

梅尔诺干红葡萄酒香气成分的 GC/MS 分析

王 华¹, 张 莉¹, 李 华¹, 刘拉平²

(1.西北农林科技大学葡萄酒学院, 陕西 杨凌 712100; 2.西北农林科技大学测试中心, 陕西 杨凌 712100)

摘 要: 采用溶液萃取法提取梅尔诺干红中的香气成分, 经气相色谱-质谱联机分析, 分离出 37 个峰, 鉴定出 27 种化合物, 占总峰面积的 97.14%。其中主要为苯乙醇、1-戊醇、丁二酸二乙酯、5-乙基二氢化-2 (3H)-呋喃酮、1H-吲哚-3-乙醇、N-苯基-2-萘胺、4-羟基-苯乙醇、3-甲硫基丙醇、对-羟基肉桂酸乙酯等。

关键词: 干红葡萄酒; 梅尔诺葡萄; 香气成分; 气相色谱-质谱法

中图分类号: TS262.6; O657.63 文献标识码: B 文章编号: 1001-9286 (2005) 05-0101-03

Analysis of Aroma Components of Merlot Claret by GC/MS

WANG Hua¹, ZHANG Li¹, LI Hua¹ and LIU La-ping²

(1. Enology College of Northwest Sci-Tech University of Agriculture and Forestry; 2. Test Center of Northwest Sci-Tech University of Agriculture and Forestry, Yangling, Shanxi 712100, China)

Abstract: Aroma components of Merlot claret, extracted by solvent extraction, were analyzed by GC/MS. 37 peaks were separated and 27 kinds of components were identified, 97.14% of total peak area. The components mainly included phenethyl alcohol, 1-pentanol, diethyl succinate, 5-ethyl dihydride-2 (3H)-furanone, 1H-indole-3-ethanol, N-phenyl-2-naphthylamine, 4-hydroxy-benzeneethanol, 3-methylthio-propanol and ethyl p-hydroxy-cinnamate etc. (Trans. by YUE Yang)

Key words: claret; merlot vine; aroma components; GC/MS

葡萄酒香气成分是构成葡萄酒品质的主要因素, 在葡萄酒风格个性和质量方面起着重要作用。葡萄酒的芳香物质首先来源于葡萄束缚态糖苷化的香味前体物的释放, 其次来源于发酵中形成的酯、醇等^[1-2]。葡萄品种、气候条件、葡萄酒酿造工艺及成熟方式决定了最终葡萄酒中芳香物质的种类及其含量, 其中气候因素通过影响葡萄浆果的品质对葡萄酒的类型和质量起到主导作用^[3-8]。葡萄酒风味的研究与分析化学的发展是同步的。20 世纪初人们主要是对葡萄酒中主要成分, 例如酒精、有机酸及糖进行测定, 随着色谱技术的发展, 特别是 20 世纪 50 年代初气相色谱的发展为分析化学揭开了一页新篇章, 也为葡萄酒呈香物质的分析鉴定提供了强有力的手段。目前对葡萄酒香气的研究主要集中在探讨香味前体物质的产生与释放、特定品种的香气成分构成、香味成分与工艺条件及葡萄酒感官质量的关系、优质葡萄酒的香气种类及含量范围等, 而对气候条件对葡萄酒香味成分的影响研究不多^[9-12]。

2003 年对杨凌产区的葡萄酒生产来说是一个特殊

年份, 葡萄的成熟期与雨季相遇, 阴雨天气多, 病害较为严重, 从而导致葡萄不能正常成熟。本实验对 2003 年杨凌产区酿造的梅尔诺红葡萄酒的香气成分进行了 GC/MS 分析, 以为生产提供科学依据。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

1.1.1 试剂与仪器

二氯甲烷(分析纯), 无水硫酸钠(分析纯)。

Thermo Finnigan TRACE DSQ 气质联用仪, RTX-5MS 15 m×0.25 mm×0.25 μm 色谱柱。

1.1.2 酒样

由 2003 年西北农林科技大学葡萄酒学院葡萄园基地生产的梅尔诺为原料, 按葡萄酒学院“葡萄酒小容器酿造规范”酿制的新鲜干红葡萄酒^[13]。

1.2 实验方法

1.2.1 样品制备

取 100 mL 酒样, 用 80 mL, 50 mL, 30 mL 的二氯甲

收稿日期: 2004-11-22

作者简介: 王华 (1959-) 女, 教授, 主要从事葡萄与葡萄酒的研究。

烷分别萃取 3 次,合并为有机相,无水硫酸钠脱水,减压浓缩至 1 mL,供 GC/MS 分析。

1.2.2 GC/MS 分析

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 升至 240 ℃,保留 15 min,载气为 He,恒流 1 mL/min,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 结果与讨论

图 1 为所得的 GC/MS 总离子图,各组分质谱经计算机谱库(NIST02 版本)检索及资料分析^[4-15],检出的香气成分如表 1 所示。

梅尔诺葡萄酒香气成分的色谱图共鉴定出 27 种物

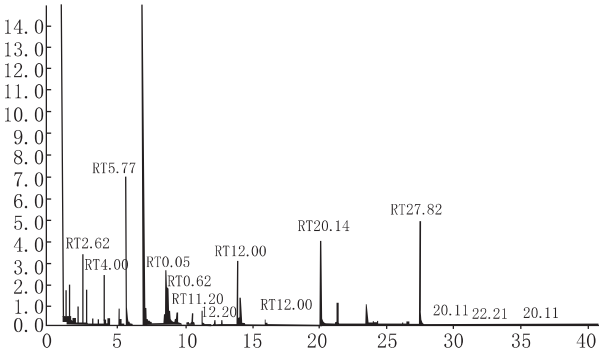


图 1 梅尔诺葡萄酒香气成分 GC/MS 总离子图

质,按峰面积计算其含量占挥发性成分的 97.14 %。其中醇类有 8 种,占总面积的 84.03 %;酯类的种类最多,有 12 种,但只占总面积的 6.77 %;此外还含有少量的醛类

表 1 梅尔诺干红香气成分 GC/MS 分析结果

保留时间 (min)	相似度 (%)	化合物名称	分子式	分子量	相对含量 (%)
1.08	70.1	1-戊醇	C ₅ H ₁₂ O	88	35.2
1.3	77.33	2-甲基-1-丁醇	C ₄ H ₁₀ O ₂	90	0.23
1.46	78.75	丁酸乙酯	C ₆ H ₁₂ O ₂	116	0.14
1.55	49.28	N-硝基-1-丁胺	C ₄ H ₁₀ O ₂ N ₂	118	0.31
1.77	47.99	2-呋喃甲醛	C ₅ H ₄ O ₂	96	0.27
2.13	50.17	正己醇	C ₆ H ₁₄ O	102	0.27
2.23	51.31	乙酸-3-甲基-1-丁酯	C ₇ H ₁₄ O ₂	130	0.18
2.62	—	未检出	—	—	0.15
2.84	78.25	γ-丁酸内酯	C ₄ H ₆ O ₂	86	0.57
3.66	56.96	1,6-双脱氧半乳糖醇	C ₆ H ₁₄ O ₄	150	0.26
4.05	94.64	3-甲硫基-1-丙醇	C ₄ H ₁₀ OS	106	1.14
4.49	80.7	己酸乙酯	C ₈ H ₁₆ O ₂	144	0.33
5.26	—	未检出	—	—	0.38
5.77	76.06	5-乙基二氢化-2(3H)-呋喃酮	C ₆ H ₁₀ O ₂	114	2.67
7.09	89.5	苯乙醇	C ₈ H ₁₀ O	122	42.28
8.65	96.43	丁二酸二乙酯	C ₈ H ₁₄ O ₄	174	3.54
8.98	93.45	辛酸乙酯	C ₁₀ H ₂₀ O ₂	172	0.23
9.44	95.48	丁二酸乙酯	C ₆ H ₁₀ O ₄	146	0.36
10.32	57.00	4-丙烯基苯酚	C ₉ H ₁₀ O	134	0.07
10.6	98.44	(±)-羟基丁二酸二乙酯	C ₈ H ₁₄ O ₅	190	0.31
11.36	46.19	5-羰基四氢呋喃-2-甲酸乙酯	C ₇ H ₁₀ O ₄	158	0.3
11.72	—	未检出	—	—	0.08
12.28	—	未检出	—	—	0.2
12.79	24.53	n-癸酸	C ₁₀ H ₁₉ O ₂	171	0.13
13.01	86.05	2-羟基-3-甲基-丁二酸二乙酯	C ₉ H ₁₆ O ₅	204	0.09
13.33	74.51	癸酸乙酯	C ₁₂ H ₂₄ O ₂	200	0.06
13.99	71.9	4-羟基苯乙醇	C ₈ H ₁₀ O ₂	138	2.05
14.86	—	未检出	—	—	0.11
16.03	—	未检出	—	—	0.2
20.16	77.47	1H-吡啶-3-乙醇	C ₁₀ H ₁₁ NO	161	2.6
21.41	94.94	对-羟基肉桂酸乙酯	C ₁₁ H ₁₂ O ₃	192	0.66
23.59	20.23	7,9-二硝基-1,2,3,4-四氢-苯并[e][1,4]二氮-5-酮	C ₉ H ₈ O ₃ N ₄	252	0.61
24.08	—	未检出	—	—	0.06
24.38	—	未检出	—	—	0.12
25.28	—	未检出	—	—	0.09
26.58	—	未检出	—	—	0.35
27.52	23.42	N-苯基-2-萘	C ₁₆ H ₁₃ N	219	2.28

和酮类等,结果见表 1。

从表 1 中可以看出,2003 年杨凌产区梅尔诺红葡萄酒香气成分含量在前两位的是苯乙醇和 1-戊醇,分别占总面积的 42.28%和 35.2%,其次为丁二酸二乙酯、5-乙基二氢化-2 (3H)-呋喃酮、1H-吡啶-3-乙醇、N-苯基-2-萘胺、4-羟基-苯乙醇、3-甲硫基丙醇、对-羟基肉桂酸乙酯等。但相对含量较低的一些化合物在梅尔诺葡萄酒总体香气构成中也有不可忽视的作用,如辛酸乙酯具有令人愉快的花果香气;呋喃甲醛则具有谷物香气;正己醇具有水果香及芳香等^[6-17]。由于它们的嗅觉阈值一般都较低,因而其香气值(浓度/阈值)很高,加之香味独特,极可能构成该年份梅尔诺干红葡萄酒特征香气组分。然而,特征香气组分的鉴定必须有人体嗅觉感官分析的参与才能够完成。

参考文献:

- [1] 李华.葡萄酒品尝学[M].北京:中国青年出版社,1992.29-56.
- [2] 李记明,宋长冰,贺普超.葡萄与葡萄酒芳香物质研究进展[J].西北农业大学学报,1998,(5):105-108.
- [3] Juan C. Mauricio, Juan Moreno, Luis Zea, and Manuel Medina. The Effects of Grape Must Fermentation Conditions on Volatile Alcohols and Esters Formed by *Saccharomyces Cerevisiae* [J]. J. Sci. Food Agric, 1997, (75):155-160.
- [4] Andrea Antonelli, Lorena Castellari, Carlo Zambone, and Alberta Carnacini. Yeast Influence on Volatile Composition of Wines [J]. J. Agric. Food Chem, 1999, (47):1139-1144.
- [5] 饭野修一,渡边正平,黄平译.葡萄酒中的高级醇苦味[J].酿酒科技,1995,69(3):55-57.

(上接第 100 页)

性氨基酸 ($-\text{OH}-\text{COOH}$, $-\text{NH}_2-\text{COOH}-\text{SO}_3\text{H}$)。牛磺酸是磺化氨基酸 ($\text{NH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{SO}_3\text{H}$),含有磺酸根 ($-\text{SO}_3\text{H}$),与树脂结合最不紧密,当经过交换柱的时候首先被洗脱下来^[5]。对于树脂的目数选择上,由于目数小的树脂颗粒较大,可以吸附牛磺酸的表面积也小,相对来说样品过柱时流速较快,可能导致样品中其他的氨基酸与树脂结合不牢而导致测定值偏高^[6],因此我们选择了回收率比较好的 220 目树脂。本方法相对标准偏差 $\leq 2.4\%$,回收率 $> 95\%$,最小检出限为 $0.023 \mu\text{g/mL}$ 。结果表明,该方法快速、简便而且重现性好,可用于啤酒中添加的牛磺酸测定。

国外曾有报道,维生素配方中的牛磺酸经 100°C 加热 88 h 或高强度的紫外灯照射 7 h 等环境下都不降解。国内张平伟^[7]也曾经报道过,牛磺酸在雪碧汽水和奶粉基质中,在 4 个月的时间也不会降解,而且不受温度、光线的影响,本次实验 3 种不同样品含量的测定结果表明,在 6 个月内(一般啤酒的保质期限),牛磺酸在啤酒基质中不受温度、光线等物理条件以及啤酒基质中所含

- [6] 丁正国.葡萄酒中的酯类成分生成的因素[J].食品工业,1996,(3):39-40.
- [7] Hector Escalona, Lorraine Birkmyre, John R. Piggott and Alistair Paterson. Relationship between Sensory Perception, Volatile and Phenolic Components in Commercial Spanish Red Wine from Different Region [J]. Journal of the Institute of Brewing, 2001, 107(3): 157-166.
- [8] Falque E, Fernandez E, Dubourdieu D. Volatile Components of Loureira, Dona Branca, and Treixadura Wines [J]. Agric. Food Chem., 2002, 50(10):2891-2899.
- [9] 邹建凯.气相色谱/质谱研究中国红葡萄酒香气成分[J].分析化学,2001,10(2):492-493.
- [10] 沈尧坤,冯谦.果酒中芳香成分的分析[J].食品与发酵工业,1990,(4):35-42.
- [11] 王立.色谱分析样品处理[M].北京:化学工业出版社,2001.12-21.
- [12] Susan E. Ebeler. Analytical Chemistry:Unlocking the Secrets of Wine Flavor [J]. Food Review International, 2001, 17(1):45-64.
- [13] 李华.葡萄与葡萄酒研究进展[M].西安:陕西人民出版社,2002.97-99.
- [14] 丛浦珠.质谱学在天然有机化学中的应用[M].北京:科学出版社,1987.595-650.
- [15] 汪正范,杨树民,吴侔天,岳卫华.色谱联用技术[M].北京:化学工业出版社,2001.63-120.
- [16] 刘树文.合成香料技术手册[M].北京:中国轻工业出版社,2000.68-91.
- [17] 文瑞明.香料香精手册[M].长沙:湖南科学技术出版社,2000.369-371.

其他成分^[8]的化学影响,从而保证了牛磺酸作为一种营养添加剂应用到保健啤酒产业当中的可行性。

参考文献:

- [1] Flint AC, Liu X, Kriegstein AR. Nonsynaptic Glycine Receptor Activation during early Neocortical Development[J]. Neuron, 1998, (20):43-53.
- [2] 凌关庭.营养强化剂及其进展(二)[J].粮食与油脂,2000,(2):39-45.
- [3] 郑纲,林少彬.高效液相色谱法测定食品中的牛磺酸[J].卫生研究,1998,(27):266-268.
- [4] 李云兰,丁红,刘玉明,等.柱前衍生化 HPLC 法测定牛磺酸软胶囊中牛磺酸的含量[J].中医药,2001,(23):871-873.
- [5] 陈玉珍,章广远,龚代来,等.食品中牛磺酸测定方法的研究[J].营养学报,1994,(16):406-411.
- [6] 李秀花,邱服斌,肖荣,等.紫外分光光度法测定动物脑组织中牛磺酸含量[J].山西医药杂志,2001,(30):209-210.
- [7] 张平伟,杨祖英.食品中牛磺酸的稳定性研究[J].中国食品卫生杂志,1998,(10):14-15.
- [8] 包启安.啤酒的功能性[J].酿酒科技,2002,(6):29-31.