

早中熟鲜食葡萄 5 个品种及其亲本果实单萜成分分析

孙 磊, 朱保庆, 王晓玥, 孙晓荣, 闫爱玲, 张国军, 王慧玲, 徐海英*

(北京市农林科学院林业果树研究所, 北京市落叶果树工程技术研究中心, 农业部华北园艺作物生物学与种质创制重点实验室, 北京 100093)

摘 要: 以早中熟鲜食葡萄品种‘瑞都香玉’、‘瑞都红玫’、‘瑞都早红’、‘瑞都红玉’、‘瑞都脆霞’及其亲本‘京秀’和‘香妃’为试材, 采用顶空固相微萃取结合气质联用技术, 辅助自动质谱图解卷积和鉴定系统 (AMDIS), 测定果实游离态单萜化合物的含量, 共检测到 29 种单萜类化合物, 不同品种含量差异较大, 父本‘香妃’中的含量高达 $2\,153.63\ \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, 约为母本‘京秀’的 150 倍, ‘瑞都香玉’的含量高于 $1\,000\ \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, ‘瑞都红玉’、‘瑞都红玫’和‘瑞都早红’较为接近, ‘瑞都脆霞’低于 $50\ \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 。‘香妃’和‘瑞都香玉’中单萜物质的香气值 (OAVs) 最大, 而在‘瑞都脆霞’和‘京秀’中, 所有单萜化合物的香气值都低于嗅觉阈值 ($\text{OAVs} < 1$), 这与多年对各个品种的感官分析结果基本相符。主成分分析 (PCA) 结果表明, 前两种主成分的累计方差贡献率为 84.79%, 第一主成分代表变量有: (*E,Z*)-别罗勒烯和 (*Z*)-别罗勒烯、里那醇、(*E*)- β -罗勒烯和 (*Z*)- β -罗勒烯、柠檬烯、异松油烯、*cis*-氧化玫瑰和 *trans*-氧化玫瑰、 β -月桂烯; 第二主成分代表变量有: 香叶醇、香叶醛、 γ -香叶醇、橙花醛、*trans*-呋喃型氧化里那醇。香气特征主要表现为花香和果香, 花香的主要贡献者是里那醇、柠檬烯、*cis*-氧化玫瑰和 *trans*-氧化玫瑰, 果香的主要贡献者是里那醇、柠檬烯和香叶醇。

关键词: 葡萄; 单萜; 气相色谱—质谱法; 香气

中图分类号: S 663.1

文献标志码: A

文章编号: 0513-353X (2016) 11-2109-10

Monoterpene Analysis of Five Middle-early Ripening Table Grape Varieties and Their Parents

SUN Lei, ZHU Bao-qing, WANG Xiao-yue, SUN Xiao-rong, YAN Ai-ling, ZHANG Guo-jun, WANG Hui-ling, and XU Hai-ying*

(Institute of Forestry and Pomology, Beijing Academy of Agriculture and Forestry Sciences, Beijing Engineering Research Center for Deciduous Fruit Trees, Key Laboratory of Biology and Genetic Improvement of Horticultural Crops (North China), Ministry of Agriculture, Beijing 100093, China)

Abstract: ‘Ruidu Xiangyu’, ‘Ruidu Hongmei’, ‘Ruidu Zaohong’, ‘Ruidu Hongyu’, ‘Ruidu Cuixia’ and their parents ‘Jingxiu’, ‘Xiangfei’ were used as materials. Headspace solid phase micro-extraction (HS-SPME) and gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) combined with automated Mass Spectral Deconvolution and Identification System (AMDIS) were employed to analyze

收稿日期: 2016-05-05; 修回日期: 2016-10-26

基金项目: 国家科技支撑计划项目 (2013BAD02B04-02); 北京市财政项目 (KJCX20140202)

* 通信作者 Author for correspondence (E-mail: haiyingxu63@sina.com)

the free terpene contents in the seven varieties, to explicate their flavor characteristics. The results showed that a total of 29 terpenes were identified, but the concentration varied among different varieties. The total terpene concentration in ‘Xiangfei’ and ‘Ruidu Xiangyu’ was over $1\ 000\ \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, while ‘Ruidu Hongmei’, ‘Ruidu Zaohong’ and ‘Ruidu Hongyu’ had similar concentration, the terpene in ‘Ruidu Cuixia’ and ‘Jingxiu’ were both lower than $50\ \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$. ‘Xiangfei’ and ‘Ruidu Xiangyu’ had the highest OAVs, the OAVs in ‘Ruidu Cuixia’ and ‘Jingxiu’ were less than 1, these results roughly corresponded to the multiple years sensory analysis data. As principal component analysis (PCA) results showed that, the cumulative variance contribution ratio of the first two principal components is 84.79%. The representative variables of the first principal component include (*E,Z*)-alloocimene, (*Z*)-alloocimene, linalool, (*E*)- β -ocimene, (*Z*)- β -ocimene, limonene, terpinolene, *cis*-rose oxide, *trans*-rose oxide and β -myrcene, and the representative ones of the second principal component have geraniol, geranial, γ -geraniol, neral and *trans*-furan linalool oxide. Floral and fruity are the most prominent aroma characteristics of these free terpenes, in which linalool, limonene, *cis*-rose oxide and *trans*-rose oxide contributing to the floral aroma, while linalool, limonene, geraniol having fruity aroma.

Key words: grape; monoterpene; GC - MS; aroma

萜烯类物质是植物次生代谢的重要产物,在自然界广泛存在,因具有浓郁的香味,感官阈值低,是玫瑰香型葡萄品种的典型香气成分 (Cabrita et al., 2006)。游离态单萜对葡萄果实香气贡献最大,主要包括单萜及其单氧化物 (单萜醇、单萜醚和单萜醛等),从结构上看,可分为链状单萜和环状单萜两大类 (涂崔 等, 2011)。目前报道的鲜食葡萄果实中单萜类物质定性数量小于 20 种,主要集中于几种含量高的单萜,由于受到检测技术和定性方法的限制,某些感官阈值低的痕量单萜被忽略。

自动质谱图解卷积和鉴定系统 (AMDIS) 是美国标准化委员会开发的一种辅助气质联用数据定性分析软件,通过将全扫描文件中所有离子碎片丰度数据进行退卷积 (Deconvolution) 处理,推定共流出中离子碎片的归属,提取出每个成分的“纯净”质谱图和相关信息,该方法可以有效解决基质效应和重叠峰对定性的干扰,提高灵敏度,增强解谱的准确性和可靠性,已被广泛应用于农药残留和法医毒物分析 (张伟国 等, 2004; Zhang et al., 2006; 李文海 等, 2007)。目前 AMDIS 技术在水果和食品香气数据分析中应用较少 (朱保庆 等, 2011; 卢俊宇 等, 2015)。本研究采用顶空固相微萃取结合气质联用技术,辅助 AMDIS,有效克服定性分析中的基质效应和共洗脱效应的干扰,增加了定性和定量的准确性。

北京市农林科学院林业果树研究所 1998 年以 ‘京秀’ 为母本, ‘香妃’ 为父本配制了杂交组合,在杂交后代中选育出 5 个早中熟品种 (‘瑞都香玉’、‘瑞都红玫’、‘瑞都早红’、‘瑞都红玉’ 和 ‘瑞都脆霞’), 其果粒脆硬, 颜色艳丽, 有不同程度的玫瑰香味。以这 5 个品种及其亲本为试材, 对成熟果实中的单萜化合物进行了定性和定量研究, 比较了香气成分的差异, 为了解这些品种间的品质差异和特性提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 试材及取样

试验于 2013 年在北京市农林科学院林业果树研究所内进行。试验葡萄品种为 ‘瑞都香玉’、‘瑞

都红玫’、‘瑞都早红’、‘瑞都红玉’、‘瑞都脆霞’及其亲本‘京秀’和‘香妃’, 均为露地栽培 4 或 5 年生自根树, 单臂篱架水平龙干整形, 株行距 $0.75\text{ m} \times 2\text{ m}$, 常规栽培管理。

依据往年物候期记载结合可溶性固形物含量判断不同品种的成熟期, 2013 年 8—9 月, 参考 Boulton 等 (1995) 的方法采样, 兼顾阴阳面、叶幕层内外和上中下果穗, 在每穗果实肩、中、顶部随机采集 80 ~ 100 粒, 重复 3 次, 测定 30 粒的质量, 可溶性固形物使用折光仪测定, 可滴定酸使用酸碱滴定法测定。剩余葡萄果实随即用液氮速冻, 置于 $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ 超低温冰箱保存。

1.2 方法

1.2.1 样品制备、顶空固相微萃取方法和气相色谱质谱条件

样品制备、顶空固相微萃取方法和气相色谱质谱条件参考张明霞 (2007) 的方法。葡萄果实从 $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ 冰箱中取出经去梗去籽后称取约 50 g, 用液氮冷冻, 低温下迅速破碎成粉末状, 加入 1 g PVPP (去除多酚, 防止样品氧化), 在室温下 (约 $20\text{ }^{\circ}\text{C}$) 置于 50 mL 离心管中静置浸渍 120 min, 在 $7\,000\text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 离心 12 min, 取上清液用于 SPME 及 GC-MS 分析。每个样品重复萃取两次。

称取 1.00 g NaCl 加入 15 mL 的样品瓶中, 加入磁力转子, 准确量取 5 mL 样品放入样品瓶中, 加入 $10\text{ }\mu\text{L}$ 内标 (4-甲基-2-戊醇, $1.0388\text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$) 后, 迅速用带有聚四氟乙烯隔垫的样品瓶盖拧紧后置于磁力搅拌加热台上, 在 $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下保持 30 min, 然后将已经活化或热解析后的 SPME 萃取头插入样品瓶的顶空部分, 萃取头距离液面 1 cm。在 $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ 加热搅拌条件下吸附 30 min, 使样品瓶中的香气成分在液体、顶空和 SPME 萃取头三相中达到平衡, 取下萃取头, 立即插入 GC 进样口在 $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ 条件下热解析 8 min。每个样品做两个独立的重复。

试验所用气相色谱为 Agilent 7890 GC, 质谱为 Agilent 5975B MS (Agilent, USA); 毛细管柱为 HP-INNOWAX $60\text{ m} \times 0.25\text{ mm} \times 0.25\text{ }\mu\text{m}$ (J & W scientific, USA)。载气为高纯氦气, 流速: $1\text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$; 固相微萃取手动进样, 采用不分流模式, 插入气相色谱的进样口, 进样口温度为 $250\text{ }^{\circ}\text{C}$, 热解析 8 min; 升温程序为 $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ 保持 1 min, 然后以 $3\text{ }^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 升温至 $220\text{ }^{\circ}\text{C}$, 保持 5 min。质谱接口温度为 $280\text{ }^{\circ}\text{C}$, 离子源温度为 $230\text{ }^{\circ}\text{C}$, 电离方式为 EI, 电离能为 70 eV, 质量扫描范围为 20 ~ 350 u。

1.2.2 香气物质定性和定量分析

利用质谱全离子扫描 (Scan) 图谱, 对于已有标样的香气物质, 依据已建立的相同色谱条件下该化合物的保留指数和质谱信息进行定性分析。没有标样的香气物质, 利用文献报道中相似色谱条件下该化合物的保留指数以及 NIST 11 标准谱库 (NIST Chemistry WebBook, <http://webbook.nist.gov/chemistry/>) 比对结果进行半定性分析; 对于文献中未报道的相似色谱条件下化合物保留指数的香气物质, 则根据 NIST 11 标准谱库比对结果进行半定性分析。

按照葡萄果实样品各类香气化合物的浓度水平, 分别称取不同量的已有香气化合物标样用乙醇溶解, 将各类香气标样溶液混合配制标准母液, 连续梯度稀释 15 个不同浓度, 建立葡萄果实香气物质标准曲线 (香气化合物标样与内标化合物 4-甲基-2-戊醇的质谱选择离子扫描的峰面积比/该香气化合物标样的浓度)。对于已有标样的香气物质利用其相应的标准曲线来进行定量, 没有标样的香气物质利用化学结构相似、碳原子数相近的标样香气物质的标准曲线进行半定量。

采用邓肯氏新复极差法进行数据的差异显著性分析, 通过 SPSS 19.0 完成; 主成分分析和绘图采用软件 R 3.2.3。

2 结果与分析

2.1 亲本和 5 个品种成熟时的理化指标

亲本和 5 个品种成熟时的理化指标如表 1 所示, 5 个品种的单粒质量介于父母本之间, 父本‘香妃’在成熟时的可溶性固形物和可滴定酸含量都是最高, ‘瑞都早红’在成熟时的可溶性固形物和可滴定酸含量都是最低。

表 1 亲本和 5 个品种成熟时的理化指标
 Table 1 Physiological parameters of the parents and five varieties at maturing stage

品种 Variety	平均单粒质量/g Average berry weight	可溶性固形物含量/Brix Total soluble solids	可滴定酸含量/(g·L ⁻¹) Titratable acid
京秀 Jingxiu (♀)	5.2 ± 0.2 c	15.6 ± 2.12 c	3.78 ± 0.04 b
香妃 Xiangfei (♂)	7.2 ± 0.14 a	18.2 ± 1.85 a	5.21 ± 0.15 a
瑞都香玉 Ruidu Xiangyu	6.2 ± 0.27 c	16.2 ± 1.46 c	4.52 ± 0.23 b
瑞都红玉 Ruidu Hongyu	5.6 ± 0.10 c	17.4 ± 1.08 b	3.45 ± 0.02 b
瑞都早红 Ruidu Zaohong	6.9 ± 0.18 a	15.2 ± 1.95 c	2.26 ± 0.05 c
瑞都红玫 Ruidu Hongmei	6.6 ± 0.05 b	17.4 ± 1.15 b	3.25 ± 0.08 b
瑞都脆霞 Ruidu Cuixia	6.7 ± 0.15 b	16.1 ± 2.08 c	4.71 ± 0.17 b

注: 同列数据后不同小写字母表示差异显著 ($P < 0.05$)。

Note: Different lowercase letters in the same column stand for the significant difference at the 0.05 level.

2.2 不同葡萄品种中游离态单萜类物质的组成

应用解卷积 (AMDIS) 分析所有样品总离子流色谱图数据, 在 7 个葡萄品种成熟果实中共检测到 29 种游离态单萜类化合物 (表 2)。从结构上看, 可分为链状单萜 (21 种) 和环状单萜 (8 种)。链状单萜包括 5 种单萜烯: β -月桂烯、(*Z*)- β -罗勒烯、(*E*)- β -罗勒烯、(*E,Z*)-别罗勒烯和 (*Z*)-别罗勒烯; 6 种单萜醇: 橙花醇、香叶醇、 β -香茅醇、里那醇、 γ -香叶醇、异香叶醇; 3 种单萜醛: 香叶醛、橙花醛、 β -香茅醛; 6 种单萜醚: *cis*-氧化玫瑰、*trans*-氧化玫瑰、*cis*-呋喃型氧化里那醇、*trans*-呋喃型氧化里那醇、橙花醚和 *cis*-吡喃型氧化里那醇。此外, 还有 1 种单萜酸: 香叶酸。环状单萜包括 3 种单萜烯 (柠檬烯、 γ -松油烯、异松油烯) 以及 5 种单萜醇 (α -萜品醇、4-松油烯醇、樟脑、薄荷醇、桃金娘烯醇)。

在‘香妃’、‘瑞都香玉’、‘瑞都红玉’、‘瑞都红玫’和‘瑞都早红’果实中均检出 21 种链状单萜和 8 种环状单萜化合物, 在‘瑞都脆霞’果实中检出除(*E*)- β -罗勒烯、*cis*-吡喃型氧化里那醇、*cis*-氧化玫瑰和 *trans*-氧化玫瑰以外的 25 种单萜化合物, 在‘京秀’果实中检出除(*Z*)- β -罗勒烯、(*E*)- β -罗勒烯、*cis*-氧化玫瑰、*trans*-氧化玫瑰、*cis*-呋喃型氧化里那醇、橙花醚、*trans*-呋喃型氧化里那醇、桃金娘烯醇、*cis*-吡喃型氧化里那醇以外的 20 种单萜化合物, 其中(*E*)- β -罗勒烯、*cis*-吡喃型氧化里那醇、*cis*-氧化玫瑰和 *trans*-氧化玫瑰的含量在‘瑞都脆霞’和‘京秀’中都低于检出限, 无法定量。

2.3 不同葡萄品种中游离态单萜类物质含量比较

从表 2 中可以看出不同葡萄品种在果实成熟时的单萜总含量差异显著: ‘香妃’ > ‘瑞都香玉’ > ‘瑞都红玫’ > ‘瑞都红玉’ > ‘瑞都早红’ > ‘瑞都脆霞’ > ‘京秀’。其中‘香妃’果实中单萜总含量高达 2 153.63 $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, 约为‘京秀’的 150 倍, ‘瑞都脆霞’和‘京秀’单萜总含量都低于 50 $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

表2 不同葡萄品种单萜类化合物含量
Table 2 Concentrations of volatile monoterpene of different grapes

$\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$

代号 Code	化合物 Compound	保留指数 Retention index	香妃 Xianfei	瑞都香玉 Ruidu Xiangyu	瑞都红玫 Ruidu Hongmei
C1 ^A	β -月桂烯 β -myrcene	1 164	120.42 \pm 20.12 bc	234.52 \pm 9.35 a	142.38 \pm 5.05 bc
C2 ^A	柠檬烯 Limonene	1 193	98.23 \pm 3.78 a	35.12 \pm 1.75 b	29.95 \pm 1.25 bc
C3 ^B	(E)- β -罗勒烯 (E)- β -ocimene	1 257	22.33 \pm 4.64 a	25.77 \pm 2.65 a	6.02 \pm 0.32 b
C4 ^B	γ -松油烯 γ -terpinene	1 239	9.46 \pm 0.48 ab	13.98 \pm 0.64 a	6.76 \pm 0.05 bc
C5 ^B	(Z)- β -罗勒烯 (Z)- β -ocimene	1 240	58.60 \pm 15.10 a	84.23 \pm 7.55 a	34.45 \pm 1.98 b
C6 ^B	异松油烯 Terpinolene	1 290	33.13 \pm 5.36 a	19.24 \pm 0.95 b	7.57 \pm 0.25 c
C7 ^B	cis-氧化玫瑰 cis-rose oxide	1 356	10.53 \pm 3.18 b	19.85 \pm 0.35 a	1.43 \pm 0.21 c
C8 ^B	trans-氧化玫瑰 Trans-rose oxide	1 370	3.65 \pm 1.86 b	8.23 \pm 0.21 a	0.57 \pm 0.01 c
C9 ^B	(E,Z)-别罗勒烯 (E,Z)-alloocimene	1 378	40.09 \pm 3.94 a	36.05 \pm 1.7 a	5.77 \pm 0.42 b
C10 ^B	(Z)-别罗勒烯 (Z)-alloocimene	1 400	32.02 \pm 1.63 a	18.30 \pm 2.35 b	7.92 \pm 0.37 c
C11 ^A	cis-呋喃型氧化里那醇 cis-furanlinalool oxide	1 445	382.52 \pm 28.19 a	64.08 \pm 9.85 b	7.04 \pm 0.88 c
C12 ^B	橙花醛 Nerol oxide	1 474	54.74 \pm 3.94 ba	29.46 \pm 2.15 b	2.03 \pm 0.55 c
C13 ^A	trans-呋喃型氧化里那醇 Trans-furan linalool oxide	1 473	343.59 \pm 21.99 a	21.35 \pm 3.15 b	4.20 \pm 0.75 b
C14 ^B	β -香茅醛 β -citronellal	1 481	1.38 \pm 0.03 b	2.98 \pm 0.25 a	1.96 \pm 0.02 b
C15 ^B	樟脑 Camphor	1 526	0.88 \pm 0.06 a	0.40 \pm 0.00 b	0.56 \pm 0.00 bc
C16 ^A	里那醇 Linalool	1 547	642.09 \pm 126.83 a	570.21 \pm 31.27 a	275.05 \pm 5.35 b
C17 ^A	4-松油烯醇 4-terpinenol	1 607	2.06 \pm 0.07 a	0.67 \pm 0.02 bc	0.49 \pm 0.01 cd
C18 ^B	薄荷醇 Menthol	1 644	0.48 \pm 0.01 a	0.21 \pm 0.01 a	0.77 \pm 0.05 a
C19 ^A	橙花醛 Neral	1 689	2.42 \pm 0.17 b	8.67 \pm 1.03 a	2.98 \pm 0.12 b
C20 ^B	桃金娘烯醇 Myrtenol	1 796	0.35 \pm 0.05 a	0.32 \pm 0.03 a	0.90 \pm 0.01 a
C21 ^A	α -蒎品醇 α -terpineol	1 703	79.00 \pm 16.55 a	8.76 \pm 1.58 b	11.5 \pm 1.05 b
C22 ^A	香叶醛 Geranial	1 741	8.24 \pm 1.80 bc	32.54 \pm 2.32 a	11.35 \pm 0.24 b
C23 ^B	cis-吡喃型氧化里那醇 cis-pyran linalool oxide	1 742	154.83 \pm 29.64 a	43.27 \pm 2.61 b	6.58 \pm 0.35 c
C24 ^A	β -香茅醇 β -citronellol	1 770	8.22 \pm 1.16 a	5.95 \pm 0.72 b	2.02 \pm 0.05 c
C25 ^B	γ -香叶醇 γ -geraniol	1 793	1.98 \pm 0.28 cd	4.08 \pm 0.25 a	3.59 \pm 0.01 bc
C26 ^A	橙花醇 Nerol	1 808	7.25 \pm 0.95 b	39.61 \pm 3.55 a	6.77 \pm 0.24 bc
C27 ^B	异香叶醇 Isogeraniol	1 816	0.32 \pm 0.05 a	0.39 \pm 0.08 a	0.55 \pm 0.1 a
C28 ^A	香叶醇 Geraniol	1 855	28.30 \pm 7.00 bc	158.65 \pm 14.10 a	85.32 \pm 6.3 b
C29 ^B	香叶酸 Geranic acid	2 350	6.51 \pm 0.33 ab	8.72 \pm 2.15 ab	3.80 \pm 0.55 c
总量 Total			2 153.61 \pm 299.19	1 495.61 \pm 87.55	670.28 \pm 31.72

代号 Code	化合物 Compound	瑞都红玉 Ruidu Hongyu	瑞都早红 Ruidu Zaohong	瑞都晚霞 Ruidu Cuixia	京秀 Jingxiu
C1 ^A	β -月桂烯 β -myrcene	43.30 \pm 8.9 bc	33.79 \pm 0.77 bc	3.59 \pm 0.2 c	0.15 \pm 0.00 bc
C2 ^A	柠檬烯 Limonene	14.12 \pm 2.52 bcd	12.92 \pm 0.94 cd	2.05 \pm 0.05 d	1.96 \pm 0.05 cd
C3 ^B	(E)- β -罗勒烯 (E)- β -ocimene	4.14 \pm 0.44 b	2.98 \pm 0.2 b	nd b	nd b
C4 ^B	γ -松油烯 γ -terpinene	4.31 \pm 0.11 c	4.21 \pm 0.03 c	2.95 \pm 0.06 c	0.25 \pm 0.02 c
C5 ^B	(Z)- β -罗勒烯 (Z)- β -ocimene	11.75 \pm 2.15 b	9.20 \pm 0.4 b	0.22 \pm 0.01 b	nd b
C6 ^B	异松油烯 Terpinolene	6.23 \pm 0.35 c	5.99 \pm 0.03 c	5.72 \pm 0.04 c	0.95 \pm 0.05 c
C7 ^B	Cis-氧化玫瑰 cis-rose oxide	1.28 \pm 0.25 c	3.20 \pm 0.4 c	tr c	nd c
C8 ^B	Trans-氧化玫瑰 Trans-rose oxide	0.39 \pm 0.08 c	1.08 \pm 0.14 c	nd c	nd c
C9 ^B	(E,Z)-别罗勒烯 (E,Z)-alloocimene	6.61 \pm 1.06 b	5.08 \pm 0.36 b	2.96 \pm 0.01 b	0.12 \pm 0.01b
C10 ^B	(Z)-别罗勒烯 (Z)-alloocimene	4.39 \pm 0.76 c	3.46 \pm 0.28 c	2.33 \pm 0.02 c	0.51 \pm 0.00 c
C11 ^A	cis-呋喃型氧化里那醇 cis-furanlinalool oxide	4.93 \pm 0.73 c	6.64 \pm 0.01 c	0.18 \pm 0.1 c	tr c
C12 ^B	橙花醛 Nerol oxide	4.07 \pm 0.55 c	4.08 \pm 0.08 c	0.19 \pm 0.07 c	nd c
C13 ^A	trans-呋喃型氧化里那醇 Trans-furan linalool oxide	2.81 \pm 0.41 b	6.22 \pm 0.13 b	0.08 \pm 0.12 c	tr b
C14 ^B	β -香茅醛 β -citronellal	1.25 \pm 0.11 b	0.96 \pm 0.05 b	0.95 \pm 0.24 b	0.90 \pm 0.00 b
C15 ^B	樟脑 Camphor	0.27 \pm 0.09 b	0.22 \pm 0.00 bc	0.83 \pm 0.01 b	0.55 \pm 0.00 bc
C16 ^A	里那醇 Linalool	47.57 \pm 6.13 b	81.77 \pm 10.02 b	2.56 \pm 0.3 b	0.65 \pm 0.03 b
C17 ^A	4-松油烯醇 4-terpinenol	0.32 \pm 0.01 d	0.41 \pm 0.01 bcd	0.79 \pm 0.01 bc	0.50 \pm 0.00 bcd
C18 ^B	薄荷醇 Menthol	0.20 \pm 0.01 a	0.20 \pm 0.01 a	0.48 \pm 0.02 a	0.30 \pm 0.01 a
C19 ^A	橙花醛 Neral	2.13 \pm 0.21 b	1.27 \pm 0.03 b	0.65 \pm 0.01 b	0.68 \pm 0.02 b
C20 ^B	桃金娘烯醇 Myrtenol	0.20 \pm 0.01 a	0.20 \pm 0.01 a	0.55 \pm 0.01 a	nd a
C21 ^A	α -蒎品醇 α -terpineol	1.16 \pm 0.15 b	1.66 \pm 0.01 b	0.60 \pm 0.02 b	0.45 \pm 0.01 b
C22 ^A	香叶醛 Geranial	12.46 \pm 0.99 b	7.59 \pm 0.07 bc	0.90 \pm 0.03 c	0.75 \pm 0.00 bc
C23 ^B	cis-吡喃型氧化里那醇 cis-pyran linalool oxide	5.03 \pm 0.86 c	3.91 \pm 0.08 c	nd c	nd c
C24 ^A	β -香茅醇 β -citronellol	3.15 \pm 0.21 c	3.95 \pm 0.04 c	1.85 \pm 0.06 c	1.25 \pm 0.01 c
C25 ^B	γ -香叶醇 γ -geraniol	1.96 \pm 0.05 cd	1.98 \pm 0.03 cd	0.88 \pm 0.01 c	1.95 \pm 0.00 bcd
C26 ^A	橙花醇 Nerol	3.97 \pm 0.32 bc	3.12 \pm 0.09 bc	1.54 \pm 0.00 c	0.89 \pm 0.00 bc
C27 ^B	异香叶醇 Isogeraniol	0.20 \pm 0.03 a	0.61 \pm 0.01 a	0.29 \pm 0.01 a	0.36 \pm 0.00 a
C28 ^A	香叶醇 Geraniol	50.85 \pm 3.35 bc	21.27 \pm 0.14 bc	3.85 \pm 0.03 c	2.90 \pm 0.02 bc
C29 ^B	香叶酸 Geranic acid	3.02 \pm 0.2 c	5.82 \pm 0.14 ab	1.90 \pm 0.1 c	0.25 \pm 0.00 a
总量 Total		241.76 \pm 31.01	233.80 \pm 7.02	38.89 \pm 2.52	16.96 \pm 0.68

注: A 表示该化合物通过标样的保留指数和 NIST 11 标准谱库比对结果进行定性分析; B 表示该化合物通过文献中相似色谱条件下该化合物的保留指数和 NIST 11 标准谱库比对结果进行半定性分析; nd 表示未检出, tr 表示痕量。不同小写字母表示品种间差异显著 ($P < 0.05$)。

Note: A stands for that the qualitative analysis was based the comparison of standards retention index and library NIST 11, B stands for that the semi-qualitative analysis was based on the comparison of compounds retention index and library NIST 11, nd stands for no detection, tr stands for trace content. Different letters stand for the significant difference at the 0.05 level between varieties.

在‘香妃’葡萄中,里那醇的含量最高,除此以外含量较高的还有 *cis*-呋喃型氧化里那醇、*trans*-呋喃型氧化里那醇、*cis*-吡喃氧化里那醇、 β -月桂烯、柠檬烯、 α -蒎品醇、(*Z*)- β -罗勒烯、橙花醚、(*E,Z*)-别罗勒烯、异松油烯和(*Z*)-别罗勒烯等。在‘京秀’中,仅香叶醇、柠檬烯、 γ -香叶醇、 β -香茅醇的含量达到 $1 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 以上,其他化合物的含量都低于 $1 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$,其中(*E*)- β -罗勒烯、(*Z*)- β -罗勒烯、*cis*-氧化玫瑰、*trans*-氧化玫瑰、*cis*-呋喃型氧化里那醇、橙花醚、*trans*-呋喃型氧化里那醇、桃金娘烯醇和 *cis*-吡喃型氧化里那醇的含量为痕量或者未检出。在‘瑞都香玉’、‘瑞都红玉’、‘瑞都红玫’、‘瑞都早红’中,里那醇、 β -月桂烯、柠檬烯、香叶醇、(*Z*)- β -罗勒烯等化合物的含量比较高。而在‘瑞都脆霞’中,仅异松油烯、(*E,Z*)-别罗勒烯、(*Z*)-别罗勒烯、里那醇、橙花醇、 β -香茅醇、香叶醇、香叶酸、 γ -松油烯、 β -月桂烯和柠檬烯的含量达到 $1 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 以上,其中(*E*)- β -罗勒烯、里那醇、*cis*-氧化玫瑰、*trans*-氧化玫瑰和 *cis*-吡喃型氧化里那醇的含量为痕量或者未检出。(*E*)- β -罗勒烯、氧化玫瑰和 *cis*-吡喃型氧化里那醇在‘瑞都脆霞’和‘京秀’两个品种中都未检出,而在其他5个品种中都存在。在各品种中,里那醇含量占单萜总含量的比例都较高,薄荷醇、桃金娘烯醇和异香叶醇的含量在所有葡萄品种中都低于 $1 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

2.4 不同葡萄品种单萜物质的主成分分析

以29种单萜物质(C1~C29)的定量数据为参数,对不同葡萄品种中的单萜物质进行了主成分分析。前两个主成分的累积方差贡献率为84.79%,反映了所有化合物的绝大部分信息,其中主成分1(PC1)和主成分2(PC2)分别解释了60.87%和23.92%的变量信息。在PC1中,C9号(*E,Z*)-别罗勒烯、C16号里那醇、C9号(*Z*)- β -罗勒烯、C2号柠檬烯、C6号异松油烯、C3号(*E*)- β -罗勒烯、C10号(*Z*)-别罗勒烯、C7号*cis*-氧化玫瑰、C1号 β -月桂烯和C8号*trans*-氧化玫瑰的载荷最高,这些成分对PC1的贡献最大。在PC2中,载荷较高的有C28号香叶醇、C22号香叶醛、C24号 γ -香叶醇、C19号橙花醛和C13号*trans*-呋喃型氧化里那醇,在0.6以上。由图1可以看出,PC2可以将所有化合物分为两类,第一类为C28号香叶醇、C22号香叶醛、C24号 γ -香叶醇、

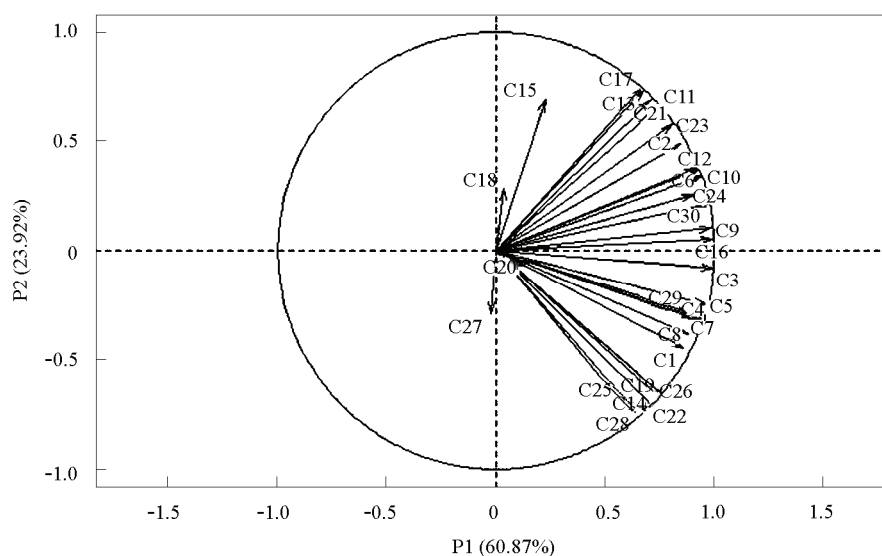


图1 不同葡萄品种的主成分载荷(C1~C29 详见表2)

Fig. 1 Principal component loads of different grape varieties (C1 - C29 see Table 2)

C19 号橙花醛、C27 号异香叶醇、C26 号橙花醇、C20 号桃金娘烯醇、C14 号 β -香茅醛、C1 号 β -月桂烯、C24 号 β -香茅醇、C29 号香叶酸、C3 号(*E*)- β -罗勒烯、C4 号 γ -松油烯、C8 号 *trans*-氧化玫瑰、C7 号 *cis*-氧化玫瑰、C5 号(*Z*)- β -罗勒烯; 第二类为 C9 号(*E,Z*)-别罗勒烯、C16 号里那醇、C2 号柠檬烯、C6 号异松油烯、C10 号(*Z*)-别罗勒烯、C12 号橙花醚、C15 号樟脑、C18 号薄荷醇、C23 号 *cis*-吡喃型氧化里那醇、C17 号 4-松油烯醇、C11 号 *cis*-呋喃型氧化里那醇、C21 号 α -萜品醇、C13 号 *trans*-呋喃型氧化里那醇。由不同品种主成分得分图(图 2)可以看出, 根据两个主成分可把不同葡萄品种很好地区分。

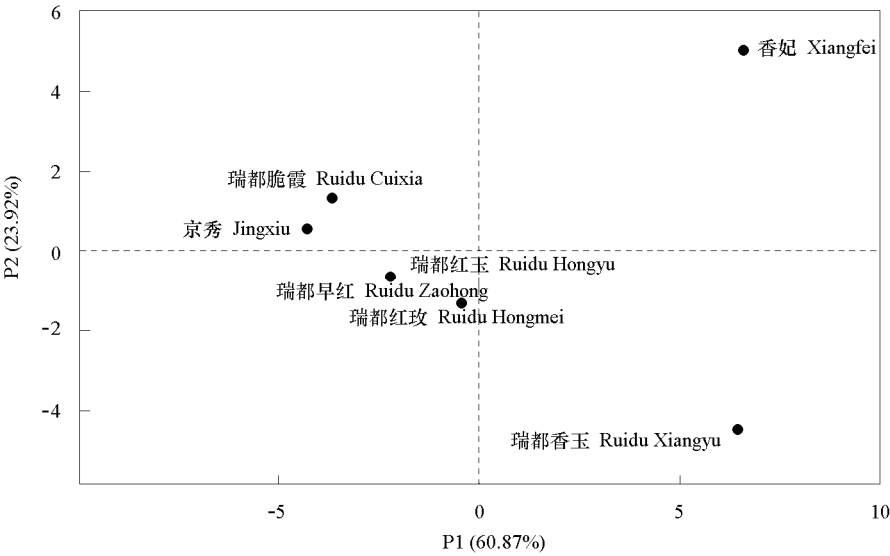


图 2 不同葡萄品种的主成分得分图
Fig. 2 Principal components scoring chart of different grape varieties

2.5 不同葡萄品种单萜物质的香气值

在 7 个品种中都检测到了 20 余种游离态香气物质, 但是每种化合物对葡萄香气的贡献却不尽相同。在分析葡萄特征香气物质的研究报道中, 一般根据香气物质的香气值 (OAV), 即香气物质的含量与其阈值的比值, 来评价香气物质对香气特征的贡献。一般认为香气值大于 1 的化合物对整体香气有贡献, 而且香气值越大, 其对整体香气的贡献也越大 (Guth, 1997)。表 3 显示了 7 个品种中的主要呈香单萜化合物的香气值 (OAVs), 其中感官阈值和香气描述来源于文献 (Pino & Mesa, 2006; Plotto et al., 2006; Wu et al., 2011; 温可睿 等, 2012; 商佳胤 等, 2013)。
‘香妃’和‘瑞都香玉’中单萜物质的香气值最大, 表明这两个品种的香味较其他品种更加浓郁, 其中 *cis*-氧化玫瑰和里那醇的香气值都大于 20, 其次香气值较高的还有 *trans*-氧化玫瑰、柠檬烯、 β -月桂烯和香叶醇, 以上这些化合物可能对葡萄的香味有很大的贡献。在‘瑞都红玫’、‘瑞都红玉’和‘瑞都早红’中, 里那醇、 β -月桂烯、柠檬烯和 *cis*-氧化玫瑰这几种单萜化合物也有高于嗅觉阈值的 (OAVs > 1)。在‘瑞都脆霞’和‘京秀’中, 所有单萜化合物的香气值都低于嗅觉阈值 (OAVs < 1), 说明这两个品种的香味较淡。

从单萜物质的香气值总量来看, ‘瑞都香玉’ > ‘香妃’ > ‘瑞都红玫’ > ‘瑞都早红’ > ‘瑞都红玉’ > ‘瑞都脆霞’ > ‘京秀’。在所有品种中, 里那醇的香气值都是最高的, 且在不同品种中差

异很大，说明里那醇对葡萄香气的贡献最大，它赋予葡萄花香、柑橘、甜蜜等香味，也是导致不同品种香气出现差异的主要物质。在‘香妃’、‘瑞都香玉’和‘瑞都红玫’中，氧化玫瑰对果实香气的贡献次之，主要赋予葡萄玫瑰花香味（表3）。

表 3 不同葡萄果实中重要呈香单萜的香气值（OAV）
 Table 3 OAV of monoterpene in grape fruits of different varieties

呈香单萜 Aromatic terpene	香气值 OAV							感官阈值/ ($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$) Olfactory threshold	香气描述 Description of aroma	参考文献 Reference
	香妃 Xiangfei	瑞都香玉 Ruidu Xiangyu	瑞都红玫 Ruidu Hongmei	瑞都红玉 Ruidu Hongyu	瑞都早红 Ruidu Zaohong	瑞都脆霞 Ruidu Cuixia	京秀 Jingxiu			
β -月桂烯 <i>β-myrcene</i>	8.03	15.63	9.49	2.89	2.25	0.24	0.01	15	香气气味 Scent of balsam	Pino & Mesa, 2006
柠檬烯 Limonene	9.82	3.51	2.99	1.41	1.29	0.21	0.2	10	花香，青草，柑橘 Floral, grassy and citrus-like	Fenoll et al., 2009
<i>cis</i> -氧化玫瑰 <i>cis</i> -rose oxide	21.06	39.7	2.86	2.56	6.4	0	0	0.5	玫瑰 Rose	Fenoll et al., 2009
<i>trans</i> -氧化玫瑰 <i>trans</i> -rose oxide	7.29	16.46	1.14	0.78	2.16	0	0	0.5	玫瑰 Rose	Fenoll et al., 2009
<i>cis</i> -呋喃型氧化里那醇 <i>cis</i> -furanlinalool oxide	0.06	0.01	0.001	0	0.001	0	0	6 000	花香 Floral	Fenoll et al., 2009
<i>trans</i> -呋喃型氧化里那醇 <i>trans</i> -furan linalool oxide	0.06	0.003	0	0	0.001	0	0	6 000	花香 Floral	Fenoll et al., 2009
<i>cis</i> -吡喃型氧化里那醇 <i>cis</i> -pyran linalool oxide	0.05	0.007	0.001	0	0	0	0	6 000	花香 Floral	Fenoll et al., 2009
里那醇 Linalool	107.01	95.04	45.84	7.93	13.62	0.42	0.11	6	花香，薰衣草， 柑橘，杨梅 Floral, lavender, citrus and waxberry	Pino & Mesa, 2006
4-松油烯醇 4-terpinenol	0.02	0.005	0.003	0.002	0.003	0	0	130	花香 Floral	Pino & Mesa, 2006
α -蒎品醇 α -terpineol	0.28	0.03	0.04	0.004	0.005	0	0	280	茴香，薄荷，紫丁 香 Anise minty and lilac scented	Plotto et al., 2006
β -香茅醇 β -citronellol	0.21	0.15	0.05	0.07	0.1	0.04	0.03	40	青草，玫瑰，青柠 Grassy, rose and lemon	Fenoll et al., 2009
橙花醇 Nerol	0.02	0.10	0.02	0.01	0.007	0.004	0	400	清香，果香 Fresh and fruity	Plotto et al., 2006
香叶醇 Geraniol	0.71	3.97	2.13	1.27	0.53	0.1	0.07	40	玫瑰，天竺葵， 桃，柠檬 Rose, geranium, peach and lemon	Pino & Mesa, 2006
总计 Total	154.62	174.62	64.57	16.93	26.37	1.01	0.42			

3 讨论

本研究采用 AMDIS 处理 GC-MS 的全扫描文件，结合保留指数对葡萄果实中的痕量单萜进行鉴定，在‘瑞都脆霞’和‘京秀’中，(*E*)- β -罗勒烯、*cis*-吡喃型氧化里那醇、*cis*-氧化玫瑰和*trans*-氧化玫瑰的含量都低于检出限，无法定量。Ruiz-Garcia 等（2014）的研究结果表明，氧化玫瑰与葡萄果实玫瑰香味的出现有极大的关联，在所有玫瑰香型葡萄品种中都存在氧化玫瑰，而非玫瑰香型葡萄中都不存在氧化玫瑰，本试验结果与其相符。从香气组成来看，主要为单萜类物质，而半萜、倍半萜和降异戊二烯等均低于检出限，无法定量，与前人对玫瑰香型葡萄品种的研究结果（Wilson et al., 1984, 1986; Ebeler & Thorngate, 2009）相似，推测果实中异戊二烯代谢的单萜底物香叶基二磷酸含量高或单萜合成酶活性高。以往关于葡萄果实中检测出倍半萜的报道很少，即使有检出，种类和含量也都较低，对此的解释集中在受提取和检测方法的限制，或者试验葡萄品种所

含的倍半萜含量太低而未能检出。

对玫瑰香型葡萄来说, 葡萄果实成熟过程中游离态单萜物质从转色期开始积累, 并且随着成熟总体含量逐渐上升, 直到成熟时含量最高, 成熟之后又有下降的趋势(涂崔等, 2011)。

根据果实中游离态单萜含量, 欧亚种葡萄被分为玫瑰香型(游离态单萜总量大于 $6 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$)、非玫瑰香芳香型(总量 $1 \sim 4 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$) 和非芳香型(总量低于 $1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$) 3类(Mateo & Jimenez, 2000)。
‘香妃’是早熟绿色品种, 具有著名玫瑰香味品种‘亚历山大’和‘沙芭珍珠’的血统, 在感官上有浓郁的玫瑰香味, 但游离态单萜总量小于 $6 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$; ‘京秀’是硬肉型早熟红色品种, 虽然有古老品种‘玫瑰香’的血统, 但不论从感官评价还是单萜总量看, 都属于非芳香品种; ‘瑞都红玉’、‘瑞都早红’和‘瑞都红玫’按照单萜总量分类都属于非芳香型品种, 但在感官上这3个品种都具有淡玫瑰香味。Wu等(2013)研究了‘京秀’和‘香妃’以及‘京秀’和‘亚历山大’两个杂交组合后代中单萜的遗传规律, 发现‘京秀’和‘香妃’后代中的单萜总量要高于‘京秀’和‘亚历山大’的后代, 其中里那醇、香叶醇和 α -萜品醇在后代中连续分布, 是典型的数量性状, 橙花醇、氧化玫瑰、橙花醛和香叶酸则在后代中呈现1:1的分离规律。从本研究中的杂交组合选育出的这5个品种来看, 后代中没有出现超亲遗传, 单萜含量的分布趋向于低亲, 但仅从这几个品种还无法验证具体单萜成分的遗传规律。构建遗传图谱和QTL定位研究表明位于第5号染色体上的1-脱氧木糖-5-磷酸合成酶基因是决定玫瑰香味性状的关键基因, 该基因中1个单核苷酸突变导致了单萜含量的差异(Emanuelli et al., 2010)。参照Battilana等(2011)的方法验证了‘京秀’和‘瑞都脆霞’都属于不含突变位点的纯合基因型, 而‘香妃’、‘瑞都香玉’、‘瑞都红玉’、‘瑞都早红’和‘瑞都红玫’都属于含有突变位点的杂合基因型, 但从该杂交组合后代中筛选到一些含有突变位点的纯合个体(Battilana et al., 2009), 这些个体将会成为选育玫瑰香味品种的重要育种材料。

References

- Battilana J, Costantini L, Emanuelli F, Sevini F, Segala C, Moser S, Velasco R, Versini G, Grando M S. 2009. The 1-deoxy-D-xylulose 5-phosphate synthase gene co-localizes with a major QTL affecting monoterpene content in grapevine. *Theoretical and Applied Genetics*, 118: 653 - 669.
- Battilana J, Emanuelli F, Gambino G, Gribaudo I, Gasperi F, Boss P K, Grando M S. 2011. Functional effect of grapevine 1-deoxy-D-xylulose 5-phosphate synthase substitution K284N on Muscat flavour formation. *Journal of Experimental Botany*, 62: 5497 - 5508.
- Boulton, R B, Singleton V L, Bisson L F, Kunkee R E. 1995. Selection of state of ripeness for harvest and harvesting//Chapman Hall. *Principles and practices of winemaking*. New York: International Thomson Publishing: 52 - 60.
- Cabrita M J, Freitas A M C, Laureano O, Stefano R D. 2006. Glycosidic aroma compounds of some portuguese grape cultivars. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 86 (6): 922 - 931.
- Ebeler S E, Thorngate J H. 2009. Wine chemistry and flavor: looking into the crystal glass. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 57 (18): 8098 - 8108.
- Emanuelli F, Battilana J, Costantini L, Le Cunff L, Boursiquot J M, This P, Grando M S. 2010. A candidate gene association study on muscat flavor in grapevine (*Vitis vinifera* L.). *BMC Plant Biology*, 10: 241.
- Fenoll J, Manso A, Hellin P, Ruiz L, Flores P. 2009. Changes in the aromatic composition of the *Vitis vinifera* grape Muscat Hamburg during ripening. *Food Chemistry*, 114 (2): 420 - 428.
- Guth H. 1997. Quantitation and sensory studies of character impact odorants of different white wine varieties. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 45 (8): 3027 - 3032.
- Li Wen-hai, Sun Hong-lei, Wu Bo. 2007. Application of GC/MS/AMDIS in forensic analytical toxicology. *Journal of Forensic Medicine*, 23 (3): 196 - 198. (in Chinese)
- 李文海, 孙红雷, 吴波. 2007. GC/MS/AMDIS 在法医毒物分析中的应用. *法医学杂志*, 23 (3): 196 - 198.

- Lu Jun-yu, Mei Guo-rong, Liu Fei, Wang Fu, Liu You-ping, Chen Hong-ping. 2015. The analysis and comparison of components of volatile oil in *Zanthoxylum schinifolium* sieb. et Zucc. and *Zanthoxylum armatum* DC. by combination of GC - MS - AMDIS and retention index. Pharmacy and Clinics of Chinese Materia Medica, 6 (5): 18 - 21. (in Chinese)
- 卢俊宇, 梅国荣, 刘飞, 王福, 刘友平, 陈鸿平. 2015. GC - MS - AMDIS 结合保留指数分析比较青椒与竹叶花椒挥发油的组成成分. 中药与临床, 6 (5): 18 - 21.
- Mateo J, Jimenez M. 2000. Monoterpenes in grape juice and wines. Journal of Chromatography A, 881 (1): 557 - 567.
- Pino J A, Mesa J. 2006. Contribution of volatile compounds to mango (*Mangifera indica* L.) aroma. Flavour and Fragrance Journal, 21: 207 - 213.
- Plotto A, Barnes K W, Goodner A L. 2006. Specific anosmia observed for β -Ionone, but not for α -Ionone: Significance for flavor research. Journal of Food Science, 71 (5): 401 - 406.
- Ruiz-Garcia L, Hellin P, Flores P, Fenoll J. 2014. Prediction of Muscat aroma in table grape by analysis of rose oxide. Food Chemistry, (154): 151 - 157.
- Shang Jia-yin, Tian Shu-fen, Zhu Zhi-qiang, Li Shu-hai, Ji Xian, Gao Yang. 2013. Effects of harvesting time on fruit quality and aromatic compounds in Muscat Hamburg grape. Acta Agriculturae Boreali-Sinica, 28 (1): 155 - 162. (in Chinese)
- 商佳胤, 田淑芬, 朱志强, 李树海, 集贤, 高扬. 2013. 采收时间对玫瑰香葡萄果实品质及芳香化合物组分的影响. 华北农学报, 28 (1): 155 - 162.
- Tu Cui, Pan Qiu-hong, Zhu Bao-qing, Wu Yu-wen, Wang Zhi-qun, Duan Chang-qing. 2011. Progress in study of monoterpene compounds in grape and wine. Acta Horticulturae Sinica, 38 (7): 1397 - 1406. (in Chinese)
- 涂崔, 潘秋红, 朱保庆, 吴玉文, 王志群, 段长青. 2011. 葡萄与葡萄酒单萜化合物的研究进展. 园艺学报, 38 (7): 1397 - 1406.
- Wen Ke-rui, Huang Jing-han, Pan Qiu-hong, Duan Chang-qing, Wang Jun. 2012. Research progress of aromatic compounds and influencing factors in grapes. Journal of Fruit Science, 29 (3): 454 - 460. (in Chinese)
- 温可睿, 黄敬寒, 潘秋红, 段长青, 王军. 2012. 葡萄香气物质及其影响因素的研究进展. 果树学报, 29 (3): 454 - 460.
- Wilson B, Strauss C R, Williams P J. 1984. Changes in free and glycosidically bound monoterpenes in developing Muscat grapes. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 32 (4): 919 - 924.
- Wilson B, Strauss C R, Williams P J. 1986. The distribution of free and glycosidically-bound monoterpenes among skin, juice, and pulp fractions of some white grape varieties. American Journal of Enology and Viticulture, 37 (2): 107 - 111.
- Wu B H, Yang C X, Liang Z C, Liu W, Wang Y Y, Liu C Y, Li S H. 2013. Inheritance of berry volatile compounds in two half-sib grape (*Vitis vinifera*) populations. Euphytica, 189: 351 - 364.
- Wu Y W, Zhu B Q, Tu C, Duan C Q, Pan Q H. 2011. Generation of volatile compounds in litchi wine during winemaking and short-term bottle storage. Journal of Agriculture and Food Chemistry, 59 (9): 4923 - 4931.
- Zhang W, Wu P, Li C. 2006. Study of automated mass spectral deconvolution and identification system (AMDIS) in pesticide residue analysis. Rapid Communications in Mass Spectrometry, 20: 1563 - 1568.
- Zhang Wei-guo, Tao Chuan-jiang, Li Chong-jiu. 2004. Confirmation of pesticides in leek using gas chromatography-mass spectrometry-auto mass deconvolution & identification system. Journal of Chinese Mass Spectrometry Society, 25 (3): 141 - 144. (in Chinese)
- 张伟国, 陶传江, 李重九. 2004. GC/MS/AMDIS 技术用于韭菜中残留农药的确认. 质谱学报, 25 (3): 141 - 144.
- Zhang Ming-xia. 2007. Research on the wine aromatic profiles. Focus on the enological effect on wine aroma [Ph. D. Dissertation]. Beijing: China Agricultural University. (in Chinese)
- 张明霞. 2007. 葡萄酒香气变化规律研究——着重与关键酿造工艺对葡萄酒香气的影响 [博士学位论文]. 北京: 中国农业大学.
- Zhu Bao-qing, Wen Ke-rui, Wang Jun, Duan Chang-qing. 2011. Identification of norsesquiterpenoids from the developing berries of *Vitis vinifera* L. cv. Riesling by AMDIS. Sino-Overseas Grapevine and Wine, (11): 4 - 9. (in Chinese)
- 朱保庆, 温可睿, 王军, 段长青. 2011. 利用 AMDIS 技术解析雷司令果实发育过程中的降异戊二烯类香气物质. 中外葡萄与葡萄酒, (11): 4 - 9.