

不同架式栽培的玫瑰香葡萄成熟期挥发性物质的变化

赵新节^{1,2} 孙玉霞² 刘波¹ 王晓^{1,3} 束怀瑞^{1*}

(¹ 山东农业大学园艺学院, 泰安 271018; ² 山东省酿酒葡萄科学研究所, 济南 250100; ³ 山东省科学院分析测试中心, 济南 250014)

摘要: 以 7 年生棚架和篱架栽培模式下的玫瑰香葡萄为试材, 采用气相色谱—质谱联机分析了挥发性物质成分相对含量在成熟期的变化。结果表明, 随着采收期推迟, 两种栽培模式下葡萄的酯类物质相对含量均明显增加, 酮醛类化合物相对含量减少, 萜类物质总的相对含量也有下降趋势; 不同形态萜类物质相对含量比例因采收时间不同而有差异, 前期结合态比例明显高于游离态, 后期两者比例相当。篱架葡萄成熟后期酯类物质相对含量高于棚架, 而酮醛类物质和萜类物质相对含量低于棚架。桉叶油素主要以结合态存在, α -月桂烯则主要以游离态存在, 两种物质在棚架葡萄上的相对含量明显高于篱架。

关键词: 葡萄; 棚架/篱架架式; 成熟期; 挥发性物质

中图分类号: S 663.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 0513-353X (2005) 01-0087-04

Changes of Volatile Compounds in 'Muscat Hambourg' for Various Trellis Systems during Maturity

Zhao Xinjie^{1,2}, Sun Yuxia², Liu Bo¹, Wang Xiao^{1,3}, and Shu Huairui^{1*}

(¹ College of Horticulture, Shandong Agricultural University, Tai'an 271018; ² Shandong Vine and Winemaking Institute, Jinan 250100; ³ Analysis Center, Shandong Academy of Science, Jinan 250014)

Abstract: Using seven-year 'Muscat Hambourg' cultivated with pergola and vertical trellis systems, changes of relative contents of volatile compounds in maturity were examined with gas chromatography-mass spectrometry (GC/MS). Results indicated the relative content of esters had increased sharply, but that of ketones and aldehydes had decreased. The general relative content of terpenes tended to drop along with the delayed picking stage. The content ratio of terpenes varied from picking time. Potential terpene ratio for earlier maturation was remarkably higher than that of free terpene, but nearly the same later. The relative content of esters in grapes with vertical trellis system was higher than that of pergola system during later maturation, while the relative content of ketones, aldehydes and terpenes lower. There was a higher relative content of Eucalyptol and Beta-Myrcene in grapes with pergola system than that of vertical trellis system. Eucalyptol mainly existed in the form of potential terpene and Beta-myrcene in free terpene.

Key words: Grape; Pergola/vertical trellis system; Maturity; Volatile compounds

1 目的、材料与方法

葡萄果实中的香气物质主要是挥发性萜类和其它一些具有挥发性的化合物。萜类物质以游离态和结合态两种形式存在, 且只有游离态的才具有气味^[1,2]。葡萄挥发性香气物质不仅有明显的品种差异, 而且有典型的年份特征^[3~5], 除受土壤和气候条件的影响外, 还受栽培模式及采收期影响^[6]。玫瑰香是我国主栽的具有鲜食、酿造干白、干红、桃红葡萄酒, 制汁等多种用途的优良富香品种^[7], 主要以棚架和篱架两种模式栽培, 且生产中存在早采现象。本试验分析了棚架和篱架栽培模式下成熟期玫瑰香葡萄挥发性物质的变化, 以期葡萄适时采收和葡萄酒酿造提供科学依据。

收稿日期: 2004 - 01 - 16; 修回日期: 2004 - 04 - 01

基金项目: 山东省科技攻关计划项目 (031010115)

* 通讯作者 Author for correspondence

以山东平度大泽山三山东头村葡萄园的七年生自根苗玫瑰香葡萄为试材, 土壤为山坡沙壤土。棚架的架高 1.8 m, 株行距 1 m × 4 m, 水平式整形, 长中短梢结合修剪; 篱架的架高 1.7 m, 株行距 1 m × 1.5 m, 扇形整枝, 长中短梢结合修剪。选同一园产量相当的棚架和篱架葡萄各 400 m², 于 2003 年 9 月 1 日开始每隔两天用手持式糖量计测定折光糖度, 9 月 10 ~ 16 日折光糖度稳定在 17 ~ 19 之间, 种子呈深褐色, 即果实进入充分成熟期。于 9 月 16 日、9 月 27 日、10 月 8 日随机采摘葡萄果穗, 运至山东省科学院分析测试中心进行测定。斐林法测定含糖量, 酸碱中和法测定总酸 (滴定酸)^[8], 以验证两种架式的葡萄成熟度的一致程度。

游离态挥发性萜类物质 (Free Volatile Terpenes, FVT) 和结合态挥发性萜类物质 (Potentially Volatile Terpenes, PVT) 的提取^[9]: 均匀取葡萄样品 1 kg, 韦林氏搅拌器均化 25 s, 取 100 g 放入 250 mL 烧杯中, 加入 100 mL 去离子水, 用 20% NaOH 调 pH 6.6 ~ 6.7, 倒入 2 L 蒸馏瓶中, 并加入 700 mL 去离子水, 连接到水蒸气发生装置, 用变阻器控制加热, 在 12 ~ 15 min 内收集 25 mL 冷凝液, 为 FVT 提取液, 然后用 50% H₃PO₄ 调 pH 至 2.0, 在 15 ~ 20 min 内收集 50 mL 冷凝液, 为 PVT 提取液。

每个样品各收集 FVT 提取液 200 mL, PVT 提取液 400 mL, 分别用 70 mL 和 120 mL 二氯甲烷分 3 次萃取, 合并二氯甲烷萃取液, 用无水硫酸钠干燥脱水, KD 浓缩器浓缩萃取液, 回收二氯甲烷后得 1 mL 淡黄色浓缩液, 密封置于冰箱中待测。

GC/MS 分析: 用美国 Agilent 公司 GC/MS 联用仪, 参照 Girard 等^[4]的方法, 略有调整。气相色谱条件: HP-5MS 柱 (30 m × 0.25 mm × 0.25 μm), 程序升温: 初温 40 , 保持 2 min, 后以 3 /min 升到 150 , 保持 1 min, 再以 5 /min 升至 250 , 保持 10 min。载气为 He, 流速 1 mL/min, 气化室温度 300 , 进样量 1 μL, 分流比 100:1。质谱条件为 E 源, 电离电压 70 eV, 离子源温度 230 , 扫描范围 29 ~ 400 amu。

各色谱峰对应的质谱图经联用仪的计算机谱库 Nist 98 L 和 Wiley L 检索并与标准谱图对照进行定性, 各组分的相对含量采用面积归一化法确定。

2 结果与分析

2.1 不同架式玫瑰香葡萄在成熟期的糖酸含量变化

如表 1 所示, 两种架式葡萄含糖量均在 9 月 16 日达到最高, 以后相对稳定, 为充分成熟期。10 月 8 日含糖量略有下降, 是由于采摘前 1 天降雨所致。两种架式葡萄含酸量在 9 月 5 日最高, 随后均有下降趋势。同期相比, 两种架式葡萄的含糖量没有明显差异, 但棚架葡萄的含酸量却明显高于篱架。

2.2 玫瑰香葡萄挥发性物质的种类组成及成熟期变化动态

根据不同时期采收的棚架及篱架玫瑰香葡萄挥发成分 GC/MS 总离子图, 各组分质谱经计算机谱库 (NBS/WILEY) 检索及资料分析, 检出的主要挥发性物质成分如表 2 和表 3 所示。酯类、酮醛类及萜类是玫瑰香葡萄主要的挥发性物质, 共检出 97 种, 各个样品合计占总峰面积均在 79% 以上。其余的主要是一些烷烃类物质和少量醇。萜类物质共检出 55 种, 其中 - 萜品醇和 3,7 - 二甲基 - 1,6 - 辛二烯 - 3 - 醇等多种化合物的相对含量均随采收期延迟而下降。前期结合态萜类物质的比例很高, 其总相对含量随着采收时间的延迟明显下降, 至后期则与游离态萜类的比例相当; 篱架的游离态萜类总相对含量有下降趋势, 但棚架的后期升高。

酯类物质共检出 14 种, 相对含量较高的主要是邻苯二甲酸二丁酯和 1,2 - 苯二甲酸双 (2 - 甲

表 1 不同架式栽培的玫瑰香葡萄各时期含糖量和含酸量

Table 1 Total sugar and tartaric acid of 'Muscat Hambourg' with various trellis systems in different periods (g/L)

架式 System	09 - 15		09 - 16		09 - 27		10 - 08	
	糖 Sugar	酸 Acid	糖 Sugar	酸 Acid	糖 Sugar	酸 Acid	糖 Sugar	酸 Acid
棚架 Pergola system	126.07	5.04	185.00	4.86	183.33	4.86	163.33	3.78
篱架 Vertical trellis system	140.00	4.32	180.00	3.87	180.00	3.24	160.00	3.06

基丙基)酯,前者在9月27日相对含量较高,后者在10月8日较高。戊二酸二丁酯和丁二酸双(2-甲基丙基)酯到成熟后期(10月8日)才出现明显的峰。无论棚架或篱架,酯类物质总的相对含量均随着采收期的推迟明显增加。

酮醛类化合物共检出28种,2-己烯醛和己醛在3个采收期均是在FVT提取液中有较高的相对含量,糠醛主要存在于PVT提取液中。与酯类化合物相反,随着时间推迟,酮醛类化合物总的相对含量呈明显下降趋势。

2.3 架式对玫瑰香葡萄挥发性物质的影响

两种架式玫瑰香葡萄挥发性物质成分的变化差别主要表现在:前期(09-16),篱架葡萄的酯类物质相对含量比棚架略低,但后期却明显高于棚架,即篱架葡萄酯类物质随采收延迟的增加幅度明显大于棚架。前期,两种架式葡萄的酮醛类物质在FVT提取液和PVT提取液的相对含量基本一致,而后期(10-08),篱架葡萄在FVT提取液中的相对含量低于棚架,在PVT提取液中基本没有差异。篱架葡萄在前期的游离态和结合态萜类物质相对含量均高于棚架的,但在后期却低于棚架的。同时,桉叶油素和-月桂烯的相对含量棚架葡萄明显高于篱架葡萄。桉叶油素主要以结合态形式存在,-月桂烯则主要是游离态。另外,角鲨烯在篱架葡萄的成熟后期有较高的相对含量。

表2 不同架式玫瑰香葡萄成熟期挥发性萜类物质变化

Table 2 Changes of volatile terpenes in Muscat Hambourg with various systems during maturing period (%)

化合物名称 Component name	棚架 Pergola system						篱架 Vertical trellis system					
	游离态 Free			结合态 Potentially			游离态 Free			结合态 Potentially		
	09-16	09-27	10-08	09-16	09-27	10-08	09-16	09-27	10-08	09-16	09-27	10-08
香叶酸 Geranic acid			0.56		6.18					3.89	1.63	5.95
橙花醇氧化物 Nerol oxide				2.14		0.37				2.48	2.73	
1-(2,6,6-三甲基-1,3-环己二烯-1-基)-2-丁烯-1-酮 2-Buten-1-one, 1-(2,6,6-trimethyl-1,3-cyclohexadien-1-yl)-				0.60		0.54				0.82	0.58	
里那基氧化物 Linalyl oxide	0.20	0.09	0.04			1.80			0.07	7.15		
3,7-二甲基-1,6-辛二烯-3-醇 1,6-Octadien-3-ol, 3,7-dimethyl-	14.28	7.25	8.71	10.54	5.38	3.70	22.04	17.77	7.12	5.86	2.87	0.40
(+)-萜品醇 (+)-alpha-Terpineol			0.24	20.24	13.47	10.05		0.06		19.94	8.55	4.70
桉叶油素 Eucalyptol				0.41	0.22	0.15					0.19	
2-甲基-6-亚甲基-7-辛烯-2-醇 7-Octen-2-ol, 2-methyl-6-methylene-				1.99	1.51	1.05				2.55	0.78	0.69
2,6-二甲基-5,7-辛二烯-2-醇 5,7-Octadien-2-ol, 2,6-dimethyl-				3.13	3.70	3.02				3.65	2.49	1.30
(E)-3,7-二甲基-2,6-辛二烯醛 2,6-Octadienal, 3,7-dimethyl-, (E)-	0.70	0.34	0.25					0.05				
2,2-二甲基-5-(1-甲基-1-丙烯基)四氢呋喃 Furan, tetrahydro-2,2-dimethyl-5-(1-methyl-1-propenyl)-				2.56	1.31	0.93				2.35	0.97	
月桂烯 Beta-Myrcene	0.56	0.33	0.07						0.11			
D-苌烯 D-Limonene	0.15	0.05	0.01	0.34	0.07		0.81	0.06	0.12	0.24		
3,7-二甲基-1,5,7-辛三烯-3-醇 1,5,7-Octatrien-3-ol, 3,7-dimethyl-					1.43	1.83					1.84	0.32
角鲨烯 Squalene		0.81	0.54		1.07			0.72	4.39		0.59	2.31
其它萜类化合物 Miscellaneous	0.15	0.88	10.33	6.99	9.98	7.46	0.07	0.87	4.43	11.00	5.45	2.98
萜类化合物总量 Total of Terpenes	16.41	9.08	20.20	48.95	41.80	29.07	23.30	18.90	11.85	59.92	26.22	16.02

表 3 不同架式玫瑰香葡萄成熟期在 FVT 和 PVT 提取液中酯类和酮醛类物质变化

Table 3 Changes of Ketones and Aldehydes and Esters in FVT and PVT distillates from 'Muscat Hambourg' with various systems during maturing period (%)

化合物名称 Component name	棚架 Pergola system						篱架 Vertical trellis system					
	游离态 Free			结合态 Potentially			游离态 Free			结合态 Potentially		
	09 - 16	09 - 27	10 - 08	09 - 16	09 - 27	10 - 08	09 - 16	09 - 27	10 - 08	09 - 16	09 - 27	10 - 08
7,9-二叔丁基-1-恶螺(4,5)癸-6,9-二烯-2,8-二酮 7,9-Di-tert-butyl-1-Oxaspiro(4,5)deca-6,9-diene-2,8-dione	0.40	2.57	0.90		0.74	0.75	0.36	1.72	1.36	0.57	1.49	2.63
苯乙醛 Benzeneacetaldehyde	0.16	0.20	0.33	0.17	0.17	0.15		0.23		0.24	0.13	
苯甲醛 Benzaldehyde	0.21		0.22		0.12	0.06		0.25				
己醛 Hexanal	7.18	1.83	4.80	0.33	0.17	0.19	5.94	4.69	2.63	0.36	0.16	
2-己烯醛 2-Hexenal	46.60	32.21	26.93	2.78	2.01	1.62	45.69	34.93	20.93	2.70	1.29	
糠醛 Furfural			0.03	3.49	1.48	1.29		0.02		2.63	1.43	
其它酮醛类化合物 Miscellaneous	0.20	0.23	0.64		0.86	0.11		0.75	0.76		0.69	1.86
酮、醛类化合物总量 Total of Ketones and Aldehydes	54.75	37.04	33.84	6.77	5.55	4.18	51.99	42.59	25.68	6.51	5.18	4.48
邻苯二甲酸双(2-乙基己基)酯 Bis(2-ethylhexyl) phthalate		0.34	0.28		0.29	0.40			0.73	0.30		0.69
1,2-苯二甲酸双(2-甲基丙基)酯 1,2-Benzenedicarboxylic acid, bis(2-methylpropyl) ester	3.10	2.70	12.34	4.15	2.11	19.23	2.13	0.89	15.85	2.95	11.14	26.72
邻苯二甲酸二丁酯 Dibutyl phthalate	14.02	29.79	17.39	23.05	35.91	20.54	11.20	28.66	30.74	15.12	39.64	29.04
丁二酸双(2-甲基丙基)酯 Butanedioic acid, bis(2-methylpropyl) ester			0.98			1.13			0.55			1.15
戊二酸二丁酯 Pentanedioic acid, dibutyl ester			3.73			4.81			2.74		2.24	5.10
苯甲酸苄酯 Benzyl Benzoate	0.43	0.42	0.28	0.48	0.35	0.30		0.21	0.31	0.34	0.30	0.32
其他酯类化合物 Miscellaneous	1.23		3.97	1.63	2.88			0.03	2.55		2.54	4.53
酯类化合物总量 Total of Esters	18.77	33.25	38.96	29.30	41.54	46.41	13.33	29.78	53.47	18.70	55.87	67.56
萜类、酮醛类及酯类合计占 总峰面积数 Total	89.93	79.83	93.01	85.02	88.90	79.32	88.62	91.28	91.00	85.13	87.13	88.06

参考文献:

- Bravdo B, Shoseyov O. Aroma studies of fruits and wine in Israel Acta Hort , 2000, 526: 399 ~ 406
- 李 华. 葡萄与葡萄酒研究进展. 西安: 陕西人民出版社, 2000. 17 ~ 19, 97 ~ 101
Li H. Progress in viticulture and enology. Xi'an: Shaanxi People's Publishing House, 2000. 17 ~ 19, 97 ~ 101 (in Chinese)
- 李记明, 贺普超, 刘 玲. 优良品种葡萄酒的香气成分研究. 见: 贺普超主编. 葡萄研究论文选集. 杨凌: 西北农林科技大学出版社, 2003. 169 ~ 172
Li JM, He PC, Liu L. Aroma components of wines from quality grape varieties. In: He PC ed. A selected thesis of grapes research. Yangling: Press of Northwest Sci-Tech University of Agriculture and Forestry, 2003. 169 ~ 172 (in Chinese)
- Girard B, Fukumoto L, Mazza G, Delaquis P, Ewert B. Volatile terpene constituents on maturing Gewürztraminer grapes from British Columbia. Am. J. Enol Vitic , 2002, 53 (2): 99 ~ 109
- Gunata Y Z, Bayonve C L, Baumes R L. The aroma of grapes. Journal of Chromatography, 1985, 331: 83 ~ 90
- Jackson D I, Lombard P B. Environment and management practices affecting grape composition and wine quality—a review. Am. J. Enol Vitic , 1993, 44: 409 ~ 430
- 贺普超. 葡萄学. 北京: 中国农业出版社, 1999. 111 ~ 112
He P C. Viticulture. Beijing: China Agricultural Press, 1999. 111 ~ 112 (in Chinese)
- GB/T 15037-15038-94. 葡萄酒、果酒通用试验方法.
GB/T 15037-15038-94. Analytical methods of wine and fruit-wine. (in Chinese)
- Dimitriadis E, Williams P J. The development and use of a rapid analytical technique for estimation of free and potentially volatile monoterpene flavorants of grapes. Am. J. Enol Vitic , 1984, 35 (2): 66 ~ 71