

梅里雪山地区冰葡萄酒香气成分分析

张 侃^{1,2} 杨华峰² 刘忠义¹

(1.湘潭大学化工学院食品与生物工程系,湖南 湘潭 411105;2.云南太阳魂酒业有限公司,云南 昆明 650000)

摘 要: 研究使用不同酿酒酵母所产云南德钦梅里雪山地区赤霞珠冰红葡萄酒的香气成分,采用溶液萃取法提取分别使用 K1、R2、DV10、R-HST 这 4 种活性干酵母单独发酵生产的赤霞珠冰红葡萄酒中的香气成分,并对其进行分析测定。结果表明,使用 K1 酵母的样品中香气物质检出 49 种(88.72%),其中含量 5%以上组分为甲酸乙酯(6.58%)、2-甲基丙醇(6.53%)、3-甲基丁醇(30.65%)、苯乙醇(11.70%)和丁二酸二乙酯(13.31%)。R2 酵母样品中检出 47 种(87.24%),含量 5%以上组分为甲酸乙酯(8.63%)、2-甲基丙醇(5.38%)、3-甲基丁醇(27.83%)、2-甲基丁醇(5.49%)、苯乙醇(10.57%)和辛酸乙酯(6.96%)。DV10 酵母样品中检出 33 种(77.07%),主要为甲酸乙酯(8.02%)、3-甲基丁醇(25.39%)、2-甲基丁醇(6.35%)和苯乙醇(6.91%)。R-HST 酵母样品中检出 51 种(85.98%),主要为甲酸乙酯(5.49%)、2-甲基丙醇(8.6%)、3-甲基丁醇(28.78%)、2-甲基丁醇(5.84%)和苯乙醇(7.68%)。

关键词: 赤霞珠; 冰红葡萄酒; 活性干酵母; 香气成分; GC/MS

中图分类号:TS262.6;TS261.4;O657.7

文献标识码:A

文章编号:1001-9286(2012)02-0093-04

Analysis of Aromatic Compositions in Ice Wine Made in Meili Snow Mountain Area

ZHANG Kan^{1,2}, YANG Huafeng² and LIU Zhongyi¹

(1.Chemical Engineering College of Xiangtan University, Xiangtan, Hunan 411105;

2.Yunnan Sunspirit Winery Co.Ltd., Kunming, Yunnan 650000, China)

Abstract: Aromatic compositions in four kinds of red ice wine (made in Meili snow mountain area and ferment by four different active dry yeasts including K1, R2, DV10 and R-HST respectively) were extracted by solvent extraction and then analyzed by GC-MS. The results showed that there were 49 aromatic compounds (88.72 %) detected in the wine fermented by K1, among them, the content of ethyl formate (6.58 %), 2-Methyl-1-propanol (6.53 %), 3-Methyl-1-butanol (30.65 %), phenethyl alcohol(11.70 %) and diethyl succinate(13.31 %) were over 5 %, there were 47 kinds of aromatic compounds (87.24 %) detected in the wine fermented by R2, among them, the content of ethyl formate (8.63 %), 2-Methyl-1-propanol(5.38 %), 3-Methyl-1-butanol(27.83 %), 2-Methyl-1-butanol (5.49 %), phenethyl alcohol(10.57 %) and ethyl caprylate(6.96 %) were over 5 %, there were 33 kinds of aromatic compounds (77.07 %) detected in the wine fermented by DV10, among them, the content of ethyl formate(8.02 %), 3-Methyl-1-butanol(25.39 %), 2-Methyl-1-butanol(6.35 %) and phenethyl alcohol (6.91 %) were over 5 %, and there were 51 kinds of aromatic compounds (85.98 %) detected in the wine fermented by R-HST, among them, the content of ethyl formate (5.49 %), 2-Methyl-1-propanol (8.06 %), 3-Methyl-1-butanol(28.78 %), 2-Methyl-1-butanol(5.84 %) and phenethyl alcohol(7.68 %) were over 5 %.

Key words: Cabernet Sauvignon; red ice wine; active dry yeast; aromatic compositions; GC/MS

葡萄酒的香味主要由葡萄品种固有的而且在酿造过程中保留下来的香味物质和葡萄酒在发酵及陈酿过程中所产生的香味物质共同组成^[1]。葡萄酒的香气可以分为主要香气、次要香气和第三香气。主要香气来自葡萄浆果的果香;次要香气来自酒精发酵;第三香气则是在陈酿过程中产生的^[2]。葡萄酒的质量和风格首先取决于葡萄品种、

葡萄原料产区的气候、土壤等自然因素,其次才取决于与自然条件相适应的栽培技术、采收成熟度、酿造工艺等人为因素^[3]。酵母的作用对于酒类香气物质的影响虽然是次要的,但是其选择对于酿造工艺的优化则是不可或缺的,因此,研究不同酵母对酒类香气物质的影响是很有意义的。

基金项目 科技部农业科技成果转化项目——云南高原藏区冰葡萄示范化种植与深加工。

收稿日期:2011-11-21

作者简介 张侃(1987-),男,湖南岳阳人,湘潭大学硕士研究生。

通讯作者 刘忠义(1964-),男,教授,博士,研究方向:生物技术 in 食品中的应用, E-mail: lzyly08@126.com; 杨华峰,男,高级工程师, Email:sunspir-itwine@vip.163.com)。

优先数字出版时间 2011-12-27;地址: <http://www.cnki.net/kcms/detail/52.1051.TS.20111227.1532.003.html>。

冰葡萄酒在 200 多年前诞生于德国,在英文中称“Icewine”,德文为“EISWEIN”。经过 200 多年的发展,冰酒已经发展成了葡萄酒中的极品^[4]。赤霞珠葡萄在我国是于 1892 年首次引种,90 年代大量引进,目前在河北、宁夏、甘肃、山东、云南等十几个省种植,是我国种植最广泛的酿酒葡萄。全世界范围来看,冰酒大部分是冰白葡萄酒,而在云南梅里雪山脚下种植着大片的赤霞珠葡萄,酿造的则是以赤霞珠为原料的冰红葡萄酒。与世界上主要冰酒产区相比,该地的主要气候条件能够满足生产冰葡萄酒酿造所需的成熟葡萄。本实验使用溶液萃取法提取梅里雪山脚下 4 种不同酵母发酵的赤霞珠冰红葡萄酒的香气物质进行 GC/MS 分析,以期为我国冰酒发酵的酵母选择提供风味体系方面的科学依据。

1 材料与方法

1.1 材料

葡萄品种为赤霞珠,2010 年 12 月 16 日采自云南梅里雪山山脚。取同批葡萄汁分罐用 4 种不同酵母发酵而成。所用酵母分别为 K1、R2、DV10 和 R-HST,皆是加拿大、德国等冰酒大国从多种酿酒酵母中分离出的适合冰酒酿造的酵母。发酵完成及陈酿 8 个月后测定。还原糖测定值为 368 g/L,可滴定酸 5.9 g/L。

1.2 方法

1.2.1 样品制备

取酒样 50 mL,用 10 mL 二氯甲烷间歇萃取 3 次,静置 12 h,无水硫酸钠脱水,浓缩至 1 mL,供 GC/MS 分析用。

1.2.2 GC/MS 分析

仪器为岛津 GC-MS-QP2010-plus,HP-5 型毛细管柱:30 m×0.25 mm×0.25 μm。色谱条件:进样口温度 260 °C;柱温采用程序升温:30 °C 保持 2 min,以 2 °C/min 升至 60 °C,保持 2 min,以 5 °C/min 升至 200 °C,保持 2 min,以 10 °C/min 升至 250 °C,保持 2 min;恒流 1 mL/min,分流比 5:1。质谱条件:电离方式 EI,电离电压 70 eV,离子源温度 200 °C,连接杆温度 250 °C。

2 结果与讨论

2.1 香气化合物成分及相对含量

4 种不同酵母发酵所得酒样的 GC-MS 总离子图谱见图 1~图 4。各组分质谱经计算机谱库(NIST02 版本)检索及资料分析^[1,5,6],检出的主要香气成分见表 1。

2.2 讨论

根据表 1 可知,K1 酵母发酵所产的酒中含量占 10 %以上的香气物质为 3-甲基丁醇(30.65 %)、苯乙醇(11.70 %)和丁二酸二乙酯(13.31 %),占 5 %~10 %之间的香气物质为甲酸乙酯(6.58 %)和 2-甲基丙醇(6.53 %);

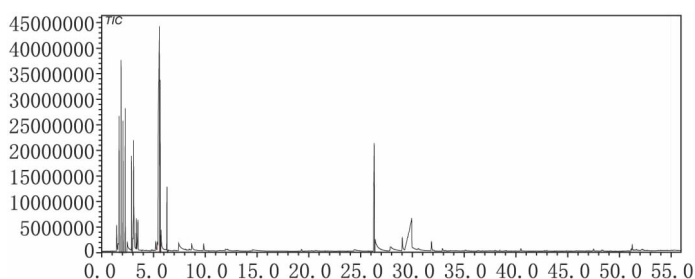


图 1 使用 K1 酵母酿造的冰酒香气物质 GC/MS 总离子图

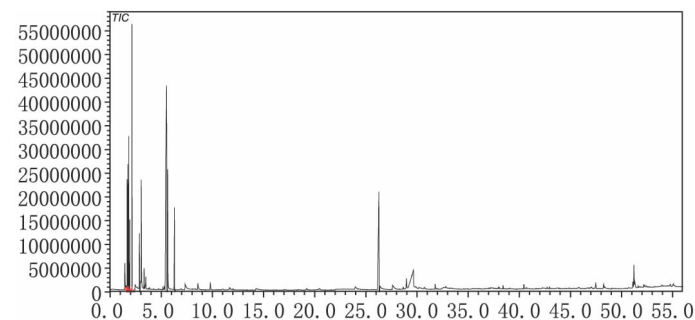


图 2 使用 R2 酵母酿造的冰酒香气物质 GC/MS 总离子图

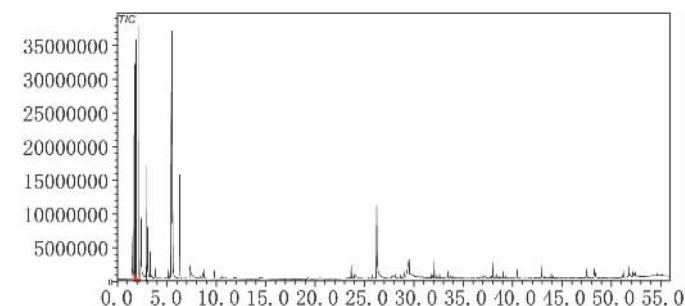


图 3 使用 DV10 酵母酿造的冰酒香气物质 GC/MS 总离子图

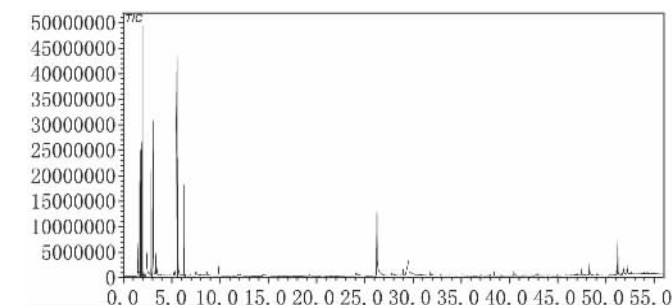


图 4 使用 R-HST 酵母酿造的冰酒香气物质 GC/MS 总离子图

R2 酵母发酵所产酒中含量占 10 %以上的香气物质为 3-甲基丁醇(27.83 %)和苯乙醇(10.57 %),在 5 %~10 %之间的香气物质为甲酸乙酯(8.63 %),2-甲基丙醇(5.38 %),2-甲基丁醇(5.49 %)和辛酸乙酯(6.96 %);DV10 酵母发酵所得酒中含量占 10 %以上的香气物质为 3-甲基丁醇(25.39 %),在 5 %~10 %之间的香气物质为甲酸乙酯(8.02 %),2-甲基丁醇(6.3 %)和苯乙醇(6.91 %);R-HST 酵母发酵所产的酒中含量占 10 %以上的香气物质为 3-甲基丁醇(28.78 %),在 5 %~10 %之间的香气物质为

表 1 4 种酵母冰酒香气物质 GC/MS 分析结果对比

序号	香气物质名称	分子式	感官特征	阈值(mg/L)	相对含量(%)			
					K1	R2	DV10	R-HST
1	乙醛	C ₂ H ₄ O	辛辣	0.5				0.63
2	甲酸乙酯	C ₃ H ₆ O ₂	芳香	155.2	6.58	8.63	8.02	5.49
3	胍基甲酸乙酯	C ₃ H ₆ N ₂ O ₂					3.48	2.64
4	乙醇酸乙酯	C ₄ H ₈ O ₃				1.20		
5	丙醇	C ₃ H ₈ O	类似乙醇	50	2.08		4.31	2.49
6	2,3-丁二酮	C ₄ H ₆ O ₂	黄油香	0.1		0.71		0.98
7	乙酸乙酯	C ₄ H ₈ O ₂	水果香	17	2.44	2.02	2.74	3.18
8	乙酸	C ₂ H ₄ O ₂	醋味	200		1.00	1.23	
9	2-甲基丙醇	C ₄ H ₁₀ O	杏仁味	40	6.53	5.38	3.00	8.60
10	丁醇	C ₄ H ₁₀ O	酒味	150	0.06	0.06	0.04	
11	2-甲基-3-戊酮	C ₆ H ₁₂ O				0.03		
12	过氧化特丁醇	C ₄ H ₁₀ O ₂			0.08	0.04		
13	丙酸乙酯	C ₅ H ₁₀ O ₂	菠萝香	10	0.13	0.03	0.04	0.02
14	4-甲基-1,3-二氧己环	C ₆ H ₁₀ O ₂			1.29	0.21	0.41	0.26
15	1,1-二乙氧基乙烷	C ₆ H ₁₄ O ₂	芳香		0.73	0.32	0.31	0.40
16	3-甲基丁醇	C ₅ H ₁₂ O	苹果杏仁香	7.0	30.65	27.83	25.39	28.78
17	2-甲基丁醇	C ₅ H ₁₂ O	香蕉、酒香	50	2.65	5.49	6.35	5.84
18	甲苯	C ₇ H ₈	芳香		1.96	3.31	4.71	3.22
19	2-甲基丙酸	C ₄ H ₈ O ₂	刺激性	2.3	0.05			0.08
20	戊醇	C ₅ H ₁₂ O	杂醇油气味	80	0.02			
21	2,3-丁二醇	C ₄ H ₁₀ O ₂	橡皮味	120	1.64	1.05	1.80	0.68
22	己醛	C ₆ H ₁₂ O	青草、苹果香	0.3~0.4	0.17			
23	丁酸乙酯	C ₆ H ₁₂ O ₂	甜果香	0.02	0.09			0.04
24	丙酮酸乙酯	C ₆ H ₁₀ O ₃			0.13	0.06		0.06
25	乳酸乙酯	C ₆ H ₁₂ O ₃	优雅的果香	14	1.48	0.54	0.28	0.40
26	氯苯	C ₆ H ₅ Cl	杏仁味		0.48	0.50	0.48	0.78
27	3-乙氧基丙醇	C ₆ H ₁₄ O ₂					0.08	
28	己醇	C ₆ H ₁₄ O	青草、土司味	5.2	0.22	0.22		0.20
29	乙酸 3-甲基丁酯	C ₇ H ₁₄ O ₂	香蕉、苹果香	40	0.11	0.07		0.15
30	己酸乙酯	C ₈ H ₁₆ O ₂	果香、酒香	0.014	0.05	0.09		0.04
31	戊酸乙酯	C ₇ H ₁₄ O ₂	薄荷、柑橘香		0.18	0.41	0.44	0.52
32	苯乙醇	C ₈ H ₁₀ O	玫瑰香	7.5	11.70	10.57	6.91	7.68
33	N-丁基乙酰胺	C ₆ H ₁₃ NO			0.98	0.53		0.41
34	丁二酸二乙酯	C ₈ H ₁₄ O ₄	愉快气味		13.31	4.39	3.58	4.33
35	辛酸乙酯	C ₁₀ H ₂₀ O ₂	果香	0.25		6.96		
36	癸醛	C ₁₀ H ₂₀ O	果香	0.10				0.31
37	羟基丁二酸二乙酯	C ₈ H ₁₄ O ₅			0.73	0.38	0.25	0.36
38	6-庚烯-1-醇	C ₇ H ₁₄ O				0.37		
39	4-乙氧羰基-1,4-丁内酯	C ₇ H ₁₀ O ₄			0.33	0.25	0.10	0.10
40	2-甲氧基-4-乙烯基苯酚	C ₉ H ₁₀ O ₂	香辛料、丁香	1100	0.06			
41	3-庚炔-1-醇	C ₇ H ₁₂ O					0.22	
42	邻苯二甲酸二甲酯	C ₁₀ H ₁₀ O ₄	芳香		0.01	0.05	0.11	0.03
43	2,4-二叔丁基苯酚	C ₁₄ H ₂₂ O			0.05	0.21	0.23	0.23
44	邻苯二甲酸二乙酯	C ₁₂ H ₁₄ O ₄	芳香		0.15	0.37	0.41	0.30
45	棕榈油酸甲酯	C ₁₇ H ₃₂ O ₂						0.09
46	棕榈酸甲酯	C ₁₇ H ₃₄ O ₂			0.14	0.46		0.61
47	棕榈酸	C ₁₆ H ₃₂ O ₂			0.08	0.39	0.62	0.91
48	邻苯二甲酸二癸酯	C ₂₈ H ₄₆ O ₄			0.06			
49	四氢薰衣草醇	C ₁₀ H ₂₂ O				0.08		
50	棕榈酸乙酯	C ₁₈ H ₃₆ O ₂	脂肪、水果味	1.5	0.02	0.06		0.11
51	亚油酸甲酯	C ₁₉ H ₃₄ O ₂	刺激性		0.21	0.38	0.15	0.56
52	油酸甲酯	C ₁₉ H ₃₆ O ₂			0.43	1.58	0.30	1.95
53	11-十八烯酸甲酯	C ₁₉ H ₃₆ O ₂						0.15
54	硬脂酸甲酯	C ₁₈ H ₃₆ O ₂				0.13		0.14

续表1 4种酵母冰酒香气物质 GC/MS 分析结果对比

序号	香气物质名称	分子式	感官特征	阈值(mg/L)	相对含量(%)			
					K1	R2	DV10	R-HST
55	二十一烷酸甲酯	C ₂₂ H ₄₄ O ₂			0.18			
56	亚油酸	C ₁₈ H ₃₂ O ₂						0.10
57	油酸	C ₁₈ H ₃₄ O ₂	猪油香					0.70
58	己基癸醇	C ₁₆ H ₃₄ O				0.08	0.61	
59	硬脂酸	C ₁₈ H ₃₆ O ₂	油脂香			0.22	0.27	0.65
60	油酸乙酯	C ₂₀ H ₃₈ O ₂			0.07	0.18	0.16	0.36
61	硬脂酸乙酯	C ₂₀ H ₄₀ O ₂	蜡香					0.17
62	邻苯二甲酸二辛酯	C ₂₄ H ₃₈ O ₄	特殊气味			0.32		

甲酸乙酯 (5.49 %)、2-甲基丙醇 (8.6 %)、2-甲基丁醇 (5.84 %)和苯乙醇(7.68 %)。K1 酵母发酵所得酒中属高含量香气物质的丁二酸二乙酯在其他 3 种酒中含量都相对较低,而此化合物是一种带有愉快香气的物质,在这一点上 K1 酵母明显优于其他 3 种;而 R2 酵母中有一种特有的香味物质辛酸乙酯,在其他 3 种酒中均没有检测出该物质,同样的,R2 也有其独特之处。

葡萄酒中检测出的挥发性物质总数超过 800 种,而很大一部分挥发物的含量都很小^[7],因此,结合阈值分析香气物质就显得尤为重要。将待测定的物质按一定浓度梯度配成水溶液,在标准条件下,随机选取具代表性的人群进行感官嗅觉评价,50 %参试者能感觉到的最低浓度就是该物质的嗅觉阈值^[8]。物质的香气值即为浓度 / 阈值。结合已知的阈值来分析表 1 中的高含量物质,其中辛酸乙酯的阈值为 0.25 mg/L,远小于其他几种物质,而在 R2 中其含量高达 6.96 %,其对香气的贡献不言而喻。甲酸乙酯阈值高达 155.2 mg/L,对香气的影响已经很小了。主要呈香物质还是 3-甲基丁醇和苯乙醇,其阈值分别为 7.0 mg/L 和 7.5 mg/L。结合已知阈值来分析表 1 中的低含量和微量物质,2,3-丁二酮阈值为 0.1 mg/L,而在 R2 和 R-HST 样品中含量分别为 0.71 %和 0.98 %,虽然含量较低,但由于其阈值比较小,所以对香气的贡献也比较大。类似的有己醛,阈值为 0.3~0.4 mg/L,K1 中含量为 0.17 %;丁酸乙酯,阈值 0.02 mg/L,K1 和 R-HST 中含量分别为 0.09 mg/L 和 0.04 mg/L;己酸乙酯,阈值 0.014 mg/L,在 K1、R2 和 R-HST 中含量分别为 0.05 %、0.09 %和 0.04 %;癸醛,阈值 0.1 mg/L,在 R-HST 中含量为 0.31 %。

从香气物质总含量和结合阈值分析来看,香气最复

杂的酒样为使用 R2 酵母生产的酒样,而相对的,使用 DV10 酵母的酒样则比较单薄。

高级醇带给人愉快的花香,不同高级醇呈现不同香气,赋予葡萄酒香气上的质感。有机酸类含量过高会掩盖葡萄酒的香气,产生令人不悦的气味。而高级醇和酯的含量高,会使得葡萄酒香气过于浓烈,也不具优质葡萄酒的特征^[2]。所以,本实验可大致从数据上推断出 4 种酵母中 R2 的香气是最好的。当然,葡萄酒特征香气组分的鉴定必须与感官品尝分析相结合来完成。因此,本分析结果对云南德钦梅里雪山产区冰红葡萄酒的香气物质组分的确定和感官鉴定的评价具有重要意义。

参考文献:

- [1] 丛浦珠,苏克蔓.质谱分析化学手册[M].2版.北京:化学工业出版社,2000.
- [2] 高年发.葡萄酒生产技术[M].北京:化学工业出版社,2005:232-235.
- [3] 李华.现代葡萄酒工艺学[M].西安:陕西人民出版社,2000:23-34.
- [4] 孙志军.中国葡萄酒业三十年[M].北京:中国轻工业出版社,2009:3.
- [5] 丛浦珠.质谱学在天然有机化学中的应用[M].北京:科学出版社,1987:595-650.
- [6] 汪正范,杨树民,吴侔天,等.色谱联用技术[M].北京:化学工业出版社,2001:63-120.
- [7] M. Ortega-Heras, M.L. González-SanJosé, S. Beltrán. Aroma composition of wine studied by different extraction methods[J]. Analytica Chimica Acta,2002,458:85-93.
- [8] 李华.葡萄酒品尝学[M].北京:科学出版社,2006:57-58.

(上接第92页)

- [2] 孙其博,刘杰,黎彝,等.物联网:概念、架构与关键技术研究综述[J].北京邮电大学学报,2010,33(3):1-9.
- [3] 王延才,夏振千,赵东,等.中国酿酒工业协会白酒分会技委会术(扩大)会议《资料汇编》[C].湖北大冶,2011:160.
- [4] 中国酿酒产业十二五(2011-2015年)发展规划[M/OL].http://www.oivcc.com/zl/2003/200304/2003-04-07/20030407000000_15439.html.
- [5] 刘洪涛,熊文,赖望峰.物联网技术发展汇编[C].北京:旗硕基业科技有限公司,2011:80.
- [6] 赵殿臣,翟顺,王卫红,等.基于 zigBee 的白酒厂窖池无线测温装置[J].酿酒科技,2011(7):60-63.
- [7] 王丽,李惊亚.“电子身份证”能否让名酒市场“李鬼”无处藏身?[N/OL].中国新闻网,2010,http://www.chinanews.com/cj/2010/10-01/2567632.shtml.