

不同产地和烘烤程度橡木片对葡萄酒陈酿香气的影响

李兰晓¹, 李记明^{1*}, 徐岩^{1,2}, 范文来², 唐柯², 于英¹, 沈志毅¹, 姜文广¹

(1.烟台张裕集团有限公司技术中心, 山东烟台 264000; 2.江南大学生物工程学院, 酿酒微生物与应用酶学实验室, 教育部工业生物技术重点实验室, 江苏无锡 214122)

摘要:采用顶空固相微萃取和气相色谱-质谱联用技术, 测定不同产地和烘烤程度橡木片陈酿的葡萄酒中主要陈酿香气成分, 并进行主成分分析和判别分析。结果表明, 橡木产地和烘烤程度2种因素对葡萄酒中的陈酿香气成分大多具有显著或极显著影响, 糠醛、5-甲基糠醛、顺式橡木内酯、香草醛、愈创木酚、4-甲基愈创木酚、丁子香酚、4-乙基苯酚和4-乙基愈创木酚, 9种化合物均是受烘烤程度的影响更大, 而反式橡木内酯、反式异丁子香酚, 2种化合物则受产地因素的影响更大。主成分分析结果表明, 提取的3个主成分的方差累计贡献率达到83.8%, 能够反映不同橡木对葡萄酒陈酿香气的影响。通过判别分析, 确定不同橡木陈酿的葡萄酒, 香气成分产生差异的主要化合物, 并建立了区分橡木产地和烘烤程度的分类模型, 可根据各种陈酿香气成分的含量, 判别不同产地和烘烤程度橡木陈酿的葡萄酒。

关键词:葡萄酒; 橡木片; 产地; 烘烤程度; 陈酿香气

Effects of Oak Chips with Different Origins and Degrees of Toasting on the Aroma of Wine during Aging

LI Lanxiao¹, LI Jiming^{1*}, XU Yan^{1,2}, FAN Wenlai², TANG Ke², YU Ying¹, SHEN Zhiyi¹, JIANG Wenguang¹

(1. Center of Science and Technology, Yantai Changyu Group Co. Ltd., Yantai 264000, China;

2. Key Laboratory of Industrial Biotechnology, Ministry of Education, Laboratory of Brewing Microbiology and Applied Enzymology, School of Biotechnology, Jiangnan University, Wuxi 214122, China)

Abstract: The main aroma components of wines treated with oak chips from different origins and toasting degrees during aging were determined by solid-phase micro-extraction and gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS), and principal component analysis (PCA) and discriminant analysis were performed in the present work. Results showed that the main aroma components in wines during aging were influenced significantly or extremely significantly by the two factors, origin and toasting degree of oak chips. Nine compounds including furfural, 5-methyl furfural, *cis* oak lactone, vanillin, guaiacol, 4-methyl guaiacol, eugenol, 4-ethyl phenol and 4-ethyl guaiacol were affected more remarkably by toasting degree than by origin, while *trans* oak lactone and isoeugenol were mainly affected by origin. The PCA results showed that 3 principal components accounted for 83.8% of total variations, which can reflect the influences of different oaks on wine aroma components. The main compounds contributing to the differences in aroma components influenced by oak chips were confirmed by discriminant analysis, and a discrimination function model was established to discriminate the wines aged with oak chips of different origins and toasting degrees according to the contents of different aroma components.

Key words: wine; oak chips; origin; toasting degree; aroma components

中图分类号: TS262.6

文献标志码: A

文章编号: 1002-6630(2015)06-0192-06

doi:10.7506/spkx1002-6630-201506036

橡木桶陈酿是葡萄酒生产中的重要工艺环节。橡木桶陈酿过程中, 葡萄酒发生复杂的物理、化学及生物化学变化, 葡萄酒的颜色、香气、口感均得以明显改善,

尤其是橡木中的一些挥发性香气成分, 如橡木内酯类、酚醛类、糠醛类、挥发酚类化合物, 可使葡萄酒产生香草、烟熏、咖啡、甘草等复杂香气, 是葡萄酒产生陈酿

收稿日期: 2014-08-14

基金项目: 山东省泰山学者计划项目; 烟台市科技发展计划项目(2010106)

作者简介: 李兰晓(1982—), 男, 工程师, 硕士, 研究方向为葡萄与葡萄酒。E-mail: lilanxiao123456@163.com

*通信作者: 李记明(1966—), 男, 研究员, 博士, 研究方向为葡萄酒工艺和葡萄栽培。E-mail: zyljm@163.com

特征的主要物质^[1-4]。但橡木桶陈酿也有一些缺点,如投资成本高,陈酿周期长,需定期更新等,而且,若管理不当,橡木桶易被德克酵母(*Dekkera*)和酒香酵母(*Brettanomyces*)污染,产生4-乙基苯酚和4-乙基愈创木酚,使葡萄酒产生不良气味^[5]。因此,为获得类似橡木桶陈酿的效果,人们开始研究使用橡木制品进行陈酿,如橡木片、橡木桶等。由于价格低廉,使用方便,橡木制品在美国、澳大利亚等地得到广泛应用^[6-7],尤其是2006年,欧盟对葡萄酒的法规进行了修订,允许在葡萄酒中使用橡木制品,进一步促进了对橡木制品的研究与应用^[8]。

目前,用于葡萄酒的橡木制品,主要是产自法国的无柄橡(*Quercus petraea*)、有柄橡(*Quercus robur*)和产自美国的美洲白橡(*Quercus alba*)。此外,为开发新的橡木资源,国外学者还对西班牙、东欧等地不同品种的橡木开展了深入研究,研究表明,橡木制品的陈酿效果,主要与橡木制品中挥发性香气成分的含量以及葡萄酒与橡木制品接触的时间、用量等因素有关^[9-11]。而橡木制品中挥发性香气成分的含量,主要受橡木的品种、产地、纹理、风干方法与时间、烘烤程度等因素影响,其中,烘烤程度是影响橡木制品中香气成分含量最主要的因素^[12-14];而不同产地和品种的橡木,挥发性香气成分也具有较大差异,尤其是顺反橡木内酯的含量,一般来讲,美洲白橡中顺式橡木内酯含量较多,而法国的橡木中则是反式橡木内酯含量较多,而且美洲白橡中顺反橡木内酯含量的比值通常大于5,而法国的橡木中顺反橡木内酯含量的比值一般低于2^[15-16]。

我国东北长白山等地具有大量橡木资源,与欧美的橡木均属栎属植物,其结构和成分与欧洲橡木相似,国内已有多家以国产橡木为原料生产橡木制品的企业,但对于国产橡木制品在葡萄酒中的应用效果,尤其是国产橡木制品对葡萄酒中源于橡木的特征香气成分的影响少有研究报道。因此,本研究采用顶空固相微萃取(head space-solid phase microextraction, HS-SPME)与气相色谱-质谱(gas chromatography-mass spectrometry, GC-MS)联用的方法,对采用我国东北地区的蒙古栎(*Quercus mongolica*)橡木片陈酿的葡萄酒中源于橡木的主要陈酿香气成分进行分析,并与法国和美国橡木片陈酿的葡萄酒进行对比,分析产地和烘烤程度对葡萄酒中主要陈酿香气成分的影响,以期对国产橡木在葡萄酒中的应用提供参考依据。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

葡萄酒:2013年酿造的蛇龙珠葡萄酒,由烟台张裕葡萄酒公司提供。葡萄除梗破碎后分别添加适量的二氧

化硫、果胶酶和酵母菌,进行酒精发酵,发酵温度控制在28℃左右,期间进行喷淋循环,待酒精发酵结束后,分离皮渣并进行苹果酸乳酸发酵,苹果酸乳酸发酵完毕后,将葡萄酒分别转入200 L的不锈钢储酒罐中,调硫满罐后,分别添加不同的橡木片进行陈酿。苹果酸乳酸发酵结束时,葡萄酒的酒精体积分数12.0%、总酸5.4 g/L、挥发酸0.35 g/L、pH 3.8、残糖2.6 g/L。

橡木片:未经烘烤的中国、法国和美国橡木片,大小规格一致(2 mm×1 mm×0.5 mm),每种橡木均采用烘箱进行不同的烘烤处理:轻度烘烤(L):(150±10)℃烘烤30 min;中度烘烤(M):(200±10)℃烘烤30 min;重度烘烤(H):(230±10)℃烘烤30 min。

2-辛醇、糠醛、5-甲基糠醛、顺式橡木内酯、反式橡木内酯、香草醛、愈创木酚、4-甲基愈创木酚、4-乙基愈创木酚、4-乙基苯酚、丁子香酚、反式异丁子香酚(纯度98%以上) 美国Sigma公司;氯化钠(分析纯) 上海国药集团化学试剂有限公司。

1.2 仪器与设备

6890-5975气相色谱-质谱联用仪 美国Agilent公司;MPS2固相微萃取自动进样器 德国Gerstel公司;碳分子筛/聚二乙烯苯/聚二甲基硅氧烷(DVB/CAR/PDMS, 50/30 μm)萃取头、DB-FFAP色谱柱(60 m×0.25 mm, 0.25 μm) 美国Supelco公司。

1.3 方法

1.3.1 葡萄酒的陈酿

共采用9种橡木片(3个产地、3种烘烤程度)进行陈酿,按照4 g/L的添加量添加到葡萄酒中,室温条件下陈酿30 d后,取样进行分析。每种橡木处理均设3个平行,并以相同温度和贮存时间未经橡木片陈酿的葡萄酒做为对照。

1.3.2 HS-SPME

参照文献[17]所述方法,略有修改,对相关的挥发性成分进行测定。准确吸取8 mL酒样于20 mL顶空瓶中,加入3 g NaCl,加入100 μL质量浓度为1 mg/L的2-辛醇作为内标,用带隔垫的铝盖封口,预平衡温度和萃取温度70℃,预平衡时间2 min、萃取时间60 min,进行GC-MS分析,解吸温度250℃,解吸时间5 min。

1.3.3 色谱条件

色谱柱:DB-FFAP色谱柱(60 m×0.25 mm, 0.25 μm);进样口温度250℃;升温程序:50℃保持2 min,然后以4℃/min升至230℃,保持15 min;载气氮气;流速2 mL/min;不分流进样。

1.3.4 质谱条件

质谱接口温度250℃;离子源温度230℃;电子电离源;电子能量70 eV;质量扫描范围为40~500 u。

1.3.5 定性定量分析

通过标准品的保留时间以及NIST 05质谱库检索结合文献报道的保留指数进行定性。采用内标标准曲线法进行定量, 每种待测物质分别对应于内标作标准曲线。样品采用GC-MS检测, 利用待测物质和内标的峰面积比代入相应的标准曲线方程计算出待测物质的含量。

1.4 数据处理

所有实验均重复3次, 数据处理与统计分析均采用SPSS 19.0分析软件进行。

2 结果与分析

2.1 不同橡木片对葡萄酒陈酿香气的影响

表1 不同橡木陈酿葡萄酒陈酿香气成分含量 ($\bar{x} \pm s, n=3$)

Table 1 The concentrations of aroma components in wines aged using different oak chips ($\bar{x} \pm s, n=3$)

化合物	CK	μg/L								
		中国橡木			法国橡木			美国橡木		
		L	M	H	L	M	H	L	M	H
糠醛	42.4±8.5 ^d	182.9±29.2 ^f	444.6±25.2 ^g	176.2±20.1 ^f	258.4±20.2 ^f	597.4±33.2 ^g	276.3±33.8 ^d	145.2±18.7 ^c	336.8±35.7 ^f	136.9±22.7 ^c
5-甲基糠醛	ND	29.3±3.1 ^b	79.0±4.0 ^c	34.1±4.7 ^b	51.1±7.0 ^b	98.7±4.5 ^c	59.4±5.1 ^b	24.7±2.1 ^a	68.5±2.6 ^c	28.5±3.4 ^b
顺式橡木内酯	ND	304.0±21.8 ^f	179.3±14.5 ^e	85.6±5.1 ^d	356.7±23.8 ^g	210.9±20.7 ^f	91.5±14.7 ^d	515.4±40.5 ^g	306.8±27.0 ^f	146.3±17.2 ^e
反式橡木内酯	ND	58.6±3.6 ^b	39.4±2.0 ^b	25.7±0.8 ^b	222.6±19.4 ^f	134.7±12.4 ^e	74.7±9.2 ^d	64.6±4.0 ^b	41.9±4.5 ^b	27.2±2.5 ^b
愈创木酚	3.7±0.5 ^a	13.8±1.5 ^b	26.7±2.1 ^c	71.0±5.8 ^d	12.1±0.6 ^a	18.6±1.3 ^b	41.1±5.5 ^c	12.5±1.6 ^a	23.3±1.4 ^b	57.6±5.4 ^d
4-甲基愈创木酚	3.5±0.3 ^a	10.7±2.7 ^b	24.7±4.3 ^c	43.3±5.1 ^d	9.3±2.5 ^a	30.4±3.5 ^b	45.2±4.1 ^c	8.1±2.9 ^a	26.9±3.8 ^b	40.4±2.8 ^c
丁子香酚	1.8±0.3 ^a	19.8±2.5 ^b	20.6±2.6 ^b	12.1±2.0 ^b	16.4±2.3 ^b	18.4±1.9 ^b	11.3±1.9 ^a	26.6±2.6 ^c	29.9±2.4 ^c	14.0±2.0 ^b
反式异丁子香酚	ND	10.8±1.2 ^b	16.1±0.9 ^b	6.3±1.1 ^a	9.0±1.0 ^a	16.7±2.5 ^b	7.4±0.6 ^a	17.9±1.5 ^b	30.5±1.3 ^c	20.3±1.8 ^b
香草醛	34.5±2.6 ^d	201.7±17.9 ^f	745.4±66.8 ^g	515.0±37.9 ^e	174.5±18.0 ^e	449.1±51.1 ^f	340.7±20.4 ^f	214.5±20.0 ^e	560.8±47.2 ^g	409.5±33.8 ^e
4-乙基苯酚	68.5±4.0 ^d	79.0±10.6 ^e	95.2±4.7 ^e	93.2±6.0 ^e	72.7±6.2 ^d	90.6±3.5 ^d	90.3±4.2 ^d	72.3±8.4 ^d	89.9±3.0 ^d	86.8±8.4 ^d
4-乙基愈创木酚	5.1±0.5 ^a	6.1±0.5 ^a	8.6±0.7 ^b	8.8±0.6 ^b	5.1±1.2 ^a	7.4±0.6 ^b	9.0±1.7 ^b	5.1±0.6 ^a	7.8±1.5 ^b	9.7±1.2 ^b

注: 同行肩标不同字母表示最小显著差数法的差异显著 ($P<0.05$); ND: 未检测到; L: 轻度烘烤; M: 中度烘烤; H: 重度烘烤。

采用不同橡木片进行陈酿, 从表1可以看出, 在未经橡木处理的葡萄酒中, 仅橡木内酯类化合物未检出, 而糠醛、挥发酚和酚醛类化合物均有检出, 这表明除橡木内酯类化合物全部来源于橡木外, 糠醛类、挥发酚类和酚醛类化合物在葡萄酒中还有其他来源, 如葡萄酒中的己糖、戊糖及木质素在酸性环境中水解、裂解、脱水反应^[9]。但经橡木陈酿后, 糠醛、橡木内酯和酚醛类化合物均显著增加, 且不同产地和烘烤程度橡木, 对葡萄酒中的陈酿香气具有不同影响。

2.1.1 糠醛类

橡木中的纤维素和半纤维素, 在烘烤过程发生热降解形成的糠醛类化合物, 具有焦糖、烤杏仁等气味。在红葡萄酒中, 糠醛和5-甲基糠醛的阈值分别为20 mg/L和45 mg/L^[6]。从表1可以看出, 经橡木陈酿后, 葡萄酒糠醛类化合物显著增加, 且糠醛含量远高于5-甲基糠醛含量, 但二者在葡萄酒中的质量浓度均远低于阈值。同

一产地橡木陈酿的葡萄酒, 均为添加中度烘烤橡木片的葡萄酒糠醛和5-甲基糠醛含量最高, 而轻度和重度烘烤橡木陈酿的葡萄酒, 糠醛含量则无显著差异。在烘烤程度相同时, 不同产地的橡木, 对葡萄酒中糠醛的影响并不完全一致。添加中度烘烤橡木时, 法国橡木陈酿的葡萄酒中糠醛含量最高, 其次是中国橡木, 美国橡木则含量最低, 且三者之间均具有显著性差异; 而在使用轻度和重度烘烤橡木时, 美国橡木和中国橡木之间无显著性差异, 但法国橡木仍显著高于前两者。这表明在橡木烘烤过程中, 随着温度升高, 橡木中有更多的纤维素和半纤维素发生热降解, 产生的糠醛化合物增多; 但随着烘烤程度进一步加重, 糠醛化合物将由于挥发、分解等原因而逐渐减少; 而在相同的烘烤条件下, 不同产地的橡木, 由于纤维素和半纤维素含量的差异, 将对葡萄酒中糠醛和5-甲基糠醛的含量产生不同影响。

2.1.2 橡木内酯类

橡木内酯类化合物, 主要源于类脂和酸的脱羧, 可使葡萄酒产生橡木和坚果气味, 并增强香草香气, 是橡木中最重要的一类香气化合物。橡木中存在顺反橡木内酯2种同分异构体, 在红葡萄酒中, 顺反橡木内酯的阈值分别为54 μg/L和370 μg/L^[18]。从表1可以看出, 经橡木陈酿后, 顺式橡木内酯含量均达到阈值, 而反式橡木内酯含量则远低于阈值。不同产地橡木陈酿的葡萄酒, 顺反橡木内酯含量均随橡木烘烤程度的增加而显著减少, 尤其是采用重度烘烤橡木时, 葡萄酒中顺式橡木内酯含量仅为轻度烘烤30%左右。从顺式橡木内酯含量来看, 美国橡木显著高于法国橡木和中国橡木, 而中国橡木除在轻度烘烤时, 显著高于法国橡木外, 在中度和重度烘烤时, 均与法国橡木均无显著性差异; 而对于反式橡木内酯来说, 法国橡木陈酿的葡萄酒中, 反式橡木内酯含量始终显著高于美国橡木和中国橡木, 其含量是美国橡木和中国橡木的3~4倍, 而后2种橡木在烘烤程度相同时, 葡萄酒中的反式橡木内酯含量无显著性差异。

2.1.3 挥发酚类

橡木中的木质素在烘烤过程中, 可产生二甲氧基苯酚、单甲氧基苯酚以及苯酚等酚类化合物。其中, 具有单甲氧基苯酚结构的愈创木酚、4-甲基愈创木酚和丁子香酚可使葡萄酒产生烟熏、香料等复杂香气, 其在葡萄酒中的阈值分别为75、65、500 μg/L^[19]。从表1可以看出, 几种挥发酚类化合物在葡萄酒中的含量均低于阈值。从愈创木酚含量来看, 葡萄酒中愈创木酚含量均随橡木烘烤程度增加而显著增加, 但轻度和中度之间变化幅度相对较小, 而中度和重度之间, 变化幅度相对较大; 而且, 在使用不同烘烤程度橡木陈酿时, 葡萄酒中愈创木酚含量的变化规律并不一致。在使用轻度烘烤橡木时, 3个产地橡木陈酿的葡萄酒之间, 愈创木酚含量

无显著差异；而在使用中度烘烤橡木时，中国和美国橡木陈酿的葡萄酒中，愈创木酚含量显著高于法国橡木；而使用重度烘烤橡木时，3个产地橡木陈酿的葡萄酒之间，愈创木酚含量均具有显著性差异，中国橡木最高，其次是美国橡木，而法国橡木最低。4-甲基愈创木酚含量则随橡木烘烤程度增加而显著增加；而在烘烤程度相同时，不同产地橡木陈酿的葡萄酒中，4-甲基愈创木酚含量则无显著性差异。从丁子香酚含量来看，在使用轻度和中度烘烤程度橡木时，美国橡木显著高于中国橡木和法国橡木；而在使用重度烘烤橡木时，3个产地橡木陈酿的葡萄酒之间，丁子香酚含量无显著性差异，但与使用轻度和中度烘烤橡木的葡萄酒相比，葡萄酒中丁子香酚含量则显著减少。

2.1.4 酚醛类

香草醛可使葡萄酒产生香草气味，在葡萄酒中香草醛的阈值为320 $\mu\text{g/L}$ ^[20]。从表1可以看出，3个产地的橡木，均以使用中度烘烤橡木的葡萄酒香草醛含量最高，且不同烘烤程度之间均具有显著性差异。而在烘烤程度相同时，不同产地橡木陈酿的葡萄酒，香草醛含量的变化规律并不一致。在使用轻度烘烤橡木时，3个产地橡木陈酿的葡萄酒，香草醛含量无显著性差异，且均低于阈值；而使用中度和重度烘烤橡木时，香草醛含量均达到阈值，且3种橡木陈酿的葡萄酒之间，香草醛含量均具有显著性差异，中国橡木最高，其次是美国橡木，而法国橡木则含量最低。

2.1.5 乙基酚类

橡木中含有少量的乙基苯酚和乙基愈创木酚，在葡萄酒中，这2种化合物的阈值分别为620 $\mu\text{g/L}$ 和140 $\mu\text{g/L}$ ^[21]。当其含量超过阈值时，就容易使葡萄酒产生马厩、药水等不良气味^[5]。从表1可以看出，3个产地橡木陈酿的葡萄酒，乙基苯酚和乙基愈创木酚含量变化较小，仅中度和重度烘烤的橡木与轻度烘烤橡木之间表现出显著性差异，而在烘烤程度相同时，不同产地橡木陈酿的葡萄酒之间，乙基酚含量无显著性差异，且其含量均远低于阈值。

2.2 方差分析

不同产地和烘烤程度的橡木片，对葡萄酒中的陈酿香气具有不同程度的影响。为进一步分析烘烤程度和产地因素对葡萄酒陈酿香气的影响，对表1中的数据进行多因素方差分析，结果见表2。从表2可以看出，在所分析的11种化合物中，烘烤程度除对4-乙基愈创木酚无显著性影响外，对其余10种化合物均具有极显著性影响；而产地因素则对8种化合物具有极显著性影响，而对4-甲基愈创木酚、4-乙基愈创木酚和4-乙基苯酚无显著影响。而且，从F值来看，除反式橡木内酯、反式异丁子香酚2种化合物受产地因素的影响程度大于烘烤程度外，

其余化合物均是受烘烤程度的影响程度大于受产地因素的影响程度。

表2 葡萄酒中不同化合物的多因素方差分析结果

Table 2 Multivariate ANOVA of different compounds in wines

化合物	烘烤程度		产地		烘烤程度×产地	
	F值	显著性	F值	显著性	F值	显著性
糠醛	280.5	** (bab)	90.8	** (bac)	6.3	**
5-甲基糠醛	319.2	** (cab)	112.5	** (bac)	0.6	
顺式橡木内酯	358.4	** (abc)	86.1	** (cba)	8.8	**
反式橡木内酯	157.8	** (abc)	402.3	** (bab)	42.2	**
愈创木酚	389.6	** (cba)	32.6	** (acb)	13.6	**
4-甲基愈创木酚	190.7	** (cba)	1.6		0.8	
丁子香酚	52.1	** (aab)	28.9	** (bba)	3.3	*
反式异丁子香酚	123.4	** (bab)	206.7	** (bba)	6.9	**
香草醛	229.4	** (cab)	41.8	** (acb)	9.8	**
4-乙基苯酚	17.9	** (baa)	2.0		0.07	
4-乙基愈创木酚	2.0		1.0		0.5	

注：**：差异极显著；*：差异显著；括号内字母分别代表不同烘烤程度（轻、中、重）和产地（中、法、美）之间多重比较结果。

2.3 主成分分析

利用SPSS软件，对不同产地和烘烤程度橡木陈酿的葡萄酒中的11种陈酿香气成分含量进行主成分分析。由表3可看出，第1主成分的方差贡献率为40.1%，第2主成分的方差贡献率为26.0%，第3主成分的方差贡献率为17.7%，前3个主成分累计方差贡献率83.8%，基本上反映所有变量的原有信息。由主成分载荷矩阵表4可知，顺式橡木内酯、4-甲基愈创木酚、愈创木酚、乙基苯酚、香草醛对第1主成分贡献率较大，糠醛和5-甲基糠醛对第2主成分贡献率较大，而反式橡木内酯和反式异丁子香酚则对第3主成分贡献率较大。

以第1主成分值为横坐标、第2主成分值为纵坐标作散点图（图1）。由图1可以看出，不同橡木陈酿的葡萄酒，可以根据橡木的烘烤程度分为3类；在烘烤程度相同条件下，不同产地橡木陈酿的葡萄酒，基本分布在同一区域，且美国橡木和中国橡木距离较近，这进一步表明橡木对葡萄酒陈酿香气的影响，受橡木烘烤程度的影响更大，而产地的影响相对较小，且中国橡木与美国橡木对葡萄酒陈酿香气的影响较为相似。但对于部分样品，如中度烘烤的美国橡木和重度烘烤的法国橡木的葡萄酒样品，其分布存在一定交叉。可见通过主成分分析，可以反映采用不同产地和烘烤程度橡木陈酿的葡萄酒主要陈酿香气物质的差异性和相似性。

表3 主成分的特征值以及贡献率

Table 3 Eigenvalues and contribution rates of principal components

主成分	特征值	贡献率/%	累计贡献率/%
1	4.416	40.141	40.141
2	2.862	26.015	66.156
3	1.950	17.724	83.880

表4 主成分载荷矩阵
Table 4 Principal component loading matrix

化合物	主成分		
	1	2	3
顺式橡木内酯	-0.922	0.040	0.268
4-甲基愈创木酚	0.920	-0.051	-0.068
愈创木酚	0.841	-0.428	0.115
4-乙基苯酚	0.797	0.379	0.034
香草醛	0.668	0.577	0.288
4-乙基愈创木酚	0.489	-0.181	0.387
糠醛	0.130	0.895	-0.380
5-甲基糠醛	0.189	0.887	-0.366
反式橡木内酯	-0.529	0.110	-0.738
反式异丁子香酚	-0.175	0.570	0.647
丁子香酚	-0.573	0.490	0.619

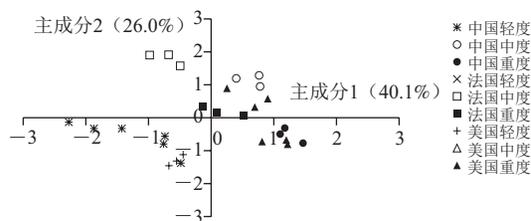


图1 不同橡木陈酿葡萄酒的第1、第2主成分得分散点图

Fig.1 Scatter plot of wines aged using different oak chips based on the first and second principal component scores

2.4 判别分析结果

表5 典型判别式函数系数
Table 5 Canonical discriminant function coefficients

化合物	函数							
	1	2	3	4	5	6	7	8
糠醛	0.015	0.001	-0.010	0.008	-0.019	-0.003	0.036	0.009
5-甲基糠醛	0.034	0.281	0.057	-0.038	0.024	0.100	-0.141	-0.118
顺式橡木内酯	-0.028	0.009	0.022	-0.012	0.003	0.033	-0.002	0.001
反式橡木内酯	-0.078	0.046	-0.040	0.040	0.061	-0.011	-0.006	0.013
愈创木酚	0.168	-0.076	-0.047	0.046	0.174	0.101	0.143	-0.083
甲基愈创木酚	0.085	-0.037	-0.094	0.115	-0.191	0.128	-0.152	0.121
反式异丁子香酚	0.084	-0.473	0.346	0.603	0.077	-0.188	0.092	-0.007
香草醛	0.005	0.023	0.018	-0.015	0.020	-0.002	-0.008	0.006
(常量)	-30.877	-190.578	-100.858	-70.958	-100.813	-140.600	-0.537	-0.719

鉴于主成分分析对部分橡木陈酿的葡萄酒无法完全区分, 采用Wilks λ 法对葡萄酒样品进行逐步线性判别分析, 结果表明, 共有8个变量对判别结果影响极显著, 影响大小依次为: 反式橡木内酯>顺式橡木内酯>糠醛>反式异丁子香酚>愈创木酚>香草醛>5-甲基糠醛>4-甲基愈创木酚, 而丁子香酚、4-乙基愈创木酚和4-乙基苯酚影响不显著 ($P>0.05$)。通过判别分析, 取得了8个典型判别函数, 所建立的判别模型系数见表5。其中前2个典型判别函数分别可解释43.7%和33.8%的方差变化。通过上述判别函数, 分别计算不同橡木陈酿的葡萄酒样品在前2个函数得分, 以 Y_1 为横坐标、 Y_2 为纵坐标, 得到不同橡木陈酿的葡萄酒的线性判别图见图2。9种橡木陈酿

的葡萄酒样品在空间上能够良好地区分, 表明选择的8种香气物质可以反映不同橡木陈酿的葡萄酒的陈酿香气特征的差异与联系, 用得到的判别函数基本可以区分不同产地和烘烤程度橡木陈酿的葡萄酒。

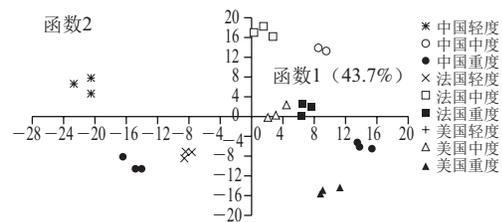


图2 不同橡木片陈酿葡萄酒的线性判别得分图

Fig.2 Scatter plot of Fisher linear discriminant scores of wines aged using different oak chips

3 结论

采用HS-SPME-GC-MS联用技术, 对不同产地和烘烤程度橡木陈酿的葡萄酒中主要陈酿香气成分进行定量分析, 结果表明, 橡木产地和烘烤程度2种因素对葡萄酒中主要陈酿香气成分的含量大多具有显著或极显著影响, 除反式橡木内酯、反式异丁子香酚2种化合物受产地因素的影响大于烘烤程度外, 糠醛、5-甲基糠醛、顺式橡木内酯、香草醛、愈创木酚、4-甲基愈创木酚、丁子香酚、4-乙基苯酚和4-乙基愈创木酚9种化合物均是受烘烤程度的影响更大。

主成分分析结果可以看出, 不同烘烤程度的橡木分别聚为一类, 较好地地区分开来, 且同一烘烤程度下中国橡木与美国橡木陈酿的葡萄酒更为接近。通过判别分析, 确定反式橡木内酯、顺式橡木内酯、糠醛、反式异丁子香酚、愈创木酚、香草醛、5-甲基糠醛、4-甲基愈创木酚是引起不同橡木陈酿的葡萄酒陈酿香气产生差异的主要化合物, 并根据这8种化合物建立了区分橡木产地和烘烤程度的判别函数, 可以实现橡木产地和烘烤程度的良好识别。

参考文献:

- [1] 李记明. 葡萄酒中的橡木香气[J]. 中外葡萄与葡萄酒, 2005(6): 47-48.
- [2] 吕文, 王树生, 张春娅, 等. 制桶工艺对橡木桶所含化学成分含量的影响[J]. 酿酒科技, 2006(12): 43-46
- [3] 李记明, 李华. 橡木桶与葡萄酒陈酿[J]. 食品与发酵工业, 1998, 24(6): 57-59.
- [4] JARAUTA I, CACHO J, FERREIRA V. Concurrent phenomena contributing to the formation of the aroma of wine during aging in oak wood: an analytical study[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2005, 53(10): 4166-4177.
- [5] SUAREZ R, SUAREZ J A, MORATA A, et al. The production of ethylphenols in wine by yeasts of the genera *Brettanomyces* and *Dekkera*: a review[J]. Food Chemistry, 2007, 102(1): 10-21.

- [6] ARAPITSAS P, ANTOMOPOULOS A, STEFANO E, et al. Artificial aging of wines using oak chips[J]. Food Chemistry, 2004, 86(4): 563-570.
- [7] 周双, 徐岩, 范文来, 等. 应用液液萃取分析中度烘烤橡木片中挥发性化合物[J]. 食品与发酵工业, 2012, 38(9): 125-131.
- [8] HEMANDEZ O P, FRANCO E, HUERTA C G, et al. Criteria to discriminate between wines aged in oak barrels and macerated with oak fragments[J]. Food Research International, 2014, 57: 234-241.
- [9] BAUTISTA O A B, LENCINA A G, CANO L M, et al. The use of oak chips during the ageing of a red wine in stainless steel tanks or used barrels: effect of the contact time and size of the oak chips on aroma compounds[J]. Australian Journal of Grape and Wine Research, 2008, 14(2): 63-70.
- [10] FAN Wenlai, XU Yan, YU Aimei. Influence of oak chips geographical origin, toast level, dosage and aging time on volatile compounds of apple cider[J]. Journal of the Institute of Brewing, 2006, 112(3): 255-263.
- [11] FLAK W, BATUSIC M, HACKEL R, et al. Influence of different types of wood contact on the quality of red wine with particular consideration of used barriques after water jet milling[J]. Mitt Klosterneuburg, 2013, 63(4): 199-207.
- [12] KOUSSISSI E, DOURTOGLOU V G, AGELOUSSIS G, et al. Influence of toasting of oak chips on red wine maturation from sensory and gas chromatographic headspace analysis[J]. Food Chemistry, 2009, 114(4): 1503-1509.
- [13] CADAHIA E, FERNANDEZ S B, JALICHA J. Volatile compounds in Spanish, French, and American oak woods after natural seasoning and toasting[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2003, 51(20): 5923-5932.
- [14] CHATONNET P, DUBOURDIEU D. Comparative study of the characteristics of American white oak (*Quercus alba*) and European oak (*Quercus petraea* and *Q. robur*) for production of barrels used in barrel aging of wines[J]. American Journal of Enology and Viticulture, 1998, 49(1): 79-85.
- [15] WATERHOUSE A L, TOWEY J P. Oak lactone isomer ratio distinguishes between wine fermented in American and French oak barrels[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 1994, 42(9): 1971-1974.
- [16] FERMANDEZ S B, MUINO I, CADAHIA E. Characterization of volatile constituents in commercial oak wood chips[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2010, 58(17): 9587-9596.
- [17] CARRILLO J D, TENA M T. Determination of volatile oak compounds in aged wines by multiple headspace solid-phase microextraction and gas chromatography-mass spectrometry (MHS-SPME-GC-MS)[J]. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2006, 385(5): 937-943.
- [18] BOIDRON J, CHATONNET P, PONS M. Influence du bois sur certaines substances odorantes des vins[J]. Connaissance de la Vigne et du Vin, 1988, 22(4): 275-294.
- [19] JIRANEK V. Smoke taint compounds in wine: nature, origin, measurement and amelioration of affected wines[J]. Australian Journal of Grape and Wine Research, 2011, 17(2): 2-4.
- [20] RODRIGUEZ B J J, ORTEGA H M, PEREZ M S, et al. Volatile compounds of red wines macerated with Spanish, American, and French oak chips[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2009, 57(14): 6383-6391.
- [21] KHEIR J, SALAMEH D, STREHAIANO P, et al. Impact of volatile phenols and their precursors on wine quality and control measures of *Brettanomyces/Dekkera* yeasts[J]. European Food Research and Technology, 2013, 237(5): 655-671.