



食品与发酵工业
Food and Fermentation Industries
ISSN 0253-990X, CN 11-1802/TS

《食品与发酵工业》网络首发论文

题目： 基于智能感官和GC/MS的中国三产区市售马瑟兰葡萄酒感官特征总结与差异分析

作者： 王悦, 葛谦, 张静, 马婷婷, 房玉林, 李彩虹, 孙翔宇

DOI: 10.13995/j.cnki.11-1802/ts.036341

收稿日期: 2023-06-02

网络首发日期: 2023-09-15

引用格式: 王悦, 葛谦, 张静, 马婷婷, 房玉林, 李彩虹, 孙翔宇. 基于智能感官和GC/MS的中国三产区市售马瑟兰葡萄酒感官特征总结与差异分析[J/OL]. 食品与发酵工业. <https://doi.org/10.13995/j.cnki.11-1802/ts.036341>



网络首发: 在编辑部工作流程中, 稿件从录用到出版要经历录用定稿、排版定稿、整期汇编定稿等阶段。录用定稿指内容已经确定, 且通过同行评议、主编终审同意刊用的稿件。排版定稿指录用定稿按照期刊特定版式(包括网络呈现版式)排版后的稿件, 可暂不确定出版年、卷、期和页码。整期汇编定稿指出版年、卷、期、页码均已确定的印刷或数字出版的整期汇编稿件。录用定稿网络首发稿件内容必须符合《出版管理条例》和《期刊出版管理规定》的有关规定; 学术研究成果具有创新性、科学性和先进性, 符合编辑部对刊文的录用要求, 不存在学术不端行为及其他侵权行为; 稿件内容应基本符合国家有关书刊编辑、出版的技术标准, 正确使用和统一规范语言文字、符号、数字、外文字母、法定计量单位及地图标注等。为确保录用定稿网络首发的严肃性, 录用定稿一经发布, 不得修改论文题目、作者、机构名称和学术内容, 只可基于编辑规范进行少量文字的修改。

出版确认: 纸质期刊编辑部通过与《中国学术期刊(光盘版)》电子杂志社有限公司签约, 在《中国学术期刊(网络版)》出版传播平台上创办与纸质期刊内容一致的网络版, 以单篇或整期出版形式, 在印刷出版之前刊发论文的录用定稿、排版定稿、整期汇编定稿。因为《中国学术期刊(网络版)》是国家新闻出版广电总局批准的网络连续型出版物(ISSN 2096-4188, CN 11-6037/Z), 所以签约期刊的网络版上网络首发论文视为正式出版。

基于智能感官和 GC/MS 的中国三产区市售马瑟兰葡萄酒感官特征总结与差异分析

王悦¹, 葛谦^{2,3}, 张静², 马婷婷³, 房玉林¹, 李彩虹^{2✉}, 孙翔宇^{1✉}

1 (西北农林科技大学 葡萄酒学院, 陕西 杨凌, 712100)

2 (宁夏农产品质量标准与检测技术研究所, 宁夏 银川, 750002)

3 (西北农林科技大学 食品学科与工程学院, 陕西 杨凌, 712100)

*通信作者 李彩虹, 副研究员和孙翔宇, 教授为共同通信作者, E-mail: lch.6868@163.com; sunxiangyu@nwfau.edu.cn

摘要 为增进了解中国不同产区马瑟兰葡萄酒的感官特征, 采用电子鼻和电子眼对中国 3 个产区(河北、宁夏和山东)马瑟兰市售酒智能感官特征进行了分析与比较, 并结合顶空固相微萃取-气相色谱质谱联用对挥发性化合物成分进行定量分析。结果显示, 河北地区马瑟兰葡萄酒 b^* 值显著高于其他地区, 宁夏地区具有最高的 a^* 值和最低的 L^* 值。马瑟兰葡萄酒总体呈现了随着年份变老而黄色调 (b^* 值) 增加和亮度 (L^* 值) 提高的颜色老化现象。不同地区电子鼻响应值雷达图轮廓具有相同的特点, 传感器 S2 对马瑟兰葡萄酒的响应值最高且 S1 响应值最低。河北地区轮廓与山东区分最明显。马瑟兰样品共检测出 100 种挥发性化合物, 以酯类和醇类为主。 β -大马烯酮和癸酸乙酯是所计算的气味活度值最大的挥发性物质。花香、甜香和果香是 3 地区马瑟兰葡萄酒中主要的香气特征。基于挥发性物质含量的线性判别分析可以实现地区之间的明显区分。

关键词 马瑟兰; 市售酒; 电子鼻; 香气; 智能感官

DOI: 10.13995/j.cnki.11-1802/ts.036341

Analysis of characteristics and differences between commercial Marselan wines from three Chinese origins based on of intelligent sensory and GC/MS

WANG Yue¹, GE Qian^{2,3}, ZHANG Jing², MA Tingting³, FANG Yulin¹, LI Caihong^{2✉}, SUN Xiangyu^{1✉}

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

2 (Ningxia Institute of Agricultural Products Quality Standards and Testing Technology, Yinchuan 750002, Yinchuan, China)

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

Abstract To improve the understanding of the sensory characteristics of Marselan wines from different regions in China, intelligent sensory characteristics of commercial Marselan wines from three regions (Hebei, Ningxia and Shandong) in China were analyzed and compared using e-nose and e-eye, and quantitative analysis of volatile compound components was conducted by headspace solid-phase microextraction gas chromatography/mass. The results showed that the b^* values of Marselan wines in Hebei are significantly higher than those in other regions, and Ningxia had the highest a^* values and the lowest L^* values. Marselan wines in general showed an aging phenomenon of increasing yellow tones (b^* values) and brightness (L^* values) with ageing. E-nose response value radar map profiles of different regions have the same characteristics, with sensor S2 showing the highest response value and S1 the lowest response value. The profile of Hebei region was most clearly distinguished from Shandong. A total of 100 volatile compounds are detected in the Marselan samples, mainly esters and alcohols. β -damascenone and ethyl caprate are the volatiles with the highest calculated odor activity values. Floral, sweet and fruity aromas are the main aroma characteristics in the Marselan wines from the three

收稿日期: 2023-06-02

基金项目: 国家自然科学基金 (32260628); 宁夏回族自治区自然科学基金(2021AAC02023; 2022AAC03437); 陕西省重点研发计划(2022ZDLNY04; 2022NY-039); 陕西省科协青年人才托举计划(20210203)

作者简介: 王悦, 硕士研究生

网络首发时间: 2023-09-15 14:34:33 网络首发地址: <https://link.cnki.net/urlid/11.1802.TS.20230915.0903.001>

regions. Linear discriminant analysis based on volatile compounds content showed a clear distinction between regions.

Key words Marselan; commercial wine; e-nose; aroma; intelligent sensory

感官质量是食品质量的重要组成部分,可极大程度影响消费者对食物的选择和喜爱程度^[1]。在进行食品的开发、加工和包装过程中,感官质量也是重要的衡量指标之一^[2-4]。WALLISCH 等^[5]和 DELAHUNTY 等^[6]的研究证实了感官与年龄和消费者行为之间也具有密切联系。因此感官研究对食品开发和营销具有指导意义。尤其是对于葡萄酒市场而言,感官营销十分广泛,品种和感官描述或标签常被用作展示葡萄酒感官质量的工具^[7]。

葡萄酒是一种具有感官复杂性的饮料^[8],尽管基于各种组学的化学感官研究十分重要,但对于葡萄酒不同感官特性的整体感知与描述也十分重要。对于葡萄酒的感官评价通常结合多种方法和手段进行。人工感官评价通常是由经验丰富的行业专业人员基于其专业知识和品评经验对葡萄酒的感官特性进行评价^[9-10],品评人员在评价过程中起着至关重要的作用。因此,人工感官评价具有个体差异性强、主观性强、费时和可重复性低的特点^[11]。此外,人工感官品评过程组织过程复杂,对场地和器具均有一定要求。同时人工感官品评过程中品评员感官疲劳问题严格限制了实验中的样品数量。

基于这种情况,可提供葡萄酒感官特征整体信息的分析方法对葡萄酒感官轮廓的构建和不同葡萄酒之间的比较和区分具有重要意义。基于此种考虑,电子鼻检测可提供混合气体整体产生的信号。电子鼻(e-noses)由具有交叉灵敏度的传感器阵列组成,与模式识别软件(pattern recognition software)相结合,进而提供样品的香气指纹,可用于对食品和饮料进行区分或分类或香气质量的确定^[12-13]。这种整体方法的灵感来自于哺乳动物通过感官识别食物的方法^[14]。电子鼻目前已被广泛地应用于葡萄酒的分析,包括香气特征总结^[15]、质量检测^[16]与区分^[17]、老化控制^[18]等方面。电子眼主要基于 CIE Lab 坐标的颜色测量系统,目前以普遍被用于展示、评估和区分葡萄酒的颜色特征^[19-22]。除此之外,上述两种智能感官还具有检测时间短和操作过程简单等优点,因此较为适合在一定时间内实现对大量样品的检测。

马瑟兰是目前中国最具潜力的酿酒葡萄品种之一,在中国广泛种植。继原产地法国之后,中国已是目前世界上种植马瑟兰面积最大的国家^[23]。目前有关马瑟兰葡萄酒的感官研究多为单独采用 GC/MS 或结合人工感官品评的方法,探究不同酿酒葡萄品种^[24-26]、采收日期^[27]、酵母^[28]或浸渍酿造工艺^[29]对马瑟兰葡萄酒挥发性化合物轮廓或颜色特征的影响。但对中国不同地区马瑟兰葡萄酒的智能感官特征的研究还尚不丰富。

本研究以中国 3 个典型产区的马瑟兰市售酒为样品,采用电子鼻和电子眼对马瑟兰市售酒的智能感官特征进行了分析与比较,同时采用顶空固相微萃取-气相色谱质谱联用(headspace solid-phase microextraction gas chromatography/mass, HS-SPME-GC/MS)方法对挥发性化合物成分进行定量分析。通过对马瑟兰葡萄酒智能感官特征和化学特征结合探究,结合线性判别分析(linear discriminant analysis, LDA)等数据分析手段,以期增进对中国不同地区马瑟兰感官特性的理解。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

33 款市售马瑟兰红葡萄酒样品来自中国 3 个地区(河北省、宁夏回族自治区、山东省),酒样信息如表 1 所示。

异丁酸乙酯、丁酸乙酯、2-甲基丁酸乙酯、异戊酸乙酯等标准品,美国 Sigma-Aldrich 公司;所有分析纯化学品,成都西陇科学股份有限公司。

表1 马瑟兰市售葡萄酒基本信息
Table 1 Basic information of Marselan wine samples

样品编号	类型	品种	年份	酒精度(体积分数/%)	产区
H1	干红	马瑟兰	2019	14.5	河北
H2	干红	马瑟兰	2017	13.9	河北
H3	干红	马瑟兰	-	14.5	河北
H4	干红	马瑟兰	2019	14.0	河北
H5	干红	马瑟兰	2017	14.4	河北
H6	干红	马瑟兰	2017	14.5	河北
H7	干红	马瑟兰	2018	14.7	河北
H8	干红	马瑟兰	2019	14.7	河北
H9	干红	马瑟兰	2019	14.5	河北
H10	干红	马瑟兰	2019	14.6	河北
H11	干红	马瑟兰	2018	14.1	河北
H12	干红	马瑟兰	2019	14.6	河北
H13	干红	马瑟兰	2020	14.5	河北
H14	干红	马瑟兰	2019	13.5	河北
H15	干红	马瑟兰	2018	12.8	河北
H16	干红	马瑟兰	2013	14.5	河北
H17	干红	马瑟兰	2015	14.5	河北
N18	干红	马瑟兰	2019	14.4	宁夏
N19	干红	马瑟兰	2019	14.5	宁夏
N20	干红	马瑟兰	2018	15.0	宁夏
N21	干红	马瑟兰	2019	15.0	宁夏
N22	干红	马瑟兰	2020	15.0	宁夏
N23	干红	马瑟兰	2018	16.3	宁夏
N24	干红	马瑟兰	2018	14.6	宁夏
N25	干红	马瑟兰	2019	15.0	宁夏
N26	干红	马瑟兰	2018	14.7	宁夏
N27	干红	马瑟兰	2019	-	宁夏
S28	干红	马瑟兰	2019	14.3	山东
S29	干红	马瑟兰	2019	14.6	山东
S30	干红	马瑟兰	2014	14.0	山东
S31	干红	马瑟兰	2019	15.4	山东
S32	干红	马瑟兰	2020	-	山东
S33	干红	马瑟兰	2019	13.5	山东

1.2 仪器与设备

W100 红酒颜色分析仪, 中国海能仪器股份有限公司; PEN 3 电子鼻, 德国 Airsense Analytics 公司; GC2030-TQ8050 NX 三重四极杆型气相色谱质谱联用仪, 日本岛津公司; InertCap WAX 极性色谱柱 (60 m×0.25 mm, 0.25 μm), 日本岛津公司; AOC-6000 三合一顶空固相微萃取自动进样器, 日本岛津公司。

1.3 实验方法

1.3.1 电子眼分析

样品经 0.45 μm 滤器过滤后, 采用 W100 红酒颜色分析仪测定样品的 CIE 颜色空间参数 (L^* 、 a^* 、 b^* 、 C^* 、 h° 和 ΔE)。样品测定一式 3 份。

1.3.2 电子鼻分析

样品经蒸馏水稀释 100 倍, 后取 5 mL 稀释后酒样置于 20 mL 样品瓶中于 25 $^\circ\text{C}$ 下平衡 10 min 后检测。使用 PEN 3 电子鼻对马瑟兰酒样的整体气味特征进行评估, 方法参照 LAN 等^[30], 稍作修改。电子鼻检测载气流速 300 mL/min, 检测时间 60 s, 清洗时间 30 s。所有样品的传感器响应值在 60 s 内达到平衡, 选取平衡阶段响应值用于分析。每个样品进行 10 次检测。电子鼻各传感器信息如表 2 所示。

表2 PEN3型电子鼻传感器信息
Table 2 Sensitive substances information of PEN3 electronic nose sensors

阵列序号	传感器	性能描述
S1	W1C	对芳烃成分, 苯类灵敏
S2	W5S	灵敏度大, 对氮氧化物敏感
S3	W3C	对芳香成分灵敏, 氨类敏感
S4	W6S	主要对氢类敏感
S5	W5C	对短链烷烃、芳香成分敏感
S6	W1S	对甲基类灵敏
S7	W1W	对硫化物灵敏
S8	W2S	对醇类、醛酮类灵敏
S9	W2W	对芳香成分, 有机硫化物灵敏
S10	W3S	对长链烷烃灵敏

1.3.3 挥发性化合物分析

采用 GC2030-TQ8050 NX 三重四极杆型气相色谱质谱联用仪, 配备 InertCap WAX 极性色谱柱 (60 m \times 0.25 mm, 0.25 μm) 和 AOC-6000 三合一顶空固相微萃取自动进样器进行顶空-固相微萃取法 (head space-solid phase micro extraction, HS-SPME) 检测, 方法参照葛谦等^[31]。定性分析: 以正构烷烃(C6 ~ C32)为标准, 采用 Kovats 法测定了所有组分的保留指数^[32]。定性分析依据标准物质保留时间、保留指数、自建库以及 NIST 14 谱库检索进行, 并结合相关文献报道对定性结果进一步验证。定量分析: 有标准品的化合物采用外标定量法进行化合物定量分析, 没有标准品的化合物以 4-甲基-1-戊醇为内标物质, 进行半定量分析。

气味活度值 (odor activity value, OAV) 为检测得到的挥发性化合物的浓度与从文献中描述的感官检测阈值的比值。认为 OAV \geq 1 的 VOCs 是可能对气味轮廓起关键作用的芳香化合物^[33], 因此对 OAV \geq 1 的物质进行了更详细的分析。

1.4 数据处理

采用 Excel 16.54 进行数据整理与分析。SPSS 26.0 (IBM, Armonk, NY, USA)进行线性判别分析 (linear discriminant analysis, LDA) 和单因素方差分析 (A one-way analysis of variance, ANOVA), 统计评估采用 Duncan's multiple range tests ($P<0.05$)。使用 Graphpad Prism 9.3.1 进行图片绘制。由 TBtools (<https://github.com/CJ-Chen/TBtools/releases> accessed on: 2 September 2021) 完成韦恩图的绘制。使用 Adobe Photoshop CC 2019 对颜色拟合做图。

2 结果与分析

2.1 智能感官特征

2.1.1 颜色

L^* 值代表了明亮程度, 该值越大则颜色越明亮。所有马瑟兰酒样中山东的 S30 号样品 (2014 年) L^* 值最高, 为最低的宁夏的 N19 号样品 (2019 年) 的 2.92 倍。这一结果也图 1-a 颜色拟合图中体

现,可以看出拟合所得的 S30 样品颜色明显明亮于其余样品。由图 1-a 可直观的观察,河北地区马瑟兰酒样之间亮度差异相对较小,而宁夏地区样品普遍亮度较低且部分样品间明暗差异较大。与宁夏地区相反,山东地区样品普遍亮度较高且具有较大的亮度差异。已有研究表明同一地区酿酒厂之间的差异甚至超过了地区之间的差异,因此为了更好的研究产区特点,而尽可能忽略其他方面的差异,地区内酒样指标值进行了平均计算,所示标准差为重复之间。由表 3 得,山东具有所有地区最高的 L^* 值,而宁夏 L^* 值最低,约为山东地区 L^* 值的 63.53%。这一结果与上述酒样的颜色拟合图显示出的特点一致,且表 3 地区颜色拟合图中也显示了山东对应的颜色拟合图亮度高于宁夏地区。 a^* 值代表红绿色调通道,其值越大,则越偏向于红色调,反之则更偏向于绿色调。来自山东的 S29 号样品(2019 年) a^* 值最高, L^* 值最高的 S30 号样品(2014 年) a^* 值最低,前者 a^* 值约为后者的 1.88 倍。由图 1-a 也可明显看出 S30 的红色调在所有样品中最弱。尽管宁夏地区 L^* 值为三地区最低,但 a^* 值却显著高于其他地区 ($P < 0.05$), 达 51.08。山东地区具有最高的 L^* 值但却具有最低的 a^* 值。特别地,三地区在 L^* 值和 a^* 值上似乎显示出了相反的规律。 b^* 值代表黄蓝色调通道,其值越大,则越偏向于黄色调,反之则更偏向于蓝色调。河北的 H16 号样品(2013 年)具有最高的 b^* 值,而山东 S31 号样品(2019) 最低且仅为最高值的 40.08%。但 b^* 指标在颜色拟合图中所体现的差异并不明显。河北地区具有最高的 b^* 值,而山东地区 b^* 值显著低于其他地区 ($P < 0.05$)。这一结果暗示着河北地区马瑟兰酒样具有更高的黄色调。上述结果也在图 1-b 中有直观体现,由各地区在图中坐标位置可以看出宁夏和河北两地区相近,而山东则相对较远。色彩饱和度 Chroma (C^*) 代表了颜色的饱和程度或者纯度。河北的 H5 号样品(2017 年)具有最高的 C^* 值,约为具有最高 L^* 值和最低 a^* 值的 S30 号样品(2014 年) C^* 值的 1.55 倍。地区比较可得,宁夏地区 C^* 值显著高于其他地区 ($P < 0.05$)。色度角 h° 代表了颜色的定性,对于红葡萄酒而言,色度角一般介于 $0^\circ \sim 90^\circ$, 因此在本范围内,色度角越小色调越偏向紫红色,反之越偏向瓦红色。S30 样品具有最高的 h° 值, H13 具有最低的 h° 值。这代表着 H13 将更偏向于紫红色,而 S30 则更偏向于瓦红色。由图 1-b 颜色表征可以直观的看出各地区样品 h° 主要分布在 $20^\circ \sim 35^\circ$ 范围内,且山东地区具有最低的 h° 值,河北地区具有最高的 h° 值但与宁夏地区差异较小,这一结果与表 3 显示的一致。 ΔE^* 代表了色差,其含义是将每个颜色视作三维空间里的点(分量为 L^* 、 a^* 、 b^*) 后与指定的标准点计算得到的二者的欧几里得距离。同来自宁夏的 N27 号样品和 N25 号样品二者的 ΔE^* 值相差最大。就地区而言,河北与山东的 ΔE^* 值相差最大。

由表 4 可得,2013、2014 和 2015 年份的马瑟兰酒样 L^* 值较高,除此之外 L^* 值随年份变化规律不明显,在 a^* 值和 C^* 值上显示出了相似的情况。但在代表黄蓝色通道的 b^* 值和与瓦红及紫红色调相关的 h° 上呈现出了相对明显的规律。如表 4 所示,不同年份的马瑟兰葡萄酒样品 b^* 值基本呈现出了随着年份变老而 b^* 值升高的特点,仅有 2017 年例外。对不同地区内不同年份的葡萄酒 b^* 值进一步分析可得,每个地区基本都验证了上述规律(图 1-e)。除此之外,同一年份不同地区间酒样的 b^* 值也具有地区差异,这可能说明了地区之间颜色老化程度各异。上述对样品的分析也表明,年份较老的 2014 年样品 L^* 值最高、 a^* 值最低,2013 年样品 b^* 值最高。综上所述,马瑟兰葡萄酒颜色老化使得酒样中的黄色调(b^* 值)的增加和亮度(L^* 值)的提高,但红色调(a^* 值)的减弱没有显示出同样明显的年份规律。

基于 33 个马瑟兰葡萄酒样颜色参数的 LDA 使用了两个典型判别函数,其中 LD1 贡献率为 71.1%。结果显示,3 个地区的样品总体有按照地区进行聚集的趋势,河北地区样品主要分布在 LD2 的正向部分,宁夏地区样品主要分布在 LD1 和 LD2 负方向上,山东地区则主要分布在 LD1 正方向(图 1-c)。但不同地区的样品之间分布的没有清晰的区分界限。以每一款马瑟兰葡萄酒样品为单位进行分析虽然更为直接,但无法忽略不同的酒款带来的酒厂之间的差异。因此,为了更好的研究产区特点,将同一地区内的酒样的各项颜色指标进行了平均处理后进行了另外的 LDA,如图 1-d 所示。地区 LDA 结果显示,不同地区之间可以明显区别开。上述结果说明,同一地区的马瑟兰葡萄酒样在颜色特征上相对接近而地区之间具有可察的差异。

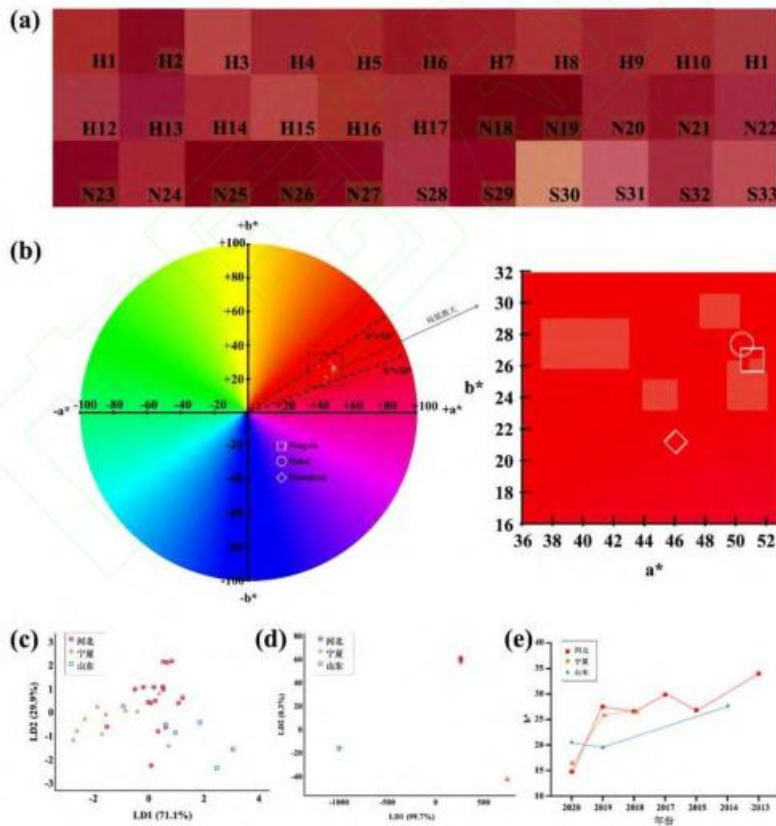
表3 不同地区马瑟兰市售葡萄酒颜色参数
Table 3 Color parameters of Marselan commercial wines from different regions

地区	L^*	a^*	b^*	C^*	h°	ΔE^*	颜色拟合
河北 (17)	38.18±0.09 ^b	50.41±0.00 ^b	27.35±0.07 ^a	57.50±0.03 ^b	26.32±0.05 ^a	18.03±0.01 ^c	●
宁夏 (10)	29.10±0.02 ^c	51.08±0.01 ^a	26.37±0.04 ^b	57.57±0.00 ^a	25.44±0.03 ^b	21.79±0.01 ^b	●
山东 (6)	45.80±0.04 ^a	46.08±0.03 ^c	21.19±0.05 ^c	51.22±0.01 ^c	23.83±0.08 ^c	25.39±0.02 ^a	●

注：括号内数字为样品数量；同一列不同字母代表存在显著性差异 ($P<0.05$) (下同)。

表4 不同年份马瑟兰市售葡萄酒颜色参数
Table 4 Color parameters of Marselan commercial wines from different vintages

年份	L^*	a^*	b^*	C^*	h°	ΔE^*	颜色拟合
2013 (1)	39.89±0.02 ^b	50.31±0.02 ^e	33.96±0.05 ^a	60.71±0.02 ^a	30.54±0.00 ^b	15.40±0.03 ^f	●
2014 (1)	63.79±0.02 ^a	28.41±0.01 ^g	27.76±0.03 ^c	39.73±0.03 ^g	37.60±0.00 ^a	28.46±0.01 ^b	●
2015 (1)	38.68±0.01 ^c	50.43±0.02 ^d	26.88±0.04 ^d	57.14±0.01 ^c	26.10±0.00 ^d	83.84±0.01 ^a	●
2017 (3)	33.10±0.19 ^g	51.22±0.14 ^b	29.90±0.11 ^b	59.35±0.18 ^b	27.67±0.09 ^c	16.52±0.11 ^d	●
2018 (7)	35.14±0.02 ^f	49.93±0.03 ^f	26.69±0.04 ^e	56.65±0.01 ^e	26.17±0.00 ^d	13.97±0.01 ^g	●
2019 (16)	35.66±0.07 ^e	50.67±0.02 ^c	25.69±0.06 ^f	56.94±0.00 ^d	24.95±0.07 ^e	21.56±0.01 ^c	●
2020 (4)	36.80±0.04 ^d	51.42±0.04 ^a	17.43±0.04 ^g	54.34±0.02 ^f	18.09±0.00 ^f	16.17±0.02 ^e	●



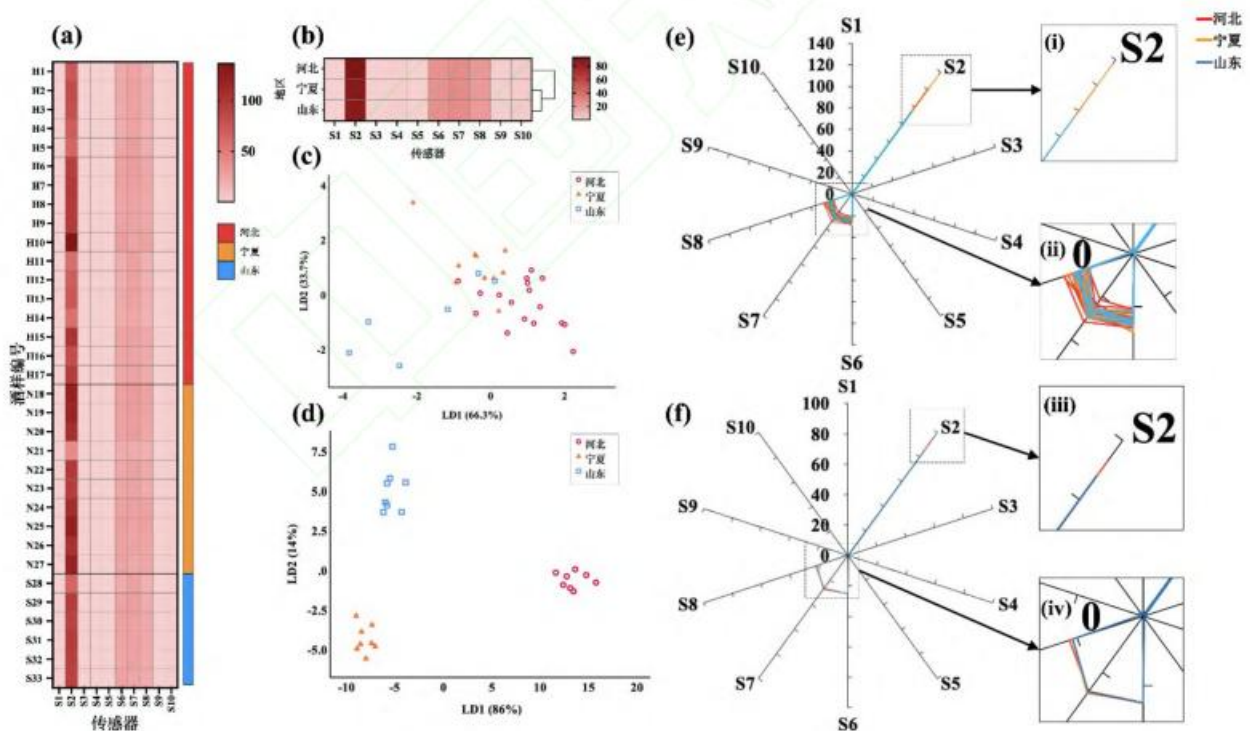
a-颜色拟合；b-颜色参数特征及局部放大；c-基于酒样颜色参数的LDA；d-基于地区颜色参数的LDA；e-各地区 b^* 值随年份变化趋势

图1 颜色参数表征及分析
Fig. 1 Characterization and analysis of Color parameters

2.1.2 电子鼻

电子鼻可对马瑟兰葡萄酒香气整体轮廓进行检测分析。33 个马瑟兰市售酒样品和三地区电子鼻传感器响应值热图如图 2-a、图 2-b 所示。总体而言，电子鼻传感器 S2 对马瑟兰葡萄酒的响应值最高，同时 S2 传感器也是样品间响应值差异最高的传感器，响应值最高的宁夏 N27 样品约为响应值最低的河北的 H11 样品响应值的 3.35 倍。河北地区为传感器 S2 响应值最高的地区，响应值最低的是山东地区。地区间响应值最小的传感器为 S9 传感器，响应值最高的地区约为最低的地区 1.000 1 倍，几近相等。除 S2 外，响应值较高的其次是传感器 S7、S6 和 S8，来自河北的 H8 样品、宁夏的 N27 号样品和河北的 H15 号样品分别为响应值最高的样品。响应值最低的是传感器 S1，来自河北的 H8 样品为响应值最低的样品，同时山东是该传感器响应值最低的地区。

由图 2-e 各样品的香气响应值轮廓图得，尽管酒样电子鼻传感器响应值轮廓基本相似，部分样品也具有较突出的响应值特点。例如，N27 号样品尽管具有最高的 S2 和 S6 响应值，但是却具有最低的 S3 和 S5 传感器响应值。H15 号样品的 S4 和 S8 传感器响应值最高。H11 号样品 S1、S3 和 S5 传感器响应值最高，但 S7 传感器响应值却为样品最低值。H8 样品具有最高的 S7 传感器响应值，但 S1 传感器响应值却最低。不同地区响应值也各具特点，河北地区轮廓与山东区分最为明显（图 2-f）。山东地区 S4 和 S6 传感器响应值为最高，而河北地区的 S1、S2、S3、S5、S8 和 S10 传感器响应值为地区最高，但 S6、S7 和 S9 则为地区响应值最低。图 2-c 和图 2-d 为分别基于马瑟兰市售酒样品和地区电子鼻各传感器响应值进行的 LDA，其中 LD1 贡献率分别为 66.3% 和 86.0%。由样品的 LDA 得，同一地区样品趋近于聚集，其中山东主要分布在 LD1 和 LD2 的负方向上，相对可以与其余两地区的样品区分开。但与上述颜色参数中区分情况相似，地区之间未有明显的划分（图 2-c）。尽管如此，地区之间的 LDA 清晰的显示了地区之间的响应值特征可被清晰区分。



a-样品传感器响应值热图；b-地区传感器响应值热图；c-基于样品传感器响应值的 LDA；d-基于地区传感器响应值的 LDA；e-样品电子鼻响应值轮廓雷达图；f-地区电子鼻响应值轮廓雷达图

图 2 基于响应值的电子鼻表征及分析
Fig. 2 Characterization and analysis of e-nose based on response value

2.2 挥发性化合物特征

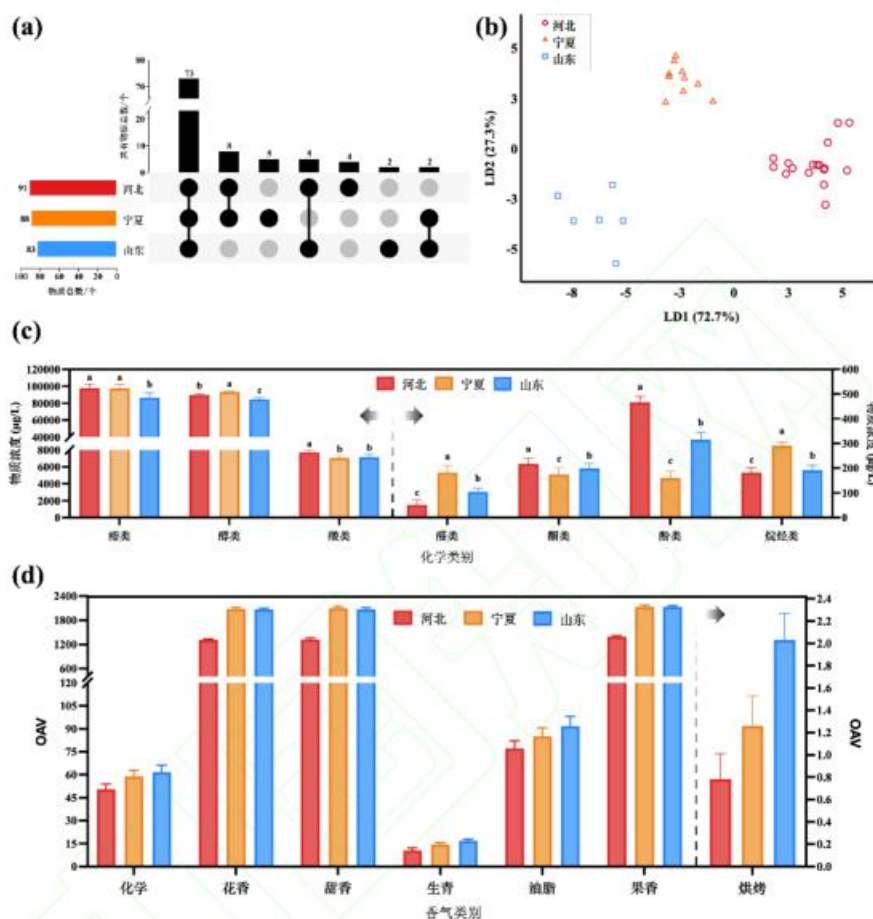
3个地区的市售马瑟兰葡萄酒中共检测出100种挥发性化合物,如附表1所示。酯类为检测到最多的化学类别,共检测到45种酯类,其次是醇类(30),酮类(6),酸类(6),酚类(5),烷烃类(5)、醛类(3)。由图3-a维恩图可得,河北地区检测到91种挥发性化合物,其次是宁夏地区(88种),山东地区检测到的挥发性物质种类最少(83种)。三地区共有的挥发性物质有73种,包含38种酯类、23种醇类和5种酸类和其他类物质。其中, β -大马烯酮和癸酸乙酯是七地区共同检测到的物质中OAV值最高的两种(三地区OAV平均值 ≥ 10)。OAV ≥ 1 的物质被认为可能会对香气特征起到重要影响^[34]。因此, β -大马烯酮极有可能是影响马瑟兰葡萄酒香气特征的重要挥发性化合物。 β -大马烯酮是一种C-13降异戊二烯衍生物,通常是源于葡萄中多种糖结合前体^[35]。 β -大马烯酮在酒中存在结合态和游离态,且仅有游离态是具挥发性的,这可能代表着影响其水解的调节也可能影响到该物质对于香气的影响作用。其在文献中通常被描述可能会带来甜香和花香的气味特征^[36]。已有研究证实其可增强己酸乙酯的果香,而掩盖IMBP类物质的生青气味^[37]。除了共同检测到的挥发性物质外,三地区各具地区独有的挥发性物质。宁夏地区特有的挥发性物质数目最多(5种),其中十一酸乙酯为OAV ≥ 1 的挥发性物质。河北特有的挥发性物质为4种,含一种OAV值 ≥ 1 的挥发性物质(2-甲基丁酸乙酯)。壬醛为山东特有的2种挥发性物质中OAV值 ≥ 1 的物质。这与图3-b中基于不同地区马瑟兰葡萄酒挥发性化合物含量的LDA显示出的样品按照地区聚集并清晰区分的结论一致。山东地区的样品主要分布于第三象限,而宁夏则主要分布于第二象限。河北地区马瑟兰样品主要分布于LD1的正方向上。与上述所有指标进行的LDA不同,基于挥发性物质含量的LDA显示出了三个地区之间聚集分布十分清晰且毫无重叠。综上,基于地区挥发物含量进行的清晰LDA区分暗示着不同地区具有可区分的理化特征轮廓。

图3-c显示了三地区各化学种类的物质含量总和。酯类和醇类是三地区中含量最高的化学种类。河北和宁夏的总酯类物质含量之间无显著差异($P > 0.05$)。三地区醇类含量之间均具显著差异($P < 0.05$),且宁夏是总醇类含量最高的地区。含量其次的是酸类物质,河北地区酸类挥发性物质含量显著高于剩余两地区,而宁夏和山东酸类含量之间无显著差异($P > 0.05$)。除了含量较高的酯类、醇类和酸类挥发性物质外,剩余含量相对较少的四类化学物质由于量级的差异因此以右y轴为准。其中醛类家族是三地区平均含量最低的化学类别,尤其是河北地区为所有地区中含量最低。除了含量上相对较低,四类化学物质三地区间均具有显著差异。河北地区的酮类和酚类物质均显著高于其他地区($P < 0.05$),而宁夏地区在剩余的两类物质含量上为地区最高。

不同的挥发性物质具有不同的香气描述符,将具有相似描述符的挥发性化合物划为同一香气类别(aromatic series)分析,如附件中附表1所示。将同一香气类别的挥发性化合物的OAV归为一类分析可以将化学分析得出的定量信息与感官感受描述联系起来,已被用来区分不同葡萄品种的葡萄酒^[38],有助于更好的归纳联系葡萄酒的感官特征。因此,将不同地区的挥发性化合物的OAV按照香气类别分析显示,花香、甜香和果香是三地区马瑟兰葡萄酒中主要的香气特征,且宁夏和山东为该特征较强的两地区。烘烤是所有地区中最弱的香气特征,由于与其余香气类别的OAV量级相差较大,因此单独以右y轴为衡量基准。此外,生青特征也为相对较弱的香气特征,河北地区该特征最弱。在由OAV展现的香气特征强度上,宁夏和山东在主要的香气特征花香、甜香和果香上相近,而河北地区在各项香气特征上强度均较弱。

三地区中含量均较高($> 1\ 000\ \mu\text{g/L}$)的挥发性物质主要以酯类为主,包含乙酸乙酯、辛酸乙酯、琥珀酸二乙酯、癸酸乙酯、己酸乙酯、乳酸乙酯和棕榈酸乙酯。乙酸乙酯和己酸乙酯可能是在三地区马瑟兰葡萄酒中影响较大的挥发性酯类物质(OAV > 1),可能会在酒中带来果香特征。SONG等^[39]研究认为棕榈酸乙酯是马瑟兰葡萄酒中区别于赤霞珠的重要香气物质。含量其次是醇类,包含异戊醇、2-甲基丙醇和正己醇。异戊醇是OAV > 1 的挥发性醇类,可能会具备苦杏仁的香气特征。三地区中含量较高的挥发性酸类物质为辛酸和乙酸,辛酸可能会带来脂肪类香气。由挥发性物质OAV分析得到,紫罗兰酮在河北和宁夏中具有较高的浓度和OAV但在山东地区却未检出该种挥发性物质。

芳樟醇和 α -松油醇也是三地区中检测到的两种重要的萜烯类挥发性物质, 被认为可以带来花果香特征, 尽管在本研究中仅芳樟醇的 OAV 值被计算为 ≥ 1 。芳樟醇和 α -松油醇在三地区的含量均具显著差异, 且宁夏 (169.68 $\mu\text{g/L}$) 和河北 (26.68 $\mu\text{g/L}$) 是含量最高的地区。有研究也认为芳樟醇和 α -松油醇是马瑟兰葡萄酒与赤霞珠葡萄酒挥发性香气物质含量上具显著差异的两种物质, 马瑟兰葡萄酒中的萜烯含量似乎与歌海娜葡萄的特性遗传有关^[39]。



a-不同地区挥发性化合物维恩图; b-基于不同样品挥发性化合物含量的 LDA; c-不同地区各化学类别挥发性化合物含量; d-不同地区各香气类别挥发性化合物 OAV

图3 不同地区挥发性化合物含量特征分析
Fig. 3 Characterization and analysis of volatile compounds contents

3 结论

本研究基于智能感官和定量分析对中国 3 个产区马瑟兰市售酒的颜色和香气特征进行了总结与区别。基于颜色参数的颜色拟合图可以直观的显示出部分 CIE 颜色特征, 因此可以用作一种更加直观快速进行样品之间对比的手段。年份与 b^* 值和 L^* 值的分析结果显示, 马瑟兰葡萄酒颜色老化使得酒样中的黄色调增加和亮度提高, 但红色调 (a^* 值) 的减弱没有显示出同样明显的年份规律。关于马瑟兰葡萄酒颜色特征与相关色素分子的定量联系仍待进一步研究。三地区电子鼻的响应值轮廓具有共同特征, 电子鼻传感器 S2 对马瑟兰葡萄酒的响应值和样品间响应值差异最高。河北地区轮廓与山东区分最明显。山东地区 S4 和 S6 传感器响应值为最高, 而河北地区的 S1、S2、S3、S5、S8 和 S10 传感器响应值为地区最高, 但 S6、S7 和 S9 则为地区响应值最低。马瑟兰葡萄酒中所检测到的挥发性化合物以酯类物质为主, 其种类和含量均高于其他化学类别。河北检测到挥发性物质种类最多, 宁夏具有最多地区特有挥发性物质。香气类别 OAV 分析显示, 花香、甜香和果香是三地区马瑟兰葡萄酒中主

要的香气特征,且宁夏和山东为该特征较强的两地区。烘烤是所有地区中最弱的香气特征。基于挥发性物质含量的 LDA 显示出了清晰的地区区分,暗示着基于更大样品量的挥发性物质含量模型可实现地区之间的区分及溯源。然而由于受到采样数目的限制,马瑟兰葡萄酒老化问题规律及地区辨别溯源等问题仍待进一步研究。

参考文献

- [1] BARYLKO-PIKIELNA N, MATUSZEWSKA I. Sensory analysis in food research, quality assurance and product development - A review[J]. *Acta Alimentaria*, 2000, 29(3): 255-271.
- [2] GAMBARO A, MCSWEENEY M B. Sensory methods applied to the development of probiotic and prebiotic foods[J]. *Advances in Food and Nutrition Research*, 2020, 94: 295-337.
- [3] DUNCAN S E, WEBSTER J B. Sensory impacts of food-packaging interactions[J]. *Advances in Food and Nutrition Research*, 2009, 56: 17-64.
- [4] SONG Q S, LI R J, SONG X, et al. The effect of high-pressure processing on sensory quality and consumer acceptability of fruit juices and smoothies: A review[J]. *Food Research International*, 2022, 157: 111250.
- [5] WALLISCH A, LITTLE L M, BRUCE A S, et al. Oral sensory sensitivity influences attentional bias to food logo images in children: A preliminary investigation[J]. *Frontiers in Psychology*, 2022, 13. <https://doi.org/10.3389/fpsyg.2022.895516>
- [6] DELAHUNTY C M. Workshop summary: How do age-related changes in sensory physiology influence food liking and food intake? Abstracts[J]. *Food Quality and Preference*, 2004, 15(7-8): 907-911.
- [7] JURKENBECK K, SPILLER A. Importance of sensory quality signals in consumers' food choice[J]. *Food Quality and Preference*, 2021, 90: 104155.
- [8] TEMPERE S, MARCHAL A, BARBE J C, et al. The complexity of wine: Clarifying the role of microorganisms[J]. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 2018, 102(9): 3995-4007.
- [9] BALLESTER J, PATRIS B, SYMONEAUX R, et al. Conceptual vs. perceptual wine spaces: Does expertise matter?[J]. *Food Quality and Preference*, 2008, 19(3): 267-276.
- [10] BARTON A, HAYWARD L, RICHARDSON C D, et al. Use of different panellists (experienced, trained, consumers and experts) and the projective mapping task to evaluate white wine[J]. *Food Quality and Preference*, 2020, 83: 103900.
- [11] SHU N X, CHEN X Y, SUN X, et al. Metabolomics identify landscape of food sensory properties[J]. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 2022. DOI: 10.1080/10408398.2022.2062698.
- [12] GARDNER J W, BARTLETT P N. A brief-history of electronic noses[J]. *Sensors and Actuators B-Chemical*, 1994, 18(1-3): 211-220.
- [13] ROECK F, BARSAN N, WEIMAR U. Electronic nose: Current status and future trends[J]. *Chemical Reviews*, 2008, 108(2): 705-725.
- [14] PIOGGIA G, FERRO M, DI FRANCESCO F, et al. Assessment of bioinspired models for pattern recognition in biomimetic systems[J]. *Bioinspiration & Biomimetics*, 2008, 3(1): 016004.
- [15] CAPONE S, TUFARIELLO M, FRANCIOSO L, et al. Aroma analysis by GC/MS and electronic nose dedicated to Negroamaro and Primitivo typical Italian Apulian wines[J]. *Sensors and Actuators B-Chemical*, 2013, 179: 259-269.
- [16] SUMMERSON V, VIEJO C G, TORRICO D D, et al. Digital smoke taint detection in Pinot Grigio wines using an e-nose and machine learning algorithms following treatment with activated carbon and a cleaving enzyme[J]. *Fermentation-Basel*, 2021, 7(3): 119.
- [17] DE LERMA M D L, BELLINCONTRO A, GARCIA-MARTINEZ T, et al. Feasibility of an electronic nose to differentiate commercial Spanish wines elaborated from the same grape variety[J]. *Food Research International*, 2013, 51(2): 790-796.
- [18] APETREI I M, RODRIGUEZ-MENDEZ M L, APETREI C, et al. Monitoring of evolution during red wine aging in oak barrels and alternative method by means of an electronic panel test[J]. *Food Research International*, 2012, 45(1): 244-249.
- [19] SOARES-DA-SILVA F A G, CAMPOS F M, FERREIRA M L, et al. Colour profile analysis of Port wines by various instrumental and visual methods[J]. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 2019, 99(7): 3563-3571.
- [20] RINALDI A, COPPOLA M, MOIO L. Aging of Aglianico and Sangiovese wine on mannoproteins: Effect on astringency and colour[J]. *LWT*, 2019, 105: 233-241.
- [21] PRIETO N, GAY M, VIDAL S, et al. Analysis of the influence of the type of closure in the organoleptic characteristics of a red wine by using an electronic panel[J]. *Food Chemistry*, 2011, 129(2): 589-94.
- [22] RODRIGUEZ-MENDEZ M L, ARRIETA A A, PARRA V, et al. Fusion of three sensory modalities for the multimodal characterization of red wines[J]. *Ieee Sensors Journal*, 2004, 4(3): 348-354.
- [23] 王舒伟, 马雪蕾, 马银凤, 等. '马瑟兰'葡萄在我国的栽培表现及研究进展[J]. *中外葡萄与葡萄酒*, 2019(3): 66-70.
WANG S W, MA X L, MA Y F, et al. Cultivation performance and research progress on 'Marselan' grapevine in China[J]. *Sino-Overseas Grapevine & Wine*, 2019(3): 66-70.
- [24] MIAO Y Y, WANG H, XU X Y, et al. Chemical and sensory characteristics of different red grapes grown in Xinjiang, China: Insights into wines composition[J]. *Fermentation-Basel*, 2022, 8(12): 689.
- [25] CHENG G, ZHOU S H, WEN R D, et al. Anthocyanin characteristics of wines in *Vitis germplasms* cultivated in southern China[J]. *Food Science and Technology*, 2018, 38(3): 513-521.
- [26] GONZÁLEZ-NEVES G, FAVRE G, PICCARDO D, et al. Efecto de técnicas alternativas de maceración sobre el color y composición de vinos tintos de seis variedades de uva[J]. *Agrociencia Uruguay*, 2015, 19(1): 57-68.
- [27] LUTSKOVA V, MARTIROSYAN I. Influence of harvest date and grape variety on sensory attributes and aroma compounds in experimental icewines of Ukraine[J]. *Fermentation-Basel*, 2021, 7(1): 7.
- [28] XI X M, XIN A L, YOU Y L, et al. Increased varietal aroma diversity of Marselan wine by mixed fermentation with indigenous non-*Saccharomyces* yeasts[J]. *Fermentation-Basel*, 2021, 7(3): 133.
- [29] POZZATTI M, GUERRA C C, MARTINS G, et al. Effects of winemaking on 'marselan' red wines: Volatile compounds and sensory aspects[J]. *Ciencia E Tecnica Vitivinicola*, 2020, 35(2): 63-75.
- [30] LAN T, WANG J, YUAN Q, et al. Evaluation of the color and aroma characteristics of commercially available Chinese kiwi wines via intelligent sensory technologies and gas chromatography-mass spectrometry[J]. *Food Chemistry-X*, 2022, 15: 100427.
- [31] 葛谦, 曹彩霞, 吴燕, 等. 贺兰山东麓产区不同单品种葡萄酒风味物质特征分析[J]. *食品与发酵工业*, 2021, 47(17): 256-264.

- GE Q, CAO C X, WU Y, et al. Flavor characteristics of varieties wines from eastern foot of Helan Mountain[J]. *Food and Fermentation Industries*, 2021, 47(17): 256-264.
- [32] ISSA-ISSA H, GUCLU G, NOGUERA-ARTIAGA L, et al. Aroma-active compounds, sensory profile, and phenolic composition of Fondillon[J]. *Food Chemistry*, 2020, 316: 126353.
- [33] MARCQ P, SCHIEBERLE P. Characterization of the key aroma compounds in a commercial Fino and a commercial Pedro Ximenez Sherry wine by application of the sensomics approach[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2021, 69(17): 5125-5133.
- [34] 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.
- [35] WINTERHALTER P, SEFTON M A, WILLIAMS P J. Two-dimensional GC-DCCC analysis of the glycoconjugates of monoterpenes, norisoprenoids and shikimate-derived metabolites from Riesling wine[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 1990, 38: 1041-1048.
- [36] NOGUEROL-PATO R, SIEIRO-SAMPEDRO T, GONZALEZ-BARREIRO C, et al. Evaluation of the effect of fenhexamid and mepanipyrin in the volatile composition of Tempranillo and Graciano wines[J]. *Food Research International*, 2015, 71: 108-117.
- [37] PINEAU B, BARBE J-C, VAN LEEUWEN C, et al. Which impact for beta-damascenone on red wines aroma?[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2007, 55(10): 4103-4108.
- [38] GENOVESE A, LAMORTE S A, GAMBUTI A, et al. Aroma of Aglianico and Uva di Troia grapes by aromatic series[J]. *Food Research International*, 2013, 53(1): 15-23.
- [39] SONG X, YANG W, QIAN X, et al. Comparison of chemical and sensory profiles between Cabernet Sauvignon and Marselan dry red wines in China[J]. *Foods*, 2023, 12(5): 1110.