

梅尔诺果实成熟过程中芳香化合物的变化

王 华¹, 王贞强², 张 莉¹

(1 西北农林科技大学 葡萄酒学院, 陕西 杨凌 712100; 2 河北农业大学 食品科技学院, 河北 保定 071001)

[摘 要] 采用溶剂萃取法, 用气相色谱-质谱联用仪分析了梅尔诺成熟阶段果实中芳香化合物的变化。结果表明, 在成熟期间梅尔诺果实中共检测出香气成分45种, 其中转色期、转色后第17天和转色后第21天分别检出香气成分32、15和11种, 占相对含量的99.42%, 99.99%, 99.29%。转色期果实与转色后第17天果实相同的香气成分有10种, 与转色后第21天果实相同的香气成分有3种; 转色后第17天与转色后第21天果实相同的香气成分有2种; 成熟期间3个时期共同具有的香气成分有2种。在梅尔诺果实成熟期间, 对其香气物质形成有利的挥发性物质, 如酯类物质的相对含量和种类都在增加, 而不利于香味形成的挥发性物质, 如烃类物质一直在减少。

[关键词] 梅尔诺; 果实成熟; 芳香化合物; 气相色谱-质谱联用仪

[中图分类号] S663.101

[文献标识码] A

[文章编号] 1671-9387(2006)11-0148-05

葡萄果实品质由品种特性、成熟度及色泽发育决定, 只有发育成熟的果实才能具备该品种固有的形状、质地和风味。葡萄果实的香气是构成葡萄内在品质的主要因素之一, 它主要存在于葡萄果皮中, 由一些游离态的化合物组成^[1]。直接来自葡萄果实中的香气成分主要有C₆类、醇类、萜醇类、羰基类、酯类、含氮类等化合物, 其中以萜烯类化合物的研究最为深入^[2-4]。Gomez等^[5]根据果实香气将欧洲葡萄品种分成玫瑰香型品种(Muscat Grape Varieties)、非玫瑰香型品种(Aromatic Grape Varieties no Muscat Flavor)、非芳香型品种(Nonaromatic grape varieties)3种类型。目前, 对葡萄果实香气的研究主要以玫瑰香型葡萄为主, 代表品种有玫瑰香、白玫瑰、昂托玫瑰等, 这些品种中的芳香化合物主要是萜类化合物, 如沉香醇、橙花醇、香叶醇、香茅醇、金合欢醇等。

芳香化合物的作用比较广泛, 从营养学的角度来看, 芳香化合物可引起食欲, 刺激消化腺的分泌; 从果树栽培和加工的角度来看, 了解芳香化合物的种类、组成、化学构成及其生物合成特性, 有助于研究生长发育机制对果实体内新陈代谢的影响, 以及储藏条件对果实成熟过程和果实品质的影响。香气是伴随着果实的成熟而产生的, 未成熟的果实也有挥发性物质。为了获得成熟度更好的葡萄果实, 除对一些常规的理化指标进行监测外, 还应该对酿酒葡

萄果实的香气成分进行系统的研究, 为葡萄酒生产提供更好的原料。为此, 本研究测定了酿酒葡萄梅尔诺成熟过程中果实的芳香化合物, 研究了该葡萄品种果实芳香化合物的变化规律。

1 材料与方法

1.1 材料

试验于2004-07~08进行。选用欧洲种(*V. vinifera* L.)酿酒葡萄品种梅尔诺(Merlot)为试验材料, 果实采自西北农林科技大学葡萄酒学院张家岗试验园。分别在梅尔诺果实转色期(07-27)、转色后第17天(08-08), 转色后第21天(08-12)采样。

1.2 方法

1.2.1 样品制备 选取不同成熟期果实2.5 kg, 除梗、破碎后, 加入150 mL/L体积分数6%的H₂SO₃, 带皮浸渍48 h。取汁后经1 000 r/min离心, 去除沉淀, 取清汁100 mL, 用100, 60, 60 mL二氯甲烷分别萃取3次, 合并有机相, 浓缩至5 mL, 然后用无水硫酸钠脱水, 浓缩至1 mL, 供GC/MS分析^[6]。

1.2.2 GC/MS分析 Thermo Finnigan TRACE DSQ气质联用仪, RtxR-5MS 15 m × 0.25 mm × 0.25 μm色谱柱。色谱条件: 进样口温度为260℃, 柱温箱起始温度60℃, 保留时间2.5 min, 以6℃/min升温至240℃, 保留15 min; 载气He, 恒流1 mL/min; 分流比80:1。

· [收稿日期] 2005-10-18

[作者简介] 王 华(1959-), 女, 山东济南人, 教授, 博士生导师, 主要从事葡萄与葡萄酒研究。E-mail: wanghua@nwsuaf.edu.cn

质谱条件: 电离方式E I, 电离电压70 eV, 离子源温度 200 , 连接杆温度 260 [7-8]。

21 天的果实进行葡萄成熟期间GC/MS 香气成分检测, 得到总离子图如图 1 所示, 对检测到的化合物通过N IST02 谱库进行检索, 鉴定出的化合物见表 1。

2 结果与分析

对梅尔诺葡萄转色期, 转色后第 17 天, 转色后第

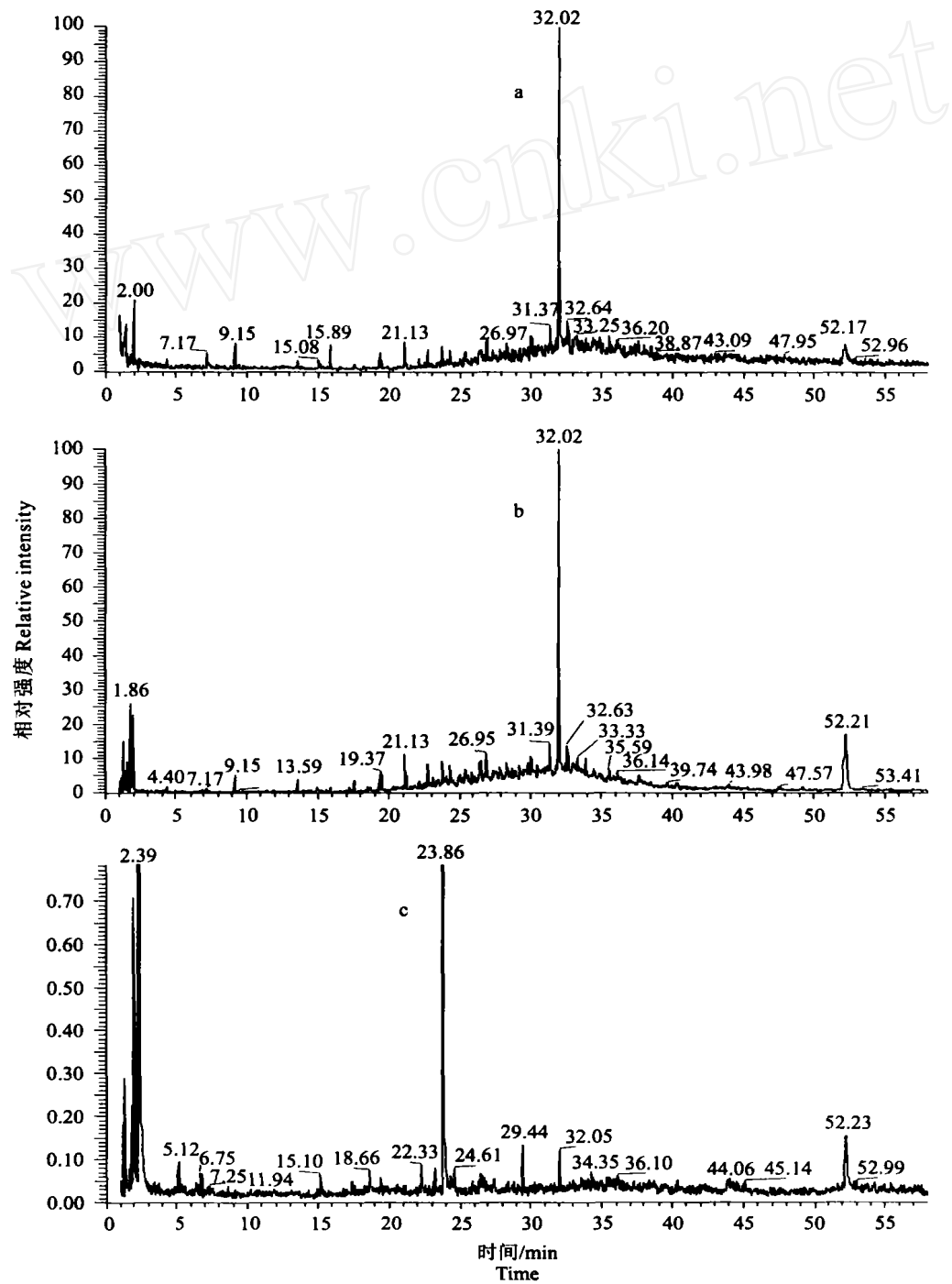


图1 不同时期梅尔诺果实的GC/MS总离子图

a, b, c 分别表示转色期, 转色后第 17 天, 转色后第 21 天的果实样品

Fig 1 GC/MS total ion current of Merlot fruit at different stages

a, b, c represented the samples from veraison, the samples from 17 days after veraison and the samples from 21 days after veraison respectively

表1 不同成熟期梅尔诺果实芳香化合物变化的GC/MS分析结果

Table 1 GC/MS analysis of aroma components of Merlot during ripening

序号 No.	化合物名称 Name of compounds	分子式 Molecular formula	分子量 Molecular weight	相对含量/% Relative content		
				a	b	c
1	邻苯二甲酸二异辛酯 Diisooctyl phthalate	C ₂₄ H ₃₈ O ₄	390	29.24	46.82	2.00
2	β -谷甾醇 β -Sito sterol	C ₂₉ H ₅₀ O	414	23.08	12.57	10.16
3	反-2-己烯醛 (E)-2-Hexenal	C ₆ H ₁₀ O	98	6.29		
4	17-三十五烯 17-Pentatriacontene	C ₃₅ H ₇₀	490	5.24	2.25	
5	2-己烯-1-醇 2-Hexen-1-ol	C ₆ H ₁₂ O	100	5.09		16.52
6	2-环己基二十烷 2-cyclohexyl eicosane	C ₂₆ H ₅₂	364	4.10	4.13	
7	1-氯二十七烷 1-Chlorheptacosane	C ₂₇ H ₅₅ Cl	414	2.92		
8	n-二十五烷 n-Pentacosane	C ₂₅ H ₅₂	352	2.73		
9	n-十七烷 n-Heptadecane	C ₂₇ H ₅₆	380	2.31	5.32	
10	十六碳酸(棕榈酸) Hexadecanoic acid	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	256	2.28	2.66	
11	n-十九烷 n-Nonadecane	C ₁₉ H ₄₀	268	2.05		
12	2-甲基-3-丁烯-2-醇 3-Buten-2-ol, 2-methyl-	C ₅ H ₁₀ O	86	1.58		
13	2, 6, 10, 14-四甲基十五烷 Pentadecane, 2, 6, 10, 14-tetramethyl-	C ₁₉ H ₄₀	268	1.39		
14	反式-3-戊烯-2-醇 trans-3-Penten-2-ol	C ₅ H ₁₀ O	86	1.33		
15	2, 6, 10-三甲基十二烷 Dodecane, 2, 6, 10-trimethyl- (Farnesan)	C ₁₅ H ₃₂	212	1.11		
16	n-十二烷 n-Dodecane	C ₁₂ H ₂₆	170	1.09	2.59	
17	菜油甾醇 Campesterol	C ₂₈ H ₄₈	400	1.08		
18	1-二十三醇 1-Tricosanol	C ₂₃ H ₄₈ O	340	1.05		
19	n-二十一烷 n-Heneicosane	C ₂₁ H ₄₄	296	0.87		
20	7, 9-二叔丁基-1-氧杂-螺(4, 5)癸-6, 9-二烯-2, 8-二酮 7, 9-Di-tert-butyl-1-oxaspiro (4, 5) deca-6, 9-diene-2, 8-dione	C ₁₇ H ₂₄ O ₃	276	0.80		
21	s-二唑-3-酮 s-Triazol-3-one	C ₂ H ₃ N ₃ O	85	0.56		
22	3, 7, 11-三甲基-十二醇(六氢法呢醇) 1-Dodecanol, 3, 7, 11-trimethyl- (Hexahydro-farnesol)	C ₁₅ H ₃₂ O	228	0.51		
23	N,N-二乙基-3-甲基-苯甲酰胺 Diethyltoluamide (Benzamide, N,N-diethyl-3-methyl-)	C ₁₂ H ₁₇ NO	191	0.48		
24	9-己基十七烷 9-n-Hexylheptadecane	C ₂₃ H ₄₈	324	0.47	1.71	
25	n-癸烷 n-Decane	C ₁₀ H ₂₂	142	0.36	0.90	
26	2, 6-二叔丁基-4-甲基苯酚 Phenol, 2, 6-bis(1, 1-dimethylethyl)-4-methyl-	C ₁₅ H ₂₄ O	220	0.34	2.75	
27	2-己基-1-癸醇 2-Hexyl-1-decanol	C ₁₆ H ₃₄ O	242	0.27		
28	2, 6-二叔丁基-对-苯醌 p-Benzquinone, 2, 6-di-tert-butyl-	C ₁₇ H ₂₄ O ₃	276	0.24		
29	5-氧代四氢呋喃-2-羧酸 5-Oxotetrahydrofuran-2-carboxylic acid	C ₅ H ₆ O ₄	130	0.17		
30	n-正己醛 n-Caprolaldehyde	C ₆ H ₁₂ O	100	0.16		
31	n-十五烷 n-Pentadecane	C ₁₅ H ₃₂	212	0.12		
32	2, 3-二甲基-1-丁醇 2, 3-Dimethyl-1-butanol	C ₆ H ₁₄ O	102	0.11		
33	己基氢过氧化物 Hexyl-hydroperoxide	C ₆ H ₁₄ O ₂	118		10.58	
34	2-甲基-5-丙基壬烷 2-Methyl-5-propylnonane	C ₁₃ H ₂₈	184		0.75	
35	4-乙氧基-2-羟基苯-1-辛酮 4-Ethoxy-2-hydroxyoctanophenone	C ₁₆ H ₂₄ O ₃	264		1.04	
36	2, 6, 10, 15-四甲基十七烷 2, 6, 10, 15-Tetramethylheptadecane	C ₂₁ H ₄₄	296		2.32	
37	3-乙基-5-(2-乙基丁基)十八烷 3-Ethyl-5-(2-ethylbutyl)octadecane	C ₂₆ H ₅₄	366		3.60	
38	邻苯二甲酸二丁酯 1, 2-Benzenedicarboxylic acid, dibutyl ester	C ₁₆ H ₂₂ O ₄	278			59.17
39	N,N-二甲基甲酰胺 Formamide, N,N-dimethyl	C ₃ H ₇ NO	73			4.17
40	6-氯-2-甲基-4-苯基-喹啉 6-Chloro-2-methyl-4-phenylquinoline	C ₁₆ H ₁₂ ClN	253			2.18
41	甲苯 Toluene	C ₇ H ₈	92			1.63
42	2-乙基-1-己醇 1-Hexanol, 2-ethyl-	C ₈ H ₁₈ O	130			1.09
43	硫磺 Cyclic octatomic sulfur	S ₈	256			0.91
44	磷酸三丁酯 Tributyl phosphate (TBP)	C ₁₂ H ₂₇ O ₄ P	266			0.73
45	棕榈酸甲酯 Palmitic acid, methyl ester	C ₁₇ H ₃₄ O ₂	270			0.73

注: 相对含量中a, b, c 分别表示转色期、转色后第17天、转色后第21天的果实样品。下表同。

Note: Among the relative content, a, b, c represented the samples from veraison, the samples from 17 days after veraison and the samples from 21 days after veraison respectively.

2 1 不同成熟期梅尔诺果实芳香化合物分析

由表 1 可见, 在成熟期间梅尔诺果实中共检测出香气成分 45 种, 其中转色期、转色后第 17 天和转色后第 21 天分别检出香气成分 32, 15 和 11 种, 占相对含量的 99.42%, 99.99% 和 99.29%。转色期果实与转色后第 17 天果实相同的香气成分有 10 种, 与转色后第 21 天果实相同的香气成分有 3 种; 转色后第 17 天与转色后第 21 天果实相同的香气成分有 2 种; 成熟期间 3 个时期共同具有的香气成分有 2 种。该结果表明, 梅尔诺果实成熟期间香气种类变化较大。

梅尔诺果实转色期相对含量较高的化合物分别为邻苯二甲酸二异辛酯(29.24%)、β-谷甾醇(23.08%)、反-2-己烯醛(6.29%)、17-三十五烯(5.24%)、2-己烯-1-醇(5.09%)、2-环己基二十烷(4.10%)、1-氯二十七烷(2.92%)、n-二十五烷(2.73%)、n-十七烷(2.31%)、十六碳酸(2.28%)。

转色后第 17 天相对含量较高的化合物分别为

邻苯二甲酸二异辛酯(46.82%)、β-谷甾醇(12.57%)、己基氢过氧化物(10.58%)、n-十七烷(5.32%)、2-环己基二十烷(4.13%)、3-乙基-5-(2-乙基丁基)十八烷(3.60%)、2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚(2.75%)、十六碳酸(2.66%)、n-十二烷(2.59%)、2,6,10,15-四甲基十七烷(2.32%)。

转色后第 21 天相对含量较高的化合物分别为邻苯二甲酸二丁酯(59.17%)、2-己烯-1-醇(16.52%)、β-谷甾醇(10.16%)、N,N-二甲基甲酰胺(4.17%)、6-氯-2-甲基-4-苯基-喹啉(2.18%)、邻苯二甲酸二异辛酯(2.00%)。

2 2 成熟过程中香气成分的分类分析

由表 2 可见, 梅尔诺果实成熟过程所检测出的主要香气成分, 按化合物结构分为酯类、醇类、酸类、烷烃类、酮类、酚类、烯烃类、苯衍生物、杂环化合物、含氮化合物、含硫化合物和含氧化合物。

表 2 梅尔诺果实成熟过程中香气种类的变化

Table 2 Changes of aroma components of Merlot during ripening

香气成分类型 Aroma component type	a		b		c	
	种类 Type	相对含量/% Relative content	种类 Type	相对含量/% Relative content	种类 Type	相对含量/% Relative content
酯类 Esters	1	29.24	1	46.82	4	62.63
醇类 Alcohols	9	34.10	1	12.57	3	27.77
酸类 Acids	2	2.45	1	2.66	0	0.00
烷烃类 Alkanes	12	19.52	8	21.32	0	0.00
酮类 Ketones	2	1.35	1	1.04	0	0.00
酚类 Phenols	2	0.58	1	2.75	0	0.00
烯烃类 Alkenes	1	5.24	1	2.25	0	0.00
苯的衍生物 Benzene derivatives	0	0.00	0	0.00	1	1.63
杂环化合物 Heterocyclic compounds	0	0.00	0	0.00	1	2.18
含氮化合物 Compound with nitrogen	1	0.48	0	0.00	1	4.17
含硫化合物 Compound with sulphur	0	0.00	0	0.00	1	0.91
含氧化合物 Compound with oxygen	0	0.00	1	10.58	0	0.00

烷烃类化合物: 在梅尔诺果实成熟过程中烷烃类化合物变化较大, 由转色期的 12 种(相对含量 19.52%) 转化为转色后第 17 天的 8 种(相对含量 21.32%), 到转色后第 21 天逐渐消失。表明随着葡萄果实的成熟, 烷烃类化合物种类逐渐较少。

酯类化合物: 随着葡萄果实的成熟, 酯类化合物的种类和含量逐渐升高, 从转色期的 1 种(相对含量 29.24%) 到转色后第 21 天的 4 种(相对含量 62.63%), 成为成熟葡萄果实主要的香气成分。其中邻苯二甲酸二异辛酯呈现出由低→高→低的变化趋势, 相对含量由转色期的 29.24% 升高至转色后第 17 天的 46.82%, 达到整个成熟过程的最高值, 而后降

低为转色后第 21 天的 2.00%。转色后第 21 天邻苯二甲酸二丁酯相对含量占 59.17%, 成为主要的香气成分。

醇类化合物: 果实成熟过程中醇类化合物呈现出由高→低→高的变化趋势, 相对含量由转色期的 34.10% (9 种) 降低为转色后第 17 天的 12.57% (1 种), 而后升高至转色后第 21 天的 27.77% (3 种)。

其他类化合物: 从转色期到转色后第 17 天, 烯烃类化合物的种类未发生变化, 但相对含量呈下降趋势, 由转色期的 5.24% 降低为转色后第 17 天的 2.25%, 到转色后第 21 天消失。酸类和酮类化合物分别由转色期的 2 种(相对含量分别为 2.45% 和

1 35%)变为转色后第17天的1种(相对含量分别为2 66%和1.04%),到转色后第21天均已转化消失。

3 讨论

通过对梅尔诺果实成熟过程中香气成分变化的分析可以看出,在转色期果实主要以各种酯类、烷烃类、醇类化合物为主,其中烷烃类化合物所包含的种类最多(12种),但其所占比例不高(相对含量为19.52%),而所含种类较少的醇类(9种)的相对含量最高,达到34.10%;酯类化合物只有1种,相对含量却达到了29.24%。当果实发育到转色后第17天,其香气物质构成发生了很大变化,醇类化合物相对

含量下降到转色期的40%以下,种类减少为1种;含氮化合物消失;烷烃类化合物相对含量虽略有增加,但种类减少了1/3;酯类化合物的相对含量大幅度增加。到转色后第21天,梅尔诺果实的酯类物质不论是相对含量还是种类均达到整个发育期的最高值,而酸类、烃类、酚类、酮类则消失,醇类物质有所回升。

综合上述结果可以看出,在梅尔诺果实成熟期间,对其香气物质形成有利的挥发性物质,如酯类物质,不论其相对含量还是种类都在增加,而不利于香味形成的挥发性物质,如烃类物质一直在减少。

[参考文献]

- [1] Serkan Selli, Turgut Cabaroğlu. Effect of contact on the aroma composition of the musts of *Vitis vinifera* L. cv. Muscat of Bornova and Narince grown in Turkey[J]. Food Chemistry, 2003, 81: 341-347.
- [2] 李华, 胡博然, 杨新元. 蛇龙珠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.
- [3] 李记明, 宋长冰, 贺普超. 葡萄与葡萄酒芳香物质研究进展[J]. 西北农业大学学报, 1998, 26(5): 105-109.
- [4] Roberts D D, Pollen P. Solid-phase microextraction method development for headspace analysis of volatile flavor compounds[J]. J Agric Food Chem, 2000, 48(6): 2430-2437.
- [5] Gomez E, Martinez A, Lencina J. Localization of free and bound aromatic compounds among skin, juice and pulp fraction of some grape varieties[J]. Vitis, 1994, 33: 1-4.
- [6] Ortega-Heras M, González-Sanjosé M L, Beltrán S. Aroma composition of wine studied by different extraction methods[J]. Analytica Chimica Acta, 2002, 458: 85-93.
- [7] Sanz M L, Villamil M, Martínez-Castro I. Inositols and carbohydrates in different fresh fruit juices[J]. Food Chemistry, 2004, 87: 325-328.
- [8] Sandra C Diéguez, Lucía C Lois, Esperanza F Gomez. Aromatic composition of the *Vitis vinifera* grape Albario[J]. Lebensmittel Technol, 2003, 36: 585-590.

Study on changes of aroma components in Merlot fruit during ripening

WANG Hua¹, WANG Zhen-qiang², ZHANG Li¹

(1 College of Enology, Northwest A & F University, Yangling, Shaanxi 712100, China;

2 College of Food Science and Technology, Agricultural University of Hebei, Baoding, Hebei 071001, China)

Abstract: The Aroma components in wine grape Merlot fruit was studied during ripening. According to the analysis of gas chromatography/mass spectrometry, 45 components were identified in Merlot grape from veraison to harvest. There were 32, 15 and 11 kinds of aroma components at veraison, 17 days after veraison and 21 days after veraison respectively, 10, 3 and 2 same kinds of aroma components existed in the former two, latter two and the first and the last group respectively, and there were 2 same kinds of aroma components among them. And the relative contents of aroma components at the three stages were 99.42%, 99.99%, 99.29%. During ripening, the positive compounds to the wine volatile profile increased in both variety and relative content, while the negative compounds decreased.

Key words: Merlot; fruit ripening; aroma component; gas chromatography/mass spectrometry