

DOI: 10.19812/j.cnki.jfsq11-5956/ts.20250228002

引用格式: 张丽芝, 周苗, 金萌. 不同陈酿期贺兰山东麓马瑟兰葡萄酒挥发性物质分析[J]. 食品安全质量检测学报, 2025, 16(9): 48-55.

ZHANG LZ, ZHOU M, JIN M. Analysis of volatile substances in Marselan wines from the eastern foot of Helan Mountain during different aging periods [J]. Journal of Food Safety & Quality, 2025, 16(9): 48-55. (in Chinese with English abstract).

不同陈酿期贺兰山东麓马瑟兰葡萄酒 挥发性物质分析

张丽芝*, 周苗, 金萌

(银川能源学院化工学院, 银川 750100)

摘要: **目的** 探究贺兰山东麓产区马瑟兰葡萄酒陈酿 0、3、6 个月挥发性芳香物质的差异。**方法** 采用全二维气相色谱-飞行时间质谱联用仪(comprehensive two-dimensional gas chromatography-time of flight mass spectrometer, GC×GC-TOF MS)检测葡萄酒中挥发性芳香物质, 根据变量重要性投影(variable importance in projection, VIP)值和正交偏最小二乘法判别分析(orthogonal partial least squares-discriminant analysis, OPLS-DA)筛选关键差异性挥发物质。**结果** 葡萄酒陈酿期挥发性芳香物质种类主要包括醇类、酯类、酸类、酚类等, 3 个陈酿期共检测出 1286 种物质。挥发性芳香物质相对含量比较高的是醇类、酯类、烃类, 随着陈酿期的增加, 酯类物质含量由 16.9% 上升至 27.9%, 烃类物质含量由 13.6% 上升至 21.5%, 均呈明显上升趋势, 而醇类物质含量由 53.8% 下降至 30.3%, 呈下降趋势。以 $VIP \geq 1.22$ 及 $P < 0.01$ 为指标, 确定不同陈酿期葡萄酒重要贡献挥发性芳香物质共 21 种, 分别为 2,6,6-三甲基环己二烯-1-甲醇、2-丙基-1-庚醇、庚醛、4-叔丁基苯甲醇、(S)-1-苯乙醇、甲基琥珀酸二乙酯、丙酸异戊酯、缩醛、甲氧基乙醛、3-氯-1-丁烯、1,8-环戊并癸二炔、 β -紫罗兰酮、芳樟醇、甲酸芳樟酯、2-呋喃甲醇、玫瑰醚、六氢-1,3,5-三硝基-1,3,5-三嗪、4-乙基-5-羟基-3,5-二甲基呋喃-2(5H)-酮、2(5H)-呋喃酮、4,5,5-三甲基-3-(3-甲基-2-亚甲基丁基)、N-甲基己胺、二甲基二硫化物。**结论** 本研究通过分析不同陈酿期马瑟兰葡萄酒中挥发性芳香物质, 为葡萄酒陈酿期的风味品质控制提供理论基础。

关键词: 陈酿期; 马瑟兰葡萄酒; 挥发性芳香物质; 差异物质

Analysis of volatile substances in Marselan wines from the eastern foot of Helan Mountain during different aging periods

ZHANG Li-Zhi*, ZHOU Miao, JIN Meng

(Chemical Engineering Institute, Yinchuan University of Energy, Yinchuan 750100, China)

ABSTRACT: Objective To explore the differences in volatile aromatic substances of Marselan wine from the eastern foot of Helan Mountain production area during the aging periods of 0, 3 and 6 months. **Methods** Comprehensive

收稿日期: 2025-02-28

基金项目: 2024 年自治区教育厅高等学校科学研究项目(NYG2024267)

第一作者/*通信作者: 张丽芝(1983—), 女, 硕士, 副教授, 主要研究方向为葡萄酒酿造与加工。E-mail: 346802900@qq.com

two-dimensional gas chromatography-time of flight mass spectrometer (GC×GC-TOF MS) was used to detect the volatile aromatic substances in the wine. Key differential volatile substances were screened according to the variable importance in projection (VIP) value and orthogonal partial least squares-discriminant analysis (OPLS-DA). **Results** The types of volatile aromatic substances during the wine aging period mainly included alcohols, esters, acids, phenols, etc. A total of 1286 kinds of substances were detected in the 3 aging periods. The relatively high contents of volatile aromatic substances were alcohols, esters and hydrocarbons. With the increase of the aging period, the content of esters increased from 16.9% to 27.9%, and the content of hydrocarbons increased from 13.6% to 21.5%, both showing a significant upward trend. However, the content of alcohols decreased from 53.8% to 30.3%, showing a downward trend. Taking $VIP \geq 1.22$ and $P < 0.01$ as the indicators, a total of 21 kinds of volatile aromatic substances with important contributions to the wine in different aging periods were determined, which were 2,6,6-trimethylcyclohexadiene-1-methanol, 2-propyl-1-heptanol, heptanal, 4-tert-butylbenzyl alcohol, (S)-1-phenylethanol, diethyl methylsuccinate, isoamyl propionate, acetal, methoxyacetaldehyde, 3-chloro-1-butene, 1,8-cyclopentadeca-1,3-diyne, β -ionone, linalool, linalyl formate, 2-furanmethanol, rose oxide, hexahydro-1,3,5-trinitro-1,3,5-triazine, 4-ethyl-5-hydroxy-3,5-dimethylfuran-2(5H)-one, 2(5H)-furanone,4,5,5-trimethyl-3-(3-methyl-2-methylidenebutyl), N-methylhexylamine, and dimethyl disulfide. **Conclusion** This study, by analyzing the volatile aromatic substances in Marselan wine during different aging periods, provides a theoretical basis for the control of the flavor quality during the wineaging period.

KEY WORDS: aging period; Marselan wine; volatile flavor; differential substances

0 引言

贺兰山东麓作为我国的葡萄酒主要产区,马瑟兰葡萄具有抗病、抗旱、酚类物质含量高、单宁结构良好等优势,该产区是马瑟兰葡萄的主要种植区域^[1]。葡萄酒的质量判断的主要指标就是挥发性芳香物质^[2],而葡萄产地、种植技术、发酵工艺、陈酿技术等都会影响葡萄酒的品质^[3]。卢冬晴等^[4]研究贺兰山东麓产区马瑟兰葡萄酒在不同来源橡木桶中陈酿特性差异分析,孙健等^[5]该产区赤霞珠和马瑟兰葡萄酒发酵中风味物质分析鉴定出 86 种挥发性物质,胡瑞祺等^[6]研究该产区 5 个地块的赤霞珠和马瑟兰葡萄酒中挥发性组分轮廓差异主要由呋喃类、内酯类和挥发性酚类物质造成,刘晶等^[7]研究该产区马瑟兰葡萄的香气物质与最佳采收期并不重合,需要在成熟度指标和香气物质含量间进行平衡。

目前,国内外葡萄酒香气检测是以气相色谱-质谱技术为主^[8-10],而全二维气相色谱仪具有更高的分辨率,灵敏度以及峰容量,可针对一维难以完全分离的组分进一步分离,已经广泛用于复杂体系样品的分离分析^[11-12],同时结合变量重要性投影(variable importance in projection, VIP)值和正交偏最小二乘法判别分析(orthogonal partial least squares-discriminant analysis, OPLS-DA)对比找出葡萄酒中关

键差异性物质^[13-14]。本研究运用全二维气相色谱-飞行时间质谱(comprehensive two-dimensional gas chromatography-time of flight mass spectrometer, GC×GC-TOF MS)方法,对贺兰山东麓马瑟兰葡萄酒不同陈酿时期的挥发性芳香物质进行研究。比较 3 个陈酿期葡萄酒挥发性芳香物质的种类和相对含量,并对其挥发性芳香物质中的关键差异性物质进行分析。该研究将为提升马瑟兰葡萄酒的品质提供一定的指导意义。

1 材料与方法

1.1 材料

实验使用的马瑟兰葡萄酒为宁夏贺兰山东麓产区宁夏长和翡翠酒庄有限公司小容器酿造,葡萄酒陈酿期的温度控制在 14~16 °C 之间,相对湿度控制在 65%~75% 之间。葡萄酒陈酿第 0、3、6 个月取样分析,葡萄酒陈酿前的基本理化指标如表 1。

1.2 试剂与仪器

乙醇[纯度 99.8%,阿拉丁试剂(上海)有限公司];氯化钠(分析纯,国药集团化学试剂有限公司);氘代正己醇-d13(纯度 98.5%,加拿大 C/D/N Isotopes 公司);正构烷烃(质量浓度 1000 mg/L,德国 SIGMA 公司);正己烷(保证试剂,永华化学股份有限公司)。

表 1 葡萄酒酒陈酿前的基本理化指标

Table 1 Basic physical and chemical indicators of wine before aging

糖/(g/L)	总酸/(g/L)	酒精度/%vol	干浸出物/(g/L)	pH	总酚/(mg/L)	单宁/(mg/L)	色度	色调
2.6	4.6	13.7	25.3	4.9	862	1230	7.3	0.80

57329-U DVB/CAR/PDMS(德国 Supelco 公司); Direct-8 超纯水机(德国 Milli-Q 公司); 8890A 气相色谱仪、DB-Heavy Wax 色谱柱(30 m×250 μm, 0.5 μm)(美国 Agilent 科技公司); Pegasus BT 4D 质谱仪(美国 LECO 公司); Rxi-5Sil MS 色谱柱(2 m×150 μm, 0.15 μm)(美国 Restek 公司)。

1.3 实验方法

1.3.1 葡萄酒酿造工艺流程

马瑟兰葡萄酒的酿造工艺为小容器酿造法^[15], 酿造流程为: 葡萄原料-筛选-除梗破碎-冷浸渍-接种酵母-酒精发酵监控-终止发酵(比重 0.992)-倒罐-低温冷藏。

1.3.2 样品前处理

(1)内标溶液配制

移取标准品(氘代正己醇-d13)适量, 用 50 %乙醇水溶液溶解, 配制成 10 mg/L 的单标溶液, 储备液保存在 4 °C 冰箱中; 移取 1000 mg/L 的正构烷烃标准品适量, 用正己烷逐级稀释, 配制成 10 mg/L 的溶液, 储备液保存在 4 °C 冰箱中。

(2)风味物质提取

取适量样本于 15 mL 离心管中; 用饱和氯化钠水溶液将样本中乙醇浓度稀释到 10% (V/V); 精确移取 5 mL 稀释后的酒类样本至 20 mL 顶空进样瓶中; 加入 10 μL 内标溶液于样品中; 将转移后的样本在 50 °C 条件下, 孵育 10 min; 吸附样本前, 固相微萃取(solid-phase micro-extraction, SPME)萃取头在 270 °C 条件下, 老化 10 min; 将老化后的 SPME 萃取头转移至孵育室, 在 50 °C 条件下, 吸附样本 20 min; 吸附结束后, 将 SPME 萃取头转移至 GC 进样口, 在 250 °C 条件下, 脱附 5 min; 进样后, SPME 萃取头在 270 °C 条件下, 老化 10 min; 取 10 μL 正构烷烃至 20 mL 顶空进样瓶中, 孵育提取, 进样^[16-18]。

1.3.3 样品检测

(1)色谱条件

LECO Pegasus BT 4D GC×GC-TOF MS 色谱系统由 Agilent 8890A 气相色谱仪, 双级喷射调制器和分流/不分流进样模块组成, 质谱系统为高分辨 TOF 质谱检测仪。其中分离系统包括一维色谱柱: DB-Heavy Wax (30 m×250 μm, 0.5 μm)和二维色谱柱 Rxi-5Sil MS (2 m×150 μm, 0.15 μm)。高纯氦气作为载气, 恒定流速为 1.0 mL/min。一维色谱柱 DB-Heavy Wax (30 m×250 μm, 0.5 μm): 初始温度为 40 °C, 保持 3 min, 以 6 °C/min 的速度升至 200 °C, 以 10 °C/min 的速度升至 250 °C, 保持 5 min。二维色谱柱 Rxi-5Sil MS (2 m×150 μm, 0.15 μm)的升温程序高于一维色谱柱 5 °C, 调制器温度始终高于二维色谱柱柱温 15 °C, 调制周期为 4.0 s, 进样口温度为 250 °C^[16-18]。

(2)质谱条件

LECO Pegasus BT 4D 质谱检测器, 质谱传输线温度

为 250 °C, 离子源温度为 250 °C, 采集速率为 200 spectra/s, 电子轰击源为 70 eV, 检测器电压为 1960 V, 质谱扫描范围为 m/z 35~550。

1.4 数据处理

基于苏州帕诺米克生物医药科技有限公司 GC×GC TOF MS 全二维高端色谱质谱平台, 采用 NIST2020 和 PubChem 数据库, 使用 Chroma TOF 搜库软件对下机原始数据进行风味物质注释, Classyfire 软件对检测风味物质进行种类注释分析, 并分析各种类对应风味物质数目、相对含量, 使用内标归一化进行归一化。

2 结果与分析

2.1 不同陈酿期马瑟兰葡萄酒挥发性芳香物质特征分析

经色谱分离流出的组分不断进入质谱, 质谱连续扫描进行数据采集。采用全二维气相色谱与飞行时间质谱联用的方法检测马瑟兰葡萄酒陈酿 0、3、6 月的挥发性物质, 共检测到 1286 个色谱峰^[19], 其中陈酿 6 个月的总离子流图如图 1。

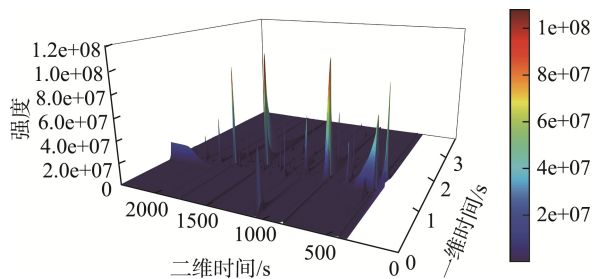


图1 马瑟兰葡萄酒GC×GC-TOF MS分析三维总离子流图

Fig.1 Three-dimensional total ion current plots for Marselan wine GC×GC-TOF MS analysis

采用 PubChem 数据库及 Classyfire 软件^[20]对马瑟兰葡萄酒检测挥发性芳香物质种类进行分析, 陈酿期挥发性物质种类主要包括烃类、醛类、酯类、酸类、酮类、醇类、醚类、酚类和杂环化合物等^[21]。其中在葡萄酒陈酿期 0 个月, 检测出 441 种物质, 3 个月检测出 418 种物质, 6 个月检测出 427 种物质, 这些物质共同作用组成了葡萄酒香气的复杂多样。

2.2 不同陈酿期马瑟兰葡萄酒挥发性芳香成分含量分析

葡萄酒陈酿期 0 个月挥发性芳香物质相对含量为醇类物质占 53.8%, 酯类占 16.9%, 烃类占 13.6%, 酸类占 3.5%, 酮类占 0.2%, 其他物质占 12.0%; 陈酿期 3 个月醇类物质占 30.1%, 酯类占 25.3%, 烃类占 14.9%, 酸类占 3.0%, 酮类占 0.3%, 其他物质占 26.4%; 陈酿期 6 个月醇类物质占 30.3%, 酯类 27.9%, 烃类占 21.5%, 酸类占 6.6%,

酮类占 0.4%, 其他物质占 13.3%。在不同陈酿期挥发性物质相对含量比较高的物质分别是醇类、酯类、烃类, 随着马瑟兰葡萄酒陈酿期的增加, 葡萄酒中酯类物质含量由 16.9% 上升至 27.9%, 烃类物质含量由 13.6% 上升至 21.5%, 均呈明显上升趋势, 而醇类物质含量由 53.8% 下降至 30.3%, 呈下降趋势。原因有可能是随着葡萄酒陈酿时间的增加, 葡萄酒中部分香气物质得以释放或转化, 酒中的酸类和醇类之间发生酯化反应而形成酯类, 一些醇类(如乙醇)可能被氧化为相应的醛或酸, 进一步参与其他反应, 导致醇类浓度下降。同时酒中的萜烯类等化合物可能发生氧化或降解, 生成小分子烃类^[22]。挥发性芳香物质种类相对含量如图 2。

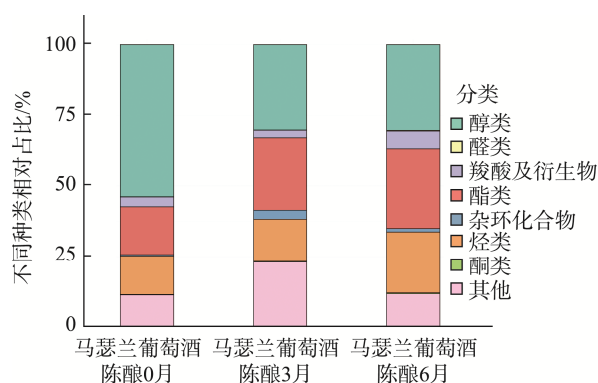


图 2 马瑟兰葡萄酒挥发性物质种类含量

Fig.2 Content of volatile compounds in Marselan wine

2.3 马瑟兰葡萄酒挥发性芳香成分多元统计分析

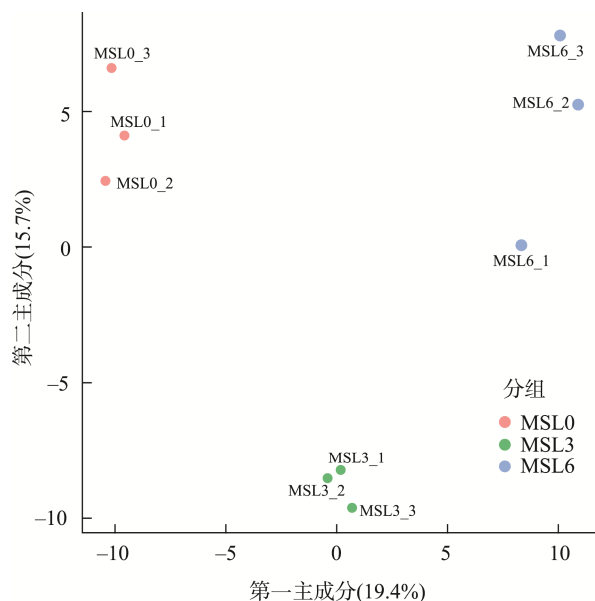
OPLS-DA 可以最大程度查看马瑟兰葡萄酒 3 个陈酿期的组间差异^[23], 该分析结果 OPLS-DA 模型验证参数如表 2。

表 2 OPLS-DA 模型验证参数
Table 2 OPLS-DA model validation parameters

对比组	pre	R^2X/cum	R^2Y/cum	Q^2/cum
MSL0 vs MSL3 vs MSL6	1+1+o	0.351	0.992	0.594
MSL0 vs MSL6	1+1+o	0.544	0.999	0.771
MSL3 vs MSL6	1+1+o	0.56	0.999	0.766
MSL0 vs MSL3	1+1+o	0.543	0.998	0.629

注: pre. 主成分数; R^2X . 模型(对 X 变量数据集)可解释度; R^2Y . 模型(对 Y 变量数据集)可解释度; Q^2 . 模型可预测度。

由图 3 可知, 马瑟兰葡萄酒陈酿期 0、3、6 个月的组内样本都比较聚集, 3 个组间的样本相对比较分散, 说明此实验结果相对可靠。同时由图 4 知所有蓝色的 Q^2 点从左到右均低于最右的原始的蓝色的 Q^2 点(图中最右的蓝色 Q^2 点有可能和绿色 R^2 点重合在最右上角), 点的回归线与纵坐标交叉或者小于 0, 说明此实验结果可靠有效。



注: 横坐标表示第一主成解释度, 纵坐标方向第二主成解释度, 点表示样本, 颜色表示不同分组。

图 3 OPLS-DA 得分图

Fig.3 Score plot of OPLS-DA

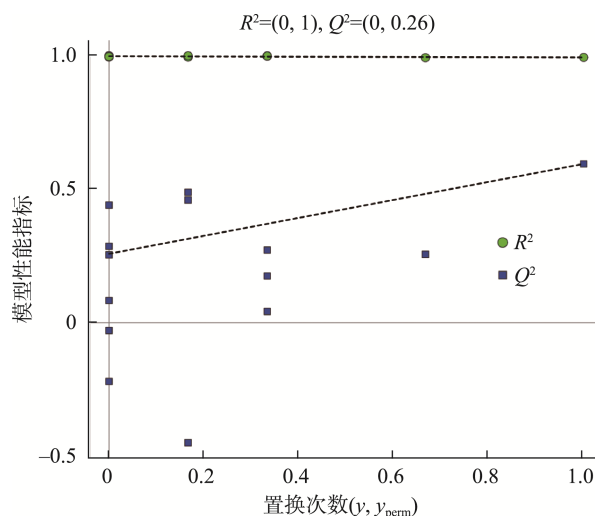


图 4 OPLS-DA 置换检验

Fig.4 Displacement test of OPLS-DA

2.4 不同陈酿期马瑟兰葡萄酒挥发性芳香物质成分差异分析

基于 OPLS-DA 模型得到的 VIP 值, 可以初步筛选不同马瑟兰葡萄酒陈酿期重要的挥发性芳香物质进行筛选, 从检测结果的物质中寻找差异物质, 筛选条件为在 t 检验或单因素方差分析检验中 $P < 0.05 + VIP > 1$ ^[24]。葡萄酒 3 个陈酿期共筛选出 64 种差异性物质, 包括了醇类、酯类、脂质和类脂分子、苯环型化合物、醛类、醚类、羧酸及衍生物、酮类、有机杂环化合物及其他种类物质, 这些挥发性芳香成分具有不同的香气特征并且彼此互相影响, 组成了

葡萄酒香气风味的复杂多样性。具体的差异性物质结果如表 3。

VIP 值越大, 物质的含量差异越大。为了筛选不同陈酿期马瑟兰葡萄酒重要的差异挥发性芳香物质, 由表 3 可知, 以 $VIP \geq 1.22$ 及 $P < 0.01$ 为指标^[25], 确定不同陈酿期葡萄酒重要贡献挥发性物质有 21 种包括 2,6,6-三甲基环己二烯-1-甲醇、2-丙基-1-庚醇、庚醛、4-叔丁基苯甲醇、(S)-1-苯乙醇、甲基琥珀酸二乙酯、丙酸异戊酯、缩醛、甲氧基乙醛、3-氯-1-丁烯、1,8-环戊并癸二炔、 β -紫罗兰酮、芳樟醇、甲酸芳樟酯、2-呋喃甲醇、玫瑰醚、六氢-1,3,5-三硝基-1,3,5-三嗪、4-乙基-5-羟基-3,5-二甲基呋喃、2(5H)-呋喃酮、4,5,5-三甲基-3-(3-甲基-2-亚甲基丁基)、N-甲基己胺、二甲基二硫化物。这 21 种物质为不同陈酿期差异物质的主要标志物, 其中 2,6,6-三甲基环己二烯-1-甲醇是挥发性萜类化合

物, 2-丙基-1-庚醇具有特殊的芳香气味, 庚醛具有果子香味, (S)-1-苯乙醇具有淡栀子花香味, 丙酸异戊酯呈杏子和菠萝香气, 李子和杏子香味, β -紫罗兰酮具有紫罗兰香气, 芳樟醇具有浓青带甜的木青气息, 似玫瑰木香气, 甲酸芳樟酯具有水果和玫瑰花的香气, 玫瑰醚具有清甜花香, 2(5H)-呋喃酮具有烟草的香气^[26-27]。这些挥发性物质对陈酿期马瑟兰葡萄酒香气具有非常重要贡献, 同时也影响了葡萄酒的香气风格。

为了进一步验证不同陈酿期主要标志物对马瑟兰葡萄酒挥发性芳香物质的影响, 对选出的 21 种特征差异性物质做层次聚类分析, 结果以热图表示^[28-30]。该结果采用凝聚层次聚类, 通过 R(v3.3.2)中 Pheatmap 程序包对数据集进行缩放, 得到物质相对定量值层次聚类图, 由图 5 可知, 3 个陈酿期马瑟兰葡萄酒能显著区分。

表 3 葡萄酒差异性物质
Table 3 Wine differentiation substances

化合物名称	注释种类	CAS	一维保留时间/s	二维保留时间/s	统计学 P 值	$-\log_{10}(P \text{ 值})$	VIP
双环[3.1.0]己-3-烯-2-醇	醇类	97631-68-0	2185.88	1.27	0.03	1.52	1.19
2,6,6-三甲基环己-2 烯-1-甲醇	醇类	6627-74-3	1525.92	1.55	0.01	2.21	1.92
环丙基甲醇	醇类	2516-33-8	543.32	1.44	0.02	1.75	1.52
2-戊醇	醇类	6032-29-7	693.98	1.44	0.03	1.60	1.23
2-丙基-1-庚醇	醇类	10042-59-8	1465.93	1.61	0.01	2.21	1.53
(R)-(-)-2-戊醇	醇类	31087-44-2	694.98	1.44	0.03	1.58	1.36
十二烷醛	醛类	112-54-9	1525.48	2.02	0.01	1.99	1.14
庚醛	醛类	111-71-7	809.97	1.80	0.01	2.01	1.48
3-(甲硫基)丙醛	醛类	3268-49-3	1205.95	1.39	0.03	1.46	1.49
双环[4.2.0]辛-1,3,5-三烯	苯环型化合物	694-87-1	921.96	1.64	0.02	1.66	1.29
苯乙烯	苯环型化合物	100-42-5	921.96	1.64	0.02	1.66	1.18
乙酸, 氯-2-苯基乙酯	苯环型化合物	7476-91-7	1721.91	1.65	0.03	1.46	1.45
苯	苯环型化合物	71-43-2	422.00	1.64	0.02	1.72	1.46
4-叔丁基苯甲醇	苯环型化合物	877-65-6	1699.52	1.54	0.01	2.06	1.29
2-苯基-1-亚甲基环丙烷	苯环型化合物	29817-09-2	2011.23	1.21	0.02	1.76	1.09
2,6-二甲基萘	苯环型化合物	581-42-0	1854.34	1.55	0.03	1.54	1.06
1,2,4,5-四甲基苯	苯环型化合物	95-93-2	1169.95	1.90	0.01	1.93	1.34
(S)-1-苯乙醇	苯环型化合物	1445-91-6	1638.92	1.31	0.01	2.26	1.23
异丁酸酐	羧酸及衍生物	97-72-3	1217.95	2.06	0.02	1.62	1.45
乙酸	羧酸及衍生物	64-19-7	1193.95	1.18	0.03	1.47	1.28
丁酸酐	羧酸及衍生物	106-31-0	1842.70	1.75	0.03	1.49	1.03
壬酸乙酯	酯类	123-29-5	1307.72	2.15	0.02	1.81	1.63
邻苯二甲酸二甲酯	酯类	131-11-3	2081.89	1.31	0.03	1.56	1.03
甲基琥珀酸二乙酯	酯类	4676-51-1	1442.43	1.60	0.01	2.25	1.35
丙酸异戊酯	酯类	105-68-0	817.97	2.05	0.01	2.21	1.57
乙氧基环己烷	醚类	932-92-3	1113.95	2.48	0.04	1.43	1.09
缩醛	醚类	105-57-7	354.00	2.02	0.00	2.30	2.05
甲氧基乙醛	醚类	10312-83-1	418.00	1.33	0.00	2.37	1.35
2-甲氧基乙胺	醚类	109-85-3	493.99	1.42	0.03	1.47	1.25
一氧化二氮	均相非金属化合物	10024-97-2	378.00	1.55	0.03	1.58	1.33
1-庚烯, 4-甲基	烃类	13151-05-8	1949.90	1.64	0.02	1.80	1.55
3-氯-1-丁烯	烃类	21020-24-6	839.97	1.42	0.00	2.33	1.48
1,8-环戊并癸二炔	烃类	4722-42-3	1736.58	1.59	0.01	2.04	1.27
环丙基乙炔	烃类	6746-94-7	2222.32	1.34	0.01	1.91	1.74
3,6,6-三甲基-2-环己烯-1-酮	酮类	23438-77-9	1205.95	1.72	0.01	2.04	1.17

表 3(续)

化合物名称	注释种类	CAS	一维保留时间/s	二维保留时间/s	统计学 P 值	-log ₁₀ (P 值)	VIP
1-环丙基丙-1-酮	酮类	6704-19-4	825.97	1.58	0.02	1.61	1.17
β -水芹烯	脂质和类脂分子	555-10-2	845.97	2.44	0.03	1.60	1.32
6,10-十二碳二烯-1-醇, 3,7,11-三甲基	脂质和类脂分子	51411-24-6	2049.89	1.50	0.01	2.19	1.14
β -紫罗兰酮	脂质和类脂分子	79-77-6	1785.91	1.73	0.01	2.24	1.64
异戊酸	脂质和类脂分子	503-74-2	1473.93	1.22	0.02	1.62	1.26
芳樟醇	脂质和类脂分子	78-70-6	1313.94	1.58	0.00	2.35	1.34
(2Z,6E)-法尼醇	脂质和类脂分子	3790-71-4	2109.89	1.53	0.02	1.63	1.13
2-(4-甲基-3-环己烯基)丙醛	脂质和类脂分子	29548-14-9	1423.93	1.74	0.03	1.53	1.25
甲酸芳樟醇酯	脂质和类脂分子	115-99-1	1313.94	1.58	0.00	2.35	1.37
2-硝基乙基丙酸酯	有机的 1,3-偶极	5390-28-3	1308.94	1.20	0.03	1.60	1.33
叔丁基过氧化氢		75-91-2	1415.53	1.47	0.02	1.70	1.11
O-甲基羟胺		67-62-9	1888.57	1.10	0.03	1.54	1.18
4-甲基-5-乙基噻唑	有机杂环化合物	1759-28-0	1293.94	1.50	0.03	1.56	1.97
2-咪唑甲醇	有机杂环化合物	5989-33-3	1189.95	1.71	0.01	2.29	1.54
玫瑰醚	有机杂环化合物	16409-43-1	1061.95	2.10	0.01	2.27	1.49
六氢-1,3,5-三硝基-1,3,5-三嗪	有机杂环化合物	13980-04-6	455.99	1.47	0.01	2.14	1.55
茶螺烷	有机杂环化合物	36431-72-8	1281.94	2.45	0.05	1.30	1.02
DL-泛内酯	有机杂环化合物	79-50-5	1873.90	1.21	0.04	1.35	1.81
4-乙基-5-羟基-3,5-二甲基咪唑-2(5H)-酮	有机杂环化合物	50461-82-0	1833.91	1.53	0.01	2.04	1.31
4,5-二氢-5-丙基-1H-吡唑	有机杂环化合物	75011-90-4	842.47	1.69	0.01	1.96	1.61
2,2,4,4-四甲基四氢咪唑	有机杂环化合物	3358-28-9	1209.44	1.83	0.04	1.45	1.26
2(5H)-咪唑酮, 4,5,5-三甲基-3-(3-甲基-2-亚甲基丁基)	有机杂环化合物	89902-33-0	1445.93	1.96	0.00	2.31	1.24
亚硝基甲烷	有机含氮化合物	865-40-7	1354.94	1.12	0.02	1.65	1.24
N-甲基己胺	有机含氮化合物	35161-70-7	479.99	1.33	0.00	2.31	1.49
1-氮丙啶乙胺	有机含氮化合物	4025-37-0	495.32	1.49	0.02	1.75	1.45
二甲基二硫化物	有机含硫化合物	624-92-0	628.65	1.63	0.01	2.03	1.77
丙酸		79-09-4	1307.54	1.20	0.05	1.33	1.30
四硼烷(10)		18283-93-7	1681.47	1.80	0.03	1.51	1.49
苯酚,2-甲氧基		90-05-1	1696.91	1.31	0.02	1.65	1.27

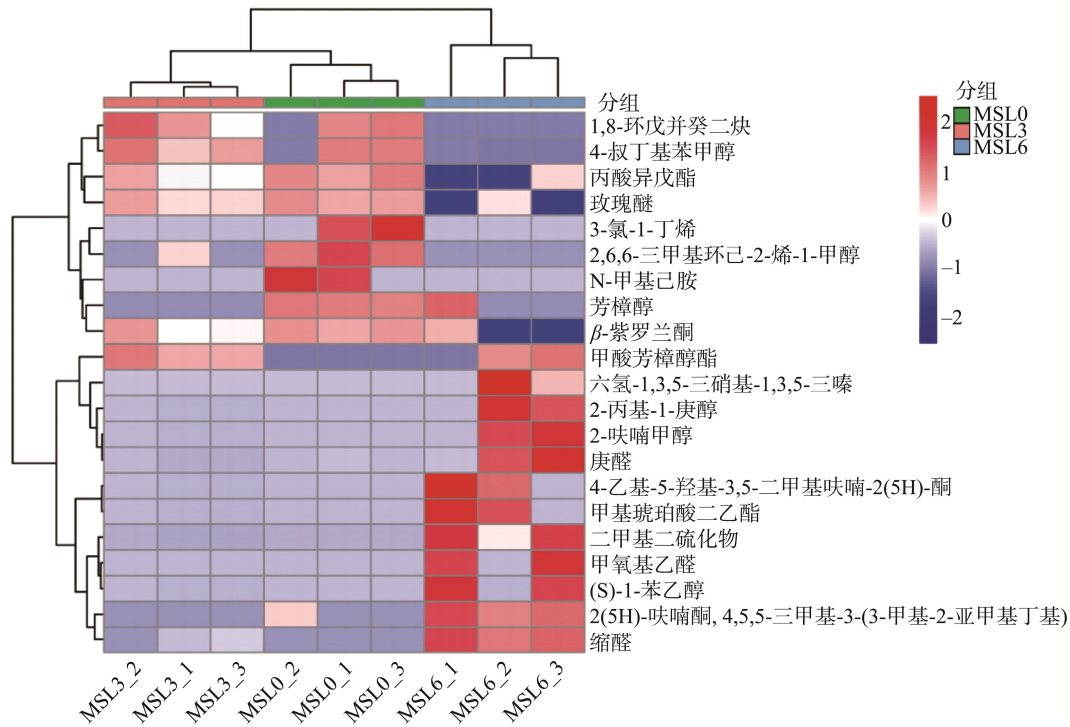


Fig.5 Heat map of 21 kinds of characteristic differentiating substances in wine

3 结 论

本研究采用 GC×GC-TOF MS 测定不同陈酿期马瑟兰葡萄酒的挥发性芳香物质, 0、3、6 个月陈酿期共检测出 1286 种挥发性物质, 包括烃类、醛类、酯类、酸类、酮类、醇类、醚类、酚类和杂环化合物等物质。物质相对含量比较高的分别是醇类、酯类、烃类, 随着马瑟兰葡萄酒陈酿期的增加, 葡萄酒中酯类物质含量由 16.9% 上升至 27.9%, 烃类物质含量由 13.6% 上升至 21.5%, 均呈明显上升趋势, 而醇类物质含量由 53.8% 下降至 30.3%, 呈下降趋势, 这些物质共同作用组成了葡萄酒香气的复杂多样。通过 OPLS-DA 及 VIP 分析值(VIP≥1.22 及 P<0.01 为指标), 不同陈酿期共筛选出 64 种差异性物质, 确定不同陈酿期葡萄酒重要贡献挥发性芳香物质有 21 种, 这些物质为不同陈酿期挥发差异物质的主要标志物。其中庚醛具有果子香味, (S)-1-苯乙醇具有淡梔子花香味, 丙酸异戊酯呈杏子和菠萝香气, 李子和杏仁香味, β-紫罗兰酮具有紫罗兰香气, 芳樟醇具有浓青带甜的木青气息, 似玫瑰木香气, 甲酸芳樟酯具有水果和玫瑰花的香气, 玫瑰醚具有清甜花香, 这些重要特征的挥发性物质对陈酿期马瑟兰葡萄酒香气具有非常重要贡献, 同时也影响了葡萄酒的香气风格。综上, 3 个陈酿期马瑟兰葡萄酒挥发性芳香物质均有显著性差异, 基于葡萄酒在陈酿期 3 个月物质种类、相对含量变化最明显, 建议其陈酿时间不宜过长, 后续深入探究陈酿期酒的风味物质与感官指标的关联, 为其品质的提高提供理论基础。

参考文献

- 开建荣, 马海燕, 张伟, 等. 贺兰山东麓产区马瑟兰葡萄酒产地识别研究[J]. 食品工业科技, 2024, 45(19): 278-285.
KAI JR, MA HY, ZHANG W, *et al.* Research on the identification of Marselan wine origin in the sub-producing area of Helan Mountain [J]. Science and Technology of Food Industry, 2024, 45(19): 278-285.
- 李超宇, 贾士儒, 王方, 等. 不同产区赤霞珠葡萄酒呈味特征的研究[J]. 中外葡萄与葡萄酒, 2013(5): 22-26.
LI CY, JIA SR, WANG F, *et al.* Study on the taste characteristics of Cabernet sauvignon red wine in different producing areas [J]. Chinese and Foreign Grapes and Wines, 2013(5): 22-26.
- 白晓璇, 凌梦琪, 陈柏年, 等. 添加葡萄籽单宁对橡木桶陈酿‘赤霞珠’和‘马瑟兰’干红葡萄酒香气的影响[J]. 食品科学, 2022, 43(18): 251-257.
BAI XX, LING MQ, CHEN BN, *et al.* Effect of grape seed tannins on the aroma of dry red wine aged in oak barrels of ‘Cabernet Sauvignon’ and ‘Marselan’ [J]. Food Science, 2022, 43(18): 251-257.
- 卢冬晴, 周雪健, 蒋庆玲, 等. 贺兰山东麓产区‘马瑟兰’干红葡萄酒在不同来源橡木桶中陈酿特性差异分析[J/OL]. 食品与发酵工业, 1-10. [2025-02-27]. <https://doi.org/10.13995/j.cnki.11-1802/ts.038313>
LU DQ, ZHOU XI, JIANF QL, *et al.* Analysis of the differences in the aging characteristics of ‘Marselan’ dry red wine in oak barrels from different sources in the eastern foothills of Helan Mountain [J/OL]. Food and Fermentation Industry, 1-10. [2025-02-27]. <https://doi.org/10.13995/j.cnki.11-1802/ts.038313>
- 孙健, 姜文广, 李记明. 贺兰山东麓产区赤霞珠和马瑟兰葡萄酒发酵中风味物质分析[J/OL]. 酿酒科技, 1-10. [2025-02-10]. <http://kns.cnki.net/kcms/detail/52.1051.TS.20240918.1454.002.html>
SUN J, JIANG WG, LI JM. Analysis of flavor substances in the fermentation of Cabernet Sauvignon and Marselan wine in the eastern foothills of Helan Mountain [J/OL]. Winemaking Science and Technology, 1-10. [2025-02-10]. <http://kns.cnki.net/kcms/detail/52.1051.TS.20240918.1454.002.html>
- 胡瑞祺, 杨薇嘉, 凌梦琪, 等. 贺兰山东麓产区地块间‘赤霞珠’和‘马瑟兰’葡萄酒香气差异分析[J]. 中国酿造, 2024, 43(6): 49-58.
HU RQ, YANG WX, LING MQ, *et al.* Analysis of aroma differences between ‘Cabernet Sauvignon’ and ‘Marselan’ wines in the eastern foothills of Helan Mountain [J]. China Brewing, 2024, 43(6): 49-58.
- 刘晶, 师静, 李旭霞, 等. 宁夏贺兰山东麓产区‘马瑟兰’葡萄不同采收期典型挥发性香气物质含量研究[J]. 现代食品, 2024, 30(5): 172-176.
LIU J, SHI J, LI XX, *et al.* Study on the content of typical volatile aroma compounds in ‘Marselan’ grapes at different harvest stages in the eastern foothills of Helan Mountain, Ningxia [J]. Modern Food, 2024, 30(5): 172-176.
- 周继巨, 盛文军, 王婧, 等. 复合抑菌剂对贵人香冰白葡萄酒酵母、蛋白质及香气成分的影响[J]. 甘肃农业大学学报, 2018, 53(3): 134-142, 149.
ZHOU JG, SHENG WJ, WANG J, *et al.* Effects of compound bacteriostatic agents on yeast, protein and aroma components of Guirenxiang Bingbai wine [J]. Journal of Gansu Agricultural University, 2018, 53(3): 134-142, 149.
- 李红娟, 孔维府, 周新, 等. 不同橡木片浸渍对冰葡萄酒香气成分的影响[J]. 酿酒科技, 2020(4): 49-52.
LI HJ, KONG WF, ZHOU X, *et al.* Effect of maceration of different oak chips on aroma components of ice wine [J]. Oenology Science and Technology, 2020(4): 49-52.
- 祝霞, 王媛, 刘琦, 等. 混菌发酵对贵人香低醇甜白葡萄酒的香气影响[J]. 食品与发酵工业, 2019, 45(4): 95-102.
ZHU X, WANG Y, LIU Q, *et al.* Effect of mixed fermentation on the aroma of Guirenxiang low-alcohol sweet white wine [J]. Food and Fermentation Industry, 2019, 45(4): 95-102.
- 林凯, 王栋, 郭平, 等. 固相微萃取-全二维气相色谱-质谱法解析井冈蜜柚中的风味物质特征[J]. 食品安全质量检测学报, 2022, 13(1): 239-247.
LIN K, WANG D, GUO P, *et al.* Analysis of flavor characteristics of flavor substances in pomelo from Jinggang honey pomelo by solid-phase microextraction-full two-dimensional gas chromatography-mass spectrometry [J]. Journal of Food Safety & Quality, 2022, 13(1): 239-247.
- CORDERO C, KIEFL J, SCHIEBERLE P, *et al.* comp rehensive two-dimensional gas chromatography and food sensory properties: Potential and challenges [J]. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2015, 407(1): 169-191.
- 潘牧, 李俊, 刘辉, 等. 4 种不同酵母酿造杨梅酒的风味特征差异分析[J]. 食品安全质量检测学报, 2023, 14(23): 214-226.
PAN M, LI J, LIU H, *et al.* Analysis of the difference of flavor characteristics of bayberry wine made from four different yeasts [J].

- Journal of Food Safety & Quality, 2023, 14(23): 214–226.
- [14] 张智超,李志溥,苏泽佳,等.不同制曲方式对玻香型白酒酒曲生产过程中挥发性风味成分的影响[J].食品安全质量检测学报,2023,14(14): 105–114.
ZHANG ZC, LI ZP, SU ZJ, *et al.* Effect of different koji-making methods on volatile flavor components in the production process of soy flavor liquor koji [J]. Journal of Food Safety & Quality, 2023, 14(14): 105–114.
- [15] 李华.小容器酿造葡萄酒[J].酿酒科技,2002(4): 70–71, 74.
LI H. Wine making from small containers [J]. Oenology Science and Technology, 2002(4): 70–71, 74.
- [16] XI HE, HENRYK HJ. Comprehensive two-dimensional gas chromatography time-of-flight mass spectrometry (GC×GC-TOF MS) in conventional and reversed column configuration for the investigation of Baijiu aroma types and regional origin [J]. Journal of Chromatography A, 2020(2-3). DOI: 10.1016/j.chroma.2020.461774
- [17] PERESTRELO R, PETRONILHO S, CAMARA JS, *et al.* Comprehensive two-dimensional gas chromatography with time-of-flight mass spectrometry combined with solid phase microextraction as a powerful tool for quantification of ethyl carbamate in fortified wines. The case study of Madeira wine [J]. Journal of Chromatography A, 2010, 1217(20): 3441–3445.
- [18] ROBINSON AL, BOSS PK, HEYMANN H, *et al.* Development of a sensitive non-targeted method for characterizing the wine volatile profile using headspace solid-phase microextraction comprehensive two-dimensional gas chromatography time-of-flight mass spectrometry [J]. Journal of Chromatography A, 2011, 1218(3): 504–517.
- [19] 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.
HUANG L, LI JM, LI LX, *et al.* Full two-dimensional gas chromatography/time-of-flight mass spectrometry analysis of volatile components in Wedale ice wine [J]. Journal of Food and Biotechnology, 2020, 39(1): 61–67.
- [20] DJOUMBOU FY, EISNER R, KNOX C, *et al.* Classy Fire: Automated chemical classification with a comprehensive, computable taxonomy [J]. Journal of Cheminformatics, 2016, 8: 61.
- [21] 胡丽,卢浩成,胡娟,等.玛纳斯产区五个白色品种葡萄酒的香气分[J].中外葡萄与葡萄酒,2021(5): 1–7.
HU L, LU HC, HU J, *et al.* Aroma of five white varieties of wine from Manas [J]. Chinese and Foreign Grapes and Wines, 2021(5): 1–7.
- [22] 刘霞,朱涛涛,贾玉莹,等.河西走廊产区赤霞珠干红葡萄酒陈酿过程香气特征分析[J].中国酿造,2024,43(8): 106–114.
LIU X, ZHU TT, JIA YY, *et al.* Analysis of aroma characteristics of Cabernet Sauvignon dry red wine in Hexi Corridor during aging process [J]. China Brewing, 2024, 43(8): 106–114.
- [23] TRYGG J, WOLD S. Orthogonal projections to latent structures (O-PLS) [J]. Journal of Chemometrics, 2010, 16(3): 119–128.
- [24] KIEFFER DA, PICCOLO BD, VAZIRI ND, *et al.* Resistant starch alters gut microbiome and metabolomic profiles concurrent with amelioration of chronic kidney disease in rats [J]. American Journal of Physiology-Renal Physiology, 2016, 310(9): F857.
- [25] 侯雨君,余仲谋,周慧敏,等.武汉和宁夏产区‘威代尔’干白葡萄酒挥发性风味物质差异分析[J].中国酿造,2024,43(3): 109–115.
HOU YJ, YU ZM, ZHOU HM, *et al.* Analysis of the difference of volatile flavor compounds in dry white wine of ‘Weidale’ in Wuhan and Ningxia [J]. China Brewing, 2024, 43(3): 109–115.
- [26] 艾赛提·阿合旦,彭昕,李泽涵,等.新疆焉耆盆地产区4种甜白葡萄酒中挥发性香气成分分析[J].中国酿造,2022,41(10): 42–48.
AISAITI AHD, PENG X, LI ZH, *et al.* Analysis of volatile aroma components in four sweet white wines from Yanqi Basin in Xinjiang [J]. China Brewing, 2022, 41(10): 42–48.
- [27] 乃国丫,张惠玲,岳洋洋,等.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[J].安徽农业大学学报,2024,51(1): 152–158.
NAI GY, ZHANG HL, YUE YY, *et al.* Analysis of the effect of aging container on wine quality based on electronic nose and HS-SPME-GC-MS technology [J]. Journal of Anhui Agricultural University, 2024, 51(1): 152–158.
- [28] RAO J, CHENG F, HU C, *et al.* Metabolic map of mature maize kernels [J]. Metabolomics, 2014, 10(5): 775–787.
- [29] SREEKUMAR A, POISSON LM, RAJENDIRAN TM, *et al.* Metabolomic profiles delineate potential role for sarcosine in prostate cancer progression [J]. Nature, 2009, 457(7231): 910–914.
- [30] RAO G, SUI J, ZHANG J. Metabolomics reveals significant variations in metabolites and correlations regarding the maturation of walnuts (*Juglans regia* L.) [J]. Biology Open, 2016, 5(6): 829–836.

(责任编辑:蔡世佳 安香玉)