

DOI: 10.19812/j.cnki.jfsq11-5956/ts.20250110002

引用格式: 开建荣, 吴嘉言, 张伟, 等. 基于元素特征的葡萄酒品种和年份鉴别[J]. 食品安全质量检测学报, 2025, 16(13): 205–213.

KAI JR, WU JY, ZHANG W, *et al.* Identification of varietal and years of wines based on elemental characteristics [J]. Journal of Food Safety & Quality, 2025, 16(13): 205–213. (in Chinese with English abstract).

基于元素特征的葡萄酒品种和年份鉴别

开建荣^{1,2}, 吴嘉言³, 张 伟⁴, 李彩虹¹, 赵丹青¹, 马婷婷², 孙翔宇²,
王彩艳^{1*}, 葛 谦^{1*}

(1. 宁夏农产品质量标准与检测技术研究所, 银川 750002; 2. 西北农林科技大学葡萄酒学院, 杨凌 712100;
3. 东华大学机械工程学院, 上海 201600; 4. 宁夏农林科学院农业资源与环境研究所, 银川 750002)

摘 要: 目的 检测分析贺兰山东麓产区不同品种及年份葡萄酒中矿物元素含量, 结合多元统计分析方法, 构建基于矿物元素的品种和年份葡萄酒鉴别模型。**方法** 采集了宁夏青铜峡产区一酒庄紫大夫、美乐、马尔贝克、赤霞珠、马瑟兰葡萄, 采用同一方法酿制成葡萄酒; 采集宁夏永宁产区一酒庄 2018—2023 年 6 个年份的赤霞珠单品葡萄酒, 采用电感耦合等离子体质谱仪测定葡萄酒中 B、Bi、Be 等 54 种矿物元素含量, 基于不同品种和不同年份葡萄酒中矿物元素含量差异构建葡萄酒品种和年份鉴别模型。**结果** 不同品种葡萄酒中共检出 53 种矿物元素, As、B 等 47 种矿物元素在品种间具有极显著差异($P<0.01$), 不同年份葡萄酒中 54 种矿物元素均有检出, 且均在年份葡萄酒间具有极显著差异($P<0.01$); 基于 Fisher 判别分析方法建立的葡萄酒品种和年份鉴别模型的正确判别率为均为 100%, As、Cs、Dy、Mo、Na、Sb、U、Yb、Fe 9 种矿物元素为不同品种葡萄酒的差异元素, Cu、Li、Na、Sb、Tl、U、V、Y、Yb、Ag、Pt 11 种矿物元素为同一品种不同年份葡萄酒的差异元素, 基于矿物元素实现了同一产地不同品种和不同年份葡萄酒的正确判别。**结论** 矿物元素在不同品种和年份葡萄酒中存在显著差异, 可用于同一产区品种葡萄酒和年份葡萄酒的鉴别。

关键词: 矿物元素; 葡萄酒; 品种; 年份; 鉴别

Identification of varietal and years of wines based on elemental characteristics

KAI Jian-Rong^{1,2}, WU Jia-Yan³, ZHANG Wei⁴, LI Cai-Hong¹, ZHAO Dan-Qing¹,
MA Ting-Ting², SUN Xiang-Yu², WANG Cai-Yan^{1*}, GE Qian^{1*}

(1. Institute of Quality Standard and Testing Technology for Agro-products of Ningxia, Yinchuan 750002, China;
2. College of Enology, Northwest A&F University, Yangling 712100, China; 3. School of Mechanical Engineering,
Donghua University, Shanghai 201600, China; 4. Institute of Agricultural Resources and Environment,
Ningxia Academy of Agricultural and Forestry Sciences, Yinchuan 750002, China)

收稿日期: 2025-01-10

基金项目: “十四五”农业高质量发展和生态保护科技创新示范课题项目(NGSB-2021-5); 宁夏回族自治区自然科学基金项目(2023AAC03419); 国家自然科学基金项目(32260628)

第一作者: 开建荣(1988—), 女, 博士, 主要研究方向为农产品质量评价及产地识别研究。E-mail: kaijianrong6688@163.com

*通信作者: 王彩艳(1975—), 女, 副研究员, 主要研究方向为农产品产地识别研究。E-mail: wsy@126.com

葛谦(1988—), 女, 副研究员, 主要研究方向为葡萄酒微生物选育与葡萄酒风格评价。E-mail: geqian_1116@163.com

ABSTRACT: Objective To detect and analyze the content of mineral elements in wines of different varieties and years from the Helan Mountain East Slope region, and construct a model for identifying wine varieties and years based on mineral elements using multivariate statistical analysis methods. **Methods** Grapes of 5 varieties, namely, Zinfandel, Merlot, Malbec, Cabernet Sauvignon and Marselan, were collected from a winery in Qingtongxia, Ningxia, and were processed into wines using the same method. Wines of the Cabernet Sauvignon variety from 6 years (2018—2023) were collected from a winery in Yongning, Ningxia. The content of 54 kinds of mineral elements including B, Bi, Be, *etc.* in the wines was determined by inductively coupled plasma mass spectrometry. A model for identifying wine varieties and years was constructed based on the differences in mineral element content among different varieties and years of wines. **Results** A total of 53 mineral elements were detected in wines of different varieties, and 47 kinds of mineral elements including As and B showed extremely significant differences among varieties ($P<0.01$). All 54 kinds of mineral elements were detected in wines of different years, and all showed extremely significant differences among years ($P<0.01$). The correct discrimination rate of the model for identifying wine varieties and years based on Fisher discriminant analysis was 100%. The 9 kinds of mineral elements, namely, As, Cs, Dy, Mo, Na, Sb, U, Yb and Fe, were identified as the differential elements for different varieties of wines, and 11 kinds of mineral elements, namely, Cu, Li, Na, Sb, Tl, U, V, Y, Yb, Ag and Pt, were identified as the differential elements for wines of the same variety from different years. The correct discrimination of wines from the same origin but of different varieties and years was achieved based on mineral elements. **Conclusion** Mineral elements show significant differences among wines of different varieties and years, and can be used for the identification of wine varieties and years from the same region.

KEY WORDS: mineral elements; wine; variety; year; identification

0 引言

葡萄酒作为一种低酒精度、高营养、益脑健身的保健饮品。GB/T 15037—2006《葡萄酒》中对“年份葡萄酒”“品种葡萄酒”和“产地葡萄酒”进行了标准化的定义，市场上也相应地衍生出年份葡萄酒、品种葡萄酒和产地葡萄酒 3 种重要的商品形式，但不同年份、品种、产地酒缺乏特征识别因子和鉴别技术体系，因而存在产地、品种和年份酒的保护和监测监督管理缺乏力度的实际问题。随着人民对高品质生活的追求，葡萄酒的真实性与溯源越来越受到消费者的关注，因此，产地葡萄酒、品种葡萄酒和年份葡萄酒的准确鉴别对规范市场具有非常重要的意义。

矿物元素是植物生长所需要的一类无机元素，对植物的生长发育有着重要的影响，参与植物的营养吸收、光合作用、细胞分裂、蛋白质合成等关键的生理过程，是植物体内各种生物化学反应和代谢过程的组成部分。目前，矿物元素在不同地域和不同品种生物体内都存在各自独特的矿物元素指纹特征，被认为是一种有效的、可用于食品及农产品鉴别的分析技术^[1-3]，在植源性农产品的产地识别研究中广泛应用，如枸杞^[4-5]、葡萄酒^[6-7]、茶叶^[8-9]等。CHEAJESADAGUL 等^[10]基于泰国、中国的 31 份茉莉花米中矿物元素含量差异实现了不同产地大米样品的正确

归类，整体正确判别率为 90.32%；ANDERSSON 等^[11]通过将矿物元素与多元统计分析相结合，发现 Cs 能够用于鉴别高海拔区域的绵羊品种；矿物元素指纹技术在葡萄酒产地、品种、年份鉴别^[12-14]中也有相关研究，但这些研究所采用的样品受产地、年份和品种多个因素的共同影响，不能反映单一因素对葡萄酒中矿物元素的影响。李彩虹等^[12]研究发现不同品种葡萄酒中有 35 种矿物元素含量存在显著差异，但基于矿物元素的差异性不能有效鉴别不同品种的葡萄酒；钱丽丽等^[15]通过分析品种、年份和产地及其交互作用对大米矿物元素含量的影响，结果表明 Mg、Ca、Cr、Mn、Zn、As、Rb、Sr、Ag、Cd、Ba、La、Sm、Dy、Ho、Er、Pb、U 受产地影响较大，Na、Mg、Al、Ca、Pb、U、V 受年份影响较大；Na、Cr、Co、Ni、Tl、U、Mg、Al、La、Ho 受品种影响较大。PASVANKA 等^[16]通过测定希腊 6 个产区的 90 个葡萄酒中的 44 种矿物元素含量，实现了葡萄酒品种和产区的成功区分，正确率判别率达到了 98%；李彩虹等^[17]采集了我国 6 个葡萄酒产区 78 个酒样，基于矿物元素分析技术实现了葡萄酒产区的准确区分，初始验证和交叉验证的正确判别率分别为 98.6%和 84.7%；ORELLANA 等^[18]基于矿物元素含量，采用差异显著性、线性判别、主成分对美国 4 个主产区的葡萄酒进行分析，整体正确判别率达到 96.2%；开建荣等^[19]基于葡萄酒中 25 种矿物元素含量差异，实现了贺兰山东麓红寺堡、青铜峡、

永宁、贺兰和镇北堡 5 个小产区马瑟兰葡萄酒的正确判别, 正确判别率达 95.6%。

由于影响农产品中矿物元素含量和组成的因素很多, 例如品种、年份、产地等, 目前已有研究证实矿物元素在产地葡萄酒中具有显著差异, 但葡萄酒中矿物元素是否受品种和年份的影响还需要进一步研究。因此, 本研究以贺兰山东麓同一酒庄不同品种酿酒葡萄自酿的葡萄酒和同一酒庄不同年份的赤霞珠单品葡萄酒为实验材料, 基于矿物元素分析技术, 检测分析不同品种和不同年份葡萄酒中矿物元素差异, 筛选出能有效区分不同年份品种和不同年份葡萄酒的特征元素, 初步建立一种基于矿物元素的葡萄酒品种和年份鉴别方法, 以期品种和年份葡萄酒的鉴别提供研究思路和数据支撑。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

不同品种葡萄酒: 采集贺兰山东麓青铜峡产区同一酒庄的紫大夫、美乐、马尔贝克、赤霞珠、马瑟兰 5 个品种的酿酒葡萄各 3 份, 采用相同的酿造工艺进行小罐发酵实验, 每个品种每份样品各 2 个平行样, 共计 30 个酒样。

不同年份葡萄酒: 2024 年采集贺兰山东麓永宁产区一酒庄 2018—2023 年连续 6 个年份的赤霞珠单品葡萄酒, 每个年份采集 3 个葡萄酒样品, 共计 18 个样品。

标准溶液为 4 组 53 种元素混合标液, 包括 Al、P、Ca、Mg、Mn、Na、Fe、Zn、Cu、B、As、Cd、Cr、Ni、Pb、Ba、Ce、Co、Cs、Dy、Eu、Gd、Ho、Li、Lu、Mo、Nb、Nd、Pr、Rb、Sb、Sc、Se、Sm、Sn、Sr、Tb、Ti、Th、Tl、Tm、U、V、Y、Yb、Ag、Ta、Pt、W、Hf、Pd、Ga、Zr(质量浓度为 10 mg/L, 美国 Perkin Elmer 公司); Hg 单元素标准溶液(质量浓度为 1000 mg/L, 中国计量科学研究院); 质控标准物质——胡萝卜标准物质(GBW10047)(中国地质科学院地球物理地球化学勘查研究所); 硝酸(优级纯, 德国 Merck 公司); 水为实验室一级用水。

1.2 仪器与设备

ELAN DRC-e 型电感耦合等离子体质谱仪(美国 Perkin Elmer 公司); Mars 6 Xpress 微波消解仪(美国 CEM 公司); EHD-24 赶酸仪(24 位)(莱伯泰科公司); PL202-L 型百分之一电子天平(瑞士梅特勒-托利多公司)。

1.3 实验方法

1.3.1 样品前处理

矿物元素含量测定参照开建荣等^[20]的方法, 并加以改进, 葡萄酒样品称样量为 5 g(精确至 0.01 g), 微波消解管置于赶酸仪上 130 °C 加热使酒精和水挥发近干后加酸进行消解。

1.3.2 电感耦合等离子体质谱仪工作条件

电感耦合等离子体质谱仪测定元素采用标准模式。优化后的工作条件为: 发生器功率: 1250 W; 检测器模拟阶电压: -2250 V; 离子透镜电压: 6.00 V; 雾化器流量: 0.93 L/min; 等离子炬冷却气流量: 16.0 L/min; 辅助器流量: 1.20 L/min。上机测定葡萄酒样品及质控品中 54 种矿物元素。

1.4 数据处理

使用 Excel 2010 对数据进行汇总, 所有数据均使用 IBM SPSS Statistics 25.0 软件进行单因素方差分析和 Tukey 检验, 采用 Fisher 线性判别分析方法(步进法)进行判别分析。

2 结果与分析

2.1 基于矿物元素含量特征的不同品种葡萄酒判别分析

2.1.1 不同品种葡萄酒中矿物元素含量差异分析

检测分析不同品种葡萄酒中矿物元素含量, 由表 1 可知, 5 个品种单品葡萄酒中矿物元素种类基本一致, Zn 元素未检出, 共检出 53 种元素, 且元素含量差异较大, 葡萄酒中 Mg、P、Ca 含量较高, 接近或大于 100 mg/kg, Al、B、Na、Sr 等含量介于 1~20 mg/kg, 其他元素含量较低。

由单因素方差分析结果可知, 同一产地不同品种酿酒葡萄酿制的葡萄酒有其各自的元素特征, 这与李彩虹等^[12]的研究结果一致。由于生物自身无法进行矿物元素的合成, 必须从水、土壤、空气等周边环境获得, 但不同生物体对矿物元素的吸收特性不同, 因此造成矿物元素在不同品种之间具有较大的差异^[21]。如 MCKENZIE 等^[22]测定了白茶、绿茶、红茶、乌龙茶和普洱茶 5 个品类中 14 种矿物元素含量, 结果显示, 普洱茶中 Na、Mg、Zn、Ca、Fe 和 S 含量与其他 4 个品种差异显著, 红茶中 Mg 和 Zn 含量与白茶、乌龙茶和普洱茶存在差异, 红茶与绿茶的 K 含量存在显著差异。

本研究发现, 53 种矿物元素中, 仅 Ca、Sc、Sm、Sn 在不同品种葡萄酒间无显著差异($P > 0.05$), Nd、Se 在不同品种葡萄酒间具有显著差异($P < 0.05$), 其他 47 种矿物元素在品种间具有极显著差异($P < 0.01$)。在 5 个品种间均具有显著差异的元素有 P、Fe、Cu、B、Cs、Li、Sb 7 种元素。

紫大夫对 Fe、As、Pb、Ba、Gd、Pr、Sb、Sr、Ti、Hf、Pd 和 Zr 元素具有较强的富集作用; 美乐对 P、Mn、Na、Ce、Cs、Rb、U 和 Pt 具有较强的富集作用; 赤霞珠对 Cd、Cr、Li 和 Y 元素的富集作用较强; 马瑟兰对 Mg、Cu、B、Hg、Ni、Co、Eu、Ho、Lu、Mo、Tb、Th、Tl、Tm、Ta 和 W 的富集作用较强; 马尔贝克对矿物元素的富集能力较弱。

表 1 不同品种葡萄酒中矿物元素含量
Table 1 Mineral element content in different varieties of wine

元素	紫大夫	美乐	马尔贝克	赤霞珠	马瑟兰	<i>P</i>
Al	11.80±0.34 ^a	9.87±0.56 ^b	11.45±1.08 ^a	9.57±0.66 ^b	11.03±0.46 ^a	0.000
P	124.62±6.30 ^c	179.38±10.83 ^a	141.88±7.86 ^b	93.25±8.75 ^d	75.56±5.02 ^c	0.000
Ca	98.11±9.47 ^a	103.44±7.85 ^a	96.79±4.80 ^a	99.66±10.24 ^a	112.27±6.78 ^a	0.143
Mg	126.25±8.85 ^b	127.50±6.74 ^b	118.50±7.38 ^b	118.81±8.15 ^b	142.50±6.85 ^a	0.000
Mn	0.57±0.04 ^b	0.84±0.06 ^a	0.48±0.03 ^c	0.60±0.05 ^b	0.62±0.04 ^b	0.000
Na	1.24±0.12 ^c	3.79±0.32 ^a	1.74±0.09 ^b	1.25±0.11 ^c	1.81±0.12 ^b	0.000
Fe	1.13±0.12 ^a	0.84±0.08 ^c	0.53±0.03 ^c	1.02±0.06 ^b	0.75±0.06 ^d	0.000
Cu	0.042±0.004 ^c	0.022±0.001 ^c	0.033±0.001 ^d	0.046±0.003 ^b	0.059±0.005 ^a	0.000
B	5.20±0.33 ^c	9.42±0.35 ^c	10.89±0.85 ^b	7.92±0.28 ^d	13.39±0.82 ^a	0.000
As	0.030±0.002 ^a	0.011±0.001 ^c	0.009±0.002 ^d	0.008±0.001 ^d	0.022±0.002 ^b	0.000
Cd*	0.00±0.00 ^b	0.00±0.00 ^b	0.00±0.00 ^b	0.002±0.002 ^a	0.00±0.00 ^b	0.005
Cr*	0.58±0.61 ^b	1.90±0.36 ^b	0.64±0.30 ^b	5.90±3.60 ^a	1.80±0.18 ^b	0.000
Hg*	0.004±0.000 ^b	0.020±0.022 ^b	0.002±0.002 ^b	0.030±0.010 ^b	0.093±0.039 ^a	0.000
Ni*	3.42±0.21 ^d	5.91±0.39 ^c	6.08±0.69 ^c	9.72±0.91 ^b	12.02±1.51 ^a	0.000
Pb*	18.23±1.81 ^a	4.32±0.29 ^c	3.31±0.44 ^c	5.50±0.29 ^b	6.21±0.41 ^b	0.000
Ba	0.089±0.006 ^a	0.082±0.006 ^b	0.056±0.005 ^c	0.025±0.003 ^d	0.059±0.006 ^c	0.000
Ce*	0.13±0.09 ^b	0.21±0.10 ^a	0.00±0.00 ^c	0.00±0.00 ^c	0.00±0.00 ^c	0.000
Co*	0.74±0.10 ^c	1.00±0.07 ^b	0.27±0.06 ^d	0.77±0.06 ^c	1.50±0.14 ^a	0.000
Cs*	0.48±0.06 ^c	6.81±0.31 ^a	1.91±0.10 ^c	2.21±0.21 ^b	0.10±0.09 ^d	0.000
Dy*	0.09±0.03 ^b	0.07±0.04 ^b	0.09±0.02 ^b	0.14±0.01 ^a	0.12±0.03 ^a	0.000
Eu*	0.070±0.013 ^b	0.059±0.006 ^c	0.043±0.030 ^d	0.038±0.075 ^d	0.082±0.007 ^a	0.000
Gd*	0.17±0.04 ^a	0.10±0.02 ^b	0.10±0.00 ^b	0.11±0.04 ^b	0.09±0.02 ^b	0.008
Ho*	0.019±0.008 ^b	0.025±0.006 ^{ab}	0.008±0.006 ^c	0.031±0.013 ^{ab}	0.033±0.006 ^a	0.000
Li	0.014±0.001 ^c	0.051±0.003 ^c	0.035±0.003 ^d	0.079±0.002 ^a	0.066±0.005 ^b	0.000
Lu*	0.018±0.003 ^b	0.019±0.000 ^b	0.016±0.002 ^{bc}	0.013±0.005 ^c	0.028±0.002 ^a	0.000
Mo*	3.40±0.23 ^b	0.15±0.03 ^d	0.38±0.16 ^d	2.80±0.10 ^c	4.31±0.37 ^a	0.000
Nb*	0.47±0.03 ^a	0.18±0.03 ^c	0.34±0.08 ^b	0.36±0.06 ^b	0.49±0.08 ^a	0.000
Nd*	0.38±0.29 ^a	0.30±0.03 ^{ab}	0.10±0.07 ^b	0.12±0.07 ^b	0.21±0.11 ^{ab}	0.017
Pr*	0.17±0.02 ^a	0.11±0.02 ^b	0.08±0.02 ^c	0.11±0.02 ^b	0.09±0.02 ^c	0.000
Rb	0.38±0.03 ^c	0.86±0.04 ^a	0.43±0.03 ^b	0.45±0.05 ^b	0.33±0.02 ^d	0.000
Sb*	11.12±0.43 ^a	1.63±0.16 ^d	2.44±0.17 ^b	1.14±0.07 ^c	2.14±0.21 ^c	0.000
Sc*	0.99±0.08 ^{ab}	0.80±0.24 ^{ab}	1.43±1.10 ^a	0.39±0.27 ^b	0.30±0.33 ^b	0.100
Se*	2.61±0.20 ^{ab}	2.93±0.25 ^a	3.06±0.15 ^a	2.33±0.32 ^b	2.61±0.38 ^{ab}	0.030
Sm*	0.08±0.05 ^{ab}	0.08±0.03 ^{ab}	0.05±0.01 ^b	0.07±0.01 ^{ab}	0.12±0.04 ^a	0.100
Sn*	1.43±0.13 ^a	1.42±0.07 ^a	1.52±0.10 ^a	1.40±0.45 ^a	1.73±0.16 ^a	0.157
Sr	2.10±0.14 ^a	1.69±0.15 ^c	1.55±0.08 ^c	1.66±0.11 ^c	1.86±0.16 ^b	0.000
Tb*	0.014±0.004 ^c	0.028±0.012 ^b	0.025±0.006 ^b	0.031±0.003 ^b	0.050±0.008 ^a	0.000
Ti	0.36±0.02 ^a	0.32±0.10 ^b	0.20±0.01 ^d	0.31±0.02 ^b	0.23±0.03 ^c	0.000
Th*	0.20±0.09 ^b	0.08±0.02 ^c	0.05±0.01 ^c	0.07±0.01 ^c	0.26±0.02 ^a	0.000
Tl*	0.21±0.02 ^b	0.20±0.02 ^b	0.18±0.04 ^b	0.14±0.05 ^b	0.45±0.06 ^a	0.000
Tm*	0.020±0.003 ^b	0.020±0.003 ^b	0.016±0.008 ^b	0.023±0.003 ^b	0.039±0.004 ^a	0.000
U*	0.14±0.013 ^c	0.51±0.04 ^a	0.00±0.00 ^d	0.22±0.05 ^b	0.00±0.00 ^d	0.000
V	0.025±0.001 ^a	0.026±0.002 ^a	0.013±0.000 ^b	0.027±0.000 ^a	0.011±0.003 ^b	0.000
Y*	0.69±0.15 ^b	0.64±0.06 ^{bc}	0.55±0.09 ^{cd}	0.82±0.07 ^a	0.50±0.05 ^d	0.000
Yb*	0.078±0.005 ^b	0.12±0.01 ^a	0.022±0.01 ^c	0.14±0.04 ^a	0.073±0.010 ^b	0.000
Ag*	0.20±0.02 ^a	0.22±0.01 ^a	0.17±0.00 ^b	0.22±0.00 ^a	0.21±0.01 ^a	0.001
Ta*	0.080±0.025 ^{bc}	0.067±0.012 ^c	0.074±0.007 ^{bc}	0.090±0.004 ^b	0.13±0.01 ^a	0.000
Pt*	0.23±0.01 ^c	0.43±0.09 ^a	0.20±0.023 ^c	0.20±0.04 ^c	0.29±0.02 ^b	0.000
W*	1.22±0.22 ^c	1.13±0.24 ^c	1.23±0.04 ^c	1.60±0.12 ^b	2.33±0.22 ^a	0.000
Hf*	0.033±0.026 ^a	0.000±0.000 ^c	0.000±0.000 ^c	0.002±0.002 ^b	0.012±0.006 ^b	0.000
Pd*	0.23±0.06 ^a	0.11±0.04 ^b	0.08±0.04 ^b	0.08±0.03 ^b	0.11±0.01 ^b	0.000
Ga*	0.52±0.16 ^a	0.61±0.10 ^a	0.13±0.04 ^c	0.00±0.00 ^d	0.28±0.04 ^b	0.000
Zr*	0.94±0.40 ^a	0.00±0.00 ^b	0.00±0.00 ^b	0.00±0.00 ^b	0.00±0.00 ^b	0.000

注：*表示元素含量单位为 $\mu\text{g/kg}$ ，其他元素含量单位为 mg/kg ；不同小写字母表示同一矿物元素在不同品种葡萄酒中具有显著差异 ($P<0.05$)。表 4 同。

2.1.2 基于矿物元素的不同品种葡萄酒判别模型构建

基于 53 种矿物元素含量, 采用 Fisher 线性判别分析方法中的步进法对紫大夫、美乐、马尔贝克、赤霞珠和马瑟兰单品葡萄酒进行品种判别分析。As、Cs、Dy、Mo、Na、Sb、U、Yb、Fe 9 种矿物元素被引入到了判别模型中, 以 9 种品种间差异明显的矿物元素指标作为判别分析的自变量, 建立了不同品种葡萄酒的判别模型, 分类函数系数见表 2, 提取模型前 4 个典型判别函数, Willks' Lambda 检验结果进一步证实, 在 $\alpha=0.05$ 的显著性水平下, 4 个函数对分类效果均为显著, 表明判别模型拟合率可接受, 其中判别函数 1 和判别函数 2 累积解释判别模型能力为 83.2%, 且相关系数均大于 0.999, 表明判别函数 1 和判别函数 2 对 5 个品种分类占主要贡献作用, 利用判别函数 1 和判别函数 2 的得分值作散点图, 见图 1。由图 1 可知, 紫大夫、美乐、马尔贝克、赤霞珠和马瑟兰单品葡萄酒可明显地区分开来, 5 个品种葡萄酒样品无重叠现象。

利用所建立的判别模型对 5 个品种的葡萄酒样品进

行归类, 并对所建模型的有效性进行验证。由表 3 可知, 不同品种葡萄酒样本的回代检验和交叉检验的整体正确判别率均为 100%, 矿物元素可以有效区分同一产地不同品种的单品葡萄酒。

2.2 基于矿物元素含量特征的不同年份葡萄酒判别分析

2.2.1 不同年份葡萄酒中矿物元素含量差异性分析

检测分析不同年份葡萄酒中 54 种矿物元素含量, 由表 4 可知, 54 种矿物元素均有检出, 54 种矿物元素在年份葡萄酒间均具有显著差异($P<0.05$), 说明年际间的环境差异对矿物元素吸收具有显著影响。2018 年葡萄酒中 Dy、Eu、Gd、Ho、Lu、Pr、Sm、Tb、Th、Tm、Y、Ag、W、Hf、Pd 元素含量显著高于其他年份; 2019 年葡萄酒中 Na、Zn、Nb、Yb、Ta、Zr 含量显著高于其他年份; 2020 年葡萄酒中 Mo、Hg 和 Ti 含量显著高于其他年份, 2021 年葡萄酒中 Mg、Mn、B、Co、Cs、Se 含量显著高于其他年份; 2022 年葡萄酒中 Cu、Cd、Ni、

表 2 基于矿物元素的品种分类函数系数
Table 2 Classification function coefficients based on mineral elements

元素	品种				
	紫大夫	美乐	马尔贝克	赤霞珠	马瑟兰
As	15376.081	6125.754	9623.569	4055.748	25931.711
Cs	67605.130	439070.059	110905.461	142626.153	137635.529
Dy	74809.502	870839.869	-263585.592	1816325.084	775259.410
Mo	218489.840	202103.938	65861.389	236925.906	289393.590
Na	-297.856	165.868	125.597	-214.697	119.621
Sb	579886.672	97302.978	119433.131	130246.911	101149.528
U	1647492.287	2023525.383	-422882.740	2476681.967	107204.116
Yb	1383223.071	641779.855	-1248017.104	2906462.701	-23079.620
Fe	1881.527	245.629	343.946	637.727	348.031
(常量)	-4832.407	-2623.402	-447.859	-1350.225	-1371.017

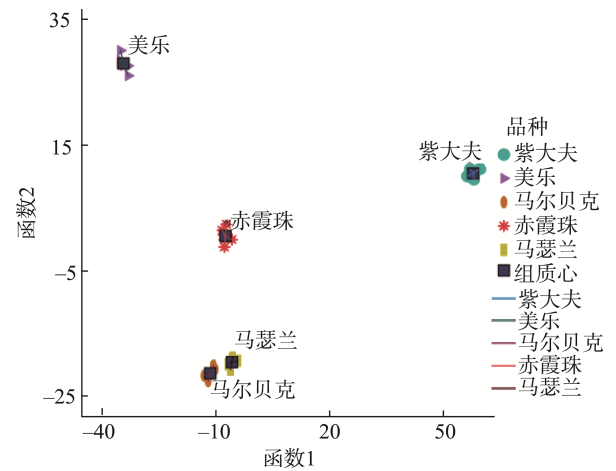


图 1 基于矿物元素含量的不同品种葡萄酒样品分布散点图

Fig 1 Scatter plot of different wine samples based on mineral element content

表 3 基于矿物元素的不同品种葡萄酒的 Fisher 判别分析结果
Table 3 Results of Fisher discriminant analysis based on mineral elements for different wine varieties

方法	品种	预测组成员					整体正确判别率/%
		紫大夫	美乐	马尔贝克	赤霞珠	马瑟兰	
回代检验/交叉检验	紫大夫 (n=6)	6	0	0	0	0	100
	美乐 (n=6)	0	6	0	0	0	
	马尔贝克 (n=6)	0	0	6	0	0	
	赤霞珠 (n=6)	0	0	0	6	0	
	马瑟兰 (n=6)	0	0	0	0	6	
	正确判别率/%	100	100	100	100	100	

表 4 不同年份单品赤霞珠葡萄酒中矿物元素含量

Table 4 Content of mineral elements in Cabernet Sauvignon wines from different years

元素	2018 年	2019 年	2020 年	2021 年	2022 年	2023 年	P
Al	10.15±0.81 ^a	9.77±0.43 ^a	6.79±0.48 ^c	10.45±1.00 ^a	9.54±0.60 ^a	8.03±0.40 ^b	0.000
P	207.2±19.8 ^c	244.8±21.3 ^c	239.2±12.4 ^c	416.8±38.2 ^a	377.6±7.6 ^a	289.6±20.3 ^b	0.000
Ca	87.11±6.97 ^c	102.24±8.85 ^c	90.79±4.80 ^c	135.53±8.24 ^a	118.29±7.20 ^b	132.89±4.60 ^a	0.000
Mg	258.18±2.58 ^c	256.36±2.56 ^c	266.36±12.21 ^c	464.55±52.76 ^a	410.91±29.63 ^b	366.36±28.61 ^b	0.000
Mn	4.78±0.22 ^b	4.40±0.16 ^{bc}	3.72±0.32 ^d	5.30±0.42 ^a	4.35±0.26 ^{bc}	4.06±0.18 ^{cd}	0.000
Na	16.15±1.12 ^c	48.00±1.27 ^a	18.31±0.37 ^c	17.10±1.53 ^c	8.04±0.81 ^d	40.25±3.19 ^b	0.000
Fe	8.33±0.87 ^{ab}	8.16±0.67 ^{ab}	6.67±0.83 ^b	7.46±0.52 ^b	9.34±0.49 ^a	8.16±0.36 ^{ab}	0.006
Zn	0.62±0.13 ^b	0.92±0.06 ^a	0.52±0.04 ^c	0.49±0.03 ^c	0.52±0.05 ^c	0.36±0.02 ^d	0.000
Cu	0.20±0.01 ^c	0.14±0.01 ^d	0.53±0.03 ^b	0.13±0.01 ^d	0.73±0.06 ^a	0.08±0.00 ^d	0.000
B	9.41±0.47 ^c	11.40±1.42 ^c	10.44±0.64 ^c	25.07±1.57 ^a	20.15±1.92 ^b	19.12±0.76 ^b	0.000
As*	4.70±0.37 ^c	6.91±0.25 ^a	6.50±0.30 ^a	7.20±0.47 ^a	5.71±0.30 ^b	3.83±0.15 ^d	0.000
Cd*	0.006±0.000 ^d	0.030±0.003 ^b	0.023±0.002 ^c	0.020±0.002 ^c	0.040±0.004 ^a	0.018±0.001 ^c	0.000
Cr	0.046±0.004 ^c	0.053±0.004 ^{ab}	0.050±0.003 ^{bc}	0.057±0.006 ^a	0.043±0.003 ^c	0.047±0.002 ^{bc}	0.007
Hg*	0.069±0.006 ^b	0.036±0.003 ^d	0.010±0.009 ^a	0.036±0.003 ^d	0.036±0.003 ^d	0.052±0.003 ^c	0.000
Ni	0.032±0.003 ^c	0.034±0.035 ^{bc}	0.031±0.011 ^c	0.039±0.007 ^b	0.065±0.005 ^a	0.038±0.004 ^b	0.000
Pb*	7.05±0.56 ^d	10.61±0.80 ^b	9.32±0.73 ^c	14.55±0.88 ^a	11.74±0.62 ^b	15.61±0.31 ^a	0.000
Ba	0.11±0.01 ^b	0.11±0.01 ^b	0.10±0.01 ^b	0.14±0.00 ^a	0.16±0.01 ^a	0.15±0.01 ^a	0.000
Ce*	0.33±0.02 ^a	0.17±0.01 ^c	0.18±0.01	0.35±0.03 ^a	0.27±0.02 ^b	0.15±0.01 ^c	0.000
Co*	5.60±0.17 ^b	5.34±0.19 ^{bc}	4.44±0.52 ^c	6.64±0.63 ^a	5.22±0.14 ^{bc}	4.78±0.35 ^c	0.000
Cs*	5.70±0.20 ^d	6.03±0.54 ^d	5.33±0.19 ^d	13.82±0.60 ^a	10.56±0.53 ^c	12.06±0.60 ^b	0.000
Dy*	0.13±0.00 ^a	0.11±0.01 ^b	0.06±0.00 ^d	0.07±0.00 ^c	0.04±0.00 ^c	0.03±0.00 ^f	0.000
Eu*	0.066±0.003 ^a	0.054±0.005 ^b	0.040±0.001 ^d	0.043±0.003 ^{cd}	0.043±0.002 ^{cd}	0.048±0.002 ^c	0.000
Gd*	0.14±0.01 ^a	0.12±0.00 ^b	0.10±0.01 ^c	0.10±0.01 ^c	0.10±0.01 ^c	0.07±0.00 ^d	0.000
Ho*	0.031±0.001 ^a	0.019±0.002 ^b	0.013±0.001 ^c	0.017±0.002 ^b	0.005±0.000 ^c	0.010±0.001 ^d	0.000
Li	0.11±0.00 ^d	0.25±0.02 ^a	0.16±0.00 ^b	0.23±0.01 ^a	0.15±0.01 ^{bc}	0.13±0.01 ^c	0.000
Lu*	0.0097±0.0006 ^a	0.0084±0.0009 ^b	0.0071±0.0002 ^c	0.0041±0.0003 ^c	0.0055±0.0004 ^d	0.0033±0.0003 ^c	0.000
Mo*	7.9±0.44 ^b	5.57±0.15 ^c	8.81±0.75 ^a	3.74±0.33 ^c	2.97±0.11 ^c	4.63±0.35 ^d	0.000
Nb*	1.03±0.06 ^b	1.21±0.04 ^a	0.84±0.07 ^c	0.64±0.06 ^d	0.51±0.06 ^c	0.47±0.02 ^c	0.000
Nd*	2.48±0.02 ^a	2.42±0.02 ^a	1.30±0.03 ^b	2.52±0.05 ^a	2.25±0.01 ^a	1.21±0.01 ^b	0.000
Pr*	0.22±0.02 ^a	0.16±0.01 ^b	0.15±0.02 ^b	0.12±0.02 ^c	0.11±0.01 ^c	0.10±0.01 ^c	0.000
Rb	1.72±0.13 ^b	1.22±0.10 ^c	1.31±0.04 ^c	1.88±0.15 ^b	2.22±0.07 ^a	2.22±0.25 ^a	0.000
Sb*	0.60±0.00 ^b	0.34±0.02 ^d	0.56±0.02 ^b	0.39±0.02 ^c	0.32±0.02 ^d	0.83±0.052	0.000
Sc*	3.35±0.23 ^a	2.75±0.26 ^b	2.69±0.16 ^b	3.54±0.25 ^a	3.38±0.25 ^a	3.15±0.30 ^{ab}	0.005
Se*	2.92±0.15 ^c	3.68±0.33 ^b	4.08±0.16 ^b	4.56±0.27 ^a	4.02±0.25 ^b	3.90±0.039 ^b	0.000
Sm*	0.098±0.009 ^a	0.098±0.005 ^a	0.048±0.004 ^c	0.053±0.006 ^c	0.085±0.008 ^{ab}	0.082±0.004 ^b	0.000
Sn*	0.99±0.05 ^c	1.21±0.07 ^d	1.75±0.05 ^a	1.57±0.12 ^{bc}	1.44±0.04 ^c	1.66±0.11 ^{ab}	0.000
Sr	2.12±0.16 ^c	5.04±0.23 ^a	3.49±0.27 ^b	5.00±0.22 ^a	3.14±0.31 ^b	3.26±0.13 ^b	0.000
Tb*	0.023±0.000 ^a	0.021±0.001 ^b	0.016±0.001 ^c	0.010±0.001 ^c	0.011±0.001 ^d	0.005±0.000 ^f	0.000
Ti	0.27±0.01 ^b	0.27±0.02 ^b	0.34±0.03 ^a	0.25±0.02 ^b	0.24±0.02 ^b	0.25±0.11 ^b	0.000
Th*	0.50±0.02 ^a	0.43±0.02 ^b	0.30±0.02 ^c	0.14±0.09 ^d	0.15±0.01 ^d	0.13±0.01 ^d	0.000
Tl*	0.50±0.03 ^a	0.50±0.02 ^a	0.40±0.03 ^b	0.21±0.01 ^c	0.15±0.01 ^d	0.12±0.00 ^d	0.000
Tm*	0.051±0.004 ^a	0.038±0.002 ^b	0.041±0.002 ^b	0.038±0.002 ^b	0.028±0.001 ^c	0.020±0.002 ^d	0.000
U*	0.57±0.02 ^b	1.38±0.04 ^a	0.54±0.03 ^b	0.05±0.03 ^b	1.42±0.1 ^a	0.50±0.01 ^b	0.000
V	0.038±0.001 ^a	0.013±0.002 ^b	0.010±0.000 ^c	0.012±0.000 ^b	0.010±0.001 ^c	0.007±0.000 ^d	0.000
Y*	1.11±0.10 ^a	0.97±0.01 ^b	0.55±0.06 ^c	0.60±0.01 ^c	0.52±0.04 ^c	0.48±0.05 ^c	0.000
Yb*	0.11±0.01 ^b	0.13±0.01 ^a	0.06±0.00 ^c	0.03±0.00 ^c	0.05±0.01 ^d	0.01±0.00 ^f	0.000
Ag*	0.11±0.01 ^a	0.05±0.00 ^b	0.03±0.00 ^c	0.02±0.00 ^d	0.01±0.00 ^d	0.01±0.00 ^d	0.000
Ta*	0.78±0.01 ^b	1.01±0.01 ^a	0.64±0.04 ^c	0.64±0.04 ^c	0.44±0.04 ^d	0.43±0.04 ^d	0.000
Pt*	0.49±0.02 ^b	0.36±0.04 ^c	0.72±0.02 ^a	0.76±0.04 ^a	0.76±0.06 ^a	0.66±0.04 ^a	0.000
W*	1.96±0.17 ^a	1.53±0.12 ^b	1.54±0.13 ^b	1.31±0.10 ^b	0.92±0.03 ^c	0.92±0.06 ^c	0.000
Hf*	0.46±0.02 ^a	0.40±0.02 ^b	0.23±0.02 ^c	0.21±0.01 ^c	0.23±0.02 ^c	0.10±0.00 ^d	0.000
Pd*	2.41±0.02 ^a	2.16±0.09 ^b	1.26±0.08 ^c	0.89±0.07 ^d	0.66±0.05 ^c	0.60±0.06 ^c	0.000
Ga*	3.51±0.15 ^b	3.29±0.26 ^b	2.82±0.12 ^c	5.00±0.31 ^a	5.45±0.36 ^a	5.25±0.24 ^a	0.000
Zr*	7.45±0.76 ^b	9.30±0.61 ^a	2.78±0.03 ^c	1.88±0.02 ^d	1.52±0.05 ^d	1.14±0.10 ^d	0.000

含量高于其他年份; 2023 年葡萄酒中 Sb 含量显著高于其他年份。赤霞珠单品葡萄酒在不同年份间存在显著差异, 可能受种植年降雨量、日照时长等自然因素的影响造成的^[23]。

2.2.2 基于矿物元素的不同年份葡萄酒鉴别模型构建

基于 54 种矿物元素含量, 采用 Fisher 判别分析方法中的步进法对 2018—2023 年 6 个年份的单品赤霞珠葡萄酒进行判别分析。Cu、Li、Na、Sb、Tl、U、V、Y、Yb、Ag、Pt 11 种矿物元素被引入到了判别模型中, 以这 11 种矿物元素指标作为判别分析的自变量, 建立了葡萄酒的年份鉴别模型, 分类函数系数见表 5, 提取模型前 4 个典型判别函数, Willks' Lambda 检验结果进一步证实, 在 $\alpha=0.05$ 的显著性水平下, 4

个函数对分类效果均为显著,表明判别模型拟合率可接受,其中判别函数 1 和判别函数 2 累积解释判别模型能力为 96.8%,且相关系数为 1.000,表明判别函数 1 和判别函数 2 对 6 个年份分类占主要贡献作用,利用判别函数 1 和判别函数 2 的得分值作散点图,见图 2。由图 2 可知,2018—2023 年 6 个年份葡萄酒样品可有效区分开,每个年份的葡萄酒样品聚合度较高,且年份间的葡萄酒样品均有一定距离。

利用所建立的判别模型对 6 个年份的葡萄酒样品进行归类, 并对所建模型的有效性进行验证。由表 6 可知, 不同年份葡萄酒样本的回代检验和交叉检验的整体正确判别率均为 100%, 矿物元素可以有效区分同一产地不同年份的单品葡萄酒。

表 5 基于矿物元素的年份分类函数系数

Table 5 Year classification function coefficients based on mineral elements

元素	2018 年	2019 年	2020 年	2021 年	2022 年	2023 年
Cu	-415611.716	-338770.959	-170978.928	-124753.525	-141694.308	-45686.007
Li	-1043503.101	-827062.251	-383137.593	-245878.411	-398549.384	109091.933
Na	-4682.713	-3075.169	-537.598	-118.434	-2214.353	4074.076
Sb	-319983960.641	-201917882.924	-27032750.901	-3416442.874	-149505669.185	294649404.554
Tl	1805024526.879	1602292234.934	817261247.514	487112610.228	752613148.339	-766368.371
U	445283173.744	391316332.544	189691021.143	111457439.022	190435256.785	-33896290.423
V	9818793.351	5576430.112	1640563.911	1830956.402	2701601.423	-2621559.302
Y	177408457.806	102213852.443	23528019.498	24354529.289	57285072.997	-80409681.638
Yb	5340229167.110	5139552778.490	2846219489.699	1621816268.650	2338375292.725	632927697.979
Ag	4459430818.263	4406995131.052	2585106102.715	1526650145.998	1881597624.696	1148751272.136
Pt	223580568.404	201663164.786	112944253.860	72141859.452	85975176.882	42648828.562
(常量)	-1230651.538	-1009331.839	-316646.509	-123981.689	-204021.840	-196891.658

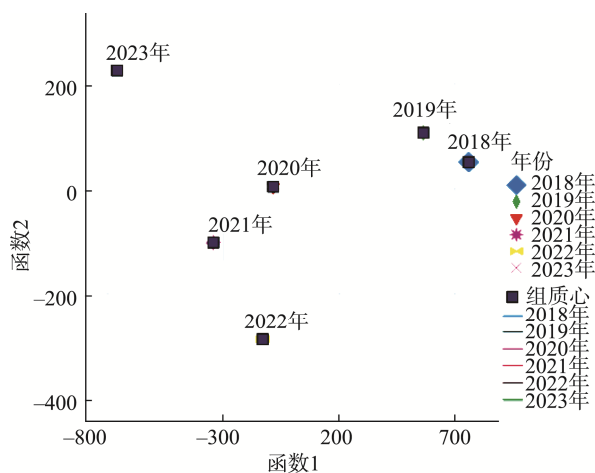


图2 基于矿物元素的不同年份葡萄酒样品分布散点图

Fig 2 Scatter plot of wine samples distribution in different years based on mineral elements

表 6 基于矿物元素的不同年份葡萄酒的 Fisher 判别分析结果
Table 6 Results of Fisher discriminant analysis of wines from different years based on mineral elements

方法	年份	预测组成员						正确判 别率 /%
		2018年	2019年	2020年	2021年	2022年	2023年	
回代 检验/ 交叉 检验	2018年 (<i>n</i> =3)	3	0	0	0	0	0	100
	2019年 (<i>n</i> =3)	0	3	0	0	0	0	
	2020年 (<i>n</i> =3)	0	0	3	0	0	0	
	2021年 (<i>n</i> =3)	0	0	0	3	0	0	
	2022年 (<i>n</i> =3)	0	0	0	0	3	0	
	2023年 (<i>n</i> =3)	0	0	0	0	0	3	
	正确 判别率/%	100	100	100	100	100	100	

3 结论与讨论

有研究表明,植物中的矿物元素吸收积累主要受环境条件^[24-25]、栽培方式^[26-27]的影响。矿物元素通过岩石风化后的土壤进入葡萄植株,再经酿酒工艺进入葡萄酒,显示产地、年份及工艺特征性指纹信息^[28],这些元素在葡萄植株生长过程中起着重要作用,但田间管理(化肥、营养补充剂及杀菌剂等)和酿酒工艺(加酸、减酸、SO₂及澄清剂等)会影响其自然分布^[29]。本研究通过分析宁夏贺兰山东麓同一产区紫大夫、美乐、马尔贝克、赤霞珠和马瑟兰 5 个品种酿酒葡萄所酿制的葡萄酒中矿物元素含量,结果发现同一产地不同品种酿酒葡萄酿制的葡萄酒有其各自的元素特征,Ca、Sc、Sm、Sn 元素在不同品种葡萄酒间无显著差异($P>0.05$),Nd、Se 在不同品种葡萄酒间具有显著差异($P<0.05$),其他 47 种矿物元素在品种间具有极显著差异($P<0.01$)。本研究中的 5 个品种酿酒葡萄实验材料采自同一葡萄园,可规避掉栽培管理、地理环境因素差异的影响,5 个品种葡萄酒中矿物物质的差异主要源于品种差异,致使其对矿物元素的吸收累积的能力不同。通过 Fisher 线性判别分析方法,最终构建了包含 As、Cs、Dy、Mo、Na、Sb、U、Yb、Fe 9 种矿物元素的品种葡萄酒的鉴别模型,模型回代检验和交叉检验的整体正确判别率均为 100%,说明矿物元素可以有效区分同一产地不同品种的单品葡萄酒。

采用同样的方法对同一产地不同年份的赤霞珠葡萄酒中的矿物元素进行分析,结果表明不同年份葡萄酒中 54 种矿物元素在年份葡萄酒间均具有显著差异($P<0.05$),可能是因为不同年份的气象条件、施肥等环境因素差异导致葡萄果实吸收累积的矿物元素含量有所不同,同时,每年的酿造条件也有所差异,致使葡萄酒中矿物元素含量不同。通过 Fisher 线性判别分析方法构建了基于 Cu、Li、Na、Sb、Ti、U、V、Y、Yb、Ag、Pt 11 种矿物元素的赤霞珠年份葡萄酒的鉴别模型,模型正确判别率为 100%,矿物元素可以有效区分同一产地同一品种不同年份的葡萄酒。矿物元素技术结合多元统计方法是鉴别同一产区不同品种葡萄酒或者同一产区同一品种不同年份的有效方法。

矿物元素与酒中有机化合物成分不同,对酒风味的影响很小,且能在较长时间保持稳定,是研究植物源食品真实性中最常用、且最有效的工具之一^[30]。本研究基于矿物元素对品种、年份单一影响因素下的葡萄酒的品种和年份鉴别模型的正确判别率均可达到 100%,这对品种葡萄酒和年份葡萄酒的鉴别提供了一定的理论依据和数据支撑,但市售的葡萄酒很难做到在单一因素影响下进行鉴别,目前品质因子的多变量分析也逐渐应用到农产品的判别分析中,因此,为了鉴别模型更具有市场应用价值,在后续的研究工作中,将加大样本量对建立的判别模型的准确性进

行修正和验证,同时探究品种、产地、年份等共同影响下,矿物元素指纹技术在葡萄酒品种、产地和年份鉴别中的可行性,为宁夏贺兰山东麓葡萄酒溯源提供理论支撑以及数据支持。

参考文献

- [1] ZHU JY, LE C, YUE C, *et al.* Effect of geographical origins and pile-fermentation on the multi-element profiles of ripen Pu-erh tea revealed by comprehensive elemental fingerprinting [J]. Food Control, 2023, 154.
- [2] WILLMORE CJ, HALL JB, DREWNOSKI ME. Effect of a trace mineral injection on performance and trace mineral status of beef cows and calves [J]. Animals, 2021, 11(8): 2331.
- [3] WANG F, ZHAO HY, YU CD, *et al.* Determination of the geographical origin of maize (*Zea mays* L.) using mineral element fingerprints [J]. Journal of the Science of Food and Agriculture, 2020, 100(3): 1294–1300.
- [4] 张瑞, 苟春林, 王智, 等. 基于多种矿物元素的精河枸杞与中宁枸杞产地鉴别[J]. 新疆农业科学, 2022, 59(3): 674–682.
ZHANG R, GOU CL, WANG Z, *et al.* Geographical origin discrimination of Jinghe Wolfberry and Zhongning Wolfberry based on multi mineral elements analysis [J]. Xinjiang Agricultural Sciences, 2022, 59(3): 674–682.
- [5] 王彩艳, 开建荣, 李彩虹, 等. 基于矿物元素指纹技术的西北地区枸杞产地判别分析[J]. 经济林研究, 2023, 41(3): 187–196.
WANG CY, KAI JR, LI CH, *et al.* Discriminant analysis of wolfberry origin in Northwest China based on mineral element fingerprint technology [J]. Non-wood Forest Research, 2023, 41(3): 187–196.
- [6] GAO F, HAO X, ZENG G, *et al.* Identification of the geographical origin of Ecolly (*Vitis vinifera* L.) grapes and wines from different Chinese regions by ICP-MS coupled with chemometrics [J]. Journal of Food Composition and Analysis, 2022, 105: 104248.
- [7] 崔泽方, 开建荣, 张媛珂, 等. 基于矿质元素差异的宁夏不同小产区葡萄酒的判别分析[J/OL]. 食品与发酵工业, 1-11. [2024-10-08]. <https://doi.org/10.13995/j.cnki.11-1802/ts.040597>
CUI ZF, KAI JR, ZHANG YK, *et al.* Appellation identification of wines from different small production areas in Ningxia based on mineral elements [J/OL]. Food and Fermentation Industries, 1-11. [2024-10-08]. <https://doi.org/10.13995/j.cnki.11-1802/ts.040597>
- [8] LIU Z, YUAN YW, ZHANG YZ, *et al.* Geographical traceability of Chinese green tea using stable isotope and multi-element chemometrics [J]. Rapid Communications in Mass Spectrometry, 2019, 33(8): 778–788.
- [9] REN YY, FANG C, YE ZH, *et al.* Keemun black tea: Tracing its narrow-geographic origins using comprehensive elemental fingerprinting and chemometrics [Z]. 2022.
- [10] CHEAJESADAGUL P, BIANGA J, ARNAUDGUILHEM C, *et al.* Large-scale speciation of selenium in rice proteins using ICP-MS assisted electrospray MS/MS proteomics [J]. Metallomics, 2014, 6(3): 646–653.
- [11] ANDERSSON L, LONSSJO H, ROSEN K. Long-term studies on transfer of ¹³⁷Cs from soil to vegetation and to grazing lambs in a mountain area in Northern Sweden [J]. Journal of Environmental Radioactivity, 2001, 52(1): 45–66.
- [12] 李彩虹, 开建荣, 王彩艳, 等. 基于矿物元素技术的品种、产区葡萄酒的判别分析[J]. 食品与发酵工业, 2022, 48(12): 281–289.

- LI CH, KAI JR, WANG CY, *et al.* Discriminant analysis of wine variety and origin based on the content of mineral elements [J]. Food and Fermentation Industries, 2022, 48(12): 281–289.
- [13] RACO B, DOTSIKA E, POUTOUKIS D, *et al.* O-H-C isotope ratio determination in wine in order to be used as a fingerprint of its regional origin [J]. Food Chemistry, 2015, 168: 588–594.
- [14] 苏颖玥, 李叶凤, 王立杉, 等. 元素组学技术在葡萄酒真实性溯源中的应用[J]. 食品安全质量检测学报, 2024, 15(21): 93–105.
- SU YY, LI YF, WANG LS, *et al.*, Applications of elemental omics technologies in the traceability studies of wine authenticity [J]. Journal of Food Safety & Quality, 2024, 15(21): 93–105.
- [15] 钱丽丽, 邱彦超, 李殿威, 等. 基于产地、品种和年份影响矿物元素含量的大米判别[J]. 食品科学, 2021, 42(16): 322–327.
- QIAN LL, QIU YC, LI DW, *et al.* Influence of geographical origin, variety and crop year on mineral element contents of rice and geographical origin discrimination based on mineral elements [J]. Food Science, 2021, 42(16): 322–327.
- [16] PASVANKA K, KOSTAKIS M, TARAPOULOUZI M, *et al.* ICP-MS analysis of multi-elemental profile of greek wines and their classification according to variety, area and year of production [Z]. 2021.
- [17] 李彩虹, 开建荣, 闫玥, 等. 基于矿质元素的我国不同产地葡萄酒的判别分析[J]. 食品与发酵工业, 2022, 48(20): 265–272.
- LI CH, KAI JR, YAN Y, *et al.* Discrimination of wines of different origins in China based on mineral elements [J]. Food and Fermentation Industries, 2022, 48(20): 265–272.
- [18] ORELLANA S, JOHANSEN AM, GAZIS C. Geographic classification of U.S. Washington state wines using elemental and water isotope composition [J]. Food Chemistry, 2019, 1: 100007.
- [19] 开建荣, 马海燕, 张伟, 等. 贺兰山东麓子产区马瑟兰葡萄酒产地识别研究[J]. 食品工业科技, 2024, 45(19): 278–285.
- KAI JR, MA HY, ZHANG W, *et al.* Research on the identification of matheran wine region in the east foot of helan mountain [J]. Science and Technology of Food Industry, 2024, 45(19): 278–285.
- [20] 开建荣, 王彩艳, 王晓静, 等. 微波消解-ICP-MS 法测定枸杞中 49 种无机元素含量[J]. 宁夏农林科技, 2020, 61(2): 55–59.
- KAI JR, WANG CY, WANG XJ, *et al.* Determination of 49 inorganic elements in *Lycium barbarum* by microwave digestion-ICP-MS [J]. Journal of Ningxia Agriculture and Forestry Science and Technology, 2020, 61(2): 55–59.
- [21] CZECH A, ZARYCKA E, YANOVYCH D, *et al.* Mineral content of the pulp and peel of various citrus fruit cultivars [J]. Biological Trace Element Research, 2020, 193: 555–563.
- [22] MCKENZIE SJ, JURADO MJ, PABLOS DF. Characterisation of tea leaves according to their total mineral content by means of probabilistic neural networks [J]. Food Chemistry, 2010, 123(3): 859–864.
- [23] KAUR H, KAUR H, KAUR H, *et al.* The beneficial roles of trace and ultratrace elements in plants [J]. Plant Growth Regulation, 2023, 100(2): 219–236.
- [24] ZHAO HY, YU CD, LI M. Effects of geographical origin, variety, season and their interactions on minerals in tea for traceability [J]. Journal of Food Composition and Analysis, 2017, 63: 15–20.
- [25] ZHANG LX, GUO QS, CHANG QS, *et al.* Chloroplast ultrastructure, photosynthesis and accumulation of secondary metabolites in *Glechoma longituba* in response to irradiance [J]. Photosynthetica, 2015, 53(1): 144–153.
- [26] 李清, 王磊, 靳亚康, 等. 长期有机栽培对稻米产量、品质及土壤微生物群落的影响[J]. 中国土壤与肥料, 2024(9): 183–190.
- LI Q, WANG L, JIN YK, *et al.* Effects of long-term organic cultivation on rice yield, quality and soil microbial communities [J]. Soil and Fertilizer Sciences in China, 2024(9): 183–190.
- [27] 袁淑娜, 涂寒奇, 潘剑, 等. 种植方式和种植年限对五指毛桃植株生物量和矿质元素含量的影响[J]. 热带作物学报, 2023, 44(10): 2043–2050.
- YUAN SN, TU HQ, PAN J, *et al.* Effects of planting patterns and planting years on biomass and mineral element content of *Ficus hirta* Vahl [J]. Chinese Journal of Tropical Crops, 2023, 44(10): 2043–2050.
- [28] ĐURDIĆ S, PANTELIC M, TRIFKOVIĆ J, *et al.* Elemental composition as a tool for the assessment of type, seasonal variability, and geographical origin of wine and its contribution to daily elemental intake [J]. Royal Society of Chemistry Advances, 2017, 74: 2151–2162.
- [29] SUN X, ZHANG F, GUTIÉRREZ-GAMBOA G, *et al.* Real wine or not? Protecting wine with traceability and authenticity for consumers: Chemical and technical basis, technique applications, challenge, and perspectives [J]. Critical Reviews in Food Science and Nutrition, 2022, 62(24): 6783–6808.
- [30] CABRITA MJ, MARTINS N, BARRULAS P, *et al.* Multi-element composition of red, white and palhete amphora wines from Alentejo by ICP-MS [J]. Food Control, 2018, 92: 80–85.

(责任编辑: 韩晓红 安香玉)