

胡博然, 赵琦, 火兴三, 等. 基于 $^1\text{H-NMR}$ 检测不同年份和品种干白葡萄酒代谢产物[J]. 江苏农业学报, 2016, 32(3): 686-693.
doi: 10.3969/j.issn.1000-4440.2016.03.031

基于 $^1\text{H-NMR}$ 检测不同年份和品种干白葡萄酒代谢产物

胡博然¹, 赵琦¹, 火兴三², 朱江煜¹, 孙腾飞³, 李福东³

(1.扬州大学食品科学与工程学院, 江苏扬州 225127; 2.中国酒业协会, 北京 100831; 3.中国长城葡萄酒有限公司, 河北怀来 075400)

摘要: 以河北沙城产区 2009 年份与 2010 年份的长相思及龙眼干白葡萄酒为研究对象, 探讨年份和品种对干白葡萄酒中主要贡献代谢产物种类和相对含量的影响。利用核磁共振氢谱($^1\text{H-NMR}$)结合主成分分析法(Principal component analysis, PCA), 判别出不同年份和品种干白葡萄酒间代谢产物存在显著差异, 通过偏最小二乘判别分析(Partial least squares discriminant analysis, PLS-DA)发现代谢产物种类差异不显著, 相对含量差异显著。2 种葡萄酒的主要代谢产物是 2,3-丁二醇、甘油、琥珀酸、乙酸乙酯、胆碱和脯氨酸; 区分同一品种不同年份的主要贡献代谢产物是脯氨酸、琥珀酸、胆碱和甘油; 区分同一年份不同品种的主要贡献代谢产物是乙酸乙酯、脯氨酸、琥珀酸、胆碱和甘油。表明利用 $^1\text{H-NMR}$ 检测结合模式识别分析干白葡萄酒代谢产物, 可以区分干白葡萄酒的年份和品种。

关键词: 核磁共振(NMR); 干白葡萄酒; 代谢产物; 模式识别

中图分类号: TS262.6 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4440(2016)03-0686-08

Determination of metabolites in dry white wines by $^1\text{H-NMR}$ to differentiate grape variety and year of vintage

HU Bo-ran¹, ZHAO Qi¹, HUO Xing-san³, ZHU Jiang-yu¹, SUN Teng-fei³, LI Fu-dong³

(1.School of Food Science and Engineering, Yangzhou University, Yangzhou 225127, China; 2.China Alcoholic Drinks Association, Beijing 100831, China; 3.China Great Wall Wine Company Limited, Huailai 075400, China)

Abstract: The Sauvignon blanc and Long Yan dry white wines from Shacheng, Hebei province, vinified in 2009 and 2010 vintages, were taken as the research objects. Significant differences in metabolites of dry whites wines of two vintages and two grape varieties were detected by $^1\text{H-NMR}$ combining principal component analysis(PCA). Partial least squares discriminant analysis(PLS-DA) revealed that there was no significant difference in the components but significant difference in the contents of metabolites. The major metabolites are 2,3-butanediol, glycerol, succinic acid, ethyl acetate, choline and proline. The metabolites distinguishing the same grape variety wine of two vintages were proline, succinic acid, choline, and glycerol, while the metabolites distinguishing the same vintage of two grape varieties wines were ethyl acetate, proline, succinic acid, choline and glycerol. The results suggest that $^1\text{H-NMR}$ analysis combined with the multivariate statistical analysis is capable of discriminating the vintage and grape variety of dry white wines.

收稿日期: 2015-12-08

基金项目: 国家自然科学基金项目(31271857)

作者简介: 胡博然(1964-), 女, 河北博野县人, 教授, 博士, 研究方向为葡萄与葡萄酒、果酒、食品生物技术与食品安全。(E-mail)huboran@yzu.edu.cn

Key words: nuclear magnetic resonance (NMR); dry white wine; metabolite; pattern recognition

干白葡萄酒是以白皮白肉或浅红皮白肉葡萄为原料,经皮汁分离取葡萄汁,在发酵过程中不存在葡萄汁对葡萄固体部分的浸渍现象^[1],经部分或完全发酵酿制而成的,具有较强的清除自由基的能力和较好的抗氧化性^[2],含有一定酒精度。目前国内根据葡萄酒、果酒通用分析标准中规定的挥发酸和总硫含量等基本理化指标评价葡萄酒质量,仅能反映葡萄酒的健康状况,不能全面分析葡萄酒的品质。

核磁共振(Nuclear magnetic resonance, NMR)是一种基于具有自旋性质的原子核在核外磁场作用下,吸收射频辐射而产生能级跃迁的谱学技术,具有高重现性、无损伤性和无偏向性的优点,常用 ^1H -NMR 图谱和 ^{13}C -NMR 图谱对化合物进行检测分析^[3]。目前 NMR 图谱与模式识别相结合已经广泛应用于葡萄酒及一些液态食品的成分分析与比较、真伪判定等分析中^[4]。

国外在通过代谢组学方法区分葡萄酒的产地、品种以及年份已有相应的研究。Hong 等^[5]利用代谢组学技术区分不同品种和产地的葡萄酒,得出差异的主要贡献化合物是 2,3-丁二醇、乳酸、醋酸、脯氨酸、琥珀酸、苹果酸和甘油。Lee 等^[6]利用核磁共振技术结合多元统计分析方法区分了葡萄酒年份。Rolf 等^[7]利用核磁共振技术结合多元统计以及主成分分析法对葡萄酒的代谢产物进行目标化合物和非目标化合物的分析研究,结果表明品种鉴定准确率达 95%,年限鉴定准确率分别达到 97%和 96%,产地鉴定准确率达到 89%。

利用 NMR 技术对中国代表性产区的葡萄酒代谢产物研究尚处于起步阶段。本研究基于 ^1H -NMR 技术结合模式识别对中国河北沙城产区不同年份与品种的干白葡萄酒代谢产物进行分析研究,为干白葡萄酒年份和品种的鉴别提供快速、简便、省时的新方法。

1 材料与方法

1.1 材料

葡萄品种长相思(Sauvignon blanc):2009 年份 C-11、C-12、C-13、C-14,统称为 C1;2010 年份 C-21、C-22、C-23、C-24,统称为 C2;龙眼(Long Yan):2009 年份 Y-11、Y-12、Y-13、Y-14,统称为 Y1;2010 年份 Y-21、Y-22、Y-23、Y-24,统称为 Y2。

长相思、龙眼干白葡萄酒由河北沙城产区长城

桑干酒庄提供。干白葡萄酒均采用标准酿造工艺,样品理化质量指标均符合国家标准 GB 15037-2006。

1.2 试剂

重水 D_2O (氘代度 > 99.9%)、4,4-二甲基-4-硅代戊磺酸 DSS(^1H -NMR,化学位移 $\delta=0.015$)由青岛腾龙微波科技有限公司生产。

1.3 仪器与设备

AL204 电子天平由梅特勒托利多仪器有限公司生产,Bruker 600 Ultra Shield 核磁共振波谱仪由德国布鲁克公司生产,KQ-250DB 超声波清洗器由昆山市超声仪器公司生产,SNL315SV-230 冷冻干燥机由美国 Thermo 公司生产,TG16A-WS 台式高速离心机由长沙卢湘仪离心机仪器有限公司生产。

1.4 方法

1.4.1 样品预处理 供试品制备,每个样品平行备样 3 份。取 10.0 ml 样品,置于 50.0 ml 离心管中,室温下以 3 000 r/min 离心 20 min,静置冷却,准确移取 3.0 ml 上清液于冻干瓶中,置于 $-80\text{ }^\circ\text{C}$ 超低温冰箱中冷冻 24 h 后取出,放入冷冻干燥机中真空干燥 48 h,所得粉末置于干燥器中避光保存。

冷冻干燥的样品粉末中分别加入 D_2O 540 μl , DSS 60 μl 混合均匀,溶解液转移至 1.5 ml 离心管中,以 13 000 r/min 离心 20 min,移取上清液 500 μl 于 5 mm 核磁管中待测。

1.4.2 ^1H -NMR 图谱条件 一维 NMR 谱图测定:样品在 $25\text{ }^\circ\text{C}$ 下,采用 $^1\text{H}\{^{13}\text{C}/^{15}\text{N}\}$ 探头, ^1H 共振频率 $6.00\times 10^8\text{ Hz}$,谱宽 $7.18\times 10^3\text{ Hz}$,采样点数 32 K,采样时间 2.3 s,混和时间 100 ms,谱线加宽因子为 0.3 Hz,采用 Noesygppr1d 脉冲序列压制水峰,采样次数 256 次^[8]。

二维 NMR 图谱测定: ^1H - ^1H COSY 谱宽 $12\text{ ppm}\times 12\text{ ppm}$,采样点数 $2\text{ 048}\times 512$,混和时间为 80 ms。

1.4.3 NMR 数据预处理 首先利用 MestReNova 软件对 ^1H -NMR 图谱进行处理,再利用 $6.0\times 10^8\text{ Hz}$ 核磁共振波谱仪自带的 AMIX 软件以每 $\delta\text{ }0.005$ 化学位移值对 ^1H -NMR 图谱进行分段积分,将水峰($\delta\text{ }4.80\sim 4.96$)、残余乙醇峰($\delta\text{ }1.18\sim 1.22$, $\delta\text{ }3.57\sim 3.72$)和 DSS 峰($\delta\text{ }-0.5\sim 0.5$, $\delta\text{ }1.74\sim 1.84$, $\delta\text{ }2.90\sim 2.95$)的积分值置零,不进行积分。将得到的化学位移值与相应信号峰的相对积分值归一化处理后,得到样本的化学位移值段与相对应的信号峰相对积

分值(每个样品共约2 000相对积分值),将积分数据代入 SIMCA-P 12.0 软件,进行模式识别分析。

1.4.4 质量浓度计算 采用多元统计方法 PCA 和 PLS-DA 对 NMR 测定所得的数据进行模式识别分析,并对样品进行分类,找出对分类有贡献的生物标志物^[9-10]。一维¹H-NMR 图谱中指定基团质子引起的峰面积与加入的内标物指定基团上的质子产生的峰面积之比换算得出代谢产物的质量浓度 u (g/ml),公式如下^[11]:

$$u = \frac{m_s}{V} = \frac{(A_s/n_s) \times M_s}{(A_r/n_r) \times M_r} \times \frac{m_r}{V}$$

式中: A_s 为被测样品选定信号的积分面积; n_s 为样品被积分信号包含的质子数; M_s 为被测样品的相对分子质量; V 为被测样品冻干体积; A_r 为内标 DSS 选定信号的积分面积; n_r 为内标 DSS 被积分信号包含的质子数; M_r 为内标 DSS 的相对分子质量; m_r 为内标 DSS 的质量。

2 结果与分析

2.1 2009 年份和 2010 年份长相思、龙眼干白葡萄酒¹H-NMR 图谱分析

分别对 2009、2010 年份的长相思和龙眼干白葡萄酒进行 NMR 检测。采用冻干处理,减弱水和乙

醇对微量代谢产物信号峰的掩盖,不仅可以抑制水峰和乙醇峰的信号,也有浓缩样品的作用,使谱图中含量比较低的组分得以被识别^[8]。对预处理后样品进行 NMR 检测,得到¹H-NMR 谱图(图 1)。通过化学位移、偶合常数、归一化等核磁数据分析,与 BMRB 数据库(www.bmrb.wisc.edu.com)中的标准物质对照,从¹H-NMR 图谱中辨认出 23 种代谢产物,包括有机酸、氨基酸和糖类等,其中信号较强的代谢产物有蔗糖、 α -葡萄糖、甘油、胆碱、琥珀酸、脯氨酸、乳酸、乙酸乙酯、2,3-丁二醇和缬氨酸。¹H-NMR 图谱信号峰主要分布在 δ 1.0~4.3,大致分为 3 个区域:高场区(δ 1.5~1.0)主要包括有机酸和氨基酸,如乳酸、2,3-丁二醇和缬氨酸等;中场区(δ 3.0~1.6)主要包括琥珀酸和脯氨酸;低场区(δ 4.2~3.0)主要为糖类物质,包括蔗糖、 α -葡萄糖、甘油和胆碱。糖类是酵母的营养物质,样品均为干型酒,糖浓度差异小,因此糖类不作为干白葡萄酒的特征代谢产物。

干白葡萄酒中化学成分复杂,其¹H-NMR 谱可以提供代谢产物的化学指纹信息,直观分析代谢产物种类,但难以判断其相对含量的差异,故将 NMR 检测数据导入 SIMCA-P 12.0 软件中继续分析。

2.2 2009 年份和 2010 年份长相思、龙眼干白葡萄酒代谢产物的模式识别分析

利用主成分分析(PCA)和偏最小二乘法(PLS-

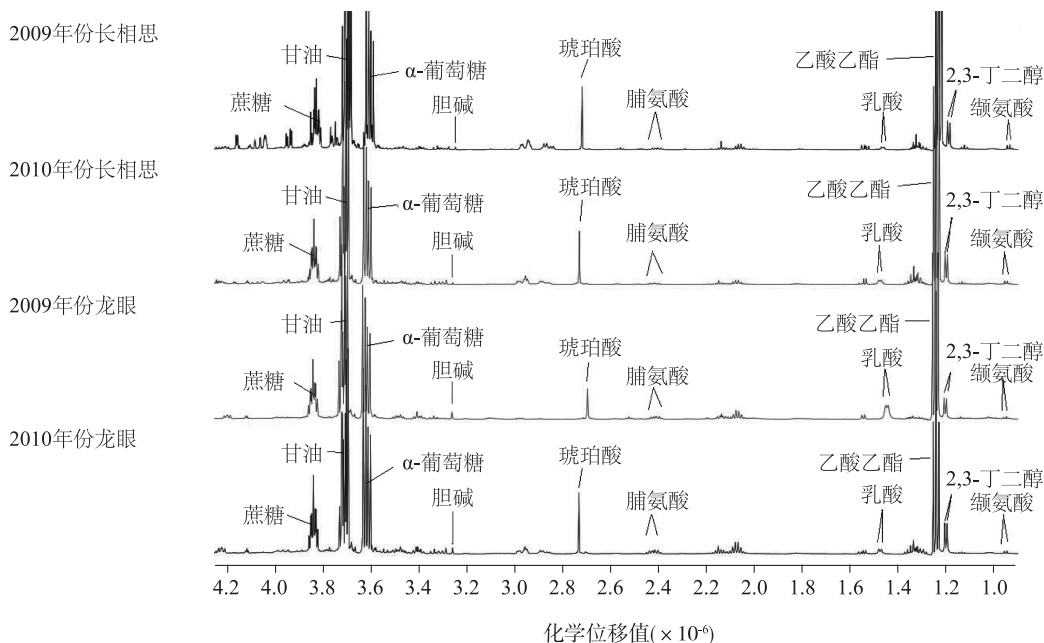


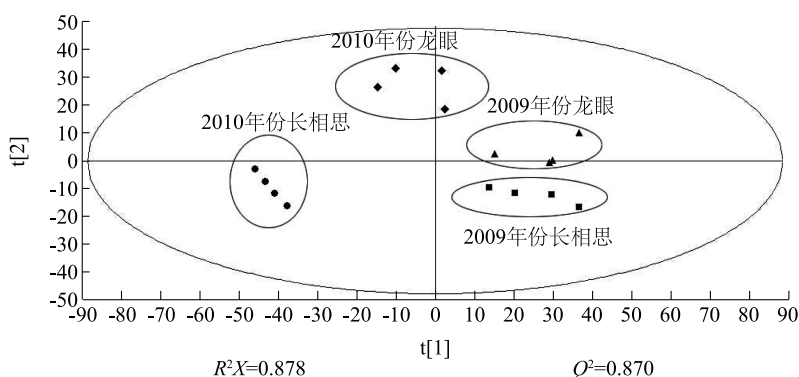
图 1 2009 和 2010 年份长相思、龙眼干白葡萄酒¹H-NMR 谱图

Fig.1 ¹H-NMR spectrum of Sauvignon blanc and Long Yan dry white wines vinified in 2009 and 2010 vintages

DA)进行模式识别分析,进一步研究样品间主要代谢产物相对含量的差异。

2.2.1 PCA 分析 对河北沙城产区不同年份和品种的干白葡萄酒建立 PCA 得分图(图 2),累积贡献率 $R^2X=0.878$, $Q^2=0.870$ ($PC1/PC2$ 占 87.8%),模

型拟合准确度较好。PCA 得分图中样品分布点的聚集、离散程度可以直观表述样品中代谢产物的差异程度,样品分布点间距离与样品中代谢产物组成和含量相似程度呈反比。



t[1]:主成分 1;t[2]:主成分 2。

图 2 2009、2010 年份长相思、龙眼干白葡萄酒 $^1\text{H-NMR}$ 谱的 PCA 得分图

Fig.2 PCA score plot generated from $^1\text{H-NMR}$ spectral data of Sauvignon blanc and Long Yan dry white wines vinified in 2009 and 2010 vintages

如图 2 所示,2009、2010 年份的长相思、龙眼干白葡萄酒的样品分布点有明显分离趋势,主成分 1 方向 2009 年份长相思与 2009 年份龙眼干白葡萄酒距离较近;主成分 2 方向样品间离散程度差距不明显,但 2 个年份不同品种间干白葡萄酒均有分离趋势,说明样品总体代谢产物含量差异较大,年份和品种均对干白葡萄酒代谢产物含量有影响。

为了进一步分析年份和品种对干白葡萄酒的代谢产物含量差异的影响,消除随机误差,寻找组间差异及差异代谢产物含量变化,采用偏最小二乘法对数据进一步分析^[12]。

2.2.2 不同年份同一品种干白葡萄酒代谢产物 PLS-DA 分析 对河北沙城产区 2 个年份的长相思和龙眼干白葡萄酒代谢产物的 NMR 检测数据分别进行 PLS-DA 分析,得到干白葡萄酒 PLS-DA 得分图及载荷图,如图 3 ($R^2X=0.736$, $R^2Y=0.998$, $Q^2=0.958$) 和图 4 ($R^2X=0.793$, $R^2Y=0.999$, $Q^2=0.973$),模型拟合准确性均较好。

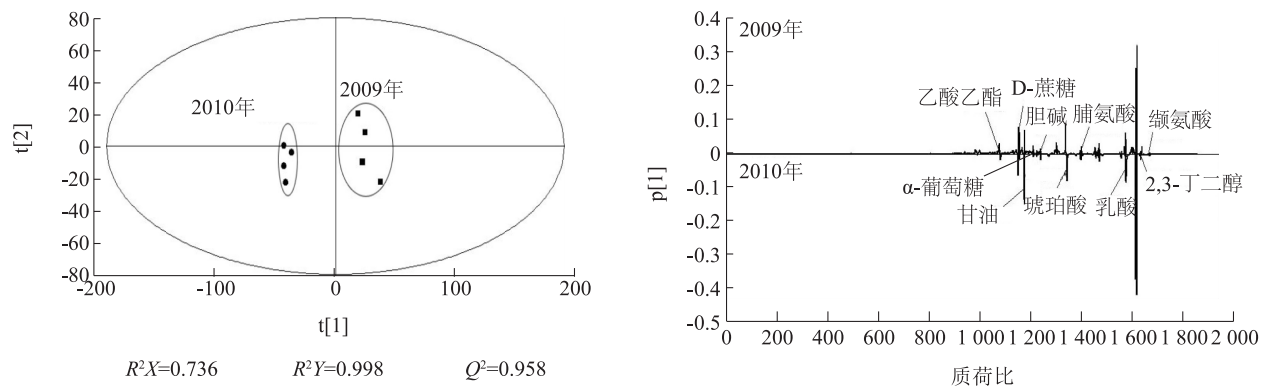
PLS-DA 得分图与图 2 相比,龙眼干白葡萄酒代谢产物组内差异显著,C1 与 C2 在主成分 1 方向有明显的区分,在主成分 2 方向差异较小。由 PLS-DA 载荷图得出 C1 代谢产物中 2,3-丁二醇、乙酸乙酯、

脯氨酸、胆碱、甘油相对含量高于 C2,琥珀酸相对含量低于 C2。

如图 4 所示,PLS-DA 得分图与图 2 相比,长相思干白葡萄酒代谢产物组内差异显著,Y1 与 Y2 有明显的区分。PLS-DA 载荷图得出 Y1 中乙酸乙酯相对含量高于 Y2,其余代谢产物相对含量均低于 Y2。

2.2.3 同一年份 2 个品种干白葡萄酒代谢产物 PLS-DA 分析 对河北沙城产区同一年份 2 个品种的干白葡萄酒代谢产物的 NMR 检测数据分别进行 PLS-DA 分析,得到 2009 年份长相思、龙眼和 2010 年份长相思、龙眼干白葡萄酒 $^1\text{H-NMR}$ 谱的 PLS-DA 得分图及载荷图(图 5、图 6)。

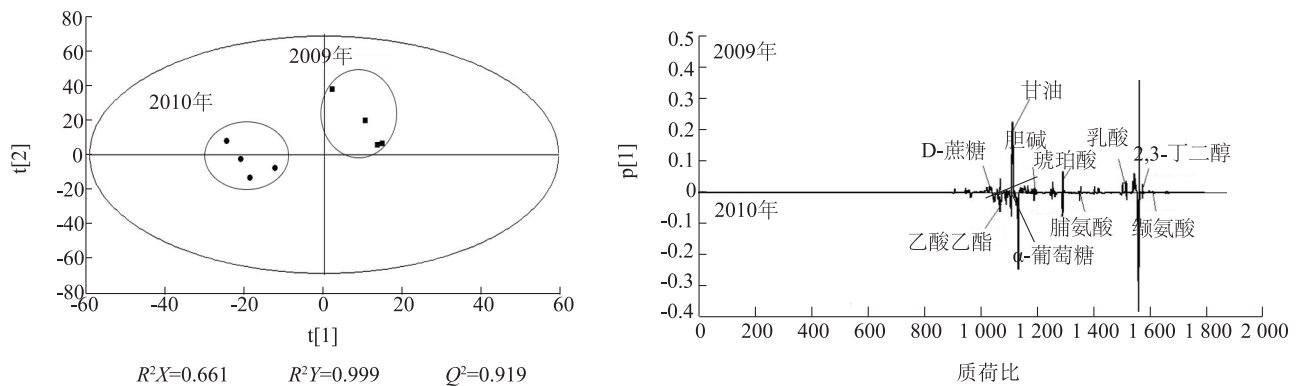
如图 5 所示,PLS-DA 模型中解释模型差异 $R^2X=0.663$, $R^2Y=0.993$,预测模型差异 $Q^2=0.788$,模型拟合准确性较好。PLS-DA 得分图中 C1 与 Y1 距离较远,说明 C1 与 Y1 存在一定的化学差异,与无监督的 PCA 得分图(图 2)相比,C1 与 Y1 样本点分离程度变大,说明 PLS-DA 分析降低了样品的组内差异,可更准确地寻找 C1 与 Y1 代谢产物之间的差异,具有统计学意义。PLS-DA 载荷图对应峰高低代表各代谢产物相对含量大小,C1 中 2,3-丁二



t[1]:主成分1;t[2]:主成分2;Num:质荷比;P[1]:相对强度。

图3 不同年份长相思干白葡萄酒 PLS-DA 的得分图与载荷图

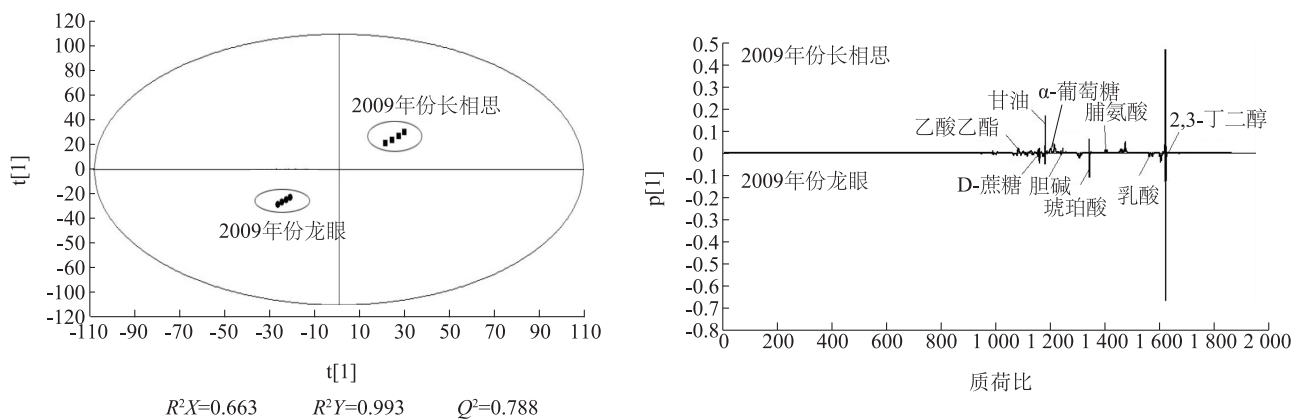
Fig.3 PLS-DA score plot and loading plot generated from the $^1\text{H-NMR}$ spectra of Sauvignon blanc dry white wines vinified in two vintages



t[1]:主成分1;t[2]:主成分2;Num:质荷比;P[1]:相对强度。

图4 不同年份龙眼干白葡萄酒 PLS-DA 的得分图与载荷图

Fig.4 PLS-DA score plot and loading plot generated from the $^1\text{H-NMR}$ spectra of Long Yan dry white wines vinified in two vintages



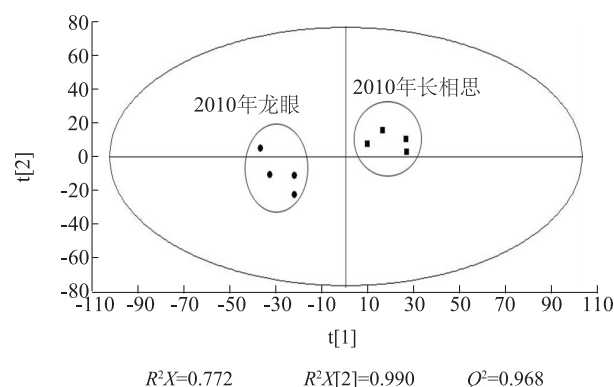
t[1]:主成分1;t[2]:主成分2;Num:质荷比;P[1]:相对强度。

图5 2009年份长相思、龙眼干白葡萄酒 $^1\text{H-NMR}$ 谱的 PLS-DA 得分图及载荷图

Fig.5 PLS-DA score plot and loading plot generated from $^1\text{H-NMR}$ spectral data of Sauvignon blanc dry white wines and Long yan wines vinified in 2009 vintage

醇、琥珀酸、脯氨酸、胆碱、甘油相对含量均高于 Y1, 乙酸乙酯相对含量则低于 Y1。

如图 6 所示, PLS-DA 模型中解释模型差异 $R^2X=0.772$, $R^2Y=0.990$, 预测模型差异 $Q^2=0.968$, 模型拟合准确性较好。PLS-DA 得分图与图 2 相比,



t[1]: 主成分 1; t[2]: 主成分 2; Num: 质荷比; P[1]: 相对强度。

图 6 2010 年份长相思、龙眼干白葡萄酒¹H-NMR 谱的 PLS-DA 得分图及载荷图

Fig.6 PLS-DA score plot and loading plot generated from ¹H-NMR spectral data of Sauvignon blanc and Long Yan dry white wines vinified in 2010 vintage

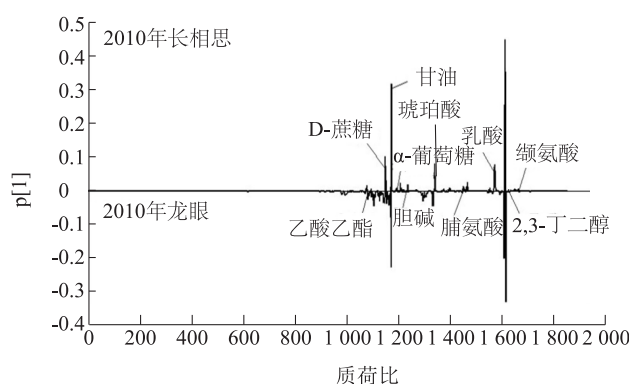
2.3 主要贡献代谢产物相对含量分析

通过¹H-NMR 谱图结合模式识别分析,说明品种和年份均对于干白葡萄酒中主要代谢产物有影响,代谢产物组成成分差异不大,导致其差异的是代谢产物的含量。图 7 显示了干白葡萄酒中 6 种主要代谢产物相对含量的差异,与 PLS-DA 的分析结果一致。

如图 7 所示, 2,3-丁二醇是葡萄酒的主要发酵副产物和呈味物质,有可能来自于丙酮酸或者发酵后期乙偶姻裂解^[13]。龙眼干白葡萄酒 2,3-丁二醇的含量高于长相思干白葡萄酒,其中相同品种干白葡萄酒中 2009 年份稍高于 2010 年份,品种对其含量影响较大。

甘油对葡萄酒口感和质地有重要的贡献,赋予葡萄酒粘稠感和甜味^[6]。同一年份长相思干白葡萄酒中甘油含量均略高于龙眼干白葡萄酒,同一品种干白葡萄酒间 2010 年份甘油含量明显高于 2009 年份。葡萄酒中甘油的形成与葡萄酒原料、酵母菌品种和发酵条件有关。由于本研究采用相同酿造工艺,酵母菌品种和发酵条件均一致,推测品种是影响干白葡萄酒中甘油含量的主要因素。然而同一品种

样本分离程度增大,组内差异降低,主成分 1 方向差异显著,主成分 2 方向差异不明显。通过 PLS-DA 载荷图得出 C2 中乙酸乙酯相对含量低于 Y2, 2,3-丁二醇、脯氨酸、琥珀酸、胆碱和甘油相对含量均大于 Y2。



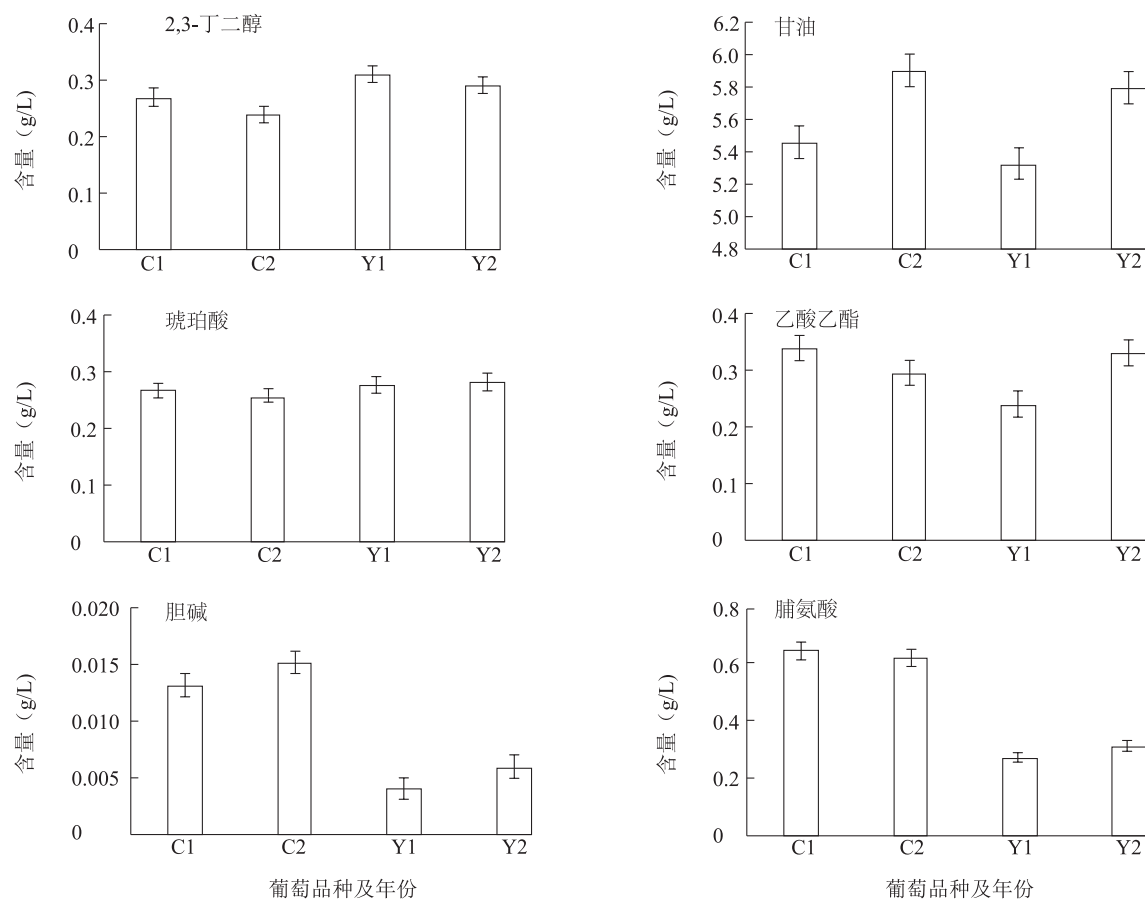
干白葡萄酒中甘油含量 2009 年份均明显低于 2010 年份,可能是储存陈酿过程中醋酸菌对甘油的氧化作用造成甘油含量降低。

琥珀酸是非挥发性有机酸,赋予葡萄酒醇厚感,会引起苦味,含量很稳定,在陈酿过程中不发生变化,可作为区分品种差异的主要代谢产物^[14]。各样品间含量差异不大,同一年份龙眼干白葡萄酒含量稍高。

乙酸乙酯是发酵后期乙醇氧化生成,含量无明显规律。整体而言长相思干白葡萄酒乙酸乙酯含量高于龙眼干白葡萄酒,2009 年份的龙眼干白葡萄酒中乙酸乙酯含量最低。

胆碱是水溶性类维生素物质,长相思干白葡萄酒中胆碱含量明显高于龙眼干白葡萄酒,而同品种 2010 年份胆碱含量均略高于 2009 年份,说明葡萄品种与气候均对于干白葡萄酒中胆碱含量有影响。

脯氨酸是葡萄浆果中固有的,它不是酵母菌的营养物质,因此可以作为葡萄酒的生物标记物^[6]。长相思干白葡萄酒中脯氨酸含量明显高于龙眼干白葡萄酒。葡萄酒中脯氨酸含量主要取决于环境因素和葡萄品种,因为 2 种葡萄种植于同一产区,生长环



C1、C2 代表 2009 和 2010 年份长相思干白葡萄酒;Y1、Y2 代表 2009 和 2010 年份龙眼干白葡萄酒。

图 7 2009、2010 年份长相思与龙眼干白葡萄酒中主要代谢产物的相对含量比较

Fig.7 Comparison of relative content of main metabolites in Sauvignon blanc and Long Yan dry white wines vinified in 2009 and 2010 vintages

境相同,所以品种是影响样品间脯氨酸含量的主要因素。

2010 年份长相思与龙眼干白葡萄酒样品中代谢产物脯氨酸、琥珀酸、胆碱和甘油含量均比 2009 年份中的高。河北沙城产区 2009 年份与 2010 年份的气候存在显著差异^[14],这与 Pereira 等^[15]认为年份与土壤均会影响酿酒葡萄中的代谢产物和阴淑贞^[16]认为气候因素影响同品种葡萄酒品质的结论相一致,所以气温、光照、降水量等气候原因是导致同一品种不同年份干白葡萄酒样品代谢产物差异的主要原因。区分河北沙城产区干白葡萄酒年份间的代谢产物为脯氨酸、琥珀酸、胆碱和甘油。

长相思中乙酸乙酯、脯氨酸、琥珀酸、胆碱和甘油的含量均比龙眼样品高,其中脯氨酸和甘油含量差异较大,得出河北沙城产区长相思和龙眼干白葡萄酒品种间主要差异贡献代谢产物为乙酸乙酯、脯

氨酸、琥珀酸、胆碱和甘油。

3 结论

本研究以河北沙城产区干白葡萄酒为样品,基于¹H-NMR 技术结合模式识别分析不同品种和年份的干白葡萄酒代谢产物的差异,发现 2009 和 2010 年份的龙眼与长相思干白葡萄酒的代谢产物种类无明显差异,而代谢产物的相对含量有显著的差异。

年份对同一品种干白葡萄酒的代谢产物有影响,区分河北沙城产区干白葡萄酒年份间主要差异贡献代谢产物有脯氨酸、琥珀酸、胆碱和甘油。不同年份的气温、降雨量和光照等气候因素是导致干白葡萄酒样品代谢产物差异的主要原因。

葡萄品种对葡萄酒的代谢产物具有较大的影响,区分河北沙城产区同一年份长相思和龙眼干白

葡萄酒品种间主要差异贡献代谢产物为乙酸乙酯、脯氨酸、琥珀酸、胆碱和甘油。

综上所述,利用¹H-NMR 检测技术结合模式识别来分析干白葡萄酒代谢产物,可以辨别其年份和品种。

参考文献:

- [1] 李 华,王 华,袁春龙.葡萄酒工艺学[M]. 北京: 中国科学出版社, 2007: 165.
- [2] 胡博然,阴淑贞,闻 雯,等.干白葡萄酒清除 DPPH 自由基能力及其与总酚含量的关系[J].食品与发酵工业, 2011, 37(11):60-65.
- [3] 赵剑宇,颜贤忠.基于核磁共振的代谢组学研究进展[J]. 国外医学:药学分册, 2004, 31(5): 308-312.
- [4] 陈 波,康海宁,韩 超,等. NMR 指纹图谱与模式识别方法在食物分析中的应用[J]. 波谱学杂志, 2006, 23(3):397-407.
- [5] HONG S, KIM M, BERG F V D, et al. ¹H nuclear magnetic resonance based metabolomic characterization of wines by grape varieties and production-areas[J]. Journal of Agricultural & Food Chemistry, 2008,56(17): 8007-8016.
- [6] LEE J E, HWANG G S, BERG F V D, et al. Evidence of vintage effects on grape wines using ¹H-NMR based metabolomic study[J]. Analytica Chimica Acta, 2009,648(1): 71-76.
- [7] ROLF G, FANG F, EBERHARD H, et al. Targeted and nontargeted wine analysis by ¹H-NMR spectroscopy combined with multivariate statistical analysis. Differentiation of important parameters; grape variety, geographical origin, year of vintage[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2013,61(23):5610-5619.
- [8] 胡博然,周 妍,朱 勇,等. 利用核磁共振技术和电子舌技术分析 2 个产区干红葡萄酒代谢产物的差异[J]. 食品与发酵工业, 2013, 39(10): 215-222.
- [9] SON H S, HWANG G S, AHN H J, et al. Characterization of wines from grape varieties through multivariate statistical analysis of ¹H-NMR spectroscopic data[J]. Food Research International, 2009, 42(10): 1483-1491.
- [10] ELEMÉR C, KÁROLY H, LIVIA S S. Principal component analysis of biogenic amines and polyphenols in Hungarian wines[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2002, 50(13): 3768-3774.
- [11] HU B, YUE Y, ZHU Y, et al. Proton nuclear magnetic resonance-spectroscopic discrimination of wines reflects genetic homology of several different grape (*V. vinifera* L.) cultivars[J]. Plos One, 2015, 10(12):e0142840.
- [12] 李爱平,李震宇,邢 婕,等. 核磁共振代谢组学技术检测食醋化学成分[J]. 食品科学, 2013(12): 247-253.
- [13] 陈元元,吴 岩,刘晓光. 乙偶姻生物合成代谢调控及其应用[J]. 生物学杂志, 2014,31(5):76-84.
- [14] SON H S, HWANG G S, KIM M, et al. Metabolomic characterization of malolactic fermentation and fermentative behaviors of wine yeasts in grape wine[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2009,57(11): 4801-4809.
- [15] PEREIRA G E, GAUDILLERE J P, CORNELIS V L, et al. ¹H-NMR and chemometrics to characterize mature grape berries in four wine growing areas in Bordeaux, France[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2005,53(16): 6382-6289.
- [16] 阴淑贞. 干白葡萄酒的 NMR 指纹图谱初建及其抗氧化性的研究[D].扬州:扬州大学,2012:18-21.

(责任编辑:陈海霞)