

主成分分析技术对葡萄酒产地进行溯源

熊欣, 刘嘉飞, 蔡展帆, 梁旭霞*, 章锦涵, 张佩霞, 周忆莲, 林辉焕

(广东省食品检验所, 广州 510435)

摘要: 目的 采用主成分分析技术对法国和山东产区的葡萄酒进行产地溯源。**方法** 利用电感耦合等离子体质谱法(inductively coupled plasma mass spectroscopy, ICP-MS)、电感耦合等离子体发射光谱法(inductively coupled plasma emission spectrometry, ICP-OES)测定葡萄酒中30种无机元素及部分元素同位素含量, 获取其中的元素成分信息, 结合化学计量学中主成分分析技术(principal component analysis, PCA), 分析不同地域样品的特征元素变量, 研究筛选元素特征指纹。**结果** PCA分析筛选出2个主成分因子, 能对中国山东、法国波尔多产地的葡萄酒进行良好区分。利用PCA分析方法对中国山东、法国波尔多产区的葡萄酒样品的14种组分进行分析, 筛选出 ^6Li 、 ^7Li 、 ^{10}B 、 ^{11}B 、Mg (280.270 nm)、P(213.618 nm)、Zn(213.857 nm)7种特征元素。**结论** 该方法有望被应用于葡萄酒的产地溯源, 可以为食品产地溯源技术的发展完善及相关部门的反欺诈监管提供技术积累。

关键词: 产地溯源; 葡萄酒; 主成分分析; 无机元素

Trace of geographical origin of wine by principal component analysis

XIONG Xin, LIU Jia-Fei, CAI Zhan-Fan, LIANG Xu-Xia*, ZHANG Jin-Han,
ZHANG Pei-Xia, ZHOU Yi-Lian, LIN Hui-Huan

(Guangdong Institute of Food Inspection, Guangzhou 510435, China)

ABSTRACT: Objective To trace the origin of wine in France and Shandong by principal component analysis. **Methods** The content of 30 inorganic elements and some element isotopes in wine was determined by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) and inductively coupled plasma emission spectrometry (ICP-OES), to obtain the element composition information. Combined with the technology of principal component analysis (PCA), the characteristic element variables of samples from different regions were analyzed to research the screening of the characteristic elements. **Results** Two principal component factors were successfully filtered out using PCA method to accurately distinguish wines from Shandong (in China) and Bordeaux (in France). Totally 14 groups of components in wine from Shandong and Bordeaux were analyzed through PCA method, and ^6Li , ^7Li , ^{10}B , ^{11}B , Mg (280.270 nm), P (213.618 nm) and Zn (213.857 nm) were found out to be the characteristic elements for determining the geographical origin of wine. **Conclusion** This method is expected to be applied for wine origin traceability, which can provide technology accumulation for the development and improvement of food origin traceability technology and anti fraud supervision of relevant departments.

基金项目: 科技创新项目(2018TDB08)

Fund: Supported by Science and Technology Project (2018TDB08)

*通讯作者: 梁旭霞, 博士, 主任技师, 主要研究方向为食品理化检验与食品安全。E-mail: liangxuxia@162.com

*Corresponding author: LIANG Xu-Xia, Ph.D, Chief Technician, Guangdong Institute of Food Inspection, NO.1103, Zengcha Road, Baivun District, Guangzhou 510410, China. E-mail: liangxuxia@162.com

KEY WORDS: geographical origin; wine; principal component analysis; inorganic elements

1 引言

经济全球化使人们日常生活中接触到越来越多来自不同国家或不同地区的食品,这对食品安全管理形成新的挑战^[1,2],食品产地溯源逐渐成为食品安全新的重要组成部分^[3]。葡萄酒近年来颇受消费者的青睐,具有广阔的市场前景。葡萄酒的风味主要取决于不同产地的土壤条件和气候条件,其品质及价值与产地息息相关。因此很多不法商家通过伪造产地标签冒充高价值产区的葡萄酒误导消费者,以获取不法利益。随着市场的频繁交流以及酿造技术的发展,仅凭葡萄酒的色泽及气味已经无法准确推断葡萄酒产区^[4]。发展葡萄酒的产地溯源技术,建立葡萄酒产地溯源数据库,对完善我国葡萄酒市场的防伪机制,稳定葡萄酒市场,减少贸易摩擦等方面将起到重要作用。

针对同一种植物性食品的不同地域样品,通过现代检测技术对样品进行非靶向检测,结合主成分分析(principal component analysis, PCA)技术,能够最大程度地提取分析有效的化学信息,通过样品间的差异性比较,建立产地溯源分组模型^[5-8]。主成分分析技术是重要的指纹分析技术之一,它将多项指标重新组合成一组新的互相无关的几个综合指标,能够用较少指标反应较多信息的一种无监督分析方法^[9-15]。当前国内外在主成分分析技术在食品产地溯源的应用方面已经开展了一些研究探索^[16-20],从实验实践中证明了主成分分析技术能够应用于食品产地溯源。

本研究以法国和山东 2 个产区的葡萄酒作为研究对象,利用电感耦合等离子体质谱法(inductively coupled plasma mass spectroscopy, ICP-MS)、电感耦合等离子体发射光谱法(inductively coupled plasma emission spectrometry, ICP-OES)测定葡萄酒中 30 种无机元素及部分元素同位素含量,获取其中的元素成分信息,结合化学计量学中主成分分析技术,分析不同地域样品的特征元素变量,研究筛选元素特征指纹。为深入挖掘食品安全风险监测数据,鉴别葡萄酒产地,开发成熟有效的葡萄酒产地溯源技术积累基础,以期相关部门的反欺诈监管,规范中国葡萄酒消费市场提供技术积累。

2 材料与方 法

2.1 实验材料

2.1.1 样品来源

本研究材料采自山东烟台、法国波尔多 2 个产区生产的葡萄酒。

2.1.2 主要仪器与试剂

Agilent 7800 电感耦合等离子体质谱仪、Agilent 5110 电感耦合等离子体发射光谱仪(美国 Agilent 公司); ETHOS UP 微波消解仪(意大利 Milestoner 公司); Milli-Q Advantage A10 型超纯水系统(美国 Merck 公司); VB 24 PLUS 加热仪(美国 Lab Teach 公司)。

硝酸(优级纯,上海安谱试验科技股份有限公司); ICP-OES 用多元素混合标准溶液(基体为 5%硝酸,美国 NSI Lab Solutions 公司); ICP-MS 用多元素混合标准溶液(基体为 2~5%硝酸+微量氢氟酸)、Sc 标准溶液、Bi 标准溶液、Y 标准溶液(基体为 2%硝酸,美国 AccuStandard 公司); Lu 标准溶液、Re 标准溶液、Ge 标准溶液(基体为 2%硝酸,美国 Inorganic Ventures 公司); In 标准溶液、Rh 标准溶液(基体为 2%硝酸,国家有色金属及电子材料分析测试中心)。各元素的标准溶液浓度见表 1。

表 1 标准溶液浓度
Table 1 Concentration of standard solutions

名称	元素	浓度/($\mu\text{g/mL}$)
ICP-OES 用多元素混合标准溶液	Mg	1000
	K	5000
	Na、Ca	3750
	Cu、Mn	30
	Fe	125
	Zn	75
ICP-MS 用多元素混合标准溶液	P	2500
	Al、As、B、Ba、Be、Ca、Cd、Co、Cr、Cu、Fe、Li、Mg、Mn、Mo、Na、Ni、Pb、Sb、Se、Sn、Sr、Tl、V、Zn	20
单元素标准溶液	Ag	5
	K、P、Si	100
	Lu	1000
	In	1000
	Rh	1000
内标元素标准溶液	Sc	1000
	Bi	1000
	Re	1000
	Y	1000
	Ge	1000

2.2 实验方法

2.2.1 前处理方法

取 5.0 mL 样品置于微波消解罐中, 置于加热仪上 100 °C 加热 30 min 使酒精挥发, 取出自然冷却至室温后加入 7 mL 硝酸, 按照微波消解仪的步骤消解试样, 微波消解仪升温程序见表 2。消解完毕后将消解罐置于加热仪上 160 °C 加热赶酸至近干, 取出消解罐自然冷却至室温, 将消解液转移至 50 mL BOD 塑料试管中, 分别用去离子水少量多次洗涤消解罐并合并洗液与消解液, 用去离子水定容至 25 mL。同时制备样品空白。

表 2 微波消解仪的升温程序
Table 2 Temperature program of microwave digestion instrument

设定温度/°C	升温时间/min	恒温时间/min
130	7	2
165	4	0
180	7	15

2.2.2 多元素混合标准曲线溶液与混合内标溶液的配制

ICP-OES 多元素混合标准曲线溶液: 用 2% HNO₃ 将多元素混合标准溶液逐级稀释成系列多元素混合标准曲线溶液, 各元素标准曲线溶液浓度见表 3; ICP-MS 多元素混合标准曲线溶液: 用 2% HNO₃ 将多元素混合标准溶液逐级稀释成系列多元素混合标准曲线溶液, 各元素标准曲线溶液浓度见表 4。混合内标使用液: 用 2% HNO₃ 配制混合内标使用液, 其中 Ge、Bi、Re 元素的浓度为 0.10 μg/mL, Sc 元素的浓度为 1.0 μg/mL, Y 元素的浓度为 0.35 μg/mL, In、Rh 元素的浓度为 0.02 μg/mL。

2.2.3 仪器条件

设置仪器参数条件, 见表 5 和表 6。

表 3 ICP-OES 标准曲线溶液浓度
Table 3 Concentration of standard curves for ICP-OES

元素	浓度/(μg/mL)
Mg	0.000、0.500、1.000、2.000、5.000、10.000、20.000
K	0.000、2.500、5.000、10.000、25.000、50.000、100.000
Na、Ca	0.000、1.875、3.750、7.500、18.750、37.500、75.000
Cu、Mn	0.000、0.015、0.030、0.060、0.150、0.300、0.600
Fe	0.000、0.0625、0.125、0.250、0.625、1.250、2.500
Zn	0.000、0.038、0.075、0.150、0.375、0.750、1.500
P	0.000、1.250、2.500、5.000、12.500、25.000、50.000

表 4 ICP-MS 标准曲线溶液浓度
Table 4 Concentration of standard curves for ICP-MS

元素	浓度/(ng/mL)
Al、As、B、Ba、Be、Ca、 Cd、Co、Cr、Cu、Fe、Li、 Mg、Mn、Mo、Na、Ni、Pb、 Sb、Se、Sn、Sr、Tl、V、Zn	0.5、1.0、5.0、10.0、20.0、50.0、 100.0、200.0、500.0、1000.0
Ag	0.125、0.25、1.25、2.5、5.0、 12.5、25、50、125、250.0
K、P、Si	2.5、4.0、20.0、40.0、80.0、 200.0、400.0、800.0、4000.0

表 5 ICP-OES 仪器参数条件
Table 5 Working parameters of ICP-OES method

参数	条件集 1	条件集 2
射频功率/kW	1.2	1.2
等离子体流量/(L/min)	12	12
雾化气流量/(L/min)	0.7	0.7
辅助气流量/(L/min)	1	1
读取时间/s	5	5
观察方式	轴向	径向
观察高度	无	8
检测元素	Fe、Zn、Cu、Mn K、Na、Ca、P、Mg	

表 6 ICP-MS 仪器参数条件
Table 6 Working parameters of ICP-MS method

参数	设定值
射频功率/W	1550
等离子体流量/(L/min)	15.0
雾化气流量/(L/min)	1.07
辅助气流量/(L/min)	0.90
氦气流量/(mL/min)	5.0
分析模式	氦气模式
雾化室温度/°C	2

2.2.4 样品测定

(1) ICP-OES 采集数据

开启吹扫模式待仪器各部件稳定后点火, 仪器点火后待采集信号稳定后, 编辑分析方法, 选择合适的待测元素波长、观察方式等。将标准系列、样品空白、样品溶液依次上机进行检测, 外标法定量, 采集数据并计算浓度。

(2) ICP-MS 采集数据

仪器点火后用质谱调谐液调谐灵敏度、双电荷、氧化物、分辨率等仪器指标, 待采集信号稳定, 使各项指标满

足检测要求后,编辑分析方法,选择合适的待测元素同位素与内标元素、采集模式、积分时间等,本方法测定各元素均采用氦气模式消除多原子离子干扰模式。将标准系列、样品空白、样品溶液依次上机进行检测,外标法定量,内标法保证仪器稳定性,采集数据并计算浓度。

2.2.5 统计学分析

将数据集导入 SPSS 22.0 软件进行主成分分析。

3 结果与分析

3.1 2 个产区葡萄酒中的元素检测含量

对中国山东产地 9 个批次和法国波尔多产地 10 个批次的葡萄酒进行了检测,整体观察来自 2 个产区的葡萄酒的 30 种无机元素及部分元素同位素,其元素含量测定结果见表 7 和 8。来自同一产区的样品中,同一元素含量分

表 7 元素的标准曲线方程和相关系数
Table 7 Element standard curve equations and correlation coefficients

元素	检测方法	标准曲线方程	线性系数/ r^2
^6Li	ICP-MS	$Y=1.1771\text{E}-005X+0.0000\text{E}+000$	0.9998
^7Li	ICP-MS	$Y=3.1015\text{E}-004X+0.0000\text{E}+000$	0.9996
^9Be	ICP-MS	$Y=2.6053\text{E}-004X+0.0000\text{E}+000$	0.9997
^{10}B	ICP-MS	$Y=1.3407\text{E}-005X+1.6896\text{E}-005$	0.9987
^{11}B	ICP-MS	$Y=1.3407\text{E}-005X+1.6896\text{E}-005$	0.9989
^{27}Al	ICP-MS	$Y=1.1440\text{E}-004X+0.0048$	0.9985
^{28}Si	ICP-MS	$Y=3.0233\text{E}-004X+0.0043$	0.9988
^{51}V	ICP-MS	$Y=0.0070X+5.3547\text{E}-005$	0.9996
^{52}Cr	ICP-MS	$Y=0.0100X+0.0018$	0.9998
^{59}Co	ICP-MS	$Y=0.0299X+2.3483\text{E}-004$	0.9996
^{60}Ni	ICP-MS	$Y=0.0093X+0.0012$	0.9997
^{66}Zn	ICP-MS	$Y=0.0061X+0.0043$	0.9988
^{75}As	ICP-MS	$Y=0.0187X+1.7426\text{E}-004$	0.9997
^{78}Se	ICP-MS	$Y=7.2643\text{E}-004X+1.5276\text{E}-004$	0.9990
^{86}Sr	ICP-MS	$Y=0.0047X+7.1886\text{E}-004$	0.9987
^{87}Sr	ICP-MS	$Y=0.0047X+7.1886\text{E}-004$	0.9998
^{95}Mo	ICP-MS	$Y=0.0661X+8.5026\text{E}-004$	0.9998
^{107}Ag	ICP-MS	$Y=0.0717X+0.0830$	0.9997
^{111}Cd	ICP-MS	$Y=0.0467X+1.6173\text{E}-004$	0.9998
^{112}Cd	ICP-MS	$Y=0.1083X+1.8575\text{E}-004$	0.9999
^{113}Cd	ICP-MS	$Y=0.0651X+0.0255$	0.9997
^{114}Cd	ICP-MS	$Y=0.1924X+8.0679\text{E}-004$	0.9999
^{118}Sn	ICP-MS	$Y=0.0436X+0.0021$	0.9999
^{121}Sb	ICP-MS	$Y=0.0334X+7.4626\text{E}-004$	0.9998
^{137}Ba	ICP-MS	$Y=0.0028X+0.0108$	0.9990
^{205}Tl	ICP-MS	$Y=0.0232X+1.6039\text{E}-004$	0.9998
^{206}Pb	ICP-MS	$Y=0.0071X+4.4417\text{E}-004$	0.9998
^{207}Pb	ICP-MS	$Y=0.0064X+3.7668\text{E}-004$	0.9998
^{208}Pb	ICP-MS	$Y=0.0153X+9.1788\text{E}-004$	0.9998
Ca (317.933 nm)	ICP-OES	$Y=14595.45409571X+4892.10319428$	0.9999
Cu (324.754 nm)	ICP-OES	$Y=54.72767207X+586.35563409$	0.9997
Fe (259.940 nm)	ICP-OES	$Y=22461.28389839X+392.23768825$	0.9998
K (766.491 nm)	ICP-OES	$Y=1812.08290037X-90.48179837$	1.0000
Mg (280.270 nm)	ICP-OES	$Y=42954.68605852X+6173.76776151$	0.9997
Mn (259.372 nm)	ICP-OES	$Y=164.42294294X+710.97141185$	0.9998
Na (589.592 nm)	ICP-OES	$Y=9441.52345764X+2875.31426064$	0.9999
P (213.618 nm)	ICP-OES	$Y=911.92937494X+79.18808157$	1.0000
Zn (213.857 nm)	ICP-OES	$Y=52390.10943381X+425.71201698$	0.9999

表 8 2 个产区葡萄酒中的元素检测含量测定结果($n=3$)
 Table 8 Results of inorganic elements concentration in wine from 2 regions ($n=3$)

元素	检测方法	含量/(mg/kg)	
		中国山东	法国波尔多
⁶ Li	ICP-MS	0.0294±0.0194	0.00191±0.00345
⁷ Li	ICP-MS	0.0281±0.0176	0.00370±0.00258
⁹ Be	ICP-MS	0.000446±0.000422	0±0
¹⁰ B	ICP-MS	4.59±4.02	3.00±0.82
¹¹ B	ICP-MS	4.57±4.00	2.98±0.80
²⁷ Al	ICP-MS	0.909±0.301	0.177±0.146
²⁸ Si	ICP-MS	5.68±2.36	1.19±0.52
⁵¹ V	ICP-MS	0.0205±0.0131	0.0761±0.0785
⁵² Cr	ICP-MS	0.0297±0.0310	0.0163±0.0115
⁵⁹ Co	ICP-MS	0.00399±0.00171	0.00293±0.00066
⁶⁰ Ni	ICP-MS	0.0257±0.0217	0.0182±0.0057
⁶⁶ Zn	ICP-MS	0.415±0.256	0.816±0.424
⁷⁵ As	ICP-MS	0.00421±0.00147	0.00436±0.00279
⁷⁸ Se	ICP-MS	0.000880±0.00112	0.00137±0.00150
⁸⁶ Sr	ICP-MS	0.972±0.530	0.279±0.126
⁸⁷ Sr	ICP-MS	5.44±4.15	4.52±1.26
⁹⁵ Mo	ICP-MS	0.00330±0.00155	0.00918±0.00819
¹⁰⁷ Ag	ICP-MS	0±0	0±0
¹¹¹ Cd	ICP-MS	0.000482±0.000294	0.000238±0.000122
¹¹² Cd	ICP-MS	0.000753±0.000535	0.000494±0.000177
¹¹³ Cd	ICP-MS	0.000450±0.000345	0.00068±0.00034
¹¹⁴ Cd	ICP-MS	0.000649±0.000436	0.000481±0.000158
¹¹⁸ Sn	ICP-MS	0.00960±0.0126	0.00280±0.00291
¹²¹ Sb	ICP-MS	0.000306±0.000327	0.0000220±0.0000696
¹³⁷ Ba	ICP-MS	0.113±0.086	0.130±0.103
²⁰⁵ Tl	ICP-MS	0.000137±0.000073	0.0000690±0.000114
²⁰⁶ Pb	ICP-MS	0.0109±0.0025	0.0146±0.0120
²⁰⁷ Pb	ICP-MS	0.0105±0.0024	0.0137±0.0113
²⁰⁸ Pb	ICP-MS	0.0107±0.0024	0.0143±0.0119
Ca (317.933 nm)	ICP-OES	82.5±22.8	64.2±8.8
Cu (324.754 nm)	ICP-OES	0.0511±0.0456	0.314±0.484
Fe (259.940 nm)	ICP-OES	3.68±2.36	2.83±1.35
K (766.491 nm)	ICP-OES	863±517	1199±173
Mg (280.270 nm)	ICP-OES	91.4±51.9	131±29
Mn (259.372 nm)	ICP-OES	1.89±0.68	1.50±0.47
Na (589.592 nm)	ICP-OES	39.7±10.8	45.9±26.7
P (213.618 nm)	ICP-OES	148±83	264±57
Zn (213.857 nm)	ICP-OES	0.440±0.281	0.811±0.212

布范围跨度相对较大, 这些元素含量特征与葡萄酒原料生长环境密切相关, 存在成为区分葡萄酒产地来源的特异性指标可能性。

3.2 主成分分析结果

3.2.1 主成分因子特征值、方差贡献率分析

运用 SPSS 22.0 软件对 19 批次葡萄酒 ICP-MS 及

ICP-OES 非靶向检测结果进行主成分分析的尝试性分析,借助变量的相关系数矩阵、反映像相关矩阵、KMO 检验方法和 Battett 球形度检验进行分析,从中筛选出大部分的相关系数都较高的 14 个组分进行主成分分析,得到各主成分特征值、方差贡献率详见表 9。以特征值 > 1 为标准,得到 4 个主成分因子,特征值分别为 5.226、3.274、1.726、1.069,方差贡献率分别为 37.327%、23.385%、12.328%、7.637%,累积方差贡献率为 80.676% > 80%。因此采用这 4 个主成分因子对两个地区共 19 批次葡萄酒进行评价,能够较好地反映样品的原始信息,表达样品的产地特征。

根据主成分变量评分系数(见表 10)可以看出第 1 主成分在组分 ${}^6\text{Li}$ 、 ${}^7\text{Li}$ 、 ${}^{10}\text{B}$ 、 ${}^{11}\text{B}$ 的系数较大,第 2 主成分在组分 Zn (213.857 nm)、Mg (280.270 nm)、P (213.618 nm) 的系数较大,表明这几种组分对 2 个地区的葡萄酒的产地特征有较明显影响。

3.2.2 主成分因子得分分析

以上述前 2 个主成分因子对中国山东(1~9 号样品)和法国波尔多(10~19 号样品)葡萄酒进行评分,结果见图 1,其中 1~9 号样品为中国山东产地的葡萄酒样品,10~19 号样品为法国波尔多产地的葡萄酒样品。由图 1 可知,中国山东产地的葡萄酒样品分散分布在第一象限、第三象限和第四象限,法国波尔多产地的葡萄酒样品集中在第二象限,2 个产地的葡萄酒有明显的区分,表明依据该 2 个主成分因子已经可以较好地地区分中国山东和法国波尔多产地的葡萄酒。

表 9 2 个产区 19 批次葡萄酒的元素主成分贡献率表
Table 9 Principle component contribution of inorganic elements concentration in wine from 2 regions

主成分因子	特征值	方差贡献率/%	累计方差贡献率/%
1	5.226	37.327	37.327
2	3.274	23.385	60.712
3	1.726	12.328	73.039
4	1.069	7.637	80.676
5	0.645	4.608	85.284
6	0.488	3.484	88.768
7	0.479	3.418	92.186
8	0.373	2.661	94.848
9	0.246	1.757	96.605
10	0.184	1.312	97.917
11	0.178	1.270	99.187
12	0.075	0.538	99.725
13	0.038	0.271	99.996
14	0.001	0.004	100.000

表 10 2 个产区 19 批次葡萄酒的元素主成分变量评分系数
Table 10 Principal component variable score coefficient of inorganic elements concentration in wine from 2 regions

组分	PC1	PC2	PC3	PC4
${}^6\text{Li}$	0.215	-0.039	0.048	-0.176
${}^7\text{Li}$	0.197	-0.031	0.066	-0.130
${}^{10}\text{B}$	0.237	0.049	-0.158	-0.002
${}^{11}\text{B}$	0.240	0.047	-0.160	-0.008
${}^{27}\text{Al}$	0.094	-0.098	0.161	0.050
${}^{66}\text{Zn}$	0.039	0.254	-0.048	-0.443
${}^{86}\text{Sr}$	0.188	-0.050	-0.073	0.186
${}^{137}\text{Ba}$	-0.041	-0.004	-0.017	0.699
${}^{205}\text{Tl}$	0.051	-0.032	0.287	-0.182
Ca (317.933 nm)	-0.089	0.143	0.399	-0.122
Mg (280.270 nm)	-0.005	0.291	0.072	-0.031
Mn (259.372 nm)	-0.154	0.031	0.356	0.265
P (213.618 nm)	-0.038	0.274	0.035	0.114
Zn (213.857 nm)	-0.073	0.288	0.092	0.024

3.3 盲样测试

共选取 6 批次葡萄酒进行盲样验证分析,其中 2 款(20、21 号样品)来自法国波尔多地区,2 款(22、23 号样品)来自智利,2 款(24、25 号样品)来自澳大利亚。利用上述建立的主成分分析方法预测判别 6 批次样品的产地,结果见图 2。其中 20、21 号样品与已知产自法国波尔多地区的 10~19 号样品明显聚集,与产自山东烟台的 1~9 号样品区分明显,说明上述建立的主成分分析方法对区分法国波尔多产区与山东烟台产区的葡萄酒具有一定可行性。但产自智利的 22、23 号样品以及产自澳大利亚的 24、25 号样品与产自法国波尔多地区的葡萄酒样品并不能获得明显区分,表明想要进行更多产区葡萄酒样品的产地溯源分析,还需要进一步的探究分析。

4 结论与讨论

本研究针对中国山东、法国波尔多产地的葡萄酒样品,基于 ICP-MS、ICP-OES 的非靶向检测技术,结合主成分分析进行了产地溯源区分。结果表明中国山东、法国波尔多产地的葡萄酒无机成分中 ${}^6\text{Li}$ 、 ${}^7\text{Li}$ 、 ${}^{10}\text{B}$ 、 ${}^{11}\text{B}$ 、Mg (280.270 nm)、P (213.618 nm)、Zn (213.857 nm) 为特征元素。这些元素主要依靠葡萄在生长过程中从土壤吸收,通过酿制带入葡萄酒中,不同土壤矿质元素的差异性将影响葡萄酒中的元素种类与含量,导致葡萄酒中的元素组成也带有地理差异性。通过分析所得的这些特征元素有望被应用于葡萄酒的

产地溯源。此外, ^6Li 与 ^7Li 、 ^{10}B 与 ^{11}B 属于同位素, 自然界中的锂(Li)、硼(B)由于不同的地球化学作用主要以同位素 ^6Li 与 ^7Li 、 ^{10}B 与 ^{11}B 形式存在, 由于地质环境的不同导致岩石、土壤以及自然水体中的 $^6\text{Li}/^7\text{Li}$ 、 $^{10}\text{B}/^{11}\text{B}$ 带有地理特异性, 其比值有望利用同位素质谱仪被应用于葡萄

酒的产地溯源。

本研究对法国波尔多产区及山东烟台产区葡萄酒产地溯源的探索性研究, 为葡萄酒产地溯源技术的发展与完善提供了技术积累, 但还待扩大产区范围进行进一步深入研究探索。

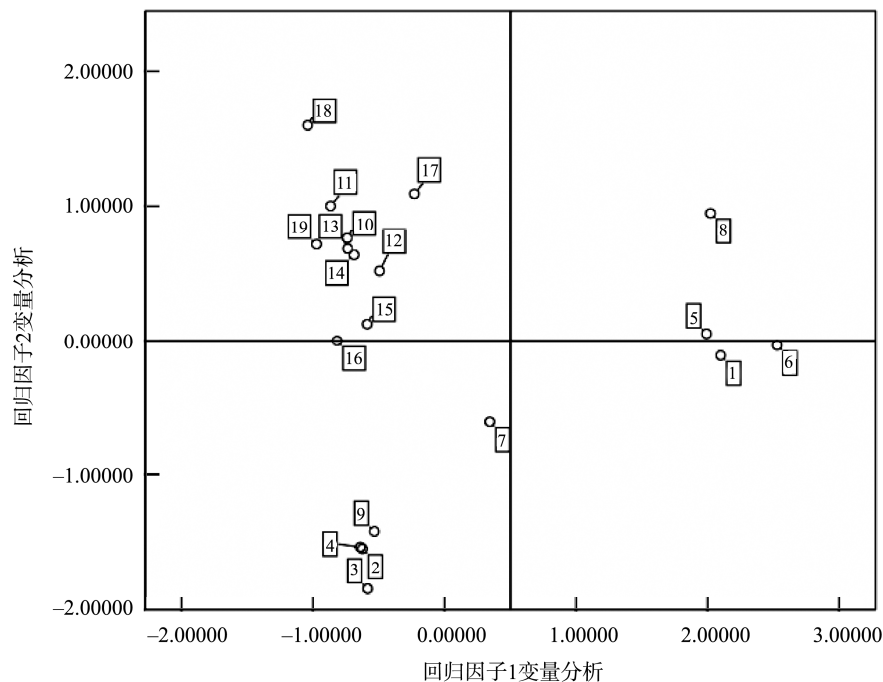


图 1 2 个产区 19 批次葡萄酒的 PCA 图
Fig.1 PCA maps of 19 batches of wine in 2 regions

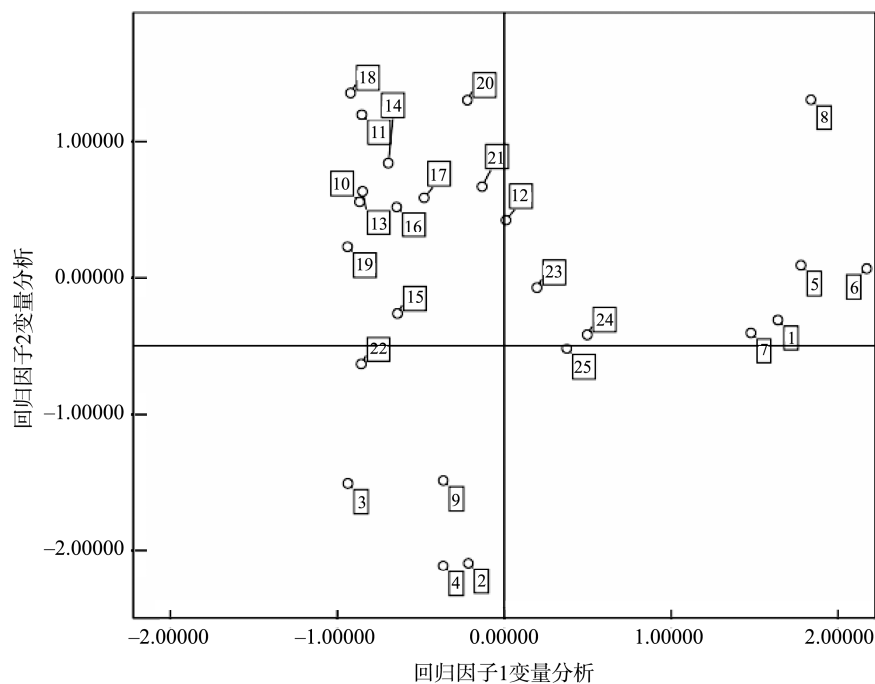


图 2 盲样预测葡萄酒的 PCA 图
Fig.2 PCA maps of wine in unknown regions

参考文献

- [1] Nyarugwe SP, Linnemann AR, Ren Y, *et al.* An intercontinental analysis of food safety culture in view of food safety governance and national values [J]. *Food Control*, 2020, (111): 107075.
- [2] Abebe GK, Bahn RA, Chalak A, *et al.* Drivers for the implementation of market-based food safety management systems: Evidence from Lebanon [J]. *Food Sci Nutr*, 2020, 8(2): 1082–1092.
- [3] 李政, 赵燕, 郗梦洁, 等. 植源性农产品产地溯源技术研究进展[J]. *农产品质量与安全*, 2020, (1): 61–67, 84.
Li Z, Zhao Y, Qie MJ, *et al.* Research progress on origin tracing of plant-derived agricultural products [J]. *Qual Saf Agro Prod*, 2020, (1): 61–67, 84.
- [4] 焦彧, 冯兰平, 李百蝉, 等. 锶同位素在葡萄酒产地溯源中的研究进展[J]. *中国酿造*, 2019, 38(8): 9–13.
Jiao Y, Feng LP, Li BC, *et al.* Advances of strontium isotope in geographical origin traceability of wine [J]. *China Brew*, 2019, 38(8): 9–13.
- [5] Sheikha AE, Montet D. How to determine the geographical origin of seafood [J]. *Crit Rev Food Sci Nutr*, 2016, 56(2): 306–317.
- [6] Liang K, Liang S, Lu L, *et al.* Geographical origin traceability of foxtail millet based on the combination of multi-element and chemical composition analysis [J]. *Int J Food Prop*, 2018, 21(1): 1769–1777.
- [7] 蒋越, 李安, 靳欣欣, 等. 基于稳定性同位素技术的水果及其制品产地溯源研究进展[J]. *食品安全质量检测学报*, 2020, 11(1): 121–127.
Jiang Y, Li A, Jin XX, *et al.* Research progress on origin tracing of fruit and its products based on stable isotope technology [J]. *J Food Saf Qual*, 2020, 11(1): 121–127.
- [8] Cozzolino D. An overview of the use of infrared spectroscopy and chemometrics in authenticity and traceability of cereals [J]. *Food Res Int*, 2014, (60): 262–265.
- [9] 李艳敏, 张立严, 狄红梅. 主成分和判别分析在清香型白酒产地溯源中的应用[J]. *中国酿造*, 2018, 37(1): 145–148.
Li YM, Zhang LY, Di HM. Application of principal component analysis and discriminant analysis in origin traceability of light-flavor Baijiu [J]. *China Brew*, 2018, 37(01): 145–148.
- [10] 高云, 郁志芳. 基于主成分分析的芹菜品质评价[J]. *食品工业科技*, 2020, 41(3): 308–314, 320.
Gao Y, Yu ZF. Quality evaluation of celery based on principal component analysis [J]. *Sci Technol Food Ind*, 2020, 41(3): 308–314, 320.
- [11] Liu Z, Zhang W, Zhang Y, *et al.* Assuring food safety and traceability of polished rice from different production regions in China and southeast Asia using chemometric models [J]. *Food Control*, 2019, (99): 1–10.
- [12] 张腊腊, 韩明虎, 胡浩斌, 等. 基于主成分分析的苹果品质综合评价[J]. *江苏农业科学*, 2020, 48(3): 209–213.
Zhang LL, Han MH, Hu HB, *et al.* Comprehensive evaluation of apple quality based on principal component analysis [J]. *Jiangsu Agric Sci*, 2020, 48(3): 209–213.
- [13] 王甜甜, 廖小勇. 基于主成分分析的长江流域水质评估[J]. *现代商贸工业*, 2020, 41(6): 194–195.
Wang TT, Liao XY. Water quality assessment of the Yangtze river basin based on principal component analysis [J]. *Mod Bus Trade Ind*, 2020, 41(6): 194–195.
- [14] Cheng H, Qin Z, Guo X, *et al.* Geographical origin identification of propolis using GC-MS and electronic nose combined with principal component analysis [J]. *Food Res Int*, 2013, 51(2): 813–822.
- [15] 张梦潇, 周文化, 莫华, 等. 不同品种紫薯粉鲜湿面条的品质特性及主成分分析[J]. *食品工业科技*, 2020, 41(1): 79–85, 124.
Zhang MX, Zhou WH, Mo H, *et al.* Quality characteristics and principal component analysis of fresh noodles with purple sweet potato flour of different varieties [J]. *Sci Technol Food Ind*, 2020, 41(1): 79–85, 124.
- [16] 卢丽, 刘青, 丁博, 等. 元素含量分析应用于樱桃产地溯源[J]. *分析测试学报*, 2020, 39(2): 219–226.
Lu L, Liu Q, Ding B, *et al.* Origin traceability of cherries by mineral element analysis [J]. *J Instrum Anal*, 2020, 39(2): 219–226.
- [17] Syed AW. 小麦及其制品产地溯源技术研究[D]. 北京: 中国农业科学院, 2019.
Syed AW. Geographical traceability of wheat and its products using different analytical techniques [D]. Beijing: Chinese Academy of Agricultural Sciences, 2019.
- [18] 吴振, 李红, 杨勇, 等. 基于无机元素的花椒产地溯源和品种聚类分析[J]. *食品科学*, 2019, 40(16): 213–219.
Wu Z, Li H, Yang Y, *et al.* Geographical origin traceability and varietal classification of zanthoxylum based on mineral profile [J]. *Food Sci*, 2019, 40(16): 213–219.
- [19] Liu Y, Zhang X, Li Y, *et al.* The application of compound-specific isotope analysis of fatty acids for traceability of sea cucumber (*Apostichopus japonicus*) in the coastal areas of China [J]. *J Sci Food Agric*, 2017, 97(14): 4912–4921.
- [20] 王晶, 黄伟雄, 李敏, 等. 多元统计分析在小麦粉产地溯源中的应用[J]. *中国食品卫生杂志*, 2018, 30(1): 68–73.
Wang J, Huang WX, Li M, *et al.* The application of multivariate data analysis to determine the geographical origin of wheat flour [J]. *Chin J Food Hyg*, 2018, 30(1): 68–73.

(责任编辑: 李磅礴)

作者简介



熊欣, 硕士, 主要研究方向为食品质量与安全。

E-mail: xiongxin12@outlook.com



梁旭霞, 博士, 主任技师, 主要研究方向为食品理化检验与食品安全。

E-mail: liangxuxia@126.com