

基于渗透汽化膜生产脱醇酒的香气成分及功能特性变化

吕泽¹, 关毅军¹, 王伟雄¹, 黎进雪¹, 王妍凌¹, 古丽米热·祖努纳¹, 方川川², 张海军³, 武运^{1*}, 党国芳^{2*}

(1. 新疆农业大学食品科学与药学学院, 新疆乌鲁木齐 830052)

(2. 新疆中信国安葡萄酒业有限公司, 新疆昌吉 832299)(3. 吐鲁番楼兰酒庄股份有限公司, 新疆吐鲁番, 838201)

摘要: 为保证渗透汽化膜生产脱醇酒的品质, 将新疆赤霞珠干红葡萄酒原酒经渗透汽化法制得脱醇酒, 测定两种样品中香气成分、多酚物质含量、抗氧化指标并进行动物试验, 探究脱醇酒香气及其功能特性的变化。结果表明: 两种样品中共含有 45 种香气化合物, 其中原酒香气含量为 464.36 mg/L, 脱醇酒香气含量为 301.75 mg/L, 脱醇酒总酚、总黄酮、总黄烷-3-醇、总花色苷含量较原酒分别上升 21.59%、25.21%、20.00%、35.64%, DPPH、ABTS 以及羟基自由基的清除力分别上升 17.45%、9.19%、2.82%, 动物试验中相较于对照组, 原酒与脱醇酒组的大鼠血清中超氧化物歧化酶 (Superoxide Dismutase, SOD) 分别升高 27.43%、74.97%; 过氧化氢酶 (Catalase, CAT) 分别升高 224.69%、566.14%; 过谷胱甘肽过氧化物酶 3 (Glutathione Peroxidase-3, GPX3) 分别升高 21.45%、102.19%。综上, 脱醇酒的香气成分保留度较高风味较好, 抗氧化等能力都有一定程度提升, 说明了脱醇酒具有的功效特性, 为脱醇酒产业提升脱醇酒品质提供理论依据。

关键词: 葡萄酒; 脱醇; 香气; 多酚; 抗氧化; 功能特性

文章编号: 1673-9078(2022)06-223-233

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2022.6.0971

Changes in Aroma Components and Functional Properties of Alcohol-free Wine Produced by Pervaporation Membrane

LYU Ze¹, GUAN Yijun¹, WANG Weixiong¹, LI Jinxue¹, WANG Yanling¹, GULIMIRE·Zununa¹, FANG Chuanchuan², ZHANG Haijun³, WU Yun^{1*}, DANG Guofang^{2*}

(1.College of Food Science and Pharmacy, Xinjiang Agricultural University, Urumqi 830052, China) (2.Xinjiang Citic Guoan Wine Industry Co. Ltd., Changji 832299, China) (3.Turpan Loulan Chateau Co. Ltd., Turpan 838201, China)

Abstract: In order to ensure the quality of alcohol-free wine produced by pervaporation membrane, the raw wine of Xinjiang Cabernet Sauvignon dry red wine was prepared by pervaporation method to determine the aroma components, polyphenol content, and antioxidant indicators in samples and in vivo experiments to explore changes in aroma and functional characteristics of alcohol-free wine. The results showed that the two samples contained 45 aroma compounds, of which the aroma content of the original wine was 464.36 mg/L and that of the alcohol-free wine was 301.75 mg/L. the contents of total phenols, total flavonoids, total flavane-3-alcohols and total anthocyanins in the alcohol-free wine increased by 21.59%, 25.21%, 20.00% and 35.64% respectively compared with the original wine, and the scavenging power of DPPH, ABTS and hydroxyl radical increased by 17.45%, 9.19% and 2.82% respectively. In the animal experiment, compared with the control

引文格式:

吕泽,关毅军,王伟雄,等.基于渗透汽化膜生产脱醇酒的香气成分及功能特性变化[J].现代食品科技,2022,38(6):223-233

LYU Ze, GUAN Yijun, WANG Weixiong, et al. Changes in aroma components and functional properties of alcohol-free wine produced by pervaporation membrane [J]. Modern Food Science and Technology, 2022, 38(6): 223-233

收稿日期: 2021-08-30

基金项目: 新疆维吾尔自治区重点研发专项 (2020B01001-3); 新疆维吾尔自治区重大科技专项 (2017A01001-2); 企业横向: 蒸馏酒、配制酒等系列产品项目研究; 自治区专家服务基地项目-新疆新科创专家服务基地

作者简介: 吕泽 (1999-), 男, 硕士研究生, 研究方向: 食品加工与安全, E-mail: 2280811515@qq.com

通讯作者: 武运 (1965-), 女, 教授, 研究方向: 食品营养与安全, E-mail: wuyunster@sina.com; 共同通讯作者: 党国芳 (1981-), 男, 高级工程师, 研究方向: 葡萄酒工艺技术与生产管理, E-mail: dangguofang@163.com

group, the serum superoxide dismutase (SOD) of rats in the original wine group and the alcohol-free wine group increased by 27.43% and 74.97% respectively; catalase (CAT) increased by 224.69% and 566.14% respectively; glutathione peroxidase-3 (GPx3) increased by 21.45% and 102.19% respectively. To sum up, the aroma components of alcohol-free wine have high retention, good flavor and oxidation resistance, which explains the efficacy characteristics of alcohol-free wine, and provides a theoretical basis for the alcohol-free wine industry to improve the quality of alcohol-free wine.

Key words: wine; alcohol-free wine; aroma; polyphenols; antioxidant; functional properties

葡萄酒是以鲜葡萄或葡萄汁为原料,经全部或部分发酵酿制而成,含有一定酒精度的发酵酒^[1]。近年来,葡萄酒的有益功效逐渐被消费者熟知,葡萄酒消费日益大众化^[2]。但是,葡萄酒通常含有12% (V/V)左右的酒精度,会带来潜在的人体健康风险,因此,越来越多的消费者更青睐饮用脱醇葡萄酒^[3]。据报道,脱醇酒的市场份额在不断增加,脱醇酒市场具有巨大的潜力和广阔的前景^[4]。脱醇葡萄酒是采用鲜食葡萄或葡萄汁经全部或部分发酵,采用特种工艺加工而成的、酒精度为0.5%~1%的葡萄酒^[4],脱醇葡萄酒的概念早在上世纪80年代就已经出现,它前期的生产过程和普通葡萄酒并无区别,只不过添加了去酒精工艺,却保留了葡萄酒中大部分的香气和多酚物质^[5,6]。

渗透汽化膜脱醇技术可以将葡萄酒转化为高度酒和脱醇酒,不仅解决了葡萄酒产能过剩的问题,而且有助于开发出深受消费者欢迎的两种新型葡萄酒,即高度酒和脱醇酒。渗透汽化法制备脱醇酒具有很多优点比,比如:低工作温度、低香气损失率、选择性广等^[7]。但葡萄酒经过脱醇工艺处理后,其香气、酚类物质等可能会发生一定的改变。

葡萄酒香气主要来源于葡萄、葡萄酒发酵过程以及陈酿阶段。葡萄酒主要香气成分包括酯类、醇类、酸类等,这些物质均对葡萄酒风味有着极大作用。葡萄酒对人体有益的主要功能特性包括抗氧化、抗动脉硬化、降血糖、预防癌症、抗心血管病等,这些功能特性主要来源于葡萄酒中多酚类化合物^[8-10]。葡萄酒中多酚物质被称为“天然自由基清除剂”,可通过将羟基结构上的氢离子转移达到稳定自由基的目的;葡萄酒在浸渍及陈酿的过程中,酚类物质的数量会增加,这样抗自由基的功效也随之增加,从而达到为人体抗氧化的功效^[11-13]。本文通过顶空固相微萃取气质联用技术对干红葡萄酒原酒和脱醇酒挥发性香气成分进行测定,并对葡萄原酒和脱醇酒多酚物质含量和抗氧化能力的检测,再结合动物试验的研究,探究脱醇后干红葡萄酒的香气成分及功能特性的变化,为新疆脱醇酒产业提供了理论依据。

1 材料与amp;方法

1.1 材料与试剂

干红葡萄酒,100%赤霞珠酿造,新疆中信国安葡萄酒业有限公司;亚硫酸、抗坏血酸、L-半胱氨酸、氯化钠、苯酚、碳酸钠、葡萄糖、3,5-二硝基水杨酸,国药集团;福林酚、DPPH、Trolox、p-DMACA、ABTS⁺,美国 Sino Standards 公司;高密度脂蛋白胆固醇 (High Density Lipoprotein Cholesterol, HDL-C) 试剂盒、低密度脂蛋白 (Low Density Lipoprotein Cholesterol, LDL-C) 试剂盒、总胆固醇 (Total Cholesterol, TC) 试剂盒、甘油三酯 (Triglyceride, TG) 试剂盒、白蛋白 (Albumin, ALB) 试剂盒、血糖 (Blood Glucose, GLU) 试剂盒、球蛋白 (Globulin, GLOB) 试剂盒、GPx3 试剂盒、SAT 试剂盒、SOD 试剂盒,合肥莱尔生物科技有限公司;雄性 SD 大鼠共 24 只 (许可证号 SCXK2018-0002),6 周龄,体重约 200 g,购自新疆医科大学实验动物中心。

溶剂:CH₃CO₂Na·3H₂O 溶液;H₂O₂ 溶液;Al(NO₃)₃ 溶液;FeSO₄ 溶液;K₂S₂O₈ 溶液;HCl 溶液、KCl 溶液;NaOH 溶液、乙醇溶液、乙腈、甲醇等。

1.2 仪器与设备

PDMS 商用复合膜,中国南京久思高科技;气质联用仪,美国 Perkin Elmer 公司;毛细管色谱柱,美国 Perkin Elmer 公司;万分之一天平,北京赛多利斯科学仪器有限公司;SHD-III 循环水式多用真空泵,巩义市予华仪器设备有限公司;RE-69 旋转蒸发器,上海安亭生化仪器厂;pH 计,北京华美沃特分析仪器科技有限公司;手持糖度计,北京蓝伯斯科技有限公司;高速冷冻离心机,巩义市宏华仪器设备有限公司;BK-TS1B 生物组织脱水机,济南来宝医疗器械有限公司;简易型生物组织包埋机,湖北孝感阔海医疗科技有限公司。

1.3 方法

1.3.1 渗透汽化法制备脱醇酒

第一阶段:利用分离膜,将赤霞珠干红原酒在合适的温度和分离时间条件下进行分离,酒精、部分水

及挥发性香气成分透过膜富集,在低真空状态下汽化,通过冷凝收集得到酒精浓度明显提升的渗透液,未透过膜的一侧原料,酒精度不断降低,葡萄中的酚类物质、有机酸等被浓缩,最终可制得酒精度在 1%Vol.

以下的脱醇酒基酒。进料温度: 45 °C; 运行时间: 12 h; 原料循环泵流量为 48 m³/h; 膜上游侧原料循环系统压力≤0.3 MPa; 膜下游真空系统压力为 5 kPa; 载冷剂温度: -10~-15 °C。

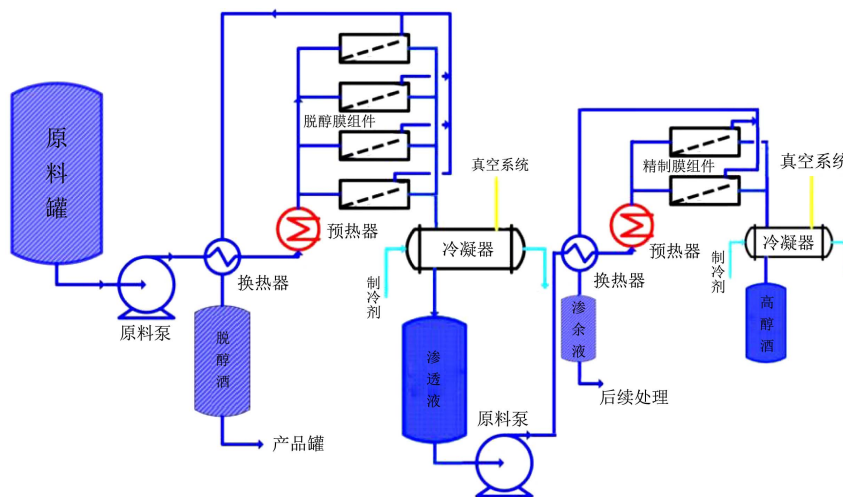


图1 脱醇工艺流程图

Fig.1 Dealcoholization process flow chart

第二阶段: 继续利用分离膜,对第一阶段的渗透液进行分离,未透过膜的一侧得到酒精度在 1.0% Vol 以下的脱醇液,膜的透过侧最终富集得到高酒精度的高度酒。进料温度: 45 °C; 运行时间: 12 h; 原料循环泵流量为 20 m³/h; 膜上游侧原料循环系统压力≤0.3 MPa; 膜下游真空系统压力为 2 kPa; 载冷剂温度: -10~-15 °C。

本文主要研究脱醇酒,高度酒留作后期研究,具体工艺流程见图 1。

1.3.2 基础理化指标检测

酒精度、总糖、总酸、pH 均采用 GB/T 15038-2006 《葡萄酒、果酒通用分析方法》中的方法进行测定^[14]。

1.3.3 多酚物质及体外抗氧化能力检测

总酚: Folin-Ciocalteu 法测定; 总黄酮-3-醇: DMACA 法测定; 总花色苷: pH 示差法测定; 总黄酮: 三氯化铝法测定; ABTS 自由基: ABTS 自由基清除法测定; DPPH 自由基: DPPH 自由基清除法测定; 羟自由基: D-脱氧核糖-铁体系法测定^[15]。

1.3.4 样品香气成分分析

GC 条件: 毛细管色谱柱: WAX ETR 30 m×0.25 mm×0.50 μm, 载气: He, 流速 1 mL/min; 程序升温: 初始温度 35 °C 保持 2 min, 以 4 °C/min 升温至 230 °C 保持 7 min; 不分流进样; 进样口温度: 240 °C。

MS 条件: 离子源温度: 230 °C; 传输线温度: 240 °C; 电子轰击源: 70 eV; 质量扫描范围: 30~550 amu。

以乙酸正戊酯和 2-乙基丁酸为内标进行定量分

析。

1.3.5 动物试验

将雄性 SD 大鼠经 7 d 适应性喂养后,按体重随机分为 3 个小组,即 1 组: 干红葡萄酒组 (n=8), 2 组: 脱醇酒组 (n=8), 3 组: 对照组 (n=8), 试验周期为 8 周,每天定时进行灌胃,对照组灌以蒸馏水,1 组灌干红葡萄酒,2 组灌脱醇酒,各组灌胃剂量均为 13.8 mL/kg,葡萄酒样品灌胃剂量按照《实验生理学》中公式^[16],在结合成年人 1 周酒精摄入量不超过 100 g 计算^[17],共持续 54 d。结束时进行组织取材,对大鼠进行心脏穿刺采血用于血清生化检测,取材前禁食不禁水。

1.3.6 数据统计分析

采用 Excel(版本号: 16.0.12527.20470, Microsoft, USA)、SPSS Statistics (26.0.0.0, IBM, USA)、Origin (9.5.0.185, Microcal, USA), 进行数据分析。

2 结果与分析

2.1 理化指标结果分析

表 1 基本理化指标

Table 1 Basic physical and chemical indexes

编号	总糖/(g/L)	总酸/(g/L)	pH	酒精度/% Vol
原酒	3.81±0.22 ^b	5.66±0.16 ^b	3.84±0.02 ^a	13.50
脱醇酒	6.12±0.14 ^a	8.51±0.05 ^a	3.34±0.05 ^b	0.49

注: 同一列的不同字母表示有显著性差异 (p<0.05)。

脱醇酒酒精度为 0.49% Vol, 符合国家对脱醇酒酒

精度小于 0.5% Vol 的标准, 相较于原酒, 脱醇酒总糖显著升高 ($p>0.05$), 总酸显著升高 ($p<0.05$), pH 显著降低 ($p<0.05$)。

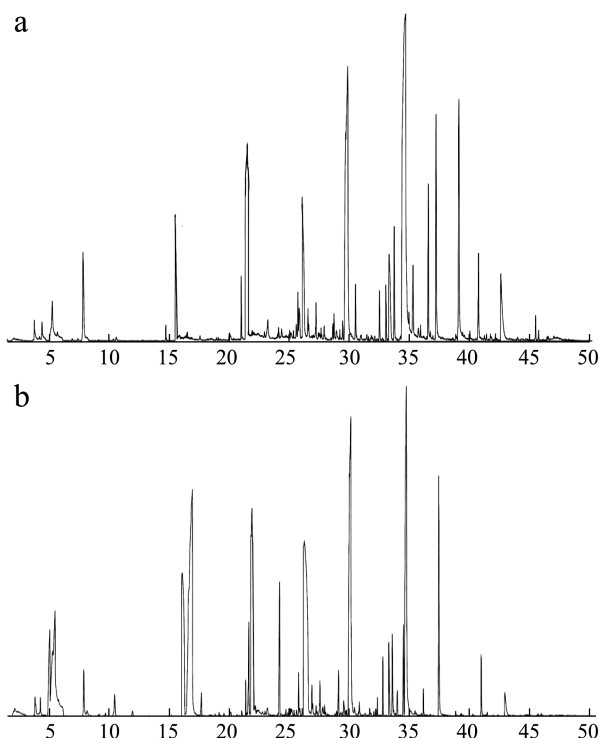


图2 总离子流图

Fig.2 Total ion current diagram

注: a: 干红葡萄酒总离子流图; b: 脱醇葡萄酒总离子流图。

2.2 GC-MS 结果分析

2.2.1 定性分析

干红葡萄酒和脱醇酒的总离子流图如图 2, 通过定性分析发现, 共检测出 45 种挥发性物质, 主要包括酯类、醇类、酸类、烃类、酚类和萜烯类六大类, 结果如表 2 所示。干红葡萄酒原酒与脱醇干红葡萄酒中挥发性物质有所差异, 酯类物质占 15 种, 为葡萄酒香气的主导成分, 葡萄酒中果香气味由其产生; 醇类物质共 10 种, 是葡萄酒中主要香气成分之一, 能够赋予葡萄酒更为复杂的香气; 酸类物质 6 种, 酸类物质主要来源于发酵香气^[18]; 烃类物质 10 种, 酚类物质 2 种, 萜烯类物质 2 种。

2.2.2 定量分析

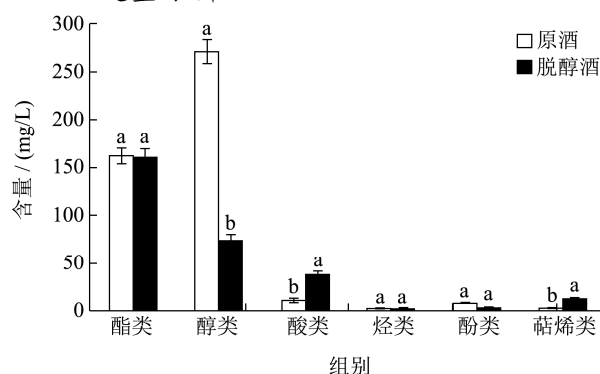


图3 各类挥发性风味物质相对含量

Fig.3 Relative contents of various volatile flavor substances

表 2 干红葡萄酒及脱醇酒挥发性成分检测结果

Table 2 Detection results of volatile components in dry red wine and dealcoholized wine

序号	保留时间/min	风味物质	阈值/($\mu\text{g/L}$)	原酒含量/(mg/L)	脱醇酒含量/(mg/L)	香气描述 ^[12]
1	5.78	乙酸乙酯	7500	91.15 \pm 4.25 ^a	68.37 \pm 2.18 ^b	菠萝、清漆、香酯
2	5.90	乙酸异戊酯	40	8.16 \pm 0.66 ^a	7.63 \pm 0.46 ^b	香蕉味道
3	21.36	羟基乙酸乙酯	7500	0.46 \pm 0.08 ^a	0.22 \pm 0.04 ^b	梨子酸甜味
4	22.66	丁酸乙酯	20	2.36 \pm 0.23 ^a	2.14 \pm 0.26 ^b	香蕉、菠萝、草莓
5	23.63	己酸乙酯	5	3.78 \pm 0.44 ^a	1.85 \pm 0.11 ^b	香蕉、青苹果
6	24.59	乳酸乙酯	154600	1.68 \pm 0.09 ^a	1.40 \pm 0.11 ^b	果香、奶油香
7	25.17	辛酸乙酯	580	1.35 \pm 0.26 ^a	0.83 \pm 0.04 ^b	果香、香蕉、梨
8	29.07	癸酸乙酯	200	45.69 \pm 2.24 ^a	34.23 \pm 1.66 ^b	果香、脂肪味
9	30.08	丁二酸二乙酯	100000	2.05 \pm 0.21	nd	果香、甜瓜
10	31.25	9-癸烯酸乙酯	100	0.25 \pm 0.06 ^a	0.09 \pm 0.02 ^b	温柏果香
11	32.16	水杨酸甲酯	/	0.26 \pm 0.08 ^a	0.27 \pm 0.03 ^a	强烈冬青油香气
12	32.66	十二烷酸乙酯	2000	0.36 \pm 0.04 ^a	0.04 \pm 0.01 ^b	花瓣温和香气
13	34.12	十四烷酸乙酯	/	0.13 \pm 0.02 ^a	0.07 \pm 0.01 ^b	鸢尾油香气
14	35.22	十四酸乙酯	2000	20.00 \pm 1.02 ^b	42.06 \pm 2.11 ^a	果香、黄油味、脂肪味
15	36.25	月桂酸乙酯	1500	5.16 \pm 0.35 ^a	2.34 \pm 0.18 ^b	花香、果香
化合物数量				15	14	
酯类小计				162.84	161.55	

续表 2

序号	保留时间/min	风味物质	阈值/($\mu\text{g/L}$)	原酒含量/(mg/L)	脱醇酒含量/(mg/L)	香气描述 ^[12]
16	4.66	己醇	1100	1.03 \pm 0.12 ^a	0.68 \pm 0.11 ^b	植物、生青味
17	8.13	2,3-丁二醇	150000	0.19 \pm 0.05 ^a	0.04 \pm 0.01 ^b	橡皮味
18	10.23	3-甲硫基丙醇	500	0.65 \pm 0.06 ^a	0.35 \pm 0.03 ^b	生豆、蒜味
19	16.24	苯甲醇	200000	0.09 \pm 0.02 ^a	0.06 \pm 0.01 ^b	烘烤味, 花香, 果香
20	17.78	苯乙醇	10000	18.78 \pm 0.98 ^a	16.67 \pm 0.86 ^a	玫瑰、蜂蜜
21	20.27	异丁醇	40000	68.56 \pm 2.33 ^a	15.16 \pm 0.87 ^b	酒精味、溶剂味
22	21.66	异戊醇	65000	175.38 \pm 5.66 ^a	38.96 \pm 2.23 ^b	酒精味、溶剂味
23	23.66	丙三醇	/	0.25 \pm 0.03 ^a	0.13 \pm 0.02 ^a	无气味
24	25.13	正葵醇	/	4.02 \pm 0.34 ^a	3.16 \pm 0.25 ^b	/
25	28.66	正己醇	8000	1.89 \pm 0.11 ^a	1.24 \pm 0.09 ^b	青草味
化合物数量				10	10	
醇类小计				270.84	76.47	
26	5.88	苹果酸	/	0.29 \pm 0.03 ^a	0.09 \pm 0.03 ^b	月桂油香气
27	21.24	月桂酸	/	0.58 \pm 0.02 ^a	0.28 \pm 0.01 ^b	山楂香气
28	22.67	丁酸	500	0.26 \pm 0.03 ^a	0.16 \pm 0.02 ^b	酸腐味、奶酪味
29	30.12	己酸	/	0.28 \pm 0.01 ^a	0.28 \pm 0.01 ^a	/
30	38.66	辛酸	500	10.56 \pm 0.67 ^b	36.74 \pm 1.22 ^a	酸腐味、奶酪味
31	40.34	癸酸	1000	0.86 \pm 0.06 ^b	2.31 \pm 0.05 ^a	酸腐味、奶酪味
化合物数量				6	6	
酸类小计				12.83	39.86	
32	16.74	己烯	/	0.75 \pm 0.09 ^a	0.38 \pm 0.02 ^b	芳香气味
33	21.45	十二烷	/	0.46 \pm 0.03 ^b	0.83 \pm 0.04 ^a	微有月桂油香气
34	26.28	十三烷	/	0.09 \pm 0.01 ^b	0.99 \pm 0.08 ^a	/
35	27.66	十四烷	/	0.23 \pm 0.02	nd	/
36	28.96	十六烷	/	0.74 \pm 0.12 ^b	0.96 \pm 0.08 ^a	/
37	29.19	α -依兰烯	/	0.15 \pm 0.01 ^a	0.06 \pm 0.01 ^a	清鲜花香味
38	30.22	2,2-二甲基庚烷	/	0.54 \pm 0.08 ^a	0.38 \pm 0.04 ^b	/
39	31.67	二十烷	/	0.15 \pm 0.02 ^a	0.06 \pm 0.02 ^b	清鲜花香味
40	32.96	3-乙基-3-甲基庚烷	/	0.19 \pm 0.01 ^a	0.10 \pm 0.01 ^b	/
41	34.48	壬烷	/	0.65 \pm 0.08 ^a	0.38 \pm 0.03 ^b	/
化合物数量				10	9	
烃类小计				3.93	4.15	
42	34.88	3-羟基香豆素	/	0.015 \pm 0.001 ^a	0.01 \pm 0.001 ^a	芳香香味
43	37.67	2,4-二叔丁基苯酚	200	9.56 \pm 0.89 ^a	5.44 \pm 0.66 ^b	特殊的烷基酚气味
化合物数量				2	2	
酚类小计				9.58	5.45	
44	31.26	芳樟醇	/	4.32 \pm 0.22 ^b	9.99 \pm 0.36 ^a	百合花香气
45	33.45	四氢薰衣草醇	/	nd	4.27 \pm 0.52	薰衣草香气
化合物数量				1	2	
萜烯类小计				4.32	14.26	

注: “nd”表示未检出, 同一行的不同字母表示有显著性差异 ($p < 0.05$)。

干红葡萄酒原酒和脱醇酒通过 GC-MS 分析其挥发性成分含量结果见表 2。由表 2 和图 3 可知, 干红

葡萄酒和脱醇干红葡萄酒的主要挥发性成分含量有一定差异, 干红葡萄酒香气含量为 464.36 mg/L, 脱醇酒

的香气含量为 301.75 mg/L。干红葡萄酒香气成分含量为醇类>酯类>酸类>酚类>萜烯类>烃类, 分别占总香气的 58.33%、35.07%、2.76%、2.06%、0.93%、0.85%, 而脱醇酒酯类>醇类>酸类>萜烯类>酚类>烃类, 分别占总香气的 53.54%、25.34%、13.21%、4.73%、1.81%、1.38%。

由表 2 可知干红葡萄酒酯类、醇类物质含量最高, 酸类、酚类中等, 萜烯类、烃类含量最低, 脱醇酒酯类、醇类物质含量最高, 酸类、萜烯类中等, 酚类、烃类最低。干红葡萄酒的醇类相对含量较高, 而脱醇酒的酯类相对含量较高。

2.2.3 渗透汽化膜脱醇对干红葡萄酒香气成分的影响

大多数酯类化合物是在发酵过程中形成的^[19], 从表 2 和图 3 可以看出, 相较于原酒, 脱醇酒中酯类物质的种类和含量有了部分改变。原酒含有酯类 15 种, 总量为 162.84 mg/L, 相对含量为 37%; 脱醇酒含有酯类 14 种, 总量为 161.55 mg/L, 相对含量为 53.54%。其中, 脱醇酒完全失去丁二酸二乙酯, 且己酸乙酯、葵酸乙酯的含量损失较大。丁二酸二乙酯的香气特点是果香、甜瓜香; 己酸乙酯的香味特点是苹果、香蕉和菠萝等果香; 葵酸乙酯的香味特点是果香、脂肪味。十四酸乙酯在脱醇酒中的含量增多, 原酒中含量为 20 mg/L, 脱醇后含量是 42.06 mg/L, 这是由于脱醇过程中醇类与酸类物质可能发生反应, 有一些新的酯类物质产生, 造成干红葡萄酒与脱醇酒中的酯类物质存在一定差距。

酒精发酵、氨基酸转化及亚麻酸降解物的氧化是葡萄酒中的醇类主要来源于^[20-23]。由表 2 和图 3 可知原酒中的醇类有 10 种, 含量为 270.84 mg/L, 相对含量为 58%。脱醇酒中共有 10 种醇类物质, 含量为 76.47 mg/L, 相对含量为 25%。脱醇酒中异戊醇、异丁醇含量相比于原浆酒急剧减少, 已经低于阈值, 异戊醇与异丁醇都具有果香味、溶剂味、酒精味, 故会让脱醇酒具有更好的风味。

葡萄酒中酸类物质可分为有机酸和无机酸, 有机酸包括酒石酸和苹果酸等, 适量的酒石酸和苹果酸会让人感觉舒适, 但过量的则会让人感到尖锐、刺鼻^[24-26]。由表 2 可知, 原酒和脱醇酒中都检测到 6 种酸类化合物, 分别为葵酸、丁酸、己酸、辛酸、月桂酸、苹果酸。其中辛酸在干红葡萄酒原酒中含量为 10.56 mg/L, 脱醇酒中含量为 36.74 mg/L, 有较高的提升, 这可能是由于脱醇后样品体积减少的原因, 其余酸类物质变化不大。绝大部分有机酸都对葡萄酒的香气起较好的作用, 可与醇类生成具有良好香气的酯类。

2.3 多酚物质含量分析

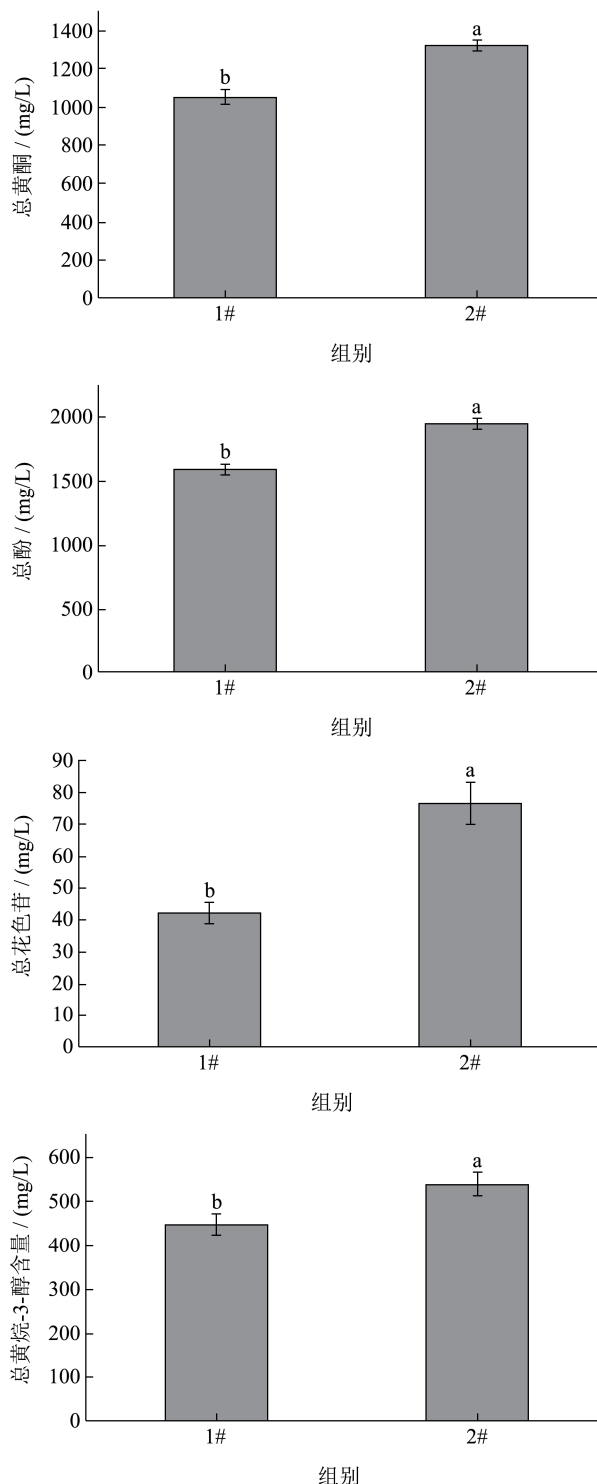


图 4 葡萄酒样品中酚类物质

Fig.4 Determination of phenolic substances in wine

注: 1#: 干红葡萄酒, 2#: 脱醇葡萄酒。图 5 同。

采用常规理化方法对原酒及脱醇酒中总酚、总黄酮、总黄烷-3-醇、总花色苷含量进行测定, 结果如图 4 所示。在葡萄酒中, 多酚影响着葡萄酒的颜色、口感结构、陈年状态以及健康功效等^[27-29]。相较于原酒,

脱醇酒总酚含量上升 21.59% ($p<0.05$), 总黄酮含量上升 25.21% ($p<0.05$), 总黄酮-3-醇含量上升 20.00% ($p<0.05$)、总花色苷含量上升 35.64% ($p<0.05$), 这是由于原酒渗透汽化后还产生了高度酒和脱醇液, 脱醇后干红葡萄酒原酒功能特性的变化还需要结合抗氧化能力值来评定。

2.4 体外抗氧化能力测定

葡萄酒的抗氧化功能深受消费者关注, 本研究通过测定各样品对 DPPH·、ABTS⁺·及·OH 的清除力评定各样品体外抗氧化能力, 结果如图 5 所示。

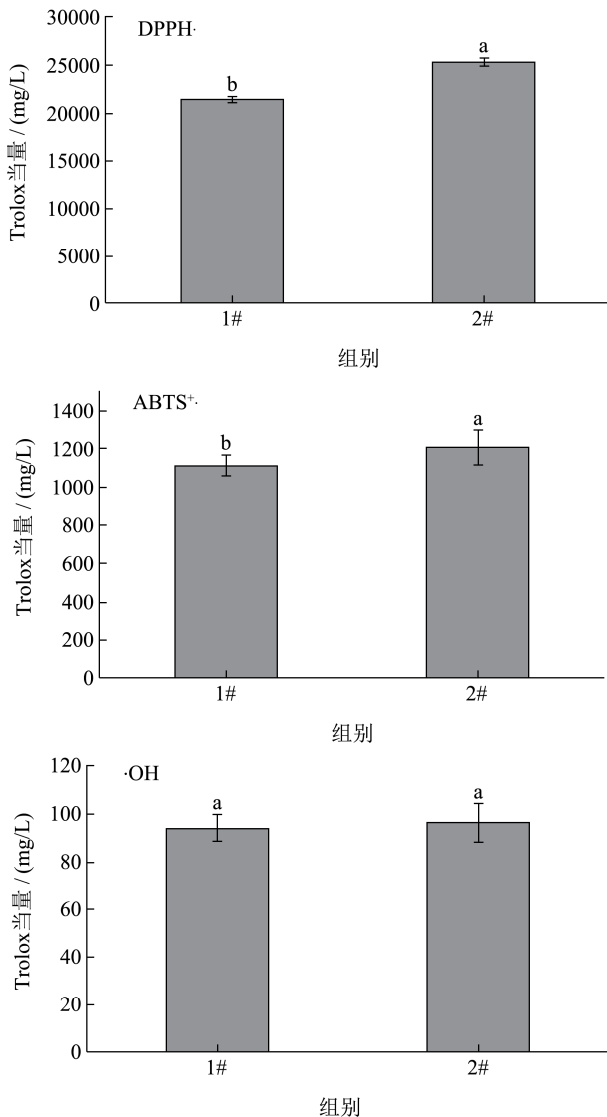


图5 葡萄酒抗氧化能力图

Fig.5 Antioxidant capacity of wines

根据抗氧化能力结果显示, 相对于干红葡萄酒原酒, 脱醇酒 DPPH 清除力上升 17.45% ($p<0.05$), ABTS 清除力上升 9.19% ($p<0.05$), 羟自由基的清除力上升 2.82% ($p>0.05$), 可见脱醇酒体外抗氧化能力变化较小, 说明在脱醇后对葡萄酒抗氧化能力变化不大。而

葡萄酒自身抗氧化能力与原料生长环境、条件及成品酿造工艺及后期储藏都有关系。通过样品中多酚物质含量与抗氧化能力值结果分析得知, 渗透汽化脱醇法对葡萄酒原酒酚类物质及抗氧化能力影响较低, 在降低酒精对人体造成的损伤时, 还可以保留其对人体有益的功能特性, 这与刘瑞^[30]的研究结果基本一致。

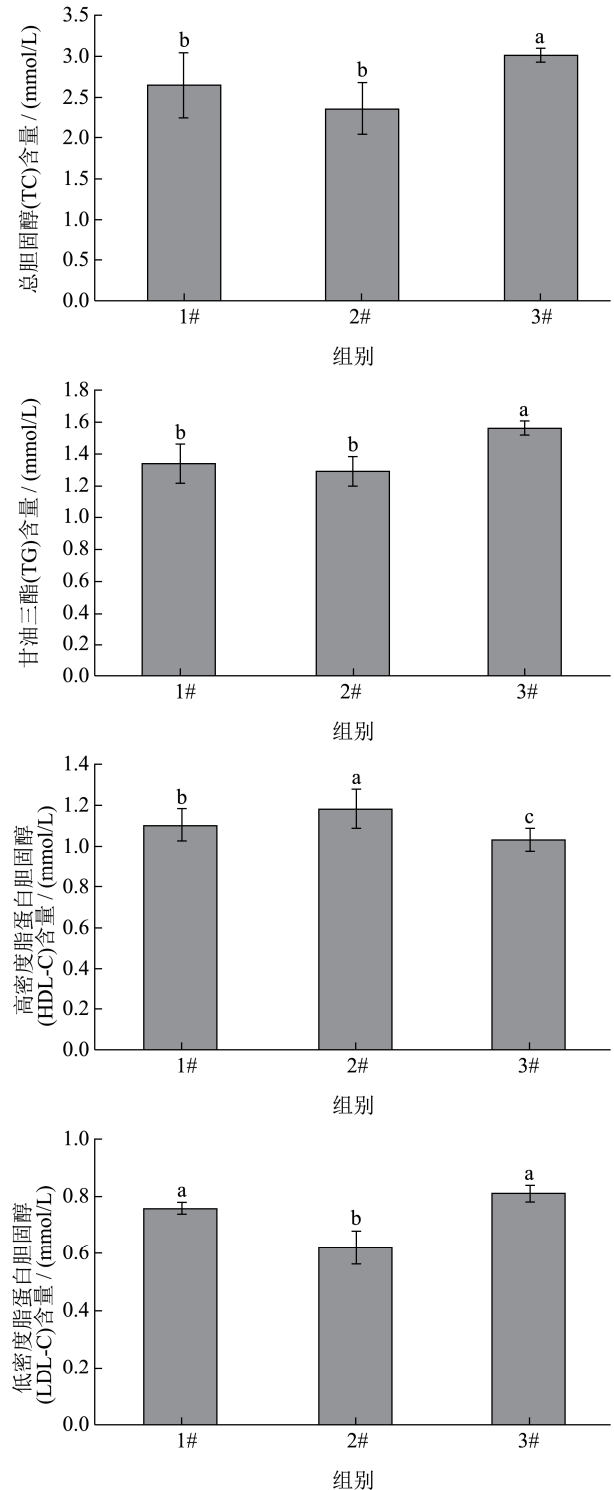


图6 大鼠血脂功能结果

Fig.6 Results of blood ester function in rats

注: 1#: 干红葡萄酒, 2#: 脱醇葡萄酒, 3#: 对照组。下同。

2.5 动物试验结果分析

2.5.1 大鼠血脂功能指标

据报道, 适量饮用葡萄酒可使血液中 HDL-C 含量升高, HDL-C 能够降低血液中多余低密度脂蛋白 (LDL-C)、TC、TG 等物质的含量, 从而促进胆固醇流入血液排向肝脏, 经过肝脏分解排出体外, 达到血浆中降低胆固醇含量的目的, 从而保护心血管^[31,32]。本研究比较了不同样品灌胃后对大鼠血脂功能指标的影响, 结果如图 6 所示, 结果表明, 与对照组相比, 干红葡萄酒组和脱醇酒组大鼠血清中 TC、TG 含量均显著降低 ($p<0.05$), 其中关于 TC、TG, 干红葡萄酒组大鼠分别降低 12.01%、14.12%, 脱醇酒组大鼠分别降低 21.52%、17.17%; 干红葡萄酒组 HDL-C 指标增加 6.24% ($p<0.05$), LDL-C 降低 4.14% ($p>0.05$), 而脱醇酒组大鼠 HDL-C 指标升高 14.52% ($p<0.05$), LDL-C 降低 29.89% ($p<0.05$)。三组大鼠数据对比说明脱醇酒对心血管病的保护作用, 干红葡萄酒组对大鼠血脂功能影响还有待探究。当血清中低密度脂蛋白、甘油三酯及胆固醇含量增多, 高密度脂蛋白含量降低时提示血管内部可能出现相关疾病^[29], 从而引起缺血性心血管疾病, 因此脱醇酒组和干红葡萄酒组大鼠血脂中 HDL-C 升高、LDL-C 指标显著降低再次证明了脱醇酒在心血管病方面的保护作用。

2.5.2 大鼠血液营养功能指标分析

临床医学中, TP、ALB、GLOB 这三项指标是研究动物健康状态的参数^[33]。当血清中 TP 或 ALB 降低时, 会出现肾病综合征, 蛋白质分泌过剩等情况^[34]。本实验研究了不同样品灌胃后对大鼠血液营养功能指标的影响, 结果如图 7 所示。结果表明, 各处理组的 ALB、TP 及 GLOB 参数间无明显变化, 这表明适量饮用葡萄酒与脱醇酒不会改变血清酯质水平。两组大鼠血清中 GLU 水平呈下降趋势 ($p<0.05$), 说明长期饮用葡萄酒及脱醇酒对机体血糖控制有益。

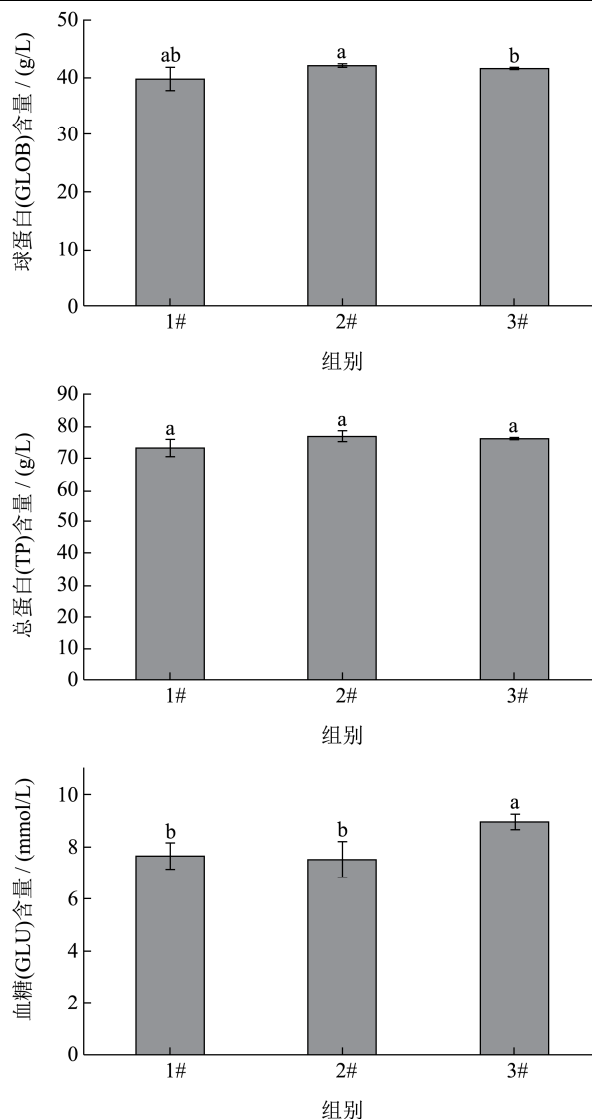
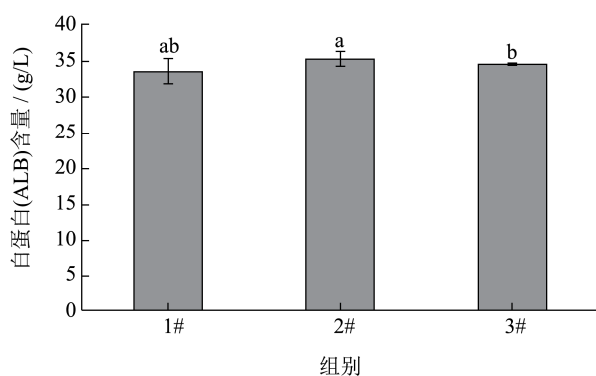


图 7 大鼠血液营养指标结果

Fig.7 Results of blood nutrition indicators in rats

2.5.3 大鼠抗氧化功能指标分析

人体内含有的抗氧化物质来源于自身合成和食物供给, 葡萄酒中含有多种抗氧化物质, 它们可通过激发机体内关于抗氧化的诸多系统, 使机体内 SOD、CAT、GPX3 等抗氧化物质含量提升, 其对自由基清除及提升抗氧化防御系统有辅助作用^[35-37]。抗氧化酶 SOD、CAT 和 GPX3 的检测结果见图 8, 与对照组相比, 干红葡萄酒组大鼠与脱醇酒组的大鼠血清中 SOD 含量显著升高 ($p<0.05$), 分别升高 27.43%、74.97%; 大鼠血清中 CAT 含量分别亦显著升高 ($p<0.05$), 分别升高 224.69%、566.14%; 脱醇葡萄酒组大鼠血清中 GPX3 含量升高 102.19% ($p<0.05$), 干红葡萄酒组大鼠血清中 GPX3 含量升高 21.45% ($p>0.05$)。相较于干红葡萄酒组, 脱醇葡萄酒组 CAT、GPX3 均显著升高

($p<0.05$), 因此, 饮用干红葡萄酒及脱醇酒会对机体肝脏抗氧化系统活性有改善作用, 饮用脱醇酒对机体肝脏抗氧化能力改善作用更强, 这与 Miloradovic^[38] 的研究结果脱醇酒对机体抗氧化系统活性有一定的改善作用一致。

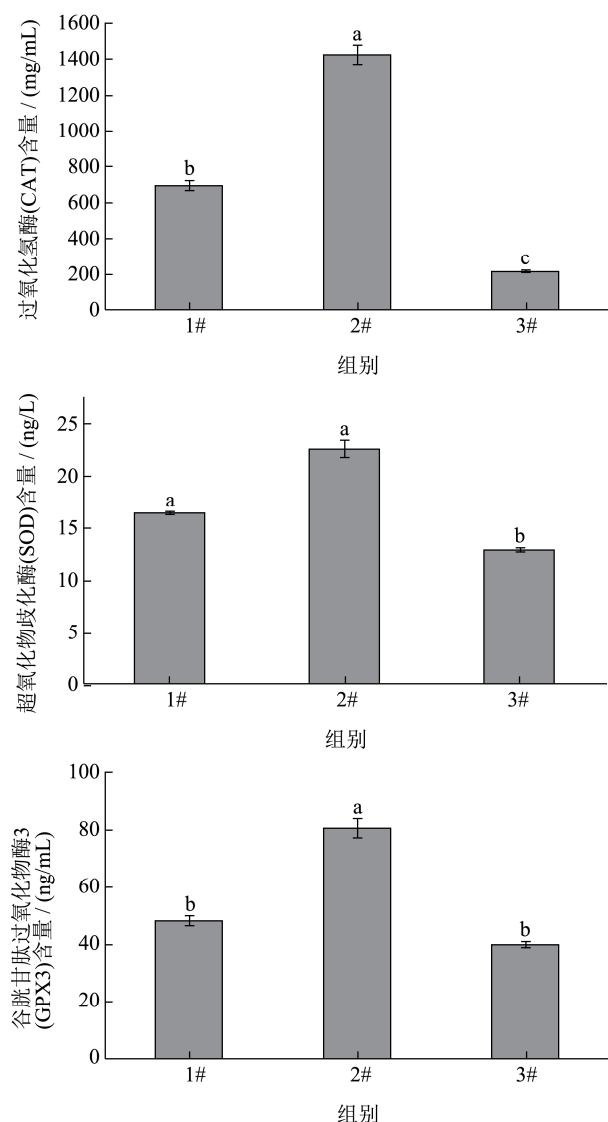


图8 大鼠肝脏抗氧化酶指标结果

Fig.8 Results of antioxidant enzymes in rat liver

3 结论

3.1 采用 HS-SPME 结合 GC-MS 技术对干红葡萄酒原酒以及脱醇酒进行挥发性风味成分分析, 共检测出 45 种香气化合物, 其中干红葡萄酒有 44 种香气化合物, 脱醇酒中含有 42 种香气化合物, 脱醇酒的香气成分含量可达干红葡萄酒香气成分含量的 64.98%, 即脱醇酒保留了大部分干红葡萄酒中的挥发性风味物质。

3.2 采用常规理化方法检测干红葡萄酒和脱醇酒中总酚、总黄酮、总黄烷-3-醇、总花色苷含量进行检测, 相较于干红葡萄酒原酒, 脱醇酒总酚含量上升 21.59%

($p<0.05$), 总黄酮含量上升 25.21% ($p<0.05$), 总黄烷-3-醇含量上升 20.00% ($p<0.05$)、总花色苷含量上升 35.64% ($p<0.05$), 脱醇酒 DPPH 清除力上升 17.45% ($p<0.05$), ABTS 清除力上升 9.19% ($p<0.05$), 羟自由基的清除力上升 2.82% ($p>0.05$), 说明脱醇酒的总酚含量和抗氧化能力都会有所提升。

3.3 相较于对照组, 干红葡萄酒组大鼠和脱醇酒组大鼠血清中 TC、TG 含量均显著降低 ($p<0.05$), 干红葡萄酒组 HDL-C 指标增加 6.24% ($p<0.05$), LDL-C 降低 4.14% ($p>0.05$), 脱醇酒组大鼠 HDL-C 指标升高 14.52% ($p<0.05$), LDL-C 降低 29.89% ($p<0.05$), 两组大鼠血清中血糖水平均呈现下降趋势, 说明长期饮用葡萄酒及脱醇酒对机体血糖控制有益; 干红葡萄酒组与脱醇酒组的大鼠血清中 SOD 含量分别升高 27.43%、74.97% ($p<0.05$); 大鼠血清中 CAT 含量分别升高 224.69%、566.14% ($p<0.05$); 干红葡萄酒组大鼠血清中 GPX3 含量升高 21.45% ($p>0.05$)、脱醇葡萄酒组大鼠血清 GPX3 含量升高 102.19% ($p<0.05$)。

3.4 综上所述脱醇酒不但降低酒精对人体的伤害, 并且香气含量可达干红葡萄酒香气含量的 64.98%, 具有良好的风味, 多酚物质含量及体外抗氧化指标均有所提升, 体内生理生化指标均有所改善, 但本试验样本量较少, 且缺乏安全性方面指标, 后续会加大样本量并进行安全性指标的研究, 为企业生产优质脱醇酒提供理论依据。

参考文献

- [1] 金刚,张雪,谷晓博,等. 山东麓不同子产区赤霞珠葡萄自然发酵对葡萄酒香气的影响[J]. 食品与发酵工业,2021,47(7):153-160
JIN Gang, ZHANG Xue, GU Xiaobo, et al. Effects of spontaneous fermentation of cabernet sauvignon from different subregions of helan mountain east foothill on wine aroma [J]. Food and Fermentation Industries, 2021, 47(7): 153-160
- [2] Catarino M, Mendes A. Dealcoholizing wine by membrane separation processes [J]. Innovative Food Science & Emerging Technologies, 2011, 12(3): 330-337
- [3] 王丽娟,仇菊,李再贵. 芦荟白酒毒性评价及对酒精性肝损伤小鼠的保护作用研究[J].现代食品科技,2016,6:281-287
WANG Lijuan, QIU Ju, LI Zaigui. Toxicity evaluation of aloe liquor and its protective effect on alcoholic liver injury in mice [J]. Modern Food Science and Technology, 2016, 6: 281-287
- [4] Miloradovic, Zoran, Karanovic, et al. Moderate consumption

- of alcohol-free red wine provide more beneficial effects on systemic haemodynamics, lipid profile and oxidative stress in spontaneously hypertensive rats than red wine [J]. *Journal of Functional Foods*, 2016, 7: 166-171
- [5] GB/T 15037-2006,葡萄酒[S]
GB/T 15037-2006, Wine [S]
- [6] Corona O, Liguori L, Albanese D, et al. Quality and volatile compounds in red wine at different degrees of dealcoholization by membrane process [J]. *European Food Research and Technology*, 2019, 245(11): 256-288
- [7] Sun X, Dang G, Ding X, et al. Production of alcohol-free wine and grape spirit by pervaporation membrane technology [J]. *Food and Bioproducts Processing*, 2020, 123(8): 143-151
- [8] 赵昊,宋晶晶,于佳俊,等.不同产区葡萄酒多酚物质抗氧化活性差异及相关性分析[J]. *食品与发酵工业*,2021,47(6):84-91
ZHAO Hao, SONG Jingjing, YU Jiajun et al. Differences and correlation analysis of polyphenols and antioxidant activity in different wines regions [J]. *Food and Fermentation Industries*, 2021, 47(6): 84-91
- [9] 赵旭,张欣珂,陈新军,等.葡萄酒中的酚类物质 II:辅色效应与生物活性研究进展[J]. *食品科学*,2019,40(17):284-294
ZHAO Xu, ZHANG Xinke, CHEN Xinjun, et al. Phenolics in wines II: progress in research on copigmentation and bioactivities [J]. *Food Science*, 2019, 40(17): 284-294
- [10] 郝振铭,孙珍.壳寡糖对葡萄酒的抗氧化和抑菌作用[J]. *现代食品科技*,2019,244(12):222-230
HAO Zhenming, SUN Zhen. Antioxidant and antibacterial effects of wine added with chitooligosaccharide [J]. *Modern Food Science and Technology*, 2019, 244(12): 222-230
- [11] Jiang L Y, He S, Jiang K Z, et al. Resveratrol and its oligomers from wine grapes are selective quenchers: mechanistic implication by high-performance liquid chromatography-electrospray ionization-tandem mass spectrometry and theoretical calculation [J]. *Journal of Agricultural & Food Chemistry*, 2010, 58(16): 20-27
- [12] Zhang Q A, Fu X Z, García Martín, et al. Effect of ultrasound on the interaction between epicatechin gallate and bovine serum albumin in a model wine [J]. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2017, 37(8): 405-415
- [13] Xi Z F. Effect of ultrasound on the production of xanthylum cation pigments in a model wine [J]. *Food Chemistry*, 2018, 268(11): 431-440
- [14] GB/T 15038-2006,葡萄酒果酒通用分析方法[S]
GB/T 15038-2006, General analytical methods for wine and fruit wine [S]
- [15] 张文慧.不同海拔赤霞珠和霞多丽葡萄酒对健康大鼠生理功能及肠道菌群的影响[D].兰州:兰州大学,2019
ZHANG Wenhui. Effects of cabernet sauvignon and chardonnay wines at different altitudes on the physiological function and intestinal flora of healthy rats [D]. Lanzhou: Lanzhou University, 2019
- [16] Angela M, Stephen K. Risk thresholds for alcohol consumption: combined analysis of individual-participant data for 599912 current drinkers in 83 prospective studies [J]. *Lancet*, 2018, 391(10129): 1513-1523
- [17] Flechtner M, Biesalski K, Jenkinson C P, et al. Effects of moderate consumption of white wine on weight loss in overweight and obese subjects [J]. *International Journal of Obesity*, 2004, 28(11): 1420-1426
- [18] 李媛媛,李德美,张亚东,等.赤霞珠干红葡萄酒在不同子产区香气特征的差异[J]. *食品与发酵工业*,2020,46(7):256-262
LI Yuanyuan, LI Demei, ZHANG Yadong, et al. Comparative study of aroma characteristics of cabernet sauvignon dry red wine in different sub-regions [J]. *Food and Fermentation Industries*, 2020, 46(7): 256-262
- [19] 宋晶晶,李宁,佟文杰,等.模糊数学评价三种配制新疆葡萄蒸馏酒工艺及香气成分分析[J]. *现代食品科技*,2021,37(2): 249-260
SONG Jingjing, LI Ning, TONG Wenjie, et al. The optimization of processing technology based on fuzzy mathematic evaluation and aroma component analysis of grape distilled wine in Xinjiang [J]. *Modern Food Science and Technology*, 2021, 37(2): 249-260
- [20] Donovan J L, Bell J R, Sidika K K, et al. Catechin is present as metabolites in human plasma after consumption of red wine [J]. *Journal of Nutrition*, 1999, 129(9): 1662-1668
- [21] Georgiy B. Decamethylsmocene-catalyzed efficient oxidation of saturated and aromatic hydrocarbons and alcohols with hydrogen peroxide in the presence of pyridine [J]. *Journal of Catalysis*, 2011, 277(2): 164-172
- [22] Ishii Y, Yamawaki K, Yoshida T, et al. ChemInform abstract: oxidation of olefins and alcohols by peroxomolybdenum complex derived from tris (cetylpyridinium) 12-molybdophosphate and hydrogen peroxide [J]. *ChemInform*, 1987, 18(41): 188-198
- [23] Lori, Torry, Boock, et al. Lumping strategy for modeling the oxidation of C₁-C₃ alcohols and acetic acid in high-temperature water [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 1993, 163(11): 188-201

- [24] 杨春霞,苟春林,单巧玲.葡萄酒酿造过程中有机酸变化规律研究[J].中国酿造,2017,4:83-86
YANG Chunxia, GOU Chunlin, SHAN Qiaoling. Organic acids variation in wine brewing process [J]. Brewed in China, 2017, 4: 83-86
- [25] Rantsiou K, Campolongo S, Alessandria V, et al. Yeast populations associated with grapes during withering and their fate during alcoholic fermentation of high-sugar must [J]. Australian Journal of Grape & Wine Research, 2013, 19(1): 40-46
- [26] Gutierrez A, Chiva R, Sancho M, et al. Nitrogen requirements of commercial wine yeast strains during fermentation of a synthetic grape must [J]. Food Microbiology, 2012, 31(1): 25-32
- [27] 袁林,赵红玉,刘龙祥,等.苹果酸-乳酸发酵对葡萄酒中活性成分的影响[J].食品工业科技,2020,41(7):358-364
YUAN Lin, ZHAO Yuhong, LIU Longxiang, et al. The effect of malo-lactic acid fermentation on the active ingredients in wine [J]. Science and Technology of Food Industry, 2020, 41(7): 358-364
- [28] 孙翔宇,杜国荣,马婷婷,等.陕西省国产葡萄酒中多酚类物质的特征与抗氧化能力分析[J].现代食品科技,2014,8: 242-250
SUN Xiangyu, DU Guorong, MA Tingting, et al. Polyphenol composition and antioxidant activity of domestic wines from Shaanxi province [J]. Modern Food Science and Technology, 2014, 8: 242-250
- [29] 刘瑞.无醇苹果酒生产技术研究[D].咸阳:西北农林科技大学,2016
LIU Rui. Research on production technology of non-alcohol cide [D]. Xianyang: Northwest A & F University, 2016
- [30] Rosenthal, Robert L. Effectiveness of altering serum cholesterol levels without drugs [J]. Proc, 2000, 13(4): 351-355
- [31] Khan N, Fahad S, Faisal S, et al. Pomegranates economics and medicinal aspects in the world [J]. SSRN Electronic Journal, 2020, 22(3): 23-28
- [32] Wang Daxin, Han Jiju, Yu Yang, et al. Chitosan oligosaccharide decreases very-low-density lipoprotein triglyceride and increases high-density lipoprotein cholesterol in high-fat-diet-fed rats [J]. Experimental Biology and Medicine (Maywood, N J), 2011, 236(9): 1064-1073
- [33] Omonona A O, Jarikre T A, Adetuga A T. Clinico-pathological effects of single oral dose of cypermethrin in guinea pigs [J]. Sokoto Journal of Veterinary Sciences, 2015, 13(7): 76-84
- [34] 樊春荔,吴嘉,卜晓敏,等.肾病综合征患儿的血清游离脂肪酸与白蛋白比值显著升高[J].南方医科大学学报,2016,36(10):1382-1385
FAN Chunli, WU Jia, PIAO Xiaomin, et al. Serum non-esterified fatty acids to albumin ratio increased significantly in children with ne-phrotic syndrome [J]. Journal of Southern Medical University, 2016, 36(10): 1382-1385
- [35] Kinsella J, Kanner J, Frankel E, et al. The possible role of phenolics, flavonoids and other antioxidants [J]. Wine and health, 1992, 181(3): 231-236
- [36] 高川,缪冰旋,马三梅,等.葡萄酒抗氧化的研究进展[J].食品与发酵工业,2013,39(5):149-153
GAO Chuan, MIU Bingxuan, MA Sanmei, et al. The progress of researches on wine antioxidant [J]. Food and Fermentation Industries, 2013, 39(5): 149-153
- [37] 郭泽美,任章成,陈腾,等.干燥方式对葡萄皮多酚及其抗氧化活性的影响[J].食品科学,2013,34(11):117-124
GUO Zemei, REN Zhangcheng, CHEN Teng, et al. Effects of drying methods on grape skin polyphenols and their antioxidant activity [J]. Food Science, 2013, 34(11): 117-124
- [38] Miloradovic Z. Moderate consumption of alcohol-free red wine provide more beneficial effects on systemic haemodynamics, lipid profile and oxidative stress in spontaneously hypertensive rats than red wine [J]. Journal of Functional Foods, 2016, 12(8): 165-173