

# 葡萄酒原产地鉴别技术研究进展

苏颖玥<sup>1</sup>, 王 飞<sup>2,3</sup>, 温昊松<sup>2,3</sup>, 张进杰<sup>2,3</sup>, 张 昂<sup>2,3,\*</sup>, 袁春龙<sup>1,\*</sup>

(1.西北农林科技大学葡萄酒学院, 陕西 杨凌 712100; 2.秦皇岛海关技术中心 国家级进出口食品质量安全风险验证评价实验室(酒类), 河北 秦皇岛 066000; 3.秦皇岛海关技术中心 秦皇岛市葡萄酒检测重点实验室, 河北 秦皇岛 066000)

**摘 要:** 目前, 我国葡萄酒消费市场发展日渐繁荣, 产地已经成为优质葡萄酒品质评价的重要因素。因此, 开发葡萄酒产地溯源技术有助于加强市场监管和保障消费者权益。本文综述了近年来国内外葡萄酒产地鉴别技术的研究进展, 重点阐述了基于矿质元素指纹、稳定同位素及次生代谢产物的葡萄酒产地鉴别研究及发展趋势, 同时指出国内葡萄酒鉴别研究中存在的问题, 旨在推动我国葡萄酒产地鉴别技术的建立健全, 促进我国葡萄酒市场的繁荣发展。

**关键词:** 葡萄酒; 产地鉴别; 矿质元素; 稳定同位素; 次生代谢产物

## Recent Progress in Identification Techniques for Wine Geographical Origin

SU Yingyue<sup>1</sup>, WANG Fei<sup>2,3</sup>, WEN Haosong<sup>2,3</sup>, ZHANG Jinjie<sup>2,3</sup>, ZHANG Ang<sup>2,3,\*</sup>, YUAN Chunlong<sup>1,\*</sup>

(1. College of Enology, Northwest A & F University, Yangling 712100, China; 2. Technology Centre of Qinhuangdao Customs, State Laboratory of Risk Verification and Assessment for Import-Export Food Quality and Safety (Liquor), Qinhuangdao 066000, China; 3. Technology Centre of Qinhuangdao Customs, Qinhuangdao Key Laboratory of Wine Testing, Qinhuangdao 066000, China)

**Abstract:** At present, the wine market in China is booming day by day, and geographical origin traceability has been used as an important criterion for evaluating high-quality wine. Therefore, the development of technologies for tracing the geographical origin of wine will help strengthen market supervision and protect consumer interests. This paper summarizes recent progress in the development of technologies for identifying the geographical origin of wine, with focus on future trends in the development of wine geographical origin identification technologies based on mineral element fingerprint, stable isotope labeling and secondary metabolites. At the same time, the problems existing in wine geographical origin identification are discussed, aiming at promoting the establishment of an improved identification technology for wine geographical origin and the prosperity and development of the wine market in China.

**Keywords:** wine; geographical origin identification; mineral element; stable isotope; secondary metabolites

DOI:10.7506/spkx1002-6630-20190613-142

中图分类号: TS261.7

文献标志码: A

文章编号: 1002-6630(2020)13-0336-10

引文格式:

苏颖玥, 王飞, 温昊松, 等. 葡萄酒原产地鉴别技术研究进展[J]. 食品科学, 2020, 41(13): 336-345. DOI:10.7506/spkx1002-6630-20190613-142. <http://www.spkx.net.cn>

SU Yingyue, WANG Fei, WEN Haosong, et al. Recent progress in identification techniques for wine geographical origin[J]. Food Science, 2020, 41(13): 336-345. (in Chinese with English abstract) DOI:10.7506/spkx1002-6630-20190613-142. <http://www.spkx.net.cn>

葡萄酒是世界范围内被广泛消费的酒精性饮品, 具有较高的商业价值<sup>[1]</sup>。中国葡萄酒市场发展日渐繁荣,

葡萄酒生产、消费及进口规模均处于较高水平。国际葡萄与葡萄酒组织(International Organisation of Vine and

收稿日期: 2019-06-13

基金项目: “十三五”国家重点研发计划重点专项(2017YFC1601703); 河北省重点研发计划项目(19226824D);

新疆酒庄葡萄酒产业创新与推广平台建设项目(2017A01001-5); 陕西省果业局科技项目(K3380218058)

第一作者简介: 苏颖玥(1994—)(ORCID: 0000-0002-8416-8235), 女, 硕士研究生, 研究方向为葡萄酒化学。

E-mail: 1050548915@qq.com

\*通信作者简介: 张昂(1982—)(ORCID: 0000-0002-1955-1430), 男, 高级工程师, 博士, 研究方向为葡萄酒真实性检测技术。E-mail: zhanganggrape@hotmail.com

袁春龙(1969—)(ORCID: 0000-0002-0561-8286), 男, 教授, 博士, 研究方向为葡萄与葡萄酒化学。

E-mail: 727424873@qq.com

Wine, OIV) 统计显示, 2018年中国葡萄酒消费量达18亿 L, 位列世界第5, 而人均消费量却低于世界平均水平, 说明中国葡萄酒市场有很大发展潜力<sup>[2]</sup>。产地是影响葡萄酒商业价值的重要因素<sup>[3]</sup>, 葡萄酒的分级鉴定体系通常将产地来源作为其内在评价标准<sup>[4]</sup>。欧洲葡萄酒市场监管体系已积累了丰富的产业保护经验, 其中地理保护已成为欧盟各国保护本国葡萄酒真实属性的一种重要方式<sup>[5]</sup>。中国葡萄酒产区分布广泛, 多种气候类型并存, 具有生产优质葡萄酒的自然条件。自2002年以来, 我国先后批准了昌黎、烟台、沙城等19个地理标志(或原产地域保护)葡萄酒。目前, 尽管所有地理标志葡萄酒对其产地范围、产品质量及技术要求已作严格规定<sup>[6-7]</sup>, 但未提供相应的产地鉴别措施<sup>[8]</sup>。葡萄酒产地鉴别技术的研究对于完善地理标志葡萄酒保护体系、规范葡萄酒市场及维护消费者合法权益具有重大现实意义。

目前, 国内外对葡萄酒产地鉴别技术的研究, 主要基于矿质元素指纹、稳定同位素及次生代谢产物3个方面。本文即围绕上述3个方面展开综述, 旨在为国内葡萄酒产地鉴别技术发展提供参考。

## 1 矿质元素指纹鉴别技术

### 1.1 分析方法

目前, 用于测定葡萄酒中矿质元素的仪器包括火焰原子吸收光谱(flame atomic absorption spectrometer, FAAS)仪、石墨炉原子吸收分光光度仪(graphite furnace-atomic absorption spectrometer, GF-AAS)、电感耦合等离子体发射光谱(inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry, ICP-AES)仪、ICP-原子发射光谱(ICP-optical emission spectrometer, ICP-OES)仪、ICP-质谱(ICP-mass spectrometry, ICP-MS)仪。使用FAAS测定元素具有成本低、适合小批量样品的优点, 缺点为不能同时测定多种元素、耗时长; GF-AAS灵敏度高, 可直接固体进样, 但同样不能同时测定多种元素; ICP-AES、ICP-OES和ICP-MS解决了同时测定多种元素的问题。近年来多数研究人员使用ICP-MS测定元素组成。与其他仪器测定相比, ICP-MS具有检出限低、效率高和测定范围广等优点。葡萄酒样品的前处理多采用稀释法和微波消化法, 稀释法操作简单、效率高, 不易引入新的杂质; 微波消化法将样品置于密封消解罐中, 可最大限度减少元素的损失, 同时较湿法消解缩短了前处理时间。

### 1.2 影响葡萄酒中矿质元素的因素

葡萄酒中元素组成受多种因素影响, 如种植地土壤、气候、栽培措施、生产工艺和品种等。其中土壤影

响最为显著, 土壤中的矿质元素主要来源于岩石风化, 葡萄植株通过根系吸收土壤中的矿物质营养素, 经酿造过程转移到酒中, 且在装瓶后葡萄酒中的元素种类和含量几乎不随时间发生变化<sup>[9]</sup>。因此, 理论上矿质元素被认为是葡萄酒产地溯源的良好指标。Ricardo-Rodrigues等<sup>[10]</sup>研究发现, 两个葡萄园浆果中的Mn ( $P<0.001$ )、P ( $P<0.05$ )及Mg ( $P<0.05$ )等矿质元素含量存在显著差异。Milićević等<sup>[11]</sup>研究葡萄对土壤中潜在有毒元素的生物利用度时, 发现葡萄中Ba主要来自于土壤。气候(光照、降水和温度等)也是影响葡萄酒中元素组成的重要因素之一, 通过植物光合作用、根系微生物代谢影响植物吸收矿质元素的能力<sup>[9]</sup>; Blotvogel等<sup>[12]</sup>研究证明葡萄酒中元素组成受土壤化学和气候条件的控制, 如夏季高温地区葡萄酒中Sr含量较高, 而高降雨量地区葡萄酒中Mn、Ba含量较高。

栽培措施包括葡萄架形、树形、叶幕形、水肥、病虫害管理等, 均会改变葡萄生长过程中吸收和利用矿质元素的能力, 还可能直接引入某些元素或影响葡萄浆果中的元素含量。嫁接砧木的栽培措施可以预防葡萄霜霉病和增强品种抗逆性。葡萄酒中Zn含量过高被认为是酿造过程中温度过高或者长时间和皮渣接触所致, Al、Mn、Co含量过高被认为是由发酵罐、输送管路、储酒罐等生产设备迁入<sup>[13]</sup>。Shimizu等<sup>[14]</sup>认为嫁接砧木可以减少品种对葡萄酒中矿质元素的影响。此外, 生产工艺各环节对葡萄酒中矿质元素组成的影响也各不相同。也有学者认为, 生产工艺不同不仅会影响葡萄酒中元素种类, 也会影响元素含量<sup>[15]</sup>。Hopfer等<sup>[16]</sup>研究发现, 葡萄栽培措施和酿造工艺都会影响葡萄酒中矿质元素的组成, 同一酒厂酿造的葡萄酒具有相同的元素组成。

在品种对葡萄酒中矿质元素组成影响的研究中, Martin等<sup>[17]</sup>认为葡萄酒中的矿质元素组成基本与葡萄品种无关, 但不同产地葡萄酒中有显著差异; 而Potorti等<sup>[18]</sup>发现‘黑珍珠’品种中Zn、Cr、Ni、As、Cd含量更高, ‘西拉’品种中K、Mg、Cu、Sb含量更高, 表明葡萄酒中的矿质元素含量可能与品种相关。Pérez-Álvarez等<sup>[19]</sup>研究表明, 仅依据葡萄品种对葡萄酒进行分类的准确性可达97%。虽然目前各因素对葡萄酒中矿质元素的具体影响尚不明确, 但产地为最重要的影响因素已被普遍认可。在建立葡萄酒产地数据库时应多种因素予以考虑, 并在模型建立与优化中降低可能的影响因素。

### 1.3 鉴别应用

目前, 基于矿质元素指纹的葡萄酒产地鉴别技术研究已有许多报道。在实际研究中由于样品量大、变量多, 需采用化学计量学方法进行数据处理, 如利用方差分析法(analysis of variance, ANOVA)筛选不同产地间存在显著差异的元素, 再对差异元素进行主成

分分析（principal component analysis, PCA）、聚类分析（cluster analysis, CA）、线性判别分析（linear discriminant analysis, LDA）和偏最小二乘判别分析（partial least squares discrimination analysis, PLS-DA）等。通过统计近7年文献发现，共有72种矿质元素可用于葡萄酒产地鉴别研究，其中51种元素被认为有表征产地的作用，如Mn、Ni、Sr、Mg、Zn、Cu、Co、Pb、Al、Fe、Na、K、Ba、Cr、Ca等（表1）。Pasvanka等<sup>[20]</sup>

仅利用Na、K、P、Mg、Ca等5种常量元素对希腊6个产区135个葡萄酒样品进行鉴别，分类正确率达到76.8%。Rocha等<sup>[21]</sup>利用Ca、Li、Mn、Co、Zn、Br、Sr、Cd、Ba、W和Tl 11个元素判别葡萄牙地理标志葡萄酒，正确率达76.7%。Yamashita等<sup>[22]</sup>通过测定来自阿根廷、巴西、法国和西班牙4个国家、111种起泡葡萄酒样品中的12种化学元素，发现仅应用K、Li和Mn时葡萄酒产地的分类准确率可达100%。

表1 近7年基于矿质元素指纹的葡萄酒产地鉴别研究  
Table 1 Previous studies on geographical origin identification of wine based on mineral element fingerprints in the past seven years

| 年份   | 前处理方法   | 测定元素                                                                                                                                                        | 仪器              | 准确率/%                                      | 数据处理方法           | 产地               | 参考文献 |
|------|---------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------|--------------------------------------------|------------------|------------------|------|
| 2013 | 稀释      | Ba、Bi、Cd、Co、Cr、Cu、Fe、Ga、Mn、Mo、Ni、Pb、Sb、Se、Sn、U、V、Zn、Al*、As*、Sr*、Ti*、Tl*、Be*、Li*                                                                             | ICP-MS          | 100                                        | ANOVA、PCA、LDA    | 克罗地亚             | [26] |
| 2013 | 微波消化    | Cr*、Ni*、Rb*、Sr*、Ag*、Zn*、Mn*、Cu*、Co*、V*、Pb*、Be*                                                                                                              | ICP-MS          | —                                          | PCA              | 罗马尼亚             | [27] |
| 2013 | 消化      | Be、Cd、Co、Cr、Cu、Fe、Ga、K、Mg、Mn、Na、Ti、Zn、Al*、B*、Ba*、Ca*、Ni*、Pb*、Sr*、Li*                                                                                        | ICP-MS、ICP-AES  | 80                                         | PCA、PLS-DA       | 土耳其              | [28] |
| 2013 | 稀释      | Mg*、Mn*、Ga*、Rb*、Li*                                                                                                                                         | FAAS            | 80                                         | ANOVA、LDA        | 巴西               | [29] |
| 2014 | 稀释      | Li、Al、Ca、V、Mn、Co、Cd、U、B*、Mg*、Ni*、Cu*、Zn*、Rb*、Sr*、Cs*、Ba*、Tl*                                                                                                | ICP-MS          | —                                          | PCA、CA、DA        | 南非               | [30] |
| 2014 | 稀释      | Li、Be、Sc、Ti、V、Co、Ge、As、Y、Zr、Nb、Mo、Ru、Ag、La、Ce、Nd、Gd、Dy、Ta、Re、Os、Ir、Pt、Au、Hg、Bi、Al*、B*、Ca*、Cu*、Fe*、K*、Mg*、Mn*、Na*、Zn*、Cr*、Ni*、Ga*、Se*、Sn*、Sb*、Ba*、W*、Pb*     | ICP-MS、ICP-OES  | —                                          | PCA              | 斯洛文尼亚            | [23] |
| 2015 | 稀释      | Li、Be、V、Mn、Ni、Cu、Ge、Rb、Sr、Cd、Hg、Tl、Bi、Co*、As*、Mo*、Ba*、Pb*                                                                                                   | ICP-MS          | 分类准确率96.83、预测准确率96.08                      | PCA、LDA          | 阿根廷              | [31] |
| 2015 | 微波消化    | Fe*、Zn*、Mn*、Ca*、K*、Mg*、Na*、Sr*                                                                                                                              | ICP-AES         | 100                                        | ANOVA、PCA、CA、DA  | 中国               | [32] |
| 2015 | 稀释消化    | Sr*、Rb*、Mg*、Ca*、K*、Na*                                                                                                                                      | MP-AES          | 区分两个国家葡萄酒的模型准确率95.1、区分阿根廷3个地区葡萄酒的模型准确率65.4 | PLS-DA           | 美国、阿根廷           | [16] |
| 2016 | 微波消化    | Cr、Rb、Sr、Co、Mn*、Ni*、Cu*、Zn*、Pb*、V*                                                                                                                          | ICP-MS          | 90.37                                      | ANOVA、LDA        | 罗马尼亚             | [33] |
| 2017 | 消化      | K、Sb、Se、Ti、Tl、Zn、Al*、As*、B*、Ba*、Ca*、Co*、Cr*、Cu*、Fe*、Li*、Mg*、Mn*、Mo*、Na*、Ni*、Pb*、Rb*、Sn*、Sr*、V*                                                              | ICP-MS          | 96.88                                      | LDA              | 意大利              | [34] |
| 2017 | 稀释      | Cu、Fe、Mn、Na*、Zn*、P*、K*、Ca*、Mg*、B*                                                                                                                           | ICP-AES         | >94                                        | PCA、OPLS-DA      | 塞浦路斯共和国          | [35] |
| 2018 | 稀释      | Li、Be、Ag、Cd、Al、V、Cr、Ni、As、Se、Rb、Sr、Mo、Ba、Tl、Pb、Bi、U、Cu*、Mn*、Fe*、Zn*、Cr*、Co                                                                                  | ICP-MS、GC-TOFMS | —                                          | PCA              | 波兰、匈牙利、摩尔多瓦、保加利亚 | [36] |
| 2018 | 稀释      | Na、Mg、P、K、Ca、Mn、Be、Cr、Ni、As、Se、In、Ir、Cd*、Sr*、Cu*、Zn*、V*、Fe*、Co*、Ni*、Mn*、Sc*、Cs*、Ba*、La*、Ce*、Pr*、Nd*、Al*、Sm*、Eu*、Gd*、Er*、Tm*、Yb*、Pb*、Bi*                     | ICP-MS          | —                                          | LDA              | 葡萄牙              | [13] |
| 2018 | 消化      | Li*、B*、Na*、Mg*、Si*、P*、S*、K*、Ca*、Mn*、Co*、Ni*、Ga*、Rb*、Sr*、Mo*、Ba*、Pb*                                                                                         | ICP-MS、ICP-AES  | 分类准确率93.1、预测准确率76.4                        | LDA              | 日本               | [14] |
| 2018 | 稀释消化    | Zn、Ti、Cu、Mo、Cr、Ni、As、Pb、Mn、Co、Se、Sn、Sb、Cd、Ag、Bi、U、Ca、Eu、Gd、Tb、Dy、Er、Tm、Yb、Lu、Pr、Sm、Nd、La、Al、Fe、Sr、Be、Ba、Na、P、Mg*、Rb*、Li*、Ti*、Ce*、K*、V*、Ho*                  | ICP-MS、ICP-OES  | 99                                         | LDA、SVM          | 阿根廷、巴西、智利、乌拉圭    | [15] |
| 2018 | 微波消化    | Ca、Cu、Fe、Ni、Al、Pb、Cd、Hg、Se、Co、Sn、K*、Na*、Zn、Mg*、Mn*、Cr*                                                                                                      | ICP-MS、FAAS     | 红葡萄酒分类准确率70、白葡萄酒分类准确率90                    | ANOVA、PCA、LDA    | 智利               | [37] |
| 2018 | 高压微波消化  | Be、Cr、Fe、Cu、Ga、Rb、Sn、Cs、La、Ce、Nd、Eu、Tm、Lu、W、Tl、Yb*、Li*、Na*、Mg*、Al*、Ca*、Mn*、Ni*、Zn*、Sr*、Mo*、Sb*、Ba*、Pr*、Sm*、Gd*、Tb*、Dy*、Ho*、Er*                              | ICP-MS          | —                                          | ANOVA、PCA、DA     | 葡萄牙              | [38] |
| 2018 | 微波消化、稀释 | Li、Be、Ti、Cr、V、Ni、Sb、Ge、Se、Y、Zr、Nb、Mo、Cd、Sn、Te、Ba、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、Tl、Pb、Bi、Si、Cu、Co*、Ca*、As*、Al*、Mg*、B*、Fe*、K*、Rb*、Mn*、Na*、P*、Ga*、Sr* | ICP-MS、ICP-OES  | 98                                         | ANOVA、PLS-DA、SVM | 中国               | [39] |
| 2018 | 微波灰化    | La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb                                                                                                                      | ICP-MS          | —                                          | AHC              | 意大利              | [25] |
| 2019 | 稀释消化    | Al、Cr、Fe、Co、As、Se、Cd、P、K、Ca*、Mn*、Ni*、Cu*、Zn*、Sr*、Cs*、Ba*、Pb*、Na*、Mg*                                                                                        | ICP-MS          | 根据元素区分品种准确率97、根据元素区分橡木桶陈年的准确率95.8          | LDA、ANOVA        | 西班牙              | [19] |
| 2019 | 稀释消化    | B、Na、Mg、Al、P、S、K、Ca、Ti、Fe、Co、Cu、Rb、Y、Cs、Ba、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、T、Mn*、Zn*、Pb*、As*、Si*、Ni*、La*、Sr*、Zr*、Ce*                                          | ICP-MS          | 96.2 <sup>#</sup>                          | LDA、ANOVA、PCA    | 美国               | [40] |

注：—.文献中未提及；\*.可识别葡萄酒产地的特征元素。#.该准确率由 $\delta^2\text{H}$ 与Mn、Zn、Pb、As、Si、Ni、La、Sr、Zr、Ce共同决定。SVM.支持向量机（support vector machine）；AHC. 聚集分层聚类（agglomerative hierarchical clustering）；DA.判别分析（discriminant analysis）；GC.气相色谱（gas chromatography）。



Selih等<sup>[23]</sup>对斯洛文尼亚地区葡萄酒进行产地鉴别时发现, 矿质元素指纹具有鉴别同一产区里不同子产区的潜力。在稀土元素研究方面, Angus等<sup>[24]</sup>在对新西兰葡萄酒分类中认为, 稀土元素含量低、易变异, 使用膨润土澄清葡萄酒会增加其含量, 在葡萄酒产地鉴别上没有应用价值。然而, 由于工业对稀土元素开发较少, 植物从土壤中对其无差别吸收, 分馏少, 并且近年来随着测定仪器检测限的提高, 可以精确检测到含量更低的元素; 这些因素促使稀土元素应用于葡萄酒产地鉴别中成为可能。Maurizio等<sup>[25]</sup>研究结果表明, 土壤、葡萄汁和葡萄酒间的稀土元素含量无显著差异, 证明了稀土元素在产地鉴别方面的有效性。

## 2 稳定同位素比质谱鉴别技术

### 2.1 分析方法

稳定同位素可分为轻同位素和金属同位素, 其中轻同位素主要有C、H、O等, 金属同位素主要有Sr、Pb、Mg等。测定轻同位素常用同位素比质谱(isotope ratio mass spectrometers, IRMS)和点特异性核磁共振(site-specific natural isotope fractionation-nuclear magnetic resonance, SNIF-NMR)技术, 葡萄酒样品中C、H、O同位素的测定已被OIV列为官方推荐方法。例如, 应用元素分析仪-IRMS测定乙醇中的C同位素比(OIV-MA-AS312-06); GC-燃烧-IRMS联用或液相色谱(liquid chromatography, LC)-IRMS联用技术测定甘油中的C同位素比(OIV-MA-AS312-07); SNIF-NMR测定乙醇分子中H同位素比(OIV-MA-AS311-05); 水平衡仪-IRMS(equilibrium H-IRMS, EQ-IRMS)测定葡萄酒中O同位素比(OIV-MA-AS2-12)等。元素分析-IRMS通常用于测定样品整体C、N同位素, 样品经高温燃烧转化为气体, 除杂、除水后进行MS分析, 若测定乙醇等有机物中的C, 则需先在无分馏情况下将该有机物提取后再测定。GC和LC能够将样品成分分离, 再经IRMS测定可测定各组分的C同位素。SNIF-NMR主要测定乙醇分子中不同位点( $-\text{CH}_3$ 和 $-\text{CH}_2-$ )的H同位素, 但由于仪器价格高, 国内应用较少<sup>[41]</sup>。EQ-IRMS的原理是标准参考气体( $\text{CO}_2$ 或 $\text{H}_2$ )与样品中的水分在一定温度下发生同位素交换, 一定时间后达到平衡, 测定平衡后气体得到样品中H或O同位素比值。

最早用于测定金属同位素比的仪器是热电离质谱(thermal ionization mass spectrometry, TIMS)仪, 传统方法多采用该仪器测定, 通过加热使原子电离后再进行MS测定, 易引入杂质; 近年来, 多接收-ICP-MS、四极杆-ICP-MS及高分辨ICP-MS也被用于金属同位素的测定, 且较TIMS具有更高准确率和抗干扰能力<sup>[42]</sup>。

### 2.2 酒中稳定同位素比的影响因素

稳定同位素受到生物生命过程中物理、化学、生物化学等因素的影响, 会产生分馏现象, 使环境中各同位素丰度不同; 因此, 可以利用同位素比对年份差异、地理属性、环境演变进行跟踪和预测。目前, 稳定IRMS技术在地球地质或海水演变示踪中已有广泛应用, 近些年又被用于食品产地鉴别方面, 如羊肉<sup>[43]</sup>、茶叶<sup>[44]</sup>、蜂蜜<sup>[45]</sup>和葡萄酒<sup>[46]</sup>等, 该技术可以弥补矿质元素指纹应用的局限性, 更有利于区分土壤、气候和水源相近的葡萄酒产地<sup>[47]</sup>。影响同位素丰度的因素主要有气候、降水、纬度、海拔和季节等。C、O同位素分馏现象如图1所示, 其各环节均可影响C、O同位素比。水的稳定同位素(H、O)具有独特的地理信息, 葡萄从土壤中吸收降水, 并通过光合作用将降水中H、O传递到产物中, 使葡萄酒中H、O同位素比与地区降水具有极高的相似度, 且与酿造过程中添加外源水不同, 即葡萄酒中H、O同位素比与葡萄原料和降水有良好相关性, 故可以利用葡萄酒中H、O同位素比的差异进行产地鉴别<sup>[46]</sup>。

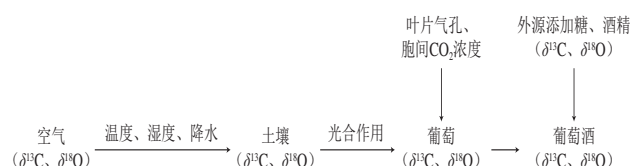


图1 碳氧同位素的流动方向

Fig. 1 Flow directions of carbon and oxygen isotopes

近年来研究发现, Sr既不是葡萄组成的基本元素也不是葡萄生长所需成分<sup>[44]</sup>, 在植物生命过程中不会分解, 葡萄酒中Sr全部来源于土壤, 且不易受气候条件、农业实践和酿造过程等因素影响, 比轻同位素更稳定, 被认为是食品产地鉴别的最佳指纹信息<sup>[48]</sup>。在对土壤与葡萄酒中Sr的研究中, Petrini等<sup>[3]</sup>发现 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值与葡萄酒产地土壤有良好相关性, Sr从土壤到葡萄果实的转移过程中没有分馏现象, 不受葡萄酒酿造工艺的影响, 如添加外源单宁和膨润土等, 认为Sr可以作为整个藤本植物的代表元素应用于葡萄酒产地鉴别中。Marchionni等<sup>[49]</sup>研究发现年份和生产工艺均不影响葡萄酒中Sr同位素的比值, 证明葡萄酒中的Sr同位素可以作为葡萄酒产地鉴别的可靠工具。Durante等<sup>[50-52]</sup>对意大利原产地保护地区的土壤、葡萄枝条、葡萄酒中的Sr进行系列研究, 结果表明土壤和葡萄酒中的Sr范围完全一致, 但与酒年份不相关, 利用Sr构建同位素图谱可有效判别葡萄酒产地, 表明Sr元素作为葡萄酒产地鉴定的特征元素具有可行性。

### 2.3 鉴别应用

#### 2.3.1 轻稳定同位素

C、H、O同位素在葡萄酒产地鉴别研究中最为广泛和深入(表2), Raco等<sup>[53]</sup>对乙醇中的 $\delta^{13}\text{C}$ 和葡萄酒水的

$\delta^{18}\text{O}$ 进行分析,强调了光合途径和环境条件的重要性, $\delta^{18}\text{O}$ 在葡萄浆果和葡萄酒产地鉴别上有应用价值。 $\delta^{18}\text{O}$ 与 $\delta^2\text{H}$ 结合分析对葡萄酒产地鉴别具有更为突出的作用,Camin等<sup>[54]</sup>研究也发现 $\delta^{18}\text{O}$ 和 $\delta^2\text{H}$ 在气候条件和地理环境上普遍相关。应用 $\delta^{18}\text{O}$ 对中国葡萄酒产区进行分类的效果良好。例如,Fan Shuangxi等<sup>[39]</sup>应用PLS-DA和SVM法处理元素组成和 $\delta^{18}\text{O}$ 数据,对中国葡萄酒产区分类,正确率达95%;江伟等<sup>[55]</sup>用SNIF-NMR和IRMS测定中国5个产区酒样,结果表明对于气候条件差异较大地区(如北疆和胶东半岛)酒样的分类正确率可达100%。

表2 近7年基于轻同位素(C、H、O)技术的葡萄酒产地鉴别研究  
Table 2 Previous studies on the identification of wine geographical origin based on light isotope (C, H and O) in the past seven years

| 年份   | 测定元素                                                                                       | 仪器                 | 数据处理方法                                  | 准确率/%                                                                                                              | 产地          | 参考文献 |
|------|--------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------|-----------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------|------|
| 2013 | $\delta^{18}\text{O}$ 、 $\delta^{13}\text{C}$                                              | IRMS               | ANOVA、DA                                | 80                                                                                                                 | 巴西          | [29] |
| 2013 | (D/H) <sub>I</sub>                                                                         | <sup>1</sup> H NMR | PCA、LDA、MANOVA                          | 89                                                                                                                 | 德国          | [56] |
| 2014 | $\delta^{18}\text{O}$ 、 $\delta^{13}\text{C}$ 、<br>(D/H) <sub>I</sub> 、(D/H) <sub>II</sub> | IRMS<br>SNIF-NMR   | PCA、LDA                                 | 100                                                                                                                | 中国          | [57] |
| 2014 | (D/H) <sub>I</sub> 、(D/H) <sub>II</sub>                                                    | IRMS<br>SNIF-NMR   | DA                                      | —                                                                                                                  | 黎巴嫩         | [58] |
| 2014 | $\delta^{18}\text{O}$ 、(D/H) <sub>I</sub> 、<br>(D/H) <sub>II</sub>                         | IRMS<br>SNIF-NMR   | ANOVA、潜在变量聚类分析、LDA、PLS-DA、因子判别分析、独立成分分析 | 根据 <sup>1</sup> H NMR数据预测准确率100、单独使用IRMS预测准确率60~70、单独使用SNIF-NMR预测准确率82~89;通过年份对模型加强,单独使用SNIF-NMR准确率88~97,融合数据准确率99 | 德国          | [59] |
| 2015 | $\delta^{18}\text{O}$ 、 $\delta^{13}\text{C}$ 、<br>(D/H) <sub>I</sub> 、(D/H) <sub>II</sub> | IRMS<br>SNIF-NMR   | 线性建模                                    | —                                                                                                                  | 意大利         | [60] |
| 2015 | $\delta^{18}\text{O}$ 、 $\delta^{13}\text{C}$ 、 $\delta^2\text{H}$                         | IRMS               | —                                       | —                                                                                                                  | 意大利         | [47] |
| 2015 | $\delta^{18}\text{O}$                                                                      | IRMS               | ANOVA、DA                                | —                                                                                                                  | 澳洲、法国、中国、美国 | [61] |
| 2015 | $\delta^{18}\text{O}$ 、 $\delta^{13}\text{C}$ 、<br>(D/H) <sub>I</sub> 、(D/H) <sub>II</sub> | IRMS<br>SNIF-NMR   | PCA、相关性分析                               | —                                                                                                                  | 意大利         | [54] |
| 2016 | $\delta^{18}\text{O}$ 、 $\delta^{13}\text{C}$ 、 $\delta^2\text{H}$                         | IRMS               | —                                       | —                                                                                                                  | 希腊          | [62] |
| 2016 | $\delta^{18}\text{O}$ 、 $\delta^{13}\text{C}$                                              | IRMS               | ANOVA、LDA                               | —                                                                                                                  | 罗马尼亚        | [63] |
| 2016 | $\delta^{18}\text{O}$ 、 $\delta^{13}\text{C}$ 、<br>(D/H) <sub>I</sub> 、(D/H) <sub>II</sub> | IRMS<br>SNIF-NMR   | LDA                                     | 100                                                                                                                | 中国          | [55] |
| 2017 | $\delta^{18}\text{O}$                                                                      | IRMS               | ANOVA、PLS-DA、SVM                        | 98                                                                                                                 | 中国          | [39] |
| 2017 | $\delta^{13}\text{C}$ 、 $\delta^{15}\text{N}$                                              | IRMS               | t检验、PCA                                 | —                                                                                                                  | 中国          | [64] |
| 2018 | $\delta^{18}\text{O}$ 、 $\delta^{13}\text{C}$ 、<br>(D/H) <sub>I</sub> 、(D/H) <sub>II</sub> | NMR、IRMS           | PCA、ANOVA                               | 95                                                                                                                 | 意大利         | [65] |
| 2019 | $\delta^{18}\text{O}$ 、 $\delta^2\text{H}$                                                 | 腔衰荡光谱仪             | PCA、ANOVA、LDA                           | 96.2                                                                                                               | 美国          | [40] |
| 2019 | $\delta^{18}\text{O}$ 、 $\delta^{13}\text{C}$ 、<br>(D/H) <sub>I</sub> 、(D/H) <sub>II</sub> | IRMS               | PCA、主成分因子分析法、标准判别分析法                    | —                                                                                                                  | 奥地利、捷克、斯洛伐克 | [66] |

注:(D/H)<sub>I</sub>、测定甲基中氘与氢的比值;(D/H)<sub>II</sub>、测定亚甲基中氘与氢的比值。

用于葡萄酒产地鉴别轻同位素还有B元素。Almeida等<sup>[67]</sup>利用ICP-OES测定巴西4个葡萄酒产区酒样,结果表明西南部3个产区相似度极高,与东北部有明显差异,并发现利用B元素还可区分巴西与智利、意大利、葡萄牙的葡萄酒。Coetzee等<sup>[30]</sup>发现不同品种和不同砧木组合中同位素B比值不同,认为B元素有助于确定农产品品种起

源。目前的研究结果表明,单独使用一种轻同位素很难准确鉴别葡萄酒产地,结合多元素的分析方法更有利于鉴别葡萄酒产地。

2.3.2 金属稳定同位素

Sr具有<sup>84</sup>Sr、<sup>86</sup>Sr、<sup>88</sup>Sr 3种天然稳定同位素。<sup>87</sup>Sr是岩石或矿物中的Rb经 $\beta$ 衰变形成的稳定同位素,<sup>87</sup>Rb与<sup>87</sup>Sr是同质异位素,在MS分析中<sup>87</sup>Rb会干扰<sup>87</sup>Sr测定的准确性<sup>[56]</sup>,所以优化酒样中Sr的提取十分重要。Durante等<sup>[50]</sup>以硝酸洗脱体积、硝酸回收体积和水洗脱体积为变量,得出Rb和Sr的最优分离条件为:12 mL 8 mol/L HNO<sub>3</sub>洗脱,再利用4 mL 8 mol/L HNO<sub>3</sub>回收,最后用12 mL超纯水进行洗脱;洗脱完毕后使用多接收-ICP-MS测定土壤、藤枝和葡萄汁中Sr同位素,结果表明,葡萄汁与土壤中Sr同位素比十分接近,需进一步研究以最终建立葡萄酒溯源模型。此外,还可以采用先微波消化再经过树脂柱吸附进行Sr的纯化。王琛等<sup>[68]</sup>选择利用Dowex 50 W×8树脂对Sr进行纯化,当Rb/Sr<0.01即认为Rb对Sr没有干扰作用,使用指数矫正法得到<sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr的比值更接近真实值。Geană等<sup>[69]</sup>同样利用Dowex 50 W×8树脂对葡萄酒样品进行阳离子吸附,用乙二醇四乙酸去除Rb对Sr的干扰后,结合元素组成鉴别葡萄酒产地的准确率达100%。Epova等<sup>[42]</sup>研究发现,<sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr波动范围(0.708 29~0.710 22)较小,可以用于识别波尔多地区葡萄酒,但单独使用Sr元素鉴别产地结果不理想。目前研究中普遍认为Sr可以作为葡萄酒产地鉴别的重要指标,但是其测定需要先进的仪器和复杂、精确的前处理,对实验条件要求较高。实际应用中需对Sr元素的前处理加以改进,有效去除Rb、Ca元素的干扰,并与矿质元素指纹技术相结合,以提高葡萄酒产地鉴别准确率。

用于葡萄产地鉴别的金属同位素还有Mg、Pb等。逯海等<sup>[70]</sup>通过阳离子树脂富集Mg,以H<sub>2</sub>和He混合气体碰撞消除同质异位素干扰,结果表明大多数地区<sup>25</sup>Mg/<sup>24</sup>Mg、<sup>26</sup>Mg/<sup>24</sup>Mg有较大差异,认为同位素Mg可以用于葡萄酒产地鉴别。Mihaljevič等<sup>[71]</sup>测定葡萄酒和土壤中<sup>207</sup>Pb/<sup>206</sup>Pb、<sup>208</sup>Pb/<sup>206</sup>Pb,发现工业污染较大的地区Pb含量增加,表明Pb含量受环境污染影响较大。利用同位素<sup>204</sup>Pb/<sup>206</sup>Pb、<sup>207</sup>Pb/<sup>206</sup>Pb、<sup>208</sup>Pb/<sup>206</sup>Pb可以对巴西南部 and 东北部地区的葡萄酒进行有效区分,Pb同位素被认为是鉴别巴西葡萄酒地理起源的有效工具之一<sup>[72]</sup>,但单独使用Pb鉴别葡萄酒产地仍是不现实的。

3 次生代谢产物鉴别技术

生物体次生代谢产物由初生代谢产物形成,在其生命活动中具有重要作用,其功能是提供生物体生长非必需的小分子物质。可用于葡萄酒产地鉴别的次生代谢物质包括酚类化合物和香气化合物等。

### 3.1 分析方法

香气物质测定通常采用感官分析法和仪器分析法。仪器分析法常用电子鼻和GC-MS,也可将两者联用。近年来电子鼻应用广泛,可以测定香气成分的整体情况,具有测定范围广、操作简单、可实时测定、不易引入其他杂质,以及比传统感官分析更客观等优点,但也会受传感器类型、灵敏度和环境条件等限制<sup>[73]</sup>。基于MS检测器的电子鼻灵敏度更高,可以得到物质的定性信息<sup>[74]</sup>。应用GC-MS测定时需先提取样品中香气物质,提取方法主要有溶剂萃取、蒸汽蒸馏、固相萃取、超临界萃取、顶空分析、顶空固相微萃取等方法<sup>[75]</sup>,可用于测定热稳定性强的物质,利用商品化谱库对物质进行定性定量分析,并确定分子式和分子结构。

酚类物质通常采用高效液相色谱(high performance liquid chromatography, HPLC)检测,其配备的检测器不同检测效果亦不同,如紫外-可见光检测器<sup>[76]</sup>、二极管阵列检测器<sup>[27,77]</sup>、MS检测器、四极杆飞行时间-质谱检测器(quadrupole time of flight-mass spectrometry, QTOF-MS)<sup>[78]</sup>等。紫外-可见光检测器基于物质对紫外光的吸收原理设计而成,灵敏度和选择性均较好,但对于紫外光吸收较差的化合物测定效果不佳。二极管阵列检测器可任意选择检测波长,在物质纯度和定性鉴别中效果较好。MS技术灵敏度高、分析范围广,MS/MS可以提供更多物质碎片信息,在定性分析方面优于MS;QTOF-MS技术在样品分析中用时短,可提供高分辨图谱。

### 3.2 影响酒中次级代谢产物的因素

次级代谢产物是生物体在长期进化中和环境相互作用的结果,在生物体不同器官、组织中分布的种类和数量不同,受植物本身及其生长环境影响<sup>[79]</sup>。用于葡萄酒产地鉴别的次级代谢产物主要有香气物质和酚类物质。随着全球化进程,更多企业为迎合市场,酿造葡萄酒趋向一致化,在气候条件、酿造工艺、品种等因素的共同影响下,单从感官分析判定葡萄酒产地十分困难。然而,采用仪器分析测定香气物质时,提取过程中易挥发香气物质的部分损失和仪器条件会一定程度影响测定结果。酚类物质是决定葡萄酒质量的重要参数之一,并取决于葡萄品种、气候环境、酿造工艺和陈酿条件<sup>[80]</sup>。Amargianitaki等<sup>[81]</sup>研究发现,葡萄中含有的花色苷和黄酮醇等多种次级代谢产物,均受品种、气候和栽培条件的强烈影响,可能是区分葡萄酒不同风格的良好候选物。

### 3.3 鉴别应用

#### 3.3.1 香气物质

香气物质是葡萄酒质量评价的重要指标之一,且种类繁多,利用葡萄酒中的香气成分鉴别葡萄酒产地已有大量报道。Berna等<sup>[82]</sup>采用GC-MS、金属氧化物电子鼻和MS-电子鼻联用技术对来自3个国家6个地区的34种‘长

相思’葡萄酒进行分类鉴定,获得酒样分类信息可以预测‘长相思’葡萄酒产地,判定结果平均误差为6.5%。Green等<sup>[4]</sup>应用顶空固相微萃取-LC法对新西兰、法国、奥地利3个产地葡萄酒香气进行区分,认为地理来源可以影响葡萄酒的挥发性成分和感官特性,并总结出不同种类香气物质及其对应的感官描述词。利用HPLC测定阿根廷门多萨标准化酿造葡萄酒中的酚类物质并进行感官特征分析,结果表明地理位置对葡萄酒酚类物质和感官评价有影响,且感官特征和酚类物质之间有相关性<sup>[83]</sup>。虽然目前葡萄酒产地鉴别技术有更多的选择性,但感官评价仍是一种重要方法。在葡萄酒香气和风味复杂度的鉴别中,大多采用结合轻同位素的方法进行鉴别,但是因为葡萄酒香气受气候条件、酿造工艺及品种的影响较大,其测定准确性仍有待提高。

#### 3.3.2 酚类物质

酚类物质是一类庞大的次生代谢产物,具有支撑红葡萄酒酒体的功能,从葡萄种子和果皮中提取。Belmiro等<sup>[76]</sup>采用HPLC-MS测定阿根廷和南非葡萄酒中的酚类物质,发现没食子酸、表儿茶素、儿茶素、槲皮素-3-葡萄糖苷、槲皮素、杨梅素和白藜芦醇这8种酚类物质含量在两个产地的葡萄酒中存在差异。Rocchetti等<sup>[84]</sup>应用超高效液相色谱-电喷雾电离-QTOF-MS测定6个不同地区的‘霞多丽’白葡萄酒中的酚类物质,结果表明黄酮类物质是区分葡萄酒产地的主要多酚类物质。Geana等<sup>[27]</sup>利用HPLC-二极管阵列测定罗马尼亚地区葡萄酒中7种酚类物质含量,发现(+)-表儿茶素、(-)-表儿茶素、对香豆酸、阿魏酸和白藜芦醇可以有效鉴别葡萄酒产地,同时该研究还对无机元素进行测定,结果表明两种方法相结合对葡萄酒产地鉴别具有更高的可行性。Amargianitaki等<sup>[81]</sup>借助二维NMR波谱获得葡萄酒的非挥发性代谢物谱和酚类代谢谱,将其与多元分析技术相结合,结果表明酿酒工艺、葡萄品种、葡萄酒年份及地理来源均会影响NMR代谢谱,有助于形成葡萄酒地理来源指纹图谱。Pisano等<sup>[85]</sup>研究表明花青素种类可以有效区分8个葡萄品种和3个葡萄酒产地,被认为是可以有效鉴别葡萄酒产地的物质。

目前,大多数研究结果均表明酚类物质可以假定为化学标记以区分葡萄酒产地,但也有研究得到不同结论。Fraige等<sup>[86]</sup>应用HPLC-二极管阵列-MS和吸收光谱法测定巴西不同产区11种葡萄品种中20种花青素,主成分分析结果表明,花青素在不同葡萄品种间有差异,但不同地域间无法通过花青素种类进行鉴别。Karasinski等<sup>[36]</sup>利用GC-TOFMS测定硅烷化的非挥发性有机化合物,结果表明地理因素对部分化合物(如某些氨基酸、糖酸、高级醇等)影响强烈,可能对产地鉴别有特别作用,可



作为辅助分析工具。Žurga等<sup>[87]</sup>测定克罗地亚两个当地品种和两个国际品种葡萄中的多种酚类物质,通过标准判别分析可以区分不同的葡萄品种和产地,认为酚类物质在产地真实属性鉴别中有应用潜力。目前对化合物的识别存在一定困难,样品经前处理后也很难使化合物被有效分离,需要进一步研究样品前处理方法。利用酚类物质鉴别葡萄酒产地方法仍不健全,与其他化合物或其他产地鉴别方法结合,可能会得到更好的效果。

综上所述,次级代谢产物在葡萄酒产地鉴别上有一定的应用价值,由于其与植物自身生长代谢密切相关,容易出现代谢组特性差异较小的情况,如不同产地相同品种植物会产生相似的次级代谢产物;此外,次级代谢产物在葡萄酒装瓶后仍会不断发生变化,随瓶储时间推移,葡萄酒中物质会发生不可控变化,对产地鉴别的准确性造成干扰。

#### 4 结 语

随着人民生活水平提高,越来越多人意识到原产地对食品质量的重要性,通过对葡萄酒的溯源可以更好地在源头控制葡萄酒品质,建立精确的指纹数据库,给葡萄酒市场管理提供参考依据。

许多研究已证实,利用多元素分析法和IRMS法进行葡萄酒产地的鉴别研究,具有一定的适用性和有效性,但通常不能避免一定误差。目前研究仍存在以下两方面问题:1)测定样品数量有限。大多数研究只测定几十种或上百种样本,对于模型和数据库的建立有局限性;同时,判别模型的建立无法收集目标产区的所有元素数据,且葡萄酒中矿质元素含量和稳定同位素比受种植地土壤、气候、品种、酿造工艺等多重因素影响。因此,开发100%精确的葡萄酒产地鉴别技术十分困难,只有使用大量样本数据才能提高判别准确率。2)测定元素种类较多,对特征性元素的筛选不够准确。结合各地区土壤、葡萄枝条、葡萄汁、葡萄酒中的矿质元素,有助于筛选出更多样、更精准的产地特征性元素,以建立各产地葡萄酒特征性元素数据库。此外,利用轻稳定同位素进行葡萄酒产地鉴别时,通常不能只利用一种同位素,应与多元素分析方法相结合。金属稳定同位素Sr在葡萄酒产地鉴别方面有很好应用前景。稀土元素在应对气候和酿造工艺变化方面表现更加稳定,后续应该更多关注一些稀土元素在葡萄酒产地鉴别中的应用。

#### 参考文献:

[1] ŠPERKOVÁ J, SUCHÁNEK M. Multivariate classification of wines from different Bohemian regions (Czech Republic)[J]. Food Chemistry, 2005, 93(4): 659-663. DOI:10.1016/j.foodchem.2004.10.044.

[2] Kathy. 2018年中国葡萄酒产量、消费量双降[EB/OL]. (2019-04-15). [https://www.sohu.com/a/308204168\\_667878](https://www.sohu.com/a/308204168_667878).

[3] PETRINI R, SANSONE L, SLEJKO F F, et al. The <sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr strontium isotopic systematics applied to *Glera vineyards*: a tracer for the geographical origin of the Prosecco[J]. Food Chemistry, 2015, 170: 138-144. DOI:10.1016/j.foodchem.2014.08.051.

[4] GREEN J A, PARR W V, BREITMEYER J, et al. Sensory and chemical characterisation of Sauvignon blanc wine: influence of source of origin[J]. Food Research International, 2011, 44(9): 2788-2797. DOI:10.1016/j.foodres.2011.06.005.

[5] 杨永. 地理保护: 优质葡萄酒的身份标记[J]. 酿酒科技, 2012(3): 114-117.

[6] 李巍. 中国葡萄酒产区划分浅议[C]//首届干旱半干旱区葡萄产业可持续发展国际学术研讨会论文集. 吐鲁番: 中国农学会, 2009: 34-41.

[7] 韩永奇. 提升新时代区域葡萄酒竞争力情境下的产区个性塑造: 现实问题、竞争背景与路径选择: 以甘肃河西走廊葡萄酒产区为例[J]. 中州大学学报, 2018, 35(4): 23-29. DOI:10.13783/j.cnki.cn41-1275/g4.2018.04.005.

[8] 李雪, 杨和财, 李换梅. 中法葡萄酒地理标志、质量等级、标签比较研究[J]. 中国酿造, 2017, 36(11): 185-188. DOI:10.11882/j.issn.0254-5071.2017.11.040.

[9] DOTANIYA M L, MEENA V D. Rhizosphere effect on nutrient availability in soil and its uptake by plants: a review[J]. Proceedings of the National Academy of Sciences, 2015, 85(1): 1-12. DOI:10.1007/s40011-013-0297-0.

[10] RICARDO-RODRIGUES S, LARANJO M, COELLO R, et al. Terroir influence on quality of 'Crimson' table grapes[J]. Scientia Horticulturae, 2019, 245: 244-249. DOI:10.1016/j.scienta.2018.10.035.

[11] MILIĆEVIĆ T, UROŠEVIĆ M A, RELIĆ D, et al. Bioavailability of potentially toxic elements in soil-grapevine (leaf, skin, pulp and seed) system and environmental and health risk assessment[J]. Science of the Total Environment, 2018, 626: 528-545. DOI:10.1016/j.scitotenv.2018.01.094.

[12] BLOTEVOGEL S, SCHRECK E, LAPLANCHE C, et al. Soil chemistry and meteorological conditions influence the elemental profiles of West European wines[J]. Food Chemistry, 2019, 298: 125033. DOI:10.1016/j.foodchem.2019.125033.

[13] CABRITA M J, MARTINS N, BARRULAS P, et al. Multi-element composition of red, white and palhete amphora wines from Alentejo by ICPMS[J]. Food Control, 2018, 92: 80-85. DOI:10.1016/j.foodcont.2018.04.041.

[14] SHIMIZU H, AKAMATSU F, KAMADA A, et al. Discrimination of wine from grape cultivated in Japan, imported wine, and others by multi-elemental analysis[J]. Journal of Bioscience & Bioengineering, 2018, 125(4): 413-418. DOI:10.1016/j.jbiosc.2017.10.016.

[15] SOARES F, ANZANELLOET M J, FOGLIATTOET F S, et al. Element selection and concentration analysis for classifying South America wine samples according to the country of origin[J]. Computers and Electronics in Agriculture, 2018, 150: 33-40. DOI:10.1016/j.compag.2018.03.027.

[16] HOPFER H, NELSON J, COLLINS T S, et al. The combined impact of vineyard origin and processing winery on the elemental profile of red wines[J]. Food Chemistry, 2015, 172: 486-496. DOI:10.1016/j.foodchem.2014.09.113.

[17] MARTIN A E, WATLING R J, LEE G S. The multi-element determination and regional discrimination of Australian wines[J].

- Food Chemistry, 2012, 133(3): 1081-1089. DOI:10.1016/j.foodchem.2012.02.013.
- [18] POTORTI A G, TURCO V L, SAITTA M, et al. Chemometric analysis of minerals and trace elements in Sicilian wines from two different grape cultivars[J]. Natural Product Research, 2017, 31(9): 1000-1005. DOI:10.1080/14786419.2016.1261341.
- [19] PÉREZ-ÁLVAREZA E P, GARCIA R, BARRULAS P, et al. Classification of wines according to several factors by ICP-MS multi-element analysis[J]. Food Chemistry, 2019, 270: 273-280. DOI:10.1016/j.foodchem.2018.07.087.
- [20] PASVANKA K, TZACHRISTAS A, KOSTAKIS M, et al. Geographic characterization of Greek wine by inductively coupled plasma-mass spectrometry macroelemental analysis[J]. Analytical Letters, 2019, 52(17): 2741-2750. DOI:10.1080/00032719.2019.1596118.
- [21] ROCHA S, PINTO E, ALMEIDA A, et al. Multi elemental analysis as a tool for characterization and differentiation of Portuguese wines according to their protected geographical indication[J]. Food Control, 2019, 103: 27-35. DOI:10.1016/j.foodcont.2019.03.034.
- [22] YAMASHITA G H, ANZANELLO M J, SOARES F, et al. Hierarchical classification of sparkling wine samples according to the country of origin based on the most informative chemical elements[J]. Food Control, 2019, 106: 106737. DOI:10.1016/j.foodcont.2019.106737.
- [23] SELIH V S, SALA M, DRGAN V. Multi-element analysis of wines by ICP-MS and ICP-OES and their classification according to geographical origin in Slovenia[J]. Food Chemistry, 2014, 153: 414-423. DOI:10.1016/j.foodchem.2013.12.081.
- [24] ANGUS N S, O'KEEFFE T J, STUART K R, et al. Regional classification of New Zealand red wines using inductively-coupled plasma-mass spectrometry (ICP-MS)[J]. Australian Journal of Grape and Wine Research, 2008, 12(2): 170-176. DOI:10.1111/j.1755-0238.2006.tb00057.x.
- [25] MAURIZIO A, FEDERICA B, DAVIDE M, et al. Wine traceability with rare earth elements[J]. Beverages, 2018, 4(23): 1-11. DOI:10.3390/beverages401002.
- [26] KRZYLICOVA D, FIKETŽ, KNI EWALD G. Classification of croatian wine varieties using multivariate analysis of data obtained by high resolution ICP-MS analysis[J]. Food Research International, 2013, 54(1): 621-626. DOI:10.1016/j.foodres.2013.07.053.
- [27] GEANA I, IORDACHE A, IONETE R, et al. Geographical origin identification of Romanian wines by ICP-MS elemental analysis[J]. Food Chemistry, 2013, 138(2/3): 1125-1134. DOI:10.1016/j.foodchem.2012.11.104.
- [28] SEN I, TOKATLI F. Characterization and classification of Turkish wines based on elemental composition[J]. American Journal of Enology and Viticulture, 2014, 65: 134-142. DOI:10.5344/ajev.2013.13081.
- [29] DUTRA S V, ADAMI L, MARCON A R, et al. Characterization of wines according the geographical origin by analysis of isotopes and minerals and the influence of harvest on the isotope values[J]. Food Chemistry, 2013, 141(3): 2148-2153. DOI:10.1016/j.foodchem.2013.04.106.
- [30] COETZEE P P, VANJAARSVELD F P, VANHAECKE F. Intraregional classification of wine via ICP-MS elemental fingerprinting[J]. Food Chemistry, 2014, 164: 485-492. DOI:10.1016/j.foodchem.2014.05.027.
- [31] AZCARATE S M, MARTINEZ L D, SAVIO M. Classification of monovarietal Argentinean white wines by their elemental profile[J]. Food Control, 2015, 57: 268-274. DOI:10.1016/j.foodcont.2015.04.025.
- [32] CHENG Jiangfeng, ZHAI Yingxue, TAYLOR D K. Several mineral elements discriminate the origin of wines from three districts in China[J]. International Journal of Food Properties, 2015, 18(7): 1460-1470. DOI:10.1080/10942912.2014.903415.
- [33] DINCA O R, IONETE R E, COSTINEL D, et al. Regional and vintage discrimination of Romanian wines based on elemental and isotopic fingerprinting[J]. Food Analytical Methods, 2016, 9(8): 2406-2417. DOI:10.1007/s12161-016-0404-y.
- [34] PEPI S, VACCARO C. Geochemical fingerprints of "Prosecco" wine based on major and trace elements[J]. Environmental Geochemistry and Health, 2017, 40(2): 833-847. DOI:10.1007/s10653-017-0029-0.
- [35] KOKKINOFTA R, FOTAKIS C, ZERVOU M, et al. Isotopic and elemental authenticity markers: a case study on cypriot wines[J]. Food Analytical Methods, 2017, 10(12): 3902-3913. DOI:10.1007/s12161-017-0959-2.
- [36] KARASINSKI J, ELGUERAJ C T, IBARRA A A G. et al. Comparative evaluation of red wine from various European regions using mass spectrometry tools[J]. Analytical Letters, 2018, 51(16): 2643-2657. DOI:10.1080/00032719.2018.1442472.
- [37] MIRABAL-GALLARDO Y, CAROCA M A, MUÑOZ L, et al. Multi-element analysis and differentiation of Chilean wines using mineral composition and multivariate statistics[J]. Ciencia e Investigación Agraria, 2018, 45(2): 181-191. DOI:10.7764/rcia.v45i2.1883.
- [38] CATARINO S, MADEIRA M, MONTEIRO F, et al. Mineral composition through soil-wine system of Portuguese vineyards and its potential for wine traceability[J]. Beverages, 2018, 4(85): 1-20. DOI:10.3390/beverages4040085.
- [39] FAN Shuangxi, ZHONG Qiding, GAO Hongbo, et al. Elemental profile and oxygen isotope ratio ( $\delta^{18}\text{O}$ ) for verifying the geographical origin of Chinese wines[J]. Journal of Food & Drug Analysis, 2018, 26(3): 1033-1044. DOI:10.1016/j.jfda.2017.12.009.
- [40] ORELLANA S, JOHANSENA M, GAZIS C. Geographic classification of U.S. Washington State wines using elemental and water[J]. Food Chemistry, 2019, 1: 1-27. DOI:10.1016/j.foodchem.2019.100007.
- [41] WU Hao, TIAN Ling, CHEN Bo, et al. Verification of imported red wine origin into China using multi isotope and elemental analyses[J]. Food Chemistry, 2019, 301: 125137. DOI:10.1016/j.foodchem.2019.125137.
- [42] EPOVA E N, BÉRAIL S, SÉBY F, et al. Strontium elemental and isotopic signatures of Bordeaux wines for authenticity and geographical origin assessment[J]. Food Chemistry, 2019, 294: 35-45. DOI:10.1016/j.foodchem.2019.04.068.
- [43] SUN Shumin, GUO Boli, WEI Yimin, Origin assignment by multi-element stable isotopes of lamb tissues[J]. Food Chemistry, 2016, 213: 675-681. DOI:10.1016/j.foodchem.2016.07.013.
- [44] YE Xiaohui, JIN Shan, WANG Danhong, et al. Identification of the origin of white tea based on mineral element content[J]. Food Analytical Methods, 2017, 10(1): 191-199. DOI:10.1007/s12161-016-0568-5.
- [45] CHEN Chunting, CHEN Boryann, NAI Yushin, et al. Novel inspection of sugar residue and origin in honey based on the  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$  isotopic ratio and protein content[J]. Journal of Food and Drug Analysis, 2018, 27(1): 175-183. DOI:10.1016/j.jfda.2018.08.004.



- [46] WEST J B, EHLERINGER J R, CERLING T E. Geography and vintage predicted by a novel GIS model of wine  $\delta^{18}\text{O}$ [J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2007, 55(17): 7075-7083. DOI:10.1021/jf071211r.
- [47] 高培钧, 程劲松, 王承明. 葡萄酒原产地判定技术研究进展[J]. *中外葡萄与葡萄酒*, 2012(5): 58-62. DOI:10.3969/j.issn.1004-7360.2012.05.017.
- [48] STEWART B W, CAPO R C, CHADWICK O A. Quantitative strontium isotope models for weathering, pedogenesis and biogeochemical cycling[J]. *Geoderma*, 1998, 82(1/3): 173-195. DOI:10.1016/S0016-7061(97)00101-8.
- [49] MARCHIONNI S, BUCCIANI A, BOLLATI A, et al. Conservation of  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  isotopic ratios during the winemaking processes of 'Red' wines to validate their use as geographic tracer[J]. *Food Chemistry*, 2016, 190: 777-785. DOI:10.1016/j.foodchem.2015.06.026.
- [50] DURANTE C, BASCHIERI C, BERTACCHINI L, et al. Geographical traceability based on  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  indicator: a first approach for PDO Lambrusco wines from Modena[J]. *Food Chemistry*, 2013, 141(3): 2779-2787. DOI:10.1016/j.foodchem.2013.05.108.
- [51] DURANTE C, BASCHIERI C, BERTACCHINI L, et al. An analytical approach to Sr isotope ratio determination in Lambrusco wines for geographical traceability purposes[J]. *Food Chemistry*, 2015, 173: 557-563. DOI:10.1016/j.foodchem.2014.10.086.
- [52] DURANTE C, BERTACCHINI L, COCCHI M, et al. Development of  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  maps as targeted strategy to support wine quality[J]. *Food Chemistry*, 2018, 255: 139-146. DOI:10.1016/j.foodchem.2018.02.084.
- [53] 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. DOI:10.1016/j.foodchem.2014.07.043.
- [54] CAMIN F, DORDEVIC N, WEHRENS R, et al. Climatic and geographical dependence of the H, C and O stable isotope ratios of Italian wine[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2015, 853: 384-390. DOI:10.1016/j.aca.2014.09.049.
- [55] 江伟, 吴幼茹, 薛洁. C、H、O同位素分析在葡萄酒产区鉴别中的应用[J]. *食品科学*, 2016, 37(6): 166-171. DOI:10.7506/spkx1002-6630-201606030.
- [56] GODELMANN R, FANG F, HUMPFER E, et al. Targeted and nontargeted wine analysis by  $^1\text{H}$  NMR spectroscopy combined with multivariate statistical analysis. differentiation of important parameters: grape variety, geographical origin, year of vintage[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2013, 61(23): 5610-5619.
- [57] JIANG Wei, XUE Jie, LIU Xiang, 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]. *International Journal of Food Science & Technology*, 2015, 50(3): 774-781. DOI:10.1111/ijfs.12686.
- [58] 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 Chemistry*, 2014, 165: 134-139. DOI:10.1016/j.foodchem.2014.05.088.
- [59] MONAKHOVA Y B, GODELMANN R, HERMANN A, et al. Synergistic effect of the simultaneous chemometric analysis of  $^1\text{H}$  NMR spectroscopic and stable isotope (SNIF-NMR,  $^{18}\text{O}$ ,  $^{13}\text{C}$ ) data: application to wine analysis[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2014, 833: 29-39. DOI:10.1016/j.aca.2014.05.005.
- [60] PERINI M, ROLLE L, FRANCESCHI P, et al. H, C, and O Stable isotope ratios of passito wine[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2015, 63(25): 5851-5857. DOI:10.1016/j.aca.2014.05.005.
- [61] 吴浩, 谢丽琪, 靳保辉, 等. 气相色谱-燃烧-同位素比率质谱法测定葡萄酒中5种挥发性组分的碳同位素比值及其在产地溯源中的应用[J]. *分析化学*, 2015, 43(3): 344-349. DOI:10.11895/j.issn.0253-3820.140761.
- [62] CHANTZI P, POUTOUKI A, DOTSIKA E. D-O-C Stable isotopes,  $^{14}\text{C}$  radiocarbon and radiogenic isotope techniques applied in wine products for geographical origin and authentication[J]. *Grape and Wine Biotechnology*, 2016, 66(10): 442-458. DOI:10.5772/64933.
- [63] GEANA E I, POPESCU R, COTINEL D, et al. Verifying the red wines adulteration through isotopic and chromatographic investigations coupled with multivariate statistic interpretation of the data[J]. *Food Control*, 2016, 62: 1-9. DOI:10.1016/j.foodcont.2015.10.003.
- [64] 吴浩, 周昱, 陈靖博, 等. 基于元素含量和稳定同位素比值的宁夏贺兰山东麓地区有机葡萄酒甄别[J]. *食品科学*, 2017, 38(16): 257-261. DOI:10.7506/spkx1002-6630-201716040.
- [65] BONELLO F, CRAVERO M C, DELL'ORO V, et al. Wine traceability using chemical analysis, isotopic parameters, and sensory profiles[J]. *Beverages*, 2018, 4(3): 54-65. DOI:10.3390/beverages4030054.
- [66] HORACEK M, KOLAR K, HOLA M, et al. Investigation of geographic origin of wine from border regions: potential limitations and possibilities of different analytical methods and combinations of methods to identify the correct side of the border[C]//41st World Congress of Vine and Wine, November 19-23, 2018: 1-3.
- [67] ALMEIDA C M S, ALMEIDA A C, SAINT'PIERRE T D, et al. Boron isotopic ratio in Brazilian red wines: a potential tool for origin and quality studies[J]. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 2017, 28(10): 1989-1994. DOI:10.21577/0103-5053.20170043.
- [68] 王琛, 赵永刚, 姜小燕, 等. 红酒中的 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 同位素比测定[J]. *化学分析计量*, 2009, 18(6): 24-27. DOI:10.3969/j.issn.1008-6145.2009.06.006.
- [69] GEANĂ E I, SANDRU C, STANCIU V, et al. Elemental profile and  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  isotope ratio as fingerprints for geographical traceability of wines: an approach on Romanian wines[J]. *Food Analytical Methods*, 2017, 10(1): 63-73. DOI:10.1007/s12161-016-0550-2.
- [70] 逯海, 刘懿臻, 王军, 等. 镁同位素分析技术应用于葡萄酒辨别的探索研究[J]. *分析化学*, 2012, 40(10): 1598-1601. DOI:10.3724/SP.J.1096.2012.20143.
- [71] MIHALJEVIČ M, ETTLER V, ŠEBEK O, et al. Lead isotopic signatures of wine and vineyard soils-tracers of lead origin[J]. *Journal of Geochemical Exploration*, 2006, 88(1): 130-133. DOI:10.1016/j.gexplo.2005.08.025.
- [72] CIBELE M S, ALMEIDA A C, GODOY M L D P, et al. Differentiation among Brazilian wine regions based on lead isotopic data[J]. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 2016, 27(6): 1027-1031. DOI:10.5935/0103-5053.20150358.
- [73] ZHONG Yaoguang. Electronic nose for food sensory evaluation[M]// *Evaluation Technologies for Food Quality*. Woodhead: Woodhead Publishing, 2019: 7-22. DOI:10.1016/B978-0-12-814217-2.00002-0.
- [74] ZIŁKOWSKA A, WĄSOWICZ E, JELEŃ H H. Differentiation of wines according to grape variety and geographical origin based on volatiles profiling using SPME-MS and SPME-GC/MS methods[J]. *Food Chemistry*, 2016, 213: 714-720. DOI:10.1016/j.foodchem.2016.06.120.

- [75] 陶永胜, 李华. 葡萄酒香气成分的仪器分析方法评述[J]. 科技导报, 2008, 26(24): 89-94. DOI:10.3321/j.issn:1000-7857.2008.24.018.
- [76] BELMIRO T M C, PEREIRA C F, PAIM A P S. Red wines from south America: content of phenolic compounds and chemometric distinction by origin[J]. Microchemical Journal, 2017, 133: 114-120. DOI:10.1016/j.microc.2017.03.018.
- [77] COSTA N L, LLOBODANIN L A G, CASTRO I A, et al. Using support vector machines and neural networks to classify merlot wines from south America[J]. Information Processing in Agriculture, 2019, 6(2): 265-278. DOI:10.1016/j.inpa.2018.10.003.
- [78] VALENTIN L, BARROSO L P, BARBOSA R M, et al. Chemical typicality of south American red wines classified according to their volatile and phenolic compounds using multivariate analysis[J]. Food Chemistry, 2019, 19: 1-30. DOI:10.1016/j.foodchem.2019.125340.
- [79] 苏文华, 张光飞, 李秀华, 等. 植物药材次生代谢产物的积累与环境的关 系[J]. 中草药, 2005, 36(9): 1415-1418. DOI:10.3321/j.issn:0253-2670.2005.09.052.
- [80] NILE S H, PARK S W. Edible berries: bioactive components and their effect on human health[J]. Nutrition, 2014, 30(2): 134-144. DOI:10.1016/j.nut.2013.04.007.
- [81] AMARGIANITAKI M, SPYROS A. NMR-based metabolomics in wine quality control and authentication[J]. Chemical and Biological Technologies in Agriculture, 2017, 4(9): 1-12. DOI:10.1186/s40538-017-0092-x.
- [82] BERNA A Z, TROWELL S, CLIFFORD D, et al. Geographical origin of Sauvignon blanc wines predicted by mass spectrometry and metal oxide based electronic nose[J]. Analytica Chimica Acta, 2009, 648(2): 146-152. DOI:10.1016/j.aca.2009.06.056.
- [83] URVIETA R, BUSCEMA F, BOTTINI R, et al. Phenolic and sensory profiles discriminate geographical indications for Malbec wines from different regions of Mendoza, Argentina[J]. Food Chemistry, 2018, 256(1): 120-127. DOI:10.1016/j.foodchem.2018.05.083.
- [84] ROCCHETTI G, GATTI M, BAVARESCO L, et al. Untargeted metabolomics to investigate the phenolic composition of Chardonnay wines from different origins[J]. Journal of Food Composition and Analysis, 2018, 71: 87-93. DOI:10.1016/j.jfca.2018.05.010.
- [85] PISANO P L, SILVA M F, OLIVIERI A C. Anthocyanins as markers for the classification of Argentinean wines according to botanical and geographical origin. Chemometric modeling of liquid chromatography-mass spectrometry data[J]. Food Chemistry, 2015, 175: 174-180. DOI:10.1016/j.foodchem.2014.11.124.
- [86] FRAIGE K, PEREIRA-FILHO E R, CARRILHO E. Fingerprinting of anthocyanins from grapes produced in Brazil using HPLC-DAD-MS and exploratory analysis by principal component analysis[J]. Food Chemistry, 2014, 145(4): 395-403. DOI:10.1016/j.foodchem.2013.08.066.
- [87] ŽURGA P, VAHČIĆ N, PASKOVIĆ I, et al. Croatian wines from native grape varieties have highly distinct phenolic (nutraceutic) profiles than wines from non-native varieties with same geographic origin[J]. Chemistry and Biodiversity, 2019, 16(8): 1-11. DOI:10.1002/cbdv.201900218.