

吉林地区山葡萄果实香气成分的 GC/MS 分析

涂正顺^{1,2}, 薛洁³, 常伟⁴, 宋建强², 李华²

(1 青岛大学 医学院生物系, 山东 青岛 266071; 2 西北农林科技大学 葡萄酒学院, 陕西 杨陵 712100;

3 中国发酵工业研究院, 北京 100027; 4 江南大学 分析测试中心, 江苏 无锡 214036)

[摘要] 利用固相微萃取和气质谱联用技术,对吉林地区山葡萄代表品种双优、双红、左优红果实的香气成分进行了 GC/MS 检测分析,并结合计算机检索技术对分离化合物进行了鉴定,应用 TIC 峰面积归一法测定了各成分的相对含量。结果发现,双优、双红、左优红果实中分别含有 45、47 和 48 种香气物质,分别占各自所有组分总峰面积的 87.93%、74.76% 和 95.74%; 3 种山葡萄主要果香成分有乙酸乙酯、己酸乙酯、橙花醇乙酸酯、乙酸苯乙酯、异丁醇、3-甲基丁醇、正己醇、2-辛醇、苯乙醇、香茅醇、里哪醇、2-辛酮和苯醛等。

[关键词] 山葡萄;香气成分;气相色谱/质谱法分析

[中图分类号] S663.1;TS262.6

[文献标识码] A

[文章编号] 1671-9387(2007)10-0066-05

Analysis of aromatic composition of wildgrape from Jilin by gas chromatography-mass spectrometry

TU Zheng-shun^{1,2}, XUE Jie³, CHANG Wei⁴, SONG Jian-qiang², LI Hua²

(1 Department of Biology, College of Science and Engineering, Qingdao University, Qingdao, Shandong 266071, China;

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

3 China National Research of Food & Fermentation, Beijing 100027, China;

4 Testing & Analysis Center of Southern Yangtze University, Wuxi, Jiangsu 214036, China)

Abstract: Chemicals constituents of the volatile compounds from the Shuangyou, Shuanghong and Zuoyou varieties of wildgrape were analyzed and compared by headspace Solid-Phase Microextraction (HS-SPME) followed by gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS). The result showed that the relative contents of volatile compounds determined by area normalization. 45, 47 and 48 compounds were separately identified in Shuangyou, Shuanghong and Zuoyouhong varieties, which represented 87.93%, 74.76% and 95.74% of their total peak areas, respectively. The main components were acetic acid, ethyl ester; hexanoic acid, ethyl ester; neryl acetate; acetic acid, 2-phenylethyl ester; isobutylalcohol; 3-methyl-1-butanol; 1-Hexanol; 2-octanol; benzeneethanol; trans-gernaniol (2,6-octadien-1-ol, 3,7-dimethyl-, (E)-); 1,6-octadien-3-ol, 3,7-dimethyl- and 2-octanone etc.

Key words: wildgrape; volatile compounds; gas chromatography-mass spectrometry

起源于中国的葡萄科葡萄属 (*Vitis*. L) 植物有 30 多种,其中具代表性的有山葡萄 (*V. amurensis* Rupr)、毛葡萄 (*V. quinquangularis* Rehd)、刺葡萄

(*V. davidii* Roman. Foex) 等。山葡萄有很高的利用价值,其药用名称为“木龙”,中医学认为其果实性平、味甘、酸、无毒,其果实、藤、根、叶均可入药,食用

【收稿日期】 2006-09-12

【基金项目】 国家教委博士后基金项目(陕西 200505)

【作者简介】 涂正顺(1964-),男,湖南永顺人,副教授,博士,主要从事生物技术、食品加工、果酒、葡萄酒酿造研究。

E-mail: tuzhengshun@hotmail.com

后可使烦热症状消失、面色润泽,体力倍增^[1]。目前选育出的双红、双优和左优红等山葡萄品种,果实兼备穗大、丰产、优质等优点,所酿山葡萄酒呈深宝石红至紫红色,果香明显,酒香浓郁,醇厚爽口,典型性好,是中国山葡萄产区极具发展前途的加工品种。

葡萄果实品质由品种特性、成熟度及栽培管理水平等决定,只有成熟的果实才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^[2],也是决定葡萄酒香气质量的重要因素。葡萄果实的香气成分因种群、品种、产地、栽培等不同而有较大差异^[3],从而影响到葡萄酒的香味质量。研究葡萄与葡萄酒中芳香物质的种类及其含量,对优质葡萄与葡萄酒质量评价系统建立及酿酒工艺实施具有重要的理论与实际意义。目前,对于山葡萄果实香气成分的研究还未见报道^[4]。本研究对中国山葡萄代表品种双红、双优和左优红的果实香气成分进行了 GC/MS 分析,确定了山葡萄果实的香气种类与相对含量,以期如山葡萄种质资源的综合利用提供科学的理论依据。

1 材料与方法

1.1 材料

1.1.1 山葡萄 山葡萄代表品种双优、双红和左优红,分别来自山葡萄主产地吉林省的通化、松原、吉林左家地区。

1.1.2 试剂及仪器 Trace MS 气相色谱质谱联用仪,美国 Finnigan 质谱公司制造;75 μm CAR/PDMS 萃取纤维头和固相微萃取器手柄,美国 Supelco 公司制造。所用化学试剂均为分析纯。

1.2 山葡萄样品香气的固相萃取

将成熟的山葡萄果实清洗、破碎、压榨取汁。吸取混匀果汁 8 mL 置于 15 mL 顶空瓶中,加入 2 g NaCl 使挥发性成分充分萃取,加盖封口,将老化后的 75 μm CAR/PDMS 萃取头插入样品瓶顶空部分,于 40 $^{\circ}\text{C}$ 吸附 40 min。吸附后的萃取头取出后插入气相色谱进样口,于 250 $^{\circ}\text{C}$ 解吸 3 min,同时启动仪器采集数据。

1.3 山葡萄香气的 GC/MS 分析

采用气相色谱/质谱联用仪分析山葡萄香气。毛细管柱为 PEG-20M 30 m \times 0.25 μm \times 0.25 mm。色谱条件为:进样口温度 250 $^{\circ}\text{C}$;柱温采用程序升温,60 $^{\circ}\text{C}$ 保留 5 min,然后以 5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升至 240 $^{\circ}\text{C}$,保留 30 min;恒流(1 mL/min),分流比为 50:1。质谱条件为:连接杆温度 280 $^{\circ}\text{C}$,电离方式 EI,电子

能量 50 eV,倍增器电压 1800 V。

1.4 数据处理

通过检索 NIST/WILEY 标准谱库,并结合文献[5-8]的标准谱图,进行核对分析,确定香气化学成分。用峰面积归一法计算各化学成分的相对含量。

2 结果与分析

图 1 为双优、双红和左优红 3 种山葡萄品种的 GC/MS 总离子图。通过谱库检索和分析,检出 3 种山葡萄品种的主要香气成分见表 1。

双优山葡萄果实中共检出 45 种香气成分,占总峰面积的 87.93%。由表 1 可知,在双优山葡萄香气中,酯和醇是最主要的 2 类香气成分,酯类有 18 种,占总峰面积的 22.74%,主要有乙酸乙酯(11.05%)、乙酸烯丙酯(5.94%)、乙醇酸甲酯(1.54%)、乙酸异戊酯(1.03%)、醋酸己酯(1.58%)、醋酸苯乙酯(0.42%)等;醇类有 13 种,占总峰面积的 31.38%,主要有异丁醇(1.68%)、戊醇(2.51%)、4-甲基己醇(7.26%)、2-辛醇(6.81%)、苯基乙醇(0.74%)、己醇(5.06%)等;酮类有 3 种,占总峰面积的 0.36%;酸类共有 5 种,占总峰面积的 3.27%;醛类有 2 种,烃类有 2 种,酚类有 2 种,这 3 类物质共占总峰面积的 0.18%。

从双红山葡萄果实香气成分色谱图共鉴定出 47 种物质,占总峰面积的 74.76%。由表 1 可知,在双红山葡萄香气中,酯类有 15 种,占总峰面积的 15.29%,主要成分有乙酸乙酯(12.15%)、己酸乙酯(0.34%)、壬酸乙酯(0.44%)、橙花醇乙酸酯(0.58%)、乙酸苯乙酯(0.49%)等;醇类有 15 种,占总面积的 24.06%,主要成分有异丁醇(0.74%)、3-甲基丁醇(7.41%)、正己醇(6.73%)、2-辛醇(4.01%)、1-辛醇(0.93%)、苯乙醇(3.3%)等;酸类有 8 种,占总峰面积的 4.64%;酮类有 4 种,占总峰面积的 0.43%;萜类和醛类物质各有 2 种,共占总峰面积的 0.29%。

左优红山葡萄果实中共检出 48 种香气成分,占总峰面积的 95.74%。由表 1 可知,在左优红山葡萄香气中,酯类有 21 种,占总峰面积的 10.81%,主要成分为乙酸乙酯(1.81%)、癸酸乙酯(1.03%)、9-癸烯酸乙酯(0.52%)、乙酸苯乙酯(0.68%)和十二酸乙酯(3.25%);醇类有 14 种,占总峰面积的 75.53%,主要有异丁醇(1.85%)、3-甲基丁醇(9.00%)、2-辛醇(5.5%)、1-辛醇(0.7%)和 1-甲基-4-(1-甲基)环己醇(0.99%)等;酮类有 2 种,占

0.19% ; 酸类有 6 种, 占 8.73%, 主要成分有己酸 (0.78%)、辛酸 (1.9%) 和癸酸 (1.05%) ; 萜烯类 2

种, 占 0.21% ; 胺类、酚类、醛类物质各 1 种, 其含量共占总峰面积的 0.27%。

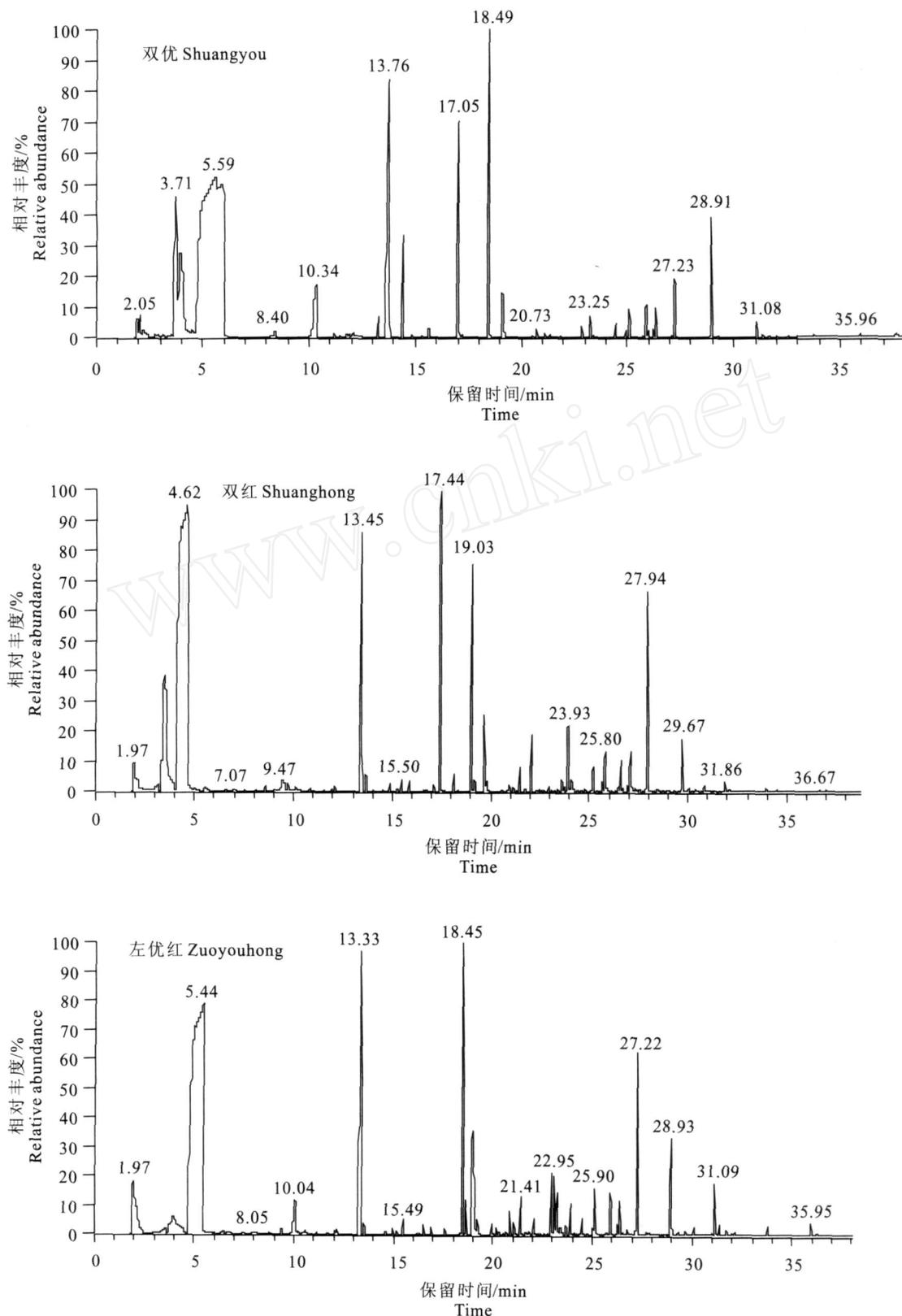


图 1 3 种山葡萄香气成分的 GC-MS 总离子图

Fig. 1 GC-MS total ion chromatogram of aromatic components of three wildgrape varieties

表 1 3 种山葡萄果实主要香气成分的分析结果

Table 1 Difference of aroma components of three wildgrape varieties

香气成分 Aroma components	分子式 Molecular formula	分子量 Molecular weight	相对含量/ % Relative content		
			双优 Shuangyou	双红 Shuanghong	左优红 Zuoyouhong
乙酸乙酯 Ethyl Acetate (Acetic acid,ethyl ester)	C ₄ H ₈ O ₂	88	11.05	12.15	1.81
乙酸烯丙酯 Acetic acid,2-propenyl ester	C ₅ H ₈ O ₂	100	5.94		
乙醇酸甲酯 Acetic acid,hydroxyl-,methyl ester	C ₃ H ₆ O ₃	90	1.54		
正丙醇 1-Propanol	C ₃ H ₈ O	60	0.31	0.06	0.13
异丁醇 1-propanol,2-methyl- (isobutyl alcohol)	C ₄ H ₁₀ O	74	1.68	0.74	1.85
乙酸异戊酯 1-butanol,3-methyl-acetate (isopentyl alcohol,acetate)	C ₇ H ₁₄ O ₂	130	1.03	0.21	0.06
香茅醇 Trans- Gernaniol (2,6-octadien-1-ol,3,7-dimethyl-,(E)-)	C ₁₀ H ₁₈ O	154	0.04	0.09	
柠檬香精 DL-limonene (Cyclohexene,1-methyl-4-(1-methylethenyl)-)	C ₁₀ H ₁₆	136	0.04	0.06	
丁醇 1-Butanol	C ₄ H ₁₀ O	83	0.11	0.04	痕量 trace
己酸乙酯 Hexanoic acid, ethyl ester	C ₈ H ₁₆ O ₂	144	0.32	0.34	0.24
戊醇 1-Pentanol	C ₅ H ₁₂ O	88	2.51		
4-甲基己醇 4-methyl-2-hexanol	C ₇ H ₁₆ O	116	7.26		
乙酸己酯 Acetic acid,hexyl ester	C ₈ H ₁₆ O ₂	144	1.58	0.15	0.06
2-辛酮 2-octanone	C ₈ H ₁₆ O	128	0.05	0.07	0.12
3-己烯酸乙酯 3-hexenoic acid,ethyl ester,(E)- (ethyl (E)-3-hexenoate)	C ₈ H ₁₄ O ₂	142	0.02	0.19	0.29
3-羟基-2-丁酮 3-butanone,3-hydroxyl-	C ₄ H ₈ O ₂	88	0.19	0.25	0.07
己醇 1-Hexanol	C ₆ H ₁₄ O	102	5.06	6.73	0.14
辛酸甲酯 Octanoic acid,methyl ester (methyl octanoate)	C ₉ H ₁₈ O ₂	158	0.05		0.11
2-辛醇 2-octanol	C ₈ H ₁₈ O	130	6.81	4.01	5.5
乙酸 cetic acid	C ₂ H ₄ O ₂	60	1.02	2.1	4.82
苯醛 enzaldehyde (phenylmethanal)	C ₇ H ₆ O	106	0.04	0.08	
壬酸乙酯 nonanoic acid, methyl ester (ethyl nonanoate)	C ₁₁ H ₂₂ O ₂	186	0.12	0.44	0.39
2,3-丁二醇 2,3-Butanediol	C ₄ H ₁₀ O ₂	90	0.1	0.13	0.34
1-辛醇 1-octanol	C ₈ H ₁₈ O	130	0.04	0.93	0.7
癸酸乙酯 Decanoic acid ethyl ester	C ₁₂ H ₂₄ O ₂	200	0.16	0.21	1.03
香茅醇乙酸酯 6-octen-1-ol,3,7-dimethyl-,acetate (Citronellyl acetate)	C ₁₂ H ₂₂ O ₂	198	0.09		
壬醇 Nonanol	C ₉ H ₂₀ O	144	0.02	0.16	0.13
橙花醇乙酸酯 Neryl acetate	C ₁₂ H ₂₀ O ₂	196	0.19	0.58	0.27
乙酸苯乙酯 Acetic acid,2-phenylethyl ester	C ₁₀ H ₁₂ O ₂	164	0.42	0.49	0.68
-大马酮 2-buten-2-one,1-(2,6,6-trimethyl-1,3-cyclohexadien-1-yl)-,(E)-	C ₁₃ H ₁₈ O	190	0.12	0.05	痕量 trace
正十二烷酸乙酯 Dodecanoic acid,ethyl ester	C ₁₄ H ₂₈ O ₂	228	0.09	0.12	
己酸 Hexanoic acid	C ₆ H ₁₂ O ₂	116	0.45	0.9	0.78
苯乙醇 Phenylethyl alcohol (Benzeneethanol)	C ₈ H ₁₀ O	122	0.74	3.3	
辛酸 Octanoic acid (Caprylic acid)	C ₈ H ₁₆ O ₂	144	1.55	1.15	1.9
癸酸 Decanoic acid	C ₁₀ H ₂₀ O ₂	172	0.23	0.21	1.05
邻苯二甲酸二丁酯 Dibutyl phtalate (1,2-benzenedicarboxylic acid dibutyl ester)	C ₁₆ H ₂₂ O ₄	278	0.05		0.3
月桂烯,香叶烯 1,6-octadiene,7-methyl-3-methylene	C ₁₀ H ₁₆	136		0.08	
3-甲基丁醇 3-methyl-1-butanol	C ₅ H ₁₂ O	88		7.41	9
辛酸乙酯 Octanoic acid,ethyl ester	C ₁₀ H ₂₀ O ₂	172		0.19	0.6
1-庚醇 1-heptanol	C ₇ H ₁₆ O	116		0.26	0.33
里哪醇 1,6-octadien-3-ol,3,7-dimethyl-	C ₁₀ H ₁₈ O	154		0.04	0.06
琥珀酸二乙酯 Succinic acid,diethyl ester (butanedioic acid,diethyl ester)	C ₈ H ₁₄ O ₄	174		0.04	0.21
2-乙基己醇 1-hexanol,2-ethyl-	C ₈ H ₁₈ O	130			0.21
十二酸乙酯 Dodecanoic acid,ethyl ester	C ₁₄ H ₂₈ O ₂	228			3.25

3 结论与讨论

本试验结果表明,3 种山葡萄果实香气成分主

要以酯类和醇类为主,并含有少量酮、醛等小分子物质,共同具有的香气成分有 24 种。从相对含量上讲,对山葡萄香气具有重要意义的挥发性成分有:乙

酸乙酯、异丁醇、己酸乙酯、正己醇、2-辛醇、壬酸乙酯、癸酸乙酯、乙酸苯乙酯等。这些成分赋予了 3 种山葡萄果实浓郁的果香,其种类、数量、单个物质的感觉阈值及其之间的相互作用,对不同品种的香气特征具有重要影响。微量香气成分的含量和比例与葡萄果实香气质量有重要关系^[9-10],如辛酸乙酯具有令人愉快的花果香气;乙酸己酯有令人愉快的水果香气等,由于它们的嗅觉域值一般都较低,因而其香气值(浓度/域值)很高,加之香味独特,极可能成为山葡萄酒特有香气组分。

味感平衡中酸的香气物的种类及含量对葡萄风味也有重要的影响,如乙酸、己酸、辛酸、癸酸等。乙酸具有醋味、挥发酸味、墨水味、干酪味、油脂味等令人不愉快的风味;己酸具有烧烤味、煮水果味、甜味、蜂蜜味、药味等多样的风味;辛酸则具有果味、桃子味、草莓味、菠萝味、糖果味、焦糖味、香水味等多种风味^[11]。3 种山葡萄果实共同具有辛酸和癸酸,其对山葡萄味感的形成起到了重要的作用。

本试验结果表明,中国吉林 3 种山葡萄果实香气成分主要有乙酸乙酯、己酸乙酯、橙花醇乙酸酯、乙酸苯乙酯、异丁醇、3-甲基丁醇、正己醇、2-辛醇、苯乙醇、里哪醇、2-辛酮和苯醛等,其中橙花醇乙酸酯、乙酸苯乙酯和里哪醇等,有别于现在我国主栽的欧亚、北美酿酒葡萄品种的香气成分^[9-13],是山葡萄的特征香气成分。但对山葡萄果实特征香气成分的分析有必要结合感官评价做进一步深入研究。就吉林地区 3 种山葡萄果实的感官品质而言,左优红明显优于双红和双优,应该成为吉林地区重点发展的酿酒葡萄品种。

致谢:本试验得到了吉林通化葡萄酒厂王军酿酒师、松原地区果树所王彪所长、中国(吉林左家)特产所宋润刚研究员的帮助与支持,在此表示感谢。

[参考文献]

- [1] 奚惠萍. 中国果酒[M]. 北京:轻工业出版社,1991:212.
- [2] Serkan S, Turgut C. 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.
- [3] 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.
- [4] 方志. 山葡萄与山葡萄酒[J]. 酿酒科技, 2003, 6:93-94.
- [5] 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, 5:105-108.
- [6] 丛浦珠. 质谱学在天然有机化学中的应用[M]. 北京:科学出版社, 1987:595-650.
- [7] 汪正范, 杨树民, 吴侔天, 等. 色谱联用技术[M]. 北京:化学工业出版社, 2001:63-120.
- [8] 丛浦珠, 苏克蔓. 质谱分析[M]. 北京:化学工业出版社, 2000:27-51.
- [9] Doazan J P. Evolution of grapevine variety range in France for quality wine[J]. Acta Horticulture, 2000, 2(528):655-658.
- [10] Guth H. Quantitative and sensory studies of character impact odorants of different white wine varieties[J]. J Agric Food Chem, 1997, 45(8):3022-3026.
- [11] Noble A C. Evaluation of Chardonnay wine obtained from sites with different soil components[J]. Am J Enol vitic, 1979, 30(3):214-217.
- [12] 李记明, 贺普超. 中国野生葡萄酒风味成分分析[J]. 果树学报, 2004, 21(1):11-16.
- [13] 胡博然, 李华. 不同酿酒葡萄品种浆果香味成分的 GC-MS 分析[J]. 食品与发酵工业, 2005, 31(12):89-92.