

气象因子对赤霞珠果实GLVs香气的影响

刘孟龙, 李 响, 高 振, 杜远鹏*

(山东农业大学园艺科学与工程学院, 山东泰安 271018)

摘要:【目的】探究影响葡萄中绿叶挥发物(Green leaf volatiles, GLVs)形成的关键气象因子。【方法】于2018年以国内7个产地的成熟期赤霞珠果实为试材, 分析了各产地的气象因子和果实的香气特征, 并且通过相关性分析筛选了影响果实GLVs香气合成的关键气象因子。【结果】张掖、高台产地7—9月的日照时数和温差显著高于其他产地, 降雨量均低于其他产地; 胶东半岛产地(蓬莱、莱西)7—9月份的日照时数最短, 平均温度最高, 温差最小; 银川和怀来产地的气象条件更为相似, 7—9月日照时数短于高台产地但多于胶东半岛, 平均温度高于五家渠、高台、张掖但低于蓬莱、莱西产地。7个产地的葡萄可根据其香气特征分为3簇, 一簇是张掖、高台和莱西; 一簇是银川和怀来; 一簇是五家渠和蓬莱。其中蓬莱产地的赤霞珠果实C6/C9醛类香气含量较高, 包括2-己醛、反式-2-己烯醛、反式-2-壬醛; 银川产地的果实醛类香气含量较低, 但其乙酸丁酯、1-辛醇含量高于其他产地; 张掖产地的赤霞珠果实乙酸乙酯、乙醇含量高于其他产地, 其醛类香气含量高于高台、莱西、银川, 但低于蓬莱产地。【结论】各产地香气与气象条件的相关性分析表明, 生长季7—9月大温差有利于C6酯类的合成; 生长季7—9月的高日照时数利于C6醇类和C6酯类的合成。

关键词: 赤霞珠葡萄; 气象因子; 香气

中图分类号: S663.1

文献标志码: A

文章编号: 1009-9980(2021)11-1890-10

The effect of climatic factors on the green leaf volatiles in Cabernet Sauvignon grape

LIU Menglong, LI Xiang, GAO Zhen, DU Yuanpeng*

(College of Horticulture Science and Engineering, Shandong Agricultural University, Tai'an 271018, Shandong, China)

Abstract: 【Objective】Volatile compounds are one of the essential indicators for grape quality, among which green leaf volatiles (GLVs) are the highest in grape berry. Volatiles are mainly affected by the climatic conditions of producing regions, but there are few studies on the key climatic factors affecting the formation of GLVs. Herein, we explored the effect of climatic factors on the GLVs in grapes. 【Methods】In this study, Cabernet Sauvignon grape (*Vitis vinifera* L.) with same maturity level from seven different regions were collected in 2018, and the volatiles profiles of the grapes and meteorological characteristics of different regions were analyzed. Further, the key meteorological factors affecting grape GLV contents were screened by correlation analysis. 【Results】Zhangye and Gaotai regions had longer sunshine duration, larger temperature difference and less rainfall compared with the other regions of Cabernet Sauvignon production. The regions of the Jiaodong Peninsula (Penglai, Laixi) had the shortest sunshine hours, the highest average temperature, and the lowest temperature difference. The meteorological conditions of Yinchuan and Huailai regions were similar, with lower sunshine hours than Gansu producing region but better than the Jiaodong Peninsula, and the mean temperature was higher than that in Wuji-aqu, Gaotai, and Zhangye regions but lower than that in Penglai region. Grapes from the seven producing areas could be divided into three clusters according to their volatile characteristics. One cluster included Zhangye, Gaotai and Laixi regions; another cluster Yinchuan and Huailai regions; and the third

收稿日期: 2021-06-03 接受日期: 2021-07-17

基金项目: 财政部和农业农村部: 国家现代农业产业技术体系(CARS-29)

作者简介: 刘孟龙, 男, 在读硕士研究生, 研究方向为葡萄香气品质调控。Tel: 18562303916, E-mail: 1303799350@qq.com

*通信作者 Author for correspondence. Tel: 13455815780, E-mail: duyuanpeng001@163.com

cluster Wujiaqu and Penglai regions. Cabernet Sauvignon grapes in Penglai region had a high content of C6/C9 aldehyde volatiles, including 2-hexanal, trans-2-hexenal and trans-2-nonanal. Compared with the other regions, the content of aldehydes in Yinchuan berries was lower, but contents of butyl acetate and 1-octanol were higher than that in the other regions. The contents of ethyl acetate and ethanol in Cabernet Sauvignon berries in Zhangye region were higher than in other regions, and its aldehyde volatiles was higher than in Gaotai, Laixi and Yinchuan, but lower than in Penglai region.【Conclusion】Large temperature difference between July and September in the growing season is conducive to the synthesis of C6 esters, and high sunshine hours from July to September in the growing season is favorable for the synthesis of C6 alcohols and C6 esters.

Key words: Cabernet Sauvignon grape; Climatic conditions; Volatiles

葡萄是世界上最重要的水果之一,种植面积和产量在世界水果中都居前列,以葡萄为原材料加工的产品,如葡萄干和葡萄酒,具有极高的经济价值。葡萄中的挥发性物质是葡萄和葡萄酒的主要品质指标^[1],并且这些挥发物的浓度、特性和彼此之间的平衡决定了不同葡萄品种和葡萄酒的特征。葡萄中的香气一般可分为游离态和糖苷态,但只有游离态的香气才具有挥发性^[2]。随着质谱技术的发展,已经鉴定出数百种挥发性有机化合物,它们被分为几个主要家族:萜类、绿叶挥发物、芳香族香气、甲氧基吡嗪类和硫醇类香气^[3]。

绿叶挥发物(GLVs, Green leaf volatiles)是指以亚麻酸和亚油酸为前体,通过脂氧合酶途径产生的C6/9醛、醇及其酯类化合物,是葡萄果实中含量最高的挥发性物质^[4-5]。其中C6醛类,如己醛、反式-2-己烯醛主要给葡萄带来了清新的绿草气味,而C6酯类,如乙酸己酯是葡萄和葡萄酒中果香味特征的组成部分^[6]。有报道称葡萄和葡萄酒中除了(Z)-3-己烯-1-醇和(Z)-3-己烯乙酸酯以外的GLVs香气含量会随着葡萄果实含糖量的增加和收获期的推迟呈上升趋势^[7],而在不同品种的葡萄果实中GLVs香气在果实发育期的变化基本一致^[5,8]。关于GLVs的生理功能以及LOX-HPL通路在植物中调控的研究已经越来越多,这一途径的生物学意义已得到充分论证^[9-11]。迄今为止,GLVs被认为是植物在生物或环境胁迫下释放的信号。因此,GLVs不仅是葡萄果实和葡萄酒中重要的芳香化合物,而且是一种有效的防御性化合物^[12]。

葡萄的生长发育和次生代谢都受到葡萄产地环境因素的影响。而在葡萄栽培中,环境因素和葡萄之间的相互作用被称为“风土效应”。研究表明,葡

萄中约18%的基因会受到环境条件的影响,而产地的气候条件对这些基因表达的影响最大^[13]。不同的气候条件对果实香气的效应并不一致,而实际上气候对葡萄成分影响的研究可能很难解释,因为气候包括一个区域内的所有环境条件,如阳光、温度、湿度和降雨,这些都对葡萄和浆果的生长发育起着重要作用。例如,光照有利于糖苷态降噪烯的积累^[14],在实际生产中,种植者往往会采用摘叶、挪叶来提高果穗的曝光度,研究表明这能促进丹魄(Tempranillo)葡萄中C6醇和C6酯类香气的合成^[15]。许晓青^[16]以赤霞珠为试材,发现转色期挪叶会在促进C6醛类香气降低的同时促进C6醇和C6酯类香气的合成,且连续3 a的试验发现曝光处理会明显提高赤霞珠葡萄中表征红色浆果香气的乙酸己酯含量。

作为葡萄中占比含量最大的香气,GLVs赋予了果实青草味和成熟的红色浆果香味。然而,当前关于影响GLVs香气形成关键气象因子的研究还比较少,笔者在本研究中以国内7个赤霞珠葡萄主产地成熟期果实为试材,分析了各产地果实的香气特征和气象条件,并且通过相关性分析进一步地筛选影响果实GLVs香气合成的关键气象因子。该研究将为国内主要赤霞珠产地GLVs香气的品质差异提供一定的解释,并且为果实香气品质调控提供理论依据。

1 材料和方法

1.1 各产地赤霞珠样品的采集

为尽量减小除气象因素以外的生态因素对试验材料的影响,在充分考察了国内十大产地15个采样点的生态条件之后,选取了其中土壤类型一致、肥力相近的7个产地作为采样点(表1)。为减少成熟度

表1 中国7个采样点的地理位置
Table 1 Geographic locations of seven sampling points in China

产地 Region	经纬度 Longitude and latitude	海拔 Altitude/m
新疆五家渠 Wujaqu, Xinjiang	43°27'N, 87°11'E	1 928.5
甘肃高台 Gaotai, Gansu	39°22'N, 99°5'E	1 333.4
甘肃张掖 Zhangye, Gansu	39°05'N, 100°17'E	1 462.3
宁夏银川 Yinchuan, Ningxia	38°28'N, 106°12'E	1 111.6
河北怀来 Huailai, Hebei	40°25'N, 115°3'E	572.1
山东蓬莱 Penglai, Shandong	37°48'N, 120°46'E	61.8
山东莱西 Laixi, Shandong	36°54'N, 120°34'E	77.8

对果实品质的影响,各产地果实的可溶性固形物含量基本一致。不同产地的样品采集时兼顾了向阳面和背阳面,每个产地均采集了10 kg葡萄果实用于各类指标的测定。

1.2 香气组分测定

挥发性化合物的提取和测定采用已发表的方法^[17],并进行了少量修改。具体步骤如下,将去籽葡萄果实100 g在液氮中研磨成粉末,加入0.5 g PVPP(交联聚乙烯吡咯烷酮,抑制酚类氧化)和0.5 g D-葡萄糖酸内酯(抑制糖苷酶活性)。4 ℃静置4 h,4 ℃ 4000 r·min⁻¹离心15 min,收集上清液。随后,将10 mL果汁、1 g NaCl粉末(防止样品褐变)和3 μL内标(2-辛醇,0.822 g·L⁻¹)混合放入20 mL的小瓶中,用聚四氟乙烯硅样品帽盖住。

使用配有AOC-6000自动进样器(日本京都,岛津)的自动顶空固相微萃取(HS-SPME)提取果实香气。SPME纤维(50/30 μm CAR/DVB/PDMS, Supelco, Bellafonte, PA, USA)在提取前按照制造商说明在GC的注射口进行预热后(250 ℃, 40 min)。将SPME纤维暴露在样品顶空40 min,35 ℃条件下萃取40 min。取样后,将SPME纤维插入GC进样器中,在250 ℃下放置5 min,将待测物热解吸。

采用三重四级杆气相色谱质谱联用仪GCMS-TQ 8050(日本京都,岛津)对挥发性化合物进行分析。采用毛细管柱(rt-x - 5 ms, 60 m×0.25 mm×0.25 μm, 日本京都,岛津)在载气(氦气)以1 mL·min⁻¹流速下分离挥发物。接口温度为250 ℃,选择不分流模式,柱温箱温度设置为40 ℃,维持2 min,然后以5 ℃·min⁻¹的速度加热至230 ℃,最后维持在230 ℃保持5 min。质谱和离子源温度分别设置为250 ℃和230 ℃。质谱选择电子电离模式(EI),离子倍增70 eV,

全质量扫描区间为m/z 30~450。使用NIST和Wiley 2个文库对每个化合物进行鉴定。在相似的色谱条件下测定了一系列C7-C27正构烷烃标准品(Supelco, Bellafonte, PA, USA),以计算其保留指数(RI)。通过与NIST2011文库的RI和质谱比较,鉴定出挥发性化合物。各组分质谱经计算机谱库(NIST/WILEY)检索及资料分析,再结合相关文献进行人工解析并确认香味物质的各个化学成分,仅保留相似度(SI)大于60,且3次重复均检测到的物质。采用面积归一化法定量,取3次重复平均值作为香气物质的相对含量。

1.3 各产地气象参数的获取

通过中国气象数据网(<http://data.cma.cn>)、地方气象部门及其他小型气象站,收集了国内7个赤霞珠采样点的气象数据,主要指标包括产地7—9月的日均温、日最低温、日最高温、降雨量、空气相对湿度、日照时数,以及各站点经纬度、海拔。

1.4 统计分析

使用SPSS(V20.0, IBM, Armonk, NY, USA)软件进行统计分析。香气数据先经SPSS进行数据归一化后进行主成分分析,随后用Microsoft Excel 2016作图。聚类热图、皮尔逊相关性矩阵和典型关联分析图使用Omicshare云平台绘制(<https://www.omicshare.com/>)。单因素方差分析采用邓肯多极差检验($p < 0.05$)。

2 结果与分析

2.1 各产地气候条件的比较

为探究7个赤霞珠采样点的气候特征,从国家气象数据网(<http://data.cma.cn/>)采集了各产地7—9月的气象信息。数据表明,胶东半岛产地(蓬莱,莱西)的平均温度明显高于其他产地。高台和张掖地理位置相距较近,其平均温度基本一致。银川和怀来的均温更为相似,而五家渠的均温最低。相似的趋势也体现在其他热量指标方面,如最高温、最低温和活动积温。值得一提的是,银川产地的有效积温明显高于其他产地。由于海洋气候的调节,胶东半岛(蓬莱、莱西)的相对湿度高于其他产地。五家渠、张掖、高台的相对湿度基本都在55%左右。在降雨量方面,银川产地在2018年的降雨最多,达到456 mm;怀来、蓬莱、莱西的降雨量基本一致,都在300 mm左右。张掖的降雨量最低,仅有77.4 mm。

在温差方面,各产地的温差按照大小排序依次为:高台>张掖>五家渠>怀来>银川>莱西>蓬莱。其中高台产地的温差可达13.97℃,比蓬莱产地高98.44%,比莱西高57.32%。

通过主成分分析的得分图,可以得知产地根据气象指标分析的相似性。7个产地被分为3类,第1类是位于第1象限的莱西、蓬莱、银川和怀来产地;第2类是位于y轴负半轴的张掖、高台产地,五家渠单独分为第3类。产地之间的聚类效果基本与其地理位置一致,银川产地被聚类到x轴正半轴,主要是受其降雨量的影响,银川在2018年的降雨量分别比张掖、高台产地高出489.15%、317.38%,并且在7个产地中降雨量最多。由载荷图可知,各气象因子的聚类情况如下:与水分相关的降雨量如相对湿度指标聚集在y轴正半轴,与热量相关的温度指标如平均温度、最高温、有效积温等指标主要聚集在x轴正

半轴,日照时数和温差主要对y轴负半轴有主要贡献。

综合表2和图1可知,2018年份的各产地气候特征如下:地理位置相邻的产地气候条件更为相似。张掖、高台产地的日照时数和温差显著高于其他产地,降雨量均低于其他产地。胶东半岛产地(蓬莱、莱西)的日照时数最短,平均气温最高,温差最小。银川和怀来产地的气象条件更为相似,日照低于高台产地但优于胶东半岛产地,生长季的平均温度高于五家渠、高台、张掖产地但低于蓬莱、莱西产地。新疆五家渠产地的平均温度、最低温度、最高温和有效积温显著低于其他产地。降雨较少,日照时数也低于大部分产地,基本与莱西持平。

2.2 各产地赤霞珠果实香气组分比较

检出的脂肪酸香气有17种(表3),异戊二烯途径香气仅5种,而氨基酸途径香气有13种。脂肪酸

表2 七产地气象指标对比

Table 2 Comparison of meteorological parameters of seven regions

气象参数 Meteorological parameters	五家渠 Wujiaku	高台 Gaotai	张掖 Zhangye	银川 Yinchuan	怀来 Huailai	蓬莱 Penglai	莱西 Laixi
平均温度 Average temperature, Tave/℃	13.46	20.83	20.27	21.67	22.21	25.03	24.66
最高温 Maximum temperature, Tmax/℃	19.74	28.45	27.46	27.38	27.90	28.82	29.66
最低温 Minimum temperature, Tmin/℃	8.77	14.48	14.37	17.05	17.44	21.78	20.78
有效积温 Growing degree days, GDD/℃	386.70	1 002.50	951.20	2 158.80	1 129.40	1 087.80	996.40
相对湿度 Relatively humidity, RH/%	57.53	54.73	53.22	61.77	69.01	71.76	79.88
日照时数 Sunshine duration, SD/h	662.90	805.00	780.80	729.68	748.50	730.40	687.90
降雨量 Rainfall/mm	211.30	109.30	77.40	456.20	325.60	319.00	303.70
活动积温 Active accumulated temperature, ACT/℃	1 180.50	1 922.20	1 870.00	1 999.40	2 049.40	2 112.70	2 058.20
温差 Temperature difference, Td/℃	10.98	13.97	13.09	10.33	10.46	7.04	8.88

注:各气象参数均从7—9月计算。

Note: All meteorological parameters are calculated from July to September.

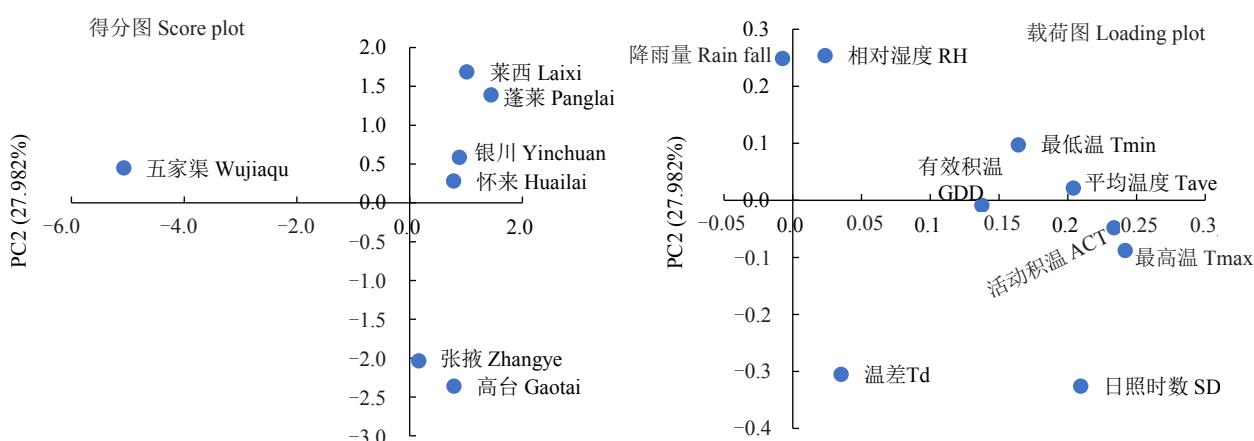


图1 七产地气象条件的主成分分析

Fig. 1 Principal component analysis of meteorological conditions in seven regions

表3 七产地赤霞珠果实香气组分

Table 3 Comparison of volatile compounds of Cabernet Sauvignon berries in seven regions ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)

香气 Volatile	五家渠 Wujiaqu	银川 Yinchuan	高台 Gaotai	张掖 Zhangye	怀来 Huailai	蓬莱 Penglai	莱西 Laixi
脂肪酸途径 Fatty acid pathway							
反式-2-己烯醛(E)-2-hexenal	509.29±35.13 c	551.59±3.31 c	549.69±32.03 c	651.3±25.46 b	400.51±21.60 d	738.61±34.06 a	549.34±13.64 c
己醛 2-Hexenal	361.26±35.27 c	404.70±14.47 c	392.79±36.63 c	475.47±35.55 b	312.68±17.02 d	541.09±27.71 a	389.33±14.05 c
壬醛 Nonanal	23.92±3.74 ab	26.74±7.34 a	18.32±3.08 b	22.18±0.14 ab	20.10±2.17 ab	26.48±2.80 a	20.29±0.95 ab
反,顺-2,6-壬二烯醛 (E,Z)-2,6-nonadienal	5.04±4.83 a	1.02±0.02 a		1.47±0.23 a		4.04±0.77 a	1.56±0.20 a
2-己烯醛 2-Hexenal	9.02±1.45 c	16.57±3.44 b	14.15±3.10 b	17.22±1.76 b	10.05±1.67 c	21.54±1.02 a	14.94±0.69 b
癸醛 Decanal	9.24±5.28 a	9.02±2.70 a	6.42±1.29 a	9.04±1.22 a	9.83±3.23 a	10.83±1.72 a	5.91±0.72 a
庚醛 Heptanal	4.10±0.98 a	2.70±0.57 b	2.50±0.53 b	3.38±0.44 ab	2.37±0.34 b	4.30±0.56 a	3.47±1.11 ab
反式-2-壬烯醛(E)-2-Nonenal	3.77±1.81 c	7.84±1.78b	2.67±0.66 c	7.32±0.88 b	3.06±0.64 c	12.41±1.28a	6.46±1.20 b
反式-2-庚烯醛(E)-2-Heptenal			0.88±0.24 ab	1.11±0.21 a	0.54±0.05 b	0.91±0.61 ab	0.51±0.31 b
反式-2-辛烯醛(E)-2-Octenal				1.15±0.47 ab	0.31±0.07b	1.92±0.9 a	1.54±0.16b
1-己醇 1-Hexanol	7.21±0.91 ab	8.12±3.72 a	3.45±0.84 b	6.91±0.29 ab	7.53±3.13 a	3.42±0.88 b	5.38±1.10 ab
辛烯-3-醇 1-Octen-3-ol	1.11±0.26 a		0	0.98±0.08a			0.86±0.23a
反式-2-癸烯-1-醇 (E)-2-Decen-1-ol	2.04±0.11 a	1.84±0.58ab	0.96±0.39 b	1.52±0.20 ab	1.22±0.22 ab	1.66±0.45 ab	
丁酸丁酯 Butyl butanoate		2.67±0.43 a	2.40±0.47 a	2.59±0.58 a	2.21±0.38 a	3.30±0.3 a	2.72±0.14 a
乙酸乙酯 Ethyl acetate				11.07±2.93a	5.82±1.19 b		
丙酸丁酯 Propanoic acid, butyl ester		1.46±0.29 bcd	1.82±0.36 abc	1.98±0.19 ab	1.30±0.14 cd	1.24±0.69 d	2.09±0.25 a
丙烯酸丁酯 Butyl acrylate	9.95±3.55 a	6.33±1.31 b	7.09±1.18 ab	6.00±0.86 b	6.25±0.64 b	7.79±1.02 ab	8.68±1.42 ab
异戊二烯途径 Isoprene pathway							
茶螺旋 Theaspirane	3.44±1.20a		1.61±0.95a				
柠檬烯 Limonene	2.19±0.22 bc	1.90±0.59 bc	2.08±0.54 bc	1.71±0.21 c	2.75±0.94 bc	2.91±0.60 b	4.43±0.36 a
香叶基丙酮 Geranylacetone	1.34±0.48 c	2.35±0.17 bc		2.28±1.13 bc	2.34±0.58 bc	3.63±0.44 a	2.69±0.24 ab
甲基庚烯酮 Methyl heptenone	2.01±0.00 a	5.53±1.55 a	3.36±0.00 a	4.9±0.99 a	3.45±0.95 a	4.78±1.45 a	4.74±1.12 a
柏木脑 Cedrol		0.74±0.09a	1.86±1.14a		1.46±1.15a		1.81±1.67a
氨基酸途径 Amino acid pathway							
乙苯 Ethylbenzene	63.48±20.40 a	3.35±0.23 b	4.41±0.99 b	3.7±0.79 b	3.55±0.94 b	4.26±0.37 b	5.28±1.31 b
邻二甲苯 o-Xylene	47.96±13.89 a	14.25±1.85 b	15.08±3.31b	14.6±1.72 b	14.64±3.54b	15.56±0.55b	16.8±2.74 b
甲苯 Toluene	27.75±11.45 a	18.95±2.16 a	23.55±4.57a	20.61±2.00 a	18.03±3.83 a	23.43±0.62a	26.41±5.10 a
苯乙烯 Styrene	40.73±6.92a	15.25±2.64 b	14.74±2.62b	15.80±1.90 b	17.03±2.18b	17.49±2.84b	15.11±0.25b
间二甲苯 1,3-Dimethyl benzene	26.70±5.75 a	6.47±0.67 b	7.54±1.45 b	6.81±1.59 b	10.17±4.59b	7.08±0.95 b	8.28±1.28 b
芴 Fluorene	12.26±2.53a	6.95±0.68 ab	10.02±4.88ab	8.37±0.52 ab	5.60±0.95 b	8.45±1.53 ab	8.96±6.35 ab
蒽 Anthracene	5.00±1.39 a		4.11±2.17 a	3.41±0.05 a	2.35±0.16 a	3.61±0.28 a	4.38±3.18 a
二苯并呋喃 Dibenzofuran	5.18±1.06 a	2.75±0.45 a	3.86±1.02 a	3.72±0.81 a	4.23±2.46 a	3.18±0.14 a	3.11±1.29 a
2-乙基-1-己醇 2-Ethyl-1-hexanol	3.85±0.53 a	3.31±0.45 abc	2.35±0.31 d	2.88±0.51 bcd	2.13±0.27 d	2.41±0.34 cd	3.63±0.84 ab
邻乙基甲苯 2-Ethyl toluene	1.97±0.11 a	1.65±0.08 a	2.04±0.74 a	2.03±0.32 a	1.72±0.53 a	2.16±0.32 a	1.84±0.11 a
苊烯 Acenaphthylene		3.60±0.76 a	3.41±1.6 a	3.84±0.57 a	2.82±0.77 a	4.85±1.00 a	4.66±3.63 a
苊 Acenaphthene		1.69±0.91 a	2.85±1.81 a	2.25±0.84 a	1.80±0.67 a	2.93±1.31 a	2.09±0.70 a
2-己基-1-癸醇 2-Hexyl-1-decanol		0.76±0.12 a	1.47±0.19 a	0.72±0.38 a	0.81±0.28 a	1.42±1.22 a	

注:同列数据之间不同小写字母代表组间显著差异($p < 0.05$)。

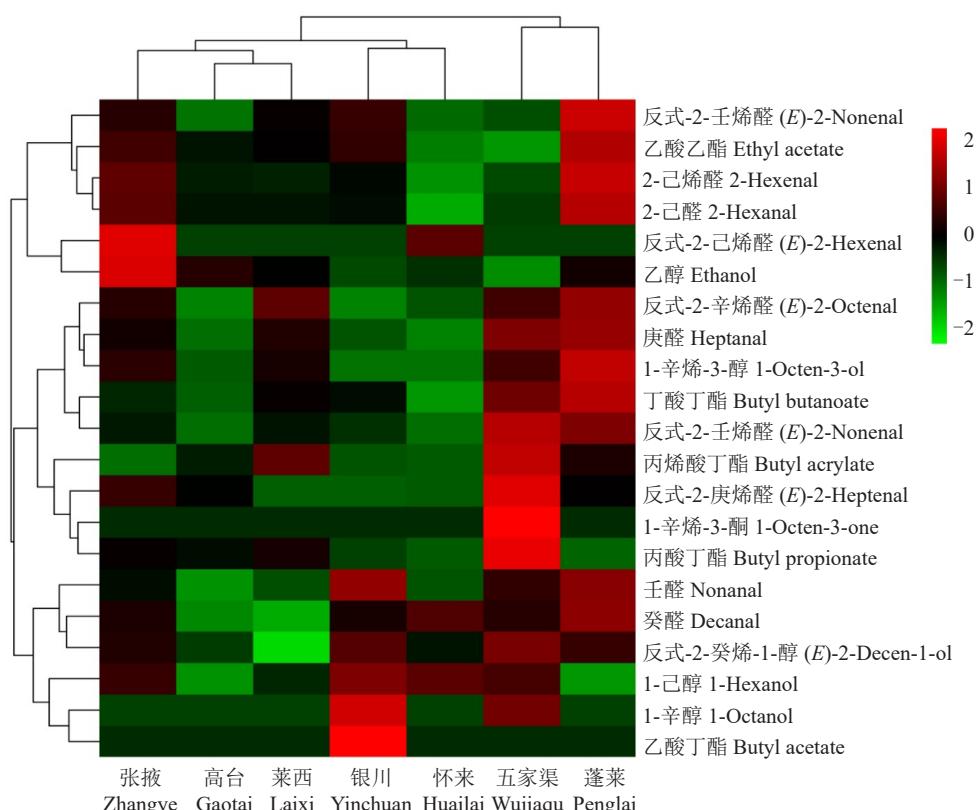
Note: Different lowercase letters within rows indicate significant differences according to Duncan's multiple range test ($p < 0.05$).

途径香气,即GLVs香气,在各产地赤霞珠果实的香气总量上均占比最大,其中主要是C6醛类香气,如己醛和反式-2-己烯醛。在7个产地的赤霞珠果实中,蓬莱产地己醛香气含量(*w*,后同)达到 $738.61 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$,比同处于胶东半岛的莱西产地的高34.45%,分别比银川、高台产地的高33.91%、34.37%。壬醛是脂肪酸途径合成的重要的C9香气之一,具有玫瑰、柑橘等香味,除高台外,6个产地赤霞珠果实的壬醛香气含量无明显差异。蓬莱产地的赤霞珠果实1-己醇含量最低,仅为 $3.42 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$,而银川和怀来产地的赤霞珠果实中1-己醇香气含量高于其他产地,分别比蓬莱产地高137.43%、120.18%。丁酸丁酯是一种具有水果香味的脂肪酸途径香气,除五家渠产地之外的赤霞珠葡萄中均有检出,但无显著性差异。乙酸乙酯是葡萄中重要的GLVs香气之一,是赤霞珠果实中果香味的来源之一。在本试验中,仅在张掖和怀来产地的赤霞珠果实中有检出,并且张掖产地果实中乙酸乙酯的含量要比怀来产地的高90.21%。

除去由脂肪酸途径合成的GLVs香气以外,赤霞珠果实中还主要存在以异戊二烯途径产生的香气如香叶基丙酮、柠檬烯等,以及以苯丙氨酸为前体合成的芳香族化合物。柠檬烯是一类具有清新的花香和玫瑰香的香气,在7个产地的赤霞珠葡萄中均有检出,其中莱西产地的赤霞珠果实中柠檬烯含量最高,达到 $4.43 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 。此外,五家渠产地赤霞珠果实的多种芳香族香气含量均显著高于其他产地。

以7个采样点成熟期赤霞珠葡萄果实的GLVs香气为数据,通过聚类热图来进一步解析不同产地赤霞珠果实的GLVs香气特征。由图2可知,7个采样点可分为3簇,一簇是张掖、高台和莱西;一簇是银川和怀来;一簇是五家渠和蓬莱。

相较于其他产地,蓬莱产地的C6醛类香气和C9醛类香气含量较高,其中包括2-己醛、反式-2-己烯醛、反式-2-壬醛、庚醛和顺式-2-辛醛。高含量的C6和C9醛类香气赋予了蓬莱产地的赤霞珠生硬的青草香。此外,银川产地的赤霞珠醛类香气低于其他产地,但其乙酸丁酯、1-辛醇含量高于其他产地,



数据经标准化后作图。

The data were plotted after standardization.

图2 七产地赤霞珠果实GLVs香气的聚类热图

Fig. 2 Heatmap of GLVs in Cabernet Sauvignon grapes from seven regions

因此银川的赤霞珠主要表现出愉快的果香。张掖采样点的赤霞珠乙酸乙酯、乙醇含量高于其他产地,其醛类香气高于高台、莱西和银川,但低于蓬莱产地的赤霞珠。因此,张掖产地赤霞珠整体表现为成熟的浆果味和轻微的青草香。

2.3 赤霞珠果实GLVs香气与产地气象条件的相关性分析

将果实GLVs香气与产地气象条件进行典型关联分析,初步筛选了影响赤霞珠GLVs香气合成的关键气象因子(图3)。CCA分析的第1轴对环境-香气的解释度占比63.89%,第2轴对环境-香气的解释度占比17.39%,累计81.78%。红色箭头表示了对香气合成中有贡献的环境因子,蓝色字体代表了不同香气物质,彩色圆点代表了不同产地。通过箭头方向可知,不同的环境因子对香气物质有不同的效应,日照时数、最高温度的箭头较长,说明这2个环境因子在GLVs香气形成中起主要作用,有效积温

的箭头最短,说明该环境因子可能对香气的贡献比较有限。根据箭头的方向,可知日照时数对果香味的乙酸乙酯贡献较大,平均温和最高温也对乙酸乙酯具有正效应。相对湿度和乙酸乙酯之间是负效应的关系,相对湿度越高,越不利于乙酸乙酯的合成。

利用皮尔逊相关性检验,根据相关性矩阵结果(图4),进一步探究了环境因子和C6类香气之间的相关性。结果温差与表征果香味的乙酸乙酯、乙酸丁酯含量呈正相关,也与辛醇、2-己醛、乙醇含量呈正相关。降雨与绝大部分的香气含量都呈负相关。有效积温与乙醇和乙酸乙酯含量呈显著相关。日照时数与醇类酯类总量呈正相关,但与丙烯酸丁酯、庚醛、1-辛醇含量呈负相关。最高温、平均温与己醛、反式-2-己烯醛含量无显著相关,但与反式-2-庚醛、丙酸丁酯、1-辛烯-3-酮含量呈显著负相关。综合典型关联分析和皮尔逊相关性检验的结果发现:生长季7—9月的温差越大,越有利于C6酯类的合成;生

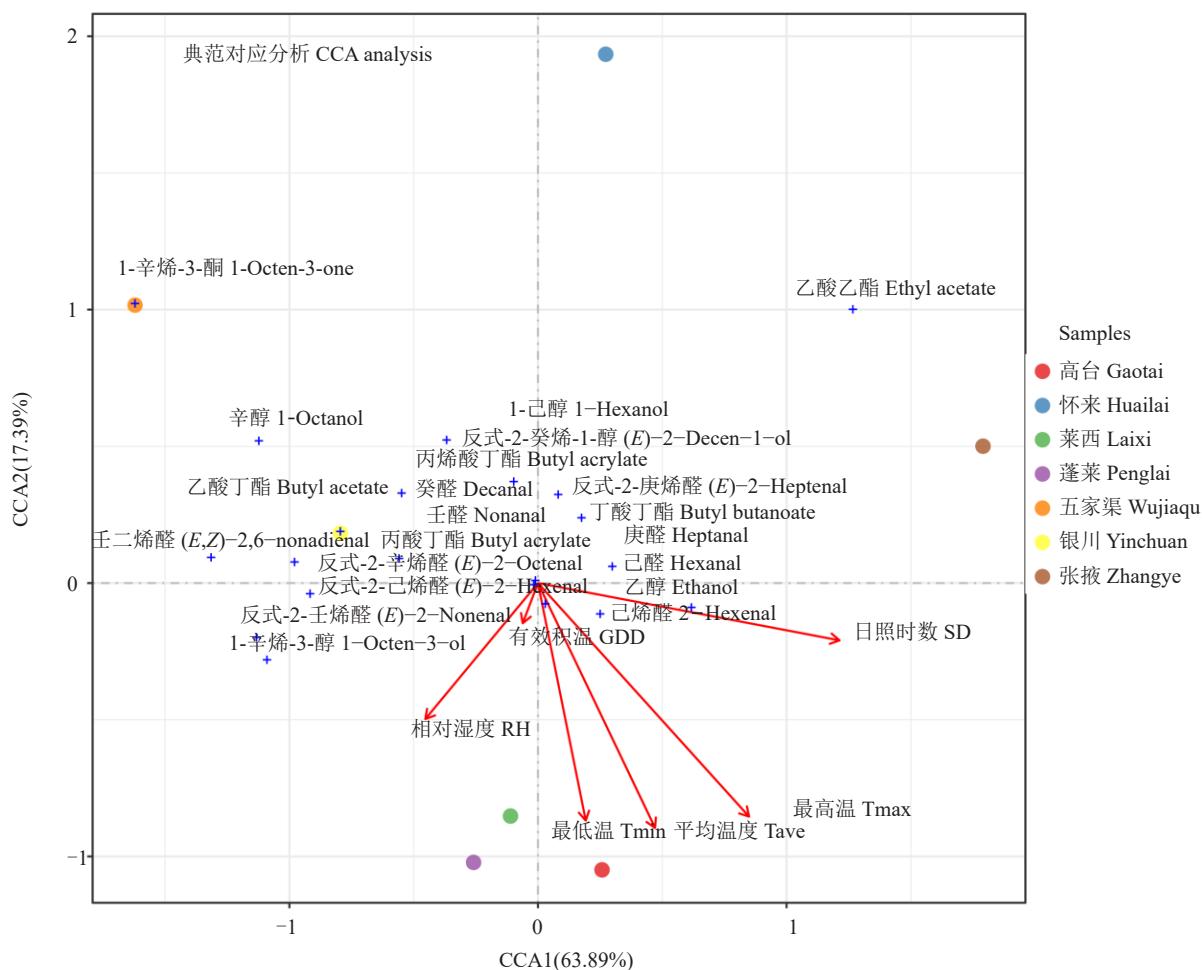
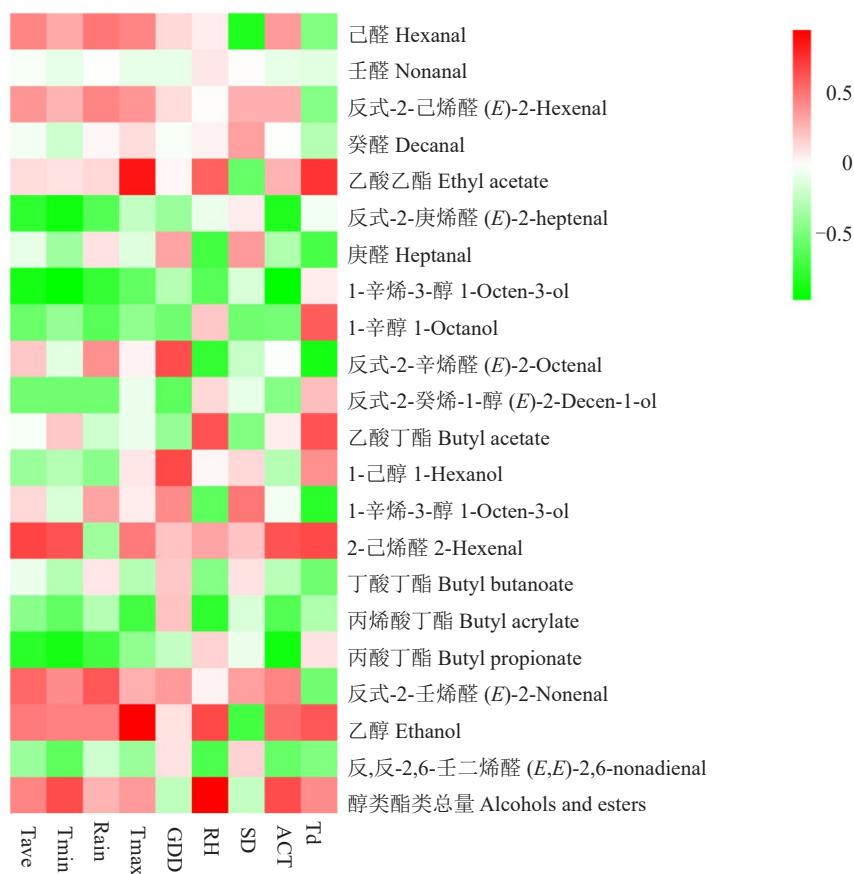


图3 各产地主要环境因子与GLVs香气的典型关联分析

Fig. 3 Canonical correlation analysis between environment factors and GLVs in different regions



Tave. 均温;Tmax. 最高温;Tmin. 最低温;GDD. 有效积温;RH. 相对湿度;SD. 日照时数;Rain. 降雨量;ACT. 活动积温;Td. 温差。

Tave. Average temperature; Tmax. Maximum temperature; Tmin. Minimum temperature; GDD. Growing degree days; RH. Relative humidity; SD. Sunshine duration; Rain. Rainfall; ACT. Active accumulated temperature; Td. Temperature difference.

图4 GLVs 香气与气象因子的皮尔逊相关性矩阵

Fig. 4 Pearson correlation matrix between climatic factors and GLVs

长季7—9月的日照时数越大,越有利于C6醇类和酯类的合成;生长季的降雨不利于大部分香气的合成。

3 讨 论

葡萄果实的风味物质受到产地“风土效应”的影响,笔者以国内7个产地成熟期的赤霞珠果实为试材,探究了各产地的气候特征和香气特征。一般来讲,产地独特的气候特征往往是其香气区别于其他产地的主要原因。在本试验中,相较于其他产地,蓬莱产地在果实生长季7—9月的日照时数最短,平均气温最高,因受海洋气候的调节而温差较小。在香气品质上,蓬莱产地的C6醛类香气和C9醛类香气含量较高,其中包括2-己醛、反式-2-己烯醛和反式-2-壬醛。高含量的醛类香气赋予了蓬莱产地的赤霞珠生硬的青草香。而张掖、高台产地在2018年的日

照时数和温差明显高于其他产地,并且降雨较少。在香气品质上,张掖采样点的赤霞珠乙酸乙酯、乙醇含量高于其他产地,其醛类含量低于蓬莱产地的赤霞珠。因此,张掖产地赤霞珠整体表现为成熟的浆果味和轻微的青草香。银川产地温度适中,日照短于甘肃产地但优于胶东半岛。而其赤霞珠醛类含量较低,但其乙酸丁酯、1-辛醇含量高于其他产地,因此银川的赤霞珠主要表现出愉快的果香。值得一提的是,7个产地按照气象因子的相似性进行归类的结果与其按照果实GLVs香气的归类结果并不一致,这主要是因为不同的香气物质对不同的气象因子的响应并不一致,而每一种香气物质和气象因子对聚类分析的结果都有贡献。

各产地的气象指标和香气指标的典型关联分析和皮尔逊相关性检验表明,产地的昼夜温差和日照

时数是促进C6酯类和C6醇类合成的关键气象因子,而生长季的降雨不利于大部分香气的合成。相似的结论在前人的工作也有报道。Xu等^[18]以国内2个气候特征鲜明产地(河北昌黎和宁夏高台)的赤霞珠为试材,发现昼夜温差与GLVs香气中C6醛类含量呈显著相关,相同的结论在Wu^[19]的研究中也有报道。众所周知,果域微环境会影响葡萄果实中初生和次生代谢物,而光照是果域微环境中最重要的环境参数。在实际生产中,葡萄栽培者往往通过在果实不同发育期进行摘叶、挪叶等措施来提高果穗的曝光度,这也是研究光照对果实香气品质影响的普遍方法。大量的研究表明,曝光对于提高果实香气品质是有益的,例如,有研究表明提前摘叶可以降低品丽珠和梅洛葡萄中甲氧基吡嗪的含量^[20]。曝光有利于糖苷态降异戊二烯香气、萜烯的积累^[14]。

不同于昼夜温差和光照,降雨对于大部分香气的积累具有负面影响。作为抗旱能力比较强的物种^[21],生长季一定程度的水分亏缺有利于葡萄果实次生代谢品质的形成^[22]。因此在酒庄施行调亏灌溉被认为是一种提升葡萄香气的措施。有报道称,适度的水分亏缺可以通过提高葡萄中类胡萝卜素的降解效率来促进降异戊二烯香气的合成^[23-24]。还有报道称水分亏缺不仅会提升赤霞珠葡萄中的香气成分含量^[25],还能大大增加美乐葡萄中 β -大马烯酮、愈创木酚、4-甲基愈创木酚和4-乙烯基愈创木酚的含量^[26]。

4 结 论

生长季7—9月的大温差有利于C6酯类的合成,生长季7—9月的高日照时数有利于C6醇类和C6酯类的合成。

参考文献 References:

- [1] AUBERT C, CHALOT G. Chemical composition, bioactive compounds, and volatiles of six table grape varieties (*Vitis vinifera* L.)[J]. Food Chemistry, 2018, 240(1): 524-533.
- [2] DIÉGUEZ S C, LOIS L A C, GÓMEZ E F, DE LA PEÑA M L G. Aromatic composition of the *Vitis vinifera* grape Albariño[J]. LWT-Food Science and Technology, 2003, 36(6): 585-590.
- [3] GÓMEZ-MÍGUEZ M J, CACHO J F, FERREIRA V, VICARIO I M, HEREDIA F J. Volatile components of Zalema white wines[J]. Food Chemistry, 2007, 99(4): 1464-1473.
- [4] GÓMEZ E, MARTÍNEZ A, LAENCINA J. Changes in volatile compounds during maturation of some grape varieties[J]. Journal of the Science of Food and Agriculture, 2010, 67(2): 229-233.
- [5] KALUA C M, BOSS P K. Evolution of volatile compounds during the development of Cabernet Sauvignon grapes (*Vitis vinifera* L.)[J]. Journal of Agricultural & Food Chemistry, 2009, 57 (9): 3818-3830.
- [6] DENNIS E G, KEYZERS R A, KALUA C M, MAFFEI S M, NICHOLSON E L, BOSS P K. Grape contribution to wine aroma: production of hexyl acetate, octyl acetate, and benzyl acetate during yeast fermentation is dependent upon precursors in the must[J]. Journal of Agricultural & Food Chemistry, 2012, 60 (10): 2638-2646.
- [7] BOSS P K, BOETTCHER C, DAVIES C. Various influences of harvest date and fruit sugar content on different wine flavor and aroma compounds[J]. American Journal of Enology & Viticulture, 2014, 65(3): 341-353.
- [8] KALUA C M, BOSS P K. Comparison of major volatile compounds from Riesling and Cabernet Sauvignon grapes (*Vitis vinifera* L.) from fruitset to harvest[J]. Australian Journal of Grape and Wine Research, 2010, 16(2): 337-348.
- [9] CHRISTENSEN S A, NEMCHENKO A, BORREGO E, MURRAY I, SOBHY I S, BOSAK L, DEBLASIO S, ERB M, ROBERT C A M, VAUGHN K A. The maize lipoxygenase, Zm-LOX10, mediates green leaf volatile, jasmonate and herbivore-induced plant volatile production for defense against insect attack[J]. The Plant Journal, 2013, 74(1): 59-73.
- [10] SHIOJIRI K, KISHIMOTO K, OZAWA R, KUGIMIYA S, URASHIMO S, ARIMURA G, HORIUCHI J, NISHIOKA T, MATSUI K, TAKABAYASHI J. Changing green leaf volatile biosynthesis in plants: an approach for improving plant resistance against both herbivores and pathogens[J]. Proceedings of the National Academy of Sciences, 2006, 103(45): 16672-16676.
- [11] TESNIERE C, TORREGROSA L, PRADAL M, SOUQUET J M, GILLES C, SANTOS K D, CHATELET P, GUNATA Z. Effects of genetic manipulation of alcohol dehydrogenase levels on the response to stress and the synthesis of secondary metabolites in grapevine leaves[J]. Journal of Experimental Botany, 2006, 57(1): 91-99.
- [12] MATSUI K. Green leaf volatiles: Hydroperoxide lyase pathway of oxylipin metabolism[J]. Current Opinion in Plant Biology, 2006, 9(3): 274-280.
- [13] DAL SANTO S, TORNIELLI G B, ZENONI S, FASOLI M, FARINA L, ANESI A, GUZZO F, DELLEDONNE M, PEZZOTTI M. The plasticity of the grapevine berry transcriptome[J]. Genome Biology, 2013, 14(6): 1-18.
- [14] SKINKIS P A, BORDELON B P, BUTZ E M. Effects of sunlight exposure on berry and wine monoterpenes and sensory characteristics of traminette[J]. American Journal of Enology & Viticulture, 2010, 61(2): 147-156.
- [15] DIAGO M P, VILANOVA M, BLANCO J A, TARDAGUILA J. Effects of mechanical thinning on fruit and wine composition

- and sensory attributes of Grenache and Tempranillo varieties (*Vitis vinifera* L.) [J]. Australian Journal of Grape and Wine Research, 2010, 16(2):314-326.
- [16] 许晓青. 赤霞珠葡萄果实发育过程中脂氧合途径绿叶气味物质的代谢[D]. 北京:中国农业大学, 2016.
XUXIAOQING. A study on green leaf volatiles from oxylipin pathway of Cabernet Sauvignon grapes during berry development[D]. Beijing: China Agricultural University, 2016.
- [17] LI X L, WANG C R, LI X Y, YAO Y X, HAO Y J. Modifications of Kyoho grape berry quality under long-term NaCl treatment[J]. Food Chemistry, 2013, 139(1/4):931-937.
- [18] XU X Q, LIU B, ZHU B Q, LAN Y B, GAO Y, WANG D, REEVES M J, DUAN C Q. Differences in volatile profiles of Cabernet Sauvignon grapes grown in two distinct regions of China and their responses to weather conditions[J]. Plant Physiology and Biochemistry, 2015, 89:123-133.
- [19] WU J, DRAPPIER J, HILBERT G, GUILLAUMIE S, PIERI P. The effects of a moderate grape temperature increase on berry secondary metabolites[J]. OENO One, 2019, 53(2):321-333.
- [20] SCHEINER J J, SACKS G L, PAN B, ENNAHLI S, TARLTON L, WISE A, LERCH S D, HEUVEL J E V. Impact of severity and timing of basal leaf removal on 3-isobutyl-2-methoxypyrazine concentrations in red winegrapes[J]. American Journal of Enology and Viticulture, 2010, 61(3):358-364.
- [21] GRIMPLET J, DELUC L G, CRAMER G R, CUSHMAN J C. Integrating functional genomics with salinity and water deficit stress responses in wine grape - *Vitis vinifera* [M]. Netherlands: Springer, 2007:643-668.
- [22] VAN LEEUWEN C. Terroir: The effect of the physical environment on vine growth, grape ripening and wine sensory attributes[J]. Managing Wine Quality, 2010, 83(2):273-315.
- [23] BINDON K A, DRY P R, LOVEYS B R. Influence of plant water status on the production of C13-norisoprenoid precursors in *Vitis vinifera* L. cv. Cabernet Sauvignon grape berries[J]. Journal of Agricultural & Food Chemistry, 2007, 55(11):4493-4500.
- [24] OLIVEIRA C, SILVA FERREIRA A C, MENDES P M, HOGG T, ALVES F, GUEDES D P, P. Carotenoid compounds in grapes and their relationship to plant water status[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2003, 51(20):5967-5971.
- [25] KOUNDOURAS S, HATZIDIMITRIOU E, KARAMOLEGKOU M, DIMOPOULOU E, KALLITHRAKA S, TSIALTAS J T, ZIOZIOU E, NIKOLAOU N, KOTSERIDIS Y. Irrigation and rootstock effects on the phenolic concentration and aroma potential of *Vitis vinifera* L. cv. Cabernet Sauvignon grapes[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2009, 57(17): 7805-7813.
- [26] SONG J, SHELLIE K C, WANG H, QIAN M C. Influence of deficit irrigation and kaolin particle film on grape composition and volatile compounds in Merlot grape (*Vitis vinifera* L.) [J]. Food Chemistry, 2012, 134(2):841-850.