

果实异质对媚丽葡萄酚类物质及抗氧化活性的影响

刘旭, 李金璐, 田裕平, 张振文

(西北农林科技大学葡萄酒学院, 陕西杨凌 712100)

摘要: 为了探索果实异质对酿酒葡萄果皮和种子中重要品质因子的影响, 本文以媚丽葡萄 (*Vitis vinifera* L.) 为材料, 测定了果实采收时不同密度浆果的比例, 及其果皮和种子中酚类物质含量、抗氧化活性的差异。结果表明: 不同密度浆果的粒重、表面积和体积均没有显著性差异 ($P \leq 0.05$)。高密度浆果 ($D5=1089 \text{ kg/m}^3$) 的还原糖含量最高而酸含量最低, 分别为 182.67 g/L 和 7.32 g/L 。随着果实密度的增加, 果皮中的总酚 (TPC)、总类黄酮 (TFOC)、总黄烷醇 (TFAC) 和总花色苷 (TMAC) 含量均显著增加 ($P \leq 0.05$)。高密度浆果种子中的上述酚类物质含量显著高于中密度 ($D4=1082 \text{ kg/m}^3$) 和低密度 ($D3=1079 \text{ kg/m}^3$) 葡萄, 后两者间差异不显著 ($P \leq 0.05$)。高密度果实果皮和种子的抗氧化活性均显著高于中低密度浆果 ($P \leq 0.05$), 而中低密度果实间无显著性差异 ($P \leq 0.05$)。由此表明媚丽葡萄采收时果实异质性普遍存在, 以高密度浆果的品质最好。

关键词: 葡萄; 异质性; 酚类物质; 抗氧化活性

文章编号: 1673-9078(2015)12-134-140

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2015.12.020

Influence of Berry Heterogeneity on the Phenolics and Antioxidant Activity of Meili (*Vitis vinifera* L.) Grapes

LIU Xu, LI Jin-lu, TIAN Yu-ping, ZHANG Zhen-wen

(College of Enology, Northwest A&F University, Yangling 712100, China)

Abstract: In order to explore the influence of grape heterogeneity on important indicators of quality in the skin and seed of wine grapes, Meili (*Vitis vinifera* L.) grapes were used as the material for this study. The proportion of berries with different densities at harvest time and differences in the content of polyphenols and antioxidant activity were determined in the skin and seed. The results showed that berries with different densities did not show significant differences in weight, surface area, and volume ($P \leq 0.05$). The highest sugar content (182.67 g/L) and the lowest acid content (7.32 g/L) were found in the high-density berries ($D5 = 1089 \text{ kg/m}^3$). With increasing grape density, the total phenolic content (TPC), total flavonoid content (TFOC), total flavanol content (TFAC), and total monomeric anthocyanin content (TMAC) in the skin were significantly increased ($P \leq 0.05$). The content of these phenolics in the seeds of high-density berries was significantly higher than that of medium-density ($D4 = 1082 \text{ kg/m}^3$) and low-density ($D3 = 1079 \text{ kg/m}^3$) berries, and there was no significant difference in the phenolic content of the seed between the latter two groups. The antioxidant activity of both skin and seed in high-density berries was significantly higher than that of medium-density and low-density berries, and there was no significant difference in the antioxidant activity of both skin and seed between the latter two groups. Therefore, berry heterogeneity in Meili grapes is commonly present at harvest time, and high-density berries have the highest quality.

Key words: grape; heterogeneity; phenolic compound; antioxidant activity

收稿日期: 2015-06-11

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (31401819); 陕西省农业攻关项目 (2014K01-08-01); 国家葡萄产业技术体系项目 (CARS-30-02A); 西北农林科技大学试验示范站(基地)科技创新与成果转化项目 (XNY2013-60)

作者简介: 刘旭 (1980-), 男, 讲师, 博士研究生, 研究方向酿酒葡萄品质调控技术

通讯作者: 张振文 (1960-), 男, 教授, 研究方向酿酒葡萄栽培生理与质量控制技术

葡萄酒是以葡萄浆果为原料经酵母发酵酿造而成的, 其质量和酿酒葡萄采收时的果实品质密切相关。葡萄采收时果皮和种子中的各种酚类物质对葡萄酒的特性如颜色、口感、香气、收敛性、稳定性等具有重要作用^[1-2]。这些物质也让葡萄酒具有多种生物活性和保健功能^[3-4]。葡萄果实中酚类物质的含量与葡萄品种密切相关, 并受到栽培技术和环境因子的影响。葡萄植株在葡萄园的位置、果穗和果粒的朝向、果粒大小

及在果穗中所处的位置不同都会引起葡萄浆果周围的微气候不同,果实的生长发育进程也不同步,造成葡萄采收时浆果不能达到完全相同的成熟度^[5]。目前酿酒葡萄采收后一般进行简单的除杂后直接破碎发酵,而没有根据果粒的不同成熟度进行分离发酵。研究发现,葡萄采收时果实的异质性对酿酒原料及所酿造酒的质量影响很大,不同密度的浆果其果实质地特性和花色苷含量差异较大^[6-7]。Rolle 等^[8]发现不同密度浆果的常规理化特性及重要品质因子差异显著。鲜食葡萄采收时 85%的果粒分布在 3 个不同的密度范围内,不同密度的果粒品质不同^[9]。

我国的酿酒葡萄产区盛行大陆性季风气候,该气候的主要特征为雨热同季。充沛的水分和较高的温度使葡萄果粒生长发育更快,果粒之间更加紧凑,果穗不同部位浆果的光照和温度条件差异更大。这可能导致不同果实间质量差异更大,并直接影响葡萄酒的质量。目前关于果实异质性的研究多基于整个浆果水平,而对果实不同部位酚类物质和抗氧化活性影响的研究未见报道。为此本文以媚丽葡萄为材料,研究不同密度果实的果皮、种子中酚类物质和抗氧化活性的差异,以期在生产上改进栽培措施,制定合理的原料分级方案和酿造工艺提供参考。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

媚丽葡萄,2013 年 8 月 21 日在国家葡萄苗木繁殖中心(杨凌)随机选择有代表性的葡萄植株 6 行,每两行作为 1 个重复,共 3 次重复,每个重复按“Z”字型随机采样。样品采集后迅速运回实验室,用剪刀将果粒逐粒剪下,剔除病虫害后进行分级;乙腈(色谱纯),美国 Fisher 公司;用于酚类物质含量测定的内标物(色谱纯)、单体酚(色谱纯)均购自美国 Sigma-Aldrich 公司;所有有机溶剂均为分析纯,国药集团化学试剂有限公司。

1.2 仪器与设备

UV2450 紫外分光光度计和 LC-2010A 高效液相色谱仪,日本 Shimadzu 公司;RE52CS-1 旋转蒸发器,上海亚荣生化仪器厂。

1.3 试验方法

1.3.1 葡萄果粒分级

采用悬浮法对所有浆果进行分级^[10]。对每个密度的葡萄进行称重,并选取最为集中的 3 个密度(D3=

1076 kg/m³, D4=1082 kg/m³, D5=1089 kg/m³)的浆果用于分析测试。

1.3.2 果粒基本指标测定

从每个密度的浆果中随机选取 100 粒葡萄,纱布包住捏碎挤汁,测定还原糖、可滴定酸和 pH,参考《葡萄酒分析检验》进行^[11]。另随机选取 30 粒浆果,逐粒测定其粒重、纵径(L)、横径(l),计算表面积和体积。

$$\text{表面积 (mm}^2\text{)} = 4\pi((a^2b^p + a^p c^p + b^p c^p)/3)^{1/p} \quad (1)$$

$$\text{体积 (mm}^3\text{)} = 4\pi abc/3 \quad (2)$$

注: a=b=l/2, c=L/2, p=1.6075。

1.3.3 酚类物质含量的测定

1.3.3.1 酚类物质的提取

从每个密度组中随机选取 100 粒葡萄,分别收集其果皮和种子,参考文献^[12]的方法进行提取。

1.3.3.2 酚类物质含量的测定

果皮和种子提取液中总酚含量的测定采用福林-肖卡法^[13],结果以每克果皮或种子中没食子酸等价值表示(GAE, mg/g);总类黄酮含量测定参考文献^[14]的方法,结果以每克果皮或种子中芦丁等价值表示(RE, mg/g);总黄烷醇含量测定采用 p-DMACA 法^[15],结果以每克果皮或种子中(+)-儿茶素等价值表示(CE, mg/g);果皮提取液中总花色苷含量采用 pH 示差法^[16],结果以每克果皮中矢车菊素-3-葡萄糖苷表示(C3GE, mg/g)。

1.3.4 抗氧化活性测定

果皮和种子提取液同上,分别采用 DPPH 自由基清除法^[17],铜离子还原力法^[18]和羟自由基清除力法^[19]测定抗氧化活性。DPPH 自由基清除法和铜离子还原力法的结果以每克果皮或种子中 Trolox 等价值表示(Trolox, μM/g)。羟自由基清除力法的结果以百分数(%)表示。

1.3.5 单体酚含量的 HPLC 测定

1.3.5.1 样品前处理

取 50 mL 果皮或种子提取液置于 250 mL 蒸馏瓶中,35 °C 低压旋转蒸馏至约 10 mL,用乙酸乙酯萃取 3 次,合并有机相。相同条件下蒸馏至干,用少量甲醇(色谱纯)清洗残渣,并定容至 4 mL。上机前提取液和流动相均过 0.45 μm 有机滤膜、超声波脱气。

1.3.5.2 色谱条件

色谱柱: Hibar RT Lichrospher 反相 C18 柱, 250 mm×4.0 mm, 5 μm; 流速: 1.0 mL/min。

柱温: 30 °C; 检测波长: 280 nm; 流动相 A: 2% 乙酸水溶液; 流动相 B: 乙腈。洗脱程序: 0~15 min, B 为 3%~6%; 15~35 min, B 为 6%~15%; 35~55 min,

B 为 15%~30%; 55~65 min, B 为 30%~30%; 65~80 min, B 为 30%~0。

1.3.5.3 标准曲线制备

分别称取约 0.0100 g 没食子酸、安息香酸、儿茶素、表儿茶素、咖啡酸、绿原酸、香草酸、丁香酸、

香豆酸、阿魏酸、芦丁、水杨酸、香豆素、白藜芦醇、桑色素、槲皮素、山奈酚和橙皮素标样, 用色谱甲醇定容于 10 mL 容量瓶中, 配成混合溶液。将此溶液稀释成不同浓度梯度的标准溶液, 在确定的色谱条件下进样, 得到各单体酚的标准曲线 (表 1)。

表 1 18 种单体酚标准曲线的回归方程

Table 1 Linear range, retention time, equation, correlation coefficient, and detection limit of 18 individual phenolic compounds

单体酚	保留时间/min	标准曲线方程	线性范围/(mg/L)	相关系数	最小检出限/(mg/L)
没食子酸	6.03	$y=29285x+48744$	3.91~250	0.9997	0.0256
安息香酸	11.31	$y=34728x+19239$	3.13~200	0.9999	0.0259
儿茶素	22.48	$y=6263.8x+2953.3$	4.69~300	0.9998	0.2077
绿原酸	24.37	$y=16210x-2312.8$	3.13~200	0.9999	0.0655
香草酸	26.11	$y=18223x+7692.8$	3.13~200	0.9999	0.0570
咖啡酸	26.82	$y=33894x+1395.7$	1.56~100	0.9999	0.0307
丁香酸	29.91	$y=33710x+9111.7$	1.56~100	0.9998	0.0274
表儿茶素	31.60	$y=6630.6x+133076$	3.91~250	0.9016	0.1157
香豆酸	36.71	$y=91220x+31794$	0.78~50	0.9996	0.0111
阿魏酸	41.59	$y=62692x+86601$	2.34~150	0.9994	0.0141
芦丁	42.21	$y=8525.5x+15274$	3.13~200	0.9996	0.0671
水杨酸	47.56	$y=7874.1x-6625.2$	1.56~100	0.9963	0.1597
香豆素	50.65	$y=51367x-1485.8$	1.56~100	0.9997	0.0203
白藜芦醇	52.56	$y=56736x+311.04$	0.78~50	0.9994	0.0125
桑色素	53.71	$y=14674x-51738$	1.56~100	0.9769	0.0663
槲皮素	57.67	$y=61738x-155109$	1.56~100	0.9875	0.0147
山奈酚	66.53	$y=25098x+21810$	1.56~100	0.9775	0.0573
桔皮素	67.70	$y=59220x-19128$	1.56~100	0.9744	0.0230

1.3.5.4 样品测定

将经过前处理的样品在确定的色谱条件下进样, 根据标准曲线定量。

1.4 数据处理

所有实验数据采用 SPSS (19.0) 软件进行统计分析, 实验重复 3 次, 结果用均值 \pm SD 表示, 并进行多重比较 (LSD 法, $P\leq 0.05$)。

2 结果与讨论

2.1 媚丽葡萄采收时果实的异质性

由图 1 可见, 媚丽葡萄采收时存在明显的果实异质性, 不同密度的浆果所占的比例范围为 1.03%~63.91%。其中 D4 密度的果实比例最高, 为 63.91%。3 个主要密度 D3、D4 和 D5 的果实构成了主要部分, 占到 94.03%。不同果粒由于所处微环境和自身生长发育的不同, 果实成熟期间积累的可溶性固形物、含水量、果皮厚度、种子数量等有很大差异,

采收时则表现为具有不同的成熟度和浆果密度。

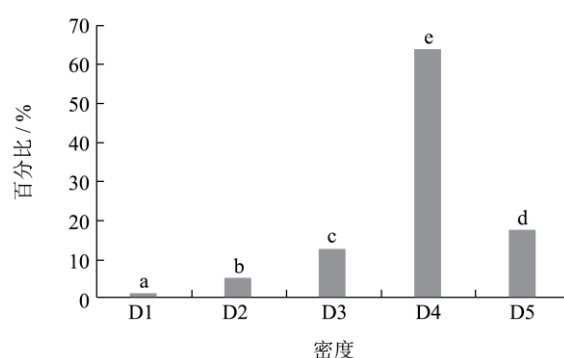


图 1 媚丽葡萄不同密度果实比例

Fig.1 Percentage of Meili grape berries with different densities

2.2 不同密度媚丽葡萄果实理化特性的差异

由表 2 可见, 随着果实密度的增加, 其粒重、果粒表面积和体积均逐渐降低, 但无显著性差异 ($P\leq 0.05$)。果实还原糖含量则随着密度增加而显著增加, D5 密度时达到最大, 为 182.67 g/L。可滴定酸含量则随着果实密度增加而降低。综合来看, D5 密度的

浆果具有最高的含糖量和最低的含酸量，能满足酿造优质桃红葡萄酒的要求。同一果园中不同果粒间果实糖含量的差异与很多因素有关，其中与光照和温度密切相关。充足的光照和适宜的温度能有利于光合作用，

从而促进可溶性固形物的积累^[20]。本文中密度最高的果粒往往颜色较深，这些浆果可能位于果穗外围，能接收更多的光照，花色苷合成更多，颜色更深。

表 2 不同密度媚丽葡萄果实的基本理化特性

Table 2 Physical and chemical properties of Meili grapes with different densities

密度	粒重/g	体积/cm ³	表面积/cm ²	还原糖含量/(g/L)	可滴定酸含量/(酒石酸计, g/L)	pH
D3	3.06±0.60 ^a	2.46±0.44 ^a	8.77±1.05 ^a	152.33±2.08 ^a	8.71±0.50 ^b	2.98±0.03 ^a
D4	2.92±0.54 ^a	2.41±0.47 ^a	8.66±1.15 ^a	166.33±2.52 ^b	8.58±0.55 ^b	3.02±0.05 ^a
D5	2.83±0.51 ^a	2.29±0.40 ^a	8.38±0.98 ^a	182.67±2.08 ^c	7.32±0.66 ^a	3.15±0.07 ^b

注：表中同列不同小写字母表示不同密度间有显著差异 ($p \leq 0.05$)。

2.3 不同密度果实中酚类物质含量的差异

不同密度浆果果皮和种子中各种酚类物质的含量如表 3 所示。由表 3 可见，随着果实密度的增加各种酚类物质的含量逐渐增加，D5 密度果实果皮中的总酚、总类黄酮、总黄烷醇和花色苷含量均最高。这与 Torchio 等的研究结果一致^[21]，并再次证明了媚丽葡萄果实采收时异质性的存在。花色苷含量与葡萄和葡萄酒的质量密切相关，是红葡萄酒最重要的品质因子之一。研究发现，葡萄成熟期间不同的发育阶段其果皮中花色苷的含量均随果实密度的增加而增加，果实成熟时差异尤为明显^[22]。本文中高密度 (D5) 浆果中花

色苷含量为 2.98 mg C3GE/g 果皮，为低密度 (D3) 浆果的 9 倍，后期实验中也发现 D5 密度下葡萄酒的颜色最深。另外，还需要深入研究媚丽葡萄果实中花色苷组分与浆果密度的关系，从而明确具体哪些花色苷受密度影响最大。

由表 3 还可以看出，高密度 (D5) 浆果种子中总酚、总类黄酮和总黄烷醇的含量显著高于中密度 (D4) 和低密度 (D3) 浆果，后两者间差异不显著 ($P \leq 0.05$)。总体而言，不同密度果实种子中各种酚类物质含量的差异较果皮中要小。这可能与葡萄果皮直接接受光照、温度和湿度有关，特别是在大陆性季风条件下这些环境因子的变化更为剧烈，对果皮的影响更大。

表 3 不同密度媚丽葡萄果皮和种子中酚类物质含量和抗氧化活性的差异

Table 3 Phenolic content and antioxidant capacity in the skin and seed of Meili grapes with different densities

密度		酚类物质含量				抗氧化活性		
		总酚/ (GAE,mg/g)	总类黄酮/ (RE,mg/g)	总黄烷醇/ (CE,mg/g)	总花色苷/ (C3GE,mg/g)	DPPH/ (Trolox, μM/g)	铜离子还原力/ (Trolox, μM/g)	羟自由基 清除力/%
D3	果皮	8.60±0.06 ^a	5.73±0.16 ^a	2.46±0.10 ^a	0.35±0.03 ^a	209.18±2.13 ^a	78.36±10.20 ^a	24.61±0.46 ^a
	种子	65.84±1.93 ^a	95.36±5.58 ^a	41.30±1.75 ^a	-	531.20±4.27 ^a	676.24±21.94 ^a	41.04±0.63 ^a
D4	果皮	9.42±0.26 ^b	7.00±0.16 ^b	3.04±0.04 ^b	1.07±0.04 ^b	210.09±2.01 ^a	90.79±1.61 ^a	27.65±0.55 ^b
	种子	65.96±3.48 ^a	96.18±4.45 ^a	44.72±2.54 ^a	-	535.69±6.18 ^a	691.05±4.47 ^a	41.71±0.34 ^a
D5	果皮	11.38±0.23 ^c	8.51±0.27 ^c	4.32±0.26 ^c	2.98±0.07 ^c	225.51±2.31 ^b	114.96±3.68 ^b	30.35±0.69 ^b
	种子	78.14±2.94 ^b	109.78±5.23 ^b	48.70±1.15 ^b	-	549.00±3.35 ^b	756.43±19.13 ^b	48.90±0.20 ^b

注：表中同列不同小写拉丁字母 (果皮) 或希腊字母 (种子) 表示不同密度间有显著差异 ($p \leq 0.05$)；-种子中没有花色苷。

2.4 不同密度果实抗氧化活性的差异

测定抗氧化活性的方法很多，本文采用 DPPH，铜离子还原力和羟自由基清除力 3 种最常见的方法检测了不同密度葡萄抗氧化活性的差异。由表 3 可以看出，果皮和种子的抗氧化活性在不同密度浆果间差异都较小。但是高密度 (D5) 果实的抗氧化活性显著高于中低密度的浆果 ($p \leq 0.05$)。中低密度浆果的 3 个抗氧化活性指标间均无显著性差异 ($p \leq 0.05$)。葡萄果实的抗氧化活性与酚类物质的含量密切相关^[23]。本文中

媚丽葡萄果皮中的总酚，总类黄酮和总花色苷含量分别与羟自由基清除力呈显著正相关 ($r=1.000, 1.000, 0.999, p \leq 0.05$)。种子中的总酚和总类黄酮含量也分别与羟自由基清除力呈显著正相关 ($r=0.998, 1.000, p \leq 0.05$)。这与 Xu^[24]，Meng^[25]等人的研究结果一致。因此，媚丽葡萄果皮和种子中的酚类物质是其具有抗氧化活性的重要原因。

2.5 不同密度果实单体酚的含量

由表 4 可以看出，媚丽葡萄果皮中检测到了 12

种单体酚物质。就单体酚的总量而言随着果实密度的增加而增加,但低中密度果实间显著差异,而中高密度间增加不明显。大多数单体酚含量随果实密度的变化较小,但是水杨酸和芦丁的含量则在低中密度果实间显著增加($P \leq 0.05$)。水杨酸是媚丽葡萄果皮中重要的非类黄酮物质,其含量为 13.12~15.81 $\mu\text{g/g}$ 果皮。一些单体酚如表儿茶素、香豆素、槲皮素和山奈酚等的含量在高密度(D5)时有所降低,这可能与不同酚类物质的生物合成与转运途径有关^[26]。

表 4 不同密度媚丽果实果皮中单体酚的含量

Table 4 Content of individual phenolic compounds in the skin of Meili grapes with different densities

	密度		
	D3	D4	D5
非类黄酮			
羟基苯甲酸类	27.61 (40.21%)	33.52 (42.79%)	34.90 (44.18%)
没食子酸	3.48 \pm 0.08 ^a	4.14 \pm 0.10 ^b	4.34 \pm 0.06 ^b
安香息酸	nd	nd	nd
香草酸	4.41 \pm 1.49 ^a	5.38 \pm 0.23 ^a	6.06 \pm 0.87 ^a
丁香酸	6.16 \pm 1.95 ^a	8.11 \pm 0.66 ^a	8.17 \pm 0.93 ^a
香豆酸	0.44 \pm 0.12 ^a	0.51 \pm 0.03 ^a	0.52 \pm 0.01 ^a
水杨酸	13.12 \pm 0.73 ^a	15.38 \pm 0.79 ^b	15.81 \pm 0.19 ^b
羟基肉桂酸类	0.08 (0.12%)	0.09 (0.11%)	0.09 (0.11%)
绿原酸	nd	nd	nd
咖啡酸	0.08 \pm 0.01 ^a	0.09 \pm 0.02 ^a	0.09 \pm 0.02 ^a
阿魏酸	nd	nd	nd
二苯乙烯类	1.48 (2.16%)	1.63 (2.08%)	1.75 (2.22%)
白藜芦醇	1.48 \pm 0.12 ^a	1.63 \pm 0.05 ^a	1.75 \pm 0.18 ^a
吡喃酮类	13.73 (19.99%)	14.05 (17.93%)	13.84 (17.52%)
香豆素	13.73 \pm 0.66 ^a	14.05 \pm 0.88 ^a	13.84 \pm 0.89 ^a
非类黄酮总和	42.90 (62.47%)	49.29 (62.92%)	50.58(64.03%)
类黄酮			
黄烷-3-醇类	12.87(18.74%)	13.55(17.30%)	13.13(16.62%)
儿茶素	10.59 \pm 0.14 ^a	11.04 \pm 0.29 ^a	10.13 \pm 0.75 ^a
表儿茶素	2.28 \pm 0.59 ^a	2.51 \pm 0.32 ^a	3.00 \pm 0.44 ^a
黄酮醇类	12.90 (19.79%)	15.50 (20.89%)	15.28 (20.47%)
芦丁	1.74 \pm 0.03 ^a	3.76 \pm 0.11 ^b	4.23 \pm 0.86 ^b
桑色素	nd	nd	nd
槲皮素	6.56 \pm 0.11 ^a	7.45 \pm 1.25 ^a	6.88 \pm 0.60 ^a
山奈酚	4.60 \pm 0.38 ^a	4.29 \pm 0.14 ^a	4.17 \pm 0.22 ^a
桔皮素	nd	nd	nd
类黄酮总和	25.77 (37.53%)	29.05 (37.08%)	28.41 (35.97%)
单体酚总和	68.67 \pm 2.54 ^a	78.34 \pm 1.77 ^b	78.99 \pm 2.95 ^b

注:表中同行不同小写字母表示不同密度间有显著差异($p \leq 0.05$); nd 表示没有检测到该物质。

由表 5 可见,媚丽葡萄种子中检测到了 13 种单体酚物质。种子中各类单体酚的总量随果实密度增加而显著增加($p \leq 0.05$)。另外,一些重要的类黄酮物质如儿茶素和表儿茶素含量在低中密度浆果间显著上升,而在中高密度间没有增加。非类黄酮物质水杨酸的含量变化也相似。这与单体酚自身的合成途径和浆果所处的微环境密切。高密度浆果在果实成熟后期可能遭受更高的温度胁迫,而高温在一定程度上能导致一些对温度较为敏感的酚类物质的降解^[27]。

表 5 不同密度媚丽果实种子中单体酚的含量

Table 5 Content of individual phenolic compounds in the seeds of Meili grapes with different densities

	密度		
	D3	D4	D5
非类黄酮			
羟基苯甲酸类	87.44 (39.22%)	105.46 (36.78%)	142.44 (43.07%)
没食子酸	24.32 \pm 0.66 ^a	26.81 \pm 0.35 ^a	31.07 \pm 1.34 ^b
安香息酸	4.13 \pm 0.29 ^a	6.26 \pm 0.08 ^a	16.61 \pm 2.33 ^b
香草酸	38.54 \pm 5.85 ^a	41.92 \pm 0.84 ^a	63.70 \pm 1.81 ^b
丁香酸	nd	nd	nd
香豆酸	5.50 \pm 0.12 ^a	9.81 \pm 1.06 ^b	6.65 \pm 1.51 ^{ab}
水杨酸	14.95 \pm 1.89 ^a	20.66 \pm 1.88 ^b	24.41 \pm 0.71 ^b
羟基肉桂酸类	42.15 (18.90%)	46.00 (16.04%)	53.23 (16.09%)
绿原酸	nd	nd	nd
咖啡酸	9.18 \pm 0.05 ^a	12.05 \pm 0.83 ^a	11.68 \pm 1.43 ^a
阿魏酸	32.97 \pm 1.06 ^a	33.95 \pm 2.96 ^a	41.55 \pm 2.11 ^b
二苯乙烯类	0.93 (0.42%)	1.10 (0.38%)	1.37 (0.41%)
白藜芦醇	0.93 \pm 0.03 ^a	1.10 \pm 0.02 ^b	1.37 \pm 0.04 ^c
吡喃酮类	5.95 (2.67%)	17.34 (6.05%)	14.83 (4.48%)
香豆素	5.95 \pm 0.61 ^a	17.34 \pm 0.57 ^c	14.83 \pm 0.29 ^b
非类黄酮总和	136.47 (61.21%)	169.90 (59.26%)	211.87 (64.06%)
类黄酮			
黄烷-3-醇类	60.01(26.91%)	88.63(30.91%)	92.36(27.92%)
儿茶素	36.61 \pm 2.03 ^a	57.72 \pm 7.76 ^b	61.44 \pm 7.57 ^b
表儿茶素	23.40 \pm 0.37 ^a	30.91 \pm 0.09 ^b	30.92 \pm 0.06 ^b
黄酮醇类	26.49 (11.88%)	28.17 (9.83%)	26.52(8.02%)
芦丁	2.21 \pm 0.43 ^a	2.42 \pm 0.78 ^a	3.49 \pm 0.25 ^a
桑色素	nd	nd	nd
槲皮素	14.14 \pm 1.05 ^a	16.15 \pm 2.34 ^a	16.96 \pm 2.17 ^a
山奈酚	10.14 \pm 1.60 ^b	9.60 \pm 0.70 ^b	6.07 \pm 0.03 ^a
桔皮素	nd	nd	nd
类黄酮总和	86.50 (38.79%)	116.80 (40.74%)	118.88 (35.94%)
单体酚总和	222.97 \pm 11.21 ^a	286.70 \pm 17.16 ^b	330.75 \pm 2.89 ^c

注:表中同行不同小写字母表示不同密度间有显著差异($p \leq 0.05$); nd 表示没有检测到该物质。

为了更好地了解不同密度浆果间的差异,对果实基本理化指标、酚类物质含量、抗氧化活性和单体酚总量等进行了主成分分析。由图2可知,第一主成分主要综合了与果实酚类物质和抗氧化活性相关的信息,包含了原有信息量的95.0%。第二主成分主要综合了与果实基本理化特征相关的信息,包含了原有信息量的5.0%。由图3可知,主成分1、2能把媚丽葡萄3个不同密度的浆果分开,且高密度(D5)浆果表现出更高的酚类物质含量和抗氧化活性。

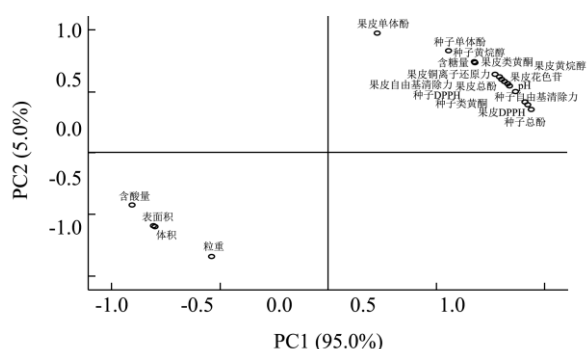


图2 主成分分析载荷图
Fig.2 Loading plot of PCA

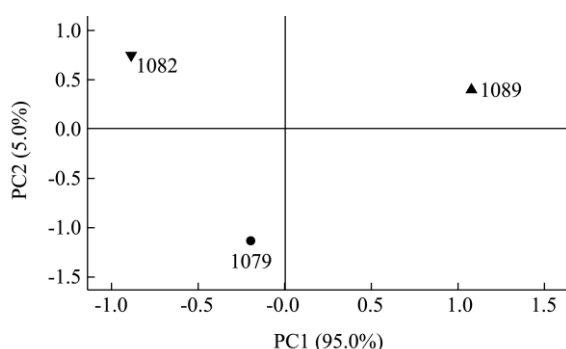


图3 主成分分析PC1、PC2得分图
Fig.3 PCA score plot of PC1 and PC2

3 结论

媚丽葡萄采收时存在明显的果实异质性,并与其酚类物质含量和抗氧化活性密切相关。果皮中总酚,总类黄酮,总黄烷醇和花色苷含量随着果实密度的增加而显著增加($P \leq 0.05$)。种子中的这些物质含量在中高密度间差异显著,而低中密度间无差异显著性($P \leq 0.05$)。果皮和种子的抗氧化活性均以高密度浆果中最强,但低中密度浆果间无显著差异($P \leq 0.05$)。由此可见,高密度(D5)媚丽果实的酚类物质含量及其抗氧化活性最高。

参考文献

[1] Vidal S, Francis L, Noble A, et al. Taste and mouth-feel

properties of different types of tannin-like polyphenolic compounds and anthocyanins in wine [J]. *Analytica Chimica Acta*, 2004, 513(1): 57-65

[2] 邓洁红,位佳静,刘永红,等.刺葡萄花色苷自聚合条件及水合动力学特性的研究[J].*现代食品科技*,2015,31(3):144-150

DENG Jie-hong, WEI Jia-jing, LIU Yong-hong, et al. Self-association Conditions and Hydration Kinetics of Spine Grape Anthocyanins [J]. *Modern Food Science and Technology*, 2015, 31(3):144-150

[3] Burns J, Gardner PT, O'Neil J, et al. Relationship among antioxidant activity, vasodilation capacity, and phenolic content of red wines [J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2000, 48(2): 220-230

[4] Baiano A, Terracone C. Varietal differences among the phenolic profiles and antioxidant activities of seven table grape cultivars grown in the south of Italy based on chemometrics [J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2011, 59(18): 9815-9826

[5] 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

[6] Rolle L, Segade SR, Torchio F, et al. Influence of grape density and harvest date on changes in phenolic composition, phenol extractability indices, and instrumental texture properties during ripening [J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2011, 59(16): 8796-8805

[7] Zouid I, Siret R, Jourjon F, et al. Impact of grapes heterogeneity according to sugar level on both physical and mechanical berries properties and their anthocyanins extractability at harvest [J]. *Journal of Texture Study*, 2013, 44(2): 95-103

[8] Rolle L, Torchio F, Giacosa S, et al. Assessment of physicochemical differences in Nebbiolo grape berries from different production areas and sorted by flotation [J]. *American Journal of Enology and Viticulture*, 2012, 63(1): 195-204

[9] R ó Segade S, Giacosa S, de Palma L, et al. Effect of the cluster heterogeneity on mechanical properties, chromatic indices and chemical composition of Italia table grape berries (*Vitis vinifera* L.) sorted by flotation [J]. *International Journal of Food Science and Technology*, 2013, 48(1): 103-113

[10] Fourmand D, Vicens A, Sidhoum L, et al. Accumulation and extractability of grape skin tannins and anthocyanins at different advanced physiological stages [J]. *Journal of*

- Agricultural and Food Chemistry, 2006, 54(19): 7331-7338
- [11] 王华.葡萄酒分析检验[M].北京:中国农业出版社,2011
WANG Hua. Wine Analysis [M]. Beijing: China Agriculture Press, 2011
- [12] 孟江飞.山西乡宁地区葡萄采收时间对葡萄及葡萄酒酚类物质与抗氧化活性影响[D].杨凌:西北农林科技大学,2011
Meng Jiang-fei. Effect of harvest time on phenolic contents and antioxidant properties of grape and wines in Xiangning county [D]. Yangling: Northwest A&F University, 2011
- [13] Jayaprakasha GK, Singh RP, Sakariah KK. Antioxidant activity of grape seed (*Vitis vinifera*) extracts on peroxidation models in vitro [J]. Food Chemistry, 2001, 73(3): 285-90
- [14] Jia ZS, Tang MC, Wu JM. The determination of flavonoid contents in mulberry and their scavenging effects on superoxide radicals [J]. Food Chemistry, 1999, 64(4): 555-559
- [15] Li YG, Tanner G, Larkin P. The DMACA-HCl protocol and the threshold proanthocyanidin content for bloat safety in forage legumes [J]. Journal of Science and Food Agriculture, 1996, 70(1): 89-101
- [16] Stojanovic J, Silva JL. Influence of osmotic concentration, continuous high frequency ultrasound and dehydration on antioxidants, colour and chemical properties of rabbiteye blueberries [J]. Food Chemistry, 2007, 101(3): 898-906
- [17] Brandwilliams W, Cuvelier ME, Berset C. Use of a free-radical method to evaluate antioxidant activity [J]. LWT-Food Science and Technology, 1995, 28(1): 25-30
- [18] Apak R, Guculu KG, Ozyurek M, et al. Novel total antioxidant capacity index for dietary polyphenols and vitamins C and E, using their cupric iron reducing capability in the presence of neocuproine: CUPRAC method [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2004, 52(26): 7970-7981
- [19] Sroka Z, Cisowski W. Hydrogen peroxide scavenging, antioxidant and anti-radical activity of some phenolic acids [J]. Food and Chemical Toxicology, 2000, 41(6): 753-758
- [20] Bergqvist J, Dokoozlian N, Ebisuda N. Sunlight exposure and temperature effects on berry growth and composition of Cabernet Sauvignon and Grenache in the central San Joaquin Valley of California [J]. American Journal of Enology and Viticulture, 2001, 52(1): 1-7
- [21] Torchio F, Cagnasso E, Gerbi V, et al. Mechanical properties, phenolic composition and extractability indices of Barbera grapes of different soluble solids contents from several growing areas [J]. Analytica Chimica Acta, 2010, 660(1-2): 183-189
- [22] R ó Segade S, Giacosa S, Gerbi V, et al. Berry skin thickness as main texture parameter to predict anthocyanin extractability in winegrapes [J]. LWT-Food Science and Technology, 2011, 44(2): 392-398
- [23] Liang ZC, Cheng LL, Zhong GY, et al. Antioxidant and antiproliferative activities of twenty-four *Vitis vinifera* Grapes [J]. Plos One, 2014, 9(8): 1-10
- [24] Xu CM, Zhang YL, Cao L, et al. Phenolic compounds and antioxidant properties of different grape cultivars grown in China [J]. Food Chemistry, 2010, 119(4): 1557-1565
- [25] Meng JF, Fang YL, Qin MY, et al. Varietal differences among the phenolic profiles and antioxidant properties of four cultivars of spine grape (*Vitis davidii* Foex) in Chongyi County (China) [J]. Food Chemistry, 2012, 134(4): 2049-2056
- [26] Cohen SD, Kennedy JA. Plant metabolism and the environment: implications for managing phenolics [J]. Critical Reviews in Food Science and Nutrition, 2010, 50(7): 620-643
- [27] Cohen SD, Tarara JM, Kennedy JA. Assessing the impact of temperature on grape phenolic metabolism [J]. Analytica Chimica Acta, 2008, 621(1): 57-67.