

基于电子鼻和 HS-SPME-GC-MS 技术分析陈酿容器 对葡萄酒品质的影响

乃国丫^{1,2}, 张惠玲^{1,2*}, 岳洋洋^{1,2}, 陈珂宇^{1,2}, 张雪妍³

(1. 宁夏大学食品科学与工程学院, 银川 750021; 2. 宁夏大学食品微生物应用技术与安全控制重点实验室, 银川 750021;
3. 宁夏黄蔻酒庄有限公司, 青铜峡 751600)

摘要:以贺兰山东麓‘赤霞珠’干红葡萄酒为原料, 采用不锈钢罐、微氧罐、橡木桶进行陈酿处理, 与原酒作为对照, 以期探究不同容器陈酿对干红葡萄酒基本理化指标、香气成分和感官特性的影响。采用电子鼻与顶空固相微萃取-气相色谱-质谱联用(HS-SPME-GC-MS)技术对不同容器陈酿的干红葡萄酒挥发性化合物进行分析和比较。结果表明, 不同容器陈酿葡萄酒总糖、总酸、色度间存在显著差异 ($P < 0.05$), 相较于原酒, 3 种容器陈酿的葡萄酒色度值均有显著提升, 但对葡萄酒酒度、挥发酸、pH 不会产生显著的影响。电子鼻和 HS-SPME-GC-MS 结果均表明原酒与不同容器陈酿的干红葡萄酒挥发性成分之间存在差异。HS-SPME-GC-MS 在 4 类酒样中共检测出 66 种挥发性成分, 包括酯类、醇类、酸类、醛酮类、萜烯类及其他类物质, 其中酯类物质含量最多, 醇类物质次之。主成分分析结合感官评价结果显示, 与原酒相比, 不同容器陈酿能够明显增强葡萄酒花香和果香特征, 降低酒样的脂肪味, 并且经橡木桶和微氧罐陈酿的葡萄酒酸甜适宜, 口感更加柔顺。因此, 相较于不锈钢罐, 微氧罐陈酿有利于葡萄酒的熟化, 对葡萄酒的感官提升有重要作用。

关键词: 电子鼻; 陈酿容器; 干红葡萄酒; 微氧化; 风味物质

中图分类号: TS261.4

文献标识码: A

文章编号: 1672-352X (2024)01-0152-07

Influences of different aging containers on the wine quality analyzed by electronic nose and HS-SPME-GC-MS

NAI Guoya^{1,2}, ZHANG Huiling^{1,2}, YUE Yangyang^{1,2}, CHEN Keyu^{1,2}, ZHANG Xueyan³

(1. School of Food Science and Engineering, Ningxia University, Yinchuan 750021; 2. Ningxia Key Laboratory for Food Microbial-application Technology and Safety Control, Yinchuan 750021; 3. Ningxia Huangkou Winery Co. Ltd., Qingtongxia 751600)

Abstract: 'Cabernet Sauvignon' dry red wines from the eastern foot of Helan Mountain were used as the material, and the effects of aging in stainless steel tanks, micro-oxygenated tanks and oak barrels on the basic physical and chemical indexes, aroma components and sensory characteristics of dry red wines were studied, with the original wine as the control. The volatile compounds of dry red wines aged in different containers were analyzed and compared using electronic nose and headspace solid-phase microextraction coupled with gas chromatography-mass spectrometry (HS-SPME-GC-MS) techniques. The results showed that there were significant differences ($P < 0.05$) between the total sugars, total acids and chromaticity of the wines aged in different containers, and the chromaticity values of the wines aged in all three containers were increased to different degrees compared to the original wines, while other basic physicochemical indexes, like alcohol, volatile acids and pH, were not significantly influenced through it. Both electronic nose and HS-SPME-GC-MS results showed that the volatile components of the original wine and the dry red wines aged in different containers were different from each other. By HS-SPME-GC-MS, a total of 66 volatile components were identified in the four dry red wine samples, including esters, alcohols acids, aldehydes and ketones, terpenes and other compounds, among them, esters were the most abundant, followed by alcohols.

收稿日期: 2023-02-08

基金项目: 宁夏葡萄酒安全生产控制关键技术研究及体系建立 (2020BFH02006) 资助。

作者简介: 乃国丫, 硕士研究生。E-mail: 2013808538@qq.com

* 通信作者: 张惠玲, 教授。E-mail: zhl5792@163.com

Principal component analysis combined with sensory evaluation showed that the three containers aging significantly enhanced the floral and fruity characteristics of the wines and reduced the fatty taste of the samples compared to the original wines, and the wines aged in oak barrels and micro-oxygenated tanks were sweet and sour with a smoother texture. In conclusion, compared to stainless steel tanks, micro-oxygenated tank aging facilitates the maturation of the wine and plays an important role in the organoleptic enhancement of the wine.

Key words: electronic nose; aging containers; dry red wine; micro-oxygenation; flavor substance

葡萄酒是由新鲜的葡萄或葡萄汁发酵而成的酒精饮料^[1]。刚酿制的葡萄酒口感粗糙, 香味单一, 酒体不协调, 需经过陈酿来增强香气、改善口感^[2]。陈酿是生产高质量葡萄酒的一个重要环节, 对其风味和理化性质有着重要影响。陈酿容器是影响葡萄酒品质的关键因素之一, 目前用于葡萄酒陈酿容器主要有橡木桶和不锈钢罐^[3]。橡木桶是酿造高质量干红葡萄酒的重要容器, 一直被葡萄酒企业广泛采用。干红葡萄酒在橡木桶中表现出了深刻而复杂的变化。第一, 橡木桶赋予了葡萄酒一些特殊的香气化合物, 使葡萄酒的香气更加复杂完整, 结构感更强; 第二, 由于其表面有微小的透气孔, 橡木桶中的葡萄酒处于一个“微氧环境下”, 使其色泽更加趋于稳定, 口感变得圆润^[4]。不锈钢罐具有储量大、损耗低、陈酿周期短以及陈酿过程容易控制等优点, 但其致密性高, 透气性差, 不能提供给葡萄酒微氧的氧气来促进陈酿过程。

鉴于此, 为了降低橡木桶高昂的生产成本, Flextank 公司模仿橡木桶的微氧特点, 开发了具有一定微氧功能的高分子材料, 如使用聚对苯二甲酸乙二醇酯制成的容器: Flexcube 和 Flextank 微氧罐, 使用周期达 20 年, 并且能够实现精准持续控氧, 同时对葡萄酒微氧陈酿效果表现良好^[5]。

葡萄酒香气品质是决定其风格和典型性的主要因素, 直接影响到消费者对葡萄酒的整体评价。随着现代仪器分析技术和感官科学的进步, 对葡萄酒香气风格特征的解析也逐渐深入。电子鼻技术具有功能各异的化学传感器阵列和适当的模式识别系统, 不是检测样品中某一种或某几种成分的定性与定量结果, 而是全面、快速地给予样品中挥发性成分的整体信息^[6]。目前, 电子鼻技术已经广泛应用于酒类的分析研究中, 如风味分析^[7-8]、香型分析^[9-10]、真伪区分^[11]、品种辨别^[12]、酒龄辨别^[13-14]等方面。顶空固相微萃取 (head space solid-phase micro-extraction, HS-SPME) 技术是 20 世纪末出现的一项样品前处理方法, 具有操作简单、高效、成本低等优点^[15]。该技术与 GC-MS 联用, 用于快速分析物质中的挥发性成分, 目前在食品、生命科学、药品、香精油、化工等领域具有广泛应用。本研究将电子鼻

与顶空固相微萃取-气相-色谱质谱联用技术相结合, 对 3 种容器陈酿的干红葡萄酒香气成分进行研究分析, 以期为干红葡萄酒陈酿工艺提供一定的参考。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

2019 年 10 月产赤霞珠基酒混合均匀后分别陈酿于不锈钢罐、橡木桶和 Flexcube 微氧罐中, 于 2022 年 3 月取样。酒样: 原酒 (2019 年产), 不锈钢罐、微氧罐和橡木桶酒, 由宁夏贺兰山东麓青铜峡甘城子产区黄蔻葡萄酒庄提供。

陈酿容器: Flexcube 微氧罐, 1 000 L, 产自澳大利亚; 旧橡木桶, 225 L, 产自法国; 不锈钢罐, 100 L。

试剂: 4-甲基-2-戊醇($\geq 98.0\%$, GC), 日本 TCI 公司; 苯酚溶液、硫酸、邻苯二甲酸氢钾和氢氧化钠 (分析纯), 天津市大茂化学试剂厂。

1.2 仪器与设备

PEN3 型电子鼻, 德国 AIRSENSE 公司; 雷磁 PHS-3C 型 pH 计, 上海仪电科学仪器有限公司; PL203 电子天平, 上海梅特勒-托利多; TU-1901 型双光束紫外可见分光光度计, 北京普析通用仪器有限责任公司; 7890B 型气相色谱仪、7000D 型三重四级杆质谱仪、DB-WAX 色谱柱 (30 m \times 250 μm , 0.25 μm), 美国 Agilent 公司; DVB/CAR/PDMS 萃取头 (50/30 μm , 1 cm), 美国 Supelco 公司。

1.3 试验方法

1.3.1 不同陈酿容器处理 对结束发酵后的原酒以泵送方式分别转入不锈钢罐、微氧罐和橡木桶进行陈酿。为保证葡萄酒品质, 保持游离 SO_2 含量在 25 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 左右, 控温陈酿 28 个月后取样检测。原酒作为对照组。

1.3.2 基本理化指标的测定 乙醇体积分数、总酸和挥发酸参照国标 GB/T15038—2006《葡萄酒、果酒通用分析方法》测定, pH 采用 pH 计测定, 总糖含量的测定使用苯酚硫酸法, 葡萄酒色度值取 420、520 和 620 nm 处吸光值之和, 色调值取 420 与 520 nm 处的吸光值之比^[16]。每个样品平行测定 3 次。

1.3.3 电子鼻分析 电子鼻测定参照宫雪等^[17]的方法进行。电子鼻传感器性能见表 1。

表 1 电子鼻传感器性能

Table 1 Electronic nose sensor performance

阵列序号	传感器名称	传感物质
1	W1C	苯等芳香类成分
2	W5S	对氮氧化合物很灵敏
3	W3C	对芳香胺类成分灵敏
4	W6S	主要对氢气有选择性
5	W5C	烷烃类芳香成分(短链烷烃)
6	W1S	对甲烷等短链烷烃灵敏
7	W1W	对无机硫化物灵敏
8	W2S	醇醚醛酮类
9	W2W	芳香成分, 对有机硫化物灵敏
10	W3S	对长链烷烃类灵敏

在室温条件下, 用微量移液器分别取 10 mL 酒样分装于 20 mL 试管中, 立即用保鲜膜密封, 静置待测。直接顶空吸气法: 对待测样品进行轻微振荡后, 直接将进样针头插入含样品的密封试管中, 检测参数: 采样时间为每组 1 s; 传感器自清洗时间为 300 s; 传感器归零时间为 10 s; 样品准备时间为 5 s; 进样流量 300 mL·min⁻¹; 分析采样时间为 30 s。每个样品平行 3 次试验。

1.3.4 GC-MS 分析 参考白雪菲等^[18]的方法使用顶空固相微萃取-气相色谱-质谱联用技术对香气成分进行检测。

(1) 样品前处理。称取 1.5 g NaCl 于 20 mL 顶空瓶中, 加入葡萄酒样 5 mL, 再加入 10 mL 质量浓度为 2.01 g·L⁻¹ 的 4-甲基-2-戊醇溶液作为内标, 密封顶空瓶。

(2) HS-SPME 条件。将 DVB/CAR/PDMS 萃取头在 250 °C 老化 10 min。在 250 r·min⁻¹、40 °C 下预热 5 min, 顶空萃取 30 min 后进样, 进样口温度 240 °C, 解吸 10 min。

(3) GC-MS 条件。DB-WAX 色谱柱 (30 mm × 0.25 mm, 0.25 μm, Agilent), 不分流模式进样, 载气为高纯氮气 (≥99.999%), 流速 1.0 mL·min⁻¹, 初温 40 °C, 保持 5 min, 然后以 3 °C·min⁻¹ 升至 97 °C, 保持 7 min, 再以 2 °C·min⁻¹ 升至 120 °C, 再以 3 °C·min⁻¹ 升至 150 °C, 最后以 8 °C·min⁻¹ 升至 220 °C, 保持 10 min。电子能量 70 eV, 传输线温度和离子源温度为 230 °C, 质量扫描范围 35 ~ 300 *m/z*。

(4) 定性与定量分析。定性分析: 香气成分利用质谱全离子扫描模式下的总离子流图谱, 依据色谱保留时间和质谱信息、NIST 标准谱库比对结果以及参考相关文献相结合的方法进行定性分析。

定量分析: 采用内标法进行定量分析, 按公式计算:

$$X_i = \frac{A_i}{A_s} \times C_s$$

式中, X_i 为待测成分的质量浓度 (μg·L⁻¹); C_s 为内标 4-甲基-2-戊醇 (μg·L⁻¹) 的质量浓度; A_s 为内标物的峰面积; A_i 为待测物的峰面积。

(5) 气味活性值。气味活性值 (odor activity value, OAV) 是物质的浓度与其相应嗅觉阈值比值, 是评价单一香气化合物对葡萄酒整体香气贡献程度的指标。OAV > 1, 表明该物质是葡萄酒中主要的呈香物质; OAV > 0.1, 表示该物质可作为葡萄酒潜在的呈香物质, 它们主要与其性质相似的香气物质叠加对葡萄酒香气产生积极效果^[19]。

1.3.5 感官分析 由 10 名经过训练并具有品评经验的食物专业人员在标准品尝室对不同容器陈酿后的干红葡萄酒进行感官评价。参照 GB/T15037—2006 葡萄酒中感官分级评价描述和吴强^[20]的方法, 分别从外观 (色泽、澄清度), 香气 (花香、果香、酒香、橡木香、浓郁度), 滋味 (甜味、酸味、苦味、收敛性、酒体饱满度、平衡感、持久性) 和典型性等 15 个属性对 4 类酒样进行品评。评价结果以 10 分制计, 0~10 分表示感官强度逐渐增强, 0~3 表示感觉微弱, 4~6 表示感觉中等, 7~10 表示感觉强烈。根据定量描述分析结果绘制酒样感官分析雷达图。

1.3.6 数据处理 通过 Microsoft Office 2019 完成。数据结果以平均值和标准偏差表示, 采用 SPSS Statistics 22.0 软件进行单因素方差分析 (Duncan 检验), 采用 Origin2021 软件进行主成分分析和雷达图的绘制。

2 结果与分析

2.1 葡萄酒的理化指标分析

不同容器陈酿葡萄酒的基本理化指标分析结果 (表 2) 显示, 不同容器陈酿干红葡萄酒的酒度、挥发酸和 pH 值均无显著性差异 ($P > 0.05$); 而总糖、总酸和色度间存在显著差异 ($P < 0.05$)。相较于原酒, 其他 3 类酒样的色度值均有显著提升。

2.2 不同容器陈酿赤霞珠葡萄酒的电子鼻分析

2.2.1 电子鼻雷达图分析 对各酒样进行电子鼻雷达图分析, 结果 (图 1) 表明: W1S、W1W、W2S、W2W 和 W5S 共 5 个传感器对酒样的响应较高, 说明各个酒样中含有较多的甲基化合物、无机硫化物、醇类、有机硫化物和氮氧化合物; W1C、W3S、W3C、W6S 和 W5C 这 5 个传感器的响应较低, 说明各个酒样中苯、长链烷烃、芳香胺类、氢化物及短链烷烃含量较低。

2.2.2 电子鼻 PCA 分析 主成分分析 (principal

component analysis, PCA) 是将电子鼻数据进行降维处理, 提取主要特征进行线性分析, 将主要信息保留在几个不相关的主成分中^[21]。PCA 中累计贡献率越大, 则主成分可以更好地反映各个指标的信息。由图 2 可知, PC1 和 PC2 的贡献率分别为 68.5%和 29.8%, 累计贡献率为 98.3%, 表明该数据可以有效

反映样品的整体信息。原酒和不同容器陈酿酒之间相距较远, 且 3 种容器陈酿的葡萄酒差距明显, 说明陈酿是酒体香气改善的一个重要工艺, 且陈酿容器对陈酿过程中酒体感官的变化有不可或缺的作用, 容器不同, 作用不同。

表 2 酒样基本理化指标

Table 2 Basic physical and chemical indicators of wine samples

项目	原酒	不锈钢罐	微氧罐	橡木桶
酒度 (vol %)	13.50±0.02 ^a	13.52±0.01 ^a	13.51±0.02 ^a	13.50±0.03 ^a
总糖/ (g·L ⁻¹)	3.36±0.02 ^b	3.55±0.03 ^a	3.60±0.03 ^a	3.18±0.08 ^c
总酸/ (g·L ⁻¹)	4.98±0.02 ^{ab}	4.96±0.02 ^{ab}	5.01±0.03 ^a	4.95±0.02 ^b
挥发酸/ (g·L ⁻¹)	0.43±0.02 ^a	0.43±0.02 ^a	0.45±0.01 ^a	0.43±0.02 ^a
pH	3.76±0.04 ^{ab}	3.76±0.01 ^{ab}	3.84±0.02 ^a	3.75±0.02 ^b
色度	11.55±0.12 ^d	11.79±0.08 ^c	12.89±0.08 ^b	13.08±0.07 ^a
色调	0.81±0.02 ^{ab}	0.77±0.02 ^c	0.81±0.01 ^b	0.84±0.02 ^a

注: 同行不同小写字母表示差异显著 ($P<0.05$)。

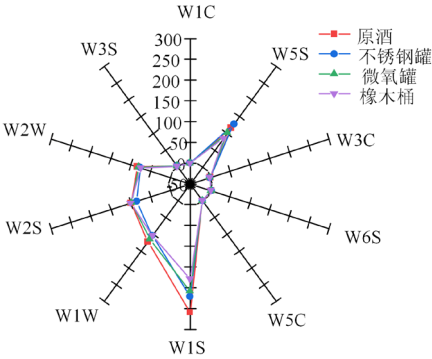


图 1 电子鼻分析结果的雷达图

Figure 1 Radar chart of electronic nose data

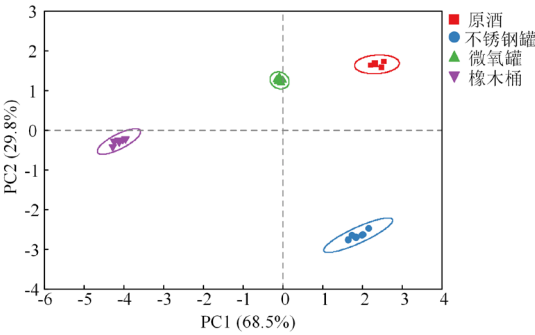


图 2 各类酒样电子鼻主成分分析

Figure 2 Principal component analysis of electronic nose of various wine samples

2.3 不同陈酿容器陈酿赤霞珠葡萄酒 GC-MS 分析

通过 GC-MS 对不同陈酿容器陈酿的干红葡萄酒样中的香气物质进行定性定量分析。结果(表 3)显示, 4 类酒样中共检测到风味物质 66 种, 包括 27 种酯类、16 种醇类、8 种酸类、7 种醛酮类、3 种萜烯类以及 5 种其他类。原酒中含有酯类 17 种、醇类 11 种、酸类 5 种、醛酮类 1 种、萜烯类 1 种和其他类 4

种, 不锈钢罐中含有酯类 21 种、醇类 12 种、酸类 6 种、醛酮类 2 种、萜烯类 2 种和其他类 3 种, 橡木桶中含有酯类 19 种、醇类 13 种、酸类 6 种、醛酮类 6 种、萜烯类 3 种和其他类 4 种, 微氧罐中含有酯类 18 种、醇类 14 种、酸类 4 种、醛酮类 2 种、萜烯类 2 种和其他类 4 种。4 类酒样中酯类物质占比最多, 醇类次之。香气物质总含量由高到低依次为: 橡木桶>微氧罐>不锈钢罐>原酒。综上所述, 陈酿对葡萄酒中香气物质的种类和含量影响较大, 不同容器陈酿对葡萄酒中的香气物质含量具有一定的影响。

酯类物质是酒精发酵产生的典型副产物之一, 主要为葡萄酒贡献花香和果香^[22]。各酒样中检测到的酯类物质中, 丁酸乙酯、异戊酸乙酯、乙酸异戊酯、正己酸乙酯、辛酸乙酯和癸酸乙酯 6 种物质 $OAV>1$, 为葡萄酒带来果味、花香、柠檬、菠萝、脂肪味等愉快气味。与原酒相比, 4 类酒样中酯类物质含量相对较高的是橡木桶陈酿和微氧罐陈酿的葡萄酒, 这是由于微量的氧气使葡萄酒发生氧化作用, 并促进了酯化等反应, 使得酒体绵软柔顺。

醇类物质来源于葡萄浆果或产生于乙醇发酵期间^[23], 高级醇在质量浓度低于 $300\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时能够增加葡萄酒香气的复杂度^[24]。酒样中高级醇含量在 $54.04\sim84.77\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 之间, 均低于 $300\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。4 类酒样中共检测到 16 种醇类物质, 其中绝大多数醇类物质浓度低于其阈值, 仅有苯乙醇和异戊醇的浓度高于其阈值。橡木桶和微氧罐中苯乙醇含量相对较高, 为葡萄酒提供了玫瑰香和甜味。1-辛醇只在橡木桶陈酿的葡萄酒中检出, 赋予了葡萄酒柑橘香和玫瑰香的香气特征。

表 3 不同容器陈酿葡萄酒香气化合物含量及其 $OAV>0.1$ 的物质

Table 3 Contents of aroma compounds in wines aged in different containers and their substances with $OAV > 0.1$

香气物质	质量浓度/ ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)				阈值/ ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)
	原酒	不锈钢罐	橡木桶	微氧罐	
乙酸乙酯	6 829.19 \pm 47.44 ^c	698.63 \pm 10.09 ^d	8 384.9 \pm 62.04 ^b	9 565.19 \pm 85.15 ^a	7 500
丁酸乙酯	863.76 \pm 6.32 ^b	1 039.43 \pm 51.05 ^a	791.11 \pm 21.07 ^c	711.28 \pm 10.36 ^d	400
异戊酸乙酯	101.73 \pm 4.09 ^b	95.72 \pm 3.56 ^c	171.16 \pm 2.52 ^a	80.66 \pm 1.93 ^d	3
乙酸异戊酯	4 164.52 \pm 15.44 ^b	2 829.7 \pm 138.20 ^d	13 354.59 \pm 140.57 ^a	3 376.56 \pm 125.57 ^c	30
正己酸乙酯	22 189.55 \pm 40.04 ^b	20 397.59 \pm 168.87 ^c	19 865.37 \pm 134.00 ^d	23 710.69 \pm 243.89 ^a	5
庚酸乙酯	203.62 \pm 3.02 ^c	197.46 \pm 2.19 ^d	230.89 \pm 1.32 ^b	273.57 \pm 3.66 ^a	400
乳酸乙酯	1 561.47 \pm 21.84 ^c	—	2 436.56 \pm 77.61 ^b	3 787.95 \pm 57.71 ^a	14 000
辛酸甲酯	281.43 \pm 4.76 ^c	305.46 \pm 3.63 ^b	355.81 \pm 7.36 ^a	191.94 \pm 2.54 ^d	500
辛酸乙酯	35 723.08 \pm 24.05 ^d	39 502.92 \pm 153.54 ^b	43 138.12 \pm 249.20 ^a	37 022.60 \pm 509.98 ^c	2
癸酸乙酯	8 780.96 \pm 194.35 ^a	5 151.78 \pm 16.28 ^b	3 702.6 \pm 114.73 ^c	2 087.41 \pm 7.84 ^d	200
乙酸苯乙酯	161.82 \pm 4.68 ^b	105.86 \pm 0.93 ^d	656.28 \pm 3.02 ^a	113.57 \pm 5.70 ^c	250
月桂酸乙酯	1 011.15 \pm 8.12 ^a	640.78 \pm 4.45 ^c	856.26 \pm 31.89 ^b	526.39 \pm 23.12 ^d	1 500
异戊醇	26 525.33 \pm 63.16 ^d	31 244.74 \pm 116.62 ^c	38 369.32 \pm 164.83 ^a	34 306.00 \pm 325.51 ^b	30 000
正己醇	2 056.65 \pm 11.29 ^c	2 041.61 \pm 19.45 ^c	3 143.03 \pm 19.72 ^b	4 295.40 \pm 72.93 ^a	8 000
1-壬醇	242.71 \pm 5.87 ^a	231.69 \pm 1.87 ^b	202.76 \pm 3.65 ^c	226.73 \pm 3.28 ^b	600
苯乙醇	22 100.93 \pm 87.49 ^d	22 804.81 \pm 151.94 ^c	39 575.34 \pm 297.61 ^a	36 114.03 \pm 438.60 ^b	14 000
己酸	1 399.66 \pm 123.45 ^c	1 768.47 \pm 54.76 ^a	1 600.40 \pm 25.84 ^b	1 516.54 \pm 41 ^{bc}	3 000
辛酸	2 406.52 \pm 27.64 ^b	3 653.69 \pm 34.72 ^a	3 630.95 \pm 50.03 ^a	1 911.09 \pm 49.98 ^c	500
癸酸	469.85 \pm 9.48 ^{bc}	520.63 \pm 27.62 ^a	448.86 \pm 21.12 ^c	503.13 \pm 3.00 ^{ab}	1 000
糠醛	—	—	4 023.32 \pm 35.29 ^a	—	14 100
芳樟醇	—	313.36 \pm 3.61 ^c	393.89 \pm 16.03 ^a	337.48 \pm 13.41 ^b	25.2
2,4-二叔丁基苯酚	250.94 \pm 20.00 ^c	209.37 \pm 5.45 ^d	403.17 \pm 6.30 ^a	265.05 \pm 3.60 ^b	200

香气物质	OAV				香气特征
	原酒	不锈钢罐	橡木桶	微氧罐	
乙酸乙酯	0.911	0.093	1.118	1.275	果香味、甜味
丁酸乙酯	2.159	2.599	1.978	1.778	酸水果味、果香味
异戊酸乙酯	33.910	31.907	57.053	26.887	果味、柠檬味、茴香味
乙酸异戊酯	138.817	94.32 3	445.153	112.552	果香味、茴香味
正己酸乙酯	4 437.910	4 079.518	3 973.074	4 742.138	草莓味、绿苹果味
庚酸乙酯	0.509	0.494	0.577	0.684	—
乳酸乙酯	0.112	0	0.174	0.271	乳酸味、覆盆子味
辛酸甲酯	0.563	0.611	0.712	0.384	浓郁的柑橘味
辛酸乙酯	17 861.540	19 751.45 0	21 569.060	18 511.300	菠萝味、梨味、花香味、果香味、白兰地
癸酸乙酯	43.90 5	25.759	18.513	10.437	果香味、脂肪味、愉快的气味
乙酸苯乙酯	0.647	0.423	2.625	0.454	玫瑰香、苹果味、桃香、甜蜜香味
月桂酸乙酯	0.674	0.427	0.571	0.351	花香味、果香味
异戊醇	0.884	1.04 1	1.279	1.144	乙醇味、苦味、指甲油
正己醇	0.257	0.255	0.393	0.537	生青味、青草味、香料味、木质味
1-壬醇	0.405	0.386	0.338	0.378	玫瑰、苹果、草莓、香蕉
苯乙醇	1.579	1.629	2.827	2.580	玫瑰花味、甜味、花香味
己酸	0.467	0.589	0.533	0.506	乳酪味、甜香
辛酸	4.813	7.307	7.262	3.822	涩味、奶油味
癸酸	0.470	0.521	0.449	0.503	不愉快脂肪味
糠醛	0	0	0.285	0	焦糖、木头、烤面包味
芳樟醇	0	12.435	15.631	13.392	柑橘味、果香、甜香
2,4-二叔丁基苯酚	1.255	1.047	2.016	1.325	酚味

注：同行不同小写字母表示差异显著 ($P < 0.05$)；表中“-”表示未查询到相关信息或样品中未检测到该香气成分。

酸和醛类物质大多数具有不愉快的气味,但在较低浓度时可调节酒体果香平衡,呈现奶酪脂肪气味。4 类酒样均检出的酸类物质有乙酸、己酸、辛酸和癸酸,其中辛酸的阈值相对较低,同时 $OAV > 1$,为葡萄酒提供奶油香。己酸和癸酸两种物质 $OAV > 0.1$,它们具有奶酪味,对葡萄酒香气具有一定的贡献。4 类酒样中醛酮类物质有 7 种,其中 2,5-二甲基苯甲醛、5-甲基呋喃醛、糠醛和 3-羟基-2-丁酮是橡木桶陈酿的葡萄酒中特有的物质。糠醛是橡木桶制作过程中多糖热降解的产物,能够赋予葡萄酒焦糖味、木制味和烤面包味等气味特征。2-甲基-4-甲壬酮只在微氧罐陈酿的葡萄酒中检出。虽然醛酮类物质在葡萄酒中含量较少,但是对葡萄酒的香气成分起着重要的修饰作用。

萜烯类及其他物质中,萜烯类化合物在葡萄酒香气成分中具有较大的贡献,其香气感官阈值极低,因此少量的萜烯类物质即可赋予葡萄酒较好的花果香和品种香^[25]。4 类酒样中共检出苯乙烯、芳樟醇和 α -松油醇 3 种萜烯类物质,其中芳樟醇 $OAV > 1$,对葡萄酒香气贡献较大。 α -松油醇只在橡木桶中检出,赋予了葡萄酒丁香香气。其他类物质在 4 类酒样中共检出 5 种,其中萘、2,4-二叔丁基苯酚在 4 类酒样中均检出。

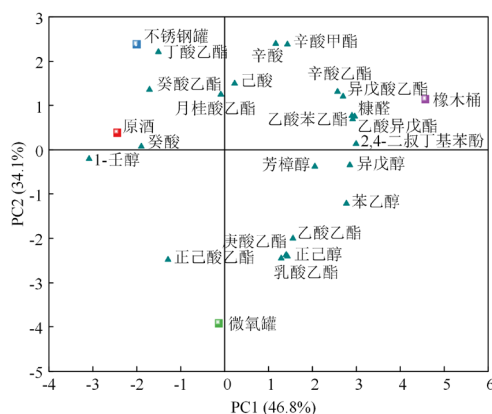


图 3 不同葡萄酒样挥发性物质 ($OAV > 0.1$) 的主成分分析图
Figure 3 Principal component analysis diagram of different wine-like volatile substances ($OAV > 0.1$)

2.4 香气主成分分析

由于 4 类酒样中检测到的挥发性香气种类繁多,含量差异较大,为综合分析不同容器陈酿的葡萄酒产香特征,故对香气化合物中 $OAV > 0.1$ 的物质进行主成分分析。

由图 3 可知,主成分 1(PC1)和主成分 2(PC2)的贡献率分别为 46.8%和 34.1%,总贡献率为 80.9%。辛酸甲酯、辛酸乙酯、异戊酸乙酯、乙酸苯乙酯、乙酸异戊酯等风味物质在 PC1 正半轴得分

较高,因此 PC1 主要反映了葡萄酒果香和花香等特征;癸酸在 PC1 负半轴得分较高,反映了脂肪不良香气特征。在 PC2 正半轴上,月桂酸乙酯、丁酸乙酯、癸酸乙酯等风味物质得分较高,因此 PC2 主要葡萄酒果香等香气特征。芳樟醇、苯乙醇和乙酸乙酯物质在 PC2 负半轴的得分较高,反映了花香等香气特征。酒样香气特征在 PC1 和 PC2 两个主成分上可以很好地被区分开。其中橡木桶陈酿的葡萄酒在 PC1 正半轴得分较高,主要体现了乙酸酯类和脂肪酸乙酯的香气信息,因而酒样的果香、花香特征突出。不锈钢罐陈酿的葡萄酒在 PC2 正半轴得分较高,最明显的香气特征是果香以及微弱的花香味。微氧罐陈酿的葡萄酒在 PC2 负半轴得分较高,该区域最突出的香气特征是花香味。原酒在 PC1 负半轴得分较高,该区域最突出的香气特征是脂肪味,且原酒与其他 3 种容器陈酿的葡萄酒差异较大。综合分析可知,与原酒相比,不同容器陈酿有利于改善葡萄酒香气品质。

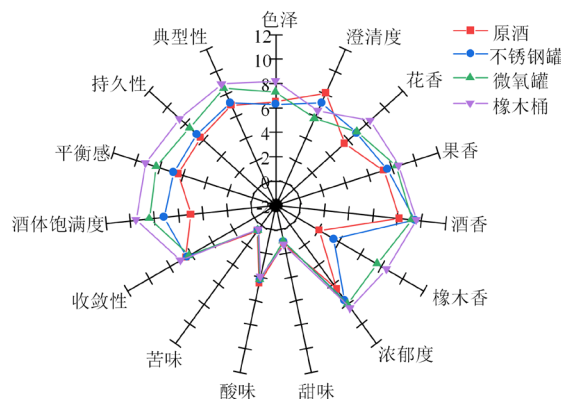


图 4 葡萄酒感官分析雷达图
Figure 4 Wine sensory analysis radar chart

2.5 不同容器陈酿赤霞珠葡萄酒感官分析

由图 4 可知:从外观来看,经过橡木桶陈酿的干红葡萄酒颜色明显比其他 3 类酒样深;从香气角度分析,橡木桶陈酿的葡萄酒更加优雅,表现为更多的花香、果香和橡木香香气;从味觉味感角度分析,橡木桶、微氧罐陈酿的葡萄酒酸味、甜味适宜,口感更加柔顺。总体来看,相较于不锈钢罐,微氧罐陈酿有利于葡萄酒的熟化,使葡萄酒具有更好的感官品质,可作为替代橡木桶的容器进行葡萄酒的陈酿。

3 结论

将电子鼻与 HS-SPME-GC-MS 技术相结合用于研究陈酿容器对赤霞珠干红葡萄酒香气成分的影响,结果发现不同容器陈酿的干红葡萄酒酒度、挥

发酸和 pH 无显著差异,而总糖、总酸和色度间存在显著差异 ($P < 0.05$),相较于原酒其他 3 类酒样的色度值,均有不同程度的提升。电子鼻和 HS-SPME-GC-MS 结果均表明原酒与不同容器陈酿的葡萄酒挥发性成分之间存在差异性。通过对比发现,不同容器陈酿对葡萄酒香气物质的种类和含量具有一定的影响。主成分分析结合感官分析结果表明,与原酒相比,不同容器陈酿能够明显增强葡萄酒花香和果香特征,降低酒样的脂肪味,并且经橡木桶和微氧罐陈酿的葡萄酒酸甜适宜,口感更加柔顺。整体来看,采用微氧罐进行陈酿有助于葡萄酒的熟化,对葡萄酒的感官品质提升具有重要作用。

参考文献:

- [1] GAMBUTI A, RINALDI A, UGLIANO M, et al. Evolution of phenolic compounds and astringency during aging of red wine: effect of oxygen exposure before and after bottling[J]. J Agric Food Chem, 2013, 61(8): 1618-1627.
- [2] 崔艳, 吕文, 付荣霞, 等. 超声波和微波处理对缩短红葡萄酒陈酿期的对比[J]. 食品研究与开发, 2017, 38(9): 118-121.
- [3] 刘霞, 令小雨, 马东琳, 等. 橡木片陈酿对赤霞珠干红葡萄酒品质的影响[J]. 中国酿造, 2016, 35(11): 78-82.
- [4] 许引虎, 冯晓辉, 陈少峰, 等. 橡木桶陈酿工艺对干红葡萄酒质量风格的影响[J]. 酿酒科技, 2021(2): 40-43.
- [5] New cooerpage. The Next Generation Barrel[EB/OL]. (2022-4-29)[2022-4-29]. <http://www.flextank.co.nz/flexcube>
- [6] 武珊珊, 李芬, 熊昌云, 等. 基于电子鼻技术的云南不同茶区晒青毛茶香气分析[J]. 茶叶通讯, 2022, 49(1): 88-95, 107.
- [7] XI H, HUANG Y M, GÓRSKA-HORCZYCZAK E, et al. Rapid analysis of Baijiu volatile compounds fingerprint for their aroma and regional origin authenticity assessment[J]. Food Chem, 2021, 337: 128002.
- [8] 李静, 宋飞虎, 浦宏杰, 等. 基于电子鼻的白酒品质检测[J]. 食品与发酵工业, 2015, 41(4): 160-164.
- [9] 周容, 袁琦, 夏瑛, 等. 电子鼻技术在兼香型白酒年份区分中的应用研究[J]. 中国酿造, 2020, 39(8): 65-69.
- [10] 王辉, 李臻峰, 邓霞, 等. 基于电子鼻对不同香型白酒的快速识别和分类[J]. 食品工业科技, 2017, 38(6): 62-65, 83.
- [11] 马泽亮, 国婷婷, 殷廷家, 等. 基于电子鼻系统的白酒掺假检测方法[J]. 食品与发酵工业, 2019, 45(2): 190-195.
- [12] 刘芳, 杨康卓, 张建敏, 等. 基于电子鼻和气质联用技术的浓香型白酒分类[J]. 食品与发酵工业, 2020, 46(2): 73-78.
- [13] 董画, 何雨, 薛桂新. 电子鼻技术对山葡萄酒酒龄的识别[J]. 中国酿造, 2018, 37(10): 87-92.
- [14] 张振, 李臻峰, 范尊国, 等. 我国白酒品质及酒龄检测现状[J]. 安徽农业科学, 2015, 43(12): 217-219.
- [15] 李涛, 周颖, 张军, 等. 基于顶空固相微萃取-气相色谱-质谱和主成分分析法研究不同发酵原料对草莓酒香气成分的影响[J]. 食品与发酵工, 2023, 49(5): 261-268.
- [16] 杨华峰, 曾新安, 李坚, 等. 橡木桶微氧陈酿技术对葡萄酒品质的影响[J]. 食品工业, 2019, 40(7): 160-163.
- [17] 宫雪, 刘宁, 李二虎, 等. 基于电子鼻的葡萄酒感官评价模型的构建[J]. 中国酿造, 2014, 33(5): 67-71.
- [18] 白雪菲, 金刚, 刘思, 等. 低温条件下希氏乳杆菌 Q19 苹果酸-乳酸发酵特性及其对葡萄酒香气成分的影响[J]. 食品科学, 2020, 41(18): 146-152.
- [19] 赵美, 田秀, 李敏, 等. 粟酒裂殖酵母与酿酒酵母共同接种发酵对'黑比诺'干红葡萄酒品质的影响[J]. 食品科学, 2021, 42(24): 108-116.
- [20] 吴强. 海底陈酿对葡萄酒香气品质的影响[J]. 中外葡萄与葡萄酒, 2021(5): 49-54.
- [21] GU X Z, SUN Y, TU K, et al. Predicting the growth situation of *Pseudomonas aeruginosa* on agar plates and meat stuffs using gas sensors[J]. Sci Rep, 2016, 6: 38721.
- [22] GOBBI M, COMITINI F, DOMIZIO P, et al. *Lachancea thermotolerans* and *Saccharomyces cerevisiae* in simultaneous and sequential co-fermentation: a strategy to enhance acidity and improve the overall quality of wine[J]. Food Microbiol, 2013, 33(2): 271-281.
- [23] ILC T, WERCK-REICHHART D, NAVROT N. Meta-analysis of the core aroma components of grape and wine aroma[J]. Front Plant Sci, 2016, 7: 1472.
- [24] BELDA I, RUIZ J, ESTEBAN-FERNÁNDEZ A, et al. Microbial contribution to wine aroma and its intended use for wine quality improvement[J]. Molecules, 2017, 22(2): 189.
- [25] 宋茹茹, 段卫朋, 祝霞, 等. 戴尔有孢圆酵母与酿酒酵母顺序接种发酵对干红葡萄酒香气的影响[J]. 食品与发酵工业, 2019, 45(24): 1-9.