

两种干白葡萄酒香气比较研究

王 方¹, 王 伟¹, 王树生¹, 路福平²

(1.中法合营王朝葡萄酒有限公司, 天津 300402; 2.天津科技大学生物工程学院, 天津 300222)

摘 要: 利用液液萃取法提取香气成分, 采用气相色谱- 质谱联用技术对王朝干白、玫瑰香干白进行分析。从两种干白葡萄酒中质谱共分离出 54 种组分, 鉴定出 51 种组分, 其中二者共有组分为 27 种, 醇类和酯类的含量最高, 是构成干白葡萄酒香气的主要成分。

关键词: 干白葡萄酒; 玫瑰香; 液液萃取; 气质联用

中图分类号: TS262.6; TS261.7; O657.63 文献标识码: A 文章编号: 1001- 9286(2007) 05- 0071- 03

Comparison of the Flavoring Compositions of Two Different Dry White Grape Wine

WANG Fang¹, WANG Wei¹, WANG Shu-sheng¹ and LU Fu-ping²

(1, Sino-French Joint-Venture Dynasty Winery Ltd., Tianjin, 300402; 2. College of Bioengineering, Tianjin University of Science & Technology, Tianjin, 300222)

Abstract: The flavoring compositions of two different dry white grape wine (Dynasty Dry white grape wine and Rose-flavor dry white grape wine) were extracted by liquid-liquid extraction method and then analyzed by GC-MS. 54 kinds of flavoring compositions in total were separated from the two grape wine and 51 of them were identified. 27 kinds of flavoring compositions existed in both of the two grape wine, and the content of alcohol and esters was the highest, which proved that they were the main flavoring compositions in dry white grape wine.

Key words: dry white grape wine; rose-flavor; liquid-liquid extraction; GC-MS

葡萄酒中的香气成分是构成葡萄酒质量的重要因素, 决定着葡萄酒的风味和典型性^[1]。而葡萄酒的香气则主要取决于葡萄品种的香气。葡萄酒芳香物质主要是醇、酯、有机酸、醛、酮以及萜烯类物质, 它们的种类、含量、感觉阈值及其之间的相互作用决定着葡萄酒的风味和典型性^[2]。目前, 中国还没有利用芳香成分作为葡萄酒品质的评价系统。随着香气成分的鉴定技术的提高, 利用芳香成分作为葡萄酒品质的评价有可能成为评价系统的一种方法。

王朝干白和玫瑰香干白是我国干白葡萄酒中的两个名牌产品, 具有明显的特色和典型性, 前者以霞多丽和贵人香为主要原料, 后者以玫瑰香单品种为原料。国内对干白葡萄酒的研究比较多^[4-6], 也取得了一定的成果, 本论文针对王朝干白和玫瑰香干白两种特色产品进行分析, 研究相同工艺下产品香气中的共性以及特性所在, 为以后的生产实践和品质监控提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 实验材料

1.1.1 原料

王朝干白葡萄酒, 取自中法合营王朝葡萄酒有限公司, 2005 年采用霞多丽、贵人香酿制而成。

王朝玫瑰香干白葡萄酒, 取自中法合营王朝葡萄酒有限公司, 2005 年采用玫瑰香酿制而成。

1.1.2 主要仪器

气相色谱- 质谱联用仪 (Agilent 6890- 5975, 美国 Agilent 公司), 配备 DB- 17 色谱柱 (规格 30 m × 0.25 mm × 0.25 μm, 美国 J&W 公司)。

1.2 实验方法

1.2.1 液液萃取

参考胡博然^[7]、Ortega-Heras^[8]等的方法, 并加以修改。

取 100 mL 酒样, 置于磨砂口广口瓶中, 分别加入

收稿日期: 2007- 03- 06

作者简介: 王方, 高级工程师, 研究方向为葡萄酒品质检测。

80 mL、50 mL 二氯甲烷,充氮气隔氧,于冰水浴中磁力搅拌萃取 2 h、1 h,合并两次萃取的有机相,以无水硫酸钠脱水,浓缩至 1 mL,于 4 ℃ 低温下保存备用。

1.2.2 色谱条件

进样量为 0.4 μL,分流比为 20:1;程序升温为:40 ℃ 保持 5 min,以 5 ℃/min 的速率升至 260 ℃,保持 5 min;载气为 He,流量 1 mL/min;进样口温度 250 ℃。

1.2.3 质谱条件

EI 电离源,电子能量为 70 eV,扫描范围 40~500 AMU,离子源温度 230 ℃。

1.2.4 定性定量方法

质谱结果经计算机检索(NIST05)并结合已有的报道结果^[4,6,11]进行定性分析。

利用面积归一法计算已定性出的香气物质的相对含量。

2 结果与分析

按照上述方法,对王朝干白和玫瑰香干白进行气质分析,得到的总离子流色谱图见图 1 和图 2。

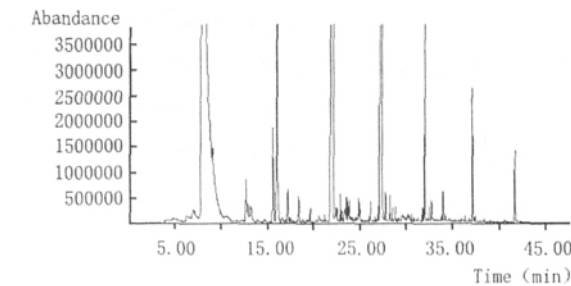


图 1 王朝干白葡萄酒香气成分的 GC-MS 总离子流色谱图

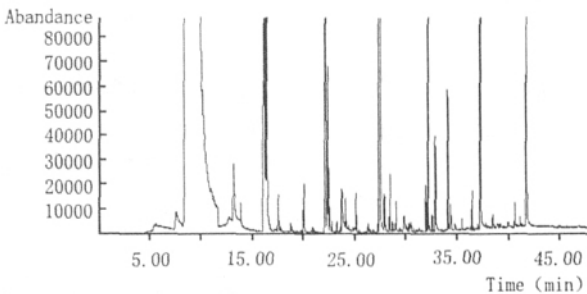


图 2 玫瑰香干白葡萄酒香气成分的 GC-MS 总离子流色谱图

葡萄酒发酵过程中产生的风味物质比较复杂,根据已有文献报道,主要为醇类和酯类化合物,还有一些醛、酮和缩醛等羰基化合物^[9]。本研究通过 GC-MS 分析后,在王朝两个干白葡萄酒样品中共分离到 54 个组分,通过计算机检索,初步确定了 51 个组分,其中醇类化合物 6 个、酯类化合物 14 个,其含量(面积归一化法)均达到 80 %以上,其他组分还包括有机酸、酮类、杂环类化合物等,其含量在 16 %左右。

2.1 醇类物质

能赋予葡萄酒典型香味的醇类物质是一些高级醇,大多数高级醇都是酵母发酵的正常副产物^[9]。在对王朝干白和玫瑰香干白的分析中发现(见表 1),王朝干白和玫瑰香干白中共分离出 6 种醇类,分别占全部香气成分的 47.13 %和 53.33 %,其中 2,2- 二甲基- 3- 戊醇,含量为 15.94 %,为玫瑰香干白所特有,这种物质的感官特性尚未见报道。两种酒中,以 1- 戊醇的含量为最高,分别为 31.19 %和 37.82 %,这种成分呈现出醇类特有的香气,略具涩味;而呈现玫瑰、蔷薇等花香味的苯乙醇的含量次之,分别为 15.09 %和 13.67 %,这与爱格丽和白玉霓干白葡萄酒中的比例是相似的^[4]。在干白的所有香气组分中醇类的含量最高,而在前期对干红的分析中发现,干红葡萄酒中酯类的含量最高,这正是二者的不同之处。

表 1 两种干白中醇类化合物的比较

组分名称	相对含量(%)		感官特性
	王朝干白	玫瑰香	
1-戊醇	31.1893	37.8238	醇香,涩味
2,3-丁二醇	0.2427	0.6776	类似橡皮的化学气味
2,2-二甲基-3-戊醇	-	0.1594	--
1-己醇	0.4450	0.2391	青草味,吐司味
苯乙醇	15.0890	13.6708	玫瑰花香,蔷薇香气,花粉味
4-羟基苯乙醇	0.1618	0.7573	--
总计	47.1278	53.3280	

注:“-”表示未检测出;“--”表示未见报道。

2.2 酯类化合物

绝大多数的酯类能产生令人愉悦的香气,两种干白中的酯类化合物的比较结果见表 2。

由表 2 可看出,大部分的酯类化合物表现出水果的香味。两种干白共分离出酯类 14 种,分别占香气总含量的 33.86 %和 29.28 %,其中二者共有酯类 10 种,王朝干白中分离得到的丁二酸二乙酯含量为 14.40 %,在玫瑰香中没有检出;与王朝干白相比,玫瑰香中含有异丁酸里哪酯(0.24 %)、琥珀酸单乙酯(11.12 %)和对羟基苯乙炔酸乙酯(0.08 %)。其中琥珀酸单乙酯的含量较高,在刘波等^[11]对玫瑰香果实,以及赵新节^[9]等对玫瑰香干红葡萄酒香气成分分析的研究中,均没有报道,说明琥珀酸单乙酯有可能是在酿造过程中产生的,也证明了酿造工艺对葡萄酒香气产生的影响。

2.3 有机酸类化合物

除少部分挥发性有机酸来源于葡萄浆果外,葡萄酒中大部分有机酸则主要是发酵的副产物^[12]。两种干白中有机酸类化合物的比较结果见表 3。

由表 3 可看出,两种干白中有机酸的含量相对较

表2 两种干白中酯类化合物的比较

组分名称	相对含量(%)		感官特性
	王朝干白	玫瑰香	
乙酸乙酯	4.8139	7.6126	果香, 酯香
丁酸乙酯	0.2023	0.1993	酸果香, 果香, 草莓香
3-甲基-丁酸乙酯	0.8495	0.8370	果香, 茴香味
己酸乙酯	0.8900	0.8370	青苹果味, 果香, 草莓香, 茴香味
异丁酸里哪酯	-	0.2391	薰衣草的淡水果香, 柑桔香气
辛酸乙酯	2.1036	1.7537	果香, 茴香味, 甜味
琥珀酸单乙酯	-	11.1200	---
丁二酸二乙酯	14.4013	-	水果、青香和葡萄香气
苯乙酸乙酯	0.1214	0.2391	令人愉快的蜂蜜香, 苦甜味
羟基丁二酸二乙酯	4.7330	2.2320	---
癸酸乙酯	1.1327	0.9566	近似于葡萄、康酿克酒的香气
5-氧化四氢呋喃-2-甲酸乙酯	0.6472	0.5580	---
对羟基苯丙烯酸乙酯	-	0.0797	---
5-氧化-2-吡咯甲酸乙酯	3.9644	2.5110	---
总计	33.8592	29.1750	

注: “-”表示未检测出; “---”表示未见报道。

表3 两种干白中有机酸类化合物的比较

组分名称	相对含量(%)		感官特性
	王朝干白	玫瑰香	
丁酸	-	0.3587	腌菜味, 奶酪味
己酸	2.9935	2.8697	猫尿味, 汗臭味
辛酸	7.5647	5.6198	奶酪味, 腐败味, 涩味
癸酸	2.9935	2.0327	脂肪味
苹果酸	1.5777	2.6305	生青尖酸
5-氧化四氢呋喃-2-甲酸	0.2832	-	---
2-乙基-2-甲基丁酸	-	0.1594	---
总计	15.4126	13.6707	

注: “-”表示未检测出; “---”表示未见报道。

高, 分别达到 15.94 % 和 14.35 %, 大多数的有机酸类表现出令人不愉快的气味, 应在生产中尽量减少这些物质的产生。

2.4 酮类和其他类化合物

葡萄酒中的羰基化合物主要为醛、酮类, 大多数是微生物的代谢产物^[12]。在两种干白酒的分析中, 没有检

测到醛类物质, 酮类的种类和含量也相对较低, 表 4 中列出了两个干白酒样品中酮类和其他杂环类化合物的组分和相对含量。

由表 4 可知, 两种干白葡萄酒中的酮类物质含量较低, 王朝干白中仅有 2 种, 玫瑰香中有 3 种, 2H-吡喃-2,6(3H)-二酮是这两种酒中共有的成分, 分别为 0.0809 % 和 0.1196 %。在酮类化合物中, 含量最高的是在王朝干白中检测到的 2,5-二甲基-环戊酮, 达到了 0.2023 %。除了醇类、酯类、有机酸类和酮类化合物以外, 两种干白葡萄酒中的其他类化合物很少, 含量也很低, 王朝

干白中仅有 0.3641 %, 而玫瑰香中也只有 1.1957 %。但是也不能只依据香气化合物的相对或绝对含量来评价对酒的贡献, 还要考虑各种香气成分的阈值。因此, 在评价酒的质量时一定要综合考虑各种主观因素(人为品尝)和客观因素(仪器分析)^[4]。

在本试验中, 两种干白酒中检测到的酮类物质和其他类化合物的感官特性尚未见报道, 因此无法确定其对葡萄酒整体风味的贡献。

3 结论

本文以王朝干白和玫瑰香干白两种葡萄酒为研究对象, 利用气质联用技术对其香气成分进行分析, 两种干白中共分离鉴定出组分 51 种, 其中二者共有组分为 27 种, 对这些组分比较发现, 醇类的含量最高, 酯类次之, 是构成干白葡萄酒香气的主要成分。

参考文献:

- [1] 李华. 葡萄酒品尝学(第一版)[M]. 北京: 中国青年出版社, 1992.
- [2] 李华. 葡萄与葡萄酒研究进展——葡萄酒学院年报[R]. 葡萄酒的生物化学. 西安: 陕西人民出版社, 2000.1- 11.
- [3] Garcea-Jares C, Garcea-Martin S, Cela-Torrijos R. Analysis of some highly volatile compounds of wine by means of purge and cold trapping injector capillary Gas Chromatography application to the differentiation of Rias Baixas Spanish White Wines[J]. Journal of Agricultural & Food Chemistry, 1995, (43): 764- 768.
- [4] 李华, 王华, 刘拉平, 等. 爱格丽白葡萄酒香气成分的 GC/MS 分析[J]. 中国农业科学, 2005, 38(6): 1250- 1254.
- [5] 李胜元, 谷向春. 抗坏血酸对玫瑰香干白葡萄酒的抗氧化作

(下转第 76 页)

表4 两种干白中其他类化合物的比较

组分名称	相对含量(%)	
	王朝干白	玫瑰香
4-羟基-2-丁酮	-	0.0797
2H-吡喃-2,6(3H)-二酮	0.0809	0.1196
2,5-二甲基-环戊酮	0.2023	-
二氢化-3-羟基-4,4-二甲	-	0.0797
氧基-2(3H)呋喃酮	-	-
3,7-二甲基-1,3,6-辛三烯	0.1214	-
四氢-2-甲基-噻吩	-	0.2790
2-己炔	-	0.1196
N-氨基吡咯烷	-	0.2391
丁基化羟基甲苯	0.0809	-
2,4,6-三异丙基苯酚	-	0.1196
2,4-二(1,1-二异丙基)-苯酚	0.1618	0.4384
总计	0.6473	1.4740

注: 感官特性未见报道。

表 6 发酵 64 h 时 4 个样品的发酵液

分析项目	成分测定结果 (g/L)			
	粉 01-1	粉 01-2	硬 01-1	硬 01-2
低聚糖	1. 679	1. 728	1. 898	1. 942
麦芽三糖	0. 136	0. 143	0. 152	0. 151
麦芽糖	0. 581	0. 867	0. 770	0. 821
葡萄糖	0. 699	0. 743	0. 718	0. 716
果 糖	1. 129	1. 139	0. 810	0. 895
阿拉伯糖	0. 152	0. 162	0. 122	0. 114
琥珀酸	1. 283	1. 317	1. 314	1. 314
乳 酸	0. 335	0. 343	0. 315	0. 303
丙三醇	6. 403	6. 457	6. 473	6. 490
醋 酸	0. 097	0. 189	0. 100	0. 095
乙 醇	65. 983	65. 442	63. 831	63. 747

表 7 淀粉和原料的酒精产率的分析 (%)

淀粉出酒率		原料出酒率	
粉 01	硬 01	粉 01	硬 01
51. 06	50. 29	32. 86	31. 89

表 8 发酵失重分析结果 (g)

时间 (h)	硬 02	粉 02	硬 03	粉 03
0	0	0	0	0
8	17. 67	19. 18	19. 04	18. 31
16	35. 13	37. 99	37. 61	36. 07
24	47. 61	50. 85	50. 29	48. 55
32	57. 04	59. 72	59. 29	57. 79
40	62. 93	63. 49	63. 72	63. 61
48	64. 18	64. 18	64. 44	64. 70
56	64. 64	64. 61	64. 90	65. 18
64	64. 96	64. 86	65. 18	65. 49

3 结论与讨论

3.1 从两种玉米浸泡实验的结果来看, 粉质玉米的吸水速率比硬质玉米明显要快, 提前 2~3 h 达到 40 %以上。因此, 在生产中可以缩短浸泡时间, 提高生产效率。另外, 从感官上讲, 粉质玉米在浸泡时由于吸水快, 再加上质地较软, 比较容易破碎, 而且胚芽也易分离, 便于生产中的破碎与胚芽分离。有一点还要说明, 由于粉质玉米本身质地较软, 在机械输送过程中, 破碎粒的产生要比硬质玉米多, 因此, 在浸泡过程中, 浸泡液中的糖类与固形物相对要高, 这在浸泡实验中得到了证实。

3.2 从两种玉米发酵实验的结果来看, 原料和淀粉出

表 9 发酵 64 h 时 4 个样品的发酵液

分析项目	成分测定结果 (g/L)			
	硬 02	粉 02	硬 03	粉 03
低聚糖	1. 903	1. 901	1. 792	1. 844
麦芽三糖	0. 078	0. 070	0. 047	0. 059
麦芽糖	0. 815	0. 821	0. 818	0. 626
葡萄糖	0. 403	0. 370	0. 292	0. 315
果 糖	0. 869	0. 899	0. 922	0. 976
阿拉伯糖	0. 148	0. 119	0. 091	0. 096
琥珀酸	1. 281	1. 235	1. 228	1. 280
乳 酸	0. 295	0. 272	0. 267	0. 287
丙三醇	6. 569	6. 416	6. 492	6. 537
醋 酸	0. 106	0. 108	0. 111	0. 114
乙 醇	67. 355	67. 218	67. 552	67. 374

表 10 淀粉和原料酒精产率的分析结果 (%)

淀粉出酒率				原料出酒率			
硬 02	粉 02	硬 03	粉 03	硬 02	粉 02	硬 03	粉 03
52. 40	51. 78	53. 33	51. 91	33. 68	33. 61	33. 78	33. 69

酒率没有较大的差别。如果粉碎粒度大一些, 粉质玉米的效果要比硬质玉米好, 这可能是由于粉质玉米的淀粉更容易液化和糖化, 从而有利于发酵及酒精的生成。如果粉碎粒度细小的话, 硬质玉米的淀粉出酒率略好于粉质玉米, 这可能由于硬质玉米比粉质玉米陈化得慢。同时也说明粉碎粒度对发酵过程和结果有一定的影响。另外, 硬质玉米的淀粉干基上比粉质淀粉略高一点, 但由于粉质玉米的水分含量低, 常态下淀粉含量比硬质的略高一些, 发酵时相对淀粉含量要高一点。总而言之, 粉质玉米和硬质玉米的最终发酵结果不分上下。而且, 粉质玉米的容重较低, 等级上不去, 有价格优势。如果采用粉质玉米作原料, 相对成本会降低, 吨酒节约原料成本在 100 元左右。

3.3 此探讨是在实验基础上进行的, 供玉米酒精生产企业相关人员参考、评论和指导。

参考文献:

- [1] 姜锡瑞, 段钢. 酶制剂实用技术手册[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 2002.
- [2] 于景芝. 酵母生产与应用手册[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 2005.
- [3] 奥地利奥高布殊公司. 酒精生产分析方法手册[M]. 2002.
- [4] Analytica Chimica Acta, 2002, (458): 85- 93.
- [9] 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.
- [10] Selli S, Volatile T. Composition of red wine from cv. Kalecik Karast grown in central Anatolia[J]. Food Chemistry, 2004, (85): 207- 213.
- [11] 刘波, 孙玉霞, 赵新节, 等. GC- MS 法研究玫瑰香葡萄果实中的香气成分[J]. 中外葡萄与葡萄酒, 2005, (2): 4- 7.
- [12] 李华. 葡萄酒品尝学(第一版)[M]. 北京: 科学出版社, 2006.

(上接第 73 页)

- 用[J]. 酿酒科技, 2006, (6): 65- 66.
- [6] 赵新节, 束怀瑞, 刘杨名, 等. 固相微萃取——气质色谱法测定玫瑰香葡萄酒中的香气成分[J]. 中外葡萄与葡萄酒, 2005, (6): 4- 6.
 - [7] 胡博然. 宁夏贺兰山东麓葡萄酒香味物质变化规律研究[D]. 杨凌: 西北农林科技大学, 2004.
 - [8] Ortega-Heras M, Gonz á lez-SanJosé M L, Beltr á n S. Aroma composition of wine studied by different extraction methods[J].