



贺兰山东麓‘马瑟兰’葡萄果实花色苷和原花色素特性分析

赵益梅^{1,2}, 刘伟强¹, 崔萍³, 张晓煜⁴, 夏永秀⁵, 刘旭^{1*}

(1 西北农林科技大学 葡萄酒学院, 陕西杨凌 712100; 2 茅台学院酿酒工程系, 贵州仁怀 564507; 3 宁夏贺兰山东麓葡萄酒产业园区管理委员会, 银川 750004; 4 宁夏气象科学研究所, 银川 750002; 5 中国林业科学研究院 华北林业实验中心, 北京 102300)

摘要: 为了更好地了解宁夏贺兰山东麓不同区域酿酒葡萄‘马瑟兰’果实的花色苷和原花色素特性, 以及综合品质的区域差异性, 为该品种在贺兰山东麓产区的推广和栽培管理提供参考。研究以银川、农垦玉泉营、青铜峡和红寺堡 4 个子产区 10 个代表性酒庄的‘马瑟兰’葡萄为试材, 通过偏最小二乘法判别分析(PLS-DA)筛选造成酒庄间果实品质差异的酚类物质指标, 并采用主成分分析法(PCA)对不同酒庄‘马瑟兰’果实品质进行综合评价。结果表明, (1) 10 个酒庄‘马瑟兰’果实的基本理化指标、花色苷和原花色素组分与含量均存在差异, H-Hs 酒庄葡萄果皮的花色苷和原花色素含量均为最高, 分别达到 111.91 mg/g 和 35.68 mg/g; Y-Mq 酒庄葡萄种子原花色素含量最高(108.67 mg/g)。(2) 基于果实花色苷和原花色素特性, 采用聚类分析将 10 个酒庄划分为 4 类, 其中 H-Hs 酒庄单独为一类, 且能很好地与其他酒庄分开。(3) PLS-DA 分析表明, 种子原花色素的表儿茶素没食子酸酯末端亚基(ECG-p)和表儿茶素末端亚基(EC-p)所占摩尔百分比、果皮总花色苷含量和非酰化花色苷含量、果皮原花色素的 EC-p 所占摩尔百分比是区分 10 个酒庄果实品质差异的主要指标。(4) PCA 分析表明, 果实品质综合评价排名前三的酒庄为红寺堡子产区的 H-Hs、银川市产区的 Y-Mq 和青铜峡子产区的 Q-H 酒庄。可见, 贺兰山东麓‘马瑟兰’葡萄果实花色苷和原花色素特性及综合品质表现出明显的产地差异性, 并以红寺堡子产区表现较佳。

关键词: 贺兰山东麓; 马瑟兰; 花色苷; 原花色素; 多元统计变量分析

中图分类号: S663.1 文献标志码: A

Analysis of Anthocyanin and Proanthocyanidin Characteristics of Marselan Wine Grapes in the Eastern Foot of Helan Mountain

ZHAO Yimei^{1,2}, LIU Weiqiang¹, CUI Ping³, ZHANG Xiaoyu⁴, XIA Yongxiu⁵, LIU Xu^{1*}

(1 College of Enology, Northwest A&F University, Yangling, Shaanxi 712100, China; 2 Department of Brewing Engineering, Moutai Institute, Renhuai, Guizhou 564507, China; 3 Management Committee for Wine Industry in East Foot Area of Helan Mountain, Yinchuan 750002, China; 4 Ningxia Institute of Meteorological Sciences, Yinchuan 750002, China; 5 North China Forestry Experiment Center, Chinese Academy of Forestry, Beijing 102300, China)

Abstract: In order to explore the characteristics of anthocyanins and proanthocyanidins of Marselan wine grapes in different regions of the eastern foot of Helan Mountain in Ningxia, as well as the regional differences in comprehensive berry quality, and provide reference for the promotion and cultivation management

收稿日期: 2023-05-06; 修改稿收到日期: 2023-09-14
基金项目: 宁夏自治区重点研发计划项目(2021BEF02017, 2022BBF02014); 遵市科合 HZ 字(2022)173 号项目; 遵市科合 HZ 字(2021) 310 号项目
作者简介: 赵益梅(1993—), 女, 讲师, 主要从事酿酒葡萄栽培生理与品质调控研究。E-mail: zhaoyimei@mtxy.edu.cn
* 通信作者: 刘旭, 博士, 教授, 主要从事酿酒葡萄栽培生理与品质调控研究。E-mail: liuxu@nwafu.edu.cn

of this variety in this region, we used Marselan grapes from 10 representative wineries belonging to four sub-regions of Yinchuan, Nongken Yuquanying, Qingtongxia and Hongsipu as experimental materials in this study. Partial least squares discriminant analysis (PLS-DA) was used to screen the phenolic substances resulted in the differences of berry quality among sampling wineries. Principal component analysis (PCA) was used to comprehensively evaluate the berry quality of Marselan grapes from different wineries. The results showed that, (1) there were differences for the basic physicochemical indexes, the composition and contents of anthocyanins and proanthocyanidins in Marselan berries among the ten wineries. The total content of anthocyanins and proanthocyanidins in skins from H-Hs winery were the highest, which were 111.91 mg/g and 35.68 mg/g, respectively. The highest proanthocyanidins content in seeds was found in Y-Mq winery, which was 108.67 mg/g. (2) Based on the characteristics of anthocyanins and proanthocyanidins in berry, ten wineries were divided into four groups by cluster analysis. H-Hs winery was classified separately and could be well separated from other wineries. (3) According to the PLS-DA analysis, the molar percentage of epicatechin gallate terminal subunit (ECG-p) and epicatechin terminal subunit (EC-p) of proanthocyanidins in seeds, the total anthocyanins content, non-acylated anthocyanins content and the molar percentage of EC-p of proanthocyanidins in skins were the main indicators to distinguish the berry quality among the ten wineries. (4) PCA analysis showed that the top three wineries based on the comprehensive evaluation of berry quality were H-Hs winery in Hongsipu sub-region, Y-Mq winery in Yinchuan sub-region and Q-H winery in Qingtongxia sub-region. It could be concluded that the characteristics of anthocyanins and proanthocyanidins in Marselan grape berries at the eastern foot of Helan Mountain showed significant difference among producing regions, and the performance of Marselan grapes in Hongsipu sub-region was better.

Key words: Eastern foot of Helan Mountain; Marselan; anthocyanin; proanthocyanidin; multivariate statistical variable analysis

宁夏贺兰山东麓葡萄酒产区位于北纬 37°43′—39°23′,东经 105°45′—106°47′,光热充足、干旱少雨、昼夜温差大,是国际公认的酿酒葡萄种植“黄金地带”,也是中国最佳的酿酒葡萄种植区之一^[1]。该产区地理分布广、种植面积大,不同子产区间的气候条件、土壤特性和栽培技术等均存在一定的差异,葡萄原料质量和葡萄酒品质表现出相应的区域差异性。

花色苷、原花色素(又称缩合单宁)等酚类物质是酿酒葡萄果实重要的次级代谢产物,广泛存在于果皮和种子中,是赋予葡萄果皮与葡萄酒颜色、口感及风味的重要成分。研究表明,酿酒葡萄果实品质尤其是酚类物质特性与产地密切相关,并受葡萄园的地理位置、气候、土壤、地形、太阳辐射和葡萄园管理水平等多种因素影响^[2]。例如,‘玫瑰香’、‘梅尔诺’、‘蛇龙珠’、‘赤霞珠’等酿酒葡萄品种的果实品质分析结果表明,不同产地间葡萄果实酚类物质的特性均存在明显差异^[3-5]。

酿酒葡萄‘马瑟兰’(Marselan)是由‘赤霞珠’和‘歌海娜’杂交选育而成的中晚熟品种,具有抗旱性强、耐瘠薄、果实品质优良等特点。该品种于 2003 年引入宁夏贺兰山东麓产区,表现出良好的生物学特性和酿酒潜力^[6]。近年来种植面积不断扩大,有

望成为未来重要的主栽品种。‘马瑟兰’葡萄和葡萄酒品质与气候、土壤和栽培管理密切相关^[7]。研究表明,遮光处理减少了果实中来自于脂肪酸、氨基酸和异戊二烯代谢途径合成的挥发性有机化合物的种类和含量^[8];不同产区间‘马瑟兰’葡萄与葡萄酒的基本理化指标和感官品质差异较大^[9,10];秦皇岛 5 个小产区‘马瑟兰’果实的粒重、糖、酸、总酚和总花色苷含量均存在明显差异,且不同小产区果皮花色苷单体物质和非花色苷酚类物质的种类也不同^[10]。Lan 等^[9]基于挥发性香气化合物,采用偏最小二乘法判别分析(partial least squares discriminant analysis, PLS-DA)对胶东半岛、渤海湾、怀涿盆地、黄土高原和新疆等 5 个产区年轻‘马瑟兰’葡萄酒的地理来源进行了区分,但是酚类化合物不能用于产地区分。

目前,针对贺兰山东麓产区‘马瑟兰’葡萄果实品质尤其是花色苷和原花色素等酚类物质特性的相关研究鲜见报道。因此,为了明确贺兰山东麓产区‘马瑟兰’葡萄果实的花色苷和原花色素特性,探明不同子产区间果实品质的差异性,本试验以贺兰山东麓 4 个子产区 10 个代表性酒庄的‘马瑟兰’葡萄为材料,对其果实基本理化特性、花色苷和原花色素的组分与含量等进行测定,通过 PLS-DA 分析筛选

出造成不同酒庄果实品质差异的主要酚类物质指标,并采用主成分分析法(principal component analysis, PCA)对不同酒庄‘马瑟兰’葡萄果实品质进行综合评价,以期为该品种在贺兰山东麓产区的科学推广和种植提供参考。

1 材料和方法

1.1 试验材料

2021年在贺兰山东麓自北往南选择银川、农垦玉泉营、青铜峡和红寺堡4个子产区的10个代表性酒庄(表1),在各酒庄‘马瑟兰’葡萄商业成熟期时采集果实样品。采样时,每个酒庄样地葡萄园随机选择5棵生长健康、长势一致的植株,分别剪下所有果穗,迅速带回实验室后剪下所有健康的浆果,然后按照各指标的测定方法随机选取一定数量的果粒装袋,设置3次生物学重复。所有样品除用于基本理化指标测定外均置于 -20°C 下保存备用。

1.2 指标测定及方法

1.2.1 果实基本理化指标

采用电子天平分别称量20粒浆果的粒重(精度 0.01 g),然后用数显游标卡尺分别测定浆果的纵横径。采用CM-5色差仪(HunterLab公司,美国)测定葡萄果实的 L^* 、 a^* 、 b^* 。 L^* 值代表亮度,值越大亮度越大,颜色越白,值越小颜色越黑。 a^* 值为正,代表红色,值越大就越红; a^* 值为负,代表绿色,值越大就越绿。 b^* 值为正,代表黄色, b^* 值为负,代表蓝色。使用Biosystems(<http://www.biosystems.es>)试剂盒对葡萄果实可溶性固形物、还原糖和可滴定酸含量在Y15全自动分析仪(Biosystems, Barcelona, 西班牙)进行测定。其他常规理化指标参考《葡萄酒分析检测》^[11]进行测定。每个样品重复3次。

1.2.2 果皮花色苷特性

采用高效液相色谱仪(安捷伦1260型,美国)测定果皮花色苷的组分与含量,花色苷测定方法参考Downey^[12]的方法并略作修改。

(1)样品提取:随机取80粒葡萄,冷冻状态下迅速将果皮和果肉分离,加液氮研磨成粉状,避光冷冻干燥24 h, -80°C 贮藏备用。准确称取 0.03 g 果皮干粉于2 mL离心管中,加入1 mL 50%甲醇水溶液,于功率40 Hz、温度 30°C 下避光超声提取30 min,然后在 4°C 、 $8\,000\text{ r/min}$ 下离心10 min,重复提取3次,收集所有上清液于离心管中保存,过 $0.22\text{ }\mu\text{m}$ 滤膜后上机检测。

(2)色谱条件:色谱柱 Agilent EC-C18(150 mm

$\times 4.6\text{ mm}$),柱温 40°C ,进样量 $25\text{ }\mu\text{L}$,流速 1 mL/min ,检测波长 520 nm 。流动相A为10%甲酸水溶液;B为10%甲酸甲醇溶液。洗脱程序:0~14 min, 18%~29% B;14~16 min, 29%~32% B;16~18 min, 32%~37% B;18~18.1 min, 37%~30% B;18.1~29 min, 30%~37% B;29~30 min, 37%~100% B;30~32 min, 100% B等梯度;32~33 min, 100%~18% B;33~36 min, 18% B等梯度。每个样品重复3次。单体花色苷的含量以二甲花翠素-3-O-葡萄糖苷计算。

1.2.3 果实原花色素特性

采用高效液相色谱仪(安捷伦1260型,美国)测定果皮和种子原花色素的亚基组成、含量和平均聚合度(mean degree of polymerization, mDP),提取与测定参考赵益梅^[13]的方法。

(1)样品提取:将80粒浆果称重后分别撕下果皮和种子,加入液氮分别研磨成粉状,冷冻干燥24 h,称重。放入150 mL三角瓶中,加入丙酮水溶液震荡提取24 h,过滤,粗提液于 38°C 旋转蒸干,加入10 mL甲醇溶解后用于原花色素特性的测定。取 $200\text{ }\mu\text{L}$ 原花色素提取液加入到等体积的间苯三酚溶液中, 50°C 水浴20 min后终止反应,过 $0.45\text{ }\mu\text{m}$ 滤膜后上机检测。

(2)色谱条件:色谱柱 Chromolith RP-18e($100\text{ }\times 4.6\text{ mm}$),柱温 30°C ,流速 3 mL/min ,进样量 $20\text{ }\mu\text{L}$,检测波长 280 nm 。流动相A为1%乙酸水溶液,B为1%乙酸乙腈溶液。洗脱程序:0~4 min, 3% B等梯度;4~14 min, 3%~18% B;14~14.01 min, 18%~80% B;14.01~16 min, 80% B等梯度;16~16.01 min, 80%~3% B;16.01~18 min, 3% B等梯度。每个样品重复3次。

1.3 数据分析

采用Microsoft Excel 2019对试验数据进行基本统计分析,采用SPSS 20.0进行单因素方差分析(Duncan, $P<0.05$)、聚类分析和PCA分析,采用MetaboAnalyst 3.0(<http://www.metaboanalyst.ca/>)进行PLS-DA分析。

2 结果与分析

2.1 不同酒庄‘马瑟兰’葡萄果实基本理化指标比较

宁夏贺兰山东麓‘马瑟兰’葡萄果实的可溶性固形物、还原糖、可滴定酸和颜色参数等品质指标在10个酒庄间均存在显著差异(表2),10个酒庄的葡萄果实产量也存在一定的差异(表1)。

表 1 贺兰山东麓‘马瑟兰’葡萄采样园地基本信息

Table 1 Main information of Marselan vineyard in the eastern foot of Helan Mountain

子产区 Sub-region	酒庄 Winery	经度(E) Longitude	纬度(N) Latitude	年均温度 Mean annual temperature /℃	年均降水量 Mean annual precipitation /mm	无霜期 Frost-free duration /d	4-9月≥10℃积温 April-September ≥10℃ accumulated temperature/(℃·d)	年均相对湿度 Mean annual relative humidity/%	土壤类型 Soil type	产量 Yield/ (kg/hm ²)
银川 Yinchuan	Y-Mh	106.03°	38.63°	9.8	189.4	171	3 526.4	53.3	浅灰钙土 Light sierozem soil	8 250
	Y-H	106.08°	38.73°	9.8	189.4	171	3 546.2	53.3	浅灰钙土 Light sierozem soil	4 905
	Y-Mq	106.04°	38.48°	9.8	189.4	171	3 526.4	53.3	灰钙土 Sierozem Soil	8 130
农垦玉泉营 Nongken Yuquanying	N-C	106.00°	38.38°	10	184.9	169	3 518.5	53.9	浅灰钙土 Light sierozem soil	6 195
	N-X	106.03°	38.26°	10	184.9	169	3 518.5	53.9	风沙土 Aeolian soil	6 345
青铜峡 Qingtongxia	Q-H	106.12°	38.02°	9.9	185.5	164	3 459.2	52.4	普通灰质土 Adobe soil	9 120
	Q-M	105.91°	38.04°	9.9	185.5	164	3 459.2	52.4	普通灰质土 Adobe soil	3 840
红寺堡 Hongshipu	H-Hs	106.09°	37.47°	9.7	265.6	168	3 991.8	51.9	黄绵土 Cultivated loessial soil	8 970
	H-P	106.17°	38.00°	9.7	265.6	168	3 991.8	51.9	黄绵土 Cultivated loessial soil	8 790
	H-Hd	106.07°	37.44°	9.7	265.6	168	3 991.8	51.9	灰钙土,黄绵土过渡 Transitional soil of sierozem soil and cultivated loessial soil	9 345

表 2 不同酒庄‘马瑟兰’葡萄果实的基本理化指标

Table 2 Basic physical and chemical indexes of Marselan grape berries in different wineries									
酒庄 Winery	粒重 Berry weight/g	横径 Horizontal diameter/mm	纵径 Longitudinal diameter/mm	可溶性固形物 Soluble solid/%	还原糖 Reducing sugar /(g/L)	可滴定酸 Titrable acid /(g/L)	L *	a *	b *
Y-Mh	1.00±0.11cd	10.50±0.41cd	11.98±0.49abc	27.00±0.03f	244.70±2.17def	5.28±0.08d	31.96±3.34ab	-0.82±0.05c	-3.65±0.94bc
Y-H	1.36±0.12ab	11.78±0.44ab	12.85±0.62a	31.70±0.00b	291.90±5.13b	4.26±0.14e	29.85±2.10b	0.11±0.02a	-3.53±0.51bc
Y-Mq	0.93±0.06cd	10.05±0.34d	10.97±0.39cd	27.40±0.10e	249.10±0.72cde	5.73±0.16c	30.47±1.36ab	0.25±0.04a	-2.27±0.38ab
N-C	0.80±0.06d	10.18±0.28cd	10.36±0.28d	28.70±0.03c	261.50±1.44c	4.23±0.10e	33.64±1.33ab	-0.38±0.11b	-3.27±0.47abc
N-X	1.15±0.08bc	11.21±0.33abc	11.84±0.27abc	27.70±0.07d	255.70±0.29cd	4.31±0.07e	36.01±2.64a	-0.60±0.16bc	-4.09±0.75c
Q-H	1.02±0.06cd	11.96±0.26abcd	11.40±0.27cd	23.10±0.07i	208.50±8.82g	5.68±0.14c	32.73±0.93ab	-0.38±0.08b	-3.10±0.34abc
Q-M	0.98±0.06cd	10.66±0.26cd	11.27±0.26cd	34.10±0.14a	315.30±1.44a	4.36±0.14e	31.85±1.45ab	-0.40±0.02b	-2.60±0.46abc
H-Hs	1.05±0.12cd	11.01±0.46abcd	11.64±0.43bc	25.60±0.07h	231.60±9.13f	6.71±0.13a	30.90±2.10ab	0.24±0.03a	-2.04±0.29ab
H-P	1.05±0.06cd	10.89±0.23bcd	11.38±0.33cd	26.20±0.15g	238.80±1.01ef	6.23±0.05b	34.30±1.10ab	-0.54±0.03b	-4.19±0.47c
H-Hd	1.42±0.04a	12.03±0.18a	12.70±0.22ab	22.80±0.10j	203.90±5.20g	6.99±0.01a	28.58±1.25b	0.32±0.15a	-1.69±0.39a

注:同列数据后不同小写字母表示酒庄间在 0.05 水平差异显著(P<0.05)。下同。
Note: Different lowercase letters within same column indicate significant difference among wineries at 0.05 level (P<0.05). The same below.

其中,果实粒重以 H-Hd 酒庄的最大,显著高于除 Y-H 酒庄外的其他 8 个酒庄;果实横径以 H-Hd 酒庄的最大,显著高于 Y-Mh、Y-Mq、N-C、Q-M 和 H-P 酒庄;果实纵径以 Y-H 酒庄的最大,显著高于除 Y-Mh、N-X 和 H-Hd 酒庄外的其他 6 个酒庄。同时,果实的可滴定酸含量也以 H-Hd 酒庄最高(6.99 g/L),且与除 H-Hs 酒庄以外的其他酒庄间均差异显著;果实可溶性固形物和还原糖含量均以 Q-M 酒庄最高,分别为 34.10%、315.3 g/L,且与其他酒庄间差异显著,这可能是由于产量较低导致果穗果实间隙较大,从而使其阳光照射充分,促进了糖分的积累。另外,CIELAB 颜色分析结果表明,H-Hd 酒庄‘马瑟兰’葡萄果实的 L^* 值最低,而 a^* 值为正值中最大,说明其果实颜色最深,颜色最红;H-P 酒庄果实的 b^* 值为负值中最高,说明其果实颜色最蓝。

2.2 不同酒庄‘马瑟兰’葡萄果皮花色苷特性比较

由表 3 可见,10 个酒庄‘马瑟兰’葡萄果皮中共检测出 19 种花色苷单体,包含 5 种非酰化花色苷、5 种乙酰化花色苷、3 种咖啡酸酰化花色苷和 6 种香豆酰化花色苷,其含量范围分别为 31.08~80.55 mg/g、8.14~18.72 mg/g、1.68~3.34 mg/g 和 3.47~9.99 mg/g,分别占果皮花色苷总含量的 64.66%~73.76%、14.76%~21.38%、2.84%~4.36%和 5.20%~14.86%。可见,非酰化和乙酰化花色苷是贺兰山东麓‘马瑟兰’葡萄果皮花色苷的主要类型。

由表 3 可知,10 个酒庄葡萄果皮中花色苷总含量范围为 46.46~111.91 mg/g。其中,H-Hs 酒庄果皮花色苷总含量和非酰化花色苷含量均为最高,分别为 111.91 mg/g 和 80.55 mg/g,且显著高于其他酒庄;H-Hs 酒庄果皮中乙酰化花色苷含量和咖啡酰化花色苷含量也最高,分别为 18.72 mg/g 和 3.34 mg/g,均与除 N-X 酒庄外的所有酒庄差异显著;从‘马瑟兰’葡萄果皮花色苷的香豆酰化程度来看,N-X 和 H-Hs 酒庄的香豆酰化花色苷含量最高,分别为 9.99 mg/g 和 9.30 mg/g,且显著高于其他酒庄。

2.3 不同酒庄‘马瑟兰’葡萄果实原花色素特性比较

从表 4 可知,10 个酒庄‘马瑟兰’葡萄果皮原花色素共检测出 7 种亚基,包括 4 种延伸亚基和 3 种末端亚基,其摩尔百分比分别占亚基总量的 86.47%~94.06%和 5.94%~12.65%,延伸亚基和末端亚基分别以表儿茶素(EC-p)和表儿茶素没食子酸酯

(ECG)为主。其中,EC-p 是贺兰山东麓‘马瑟兰’果皮原花色素的主要构成亚基,其占总量的摩尔百分比为 50.46%~70.68%,并以 H-Hs 和 Y-H 酒庄最高;10 个酒庄‘马瑟兰’果皮原花色素总含量为 13.90~35.68 mg/g,并以 H-Hs 酒庄含量显著高于其他酒庄;不同酒庄‘马瑟兰’果皮原花色素 mDP 值范围为 7.43~16.84,以 H-Hs、Q-M、Q-H、Y-H 和 Y-Mh 酒庄较高。

由表 4 可见,‘马瑟兰’葡萄种子原花色素仅检测出 6 种亚基,包括 3 种延伸亚基和 3 种末端亚基,其摩尔百分比分别占亚基总量的 70.63%~83.39%和 16.61%~29.37%,延伸亚基和末端亚基分别以 EC-p 和儿茶素酯(CA)为主。与果皮相比,种子原花色素中没有检测到表没食子儿茶素延伸亚基(EGC-p)。其中,EC-p 和表儿茶素没食子酸酯延伸亚基(EGC-p)为贺兰山东麓‘马瑟兰’葡萄种子原花色素的主要构成亚基,占总量的摩尔百分比分别为 44.93%~67.13%和 5.31%~20.58%,其中以 H-Hd 酒庄的 EC-p 含量占比最高;不同酒庄‘马瑟兰’葡萄种子原花色素的总含量范围为 54.79~108.67 mg/g,显著高于果皮;种子原花色素 mDP 值则低于果皮,范围为 3.58~6.02。

2.4 不同酒庄‘马瑟兰’葡萄果实品质多元统计变量分析

2.4.1 PLS-DA 和层次聚类分析

对各酒庄‘马瑟兰’葡萄果实的花色苷和原花色素特性进行偏最小二乘法判别分析,以提取造成酒庄间差异的组分,并以此反映原始变量的大部分信息。通过交互残差验证方差分析获得了对‘马瑟兰’葡萄花色苷和原花色素特性具有较好预测能力的 PLS-DA 预测模型($R_Y^2=0.801$, $Q_Y^2=0.650$, $P<0.02$)。由图 1、A、B 可以看出,提取的 2 个主成分累计贡献率为 80.5%,能较好反映总体原始变量的绝大部分信息和所有酒庄的总体情况,同时总花色苷含量、非酰化花色苷含量和 Mv3g 含量的显著差异使得 H-Hs 酒庄能很好的与其他酒庄分开,而其他酒庄之间均具有不同程度的重叠。同时,不同酒庄‘马瑟兰’葡萄果实重要酚类物质 VIP 值分布(图 1、C)中,以 VIP 值 >1 为标准确定了 5 个重要指标,包括种子原花色素 ECG-p(VIP=3.513)和 EC-p 所占摩尔百分比(VIP=3.460)、总花色苷含量(VIP=3.019)、非酰化花色苷含量(VIP=2.268)和果皮原花色素 EC-p 所占摩尔百分比(VIP=2.058),可作为区分 10 个酒庄的主要标志物。

表 3 不同酒庄“马瑟兰”葡萄果皮花色苷的组成与含量
Table 3 Anthocyanin composition and concentration in Marselan grape skins in different wineries

花色苷含量 Anthocyanin content/(mg/g)		酒庄 Winery										
		Y-Mh	Y-H	Y-Mq	N-C	N-X	Q-H	Q-M	H-Hs	H-P	H-Hd	
非酰化花色苷 Non-acylation anthocyanin	Dp3g	2.25±0.13h	2.80±0.05f	1.45±0.04i	1.57±0.07i	3.31±0.05e	3.98±0.04d	5.55±0.21b	9.45±0.34a	4.57±0.16c	1.40±0.13i	
	Cy3g	0.40±0.01de	0.58±0.06cd	0.26±0.01e	0.39±0.01de	0.69±0.02c	0.69±0.11c	1.48±0.08b	2.80±0.12a	1.36±0.04b	0.28±0.03e	
	Pt3g	4.48±0.33cd	3.93±0.05d	2.71±0.16e	2.79±0.13e	5.13±0.17c	4.77±0.09cd	6.74±0.12b	11.28±0.83a	6.12±0.28b	2.35±0.34e	
	Pn3g	4.37±0.33ef	3.41±0.22gh	2.94±0.20h	3.69±0.11fg	5.27±0.03cd	4.85±0.09de	6.37±0.05b	11.17±0.50a	5.80±0.11bc	3.17±0.25gh	
	Mv3g	43.57±1.80a	24.49±0.75bc	28.95±0.67b	25.55±0.75bc	41.39±0.63a	27.36±0.54bc	27.34±0.26bc	45.86±1.46a	25.84±0.68bc	23.90±3.77c	
	小计 Subtotal	55.06±2.43b	35.20±1.10e	36.32±1.02de	33.98±1.05e	55.79±0.81b	41.65±0.41cd	47.48±0.40c	80.55±3.25a	43.69±1.22c	31.08±4.47e	
占比 Proportion/%		70.03±0.33c	71.91±0.08b	66.12±0.09f	68.69±0.19d	64.66±0.19g	69.06±0.27d	73.76±0.43a	71.96±0.27b	72.10±0.33b	66.98±0.40e	
乙酰化花色苷 Acetylation anthocyanin	Dp3ag	0.97±0.09d	0.77±0.02de	0.52±0.02ef	0.77±0.04de	1.29±0.06c	1.35±0.04c	1.75±0.16b	3.70±0.20a	1.50±0.09bc	0.40±0.03f	
	Cy3ag	0.28±0.03cd	0.34±0.01cd	0.27±0.01cd	0.22±0.02d	0.76±0.07b	0.62±0.05b	0.65±0.16b	0.97±0.04a	0.43±0.05c	0.20±0.01d	
	Pt3ag	1.35±0.07c	0.90±0.02d	0.59±0.01e	0.77±0.02d	1.63±0.03b	1.37±0.01c	1.46±0.01c	2.66±0.14a	1.41±0.04c	0.60±0.06e	
	Pn3ag	0.25±0.01b	0.21±0.01cd	0.20±0.01cd	0.19±0.01d	0.31±0.02a	0.27±0.02b	0.19±0.01d	0.27±0.01b	0.24±0.00bc	0.24±0.02bc	
	Mv3ag	13.96±0.58a	5.92±0.22de	7.04±0.18cd	8.39±0.23c	13.49±0.24a	7.35±0.14cd	5.45±0.10e	11.12±0.36b	6.46±0.23de	7.23±1.24cd	
	小计 Subtotal	16.81±0.69b	8.14±0.23e	8.63±0.21de	10.33±0.21cd	17.48±0.29ab	10.95±0.25c	9.51±0.38cde	18.72±0.61a	10.04±0.24cd	8.66±1.34de	
占比 Proportion/%		21.38±0.12a	16.64±0.15d	15.71±0.08e	20.91±0.21e	20.25±0.09b	18.16±0.21c	14.76±0.43f	16.73±0.10d	16.57±0.30d	18.60±0.23c	
咖啡酰化花色苷 Caffeic acylation anthocyanin	Pt3cag	0.75±0.04d	0.64±0.03de	0.64±0.04de	0.59±0.02e	1.34±0.03b	1.07±0.01c	1.23±0.02b	2.58±0.07a	1.24±0.03b	0.54±0.07e	
	Pn3cag	1.72±0.10a	0.91±0.06c	0.89±0.04c	0.91±0.04c	1.41±0.09b	0.77±0.06cd	0.39±0.01e	0.54±0.05de	0.80±0.02cd	1.25±0.20b	
	Mv3cag	0.19±0.00cd	0.16±0.00e	0.29±0.04c	0.18±0.00de	0.29±0.01a	0.22±0.00bc	0.21±0.01cd	0.22±0.01bc	0.19±0.00cd	0.24±0.02b	
	小计 Subtotal	2.66±0.14b	1.71±0.09d	1.82±0.08d	1.68±0.06d	3.04±0.11a	2.06±0.06cd	1.83±0.02d	3.34±0.06a	2.24±0.05c	2.03±0.29cd	
	占比 Proportion/%		3.39±0.10c	3.49±0.07bc	3.31±0.05c	3.39±0.02c	3.51±0.09bc	3.40±0.07c	2.84±0.04d	2.99±0.09d	3.69±0.02b	4.36±0.06a
	香豆酰化花色苷 Coumaric acylation anthocyanin	Dp3cg (cis)	0.22±0.02b	0.19±0.01de	0.18±0.00e	0.19±0.00cde	0.25±0.01a	0.21±0.00bcd	0.18±0.00e	0.22±0.01bc	0.23±0.00ab	0.22±0.02b
Pn3cg (cis)		0.15±0.00ef	0.14±0.00f	0.15±0.00ef	0.16±0.01de	0.16±0.00de	0.18±0.00d	0.27±0.01b	0.33±0.01a	0.23±0.00c	0.17±0.01de	
Mv3cg (cis)		0.18±0.03a	0.15±0.00a	0.15±0.00a	0.18±0.01a	0.18±0.00a	0.15±0.00a	0.16±0.01a	0.16±0.00a	0.15±0.00a	0.18±0.02a	
Cy3cg (trans)		0.34±0.02ef	0.34±0.01ef	0.57±0.02c	0.27±0.01f	0.72±0.00b	0.55±0.02cd	0.70±0.03b	1.05±0.02a	0.49±0.01d	0.36±0.05e	
Pt3cg (trans)		0.32±0.01e	0.37±0.02e	0.52±0.02d	0.34±0.01e	0.87±0.02b	0.71±0.08c	0.75±0.01c	1.38±0.05a	0.66±0.01c	0.40±0.05e	
Mv3cg (trans)		2.88±0.16de	2.72±0.11e	6.60±0.25b	2.32±0.09e	7.79±0.09a	3.86±0.10c	3.50±0.05cd	6.16±0.19b	2.87±0.06de	3.36±0.65cd	
小计 Subtotal		4.09±0.23ef	3.90±0.15ef	8.16±0.29b	3.47±0.11f	9.99±0.11a	5.66±0.19c	5.56±0.05cd	9.30±0.26a	4.62±0.08e	4.68±0.77de	
占比 Proportion/%		5.20±0.13i	7.97±0.08fg	14.86±0.13a	7.01±0.02h	11.57±0.20b	9.38±0.27d	8.63±0.05e	8.32±0.08d	7.64±0.06g	10.06±0.51c	
总量 Total anthocyanins content		78.63±3.44b	48.95±1.55e	54.92±1.6de	49.46±1.41e	86.29±1.2b	60.32±0.8cd	64.37±0.78c	111.91±4.14a	60.59±1.52cd	46.46±6.83e	

[illegible]

Mv3cg, Malvidin-3-O-glucoside; Dp3cg, Delphinidin-3-O-acetylglucoside; Cy3cg, Cyanidin-3-O-acetylglucoside; P3cg, Petunidin-3-O-(6-O-caffeoyl) glucoside; Pn3cg, Peonidin-3-O-(6-O-caffeoyl) glucoside; Mv3cag, Malvidin-3-O-(6-O-caffeoyl) glucoside (*cis* isomer); Pn3cag, Peonidin-3-O-(6-O-caffeoyl) glucoside (*cis* isomer); Cv3cg, Cyanidin-3-O-(6-O-caumaryl) glucoside (*cis* isomer); Mv3cg (*cis*), Malvidin-3-O-(6-O-caumaryl) glucoside (*cis* isomer); Cv3cg (*cis*), Cyanidin-3-O-(6-O-caumaryl) glucoside (*cis* isomer); P3cg (*trans*), Petunidin-3-O-(6-O-caumaryl) glucoside (*trans* isomer); Pn3cg (*trans*), Peonidin-3-O-(6-O-caumaryl) glucoside (*trans* isomer); Mv3cag, Malvidin-3-O-acetylglucoside; Pn3ag, Petunidin-3-O-acetylglucoside; Mv3ag, Malvidin-3-O-acetylglucoside; P3cg, Delphinidin-3-O-glucose; Cv3g, Cyanidin-3-O-glucose; Pn3g, Peonidin-3-O-glucose.

Note; Different lowercase letters within same row indicate significant difference among wineries at 0, 05 level ($P < 0.05$). Dp3cg, Delphinidin-3-O-glucose; Cv3cg, Cyanidin-3-O-glucose; Pn3g, Peonidin-3-O-glucose; Mv3cg, Malvidin-3-O-glucose.

表 4 不同酒庄‘马瑟兰’葡萄果皮和种子原花色素特性
Table 4 Proanthocyanidin characteristics in Marselan grape skins and seeds in different wineries

部位 Part	酒庄 Winery	延伸亚基(摩尔百分比%)Extension subunit(Molar %)				末端亚基(摩尔百分比%)Terminal subunit(Molar %)				总含量 Total content (mg/g)	平均聚合度 mDP	
		EGC-p	C-p	EC-p	ECG-p	小计 Subtotal	CA	EC	ECG			小计 Subtotal
果皮 Skins	Y-Mh	8.57±0.32e	4.06±0.14a	50.46±0.69f	23.37±1.28a	86.47±0.70d	2.23±0.04ab	5.41±0.79a	5.90±0.13a	13.53±0.70a	21.32±0.38ef	7.43±0.40d
	Y-H	11.05±0.11d	2.25±0.04c	70.39±0.32a	9.44±0.21d	93.13±0.38ab	2.29±0.38ab	1.28±0.11c	3.31±0.19bcd	6.87±0.38cd	24.43±0.31c	14.65±0.82ab
	Y-Mq	15.98±0.15a	2.65±0.18bc	65.25±0.56c	9.25±0.34d	93.12±0.58b	1.68±0.01b	1.36±0.17c	3.83±0.49bcd	6.88±0.58cd	29.20±1.17b	14.73±1.16ab
	N-C	9.15±0.91e	2.72±0.27bc	65.54±1.79c	13.07±0.07b	90.47±0.77c	3.04±0.43a	3.57±1.29b	2.91±0.33defg	9.53±0.77b	13.90±0.23f	10.63±0.84c
	N-X	14.53±0.22b	2.78±0.14b	58.61±0.28e	11.43±0.62c	87.35±0.29d	2.28±0.55ab	6.74±0.45c	3.64±0.09cde	12.65±0.29a	23.55±0.38cd	7.91±0.18d
	Q-H	13.86±0.25b	3.11±0.13b	62.48±0.81d	13.60±0.59b	93.06±0.79ab	2.18±0.30ab	2.03±0.19bc	2.73±0.41efg	6.94±0.79cd	20.58±0.76e	14.81±1.74ab
	Q-M	11.16±0.16d	2.94±0.14b	68.12±0.70b	11.21±0.34c	93.42±0.44ab	1.62±0.06b	2.34±0.44bc	2.62±0.27fg	6.58±0.44cd	23.57±0.47cd	15.35±1.11ab
	H-Hs	10.25±0.11d	2.94±0.27b	70.68±0.07a	10.20±0.20cd	94.06±0.10a	1.62±0.03b	2.03±0.22ab	2.28±0.15g	5.94±0.10d	35.68±0.67a	16.84±0.29a
	H-P	12.51±0.24c	2.68±0.10bc	66.31±0.20db	10.79±0.18cd	92.28±0.18b	1.42±0.02b	1.56±0.19c	4.74±0.35b	7.72±0.18c	29.55±1.92b	12.96±0.29bc
H-Hd	8.23±0.20e	3.17±0.02b	67.94±0.58b	13.20±0.33b	92.54±0.28ab	1.79±0.36b	1.51±0.24c	4.15±0.38bc	7.46±0.28cd	25.50±0.65c	13.45±0.48b	
种子 Seeds	Y-Mh	—	6.60±0.15d	54.56±0.77c	20.02±1.06a	81.18±0.21a	8.42±0.19de	5.65±0.10b	4.75±0.09a	18.82±0.21b	110.94±1.89a	5.31±0.06bc
	Y-H	—	7.28±0.3d	54.14±2.09c	20.4±2.45a	81.81±0.08a	7.83±0.32e	5.96±0.21b	4.40±0.46abc	18.19±0.08b	90.83±12.57abc	5.50±0.03abc
	Y-Mq	—	6.56±0.13d	54.84±0.44c	20.58±0.64a	81.98±0.33a	8.09±0.04de	5.30±0.26b	4.64±0.19ab	18.02±0.33b	108.67±3.60a	5.55±0.10abc
	N-C	—	5.69±0.02e	59.64±0.73b	13.71±0.69ab	79.04±0.25a	9.43±0.06c	7.34±0.31ab	4.20±0.30abcd	20.96±0.25b	83.06±2.98bc	4.77±0.05d
	N-X	—	7.11±0.31d	60.44±2.51b	15.85±2.95ab	83.39±0.15a	8.64±0.29d	4.61±0.19b	3.36±0.30cde	16.61±0.15b	90.88±10.14abc	6.02±0.05a
	Q-H	—	7.09±0.32d	62.26±0.98b	13.68±1.17ab	83.03±0.11a	8.23±0.09de	5.18±0.20b	3.55±0.18bcd	16.97±0.11b	103.62±1.49ab	5.90±0.04a
	Q-M	—	12.84±0.31a	44.93±0.81d	12.87±5.95abc	70.63±4.89b	13.89±0.33a	10.33±4.12a	5.15±0.62a	29.37±4.89a	83.87±5.35bc	3.58±0.51e
	H-Hs	—	9.25±0.15c	59.14±0.55b	14.03±0.54ab	82.41±0.15a	9.33±0.24c	4.85±0.19b	3.41±0.18cde	17.59±0.15b	95.78±5.87abc	5.68±0.05abc
	H-P	—	9.24±0.29c	62.11±2.06b	9.67±2.42bc	81.01±0.11a	10.1±0.18b	5.80±0.43b	3.08±0.52de	18.99±0.11b	77.92±8.15c	5.27±0.03cd
H-Hd	—	10.45±0.21b	67.13±0.87a	5.31±0.90c	82.89±0.16a	8.33±0.04de	6.46±0.07ab	2.33±0.15e	17.11±0.16b	54.79±1.90d	5.85±0.05ab	

注:EGC-p.表没食子儿茶素延伸亚基;C-p.儿茶素延伸亚基;ECG-p.表儿茶素没食子酸酯延伸亚基;CA.儿茶素末端亚基;EC.表儿茶素没食子酸酯末端亚基。
“—”表示未检测到。
Note: EGC-p. Epigallocatechin of extension subunits; C-p. Catechin of extension subunits; ECG-p. Epigallocatechin gallate of extension subunits; CA. Catechin of terminal subunits; EC. Epicatechin of terminal subunits; ECG. Epigallocatechin gallate of terminal subunits. “—” means not detected.

另外,本研究还对葡萄果实花色苷和原花色素特性指标数据进行标准化处理,通过系统聚类为组间联接,采用欧式距离差平方和法对 D 值进行聚类分析。

结果(图 1,D)显示,10 个酒庄被划分为 4 个类群,第 I 类包括 Q-H、H-P、Y-H、N-C、H-Hd 和 Y-Mq 酒庄,其果皮原花色素 EC-p、mDP 和延伸亚基占亚基总量的摩尔百分比相近;第 II 类包括 Y-Mh 和 N-X 酒庄,其果皮原花色素 EC、末端亚基占亚基

总量的摩尔百分比、乙酰化花色苷占比、Pn3ag、Pn3cag 和 Dp3cg(*cis*) 含量均较高;Q-M 酒庄单独成为第 III 类,其果实种子原花色素 EC、CA、C-p、末端亚基占亚基总量的摩尔百分比和非酰化花色苷占比均较高;H-Hs 酒庄单独成为第 IV 类,其果实含有较高的 Cy3g、Pt3g、Pn3g、Mv3g、非酰化花色苷含量、Pt3ag、Dp3ag、Cy3ag、Pt3cag、咖啡酰化花色苷含量、Pn3cg(*cis*)、Cy3cg(*trans*)、Pt3cg(*trans*) 和总花色苷含量。

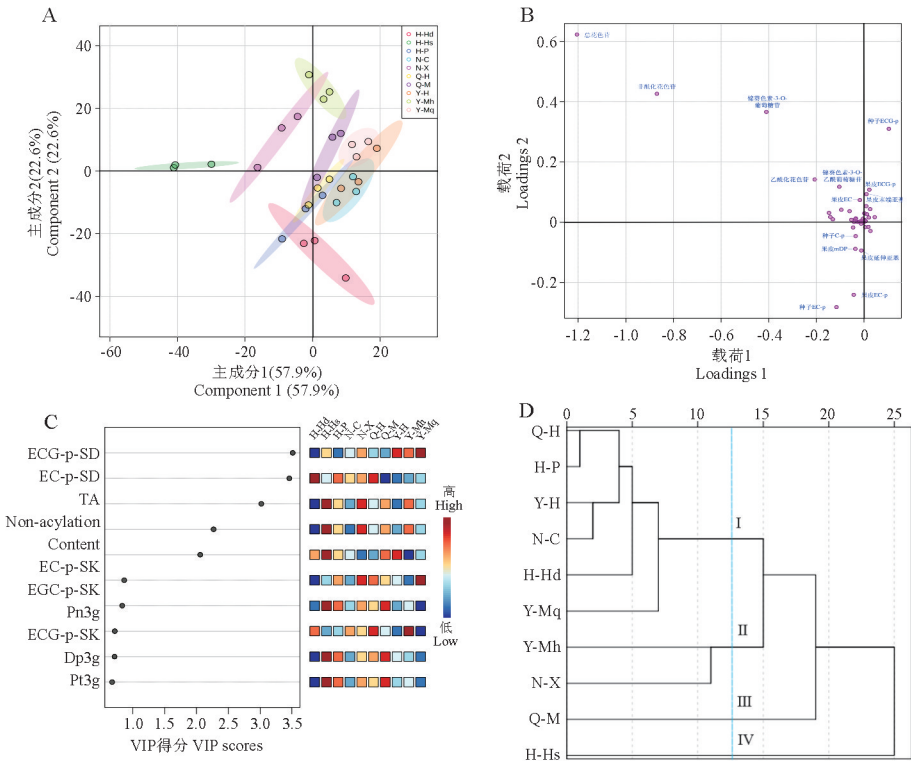


图 1 不同酒庄‘马瑟兰’葡萄果实 PLS-DA 和聚类分析

A. PLS-DA 得分图; B. PLS-DA 载荷图; C. PLS-DA 的 VIP 得分图; D. 聚类谱系图; ECG-p-SD. 种子原花色素 ECG-p 摩尔百分比; EC-p-SD. 种子原花色素 EC-p-SD 摩尔百分比; TA. 果皮总花色苷含量; Non-acylation Content. 果皮非酰化花色苷含量; EC-p-SK. 果皮原花色素 EC-p 摩尔百分比; EGC-p-SK. 果皮原花色素 EGC-p 摩尔百分比; Pn3g. 芍药素-3-O-乙酰葡萄糖苷; ECG-p-SK. 果皮原花色素 ECG-p 摩尔百分比; Dp3g. 飞燕草素-3-O-葡萄糖苷; Pt3g. 矮牵牛素-3-O-葡萄糖苷。

图 1 不同酒庄‘马瑟兰’葡萄果实 PLS-DA 和聚类分析

A. PLS-DA score chart; B. PLS-DA loading diagram; C. VIP score chart of PLS-DA; D. Clustering pedigree diagram;

ECG-p-SD. Molar percentage of epigallocatechin gallate of extension subunits in seeds; EC-p-SD. Molar percentage of epicatechin of extension subunits in seeds; TA. Total anthocyanins content in skins; Non-acylation Content. Non-acylation content in skins; EC-p-SK. Molar percentage of epicatechin of extension subunits in skins; EGC-p-SK. Molar percentage of epigallocatechin of extension subunits in skins; Pn3g. Peonidin-3-O-glucoside; ECG-p-SK. Molar percentage of epigallocatechin gallate of extension subunits in skins; Dp3g. Delphinidin-3-O-glucoside; Pt3g. Petunidin-3-O-glucoside.

Fig. 1 PLS-DA and hierarchical cluster analysis of Marselan grapes in different wineries

2.4.2 葡萄果实品质指标的主成分分析

通过对‘马瑟兰’葡萄各品质指标测定值进行主成分分析,最终提取 5 个主成分作为果实品质的综合评价指标,其累积方差贡献率为 88.91%。结果(表 5)表明,与主成分 1 有较高正相关性的指标有

色差值 a^* 、果皮原花色素延伸亚基摩尔百分比和果皮原花色素 mDP,而负相关性较强的有果皮原花色素延伸亚基摩尔百分比和乙酰化花色苷占比,即主成分 1 的方差贡献率大时,色差值 a^* 、果皮原花色素延伸亚基摩尔百分比和果皮原花色素 mDP 均增

加,而果皮原花色素延伸亚基摩尔百分比和乙酰化花色苷占比均减少;与主成分 2 有较高正相关的品质指标有种子原花色素延伸亚基摩尔百分比和种子原花色素 mDP,有较强负相关的为种子原花色素末端亚基摩尔百分比和可溶性固形物含量;与主成分 3 有较强正相关性的为色差值 L^* 、果皮原花色素含

量、种子原花色素含量和总花色苷含量,有较强负相关性的为咖啡酰化花色苷含量和浆果粒重;与主成分 4 有较强正相关的有色差值 b^* 、可滴定酸含量;与主成分 5 有较强正相关的有香豆酰化花色苷占比,有较强负相关的是非酰化花色苷占比和总花色苷含量。

表 5 ‘马瑟兰’葡萄果实品质指标的主成分分析
Table 5 Principal component analysis of quality indexes of Marselan grapes

指标 Index	主成分 1 Component 1	主成分 2 Component 2	主成分 3 Component 3	主成分 4 Component 4	主成分 5 Component 5
L^*	−0.536	0.022	0.365	−0.544	−0.053
a^*	0.744	0.239	−0.221	0.350	0.288
b^*	0.546	−0.054	−0.002	0.733	0.216
可滴定酸 Titrable acid	0.356	0.515	0.014	0.653	−0.249
可溶性固形物 Soluble solid	0.098	−0.744	0.017	−0.537	0.046
粒重 Berry weight	0.226	0.374	−0.811	−0.044	−0.116
果皮原花色素末端亚基 Terminal subunits of skin proanthocyanidin	−0.944	0.119	0.061	−0.145	−0.011
果皮原花色素延伸亚基 Extension subunits of skin proanthocyanidin	0.944	−0.119	−0.061	0.145	0.011
果皮原花色素 mDP Skin proanthocyanidin mDP	0.966	−0.090	0.038	0.142	−0.046
果皮原花色素含量 Skin proanthocyanidin content	0.533	0.179	0.695	0.076	−0.120
种子原花色素末端亚基 Terminal subunits of seed proanthocyanidin	0.120	−0.960	0.105	−0.050	−0.090
种子原花色素延伸亚基 Extension subunits of seed proanthocyanidin	−0.120	0.960	−0.105	0.050	0.090
种子原花色素 mDP Seed proanthocyanidin mDP	−0.066	0.976	−0.123	0.029	0.119
种子原花色素含量 Seed proanthocyanidin content	−0.210	−0.129	0.841	−0.020	0.205
非酰化花色苷 Non-acylation anthocyanin/%	0.401	−0.504	0.045	−0.120	−0.725
乙酰化花色苷 Acetylation anthocyanin/%	−0.907	0.246	−0.072	0.150	−0.031
咖啡酰化花色苷 Caffeic acylation anthocyanin/%	−0.213	0.432	−0.743	0.302	0.125
香豆酰化花色苷 Coumaric acylation anthocyanin/%	0.360	0.284	0.125	−0.040	0.813
总花色苷 Total anthocyanins	−0.011	0.324	0.613	−0.074	−0.455
特征值 Eigenvalue	7.069	6.097	2.768	1.590	1.148
方差贡献率 Variance contribution/%	33.660	29.033	13.179	7.570	5.469
累计方差贡献率 Cumulative variance proportion/%	33.660	62.693	75.872	83.442	88.911

5 个主成分分别从各个方面反映了‘马瑟兰’葡萄果实的品质,对其品质进行综合评价。利用公式计算出综合得分: $S=S_1\lambda_1/(\lambda_1+\lambda_2+\lambda_3+\lambda_4+\lambda_5)+S_2\lambda_2/(\lambda_1+\lambda_2+\lambda_3+\lambda_4+\lambda_5)+S_3\lambda_3/(\lambda_1+\lambda_2+\lambda_3+\lambda_4+\lambda_5)+S_4\lambda_4/(\lambda_1+\lambda_2+\lambda_3+\lambda_4+\lambda_5)+S_5\lambda_5/(\lambda_1+\lambda_2+\lambda_3+\lambda_4+\lambda_5)$, λ_1 、 λ_2 、 λ_3 、 λ_4 、 λ_5 分别为 5 个主成分的贡献率, S_1 、 S_2 、 S_3 、 S_4 和 S_5 分别

为主成分 1—5 的得分,最终的综合得分越高,则其综合品质越好。

最终,不同酒庄‘马瑟兰’果实品质综合排名为 H-Hs>Y-Mq>Q-H>H-Hd>H-P>Y-H>N-X>Q-M>Y-Mh>N-C(表 6)。经综合分析,红寺堡子产区的果实综合品质均较好,尤其以 H-Hs 的表现最佳。

表 6 不同酒庄‘马瑟兰’葡萄果实品质的综合评价结果

Table 6 Quality evaluation of Marselan grapes in different wineries

酒庄 Winery	S ₁	S ₂	S ₃	S ₄	S ₅	综合得分 S General evaluation	排名 Rank
Y-Mh	−1.778	−0.050	0.451	0.601	−0.944	−0.630	9
Y-H	0.826	0.044	−1.479	−1.449	−0.165	−0.026	6
Y-Mq	0.803	0.285	1.046	0.336	2.068	0.708	2
N-C	−1.076	−0.981	0.166	0.406	0.512	−0.637	10
N-X	−1.168	0.927	0.074	−1.489	0.728	−0.210	7
Q-H	0.201	0.598	0.261	0.065	0.086	0.321	3
Q-M	0.664	−2.393	0.196	−0.235	−0.165	−0.531	8
H-Hs	1.205	0.857	1.287	0.578	−1.281	0.897	1
H-P	0.182	0.250	−0.075	−0.620	−1.121	0.018	5
H-Hd	0.140	0.462	−1.927	1.808	0.282	0.090	4

3 讨 论

贺兰山东麓酿酒葡萄产区处于季风气候边缘,气候多样和丰富的土壤类型使得该产区酿酒葡萄果实品质不尽相同,葡萄酒也各有特色^[14,7]。本研究 中 10 个酒庄所在地的无霜期均大于 160 d,≥10℃ 积温最低为 3 459.2℃,远远大于葡萄栽培最低界限 2 800℃,但是 10 个酒庄的葡萄植株在冬季均需埋土防寒。葡萄园栽培管理措施、种植环境及品种本身特性等多方面的交互作用^[15-16]会通过改变果实粒径、果皮/果肉/种子比值^[17]、浆果化学物质构成与含量^[18]等影响酿酒葡萄原料的品质。

作为红色酿酒葡萄果实中重要的次级代谢产物,花色苷和原花色素对葡萄果实品质形成及葡萄酒的颜色和口感具有重要作用。其中,花青素的甲基化和酰化反应产生的衍生物使得果实表现出多种色调和不同的颜色稳定性^[19]。目前,在‘马瑟兰’葡萄果皮中主要检测到了 13 种花色苷单体^[9],而本研究中则检测出了 19 种花色苷单体,这除了与采用的检测方法不同外,还可能由于贺兰山东麓较强的太阳辐射导致果实内苯丙烷生物合成途径相关基因上调,从而增加花青素等花色苷前体物质在果实中的合成^[20]。此外,产地环境条件如土壤、光照、热量、水分、坡向、海拔等对葡萄果实化学成分具有重要的影响^[21-22],尤其是挥发性香气物质和酚类化合物。有研究表明,不同产区‘马瑟兰’葡萄果实香气物质和酚类化合物的含量存在明显的差异^[8],但该研究并未涉及宁夏贺兰山东麓产区。王宁等^[22]、彭婧等^[23]研究发现贺兰山东麓‘霞多丽’和‘赤霞珠’等品种果实酚类物质含量也存在明显的产地差异性,但呈现出的差异规律与本研究 中‘马瑟兰’葡萄有所不同,表明酿酒葡萄品种本身

也是造成产地间果实品质差异的重要因素。本研究 分析了贺兰山东麓 4 个子产区 10 个酒庄‘马瑟兰’葡萄果实基本理化指标、花色苷和原花色素的组分与含量等指标,各个指标相互独立且不同酚类物质的组成与含量差异明显。其中,H-Hs 酒庄葡萄果实果皮总花色苷和总原花色素含量均显著高于其他大部分酒庄,果实颜色呈现较深的紫红色,这可能与当地的土壤类型、光照条件和果实成熟期间≥10℃ 积温等有关^[24]。此外,果实中较多的黄酮醇和黄烷-3-醇有利于花青素的辅色反应,从而增强葡萄果皮颜色强度^[24],具体还需要针对‘马瑟兰’葡萄做进一步研究。

糖、酸、花色苷和原花色素等酚类物质是评价酿酒葡萄果实品质的重要因子^[25]。为了筛选出贺兰山东麓不同子产区‘马瑟兰’葡萄果实品质差异的重要标志性指标,本研究采用 PLS-DA 分析和聚类分析确定了造成 10 个酒庄间葡萄果实品质差异的 5 个关键指标:种子原花色素 ECG-p 摩尔百分比和 EC-p 摩尔百分比、总花色苷含量、非酰化花色苷含量与果皮原花色素 EC-p 摩尔百分比,并将 10 个酒庄划分成了 4 类。并通过 PCA 分析得出‘马瑟兰’葡萄在红寺堡子产区的种植表现更好,这与文秀萍等的研究结果^[26]较为一致,其对贺兰山东麓‘马瑟兰’葡萄的生态区划发现青铜峡市、红寺堡区等地属于生态优质区,这也与本研究中青铜峡子产区的 Q-H 酒庄‘马瑟兰’果实综合品质排名较前一致。

除了花色苷和原花色素等重要酚类物质外,果实香气化合物也是酿酒葡萄果实品质的重要指标。因此,后续将进一步研究贺兰山东麓产区‘马瑟兰’葡萄果实香气物质的产地差异性,并结合本研究结果进行综合评价,从而为该品种在贺兰山东麓产区的合理化种植提供科学依据。

参考文献:

- [1] 王 蕾, 李 华, 王 华. 中国葡萄气候区划Ⅱ: 酿酒葡萄品种区域化[J]. 科学通报, 2017, **62**(14): 1 539-1 554.
WNAG L, LI H, WANG H. Climate regionalization of grape in China Ⅱ: Wine grape varieties regionalization[J]. *Chinese Science Bulletin*, 2017, **62**(14): 1 539-1 554.
- [2] BAYRAM M, KAYALAR M. White wines from Narince grapes: Impact of two different grape provenances on phenolic and volatile composition[J]. *OENO One*, 2018, **52**(2): 81-92.
- [3] 李玉梅, 韦霞霞, 李彦彪, 等. ‘美乐’和‘蛇龙珠’葡萄在甘肃不同产区的品质评价[J]. 经济林研究, 2020, **38**(4): 152-160.
LI Y M, WEI X X, LI Y B, *et al.* Quality analysis of ‘Merlot’ and ‘Cabernet Gernischt’ grapes in different producing areas of Gansu Province[J]. *Non-Wood Forest Research*, 2020, **38**(4): 152-160.
- [4] 周鹏辉, 李 进, 李泽福. 4 种红色酿酒葡萄在蓬莱不同地区的栽培特性及果实品质对比[J]. 北方园艺, 2016(9): 15-19.
ZHOU P H, LI J, LI Z F. Cultural characteristics and fruit quality comparative of four kinds of red wine grapes in different parts of Penglai Area[J]. *Northern Horticulture*, 2016(9): 15-19.
- [5] 郑立阳. 新疆不同小产区酿酒葡萄品质特性的研究[D]. 陕西杨凌: 西北农林科技大学, 2015.
- [6] 王舒伟, 马雪蕾, 马银凤, 等. ‘马瑟兰’葡萄在我国的栽培表现及研究进展[J]. 中外葡萄与葡萄酒, 2019(3): 66-70.
WANG S W, MA X L, MA Y F, *et al.* Cultivation performance and research progress on ‘Marselan’ grapevine in China [J]. *Sino-Overseas Grapevine & Wine*, 2019(3): 66-70.
- [7] 冯 蕊, 张晓煜, 李芳红, 等. 贺兰山东麓酿酒葡萄品质成分对气象因子的响应特征[J]. 西北植物学报, 2022, **42**(8): 1 363-1 372.
FENG R, ZHANG X Y, LI F H, *et al.* Response of quality components of wine grape in the eastern foothills of Helan Mountain to meteorological factors[J]. *Acta Botanica Boreali-Occidentalia Sinica*, 2022, **42**(8): 1 363-1 372.
- [8] MA Z H, YANG S J, MAO J, *et al.* Effects of shading on the synthesis of volatile organic compounds in Marselan grape berries (*Vitis vinifera* L.) [J]. *Journal of Plant Growth Regulation*, 2021, **40**(2): 679-693.
- [9] LAN Y B, LIU M, ZHANG X K, *et al.* Regional variation of chemical characteristics in young Marselan (*Vitis vinifera* L.) red wines from five regions of China[J]. *Foods*, 2022, **11**(6): 787.
- [10] 朱晓宝. 秦皇岛不同小产区赤霞珠、马瑟兰品质特性的研究 [D]. 河北秦皇岛: 河北科技师范学院, 2021.
- [11] 王 华. 葡萄酒分析检测[M]. 北京: 中国农业出版社, 2010.
- [12] DOWNEY M O, ROCHFORD S. Simultaneous separation by reversed-phase high-performance liquid chromatography and mass spectral identification of anthocyanins and flavonols in Shiraz grape skin[J]. *Journal of Chromatography A*, 2008, **1201**(1): 43-47.
- [13] 赵益梅. 调亏灌溉对‘赤霞珠’葡萄和葡萄酒中花色苷与原花色素特性的影响[D]. 陕西杨凌: 西北农林科技大学, 2019.
- [14] 王连喜, 李 菁, 李剑萍, 等. 气候变化对宁夏农业的影响综述[J]. 中国农业气象, 2011, **32**(2): 155-160.
WANG L X, LI J, LI J P, *et al.* Overview on the effects of climate change on agriculture in Ningxia[J]. *Chinese Journal of Agrometeorology*, 2011, **32**(2): 155-160.
- [15] CHORTI E, GUIDONI S, FERRANDINO A, *et al.* Effect of different cluster sunlight exposure levels on ripening and anthocyanin accumulation in Nebbiolo grapes[J]. *American Journal of Enology and Viticulture*, 2010, **61**(1): 23-30.
- [16] HANLIN R L, DOWNEY M O. Condensed tannin accumulation and composition in skin of Shiraz and Cabernet Sauvignon grapes during berry development[J]. *American Journal of Enology and Viticulture*, 2009, **60**(1): 13-23.
- [17] MATTHEWS M A, NUZZO V. Berry size and yield paradigms on grapes and wines quality[J]. *Acta Horticulturae*, 2007(754): 423-436.
- [18] ROBY G, MATTHEWS M A. Relative proportions of seed, skin and flesh, in ripe berries from Cabernet Sauvignon grapevines grown in a vineyard either well irrigated or under water deficit[J]. *Australian Journal of Grape and Wine Research*, 2004, **10**(1): 74-82.
- [19] JEONG S T, GOTO-YAMAMOTO N, HASHIZUME K, *et al.* Expression of multi-copy flavonoid pathway genes coincides with anthocyanin, flavanol and flavan-3-ol accumulation of grapevine[J]. *Vitis*, 2015, **47**: 135-140.
- [20] MAZZA G, FRANCIS D F J. Anthocyanins in grapes and grape products[J]. *Critical Reviews in Food Science & Nutrition*, 2009, **35**(4): 341-371.
- [21] VAN LEEUWEN C, ROBY J P, DE RESSÉGUIER L. Soil-related terroir factors: A review[J]. *OENO One*, 2018, **52**(2): 173-188.
- [22] 王 宁, 张艳霞, 李栋梅, 等. 宁夏不同子产区霞多丽葡萄内源激素及果实品质差异研究[J]. 果树学报, 2023, **40**(7): 1 374-1 385.
WANG N, ZHANG Y X, LI D M, *et al.* Effect of different terroir conditions on endogenous hormones and berry quality of Chardonnay at the East Helan Mountains[J]. *Journal of Fruit Science*, 2023, **40**(7): 1 374-1 385.
- [23] 彭 婧, 任小彤, 韩 晓, 等. 贺兰山东麓产区不同地块对酿酒葡萄果实香气物质的影响[J]. 食品科学, 2022, **43**(22): 291-300.
PENG J, REN X T, HAN X, *et al.* Effects of different parcels on the aroma substances of wine grapes from eastern foothill of Helan Mountain[J]. *Food Science*, 2022, **43**(22): 291-300.
- [24] ZHANG Z Z, LI X X, CHU Y N, *et al.* Three types of ultraviolet irradiation differentially promote expression of shikimate pathway genes and production of anthocyanins in grape berries [J]. *Plant Physiology and Biochemistry*, 2012, **57**: 74-83.
- [25] 李彦彪, 马维峰, 贾 进, 等. 河西走廊不同产地‘赤霞珠’酿酒葡萄果实品质评价[J]. 西北植物学报, 2021, **41**(5): 817-827.
LI Y B, MA W F, JIA J, *et al.* Evaluation on fruit quality of ‘Cabernet Sauvignon’ wine grapes from different producing areas in Hexi corridor[J]. *Acta Botanica Boreali-Occidentalia Sinica*, 2021, **41**(5): 817-827.
- [26] 文秀萍, 马红云, 李红英, 等. 宁夏贺兰山东麓酿酒葡萄新品种“马瑟兰”优质生态区划[J]. 北方园艺, 2018(24): 193-198.
WEN X P, MA H Y, LI H Y, *et al.* Ecological regionalization of new variety of wine grape ‘Marselan’ in the east side of Helan Mountain in Ningxia[J]. *Northern Horticulture*, 2018(24): 193-198.

(编辑:裴阿卫)