

蛇龙珠干红葡萄酒香气成分的 GC- MS 分析

李 华¹, 胡博然¹, 杨新元¹, 李可昌²

(1. 西北农林科技大学 葡萄酒学院, 陕西 杨陵 712100; 2. 中国科学院广州地球化学研究所
有机分析测试中心, 广东 广州 510640)

摘 要: 研究宁夏贺兰山东麓地区蛇龙珠(Cabernet Gernischt)干红葡萄酒香气的化学成分, 采用溶液萃取法提取蛇龙珠干红葡萄酒中的香气成分; 用气相色谱- 质谱进行分离测定, 结合计算机检索技术对分离化合物进行鉴定, 应用 TIC 峰面积归一法测定各成分的相对含量; 分离出 32 个峰, 鉴定出 29 个香气化学成分, 共占其色谱流出组分总量的 98.06%; 其中相对含量以 3_甲基丁醇(47.97%)、丁二酸二乙酯(16.49%)、苯乙醇(10.33%)、2_羟基丙酸乙酯(6.41%)、2_甲基丙醇(3.51%)、二氢化_2[3_氢]_呋喃酮(2.07%)、2, 3_丁二醇(1.93%)、四氢化_2_甲基噻吩(1.68%)、乙酸乙酯(1.21%)、己醇(0.95%)等成分为主。

关键词: 蛇龙珠; 干红葡萄酒; 香气成分; 气相色谱- 质谱法

中图分类号: O657.63; TS262.6 文献标识码: A 文章编号: 1004- 4957(2004)01- 0085- 03

Analysis of Aromatic Composition in the Dry Red Wine of Cabernet Gernischt by Gas Chromatography- Mass Spectrometry

LI Hua¹, HU Bo_ran¹, YANG Yin_yuan¹, LI Ke_chang²

(1. College of Enology, Northwest Sci- Tech University of Agriculture and Forestry, Yangling 712100, China; 2. Organic Analytical Center, Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China)

Abstract: The chemical constituents of the volatile compounds of the dry red wine of Cabernet Gernischt were studied. The aromatic compounds were extracted by solvent extraction and analyzed by GC- MS. Their relative contents were determined by peak area normalization method. Thirty three compounds were separated, and 32 of them were identified. These constituents represent 98.97% of the total peak areas. The main aroma components with higher relative content in the wine include 1_butanol, 3_methyl (47.97%); Butanedioic acid, diethyl ester(16.487%); Benzeneethanol(10.33%); Propanoic acid, 2_hydroxy_, ethylester(6.41%); 1, Propanol, 2_methyl(3.51%); 2(3H)_Furanone, dihydro_(2.07%); 2, 3_Butanediol(1.93%); Thiophene, tetrahydro_2_methyl_(1.68%); Acetic acid, ethyl ester(1.21%) and 1_Hexanol(0.95%).

Key words: Cabernet Gernischt; Dry red wine; Aromatic composition; Gas chromatography- mass spectrometry

葡萄酒的芳香物质在葡萄酒的风格与质量方面起着重要作用。两种基本成分相近的葡萄酒感官质量相差很大, 究其原因就在于它们的芳香物质的种类、比例及平衡关系上的不同。芳香物质刺激嗅觉与味觉器官, 使其产生感觉, 从而得出对葡萄酒质量的感官评价。葡萄酒属自然产品, 其质量和风格首先决定于原料葡萄产区的气候、土壤、品种等自然条件, 其次才决定于与自然条件相适应的栽培、采收、酿造等人为因素。因此, 只有在特定的区域内, 才能生产出品质优良、独具风格的葡萄酒。而标志这些地区的葡萄原料和葡萄酒的地理名称, 即“地理标志”, 也即我国的“原产地域产品”^[1-3]。

宁夏贺兰山东麓地区独特良好的气候类型和便利的灌溉条件, 成为我国近年来最具有发展潜力的酿酒葡萄新产区之一。该地区独具特色的生态条件、适宜的酿酒葡萄品种以及所采用的栽培方式和酿造工艺等, 决定了宁夏贺兰山东麓地区原产地域葡萄酒的优良品质和独特风格。香味物质在决定葡萄与葡萄酒的风味特征及典型性方面具有复杂性和重要性, 因此, 确定某一品种酒香气特征的基础是分析该品种酒的呈味物质。目前, 国内外对影响蛇龙珠干红葡萄酒感官质量的重要指标——

收稿日期: 2002- 12- 18; 修回日期: 2003- 11- 17

基金项目: 宁夏回族自治区葡萄产业工程重点资助项目(2001660065)

作者简介: 李 华(1959-), 男, 重庆梁平人, 教授, 博士生导师。

香气成分研究报道甚少^[2,4]。就此,本文采用溶剂萃取法提取蛇龙珠干红葡萄酒香气成分,进行气相色谱-质谱法分析研究,以期研究确立宁夏贺兰山东麓地区原产地域干红葡萄酒的感官风味评价提供科学依据。

1 实验部分

1.1 样品制备

选用具有典型代表性的宁夏贺兰山东麓地区蛇龙珠干红品种为原料,采用干红葡萄酒标准工艺生产^[1],2001年9月中旬进行酒精发酵,后期未进行下胶处理的蛇龙珠(Cabernet Gemischt)干红单品种原酒。取酒样品350 mL,用100、80、60 mL重蒸2遍的二氯甲烷分别萃取3次,合并为有机相,浓缩至5 mL,无水硫酸钠脱水,浓缩至1 mL,供GC-MS分析。

1.2 GC-MS分析

采用美国HP GC6890/MS5972气相色谱/质谱联用仪。色谱柱HP-WAX 30 m×0.25 μm×0.25 mm。色谱条件:进样口温度250 °C;柱温采用程序升温,60 °C保留5 min,以5 °C/min升至240 °C,保留30 min;恒流(1 mL/min),分流比50:1。质谱条件:连接杆温度280 °C,电离方式EI源,电子能量50 eV,倍增器电压1 800 V。

1.3 实验步骤

1.3.1 定性分析 取上述已处理的蛇龙珠干红酒挥发性香气成分1 μL,用气相色谱-质谱联用仪分析鉴定,共分离出32种成分,通过HP MSD化学工作站检索NBS/WILEY标准谱库,并结合有关文献标准谱图核对分析^[5-7],确定了29种香气化学成分。

1.3.2 定量分析 通过HP MSD化学工作站数据处理系统,并用气相色谱峰面积归一化定量计算出各化学成分在蛇龙珠干红葡萄酒中的峰面积的相对含量。

2 结果与讨论

2.1 实验结果

按上述实验步骤进行试验,得到GC-MS总离子流图(图1),认定的蛇龙珠干红葡萄酒挥发性香气化学成分及得出的各化学成分在香气中的峰面积相对含量列于表1。

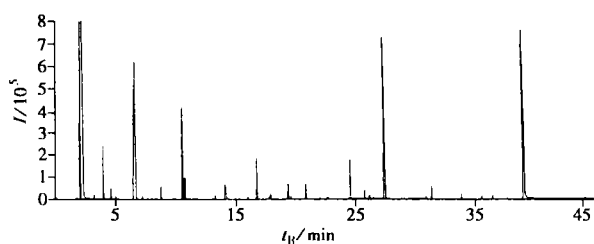


图1 蛇龙珠干红葡萄酒香气成分GC-MS总离子图
Fig. 1 GC-MS total ion chromatogram of aroma components in dry wine of Cabernet Gemischt

表1 蛇龙珠干红葡萄酒香气成分GC-MS分析结果

Table 1 GC-MS analysis result of aroma in dry red wine of Cabernet Gemischt

| No | t_R /min | Aroma component | Molecular formula | M_r | Relative content/% | Similarity/% |
|----|------------|---|-------------------|-------|--------------------|--------------|
| 1 | 2.954 | Acetic acid, ethyl ester(乙酸乙酯) | $C_6H_8O_2$ | 88 | 1.21 | 86 |
| 2 | 2.987 | Ethane, 1,1-diethoxy(1,2-二乙氧基乙烷) | $C_6H_{14}O_2$ | 118 | 0.06 | 83 |
| 3 | 3.959 | Unknown | | | 0.03 | |
| 4 | 4.507 | 1-Propanol(丙醇) | C_3H_8O | 60 | 0.32 | 59 |
| 5 | 5.423 | Propanol, 2-methyl_(2-甲基丙醇) | $C_4H_{10}O$ | 74 | 3.51 | 90 |
| 6 | 6.116 | Butanol, 3-methyl_, acetate(乙酸_3-甲基丁酯) | $C_8H_{14}O_2$ | 130 | 0.28 | 90 |
| 7 | 6.562 | 1-Butanol(丁醇) | $C_4H_{10}O$ | 74 | 0.15 | 83 |
| 8 | 8.350 | 1-Butanol, 3-methyl_(3-甲基丁醇) | $C_5H_{12}O$ | 88 | 47.98 | 83 |
| 9 | 8.884 | Hexanoic acid, ethyl ester(己酸乙酯) | $C_8H_{16}O_2$ | 144 | 0.10 | 80 |
| 10 | 10.537 | 2-Butanone, 3-hydroxy(3-羟基_2-丁酮) | $C_4H_8O_2$ | 88 | 0.50 | 90 |
| 11 | 12.249 | Propanoic acid, 2-hydroxy_, ethyl ester(2-羟基丙酸乙酯) | $C_5H_{10}O_3$ | 118 | 6.41 | 64 |
| 12 | 12.392 | 1-Hexanol(己醇) | $C_6H_{14}O$ | 102 | 0.95 | 83 |
| 13 | 14.795 | Octanoic acid, ethyl ester(辛酸乙酯) | $C_{10}H_{20}O_2$ | 172 | 0.14 | 91 |
| 14 | 15.663 | Acetic acid(乙酸) | $C_2H_4O_2$ | 60 | 1.15 | 90 |
| 15 | 17.439 | Butanoic acid, 3-hydroxy, ethyl ester(3-羟基丁酸乙酯) | $C_6H_{12}O_3$ | 132 | 0.10 | 87 |
| 16 | 18.169 | 2,3-Butanediol(2,3-丁二醇) | $C_4H_{10}O_2$ | 90 | 1.93 | 90 |
| 17 | 19.126 | Propanoic acid, 2-methyl_(2-甲基丙酸) | $C_4H_8O_2$ | 88 | 0.20 | 64 |

(续表 1)

| No | <i>t_r</i> /min | Aroma component | Molecular formula | <i>M_r</i> | Relative content/% | Similarity/% |
|----|---------------------------|--|--|----------------------|--------------------|--------------|
| 18 | 19.228 | 2,3-Butanediol(.+.)(.+.)2,3-丁二醇 | C ₄ H ₁₀ O ₂ | 90 | 0.33 | 83 |
| 19 | 20.790 | 2(3 <i>H</i>)-Furanone, dihydro_(二氢化_2[3氢]-呋喃酮) | C ₄ H ₆ O ₂ | 86 | 2.07 | 90 |
| 20 | 21.436 | Butanoic acid(丁酸) | C ₄ H ₈ O ₂ | 88 | 0.04 | 53 |
| 21 | 21.971 | Butanoic acid, diethyl ester(.+.)(.+.)丁酸二乙酯 | C ₈ H ₁₄ O ₄ | 174 | 0.72 | 86 |
| 22 | 25.518 | Unkown | | | 1.67 | |
| 23 | 26.671 | Hexanoic acid(己酸) | C ₆ H ₁₂ O ₂ | 116 | 0.60 | 86 |
| 24 | 27.015 | <i>N</i> -(3-methylbutyl) acetamide(<i>N</i> -3-甲基丁基乙酰胺) | | | 0.32 | 78 |
| 25 | 28.271 | Benzeneethanol(苯乙醇) | C ₈ H ₁₀ O | 122 | 10.33 | 94 |
| 26 | 31.425 | Butanedioic acid, hydroxy-, diethyl ester(.+.)((.+.)-羟基丁二酸二乙酯) | C ₈ H ₁₄ O ₅ | 190 | 0.16 | 90 |
| 27 | 31.913 | Octanoic acid(辛酸) | C ₈ H ₁₆ O ₂ | 144 | 0.87 | 90 |
| 28 | 34.222 | Unknown | | | 0.24 | |
| 29 | 35.831 | 2-Butenoic acid, (<i>Z</i>) ((<i>Z</i>)-2-丁酸) | C ₄ H ₆ O ₂ | 86 | 0.25 | 90 |
| 30 | 36.683 | Decanoic acid(癸酸) | C ₁₀ H ₂₀ O ₂ | 172 | 0.34 | 50 |
| 31 | 39.214 | Butanedioic acid, diethyl ester(丁二酸二乙酯) | C ₈ H ₁₄ O ₄ | 174 | 16.49 | 53 |
| 32 | 51.477 | Benzeneethanol, 4-hydroxy_(4-羟基-苯乙醇) | C ₈ H ₁₀ O ₂ | 138 | 0.55 | 90 |

2.2 讨 论

在贺兰山东麓地区蛇龙珠葡萄酒香气成分中, 分离出 32 种化学成分, 鉴定出 29 种化合物, 其峰面积相对含量占总量的 98.06%, 主要为脂肪酸、脂肪醇、芳香醇、低级脂肪酸、脂肪酮、杂环类(呋喃类、噻吩类)、醚类等, 其中含量较高的以 3-甲基丁醇(47.97%), 丁二酸二乙酯(16.48%), 苯乙醇(10.33%), 2-羟基丙酸乙酯(6.41%), 2-甲基丙醇(3.51%), 二氢化_2[3氢]-呋喃酮(2.07%), 2,3-丁二醇(1.93%), 四氢化 2-甲基噻吩(1.68%), 乙酸乙酯(1.21%), 己醇(0.95%)等为主。蛇龙珠干红葡萄酒中特有风味感官的形成与它们的香气成分密切相关。一些芳香醇如苯乙醇、4-羟基-苯乙醇, 在品种酒总体香气形成中也具有不可忽视的作用, 由于它们的嗅觉阈值一般都很低, 所以其香气值(浓度/阈值)很高, 苯乙醇含量相对较高占到峰面积相对含量的 10.33%, 且其香味独特, 具有玫瑰香(rose)、紫罗兰香(violets)、茉莉香(jasmine)、香料辛辣味/矿物味(spicy/miny)、茴芹香(anise)、丁香味(cloves)、果味(fruity)等多样风味, 构成该酒主要特征香气的组分。

葡萄酒的感官特征由香气物质的种类、数量、单个物质的感觉阈值及其之间的相互作用决定的^[2]。蛇龙珠干红与赤霞珠干红葡萄酒香气化合物组成有异同之处^[4,8]。由 7 人组成的评酒小组通过对比品尝认为, 这两种酒风味感官特征有些类似, 以黑茶馥子、堇菜花香和破碎果香气味为主, 同时具有香料、蘑菇、松脂等气味。蛇龙珠单品种酒根据产地的不同具有特有的品种香气和独特风味^[2]。因此该分析结果为宁夏贺兰山东麓地区原产地葡萄酒的气味活性物质(Ordor-Active Compounds)组分分析确定和对葡萄酒感官质量的评价提供了科学依据。

参考文献:

- [1] 李 华. 现代葡萄酒工艺学[M]. 出版地: 陕西人民出版社, 2000. 109-118.
- [2] 李 华. 葡萄酒品尝学[M]. 出版地: 北京中国青年出版社, 1992. 29-92.
- [3] 李 华. 葡萄与葡萄酒研究进展—葡萄酒学院年报[C]. 出版地: 陕西杨凌天则出版社, 2000. 92-95.
- [4] MARGARET CLIFF, DOGAN YUKSEI, BENOIT GIRARD, *et al.* Characterization of Canadian ice wine by sensory and compositional analyses[J]. *Am J Enol Vitic*, 2002, 5(1): 46-53.
- [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] 丛浦珠, 苏克曼. 质谱分析, 化学手册(第二版)[M]. 北京: 化学工业出版社, 2000. 27-51.
- [8] FERREIRA V, LOPEZ R, CACHO J F. Quantitative determination of the odorants of young red wine from different grape varieties[J]. *J Sci Food Agric*, 2000, 8(6): 1659-1667.