

金鑫, 王宇航, 李斗, 等. 外源亚精胺对雷司令葡萄果实香气成分的影响[J]. 江苏农业学报, 2023, 39(8): 1747-1754.
doi: 10.3969/j.issn.1000-4440.2023.08.015

外源亚精胺对雷司令葡萄果实香气成分的影响

金鑫, 王宇航, 李斗, 王春恒, 韩爱民, 张立梅, 杨江山
(甘肃农业大学园艺学院, 甘肃 兰州 730070)

摘要: 为探究亚精胺(Spd)对葡萄果实香气成分的影响, 本试验以雷司令葡萄为材料, 于开花期、坐果期、果实膨大期、果实转色期进行不同浓度(0.3 mmol/L、0.6 mmol/L、0.9 mmol/L、1.2 mmol/L)的亚精胺喷施处理, 以喷施清水为对照(CK), 采用顶空固相微萃取(HS-SPME)结合气相色谱-质谱(GC-MS)技术, 分析亚精胺处理对葡萄果实香气成分与含量的影响; 利用PEN 3.5电子鼻对葡萄果实香气成分进行无损监测, 并对监测结果进行线性判别分析(LDA)及主成分分析(PCA), 明确不同处理主成分上的差异。结果表明, 不同处理下葡萄果实中共检出37种挥发性香气物质, 包括9种醛类、10种醇类、8种烃类、1种酯类、1种酮类、2种酸类、1种醌类、1种酚类、1种萜烯类、1种醚类及1种杂环类。其中, 0.9 mmol/L Spd浓度处理的葡萄果实中总挥发性香气成分含量最高为28 085.39 $\mu\text{g/kg}$, 较CK提高15.63%。0.3 mmol/L、0.9 mmol/L、1.2 mmol/L亚精胺处理均显著提高了葡萄果实中醛酮类、酯类化合物含量, 0.6 mmol/L、0.9 mmol/L、1.2 mmol/L亚精胺处理显著降低了葡萄果实中萜烯类、酸类物质含量。主成分分析和线性差别分析结果表明电子鼻检测结果能较好区分不同浓度亚精胺处理的雷司令葡萄果实的风味。PCA和LDA的第1主成分和第2主成分贡献率分别为99.98%、95.67%, 表明传感器识别效应和处理间的风味区分度较好。综上所述, 花后喷施亚精胺可以提高雷司令葡萄果实香气成分含量, 且适宜的喷施浓度为0.9 mmol/L。

关键词: 雷司令葡萄; 亚精胺; 气相色谱-质谱(GC-MS)分析; 电子鼻; 香气成分

中图分类号: S663.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4440(2023)08-1747-08

Effects of exogenous spermidine on aroma components of Riesling grape berries

JIN Xin, WANG Yu-hang, LI Dou, WANG Chun-heng, HAN Ai-min, ZHANG Li-mei, YANG Jiang-shan
(College of Horticulture, Gansu Agricultural University, Lanzhou 730070, China)

Abstract: In order to explore the effect of spermidine (Spd) on the aroma components of grape berries, we used Riesling grape as the experimental material, and sprayed different concentrations (0.3 mmol/L, 0.6 mmol/L, 0.9 mmol/L, 1.2 mmol/L) of spermidine at the flowering stage, fruit setting stage, fruit enlargement stage and color-changing stage, with spraying water as the control (CK). The effects of spermidine treatment on the aroma components and contents of grape berries were analyzed by headspace solid-phase microextraction (HS-SPME) combined with gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS). The PEN 3.5 electronic nose was used to non-destructively monitor the aroma components of grape berries, and the monitoring results were subjected to linear discriminant analysis (LDA) and principal component analysis (PCA) to clarify the differences in the principal components of different treatments. The results showed that a total

收稿日期: 2022-10-22

基金项目: 甘肃省科技计划项目(21CX6NA080); 甘肃省科技重大专项(18ZD2NA006-4)

作者简介: 金鑫(1997-), 男, 甘肃会宁人, 硕士研究生, 主要从事果树栽培与生理研究。(E-mail) 2890908083@qq.com

通讯作者: 杨江山, (E-mail) yangjs@gsau.edu.cn

of 37 volatile aroma substances were detected under different treatments, including nine aldehydes, 10 alcohols, eight hydrocarbons, one ester, one ketone, two acids, one quinone, one phenol, one terpene, one ether and one heterocycle. Among them, the highest content of total volatile aroma components was 28 085.39 $\mu\text{g/kg}$ un-

der the treatment of 0.9 mmol/L Spd, which was 15.63% higher than that of CK. The 0.3 mmol/L, 0.9 mmol/L, and 1.2 mmol/L spermidine treatments significantly increased the contents of aldehydes, ketones and esters, and the 0.6 mmol/L, 0.9 mmol/L, and 1.2 mmol/L spermidine treatments significantly decreased the contents of terpenes and acids. The results of principal component analysis and linear discriminant analysis showed that the electronic nose detection results could better distinguish the flavor of Riesling grapes treated with different concentrations of spermidine. The contribution rates of the first principal component and the second principal component of PCA and LDA were 99.98% and 95.67%, respectively, which indicated that the sensor recognition effect and the flavor discrimination between treatments were better. In summary, spraying spermidine after anthesis could increase the content of aroma components in Riesling grape berries, and the appropriate spraying concentration was 0.9 mmol/L.

Key words: Riesling grape; spermidine; gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) analysis; electronic nose; aroma components

香气成分类型及含量是水果重要的品质指标。近年来,国内外学者对水果香气的栽培调控开展了较多研究。李爱梅等^[1]研究发现喷施尿素可提高红富士苹果果实香气含量。张云峰等^[2]研究发现不同的栽培架式对酿酒葡萄果实香气成分和含量有显著影响。迟明等^[3]研究发现避雨栽培对合成香气物质改善葡萄果实品质具有重要意义。李慧峰等^[4]研究发现不同材质果袋可有效调控苹果果实香气。因此,采取合理的栽培管理措施能够提升水果果实香气成分含量,从而提升其加工产品的品质。

施用植物生长调节物质是改善水果果实品质的重要手段。亚精胺(Spd)是植物体内一种常见的多胺物质,施用外源亚精胺对水果品质的提高具有重要作用。朱新卫等^[5]、苏杨映兰^[6]、汪开拓等^[7]、冯志宏等^[8]的研究结果表明施用外源 Spd 可提高小白杏、梨、桃等果实可溶性固形物、Vc、总酚、类黄酮含量,降低有机酸含量。喷施外源 Spd 能增加淹水桃树根系中烯烴成分类型及含量,有效抑制多胺产生,增加桃树枝和叶片中醛和酯的含量^[9]。喷施外源多胺能延长草莓的挂果期、推迟草莓的成熟^[10]。目前,喷施 Spd 对酿酒葡萄果实香气成分影响的研究还鲜有报道。为此,本研究以甘肃省主栽的酿酒葡萄品种雷司令为试验材料,采用气相色谱-质谱联用技术,分析花后不同浓度 Spd 喷施处理对雷司令葡萄果实香气成分的影响,并通过电子鼻技术对葡萄果实的香气成分进行分析,为利用 Spd 提高酿酒葡萄果实香气栽培提供依据。

1 材料和方法

1.1 供试材料与试验设计

本研究以 10 年生雷司令葡萄为材料,试验于甘

肃农业大学葡萄园(东经 103°34′~103°47′,北纬 36°5′~36°10′)进行。试验区葡萄南北行向种植,株距 0.8 m,行距 2.0 m。单干双臂“Y”形整形,正常管理水平。

试验设 0.3 mmol/L (T1)、0.6 mmol/L (T2)、0.9 mmol/L (T3)、1.2 mmol/L (T4) 4 个 Spd 浓度处理,以清水为对照(CK),每个处理选择长势一致的 5 株,3 次重复。于葡萄开花期、坐果期、果实膨大期、果实转色期进行亚精胺喷施处理,喷至葡萄叶面形成水滴刚好滴落为止。成熟期各处理每株随机从主蔓的前(上)、后(下)、左、右均匀采摘 4 串果穗,从果穗上、中、下不同位置摘取成熟度一致、大小均匀、无病虫害的果粒 30 颗,带回实验室进行香气物质的测定及 PEN3 电子鼻无损检测。

1.2 测定指标和方法

1.2.1 果实香气成分的测定 选择 30 颗采摘的葡萄果粒,除去果梗和种子,用匀浆机均匀地打成浆,然后将(9.0±0.1) g 的匀浆装入 20 ml 的顶空试样瓶中,再加入 50 μl 8.82 mg/L 的 2-辛醇标准样,然后快速拧紧瓶盖,放入 60 ℃ 恒温的磁性搅拌器中,以 500 r/min 的速度混合均匀,平衡 10 min。在 60 ℃ 条件下顶空固相微萃取(HS-SPME)吸附 30 min,萃取完立即插入色谱气化室,解析 5 min,进行气相色谱-质谱(GC-MS)分析。具体操作步骤参照前人^[11-12]的方法。

色谱条件:色谱柱为 DB-WAX 弹性石英毛细管柱(长度 20.00 m,内径 0.18 mm,膜厚 0.18 μm)。升温程序:初始温度 40 ℃,以 3.5 ℃/min 升至 110 ℃,维持 20 min;进样口温度 260 ℃;传输线温度 190 ℃。载气:纯度≥99.999% 的高纯氮气,流速 1.0 ml/min,不分流进样。

质谱条件:电子轰击离子源;电子能量 70 eV;传输线温度 190 ℃;离子源温度 230 ℃;质量扫描范围为 35~500 u。

各香气物质含量($\mu\text{g}/\text{kg}$)=[各组分的峰面积/内标的峰面积 \times 内标物浓度(mg/L) $\times 50 \mu\text{l}$]/样品量(g)。

1.2.2 电子鼻无损检测 利用 PEN 3.5 型电子鼻(德国 AIRSENSE 公司产品)进行葡萄香气敏感物质的监测。PEN 3.5 电子鼻具有 10 个化学传感元件组成的传感器阵列,可监测芳烃化合物、氮氧化物等香气相关物质(表 1)。传感器的信号响应表示为 G/GO,其定义为挥发物的电导率与纯空气的电导率之比^[13]。参照 Cai 等^[13]的方法,对葡萄挥发性成分进行了电子鼻监测,称取葡萄果实 9.0 g,用 4.5 g 无水硫酸钠在顶空瓶中充分研磨,然后在 70 ℃ 的磁力混合器中加热顶空瓶,平衡 15 min,最后将注射针插入顶空瓶中以测量挥发性化合物。检测条件:冲洗时间 60 s,传感器归零时间 5 s,预采样时间 5 s,注射流速 600 ml/min,测量时间为 180 s。电子鼻读数时间间隔为 1 s,等数据稳定后取 6 组数据进行线性判别分析(LDA)、主成分分析(PCA)。并根据主成分分析图和线性判别分析图分析处理间的差异。

表 1 PEN3.5 电子鼻传感器敏感物质

Table 1 Sensitive substances of PEN3.5 electronic nose sensor

编号	传感器	敏感物质
R1	W1C	芳烃化合物
R2	W5S	氮氧化物
R3	W3C	氨,芳香分子
R4	W6S	氢化物
R5	W5C	烯烃,芳族,极性分子
R6	W1S	烷类
R7	W1W	硫化物
R8	W2S	醇,部分芳香族化合物
R9	W2W	芳烃化合物,硫的有机化合物
R10	W3S	烷烃和脂肪族

1.3 数据处理

采用 Excel 2016、SPSS 2019 和 Origin 2022 等软件进行数据统计分析及作图,处理间差异分析采用邓肯检验法;采用电子鼻监测系统自带的 Winmuster

软件进行监测数据的线性判别分析(LDA)、主成分分析(PCA)及相关图的制作;采用 TTools 软件进行不同处理葡萄果实香气成分聚类分析与作图。

2 结果与分析

2.1 Spd 对雷司令葡萄果实中香气成分的影响

不同浓度 Spd 处理对雷司令葡萄果实中香气组分和含量的影响如表 2 所示。由表 2 可知,不同浓度 Spd 处理下,葡萄果实中香气物质含量和种类有明显差异。对照(CK)葡萄果实中,共检测到 37 种香气成分,其中醛类 9 种、醇类 10 种、酯类 1 种、酮类 1 种、烷烃类 6 种、炔烃类 1 种、烯烃 1 种、酸类 2 种、醚类 1 种、杂环类 1 种、醌类 1 种、酚类 1 种、萜烯类 2 种。而 T1、T2、T3、T4 处理葡萄果实中,分别检测到 30 种、30 种、26 种和 26 种香气物质。不同浓度 Spd 处理葡萄果实中都能检测到的香气物质有 20 种,分别是正十二烷、十三烷、十四烷、正十五烷、草酸、仲辛醇、1-庚炔-3-醇、正己醛、苯乙醛、壬醛、2-己烯醛、十二醛、顺式-3-己烯醛、反,反-2,4-庚二烯醛、甲酸芳樟酯、D-柠檬烯、十八炔、2-乙基呋喃、2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚和 2,6-二叔丁基苯醌。不同浓度 Spd 处理下,葡萄果实中含量较高的香气物质为 2-己烯醛(6 134.84~9 038.84 $\mu\text{g}/\text{kg}$)、2-环己烯-1-醇(4 765.87~7 238.47 $\mu\text{g}/\text{kg}$)、仲辛醇(3 555.84~4 384.47 $\mu\text{g}/\text{kg}$)、正己醛(2 258.99~4 445.96 $\mu\text{g}/\text{kg}$)、2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚(2 431.49~3 196.37 $\mu\text{g}/\text{kg}$)和叔丁基环己烷(498.45~1 704.43 $\mu\text{g}/\text{kg}$)等。葡萄果实中香气物质总含量最高为 T3 处理,其次是 T2 处理、T1 处理, T4 处理含量最低。T2、T3 处理的葡萄果实中香气物质总含量分别比 CK 增加 6.03%、15.63%。

不同处理下,雷司令葡萄果实中分离鉴定出的香气物质种类及数量存在一定差别(表 3)。CK 的雷司令葡萄果实中共分离鉴定出 10 种醇类物质,而 T1、T2、T3、T4 处理的葡萄果实中检测到的醇类物质分别为 6 种、8 种、5 种和 5 种。T3 处理的葡萄果实中醇类化合物含量比 CK 提高了 6.11%,而其他处理的葡萄果实中醇类化合物含量均比 CK 有不同程度的降低。虽然 T3 处理的葡萄果实中检测到的醇类物质种类少于 CK,但其醇的总量却高于 CK,其主要原因是 T3 处理下 2-环己烯-1-醇含量比 CK 提高了 13.57%(表 2)。

表 2 不同浓度亚精胺(Spd)处理下酿酒葡萄果实中香气物质的组分和含量

Table 2 Components and contents of aroma substances in wine grape berries treated with different concentrations of spermidine (Spd)

香气组分	分子式	各香气组分的含量 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)				
		CK	T1	T2	T3	T4
正十二烷	$\text{C}_{12}\text{H}_{26}$	53.79 \pm 8.50 a	52.33 \pm 8.04 a	73.53 \pm 19.94 a	80.63 \pm 1.14 a	68.93 \pm 9.31a
十三烷	$\text{C}_{13}\text{H}_{28}$	74.59 \pm 8.78b	70.48 \pm 11.15b	71.18 \pm 2.45b	103.52 \pm 5.50a	84.23 \pm 9.21ab
十四烷	$\text{C}_{14}\text{H}_{30}$	186.87 \pm 31.06a	207.89 \pm 12.13a	189.86 \pm 16.34a	132.56 \pm 27.03a	124.16 \pm 10.63a
正十五烷	$\text{C}_{15}\text{H}_{32}$	76.63 \pm 2.66a	77.99 \pm 12.40a	84.99 \pm 2.27a	34.97 \pm 5.55b	28.07 \pm 3.63b
正十六烷	$\text{C}_{16}\text{H}_{34}$	12.66 \pm 0.04a	13.11 \pm 2.42a	/	9.80 \pm 0.07a	/
叔丁基环己烷	$\text{C}_{10}\text{H}_{20}$	1 667.16 \pm 92.03a	1 704.43 \pm 121.01a	1 294.12 \pm 50.66b	/	498.45 \pm 10.64c
甲醚	$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$	1.96 \pm 0.71b	20.25 \pm 12.23a	11.28 \pm 1.79ab	/	/
己酸	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_2$	49.93 \pm 4.55a	/	/	/	/
草酸	$\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$	15.04 \pm 0.76c	31.49 \pm 0.60b	50.88 \pm 0.92a	53.19 \pm 0.56a	30.64 \pm 1.31b
苯甲醇	$\text{C}_7\text{H}_8\text{O}$	83.22 \pm 2.26b	104.88 \pm 12.19ab	124.32 \pm 10.24a	/	/
(Z)-3,3-二甲基环亚己基乙醇	$\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$	37.51 \pm 4.05bc	68.55 \pm 15.89ab	87.43 \pm 20.05a	/	/
正辛醇	$\text{C}_8\text{H}_{18}\text{O}$	57.53 \pm 9.72c	257.03 \pm 41.81b	337.74 \pm 27.16a	/	51.17 \pm 5.10c
仲辛醇	$\text{C}_8\text{H}_{18}\text{O}$	3 678.56 \pm 89.27a	4 278.76 \pm 91.69a	4 384.47 \pm 118.77a	3 612.20 \pm 197.16a	3 555.84 \pm 541.39a
正壬醇	$\text{C}_9\text{H}_{20}\text{O}$	16.65 \pm 0.70a	/	/	/	/
异蒲勒醇	$\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$	14.81 \pm 0.34b	20.45 \pm 0.72a	8.19 \pm 0.08d	/	11.10 \pm 0.04c
1-庚炔-3-醇	$\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}$	28.23 \pm 6.33b	30.92 \pm 7.18b	47.62 \pm 1.78ab	78.69 \pm 21.59a	39.75 \pm 4.55b
2-环己烯-1-醇	$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}$	6 373.72 \pm 88.53b	/	4 765.87 \pm 72.37c	7 238.47 \pm 161.28a	/
4-乙基-1-辛炔-3-醇	$\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$	28.56 \pm 0.66c	/	/	32.90 \pm 0.77b	39.11 \pm 0.61a
3-甲基-4-戊醇	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}$	31.18 \pm 0.84a	/	25.64 \pm 12.38a	20.04 \pm 0.47a	/
正己醛	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}$	3 299.45 \pm 179.25c	2 258.99 \pm 160.01d	3 797.69 \pm 106.39b	4 445.96 \pm 106.01a	3 829.21 \pm 141.79b
苯乙醛	$\text{C}_8\text{H}_8\text{O}$	112.25 \pm 4.22c	73.24 \pm 14.89d	169.02 \pm 1.07b	391.35 \pm 12.43a	41.66 \pm 6.74e
壬醛	$\text{C}_9\text{H}_{18}\text{O}$	79.77 \pm 19.32b	99.27 \pm 18.82ab	108.28 \pm 16.97ab	157.67 \pm 23.53a	120.27 \pm 11.88ab
2-己烯醛	$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}$	4 859.81 \pm 66.59c	8 500.63 \pm 14.05a	6 134.84 \pm 15.74b	8 304.76 \pm 27.71a	9 038.84 \pm 70.68a
十二醛	$\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}$	4.75 \pm 0.08a	6.31 \pm 0.73a	6.51 \pm 1.21a	6.09 \pm 0.21a	5.26 \pm 1.44a
正辛醛	$\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}$	18.43 \pm 1.05a	/	11.39 \pm 3.00b	11.41 \pm 0.07b	10.61 \pm 0.05b
顺式-3-己烯醛	$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}$	262.90 \pm 32.37b	253.86 \pm 1.71b	266.03 \pm 5.89b	346.18 \pm 4.63a	285.30 \pm 7.94b
(Z)-14-甲基-8-十六碳烯-1-缩醛	$\text{C}_{17}\text{H}_{32}\text{O}$	35.48 \pm 0.40a	3.41 \pm 0.06c	5.52 \pm 0.07b	/	/
反,反-2,4-庚二烯醛	$\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}$	20.40 \pm 0.65b	21.30 \pm 5.19b	41.21 \pm 8.71a	34.12 \pm 6.02ab	21.52 \pm 1.91b
甲酸芳樟酯	$\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{O}_2$	187.96 \pm 22.06c	229.41 \pm 19.2b	244.83 \pm 6.94b	281.84 \pm 11.43a	247.36 \pm 12.77b
2-乙基-3-甲基-1-戊烯	C_8H_{16}	21.11 \pm 0.11a	/	/	/	/
D-柠檬烯	$\text{C}_{10}\text{H}_{16}$	22.06 \pm 1.29ab	24.60 \pm 2.17a	22.77 \pm 2.60ab	17.52 \pm 1.65b	17.92 \pm 0.28b
β -蒎烯	$\text{C}_{10}\text{H}_{16}$	57.32 \pm 1.83a	53.35 \pm 21.35a	/	/	/
十八炔	$\text{C}_{18}\text{H}_{34}$	14.89 \pm 1.31b	14.46 \pm 3.22b	16.22 \pm 1.61b	28.29 \pm 4.65a	17.53 \pm 1.99b
2-乙基呋喃	$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}$	370.95 \pm 36.34ab	379.46 \pm 9.54a	361.87 \pm 2.75ab	309.30 \pm 8.17b	310.93 \pm 23.44b
2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚	$\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{O}$	2 391.19 \pm 23.95a	2 533.39 \pm 28.27a	3 196.37 \pm 42.29a	2 604.72 \pm 37.57a	2 431.49 \pm 29.35a
2,6-二叔丁基苯醌	$\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{O}_2$	12.55 \pm 2.41b	15.41 \pm 2.08ab	26.05 \pm 6.91a	25.24 \pm 0.38a	11.00 \pm 1.68b
大马士酮	$\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{O}$	28.58 \pm 0.82a	28.67 \pm 0.74a	/	27.31 \pm 2.01a	32.23 \pm 4.99a

CK:喷施清水对照;T1~T4:亚精胺喷施浓度分别为 0.3 mmol/L、0.6 mmol/L、0.9 mmol/L、1.2 mmol/L。同一行不同小写字母表示处理间差异显著 ($P<0.05$);/代表未检测到。

CK 葡萄果实中,共检测到 10 种醛酮类物质,4 个浓度 Spd 处理的葡萄果实中均检测到 9 种。但 T1、T3、T4 处理下,醛类化合物含量均比 CK 有显著提高,其中 T3 处理的葡萄果实中醛类化合物含量比 CK 提高了 57.56%。其原因是含量较高的正己醛、2-己烯醛 T3 处理比 CK 分别提高了 34.75% 和 70.89%。

不同处理下,雷司令葡萄果实中共检出 *D*-柠檬烯、 β -蒎烯 2 种萜烯类物质。其中 T2、T3、T4 处理下,未检出 β -蒎烯。CK 葡萄果实中萜烯类物质总含量最高,达 79.38 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。

雷司令葡萄果实中检测出的酯类物质仅有甲酸芳樟酯。随 Spd 喷施浓度的增加,甲酸芳樟酯含量呈先升高后降低的变化趋势。T3 处理下,葡萄果实中甲酸芳樟酯含量最高,比 CK 显著提高 49.94%。CK 葡萄果实中,共检测到己酸、草酸 2 种有机酸;而不同浓度 Spd 处理下,葡萄果实中仅检测到草酸,其含量比 CK 均有显著增加。

各处理下,葡萄果实中能检测出的酚类物质只有 2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚,且不同处理间的 2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚含量没有显著差异。

表 3 不同浓度 Spd 处理下酿酒葡萄果实中各类香气物质种类及含量

Table 3 Types and contents of aroma components in wine grape berries treated with different concentrations of spermidine (Spd)

类别	种类 (个)					含量 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)				
	CK	T1	T2	T3	T4	CK	T1	T2	T3	T4
烃类	8	7	6	6	6	2 107.71 \pm 56.33a	2 140.69 \pm 60.21a	1 729.90 \pm 41.39b	389.78 \pm 21.29d	821.38 \pm 23.55c
醇类	10	6	8	5	5	10 349.97 \pm 83.74a	4 760.59 \pm 57.33c	9 781.27 \pm 64.28b	10 982.30 \pm 71.09a	3 696.97 \pm 34072d
醛类	9	8	9	8	8	8 693.24 \pm 40.25c	11 217.00 \pm 65.32b	10 540.48 \pm 44.87c	13 697.51 \pm 78.12a	13 352.67 \pm 82.35a
酸类	2	1	1	1	1	64.97 \pm 6.33a	31.49 \pm 4.35c	50.88 \pm 5.17b	53.19 \pm 4.12b	30.64 \pm 1.17c
酯类	1	1	1	1	1	187.96 \pm 22.06c	229.41 \pm 19.2b	244.83 \pm 6.94b	281.84 \pm 11.43a	247.36 \pm 12.77b
酮类	1	1	0	1	1	28.58 \pm 0.82a	28.68 \pm 0.74a	0	27.31 \pm 2.01a	32.24 \pm 4.99a
醚类	1	1	1	0	0	1.96 \pm 0.71b	20.25 \pm 12.23a	11.28 \pm 1.79ab	0	0
杂环类	1	1	1	1	1	370.95 \pm 12.11a	250.80 \pm 10.38c	125.21 \pm 11.26d	5.97 \pm 0.21e	310.94 \pm 12.45b
醌类	1	1	1	1	1	12.56 \pm 2.41b	15.41 \pm 2.08ab	26.05 \pm 6.91a	25.25 \pm 0.38a	11.01 \pm 1.68b
酚类	1	1	1	1	1	2 391.19 \pm 23.95a	2 533.40 \pm 28.27a	3 196.37 \pm 42.29a	2 604.72 \pm 37.57a	2 431.50 \pm 29.35a
萜烯类	2	2	1	1	1	79.39 \pm 12.11a	77.96 \pm 10.35a	22.78 \pm 5.63b	17.52 \pm 4.26bc	17.92 \pm 2.13bc

CK、T1~T4 见表 2 注。同一行中不同小写字母表示处理间差异显著 ($P<0.05$)。

2.2 挥发性香气成分热图聚类分析

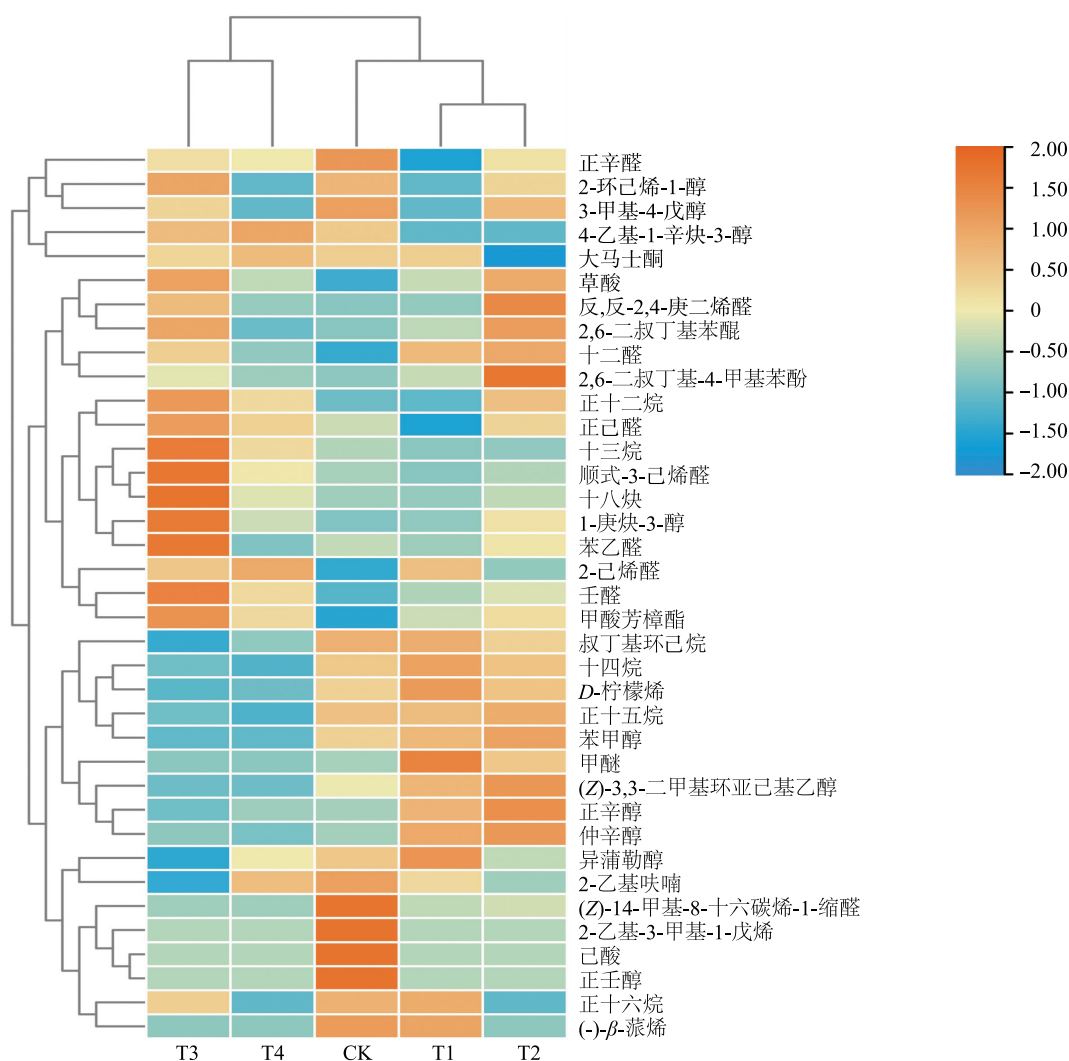
不同处理雷司令葡萄果实中挥发性香气成分聚类热图如图 1 所示。从图中可以看出 5 个处理的葡萄果实中挥发性香气物质有明显差异。不同处理雷司令葡萄果实中挥发性香气物质,主要聚为 4 类,其中草酸、反,反-2,4-庚二烯醛、2,6-二叔丁基苯醌、十二醛、2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚、正十二烷、正己醛、苯乙醛、十三烷、顺式-3-己烯醛、十八炔、1-庚炔-3-醇、壬醛等聚为 1 类,且 T3 处理显著提高了此类物质含量。

不同处理的酿酒葡萄果实可分成 2 类。其中, T3 处理和 T4 处理的果实为一类,CK 与 T1、T2 处理的果实为一类。即 T3 处理和 T4 处理葡萄果实挥发性物质组成及含量较为类似,具有较高的相关性。

CK 和 T1、T2 处理葡萄果实中挥发性物质的组成与含量更为接近。

2.3 利用电子鼻对雷司令葡萄果实中挥发性成分的分析

电子鼻从 55 s 之后传感器响应值逐渐稳定,为确保检测的稳定性和试验的准确性,统一选用 58 s 时的电子鼻传感器响应值进行分析,不同处理葡萄果实的电子鼻传感器在 58 s 所对应的雷达图响应值如图 2 所示。不同处理下,葡萄果实之间的香气成分存在一定的差异性,主要体现在传感器 W1C、W3C、W3S、W5S、W2W 响应值上,而传感器 W1S、W1W、W2S、W5C、W6S 响应值不同处理间基本无差异。传感器阵列特征响应雷达图的差异在一定程度上反映了不同处理葡萄果实整体挥发性成分的差别。



CK、T1~T4 见表 2 注。图例中的颜色为归一化处理后的香气含量高低,蓝色表示含量较低,橙红色表示较高。

图 1 不同浓度亚精胺(Spd)处理葡萄果实中挥发性香气成分聚类热图

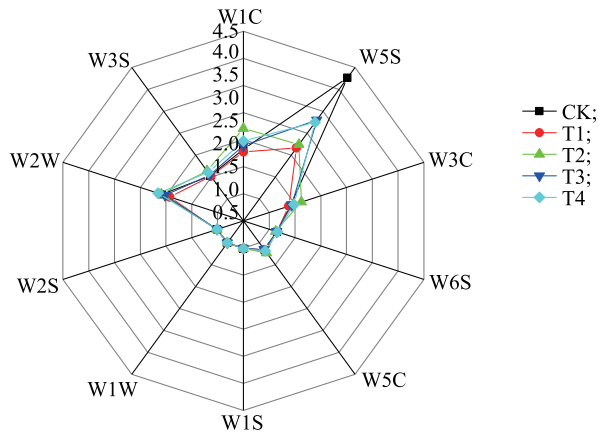
Fig.1 Cluster heat map of volatile aroma components in grape berries treated with different concentrations of spermidine (Spd)

2.3.1 雷司令葡萄果实中挥发性成分的主成分分析(PCA) 图 3 是 55~60 s 雷司令葡萄果实中香气主成分分析图。由图可知,第 1 主成分和第 2 主成分贡献率分别为 99.51% 和 0.47%,累计贡献率为 99.98%,说明这 2 个主成分能较好地反映原始数据的总体信息。第 1 主成分上,CK 与 T1、T2 处理的距离很大,说明 CK、T1、T2 处理的第 1 主成分存在较大的差别,可能是 T1 和 T2 处理的葡萄果实中醇类和酯类挥发物含量低。CK 与 T3、T4 处理亦存在一定的距离。T1 处理与 T2 处理以及 T3 处理与 T4 处理的距离比较接近,说明 T1 处理与 T2 处理的葡萄果实以及 T3 处理与 T4 处理的葡萄果实在香气成

分上具有某些相似点。第二主成分中,CK 与 T1、T2 处理的距离略远,说明二者在次主成分上存在着一定的差别。CK 与 T3、T4 处理的第 2 主成分基本一致,说明其香气特征相似。除 T3 和 T4 处理之外,其他处理组间没有发生交叉,表明主成分分析能有效地分辨出不同浓度 Spd 处理的葡萄果实,即 Spd 处理对葡萄果实的挥发性成分有明显的影

2.3.2 雷司令葡萄果实中挥发性成分的线性判别分析(LDA) 不同处理雷司令葡萄果实中挥发性成分线性判别分析如图 4 所示。图 4 中,LD1 和 LD2 的判别贡献率分别为 64.54% 和 31.13%,总贡献率达到 95.67%;Spd 处理可以显著地改变果实中

挥发性组分,从图上能看出各处理在两个主成分上有差别,LD1 方向看,CK、T3 处理、T4 处理有差异,T1 处理、T2 处理差异较小,LD2 方向上,CK、T3 处理、T4 处理差异不大,但 T1 处理、T2 处理差异较大。这说明两个主成分影响因素存在较大的差异。



CK、T1、T2、T3、T4 见表 2 注。W1C、W3C、W3S、W5S、W2W、W1S、W1W、W2S、W5C、W6S 见表 1。

图 2 不同浓度亚精胺 (Spd) 处理葡萄果实中挥发性成分电子鼻雷达图

Fig.2 Electronic nose radar images of volatile components of grape berries treated with different concentrations of spermidine (Spd)

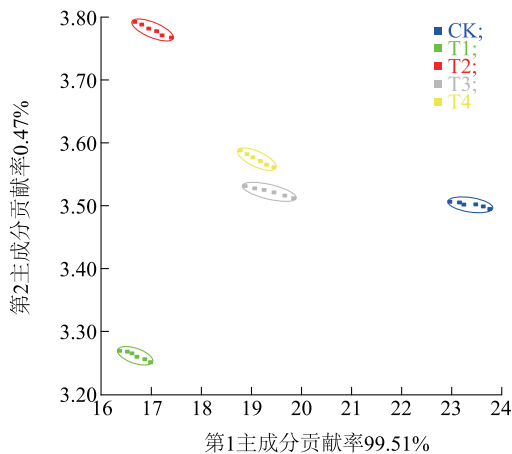


图 3 不同浓度亚精胺 (Spd) 处理葡萄果实中挥发性成分主成分分析 (PCA)

Fig.3 Principal component analysis (PCA) of volatile components in grape berries treated with different concentrations of spermidine (Spd)

3 讨论

葡萄酒质量的好坏主要取决于葡萄果实中香气

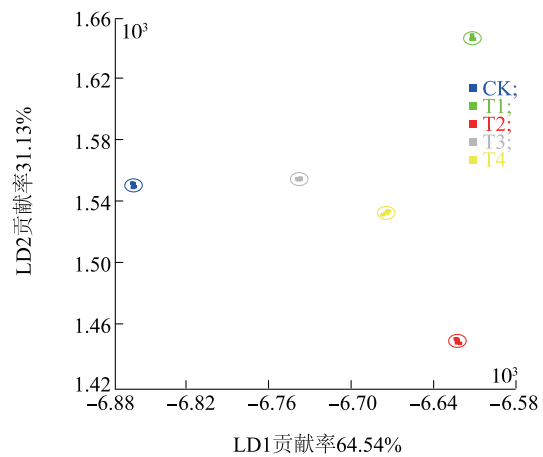


图 4 不同浓度亚精胺 (Spd) 处理葡萄果实中挥发性成分线性判别分析 (LDA)

Fig.4 Linear discriminant analysis (LDA) of volatile components in grape berries treated with different concentrations of spermidine (Spd)

物质的种类和含量,研究亚精胺对雷司令葡萄果实香气物质的种类与含量的影响,可以提高酿酒葡萄果实品质及葡萄酒加工品质。

醇类化合物是由糖分解、脱羧、氨基酸脱氨基生成的代谢物^[14],是一种非常重要的芳香成分,具有复杂和独特的香味,同时也是葡萄酒中其他香味成分的载体^[15]。在酒精含量 300 mg/L 的情况下,葡萄酒的香味会变得更好,而更高的酒精含量则会使葡萄酒的香味失衡^[16]。本试验结果表明,Spd 处理后,雷司令葡萄果实中醇类化合物种类减少,除 T3 处理外,醇类物质含量也有所下降。酯类是一种挥发性芳香化合物,由酸和醇的酯化反应形成,是构成葡萄酒香味的主要成分^[17-18]。本试验中,甲酸芳樟酯是雷司令葡萄中可检测出的唯一酯类物质,且 Spd 处理可显著提高甲酸芳樟酯的含量,以 T3 处理的效果最佳。

醛酮类物质由乙醇氧化而生成,可以给葡萄酒带来果味,但是这种化合物不稳定,容易被氧化成羧酸^[19]。Spd 处理后,虽然醛酮类化合物种类有所减少,但醛酮类化合物含量得到了显著提高,这能提升葡萄酒的风味。萜烯类物质一般是以糖苷的形式存在于葡萄果实中,在酿酒过程中,由于酸水解或酶水解,形成一种游离的挥发性物质,散发出果香和花香,是葡萄酒中重要的香气成员,而且这类物质的香味门槛很低,甚至在低浓度时对葡萄酒的香味也有

很大的贡献^[20]。本研究中,Spd 处理后葡萄果实中萜烯类物质种类和含量均有所减少,但对葡萄酒香气影响不大。葡萄酒中的酚类成分及其含量直接决定了葡萄酒的外观、收敛性、口感和保健功能,是影响葡萄酒品质的重要因素,其决定了葡萄酒的风味和化学稳定性^[21-22]。本试验从雷司令葡萄果实中仅检出 1 种酚类物质,2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚,Spd 处理能增加酚类物质含量,但各处理和 CK 的酚类物质含量差异并不显著。

4 结 论

本研究利用电子鼻与 GC-MS 相结合的方法,分析了 Spd 处理对葡萄果实香气成分的影响。结果表明 Spd 处理后,葡萄果实的香气成分在种类上变化不大,但香气成分含量变化明显。其中,0.9 mmol/L Spd 处理后,总挥发性香气物质含量最高,达 28 085.39 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。电子鼻对酿酒葡萄香气物质有明显响应,利用 PCA、LDA 法分析表明不同浓度 Spd 处理的雷司令葡萄果实风味差异明显,且与 GC-MS 测定结果基本一致。

参考文献:

- [1] 李爱梅,张超,李本晟,等. 喷施尿素对渭北红富士苹果叶片营养与果实香气和品质的影响[J]. 干旱地区农业研究,2017,35(5):169-174.
- [2] 张云峰,陈凯,李景明,等. HS-SPME-GC-MS 法分析栽培架式对威代尔葡萄果实香气的影响[J]. 食品科学,2021,42(20):83-90.
- [3] 迟明,刘美迎,宁鹏飞,等. 避雨栽培对酿酒葡萄果实品质和香气物质的影响[J]. 食品科学,2016,37(7):27-32.
- [4] 李慧峰,王海波,李林光,等. 套袋对“寒富”苹果果实香气成分的影响[J]. 中国生态农业学报,2011,19(4):843-847.
- [5] 朱新卫,张辉,车凤斌,等. 亚精胺处理对小白杏货架期品质的影响[J]. 新疆农业大学学报,2013,36(3):241-244.
- [6] 苏杨映兰. 多胺与植物生长调节剂对梨果实和花芽发育的影响[D]. 扬州:扬州大学,2015.
- [7] 汪开拓,雷长毅,韦盼盼,等. 亚精胺处理对桃果实贮藏品质及内源乙烯和多胺代谢的影响[J]. 食品与发酵工业,2020,46(10):92-99, 117.
- [8] 冯志宏,赵迎丽,李建华,等. 亚精胺处理对大久保桃果实冷敏性的影响[J]. 农业机械学报,2009,40(12):151-155,209.
- [9] 王桂林,范伟国,王超,等. 水杨酸及亚精胺对淹水桃幼树挥发物质的影响[J]. 山东农业大学学报(自然科学版),2021,52(3):394-401.
- [10] GUO J X, WANG S F, YU X Y, et al. Polyamines regulate strawberry fruit ripening by abscisic acid, auxin, and ethylene[J]. Plant Physiology,2018,177(1):339-351.
- [11] WANG X J, TAO Y S, WU Y, et al. Aroma compounds and characteristics of noble-rot wines of Chardonnay grapes artificially botrytized in the vineyard[J]. Food Chemistry,2017,226:41-50.
- [12] 魏守辉,肖雪梅,钟源,等. 日光温室不同时段补光对番茄果实品质及挥发性物质影响[J]. 农业工程学报,2020,36(8):188-196.
- [13] CAI J S, ZHU Y Y, MA R H, et al. Effects of roasting level on physicochemical, sensory, and volatile profiles of soybeans using electronic nose and HS-SPME-GC-MS[J]. Food Chemistry,2021,340:127880.
- [14] ZHANG S J, PETERSEN M A, LIU J, et al. Influence of pre-fermentation treatments on wine volatile and sensory profile of the new disease tolerant cultivar solaris[J]. Molecules,2015,20(12):21609-21625.
- [15] 陈璐,石俊,张晓蒙,等. 酿酒葡萄品种及产区对贺兰山东麓葡萄酒香气质量的影响研究[J]. 中国酿造,2022,41(4):39-45.
- [16] 余欢,管敬喜,杨莹,等. 7 株野生葡萄酒酵母对桂菊 3 号干白葡萄酒香气成分的影响[J]. 食品科学,2019,40(4):251-258.
- [17] 潘天全,程伟,张杰,等. 一种桂花风味黑米酒香气成分的 GC-MS 分析[J]. 酿酒,2020,47(1):64-67.
- [18] 郭雪霞,王颀,田健,等. 活氧处理对葡萄酒酯类物质和高级醇含量的影响[J]. 中国食品学报,2007(2):104-109.
- [19] PETROPULOS V I, BOGEVA E, STAFILOV T, et al. Study of the influence of maceration time and oenological practices on the aroma profile of Vranec wines[J]. Food Chemistry,2014,165:506-514.
- [20] CAI J, ZHU B Q, WANG Y H, et al. Influence of pre-fermentation cold maceration treatment on aroma compounds of Cabernet Sauvignon wines fermented in different industrial scale fermenters[J]. Food Chemistry,2014,154:217-229.
- [21] 周鹏辉. 蓬莱产区不同白色酿酒葡萄中酚类物质差异性研究[J]. 酿酒,2016,43(2):89-92.
- [22] 温鹏飞,邢延富,牛铁泉,等. UV-C 对葡萄果实发育过程中黄烷醇类多酚积累及隐色花色素还原酶表达的影响[J]. 中国农业科学,2012,45(21):4428-4436.

(责任编辑:石春林)