doi:10.6041/j.issn.1000-1298.2026.12.037

基于 ICP－MS 和 ICP－OES 矿质元素检测的中国马瑟兰葡萄酒产区和子产区鉴别

王衍裕[1,2]　沈　菊[2]　周　慧[2]　孔维府[1]　夏广丽[3]　战吉宬[1,2]

（1. 中国农业大学烟台研究院，烟台 264670；2. 中国农业大学食品科学与营养工程学院，北京 100083；
3. 滨州医学院药学院，烟台 264033）

摘要：本研究以采自中国不同葡萄酒产区和子产区的马瑟兰葡萄为原料酿造葡萄酒，通过矿质元素指纹图谱对葡萄酒进行产地溯源。采用电感耦合等离子体质谱法（Inductively coupled plasma-mass spectrometry，ICP－MS）和电感耦合等离子体光学发射光谱法（Inductively coupled plasma-optical emission spectrometry，ICP－OES）测定了 37 款马瑟兰葡萄酒中 29 种矿物元素含量。综合主成分分析、聚类分析和判别分析结果表明，不同产区的葡萄酒可很好地通过特征元素进行区分。通过主成分分析，各产区葡萄酒的聚合度较高，不同产区之间的分离明显（PC1 和 PC2 的累计贡献率为 59.8%）。通过聚类分析，葡萄酒可很好地聚类为 3 个主要产区。通过逐步判别分析筛选出 12 种特征元素（As、Sr、Mg、B、Li、U、Fe、Pb、Co、Be、Al、Ge），其中 Co、Sr、Tl 和 Pb 对子产区的鉴别起着重要作用。

关键词：马瑟兰；矿质元素；判别分析；产区鉴别

中图分类号：Q939.99；S－3　　**文献标识码**：A　　**文章编号**：1000-1298(2026)12-0396-09　　**OSID**：

Identification of Chinese Marselan Wine Regions and Subregions Based on Detection of Mineral Elements by ICP－MS and ICP－OES

WANG Yanyu[1,2]　SHEN Ju[2]　ZHOU Hui[2]　KONG Weifu[1]　XIA Guangli[3]　ZHAN Jicheng[1,2]

(1. *Yantai Institute of China Agricultural University*, *Yantai* 264670, *China*
2. *College of Food Science and Nutritional Engineering*, *China Agricultural University*, *Beijing* 100083, *China*
3. *Pharmacy College of Binzhou Medical University*, *Yantai* 264033, *China*)

Abstract: The quality characteristics of wine are not only determined by the grape variety but also closely related to the place of origin. The geographical origin and authenticity are also key factors affecting the commercial value of wine, which are of great importance to both producers and consumers. To identify the origin of wine, some rapid, accurate and cost-effective techniques have been developed, such as analyzing the mineral elements of wine. Using inductively coupled plasma-optical emission spectrometry (ICP－OES) and inductively coupled plasma-mass spectrometry (ICP－MS) for trace element analysis to identify the origin of wine has made multi-element detection more affordable and faster. Using Marselan grapes from different wine-growing regions and sub-regions in China to produce wines. The origin of the wines was identified through the fingerprinting of mineral elements. The content of 29 mineral elements in 37 Marselan wines was determined by using the ICP－MS and ICP－OES techniques. Combined principal component analysis (PCA), cluster analysis, and discriminant analysis revealed that different wine regions could be effectively discriminated based on characteristic elements. The wines from each region were highly aggregated, and the separation between different regions was distinct through PCA, with the cumulative contribution rate of PC1 and PC2 reaching 59.8%. Cluster analysis successfully grouped the wines into three major regions. Stepwise discriminant analysis identified 12 characteristic elements (As, Sr, Mg, B, Li, U, Fe, Pb, Co, Be, Al, Ge) that were crucial for origin tracing, among these, Co, Sr, Tl, and Pb played a vital role in the identification of subregions.

Key words: Marselan; mineral element; discriminant analysis; identification of production areas

收稿日期：2025－04－19　修回日期：2025－05－29

基金项目：烟台市校地融合发展项目（25012207）、中国农业大学教授工作站项目（29012310）和中国农业大学烟台研究院葡萄与葡萄酒创新团队项目（101110102）

作者简介：王衍裕（1997—），男，硕士生，主要从事葡萄酒酿造和葡萄酒化学研究，E-mail：yy962467@163.com

通信作者：战吉宬（1972—），男，教授，博士生导师，主要从事葡萄栽培与葡萄酒酿造、果蔬营养与健康研究，E-mail：jczhan@263.net

0　引言

葡萄酒的风味特征与所用的酿酒葡萄品种具有密切关系。从世界范围看，栽培面积较大的葡萄品种主要有赤霞珠、美乐、霞多丽、长相思等[1]。马瑟兰 1961 年在法国由赤霞珠和歌海娜杂交选育而来，在 2001 年引入中国，因其具有抗逆、适应性强和酿出的酒颜色深、香气浓郁、口感饱满等特点受到葡萄酒企业和消费者的青睐，在中国大部分产区都有引种。目前主要种植产区包括宁夏贺兰山东麓、山东烟台、河北怀来、北京、新疆巴州等[2-3]。中国葡萄酒产区分布非常广阔，从东到西、从南到北的距离均超过 2 000 km，葡萄酒的质量和风格也相差迥异。不同产区除气候差异外，土壤条件也不同，如贺兰山东麓产区土壤类型以灰钙土为主，土层较厚，富含钙(Ca)、钾(K)元素，土质大多为含砾石的沙壤土，不稳定的土壤结构造成土壤肥力流失，氮(N)磷(P)元素缺乏；而烟台产区土壤类型大部分为棕壤土，土质较轻、透气性好、易于排水，利于根系深扎生长，富含硅(Si)、铁(Fe)、镁(Mg)等矿质元素[4]。

地理来源及真实性是影响葡萄酒质量和商业价值关键因素，对生产者和消费者非常重要[5]。在世界葡萄酒产业几千年的发展过程中，形成了许多国际知名的葡萄酒产区，部分知名葡萄酒产区内又因风土差异形成了许多特色子产区。中国现代葡萄酒产业经过近几十年发展，逐渐形成了以山东烟台、宁夏贺兰山东麓等为代表的十几个葡萄酒产区[6]。山东烟台产区内又因风土差异形成了以丘山山谷、南王山谷等为代表的 5 个子产区，贺兰山东麓产区则形成了以银川、青铜峡等为代表的 6 个子产区[7-8]。为了鉴别葡萄酒产地，研究人员开发了一些快速、准确及经济有效的技术，如通过分析葡萄酒香气特征、花色苷含量、电学特性等，其中矿质元素分析已被证明是根据不同地理位置和酿造工艺中应用的技术鉴别葡萄酒的有效工具[9-10]。使用电感耦合等离子体发射光谱仪(Inductively coupled plasma mass spectrometry)进行痕量元素分析辅助鉴定葡萄酒的来源使得多元素检测更便宜快速[11]。矿质元素是确定葡萄酒来源的有效指标，因为其在酿造过程不会被代谢和修饰[12]。虽然葡萄体内大多矿质元素仅为微量或痕量，但对葡萄生长发育起到重要调节作用[13]。硼(B)、铁(Fe)、铜(Cu)、锰(Mn)、镍(Ni)、锌(Zn)等参与包括酶激活和蛋白质稳定等细胞代谢活动，是高等植物必不可少的元素。同时，它们还影响葡萄产量和质量，缺铁会引起葡萄叶片黄化，导致光合作用下降；施用 B 和 Zn 肥料可显著提高葡萄产量以及果实中氨基酸水平[14]。然而，有研究证明，稀土元素能促进黄酮类化合物和苯乙醇苷等次生代谢物合成，这可能与风味形成有关[15]。此外，稀土元素可影响其他元素吸收，如抑制对 Fe 吸收[16]。理想情况下，葡萄酒中矿质元素应只取决于土壤和种植气候条件，但葡萄酒生产链打破了这一规律，因为矿质元素会受生产技术和工艺方法的显著影响，如利用辅助材料稳定和澄清葡萄酒，以去除各种不稳定成分[17]。这种人为因素大大增加了利用靠矿质元素含量进行产区鉴别的难度，避免这一问题的方法是进行标准化酿造，采用相同的工艺和技术，排除人为因素干扰。

本研究采用不同产区的马瑟兰酿酒葡萄，对经标准化酿造后的葡萄酒样品进行矿质元素检测，并结合不同统计分析方法探究矿质元素含量作为不同产区马瑟兰葡萄酒依据的可行性。

1　材料与方法

1.1　试验材料

根据地理位置差异，从西往东分别选取宁夏贺兰山东麓、北京房山、山东烟台作为 3 个产区。根据山东烟台产区目前酿酒葡萄栽培不同区域的风土差异，将其细分为 5 个子产区，共 7 个产区，每个产区包含 4 ~ 6 个葡萄园，标号分别为宁夏(NX1 ~ NX6)、北京(BJ1 ~ BJ5)、丘山山谷(QS1 ~ QS5)、南王山谷(NW1 ~ NW5)、平山山谷(PS1 ~ PS4)、一带(YD1 ~ YD4)、莱山(LS1 ~ LS6)，从每个产区采收马瑟兰成熟果实，共 37 个样本。采摘方法为手工采摘，每个样本 3 个生物学重复。发酵辅料为 D254 商业酵母、红果胶酶 EX、Oenos 乳酸菌。

1.2　发酵方法

马瑟兰酿酒葡萄经除梗破碎后转移至发酵罐，添加 30 mg/L 的红果胶酶 EX 充分混匀并静置 10 min，再添加活化好的 150 mg/L 的 D254 商业酵母，在微透氧条件下进行酒精发酵，发酵温度控制在(25 ± 2)℃。当含糖量低于 4 g/L 且比重保持不变时，结束酒精发酵。将果皮和酒液一同透过 4 层纱布，并手工挤压使果皮中成分完全进入酒液。将 150 mg/L 的 Oenos 乳酸菌添加至满瓶存放的酒液中，在无氧条件下进行苹果酸-乳酸发酵，发酵温度控制在(22 ± 2)℃。当苹果酸含量低于 0.8 g/L 时，添加 120 mg/L 的偏重亚硫酸钾终止发酵。所有酒样在 10 ~ 17 d 内完成发酵。

1.3　检测方法

1.3.1　酒样消解

向消解罐中加入 5 mL 震荡好的葡萄酒原液并

置于赶酸板上处理至 2 mL 后冷却,加入 5 mL 硝酸及 3 mL 双氧水,待黄色烟雾消散置于微波消解仪中进行消解,消解完成后再置于赶酸板上处理至 2 mL 后冷却,定容至 25 mL。

1.3.2 溶液配制

100 μg/mL 16 种稀土元素混合标准储备液(国家有色金属及电子材料分析测试中心),含有镧(La)、铈(Ce)、镨(Pr)、钕(Nd)、钐(Sm)、铕(Eu)、钆(Gd)、铽(Tb)、镝(Dy)、钬(Ho)、铒(Er)、铥(Tm)、镱(Yb)、镥(Lu)、钇(Y)、钪(Sc)。浓度 1 000 μg/mL 的单一元素标准溶液(国家有色金属及电子材料分析测试中心)包括锂(Li)、铍(Be)、铝(Al)、钒(V)、铬(Cr)、锰(Mn)、铁(Fe)、钴(Co)、镍(Ni)、铜(Cu)、锌(Zn)、锗(Ge)、砷(As)、硒(Se)、铷(Rb)、锶(Sr)、钇(Y)、银(Ag)、镉(Cd)、锡(Sn)、铯(Cs)、钡(Ba)、汞(Hg)、铊(Tl)、铅(Pb)、铀(U)、钠(Na)、镁(Mg)、钙(Ca)、磷(P)、硼(B)、硅(Si)。含有钡(Ba)、铋(Bi)、铈(Ce)、钴(Co)、铟(In)、锂(Li)、铀(U)的 1.0 μg/L 的 iCAP Q/RQ TUNE solution 调谐液(美国 Thermo fisher 公司),含有 25 种元素的 3 ~ 35 μg/L 的 iCAP Q/RQ CALIBRATION solution 调谐液(美国 Thermo fisher 公司)。

1.3.3 标准曲线配置

吸取混合标准元素溶液(将 100 mg/L 原溶液稀释至 10 mg/L,作为母液)1 000 μL,用 2% 硝酸定容至 20 mL,得到浓度为 500 μg/L 的中间液。分别吸取 0.50、250、500、2 500 μL 中间液,其中 50 μL 中间液吸取 3 份,2 份用 2% 硝酸分别定容至 50 mL 和 100 mL,分别得到浓度为 0.5 μg/L 和 0.25 μg/L 的系列溶液,其余吸取液都定容至 25 mL,得到 5 组浓度为 0、1、5、10、50 μg/L 的系列溶液。

1.3.4 仪器操作参数

仪器预热后经调谐液优化仪器参数,仪器软件推荐校正方程,具体如表 1、2 所示。

1.4 统计分析

使用 SPSS 24.0 进行数据标准化、差异性分析、相关性分析、聚类分析、判别分析等,使用 Origin 2022 进行主成分分析(PCA)和相关性分析,使用 Excel 绘制标准曲线。

2 结果与分析

2.1 加标回收率

取同一葡萄酒样本,对其活性较强的金属元素进行加标实验。根据标准曲线范围内的最低点、中点和最高点确定加标量,除银(Ag)回收率为 75%,其他元素回收率为 86.4% ~ 117.4%,表明测定结果可信度较高。

表 1 ICP - MS 仪器操作参数

Tab.1 ICP - MS instrument operating parameters

参数	数值/形式
射频功率/kW	1 500
雾化器	高盐
雾化室	石英双通道
雾化室温度/℃	2.7
采样锥孔径/mm	1.0(镍锥)
截取锥孔径/mm	0.4(镍锥)
蠕动泵转速/(r·min^{-1})	40
分析室真空度/Pa	2.2×10^{-4}
冷却气氩气流速/(L·min^{-1})	14
载气氩气流速/(L·min^{-1})	1.03
氦保模式氦气流速/(L·min^{-1})	0.2
采样深度/mm	5.0
采样模式	全定量
进样模式	Thermo Fisher 自动进样器
扫描模式	KED/STD 混用
数据采集次数	3
平行测定次数	2
元素积分时间/s	0.2 ~ 1.0
检测器信号模式	脉冲/模拟
质谱分辨率/amu	0.55 ~ 0.90
氧化物/%	<0.6
双电荷/%	<2

表 2 ICP - OES 仪器操作参数

Tab.2 ICP - OES instrument operating parameters

参数	数值
功率/kW	1 150
等离子气流量 /(L·min^{-1})	14.0
辅助气流量 /(L·min^{-1})	1.0
雾化气压力/kPa	300
观察高度/mm	10
曝光时间/s	10
读数次数	3
仪器预热时间/s	300
进样延迟时间/s	30
清洗时间/s	30
泵转速/(r·min^{-1})	10

2.2 不同产区葡萄酒矿质元素差异性分析

由表 3 可知,在 7 个产区($n=7$)中,稀土元素和少数其他元素含量低于检出限,因此从 45 种矿质元素中选择 29 种进行分析。由表 3 可知,通过 LSD 多重比较,发现不同产区间除 Cr、Ge、Sn、Ag、P 和 Si 为显著性差异($0.01 \leqslant p < 0.05$),其他元素均有极显著差异($p < 0.01$)。Na、Mg、Ca、P、B、Si 含量较高,测定单位为 mg/L,统称为大量元素;其他元素含量相对较低,测定单位为 μg/L,统称为微量元素。

表 3　不同产区马瑟兰葡萄酒矿质元素含量

Tab. 3　Contents of mineral elements in Marselan wines from different producing areas

元素	η	F	NX $n=6$	BJ $n=5$	QS $n=5$	NW $n=5$	PS $n=4$	YD $n=6$	LS $n=5$
锂	−0.47**	56.84	(70.89 ± 19.04)^{a}	(1.68 ± 0.52)^{c}	(6.27 ± 1.68)^{c}	(2.39 ± 0.56)^{c}	(1.96 ± 0.31)^{c}	(1.63 ± 0.31)^{c}	(19.67 ± 3.90)^{b}
铍	0.58**	203.41	(0.00 ± 0.00)^{d}	(0.00 ± 0.00)^{d}	(0.68 ± 0.08)^{a}	(0.29 ± 0.04)^{b}	(0.19 ± 0.05)^{c}	(0.20 ± 0.06)^{c}	(0.72 ± 0.05)^{a}
铝	0.48**	60.581	(0.00 ± 0.00)^{c}	(70.97 ± 5.66)^{b}	(92.52 ± 4.86)^{b}	(210.16 ± 9.40)^{a}	(183.09 ± 61.53)^{a}	(189.06 ± 30.06)^{a}	(67.13 ± 3.24)^{b}
钒	0.41**	18.594	(0.24 ± 0.07)^{c}	(0.30 ± 0.08)^{c}	(0.94 ± 0.15)^{a}	(0.84 ± 0.12)^{a}	(0.77 ± 0.27)^{a}	(0.78 ± 0.15)^{a}	(0.53 ± 0.16)^{b}
铬	0.21	18.195	(4.91 ± 0.67)^{c}	(5.45 ± 0.40)^{c}	(5.22 ± 1.31)^{c}	(14.78 ± 4.92)^{a}	(4.73 ± 1.13)^{c}	(11.48 ± 1.86)^{b}	(5.14 ± 1.19)^{c}
锰	0.46**	33.406	(1 350.75 ± 421.71)^{c}	(898.58 ± 191.13)^{cd}	(2 968.6 ± 195.95)^{a}	(2 247.93 ± 332.69)^{b}	(754.21 ± 141.83)^{d}	(1 915.71 ± 313.02)^{b}	(3 144.10 ± 617.83)^{a}
铁	0.44**	15.348	(531.21 ± 119.42)^{c}	(1 027.05 ± 238.35)^{b}	(987.44 ± 132.74)^{b}	(1 442.31 ± 185.64)^{a}	(900.31 ± 194.13)^{b}	(1 283.87 ± 145.31)^{a}	(988.50 ± 177.99)^{b}
钴	0.63**	22.657	(1.58 ± 0.44)^{de}	(1.00 ± 0.24)^{e}	(3.71 ± 0.37)^{b}	(2.74 ± 0.69)^{bc}	(1.77 ± 0.74)^{cde}	(2.45 ± 0.41)^{cd}	(5.82 ± 1.62)^{a}
镍	0.55**	36.393	(8.28 ± 2.11)^{d}	(17.17 ± 2.50)^{c}	(50.14 ± 7.53)^{a}	(47.47 ± 2.91)^{a}	(35.48 ± 8.55)^{b}	(44.87 ± 8.89)^{a}	(34.56 ± 6.96)^{b}
铜	0.39**	21.44	(40.95 ± 12.08)^{c}	(134.08 ± 18.56)^{a}	(139.34 ± 29.58)^{a}	(164.14 ± 20.00)^{a}	(69.02 ± 12.96)^{bc}	(93.28 ± 11.92)^{b}	(163.04 ± 41.22)^{a}
锌	0.70**	17.965	(161.94 ± 33.58)^{d}	(291.82 ± 61.53)^{c}	(563.37 ± 92.13)^{a}	(467.44 ± 86.27)^{ab}	(387.90 ± 93.64)^{bc}	(533.82 ± 128.16)^{a}	(569.22 ± 87.37)^{a}
锗	0.24	3.044	(0.10 ± 0.05)^{b}	(0.13 ± 0.03)^{ab}	(0.16 ± 0.04)^{a}	(0.10 ± 0.02)^{b}	(0.17 ± 0.04)^{a}	(0.16 ± 0.04)^{a}	(0.12 ± 0.03)^{ab}
砷	−0.68**	32.236	(3.79 ± 1.26)^{a}	(1.03 ± 0.40)^{b}	(0.54 ± 0.11)^{bc}	(0.00 ± 0.00)^{c}	(0.75 ± 0.36)^{bc}	(0.00 ± 0.00)^{c}	(0.34 ± 0.08)^{bc}
铷	0.574**	34.136	(949.75 ± 165.71)^{d}	(2 768.84 ± 449.64)^{c}	(5 658.29 ± 1 255.09)^{a}	(1 856.47 ± 356.66)^{d}	(3 831.10 ± 910.18)^{b}	(3 351.83 ± 513.58)^{bc}	(5 470.85 ± 791.57)^{a}
锶	−0.352**	44.789	(1 645.16 ± 285.78)^{a}	(327.11 ± 59.34)^{e}	(913.81 ± 153.80)^{b}	(428.84 ± 59.65)^{de}	(711.91 ± 96.04)^{bc}	(544.64 ± 44.95)^{cd}	(913.23 ± 169.47)^{b}
镉	−0.334**	178.781	(2.92 ± 0.16)^{a}	(0.14 ± 0.05)^{d}	(0.54 ± 0.18)^{c}	(0.55 ± 0.15)^{c}	(0.38 ± 0.13)^{c}	(0.43 ± 0.12)^{c}	(1.43 ± 0.29)^{b}
锡	−0.274	10.696	(1.56 ± 0.28)^{a}	(1.25 ± 0.20)^{b}	(0.58 ± 0.11)^{d}	(0.75 ± 0.10)^{cd}	(0.96 ± 0.16)^{bc}	(0.86 ± 0.14)^{cd}	(1.23 ± 0.42)^{b}
锑	0.907**	71.655	(4.05 ± 0.35)^{d}	(15.98 ± 2.09)^{c}	(16.52 ± 5.20)^{c}	(30.61 ± 7.64)^{b}	(35.76 ± 3.01)^{b}	(39.18 ± 3.70)^{b}	(75.12 ± 12.77)^{a}
钡	0.757**	50.118	(89.37 ± 20.40)^{c}	(60.81 ± 7.40)^{c}	(129.05 ± 34.66)^{b}	(85.61 ± 17.33)^{c}	(130.03 ± 17.37)^{b}	(140.03 ± 20.55)^{b}	(294.20 ± 42.03)^{a}
铊	0.695**	46.594	(0.09 ± 0.01)^{e}	(0.11 ± 0.02)^{e}	(0.50 ± 0.12)^{c}	(0.24 ± 0.06)^{de}	(1.31 ± 0.29)^{a}	(0.41 ± 0.14)^{cd}	(1.04 ± 0.23)^{b}
铅	0.489**	5.069	(4.58 ± 1.17)^{d}	(6.54 ± 1.34)^{bcd}	(7.45 ± 1.72)^{abc}	(5.80 ± 0.98)^{cd}	(8.54 ± 2.56)^{ab}	(5.93 ± 1.19)^{cd}	(9.06 ± 2.22)^{a}
铀	0.705**	16.385	(0.05 ± 0.02)^{a}	(0.03 ± 0.02)^{b}	(0.00 ± 0.00)^{c}	(0.00 ± 0.00)^{c}	(0.00 ± 0.00)^{c}	(0.00 ± 0.00)^{c}	(0.00 ± 0.00)^{c}
银	0.071	95.607	(0.00 ± 0.00)^{b}	(0.11 ± 0.05)^{b}	(0.00 ± 0.00)^{b}	(5.85 ± 1.32)^{a}	(0.22 ± 0.03)^{b}	(0.00 ± 0.00)^{b}	(0.56 ± 0.14)^{b}
钠	0.438**	7.237	(7.41 ± 2.79)^{b}	(3.37 ± 0.80)^{c}	(7.19 ± 1.60)^{b}	(6.88 ± 1.17)^{b}	(8.48 ± 1.06)^{ab}	(10.62 ± 2.70)^{a}	(7.74 ± 0.87)^{b}
镁	0.572**	20.218	(172.14 ± 30.14)^{a}	(107.95 ± 2.76)^{bc}	(102.73 ± 6.16)^{bc}	(105.01 ± 3.73)^{bc}	(92.26 ± 3.18)^{c}	(112.88 ± 8.09)^{b}	(102.11 ± 11.8)^{bc}
钙	0.495**	4.746	(68.33 ± 10.46)^{c}	(83.97 ± 9.41)^{ab}	(75.99 ± 10.07)^{bc}	(81.15 ± 3.96)^{ab}	(88.16 ± 7.66)^{a}	(89.72 ± 1.79)^{a}	(82.52 ± 6.42)^{ab}
磷	0.274	12.21	(193.75 ± 40.41)^{b}	(142.04 ± 18.20)^{c}	(229.65 ± 29.57)^{a}	(138.37 ± 15.77)^{c}	(162.66 ± 21.83)^{bc}	(187.38 ± 25.97)^{b}	(234.86 ± 11.43)^{a}
硼	−0.58**	30.039	(9.95 ± 2.65)^{a}	(2.03 ± 0.75)^{b}	(2.56 ± 0.27)^{bc}	(2.81 ± 0.84)^{bc}	(2.93 ± 0.56)^{bc}	(3.86 ± 1.22)^{b}	(1.3 ± 0.22)^{c}
硅	−0.123	21.665	(10.64 ± 2.77)^{bc}	(2.38 ± 0.62)^{d}	(15.24 ± 3.69)^{a}	(11.74 ± 2.08)^{b}	(1.92 ± 0.12)^{d}	(9.07 ± 2.65)^{bc}	(7.81 ± 1.43)^{c}

注：不同字母表示不同样品所测得数据之间存在显著差异性（$0.01 \leqslant p < 0.05$），** 表示极显著相关（$p < 0.01$），钠、镁、钙、磷、硼、硅单位为mg/L，其余为 μg/L。

比较大量元素和微量元素的含量差异可发现，不同产区间元素的差异更多体现在微量元素，如宁夏产区 Li 含量高达 70.89 μg/L，而一带产区仅有 1.63 μg/L。Al 在南王山谷产区含量达到 210.16 μg/L，而在宁夏产区却未达到检出限，具有类似现象的还有 Be、As、U、Ag，这种巨大差异在葡萄酒产区鉴别上起重要作用。而在大量元素中，仅宁夏产区的 Mg、Si、B 与其他产区有如此大的差异。对矿质元素含量差异进行分析可发现，Co 在每个产区均有显著性差异，可将 7 个产区准确区分开。Sr、

Tl、Pb 虽不能准确将 7 个产区区分开,但能对其中的 6 个加以区分。对于 3 个大产区而言,U 在宁夏、北京和山东产区具有显著性差异,而在山东 5 个子产区中未达到检出限。从皮尔逊相关系数 η 可看出,产区与各矿质元素之间的相关性越强说明该元素在产区鉴别上的作用越大,如产区鉴别作用较强的 Co、U 相关系数分别达到 0.63、0.705,而 Ag 的相关系数仅为 0.071,则不能将产区区分开。

总体来看,大量元素在不同产区分布各不相同,通过 F 值可看出,差异较大的元素有 Be、Al、Ag。然而,F 值大小虽可体现矿质元素间含量差异性,但并不能代表相应元素在产区鉴别上的作用。分析 Be、Al、Ag 含量差异不难发现,F 值较大是由于该元素在个别产区未达到检出限,而在其他产区差异并不显著。例如,Be 在宁夏、北京产区都未达到检出限,在山东各子产区虽都被检测出,但含量差异并不显著,不能很好地将产区区分开。但这种大产区间的显著差异可很好地解释不同的风土条件和人为干预,如 Al 的有无(宁夏产区含量为 0)可能与葡萄酒发酵和储存容器有关,Ag 的有无(宁夏、北京及一带产区为 0)则可能与土壤条件和环境污染有密切关系。然而,无论各产区矿质元素含量间的差异是否显著,单个矿质元素能否将各产区区分开,这都对精准的产区鉴别有积极作用。下文将通过构建模型将各元素的差异系统化,探究其精准鉴别产区的可行性。

2.3 不同产区葡萄酒矿质元素主成分分析

对马瑟兰葡萄酒中 29 种矿质元素进行主成分分析,通过降维处理,根据碎石图提取 PC1(40.7%)和 PC2(19.1%)2 个主成分,累计贡献率达到 59.8%,图 1 反映了大部分矿质元素信息。从图 2 可看出,各产区内样本聚合度非常好,产区之间的分离度良好。其中,宁夏产区位于第二象限,北京产区位于第三象限,得以明显区分。山东产区中各子产区则集中于一、四象限,使得 3 个大产区可明显区分开。在山东 7 个子产区中,莱山产区和丘山山谷产区位于第一象限,且彼此之间存在明显界限,南王山谷位于第四象限下方,但平山山谷产区和一带产区则聚集在第四象限靠近原点的位置,彼此之间分离不明显,易混淆。总体来说,通过矿质元素含量的主成分降维分析后,基本可以实现产区鉴别。结合图 3 可分析出各元素在 PC1 和 PC2 上的贡献率,X 轴和 Y 轴分别表示 PC1 和 PC2 的载荷情况,图中元素越靠近 X 轴说明对 PC1 的贡献率越大,越靠近 Y 轴说明对 PC2 的贡献率越大。从图 3 可知,PC1 轴附近主要包括 Cu、U、B、Ni、Ge,PC2 轴附近主要包括 Si、P,这些元素可很好地体现不同产区间葡萄酒差异。对 PC1(40.7%)贡献率大的均为含量较低的微量元素,测定单位为 μg/L;而对 PC2(19.1%)贡献率大的则是含量较高的大量元素,测定单位为 mg/L。这可能说明产地鉴别准确性更依赖于多因素间的微小差异,而单个或较少因素即使有较大差异,鉴别准确率也不一定高。Al、Li、Cd、Cs、Be 等处于角平分线附近,既不接近 PC1 也不接近 PC2,不适合作为鉴别葡萄酒产区的元素,这可以从元素含量差异性上得以体现,这些元素基本上不能将各产区区分开。

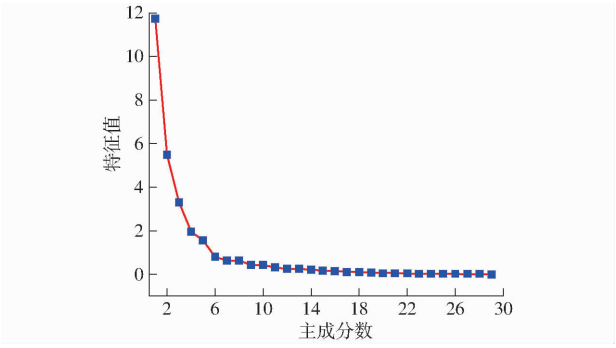

图 1 矿质元素含量与主成分关系

Fig. 1 Relationship between Eigenvalue of mineral element content and principal component

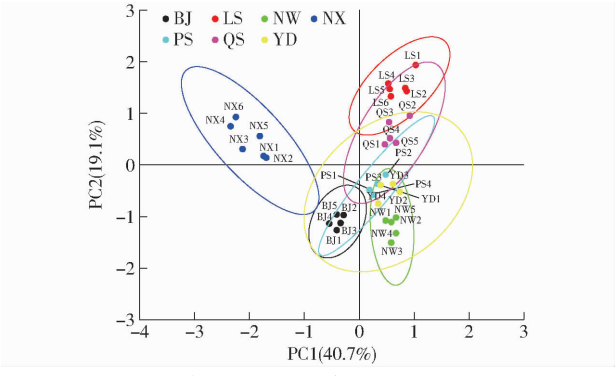

图 2 不同产区马瑟兰葡萄酒 PCA 得分散点图

Fig. 2 Scatter plot of PCA scores for Marselland wines from different origins

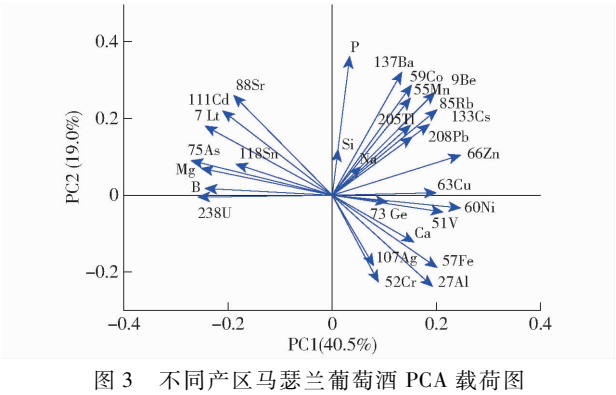

图 3 不同产区马瑟兰葡萄酒 PCA 载荷图

Fig. 3 PCA loading diagram of Marselland wines from different origins

2.4　不同产区葡萄酒矿质元素聚类分析

以 29 种矿质元素为变量对 7 个葡萄酒产区的葡萄酒进行聚类分析(图 4),由图 4 可知,宁夏、北京、南王山谷产区均分别在距离小于 5 时被正确聚类。由于宁夏产区和北京产区地理位置相对较远,因此较易聚类成功,而南王山谷产区属于山东子产区,与宁夏和北京产区地理位置较远,且与山东其他子产区差异也较大,从而被成功聚类。平山山谷产区和一带产区各有 1 个样本被错误聚类,分别被错误聚类到北京产区和平山产区。作为山东的子产区,南王山谷产区、平山山谷产区和一带产区均有较高判别准确率,说明矿质元素可作为挖掘细微差异的依据,作为精准判别葡萄酒产区的因素。但丘山山谷产区和莱山产区的样本相互混淆,鉴别准确率较低,这也验证了主成分分析中丘山山谷和莱山产区易混淆、无法区分的问题。北京产区在距离为 5 时和南王山谷产区、一带产区聚为一类,说明北京产区与山东产区的矿质元素含量较为相似,而宁夏产区当距离为 10 ~ 15 时,才与其他产区聚为一类,说明宁夏产区与其他产区的矿质元素含量差异较大,这与地理位置分布完全一致。所有产区当距离达到 25 时才被完全聚为一类,说明各产区之间差异较为显著。

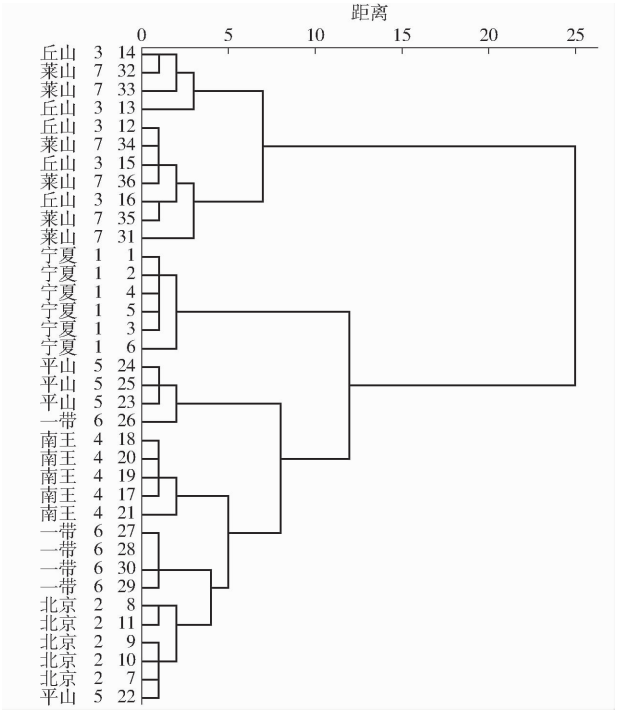

图 4　不同产区马瑟兰葡萄酒系统聚类分析树状图

Fig. 4　Dendrogram of phylogenetic cluster analysis of Marselan wines from different producing areas

聚类分析是将距离较小的样本先聚为一类,距离大的样本后聚为一类,直至所有样本均被纳入合适类别中。距离标准是根据矿质元素之间的差异划分的,这将不同产区矿质元素的微小差异以更显著的方式表现了出来。从图 4 可看出,除丘山山谷和莱山山谷,其他产区基本可实现正确聚类。但聚类分析不能筛选特征元素,这意味着需要检测数量更多的矿质元素,这不仅增加了检测成本,同时还可能降低鉴别准确率。

2.5　不同产区葡萄酒矿质元素判别分析

基于 29 种矿质元素进行数据标准化处理,按照随机排序的方法将所有样本乱序排列,然后按比例 3∶1 划分为训练集(m = 81)和测试集(m = 27),以此训练模型,最大值和最小值归于测试集。采用逐步判别分析建立 7 个产区马瑟兰葡萄酒判别模型,函数系数方法采用 Fisher 法,判别方法采用 Wilks' Lambda 法,交叉验证方法采用“留一法”。

在建模过程共提取 6 个典则判别函数,方差贡献率分别达到 48.0%、24.1%、9.8%、8.5%、7.3%、2.2%,选择前 3 个作为典则判别函数,分别用 DF1、DF2、DF3 表示,总贡献率为 81.9%(表 4),很好地反映模型信息。根据典则判别函数筛选出 12 种有效矿质元素:As、Sr、Mg、B、Li、U、Fe、Pb、Co、Be、Al、Ge,剔除 17 种无效变量:Ba、V、Si、Ni、Sn、Mn、Na、Cu、P、Ag、Rb、Tl、Zn、Ca、Cs、Cd、Cr。由表 4 可看出,As、Sr、Mg、B、Li、U、Fe、Pb 元素对 DF1 的贡献率较大,Co、Be 对 DF2 的贡献率较大,Al、Ge 对 DF3 的贡献率较大。本研究中,贡献率越大表明矿质元素基于此典则函数进行的产区鉴别可行性越高。

表 4　29 种元素前 3 个典则判别函数的载荷矩阵

Tab. 4　Loading matrix of the first three typical discriminant functions of 29 elements

元素	DF1(48%)	DF2(24.1%)	DF3(9.8%)
As	-0.337*	0.145	0.204
Sr	-0.327*	0.324	-0.068
Mg	-0.318*	0.062	0.259
B	-0.264*	0.010	0.099
Li	-0.223*	0.099	0.087
U	-0.218*	0.094	-0.058
Fe	0.209*	-0.146	0.188
Pb	0.166*	0.061	-0.049
Co	0.102	0.511*	0.015
Be	0.204	0.325*	-0.089
Al	0.062	-0.111	-0.0249*
Ge	-0.094	-0.066	-0.132*

注:* 表示差异显著($0.01 \leq P < 0.05$)。

将训练样本代入判别方程,结果如表 5 所示,初始判别率准确率为 100%,经交叉验证后判别准确率高达97.5%,仅有1个莱山产区的样本被误判到

表 5 不同产区马瑟兰葡萄酒矿质元素逐步判别分析结果

Tab. 5 Stepwise discriminant analysis results of mineral elements in Marselan wine from different origins

判别方法			产区 预判							
			NX	BJ	QS	NW	PS	YD	LS	合计
逐步判别	计数	NX	15	0	0	0	0	0	0	15
		BJ	0	10	0	0	0	0	0	10
		QS	0	0	11	0	0	0	0	11
		NW	0	0	0	11	0	0	0	11
		PS	0	0	0	0	10	0	0	10
		YD	0	0	0	0	0	12	0	12
		LS	0	0	0	0	0	0	12	12
	准确率/%		100	100	100	100	100	100	100	100
交叉验证	计数	NX	3	0	0	0	0	0	0	3
		BJ	0	5	0	0	0	0	0	5
		QS	0	0	4	0	0	0	0	4
		NW	0	0	0	4	0	0	0	4
		PS	0	0	0	0	2	0	0	2
		YD	0	0	0	0	0	3	1	4
		LS	0	0	0	0	0	0	5	5
	准确率/%		100	100	100	100	100	100	83.33	97.5

一带产区中。表明基于筛选出的 12 种元素(12 种有效矿质元素:As、Sr、Mg、B、Li、U、Fe、Pb、Co、Be、Al、Ge)可较好地对 7 个葡萄酒产区进行初步鉴别。从图 5(其中 NX 表示宁夏、BJ 表示北京、QS 表示丘山山谷、NW 表示南王山谷、PS 表示平山山谷、YD 表示一带、LS 表示莱山,下同)可看出,7 个产区内样本聚集度良好,各产区间分离度较为明显。其中,宁夏产区与莱山产区在 DF1 上的距离最远,表明 2 个产区在 As、Sr、Mg、B、Li、U、Fe、Pb 含量上的显著差异可将其样本准确鉴别出来。同样,丘山山谷产区和北京产区在 DF2 上距离最远,说明 2 个产区在 Co、Be 含量上差异是准确鉴别的基础。

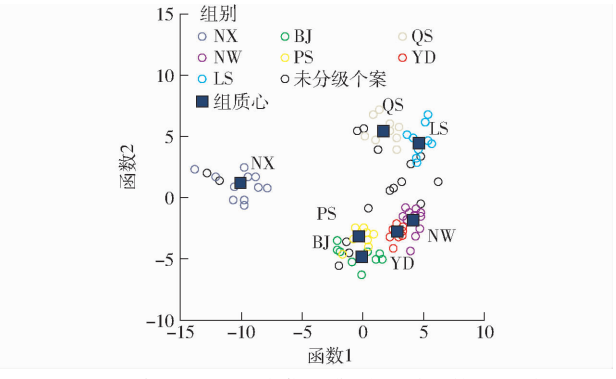

图 5 不同产区马瑟兰葡萄酒典则判别函数得分散点图

Fig. 5 Scatter plots of typical discriminant functions of Marselan wines from different producing areas

2.6 矿质元素间相关性分析

对葡萄酒中 29 种矿质元素进行了两两之间的相关性分析,以此来探究矿质元素的内在联系,结果如图 6 所示。图中圆圈大小表示两元素之间相关性,颜色偏向红色表明两元素之间呈正相关,颜色偏向蓝色表明两元素之间呈负相关。从图 6 可看出,Li 与 Mg、As、Sr、U 等呈正相关,且相关性较大,而 Li 与 Na、Ba、Mn 之间没有相关性。值得注意的是,Li 为逐步判别分析中筛选出来的特征元素,与之相关性较大的元素也都是被筛选出来的特征元素,而与 Li 无相关性的元素都不是特征元素。类似情况还体现在其他特征元素上,如特征元素 Mg 与特征元素 U、Sr、As、Li、B 呈正相关,与非特征元素 Na、Cr、Ag 等无相关性。逐步判别分析中较高的判别准确率是上述特征元素之间强烈相关性的重要体现,这说明对产区鉴别有重要作用的特征元素都具有某种共同点,这可能与不同产区风土条件密切相关。目前,对葡萄酒产区鉴别中特征元素之间联系的研究仍较少,本研究将在后续试验中进行探究。

3 讨论

原则上,葡萄酒中矿质元素能反映出产区土壤固有化学特征,但一些因素如环境污染、气候变化、农业实践及酿造过程可能会显著改变葡萄酒元素组成[18]。本研究中,含量显著较高的微量元素有 Mn、Fe、Rb、Sr 等,接近于大量元素含量,其中丘山山谷产区 Rb 含量达到 5 658.29 μg/L,莱山产区 Mn 含量高达 3 144.10 μg/L。这与其他研究中相应的矿质元素含量类似,研究人员在英国和西班牙葡萄酒中也发现了这些高含量元素[19]。通常来说,葡萄酒中的重金属存在于葡萄果实中,在酿造工艺的浸渍过程被提取,进一步被酵母细胞膜吸收,从而跟随发酵过程进入葡萄酒[20]。但也有重金属是从用于保护葡萄藤免受疾病的药剂中吸收的,或在发酵后期酒液与设备接触、更换过滤器等造成的[21]。宁夏贺兰山东麓产区葡萄园平均海拔为 1 100 ~ 1 200 m,而山东烟台产区的葡萄园平均海拔仅 30 ~ 40 m。土壤化学特征和类型与海拔息息相关,这也反映在矿质元素含量上。通常来说,Li 完全来自于土壤,在宁夏产区达到 70.89 μg/L,而一带产区仅为 1.63 μg/L,同为平原的北京产区也低至 1.68 μg/L。来自海拔的影响同样也体现在其他产区,云南德钦葡萄园分布在海拔 1 500 ~ 3 000 m,Li、V、Sr、Ba 和 Pb 含量都随之有较大幅度变化[22]。本研究宁夏产区和北京产区的 Sr 含量差异也十分显著,达 1 318.05 μg/L。As、Cd、Cu、Pb 等被认为源自施肥和植物保护措施的杀虫剂,或者是环境污染[23],本研究中这些元素均低于国家要求的上限且各产区之间

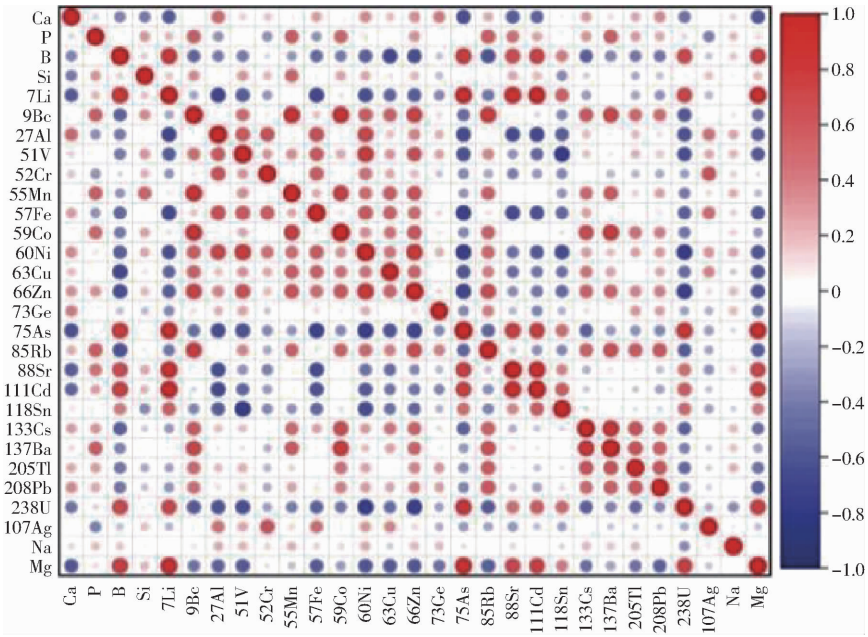

图 6　矿质元素相关性分析图

Fig. 6　Mineral element correlation analysis chart

差距不大，由此表明在栽种和管理方式相似的产区不能通过这些元素进行产区鉴别。Al、Cd、Cr、Cu、Fe 等元素是葡萄酒与用于处理和储存葡萄酒的酿酒设备、管道和橡木桶等接触时产生的[24－26]。由表 3 可知，Al 在宁夏产区未达到检出限，而在除此之外的所有产区均有不等的含量，很明显是酿造过程人为因素造成的。然而，本试验采用标准化酿造，所有葡萄酒样品均经过同一酿造工艺，大大降低了人为因素干扰，对鉴别准确率有积极影响。

主成分分析和聚类分析是常用的产区鉴别方法，WU 等[27]利用 ICP－MS 技术对法国、智利、摩尔多瓦 3 个产区的 41 个赤霞珠葡萄酒样本中的 31 种矿质元素进行主成分分析，基本可将产区区分开。GALGANO 等[28]也用聚类分析将意大利的 4 个产区划分成 4 个集群，其中坎帕尼亚产区分类准确率达到 70%，并筛选出对分类贡献度最高的 Ce。本研究中，以较高准确率将产区区分开，在先前研究基础上，本研究在更小子产区范围内也可基本将子产区区分开。然而，上述 2 种方法并不能实现产区精准鉴别，且从长远角度来看，筛选出特征元素可降低检测成本并提高检测效率，逐步判别分析已经成为主流鉴别方法。

4　结束语

采用 ICP－MS 和 ICP－OES 检测不同产区马瑟兰葡萄酒矿质元素并使用逐步判别分析可以实现产区的精准鉴别（准确率为 97.5%），不但可将大产区很好区分开，而且可对子产区进行较好鉴别。为马瑟兰葡萄酒或其他国产葡萄酒的产地鉴别提供了参考。

参　考　文　献

[1]　管乐，亓桂梅，房经贵，等. 世界葡萄主要品种与砧木利用概述[J]. 中外葡萄与葡萄酒，2019(1)：64－69.
GUAN Le，QI Guimei，FANG Jinggui，et al. A summary of main varieties of grapevine and the adoption of rootstock in the world [J]. Sino-Overseas Grapevine & Wine，2019(1)：64－69.（in Chinese）

[2]　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 Shuwei，MA Xuelei，MA Yinfeng，et al. Cultivation performance and research progress on ‘Marselan’ grapevine in China [J]. Sino-Overseas Grapevine & Wine，2019(3)：66－67.（in Chinese）

[3]　LI Minmin，GUO Zijuan，JIA Nan，et al. Evaluation of eight rootstocks on the growth and berry quality of ‘Marselan’ grapevines[J]. Scientia Horticulturae，2019，248：58－61.

[4]　刘凤之. 中国葡萄栽培现状与发展趋势[J]. 落叶果树，2017，49(1)：1－4.

[5]　曾洁. 中国酒类地理标志保护制度研究[D]. 北京：中国农业科学院，2009.
ZENG Jie. Protection institution of geographical indication of liquor products in China[D]. Beijing：Chinese Academy of Agricultural Sciences，2009.（in Chinese）

[6]　刘杰，周鹏辉，李进，等. 山东胶东半岛产区不同葡萄品种葡萄酒香气成分差异性研究[J]. 酿酒科技，2025(1)：65－68.
LIU Jie，ZHOU Penghui，LI Jin，et al. Differences in aroma composition of wines from different grape varieties from Jiaodong Peninsula[J]. Liquor-Making Science & Technology，2025(1)：65－68.（in Chinese）

[7]　刘晶，师静，李旭霞，等. 宁夏贺兰山东麓产区‘马瑟兰’葡萄不同采收期典型挥发性香气物质含量研究[J]. 现代食品，

2024, 30(5):172 – 176.
LIU Jing, SHI Jing, Li Xuxia, et al. Study on the contents of typical volatile aroma substances in 'Marselan' grape at different harvesting periods in the east foot of Helan Mountain, Ningxia[J]. Modern Food, 2024, 30(5):172 – 176. (in Chinese)
[8] 张舒凡. 烟台地区特色酿酒红葡萄品种酿酒特性及陈酿潜力研究[D]. 烟台:烟台大学,2023.
ZHANG Shufan. Study on brewing characteristics and aging potential of characteristic red grape varieties in Yantai area[J]. Yantai: Yantai University, 2023. (in Chinese)
[9] 马海军, 朱娟娟, 周乃帅,等. 基于电学参数的贺兰山东麓赤霞珠葡萄酒子产区判别[J]. 农业机械学报,2024, 55(3): 375 – 382.
MA Haijun,ZHU Juanjuan,ZHOU Naishuai,et al. Identification of producing region at eastern foot of Helan Mountain based on electrical parameters in cabernet Sauvignon wine[J]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2024, 55(3): 375 – 382. (in Chinese)
[10] 陶永胜,文彦. 葡萄酒香气可视化指纹图谱构建方法[J]. 农业机械学报,2013,44(12):174 – 179.
TAO Yongsheng,WEN Yan. A method to build wine aroma visual fingerprints[J]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2013, 44(12): 174 – 179. (in Chinese)
[11] DULEY G, DUJOURDY L, KLEIN S,et al. Regionality in Australian Pinot Noir Wines: a study on the use of NMR and ICP – MS on commercial wines[J]. Food Chemistry,2021,340 :127906.
[12] 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]. 食品与发酵工业,2025, 51(13):311 – 319.
CUI Zefang, KAI Jianrong, ZHANG Yuanke, et al. Appellation identification of wines from different small production areas in Ningxia based on mineral elements[J]. Food and Fermentation Industries, 2025, 51(13): 311 – 319. (in Chinese)
[13] 刘媛,苏颖玥,王立杉,等. 葡萄酒中矿质元素及其在产地鉴别中应用的研究进展[J]. 中外葡萄与葡萄酒,2023(4): 98 – 106.
LIU Yuan, SU Yingyue, WANG Lishan, et al, Research progress of wine region identification from perspective of mineral element fingerprints[J]. Sino-Overseas Grapevine & Wine, 2023(4): 98 – 106. (in Chinese)
[14] 王绍祖,张颖,樊秀彩,等. 葡萄叶片黄化研究进展[J]. 科技导报,2023, 41(4):65 – 72.
[15] SKENDI A, PAPAGEORGIOU M, STEFANOU S. Preliminary study of microelements, phenolics as well as antioxidant activity in local, homemade wines from north-east greece[J]. Foods, 2020, 9(11):44 – 52.
[16] 方啸宇,徐文清,李少楠,等. 阳光玫瑰葡萄 9 种缺素症的观察与分析[J]. 南京农业大学学报,2024,47(3):435 – 442.
FANG Xiaoyu,XU Wenqing,LI Shaonan,et al. Observation and analysis of 9 kinds of nutrient deficiencies in 'Shine Muscat' grape[J]. Journal of Nanjing Agricultural University, 2024, 47(3): 435 – 442. (in Chinese)
[17] 聂旭元,张军强,祝刚,等. 澄清处理对干红葡萄原酒中矿质元素的影响[J]. 食品安全质量检测学报,2024, 15(15): 175 – 181.
NIE Xuyuan,ZHANG Junqiang,ZHU Gang,et al. Effects of clarification treatment on mineral elements in dry red grape raw wine[J]. Journal of Food Safety & Quality, 2024, 15(15): 175 – 181. (in Chinese)
[18] 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 Xia,LI Caixia,JIAO Yang. Characteristics analysis of mineral elements in soil, grapes and wine from Zhangye region of Hexi Corridor[J]. China Brew, 2019, 38(1): 179 – 182. (in Chinese)
[19] CERUTTI C,ARDINI F,GROTTI M. Prospect on rare earth elements and metals fingerprint for the geographical discrimination of commercial spanish wines[J]. Molecules, 2020, 25(23): 5602.
[20] BRONZI B, BRILLI C, BEONE G M, et al. Geographical identification of Chianti red wine based on ICP – MS element composition[J]. Food Chemistry, 2020, 315(2):126248.
[21] 徐明飞,叶雯,张棋,等. 葡萄重金属质量安全风险与对策研究[J]. 中外葡萄与葡萄酒, 2021(4):86 – 89.
XU Mingfei,YE Wen,ZHANG Qi,et al. Grape heavy metal quality and safety risks and countermeasures research[J]. Sino-Overseas Grapevine & Wine, 2021(4): 86 – 89. (in Chinese)
[22] 史天赐,杨景雯,骆小瑞,等. 酿酒葡萄果实中主要矿质元素的品种特性[J]. 西北林学院学报,2018, 33(1):133 – 140.
SHI Tianci,YANG Jingwen,LUO Xiaorui,et al. Variety characteristics of major mineral elements in wine grape berries[J]. Journal of Northwest Forestry University, 2018, 33(1): 133 – 140. (in Chinese)
[23] 王书谦,纪秀苹. 酿造过程中的有毒金属离子[J]. 中外酒业,2009(12):56 – 59.
[24] 罗梅,刘国杰,李德美,等. 葡萄酒中微量元素与产地的相关性[J]. 酿酒科技,2009(11):117 – 119.
LUO Mei,LIU Guojie,LI Demei,et al. Correlations between trace elements in grape wine and its producing places[J]. Liquor-Making Science & Technology, 2009(11): 117 – 119. (in Chinese)
[25] 李泽敏,王振平,赵全胜,等. 银川酿酒葡萄产区不同种植年限土壤重金属分布特征和评价[J]. 中国土壤与肥料,2024(3):57 – 62.
[26] 吕真真,谢辉,庞荣丽,等. 基于矿质元素的赤霞珠葡萄酒产地溯源[J]. 食品研究与开发,2023,44(19):159 – 164.
LÜ Zhenzhen,XIE Hui,PANG Rongli,et al. Origin tracing of Cabernet Sauvignon wine based on mineral elements[J]. Food Research and Development, 2023,44(19): 159 – 164. (in Chinese)
[27] 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(C):82 – 87.
[28] GALGANO F, FAVATI F, CARUSO M, et al. Analysis of trace elements in southern Italian wines and their classification according to provenance[J]. LWT-Food Science and Technology, 2008,41(10):1808 – 1815.