

文章编号:1673-1689(2006)01-0099-06

葡萄酒香气成分的气相色谱分析研究进展

李华, 陶永胜, 康文怀, 尹春丽

(西北农林科技大学葡萄酒学院, 陕西 杨凌 712100)

摘要:葡萄酒中的香气成分复杂多样, 大约有 800 多种香气物质。这些香气成分在结构上分属不同的化学门类: 醇、酯、有机酸、挥发性酚、萜烯醇、内酯、芳香酮等, 含量从每升几纳克(芳香酮)到几百毫克(一些醇类), 具有不同的化学特性。因此, 要定性定量分析葡萄酒中的香气成分非常困难。作者综述了葡萄酒香气成分气相色谱分析方法的最新研究进展, 并展望了今后葡萄酒香气成分的研究方向。

关键词:葡萄酒; 香气成分; 气相色谱分析

中图分类号: TS 262.6

文献标识码: A

Wine Aroma Analytical Investigation Progress on GC

LI Hua, TAO Yong-sheng, KANG Wen-huai, YIN Chun-li

(College of Enology, Northwest A & F University, Yangling 712100, China)

Abstract: There are more than 800 flavor components in wine. These odorants belong to different chemical classes; alcohols, esters, volatile phenols, terpenols, lactones, aromatic ketones; their concentrations range from less than 1 $\mu\text{g/L}$ (aroma ketones) to more than 100mg/L (some alcohols); and they have quite different chemical and physicochemical properties. Thus, identification and quantification of wine flavor components are difficult. The aim of the review is to present current wine aroma analytical investigation progress on GC, including extraction, isolation, chromatographic identification and quantification steps. Research emphases of the future wine aroma research are also provided.

Key words: wine; aroma; GC

葡萄酒中的挥发性成分目前已知的约有 800 多种, 质量浓度从 1 $\mu\text{g/L}$ (紫罗兰酮) ~ 100 mg/L (异戊醇) 之间。这些复杂的成分在葡萄 → 葡萄汁 → 葡萄酒 → 陈酿的整个过程中不断产生和变化^[1,2]。葡萄酒香气成分分析的常用方法是气相色谱分析法。20 世纪 90 年代, 很多葡萄酒香气成分研究着眼于鉴定某些葡萄酒中特征性香气的化合

物, 检测出一种或一组化合物, 它们产生很特别的或典型的香气^[3~9]。如酵母菌合成的挥发性酚类; 萜烯类化合物产生的 Muscat (玫瑰香气); 去甲基异戊二烯化合物产生的陈年雷司令葡萄酒中的火油气味; 一些氨基酚酮产生的美洲种葡萄的狐臭味, 一些内酯产生的雪莉酒的特征香气, 而缩味浓品种酒燥辣味是甲氧基吡嗪引起的。目前, 葡萄酒香气

收稿日期: 2005-09-21; 修回日期: 2005-10-20.

基金项目: 国家自然科学基金项目 (3057281).

作者简介: 李华 (1959-), 男, 重庆梁平人, 教授, 博士研究生导师.

的研究重点是定性定量对葡萄酒整体香气有贡献的化合物。除了分析一般的发酵香气外,还鉴定出陈年葡萄酒中的一些微量的陈酿香气成分,如一些呋喃酮衍生物、挥发性硫化物、芳香硫醇等^[10~14]。葡萄酒中的香气成分在结构上分属上百个门类,在含量上从每升纳克到几百毫克,因此对它们准确的定性和定量非常困难,尤其对于微量香气成分的分析,需要开发新的分析方法。

1 分析样品的准备

GC分析样品大多是含有香气成分的有机溶液(除了固相微萃取纤维和顶空进样针可以吸取含有香气成分的气体外),因此首先要用有机溶剂浸提葡萄酒中的香气成分或洗脱固体吸附剂上的香气成分得到其有机溶液。为了排除其它成分对目标香气成分的干扰,可以用加盐分层法、分馏或有机溶剂洗脱杂质的方法优化提取步骤。

1.1 香气物质的提取步骤

葡萄酒香气的化学分析一般有以下步骤^[15,16]。

1.1.1 葡萄酒香气物质的浸提 浸提葡萄酒香气成分,准备GC分析样品的方法有液-液萃取、静态顶空技术、动态顶空技术、分馏、固相萃取和固相微萃取技术^[15,17,18]。常用的有机溶剂有二氯甲烷、乙醇水溶液、氟里昂、乙醚-戊烷等。

——液-液萃取方法费用低,容易掌握,不需要特别的辅助仪器,并且重现性好,但仅适合葡萄酒中主要香气化合物的提取;

——静态顶空技术重现性好,对高挥发性化合物分析很有用,但对低挥发性化合物的分析灵敏度较低;

——动态顶空技术容易使某些香气成分分解变化,引入外来物质;

——粗提液分馏方法可以将香气成分按分析特点预分类收集,然后分别进行GC分析,但时间长,易引入外来物质;

——固相萃取技术(SPE)和固相微萃取(SPME)技术比上述方法先进,尤其是固相微萃取技术直接提取香气,不需要GC分析样品的预处理,一步操作就可以进行香气GC分析,缺点是香气成分提取的选择性不强,分析的化合物范围窄^[19]。固相萃取技术(SPE)和固相微萃取(SPME)在微量香气化合物的分析中常用^[15,20,21]。

1.1.2 香气成分浸提物的分馏 这一步骤可以根据需要进行。为了排除其它物质对目标香气成分的干扰,可以用分馏法收集分离特性相近的香气成

分。Ferreira, V. 对歌海娜红葡萄酒中香气成分香气特性评价研究就用正相HPLC柱分离得到29个馏分,浓缩后,分别进行GC-MS分析^[22]。Ferreira, V. 等还研究了反相HPLC半分馏技术对葡萄酒中微量香气成分的提取分离效果^[12,23]。Lopez, R. 也用HPLC分馏方法研究了梅尔诺、赤霞珠和歌海娜新酒中的重要气味物质^[13,24]。

1.1.3 香气物质的富集 为了进一步优化提取分离步骤,将粗提液或含目标香气成分的馏分加盐分层,再用有机溶剂萃取,萃取液浓缩至GC分析要求。 NaHCO_3 、 NaH_2PO_4 和 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 是常用的在有机相中富集香气成分的盐。对于含香气成分有机溶液的浓缩,浓缩较大时使用微型浓缩仪,浓缩较小时使用氮气流浓缩^[11,12,22,24,25]。

1.1.4 香气物质的GC分析 将含有香气成分的有机溶液样品注射入进样口,或直接将固相微萃取纤维插入进样腔内,选择合适的GC-FID或GC-MS分析参数,进行香气成分的定性和定量分析。

1.2 香气物质的化学分析特点

葡萄酒中的香气成分因为化学结构不同,具有不同的极性、溶解度、挥发性和酸碱性等。一些重要的香气成分在葡萄酒中的含量非常低,要对它们进行定量,就要提取物浓缩。由于很多香气成分不稳定,接触空气容易氧化,遇热或在强pH值下,就会分解形成外来物质^[15]。因此要根据香气成分的不同化学分析特点选择相应的分析方法^[15,17,26]。葡萄酒中香气成分根据其化学分析特点大体可以分为以下3类:

1.2.1 易于提取、分离的化合物 质量浓度一般大于 0.1 mg/L ,仅用一步液-液提取步骤,就可以进行GC-FID定量分析。乙醛、高级醇及其乙酸酯、脂肪酸及其乙醇酯是这组化合物的典型代表^[10,22,27~29]。

1.2.2 提取分离难度不太大的化合物 质量浓度在 $0.1\text{ }\mu\text{g/L}\sim 0.1\text{ mg/L}$ 之间。需要较强的分离、浓缩步骤,才能进行GC-MS分析。这组气味物质含有挥发性酚类、一些内酯、香草醛衍生物、微量的酯类、去甲类异戊二烯化合物(如 β -大马酮, α -紫罗兰酮)。该组化合物较为理想的分析方法是先加盐分层,然后对有机相进行微萃取,遗憾的是此法较为费时,对一些重要的极性化合物,如香草醛提取效果不好^[10,20,21,30,31]。

1.2.3 很难提取分离的化合物 这组香味物质质量浓度极低,一般小于 $0.1\text{ }\mu\text{g/L}$,色谱分离效果不好,化学稳定性差。典型化合物有挥发性硫化物

物、醛类、烷基甲氧基吡嗪、呋喃醇、sotolon(4,5-二甲基-3-羟基-2(5H)-呋喃酮)和一些芳香硫醇^[11,32]。这组物质的分析需要开发特别的分离方法、检测方法或者使用化学衍生法^[9,12,33~36]。

2 香气物质的定性分析

葡萄酒香气成分气相色谱定性方法可分为两种,保留值对比定性和与其它仪器联用定性。

2.1 保留值对比定性

保留值对比定性是色谱法最常用的方法,它将试样中组分的保留值与标准品在相同操作条件下测得的保留值相比较,如果数值在允许的误差范围之内,就可推定此组分可能是该物质。

利用保留时间定性是香气分析最常用的方法,操作比较方便,但必须要有标准品,另外易受实验条件的影响^[4,5,37,38]。对于复杂的多组分分析常用多柱分析法,即用两种或多种不同极性固定相的色谱柱进行定性实验,以保证定性的可靠性^[39~41]。葡萄酒中高级醇、高级醇乙酸酯、脂肪酸、脂肪酸乙酯等香气成分很容易找到标准品。而对于一些含硫化物、胺类物质、呋喃酮、橡木桶陈酿香气成分等,标准品很难获得,可以通过文献中查得的目标香气成分的保留值进行比较定性,但实验条件必须与文献完全一致^[41~43]。

利用保留指数定性的优点是它只与固定相种类有关,不受其它实验条件的影响,很多化合物的保留指数可从文献查到。保留指数系统的最大缺点是作为标准物的正构烷烃为非极性物质,它们在极性固定相上测定沸点较低的极性化合物的保留数值时,要用沸点很高正构烷烃作为标准物^[15,37,38]。

2.2 与其它仪器联用定性

与其它仪器联用定性是最可靠的定性方法。早期应用填充柱分离组分,冷阱收集测定红外光谱、质谱和核磁共振谱等,即所谓“离线”(off-line)联用的方法对组分定性。这种方式分离度不好,灵敏度不高,操作麻烦。目前常用“在线”(on-line)联用方式,用毛细管色谱柱与傅立叶红外外仪联用(GC-FTIR)或质谱联用(GC-MS)。这些联用仪器及其使用技术已完全成熟,成为现代仪器分析的重要工具。其中,毛细管气相色谱与质谱联用已成为葡萄酒香气分析的重要手段,用香气成分的 GC-MS 数据查找随机携带的 Wiley 和 NIST 谱库,进行定性鉴定^[17,25,26,44~50]。为保证定性的准确性,葡萄酒香气分析的很多研究常用联机定性、与标准品数据比

较定性和与文献数据比较定性相结合的方法^[40,41,43,51,52]。

3 香气物质的定量分析

被测香气成分的色谱峰面积或峰高是色谱法定量的依据,现今的色谱数据处理系统在记录色谱图的同时,可存储、打印出各种参数和数据处理的结果,如色谱峰面积测定值、定量结果等。因为相同量的不同香气成分在同一检测器中的响应并不不同,样品中各组分峰面积或峰高的相对百分数并不等于样品中各组分的质量分数,因此实际香气成分数据分析必须引入定量校正因子,经校正后的峰面积或峰高才可定量地代表物质的量。测定结果的可靠性与参数设定和定量方法的选择有关。

气相色谱定量计算方法主要有 3 种,即归一化法(normalization method)、外标法(external standard method)和内标法(internal standard method)。

3.1 归一化法

归一化法的优点是方法简便,不用标准品即可定量。缺点是要求样品中的所有组分,在一个分析周期内都流出色谱柱,而且检测器都产生信号,给出各自的峰面积,并且必须知道各组分的校正因子,否则此法就不能使用。因而在实际应用中,归一化法受到很大限制。在葡萄酒香气的定量分析中,一般不使用归一化法,只在含有较少香气成分的分馏馏分的分析中可以用^[15,17,37,38]。

3.2 外标法

外标法用待测组分的纯品作标准品(亦称为对照品),比较在相同条件下标准品与样品中待测组分的色谱峰面积或峰高进行定量的方法称为外标法。外标法常用“标准曲线法”。用目标香气成分的标准品配制不同浓度的系列标准模拟酒溶液,同时配制一个模拟酒样品溶液。在完全相同条件下,以相同体积准确进样得到各自的色谱图^[16,40,43,53]。以标准溶液的浓度对其色谱峰面积(或峰高)绘制标准曲线,或按最小二乘法进行线性回归得回归方程,根据样品溶液的待测组分的信号,从标准曲线查得或从回归方程计算其浓度,从而求出该组分在试样中的含量。

外标法要求进样精密度好,仪器稳定。由于气相色谱的进样精密度受到多种因素的影响,因此,外标法在气相色谱中的使用,特别是在毛细管气相色谱中,受到很大的限制^[55,56]。

3.3 内标法

内标法是在样品中再加入一种纯物质作内标

物,根据内标物与待测组分的定量校正因子,内标物与样品的质量,求出样品中待测组分含量的一种方法。

对内标物的要求:1) 纯度较高;2) 不是试样中的组分;3) 在色谱中与各组分完全分离($R_s \geq 1.5$),但其保留时间与被测组分的保留时间不要相差太大;4) 从样品前处理考虑,内标物与被测组分的理化性质最好相似,以保证有相近的提取率^[37,38]。

内标法的优点:1) 在一定进样量范围(线性范围内),定量结果与进样量的精密度无关。2) 与外标法一样,定量准确度与其它组分是否出峰无关。3) 很适用于微量组分的分析,如微量葡萄酒香气活性成分(即含量高于其阈值的成分)的分析。由于微量组分与主要成分含量相差悬殊,无法用归一化法准确测定其含量,采用内标法很方便,增大进样量突出微量组分峰,测定该组分峰与内标峰面积之比,即可求出微量组分的含量^[14,28,40,43,56]。

内标法的缺点主要是不易找到合适的内标物。在气相色谱中,当无法得到较好内标物时,常用正构烷烃作内标物。在葡萄酒香气分析中,通常在一个分析周期内不是所有组分都能流出色谱峰(如难挥发的组分);或检测器不能对每一个组分都产生信号;或只需测定混合物中某几个组分含量,这时均可采用内标法。所以,内标法是葡萄酒香气气相色谱分析中最常用的定量方法。葡萄酒香气分析中主要香气成分定量常用的内标物有4-甲基-2-戊醇,2-辛醇, n -十二烷醇;微量香气成分定量常用1-庚醇,3-甲基-3-羟基-2-丁酮等作为内标;超微量香气成分的定量时常用有代表性的GC-MS离子碎片定量^[21,43,52,54]。

参考文献:

- [1] 李华. 现代葡萄酒工艺学[M]. 西安:陕西人民出版社,2000.
- [2] 李华. 葡萄酒品尝学[M]. 北京:中国青年出版社,1992.
- [3] Chatonnet P, Dubourdiou D, Boidron J, et al. Synthesis of volatile phenols by *Saccharomyces cerevisiae* in wines[J]. *J Sci Food Agric*,1993,62,191-202.
- [4] Chatonnet P, Dubourdiou D, Boidron J, et al. The origin of ethylphenols in wines[J]. *J Sci Food Agric*,1992,60: 165-178.
- [5] Chatonnet P, Dubourdiou D, Boidron J. The influence of *Brettanomyces dekkera* sp. Yeast and lactic acid bacteria on the ethylphenol content of red wines[J]. *Am J Enol Vitic*, 1995,46: 463-468.
- [6] Antonelli A, Castellari L, Zambonelli C, et al. Yeast influence on volatile composition of wines[J]. *J Agric Food Chem*, 1999, 47: 1139-1144
- [7] Revel G, Martin N, Pripis-Nicolau L, et al. Contribution to the knowledge of MLF influence on wine aroma[J]. *J Agric Food Chem*,1999, 47: 4003-4008.
- [8] Martin B, Etevant P X, Quere J, et al. More clues about sensory impact of sotolon in some flor sherry wines[J]. *J Agric Food Chem*, 1992,40: 475-478.

当不知定量校正因子时,可采用“内标对比法”,它是内标法的一种应用。在葡萄酒香气成分分析中,校正因子多是未知的,常用内标对比法进行定量^[17,24,31,57]。先用待测组分*i*的纯品配制已知浓度的对照品溶液,加入一定量的内标物*i_s*(相当于测定相对校正因子);在同体积样品溶液中也加入相同量的内标物,分别进样,由下式计算样品溶液中待测组分的含量。

$$(\omega_i)_{\text{样品}} = \frac{(A_i/A_{i_s})_{\text{样品}}}{(A_i/A_{i_s})_{\text{对照}}} \times (\omega_i)_{\text{对照}}$$

同外标法一样,上述“内标对比法”也是标准曲线法的特例。若配制系列标准模拟酒溶液,加入相同量的内标物,则可用标准溶液的浓度对组分峰面积与内标峰面积之比进行线性回归或绘制标准曲线;用标准曲线法进行含量测定。

4 小结

葡萄酒中的香气成分复杂多样,从新酒到陈年酒,香气成分又在不断变化。目前定性分析的挥发性成分的数量有800多种,但用挥发性成分模拟酒的嗅觉测量和感官分析证明并非所有的挥发性成分都参与葡萄酒的香气构成。葡萄酒香气的个性和风格仅由其特有的一些成分或某些高气味活性的成分决定,因此它们的香气成分中必然包含区分它们的指纹性信息。有理由认为今后葡萄酒香气分析的重点是:1)开发新的方法发现葡萄酒中目前未能测定的一些挥发性成分。2)进行定量分析对葡萄酒香气贡献重要的一些挥发性成分。3)找出不同风格葡萄酒中能代表它们指纹信息的香气成分。

- [9] Tominaga T, Blanchard L, Darriet P, et al. A powerful aromatic volatile thiol, 2-furanmethanethiol, exhibiting roast coffee aroma in wines made from several *Vitis vinifera* grape varieties[J]. **J Agric Food Chem**, 2000,48: 1799—1802.
- [10] Ferreira V, Peoa C, Escudero A, et al. Investigation on the role played by fermentation esters in the aroma of young Spanish wines by multivariate analysis[J]. **J Sci Food Agric**,1995,67: 381—392.
- [11] Ferreira V, Lopez R, Escudero A, et al. Quantitative-determination of trace and ultratrace flavor active compounds in red wines through gas-chromatographic ion-trap mass-spectrometric analysis of microextracts[J]. **Journal of Chromatography A**, 1998,806: 349—354.
- [12] Ferreira V, Pena C, Lopez R, et al. Concentration of small volumes of nonpolar solutions containing trace volatile compounds[J]. **Journal of Chromatography A**,1998,824: 195—203.
- [13] Lopez R, Ferreira V, Hernandez-Orte P, et al. Identification of impact odorants of young red wines made with Merlot, cabernet Sauvignon, and Grenache grape varieties: a comparative study[J]. **J Sci Food Agric**, 1999,79: 1461—1467.
- [14] Arrhenius S P, McCloskey L P, sylvan M. Chemical markers for aroma of *Vitis-vinifera* Var Chardonnay regional wines [J]. **J Agric Food Chem**. 1996,44: 1085—1090.
- [15] Ortega-Heras M, Gonzalez-SanJose M L, Beltran S. Aroma composition of wines studied by different extraction methods [J]. **Analytica Chimica Acta**, 2002,458: 85—93.
- [16] Guth H. Quantitation and sensory studies of character impact odorants of different white wine varieties[J]. **J Agric Food Chem**, 1997,45: 3027—3032.
- [17] Sabon I, Revel G, Kotseridis Y, et al. Determination of volatile compounds in Grenache wines in relation with different Terroirs in the Rhone valley[J]. **J Agric Food Chem**, 2002,50: 6341—6345.
- [18] Mallouchos A, Komaitis M, Koutinas A, et al. Evolution of volatile byproducts during wine fermentations using Immobilized cells on grape skins[J]. **J Agric Food Chem**, 2003,51: 2402—2408.
- [19] Lopez R, Aznar M, Cacho J, et al. Quantitative determination of minor and trace volatile compounds in wine by Solid-phase Extraction and GC-MS[J]. **J Chromatogr A**, 2002,966: 166—177.
- [20] Vianna E, Ebeler S. Monitoring ester formation in grape juice fermentation using solid phase microextraction coupled with GC-MS[J]. **J Agric Food Chem**, 2001,49: 589—595.
- [21] Silva Ferreira A C, Pinho P G. Analytical methods for determination of some aroma compounds on white wines by solid phase microextraction and gas chromatography[J]. **J Food sci**, 2003, 68(9):2817—2820.
- [22] Ferreira V, Lopez R, Escudero A, et al. The Aroma of Grenache Red Wine-Hierarchy and Nature of Its Main Odorants [J]. **J Sci Food Agric**, 1998,77: 259—267.
- [23] Ferreira V, Hernandez-Orte P, Escudero A, et al. Semipreparative reversed-phase liquid chromatographic fractionation of aroma extracts from wine and other alcoholic beverages[J]. **Journal of Chromatography A**, 1999,864: 77—88.
- [24] Lopez R, Cacho J F. Quantitative determination of the odorants young red wines from different grape varieties[J]. **J Sci Food Agric**, 2000,80: 1659—1667.
- [25] Kotseridis Y, Baumes R. Identification of impact odorants in Bordeaux red grape juice, in the commercial yeast used for its fermentation, and in the produced wines[J]. **J Agric Food Chem**, 2000, 48: 400—406
- [26] Grosch W. Evaluation of the key odorants of foods by dilution experiments, aroma models and omission[J]. **Chem Sens**, 2001,26: 533—545.
- [27] Chatonnet P, Viala C, Dubourdiou D. Influence of polyphenolic components of red wines on the microbial synthesis of volatile phenols[J]. **Am J Enol Vitic**, 1997,48: 443—447.
- [28] Bueno J E, Peinado R, Moreno J, et al. Selection of volatile aroma compounds by statistical and Enological criteria for analytical differentiation of musts and wines of two grape varieties[J]. **Journal of Food Science**, 2003,68(1):158—163.
- [29] Ferreira V, Ortin N, Escudero A, et al. Chemical characterization of the aroma of Grenache rose wines. Aroma Extract Dilution Analysis, quantitative determination and sensory reconstitution studies[J]. **J Agric Food Chem**, 2002, 50: 4048—4054.
- [30] Ortega L, Lopez R, Cacho J F, et al. Use of Solid-Liquid Distribution Coefficients to Determine Retention Properties of Porapak-Q Resins-Determination of Optimal Conditions to Isolate[J]. **Journal of Chromatography A**, 2001,931: 31—39.
- [31] Ortega C, Lopez R, Cacho J, et al. Fast analysis of important wine volatile compounds. Development and validation of a new method based on gas chromatographic-flame ionization detection analysis of dichloromethane microextracts[J]. **J Chromatogr A**, 2001,923: 205—214.

- [32] Ferreira V, Petka J, Aznar M. Extract Dilution Analysis. Precision and Optimal Experimental Design[J]. **J Agric Food Chem**, 2002,50: 1508—1514.
- [33] Ferreira V, Aznar M, Lepez R, et al. Quantitative gas chromatography—Olfactometry carried out at different dilutions of an extract. Key differences in the odor profiles of four high-quality Spanish aged red wines[J]. **J Agric Food Chem**, 2001, 49: 4818—4824.
- [34] Ferreira V, Jarauta I, Lopez R, et al. Quantitative determination of sotolon (4,5-dimethyl-3-hydroxy-2(5H)-furanone), maltol (3-hydroxy-2-methyl-4H-pyran-2-one) and free furaneol (2,5-dimethyl-4-hydroxy-3(2H)-furanone) in wine by Solid-Phase Extraction and subsequent Gas Chromatography Ion-Trap Mass Spectrometry[J]. **Journal of Chromatography A**, 2003,1010: 95—103.
- [35] Cullere L, Lopez R, Cacho J F. Determination of important odor-active aldehydes of wine through gas chromatography-mass spectrometry of their O-(2,3,4,5,6-pentafluorobenzyl)oximes formed directly in the solid phase extraction cartridge used for selective isolation[J]. **Journal of Chromatography A**, 2004,1028: 339—345.
- [36] Tominaga T, Murat M L, Dubourdieu D. Development of a method for analyzing the volatile thiols involved in the characteristic aroma of wines made from *Vitis vinifera* L. Cv Sauvignon Blanc[J]. **J Agric Food Chem**, 1998,46: 1044—1048.
- [37] 孙毓庆. 分析化学[M]. 北京:科学出版社,2003. 453—481.
- [38] 何华,倪坤仪. 现代色谱分析[M]. 北京:化学工业出版社,2004. 167—195.
- [39] Lopez R, Aznar M, Cacho J F, et al. Determination of minor and trace volatile compounds in wine by solid-phase extraction and gas chromatography with mass spectrometric detection[J]. **Journal of Chromatography A**,2002,966: 167—177.
- [40] Lopez R, Ortin N, Perez J P, et al. Impact Odorants of Different Young White Wines from the Canary Islands[J]. **J Agric Food Chem**, 2003,51: 3419—3425.
- [41] Aznar M, Lopez R, Cacho J F, et al. Prediction of aged red wine aroma properties from aroma chemical composition. Partial least square regression models[J]. **J Agric Food Chem**, 2003,51: 2700—2707.
- [42] Aznar M, Lepez R, Cacho J, et al. Identification and quantification of impact odorants of aged red wines from Rioja. GC-olfactometry, quantitative GC-MS and odor evaluation of HPLC fractions[J]. **J Agric Food Chem**, 2001,48: 2924—2929.
- [43] Cullere L, Escudero A, Cacho J F, et al. GC-O and chemical quantitative study of the six premium quality spanish aged red wines[J]. **J Agric Food Chem**, 2004,52: 1653—1660.
- [44] 李华,王华,涂正顺. 中华猕猴桃果实香气成分的 GC-MS 分析[J]. 分析测试学报,2002,21(2):58—60.
- [45] 李华,胡博然,杨新元. 蛇龙珠干红葡萄酒香气成分的 GC-MS 分析[J]. 分析测试学报,2004,23(1):85—87.
- [46] 李华,胡博然,张予林. 贺兰山东麓地区霞多丽干白葡萄酒香气成分的 GC-MS 分析[J]. 中国食品学报,2004,4(3):72—75.
- [47] 王华,王贞强,刘拉平,等. 瑞引酿酒葡萄 Granoir 干红葡萄酒香气成分分析[J]. 园艺学报,2004,31(5):588.
- [48] 李华,涂正顺,王华,等. 猕猴桃果酒香气成分的气相色谱/质谱分析[J]. 分析化学,2002,30(6):695—698.
- [49] Cutzach I, Chatonnet P, Dubourdieu D. Study of the formation mechanisms of some volatile compounds during the aging of sweet fortified wines[J]. **J Agric Food Chem**, 1999, 47: 2837—2846.
- [50] Aleixandre J L, Lizama V, Alvarez I, et al. Varietal differentiation of red wines in the Valencian region[J]. **J Agric Food Chem**, 2002,50: 751—755.
- [51] Lopez R, Ezpeleta E, Sanchez I, et al. Analysis of the aroma intensities of volatile compounds released from mild hydrolysates of odourless precursors extracted from Tempranillo and Grenache grapes using GC-O[J]. **Food Chemistry**, 2004,88: 95—103.
- [52] Boido E, Lloret A, Medina K, et al. Aroma composition of *Vitis vinifera* Cv. Tannat; the typical red wine from Uruguay[J]. **J Agric Food Chem**, 2003,51: 5408—5413.
- [53] Diaz C, Conde E, Mendz J, et al. Volatile compounds of bottled wines with Denomination of origin from the Canary islands[J]. **Food Chemistry**, 2003,81: 447—452.
- [54] Lee S, Noble A C. Characterization of odor active compounds in Californian Chardonnay wines using GC-O and GC-MS [J]. **J Agric Food Chem**, 2003,51: 8036—8044.
- [55] Selli S, Cabaroglu T, Canbas A, et al. Volatiles composition of red wine from cv. Karast grown in central Anatolia[J]. **Food Chemistry**, 2004,85: 207—213.
- [56] Hernandez-Orte P, Cacho J F, Ferreira V. Relationship between varietal amino acid profile of grape and wine aromatic composition[J]. **J Agric Food Chem**, 2002,50: 2891—2899.
- [57] Ferreira V, Ortin N, Escudero A, et al. Chemical characterization of the aroma of Grenache rose wines[J]. **J Agric Food Chem**, 2002,50: 4048—4054.