

张海宁,王亚超,马 辉,等. GC-MS 分析夏黑葡萄中挥发性香气成分[J]. 江苏农业科学,2014,42(8):294-297.

GC-MS 分析夏黑葡萄中挥发性香气成分

张海宁,王亚超,马 辉,袁小单,马永昆

(江苏大学食品与生物工程学院,江苏镇江 212013)

摘要:通过固相微萃取-气质联用技术(SPME-GC-MS)定量分析优质夏黑葡萄果皮、果肉中挥发性物质成分及含量,结果表明,夏黑葡萄果皮中挥发性物质含量多于果肉中挥发性物质含量,果皮中共检出 48 种挥发性成分,其中醇类、烯类物质是主要的香气成分,果肉中共检出 41 种挥发性成分,其中醛类、酚类物质是主要香气成分。夏黑葡萄的特征香气为大马酮、芳樟醇、*D*-柠檬烯、香叶醇、橙花醇。

关键词:夏黑葡萄;挥发性物质;固相微萃取(SPME);气质联用(GC-MS)

中图分类号: O657.63;S663.101 **文献标志码:** A **文章编号:** 1002-1302(2014)08-0294-04

夏黑葡萄(summer black)原产于日本,属欧美葡萄杂交种,是三倍体无核品种,具有抗病、丰产、早熟、优质、耐储运等优点,在我国种植面积很大^[1]。葡萄的香气成分是判断葡萄品质的重要指标之一,主要包括萜烯类、C₆ 醇类、C₆ 醛类、芳香醇类、吡嗪类等化合物,葡萄中这些挥发性香气成分是葡萄酒典型性风味的主要来源^[2]。由于葡萄中挥发性香气成分含量较低,因此要选择合适的分析方法。固相微萃取(SPME)具有分离时间短、不需要有机溶剂、能提高检测限等优点,气质联用技术(GC-MS)则被广泛应用于挥发性成分的定性、定量分析^[3-6]。本试验应用固相微萃取(SPME)、气质联用法(GC-MS)对江苏省镇江地区优质夏黑葡萄的果皮、果肉中挥发性成分进行检测,分析夏黑葡萄中主要挥发性香气成分,旨在为夏黑葡萄深加工提供指导。

1 材料与方法

1.1 材料

夏黑葡萄采自江苏省句容市白兔镇某合作社。葡萄充分成熟、大小均一、无腐烂变质、pH 值 2.4、可溶性固形物含量为 16.5%、总糖含量 159.8 g/L、总酸(以酒石酸计)含量 7.0 g/L。

1.2 仪器与试剂

壬醇(色谱纯)购自美国 Sigma 公司,氯化钠(分析纯)购自上海化学试剂有限公司,PC-420 型电热磁力搅拌器(美国 Corning 公司),固相微萃取装置(美国 Supelco 公司),萃取纤维头 100 μm DVB/CAR/PDMS(美国 Supelco 公司),HP6890/5973 型气相色谱-质谱-嗅闻联用仪(美国 Agilent 公司),TGL-20M 高速台式冷冻离心机(湘仪离心机仪器有限公司)。

1.3 方法

1.3.1 葡萄果皮香气萃取方法^[7] 采摘新鲜葡萄,人工去皮,用去离子水轻轻冲洗果皮上果肉、果汁,用吸水纸吸干水

分,称取 2 g 葡萄皮,装入 500 mL 三角瓶中,加入 10 mL 模拟葡萄汁(用酒石酸调整去离子水 pH 值为 2.4),40 ℃ 水浴浸提 30 min,取 8 mL 模拟葡萄汁置于 15 mL 顶空瓶中,加入 1.0 g 分析纯氯化钠,以 4 μL 壬醇作为内标,将顶空瓶置于电磁搅拌器上,40 ℃ 预热 10 min,磁力搅拌速度为 800 r/min,萃取 30 min 后用于 GC-MS 检测。

1.3.2 葡萄果肉香气萃取方法^[7] 将新鲜葡萄去果皮,破碎后取自流汁,5 000 r/min 离心 10 min,取上清液待用。取 5 mL 葡萄汁加入 15 mL 顶空瓶中,添加 1.0 g 分析纯氯化钠,4 μL 壬醇作为内标,将顶空瓶置于电磁搅拌器上,40 ℃ 预热 10 min,磁力搅拌速度为 800 r/min,萃取 30 min 后用于 GC-MS 检测。

1.3.3 GC-MS 参数 GC 条件:色谱柱为 DB-WAX 柱(60 m×0.25 mm×0.25 μm),进样口温度 250 ℃,载气为高纯氦气,流量为 1.0 mL/min,不分流。程序升温:初始温度 50 ℃ 保持 3 min,然后以 6 ℃/min 的速度升至 170 ℃,再以 4 ℃/min 的速度升至 230 ℃,保持 2 min。质谱条件:5973 型四极杆质谱仪,接口温度 250 ℃,电子轰击(EI)离子源,电子能量为 70 eV,离子源温度为 230 ℃,四极杆温度为 150 ℃,电子倍增器电压为 1 353 V,质量扫描范围 33~450 amu。

1.3.4 挥发性化合物定性定量分析方法 定性方法:将未知物图谱与 NIST98 谱库进行比对并初步鉴定,再结合保留时间、参考文献、质谱离子图进行定性分析^[8]。定量方法:采用内标法相对定量(假定校正因子为 1),将内标物的峰面积与每个组分的峰面积进行比对,计算挥发性香气物质相对于内标的含量,计算公式如下^[9]:

$$C = \frac{A \times C_i}{A_i}$$

式中: C 为待测组分浓度, A 为待测组分的峰面积, C_i 为内标物浓度(4 μg/L), A_i 为内标物峰面积。

2 结果与分析

2.1 夏黑葡萄皮、果肉中化合物成分

夏黑葡萄皮、果肉中挥发性化合物成分 GC-MS 总离子图谱见图 1、图 2,各组分经过定性定量分析后,主要香气类型及含量见表 1。

收稿日期:2013-10-21

基金项目:江苏省镇江市农业科技支撑计划(编号:NY2012021);江苏高校优势学科建设工程资助项目。

作者简介:张海宁(1986—),男,河南商丘人,博士研究生,主要从事非热加工技术研究。E-mail:zhn19862006@163.com。

通信作者:马永昆,教授,主要从事食品风味研究。E-mail:mayongkun@ujs.edu.cn。

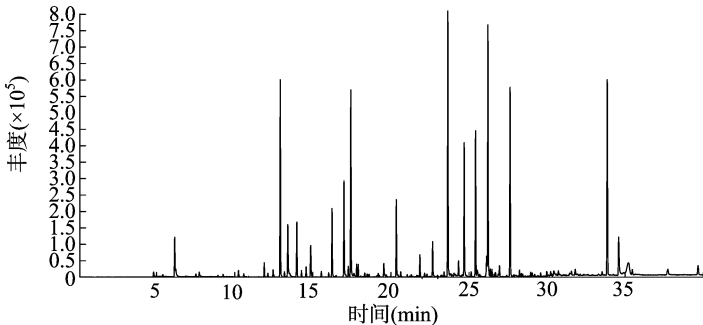


图1 夏黑葡萄皮中挥发性香气成分GC-MS总离子图

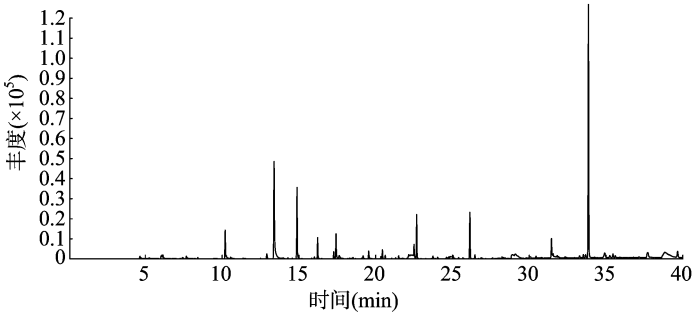


图2 夏黑葡萄果肉中挥发性香气成分GC-MS总离子图

表 1 夏黑葡萄中挥发性香气成分

化合物种类	名称	保留时间 (min)	含量(μg/L)		香气
			果肉	果皮	
醇类	α - 松油醇(α - terpineol)	23.64	256.04	353.21	丁香味
	香叶醇(lemnol)	26.21	81.77	345.86	温和玫瑰花香
	(E)2 - 己烯醇(2 - hexen - 1 - ol, (E) -)	17.43	63.50	264.18	新鲜覆盆子香气, 青春香气
	苯乙醇(phenylethyl alcohol)	27.63		272.28	新鲜面包香, 玫瑰花香
	橙花醇(nerol)	25.42		190.83	玫瑰、橙花的香气
	香茅醇(cephrol)	24.69	17.21	172.98	甜玫瑰香
	叶醇(3 - hexen - 1 - ol, (Z) -)	17.00	29.41	127.46	新鲜草叶香气
	芳樟醇(linalol)	20.35		97.09	果香
	正己醇(1 - hexanol)	16.23	48.18	91.54	果香
	4 - 松油醇(4 - terpineol)	21.86	42.69	27.50	丁香味道
	苯甲醇(benzyl alcohol)	26.95		18.18	芳香味
	桃金娘烯醇(myrtenol)	25.53		16.16	木香、草香、辛香
	四氢芳樟醇(tetrahydrolinalool)	17.91	11.11	15.10	紫罗兰香、铃兰花香
	月桂醇(1 - dodecanol)	28.23	4.66	7.94	花香
	正辛醇(1 - octanol)	20.63	7.32	6.95	强烈的芳香气味
	薰衣草醇(lavandulol)	25.14		6.35	薰衣草花香
	异辛醇(1 - hexanol, 2 - ethyl -)	19.19	3.34	4.96	
	2 - 壬烯 - 1 - 醇(2 - nonen - 1 - ol)	23.73	7.04		
	金合欢醇(farnesol)	33.67	9.89		铃兰花香、木香
	异戊烯醇(prenol)	15.55		7.82	
	枯茗醇(cuminic alcohol)	30.72		5.39	枯茗样辛香香气, 并有花香
	β - 松油醇(β - terpineol)	22.31	7.35		
	γ - 松油醇(γ - terpineol)	23.70	6.50		
	苯氧乙醇(ethanol, 2 - phenoxy -)	31.45	51.10		微香
	α - 菲兰烯 - 8 - 醇(α - phellandren - 8 - ol)	24.14	9.93		
醛类	橙花醛(cis - citral)	23.40		5.03	柠檬香气
	二甲基苯甲醛(isoxylaldehyde)	26.13		36.24	杏仁味
	壬醛(nonanal)	17.27	17.22	15.39	玫瑰香气
	癸醛(decanal)	19.55	21.33	20.57	甜香、柑橘香、花香

续表 1

化合物种类	名称	保留时间 (min)	含量(μg/L)		香气
			果肉	果皮	
醛类	己醛(hexanal)	10.24		9.38	青草气及苹果香
	α-柠檬醛(α-citral)	24.34	6.16	19.71	柠檬香气
	山梨醛(sorbaldehyde)	17.63	13.61		
	苯甲醛(benzaldehyde)	20.34	5.39		苦杏仁气味
	反式-2-壬烯醛(2-nonenal,(E)-)	20.44	20.68		黄瓜香气
	反式-2-己烯醛(2-hexenal,(E)-)	12.95	17.94		绿叶香、水果香
	2-己烯醛(2-hexenal)	13.40	338.81	76.98	青香、果香
	2,6-壬二烯醛(2,6-nonadienal,(E,Z)-)	21.50	7.35		
	2-甲基-4-戊烯醛(4-pentenal,2-methyl-)	11.39	5.73		
烯类	β-月桂烯(β-myrcene)	11.89		17.24	清淡的香脂气味
	3,4-二甲基苯乙烯(styrene,3,4-dimethyl-)	18.32		5.31	
	4-萜烯((+)-4-carene)	12.46		11.78	强烈的松木样香气
	β-水芹烯(β-phellandrene)	13.18		7.00	柑橘、胡椒的清凉气味
	D-柠檬烯(D-limonene)	12.92	16.34	266.01	柠檬味
	γ-松油烯(γ-terpinene)	13.98		77.46	柑橘香味
	α-水芹烯(α-phellandrene)	12.12		4.85	黑胡椒香、薄荷香气
	异松油烯(terpinolene)	14.86		53.68	松木树脂似的气息
	肉豆蔻酸(tetradecanoic acid)	30.43		16.58	香料合成原料
酸类	香叶酸(geranic acid)	34.59		82.24	有玫瑰香
	月桂酸(dodecanoic acid)	37.73	29.03		微有月桂油香味
	癸酸(n-decanoic acid)	33.28	7.36		具有难闻的气味
	壬酸(nonanoic acid)	31.49	4.40		
	己二酸二乙酯(diethoxyethyl adipate)	22.16	20.16		
酯类	邻苯二甲酸二乙酯(diethyl phthalate)	35.60	5.56		
	邻苯二甲酸二异丁酯(diisobutyl phthalate)	39.66	23.06		
	乙酸乙酯(ethyl acetate)	6.87	26.16		果香
	邻苯二甲酸异丁基辛酯(phthalic acid,isobutyl octadecyl ester)	39.66		21.20	
	百里香酚(thymol)	26.37		10.74	百里香油似的辛香、草香
酚类	丁香酚(eugenol)	31.80		9.70	强烈的丁香香气
	2-甲氧基苯酚(phenol,2-methoxy-)	26.69		7.53	
	2,4-二甲基苯酚(phenol,2,4-dimethyl-)	30.23		7.04	
	2-甲基苯酚(phenol,2-methyl-)	28.95		6.57	苯酚气味
	2,4-二叔丁基苯酚(phenol,2,4-bis(1,1-dimethylethyl)-)	33.86	653.70	297.54	酚类的化学气味
	4-乙基-2-甲氧基苯酚(phenol,4-ethyl-2-methoxy-)	29.59		4.44	温暖的辛香
	6-甲基-5-庚烯-2-酮(5-hepten-2-one,6-methyl-)	16.02	3.98	5.82	
酮类	香叶基丙酮(nerylacetone)	26.47	7.26	8.91	青香、果香、木香
	大马酮(damascenone)	26.14	121.35		令人愉快的玫瑰香气
	丙酮(acetone)	6.16	9.52	60.01	辛辣甜味
	伞花烃(cymene)	14.57	15.05	13.98	特异香味
	内标	壬醇(1-nonanol)	22.67	48.80	48.80

2.2 香气成分分析

夏黑葡萄共检测出 68 种挥发性成分,其中有 21 种相同的挥发性成分。夏黑葡萄果皮、果肉中含有不同类型的挥发性成分,其中葡萄皮中醇类、烯类物质含量较多,葡萄果肉中酚类、醛类物质含量较为丰富。如表 2 所示,夏黑葡萄果皮中共检出 48 种挥发性物质,其中 α-松油醇、香叶醇、2,4-二叔丁基苯酚、2-己烯醇、D-柠檬酸、苯乙醇、橙花醇、香茅醇、叶醇、芳樟醇、辛醇、香叶酸、异松油烯、γ-松油烯、2-己

烯醛含量较高,这些物质占葡萄果皮挥发性物质总含量的 86.25%。夏黑葡萄果肉中共检出 41 种挥发性物质,其中 2,4-二叔丁基苯酚、大马酮、2-己烯醛、α-松油醇、香叶醇、2-己烯醇含量较高,这些物质占葡萄果肉挥发性物质总含量的 73.76%。

夏黑葡萄果皮中挥发性物质总量高于果肉中挥发性物质总量,这与前人的研究结果^[10]相似。夏黑葡萄果皮中挥发性物质含量最较多的是醇类、烯类、酚类,果肉中挥发性物质含

表 2 夏黑葡萄果皮、果肉中各类挥发性成分含量及比例

化合物种类	含量(μg/L)		所占比例(%)	
	果皮	果肉	果皮	果肉
醇类	2 031.78	657.04	63.33	31.99
醛类	183.30	454.22	5.71	22.11
烯类	443.33	16.34	13.81	0.79
酸类	98.82	40.79	3.08	1.99
酯类	21.20	74.94	0.66	3.65
酚类	343.56	653.70	10.7	31.82
酮类	88.72	157.16	2.76	7.65
总计	3 210.71	2 054.19	100.00	100.00

量较多的是醇类、酚类、醛类。果皮中醇类、烯类化合物成分远高于果肉中此类物质含量,果肉中酚类、醛类物质含量高于果皮中此类物质含量。研究发现,10 种不同葡萄品种的果皮中挥发性化合物含量整体高于果肉中含量,5 种红葡萄品种

果皮中 C₆ 化合物、烯类化合物含量均高于果肉中含量,3 种白葡萄品种果肉中苯环化合物、酚类化合物高于果皮中含量^[11]。根据 Guadagni 香气值理论:食品中香气浓度高而阈值低的成分很可能是食品的特征香气或主体香气成分,分析夏黑葡萄的主体特征香气^[12-16]。综合夏黑葡萄果皮、果肉中挥发性香气成分,对高强度的香气成分进行香气强度分析,当香气强度小于 1 时,人的嗅觉器官对该挥发性物质没有感觉,香气强度越大,说明该挥发性物质对夏黑葡萄风味贡献越大,最大的几个可认定为是夏黑葡萄的主体特征香气。夏黑葡萄特征挥发性物质见表 3。通过 Guadagni 香气值理论对夏黑葡萄中具有明显香气强度的挥发性成分进行分析,经过查找文献确定相关物质的香气阈值,其中 5 种物质对夏黑葡萄风味有较大贡献,分别是大马酮、芳樟醇、D-柠檬烯、香叶醇、橙花醇。这些物质主要集中在葡萄果皮中,呈玫瑰花香味,与葡萄整体香气相同,但是葡萄果肉中的大马酮具有最强的香气强度值。

表 3 夏黑葡萄中特征香气成分及香气强度

物质	香气	阈值(μg/L)	浓度(μg/L)	香气强度
大马酮	浓郁的玫瑰香气	0.002 ^[13]	121.35(主要在果肉中)	60 675.00
芳樟醇	木青气味,有果香	6 ^[13]	97.09(主要在果皮中)	16.18
D-柠檬烯	强烈的柠檬香味	10 ^[14]	282.35(主要在果皮中)	28.24
香叶醇	玫瑰花味	30 ^[15]	427.63(主要在果皮中)	14.25
橙花醇	玫瑰花香	15 ^[16]	190.83(主要在果皮中)	12.72

注:香气强度=香气浓度/香气阈值。

3 结论

本研究表明,夏黑葡萄果皮中挥发性物质含量多于果肉中挥发性物质含量,果皮中共检出 48 种挥发性成分,其中醇类、烯类物质是主要的香气成分,果肉中共检出 41 种挥发性成分,其中醛类、酚类物质是主要香气成分。夏黑葡萄的特征香气为大马酮、芳樟醇、D-柠檬烯、香叶醇、橙花醇。

参考文献:

[1]任俊鹏,郑 煥,江 楠,等. 脱落酸浸果对夏黑葡萄果实着色及品质的影响[J]. 江苏农业科学,2012,40(11):156-158.

[2]薛 洁. 葡萄品种的香气[J]. 中外葡萄与葡萄酒,2003(6):55-59.

[3]Kataoka H, Lord H L, Pawliszyn J. Applications of solid-phase microextraction in food analysis[J]. Journal of Chromatography A, 2000,880(1/2):35-62.

[4]Curran A M, Rabin S I, Prada P A, et al. Comparison of the volatile organic compounds present in human odor using SPME-GC/MS[J]. Journal of Chemical Ecology,2005,31(7):1607-1619.

[5]Rega B, Fournier N, Guichard E. Solid phase microextraction (SPME) of orange juice flavor: odor representativeness by direct gas chromatography olfactometry (D-GC-O)[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry,2003,51(24):7092-7099.

[6]Jordán M J, Margaría C A, Shaw P E, et al. Aroma active components in aqueous kiwi fruit essence and kiwi fruit puree by GC-MS and multidimensional GC/GC-O[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry,2002,50(19):5386-5390.

[7]范文来,徐 岩,李记明,等. 应用 HS-SPME 技术分析葡萄果皮与果肉挥发性香气物质[J]. 食品与发酵工业,2011,37(12):113-118.

[8]袁小单,严 蕊,马永昆,等. 基于 SPME-GC-MS 的超高压镇江香醋香气变化分析[J]. 食品科技,2012,37(11):263-269.

[9]张 义. 龙眼汁香气物质及其在加工和贮藏过程中的变化规律[D]. 武汉:华中农业大学,2010.

[10]Selli S, Canbas A, Cabaroglu T, et al. Aroma components of cv. Muscat of Bornova wines and influence of skin contact treatment[J]. Food Chemistry,2006,94(3):319-326.

[11]Palomo E S, Pérez-Coello M S, Díaz-Maroto M C, et al. Contribution of free and glycosidically-bound volatile compounds to the aroma of Muscat “a petit grains” wines and effect of skin contact[J]. Food Chemistry,2006,95(2):279-289.

[12]马永昆,刘晓庚. 食品化学[M]. 南京:东南大学出版社,2007.

[13]Buttery R G, Teranishi R, Ling L C, et al. Quantitative and sensory studies on tomato paste volatiles[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry,1990,38(1):336-340.

[14]Ahmed E M, Dennison R A, Dougherty R H, et al. Flavor and odor thresholds in water of selected orange juice components[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry,1978,26(1):187-191.

[15]Guth H. Quantitation and sensory studies of character impact odorants of different white wine varieties[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry,1997,45(8):3027-3032.

[16]Zalacain A, Marín J, Alonso G L, et al. Analysis of wine primary aroma compounds by stir bar sorptive extraction[J]. Talanta,2007,71(4):1610-1615.