

# GC-MS法研究玫瑰香葡萄酒中的香气成分

赵璐, 赵树欣\*, 王晓丽, 张永刚

(教育部工业微生物重点实验室 天津市工业微生物重点实验室 天津科技大学 生物工程学院, 天津 300457)

**摘要:**以天津茶淀玫瑰香葡萄为原料,用不同的酵母菌来酿造玫瑰香葡萄酒。采用固相微萃取结合气质色谱的方法对葡萄酒中的挥发性香气物质进行检测。共识别出60种化合物,主要香气成分为醇类、酯类、酸类、萜烯类物质。不同酵母发酵葡萄酒中的香气成分种类区别不大,而含量有差别。尤其是2种酵母产生的醇类物质的总量差别较大,而二者的产酯能力几乎相同。

**关键词:**固相微萃取;气质色谱;葡萄酒;香气

中图分类号:TS262.6 文献标识码:A 文章编号:0254-5071(2011)03-0158-03

## Aroma components in Muscat Hamburg wines analyzed by GC-MS

ZHAO Lu, ZHAO Shuxin\*, WANG Xiaoli, ZHANG Yonggang

(Ministry of Education Key Laboratory of Industrial Microbiology, Tianjin 300457, China; Tianjin Key Laboratory of Industrial Microbiology, College of Biotechnology, Tianjin University of Science and Technology, Tianjin 300457, China)

**Abstract:** Using Muscat Hamburg grapes from Chadian, Tianjin as main material, the Muscat wines were brewed with different yeasts. The volatile flavor components from Muscat wines were extracted by solid-phase microextraction, and then analyzed by gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS). Sixty compounds were identified. The results showed that alcohols, esters, acids and terpenes were major volatile flavor components. The diversities of aroma components in the wines made by different yeast strains were similar, but the contents of aroma components in each wine were quite different. The total amounts of alcohols in the wines fermented by two yeasts varied greatly, but the ester production capacity of the two yeasts was almost the same.

**Key words:** solid-phase microextraction; gas chromatography-mass spectrometry; wine; aroma components

葡萄品种是影响葡萄酒香气的重要因素之一,而只有在与之完全适应的生态条件(气候、土壤等条件)和栽培条

收稿日期:2010-11-12

基金项目:天津汉沽区科委科技创新计划项目(HK2009FB015)

作者简介:赵璐(1986-),女,硕士研究生,主要从事现代酿造技术方面的研究工作;赵树欣\*,教授,通讯作者。

中分别添加25ug/L、100ug/L、200ug/L的3种不同浓度甜味剂混合标准,测定每份添加标准后的浓度,根据每次测定的实际值计算其回收率,结果见表4。

表3 市售白酒人工合成甜味剂检测结果

Table 3. Determination of four synthetic sweeteners in commercial liquors

样品	安赛蜜/ ( $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ )	糖精钠/ ( $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ )	甜蜜素/ ( $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ )	阿斯巴甜/ ( $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ )
1#	nd	25.6	nd	nd
2#	nd	nd	8.3	nd
3#	nd	98.9	nd	nd
4#	nd	19.5	6.8	nd
5#	nd	nd	8.4	nd
6#	nd	nd	8.7	nd

注:“nd”表示未检出。

表4 4种人工合成甜味剂回收率测定

Table 4. Recovery rates of four synthetic sweeteners

甜味剂	回收率/%								
	25		100		200				
安赛蜜	92.39	101.25	87.65	95.29	95.54	98.95	102.06	97.81	92.38
	87.65	86.58	95.26	94.92	98.95	96.59	96.29	101.82	97.38
糖精钠	92.25	89.38	95.21	98.36	98.12	102.25	99.28	100.58	96.82
	88.36	92.51	94.58	100.26	99.35	101.35	105.61	97.46	98.59
甜蜜素	86.24	95.68	103.25	98.14	94.25	102.47	102.54	94.78	95.64
	92.85	91.57	88.69	101.25	91.54	90.63	95.24	99.58	101.28
阿斯巴甜	91.41	98.29	94.27	89.54	95.46	99.25	89.98	97.28	101.59
巴甜	88.29	94.75	93.51	92.46	94.89	94.88	101.57	100.56	98.24

另将25ug/L 4种甜味剂混合标准添加到不含上述甜味剂的52%空白酒精中测定6次,其相对标准偏差(RSD)均小于5.3%。

### 3 结论

实验建立了LC/MS/MS同时测定白酒中安赛蜜、糖精钠、甜蜜素、阿斯巴甜4种人工合成甜味剂的快速检测方法,样品前处理简单、快捷,排除了其他方法测定人工合成甜味剂假阳性的可能,通过对白酒样品加标回收实验,证明该方法检测限低、精密度好、准确度高,适合白酒中多种人工合成甜味剂同时进行测定。

### 参考文献:

- [1] 王 俊. 食品发酵与工业[J]. HPLC/MS 测定白酒中的微量甜味剂, 2007, 33(10): 152-153.
- [2] 吕国良. 高效液相色谱法测定白酒中的甜蜜素[J]. 酿酒科技, 2008(3): 95-99.
- [3] 郑玉芝, 程江山, 李 晓, 等. 液相色谱法分析白酒中糖精钠的含量[J]. 中国卫生检验杂志, 2005, 15(3): 301-311.
- [4] 徐春祥, 秦金平. 液相色谱质谱联用直接测定白酒中的甜蜜素[J]. 食品与发酵工业, 2006, 32(2): 106-107.
- [5] SN/T 1948-2007. 进出口食品环己基氨基磺酸钠的检测方法液相色谱-质谱/质谱法[S].
- [6] GB/T5009.97-2003. 食品中环己基氨基磺酸钠的测定[S].
- [7] GB/T5009.28-2003. 食品中糖精钠的测定[S].

件下才能充分在葡萄浆果中表现出其优良特性<sup>[1]</sup>。玫瑰香葡萄 (*Vitis vinifera* L. cv, Muscat Hamburg) 是鲜食和酿酒兼用品种,产地主要集中在渤海湾地区的天津汉沽、河北昌黎、山东大泽山等地,其中以天津汉沽最为著名,体现了典型的地域特征<sup>[2]</sup>。

葡萄浆果的质量是葡萄酒的潜在质量,这一质量的表现,取决于合适的酿造方法和酿酒酵母的种类。葡萄酒中含有多种香气物质,已经报道的有1300多种,主要包括醇类、醛类、酮类、酸类、酯类、萜烯类等<sup>[3]</sup>。这些物质一部分直接来自于葡萄浆果,一部分产生于酿造各阶段<sup>[4]</sup>。高级醇、酯和挥发酸等香气物质主要产生于发酵阶段<sup>[5]</sup>,与酵母菌种密切相关。而形成葡萄酒典型风味的香气物质如萜烯类物质主要来自于葡萄<sup>[6]</sup>,这些物质大部分以无味的、键合糖苷的结合态风味前体形式存在,酵母可以分泌一些糖苷酶使这些成分释放出来,不同的酵母由于酶系的不同,所释放的香气成分的比例也不同<sup>[7]</sup>,再加上酵母自身产生的一些代谢产物的香味,就使葡萄酒具有了独特的香味。研究不同酵母菌种对葡萄酒中挥发性香气成分的影响,对优质葡萄酒质量评价系统建立及酿酒工艺实施具有重要的理论与实践意义。

本研究取天津市茶淀地区的玫瑰香葡萄,用2种不同酵母酿造成葡萄酒,利用气相色谱/质谱/计算机联用技术对玫瑰香葡萄酒中挥发性香气成分进行了分析鉴定,试图就酿酒酵母对玫瑰香葡萄酒香气成分的影响作初步探讨。

## 1 材料和方法

### 1.1 材料及菌种

葡萄:玫瑰香葡萄于2009年10月1日采摘于天津市茶淀地区。经测定含糖量为19.2°Bx,含酸量为4.43g/L。

菌种:2种商业活性干酵母,活性干酵母1和活性干酵母2。

### 1.2 酒样的制备

采取家庭酿酒方法,将采摘的葡萄经过分选后除梗手工破碎,加入H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>,使SO<sub>2</sub>的终浓度达到50mg/L,加入0.2‰的果胶酶,将2种活化好的活性干酵母按照终浓度10<sup>7</sup>cfu/mL的接种量接入。分别编号为1<sup>#</sup>和2<sup>#</sup>,28℃条件下发酵。酒精发酵完成后,将酒脚过滤,接入酒类酒球菌进行苹果酸乳酸发酵,苹果酸乳酸发酵后用0.45μm的膜过滤除菌,装瓶储存待测。

### 1.3 样品制备方法

向15mL的样品瓶中加入5mL的酒样、1gNaCl、内标各10μL和磁力转子后,迅速用样品瓶盖拧紧后置于磁力搅拌加热台上,于40℃恒温下加热搅拌30min后,将已活化或热解析过的萃取头(DVB固相微萃取头Supelco,美国)插入样品瓶的顶空部分,萃取头距离液面1cm。在40℃搅拌加热条件下,吸附30min,然后将萃取头插入气相色谱进样口,进样口温度为250℃,热解析25min。

## 1.4 GC-MS分析条件

实验使用的仪器是美国Varian 4000GC-MS联用仪、毛细管柱为VF-5ms 30m×0.25mm×0.25μm。载气为高纯氮气(纯度99.999%),流速为1mL/min;手动进样,采用分流模式,分流比为20:1,进样口温度为250℃,热解析2min。柱温箱的升温程序为:40℃保持3min,然后以4℃/min的速度升温至150℃,保持1min后以8℃/min升温至250℃,保持6min。

质谱接口温度为280℃,电离方式EI,离子能量70ev,离子阱温度为220℃,全离子-选择离子质量扫描范围为43u~500u。

## 1.5 香气物质定性定量方法

利用质谱全离子扫描模式下的总离子流图谱,依据已有标样的色谱保留时间和质谱信息、NIST05标准谱库、Wiley库或香精香料库比对结果以及参考相关文献相结合的方法,对葡萄酒中香气物质进行定性分析。各组分的相对含量采用面积归一化法确定。

## 2 结果与讨论

从2种玫瑰香葡萄酒中共鉴定出60种香气物质,大概分为醇类、酯类、酸类、萜烯类和少量其他化合物。酯类物质含量最多,占总含量的60%左右;其次是醇类,为总含量的16%~27%;然后为萜烯类物质,为总含量的8%~13%;酸类含量较少,为总量的4%~10%;还有些其他化合物,为总量的0.024%~0.867%。

### 2.1 醇类物质

样品中醇类物质的相对含量见表1。

表1 2种玫瑰香葡萄酒样品中的醇类物质含量  
Table 1. Contents of alcohols in two Muscat wines

化合物名称	相对含量 /%	
	1 <sup>#</sup>	2 <sup>#</sup>
丁二醇	9.755	18.45
1,2-丙二醇	0.165	1.511
2,2-二甲基-1,3-丙二醇	0.190	Tr
3-甲基-2-丁醇	Tr	Tr
2-甲基-1-丁醇	0.009	0.041
3-甲基-1-丁醇	Tr	0.038
2,2-二甲基-1,3-丁二醇	0.335	0.128
3-甲基-2-己醇	0.081	0.057
3-甲基-2-戊醇	Tr	0.016
2-庚醇	Tr	0.021
2-辛醇	0.016	0.016
2-壬醇	Tr	0.004
十二烷基异戊醇	Tr	0.004
3,4-二甲基苯甲醇	0.814	0.697
2-戊醇	Tr	0.025
顺-α,α-5-三甲基-5-乙烯基四氢吡喃-2-甲醇	0.280	0.030
苯乙醇	4.907	4.957
2-十六烷醇	0.145	0.010
2-异丙基-5-甲基-1-庚醇	0.025	0.174
总醇	16.722	26.169

注:“Tr”表示痕量。

从表1可以看出,检测到的醇类物质主要有19种,其中

丁二醇和苯乙醇的含量较高。从醇类物质的种类及含量来看,都是2<sup>#</sup>酵母发酵的酒样中多。除了1,2-丙二醇、2,2-二甲基-1,3-丙二醇、2,2-二甲基-1,3-丁二醇、3-甲基-2-己醇、3,4-二甲基苯甲醇、顺- $\alpha$ , $\alpha$ -5-三甲基-5-乙基四氢化呋喃-2-甲醇、2-十六烷醇这几种物质是1<sup>#</sup>酵母酿造的酒样中含量较高外,其他检测到的醇类物质均为2<sup>#</sup>酵母发酵的酒样中含量高。

## 2.2 酯类物质

样品中酯类物质的相对含量见表2。

表2 2种玫瑰香葡萄酒样品中酯类物质的相对含量及其感官特征  
Table 2. Contents of esters in two Muscat wines and their sensory properties

化合物名称	相对含量 /%		感官特征
	1 <sup>#</sup>	2 <sup>#</sup>	
丙烯酸异戊酯	7.669	6.988	
反式-4-癸烯酸乙酯	0.131	1.942	
棕榈酸乙酯	6.983	7.810	苹果和菠萝似香味
硬脂酸乙酯	0.145	0.132	
月桂酸乙酯	0.194	0.345	甜的琥珀膏香,甜橙和葡萄样底韵,具有优雅的脂脂香和蜜香花香等香气
十九烷酸乙酯	0.122	0.086	
油酸乙酯	Tr	0.021	花香,果香,脂肪气息
乳酸乙酯	0.064	0.375	有水果和奶油香气
己酸乙酯	1.869	1.933	强烈的果香和酒香香气,并有苹果、菠萝、香蕉样的香气。
辛酸乙酯	13.210	15.640	有玫瑰、橙子的花果香,浓度低时有清凉的水果香味
n-己酸香叶酯	1.408	1.750	呈玫瑰、香叶、菠萝和香蕉似香气
丙酸香茅酯	8.209	3.525	具新鲜的果香和玫瑰样香气。
甲酸异丙酯	1.202	0.902	
乙酸异戊酯	1.008	2.223	较强的新鲜果香,稍甜,有类似熟香蕉、生梨和苹果样的气味
乳酸异戊酯	0.095	0.009	
乙酸己酯	0.058	0.013	具令人愉快的水果香气,和梨相似的酸甜味
乙酸癸酯	Tr	Tr	花香,橙子及玫瑰香气
丁酸芳樟酯	2.641	2.112	具有类似香柠檬的香气,稀释后具有类似蜂蜜的香气
丙酸芳樟酯	0.052	0.070	具有类似佛手的甜香气及黑醋栗的甜味,果香和花香香气,香柠檬样和铃兰样香韵
异丁酸芳樟酯	14.400	13.32	清新水果样的薰衣草气味
乙酸松油酯	1.347	1.146	类似香柠檬和黄衣草香气
总酯	60.807	60.342	

由表2可知,共检测出21种物质属于酯类化合物,含量较高的成分主要有丙烯酸异戊酯、棕榈酸乙酯、辛酸乙酯、丙酸香茅酯、异丁酸芳樟酯。从总酯含量来看,2种酵母酿造的葡萄酒几乎没有区别。含量差距较大的是丙酸香茅酯,1<sup>#</sup>酵母发酵的酒样中含量较高,其具有果香和玫瑰样香气,这可能是1<sup>#</sup>酵母发酵的酒样玫瑰香气较突出的原因。2<sup>#</sup>

酵母发酵的葡萄酒中乙酯类物质含量较高。而1<sup>#</sup>酵母发酵的葡萄酒中芳樟酯类物质含量较高。

## 2.3 萜烯类物质

样品中萜烯类物质的相对含量见表3。

表3 2种玫瑰香葡萄酒样品中萜烯类物质的相对含量及其感官特征  
Table 3. Contents of terpenes in two Muscat wines and their sensory properties

化合物名称	相对含量 /%		感官特征
	1 <sup>#</sup>	2 <sup>#</sup>	
$\gamma$ -松油烯	0.516	0.289	具有药草-柑桔样气味
柠檬烯(双戊烯)	0.308	0.202	有类似柠檬的香味
$\alpha$ -蒎烯	0.168	0.044	有松木、针叶及树脂样的气息,香气透发,不留长
法呢醇	2.092	1.485	具有特有的青香韵的铃兰花香气,并有青香和木香香韵
$\alpha$ -松油醇( $\alpha$ -萜品醇)	1.838	2.291	有樟脑气味,辛辣味
橙花醇	4.270	2.205	有温和的甜香气味,联想似轻微的玫瑰花香气
松油烯	1.295	1.348	具有柑橘香味
橙花叔醇	0.064	0.205	弱的甜清柔美的橙花气息,带有像玫瑰、铃兰和苹果花的气息
对薄荷烯	1.304	0.547	
$\beta$ -大马酮	0.478	0.273	玫瑰类香气
香叶基芳樟醇	0.068	0.046	
总萜烯类	12.401	8.935	

注:“Tr”表示痕量。

由表3可知,检测到萜烯类物质主要有11种,含量较高的为法呢醇、柠檬烯、松油烯、橙花醇、 $\alpha$ -松油醇。1<sup>#</sup>酒样中含量最多的是橙花醇,其次是法呢醇。而2<sup>#</sup>酒样中含量最多的是 $\alpha$ -松油醇,其次是橙花醇。从萜烯类物质的总量来看,1<sup>#</sup>酵母发酵的葡萄酒中含量比2<sup>#</sup>酵母发酵的葡萄酒多。除了 $\alpha$ -松油醇、松油烯、橙花叔醇几种物质是2<sup>#</sup>酵母发酵的葡萄酒样中较多外,其他的萜烯类物质都是1<sup>#</sup>酵母发酵的葡萄酒中含量较高。

## 3 结论

通过对各理化指标的检测和香气成分的分析,可以看出不同的酵母对葡萄酒的风味有明显的影。1<sup>#</sup>酵母的产醇能力较差,但产酯能力和2<sup>#</sup>酵母相当,只是所产酯类物质的比例不同,且1<sup>#</sup>葡萄酒样中萜烯类物质的相对含量也较高。2<sup>#</sup>酵母的产醇能力较强,但所产萜烯类物质的含量较少。酯类物质和萜烯类物质大多数都具有果香味和花香味,是葡萄酒品种香气的主要来源。酯类物质一部分来自葡萄浆果,一部分来自酵母本身,而萜烯类物质都来自于葡萄浆果,只是一部分会因为酵母发酵中酶的作用从无味的键合前体中释放出来,使品种香味更加突出。从分析结果看来,1<sup>#</sup>酵母发酵的葡萄酒中酯类物质和萜烯类物质的相对含量都高于2<sup>#</sup>酵母,经感官评定后也证明1<sup>#</sup>酵母发酵的葡萄酒的品种香气较浓。所以1<sup>#</sup>酵母更能突出玫瑰香葡萄酒的品种特性。

## 赤霞珠干红葡萄酒中重金属含量分析

郑晓杰<sup>1</sup>, 牟德华<sup>1\*</sup>, 葛娜<sup>2</sup>, 赵广西<sup>3</sup>

(1. 河北科技大学, 河北 石家庄 050018; 2. 秦皇岛市出入境检验检疫局, 河北 秦皇岛 066004;

3. 秦皇岛市产品质量监督检验所, 河北 秦皇岛 066000)

**摘要:** 研究分析了我国赤霞珠干红葡萄酒中重金属的含量及其受污染情况。使用湿法消解法处理葡萄酒样, 火焰原子吸收法检测了铜、铁、锰、锌, 石墨炉原子吸收法检测铅和镉, 结果表明, 样品预处理方式合理, 检测方法准确可靠。检测结果说明不同企业生产的葡萄酒中重金属的含量存在差异。试验所检测的商品葡萄酒中重金属含量均未超过国家标准。

**关键词:** 葡萄酒; 重金属; 原子吸收

中图分类号: TS262.6

文献标识码: A

文章编号: 0254-5071(2011)03-0161-04

## Content analysis of heavy metals in Cabernet Sauvignon dry red wines

ZHENG Xiaojie<sup>1</sup>, MU Dehua<sup>1\*</sup>, GE Na<sup>2</sup>, ZHAO Guangxi<sup>3</sup>

(1. Hebei University of Science and Technology, Shijiazhuang 050018, China; 2. Qinhuangdao Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau, Qinhuangdao 066004, China; 3. Qinhuangdao Products Quality Supervision and Inspection Institute, Qinhuangdao 066000, China)

**Abstract:** The heavy metal contents and contamination of Cabernet Sauvignon dry red wines in China were analyzed. The wine samples were prepared by wet digesting method. Four metal elements including copper, iron, zinc and manganese were detected by flame atomic absorption spectrometry, while the lead and cadmium were determined by graphite furnace atomic absorption spectrometry. The results showed that the sample pretreatment method was reasonable and the testing methods were precise and reliable. The results also indicated that the heavy metal contents of the wines from different plants were different. The heavy metal contents of the commercial wines in this study were lower than the national standards.

**Key words:** wine; heavy metals; atomic absorption spectrometry

葡萄酒作为一种健康时尚的饮品, 越来越受到人们的喜爱。与此同时, 随着我国对食品安全的不断重视, 葡萄酒的质量安全问题也引起了人们的高度关注。金属元素及其含量大小与人体的免疫、内分泌、生长发育、神经传导等功能密切相关, 食品中重金属含量过高会对人体造成严重危害, 引成人体蛋白质凝固, 影响新陈代谢、生长发育等<sup>[1-2]</sup>。目前我国国家标准中规定葡萄酒中的铅 $\leq 0.2\text{mg/L}$ , 铁 $\leq 8.0\text{mg/L}$ , 铜 $\leq 1.0\text{mg/L}$ ; 而国际葡萄与葡萄酒组织(OIV)对葡萄酒中7种金属的含量都有所限制, 包括铅、铁、铜、镉、锌、砷、钠等。

葡萄酒中重金属的来源有以下几个方面: 葡萄种植园的土壤吸收、农药喷洒、环境污染、酿酒过程中的器具所造成的污染等。目前国内对葡萄及葡萄酒中的重金属含量的系统研究相对较少。本研究选用我国部分产区赤霞珠

干红葡萄酒作为研究对象, 检测分析了其中的铜、铁、锰、锌、铅、镉6种重金属元素的含量。

## 1 材料与方法

## 1.1 试验酒样

研究选用我国不同产区赤霞珠干红葡萄酒作为研究对象, 分为商品酒和原酒2类; 12款商品酒均购自本地超市, 17款原酒均为2009年酿造取源于同一产区区内葡萄酒企业; 12款商品酒涉及7个葡萄酒生产企业, 17款原酒涉及12个葡萄酒生产企业。

## 1.2 主要仪器设备

TAS-990原子吸收分光光度计(北京普析通用仪器有限公司); 铜、铁、锌、锰、铅、镉空心阴极灯; 热解涂层横向加热石墨管; 控温电热板(江苏省金坛市恒丰仪器厂); KJ-B型无油空压机(天津利迈豪工贸有限公司)。

收稿日期: 2010-11-22

基金项目: 河北省科技支撑计划项目(09221003D)

作者简介: 郑晓杰(1985-), 女, 在读硕士研究生, 主要从事食品安全方面的研究工作; 牟德华\*, 教授, 通讯作者。

## 参考文献:

- [1] 王玉峰, 牟京霞, 孙传艳, 等. 赤霞珠和玫瑰香干红葡萄酒挥发性物质差异性研究[J]. 中国酿造, 2009(12): 124-127.
- [2] 张福庆, 李巍, 田卫东, 等. 玫瑰香葡萄品种特性与汉沽产地分析[J]. 中外葡萄与葡萄酒, 2007(5): 539-42.
- [3] EBELER ES. Analytical chemistry: unlocking the secrets of wine flavor [J]. Food Rev Int, 2001, 17(1): 45-64.

- [4] RAPP A. Volatile flavour of wine: correlation between instrumental analysis and sensory perception[J]. Nahrung/food, 1998, 42(6): 351-363.
- [5] 刘彦妮, 王璞, 吴玉文, 等. 3种酵母对贵人香干白葡萄酒香气的影响[J]. 中外葡萄与葡萄酒, 2009(5): 28-34.
- [6] 王方, 王树生. 葡萄酒中的香味物质的来源[J]. 中外葡萄与葡萄酒, 2005(5): 50-51.
- [7] 李景明, 于静, 吴继红, 等. 不同酵母发酵的赤霞珠干红葡萄酒香气成分研究[J]. 食品科学, 2009, 30(2): 185-189.