

人工贵腐葡萄酒香气的仪器分析与感官评价

陶永胜^{1,2} 刘吉彬¹ 兰圆圆¹ 陈超奇¹ 李爱华³

(1. 西北农林科技大学葡萄酒学院, 陕西杨凌 712100;

2. 西北农林科技大学陕西省葡萄与葡萄酒工程技术研究中心, 陕西杨凌 712100;

3. 西北农林科技大学食品科学与工程学院, 陕西杨凌 712100)

摘要: 研究酿酒葡萄经人工侵染灰葡萄孢 (*Botrytis spp.*) 后所酿贵腐酒的香气特征, 旨在正确评价该技术酿造贵腐葡萄酒工艺的可行性。酿酒原料采用陕西杨凌地区正常采摘的爱格丽葡萄, 采用 β -葡萄糖苷酶活性较高的优选灰葡萄孢菌株人工侵染葡萄和葡萄汁, 以甜白葡萄酒工艺酿造葡萄酒, 以传统甜白葡萄酒和风干原料甜白葡萄酒为对照。酿造次年对酒样进行 GC-MS 分析, 同时培训品尝员进行香气特征的感官量化分析。人工贵腐葡萄酒中高级醇含量较低, 而酯类和脂肪酸含量较高, 乙酸酯类最为突出。人工贵腐葡萄所酿酒和风干原料葡萄酒中含有更多的品种香气成分, 尤其是萜烯醇类和去甲基异戊二烯类化合物, 因此对葡萄进行灰霉菌侵染和风干过熟处理均能促进香气前体物质的水解。本试验中, 羟苯甲酯仅在人工贵腐葡萄酒中存在, 是其典型成分, 而人工贵腐葡萄所酿酒中特有的香气成分还有 γ -癸内酯、苯乙酸和 2-壬酮。感官分析结果表明, 人工贵腐葡萄所酿酒具有明显的焦糖、甜杏、芒果、烘烤的香气特征, 风味特征最为复杂, 而人工贵腐葡萄汁所酿酒香气特征及其强度相对较弱。所以, 经灰葡萄孢侵染葡萄所酿贵腐葡萄酒具有典型香气成分, 风味复杂纯正, 该技术具有应用的可行性。

关键词: 人工贵腐葡萄; 葡萄酒香气; 感官分析; GC-MS

中图分类号: TS262.6; TS261.1

文献标识码: A

文章编号: 1000-1298(2016)02-0270-10

Instrumental and Sensory Aroma Analysis of Noble-rot Wine from Artificial Botrytized Grapes

Tao Yongsheng^{1,2} Liu Jibin¹ Lan Yuanyuan¹ Chen Chaoqi¹ Li Aihua³

(1. College of Enology, Northwest A&F University, Yangling, Shaanxi 712100, China

2. Shaanxi Engineering Research Center for Viti-Viniculture, Northwest A&F University, Yangling, Shaanxi 712100, China

3. College of Food Science and Engineering, Northwest A&F University, Yangling, Shaanxi 712100, China)

Abstract: It is known to all that noble-rot wine, a sweet wine made from botrytized grapes, has high cost for its special flavor. Aromas of sweet wines made from artificially botrytized grapes and botrytized juice were studied to evaluate the winemaking process of botrytized wines. Normally harvested *Vitis vinifera* Var. Ecolly grape was obtained in Yangling, Shaanxi Province, China. The grapes and juice were botrytized artificially by *Botrytis spp.* with high level of glycosidase activity. The winemaking process normally used for making sweet wine was used to make the artificial noble-rot wines. Normal sweet white wine and wine made from air-dried grapes were used as controls. The aromas of wine samples taken in April of the following year were subjected to chemical and sensory analyses. Botrytis-infected wines contained few higher alcohols but contained high esters and fatty acids, especially acetate esters, which were more likely due to high volatile acids induced by fungal infection. More varietal aroma-active compounds, especially terpenols and norisoprenoids, were detected in wines made from botrytized grapes and air-dried grapes than those in normal sweet white wine and botrytized juice made wine. The treatment

收稿日期: 2015-08-16 修回日期: 2015-09-21

基金项目: 国家自然科学基金项目(31371724)

作者简介: 陶永胜(1977—), 男, 副教授, 主要从事葡萄酒、果酒酿造与风味化学研究, E-mail: taoyongsheng@nwsuaf.edu.cn

of over-ripe grapes promoted hydrolysis of aroma precursors, meanwhile, the metabolic activity of *B. cinerea* also promoted the hydrolysis. Moreover, hydroxy benzoate esters were typical compounds in botrytis-infected wines and γ -decalactone, phenyl acetic acid and 2-nonanone were unique in wine made from botrytized grapes. The wine made from botrytized grapes had the most complex aroma profile, with sweet fruity, caramel, mango and toast flavors; wine made from botrytized juice had fewer aromas. Therefore, grapes botrytized artificially with *B. cinerea* could be used to make noble-rot wines with high aroma quality.

Key words: artificially botrytized grape; wine aroma; sensory analysis; GC – MS

引言

贵腐葡萄酒是用发生贵腐作用的葡萄浆果酿制而成的甜型酒,因为其独特的风味而具有较高的产品附加值。著名的贵腐葡萄酒产地有法国波尔多产区的苏玳,匈牙利托卡伊产区的奥苏和德国莱茵高产区,其中德国贵腐葡萄良质酒产区还分成 Trockenbeerenausless 和 Beerenausless 2 个等级^[1]。在这些产区,葡萄正常成熟季节葡萄园适宜的温湿度导致葡萄果穗上自然生长灰葡萄孢 (*Botrytis spp.*),葡萄浆果在孢子菌丝的作用下萎蔫浓缩,产生特殊的贵腐作用。世界上其他葡萄产区,虽然在成熟葡萄上有灰葡萄孢的少量分布,但大多数葡萄园的气候条件发生自然贵腐作用的可能性很小。中国葡萄酒各产区,都属于不易发生自然贵腐作用的生态气候,以普通干型葡萄酒为主,甜型葡萄酒产品少,缺乏高端甜型酒与贵腐葡萄酒产品。针对我国甜型葡萄酒潜在市场需求,研究人工贵腐葡萄生产贵腐葡萄酒工艺,对开发新产品具有积极作用。

成熟葡萄果实受灰葡萄孢的侵染及其生长代谢活动的影响,发生贵腐作用的浆果产生重要的物理化学变化:果皮细胞的退化、葡萄糖的氧化降解、甘油的生产,有机酸(如乙酸、葡萄糖酸、柠檬酸)的形成^[2]。葡萄浆果的贵腐作用造成所酿葡萄酒独特的风味特征,尤其是形成典型的贵腐葡萄酒香气。有研究发现霉菌能产生对葡萄香气前体物质分解起积极作用的 β -葡萄糖苷酶,如 Boidron 发现麝香葡萄贵腐过程中关键单萜糖苷的降解是灰葡萄孢代谢造成的^[3]。但也有研究认为灰霉菌产生的 β -葡萄糖苷酶活性在侵染葡萄后会降低^[4-5]。关于贵腐葡萄酒香气成分的研究揭示出,匈牙利托卡伊葡萄酒中的特征风味成分是 γ -内酯和 δ -内酯^[6-8],另有研究用风味成分逐步稀释法(AEDA)和气相色谱法分析了意大利菲亚诺甜葡萄酒中的香气成分,也发现内酯(γ -壬内酯、 γ -癸内酯和 δ -癸内酯)对该酒的风味有重要影响^[9]。

本研究在前期优选灰葡萄孢菌株的基础上,获

得 β -葡萄糖苷酶活性较高且易于侵染的几株菌株,采用人工接种浸染的办法,对陕西杨凌地区正常采收的葡萄进行处理,以产生贵腐作用的葡萄与葡萄汁为原料酿制人工贵腐葡萄酒,并以传统甜白葡萄酒和风干葡萄原料所酿甜酒为对照,通过香气成分和香气特征的比较分析,评价人工贵腐葡萄酒的香气特征及其工艺技术可行性。

1 材料与方法

1.1 葡萄原料

试验用酿酒葡萄为爱格丽 (*Vitis vinifera* var. Ecolly),该品种由欧亚品种内多代轮回杂交获得^[10],2013 年 8 月采自陕西省杨凌农业示范区官村葡萄试验中心,含糖质量浓度 170 g/L(以还原糖计),含酸质量浓度 5.5 g/L(以酒石酸计)。

1.2 化学试剂

液氮、亚硫酸(SO_2 质量分数不少于 6.0%)、葡萄糖、磷酸二氢钾、硫酸镁、磷酸氢二钾、琼脂等(分析纯)购于西安化学试剂厂;葡萄酒香气标准物质(Le Nez du Vin,80 香,香港逸香公司);纯水(Water MilliPore 仪器制备);乳酸酚棉蓝染色液(北京海宝生物科技公司);4-硝基苯- β -D-吡喃葡萄糖苷标准品和真菌基因组 DNA 快速抽提试剂盒(美国 Sigma 公司);37 种香气成分标准品(美国 Sigma 公司)。

1.3 灰葡萄孢菌株及其菌悬液制备

灰葡萄孢 (*Botrytis spp.*) 菌株:采集陕西省杨凌农业示范区当地感染灰葡萄孢的果蔬及花卉,筛选灰葡萄孢菌株时,采用改良 PDA 培养基分离和形态学观察(图 1),获得 3 株纯度较高且易于侵染的菌株。通过测定 rDNA – ITS 序列及 RAPD 片段分析确定菌种分类。

在改良 PDA 培养基(土豆汁质量分数 20%、葡萄糖质量分数 1.6%、琼脂粉质量分数 2%、硫酸镁质量分数 0.05%、磷酸二氢钾质量分数 0.1%)上培养优选菌株,将纯化培养的霉菌菌丝刮取下来,用液氮研磨成粉末。然后采用真菌基因组 DNA 快速抽提试剂盒提取灰葡萄孢 DNA。

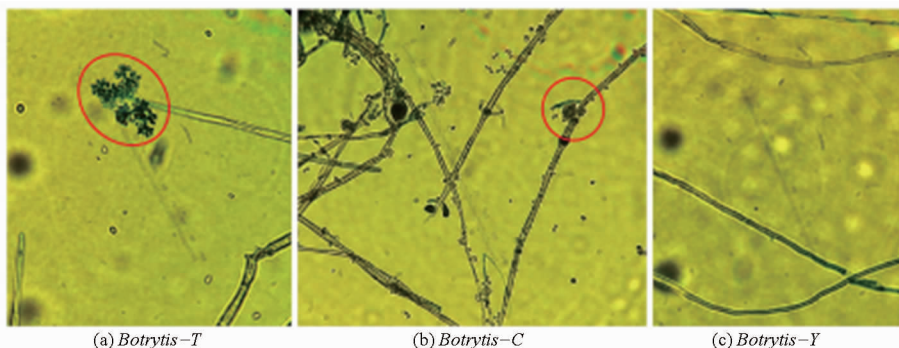


图 1 优选株菌的孢子形态

Fig. 1 Morphology of selected strain spores

rDNA - ITS 片段 PCR 扩增体系: 反应体积 50 μL , 包括 10 mmol/L Tris (pH 值 8.0)、1.5 mmol/L MgCl_2 、4 种 dNTP 各 0.1 mmol/L、TaqDNA 聚合酶 1.5 U、成对引物各 0.1 $\mu\text{mol/L}$ 以及供试菌株 DNA 1 μL 。94 $^{\circ}\text{C}$ 热变性 2 min 后, 以 94 $^{\circ}\text{C}$ 变性 30 s、50 $^{\circ}\text{C}$ 退火 30 s、72 $^{\circ}\text{C}$ 延伸 30 s 为条件, 在 S1000 型热循环仪上作 30 个循环, 最后再 72 $^{\circ}\text{C}$ 延伸 10 min。经 1% 琼脂糖 (含 0.5 $\mu\text{g/mL}$ 溴化乙锭) 电泳后, 在紫外灯下观察结果。PCR 产物纯化后送交生工生物有限公司 (上海) 测序。

RAPD 菌种特异片段扩增体系: 反应体积为 25 μL , 包括 10 mmol/L Tris (pH 值 8.0)、3 mmol/L MgCl_2 、4 种 dNTP 各 0.1 mmol/L、TaqDNA 聚合酶 2.5 U、成对引物各 0.1 $\mu\text{mol/L}$ 以及供试菌株 DNA 1 μL 。反应条件: 94 $^{\circ}\text{C}$ 热变性 2 min 后, 以 94 $^{\circ}\text{C}$ 变性 30 s、37 $^{\circ}\text{C}$ 退火 30 s、72 $^{\circ}\text{C}$ 延伸 1 min 作 35 个循环, 再 72 $^{\circ}\text{C}$ 延伸 10 min。经 2% 琼脂糖 (含 1 $\mu\text{g/mL}$ 溴化乙锭) 电泳后, 在紫外灯下观察结果^[11-14]。

扩增 rDNA - ITS 的通用引物: ITS1 (AGA AGT CGT AAC AAG GTT TCC GTA GG); ITS4 (TCC TCC GCT TAT TGA TAT GC)。扩增 RAPD 特异条带引物: a (AGC TCG AGA GAG ATC TCT GA); b (CTG CAA TGT TCT GCG TGG AA)。引物均由 Takara 公司合成。

菌株糖苷酶活性: 将胞外 β -葡萄糖苷酶活性作为衡量标准, 确定用于葡萄原料人工侵染的菌株。将菌株活化后按 5% 的接种量接于装有 100 mL 发酵液体培养基的三角瓶中, 于 25 $^{\circ}\text{C}$ 、180 r/min 发酵培养。按不同时间 (24、48、72 h), 不同 pH 值 (4.0、5.0、6.0 和 7.0) 分别测定其 β -葡萄糖苷酶活性。

β -葡萄糖苷酶活性测定的底物主要是 4-硝基苯基- β -D-葡萄糖苷, 反应体系包括 1 mL 发酵液、1 mL 反应底物 (1 mol/L) 和 3 mL 柠檬酸-磷酸氢二钾缓冲液, 25 $^{\circ}\text{C}$ 反应 1 h 后用与反应体系等体积 1 mol/L 碳酸钠终止反应, 在 400 nm 处测定吸光度。

根据以上结果筛选菌株, 将其储存于保藏液 (含 20% 甘油、20% 土豆汁和无菌水) 中, 用于葡萄原料的人工贵腐侵染。

菌悬液制备: 将菌株接种至 PDA 平板固体培养基上, 于温度 23 $^{\circ}\text{C}$ 、相对湿度 75% 培养 3~5 d。将培养好的灰葡萄孢菌丝刮下, 用液氮研磨成粉。将其溶于 20 mg/mL 的葡萄糖溶液中, 制成灰霉菌悬液 (孢子数为 1×10^6 个/mL)。

1.4 葡萄酒酿造试验

酿酒试验在西北农林科技大学葡萄酒学院工艺学实验室进行, 每个处理重复 2 次。

人工贵腐葡萄浆果酿造试验: 在无菌接种室, 取正常采摘的葡萄原料 50 kg, 单层铺放于不锈钢平板筛架上 (平板筛用 75% 酒精消毒灭菌), 喷洒灰葡萄孢菌悬液, 在温度 23 $^{\circ}\text{C}$ 、相对湿度 65% 条件下浸染 2 d, 然后在温度 50 $^{\circ}\text{C}$ 、风速 1.5 m/s 条件下干燥处理 1~2 h, 如此重复接种和干燥处理数次, 直到葡萄糖质量浓度达到 300 g/L 以上, 快速除梗破碎、压榨取汁, 添加 SO_2 50 mg/L。随后按照传统甜白葡萄酒酿造工艺流程进行酿造: 将待发酵汁置于 4 $^{\circ}\text{C}$ 下 24 h, 自然升温至 18 $^{\circ}\text{C}$; 接种活化好的酿酒酵母 (*Saccharomyces cerevisiae*, ZYMAFLORE X16, 法国 Laffort 公司), 按发酵容量的 0.02% 添加, 启动发酵, 酒精度设置为 13%; 发酵控温 15~20 $^{\circ}\text{C}$, 发酵结束后加入 SO_2 50 mg/L 终止发酵, 4 $^{\circ}\text{C}$ 贮藏, 1 个月后转罐澄清, 随后进行葡萄酒正常的澄清稳定操作, 次年 4 月, 葡萄酒装瓶, 进行分析检测。

人工贵腐葡萄汁酿酒试验: 取正常采摘的葡萄原料 50 kg, 快速除梗破碎、压榨取汁, 添加 SO_2 50 mg/L, 葡萄汁装入玻璃罐中 (填满玻璃罐容积的 1/2), 汁表面喷洒灰葡萄孢菌悬液 (按 0.5% 接种体积计算), 1 d 后葡萄汁在温度 50 $^{\circ}\text{C}$ 、风速 1.5 m/s 条件下干燥处理 1 h, 去除葡萄汁表面的葡萄孢菌膜, 调整游离 SO_2 20 mg/L, 如此重复接种和干燥处理数次, 直到葡萄汁含糖质量浓度达到 300 g/L 以上。

随后按照如上葡萄酒酿造流程进行酿造试验。次年 4 月,葡萄酒装瓶,进行分析检测。

风干葡萄原料酿酒试验:在无菌接种室,取正常采摘的葡萄原料 50 kg,单层铺放于不锈钢平板筛架上(平板筛用 75% 酒精消毒灭菌),在温度 50℃、风速 1.5 m/s 条件下干燥处理,直到葡萄含糖质量浓度达到 300 g/L 以上,快速除梗破碎、压榨取汁,添加 SO₂ 50 mg/L。随后按照以上葡萄酒酿造流程进行酿造试验。次年 4 月,葡萄酒装瓶,进行分析检测。

传统甜白葡萄酒酿造:取正常采摘的葡萄原料 50 kg,快速除梗破碎、压榨取汁,添加 SO₂ 50 mg/L,将待发酵汁置于 4℃ 下 24 h,自然升温至 18℃;接种

活化好的酿酒酵母,按发酵容量的 0.02% 添加,启动发酵;发酵旺盛期添加白砂糖,添加量按照最终酒精度 13%、残糖质量浓度 50 g/L 计算;发酵控温 15 ~ 20℃,发酵汁比重降至 1.015 时,添加 SO₂ 100 mg/L 终止发酵,4℃ 贮藏,1 个月后转罐澄清,随后进行葡萄酒正常的澄清稳定操作,次年 4 月,葡萄酒装瓶,进行分析检测。

1.5 葡萄酒常规理化指标分析

供试样品常规理化指标,如还原糖、酒精度、游离 SO₂ 和总 SO₂ 含量、干浸出物含量、滴定酸含量、pH 值和挥发酸含量等,检测结果(表 1)均符合国家葡萄酒产品标准(GB 15037—2006)。

表 1 试验酒样的常规理化指标
Tab.1 General physico-chemical indices of sample wines

参数	传统甜白葡萄酒	风干原料甜白葡萄酒	人工贵腐葡萄汁所酿酒	人工贵腐葡萄所酿酒
还原糖质量浓度/(g·L ⁻¹)	64	57	60	47
酒精度/%	14.6	14.5	14.7	14.8
干浸出物质量浓度/(g·L ⁻¹)	20	21	20	22
可滴定酸质量浓度(以酒石酸计)/(g·L ⁻¹)	7.1	7.9	7.3	7.5
pH 值	3.3	3.2	3.1	3.3
挥发酸质量浓度(以醋酸计)/(g·L ⁻¹)	0.42	0.46	0.71	0.77
游离 SO ₂ 质量浓度/(mg·L ⁻¹)	51	48	52	55
总 SO ₂ 质量浓度/(mg·L ⁻¹)	166	153	180	171

1.6 葡萄酒香气成分分析

香气成分萃取:采用固相微萃取法,将 10 mL 酒样加入 15 mL 装有磁力搅拌子的顶空瓶中,加入 20 mg NaCl,50 μL 2-辛醇(0.234 g/L,内标),再将顶空瓶放入电磁搅拌器于 40℃ 下稳定 10 min,插入萃取头 PDMS 吸附 40 min,然后将萃取头(100 μm,美国 Supelco 公司)放入 GC 进样口,进行 GC-MS(四极杆 TRACE DSQ,美国 Thermo-Finnigan 公司)分析。每个酒样重复分析 2 次。

GC-MS 分析条件:采用文献[15]中的试验条件。载气:He,流速为 1 mL/min。升温程序:以 40℃ 保持 3 min,然后 4℃/min 升至 160℃,再以 7℃/min 升至 230℃,保持 8 min。样品注射体积为 1 μL,不分流进样。质谱扫描范围:33 ~ 450;连接杆温度:230℃;进样口温度:250℃。离子源温度:230℃,电子源电离轰击,电子源电压 70 eV,灯丝流量 0.20 mA,检测器电压 350 V,扫描频率 1 Hz。

定性定量分析:采用与标准香气成分保留时间对比的方法进行定性,内标-标准曲线法进行定量。2-辛醇作内标物质,标准曲线采用五点法绘制。香气成分标准品溶解于乙醇溶液中,浓度比其在葡萄酒中正常浓度高 100 ~ 1 000 倍,然后稀释配置混合标准品的模拟酒溶液(酒精度 12%,酒石酸 5 g/L,

1 mol/L NaOH 溶液调整至 pH 值 3.2),用于制备标准品浓度的五点标准曲线。混合标准品的模拟酒溶液采用以上方法进行香气成分萃取,并进行 GC-MS 分析。

1.7 香气特征分析

葡萄酒香气特征感官量化分析参照文献[16]的方法。闻香小组由 30 名(12 名男性,18 名女性,年龄 22 ~ 24 岁)经过葡萄酒标准香气物质(Le Nez du Vin 葡萄酒香气培训套装)培训的葡萄与葡萄酒专业学生组成。葡萄酒香气感官量化分析前,闻香小组需要进行香气识别培训 2 个月左右,直到小组辨别每一种香气特征的整体偏差低于 5%,才能进行感官分析。感官分析试验分 2 组,每组 2 轮进行,每款酒样设 3 次重复,随机区组设计。闻香员于相互独立的隔间,并在特定光源与温度(20℃)条件下分析酒样,先对静止酒样闻香 5 ~ 8 s,然后摇晃酒样,闻香 5 ~ 10 s,2 次闻香操作间隔 1 ~ 2 min。要求闻香员用葡萄酒标准香气里的 5 ~ 6 个特征词汇描述样品香气特征,并用五点标度法对每一香气特征强度进行量化:1,很弱;2,弱;3,中等;4,强;5,很强。代表香气特征强度的 MF 值(Modified frequency)是某一香气词汇的使用频率和强度量化得分的几何平均数,即由 $\sqrt{FI} \times 100\%$ 计算得到,其中,*F* 是指某一

特征的使用频率, I 是指某一特征强度分数值平均数占最大值(5分)的百分数。

1.8 统计分析方法

采用 SPSS 19.0 进行处理酒样香气成分和香气特征数据的主成分分析(Principal component analysis,PCA),揭示人工贵腐酒香气的特征以及灰葡萄孢对葡萄酒香气的影响。

2 结果与分析

2.1 菌株鉴定及 β -葡萄糖苷酶活性测定

分子鉴定:通过测定 rDNA-ITS 序列及 RAPD 片段分析 3 株优选菌株(如图 2 所示,图中 300、520、750 bp 分别表示所对应的条带的 DNA 片段长度,C、Y、T、M 分别表示 *Botrytis*-C、*Botrytis*-Y、*Botrytis*-T、已知片段大小的对照 DNA Marker),试

验发现它们均属于灰葡萄孢属,菌株的登录号分别为 *Botrytis*-C:KJ 476696,*Botrytis*-Y:KJ 476697,*Botrytis*-T:KJ 476698。

β -葡萄糖苷酶活性测定:葡萄酒酿造时, β -葡萄糖苷酶可以将存在于葡萄果皮中的香气糖苷水解,并释放出游离香气物质^[17]。3 株菌株在不同 pH 值、不同侵染时间下的 β -葡萄糖苷酶活性如图 3 所示。

3 株菌株均于 pH 值为 6.0 时, β -葡萄糖苷酶活性达到最大。其中,3 个菌株中 *Botrytis*-T 在 pH 值为 6.0 时 β -葡萄糖苷酶活性最大。葡萄浆果的 pH 值在 4.0 以下,*Botrytis*-T 受酸度(不同 pH 值)的影响最小。此外,*Botrytis*-T 在侵染 48 h 时, β -葡萄糖苷酶活性达到最大。因此,选择 *Botrytis*-T 菌株用于人工侵染葡萄或葡萄汁。

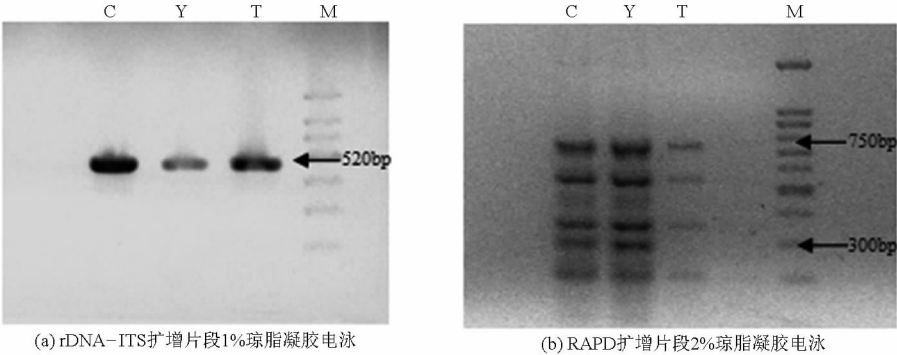


图 2 rDNA-ITS 扩增片段 1% 琼脂凝胶电泳和 RAPD 扩增片段 2% 琼脂凝胶电泳

Fig. 2 Electrophoresis of rDNA-ITS and RAPD amplification sequences

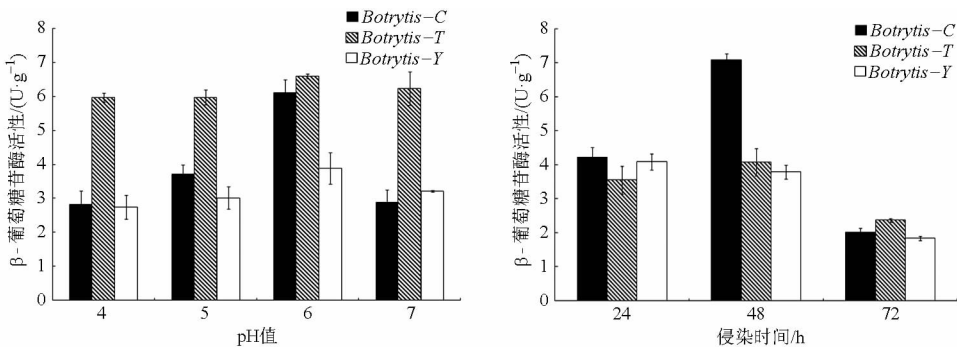


图 3 3 株菌株所产 β -糖苷酶在不同 pH 值、不同侵染时间的酶活比较

Fig. 3 β -glucosidase activity comparison of three strains at different pH values and different infection time in 1 mL fluids

2.2 香气成分分析结果

供试酒样 SPME-GC-MS 检测分析结果见表 2 (表中 KI 值为极性 WAX 柱保留指数),共检出 37 种香气成分,质量浓度范围 3 μ g/L ~ 194.823 mg/L。酒样主要香气化合物是高级醇、化学酯类和脂肪酸,微量化合物是萜烯醇、苯甲酸衍生物、去甲类异戊二烯类和挥发性酚类。供试酒样的香气化合物总质量浓度在 155 ~ 330 mg/L 之间。但是研究确认,在葡萄酒中香气成分的实际香气贡献取决于其气味活性值

(质量浓度与阈值的比值,OAV),而不是香气成分浓度的大小^[24]。

2.2.1 主要香气成分

高级醇类:高级醇是酵母代谢的次级产物之一,酵母主要依靠由葡萄糖合成代谢或与相应氨基酸的降解代谢产生高级醇类物质^[25]。高级醇类是供试酒样中检测到的含量最高的挥发性成分,酒样中高级醇总质量浓度从大到小依次为:传统甜白葡萄酒、风干原料甜白葡萄酒、人工贵腐葡萄汁所酿酒、人工

表 2 4 款酒样的挥发性物质的浓度

Tab.2 Concentrations of volatile compounds from four sample wines

化合物	序号	香气物质	KI 值	质量浓度/(mg·L ⁻¹)				嗅觉阈值	气味描述
				传统甜白葡萄酒	风干原料甜白葡萄酒	人工贵腐葡萄汁所酿酒	人工贵腐葡萄酒所酿酒		
高级醇类	1	异丙醇	968	0.725 ± 0.043	0.408 ± 0.013	0.523 ± 0.240	0.248 ± 0.015	150.00 mg/L ^[18]	醇香,成熟水果香 ^[18]
	2	异丁醇	1 108	10.995 ± 0.160	10.780 ± 0.133	8.445 ± 0.223	5.995 ± 0.063	40.00 mg/L ^[15]	杂醇香 ^[15]
	3	异戊醇	1 230	78.050 ± 4.715	56.025 ± 0.890	68.800 ± 2.728	51.920 ± 0.955	30.00 mg/L ^[15]	醇香,涩味 ^[15]
	4	2-乙基-1-己醇	1 330	0.268 ± 0.080	0.380 ± 0.055	0	0	5.00 mg/L ^[19]	蘑菇,甜味,芳香 ^[20]
	5	1-己醇	1 392	2.933 ± 0.110	2.398 ± 0.165	2.610 ± 0.058	1.693 ± 0.100	8.00 mg/L ^[15]	青草 ^[15]
	6	苯乙醇	1 931	194.823 ± 1.005	62.015 ± 2.385	19.463 ± 2.175	8.253 ± 0.115	14.00 mg/L ^[15]	花香,花粉 ^[15]
	7	糠醇	2 139	0.020 ± 0.005	0.088 ± 0.020	0.015 ± 0.020	0	1.41 mg/L ^[21]	辛辣,涩味 ^[20]
	8	1-十四醇	2 345	0.095 ± 0.008	0.078 ± 0.010	0.055 ± 0.003	0	<0.40 mg/L ^[22]	蜡香 ^[22]
小计/(mg·L ⁻¹)			287.909	132.172	99.911	68.109			
百分比/%			87.338	74.797	60.063	43.537			
酯类	1	乙酸乙酯	885	17.345 ± 0.720	19.325 ± 0.085	28.950 ± 0.480	30.328 ± 0.628	7.50 mg/L ^[15]	甜香,果香 ^[15]
	2	乙酸异丁酯	999	0.113 ± 0.018	0.028 ± 0.015	0.115 ± 0.013	0.118 ± 0.023	1.60 mg/L ^[19]	草莓,果香,花香 ^[20]
	3	丁酸乙酯	1 026	0.153 ± 0.023	0.025 ± 0.003	0.190 ± 0.018	0.025 ± 0.003	0.02 mg/L ^[15]	酸果香,草莓香,果香 ^[15]
	4	乙酸异戊酯	1 132	3.470 ± 0.090	2.790 ± 0.133	3.975 ± 0.008	7.168 ± 0.088	0.03 mg/L ^[15]	清甜味,香蕉 ^[15]
	5	己酸乙酯	1 244	1.193 ± 0.090	0.943 ± 0.085	0.805 ± 0.040	2.155 ± 0.098	14.00 μg/L ^[15]	青苹果,果香,草莓,茴香 ^[15]
	6	辛酸乙酯	1 446	2.208 ± 0.153	1.420 ± 0.033	0.880 ± 0.075	2.760 ± 0.088	5.00 μg/L ^[15]	菠萝,梨,花香 ^[15]
	7	癸酸乙酯	1 651	0.715 ± 0.095	0.893 ± 0.078	0.810 ± 0.168	1.148 ± 0.013	0.20 mg/L ^[15]	果香,脂肪味,愉悦的 ^[15]
	8	癸苯乙酯	1 813	0	0	0.123 ± 0.003	0.055 ± 0.003	0.50 mg/L ^[20]	果香,脂肪味 ^[20]
	9	月桂酸乙酯	1 849	0.053 ± 0.008	0.085 ± 0.013	0.198 ± 0.018	0.263 ± 0.055	>0.80 mg/L ^[15]	甜香,花香,果香,乳脂 ^[15]
	10	水杨酸甲酯	1 803	0	0	0.515 ± 0.228	0.755 ± 0.198	0.50 mg/L ^[20]	冬青油 ^[24]
	11	γ-癸内酯	1 991	0	0	0	0.103 ± 0.020	88.00 μg/L ^[21]	桃子,内酯类香气 ^[22]
小计/(mg·L ⁻¹)			25.250	25.509	36.561	44.878			
百分比/%			7.660	14.436	21.979	28.687			
脂肪酸类	1	丙酸	1 577	0.468 ± 0.013	0.338 ± 0.015	0.310 ± 0.040	0.263 ± 0.005	8.10 mg/L ^[18]	果香,奶香 ^[20]
	2	异丁酸	1 618	0.295 ± 0.008	0.350 ± 0.003	1.185	0.430 ± 0.003	2.30 mg/L ^[21]	酚类香气,化学气味,脂肪味 ^[20]
	3	丁酸	1 803	0.368 ± 0.160	0.358 ± 0.043	0.570 ± 0.100	0.360 ± 0.010	0.17 mg/L ^[21]	干酪香 ^[22]
	4	苯乙酸	1 855	0	0	0	0.070 ± 0.020	1.00 mg/L ^[23]	蜂蜜,花粉香,玫瑰香 ^[22]
	5	己酸	1 863	3.340 ± 0.355	4.568 ± 0.945	10.650 ± 0.845	14.920 ± 2.228	0.42 mg/L ^[15]	干酪香,腐败味 ^[15]
	6	辛酸	2 083	6.470 ± 0.135	5.500 ± 0.338	5.695 ± 0.105	15.875 ± 0.078	0.50 mg/L ^[15]	腐臭,涩味,奶油,脂肪酸 ^[15]
	7	n-癸酸	2 296	5.320 ± 0.585	7.335 ± 3.343	9.603 ± 1.750	10.173 ± 0.163	1.00 mg/L ^[15]	脂肪味,不愉悦的 ^[15]
	8	9-癸烯酸	2 386	0	0.073 ± 0.105	0.183 ± 0.258	0.108 ± 0.128	1.00 mg/L ^[20]	脂肪味 ^[20]
	9	月桂酸	2 517	0.178 ± 0.090	0.288 ± 0.138	0.508 ± 0.263	0.633 ± 0.145	1.00 mg/L ^[15]	干果,金属,月桂油 ^[15]
小计/(mg·L ⁻¹)			16.439	18.810	28.704	42.832			
百分比/%			4.987	10.645	17.256	27.379			
醛酮类	1	2-壬酮	1 250	0	0	0	0.108 ± 0.018	15 ~ 50 μg/L ^[16]	果香,花香,脂肪味 ^[20]
	2	糠醛	1 458	0	0	1.150 ± 0.240	0.260 ± 0.120	14.10 mg/L ^[21]	烤杏仁 ^[20]
小计/(mg·L ⁻¹)			0	0	1.150	0.368			
百分比/%			0	0	0.691	0.235			
萜烯醇类	1	里哪醇	1 600	0	0.005 ± 0.003	0	0.028	25 μg/L ^[23]	花香,果香,麝香葡萄 ^[20]
	小计/(mg·L ⁻¹)			0	0.005	0	0.028		
百分比/%			0	0.003	0	0.018			
去甲基类异戊二烯类	1	β-大马士酮	1 832	0	0.003 ± 0.003	0	0.005	0.05 μg/L ^[15]	树皮,桃罐头,烤苹果,话梅 ^[15]
	小计/(mg·L ⁻¹)			0	0.003	0	0.005		
百分比/%			0	0.002	0	0.003			

续表 2

化合物	序号	香气物质	KI 值	质量浓度/(mg·L ⁻¹)				嗅觉阈值	气味描述
				传统甜白葡萄酒	风干原料甜白葡萄酒	人工贵腐葡萄汁所酿酒	人工贵腐葡萄所酿酒		
苯衍生物	1	乙基香兰素	2 242	0.033 ± 0.005	0	0.003 ± 0.003	0	0.20 mg/L ^[23]	香子兰, 乳脂, 清甜味 ^[20]
	2	丁香醛	2 254	0	0.175 ± 0.015	0	0.160 ± 0.010	>50.00 mg/L ^[23]	山楂 ^[20]
	3	香兰素	2 545	0.020 ± 0.028	0.005 ± 0.008	0	0	0.20 mg/L ^[23]	香草醛 ^[20]
	4	丁香酚	2 176	0	0.013 ± 0.005	0	0.048 ± 0.010	6 μg/L ^[16]	丁香 ^[20]
	5	百里香酚	2 214	0	0.015 ± 0.003	0.015	0.013 ± 0.003	2.50 mg/L ^[20]	药香, 木香 ^[20]
小计/(mg·L ⁻¹)				0.053	0.208	0.018	0.221		
百分比/%				0.016	0.118	0.011	0.141		
总计/(mg·L ⁻¹)				329.651	176.707	166.344	156.441		

贵腐葡萄所酿酒。酒精发酵过程中,酿酒酵母可以通过埃利希途径(Ehrlich pathway)将支链氨基酸合成其自身所需要的氨基酸,同时伴随着高级醇的产生。当酵母存在的介质中缺乏氨基酸,尤其是谷氨酸的时候,这一反应会增强,结果产生更多的高级醇^[9]。本试验中,受灰霉菌侵染代谢作用,人工贵腐葡萄和人工贵腐葡萄汁中含有较多的游离氨基酸,使得酵母产生的高级醇含量减少。试验样品中共测出 8 种高级醇类物质,只有异戊醇在 4 款酒样中的 OAV 值均大于 1。说明高级醇对于供试酒样实际香气贡献实际上很小。

酯类:葡萄酒中的酯类主要包括乙醇酯、乙酸酯和其他酯类。葡萄酒中的酯类物质产生于酵母或细菌的代谢及葡萄酒陈酿过程中^[25-26]。酯类可以赋予葡萄酒果香和花香。本研究中,供试酒样中共检测出 11 种酯类成分,其中 3 种乙酸酯、5 种乙醇酯,另外 3 种仅存在于人工贵腐葡萄酒中其他酯类物质。乙酯类质量浓度相对较高,尤其是乙酸乙酯,在 2 个人工贵腐葡萄酒样中质量浓度较高。这主要是由于灰霉菌的侵染使葡萄汁中挥发酸(乙酸)质量浓度升高,进而使得所酿酒中乙酸乙酯等质量浓度增加。4 款酒样酯类总质量浓度从大到小依次为:人工贵腐葡萄所酿酒、人工贵腐葡萄汁所酿酒、风干原料甜白葡萄酒、传统甜白葡萄酒。这一结果与 Tosi 等^[5]研究结果不同,该研究发现被灰霉菌侵染的葡萄酒中酯类质量浓度降低,并将此归因于灰霉菌侵染的葡萄汁中酯酶活性的升高。本研究中,人工侵染的菌丝体及时进行了干燥灭菌处理,可能导致贵腐原料酿酒过程中酯酶已遭灭活,所以酯类质量浓度相对较高。试验中,乙酸乙酯、乙酸异戊酯、及 C₄₋₁₀ 脂肪酸的乙醇酯类 OAV 值较高,赋予了葡萄酒果香。

2 个羟基苯甲酸酯类,对羟基苯甲酸乙酯和水杨酸甲酯,仅存在于人工贵腐葡萄酒中,其中水杨酸甲酯具有气味活性并散发冬青油的气味。 γ -癸内酯

只在人工贵腐葡萄所酿酒中检出,能表现出“桃、内酯类”的香气,该结果与先前研究发现内酯类物质是贵腐葡萄酒中典型香气物质的结果相一致^[6-8]。

脂肪酸:供试酒样中检测出 9 种脂肪酸,苯乙酸只在人工贵腐葡萄所酿酒中检出。本试验中,C₆₋₁₀ 脂肪酸在人工贵腐葡萄酒中的质量浓度高于对照酒样。Tosi 等^[5]研究得出贵腐葡萄酒中脂肪酸质量浓度低于对照酒样,认为脂肪酸的氧化作用和灰霉菌侵染引起的脂质降解活动导致脂肪酸质量浓度的降低。而本研究中,贵腐葡萄原料采用快速间断式灰葡萄孢人工侵染,相关脂肪酸氧化酶和降解酶类及时被灭活,故而人工贵腐葡萄酒中的脂肪酸质量浓度高于对照。C₆₋₁₀ 脂肪酸类在低质量浓度时表现奶酪、奶油香气,在高质量浓度时会使得葡萄酒带有酸败、粗糙的气味,供试酒样中丁酸、己酸、辛酸和癸酸的 OAV 值大于 1。尽管 C₆₋₁₀ 脂肪酸类物质常与不良气味关联,但是它们对于葡萄酒的香气平衡起重要作用,因为它们可以抑制与其对应乙醇酯类物质的降解^[27-28]。人工贵腐葡萄酒中较多的脂肪酸质量浓度也解释了其中含有更多酯类物质的现象。

2.2.2 微量化合物差异

4 款酒样中检测出 9 种痕量化合物,包括 1 种萜烯醇、1 种 C₁₃ 去甲类异戊二烯类、1 种酮类、2 种醛类、2 种香草醛类、2 种挥发性酚类。这些痕量化合物属于品种香气成分,主要以香气糖苷前体的形式存在于葡萄果皮中,并且随着酿酒过程逐渐释放。人工贵腐葡萄所酿酒中检测出 7 种微量化合物,其中有 4 种成分的 OAV 值大于 1:里哪醇(玫瑰花香)、 β -大马士酮(果脯)、丁香酚(丁香花香)、2-壬酮(果香、花香)。风干原料甜白葡萄酒中检出 6 种微量化合物,其中 β -大马士酮和丁香酚具有香气活性,而这 2 种物质在人工贵腐葡萄所酿酒中质量浓度更高一些。传统甜白葡萄酒和人工贵腐葡萄汁所酿酒分别检测出 2 种和 3 种微量物质,但它们均没

有香气活性。

如表 2 所示,萜烯醇类(里哪醇)和去甲基异戊二烯类(β -大马士酮)物质只在风干原料甜白葡萄酒和人工贵腐葡萄所酿酒中存在,这也表明在葡萄浆果没有破裂的情况下,葡萄过熟处理可以促进香气前体物质的水解释放。研究结果与 Genovesi 等利用灰霉菌人工侵染方法酿造菲亚诺甜白葡萄酒中的研究结果相吻合^[9]。灰霉菌的代谢活动中,主要是糖苷酶的催化水解作用^[29],促进香气糖苷的水解,使得人工贵腐葡萄所酿酒中来源于原料的香气物质含量高于风干原料所酿葡萄酒,更高于传统甜白葡萄酒中的该类成分。人工贵腐葡萄汁所酿酒中品种香气成分含量低,可能是浆果破碎后高糖、高酸的理化环境限制了灰霉菌糖苷酶的活性,也就达不到促进香气糖苷水解的作用。

供试酒样中,2 种人工贵腐葡萄酒含有更多的醛类物质。与高级醇和酯类相比,醛类物质具有更强的抑制真菌的作用^[30-31],人工贵腐葡萄酒中醛类物质质量浓度的增加是葡萄浆果和葡萄汁针对灰葡萄孢侵染的应激反应。本研究中,糠醛仅在 2 种人工贵腐葡萄酒中检出,尽管其 OAV 值均小于 1,也能说明该成分在人工灰霉菌侵染葡萄浆果和葡萄汁中的独特性,这与 Genovesi 等研究认为糠醛是 Fiano 贵腐葡萄酒中典型香气成分的结果相符^[9]。另外一种应激反应产生的成分是 2-壬酮,有研究发现灰葡萄孢侵染草莓和覆盆子等浆果时,宿主会产生抵抗真菌的化学成分,2-壬酮就是其中之一^[32]。本试验中,葡萄浆果受灰葡萄孢

侵染产生 2-壬酮,因此仅在人工贵腐葡萄所酿酒中检出。

对于苯衍生物,在人工贵腐葡萄酒中不具有典型性,丁香酚和丁香醛在风干原料所酿葡萄酒中检出,仅丁香酚具有香气活性。香草醛及其酯类只在传统甜白葡萄酒中检出,但不具香气活性。

2.2.3 不同样品的主成分分析对比

为了分析供试酒样在检出香气成分上的整体差异,对供试酒样的香气成分数据进行主成分分析,主成分 1(PC1)和主成分 2(PC2)解释了数据总体方差的 84.65%,其中 PC1 占 59.02%,PC2 占 25.63%,前 2 个主成分上香气成分的载荷及供试酒样的分布如图 4 所示。

分析可见,n-癸酸、月桂酸、己酸、苯乙酸、乙酸乙酯、月桂酸乙酯、水杨酸甲酯、乙酸异戊酯、癸酸乙酯、 γ -癸内酯、丁香酚等在 PC1 正半轴上的得分较高,人工贵腐葡萄所酿酒存在于这些物质所在区域,故而酒中这些成分质量浓度较高。异丙醇、异丁醇、异戊醇、1-己醇、1-十四醇、苯乙醇、2-乙基-1-己醇、糠醇、香兰素、乙基香兰素等在 PC1 的负半轴得分较高,传统甜白葡萄酒处于该区域。在 PC2 的正半轴上得分较高的物质包括丁酸、异丁酸、糠醛,人工贵腐葡萄汁所酿酒处于 PC2 正向端,含有更多的丁酸、异丁酸和糠醛。灰霉菌侵染原料所酿葡萄酒分布于 PC1 和 PC2 的正向端,说明灰霉菌侵染对葡萄酒的最终香气有着重要的影响。人工贵腐葡萄所酿酒中分布于酯类和有机酸较为集中的区域,故以人工贵腐葡萄为原料使得这一酒样含有更多的与酯

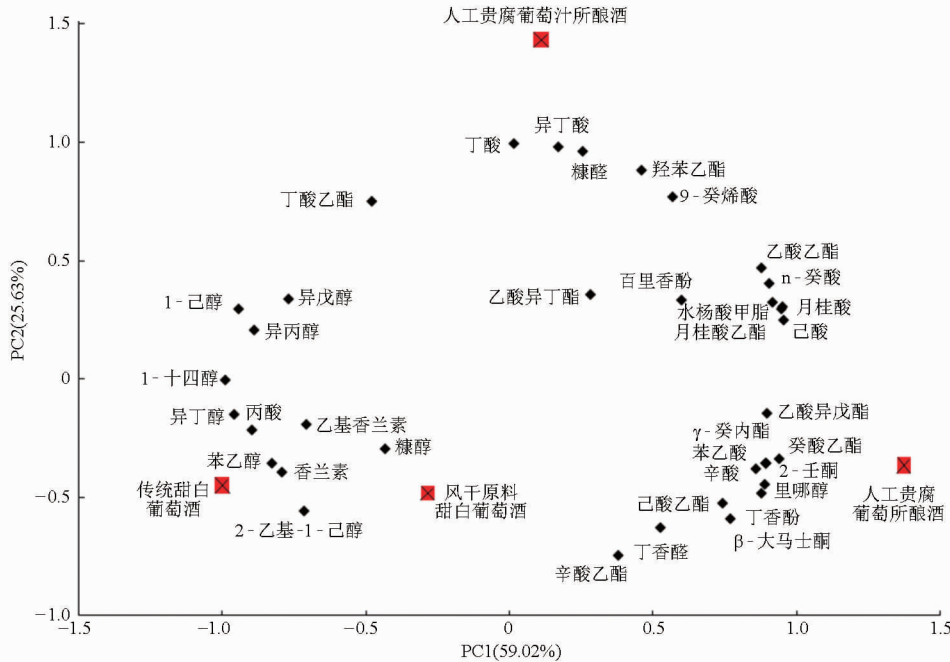


图 4 前 2 个主成分上香气成分的载荷以及供试酒样的分布图

Fig.4 Loadings of aromatic compounds and wines distribution in the first two PCs

类、有机酸相关的香气。人工贵腐葡萄所酿酒含有比人工贵腐葡萄汁所酿酒更复杂的香气成分轮廓，典型性更强。

2.3 供试酒样香气特征感官量化分析差异

供试酒样香气特征的感官量化分析结果见表 3,供试酒样中共检出 9 个类别 22 种香气特征, MF 值在 10% ~ 87% 之间,贵腐葡萄所酿葡萄酒表现出最大的香气复杂性,含 17 种香气特征。对供试酒样的香气特征量化数据进行主成分分析,前 2 个主成分分别占总体方差的 46.18% 和 34.59%,前 2 个主成分上香气特征的载荷以及酒样分布见图 5。温带水果、坚果、烤面包、焦糖等香气特征在 PC1 正半轴上得分较高,柑橘、甜果、蔬菜等香气特征则在 PC2 正半轴上得分较高。其他香气特征散布于 PC1、PC2 负半轴上。

由供试酒样在前 2 个主成分上的分布可知, 4 款酒样均有其独特的香气特征。人工贵腐葡萄所酿酒处于 PC1 正轴,有更多复杂的香气特征——甜果、焦糖、芒果和烘烤;风干原料甜白葡萄酒处于 PC2 正轴,有柑橘、柠檬和果脯类香气特征;传统甜白葡萄酒处于 PC1 负轴和 PC2 正轴,有甜果、桃和些许不良气味,如蘑菇和青草香;人工贵腐葡萄汁所酿酒处于 PC1 和 PC2 的负轴,主要表现为香蕉、梨

表 3 供试酒样香气特征量化分析 MF 值

Tab.3 MF of aroma characteristics of sample wines %

序号	香气类别	香气词汇	传统甜白葡萄酒	风干原料甜白葡萄酒	贵腐葡萄汁所酿酒	贵腐葡萄所酿酒
1	柑橘类	柑橘	26	24	22	24
2		柠檬	32	40	0	28
3		柚子	24	14	0	26
4	热带水果	香蕉	49	22	57	42
5		菠萝	22	22	26	28
6		芒果	0	0	0	10
7		荔枝	0	0	10	0
8	温带酸果	苹果	76	60	87	0
9		梨	44	20	73	22
10		酸樱桃	0	0	0	10
11	温带甜果	桃	36	30	14	14
12		甜杏	40	41	32	63
13		甜樱桃	0	22	0	0
14	坚果	烤杏仁	0	0	0	24
15	生青	青草	20	0	0	0
16	烘烤	吐司	0	0	0	50
17		面包	14	0	0	14
18	焦糖	焦糖	0	20	0	45
19		蜂蜜	0	52	0	68
20		蜜饯	14	28	0	17
21	泥土味	蘑菇	22	0	0	0
22		泥土	0	0	14	14

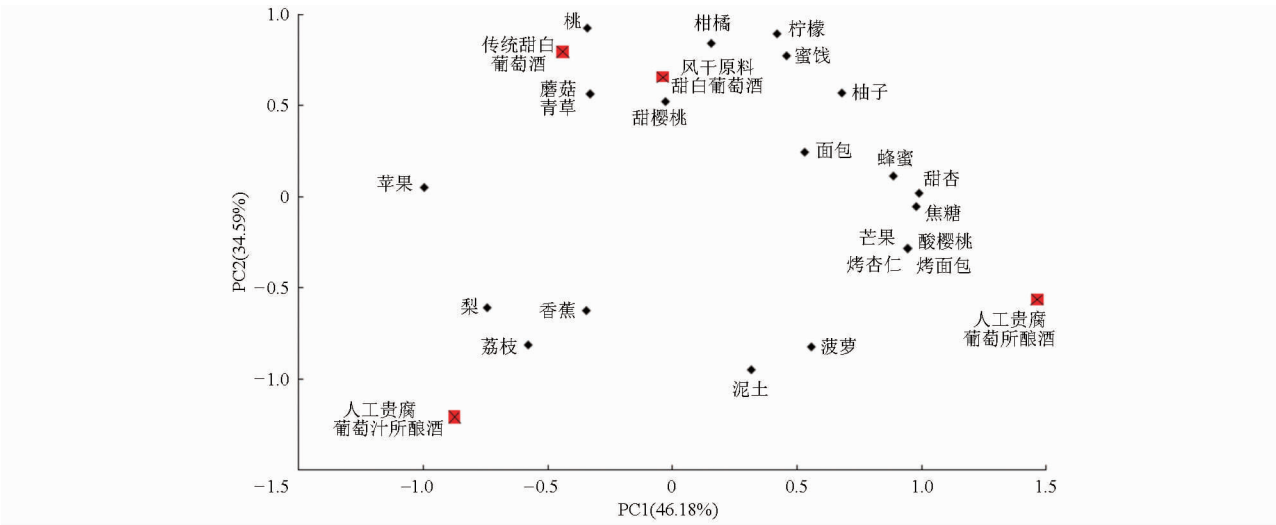


图 5 各香气特征在主成分 PC1、PC2 上的载荷以及各酒样在 PC1、PC2 上的得分图
Fig.5 Loading of aroma characteristics and distribution of sample wines on PC1 and PC2

和荔枝的香气。Croser 研究了不同葡萄品种所酿的贵腐葡萄酒的香气特征,主要香气特征包括芒果、柑橘、花香、百里香、干杏、桃、蜂蜜、焦糖等^[33],这一结果与本研究 中贵腐葡萄所酿葡萄酒的香气特征最为接近。

3 结束语

采用本地优选的灰葡萄孢菌株,人工侵染葡萄

浆果和葡萄汁,酿造贵腐葡萄酒,并以风干原料所酿甜酒和传统甜白葡萄酒为对照,研究了人工贵腐葡萄酒的香气物质特征。供试葡萄酒香气的仪器和感官分析表明,人工贵腐葡萄和葡萄汁所酿酒中高级醇质量浓度较小,前者受真菌侵染的影响含有较多的酯类,尤其是乙酸酯类。人工贵腐葡萄所酿酒和风干原料所酿葡萄酒中含有更多的活性品种香气成分,尤其是萜烯醇类和去甲类异戊二烯类,说明浆果

的过熟处理有利于香气糖苷的水解。羟苯甲酯类成分是灰霉菌侵染导致的典型物质,人工贵腐葡萄所酿酒中特有的香气物质还包括 γ -癸内酯、苯乙酸、2-壬酮。人工贵腐葡萄所酿酒香气特征最为复杂和典型,具有明显的焦糖、甜杏、芒果、烘烤等的香气特征,但人工贵腐葡萄汁所酿酒的香气复杂度和典型性较弱。因此,采用优选灰葡萄孢菌株人工侵染葡萄酿造贵腐葡萄酒的工艺技术具有应用的可行性。

参 考 文 献

1 Jackson R S. Wine science: principles and applications [M]. 3rd ed. London: Academic Press, 2008.

2 Ribéreau P, Dubourdieu D, Donèche B, et al. *Botrytis cinerea*. Handbook of enology. The microbiology of wine and vinifications (Vol. 1) [M]. New York: Wiley, 1998: 255 – 266.

3 Boidron J N. Relation between terpenic substances and grape quality (role of *Botrytis cinerea*) [J]. Annales de Technologie Agricole, 1978, 27: 141 – 145.

4 Christine R, Jean-Michel S, Marie-Jose V, et al. Purification, characterization, and substrate specificity of a novel highly glucose-tolerant β -glucosidase from *Aspergillus oryzae*[J]. Applied and Environmental Micrbiology, 1998, 64: 3607 – 3614.

5 Tosi E, Fedrizzi B, Azzolini M, et al. Effects of noble rot on must composition and aroma profile of Amarone wine produced by the traditional grape withering protocol [J]. Food Chemistry, 2012, 130: 370 – 375.

6 Miklósy É, Kalmar Z, Keréyi Z. Identification of some characteristic aroma compounds in noble rotted grape berries and Aszu wines from Tokaj by GC – MS [J]. Acta Alimentaria, 2004, 33(3): 215 – 226.

7 Miklósy É, Kalmar Z, Pölös V, et al. Study of the volatile aroma components in young Tokaji Aszu wines by GC – MS [J]. Chromatographia Supplement, 2000, 51: 305 – 308.

8 Miklósy É, Keréyi Z. Comparison of the volatile aroma components in noble rotted grape berries from two different locations of the Tokaj wine district in Hungary [J]. Analytica Chimica Acta, 2004, 513: 177 – 181.

9 Genovese A, Gambuti A, Piombino P, et al. Sensory properties and aroma compounds of sweet Fiano wine [J]. Food Chemistry, 2007, 103: 1228 – 1236.

10 李华, 张振文, 王华, 等. 葡萄新品种——爱格丽[J]. 园艺学报, 2000, 27(1): 75.

11 Fekete É, Fekete E, Irinyi L, et al. Genetic diversity of a *Botrytis cinerea* cryptic species complex in Hungary [J]. Microbiological Research, 2012, 167(5): 283 – 291.

12 Kumari S, Tayal P, Sharma E, et al. Analyses of genetic and pathogenic variability among *Botrytis cinerea* isolates [J]. Microbiological Research, 2014, 169: 862 – 872.

13 Asadollahi M, Fekete E, Karaffa L, et al. Comparison of *Botrytis cinerea* populations isolated from two open-field cultivated host plants [J]. Microbiological Research, 2013, 168(6): 379 – 388.

14 Muñoz G, Hinrichsen P, Brygoo Y, et al. Genetic characterisation of *Botrytis cinerea* populations in Chile [J]. Mycological Research, 2002, 106(5): 594 – 601.

15 Li H, Tao Y S, Wang H, et al. Impact odorants of Chardonnay dry white wine from Changli County (China) [J]. European Food Research and Technology, 2008, 227(1): 287 – 292.

16 Peng C T, Wen Y, Tao Y S, et al. Modulating the formation of Meili wine aroma by prefermentative freezing process [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2013, 61: 1542 – 1553.

17 Loscos N, Hernández P, Cacho J, et al. Comparison of the suitability of different hydrolytic strategies to predict aroma potential of different grape varieties [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2009, 57: 2468 – 2480.

18 李华. 葡萄酒品尝学[M]. 北京: 科学出版社, 2006: 29 – 106.

19 Tao Y S, Zhang L. Intensity prediction of typical aroma characters of cabernet sauvignon wine in Changli County (China) [J]. LWT—Food Science and Technology, 2010, 43: 1550 – 1556.

20 孙宝国, 刘玉平. 食用香料手册[M]. 北京: 中国石油出版社, 2004.

21 Ferreira V, Lopéz R, Cacho J F. Quantitative determination of the odorants of young red wines from different grape varieties [J]. Journal of the Science of Food and Agriculture, 2000, 80: 1659 – 1667.

22 Culleré L, Escudero A, Cacho J, et al. Gas chromatography-olfactometry and chemical quantitative study of the aroma of six premium quality spanish aged red wines [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2004, 52: 1653 – 1660.

23 Aznar M, López R, Cacho J, et al. Prediction of aged red wine aroma properties from aroma chemical composition. Partial least squares regression models [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2003, 51: 2700 – 2707.

24 Guth H. Quantitation and sensory studies of character impact odorants of different white wine varieties [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 1997, 45: 3027 – 3032.

25 Perestrelo R, Fernandes A, Albuquerque F F, et al. Analytical characterization of the aroma of Tinta Negra Mole red wine: identification of the main odorants compounds [J]. Analytica Chimica Acta, 2006, 563: 154 – 164.

Du Yingqiu, Zhang Ruiying, Su Ping, et al. Determination of deoxynivalenol in wheat [J]. Journal of Henan University of Technology: Natural Science Edition, 2012,33(3): 61 – 65. (in Chinese)

10 褚璇,王伟,张录达,等. 高光谱最优波长选择及 Fisher 判别分析法判别玉米颗粒表面黄曲霉毒素[J]. 光谱学与光谱分析, 2014, 34(7): 1811 – 1815.

Chu Xuan, Wang Wei, Zhang Luda, et al. Hyperspectral optimum wavelengths and Fisher discrimination analysis to distinguish different concentrations of Aflatoxin on corn kernel[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2014, 34(7): 1811 – 1815. (in Chinese)

11 章海亮,高俊峰,何勇. 基于高光谱成像技术的柑橘缺陷无损检测[J]. 农业机械学报, 2013, 44(9):177 – 180.

Zhang Hailiang, Gao Junfeng, He Yong. Nondestructive detection of citrus defection using hyper-spectra imaging technology[J]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2013, 44(9):177 – 180. (in Chinese)

12 孙俊,金夏明,毛罕平,等. 基于高光谱图像光谱与纹理信息的生菜氮素含量检测[J]. 农业工程学报, 2014,30(10):167 – 173.

Sun Jun, Jin Xiaming, Mao Hanping, et al. Detection of nitrogen content in lettuce leaves based on spectroscopy and texture using hyperspectral imaging technology[J]. Transactions of the CSAE, 2014,30(10):167 – 173. (in Chinese)

13 Serranti S, Cesare D, Bonifazi G. The development of a hyperspectral imaging method for the detection of fusarium-damaged, yellow berry and vitreous Italian durum wheat kernels[J]. Biosystems Engineering,2013,115:20 – 30.

14 Shahin M A, Symons S S. Detection of fusarium damaged kernels in Canada Western Red Spring wheat using visible/near-infrared hyperspectral imaging and principal component analysis[J]. Computers and Electronics in Agriculture,2011,75(1):107 – 112.

15 Bauriegel E, Giebel A, Geyer M, et al. Early detection of fusarium infection in wheat using hyper-spectral imaging [J]. Computers and Electronics in Agriculture,2011,75(2):304 – 312.

16 Beyer M, Pogoda F, Ronellenfitsch F K, et al. Estimating deoxynivalenol contents of wheat samples containing different levels of fusarium-damaged kernels by diffuse reflectance spectrometry and partial least square regression[J]. International Journal of Food Microbiology,2010,142(3):370 – 374.

17 Jaillais B, Roumet P, Pinson-Gadais L, et al. Detection of fusarium head blight contamination in wheat kernels by multivariate imaging[J]. Food Countrol, 2015,54:250 – 258.

18 Delwiche S R, Kim M S, Dong Y H. Fusarium damage assessment in wheat kernels by vis/NIR hyperspectral imaging [J]. Sensing and Instrumentation for Food Quality and Safety,2011,5(2):63 – 71.

19 褚小立,袁洪福,陆婉珍. 近红外分析中光谱预处理及波长选择方法进展与应用[J]. 化学进展,2004,16(4):528 – 541.

Chu Xiaoli, Yuan Hongfu, Lu Wanzhen. Process and application of spectral data pretreatment and wavelength selection methods in NIR analytical technique[J]. Progress in Chemistry, 2004,16(4):528 – 541. (in Chinese)

20 刘燕德,张光伟,蔡丽君. 基于高光谱的 GA 和 SPA 算法对赣南脐橙叶绿素定量分析[J]. 光谱学与光谱分析, 2012, 32(12): 3377 – 3380.

Liu Yande, Zhang Guangwei, Cai Lijun. Analysis of chlorophyll in gannan navel orange with algorithm of GA and SPA based on hyperspectral[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2012, 32(12): 3377 – 3380. (in Chinese)

21 刘燕德,施宇,蔡丽君,等. 基于 CARS 算法的脐橙可溶性固形物近红外在线检测[J]. 农业机械学报, 2013, 44(9): 138 – 144.

Liu Yande, Shi Yu, Cai Lijun, et al. On-line NIR detection model optimization of soluble solids content in navel orange based on CARS[J]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2013, 44(9): 138 – 144. (in Chinese)

(上接第 279 页)

26 Tao Y S, Li H, Wang H, et al. Volatile compounds of young Cabernet Sauvignon red wine from Changli County (China) [J]. Journal of Food Composition and Analysis, 2008, 21: 689 – 694.

27 Díaz-Maroto M C, Schneider R, Baumes R. Formation pathways of ethyl esters of branched short-chain fatty acids during wine aging [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2005, 53: 3053 – 3059.

28 Lilly M, Lambrechts M G, Pretoriuse I S. Effect of increased yeast alcohol acetyltransferase activity on flavor profiles of wine and distillates [J]. Applied and Environmental Microbiology, 2000, 66(2): 744 – 753.

29 Aleu J, Collado I G. Biotransformations by Botrytis species [J]. Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic, 2001, 13: 77 – 93.

30 Kishimoto K, Matsui K, Ozawa R, et al. Direct fungicidal activities of C6-aldehydes are important constituents for defense responses in Arabidopsis against *Botrytis cinerea*[J]. Phytochemistry, 2008, 69: 2127 – 2132.

31 Wassim Chehab E, Kaspi R, Savchenko T, et al. Distinct roles of jasmonates and aldehydes in plant-defense responses [J]. Plos One, 2008, 3(4): e1904.

32 Vaughn S F, Spencer G F, Shasha B S. Volatile compounds from raspberry and strawberry fruit inhibit postharvest decay fungi [J]. Journal of Food Science, 1993, 58: 793 – 796.

33 Croser B. Botrytis affected wines [J]. Australian and New Zealand Wine Industry Journal, 1989, 4(3): 155 – 158.