

葡萄芳香物质研究进展

张振华¹, 葛毅强², 倪元颖², 闫红², 蔡同一²

(1. 中国农科院科技局, 北京 100081; 2. 中国农业大学食品科学与营养工程学院, 北京 100083)

摘要: 本文介绍了葡萄中芳香物质的组成、分布、成熟过程中芳香物质的变化以及加工工艺对葡萄芳香物质的影响等方面的研究进展情况。

关键词: 葡萄; 芳香物质

The Review of Grape Aromatic Substance

ZHANG Zhen-hua¹, GE Yi-qiang², NI Yuan-ying², YAN Hong², CAI Tong-yi²

(1. Bureau of Science and Technology Management, The Chinese Academy of Agricultural Sciences, Beijing 100081, China 2. College of Food Science and Nutritional Engineering, China Agricultural University, Beijing 100083, China)

Abstract: This review introduced researching progresses of grape aromatic substance in its composition, distribution, changing in development and effects of processing on grape aromatic substance.

Key words: grape aromatic substance

中图分类号 TS205.7

文献标识码 A

文章编号 1002-6630(2004)04-0181-04

葡萄芳香物质是葡萄中令人产生愉悦感觉的挥发性物质的总称, 主要包括萜烯化合物、C₆化合物、醇、羰基化合物、脂、含氮化合物等。根据葡萄果实中的香气成分对萜烯类化合物的依赖程度, 可将葡萄分成三类: 玫瑰香型芳香品种、非玫瑰香型芳香品种和非芳香品种。玫瑰香型的代表品种有: 玫瑰香、白玫瑰、小白玫瑰等。这些品种中的芳香物质主要有里那醇、橙花醇、香叶醇等萜烯类化合物。非玫瑰香型芳香品种有雷司令、索味浓等, 同样含有上述萜类化合物, 但含量较少。非芳香品种主要有赤霞珠、霞多丽等, 其芳香物质主要为脂肪族醛、醇^{[10][19]}。

1 不同类型葡萄的芳香物质构成

1.1 玫瑰香型芳香品种葡萄的芳香物质

1.1.1 游离态芳香物质

玫瑰香型芳香品种葡萄属于单萜依赖型芳香葡萄, 1956年Cordonie首次检测到香叶醇、萜品醇、里那醇、苊烯等萜烯类化合物^[5]。到目前为止, 里那醇、橙花醇、香叶醇等萜烯类化合物已被广泛证实为葡萄的特征芳香物质。这些萜烯类化合物之所以被称为葡萄的特征芳香物质, 不但因为含量高, 而且因为它们的阈值低; 葡萄中里那醇、香叶醇的阈值分别为100 μg/L和

132 μg/L; 橙花醇、萜品醇的阈值较高, 一般为400~500 μg/L^{[9][15][22]}。

1976年Schreier第一次详细鉴定了葡萄的芳香组成, 有225种芳香物质得到鉴定, 其中有81种烃、31种醇、48种酸、23种醛、18种酮、11种酯和13种杂环化合物^[18]。

葡萄中主要萜烯类化合物:

里那醇、α-蛇麻烯、月桂酸、橙花醇、杜松烯、苊烯、香叶醇、β-芹子烯、蒾烯、α-萜品醇、胡椒烯、苈烯、香茅醇、依兰烯、香茅醛、里那醇氧化物、愈创木烯、罗勒烯、4-萜品醇、月桂烯、茶螺烷、α-杜松醇、柠檬烯、β-丁子香烯、香叶酸、β-紫罗酮、去氢莰蒲烯。

葡萄中存在里那醇、香叶醇、橙花醇等的氧化物, Gayon于1975年鉴定了两种里那醇呋喃氧化物和两种里那醇吡喃氧化物^[22]。葡萄中也含有里那醇的羟基化衍生物即多元醇如3,7-二甲基辛-1,5-二烯-3,7-二醇、3,7-二甲基辛-1,7-二烯-3,6-二醇。多元醇可在酸的作用下发生酸重排, 产生萜烯类芳香物质, 因而被视为重要的潜在芳香物质。酸重排在室温下、正常的葡萄汁的酸度下就可发生, 加热引起反应的加剧, 产生了多元醇更广泛的重排。多元醇酸解也可产生多

收稿日期: 2003-03-21

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(39970531); 中华农业科教基金资助项目(99-01-E05)

作者简介: 张振华(1971-), 男, 助理研究员, 博士, 研究方向为果蔬加工关键技术及其产业化、食品天然增香技术。

元醇^[26~28]。

不单多元醇可以发生酸重排, 葡萄糖的其他萜烯类化合物也存在酸重排现象。里那醇可发生酸重排产生-萜品醇、月桂烯醇、罗勒烯醇; 香叶醇也可发生酸重排形成 α -萜品醇, 也可形成它的异构体橙花醇, 或氧化产生橙花醇氧化物。以上这些变化, 如果考虑绝对感觉阈值这一因素, 都可被认为是芳香的损失^[22]。此外, 葡萄糖萜烯类化合物之间存在协同增效作用, 一种芳香物质可以增加另一种芳香物质的香气程度, 混合物比单一组分芳香程度更好^[22]。

1.1.2 键合态芳香物质

1974年Cordonnier和Bayonove首次报道了葡萄糖中除存在游离态芳香物质外, 还存在键合态芳香物质, 由芳香物质与单糖或双糖结合形成。这种键合态芳香物质本身并不具有挥发性, 因而没有呈香功能, 但键合态糖苷可以在酸或酶的作用下裂解糖苷键, 释放游离态芳香物质, 对增香具有重要意义, 许多葡萄糖品种中键合态芳香物质多于游离态芳香物质^{[7][12]}。

葡萄糖键合态芳香物质包括单糖糖苷和双糖糖苷即-芸香糖苷(6-O- α -L-鼠李吡喃- β -D-葡萄糖吡喃糖苷)、6-O- α -L-阿拉伯呋喃- β -D-葡萄糖吡喃糖苷、 β -D-葡萄糖吡喃糖苷、6-O- β -D-芹菜呋喃- β -D-葡萄糖吡喃糖苷, 一般双糖糖苷多于单糖糖苷^[23,24]。

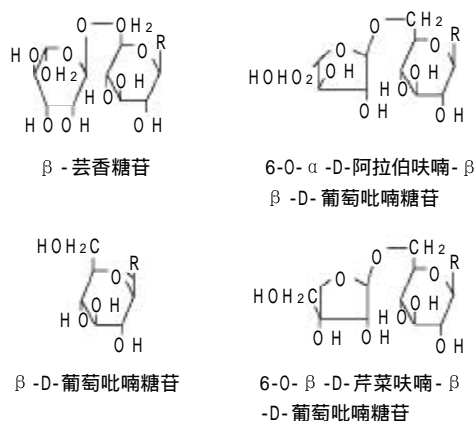


图1 葡萄糖键合态糖苷

葡萄糖键合态芳香物质的配糖基主要分为三类: (1)萜烯类化合物如里那醇、香叶醇、橙花醇; (2)莽草酯衍生物如苯甲醇、2-苯乙醇; (3) C_{13} 去甲基异戊二烯如大马士酮、葡萄螺烷。葡萄糖中也存在多元醇配糖基, 此外1992年, Voirin还检测到阿魏酸、香豆酸、香草醛作为配糖基在葡萄糖中的存在^[24]。其中, 香叶醇、里那醇、橙花醇等为葡萄糖键合态芳香物质的主要配糖基。

1981年, Williams证实葡萄糖中萜烯类化合物只有两种形态: 游离态、键合态, 而且可根据对有机溶剂溶解性差异进行分类(如图3所示), Williams较好地诠释了

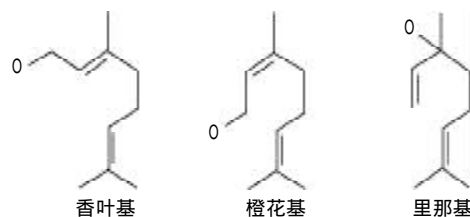


图2 葡萄糖键合态芳香物质的主要配糖基

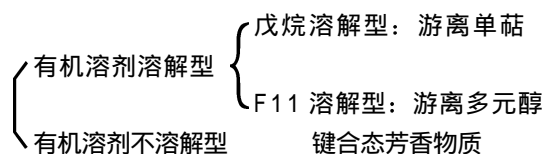


图3 葡萄糖中萜烯类化合物分类(按溶解性)

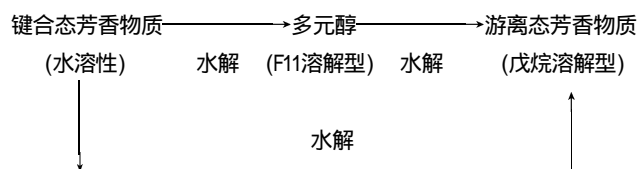


图4 葡萄糖键合态芳香物质水解释放游离态芳香物质的途径

葡萄糖键合态芳香物质水解释放游离态芳香物质的途径(如图4所示)^[28]。

1.1.3 葡萄糖键合态芳香物质的酶解机理

1985年Gunata提出了双糖糖苷的两步裂解理论^[12], 即先由 α -L-阿拉伯呋喃糖苷酶、 α -L-鼠李吡喃糖苷酶、分别作用于6-O- α -L-阿拉伯呋喃- β -D-葡萄糖吡喃糖苷和6-O- α -L-鼠李吡喃- β -D-葡萄糖吡喃糖苷, 使双糖糖苷之间的1 \rightarrow 6双糖连接断开, 分别产生 α -L-阿拉伯呋喃糖、 α -L-鼠李吡喃糖和 β -D-葡萄糖吡喃糖苷, 然后在 β -D-葡萄糖吡喃糖苷酶的作用下, 产生葡萄糖和相应配糖基, 释放芳香物质。双糖糖苷的两步裂解理论已被广泛证实^{[6][14][25]}。

1.2 非玫瑰香型芳香品种葡萄的芳香物质

索味浓(Sauvignon Blanc)被认为是单萜依赖型芳香葡萄和单萜缺陷型非芳香葡萄的中间型, 其芳香物质可分为四类。(1)去甲基异戊二烯, 不占优势; (2)萜烯类化合物, 总浓度低于芳香品种, 多于非芳香品种, 占游离芳香物质的18%、键合态芳香物质的40%~50%, 其中最丰富的为 α -萜品醇、对 β -薄荷-1-烯-7,8-二醇; (3)苯衍生物; (4)酯族和其它化合物^[20]。

1.3 非芳香品种葡萄的芳香物质

1.3.1 心叶葡萄(Muscadinegrape)

1982年, Ronald Welch对心叶葡萄进行了详细分析, 鉴定了49种芳香物质, 证明其中异戊醇、己醇、苯甲醇、2-苯乙醇对心叶葡萄芳香有重要贡献^[17];

Sistrunk 确定了乙酸乙酯、乙酸苯甲酯、 β -苯乙醇对心叶葡萄芳香有重要贡献^[17]; Baek 研究认为心叶葡萄主要芳香物质为2-苯乙醇、2,5-二甲基-4-羟基-3(2H)-呋喃酮、2,3-丁二酮、丁酸己酯^[21]。可能由于地理位置、气候、实验方法的不同造成了上述差异,但也不难看出心叶葡萄的主要芳香物质为醇类和酯类化合物,萜烯类化合物含量非常少。

1.3.2 西班牙葡萄(Spanish grape)

西班牙葡萄主要芳香物质为非萜烯类化合物如 C_6 醛、 C_6 醇,在其键合态物质中,以苯甲醇、2-苯甲醇糖苷较多,也有一些萜烯类和多元醇糖苷,其键合态糖苷主要为-葡萄吡喃糖苷、 β -芸香糖苷、 α -阿拉伯糖苷。

1.3.3 霞多丽(Chardonnay)

霞多丽葡萄芳香物质可分为四类,其中去甲类异戊二烯对芳香物质有重要贡献,是霞多丽葡萄的特征芳香物质,而萜烯类化合物含量极少。(1)去甲类异戊二烯:占70%,主要以键合态形式存在,来源主要是 C_3 羟基集团的氧化, C_6 酮基的还原、 α -紫罗兰醇4,5双键的还原。(2)苯衍生物:占10%~20%,多数由莽草酸衍生而来。(3)萜类化合物:占5%。(4)酯族和其它化合物^[19]。

2 芳香物质在葡萄各部分的分布

对葡萄植株的不同部分来讲,茎中的游离态萜烯类化合物比键合态萜烯类化合物含量高,特别是游离香叶醇、橙花醇,而在叶片中游离态萜烯类化合物比键合态萜烯类化合物少,一般认为茎是葡萄中游离萜烯类化合物特别是香叶醇、橙花醇的贮存场所^[13]。

由于品种、季节、地域、气候等的差异,使对于果肉、果皮中游离态和键合态芳香物质分布的研究结果不相一致。总体来讲,果皮中芳香物质一般多于果肉、果汁中芳香物质;果肉、果皮中键合态芳香物质多于相应游离态芳香物质^{[12][21][30]}。

3 葡萄成熟过程中芳香物质的变化

早在1970年Hardy就研究了白玫瑰(Alexandria)中芳香物质随成熟度的变化,结果表明里那醇和其它主要挥发性物质随成熟度、还原糖、可滴定酸的改变而改变,但萜类的积累又独立于糖类的积累,这一结果被许多学者所证实^{[15][21][29]}。

Hardy 和 Wilson 认为,根据糖酸值确定采收期并不能获得最大量芳香物质,应适当延迟采收期以增加芳香物质的积累。如根据葡萄糖酸值,葡萄应在浆果形成后90d采收,而根据萜烯类化合物含量葡萄采收期应在浆果形成后120d时为宜。Reynold 报道,延迟采收可以增加葡萄商业价值。但对于非芳香品种葡萄,情况

则不一样,延迟采收期,会使一些挥发性物质(非单萜)浓度降低^{[15][21][16]}。

4 采收及加工工艺对葡萄芳香物质的影响

不同采收工艺对葡萄芳香物质的影响主要在于数量而不在乎质量,也就是不影响呈香效果,手工采摘要比机械采摘更能使葡萄酒富有芳香物质。一般来讲压榨汁中键合态萜烯类化合物较高,如昂托玫瑰(Muscat Ottone)在压榨汁中键合态萜烯类化合物多于自流汁的键合态萜烯类化合物,但压榨并不影响游离态萜烯类化合物含量水平。压榨汁在由种植园运往葡萄酒工厂的过程中由于氧化及微生物作用,使一部分芳香物质损失,故应缩短运输时间,使用惰性气体^[4]。在单萜含量高的果实中,延迟果汁与果皮接触时间主要增加了单萜含量,也增加了一些去甲类异戊二烯的含量,如3-羟基- β -二氢大马士酮、3-氧代- α -紫罗兰醇^{[3,4][16]}。

澄清处理对葡萄芳香物质也有明显影响,Carnacini 报道不同澄清处理使一些芳香物质减少,但Carnacini 并没有进行详细研究。1995年,蔡同一等选用玫瑰香葡萄为原料,研究了超滤技术对葡萄汁主要芳香成分的影响,结果表明,同一种截留分子量的不同膜材料以及不同截留分子量的同一种膜材料对芳香成分截留得少,尤其对芳香成分截留效果不同;其中,截留分子量为60,000D的聚丙烯腈膜(PAN)对葡萄汁主要芳香成分保留最高^{[1][4]}。

5 结 语

半个世纪以来,伴随着现代分析技术的不断进步与完善,对葡萄芳香物质的研究已取得了显著进展:(1)对葡萄的游离态芳香物质进行了定性和定量分析;(2)发现了具有重要增香潜力的键合态芳香物质并对其构成进行了广泛深入的研究;(3)掌握了键合态芳香物质酶解机理并开展了糖苷酶增香的应用基础研究。

但是我们应该看到,许多工作有待进一步加强与完善:(1)由于品种、产地、气候、季节等的不同,使得葡萄芳香物质构成存在差异,应加强基础性数据的补充完善与统计工作,使葡萄芳香物质的构成研究具有系统性。(2)芳香物质研究的目的是提供宜人、芬芳的香气,因此应把阈值这一概念真正引入葡萄芳香物质的研究中;加强葡萄芳香物质相互作用特别是协同增效作用方面的研究,并开展仪器分析结合感官评定的综合研究。(3)应广泛开展适宜糖苷酶的筛选工作;同时,进一步研究不同葡萄加工品键合态芳香物质的增香潜力和增香效果。(4)应进一步研究不同加工单元操作对葡萄芳香物质的影响,如压榨、芳香物回收、浓缩、发酵等。

参考文献:

- [1] 蔡同一, 襍燕庆, 倪元颖, 等. 超滤技术对葡萄汁中主要芳香成分的影响[J]. 北京农业大学学报, 1995, 21(2): 187-190.
- [2] Baek H H, K R Cadwallader, E Marroquin, et al. Identification of predominant aroma compounds in Muscadine grape juice[J]. Jof Food Science, 1997, 62(2): 249-252.
- [3] Cabaroğlu T, A Canbas, R Baumes, et al. Aroma composition of a white wine of *Vitis vinifera* L. cv. Emir as affected by skin contact[J]. Jof Food Science, 1997, 62(4): 680-683.
- [4] Carnacini A, A Amati, P Capella, et al. Influence of harvesting techniques, grape crushing and wine treatments on the volatile components of white wines[J]. Vitis, 1985, 24: 257-267.
- [5] Cordonnier R, C Bayonove. Mise en évidence dans la de raisin, var Muscat d'Alexandrie, de monoterpenes, Hés réservés par une ou plusieurs enzymes du fruit[J]. CR Acad Sci, 1974, 278: 3387-3390.
- [6] Delcroix Agnes, et al. Glycosidase activities of three enological yeast strains during winemaking: effect on the terpenol content of Muscat wine[J]. Am J Enol Vitic, 1994, 45: 291-296.
- [7] Dimitriadis E, P J Williams. The development and use of a rapid analytical technique for estimation of free and potentially volatile monoterpenes of grapes[J]. Am J Enol Vitic, 1984, 35, (2): 66-71.
- [8] Etievant Patrick X, Claude L Bayonove. Aroma components of pomaces and wine from variety Muscat de Frontignan[J]. J Sci Food Agric, 1983, 34: 393-403.
- [9] Gayon P Ribereau, J N Boidron, A Tertier. Aroma of Muscat grape varieties[J]. J Agric Food Chem, 1975, 23(6): 1042-1047.
- [10] Gomez E, Martiaez A, Laencina J. Localization of free and bound aromatic compounds among skin, juice and pulp fraction of some grape varieties[J]. Vitis, 1994, 33: 1-4.
- [11] Gomez Encarna, Adrian Martinez. Changes in volatile compounds during maturation of some grape varieties[J]. J Sci Food Agric, 1995, 67: 229-233.
- [12] Gunata Y Z, C L Bayonove, R L Baumes, et al. The aroma of grapes—Extraction and determination of free and glycosidically bound fractions of some grape aroma components[J]. Jof Chromatography, 1985, 331: 83-90.
- [13] Gunata Y Z, et al. Stability of free and bound fractions of some aroma components of grapes cv. Muscat during the wine processing: preliminary results[J]. Am J Enol Vitic, 1986, 37, (2): 112-114.
- [14] Gunat. Ziyaa, et al. Purification and some properties of an α -L-arabinofuranosidase from *Aspergillus niger* action on grape monoterpenyl arabinofuranosyl glucosides[J]. J Agric Food Chem, 1990, 38: 772-776.
- [15] Hardy P J. Changes in volatiles in muscat grapes during ripening[J]. Phytochemistry, 1970, 9: 709-715.
- [16] Reynolds Andrew G, et al. Terpene response to pressing, harvest date, and skin contact in *Vitis vinifera*[J]. Hortscience, 1993, 28(9): 920-924.
- [17] Ronald C Welch, et al. Volatile constituents of the Muscadine grape (*Vitis rotundifolia*) [J]. J Agric Food Chem, 1982, 30: 681-684.
- [18] Schreier Peter, Friedrich Drawert, Albrecht Junker. Identification of volatile constituents from grapes[J]. J Agric Food Chem, 1976, 24(2): 331-336.
- [19] Sefton M A, I L Francis, et al. The volatile composition of chardonnay juices: a study by flavor precursor analysis[J]. Am J Enol Vitic, 1993, 44(4): 359-370.
- [20] Sefton Mark A, I L Francis, et al. Free and bound volatile secondary metabolites of *Vitis vinifera* grape cv. Sauvignon Blanc[J]. Jof Food Science, 1994, 59(1): 142-147.
- [21] Seung K Park, et al. Distribution of free and glycosidically bound monoterpenes in the skin and mesocarp of Muscat of Alexandria grapes during development[J]. J Agric Food Chem, 1991, 39: 514-518.
- [22] Strauss Christopher R, Bevan Wilson, et al. Novel monoterpenediol glycosides in *Vitis vinifera* grapes[J]. J Agric Food Chem, 1988, 36: 569-573.
- [23] Voirin S G, Baumes S M, Gunata Z Y. Novel monoterpene disaccharide glycosides of *Vitis vinifera*[J]. J Agric Food Chem, 1990, 38: 1373-1378.
- [24] Voirin S G, et al. Analytical methods for monoterpene glycosides in grape and wine II. Qualitative and quantitative determination of monoterpene glycosides in grape[J]. J Chromatogr, 1992, 595: 269-281.
- [25] Wenfei Guo, et al. Purification and some properties of an *Aspergillus niger* α -apiosidase from an enzyme preparation hydrolyzing aroma precursors[J]. J Agric Food Chem, 1999, 47: 2589-2593.
- [26] Williams Patrick J, Christopher R Strauss, et al. New linalool derivatives in Muscat of Alexandria grapes and wines[J]. Phytochemistry, 1980, 19: 1137-1139.
- [27] Williams Patrick J, Christopher R Strauss, et al. Hydroxylated linalool derivatives as precursors of volatile monoterpenes of Muscat grapes[J]. J Agric Food Chem, 1980, 28: 766-771.
- [28] Williams P J, C R Strauss, et al. Classification of the monoterpenoid composition of Muscat grapes[J]. Am J Enol Vitic, 1981, 32, (3): 230-235.
- [29] Wilson B C R Strauss, and P J Williams. Changes in free and glycosidically-bound monoterpenes in developing muscat grapes[J]. J Agric Food Chem, 1984, 32: 919-924.
- [30] Wilson B C R Strauss, and P J Williams. The distribution of free and glycosidically bound monoterpenes among skin, juice, and pulp fraction of some white grape varieties[J]. Am J Enol Vitic, 1986, 37: 107-111.