

冷稳定时间对西拉干红葡萄酒瓶储过程中有机酸和挥发性香气成分的影响

崔文文^{1,2},程昊天³,潘秋红³,张欣珂⁴,李金宸^{1,2},孟楠^{1,2*}

(1.北京工商大学老年营养与健康教育部重点实验室(北京工商大学),北京 100048;2.北京工商大学中国轻工业酿酒分子工程重点实验室,北京 100048;3.中国农业大学食品科学与营养工程学院农业农村部葡萄酒加工重点实验室,北京 100083;4.北京农学院“一带一路”国际葡萄与葡萄酒产业科技创新院,北京 102206)

摘要:采用高效液相色谱法、顶空固相微萃取与气相色谱-质谱联用技术,结合感官评价法,探究-6.3℃下不同冷稳定时长(15~20 d)及瓶储时间对西拉干红葡萄酒有机酸、香气物质和感官品质的影响。结果表明,冷稳定处理16 d可显著降低酒石酸的含量,使葡萄酒达到酒石稳定状态,且瓶储时长也会影响酒石酸的含量,对其他有机酸含量影响不显著($P>0.05$)。冷稳定处理会显著降低葡萄酒中乙酯类、萜类和芳香族化合物的含量,从而降低葡萄酒的果香、花香和香料香的香气活性值(OAV)累计值,但瓶储期间该影响逐渐消失,冷稳定处理20 d的葡萄酒经瓶储12个月可显著增强果香、花香和烘烤香强度,主成分分析可将不同瓶储时间的酒进行区分,瓶储12个月有助于葡萄酒香气品质的提升。相关性分析结果表明,筛选得到23个OAV>1的关键风味化合物与一种或多种香气属性具有显著、极显著或非常显著正相关关系($P<0.05$, $P<0.01$, $P<0.001$)。综上,葡萄酒不瓶储的最佳冷稳定处理时长是16 d,若瓶储时间为12个月,则推荐冷稳定处理20 d。

关键词:冷稳定;香气物质;有机酸;瓶储时间;香气活性值

中图分类号:TS262.6

文章编号:0254-5071(2025)10-0042-08

doi:10.11882/j.issn.0254-5071.2025.10.007

引文格式:崔文文,程昊天,潘秋红,等.冷稳定时间对西拉干红葡萄酒瓶储过程中有机酸和挥发性香气成分的影响[J].中国酿造,2025,44(10):42-49.

Effect of cold stabilization time on organic acids and volatile flavor components during bottle aging of Syrah dry red wine

CUI Wenwen^{1,2}, CHENG Haotian³, PAN Qiuhong³, ZHANG Xinke⁴, LI Jincheng^{1,2}, MENG Nan^{1,2*}

(1.Key Laboratory of Geriatric Nutrition and Health (Beijing Technology and Business University), Ministry of Education, Beijing Technology and Business University, Beijing 100048, China; 2.Key Laboratory of Brewing Molecular Engineering of China Light Industry, Beijing Technology and Business University, Beijing 100048, China; 3.Key Laboratory of Viticulture and Enology, Ministry of Agriculture and Rural Affairs, College of Food Science & Nutritional Engineering, China Agricultural University, Beijing 100083, China; 4.The 'Belt and Road' International Institute of Grape and Wine Industry Innovation, Beijing University of Agriculture, Beijing 102206, China)

Abstract: To investigate the effects of different cold stabilization time (15-20 d) at -6.3 °C and bottle aging time on the organic acids, aroma compounds, and sensory qualities of Syrah dry red wine, the indexes were determined by HPLC, HS-SPME-GC-MS, combined with sensory evaluation. The results showed that tartaric acid content were reduced effectively after 16 d of cold stabilization, leading to a tartar stable state in wine. Additionally, the tartaric acid concentration was also influenced by bottle aging, while other organic acids were not significantly affected ($P>0.05$). The concentrations of ethyl esters, terpenoids, and aromatic compounds were significantly reduced by cold stabilization, causing a decrease in the cumulative odor activity value (OAV) associated with fruity, floral, and spicy aromas. However, these effects gradually diminished during bottle aging. Wine that had been cold stabilized for 20 d and stored in bottles for 12 months could significantly enhance the intensity in fruity, floral, and toasty aroma. Principal component analysis could successfully distinguish wines aged for different time, and the wine aged in bottles for 12 months could help improve the aroma quality of wine. The correlation analysis results showed that 23 key flavor compounds with OAV>1 were screened and showed significant, highly significant or very significant positive correlation with one or more aroma attributes ($P<0.05$, $P<0.01$, $P<0.001$). In summary, the optimal cold stabilization treatment time for wine not aged in bottles was 16 d. If the bottle aging time was 12 months, it was recommended to have a cold stabilization treatment of 20 d.

Key words: cold stabilization; aromatic substance; organic acid; bottle aging time; odor activity value

葡萄酒成分复杂,目前已鉴定出2 000多种组分^[1],其中,酒石酸^[2]、蛋白质^[3]、单宁^[4]等物质可能会导致葡萄酒在发酵结束后至消费者购买前处于不稳定状态,进而引起酒

体浑浊、颜色改变等影响葡萄酒质量的问题,因此,葡萄酒在灌装出厂前都需进行稳定性处理及稳定性测试。其中,酒石酸是影响葡萄酒稳定性的重要因素之一。

收稿日期:2025-01-06

修回日期:2025-05-25

基金项目:国家自然科学基金面上基金项目(32472672);2024年北京农学院省部级科研平台开放课题(KFKT-2024025)

作者简介:崔文文(2000-),女,硕士研究生,研究方向为葡萄酒风味化学。

*通讯作者:孟楠(1992-),女,副教授,博士,研究方向为酒类风味分析。

酒石酸是葡萄酒中六大主要有机酸之一,含量为2~6 g/L,可与葡萄酒中的K⁺和Ca²⁺形成难溶性酒石酸盐类物质。酒石酸盐类的溶解度受温度和酒精度的影响,当葡萄酒温度越低或酒精度越高时,其溶解度越低。当该类物质达到过饱和状态时,可形成直角棱柱形或钻石形晶体从葡萄酒中析出,产生沉淀^[5]。虽然酒石酸盐晶体的出现是葡萄酒成熟的标志,对人体无害,但会造成视觉缺陷,严重影响消费者的购买欲,因此,酒石酸稳定处理是葡萄酒装瓶前的一道重要工序^[6]。

目前生产上常用的酒石酸稳定处理方法包括两个方面:一是“减法”策略,通过减少葡萄酒中酒石酸盐的含量以避免酒石酸盐达到过饱和状态,包括冷稳定法^[7]、离子交换树脂法^[8]和电渗析法^[9];二是“加法”策略,通过向葡萄酒中添加稳定剂以提高葡萄酒保持酒石酸的能力,常用的添加剂有偏酒石酸^[10]、阿拉伯树胶^[11]、羧甲基纤维素^[12]、甘露糖蛋白^[13]和聚天冬氨酸钾^[14]等。其中,电渗析法和离子交换树脂法会对葡萄酒的浊度和颜色产生影响,并且这两种方法的设备投资成本都相对较高,而“加法”策略的问题是不同国家对添加剂的使用标准不统一,可能会影响葡萄酒进出口贸易,并且不同品种的葡萄酒适用的添加剂种类和使用剂量也有待更细致的研究^[15]。因此,冷稳定法仍是目前最经济有效且被广泛应用的酒石酸稳定处理的方法,该方法的操作过程通常是将其置于接近其冰点的温度环境下储存特定时长^[16]。值得注意的是,现阶段冷稳定处理所需的时间,主要依赖于葡萄酒生产者在实际操作中的经验来确定,而缺乏科学、系统的数据作为有力支撑。

冷稳定处理不仅会降低葡萄酒中酒石酸的含量,还会对酚类物质、花色苷、挥发性香气成分的含量产生影响,从而影响葡萄酒的感官品质。其中,香气作为葡萄酒品质评价体系中的关键指标之一,对消费者对葡萄酒的第一印象和整体喜好程度有重要影响^[17-18],但是,目前关于冷稳定处理对葡萄酒香气影响的研究较少。此外,在葡萄酒瓶储过程中,葡萄酒中的几种关键有机酸成分(苹果酸、乳酸和乙酸)的含量也会发生动态变化,从而引起葡萄酒品质的变化^[2]。因此,本文针对冷稳定的处理时长和处理后瓶储时长对西拉(*Vitis vinifera* cv. L. Syrah)干红葡萄酒中有机酸和香气物质影响开展研究,旨在为酿酒厂进一步明晰冷稳定处理与瓶储环节对葡萄酒品质的具体作用机制,从而更好地把控葡萄酒质量。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

干红葡萄酒:以河北怀来中粮长城桑干酒庄2014年生产的西拉干红葡萄酒为原酒进行实验。该葡萄酒在发酵结束后,进行橡木桶陈酿12个月(测定西拉干红葡萄酒的酒

精度为14.6%vol,pH值为3.52,总糖含量为4.6 g/L,总酸含量为6.5 g/L,游离SO₂和总SO₂含量分别为20 mg/L和89 mg/L)。

甲醇、甲酸、乙腈等(均为色谱纯):美国霍尼韦尔公司;氯化钠、葡萄糖、柠檬酸、氢氧化钠、磷酸氢二钠、五水硫酸铜、酒石酸钾钠、邻苯二甲酸氢钾、30%的过氧化氢、85%的磷酸、盐酸、浓硫酸、乙醇、酚酞、次甲基蓝(均为分析纯):北京国药集团化学试剂有限公司;有机酸标品(纯度均>98%)、挥发性物质标准品和C₇~C₂₄正构烷烃(均为色谱纯)、4-甲基-2-戊醇(色谱纯):美国Sigma公司。

1.2 仪器与设备

PB-10型pH计、TP-214型电子天平:德国赛多利斯公司;6890-5975B气相色谱-质谱联用(gas chromatography-mass spectrometry, GC-MS)仪、CTC CombiPAL自动进样器、Agilent 1200系列6410B型高效液相色谱仪:美国安捷伦科技有限公司;DVB/CAR/PDMS固相萃取头:美国默克公司;S63300HBT型超声波清洗仪:上海冠特超声仪器有限公司;一次性使用注射器、一次性孔径0.22 μm过滤性水膜、一次性孔径0.45 μm过滤性水膜、GM-0.33A型隔膜真空泵:天津市津腾实验设备有限公司;冷冻罐:石家庄恒昌食品包装机械有限公司。

1.3 方法

1.3.1 冷稳定处理

将储存于多个5 t不锈钢贮酒罐中,并放置于恒温(17±2℃)陈酿车间的葡萄酒过滤后,转入3个14 t的冷冻罐中,以此作为3个重复。采用内控式冷稳定处理,通过将葡萄酒与冷却介质(33%~35%的工业乙醇)直接进行冷热交换,在2 h内将葡萄酒快速降温。每隔50 min连续搅拌10 min,根据冰点计算公式^[2]确定西拉干红葡萄酒的冰点温度为-6.8℃,为了避免葡萄酒在冰点下结冰,采用冰点上0.5℃为实际冷稳定温度,即-6.3℃为冷稳定温度。

酒石酸稳定判断方法:每天从每个冷冻罐中取200 mL搅拌均匀的葡萄酒,立即用配有0.45 μm滤膜的隔膜真空泵过滤,滤液装入锥形瓶中,盖上橡皮塞,放入-18℃冰箱中冷冻24 h,解冻后肉眼观察滤液中是否有沉淀产生。若无沉淀物,即可判断葡萄酒已达到酒石酸稳定。

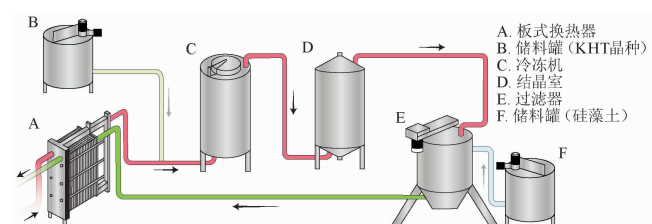


图1 葡萄酒冷稳定程序

Fig. 1 Program of cold stabilization of wine

1.3.2 取样方案

分别在冷稳定处理之前(标记为C0)和冷稳定处理15 d、

16 d、17 d、18 d、19 d、20 d(分别标记为C15、C16、C17、C18、C19、C20)进行取样。所取酒样立即用0.45 μm 滤膜过滤并装入750 mL绿色玻璃酒瓶中,平放于14~16 $^{\circ}\text{C}$ 的恒温酒窖中储存。每个冷稳定处理时间点取样9瓶,7个取样点共计63瓶样品。在冷稳定处理后继续进行瓶储,分别在瓶储开始前、瓶储6个月、瓶储12个月(分别标记为S0、S6和S12)时进行取样,每个冷稳定处理组分别取3瓶进行有机酸、香气物质的测定和感官评价。

1.3.3 有机酸的测定

根据XIA N Y等^[2]的方法,采用Agilent 1200高效液相色谱仪(HPX-87H Aminex离子交换色谱柱(30 cm \times 7.8 mm))结合紫外检测器对葡萄酒中的酒石酸、苹果酸、乙酸和乳酸进行检测。取10 mL酒样,8 000 r/min离心5 min后取上清液,经0.22 μm 滤膜过滤后取1.5 mL滤液置于2 mL进样小瓶中。高效液相色谱仪检测进样体积为20 μL ,柱温箱温度60 $^{\circ}\text{C}$,流动相为5 mmol/L硫酸,流速为0.6 mL/min,分析时间30 min,紫外检测器的检测波长为280 nm。根据有机酸标准品的保留时间对葡萄酒中的有机酸定性,并通过外标标准曲线法对葡萄酒中的有机酸进行定量分析。

1.3.4 葡萄酒中的挥发性香气化合物分析

葡萄酒中挥发性香气物质的检测和分析参考LING M Q等^[20-21]的方法。采用顶空固相微萃取(headspace solid-phase microextraction, HS-SPME)提取葡萄酒中的香气物质。

顶空固相微萃取条件:在20 mL样品瓶中加入5 mL酒样、1.0 g NaCl和10 μL 4-甲基-2-戊醇(内标物质,质量浓度为1.000 6 g/L),迅速用带有聚四氟乙烯隔垫的样品瓶盖拧紧后置于顶空进样盘上,之后由多功能自动进样器自动完成萃取及进样。设置加热槽温度为40 $^{\circ}\text{C}$,孵育30 min,然后将PDMS/CAR/DVB固相萃取头插入样品瓶,保持45 $^{\circ}\text{C}$ 萃取30 min,最后将已吸附香气物质的萃取头插入气相色谱的进样口,解吸8 min。

GC-MS检测条件:HP-INNOWAX色谱柱(60 m \times 0.25 mm \times 0.25 μm),载气为高纯氦气(He)($>99.999\%$),流速为1 mL/min,进样口温度为250 $^{\circ}\text{C}$,采用不分流模式进样。升温程序为:柱温箱初始温度50 $^{\circ}\text{C}$,保持1 min,以3 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温至230 $^{\circ}\text{C}$,保持10 min。质谱端接口温度为280 $^{\circ}\text{C}$,离子源温度为230 $^{\circ}\text{C}$,电子电离(electron ionization, EI)源,电子能量为70 eV,采用SCAN全离子扫描模式检测,质量扫描范围为30~350 u。

香气化合物定性定量分析:利用自动质谱解卷积与鉴别系统(automatic mass spectral deconvolution and identification system, AMDIS)将峰质谱图与标准品、美国国家标准技术研究院(national institute of standards and technology, NIST)11标准谱库以及文献收录化合物的质谱信息进行匹配,并根据C₇~C₂₄正构烷系列计算每个香气物质的保留

指数,根据保留指数定性。制备含有2 g/L葡萄糖、7 g/L酒石酸和13%vol酒精度的模拟葡萄酒基质,pH为3.5,加入标准品配制为混合标准品,并以梯度稀释的方式稀释成15个浓度水平,用于构建标准曲线。使用Chemstation软件计算葡萄酒样品和混合标准品中各物质的峰面积,根据标准曲线进行定量。

1.3.5 香气活性值计算

香气化合物的香气活性值(odor activity value, OAV)是化合物的质量浓度与其对应基质下的感官阈值的比值^[22]。将贡献同一香气类型的化合物的OAV相加,以说明西拉干红葡萄酒中果香、花香、烘烤香和香料香气特征。

1.3.6 感官分析

感官品评小组由5名定期接受培训并获得国家一级品酒师认证的专业品酒师组成,包括2名男性和3名女性,年龄在25~40岁之间。感官品评小组对葡萄酒进行果香、花香、香料、烘烤香和总体香气的感官轮廓分析。分别取待品评酒样约30 mL于标准品酒杯中,以三位随机数字编码,感官品评员根据参考酒样的评分对待品评酒样的4种香气属性以及总体香气进行评分,每个样品在不同天重复品评3次。香气强度设置为10分制,香气以1为递增间隔,0分表示感觉不到香气,10分表示香气强烈。

1.3.7 统计分析

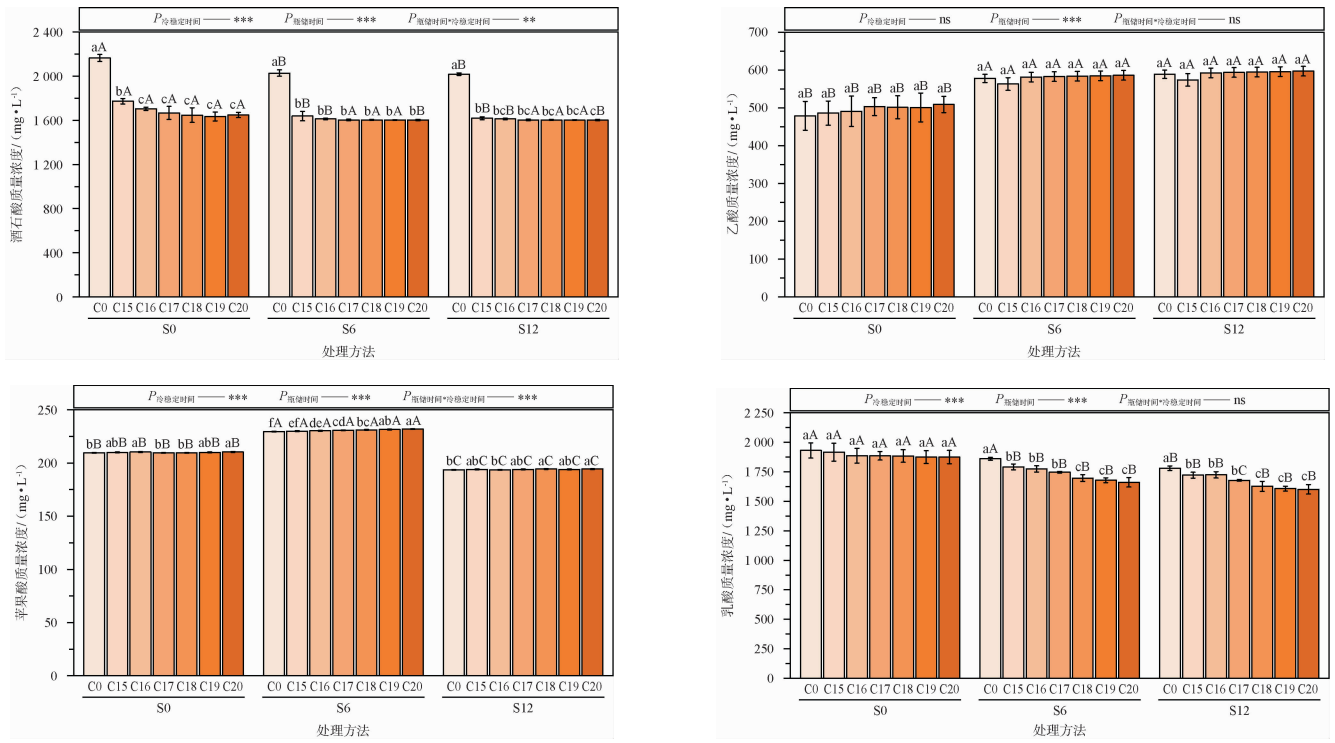
采用IBM SPSS Statistics 22对数据进行单、双因素方差分析(variance of analysis, ANOVA)(Duncan检验, $P < 0.05$)和相关性分析,R语言包“factoextra”中fviz_nbclust函数对数据进行K-means聚类分析,使用Origin 2024进行主成分分析(principle component analysis, PCA)、柱状图和感官评分图绘制, <https://www.chiplot.online/>网站进行相关性热图绘制。

2 结果与分析

2.1 冷稳定时间和瓶储时间对葡萄酒酒石酸稳定性和有机酸含量的影响

利用冷冻法对葡萄酒的酒石酸稳定性进行快速鉴别。实验结果显示,从冷稳定处理16 d开始,葡萄酒中几乎观察不到沉淀,说明葡萄酒已处于酒石酸稳定的状态。与酒厂传统的20 d冷稳定处理相比,节省了4 d的时间。

对不同冷处理时长以及不同瓶储时长所得葡萄酒样品中的有机酸进行分析,结果见图2。由图2可知,与未经冷处理的对照组相比,冷处理15~20 d的葡萄酒中酒石酸含量显著降低,下降幅度达18%~24%。冷处理16~20 d的葡萄酒中酒石酸含量的变化不大,各处理组之间没有显著性差异($P > 0.05$),这与冷冻法观察葡萄酒酒石酸稳定的结果相一致。冷处理使葡萄酒中乙酸含量增加而乳酸含量减少,但是与未经处理的对照组相比,均未呈现出显著性差异($P > 0.05$)。冷处理对葡萄酒中苹果酸含量几乎无影响($P > 0.05$)。



不同的小写字母表示同一瓶储期内不同冷处理组之间有机酸含量存在显著性差异 ($P < 0.05$); 大写字母表示同一冷处理组、不同瓶储期之间有机酸含量存在显著性差异 ($P < 0.05$)。 $P_{冷稳定时间}$ 、 $P_{瓶储时间}$ 和 $P_{瓶储时间 * 冷稳定时间}$ 是单、双因素方差分析的结果, 显示了不同冷处理组和不同瓶储时间之间的差异。 $P_{冷稳定时间}$ 是针对不同冷处理组的样品计算的, $P_{瓶储时间}$ 是针对不同瓶储时间的样品计算的, $P_{瓶储时间 * 冷稳定时间}$ 是根据瓶储时间 * 冷稳定时间计算得出的。

图2 冷稳定时间和瓶储时间对有机酸含量的影响

Fig. 2 Effect of cold stabilization time and aging time on organic acid content

与未经瓶储的葡萄酒相比,冷处理0 d、15 d、16 d和20 d的葡萄酒经过6个月的瓶储后,酒石酸含量显著下降 ($P < 0.05$),而冷处理17~19 d的葡萄酒经瓶储6个月后酒石酸含量无显著性变化 ($P > 0.05$)。瓶储6个月和12个月的葡萄酒中酒石酸含量均无显著性差异 ($P > 0.05$)。其他三种有机酸的含量在葡萄酒瓶储过程中的变化趋势各不相同。无论是否经过冷处理,葡萄酒瓶储6个月后苹果酸含量均显著高于未经瓶储的葡萄酒 ($P < 0.05$),而瓶储12个月的葡萄酒中苹果酸的含量又显著低于未经瓶储以及瓶储6个月的葡萄酒 ($P < 0.05$)。瓶储6个月和瓶储12个月的葡萄酒中乙酸的含量均显著高于未经瓶储的葡萄酒 ($P < 0.05$),这与雷司令干白瓶储实验的结果相一致^[2]。瓶储会显著降低西拉干红葡萄酒中乳酸的含量 ($P < 0.05$)。

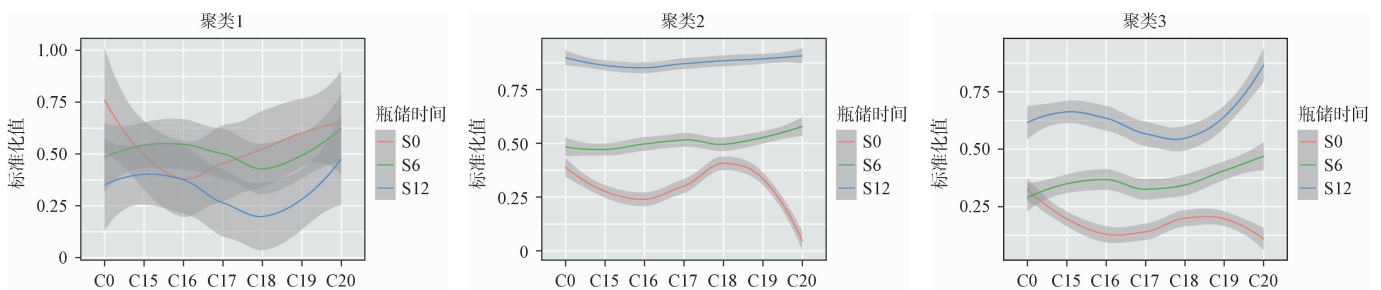
双因素方差分析的结果表明,只有酒石酸和苹果酸的

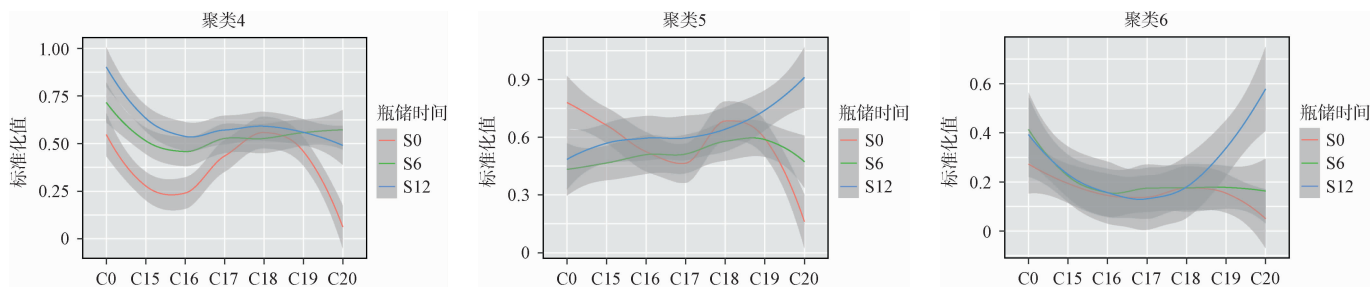
含量受冷稳定时长和瓶储时间相互作用的显著影响,乙酸含量只受瓶储时间的显著影响,乳酸的含量则分别受冷稳定时长和瓶储时间的显著影响。

2.2 冷稳定时间和瓶储时间对挥发性香气物质的影响

2.2.1 冷稳定时间和瓶储时间对挥发性香气物质含量的影响

采用HS-SPME结合GC-MS对不同冷稳定处理以及不同瓶储时长的葡萄酒样品进行挥发性香气物质分析,共检测到81种共有的香气物质,包括酯类27种、醇类20种、酸类6种、芳香族化合物17种、羰基化合物3种、内酯1种、萜类6种以及含硫化合物1种,为了解这些挥发性香气化合物在冷处理过程和瓶储过程中的变化规律,基于挥发性香气化合物质量浓度的归一化,进行了K-Means聚类分析,根据挥发性香气化合物含量变化趋势将其分为6类,结果见图3,每一聚类中的挥发性香气组分见表1。





阴影范围表示数据线的边界和范围, 曲线的数据代表平均值。

图3 不同冷稳定处理组葡萄酒在瓶储过程中挥发性香气物质的K-means聚类分析

Fig. 3 K-means cluster analysis of volatile aroma compounds in wine with different cold stabilization treatments during bottle aging

表1 不同冷稳定处理组葡萄酒在瓶储过程中香气物质的K-means聚类结果

Table 1 K-means clustering results of aroma compounds in wine with different cold stabilization treatments during bottle aging

聚类1			聚类2		
癸醇			(E)-3-己烯-1-醇	乙酰呋喃	乙酸己酯
9-癸烯酸乙酯			(Z)-3-己烯-1-醇	3-甲基丁酸乙酯	乙酸异戊酯
辛酸异丁酯			丁醇	乙酸乙酯	异丁醇
癸酸			己醇	丁酸乙酯	乙酸异丁酯
辛酸			戊醇	肉桂酸乙酯	异戊醇
			丙醇	己酸乙酯	己酸甲酯
聚类4			聚类3		
癸酸乙酯	辛酸乙酯	癸酸异戊酯	2-庚醇	异丁酸乙酯	水杨酸甲酯
庚酸乙酯	己酸异戊酯	辛酸甲酯	3-甲基戊醇	乳酸乙酯	乙酸苯乙酯
壬酸乙酯	辛酸异戊酯	4-异丙基甲苯	4-甲基戊醇	苯乙酸乙酯	苯酚
			乙酸	水杨酸乙酯	苯乙醛
聚类5			聚类3		
庚醇		5-甲基糠醛	(E)-2-己烯-1-醇	(E)-3-己烯酸乙酯	异丁酸
壬醇		糠醛	(Z)-橡木内酯	2-甲基丁酸乙酯	异戊酸
辛醇		芳樟醇	4-乙基愈创木酚	3-苯丙酸乙酯	3-甲硫基丙醇
2-壬醇			4-乙基苯酚	丁子香酚	苯乙醇
聚类6			苯甲醛	愈创木酚	α -松油醇
(Z)-2-己烯-1-醇	4-萜烯醇	月桂酸乙酯	苯甲醇	己酸	β -大马士酮
1-辛烯-3-醇	香茅醇	棕榈酸乙酯	丁二酸二乙酯	乳酸异戊酯	β -紫罗兰酮
2-乙基己醇	3-羟基丁酸乙酯	苯乙烯			

由图3可知,在冷处理过程中,聚类1中物质的含量呈现先下降再上升的趋势,其他5组聚类中物质的浓度随冷稳定时间的延长呈先下降后上升再下降的趋势。在聚类1中的物质在葡萄酒冷处理16 d时浓度降至最低,聚类2~6中的物质在冷处理20 d时浓度降至最低,但是这些现象在瓶储过程中逐渐消失了。进一步分析发现,冷处理18 d时聚类1、聚类3和聚类5~6中香气物质的含量和其它冷处理组中所有香气物质的含量均低于对照组,这与COSME F等^[7]的结果相似。

在瓶储期间,聚类1中瓶储6个月的葡萄酒香气物质含量高于瓶储12个月的含量,除C16处理组外,对照组和其他冷处理组瓶储12个月的香气含量均低于未瓶储组。与未瓶储组相比,瓶储6个月和瓶储12个月使聚类2和聚类3中香气物质的含量显著提高,并且含量随瓶储时间的延长呈

上升趋势。这些化合物主要包括醇类、乙酯类和芳香族化合物,并且有90%的关键香气化合物(OAV>1)富集在这两个聚类中。在聚类4中,除C18处理组外,对照组和其他处理组中香气物质的浓度在瓶储过程中均有所提高,并且瓶储6个月和瓶储12个月的各处理组酒样中物质含量的变化趋势相似。聚类5中包括4种醇类、1种萜类和2种呋喃类化合物,其中,C0、C15和C18处理组中该聚类化合物在瓶储过程中含量降低,冷稳定处理16~17 d和冷稳定处理20 d使该聚类中化合物在瓶储12个月后含量升高。C0、C19和C20处理组中聚类6中化合物在瓶储12个月后浓度升高。

综上所述,除C18处理组中聚类2和聚类4中化合物的浓度与对照组一致外,葡萄酒中各香气化合物经冷处理后浓度降低,但在之后的瓶储过程中这种影响逐渐消失了。C20处理组经12个月的瓶储后,聚类3、聚类5和聚类6中香

气化合物的含量均得到了显著提升。

2.2.2 干红葡萄酒中挥发性香气物质的主成分分析

为了更直观的体现冷稳定处理时间和瓶储时间对葡萄酒挥发性香气成分的影响,对不同处理组中挥发性香气化合物的含量进行了PCA,结果见图4。由图4可知,主成分1(PC1)和主成分2(PC2)分别可解释总方差的58.7%和9.8%,总方差贡献率为68.5%,说明前两个主成分解释了酒样中的大部分香气化合物浓度的浓度差异。结果显示,S0、S6和S12组延PC1从左向右依次分布,S12组与S0和S6组完全分开,说明PCA可将瓶储时间12个月的葡萄酒与瓶储时间为0和6个月的葡萄酒分开,但是不同冷处理组之间没有被区分,表明瓶储时间对葡萄酒中香气物质的含量影响更大,与XIA N Y等^[2]的研究结果一致。

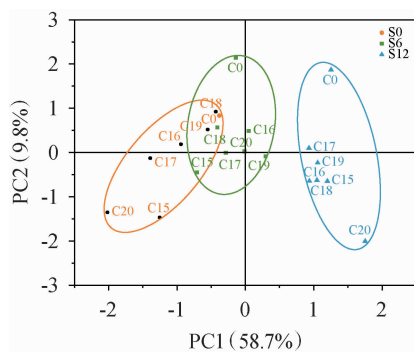


图4 不同冷稳定时间及不同瓶储时间下西拉干红葡萄酒中挥发性香气物质的主成分分析

Fig. 4 Principle component analysis of volatile aroma compounds in Syrah dry red wine under different cold stabilization time and different bottle aging time

2.3 基于OAV和感官评价的香气描述

2.3.1 不同处理组的OAV累计值

葡萄酒中不同挥发性香气成分具有不同的感官阈值和浓度,都为葡萄酒贡献香气,部分香气化合物呈现的香气特征具有一致性。根据感官评价实验结果及香气物质的香气属性,最终将西拉干红葡萄酒的主体香气属性定为果香、花香、烘烤香和香料香气。利用香气化合物的浓度及感官阈值计算各物质的OAV,分别对呈现果香、花香、烘烤香和香料香的香气物质的OAV进行叠加,结果见图5。

果香是葡萄酒中普遍且标志性的特征香气属性,西拉葡萄所生长的温和或炎热的气候条件更是赋予了西拉葡萄酒浓厚的黑色浆果香气^[23-24]。由图5可知,除C18和C19处理组外,其他冷稳定时间都明显降低了西拉葡萄酒的果香OAV累计值,其中,冷稳定处理20 d对葡萄酒的果香影响最大。这些冷稳定处理组果香OAV累计值的变化与冷稳定时间对多种酯类化合物(2-甲基丁酸乙酯、乙酸乙酯、丁酸乙酯、己酸乙酯、异丁酸乙酯、乳酸乙酯、乙酸异戊酯

和肉桂酸乙酯)含量的影响密切相关。随着瓶储时间的延长,各冷处理组之间果香OAV累计值的差异逐渐缩小。

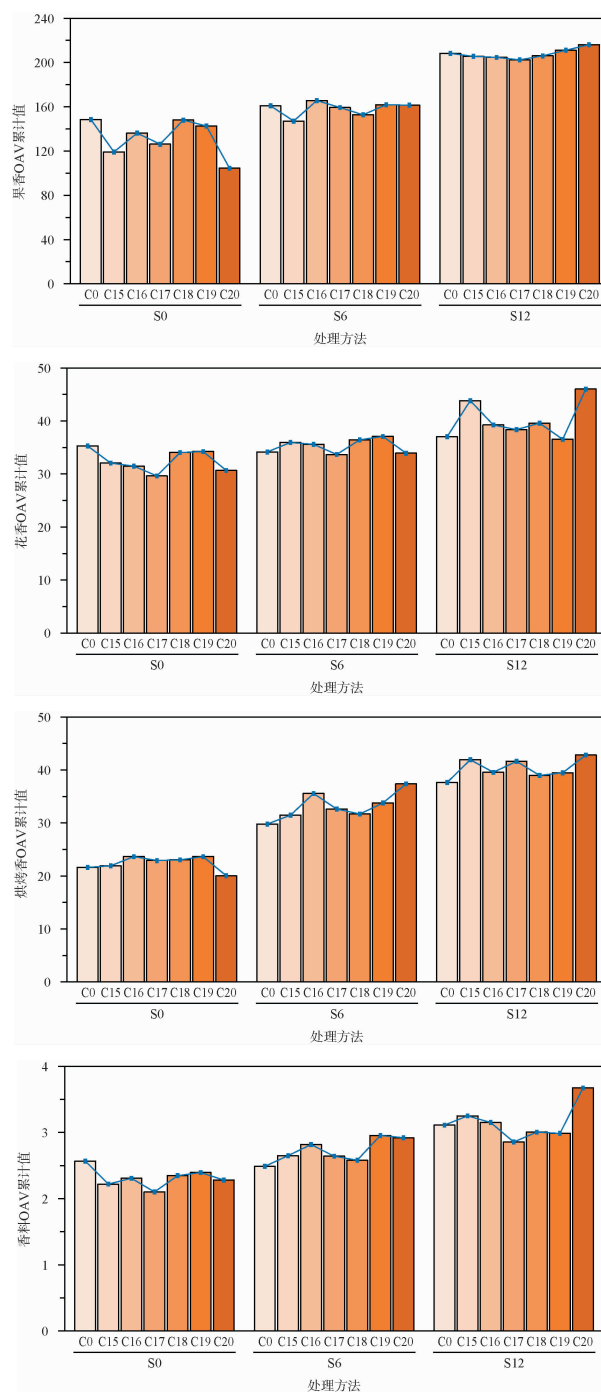


图5 不同冷稳定处理组在瓶储过程中的香气活度累计值
Fig. 5 Cumulative odor activity value of different cold stabilization treatment groups during bottle aging

冷稳定处理对葡萄酒花香的影响与其对果香的影响相似,其中,冷稳定18 d或19 d较好地稳定了葡萄酒的花香。随着瓶储时间的延长,C15处理组和C18处理组中苯乙醇和 β -大马士酮的含量显著升高,使这两个处理组有较高的花香OAV累计值。

冷稳定处理15~19 d有利于葡萄酒烘烤香的保留,虽然冷稳定20 d会略微降低葡萄酒的烘烤香气OAV累计值,但这种降低影响只是暂时的。随着瓶储时间的延长,葡萄酒的烘烤香OAV累计值逐渐增加,所有冷稳定处理组的烘烤香OAV累计值均高于对照组,这与葡萄酒中苯甲醛的含量在瓶储过程中显著升高有关。

香料香OAV累计值的结果显示,冷稳定处理会降低葡萄酒的香料香OAV累计值,其中,冷稳定17 d对葡萄酒的香料香OAV累计值影响最大,冷处理18 d或19 d对葡萄酒的香料香OAV累计值影响相对较小。随着瓶储时间的延长,所有冷处理组的香料香OAV累计值逐渐升高。瓶储12个月后,具有香料香气的愈创木酚和丁子香酚含量在C20处理组中的含量高于其它处理组,使C20处理组的香料香OAV累计值显著高于对照组。

综上所述,除烘烤香外,冷稳定处理15~20 d会降低葡萄酒的果香、花香和香料香OAV累计值,其中,冷稳定18 d或19 d相对较好地稳定了葡萄酒的果香、花香和香料香。并且随着瓶储时间的延长,各冷处理组之间果香、花香、烘烤香和香料香OAV累计值总体呈上升趋势。其中,C20处理组经瓶储后,果香、花香、香料香和烘烤香OAV值提高最显著。

2.3.2 不同处理组的感官评分结果

不同冷稳定时间的葡萄酒感官评分结果见图6。由图6可知,冷稳定处理对西拉葡萄酒果香的影响较大,随着冷处理时间的延长,果香整体呈下降趋势,尤其是未经瓶储的葡萄酒,随冷处理时长的延长,果香下降趋势最为明显,与果香OAV累计值的变化趋势相一致。此外,经冷稳定处理18 d后,未经瓶储和瓶储6个月的葡萄酒的果香、花香和烘烤香都略有下降,尤其是果香和花香,下降幅度较大,导致C18~C20组葡萄酒的总体香气评分较低。瓶储12个月后,所有冷稳定处理组的果香和烘烤香气强度均得到了提升,除C15外,对照组与其他冷处理组的花香强度也显著提高,与OAV累计值的分析结果基本一致,说明瓶储12个月有助于葡萄酒香气品质的提升。与对照组相比,冷稳定处理18~20 d的葡萄酒样品经瓶储12个月后较好地稳定了葡萄酒的果香、香料和烘烤香。

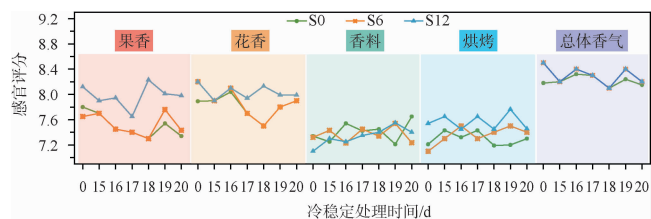


图6 不同冷稳定处理组在瓶储过程中的感官评分结果
Fig. 6 Sensory scores of different cold stabilization treatment groups during bottle aging

2.3.3 关键香气化合物与特征香气属性的相关性分析

OAV是衡量香气物质对整体香气贡献程度的一个重要指标,OAV>1的香气化合物通常被认为是关键香气物质,会直接影响葡萄酒的整体风味^[25]。对21个葡萄酒样品中共有的24个OAV>1的关键香气化合物含量与特征香气属性的强度进行相关性分析,并基于Spearman系数绘制了相关性热图,结果见图7。

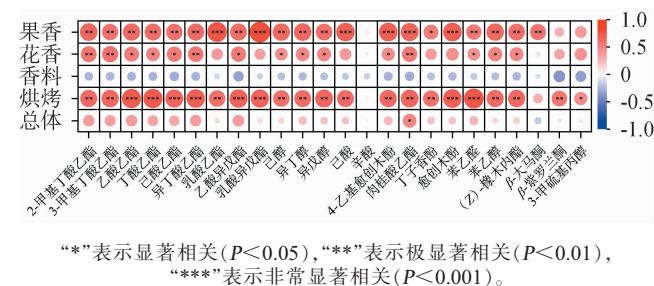


图7 西拉干红葡萄酒中香气物质含量与感官评分的相关性分析热图
Fig. 7 Heat map of the correlation analysis between aroma substances contents and sensory scores in Syrah dry red wine

由图7可知,在葡萄酒的香气构成中,除辛酸、β-紫罗兰酮及3-甲基丙醇外,其余关键香气化合物均与葡萄酒的果香属性展现出显著、极显著或非常显著正相关关系($P<0.05, P<0.01, P<0.001$)。2-甲基丁酸乙酯、3-甲基丁酸乙酯、乙酸乙酯、丁酸乙酯、己酸乙酯、异丁酸乙酯、乙酸异戊酯、己醇、异丁醇、异戊醇、4-乙基愈创木酚、肉桂酸乙酯、苯乙醛、苯乙醇、(Z)-橡木内酯与葡萄酒样品的花香特征呈显著或极显著正相关($P<0.05, P<0.01$)。同时,除辛酸和β-大马酮之外,其余关键香气化合物均与葡萄酒的烘烤香气存在显著、极显著或非常显著正相关($P<0.05, P<0.01, P<0.001$)。对于葡萄酒的香料香气,尽管所有关键香气化合物都呈现负相关性,但相关性并不显著($P>0.05$)。而对于葡萄酒的总体香气,仅肉桂酸乙酯与其有显著正相关关系。

总体来看,除辛酸外,其余23种关键香气化合物均与西拉葡萄酒的一种或多种特征香气属性显著、极显著或非常显著正相关($P<0.05, P<0.01, P<0.001$),并且这些香气组分含量在瓶储12个月时显著升高,与S12处理组的果香、花香和烘烤香气得到提升的结果一致,说明这些香气化合物在葡萄酒特征香气的形成过程中具有潜在的重要影响。

3 结论

本研究深入探讨了不同冷稳定处理时长和瓶储时间对西拉干红葡萄酒中有机酸和香气物质的影响。研究结果显示,仅需16 d的冷稳定处理,西拉干红葡萄酒的酒石酸稳定性即可达到既定标准,相较于酒庄的常规工艺提前了4 d。在冷处理过程中,葡萄酒中酒石酸含量下降了18%~24%,而苹果酸、乳酸及乙酸的含量基本保持稳定。与未进

行冷稳定处理的对照组相比,冷稳定处理组的大多数香气物质经冷稳定处理后浓度降低,但在瓶储12个月后这些香气物质表现出更高的浓度,这些物质主要包括乙酯类、萜类以及芳香族化合物。从感官评价的角度来看,冷稳定处理在一定程度上削弱了葡萄酒的果香特征,然而,经过12个月的瓶储后,葡萄酒的果香、花香和烘烤香气都得到了提升,展现出更为丰富和复杂的香气层次,在这一过程中,2-甲基丁酸乙酯、3-甲基丁酸乙酯、乙酸乙酯等西拉干红葡萄酒特征香气的形成具有潜在的重要影响。综合分析冷稳定处理时间和瓶储时间对西拉干红葡萄酒酒石酸稳定性、香气化合物含量、OAV累计值和感官评分结果的影响,结果表明,西拉干红葡萄酒的冷稳定处理时长应根据瓶储时间调整,若不瓶储,葡萄酒冷稳定处理最佳时长是16 d,若瓶储时间为12个月,则推荐冷稳定处理20 d。

参考文献:

- [1] 张宁波,夏鸿川,张军翔. 三种稳定剂对赤霞珠葡萄酒冷稳定性的影响[J]. 食品与发酵工业, 2019, 45(17): 32-39.
- [2] XIA N Y, CHENG H T, YAO X C, et al. Effect of cold stabilization duration on organic acids and aroma compounds during *Vitis vinifera* L. cv. Riesling wine bottle storage[J]. **Foods**, 2022, 11(9): 1179-1179.
- [3] DANIELA S B, N. S F, FRANCISCO L, et al. Advances in white wine protein stabilization technologies[J]. **Molecules**, 2022, 27(4): 1251-1251.
- [4] PETER S, SHAUN R. Additives: The effects of enzyme and tannin applications on red wine[J]. **Aust NZ Grapegrower Winemaker**, 2020, (675): 71-76.
- [5] 李华,王华,袁春龙. 葡萄酒化学[M]. 北京:科学出版社, 2005: 181-184.
- [6] WATERHOUSE A, SACKS G L, JEFFERY D W. Understanding Wine Chemistry[M]. US: John Wiley & Sons, 2016: 343.
- [7] STURZA R, COVACI E. Tartaric stabilization of young wines and thermodynamic indices of stability[J]. **Rev Roum Chim**, 2015, 60(11-12): 1019-1024.
- [8] MISLATA A M, PUXEU M, NART E, et al. Preliminary study of the effect of cation-exchange resin treatment on the aging of tempranillo red wines[J]. **LWT—Food Sci Technol**, 2021, 138: 110669.
- [9] 张宝. 电渗析法去除葡萄酒中酒石酸盐[J]. 中外葡萄与葡萄酒, 2007(6): 53-54.
- [10] 王照科. 葡萄酒酒石稳定性试验[J]. 中外葡萄与葡萄酒, 2007(1): 62-63.
- [11] 张宁波,丁鑫,张军翔. 四种稳定剂对霞多丽葡萄酒稳定性的影响研究[J]. 食品工业科技, 2020, 41(5): 40-4, 51.
- [12] DING H Y, HOU R T, LI Y, et al. Effect of different carboxymethyl cellulose structure parameters on tartrates stability of red wine: Viscosity and degree of substitution[J]. **Food Addit Contam A**, 2020, 37(7): 1099-1109.
- [13] 何忠宝,李泽福,赵强,等. 酵母多糖Mp60在葡萄酒后处理中的应用研究[J]. 食品研究与开发, 2016, 37(8): 33-36.
- [14] BOSSO A, MOTTA S, PANERO L, et al. Use of potassium polyaspartate for stabilization of potassium bitartrate in wines: Influence on colloidal stability and interactions with other additives and enological practices[J]. **J Food Sci**, 2020, 85(8): 2406-2415.
- [15] CUI W W, WANG X Q, HAN S, et al. Research progress of tartaric acid stabilization on wine characteristics[J]. **Food Chem X**, 2024, 23: 101728-101728.
- [16] 魏华磊,田德雨,张谦博. 冷稳定在葡萄酒生产中实现工艺的概述[J]. 酿酒科技, 2019(9): 78-83.
- [17] COSME F, OLIVEIRA R, RIBEIRO F L, et al. Wine volatiles as affected by tartaric stabilization treatments: cold stabilization, carboxymethyl-cellulose and metatartaric acid[J]. **Foods**, 2024, 13(17): 2734.
- [18] 刘思宇,吴杨鹏,时同华,等. 河北碣石山产区‘小味儿多’葡萄果实和葡萄酒发酵过程中的香气物质的变化[J]. 中国酿造, 2024, 43(9): 50-59.
- [19] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局,中国国家标准化管理委员会. GB/T 15038—2006 葡萄酒、果酒通用分析方法[S]. 北京:中国标准出版社, 2006.
- [20] LING M Q, XIE H, HUA Y B, et al. Flavor profile evolution of bottle aged rose and white wines sealed with different closures[J]. **Molecules**, 2019, 24(5): 836.
- [21] HE L, MENG N, CASTELLARIN S D, et al. Combined metabolite and transcriptome profiling reveals the norisoprenoid responses in grape berries to abscisic acid and synthetic auxin[J]. **Int J Mol Sci**, 2021, 22(3): 1420.
- [22] WANG J, YANG F, GUO J Y, et al. Characterization of key aroma-active compounds in *Zanthoxylum schinifolium* by sensory evaluation and multiple instrumental analyses[J]. **J Food Compos Anal**, 2024, 136: 106848.
- [23] 李华,张莉,王华,等. 西拉干红葡萄酒香气感官特性描述语分析[J]. 食品科学, 2010, 31(17): 22-24.
- [24] BEVIN C J, DAMBERGS R G, FERGUSSON A J, et al. Varietal discrimination of Australian wines by means of mid-infrared spectroscopy and multivariate analysis[J]. **Anal Chim Acta**, 2008, 621(1): 19-23.
- [25] ZHANG B X, CAO W Y, LI C Y, et al. Study on the effect of different concentrations of SO₂ on the volatile aroma components of 'Beibinghong' ice wine[J]. **Foods**, 2024, 13(8): 1247.