

镁同位素分析技术应用于葡萄酒辨别的探索研究

逯海*¹ 刘懿璨² 王军¹ 周原晶¹ 任同祥¹ 周涛¹

¹(中国计量科学研究院化学所,北京 100013) ²(北京交通大学理学院,北京 100044)

摘要 建立了阳离子树脂富集镁的方法。以 1 mol/L HNO₃ 为淋洗液、AG W50-X8 阳离子树脂富集镁。方法回收率为(101.6 ± 1.2)%。以 H₂(2.1 mL/min)、He(7.0 mL/min) 混合碰撞气消除¹²C¹²C⁺、¹²C₂¹H⁺ 等干扰的 MC-ICP-MS 分析方法。分析了 40 种葡萄酒中镁同位素组成,结果表明:不同产地葡萄酒中镁同位素组成差异明显;而且来自同一产区不同葡萄园的葡萄酒中镁同位素组成也有显著差异。这表明镁同位素具有区分不同产地葡萄酒的能力,而且地理分辨率较高。对于部分镁同位素组成差异不明显的样品,结合元素分析手段,可以准确区分。

关键词 镁;同位素;葡萄酒;原产地追溯

1 引言

近年来,全球葡萄酒业呈规模化大发展趋势,产地由传统的欧洲、美洲、澳洲发展到全球五大洲。就中国而言,已经形成东北、怀涿盆地、天津、昌黎、胶东半岛、黄河故道、新疆、贺兰山区、云南、甘肃等成熟产区。中国葡萄酒业相关的投资和产业链建设也正在聚集。此外,中国巨大的市场潜力吸引了众多的国外葡萄酒商进入^[1]。但与市场繁荣不协调的是假冒、伪劣葡萄酒充斥市场。同时,随着全球化的进程,各地酒商不断交流与学习葡萄酒酿造技术,并为了适应市场需求而对产品特性进行调整,导致酒的产地特征模糊,仅凭酒的颜色、香气及味觉推断采摘年份、产地等信息已经非常困难。

食品原产地追溯和辨别技术是食品安全领域的重要技术手段,其中,同位素分析技术是公认的最有效技术之一。葡萄酒辨别技术包括乙醇中¹³C 和 D/H 比率以及水中¹⁸O 分析^[2],也可通过检测酒中氨基酸的¹⁵N 和全酒中的⁸⁷Sr 进行判断。Almeida 等^[3]用四极杆电感耦合等离子体质谱测定了法国和西班牙的佐餐葡萄酒和加强葡萄酒中的⁸⁷Sr/⁸⁶Sr,发现产自不同地区的葡萄酒中锶同位素比值有很大差异^[4]。Taylor 等^[4]研究了加拿大 Okanagan Valley 和 Niagara Peninsula 生产的葡萄酒中微量元素的含量,他们用四极杆电感耦合等离子体质谱检测了 Li, Be, Mg, Al, P, Cl, Ca, Ti, V, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Se 等 30 余种元素的含量,发现其差异显著,可很好地区分两个省份的葡萄酒。

但食品追溯的概念是在以疯牛病危机为代表的食源性恶性事件在全球范围内频繁爆发的背景下,由法国等欧盟国家在国际食品法典委员会生物技术食品政府间特别工作组会议上提出的。其本身发展不过十几年,各种测量技术还很不完善。目前,食品追溯主要集中在两方面研究:①探索区分不同地域来源食品的有效溯源参数,为建立同位素、矿物元素溯源数据库或同位素、矿物元素地图提供理论与方法依据;②结合地形、气候、地质等因素探讨同位素、矿物元素的变化规律。但以上研究处于探索阶段,尚有许多问题亟待解决。

自然界中的 Mg 具有 3 种稳定同位素²⁴Mg、²⁵Mg 和²⁶Mg,相对丰度分别为 78.99%、10.00% 和 11.01%。它们之间的质量差异达到了 4% 和 8%,因此,地质过程、生物过程可以造成明显的同位素分馏效应,镁可作为地球化学过程的灵敏示踪剂^[6]。镁同位素技术是地质与地球化学领域的新兴研究热点之一^[7-9]。植物中的镁来源于生长环境,而由于所经历的地质过程不同,不同地域的土壤、水源中镁的同位素组成有所差别,因此,植物中镁的同位素组成将具有较高的特异性。

镁同位素应用于产地追溯与辨别的研究尚未见报道,本实验采用镁同位素分析作为食品原产地追

2012-02-19 收稿; 2012-05-08 接受

本文系中国计量科学研究院基本业务费基金(No. 21-JB1250)资助项目

* E-mail: luhai@nim.ac.cn

溯的技术,建立了葡萄酒中镁的阳离子分离方法和基于碰撞反应技术的消除同量异位素干扰的多接收-电感耦合等离子体质谱分析方法。分析了不同地域的 40 种葡萄酒中镁同位素的组成。结果表明,大多数样品中 $^{25}\text{Mg}/^{24}\text{Mg}$, $^{26}\text{Mg}/^{24}\text{Mg}$ 组成具有较大差异,说明镁同位素技术可以用于食品辨伪与原产地追溯。

2 实验部分

2.1 仪器与试剂

IsoProbe 多接收电感耦合等离子体质谱仪(Multi-collector Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry, MC-ICP-MS, 英国 GV Instruments 公司)具有 9 个法拉第接收器,高阻 $10^{11}\ \Omega$; 配置六极杆碰撞池和 Ar, H_2 , He 碰撞气。

镁同位素标准物质: NIST980(美国 National Institute of Science and Technology(NIST) 研制); 锌单元素溶液标准物质: GBW08620(1000 mg/L, U = 1 mg/L, 国家标准物质研究中心研制)。葡萄酒: 产自国内,包括沙城、昌黎、天津在内的葡萄酒产区。

2.2 实验方法

2.2.1 镁的分离 阳离子树脂: AG 50W-X8 石英分离柱(15 cm × 8 mm); 首先用 40 mL 1 mol/L HNO_3 洗脱 Na 等杂质,再以 30 mL 1 mol/L HNO_3 收集 Mg 元素,60 mL 1 mol/L HNO_3 洗去其它杂质。

2.2.2 质谱测量 法拉第接收器 L3, Ax 和 H4 分别接收 ^{24}Mg , ^{25}Mg 和 ^{26}Mg ; 用 H_2 、He 混合碰撞气去除同量异位素干扰; 质量歧视由 NIST980 镁同位素标准物质校正。测量采用 SSB(Sample-standard bracketing)方法。

3 结果与讨论

3.1 葡萄酒中镁的富集与纯化条件

取 1.0 g 葡萄酒样品于聚四氟乙烯消解罐中蒸干,加入 5 mL 亚沸重蒸 HNO_3 , 于 195 °C 电热板上消解 8 h。

在 1 mol/L HNO_3 为淋洗液条件下, Mg 可吸附在阳离子树脂上,而葡萄酒消解液中含量较高的 Na 和 K 分别第 20 和 35 mL 时被洗去, Mg 则第 40 mL 开始流出,其余元素流出的峰值也出现在 Mg 的峰值末端(70 mL) 及以后,相互之间几乎没有交叉,元素间得到了较好的分离(图 1)。

纯化过程往往造成同位素分馏。用 GBW08620 标准物质研究了上述方法的回收率。5 次平行实验获得的方法回收率为 $101.6\% \pm 1.2\%$ (1SD)。故可以忽略样品纯化造成的镁同位素分馏效应。

由此,得到最佳分离条件: 首先用 40 mL 1 mol/L HNO_3 洗脱 Na^+ 等杂质离子; 再以 30 mL 1 mol/L HNO_3 收集 Mg 元素; 最后,以 30 mL 6 mol/L HNO_3 再生树脂。

3.2 MC-ICP-MS 方法分析镁的同位素组成

镁同位素测量过程中的干扰主要是复合离子干扰,包括: $^{12}\text{C}^{12}\text{C}^+$ 对 ^{24}Mg 的干扰, $^{12}\text{C}_2^1\text{H}^+$ 对 ^{25}Mg 的干扰和 $^{12}\text{C}^{14}\text{N}^+$ 对 ^{26}Mg 的干扰。实验采用碰撞方式消除干扰。

IsoProbe 在截取锥后引入六极杆碰撞池,其作用包括:(1)碰撞气与离子碰撞,通过电荷转移,将同量异位素干扰离子中性化,或将复合离子“打碎”,达到消除干扰的目的;或与离子发生反应,生成质量数增大的多原子离子;(2)碰撞气通过热运动与离子碰撞,将离子能量差减小到 1 eV 以下,起到了聚焦透镜的作用,提高了离子传输效率。实验表明,Ar 碰撞气对降低干扰没有效果,而 H_2 (2.1 mL/min)、He(7.0 mL/min)混合气可以显著降低 $^{12}\text{C}^{12}\text{C}^+$ 、 $^{12}\text{C}^{14}\text{N}^+$ 等信号响应。在此条件下, m/z 24 处的空白小

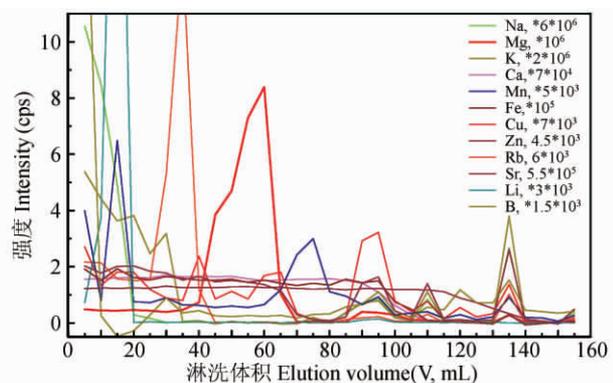


图 1 镁与其它杂质的分离谱图

Fig. 1 Separation curves of Mg and matrix

于 0.5 mV 而 300 ng/g 天然镁进样情况下 m/z 24 处的信号可达到 4 V。信噪比达到 48000, 说明同量异位素干扰消除效果良好。

质谱仪质量歧视效应由 NIST 980 天然镁同位素标准物质进行校正。测量过程中, 为降低仪器波动引入的测量误差, 采用 SSB 方法, 即标准-样品-标准相互间隔的测量顺序, 最大程度消除仪器不稳定带来的质量歧视校正因子的漂移。图 2 直观地表现了 $^{25}\delta$ 和 $^{26}\delta$ 关系图解, 所有测试结果都落在同一直线上, 这一相关关系的存在说明, 测试过程没有 ^{24}Mg 、 ^{25}Mg 和 ^{26}Mg 同量异位素干扰的存在; $^{25}\delta/^{26}\delta$ 稳定, 证明测试过程中仪器稳定可靠。

3.3 葡萄酒中镁的同位素组成及其在辨别不同来源葡萄酒中的应用

40 种葡萄酒中 Mg 同位素组成测试结果均以 $^i\delta$ 表示, $^i\delta = \left(\frac{R_{i\text{Mg}/^{24}\text{Mg}, \text{测量}}}{R_{i\text{Mg}/^{24}\text{Mg}, \text{标准}}} - 1 \right) \times 1000$, 其中, $i = 25, 26$ 。测量结果按产地图示于图 3 中。

仪器测量精度一般约为 0.002% (即 0.02 δ), 因此样品间的差异是不容置疑的。而且, 从总体看, 图 3 中数据发散, 也说明各样品的组成具有明显差异。特别说明的是, 图 3 中标注天津产区的特别框示的葡萄酒虽同为天津某品牌葡萄酒, 但其葡萄产地在宁夏贺兰山地区。可以看出, 其镁同位素组成与其它产自天津周边地区的葡萄酒具有非常明显的差异。

在所有样品中, 昌黎、沙城的葡萄酒最具有代表性。以昌黎为例, 葡萄园位于海河入海口的冲积平原上, 空间较狭小。但 $^{26}\delta$ 差异较大(图 3), 说明镁同位素用于区分不同来源的葡萄酒效果良好, 具有比较好的地理分辨率。怀涿盆地区区的葡萄酒也具有相似的情况。两种品牌葡萄酒均来源于此区域, 但 $^{26}\delta$ 差异也很大(图 3)。

虽然 $^{26}\delta$ 可以区分大多数样品, 而且具有较好的地理分辨率, 但是, 对于一些来自不同地域的样品, 却具有相近的 $^{26}\delta$ 。例如, 来自烟台的两种葡萄酒与来自昌黎的一种葡萄酒具有相近的 $^{26}\delta$, 而天津的两种和沙城的一种葡萄酒具有相近的 $^{26}\delta$ 。此种情况需用其它方法辅助诊断分析。

本实验采用四极杆电感耦合等离子体质谱, 利用外标法分析了 40 种葡萄酒中 B, Mg, Ca, Mn, Sr, Rb, Ba 等无机元素的含量。通过聚类分析发现, 上述元素的含量也可以区分不同来源的葡萄酒。特别是对于镁同位素组成相近的样品, 部分无机元素含量有非常显著的差异。图 4a 中, 烟台-2 和烟台-3 均来自烟台, 而其 Ca/Sr 比 Rb/Sr 比均有较大的差异, 并且 Mg 的含量差异更显著。另外, 虽然烟台-2、烟台-3、昌黎-1 具有相近的镁同位素组成, 但很明显, 来自烟台地区葡萄酒中的 Rb/Sr 远小于昌黎产区葡萄酒中的 Rb/Sr。图 4b 中, 来自同一产地的天津-2 和天津-3 中 Sr 含量差别不大, 但 Mn 含量和 Rb/Sr 比差异明显。相对于来自沙城产区的沙城-1, Mn、Sr 含量具有差异, 而 Rb/Sr 差异尤为显著。

研究结果表明, 不同产地的葡萄酒中镁同位素组成差异明显; 而且, 来自同一产地不同葡萄园的葡萄酒中镁同位素组成也有显著差异。这表明镁同位素分析具有区分不同产地葡萄酒的能力, 而且地理分辨率较高。对于部分镁同位素差异不明显的样品, 则可以结合元素分析手段进行区分。

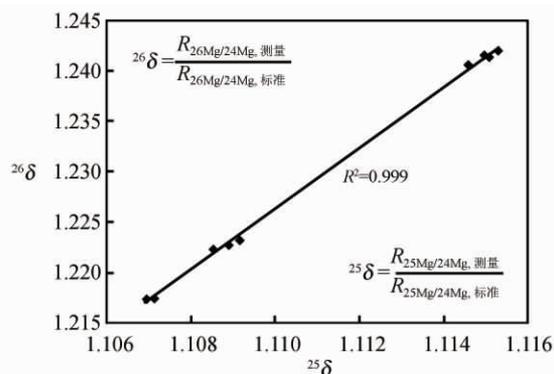


图 2 ^{24}Mg 、 ^{25}Mg 和 ^{26}Mg 的质量歧视关系图

Fig. 2 Three-isotope representation of the Mg isotope ratios, expressed in δ unit. A linearity was achieved with regression coefficient of 0.999

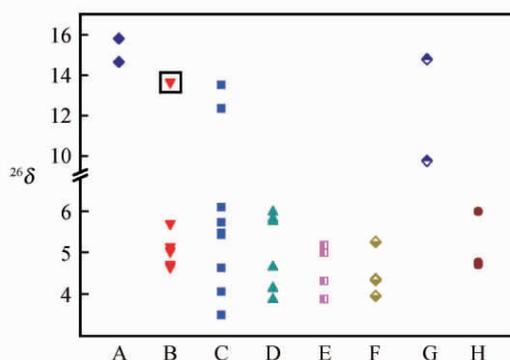


图 3 不同产地葡萄酒中镁同位素组成

Fig. 3 Isotope composition of Mg in different original wines

A: 通化 (Tonghua); B: 天津 (Tianjin); C: 昌黎 (Changli); D: 沙城 (Shacheng); E: 烟台 (Yantai); F: 云南 (Yunnan); G: 新疆 (Xinjiang); H: 甘肃 (Gansu)。

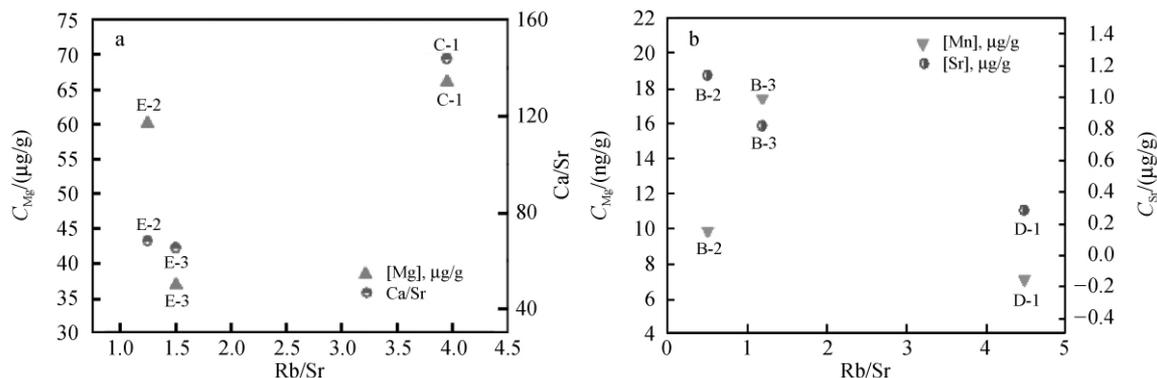


图 4 无机元素分析辅助区分不同产地葡萄酒示例

Fig. 4 Examples for identification of different original wine by combination of inorganic elements analysis

B: 天津(Tianjin); C: 昌黎(Changli); D: 沙城(Shacheng); E: 烟台(Yantai)。

References

- GUO Bo-Li, WEI Yi-Min, PAN Jia-Rong. *J. Nuc. Agric. Sciences*, **2006**, 20(2): 148 – 152
郭波莉, 魏益民, 潘家荣. *核农学报*, **2006**, 20(2): 148 – 152
- Christoph N, Baratossy G, Kubanovic V, Kozina B, Rossmann A, Schlicht C. *Mitteilungen Klosterneuburg*, **2004**, 54(5/6): 144 – 158
- Almeida C M, Vasconcelos M, Teresa S D. *J. Anal. At. Spectrom.*, **2001**, 16(6): 607 – 611
- Taylor V F, Longerich H P, Greenough J D. *J. Agric. Food Chem.*, **2008**, 27(4): 367 – 374
- GE Lu, JIANG Shao-Yong. *Acta Petrologica et Mineralogica.*, **2006**, 20(2): 148 – 152
葛璐, 蒋少涌. *岩石矿物学杂志*, **2006**, 20(2): 148 – 152
- Jacobsen A, Zhang Z F, Lundstrom C, Huang F. *Earth. Planet. Sci. Lett.*, **2010**, 297(3-4): 446 – 452
- Huang F, Zhang Z F, Craig C L, Chi X C. *Geochim. et Cosmochim. Acta*, **2011**, 75(12): 3318 – 3334
- Ling M X, Sedaghatpour F, Teng F Z, Hays P D, Strauss J, Sun W D. *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, **2011**, 25(19): 2828 – 2836

Exploration of Mg Isotope Analysis for Identification of Different Original Wine

LU Hai^{*1}, LIU Yi-Can², WANG Jun¹, ZHOU Yuan-Jing¹, REN Tong-Xiang¹, ZHOU Tao¹¹(Division of Metrology in Chemistry, National Institute of Metrology, Beijing 100013, China)²(School of Science, Beijing Communication University, Beijing 100044, China)

Abstract A technique for separation of Mg, with $101.6\% \pm 1.2\%$ yield from wine has been developed for high precision analysis of Mg isotopes by multiple-collector inductively coupled plasma mass spectrometry. One separate stage of ion-exchange chromatography was carried out using cation exchange resin, AG50W-X8 and elution with 1 mol/L HNO_3 . A mixture of H_2 (2.1 mL/min) and He (7.0 mL/min) was performed to decrease isobars of $^{12}\text{C}^{12}\text{C}^+$, $^{12}\text{C}_2^1\text{H}^+$ during Mg isotope analysis by MC-ICP-MS technique along with SSB method. 40 wines were analyzed then. $^{26}\text{Mg}/^{24}\text{Mg}$ and $^{25}\text{Mg}/^{24}\text{Mg}$ show significant variation, this implies that Mg can be a good tracer to tracing geographical origin of wine with good geographical resolution. The samples with similar Mg isotopic compositions can be distinguished by the combined technique of Mg isotope analysis with inorganic elements analysis.

Keywords Magnesium; Isotope; Wine; Original tracing

(Received 19 February 2012; accepted 8 May 2012)