

文章编号:1000-8551(2024)04-0693-10

不同电子鼻传感器对葡萄酒香气的响应差异 分析及其应用

张继元¹ 王 波² 丁嘉丽¹ 牛育林³ 何晓丽³ 刘阿静²
王慧琚² 张 波^{1,*}

(¹甘肃农业大学食品科学与工程学院,甘肃 兰州 730070;²兰州海关技术中心,甘肃 兰州 730010;

³甘肃莫高实业发展股份有限公司葡萄酒厂,甘肃 武威 733008)

摘 要:为探究甘肃河西走廊产区不同品种、不同区域、不同年份的葡萄酒品质差异,本研究基于电子鼻气体识别技术,利用葡萄酒中的特征香气化合物筛选出对香气物质灵敏的传感器,并进一步对各个香气化合物在传感器上进行类别归属,然后对葡萄酒进行鉴别。结果表明,不同特征香气化合物可归属到传感器W2和W7,这两根传感器可以作为判断不同葡萄酒间气味特征区别的重要媒介。葡萄酒鉴别分析中,主成分(PCA)模型能对不同品种、不同区域、不同年份的葡萄酒进行区分。电子鼻W2传感器的识别属性可作为区分美乐和赤霞珠葡萄酒的重要依据,也可鉴别新鲜葡萄酒,W2和W7传感器的识别属性可区分武威与张掖、武威与嘉峪关葡萄酒。本研究可为阐明甘肃河西走廊产区不同品种、不同区域、不同年份的葡萄酒香气特征提供参考。

关键词:甘肃河西走廊产区;葡萄酒;鉴别;电子鼻气体识别技术

DOI:10.11869/j.issn.1000-8551.2024.04.0693

葡萄酒品质是一个多维、复杂的概念,其中香气作为衡量其品质的关键指标,在葡萄酒的品鉴中发挥重要作用^[1]。常用的葡萄酒评价鉴别方式主要有感官评定和仪器分析等^[2]。其中,感官评定简便有效,但易受参评人员主观因素影响^[3]。仪器分析是葡萄酒品质量化的重要方法,受限于该方法复杂、昂贵的设备需要以及无法有效联动感官判断,在使用时也存在缺陷^[4]。因此,克服上述方法的缺点与不足,对提高葡萄酒评价鉴别质量有重要的推动作用。

电子鼻是由具有部分特异性的电子化学传感器阵列和能够识别简单或复杂气味的模式识别系统组成的仪器,可用来模拟人体嗅觉系统^[5-6]。因其操作简单、样本量少、无需预处理、分析速度快,且不会对原料造成破坏而备受关注^[7-9],已被广泛应用于食品、药品的质量管理中^[10-13]。

葡萄酒挥发性物质复杂多样,其中以芳樟醇、香叶醇以及 α -紫罗兰酮等为代表的萜类是葡萄酒品种香

气的重要组成成分,可赋予葡萄酒花香、果香,对葡萄酒香气轮廓有重要影响^[14-17]。此外,发酵阶段产生的醇、醛、酯类等改善了葡萄酒的果香、花香,增加了葡萄酒风味的复杂性,使香气更加协调^[18]。例如,醇类中的低浓度高级醇(正己醇、叶醇、反-2-己烯醇等)可提高葡萄酒青草香、果香^[19]。酒精发酵不完全或酒精氧化情况下产生的醛(正己醛、反-2-己烯醛、反-2-壬烯醛等)进一步丰富了葡萄酒的风味(草本、果香等)^[20]。酯类物质是赋予葡萄酒果香(葡萄味、草莓味、青苹果味等)的关键所在^[21]。上述香气成分组成与含量的差异决定了葡萄和葡萄酒的风味和典型性。

甘肃河西走廊作为我国十大葡萄酒产区之一而闻名于全国乃至世界,然而,当地葡萄酒产业发展还面临着高度同质、竞争乏力等问题,从区域层面研究产区个性、提升区域竞争力成为当务之急^[22-23]。因此,本研究选用甘肃河西走廊产区的葡萄酒作为研究对象,利用特征性香气成分构建葡萄酒判别模型,评估电子鼻气

收稿日期:2023-09-06 接受日期:2023-10-02

基金项目:甘肃省葡萄酒产业发展专项资金项目(GSPTJZX-2020-4,2017010),甘肃农业大学伏羲人才“青年英才培养计划”(Ganfx-02Y06),甘肃省现代水果产业体系项目(GARS-SG-7)

作者简介:张继元,女,主要从事葡萄酒化学与酿造研究。E-mail: 2301533954@qq.com

* 通讯作者:张波,男,教授,主要从事葡萄酒化学与酿造研究。E-mail: zhangbo@gsau.edu.cn

体识别技术对甘肃河西走廊产区不同干红葡萄酒的鉴别分析潜力,旨在为建立该产区葡萄酒质量控制体系和提升区域竞争力提供参考。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

芳樟醇、香茅醇、橙花醇、香叶醇、 α -萜品醇、 α -紫罗兰酮、 β -紫罗兰酮、 β -大马酮、正己醇、叶醇、顺-3-壬烯-1-醇、反-2-己烯醇、反-2-己烯醛、反-2-壬烯醛、正己醛、壬醛、乙酸己酯均为分析纯(纯度 $\geq 90\%$),购自上海麦克林生化科技股份有限公司;无水乙醇为色谱纯,购自成都市科隆化学品有限公司。

采用来自甘肃河西走廊产区不同年份和区域的葡萄酒作为试验样品,详见表1。

表1 不同年份和区域的葡萄酒样品
Table 1 Samples of wines from different vintages and regions

葡萄酒种类 Type of wine	年份 Year	厂家 Manufacturer	产地 Producing area
赤霞珠 Cabernet Sauvignon	2017、2018、2019	甘肃紫轩酒业 有限公司	嘉峪关
	2020、2021、2022	甘肃张掖国风葡萄 酒业有限责任公司	张掖
	2021、2022	甘肃莫高实业发 展股份有限公司	武威
美乐 Merlot	2017、2018、 2019、2020	甘肃紫轩酒业 有限公司	嘉峪关
	2020、2021、2022	甘肃张掖国风葡萄 酒业有限责任公司	张掖
	2021、2022	甘肃莫高实业发 展股份有限公司	武威

1.2 仪器与设备

PEN3型便携式电子鼻,德国AIRSENSE公司。如表2所示,该仪器包含10根金属氧化物传感器,每个传感器对被测气体都有不同的灵敏度,能够对食品和饮料中大多数挥发性化合物进行交叉响应^[24]。

1.3 试验方法

灵敏传感器的确定:采用电子鼻作为检测仪器,考察传感器对不同浓度香气物质的响应,当香气物质进入电子鼻传感器并被传感器吸附后,使得其相对电导率G/G0(实时电导率G与初始电导率G0的比值)发生改变。通常情况下,判断10个传感器对样品中挥发性成分识别能力的强弱,取决于传感器的电导响应值正偏离或负偏离1的距离。在某根传感器上响应的香气物质含量越高,G/G0越偏离1;浓度低于检测限或者没

表2 PEN3型电子鼻的10个传感器及其敏感物质
Table 2 10 sensors of type PEN3 electronic nose and its sensitive substances

传感器编号 Sensor number	传感器名称 Sensor name	敏感物质 Sensitive materials	参考物质 Reference material/(mg·L ⁻¹)
W1	W1C	芳烃化合物(苯类)	甲苯,10
W2	W5S	氮氧化合物	二氧化氮,1
W3	W3C	氨类、芳香成分(胺类)	苯,10
W4	W6S	氢化物	氢气,100
W5	W5C	烯烃、芳族、极性分子	丙烷,1
W6	W1S	烷类(甲基类)	甲烷,100
W7	W1W	硫化物(无机硫化物)	硫化氢,1
W8	W2S	醇类、部分芳香族化合物	一氧化碳,100
W9	W2W	含硫有机化合物	硫化氢,1
W10	W3S	烷类和脂肪族	甲烷,100

有响应的气体,G/G0值就接近甚至等于1^[25]。实时记录10根传感器的G/G0值,形成待测香气物质的响应图,以传感器响应为依据,获得最灵敏传感器型号。

1.3.1 标准溶液配制 香气物质标准储备液:准确量取香气物质溶液30 μL ;用乙醇溶解,定容至10 mL容量瓶中,配制成5 000 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的香气物质标准储备液;4 $^{\circ}\text{C}$ 冷藏待用。

香气物质标准工作液:分别准确移取香气物质标准储备液0、25、50、100、200、400 μL 于各容量瓶中,定容至10 mL;配制成浓度为0、12.5、25、50、100、200 $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 的标准系列浓度工作液;4 $^{\circ}\text{C}$ 冷藏待用。

1.3.2 电子鼻测定及工作条件 取香气物质标准工作液5 mL于20 mL电子鼻专用瓶中,旋紧瓶盖密封放置0.5 h,使其顶部气体成分稳定,针式采集气味数据信息,每份样品重复测定6次。

电子鼻测定方法采用顶空进样法。传感器自清洗时间为300 s,进样准备时间5 s,传感器信号采集时间为60 s,载气的速率为400 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$,样品气体的进样速率为400 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$,操作环境温度为26 $^{\circ}\text{C}$ 。

1.4 数据处理

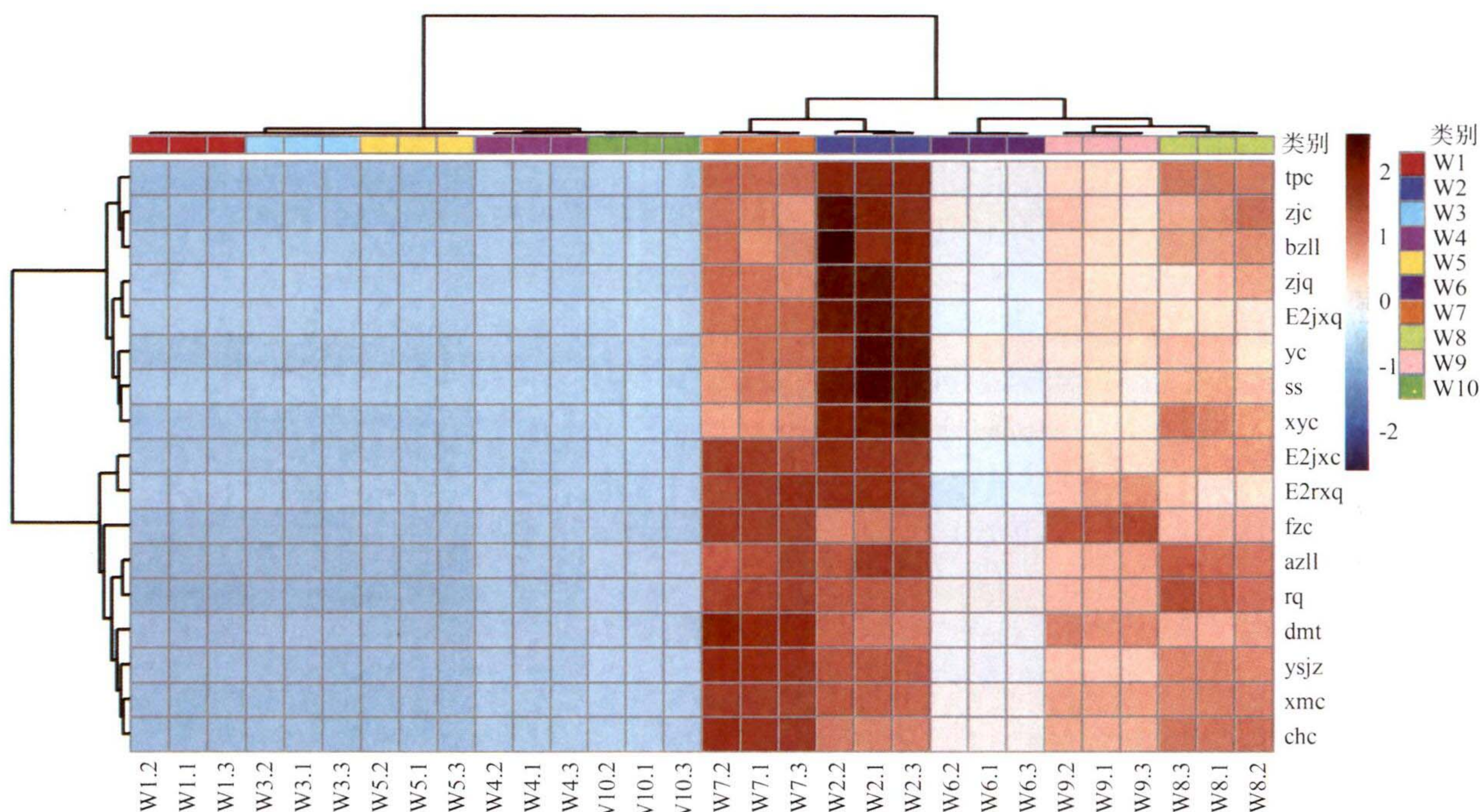
本研究中电子鼻的电导信号响应数据的采集、处理使用电子鼻配套的WinMuster软件,主要方法为响应曲线图、负荷加载分析(Loadings)、电子鼻雷达图。使用Origin 2021软件绘制双标图(Biplot)。利用在线软件MetaboAnalyst 5.0(<https://www.metaboanalyst.ca/MetaboAnalyst/home.xhtml>)进行热图分析、主成分分析(principal component analysis, PCA)和PCA Biplot分析。

2 结果与分析

2.1 葡萄酒特征香气化合物传感器响应分析

本研究选用的PEN3型电子鼻具有10根传感器装置,不同传感器对不同类型挥发性物质灵敏度具有差异。因此,试验首先针对电子鼻各传感器与特征香气化合物识别灵敏程度情况进行判断选择,在筛选出适宜传感器的基础上,针对其所识别的特征香气化合物进行类别归属,分析各个特征香气化合物浓度与灵敏传感器的关联性。以此为依据,对不同葡萄酒产品进行分类判别。

2.1.1 特征香气化合物灵敏传感器筛选 聚类热图利用被研究变量的相似程度远近进行分类判别,借助热图中色块的属性差别可以判断变量的差异化程度。由图1可知,电子鼻中的10根传感器明显聚为2类,即W1、W3、W4、W5、W10为一类;W2、W6、W7、W8、W9为另一类。后者几乎对所有待分析的特征香气化合物表现出较灵敏的信号识别,且W2、W7传感器较其他三者有更加强烈的信号显示。特征香气化合物在很大程度上决定了葡萄酒的整体气味轮廓,有研究显示,葡萄酒在传感器W2、W6、W7、W8、W9上有较强的响应,与本研究特征香气化合物的结果一致^[26]。



注:tpc:α-萜品醇;zjc:正己醇;bzll:β-紫罗兰酮;zjq:正己醛;E2jxq:反-2-己烯醛;yc:叶醇;ss:顺-3-壬烯醇;xye:香叶醇;E2jxc:反-2-己烯醇;E2rxq:反-2-壬烯醛;fzc:芳樟醇;azll:α-紫罗兰酮;rq:壬醛;dmr:β-大马酮;ysjz:乙酸己酯;xmc:香茅醇;chc:橙花醇。下同。

Note: tpc: α-Terpineol. zjc: Hexanol. Bzll: β-Ionone. zjq: Hexanal. E2jxq: Trans-2-hexene-1-aldehyde. yc: Leaf alcohol. ss: Cis-3-nonen-1-ol. xyc: Geraniol. E2jxc: Trans-2-hexene-1-ol. E2rxq: Trans-2-nonene-1-aldehyde. fzc: Linalool. azll: α-Ionone. rq: Nonanal. dmt: β-Damascenone. ysjz: Hexyl acetate. xmc: Citronellol. chc: Nerol. The same as following.

图1 特征香气化合物气味与电子鼻响应值热图

Fig.1 Characteristic aroma compound odor and electronic nose response value heatmap

2.1.2 特征香气化合物气味与灵敏传感器的PCA Biplot分析 PCA的双标图(PCA Biplot图)可反映变量间或变量与样本间的相关性,线条的长短可以反映变量对样本分离的贡献度,样本与变量间的距离反映关联性强弱。对挥发性风味物质和电子鼻传感器信号强度进行PCA Biplot分析,如图2所示,PCA主成分的累积贡献量为94.4%,说明其保留了原始数据中大部分的信息量。PC1的正半轴反映了所有特征性香气化

合物的信息,其中芳樟醇、β-大马酮、橙花醇、香茅醇、乙酸己酯、壬醛、反-2-壬烯醛、α-紫罗兰酮、反-2-己烯醇在PC2的正半轴,与W7距离最近,表示其与W7的相关性最强,这与Shi等^[27]的研究结果相似。而香叶醇、α-萜品醇、β-紫罗兰酮、正己醇、叶醇、顺-3-壬烯醇、反-2-己烯醛、正己醛与W2距离较近,说明其与W2有很强的相关性,符合该传感器所对应的 broadrange (广域)的属性。

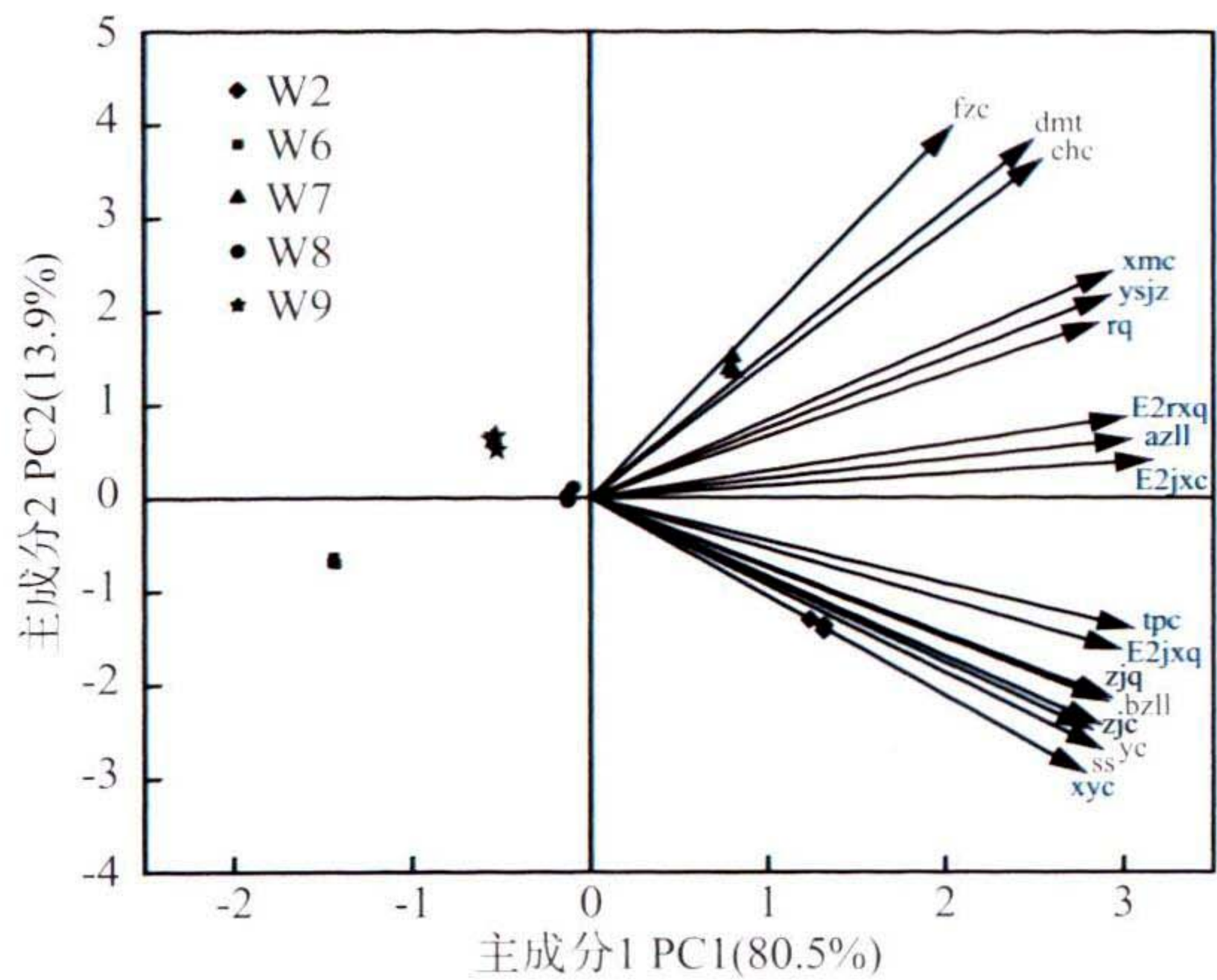


图2 特征香气化合物气味与灵敏传感器PCA Biplot图

Fig.2 Characteristic aroma compounds scent with sensitive sensor PCA Biplot

2.1.3 特征香气化合物气味与浓度的Pearson相关性 特征香气化合物浓度的高低对葡萄酒质量尤为重要,是不同葡萄酒品质差异的重要因素。双变量相关分析法(Pearson相关性分析)是一种用来衡量两个变量之间线性关系强度的方法。为进一步探究特征香气化合物浓度与传感器响应的相关性,采用Pearson相关分析法对电子鼻各传感器稳态时刻响应值的平均值与特征香气化合物浓度进行相关性分析,如表3所示,W6、W8、W9的响应与芳樟醇浓度间的相关系数均达到了0.900及以上,W6、W7、W8、W9的响应与反-2-己烯醛浓度则达到了0.891及以上,壬醛浓度与W6、W8、W9的响应也达到了0.900及以上,上述传感器响应均与香气物质浓度间呈显著或极显著正相关。其余香气物质浓度与灵敏传感器响应值的平均值相关系数也都达到了0.879及以上,也呈显著或极显著正相关。

2.1.4 葡萄酒样品在电子鼻上的响应分析 为了说明香气化合物灵敏传感器筛选的可靠性,用电子鼻对葡萄酒样品进行分析。葡萄酒样品电子鼻响应值曲线如图3-A所示,以提取稳定阶段(48~60 s)中54 s时的响应值作为分析特征值,评估葡萄酒香气在各个传感器上的响应情况。结果显示,葡萄酒样品中2号的G/G0值最高,为26.069,其次是7号、9号、8号和6号传感器,分别为20.289、18.622、18.181、9.521。电导信号雷达图如图3-B所示,可以直观地反映待测样品整体的气味轮廓,葡萄酒样品的10根传感器电导响应程度明显不同,2号传感器的雷达面积最大,其次是7号、9号、8号和6号传感器。Loadings 负荷加载分析如图3-C所示,反映了10个传感器在主成分1和主成分2上贡献率的大小,W5S、W2W、W1W在主成分1的识别上特征显示明显,而W2S和W1S在主成分2的识别上

表3 各传感器稳态时刻响应值的平均值与特征香气物质浓度的相关系数

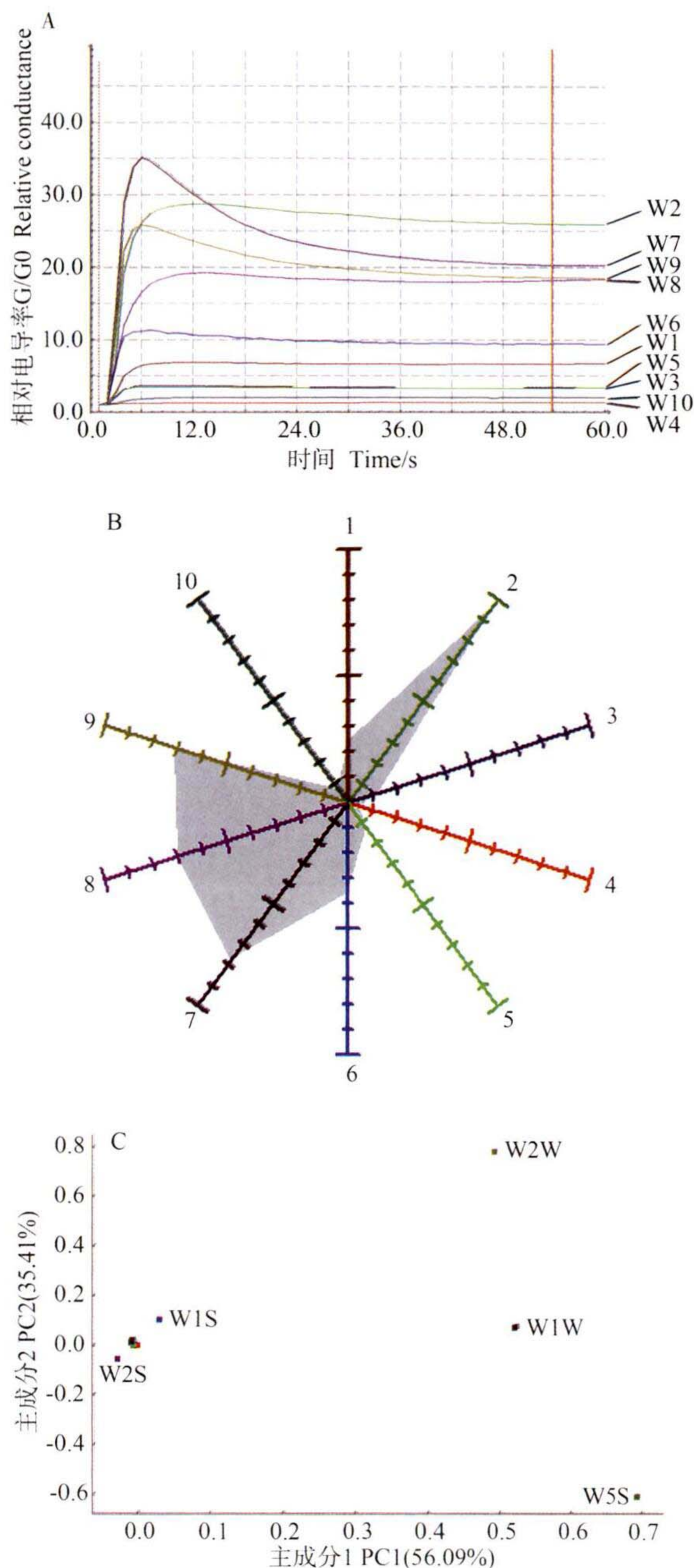
Table 3 The correlation coefficient between the average response value of each sensor at steady state time and the concentration of characteristic aroma substance					
特征香气物质 Characteristic aroma substance	传感器编号 Sensor number				
	W2	W6	W7	W8	W9
芳樟醇 Linalool	0.861	0.945 [*]	0.865	0.977 ^{**}	0.900 [*]
香茅醇 Citronellol	0.972 ^{**}	0.984 ^{**}	0.984 ^{**}	0.996 ^{**}	0.995 ^{**}
橙花醇 Nerol	0.967 ^{**}	0.987 ^{**}	0.982 ^{**}	0.996 ^{**}	0.993 ^{**}
β -大马酮	0.933 [*]	0.984 ^{**}	0.945 [*]	0.999 ^{**}	0.982 ^{**}
β -Damascenone					
正己醛 Hexanal	0.940 [*]	0.916 [*]	0.879 [*]	0.955 [*]	0.910 [*]
正己醇 Hexanol	0.966 ^{**}	0.972 ^{**}	0.980 ^{**}	0.996 ^{**}	0.983 ^{**}
叶醇 Leaf alcohol	0.917 [*]	0.960 ^{**}	0.973 ^{**}	0.992 ^{**}	0.978 ^{**}
顺-3-壬烯醇	0.980 ^{**}	0.982 ^{**}	0.978 ^{**}	0.997 ^{**}	0.989 ^{**}
Cis-3-nonen-1-ol					
香叶醇 Geraniol	0.987 ^{**}	0.986 ^{**}	0.986 ^{**}	0.999 ^{**}	0.997 ^{**}
α -萜品醇 α -Terpineol	0.915 [*]	0.925 [*]	0.960 ^{**}	0.973 ^{**}	0.954 [*]
α -紫罗兰酮 α -Ionone	0.960 ^{**}	0.966 ^{**}	0.980 ^{**}	0.993 ^{**}	0.970 ^{**}
β -紫罗兰酮 β -Ionone	0.904 [*]	0.942 [*]	0.881 [*]	0.975 ^{**}	0.908 [*]
反-2-己烯醇	0.987 ^{**}	0.978 ^{**}	0.981 ^{**}	0.996 ^{**}	0.997 ^{**}
Trans-2-hexene-1-ol					
反-2-己烯醛 Trans-2-hexene-1-aldehyde	0.838	0.968 ^{**}	0.891 [*]	0.986 ^{**}	0.948 [*]
反-2-壬烯醛 Trans-2-nonen-1-aldehyde	0.985 ^{**}	0.993 ^{**}	0.966 ^{**}	0.999 ^{**}	0.992 ^{**}
乙酸己酯 Hexyl acetate	0.994 ^{**}	0.980 ^{**}	0.993 ^{**}	0.999 ^{**}	0.998 ^{**}
壬醛 Nonanal	0.861	0.945 [*]	0.865	0.977 ^{**}	0.900 [*]

注: *和**分别表示相关性在0.05和0.01水平达到显著和极显著。
Note: * and ** indicate that the correlation was significant and extremely significant at 0.05 and 0.01 level, respectively.

具有明显特征显示,但W1C、W3C、W6S、W5C、W3S这5个传感器的电导响应值识别趋近于零,几乎没有显示。以上结果与响应曲线和电导信号雷达图结果相互印证,可确定上述传感器是区分葡萄酒样品特征的关键传感器。这与特征化合物筛选的结果一致,进一步说明了筛选传感器的正确性。

2.2 葡萄酒鉴别分析

2.2.1 不同品种的葡萄酒PCA和PCA Biplot分析 对不同品种的葡萄酒样品电子鼻灵敏传感器数据进行主成分分析(图4-A),两种主成分的贡献率分别是69.2%和16.3%,累计贡献率为85.5%,说明其降维有效,能够反映原始数据的整体信息。借助于电子鼻对葡萄酒中特征香气物质的识别发现,赤霞珠和美乐样品在主成分图中有明显的区分,其中,赤霞珠样品分布



注:A:响应曲线图;B:电导信号雷达图;C:Loadings 负荷加载分析。
Note: A: Response graph. B: Conductance signal radar chart.
C: Loadings analysis plot.

图3 葡萄酒在电子鼻上响应
Fig.3 Wine response on the electronic nose

在PC2的正半轴,美乐则主要集中于PC2的负半轴。同时,结合PCA Biplot图(图4-B)可知,W2传感器与美乐样品有较高的相关性。考虑到W2传感器对香叶醇、 α -萜品醇、 β -紫罗兰酮、正己醇、叶醇、顺-3-壬烯醇、反-2-己烯醛、正己醛等特征香气化合物有较为灵敏的识别度,且与其浓度呈显著正相关,推测供试的美乐与赤霞珠样品在香叶醇、 α -萜品醇、 β -紫罗兰酮、正

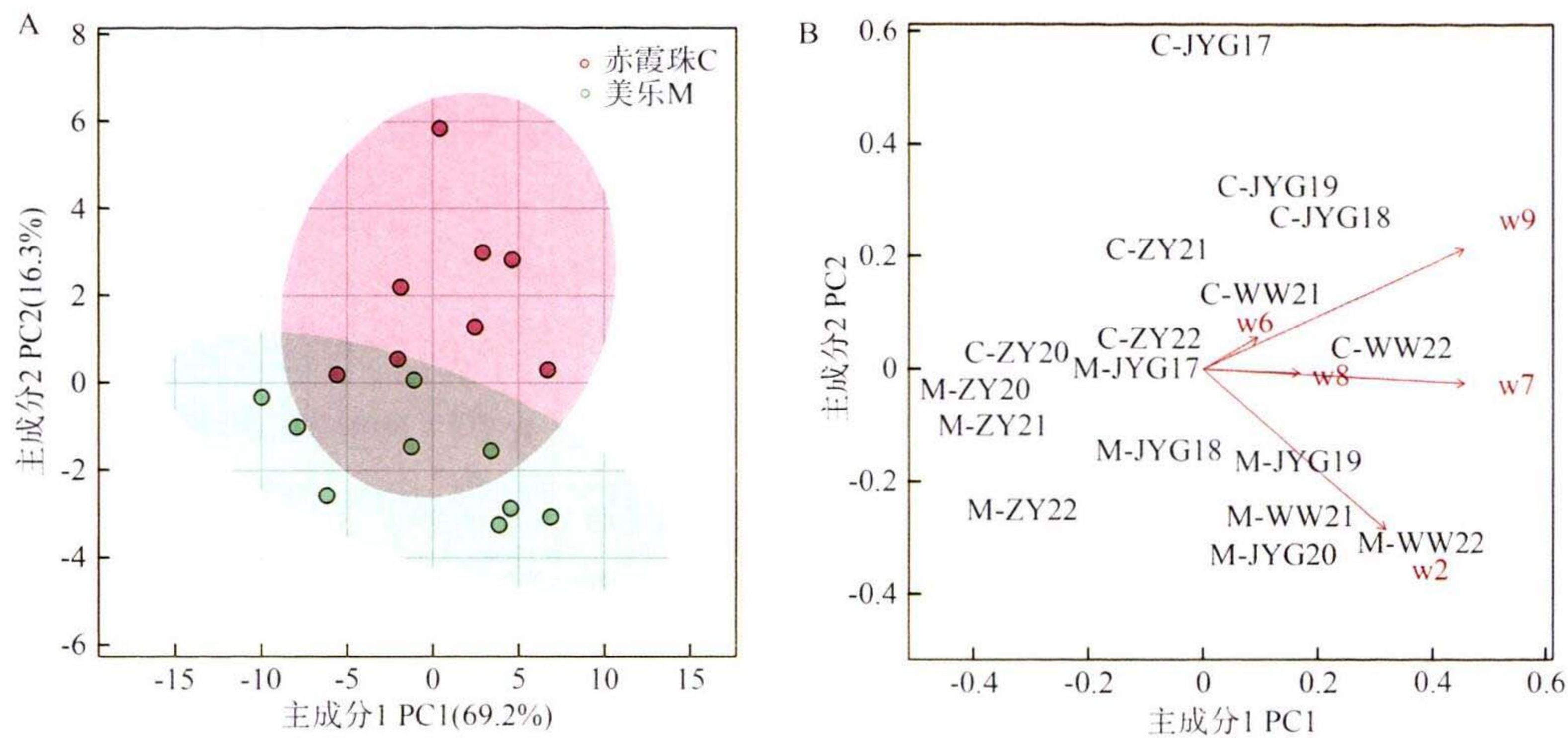
己醇、叶醇、顺-3-壬烯醇、反-2-己烯醛、正己醛存在明显的种类或含量差别,并由此带来香气效果的不同(蔷薇香、丁香、青草香)。因此,借助电子鼻W2传感器的识别属性可作为区分美乐和赤霞珠葡萄酒的重要依据。

2.2.2 同一品种不同区域的葡萄酒 PCA 和 PCA Biplot 分析 为了进一步探究甘肃河西走廊产区的同一品种不同区域葡萄酒样品的分离情况和香气物质差异,对上述样品电子鼻灵敏传感器数据进行PCA和PCA Biplot分析。

赤霞珠样品中,两种主成分的贡献率分别是72.4%和23.1%,累计贡献率为95.5%。供试的3个区域的样品(嘉峪关、武威、张掖)均得到了有效的分离。其中,张掖和武威地区的样品分别分布在PC1的负、正半轴,说明香气差异明显,而嘉峪关与张掖、武威地区的差异主要体现在PC2上(图5-A)。结合PCA Biplot图(图5-B)可知,传感器W2、W7与武威样品有较高的相关性,且W2的贡献大于W7,W7传感器对 β -大马酮、橙花醇、香茅醇、乙酸己酯、反-2-壬烯醛、 α -紫罗兰酮、反-2-己烯醇等特征香气化合物识别灵敏。因此,推测供试中武威样品的香气效果在蔷薇香(香叶醇)、丁香(α -萜品醇)、青草香(正己醇、叶醇、顺-3-壬烯-1-醇、反-2-己烯醛、正己醛)、橙花香(橙花醇)、苹果香(乙酸己酯)、黄瓜香(反-2-壬烯醛)、梨香(反-2-己烯-1-醇)上表现出不同,其香气化合物存在明显的种类或含量差别。另外,嘉峪关样品与传感器W6、W8、W9的相关性更强,这些传感器所代表的化合物是区分嘉峪关和张掖地区葡萄酒的重要依据,具体还有待进一步研究。

美乐样品中,两种主成分的贡献率分别是84.2%和13.5%,累计贡献率为97.7%。供试的3个区域的样品均得到了有效的分离。嘉峪关与武威样品的差异主要体现在PC2上(图5-C)。结合PCA Biplot图(图5-D),发现结果与赤霞珠样品相似。传感器W6、W8所代表的化合物是区分嘉峪关和张掖地区葡萄酒的依据。

综上所述,武威样品特征香气化合物(香叶醇、 α -萜品醇、 β -紫罗兰酮、正己醇、叶醇、顺-3-壬烯醇、反-2-己烯醛、正己醛、 β -大马酮、橙花醇、香茅醇、乙酸己酯、反-2-壬烯醛、 α -紫罗兰酮、反-2-己烯醇)种类和含量的不同是其香气效果差异(蔷薇香、丁香、青草香、甜玫瑰香、橙花香、苹果香、黄瓜香、梨香)的关键。因此,武威与张掖、武威与嘉峪关葡萄酒的区分可以借助W2和W7的识别属性。另外,嘉峪关和张掖葡萄酒的气味特征区别受其他特征化合物的影响,具体



注:C:赤霞珠;M:美乐;JYG:嘉峪关;WW:武威;ZY:张掖;17、18、19、20、21、22:分别代表2017、2018、2019、2020、2021、2022年;C-JYG17:2017年嘉峪关的赤霞珠样品;C-JYG18:2018年嘉峪关的赤霞珠样品;C-JYG19:2019年嘉峪关的赤霞珠样品;C-ZY20:2020年张掖的赤霞珠样品;C-ZY21:2021年张掖的赤霞珠样品;C-ZY22:2022年张掖的赤霞珠样品;C-WW21:2021年武威的赤霞珠样品;C-WW22:2022年武威的赤霞珠样品;M-JYG17:2017年嘉峪关的美乐样品;M-JYG18:2018年嘉峪关的美乐样品;M-JYG19:2019年嘉峪关的美乐样品;M-JYG20:2020年嘉峪关的美乐样品;M-ZY20:2020年张掖的美乐样品;M-ZY21:2021年张掖的美乐样品;M-ZY22:2022年张掖的美乐样品;M-WW21:2021年武威的美乐样品;M-WW22:2022年武威的美乐样品。下同。

Note: C: Cabernet Sauvignon samples. M: Merlot samples. JYG: Jiayuguan. WW: Wuwei. ZY: Zhangye. 17, 18, 19, 20, 21, 22: represents 2017, 2018, 2019, 2020, 2021, 2022 respectively. C-JYG17: Cabernet Sauvignon sample from Jiayuguan in 2017. C-JYG18: Cabernet Sauvignon sample from Jiayuguan in 2018. C-JYG19: Cabernet Sauvignon sample from Jiayuguan in 2019. C-ZY20: Cabernet Sauvignon sample from Zhangye in 2020. C-ZY21: Cabernet Sauvignon sample from Zhangye in 2021. C-ZY22: Cabernet Sauvignon sample from Zhangye in 2022. C-WW21: Cabernet Sauvignon sample from Wuwei in 2021. C-WW22: Cabernet Sauvignon sample from Wuwei in 2022. M-JYG17: Merlot sample from Jiayuguan in 2017. M-JYG18: Merlot sample from Jiayuguan in 2018. M-JYG19: Merlot sample from Jiayuguan in 2019. M-JYG20: Merlot sample from Jiayuguan in 2020. M-ZY20: Mela sample from Zhangye in 2020. M-ZY21: Mela sample from Zhangye in 2021. M-ZY22: Mela sample from Zhangye in 2022. M-WW21: Merlot sample from Wuwei in 2021. M-WW22: Merlot sample from Wuwei in 2022. The same as following.

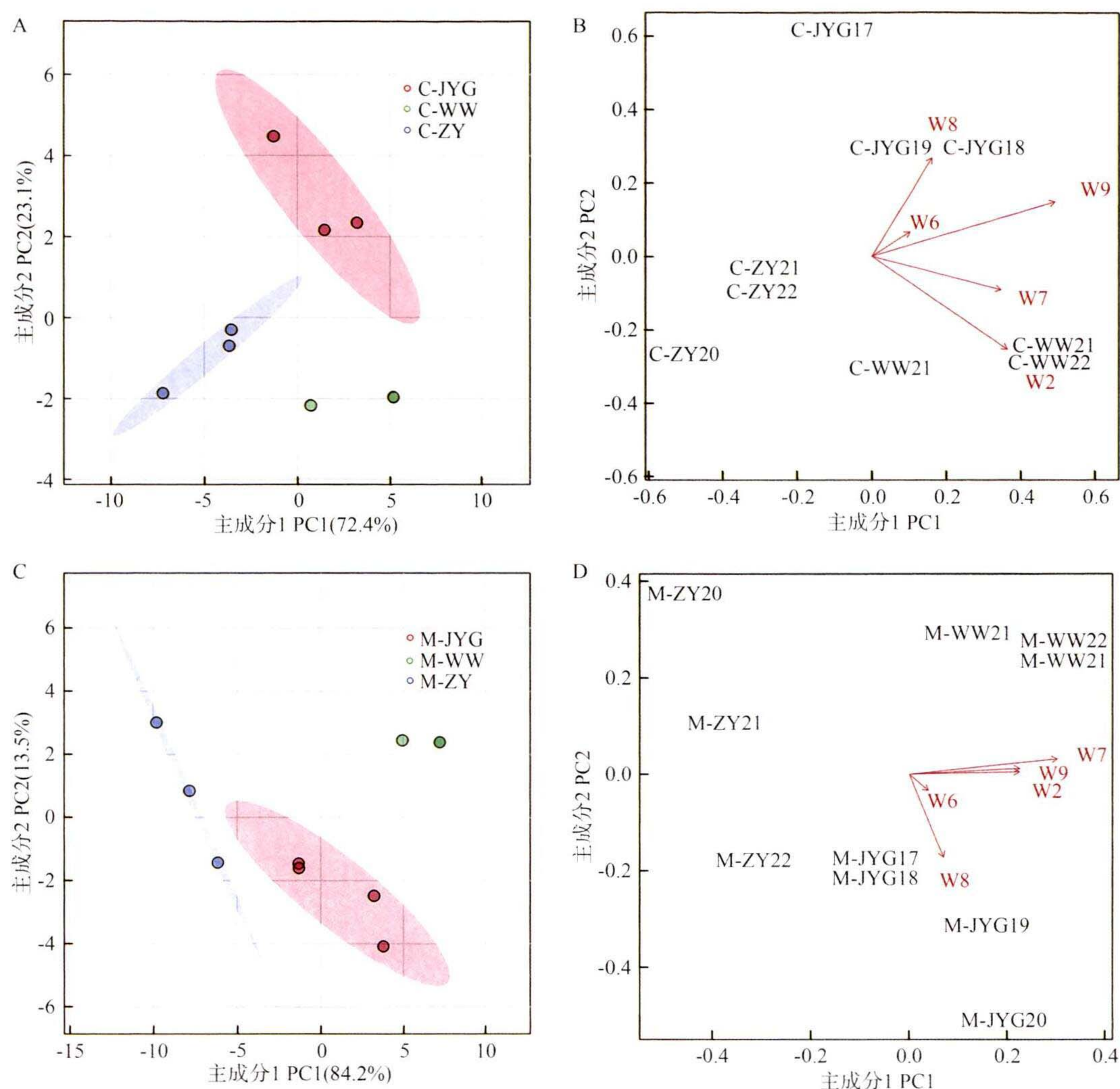
图4 不同品种葡萄酒电子鼻灵敏传感器数据的PCA(A)和PCA Biplot图(B)
Fig.4 PCA (A) and PCA Biplot (B) of electronic nose-sensitive sensor data for different varieties of wine

有待进一步研究。

2.2.3 同一品种同一区域不同年份的葡萄酒PCA和Biplot分析 为了进一步探究甘肃河西走廊产区同一品种同一区域不同年份葡萄酒的分离情况和香气物质差异,对上述样品电子鼻灵敏传感器数据进行PCA和PCA Biplot分析,如图6所示。结果显示,PCA图的累计贡献率均大于80%,同一品种同一区域不同年份的葡萄酒均得到了很好的分离(图6-A、C、E、G、I、K)。PCA Biplot图显示,传感器W2、W7更倾向于新鲜的葡萄酒,尤其是W2,往往在区分中表现出了更大的贡献(图6-B、D、F、H、J、L)。据此,推测供试的新鲜葡萄酒样品在蔷薇香、丁香、青草香等香气效果上与年份较为久远的样品间存在明显差异,在香气化合物上主要表现在香叶醇、 α -萜品醇、 β -紫罗兰酮、正己醇、叶醇、顺-3-壬烯醇、反-2-己烯醛、正己醛的种类和含量不同。因此,W2传感器的识别属性有区分葡萄酒年份的潜力,尤其是鉴别新鲜葡萄酒。

3 讨论

本研究利用电子鼻气体识别技术首先筛选出对香气物质较为灵敏的传感器W2、W6、W7、W8和W9,香气物质在传感器的类别归属发现,十几种物质都集中在传感器W2和W7,这是由于这些香气物质结构相似。对应到已有文献传感器对化合物的识别属性上,大部分文献只提及了常见的个别物质,仅有个别文献能解释本研究的结果,例如,Shi等^[27]的研究提到传感器W2对一些萜类物质有较高的灵敏度,而大部分文献仅提到了其对氮氧化合物敏感^[24]。因此,仅根据传感器的这种宽泛的识别属性进行待测物质化合物种类和含量的判断具有局限性。盛秀丽等^[28]利用电子鼻和顶空固相微萃取气质联用(headspace solid phase microextraction combined with gas chromatography-mass spectrometry, HS-SPME-GC-MS)技术进行不同新疆石榴果实挥发性成分的分析发现,电子鼻判断结果与气



注: A、B: 来自3个不同产地(嘉峪关、武威、张掖)的赤霞珠样品; C、D: 来自3个不同产地(嘉峪关、武威、张掖)的美乐样品。

Note: A, B: Cabernet Sauvignon samples from three origins (Jiayuguan, Wuwei, Zhangye). C, D: Merlot samples from three origins (Jiayuguan, Wuwei, Zhangye).

图5 同一品种不同区域葡萄酒电子鼻灵敏传感器数据的PCA和PCA Biplot图

Fig.5 PCA and PCA Biplot of electronic nose-sensitive sensor data for wines of the same variety and different regions

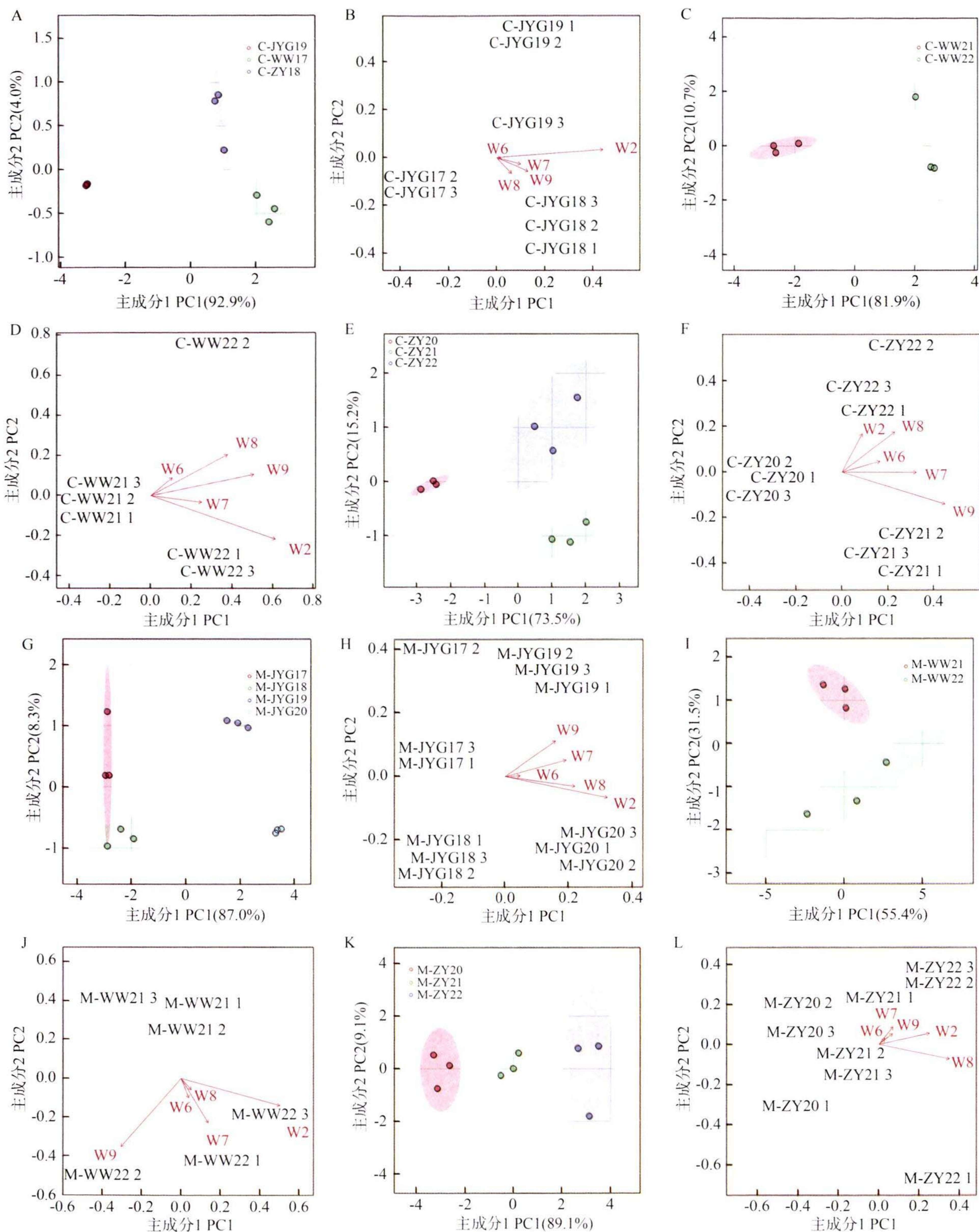
相色谱-质谱(gas chromatography-mass spectrometry, GC-MS)检测得出的结果不一致,其解释为电子鼻和GC-MS的数据库系统对物质分类方法不一致。因此,特征化合物在传感器上的归属在产品溯源、鉴别中显得尤为重要。

葡萄酒鉴别中,特征香气物质在电子鼻气体识别技术中的应用间接反映出了不同品种、区域、年份的葡萄酒样品香气效果上的差别。有研究显示,美乐中的反-2-己烯醛、正己醛、正己醇等是重要的特征香气组分,正己醇、正己醛、 β -紫罗兰酮等是赤霞珠葡萄酒的特征香气成分,在甘肃河西走廊产区的赤霞珠葡萄酒中,正己醇、正己醛相对含量较高,但并未检出 β -紫罗兰酮^[29-30]。Jiang等^[31]对中国4个葡萄产区赤霞珠和美乐葡萄酒香气化合物进行了比较,发现正己醇在两

种葡萄酒间的含量差异显著, α -萜品醇在河北沙城的美乐样品检测到,在赤霞珠中并未检测到。

嘉峪关葡萄酒的醇类物质(花香)含量最高,酯类(果香)含量最高的是张掖葡萄酒,而武威葡萄酒因地域的区别也表现出不同的香气轮廓特点,例如,武威凉州产地酒样缺少张掖高台、张掖板桥和嘉峪关共有的正己醇(青草香),而独有其他香气成分(1,3-丁二醇、4-羟基苯乙醇)^[32]。另外,本研究发现,嘉峪关和张掖地区的样品差异主要受传感器W6和W8所代表化合物的影响,嘉峪关葡萄酒醇类物质含量高,张掖的酯类含量高;传感器W6对烷类(甲基类)灵敏,W8对醇类比较敏感,推测醇类物质的差异是区分两地葡萄酒的关键物质类别之一,具体有待进一步研究。

随着陈酿时间的延长,葡萄酒中酯类香气成分的



注: A、B: 嘉峪关 2017、2018、2019 年的赤霞珠样品; C、D: 武威 2021、2022 年的赤霞珠样品; E、F: 张掖 2020、2021、2022 年的赤霞珠样品; G、H: 嘉峪关 2017、2018、2019、2020 年的美乐样品; I、J: 武威 2021、2022 年的美乐样品; K、L: 张掖 2020、2021、2022 年的美乐样品。

Note: A, B: Cabernet Sauvignon samples from Jiayuguan in 2017, 2018 and 2019. C, D: Cabernet Sauvignon samples from Wuwei in 2021 and 2022. E, F: Cabernet Sauvignon samples from Zhangye in 2020, 2021 and 2022. G, H: Merlot samples from Jiayuguan in 2017, 2018, 2019 and 2020. I, J: Merlot samples from Wuwei in 2021 and 2022. K, L: Merlot samples from Zhangye in 2020, 2021 and 2022.

图 6 同一品种同一区域不同年份的葡萄酒电子鼻灵敏传感器数据的 PCA 和 PCA Biplot 图

Fig.6 PCA and PCA Biplot of electronic nose-sensitive sensor data of wines of the same variety and different years in the same region

含量逐渐增加,醇类香气成分含量先降低后趋于平缓,这些含量较高的物质种类虽然相似,但含量不尽相同;此外,一些有机酸、醛、酮等物质含量逐渐降低,微量特征芳香成分差异较显著^[33]。感官上表现为果香逐渐浓郁,花香、草香等气味变淡。据此,可推测葡萄酒中的蔷薇香、丁香、青草香气味会随着贮藏时间的延长而变淡。

4 结论

电子鼻气体识别技术结果表明,对特征香气物质最为灵敏的传感器是W2和W7,可作为判断不同葡萄酒间气味特征区别的重要媒介。借助此传感器对不同品种、产地和年份的葡萄酒样品进行分析可知,W2传感器可有效区分供试的美乐和赤霞珠葡萄酒,且推测这两类样品的香气差异主要集中在蔷薇香、丁香、青草香等呈香效果方面;W2和W7传感器可明显区分供试的不同产地葡萄酒样品,并推测武威样品与其他地区样品香气差异主要表现在蔷薇香、丁香、青草香、甜玫瑰香、橙花香、苹果香、黄瓜香、梨香等方面;此外,W2传感器还具有判别葡萄酒年份的潜力,对比发现,新鲜葡萄酒样品具有更强烈的蔷薇香、丁香和青草香。

参考文献:

- [1] Liu S Y, Vega A R, Dizy M. Assessing ultrapremium red wine quality using PLS-SEM[J]. LWT-Food Science and Technology, 2023, 177: 114560
- [2] 席艳茹. 晋西黄土高原赤霞珠葡萄酒风味物质及感官特征的研究[D]. 无锡: 江南大学, 2023
- [3] 田欣, 张会宁, 祁新春, 徐岩, 王栋, 唐柯. 快速感官分析技术在葡萄酒香气感官分析中的应用[J]. 食品与发酵工业, 2019, 45(21): 215-220
- [4] 糜川清, 郭安鹊, 王华. 感官分析及仪器分析在葡萄酒香气研究中的应用[J]. 食品科学, 2012, 33(23): 351-355
- [5] 何茂先. 微结构气体传感器设计中的关键技术研究[D]. 南京: 南京工业大学, 2023
- [6] 穆申玲, 沈文锋, 吕大伍, 宋伟杰, 谭瑞琴. 电子鼻技术及其应用研究进展[J/OL]. 材料导报, 2023: 1-34(2023-07-26)[2023-09-05]. <http://kns.cnki.net/kcms/detail/50.1078.TB.20230725.1747.002.html>
- [7] Wu Z Z, Ye X D, Bian F Y, Yu G L, Gao G B, Ou J D, Wang Y K, Li Y Q, Du X H. Determination of the geographical origin of *Tetragium hemsleyanum* Diels & Gilg using an electronic nose technique with multiple algorithms[J]. Heliyon, 2022, 8(10): e10801
- [8] 邓静, 罗晶晶, 朱开宪, 雷敏, 彭毅秦, 易宇文, 吴华昌. 基于电子鼻和气相色谱-离子迁移谱法分析不同等级俄色绿茶香气物质差异[J]. 食品安全质量检测学报, 2023, 14(1): 236-243
- [9] Zhang Q L, Kang S Y, Yin C B, Li Z Y, Shi Y. An adaptive learning method for the fusion information of electronic nose and hyperspectral system to identify the egg quality [J]. Sensors and Actuators A-Physical, 2022, 346: 113824
- [10] Li W L, Zheng L T, Xiao Y, Li L C, Wang N, Che Z M, Wu T. Insight into the aroma dynamics of Dongpo pork dish throughout the production process using electronic nose and GC×GC-MS[J]. LWT-Food Science and Technology, 2022, 169: 113970
- [11] Chen L L, Ning F J, Zhao L, Ming H H, Zhang J P, Yu W J, Yi S X, Luo L P. Quality assessment of royal jelly based on physicochemical properties and flavor profiles using HS-SPME-GC/MS combined with electronic nose and electronic tongue analyses[J]. Food Chemistry, 2023, 403: 134392
- [12] 张四喆, 贾文坤, 马洁, 梁刚, 王纪华. 一种高效的冷鲜肉新鲜度检测工具——电子鼻[J]. 分析试验室, 2019, 38(7): 878-884
- [13] 任紫烟, 程玉豆, 关晔晴, 杨相政, 关军峰. 基于电子鼻检测鸭梨新鲜度及损伤程度[J]. 食品安全质量检测学报, 2022, 13(9): 2770-2777
- [14] Wang X J, Li Y K, Song H C, Tao Y S, Russo N. Phenolic matrix effect on aroma formation of terpenes during simulated wine fermentation-Part I: Phenolic acids[J]. Food Chemistry, 2021, 341: 128288
- [15] 张慧敏, 潘秋红. 葡萄酒中挥发性萜烯物质的产生机制及影响因素研究进展[J]. 食品科学, 2021, 42(13): 10
- [16] Yang Y, Jin G J, Wang X J, Kong C L, Liu J, Tao Y S. Chemical profiles and aroma contribution of terpene compounds in Meili (*Vitis vinifera* L.) grape and wine[J]. Food Chemistry, 2019, 284: 155-161
- [17] 赵欣. 葡萄酒中的降异戊二烯系列香气成分[J]. 中国酿造, 2015, 4(8): 168
- [18] Rollero S, Mouret J R, Bloem A, Sanchez I, Ortiz-Julien A, Sablayrolles J M, Dequin S, Camarasa C. Quantitative ¹³C-isotope labelling-based analysis to elucidate the influence of environmental parameters on the production of fermentative aromas during wine fermentation[J]. Microbial Biotechnology, 2017, 10(6): 1649-1662
- [19] 齐晓茹, 师旭, 王颀, 马艳莉. 赤霞珠干红葡萄酒中甲醇、乙酸乙酯、高级醇含量的测定[J]. 酿酒科技, 2018(3): 98-105
- [20] Arias-Pérez I, Sáenz-Navajas M P, De-La-Fuente-Blanco A, Ferreira V, Escudero A. Insights on the role of acetaldehyde and other aldehydes in the odour and tactile nasal perception of red wine[J]. Food Chemistry, 2021, 361: 130081
- [21] 韦广鑫, 杨笑天, 周永文, 曾凡坤, 张惟广. 葡萄酒中酯类化合物研究进展[J]. 食品工业科技, 2015, 36(14): 6
- [22] 柳聪聪, 李帅晓, 陈强强, 马丁丑, 马青青. 基于创新驱动战略的河西葡萄酒产业转型升级研究[J]. 甘肃科技, 2015, 31(22): 6
- [23] 韩永奇. 提升新时代区域葡萄酒竞争力情境下的产区个性塑造: 现实问题、竞争背景与路径选择——以甘肃河西走廊葡萄酒产区为例[J]. 中州大学学报, 2018, 35(4): 7
- [24] 王慧珺, 刘阿静, 刘兰霞, 寇宗红, 金凤, 白兴斌, 王波. 基于电子鼻技术鉴别掺假初榨橄榄油方法研究[J]. 中国口岸科学技术, 2023, 5(1): 61-67
- [25] 孙海燕, 郭松年, 王华. 电子鼻对不同年份赤霞珠葡萄酒香气的检测分析[J]. 食品工业, 2017, 38(4): 281-284
- [26] 董画, 何雨, 薛桂新. 电子鼻技术对山葡萄酒酒龄的识别[J]. 中国酿造, 2018, 37(10): 87-92

- [27] Shi J, Ning Y Q, Da D D, Xu X L, Zhou G H, Zhao D, Li C B. Characterization of flavor volatile compounds in sauce spareribs by gas chromatography-mass spectrometry and electronic nose [J]. LWT-Food Science and Technology, 2020, 124: 109182
- [28] 盛秀丽, 马刘峰, 方志刚, 吴江超, 姜蕾, 陈芸. 基于电子鼻和 HS-SPME-GC-MS 技术分析 9 种新疆石榴果实挥发性成分[J]. 食品工业科技, 2023, 44(6): 325-334
- [29] 胡锦霞, 毛娟, 李彦彪, 马维峰, 马宗桓. 河西走廊武威产区美乐和马瑟兰葡萄果实最佳采收期的确定[J]. 甘肃农业大学学报, 2022, 57(5): 103-117
- [30] 宋慧丽, 韩舜愈, 蒋玉梅, 陈彦雄, 祝霞. 河西走廊地区赤霞珠干红葡萄酒中的香气成分分析[J]. 食品科学, 2009, 30(10): 257-260
- [31] Jiang B, Xi Z M, Luo M J, Zhang Z W. Comparison on aroma compounds in Cabernet Sauvignon and Merlot wines from four wine grape-growing regions in China [J]. Food Research International, 2013, 51(2): 482-489
- [32] 崔日宝, 张波, 翦祎, 李素岳, 韩舜愈, 李晓蓉. 河西地区不同产地赤霞珠干红葡萄酒挥发性成分分析[J]. 食品工业科技, 2012, 33(18): 178-181, 194
- [33] 郑青. 不同陈酿年份、葡萄品种及葡萄产地葡萄酒香气成分的研究[D]. 南昌: 南昌大学, 2015

Analysis and Application of Different Dry Red Wines Based on Electronic Nose Gas Recognition Technology

ZHANG Jiyuan¹ WANG Bo² DING Jiali¹ NIU Yulin³ HE Xiaoli³ LIU Ajing²
WANG Huijun² ZHANG Bo^{1,*}

(¹College of Food Science and Engineering, Gansu Agricultural University, Lanzhou, Gansu 730070;

²Lanzhou Customs Technical Center, Lanzhou, Gansu 730010;

³Gansu Mogao Industrial Development Co., Ltd., Winery, Wuwei, Gansu 733008)

Abstract: This study aims to investigate the wine quality variations in terms of the grape varieties, regions, and vintages in Hexi Corridor area. The electronic nose gas recognition technology was used to select the sensitive sensor for aroma substances based on the characteristic aroma compounds in wine. Each aroma compound was further classified on the sensor for accurate identification of wine. As the results, the distinctive aroma compounds can be ascribed into sensors of W2 and W7, which served as the crucial tools for discerning variations in odor characteristics among wines. The principal component analysis (PCA) model was able to differentiate wines based on their varieties, regions, and vintages. The results demonstrated that the recognition properties of the W2 electronic nose sensor can serve as a crucial foundation for discriminating between Merlot and Cabernet Sauvignon wines. Additionally, the recognition capabilities of both W2 and W7 sensors could distinguish the Wuwei and Zhangye wines, as well as the Wuwei and Jiayuguan wines. Furthermore, the W2 sensors could be also used to identify the fresh wines. Overall, our study offers valuable insights into the aroma characteristics of wines from different grape varieties, regions, and vintages in the Hexi Corridor area.

Keywords: Hexi Corridor area, wine, identify, electronic nose gas recognition technology