

霞多丽干白葡萄酒香气成分定量 结构-色谱保留相关性研究

堵锡华, 陈艳, 高淑云

(徐州工程学院化学化工学院, 江苏 徐州 221008)

摘要: 研究贺兰山东麓地区霞多丽干白葡萄酒香气成分的保留性质, 在拓扑理论基础上, 利用分子图论学技术获得了修正的连接性指数 mX , 并利用程序计算了电拓扑状态指数, 基于多元回归方法获得了对霞多丽干白葡萄酒香气成分的保留时间(t_R)进行预测的定量结构-保留相关模型, 回归方程的相关系数为0.974。结果表明, 所建定量结构-保留关系(QSRR)模型具有良好的稳定性和预测能力。

关键词: 干白葡萄酒; 香气成分; 定量结构-保留相关; 连接性指数; 霞多丽; 保留时间

中图分类号: TS262.6; TS261.4; TP27

文献标识码: A 文章编号: 1001-9286(2009)12-0027-03

Research on the QSRR of Flavoring Compounds of Chardonnay Dry White Grape Wine

DU Xi-hua, CHEN Yan and GAO Shu-yun

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Xuzhou Engineering College, Xuzhou, Jiangsu 221008, China)

Abstract: The retention properties of the flavoring compounds of *Chardonnay* dry white grape wine (*Chardonnay* produced in Helan Mountain) were studied. Based on the molecular topological theory, we calculated atomic characteristic value by the technique of molecule graphics to acquire amended connectivity index mX , and then we calculated electrotopological state index by the sequence. Quantitative structure-retention relationships (QSRR) model for predicting retention time (t_R) of the flavoring compounds of dry white grape wine was finally obtained based on multiple regression, the regression equations were proposed and the correlation coefficient was 0.974. The results showed that QSRR model had good stability and predictability.

Key words: dry white grape wine; flavoring compounds; quantitative structure-retention relationship (QSRR); connectivity index; *Chardonnay*; retention time

葡萄酒以其诱人的色泽、醇和的香气、丰富的营养深得大家的喜爱, 随着人们对葡萄酒品质的要求越来越高, 葡萄酒的香气特征也越来越受重视^[1]。葡萄酒的芳香物质由几百种挥发性化合物组成, 主要有酯类、醇类、萜烯醇类、芳香酮类等化合物, 它们是评判葡萄酒品质的一个重要的感官指标, 是构成葡萄酒品质的主要因素, 不同的葡萄酒产品都有其独特的香气成分特点, 它与品种、产地的生态条件密切相关。我国王朝干白是干白葡萄酒中的名牌产品, 具有明显的特色和典型性, 以霞多丽为主要原料, 霞多丽原产法国, 是酿造白葡萄酒及香槟酒的优良品种, 我国部分地区以它作为原料酿造高档干白葡萄酒^[2]。近年来, 随着色谱技术的发展, 气相色谱法在葡萄酒芳香物质的分离测定上发挥了越来越重要的作用^[3], 它为葡萄酒芳香物质的分析鉴定提供了强有力的手段。但目前

对葡萄酒香气的研究主要集中在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方面^[4-7], 对葡萄酒香气成分性质的 QSRR 研究未见有报道。为此, 在前面^[8]工作基础上, 利用建构一种新的连接性指数 mX 对贺兰山东麓地区霞多丽干白葡萄酒香气成分的保留时间(t_R)进行线性回归分析, 发现指数与其有显著相关性, 本研究对了解葡萄酒香气成分的性质、提高葡萄酒产品质量和风格特色有重要的现实意义。

1 连接性指数的建构

葡萄酒香气成分的性质与其分子结构特征及组合方式有关。李华等^[9]对贺兰山东麓地区霞多丽干白葡萄酒进行了检测, 共检测出香气成分 33 种, 其中一种是未知

基金项目: 江苏省高校自然科学基金项目(09KJD150012); 江苏省青蓝工程科研基金项目(QL20072); 徐州市科技计划研究项目(XM08C015); 徐州工程学院重点科研基金项目(XKY2007105)。

收稿日期: 2009-10-14

作者简介: 堵锡华(1963-), 男, 江苏宜兴人, 教授, 主要从事药物、食品构效关系研究。

物,另有两种分子结构重复,为了进行定量结构-保留相关性研究,这里将这3个分子剔除,对剩余的30种香气成分分子的色谱保留值进行考察,定义碳原子的结构特征值 δ_C :

$$\delta_C = 4 - h_i \quad (1)$$

式中: h_i 为与*i*原子直接连接的氢原子数。

由于杂原子电性特征与碳原子有所区别,为此把杂原子的特征值修正为:

$$\delta_i = (m_i + n_i - 2)^{2(n_i - 2 + h_i)} \quad (2)$$

式(2)中 n_i 为*i*原子的电子层数, m_i 为*i*原子的最外层电子数。

以邻接矩阵为基础,由 δ_i (或 δ_C)建构修正的连接性指数 mX :

$${}^mX = \sum (\delta_i \cdot \delta_j \cdot \delta_k \cdot \dots)^{0.5} \quad (3)$$

其中,0阶指数 0X ,1阶指数 1X 的计算公式为:

$${}^0X = \sum (\delta_i)^{0.5} \quad (4)$$

$${}^1X = \sum (\delta_i \cdot \delta_j)^{0.5} \quad (5)$$

根据式(5)计算30个霞多丽干白葡萄酒香气成分的数字值 1X 并列列表1中。

2 电拓扑状态指数的计算

电拓扑状态(E-State)指数是分子连接性理论创始人

Kier和Hall提出的基于原子水平的二维分子描述子^[10],它既能反映各原子的价态和在分子中的拓扑环境,又能反映原子之间的电性相互作用。应用ChemDraw Ultra 9.0软件构建文献^[9]中的30个霞多丽干白葡萄酒香气成分的分子结构,在MATLAB系统环境下,使用文献^[11]程序软件计算得到电性拓扑状态指数^[12],经优化筛选,选取其中的 I_1 、 I_2 、 I_7 、 I_8 和 I_9 作为变量,指数值也列表1。

3 霞多丽干白葡萄酒香气成分定量结构-色谱保留相关性

保留值对比定性法是色谱法最主要的定性方法,也是食品香气成分分析中最常用的方法,但由于香气物质种类繁多^[13],检测比较繁琐,故利用数理统计方法进行分析处理成为一种简便有效的手段^[14]。将修正的连接性指数的 1X 、电拓扑状态指数中的5种作为变量,将其输入SPSS统计系统,与文献^[9]中30种香气成分的保留时间(t_R)进行最佳量子集回归分析,结果见表2。

表2中 r 为相关系数, r^2 为判定系数, r_{adj}^2 为调整判定系数, S 为标准误差, F 为Fischer检验值。从表2可知,无论是建构的连接性指数还是电拓扑状态指数,采用单一的指数与保留值相关,相关性不是很好,但两者结合后,相关性明显增强。随着模型中变量数逐渐增大到6

表1 指数与霞多丽干白葡萄酒香气成分保留时间的相关性

编号	化合物	1X	I_1	I_2	I_7	I_8	I_9	t_R
1	乙酸乙酯	8.828	3.172	0.481	0	-0.211	0	2.142
2	1,2-二乙氧基乙烷	10.485	3.956	3.023	0	0	0	2.718
3	丙醇	11.899	1.931	1.194	0	0	0	4.530
4	2-甲基丙醇	14.400	3.945	0.306	0	0	0	5.422
5	3-甲基乙酸丁酯	15.328	5.632	1.520	0	-0.185	0	6.147
6	丁醇	13.899	2.052	2.382	0	0	0	6.563
7	3-甲基丁醇	16.400	4.187	1.262	0	0	0	8.308
8	己酸乙酯	17.071	3.947	4.334	0	-0.059	0	8.881
9	乙酸己酯	16.828	3.603	5.230	0	-0.170	0	10.036
10	3-羟基-2-丁酮	19.588	2.799	0	0	-0.185	0	10.526
11	2-羟基丙酸乙酯	22.417	3.068	0.323	0	-0.562	0	12.190
12	1-己醇	17.899	2.164	5.043	0	0	0	12.371
13	3-乙氧基丙醇	16.728	1.942	2.431	0	0	0	13.106
14	辛酸乙酯	21.071	4.028	7.023	0	-0.047	0	14.800
15	乙酸	16.000	1.083	0	0	-0.833	0	15.620
16	3-羟基丁酸乙酯	24.231	3.289	0.472	0	-0.340	0	17.423
17	2,3-丁二醇	27.249	3.093	0	0	0	0	18.158
18	丙酸	18.243	1.600	0.222	0	-0.745	0	18.295
19	2-甲基丙酸	20.928	3.282	0	0	-0.741	0	19.104
20	二氢化-2(3H)呋喃酮	12.243	0	2.178	0	-0.046	0	20.755
21	(±)丁二酸二乙酯	21.314	3.449	0.905	0	-0.712	0	21.953
22	四氢化2-甲基噻吩	30.205	2.303	4.303	0	0	0	25.492
23	乙酸苯乙酯	31.171	1.422	1.264	9.953	-0.217	1.193	25.683
24	己酸	24.243	2.057	3.277	0	-0.682	0	26.644
25	苯乙醇	32.242	0	1.005	9.948	0	1.195	28.234
26	羟基-丁二酸二乙酯	32.791	3.268	0.055	0	-1.404	0	31.431
27	辛酸	28.243	2.150	5.885	0	-0.670	0	31.927
28	癸酸	32.243	2.199	8.643	0	-0.663	0	36.689
29	2,3-二氢苯并呋喃	28.171	0	1.940	8.183	0	2.412	39.339
30	5-环己基甲基-2-吡咯烷酮	45.736	0	10.113	0	0.265	0	43.621

表2 t_r 与指数的最佳变量子集回归结果

序号	变量	r	r^2	r^2_{adj}	S	F
1	I_1	0.605	0.367	0.344	9.090	16.201
2	I_1, I_2	0.686	0.470	0.431	8.465	11.985
3	I_1, I_2, I_7	0.710	0.504	0.447	8.349	8.798
4	I_1, I_2, I_7, I_8	0.851	0.724	0.680	6.351	16.387
5	I_1, I_2, I_7, I_8, I_9	0.867	0.752	0.701	6.140	14.585
6	1L	0.885	0.783	0.775	5.318	101.156
7	${}^1L, {}^0L$	0.891	0.793	0.778	5.288	51.81
8	$I_1, I_2, I_7, I_8, I_9, {}^1L$	0.974	0.949	0.936	2.848	71.229
9	$I_1, I_2, I_7, I_8, I_9, {}^1L, {}^0L$	0.974	0.949	0.933	2.904	58.750

个, r^2_{adj} 值逐渐增大到 0.936, 但再增加变量 r^2_{adj} 值则开始下降, 说明六元模型具有最好的稳定性及预测能力, 得到的线性回归方程为:

$$t_R = 0.848 {}^1L - 2.271 I_1 + 0.771 I_2 - 1.251 I_7 - 8.295 I_8 + 9.711 I_9 + 0.767 \quad (6)$$

$$n=30, r=0.974, r^2_{adj}=0.936, S=2.848, F=71.229。$$

根据式(6)估算霞多丽干白葡萄酒香气分子的保留时间, 估算值(Cal.)与实验值(Exp.)基本吻合, 它们的关系见图 1。

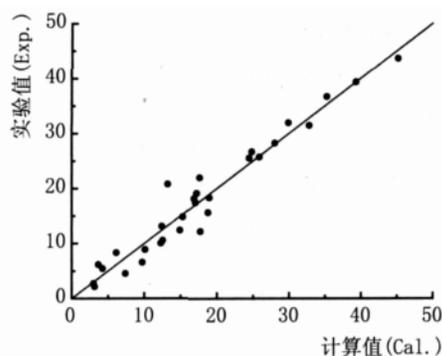


图1 30种香气成分保留时间的实验值与计算值关系图

4 模型预测功能的确定

稳定性是模型具有良好预测能力的前提, Jackknife法常用于回归方程稳健性检验, 通过检验得到的 30 个方程的相关系数在 0.969~0.986 之间波动, 检验得到的相关系数基本成正态分布(见图 2), 平均值 $r=0.974$, 与式(6)的相关系数完全吻合, 其中去掉二氢化-2(3H)咪喃酮分子时, 相关系数达到最大 0.986, 这主要是含硫化物、胺类、咪喃酮等的标准品很难获得, 由于无法做到实验条件与要求完全一致, 通过比较定性时误差就会较大, 所以该分子存在会使相关系数降低。通过检验证明模型总体稳健性较好, 其相关系数的检验见表 3, 相关系数直方图见图 2。

5 讨论

影响葡萄酒香味物质的因素很多, 葡萄的品种、气候条件、酿造工艺等均会影响其品质, 贺兰山东麓地区霞多

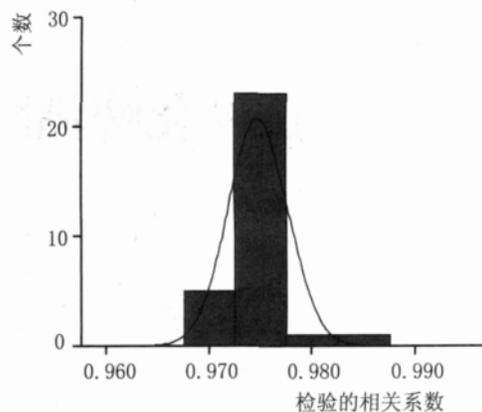


图2 Jackknifed 相关系数直方图

表3 Jackknifed 相关系数的检验

剔除分子	相关系数	剔除分子	相关系数	剔除分子	相关系数	剔除分子	相关系数
1	0.972	9	0.975	17	0.974	25	0.973
2	0.972	10	0.974	18	0.974	26	0.973
3	0.974	11	0.979	19	0.975	27	0.973
4	0.973	12	0.975	20	0.986	28	0.972
5	0.974	13	0.974	21	0.977	29	0.970
6	0.975	14	0.974	22	0.974	30	0.969
7	0.974	15	0.976	23	0.974		
8	0.974	16	0.974	24	0.974		

丽干白葡萄酒生产使用优质霞多丽作为原料, 使得该葡萄酒具有澄清透明、愉悦的果香、酒体丰满圆润的优良品质和独特的风格, 其中的香气成分起了决定性作用, 而且其种类较多, 相对于一般的干白葡萄酒, 对香气贡献比较大的是具有典型香味的酯类和醇类。从考察贺兰山东麓地区霞多丽干白葡萄酒香气成分的色谱保留值与结构的关系可以看出, 随着碳原子数增加, 分子逐渐增大, 相应的保留时间也延长, 本文经修正后的连接性指数也是随着分子的增大而逐渐增大。另外, 电状态拓扑指数则能反映原子在分子中的拓扑环境及其与所有其他原子的电性作用, 它基于原子固有状态以及其他原子对它的影响^[15]。因此, 修正的连接性指数与电拓扑状态指数两者结合, 能准确地反映芳香化合物的性质特征, 建立的预测模型能达到 0.97 以上的显著性相关, 故本法通过研究葡萄酒中的芳香物质, 对葡萄酒质量评价系统建立以及提高葡萄酒品质具有重要意义。

参考文献:

- [1] 马宗魁. 葡萄酒香气分析[J]. 酿酒, 2009, 36(2): 76-77.
- [2] 陈新军, 刘树文, 张予林. 新天霞多丽干白葡萄酒香气成分的 GC/MS 分析[J]. 中外葡萄与葡萄酒, 2007, (4): 11-14.
- [3] 张予林, 魏冬梅, 袁春龙, 等. 色谱分析在葡萄酒分析中的应用[J]. 中外葡萄与葡萄酒, 2003, (2): 52-54.
- [4] 王华, 张莉, 李华, 等. 梅尔诺干红葡萄酒香气成分的 GC/MS 分析[J]. 酿酒科技, 2005, (5): 101-103.
- [5] Olsson J, Borjesson T, Lundstedt T, et al. Volatiles for mycological quality grading of barley grains: determinations using

(下转第 34 页)

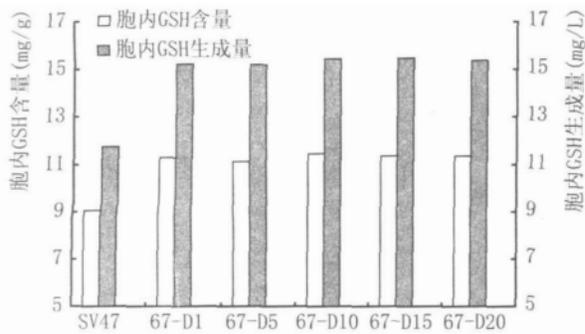


图6 突变株 SC67 与菌株 SV47 GSH 生成量比较

谷胱甘肽的胞内生成量和胞内含量分别为 11.784 mg/L 和 9.102 mg/g, 分别比原株 S5 提高 48 % 和 27 %。对 SV47 进行硫酸二乙酯(DES)诱变得得到突变株 SC67, 该突变株的 GSH 生成量和胞内含量分别为 15.238 mg/L 和 11.292 mg/g, 比 SV47 分别提高 29.3 % 和 25.4 %, 与原株 S5 相比, 谷胱甘肽胞内生成量和胞内含量分别提高 91.4 % 和 57.8 %。

3.2 将原株 S5 与突变株 SV47、SC67 同时进行啤酒发酵实验, 测定成品啤酒中胞外 GSH 含量及啤酒的 TBA 值、DPPH 自由基清除率和 RSV 值, 结果胞外谷胱甘肽含量分别为 1.35 mg/L、3.04 mg/L、6.43 mg/L, 且抗氧化能力依次增强, 其中 SV47 与原株 S5 相比, DPPH 自由基清除率提高 6.1 %, TBA 值降低 2.5 %, RSV 值提高 28.4 %; SC67 与原株 S5 相比, DPPH 自由基清除率提高 13.2 %; TBA 值下降 7.1 %; RSV 值提高 49.2 %。

3.3 实验结果表明, 胞内 GSH 生成量提高可提高 GSH 的胞外分泌量, 啤酒的抗氧化性能可随着啤酒酵母胞外 GSH 分泌含量的提高而得到改善。

参考文献:

- [1] Bart V, Filip D, Luk D, et al. Aging characteristics of different beer types[J]. Food Chemistry, 2007, 103:404-412.
- [2] Drakulic T, Temple MD, Guido R, et al. Involvement of oxid-

ative stress response genes in redox homeostasis, the level of reactive oxygen species, and ageing in *Saccharomyces cerevisiae* [J]. FEMS Yeast Res, 2005, 5:1215-1228.

- [3] Pocs I, Prade AR, Penninckx JM. Glutathione, altruistic metabolite in fungi[J]. Adv Microb Physiol, 2004, 49:71-76.
- [4] Gabriel G, Perrone, Chris M. Grant, Ian W. Dawes. Genetic and environmental factors influencing glutathione homeostasis in *Saccharomyces cerevisiae*[J]. Molecular Biology of the Cell, 2005, 16:218-230.
- [5] Gijs L, Perpetr P, Timmermans A, et al. Assessment of added glutathione in yeast propagations, wort fermentations, and beer storage[J]. Am Soc Brew Chem, 2004, 62(3):97-102.
- [6] 李崎, 潘学启, 顾国贤. 选育抗老化啤酒酵母提高啤酒风味稳定性的研究[J]. 生物工程学报, 2004, 20(6):912-991.
- [7] 蒋凯, 李崎, 顾国贤. 构建高产谷胱甘肽啤酒酵母基因工程菌提高啤酒抗氧化能力的研究[J]. 生物工程学报, 2007, 23(6):1071-1076.
- [8] 夏奕明. 总谷胱甘肽的测定方法[J]. 营养学报, 1990, 12(1):18-22.
- [9] 王丹红. TBA 值在啤酒风味稳定性预测中的应用[J]. 中国啤酒, 2002, (9):44-46.
- [10] 严敏, 李崎, 顾国贤. 利用 DPPH 自由基清除率评价啤酒内源性抗氧化能力[J]. 食品工业科技, 2005, 26(8):82-83.
- [11] 李红, 宋常欣, 吴永阳, 等. 啤酒抗氧化指标与风味保鲜期的相关性研究[J]. 酿酒科技, 2005, (1):57-58.
- [12] 杜连祥, 路福平. 微生物学实验技术[M]. 北京:中国轻工业出版社, 2005:173.
- [13] 沈世超. 铜盐抗性酿酒酵母提高啤酒风味稳定性的研究[D]. 天津:天津科技大学, 2009.
- [14] Esterbauer H, Schaur RJ, Zollner H. Chemistry and biochemistry of 4-hydroxynonenal, malonaldehyde and related aldehydes[J]. Free Radic Biol Med, 1991, 11(1):81-128.
- [15] Barbey R, Baudouin C P, Rouillon A, et al. Inducible dissociation of SCF^{Met30} ubiquitin ligase mediates a rapid transcriptional response to cadmium[J]. Embo J, 2005, 24:521-532.

(上接第 29 页)

- gas chromatography-mass spectrometry and electronic nose[J]. International Journal of Food Microbiology, 2000, 59:167-178.
- [6] Santos J P, Lozano J, Alexandre M. Discrimination of different aromatic compounds in water, ethanol and wine with a thin film sensor array[J]. Sensors and Actuators B, 2004, 103:98-103.
- [7] 曹建宏, 张振文, 张莉, 等. 霞多丽营养系干白葡萄酒香气成分的分析[J]. 西北农林科技大学学报(自然科学版), 2007, 35(2):187-192.
- [8] 堵锡华. 多氯联苯热力学性质的构效关系[J]. 化工学报, 2007, 5(10):2432-2436.
- [9] 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):72-75.
- [10] Kier L B, Hall L H. Molecular structure description: The electrotopological state[M]. New York: Academic Press, 1999.

67-75.

- [11] 胡黔楠, 梁逸曾, 王亚丽, 等. 直观队列命名法的基本原理及其在矩阵与拓扑指数计算中的应用[J]. 计算机与应用化学, 2003, 20(4):386-390.
- [12] 张婷, 梁逸曾, 赵晨曦, 等. 基于分子结构预测气相色谱程序升温保留指数[J]. 分析化学, 2006, 34(11):1607-1610.
- [13] 胡博然, 徐文彪, 杨新元, 等. 霞多丽干白葡萄酒品种香和发酵香成分变化的比较研究[J]. 农业工程学报, 2005, 21(12):191-194.
- [14] 汪地强, 严腊梅. 白酒分析检测发展[J]. 酿酒, 2007, 34(2):28-32.
- [15] 王宇, 刘树深, 赵劲松, 等. 电拓扑状态预测有机磷酸酯类化合物的气相色谱保留指数[J]. 化学学报, 2006, 64(10):1043-1050.