化分子在载体缓冲气体中的迁移率为基础,在气相中对其进行分离和识别,然后根据电场中气相离子迁移速率的差异来表征化学离子物质,最早被用于痕量化学战剂和非法药物的探测<sup>[10]</sup>。鉴于其体积小、灵敏度高、适用范围广、分析时间快、样品前处理简单,且可在常压和室温下工作,近年来在生物化学<sup>[11]</sup>、药剂学<sup>[12]</sup>和食品<sup>[13]</sup>等诸多领域得到广泛关注。在食品科学领域,IMS 被尝试用于食品组分分析、加工过程监测、产品风味评价和溯源等方面<sup>[14-15]</sup>。与传统 GC-MS 的方法相比,气相离子迁移谱(GC-IMS)要求样品处理及分析的温度较低,更能反映样品真实状态,目前在白酒、黄酒和果酒关键香气物质解析过程中得到广泛关注<sup>[16-19]</sup>,但关于啤酒中香气成分分析的研究未见报道<sup>[20]</sup>。

本研究选择菠萝、苹果和蔓越莓三种果啤为研究对象,采用静态顶空气相离子迁移谱技术构建挥发性有机物(volatile organic compounds, VOCs)的风味指纹图谱,通过提取差异化化合物的特征离子迁移峰,结合主成分分析(principal component analysis, PCA)对不同果啤样品中关键香气物质进行判别,以期对果啤生产过程的质量控制、产品溯源、品牌鉴定与保护提供新的思路,为进一步阐明不同种类果啤的香气形成机制提供科学依据。

## 1 材料与方法

### 1.1 材料与仪器

菠萝、苹果和蔓越莓果啤 均为广州珠江啤酒股份有限公司 2019 年生产,购自当地超市;N-ketones C<sub>4</sub>~C<sub>9</sub> 标准品 美国 AccuStandard 公司。

Flavour Spec®食品风味分析与质量控制系统(配有 CTC 自动顶空进样器、Laboratory Analytical Viewer(LAV)分析软件、三款插件(Reporter、Gallery Plot、Dynamic PCA)以及 GC × IMS Library Search) 德国 G.A.S 公司。

### 1.2 实验方法

1.2.1 静态顶空气相离子迁移谱(static headspace-gas chromatography-ion mobility spectroscopy, SH-GC-IMS)分析 啤酒样品存放于 4 °C 条件下,分析前轻轻打开,在酒体中部快速吸取 2 mL 并转移至 20 mL 体积的顶空进样瓶中,半旋瓶盖,置于 4 °C 超声水浴 28 kHz 下脱气 3 s,停止 5 s,再脱气 3 s,以除去 CO<sub>2</sub>。Flavour Spec®风味分析仪顶空进样体积 100 μL;孵育时间 5 min;孵育温度 60 °C;进样针温度 65 °C;孵化转速 500 r/min;高纯度氮气为载气;清洗时间 0.5 min。

1.2.2 GC 条件 FS-SE-54-CB-1 15 m ID: 0.53 mm 石英毛细管柱,柱温 60 °C;载气:高纯度氮气(≥ 99.999%);载气流速程序:初始 2.0 mL/min,保持 2 min,8 min 内线性增至 100 mL/min,10 min 内线性增至 150 mL/min,运行时间 20 min。

1.2.3 IMS 条件 漂移管长度 98 mm;管内线性电压 500 V/cm;漂移管温度 45 °C;漂移气为高纯度氮气(≥ 99.999%);漂移气流速 150 mL/min;放射源为 β 射线(氚, <sup>3</sup>H);离子化 N-ketones C<sub>4</sub>~C<sub>9</sub> 模式:正离子。

### 1.3 数据处理

每个样品分析均重复四次。LAV:用于查看分析谱图,图中每一个点代表一种挥发性有机物;对其建立标准曲线后可进行定量分析;Reporter 插件:直接对比样品之间的谱图差异(二维俯视图和三维谱图);Gallery Plot 插件:指纹图谱对比,直观且定量地比较不同样品之间的挥发性有机物差异;Dynamic PCA 插件:动态主成分分析,用于将样品聚类分析,以及快速确定未知样品的种类;GC × IMS Library Search:通过软件内置的 NIST 数据库和 IMS 数据

库对化合物进行定性分析,其中 N-ketones 为标准参照物。

## 2 结果与分析

### 2.1 不同品种果啤的挥发性化合物 GC-IMS 图谱分析

应用 SH-GC-IMS 技术对菠萝、苹果和蔓越莓果啤中的挥发性成分进行分析,得到气相离子迁移谱图(图 1),其中, A 为挥发性有机物的三维谱图(保留时间、迁移时间和峰强度),从图 1 中可以直观看出,菠萝、苹果和蔓越莓果啤样品间挥发性有机物存在明显差异。进一步通过数据的降维处理,得到二维谱图(B),其中,横坐标代表离子迁移时间(min),纵坐标代表气相色谱的保留时间(s)。通过比较离子漂移时间和离子峰强度实现对各组分的定性和相对定量分析。横坐标 8.0 处红色竖线为反应离子峰(RIP 峰),RIP 峰两侧的每一个信号点代表一种挥发性成分。颜色代表物质的浓度,白色表示浓度较小,红色表示浓度较大,颜色越深表示浓度越大。

### 2.2 不同品种果啤的挥发性化合物 GC-IMS 图谱分析

根据挥发性成分气相色谱保留时间和离子迁移时间对果啤挥发性组分进行定性分析,共计确定检测出 35 种挥发性化学成分(表 1),同一种化合物的单体和二聚体视为一种化合物。这 35 种物质主要为酯类、醇类、酚类、烯类和醛类,这与文献中报道的挥发性成分测定结果较一致<sup>[21-22]</sup>。其中,22 种为

酯类。

### 2.3 果啤挥发性化合物指纹图谱比较

为进一步快速对比出不同品种果啤之间风味物质的差异,通过 Gallery Plot 插件做指纹图谱对比,在特定果啤的谱图上选取信号峰,系统生成特征指纹图谱,该特征指纹图谱用于鉴别待测样品是否为特定种类的果啤。由图 2 可以看出,乙醇和异戊醇在三种果啤中都存在,异戊醇是啤酒中重要的醇,赋予啤酒水果香味和指甲油气味<sup>[23]</sup>。乙酸乙酯、乙酸异戊酯和己酸乙酯在三种果啤中都有较高的浓度,它们赋予啤酒水果味、甜味和花香<sup>[24]</sup>。从图 2 可以看出,不同果啤挥发性有机物差别较大。菠萝果啤中,辛酸甲酯、乙酸庚酯、己酸丙酯、庚酸乙酯、己酸乙酯和丁酸乙酯浓度较高,且酯在菠萝啤酒中占比最大,与前述文献报道结果非常吻合<sup>[25]</sup>。值得注意的是,辛酸甲酯是菠萝啤酒的特征挥发性物质,它可能来源于菠萝<sup>[26]</sup>。苹果果啤中,乙酸异戊酯、3-甲基戊醇、乙酸丁酯、乙酸异丁酯、丁醛、庚酸甲酯和 2-甲基丁酸甲酯浓度较高,乙酸丁酯是唯一在苹果啤酒中检测到的挥发性物质,它赋予啤酒好的风味,对苹果果啤香气骨架起到重要支撑作用<sup>[27]</sup>。蔓越莓果啤中异戊醛、辛酸乙酯、2-甲基丁酸乙酯、丙酸、2,3-二乙基-5-甲基吡嗪、己酸、 $\alpha$ -蒎烯、苯乙醛、甲硫基丙醛、水杨酸甲酯和柠檬烯浓度较高,辛酸乙酯、2-甲基丁酸乙酯

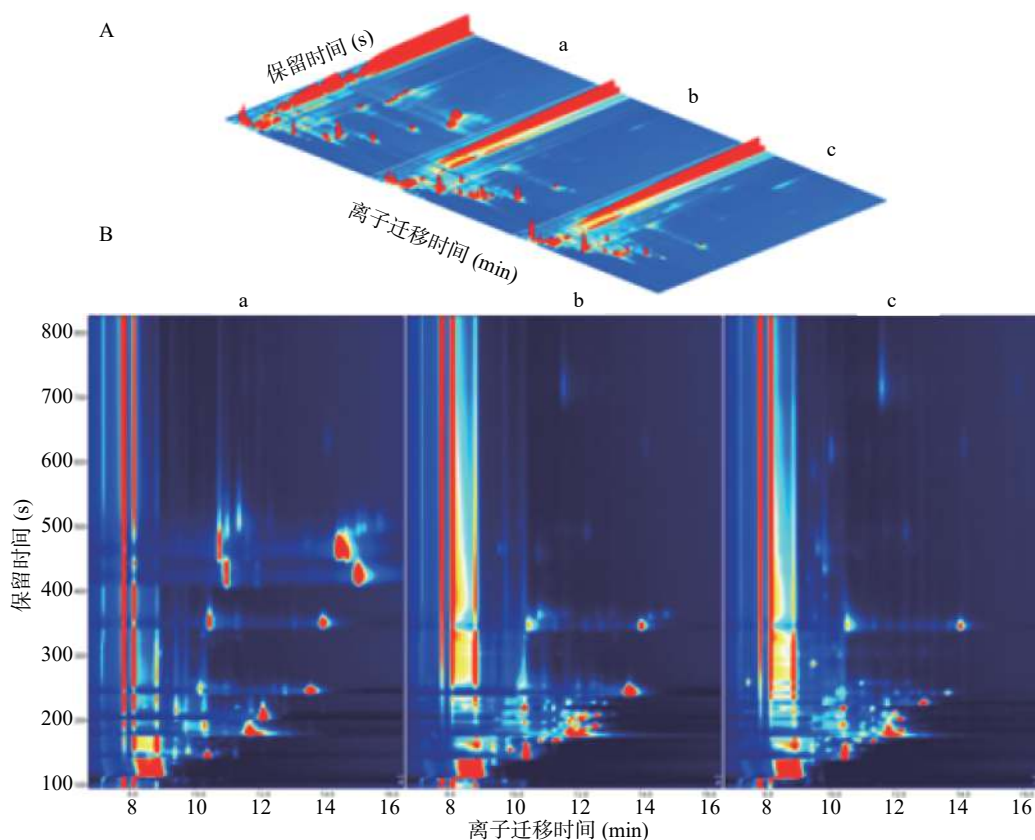


图 1 不同果啤样品的 GC-IMS 图谱

Fig.1 GC-IMS chromatogram of different fruit beer samples

注: a. 菠萝; b. 苹果; c. 蔓越莓。

表 1 GC-IMS 鉴别不同果啤样品中的挥发性成分

Table 1 Identification of volatile compounds in different fruit beers by GC-IMS

	挥发性成分	化学式	分子量	RI <sup>a</sup>	Rt(s) <sup>b</sup>	Dt [RIPrel] <sup>c</sup>	
1	辛酸甲酯(Methyl octanoate)	C <sub>9</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub>	158.2	1119.8	508.622	1.4607	M <sup>d</sup>
2	辛酸甲酯(Methyl octanoate)	C <sub>9</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub>	158.2	1117.0	504.495	2.0183	D <sup>e</sup>
3	乙酸庚酯(Heptyl acetate)	C <sub>9</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub>	158.2	1111.0	495.555	1.937	D
4	乙酸庚酯(Heptyl acetate)	C <sub>9</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub>	158.2	1112.4	497.618	1.4092	M
5	己酸丙酯(Propyl hexanoate)	C <sub>9</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub>	158.2	1091.1	465.982	1.3827	M
6	己酸丙酯(Propyl hexanoate)	C <sub>9</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub>	158.2	1090.6	465.294	1.859	D
7	庚酸乙酯(Ethyl heptanoate)	C <sub>9</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub>	158.2	1063.5	425.405	1.4092	M
8	庚酸乙酯(Ethyl heptanoate)	C <sub>9</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub>	158.2	1066.4	429.531	1.9353	D
9	己酸乙酯(Ethyl hexanoate)	C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> O <sub>2</sub>	144.2	1007.5	350.44	1.3428	M
10	己酸乙酯(Ethyl hexanoate)	C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> O <sub>2</sub>	144.2	1007.5	350.44	1.7959	D
11	苯甲醛(Benzaldehyde)	C <sub>7</sub> H <sub>6</sub> O	106.1	965.1	305.737	1.1486	
12	乙酸异戊酯(Isopentyl acetate)	C <sub>7</sub> H <sub>14</sub> O <sub>2</sub>	130.2	883.5	246.59	1.3046	M
13	乙酸异戊酯(Isopentyl acetate)	C <sub>7</sub> H <sub>14</sub> O <sub>2</sub>	130.2	884.7	247.278	1.7494	D
14	丁酸乙酯(Ethyl butanoate)	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub>	116.2	799.6	205.325	1.2067	M
15	丁酸乙酯(Ethyl butanoate)	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub>	116.2	801.2	206.013	1.5569	D
16	异戊醇(3-Methyl-1-butanol)	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> O	88.1	740.2	180.919	1.5109	
17	乙酸乙酯(Ethyl acetate)	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	88.1	616.0	146.42	1.3359	
18	乙醇(Ethanol)	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O	46.1	473.2	118.598	1.1402	
19	异丁醇(2-Methylpropanol)	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O	74.1	636.5	150.649	1.3736	
20	辛酸乙酯(Ethyl octanoate)	C <sub>10</sub> H <sub>20</sub> O <sub>2</sub>	172.3	1265.1	724.544	1.4826	
21	甲基麦芽酚(Maltol)	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> O <sub>3</sub>	126.1	1107.5	490.345	1.2104	
22	反-2-辛烯醛( <i>E</i> -2-Octenal)	C <sub>8</sub> H <sub>14</sub> O	126.2	1048.2	403.534	1.3291	M
23	反-2-辛烯醛( <i>E</i> -2-Octenal)	C <sub>8</sub> H <sub>14</sub> O	126.2	1049.4	405.292	1.8171	D
24	乙酸甲酯(Methyl hexanoate)	C <sub>7</sub> H <sub>14</sub> O <sub>2</sub>	130.2	932.8	278.933	1.6752	D
25	乙酸甲酯(Methyl hexanoate)	C <sub>7</sub> H <sub>14</sub> O <sub>2</sub>	130.2	932.8	278.933	1.2882	M
26	戊酸乙酯(Ethyl pentanoate)	C <sub>7</sub> H <sub>14</sub> O <sub>2</sub>	130.2	909.0	262.288	1.275	M
27	戊酸乙酯(Ethyl pentanoate)	C <sub>7</sub> H <sub>14</sub> O <sub>2</sub>	130.2	907.3	261.154	1.6752	D
28	2-甲基丁酸乙酯(Ethyl 2-methylbutanoate)	C <sub>7</sub> H <sub>14</sub> O <sub>2</sub>	130.2	853.7	230.512	1.6449	
29	2-甲基丁酸甲酯(Methyl 2-methylbutanoate)	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub>	116.2	773.8	194.371	1.53	
30	丙酸乙酯(Ethyl propanoate)	C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub>	102.1	712.0	170.749	1.4516	
31	丙酸(Propionic acid)	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	74.1	687.6	163.164	1.3504	
32	3-甲基-1-戊醇(3-Methylpentanol)	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> O	102.2	851.9	229.612	1.6008	
33	2-甲基丙酸乙酯(Ethyl 2-methylpropanoate)	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub>	116.2	752.3	185.618	1.5575	D
34	异戊醛(3-Methylbutanal)	C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> O	86.1	652.8	154.265	1.4036	D
35	异戊醛(3-Methylbutanal)	C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> O	86.1	653.9	154.518	1.1881	M
36	2-甲基丙酸乙酯(Ethyl 2-methylpropanoate)	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub>	116.2	754.9	186.629	1.2006	M
37	丁醛(Butanal)	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O	72.1	656.1	155.024	1.2896	
38	柠檬烯(Limonene)	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	136.2	1022.5	369.053	1.2134	
39	庚醛(Heptanal)	C <sub>7</sub> H <sub>14</sub> O	114.2	901.1	257.174	1.6984	
40	乙酸丁酯(Butyl acetate)	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub>	116.2	811.9	210.745	1.618	D
41	乙酸丁酯(Butyl acetate)	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub>	116.2	807.5	208.801	1.2387	M
42	乙酸异丁酯(Isobutyl acetate)	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub>	116.2	763.5	190.125	1.6108	
43	丙酸2-甲基丁酯(2-Methylbutyl propionate)	C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> O <sub>2</sub>	144.2	976.0	316.091	1.3544	M
44	丙酸2-甲基丁酯(2-Methylbutyl propionate)	C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> O <sub>2</sub>	144.2	976.7	316.812	1.8392	D
45	丁酸异丁酯(Isobutyl butyrate)	C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> O <sub>2</sub>	144.2	943.5	287.276	1.7523	D
46	丁酸异丁酯(Isobutyl butyrate)	C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> O <sub>2</sub>	144.2	942.2	286.226	1.3093	M
47	异丁酸甲酯(Methyl isobutyrate)	C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub>	102.1	680.7	161.252	1.4405	
48	丁酸甲酯(Methyl butanoate)	C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub>	102.1	720.5	173.677	1.4292	
49	壬醛(Nonanal)	C <sub>9</sub> H <sub>18</sub> O	142.2	1099.8	478.93	1.9368	

注: a表示保留指数; b表示毛细管气相色谱柱中的保留时间; c表示漂移管中的迁移时间; d表示dimer, 二聚体; e表示monome单体。

和己酸在蔓越莓果汁和蔓越莓果酒中都有检出<sup>[28]</sup>。根据 GC-IMS 的指纹图谱可找到三种果啤中挥发性

风味成分的关键差异物, 通过关键差异物质建立特征香气模型, 即可实现不同品种果啤产品的鉴别。

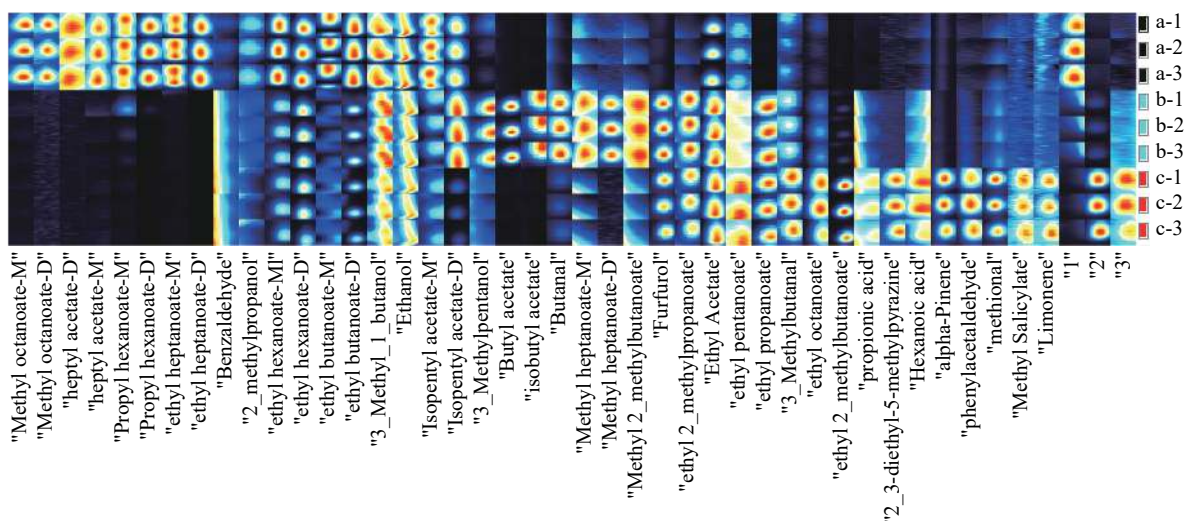


图2 不同果啤样品中挥发性化合物的指纹图谱  
Fig.2 Volatile fingerprints of different fruit beer samples  
注: a. 菠萝; b. 苹果; c. 蔓越莓。

### 2.4 果啤特征挥发性化合物的主成分分析

由图2可以直观看出不同果啤中挥发性成分差异较大,但不同品种之间的数字化表达没能实现,需进一步用化学计量方法来确定。因此,运用数理统计分析方法,对不同果啤样品中的挥发性化合物进行主成分分析和聚类分析,将不同品种果啤的特征差异明显化,以建立更精准的区分方法。前述三种果啤样品的PCA得分图和载荷图见图3。由图3可以看出,乙醇、乙酸异戊酯、己酸乙酯、异戊醇、丁酸乙酯、苯甲醛、辛酸乙酯分布在PC1的正向轴,对PC1(67%)贡献较大。乙醇、乙酸异戊酯、己酸乙酯、异戊醇、丁酸乙酯、己酸丙酯、庚酸乙酯、辛酸甲酯分布在PC2的正向轴,对PC2(31%)贡献较大。苹果果啤和蔓越莓果啤中异戊醇含量较高,菠萝果啤中己酸乙酯含量相对较高,与图2结果吻合。三组果啤样品在得分图上彼此相距都比较远,说明离散性良好,关键挥发性化合物得到了很好地分离。上述结果表明,采用HS-GC-IMS联合PCA统计分析方法,能够很好地辨别菠萝、苹果和蔓越莓果啤的香气类型。

### 3 结论

采用SH-GC-IMS技术对菠萝、苹果和蔓越莓三种果啤进行挥发性化合物组成分析,获得了不同样品挥发性化合物指纹图谱,通过IMS指纹图谱的二维数据可视化技术筛选出乙醇、乙酸异戊酯、己酸乙酯、异戊醇、丁酸乙酯、苯甲醛、辛酸乙酯等35种挥发性化合物的特征离子峰,作为表征三种果啤产品风味差异信息的特征变量,不同种类的果啤样品在PCA图中得到了较好地归类,两个主成分累积贡献率达到98%,可以有效区分三种不同果啤产品的主要香气。结合聚类分析可辨别出三种果啤挥发性成分之间的主要差异。不同的挥发性成分组成决定了不果啤风味差异,以此可以区分不同种类果啤产品,

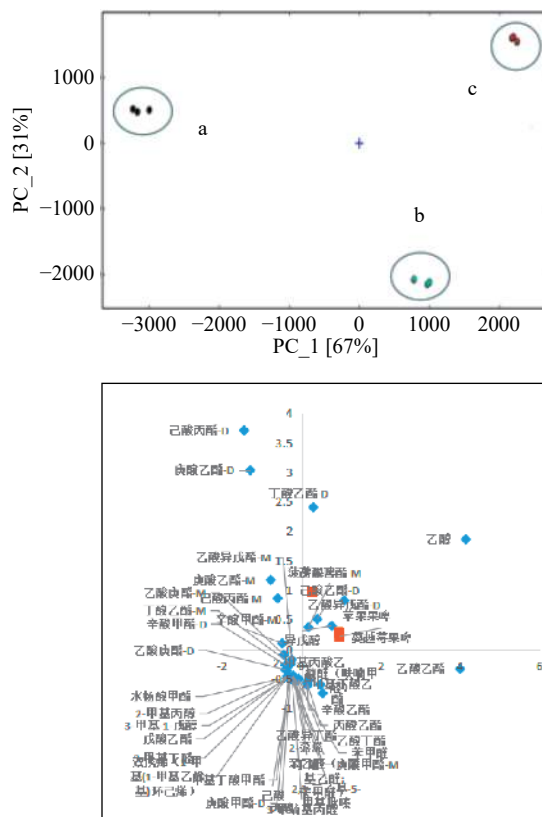


图3 不同果啤样品PCA分析的得分图和载荷图  
Fig.3 The score and loading map of PCA analysis of different fruit beer samples  
注: a. 菠萝; b. 苹果; c. 蔓越莓。

这为果啤企业实施生产过程控制、产品溯源、品牌鉴定与保护提供了新方法。

### 参考文献

[1] 苗方, 康健, 王德良. 果啤的研究进展[J]. 酿酒, 2010, 37(3): 75-77.  
[2] 王松廷. 西瓜精酿啤酒酿造工艺的研究及其风味物质分析[D]. 郑州: 河南大学, 2016.

- [ 3 ] 莫芬. 小麦面筋蛋白水解物对酵母增殖代谢及啤酒发酵的影响研究 [D]. 广州: 华南理工大学, 2014.
- [ 4 ] Prasad M. *In-vitro* evaluation of antioxidant properties of fermented fruit beer samples[J]. *International Journal of Science and Research*, 2014, 3(11): 1545–1550.
- [ 5 ] Ghasemi-Vamamkhasti M, Mohtasebi S S, Siadat M, et al. Aging fingerprint characterization of beer using electronic nose[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2011, 159(1): 51–59.
- [ 6 ] Ceto X, Gutierrez-Capitan M, Calvo D, et al. Beer classification by means of a potentiometric electronic tongue[J]. *Food Chemistry*, 2013, 141(3): 2533–2540.
- [ 7 ] Augusto D S L, Luiz F D, Gomes T A, et al. Discrimination of Brazilian lager beer by <sup>1</sup>H NMR spectroscopy combined with chemometrics[J]. *Food Chemistry*, 2019, 272: 488–493.
- [ 8 ] Anderson H E, Santos I C, Hildenbrand Z L, et al. A review of the analytical methods used for beer ingredient and finished product analysis and quality control[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2019, 1085: 1–20.
- [ 9 ] Kishimoto T, Noba S, Yako N, et al. Simulation of Pilsner-type beer aroma using 76 odor-active compounds[J]. *Journal of Bioscience and Bioengineering*, 2018, 126(3): 330–338.
- [ 10 ] Krechmer J E, Groessl M, Zhang X, et al. Ion mobility spectrometry-mass spectrometry (IMS-MS) for on-and offline analysis of atmospheric gas and aerosol species[J]. *Atmospheric Measurement Techniques*, 2016, 9(7): 3245–3262.
- [ 11 ] Sheibani A, Haghpaizir N. Application of ion mobility spectrometry for the determination of tramadol in biological samples[J]. *Journal of Food and Drug Analysis*, 2014, 22(4): 500–504.
- [ 12 ] Sobel J D, Karpas Z, Lorber A. Diagnosing vaginal infections through measurement of biogenic amines by ion mobility spectrometry[J]. *European Journal of Obstetrics & Gynecology and Reproductive Biology*, 2012, 163(1): 81–84.
- [ 13 ] Hernandez-Mesa M, Escourrou A, Monteau F, et al. Current applications and perspectives of ion mobility spectrometry to answer chemical food safety issues[J]. *Trac Trends in Analytical Chemistry*, 2017, 94: 39–53.
- [ 14 ] Hernandez-Mesa M, Ropartz D, Garcia-Campana A M, et al. Ion mobility spectrometry in food analysis: Principles, current applications and future trends[J]. *Molecules*, 2019, 24: 2706.
- [ 15 ] Wang S Q, Chen H T, Sun B G. Recent progress in food flavor analysis using gas chromatography-ion mobility spectrometry (GC-IMS)[J]. *Food Chemistry*, 2020, 315: 126158.
- [ 16 ] 葛含光, 温华蔚, 宋旭, 等. 离子迁移谱法检测蒸馏酒中 4 种风味成分[J]. *食品安全质量检测学报*, 2016, 7(2): 834–838.
- [ 17 ] 黄星奕, 吴梦紫, 马梅, 等. 采用气相色谱-离子迁移谱技术检测黄酒风味物质[J]. *现代食品科技*, 2019, 35(9): 271–276, 226.
- [ 18 ] Tang Z S, Zeng X A, Margaret A, et al. Characterization of aroma profile and characteristic aromas during lychee wine fermentation[J]. *Journal of Food Processing and Preservation*, 2019, 43(8): e14003.
- [ 19 ] Garrido-Delgado R, Arce L, Guaman A V, et al. Direct coupling of a gas-liquid separator to an ion mobility spectrometer for the classification of different white wines using chemometrics tools[J]. *Talanta*, 2011, 84(2): 471–479.
- [ 20 ] Vautz W, Baumbach J I, Jung J. Beer fermentation control using ion mobility spectrometry-results of a pilot study[J]. *Journal of the Institute of Brewing*, 2006, 112(2): 157–164.
- [ 21 ] 张俊杰, 尚益民, 彭姗姗, 等. 产香酵母的筛选及其苹果酒发酵特性[J]. *中国酿造*, 2019, 38(8): 31–35.
- [ 22 ] 潘咏梅. 菠萝汁及加工、发酵过程中风味变化的研究 [D]. 北京: 北京化工大学, 2007.
- [ 23 ] Siebert T E, Smyth H E, Capone D L, et al. Stable isotope dilution analysis of wine fermentation products by HS-SPME-GC-MS[J]. *Analytical & Bioanalytical Chemistry*, 2005, 381(4): 937–947.
- [ 24 ] Yan X, Fan W, Qian M C. Characterization of aroma compounds in apple cider using solvent-assisted flavor evaporation and headspace solid-phase microextraction[J]. *Journal of Agricultural & Food Chemistry*, 2007, 55(8): 3051–3057.
- [ 25 ] Pino J A, Queris O. Analysis of volatile compounds of pineapple wine using solid-phase microextraction techniques[J]. *Food Chemistry*, 2010, 122(4): 1241–1246.
- [ 26 ] Takeoka G, Rg B, Flath R, et al. Volatile constituents of pineapple (*Ananas Comosus* [L.] Merr.)[J]. *ACS Symposium Series*, 1989, 388(1): 223–237.
- [ 27 ] Sancho M F, Rao M A, Downing D L. Infinite dilution activity coefficients of apple juice aroma compounds[J]. *Journal of Food Engineering*, 1997, 34(2): 145–158.
- [ 28 ] Zhang J, Kilmartin P A, Peng Y, et al. Identification of key aroma compounds in cranberry juices as influenced by vinification[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2020, 68(1): 279–291.