

延庆产区“美乐”干红葡萄酒在不同橡木桶陈酿过程中的香气变化

何非, 卢浩成, 程彬皓, 兰义宾, 段长青*

(中国农业大学食品科学与营养工程学院葡萄与葡萄酒研究中心, 农业农村部葡萄酒加工重点实验室, 北京 100083)

摘要: 为了分析不同类型橡木桶陈酿对“美乐”干红葡萄酒香气构成的影响, 该研究以2013年产自延庆(北京)的“美乐”干红葡萄酒在不同种、产地、烘烤度的6种橡木桶中分别陈酿不同时间(0、3、9、12个月), 采用顶空固相微萃取(SPME)和液液萃取(LLE)结合气相色谱-质谱联用(GC-MS)技术, 对其香气物质进行分析。结果表明: 橡木桶品种和产地主要影响酚醛类物质和愈创木酚、4-甲基愈创木酚、紫丁香酚、4-甲基紫丁香酚等挥发性酚类物质浓度。橡木桶烘烤度主要影响呋喃类和大部分挥发性酚类物质。与轻度烘烤的板材相比, 陈酿结束后酚醛类物质的总浓度在中度烘烤的板材中可提高9 520 $\mu\text{g/L}$ 以上。不同橡木桶陈酿处理的样品中, 来源于葡萄果实和发酵过程中产生的香气物质成分相似, 而与橡木桶陈酿有关的部分香气物质则能用于辨别不同橡木桶的类型。香气值(OAV)分析发现, 花香、焦糖、化学、烘烤和烟熏等香气主要受橡木桶烘烤度影响, 而用于区别不同橡木桶和产地的香气则为橡木、烟熏和皮革等。本研究可为干红葡萄酒陈酿过程中橡木桶的选择和使用提供一定理论依据。

关键词: “美乐”; 香气轮廓; 橡木桶; 陈酿; 气相色谱-质谱联用仪

文章编号: 1673-9078(2022)12-340-350

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2022.12.0147

Aroma Changes of Merlot Dry Red Wine from Yanqing Production Area in Different Types of Oak Barrels

HE Fei, LU Haocheng, CHENG Binhao, LAN Yibin, DUAN Changqing*

(Key Laboratory of Viticulture and Enology, Ministry of Agriculture and Rural Affairs, Center for Viticulture and Enology, College of Food Science and Nutritional Engineering, China Agricultural University, Beijing 100083, China)

Abstract: The influence of aging in different types of oak barrels on the aroma composition of Merlot dry red wine was analyzed. Merlot dry red wine produced in Yanqing District (Beijing) in 2013 was aged for different lengths of time (zero, three, nine, and twelve months) in six different types of oak barrels separately, which had different oak species, geographic origins, and toasting degrees. The aroma compounds were extracted by head space-solid phase microextraction (HS-SPME) and liquid-liquid extraction (LLE) techniques and then analyzed by gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS). The results showed that the species and origins of oak barrels mainly affected the concentrations of phenolic aldehydes and some volatile phenols, such as guaiacol, 4-methyl guaiacol, syringol, and 4-methyl syringol. The toasting degrees of oaks primarily affected furans and most of the volatile phenolics. Compared to lightly toasted barrels, moderately toasted barrels could increase the total concentration of phenolic aldehydes by at least 9 520 $\mu\text{g/L}$ at the end of aging. The principal component and discriminant analyses showed that among samples processed in different types of oak barrels, aroma compounds derived from grapes and fermentation were similar, but the aroma compounds associated with aging in oak barrels could be used to discriminate the different types of oak barrels. The results of

引文格式:

何非,卢浩成,程彬皓,等.延庆产区“美乐”干红葡萄酒在不同橡木桶陈酿过程中的香气变化[J].现代食品科技,2022,38(12):340-350

HE Fei, LU Haocheng, CHENG Binhao, et al. Aroma changes of merlot dry red wine from Yanqing production area in different types of oak barrels [J]. Modern Food Science and Technology, 2022, 38(12): 340-350

收稿日期: 2022-02-15

基金项目: 宁夏回族自治区重点研发计划“揭榜挂帅”项目(2022BBF01003); 财政部和农业农村部国家现代农业产业技术体系资助项目(CARS-29)

作者简介: 何非(1983-), 男, 博士, 讲师, 研究方向: 葡萄酒酿造与化学, E-mail: wheyfey@cau.edu.cn

通讯作者: 段长青(1964-), 男, 博士, 教授, 研究方向: 酿酒葡萄和葡萄酒风味代谢与调控, E-mail: chqduan@cau.edu.cn

odor activity value analysis and the establishment of the simulated aroma profiles showed that the aromas of floral, caramel, nutty, chemical, toast, and smoky series were mainly influenced by the toasting degree of the oak barrels, while the aromas of the oak, smoke, and leather could be used to discriminate the different oak species and geographic origins of the oak barrels. This study can provide a theoretical basis for selecting and using oak barrels in the aging process of dry red wine.

Key words: Merlot; aroma profiles; oak barrels; aging; gas chromatography-mass spectrometry

香气是葡萄酒感官品质最为重要的指标之一,对消费者的选购和饮用有着重要的影响^[1]。随着检测技术的进步,目前葡萄酒中检测到 1,300 余种香气物质^[2]。一般而言,葡萄酒的香气物质按其来源主要分为三类:一是来源于葡萄果实原料的香气,可以称之为品种香或一类香气;二是来源于发酵过程中由微生物作用产生的香气,可以称之为发酵香或二类香气;三是与陈酿过程相关的陈酿香气,可以称之为陈酿香或三类香气^[3]。在优质的葡萄酒中,这三类香气应具有平衡、圆融、和谐的状态^[1]。

橡木桶陈酿是葡萄酒酿造中较为常用的酿造技术。在陈酿过程中,一方面存在着葡萄酒与橡木桶之间的物质交换,一方面也伴随着葡萄酒自身物质之间的相互作用与转变^[4-6]。就橡木桶本身而言,其对葡萄酒的贡献也受自身产地、树种、纹理、烘烤度等诸多因素的影响^[6]。目前较为常用橡木树种包括美国的白橡(*Q. alba*)和法国的夏栎(*Q. robur*)和岩生栎(*Q. petraea*)。随着葡萄酒行业的发展,对橡木资源的需求量不断增加,而美国和法国橡木由于资源有限,价格日益昂贵,其使用受到了越来越多的限制。近几年来来自于东欧,特别是匈牙利和斯洛伐克等地的橡木得到了更多的使用和研究,来自于南欧西班牙的橡木桶和橡木制品也备受关注。

在橡木桶陈酿过程中,葡萄酒中含有的香气物质的组成不断发生变化。这些变化主要包括两个方面,一是原本存在与葡萄酒中的葡萄酒自身香气物质随着陈酿时间的延长发生分解或者转化,二是在陈酿过程中橡木桶中存在的香气物质进入葡萄酒中并发生转化。气味活性值(Odor Active Value, OAV),也称香气值,是用来衡量葡萄酒中挥发性香气物质对葡萄酒潜在香气贡献的一个指标,其基本概念在于葡萄酒中某一香气物质的含量与其香气阈值的比值,OAV 大于 1 则表明该香气物质会对葡萄酒的香气构成有着直接的贡献,而一些 OAV 小于 1 的香气物质,也可能通过香气物质的协同作用对葡萄酒香气的整体表现有所影响^[7]。已有研究将葡萄酒中的香气物质按其具有的香气特征分为 13 组^[8],通过计算每组物质的 OAV 总和,可以模拟葡萄酒的香气轮廓并分析不同类型香气物质对葡萄酒品质的影响。

本研究以 2013 年产自北京延庆的“美乐”(Vitis vinifera L. cv. 'Merlot')干红葡萄酒为试验材料,分别在 2 种不同烘烤度(轻度烘烤和中度烘烤)和 3 种不同产地(美国、法国和斯洛伐克)共 6 种橡木桶中进行为总计为期 12 个月的陈酿,旨在探究不同类型的橡木桶为葡萄酒带来的特定香气特征,进而为不同类型橡木桶的选择和使用,以及橡木陈酿的辨别提供帮助。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

酿酒葡萄“美乐”,2013 年 10 月采自北京市延庆区张山营镇,葡萄果实采收时可溶性固形物 24~25°Brix,总酸为 6~7 g/L(以酒石酸计),卫生状况良好。

葡萄除梗破碎后,入 2 000 L 不锈钢罐,装载量为罐容的 75%~80%,原料入罐的同时添加 60 mg/L SO₂,添加酵母启动发酵,采用传统干红发酵工艺酿造,共计 3 个平行。商业酵母 Red Fruit(Enartis,意大利)的接种量 0.2 g/L,发酵温度 24~26 °C。酒精发酵结束后,人工接种乳酸菌 LALVIN31(Lallemand,法国)启动苹果酸乳酸发酵,发酵温度 18~20 °C。苹果酸乳酸发酵结束后入橡木桶或不锈钢桶陈酿。进入陈酿的“美乐”干红葡萄酒酒精含量为 14% V/V,残糖含量为 1.2 g/L(以葡萄糖计),总酸为 5.30 g/L(以酒石酸计),挥发酸为 0.35 g/L(以醋酸计)。

本研究使用的橡木桶共 6 种类型。制作木桶的板材来自 3 个产地:美国,法国和斯洛伐克。板材在各自原产地经过 24 个月自然风干后,运至中国山东省蓬莱市沃林橡木桶有限公司进行烘烤和制桶,桶型为波尔多式,桶容积均为 225 L。每个产地的木料具有两种烘烤度(轻度烘烤与中度烘烤),轻度烘烤以起始温度为 180 °C 持续 10 min,上升至 200 °C 持续 20 min。中度烘烤以起始温度为 180 °C 持续 10 min,上升至 220 °C 持续 35 min。来自 3 个不锈钢发酵罐的原酒经充分混匀后,分别转移到 6 种 225 L 橡木桶和 1 种 225 L 不锈钢桶(对照)中进行满桶陈酿。每种橡木桶及不锈钢桶设 2 个平行,共计 14 桶。橡木陈酿温度为 16~18 °C,相对湿度为 75%。

取样点为入桶前(陈酿 0 个月)、陈酿 3、9 和 12

个月, 每个取样点单个样品取样 350 mL, 并各设 3 个平行, 样品置于 -20 °C 冰箱储存以备后续实验所用。

4-甲基-2-戊醇、邻-香草醛、3,4-二甲基苯酚、 γ -己内酯等香气标准品均购自美国 Sigma-Aldrich 公司, 二氯甲烷、硫酸铵、无水硫酸钠等分析纯试剂和药品均购自北京化学试剂有限公司。

1.2 仪器与设备

JY10002 电子分析天平, 上海舜宇恒平科学仪器有限公司; TDL-5-A 低温离心机, 上海飞鸽仪器有限公司; SG3200HBT 超声波清洗机, 上海冠特超声仪器有限公司; Agilent 6890 GC 气相色谱、Agilent 5975 MS 质谱仪、HP-INNOWAX (60 m \times 0.25 mm \times 0.25 μ m) 毛细管柱, 美国 Agilent 公司; 顶空固相微萃取装置, 美国 Supelco 公司。

1.3 实验方法

分别采用顶空固相微萃取 (HS-SPME) 和液液萃取 (LLE) 两种方法萃取样品葡萄酒中的香气物质。

1.3.1 HS-SPME-GC-MS 分析

准确称 (量) 取 1 g 氯化钠、5 mL 酒样、10 μ L 4-甲基-2-戊醇内标物 (4M2P, 1.038 8 g/L) 加入 20 mL 带有磁力转子 (1 cm) 的样品瓶中。将样品瓶置于有磁力搅拌功能温度设定约为 40 °C 的加热台上保温 30 min。然后将已经过热解析或活化的萃取头 (萃取头由二乙烯苯、聚二甲基硅氧烷、碳筛构成) 插入样品瓶中, 萃取头到液面的距离约为 1 cm, 40 °C 下加热并搅拌 30 min。快速拔出萃取头并插入 250 °C 的气相色谱 (GC) 进样口进行 8 min 热解析。每个样品均经过两次独立的萃取重复与上机分析。

实验使用的气相色谱型号为 Agilent 6890 GC, 质谱型号为 Agilent 5975B MS; 毛细管柱是型号为 60 m \times 0.25 mm \times 0.25 μ m 的 HP-INNOWAX。载气为纯度 99.99% 以上的高纯氮气, 流速 1 mL/min。不分流, 自动进样, 进样口温度 250 °C。柱温箱的升温程序: 初始温度 50 °C, 保温 1 min; 3 °C/min 升温至 220 °C, 保温 5 min。质谱接口 280 °C 恒温, 离子源 230 °C 恒温, EI 方式电离, 离子能量 70 eV, 质量扫描范围涵盖 35~350 m/z 。

定性分析过程利用质谱全离子扫描 (Scan) 图谱。对实验室中存在的标样物质, 根据在相同色谱条件下建立的该物质质谱信息和保留指数进行直接定性分析。对于实验室中不存在的 (无法购得的) 标样物质, 依据研究文献中相似色谱条件下该物质的保留指数与 NIST 11 标准谱库进行比对, 或者直接将其与 NIST 11

标准谱库进行比对, 来实现间接定性分析。

定量分析中, 对于已有标样的物质, 利用其在模拟酒溶液中的标准曲线定量。对没有标样的物质利用化学结构、官能团相似、碳原子数相近的标样香气物质的标准曲线进行半定量。标准曲线及样品均采用相同浓度的 4-甲基-2-戊醇为内标对仪器的响应状态做校正。

1.3.2 LLE-GC-MS 分析

将 25 mL 样品、40 μ L 内标物 (邻-香草醛, 2.002 mg/L; 3,4-二甲基苯酚, 1.027 mg/L; γ -己内酯, 2.043 mg/L) 和 5 g 硫酸铵置于 50 mL 离心管中, 漩涡震荡至硫酸铵完全溶解后加入 5 mL 二氯甲烷, 随即震荡混匀, 离心 15 min (8 000 r/min), 将下层有机溶剂吸出并转移至 10 mL 离心管中。再次向酒样中加入 5 mL 二氯甲烷, 震荡摇匀, 离心 15 min (8 000 r/min), 将下层有机溶液吸出并加入同一 10 mL 离心管中。向离心管中加入 1.5 g 无水硫酸钠, 静置, 将上清液转移至另一 10 mL 离心管中, 使用高纯氮气氮吹浓缩至 1 mL, 使用 0.22 μ m 有机滤膜过滤至 2 mL 进样小瓶, -20 °C 冰箱储存备用。每个样品均经过两次独立的萃取重复与上机分析。

GC-MS 检测条件、香气物质的定性、定量方法, 与 1.3.1 相比有两点差异: 一是液液萃取法使用液体进样, 二是柱温箱的升温程序变为: 初始温度 50 °C, 7 °C/min 的速率升温至 120 °C 保持 5 min, 再以 2 °C/min 的速率上升到 200 °C, 最后以 10 °C/min 的速率上升至 240 °C, 保持 20 min。

利用 LLE-GC-MS 分析测定出的橡木类香气与 HS-SPME-GC-MS 重叠的物质均以 LLE-GC-MS 测定的结果为准。

1.4 香气值 (OAV) 和香气轮廓的模拟计算

含香气值 (OAV) 是指某种香气物质在葡萄酒中的含量与其阈值的比值, 是评价葡萄酒挥发性组分对实际香气贡献大小所普遍采用的一个指标^[9]。OAV 大于 1, 表示该物质对葡萄酒香气有潜在的香气贡献; OAV 小于 1 但大于 0.1, 这些物质可以通过叠加作用或协同作用对香气产生影响。OAV 小于 0.1, 即便可以通过仪器检测到, 但其对于香气的影响可以忽略不计。

为了模拟葡萄酒的香气特征, 需要计算每一种香气类别 OAV 总和, 从而构建葡萄酒的整体香气轮廓。参照相关研究^[9,10], 葡萄酒中所有的香气物质根据各自的香气特征以及相关文献和香气轮盘被分为十三类:

(1) 果香、(2) 花香、(3) 草本、(4) 坚果、(5) 焦糖、(6) 泥土、(7) 化学、(8) 脂肪、(9) 烘烤、(10) 橡木、(11) 香料、(12) 烟熏、(13) 皮革。由于物质的复杂性, 部分物质分属于两种或两种以上香气类别。

1.5 统计分析

利用 SPSS 19.0 进行主成分分析 (Principal Component Analysis, PCA)、判别分析 (Discriminant Analysis, DA) 等数据处理。利用 Origin 8.0 进行绘图。

2 结果与讨论

2.1 “美乐”干红葡萄酒中挥发性香气物质基本构成

本研究共定性、定量了 114 种香气物质 (表 1), 其中主要是一类 (品种香)、二类 (发酵香) 香气物质, 包括高级醇类、酯类、有机酸类、羰基化合物、萜烯和降异戊二烯类等; 还有少数的在陈酿过程中大量形成的香气物质, 比如乳酸乙酯、乳酸异戊酯、2-羟基-4-甲基戊酸乙酯、丁二酸二乙酯等。为了描述方便, 本研究将这部分物质简称为葡萄酒自身香气物质。另外还有 30 种香气物质通过液-液萃取的方法提取, 这 30 种香气物质中有一部分也可以利用顶空固相萃取法进行提取和定性, 但是定量分析的结果远低于葡萄酒中含有的实际值, 因此采用液-液萃取的方法。这部分物质主要包括挥发性酚类物质、酚醛类物质、呋喃类物质和橡木内酯等来自于橡木桶陈酿过程的香气物质, 本研究将这 30 种香气物质简称为橡木香气物质。

2.2 橡木桶陈酿对美乐葡萄酒橡木香气物质的影响

对挥发性酚类物质、酚醛类物质、呋喃类物质和酯类物质四类香气物质的总量进行计算, 结果如图 1 所示。

2.2.1 挥发性酚

挥发性酚类物质主要来源于橡木在烘烤过程中木质素的热降解产生, 因此中度烘烤的橡木桶陈酿的酒中挥发性酚类的浓度要相对较高。但一些挥发性酚类物质, 例如邻-甲基苯酚, 苯酚, 4-乙基愈创木酚, 对-甲基苯酚, 间-甲基苯酚, 4-丙基愈创木酚, 丁香酚, 4-乙基苯酚的浓度在轻度烘烤橡木陈酿的酒中要高于中度烘烤的酒。挥发性酚的总量在整个陈酿过程中都有增加, 但是显著性的增加发生在陈酿的 3~9 个月, 可增加至少 500 $\mu\text{g/L}$ 以上; 0~3 个月和 9~12 个月基本维持稳定或略有增加, 这个规律与烘烤度和产地无关。丁香酚类物质具有丁香和香料香气, 这类物质不仅由

木质素降解产生, 木材本身中也含有这类物质^[11]。并且此类物质不需要过高的烘烤温度就可以形成, 所以轻度烘烤的美国桶和斯洛伐克桶中丁香酚和顺式-异丁香酚的浓度要高于对应的中度烘烤的桶。另外, 丁香酚和顺式-异丁香酚的变化规律是完全一致的, 目前未见文献报道过这一现象。乙基苯酚具有皮革味、马厩味、医药味等不良风味, 如果浓度超过阈值, 会对葡萄酒香气带来负面影响。乙基苯酚自身具有感官特征, 但也是乙基酚的前体物质。它们由葡萄果实中的羟基肉桂酸类物质经过羟基肉桂酸脱羧酶的作用生成乙基苯酚, 乙基苯酚又在不良酵母产生的乙基苯酚还原酶的作用下, 生成乙基酚类物质。在本次研究中, 乙基苯酚类物质的浓度在陈酿过程中持续上升, 证明肉桂酸脱羧酶一直保持活性, 同时也间接证明乙基酚类物质的转化并不显著。4-乙基苯酚在陈酿结束时的浓度与原始酒样相比较, 基本保持不变, 4-乙基愈创木酚虽然在陈酿前期中度烘烤的橡木桶中有不同程度的上升, 但是陈酿 6~9 个月又有了不同程度的下降。总体来说, 这两种物质在整个陈酿过程中浓度都没有超过阈值, 证明陈酿过程中葡萄酒微生物稳定性良好。

2.2.2 酚醛

酚醛类物质同样是由于烘烤过程中木质素的降解产生的, 中度烘烤的桶中该类物质的浓度要高于对应的轻度烘烤的桶。并且除去轻度烘烤的斯洛伐克桶之外, 该类物质的总量在整个陈酿阶段是持续上升的, 从而带来了香草味和香料味的一个持续上升^[12]。另外, 轻度烘烤的斯洛伐克桶的香草醛、香草酸乙酯和乙酰香草酮从陈酿 9 个月到陈酿 12 个月的过程中, 出现了浓度下降的现象, 分别由 304.72、510.24 和 164.04 $\mu\text{g/L}$ 下降至 232.83、406.97 和 124.35 $\mu\text{g/L}$ 。而在其他类型橡木桶中, 这三种物质的浓度在这一阶段呈现相反的趋势, 这可以作为轻度烘烤斯洛伐克桶的一个特征。

2.2.3 呋喃

糠醇在呋喃类物质的总量中占据了非常高的比例, 并且在陈酿后期中度烘烤美国桶和斯洛伐克桶中糠醇的浓度超过了阈值, 并且烘烤度和橡木原产地对于糠醇浓度的影响是很明显的。研究认为糠醇是由对应的糠醛经过微生物酶的作用转化而来的, 在木材本身中并不存在。在陈酿前期由于糠醛从橡木桶中的提取率高于其转化率, 因此糠醇的浓度增加主要出现在陈酿后期^[13], 本研究中在 0~3 个月糠醇的浓度增加最为明显, 增幅可达 4 000 $\mu\text{g/L}$ 以上; 在 3~12 个月, 反而维持在平稳状态。此外, 二氧化硫浓度, 微生物残余活性都会影响糠醇的生成^[13]。从糠醇以外的其他呋喃类物质来看, 轻度烘烤的橡木桶呋喃总量要低于对应

中度烘烤的桶。在陈酿结束时,对于中度烘烤的桶来说,美国桶中含有的呋喃类物质浓度最高(20 047.95 $\mu\text{g/L}$),斯洛伐克桶次之(17 724.31 $\mu\text{g/L}$),法国桶最低(15 193 $\mu\text{g/L}$)。对于轻度烘烤的桶来说,美国桶(10 030.96 $\mu\text{g/L}$)和斯洛伐克桶(9 064.58 $\mu\text{g/L}$)总量差距不大,但是都要高于法国桶(4 528.12 $\mu\text{g/L}$)。虽然这几种呋喃类物质的浓度都未超过阈值,但是已有研究表明呋喃类物质的浓度即使远远低于阈值,也会对橡木内酯椰子味和橡木味的释放起到促进作用。并且这几种物质之间也具有协同和叠加的作用^[14]。这几种物质对于烘烤度的体现是很明显的,尤其是乙酰呋喃和麦芽酚。糠醛的浓度在0~6个月基本维持稳定或略有上升,在6~9个月迅速上升。与糠醇的研究结论相吻合,基本可以证明糠醇向糠醛的转化或者参与其他的反应过程,都主要发生在陈酿的初期。麦芽酚具有焦糖、蜂蜜的香气^[14],它在陈酿过程中浓度是持续上升的。

2.2.4 橡木内酯

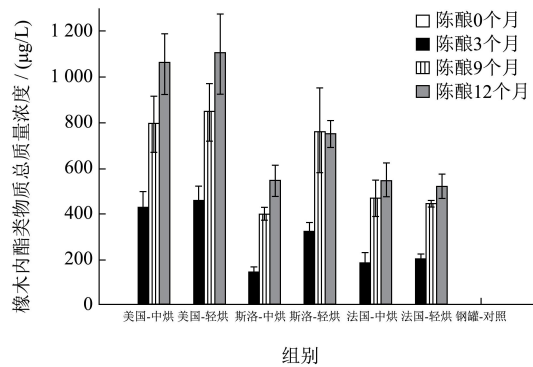
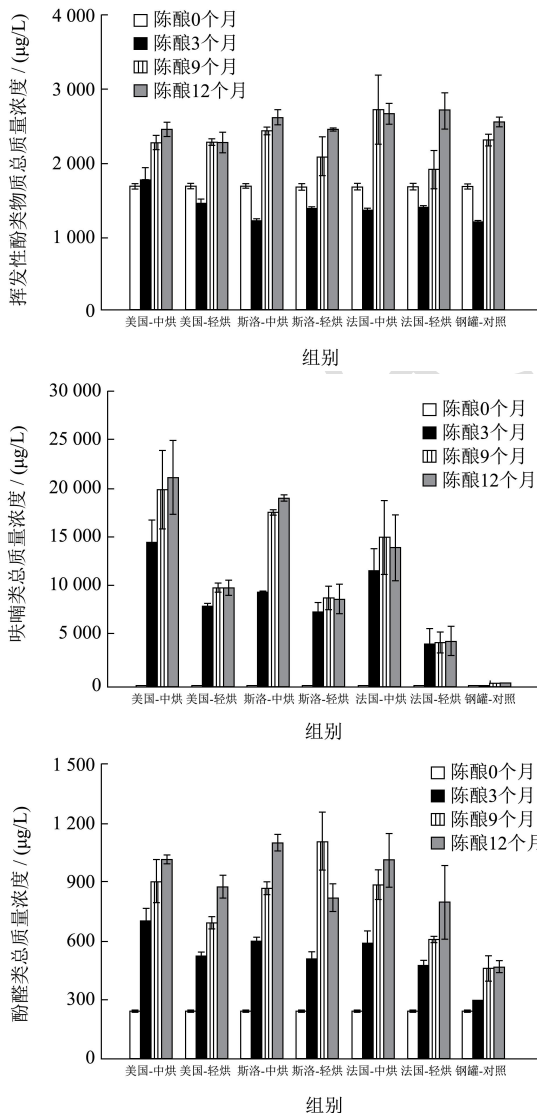


图1 “美乐”干红葡萄酒橡木桶陈酿过程中几类橡木相关香气物质总量

Fig.1 Total concentration of volatile compounds associated with oak in 'Merlot' dry red wines during aging in oak barrels

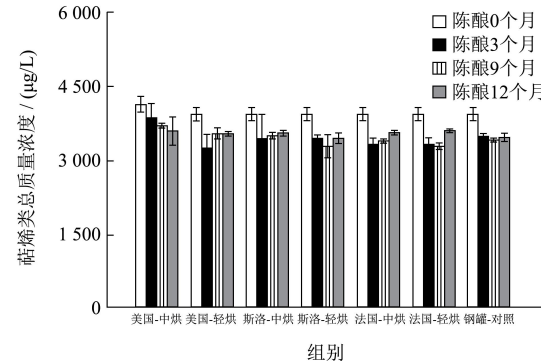
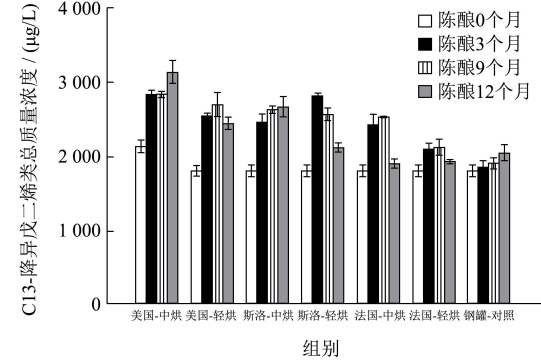
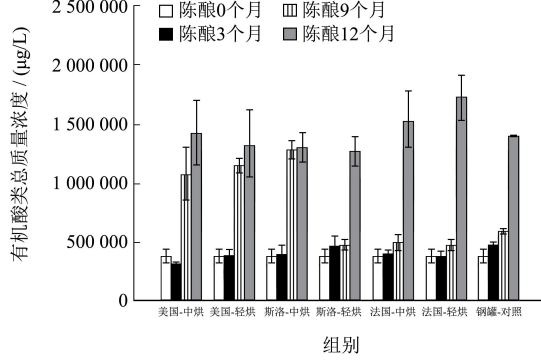
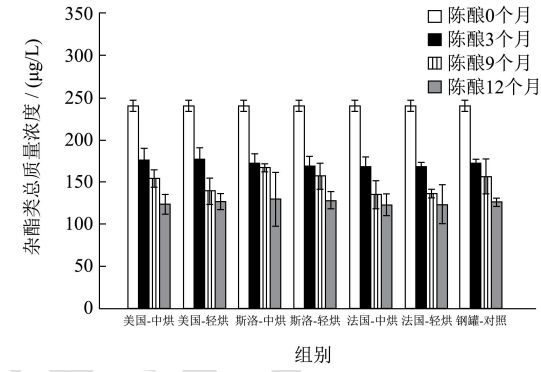
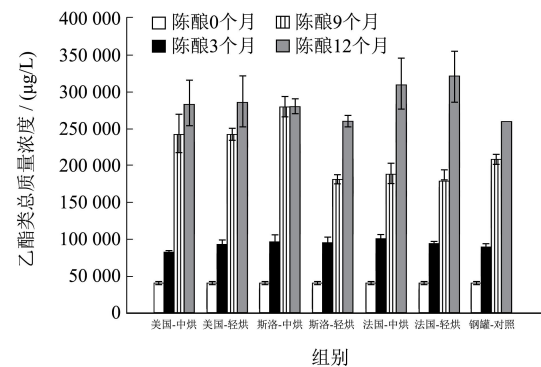
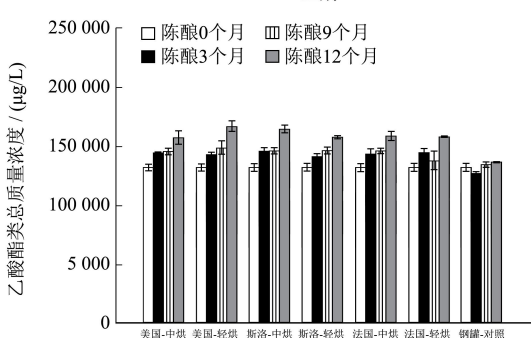
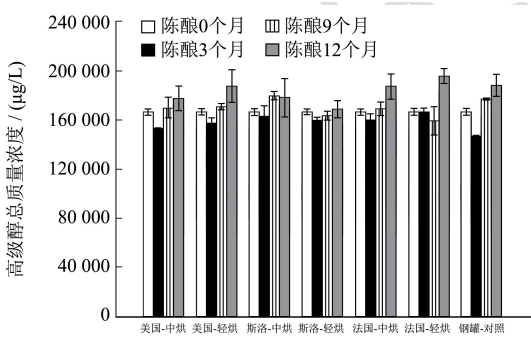
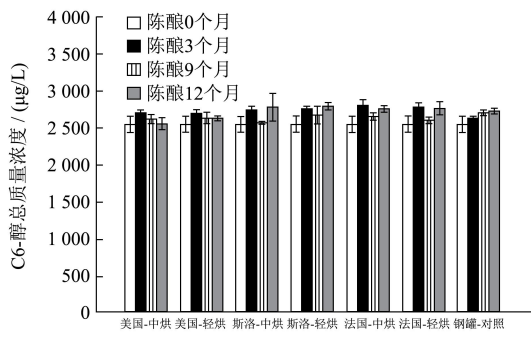
橡木内酯是橡木桶能够提供给葡萄酒的最重要的物质之一,很多研究认为,橡木内酯的存在可以作为葡萄酒经过橡木陈酿的一个标志性物质。虽然有研究认为橡木内酯不仅来源于橡木本身,还来源于烘烤过程中脂质的氧化。但是从橡木内酯总量上来看,并不能证明烘烤度提高了橡木内酯的浓度。但是不同的橡木产地是会明显影响橡木内酯浓度的,其中美国桶的橡木内酯总量最高,主要是由于其顺式-橡木内酯的浓度最高。顺式-橡木内酯由于具有较低的阈值,对于香气贡献很大,主要具有椰子和木材的香气,这也成为感官品评过程中美国桶橡木味重的一个主要来源。法国桶和斯洛伐克桶的浓度相似,由于其树种一致。这样的规律对于橡木内酯顺反比同样适用。

2.3 橡木桶陈酿对美乐葡萄酒品种香和发酵香的影响

对美乐葡萄酒品种香和发酵香的香气物质的总量进行计算,结果如图2所示。其中具体定量物质的浓度见表3。C6醇来自于葡萄果实本身,具草本植物的香气。本次研究中只有己醇的浓度超过了阈值,其余C6醇的浓度均较低,从图2可以看出,与对照组相比,橡木桶陈酿并未给C6醇类物质的总量带来显著性的差异,并且橡木桶烘烤度对于总量的影响也不具有一致性的规律。但是从原产地来看,斯洛伐克桶和法国桶的变化规律一致,在0~3个月上升,3~9个月下降,9~12个月再次上升。出现这种波动变化的原因目前未见文献报道,推测是由于水解酯化平衡造成的,但是这一假设还需要进一步验证。

高级醇是酵母发酵过程中的次级代谢产物,主要是由葡萄糖或者氨基酸代谢而来,是葡萄酒中浓度最高的挥发性物质,在浓度低时能够为葡萄酒贡献积极的香

气,在总量超过 400 mg/L 时还会对葡萄酒香气产生负面的影响^[15]。本次研究中高级醇总量在除去具有果香味 2,3-丁二醇和和具有花香香气的 2-苯乙醇后远低于临界值。陈酿过程中,高级醇总量的显著性上升来自于 9~12 个月,而 0~3 个月却出现了下降。因为陈酿初期,酯类物质大量水解产生的高级醇类物质浓度很少,并且高级醇在陈酿初期还参与了其他反应,比如生成对应的醛类物质^[6]。由于在苹乳发酵阶段产生了大量的乳酸,因此在进入陈酿阶段后,乳酸会与酒中的高级醇反应生成酯类,因此会导致乳酸乙酯浓度的持续升高。与之类似的还有 2-羟基-4-甲基戊酸乙酯和丁二酸二乙酯。除去这三种酯类,其余物质在整个陈酿过程中乙酯的总量是在持续降低的,这主要是由于发酵过程中生成了过量的生化酯类,它们在进入陈酿阶段后,发生大量的水解,以维持与对应酯类和酸类的平衡。如果单独看每一种酯类物质,它们在陈酿过程中也是持续下降的趋势,除去苯甲酸乙酯。但以目前的方法并未检测到苯甲酸,因此不能推断其浓度维持稳定的原因。



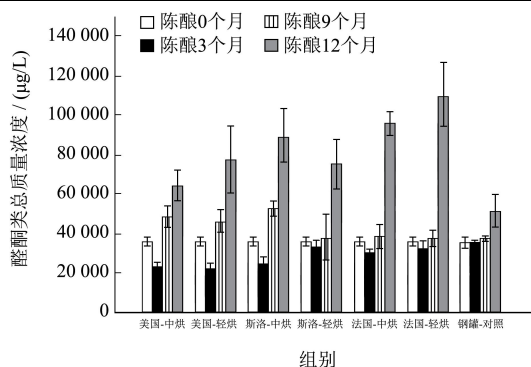


图2 “美乐”干红葡萄酒橡木桶陈酿过程中品种香和发酵香气物质总量

Fig.2 Total concentration of aroma compounds associated with variety and fermentation progress in 'Merlot' dry red wines during aging in oak barrels

乙酸酯主要是发酵过程中由酵母氨基酸或糖代谢产生的高级醇和乙酰辅酶A反应形成,是生化酯类,具有水果香气。乙酸乙酯香味更为突出,在整个陈酿期基本保持稳定或持续上升,证明该物质不仅在发酵阶段合成,在陈酿阶段持续合成。除去乙酸乙酯后,最重要的乙酸酯是具有香蕉味的乙酸异戊酯,烘烤度和产地并未给乙酸异戊酯的浓度带来影响,其在陈酿过程中浓度持续下降,这主要也是由于在发酵阶段的大量合成的该物质水解造成的。

其他酯方面,乳酸异戊酯是主要在陈酿过程中生成的酯类,由于经过了苹乳发酵生成了大量的乳酸,因此乳酸异戊酯的浓度在陈酿前9个月几乎是直线上升,且几乎不受产地和烘烤度的影响。但是在陈酿到9~12个月时,美国桶和中度烘烤的斯洛伐克桶出现了下降,这可能是由于桶的性质引起的。其它酯类物质主要是在发酵过程中生成的酯,总量在整个陈酿阶段都是持续下降的。以上这些酯类物质的持续下降,也就造成了葡萄酒在陈酿过程中果香味持续下降。

一般认为有机酸主要来自于浆果本身和发酵过程中氨基酸转化^[17],也有研究认为橡木桶的表面也存在各类有机酸^[18],会在陈酿的最初三个月快速进入酒中。在整个陈酿过程中,有机酸的总量并未因烘烤度和橡木原产地表现出一致性的规律。但是有机酸在陈酿9个月时,由不同的桶带来的浓度之间的差异在整个陈酿过程中最显著。此外,己酸和辛酸在陈酿过程各个桶中的表现相似,推测是由于这两种酸都属于长链脂肪酸,且碳原子个数接近,因此具有相似的表现。

由于乙偶姻的浓度在陈酿9~12个月时大量增加(增幅可达10000 μg/L以上),导致在所有样品中,陈酿12个月的醛酮类总量显著高于其他月份。这类物质中最重要的物质是乙醛,在陈酿过程中乙醛一方面会

与多酚发生缩合反应生成聚合物,另一方面乙醛也在由乙醇不断进行转化。有研究表明,这个过程是聚合大于转化,因此陈酿过程中乙醛浓度应该是下降的^[18]。但是本研究结果显示转化速率大于聚合速率。另外具有生青香气的壬醛在原始酒样中基本是不存在的,在陈酿的前三个月甚至整个陈酿过程中,对照组的壬醛浓度都显著高于橡木陈酿的样品,因此可以推断橡木桶陈酿阻碍的壬醛的生成,出现这种现象的原因可能是壬醛在氧化条件下不易生成。

萜烯类物质一般具有浓郁的花香,感官阈值较低。之前有研究认为,萜烯类物质在陈酿过程中保持稳定,在本研究中,萜烯类物质的总量在陈酿过程中呈现下降的趋势,且在0~3个月表现最为明显,3个月后变化并不大。在这类物质中,只有顺式-玫瑰醚的浓度超过的阈值的0.1倍浓度,但是橡木桶产地和烘烤度并未给其带来规律性的影响。

C₁₃-降异戊二烯类物质由于具有清新的水果香和花香,且具有较低的阈值,被认为是重要的香气物质,这类物质中最重要的是β-大马士酮。一般认为C₁₃-降异戊二烯类物质的浆果本身含有的,但从本次研究结果看,陈酿3个月时,β-大马士酮的浓度显著提高,证明木桶也是可以为葡萄酒提供C₁₃-降异戊二烯类物质的,这一结论也已被前人的研究证明^[18],也有可能是由于橡木桶的环境促进了其前体物质的水解。另外一种浓度超过阈值0.1倍浓度的物质是TDN,它在初始酒样中未检出,之后浓度持续上升,更证实了上述观点。此外TDN能够很好地区分橡木桶的产地和烘烤度,出现法国桶高于斯洛伐克他高于美国桶的规律,同时轻度烘烤的橡木桶陈酿的葡萄酒高于中度烘烤中TDN的浓度。

2.4 橡木桶陈酿对美乐葡萄酒香气值(OAV)

的影响

用OAV大于0.1的18种橡木相关物质对所有样品进行主成分分析(图3),发现PC1可以将美国桶和欧洲桶分开,美国桶陈酿的样品位于PC1正方向,欧洲桶位于负方向。除反式-异丁香酚、反式-橡木内酯和橡木内酯顺反比外,所有的物质都与PC1显著正相关,不存在与PC1负相关的物质。但是对树种相同而产地不同的两种欧洲桶则无法进行有效区分,从而证明树种对于橡木桶的影响要高于原产地。借助判别分析对两种产地的欧洲桶进行差异物质的筛选,根据判别系数绝对值的高低来确定产地或烘烤程度对橡木相关物质的影响程度(表1),结果显示能够区分斯洛伐克桶和法国桶的不

仅包括丁香酚类、内酯类和香草醛类等来自于橡木木材本身的物质，还包括4-甲基愈创木酚、糠醇等与橡木烘烤过程有关的物质，由此证明树种和原产地的不同会影响木材中物质的含量以及烘烤过程的反应。

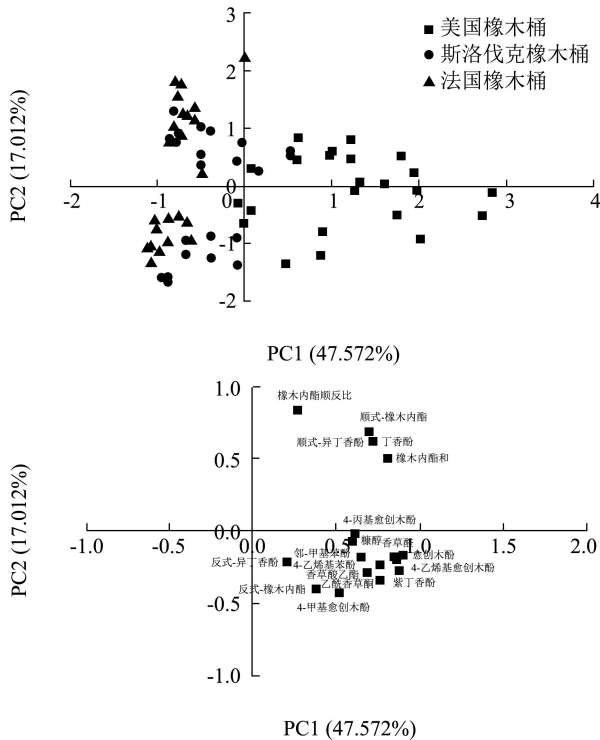


图3 基于“美乐”干红葡萄酒中主要橡木香气的主成分分析的得分图(上)和载荷图(下)

Fig.3 Scatter plot (up) and loading plot (down) of scores of PCA based on the volatile compounds associated with oak in 'Merlot' dry red wines

表1 逐步判别分析结构矩阵系数

Table 1 Structure matrix of the stepwise discriminant function

物质名称	判别橡木产地系数	判别烘烤度系数
顺式-异丁香酚	-0.39	-
丁香酚	-0.37	-
顺式-橡木内酯	-0.29	-
橡木内酯和	-0.26	-
乙酰香草酮	-0.21	-0.21
4-甲基愈创木酚	-0.19	-0.44
香草酸乙酯	-0.18	-
香草醛	-0.17	-0.21
反式-橡木内酯	-0.17	0.13
糠醇	-0.13	-0.48
邻-甲基苯酚	-0.13	-
4-乙烯基苯酚	0.12	-
4-乙烯基愈创木酚	-0.10	-

用同样的方法，还能将不同烘烤度木桶陈酿的样品分开(表1)，起主要作用的不仅包括与烘烤过程直

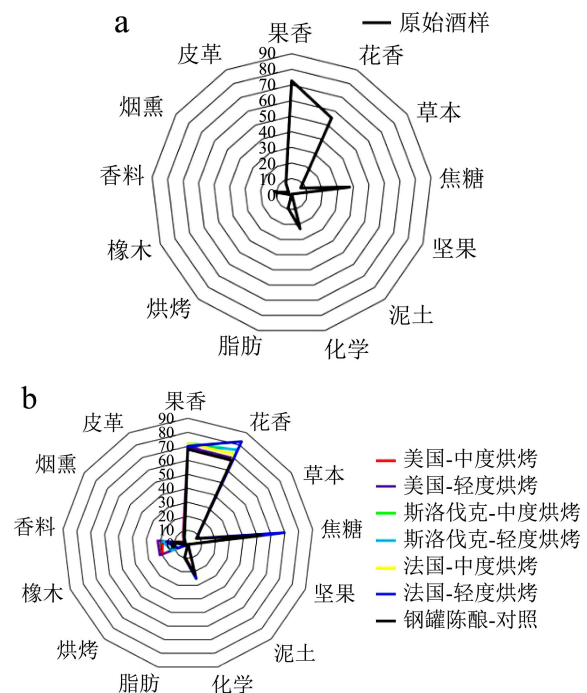
接或间接相关的物质，还包括反式-橡木内酯。有研究认为该物质是木材本身存在的，烘烤度过高会造成其挥发或碳化；也有研究认为橡木内酯也会由橡木中的脂肪酸在烘烤过程中氧化生成，会随着烘烤度升高而升高^[9]。本研究中反式-橡木内酯的变化与上述结论都不完全吻合，因而考虑其可能受多种因素的影响。

而用同样的方法对32种来源于果实和发酵过程的物质进行分析时，结果显示通过这些物质的含量无法区分不同类型橡木桶陈酿带来的影响，说明这部分香气物质受橡木的影响要明显小于与橡木有关的香气物质。

2.5 陈酿过程中样品香气轮廓的变化

通过每个取样点“美乐”干红葡萄酒中各种香气物质的OAV，计算13种香气特征的总香气值，建立相对应的模拟香气轮廓图(图4)。

样品未入桶前(图4a)，“美乐”干红葡萄酒的香气特征以花香、果香为主，分别占据总香气特征的32.05%和24.33%。前者主要是由酯类物质贡献而来^[19]，包括乙酯、乙酸酯和其他酯类物质；后者的香气表现主要是由萜烯类、高级醇类物质构成，这些物质基本都来自于果实和发酵阶段。其次比较突出的是焦糖香气，占总特征的16.53%，主要贡献这种香气的也是一类和二类香气物质。化学香气作为原始酒样中的第四大特征香气解释了总香气特征的10.11%，主要由发酵产生的高级醇构成^[1]，原始酒样中高级醇含量远低于会产生负面影响的临界值400 mg/L^[19]，表明这些高级醇对原始酒样香气的构成仍然起着有益的作用。



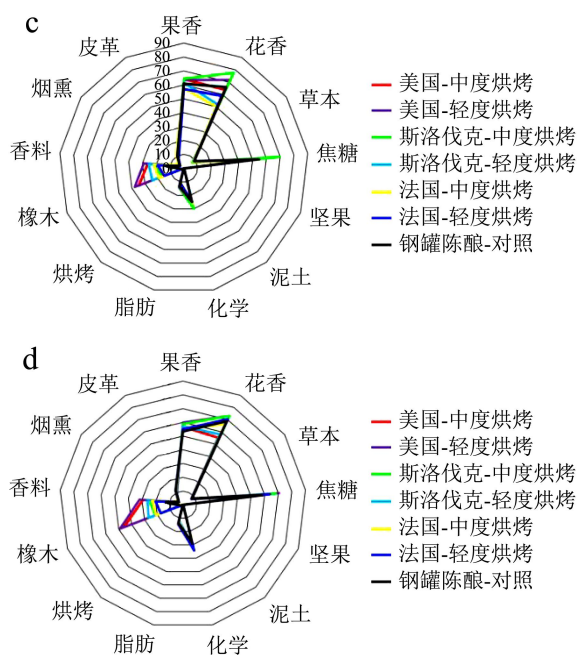


图4 陈酿0个月(a)、3个月(b)、9个月(c)、12个月(d)的“美乐”干红葡萄酒模拟香气轮廓

Fig.4 The simulate aroma profiles of 'Merlot' dry red wines aged for 0 (a), 3 (b), 9 (c), 12 (d) months, respectively

在陈酿过程中这13种香气的强度均发生改变。在所有样品陈酿过程中只有果香香气是持续下降的,主要下降发生在3~9个月。虽然构成果香的物质乳酸乙酯、丁二酸二乙酯和乙酸乙酯合成速率大于分解速率^[20],但是其他酯类的大量水解还是造成了果香的下降^[3]。果香还与C13降异戊二烯有关,其中最重要的是 β -大马士酮。一般认为这种物质只存在于果实中,其糖苷结合态前体物在陈酿阶段水解产生 β -大马士酮^[20];也有研究表明它在橡木桶中是存在的^[7],可能对橡木陈酿进程中 β -大马士酮的增加有所贡献。在陈酿过程中,由香气轮廓图发现中度烘烤橡木桶陈酿的葡萄酒果香的强度均高于轻度烘烤,这与橡木桶的品种或产地无关,但这种差异不具有显著性。在陈酿初期,法国桶和斯洛伐克桶之间的差异比较小,但随着时间的延长差异也逐渐增大,法国桶果香强度下降最多。

与果香整体变化规律相反的是坚果、化学、烘烤、橡木、香料和烟熏香气,后4种香气主要是由于与橡木接触产生的。其中受烘烤度影响的最大的的是烘烤和烟熏香气,这两者的香气都是中度烘烤高于轻度烘烤。对烘烤贡献最大的是糠醇、糠醛和麦芽酚。糠醛是由橡木在烘烤过程中碳水化合物降解生成,而糠醇是由糠醛在酶的作用下转化而来^[21]。有研究认为糠醛主要在陈酿前期有葡萄酒从橡木中萃取而来,在陈酿后期转化为糠醇或其它物质^[22]。这与本研究的结果是相反

的,推测这可能是由于本研究使用的橡木桶在烘烤过程中生成和积累的糠醛类物质较多,在葡萄酒陈酿过程中糠醛源源不断进入葡萄酒造成的。此外,呋喃类物质的含量即使达不到阈值,也可以通过叠加作用或协同作用增强内酯的香气^[6,23]。烟熏气味主要由愈创木酚和紫丁香酚贡献,这两种物质都属于挥发性酚类物质,在橡木桶烘烤中由木质素降解生成^[24],并且陈酿中含量持续增加。但这两种香气类别几乎不受橡木品种和原产地的影响。而受橡木品种和原产地影响的主要是橡木和香料香气。这两种香气在陈酿0~3个月强度迅速增加,因为构成这两种香气的物质大多位于橡木桶受烘烤的内侧表面,在陈酿开始后被迅速萃取。对橡木香气造成重大影响的是顺式-橡木内酯^[25],这种物质也是对葡萄酒整体香气贡献很大的物质之一。本研究结果显示其在美国桶中的含量要远高于另外几种桶,这是由于橡木树种的差异造成的。另外一类与橡木树种和产地关系密切的是香料香气,它主要与酚醛和挥发性酚类物质有关,占最大比例的是反式-异丁基香酚这种来源于橡木本身的物质^[24]。在陈酿终点时美国桶陈酿的葡萄酒这两种香气的增幅最大,斯洛伐克桶次之,法国桶最低,且具有显著性差别。

除去上述的7种香气类别外,还有3种香气的强度在陈酿的前3个月迅速升高,但在后9个月因使用木桶的不同而有不同的表现,这类香气包括:花香、草本和焦糖香气。呈现这3种香气的香气物质主要来自于葡萄果实和发酵阶段,它们在陈酿期间含量不同的变化可能与橡木桶烘烤度的不同有关。在陈酿3个月和12个月这两个点,中度烘烤橡木桶中这3种香气的强度从美国桶、法国桶到斯洛伐克桶依次上升,但在轻度烘烤橡木桶陈酿的样品中规律则完全相反。花香主要由萜烯类、高级醇类物质构成^[5],本研究中该香气OAV贡献最大的是苯乙醛、 β -大马士酮,这也证明这两种物质可能受烘烤度的影响较大。虽然焦糖香气中也包含着香草醛、麦芽酚等橡木相关的物质,但由于较高的阈值,它们未对焦糖香气的变化起到决定性作用。

剩余两类香气有各自的规律。皮革香气强度在0~3个月下降,之后持续升高,在陈酿终点时法国桶陈酿的葡萄酒中该香气增幅高于斯洛伐克桶、美国桶,并且与烘烤度无关。皮革香气主要由乙基酚类和乙烯基酚类物质构成,强度过高时会对葡萄酒香气产生负面影响。在本研究中,乙烯基酚类的含量在陈酿过程中持续上升超过阈值。乙烯基酚类是乙基酚类的前体物质^[5],后者在不良微生物污染时产生,具有马厩味、动物味等不良气味^[26]。这两种乙基酚在陈酿过程中OAV

都小于 0.1, 也从侧面说明木桶存放的酒窖环境干净卫生, 葡萄酒陈酿过程安全可靠, 研究结果具有较高的可信度。此外, 脂肪香气也在样品香气轮廓中占据了较重要的地位, 它主要与各类脂肪酸及部分高级醇有关。一般认为脂肪酸主要来自发酵过程中氨基酸的转化^[7], 也有研究认为橡木桶表面也存在各类脂肪酸^[5], 且会在陈酿的前三个月快速进入酒中。相比而言, 本研究结果与前一种观点更为一致, 脂肪香气受橡木陈酿的影响较小且变化趋势在各种处理中较为一致。

陈酿结束时, 整体香气强度最高的是使用轻度烘烤美国桶陈酿的葡萄酒, 它在果实和发酵过程产生的花香、果香、焦糖等主要香气和与橡木桶接触有关的橡木、香料主要香气上都有最高的强度, 香气浓郁且平衡度较高。美国中度烘烤橡木桶陈酿的样品同样具有较高的橡木、香料香气, 但它的焦糖、花香等香气的香气值很低, 可能存在橡木味过重的特征, 因而在实际生产中也很少用于“美乐”单品种干红葡萄酒的陈酿。橡木桶树种对样品香气轮廓的影响主要体现在橡木和香料香气上, 它们在欧洲桶陈酿的样品中要远低于美国桶^[27]。中度烘烤的斯洛伐克桶陈酿的酒样与轻度烘烤的美国桶具有相似的花香、果香香气强度, 但其橡木香气要远低于后者, 因此中度烘烤斯洛伐克桶陈酿的样品表现为一类、二类香气较浓郁但三类香气略淡。法国桶陈酿的葡萄酒也具有这样相似的香气轮廓, 且受烘烤度的影响不显著。轻度烘烤的斯洛伐克桶陈酿的样品是所有样品中香气最柔和的, 一类、二类和三类香气在样品中都具有较低强度, 但这几类香气强度较为平衡, 因而这种桶陈酿的葡萄酒应该具有轻柔平衡的香气特征, 与“美乐”葡萄酒本身风格更为协调^[28]。

3 结论

本研究对 3 个原产地和 2 种烘烤度的 6 种橡木桶陈酿的“美乐”干红葡萄酒的香气组成进行研究。通过 SPME/LLE-GC-MS 技术共检测定量到 114 种香气物质。其中与橡木相关的香气物质且 OAV 大于 0.1 的有 18 种, 能用于区分不同橡木品种和原产地的是内酯类、丁香酚类物质, 能用于区分不同烘烤度的有香草醛、乙酰香草酮、糠醇、4-丙基愈创木酚、反式-橡木内酯。而来自葡萄果实和发酵过程的香气物质不能用于区分不同木桶带来的影响。利用陈酿全过程所有物质建立的香气轮廓, 在原始酒样中花香、果香、焦糖和化学香气最突出; 在陈酿过程中, 果香在所有样品中持续下降, 坚果、化学、烘烤、橡木、香料和烟熏香气持续上升, 花香、草本和焦糖香气在陈酿的前三个月迅

速上升, 后九个月变化规律各异。受橡木桶烘烤度影响的主要香气有花香、焦糖、坚果、化学、烘烤和烟熏香气; 主要用于区别不同橡木树种和产地的有橡木、烟熏和皮革香气。本研究分析结果表明, 通过建立葡萄酒模拟香气轮廓的方法可以区分不同品种、原产地和烘烤度的橡木桶, 尤其是与橡木桶相关的香气类别区分效果更好。

参考文献

- [1] Ortega H M, González H C, Herrera P, et al. Changes in wine volatile compounds of varietal wines during ageing in wood barrels [J]. *Analytica Chimica Acta*, 2004, 513(1): 341-350
- [2] Ebeler S E. Analytical chemistry: Unlocking the secrets of wine flavor [J]. *Food Reviews International*, 2001, 17(1): 45-64
- [3] Pérez L J, López J M, Gómez E. Differences in major volatile compounds of red wines according to storage length and storage conditions[J]. *Journal of Food Composition and Analysis*, 2003, 16(6): 697-705
- [4] Castro V L, Alañón M E, Calvo E, et al. Volatile compounds as markers of ageing in Tempranillo red wines from La Mancha D.O. stored in oak wood barrels [J]. *Journal of Chromatography A*, 2011, 1218(30): 4910-4917
- [5] Jarauta I, Cacho J, FerreirA V. Concurrent phenomena contributing to the formation of the aroma of wine during aging in oak wood: An analytical study [J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2005, 53(10): 4166-4177
- [6] Garde C T, Lorenzo C, Carot J M, et al. Statistical differentiation of wines of different geographic origin and aged in barrel according to some volatile components and ethylphenols [J]. *Food Chemistry*, 2008, 111(4): 1025-1031
- [7] Gómez G C E, Gómez G M A, Sánchez P E, et al. Impact of alternative technique to ageing using oak chips in alcoholic or in malolactic fermentation on volatile and sensory composition of red wines [J]. *Food Chemistry*, 2012, 134(2): 851-863
- [8] Noble A C, Arnold R A, Buechsenstein J, et al. Modification of a standardized system of wine aroma terminology [J]. *American Journal of Enology and Viticulture*, 1987, 38(2): 143-146
- [9] Peinado R A, Mauricio J C, Moreno J. Aromatic series in sherry wines with gluconic acid subjected to different biological aging conditions by *Saccharomyces cerevisiae* var. *capensis* [J]. *Food Chemistry*, 2006, 94(2): 232-239
- [10] Zea L, Moyano L, Moreno J A, et al. Aroma series as fingerprints for biological ageing in fino sherry-type wines [J].

- Journal of the Science of Food and Agriculture, 2007, 87(12): 2319-2326
- [11] Collins T S, Miles J L, Boulton R B, et al. Targeted volatile composition of oak wood samples taken during toasting at a commercial cooperage [J]. *Tetrahedron*, 2015, 71(20): 2971-2982
- [12] Fernandez D E, Simon B, Martinez J, et al. Volatile compounds and sensorial characterisation of red wine aged in cherry, chestnut, false acacia, ash and oak wood barrels [J]. *Food Chemistry*, 2014, 147: 346-356.
- [13] Cadahía E, Fernández D E, Simón B, et al. Chemical and chromatic characteristics of Tempranillo, Cabernet Sauvignon and Merlot wines from DO Navarra aged in Spanish and French oak barrels [J]. *Food Chemistry*, 2009, 115(2): 639-649
- [14] Chira K, Teissedre P L. Extraction of oak volatiles and ellagitannins compounds and sensory profile of wine aged with French winewoods subjected to different toasting methods: behaviour during storage [J]. *Food Chemistry*, 2013, 140(1-2): 168-177
- [15] Ivanova V, Stefova M, Vojnoski B, et al. Volatile Composition of Macedonian and Hungarian Wines Assessed by GC/MS [J]. *Food and Bioprocess Technology*, 2012, 6(6): 1609-1617
- [16] Jarauta I, Cacho J, Ferreira V. Concurrent phenomena contributing to the formation of the aroma of wine during aging in oak wood: an analytical study [J]. *Journal of Agricultural & Food Chemistry*, 2005, 53(10): 4166-4177
- [17] Gomez G C E, Gomez G M A, Sanchez P E, et al. Impact of alternative technique to ageing using oak chips in alcoholic or in malolactic fermentation on volatile and sensory composition of red wines [J]. *Food Chemistry*, 2012, 134(2): 851-863
- [18] Jarauta I, Cacho J, Ferreira V. Concurrent phenomena contributing to the formation of the aroma of wine during aging in oak wood: an analytical study [J]. *Journal of Agricultural & Food Chemistry*, 2005, 53(10): 4166-4177
- [19] 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
- [20] Ivanova V, Stefova M, Vojnoski B, et al. Volatile composition of Macedonian and Hungarian wines assessed by GC/MS [J]. *Food and Bioprocess Technology*, 2013, 6(6): 1609-1617
- [21] Ancín C, Garde T, Torrea D, et al. Extraction of volatile compounds in model wine from different oak woods: Effect of SO₂ [J]. *Food Research International*, 2004, 37(4): 375-383
- [22] Cadahía E, Fernández DE Simón B, Sanz M, et al. Chemical and chromatic characteristics of Tempranillo, Cabernet Sauvignon and Merlot wines from DO Navarra aged in Spanish and French oak barrels [J]. *Food Chemistry*, 2009, 115(2): 639-649
- [23] Chira K, Teissedre P L. Extraction of oak volatiles and ellagitannins compounds and sensory profile of wine aged with French wine woods subjected to different toasting methods: Behaviour during storage [J]. *Food Chemistry*, 2013, 140(1): 168-177
- [24] Collins T S, Miles J L, Boulton R B, et al. Targeted volatile composition of oak wood samples taken during toasting at a commercial cooperage [J]. *Tetrahedron*, 2015, 71(20): 2971-2982
- [25] Prida A, Puech J L. Influence of geographical origin and botanical species on the content of extractives in American, French, and East European oak woods [J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2006, 54(21): 8115-8126
- [26] Cerdán T G, Goñi D T, Azpilicueta C A N. Accumulation of volatile compounds during ageing of two red wines with different composition [J]. *Journal of Food Engineering*, 2004, 65(3): 349-356
- [27] Spillman P J, Sefton M A, Gawel R. The effect of oak wood source, location of seasoning and coopering on the composition of volatile compounds in oak-matured wines [J]. *Australian Journal of Grape and Wine Research*, 2004, 10(3): 216-226
- [28] Garde C T, Lorenzo C, Carot J, et al. Effects of composition, storage time, geographic origin and oak type on the accumulation of some volatile oak compounds and ethylphenols in wines [J]. *Food Chemistry*, 2010, 122(4): 1076-1082