

# 树挂期“户太 9 号”葡萄果实香气成分的 GCMS 分析

梁艳英, 张莉, 王华

(西北农林科技大学 葡萄酒学院, 陕西葡萄与葡萄酒工程研究中心, 陕西 杨凌 712100)

**摘要:**采用固相微萃取技术和气相色谱-质谱联用(GC-MS)技术对树挂期“户太 9 号”葡萄果实进行挥发性香气成分的分析。结果表明:“户太 9 号”葡萄果实共检测到 5 类 97 种香气化合物, 分别为 7 种醛类物质, 16 种酮类物质, 12 种酸类物质, 15 种醇类物质, 24 种酯类物质, 13 种烃类物质以及 10 种杂环化合物。随着树挂期的延长, 果实香气物质的主要组成成分由醛类、酮类转化为酯类物质, 最终呈现出了以酯类物质为主的热带水果的甜香, 带有部分醇类物质散发出来的青香的特征。

**关键词:**“户太 9 号”葡萄; 香气成分; 树挂期

**中图分类号:**S 663.1 **文献标识码:**A **文章编号:**1001-0009(2012)20-0013-05

西安市葡萄研究所从欧美杂交品种“奥林匹亚”芽变中选育出了鲜食兼加工品种“户太 8 号”。其根系发达, 生长和萌芽力强, 冬夏早熟芽成花力强, 1 a 可开 5 次花, 成熟 3 次果, 667 m<sup>2</sup> 产量 2 000 kg, 采收期 7 月中旬至 10 月中旬。穗重 600~1 000 g, 单粒平均重 10.4 g, 最大粒重 18 g, 糖度 17%~21% 以上, 含酸量 0.5%, 果粉厚, 果皮中厚, 紫黑色, 每果 1~2 粒种子。果穗成熟后可树挂 1 个月, 采摘后货架期 7~8 d。对霜霉病、灰霉病、炭疽病表现较强抗性。之后西安市葡萄研究所又从“户太 8 号”葡萄芽变中选育出了鲜食兼加工品种“户太 9 号”。这个品种的品种特性和“户太 8 号”基本上一致, 只是“户太 9 号”果皮呈紫黑色, 在户县秦岭北麓区域气候条件下, 3 次果可延迟采收, 进行树挂, 可作为冰葡萄酒生产的原料。试验通过对树挂期“户太 9 号”葡萄果实香气成分的 GC-MS 分析, 力求为户太冰葡萄酒的酿造提供一定的研究基础。

## 1 材料与方法

### 1.1 试验材料

试验材料为“户太 9 号”葡萄果实, 取样于西安市葡萄研究所户县葡萄园。在树挂期间, 从 10 月开始约每隔半个月采样进行检测, 直至 12 月中旬葡萄采收。采

样具体时间为: 10 月 29 日, 11 月 13 日, 11 月 27 日, 12 月 17 日, 对应样品编号为: 4239, 4983, 5148, 1288。试验仪器: 手动固相微萃取进样器和 100  $\mu$ m PDMS 萃取头(美国 Supelco 公司)、TRACE DSQ GC-MS 联用仪(美国 Finnigan 公司)、弹性石英毛细管柱(美国 Agilent 公司)。

### 1.2 试验方法

试验于 2008 年 10 月至 2009 年 1 月在西北农林科技大学葡萄酒学院、西北农林科技大学测试中心进行。取葡萄样品匀浆, 将 8 mL 果酱置于 15 mL 样品瓶中, 加 NaCl 2 g 并加盖密封, 放入 30℃ 水浴中平衡 10 min; 将老化好的固相微萃取器插在样品瓶上, 吸附 40 min 后拔出, 插入气相色谱仪进样口, 于 250℃ 解析 5 min。将固相微萃取的萃取头在气相色谱仪的进样口 250℃ 老化 1 h。GC-MS 联用仪的柱温箱程序升温 40℃, 保持 2.5 min, 以 5℃/min 升至 200℃/min, 再以 10℃/min 升至 240℃/min, 保持 5 min; 进样口 250℃; 传输线 230℃; 载气为 He 气, 流速 1.0 mL/min; 不分流进样。电离方式 EI, 70 eV; 离子源温度 250℃, 质量扫描范围 35~400 amu; 发射电流 100  $\mu$ A, 检测电压 1.4 kV。

### 1.3 数据分析

利用随机 Xcalibur 工作站 NIST2002 标准谱库自动检索各组分质谱数据, 参考有关文献资料<sup>[1-2]</sup>及标准谱图<sup>[3]</sup>对机检结果进行核对和确认, 按面积归一化法计算各组分含量。

## 2 结果与分析

### 2.1 “户太 9 号”葡萄果实香气成分的组成

“户太 9 号”葡萄果实共检测到 5 类 97 种香气化合物, 分别为 7 种醛类物质, 16 种酮类物质, 12 种酸类物质, 15 种醇类物质, 24 种类物质, 13 种烃类物质以及 10

**第一作者简介:**梁艳英(1980-), 女, 硕士, 实验师, 现主要从事葡萄与葡萄酒相关研究工作。E-mail: liangyanying1234@nwsuaf.edu.cn.

**责任作者:**王华(1959-), 女, 教授, 博士生导师, 现主要从事葡萄与葡萄酒相关研究工作。E-mail: wanghua@nwsuaf.edu.cn.

**基金项目:**西安市科技创新支撑计划资助项目(NC08002)。

**收稿日期:**2012-06-27

种杂环化合物。表1为“户太9号”葡萄各阶段果实中芳香物质的相对含量。

表1 “户太9号”葡萄各阶段果实中芳香物质的相对含量

Table 1 Aroma compounds and relative amount of ‘Hutai No. 9’ grape with different stage

序号 No.	名称 Name of components	4239	4983	5148	1228
1	己醛 Hexanal	0.35	4.09	0.70	
2	(E)-2-己烯醛 2-Hexenal, (E)-	0.87	6.43	3.39	0.53
3	苯乙醛 Benzeneacetaldehyde		0.29		
4	糠醛 Furfural	4.98	0.99		
5	5-甲基糠醛 2-Furancarboxaldehyde, 5-methyl-	1.05	0.32		
6	5-乙酰氧基甲基-2-糠醛 5-Acetoxyethyl-2-furaldehyde	0.60			
7	5-羟甲基-2-呋喃甲醛 2-Furancarboxaldehyde, 5-(hydroxymethyl)-	27.38	2.69		
8	丙酮 Acetone			5.27	1.10
9	羟基丙酮 2-Propanone, 1-hydroxy-	1.90	0.52		0.43
10	2-呋喃基甲基酮/2-乙酰基呋喃 Ethanone, 1-(2-furanyl)-	0.33			
11	2,4-二羟基-2,5-二甲基-3(2H)-呋喃酮 2,4-Dihydroxy-2,5-dimethyl-3(2H)-furan-3-one	0.70			
12	2-环戊烯-1,4-二酮 2-Cyclopentene-1,4-dione	0.93	0.20		
13	2(5H)-呋喃酮 2(5H)-Furanone	0.37			
14	2-羟基-2-环戊烯-1-酮 2-Cyclopenten-1-one, 2-hydroxy-	0.35			
15	2H-吡喃-2,6(3H)-二酮 2H-Pyran-2,6(3H)-dione	0.36	0.24		
16	呋喃基呋喃酮 Furyl hydroxymethyl ketone	0.74			
17	2,5-二甲基-4-羟基-3(2H)-呋喃酮 2,5-Dimethyl-4-hydroxy-3(2H)-furanone	0.53			
18	1,3-二羟基-2-丙酮 2-Propanone, 1,3-dihydroxy-	2.07	1.05		2.67
19	2,3-二羟基-3,5-二羟基-6-甲基-4-吡喃酮 4H-Pyran-4-one, 3-dihydro-3,5-dihydroxy-6-methyl-	10.21	1.67		
20	3,5-二羟基-2-甲基-4-吡喃酮 4H-Pyran-4-one, 3,5-dihydroxy-2-methyl-	0.61			
21	4-羟基基-二氢-2(3H)-呋喃酮 2(3H)-Furanone, dihydro-4-hydroxy-	0.61	0.24		
22	2,5-二甲酰基呋喃 2,5-Furandicarboxaldehyde	0.36	0.30		
23	2,2-二甲基-1,3-二恶烷-4,6-二酮 1,3-Dioxane-4,6-dione, 2,2-dimethyl-	0.60			
24	酒石酸 Tartaric acid			0.48	
25	乙酸 Acetic acid	8.81	2.44	1.12	

续表 1

序号 No.	名称 Name of components	4239	4983	5148	1228
26	甲酸(蚁酸) Formic acid	1.28			
27	己酸 Hexanoic acid	0.49	0.44		3.94
28	辛酸 Octanoic acid	0.81			
29	壬酸 Nonanoic acid				0.86
30	正癸酸 n-Decanoic acid				0.85
31	苯甲酸 Benzoic acid	0.36			
32	十二酸 Dodecanoic acid			1.04	
33	肉豆蔻酸/十四(烷)酸 Tetradecanoic acid			1.70	
34	棕榈酸 n-Hexadecanoic acid	0.49	0.44	3.83	
35	Z-11-十六碳烯酸 Hexadecenoic acid, Z-11-			1.48	
36	乙醇 Ethanol	1.43		4.37	3.94
37	2-甲基-1-丙醇 1-Propanol, 2-methyl-				0.60
38	己醇 1-Hexanol	5.09	5.23	2.12	
39	(E)-2-己烯-1-醇 2-Hexen-1-ol, (E)-	1.95	1.52	1.54	1.16
40	1-辛烯-3-醇 1-Octen-3-ol		0.21		
41	苯乙醇 Phenylethyl alcohol	2.81	3.64	3.75	22.88
42	十三烷醇 1-Tridecanol				0.48
43	α-呋喃甲醇 2-Furanmethanol	3.22	0.72		
44	甘油/丙三醇 Glycerin			1.46	
45	十六(烷)醇 1-Hexadecanol			2.21	
46	1-十七醇 1-Heptadecanol			4.18	
47	1-(2-呋喃)-1,2-乙二醇 1,2-Ethanediol, 1-(2-furanyl)-	0.69	0.20		
48	2-丁基辛醇 1-Octanol, 2-butyl-			0.56	
49	2-己基-1-癸醇 1-Decanol, 2-hexyl-			0.38	
50	1-戊醇 1-Pentanol				0.49
51	乙酸乙酯 Ethyl acetate	4.91	51.46	31.34	28.03
52	丙酸乙酯 Propanoic acid, ethyl ester				
53	2-甲基丙酸乙酯 Propanoic acid, 2-methyl-, ethyl ester				
54	丁酸甲酯 Butanoic acid, methyl ester	0.37			

续表 1

序号 No.	名称 Name of components	4239	4983	5148	1228
55	丁酸乙酯 Butanoic acid,ethyl ester	1.19	1.39	0.79	
56	2-甲基丁酸乙酯 Butanoic acid,2-methyl-,ethyl ester		0.32		
57	2-丁烯酸乙酯 2-Butenoic acid,ethyl ester		0.20		
58	己酸乙酯 Hexanoic acid,ethyl ester	1.57		0.50	
59	辛酸乙酯 Octanoic acid,ethyl ester		0.46	0.48	
60	3-羟基丁酸乙酯 Butanoic acid,3-hydroxy-,ethyl ester				1.04
61	乙酸异龙脑酯 Isobornyl acetate			1.14	
62	癸酸乙酯 Decanoic acid,ethyl ester		0.51	1.01	
63	反式-4-癸烯酸乙酯 Ethyl trans-4-decenoate			0.77	
64	戊二酸二乙酯 Pentanedioic acid,diethyl ester				0.59
65	苯乙酸乙酯 Benzeneacetic acid,ethyl ester	0.63	0.38		0.44
66	乙酸-2-苯基乙酯 Acetic acid,2-phenylethyl ester		0.48		
67	(E,Z)-2,4-癸二烯酸乙酯 2,4-Decadienoic acid,ethyl ester,(E,Z)-		0.36	0.79	
68	邻苯二甲酸二丁酯 Dibutyl phthalate			0.65	
69	棕榈酸异丙酯 Isopropyl palmitate			8.23	
70	(Z)-9-十八烯酸甲酯/油酸甲酯 9-Octadecenoic acid (Z)-,methyl ester				1.17
71	邻苯二甲酸二异丁酯 1,2-Benzenedicarboxylic acid,bis(2-methylpropyl) ester		0.29	1.12	
72	2-羟基-γ-丁内酯 2-Hydroxy-gamma-butyrolactone	0.38			
73	磷酸三甲酯 Phosphoric acid,trimethyl ester				0.36
74	肉豆蔻酸异丙酯 Isopropyl myristate			0.38	
75	环氧乙烷 Ethylene oxide	0.63			
76	己烷 Hexane			2.49	
77	2,6,10-三甲基十二烷 Dodecane,2,6,10-trimethyl-				0.81
78	十四烷 tetradecane		0.40	1.09	1.35
79	2-甲基十四烷 Tetradecane,2-methyl-			0.42	0.46
80	十五烷 Pentadecane		1.16	2.34	
81	2-甲基十五烷 Pentadecane,2-methyl-				0.39
82	3-甲基十五烷 Pentadecane,3-methyl-				0.39
83	十六烷 Hexadecane	0.33	1.39	2.08	

续表 1

序号 No.	名称 Name of components	4239	4983	5148	1228
84	十九(碳)烷 Nonadecane			1.01	0.66
85	二氧化丁二烯/2,2'-双环氧乙烷 2,2'-Bioxirane,(R*,R*)-(n)-		0.62		
86	D-阿洛糖 D-Allose		0.89		
87	3-(1-甲基乙烯基)-环辛烯 Cyclooctene,3-(1-methylethenyl)-			0.44	
88	1-丁基庚基苯 Benzene,(1-butylheptyl)-				0.38
89	1-丙基辛基苯 Benzene,(1-propyloctyl)-				0.52
90	1-乙基壬基苯 Benzene,(1-ethylnonyl)-				0.37
91	1-甲基-2-(3-吡啶基)吡咯烷 Pyridine,3-(1-methyl-2-pyrrolidinyl)-,(S)-		1.54		
92	1-甲基-1H-咪唑 1H-Imidazole,1-methyl-			0.50	
93	4-十八烷基-吗啡啉 Morpholine,4-octadecyl-	0.49	0.22		0.45
94	亚硝基甲烷 Methane,nitroso-		2.42		
95	N-甲基-N-亚硝基-2-丙胺 2-Propanamine,N-methyl-N-nitroso-		0.78		
96	O,O-二乙基-S-甲基硫代磷酸酯 Phosphorothioic acid,O,O-diethyl S-methyl ester				0.6
97	1,2-苯并异噻唑 1,2-Benzisothiazole				0.34

其中 10 月下旬采摘的“户太 9 号”葡萄果实(样品编号为 4239)的芳香化合物有 43 种,占总峰面积的 94.90%,包括醛类物质 6 种,酮类物质 15 种,酸类物质 6 种,醇类物质 6 种,酯类物质 6 种,烃类物质 2 种以及其它杂环化合物 2 种。图 1 为 4239 样品的 GCMS 总离子图谱。

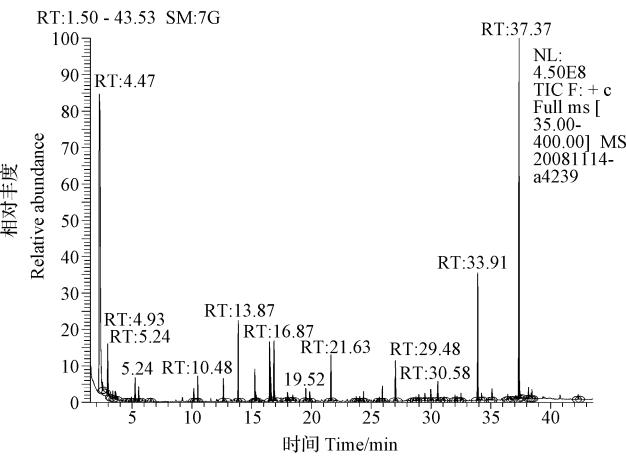


图 1 10 月下旬采摘的“户太 9 号”葡萄果实(样品编号为 4239)的 GCMS 总离子图谱

Fig. 1 GC-MS total ion current of ‘Hutai No. 9’ grape picked at late October(sample numbers for 4239)

11月上旬采摘的“户太9号”葡萄果实(样品编号为4983)的芳香化合物有38种,占总峰面积的95.52%,包括醛类物质6种,酮类物质7种,酸类物质3种,醇类物质6种,酯类物质10种,烃类物质3种,以及其它杂环化合物3种。图2为4983样品的GCMS总离子图谱。

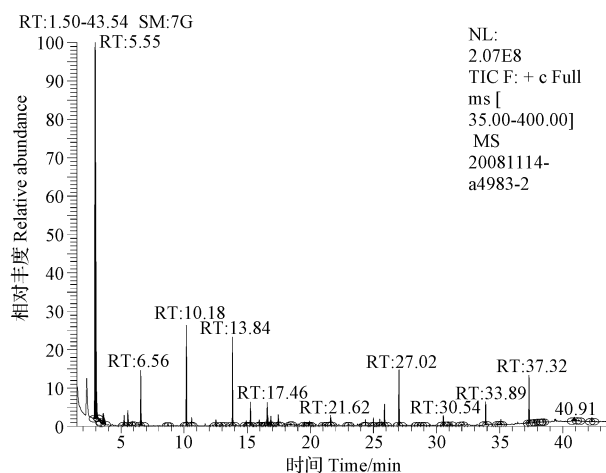


图2 11月上旬采摘的“户太9号”葡萄果实  
(样品编号为4983)的GCMS总离子图谱

Fig. 2 GC-MS total ion current of 'Hutai No. 9'

grape picked in early November (sample numbers for 4983)

11月下旬采摘的“户太9号”葡萄果实(样品编号为5148)的芳香化合物有39种,占总峰面积的96.45%,包括醛类物质2种,酮类物质1种,酸类物质6种,醇类物质9种,酯类物质13种,烃类物质7种以及其它杂环化合物1种。图3为5148样品的GCMS总离子图谱。

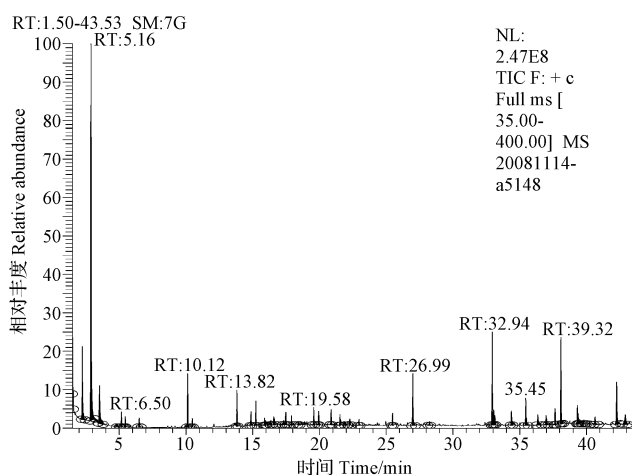


图3 11月下旬采摘的“户太9号”葡萄果实  
(样品编号为5148)的GCMS总离子图谱

Fig. 3 GC-MS total ion current of 'Hutai No. 9'

grape picked in late November (sample numbers for 5148)

12月上旬采摘的“户太9号”葡萄果实(样品编号为1228)的芳香化合物有32种,占总峰面积的81.53%,包括醛类物质1种,酮类物质3种,酸类物质3种,醇类物质6种,酯类物质5种,烃类物质8种以及其它杂环化合物

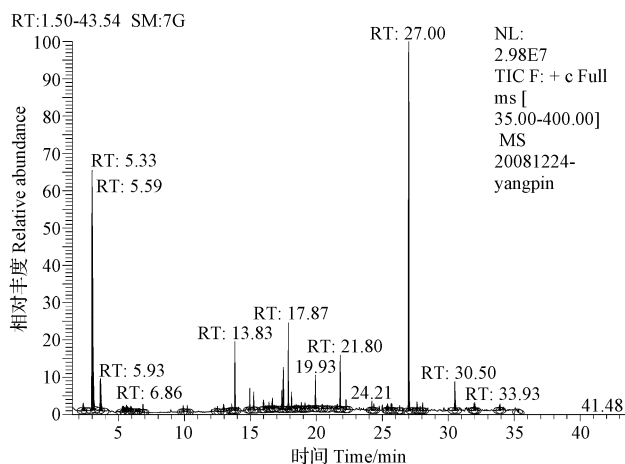


图4 12月上旬采摘的“户太9号”葡萄果实  
(样品编号为1228)的GCMS总离子图谱

Fig. 4 GC-MS total ion current of 'Hutai No. 9'

grape picked in early December (sample numbers for 1228)

物6种。图4为1228样品的GCMS总离子图谱。

## 2.2 树挂期各阶段“户太9号”葡萄果实香气成分的异同

由表2可知,随着树挂期的延长,果实的香气成分呈现出了不同程度的变化,其中醛类、酮类和酸类物质的相对含量逐渐减少,醇类和烃类物质的相对含量呈现上升的趋势。可以看出,10月下旬采摘的果实(4239)的主要香气成分是醛类物质,11月上旬(4983)和11月下旬(5148)采摘的果实的主要香气成分是酯类化合物,12月上旬采摘的果实(1228)的主要香气成分是酯类和醇类化合物。由此可以看出,随着树挂期的延长,果实的香气物质逐渐由醛类、酮类转化为酯类物质。这基本上符合大部分水果香味的生成途径<sup>[4]</sup>。

表2 “户太9号”葡萄果实各阶段样品中  
各类化合物组成比例

Table 2 Composition proportion of 'Hutai No. 9'  
grape with different stage

	10月下旬 采摘的果实 (4239)	11月上旬 采摘的果实 (4983)	11月下旬 采摘的果实 (5148)	12月上旬 采摘的果实 (1228)
化合物				
醛类	35.23	14.81	4.09	0.53
酮类	20.67	4.22	5.27	4.20
酸类	12.24	3.32	9.65	5.65
醇类	15.19	11.52	20.57	29.55
酯类	9.05	55.85	48.37	30.46
烃类	1.25	1.62	8.00	8.48
杂环类	1.27	4.18	0.50	2.66
合计	94.90	95.52	96.45	81.53

树挂期各阶段共有的醛类物质有(E)-2-己烯醛,具有特有的青叶味<sup>[5]</sup>。其相对含量表现为随着树挂期的延长呈现出先增加后降低的趋势。其中在5-羟甲基-2-呋喃甲醛,具有扁桃香味<sup>[5]</sup>,只在10月下旬采摘的果实

中出现,且相对含量达到了 27.38%。

“户太 9 号”葡萄果实香气成分中的酮类物质的主要特征是其环酮分子中都含有烯醇化的结构单元<sup>[6]</sup>,具有焦糖香味。其中 2,5-二甲基-4-羟基-3(2H)-呋喃酮具有甜的果香、烤箱、焦糖、似麦芽酚香气<sup>[7]</sup>。

“户太 9 号”葡萄果实香气成分中的酸类物质含量相对较少。10 月下旬和 11 月上旬采摘的葡萄果实的香气成分中酸类物质相对含量较多的是乙酸(8.81%和 2.44%),具有强烈的刺激性酸味<sup>[4]</sup>。11 月下旬采摘的葡萄果实的香气成分中酸类物质相对含量较多的是棕榈酸(3.83%),具有轻微脂肪香蜡香<sup>[6]</sup>。12 月上旬采摘的葡萄果实的香气成分中酸类物质相对含量较多的是己酸(3.83%),具有不愉快的椰肉油气味<sup>[4]</sup>。

树挂期各阶段共有的醛类物质有己醇(具有青草味、土司味)、(E)-2-己烯-1-醇(具有强烈的叶子样青香)和苯乙醇(玫瑰花香、蔷薇香气、花粉味)。其中 10 月下旬和 11 月上旬采摘的葡萄果实的香气成分中醇类物质相对含量较多的是己醇(5.09%和 5.23%),11 月下旬采摘的葡萄果实的香气成分中醇类物质相对含量较多的是乙醇(4.37%),12 月上旬采摘的葡萄果实的香气成分中醇类物质相对含量较多的是苯乙醇(22.88%)。

树挂期各阶段共有的酯类物质是乙酸乙酯,具有愉快的、相似菠萝的果香,其相对含量在各阶段的酯类物质中也是最高的,分别为 4.91%、51.46%、31.34%和

28.03%,并且随着时间的延长,表现出了先增长后降低的趋势。

### 3 结论与讨论

“户太 9 号”葡萄一般在 10 月份就达到鲜食葡萄的标准,可以采摘上市。接下来经过 10、11 和 12 月的树挂期,就可以达到制作冰酒的原料要求,可以采收酿酒。在树挂期,由于气候逐渐变冷,早晚温差的加大,使得果实内部的水分蒸发,达到糖分积累的目的。该试验发现,在树挂期葡萄果实的香气也发生着变化,香气物质的主要组成成分由醛类、酮类转化为酯类物质。所以用于酿造冰酒的“户太 9 号”葡萄果实的香气特征是以酯类物质为主的热带水果的甜香,带有部分醇类物质散发出来的青香。

### 参考文献

- [1] 刘邻渭. 食品化学[M]. 北京:中国农业出版社,2003.
- [2] 何坚,孙宝国. 香料化学与工艺学[M]. 北京:化学工业出版社,1995.
- [3] 中国质谱学会有机专业委员会. 香料质谱图集[M]. 北京:科学出版社,1992.
- [4] 王德峰. 食用香料制备与应用手册[M]. 北京:中国轻工业出版社,2000.
- [5] 李华. 葡萄酒品尝学[M]. 北京:科学出版社,2006.
- [6] 孙宝国. 食用调香术[M]. 北京:化学工业出版社,2010.
- [7] 周耀华,肖作兵. 食用香精制备技术[M]. 北京:中国纺织出版社,2007.

## Analysis of Aroma Compositions in ‘Hutai No. 9’ Grape Fruit at Hanging in the Vine Time by GCMS

LIANG Yan-ying, ZHANG Li, WANG Hua

(College of Ecology, Northwest Agricultural and Forestry University, Shaanxi Engineering Research Center for Viti-iniculture, Yangling, Shaanxi 712100)

**Abstract:** The aroma compositions in ‘Hutai No. 9’ grape fruit at hanging in the vine time were extracted by solid phase micro-extraction (SPME) and were separated and analyzed by GC-MS. The results showed that 97 volatile components were identified in ‘Hutai No. 9’ grape respectively, 7 kinds of aldehydes, 16 kinds of ketone material, 12 acid material, 15 kinds of alcohol kind material, 24 ester kind material, and kind of hydrocarbons and 10 kinds of heterocyclic compounds. With the hanging in the vine time, the main composition of fruit aroma by aldehydes, ketone gradually translated into ester, and finally showed the tropical fruit sweet primarily with ester, with part of the green sweet characteristics sent out by alcohol.

**Key words:** ‘Hutai No. 9’ grape; aroma; hanging in the vine time