

# 电子鼻对不同年份赤霞珠葡萄酒香气的检测分析

孙海燕<sup>1,2</sup>, 郭松年<sup>3</sup>, 王华<sup>4,5,6\*</sup>

1. 陕西理工大学陕西省资源生物重点实验室(汉中 723000); 2. 西北农林科技大学食品科学与工程学院(杨凌 712100);  
3. 西安市产品质量监督检验院(西安 710068); 4. 西北农林科技大学葡萄酒学院(杨凌 712100)

5. 陕西省葡萄与葡萄酒工程技术研究中心(杨凌 712101); 6. 西北农林科技大学合阳葡萄试验示范站(杨凌 712101)

**摘要** 以不同年份赤霞珠葡萄酒为研究对象,探索了电子鼻在葡萄酒香气中的应用可能性,并对电子鼻测定所获得的传感器响应值进行主成分分析(PCA)、分类判别分析(LDA)和雷达图分析。结果表明:不同年份的赤霞珠葡萄酒的电子鼻香气指纹图谱基本相同,以2,6,7和8号感应器响应值为主,只在响应值上有差异。PCA和LDA分析不同年份葡萄酒的累积贡献率分别高达95.21%和99%,说明可以有效区分各组样品。

**关键词** 电子鼻;葡萄酒;香气;传感器

## Detection and Analysis of the Aroma in Different Vintages Cabernet Sauvignon Wine by Electronic Nose

Sun Hai-yan<sup>1,2</sup>, Guo Song-nian<sup>3</sup>, Wang Hua<sup>4,5,6\*</sup>

1. Shaanxi Sci-tech University Shaanxi Key Laboratory of Resource Biology (Hanzhong 723000);

2. College of Food Science and Engineering Northwest A & F University (Yangling 712100);

3. Xi'an Product Quality Inspection Supervision Institute (Xi'an 710068); 4. College of Enology Northwest A & F University (Yangling 712100); 5. College of Enology Northwest A & F University (Yangling 712101);

6. Shaanxi Engineering Research Center for Viti-viniculture (Yangling 712101)

**Abstract** To choose the different vintages cabernet sauvignon as research objects, explore the possibility of application of electronic nose in wine aroma. And also principal component analysis (PCA), classification discriminant analysis (LDA) and radar chart analysis were used to analyze sensor response which detected by electronic nose. The results showed that the aroma of different vintages cabernet sauvignon wine's fingerprints detected by electronic nose was basically the same, and mainly to take the sensor response value of number 2, 6, 7 and 8 as examples, there were only differences in response value. PCA and LDA analysis confirmed that the cumulative contribution rate of wine in different years was 95.21% and 99%, which showed that the samples in each group could be distinguished effectively.

**Keywords** electronic nose; wine; aroma; sensors

葡萄酒香气是评判葡萄酒质量的重要依据,这些复杂的香气成分在不同葡萄酒中的有无以及含量上的差异构成了不同个性和品质的葡萄酒<sup>[1]</sup>,也构成了葡萄酒的重要感官特征指标。目前,根据已有的研究报告,葡萄酒中香气挥发性物质大约有900多种,组成成分十分复杂,主要成分有酯类、醇类、酚类、缩醛、内酯、脂肪酸、挥发性含硫化合物、单萜醇氧化物和含氮类化合物等,而且不同香气组分之间浓度差别较大,其中浓度最大的可达几个mg/L,最小的仅几个ng/L,但同一类别的香气物质具有叠加、协同效应,不同类别的香气物质之间具有抑制、分离效应等。其中浓度高于阈值的化合物并不多(有50种)<sup>[2-4]</sup>。导致葡萄酒香气在比例和特性上存在明显差异的原因主要是气候、土壤、水、品种和栽培管理措施等产区生态条件的不同<sup>[5]</sup>,以及葡萄成熟度控制、发酵工艺和陈酿工艺等酿造工艺的差异<sup>[6-7]</sup>。

电子鼻(Electronic nose, E-Nose)是20世纪末发

展起来的人工嗅觉电子系统,专门用于检测、分析和识别复杂风味和挥发性成分,其产生的结果不是样品中某种或几种成分的信息,而是挥发性物质整体信息即指纹数据,弥补了感官评价中人为因素影响和识别精度低等缺点,客观、准确、快捷,重复性好及无损等<sup>[8]</sup>。电子鼻的系统构成包括传感器、数据处理设备和分析软件等<sup>[9-10]</sup>。

试验以4款不同陈酿时间的赤霞珠葡萄酒为研究对象,利用电子鼻对其香气进行测定研究,以期葡萄酒香气快速测定和年份鉴别奠定前期研究基础。

### 1 材料与方法

#### 1.1 材料与试剂

4款不同陈酿时间的赤霞珠葡萄酒(2007, 2009, 2011和2013年赤霞珠)均为李华葡萄酒厂生产。

#### 1.2 仪器与设备

PEN3型便携式电子鼻:德国AIRSENSE公司生

\*通讯作者;基金项目:陕西理工大学校级项目(编号SLGKY16-22),国家质检总局科技计划项目(编号2016QK108);“十二五”国家科技支撑计划项目(2012BAD31B00),西北农林科技大学2013年试验成果转化项目(XNY2013-64),科技部火炬计划(杨凌)葡萄酒产业技术升级公共平台示范站(基地)科技创新与项目(2011GH551976)

成,其中气体传感器由10个金属氧化物传感器构成。10个传感器包括W1C(主检芳香族化合物)、W5S(主检氮氧化物化合物)、W3C(主检氨气和芳香族化合物)、W6S(主检氢气)、WSC(主检甲、丙烷及非极性脂肪类物质)、W1S(主检甲烷)、W1W(主检含硫有机物)、W2S(主检乙醇)、W2W(主检芳香物质,含硫和含氯化物)和W3S(主检甲烷和脂肪族化合物)。各传感器的名称及性能描述详见

器吸附后,使得其相对电导率 $G/G_0$ (实时电导率 $G$ 与初始电导率 $G_0$ 的比值)发生改变。如果某个传感器响应的香气物质的含量越高,则相对电导率的值也就越偏离1(大于或者小于1);如果浓度低于检测限或者没有响应的感应气体,则对应传感器的 $G/G_0$ 值就接近甚至等于1。实时记录10个不同选择性的传感器 $G/G_0$ 值,形成待测葡萄酒的香气物质响应图,以进行后续的数据处理及模式识别分析。

表1 PEN3电子鼻10个传感器描述

传感器序号	传感器名称	检测范围	参考物质
1	W1C	以芳香类化合物为主	甲苯10 mg/kg
2	W5S	以氮氧化物为主,有较广范围的灵敏度,对负信号敏感	NO <sub>2</sub> 1 mg/kg
3	W3C	以氨及芳香类物质为主	苯10 mg/kg
4	W6S	选择性的吸附,主要为氢气	H <sub>2</sub> 100 mg/kg
5	W5C	主检烷烃类和芳香类物质,一小部分极性物质	丙烷1 mg/kg
6	W1S	对甲烷物质灵敏度高	CH <sub>4</sub> 100 mg/kg
7	W1W	硫化物,萜烯类和含硫有机物	H <sub>2</sub> S 1 mg/kg
8	W2S	乙醇和部分芳香类物质为主检出,检测物质较广	CO 100 mg/kg
9	W2W	芳香类物质和含硫有机物为主	H <sub>2</sub> S 1 mg/kg
10	W3S	浓度>100 mg/kg的物质可检出,甲烷有响应	CH <sub>4</sub> 10 mg/kg

### 1.3 电子鼻检测方法

#### 1.3.1 电子鼻响应信号采集

试验采用静态顶空吸收法采集葡萄酒样品中的挥发性物质。采样时,首先向采样瓶中加入5 mL待测酒样,同时加入20 mL蒸馏水,混匀,室温避光静置5 min。待静置完成后,对葡萄酒样品中的香气物质进行信号采集。采集的葡萄酒香气物质以400 mL/min的流速由泵经探头吸入传感器然后经由出口排出。完成后以活性炭过滤后的洁净空气为清洁气体对传感器和样品入口进行清洗,以600 mL/min吸入清洁气体,以400 mL/min对传感器进行清洗,同时以200 mL/min的速度对样品入口进行清洗。

电子鼻采集的数据是传感器接触到葡萄酒香气后的电导率 $G$ 和初始电导率 $G_0$ 的比值。每次测量完都要对传感器进行彻底清洗,直至上述比值等于或接近1为止。其中,电子鼻测定参数设置为:样品准备时间5 s,自动调零时间5 s,检测时间60 s,测量间隔1 s,

清洗时间120 s。每个样品重复测定10次。

#### 1.3.2 数据分析方法

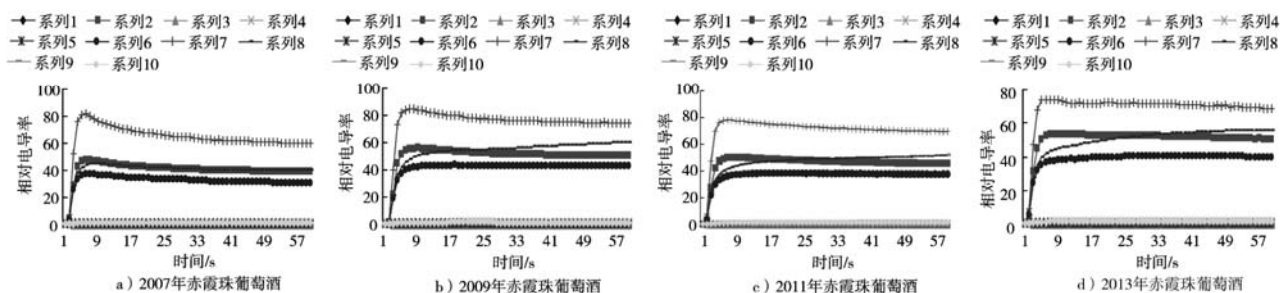
电子鼻数据分析:取采集信后稳定后的第55~第59秒这5 s的数据信息进行主成分(PCA)和线性判别分析(LDA)和雷达图分析。

分析软件为IBM SPSS Statistics 20。

## 2 结果与分析

### 2.1 电子鼻传感器对葡萄酒香气物质的响应

对不同年份赤霞珠葡萄酒香气进行电子鼻测定,得到相对电导率值,即电子鼻对葡萄酒香气的响应值。具体如图1所示,电子鼻对葡萄酒香气的检测时间为60 s,酒样刚进入电子鼻时,传感器的响应值突然升高,偏离原有基线,随着检测时间的延长,传感器的响应值基本都在53 s后整体达到稳定状态,为使数据更可靠,选取55~59 s内各传感器的平均响应值作为特征值进行分析。



注:在此试验测定中未检测到10号传感器

图1 电子鼻对不同年份赤霞珠葡萄酒香气物质的响应图

2.2 电子鼻对不同年份赤霞珠葡萄酒香气物质的区别 效果

表2 不同年份赤霞珠葡萄酒主成分物质及贡献率

感应器编号	检测范围	成分1	成分2
1	以芳香类化合物为主	-0.883	-0.443
2	以氮氧化合物为主, 有较广范围的灵敏度, 对负信号敏感	0.952	0.226
3	以氮及芳香类物质为主	0.891	-0.423
4	选择性的吸附, 主要为氢气	0.735	-0.499
5	主检烷烃类和芳香类物质, 一小部分极性物质	0.887	0.450
6	对甲烷物质灵敏度高	0.990	0.122
7	硫化物, 萜烯类和含硫有机物	0.930	0.299
8	乙醇和部分芳香类物质为主检出, 检测物质较广	0.999	-0.027
9	芳香类物质和含硫有机物为主	-0.584	0.766
10	浓度>100 mg/kg的物质可检出, 甲烷有响应	0.970	-0.145
	贡献率/%	79.312	15.898
	累计百分比/%	79.312	95.210

利用IBM SPSS 20软件对电子鼻测定的不同年份赤霞珠葡萄酒香气成分进行主成分分析(表2)。有表2可以看出, 前2个综合指标的累计贡献率达到95.21%, 表明前2个综合指标能代表电子鼻10个感应器的绝大部分信息, 可以利用这2个主成分对不同年份赤霞珠葡萄酒香气进行概括分析。由图2主成分分布图可以得出, 决定第一主成分大小的主要是2, 6, 7和8号感应器; 决定第二主成分大小的主要是5和9号感应器。

主成分分析主要是将10个传感器的响应特征值进行数据转换和降维处理, 用前两个主成分的降维得分作图, 即可得到PCA的二维散点直观图(见图3(a))。一般情况下, 当第一主成分(PC1)和第二主成分(PC2)的总贡献率超过70%~85%时, 分析结果就基本上综合了全部传感器的响应结果<sup>[11-16]</sup>, PCA分析效果的优劣, 可用贡献率来衡量。贡献率最大值为100%在80%~100%之间, 表明可以有效区分, 贡献率越大, 区分越好。图3(a)为不同年份赤霞珠葡萄酒中香气物质的PCA分析图。

由图3(a)的PCA图可以看出, 4个样品组间边缘部分紧紧重叠, 区别效果不明显, 而LDA图可以更加客观地显示不同年份赤霞珠葡萄酒样品间的香气差异。

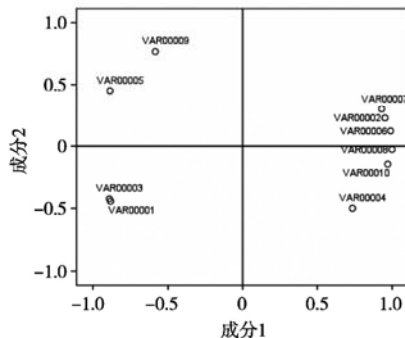


图2 不同年份赤霞珠葡萄酒主成分分布图

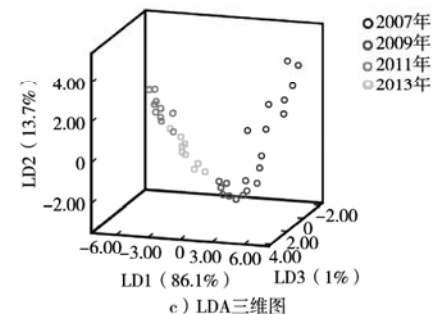
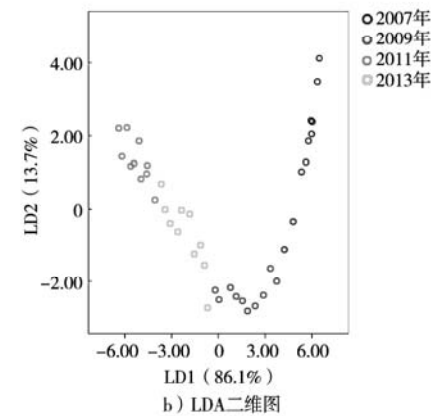
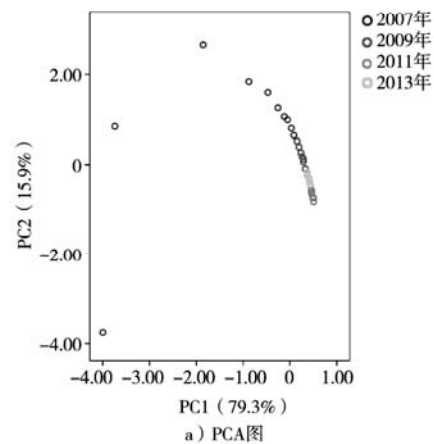
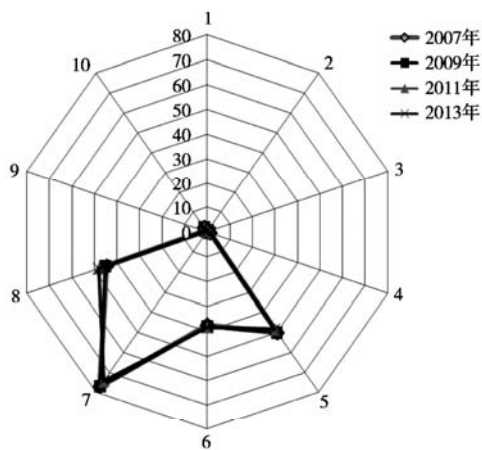


图3 不同年份赤霞珠葡萄酒香气的PCA和LDA图

### 2.3 不同年份赤霞珠葡萄酒香气物质的雷达图

利用电子鼻传感器对4种样品进行分析, 每组样品分别做10次平行重复, 图4为10根传感器对每种样品的响应值的雷达图。从雷达图可以看出, 4种不同年份葡萄酒样品的响应值, 每根传感器之间存在明显差异, 其中10根传感器中2, 6, 7和8这4根传感器都的感应值最明显, 而其余6根传感器基本无明显变化。同时可以看出, 品种相同年份不同的葡萄酒其香气成分物质基本相同, 区别主要在测定量的大小。2009年赤霞珠对于7号感应器响应值要大于其它3个年份, 即主要为萜烯类和硫化物; 2013年赤霞珠对于8号感应器响应值要大于其它3个年份, 即主要为乙醇; 从传感器信号强度的不同可以初步、直观地判断4个不同年份赤霞珠葡萄酒样品之间的特征气味物质基本相同, 只是响应值大小不同。



1: 1号感应器; 2: 5号感应器; 3: 3号感应器; 4: 4号感应器;  
5: 2号感应器; 6: 6号感应器; 7: 7号感应器; 8: 8号感应器;  
9: 9号感应器; 10: 10号感应器

图4 不同年份赤霞珠葡萄酒的香气雷达图

## 3 结论

利用气味指纹图谱的PEN3电子鼻香气检测技术能够有效区分不同年份赤霞珠葡萄酒的香味。电子鼻10个感应器的雷达网显示, 不同年份赤霞珠葡萄酒的气味指纹图谱基本相似, 主要在2, 6, 7和8号感应器上有较大响应值, 进一步进行PCA主成分分析和DLA分类分析, 结果显示, 不同年份赤霞珠葡萄酒的香味物质在二维图形上即可得到较好区分, 前2个综合指标的累计贡献率均大于95%。该试验的结果显示, 基于气味指纹图谱的电子鼻技术在葡萄酒挥发性气味的快速检测和年份区分方面具有较大的开发价值和潜在能力, 对于葡萄酒香气的改善和进一步研究提供了空间。

### 参考文献:

[1] 李华. 葡萄酒品尝学[M]. 西安: 陕西人民出版社, 1992: 59-

65.

- [2] FERREIRA V, AZNAR M, LOPEZ R, et al. Quantitative gas chromatography-olfactometry carried out at different dilutions of an extract. key differences in the odor profiles of four high-quality Spanish aged red wines[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2001, 49(10): 4818-4824.
- [3] FERREIRA FERREIRA V, LOPEZ 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(11): 1659-1667.
- [4] GUTH H. Quantitation and sensory studies of character impact odorants of different white wine varieties[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 1997, 45(8): 3027-3032.
- [5] 张莉. 西澳葡萄酒色素、多酚及香气质量特征的研究[D]. 咸阳: 西北农林科技大学, 2012: 7-8.
- [6] JACKSON D, LOMBARD P. Environmental and management practices affecting grape composition and wine quality—a review[J]. American Journal of Enology and Viticulture, 1993, 44(4): 409-430.
- [7] de REVEL G, MARTIN N, PRIPIS-NICOLAU L, et al. Contribution to the knowledge of malolactic fermentation influence on wine aroma[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 1999, 47(10): 4003-4008.
- [8] FRANCIS I, NEWTON J. Determining wine aroma from compositional data[J]. Australian Journal of Grape and Wine Research, 2005, 11(2): 114-126.
- [9] 徐永霞, 刘滢, 姜程程, 等. 电子鼻结合气质联用法分析大菱鲜冷藏过程中挥发性成分变化[J]. 食品与发酵工业, 2014, 1(40): 193-197.
- [10] 李婷婷, 丁婷, 邹朝阳, 等. 顶空固相微萃取-气质联用技术结合电子鼻分析冷藏过程中三文鱼片挥发性成分的变化[J]. 现代食品科技, 2015, 2(31): 249-252.
- [11] 王宇璇, 徐宝才, 韩衍青, 等. 电子鼻在烤鸡香气区分中的应用[J]. 食品工业科技, 2014, 15(35): 312-316.
- [12] 宋伟, 谢同平, 张美玲, 等. 应用电子鼻判别不同储藏条件下粳稻谷品质的研究[J]. 中国粮油学报, 2012, 27(5): 92-96.
- [13] 贾洪锋, 卢一, 何江红, 等. 电子鼻在耗牛肉和牛肉猪肉识别中的应用[J]. 农业工程学报, 2011, 27(5): 358-363.
- [14] 辛松林, 李诚, 肖岚, 等. 基于电子鼻的黑胡椒鸭胸肉调理产品品质评价[J]. 食品科学, 2012, 33(8): 191-194.
- [15] 熊敏, 肖岚, 谷学权, 等. 利用电子鼻评价花椒调味料对椒麻鸡风味的影响[J]. 食品科学, 2010, 22(3): 435-438.
- [16] 贾茹, 刘占东, 马利杰, 等. 电子鼻对山羊奶中致擅游离脂肪酸的识别研究[J]. 中国乳品工业, 2015, 3(43): 18-22.