

# 黔川典型白酒多元素组成及其原产地判定研究

姜涛<sup>1,2</sup>, 肖唐付<sup>1</sup>, 宁增平<sup>1</sup>, 贾彦龙<sup>1,2</sup>, 刘意章<sup>1,2</sup>

(1. 中国科学院地球化学研究所 环境地球化学国家重点实验室, 贵阳 550002; 2. 中国科学院大学, 北京 100049)

**摘要:**采用电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)和电感耦合等离子体发射光谱(ICP-OES)分析测试黔川三个不同原产地的19个典型白酒样中的48个元素含量组成。对多元素含量进行多维尺度分析(MDS)、方差分析(ANOVA)、主成分分析(PCA)和判别分析(DA)等多变量统计分析,探讨多元素组成对不同原产地白酒溯源的可行性,筛选出白酒原产地判定的有效指标。结果显示,不同原产地白酒样中多元素含量有其各自的分布特征,其中Ca、Na、Fe、Mn、Be、Sc、V、Cu、Ga、Ge、Y、Cs、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Tm、Yb和Lu等23个元素存在显著差异。多维尺度分析和主成分分析将白酒样分成不同类别,其类别与原产地基本一致。通过逐步判别分析,筛选出6个元素指标可判别白酒样的产地来源,依次为Mn、Ga、Sc、V、Na和Cs,整体正确判别率为94.7%。利用多元素指纹技术对白酒原产地判定是可行的。

**关键词:**白酒、多元素分析、多维尺度分析、主成分分析、判别分析

中图分类号:X501 文献标识码:A 文章编号:1672-9250(2013)05-0529-07

名优白酒等地理标志产品,产自特定原产地,其品质和声誉具有鲜明的地域特色,并与其原产地的地质地理环境关系密切。建立与原产地地质地理环境密切相关的白酒组分特定指标,对于识别名优白酒的地域来源和丰富中国酒文化都具有重要意义。

20世纪70年代末,Kwan等首次根据地域来源利用多元素指纹技术对葡萄酒进行分类,发现不同地域来源的葡萄酒均有各自的元素组成特征,且分类结果与地域来源基本一致<sup>[1]</sup>。90年代,Baxter等利用多元素指标进行葡萄酒原产地划分研究,发现它们可以有效地区分葡萄酒的地域来源<sup>[2]</sup>。随后,许多学者开展了大量关于多元素指纹技术在葡萄酒原产地判定方面的研究,通过主成分分析、因子分析、判别分析、人工神经网络、多维尺度分析等多变量统计技术,对葡萄酒中多元素含量进行降维简化,研究发现通过葡萄酒中多元素分布特征可以获得关于其原产地的信息,同时可以判定某一葡萄酒的真伪<sup>[3-7]</sup>。

尽管葡萄酒中无机元素含量与其原产地环境因子(水、土壤)密切相关<sup>[8]</sup>,但是由于复杂的植物-土壤交换系统、不同地域的水和土壤环境中各元素含

量差异、葡萄酒对各元素富集程度的差异,导致葡萄酒和土壤中的多元素含量并没有直接的相关性。另外,葡萄酒中多元素含量还受气候变化、环境污染、农业活动(施肥)、酿造原料、酿造工艺等的影响。诸上因素也是不同葡萄酒会有不同溯源指标的主要原因。如Serapinas等对7个不同国家的葡萄酒中的23个元素进行逐步分析,发现Cr、Mg和Sr可以有效地区分来自智利和加利福尼亚的葡萄酒<sup>[9]</sup>;Rodrigues等通过因子分析筛选出B、K、P可以有效地将比拉达葡萄酒与其他葡萄酒区分开,而Ba、Mg、Mn是区分阿连特茹葡萄酒的有效指标<sup>[10]</sup>。因此,多元素指纹技术对酒类产品溯源的研究目前仅处于可行性分析阶段,而且我国在此方面的研究报道很少,尤其在白酒原产地溯源方面的研究还未见报道。本研究拟分析来自我国白酒主要产地的贵州省和四川省三个不同原产地典型白酒中多元素含量分布特征,并根据其地域差异进行多变量统计分析,探讨多元素指纹技术对我国白酒原产地溯源的可行性,并试图建立有效的白酒原产地判定及其标签真伪鉴定方法。

收稿日期:2013-01-30;改回日期:2013-03-13

基金项目:贵州科技联合基金[2009]70052。

第一作者简介:姜涛(1983-),女,博士研究生,主要从事环境科学研究。E-mail:taojzw@163.com。

## 1 材料和方法

### 1.1 样品采集

本次实验所用样品主要来自贵州省和四川省境内三个原产地,原产地编号分别为#1、#2、#3。样品编号M01~M11(#1)的白酒样品采自贵州省某酒厂,L12~L15(#2)和S16~S19(#3)白酒样品均购买于贵阳市沃尔玛超市和家乐福超市(表1)。

表1 白酒样品及其描述

Table 1 Description of liquor samples

样品 编号	标签产 地来源	酒精度 (%)	样品 来源	酿造 原料
M01	#1(贵州省)	53	某酒厂	高粱、小麦、水
M02	#1(贵州省)	53	某酒厂	高粱、小麦、水
M03	#1(贵州省)	53	某酒厂	高粱、小麦、水
M04	#1(贵州省)	53	某酒厂	高粱、小麦、水
M05	#1(贵州省)	53	某酒厂	高粱、小麦、水
M06	#1(贵州省)	53	某酒厂	高粱、小麦、水
M07	#1(贵州省)	53	某酒厂	高粱、小麦、水
M08	#1(贵州省)	53	某酒厂	高粱、小麦、水
M09	#1(贵州省)	53	某酒厂	高粱、小麦、水
M10	#1(贵州省)	53	某酒厂	高粱、小麦、水
M11	#1(贵州省)	53	某酒厂	高粱、小麦、水
L12	#2(贵州省)	51	贵阳市沃尔玛超市	高粱、小麦、水
L13	#2(贵州省)	51	贵阳市沃尔玛超市	高粱、小麦、水
L14	#2(贵州省)	53	贵阳市沃尔玛超市	高粱、小麦、水
L15	#2(贵州省)	53	贵阳市沃尔玛超市	高粱、小麦、水
S16	#3(四川省)	52	贵阳市沃尔玛超市	高粱、小麦、水
S17	#3(四川省)	52	贵阳市沃尔玛超市	高粱、小麦、水
S18	#3(四川省)	52	贵阳市沃尔玛超市	高粱、小麦、水
S19	#3(四川省)	52	贵阳市家乐福超市	高粱、小麦、水

### 1.2 测定方法

准确量取10 mL样品于25 mL烧杯中,置于砂浴锅(80℃)蒸馏,待体积约剩1/2时取下,冷却,加入适量HNO<sub>3</sub>和H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>置于沙浴锅(120℃),待有白色固体物析出时取下,用2%硝酸溶解并定容。在中国科学院地球化学研究所电感耦合等离子体质谱仪(Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry; ELANDRC-e, Perkin Elmer, USA)和电感耦合等离子体光发射光谱仪(Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectrometry; Vista MPX, USA)上分别进行主量元素和微量元素分析测试。实验中使用的试剂均为优级纯,所用水均为Milli-Q超纯水。通过内标(500 μg/L Rh)、重复样和空白样进行样品测试质量控制,分析结果误差在95%置信水平上均控制在10%以内。

### 1.3 数据处理

用SPSS 17.0软件对数据进行方差分析

(ANOVA)、多维尺度分析(MDS)、主成分分析(PCA)及判别分析(DA)。

多维尺度分析(MDS)是将高维空间中点际之间的距离压缩到低维空间,并能够以图形的形式呈现研究变量之间的相似性或差异性关系<sup>[11]</sup>,所用拟合距离为欧几里德距离,变量为皮尔森系数,最大迭代次数为20。主成分分析(PCA)是把多个变量简化为少数几个综合变量,剔除共存信息中相互重叠的信息,可以反映原来多个变量的大部分信息<sup>[12]</sup>。判别分析(DA)是从变量中筛选出能够提供较多信息的变量并建立判别函数,使得利用推导出的判别函数对观测测量判别其所属类别时的错判率最小<sup>[12]</sup>,判别分析采用逐步判别和距离判别。

为建立白酒样中多元素含量之间的相关性,在进行数据分析前,对多元素含量数据进行标准化处理,

$$Z = (x - \bar{x}) / s$$

其中,Z为标准化数据,x为酒样中单个元素含量, $\bar{x}$ 为酒样单个元素含量平均值,s为标准差。

## 2 结果与讨论

### 2.1 白酒多元素含量差异特征分析

分析结果表明,尽管不同白酒的酿造工艺和原产地不同,但它们的元素组成特征极为相似,除个别样品Mg、Sb、Bi未检出外,其余45个元素均能检出。但是,差异比较分析结果显示,不同原产地白酒样中多元素含量均有各自的分布特征。

Al、Ca、Na、Si、Fe、K、Mn为白酒样的常量元素,#1产地白酒样中常量元素平均含量顺序为Ca > Si > Al > Na > Fe > K > Mn; #2产地白酒样中顺序为Si > Fe > Al > Ca > Na > K > Mn; #3产地白酒样中顺序为Na > Al > Fe > Si > Ca > Mn > K。从图1a可以看出,三个原产地的白酒样中,#1产地白酒样Al、Ca、Si、K的平均含量最高,而Na、Fe、Mn平均含量又表现为最低; #2产地白酒样中Fe的平均含量表现为最高,K的平均含量最低,其余几种常量元素平均含量均介于#1和#3产地白酒样相应元素平均含量之间; #3产地白酒样中Na、Mn平均含量为最高,Al、Ca、Si平均含量最低,Fe、K平均含量介于#1和#2产地白酒样相应元素平均含量之间。

从图1b,c,d可以看出,#1产地白酒样中Ni和Ag存在极大异常值,Li、Be、Co、Ge、Rb、Sr、In、

Sn、Ba、Th 以及稀土元素(除 La、Ce 外)平均含量最高,Na、Fe、Mn、V、Ga、Cs、Ce 平均含量表现为最低,而 Cu、Zn、Zr、Nb、Mo、Hf、Ta 和 La 平均含量居于 #2 产地和 #3 产地白酒样相应元素平均含量之间。#2 产地白酒样中 Ce、V、Ni、Cu、Zn、Ga、Nb、Cs、Hf、Zr、Mo、La、Ta 平均含量最高;Be 的平均含量表现为最低;#3 产地白酒样中的微量元素平均含量均表现为较低。

此外,从图 1a, b, c, d 可以看出,所有酒样中 Mn、Cu、Zn 等含量均远低于《蒸馏酒及配制酒卫生标准》(GB 2757-1981)中规定的限值。因此,所有测试白酒样品中无机元素含量均处于现有标准的安全范围内。

总体而言, #1 产地白酒在酿造或贮存过程中相对富集 Al、Ca 等 28 种元素; #2 产地相对富集 Fe 等 14 种元素;而 #3 产地白酒与 #1、#2 产地白酒相比,没有明显富集的元素。白酒中无机元素的主要自然来源是植物性酿造原料所生长的土壤<sup>[13]</sup>,一部分通过植物吸收,一部分来自粘附于原料表面的灰尘(源于当地土壤),即与原产地地质地理条件密切相关。因此,这种元素指标含量差异可为利用多元素指纹技术判定白酒原产地提供可能性。

### 2.2 白酒多元素含量多维尺度分析

对白酒样中多元素含量(Mg、Sb、Bi 除外)采用肖维勒准则剔除异常值后进行多维尺度分析(MDS),结果显示(图 2), #1 产地(M01 ~ M11)白酒样相对聚拢在一个区域(实线), #2 产地(L12 ~ L15)和 #3 产地(S16 ~ S19)白酒样相对聚拢在另一个区域(虚线)。多维尺度分析(MDS)分析结果的压力指数(Stress)为 0,模型距离解释百分比(RSQ)值为 1,表明分析结果与观察数据的拟合程度非常好<sup>[14]</sup>。从图 2 可以看出,在维数 1 上 #1 产地白酒样的相互聚拢程度要大于 #2 和 #3 产地白酒样的相互聚拢程度。白酒中元素含量分布特征相似度较大的原因有:植物性酿造原料所生长的土壤环境和灌溉水源相似或相同、酿造用水水源相同、酿造工艺相似或贮存方式相似<sup>[11]</sup>。由于所取样品为黔川典型白酒,均经传统白酒酿造工艺、

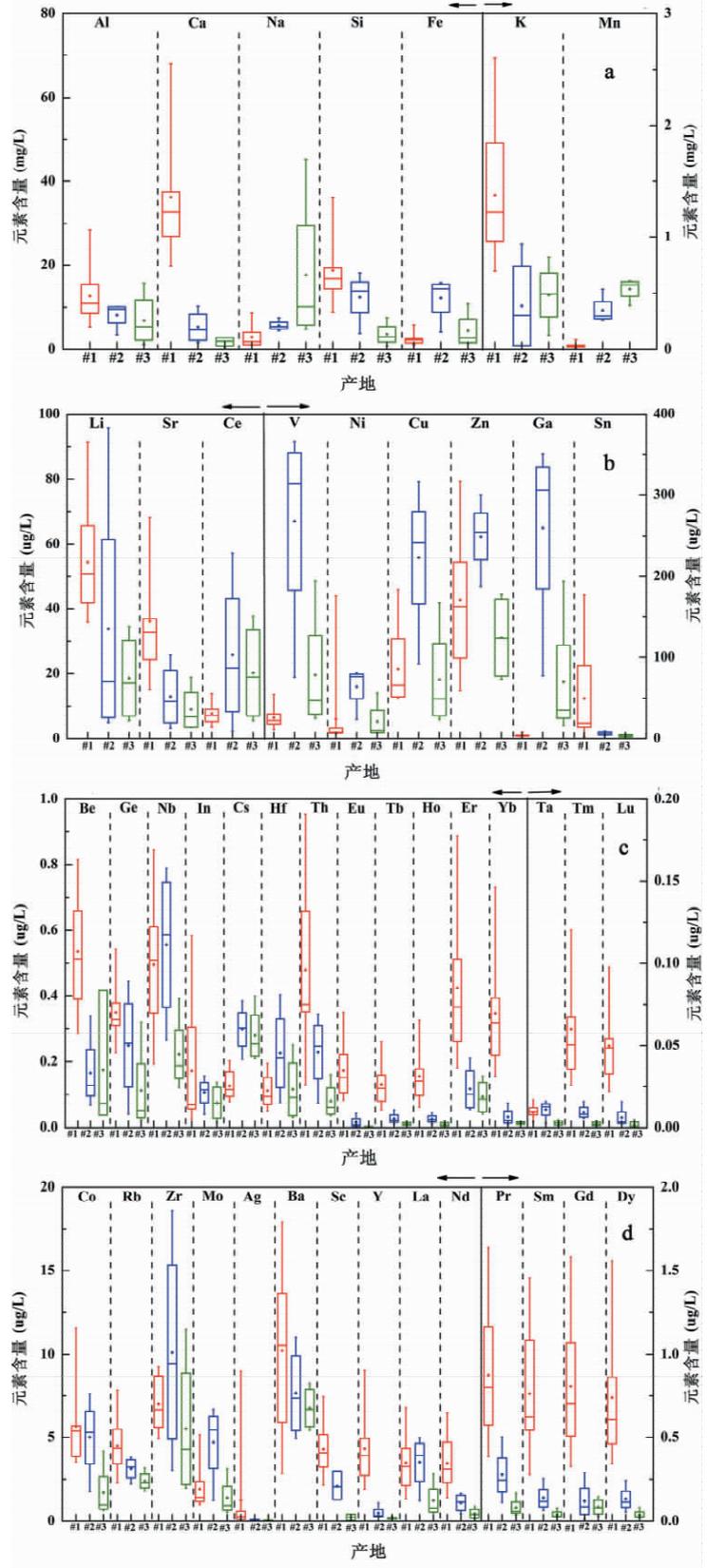


图 1 不同原产地白酒样中元素含量箱盒图

Fig. 1 Box plots of the concentrations of elements in liquors from different origins

陶坛贮存后勾兑酿成。所以造成维数 1 上 #1 产地白酒样分布区域不同于 #2、#3 产地白酒样的主要原因是原产地差异。尽管 #2 产地和 #3 产地白酒样没有被很好地区分开,但它们在维数 1 上也表现出各自的分布趋势。因此,利用白酒样中所检测的元素含量将 #1 产地白酒样和 #2、#3 产地白酒样区分开是可行的。

在维数 2 上,#1 产地白酒样表现为相对分散,#2 产地和 #3 产地白酒样表现为相对靠拢,这主要是由不同贮存时间造成的。M01、M02 和 M03 为贮存时间较长的白酒,M04 ~ M11、L12 ~ L15 和 S16 ~ S19 为贮存时间较短的白酒。从图 2 可以看出,M04 ~ M11、L12 ~ L15 和 S16 ~ S19 在维数 2 上集中分布于 0 值附近。因此,贮存时间对白酒元素含量变化有较大影响。对不同年份的 #1 产地白酒样进行方差分析,在  $\alpha = 0.05$  显著水平下,K、Cu、Ag、Cs、Ce、Pr、Eu 和 Gd 等 8 个元素含量存在显著差异。白酒在贮存过程中由于醇类氧化等原因造成有机酸增加,随着有机酸的增加,酸根离子与酒液中的金属离子形成络合物的量也增加;同时,随着物质交换过程,贮酒容器(陶坛)中的部分金属元素可能会进入酒体。所以,白酒中金属元素含量随着贮存时间均有不同程度的增加<sup>[15]</sup>。

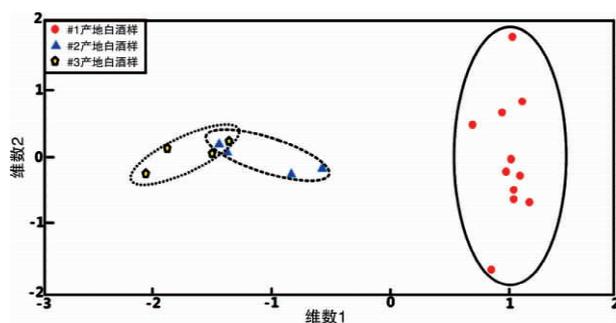


图 2 多维尺度分析距离模型

Fig. 2 Multi-dimensional scaling (MDS) analysis model of liquor data

### 2.3 白酒样中元素的主成分分析

对可以将 #1 产地白酒样和 #2、#3 产地白酒样区分开的(Mg、Sb、Bi 除外)元素含量进行方差分析的结果表明,在  $\alpha = 0.05$  显著水平下,样品中 Ca、Na、Fe、Mn、Be、Sc、V、Cu、Ga、Ge、Y、Cs、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Tm、Yb 和 Lu 等 23 个元素存在显著差异。

应用 SPSS17.0 统计软件包中的因子分析程序对白酒样中存在显著差异的 23 个元素标准化数据

进行主成分分析,以获得不同原产地白酒样中各元素指标间的潜在联系。结果表明,前 3 个主成分的累积方差贡献率达到 93.62%。从主成分的特征向量可以看出(表 2),第一主成分(PC1)主要综合了白酒样品中 Ca、Mn、Be、Sc、Ge、Y、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Tm、Yb、Lu 等 17 个元素的含量信息,方差贡献率为 70.87%,这 17 个元素指标综合了白酒样多元素含量一半以上的信息;第二主成分(PC2)主要综合了样品中 Fe、V、Cu、Ga、Cs 等 5 个元素的含量信息,方差贡献率为 17.7%;第三主成分(PC3)主要表示样品中 Na 元素的含量信息,方差贡献率为 5.05%。

表 2 主成分中各变量的特征向量及累计方差贡献率

Table 2 The eigenvectors and cumulative contribution of variance of the principal

指标	主成分		
	1	2	3
Ca	0.939	-0.018	-0.074
Na	-0.463	-0.275	0.611
Fe	-0.394	0.907	-0.024
Mn	-0.781	-0.063	0.484
Be	0.809	0.037	-0.366
Sc	0.917	0.189	-0.136
V	-0.462	0.880	-0.0001
Cu	-0.112	0.934	0.078
Ga	-0.529	0.841	-0.023
Ge	0.740	0.543	-0.228
Y	0.984	0.042	0.146
Cs	-0.587	0.622	0.352
Pr	0.977	0.159	0.054
Nd	0.977	0.158	0.078
Sm	0.989	0.068	0.080
Eu	0.988	0.022	0.128
Gd	0.982	0.045	0.157
Tb	0.979	0.111	0.153
Dy	0.978	0.093	0.157
Ho	0.974	0.089	0.169
Tm	0.981	0.061	0.140
Yb	0.978	0.029	0.162
Lu	0.982	0.056	0.118
方差贡献率(%)	70.87	17.7	5.05
累积贡献率(%)	70.87	88.57	93.62

利用第一主成分(PC1)和第二主成分(PC2)的因子得分作散点图(图 3a,b)。从图 3a 可以看出,白酒样被分成三个区域。#1 产地白酒样(M10 除外)的第一主成分得分均为正值,第二主成分得分有正值也有负值;#2 产地白酒样第一主成分得分均为负值,除 L14 外第二主成分得分均为正值;#3 产地白酒样(除 S18 外)第一、二主成分得分均为负值。

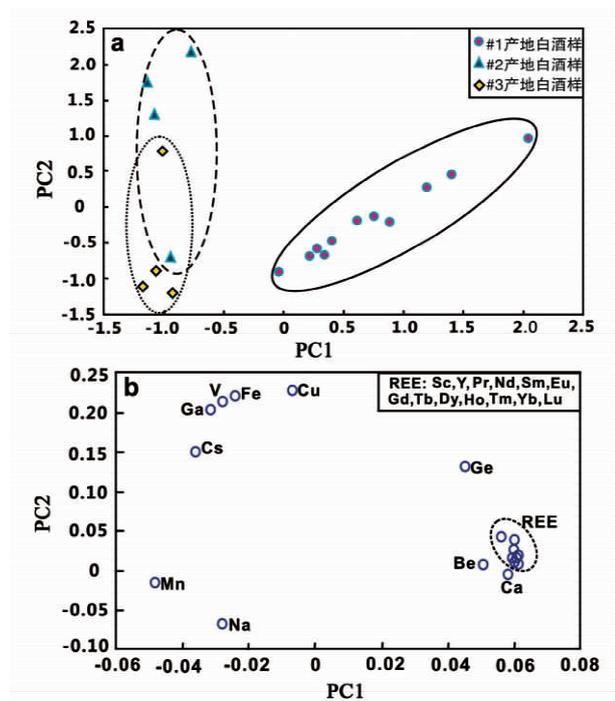


图 3 第一主成分和第二主成分得分散点图  
Fig 3 Scatter plot of the PC1 and PC2 component scores of liquors

可见,通过第一主成分(PC1)和第二主成分(PC2)得分可区分 #1 产地白酒样和 #2、#3 产地白酒样,而且可以综合直观地反映样品中多种元素的信息。结合图 3b, #1 产地白酒样位于 PC1 的正区域,主要与 Ca、Be、Ge、REE(Sc、Y、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Yb、Lu) 相关联,这些元素主要为亲石元素,酒类产品中亲石元素主要来自植物性酿造原料种植基地的土壤<sup>[13]</sup>。图 1a、d 也显示 #1 产地白酒样中 Ca、Be、Ge、Sc、Y、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Yb、Lu 平均含量高于 #2 和 #3 产地白酒样中相应元素平均含量。另外,稀土元素具有相似的化学性质,在不同地球化学特征原产地地域判定方面也具有溯源潜力<sup>[16]</sup>。由此可见,以上 15 个元素是将 #1 产地白酒样和 #2、#3 产地白酒样原产地分开的有效指标。

#### 2.4 白酒样中元素含量的判别分析

从不同原产地白酒样中各元素指标的差异分析、多维尺度分析、主成分分析结果可以看出,利用多元素分析技术对白酒原产地判别是可行的。为了进一步了解各元素含量指标对白酒原产地的判别情况,对 23 个有显著差异的元素指标进行逐步判别分析,筛选对地域判别有效的变量,进而建立判别模

型。分析结果显示,在 0.05 显著水平下,有 6 个元素逐步引入到判别模型中,它们引入到模型的先后顺序为 Mn、Ga、Sc、V、Na 和 Cs,并得到 3 个典型判别函数(F),分别为:

$$F1 = 0(Na) - 0.38(Mn) + 6.44(Sc) + 0.27(V) - 0.75(Ga) + 18.29(Cs) - 11.87$$

$$F2 = 0.01(Na) + 16.41(Mn) - 184.6(Sc) - 13.81(V) + 32.4(Ga) + 1749(Cs) - 5368$$

$$F3 = 0.01(Na) + 16.3(Mn) - 184.5(Sc) - 13.76(V) + 32.2(Ga) + 1818(Cs) - 5323$$

用所获得的典型判别函数(F)对样本进行回代检验,判别情况见表 3,即 19 个样本中有 1 个样本被判错,整体的正确判别率为 94.7%。用筛选出的 6 个元素指标进行距离判别回代分析,对 #1、#2、#3 产地样品的正确判别率均为 100%,整体的正确判别率也为 100%,说明 Mn、Ga、Sc、V、Na、Cs 这 6 个元素指标对白酒原产地的判别效果较好。

表 3 判别分析对白酒样的判别情况

Table 3 Classification of liquor samples based on discriminant analysis results

所属类别	最后判属类别			合计
	#1 产地白酒样	#2 产地白酒样	#3 产地白酒样	
#1 产地白酒样	11	0	0	11
#2 产地白酒样	0	3	1	4
#3 产地白酒样	0	0	4	4
合计	11	3	5	19

### 3 结论

本文通过对黔川境内三个不同原产地白酒样的多元素统计分析初步研究结果表明,不同原产地白酒中多元素含量分布有各自的特征,利用多元素分析元素指纹技术对白酒原产地判定及溯源是可行的。

不同白酒原产地的地理地质环境差异较大,且地域环境污染、农业活动、气候变化、酿造工艺等因素均会影响酒类产品体中元素组成与原产地土壤中多元素组成分布特征的关系。所以,利用多元素指纹技术所建立的典型判别模型和有效溯源指标只是针对具体原产地和具体样品而言。为了建立更稳定、更有实用价值的判别模型,还需要扩大采样范围、增加样本数量进行更深入、系统的研究。

## 参 考 文 献

- [1] Kwan W O, Kowalski B R, Skogerboe R K. Pattern recognition analysis of elemental data. Wines of *Vitisvinifera* cv Pinot Noir from France and the United States[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 1979, 27(6): 1321—1326.
- [2] Baxter J M, Crews M H, Dennis J M, *et al.* The determination of the authenticity of wine from its trace element composition[J]. *Food Chemistry*, 1997, 60(3): 443—450.
- [3] Jakubowski N, Brandt R, Stuewer D, *et al.* Analysis of wines by ICP-MS: Is the pattern of the rare earth elements a reliable fingerprint for the provenance[J]? *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry*, 1999, 364(5): 424—428.
- [4] Almeida C M R, Vasconcelos M T S D. Multi-element composition of wines and their precursors including provenance soil and their potentialities as fingerprints of wine origin[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2003, 51(16): 4788—4798.
- [5] Thiel G, Geisler G, Blechschmidt I, *et al.* Determination of trace elements in wines and classification according to their provenance[J]. *Analytical and bioanalytical chemistry*, 2004, 378(6): 1630—1636.
- [6] Coetzee P P, Steffens F E, Eiselen R J, *et al.* Multi-element analysis of South African wines by ICP-MS and their classification according to geographical origin[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2005, 53(13): 5060—5066.
- [7] Capron X, Smeyers-Verbeke J, Massart D L. Multivariate determination of the geographical origin of wines from four different countries[J]. *Food Chemistry*, 2007, 101(4): 1585—1597.
- [8] Coetzee P P, Vanhaecke F. Classifying wine according to geographical origin via quadrupole-based ICP-mass spectrometry measurements of boron isotope ratios[J]. *Analytical and bioanalytical chemistry*, 2005, 383(6): 977—984.
- [9] Serapinas P, Venskutonis P R, Aninkeviics V, *et al.* Step by step approach to multi-element data analysis in testing the provenance of wines[J]. *Food Chemistry*, 2008, 107(4): 1652—1660.
- [10] Rodrigues S M, Otero M, Alves A A, *et al.* Elemental analysis for categorization of wines and authentication of their certified brand of origin[J]. *Journal of Food Composition and Analysis*, 2011, 24(4—5): 548—562.
- [11] Greenough J D, Longerich H P, Jackson S E. Element fingerprinting of Okanagan Valley wines using ICP-MS: Relationships between wine composition, vineyard and wine colour[J]. *Australian Journal of Grape and Wine Research*, 1997, 3(2): 75—83.
- [12] 张文彤. SPSS 统计分析高级教程[M]. 高等教育出版社, 2004.
- [13] Kment P, Mihaljevi M, Ettler V, *et al.* Differentiation of Czech wines using multielement composition—A comparison with vineyard soil[J]. *Food Chemistry*, 2005, 91(1): 157—165.
- [14] 靖新巧, 赵守盈. 多维尺度的效度和结构信度评述[J]. *学术前沿*, 2008, 1(4): 40—44.
- [15] 赵金松, 张宿义. 白酒储存过程中金属元素含量变化规律研究[J]. *四川理工学院学报(自然科学版)*, 2008(6): 65—67.
- [16] Rodushkin I, dman F, Appelblad P K. Multielement determination and lead isotope ratio measurement in alcoholic beverages by high-resolution inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. *Journal of Food Composition and Analysis*, 1999, 12(4): 243—257.

## Multi-element Composition and Geographical Origin Discrimination of the Selected Liquors

JIANG Tao<sup>1,2</sup>, XIAO Tang-fu<sup>1</sup>, NING Zeng-ping<sup>1</sup>, JIA Yan-long<sup>1,2</sup>, LIU Yi-zhang

(1. State Key Laboratory of Environmental Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, China; 2. University of the Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

**Abstract:** Inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) and inductively coupled plasma-optical emission spectrometry (ICP-OES) were used for accurately determining the concentrations of 48 elements in 19 selected liquor samples from three geographical origins of Guizhou and Sichuan. The statistics of variance (ANOVA), multidimensional scaling (MDS), principal component analysis (PCA) and discriminate analysis (DA) were applied to investigating the feasibility of multi-element analysis in discrimination of the geographical origins of liquors, and to select the effective indicators in liquors for geographic origin assessment. The results showed that the element contents varied in the liquor samples from different localities, and there exist significant differences in the contents of Ca, Na, Fe, Mn, Be, Sc, V, Cu, Ga, Ge, Y, Cs, Pr, Ne, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Tm, Yb and Lu. MDS and PCA classified the samples of liquors as different categories, which are consistent to the geographical origins. Furthermore, six elements (Mn, Ga, Sc, V, Na and Cs) were screened through DA to be appropriate indicators for geographic origin assessment of liquor samples, and 94.7% correct classification is for all the studied samples. Therefore, it is feasible to determine the geographical origins of liquors based on multi-element analysis data for liquor samples.

**Key words:** liquor; multi-element analysis; multi-dimensional scaling (MDS); principal component analysis (PCA); discriminant analysis (DA)