

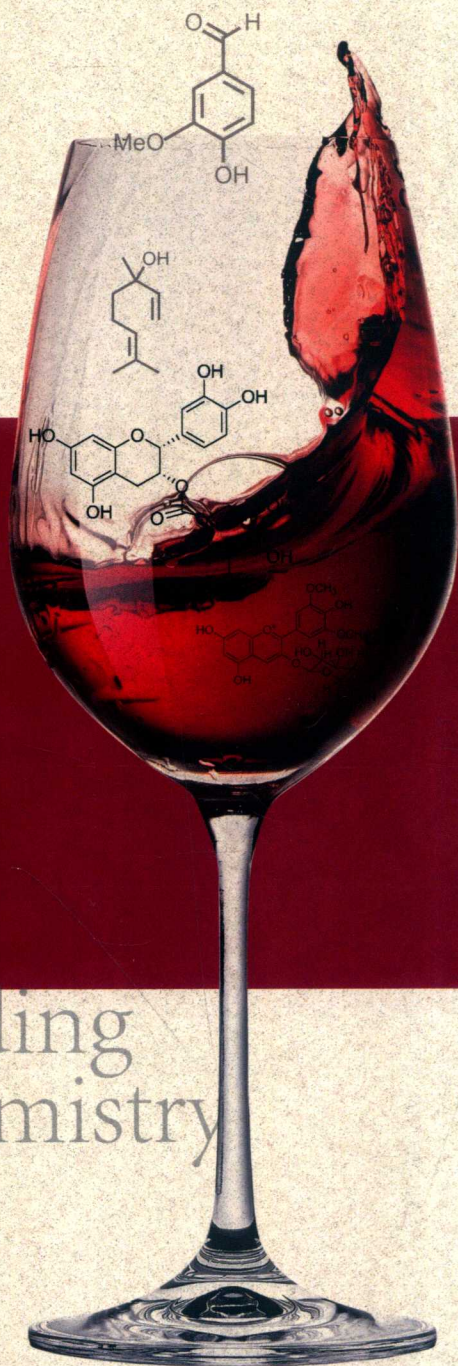
[美] Andrew L. Waterhouse, Gavin L. Sacks

[澳] David W. Jeffery

葡萄酒化学

潘秋红 段长青 王 军 | 译
朱保庆 何 非

Understanding
Wine Chemistry



科学出版社

WILEY

葡萄酒化学

Understanding Wine Chemistry

[美] Andrew L. Waterhouse, Gavin L. Sacks, [澳] David W. Jeffery 著

潘秋红 段长青 王 军 朱保庆 何 非 译

科学出版社

北 京

内 容 简 介

本书概述了葡萄酒的化学组成及其主要化学特性，以及这些组分对葡萄酒稳定和风味、颜色等的贡献；重点介绍了葡萄酒发酵、陈酿、澄清稳定过程中重要的生化和化学反应机理；并列举一些案例说明如何利用化学提升葡萄酒颜色、香气、风味、平衡、稳定性和品质。

本书可作为大学葡萄酒化学的学习资料，同时也是一本易读易懂的参考书，可以指导有一定化学知识的读者认识葡萄酒，并理性地解释或预测葡萄酒中发生的变化，帮助研究人员、酿酒师和葡萄酒爱好者预知酿造工艺对葡萄酒可能产生的影响。

All Right Reserved. Authorised Translation from the English Language edition published by John Wiley & Sons Limited. Responsibility for the accuracy of the translation rests solely with China Science Publishing & Media Ltd.(Science Press) and is not the responsibility of John Wiley & Sons Limited. No part of this book may be reproduced in any form without the written permission of the original copyright holder, John Wiley & Sons Limited.

图书在版编目 (CIP) 数据

葡萄酒化学/(美)安得烈·L.沃特豪斯(Andrew L. Waterhouse), (美)加文·L.萨克斯(Gavin L. Sacks), (澳)戴维·W.杰弗里(David W. Jeffery)著; 潘秋红等译. —北京: 科学出版社, 2019.3

书名原文: Understanding Wine Chemistry

原书 ISBN 9781118627808

ISBN 978-7-03-060686-0

I. ①葡… II. ①安… ②加… ③戴… III. ①葡萄酒-食品化学
IV. ①TS262.6

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2019) 第 039348 号

责任编辑: 贾 超 孙静惠 / 责任校对: 杜子昂

责任印制: 吴兆东 / 封面设计: 东方人华

科学出版社 出版

北京东黄城根北街 16 号

邮政编码: 100717

<http://www.sciencep.com>

北京中石油彩色印刷有限责任公司 印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2019 年 3 月第 一 版 开本: 720 × 1000 1/16

2019 年 3 月第一次印刷 印张: 30

字数: 580 000

定价: 168.00 元

(如有印装质量问题, 我社负责调换)

译者序

葡萄酒化学是一门诠释葡萄与葡萄酒的化学组分及其在葡萄酒发酵、陈酿和瓶储过程中的变化和对葡萄酒质量品质影响的科学；这些组分与酿酒葡萄栽培、葡萄酒酿造、葡萄酒品尝及鉴赏紧密相关、相互渗透。无论学习者、研究者还是生产者、品鉴者，要做到对葡萄酒知其然且知其所以然，有必要读懂葡萄酒的成分及其演变的规律。近年来，随着仪器分析技术和各种组学技术的快速发展，已经有越来越多的决定葡萄酒感官特性的物质组分被解析，它们的产生机理和演变规律也逐步被揭示。译者在为葡萄酒相关专业本科生、研究生讲授葡萄酒化学时，迫切渴望能有一本好的参考书，帮助学习者全面系统地理解葡萄酒感官品质与安全质量形成的内在本质。

2016年，恰逢美国加利福尼亚大学戴维斯分校(University of California, Davis)葡萄栽培与酿酒系的 Andrew L. Waterhouse 博士、康奈尔大学(Cornell University)食品科学系的 Gavin L. Sacks 博士、澳大利亚阿德莱德大学(The University of Adelaide)葡萄酒与食品科学系的 David W. Jeffery 博士共同编著的 *Understanding Wine Chemistry* 由 Wiley 出版社首次出版。译者认为，这是一本非常适合葡萄酒学习及从事葡萄酒研究、生产和技术研发的读者学习参考的葡萄酒化学著作，该书包括葡萄酒成分、葡萄酒酿造化学和案例研究三部分，深入浅出地运用化学原理解释了葡萄酒酿造过程中发生的反应及其对感官特性和质量品质的潜在影响，书中还囊括了近年来葡萄酒化学领域的最新研究成果。

该书版权由科学出版社引进，由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潘秋红、段长青、王军、何非及北京林业大学朱保庆翻译。潘秋红教授对全书译文进行了统稿。感谢国家葡萄产业技术体系(CARS-29)提供了部分经费支持，感谢科学出版社为本书的出版付出的辛勤劳动。

尽管翻译人员均有多年从事葡萄与葡萄酒风味化学的教学和研究经历，在翻译过程中也竭尽所能参阅相关资料，力求准确无误，但由于译者水平有限，译文中难免存在不当之处，诚请读者批评指正。

译者
2019年3月

序

vino veritas 是拉丁语，意思是葡萄酒里有真理，但这个观点不是罗马社会所独有的。事实上，历史上许多文明都有类似的说法，强调葡萄酒在不同宗教、文化和社会事件中发挥了作用，并将继续发挥作用。近七千年来，尽管葡萄酒已经成为人类生活的一部分，但即使依赖现代科学的力量，今天我们对这种饮料及其内在本质的了解仍然不够全面，其原因是复杂的，也许是合乎常理的，正是葡萄酒的这种复杂性吸引了许多人去品尝它并学习它的生产技术。

在最基本的层面，葡萄酒是数百种不同成分不断变化的混合物，这一特性赋予它活生生的、会呼吸的特性。在任何特定的阶段，这些物质的特性和浓度取决于任何一个可以想象的因素，从葡萄、土壤、季节气候甚至整个生产过程，从一个酒瓶是如何被储存到一个斟满酒的酒杯或打开的酒瓶在饮用前所获得的醒酒机会。我们对葡萄酒味道的感知同样是变化的，这取决于酒的温度、我们的情绪、我们最近喝了些什么以及我们的感官首先怎样区分这几百种成分。因此，要解开葡萄酒的复杂性，必须从化学的视角开始了解它，因为这些成分及其变化是事物的核心。

Waterhouse, Sacks 和 Jeffery 的这部著作是认识葡萄酒的一个极好的起点。化学本身极其复杂，但这些顶尖学者们不仅去欣赏，而且从分析化学、有机化学和物理化学的视角去理解葡萄酒的每一个变化，成功地完成了 33 章内容。这一成功源于一种思路：首先，本书详细描述了葡萄酒中发现的所有不同种类的化合物、化合物的反应及其如何影响葡萄酒最终的品鉴。接着，本书介绍生产过程，不仅从化学的细节上恰当地解释了发酵和生产过程的总体情况，而且解释了在生产过程中每一个步骤和某些决定是如何影响葡萄酒的成分，哪些以及有多少成分最终进入产品中。最后，作者重点介绍了葡萄酒化学研究的前沿，表明读者若对此感兴趣，可进行深入研究。

无论是初学者、鉴赏家、生产爱好者，还是一个有抱负的专业人士，这部精心写成的著作作为所有读者提供了一个机会，提升他们对这一美妙饮品的认识和欣

赏能力，增强他们在未来享受中的潜能。当然，随着葡萄酒化学知识的不断丰富，未来几年这些作者肯定会继续补充和完善其大作。故在此，我祝他们成功地从许多不同的化学原理中提炼出各种各样的知识，使之成为一门深入浅出、易懂易教易实施的葡萄酒科学。

Scott A. Snyder

美国伊利诺斯芝加哥大学

2016年1月

前 言

在拥有了传统的化学知识(有机化学、分析化学、物理化学)后,我们现在感到幸福的是写有关葡萄酒化学的著作。葡萄酒化学不仅是一门激发灵感和具有挑战性的学科,也是一种奇妙的对话工具——我们经常遇到同事、访客和熟人评论自己对葡萄酒的热爱程度及其复杂性。无论对葡萄酒是一种嗜好还是一种职业,这种复杂性可能引人入胜,但它也可能成为进一步理解的障碍。

在越来越多的高等院校里,葡萄酒化学作为酿酒学和葡萄栽培学课程的一部分,在传统的本科化学系也作为选修课讲授。此外,在葡萄酒生产和相关领域(如供应商)中,有许多人期望做出基于科学的决策或建议。考虑到这一点,我们认为有必要撰写一本书,向读者展示如何利用化学的基本知识来合理地解释并更好地预测葡萄酒中所观察到的多样性。

本书不只是提供葡萄酒成分的描述,或者集中于感官特征、分析或处理问题,还介绍葡萄酒中通常发生的化学和生化反应的类型——换句话说,通过聚焦化学原理来解释葡萄酒酿造的结果。因此,本书的目标是基于对葡萄酒中可能发生的主要反应的理解,来帮助学生、酿酒师和其他人预测葡萄酒处理和工艺的效果,或者解释实验结果。本书假设读者的葡萄酒和葡萄酒酿造的知识有限,但是我们期待他们有基本的化学知识,包括有机化学知识,尽管本书预计读者可能忘记了这些课程的一次课(抑或两三次课)。有时本书依赖于最近的综述而不是提供广泛的文献引用,所以我们鼓励读者去寻找主要的信息来源,以增强对本书所涵盖的任何话题的理解。

为达到预期目标,本书分成三部分来阐述。

第一部分:葡萄酒成分

首先,回顾葡萄酒中发现的各类化合物及其典型浓度、基本化学反应特点,以及它们对葡萄酒稳定性或感官特性的贡献。该部分还考虑了在葡萄酒环境中可以发生的反应类型,可作为后续部分的参考。第 10 章和第 14 章分别涉及亲电试剂和亲核试剂的关键化学概念和芳香族亲电取代。

第二部分:酿酒化学

在简要概述葡萄成分和葡萄酒生产实践之后,描述发酵期间和发酵后发生的

关键反应。特别要强调的是，葡萄酒酿造过程中做出的决定将有利于或不利于某些化学反应，导致葡萄酒成分存在差异。我们期望这部分可以用来提出关于酿酒过程或果汁成分变化对最终葡萄酒成分影响的假设。第 25 章还论述了不同瓶盖的特性。

第三部分：专题

最后，本书呈现了几个案例研究，将前面的章节内容与当前的或新兴领域的葡萄酒化学关联起来。本书的目的是通过这些典型案例来展示挑战和机遇——对象是那些对葡萄酒这一令人惊叹的天然产品感兴趣的人。

在准备这样一本书时，我们预期会有不足，我们鼓励读者就任何事情向我们发表评论。我们鼓励从简单的排版错误，到缺少的主题或引文，数据或解释的错误，甚至对解释葡萄酒化学新方法等提出所有方面的建议。我们计划出版第二版，欢迎大家提出任何意见或想法。请将您的想法发送到邮箱：winechem@ucdavis.edu。

最后，我们在撰写这本书时参考了国际葡萄酒科学界的许多研究者的科研成果，同时也感谢我们学生的反馈，他们自始至终帮助我们通读全书初稿，以使本书更加完善。我们也要感谢世界各地的葡萄种植者和酿酒师，他们以惊人的风格酿造葡萄酒，这些葡萄酒也可称作化学品；没有他们，这本书就不可能问世。最后，我们永远感谢我们的伴侣和家庭，在出版这本书的整个过程中，他们承担家庭事务，对我们的全身心投入表示理解，并一直支持我们。

导 论

葡萄酒成分多样性

消费者购买葡萄酒时有多少种选择？在美国，所有出售的葡萄酒必须有烟酒税收和贸易局(TTB)的标签批准证书(COLA)，2013 年烟酒税收和贸易局批准了超过 93 000 标签批准证书的申请^①。因为许多葡萄酒都是酿造产品，也就是说，每个收获年都会产生一个新的标签。在美国各地的葡萄酒商店中可买到的葡萄酒的数量可能接近 250 万种^②；与生产商追求均一性的商品(如大豆、牛奶)相比，葡萄酒等特殊产品的变化不仅是容忍的，而且是值得赞赏和尊敬的。消费者期望不同标签的葡萄酒应该闻起来不同，尝起来不同，看起来不同；从化学家的角度，就是消费者期望葡萄酒具有不同的化学成分。葡萄酒化学的研究就是研究这些差异——解释如何能有成千上万的，如果不是数以百万计的话，不同的葡萄酒成分，并有助于酿酒师理解葡萄酒化学成分是如何导致这些差异的。

葡萄酒是什么？

一般干型餐酒是轻度酸性(pH 3~4)的水醇溶液。葡萄酒的两种主要成分是水 and 乙醇，通常用质量分数(w/w)表示，约占 97%。其余化合物——与葡萄酒的大部分风味和颜色有关——通常小于 10 mg/L(图 I.1)，许多关键的香气物质浓度只有纳克水平(ng/L)。值得注意的是，这些化合物中没有一种是葡萄酒独有的。在葡萄酒中存在的化合物同样也存在于咖啡、啤酒、面包、香料、蔬菜、奶酪和其他食品中^③。不同葡萄酒与其他产品之间的区别在于化合物的相对集中度的差异，而不是独特成分的存在。

① 附加说明：标签批准证书是一个预先批准的过程，并不是所有葡萄酒都将成为商业葡萄酒。

② 此外，基于烟酒税收和贸易局的标签批准证书仅获取在美国批准销售的葡萄酒的数据，它们仅代表商业生产的葡萄酒的一小部分——网站 wine-searcher.com 的数据库报告，2016 年 4 月全球销售葡萄酒 40 万种。

③ 一种对葡萄汁和葡萄酒有独特作用的化合物是酒石酸，它在其他大多数水果和蔬菜中是不易被检测到的(尽管它在罗望子中的浓度很高)。酒石酸也属于在葡萄酒或葡萄中首次发现的化合物，后来在别处也有发现；单萜类葡萄酒内酯和雷司令缩醛以及一些花色苷衍生物(如 vitisins 和 pinotins)也属于此。

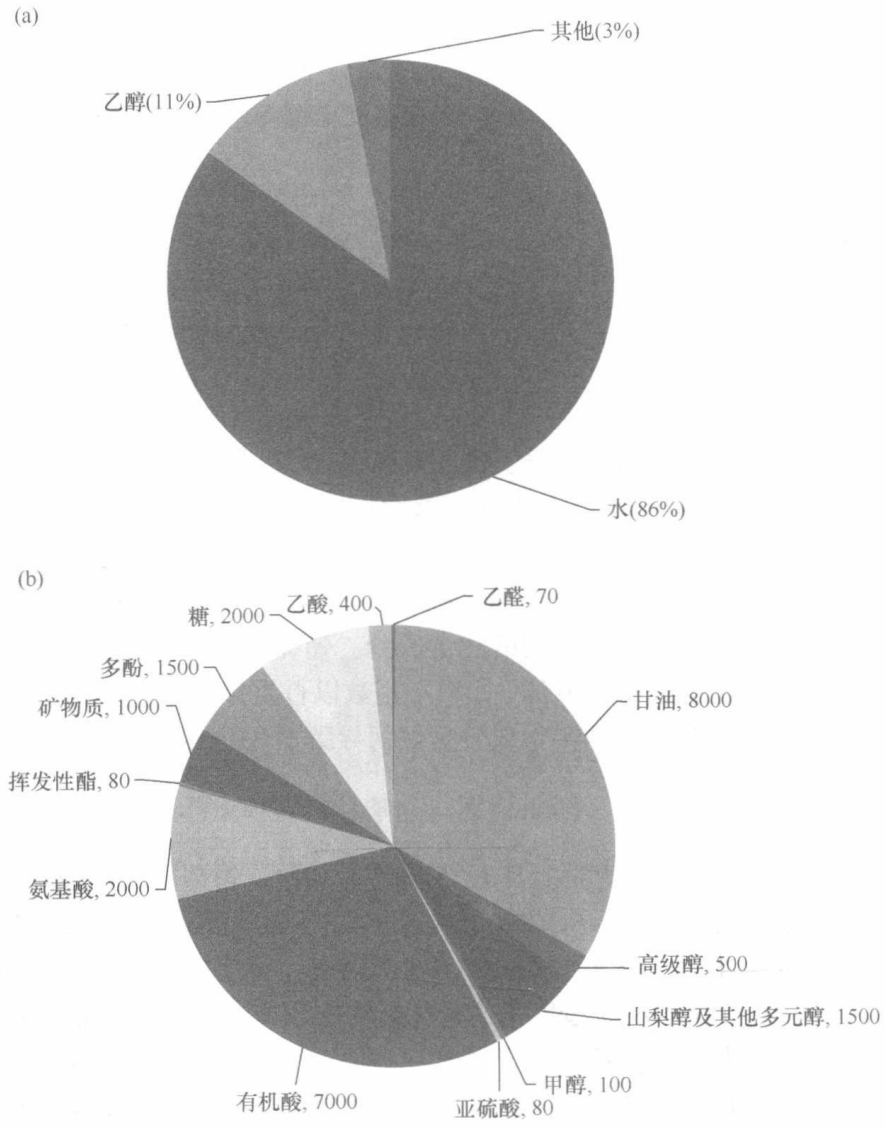


图 1.1 代表性的干红葡萄酒的成分：(a)质量占比；(b)葡萄酒主要成分(不含水和乙醇)即“其他化合物”的主要贡献者(单位 mg/L)，关键微量成分(0.1 ng/L~10 mg/L)未包含其中

葡萄酒是由葡萄汁或葡萄醪(果汁和固体)经酒精发酵酿成的，葡萄糖完全或部分地转化为乙醇和二氧化碳。然而，葡萄酒酿造和储存过程的化学变化不仅仅是糖的消耗和乙醇的生成，一个显而易见的例子就是葡萄酒的挥发性成分，它比葡萄汁要复杂得多(图 1.2)，这些挥发性组分与葡萄酒香气有关，基于它们产生的途径，通常将挥发性成分分为在葡萄中(初级)、发酵期(二级)和陈酿期(三级)(表 1.1)。随着分析技术的进步，葡萄酒中可鉴定出的化合物数量增加，1969 年的一份调查显示，葡萄酒和其他含乙醇饮料含有 400 种挥发物，但 1983 年出版的一部书中提到，葡萄酒和其他含乙醇饮料含有超过 1300 种挥发物^[1]。

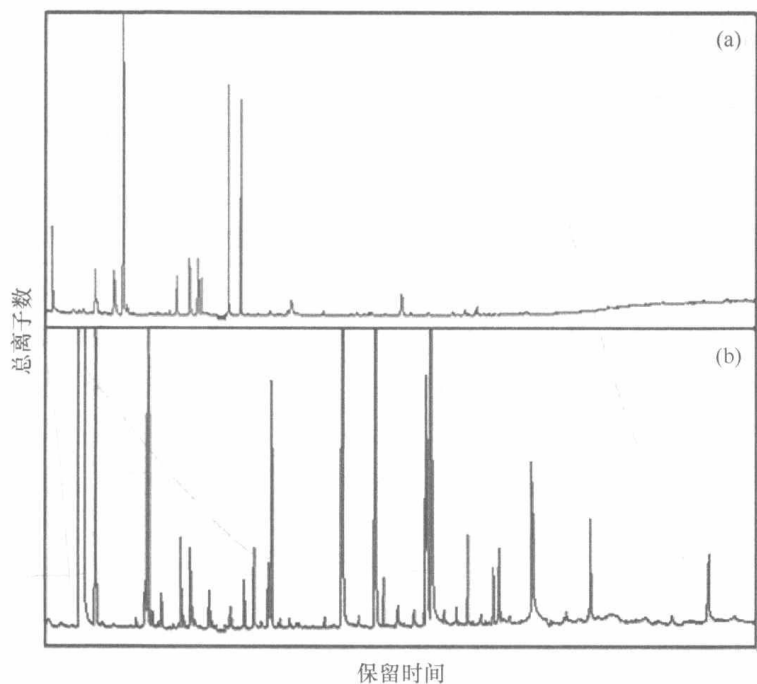


图 1.2 葡萄汁(a)和由该葡萄汁生产的葡萄酒(b)的气相色谱-质谱图的比较。色谱图中的每个峰代表至少一种特定的挥发性化合物

表 1.1 葡萄酒香气物质的一级、二级和三级分类

化合物分类	描述	实例(章节序号)
一级	来源于葡萄果实的香气化合物，其在葡萄酒酿造中不被改变	甲氧基吡嗪(第 5 章)、莎草奥酮(第 8 章)
二级	由酒精或苹果酸乳酸发酵生成的化合物，产生途径： 1) 糖、氨基酸等的正常代谢； 2) 葡萄特异性前体物的转化	1) 乙酯(22.2 节)、杂醇(22.3 节)； 2) 果香硫醇(23.2 节)
三级	在葡萄酒储存过程中生成的化合物，产生途径： 1) 从橡木中提取； 2) 微生物腐败或化学污染； 3) 葡萄酒前体物的非生物转化	1) 橡木内酯(第 25 章)； 2) 三氯苯甲醚(第 18 章)； 3) 三甲基二氢萘(TDN)(23.1 节)

最近，采用傅里叶变换离子回旋共振质谱(FT-ICR-MS)，从一组葡萄酒中能够检测出数万个特定的化学信号，并将化学信号分配到近 9000 个成分^[2]。然而，在最新一份报告中，先进的仪器仍无法区分结构异构体，例如，一个由 30 个单体组成的缩合单宁，可能有数十亿个异构体(第 15 章)。因此，与大多数天然产物一样，葡萄酒中的化学成分的数量实际上不计其数。

考虑到这一点，葡萄酒化学家的目标不是列举每一个化合物，而是鉴定那些直接或间接影响葡萄酒质量，如感官特性(香气、风味、外观)、安全性和稳定性的化合物，在大多数情况下是鉴定化合物种类。换言之，化合物可能是有意义的，因为它们可以用来检测赝品。这些类别和实例总结在表 I.2 中。

表 I.2 葡萄酒化学家感兴趣的主要官能团列表(注意化合物可能适合不止一类)

化合物功能	描述	实例(章节序号)
感官品质	贡献葡萄酒味感、香气或触觉	酸(第 3 章)、单萜烯(第 8 章)、单宁(第 14 章)
	影响葡萄酒颜色或导致可见絮状物	花色苷(第 16 章)、蛋白质(26.2 节)
	有感官活性的前体物	糖苷(23.1 节)、S-结合物(23.2 节)
稳定性	抑制或促进储存过程中的微生物或非生物变化	有机酸(第 3 章)、SO ₂ (第 17 章)
生物活性	对人类健康起正面或负面影响	酚类化合物(第 11 章)、生物胺(第 5 章)、 氨基甲酸乙酯(第 5 章)
基质	通常通过非共价作用影响特异性或其他物质活性	水和乙醇(第 1 章)
真伪鉴别	有助于辨别真实产品与赝品	人造色素(第 28 章)

葡萄酒中的化学反应

葡萄酒成分的复杂性表明，葡萄酒中的化学反应范围是无限的。然而，如上所述，葡萄酒包括 97%的乙醇和水，这不同于有机化学教材里所介绍的大量化学反应，后者要求不含质子溶剂(如没有 Grignard 反应)。同样，葡萄酒的温和酸性条件(通常 pH 为 3.5)意味着碱催化的反应通常不是太重要(如不可能发生醇醛缩合反应)。

与所有化学反应一样，预测反应的关键是确定能相互作用的葡萄酒组分，其中许多反应对有机化学的学生来说是熟悉的，包括以下反应：

- (1) 亲核物质与亲电物质之间的反应，如亚硫酸氢盐和羰基化合物；
- (2) 水解反应，通常是酸催化的，如酯、黄烷间键和糖苷；
- (3) 加成和消除反应，通常也是酸催化的。

这些反应及其他很多内容是这本书的核心，并在下面的章节中详细介绍。与有机化学实验(和大多数其他食品)相比，葡萄酒化学的一个独特挑战是，反应可以在几个月、几年甚至几十年内进行，并且一般在环境温度和还原环境中进行。这些条件会产生意想不到的反应产物。这一点尤其重要，因为某些浓度为 ng/L 的化合物可能足以影响风味。

作为历史记录的化学

本书的许多章节，特别是第一部分包含各种葡萄酒成分的典型浓度表，这来自 2000 年以来同行发表的评议报告^④，然而，葡萄种植和酿酒实践不是静态的^[3]，典型值可能会随潮流或技术的发展而发生显著变化——更不用说随气候变化了^[4]。在某些情况下，对陈酿葡萄酒的分析揭示了典型葡萄酒成分的变化规律，可为生产实践变化提供预测。例如，在 19 世纪，喝葡萄酒的人更喜欢甜型葡萄酒——高级香槟酒的糖分超过 140 g/L，相比之下，现代大多数葡萄酒中糖含量低于 10 g/L^[5]。在这段时间里，通过使用 SO₂ 和无 O₂ 储存来控制腐败细菌(如醋酸菌)仍然是必要的——对 1872 份希腊葡萄酒的调查显示，乙酸浓度在 1.5~3.6 g/L 之间^[6]，都超过了现代法规限量。19 世纪的葡萄酒罐通常含有铅青铜(现已不再使用)，它会在酸性条件下浸出，导致葡萄酒中铅浓度相对较高^[5]。葡萄栽培技术也会引起矿物质含量的差异——在 19 世纪和 20 世纪初，经常向葡萄树喷施砷来抵御昆虫和霉菌的侵害^{[7]⑤}。

总之，本书所提供的数值应该被看作 21 世纪初葡萄酒成分的快照，而不是作为基本常数。现代消费者对优质葡萄酒的期望是一种技术能力提高和不断积累的习惯的反映，对于大多数国际知名的高级葡萄酒，在 2016 年，这意味着用选定的酿酒酵母菌发酵、在橡木桶中陈酿、在软木塞封闭的玻璃瓶中瓶储。据推测，在过去，对不同选择的追求可能会导致另一种对于葡萄酒“完美”和目标化学组成的观点。关于葡萄酒的未来可以做出类似的描述，我们预计这里提供的数字将为 2100 年的葡萄酒化学家们提供一些有价值的参考。

化学感觉与葡萄酒风味

本书讨论的大部分化合物在葡萄酒风味中起着作用，因为科技出版物中用于讨论风味的词汇不同于日常交谈中使用的词汇，所以这篇导论将对关键风味术语做简要回顾。

风味定义为“刺激口腔内的味蕾、嗅觉器官和化学感觉的组合所产生的感知”^[10]，换句话说，品尝者可以在口中感知到所有，如嗅觉、味觉和化学感觉。

嗅觉或嗅闻指用位于鼻腔内的嗅觉受体(OR)来检测气味。人类大约有 700 个

④ 这些调查主要涉及酿酒和葡萄栽培的国家的葡萄酒，这些国家包括一些欧洲国家、美国 and 加拿大、南非、澳大利亚和新西兰。

⑤ 葡萄酒中某些化学特征有助于了解其在古代的用途和传播。例如，陶器容器中酒石酸的存在被认为是容器保持葡萄酒的可靠证据^[8]。同样，使用丁香酸作为证据，证明图坦卡蒙国王喝的是红葡萄酿造的酒，而不是石榴酿造的酒。前者含有二甲基花翠素-3-葡萄糖苷，会降解产生相对稳定的丁香酸，而后者没有^[9]。

嗅觉受体, 其中一半在任何个体中都可发挥作用^[11]。虽然每个受体对化合物都有特定的选择性, 但香气物质(或香气物质混合物)通常刺激多个嗅觉受体组合, 并且它们的组合模式与特定气味相关^[12]。嗅觉需要香气物质挥发到鼻腔, 这一过程可能通过两种途径发生:

(1) 鼻腔嗅觉是对气味物质的检测而不是品尝, 例如, 通过闻葡萄酒的顶部空间, 从鼻嗅觉产生的知觉常被称为香气。

(2) 鼻腔鼻窦嗅觉检测从口腔到鼻腔的气味物质。最常见的是, 在吞咽后发生这种情况, 呼气后通过鼻孔驱动少量气味物质^[13]。

虽然嗅觉对于挥发性化合物是有选择性的, 但似乎大多数食物挥发物对气味并不重要。最近的元分析估计, 在食品中可检测到 10 000 多种挥发物, 但对食品香气有重要影响的不足 3%^[12]。同时该评论指出, 特定的食物或饮料(包括葡萄酒)的香味可以用 4~44 种气味物质来模拟。

味觉是指位于味蕾中的味觉受体对小分子的检测。目前已经建立了 5 类味觉感受——“甜”、“酸”、“苦”、“咸”和“鲜味”^[14], 在葡萄酒中似乎通常只有前三个能够感觉出来^[15]。

化学感觉指负责疼痛、温度和触觉的受体的化学激活, 如辣椒素引起的“热感”^[16]。味觉和化学感觉有几个关键的区别, 最重要的一点就是味觉只有舌头的味觉受体才能感受到, 而化学感觉可以在整个口腔中, 甚至在整个身体中检测到^⑥。对葡萄酒最重要的化学感觉如下:

(1) 辛辣味和刺激性, 这可能是由乙醇和二氧化碳所致。

(2) 涩味, 或在口腔中感知到的润滑损失, 这是由缩合单宁和其他酚类化合物引发的^[17]。

“酒体”的感知也可能是化学感觉的结果, 尽管负责这种感觉的特定化合物仍不清楚^[18]。

经典的食物分析论文(葡萄、葡萄酒及其他)往往集中在识别或测量高浓度的化合物, 而很少强调化合物的感官相关性^{[19]⑦}。自 20 世纪 90 年代以来, 研究者越来越普遍地采用生物测定法识别感官上重要的化合物, 例如, 通过使用人嗅探器测定仪 GC-O 来识别关键气味物质, 候选化合物可以被定量, 并通过重构和缺失实验评估它们的相关性^[20]。

⑥ 例如, 薄荷醇的“冷却”感觉是化学感觉——不仅可以在舌头上感觉到凉爽感, 而且可以在整个口腔、鼻或薄荷脑被揉搓的组织上感觉到。相比之下, 除了舌头, 氯化钠溶液在任何感官都不会被认为是咸的。

⑦ 正如第 32 章所描述的, 分析方法的改进已经引起了人们对采用一般的“非靶标”方法来鉴别潜在的重要化合物的新的兴趣。

风味感知：虽然基于生物测定的方法的最终目的是重构模拟系统中的感官特性，但一个关键特征是使用活性值作为化合物重要性的粗略估计，活性值是指在一个合适混合体系中某个化合物浓度与其感官阈值之比：

$$\text{活性值} = \text{化合物浓度} / \text{感官阈值}$$

通常具有较高活性值的化合物具有较强烈的风味，但不同化合物之间的浓度-响应函数是不同的。在简单溶液中，大多数呈味物质(糖、酸)的强度随其浓度的线性函数而变化，但大多数香气物质强度总体上随其浓度的平方根增加而增加^[16]。

采用活性值评价气味物质与给定食品的相关性，至少可以追溯到 20 世纪 60 年代^[21, 22]，在其他风味化合物中甚至有更早的例子^⑧。作为一般规则，预期活性值<1 的化合物对特定感官属性的影响可以忽略不计^[20]。活性值概念的实用性可以从表 I.3 中长相思葡萄酒的代表性数据中得到证实。严格按照浓度比较，1-己醇似乎是葡萄酒的一个非常重要的贡献者，但转化为气味活性值(OAV)时，具有葡萄柚气味的 3-巯基己醇和甜椒味的 3-异丁基-2-甲氧基吡嗪更有可能是长相思葡萄酒香气的贡献者。事实也确实如此。

表 I.3 长相思白葡萄酒中 5 种代表性化合物的浓度、气味阈值和气味活性值(OAV)等

化合物	典型香气	浓度范围 ^a /(mg/L)	气味阈值 ^b /(mg/L)	气味活性值
水	—	约 850 000	—	0
3-甲基丁醇(异戊醇)	溶剂味，燃烧味	200~250	30	6~8
1-己醇	青草味	1.5~2.5	8	0.2~0.3
3-巯基己醇	西番莲味，葡萄柚味	0.000 5~0.003 8	0.000 060	9~65
3-异丁基-2-甲氧基吡嗪	甜椒味	0.000 008~0.000 023	0.000 002	4~11

a. 来自 2004 年和 2005 年 7 个产区葡萄酒的平均值范围^[23]。

b. 来自参考文献[24-26]。

活性值可用于初步筛选可能相关的特定化合物。但是，简单地知道气味化合物浓度是否高于其感官阈值(活性值>1)，仍不足以确定该化合物是否对食品风味很重要，主要有以下几个原因：

⑧ 在食品科学中第一个广泛使用的活性值可能是用于描述辣椒辣度的热系数(Scoville unit)。最初，辣椒的热系数的测定是通过制备乙醇提取物，确定其在“热”不再可感知时所需的稀释度。典型的墨西哥胡椒的热系数为 4000，意味着提取物必须稀释至 4000 倍时才感知不到热度。目前，通过高效液相色谱测定辣椒素及相关化合物，而不用感官测试，热系数可被间接测定。

(1) 掩蔽。其他风味化合物的存在会降低气味物质的感知强度。例如,在红葡萄酒中添加有青椒气味的甲氧基吡嗪,会降低其果香气味的强度^[27]。

(2) 添加剂或协同效应。相同的化合物组,即一系列烷基酯或酮,即使它们各自的活性值都小于 1,也可以通过添加剂效应达到感官阈值^[28]。协同效应,也就是有可能发生刺激强度的增加超出所预测的简单加和效应,最常见的是味感和触觉^[16]。

(3) 基质效应。基质的差异(pH、温度、乙醇浓度、与大分子的非共价相互作用)可以改变风味物质的活性,尤其是气味物质的挥发性^[29]。

(4) 通感和确认偏倚。不同的化学感受方式(味觉、嗅觉、触觉)不是孤立地被感知;来自这些感官的信息被整合在一起,例如,品评小组认为,增加果味饮料的甜度会增加水果风味的强度^[30]。有一个相关的概念是确认偏倚,即提前得知产品信息会影响品评人员的感受;例如,白葡萄酒被红色无味的食物染色,会被感觉有更丰满的酒体^[31]。

(5) 涌现性。与单独化合物相比,多种风味化合物(特别是气味物质)的组合往往更能引起不同的知觉。例如,并不是特定的葡萄酒组分就会有闻起来像葡萄酒的感觉,但是在适当的浓度下加上气味物质,就可以让嗅闻仪知道它是在闻葡萄酒而不是另一种饮料^[32]。

最后,单一感官阈值的应用掩盖了这样的事实:不同的个体对不同风味化合物(特别是气味物质)的敏感性表现出相当大的差异,有作者估计,在一个群体里,气味阈值的典型置信区间为 96%,而浓度稀释因子为 256^[33],而且个体的阈值和描述词可能会随着反复练习而改变^[34]。虽然这种改变并不影响感官特性的研究,但它确实需要适当的感官实践和严格的数据统计分析(就像其他涉及人类受试者的研究)。虽然对感官技术充分讨论超出了本书的范围,但省略它不应该被解释为感官科学琐碎化。收集和解释感官数据可能是费力的,而且通常是葡萄酒化学领域的一个短板。我们强烈鼓励读者去查阅感官科学中的许多优秀论文,并学习更多的知识(如参考文献[16])。

参 考 文 献

1. Nykänen, L. and Suomalainen, H. (1983) *Aroma of beer, wine, and distilled alcoholic beverages*, D. Reidel, Dordrecht, Holland.
2. Roullier-Gall, C., Witting, M., Gougeon, R.D., Schmitt-Kopplin, P. (2014) High precision mass measurements for wine metabolomics. *Frontiers in Chemistry*, 2, 102.
3. McGovern, P.E. (2003) *Ancient wine: the search for the origins of viniculture*. Princeton University Press, Princeton, NJ.
4. Mira de Orduña, R. (2010) Climate change associated effects on grape and wine quality and production. *Food Research International*, 43 (7), 1844-1855.

5. Jeandet, P., Heinzmann, S.S., Roullier-Gall, C., et al. (2015) Chemical messages in 170-year-old champagne bottles from the Baltic Sea: revealing tastes from the past. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 112 (19), 5893-5898.
6. Thudichum, J.L.W. and Dupré, A. (1872) A treatise on the origin, nature, and varieties of wine; being a complete manual of viticulture and oenology, Macmillan, London.
7. Parascandola, J. (2012) King of poisons: a history of arsenic, Potomac Books, Herndon, VA.
8. Michel, R.H., McGovern, P.E., Badler, V.R. (1993) The first wine & beer. *Analytical Chemistry*, 65 (8), 408-413.
9. Guasch-Jane, M.R., Andres-Lacueva, C., Jauregui, O., Lamuela-Raventos, R.M. (2006) The origin of the ancient Egyptian drink Shedeh revealed using LC/MS/MS. *Journal of Archaeological Science*, 33 (1), 98-101.
10. Anonymous (2009) E253-09a, Standard terminology relating to sensory evaluations of materials and products, ASTM International, West Conshohocken, PA.
11. DeMaria, S. and Ngai, J. (2010) The cell biology of smell. *The Journal of Cell Biology*, 191 (3), 443-452.
12. Dunkel, A., Steinhaus, M., Kotthoff, M., et al. (2014) Nature's chemical signatures in human olfaction: a foodborne perspective for future biotechnology. *Angewandte Chemie International Edition*, 53 (28), 7124-7143.
13. Buettner, A., Beer, A., Hannig, C., Settles, M. (2001) Observation of the swallowing process by application of videofluoroscopy and real-time magnetic resonance imaging-consequences for retronasal aroma stimulation. *Chemical Senses*, 26 (9), 1211-1219.
14. Chandrashekar, J., Hoon, M.A., Ryba, N.J.P., Zuker, C.S. (2006) The receptors and cells for mammalian taste. *Nature*, 444 (7117), 288-294.
15. Hufnagel, J.C. and Hofmann, T. (2008) Orosensory-directed identification of astringent mouthfeel and bitter-tasting compounds in red wine. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 56 (4), 1376-1386.
16. Lawless, H.T. and Heymann, H. (2010) Sensory evaluation of food principles and practices. Springer, New York.
17. Schöbel, N., Radtke, D., Kyereme, J., et al. (2014) Astringency is a trigeminal sensation that involves the activation of G protein-coupled signaling by phenolic compounds. *Chemical Senses*, 39 (6), 471-487.
18. Runnebaum, R.C., Boulton, R.B., Powell, R.L., Heymann, H. (2011) Key constituents affecting wine body-an exploratory study. *Journal of Sensory Studies*, 26 (1), 62-70.
19. Schreier, P., Drawert, F., Junker, A. (1976) Identification of volatile constituents from grapes. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 24 (2), 331-336.
20. Grosch, W. (2001) Evaluation of the key odorants of foods by dilution experiments, aroma models and omission. *Chemical Senses*, 26 (5), 533-545.
21. Guadagni, D.G., Buttery, R.G., Harris, J. (1966) Odour intensities of hop oil components. *Journal of the Science of Food Agriculture*, 17 (3), 142-144.
22. Rothe, M. and Thomas, B. (1963) Aromastoffe des brotes. *Zeitschrift für Lebensmittel-*