

主成分分析法研究酚类物质对葡萄酒品质的影响

于 贞,姜爱莉

(烟台大学生物工程系,山东 烟台 264005)

摘 要: 利用主成分分析法研究了葡萄酒中酚类物质对葡萄酒品质的影响。结果表明,儿茶素、没食子酸、绿原酸和芦丁对葡萄酒品质影响最大。儿茶素、没食子酸的影响是正面的,芦丁和绿原酸的影响是负面的。

关键词: 葡萄酒; 主成分分析; 酚类物质; 品质

中图分类号:TS262.6;TS261.4;TS261.7

文献标识码:B

文章编号:1001-9286(2011)06-0107-03

Effects of Phenols on Wine Quality by Principal Components Analysis

YU Zhen and JIANG Aili

(Department of Bioengineering, Yantai University, Yantai, Shandong 264005, China)

Abstract: The effects of phenols on grape wine quality were investigated by principal components analysis. The results suggested that four kinds of phenols had important effects on grape wine quality including catechin (positive effects), gallic acid (positive effects), chlorogenic acid (negative effects), and rutin (negative effects).

Key words: grape wine; principal component analysis; phenols; quality

酚是葡萄酒中最重要的化合物,它影响了酒的颜色,收敛性、苦味、氧化水平及酒的其他特征,成品葡萄酒中的酚类物质主要有两个来源:葡萄原料和贮存的橡木桶,均是由酵母发酵产生的乙醇将葡萄皮和橡木桶中的多酚浸提而来的。关于葡萄酒品质的评判,多半是采用测定酒中总酚含量结合感官品尝的研究方式^[1],而葡萄酒中总酚是决定葡萄酒品质的关键因素,因此其中各单酚的含量变化必然影响了总酚含量,从而影响了葡萄酒的品质。本论文利用 HPLC 法测定葡萄酒中各单酚含量,结合专家的感官品尝结果,尝试利用主成分分析法研究对葡萄酒品质最大的单酚,从而对葡萄酒中酚类物质进行定量控制提供一定的理论基础。

1 材料与方法

1.1 实验材料

蛇龙珠葡萄原酒,产于烟台;橡木桶分别产于法国、美国和中国。

1.2 实验方法

1.2.1 样品的处理

蛇龙珠葡萄原酒分别贮存于不同产地的橡木桶内。

1.2.2 测定方法

贮存期间每个月取样测定葡萄酒中的酚类物质,共 3 个月。其中,中性酚和酸性酚采用高效液相色谱法

测定^[2]。

1.2.3 数据处理

利用 SAS 软件对所测数据进行处理。

2 结果与分析

2.1 葡萄酒中酚类物质含量

用 HPLC 法测定了样品中酚类物质的含量,中性酚含量见表 1,酸性酚含量见表 2。

表 1 葡萄酒中中性酚的含量 (mg/L)

项目	儿茶素	芦 丁	槲皮素
法 3	18.76	1.520	0.385
美 3	20.16	2.620	0.230
中 3	19.12	2.336	0.549
法 2	15.70	1.680	0.402
美 2	22.49	2.272	0.206
中 2	20.48	2.000	0.543
法 1	21.47	1.951	0.447
美 1	24.68	2.255	0.338
中 1	20.42	2.420	0.511
对照	29.68	2.552	0.678

注:法-法国,美-美国,中-中国,1、2、3-表明贮存月份。

2.2 利用 SAS 软件进行主成分分析

令指标:X1= 儿茶素,X7= 咖啡酸,X2= 芦丁,X8= p-香豆酸,X3= 槲皮素,X9= 阿魏酸,X4= 没食子酸,X10= o-香豆酸,X5= 原儿茶,X11= 丁香酸,X6= 绿原酸。

收稿日期:2011-01-04

作者简介:于贞(1973-),女,山东烟台人,讲师,硕士,在核心期刊上发表论文 10 余篇。

表2 葡萄酒中酸性酚的含量

(mg/L)

成分	法3	美3	中3	法2	美2	中2	法1	美1	中1	对照
没食子酸	27.034	24.39	23.31	26.646	22.31	26.228	24.935	22.283	22.550	22.69
原儿茶酸	1.310	1.728	1.501	1.543	1.445	0.260	1.206	0.721	0.167	0.785
绿原酸	3.023	3.379	3.481	5.469	4.491	3.308	2.828	2.780	2.522	2.608
咖啡酸	2.150	2.233	1.582	2.074	2.351	1.871	1.676	1.619	2.147	3.023
<i>p</i> -香豆酸	0.277	0.163	0.252	0.203	0.142	0.204	0.145	0.113	0.203	0.260
阿魏酸	0.256	0.385	0.365	0.288	0.278	0.349	0.309	0.373	0.306	0.000
<i>o</i> -香豆酸	0.051	0.0127	0.0625	0.0164	0.0497	0.0582	0.0736	0.0489	0.0552	0.0481
丁香酸	0.792	0.528	0.584	0.634	0.509	0.701	0.591	0.681	0.619	0.658

表3 数据中心化后的结果

项目	F3	A3	C3	F2	A2	C2	F1	A1	C1	R
X1	-0.671	-0.301	-0.576	-1.482	0.316	-0.216	0.046	0.896	-0.232	2.220
X2	-1.761	1.261	0.481	-1.321	0.305	-0.442	-0.577	0.258	0.712	1.074
X3	-0.291	-1.344	0.810	-0.182	-1.507	0.770	0.122	-0.615	0.554	1.682
X4	1.489	0.081	-0.494	1.282	-1.027	1.060	0.371	-1.041	-0.899	-0.824
X5	0.441	1.200	0.815	0.875	0.697	-1.454	0.263	-0.617	-1.623	-0.501
X6	-0.395	-0.011	0.099	2.244	1.189	-0.087	-0.605	-0.657	-0.935	-0.842
X7	0.179	0.372	-1.142	0.002	0.646	-0.470	-0.923	-1.054	0.172	2.209
X8	1.473	-0.600	1.018	0.127	-0.952	0.145	-0.927	-1.509	0.127	1.164
X9	-0.315	0.856	0.667	-0.027	-0.117	0.522	0.162	0.739	0.135	-2.622
X10	0.306	-1.250	0.825	-1.096	0.292	0.646	1.288	-1.779	0.521	0.225
X11	1.364	-1.103	-0.579	-0.112	-1.280	0.514	-0.514	1.822	-0.252	0.112

注: F代表法国, A代表美国, C代表中国, R代表对照, 1、2、3分别代表用橡木桶浸的时间(以月计)。

将以上11个指标进行数据中心化后的结果见表3。

用SAS软件进行处理,主成分分析采用10个观察值、11个变量,运行结果见表4、表5、表6和表7。

表4 简单统计量

变量	Mean	Std
X1	21.29600000	3.77718355
X2	2.16060000	0.364339036
X3	0.4289000000	0.1478440996
X4	24.23760000	1.87767979
X5	1.06660000	0.551119507
X6	3.38890000	0.927190314
X7	2.07260000	0.429780099
X8	0.19620000	0.0552264027
X9	0.2910000000	0.1111665417
X10	0.0427400000	0.0242793099
X11	0.6457000000	0.1069496766

由累计特征值可知,只要用第一、二两个主分量就能够很好地概括这组数据了,此两个主分量解释了总方差的94.5%,由相应的特征向量表可得前两个主分量与原11个单指标的线性组合:

$$\text{Prin1}=0.928X_1+0.0573X_2+0.0106X_3-0.337X_4-0.0493X_5-0.130X_6+0.0509X_7-0.00168X_8-0.0160X_9+0.000037X_{10}+0.0027X_{11}$$

$$\text{Prin2}=0.324X_1-0.133X_2+0.0332X_3+0.926X_4-0.0403X_5-0.0959X_6+0.0787X_7+0.0151X_8-0.0333X_9+0.00218X_{10}+0.0342X_{11}$$

由上式可知,主成分阶段主要是由X1、X4、X6决定的,即儿茶素、没食子酸、绿原酸决定,其中儿茶素含量的增加对酒的品质的影响是正面的,而没食子酸和绿原酸的影响是负面的,由于在测定结果中没食子酸的含量一直远大于绿原酸的含量,所以没食子酸的影响比绿原酸的大。主成分2主要由X1、X2、X4、X6决定,即儿茶素、芦丁、没食子酸、绿原酸决定,其中儿茶素、没食子酸的影响是正向的,芦丁和绿原酸的影响是负面的。

总之,儿茶素至少适量增加对葡萄酒的品质指标的提高是有益的,而没食子酸应有一个适当的含量范围,过高、过低对葡萄酒的品质均是有害的。

用主成分表示10种干红葡萄酒的11个指标,结果见表8。

专家对10个酒样的感官进行评定,结果见表9。

以10位专家对酒的风格的感官评定结果为因变量,以两个主成分表示自变量,利用SAS软件进行方差分析,结果见表10、表11。

由统计学分析结果可以看出,风格对主成分的回归方程式为:

$$Fg = 8.32 + 0.17\text{Prin1} + 0.34\text{Prin2} - 0.037\text{Prin1}^2 - 0.89\text{Prin1}\text{Prin2} - 0.56\text{Prin2}^2$$

同理,香气和滋味对主成分的回归方程式分别为:

$$\text{fume}=25.64 + 0.055\text{Prin1} + 0.40\text{Prin2} + 0.0034\text{Prin1}^2 - 1.33\text{prin1}\text{Prin2} - 1.00\text{Prin2}^2$$

表 5 协方差矩阵

变量	变量					
	X1	X2	X3	X4	X5	X6
X1	14.26711556	0.77908378	0.17547844	-4.515546956	-0.73199400	-1.94059267
X2	0.77908378	0.13274293	0.00377840	-0.55001284	-0.02650696	-0.12092904
X3	0.17547844	0.00377840	0.02185788	-0.00069571	-0.04325838	-0.05580534
X4	-4.515546956	-0.55001284	-0.00069571	3.52568138	0.21307660	0.56495818
X5	-0.73199400	-0.02650696	-0.04325838	0.21307660	0.30373271	0.28329551
X6	-1.94059267	-0.12092904	-0.05580534	0.56495818	0.28329551	0.85968188
X7	0.83079044	0.04804060	0.01084318	-0.13610540	-0.00584996	-0.00634016
X8	-0.01769578	-0.00424124	0.00507036	0.03580120	-0.00045336	-0.00518387
X9	-0.26650111	-0.00403511	-0.00858444	0.02872800	0.00843889	0.01640378
X10	0.00089273	-0.00109414	0.00174538	0.00331642	-0.00281162	-0.00617191
X11	0.05910756	-0.01659002	0.00320019	0.04443831	-0.02505680	-0.03469026

变量	变量				
	X7	X8	X9	X10	X11
X1	0.83079044	-0.01769578	-0.26650111	0.00089273	0.05910756
X2	0.04804060	-0.00424124	-0.00403511	-0.00109414	-0.01659002
X3	0.01084318	0.00507036	-0.00858444	0.00174538	0.00320019
X4	-0.13610540	0.03580120	0.02872800	0.00331642	0.04443831
X5	-0.00584996	-0.00045336	0.00843889	-0.00281162	-0.02505680
X6	-0.00634016	-0.00518387	0.01640378	-0.00617191	-0.03469026
X7	0.18471093	0.00845420	-0.03987511	-0.00021337	-0.00929980
X8	0.00845420	0.00304996	-0.002999156	0.00052602	0.00080018
X9	-0.03987511	-0.00299156	0.01235800	-0.00056861	-0.00053311
X10	-0.00021337	0.00052602	-0.00056861	0.00058948	-0.00072948
X11	-0.00929980	0.00080018	-0.00053311	-0.00072948	0.01143823

表 6 协差阵的特征值

主成分	特征值	差异	百分比	累计百分比(%)
PRIN1	16.3194	14.3713	0.844561	0.84456
PRIN2	1.9481	1.2571	0.100817	0.94538
PRIN3	0.6910	0.5012	0.035760	0.98114
PRIN4	0.1898	0.0729	0.009820	0.99096
PRIN5	0.1168	0.0803	0.006046	0.99700
PRIN6	0.0365	0.0203	0.001891	0.99889
PRIN7	0.0163	0.0116	0.000841	0.99974
PRIN8	0.0046	0.0041	0.000239	0.99997
PRIN9	0.0005	0.0005	0.000025	1.00000
PRIN10	0.0000	0.0000	0.000000	1.00000
PRIN11	0.0000	0.0000	0.000000	1.00000

Total Variance=19.32295849.

$$ziwei=35.17-0.022Prin1-0.20Prin2-0.24Prin1^2-$$

$$1.82Prin1Prin2-0.93Prin2^2$$

结果表明,酒的风格由两个主成分量共同决定,即由儿茶素、没食子酸、绿原酸和芦丁共同决定,酒的香气和滋味主要由主成分 2 决定,也是由上述 4 种单酚决定的,也就是说,儿茶素、没食子酸、绿原酸和芦丁这 4 种单酚对葡萄酒的口感的影响是最大的。

3 结论

对影响葡萄酒品质的酚类成分进行了主成分分析。结果表明,葡萄酒的风格由两个主成分量共同决定,即由儿

表 7 特征向量

变 量	主成分										
	PRIN1	PRIN2	PRIN3	PRIN4	PRIN5	PRIN6	PRIN7	PRIN8	PRIN9	PRIN10	PRIN11
X1	0.927764	0.323569	0.147009	0.003051	-0.105635	0.036224	-0.007024	-0.011805	0.014618	-0.006711	0.004284
X2	0.057316	-0.132763	-0.020471	0.112748	0.338448	0.883618	-0.023355	0.196609	-0.027896	0.089226	-0.150629
X3	0.010636	0.033258	-0.056293	-0.0105373	0.057769	0.057631	0.894292	0.090710	-0.156252	0.002197	0.381371
X4	-0.337058	0.925758	0.037604	0.027882	-0.014668	0.161107	-0.026709	-0.004292	0.001165	0.003219	-0.016093
X5	-0.049346	-0.040327	0.391117	0.902114	-0.035522	-0.097554	0.109543	0.051692	-0.024824	0.018069	0.052561
X6	-0.130210	-0.095967	0.877197	-0.388710	-0.186602	0.127941	0.023543	0.028579	0.023274	0.008453	-0.009533
X7	0.050899	0.078703	0.216530	-0.083916	0.892568	-0.301451	-0.120679	0.044985	-0.003829	0.014243	0.181477
X8	-0.001685	0.015146	-0.006199	0.003757	0.079238	-0.065993	0.260982	0.211053	0.809404	-0.333442	-0.331825
X9	-0.016056	-0.033323	-0.041889	0.028396	-0.126918	0.186776	-0.290938	0.053795	0.394944	-0.126411	0.827996
X10	0.000037	0.002184	-0.009162	-0.001630	0.007343	-0.021163	0.092040	-0.248250	0.394805	0.879452	0.000000
X11	0.002712	0.034188	-0.046648	-0.051250	-0.124666	-0.179398	-0.102897	0.915632	-0.080203	0.301294	0.010796

(下转第 112 页)

李肇(约公元813年前后在世)撰。此书卷下罗列的一些名酒中有“剑南之烧春”。谢文逸认为:烧春是古代的蒸馏酒,说明了四川在唐代已可能有蒸馏酒出现。按:唐代的烧春,又称烧酒,是经过加热处理的熟醪酒,没有经过加热处理的生醪酒称“生春酒”(《新唐书》卷四二《地理志六》记载成都土贡有“生春酒”,《岭表录异》亦说“也有不烧,为清酒也”)。烧春与生春,都属于同一类型的米酒,只不过存在着是否经过加热加工而已。杨万里《生酒歌》有云:“煮酒不如生酒烈,煮酒只带烟火气,生酒不离泉石味”。宋代的米酒仍然有生、煮之分,亦犹唐酒有生春酒与烧春酒之别也,皆与蒸馏酒无涉。

3.4 《广利方》

唐德宗年间颁行,已佚。宋人唐慎微《证类本草》卷二五引此书记载:“治蛇咬疮,暖酒淋洗疮上,日三易”。李华瑞认为,解蛇毒须用高乙醇度酒,故“暖酒”当为蒸馏酒。按:此说不确。暖酒就是温酒,把酒加热,是古人饮酒常见的一种习惯,可举白居易诗“林间暖酒烧红叶,石上题诗扫绿苔”、“门无宿客共谁言,暖酒挑灯对妻子”、“炉温先暖酒,手冷未梳头”为证,这里的暖酒,是古人饮酒的方式,而非蒸馏工艺。

4 小结

通过以上对后人引以为中国白酒起源先宋说的文献的考辨,不难得出结论:没有一种文献能够明确证明宋以

前中国出现了蒸馏酒。《外台秘要方》、《本草拾遗》两种文献可以证明,唐人知道蒸馏设备和蒸馏方法,虽然只是用于药物提纯、制蒸馏水,但从某种意义上说,为后世蒸馏酒器、蒸馏酒的出现提供了可能。至于唐以后的白酒起源诸说,以及从考古角度考查白酒起源问题,限于篇幅,当另撰文论述。

参考文献:

- [1] 刘慎训.试论我国酒的起源和流行[J].贵州文史丛刊,1993(5):47.
- [2] 魏寿岩.高粱酒[M].台湾商务印书馆,1972:5-7.
- [3] 李衍垣.风流可惜在蛮村—从出土文物看贵州古代的酿酒[J].贵州酿酒,1980(4):22.
- [4] 孟乃昌.中国蒸馏酒年代考[J].中国科技史料,1985(6):36-37.
- [5] 王有鹏.我国蒸馏酒起源于东汉说.深圳市博物馆编:水的外形.火的性格.中国酒文化研究文集[M].广州:广东人民出版社,1987:23.
- [6] 江玉祥.唐代剑南道春酒史实考[J].四川大学,1999(4):78.
- [7] 吴德铎.烧酒问题初探[J].史林,1988(1):143.
- [8] 李肖.蒸馏酒起源于唐代的新论据[J].文献,1999(3):267.
- [9] 赵建华,宋书玉.蒸馏酒的起源[J].酿酒科技,2007(11):74.
- [10] 黄平,张吉焕.凤型白酒生产技术[M].北京:中国轻工业出版社,2003.
- [11] 邢润川.论蒸馏酒源出唐代—关于我国蒸馏酒起源年代的再探讨[J].酿酒科技,1982(2):5.

(上接第109页)

表8 10种干红葡萄酒的指标的主成分

干红葡萄酒	Prin1	Prin2	干红葡萄酒	Prin1	Prin2
F3	-1.183	1.488	C2	-0.523	1.030
A3	-0.303	-0.331	F1	-0.0978	0.404
C3	-0.457	-0.838	A1	1.297	-0.712
F2	-2.162	0.623	C1	0.342	-0.825
A2	0.486	-1.084	R	2.704	0.253

表9 专家的感官评定结果 (分)

项目	干红葡萄酒									
	F3	A3	C3	F2	A2	C2	F1	A1	C1	R
色泽	9	9	9.5	9	9	9	9	9	9	9
透明	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
香气	27	26	24	27	26	24	27	26	23	25
滋味	36	35	34	36	36	34	36	36	34	32
风格	9	8	7	9	8.5	8	9	8.5	7.5	8

茶素、没食子酸、绿原酸和芦丁;对酒的香气和滋味影响最大的主要酚类物质也是儿茶素、没食子酸、绿原酸和芦丁。其中儿茶素、没食子酸的影响是正面的,芦丁和绿原酸的影响是负面的。

参考文献:

- [1] 赵光鳌.葡萄酒酿造学原理及应用[M].北京:中国轻工业出版社,2001:516-519.

表10 葡萄酒风格的方差分析

变异来源	模型	误差	总和
自由度	5	4	9
平方和	2.74747263	1.37752737	4.12500000
均方	0.54949453	0.34438184	
F值	1.60		
P值	0.3357		
R ²	0.666054		
变异系数	7.113219		
均方根	0.586841		
因变量均值	8.250000		

表11 参数估计

变量	自由度	参数估计	标准差	t值	P值
Intercept	1	8.32458	0.40230	20.69	<0.0001
T1	1	0.17298	0.21879	0.79	0.4734
T2	1	0.34134	0.29848	1.14	0.3166
T3	1	-0.03704	0.10834	-0.34	0.7496
T4	1	-0.88986	0.42310	-2.10	0.1033
T5	1	-0.55996	0.45600	-1.23	0.2868

- [2] 于贞,赵光鳌,李记明.用HPLC法测定干红葡萄酒中的酚类物质[J].酿酒,2002,29(2):88-89.