

咖啡酸和迷迭香酸对黑比诺干红葡萄酒香气成分的影响

张瑜^{1,2,3}, 张波^{*1,2,3}, 杨博^{1,2,3}, 牛见明^{1,2,3}, 史肖^{1,2,3},
吴娟弟^{1,2,3}, 李宁宁^{1,2,3}, 韩舜愈^{1,2,3}

(1. 甘肃农业大学 食品科学与工程学院, 甘肃 兰州 730030; 2. 甘肃省葡萄与葡萄酒工程学重点实验室, 甘肃 兰州 730030; 3. 甘肃省葡萄酒产业技术研发中心, 甘肃 兰州 730030)

摘要: 酚类物质对葡萄酒香气的影响虽有报道, 但多数为静态环境下的模拟反应, 对于在真实酿造条件下香气的动态变化还鲜有研究。为此, 作者以黑比诺葡萄为原料, 通过在乙醇发酵前添加咖啡酸和迷迭香酸两种酚类物质, 利用顶空固相微萃取结合气相色谱-质谱联用 (HS-SPME/GC-MS) 技术, 研究其在陈酿阶段对干红葡萄酒主要香气物质的作用效果。结果表明, 在持续 12 个月的陈酿期间, 咖啡酸处理能使酒中酯类、醇类、萜烯类、降异戊二烯类和酸类等香气物质的质量浓度维持在相对较高的水平, 表现出较为明显的香气保留效果, 而迷迭香酸处理样品的香气物质质量浓度较低且香气种类单一。进一步通过主成分和气味活度值 (odor activity value, OAV) 动态变化分析发现, 咖啡酸处理样品与乙酸乙酯、乙酸异戊酯、苯乙醇和 β -大马士酮等具有花果香味的物质有较高相关性, 推测其对陈酿期间葡萄酒花果香味的保持具有积极影响。该研究结果可为丰富葡萄酒风味化学内容提供数据参考。

关键词: 干红葡萄酒; 咖啡酸; 迷迭香酸; 香气物质; 陈酿

中图分类号: TS 262.6 文章编号: 1673-1689(2023)07-0072-12 DOI: 10.3969/j.issn. 1673-1689.2023.07.009

Effects of Caffeic Acid and Rosmarinic Acid on Aroma Components of Pinot Noir Dry Red Wine

ZHANG Yu^{1,2,3}, ZHANG Bo^{*1,2,3}, YANG Bo^{1,2,3}, NIU Jianming^{1,2,3}, SHI Xiao^{1,2,3},
WU Juandi^{1,2,3}, LI Ningning^{1,2,3}, HAN Shunyu^{1,2,3}

(1. College of Food Science and Engineering, Gansu Agricultural University, Lanzhou 730030, China; 2. Gansu Key Laboratory of Viticulture and Enology, Lanzhou 730030, China; 3. Research and Development Center of Wine Industry Technology in Gansu Province, Lanzhou 730030, China)

Abstract: Although the effects of phenolic on wine aroma have been reported, most of them are simulated reactions under static environment rather than the dynamic changes during real winemaking. Pinot Noir grapes are used as raw materials in this study, and two phenolic compounds, i.e., caffeic acid and rosmarinic acid, were added before alcohol fermentation. Headspace solid-phase

收稿日期: 2021-07-11

基金项目: 甘肃省葡萄酒产业发展专项资金项目 (GSPTJZX-2020-4)。

* 通信作者: 张波 (1983—), 男, 博士, 教授, 硕士研究生导师, 主要从事葡萄酒化学与酿造研究。E-mail: zhangbo@gsau.edu.cn

microextraction combined with gas chromatography-mass spectrometry (HS-SPME/GC-MS) technology was used to investigate their effects on the main aroma compounds during the aging of dry red wine. The results showed that the mass concentrations of esters, alcohols, terpenes, norisoprenoid and acids were maintained at a relatively high level after caffeic acid treatment during the aging period of 12 months, exhibiting significant aroma preservation effects. In contrast, samples treated with rosmarinic acid exhibited lower aroma compound mass concentrations and less diversity. Further dynamic analysis using principal component analysis and odor activity values revealed that caffeic acid treatment had a high correlation with ethyl acetate, isoamyl acetate, phenylethanol, β -damascone and other aroma substances with floral and fruity aroma, suggesting its positive impact on the floral and fruity aroma of wine during aging. This study could provide valuable data for enriching the flavor chemistry of wine.

Keywords: dry red wine, caffeic acid, rosmarinic acid, aroma compounds, aging

香气不仅是葡萄酒重要的感官评价指标,更是影响消费者选购最直接的因素之一^[1]。葡萄酒香气主要包括品种香气、发酵香气和陈酿香气,会受多种因素(葡萄品种、气候土壤、栽培模式、发酵工艺、陈酿环境等)的影响。近年来大量研究表明,葡萄酒香气还会受到酒中非挥发性成分的影响,例如蛋白质、多糖、乙醇、甘油、多酚化合物^[1-4]等,这些基质成分会影响葡萄酒香气的释放程度及呈香特征,因此有关基质对葡萄酒香气的影响已成为葡萄酒酿造工艺优化、过程质量控制、品质鉴别提升,以及风格特色认定等研究的热点^[5]。

多酚是葡萄酒的重要“骨架”,对葡萄酒香气品质的影响尤为重要,其作用从葡萄被压碎或压榨开始,一直持续到葡萄酒的发酵和陈酿阶段。研究表明,多酚与香气物质的相互作用会影响葡萄酒香气的释放和感知^[6]。利用 HS-SPME/GC-MS 研究多酚对葡萄酒香气品质的影响发现,儿茶素可明显抑制己醛和己酸乙酯(抑制率为 10%~20%)的释放^[7]。而 Dufour 等研究发现,在模拟酒溶液中添加缩合单宁(0~5 g/L)仅对柠檬烯有影响,而对其他物质(乙酸异戊酯和己酸乙酯)则无任何作用^[8]。同时, Mitropoulou 等还发现,多酚对香气化合物的影响程度还与酚类物质浓度有关,例如在模拟酒溶液中添加不同浓度的单宁,乙酸异戊酯、2-甲基-1-丁醇和琥珀酸二乙酯的释放程度会随单宁浓度的增加而变大^[9]。多酚除影响酒中香气物质的释放,还对香气物质感知产生作用,如咖啡酸的使用可明显提高测试人员对葡萄酒中 3-巯基己醇的感知^[6],但也有研

究显示,随着多酚浓度的提高,部分样品(马尔贝克葡萄酒)中主要香气物质的感知强度有下降的趋势^[10]。

咖啡酸是葡萄酒中主要的酚类化合物,而迷迭香酸是咖啡酸的结构类似物(由咖啡酸和丹参素酯化形成),两者在自然界中均属常见的多酚物质^[11]。有学者测试了咖啡酸和迷迭香酸等酚类物质的辅色特性,发现其可较好地保护葡萄酒的色泽^[12-13]。不过作者在前期研究中发现上述酚酸除了存在辅色效应外,对葡萄酒香气也产生作用,并且结构相似的多酚存在不同的作用效果^[11]。

尽管目前对葡萄酒中酚类物质影响香气释放已有部分的研究,但是大多集中在模拟溶液条件中对静态样品的分析,而对于在真实葡萄酒发酵环境下的测定,特别是在陈酿过程中对香气物质的动态跟踪目前还鲜有报道。因此,作者以甘肃河西走廊产区黑比诺葡萄为原料,通过在乙醇发酵前添加酚类物质咖啡酸和迷迭香酸,利用 HS-SPME/GC-MS 技术,测定陈酿过程中干红葡萄酒主要香气物质的变化情况,分析添加酚类物质对香气物质变化的影响,以期多酚类物质在干红葡萄酒中的应用,以及葡萄酒的品质提升提供数据支撑和技术参考。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

黑比诺葡萄:2018 年 9 月采摘于甘肃景泰酿酒葡萄种植基地,糖度为 21.7 °Bx,可滴定酸为 6.50 g/L(以酒石酸计)、pH 为 3.61;酿酒酵母(D254)、乳

酸菌(*Oenococcus oeni*):法国 Laffort 公司产品;果胶酶:法国Lallemand 公司产品。

咖啡酸、迷迭香酸(均为食品级):陕西润生生物科技有限公司产品;2-辛醇(色谱纯):美国 Sigma-Aldrich 公司产品;乙醛、偏重亚硫酸钾、没食子酸、碳酸钠、氢氧化钠、碘、碘化钾、淀粉(均为分析纯):上海源叶生物科技有限公司产品;乙酸钠、乙酸、盐酸、氯化钾、氯化钠(均为分析纯):天津市光复科技发展有限公司产品;斐林试剂、次甲基蓝指示剂等:按照 GB/T 603—2002《化学试剂试验方法中所用制剂及制品的制备》进行配制。

1.2 仪器设备

pH 计(PHS-3C):上海雷磁仪器有限公司产品;TU-1810 紫外-可见分光光度计:北京普析通用仪器有限公司产品;TD5A-WS 台式低速离心机:东莞康润试验科技有限公司产品;固相微萃取装置、50/30 μm 二乙基苯/碳分子筛/聚二甲基硅萃取头:美国 Surpelco 公司产品;TRACE1310-ISQ 气相色谱-质谱联用仪:法国 Salleron 公司产品。

1.3 实验方法

1.3.1 干红葡萄酒的酿制 黑比诺葡萄经人工筛选、除梗破碎后均匀分装在 9 个 20 L 的不锈钢罐中,添加 60 mg/L SO_2 溶液和 20 mg/L 果胶酶溶液,并设置未添加酚酸、分别添加 150 mg/L 咖啡酸和迷迭香酸处理组(酚酸用量参考相关文献^[14]并经预实验筛选确定),置于 4 $^{\circ}\text{C}$ 下恒温冷浸渍 48 h 后,于室温回温至 17 $^{\circ}\text{C}$,添加 200 mg/L 酿酒酵母启动乙醇发酵,乙醇发酵结束后进行皮渣分离,添加 20 mg/L 乳酸菌启动苹果酸-乳酸发酵,待发酵结束后,装瓶陈酿 12 个月(陈酿温度为 $(15\pm 1)^{\circ}\text{C}$,相对湿度为 75%~85%)。分别在乙醇发酵前、乙醇发酵结束,及陈酿 0、3、6、9、12 个月取样,取样后迅速置于 -20 $^{\circ}\text{C}$ 冰箱保存,待测。每个处理重复 3 次。

1.3.2 葡萄酒基本理化指标测定 乙醇体积分数、总糖、挥发酸、总酸、pH、游离 SO_2 和总 SO_2 参照国家标准《葡萄酒、果酒通用分析方法》(GB/T 15038—2006)进行测定^[15];单宁、总酚参照《葡萄酒分析检验》中的方法测定^[16]。

1.3.3 葡萄酒香气化合物测定 香气物质萃取和 GC-MS 检测条件参照鲁榕榕的方法^[17]。

定性分析:采用保留指数(RI)和谱库检索比对进行定性,在谱库比对时要求与系统自带的标准质

谱库(NIST-11、Wiley 及香精香料库)匹配度大于 800^[18-19]。

定量分析:采用内标法进行半定量分析,内标物质为 2-辛醇。计算公式如下:

$$\rho = \frac{S \times \rho_1}{S_1} \quad (1)$$

式中: ρ 为各香气成分质量浓度, $\mu\text{g/L}$; S 为各组分的峰面积; ρ_1 为内标物质量浓度, $\mu\text{g/L}$; S_1 为内标物峰面积。

1.3.4 葡萄酒香气 OAV 分析 参考 Capone 等的方法^[19],并根据葡萄酒香气轮中的香气类型将香气物质分为果香、花香、植物味、化学味、脂肪味、香料味等。按气味特征将样品中检测到的主要挥发性物质进行分组,气味特征类似的物质归为同类,并计算该类物质的 OAV 总和,即可对香气轮廓进行模拟分析,计算公式如下:

$$O = \frac{\rho_2}{L} \quad (2)$$

式中: O 为样品 OAV; ρ_2 为香气化合物质量浓度, $\mu\text{g/L}$; L 为阈值, $\mu\text{g/L}$ 。

1.4 数据分析

利用 Microsoft Office Excel 2010 和 Origin 2018 对所得数据进行处理和绘图。使用 IBM SPSS Statistics 20.0 进行多因素方差分析(Duncan 法, $P < 0.05$)。

2 结果与分析

2.1 理化指标分析

葡萄酒的理化指标常作为衡量葡萄酒品质的最基本指标。作者对陈酿 12 个月葡萄酒样的基本理化指标进行测定。由表 1 可知,酒样各项理化指标均符合国标 GB/T 15038—2006 要求。此外,咖啡酸处理酒样中总酚质量浓度(1 070.11 mg/L)明显高于对照组和迷迭香酸处理组,分别高出 11.43% 和 1.89%。与对照相比,咖啡酸和迷迭香酸处理葡萄酒样中的单宁质量浓度略有下降。

2.2 处理组香气成分比较

作者共检出 61 种(主要包括酯类、醇类、酸类、萜烯及降异戊二烯类和其他类等)香气化合物,这些香气化合物可通过累积、协同、抑制和掩蔽等作用使葡萄酒的香气复杂多变。为了直观体现葡萄酒的香气特征,作者参考已有的文献资料^[20-23],并综合

表 1 供试酒样基本理化指标
Table 1 Basic physicochemical indexes of wine samples

组别	乙醇体积分数/%	残糖质量浓度/(g/L)	总酸质量浓度/(g/L)	挥发酸质量浓度/(g/L)	pH
对照组	11.65±0.12 ^b	2.40±0.09 ^a	4.91±0.01 ^a	0.51±0.09 ^b	3.67±0.12 ^b
咖啡酸组	11.65±0.08 ^b	2.30±0.02 ^b	4.79±0.01 ^b	0.58±0.05 ^a	3.73±0.23 ^a
迷迭香酸组	12.27±0.12 ^a	2.30±0.03 ^b	3.59±0.01 ^c	0.50±0.07 ^c	3.70±0.09 ^{ab}
组别	游离 SO ₂ 质量浓度/(mg/L)	总 SO ₂ 质量浓度/(mg/L)	单宁质量浓度/(mg/L)	总酚质量浓度/(mg/L)	
对照组	24.71±0.17 ^b	52.31±2.37 ^b	236.79±0.05 ^a	960.33±13.33 ^c	
咖啡酸组	24.12±0.54 ^c	52.30±1.80 ^b	234.12±0.21 ^{ab}	1 070.11±18.20 ^a	
迷迭香酸组	25.33±1.49 ^a	54.05±2.44 ^a	223.88±0.35 ^b	1 050.24±14.41 ^b	

注:同列的不同字母表示具有显著性差异($P<0.05$)。

考虑各挥发性物质的质量浓度、阈值水平及是否具有特征香气等因素,最终筛选出共同含有且质量浓度较高的 24 种香气物质进行具体分析。

由表 2 可知,共检测到乙酸乙酯、丁酸乙酯、己酸乙酯等 8 种主要的酯类物质。经分析,咖啡酸处理酒样中的主要酯类物质显著增加,其中辛酸乙酯和己酸乙酯对该样品的水果香味贡献较大,最高质量浓度分别为 5 228.96、1 646.01 $\mu\text{g/L}$ 。而部分乙酸酯类物质质量浓度在陈酿过程中呈现先上升后降低,整体下降的变化趋势,例如乙醇发酵结束时,3 种样品中乙酸乙酯质量浓度分别为 631.65 $\mu\text{g/L}$ (对照组)、561.53 $\mu\text{g/L}$ (咖啡酸处理组)、213.54 $\mu\text{g/L}$ (迷迭香酸处理组),在陈酿第 6 个月时,3 种样品中其质量浓度分别增加 1.40 倍、1.87 倍和 1.55 倍。但相比其余两组,咖啡酸处理组在陈酿 12 个月时乙酸乙酯的质量浓度较高,同时,咖啡酸对其他乙酯类物质(丁酸乙酯、己酸乙酯和辛酸乙酯等)也有类似的效果,说明咖啡酸处理可减少酒样中乙酯类香气物质的损失,有利于葡萄酒陈酿期间花果香味的保持。而对照组中丁酸乙酯和乙酸异戊酯在陈酿第 9 个月时出现质量浓度最低点,分别为 16.45 $\mu\text{g/L}$ 和

70.76 $\mu\text{g/L}$,原因可能是这些酯类物质在陈酿时发生水解导致质量浓度降低^[24]。同时,对照酒样中乳酸异戊酯的质量浓度随着陈酿时间的延长而呈上升趋势,这与蔡建的研究结果相似^[25]。而具有果香味的丁二酸二乙酯质量浓度在整个陈酿过程中呈现先上升后下降,再上升至峰值(对照组:1 695.69 $\mu\text{g/L}$;咖啡酸处理组:2 234.70 $\mu\text{g/L}$;迷迭香酸处理组:76.33 $\mu\text{g/L}$)的动态变化趋势。综上,推测发酵前添加咖啡酸在陈酿过程中对葡萄酒整体香气品质的提升具有积极作用。

由表 3 可知,共检测到丙醇、正己醇和异戊醇等 6 种主要醇类物质,主要醇类物质总质量浓度呈下降趋势,这与 Fedrizzi 等的研究结果相似^[29]。比较对照组中各醇类物质质量浓度变化发现,异戊醇、苯乙醇和苯甲醇在陈酿 0 个月到陈酿末期基本呈先逐渐升高之后缓慢下降并趋于稳定的变化趋势。其中异戊醇变化幅度较大,对照组中其质量浓度在陈酿 12 个月时(1 303.94 $\mu\text{g/L}$)相比于陈酿 0 个月(1 462.89 $\mu\text{g/L}$)降低了 10.86%,而咖啡酸处理组中异戊醇质量浓度明显高于对照组。研究表明,酵母可利用亮氨酸经埃尔利希等途径(Ehrlich

表 2 供试酒样陈酿过程中主要酯类化合物变化
Table 2 Changes of main ester compounds of wine samples during aging

香气化合物	RI	组别	质量浓度/($\mu\text{g/L}$)							香气描述
			乙醇发酵前	乙醇发酵结束	陈酿 0 个月	陈酿 3 个月	陈酿 6 个月	陈酿 9 个月	陈酿 12 个月	
乙酸乙酯	891	对照组	3.01±0.09 ^{ab}	631.65±26.68 ^a	347.18±14.48 ^{1A}	536.21±35.55 ^{2B}	884.01±110.87 ^{3B}	923.98±44.75 ^{4B}	616.16±46.21 ^{5B}	菠萝味、脂肪味
		咖啡酸组	4.24±0.91 ^{1A}	561.53±93.68 ^{2B}	334.74±38.38 ^{3B}	568.43±84.98 ^{4A}	1 049.08±82.47 ^{5A}	985.81±36.94 ^{6A}	717.13±24.98 ^{7A}	
		迷迭香酸组	0.63±0.06 ^{6C}	213.54±57.48 ^{7C}	119.58±36.06 ^{8C}	141.63±19.21 ^{9C}	330.89±22.44 ^{10C}	429.03±8.53 ^{11C}	560.08±24.08 ^{12C}	

续表 2

香气化合物	RI	组别	质量浓度/(μg/L)							香气描述
			乙醇 发酵前	乙醇 发酵结束	陈酿 0 个月	陈酿 3 个月	陈酿 6 个月	陈酿 9 个月	陈酿 12 个月	
丁酸乙酯	1 047	对照组	—	86.60± 6.24 ^{bA}	32.64± 8.36 ^{dA}	61.88± 9.77 ^{eB}	19.44± 2.30 ^{eB}	16.45± 0.88 ^{dB}	65.45± 11.05 ^{bB}	香蕉味、 草莓味
		咖啡酸组	—	70.17± 5.43 ^{eB}	20.64± 6.36 ^{dB}	67.57± 7.30 ^{dA}	31.06± 2.56 ^{eA}	93.71± 17.36 ^{bA}	98.66± 4.03 ^{aA}	
		迷迭香酸组	—	—	—	23.21± 1.25 ^{aC}	19.23± 1.36 ^{bC}	5.47± 0.18 ^{dC}	19.09± 4.78 ^{eC}	
己酸乙酯	1 232	对照组	25.21± 2.73 ^{dB}	1 697.24± 87.30 ^{aA}	1 515.90± 54.50 ^{bA}	1 492.34± 110.66 ^{eB}	1 032.54± 115.29 ^{dB}	1 287.11± 17.43 ^{dB}	1 093.69± 18.70 ^{dB}	香蕉味、 苹果味
		咖啡酸组	31.32± 1.65 ^{eA}	377.47± 16.76 ^{eB}	279.61± 27.40 ^{dB}	1 617.94± 92.56 ^{bA}	1 192.97± 100.55 ^{eA}	1 646.01± 26.80 ^{aA}	1 185.15± 23.62 ^{dA}	
		迷迭香酸组	19.65± 0.78 ^{gC}	32.81± 6.77 ^{dC}	22.17± 1.36 ^{IC}	336.38± 20.19 ^{bC}	287.04± 22.48 ^{eC}	27.05± 6.36 ^{eC}	387.80± 29.87 ^{aC}	
辛酸乙酯	1 437	对照组	2.15± 0.45 ^{gC}	4 962.92± 249.40 ^{aA}	4 039.36± 75.74 ^{eA}	4 788.85± 180.70 ^{bA}	3 013.72± 139.10 ^{eB}	3 927.95± 38.20 ^{dB}	3 899.42± 510.08 ^{dB}	梨香、 菠萝味、 花香
		咖啡酸组	3.63± 0.84 ^{gA}	870.19± 81.43 ^{eB}	722.13± 48.19 ^{dB}	4 295.21± 52.11 ^{eB}	5 228.96± 291.11 ^{aA}	4 798.82± 150.09 ^{bA}	3 933.84± 8.70 ^{dA}	
		迷迭香酸组	2.53± 0.30 ^{dB}	11.81± 3.06 ^{IC}	15.77± 1.95 ^{eC}	991.97± 13.35 ^{aC}	820.21± 69.42 ^{eC}	21.30± 3.12 ^{IC}	934.36± 42.56 ^{bC}	
癸酸乙酯	1 639	对照组	0.26± 0.07 ^{gC}	707.32± 64.10 ^{bA}	772.51± 4.11 ^{aA}	676.31± 24.56 ^{eA}	202.40± 35.48 ^{dB}	335.00± 42.51 ^{eA}	422.48± 23.82 ^{dB}	果香、脂 肪味
		咖啡酸组	0.29± 0.03 ^{dB}	129.35± 19.04 ^{IC}	180.02± 21.99 ^{dB}	407.73± 30.28 ^{bB}	308.49± 92.53 ^{eA}	154.69± 13.63 ^{eB}	466.32± 7.16 ^{aA}	
		迷迭香酸组	0.35± 0.04 ^{gA}	143.11± 10.74 ^{dB}	102.62± 5.19 ^{IC}	164.77± 0.54 ^{aC}	104.76± 46.96 ^{eC}	152.76± 24.46 ^{bC}	151.72± 28.45 ^{eC}	
乙酸异 戊酯	1 122	对照组	6.04± 3.53 ^{dB}	184.18± 12.96 ^{aA}	104.43± 9.71 ^{eA}	132.72± 2.35 ^{bB}	98.07± 12.06 ^{eB}	70.76± 18.50 ^{dB}	101.58± 16.04 ^{dB}	果香
		咖啡酸组	12.99± 1.20 ^{gA}	110.68± 9.76 ^{eB}	58.42± 4.50 ^{dB}	140.34± 6.87 ^{eA}	154.80± 13.02 ^{bA}	159.60± 10.75 ^{aA}	122.82± 8.27 ^{dA}	
		迷迭香酸组	—	4.76± 0.26 ^{IC}	4.84± 0.14 ^{eC}	89.54± 0.83 ^{bC}	77.12± 3.91 ^{eC}	10.06± 1.66 ^{IC}	98.22± 6.71 ^{aC}	
乳酸异 戊酯	1 573	对照组	—	2.15± 0.06 ^{IB}	6.84± 1.42 ^{eB}	15.35± 0.96 ^{dA}	19.50± 0.65 ^{eB}	22.52± 6.69 ^{bA}	26.27± 4.11 ^{aB}	奶油味
		咖啡酸组	—	—	1.89± 0.43 ^{eC}	14.11± 0.50 ^{eB}	20.02± 5.22 ^{bA}	9.20± 1.24 ^{dC}	31.28± 13.62 ^{aA}	
		迷迭香酸组	—	11.54± 6.26 ^{bA}	8.31± 0.85 ^{eA}	5.76± 0.12 ^{IC}	8.44± 1.41 ^{dC}	12.00± 0.32 ^{aB}	9.53± 0.12 ^{eC}	
丁二酸二 乙酯	1 682	对照组	0.31± 0.02 ^{gC}	126.25± 21.62 ^{eA}	89.58± 14.28 ^{FA}	920.22± 47.37 ^{eA}	1 039.53± 80.07 ^{bA}	788.99± 53.06 ^{dA}	1 695.69± 23.74 ^{aB}	果香
		咖啡酸组	0.34± 0.04 ^{dB}	11.20± 1.04 ^{eC}	10.33± 1.14 ^{IC}	292.54± 11.94 ^{eB}	420.54± 89.12 ^{bB}	83.04± 7.73 ^{dB}	2 234.70± 20.22 ^{aA}	
		迷迭香酸组	0.51± 0.05 ^{gA}	26.54± 2.80 ^{IB}	17.64± 0.59 ^{eB}	29.38± 4.79 ^{eC}	56.52± 10.82 ^{bC}	4.67± 1.18 ^{IC}	76.33± 10.98 ^{eC}	

注:同一列中不同大写字母表示对于同种物质而言,3 种酒样间存在显著性差异 ($P<0.05$);同行中不同小写字母表示数据间存在显著性差异 ($P<0.05$);香气描述参考文献[19,26–28]。

pathway)形成异戊醇,而酚类物质会与亮氨酸发生作用而影响上述途径的转氨反应,进而影响异戊醇的变化,因此推测,咖啡酸可能产生了类似的作用效果^[30]。同时,具有玫瑰花香及蜂蜜味的苯乙醇也有类似的现象,苯乙醇在陈酿后期有明显积累的现

象,陈酿 12 个月时咖啡酸处理组中苯乙醇的质量浓度分别比对照组、迷迭香酸处理组高出 22.83%和 67.01%。有学者认为苯乙醇可能由发酵中的苯丙烷代谢产生,这对葡萄酒的花香具有积极贡献^[31],咖啡酸为此代谢过程中的一种中间产物,因此,可能是

表 3 供试酒样陈酿过程中主要醇类化合物变化

Table 3 Changes of main alcohol compounds of wine samples during aging

香气化合物	RI	组别	质量浓度/($\mu\text{g/L}$)							香气描述
			乙醇 发酵前	乙醇 发酵结束	陈酿 0 个月	陈酿 3 个月	陈酿 6 个月	陈酿 9 个月	陈酿 12 个月	
丙醇	1 057	对照组	—	11.52 $\pm$ 0.55 ^{cB}	6.27 $\pm$ 0.24 ^{EA}	20.49 $\pm$ 1.07 ^{EA}	49.22 $\pm$ 9.42 ^{EA}	23.29 $\pm$ 8.40 ^{BC}	11.88 $\pm$ 1.05 ^{DC}	果香、 醇香
		咖啡酸组	—	17.69 $\pm$ 4.28 ^{DA}	1.16 $\pm$ 0.12 ^{EC}	11.53 $\pm$ 0.69 ^{EB}	29.67 $\pm$ 5.72 ^{EC}	39.56 $\pm$ 1.89 ^{AB}	30.68 $\pm$ 62.06 ^{AB}	
		迷迭香酸组	—	—	5.09 $\pm$ 0.21 ^{EB}	10.24 $\pm$ 1.35 ^{DC}	34.57 $\pm$ 9.53 ^{EB}	45.10 $\pm$ 7.84 ^{AA}	35.23 $\pm$ 6.62 ^{BA}	
正己醇	1 355	对照组	340.19 $\pm$ 7.49 ^{EA}	489.96 $\pm$ 68.35 ^{EB}	245.34 $\pm$ 14.05 ^{EB}	542.30 $\pm$ 35.35 ^{BA}	525.82 $\pm$ 92.90 ^{EA}	583.30 $\pm$ 51.15 ^{AA}	519.77 $\pm$ 28.58 ^{DA}	草本味、 青草味
		咖啡酸组	263.26 $\pm$ 25.67 ^{EC}	423.07 $\pm$ 7.81 ^{EC}	223.01 $\pm$ 5.48 ^{EC}	411.19 $\pm$ 45.88 ^{EC}	412.74 $\pm$ 45.19 ^{EC}	443.69 $\pm$ 14.20 ^{BC}	455.86 $\pm$ 45.72 ^{AC}	
		迷迭香酸组	332.78 $\pm$ 16.51 ^{EB}	535.05 $\pm$ 15.46 ^{AA}	253.15 $\pm$ 18.39 ^{EA}	469.28 $\pm$ 12.33 ^{EB}	514.49 $\pm$ 15.74 ^{BB}	496.53 $\pm$ 60.87 ^{DB}	505.21 $\pm$ 2.09 ^{CB}	
2,3- 丁二醇	1 542	对照组	—	22.98 $\pm$ 3.97 ^{DB}	10.60 $\pm$ 1.45 ^{EC}	29.25 $\pm$ 6.39 ^{EC}	44.17 $\pm$ 3.91 ^{AC}	13.12 $\pm$ 1.22 ^{EC}	32.57 $\pm$ 3.06 ^{BB}	黄油、 乳酪味
		咖啡酸组	—	16.20 $\pm$ 1.70 ^{EC}	15.46 $\pm$ 4.76 ^{BB}	43.51 $\pm$ 0.52 ^{BB}	46.63 $\pm$ 5.68 ^{AB}	20.81 $\pm$ 9.59 ^{DB}	30.41 $\pm$ 2.70 ^{CC}	
		迷迭香酸组	—	39.05 $\pm$ 3.76 ^{CA}	20.04 $\pm$ 9.33 ^{EA}	52.65 $\pm$ 12.60 ^{BA}	134.52 $\pm$ 19.53 ^{AA}	50.00 $\pm$ 7.85 ^{DA}	52.12 $\pm$ 2.83 ^{CA}	
苯甲醇	1 892	对照组	7.63 $\pm$ 0.33 ^{BB}	46.22 $\pm$ 1.68 ^{CA}	32.54 $\pm$ 13.86 ^{EA}	57.28 $\pm$ 6.26 ^{BA}	97.11 $\pm$ 15.32 ^{AA}	35.33 $\pm$ 3.15 ^{EB}	46.04 $\pm$ 7.95 ^{DB}	果香、 烘烤香
		咖啡酸组	7.44 $\pm$ 1.11 ^{GC}	31.28 $\pm$ 10.32 ^{EC}	24.30 $\pm$ 6.63 ^{BB}	47.54 $\pm$ 2.87 ^{BB}	75.51 $\pm$ 16.57 ^{AB}	32.56 $\pm$ 1.37 ^{DC}	34.97 $\pm$ 10.39 ^{EC}	
		迷迭香酸组	11.66 $\pm$ 0.18 ^{BA}	36.19 $\pm$ 4.13 ^{EB}	16.40 $\pm$ 3.07 ^{EC}	45.84 $\pm$ 7.59 ^{EC}	59.36 $\pm$ 14.26 ^{BC}	43.16 $\pm$ 7.95 ^{DA}	61.77 $\pm$ 5.34 ^{AA}	
苯乙醇	1 928	对照组	27.15 $\pm$ 0.63 ^{BB}	1 284.48 $\pm$ 115.47 ^{DB}	878.18 $\pm$ 44.63 ^{BB}	1 813.30 $\pm$ 201.34 ^{BA}	2 568.89 $\pm$ 157.45 ^{AA}	1 661.90 $\pm$ 130.79 ^{EA}	1 119.12 $\pm$ 105.21 ^{EB}	玫瑰花香、 蜂蜜味
		咖啡酸组	30.18 $\pm$ 4.87 ^{EA}	1 334.27 $\pm$ 22.10 ^{DA}	892.04 $\pm$ 23.68 ^{EA}	1 659.21 $\pm$ 90.39 ^{BB}	2 357.14 $\pm$ 118.38 ^{AB}	1 182.73 $\pm$ 77.38 ^{EB}	1 374.57 $\pm$ 325.50 ^{CA}	
		迷迭香酸组	17.69 $\pm$ 0.23 ^{GC}	685.02 $\pm$ 77.41 ^{EC}	360.12 $\pm$ 88.27 ^{EC}	770.15 $\pm$ 34.29 ^{EC}	1 332.36 $\pm$ 414.26 ^{EC}	963.92 $\pm$ 85.52 ^{BC}	823.05 $\pm$ 65.18 ^{EC}	
异戊醇	1 220	对照组	89.33 $\pm$ 2.79 ^{BB}	6 487.01 $\pm$ 320.26 ^{AB}	1 462.89 $\pm$ 90.31 ^{EC}	1 488.48 $\pm$ 97.68 ^{EC}	1 557.55 $\pm$ 299.81 ^{EC}	1 877.15 $\pm$ 156.32 ^{BC}	1 303.94 $\pm$ 65.32 ^{EC}	醇香、 果香
		咖啡酸组	107.14 $\pm$ 11.21 ^{EA}	6 684.32 $\pm$ 517.57 ^{AA}	2 632.77 $\pm$ 157.51 ^{EA}	3 338.76 $\pm$ 181.61 ^{EB}	5 217.29 $\pm$ 165.48 ^{DA}	6 110.51 $\pm$ 220.87 ^{BA}	5 515.66 $\pm$ 198.37 ^{CA}	
		迷迭香酸组	33.76 $\pm$ 1.18 ^{GC}	5 141.96 $\pm$ 160.48 ^{EC}	1 878.35 $\pm$ 197.19 ^{BB}	3 516.29 $\pm$ 199.60 ^{EA}	3 982.30 $\pm$ 234.18 ^{BB}	4 600.24 $\pm$ 140.72 ^{EB}	5 088.01 $\pm$ 60.18 ^{BB}	

注:同一列中不同大写字母表示对于同种物质而言,3 种酒样间存在显著性差异($P<0.05$);同行中不同小写字母表示数据间存在显著性差异($P<0.05$);香气描述参考文献[19,26–28]。

外源添加的咖啡酸作为苯乙醇合成的底物参与了其积累过程,使酒样中其质量浓度较高。添加咖啡酸可明显抑制具有青草味的正己醇积累,与先前的研究结果相似^[11]。此外,添加迷迭香酸会导致酒样中丙醇、2,3-丁二醇和苯甲醇显著增多,这可能会对酒体的香甜和脂肪味有微弱增强。

由表 4 可知,共检测到 α -松油醇、香茅醇和 β -大马士酮等 5 种主要萜烯及降异戊二烯类化合物。其中,香茅醇和 β -大马士酮在整个陈酿过程中质量浓度较高,尤其是具有极低阈值(0.14 $\mu\text{g/L}$)的 β -大

马士酮对酒样香气贡献较大,可赋予酒样浓郁的紫丁香和果香。在陈酿期间,对照组的香茅醇(具有柠檬香、柑橘香)质量浓度先逐渐上升,在陈酿 3 个月时达到峰值(52.07 $\mu\text{g/L}$),之后略有降低并趋于稳定,陈酿 12 个月时相比乙醇发酵结束降低了 49.74%。而咖啡酸处理组中香茅醇质量浓度与其余两组有明显差异,例如在陈酿 12 个月时,该组酒样中其质量浓度为 46.58 $\mu\text{g/L}$,分别是对照组、迷迭香酸处理组的 1.31 倍和 1.69 倍,表明咖啡酸的添加有助于葡萄酒中柠檬香、柑橘香等果香的保持。反

表 4 供试酒样陈酿过程中主要萜烯及降异戊二烯类香气化合物变化

Table 4 Changes of main terpene and norisoprenoid compounds of wine samples during aging										
香气化合物	RI	组别	质量浓度/($\mu\text{g/L}$)							香气描述
			乙醇发酵前	乙醇发酵结束	陈酿 0 个月	陈酿 3 个月	陈酿 6 个月	陈酿 9 个月	陈酿 12 个月	
α -松油醇	1 703	对照组	0.44 $\pm$ 0.02 ^{gA}	1.54 $\pm$ 0.21 ^{IC}	2.46 $\pm$ 0.49 ^{EB}	5.98 $\pm$ 0.60 ^{EC}	8.08 $\pm$ 1.97 ^{AB}	5.18 $\pm$ 0.81 ^{DC}	6.20 $\pm$ 0.23 ^{BC}	樟脑香、辛辣味
		咖啡酸组	0.32 $\pm$ 0.05 ^{dB}	1.58 $\pm$ 0.07 ^{BB}	2.32 $\pm$ 0.21 ^{EC}	6.10 $\pm$ 0.77 ^{EB}	10.88 $\pm$ 0.52 ^{AA}	5.27 $\pm$ 0.24 ^{DB}	7.96 $\pm$ 0.54 ^{BB}	
		迷迭香酸组	0.24 $\pm$ 0.02 ^{GC}	36.78 $\pm$ 5.31 ^{AA}	6.62 $\pm$ 1.28 ^{EA}	12.87 $\pm$ 1.68 ^{EA}	5.93 $\pm$ 0.79 ^{IC}	7.84 $\pm$ 0.75 ^{DA}	13.75 $\pm$ 1.48 ^{BA}	
香茅醇	1 770	对照组	0.82 $\pm$ 0.10 ^{EA}	70.50 $\pm$ 13.05 ^{AA}	19.02 $\pm$ 1.23 ^{IC}	52.07 $\pm$ 4.70 ^{HA}	48.33 $\pm$ 3.39 ^{CB}	40.38 $\pm$ 2.47 ^{DB}	35.43 $\pm$ 6.41 ^{EB}	柠檬香、柑橘香
		咖啡酸组	0.85 $\pm$ 0.05 ^{EA}	44.41 $\pm$ 4.98 ^{EB}	19.23 $\pm$ 3.21 ^{BB}	45.48 $\pm$ 3.60 ^{CB}	51.12 $\pm$ 1.12 ^{AA}	45.36 $\pm$ 2.22 ^{DA}	46.58 $\pm$ 9.46 ^{BA}	
		迷迭香酸组	0.69 $\pm$ 0.01 ^{BB}	—	29.56 $\pm$ 7.02 ^{EA}	28.91 $\pm$ 4.99 ^{IC}	38.29 $\pm$ 4.99 ^{AC}	31.81 $\pm$ 2.05 ^{BC}	27.57 $\pm$ 3.11 ^{EC}	
反式-橙花叔醇	2 024	对照组	—	—	3.04 $\pm$ 0.76 ^{DB}	4.40 $\pm$ 0.33 ^{BB}	12.28 $\pm$ 3.41 ^{AB}	3.36 $\pm$ 0.90 ^{CC}	2.82 $\pm$ 0.12 ^{EC}	玫瑰香、青草味
		咖啡酸组	—	—	3.90 $\pm$ 0.08 ^{EA}	4.14 $\pm$ 0.50 ^{IC}	17.64 $\pm$ 2.18 ^{AA}	4.53 $\pm$ 0.82 ^{CB}	6.98 $\pm$ 0.97 ^{BA}	
		迷迭香酸组	—	—	3.02 $\pm$ 0.79 ^{EB}	6.59 $\pm$ 0.62 ^{BA}	8.27 $\pm$ 0.62 ^{AC}	5.02 $\pm$ 0.82 ^{CA}	4.08 $\pm$ 0.64 ^{DB}	
β -大马士酮	1 833	对照组	0.84 $\pm$ 0.04 ^{GA}	15.20 $\pm$ 0.70 ^{EA}	8.58 $\pm$ 0.20 ^{IC}	24.68 $\pm$ 1.29 ^{HA}	41.47 $\pm$ 4.15 ^{AB}	17.25 $\pm$ 3.06 ^{CC}	15.94 $\pm$ 2.18 ^{DC}	果香、紫丁香
		咖啡酸组	0.68 $\pm$ 0.10 ^{EB}	11.30 $\pm$ 1.93 ^{EB}	8.82 $\pm$ 0.11 ^{BB}	24.30 $\pm$ 1.60 ^{BB}	47.04 $\pm$ 7.04 ^{AA}	23.27 $\pm$ 0.73 ^{CA}	21.33 $\pm$ 3.66 ^{DA}	
		迷迭香酸组	0.47 $\pm$ 0.07 ^{GC}	9.21 $\pm$ 0.67 ^{IC}	19.33 $\pm$ 2.33 ^{DA}	20.03 $\pm$ 0.78 ^{CC}	26.76 $\pm$ 1.96 ^{AC}	21.05 $\pm$ 1.15 ^{BB}	19.09 $\pm$ 0.75 ^{EB}	
芳樟醇	1 547	对照组	0.55 $\pm$ 0.06 ^{BB}	4.85 $\pm$ 1.31 ^{AB}	—	—	—	—	—	玫瑰香、柑橘香
		咖啡酸组	0.59 $\pm$ 0.12 ^{AA}	—	—	—	—	—	10.74 $\pm$ 1.09 ^{AB}	
		迷迭香酸组	0.46 $\pm$ 0.09 ^{GC}	5.44 $\pm$ 1.48 ^{EA}	4.68 $\pm$ 0.08 ^{IA}	7.34 $\pm$ 1.09 ^{DA}	12.51 $\pm$ 2.33 ^{CA}	15.61 $\pm$ 5.22 ^{BA}	18.45 $\pm$ 3.69 ^{AA}	

注:同一列中不同大写字母表示对于同种物质而言,3 种酒样间存在显著性差异($P<0.05$);同行中不同小写字母表示数据间存在显著性差异($P<0.05$);香气描述参考文献[19,26-28]。

式-橙花叔醇、 α -松油醇和芳樟醇也有类似的现象,这与 Aronson 等的研究结果一致^[32]。值得注意的是,在乙醇发酵结束时 3 种处理酒样中均未检测到反式-橙花叔醇,但随陈酿时间的延长,反式-橙花叔醇在各酒样中均被检出,推测可能是其前体物质通过特殊的反应途径产生,具体原因还有待进一步研究。有研究认为,萜烯类物质在整个陈酿过程中基本保持稳定^[25],这与该实验结果相异,可能与陈酿环境等因素有关。此外,在陈酿 12 个月时,咖啡酸处理酒样中萜烯及降异戊二烯类物质总质量浓度为 93.59 $\mu\text{g/L}$,相比对照组和迷迭香酸处理组分别增加了 54.98%和 27.77%,这与前人的研究结果相似^[33],推测酚类物质影响萜烯及降异戊二烯类香气物质的释放可能是物理化学作用导致,且与酚类物质的化学结构密切相关。

由表 5 可知,共检测出正己酸、正癸酸和辛酸 3 种主要的酸类物质。乙醇发酵结束时,咖啡酸处理酒样中正己酸和辛酸较对照酒样分别多出 44.63%和 31.74%,并且随着陈酿时间的延长,咖啡酸处理酒样中主要酸类物质质量浓度整体呈上升趋势,例

如正己酸从乙醇发酵结束到陈酿 12 个月增加了 81.77 $\mu\text{g/L}$,辛酸和正癸酸也有类似的现象。研究表明,正己酸和辛酸(具有乳酪、奶油味)主要由乙酰辅酶 A 与丙二酰辅酶 A 在酵母细胞中反应产生,当质量浓度较低时将有助于改善葡萄酒的风味^[34],咖啡酸虽会促进这 3 种酸类物质的积累,但酒样中主要酸类物质在陈酿阶段均未超过阈值(正己酸、正癸酸和辛酸阈值分别为 420、30 000、1 000 $\mu\text{g/L}$ ^[11]),因此不会对酒体产生负面影响。而迷迭香酸处理组表现出显著抑制主要酸类物质积累的现象 ($P<0.05$),例如乙醇发酵结束时,该酒样中主要酸类物质质量浓度仅占对照酒样总和的 51.52%,且这种作用效果可延续至陈酿末期。同时,酚酸处理使酒样中 2,4-二叔丁基苯酚和 2,6-二叔丁基对甲酚基本均高于对照组,但因其阈值或香气类型未查阅到,对香气的影响还无法推测。

2.3 样品主要香气物质的主成分及 OAV 分析

为了进一步描述咖啡酸和迷迭香酸的添加对香气物质的影响,考虑以上挥发性物质的阈值及香气类型情况,采用主成分分析法对 3 种处理酒样中

表 5 供试酒样陈酿过程中主要酸类及其他化合物变化

Table 5 Changes of main acid and other compounds of wine samples during aging

香气化合物	RI	组别	质量浓度/($\mu\text{g/L}$)							香气描述
			乙醇发酵前	乙醇发酵结束	陈酿 0 个月	陈酿 3 个月	陈酿 6 个月	陈酿 9 个月	陈酿 12 个月	
正己酸	1 860	对照组	—	12.66 $\pm$ 0.32 ^{cC}	—	115.00 $\pm$ 12.94 ^{bA}	176.53 $\pm$ 22.13 ^{aA}	83.89 $\pm$ 10.25 ^{aA}	33.40 $\pm$ 0.56 ^{dC}	乳酪
		咖啡酸组	—	18.31 $\pm$ 0.60 ^{bB}	—	92.67 $\pm$ 8.58 ^{bB}	77.18 $\pm$ 45.17 ^{cB}	61.02 $\pm$ 12.55 ^{bB}	100.08 $\pm$ 22.82 ^{aA}	
		迷迭香酸组	—	23.67 $\pm$ 1.48 ^{aA}	21.80 $\pm$ 0.69 ^{fA}	37.83 $\pm$ 3.39 ^{dC}	50.01 $\pm$ 8.46 ^{aC}	43.87 $\pm$ 6.82 ^{bC}	38.56 $\pm$ 5.67 ^{cB}	
正癸酸	2 272	对照组	—	3.34 $\pm$ 2.97 ^{aA}	20.08 $\pm$ 1.89 ^{bB}	18.79 $\pm$ 1.85 ^{bB}	94.19 $\pm$ 12.30 ^{aA}	19.17 $\pm$ 2.84 ^{aA}	2.89 $\pm$ 1.07 ^{cC}	脂肪味
		咖啡酸组	—	2.88 $\pm$ 0.45 ^{bB}	37.31 $\pm$ 5.89 ^{bA}	26.16 $\pm$ 3.86 ^{aA}	77.51 $\pm$ 10.23 ^{aB}	11.45 $\pm$ 2.04 ^{bB}	10.65 $\pm$ 1.86 ^{aA}	
		迷迭香酸组	—	0.51 $\pm$ 0.89 ^{cC}	4.89 $\pm$ 0.37 ^{bC}	6.17 $\pm$ 0.57 ^{cC}	4.56 $\pm$ 0.11 ^{cC}	2.51 $\pm$ 0.51 ^{cC}	3.64 $\pm$ 0.66 ^{bB}	
辛酸	2 075	对照组	0.75 $\pm$ 0.44 ^{bB}	66.39 $\pm$ 0.85 ^{bB}	66.42 $\pm$ 6.54 ^{cB}	123.76 $\pm$ 16.45 ^{aB}	86.27 $\pm$ 5.79 ^{cB}	90.75 $\pm$ 7.74 ^{bB}	66.94 $\pm$ 17.99 ^{bB}	奶油味
		咖啡酸组	0.48 $\pm$ 0.03 ^{cC}	87.46 $\pm$ 2.17 ^{aA}	84.15 $\pm$ 20.22 ^{fA}	157.49 $\pm$ 15.46 ^{aA}	94.80 $\pm$ 13.01 ^{dA}	100.85 $\pm$ 19.80 ^{aA}	147.74 $\pm$ 30.93 ^{bA}	
		迷迭香酸组	1.25 $\pm$ 0.26 ^{aA}	18.27 $\pm$ 1.74 ^{cC}	12.46 $\pm$ 4.01 ^{fC}	45.45 $\pm$ 6.73 ^{bC}	49.37 $\pm$ 10.33 ^{aC}	42.00 $\pm$ 6.88 ^{cC}	29.84 $\pm$ 6.41 ^{dC}	

续表 5

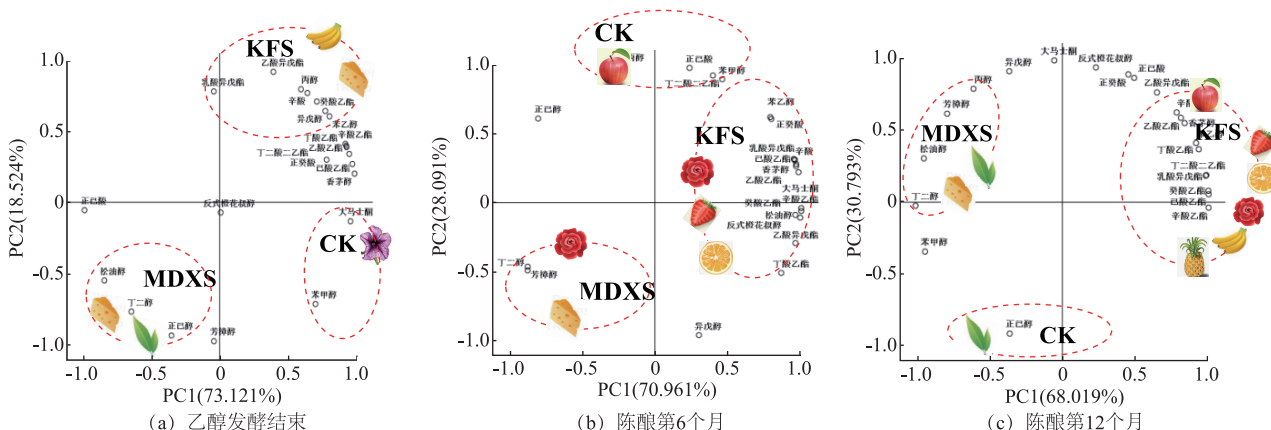
香气化合物	RI	组别	质量浓度/(μg/L)							香气描述
			乙醇 发酵前	乙醇 发酵结束	陈酿 0个月	陈酿 3个月	陈酿 6个月	陈酿 9个月	陈酿 12个月	
2,4-二叔 丁基苯酚	—	对照组	—	—	12.93± 1.39 ^{aB}	14.73± 2.54 ^{aB}	35.12± 7.90 ^{aB}	10.30± 2.14 ^{aB}	8.84± 0.23 ^{aB}	/
		咖啡酸组	—	—	23.31± 5.46 ^{aA}	15.12± 1.79 ^{aA}	15.12± 1.50 ^{bC}	6.92± 0.21 ^{dC}	7.14± 0.58 ^{cC}	
		迷迭香酸组	—	—	7.14± 1.07 ^{cC}	10.03± 0.27 ^{dC}	67.88± 11.69 ^{aA}	18.93± 1.48 ^{bA}	12.06± 0.77 ^{cA}	
2,6-二叔 丁基对 甲酚	—	对照组	—	—	30.04± 3.70 ^{aB}	129.37± 15.89 ^{aA}	160.79± 26.36 ^{cC}	86.47± 6.02 ^{cC}	77.02± 12.48 ^{aB}	/
		咖啡酸组	—	—	29.07± 1.59 ^{cC}	113.67± 5.77 ^{bC}	165.61± 39.15 ^{aB}	103.34± 2.76 ^{cB}	90.93± 15.49 ^{dA}	
		迷迭香酸组	—	—	97.23± 7.66 ^{dA}	123.37± 19.17 ^{bB}	183.50± 10.02 ^{aA}	110.96± 4.95 ^{cA}	90.12± 16.42 ^{eA}	

注:同一列中不同大写字母表示对于同种物质而言,3种酒样间存在显著性差异($P<0.05$);同行中不同小写字母表示数据间存在显著性差异($P<0.05$);“/”表示未查阅到香气类型;香气描述参考文献[19,26–28]。

共同含有的 22 种挥发性物质进行综合评价。

如图 1 所示,在乙醇发酵结束时,咖啡酸处理酒样中主要香气化合物为乙酸异戊酯、癸酸乙酯、苯乙醇和异戊醇等,这些物质可赋予酒体果香、醇香等香气特征。陈酿 6 个月时,咖啡酸处理酒样的主要香气贡献物在前期(乙醇发酵结束)的基础上增加了乙酸乙酯、己酸乙酯、辛酸乙酯、 α -松油醇和

β -大马士酮等物质。随着陈酿时间的延长,在陈酿 12 个月时,酒样中主要香气贡献物在陈酿 6 个月的基础上增加了乳酸异戊酯、丁二酸二乙酯、苯乙醇和正己酸等,表明咖啡酸处理酒样中具有花果香的物质质量浓度及种类逐渐增多,有利于陈酿阶段葡萄酒花果香味的保持和酒体香气品质的提升。而迷迭香处理酒样的香气特征较差。



CK、KFS 和 MDXS 分别代表对照组、咖啡酸处理组和迷迭香酸处理组。

图 1 供试酒样主要香气物质主成分分析

Fig. 1 Principal component analysis of main aroma compounds in wine samples

如图 2 所示,酒样的香气主要是由果香、花香组成,其次为脂肪味,而其他香气类别(化学味和香料味)的呈味很弱(OAV 均小于 1.0),其中果香的香气强度最高。随着陈酿时间的延长,添加咖啡酸的

酒样中果香 OAV 先增大后减小,在陈酿 6 个月时出现峰值,这一现象主要与该酒样中己酸乙酯、辛酸乙酯、癸酸乙酯和 β -大马士酮等物质的积累情况有关,可赋予酒体浓郁的花果香味。同时,咖啡酸对

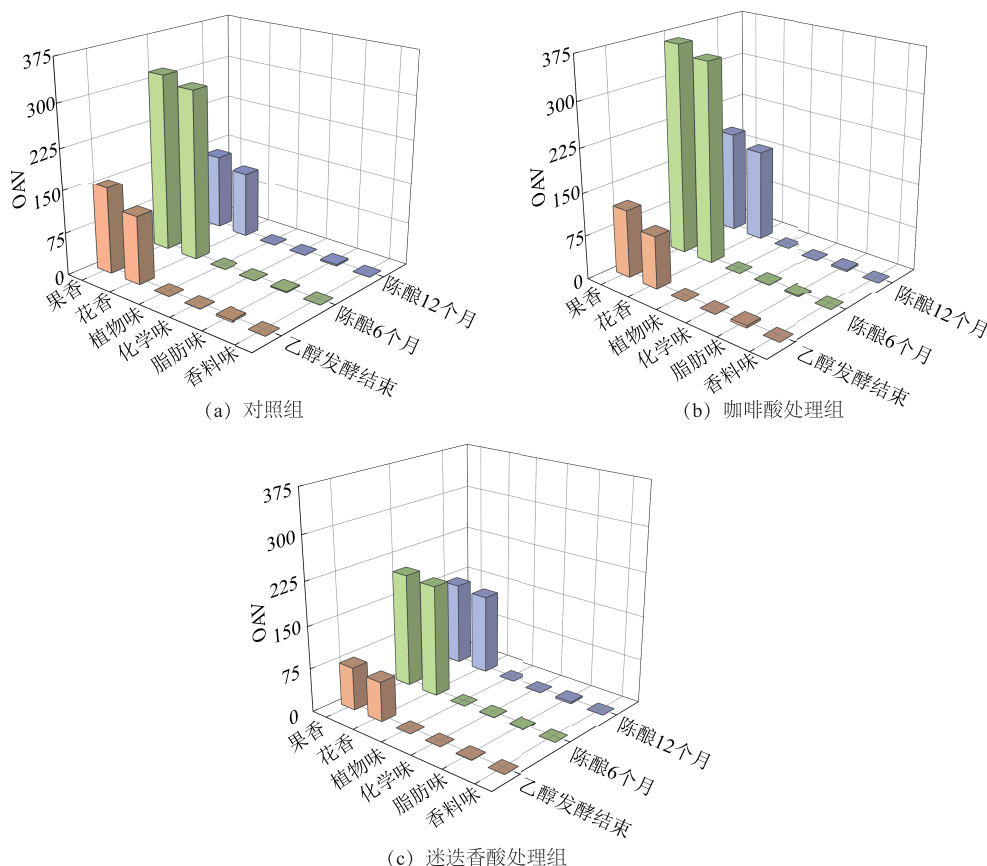


图2 供试酒样香气物质的 OAV

Fig. 2 OAV values of the aroma components of the wine samples

酒样中花香 OAV 的影响与果香类似,这种效果可一直延续到陈酿末期,进一步证实了主成分分析中的结果。酒样中果香、花香的增强说明添加咖啡酸对葡萄酒陈酿过程中香气品质的提升有积极作用。

了解基质成分的作用,在为酿造优质葡萄酒提供一定理论参考的同时,也对葡萄酒风味预测具有重要意义。近年来,有大量研究表明葡萄酒基质成分如蛋白质、多糖、乙醇及多酚等^[1-4]均会对香气物质的释放有不同程度的影响,在葡萄酒复杂的溶液体系中,其基质成分不同会导致香气物质的挥发性存在很大的差异,究其原因可能是非挥发性基质成分与香气物质产生特异性的相互作用导致,最终赋予酒体不同的香气风格特征^[35]。多酚是一种不稳定的化合物,其对葡萄酒香气的作用从葡萄破碎开始,一直持续到葡萄酒的发酵和陈酿阶段,过程中可能涉及多酚与香气物质的相互作用,从而影响香气的释放和感知。

该研究发现咖啡酸和迷迭香酸在影响主要香气物质积累方面效果不同。推测造成两种酚类物质

对香气影响效果不同的原因可能与其结构相关。相比咖啡酸分子的单个苯环平面,迷迭香酸分子结构中含有 2 个酚环基团,使后者可以提供更大的作用表面^[36]。不过具体有关结构差异是如何影响香气物质的问题还需进一步探索。此外,对于整个陈酿过程而言,酚类物质对香气化合物的影响,除可能与香气物质和基质间的结合性能差异有关外,是否还存在如 pH、离子强度、温度等溶液环境因素影响酚类物质对葡萄酒香气组分的作用,还需进一步研究。

3 结 语

研究了发酵前添加咖啡酸和迷迭香酸对干红葡萄酒发酵和陈酿阶段主要香气成分的影响,结果表明:1)咖啡酸处理酒样中代表花果香味的主要酯类、醇类、萜烯及降异戊二烯类、酸类香气物质显著高于对照组和迷迭香酸处理酒样($P<0.05$),对葡萄酒陈酿过程中花果香味的保持具有积极意义。而迷迭香酸处理酒样中香气物质质量浓度较低且香气种类单一,整体香气品质较差。2)进一步通过主成

分和 OAV 分析表明,陈酿过程中,咖啡酸处理酒样与乙酸乙酯、乙酸异戊酯、苯乙醇、 β -大马士酮等具有果香、紫丁香味的物质有较高的相关性,而迷迭香酸处理酒样与 2,3-丁二醇、芳樟醇等具有黄油和

乳酪香味、草本植物味的物质相关性较高。因此,推测发酵前添加咖啡酸对葡萄酒在陈酿过程中花果香味的保持有积极意义,可有效避免葡萄酒中主要香气物质随陈酿时间延长而损失。

参考文献:

- [1] SINGLETON V L, SALGUES M, ZAYA J, et al. Caffeic acid disappearance and conversion to products of enzymic oxidation in grape must and wine[J]. **American Journal of Enology and Viticulture**, 1985, 36(1): 50-56.
- [2] BOULET J C, WILLIAMS P, DOCO T A. Fourier transform infrared spectroscopy study of wine polysaccharides[J]. **Carbohydrate Polymers**, 2007, 69(1): 79-85.
- [3] VILLAMOR R R, EVANS M A, MATTINSON D S, et al. Effects of ethanol, tannin and fructose on the headspace concentration and potential sensory significance of odorants in a model wine[J]. **Food Research International**, 2013, 50(1): 38-45.
- [4] ROBINSON A L, EBELER S E, HEYMANN H, et al. Interactions between wine volatile compounds and grape and wine matrix components influence aroma compound headspace partitioning[J]. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, 2009, 57(21): 10313-10322.
- [5] 张众, 李辉, 张静, 等. 贺兰山东麓赤霞珠干红葡萄酒陈酿香气特征[J]. **食品科学**, 2019, 40(18): 203-209.
- [6] LUND C M, NICOLAU L, GARDNER R C, et al. Effect of polyphenols on the perception of key aroma compounds from Sauvignon Blanc wine[J]. **Australian Journal of Grape and Wine Research**, 2009, 15(1): 18-26.
- [7] JUNG D M, EBELER S E. Headspace solid-phase microextraction method for the study of the volatility of selected flavor compounds[J]. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, 2003, 51(1): 200-205.
- [8] DUFOUR C, BAYONOVE C L. Interactions between wine polyphenols and aroma substances: an insight at the molecular level[J]. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, 1999, 47(2): 678-684.
- [9] MITROPOULOU A, HATZIDIMITRIOU E, PARASKEVOPOULOU A. Aroma release of a model wine solution as influenced by the presence of non-volatile components: effect of commercial tannin extracts, polysaccharides and artificial saliva[J]. **Food Research International**, 2011, 44(5): 1561-1570.
- [10] GOLDNER M C, DI LEO L, VAN BAREN C, et al. Influence of polyphenol levels on the perception of aroma in *Vitis vinifera* cv. Malbec wine[J]. **South African Journal of Enology and Viticulture**, 2016, 32(1): 21-27.
- [11] 李宁宁, 张波, 牛见明, 等. 发酵前咖啡酸和迷迭香酸添加对干红葡萄酒颜色与香气的影响[J]. **食品与发酵工业**, 2020, 46(10): 132-140.
- [12] ALEIXANDRE-TUDÓ J L, ALVAREZ I, LIZAMA V, et al. Impact of caffeic acid addition on phenolic composition of tempranillo wines from different winemaking techniques[J]. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, 2013, 61(49): 11900-11912.
- [13] BIMPILAS A, PANAGOPOULOU M, TSIMOGIANNIS D, et al. Anthocyanin copigmentation and color of wine: the effect of naturally obtained hydroxycinnamic acids as cofactors[J]. **Food Chemistry**, 2016, 197(15): 39-46.
- [14] 李宁宁. 咖啡酸和迷迭香酸辅助呈色对赤霞珠干红葡萄酒色泽品质的影响[D]. 兰州: 甘肃农业大学, 2019.
- [15] 国家质量监督检验检疫总局, 中国国家标准化管理委员会. 葡萄酒、果酒通用分析方法: GB/T 15038—2006[S]. 北京: 中国标准出版社, 2008.
- [16] 王华. 葡萄酒分析检验[M]. 北京: 中国农业出版社, 2004: 152-155.
- [17] 鲁榕榕, 马腾臻, 张波, 等. 不同澄清剂对起泡葡萄酒原酒的澄清作用及对香气品质的影响[J]. **食品科学**, 2018, 39(12): 146-153.
- [18] 马腾臻, 李颖, 张莉, 等. 油橄榄酒的酿造及香气成分分析[J]. **食品科学**, 2014, 35(18): 161-166.
- [19] CAPONE S, TUFARIELLO M, SICILIANO P. Analytical characterisation of *Negroamaro* red wines by "Aroma Wheels"[J]. **Food Chemistry**, 2013, 141(3): 2906-2915.
- [20] 白天华, 刘延琳. 低温发酵条件下黑比诺干红葡萄酒香气成分的研究[J]. **中国酿造**, 2009, 28(9): 153-155.
- [21] 尹宁宁, 许引虎, 李敏, 等. 不同酵母多糖对蛇龙珠干红葡萄酒品质的影响[J]. **食品与生物技术学报**, 2018, 37(6): 646-654.

- [22] 周继巨,杨学山,祝霞等.不同浸渍工艺对赤霞珠干红葡萄酒香气的影响[J].食品与生物技术学报,2019,38(9):50-59.
- [23] 张志龙.冷浸渍处理对黑比诺干红葡萄酒挥发性风味物质的影响[D].兰州:甘肃农业大学,2014.
- [24] COETZEE C,TOIT W J D. Sauvignon Blanc wine:contribution of ageing and oxygen on aromatic and non-aromatic components and sensory composition:a review[J]. **South African Journal for Enology and Viticulture**,2015,36(3):347-365.
- [25] 蔡建.发酵前处理工艺对天山北麓赤霞珠葡萄酒香气改良研究[D].北京:中国农业大学,2014:25-46.
- [26] 陶永胜,彭传涛.中国霞多丽干白葡萄酒香气特征与成分关联分析[J].农业机械学报,2012,43(3):130-139.
- [27] 黄玲,李记明,李兰晓,等.威代尔冰葡萄酒挥发性成分的全二维气相色谱/飞行时间质谱分析[J].食品与生物技术学报,2020,39(1):61-67.
- [28] MAYR C M,GEUE J P,HOLT H E,et al. Characterization of the key aroma compounds in Shiraz wine by quantitation,aroma reconstitution, and omission studies[J]. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**,2014,62(20):4528-4536.
- [29] FEDRIZZI B,ZAPPAROLI G,FINATO F,et al. Model aging and oxidation effects on varietal,fermentative,and sulfur compounds in a dry botrytized red wine[J]. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**,2011,59(5):1804-1813.
- [30] 周扬,陈雪珂,戴宏杰,等.溶液体系中迷迭香酸与肌球蛋白的相互作用及其对蛋白理化特性的影响[J].食品科学,2020,41(12):14-21.
- [31] ENGLEZOS V,TORCHIO F,CRAVERO F,et al. Aroma profile and composition of Barbera wines obtained by mixed fermentations of *Starmerella bacillaris* (synonym *Candida zemplinina*) and *Saccharomyces cerevisiae* [J]. **LWT-Food Science and Technology**,2016,73:567-575.
- [32] ARONSON J,EBELER S E. Effect of polyphenol compounds on the headspace volatility of flavors[J]. **American Journal of Enology and Viticulture**,2004,55(1):13-21.
- [33] WANG X J,LI Y K,SONG H C,et al. Phenolic matrix effect on aroma formation of terpenes during simulated wine fermentation - Part I:phenolic acids[J]. **Food Chemistry**,2021,341(2):1-12.
- [34] DE SIMÓN B F,MUIÑO I,CADAHÍA E. Characterization of volatile constituents in commercial oak wood chips [J]. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**,2010,58(17):9587-9596.
- [35] RUIZ J,KIENE F,BELDA I,et al. Effects on varietal aromas during wine making:a review of the impact of varietal aromas on the flavor of wine[J]. **Applied Microbiology and Biotechnology**,2019,103(18):7425-7450.
- [36] ZHANG B,WANG Q,ZHOU P P,et al. Copigmentation evidence of oenin with phenolic compounds:a comparative study of spectrographic,thermodynamic and theoretical data[J]. **Food Chemistry**,2020,313:1-7.