

葡萄与葡萄酒芳香物质研究进展

李记明¹ 宋长冰² 贺普超³

(1 西北农业大学葡萄酒学院, 3 园艺系, 陕西杨凌 712100) (2 宁夏农林科学院, 银川 750002)

摘 要 对葡萄果实与葡萄酒中芳香物质的组成、来源、分析方法及利用等进行了综述

关键词 葡萄, 葡萄酒, 香味成分

分类号 S663. 102. 4

芳香物质是具有挥发性的、能够产生一定气味的含香物质的总称。葡萄与葡萄酒中芳香物质大部分都是结构简单的小分子有机物, 含量少, 种类多。它们是构成葡萄与葡萄酒质量的主要因素, 决定着葡萄酒的风味和典型性。研究葡萄与葡萄酒中的芳香物质, 对优质葡萄与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^[1-3]。

1 葡萄果实的芳香成分

葡萄果实中的芳香物质主要有 C₆ 化合物、醇、萜醇、羰基化合物、酯、含氮化合物^[3-5]。Sefton^[4,5] 在霞多丽葡萄汁中检测出 180 种成分, 其中 13-碳去甲基异戊二烯占 70%, 苯衍生物占 20% 左右, 单萜占 5%, 大马士酮、1, 1, 6-三甲基-1, 2-二氢萘、 γ -内酯及一些小分子物质不到 5%, 其主要存在于酸、糖苷、酶水解组分中。在芳香物质中, 萜类化合物以游离态和糖苷束缚态形式存在, 只有游离态的芳香物才能释放香气, 糖苷态形式在酸和酶的作用下, 能释放出游离态, 从而使品种表现出蜂蜜、茶、莱姆果、花及橡木(如霞多丽、赛美蓉、索味浓)等香气特征^[5]。

Gomez 等^[6] 根据果实中的香气成分将欧洲葡萄品种分成 3 种类型: 玫瑰香型品种、非玫瑰香的芳香型品种和非芳香型品种。玫瑰香型的代表品种有: 玫瑰香、白玫瑰、昂托玫瑰等。这些品种中的芳香物主要有沉香醇 (Linalool)、橙花醇 (Nerol)、香叶醇 (Geraniol)、香茅醇 (Citronello)、萜品醇 (α -Terpineol)、金合欢醇 (Farnesol)、苜烯 (Limonene)、月桂烯 (Myrcene)、呋喃氧化物 (Furanic oxide A, B, C, D) 等 20 余种萜类化合物, 单萜含量 $1 \sim 3 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ^[3,4,7,8]。最近又在该类品种中发现一种 3, 7-二甲基-1, 5, 7-辛烯-3-醇的物质, 具欧洲椴树的香气^[8]。非玫瑰香芳香型品种有雷司令、索味浓等, 也存在上述大多数的萜类化合物, 但其含量仅为 $0.1 \sim 0.3 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 其中的沉香醇和香叶醇(分别为 $100 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $132 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$) 阈值最低, 因而最具芳香。非芳香型品种主要有赤霞珠、霞多丽、Shiraz 和 Monastrell Tempranillo 等, 主要的芳香物质是脂肪醇、醛等, 这些物质也可能以两种形式存在。玫瑰香型葡萄果实的总单萜含量, 约为非芳香型品种的 50 倍^[3,5,8,9]。

果实中的芳香物质来源于莽草酸生物合成途径 (Shikimic acid biosynthetic pathway)

收稿日期 1998-03-05

课题来源 国家教委博士点基金资助项目, 950706

作者简介 李记明, 男, 1966 年生, 讲师, 博士

的支链化合物,包括芳香族氨基酸、苯甲酸、肉桂酸、木质素、二羟甲基戊酸的衍生物,以及单萜、胡萝卜素降解的异戊二烯等。Gholami等^[9]利用嫁接方法证明,芳香型品种的果穗中存在控制萜类合成的基因,果实中存在合成这些物质的酶,而酶决定于果穗的基因型;另外,葡萄叶片中也合成单萜糖苷,它们被直接转运到果实中或将韧皮部树液中的前体物转运到果实中形成,合成这些化合物的酶在非芳香型品种中是完全或部分缺失或失活的,而玫瑰香型品种在成熟期则具有典型的酯酶活性^[6,9,10]。葡萄果实中芳香物质的分布为果皮>果肉>果汁^[6,11]。

芳香物质的浓度与果实成熟度关系密切,琼瑶浆葡萄随着糖度的增加(从 18~ 23° Bx),束缚态挥发萜(PV T)和游离态挥发萜(FV T)含量显著增加,但 22~ 25° Bx 汁中的游离态挥发萜无明显变化;各品种达到最高芳香物浓度的含糖量并不完全相同,例白玫瑰和阿里哥特最高芳香物浓度的含糖量为 22%~ 23%,雷司令为 17%,琼瑶浆为 23%^[3,11]。

对美洲葡萄的芳香物质,比较多的研究认为,邻氨基苯甲酸甲酯(Methylanthranilate)是产生其“狐臭味”(Foxy)的主要物质,也有人认为 α -氨基苯乙酮(α -Aminoacetophenone)是其特征物质。但多数人仍认同前一种观点^[7,12]。

2 葡萄酒的芳香成分

与果实中香味成分相比,对葡萄酒中芳香成分的报道较多^[4,7,11,13~ 15]。其中有酯、醇、萜烯、酚、缩醛、内酯、脂肪酸、单萜醇氧化物等。与雷司令及玫瑰香型品种酒相比,霞多丽酒中含很少量的沉香醇、 α -萜品醇及微量的 2,6,6-三甲基-2-乙基四氢咪喃、2,2-二甲基-5-(1-甲基丙基)四氢咪喃异构体、顺式-脱氢沉香醇氧化物和橙花醇氧化物等;酯、醇、低级脂肪酸、大马士酮是霞多丽酒的主要芳香成分^[16]。

葡萄酒的芳香物质首先来源于葡萄束缚态糖苷化的香味前体物的释放,霞多丽葡萄酒束缚态化合物的转化是在贮藏容器中缓慢进行的,Sefton等在霞多丽酒中检测到大量糖苷化配糖体证实了这一结论^[4];其次,来源于发酵中形成的酯、醇等,会受酵母菌种类、发酵条件、预处理措施等的影响,如对琼瑶浆葡萄汁的前处理会引起香味醇、香茅醇浓度的降低;陈酿过程中由酯化作用、类胡萝卜素、糠苷的降解也能形成一些香味物质^[12]。

芳香物质的种类、含量、感觉阈值及其之间的相互作用决定着葡萄酒的感官质量。美洲葡萄酒中的邻氨基苯甲酸甲酯含量超过 30 mg·L⁻¹,则具不愉快的狐臭味,如康可葡萄酒;而含量在几毫克时,则具愉快的草莓香气,如底拉洼(Catawa)酒。白味尔多新酒具愉快的苹果、柑桔、西瓜香气,而陈酒具类似于芦笋或草本植物香气;西班牙 Macabeo 品种酒具高强度的坚果(Nutty aroma)、磨鞋(Shoe polish)、热带水果(Tropical fruit)与焦糖(Caramal)香气;Xarello酒具热带水果、黑胡椒(Black pepper)花的特征;Parello具较强黑加仑子果香,同时具香料、烟熏、蘑菇、松脂气味;比诺系酒以樱桃等小浆果香气为主,雷司令酒以椴树、洋槐花、柑桔花香为主^[1,7]。

3 芳香成分的分析

对芳香物质的分析是确定葡萄香气特征的基础^[2]。具体步骤包括:(1)样品的处理;(2)分离和浓缩;(3)复杂混合物的预先分离;(4)色、质谱定性定量(GC-MS);(5)利用核

磁共振 (NMR) 和红外光谱 (IR) 进行结构鉴定

3.1 提取浓缩

芳香物质的提取有许多方法。顶空气体捕集技术 (Headspace analysis) 是将样品置于一封闭容器中, 待样品达到气-液平衡后, 直接静态定量取样或用惰性气 Freon11 洗涤气体样品。此法对食品无污染, 适于分析低沸点、易挥发的真空风味物质^[11, 15]。直接萃取法适于对汁、酒中各类物质的提取, 方法简便, 易于操作。吸附解吸法 (Purge and trap) 是利用某种固体吸附剂 (Tenax G C 等) 选择性地吸附酒中的风味组分, 吸附完成后, 加热将被吸附组分再解析出来, 此法尤适于富集痕量香味物质^[17]。

3.2 分离

从葡萄酒中提取出来的芳香物质通常是一个复杂的混合体, 一般包含数百种风味成分, 常用的酸碱分离法, 是采取有机溶剂提取, 用酸碱试剂调节其无机相, 从而达到提纯分离的目的。60年代开始使用的气相色谱法, 在经历了填充柱、普遍毛细管柱、大孔径毛细管柱的发展后, 已成为葡萄酒中芳香成分等多类物质不可替代的分析手段。薄层色谱法作为气相色谱法的补充, 在一定范围内也得到了利用^[2, 17]。

3.3 成分鉴定

气相色谱法实现了对芳香物质的定量、定性, 但定量是其优势, 它的定性需要标样及与已知的保留数据对比, 因而具有很大的局限性; 另外, 对于新发现的物质更无能为力, 所以需与其他专用定性技术 (质谱、红外、紫外、核磁共振四大谱) 结合使用。色谱-质谱-计算机联用系统既综合了两种分析技术的优势, 即色谱的灵敏度、分离效率高、定量准确及质谱的鉴别能力强、响应速度快的特点, 又利用了计算机快速处理、检索大量数据的能力, 实现了对混合物中各组分的定性定量分析。另外, 红外光谱法、核磁共振法、紫外光谱法在特征物质、新物质、大分子物质的鉴定方面也发挥其独特的作用。

4 芳香成分分析结果的利用与评价

对芳香成分的分析结果能够获得有关葡萄与葡萄酒的大量信息。多变数统计技术、判别分析、模型识别分析、聚类分析、主成分分析等方法的运用为分析结果的利用与评价提供了有效的方法^[17, 18]。

4.1 确定组分的感官特征

Chisholm 等^[7]利用气相色谱-嗅觉测量计 (GCO) 和 GC-Sniffing 同时对酒中的一些重要香味化合物进行定量和气味特性鉴定。该分析系统在检测器处安装一个微针阀 (Microneedle valve), 能将每种色谱组分分成 1:1 两部分, 分别得到酒的气味色谱图和气相色谱图, 并通过人的嗅觉在 Sniffing port 端按 0-9 级的强度分级描述气味特征与强度 (0-无味, 9-强烈气味), 结合嗅闻结果和香味强度, 确定它们各自对葡萄酒总的香气特征的贡献^[7, 19, 20]。用此法已鉴定出雷司令葡萄酒中 β -大马士酮、苯乙醇、沉香醇、香茅醇、2-甲基丁酸乙酯、丁酸乙酯、负萜、己酯乙酯等主要气味活性物质及其气味特征^[20]。

4.2 鉴定特定组分

Mattivi 等^[21]利用 GC-MS 对各种葡萄酒分析后认为: 白藜芦醇 (Resveratrol, 3, 5, 4-三羟基-1, 2-二苯乙烯) 是葡萄酒中重要的功能性成分之一。葡萄酒的抗氧化特性及对人

体氧化性低密度脂蛋白的产生 (Low-density lipoproteins LDL) 具较强的抑制作用。防止冠状动脉粥样硬化及心血管疾病等性能, 部分归功于白黎芦醇的存在。红葡萄酒具较高浓度的反式白黎芦醇, 顺式白黎芦醇很可能是反式白黎芦醇异构化或带皮发酵中白黎芦醇聚合物被破坏所产生。另外利用判别分析对大量分析数据的处理找到了一些酒的主要成分^[14]。

4.3 利用香味指数筛选实生苗

风味特征是葡萄育种中必须考虑的问题。Fulcky^[22]在进行欧×美葡萄种间杂交时, 发现杂交后代中具美洲种风味特征的实生苗比例较高, 而从杂交到实生苗结果足以进行酿酒试验需要较长时间, 为缩短育种期限, 他提出利用 Vineland 葡萄香味指数 (Vineland grape flavour index) 来鉴定杂种实生苗: $VGFI = MA (mg \cdot L^{-1}) \times 100 + TVE (mg \cdot L^{-1})$, 其中 MA 为邻氨基苯甲酸甲酯, TVE 为总挥发酯。当 $VGFI > 14$ 时, 杂种苗具有美洲种风味特征, 可被淘汰。这一方法的使用是以某一特征物质的鉴定及其能稳定遗传为基础的, 在其他种上能否利用, 还有待研究。

4.4 判定酒的产地

葡萄酒产地的识别是国际贸易活动中经常遇到的问题。Kwan 等^[18]利用模型识别技术将酒的香味成分与地理起源联系起来, 结果显示两种中性化合物 1-己醇和环己烷能够将起源于法国和美国的黑比诺酒区别开来, 对羟基苯甲醛和 2-苯乙醇是区分加州和大西洋西北部黑比诺酒的成分。另外, 利用芳香成分已成功地对一些品种酒进行了分类^[19]。目前的研究主要集中在探讨香味前体物的产生与释放、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^[2, 4, 10, 19, 20]。

5 结 语

对葡萄与葡萄酒中香味成分的分析已取得了瞩目的成绩, 但是: (1) 香味成分的分析仍局限于个别种或品种酒上, 未纳入葡萄与葡萄酒的品质评价系统; (2) 由于各人的研究受产地、年份、收集材料、仪器方法等的局限, 尚未找到大多数种或品种的特征香味成分及适宜的浓度范围, 即使对现有少数种的研究也出现相异的结果; (3) 色谱-质谱-计算机联用系统的定性是建立在对照谱库已有的数据检索的基础上, 而目前葡萄与葡萄酒香味成分的谱库仍很缺乏; (4) 多个组分在酒中的表现是一种复杂的综合作用, 所以仪器分析仍无法代替感官品尝。这些问题有待于科技的进步及新方法、新手段的采用去解决与完善。

参 考 文 献

- 1 李 华. 葡萄酒品尝学. 北京: 中国青年出版社, 1992
- 2 崔桂友. 风味化学研究的困境与前景. 食品科学, 1995, 16(10): 24-28
- 3 Marais J. Terpene concentrations and wine quality of *Vitis vinifera* L. Cv. Gewurztraminer as affected by grape maturity and cellar practices. *Vitis*, 1987, 26: 231-245
- 4 Sefton M A, Francis I L, Williams P J. The volatile composition of chardonnay juices: A study by flavour precursor analysis. *Am J Enol Vitic*, 1993, 44(4): 359-369
- 5 Francis I Leigh, Sefton Mark, William Partrick J. Sensory descriptive analysis of the aroma of hydrolysed precursor fractions from semillon, chardonnay and sauvignon blanc grape juice. *J Sci Food Agric*, 1992, 59: 511-520

- 6 Gomez E, Martinez A, Laencina J. Localization of free and bound aromatic compounds among skin, juice and pulp fraction of some grape varieties. *Vitis*, 1994, 33: 1~ 4
- 7 Chisholm Mary G, Guier Leise A, Vonah Therese M. Comparison of some French-American hybrid wines with white Riesling using gas chromatography-olfactometry. *Am J Enol Vitic*, 1994, 45(2): 201~ 212
- 8 Waldmann D, Winterhalter P. Identification of a novel vitispirane precursor in Riesling wine. *Vitis*, 1992, 31: 169~ 174
- 9 Gholami M. Biosynthesis of flavour compounds in muscat cordor blanco grape berries, *Australian Journal of Grape and Wine Research*, 1995(1): 19~ 24
- 10 Park S K, Morrison J C. Distribution of free and glycosidically bound monoterpenes in the skin and mesocarp of muscat of Alexandria grape during development. *J of Agricultural and Food Chemistry*, 1991, 39(3): 514~ 518
- 11 Cravero M C. Terpenic and phenolic composition of aromatic grapes with coloured berries. *Bulletin Del O I V.*, 1995, 550: 771~ 772
- 12 Schmidt J O, Noble A C. Investigation of the effect of skin contact time on wine flavour. *Am J Enol Vitic*, 1983, 34(3): 135~ 139
- 13 Baumes Raymond. Identification and determination of volatile constituents in wines from different vine cultivar. *J Sci Food Agric*, 1986, 37: 927~ 934
- 14 Cristina De lapresa-Dwens, Rosa M lamuela-raventos, Susama Buxaneras. Differentiation and grouping characteristics of varietal grape musts from peneolis region (1). *Am J Enol Vitic*, 1995, 46(3): 283~ 291
- 15 Marais J. Sauvignon blanc cultivar aroma-review. *South African J for Enology and Viticulture*, 1994, 15: 41~ 45
- 16 Simpson R F, Miller G C. Aroma composition of chardonnay wine. *Vitis*, 1984, 23: 143~ 158
- 17 Forina M, Armamino C. Multivariate data analysis as a discriminating method of the origin of wine. *Vitis*, 1986, 25: 189~ 201
- 18 Kwan Wing-on, Kowalski Bruce R. Pattern recognition analysis of gas chromatographic data-geographic classification of wines of vitis *vitifera* cv. pinot noir from France and the United States. *J Agric Food Chem*, 1980, 28: 356~ 359
- 19 Bitteur S B. Carbonic anaerobiosis of muscat grapes. I. changes in the profiles of free and bound volatiles. *Am J Enol Vitic*, 1992, 43(1): 41~ 47
- 20 Miranda-lopezr. Identification of additional odor-active compound in pinot noir wines. *Am J Enol & Vitic*, 1992, 43: 90~ 92
- 21 Mattivi F, Nicolini G, Reniero F. Antioxidant compounds of wine: resveratrol. *Bulletin Del O I V*, 1996, 395: 781~ 782, 395
- 22 Fuleki T. The vineland grape flavour index-a new objective method for the accelerated screening of grape seedlings on the basis of flavour character. *Vitis*, 1982, 21: 111~ 120

Advances in Aroma Components of Grape and Wine

Li Jiming¹ Song Changbing² He Puchao³

(1 College of Enology; 3 Department of Horticulture, Northwestern Agricultural University, Yangling, Shaanxi 712100)

(2 Horticultural Institute, Ningxia Academy of Agricultural Sciences, Yinchuan, Ningxia 750002)

Abstract This paper reviews the composition, source, analytical method and usage of the aroma components in grape and wine.

Key words grape, wine, aroma components