

橡木提取液对霞多丽和赤霞珠葡萄果实品质的影响

鞠延仑¹, 宇航¹, 刘敏¹, 赵现方¹, 乐小凤¹, 房玉林^{1,2,*}

(1.西北农林科技大学葡萄酒学院, 陕西 杨凌 712100; 2.陕西省葡萄与葡萄酒工程技术研究中心, 陕西 杨凌 712100)

摘要: 主要研究橡木提取液对葡萄果实品质的影响。以欧亚种 (*Vitis vinifera* L.) 酿酒葡萄品种赤霞珠和霞多丽为实验材料, 外源喷施橡木提取液后测定果实单宁、多酚、花色苷、单糖和有机酸单体含量及香气成分的质量浓度。结果表明: 橡木提取液对葡萄果实基本理化性质影响不显著, 橡木提取液可提高霞多丽果实总酚和单宁含量, 其中体积分数25%美国橡木提取液处理组单宁含量比对照组(喷蒸馏水, 下同)增加了33.2%; 橡木提取液可提高赤霞珠果实单宁和总花色苷含量, 与对照组相比, 体积分数25%美国橡木提取液处理后赤霞珠单宁含量增加了40.7%, 纯美国橡木提取液处理后花色苷含量增加了10.7%; 纯橡木提取液可以提高霞多丽和赤霞珠果实果糖含量; 橡木提取液可以提高霞多丽和赤霞珠果实葡萄糖含量。橡木提取液对霞多丽和赤霞珠果实香气成分有很大影响, 都增加了果实香气成分的种类, 尤其是酯类、醛类和醇类(如橡木内酯、四氢薰衣草醇), 同时可增加果实香气质量浓度, 如体积分数25%美国橡木提取液可使6-甲氧基丁子香酚的质量浓度增加近8倍。外源喷施橡木提取液可改善葡萄果实品质, 结果可为葡萄产业废弃物开发利用提供理论依据。

关键词: 橡木提取液; 酿酒葡萄; 香气; 酚类; 单糖; 有机酸

Effect of Oak Extracts on the Quality of Chardonnay and Cabernet Sauvignon (*Vitis vinifera* L.) Grape Berries

JU Yanlun¹, YU Hang¹, LIU Min¹, ZHAO Xianfang¹, YUE Xiaofeng¹, FANG Yulin^{1,2,*}

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

2. Shaanxi Engineering Research Center for Viti-Viniculture, Yangling 712100, China)

Abstract: In this paper, the effects of oak extracts on grape berry quality were studied, with the aim to make full use of oak waste. Cabernet Sauvignon and Chardonnay grapes were used as research materials. Oak extracts were sprayed onto grape berries at the early stage of veraison and the contents of tannins and polyphenols and anthocyanins in ripe grapes were determined with a spectrophotometer. Besides, the contents of monosaccharides and organic acid monomers were determined by high performance liquid chromatography (HPLC) and volatile aroma compounds were analyzed by gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS). The results showed that oak extracts had no significant effect on physical and chemical properties but increased the total phenols and tannin contents of Chardonnay berries. Among the extracts evaluated, 25% American oak extract could result in a 33.2% increase in tannin content when compared with the control group. The oak extract could increase the contents of tannin and total anthocyanin of Cabernet Sauvignon berries, 25% American oak extract could result in a 40.7% increase in tannin content when compared with the control group, and pure American oak extract increased the anthocyanin content by 10.7%. Pure oak extracts elevated the fructose content in both varieties. Moreover, oak extracts resulted in increased glucose contents in the two varieties. Oak extracts had a significant impact on fruit aroma components in Chardonnay and Cabernet Sauvignon. The contents and types of aroma components especially esters, aldehydes and alcohols were increased after treatment. For instance, 25% American oak extract increased the concentration of 6-methoxy eugenol by 9 folds. In conclusion, exogenous oak extract could improve grape fruit quality. These results will provide a theoretical basis for the development and utilization of grape industrial processing wastes.

Keywords: oak extracts; wine grape; volatile aroma; phenolic; monosaccharides; organic acid

DOI:10.7506/spkx1002-6630-201803010

中图分类号: TS255.2

文献标志码: A

文章编号: 1002-6630(2018)03-0062-07

收稿日期: 2016-10-23

基金项目: 国家现代农业(葡萄)产业技术体系建设专项(CARS-29-zp-6)

第一作者简介: 鞠延仑(1990—), 男, 博士研究生, 研究方向为栽培生理和分子生物学。E-mail: juyanlun@163.com

*通信作者简介: 房玉林(1973—), 男, 教授, 博士, 研究方向为栽培生理和分子生物学。E-mail: fangyulin@nwsuaf.edu.cn

引文格式:

鞠延仑, 宇航, 刘敏, 等. 橡木提取液对霞多丽和赤霞珠葡萄果实品质的影响[J]. 食品科学, 2018, 39(3): 62-68.

DOI:10.7506/spkx1002-6630-201803010. <http://www.spkx.net.cn>

JU Yanlun, YU Hang, LIU Min, et al. Effect of oak extracts on the quality of Chardonnay and Cabernet Sauvignon (*Vitis vinifera* L.) grape berries[J]. Food Science, 2018, 39(3): 62-68. (in Chinese with English abstract) DOI:10.7506/spkx1002-6630-201803010. <http://www.spkx.net.cn>

酿酒葡萄果实品质直接决定葡萄酒的品质, 而葡萄果实品质又取决于果实糖、有机酸、花色苷和酚类物质的组成及含量^[1]。目前有关酿酒葡萄的研究主要集中在栽培措施^[2]、外源激素^[3]、环境因素^[4]等对其果实理化性质的影响方面。葡萄香气类物质是决定果实品质的另一重要因素, 葡萄品种香气物质包括挥发性分子和无味的前体物质2种形式, 后者是形成葡萄酒香气的潜在物质, 在葡萄酒酿造过程和熟化过程中, 它们可以转化为气味活性化合物^[5-6]。

葡萄果实香气类物质的种类和含量取决于葡萄品种和“风土”效应, 与土壤、气候、栽培技术和生长环境有关。上述因素直接影响葡萄果实品质, 进而影响葡萄酒的香气品质^[7]。比如在桉树林附近葡萄园的葡萄因为吸收了桉树的气味所酿出的葡萄酒具有植物性香气, 虽然外部因素对香气的影响机制尚不明确, 但是桉树中含有桉油精, 散发具有桉树的气味, 是一种萜烯类化合物, 葡萄吸收后可以转化为其他萜类化合物, 从而形成组成葡萄酒特定香气的成分^[8]。研究表明某些适用于葡萄园的杀真菌剂可以影响葡萄酒的香气, 尤其是品种香气^[9]。

近几年, 已有研究证明葡萄可以吸收烟雾中的气味物质, 从而在葡萄和葡萄酒中有烟味的感官特点^[10-13]。烟雾在葡萄和葡萄酒生产上的应用, 表明了烟雾中的挥发性化合物如愈创木酚、4-甲基愈创木酚、糠醛、苯酚、丁香酚先被植物所吸收, 然后转化到葡萄汁和葡萄酒中^[10], 特别是在葡萄转色期之后的7 d, 烟的吸收效果很明显^[12], 但是否影响果实糖、有机酸和酚类等组分鲜见报道。葡萄在充满烟雾的环境下暴露1 h和葡萄酒在橡木桶中浸泡1 h会出现同样的感官特征, 这是因为在橡木桶中的某些化合物和烟雾中的相同^[13]。

事实上, 橡木桶需要使用很长一段时间来熟化葡萄酒, 特别是红葡萄酒, 因为它改善了葡萄酒的特性, 特别是酚类物质和香气。从这个意义上说, 葡萄酒与橡木接触萃取挥发性化合物, 呈现出的如“木头味”、“椰子味”、“香料味”、“烘烤味”和“烟熏味”的香气浓度, 与橡木中的化合物如橡木内酯、丁香酚、香兰素和愈创木酚等的含量成正比^[14-15], 这些化合物存在于天然的橡木中, 或者是在橡木桶的烘烤过程当中形成^[16]。同时, 葡萄酒中单宁和花色苷等酚类物质在橡木桶中陈酿时也发生变化^[1,17]。葡萄产业链中会产生大量废弃物, 如皮渣、枝条、橡木片等, 目前关于皮渣和枝条化学组分

及初步应用已有报道^[18-19], 但对橡木片的研究应用鲜有报道, 尤其在橡木片或橡木片提取液对果实糖、有机酸、花色苷和酚类物质影响方面需进一步研究。

综上所述, 葡萄可能会吸收橡木浸出物中的化合物。目前, 关于外源橡木提取液对葡萄果实理化指标、酚类物质和香气影响的研究鲜有报道, 本研究旨在探索橡木提取液对霞多丽和赤霞珠葡萄果实糖、有机酸、酚类和香气物质的影响, 为橡木废弃物的开发利用提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

以6年生酿酒葡萄 (*Vitis Vinifera* L.) 霞多丽 (Chardonnay) 和赤霞珠 (Cabernet Sauvignon) 为原料。葡萄架式为“厂”字形, 株行距为1.5 m×3.8 m, 常规管理。

橡木片由宁夏诺盟生物有限公司提供, 选用烘烤度中度的法国橡木和美国橡木。

氢氧化钠、邻苯二甲酸氢钾、盐酸、乙酸乙酯 (均为分析纯) 天津科密欧试剂公司; 葡萄糖、果糖、苹果酸、乳酸、酒石酸、柠檬酸、草酸、琥珀酸、2-辛醇 美国Sigma公司; 乙腈、甲醇 (均为色谱纯) 美国ACS试剂公司。

1.2 仪器与设备

UV-1700紫外-可见分光光度计、高效液相色谱 (high performance liquid chromatography, HPLC) 仪 日本岛津公司; 超声波振荡器 昆山禾创超声仪器有限公司; Centrifuge 5424R离心机 德国Eppendorf公司; 冷冻干燥机 山东博科生物产业有限公司; TRACE DSQ气相色谱-质谱联用 (gas chromatography-mass spectrometry, GC-MS) 仪 美国Thermo Fisher公司; pH计 梅特勒-托利多国际贸易 (上海) 有限公司; FA2004型电子天平 上海精科实业有限公司。

1.3 方法

1.3.1 橡木提取液制备

橡木片加到去离子水中 (1:1, m/m), 100 °C煮沸30 min, 浸泡32 h, 得到纯橡木提取液, 用纱布过滤去除杂质, 再用去离子水稀释, 得到体积分数为25%的橡木提取液^[20]。

1.3.2 葡萄处理

在果实转色初期,于晴朗无风的傍晚,将橡木提取液均匀喷在果实表面,每个处理15棵树,重复3次,以喷蒸馏水为对照组。果实成熟时,每个处理采300~500粒,用蒸馏水洗净并用吸水纸吸干水分,于-20℃保存待用。

1.3.3 基本理化指标的测定

总糖的质量浓度测定采用斐林试剂滴定法^[21]。总酸的质量浓度采用酸碱滴定法^[22]。pH值的测定采用pH计法^[23]。百粒质量即为100粒果实的质量。

1.3.4 酚类物质含量的测定

果皮酚类物质提取参考房玉林等^[23]的方法。取葡萄150粒,去除果肉和种子,将果皮用超纯水冲洗干净,并用吸水纸吸干多余水分,放置于-20℃冰箱内备用。提取时,准确称取1.0g果皮转移至50 mL离心管中,加入20 mL盐酸甲醇溶液(体积分数60%甲醇、体积分数0.1%盐酸,体积比1:20),避光条件下于超声波振荡器中30℃、40 kHz提取30 min,4℃、10 000 r/min离心10 min,收集上清液,于60 mL棕色瓶中保存。将离心管中剩余沉淀物按上述步骤重复提取2次,合并上清液于60 mL棕色瓶中摇匀,于-20℃冰箱中保存。

葡萄果皮中总酚含量的测定采用福林-肖卡法^[24];单宁含量的测定采用甲基纤维素沉淀法^[25];花色苷含量的测定采用pH值示差法^[26]。

1.3.5 葡萄糖、果糖含量的测定

标准溶液配制:准确称取葡萄糖和果糖各1.000 g于10 mL容量瓶中,用纯水溶解并定容,得到100 g/L可溶性糖混合标准溶液,依次用纯水稀释配成50、40、20、10 g/L的可溶性糖混合标准溶液,用0.45 μm滤膜过滤,然后放到样品瓶中,置于20℃冰箱备用。

样品制备:随机选取葡萄果实样品,将葡萄果实样品在液氮保护下剥去果皮、去籽,准确称取3.000 g样品于15 mL离心管中,加入体积分数80%的乙醇溶液6.0 mL,35℃超声波振荡提取20 min,之后在8 000 r/min、20℃条件下离心10 min,取上层清液,重复提取3次,合并上清液于35℃减压浓缩,最后定容至10 mL,用0.45 μm滤膜过滤后采用HPLC进行测定。

色谱条件:ZORBAX SB-C₁₈色谱柱(4.6 mm×250 mm, 5 μm);流动相为乙腈-水(75:25, V/V);流速1.0 mL/min;进样量10 μL;柱温40℃;示差检测器;分析时间20 min。根据标准样品进行定量计算。

1.3.6 有机酸含量的测定

标准溶液配制:分别准确称取草酸、酒石酸、L-苹果酸、乳酸、柠檬酸、琥珀酸0.200 g于10 mL容量瓶中,用流动相溶解并定容,摇匀备用,准确吸取上述6种有

机酸溶液1.00 mL于10 mL容量瓶中,用流动相定容,得到2.0 g/L有机酸混合标准溶液,依次用流动相稀释配成1.000、0.500、0.250、0.125 g/L的有机酸混合标准溶液,用0.45 μm滤膜过滤于样品瓶中,置于20℃备用。

样品制备:随机选取葡萄果实样品,将葡萄果实样品在液氮保护下剥去果皮、去籽,准确称取1.000 g样品于25 mL离心管中,加入8 mmol/L的磷酸提取液10 mL,25℃超声波振荡提取10 min,之后在4℃、8 000 r/min条件下离心20 min,取上层清液,用0.45 μm滤膜过滤后进行测定。

色谱条件:Hypersil GOLD aQ色谱柱(250 mm×4.6 mm, 5 μm);流动相0.01 mol/L KH₂PO₄溶液(pH 2.2);流速0.5 mL/min;进样量10 μL;柱温25℃;检测波长210 nm;分析时间30 min。根据标准样品进行定量计算。

1.3.7 香气成分质量浓度的测定

参考姜文广^[27]、于立志^[28]等方法,用顶空固相微萃取(solid-phase microextraction, SPME)法提取橡木提取液和葡萄果实香气物质,采用GC-MS法测定香气成分质量浓度。取100 g葡萄果粒,去籽后加入液氮研磨成粉末,装于离心管中,于4℃条件下静置2.5 h,4℃、10 000 r/min离心15 min,吸取20 mL上清液于样品瓶中,加入2 g NaCl、20 μL 2-辛醇(0.234 g/L)和磁力转子(2 cm×0.5 mm),盖上瓶盖,置于SPME操作台,设置转速为900 r/min,室温下保持2 h。萃取完成后以超纯水冲洗搅拌棒,无尘纸巾擦干后置于热脱附管中,进行下一步实验。

热脱附仪的分析条件:He为载气;脱附流速45 mL/min;加热温度245℃;脱附管温度270℃;脱附15 min;传输线温度255℃;冷阱捕集温度-30℃;以40℃/min升至255℃(二级解吸冷阱温度);出口分流比为3:1;进样He流速1 mL/min。

GC条件:DB-WAX色谱柱(30 m×0.25 mm, 0.25 μm);He为载气;流速1 mL/min;柱温40℃保持3 min,随后以4℃/min升至160℃,7℃/min至230℃,保持8 min;连接杆温度设为230℃。

MS条件:全扫描,范围为33~450 amu,每秒扫描1次。电子轰击离子源;离子源温度230℃;电子能量70 eV;灯丝电流0.2 mA;检测器电压350 V。

1.4 数据分析

指标重复测定3次,结果以 $\bar{x} \pm s$ 表示,实验数据采用Microsoft Office 2003软件和SPSS Statistics 17.0软件(邓肯检验方法)进行分析,所有测定结果分析中应用的显著性水平为 $\alpha=0.05$ 。

2 结果与分析

2.1 橡木提取液对葡萄理化指标的影响

表1 橡木提取液对霞多丽和赤霞珠葡萄理化指标的影响
Table 1 Effect of oak extracts on physicochemical characteristics of grape berries

品种	提取液	百粒质量/g	总糖质量浓度/(g/L)	总酸质量浓度/(g/L)	pH
霞多丽	对照	100.7±0.2 ^c	185.0±6.2 ^a	7.8±0.1 ^b	3.94±0.02 ^b
	25%法国橡木	112.7±0.8 ^b	181.0±7.1 ^b	8.1±0.0 ^a	3.78±0.05 ^{ab}
	纯法国橡木	119.3±0.6 ^a	184.0±6.2 ^a	7.7±0.2 ^b	3.97±0.01 ^b
	25%美国橡木	121.4±0.3 ^a	172.0±6.0 ^c	7.8±0.2 ^b	3.94±0.03 ^b
	纯美国橡木	111.4±0.2 ^b	173.0±5.1 ^c	7.0±0.1 ^c	4.09±0.03 ^a
赤霞珠	对照	100.2±0.3 ^a	178.0±8.3 ^a	7.0±0.2 ^c	4.09±0.02 ^a
	25%法国橡木	102.7±0.1 ^a	175.0±12.2 ^{ab}	7.9±0.0 ^a	3.91±0.03 ^b
	纯法国橡木	99.6±0.4 ^a	174.0±0.2 ^b	7.7±0.0 ^{ab}	4.05±0.05 ^a
	25%美国橡木	99.5±0.2 ^a	175.0±3.0 ^{ab}	7.5±0.1 ^b	4.07±0.01 ^a
	纯美国橡木	100.6±0.6 ^a	174.0±4.1 ^b	7.2±0.1 ^c	4.02±0.04 ^{ab}

注：对于同一个品种，同列肩标小写字母不同表示差异显著（ $P<0.05$ ）。下同。

如表1所示，不同橡木提取液处理之后，霞多丽葡萄果实百粒质量略有提高，但对果实总糖、总酸的质量浓度和pH值基本无影响。对赤霞珠葡萄果实的百粒质量、总糖质量浓度、总酸质量浓度及pH值基本无影响。说明橡木提取液对果实发育可能没有影响。

2.2 橡木提取液对果实酚类物质的影响

表2 橡木提取液对霞多丽和赤霞珠葡萄果实总酚、单宁和花色苷含量的影响
Table 2 Effect of oak extracts on the content of total phenols, tannins and anthocyanins of grape berries

品种	提取液	总酚含量	单宁含量	花色苷含量
霞多丽	对照	47.523±0.174 ^c	21.637±0.234 ^d	0.113±0.002 ^b
	25%法国橡木	49.481±0.283 ^{ab}	25.991±0.984 ^{bc}	0.105±0.003 ^b
	纯法国橡木	48.719±0.481 ^b	26.932±0.273 ^b	0.135±0.001 ^a
	25%美国橡木	49.475±0.843 ^{ab}	28.814±0.193 ^a	0.127±0.002 ^b
	纯美国橡木	49.675±0.822 ^a	23.527±0.193 ^c	0.128±0.030 ^b
赤霞珠	对照	68.125±0.254 ^a	42.370±0.485 ^d	4.558±0.004 ^c
	25%法国橡木	66.969±0.932 ^b	55.575±0.218 ^b	5.053±0.008 ^a
	纯法国橡木	67.189±0.813 ^{ab}	43.378±1.034 ^d	4.252±0.002 ^c
	25%美国橡木	67.414±0.198 ^a	59.621±0.484 ^a	4.907±0.006 ^b
	纯美国橡木	65.458±0.394 ^c	49.332±1.043 ^c	5.047±0.004 ^a

由表2可知，赤霞珠葡萄果实酚类物质含量明显高于霞多丽。对霞多丽而言，纯美国橡木提取液处理后，霞多丽总酚含量达49.675 mg/g；体积分数25%美国橡木提取液处理后，霞多丽单宁含量达28.814 mg/g，比对照组增加了33.2%；霞多丽果实中总花色苷含量很少，除纯法国橡木提取液显著提高霞多丽花色苷含量外，其他处理对霞多丽花色苷含量无显著影响。对赤霞珠而言，与对照组相比，除体积分数25%美国橡木提取液对总酚含量无显著影响外，其他纯度提取液降低了总酚含量；除体

积分数25%法国橡木提取液对单宁无显著影响外，其他处理均显著提高了单宁含量，且体积分数25%美国橡木提取液处理后的赤霞珠单宁含量达到59.621 mg/g，比对照组增加了40.7%；美国橡木提取液也可提高赤霞珠果实花色苷含量，且纯美国橡木提取液处理后的花色苷含量达5.047 mg/g，显著高于对照组，比对照组增加了10.7%。总之，对于霞多丽葡萄，橡木提取液的使用增加了果实总酚、单宁含量，对花色苷含量基本无显著影响；而对于赤霞珠葡萄，橡木提取液处理降低了果实总酚含量，提高了单宁和花色苷含量。

2.3 橡木提取液对果实果糖、葡萄糖含量和有机酸含量的影响

表3 橡木提取液对霞多丽和赤霞珠葡萄果实果糖和果糖含量的影响
Table 3 Effect of oak extracts on the contents of fructose and glucose in grape berries

品种	提取液	果糖含量	葡萄糖含量
霞多丽	对照	27.294±0.286 ^c	35.822±0.538 ^d
	25%法国橡木	28.668±0.798 ^c	39.026±0.262 ^c
	纯法国橡木	41.275±0.982 ^a	48.533±0.547 ^a
	25%美国橡木	23.745±0.426 ^d	46.262±0.265 ^{ab}
	纯美国橡木	34.740±0.843 ^b	42.925±0.381 ^b
赤霞珠	对照	19.859±0.247 ^d	24.808±0.749 ^d
	25%法国橡木	20.228±0.246 ^c	30.993±1.841 ^c
	纯法国橡木	26.608±0.376 ^a	47.498±0.768 ^a
	25%美国橡木	18.906±0.387 ^d	26.390±0.174 ^d
	纯美国橡木	24.375±0.433 ^b	34.518±0.457 ^b

由表3可知，对于霞多丽和赤霞珠，法国橡木提取液处理组葡萄的果糖含量均高于同一纯度美国橡木提取液组。对于果糖来说，在霞多丽葡萄品种中，法国橡木低纯度时，果糖含量略有增加，高纯度时，果糖含量显著增加，达41.275 mg/g；与对照组相比，体积分数25%美国橡木提取液处理组的果糖含量显著降低，而纯美国橡木提取液处理组的果糖含量显著增加（ $P<0.05$ ）；在赤霞珠品种中，与对照组相比，体积分数25%法国橡木提取液处理组的果糖含量略有增加，而纯法国提取液处理组的果糖含量显著增加（ $P<0.05$ ），体积分数25%美国橡木提取液处理时，果糖含量稍有降低，但无显著性差异，纯美国橡木提取液处理时，果糖含量显著增加。对于葡萄糖来说，在霞多丽葡萄品种中，体积分数25%法国橡木提取液处理时，葡萄糖含量明显增加，纯法国橡木提取液处理时增量更多，含量达48.533 mg/g；体积分数25%美国橡木提取液处理时，葡萄糖含量显著增加；在赤霞珠品种中，体积分数25%法国橡木提取液处理组葡萄糖含量显著增加，纯法国橡木提取液处理组的增量更多，含量达47.498 mg/g，体积分数25%美国橡木处理组葡萄糖含量略有增加，纯美国橡木提取液处理组增加显著。总之，纯橡木提取液可以提高霞多丽和赤霞珠果

实果糖含量；同时，橡木提取液的使用可以提高霞多丽和赤霞珠果实葡萄糖含量。

表4 橡木提取液对霞多丽和赤霞珠葡萄果实有机酸含量的影响
Table 4 Effect of oak extracts on the content of organic acids in grape berries

品种	提取液	mg/g					
		草酸含量	酒石酸含量	苹果酸含量	乳酸含量	柠檬酸含量	琥珀酸含量
霞多丽	对照	0.023±0.012 ^a	7.244±0.282 ^{ab}	2.132±0.032 ^a	0.879±0.043 ^b	0.394±0.073 ^c	0.027±0.007 ^c
	25%法国橡木	0.026±0.024 ^a	7.242±0.831 ^{ab}	1.742±0.087 ^a	0.823±0.041 ^c	0.423±0.037 ^b	0.046±0.012 ^{ac}
	纯法国橡木	0.023±0.007 ^a	6.946±0.954 ^b	2.194±0.043 ^a	0.902±0.028 ^a	0.421±0.073 ^b	0.061±0.003 ^b
	25%美国橡木	0.025±0.013 ^a	7.450±0.721 ^a	2.052±0.023 ^b	0.823±0.038 ^c	0.393±0.063 ^c	0.023±0.004 ^c
	纯美国橡木	0.027±0.019 ^a	6.342±0.722 ^c	1.954±0.023 ^{bc}	0.912±0.073 ^a	0.498±0.071 ^a	0.084±0.032 ^a
	对照	0.193±0.017 ^a	9.021±0.238 ^a	2.955±0.067 ^b	1.462±0.023 ^c	0.923±0.082 ^b	0.549±0.021 ^b
赤霞珠	25%法国橡木	0.182±0.083 ^b	8.976±0.921 ^a	3.024±0.082 ^{ab}	1.374±0.074 ^c	0.954±0.087 ^a	0.384±0.043 ^d
	纯法国橡木	0.198±0.028 ^a	8.765±0.823 ^b	2.865±0.043 ^c	1.823±0.074 ^b	0.951±0.038 ^c	0.575±0.129 ^b
	25%美国橡木	0.172±0.084 ^c	8.923±0.021 ^a	2.843±0.083 ^c	1.238±0.083 ^c	0.839±0.033 ^c	0.437±0.226 ^c
	纯美国橡木	0.183±0.024 ^a	9.006±0.721 ^a	3.184±0.074 ^a	1.942±0.053 ^b	0.837±0.063 ^c	0.629±0.199 ^a

葡萄果实中的有机酸含量及种类是决定葡萄和葡萄酒品质的重要因素之一^[17]。由表4可知，葡萄果实中含

量最高的是酒石酸，其次是苹果酸和乳酸。赤霞珠果实中的有机酸单体含量高于霞多丽葡萄。外源喷施橡木提取液可以改变葡萄各有机酸单体的含量，且与提取液浓度、橡木品种及葡萄品种有关。外源橡木提取液主要影响霞多丽葡萄果实酒石酸、苹果酸、乳酸、柠檬酸和琥珀酸含量，纯橡木提取液可显著提高果实乳酸、柠檬酸和琥珀酸含量。对赤霞珠而言，橡木提取液主要影响果实酒石酸、苹果酸、琥珀酸含量。橡木提取液处理使果实酒石酸含量略有降低，纯美国橡木提取液可增加果实苹果酸和乳酸含量，分别达3.184、1.942 mg/g，显著高于对照组。橡木提取液可以不同程度地降低霞多丽和赤霞珠果实酒石酸含量，有助于减少葡萄酒尖酸的口感，改善品质。

2.4 橡木提取液对果实香气成分的影响

葡萄果实的香气类物质含量直接决定着果实品质。酿酒葡萄的香气成分及含量决定着葡萄酒品质^[17]。如表5所示，在霞多丽葡萄果实中检测出21种主要香气类物

表5 橡木提取液对霞多丽和赤霞珠葡萄果实香气成分质量浓度的影响
Table 5 Effect of oak extracts on the contents of volatile aromas in grape berries

成分	霞多丽					赤霞珠				
	对照	25%法国橡木提取液	纯法国橡木提取液	25%美国橡木提取液	纯美国橡木提取液	对照	25%法国橡木提取液	纯法国橡木提取液	25%美国橡木提取液	纯美国橡木提取液
顺式橡木内酯	nd	nd	nd	nd	nd	nd	1.825±0.873 ^d	2.679±0.683 ^c	10.832±0.578 ^a	9.783±2.439 ^b
反式橡木内酯	nd	nd	nd	nd	nd	nd	4.887±0.237 ^d	8.982±1.201 ^c	22.802±3.381 ^a	19.483±2.921 ^b
香草酸甲酯	nd	nd	nd	nd	nd	0.674±0.073 ^d	1.872±0.181 ^b	1.962±0.067 ^a	1.833±0.023 ^b	1.438±0.174 ^c
2-己烯-1-醇乙酸酯	22.389±3.596 ^c	25.014±2.596 ^b	26.890±5.392 ^a	25.829±6.609 ^b	26.812±5.549 ^a	23.819±1.394 ^b	27.033±1.496 ^a	27.934±2.385 ^a	27.092±1.495 ^a	27.493±2.545 ^a
丙酸乙酯	0.336±0.003 ^c	0.384±0.004 ^b	0.324±0.018 ^c	0.387±0.004 ^b	0.395±0.018 ^a	0.394±0.024 ^b	0.398±0.017 ^b	0.392±0.080 ^b	0.421±0.004 ^{ab}	0.462±0.008 ^a
乙酸丙酯	1.470±0.084 ^b	1.894±0.028 ^a	1.873±0.018 ^a	1.344±0.083 ^{bc}	1.098±0.194 ^c	1.834±0.083 ^b	1.833±0.027 ^b	1.993±0.285 ^a	1.934±0.585 ^a	1.693±0.184 ^c
甲酸庚酯	1.221±0.034 ^d	1.345±0.098 ^c	1.742±0.013 ^b	1.932±0.084 ^a	1.984±0.092 ^a	1.983±0.075 ^a	1.893±0.059 ^b	1.534±0.233 ^c	1.936±0.046 ^c	1.903±0.042 ^{ab}
酯类	25.416	28.637	30.829	29.4920	30.289	28.704	39.741	45.476	66.850	62.255
呋喃甲醛	55.446±12.143 ^c	70.445±20.285 ^b	76.143±14.236 ^{ab}	71.534±23.434 ^b	79.521±18.933 ^a	29.167±4.873 ^a	30.132±2.843 ^a	30.791±2.021 ^a	29.890±3.191 ^a	29.011±0.012 ^a
5-甲基糠醛	0.843±0.044 ^{bc}	1.079±0.225 ^b	0.661±0.045 ^c	0.983±0.199 ^b	1.339±0.232 ^a	3.403±0.672 ^d	9.227±0.984 ^c	8.083±0.894 ^b	7.329±0.481 ^c	8.981±1.930 ^d
香草醛	0.237±0.213 ^b	0.217±0.038 ^b	0.242±0.022 ^b	0.872±0.054 ^a	0.123±0.007 ^c	2.023±0.433 ^c	2.167±0.293 ^c	2.698±0.178 ^c	7.109±0.298 ^a	6.092±0.283 ^b
苯甲醛	1.887±0.073 ^b	1.498±0.038 ^c	1.893±0.082 ^b	1.938±0.049 ^b	2.441±0.078 ^a	1.738±0.075 ^b	1.734±0.089 ^b	1.384±0.075 ^c	2.432±0.085 ^b	2.340±0.018 ^a
醛类	58.413	73.239	78.796	74.793	83.424	36.331	43.260	42.956	46.760	56.424
丁子香酚	1.226±0.016 ^b	1.278±0.123 ^b	0.816±0.213 ^c	0.725±0.217 ^c	1.343±0.438 ^a	4.006±0.723 ^d	14.036±1.783 ^c	14.869±0.981 ^c	31.564±3.783 ^a	28.091±4.298 ^b
6-甲氧基丁子香酚	nd	nd	nd	nd	nd	2.016±0.873 ^c	1.312±0.231 ^d	1.923±0.126 ^c	17.890±2.623 ^a	8.982±0.678 ^b
愈创木酚	0.473±0.125 ^a	0.479±0.032 ^a	0.436±0.074 ^b	0.436±0.023 ^b	0.435±0.087 ^b	2.908±0.982 ^d	8.086±0.873 ^a	8.901±0.982 ^a	4.982±0.232 ^b	3.218±0.120 ^c
4-乙烯基愈创木酚	0.689±0.094 ^b	0.698±0.070 ^b	0.668±0.043 ^b	0.666±0.034 ^b	0.879±0.092 ^a	566.423±45.879 ^a	533.573±37.385 ^{ab}	528.089±21.434 ^c	391.790±35.091 ^c	446.901±16.022 ^d
4-乙基愈创木酚	4.787±0.044 ^a	1.577±0.165 ^d	2.349±0.454 ^c	3.667±0.439 ^b	3.645±0.723 ^b	15.254±2.438 ^c	20.385±1.487 ^b	23.840±1.789 ^a	22.793±2.178 ^a	18.892±0.821 ^{bc}
4-乙基苯酚（对乙基苯酚）	2.668±0.252 ^a	2.132±0.209 ^b	1.243±0.182 ^c	2.892±0.654 ^a	2.875±0.872 ^a	3.047±0.841 ^c	5.067±0.873 ^b	3.899±0.678 ^c	4.722±0.821 ^c	6.092±1.982 ^a
二甲氧基苯酚	0.170±0.147 ^c	0.277±0.001 ^b	0.054±0.003 ^d	0.612±0.092 ^a	0.674±0.087 ^a	0.507±0.063 ^d	1.024±0.174 ^b	1.989±0.689 ^a	0.724±0.068 ^c	0.409±0.028 ^c
酚类	10.013	6.441	5.566	8.998	9.851	594.161	583.483	583.510	474.465	512.585
香草乙酮	0.300±0.048 ^b	0.037±0.005 ^c	0.093±0.002 ^c	0.323±0.006 ^b	0.437±0.005 ^a	0.256±0.023 ^c	0.267±0.087 ^c	0.278±0.233 ^c	1.260±0.439 ^a	0.672±0.001 ^b
异佛尔酮	0.074±0.002 ^b	0.083±0.003 ^a	0.088±0.001 ^a	0.089±0.005 ^a	0.082±0.006 ^a	0.049±0.008 ^d	0.083±0.004 ^b	0.076±0.008 ^c	0.093±0.006 ^a	0.081±0.004 ^b
酮类	0.374	0.120	0.181	0.412	0.519	0.305	0.350	0.354	1.353	0.753
2-甲基环戊醇	62.026±5.838 ^c	68.980±1.933 ^b	69.303±3.871 ^a	68.903±7.873 ^b	68.903±2.485 ^b	68.211±0.630 ^{ab}	68.078±3.475 ^{ab}	67.022±2.492 ^b	69.023±0.385 ^a	68.324±0.437 ^{ab}
2-己烯-1-醇	2.654±0.025 ^b	2.039±0.073 ^c	2.894±0.037 ^a	2.093±0.028 ^c	2.098±0.017 ^c	2.890±0.036 ^a	2.790±0.017 ^{ab}	2.904±0.074 ^a	2.098±0.018 ^b	2.894±0.027 ^a
2-壬烯-1-醇	0.363±0.013 ^{ab}	0.378±0.029 ^a	0.389±0.026 ^a	0.312±0.014 ^b	0.392±0.016 ^a	0.329±0.007 ^{bc}	0.304±0.005 ^c	0.329±0.018 ^{bc}	0.394±0.009 ^a	0.349±0.017 ^b
1-壬烯-3-醇	1.882±0.049 ^b	1.349±0.074 ^c	1.099±0.079 ^d	1.793±0.085 ^b	1.890±0.091 ^a	1.739±0.086 ^b	1.890±0.024 ^a	1.803±0.099 ^a	1.930±0.096 ^a	1.734±0.084 ^b
四氢薰衣草醇	nd	2.409±0.083 ^b	2.380±0.038 ^b	2.709±0.072 ^a	2.880±0.084 ^a	2.869±0.072 ^a	2.740±0.063 ^a	2.834±0.074 ^a	2.380±0.036 ^b	2.783±0.079 ^a
醇类	66.925	75.155	76.065	75.810	76.163	76.038	75.802	74.892	76.275	76.084

注：nd.未检测到。

质,其中包括醇、酚、酯、醛、酮等。外源橡木提取液可以显著增加霞多丽果实香气类物质质量浓度,尤其是酯类、醛类和醇类物质,其中2-己烯-1-醇乙酸酯、呋喃甲醛、四氢薰衣草醇增加最为显著。其中四氢薰衣草醇为霞多丽果实本来没有的香气物质,喷施橡木提取液后在果实中检测到该香气成分,增加了果实香草类香气。在赤霞珠葡萄果实中检测出25种主要香气类物质,外源橡木提取液可以显著提高果实部分香气类物质质量浓度,与对照组相比香草酸甲酯质量浓度增加将近2倍,最高达1.962 $\mu\text{g/L}$; 丁子香酚质量浓度最高达31.564 $\mu\text{g/L}$,增加了约7倍; 香草乙酮质量浓度最高增加了5倍,达1.260 $\mu\text{g/L}$,对照组为0.256 $\mu\text{g/L}$ 。同时,在处理后的赤霞珠果实中检测到原本不存在的橡木内酯类香气成分,如体积分数25%美国橡木提取液可使6-甲氧基丁子香酚的质量浓度增加近8倍,这可能是果实吸收了橡木提取液的香气成分(表6)。橡木提取液对霞多丽和赤霞珠果实香气成分有很大影响,都增加了果实香气成分质量浓度和种类,尤其是酯类、醛类和醇类,这些成分可能赋予果实更多的果香,有利于酿造高品质葡萄酒。

表6 橡木提取液挥发性香气物质质量浓度

Table 6 Concentrations of volatile aromas in different oak extractions

成分	法国橡木提取液	美国橡木提取液
顺式橡木内酯	4.567 \pm 0.643 ^a	3.266 \pm 0.566 ^b
反式橡木内酯	10.823 \pm 0.343 ^b	12.064 \pm 1.236 ^a
呋喃甲醛	2 378.762 \pm 70.543 ^b	589.674 \pm 22.587 ^a
5-甲基糠醛	13.263 \pm 0.537 ^b	20.167 \pm 2.365 ^a
丁子香酚	8.947 \pm 0.444 ^b	12.694 \pm 1.742 ^a
6-甲氧基丁子香酚	1.024 \pm 0.232 ^a	0.984 \pm 0.187 ^a
愈创木酚	14.965 \pm 0.775 ^a	14.744 \pm 0.876 ^a
4-乙基愈创木酚	1.327 \pm 0.658 ^a	1.387 \pm 0.243 ^a
4-乙基愈创木酚	25.636 \pm 3.044 ^a	22.398 \pm 0.876 ^a
4-乙基苯酚 (对乙基苯酚)	3.532 \pm 0.785 ^a	3.474 \pm 0.543 ^a
二甲氧基苯酚	2.100 \pm 0.253 ^a	2.100 \pm 0.238 ^a
香草醛	5.800 \pm 0.176 ^a	1.500 \pm 0.149 ^b
香草乙酮	1.500 \pm 0.152 ^b	2.700 \pm 0.123 ^a
香草酸甲酯	2.600 \pm 0.284 ^a	1.600 \pm 0.184 ^b

3 讨论

3.1 橡木提取液对葡萄果实基本理化指标的影响

结果表明,外源喷施橡木提取液对霞多丽和赤霞珠葡萄果实百粒质量、总糖质量浓度、总酸质量浓度和pH值无显著影响,这可能说明橡木提取液不参与果实生长发育。外源喷施橡木提取液可影响果实可溶性糖和有机酸单体含量,具体地,所选不同纯度橡木提取液均可提高果实葡萄糖含量,而仅纯橡木提取液可提高果实果糖含量;纯橡木提取液可以提高赤霞珠果实苹果酸、乳酸

含量,目前鲜见报道外源橡木提取液对葡萄果实糖和有机酸单体的影响,具体机理尚不明确,有待进一步研究。

3.2 橡木提取液对葡萄果实酚类物质的影响

橡木提取液对霞多丽和赤霞珠果实品质指标的影响与橡木片的品种、提取液纯度和葡萄品种紧密相关。橡木提取液的使用可以增加霞多丽果实总酚、单宁含量和增加赤霞珠果实花色苷含量。Pardo-García^[13]和Martínez-Gil^[20]等研究发现葡萄可以吸收周围环境中的物质,在充满烟雾的环境下暴露1 h的葡萄与橡木桶中浸泡1 h的葡萄酒会出现相同的感官特征,这是因为在橡木桶中的某些化合物和烟雾中的相同,橡木提取液中的某些化合物(如单宁)可能会被葡萄果实吸收进而影响其单宁含量,同时也可能会增加花色苷的稳定性。

3.3 橡木提取液对葡萄果实香气物质的影响

内酯类化合物是橡木的特征香气物质,在橡木烘烤过程中形成^[29]。这类物质在葡萄酒中呈现烘焙、椰子、橡木类香气特性。本研究发现橡木提取液中共检测出14种香气类物质,与Martínez-Gil等^[20]的研究结果一致。外源橡木提取液可以显著增加果实香气成分种类和质量浓度,尤其是醇类和酯类物质;在橡木提取液处理后的霞多丽果实和赤霞珠果实中分别检测到其本身不含有的四氢薰衣草醇和2种橡木内酯,这可能是由于果实吸收了橡木提取液中的香气组分;前人研究表明,外源橡木提取液或烟熏确实能够改变果实的香气类物质成分^[20,30],本研究也证实了这一结论。结果证明,外源橡木提取液可以改善果实品质,尤其是香气,这可能是由于葡萄吸收橡木液提取成分后可以转化为其他萜类化合物从而形成组成葡萄酒特定香气的成分。

4 结论

外源喷施橡木提取液对霞多丽和赤霞珠葡萄果实品质产生影响。外源橡木提取液处理对两种葡萄果实基本指标影响不显著,但增加了霞多丽果实总酚、单宁含量,也可以增加赤霞珠单宁和花色苷含量,同时可以提高果实香气成分的质量浓度,尤其是醇类、醛类和酯类香气物质,进而增加果实感官特性。外源喷施橡木提取液可能会改善酿酒葡萄果实品质,最终可能会改善葡萄酒的品质特征,但具体机理还需进一步研究。

参考文献:

- [1] 李华. 葡萄酒工艺学[M]. 北京: 科学出版社, 2007: 21-33.
- [2] SONG J Q, SMART R, WANG H, et al. Effect of grape bunch sunlight exposure and UV radiation on phenolics and volatile composition of *Vitis vinifera* L. cv. Pinot noir wine[J]. Food Chemistry, 2015, 173: 424-431. DOI:10.1016/j.foodchem.2014.09.150.

- [3] JU Y L, LIU M, ZHAO H, et al. Effect of exogenous abscisic acid and methyl jasmonate on anthocyanin composition, fatty acids, and volatile compounds of Cabernet Sauvignon (*Vitis vinifera* L.) grape berries[J]. *Molecules*, 2016, 21(10): 1354. DOI:10.3390/molecules21101354.
- [4] CHENG G, HE Y N, YUE T X, et al. Effects of climatic conditions and soil properties on Cabernet Sauvignon berry growth and anthocyanin profiles[J]. *Molecules*, 2014, 19(9): 13683-13703. DOI:10.3390/molecules190913683.
- [5] SEFTON M A. Hydrolytically-released volatile secondary metabolites from a juice sample of *Vitis vinifera* grape cvs Merlot and Cabernet Sauvignon[J]. *Australian Journal of Grape & Wine Research*, 1998, 4(1): 30-38. DOI:10.1111/j.1755-0238.1998.tb00132.x.
- [6] SALINAS M R, ALONSO G L, PARDO F, et al. Free and bound volatiles of Monastrell wines[J]. *Sciences Des Aliments*, 1998, 18(1): 223-231.
- [7] DELOIRE A, VAUDAUR E, CAREY V, et al. Grapevine responses to terroir: a global approach[J]. *Journal International des Sciences de la Vigne et du Vin*, 2005, 39(4): 149-162.
- [8] FARIÑA L, BOIDO E, CARRAU F, et al. Terpene compounds as possible precursors of 1,8-cineole in red grapes and wines[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2005, 53(5): 1633-1636. DOI:10.1021/jf040332d.
- [9] KENNISON K R, WILKINSON K L, WILLIAMS H G, et al. Smoke-derived taint in wine: effect of postharvest smoke exposure of grapes on the chemical composition and sensory characteristics of wine[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2007, 55(26): 10897-10901. DOI:10.1021/jf072509k.
- [10] KENNISON K R, GIBBERD M R, POLLNITZ A P, et al. Smoke-derived taint in wine: the release of smoke-derived volatile phenols during the fermentation of Merlot juice following grapevine exposure to smoke[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2008, 56(16): 7379-7383. DOI:10.1021/jf800927e.
- [11] KENNISON K R, WILKINSON K L, POLLNITZ A P, et al. Effect of timing and duration of grapevine exposure to smoke on the composition and sensory properties of wine[J]. *Australian Journal of Grape and Wine Research*, 2009, 15(3): 228-237. DOI:10.1111/j.1755-0238.2009.00056.x.
- [12] CAMPO E, FERREIRA V, ESCUDERO A, et al. Prediction of the wine sensory properties related to grape variety from dynamic headspace gas chromatography-olfactometry data[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2005, 53(14): 5682-5690. DOI:10.1021/jf047870a.
- [13] PARDO-GARCÍA A I, MARTÍNEZ-GIL A M, CADAHÍA E, et al. Oak extract application to grapevines as a plant biostimulant to increase wine polyphenols[J]. *Food Research International*, 2014, 55: 150-160. DOI:10.1016/j.foodres.2013.11.004.
- [14] WELDEGERGIS B T, CROUCH A M. Analysis of volatiles in Pinotage wines by stir bar sorptive extraction and chemometric profiling[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2008, 56(21): 10225-10236. DOI:10.1021/jf8015706.
- [15] MARÍN J, ZALACAIN A, DE MIGUEL C, et al. Stir bar sorptive extraction for the determination of volatile compounds in oak-aged wines[J]. *Journal of Chromatography A*, 2005, 1098(1): 1-6. DOI:10.1016/j.chroma.2005.07.126.
- [16] HAYASAKA Y, BALDOCK G A, PARDON K H, et al. Investigation into the formation of guaiacol conjugates in berries and leaves of grapevines *Vitis vinifera* L. cv. Cabernet Sauvignon using stable isotope tracers combined with HPLC-MS and MS/MS analysis[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2010, 58(4): 2076-2081. DOI:10.1021/jf903732p.
- [17] 李华. 葡萄酒品尝[M]. 北京: 科学出版社, 2006: 64-65.
- [18] JU Y L, ZHANG A, FANG Y L, et al. Phenolic compounds and antioxidant activities of grape canes extracts from vineyards[J]. *Spanish Journal of Agricultural Research*, 2016, 14(3): e0805. DOI:10.5424/sjar/2016143-8951.
- [19] BUSTAMANTE M A, MORAL R, PAREDES C, et al. Agrochemical characterisation of the solid by-products and residues from the winery and distillery industry[J]. *Waste Management*, 2008, 28(2): 372-380. DOI:10.1016/j.wasman.2007.01.013.
- [20] MARTÍNEZ-GIL AM, GARDE-CERDÁN T, MARTÍNEZ L, et al. Effect of oak extract application to verdejo grapevines on grape and wine aroma[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2011, 59(7): 3253-3263. DOI:10.1021/jf104178c.
- [21] 王华. 葡萄酒分析检测[M]. 北京: 中国农业出版社, 2011: 125-126.
- [22] 宁正祥. 食品成分分析手册[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 1997: 190-192.
- [23] 房玉林, 孙伟, 万力, 等. 调亏灌溉对酿酒葡萄生长及果实品质的影响[J]. *中国农业科学*, 2013, 46(13): 2730-2738. DOI:10.3864/j.issn.0578-1752.2013.13.011.
- [24] 王华, 营葵, 郭耀东. 葡萄果皮花色苷提取工艺的研究[J]. *西北农林科技大学学报(自然科学版)*, 2008, 36(2): 129-133. DOI:10.13207/j.cnki.jnwafu.2008.02.004.
- [25] 王华. 葡萄与葡萄酒实验技术操作规范[M]. 西安: 西安地图出版社, 1999: 22-25.
- [26] PINILLOS V, CHIAMOLERA F M, ORTIZ J F, et al. Post-veraison regulated deficit irrigation in 'Crimson Seedless' table grape saves water and improves berry skin color[J]. *Agricultural Water Management*, 2016, 165: 181-189. DOI:10.1016/j.agwat.2015.11.007.
- [27] 姜文广, 李记明, 徐岩, 等. 4种酿酒红葡萄果实的挥发性香气成分分析[J]. *食品科学*, 2011, 32(6): 225-229.
- [28] 于立志, 马永昆, 张龙, 等. GC-O-MS法检测句容产区巨峰葡萄香气成分分析[J]. *食品科学*, 2015, 36(8): 196-200. DOI:10.7506/spkx1002-6630-201508036.
- [29] MARCHAL A, PONS A, LAVIGNE V, DUBOURDIEU D. Contribution of oak wood ageing to the sweet perception of dry wines[J]. *Australian Journal of Grape and Wine Research*, 2013, 19(1): 11-19. DOI:10.1111/ajgw.12013.
- [30] OLIVA J, ZALACAIN A, PAYÁ P, et al. Effect of the use of recent commercial fungicides [under good and critical agricultural practices] on the aroma composition of Monastrell red wines[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2008, 617(1): 107-118. DOI:10.1016/j.aca.2008.01.060.