

# 使用 Agilent 4200 MP-AES 对马尔贝克葡萄酒进行元素分析确定其原产地

## 应用简报

### 食品检测

#### 作者

Jenny Nelson<sup>1-3</sup>

Helene Hopfer<sup>1-2</sup>

Greg Gilleland<sup>3</sup>

Daniel Cuthbertson<sup>3</sup>

Roger Boulton<sup>1</sup>

Susan E. Ebeler<sup>1-2</sup>

1 美国加州大学戴维斯分校葡萄栽培和酿酒系

2 美国加州大学戴维斯分校食品安全与测量机构

3 安捷伦科技有限公司  
Santa Clara CA, USA



#### 前言

用马尔贝克葡萄生产的红葡萄酒在美国越来越受欢迎。然而，与马尔贝克葡萄种植面积最广的阿根廷相比，美国的这种葡萄酒的产量相对更低。随着美国对阿根廷葡萄酒进口量的逐渐增多，人们越来越重视对这种酒的原产地的认证。

通常，ICP-MS 可通过比较酒中矿物元素的相对浓度区分来自不同产地的葡萄酒，因为这些元素是产地土壤组成的特征指标。在本研究中，通过微波等离子体原子发射光谱 (MP-AES) 采用一种经济有效的方法测定 6 种元素 (Sr、Rb、Ca、K、Na 和 Mg)。Agilent Mass Profiler Professional (MPP) 集成了化学计量学软件和另一种数据分析软件包，用于对 MP-AES 结果建模，以区分阿根廷和美国产的 41 种马尔贝克葡萄酒样品的原产地。



Agilent Technologies

## 实验部分

### 样品

收获于 2011 年的马尔贝克葡萄来自 41 个不同的地区；其中 26 种来自阿根廷门多萨地区，另外 15 种来自美国加利福尼亚州。为减少生产过程对每种葡萄酒元素组成带来的影响，并为保留不同原产地的元素差异，本研究仅对两家中心酿酒厂生产的葡萄酒进行研究。表 1 列出了所有样品，并附上了其详细产地信息。酿酒流程的详细信息请见原创性研究 [1]。

### 校准标样和试剂

单元素校准标样 (Ca、K、Mg、Na 浓度为 10000 mg/L, Sr 浓度为 1000 mg/L) 购自 VHG Labs (Manchester, NH, USA), 1000 mg/L Rb 购自 SPEX CertiPrep (Metuchen, NJ, USA), 浓硝酸购自 JT Baker (Instra-Analyzed 级, Center Valley, PA, USA)。使用前, 用 1% HNO<sub>3</sub> 溶液将电离缓冲溶液 (100000 mg/L Cs; 安捷伦, Santa Clara, CA, USA) 稀释为 2000 mg/L。使用超纯水 (18 MΩcm, EMD Millipore Bellerica, MA, USA) 与购自 Merck (Whitehouse Station, NJ, USA) 的 Uvasol 光谱纯乙醇配制校准溶液并作为稀释剂。

### 仪器

整个研究过程均使用配有 MicroMist 同心雾化器和带挡板雾化室的 Agilent 4200 MP-AES。使用外部气体控制模块 (EGCM) 将空气注入氮等离子体, 以防止葡萄酒样品中的碳在炬管中累积。这样可以确保整个分析过程中结果的稳定性, 减少样品中有机物产生的背景发射。在进入雾化室之前, 用混合三通接头将 2000 mg/L 铯 (Cs) 电离缓冲液与样品流基质持续混合。

将每种元素 (Sr、Rb、Ca、K、Na 和 Mg) 在特定波长下进行监测, 以确保检测过程不受干扰。对每种元素的 EGCM 与读取时间设置进行优化。每天使用安捷伦波长校准溶液对仪器进行校准和调谐。

用 5% HNO<sub>3</sub> 将所有葡萄酒样品按 1:50 的比例进行稀释, 然后对每个样品平行分析三次。对基质匹配校准溶液 (5% HNO<sub>3</sub> 和 0.2% 乙醇) 中的每种元素在 0-500 mg/L 的范围内进行 6 点校准, 以得到乙醇葡萄酒溶液的基质干扰。

样品引入和使用的校准参数分别如表 2 和表 3 所示。

### 统计数据分析

使用 RStudio (版本 0.98.501, Boston, MA) 和 Agilent Mass Profiler Professional (MPP, 版本 12.61) 对每种马尔贝克葡萄酒中 6 种待监测元素的浓度进行数据分析。使用 RStudio 对每种元素进行多变量方差分析 (MANOVA) 和单变量方差分析 (ANOVA)。使用 MPP 软件的非目标主成分分析 (PCA) 工具对不同葡萄酒之间明显不同的元素进行进一步分析, 以显示样品差异。在最终分析中, 根据国家和地区的不同使用偏最小二乘判别分析 (PLS-DA) 技术对葡萄酒进行地理分类。

表 1. 本研究所用的样品。表中列出了每种葡萄酒样品的地区、省市、GPS 定位和海拔。\* 表示样品来自 Yolo 地区，该地区是公认的美国葡萄种植区 (AVA) 之外的唯一一个美国地区。来源: Nelson 等人发表的文献 [1]

样品编号	地区	省市/AVA 或县	海拔 (海平面上高度)	样品编号	地区	省市/AVA 或县	海拔 (海平面上高度)
M1	La Consulta	San Carlos	999	M22	El Peral	Tupungato	1235
M2	Perdriel	Luján	964	M23	El Peral	Tupungato	1235
M3	La Consulta	San Carlos	999	M24	El Peral	Tupungato	1241
M4	La Consulta	San Carlos	999	M25	Gualtallary	Tupungato	1354
M5	La Consulta	San Carlos	999	M26	Gualtallary	Tupungato	1353
M6	Las Compuertas	Luján	1022	C1	Mount Veeder	Napa	无数据
M7	Las Compuertas	Luján	1022	C2	Mount Veeder	Napa	315
M8	Las Compuertas	Luján	1022	C3	Mount Veeder	Napa	510
M9	Altamira	San Carlos	1024	C4	Mount Veeder	Napa	497
M10	Altamira	San Carlos	1043	C5	Oak Knoll 区	Napa	25
M11	Altamira	San Carlos	1096	C6	Alexander 谷	Sonoma	58
M12	Altamira	San Carlos	1047	C7	Alexander 谷	Sonoma	68
M13	Altamira	San Carlos	1043	C8	Alexander 谷	Sonoma	53
M14	Altamira	San Carlos	1024	C9	Hames 谷	Monterey	214
M15	Gualtallary	Tupungato	1342	C10	Monterey 县	Monterey	154
M16	Altamira	San Carlos	1052	C11	Lodi	San Joaquin	61
M17	El Peral	Tupungato	1235	C12	Winters*	Yolo	88
M18	Lunlunta	Maipú	931	C13	Winters*	Yolo	77
M19	Lunlunta	Maipu	930	C14	Winters*	Yolo	70
M20	El Peral	Tupungato	1235	C17	Red Hills	Lake	648
M21	El Peral	Tupungato	1235				

表 2. 4200 MP-AES 的运行条件。来源: Nelson 等人发表的文献 [1]

参数	值					
元素	Sr	Rb	Mg	Ca	Na	K
监测波长 (nm)	407.771	780.027	279.553	396.847	589.592	769.897
EGCM 设置	低	低	中	高		
泵速 (rpm)	10					
样品管	橙色-绿色					
电离缓冲液管	橙色-绿色					
废液管	蓝色-蓝色					
读取时间 (s)	5		2			
重复次数	3					
样品提升延迟 (s)	50					
稳定延迟时间 (s)	20					
提升期间快速泵入	是					
背景校正	自动					

表 3. 葡萄酒样品分析使用的校准参数。

来源: Nelson 等人发表的文献 [1]

元素	$\lambda$ (nm)	校准范围 (mg/L)	背景校正	校准拟合	相关系数
Sr	407.771	0-5	自动	线性	0.9999
Rb	780.027	0-5	自动	线性	0.9997
Mg	279.553	0-5	自动	线性	0.9998
Ca	396.847	0-5	自动	线性	0.9999
Na	589.592	0-5	自动	线性	0.9999
K	769.897	0-20	自动	线性	0.99999

## 结果与讨论

通过分析 10 种样品空白来确定  $3\sigma$  检测限。如表 4 所示, 对 41 种不同葡萄酒样品中的 6 种待监测元素进行检测, 其中各元素的浓度均高于各自的检测限 (LOD)。在 5%  $\alpha$  水平下的多变量方差分析和单变量方差分析中, 不同葡萄酒样品中的所有元素均有明显差异。因此, 对所有这 6 种元素都进行了后续 PCA 和 PLS-DA 分析。

图 1a 展示了不同原产地葡萄酒的清晰分离, 其中只有两种美国葡萄酒的图像稍有重叠。组分载荷图 (图 1a) 显示了不同样品中 Na 和 Sr 的元素差异, 这种差异主要由原产地的不同造成。

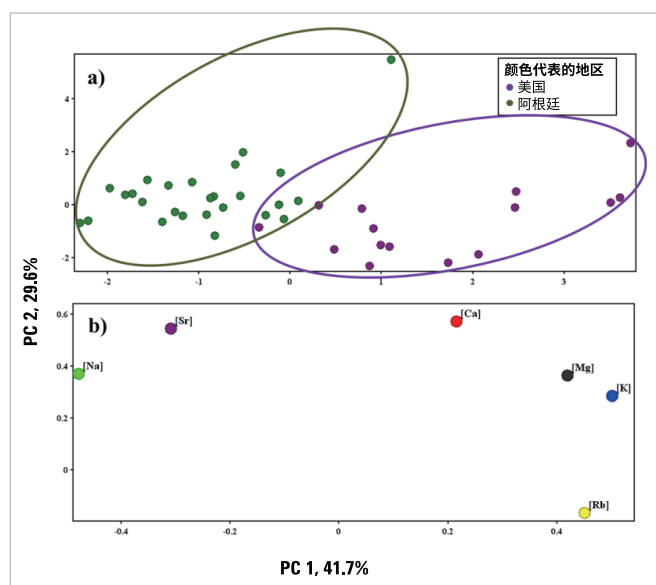
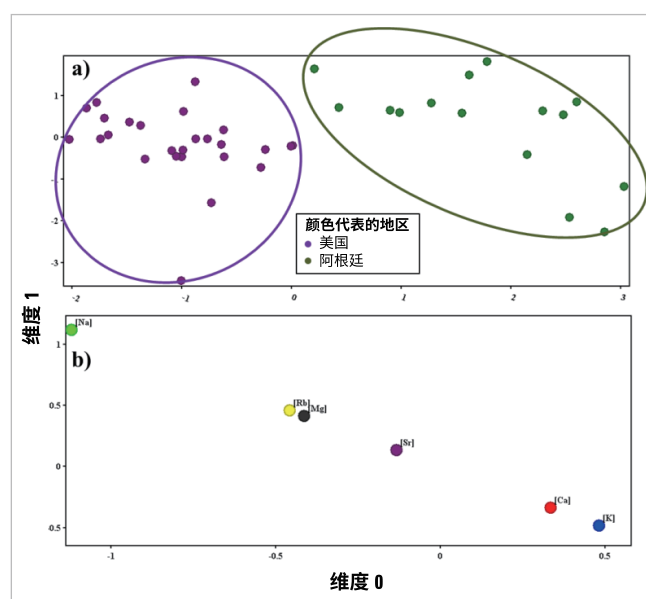


图 1. 不同葡萄酒样品间显著不同的 6 种元素的 2D PCA 二维聚类图。(a) 根据原产地以不同颜色标记的葡萄酒样品的产物图, (b) 6 种元素 (Sr、Rb、Ca、K、Ca、Na 和 Mg) 的载荷图。来源: Nelson 等人发表的文献 [1]

表 4. 阿根廷和美国产葡萄酒的检测限 (DL) 和元素浓度。表中列出了平均值  $\bar{X}$ 、平均  $\sigma_{\bar{X}}$  的标准误差, 以及最小 (min) 和最大 (max) 浓度。五家酿酒厂样品得出的元素浓度 (mg/L) 彼此均有显著不同 ( $P \leq 0.05$ )。来源: Nelson 等人发表的文献 [1]

	DL	美国加利福尼亚州产的葡萄酒		阿根廷门多萨产的葡萄酒	
		$\bar{X} \pm \sigma_{\bar{X}}$	min - max	$\bar{X} \pm \sigma_{\bar{X}}$	min - max
	(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)
Sr	0.0018	$0.45 \pm 0.02$	0.24-0.83	$0.77 \pm 0.04$	0.23-1.59
Rb	0.0004	$3.37 \pm 0.03$	0.57-7.83	$0.99 \pm 0.02$	0.55-2.19
Mg	0.0012	$80.87 \pm 0.42$	61.75-144.86	$72.87 \pm 0.54$	53.55-116.29
Ca	0.0016	$51.78 \pm 0.19$	43.26-74.01	$50.46 \pm 0.25$	33.22-95.08
Na	0.0007	$4.90 \pm 0.09$	3.38-8.46	$37.48 \pm 0.48$	13.71-121.87
K	0.0020	$1444.42 \pm 10.53$	1120.94-2219.84	$1181.22 \pm 15.45$	976.85-1989.12

然而, 使用 PLS-DA 对葡萄酒按照原产地进行分类, 得出的结果几乎 100% 正确 (图 2)。使用交叉验证得到美国产葡萄酒和阿根廷产葡萄酒的预测准确度分别为 93.3% 和 96.2%, 因此 PLS-DA 模型的总体准确度达到了 95.1% (表 5)。对 M1 阿根廷葡萄酒和 C12 美国葡萄酒的分类错误, 很可能是因为与同类的其他葡萄酒相比, 这两种葡萄酒的 Na、Mg 和 K 浓度过高或过低 (M1 的 Na、Mg 和 K 过低; C12 的 Mg 过高)。通过分析实现了准确的分类。如果有数量更多的样品组, 我们就可以对其进行测试, 了解这种模型如何分析完全未知的样品。



**图 2.** 不同葡萄酒样品间显著不同的 6 种元素的 2D PLS 图。(a) 根据原产地分类的葡萄酒样品图，图中没有重叠。(b) 元素载荷图。来源：Nelson 等人发表的文献 [1]

**表 5.** 对两个国家产葡萄酒的 PLS-DA 分析进行交叉验证（逐一剔除法）得到的结果。来源：Nelson 等人发表的文献 [1]

	美国（预测）	阿根廷（预测）	准确度
阿根廷（真实）	1 (= M1)	25	96.2%
美国（真实）	14	1 (= C12)	93.3%
整体准确度			95.1%

## 结论

Agilent 4200 MP-AES 是一款简便易用的低成本仪器，与 Agilent Mass Profiler Professional (MPP) 等数据分析软件包结合后，适用于对葡萄酒样品进行原产地分析。用 Sr、Rb、Mg、Ca、Na 和 K 这六种元素能够对阿根廷和美国产马尔贝克葡萄酒的原产地实现大致分类，能分别从 15 种美国样品和 26 种阿根廷样品中正确分类出 14 种和 25 种样品。

## 参考文献

1. Jenny Nelson, Helene Hopfer, Greg Gilleland, Daniel Cuthbertson, Roger Boulton, Susan E Ebeler. Elemental Profiling of Malbec Wines Made Under Controlled Conditions by Microwave Plasma Atomic Emission Spectroscopy. Am. J. Enol. Vitic. Published ahead of print April 2015

查找当地的安捷伦客户中心：  
[www.agilent.com/chem/contactus-cn](http://www.agilent.com/chem/contactus-cn)

免费专线：  
800-820-3278, 400-820-3278 (手机用户)

联系我们：  
[LSCA-China\\_800@agilent.com](mailto:LSCA-China_800@agilent.com)

在线询价：  
[www.agilent.com/chem/erfq-cn](http://www.agilent.com/chem/erfq-cn)

**[www.agilent.com](http://www.agilent.com)**

安捷伦对本资料可能存在的错误或由于提供、展示或使用本资料所造成的间接损失不承担任何责任。

本资料中的信息、说明和指标如有变更，恕不另行通知。

© 安捷伦科技（中国）有限公司，2015  
2015年9月2日，中国出版  
出版号：5991-5922CHCN