

葡萄酒化学的研究进展

张桐生¹, 蒲凌龙²

(1. 甘肃省皇台酒业有限公司, 甘肃 武威 733000 2. 北京马兰快餐连锁有限公司, 北京 100000)

摘要: 对葡萄酒的酿造机制、风味物质、葡萄酒香气、分析技术及目前研究的主要内容作了简要概述, 提出了今后葡萄酒的研究趋势。

关键词: 葡萄酒化学; 风味物质; 香气; 分析技术

中图分类号: TS262.6; TS261.4

文献标识码: A

文章编号: 1001-9286(2003)06-0072-03

Research Development of Wine Chemistry

ZHANG Tong-sheng¹ and PU Ling-long²

(1. Huangtai Liquor Co., Ltd. Wuwei, Gansu 733000 2. Beijing Malan Snack Chain Co., Ltd. Beijing 100000, China)

Abstract: Principles of wine brewing compounds contributing to wine flavor, wine aroma, analytical techniques and current trends in wine research were summarized in this paper. Research direction in future was advanced.

Key words: wine chemistry; wine flavor; aroma; analytical technique

葡萄酒是由新鲜葡萄或葡萄汁经发酵而获得的饮料产品^[1]。早在几千年前, 人们就开始生产和享用葡萄酒, 最早对葡萄酒的文字记载见于汉摩拉比和圣经, 文中用图片的形式清楚地描绘了葡萄酒的酿造过程。虽然在基督出现前葡萄酒的生产就已经开始了, 但现代葡萄酒工业与基督教的关系非常密切, 为了庆祝基督圣会, 基督徒建立了欧洲最早的葡萄园, 美国早期葡萄园的建立与他们的关系也非常密切。

由于酿造工艺的不同, 葡萄酒可分为多种类型, 从红葡萄酒到白葡萄酒, 再到桃红葡萄酒; 从加强葡萄酒到气泡酒等, 出现了各种不同风味、香型及酒精含量的葡萄酒。值得一提的是, 不管是白葡萄还是红葡萄, 压榨后的果汁均是浅黄色, 由于葡萄皮上色素的存在, 才赋予红葡萄酒特有的颜色。

葡萄采集榨汁后, 就开始了酒精发酵过程, 酒精发酵是在酵母的作用下, 将果汁中的糖转化为酒精。葡萄的果皮上存在自然的酿酒酵母 (*Saccharomyces cerevisiae*), 由于其自然特性, 该酵母被认为是葡萄酒发酵的最适酵母, 但考虑到葡萄皮上存在其他微生物 (包括细菌), 因此, 不能单独用果皮上的酵母进行酒精发酵, 不然很有可能最终的产品是醋而不是酒。

1 葡萄酒的发酵机制

1860年, 巴斯德揭开了发酵的秘密, 但至今对发酵机理还未完全的理解, 只是认为, 糖酵解作用在将糖转化成酒精的过程中起一定的作用。在此过程中, 葡萄中的糖 (葡萄糖) 首先转变成丙酮酸, 丙酮酸降解产生乙醇, 乙醇再转变成乙醇和CO₂, 其反应式如下:



糖酵解途径可分为两个阶段, 第一阶段中葡萄糖降解生成3-磷酸甘油醛和磷酸二羟丙酮, 磷酸二羟丙酮再异构化成3-磷酸甘油醛。第二阶段, 3-磷酸甘油醛经过5个步骤生成2分子的丙酮酸。主要过程见图1。

葡萄糖经降解成丙酮酸后, 丙酮酸再由丙酮酸脱羧酶催化生

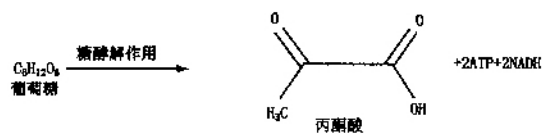
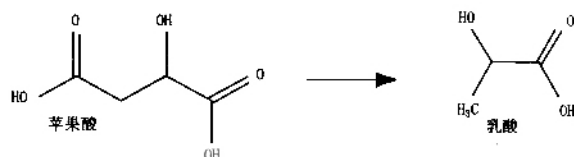


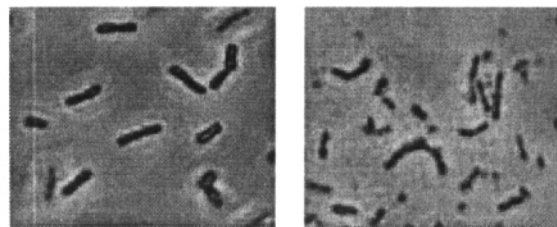
图1 糖酵解途径

成乙醛和CO₂, 乙醛在乙醇脱氢酶的作用下, 被NADH₂还原成乙醇。

第二个发酵过程称为苹果酸发酵过程 (MLF), 该过程主要是将口感粗燥的苹果酸转化为酸性柔和的乳酸。MLF是红葡萄酒和某些白葡萄酒改善口感和风味的重要工艺措施, 涉及的主要微生物包括酒球菌属和乳酸菌属的细菌如乳酸杆菌属的各种细菌及足球菌等 (见图2)。通过降温或添加SO₂可以阻止苹果酸—乳酸发酵。



苹果酸-乳酸发酵



短乳杆菌

酒明串珠菌

图2 参与发酵的微生物

2 葡萄酒风味物质

葡萄酒的风味是衡量葡萄酒质量的最主要的内容, 因为酒的风味主要取决于葡萄的品种、种植区域 (气候和土壤)、栽培条件

收稿日期: 2003-09-24

作者简介: 张桐生 (1968), 男, 甘肃武威人, 大专, 工程师, 副经理, 参加课题多项, 获地区科技进步一等奖2项, 发表论文数篇。

(树龄、葡萄架式、水分情况及病虫害等)和果实成熟季节等条件。因此葡萄酒的风味成分在某种程度上决定了葡萄酒的质量、价格和市场潜能。

目前,除单萜物质、甲氧基吡嗪及降异戊间二烯物质外,其他风味成分对葡萄质量及葡萄酒风味影响的了解还非常少。

2.1 单萜类化合物

许多研究表明,决定葡萄酒风味的主要物质是单萜类化合物。葡萄酒中该物质以3种形式存在:第一种是游离态,包括吡喃和吡喃环;第二种是多羟基的单萜类化合物;最后一种是与单萜同糖苷相结合的化合物。游离态的单萜物质直接影响葡萄酒的香气,这些物质的阈值非常低,有的1L中仅为几百微克(表1),萜烯化合物对嗅觉的影响是相互增效的。多羟基的单萜类化合物在葡萄酒中的浓度可达1 mg/L,甚至更多,但香气很弱,然而,在低pH条件下,单萜多元醇类发生水解,生成其他香气很浓的单萜化合物。与游离萜烯物质相比,糖基化的萜烯类物质在葡萄中更普遍,但这类化合物自身对葡萄酒的香气无任何作用,只有当它们发生水解断裂,才释放一种令人愉快的香气。因此如何提高糖基化萜稀物质的潜在特性是葡萄酒研究者的当务之急。

表1 主要单萜物质的特点及在不同单品种酒中的浓度

单萜	香气类型	阈值($\mu\text{g/L}$)	葡萄酒中的含量($\mu\text{g/L}$)		
			麝香葡萄	琼瑶浆	索味浓
沉香醇	玫瑰香	50	455	6	17
α -萜品醇	百合	400	78	3	9
香茅醇	香茅	18	未检出	12	2
橙花醇	玫瑰	400	94	43	5
香叶醇	玫瑰	130	506	218	5
Ho-三醇	桉树	110	未检出	未检出	未检出

据报道,葡萄果实中存在 β -糖苷酶,可以分解果实中非芳香性的糖苷态萜烯物质产生芳香性的萜烯醇类。在正常的葡萄酒酿造条件下,受以下因素的影响,这些内源酶类对葡萄汁香气的形成作用很小。首先,这些酶类作用的最适pH为5,而且在果汁中的含量很小;第二,由于对特定反应某苷元的缺乏,葡萄中的糖苷酶不能水解糖苷态的叔醇类如沉香醇;第三个原因是由于葡萄汁的澄清处理阻止了糖苷酶的活动。

同样的方式,酒精发酵对糖苷态芳香物质的影响也很小。糖苷态萜烯物质在葡萄酒中的含量与葡萄果实中的含量基本相同。葡萄酒酵母中存在胞质糖苷酶(β -葡萄糖苷酶、 α -阿拉伯糖苷酶和 α -鼠李糖苷酶),已经发现该酶作用于果汁中的糖苷,但作用的最适pH在5左右。

因此研究者就设想能否研究一种适应葡萄酒环境的酶,作用于糖基化的萜烯物质,使其分解,以提高葡萄酒的芳香潜能^[2]。

2.2 甲氧基吡嗪

甲氧基吡嗪是氨基酸代谢产生的杂环含氮类化合物,葡萄酒中主要包括2-甲氧基-3-异丙基吡嗪、2-甲氧基-3-仲丁基吡嗪和2-甲氧基-异丁基吡嗪。它们具有一种绿胡椒和芦笋的香气,甚至是泥土味。这些芳香性很强的化合物在水中的感觉阈值非常低,最低的仅为1 $\mu\text{g/L}$,在索味浓和赤霞珠葡萄汁及葡萄酒中,2-甲氧基-3-异丁基吡嗪的浓度常在0.5~50 $\mu\text{g/L}$ 之间。该化合物的绝大部分分布在葡萄的果皮上,因此在葡萄酒的酿造中,压榨汁比自榨汁中的含量高。

葡萄酒中甲氧基吡嗪的含量受许多因素影响,首先是葡萄品种,甲氧基吡嗪是决定索味浓和赤霞珠葡萄风味的主要物质,但在

有些葡萄酒中被认为是异味;第二,采收时间影响甲氧基吡嗪的含量,采收越早,含量越高;第三是气候条件,栽培区域的气候越低,越有利于该物质的形成;最后是栽培技术,不同修剪技术对葡萄中甲氧基吡嗪的含量影响很大,增加果实的光照时间可提高葡萄中甲氧基吡嗪的含量。因此从栽培方面着手,是控制葡萄酒中甲氧基吡嗪含量最主要的方法。

2.3 降异戊间二烯衍生物

葡萄果实中主要的降异戊间二烯衍生物包括 β -大马酮和 β -紫罗酮。 β -大马酮带有混合的香气,如花香、热带水果香和煮熟的苹果香; β -紫罗酮的香气特点为紫罗兰香型,这些物质在葡萄果实中主要以非芳香性的前体物形式存在。与单萜类物质相同,某些降异戊间二烯物质(β -氧- α -紫罗兰醇、 β -羟基大马酮)以糖苷态存在,目前鉴定出的糖苷全部是单葡萄糖苷,它们不能被葡萄或酵母糖苷酶水解,但可被外源的真菌糖苷酶分解,这些反应在葡萄酒酿造中目前还未见报道。

3 与葡萄酒香气有关的其他化合物

葡萄酒的香气除受葡萄品种影响外,酿造技术、贮藏条件、酵母、是否进行过苹果酸-乳酸发酵及其他一些相关因素也影响香气的组成^[3]。气相色谱是最早用来分析葡萄酒香气成分的分析技术,直至目前,大约有800多种化合物已被检测出来,其中主要是一些酚类、醛类、酯类及硫醇类物质。

葡萄酒的贮存容器有橡木桶、不锈钢罐等。研究表明,在橡木桶中贮存的葡萄酒,可增加一些特殊的香气成分(图3),这些物质可从好坏两方面影响葡萄酒的风味,如香草醛呈现为香草香精的气味;丁子香酚为一种香辣的丁香香气;糠醛则表现为淡焦糖香或杏仁味;百合醇已被证实可导致葡萄酒产生酸败、恶臭的气味^[4]。

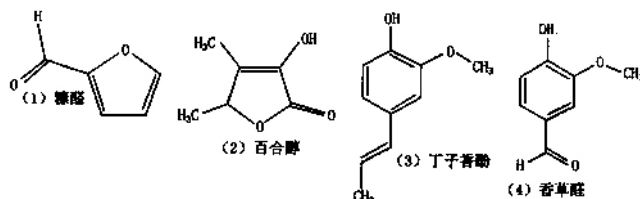


图3 葡萄酒在橡木桶中贮存产生的特殊香气成分

半胱氨酸,在葡萄酒中可降解产生 H_2S 、氨及乙醛,这些物质与羰基化合物相结合形成以下几种化合物(图4),均可以影响葡萄酒的香气。例如噻唑赋予葡萄酒强烈的花生香气; β -甲基恶唑是一种成熟的水果香;噻吩-2-硫醇则是一种烧焦的香气^[5]。

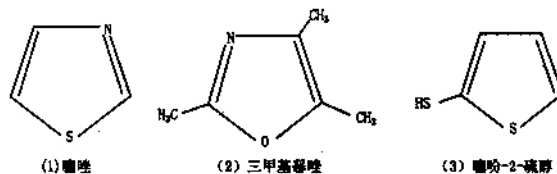


图4 半胱氨酸降解产物与羰基化合物结合形成的化合物

葡萄酒中氨基酸的含量常用HPLC进行分析,而香气物质则是用不同检测器的气相色谱进行分析。一般来讲,葡萄酒中半胱氨酸的含量在mg/kg水平,而在香气成分中根据葡萄酒的种类半胱氨酸的含量差异很大,常在0~23 mg/100 kg之间^[5]。

4 葡萄酒的分析技术

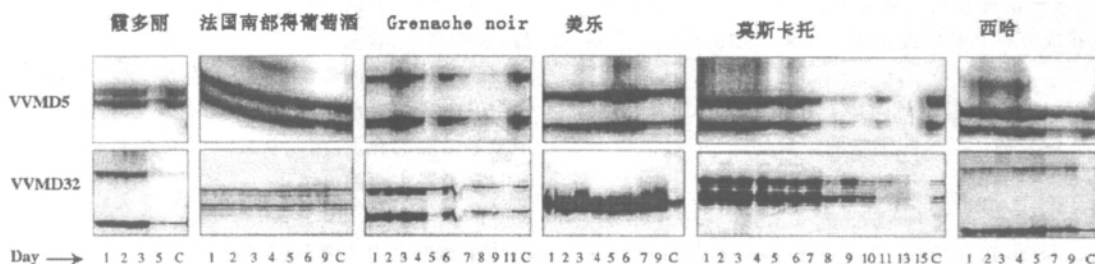


图6 不同品种葡萄汁DNA的PCR扩增图谱

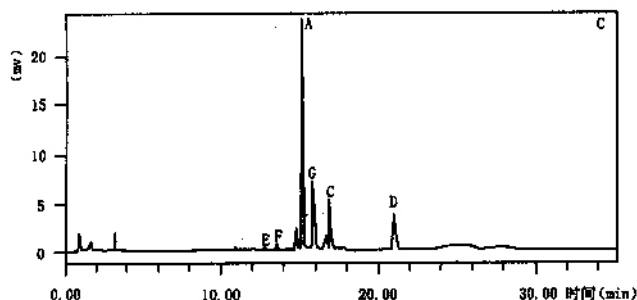


图5 植物抗毒素的色谱图谱

由于葡萄酒成分的复杂性,单独采用一种技术进行分析十分困难。在葡萄酒分析检测前,澄清处理非常关键。固相微萃取、溶剂萃取或通过预浓缩柱是经常使用的前处理方法。HPLC、GC是最主要的两种分析手段,其他相配备的方法还有:光(电)二极管矩阵、荧光测定法和质谱分析法^[6-8]。

Jeandet et al 研究了测定葡萄酒中植物抗毒素(1,2-二苯乙烯的衍生物)浓度的方法,色谱图见图5。植物抗毒素是一种植物在遭受真菌病害或其他胁迫时产生的一种保护性物质。利用反相高效液相色谱技术,用荧光测定,通过与已知标样作对比,来进行抗毒素的检测与鉴定。该方法灵敏度高,可以检测出某化合物的顺反两种异构体,条件是被检测的物质存在高共轭体系^[6]。

GC-MS是葡萄酒检测中另一个重要的分析手段。可用来分析酚类化合物,基本过程如下:样品经过萃取、衍生后,再用气相色谱分析。衍生试剂是二甲硅烷二氟乙酰氨试剂(BSTFA),在有光的情况下,多酚类物质易聚合,故实验所需的样品及仪器均应保存在黑暗的条件下。GC-MS也可以用来检测葡萄酒中的醛类、酯类、内酯等物质。

5 葡萄酒的研究趋势

目前葡萄酒方面的研究主要有以下几方面:苹果酸—乳酸发酵^[9];葡萄酒营养^[10];为防止赝酒的出现而进行的品种DNA鉴定等。

意大利的科学家研究了6种杀虫剂对葡萄酒酒精发酵和苹果酸—乳酸发酵的影响。研究发现杀虫剂对酒精发酵无负面影响,相反提高了产酒率,而苹果酸—乳酸发酵受杀虫剂的影响,实验中乳酸的产率降低了5%~15%。在整个发酵过程中,杀真菌剂的浓度保持不变,说明了杀虫剂在发酵过程中既不被酵母吸收,也不被降解。

葡萄酒的保健功能一直是备受关注的话题,适量饮用葡萄酒对人的心脏、免疫系统、抗癌性,甚至是抗爱滋病均有益,但如果过量饮用,这种功效将立即消失^[11]。白藜芦醇,已被证实有以上所列的功效,白藜芦醇及其衍生物在葡萄汁和葡萄酒中都存在。

为了预防各类赝酒的出现,研究者开始研究葡萄品种DNA的

鉴定及检验酒中能否出现同样的DNA(图6)。尽管该项技术非常复杂,研究者还是找出了如何从葡萄汁及葡萄酒中提取DNA的方法,通过PCR扩增,再和品种DNA比较^[11]。

6 结束语

葡萄酒的研究包括很多内容,如酵母的选择、工艺的优化及分析技术的探讨等。在发酵方面,研究者注重研究不同的酵母对葡萄酒发酵的影响,不同乳酸菌如何改善酒的风味及香气成分;萜类化合物是形成葡萄酒风味的主要物质,借助各种分析仪器,研究者对其浓度、香气类型、存在形式等进行了详细的研究。随着社会的发展,生活水平的提高,人们的保健意识越来越高,葡萄酒发酵的秘密、葡萄酒的营养功效以及高质量葡萄酒的生产等研究工作十分迫切,葡萄酒还需要更进一步的研究。

参考文献:

- [1] 李华.现代葡萄酒工艺学[M].西安:陕西人民出版社,1995.
- [2] P.Ribreau-Gayon, Y.Glories, A.Maujean, D.Dubourdieu. Handbook of Enology (Volume 2): The chemistry of wine stabilization and treatment[M]. Dunod, Paris, 1998.
- [3] 李华.葡萄酒品尝学[M].西安:陕西人民出版社,1992.
- [4] Cutzach J, Chatonnet P, and Dubourdieu D, Identifying new volatile compounds in toasted oak[J]. J. Agric. Food Chem. 2002, (48) 2340.
- [5] Marchand S, de Revel G, and Bertrand. Approaches to wine aroma: Release of aroma compounds from reactions between cysteine and carbonyl compounds in wine[J]. A. J. Agric. Food Chem. 2000, (48) 4890.
- [6] Jeandet P, Breuil A.C, et al. HPLC Analysis of Grapewine Phytoalexins Coupling Photodiode Array Detection and Fluorimetry[J]. Anal. Chem. 1997, (69) 5172.
- [7] Soleas G.J, Diamandis E.P, Karumanchiri A, A multiresidue derivatization gas chromatographic assay for fifteen phenolic constituents with mass selective detection[J]. Anal. Chem. 1997, (69) 4405.
- [8] Ferreira V, López R, Escudero A, Cacho, Analytical Characterization of the Flavor of Oxygen-Spoiled Wines through the Gas Chromatography-Ion-Trap Mass Spectrometry of Ultratrace Odorants: Optimization of Conditions[J]. J. of Chrom. A. 1998, (806) 349.
- [9] Cabras P, Angioni A, Garau V.L, et al. Pesticides in fermentative processes of wine[J]. J. Agric. Food Chem. 1999, (47) 3854.
- [10] Romero-Perez A.I, Iberoomez Lamuela-Raventós P.M, Torre-Boronat M. C, Piceid the major Reseveratrol derivative in grape juice[J]. J. Agric. Food Chem. 1999, (47) 1533.
- [11] Siret R, Boursiquot J.M, Merle M.H, Cabanis J.C, This P. Toward the Authentication of varietal wines by Analysis of grape (Vitis Vinifera L.) Residual DNA in must and wine using[J]. J. Agric. Food Chem. 2000, (48) 5035.