

DOI:10.6041/j.issn.1000-1298.2012.03.025

中国霞多丽干白葡萄酒香气特征与成分关联分析^{*}

陶永胜 彭传涛

(西北农林科技大学葡萄酒学院, 陕西杨凌 712100)

【摘要】 以我国主要葡萄酒产区的霞多丽(Chardonnay)干白葡萄酒为研究对象,对不同产区和年份的葡萄酒样品进行香气质量分析,建立了霞多丽香气特征与香气成分之间的数学联系。葡萄酒香气感官量化分析由30名经过葡萄酒标准香气物质培训的品尝员进行,量化数据综合了香气特征使用频率和强度分值。葡萄酒香气成分采用固相微萃取技术偶联GC-MS检测分析。对香气特征量化数据的主成分分析和相关分析结果表明,我国主要产区霞多丽干白葡萄酒有6个典型香气特征:柑橘、菠萝、紫罗兰、石灰水、青苹果和柠檬。香气成分的气味活性值(OAV)分析表明,供试酒样中检测出的64种香气成分有25种具有气味活性,高含量化合物中酯类香气贡献率明显高于高级醇和有机酸,微量成分中萜烯醇和去甲类异戊二烯化合物香气贡献率高。通过用香气成分建立我国霞多丽干白6个典型香气特征的回归模型,预测香气特征的强度,判别葡萄酒的香气质量和产区。结果显示,6个模型中5个方差分析达到极显著水平, t 检验显示它们的常数项和化合物系数极显著,实测值与预测值相关系数 R^2 在0.979~0.999之间。

关键词: 葡萄酒 霞多丽 香气成分 感官分析 回归模型

中图分类号: TS262.6; TS207.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-1298(2012)03-0130-10

Correlation Analysis of Aroma Characters and Volatiles in Chardonnay Dry White Wines from Five Districts in China

Tao Yongsheng Peng Chuantao

(College of Enology, Northwest A & F University, Yangling, Shaanxi 712100, China)

Abstract

Chardonnay dry white wines from main wine producing districts in China were collected to analyze aroma quality and reveal the mathematic relations between aroma characters and volatiles. Sensory analysis was made by 30 panelists who were trained by using "Le Nez du Vin" wine aroma kit. The sensory data were composed of intensity and by using frequency of characters. SPME-GC-MS was used to identify and quantify aroma compounds in wine. PCA and correlation analysis of sensory data showed six typical aroma characters of the Chinese Chardonnay dry white wines: citric, pineapple, violet, lime, green apple and lemon. Odor active value (OAV) analysis indicated that 25 ones of 64 aroma compounds quantified in sample wines were impact odorants. Six regressive models of typical characters were built by aroma compounds to predict typical aroma intensity. Aroma quality and wine origin could also be estimated by the models. Five models have significance at 0.01 levels on ANOVA. Coefficients and constants of models are also significant at 0.01 level, and the correlation coefficients between the measured and predicted values (R^2) are between 0.979 and 0.999. Chinese Chardonnay dry white wines from main producing districts have typical aroma characters. Aroma characters and volatile compounds have obvious relative relations, and some aroma compounds could be used to predict wine aroma characters.

Key words Wine, Chardonnay, Aroma compound, Sensory analysis, Regression model

收稿日期: 2011-10-21 修回日期: 2011-11-10

^{*} 国家自然科学基金资助项目(31000756)

作者简介: 陶永胜, 副教授, 主要从事葡萄酒风味化学研究, E-mail: taoyongsheng@nwsuaf.edu.cn

引言

香气是葡萄酒产品风格和特征差异的重要方面。目前,葡萄酒中已发现挥发性成分有 1 000 种之多,它们的含量从数百 mg/L 到几 ng/L^[1~2],产品中香气成分的组成及其含量受多种因素影响,如葡萄品种、产地、生态条件、栽培管理措施、酿造工艺、陈酿条件等^[3]。研究葡萄酒香气特征及对其贡献的化合物,对于探索葡萄酒香气成分的呈香机理,客观预测产品风格、特色有重要意义。最近几年关于地理标志葡萄酒产品的典型香气成分研究报道较多^[4],Niagara 半岛霞多丽的典型化学成分研究认为产地是决定该产品特征的主要因素^[5]。现代葡萄酒产业在中国刚刚兴起,绝大多数酿造葡萄品种是从欧洲引进的欧亚种酿酒葡萄,霞多丽是我国主要产区均有栽培的白色酿酒品种。已有研究从霞多丽葡萄酒中鉴定出的香气成分有 140 种,根据香气成分气味活性理论,只有浓度超过其嗅觉阈值的成分才能产生香气,霞多丽葡萄酒中仅有几十种对其整体香气有贡献^[6]。对美国加州霞多丽葡萄酒的研究表明,其果香和花香特征与乙酸异戊酯、乙酸苯乙酯和里哪醇的含量相关^[7]。法国勃艮第产品霞多丽葡萄酒中香气成分经二氯甲烷萃取,然后 GC-O 分析得出 11 种香气成分是其典型香气的潜在贡献成分,其中的 7 种鉴定结果是香草醛、丁二酮、4-乙炔基愈创木酚、肉桂酸乙酯、己酸乙酯、2-甲基丁酸乙酯、丁酸乙酯和愈创木酚^[8]。另外一项类似研究用 GC-O 和 GC-MS 得出与霞多丽葡萄酒特有香气特征联系紧密的有 10 种香气成分^[9]。我国昌黎产区霞多丽葡萄酒的典型香气成分研究得出 13 种活性气味成分^[10]。国家原产地域产品保护政策已经引入我国地理标志葡萄酒产品,中国葡萄酒的感官特点越来越受国内外同行的关注,但是有关中国地理标志葡萄酒产品的典型感官特征及其对应化学成分的研究报道很少,二者之间的关联分析更少。因此,本文以我国主要产区的霞多丽干白葡萄酒产品为研究对象,量化分析葡萄酒的香气特征和香气成分,对应分析它们之间的相关性,确定我国霞多丽干白葡萄酒的典型香气特征,建立典型香气特征与香气成分之间的回归预测模型。

1 材料与方法

1.1 葡萄酒样品

霞多丽(Chardonnay)单品种葡萄酒样品在我国昌黎、沙城、贺兰山东麓(银川)、新疆玛纳斯和云南弥勒 5 个产区采集,样品由中粮华夏葡萄酒有限

公司(昌黎)、容晨葡萄酒有限公司(沙城)、宁夏玉泉营葡萄酒有限公司(贺兰山东麓)、新天葡萄酒有限公司(新疆玛纳斯)和云南红葡萄酒有限公司(云南弥勒)提供。葡萄酒年份为 2006~2009 年。

以上 5 个产区合作酒厂在自有葡萄园中采摘正常成熟的霞多丽葡萄原料(18~20°Brix),立即进行除梗破碎,压榨取汁时加入膨润土和 PVPP(酿酒用辅料)澄清葡萄汁,然后按 45 mg/L 加入 SO₂,常温下在不锈钢罐中浸渍 24 h,添加酵母菌(*Sacharomyces cerevisia*)启动发酵,酒精发酵温度控制在 18~20℃,根据原料含糖量添加白砂糖,所酿酒酒精含量控制在(11±1)%。酒精发酵结束后葡萄酒转入新罐,按 75 mg/L 添加 SO₂,保持在 15℃ 条件下贮藏,随后葡萄酒进行正常的转罐、稳定处理工艺步骤,次年 4 月份装瓶,瓶贮 3~6 个月。各产区每年份样品随机抽取 3 个批次各采集 3 瓶,共 180 瓶。

供试样品常规理化指标,如还原糖、酒精度、FSO₂和 TSO₂含量、干浸出物含量、滴定酸含量、pH 值和挥发酸含量等,检测结果均符合国家葡萄酒产品标准(GB 15037—2006)。

1.2 仪器与试剂

GC-MS 仪器:TRACE DSQ, Thermo-Finnigan 公司,美国;色谱柱:DB-Wax 毛细管柱(30 m×0.32 mm×0.25 μm, J&W, Folsom, USA);固相微萃取装置:SPME, Supelco 公司,美国;固相萃取纤维:PDMS(100 μm Polydimethylsiloxane), Supelco 公司,美国。

常规试剂购于西安化学试剂厂,香气成分标样购于 Sigma-Aldrich(北京),具体信息见表 1。

1.3 固相微萃取(SPME)条件

在 15 mL 装有磁力搅拌子的顶空瓶中加入 10 mL 葡萄酒或标准品溶液,按 2.0 g/L 加入 NaCl,然后将顶空瓶放入电磁搅拌器上水浴,40℃ 平衡 10 min,打开搅拌器开关,插入萃取纤维,40℃ 吸附 30 min,立即将萃取头在 GC 进样口解吸 3 min,用于 GC-MS 分析。每个酒样的萃取操作重复 2 次。

1.4 GC-MS 条件

载气:He,流速为 1 mL/min。柱温升温程序:40℃ 保持 3 min,然后以 4℃/min 升至 160℃,再以 7℃/min 升至 230℃,保持 8 min。样品注射体积为 1 μL,不分流进样。质谱范围:33~450 amu,连接杆温度 230℃,进样口温度 250℃。离子源温度 230℃,电子源电离轰击,电子源电压 70 eV,灯丝流量为 0.20 mA,检测器电压为 350 V,质谱扫描范围为 33~450 amu,扫描频率 1 Hz。

表 1 化学标样质谱定量分析结果
Tab.1 Chemical standards for MS quantification

序号	目标分析物	来源	纯度/%	定量碎片
1	乙酸乙酯	Aldrich	99	43 + 45 + 61
2	乙酸异丁酯	Aldrich	97	RIC (35 - 400)
3	丁酸乙酯	Aldrich	99	RIC (35 - 400)
4	1-丙醇	Polyscience	97	31 + 29 + 27
5	异丁醇	Polyscience	97	RIC (35 - 400)
6	乙酸异戊酯	Chemservice	98	RIC (35 - 400)
7	1-丁醇	Aldrich	98	RIC (35 - 400)
8	异戊醇	Aldrich	98	RIC (35 - 400)
9	己酸乙酯	Polyscience	97	RIC (35 - 400)
10	乳酸乙酯	Sigma	98	45 + 29 + 27 + 43
11	1-己醇	Sigma	97	RIC (35 - 400)
12	(Z)-3-己烯-1-醇	Polyscience	97	67 + 41 + 39
13	3-辛醇(内标)	Polyscience	99	RIC (35 - 400)
14	辛酸乙酯	Chemservice	97	RIC (35 - 400)
15	里哪醇	Polyscience	98	93 + 121 + 136
16	乳酸异戊酯	Fluka	98	45 + 43 + 70
17	异丁酸	Fluka	98	73 + 43
18	2,3-丁二醇	Polyscience	97	45 + 29
19	4-松油烯醇	Polyscience	97	71 + 111 + 93
20	2(3H)-呋喃酮	Chemservice	97	55 + 27 + 84
21	癸酸乙酯	Aldrich	98	RIC (35 - 400)
22	辛酸异戊酯	Fluka	97	70 + 127 + 71
23	琥珀酸二乙酯	Aldrich	97	101 + 29 + 129
24	3-甲硫基-1-丙醇	Firmenich	98	106
25	乙酸苯乙酯	Sigma	97	RIC (35 - 400)
26	β-大马酮	Polyscience	97	121 + 190
27	月桂酸乙酯	Sigma	97	88 + 101 + 43
28	己酸	Sigma	98	RIC (35 - 400)
29	苯甲醇	Aldrich	98	RIC (35 - 400)
30	苯乙醇	Aldrich	98	RIC (35 - 400)
31	月桂醇	Aldrich	97	55 + 43 + 69
32	辛酸	Polyscience	98	RIC (35 - 400)
33	对乙基苯酚	Aldrich	97	107 + 122 + 77
34	棕榈酸乙酯	Aldrich	98	88 + 101 + 43
35	癸酸	Aldrich	97	RIC (35 - 400)

1.5 定性定量方法

色谱峰定性分析:采用与标准物质保留时间对比、与文献某类物质保留指数对比的方法确认^[3,10]。

定量分析:采用内标-标准曲线法定量,3-辛醇用作内标物质,标准曲线采用五点法绘制。定量采用目标化合物的特征离子峰面积插值法计算,对于没有标准化化合物的定性目标峰,采用与目标化合物

化学结构和分子量相近化合物的标准曲线计算^[3]。

1.6 感官分析

嗅觉阈值测定:香气成分标准品溶解于模拟酒溶液(酒精度 12%、酸度 5 g/L 和 pH 值 3.2)中,随机选取 20 名评定人员进行嗅觉实验。实验样品采用三角品尝法设计。目标香气化合物溶液按 2 的指数倍稀释,50% 的品尝员能感知到的最低浓度就是目标化合物的嗅觉阈值。同时,记录香气化合物的气味特征。

感官分析:葡萄酒感官量化分析采用文献[11]的方法进行。品尝小组由 30 名葡萄酒专业的学生组成,感官分析前品尝组用葡萄酒标准香气物质训练,直至品尝组葡萄酒香气特征辨别分析结果的偏差小于整体平均值的 5%。品尝组一次分析 6 款酒样,随机区组设计,共两轮,常温 20℃,黑色郁金香杯盛放酒样 30 mL,玻璃盖盖严,每样重复两次,30 min 内完成。品尝员闻香静止酒样 5 ~ 8 s,然后晃动酒杯闻香 5 ~ 10 s,两样闻香操作间隔 1 ~ 2 min。要求用葡萄酒标准香气里的 5 ~ 6 个特征词汇描述样品香气特征,并用五点标度法对每一香气特征进行量化。某一香气特征的最终量化强度值综合品尝组对这一香气特征词汇的使用频率和强度平均值的信息,量化强度值计算公式为

M = \sqrt{FI}

式中 M——量化强度值,%
I——强度平均值,% F——使用频率,%

2 结果与讨论

2.1 感官分析

根据已有香气和整体感官分析结果,霞多丽葡萄酒和其他单品种酒之间存在感官差异^[12]。感官量化分析得出中国 5 个产区霞多丽干白葡萄酒产品的香气特征,表 2 中共有 27 种香气特征量化数据和整体感官质量得分。

一些香气特征具有很高的量化强度值,如青苹果、菠萝,一些特征量化强度值很低,如哈密瓜。相关分析用来阐明这些香气特征与整体感官质量之间的关系,t 检验显著性结果见表 2。19 种香气特征与整体感官质量正相关,8 种负相关。0.05 水平正相关的香气特征有菠萝、柑橘和紫罗兰。主成分分析(PCA)也用来进一步确认这些香气特征与整体感官质量之间的关系,前两个主成分分别代表整体方差的 39.1% 和 27.5%,如图 1 所示。第一主成分作为质量主成分,供试酒样整体感官质量与柑橘、石灰水、菠萝、紫罗兰、青苹果和柠檬等香气特征正相关,并且聚集在一起,这 6 个香气特征可以作为中国霞

表 2 中国 5 个产区霞多丽干白葡萄酒香气特征感官量化强度值

Tab.2 Modified frequency values of aroma characters of Chardonnay dry white wines from 5 different districts in China

序号	香气术语	量化强度值/%					相关系数	t 检验显著性
		银川	昌黎	弥勒	沙城	玛纳斯		
1	青苹果	37.8	45.3	30.9	60.4	58.4	0.72	0.08
2	梨	32.7	28.9	45.7	46.3	50.2	0.16	0.40
3	桃子	13.2	16.7	21.8	19.2	17.2	0.11	0.43
4	菠萝	19.7	49.2	20.8	63.4	70.2	0.89	0.02
5	柠檬	43.1	39.8	37.5	48.2	44.6	0.25	0.34
6	香蕉	24.8	45.6	35.4	10.6	44.8	0.44	0.23
7	柑橘	24.7	45.2	37.7	50.4	43.8	0.81	0.05
8	草莓	20.8	25.4	31.5	37.8	43.6	0.57	0.16
9	木莓	9.8	13.6	14.3	7.9	10.4	-0.01	0.49
10	哈密瓜	0	3.1	0	0	1.1	0.70	0.09
11	甜水果	17.3	23.4	39.7	14.1	17.8	-0.31	0.30
12	酸水果	21.5	32.9	17.6	19.3	27.5	0.73	0.08
13	乳酸	0.2	8.4	4.9	3.2	0	0.29	0.32
14	坚果	0	0.4	2.6	1.0	8.7	0.47	0.21
15	牛奶	3.5	0	6.8	13.2	0	-0.31	0.31
16	奶酪	11.2	9.3	12.1	8.9	8.2	-0.88	0.02
17	杂醇	45.1	43.2	54.7	34.8	44.7	-0.43	0.24
18	薄荷	14.3	9.4	0	7.9	0	-0.32	0.30
19	紫罗兰	17.2	37.3	9.9	40.2	46.5	0.90	0.02
20	蜂蜜	10.9	8.8	17.3	6.3	20.4	0.04	0.47
21	青草	3.1	7.2	0	1.7	0	0.24	0.35
22	蘑菇	15.3	9.4	10.4	3.8	6.7	-0.71	0.09
23	茴香	1.2	0	3.1	0	4.8	0.06	0.46
24	石灰水	39.8	41.7	35.8	45.8	50.6	0.73	0.08
25	猫尿	19.7	5.6	32.4	4.2	7.5	-0.79	0.06
26	石碳酸	0	1.0	0	3.2	0	0.29	0.32
27	霉变	0	5.4	27.3	6.3	19.8	0.07	0.46
28	感官质量得分	2.66	3.81	2.91	3.46	3.84		

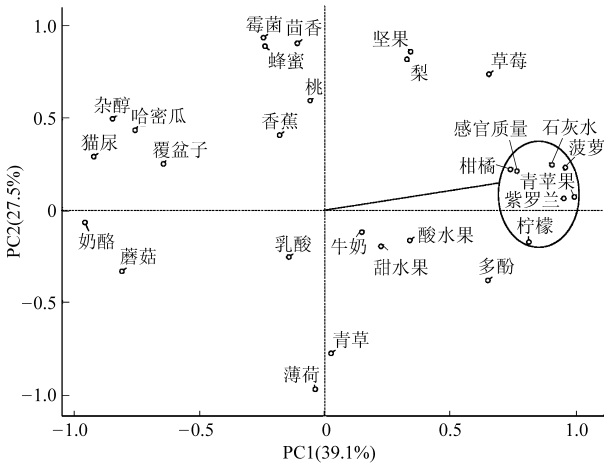


图 1 感官香气特征在前两个主成分上的分布图

Fig.1 Correlation plot of the aroma characters in the first two PCs

多丽葡萄酒产品的典型香气特征。奶酪、猫尿、杂醇、蘑菇、哈密瓜和覆盆子等聚集在感官质量向量的对面,与感官质量负相关。霉菌、茴香、蜂蜜、桃处聚集在质量向量的正 90°位置,其对面负 90°位置有青草和薄荷香气特征,因此可以认为它们对中国霞多丽干白典型香气没有影响。坚果、梨、草莓和多酚等虽然与质量向量方向一致,但由于距离和角度较远,贡献不大。乳酸、牛奶、甜水果、酸水果和香蕉等位置与原点很近,对质量影响也不大。

2.2 香气成分分析

图 2 是模拟葡萄酒溶液中混合标准样品的 GC-MS总离子流图,图 3 是 2008 年昌黎产区霞多丽干白葡萄酒香气成分的 GC-MS 总离子流图。供试酒样 SPME-GC-MS 检测分析结果见表 3,共有 64 种香气成分,质量浓度在 1 μg/L ~ 249 mg/L 范

围,各品种酒品香气化合物总质量浓度在 247.591 ~ 450.840 mg/L 之间,主要香气成分是高级醇、化学酯和脂肪酸,其他微量化合物是萜烯类化合物和去甲类异戊二烯类化合物。但是,香气成分的浓度与其实际的香气贡献没有直接的联系,而与其气味

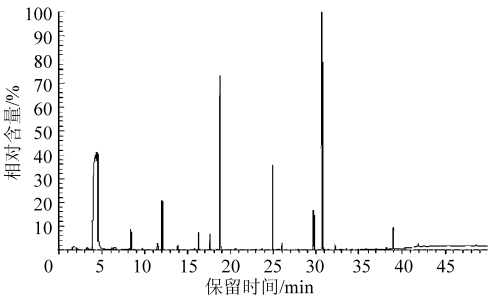


图2 模拟酒溶液中混合标准物质的 GC-MS TIC 图

Fig.2 Analog wine mixed standard solution for GC-MS TIC figure

活性值(质量浓度与阈值的比值,OAV)有关。虽然 OAV 没有考虑香气成分之间的叠加和抑制作用,但它却是目前估计单个香气成分实际气味贡献的客观方法^[13-14]。供试葡萄酒样品香气成分的气味特征描述见表3,64种香气成分中有25种的OAV大于1。

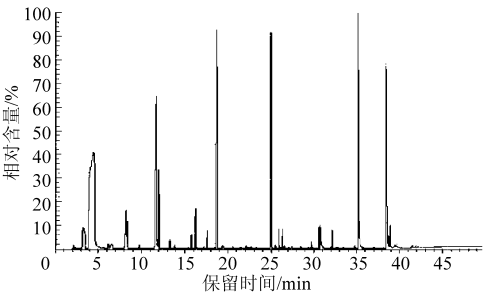


图3 昌黎2008霞多丽干白香气成分 GC-MS TIC 图

Fig.3 Changli 2008 dry white Chardonnay aroma GC-MS TIC figure

表 3 中国 5 个产区霞多丽干白葡萄酒中香气成分
Tab.3 Aroma compounds in Chardonnay dry white wines from 5 districts in China

序号	保留 时间 /min	香气化合物	质量浓度/mg·L ⁻¹					阈值 /mg·L ⁻¹	感官描述
			银川	昌黎	弥勒	沙城	玛纳斯		
1	3.26	乙酸乙酯	14.258 ± 3.645	18.227 ± 2.435	13.266 ± 2.009	19.290 ± 2.547	26.534 ± 1.988	7.500	甜果味
2	5.60	乙酸异丁酯	0.060 ± 0.009				0.124 ± 0.009	1.600	
3	6.19	丁酸乙酯	1.198 ± 0.473	1.427 ± 0.409	1.936 ± 0.312	2.043 ± 0.271	3.165 ± 0.279	0.020	酸水果,草莓,水果香
4	6.65	1-丙醇	7.114 ± 1.005	10.259 ± 0.794	8.910 ± 0.689	17.530 ± 1.918	16.381 ± 1.397	50.000	
5	8.25	异丁醇	33.559 ± 1.106	25.141 ± 3.358	26.931 ± 2.103	47.176 ± 3.578	44.409 ± 2.937	40.000	杂醇
6	8.41	异戊酯	0.289 ± 0.092	1.047 ± 0.101	0.676 ± 0.087	0.143 ± 0.039	0.975 ± 0.087	0.030	
7	9.13	2-戊醇					0.139 ± 0.027	45.000	
8	9.74	丁醇	1.146 ± 0.094	0.451 ± 0.105	2.180 ± 0.140	2.473 ± 0.713	1.543 ± 0.378	150.000	
9	11.71	异戊醇	117.986 ± 5.326	192.347 ± 6.017	130.496 ± 4.382	232.981 ± 5.751	248.757 ± 5.863	30.000	
10	11.99	己酸乙酯	0.789 ± 0.010	0.540 ± 0.008	1.745 ± 0.039	2.036 ± 0.072	1.920 ± 0.052	0.014	青苹果,水果香,草莓,茴香
11	12.68	3-辛酮				0.010 ± 0.002	0.008 ± 0.002	0.250	
12	12.83	3-甲基-3-丁烯-1-醇					0.138 ± 0.026	—	
13	12.96	1-戊醇				0.170 ± 0.010	0.245 ± 0.025	80.000	
14	13.31	乙酸己酯	0.033 ± 0.008	0.028 ± 0.003	0.182 ± 0.014	0.019 ± 0.002	0.057 ± 0.006	1.500	
15	13.85	2-氧-2-甲酸苄基甲酯	0.041 ± 0.013	0.075 ± 0.010	0.055 ± 0.007	0.070 ± 0.006	0.093 ± 0.006	—	
16	15.01	异己醇	0.101 ± 0.007	0.123 ± 0.006	0.097 ± 0.003	0.151 ± 0.004	0.106 ± 0.003	5.000	
17	15.41	3-甲基-1-戊醇	0.198 ± 0.021	0.422 ± 0.015	0.229 ± 0.017	0.323 ± 0.021	0.302 ± 0.018	15.000	
18	15.81	乳酸乙酯	27.291 ± 3.431	5.568 ± 0.982	20.085 ± 1.101	16.495 ± 1.023	46.095 ± 2.006	14.000	乳酸味,覆盆子
19	16.26	1-己醇	5.907 ± 0.216	6.648 ± 0.275	8.251 ± 0.412	14.241 ± 0.309	15.529 ± 0.325	8.000	青草味
20	16.55	(E)-3-己烯-1-醇	0.072 ± 0.016	0.132 ± 0.031			0.275 ± 0.062	0.400	
21	16.95	3-乙氧基-1-丙醇	0.033 ± 0.003	0.034 ± 0.002				0.100	
22	17.20	(Z)-3-己烯-1-醇	0.243 ± 0.021	0.353 ± 0.020	0.390 ± 0.034	0.279 ± 0.017	0.462 ± 0.022	0.400	青草味,药草
23	18.42	2-羟基-3-甲基丁酸乙酯	0.127 ± 0.027	0.185 ± 0.014	0.213 ± 0.013			0.500	
24	18.74	羊脂酸乙酯	1.028 ± 0.029	0.809 ± 0.017	2.005 ± 0.095	2.006 ± 0.078	2.622 ± 0.065	0.005	菠萝,梨,花香
25	19.51	1-庚醇	0.044 ± 0.003	0.043 ± 0.005				2.500	
26	20.57	2-乙基己醇	0.039 ± 0.004	0.075 ± 0.004	0.033 ± 0.002	0.020 ± 0.002	0.033 ± 0.004	5.000	

续表									
序号	保留 时间 /min	香气化合物	质量浓度/mg·L ⁻¹					阈值 /mg·L ⁻¹	感官描述
			银川	昌黎	弥勒	沙城	玛纳斯		
27	21. 17	苯甲醛					1. 339 ±0. 067	2. 100	
28	21. 34	DL-3-羟基丁酸乙酯		0. 087 ±0. 009				0. 020	
29	21. 39	β-紫罗兰酮				0. 005 ±0. 001		0. 000 09	紫罗兰,甜果香
30	21. 48	α-紫罗兰酮				0. 003 ±0. 000		0. 000 09	紫罗兰,甜果香
31	21. 84	壬酸乙酯	0. 001 ±0. 000	0. 001 ±0. 001		0. 001 ±0. 000		1. 300	哈密瓜,草莓
32	22. 10	2-羟基-4-甲基戊酸乙酯			0. 833 ±0. 073	0. 370 ±0. 019		0. 200	甜水果,霉变味
33	22. 29	里哪醇	0. 041 ±0. 003	0. 024 ±0. 002	0. 047 ±0. 004	0. 024 ±0. 007	0. 115 ±0. 009	0. 025	麝香,花香,果香
34	22. 65	1-辛醇	0. 073 ±0. 005	0. 045 ±0. 003	0. 051 ±0. 004	0. 040 ±0. 004	0. 059 ±0. 005	0. 900	
35	22. 88	异戊酯	0. 015 ±0. 004	0. 004 ±0. 001	0. 008 ±0. 002	0. 004 ±0. 002	0. 094 ±0. 008	0. 200	酒精味,粗糙,苦味
36	23. 09	己丁酸	0. 019 ±0. 002	0. 064 ±0. 004	0. 059 ±0. 004			8. 100	
37	23. 25	2,3-丁二醇	1. 095 ±0. 183	0. 462 ±0. 035	0. 958 ±0. 059	0. 441 ±0. 074	3. 265 ±0. 218	120. 000	
38	23. 60	甲癸酸					0. 001 ±0. 001	0. 150	
39	23. 82	4-松油醇			0. 009 ±0. 001			0. 120	
40	24. 29	2(3H)-二氢-呋喃酮			0. 091 ±0. 023			50. 000	
41	24. 94	癸酸乙酯	0. 061 ±0. 002	0. 061 ±0. 002	0. 343 ±0. 004	0. 341 ±0. 005	0. 411 ±0. 003	0. 200	果香,脂肪味
42	25. 47	辛酸异戊酯	0. 159 ±0. 027	0. 122 ±0. 018	0. 149 ±0. 010	0. 226 ±0. 012	0. 258 ±0. 017	0. 125	清淡的果香,奶油和奶酪
43	25. 96	丁二酸二乙酯	8. 871 ±0. 783	5. 640 ±0. 231	5. 195 ±0. 169	8. 493 ±0. 473	9. 969 ±0. 873	200. 000	
44	26. 39	9-癸酸乙酯	0. 011 ±0. 003	0. 017 ±0. 002	0. 018 ±0. 002	0. 002 ±0. 001	0. 015 ±0. 003	0. 100	
45	28. 21	异丁基癸酸				0. 001 ±0. 001		0. 200	
46	28. 52	1-癸醇	0. 047 ±0. 005	0. 017 ±0. 003	0. 080 ±0. 006	0. 038 ±0. 002	0. 069 ±0. 003	0. 400	
47	28. 61	香草醇		0. 012 ±0. 003			0. 034 ±0. 003	0. 040	
48	29. 70	醋酸苯乙酯	0. 143 ±0. 011	0. 510 ±0. 009	0. 697 ±0. 021	0. 027 ±0. 009	0. 098 ±0. 007	0. 250	愉悦的花香
49	29. 85	β-大马酮	0. 009 ±0. 002	0. 001 ±0. 001	0. 004 ±0. 001	0. 002 ±0. 002	0. 002 ±0. 000	0. 000 05	桃罐头,苹果干,干李子
50	30. 59	月桂酸乙酯	0. 001 ±0. 001	0. 005 ±0. 001	0. 056 ±0. 005	0. 107 ±0. 007	0. 088 ±0. 005	1. 500	
51	30. 75	trans-香叶醇					0. 035 ±0. 006	0. 030	柠檬酸,桃,玫瑰
52	30. 83	己酸	1. 164 ±0. 096	2. 601 ±0. 101	6. 074 ±0. 593	0. 835 ±0. 086	1. 385 ±0. 102	0. 420	奶酪,腐臭味
53	31. 05	异戊基癸酸				0. 027 ±0. 002	0. 031 ±0. 002	0. 300	
54	31. 46	苯乙酸乙酯	0. 122 ±0. 042					0. 650	宜人的花香
55	32. 14	苯乙醇	17. 138 ±1. 023	14. 210 ±1. 573	14. 534 ±1. 231	10. 487 ±1. 003	13. 275 ±0. 911	14. 000	花香,香水味
56	33. 44	月桂醇	0. 011 ±0. 002	0. 009 ±0. 002	0. 041 ±0. 003	0. 009 ±0. 001	0. 019 ±0. 004	10. 000	
57	34. 75	trans-橙花叔醇	0. 028 ±0. 001	0. 008 ±0. 002	0. 074 ±0. 004	0. 056 ±0. 004	0. 014 ±0. 002	0. 700	
58	34. 90	豆蔻酸乙酯		0. 001 ±0. 000	0. 001 ±0. 000	0. 006 ±0. 002	0. 002 ±0. 001	2. 000	
59	35. 16	辛酸	6. 650 ±0. 092	7. 564 ±0. 117	19. 219 ±1. 271	5. 234 ±0. 374	9. 003 ±0. 472	0. 500	奶酪,脂肪酸,粗糙,腐臭
60	38. 14	棕榈酸乙酯		0. 001 ±0. 001	0. 001 ±0. 000	0. 001 ±0. 001	0. 001 ±0. 000	1. 500	
61	38. 61	癸酸	0. 304 ±0. 013	0. 182 ±0. 009	4. 501 ±0. 104	0. 491 ±0. 019	1. 279 ±0. 107	1. 000	脂肪酸,不愉快的味道
62	38. 92	2,4-叔丁基-苯酚	0. 073 ±0. 010	0. 0860 ±0. 007	0. 227 ±0. 015	0. 051 ±0. 006	0. 067 ±0. 008	0. 200	石碳酸味
63	39. 50	9-癸烯酸			0. 107 ±0. 008			—	
64	41. 44	月桂酸			0. 073 ±0. 007			1. 500	
总计			247. 591	295. 670	271. 131	384. 776	450. 840		

2.2.1 酯类

酯类是葡萄酒中重要的气味成分,赋予葡萄酒果香和花香。本文鉴定出 3 种酯类:乙酸酯、乙醇酯和其他酯,它们是供试霞多丽葡萄酒的重要呈香成分。26 种酯类化合物中,12 种 OAV 大于 1。玛纳斯、沙城和弥勒葡萄酒含有较高的芳香酯 OAV 值,因此具有较高强度的对应香气强度。Gil 分析了西班牙马德里产区白葡萄酒和桃红葡萄酒中的香气成分,发现辛酸乙酯、己酸乙酯、乙酸异戊酯和异戊醇比其他酯类具有更高的 OAV 值^[15]。本研究中,辛酸乙酯、己酸乙酯、丁酸乙酯和乙酸异戊酯是重要的芳香酯,因为它们较高的 OAV 值,赋予葡萄酒强烈的果香(如香蕉、草莓、菠萝和梨)。乙酸乙酯和辛酸异戊酯也在所有供试样品中存在,但其 OAV 值不高。一些仅在个别样品中存在的重要芳香酯有:乙酸苯乙酯(愉悦的花香)、DL-3-羟基丁酸乙酯(甜瓜香气)、乳酸乙酯(乳酸风味)、2-羟基-4-甲基异戊酸乙酯(甜果味)和辛酸异戊酯(奶油和奶酪芳香)。

2.2.2 高级醇

有研究得出对葡萄酒香气有贡献的高级醇有:丁醇、异丁醇、异戊醇、己醇、戊醇、苯甲醇、苯乙醇和己烯醇^[16-17]。高级醇占供试样品中检测挥发性成分的绝大部分,占总体含量的 70%。然而,在 20 种量化高级醇中,仅有 5 种 OAV 值大于 1,表明高级醇对整体香气质量的贡献并不高。5 种典型高级醇是:异丁醇、异戊醇、己醇、(Z)-3-己烯-1-醇和苯乙醇,且仅异戊醇在所有供试葡萄酒中具有活性。除了苯乙醇具有花香外,其余均对葡萄酒香气具有负面影响。

2.2.3 有机酸

在葡萄酒中已报道的脂肪酸有异丁酸、丁酸、异戊酸、己酸、辛酸、癸酸、9-癸烯酸和月桂酸。本研究检测出样品中 6 种有机酸,根据它们的 OAV 值,己酸、辛酸和癸酸具有活性。它们在低浓度时散发奶酪和奶油的风味,而在高浓度时有腐败和刺激味。虽然 C₆-C₁₀脂肪酸常与葡萄酒的不良风味有联系,但是它们对葡萄酒的香气平衡有重要作用,因为能够抑制对应芳香酯的水解^[18]。Shinohara^[19]研究发现 4~10 mg/L 的 C₆-C₁₀脂肪酸能够给葡萄酒带来适度的和愉悦的香气,而高于 20 mg/L 就会有不良气味。大多数情况下,C₆-C₁₀脂肪酸的平均浓度低于 11 mg/L,对整体香气质量有正面作用。本研究中,银川、昌黎和沙城葡萄酒中的脂肪酸质量浓度在 6.6~10.4 mg/L 之间,对整体香气有正面作用。玛纳斯葡萄酒中脂肪酸含量超过 11 mg/L,弥勒葡萄酒中脂肪酸含量达到 30 mg/L,因此它们对霞多丽

葡萄酒香气的负面影响显而易见。

2.2.4 去甲类异戊二烯化合物

去甲类异戊二烯化合物是源自类胡萝卜素的重要气味成分,该类化合物中 α -紫罗兰酮、 β -紫罗兰酮和 β -大马酮是葡萄酒中常见的^[20]。它们是葡萄酒中的微量化合物,质量浓度低于 10 $\mu\text{g/L}$,但是它们的嗅觉阈值极低,在 0.05~0.09 $\mu\text{g/L}$ 之间,因此去甲类异戊二烯化合物通常在葡萄酒中具有活性。本研究中 β -大马酮出现在所有样品中,而 α -紫罗兰酮和 β -紫罗兰酮仅在沙城葡萄酒中检出。

2.2.5 萜烯类化合物

萜烯类化合物属于植物的二次代谢产物,其合成开始于乙酰-辅酶 A (CoA)。萜烯类化合物在酒精发酵期间不受酵母菌活动的影响^[21]。很多研究报告,萜烯类化合物可以反映葡萄栽培品种的特性。根据葡萄汁中单萜类化合物的含量,粗略的可将葡萄品种分为:芳香型玫瑰香系列品种,游离单萜含量可达到 6 mg/L;非玫瑰香系列芳香型品种,游离单萜含量 1~4 mg/L;中性品种,香气不依赖于单萜类化合物^[22]。葡萄酒中单萜类化合物绝大多数是萜烯醇。霞多丽属于中性品种,本研究中检出 5 种萜烯醇,里哪醇、4-萜品醇、香茅醇、trans-香叶醇和 trans-橙花叔醇。所有样品中里哪醇含量均超过其嗅觉阈值,赋予葡萄酒玫瑰香和果香。trans-香叶醇仅在玛纳斯葡萄酒中有活性。从萜烯醇的 OAV 值可以看出,玛纳斯葡萄酒的玫瑰香、花香和柑橘香气最强,弥勒葡萄酒源于萜烯醇的香气次之。

2.2.6 其他

除了以上几类香气成分之外,本文在弥勒葡萄酒中还检测出一种活性挥发性酚,2,4-季丁基-苯酚,散发石碳酸味。葡萄酒中活性挥发性酚有愈创木酚、甲酚、乙基苯酚、丁子香酚和香草醛^[23],这些化合物主要是来源于橡木陈酿的成分,本研究供试酒样没有进行橡木陈贮,所以没有检测出这类成分。

2.3 典型香气特征的预测模型

感官香气特征来源于对其贡献的香气成分,因此有研究试图建立香气成分与感官特征之间的数学联系。一项有关美国加州霞多丽葡萄酒果香和花香特征的研究认为,香气特征的强弱与乙酸异戊酯、乙酸苯乙酯、里哪醇和两个具有薄荷、焦糖气息的未知化合物相关。Azar 等用挥发性成分建立红葡萄酒香气特征的预测模型,模型确认化学成分与气味特征之间存在复杂的多元关系,但在该研究中没有进行品尝员的专门培训,且感官量化数据仅是香气特征的使用频率^[24]。本文中,品尝员用葡萄酒标准香

气物质进行培训,所用特征词汇来源于标准香气物质。经过对香气量化数据的主成分分析和相关分析筛选得到中国 5 个产区霞多丽葡萄酒的典型香气特征。进行单个典型香气特征矩阵($\mathbf{Y}$)与香气成分矩阵($\mathbf{X}$)之间的回归分析,回归模型表示为

$$y = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + \cdots + b_ix_i$$

进入模型的 x_i 是对香气特征 y 有影响的成分, b_i 体现的是 x_i 贡献的大小和正负,以及与其他进入模型成分的关系, b_0 起校正作用。

本研究采用供试葡萄酒中的香气成分建立典型香气特征强度的预测模型。回归方程的方差分析结果见表 4,除了青苹果模型的回归方差在 0.05 水平上显著,其他模型在 0.01 水平上显著。表 5 提供的是进入每一模型的常数项、香气成分的系数、 t 检验结果以及实测值和预测值之间的相关系数(R^2)。青苹果模型里,仅进入一个化合物,异戊醇,对香气强度作正面贡献, t 检验显示其常数项不显著, R^2 值

小于 0.90。其他 5 个香气特征模型里,各进入 3 个化合物,香气贡献有正有负, t 检验显示它们的常数项和化合物系数极显著, R^2 值在 0.979 ~ 0.999 之间。共有 11 种成分进入了预测模型,异戊醇、2-羟基-4-甲基戊酸乙酯、丁酸乙酯、乙酸苯乙酯、肉豆蔻酸乙酯、乳酸乙酯、 β -大马酮、辛酸乙酯、1-庚醇、乙酸乙酯和异己醇,其中 8 种 OAV 值大于 1,几种成分进入了两个或三个模型,如异戊醇、2-羟基-4-甲基戊酸乙酯和肉豆蔻酸乙酯,这说明在香气成分和气味特征之间存在复杂的相互关系,与 Lee 等研究结果一致。研究结果还显示,进入模型的单个化合物的香气特征或许与模型香气特征不一致,几种化合物共同作用产生一种香气特征。对于某一香气特征,一些香气成分对其强度正贡献,另一些负贡献,它们的相关作用关系体现在各自的回归系数上。此外,一些 OAV 值小于 1 的成分也进入了模型,说明它们也能产生气味。

表 4 典型香气特征回归模型方差分析结果
Tab. 4 Aroma significance detection and predicting effect of regression model

香气术语	误差来源	平方和	自由度	均方差	F	显著性
青苹果	回归分析	585.238	1	585.238	25.062	0.015
	误差	70.054	3	23.352		
	合计	655.292	4			
菠萝	回归分析	2 216.391	3	738.797	1 254 227.000	0.001
	误差	5.890×10^{-4}	1	5.890×10^{-4}		
	合计	2216.392	4			
柠檬	回归分析	69.452	3	23.151	31 290 123.000	0.001
	误差	7.4×10^{-7}	1	7.4×10^{-7}		
	合计	69.452	4			
柑橘	回归分析	388.372	3	129.457	758 355.400	0.001
	误差	1.707×10^{-4}	1	1.707×10^{-4}		
	合计	388.372	4			
紫罗兰	回归分析	997.187	3	332.396	286 879.700	0.001
	误差	1.159×10^{-3}	1	1.159×10^{-3}		
	合计	997.188	4			
石灰水	回归分析	129.029	3	43.010	12 764.570	0.007
	误差	3.369×10^{-3}	1	3.369×10^{-3}		
	合计	129.032	4			

3 结论

(1)采集我国主要葡萄酒产区的霞多丽干白葡萄酒产品,进行香气感官量化分析和香气成分分析。香气特征的感官量化分析得出供试样品的 6 个典型香气特征:柑橘、菠萝、紫罗兰、石灰水、青苹果和

柠檬。

(2)SPME – GC – MS 定量出供试酒样中的64 种香气成分,其中 25 种具有气味活性。高含量化合物中,酯类香气贡献率明显高于高级醇和有机酸,微量成分中萜烯醇和去甲基异戊二烯化合物香气贡献率高。

(3)香气特征与香气成分之间的回归预测研究

表 5 典型香气特征回归模型回归系数及常数项 *t* 检验结果
Tab.5 Regression coefficients and the *t* detection of predicting model

香气术语	化合物	回归系数	<i>t</i>	显著性	实际值和预测值之间的 相关系数(<i>R</i> ²)
青苹果	常量	8.674	1.102	0.351	0.893
	异戊醇	0.205	5.006	0.015	
菠萝	常量	-26.336	-588.514	0.001	0.998
	异戊醇	0.399	1 189.662	0.001	
	2-羟基-4-甲基戊酸乙酯	-3.931	-105.389	0.006	
	丁酸乙酯	-0.859	-34.861	0.018	
柠檬	常量	45.055	26 505.630	2.413 × 10 ⁻⁵	0.999
	乙酸苯乙酯	-11.364	-5 259.440	1.210 × 10 ⁻⁴	
	肉豆蔻酸乙酯	608.546	2 557.290	2.490 × 10 ⁻⁴	
	乳酸乙酯	-0.012	-332.814	0.002	
柑橘	常量	46.245	2 218.384	2.870 × 10 ⁻⁴	0.997
	β-大马酮	-2 353.360	-993.457	0.001	
	肉豆蔻酸乙酯	1 596.792	466.468	0.001	
	辛酸乙酯	-0.358	-36.754	0.017	
紫罗兰	常量	-21.149	-136.677	0.005	0.979
	异戊醇	0.272	471.244	0.001	
	1-庚醇	142.750	84.512	0.008	
	2-羟基-4-甲基戊酸乙酯	-5.334	-52.202 8	0.012	
石灰水	常量	26.149	112.202 2	0.006	0.993
	乙酸乙酯	0.853	130.038	0.005	
	乙酸苯乙酯	-5.443	-42.715	0.015	
	异己醇	22.296	15.306	0.042	

结果显示,二者之间联系紧密,但关系复杂。6 个典型香气特征的回归模型中有 5 个方差分析达到极显著水平,*t* 检验显示它们的常数项和化合物系数极显著,*R*²值在 0.979 ~ 0.999 之间。

参 考 文 献

1 Escudero A, Gogorza B, Melusa M A, et al. Characterization of the aroma of a wine from maccabeo. Key role played by compounds with low odor activity values [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2004, 52(11): 3 516 ~ 3 524.

2 Diaz C, Conde J E, Mendez J J, et al. Volatile compounds of bottled wines with denomination of origin from the Canary Islands (Spain) [J]. Food Chemistry, 2003, 81(3): 447 ~ 452.

3 Perestrelo R, Fernandes A, Albuquerque F, et al. Analytical characterization of the aroma of Tinta Negra Mole red wine: identification of the main odorants compounds [J]. Analytical Chemica Acta, 2006, 563: 154 ~ 164.

4 Falque E, Darriet P, Fernandez E, et al. Volatile profile and differentiation between Albarino wines from different origins [J]. Journal of Food Science and Technology-Mysore, 2008, 43(3): 464 ~ 475.

5 Schlosser J, Reynolds A G, King M, et al. Canadian terroir: sensory characterization of Chardonnay in the Niagara peninsula [J]. Food Research International, 2005, 38(1): 11 ~ 18.

6 Bult J H F, Schifferstein H N J, Roozen J P, et al. Sensory evaluation of character impact components in an apple model mixture [J]. Chemistry Senses, 2002, 27(6): 485 ~ 494.

7 Lee S J, Noble A C. Characterization of odor-active compounds in Californian Chardonnay wines using GC-Olfactometry and GC-Mass spectrometry [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2003, 51(27): 8 036 ~ 8 044.

8 Moio L, Schlich P, Etievant P. Acquisition et analyse d'aromagrammes de vins de Bourgogne issus du cepage Chardonnay [J]. Science Des Aliments, 1994, 14: 601 ~ 608.

9 Lorrain B, Ballester J, Thomas D T, et al. Selection of potential impact odorants and sensory validation of their importance in

- typical Chardonnay wines [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2006, 54(11): 3 973 ~ 3 981.
- 10 Li Hua, Tao Yongsheng, Wang Hua, et al. Impact odorants of Chardonnay dry white wine from Changli County (China) [J]. European Food Research and Technology, 2008, 227(1): 287 ~ 292.
- 11 Tao Yongsheng, Liu Y Q, Li Hua. Sensory characters of cabernet sauvignon dry red wine from Changli County (China) [J]. Food Chemistry, 2009, 114(2): 565 ~ 569.
- 12 Ballester J, Dacremont C, Fur Y L, et al. The role of olfaction in the elaboration and use of the Chardonnay wine concept [J]. Journal of Food Quality and Preference, 2005, 16(4): 351 ~ 359.
- 13 Ferreira V, Ortín N, Escudero A. Chemical characterization of the aroma of grenache rosé wines: aroma extract dilution analysis, quantitative determination, and sensory reconstitution studies [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2002, 50(14): 4 048 ~ 4 054.
- 14 Moyano L, Zea L, Moreno J, et al. Analytical study of aromatic series in sherry wines subjected to biological aging [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2002, 50(25): 7 356 ~ 7 361.
- 15 Gil M, Cabellos J M, Arroyo T, et al. Characterization of the volatile fraction of young wines from the denomination of origin “Vinos de Madrid” (Spain) [J]. Analytical Chemica Acta, 2006, 563: 145 ~ 153.
- 16 Vilanova M, Martínez C. First study of determination of aromatic compounds of red wine from *Vitis vinifera* CV. Castanal grown in Galicia (NW Spain) [J]. European Food Research Technology, 2007, 224(4): 431 ~ 436.
- 17 Câmara J S, Alves M A, Marques J C. Classification of Boal, Malvazia, Sercial and Verdelho wines based on terpenoid patterns [J]. Food Chemistry, 2007, 101(2): 475 ~ 484.
- 18 Edwards C G, Beelman R B, Bartley C E, et al. Production of decanoic acid and other volatile compounds and the growth of yeast and malolactic bacteria during vinification [J]. American Journal of Enology and Viticulture, 1990, 41(1): 48 ~ 56.
- 19 Shinohara T. Gas chromatographic analysis of volatile fatty acids in wines [J]. Agricultural Biology and Chemistry, 1985, 49(7): 2 211 ~ 2 212.
- 20 Boido E, Lloret A, Medina K, et al. Aroma composition of vitis vinifera Cv. Tannat: the typical red wine from Uruguay [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2003, 51(18): 5 408 ~ 5 413.
- 21 Peinado R A, Moreno J, Medina M, et al. Changes in volatile compounds and aromatic series in sherry wine with high gluconic acid levels subjected to aging by submerged for yeast cultures [J]. Biotechnology Letters, 2004, 26(9): 757 ~ 762.
- 22 Mateo J J, Jiménez M. Monoterpenes in grape juice and wines [J]. Journal of Chromatography A, 2000, 881(1 ~ 2): 557 ~ 567.
- 23 Martorell N, Martí M P, Mestres M, et al. Determination of 4-ethylguaiaicol and 4-ethylphenol in red wines using headspace-solid-phase microextraction-gas chromatography [J]. Journal of Chromatography A, 2002, 975(2): 349 ~ 354.
- 24 Aznar M, Lopez R, Cacho J, et al. Prediction of aged red wine aroma properties from aroma chemical composition. Partial least squares regression models [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2003, 51(9): 2 700 ~ 2 707.