

DOI:10.13746/j.njkj.2019002

烟台产区不同品种干红葡萄酒香气差异分析

刘弈彤¹, 刘期成², 李红娟¹, 孔维府¹, 阎立江¹, 宋焕禄³, 沙坤¹

(1. 中国农业大学烟台研究院, 山东烟台 264670; 2. 蓬莱市质量技术监督局, 山东蓬莱 265600;

3. 北京工商大学, 北京市食品风味化学重点实验室, 北京 100048)

摘要: 本研究采用电子鼻和固相微萃取(Solid phase micro extraction, SPME)/气相色谱-质谱联用(Gas chromatography-mass spectrometry, GC-MS)检测技术比较分析烟台产区3个品种干红葡萄酒(西拉、马瑟兰和美乐)的香气差异。电子鼻结果表明,3个品种干红葡萄酒间香气差异显著。经SPME/GC-MS方法共鉴定出48种挥发性成分,包括22种酯类、10种醇类、5种醛类、4种酮类、3种酸类、2种酚类及2种芳香烃类。经气味活性值(Odor activity values, OAV)法鉴定出8种活性香气成分(OAV>1),包括2-甲基丙酸乙酯、丁酸乙酯、3-甲基-丁酸乙酯、乙酸异戊酯、己酸乙酯、辛酸乙酯、癸酸乙酯及壬醛。在西拉葡萄酒中,醇类(51.01%)含量最高,其次是酯类(43.94%)和酸类(2.30%);在马瑟兰葡萄酒中,酯类(52.18%)含量最高,其次是醇类(38.32%)和酮类(2.50%);在美乐葡萄酒中,酯类含量最高(52.64%),其次是醇类(41.30%)和醛类(2.72%)。不同品种葡萄酒之间香气差异主要表现为成分含量的差异。除醛类和酮类外,其他各类化合物的总含量在3组样品之间存在显著差异(P<0.05)。主成分分析(Principal component analysis, PCA)表明,3组样品在挥发性成分组成上差异明显。研究结果将进一步丰富葡萄酒香气理论、指导葡萄酒生产,同时对保护地方特色食品的发展具有重要社会意义。

关键词: 干红葡萄酒; 电子鼻; 气相色谱-质谱; 挥发性香气成分; 气味活性值

中图分类号:TS262.6;TS261.7;TS261.4 文献标识码:A 文章编号:1001-9286(2019)08-0040-08

Analysis of the Difference in Flavoring Components of Dry Red Wine Produced by Different Grape Varieties in Yantai

LIU Yitong¹, LIU Qicheng², LI Hongjuan¹, KONG Weifu¹, YAN Lijiang¹, SONG Huanlu³ and SHA Kun¹

(1. Yantai Research Institute, China Agricultural University, Yantai, Shandong 264670; 2. Penglai Bureau of Technology

& Quality Supervision, Penglai, Shandong 265600; 3. Beijing Key Lab of Food Flavor Chemistry,

Beijing Technology and Business University, Beijing 100048, China)

Abstract: In this study, the difference in flavoring components of dry red wine produced by three different grape species (Shiraz, Marselan and Merlot) in Yantai was analyzed by use of electronic nose and solid phase micro extraction (SPME)/gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS). The results of the electronic nose showed that there were significant differences in flavoring components among the three dry red wines. SPME/GC-MS results suggested that, a total of 48 volatile components were identified including 22 esters, 10 alcohols, 5 aldehydes, 4 ketones, 3 acids, 2 phenols and 2 aromatic hydrocarbons. 8 active flavoring components were identified by odor activity values (OAV>1), including ethyl 2-methylpropionate, ethyl butyrate, ethyl 3-methyl-butylate, isoamyl acetate, ethyl hexanoate, ethyl octanoate, ethyl decanoate and nonanal. In Syrah wine, the content of alcohols was the highest (51.01%),

基金项目: 中国农业大学烟台研究院校内基金(YT201603)。

收稿日期: 2019-01-03

作者简介: 刘弈彤, 女, 在读本科, E-mail: 2235234881@qq.com。

通讯作者: 沙坤(1978-), 女, 博士, 副教授, 研究方向为食品风味分析, E-mail: kun.sha@163.com。

优先数字出版时间: 2019-04-22; 地址: <http://kns.cnki.net/kcms/detail/52.1051.TS.20190422.1452.001.html>。

followed by esters (43.94 %) and acids (2.30 %); in Marselan wine, the content of esters was the highest (52.18 %), followed by alcohols (38.32 %) and ketones (2.50 %); in Merlot wine, the content of esters was the highest (52.64 %), followed by alcohols (41.30 %) and aldehydes (2.72 %). The main difference in flavoring components among the three wines displayed in the content. There were significant differences in the total amount of flavoring components except for aldehydes and ketones among the three wines ($P < 0.05$). Principal component analysis (PCA) showed that there were significant differences in the volatile components among the three wines. The study would enrich the theory of wine aroma, guide wine production, and help the protection of local specialty foods.

Key words: dry red wine; electronic nose; gas chromatography-mass spectrometry; volatile flavoring components; odor activity value

挥发性香气成分是构成葡萄酒质量的一个重要因素,在葡萄酒的风格和个性化方面起主要作用。从香气来源方面来说,品种香是葡萄酒差异特征的主要来源,由于不同品种的葡萄组成成分的差异,构成各自品种典型独特的香气。Zhang等^[1]比较研究了中国赤霞珠、品丽珠、蛇龙珠品种新鲜红葡萄酒香气成分。结果表明,3种葡萄酒中酸类含量最高,其次是醇类和酯类。蛇龙珠葡萄酒醇类和酯类,与赤霞珠和品丽珠葡萄酒相比,更加多样化。Tufariello等^[2]研究了意大利本土葡萄品种黑曼罗酿制的红葡萄酒中挥发性香气成分,主要为醇类、酯类、酸类,其次是酮类、醛类、内酯,有少量酚类、含硫化合物被检出。此外,葡萄酒香气的形成也受到其他因素的影响,诸如葡萄产区的气候条件及土壤、栽培方式、采收成熟度和酿造工艺等^[3-5]。

近年来,随着色谱、质谱等现代分析技术的发展,基于挥发性成分分析的多种技术方法用于葡萄酒的区别和分类。电子鼻是一种新兴的模拟人工嗅觉的电子系统,它以特定的传感器和模式识别系统快速提供被测样品的整体信息,指示样品的气味特征,具有客观、准确、快捷,重复性好及无损等优势^[6]。通过电子鼻可实现对不同生产年份、品种及产区的葡萄酒的差异区分^[7-8]。但是该技术无法实现对单个挥发性化合物的定性和定量。而SPME/GC-MS技术的特点是可有效分离单个挥发性成分并鉴定其结构,已广泛应用于葡萄酒中的香气分析^[9-11]。进一步采用OAV值法可确定每个化合物对样品整体风味的贡献^[12-13]。

烟台是我国葡萄酒工业的发祥地和最大的葡萄酒产区,优越的地理和气候条件塑造了风格独特的优质葡萄酒,成为当地特色的地理标识产品。目前已有文献报道了烟台产区的赤霞珠^[4]、蛇龙珠葡

萄酒的香气成分^[14],而对其他新引进推广品种葡萄酒的香气特征鲜有报道。本研究拟采用电子鼻和SPME/GC-MS技术分析烟台产区3个品种干红葡萄酒中的挥发性成分,结合PCA分析区分不同品种葡萄酒间的香气差异,并引入OAV值对各种香气成分的贡献进行评价,研究将为葡萄酒风味品质评价、酿酒葡萄品种选育、风味品质调控等奠定重要理论基础,对加强地区特色产品原产地保护具有重要的社会意义。

1 材料与方法

1.1 材料、试剂及仪器

原料:实验选取3个品种干红葡萄酒(西拉、马瑟兰和美乐)样品来源于烟台蓬莱葡萄酒产区,每个品种葡萄酒采集自4个不同生产厂家,均为2016年生产的原酒,共计12个样品。

试剂及耗材:氯化钠为国产分析纯,2-甲基-3-庚酮、C7-C22系列烷烃,美国Sigma公司。

仪器设备: PEN3 便携式电子鼻系统,德国AIRSENSE公司;7890A-7000B气-质联用仪,美国安捷伦科技有限公司;DB-WAX(30 m×250 μm×0.25 μm)色谱柱,美国J&W Scientific公司;固相微萃取装置、50/30 μm CAR/DVB/PDMS固相微萃取头,美国Supelco公司;XS105电子天平,梅特勒-托利多仪器(上海)有限公司。

1.2 试验方法

1.2.1 电子鼻分析

样品前处理:称取1 mL葡萄酒于20 mL样品瓶中,加入9 mL蒸馏水稀释,室温下静置10 min,至顶空气体达到平衡。设定载气流速400 mL/min条件下,让载气携带样品顶空气体经过传感器阵列,与传感器阵列接触,产生响应信号。信号检测

时间设为120 s,清洗时间设为120 s,每个样品平行测定3次,采集60 s时的数据,每个品种葡萄酒样品取12个数据点进行PCA分析。

1.2.2 SPME/GC-MS分析

量取10 mL葡萄酒,放入20 mL萃取瓶中,加入6 g氯化钠,密封后置于50 °C水浴中平衡20 min,然后插入固相萃取进样器,萃取40 min。之后将进样器插入气质联用仪,以250 °C解吸7 min,同时启动仪器采集数据。

气谱条件:选用DB-WAX毛细管柱,程序升温:起始温度40 °C,保持3 min,然后以5 °C/min的速度升温到200 °C,再以10 °C/min的速度升温到230 °C,保持3 min,气化室温度250 °C;载气为He,流速6 mL/min,分流比5:1。

质谱条件:电离方式为EI,电子能量70 eV,接口温度250 °C,传输线温度280 °C,离子源温度为230 °C,四级杆温度为150 °C,扫描范围m/z 55~500。

化合物的定性通过保留时间与NIST2.0质谱数据库比对进行鉴定,相似指数和反相似指数均大于800的为鉴定化合物,同时使用标准系列烷烃(C₇~C₂₂)在相同气质测定条件下进行分析,测定化合物的保留时间并计算保留指数(Retention Indices, RI)^[6],并与文献中的RI值进行比较来鉴定化合物。

化合物的定量采用内标法,以0.41 mg/mL的2-甲基-3-庚酮为内标物,在顶空固相微萃取前加入到样品中,通过计算各检测化合物与内标物的峰面积之比求得其浓度,计算公式如下:

$$\text{化合物浓度}(\mu\text{g/L}) = \frac{\text{化合物在色谱上的峰面积} \times 0.41 \times 1000}{\text{内标物在色谱图上的峰面积} \times \text{样品的体积}}$$

1.3 OAV值的计算

一种风味化合物对于某种食品风味的实际作用,取决于该化合物的风味阈值及其在该食品中的含量,常用OAV值来评价,计算公式如下:

$$\text{OAV} = C/T$$

式中:C——香气物质的质量分数,μg/L;

T——感觉阈值,μg/L。

在既定条件下:OAV<1,说明该组分对总体气味无实际作用;OAV>1,说明该组分可能对总体气味有直接影响;且在一定范围内,OAV值越大说明该组分对总体气味贡献越大。

1.4 数据处理

电子鼻数据PCA分析使用仪器自带WIN-MUSTER软件完成。挥发性成分数据的统计分析使用SPSS19.0软件完成,数据间的差异分析采用单因素方差分析。

2 结果与分析

2.1 电子鼻分析烟台产区不同品种干红葡萄酒的香气差异

采用电子鼻对烟台产区3个品种干红葡萄酒样品的整体香气差异进行比较分析,将3组样品的电子鼻传感器响应值数据进行了PCA分析,结果见图1。PC1和PC2累积方差贡献率已达到97.61%。由图1可以看出,美乐葡萄酒的数据点分布比较紧密,说明不同企业生产的样品间的香气比较接近,而马瑟兰和西拉葡萄酒的数据点分布相对分散,说明不同企业生产的样品间的香气差异较大。但是从3组样品的整体分布来看,3组样品分布在不同的区域,可以被PC1和PC2区分开,说明葡萄品种对制作的葡萄酒的整体香气有明显的影响。

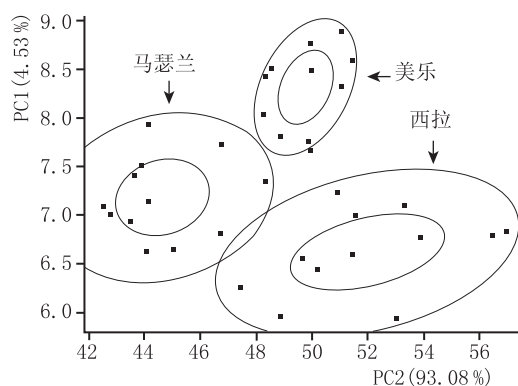


图1 3组葡萄酒样品电子鼻检测数据PCA分析

2.2 SPME/GC-MS分析烟台产区不同品种干红葡萄酒的挥发性成分

采用SPME/GC-MS技术进一步进行鉴定和分

析了3个品种干红葡萄酒中的挥发性成分, 结果见表1。从表1可以看出, 总共鉴定出7类、48种挥发性成分, 包括22种酯类、10种醇类、5种醛类、4种酮类、3种酸类、2种酚类及2种芳香烃类。3组样品在挥发性成分的种类上并未有差异, 主要表现为

化合物含量的差异, 除醛类和酮类外, 其他各类化合物的总量存在显著差异($P < 0.05$)。3组样品在挥发性成分的组成上也存在差异, 在西拉葡萄酒中, 醇类(51.01%)含量最高, 其次是酯类(43.94%), 再其次是酸类(2.30%), 含有微量的醛

表1 烟台产区不同品种干红葡萄酒挥发性成分

编号	化合物	IR值	阈值 ($\mu\text{g/L}$)	质量浓度($\mu\text{g/L}$)			OAV值			气味描述	鉴定方式
				西拉	马瑟兰	美乐	西拉	马瑟兰	美乐		
A1	乙酸乙酯	871	7500 ^[26]	772.34±91.76 ^a	147.59±21.29 ^b	159.71±33.12 ^b	0.10	0.02	0.02	甜香; 果香 ^[26]	MS; RI ^[26]
A2	丙酸乙酯	944	1800 ^[8]	6.33±2.26	8.26±3.14	5.52±3.41	0.00	0.00	0.00	果香 ^[8]	MS; RI ^[26]
A3	2-甲基丙酸乙酯	953	15 ^[24]	19.19±1.10 ^a	10.06±1.28 ^b	5.17±3.07 ^b	1.28	0.67	0.34	果香; 凤梨香 ^[24]	MS; RI ^[26]
A4	丁酸乙酯	1023	20 ^[27]	22.57±3.41	18.68±3.13	22.58±2.92	1.13	0.93	1.13	果香; 草莓香 ^[27]	MS; RI ^[22]
A5	2-甲基-丁酸乙酯	1039	18 ^[24]	8.68±0.89 ^a	5.86±0.55 ^b	5.33±0.63 ^b	0.48	0.33	0.30	果香 ^[24]	MS; RI ^[26]
A6	3-甲基-丁酸乙酯	1053	3 ^[24]	14.49±0.72 ^a	8.42±1.35 ^b	9.06±1.24 ^b	4.83	2.81	3.02	果香 ^[24]	MS; RI ^[26]
A7	乙酸异戊酯	1106	30 ^[27]	45.63±5.70 ^{ab}	28.22±8.25 ^b	57.61±8.38 ^a	1.52	0.94	1.92	香蕉味; 甜水果香 ^[27]	MS; RI ^[22]
A8	己酸乙酯	1215	14 ^[27]	140.76±11.95 ^b	150.05±11.89 ^b	208.97±19.59 ^a	10.05	10.72	14.93	青苹果味; 果香; 草莓香; 大茴香味 ^[27]	MS; RI ^[26]
A9	氨基甲酸甲酯	1314	—	33.02±2.07 ^a	4.17±1.62 ^b	6.53±2.18 ^b					MS
A10	辛酸乙酯	1407	2 ^[26]	485.40±43.49 ^b	517.71±102.96 ^b	987.69±90.24 ^a	242.70	258.86	493.85	凤梨; 梨香; 花香 ^[26]	MS; RI ^[26]
A11	2-乙基正丁酸己酯	1530	—	10.82±1.02 ^a	6.77±0.25 ^{ab}	3.47±1.06 ^b					MS
A12	2-呋喃羧酸乙酯	1577	—	17.82±2.80 ^a	6.89±1.39 ^b	0.68±0.08 ^c					MS
A13	癸酸乙酯	1600	200 ^[24]	117.53±15.41 ^b	162.62±36.87 ^b	420.35±14.15 ^a	0.59	0.81	2.10	果香; 脂香 ^[24]	MS; RI ^[26]
A14	辛酸异戊酯	1620	—	11.92±0.79 ^a	4.58±0.49 ^b	16.26±0.43 ^a					MS
A15	丁二酸二乙酯	1630	200000 ^[28]	913.81±105.30 ^a	302.73±66.36 ^b	373.29±65.03 ^b	0.00	0.00	0.00		MS
A16	反式-4-癸烯酸乙酯	1648	—	6.83±0.97	7.03±0.74	45.85±1.98					MS
A17	水杨酸甲酯	1725	500 ^[22]	12.22±1.71	9.24±0.35	26.16±1.69	0.02	0.02	0.05	冬青油 ^[22]	MS; RI ^[22]
A18	苯乙酸乙酯	1733	250 ^[9]	10.74±0.69 ^a	4.16±0.43 ^b	8.04±1.39 ^{ab}	0.04	0.02	0.03	蜂蜜 ^[9]	MS
A19	2-苯乙醇乙酸酯	1761	—	33.48±2.42 ^a	10.79±2.20 ^c	23.73±3.58 ^b					MS
A20	十二烷酸乙酯	1793	1500 ^[26]	23.32±0.72 ^a	13.54±2.59 ^b	23.57±2.06 ^a	0.02	0.01	0.02	花香; 果香 ^[26]	MS
A21	邻苯二甲酸二甲酯	2207	—	4.58±0.76 ^a	0.00±0.00 ^b	0.29±0.02 ^b					MS
A22	琥珀酸氢乙酯	2287	—	19.41±1.51	27.16±6.89	30.24±4.18					MS
酯类	小计($\mu\text{g/L}$)			2730.89±190.24 ^a	1408.09±168.47 ^b	2440.29±276.46 ^a					
	百分比(%)			43.94	52.18	52.64					
B1	异丁醇	1081	40000 ^[26]	17.89±1.56 ^a	3.12±1.06 ^b	8.44±2.70 ^b	0.00	0.00	0.00	杂醇油; 酒精 ^[26]	MS; RI ^[26]
B2	1-戊醇	1192	80000 ^[26]	1940.51±190.75 ^a	649.18±75.24 ^b	969.58±79.56 ^b	0.02	0.01	0.01	水果; 香油味 ^[26]	MS; RI ^[26]
B3	1-己醇	1328	8000 ^[26]	57.59±4.36 ^a	27.53±6.71 ^b	23.92±7.38 ^b	0.01	0.00	0.00	青草味 ^[26]	MS; RI ^[26]
B4	1-辛醇	1521	120 ^[26]	15.33±0.067 ^a	10.13±0.62 ^b	12.49±2.48 ^{ab}	0.13	0.08	0.10	柑橘味; 玫瑰香 ^[26]	MS; RI ^[26]
B5	4-萜烯醇	1567	5000 ^[24]	1.44±0.55 ^b	7.04±0.21 ^a	4.25±0.74 ^{ab}	0.00	0.00	0.00	花香; 肉豆蔻 ^[24]	MS
B6	1-壬醇	1617	58 ^[9]	6.52±0.065	4.83±0.81	7.24±0.48	0.11	0.08	0.12	脂肪; 花香 ^[9]	MS
B7	α -松油醇	1653	330 ^[28]	17.81±1.66 ^a	5.98±0.67 ^b	0.00±0.00 ^c	0.05	0.02	0.00	丁香 ^[28]	MS
B8	香茅醇	1715	100000 ^[28]	0.11±0.01	3.90±0.75	2.17±0.27	0.00	0.00	0.00	青草味; 丁香 ^[28]	MS
B9	苯甲醇	1814	200000 ^[26]	17.68±3.12	13.86±2.08	17.54±6.80	0.00	0.00	0.00	柑橘味; 甜味 ^[26]	MS; RI ^[26]
B10	苯乙醇	1849	10000 ^[9]	1091.33±125.84 ^a	307.81±89.75 ^b	867.85±52.13 ^a	0.11	0.03	0.09	甜香; 玫瑰香 ^[9]	MS; RI ^[26]
醇类	小计($\mu\text{g/L}$)			3170.07±277.06 ^a	1034.13±61.65 ^c	1914.51±130.69 ^b					
	百分比(%)			51.01	38.32	41.30					
C1	己酸	1787	3000 ^[26]	23.79±2.31 ^a	9.66±0.66 ^b	10.68±0.94 ^b	0.01	0.00	0.00	腐臭; 奶酪; 脂肪 ^[26]	MS; RI ^[26]
C2	辛酸	1985	500 ^[26]	97.55±15.94 ^a	36.36±5.24 ^b	69.26±1.65 ^b	0.20	0.07	0.14	腐臭; 奶酪; 脂肪 ^[26]	MS; RI ^[26]
C3	癸酸	2185	1000 ^[26]	21.59±3.88 ^a	8.58±1.79 ^b	15.10±1.07 ^{ab}	0.02	0.01	0.02	脂肪; 不愉快 ^[26]	MS; RI ^[26]

续表1 烟台产区不同品种干红葡萄酒挥发性成分

编号	化合物	IR值	阈值 ($\mu\text{g/L}$)	质量浓度($\mu\text{g/L}$)			OAV值			气味描述	鉴定方式
				西拉	马瑟兰	美乐	西拉	马瑟兰	美乐		
酸类	小计($\mu\text{g/L}$)			142.92 \pm 21.4 ^a	59.47 \pm 6.82 ^b	95.04 \pm 1.52 ^b					
	百分比(%)			2.30	2.20	2.05					
D1	己醛	1065	9.2 ^[29]	0.49 \pm 0.29	0.53 \pm 0.05	7.06 \pm 0.57	0.05	0.06	0.77	青草味 ^[29]	MS
D2	壬醛	1368	1 ^[26]	15.52 \pm 8.33 ^b	19.83 \pm 4.62 ^{ab}	43.54 \pm 9.27 ^a	15.52	19.83	43.54	辛辣味 ^[26]	MS
D3	糠醛	1425	14100 ^[26]	38.30 \pm 6.51 ^a	21.79 \pm 8.99 ^{ab}	12.14 \pm 4.39 ^b	0.00	0.00	0.00	辛辣味 ^[26]	MS; RI ^[22]
D4	癸醛	1468	1000 ^[26]	14.38 \pm 0.48 ^a	5.35 \pm 2.21 ^b	8.20 \pm 2.03 ^b	0.01	0.01	0.01	青草味; 橙皮香 ^[26]	MS; RI ^[26]
D5	苯甲醛	1485	2000 ^[26]	10.14 \pm 4.02	13.80 \pm 2.94	25.24 \pm 4.64	0.01	0.01	0.03	扁桃仁味 ^[26]	MS; RI ^[26]
醛类	小计($\mu\text{g/L}$)			78.83 \pm 17.11	61.31 \pm 16.01	96.17 \pm 48.34					
	百分比(%)			1.27	2.27	2.72					
E1	2-(甲酰氧基)-1-苯基-乙醇	1253	—	7.45 \pm 4.95 ^b	10.04 \pm 4.90 ^b	27.77 \pm 4.77 ^a					MS
E2	3,4,4a,5,6,7-六1,1,4a-三甲基-2(1H)-萘酮	1500	—	21.48 \pm 1.22 ^{ab}	52.20 \pm 2.49 ^a	1.94 \pm 0.41 ^b					MS
E3	4'-(三氟甲基)苯乙酮	1515	—	1.38 \pm 0.90	2.71 \pm 0.58	4.44 \pm 0.37					MS
E4	5-丁基-二氢-4-甲基-2(3H)-咪唑酮	1897	—	1.75 \pm 0.25	2.39 \pm 0.39	1.41 \pm 0.41					MS
酮类	小计($\mu\text{g/L}$)			32.06 \pm 6.72	67.33 \pm 4.83	35.56 \pm 9.25					
	百分比(%)			0.52	2.50	0.77					
F1	4-乙基-苯酚	2089	440 ^[26]	0.84 \pm 0.08	15.42 \pm 0.97	1.10 \pm 0.11	0.00	0.04	0.00	葡萄汁味 ^[26]	MS; RI ^[26]
F2	2,4-双(1,1-二甲基乙基)-苯酚	2218	2000 ^[9]	58.56 \pm 9.14 ^a	40.92 \pm 7.03 ^a	13.16 \pm 4.75 ^b	0.03	0.02	0.01	酚味 ^[9]	MS
酚类	小计($\mu\text{g/L}$)			59.40 \pm 9.98 ^a	56.34 \pm 11.32 ^a	14.26 \pm 4.06 ^b					
	百分比(%)			0.96	2.09	0.31					
G1	苯乙烯	1233	—	0.61 \pm 0.06	8.00 \pm 2.70	7.67 \pm 3.40					MS
G2	1,2-二氢-1,1,6-三甲基-萘	1700	—	3.59 \pm 0.43	4.64 \pm 0.41	3.21 \pm 0.21					MS
芳香烃类	小计($\mu\text{g/L}$)			0.72 \pm 0.27 ^a	11.90 \pm 4.68 ^a	9.85 \pm 2.81 ^{ab}					
	百分比(%)			0.01	0.44	0.21					

注：“—”表示没有检索到；表中数据表示为平均值 \pm 标准误差(n=4)；同一行数据标有不同字母表示有显著性差异(P<0.05)；鉴定方式中MS表示为质谱鉴定，RI表示RI值与文献值一致。

类(1.27%)、酚类(0.96%)、酮类(0.52%)及芳香烃类(0.01%)；在马瑟兰葡萄酒中，酯类(52.18%)含量最高，其次是醇类(38.32%)，再其次是酮类(2.50%)，最后是醛类(2.27%)、酸类(2.20%)、酚类(2.09%)及芳香烃类(0.44%)；在美乐葡萄酒中，酯类物质含量最高(52.64%)，其次是醇类(41.30%)，再其次是醛类(2.72%)，最后是酸类(2.05%)、酮类(0.77%)、酚类(0.31%)及芳香烃类(0.21%)。上述3个品种与烟台产区蛇龙珠葡萄酒相比挥发性香气成分组成也存在一定差异，蛇龙珠中含量最高的是酸类、醇类和酯类，它们占总挥发性香气成分的99%以上^[15]。

酯类是检测种类最丰富的化合物，葡萄酒中的酯类产生于酵母或细菌的代谢及葡萄酒陈酿过程中^[17]。酯类可以赋予葡萄酒果香和花香，是葡萄酒中最重要的香气物质。在酯类总含量上，西拉(2730.89 $\mu\text{g/L}$)和美乐(2440.29 $\mu\text{g/L}$)组要显著高于马瑟兰(1408.09 $\mu\text{g/L}$)组(P<0.05)。对单个化合物来说，含量较高的是乙酸乙酯、己酸乙酯、辛酸乙酯、癸酸乙酯、丁二酸二乙酯等。

醇类是构成葡萄酒酒味特征的基本化合物，这些醇类一部分来源于葡萄浆果如萜烯醇(4-萜烯醇、 α -松油醇、香茅醇等)，属于植物次级代谢产物，其含量因植物品种而有差异^[18-19]，另一部分葡萄

酒中的高级醇(如异丁醇、1-戊醇、1-己醇、1-辛醇、1-壬醇等)则是酵母在酒精发酵过程中氨基酸或糖代谢的产物^[20]。本研究检测的3组葡萄酒在醇类总含量上存在显著差异($P < 0.05$), 顺序为西拉(3170.07 $\mu\text{g/L}$) > 美乐(1914.51 $\mu\text{g/L}$) > 马瑟兰(1034.13 $\mu\text{g/L}$)。对单个化合物来说, 含量较高的是苯乙醇和1-戊醇, 它们分别表现出甜香、玫瑰香和水果、香油味。

本研究检测到3种酸类(己酸、辛酸和癸酸), 它们主要产生于发酵过程中醛类的氧化, 其浓度取决于未发酵葡萄汁的初始成分及发酵条件^[21]。C₆—C₁₀脂肪酸类通常在低质量浓度时表现出奶酪、奶油香气, 而在高质量浓度时会使葡萄酒带有酸败、粗糙的气味^[22]。本研究中3种酸类的含量均较低, 产生不愉快风味的影响有限。此外, C₆—C₁₀脂肪酸类对于葡萄酒的香气平衡起积极作用, 因为它们可以抑制与其对应乙醇酯类物质的降解^[23]。

醛类是酒精饮料中常见的香气成分, 该类化合物产生于酒精发酵过程中, 借助酵母催化由丙酮酸盐脱羧生成^[24]。在醛类总含量上, 3组葡萄酒之间并无显著差异($P > 0.05$)。壬醛和糠醛可提供辛辣味, 己醛和癸醛呈现青草味, 苯甲醛呈现扁桃仁味。

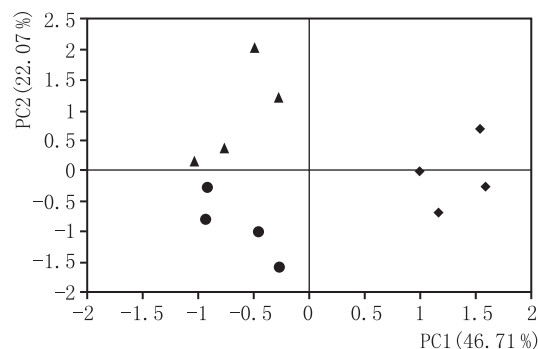
本研究检测到5种酮类(2-(甲酰氧基)-1-苯基-乙酮、3,4,4a,5,6,7-六氢-1,1,4a-三甲基-2(1H)-萘酮、4'-(三氟甲基)苯乙酮及5-丁基-二氢-4-甲基-2(3H)-咪喃酮), 在其总含量上3组葡萄酒之间并无显著差异($P > 0.05$)。

本研究仅检测到两种酚类(4-乙基-苯酚和2,4-双(1,1-二甲基乙基)-苯酚), 葡萄酒中挥发性酚类的来源可能与 *Brettanomyces* 酵母代谢活性有关^[25], 也可能来自陈酿过程中橡木溶解的成分^[26]。从酚类总含量来看, 西拉和马瑟兰组要显著高于美乐组($P < 0.05$)。4-乙基-苯酚呈现出葡萄汁味, 2,4-双(1,1-二甲基乙基)-苯酚呈现出酚味。

芳香烃类(苯乙烯和1,2-二氢-1,1,6-三甲基-萘)在检测样品中含量较低, 从其总含量上看, 马瑟兰和美乐组要显著高于西拉组($P < 0.05$)。

2.3 挥发性成分的PCA分析(图2、图3)

将3个品种干红葡萄酒中的挥发性成分进一



注: ▲—美乐, ●—马瑟兰, ◆—西拉, 下同。

图2 3组葡萄酒样品在前两个主成分上的分布

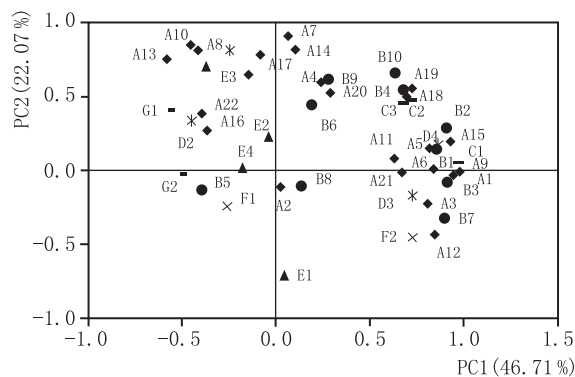


图3 各挥发性成分在前两个主成分上的分布

步进行了PCA分析, 结果见图2和图3。PC1和PC2分别解释了总方差的46.71%和22.07%, 累积方差贡献率为68.78%。

图2为各样品在PC1和PC2上的分布, 由图可见, 3组样品分布在不同象限, 可以被PC1和PC2区分开, 说明3组样品在挥发性成分的组成上有明显差异, 西拉葡萄酒分布在PC1的正半轴, 与马瑟兰和美乐葡萄酒相距较远, 这与电子鼻分析的结果是一致的。

图3为各挥发性成分在PC1和PC2上的分布, 由图可见, 与PC1高度相关的化合物主要有乙酸乙酯、2-甲基丙酸乙酯、2-甲基-丁酸乙酯、3-甲基-丁酸乙酯、氨基甲酸甲酯、2-咪喃羧酸乙酯、丁二酸二乙酯、异丁醇、1-戊醇、1-己醇、 α -松油醇、癸醛、己酸等, 它们分布在PC1的正半轴, 结合图2可以看出它们在西拉葡萄酒中含量较高; 与PC2高度相关的化合物主要有乙酸异戊酯、己酸乙酯、辛酸乙酯、辛酸异戊酯、水杨酸甲酯、癸酸乙酯、己醛等, 它

们分布在PC2的正半轴,结合图2可以看出它们在美乐葡萄酒中含量较高。

2.4 OAV值评价烟台产区不同品种干红葡萄酒的香气质量

采用OAV值评价各香气成分对葡萄酒风味的实际贡献,3组葡萄酒香气成分的阈值、OAV及气味描述见表1。

由表1可知,3组样品中鉴定出的OAV>1的活性香气成分有8种,包括2-甲基丙酸乙酯、丁酸乙酯、3-甲基-丁酸乙酯、乙酸异戊酯、己酸乙酯、辛酸乙酯、癸酸乙酯及壬醛,说明这些成分将对葡萄酒香气产生直接影响。其中,辛酸乙酯在3组葡萄酒中均是OAV值最高的,且美乐组要显著($P<0.05$)高于西拉和马瑟兰组,它具有凤梨香、梨香、花香。其次是壬醛,亦是美乐组显著($P<0.05$)高于西拉组和马瑟兰组,它具有辛辣味。再其次是己酸乙酯,亦是美乐组显著($P<0.05$)高于西拉组和马瑟兰组,它具有青苹果味、果香、草莓香、大茴香味。将8种活性香气成分的OAV值总量进行计算,3种葡萄酒的OAV值排序为美乐(560.83)>马瑟兰(295.57)>西拉(277.62)。

3 结论

3.1 电子鼻检测技术结合PCA分析可以有效区分烟台产区的3种干红葡萄酒的香气组成。

3.2 采用SPME/GC-MS法从3组葡萄酒中共检出48种挥发性成分,包括22种酯类、10种醇类、5种醛类、4种酮类、3种酸类、2种酚类及2种芳香烃类。3组样品在挥发性成分的种类上没有差异,主要表现为含量的差异,除醛类和酮类外,其他各类化合物的总量存在显著差异($P<0.05$)。PCA分析结果表明,3组样品在挥发性成分的组成上有明显差异。

3.3 OAV值法共鉴定出8种活性香气成分(OAV>1),包括2-甲基丙酸乙酯、丁酸乙酯、3-甲基-丁酸乙酯、乙酸异戊酯、己酸乙酯、辛酸乙酯、癸酸乙酯及壬醛,它们对葡萄酒香气的形成有直接影响。

参考文献:

[1] ZHANG M, XU Q, DUAN C, et al. Comparative study of

- aromatic compounds in young red wines from cabernet sauvignon, cabernet franc, and cabernet gernischet varieties in China[J]. Food chemistry, 2007, 72: 248-252.
- [2] TUFARIELLO M, CAPONE S, SICILIANO P. Volatile components of Negroamaro red wines produced in Apulian Salento area[J]. Food chemistry, 2012, 132: 2155-2164.
- [3] 苗丽平,赵新节,董书甲,等.商业酵母对马瑟兰干红葡萄酒香气成分的影响[J].中国酿造,2016,35(10): 56-61.
- [4] JURADO J M, BALLESTEROS O, ALCÁZAR A, et al. Differentiation of certified brands of origins of Spanish white wines by HS-SPME-GC and chemometrics[J]. Analytical & bioanalytical chemistry, 2008, 390(3): 961-970.
- [5] ZIÓLKOWSKA A, WASOWICZ E, JELEN H H. Differentiation of wines according to grape variety and geographical origin based on volatiles profiling using SPME-MS and SPME-GC/MS methods[J]. Food chemistry, 2016, 213: 714-720.
- [6] 张娟,张申,张力,等.电子鼻结合统计学分析对牛肉中猪肉掺假的识别[J].食品科学,2018,39(4): 296-300.
- [7] 孙海燕,郭松年,王华.电子鼻对不同年份赤霞珠葡萄酒香气的检测分析[J].食品工业,2017(4): 281-284.
- [8] CAPONE S, TUFARIELLO M, FRANCIOSO L, et al. Aroma analysis by GC/MS and electronic nose dedicated to Negroamaro, and Primitivo, typical Italian Apulian wines[J]. Sensors & actuators B: chemical, 2013,179(2): 259-269.
- [9] SONG C, ZUO L, SHI P, et al. Aroma characterization of Chinese Hutai-8 wines: Comparing with Merlot and Cabernet Sauvignon wines[J]. Scientia horticulturae, 2015,194: 237-245.
- [10] WANG X, XIE K, ZHUANG H, et al. Volatile flavor compounds, total polyphenolic contents and antioxidant activities of a China ginkgo wine[J]. Food chemistry, 2015, 182: 41-46.
- [11] NOGUEROL-PATO R, SIEIRO-SAMPEDRO T, GONZÁLEZ -BARREIRO C, et al. Evaluation of the effect of fenhexamid and mepanipyrim in the volatile composition of Tempranillo and Graciano wines[J]. Food research international, 2015, 71(3): 108-117.
- [12] ARCARI S G, CALIARI V, SGANZERLA M, et al. Volatile composition of Merlot red wine and its contribution to the aroma: optimization and validation

- of analytical method[J]. *Talanta*,2017,174: 752-766.
- [13] WANG X, XIE K, ZHUANG H, et al. Volatile flavor compounds, total polyphenolic contents and antioxidant activities of a China ginkgo wine[J]. *Food chemistry*, 2015, 182: 41-46.
- [14] 郭志刚,刘天明,赵长增,等.不同产区葡萄及葡萄酒香气成分比较研究[J].*中国酿造*, 2008(16): 15-18.
- [15] 尹建邦.烟台产区蛇龙珠葡萄酒中挥发性香气成分的研究[D].无锡:江南大学,2009.
- [16] 沙坤,孙宝忠,张泽俊,等.不同饲养方式的部位肉制作的哈萨克风干牛肉挥发性风味成分差异分析[J].*食品科学*, 2017,38(18): 48-53.
- [17] TAO Y S, LI H, WANG H, et al. Volatile compounds of young Cabernet Sauvignon red wine from Changli County (China)[J].*Journal of food composition and analysis*, 2008,21: 689-694.
- [18] ELENA F, PHILIPPE D, ESPERANZA F, et al. Volatile profile and differentiation between Albariño wines from different origins[J]. *International journal of food science & technology*, 2010, 43(3): 464-475.
- [19] 侯力璇,张京芳,徐洪宇.基于香气成分含量对酿酒红葡萄品种的分类研究[J].*西北植物学报*,2012,32(9): 1819-1828.
- [20] PERESTRELO R, FERNANDES A, ALBUQUERQUE F F, et al. Analytical characterization of the aroma of Tinta Negra Mole red wine: identification of the main odorants compounds[J]. *Analytica chimica acta*, 2006, 563: 154-164.
- [21] FARIÑA L, VILLAR V, ARES G, et al. Volatile composition and aroma profile of Uruguayan Tannat wines[J]. *Food research international*, 2015, 69: 244-255.
- [22] 陶永胜,刘吉彬,兰圆圆,等.人工贵腐葡萄酒香气的仪器分析与感官评价[J].*农业机械学报*, 2016,47(2): 270-279.
- [23] DÍAZ-MAROTO M C, SCHNEIDER R, BAUMES R. Formation pathways of ethyl esters of branched short-chain fatty acids during wine aging[J]. *Journal of agricultural and food chemistry*,2005,53: 3053-3059.
- [24] SUN S Y, CHE C Y, SUN T F, et al. Evaluation of sequential inoculation of *Saccharomyces cerevisiae*, and *Oenococcus oeni*, strains on the chemical and aromatic profiles of cherry wines[J]. *Food chemistry*, 2013,138 (4): 2233-2241.
- [25] GERBAUX V, VINCENT B, BERTRAND A. Influence of maceration temperature and enzymes on the content of volatile phenols in Pinot noir wines[J]. *American journal of enology and viticulture*,2002,53(2): 131-137.
- [26] JIZNG B, XI Z, LUO M, et al. Comparison on aroma compounds in Cabernet Sauvignon and Merlot wines from four wine grape-growing regions in China[J]. *Food research international*, 2013, 51(2): 482-489.
- [27] ZHANG L, TAO Y S, WEN Y, et al. Aroma evaluation of young Chinese Merlot wines with denomination of origin[J]. *South African journal for enology and viticulture*, 2013, 34(1): 46-53.
- [28] 左俊伟,亓相媛,赵彩云,等.宁夏贺兰山东麓产区霞多丽、贵人香干白葡萄酒香气成分分析[J].*食品与发酵工业*, 2016,42(10): 149-155.
- [29] NOGUEROLPATO R, GONZÁLEZÁLVAREZ M, GONZÁLEZBARREIRO C, et al. Evolution of the aromatic profile in Garnacha Tintorera grapes during raisining and comparison with that of the naturally sweet wine obtained[J]. *Food chemistry*, 2013, 139(1/4): 1052-1061.
- [30] FARIÑA L, VILLAR V, ARES G, et al. Volatile composition and aroma profile of Uruguayan Tannat wines[J].*Food research international*,2015,69: 244-255.

中国青稞酒研究院在青海互助成立

本刊讯:据《中国酒业协会》报道,2019年7月17日,由中国酒业协会、北京工商大学、中国食品发酵工业研究院、江南大学、青海互助青稞酒股份有限公司联合发起的中国青稞酒研究院在青海互助成立。中国酒业协会副理事长兼秘书长宋书玉,北京工商大学校长、中国工程院院士孙宝国,青海互助青稞酒股份有限公司董事长兼总经理李银会,以及来自全国各地的专家学者、各地酒协负责人及美国、日本、新加坡等海外专家学者200余人共同见证了中国青稞酒研究院的成立。成立大会上,中国青稞酒研究院院长孙宝国逐一和项目承担单位负责人签署了项目合作协议。在之后召开的青稞酒国际学术论坛上,来自海内外的6位专家分别围绕青稞酒的风味、健康和综合利用做了学术报告。(江源 荐,黄筱鹞 编辑)

来源:中国酒业协会 2019-07-19