

使用 Agilent 5100/5110 ICP-OES 和 MPP 化学计量学软件对威士忌进行元素分析

食品鉴别

作者

Jenny Nelson¹、Greg Gilleland¹、
Helene Hopfer^{2,3,4} 和 Susan E.
Ebeler^{2,3}

1. 安捷伦科技有限公司, Santa Clara, CA, USA 应用: 食品鉴别
2. 加州大学戴维斯分校葡萄栽培与葡萄酒酿造系, 美国加利福尼亞州
3. 加州大学戴维斯分校食品安全与测量机构, 美国加利福尼亞州
4. 宾夕法尼亞州立大学帕克分校食品科学系, 美国宾夕法尼亞州



前言

威士忌生产是一个利润丰厚的全球性行业, 每年业务量达数十亿美元。世界上有 20 多个威士忌生产国家/地区, 其中苏格兰以苏格兰威士忌引领市场, 其次是美国、加拿大、爱尔兰和日本。在 200 多个爱好威士忌的国家/地区中, 印度的消费量最大, 是美国的三倍多。不出所料, 印度已开始增加本国的烈酒产量 [1]。

威士忌的价值高度依赖于类型、品牌和传承、品质、酒龄和合法产品定义, 因此, 生产者迫切希望通过建立分析方法鉴别产品的独有特性, 并通过保护其真实性以防欺诈行为。



使用原子光谱分析技术对葡萄酒和烈酒进行元素分析被广泛应用于区分不同的食品和饮料，因为产品中存在的元素根据地理、原材料、生产方法和储存等条件而各有不同。

由于其高灵敏度和广泛的多元素覆盖范围，ICP-MS 已成功地用于分析其他酒精饮料（如葡萄酒）的元素组成 [2]，并用于区分不同原产地以及加工地点的葡萄酒 [3, 4]。微波等离子体原子发射光谱仪 (MP-AES) 也已经用于通过几种目标元素来分析葡萄酒 [5]。

本研究考察了 Agilent 5100 同步垂直双向观测 (SVDV) ICP-OES 分析六种不同类型威士忌的适用性。还利用安捷伦的 Mass Profiler Professional (MPP) 软件对结果进行了分析。MPP 使用户能够以不同的方式显示数据，可以更轻松地对结果进行比较和解析。安捷伦的 5100/5110 ICP-OES 系列仪器提供的数据可通过 MPP 进行分析。本应用也适用于 Agilent 5110 ICP-OES。

实验部分

仪器

采用具备智能光谱组合 (DSC) 功能的 Agilent 5100 SVDV ICP-OES 进行所有测量。DSC 能够在单次读数中在整个波长范围内同时测量来自等离子体的轴向和径向观测发射光。5100 ICP-OES 使用垂直放置的炬管以及在 27 MHz 下运行的固态 RF (SSRF) 系统提供等离子体，具有有机样品分析所需的稳定性和可靠性。为保持充分的用户灵活性，5100 SVDV ICP-OES 也可以在垂直双向观测 (VDV) 模式、单径向观测 (RV) 和单轴向观测 (AV) 模式下运行。本研究选择后一种模式，因为仅需要对痕量元素进行分析。

Agilent 5100 SVDV ICP-OES 配备标准样品引入系统，其中包括玻璃同心雾化器、1.8 mm 炬管中心管和玻璃双通道旋流雾化室。通过 Agilent SPS 3 自动进样器输送样品。

仪器操作条件列于表 1 中。

表 1. Agilent 5100 ICP-OES 操作参数

参数	设置
RF 功率 (kW)	1.20
辅助气流速 (L/min)	1.00
等离子体流速 (L/min)	12.0
雾化器流速 (L/min)	0.70
添加氩气/氧气	无
泵速 (rpm)	12
提升延迟 (s)	25 (快速泵开启)
冲洗时间 (s)	30 (快速泵开启)
稳定时间 (s)	15
读取时间 (s)	20
重复次数	3
观测模式	轴向
样品泵管	黑色/黑色
废液泵管	蓝色/蓝色
背景校正	拟合

样品和标样

本研究中采用的 69 种市售威士忌产品的详细信息列于表 2 中，其中包括 16 种波旁威士忌、8 种爱尔兰威士忌、9 种日本威士忌、1 种黑麦威士忌、33 种苏格兰威士忌和 2 种田纳西威士忌。所有样品平行配制三份，用 1% (v/v) 硝酸和 0.5% (v/v) 盐酸稀释 20 倍，使乙醇浓度降至 2%。

利用多元素校准标样 (SPEX CertiPrep, Metuchen, NJ, USA) 绘制表 3 所列所有元素的六点校准曲线，浓度范围为 0-1000 $\mu\text{g/L}$ 。所有标样均经过基质匹配 (1% HNO_3 、0.5% HCl、2% 乙醇，均为体积百分比) 以考虑样品稀释和基质干扰因素。每种元素平行分析三次。

表 2. 69 种威士忌样品，包括编码、酒龄（如果已知）和酒精纯度。表中标出了同一酒厂的产品。表格中，33 种苏格兰威士忌“酒厂”列的括号内显示了地区

编码 ¹	酒龄 ²	酒精纯度	酒厂	编码 ¹	酒龄 ²	酒精纯度	酒厂	编码 ¹	酒龄	酒精纯度	酒厂 ³	编码 ¹	酒龄	酒精纯度	酒厂 ³
B1	7	107	D1	R1	12	80	D16	S1	10	86	D17 (A)	S19	12	86	D28 (C)
B2	8	80	D1	I1	N.A.	80	D9	S2	10	92	D18 (B)	S20	12	86	D29 (D)
B3	N.A.	90	D2	I2	N.A.	80	D10	S3	12	80	D19 (C)	S21	10	80	D30 (D)
B4	N.A.	100	D2	I3	N.A.	80	D11	S4	18	86	D19 (C)	S22	12	80	D31 (A)
B5	10	90	D2	I4	8	80	D12	S5	27	116	D19 (C)	S23	18	86	D31 (A)
B6	N.A.	86.6	D2	I5	N.A.	80	D12	S6	12	92.6	D20 (B)	S24	10	80	D32 (A)
B7	N.A.	100	D3	I6	12	115	D13	S7	12	86	D21 (B)	S25	16	80	D32 (A)
B8	12	86	D1	I7	15	92	D13	S8	N.A.	88	D22 (D)	S26	16	86	D33 (B)
B9	N.A.	101	D4	I8	12	92	D13	S9	10	80	D23 (D)	S27	10	80	D34 (B)
B10	N.A.	90	D5	J1	12	86	D14	S10	10	80	D23 (D)	S28	15	86	D34 (B)
B11	9	100	D1	J2	12	86	D14	S11	12	80	D24 (E)	S29	12	80	D35 (E)
B12	N.A.	114	D4	J3	N.A.	96	D15	S12	15	92	D24 (E)	S30	12	80	D36 (D)
B13	N.A.	90.2	D6	J4	N.A.	110	D15	S13	12	80	D25 (E)	S31	16	80	D37 (A)
B14	N.A.	90.4	D7	J5	10	90	D16	S14	10	80	D26 (E)	S32	15	92	D38 (F)
B15	12	90	D2	J6	12	90	D16	S15	15	92	D26 (E)	S33	10	86	D30 (D)
B16	N.A.	113	D8	J7	N.A.	80	D16	S16	21	86	D26 (E)	T1	N.A.	90	D39
				J8	17	86	D16	S17	12	80	D27 (E)	T2	N.A.	80	D40
				J9	12	80	D16	S18	15	80	D27 (E)				

结果与讨论

校准线性

所有元素的校准曲线均表现出优异的线性，相关系数介于 0.999 和 1.000 之间。代表性校准曲线如图 1 所示。

Cu、Mg 和 Zn 的校准曲线在其校准范围内表现出优异的线性，相关系数分别为 0.99999、0.99995 和 1.00000。

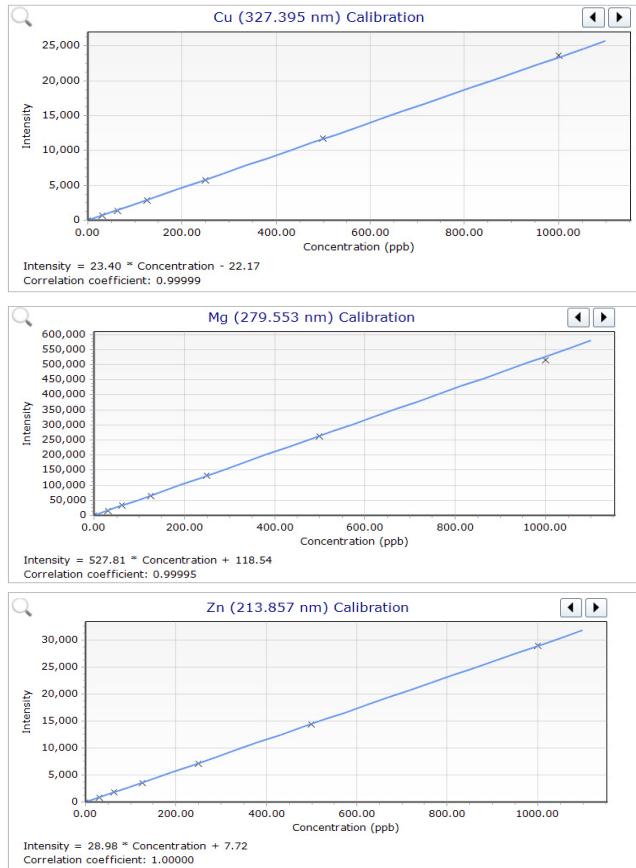


图 1. 使用 ICP-OES 得到的 Cu、Mg 和 Zn 的校准曲线

¹ 威士忌按类型编码为：B（波旁威士忌）、I（爱尔兰威士忌）、J（日本威士忌）、R（黑麦威士忌）、S（苏格兰威士忌）、T（田纳西威士忌）。² N.A. = 无数数据。³ 苏格兰地区：A（苏格兰岛）；B（艾雷岛）；C（低地）；D（高地）；E（斯贝塞）；F（坎贝尔敦）。

方法检测限 (MDL)

使用 5100 在轴向观测模式下对校准空白重复测定 10 次，各种元素的 MDL 以及分析的最小浓度/最大浓度范围如取标准偏差的 3 倍作为 MDL。

表 3. 检测的 69 种威士忌样品的方法检测限 (MDL) 以及最小浓度-最大浓度 (μg/L)

元素与波长 (nm)	MDL (μg/L)	最小浓度-最大浓度 (μg/L)	元素与波长 (nm)	MDL (μg/L)	最小浓度-最大浓度 (μg/L)
Ag 328.068	0.17	< MDL	Mn 257.610	0.04	0.74-203.0
Al 396.152	0.55	< DL-1066	Mo 202.032	1.81	< MDL
As 193.696	5.37	< MDL	Na 588.995	2.29	440.09-25625
B 249.772	0.23	17.63-501.5	Ni 231.604	2.02	< DL-0.00
Ba 455.403	0.11	1.13-159	Pb 220.353	1.96	< DL-0.00
Be 313.042	0.04	< MDL	Rb 421.552	0.03	1.45-57.62
Ca 396.847	0.03	246.54-9292	Se 196.026	8.86	< MDL
Cd 214.439	0.14	19.54-19.54	Si 251.611	2.09	189.02-19253
Co 238.892	0.99	< MDL	Sr 407.771	0.02	1.85-56.98
Cr 267.716	0.26	3.63-49.21	Ti 336.122	1.31	< MDL
Cu 327.395	0.23	20.58-2448	Tl 190.794	3.49	< MDL
Fe 238.204	0.20	3.61-753.9	V 292.401	0.46	< MDL
K 766.491	4.02	3524-47154	Zn 213.857	0.22	6.94-820.4
Mg 279.553	0.02	12.58-5016			

QC 加标回收率

通过在 3 种威士忌样品 (S27、J4 和 S2) 中加入 5 μg/L 校准标样 (每种样品重复三次)，制得质量控制 (QC) 样品。为了检验整个分析周期中方法的有效性，每 10 个

样品分析一个 CCB 和 CCV (200 ppb) 样品。所有平均回收率处于预期 CCV 值的 ±10% 以内。结果如表 4 所示。

表 4. 威士忌样品中 5 μg/L 加标 QC 样品的平均加标回收率 (n = 3)

元素与波长 (nm)	加标浓度 (μg/L)	平均回收率 + 1σ (%) (n = 3)	回收率范围 (%)	元素与波长 (nm)	加标浓度 (μg/L)	平均回收率 + 1σ (%) (n = 3)	回收率范围 (%)
Al 396.152	5	101±1	100-103	Mo 202.032	5	100±2	98-101
As 193.696	5	108±2	106-109	Na 588.995	5	105±10	98-112
B 249.772	5	99±2	98-101	Ni 231.604	5	99±1	98-100
Ba 455.403	5	100±1	99-102	Pb 220.353	5	98±2	96-100
Be 313.042	5	108±1	107-110	Rb 421.552	5	101±1	100-102
Ca 396.847	5	97±5	93-102	Se 196.026	5	105±0	105-105
Cd 214.439	5	99±1	98-100	Si 251.611	5	95±5	90-101
Co 238.892	5	98±1	97-99	Sr 407.771	5	100±1	99-101
Cr 267.716	5	98±1	97-100	Ti 336.122	5	100±1	99-101
Cu 327.395	5	100±2	99-103	Tl 190.794	5	92±9	99-101
Fe 238.204	5	99±1	97-100	V 292.401	5	101±1	100-102
Mg 279.553	5	98±6	91-104	Zn 213.857	5	98±1	97-99
Mn 257.610	5	105±0	105-105				

使用 Mass Profiler Professional 进行数据分析

对所有 69 种威士忌进行分析，并用安捷伦的 Mass Profiler Professional (MPP) 软件完成探索性数据分析。基于整个数据集得到的威士忌的箱须图如图 2 所示。

可以注意到每个图存在微小差异。这表明威士忌的元素特征可用于根据样品的酒龄、类型和地区来区分样品。如果将来分析更多的元素，样品之间将明显发生更大程度的分离。

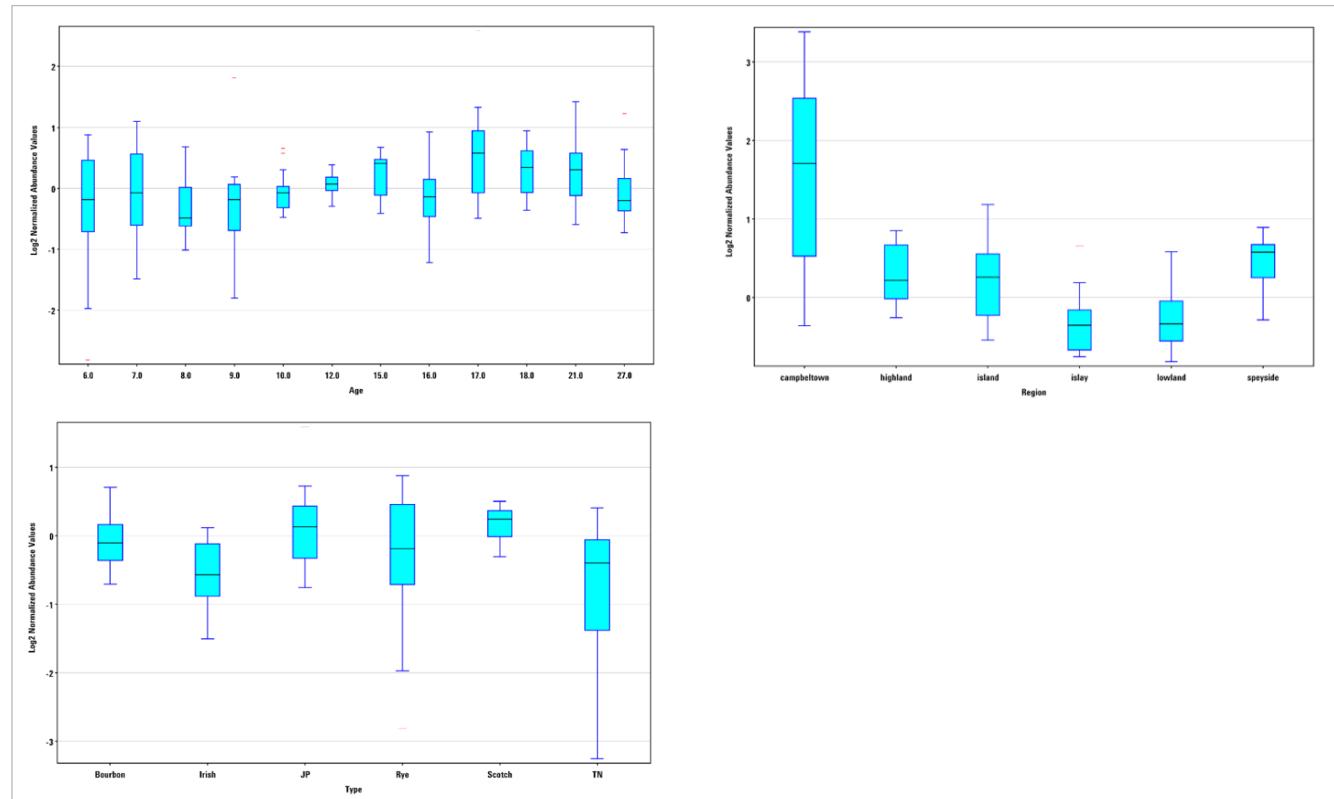


图 2. 使用 Agilent 5100 ICP-OES 数据并按 (a) 酒龄、(b) 类型和 (c) 地区 (苏格兰威士忌) 分类的安捷伦 MPP 威士忌箱须图

表 5. 使用 Agilent 5100 ICP-OES 得到的不同类型威士忌中的元素含量平均数据集

元素与波长 (nm)	波旁威士忌 (n = 16) (μg/L)	爱尔兰威士忌 (n = 8) (μg/L)	日本威士忌 (n = 9) (μg/L)	苏格兰威士忌 (n = 33) (μg/L)	田纳西威士忌 (n = 2) (μg/L)
Al 396.152	61.65	53.59	77.83	167.4	63.03
B 249.772	119.8	82.85	117.1	145.5	123.4
Ba 455.403	12.60	11.19	3.13	10.88	9.26
Ca 396.847	1213	1040	1055	2085	1320
Cd 214.439	< MDL	< MDL	< MDL	19.54	< MDL
Cr 267.716	< MDL	7.83	< MDL	21.42	< MDL
Cu 327.395	225.06	62.32	793.1	610.9	44.85
Fe 238.204	65.36	63.97	235.9	181.7	61.14
K 766.491	1707	8291	20508	18687	16170
Mg 279.553	530.97	271.92	926.32	1104.40	322.64
Mn 257.610	51.76	20.92	42.21	51.74	22.68
Na 588.995	6048	9305	13245	9532	8233
Rb 421.552	9.43	4.45	6.79	12.27	5.61
Si 251.611	932.2	816.6	6512	1404	1094
Sr 407.771	9.52	4.53	6.99	12.28	5.66
Zn 213.857	175.2	89.49	137.2	44.34	296.0

许多威士忌生产商使用铜蒸馏器进行蒸馏，对于优质品牌的烈酒而言尤其如此。使用不锈钢蒸馏器的生产商将添加铜网衬里或蒸馏柱。铜在蒸馏过程中如此重要的原因是，它能够防止可能有难闻气味的含硫化合物的形成，对威士忌的香气（和品质）具有积极作用 [6]。表 5 所列的数据表明，不同类型威士忌中的平均 Cu 浓度存在一定差异。这主要是由不同的加工设备而非原材料引起 [7]。

主成分分析

MPP 可在主成分分析 (PCA) 中，使用所有明显不同的元素 (P 值 < 0.05) 测试能否基于元素特征来分离不同类型威士忌。使用明显不同的元素 (Al、Ba、Ca、Cu、Fe、K、Mg、Mn、Na、Rb、Si、Sr 和 Zn) 的浓度数据（表 5）获得样品相似性和差异性图示，如图 3 所示。在前两个主成分中 (PC1 和 PC2)，对总方差的 57% 进行了诠释，其中 43.38% 归为第一维，其余 13.68% 归为第二维。尽管威士忌样品之间存在叠加，但是仍然可以看到分离效果。元素的叠加载荷图中可以明显看出哪些元素推动了第一维和第二维之间不同类型的分离。

沿 PC 1 方向，区别最明显的元素是 Ba、Na、Mg、Sr、Rb。沿第二维 PC 2，波旁威士忌与爱尔兰威士忌的区别最大，其他威士忌样品介于这两者之间。分离主要由 Na、Al 相对于 K、Mg 和 Mn 的较高浓度决定。所有其他元素均处于 y 轴原点的 ±1 以内。

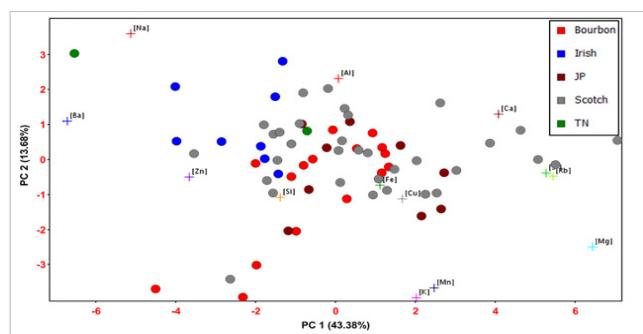


图 3. PCA 图，示出不同威士忌按其元素组成的分离：将 PCA 分值图和 PCA 载荷图叠加，以显示各种元素对沿 PC 1 (43.38%) 和 PC 2 (13.68%) 分离的贡献。五种不同类型的威士忌中，对每种类型（平均值）标记不同颜色（绿色…田纳西威士忌；蓝色…爱尔兰威士忌；红色…波旁威士忌；灰色…苏格兰威士忌；棕色…日本威士忌）

结论

将 Agilent 5100/5110 ICP-OES 与强大的数据分析包（如 Agilent Mass Profiler Professional (MPP)）结合，可对威士忌进行元素分析。元素差异主要是由加工设备和原材料（如水）引起的。该方法表明，69 种威士忌的分析数据之间存在足够大的差别，利用若干元素的差别足以区分 5 种类型的威士忌。

需要与该行业进行合作与协作，以确定元素指纹图谱分析技术在产品区分与鉴别方面的未来研究方向。

参考文献

1. <https://www.whiskyinvestdirect.com/about-whisky/world-whiskies>
2. Heymann, H.; Robinson, A. L.; Buscema, F.; Stoumen, M. E.; King, E. S.; Hopfer, H.; Boulton, R. B.; Ebeler, S. E. Effect of Region on the Volatile Composition and Sensory Profiles of Malbec and Cabernet Sauvignon Wines. In *Advances in Wine Research*; Ebeler, S. E., Ed.; American Chemical Society: Washington, DC, USA, 2015; pp. 109–122
3. Hopfer, H.; Gilleland, G.; Ebeler, S.E.; Nelson, J. Elemental Profiles of Whisk(e)y Allow Differentiation by Type and Region. *Beverages*, 2017, 3, 8
4. Hopfer, H.; Nelson, J.; Collins, T. S.; Heymann, H.; Ebeler, S. E. The combined impact of vineyard origin and processing winery on the elemental profile of red wines. *Food Chem.* 2015, 172, 486–496
5. Nelson, J.; Hopfer, H.; Gilleland, G.; Cuthbertson, D.; Boulton, R. B.; Ebeler, S. E. Elemental Profiling of Malbec Wines under Controlled Conditions Using Microwave Plasma-Atomic Emission Spectroscopy. *Am. J. Enol. Vitic.* 2015, 66, 373–378
6. Harrison, B.; Fagnen, O.; Jack, F.; Brosnan, J. The Impact of Copper in Different Parts of Malt Whisky Pot Stills on New Make Spirit Composition and Aroma. *J. Ind. Microbiol. Biotechnol.* 2011, 117, 106–112.
7. Ibanez, J. G.; Carreon-Alvarez, A.; Barcena-Soto, M.; Casillas, N. Metals in alcoholic beverages: A review of sources, effects, concentrations, removal, speciation, and analysis. *J. Food Compos. Anal.* 2008, 21, 672–683



本文档中列出的结果均由 5100 获得，但经验证后得知性能参数同样适用于 5110 ICP-OES

查找当地的安捷伦客户中心：

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

在线询价：

www.agilent.com/chem/erfq-cn

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, 2017

2017 年 2 月 27 日, 中国出版

出版号: 5991-7858CHCN



Agilent Technologies