

河西走廊地区赤霞珠干红葡萄酒中的香气成分分析

宋慧丽¹, 韩舜愈^{1*}, 蒋玉梅¹, 陈彦雄², 祝霞¹

(1.甘肃农业大学食品科学与工程学院, 甘肃 兰州 730070; 2.甘肃祁连葡萄酒业有限公司, 甘肃 高台 734304)

摘要:采用顶空固相微萃取-气质色谱联用技术(HS/SPME-GC/MS)对比分析河西走廊地区赤霞珠葡萄原汁和酒中的挥发性香气物质,共检出130种香气成分,其中葡萄汁和葡萄酒中相同的香气成分有35种,葡萄汁中自有的香气成分有40种,葡萄酒中自有的香气成分有52种。对比分析结果显示,河西走廊地区原产地域赤霞珠干红葡萄酒中的异戊醇相对含量比原汁高出41.83%,异丁醇相对含量比原汁高出5.32%,苯乙醇相对含量比原汁高出0.81%;酯类物质中,癸酸乙酯相对含量比原汁高出10.93%,辛酸乙酯相对含量比原汁高出3.7%。

关键词:顶空固相微萃取;气相色谱-质谱(GC/MS);香气成分

Analysis on Aroma Compounds in Dry Red Wine of Cabernet Sauvignon in Hexi Corridor

SONG Hui-li¹, HAN Shun-yu^{1*}, JIANG Yu-mei¹, CHEN Yan-xiong², ZHU Xia¹

(1. College of Food Science and Engineering, Gansu Agricultural University, Lanzhou 730070, China;

2. Gansu Qilian Winery Co. Ltd., Gaotai 734304, China)

Abstract: Aroma compounds in juice and dry red wine of Cabernet Sauvignon planted in Hexi Corridor were determined by headspace solid-phase microextraction-gas chromatography-mass spectrometry. 130 aroma compounds were identified totally, in which, 35 kinds of aroma compounds were common in Cabernet Sauvignon juice and dry red wine, 40 kinds of aroma compounds were unique in Cabernet Sauvignon juice, and 52 kinds of aroma compounds were unique in Cabernet Sauvignon red wine. The result of comparative analysis showed that the relative contents of isoamyl alcohol, isobutanol, phenethyl alcohol, ethyl caprate and ethyl octanoate in the dry wine were higher than them in the juice about 41.83%, 5.32%, 0.81%, 10.93% and 3.7% respectively.

Key words: headspace solid-phase micro-extraction (HS/SPME); gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS); aroma; Cabernet Sauvignon

中图分类号: TS262.6

文献标识码: A

文章编号: 1002-6630(2009)10-0257-04

葡萄酒中的香气成分是影响葡萄酒质量的主要因素,香气成分的组成及其含量上的差异构成了不同风格的葡萄酒风味^[1]。葡萄酒香气组分丰富,种类复杂,主要成分有酯、醇、萜、烯、酚、缩醛、内酯、脂肪酸、单萜醇氧化物等,而且各组分浓度、极性和沸点相差大,浓度大的可达几个毫克每升、小的仅几个纳克每升。已报道的葡萄酒的香气大约有800多种物质,这些物质不仅气味各异,它们之间通过累加、协同及抑制等作用,使香气千变万化^[2]。

葡萄果实的香气成分因种群、品种、产地、栽培等不同而具有较大的差异,不同的酿造方式对葡萄酒的

风味也有一定的影响。虽然国内外对葡萄酒香气的研究已经取得了一定的成果^[3-4],但是针对甘肃河西走廊地区出产的葡萄酒香气组成的研究报道还比较少。甘肃省河西走廊地区地处世界种植葡萄(北纬30°~50°)的黄金地带,光热资源充足,太阳辐射量、日照时数均高于国内山东威海、天津及法国波尔多地区。河西走廊葡萄生长季节的月平均温度和有效积温与法国波尔多地区比较接近,昼夜温差大,非常适合酿酒葡萄的栽培。本实验采用顶空固相微萃取法结合气相色谱-质谱联用技术分析甘肃省河西走廊赤霞珠干红葡萄酒香气成分,以期研究确立河西走廊地区原产地域干红葡萄酒的感官风

收稿日期: 2008-07-23

基金项目: 甘肃省教育厅研究生专项项目(2006EA860002)

作者简介: 宋慧丽(1982-),女,硕士研究生,主要从事果品蔬菜加工及其风味物质的研究。E-mail: qingyu1227@163.com

* 通讯作者: 韩舜愈(1963-),男,副教授,主要从事果品蔬菜加工及植物功能成分研究。E-mail: gsnhdhsy@163.com

味评价体系提供科学参考。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

赤霞珠干红葡萄酒：甘肃祁连葡萄酒业有限公司，2006年酿制。

赤霞珠葡萄汁：甘肃祁连葡萄酒业有限公司，2006年压榨取汁；-80℃冷冻制样。

PE-AutoSystemXL/TurboMass 气相色谱-质谱联用仪 美国 PE 公司；色谱柱(INNOWAX 60m × 0.25mm, 0.25 μm)；Fiber_57348-U 固相微萃取(SPME) 美国 SUPELCO 公司。

1.2 方法

1.2.1 顶空固相微萃取

准确量取葡萄汁(酒)5ml 置于顶空瓶中，加 1.00g NaCl 和磁力搅拌子密封，于 40℃ 下磁力搅拌恒温平衡 30min，活化好的固相微萃取器插入平衡后的样品顶空恒温吸附富集 30min。

1.2.2 GC-MS 条件

进样：不分流进样，20min 后打开分流阀，分流比 20:1；进样器温度：220℃；检测器温度：250℃；载气流速 1ml/min；程序升温：50℃(1min) $\xrightarrow{3^\circ\text{C}/\text{min}}$ 升至 220℃(3min)。接口温度 200℃，电子轰击离子源(EI)70eV，质量扫描范围 m/z20~350。

1.2.3 定性、定量方法

气质分析结果经由计算机谱库 NIST 和 WILLY 检索，结合已有的报道结果^[4-5]进行定性分析，同时利用面积归一法计算定性的香气物质的相对含量。

2 结果与分析

2.1 结果

按 1.2.1 方法预处理的葡萄(汁)酒在 1.2.2 仪器分析条件下得到 GC-MS 总离子流谱图(图 1、2)，初步定性结果及其相对百分含量见表 1(解谱时有 0.05min 偏差，表中结果为解谱定性时间)。

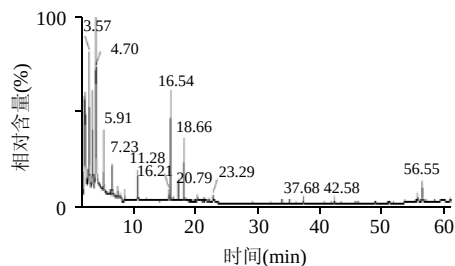


图 1 赤霞珠葡萄汁香气成分 GC-MS 总离子图

Fig.1 GC- MS total ion chromatogram of aroma components in Cabernet Sauvignon juice

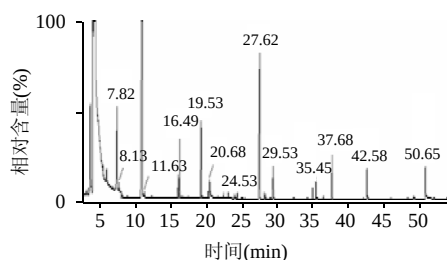


图 2 赤霞珠葡萄酒香气成分 GC-MS 总离子图

Fig.2 GC- MS total ion chromatogram of aroma components in dry wine Cabernet Sauvignon

表 1 赤霞珠葡萄(汁)酒香气成分 GC-MS 分析结果

Table 1 GC- MS analysis results of aroma compounds in dry wine and juice of Cabernet Sauvignon

编号	保留时间(min)	香气化合物名称	相对含量(%)	
			原汁	酒液
1	2.80	正戊烷	13.35	—
2	3.24	2-甲基庚烷	1.26	—
3	3.38	辛烷	1.88	0.12
4	3.54	正丁烷	0.25	0.38
5	4.05	乙酸乙酯	15.09	5.40
6	6.41	1,2-乙二胺	—	4.17
7	7.21	正己醛	5.40	0.31
8	7.81	异丁醇	0.55	5.87
9	8.13	乙酸异戊酯	2.10	1.05
10	8.36	乳酸胺	—	0.30
11	9.48	正丁醇	0.12	—
12	9.93	柠檬烯	0.14	—
13	10.02	己酸甲酯	0.23	—
14	11.32	异戊醇	4.80	46.63
15	11.63	己酸乙酯	0.57	0.25
16	16.27	乳酸乙酯	—	1.12
17	16.48	1-己醇	13.06	2.16
18	17.75	3-己烯-1-醇	2.57	0.11
19	18.65	(E)-2-己烯-1-醇	7.28	—
20	19.51	辛酸乙酯	0.25	3.95
21	20.31	香茅醛	0.94	—
22	20.50	庚醇	—	0.29
23	20.51	1,2-二甲基环戊烷	0.55	—
24	20.69	乙酸	1.66	1.50
25	21.86	2-乙基己醇	1.18	—
26	22.63	(s)-3-乙基-4-甲基戊醇	2.51	0.21
27	23.29	苯甲醛	4.09	—
28	24.13	3-甲基-2-戊醇	—	0.30
29	24.17	芳樟醇	0.24	—
30	24.53	正辛醇	—	0.25
31	25.11	乳酸异戊酯	—	0.10
32	25.59	2,3-丁二醇	—	0.11
33	25.96	6-甲基-3,5-庚二烯-2-酮	0.13	—
34	27.60	癸酸乙酯	0.22	11.15
35	29.53	9-癸烯酸乙酯	0.20	1.92
36	32.46	香茅醇	0.28	—
37	32.78	水杨酸甲酯	0.09	0.03
38	34.01	2,4-癸二烯醛	0.10	—
39	34.25	β-大马烯酮	0.61	—
40	34.26	乙酸苯乙酯	—	0.11
41	35.02	月桂酸乙酯	—	0.71
42	35.45	己酸	0.76	0.91
43	36.51	苯醇	0.29	0.15
44	37.68	苯乙醇	1.01	1.82
45	42.58	正辛酸	1.17	1.60
46	50.65	丙三醇	—	2.19
47	51.31	异丁香酚	0.15	—

2.2 分析

2.2.1 赤霞珠葡萄原汁香气成分分析

在河西走廊地区原产地域赤霞珠葡萄原汁香气成分中分离出 87 种化学成分, 鉴定出 75 种化合物。其中: 醇类 18 种, 占总香气成分含量的 35.7%; 酸类 15 种, 占总香气成分含量的 10.33%; 酯类 15 种, 占总香气成分含量的 19.88%; 烃类 10 种, 占总香气成分含量的 17.7%; 醛类 6 种, 占总香气成分含量的 11.25%; 酮类、醚类、胺类、酚类和萜烯类化合物 11 种, 总计占总香气成分含量的 4.06%。

在赤霞珠葡萄原汁中, 醇类化合物以 1-己醇、(E)-2-己烯-1-醇、异戊醇为主, 1-己醇(阈值为 5.2mg/L)具有青草味和土司味, 异戊醇(阈值为 7.0mg/L)具有苦杏仁味; 烃类化合物以正戊烷、2-甲基庚烷、辛烷为主, 其中正戊烷有微弱的薄荷香味; 醛类化合物以己醛、5-羟甲基糠醛和苯甲醛为主, 己醛(阈值为 0.3~0.4mg/L)在低浓度时具果香, 苦味, 5-羟甲基糠醛有扁桃香味; 酸类化合物以棕榈酸、乙酸和正辛酸为主, 正辛酸(阈值为 0.09~8mg/L)具奶酪香味; 酯类化合物以乙酸乙酯(阈值为 17mg/L)和乙酸异戊酯(阈值为 0.2mg/L)为主, 乙酸乙酯具果香和酯香。乙酸异戊酯具果香和新鲜香蕉味。

国外研究^[5-7]认为 β -紫罗兰酮、大马酮、萜烯类化合物可认定为赤霞珠葡萄的香气特征物质, 在本实验中只检出了大马酮和少量萜烯类化合物, 其中萜烯类化合物主要包括香茅醇和芳樟醇但并未检出 β -紫罗兰酮。香茅醇(阈值为 100mg/L)具有青草味, 丁香花香, 蔷薇香。橙花醇具蔷薇花香。

2.2.2 赤霞珠葡萄酒香气成分分析

在赤霞珠葡萄酒香气成分中, 分离出 114 种化学成分, 鉴定出 87 种化合物, 其中: 醇类 27 种, 占总香气成分含量的 60.86%; 酸类 18 种, 占总香气成分含量的 6.25%; 酯类 26 种, 占总香气成分含量的 27%; 烃类 3 种, 占总香气成分含量的 0.5%; 醛类 4 种, 占总香气成分含量的 0.73%; 酮类、醚类、胺类和酚类化合物 9 种, 总计占总香气成分含量的 4.61%。

高级醇是葡萄酒中重要的挥发性成分, 是酒精发酵的副产物, 如异丁醇、异戊醇和苯乙醇等。苯乙醇具有玫瑰香、紫罗兰香、茉莉香、香料辛辣味等香气^[3]。这些物质主要是酵母通过相应的氨基酸的分解代谢形成的(也可以通过葡萄糖代谢途径形成)^[8]。河西走廊地区原产地域赤霞珠干红葡萄酒中的醇类化合物以异戊醇、异丁醇、丙三醇、1-己醇、苯乙醇为主, 其中苯乙醇(阈值为 200mg/L)的香气比较典型, 具有花香、玫瑰香、紫罗兰香、茉莉香、丁香和果香; 异戊醇(阈值为 7.0mg/L)具有苦杏仁味; 异丁醇(阈值为 75mg/L)具有杂醇油的醇

香; 丙三醇(阈值为 40mg/L)具有甘油的甜味; 1-己醇(阈值为 5.2mg/L)具有青草味和土司味。这些高级醇的相对含量占很高比例, 可能成为该地区该品种典型香气的重要组成成分。河西走廊地区原产地域赤霞珠干红葡萄酒中的酯类化合物相对含量比较高的是癸酸乙酯、乙酸乙酯、辛酸乙酯等。癸酸乙酯(阈值为 0.2mg/L)具有水果香气并带有舒适的醋味; 乙酸乙酯(阈值为 17mg/L)具有水果香气和酯香; 辛酸乙酯(阈值为 0.25mg/L)具有甜香、果香、奶香、酒香, 有酵母气息。酯类主要是在发酵过程中形成的, 这几种酯类也成为该地区该品种葡萄香气特点的重要组成成分。

2.2.3 赤霞珠葡萄原汁和酒液中所含有的挥发性香气成分的对比分析

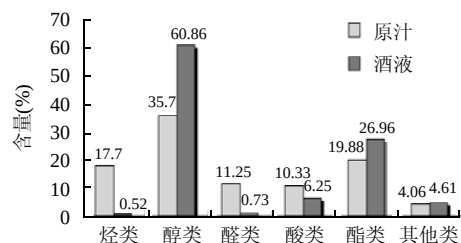


图3 赤霞珠葡萄原汁和酒液中所含有的挥发性香气成分的对比分析
Fig.3 Comparative analysis of aroma compound kinds between Cabernet Sauvignon juice and dry red wine

对赤霞珠葡萄原汁和赤霞珠葡萄酒中所含有的挥发性香气成分进行对比分析(图3)可知, 葡萄原汁经发酵后, 醇类、酯类物质含量明显提高, 主要是由于酵母利用葡萄汁中的氮源和碳源发酵产生了高级醇, 醇和酸又发生酯化反应生成酯; 烃、醛、酸类物质含量明显降低, 其中以烃、醛类物质含量下降最为显著, 下降的主要原因是烃、醛类物质在发酵过程中经氧化还原作用转化成相应的醇和酸。继而, 醇和酸又会发生酯化反应^[9]。

2.2.4 赤霞珠葡萄原汁和酒液中相对含量较高的挥发性香气成分的对比分析

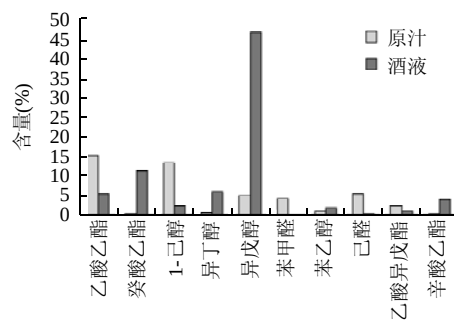


图4 赤霞珠葡萄原汁和酒液中相对含量较高的挥发性香气成分的对比分析

Fig.4 Comparative analysis of aroma compounds with high relative content between Cabernet Sauvignon juice and dry red wine

对赤霞珠葡萄原汁和赤霞珠葡萄酒中相对含量较高的几种挥发性香气成分进行对比分析(图4)可知, 原汁经发酵后, 异戊醇相对含量比原汁高出41.83%, 具有花香、玫瑰香、紫罗兰香、茉莉香、丁香和果香的苯乙醇的相对含量也有所提高, 酯类化合物的种类和相对含量也有明显的上升, 赋予了赤霞珠葡萄酒浓郁的醇香和酯香。但发酵过程中原汁中的一些呈香物质相对含量降低, 如乙酸乙酯、1-己醇、己醛和乙酸异戊酯等。

葡萄酒的感官特征由香气物质的种类、数量、单个物质的感觉阈值及其之间的相互作用决定^[1]。赤霞珠单品种酒根据产地的不同具有特有的品种香气和独特风味。因此该分析结果为河西走廊地区原产地域葡萄酒的气味活性物质组分分析确定和对葡萄酒感官质量的评价提供了科学依据。

3 结 论

3.1 河西走廊地区原产地域赤霞珠葡萄原汁中共检测出75种芳香成分, 其中醇类18种、酸类15种、酯类15种、烃类10种、醛类6种、其他类化合物9种。醇类化合物相对含量较高, 以1-己醇和异戊醇为主; 酯类化合物以乙酸乙酯和乙酸异戊酯为主。

3.2 河西走廊地区原产地域赤霞珠干红葡萄酒中共检测出87种芳香成分, 其中醇类27种、酸类18种、酯类26种、烃类3种、醛类4种、其他类化合物9种。醇类化合物相对含量较高, 有异戊醇、异丁醇、丙三醇、

1-己醇和苯乙醇; 酯类化合物主要以癸酸乙酯、乙酸乙酯和辛酸乙酯为主。

3.3 河西走廊地区原产地域赤霞珠干红葡萄酒中的异戊醇相对含量比原汁高出41.83%, 异丁醇相对含量比原汁高出5.32%, 苯乙醇相对含量比原汁高出0.81%; 酯类物质中, 癸酸乙酯相对含量比原汁高出10.93%, 辛酸乙酯相对含量比原汁高出3.7%。

参考文献:

- [1] 李华. 葡萄酒品尝学[M]. 北京: 中国青年出版社, 1992: 29-92.
- [2] 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.
- [3] 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.
- [4] 李华, 胡博然, 张予林. 贺兰山东麓地区霞多丽干白葡萄酒香气成分的GC-MS分析[J]. 中国食品学报, 2004, 4(3): 55-58.
- [5] 李记明. 葡萄酒品种香气研究进展[C]//第四届国际葡萄与葡萄酒学术研讨会论文集. 西安: 陕西人民出版社, 2005.
- [6] FERREIRA V, LOPEZ R, METAL A. Quantitative determination of trace and ultra rare flavor active compounds in red wines through gas chromatographic-ion trap mass spectrometric analysis of micro extracts [J]. Journal of Chromatography A, 1998, 806: 349-354.
- [7] REVILLA E, GARCÍA-BENEYTES E, CABELLO F. Value of high-performance liquid chromatographic analysis of anthocyanins in the differentiation of red grape cultivars and red wines made from them[J]. Journal of Chromatography A, 2001, 915: 53-60.
- [8] BOIDO E, LIORET A, MEDINA K, et al. Aroma composition of *Vitis vinifera* Cv. Tannat: the typical red wine from Uruguay[J]. J Agric Food Chem, 2003, 51: 5408-5413.
- [9] 高年发. 葡萄酒生产技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005: 46-78.