

崇明老白酒产地溯源判别

Geographical origin traceability discrimination of Chongming rice wine

刘 星 张其才 姚春霞 宋卫国

LIU Xing ZHANG Qai-cai YAO Chun-xia SONG Wei-guo

(上海市农业科学院农产品质量标准与检测技术研究所, 上海 201403)

(Institute for Agri-products Standards and Testing Technology, Shanghai 201403, China)

摘要:以上海崇明米酒为研究对象,分析米酒中氢氧稳定同位素自然丰度值($\delta^2\text{H}$ 和 $\delta^{18}\text{O}$ 值)、矿物元素和游离氨基酸的含量,通过主成分分析和偏最小二乘判别分析,建立崇明老白酒产地判别模型并进行特征变量筛选。结果表明,不同产地米酒的 $\delta^2\text{H}$ 和 $\delta^{18}\text{O}$ 值、矿物元素和游离氨基酸含量存在差异,但只有 $\delta^2\text{H}$ 和 $\delta^{18}\text{O}$ 值、Ca和Mn含量在统计学上差异显著($P < 0.05$);主成分分析可实现崇明老白酒的产地判别,偏最小二乘判别分析最优模型对崇明老白酒的判别正确率达100%;基于建模变量的重要性,确定了 $\delta^2\text{H}$ 、Sr、Arg、Mn、Cu、Zn、Ca和 $\delta^{18}\text{O}$ 8个变量为崇明老白酒产地判别的特征变量,可以应用于米酒的产地溯源。

关键词: 崇明老白酒; 稳定同位素; 产地特征; PCA; PLS-DA

Abstract: Shanghai Chongming rice wine was used as the main research subject in this study. The natural abundance of hydrogen and oxygen stable isotopes ($\delta^2\text{H}$ and $\delta^{18}\text{O}$ values), mineral elements and free amino acids content were analyzed. The discriminant models of Chongming rice wines were established and the characteristic variables were screened by principal component analysis (PCA) and partial least squares discriminant analysis (PLS-DA). The results showed that the $\delta^2\text{H}$ and $\delta^{18}\text{O}$ values, mineral elements and free amino acids content in rice wines from different geographic origins were different, but only $\delta^2\text{H}$ and $\delta^{18}\text{O}$ values and the content of Ca and Mn were statistically significant ($P < 0.05$). The principal component analysis could realize the geographical origin discrimination of Chongming rice wines. The accuracy of the optimal model of PLS-DA for Chong-

ming rice wines was 100%. Based on variable importance for the projection, eight variables including $\delta^2\text{H}$, Sr, Arg, Mn, Cu, Zn, Ca and $\delta^{18}\text{O}$ were identified as the characteristic variables of Chongming rice wine for geographic origins discrimination. The results can be applied to the geographical traceability of rice wine.

Keywords: Chongming rice wine; stable isotopes; characteristics of geographical origin; principal component analysis; partial least squares discrimination analysis

崇明老白酒已有700多年的酿造史,并于2007年被定为国家地理标志产品、2009年被列入上海非物质文化遗产名录。崇明特殊的地理位置(四面环水)和日照充足、雨水充沛、空气湿度常年保持在80%的气候环境,为老白酒的酿造提供了适宜的环境,也给予了老白酒特定的风味^[1]。不同产地米酒由于所用原料(糯米、水)等不同及生产工艺存在差别,其口感存在差异,但外观一般差异不大,消费者很难识别其产地的真假。随着食品跨地区流通频繁,具有特定品质与文化特色的地理标志产品正被不法商家为谋取利益而假冒,消费者的合法权益和被仿冒品牌的知名度、美誉度等均受到了不良影响^[2-3]。

常用的溯源技术包括信息溯源^[4]和稳定同位素^[5]、多元素^[6]、有机成分^[7]、光谱^[8]等分析技术的检测溯源。信息溯源技术(二维码、条形码等)应用较为普遍,但2018年“有机蔬菜假冒”事件证明信息溯源具有局限性^[9]。食品中稳定同位素自然丰度能客观反映食品自身属性与其生产环节自然信息(气候、环境等)的关联,已经在大米、小麦、葡萄酒、果汁、蔬菜、肉类等食品的产地溯源判别中广泛应用^[10];矿物元素组成和含量受所在产地地质、水、土壤等因素影响,不同产地的食品中矿物元素含量也是存在差异的,尤其是具有产地特征的Sr^[11-12];有机成分含量受所在产地温湿度、日照、降雨、土壤等影响,不同产地的食品中氨基酸、糖类、脂类、酸、醇、活性成分等种类和含量也会存在差异^[11];光谱技术主要反映食品中有机成分的组成、含量、结构和功能团等特征^[13],因此,这几种

基金项目:上海市农业科学院攀高计划资助(编号:PG18112);上海市科学技术委员会平台项目资助(编号:18DZ2292300)

作者简介:刘星,女,上海市农业科学院助理研究员,博士。

通信作者:宋卫国(1979—),男,上海市农业科学院研究员,博士。

E-mail: songweiguo@saas.sh.cn

收稿日期:2020-07-08

溯源技术均可以依据不同的目标食品实现产地溯源判别,且已在葡萄酒^[14]、白酒^[15]、啤酒^[16]、黄酒^[17]等酒类的产地溯源中应用。Wu 等^[14]基于稳定同位素($\delta^{13}\text{C}$ 、 $\delta^2\text{H}$ 和 $\delta^{18}\text{O}$)和多元素(5种常量元素和11种微量元素)对来自法国、西班牙、意大利、澳大利亚、美国、南非、智利和中国的葡萄酒进行产地溯源判别,准确率超过90%;Song等^[15]利用二维气相色谱—飞行时间质谱联用技术对4个产地的酱香型白酒(泸州老窖、五粮液、洋河、古井贡酒)进行非靶向和靶向代谢组学分类,结果可以很好地将4个产地的白酒加以区分,且确定了特征风味化合物为酸类、酯类、呋喃类、醇类、硫化物、吡嗪类等;Alcázar等^[16]通过测定啤酒中多元素、氯化物、磷酸盐、硫酸盐、氨基酸、多酚和pH值,对德国、葡萄牙和西班牙三地的啤酒进行溯源判别,准确率达99.3%;Shen等^[17]利用近红外光谱技术判别绍兴黄酒、福建黄酒和非绍兴黄酒,其准确率超过97%。但是上述溯源技术在米酒产地溯源中的应用还未见报道。

研究拟以上海崇明老白酒为主要对象,选取其他产地有代表性的米酒作对照,依据不同产地米酒酿造过程所用水、糯米中各化学组分和含量的差异,应用氢氧稳定同位素自然丰度、矿物元素及游离氨基酸含量,与化学计量学方法结合,建立判别崇明老白酒的模型,筛选识别崇明老白酒的特征变量,为崇明老白酒的溯源提供理论依据和技术支撑。

1 材料与方法

1.1 仪器与试剂

1.1.1 主要仪器与设备

同位素比质谱仪:MAT253 Plus型,美国ThermoFisher公司;

电感耦合等离子体发射光谱仪:iCAP 6300型,美国ThermoFisher公司;

全自动氨基酸分析仪:L-8900型,日本Hitachi公司;
分析天平:AL204型,梅特勒—托利多仪器(上海)有限公司;

电热板:JH404型,上海锦凯科学仪器有限公司;

超纯水仪:Ultra型,上海首立实业有限公司;

涡旋仪:MX-S型,美国赛洛捷克公司;

高速离心机:Microfuge 20R型,美国贝克曼公司。

1.1.2 主要试剂

稳定同位素标准物质 VSMOW2 水标准品($\delta^2\text{H} = 0\text{‰}$, $\delta^{18}\text{O} = 0\text{‰}$)、SLAP2 水标准品($\delta^2\text{H} = -427.5\text{‰}$, $\delta^{18}\text{O} = -55.5\text{‰}$)和 Low Natural Water(WA100)标准品($\delta^2\text{H} = -157.12\text{‰}$, $\delta^{18}\text{O} = -19.64\text{‰}$):奥地利国际原子能机构;

疏水铂催化剂:美国 ThermoFisher 公司;

矿物元素混合标准储备溶液及内标溶液:美国 SPEX CertiPrep 公司;

游离氨基酸标准溶液:日本 Hitachi 公司;

茚三酮、硝酸、高氯酸、盐酸、乙醇、三氯乙酸、双氧水等:分析纯,国药集团化学试剂有限公司。

1.2 试验方法

1.2.1 样品采集 2017—2018年共采集有代表性的米酒样品44个。其中,上海崇明老白酒32个,全部来自于上海市崇明区当地生产厂家;其他产地米酒样品12个,分别为浙江省绍兴市(2个)、湖北省孝感市(5个)、北京市(2个)及韩国进口米酒(3个)。用于崇明老白酒的产地特征分析与溯源判别模型建立。

1.2.2 米酒中氢氧稳定同位素的测定 将每瓶(500 mL)米酒混合均匀后取500 μL 于12 mL样品瓶中加入铂催化棒后拧紧瓶盖,置于28 $^{\circ}\text{C}$ 的恒温样品盘,色谱柱温度60 $^{\circ}\text{C}$,充入2%的 $\text{H}_2 + \text{He}$ 混合气,流速100 mL/min,吹扫5 min,平衡40 min,测定同位素分馏平衡后的 H_2 同位素比值,用国际标准水样校正测量米酒样品的氢同位素。取500 μL 米酒于12 mL样品瓶,拧紧瓶盖,置于25 $^{\circ}\text{C}$ 恒温样品盘,色谱柱温度25 $^{\circ}\text{C}$,充入0.3% $\text{CO}_2 + \text{He}$ 混合气,流速100 mL/min,吹扫5 min,平衡24 h,测定同位素分馏平衡后的 CO_2 同位素比值,用国际标准水样校正测量米酒样品的氧同位素组成。

稳定同位素比率计算是将已知同位素比率的标准品作为参照,计算未知样本的稳定同位素比率的相对值。计算公式:

$$X = \frac{R_{\text{样品}} - R_{\text{标准}}}{R_{\text{标准}}}, \quad (1)$$

式中:

X ——稳定同位素比率的相对值, %

$R_{\text{样品}}$ ——所测样品中重同位素与轻同位素的丰度比,即 $^2\text{H}/^1\text{H}$ 和 $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$;

$R_{\text{标准}}$ ——国际标准样品中重同位素与轻同位素的丰度比。

测试数据采用 ISODAT 3.0 软件(美国 ThermoFisher 公司)处理,该试验由上海交通大学分析测试中心所完成。

1.2.3 米酒中矿物元素和游离氨基酸的测定 按照 GB 5009.268—2016《食品安全国家标准 食品中多元素的测定》方法测定米酒中的常量矿物元素(K、Na、Ca、Mg、Fe、Cu、Mn和Zn)和具有产地特征的 $\text{Sr}^{[12]}$,由于Fe含量很低,并未测出;游离氨基酸天冬氨酸(Asp)、苏氨酸(Thr)、丝氨酸(Ser)、谷氨酸(Glu)、甘氨酸(Gly)、丙氨酸(Ala)、缬氨酸(Val)、半胱氨酸(Cys)、蛋氨酸(Met)、异亮氨酸(Ile)、伽马氨基丁酸(γ -ABA)、鸟氨酸(Orn)、赖氨酸(Lys)、组氨酸(His)、精氨酸(Arg)、脯氨酸(Pro)、色氨酸

(Trp)、亮氨酸(Leu)、酪氨酸(Tyr)和苯丙氨酸(Phe)的测定,取适量米酒与5%的三氯乙酸($V_{\text{米酒}}:V_{\text{三氯乙酸}}=1:1$)混匀,离心(12 000 r/min, 10 min),取上清液,再按照 GB/T 30987—2020《植物中游离氨基酸的测定》中方法用氨基酸分析仪测定,由上海交通大学分析测试中心所完成。

1.2.4 数据分析和模型建立 文中数据是至少2次平行试验的平均值,并用 Matlab 软件(R2009a 美国 Mathworks 公司)进行不同产地米酒中 $\delta^2\text{H}$ 、 $\delta^{18}\text{O}$ 、矿物元素和游离氨基酸的单尾方差分析, $P<0.05$ 表明统计学上差异显著。将 $\delta^2\text{H}$ 、 $\delta^{18}\text{O}$ 、矿物元素和游离氨基酸含量与无监督算法主成分分析(principal component analysis, PCA)和有监督算法偏最小二乘判别分析(partial least squares discrimination analysis, PLS-DA)方法结合,建立崇明老白酒产地判别模型,由 SIMCA 软件(14.1 瑞典 Umetrics 公司)完成^[18]。

2 结果与分析

2.1 稳定同位素、矿物元素和游离氨基酸含量的特征

上海崇明老白酒和其他产地米酒中 $\delta^2\text{H}$ 和 $\delta^{18}\text{O}$ 值、矿物元素及游离氨基酸含量见表 1、2。绍兴米酒有最高的 $\delta^2\text{H}$ 均值(−9.5‰),崇明老白酒(−17.4‰)、孝感米酒(−30.6‰)、韩国米酒(−37.6‰)次之,北京米酒的 $\delta^2\text{H}$ 值(−40.8‰)最贫化,这可能归因于“崇明老白酒”及其他产地米酒酿造所用水是不同的,不同来源的水中 $\delta^2\text{H}$ 和 $\delta^{18}\text{O}$ 值是随着纬度增加、距海洋距离增加、温度降低等而逐渐贫化;绍兴米酒有最高的 $\delta^{18}\text{O}$ 值(−6.6‰),但上海、孝感、韩国和北京米酒的 $\delta^{18}\text{O}$ 值并没有呈现与纬度相反的关系,高低顺序为:绍兴>北京>孝感>上海>韩国,可能归因于米酒中 $\delta^{18}\text{O}$ 值不仅受到水中氧稳定同位素

的影响,还可能受到酿造的糯米中 $\delta^{18}\text{O}$ 值影响^{[19]53-55}。尽管上海和绍兴米酒的 $\delta^2\text{H}$ 值与孝感、韩国和北京米酒的 $\delta^2\text{H}$ 值在统计学上差异显著($P<0.05$),绍兴和孝感米酒的 $\delta^{18}\text{O}$ 值与上海和韩国米酒的 $\delta^{18}\text{O}$ 值、北京米酒的 $\delta^{18}\text{O}$ 值与韩国米酒的 $\delta^{18}\text{O}$ 值在统计学上差异显著($P<0.05$),但是上海和绍兴米酒之间的 $\delta^2\text{H}$ 值、上海与韩国及北京米酒间的 $\delta^{18}\text{O}$ 值在统计学上差异并不显著($P>0.05$)。同时,由表 1 可知,上海、绍兴和韩国米酒的 Ca 含量与孝感和北京米酒的 Ca 含量在统计学上差异显著($P<0.05$),上海和北京米酒的 Mn 含量与孝感米酒的 Mn 含量在统计学上差异显著($P<0.05$),但是“崇明老白酒”的 Ca 含量与绍兴和韩国米酒的 Ca 含量、上海米酒的 Mn 含量与绍兴、韩国和北京米酒的 Mn 含量以及其他 6 种矿物元素在不同米酒中的含量在统计学上差异均不显著($P>0.05$),可能是崇明老白酒酿造所用糯米和水的产地与其他产地米酒所用的不同,即使均为崇明生产的米酒,由于崇明地区四面环水的特殊地形^[1],也使得其所产大米和水中矿物元素含量不同,且同一产地米酒所用大米也可能来自外地,从而使得同一产地米酒中的矿物元素含量差异较大,进而导致同一产地矿物元素的标准偏差很大,与其他产地含量的差异在统计学上不显著。因此,仅通过 $\delta^2\text{H}$ 值、 $\delta^{18}\text{O}$ 值和常量矿物元素含量还不能将上海崇明米酒与其他产地的米酒完全区分。

由表 2 可知,“崇明老白酒”含有最高的 Trp 含量(4.70 $\mu\text{g}/\text{kg}$),孝感米酒中 g-ABA 含量(24.03 $\mu\text{g}/\text{kg}$)最高,韩国米酒中 Asp(31.86 $\mu\text{g}/\text{kg}$)、Thr(14.00 $\mu\text{g}/\text{kg}$)、Ser(19.24 $\mu\text{g}/\text{kg}$)、Glu(86.58 $\mu\text{g}/\text{kg}$)、Gly(39.83 $\mu\text{g}/\text{kg}$)、Ala(133.03 $\mu\text{g}/\text{kg}$)、Cys(9.79 $\mu\text{g}/\text{kg}$)、Orn(30.70 $\mu\text{g}/\text{kg}$)、

表 1 不同产地米酒的氢氧稳定同位素和矿物元素含量[†]
Table 1 The $\delta^2\text{H}$, $\delta^{18}\text{O}$ and minerals contents of rice wines from different regions ($n\geq 2$)

产地	样本数	$\delta^2\text{H}/\text{‰}$	$\delta^{18}\text{O}/\text{‰}$	Ca/ ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)	Cu/ ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)	Mg/ ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)
上海	32	-17.4 ± 9.0^a	-8.0 ± 0.5^{bc}	34.09 ± 26.50^{ac}	0.36 ± 0.59^a	53.72 ± 24.26^a
绍兴	2	-9.5 ± 2.6^a	-6.6 ± 0.1^a	273.15 ± 42.07^a	0.10 ± 0.05^a	47.41 ± 6.43^a
孝感	5	-30.6 ± 6.9^b	-7.5 ± 0.8^a	16.10 ± 9.37^{bc}	0.06 ± 0.02^a	44.03 ± 23.57^a
韩国	3	-37.6 ± 4.3^b	-9.2 ± 0.7^b	31.49 ± 23.28^{ac}	0.10 ± 0.05^a	57.32 ± 31.87^a
北京	2	-40.8 ± 2.6^b	-7.1 ± 0.7^{ac}	11.12 ± 0.18^{bc}	0.04 ± 0.02^a	87.69 ± 52.96^a

产地	样本数	K/ ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)	Mn/ ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)	Na/ ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)	Zn/ ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)	Sr/ ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)
上海	32	136.98 ± 64.64^a	1.57 ± 0.41^a	44.37 ± 18.72^a	2.24 ± 0.75^a	0.21 ± 0.13^a
绍兴	2	158.20 ± 12.30^a	1.62 ± 0.08^{ac}	59.89 ± 36.10^a	2.11 ± 0.03^a	0.70 ± 0.14^a
孝感	5	60.23 ± 55.99^a	0.89 ± 0.44^{bc}	47.97 ± 30.27^a	2.07 ± 1.01^a	0.29 ± 0.16^a
韩国	3	152.47 ± 22.92^a	1.29 ± 0.20^{ac}	34.59 ± 12.07^a	1.38 ± 0.60^a	1.01 ± 1.35^a
北京	2	166.56 ± 67.20^a	2.01 ± 0.80^a	24.49 ± 3.31^a	1.72 ± 0.26^a	0.13 ± 0.00^a

[†] 同一列字母不同表示地区间差异显著($P<0.05$)。

表 2 不同产地米酒的游离氨基酸含量[†]

Table 2 The free amino acids contents of rice wines from different regions ($n=3$) $\mu\text{g}/\text{kg}$

产地	样本数	Asp	Thr	Ser	Glu	Gly
上海	32	18.27±45.31 ^a	6.72±17.14 ^a	12.72±34.54 ^a	42.20±99.20 ^a	16.40±38.23 ^a
绍兴	2	0.50±0.10 ^a	0.25±0.04 ^a	0.45±0.02 ^a	1.00±0.47 ^a	1.01±0.19 ^a
孝感	5	18.75±13.12 ^a	5.48±3.95 ^a	7.42±4.71 ^a	27.92±21.21 ^a	14.84±12.14 ^a
韩国	3	31.86±28.50 ^a	14.00±14.20 ^a	19.24±17.42 ^a	86.58±78.39 ^a	39.83±36.25 ^a
北京	2	27.71±22.64 ^a	5.83±4.73 ^a	9.68±6.41 ^a	39.44±18.85 ^a	12.87±6.26 ^a
产地	样本数	Ala	Val	Cys	Met	Ile
上海	32	54.26±111.69 ^a	21.32±47.46 ^a	7.80±17.85 ^a	7.80±17.85 ^a	14.84±35.85 ^a
绍兴	2	2.14±0.16 ^a	0.66±0.11 ^a	0.04±0.00 ^a	0.24±0.04 ^a	0.36±0.08 ^a
孝感	5	99.54±75.25 ^a	26.72±15.07 ^a	1.27±1.89 ^a	4.63±4.24 ^a	11.90±7.43 ^a
韩国	3	133.03±115.18 ^a	25.43±23.15 ^a	9.79±10.06 ^a	9.23±11.86 ^a	13.99±12.51 ^a
北京	2	57.68±29.56 ^a	36.98±25.11 ^a	4.13±3.87 ^a	9.81±9.14 ^a	23.09±19.25 ^a
产地	样本数	g-ABA	Orn	Lys	His	Arg
上海	32	14.00±26.32 ^a	17.21±63.94 ^a	12.99±37.82 ^a	5.24±14.38 ^a	10.47±26.64 ^a
绍兴	2	0.42±0.13 ^a	0.30±0.14 ^a	0.62±0.14 ^a	0.10±0.03 ^a	0.88±0.22 ^a
孝感	5	24.03±17.92 ^a	11.48±8.33 ^a	8.15±10.54 ^a	2.46±2.04 ^a	26.94±19.61 ^a
韩国	3	6.34±6.30 ^a	30.70±36.13 ^a	62.10±54.18 ^a	24.19±23.88 ^a	131.40±138.02 ^a
北京	2	11.33±5.84 ^a	24.22±0.95 ^a	5.36±3.13 ^a	3.34±1.30 ^a	10.27±11.54 ^a
产地	样本数	Pro	Trp	Leu	Tyr	Phe
上海	32	29.99±54.86 ^a	4.70±11.44 ^a	40.81±93.99 ^a	18.89±50.79 ^a	25.15±54.82 ^a
绍兴	2	0.82±0.03 ^a	0.04±0.00 ^a	1.11±0.22 ^a	0.37±0.08 ^a	0.47±0.12 ^a
孝感	5	32.24±34.97 ^a	2.87±3.95 ^a	34.37±19.90 ^a	39.13±22.37 ^a	37.96±22.36 ^a
韩国	3	54.34±45.90 ^a	2.61±4.47 ^a	49.19±52.18 ^a	39.61±37.80 ^a	34.94±36.15 ^a
北京	2	18.00±15.70 ^a	0.13±0.19 ^a	65.63±50.27 ^a	45.03±33.33 ^a	63.57±49.63 ^a

[†] 同一列字母不同表示地区间差异显著($P<0.05$)。

Lys (62. 10 $\mu\text{g}/\text{kg}$)、His (24. 19 $\mu\text{g}/\text{kg}$)、Arg (131.40 $\mu\text{g}/\text{kg}$)和 Pro(54.34 $\mu\text{g}/\text{kg}$)含量最高,北京米酒中 Val(36.98 $\mu\text{g}/\text{kg}$)、Met(9.81 $\mu\text{g}/\text{kg}$)、Ile(23.09 $\mu\text{g}/\text{kg}$)、Leu(65.63 $\mu\text{g}/\text{kg}$)、Tyr(45.03 $\mu\text{g}/\text{kg}$)和 Phe(63.57 $\mu\text{g}/\text{kg}$)含量最高,绍兴米酒中所有 20 种游离氨基酸的均值最低。由方差分析结果可知,所有游离氨基酸含量虽然在不同产地米酒中的数值存在较大差别,但由于标准偏差大使得其均值在统计学上差异并不显著($P>0.05$),这一现象的原因同矿物元素,主要归因于米酒酿造所用的糯米产地不同。因此,需要利用可以综合单个米酒样品中各考察变量信息的 PCA 和 PLS-DA 来构建崇明老白酒判别模型。

2.2 崇明老白酒的 PCA 溯源判别

不同产地米酒的 PCA 得分图及载荷变量图见图 1。除 2 个其他产地米酒[1 个韩国米酒(箭头所指)和 1 个北京米酒(箭头所指)]与上海崇明老白酒相重叠,其余米酒基本上可以被区分开[图 1(a)],说明 PCA 可以初步实现“崇明老白酒”与其他产地米酒的判别。由图 1(b)可知,

对第 1 主成分[对原变量解释能力(R^2X)为 0.598]影响大的变量主要为 Asp、Leu、Val、Gly、Met 等,对第 2 主成分影响大的变量主要为 Mn、 $\delta^2\text{H}$ 、 $\delta^{18}\text{O}$ 、Zn、Ca、Mg、K 等,这些变量在崇明老白酒产地判别中有重要作用。但由图 1 也可知,即使均产自崇明岛的老白酒,由于地理、气候环境等差异大,也会使米酒中氢氧同位素自然丰度、矿物元素和游离氨基酸含量存在差别[图 1(a)中正方形所标样品],而不同产地米酒会因酿造所用原料中各组分差异的综合而使得其与崇明老白酒难以区分^{[19]177-182}。由于 PCA 为无监督算法,无法正确判别组间差异不明显的样本^[17],不能将崇明老白酒与其他产地米酒进行完全区分。因此,需要运用有监督的算法 PLS-DA 来进一步提高崇明老白酒产地判别的正确率。

2.3 PLS-DA 溯源判别及特征变量筛选

米酒的 PLS-DA 主成分数、主成分数对原变量的解释能力(R^2X)和模型溯源判别正确率见表 3,影响模型判别结果的重要变量(VIP)见图 2(a)。结果表明,第 1 主成分对原变量的解释能力为 0.090 3,VIP>1 的变量顺序为

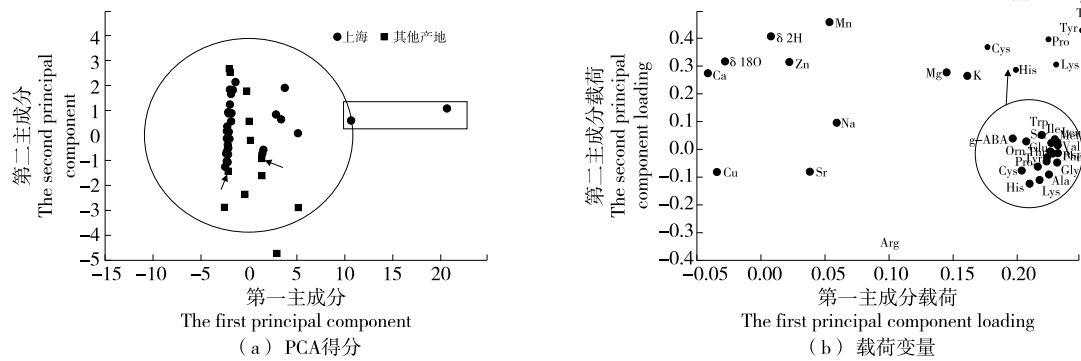


图 1 PCA 得分及载荷变量图

Figure 1 The score plot and loading variable plot of PCA

$\delta^2\text{H} > \text{Sr} > \text{Arg} > \text{Mn} > \text{Cu} > \text{Zn} > \text{Ca} > \delta^{18}\text{O}$, 利用第 1 主成分能将 30 个上海崇明老白酒与其他地方米酒溯源(正确率为 88.64%), 其他产地米酒有 3 个被错判为上海崇明老白酒。

当增加 1 个主成分时, $\text{VIP} > 1$ 的变量数没有增加, 前两个主成分对原变量的解释能力累计为 0.644, 仍有 2 个上海崇明老白酒样品被判错为其他产地米酒, 其他产地也有 3 个样品被错判为上海崇明老白酒(正确率仍为 88.64%)。通过 PLS-DA 前两个主成分得分图[图 2(b)]也可以看出有 2 个上海崇明老白酒与其他产地米酒聚集在一起(箭头所指)。当主成分数增加到 6 时, 模型对原变量的解释能力累计为 0.809, VIP 变量无新增加, 崇明老白酒判别正确率为 100%, 其他产地米酒有 1 个被错判为上海崇明老白酒, 模型总的判别正确率为 97.73%。主成分继续增加并没有使模型的正确率提高, 因此, 最终选择前 6 个主成分来建模。

由于前 6 个主成分建模所用的变量相同, 由图 2(a)可知, $\text{VIP} > 1$ 的变量排序为 $\delta^2\text{H} > \text{Sr} > \text{Arg} > \text{Mn} > \text{Cu} > \text{Zn} > \text{Ca} > \delta^{18}\text{O}$, $\delta^2\text{H}$ 值在崇明老白酒产地溯源中起最重要的作用, 证明了自然地理环境影响的水源中氢稳定同

位素对米酒产地溯源的重要性^{[10][19]53-55}。对溯源模型的重要性也可以由变量在不同产地米酒中的系数值来反映^[20], 见图 3。上述 8 个变量在米酒中的系数值均为绝对值靠前的变量, 说明这 8 个变量对于崇明老白酒的产地判别有重要作用。基于这 8 个变量重新构建 PLS-DA 模型, 当主成分为 3 时可得最佳判别模型(总正确率 95.45%), 见表 4, 仅有 2 个崇明老白酒被判错(正确率 93.75%), 外地米酒完全正确溯源, 说明这 8 个变量基本可以代表米酒所有变量信息, 可以作为上海崇明老白酒产地判别的特征变量。

表 3 PLS-DA 模型结果

Table 3 The results of PLS-DA models

主成分数	R2X	判别正确率/%
1	0.090	88.64(39/44)
2	0.644	88.64(39/44)
3	0.708	95.45(42/44)
4	0.741	93.18(41/44)
5	0.782	95.45(42/44)
6	0.809	97.73(43/44)

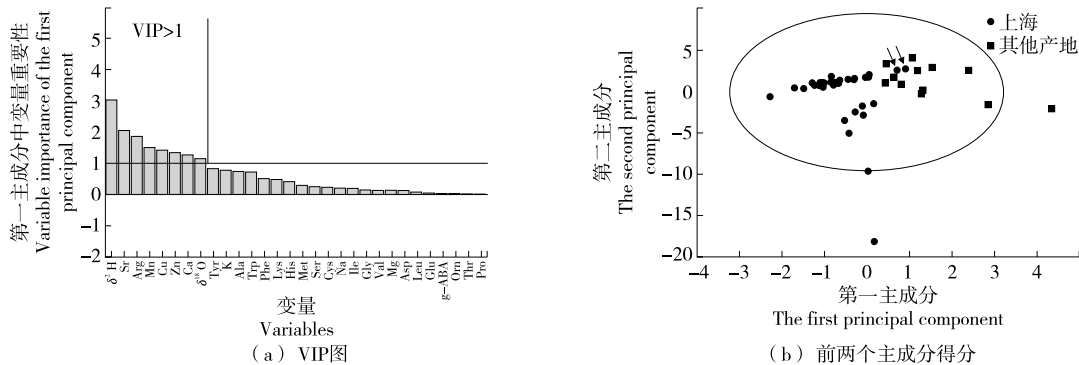


图 2 PLS-DA 第 1 个主成分的 VIP 图及前两个主成分得分

Figure 2 VIP of the first principal components and the score plot of the first two principal components of PLS-DA

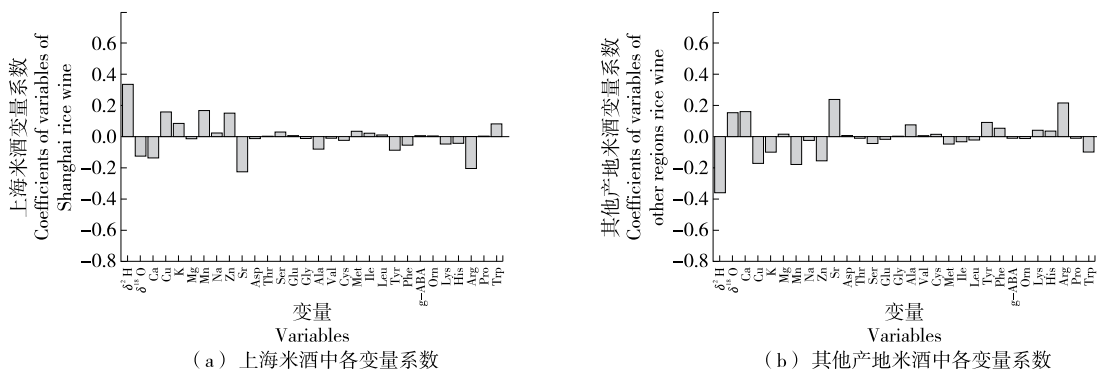


图 3 PLS-DA 模型中第 1 主成分在不同产地米酒中的变量系数

Figure 3 Variable coefficients of the first principal component in the PLS-DA model for rice wine from different regions

表 4 基于特征变量建立的 PLS-DA 模型结果

Table 4 The results of PLS-DA model based on based on the characteristic variables

产地	样品数	上海	其他产地	判别正 确率/%	总判别 正确率/%
上海	32	30	2	93.75	95.45
其他	12	0	12	100.00	

3 结论

借助 $\delta^2\text{H}$ 、 $\delta^{18}\text{O}$ 、矿物元素和游离氨基酸对上海崇明老白酒与其他产地米酒进行产地判别及产地特征变量筛选。结果发现,PCA 不能实现所有上海崇明老白酒的产地溯源,而 PLS-DA 最优模型对上海崇明老白酒的产地判别正确率达 100%,此时选取了 8 个变量为崇明老白酒产地判别的特征变量。试验所选米酒样品均为中国市场具有产地代表性的产品,所用建模方法为经典的化学计量学方法,因此,所得模型稳健性较高,可以用于中国主要产地米酒的溯源判别。但因其他产地米酒产量不高,所采集到样品数有限,后续需不断增加其他产地米酒数量来提高产地溯源判别模型的适用性。

参考文献

- [1] 崇明老白酒[J]. 质量与标准化, 2017(3): 17-19.
- [2] 言思敏. 地理标志产品武夷岩茶的产地识别技术研究[D]. 杭州: 中国计量学院, 2015: 6-7.
- [3] 陈海波. 地理标志产品屡被侵犯之忧[N]. 光明日报, 2017-04-29(01).
- [4] 任守纲, 何自明, 周正己, 等. 基于 CSBFT 区块链的农作物全产业链信息溯源平台设计[J]. 农业工程学报, 2020, 36(3): 279-286.
- [5] WÜST M. Authenticity control of natural products by stable isotope ratio analysis [M]// SCHWAB W, LANGE B, WÜST M. Biotechnology of natural products. Switzerland: Springer International Publishing, 2018: 267-279.
- [6] FRAGNI R, TRIFIRÒ A, NUCCI A. Towards the develop-

ment of a multi-element analysis by ICP-oe-TOF-MS for tracing the geographical origin of processed tomato products[J]. Food Control, 2015, 48: 96-101.

- [7] LIMA M J R, SANTOS A O, FALCÃO S, et al. Serra da Estrela cheese's free amino acids profiles by UPLC-DAD-MS/MS and their application for cheese origin assessment[J]. Food Research International, 2019, 126: 108729.
- [8] 李楠, 杨春杰. 基于近红外光谱技术的小米产地溯源研究[J/OL]. 食品与机械. [2020-07-28]. <https://kns.cnki.net/kcms/detail/43.1183.TS.20200727.1115.010.html>.
- [9] 李锐. 农产品供应链信息溯源体系研究[J]. 乡村科技, 2020(1): 121-122.
- [10] 林光辉. 稳定同位素生态学[M]. 北京: 高等教育出版社, 2013: 449-462.
- [11] 魏益民, 郭波莉, 魏帅, 等. 食品产地溯源及确证技术研究和应用方法探析[J]. 中国农业科学, 2012, 45(24): 5 073-5 081.
- [12] YIN Hao-ming, HUANG Fang, SHEN Jun, et al. Using Sr isotopes to trace the geographic origins of Chinese mitten crabs[J]. Acta Geochimica, 2020, 39(3): 326-336.
- [13] 褚小立. 化学计量学方法与分子光谱分析技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2011: 1, 8-9.
- [14] 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.
- [15] SONG Xue-bo, JING Si, ZHU Lin, et al. Untargeted and targeted metabolomics strategy for the classification of strong aroma-type baijiu (liquor) according to geographical origin using comprehensive two-dimensional gas chromatography-time-of-flight mass spectrometry [J]. Food Chemistry, 2020, 314: 126098.
- [16] ALCÁZAR Á, JURADO J M, PALACIOS-MORILLO A, et al. Recognition of the geographical origin of beer based on support vector machines applied to chemical descriptors[J]. Food Control, 2012, 23(1): 258-262.

(下转第 96 页)

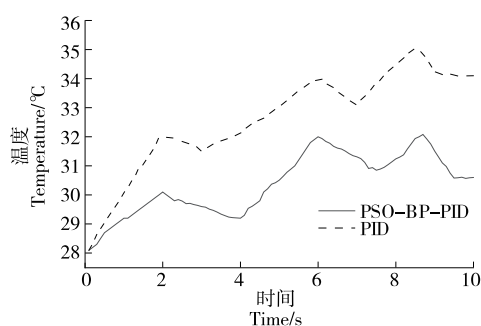


图 11 温升调控变化图

Figure 11 Temperature rise regulation change graph

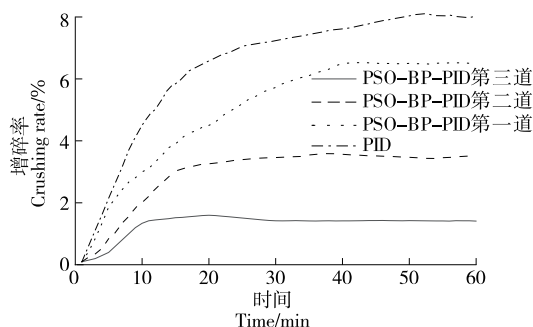


图 12 增碎率变化图

Figure 12 Change graph of crushing rate

时将该碾米机组纳入生产线的自动化管理系统中,进一步提高稻谷加工生产线数字化程度。

参考文献

- [1] 石少龙. 中国大米安全风险[J]. 中国稻米, 2020, 26(1): 6-10.
- [2] 于成龙, 侯俊杰, 陆菁, 等. 多品种变批量产品智能工厂功能框架[J]. 航空制造技术, 2020, 63(14): 93-101.

(上接第 76 页)

- [4] 张慧. 论我国网络订餐食品安全的法律监管[J]. 法制博览, 2019(12): 198-199.
- [5] 徐航. 互联网订餐食品安全监管模式[J]. 食品与机械, 2019, 35(11): 233-236.
- [6] 印伟. 中国食品安全领域犯罪的立法检视与优化维度[J]. 食品与机械, 2019, 35(12): 105-107, 184.
- [7] 唐彰元. 旅游食品安全治理中社会监督机制[J]. 食品与机械, 2020, 36(6): 103-106, 121.

(上接第 82 页)

- [17] SHEN Fei, YANG Dan-ting, YING Yi-bin, et al. Discrimination between Shaoxing wines and other Chinese rice wines by near-infrared spectroscopy and chemometrics[J]. Food & Bioprocess Technology, 2012, 5(2): 786-795.
- [18] POMERANTSEV A L. Chemometrics in Excel[M]. New Jersey: John Wiley & Sons, Inc., 2014: 133-153, 214-217.

- [3] 贾锋, 肖崇业. 碾米机智能化的探讨及方案[J]. 粮食与饲料工业, 2018(8): 1-2.
- [4] 华钦, 黄海军, 张远, 等. 碾米机精度智能控制系统的研制与应用[J]. 粮食与食品工业, 2020, 27(3): 15-17.
- [5] 李继英, 段献起, 朱爱民. 一种新型卧式四辊碾米机的研制与应用[J]. 粮食加工, 2019, 44(5): 61-62.
- [6] HAN Yan-long, JIA Fu-guo, ZENG Yong, et al. Effects of rotation speed and outlet opening on particle flow in a vertical rice mill[J]. Powder Technology, 2016, 297: 153-164.
- [7] RUEKKASAEM L, SASANANAN M. Optimal parameter design of rice milling machine using design of experiment [J]. Materials Science Forum, 2018, 911: 107-111.
- [8] KHONGCHAREON N, KANJANAWANISHKUL K, WISET L. Development of a wireless sensor network for monitoring husking and whitening process in rice mills[J]. Mahasarakham International Journal of Engineering Technology, 2020, 6(2): 95-102.
- [9] RAJESH K S, DASH S S. Load frequency control of autonomous power system using adaptive fuzzy based PID controller optimized on improved sine cosine algorithm[J]. Journal of Ambient Intelligence and Humanized Computing, 2019, 10(6): 2361-2373.
- [10] 陈星. 基于模糊神经网络 PID 控制的花茶烘焙温控系统设计[J]. 食品与机械, 2020, 36(9): 131-137.
- [11] HAMDI H, BEN REGAYA C, ZAAFOURI A. Real-time study of a photovoltaic system with boost converter using the PSO-RBF neural network algorithms in a MyRio controller[J]. Solar Energy, 2019, 183: 1-16.
- [12] KASMURI N H, KAMARUDIN S K, ABDULLAH S R S, et al. Integrated advanced nonlinear neural network-simulink control system for production of bio-methanol from sugar cane bagasse via pyrolysis[J]. Energy, 2019, 168: 261-272.
- [13] 贾锋, 肖崇业. 碾米机智能化的探讨及方案[J]. 粮食与饲料工业, 2018(8): 1-2.
- [14] 华钦, 黄海军, 张远, 等. 碾米机精度智能控制系统的研制与应用[J]. 粮食与食品工业, 2020, 27(3): 15-17.
- [15] 李继英, 段献起, 朱爱民. 一种新型卧式四辊碾米机的研制与应用[J]. 粮食加工, 2019, 44(5): 61-62.
- [16] HAN Yan-long, JIA Fu-guo, ZENG Yong, et al. Effects of rotation speed and outlet opening on particle flow in a vertical rice mill[J]. Powder Technology, 2016, 297: 153-164.
- [17] RUEKKASAEM L, SASANANAN M. Optimal parameter design of rice milling machine using design of experiment [J]. Materials Science Forum, 2018, 911: 107-111.
- [18] KHONGCHAREON N, KANJANAWANISHKUL K, WISET L. Development of a wireless sensor network for monitoring husking and whitening process in rice mills[J]. Mahasarakham International Journal of Engineering Technology, 2020, 6(2): 95-102.
- [19] RAJESH K S, DASH S S. Load frequency control of autonomous power system using adaptive fuzzy based PID controller optimized on improved sine cosine algorithm[J]. Journal of Ambient Intelligence and Humanized Computing, 2019, 10(6): 2361-2373.
- [20] 陈星. 基于模糊神经网络 PID 控制的花茶烘焙温控系统设计[J]. 食品与机械, 2020, 36(9): 131-137.
- [21] HAMDI H, BEN REGAYA C, ZAAFOURI A. Real-time study of a photovoltaic system with boost converter using the PSO-RBF neural network algorithms in a MyRio controller[J]. Solar Energy, 2019, 183: 1-16.
- [22] KASMURI N H, KAMARUDIN S K, ABDULLAH S R S, et al. Integrated advanced nonlinear neural network-simulink control system for production of bio-methanol from sugar cane bagasse via pyrolysis[J]. Energy, 2019, 168: 261-272.

- [19] CARTER J F, CHESSON L A. Food forensics: Stable isotopes as a guide to authenticity and origin[M]. Boca Raton: CRC Press, 2017.
- [20] CHUNG I, KIM J, AN Y, 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(15): 305-314.