

锶同位素分析及其在葡萄酒产地鉴别中的应用

逯海^{1*}, 陈欢欢¹, 常菲帆², 周原晶¹, 李潇¹

(1. 中国计量科学研究院化学计量与分析科学研究所, 北京 100029;

2. 中国计量大学材料与化学学院, 杭州 310018)

摘要: **目的** 研究确定最佳的锶同位素分析技术, 分析不同产区葡萄酒中锶同位素组成, 通过统计手段, 直观展示锶同位素用于葡萄酒产地鉴别的可靠性。**方法** 本研究首先通过葡萄酒中锶同位素国际比对 CCQM P105 比较、确认多接收电感耦合等离子体质谱法(multi-collector inductively coupled plasma mass spectrometry, MC-ICP-MS)和热电离同位素质谱法(thermal ionization mass spectrometry, TIMS)的准确性, 确定采用 TIMS 分析 79 种葡萄酒中锶同位素数据, 以 K-平均值算法进行统计分析, 展示大产区、小产区的 $\delta^{87}\text{Sr}$ 。**结果** 1) TIMS 是最佳的葡萄酒中锶同位素分析方法: (1) ^{87}Rb 信号残留比为 1/1000 时, 影响锶同位素测量的准确性。采用 TIMS, 在 1000 °C 下加热 10 min, Rb 的干扰可以完全消除; (2) 采用 $^{86}\text{Sr}/^{88}\text{Sr}=(0.1194\pm 0)$ 内标法校正质量歧视, 对测量结果有影响, 外标法获得的结果更准确; (2) 各产区葡萄酒中锶同位素组成具有明显的地域特征: 新疆产区 $\delta^{87}\text{Sr}$ 偏负, 甘肃、宁夏产区具有正的 $\delta^{87}\text{Sr}$; 3) 锶同位素鉴别葡萄酒产地的总体正确率达到 91% 以上, 石河子、巴州、焉耆、五家渠、哈密 5 个新疆域内小产区的判别正确率达到 100%。**结论** TIMS 可以通过测量程序进一步消除残留 ^{87}Rb 的干扰, 对样品分离要求低, 所测结果的准确性更可靠; 统计分析表明, 锶同位素技术具有良好的葡萄酒产地鉴别能力, 而且具有较好的地理分辨力, 是食品产地追溯的有效手段。但部分产区葡萄酒的鉴别效果不佳, 也说明单一的鉴别技术具有局限性, 大数据基础上的多维分析技术是食品真实性鉴别领域的发展方向。

关键词: 锶; 同位素; 葡萄酒; 产地鉴别

Strontium isotope analysis and its application in identifying the geological origin of wines

LU Hai^{1*}, CHEN Huan-Huan¹, CHANG Fei-Fan², ZHOU Yuan-Jing¹, LI Xiao¹

(1. Division of Chemical Metrology and Analytical Science, National Institute of Metrology, Beijing 100029, China;

2. College of Materials and Chemistry, China Jiliang University, Hangzhou 310018, China)

ABSTRACT: Objective To explore the best strontium isotope analysis technology, then analyze the strontium isotope compositions of wines in different geological origins, and visually demonstrate the reliability of strontium isotope technology used in wine origin identification by statistical means. **Methods** First, multi-collector inductively coupled plasma mass spectrometry (MC-ICP-MS) and thermal ionization mass spectrometry (TIMS) were investigated by the international comparison, CCQM P105. The strontium isotope data of 79 wines were determined

基金项目: 中国计量科学研究院基本科研业务费重点领域课题项目(AKYZD1906-3)

Fund: Supported by the Research on Key Fields of Basic Scientific Research Business Expenses of China Institute of Metrology (AKYZD1906-3)

***通信作者:** 逯海, 博士, 研究员, 主要研究方向为食品安全计量及同位素分析。E-mail: luhai@nim.ac.cn

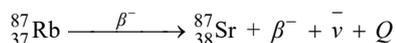
***Corresponding author:** LU Hai, Ph.D, Professor, National Institute of Metrology, China, No.18, Beisanhuan Dong Road, Chaoyang District, Beijing 100029, China. E-mail: luhai@nim.ac.cn

by TIMS, and statistical analysis was performed using *K*-means cluster to show $\delta^{87}\text{Sr}$ in large and small producing areas. **Results** 1) TIMS was the best method for strontium isotope analysis in wine: (1) when the signal residual ratio of ^{87}Rb was 1/1000, the accuracy of strontium isotope measurement was affected. Using TIMS, heating at 1000 °C for 10 min, Rb interference could be completely eliminated; (2) the internal correction method of $^{86}\text{Sr}/^{88}\text{Sr}=(0.1194\pm 0)$ was rejected to correct the mass discrimination, which had an effect on the measurement results, the result obtained by the external correction method was most accurate; 2) the Sr isotope compositions of wines from different regions had obvious regional characteristics: $\delta^{87}\text{Sr}$ in Xinjiang was negative, while it was positive in Gansu and Ningxia; 3) the overall correct rate of Sr isotope identification for wine producing areas was above 91%, and that of Shihezi, Bazhou, Yanqi, Wujiaqu and Hami, 5 small wine producing areas in Xinjiang, was even 100%. **Conclusion** TIMS can further remove the interference of residual ^{87}Rb by measuring program, which has low requirements for sample separation and more reliable accuracy of measured results; statistical analysis show that strontium isotope technology has a good ability to identify wine origin and good geographical resolution, which is an effective means to trace geological origins. The poor identification effect of some local wines also shows that single identification technology has limitations, and multidimensional analysis technology based on big data is the development direction of food authenticity identification.

KEY WORDS: strontium; isotope; wine; identification of geological origin

0 引言

生物体通过吸收利用生长环境中的物质, 或受环境影响采用不同的生物化学过程而生长壮大, 从而使生物体内的同位素组成与其生长环境密切相关。利用同位素信息, 可以追溯生物体或其产品的来源和转化、迁移途径。自然界中锶有 4 个稳定的同位素 ^{84}Sr 、 ^{86}Sr 、 ^{87}Sr 和 ^{88}Sr , 其丰度分别为 0.56%、9.86%、7.00% 和 82.58%。其中, ^{87}Sr 是 ^{87}Rb 经过一次 β 衰变形成的稳定同位素:



衰变历程: ^{87}Rb 原子核中一个中子分裂为一个质子和一个电子(β 质点), 原子核衰变为 ^{87}Sr , 同时发射出反中微子 $\bar{\nu}$, 并以 γ 射线形式发射出辐射能 Q 。锶是分散元素, 通常存在于斜长石、磷灰石等含钙矿物及其风化物质中^[1]。因而 ^{87}Sr 的丰度取决于含铷矿物或岩石、土壤中的 Rb/Sr 比值和年龄。随着 ^{87}Rb 的衰变, ^{87}Sr 的含量会逐渐增多。植物体生长过程中, 可以从岩石风化而来的土壤、冲刷岩石/土壤的水体中吸收利用锶。因此, 不同植物及果实中 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值不同, 该比值能反映物源的锶同位素特性和物质来源^[2-3]。

葡萄酒很好地赋存了产地的锶同位素特征。葡萄植株生长过程中, 土壤、灌溉水中的锶被吸收利用, 部分进入葡萄果实。葡萄酒酿造一般经历破碎、冷浸渍、压榨、发酵等过程, 全程不会添加任何含锶的添加剂或发酵剂^[4]。因此, 葡萄酒中的锶同位素特征即保留了产地的特征, 这也是锶同位素追溯葡萄酒原产地的理论基础^[5]。

葡萄酒是广受喜爱的世界性饮品之一, 具有抗氧化、

抗自由基、软化血管、降血压、缓解衰老等作用^[6-8]。葡萄酒制造和销售已经形成了世界性的重要经济行业。根据中国国际葡萄酒及烈酒展览会的 6 年研究(2016—2021), 全球葡萄酒市场价值将从 2016 年的 1806 亿美元增长至 2021 年的 2245 亿美元, 中国葡萄酒市场价值将在 2021 年达到 230 亿美元, 与 2016 年相比增长 53.3%^[9]。正是由于葡萄酒的高附加值和广阔的市场前景, 葡萄酒造假(目前主要是产地造假)屡见不鲜, 针对葡萄酒产地鉴别进行鉴别技术研究具有重要的实用价值和现实意义。

目前已见多种食品产地追溯技术^[10-14]及应用的研究报道, 其中, 葡萄酒真实性鉴别技术包括中红外、核磁、氧同位素、氢同位素、碳同位素、锶同位素、矿物元素、有机成分等。BEVIN 等^[15]报道了运用中红外技术在运输和加工过程中快速、简便地确认红酒真伪的方法。GOUGEON 等^[16]建立了快速氢谱定量核磁技术(quantitative q-nuclear magnetic resonance, q-NMR), 开发了一种基于相似度评分的方法, 证明了 q-NMR 在葡萄酒认证中的潜力。另外, 多项研究证实, 利用核磁分析葡萄酒中乙醇中甲基位的 D/H, 可以鉴别原料种类及葡萄酒在发酵前是否添加了外源物质(如甜菜糖、甘蔗糖、玉米糖等), 此技术被称为点特异性天然同位素分馏核磁共振技术(site-specific natural isotope fractionation-nuclear magnetic resonance, SNIF-NMR)^[17-19]。KOKKINOFTA 等^[20]分析了葡萄酒中矿物元素、乙醇中 D/H 和 $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ 、水中 $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$, 探讨了同位素、元素随葡萄品种、环境因素等变化的规律, 以期解决葡萄酒的真实性问题。CABAÑERO 等^[21]为鉴别葡萄酒的产地, 建立了高效液相色谱-同位素质谱法(high performance liquid chromatography-isotope ratio mass spectrometry, HPLC-

IRMS)和气相色谱-同位素质谱法(gas chromatography-isotope ratio mass spectrometry, GC-IRMS)分析葡萄酒中乙醇中 $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ 的方法。KARABAGIAS 等^[22]采用顶空-气相色谱-质谱法分析了葡萄酒中挥发性成分,发现乙醇、乙酸乙酯、己醇、己酸乙酯、琥珀酸二乙酯等 11 种有机成分具有较好的指示效果。BARBASTE 等^[23]建立了锶同位素分析的多接收电感耦合等离子体质谱法(multi-collector inductively coupled plasma mass spectrometry, MC-ICP-MS),分析了 11 种不同产地葡萄酒样品中的 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$,结果表明 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 在玄武岩、混合土壤和花岗岩土壤地区生产的葡萄酒之间存在明显差异。

上述技术中,碳/氢/氧同位素、有机成分等载体体生长环境、气候、温度、湿度、生长周期等影响,时刻发生变化,另外,存储过程中也会不断变化。因此,上述技术不能直接追溯到产地。由于锶同位素技术具有追溯葡萄酒原产地的明确的理论基础,该技术的应用越来越广泛。目前,锶同位素分析技术主要包括 MC-ICP-MS^[2,24-27]和热电离同位素质谱法(thermal ionization mass spectrometry, TIMS)^[28-30]。两种方法各有优势,MC-ICP-MS 分析速度快,分析一个样品仅需要几分钟,而 TIMS 需经历升温、电离、数据采集等过程,分析一个样品往往需要 1 h 以上;但二

者获得准确测量结果的难易程度存在差异,主要体现在 MC-ICP-MS 分析锶同位素时更容易受 ^{87}Rb 的干扰,对样品纯化的要求更高。本研究的目的是探讨影响二者测量结果准确性的因素,确定最佳的葡萄酒中锶同位素分析方法,并进一步讨论该技术的分辨能力。

本研究首先通过国际比对分析探讨 MC-ICP-MS 和 TIMS 的准确性和可靠性,确定最佳的葡萄酒中锶同位素分析方法,之后,分析国内 8 个小产区 79 种葡萄酒的锶同位素数据,采用统计学方法,直观展示各产区葡萄酒的锶同位素特征,量化验证锶同位素用于食品产地追溯的可靠性和分辨能力。本研究结果将以可靠的数据支持方法验证,对相关实验室选择最佳方法有借鉴意义;选取了地理位置相对较近的产区样品,可以验证锶同位素分析技术在葡萄酒产地鉴别中的良好地理分辨力。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

葡萄酒:产自新疆石河子、五家渠、昌吉、哈密、巴州、焉耆、甘肃武威、宁夏银川,委托抽样机构到酒厂抽样。样品采样地点见图 1。

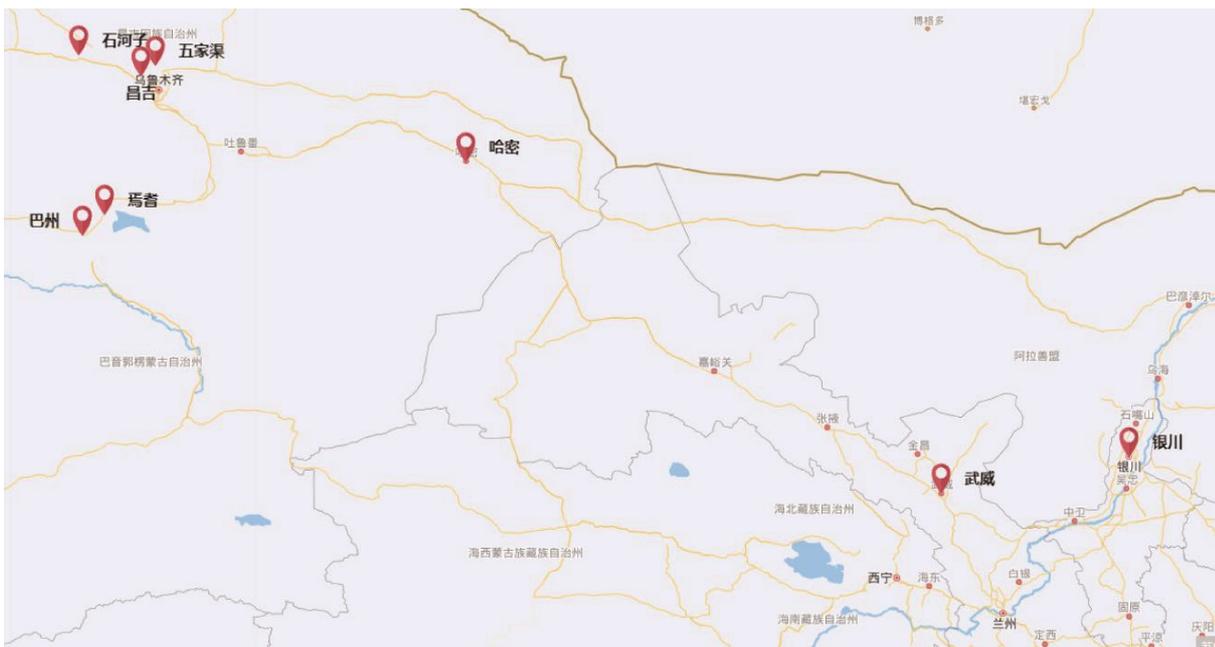


图 1 葡萄酒采样地点
Fig.1 Wine sampling sites

锶同位素标准物质[NIST 987, 美国国家标准技术研究院(National Institute of Standards and Technology, NIST)]; 锶特效树脂(SR-B25-A, 法国 Eichrom Environment 公司); 高纯硝酸(BVIII 级, 北京化学试剂研究所); 草酸(分析纯,

国药集团化学试剂有限公司); SiCl_4 、 P_2O_5 (纯度 99.9999%, 美国 Strem Chemical Inc.公司)。

1.2 仪器与设备

IsoProbe 型多接收电感耦合等离子体质谱仪(英国

Micromass 公司); IsoProbe T 型热电离同位素质谱仪(英国 IsotopX 公司); XP205 电子天平(最小分度 0.01 mg, 瑞士 Mettler-Toledo 公司); TEFLON-PFA 酸纯化系统、FH20B 型电热板(北京莱伯泰科科技有限公司); Milli-Q 超纯水制备系统(美国 MilliPore 公司); 2.5、10 μL 微量移液器(德国 Eppendorf 公司); $\Phi 3\text{ cm} \times 100\text{ cm}$ 石英交换柱(北京市大兴科特石英玻璃厂)。

1.3 实验方法

1.3.1 样品消解

取 5 g 葡萄酒样品于聚四氟乙烯消解罐中, 电热板蒸干, 加入 5 mL 亚沸重蒸硝酸, 于 180 $^{\circ}\text{C}$ 电热板上消解约 4 h, 蒸干, 待分离用。

1.3.2 Sr 特效树脂分离

称取 0.3 g Sr 特效树脂, 用超纯水浸泡并转移入石英交换柱, 树脂高度约 5 cm。用大量超纯水洗树脂柱至中性, 备用。

用 0.5 mL/次 \times 6次 8 mol/L HNO_3 将蒸干的样品转移到分离柱中, 用 17 mL 8 mol/L HNO_3 淋洗去除 Rb 与其他大量盐分, 再以 13 mL 0.05 mol/L HNO_3 将待测元素 Sr 洗脱, 洗脱液收集并蒸干, 待测。分离完毕, 分离柱用 5 mL 3 mol/L HNO_3 -0.05 mol/L 草酸冲洗, 去除吸附的 Fe 等元素, 最后用大量超纯水洗树脂柱至中性, 备用。

1.3.3 Sr 同位素分析

MC-ICP-MS 分析流程: 取 1.3.2 分离的适量锶以 2% HNO_3 稀释并转移至 2 mL 离心管, 使锶质量浓度约为 200 ng/mL。分析时, 以自提升方式进样, 主要仪器条件如下: 射频功率 1350 W; 加速电压 6039 V; Ar 雾化气流速 1.03 L/min; Ar 碰撞气流速 0.3 mL/min; 接收器 L3、L2、Fax、H1、H3 分别接收 ^{84}Sr 、 ^{85}Rb 、 ^{86}Sr 、 ^{87}Sr 、 ^{88}Sr 信号。

测量过程中采用标准-样品-标准(standard-sample bracketing, SSB)方法设定测量程序, 质量歧视效应采用 NIST 987 外标法校正。标准物质两次测量的平均值计算校正系数 K , 则样品中锶同位素的校正值由测量值乘以 K 获得。 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 测量值由 H1 和 Fax 分别接收的 ^{87}Sr 和 ^{86}Sr 信号 $I_{87\text{Sr}}$ 和 $I_{86\text{Sr}}$ 获得。其中, $I_{87\text{Sr}}$ 经过 ^{87}Rb 信号校正, 校正公式为 $I_{87\text{Sr}} = I_{87} - I_{85\text{Rb}} \times 0.3860$ (式中 I_{87} 为 H1 检测的信号, $I_{85\text{Rb}}$ 为 L2 检测的信号, $I_{87\text{Sr}}$ 为经同量异位素干扰校正的 ^{87}Sr 信号)。

TIMS 分析流程: 将 1.3.2 分离的锶样品中加入 30 μL 高纯水溶解。以钽单带形式测量, 钽带预先真空除气。涂样时, 先涂 1.5 μL 硅胶和 1.5 μL 4 mol/L 磷酸, 调整电流为 1.5 A, 加热液滴缩小至约 1 mm 宽, 用微量移液器取约 1 μg 锶, 涂布在钽单带上, 之后, 缓慢调整电流至约 3 A, 待磷酸发烟完毕, 钽带持续红亮约 2~5 s, 关闭电流。将钽带装入样品盘, 移入质谱仪离子源室, 抽真空至 1×10^{-6} Pa, 启动测量程序开

始自动测量。仪器测量程序为: 1) 以 0.02 A/s 速率升温至 1000 $^{\circ}\text{C}$, 维持 10 min; 2) 以 0.01 A/s 速率升温至 1300 $^{\circ}\text{C}$, 维持 5 min; 3) 调整透镜参数至最佳峰型和最强信号强度, 调整接收器至最佳位置; 4) 以 0.01 A/s 速率升温, 设定三级升温程序, 使 ^{88}Sr 目标信号最终达到 8 V; 5) 多法拉第接收器同时采集数据, 并实时计算同位素比值。共采集 200 次。

测量过程中质量歧视效应采用 NIST 987 外标法校正。测量序列中随机穿插 3~5 个标准物质, 以标准物质的平均值计算校正系数 K , 则样品中锶同位素的校正值由测量值乘以 K 获得。测量时, $I_{87\text{Sr}}$ 也经过 ^{87}Rb 信号校正, 校正方法与 MC-ICP-MS 相同。

1.3.4 结果计算与数据统计

为便于比较, 将 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 测量结果与 NIST 987 标准值相

比较, 以千分差(δ)的形式表示。即 $\delta^{87}\text{Sr} = \left(\frac{R_{\text{样品}}}{R_{\text{标准}}} - 1 \right) \times 1000$,

其中, $R_{\text{样品}}$ 为葡萄酒样品中 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 的校正值, $R_{\text{标准}}$ 为 NIST 987 中 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 的标准值。

用 SPSS 20 软件对数据进行统计分析, 用 Origin 2019 绘制图形。

2 结果与分析

2.1 MC-ICP-MS 与 TIMS 的准确性比较分析

众所周知, MC-ICP-MS 具有分析速度快、测量重复性好、质量歧视与时间具有非相关性等优势, 但缺点是样品处理要求较高、质量歧视效应大; 而 TIMS 的优点是测量重复性好、质量歧视效应小, 但其缺点是质量歧视与测量时间具有相关性、分析速度慢。目前大多数实验室倾向于选择 MC-ICP-MS, 但本研究中, 考虑到测量结果的准确性是样品分析的第一目标, 相对而言, 分析速度需要在满足准确性的前提下再作考虑, 因此, 重点考察了二者的准确性。

获得准确的锶同位素分析结果的关键之一是质谱分析过程中的质量歧视效应校正, 另外, 样品中铷锶高效分离是影响结果准确性的另一个重要因素, 即需要完全去除 ^{87}Rb 对 ^{87}Sr 的干扰。葡萄酒中铷的含量差异较大, 在未知其含量的情况下, 采用相同的分离程序和次数, 可能导致某些样品中铷分离不完全, 影响锶同位素测量结果。

国际计量局(Bureau International Des Poids Et Mesures, BIPM)物质质量咨询委员会(Comitéconsultatif Pour La Quantité De Matière, CCQM)组织了葡萄酒中锶同位素国际比对(CCQM P105)。本研究将该比对样品按 1.3 所述方法进行了消解和锶分离富集, 并采用 MC-ICP-MS 分析了 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, 12 次测量结果平均值为 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = (0.71133 \pm 0.00046)$ ($k=2$), 与比对的最终认定值 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = (0.710771 \pm 0.000025)$ ($k=2$) 比较, 偏高 0.079%。经分析, 测量结果偏高的原因包括:

(1) 质量歧视校正方式的影响

CCQM P105 国际比对认定值的计算采用内标法校正结果。即 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 的校正值通过 $^{86}\text{Sr}/^{88}\text{Sr}=(0.1194\pm 0)$ 按指数校正方式获得。而本研究采用了外标法校正, 即将 NIST 987 作为标准, 其 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 标准值与测量值相比较获得校正系数 K , 样品的 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 测量值赋予 K 后获得校正值。NIST 987 的 $^{86}\text{Sr}/^{88}\text{Sr}=(0.11935\pm 0.00005)$ ($k=2$), 不是公认的 $^{86}\text{Sr}/^{88}\text{Sr}=(0.1194\pm 0)$ 。经计算可知, 按 $^{86}\text{Sr}/^{88}\text{Sr}=0.1194$ 和 $^{86}\text{Sr}/^{88}\text{Sr}=0.11935$ 计算 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, 其结果相差约 0.035%。事实上, 大量研究已经证明, 地球样品中 $^{86}\text{Sr}/^{88}\text{Sr}$ 并不是恒定为 0.1194^[2,31-32], 但实际工作中, 许多实验室还延续 $^{86}\text{Sr}/^{88}\text{Sr}=(0.1194\pm 0)$ 内标法校正 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 的传统。

(2) 残余 ^{87}Rb 的影响

比对样品虽经分离, L2 尚检测到约 3×10^{-15} A ^{85}Rb 信号, 相当于 H1 中残存 1.2×10^{-15} A 的 ^{87}Rb , 此时 H1 检测到 I^{87} 约为 1.2×10^{-12} A, 即 ^{87}Rb 残留比约为 1/1000。虽经 ^{87}Rb 信号校正, 但可能校正不完全, 导致测量结果偏高。CCQM P105 比对中, 共有 20 个实验室参加, 其中 13 个实验室采用 MC-ICP-MS, 7 个实验室采用 TIMS。总体看, MC-ICP-MS 测量结果分散性非常明显, 且只有 6 个实验室的数据落在认定值不确定度范围内; 而 TIMS 测量结果非常一致, 所有 7 个结果均落在认定值的不确定度范围内。

采用 TIMS 钽单带涂样测量铷同位素, 即使样品分离后残留微量 Rb, 由于 Rb 的电离能很低, 1000 °C 下将大量蒸发、电离, 残留的 Rb 在 10 min 内可完全蒸发去除。而 Sr 的电离能较高, 通常 1200 °C 下开始电离, 1300 °C 下 ^{88}Sr 信号达到 1 V 左右。因此, 采用 TIMS 方法, 通过控制温度, 从测量程序上可以进一步去除残留铷的干扰, 使得铷同位素测量结果更加准确。

基于国际比对经验, 本研究采用 TIMS 方法按 1.3.3 所列测量程序分析葡萄酒中 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, 并按 1.3.4 将比值转化为 $\delta^{87}\text{Sr}$ 。

2.2 葡萄酒中铷同位素组成特征

在漫长的地质演化过程中, 由于地质年龄、起始铷含量、物理或化学过程不同, 使不同地域岩石、土壤、水源中保留了不同的铷同位素组成特征。葡萄酒独特的酿造工艺保证了酒中的铷来源于葡萄产地, 葡萄酒中的铷同位素特征即继承了产地的特征。

采用 TIMS 分析了我国西部地区新疆、甘肃、宁夏等 3 个大产区、8 个小产区的 79 份葡萄酒样品中铷同位素组成。各产区样品数量和 $\delta^{87}\text{Sr}$ 分析结果见表 1。可以看出, 葡萄酒中铷同位素的地域特征非常明显。总体来看, 新疆产区的葡萄酒 $\delta^{87}\text{Sr}$ 更偏负, 宁夏、甘肃产区的葡萄酒具有正的 $\delta^{87}\text{Sr}$ 。其中, 新疆产区葡萄酒的 $\delta^{87}\text{Sr}$ 基本上在 0‰ 附近, 宁夏产区葡萄酒的 $\delta^{87}\text{Sr}$ 在 +1.7‰ 左右, 而武威产区葡萄酒的 $\delta^{87}\text{Sr}$ 达到了 +3.5‰ 左右。图 2 表明, $\delta^{87}\text{Sr}$ 与产区的纬度呈现明显的正相关性。从北向南, 沿新疆-宁夏-武威一线, $\delta^{87}\text{Sr}$ 的分布由负到正趋势非常明显。

同时, 铷同位素分析技术显现了显著的地理分辨能力。系统分析新疆 6 个小产区样品的 $\delta^{87}\text{Sr}$, $\delta^{87}\text{Sr}$ 与小产区的纬度也呈现显著的相关性。以乌鲁木齐为参照, 石河子、昌吉、五家渠 3 个地区位于乌鲁木齐的北部, 而巴州、焉耆位于乌鲁木齐南部, 哈密位于乌鲁木齐东南方向。从图 2 和表 1 可以看出, 石河子、昌吉、五家渠 3 个产区的葡萄酒具有 -2‰ 左右的 $\delta^{87}\text{Sr}$, 而巴州、焉耆、哈密 3 个产区的葡萄酒的 $\delta^{87}\text{Sr}$ 趋近于 0‰。焉耆为巴州下属的一个县, 地理距离较近, 其葡萄酒中铷同位素组成范围约为 $0\text{‰}<\delta^{87}\text{Sr}<+1\text{‰}$ 。而距离更近的昌吉和五家渠, 具有基本相同的 $\delta^{87}\text{Sr}$ (约 -2.3‰)。

表 1 各产区葡萄酒中 $\delta^{87}\text{Sr}$
Table 1 $\delta^{87}\text{Sr}$ in different geological origin of wines

大产区	小产区	$\delta^{87}\text{Sr}$ 范围/‰	平均值/‰	标准偏差/‰	样品个数
新疆	石河子	-1.27~-1.41	-1.349	0.057	7
	昌吉	-2.10~-2.39	-2.246	0.099	7
	巴州	+0.79~+1.13	+0.922	0.120	13
	焉耆	+0.31~+0.56	+0.457	0.085	8
	五家渠	-2.11~-2.53	-2.324	0.116	14
	哈密	-0.20~-0.84	-0.489	0.266	5
甘肃	武威	+3.12~+3.98	+3.540	0.322	11
宁夏	银川	+1.23~+2.03	+1.692	0.216	14

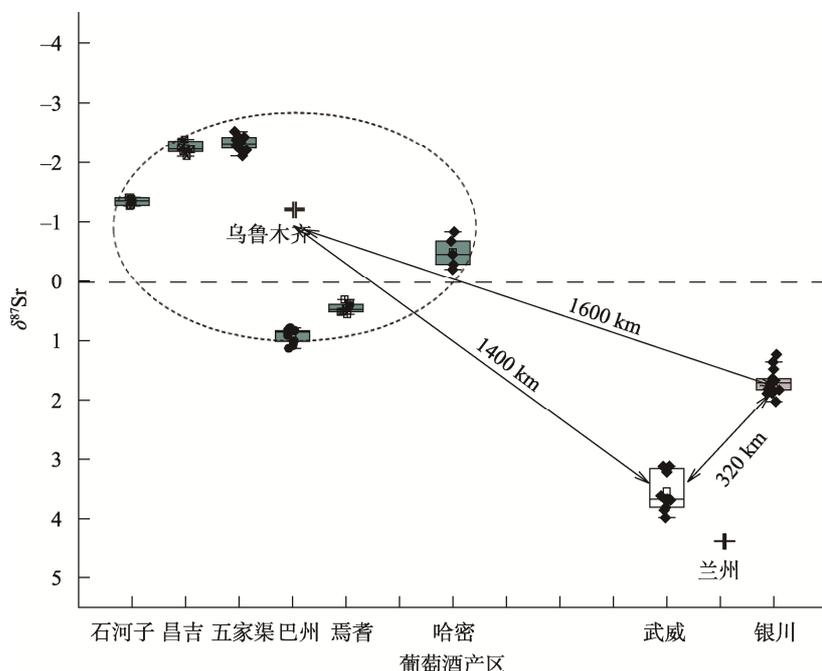


图 2 葡萄酒产区的锶同位素分布特征

Fig.2 Distribution characteristics of strontium isotope in wine geological origin

2.3 锶同位素技术鉴别葡萄酒产地可靠性分析

2.3.1 锶同位素技术鉴别葡萄酒产地的结果

为考察锶同位素技术鉴别葡萄酒产地的准确性和可靠性,本研究采用简单的 K-平均值聚类方法,直观展示了锶同位素单一技术鉴别产地的结果,聚类情况见表 2。

整体看,判别正确率达到 91%以上,新疆、甘肃、宁夏 3 个大产区之间的判别准确率达到 100%。证明锶同位素技术是一种可靠的食物产地追溯手段。

新疆产区,石河子、巴州、焉耆、五家渠、哈密 5 个小产区的葡萄酒判别正确率均达到 100%。说明锶同位

素技术具有很好的地理分辨力。

当然,部分样品的鉴别效果不理想,比如采自昌吉的 7 个葡萄酒样品与采自五家渠的葡萄酒聚为一类,可能由于地理位置过于接近,两个市政府的距离仅仅相隔 30 km,两地可能具有非常相近的地质和地球化学特征。这也说明,锶同位素技术可以较好地地区别大部分地理位置信息,但也不能保证百分之百的准确率^[33]。许多研究已经证实,基于大数据基础上的多维分析技术可能是获得准确的真实性鉴别结果的最有效手段,这也是目前食品真实性鉴别领域的发展趋势^[34-39],本研究进一步验证了这个结论。

表 2 各产区葡萄酒中 δ⁸⁷Sr 聚类情况

Table 2 Clustering of δ⁸⁷Sr in different geological origin of wines

大产区	小产区	总样本数	准确聚类样本数
新疆	石河子	7	7
	昌吉	7	0
	巴州	13	13
	焉耆	8	8
	五家渠	14	14
	哈密	5	5
甘肃	武威	11	11
宁夏	银川	14	14
	合计	79	72
	正确率/%	91	

注: 7 个样本与五家渠样本聚为一类

2.3.2 锶同位素技术的优势分析

同位素技术是公认的具有“指纹特性”的技术,而金属/非金属元素同位素(如锶、硼等)主要来源于产地的土壤、水源,当加工制造过程未引入该元素时,其产品中同位素组成即直接反映产地的特征,即通过产品中金属/非金属元素同位素,可以直接追溯到产地。相对而言,碳、氢、氧等非金属元素同位素是产品中有机组分的组成元素(氢、氧等可能以水的形式赋存在产品中,但会与产品的有机组分发生同位素交换),受载体生长环境、气候、温度、湿度、生长周期、饲料/肥料等影响,变化会很大;另外,以葡萄酒为例,存储过程中,生物化学反应时刻进行,有机组分的含量、同位素组成也会不断变化。因此,非金属元素同位素技术不能直接追溯到产地,而且随着保存周期、保存条件的变化,同一样品的非金属元素同位素组成可能不断变化,动态变化的数据必将影响鉴别效果。除了追溯能力有差异,金属/非金属元素同位素的分离、提取技术较简单,例如锶,原则上样品消解后采用本研究介绍的树脂分离法提取、富集即可;而碳、氢、氧等非金属元素同位素需要通过复杂的有机组分分离、提取技术,获得单一化合物,或投入较大的前期研究,探索动植物不同部位的同位素组成,确定代表性的取样方式^[40]。

相对于大多数金属/非金属元素同位素,锶同位素技术的优势非常明显。葡萄酒中锶元素来源于产地土壤、水源,具有由产品追溯产地的确切的理论基础。其 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 变化与不同来源的锶混合有关,基于地球化学理论,产地锶同位素 ^{87}Sr 由初始 ^{87}Sr 和 ^{87}Rb 衰变产生的 ^{87}Sr 组成。土壤中锶来源于基岩的风化作用,不同年龄、不同 Rb、Sr 含量的岩石风化土壤具有不同的 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 。岩石-土壤-植物三者之间的关系可以很好地解释农产品的来源,而且地理分辨力与地质变迁形成的基岩区域大小有关^[41]。

可见,锶同位素技术具有明确的产地追溯理论基础,且本研究结果显示,该技术的地理分辨力较好,可以鉴别较小地理尺度范围内的葡萄酒产地。但结果也显示,对于部分样品,也存在误判的可能性。本研究结果证实了大数据基础上的多维分析技术是食品真实性鉴别的发展方向,另外,多维技术体系中,各技术的权重是不同的,锶同位素技术是权重最重的鉴别技术之一,值得重点关注。

3 讨论与结论

本研究首先确认了葡萄酒中锶同位素分析的最佳手段。影响国际比对 CCQM P105 结果准确性的主要因素包括:1)质量歧视校正方式;2)残留 ^{87}Rb 的干扰。最终确定采用 TIMS,控制升温程序,在 $1000\text{ }^\circ\text{C}$ 下将残留的 Rb 蒸发去除,之后升温测量锶同位素;质谱测量过程中的质量歧视

效应采用具有绝对量值的 NIST 987 外标法校正。通过以上两个措施,可以使得锶同位素测量结果更加准确。

本研究利用建立的方法分析了 79 种葡萄酒中 $\delta^{87}\text{Sr}$,以 *K*-平均值算法进行了统计分析。结果显示:各产区葡萄酒中锶同位素组成具有明显的地域特征,锶同位素鉴别葡萄酒产地的总体正确率达到 91%以上,石河子、巴州、焉耆、五家渠、哈密 5 个新疆区域内小产区的葡萄酒判别正确率达到 100%。

研究结果表明锶同位素的鉴别能力比较明显,而且具有较好的地理分辨力,能够区分较近地理位置附近的葡萄酒产品,是食品产地追溯的有效手段。但部分地区葡萄酒的鉴别效果不佳,也证明了单一的鉴别技术具有局限性,大数据基础上的多维分析技术是食品真实性鉴别领域的发展方向。

参考文献

- [1] 魏菊英,王关玉. 同位素地球化学[M]. 北京:地质出版社,1988.
WEI JY, WANG GY. Isotope geochemistry [M]. Beijing: Geological Press, 1988.
- [2] LIU HC, CHUNG CH, YOU CF, *et al.* Determination of $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ and $\delta^{88/86}\text{Sr}$ ratios in plant materials using MC-ICP-MS [J]. Anal Bioanal Chem, 2016, 408: 387–397.
- [3] MAURER AF, STEPHEN JGG, CORINA K, *et al.* Bioavailable $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ in different environmental samples-effects of anthropogenic contamination and implications for isoscapes in past migration studies [J]. Sci Total Environ, 2012, 433: 216–229.
- [4] 彭德华. 葡萄酒酿造技术概论[M]. 北京:中国轻工业出版社,1995.
PENG DH. Introduction to wine brewing technology [M]. Beijing: China Light Industry Press, 1995.
- [5] ALMEIDA CMR, VASCONCELOS MTSD. Dose the winemaking process influence the wine $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$? A case study [J]. Food Chem, 2004, 85(1): 7–12.
- [6] 冯峰,程甲,粟有志,等. 高效液相色谱-串联质谱法检测红葡萄酒中功效成分[J]. 色谱, 2017, 35(2): 178–184.
FENG F, CHENG J, SU YZ, *et al.* Determination of functional compounds in red wines by high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Chin J Chromatogr, 2017, 35(2): 178–184.
- [7] 张文慧,张永玲,李青林,等. 葡萄酒与健康关系的研究新进展[J]. 中国酿造, 2019, 38(2): 11–15.
ZHANG WH, ZHANG YL, LI QL, *et al.* New research progress in the relations between wine and health [J]. China Brew, 2019, 38(2): 11–15.
- [8] 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 CX, WU Y, *et al.* Flavor characteristics of varieties wines from eastern foot of Helan Mountain [J]. Food Ferment Ind, 2021, 47(17): 256–264.
- [9] 葡萄酒网. 中国葡萄酒市场需求拉动全球葡萄酒消费量[EB/OL]. [2018-02-23]. <https://www.putaojju.com/shangxun/161265.html> [2022-03-24].
Wine Net. Chinese wine market demand drives global wine consumption

- [EB/OL]. [2018-02-23]. <https://www.putaojiu.com/shangxun/161265.html> [2022-03-24].
- [10] 马慧崑, 余冰雪, 李妍, 等. 食品溯源技术研究进展[J]. 食品与发酵工业, 2017, 43(5): 277–284.
MA HY, YU BX, LI Y, *et al.* Research progress in food traceability technology [J]. Food Ferment Ind, 2017, 43(5): 277–284.
- [11] PHAN Q, TOMASINO E. Untargeted lipidomic approach in studying pinot noir wine lipids and predicting wine origin [J]. Food Chem, 2021, 355: 129409.
- [12] 熊欣, 刘嘉飞, 蔡展帆, 等. 主成分分析技术对葡萄酒产地进行溯源[J]. 食品安全质量检测学报, 2020, 11(16): 5477–5484.
XIONG X, LIU JF, CAI ZF, *et al.* Trace of geographical origin of wine by principal component analysis [J]. J Food Saf Qual, 2020, 11(16): 5477–5484.
- [13] 张伟, 丁长伟, 马雪, 等. 氢、氧稳定同位素在植源性食品真实性鉴别中的应用[J]. 食品安全质量检测学报, 2021, 12(12): 5031–5038.
ZHANG W, DING CW, MA X, *et al.* Application of stable hydrogen and oxygen isotopes in authenticity identification of plant-derived foods [J]. J Food Saf Qual, 2021, 12(12): 5031–5038.
- [14] EKATERINA NE, SYLVAIN B, FABIENNE S, *et al.* Strontium elemental and isotopic signatures of Bordeaux wines for authenticity and geographical origin assessment [J]. Food Chem, 2019, 294: 35–45.
- [15] BEVIN CJ, FERGUSSON AJ, PERRY WB, *et al.* Development of a rapid “fingerprinting” system for wine authenticity by mid-infrared spectroscopy [J]. J Agric Food Chem, 2006, 54(26): 9713–9718.
- [16] GOUGEON L, COSTA G, RICHARD T, *et al.* Wine authenticity by quantitative ^1H nmr versus multitechnique analysis: A case study [J]. Food Anal Methods, 2019, 12: 956–965.
- [17] OGRINC N, KOŠIR IJ, KOCJANČIČ M, *et al.* Determination of authenticity, regional origin, and vintage of slovenian wines using a combination of IRMS and SNIF-NMR analyses [J]. J Agric Food Chem, 2001, 49(3): 1432–1440.
- [18] BEJJANI J, BALABAN M, RIZK T. A sharper characterization of the geographical origin of Lebanese wines by a new interpretation of the hydrogen isotope ratios of ethanol [J]. Food Chem, 2014, 165: 134–139.
- [19] JIANG W, XUE J, LIU X, *et al.* The application of SNIF-NMR and IRMS combined with C, H and O isotopes for detecting the geographical origin of Chinese wines [J]. Int J Food Sci Technol, 2015, 50(3): 774–781.
- [20] KOKKINOFTA R, FOTAKIS C, ZERVOU M, *et al.* Isotopic and elemental authenticity markers: A case study on Cypriot wines [J]. Food Anal Methods, 2017, 29: 3902–3913.
- [21] CABAÑERO AI, RECIO JL, RUPÉREZ M. Isotope ratio mass spectrometry coupled to liquid and gas chromatography for wine ethanol characterization [J]. Rapid Commun Mass Spectrom, 2008, 22(20): 3111–3118.
- [22] KARABAGIAS IK, KARABAGIAS VK, BADEKA AV. Volatilome of white wines as an indicator of authenticity and adulteration control using statistical analysis [J]. Aust J Grape Wine Res, 2021, 27(3): 269–279.
- [23] BARBASTE M, ROBINSON K, GUILFOYLE S, *et al.* Precise determination of the strontium isotope ratios in wine by inductively coupled plasma sector field multicollector mass spectrometry (ICP-SF-MC-MS) [J]. J Anal Atom Spectrom, 2002, 15: 135–137.
- [24] HENN AS, CHERNONOZHKIN SM, VANHAECKE F, *et al.* Development of methods for mg, sr and pb isotopic analysis of crude oil by MC-ICP-MS: Addressing the challenges of sample decomposition [J]. J Anal Atom Spectrom, 2021, 36: 1478–1488.
- [25] TONG SY, MEIJA J, ZHOU L, *et al.* High-precision measurements of the isotopic composition of common lead using MC-ICPMS: Comparison of calibration strategies based on full gravimetric isotope mixture and regression models [J]. Anal Chem, 2019, 91(6): 4164–4171.
- [26] 唐索寒, 王进辉, 朱祥坤, 等. 肉类制品中微量锶的分离及 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 同位素比值测定[J]. 分析化学, 2008, 36(1): 52–56.
TANG SH, WANG JH, ZHU XK, *et al.* Separation and isotopic measurement of Sr in meat products [J]. Chin J Anal Chem, 2008, 36(1): 52–56.
- [27] MA JL, WEI GJ, LIU Y, *et al.* Precise measurement of stable ($\delta^{88/86}\text{Sr}$) and radiogenic ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$) strontium isotope ratios in geological standard reference materials using MC-ICP-MS [J]. Chin Sci Bull, 2013, 58(25): 3111–3118.
- [28] DI Y, KRESTIANINOV E, ZINK S, *et al.* High-precision multidynamic Sr isotope analysis using thermal ionization mass spectrometer (TIMS) with correction of fractionation drift [J]. Chem Geol, 2021, 582: 120411.
- [29] LI CF, CHU ZY, WANG XC, *et al.* Sr isotope analysis of picogram-level samples by thermal ionization mass spectrometry using a highly sensitive silicotungstic acid emitter [J]. Anal Chem, 2019, 91: 7288–7294.
- [30] LI CF, WU HQ, CHU ZY, *et al.* Precise determination of radiogenic Sr and Nd isotopic ratios and Rb, Sr, Sm, Nd elemental concentrations in four coal ash and coal fly ash reference materials using isotope dilution thermal ionization mass spectrometry [J]. Microchem J, 2019, 146: 906–913.
- [31] VOLLSTAEDT H, EISENHAEUER A, WALLMANN K, *et al.* The phanerozoic $\delta^{88/86}\text{Sr}$ record seawater: New constraints on past changes in oceanic carbonate fluxes [J]. Geochim Cosmochim Acta, 2014, 128: 249–265.
- [32] TAKESHI O, TSUYOSHI K, YUICHIRO U, *et al.* Determination of $^{88}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ mass-dependent isotopic fractionation and radiogenic isotope variation of $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ in the Neoproterozoic Doushantuo formation [J]. Gondwana Res, 2008, 14: 126–133.
- [33] SILVIA GR, MARIELLA M, GIUSEPPINO F, *et al.* Evaluation of strontium isotope abundance ratios in combination with multi-elemental analysis as a possible tool to study the geographical origin of ciders [J]. Anal Chim Acta, 2007, 590: 55–66.
- [34] SIMON K, KARL H, JURIAN H, *et al.* Tracing the geographical origin of food: The application of multi-element and multi-isotope analysis [J]. Trends Food Sci Technol, 2005, 16: 555–567.
- [35] LUYKX DMAM, RUTH SMV. An overview of analytical methods for determining the geographical origin of food products [J]. Food Chem,

- 2008, 107: 897–911.
- [36] LEE AR, GAUTAM M, KIM J, *et al.* A multianalytical approach for determining the geographical origin of ginseng using strontium isotopes, multielements, and ^1H NMR analysis [J]. *J Agric Food Chem*, 2011, 59: 8560–8567.
- [37] ANTJE S, STEFANIE C, CLAUS S, *et al.* Multielement stable isotopic ratios (H, C, N, S) of honey from different European regions [J]. *Food Chem*, 2010, 121: 770–777.
- [38] PILGRIM TS, WATLING RJ, GRICE K, *et al.* Application of trace element and stable isotope signatures to determine the provenance of tea (*Camellia sinensis*) samples [J]. *Food Chem*, 2010, 118: 921–926.
- [39] 郭波莉, 魏益民, 潘家荣, 等. 多元素分析判别牛肉产地来源研究[J]. *中国农业科学*, 2007, 40(12): 2842–2847.
- GUO BL, WEI YM, PAN JR, *et al.* Determination of beef geological origin based on multi-element analysis [J]. *Sci Agric Sin*, 2007, 40(12): 2842–2847.
- [40] 郭波莉, 魏益民, 潘家荣, 等. 牛不同组织中稳定性碳同位素组成及变化规律研究[J]. *中国农业科学*, 2006, 39(9): 1885–1890.
- GUO BL, WEI YM, PAN JR, *et al.* Study on the change of stable carbon isotope composition in cattle tissues [J]. *Sci Agric Sin*, 2006, 39(9): 1885–1890.
- [41] 王兵, 李心清, 杨放. 元素-锶同位素技术在农产品原产地溯源中的应用[J]. *地球与环境*, 2012, 40(3): 391–396.
- WANG B, LI XQ, YANG F. Application of multi-element and strontium isotopes to trace the geographical origin of agricultural products—A review [J]. *Earth Environ*, 2012, 40(3): 391–396.

(责任编辑: 张晓寒 于梦娇)

作者简介



逯海, 博士, 研究员, 主要研究方向为食品安全计量及同位素分析。
E-mail: luhai@nim.ac.cn