

基于电学参数的贺兰山东麓赤霞珠葡萄酒子产区判别

马海军^{1,2} 朱娟娟^{1,3} 周乃帅¹ 安雅静¹ 侯丽君¹

(1. 北方民族大学生物科学与工程学院, 银川 750021; 2. 宁夏葡萄与葡萄酒技术创新中心, 银川 750021;

3. 北方民族大学宁夏经济林遗传改良创新团队, 银川 750021)

摘要: 本研究以宁夏贺兰山东麓5个子产区(银川、青铜峡、红寺堡、石嘴山和农垦产区)自然发酵的赤霞珠干红葡萄酒为研究对象,测定其基本理化指标和电学特性,分析不同产区葡萄酒间电学特性的差异,筛选出区分不同产区葡萄酒的特征频率和有效电学参数,初步探索基于电学特性识别宁夏贺兰山东麓不同子产区葡萄酒的能力,以期作为简捷快速有效识别产区葡萄酒提供新方法。结果表明,宁夏贺兰山东麓5个子产区的葡萄酒理化指标间存在显著性差异,农垦产区的葡萄酒可滴定酸含量最高,而还原糖含量最低;银川产区的葡萄酒挥发酸含量最低,石嘴山产区的葡萄酒酒精度最高。通过相关性分析、方差分析和多重比较,筛选出电压2 V下,区分不同产区葡萄酒的电学特性特征频率为0.1 kHz,有效电学参数为 Z 、 L_p 、 X 、 C_p 和 Q 。主成分分析和判别分析均显示,利用葡萄酒电学参数能够明显区分贺兰山东麓5个子产区,采用Fisher-判别分析建立的预测模型,其回代检测和交叉验证正确率均为100%。因此,利用葡萄酒电学特性识别产区具有可行性。

关键词: 葡萄酒产区判别; 赤霞珠; 自然发酵葡萄酒; 电学特性; 主成分分析; 判别分析

中图分类号: TS262.6

文献标识码: A

文章编号: 1000-1298(2024)03-0375-08

OSID:



Identification of Producing Region at Eastern Foot of Helan Mountain Based on Electrical Parameters in Cabernet Sauvignon Wine

MA Haijun^{1,2} ZHU Juanjuan^{1,3} ZHOU Naishuai¹ AN Yajing¹ HOU Lijun¹

(1. College of Biological Science and Engineering, North Minzu University, Yinchuan 750021, China

2. Ningxia Grape and Wine Innovation Center, Yinchuan 750021, China

3. Innovation Team for Genetic Improvement of Economic Forests, North Minzu University, Yinchuan 750021, China)

Abstract: Spontaneous fermentation dry red wines of Cabernet sauvignon collected from five sub-producing areas (Yinchuan, Qingtongxia, Hongsibao, Shizuishan and Nongken) in the eastern foothills of Helan Mountain of Ningxia were selected as the materials. The basic physical and chemical indicators and electrical properties were measured, the differences of electrical properties among different producing regions were analyzed, and the characteristic frequency and effective electrical parameters to identify wines from different producing regions were screened. The aim was to explore the ability to identify wines from different sub-production areas in the eastern foothills of Helan Mountain in Ningxia based on electrical characteristics, in order to provide a method for simple, fast and effective identification of wine production regions. The results showed that there were significant differences in the physiochemical indicators of wines among the five sub-regions of Helan Mountain in Ningxia. Wine from Nongken region had the highest titratable acid content and the lowest reducing sugar content. The wine from Yinchuan had the lowest volatile acid sugar content, while the wine from Shizuishan had the highest alcohol content. Through correlation analysis, analysis of variance and multiple comparisons, the characteristic frequency of 0.1 kHz and the effective electrical parameters Z , L_p , X , C_p and Q were selected to distinguish wines from different regions at 2 V. The results of principal component analysis and discriminant analysis showed that the five sub-production regions of the eastern foothills of Helan Mountains could be clearly distinguished by the electrical parameters of wine. The prediction model

收稿日期: 2023-08-02 修回日期: 2024-01-22

基金项目: 宁夏自然科学基金项目(2021AAC03182)和宁夏回族自治区科技创新领军人才项目(2022GKLRLX07)

作者简介: 马海军(1974—),男,教授,博士,主要从事葡萄栽培与酿造研究,E-mail: mahaijun04ren@126.com

通信作者: 朱娟娟(1981—),女,副教授,博士,主要从事葡萄栽培与酿造研究,E-mail: zjj0954@163.com

established by Fisher – LDS had the correct rates of return test and cross validation of 100% . Therefore , it was feasible to identify wine producing region by wine electrical characteristics.

Key words: identification of wine-producing region; Cabernet sauvignon; spontaneous fermentation wine; electrical properties; principal component analysis; discriminant analysis

0 引言

近 30 年来,宁夏贺兰山东麓依托其理想的风土条件,成为中国最具有发展潜力的葡萄酒产区之一。葡萄酒的品质和商业价值与其地理来源密切相关,一般“地理标志保护”葡萄酒质量和价位均高于非地理标志保护地区(non – PGI)的葡萄酒^[1]。为了保护消费者的利益和健康,许多研究者探索研发有效可靠的方法来识别中国葡萄酒的地理产地,这些方法对葡萄酒的质量控制和市场监管具有重要意义^[2]。

目前,葡萄酒产地溯源识别方法主要集中于矿物质元素指纹、稳定同位素技术、色谱法和色谱-质谱法等,FAN 等^[3]利用元素剖面 and 氧同位素比值来验证中国葡萄酒的地理起源。WU 等^[4]利用多同位素和多元素分析验证了中国进口红酒的地理来源。TANG 等^[5]利用搅拌棒吸附萃取结合气相色谱质谱联用仪– GCMS 分析实现了中国红酒的品种、年份和地理来源的鉴定。基于 UHPLC – Q – TOF – MS 的非靶向代谢组学方法被开发用于中国葡萄酒的产地溯源^[6–7]。虽然上述方法能够实现葡萄酒产地溯源,但这些方法操作繁琐,样品需要经过复杂的前处理,还会产生污染物,且所需的仪器比较昂贵,鉴定成本高。所以迫切需要建立无损快速有效的检测手段辨识葡萄酒产地。

介电特性测量方法快捷简便,不需要任何样品制备和化学物质的使用,且所需仪器价格较低,被广泛应用于农产品检测^[8–9],如水果可溶性固形物含量^[10]、成熟度^[11]、损伤程度^[12–13]和病害^[14–15]等检测。农产品的离子性质、水分含量、温度、浓度、性质和成分等因素均影响其介电性能^[16]。GARCÍA 等^[17]在 0.2 ~ 3 GHz 下测定了梅洛、丹魄和赤霞珠葡萄汁的介电常数和损耗因子以及电导率等电学参数,观察到 3 GHz 的总损耗和偶极损耗在 3 个品种之间存在差异,则表明利用电学参数识别不同葡萄品种具有一定的可能性,那么利用电学参数识别不同产区葡萄酒也具有一定可行性。因此,本研究以宁夏贺兰山东麓 5 个子产区赤霞珠自然干红葡萄酒为研究对象,测定其理化性质和电学特性参数,分析不同产区赤霞珠葡萄酒之间电学特性的差异,从电物理学角度来揭示不同产区葡萄酒产生差异的内在

机制,筛选出区分葡萄酒产区的特征频率和有效电学参数,为快速、简捷识别葡萄酒产区提供一种新方法。

1 材料与方法

1.1 试验材料

2021 年 10 月在宁夏贺兰山东麓 5 个葡萄子产区(银川产区、青铜峡产区、红寺堡产区、石嘴山产区和农垦产区)在种植地水平方向上采用“左上、右上、正中、左下、右下 5 个区域取样法”,在栽培地垂直方向上采用“阴面、阳面、上、中、下 5 个部位取样法”,均匀采收 10 年生赤霞珠酿酒葡萄 20 kg,运送至北方民族大学实习实训部,利用自然发酵工艺(仅添加 50 mg/L SO₂)进行葡萄酒酿造。每个产区在同一个样地按上述标准采收 3 份样品并分别进行酿造,所有酒样陈酿 12 个月后进行相关指标测定。

1.2 测定指标及方法

1.2.1 葡萄酒理化指标测定

参照国标 GB/T 1503—2006《葡萄酒、果酒通用分析方法》^[18]中的方法测定其 pH 值、可滴定酸含量、还原糖含量、挥发酸含量以及酒精度,每个样品指标重复测定 3 次。

1.2.2 葡萄酒电学特性参数测定

葡萄酒电学特性包括复阻抗(Z)、并联等效电感(L_p)、损耗系数(D)、并联等效电容(C_p)、品质因素(Q)、并联等效电阻(R_p)和电抗(X) 7 个参数。其测定采用日本日置(上海)测量技术有限公司产 3532 – 50 型 LCR 测量仪。通过前期预试验测试,测定电压设置为 2.00 V,测定频率设置为 0.1、1、10、100、1 000 kHz^[19],读数频率设置为 1 s/次,重复 10 次。测定时每个处理取 200 mL 酒样(样品温度(20 ± 1)℃)放置于北京君意东方电泳设备有限公司生产的 JY – SPAT 型水平电泳槽内,将 LCR 测量仪自带的 9140 – 4 型终端测试正负夹具分别夹持在电泳槽两端的导电电极上,然后启动 LCR 测量仪进行测定。

1.3 数据处理

本试验数据采用 SPSS 22.0 软件进行皮尔逊相关性分析(Pearson correlation analysis)和方差分析(Analysis of variance, ANOVA),多重比较采用 LSD

(Least significant difference)法;采用 Origin 2022 软件进行主成分分析 (Principal component analysis, PCA) 和 Fisher 线性判别分析 (Fisher discriminant analysis, Fisher – LDA) 以及作图。

2 结果与分析

2.1 贺兰山东麓不同子产区赤霞珠干红葡萄酒理化指标分析

由表 1 可知,除 pH 值外,宁夏贺兰山东麓银川、青铜峡、农垦、红寺堡和石嘴山 5 个子产区自然发酵的赤霞珠干红葡萄酒理化指标间具有显著性差

异($P < 0.05$)。农垦产区的葡萄酒可滴定酸含量显著高于其他产区,分别比银川、青铜峡、红寺堡和石嘴山产区高 11.4%、23.0%、12.5% 和 15.3%。青铜峡和农垦产区的葡萄酒还原糖含量显著低于其他产区,分别比银川、红寺堡和石嘴山产区低 17.5% 和 55.9%、78.8% 和 88.6%、79.9% 和 89.2%。银川产区的葡萄酒挥发酸含量最低,分别比青铜峡、农垦、红寺堡和石嘴山产区低 27.5%、38.3%、23.7% 和 3.3%。石嘴山产区的葡萄酒酒精度显著高于其他产区,分别比银川、青铜峡、农垦和红寺堡产区高 26.5%、21.8%、19.8% 和 38.5%。

表 1 贺兰山东麓不同子产区赤霞珠干红葡萄酒理化指标

Tab.1 Physical and chemical indicators of Cabernet sauvignon dry red wine from different sub-producing regions at eastern foot of Helan Mountain					
产区	pH 值	可滴定酸含量/(g·L ⁻¹)	还原糖含量/(g·L ⁻¹)	挥发酸含量/(g·L ⁻¹)	酒精度/%
银川产区	(3.82 ± 0.015) ^a	(6.35 ± 0.138) ^b	(0.57 ± 0.087) ^b	(0.29 ± 0.029) ^b	(9.6 ± 0.291) ^{bc}
青铜峡产区	(3.87 ± 0.032) ^a	(5.75 ± 0.041) ^b	(0.47 ± 0.026) ^{bc}	(0.40 ± 0.012) ^{ab}	(9.9 ± 0.296) ^b
农垦产区	(3.75 ± 0.029) ^a	(7.07 ± 0.060) ^a	(0.25 ± 0.015) ^c	(0.47 ± 0.038) ^a	(10.1 ± 0.208) ^b
红寺堡产区	(3.78 ± 0.046) ^a	(6.29 ± 0.155) ^b	(2.23 ± 0.122) ^a	(0.38 ± 0.044) ^{ab}	(8.7 ± 0.318) ^c
石嘴山产区	(3.81 ± 0.064) ^a	(6.13 ± 0.429) ^b	(2.35 ± 0.058) ^a	(0.30 ± 0.046) ^b	(12.1 ± 0.410) ^a

注:不同字母表示相同指标不同产区间具有显著性差异($P < 0.05$)。

2.2 基于电学参数的不同产区赤霞珠干红葡萄酒判别

2.2.1 电学参数筛选

葡萄酒电学特性参数包括 Z 、 R_p 、 L_p 、 X 、 C_p 、 Q 和 D 共 7 个参数,其中 Z 是由电阻、电容和电感组成的生物体等效复合电路中电阻与电抗的总和; R_p 是相对一定频率的交变信号来说的,在交变电场中除了电阻会阻碍电流以外,电容及电感也会阻碍电流的流动,因而它是电阻、电容抗及电感抗在向量上的和; L_p 是电路中的电流产生的磁场磁通量作用于电路上,借助感应出的电压反电动势而倾向于抵抗电流的改变,磁通改变量对电流改变量的比值称为这个电路的电感; X 反映生物体等效复合电路中电容及电感对电流的阻碍作用; C_p 反映在给定电位差下的电荷储藏量; Q 是衡量电感器质量的主要参数,它是指电感器在某一频率的交流电压下工作时所呈

现的感抗与其等效损耗电阻之比,电感器的值越高其损耗越小,效率越高; D 是生物材料在电场作用下由介质电导和介质极化的滞后效应在其内部引起的能量损失^[20]。葡萄酒电学特性参数间的皮尔逊相关性分析如表 2 所示,电学参数 Z 和 R_p 间相关系数 R 为 0.999,其线性回归方程决定系数 R^2 为 0.998,表明赤霞珠干红葡萄酒的电学参数 Z 和 R_p 两者选其一即可。因复阻抗包含电阻,故本试验中选用参数 Z 进行产区的识别。同时,其他电学参数间虽有一定的相关性,但其线性回归方程决定系数较低,故全部用于产区识别。

2.2.2 电学频率筛选

由表 3 可知,在频率 0.1、1、10、100、1 000 kHz 条件下,贺兰山东麓不同产区自然发酵的赤霞珠干红葡萄酒电学参数 Z 、 L_p 、 X 和 C_p 均存在极显著性 ($P < 0.001$) 差异;在频率 0.1、1、1 000 kHz 条件下,

表 2 葡萄酒电学特性参数皮尔逊相关系数

Tab.2 Pearson correlation coefficient of electrical characteristics in wine							
电学参数	Z	R_p	L_p	X	C_p	Q	D
Z	1	0.999	0.336	0.215	0.227	0.081	-0.101
R_p	0.999	1	0.337	0.223	0.234	0.099	-0.119
L_p	0.336	0.337	1	0.037	0.691	0.214	-0.251
X	0.215	0.223	0.037	1	0.729	0.842	-0.320
C_p	0.227	0.234	0.691	0.729	1	0.757	-0.396
Q	0.081	0.099	0.214	0.842	0.757	1	-0.570
D	-0.101	-0.119	-0.251	-0.320	-0.396	-0.570	1

表 3 不同频率下产区间葡萄酒电学参数的方差分析

Tab.3 ANOVA of electrical parameters of wine at different frequencies among different regions

电学 参数	0.1 kHz		1 kHz		10 kHz		100 kHz		1 000 kHz	
	<i>F</i>	<i>P</i>	<i>F</i>	<i>P</i>	<i>F</i>	<i>P</i>	<i>F</i>	<i>P</i>	<i>F</i>	<i>P</i>
<i>Z</i>	30 753.5	<0.001 ***	433 415.2	<0.001 ***	1 355 405.0	<0.001 ***	840 260.2	<0.001 ***	210 049.0	<0.001 ***
<i>L_p</i>	46 578.6	<0.001 ***	115 133.2	<0.001 ***	11 737.8	<0.001 ***	90.1	<0.001 ***	254.2	<0.001 ***
<i>X</i>	28 687.0	<0.001 ***	86 001.8	<0.001 ***	545.5	<0.001 ***	7 373.0	<0.001 ***	28 256.1	<0.001 ***
<i>C_p</i>	120 659.1	<0.001 ***	247 705.2	<0.001 ***	29 126.6	<0.001 ***	581.9	<0.001 ***	349.6	<0.001 ***
<i>Q</i>	54 961.8	<0.001 ***	109 665.1	<0.001 ***	0.000	1.000	0.000	1.000	12 890.8	<0.001 ***
<i>D</i>	2 951.3	<0.001 ***	0.000	1.000	0.000	1.000	0.000	1.000	0.000	1.000

注:方差来源于不同产区,***表示在*P*<0.001时具有显著差异。

不同产区葡萄酒电学参数*Q*存在极显著性(*P*<0.001)差异;在频率0.1 kHz条件下,不同产区葡萄酒电学参数*D*存在极显著性(*P*<0.001)差异。由此选出0.1 kHz为本试验适宜的电学频率。

2.2.3 不同产区葡萄酒电学参数变化

频率0.1 kHz下,贺兰山东麓5个产区赤霞珠干葡萄酒电学特性参数的变化如图1所示,图中不同小写字母表示产区间差异显著性。由图1可知,石嘴山产区赤霞珠干葡萄酒的电学参数*Z*和*L_p*显著高于其他产区,而电学参数*X*、*C_p*和*Q*显著低于其他产区;银川产区赤霞珠干葡萄酒的电学参数*X*和*Q*显著高于其他产区;青铜峡产区赤霞珠干葡萄酒的电学参数*C_p*显著高于其他产区。赤霞珠干葡萄酒的*Z*、*L_p*、*X*、*C_p*和*Q*在不同产区间均存在显著性差异,而参数*D*在红寺堡、石嘴山和农垦产区间无显著性差异,则无法辨识此3产区的葡萄酒,故后续分析中删除电学参数*D*。

2.2.4 不同产区赤霞珠干葡萄酒电学参数的主成分分析

主成分分析技术是研究食品溯源的重要分析技术之一,将5个葡萄酒电学参数进行主成分分析,如图2所示。由图2可知,提取的前2个主成解释方差变异累积达到99.94%,说明综合了原始数据的信息,其中PC1解释91.67%的数变异,PC2解释8.27%的数变异。2个主成分对5个贺兰山东麓葡萄酒子产区具有不同解释程度,其中银川产区分布在第1象限,石嘴山产区分布在第2象限,红寺堡分布在第3象限,农垦和青铜峡产区分布在第4象限,表明2个成分能够明显区分5个产区。银川产区的赤霞珠干葡萄酒样品主要分布在PC1的正半轴,这主要是因为银川产区与电学参数*X*和*Q*具有很强相关性,*X*和*Q*在5个产区葡萄酒中是最大的。石嘴山产区的酒样主要分布在PC2的正半轴,是因为其与电学参数*Z*和*L_p*具有很强相关性,*Z*和*L_p*在

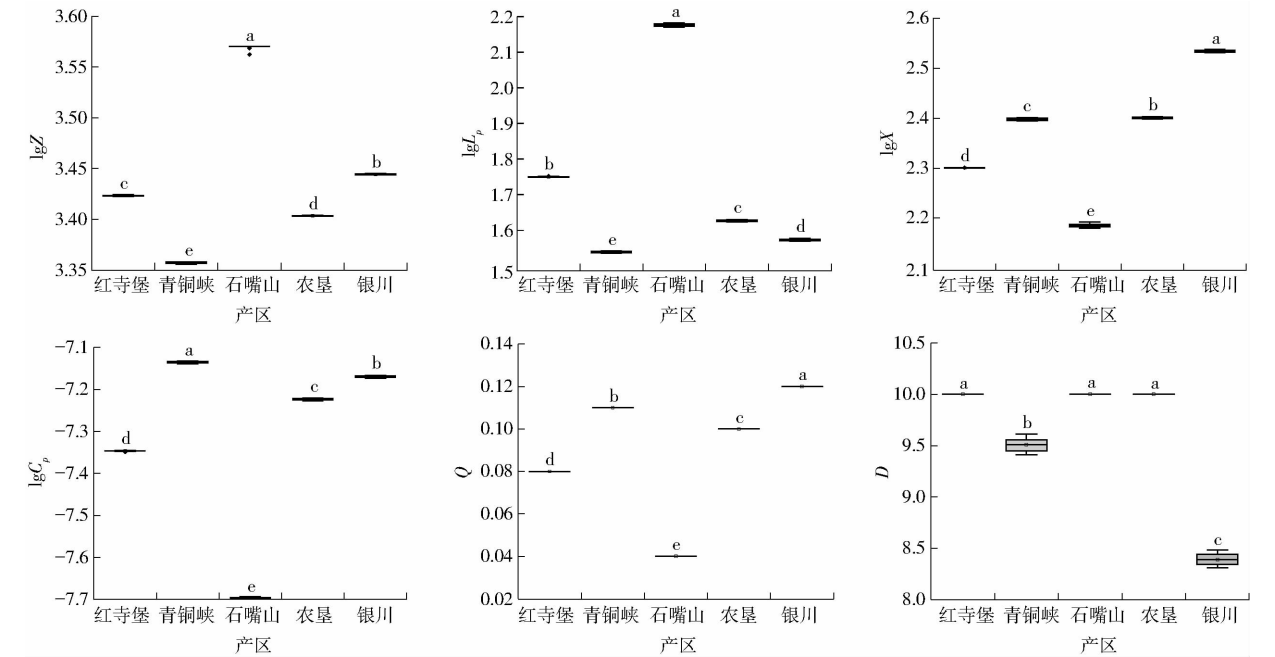


图 1 频率0.1 kHz下贺兰山东麓不同产区赤霞珠干葡萄酒电学特性参数的变化

Fig.1 Variations of different producing regions on electrical characteristics of Cabernet sauvignon dry red wine in eastern foot of Helan Mountain at 0.1 kHz frequency

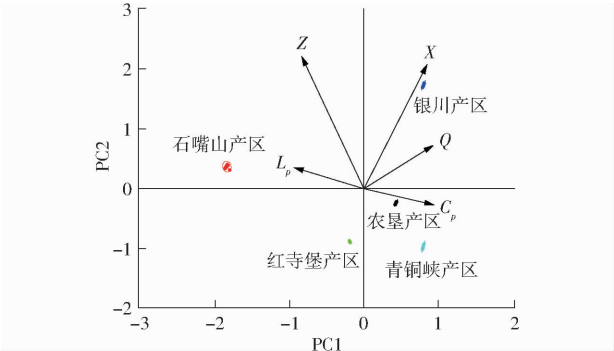


图 2 贺兰山东麓不同产区赤霞珠干红葡萄酒电学参数主成分分析

Fig.2 Principal component analysis of electrical parameters of Cabernet sauvignon dry red wine in different regions at eastern foot of Helan Mountain

5 个产区葡萄酒样品中是最大的。农垦产区和青铜峡产区相对比较聚焦,主要分布在 PC2 的负半轴,这与农垦和青铜峡产区酒样中电学参数 C_p 较高有关。

2.2.5 基于电学参数的不同产区赤霞珠干红葡萄酒的判别

与主成分分析不同,判别分析属于有监督的降维技术,经训练集训练后的同组数据投影尽可能接近,而不同组数据尽可能分散,可以实现对测定样品的分类^[21]。为深入研究电学参数对赤霞珠干红葡萄酒原产地判别的影响,本研究建立基于 Fisher 判别函数的一般判别方法对葡萄酒产地进行多变量判别,以 5 种电学参数作为自变量,引入到判别模型中,建立的宁夏贺兰山东麓不同子产区赤霞珠干红葡萄酒判别方程分别为:

红寺堡产区

$$Y = 9\,619\,795.728 \lg Z + 833\,486.045 \lg L_p + 1.593\,47 \times 10^7 \lg X - 1.804\,33 \times 10^7 \lg C_p + 2.578\,24 \times 10^{32} Q - 1.031\,3 \times 10^{31}$$

青铜峡产区

$$Y = 9\,936\,626.609 \lg Z + 291\,534.839 \lg L_p + 1.604\,52 \times 10^7 \lg X - 1.890\,09 \times 10^7 \lg C_p + 3.545\,09 \times 10^{32} Q - 1.949\,8 \times 10^{31}$$

石嘴山产区

$$Y = 9\,288\,680.881 \lg Z + 1\,799\,774.795 \lg L_p + 1.611\,95 \times 10^7 \lg X - 1.697\,26 \times 10^7 \lg C_p + 1.289\,12 \times 10^{32} Q - 2.578\,24 \times 10^{30}$$

农垦产区

$$Y = 9\,878\,692.610 \lg Z + 546\,335.167 \lg L_p + 1.614\,37 \times 10^7 \lg X - 1.867\,29 \times 10^7 \lg C_p + 3.222\,8 \times 10^{32} Q - 1.611\,4 \times 10^{31}$$

银川产区

$$Y = 1.024\,53 \times 10^7 \lg Z + 391\,850.709 \lg L_p + 1.661\,63 \times 10^7 \lg X - 1.943\,8 \times 10^7 \lg C_p + 3.867\,37 \times 10^{32} Q - 2.320\,42 \times 10^{31}$$

以 5 个电学参数作为自变量,贺兰山东麓不同子产区作为分类变量,利用 Fisher 线性判别分析对 5 个子产区葡萄酒样品进行产地鉴别,结果如表 4 和图 3 所示。研究表明,通过 5 个电学参数,可以将贺兰山东麓 5 个不同子产区的葡萄酒判别出来,回代检验正确判别率为 100%,交叉验证的正确判别率为 100%,回代检验是针对所有训练样本进行的检验,样品的错判率是相应总体率的偏低估计,而交叉检验比较真实地体现了模

表 4 贺兰山东麓不同产区赤霞珠干红葡萄酒的一般判别分析结果

方法		预测组成信息					整体判别 正确率/%
		银川产区	青铜峡产区	农垦产区	红寺堡产区	石嘴山产区	
回代检验	银川产区	100%	0	0	0	0	100
	青铜峡产区	0	100%	0	0	0	
	农垦产区	0	0	100%	0	0	
	红寺堡产区	0	0	0	100%	0	
	石嘴山产区	0	0	0	0	100%	
交叉验证	银川产区	100%	0	0	0	0	100
	青铜峡产区	0	100%	0	0	0	
	农垦产区	0	0	100%	0	0	
	红寺堡产区	0	0	0	100%	0	
	石嘴山产区	0	0	0	0	100%	

型的判别能力。由此可见,利用葡萄酒电学参数能够鉴别贺兰山东麓不同子产区的赤霞珠干红葡萄酒。

3 讨论

生物体的电特性包括导电特性、介电特性、动电

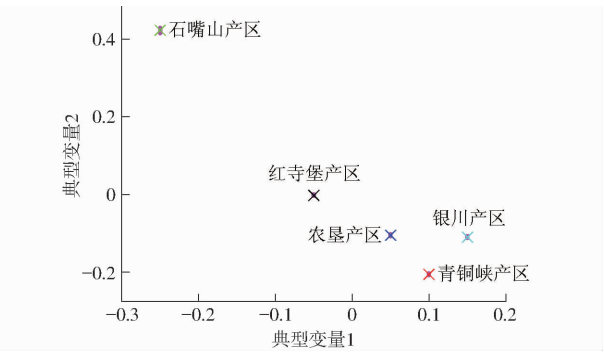


图3 贺兰山东麓不同产区赤霞珠干红葡萄酒的分类平面图

Fig.3 Plot of wines from different regions on a classification plane

特性、生物体及其它的电磁和物理性质^[20]。在外加电场的作用下,生物体内部会发生相应的电学变化,从而引起电学参数的变化。食品材料中的粒子大都带有电荷,在施加外界电场后,可以形成电势差或电动势,则材料不同、内部结构不同、成分含量不同均会引起电势差或电动势的变化,故利用食品这一特性进行其品质的无损检测。黄晓鹏等^[22]建立了不同部位籽瓜果皮电学特性随频率变化的数学模型,并验证得出在频率 163.28 ~ 8 000 kHz 范围内,利用 Expassoc 模型可准确反映瓜梗部果皮 L_p 值随频率变化的规律,利用 Expdec1 模型可准确反映赤道部果皮 L_p 值随频率变化的规律;李小龙等^[23]指出利用库尔勒香梨的电学参数 R_p 检测果实重量具有可行性;CAO 等^[24]研究显示应用介电特性可以预测桃子的内部品质,其中桃肉的介电常数 ϵ' 和介电损耗因子 ϵ'' 与其可溶性固形物含量呈正相关,与其他内部品质呈负相关。李芳等^[25]研究表明可以用苹果电学参数 Z 、 B 、 C_p 作为区分霉心病果和好果的特征参数;马海军等^[26-27]证实可以利用电学参数来表征苹果红点病和虎皮病的染病状况;罗安伟等^[28]筛选出青霉侵染果实的特征频率为 3 956.5 kHz 和 251 Hz,敏感电参数分别为等效串联电阻 R_s 和等效串联电容 C_s 。于世辉等^[29]筛选出香梨损伤检测最佳电学参数为 R_p ;ZHU 等^[30]利用介电常数 ϵ' 和介电损耗因子 ϵ'' 建立的模型对牛奶的细菌总数具有良好的预测性能。同时,利用 Z 、串联等效阻抗 R_s 和 C_p 可作为标志尖柿果实成熟衰老过程中品质指标变化的敏感电学参数,其中 C_p 可判断尖柿果实脱涩情况; Z 和相对介电常数 ϵ' 可作为识别番茄果实成熟度的适宜电学参数,而损耗系数 D 和复阻抗相角 d_{eg} 可作为识别番茄转色期的指标^[31]。

葡萄酒中主要成分是水、乙醇、甘油、有机酸、糖、丹宁、花青素、无机盐、氨基酸、维生素、萜烯类、

醇类等化学物质,其中水、有机酸、糖、无机盐等物质都具有介电特性。前人已证实利用阻抗可以预测发酵葡萄中的乙醇浓度^[32],200 MHz 和 300 GHz 频率段的介电常数 ϵ' 和 300 GHz 频率段的介电损耗因子 ϵ'' 可以区别葡萄汁和葡萄酒^[33];27 MHz 时葡萄酒的 ϵ'' 能够反映葡萄酒中甲醇含量^[34]。由此可见,葡萄酒中主要成分含量不同会引起其电学参数值的变化。本研究中贺兰山东麓银川、青铜峡、农垦、红寺堡和石嘴山 5 个子产区的赤霞珠自然发酵干红葡萄酒理化指标间具有显著性差异,则说明不同子产区赤霞珠葡萄酒的介电特性具有差异性,为利用葡萄酒电学特性溯源奠定基础。

食品材料电学特性测定常用的仪器有矢量网络分析仪和 LCR 数字电桥测试仪。两种仪器所涉及的电学参数有所不同。矢量网络分析仪测定的电学参数主要为介电常数 ϵ' 和介电损耗因子 ϵ'' ^[32-33];LCR 数字电桥测试仪测定的 14 个电学参数中, Z 、阻抗相角 θ 、串联等效电容 C_s 、 C_p 、 D 、 R_s 、 R_p 、 X 随频率变化呈 3 次函数曲线变化;导纳 Y 、串联等效电感 L_s 、 L_p 、电导 G 、电纳 B 随频率呈指数函数变化;故只需检测 Z 、 θ 、 C_p 、 D 、 R_p 、 G 和 B 等 7 个电学参数^[31]。LCR 数字电桥测试仪在果蔬汁浓度的预测、液态食品化学成分含量的检测以及食用油品质的鉴定方面有所应用,其中在频率 0.1 ~ 100.0 kHz 范围内, Z 、 Y 、 R 和 G 具有可评估果汁稀释度的潜力;频率 100 kHz 下,电导率和容抗可预测其牛奶脂肪含量;200 mV 时,频率 20、40、80、100、500 Hz 下,电学参数和菜籽油掺杂比例显著相关^[35],但 LCR 测定仪在葡萄酒电学特性应用方面研究甚少。本研究将 LCR 测定仪与电泳槽相连接,初步探索利用其电学参数鉴别宁夏贺兰山东麓不同子产区赤霞珠自然干红葡萄酒的潜力。通过对获得的电学参数进行初步筛选,选取最适宜的特征频率,最后利用电学参数 Z 、 L_p 、 X 、 C_p 和 Q 数据进行 PCA 分析,探索数据内部结构,寻找表征区分的信息。结果表明,同一子产区来源的葡萄酒样品具有一定的聚类趋势,在电压 2 V、频率 0.1 kHz 下能够明显区分宁夏贺兰山东麓银川产区、石嘴山产区、红寺堡产区、农垦产区和青铜峡产区。采用 Fisher-LDS 建立预测模型,用于赤霞珠自然干红葡萄酒的产地识别。结果表明,Fisher-LDS 模型能很好地对预测集的所有葡萄酒样本进行识别,回代检测和交叉验证正确率可达 100%。由此可见,利用电学参数预测葡萄酒产区具有可行性,但食品原料的电学参数受温度、压力等外界环境因素、激励电压和信号频率等测试条件以及样品理化成分和生理状态等内在因素影响,还需深入探索电学

参数识别年份葡萄酒的测试条件和环境条件。

4 结论

(1)除 pH 值外,宁夏贺兰山东麓 5 个子产区的自然发酵葡萄酒基础理化指标间均存在显著性差异,其中农垦产区的葡萄酒可滴定酸含量最高,而还原糖含量最低;银川产区的葡萄酒挥发酸含量最低,石嘴山产区的葡萄酒酒精度最高。

(2)通过分析葡萄酒电学参数间的相关性和不同频率下 5 个子产区葡萄酒电学参数的差异性,筛选出电压 2 V 下,明显区分宁夏贺兰山东麓银川产区、石嘴山产区、红寺堡产区、农垦产区和青铜峡产区的频率为 0.1 kHz,敏感电学参数为 Z 、 L_p 、 X 、 C_p 和 Q 。并且利用 Fisher-LDS 建立的预测模型能很好地对预测集的所有葡萄酒样本进行识别,回代检测和交叉验证正确率可达 100%。

参 考 文 献

- [1] TAN J, LI R, JIANG Z T, et al. Geographical classification of Chinese Cabernet sauvignon wines by data fusion of ultraviolet-visible and synchronous fluorescence spectroscopies: the combined use of multiple wavelength differences[J]. Australian Journal of Grape and Wine Research, 2016, 22(3): 358-365.
- [2] GU H W, ZHOU H H, LV Y, et al. Geographical origin identification of Chinese red wines using ultraviolet-visible spectroscopy coupled with machine learning techniques[J]. Journal of Food Composition and Analysis, 2023, 119:105262.
- [3] FAN S, ZHONG Q, GAO H. et al. Elemental profile and oxygen isotope ratio ($\delta^{18}\text{O}$) for verifying the geographical origin of Chinese wines[J]. Journal of Food and Drug Analysis, 2018, 26(3): 1033-1044.
- [4] WU H, TIAN L, CHEN B, et al. Verification of imported red wine origin into China using multi-isotope and elemental analyses [J]. Food Chemistry, 2019, 301: 125137.
- [5] TANG K, HU J, FAN W, et al. Chemometric analysis of Chinese red wines using stir bar sportive extraction combined with GC-MS analysis[J]. European Food Research and Technology, 2020, 246(1): 55-67.
- [6] PAN Y, GU H W, LV Y, et al. Untargeted metabolomic analysis of Chinese red wines for geographical origin traceability by UPLC-QTOF-MS coupled with chemometrics[J]. Food Chemistry, 2022, 394: 133473.
- [7] WANG Z, CHEN X, LIU Q, et al. Untargeted metabolomics analysis based on LC-IM-QTOF-MS for discriminating geographical origin and vintage of Chinese red wine[J]. Food Research International, 2023, 165: 112547.
- [8] 赵孔双,刘媛.介电谱方法在食品领域中的研究进展[J].食品科学,2019,40(19):294-306.
ZHAO Kongshuang, LIU Yuan. A review of the application of dielectric spectroscopy in food field[J]. Food Science, 2019, 40(19): 294-306. (in Chinese)
- [9] JHA S N, NARSAIAH K, BASEDIVA A L, et al. Measurement techniques and application of electrical properties for nondestructive quality evaluation of foods: a review[J]. Journal of Food Science and Technology-mysore, 2011, 48(4): 387-411.
- [10] 曹玉栋,祁伟彦,李娴,等.苹果无损检测 and 品质分级技术研究进展及展望[J].智慧农业,2019,1(3):29-45.
CAO Yudong, QI Weiyan, LI Xian, et al. Research progress and prospect on non-destructive detection and quality grading technology of apple[J]. Smart Agriculture, 2019, 1(3): 29-45. (in Chinese)
- [11] SOLTANI M, ALIMARDANI R, OMID M. Evaluating banana ripening status from measuring dielectric properties[J]. Journal of Food Engineering, 2011, 105(4):625-631.
- [12] BIAN H, SHI P, TU P. Determination of physicochemical quality of bruised apple using dielectric properties[J]. Journal of Food Measurement and Characterization, 2020, 14(5): 2590-2599.
- [13] 范修文,于世辉,兰海鹏,等.基于电学特性的库尔勒香梨静压损伤程度量化研究[J].农机化研究,2021,43(9):194-198,214.
FAN Xiuwen, YU Shihui, LAN Haipeng, et al. Study on static pressure damage degree of Korla pear based on electrical properties[J]. Journal of Agricultural Mechanization Research, 2021,43(9):194-198,214. (in Chinese)
- [14] 马海军.用电学参数标志苹果采后病害和机械损伤响应机制的研究[D].杨凌:西北农林科技大学,2010.
MA Haijun. Study on the response mechanism of dielectrical parameters to postharvest disease and impact injury of Fuji apples [D]. Yangling: Northwest A&F University, 2010. (in Chinese)
- [15] 王若琳,王栋,任小林,等.基于电学特征的苹果水心病无损检测[J].农业工程学报,2018,34(5):129-136.
WANG Ruolin, WANG Dong, REN Xiaolin, et al. Nondestructive detection of apple watercore disease based on electric features[J]. Transactions of the CSAE, 2018, 34(5): 129-136. (in Chinese)
- [16] AHMED J, RAMASWAMY H S, RAGHAVAN G S V. Dielectric properties of Indian basmati rice flour slurry[J]. Journal of Food Engineering, 2007, 80: 1125-1133.
- [17] GARCÍA A, TORRES J L, PRIETO E, et al. Dielectric properties of grape juice at 0.2 and 3 GHz[J]. Journal of Food Engineering, 2001, 48(3):203-211.
- [18] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局,中国国家标准化管理委员会. GB/T 1503—2006 葡萄酒、果酒通用分析方法[S].北京:中国标准出版社,2006.
- [19] ŻYWICA R, BANACH J K. Simple linear correlation between concentration and electrical properties of apple juice[J].

- Journal of Food Engineering, 2015, 158:8–12.
- [20] 马严明. 基于 DSP 的鸡蛋电特性检测系统的研究[D]. 杨凌:西北农林科技大学, 2008.
MA Yanming. Detecting system of eggs' electric properties based on DSP[D]. Yangling: Northwest A&F University, 2008. (in Chinese)
- [21] 程文娟, 苏颖玥, 李潇潇, 等. 矿质元素指纹技术结合化学计量学分析对中国葡萄酒原产地的判别研究[J]. 中外葡萄与葡萄酒, 2022(3):31–37.
CHENG Wenjuan, SU Yingyue, LI Xiaoxiao, et al. Discrimination of Chinese wine origin by multi-element fingerprint technology combined with chemometrics analysis[J]. Sino-Overseas Grapevine & Wine, 2022(3):31–37. (in Chinese)
- [22] 黄晓鹏, 熊世磊, 王启慧, 等. 不同部位籽瓜果皮电学特性分析[J]. 安徽农业大学学报, 2022, 49(3): 514–520.
HUANG Xiaopeng, XIONG Shilei, WANG Qihui, et al. Analysis of electrical characteristics of seed melon pericarp in different parts[J]. Journal of Anhui Agricultural University, 2022, 49(3): 514–520. (in Chinese)
- [23] 李小龙, 于世辉, 靳小真, 等. 基于电学特性的库尔勒香梨果实重量检测研究[J]. 塔里木大学学报, 2021, 33(3):85–89.
LI Xiaolong, YU Shihui, JIN Xiaozhen, et al. Study on fruit weight detection of Korla pear based on electrical properties[J]. Journal of Tarim University, 2021, 33(3):85–89. (in Chinese)
- [24] CAO M K, ZENG S H, WANG J X, et al. Dielectric properties of peaches with and without skin during storage and their relationship to internal quality[J]. Postharvest Biology and Technology, 2023, 204: 112433.
- [25] 李芳, 蔡骋, 马惠玲, 等. 基于生物阻抗特性分析的苹果霉心病无损检测[J]. 食品科学, 2013, 34(18):197–202.
LI Fang, CAI Cheng, MA Huiling, et al. Nondestructive detection of apple mouldy core based on bioimpedance properties [J]. Food Science, 2013, 34(18):197–202. (in Chinese)
- [26] 马海军, 宋长冰, 张继澍, 等. 电激励信号的频率对富士苹果红点病果实采后电学特性影响研究[J]. 农业机械学报, 2009, 40(10):97–101.
MA Haijun, SONG Changbing, ZHANG Jishu, et al. Influence of frequency of electric excitation signal on dielectric property of Fuji apples with red-dot disease[J]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2009, 40(10):97–101. (in Chinese)
- [27] 马海军, 冯美, 张继澍. 100 Hz~3.98 MHz 下富士苹果虎皮病果实电特性研究[J]. 农业机械学报, 2010, 41(11):105–109.
MA Haijun, FENG Mei, ZHANG Jishu. Dielectric properties of Fujin apples superficial scald in the 100 Hz~3.98 MHz range [J]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2010, 41(11):105–109. (in Chinese)
- [28] 罗安伟, 王丹, 梁锦, 等. 侵染青霉菌猕猴桃生理品质与电学特性相关性研究[J]. 农业机械学报, 2021, 52(5):332–341.
LUO Anwei, WANG Dan, LIANG Jin, et al. Relationship between postharvest physiology, quality and electrical properties of kiwifruit infected with *Penicillium expansum* [J]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2021, 52(5): 332–341. (in Chinese)
- [29] 于世辉, 唐玉荣, 牛希跃, 等. 基于电学特性的库尔勒香梨振动损伤检测[J]. 塔里木大学学报, 2022, 34(1):77–87.
YU Shihui, TANG Yurong, NIU Xiyue, et al. Vibration damage detection of Korla fragrant pear based on electrical characteristics[J]. Journal of Tarim University, 2022, 34(1):77–87. (in Chinese)
- [30] ZHU Z, ZHU X, KONG F, et al. Quantitatively determining the total bacterial count of raw goat milk using dielectric spectra [J]. Journal of Dairy Science, 2019, 102:7895–7903.
- [31] 王瑞庆, 唐燕, 黄森, 等. 基于电学特性进行果实品质无损检测的可行性研究[J]. 食品安全质量检测学报, 2012, 10(5):471–474.
WANG Ruiqing, TANG Yan, HUANG Sen, et al. Feasibility of non-destructive quality test of fruit based on electrical properties[J]. Journal of Food Safety and Quality, 2012, 10(5):471–474. (in Chinese)
- [32] ZHENG S C, FANG Q, COSIC I. An investigation on dielectric properties of major constituents of grape must using electrochemical impedance spectroscopy[J]. European Food Research and Technology, 2009, 229(6):887–897.
- [33] GARCIA A, TORRES J L, DE BLAS M, et al. Dielectric characteristics of grape juice and wine[J]. Biosystems. Eng., 2004, 88(3): 343–349.
- [34] 王嘉淇, 李义琦, 李柏年, 等. 甲醇对葡萄酒介电特性的影响研究[J]. 现代食品, 2012, 18(16):199–203.
WANG Jiaqi, LI Yiqi, LI Bonian, et al. Study on the influence of methanol on the dielectric properties of wine[J]. Modern Food, 2012, 18(16):199–203. (in Chinese)
- [35] 杨哪, 金亚美, 邬海雄, 等. 平行板电极法检测食品电学特性研究进展[J]. 食品与机械, 2016, 32(2):210–214.
YANG Na, JIN Yamei, WU Haixiong, et al. Research progress of electrical properties in detection of food materials based on parallel-plate measurements[J]. Food & Machinery, 2016, 32(2): 210–214. (in Chinese)