

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. doi: 10.13386/j.issn1002-0306.2023100186

KAI Jianrong, MA Haiyan, ZHANG Wei, 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. (in Chinese with English abstract). doi: 10.13386/j.issn1002-0306.2023100186

· 分析检测 ·

贺兰山东麓子产区马瑟兰葡萄酒产地识别研究

开建荣¹, 马海燕², 张 伟³, 陈 翔¹, 王彩艳¹, 张 静¹, 李彩虹¹, 葛 谦^{1,*}

(1.宁夏农产品质量标准与检测技术研究所, 宁夏银川 750002;

2.宁夏职业技术学院, 宁夏银川 750021;

3.宁夏农林科学院农业资源与环境研究所, 宁夏银川 750002)

摘 要:目的: 以宁夏贺兰山东麓不同子产区马瑟兰单品葡萄酒为研究对象, 明确葡萄酒中碳、氧稳定同位素分馏特征, 探讨碳、氧稳定同位素及矿物元素在小尺度区域葡萄酒产地识别中的可行性。方法: 采集红寺堡、青铜峡、永宁、贺兰和镇北堡 5 个子产区马瑟兰单品葡萄酒样品 45 份, 监测分析葡萄酒中矿物元素含量及 $\delta^{13}\text{C}$ 、 $\delta^{18}\text{O}$ 值, 采用 Fisher 线性判别分析方法, 构建基于稳定同位素、矿物元素的葡萄酒产地判别模型。结果: 碳、氧稳定同位素在葡萄酒发酵过程中存在明显的分馏, 总 $\delta^{13}\text{C}$ > 乙醇 $\delta^{13}\text{C}$ > 甘油 $\delta^{13}\text{C}$, 三者表现出一定的同源性; $\delta^{18}\text{O}$ 大小依次为葡萄汁 $\delta^{18}\text{O}$ > 葡萄酒中 $\delta^{18}\text{O}$ > 水中 $\delta^{18}\text{O}$ 。As、B、K、Li、Mn、Ni、Pb、Rb、Sb、Sr、Ti、Cs 元素在部分产区间存在显著差异 ($P < 0.05$), $\delta^{13}\text{C}$ 、 $\delta^{18}\text{O}$ 及 Ba、Ca 等 13 种矿物元素在不同产区间不存在显著差异 ($P > 0.05$)。基于碳、氧稳定同位素构建的葡萄酒产地判别模型的正确判别率仅为 40%, 基于矿物元素以及碳、氧稳定同位素结合矿物元素的正确判别率均为 95.6%。结论: 矿物元素可有效区分不同子产区的葡萄酒样品的有效指标, 但碳、氧稳定同位素不能作为小尺度区域葡萄酒产地判别的有效指标。

关键词: 贺兰山东麓葡萄酒, 子产区, 稳定同位素, 矿物元素, 产地识别

中图分类号: TS262.6

文献标识码: A

文章编号: 1002-0306(2024)19-0278-08

DOI: 10.13386/j.issn1002-0306.2023100186



本文网刊:

Research on the Identification of Matheran Wine Region in the East Foot of Helan Mountain

KAI Jianrong¹, MA Haiyan², ZHANG Wei³, CHEN Xiang¹, WANG Caiyan¹, ZHANG Jing¹,
LI Caihong¹, GE Qian^{1,*}

(1. Institute of Quality Standard and Testing Technology for Agro-Products of Ningxia, Yinchuan 750002, China;

2. Ningxia Polytechnic, Yinchuan 750021, China;

3. Institute of Agricultural Resources and Environment, Ningxia Academy of Agricultural and Forestry Sciences, Yinchuan 750002, China)

Abstract: Objective: To explore the feasibility of using stable carbon and oxygen isotopes and mineral elements in small-scale regional wine production identification, the fractionation characteristics of stable isotopes of carbon and oxygen in wine of Matheran single wine from different sub-producing areas at the eastern foot of Helan Mountain in Ningxia were studied. Methods: Forty-five samples of Massellan single wine from 5 sub-producing areas of Hongsipu, Qingtongxia, Yongning, Helan, and Zhenbeipu were selected to analyze the mineral element contents and the values of $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{18}\text{O}$.

收稿日期: 2023-10-23

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

作者简介: 开建荣 (1988-), 女, 博士研究生, 助理研究员, 研究方向: 农产品质量产地识别研究, E-mail: kaijianrong6688@163.com。

* 通信作者: 葛谦 (1988-), 女, 博士, 副研究员, 研究方向: 葡萄酒微生物选育与葡萄酒风格评价, E-mail: geqian_1116@163.com。

The fisher linear discriminant analysis method was used to establish a wine region discriminant model based on stable isotopes and mineral elements. Result: Carbon and oxygen stable isotopes exhibited significant fractionation during wine fermentation, with a total $\delta^{13}\text{C}$ >ethanol $\delta^{13}\text{C}$ >glycerol $\delta^{13}\text{C}$, and the three showed a certain degree of homology. The order of the $\delta^{18}\text{O}$ size was grape juice $\delta^{18}\text{O}$ >wine $\delta^{18}\text{O}$ >water $\delta^{18}\text{O}$. As, B, K, Li, Mn, Ni, Pb, Rb, Sb, Sr, Ti and Cs showed significant differences between some production areas ($P<0.05$). There was no significant difference in the distribution of $\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{18}\text{O}$, Ba, Ca and other 13 mineral elements among different regions ($P>0.05$). The accuracy rate of origin discrimination based on stable carbon and oxygen isotopes was only 40%, while the accuracy rates based on mineral elements and carbon and oxygen stable isotopes combined with mineral elements were both 95.6%. Conclusion: Mineral elements can distinguish wine samples from different sub-producing areas effectively. Stable carbon and oxygen isotopes cannot be used to identify the producing areas of wine from different small-scale regions.

Key words: wine at the eastern of Helan Mountain; sub-producing area; stable isotope; mineral elements; origin identification

马瑟兰葡萄因具有抗病、抗旱、酚类物质含量高、单宁结构良好、感官特征和品质独特等优势^[1], 2001 年引入中国, 目前种植面积超过 200 hm^2 ^[2], 被称为“中国葡萄酒的明日之星”。宁夏是马瑟兰葡萄的主要种植区域。宁夏贺兰山东麓葡萄酒产区因其独特的风土条件, 2003 年“贺兰山东麓葡萄酒”获国家地理标志产品认证, 2011 年国家质检总局重新划定保护区范围, 扩大保护区面积到 20 万公顷, 可用于开发种植的葡萄土地 150 万亩, 2021 年入选《中欧地理标志协定》首批 100 个互认产品, 是全国最大的葡萄酒国家地理标志产品保护产区。基于产区发展现状和产区风土条件差异, 目前已形成了石嘴山、贺兰、银川、永宁、青铜峡、红寺堡等多个核心子产区^[3], 并在各个子产区形成了一定规模的葡萄园和酒庄产业集群。作为我国影响力最大的国家地理标志葡萄酒产品之一, 目前产区地理标志产品有效保护手段匮乏, 产地识别体系不健全, 从而存在伪造地理标签, 以次充好的现象与潜在风险, 严重打击消费者信心, 影响地理标志产品助力产区发展。

随着人们生活水平的提高, 消费水平和消费理念的不断变化, 葡萄酒品质和商业附加值也通常将产地来源作为其内在的评价标准。目前, 基于不同产地矿物元素特征可有效鉴别大尺度区域的葡萄酒原产地^[4-6], 且有很高的准确率, 如 Soares 等^[7] 根据矿物元素含量建立的线性判别分析模型对南美洲 4 个国家(阿根廷、巴西、智利、乌拉圭)来源的葡萄酒整体正确判别率为 99.9%; Orellana 等^[8] 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%; 刘霞等^[9] 将 K、Ca 和 Mg 元素作为特征元素, 应用于河西走廊产区赤霞珠葡萄酒的原产地保护; 李彩虹等^[10] 采用 Fisher 判别分析, 根据贺兰山东麓、沙城、清徐、武威、渤海湾和云南高原 6 个产区赤霞珠葡萄酒样中的矿物元素差异进行回代检验和交叉检验, 正确判别率分别为 98.6% 和 84.7%。植物中 $\delta^{13}\text{C}$ 值范围因不同光途径合成的碳水化合物而不同^[11-13], $\delta^{18}\text{O}$ 易受到地理位置、海岸线、海拔等因

素的影响^[14-15], 因此, $\delta^{13}\text{C}$ 、 $\delta^{18}\text{O}$ 是农产品产地判别的良好指标^[16-18], 如吴浩等^[19] 通过 5 种挥发性组分中碳稳定同位素比值, 对法国、澳大利亚、美国和中国 4 个产区的葡萄酒可进行有效区分; 江伟等^[20] 基于碳、氢、氧同位素可有效鉴别河北昌黎、山东蓬莱、宁夏贺兰山东麓和河北沙城 4 大产区的 60 个葡萄酒样品。

有研究表明^[21] 基于矿物元素可有效区分县域级不同小产区枸杞样品, 正确判别率达 82.0%, 但目前还没有小产区葡萄酒的产地判别的相关研究。考虑到葡萄酒中的物质不仅来源于原料成分, 还与其发酵过程息息相关, 如葡萄酒中的乙醇是酵母菌在无氧条件下对糖的不完全分解而产生^[22], 葡萄酒酿造过程中, 在酒精发酵开始时, 磷酸二羧丙酮的氧化过程中产生了约 8% 的糖转化为甘油^[23]; 在葡萄酒发酵过程中也发生了氧同位素的分馏。因此, 本文对矿物元素、葡萄酒不同组分中稳定同位素在宁夏贺兰山东麓葡萄酒子产区葡萄酒的产地溯源的可行性进行研究, 为贺兰山东麓各核心子产区葡萄酒风格的整体定位提供理论基础。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

葡萄酒材料 2019 年采集贺兰山东麓不同子产区: 红寺堡($n=4$, 3 个酒庄)、青铜峡($n=14$, 6 个酒庄)、永宁($n=12$, 6 个酒庄)、贺兰($n=9$, 5 个酒庄)、镇北堡($n=6$, 4 个酒庄), 所有葡萄酒均为马瑟兰单品葡萄酒。采集相应酒庄灌溉水和葡萄, 葡萄压榨成葡萄汁; IAEA-CH-6(蔗糖, $\delta^{13}\text{C}$ V-PDB= -10.449%) 奥地利国际原子能机构; B2155(蔗糖, $\delta^{13}\text{C}$ V-PDB= -26.98%) 英国 EMA 公司; USGS64($\delta^{13}\text{C}$ V-PDB= -40.81%) 美国地质勘探局; 氢氧化钠、五氧化二磷、玻璃碳、炭黑、氧化铜、三氧化二铝、线状还原铜、锡舟、银杯(规格: 4 mm×4 mm×11 mm) 德国 Elementar 公司; 甘油 天津科密欧化学试剂有限公司; As、B、Ba、Ca、Cd、Ce、Co、Cr、Cu、K、Fe、Li、Mg、Mn、Mo、Na、Ni、Pb、Rb、Sb、Sr、Ti、V、Zn、Cs 混合标准溶液 美国 Perkin Elmer 公司; 硝

酸 优级纯, 德国 Meker 公司; CO_2 标准气体($\delta^{13}\text{C}=-10.00\text{‰}\pm 0.02\text{‰}$) 中国标准物质中心。

Vario PYRO cube 元素分析仪、Isoprime 100 型同位素比率质谱仪 德国 Elementar 公司; Vanquish Core 液相色谱 美国 Thermo Fisher; 色谱柱 Rezex ROA-Organic Acid H+ 美国 Phenomenex; EQ-IRMS 水平衡仪-同位素比质谱 美国 Thermo Finnigan; ELAN DRC-e 型 ICP-MS 仪 美国 Perkin Elmer 公司; Mars6 Xpress 微波消解仪 美国 CEM 公司; AL104 型电子天平 梅特勒-托利多; XP6 型天平 瑞士 Mettler-Toledo 公司。

1.2 实验方法

1.2.1 稳定同位素比值测定

1.2.1.1 葡萄酒中碳稳定同位素比值测定 总 $\delta^{13}\text{C}$ 的测定参照行业标准 QB/T 4852-2015^[24] 起泡葡萄酒中二氧化碳的稳定碳同位素比值($^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$)测定方法, 取 10 mL 葡萄酒样品于离心管中, 放置于 $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ 条件下冷冻干燥 2~3 d, 取出冻干物质装入样品袋待测。称取 6~7 mg 冻干物, 放入锡箔杯中包好, 然后放入元素分析仪的固体样品自动进样盘中。碳通过高温燃烧后经氧化铜还原成 CO_2 , 再进入稳定同位素比率质谱仪中进行检测。检测条件: 元素分析仪中燃烧炉和氧化炉的温度分别为 $1150\text{ }^{\circ}\text{C}$ 和 $850\text{ }^{\circ}\text{C}$, 载气 $\text{He}(99.999\%)$, 流量为 $250\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 。在分析过程中碳稳定同位素使用 IAEA-CH-6、B2155 和 USGS64, 采用三点校正的方法对测试结果进行校正。

参照行业标准 SN/T 4675.31-2019^[25] 出口葡萄酒中丙三醇碳稳定同位素比值的测定, 酒样稀释 100 倍, 过 $0.22\text{ }\mu\text{m}$ 滤膜后置于进样瓶中。样品中两种物质的分离由流动相和色谱柱完成, 配制 $5\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 硫酸为流动相, $0.2\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 磷酸和 $0.2\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 过二硫酸钠溶液为氧化剂, 以上溶液于超声清洗机中超声 5 min, 以除去气泡。选择 CO_2 标准气体($\delta^{13}\text{C}=-10.00\text{‰}\pm 0.02\text{‰}$) 为工作参考气体。将浓度为 87.32% 的 Vodka 乙醇标准品($\delta^{13}\text{C}=27.53\text{‰}\pm 0.02\text{‰}$) 稀释 8 倍作为质量控制样品, 以校准偏移结果。使用测定样品, 配备 Surveyor 液相色谱、Isolink 接口及自动进样器。由于乙醇和甘油在葡萄酒中含量不同, 以不同进样量保证比值的准确性, 进样量分别为 $5\text{ }\mu\text{L}$ 和 $20\text{ }\mu\text{L}$ 。流动相流速为 $0.3\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, 氧化剂流速为 $0.1\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, 色谱柱选择 $200\text{ mm}\times 7.8\text{ mm}$ 的 Rezex ROA-Organic Acid H+, 柱温为 $75\text{ }^{\circ}\text{C}$, 氧化柱温为 $99.9\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\delta^{13}\text{C}$ 分析精度保持在 0.1‰ 。

1.2.1.2 葡萄酒中氧稳定同位素比值测定 参考行业标准 QB/T 4853-2015^[26] 葡萄酒中水的稳定氧同位素比值($^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$)测定方法即同位素平衡交换法。取 $200\text{ }\mu\text{L}$ 样品过 $0.22\text{ }\mu\text{m}$ 滤膜, 置于进样瓶中, 充入 CO_2 标准参考气体, 于 $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ 保温箱中静置 12 h, 完成气体交换后, 待测。实验室标准以超纯水煮沸并

冷却至室温制备, 用标准平均海洋水(V-SMOW, $\delta^{18}\text{O}=0.00\text{‰}$)校准。具体仪器参数如下: 高压(HT 电压)为 1986 V ; 半板电压为 -10 V ; 聚集电压为 $91\%\text{HT}$ 电压; 阱电流为 $150\text{ }\mu\text{A}$; 电子电压为 -80 V ; 排斥电压为 -3 V ; 总电流为 260 mA ; 磁铁电流为 13500 mA 。 $\delta^{18}\text{O}$ 分析精度保持在 0.2‰ 。

1.2.1.3 稳定同位素比率值计算 国际上通常采用将已知同位素比率的标准品作为参照, 计算样本中稳定同位素比率的相对值。稳定性同位素比率计算公式为:

$$\delta(\text{‰})=[(R_{\text{样品}}/R_{\text{标准}})-1]\times 1000$$

式中, $R_{\text{样品}}$ 为所测样品中重同位素与轻同位素丰度比, 即 $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$; $R_{\text{标准}}$ 为标准样品中重同位素与轻同位素丰度比。 $\delta^{13}\text{C}$ 以维也纳美洲拟箭石(V-PDB)为基准, $\delta^{18}\text{O}$ 以维也纳标准平均海洋水(V-SOM)为基准。

分馏系数计算公式如下:

$$\alpha_{A-B}=R_A/R_B$$

式中, α_{A-B} : A 样品与 B 样品间同位素分馏系数; $R=^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ 或 $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$; A、B: 葡萄酒不同组分。

1.2.2 葡萄酒样品中矿物元素的测定 参照开建荣等^[27]的方法, 具体操作步骤: 称取 5 g (精确到 0.01 g) 葡萄酒样品置于微波消解管中, 放置在赶酸仪中 $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 蒸掉葡萄酒中水分和酒精, 近干冷却后, 加入硝酸 10 mL , 静置过夜后, 置于微波消解仪中进行消解。5 min 爬升至 $120\text{ }^{\circ}\text{C}$, 保持 15 min; 5 min 爬升至 $150\text{ }^{\circ}\text{C}$, 保持 20 min; 5 min 爬升至 $180\text{ }^{\circ}\text{C}$, 保持 30 min, 冷却后, 轻轻拧开盖子, 将微波消解管置于赶酸仪上 $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ 赶酸 2 h, 冷却至室温, 用一级水洗至 25.0 mL 刻度试管, 定容, 摇匀; 同时做试剂空白。

1.3 数据处理

采用 SPSS 25.0 软件对不同产地葡萄酒中稳定同位素比值进行单因素方差分析; 采用 SPSS 25.0 软件对子产区葡萄酒进行 Fisher 线性判别分析; 采用 Origin 8.5 进行绘图。

2 结果与分析

2.1 贺兰山东麓葡萄酒中稳定同位素分布特征

2.1.1 $\delta^{13}\text{C}$ 分布特征 本文测定了葡萄酒中总 $\delta^{13}\text{C}$ 、乙醇 $\delta^{13}\text{C}$ 和甘油 $\delta^{13}\text{C}$, 具体结果见表 1。宁夏贺兰山东麓产区葡萄酒中总 $\delta^{13}\text{C}$ 、乙醇 $\delta^{13}\text{C}$ 和甘油 $\delta^{13}\text{C}$ 分别介于 $-27.48\text{‰}\sim -26.79\text{‰}$ 、 $-28.54\text{‰}\sim -27.47\text{‰}$ 、 $-32.67\text{‰}\sim -31.49\text{‰}$ 之间。本研究葡萄酒总 $\delta^{13}\text{C}$ 主要分布在 -27.19‰ 附近, 符合 C_3 植物的稳定同位素比值分布范围^[28], 与江伟等^[20] 对贺兰山东麓葡萄酒中 $\delta^{13}\text{C}$ 的检测结果相符。同一产区不同组分 $\delta^{13}\text{C}$ 分析结果显示, 同一产区总 $\delta^{13}\text{C}$ 与乙醇 $\delta^{13}\text{C}$ 不存在显著差异 ($P>0.05$), 但二者与甘油 $\delta^{13}\text{C}$ 具有显著差异 ($P<0.05$)。总 $\delta^{13}\text{C}$ 较乙醇 $\delta^{13}\text{C}$ 和甘油 $\delta^{13}\text{C}$ 微弱偏

正,乙醇 $\delta^{13}\text{C}$ 较甘油 $\delta^{13}\text{C}$ 微弱偏正。总 $\delta^{13}\text{C}$ 和乙醇 $\delta^{13}\text{C}$ 的分馏系数为 0.959~0.961; 总 $\delta^{13}\text{C}$ 和甘油 $\delta^{13}\text{C}$ 的分馏系数介于 0.835~0.855。

表 1 葡萄酒不同组分中 $\delta^{13}\text{C}$ (‰)
Table 1 $\delta^{13}\text{C}$ in different substrates of wine (‰)

产地	指标		
	总 $\delta^{13}\text{C}$	乙醇 $\delta^{13}\text{C}$	甘油 $\delta^{13}\text{C}$
红寺堡	-27.11±1.49 ^{aA}	-27.82±1.30 ^{aA}	-32.15±2.00 ^{bA}
青铜峡	-27.10±0.96 ^{aA}	-28.09±1.04 ^{aA}	-31.99±1.27 ^{bA}
永宁	-26.79±0.62 ^{aA}	-27.47±0.82 ^{aA}	-31.49±0.73 ^{bA}
贺兰	-27.23±1.04 ^{aA}	-28.03±1.13 ^{aA}	-32.01±1.29 ^{bA}
镇北堡	-27.48±1.14 ^{aA}	-28.54±1.00 ^{aA}	-32.67±1.26 ^{bA}

注: 表中数据为平均值±标准偏差; 同行不同小写字母表示同一产区葡萄酒不同组分中 $\delta^{13}\text{C}$ 差异显著性($P<0.05$), 同列不同大写字母表示不同产区 $\delta^{13}\text{C}$ 差异显著性($P<0.05$)。

对不同子产区分析结果表明: 红寺堡、青铜峡、永宁、贺兰和镇北堡小产区葡萄酒中总 $\delta^{13}\text{C}$ 、乙醇 $\delta^{13}\text{C}$ 和甘油 $\delta^{13}\text{C}$ 无显著性差异($P>0.05$), 可能是因为这 5 个小产区均属于宁夏贺兰山东麓葡萄酒产区的子产区, 产地环境差异较小。

对葡萄酒中总 $\delta^{13}\text{C}$ 、乙醇 $\delta^{13}\text{C}$ 和甘油 $\delta^{13}\text{C}$ 的相关性分析发现(图 1), 三者之间具有极显著的相关关系, 相关系数均达 0.9 以上, 三者相似相关但不相同, 这是因为植物生长过程中存在同位素自然分馏效应, 使得同植物不同物质 $\delta^{13}\text{C}$ 之间会存在差异。乙醇、甘油作为葡萄酒的发酵副产物, 主要来源于葡萄浆果中的糖, 因此发酵乙醇 $\delta^{13}\text{C}$ 、甘油 $\delta^{13}\text{C}$ 必同源总 $\delta^{13}\text{C}$, 说明总 $\delta^{13}\text{C}$ 、乙醇 $\delta^{13}\text{C}$ 和甘油 $\delta^{13}\text{C}$ 具有一定的同源性。

2.1.2 $\delta^{18}\text{O}$ 分布特征 根据 GB/T 15037-2006《葡萄酒》^[29] 中的规定, 葡萄酒中的水应该全部来源于葡萄原料, 因此, 本文对酿酒葡萄灌溉所用灌溉水、发酵前葡萄汁及发酵后的葡萄酒中的 $\delta^{18}\text{O}$ 进行检测分析。由表 2 可知, 灌溉水、葡萄汁及葡萄酒中的 $\delta^{18}\text{O}$ 值分别为 -9.04‰~-7.27‰、4.36‰~5.22‰ 和 2.02‰~3.57‰, 且 $\delta^{18}\text{O}$ 值离散程度较大, 尤其是青铜峡产区葡萄汁的 $\delta^{18}\text{O}$ 值。

表 2 葡萄酒不同组分中 $\delta^{18}\text{O}$ (‰)
Table 2 $\delta^{18}\text{O}$ in different substrates of wine (‰)

产地	指标		
	水 $\delta^{18}\text{O}$	葡萄汁 $\delta^{18}\text{O}$	葡萄酒 $\delta^{18}\text{O}$
红寺堡	-8.15±0.20 ^{aA}	5.18±0.035 ^{bA}	2.02±1.24 ^{cA}
青铜峡	-7.27±3.53 ^{aA}	5.03±4.13 ^{bA}	3.40±1.29 ^{cA}
永宁	-9.04±0.46 ^{aA}	5.22±0.58 ^{bA}	3.57±1.02 ^{cA}
贺兰	-8.57±0.80 ^{aA}	5.06±1.27 ^{bA}	2.88±0.70 ^{cA}
镇北堡	-9.01±0.36 ^{aA}	4.36±0.68 ^{aA}	3.03±0.93 ^{bA}

注: 表中数据为平均值±标准偏差; 同行不同小写字母表示同一产区水 $\delta^{18}\text{O}$ 、葡萄汁 $\delta^{18}\text{O}$ 和葡萄酒 $\delta^{18}\text{O}$ 的差异显著性($P<0.05$); 同列不同大写字母表示不同产区间水 $\delta^{18}\text{O}$ 、葡萄汁 $\delta^{18}\text{O}$ 和葡萄酒 $\delta^{18}\text{O}$ 的差异显著性($P<0.05$)。

从同一产区不同组分中 $\delta^{18}\text{O}$ 的差异性进行分析, 结果显示: 各子产区水 $\delta^{18}\text{O}$ 、葡萄汁 $\delta^{18}\text{O}$ 和葡萄

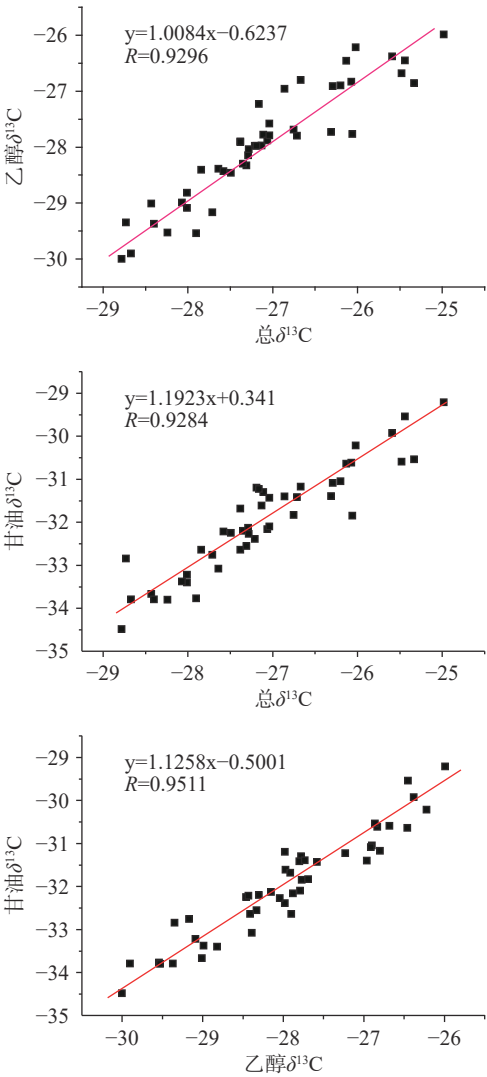


图 1 葡萄酒不同组分中 $\delta^{13}\text{C}$ 相关性

Fig.1 Correlation of $\delta^{13}\text{C}$ in different substrates of wine

酒 $\delta^{18}\text{O}$ 均存在显著差异($P<0.05$), 水 $\delta^{18}\text{O}$ 为负值, 葡萄汁 $\delta^{18}\text{O}$ 和葡萄酒 $\delta^{18}\text{O}$ 均为正值, 且葡萄汁 $\delta^{18}\text{O}$ 高于葡萄酒中 $\delta^{18}\text{O}$, 葡萄酒中 $\delta^{18}\text{O}$ 的降低可能是因为葡萄酿造过程中发生了分馏, Monsallier-bitea 等^[30] 研究表明丙酮酸分解生成乙醛和二氧化碳, 而乙醛还原为乙醇会导致葡萄酒 $\delta^{18}\text{O}$ 的降低, 这一过程发生了氧同位素的分馏。从表中还可以看出部分产区 $\delta^{18}\text{O}$ 的 SD 值大于 1‰, 远远大于 0.2‰ 的测量精度, 这显著影响了溯源效能, 限制了氧同位素在小产区的产地识别中的可行性。

不同子产区水 $\delta^{18}\text{O}$ 、葡萄汁 $\delta^{18}\text{O}$ 和葡萄酒 $\delta^{18}\text{O}$ 方差分析结果显示: 水 $\delta^{18}\text{O}$ 、葡萄汁 $\delta^{18}\text{O}$ 和葡萄酒 $\delta^{18}\text{O}$ 在不同子产区均不存在显著差异($P>0.05$), 这可能是因为贺兰山东麓 5 个子产区海拔近、距离较近, 且气候条件相似所致。

2.2 贺兰山东麓不同葡萄酒子产区矿物元素差异性分析

对贺兰山东麓不同子产区马瑟兰单品葡萄酒中 25 种矿物元素含量进行方差分析, 由表 3 可知, 葡萄酒中元素含量差异较大, 其中, K 元素含量最高, 为

表 3 不同子产区葡萄酒中矿物元素含量($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)
Table 3 Mineral element content in wine from different sub-producing areas ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)

元素	产地				
	红寺堡	青铜峡	永宁	贺兰	镇北堡
As	0.0027±0.0015 ^b	0.0058±0.0026 ^a	0.0048±0.0025 ^{ab}	0.0041±0.0010 ^{ab}	0.0037±0.0017 ^{ab}
B	20.2±4.6 ^a	12.1±5.9 ^b	11.3±2.3 ^b	11.3±1.3 ^b	12.0±5.3 ^b
Ba	0.18±0.030 ^a	0.19±0.020 ^a	0.20±0.050 ^a	0.20±0.040 ^a	0.19±0.040 ^a
Ca	73.5±24.4 ^a	64.1±13.4 ^a	65.1±11.6 ^a	66.6±6.3 ^a	60.5±4.1 ^a
Cd	0.00029±0.000050 ^a	0.00024±0.00020 ^a	0.00024±0.00020 ^a	0.00026±0.00020 ^a	0.00036±0.00020 ^a
Ce	0.000083±0.00010 ^a	0.00028±0.00040 ^a	0.00068±0.0010 ^a	0.00041±0.00090 ^a	0.00020±0.00030 ^a
Co	0.0040±0.0017 ^a	0.0035±0.0012 ^a	0.0032±0.00060 ^a	0.0032±0.0016 ^a	0.0035±0.0013 ^a
Cr	0.014±0.0028 ^a	0.017±0.013 ^a	0.012±0.0040 ^a	0.010±0.0030 ^a	0.012±0.0030 ^a
Cu	0.19±0.11 ^a	0.11±0.10 ^a	0.10±0.063 ^a	0.13±0.081 ^a	0.13±0.049 ^a
K	1140±270 ^b	1174±223 ^{ab}	1110±111 ^b	1227±179 ^{ab}	1374±251 ^a
Fe	2.49±0.45 ^a	2.02±0.49 ^a	2.16±0.83 ^a	1.83±0.54 ^a	2.48±0.60 ^a
Li	0.18±0.034 ^a	0.14±0.062 ^a	0.085±0.022 ^b	0.079±0.046 ^b	0.067±0.015 ^b
Mg	162.9±6.9 ^a	162.3±20.1 ^a	159.3±26.4 ^a	155.5±21.3 ^a	155.6±21.2 ^a
Mn	1.58±0.21 ^a	1.33±0.30 ^b	1.15±0.25 ^b	1.20±0.28 ^b	1.24±0.41 ^b
Mo	0.0046±0.0034 ^a	0.0046±0.0015 ^a	0.0037±0.0011 ^a	0.0039±0.0020 ^a	0.0036±0.0023 ^a
Na	19.0±9.1 ^a	23.0±17.5 ^a	19.0±8.5 ^a	14.3±13.5 ^a	12.8±9.5 ^a
Ni	0.022±0.0052 ^{ab}	0.023±0.0093 ^a	0.018±0.0039 ^{ab}	0.016±0.0045 ^b	0.019±0.0032 ^{ab}
Pb	0.0042±0.0027 ^b	0.0049±0.0016 ^{ab}	0.0072±0.0032 ^a	0.0051±0.0021 ^{ab}	0.0067±0.0018 ^{ab}
Rb	1.35±0.36 ^a	0.82±0.37 ^{bc}	0.63±0.10 ^c	0.92±0.21 ^{bc}	1.05±0.20 ^b
Sb	0.00027±0.00028 ^a	0.00018±0.00010 ^{ab}	0.00017±0.00011 ^{ab}	0.00014±0.00014 ^{ab}	0.00012±0.000082 ^b
Sr	5.03±2.35 ^a	3.38±1.94 ^b	1.85±0.41 ^c	1.95±0.69 ^c	1.85±0.20 ^c
Ti	0.035±0.012 ^a	0.028±0.0076 ^{ab}	0.023±0.011 ^b	0.027±0.0077 ^{ab}	0.026±0.0069 ^{ab}
V	0.00081±0.00026 ^a	0.0025±0.0046 ^a	0.0046±0.0078 ^a	0.00089±0.0010 ^a	0.00058±0.00026 ^a
Zn	0.29±0.13 ^a	0.37±0.17 ^a	0.36±0.10 ^a	0.34±0.12 ^a	0.31±0.18 ^a
Cs	0.0091±0.0057 ^a	0.0040±0.0027 ^b	0.0038±0.0019 ^b	0.0054±0.0030 ^b	0.0054±0.0038 ^b

注:表中数据为平均值±标准偏差;同行不同小写字母表示同一元素在不同产区葡萄酒中的差异显著性($P<0.05$)。

1110~1374 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, 其次是 Mg、Ca、Na、B、Fe、Mn、Sr、Rb 含量高于 1 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, Mo、Co、As、Cd、Ce、Pb、Sb、Cs 和 V 元素含量小于 0.01 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。Ba、Ca、Cd、Ce、Co、Cr、Cu、Fe、Mg、Mo、Na、V、Zn 13 种矿物元素在不同子产区间无显著差异($P>0.05$), As 元素在红寺堡与青铜峡产区差异显著($P<0.05$), 红寺堡产区 B、Mn、Cs 元素与其他产区差异显著($P<0.05$), 镇北堡的 K 元素与红寺堡和永宁产区差异显著($P<0.05$), 红寺堡和青铜峡产区的 Li 元素与其他产区差异显著($P<0.05$), 青铜峡产区 Ni 元素与贺兰产区差异显著($P<0.05$), Pb 元素在红寺堡与永宁产区差异显著($P<0.05$), 红寺堡、永宁、镇北堡产区 Rb 差异显著($P<0.05$), Sb 元素在红寺堡和镇北堡产区间差异显著($P<0.05$), Sr 在永宁、贺兰和镇北堡产区间无显著差异($P>0.05$), Ti 在红寺堡和永宁产区间具有显著差异($P<0.05$)。整体来看, 红寺堡产区葡萄酒中 B、Li、Mn、Rb、Sb、Sr、Ti 和 Cs 含量高于其他产区, As、Ni 元素含量在青铜峡产区较高, K 和 Pb 元素分别在镇北堡和永宁产区达到最高值。

2.3 葡萄酒的产地判别分析

2.3.1 基于碳、氧稳定同位素和矿物元素的葡萄酒产地判别 由图 2 可知, 采用 Fisher 线性判别分析

方法, 基于碳、氧稳定同位素不能有效区分贺兰山东麓葡萄酒的子产区, 整体正确判别率仅为 40%。这与方差分析的结果一致。申雪^[31]研究发现通过 $\delta^{13}\text{C}$ 、 $\delta^{15}\text{N}$ 、 $\delta^2\text{H}$ 和 $\delta^{18}\text{O}$ 可有效区分新疆焉耆县、鄯善县、玛纳斯县和霍城县 4 个不同产地葡萄酒样品, 这与本研究结果不同, 主要因为贺兰山东麓葡萄酒子产区距离较近, 5 个子产区的气候条件、地理条件、海拔等都比较相近, 所以, 碳、氧稳定同位素在农产品大尺度范围的产地识别具有可行性, 但在小尺度区域范围产地识别的效果不佳。

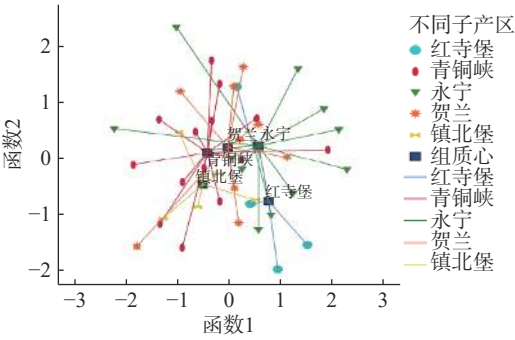


图 2 基于碳、氧稳定同位素的贺兰山东麓子产区判别图

Fig.2 Discriminant map of sub-producing areas at the eastern foot of Helan Mountain based on carbon and oxygen stable isotopes

采用 Fisher 线性判别分析方法, 基于 25 种矿物元素构建贺兰山东麓不同小产区的葡萄酒产地判别模型。由图 3 可知, 红寺堡、青铜峡、永宁、贺兰和镇北堡 5 个产区的葡萄酒样品可显著区分, 贺兰和永宁产区样品与青铜峡产区稍有重叠现象, 红寺堡产区的样品与其他产区的样品距离较远, 这也与实际地理位置一致, 相较于红寺堡, 青铜峡、贺兰、永宁、镇北堡 4 个产区地理位置较集中。由判别分类结果(表 4)可知, 45 个样品中仅永宁和贺兰各有 1 个葡萄酒样品被误判为青铜峡产区, 整体正确判别率为 95.6%。研究结果表明 25 种矿物元素可有效判别 5 个小产区的葡萄酒样品, 矿物元素指纹技术也可实现小尺度区域内葡萄酒的产地判别。

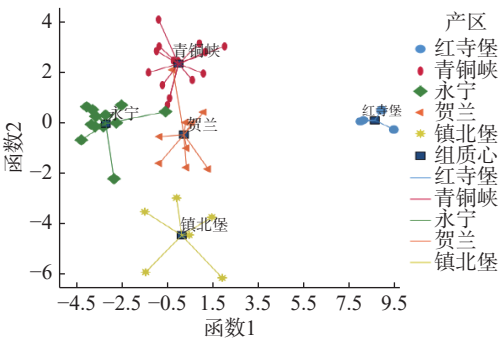


图 3 基于矿物元素的贺兰山东麓子产区判别图
Fig.3 Discriminant map of sub-producing areas at the eastern foot of Helan Mountain based on mineral elements

表 4 基于矿物元素的不同子产区葡萄酒的一般判别分析结果

Table 4 General discriminant analysis of wine from different sub-producing areas based on mineral elements

方法	原属产区	预测组成员信息					整体正确判别率(%)
		红寺堡	青铜峡	永宁	贺兰	镇北堡	
回代检验	红寺堡(n=4)	4	0	0	0	0	95.6
	青铜峡(n=14)	0	14	0	0	0	
	永宁(n=12)	0	1	11	0	0	
	贺兰(n=9)	0	1	0	8	0	
	镇北堡(n=6)	0	0	0	0	6	
	正确率(%)	100	100	91.7	88.9	100	

2.3.2 基于碳、氧稳定同位素结合矿物元素的葡萄酒产地判别 为了验证稳定同位素在葡萄酒小尺度区域判别分析中的有效性, 本文基于 25 种矿物元素结合总 $\delta^{13}\text{C}$ 、乙醇 $\delta^{13}\text{C}$ 、甘油 $\delta^{13}\text{C}$ 、 $\delta^{18}\text{O}$, 对 5 个子产区的葡萄酒进行判别分析, 结果见图 4, 判别分类结果同表 4。同基于矿物元素构建的葡萄酒产地判别模型结果相同, 永宁和贺兰各有 1 个样品被判别青铜峡产区样品, 整体正确判别率也为 95.6%, 说明碳、氧稳定同位素在葡萄酒产地判别模型的构建中没有明显的正向作用, 这与部分学者的研究结论不同, Wu 等^[32] 在研究判别葡萄酒主要生产国家时, 使用 3 个同位素或 13 个元素分别划分产区, 判别准确率均不高, 分别为 53.4% 和 76.4%, 但将两者结合分

析时, 准确率提高到 83.9%, 多种技术与数据融合是葡萄酒产地鉴别的有效解决方案, 可大大提高模型的准确性及稳定性。相较于碳、氧稳定同位素, 矿物元素在葡萄酒产地溯源中更有潜质。这可能是因为文献中的样品是来自 7 个不同的国家, 国家之间气候、地理环境等差异较大, 葡萄汁和葡萄酒中的 O 来自于大气氧、二氧化碳以及植物吸收的水分, 均与产地气候密切相关^[33], 而不同产地土壤矿质元素种类和含量比例的差异具有地理地质特异性, 导致葡萄酒的矿质元素组成也具有明显的地理差异, 虽然单一稳定同位素和矿质元素不能有效区分葡萄酒产地, 但二者结合可有效反映产区气候和土壤特征, 从而达到产地的正确判别, 本文中的葡萄酒样品均采自贺兰山东麓产区, 气候差异较小, 对贺兰山东麓小产区的葡萄酒样品判别的贡献率不高。

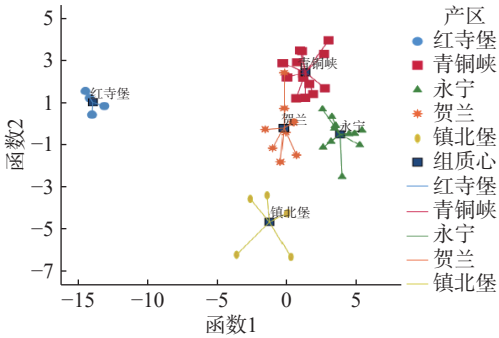


图 4 基于碳、氧稳定同位素结合矿物元素的贺兰山东麓子产区判别图
Fig.4 Discriminant map of sub-producing areas at the eastern foot of Helan Mountain based on stable isotopes of carbon and oxygen combined with mineral elements

3 结论

本研究对葡萄酒不同组分中 $\delta^{13}\text{C}$ 及灌溉水、葡萄汁及葡萄酒中的 $\delta^{18}\text{O}$ 检测分析发现, 碳、氧在葡萄酒发酵过程中存在明显的分馏, 且所有监测指标在贺兰山东麓子产区间不存在显著差异。 $\delta^{13}\text{C}$ 在葡萄酒不同组分中的排序依次为: 总 $\delta^{13}\text{C}$ >乙醇 $\delta^{13}\text{C}$ >甘油 $\delta^{13}\text{C}$, 三者表现出一定的同源性; $\delta^{18}\text{O}$ 在葡萄酒不同组分中的排序依次为: 葡萄汁 $\delta^{18}\text{O}$ >葡萄酒中 $\delta^{18}\text{O}$ >水中 $\delta^{18}\text{O}$ 。As、B、K、Li、Mn、Ni、Pb、Rb、Sb、Sr、Ti、Cs 元素在部分产区间存在显著差异 ($P<0.05$), Ba、Ca 等 13 种矿物元素在不同产区间不存在显著差异 ($P>0.05$)。基于碳、氧稳定同位素构建的葡萄酒产地判别模型的正确判别率仅为 40%, 基于矿物元素以及碳、氧稳定同位素结合矿物元素的正确判别率均为 95.6%。碳、氧稳定同位素在小尺度区域不存在显著差异, 不能用于小尺度区域葡萄酒的产地判别, 而矿物元素指纹在小产区间有其独特的地域特征, 可有效区分不同小产区的葡萄酒样品。

参考文献

- [1] 王舒伟, 马雪蕾, 马银凤, 等. ‘马瑟兰’葡萄在我国的栽培表现及研究进展[J]. 中外葡萄与葡萄酒, 2019(3): 66–70. [WANG S W, MA X L, MA Y F, et al. Cultivation performance and research progress on ‘Marselan’ grapevine in China[J]. Sino-Overseas Grapevine & Wine, 2019(3): 66–70.]
- [2] 白世践, 户金鸽, 蔡军社, 等. 极端干旱区酿酒葡萄品种‘马瑟兰’的光合和酿酒特性分析[J]. 新疆农业科学, 2021, 58(3): 511–521. [BAI S J, HU J G, CAI J S, et al. Study on photosynthetic and vinification characteristics of wine grape variety ‘Marselan’ in extremely arid regions[J]. Xinjiang Agricultural Sciences, 2021, 58(3): 511–521.]
- [3] 张晓煜, 韩颖娟, 张磊, 等. 基于GIS的宁夏酿酒葡萄种植区划[J]. 农业工程学报, 2007, 23(10): 275–278. [ZHANG X Y, HAN Y J, ZHANG L, et al. Planting regionalization of wine grape in Ningxia using GIS[J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering, 2007, 23(10): 275–278.]
- [4] 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.
- [5] RICARDO-RODRIGUES S, LARANJO M, COELLO R, et al. Terroir influence on quality of ‘Crimson’ table grapes[J]. Scientia Horticulturae, 2019, 245: 244–249.
- [6] ALONSO G P, PARGA-DANS E, ARRIBAS B P, et al. Elemental composition, rare earths and minority elements in organic and conventional wines from volcanic areas: The canary islands (Spain)[J]. PLoS One, 2021, 16(11): e0258739.
- [7] SOARES F, ANZANELLO M J, FOGLIATTO 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.
- [8] ORELLANA S, JOHANSEN A M, GAZIS C. Geographic classification of U. S. Washington State wines using elemental and water isotope composition[J]. Food Chemistry, 2019, 1: 100007.
- [9] 刘霞, 李彩霞, 焦扬. 河西走廊张掖地区土壤、葡萄及葡萄酒矿质元素特征分析[J]. 中国酿造, 2019, 38(1): 179–182. [LIU X, LI C X, JIAO Y. Characteristics analysis of mineral elements in soil, grapes and wine from Zhangye region of Hexi Corridor[J]. China Brewing, 2019, 38(1): 179–182.]
- [10] 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 C H, KAI J R, YAN Y, et al. Discriminant analysis of wines from different regions of China based on mineral elements[J]. Food and Fermentation Industries, 2022, 48(20): 265–272.]
- [11] YABUSHITA M, SHIBAYAMA N, NAKAJIMA K, et al. Selective glucose to fructose isomerization in ethanol catalyzed by hydrotalcites[J]. ACS Catalysis, 2019, 9(3): 2101–2109.
- [12] CAMIN F, BONER M, BONTEMPO L, et al. Stable isotope techniques for verifying the declared geographical origin of food in legal cases[J]. Trends in Food Science and Technology, 2017, 61(7): 176–187.
- [13] LIU X, LIU Z, QIAN Q, et al. Isotope chemometrics determines farming methods and geographical origin of vegetables from Yangtze River Delta Region, China[J]. Food Chemistry, 2021, 342: 128379.
- [14] CRAWFORD J, HOLLINS S E, MEREDITH K T, et al. Precipitation stable isotope variability and subcloud evaporation processes in a semi-arid region[J]. Hydrological Processes, 2017, 31(1): 20–34.
- [15] CIAISI P, JOUZEL J. Deuterium and oxygen 18 in precipitation: Isotopic model, including mixed cloud processes[J]. Journal of Geophysical Research Atmospheres, 1994, 99(D8): 16793–16803.
- [16] CHUNG I M, KIM J K, AN Y J, et al. Compound-specific $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{15}\text{N}$ analyses of fatty acids and amino acids for discrimination of organic, pesticide-free, and conventional rice (*Oryza sativa* L.)[J]. Food Chemistry, 2019, 283: 305–314.
- [17] YUAN Y Y, ZHANG W X, ZHANG Y Z, et al. Differentiating organically farmed rice from conventional and green rice harvested from an experimental field trial using stable isotopes and multi-element chemometrics[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2018, 66(11): 2607–2615.
- [18] LYU C G, YANG J, WANG T L, et al. A field trials based authentication study of conventionally and organically grown Chinese yams using light stable isotopes and multi-elemental analysis combined with machine learning algorithms[J]. Food Chemistry, 2021, 343: 128506.
- [19] 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. [WU H, XIE L Q, JIN B H, et al. Gas chromatography-combustion-isotope ratio mass spectrometry for determination of five volatile components in wine and its application in geographical origin traceability[J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 2015, 43(3): 344–349.]
- [20] 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. [JIANG W, WU Y R, XUE J. Application of C, H and O isotopes for identifying the geographical origin of wines[J]. Food Science, 2016, 37(6): 166–171.]
- [21] 开建荣, 石欣, 李彩虹, 等. 基于矿物元素技术的中宁不同产区枸杞的判别分析[J]. 食品与发酵工业, 2022, 48(9): 253–260. [KAI J R, SHI X, LI C H, et al. Discriminant analysis of *Lycium barbarum* from different areas in Zhongning based on mineral element technique[J]. Food and Fermentation Industries, 2022, 48(9): 253–260.]
- [22] SPANGENBERG J E, ZUFFEREY V. Carbon isotope compositions of whole wine, wine solid residue, and wine ethanol, determined by EA-IRMS and GC-C-IRMS, can record the vine water status: a comparative reappraisal[J]. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2019, 411(10): 2031–2043.
- [23] 张遵, 蔡砚, 乐爱山, 等. 稳定同位素比质谱法鉴别蔗糖和甜菜糖[J]. 食品科学, 2010, 31(2): 124–126. [ZHANG L, CAI Y, LE A S, et al. Element analysis stable isotope ratio mass spectrometric differentiation of cane sugar and beet sugar[J]. Food Science, 2010, 31(2): 124–126.]
- [24] 中华人民共和国工业和信息化部. 起泡葡萄酒中二氧化碳的稳定碳同位素比值($^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$)测定方法 稳定同位素比值质谱法 QB/T 4852-2015[S]. 北京: 中国标准出版社, 2015. [Ministry of Industry and Information Technology of the People's Republic of China. Determination of the carbon isotope ratio ($^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$) of CO_2 in sparkling wines-Method using isotope mass spectrometry QB/T 4852-2015[S]. Beijing: China Standards Press, 2015.]
- [25] 中华人民共和国海关总署. 出口葡萄酒中丙三醇碳稳定同位素比值的测定 液相色谱-稳定同位素比值质谱法 SN/T 4675.31-

- 2019[S]. 北京: 中国标准出版社, 2019. [General Administration of Customs of the People's Republic of China. Determination of carbon stable isotopes ratio of glycerol in wine for expore-LC-IRMS method SN/T 4675.31-2019[S]. Beijing: China Standards Press, 2019.]
- [26] 中华人民共和国工业和信息化部. 葡萄酒中水的稳定氧同位素比值($^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$)测定方法 同位素平衡交换法 QB/T 4853-2015 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2015. [Ministry of Industry and Information Technology of the People's Republic of China. Determination of the oxygen ratio ($^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$) of water in wines-Method using isotope equilibrium exchange reaction QB/T 4853-2015[S]. Beijing: China Standards Press, 2015.]
- [27] 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 J R, WANG C Y, WANG X J, 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.]
- [28] SMITH A M, STITT M. Coordination of carbon supply and plant growth[J]. *Plant Cell and Environment*, 2010, 30(9): 1126-1149.
- [29] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局, 中国国家标准化管理委员会. 葡萄酒: GB/T 15037-2006[S]. 北京: 中国标准出版社, 2006. [General Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine of the People's Republic of China, Standardization Administration of China. Wine: GB/T 15037-2006[S]. Beijing: China Standards Press, 2006.]
- [30] MONSALLIER-BITEA C, JAMIN E, LEES M, et al. Study of the influence of alcoholic fermentation and distillation on the oxygen-18/oxygen-16 isotope ratio of ethanol[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2006, 54(2): 279-284.
- [31] 申雪. 葡萄酒中稳定同位素特征变化与影响因素及产地溯源研究[D]. 乌鲁木齐: 新疆农业大学, 2021. [SHEN X. Study on the characteristic changes and influencing factor of stable isotope in wine and the traceability of producing area[D]. Urumqi: Xinjiang Agricultural University, 2021.]
- [32] WU H, TIAN L, CHEN B, et al. Verification of imported red wine origin into China using multi isotope and elemental analyses[J]. *Food Chemistry*, 2019, 301: 125137.
- [33] MAGDAS D A, CUNA S, CRISTEA G, et al. Stable isotopes determination in some Romanian wines[J]. *Isotopes in Environmental and Health Studies*, 2012, 48(2): 345-353.