

3 个地区赤霞珠干红葡萄酒香气成分研究

房玉林¹, 张 昂¹, 宋士任¹, 王贞强¹, 陈书霞^{2*}

(1. 西北农林科技大学 葡萄酒学院, 陕西 杨陵 712100; 2. 西北农林科技大学 园艺学院, 陕西 杨陵 712100)

摘 要:以 3 个不同地区(四川西昌、陕西杨陵和陕西蓝田)2002 年的赤霞珠干红葡萄酒为材料,利用 GC/MS 技术对其香气成分进行了研究。结果表明:从 3 种赤霞珠干红葡萄酒中共检出 54 种香气成分,其中酮类 3 种,醇类 11 种,酯类 18 种。杨陵酒样检出 17 种成分,蓝田酒样 22 种,西昌酒样 31 种。醇类是 3 种酒所有香气成分中相对含量最高的一类物质(蓝田酒 95.48%,杨陵酒 65.99%,西昌酒 42.73%),其次是酯类(西昌酒 37.00%,杨陵酒 33.87%,蓝田酒 4.22%)。蓝田酒和杨陵酒苯乙醇含量最高,分别达 56.46%和 46.31%,西昌酒 1-戊醇含量最高(29.13%);丁二酸乙酯是杨陵酒(18.1%)和蓝田酒(2.96%)含量最高的酯类,而西昌酒苯二甲酸二异辛酯含量(18.94%)最高。此外,3 种酒均检测出萜烯、呋喃、烷烃等类化合物,但含量较少(杨陵酒 1.15%,蓝田酒 0.28%,西昌酒 9.09%)。3 种酒香气成分既表现出品种的一致性,在种类组成和相对含量等方面亦表现出较大差异。

关键词:葡萄酒; 香气成分; GC/MS; 产地; 赤霞珠

中图分类号:S663.109.9

文献标识码:A

文章编号:1001-7461(2007)06-0114-04

Aroma Components in 'Cabernet Sauvignon' Wines from Three Areas

万方数据

Different Production Areas

FANG Yu-lin¹, ZHANG Ang¹, SONG Shi-ren¹, WANG Zhen-qiang¹, CHEN Shu-xia²

(1. College of Enology, Northwest A & F University, Yangling, Shaanxi, 712100, China;

2. College of Horticulture, Northwest A & F University, Yangling, Shaanxi, 712100, China)

Abstract: The aroma components from dry red wines of Cabernet Sauvignon produced in 2002 from three areas, Xichang of Sichuan Province, Yangling of Shaanxi Province, and Lantian of Shaanxi Province were analyzed by GC/MS. 54 aroma components were detected from 3 wines totally, including 3 ketones, 11 alcohols, and 18 esters, 17 aroma components were detected from the wine from Yanling, 22 from Lantian, and 31 from Xichang. Alcohols were the main components in three wines, accounting for 95.48% in the wine from Lantian, 65.99% from Yangling, and 42.73% from Xichang. The next were esters, accounting for 37.00% in the wine from Xichang, 33.87% from Yangling, and 4.22% from Lantian. Wines from Lantian and Yangling had the highest contents of phenylethanol, accounting for 56.46% and 46.31% respectively. Whereas, wine from Xichang had the highest content of 1-pentanol. Among the esters, wines from Yangling and Lantian had the highest contents of ethyl succinate, 18.1% and 2.96% respectively. Whereas wine from Xichang had the highest content of diisooctyl phthalate (18.94%). In addition, other components with low contents were also found from the three wines, such as terpenes, furfurans, and alkanes.

Key words: wine; aroma component; gas chromatography/mass spectrometry; production area; Cabernet Sauvignon

收稿日期: 2007-01-16 修回日期: 2007-03-29

基金项目: 国家科技成果重点推广项目(2004EC000317); 西北农林科技大学青年学术骨干支持计划(080807)

作者简介: 房玉林(1973-), 男, 河南兰考人, 博士, 讲师, 从事教学科研工作。

* 通讯作者: 陈书霞。

葡萄酒中的香气成分是构成葡萄酒质量的主要因素,决定着葡萄酒的风味和典型性^[1]。对葡萄酒香气成分的鉴定,是科学评价葡萄品种和葡萄酒质量的重要依据^[2]。目前,在葡萄酒中已经鉴定出 1 000 多种风味化合物,而这些化合物除了来源于葡萄果实以外,绝大部分来源于发酵过程中,它们主要是醇类、酯类、酸类、酮类、烯醇类、醛类、烯烃、含硫化合物、含氮化合物、杂环化合物等^[1,3]。目前,国外已开始利用葡萄酒的香气成分建立指纹图谱,以此来区分不同原产地的葡萄酒^[3~6]。中国还没有利用芳香成分作为葡萄酒品质的评价系统。葡萄酒香气的形成机制多种多样^[1],葡萄果实中的呈香物质(体现了葡萄品种,种植地域的气候和土壤特点)对葡萄酒的质量和区域性特点起着决定性作用,这些物质形成了葡萄酒特有的品种香气。目前,对我国不同产区同一葡萄品种香气成分还未有相关研究。为此,利用 GC/MS 技术对来自不同地区的赤霞珠(Cabernet Sauvignon)香气成分进行测定,分析不同地区同一品种葡萄酒香气成分的差异,为初步研究建立适于我国的原产地葡萄酒指纹图谱提供依据。

1 材料与方法

1.1 材料

以陕西杨陵、陕西蓝田和四川西昌 3 个地区赤霞珠干红葡萄酒作为试材。3 种酒均为小容器实验酒,酿造工艺采用西北农林科技大学葡萄酒学院的“干红葡萄酒小容器酿造工艺”。原料分别来自陕西杨陵张家岗葡萄试验园、西安玉山葡萄酒有限公

司葡萄种植园、泰国正大西昌葡萄酒有限公司葡萄试验园,均为 5 a 生赤霞珠,原料成熟度接近(表 1)。

表 1 不同地区原料成熟特性
Table 1 Maturity of cabernet sauvignon

理化指标	杨陵地区	蓝田地区	西昌地区
可溶性固形物/%	17.5	18.5	19.6
总酸(以酒石酸计)/(g·L ⁻¹)	8.0	7.5	7.0

1.2 方法

1.2.1 样品制备 取 100 mL 酒样,分别用 80、50、30 mL 二氯甲烷萃取 3 次,合并有机相,无水硫酸钠脱水,减压浓缩至 1 mL,供 GC/MS 分析^[6~9]。

1.2.2 GC/MS 分析条件 Thermo Finnigan TRACE DSQ 气质联用仪, RtxR-5MS 15 m×0.25 mm×0.25 μm 色谱柱。色谱条件:进样口温度为 260℃,柱温箱起始温度 60℃,保留时间 2.5 min,以 6℃·min⁻¹升至 240℃,保留 15 min;载气 He,恒流 1 mL·min⁻¹;分流比 80:1。质谱条件:电离方式 EI,电离电压 70 eV,离子源温度 200℃,连接杆温度 260℃。

2 结果与分析

2.1 赤霞珠葡萄酒香气成分

图 1 分别为杨陵、蓝田和西昌赤霞珠葡萄酒的气相色谱—质谱(GC/MS)总离子图。杨陵酒样出峰 24 个,蓝田酒样出峰 30 个,西昌出峰 37 个。各个组分质谱经 NIST02 版本图谱检索及资料分析。

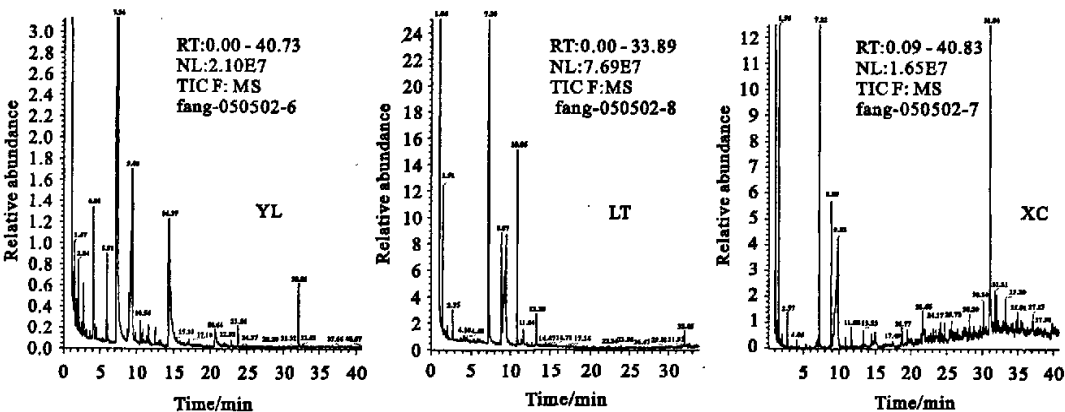


图 1 不同地区“赤霞珠”葡萄酒的气相色谱质谱总离子图

Fig. 1 GC/MS total ion current of aroma component of 'Cabernet Sauvignon' dry red wine produced from three areas

从 3 种赤霞珠干红葡萄酒中共检出 54 种香气成分。其中,酮类 3 种,醇类 11 种,酯类 18 种,其他

类物质 22 种。杨陵酒样检出 17 种成分,蓝田酒样 22 种,西昌酒样 31 种,检出率分别为 70.8%、

73.3%和83.8%。

2.2 酮类化合物

研究表明,3个地区中,只有西昌地区酒中含有3种酮类化合物,分别是2-甲基-环丁酮、1,3-环己二酮和5-[环己基甲基]-2-吡咯酮,且含量很小,仅占全部挥发性成分相对含量的0.74%,其他2个酒样中均未测到酮的存在。

2.3 醇类化合物

由表2可知,蓝田酒和西昌酒均含有7种醇,杨陵酒含有4种醇。从总醇的相对含量上看,蓝田酒(95.48%)最高,西昌酒最低(42.73%),从醇的组成相对百分含量可知,蓝田酒和杨陵酒中苯乙醇含量最高,分别达56.46%和46.31%;而西昌地区则以正戊醇含量最高(29.13%)。3种酒样香气成分中主要醇类组成和含量的差异,部分表明由于气候、土壤及栽培技术等因素的影响,在不同产区同一葡萄品种表现出不同的香味特征^[4,5,10]。

表2 3种干红葡萄酒中醇类化合物的相对含量

Table 2 Relative contents of alcohol among the three wines

序号	化合物名称	化学式	杨陵 /%	蓝田 /%	西昌 /%
1	正戊醇	C ₅ H ₁₂ O	46.31	35.33	29.13
2	苯乙醇	C ₈ H ₁₀ O	19.39	56.46	12.25
3	4-羟基-苯乙醇	C ₈ H ₁₀ O ₂		2.58	0.61
4	3-甲硫基-1-丙醇	C ₄ H ₁₀ OS	0.18	0.58	0.10
5	四氢-呋喃甲醇	C ₅ H ₁₀ O			0.02
6	3-甲基-1-戊醇	C ₈ H ₁₄ O		0.06	
7	2-己基-1-辛醇	C ₁₄ H ₃₀ O			0.65
8	2-苯酰胺-1-苯基-1-丙醇	C ₁₅ H ₁₇ NO		0.03	
9	1-苯基-1,2-丙二醇	C ₉ H ₁₂ O ₂			0.06
10	1H-吡啶-3-乙醇	C ₁₀ H ₁₁ NO		0.44	
11	1-辛烯-4-醇	C ₈ H ₁₆ O	0.11		
总计			65.99	95.48	42.73

2.4 酯类化合物

由表3可知,西昌酒含5种酯类,占总香气成分的37.00%,其中含量较高的是苯二甲酸二异辛酯(18.94%)和丁二酸乙酯(14.86%);杨陵酒中含有10种酯类,占总香气成分的33.87%,其中,含量较高的是丁二酸乙酯(18.1%)和苹果酸二乙酯(6.06%);而蓝田酒中含12种酯类,在3种酒中数量最多,但相对含量仅占总香气成分的4.22%,其中,含量最高的是丁二酸乙酯(2.96%)。可以看出,

蓝田酒和杨陵酒中酯类香气成分较西昌酒复杂,但西昌酒由于总相对含量最高而香气更为浓郁。

酯类与内酯类主要来源于葡萄果实,低碳脂肪酸通过辅酶A与醇类形成及氨基酸与酮酸的转化,绝大多数酯类使葡萄酒具花、果香气,有益于葡萄酒的香气质量;单宁、多酚主要参与葡萄酒的味觉构成,使葡萄酒表现出涩苦、粗硬、结构、骨架、立体、饱满等特点^[8~12]。

表3 3种干红葡萄酒中酯类化合物的相对含量

Table 3 Relative contents of ester among the three wines

序号	化合物名称	化学式	杨陵 /%	蓝田 /%	西昌 /%
1	丁内酯	C ₄ H ₆ O ₂	1.21	0.20	0.83
2	琥珀酸二乙酯	C ₈ H ₁₆ O ₄	2.86	0.11	2.19
3	丁二酸乙酯	C ₆ H ₁₀ O ₄	18.10	2.96	14.86
4	苹果酸二乙酯	C ₈ H ₁₄ O ₅	6.06		0.18
5	邻苯二甲酸二异辛酯	C ₂₄ H ₃₈ O ₄	0.45		18.94
6	邻苯二甲酸二异丁酯	C ₁₆ H ₂₂ O ₄	0.05		
7	氨基甲酸甲酯	C ₂ H ₅ NO ₂		0.23	
8	甲酸己酯	C ₇ H ₁₄ O ₂		0.19	
9	乙酸异丙酯	C ₅ H ₁₀ O ₂		0.05	
10	丁酸-3-羟基乙酯	C ₆ H ₁₂ O ₃		0.03	
11	异丁酸丁酯	C ₈ H ₁₆ O ₂		0.07	
12	琥珀酸 2-羟基-3-甲基二乙酯	C ₉ H ₁₆ O ₅	0.88	0.02	
13	2-(1H-吡啶-3-基)乙酸乙酯	C ₁₂ H ₁₃ NO ₂		0.05	
14	邻苯二甲酸丁 2-乙基己酯	C ₂₀ H ₃₆ O ₄		0.09	
15	单邻苯二甲酸 2-乙基己酯	C ₁₆ H ₂₂ O ₄		0.22	
16	酒石酸二乙酯	C ₈ H ₁₄ O ₆	0.13		
17	己酸乙酯	C ₈ H ₁₆ O ₂	0.05		
18	乙酸-2-甲氧基甲酯	C ₅ H ₁₀ O ₄	3.45		
总计			33.87	4.22	37.00

2.5 其他化合物

由表4可知,西昌酒中含有16种萜烯、呋喃等类化合物,而杨陵酒和蓝田酒中分别含有3种和4种其他化合物,表明西昌酒香气成分的组成更为复杂。

萜烯类化合物主要来源于果实,能够产生使人愉快的花香^[14]。萜烯类物质是构成玫瑰香型品种的重要香味成分,3种酒中,西昌酒含量很低(只占总香气成分的1.09%),未达到其感觉阈值。

表4 3种干红葡萄酒中其他化合物的相对含量
Table 4 Relative contents of other components among
the three wines

序号	化合物名称	化学式	杨陵 /%	蓝田 /%	西昌 /%
1	N-甲酸基-N-甲基-甲酰胺	C ₃ H ₅ NO ₂	0.09		
2	癸酸(羊脂酸)	C ₁₀ H ₂₀ O ₂	0.15	0.01	
3	2-乙酰基-2-甲基四氢呋喃	C ₇ H ₁₂ O ₂	0.63		
4	1,2,4-三唑[4,3,a]吡唑	C ₃ H ₄ N ₄		0.07	
5	丙基-环丙烷	C ₄ H ₁₂	0.37		
6	4,5-二氢-2-甲基噁唑	C ₄ H ₇ NO		0.11	
7	(E)-3-二十烯	C ₂₀ H ₄₀			0.90
8	二十七烷	C ₂₇ H ₅₄			3.66
9	反式角鲨烯	C ₃₀ H ₅₀			0.19
10	二十八烷	C ₂₈ H ₅₈			1.74
11	O-癸基-羟胺	C ₁₀ H ₂₃ NO		0.19	
12	棕榈醛	C ₁₆ H ₃₂ O		0.49	
13	棕榈酸	C ₁₆ H ₃₂ O ₂		0.28	
14	2-甲基辛烷	C ₉ H ₂₀		0.20	
15	糠醛	C ₅ H ₄ O ₂		0.08	
16	山梨酸	C ₆ H ₈ O ₂		0.81	
17	萘	C ₁₀ H ₈		0.03	
18	水杨酸	C ₇ H ₆ O ₃		0.04	
19	十五醛	C ₁₅ H ₃₀ O		0.71	
20	香草酸	C ₈ H ₆ O ₄		0.08	
21	2-乙酰基-2-甲基四氢呋喃	C ₇ H ₁₂ O ₂		0.45	
22	5-氧四氢-2-呋喃酸	C ₅ H ₆ O ₄		0.32	
总计			1.15	0.28	9.09

万方数据

3 结论与讨论

四川西昌、陕西杨陵和陕西蓝天赤霞珠干红葡萄酒中,醇类是所有香气成分中含量最高的一类物质(蓝田酒 95.48%,杨陵酒 65.99%,西昌酒 42.73%),其次是酯类(西昌酒 37.00%,杨陵酒 33.87%,蓝田酒 4.22%)。此外,3种酒均检测出萜

烯、呋喃、烷烃等类化合物,但含量较少(杨陵酒 1.15%,蓝田酒 0.28%,西昌酒 9.09%)。酮类化合物仅在西昌酒中检出。3种酒香气成分既表现出品种的一致性,也在种类组成和相对含量等方面表现出较大差异,这种差异为不同产地葡萄酒的鉴别提供了基础。

由于研究的局限性,仅对国内3个产地的赤霞珠干红葡萄酒进行了香气成分的初步定性分析,进一步的研究将致力于选择国内更具代表性的产地葡萄酒,进行深入地定量分析。

参考文献:

[1] 李华. 葡萄酒品尝学[M]. 北京:中国青年出版社,1992.
[2] Bintsis T, Robinson R K. Study of the effects of adjunct cultures on the aroma compounds of Feta-type cheese [J]. Food Chemistry, 2004 (88): 435-441.
[3] 李华. 葡萄与葡萄酒研究进展-葡萄酒学院年报[M]. 陕西杨陵:天则出版社,2000:92-95.
[4] 张桐生,蒲凌龙. 葡萄酒化学的研究进展[J]. 酿酒科技, 2003, 120(6): 72-75.
[5] 薛洁. 葡萄品种的香气[J]. 酿酒, 2003, 19(6): 55-59.
[6] 丛浦珠, 苏克蔓. 质谱分析. 化学手册[M]. 第2版. 北京:化学工业出版社, 2000: 27-51.
[7] 李华, 王华, 刘拉平, 等. ‘爱格丽’白葡萄酒香气成分的 GC/MS 分析[J]. 中国农业科学, 2005(6): 34-39.
[8] Mary G C. Aroma characteristic of aged Vidal Blanc wine [J]. Am. J. Enol. Vitis, 1995, 46(1): 56-62.
[9] Margaret C, Dogan Y, Benoit G, et al. Characterization of Canadian ice wine by sensory and compositional analyses[J]. Am J Enol Mtic, 2002, 5(1): 46-53.
[10] 李记明, 贺普超, 刘玲. 优良品种葡萄酒的香气成分研究[J]. 西北农业大学学报, 1998, 26(6): 6-9.
[11] Gholami M. Biosynthesis of flavor compounds in Muscat condor Blanc grape berries [J]. Australian Journal of Grape and Wine Research, 1995(1): 19-24.
[12] 李华, 胡博然, 杨新元, 等. 蛇龙珠干红葡萄酒香气成分的 GC-MS 分析[J]. 分析测试学报, 2004, 23(1): 85-87.
[13] 李记明, 贺普超. 中国野生毛葡萄酒的香味成分分析[J]. 西北植物学报, 2003, 23(1): 134-137.
[14] 李华. 现代葡萄酒工艺学[M]. 西安:陕西人民出版社, 2000.