

稳定同位素技术在林产品产地溯源和掺假鉴别中的应用研究进展

王鹏飞, 沈娟章, 谭卫红

(中国林业科学研究院 林产化学工业研究所, 江苏 南京 210042)

摘要: 稳定同位素技术能够有效应用于林产品的产地溯源和掺假鉴别。利用碳、氢、氧、氮同位素技术, 结合线性判别-主成分分析, 能够较好地追溯中华猕猴桃 *Actinidia chinensis*, 樱桃 *Cerasus pseudocerasus*, 橄榄 *Canarium album* 油等林产品的产地; 采用单一的同位素比例质谱, 或者结合高效液相色谱、气相色谱, 能够鉴别果汁饮料、保健品、香精香料的掺假; 利用氮同位素能认证有机产品。基于国内外学者在林产品溯源、鉴别、有机产品认证等方面的研究工作, 总结了稳定同位素技术的基本原理及其在林产品产地溯源和掺假鉴别中的应用研究进展, 以期推动稳定同位素技术的更广泛应用, 及完善中国林产品的检测技术并构建产品溯源体系。参 34

关键词: 食品科学; 稳定同位素; 林产品; 溯源; 鉴别; 有机产品; 综述

中图分类号: TS207

文献标志码: A

文章编号: 2095-0756(2018)05-0968-07

Progress in application of stable isotope in forest product traceability and adulteration detection

WANG Pengfei, SHEN Juanchang, TAN Weihong

(Institute of Chemical Industry of Forest Products, Chinese Academy of Forestry, Nanjing 210042, Jiangsu, China)

Abstract: Stable isotope technology can be used in forest product traceability and adulteration detection. Combined with LDA-PCA, the isotope ratios ($^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$, D/H, $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$, $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$) were able to trace the geographical origin of kiwifruit, sweet cherries and extra-virgin olive oils. Stable carbon isotope was applied to authentication of fruit juice, health products and flavours by IRMS, HPLC-IRMS or GC-IRMS. Stable nitrogen isotope can verify the organic product. Based on the research of forest and organic product traceability and adulteration detection, this paper summarized the theory of stable isotope technology and application of stable isotope in forestry adulteration detection and trace ability. This paper aims to promote the application of stable isotope technology and to improve the method of adulteration detection and traceability in forest product. [Ch, 34 ref.]

Key words: food science; stable isotope; forest product; traceability; detection; organic product; review

林产品生长具有一定的地域特征。一些特定地区的林产品因具备某些优秀品质, 更受消费者的青睐, 然而普通消费者难以通过产品外观或其他物理特性区分特定产地和其他产地的产品。受经济利益的驱使, 有些商家伪造产品产地或掺假蒙骗消费者, 损害了消费者和原产地的利益, 因此, 需要一种分析技术能识别林产品的产地, 鉴定产品的真伪。稳定同位素技术在溯源和掺假鉴别方面有着较好的优势, 目前已应被用于农产品^[1]和食品领域^[2]。为推动这项技术在林产品领域中的应用, 在广泛查阅国内外文献的基础上, 对稳定同位素技术在林产品中的溯源和鉴别应用研究进行综述及展望。

收稿日期: 2017-09-04; 修回日期: 2017-11-02

作者简介: 王鹏飞, 从事稳定同位素溯源和鉴别研究。E-mail: pengfeiwang68@163.com。通信作者: 谭卫红, 副研究员, 博士, 从事稳定同位素溯源和鉴别研究。E-mail: tanweihong71@163.com

1 稳定同位素技术的基本原理

具有相同质子数, 不同中子数的同一元素的不同核素互为同位素。其中不具有放射性的同位素称为稳定同位素, 其来源有 2 种: 一部分是由放射性同位素衰变之后的稳定产物, 例如 ^{206}Pb 和 ^{87}Sr 等; 另一部分是自然界本身存在的天然稳定同位素, 例如 ^{12}C 和 ^{13}C , ^{18}O 和 ^{16}O 等。

利用稳定同位素可以鉴别不同种类的产品以及追溯产地来源的原理: ①自然界中的植物因其固碳方式不同, 可分为 C_3 植物(如小麦 *Triticum aestivum*, 水稻 *Oryza sativa*, 大豆 *Glycine max*, 棉花 *Gossypium* spp. 等), C_4 植物(如玉米 *Zea mays*, 甘蔗 *Saccharum officinarum*, 高粱 *Sorghum bicolor*, 苋菜 *Amaranthus tricolor* 等)和 CAM 植物(如仙人球 *Echinopsis tubiflora*, 芦荟 *Aloe vera*, 龙舌兰 *Agave americana* 以及景天 *Sedum erythrostictum* 等), 不同种类的植物碳同位素比值($\delta^{13}\text{C}$)分布不同, 其中 C_4 植物为 -14‰ ~ -10‰ , CAM 植物为 -30‰ ~ -10‰ , C_3 植物为 -35‰ ~ -22‰ ^[3]。②同一种生物体因受气候、环境和生物代谢的影响, 导致同位素在生物体内产生分馏, 使得不同地区的生物体体内的碳、氢、氧、氮等同位素的丰度不同^[4]。

由于稳定同位素在自然界中的含量很低, 很难用绝对值来表达同位素的差异, 同时人们更加关心的是同位素组成的微小变化, 因此国际上常用同位素比值 δ 表示。公式为:

$$\delta = (R_{\text{样品}}/R_{\text{标准}} - 1) \times 1000\text{‰} \quad (1)$$

式(1)中: $R_{\text{样品}}$ 为所测样品中的重同位素与轻同位素丰度之比, 即: $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$, D/H , $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ 和 $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$ 。 $R_{\text{标准}}$ 为国际标准样中, $\delta^{13}\text{C}$ 以维也纳-PeeDee 箭石标准(V-PDB)为基准, $\delta^{18}\text{O}$ 和 δD 以平均海洋水(SMOW)为基准, $\delta^{15}\text{N}$ 以大气中的氮气($\text{N}_2\text{-atm}$)为基准。通过同位素质谱仪(IRMS)可以精确地测定同位素比值。

2 稳定同位素技术在林产品溯源研究中的应用

某些林产品出自不同的产地会存在品质和性能上的差异。另外, 随着人们生活水平的提高, 道地性产品得到推崇, 消费市场某些产品的原产地有所要求。普通消费者很难通过外观判别特定产地和普通产地的商品, 容易买到冒牌产地的产品^[5]。建立林产品的溯源体系既能够保护原产地的利益, 也能够确保产品质量, 保护消费者的利益。目前, 稳定同位素技术已用于经济林产品, 如水果、林产饮料、木本油料等的产地溯源。

2.1 水果

猕猴桃有很强的地域特征, 马奕颜等^[6]采集了陕西省(周至县、眉县), 四川省和湖南省的中华猕猴桃 *Actinidia chinensis* 样品, 检测其 $\delta^{13}\text{C}$, δD 和 $\delta^{15}\text{N}$ 以及维生素 C、维生素 E 和总糖。结果发现: 单个元素的判别率较低, 其中 δD 和 $\delta^{15}\text{N}$ 对产地的判别略优于 $\delta^{13}\text{C}$, 而 $\delta^{13}\text{C}$, δD 和 $\delta^{15}\text{N}$ 三者结合, 对 3 个省总体的判别率也仅为 57.8%, 对周至县、眉县亚地区的判别率为 80%。利用线性判别-主成分分析(LDA-PCA), $\delta^{13}\text{C}$, δD 和 $\delta^{15}\text{N}$ 结合维生素 C、维生素 E 和总糖含量, 3 个省的总体判别率提高至 88.9%, 对亚地区的判别率提升至 93.3%。

LONGOBARDI 等^[7]采集了阿普利亚地区($40^{\circ}47'\text{N}$, $17^{\circ}06'\text{E}$)和艾米利亚罗马涅($44^{\circ}35'\text{N}$, $11^{\circ}13'\text{E}$)的樱桃 *Cerasus pseudocerasus* 样品, 艾米利亚罗马涅地区的 $\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{18}\text{O}$ 和 δD 的平均值分别为 -26.5‰ , 33.2‰ 和 -38.5‰ ; 阿普利亚地区的 $\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{18}\text{O}$ 和 δD 的平均值分别为 -26.4‰ , 35.4‰ 和 -30.7‰ 。从艾米利亚罗马涅到阿普利亚, $\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{18}\text{O}$ 和 δD 都有不同程度的增加, 由于北方(艾米利亚罗马涅)到南方(阿普利亚)气候、环境改变导致同位素分馏。利用 $\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{18}\text{O}$ 和 δD 三者的线性判别分析, 对 2 个地区的判别率为 94.9%; 此外, 通过电子鼻检测技术, 采用 3 个不同的分析模型(VES1, VES2 和 VES3), 得到最高的判别率只有 89.7%。这说明稳定同位素技术相比于其他检测手段在溯源领域确实有着较好的优势。

胡桂仙等^[8]研究了浙江、福建、云南、贵州和江苏等地区杨梅 *Myrica rubra* 的稳定同位素和多元素的特征, 采用 LDA-PCA 方法对不同地区的杨梅进行判别, 其中浙江省杨梅的准确判别率为 99.6%, 福建省为 90.3%, 云南、贵州、江苏省样品归为一类, 其准确判别率为 98.4%。陈历水等^[9]研究了黑加仑 *Ribes nigrum* 果实的碳氮同位素, 发现两者联合对黑加仑产地溯源的准确率达 86.9%。

2.2 木本油料

橄榄 *Canarium album* 油有着极佳的天然保健、美容功效以及理想的烹调用途,其物理特性和化学成分因不同的品种和地理环境而有所不同。CAMIN 等^[10]利用 $\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{18}\text{O}$, δD 以及镁、钾、钙、钒、锰、锌、铅、锶、铯、镧、铈、钆、铈及铀这 14 种元素对橄榄油的产地进行线性判别,准确率达 95.0%。PORTARENA 等^[11]测定了意大利沿海岸 7 个产地的 38 个初榨橄榄油样品,由于都是沿海地区,气候环境条件相似,7 个产地 $\delta^{13}\text{C}$ 和 $\delta^{18}\text{O}$ 变化范围较小,分别为 $-30.2\text{‰} \sim -27.5\text{‰}$ 和 $21.7\text{‰} \sim 26.5\text{‰}$,发现单独用 $\delta^{13}\text{C}$ 和 $\delta^{18}\text{O}$ 很难判别不同的产地,采用与拉曼光谱相结合,线性判别分析 7 个产地初榨橄榄油样品的准确判别率为 82.0%,对于其中 5 个产地的判别率为 100%。FRANCESCA 等^[12]连续追踪了 3 a 意大利 9 个产地初榨橄榄油的 $\delta^{13}\text{C}$ 和 $\delta^{18}\text{O}$ 值,由此建立的地理模型能够清晰地判别意大利北方、中南部的第勒尼安、中央亚得里亚海、西西里岛和撒丁岛初榨橄榄油。

2.3 其他林产品

MAGGI 等^[13]研究了来自希腊、伊朗、意大利、西班牙藏红花 *Crocus sativus* 香料中的 16 种特征参数(着色程度、藏红花苦甙、藏红花醛等)以及碳氢氮同位素比值,发现若只通过 16 种特征参数对 4 个产地的判别率为 60.7%,而结合 $\delta^{13}\text{C}$, δD 和 $\delta^{15}\text{N}$ 值,采用后交叉验证得到 100%的判别率。

西洋参 *Panax quinquefolius* 是一种地域性的药材,制成的西洋参片同样具有地域特征。TIAN 等^[14]首先测定了中国山东、北京、吉林,加拿大,美国的西洋参 $\delta^{13}\text{C}$, δD , $\delta^{18}\text{O}$ 和 $\delta^{15}\text{N}$,分别为 $-28.52\text{‰} \sim 22.19\text{‰}$, $-43.41\text{‰} \sim 90.6\text{‰}$, $18.3\text{‰} \sim 30.5\text{‰}$ 以及 $-2.46\text{‰} \sim 3.97\text{‰}$ 。由于 δD , $\delta^{18}\text{O}$ 和 $\delta^{15}\text{N}$ 与地域的相关性较大,因此利用 δD , $\delta^{18}\text{O}$ 和 $\delta^{15}\text{N}$ 建立模型,对 4 个产地的判别率为 88%。此外,西洋参制成药片前后 δD , $\delta^{18}\text{O}$ 和 $\delta^{15}\text{N}$ 没有变化,表明上述模型同样适用于判别西洋参药片的产地。利用该模型对药店购买的 10 盒西洋参药片进行产地判别,成功地区分了来自美国的 7 盒产品和来自中国北京的 3 盒产品。

李国琛^[15]采集了辽宁、吉林、黑龙江、陕西、湖北、湖南和广西 7 个产地的五味子 *Schisandra chinensis* 样品,发现 $\delta^{13}\text{C}$ 和 $\delta^{15}\text{N}$ 是追溯五味子产地的良好指标,同时进一步发现五味子中的 $\delta^{15}\text{N}$ 与相应地区土壤样品中的 $\delta^{15}\text{N}$ 和氮含量呈正相关性。

在追溯产品的体系时,首先要保证收集样品的产地准确无误。通过测定样品的 $\delta^{13}\text{C}$, δD , $\delta^{18}\text{O}$ 和 $\delta^{15}\text{N}$,或者其中的几种同位素比值,采用线性判别方法对数据进行判别分析。如果采用单个同位素指标判别,则需达显著差异($P < 0.05$)时才能判别。有时,还需结合其他的分析检测,将产品的同位素比值测定结果与其他有效成分(如维生素 C, 维生素 E 和总糖)的指标结合,同时用线性判别方法,以提高产地的判别率。

3 稳定同位素技术在林产品鉴别研究中的应用

目前,市场销售产品的掺假有 2 种:一种是 C_4 植物某些成分对 C_3 植物产品的掺杂,如果汁中加入玉米糖浆、 C_4 植物油对 C_3 植物油的掺杂;另一种是外源的水分、乙醇等的掺杂,如苹果醋中加入人工合成的乙酸、天然来源的香精香料中添加工业用料、植物与动物源产品的掺杂等。这些掺杂行为会损害消费者的利益,甚至影响消费者健康,也使企业在不公平的竞争中受到侵害。为了稳定市场,避免消费者购买到假冒产品,打假鉴别势在必行^[5]。稳定同位素技术适用于对林产品的鉴别掺假。目前大多集中在林产饮料、木本草本油料以及某些香精香料方面。

3.1 林产饮料

在林产饮料方面主要是一些水果汁的掺假鉴别。MAGDAS 等^[16]研究发现:往纯正果汁中加入不同比例的自来水,果汁中的 $\delta^{18}\text{O}$ 和 δD 随着自来水比例的增加而减小,自来水体积分数从 9% 增加到 41%, $\delta^{18}\text{O}$ 和 δD 分别从 -5.5‰ 和 -51.4‰ 减小到 -7.5‰ 和 -59.7‰ 。 $\delta^{18}\text{O}$ 所占的比例与自来水添加的百分比很接近。在往苹果汁(C_3)中添加蔗糖(C_4)后,发现 $\delta^{13}\text{C}$ 的变化与蔗糖的含量存在着线性变化。以此对 8 种市售水果汁检测,结果发现:其中 4 种的 $\delta^{18}\text{O}$ 和 δD 异常高,分别大于 -6.5‰ 和 -50.0‰ ,认为这 4 种添加了自来水;而这 4 种中的 3 种,其 $\delta^{13}\text{C}$ 也异常的高,大于 -14.6‰ ,认为添加了蔗糖或者玉米糖浆。

GUYON 等^[17]采用高效液相质谱联用同位素比例质谱(HPLC-IRMS),分离并检测了 25 个真实柑橘 *Citrus reticulata* 类果汁的有机酸、葡萄糖、果糖的 $\delta^{13}\text{C}$ 。将葡萄糖的 $\delta^{13}\text{C}$ 值分别与有机酸、果糖的 $\delta^{13}\text{C}$

值建立散点图, 发现样品呈现一定的分布区间。对 30 个市售的果汁样品(6 个浓缩果汁、24 个“纯果汁”)检测发现某些市售果汁中的有机酸葡、萄糖、果糖 $\delta^{13}\text{C}$ 远大于真实果汁的 $\delta^{13}\text{C}$, 认为添加了外源性 C_4 类的有机酸、外源性糖; 利用散点图模型验证发现: 有 10 个市售“纯果汁”其有机酸的 $\delta^{13}\text{C}$ 值超出了模型中的置信区间, 说明“纯果汁”并不纯。

在国内, 牛丽影等^[18]利用稳定同位素技术对非浓缩果汁和浓缩果汁进行鉴别, 发现非浓缩果汁中的 $\delta^{18}\text{O}$ 和 δD 要高于浓缩果汁。李鑫等^[19]采用液相色谱联用同位素比例质谱(LC-IRMS)研究发现橙汁中的多种糖组分(葡萄糖、果糖等)的 $\delta^{13}\text{C}$ 能用于橙汁掺假鉴别。徐生坚等^[20]发现: 外源性糖浆的 $\delta^{18}\text{O}$ 要比果汁中的 $\delta^{18}\text{O}$ 低, 且小于 25.0‰ , 根据果汁的 $\delta^{18}\text{O}$ 也能鉴别果汁掺假。除了普通的橙汁饮料掺假, 水果醋类饮料也有掺假现象, 此类饮料的掺假主要是添加了玉米来源的冰乙酸。钟其顶等^[21]研究发现: 苹果醋中乙酸的 $\delta^{13}\text{C}$ 与玉米来源冰乙酸的掺入量具有线性正相关关系。利用该研究检测了 20 个市售苹果醋饮料的 $\delta^{13}\text{C}$, 发现其中 6 个 $\delta^{13}\text{C}$ 明显高于正常范围, 认为有玉米来源的冰乙酸添加。此外研究还扩展到石榴 *Punica granatum* 汁^[22]、苹果 *Malus domestica* 汁^[23]等。

3.2 木本油料

角鲨烯和角鲨烷是常用的保健品, 能从橄榄油和深海鲨鱼中提炼而出。欧盟禁止从鲨鱼中提炼角鲨烯、角鲨烷, 但是从鲨鱼中提炼产量高, 成本低, 导致很多不法厂家依然掺杂从鱼类中提炼的角鲨烯、角鲨烷。FEDERICA 等^[24]发现从橄榄油提炼出的角鲨烯、角鲨烷的 $\delta^{13}\text{C}$ 平均值为 $-28.4\text{‰} \pm 0.5\text{‰}$, 比从鲨鱼中提炼出的 $-20.5\text{‰} \pm 0.7\text{‰}$ 要低。角鲨烯、角鲨烷的 $\delta^{13}\text{C}$ 与鲨鱼中提炼的角鲨烯、角鲨烷的掺入量呈线性正相关关系, 且一旦掺入量体积分数高于 10% 就能鉴别。鉴于此, 对 4 个标明橄榄油提炼市售样品检测, 发现有 1 个样品添加了体积分数为 70% 的鲨鱼提炼出的角鲨烯或者角鲨烷, 2 个样品添加了体积分数为 20% 的鲨鱼提炼出的角鲨烯或者角鲨烷。郭莲仙等^[25]研究发现: 纯橄榄油的全油 $\delta^{13}\text{C}$ 要小于掺假橄榄油, 同时表明, 植物油的脂肪酸组成联合植物全油、主要脂肪酸的 $\delta^{13}\text{C}$ 值能综合判别植物油掺假。

3.3 香精香料

FEDERICA 等^[26]结合气相联用质谱(GC-MS)和气相联用火焰离子化检测(GC-FID)发现玫瑰 *Rosa rugosa* 精油的 $\delta^{13}\text{C}$ 平均值为 -27.5‰ , 典型的 C_3 植物, 而一般的掺假精油来源于 C_4 植物, 且 5%~8% 的掺入量难以通过玫瑰精油的 $\delta^{13}\text{C}$ 平均值检测。FEDERICA 发现玫瑰精油的成分乙酸香叶酯、香叶醇的 $\delta^{13}\text{C}$ 值没有随 C_4 精油的掺入量发生改变, 可以用于玫瑰精油掺假鉴别。BONACCORSI^[27]检测了莱姆 *Citrus aurantifolia* 精油中 α -萜烯、萜烯、 β -萜烯等多个组分的 $\delta^{13}\text{C}$ 值, 通过多组分的折线图比较了市售莱姆精油和真实莱姆精油各组分 $\delta^{13}\text{C}$ 值的差异, 发现市售精油中有 5 瓶掺假。

SCHMIDT 等^[28]采用稳定同位素技术检测香草醛的掺假, 发现天然香草醛的 $\delta^{13}\text{C}$ 值为 $-16.8\text{‰} \sim -21.5\text{‰}$, 而人工合成的香草醛的 $\delta^{13}\text{C}$ 值为 $-24.9\text{‰} \sim -36.2\text{‰}$, 因此可以用碳同位素比值检测天然香草醛的掺假。GREULE 等^[29]测定香草醛分子以及香草醛甲氧基上的 $\delta^{13}\text{C}$ 和 δD , 并将 2 组 $\delta^{13}\text{C}$ 和 δD 用散点图分析, 建立了判别香草醛掺假的区间。

利用稳定同位素技术鉴别时, 往往选取产品中的某一种或者几种组分测定研究。此时, 需要其他仪器的辅助, 比如 HPLC-IRMS 和 GC-IRMS 等, 将待测组分分离后检测。掺假鉴别一般研究的是 $\delta^{13}\text{C}$ 同位素的比值, 这主要是由于市面上的掺假大部分为 C_4 成分对 C_3 成分的掺假, 此外也有与氢、氧、氮等同位素相结合分析。研究过程必须要有真实的样品, 对其所测的数据与其他待检样品的数据比较, 才能得出最终的结果。

3.4 在有机产品认证研究中的应用

有机产品是指不使用人工合成物质如化学农药、化肥、植物生长调节剂、饲料添加剂等通过有机生产体系生产出来的产品, 它与绿色食品和无公害食品共同组成中国的安全食品。中国政府自 2002 年起在全国范围内全面推进“无公害食品行动计划”, 旨在实现中国食用农林产品的无公害生产, 保障消费安全。对有机产品, 除了需要对产地进行认证外, 还要求在产品的加工、包装、运输、储存、销售过程中不受到污染, 同时需要有完善的质量控制、跟踪审查体系, 以及可靠的产品认证方法。稳定同位素技术以 $\delta^{15}\text{N}$ 为判定指标, 进行植物性有机产品与普通产品的区别。因为植物性有机产品不允许使用氮肥, 只能使用有机肥料, 研究发现氮肥的 $\delta^{15}\text{N}$ 值接近于 0, 而有机肥料的 $\delta^{15}\text{N}$ 值较高, 施用有机肥料的植物

通过同位素分馏使得有机产品的 $\delta^{15}\text{N}$ 高于普通产品^[30-31]。

RAPISARDA等^[32]分别检测了2种橙子*Citrus*的 $\delta^{15}\text{N}$,发现有机橙子中果肉蛋白质和氨基酸的 $\delta^{15}\text{N}$ 值都要高于普通橙子,利用这2个参数对有机橙子的鉴别率能达90.63%。CAMIN等^[33]检测了橙子、草莓*Fragaria* × *ananassa*,柑橘的 $\delta^{13}\text{C}$, $\delta^2\text{H}$, $\delta^{18}\text{O}$, $\delta^{15}\text{N}$ 和 $\delta^{34}\text{S}$ 以及其他的物理化学参数(pH、葡萄糖、果糖等),发现根据 $\delta^{15}\text{N}$ 值、抗坏血酸和固体可溶物能够有效鉴别有机产品,但是 $\delta^{15}\text{N}$ 容易受到水果种类、年份、种植地区的影响。冯海强等^[34]发现与施尿素的茶树*Camellia sinensis*相比,施有机肥的茶树其茶叶的 $\delta^{15}\text{N}$ 明显要高,因为有机肥为粪便,其本身的 $\delta^{15}\text{N}$ 就高,表明根据 $\delta^{15}\text{N}$ 判别有机茶叶具有可行性。

4 稳定同位素技术的优、缺点

稳定同位素技术的优点有:①灵敏度高。用于检测的样品只需几毫克甚至零点几毫克,极大方便了低含量组分的检测。②实验过程简单快速。使用高自动化的同位素质谱仪,许多样品可以直接检测,避免了繁琐的提取和纯化工作。③适用范围广。在掺假鉴别过程中,普通方法难以检测结构相似的掺假物,而稳定同位素技术利用同位素的比值及分布能鉴别这一类物质;④安全环保。稳定同位素没有放射性,且实验过程中不会造成二次污染。这些优点使得稳定同位素技术的使用越来越广。

然而该技术还存在一些不足之处。首先,稳定同位素技术所需设备较为昂贵,普通实验室难以配备,使得样品的分析成本高。其次,该技术在鉴别、溯源时,如果不同的地区具有相似的环境,则同位素比值分布差异性有可能不显著,这将对产品的溯源造成一定的困难。因此,在使用稳定同位素技术时还需考虑多方面的因素。

5 结语

稳定同位素技术在追溯林产品产地来源、鉴别掺假、有机产品认证等方面有着重要的作用。但是,目前,稳定同位素技术对林产品产地溯源及鉴别主要源于植物自身代谢导致的同位素分馏效应,由于中国幅员辽阔,气候、纬度等因素也对稳定同位素分馏有一定影响,因此植物生长机理与产地环境之间的关系需要深入研究,并将研究成果深入推广,使之能够用于更多林产品的溯源和鉴别问题。单一元素指标难以达到检测目的,可研究采用多元素,多种化合物检测,并利用LDA-PCA对测定结果进行分析,或联用其他的检测手段HPLC-IRMS和GC-IRMS等,进行有效成分的深入研究,及分子内的稳定同位素分布研究,从而建立更为可靠的林产品检测方法和溯源识别体系。

6 参考文献

- [1] ZHAO Yan, ZHANG Bin, CHEN Gang, *et al.* Recent developments in application of stable isotope analysis on agro-product authenticity and traceability [J]. *Food Chem*, 2014, **145**: 300 – 305.
- [2] 郭莲仙, 麦展华, 赵行, 等. 稳定碳同位素技术在食品掺杂和溯源检测的应用[J]. *现代食品科技*, 2016, **26**(3): 281 – 290.
GUO Lianxian, MAI Zhanhua, ZHAO Xing, *et al.* Application of stable carbon isotopes in detection of food adulteration and traceability [J]. *Mod Food Sci Technol*, 2016, **26**(3): 281 – 290.
- [3] 张遴, 蔡砚, 乐爱山, 等. 稳定同位素比质谱法鉴别蔗糖和甜菜糖[J]. *食品科学*, 2010, **31**(2): 124 – 126.
ZHANG Lin, CAI Yan, LE Aishan, *et al.* Element analysis stable isotope ratio mass spectrometric differentiation of cane sugar and beet sugar [J]. *Food Sci*, 2010, **31**(2): 124 – 126.
- [4] 林光辉. 稳定同位素生态学[M]. 北京: 高等教育出版社, 2013.
- [5] 段鹤军, 赵立文. 稳定同位素质谱分析技术及其在食品检验中的应用研究进展[J]. *食品研究与开发*, 2016, **37**(20): 207 – 209.
DUAN Hejun, ZHAO Liwen. Application of stable isotope mass spectrometry in food safety inspection [J]. *Food Res Dev*, 2016, **37**(20): 207 – 209.
- [6] 马奕颜, 郭波莉, 魏益民, 等. 稳定同位素-有机成分结合判别猕猴桃的产地来源[J]. *中国食品学报*, 2015, **15**(8): 238 – 244.

- MA Yiyan, GUO Boli, WEI Yimin, *et al.* Identification of kiwi fruit geographical origin using stable isotopes and organic compounds [J]. *J Chin Inst Food Sci Technol*, 2015, **15**(8): 238 – 244.
- [7] LONGOBARDI F, CASIELLO G, VENTRELLA A, *et al.* Electronic nose and isotope ratio mass spectrometry in combination with chemometrics for the characterization of the geographical origin of Italian sweet cherries [J]. *Food Chem*, 2015, **170**(1): 90 – 96.
- [8] 胡桂仙, 邵圣枝, 张永志, 等. 杨梅稳定同位素和多元素特征在其产地溯源中的应用[J]. 核农学报, 2017, **31**(12): 2450 – 2459.
- HU Guixian, SHAO Shengzhi, ZHANG Yongzhi, *et al.* Characterization of stable isotope and multi-elements in myricarubra for its traceability of geographic origin [J]. *Acta Agric Nucl Sin*, 2017, **31**(12): 2450 – 2459.
- [9] 陈历水, 丁庆波, 苏晓霞, 等. 碳和氮稳定同位素在黑加仑产地区分中的应用[J]. 食品科学, 2013, **34**(24): 249 – 253.
- CHEN Lishui, DING Qingbo, SU Xiaoxia, *et al.* Stable isotope distribution of carbon and nitrogen in blackcurrant-producing region [J]. *Food Sci*, 2013, **34**(24): 249 – 253.
- [10] CAMIN F, LARCHER R, NICOLINI G, *et al.* Isotopic and elemental data for tracing the origin of European olive oils [J]. *J Agric Food Chem*, 2010, **58**(1): 570 – 577.
- [11] PORTARENA S, BALDACCHINI C, BRUGNOLI E. Geographical discrimination of extra-virgin olive oils from the Italian coasts by combining stable isotope data and carotenoid content within a multivariate analysis [J]. *Food Chem*, 2017, **215**(1): 1 – 6.
- [12] FRANCESCA C, SILVIA P, MARCO C, *et al.* Isoscapes of carbon and oxygen stable isotope compositions in tracing authenticity and geographical origin of Italian extra-virgin olive oils [J]. *Food Chem*, 2016, **202**(1): 291 – 301.
- [13] MAGGI L, CARMONA M, KELLY S D, *et al.* Geographical origin differentiation of saffron spice (*Crocus sativus* L. stigmas): preliminary investigation using chemical and multi-element (H, C, N) stable isotope analysis [J]. *Food Chem*, 2011, **128**(1): 543 – 548.
- [14] TIAN Zhihao, DU Shouying, LIU Chunsheng, *et al.* Identification of geographical origins of raw American ginseng and tablets based on stable isotope ratios [J]. *J Chromatogr B*, 2016, **108**(10): 73 – 79.
- [15] 李国琛. 五味子产地溯源技术研究[D]. 北京: 中国科学院研究生院, 2011.
- LI Guochen. *Study on the Traceability Technology for Schisandra Fruits* [D]. Beijing: Graduate University of Chinese Academy of Sciences, 2011.
- [16] MAGDAS D A, VEDEANU N S, PUSCAS R. The use of stable isotopes ratios for authentication of fruit juices [J]. *Chem Papers*, 2012, **66**(2): 152 – 155.
- [17] GUYON F, AUBERGER P, GAILLARD L. $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ isotope ratios of organic acids, glucose and fructose determined by HPLC-co-IRMS for lemon juices authenticity [J]. *Food Chem*, 2014, **146**(3): 36 – 40.
- [18] 牛丽影, 胡小松, 赵镭, 等. 稳定同位素比率质谱法在 NFC 与 FC 果汁鉴别上的应用初探[J]. 中国食品学报, 2009, **9**(4): 192 – 197.
- NIU Liying, HU Xiaosong, ZHAO Lei, *et al.* The primary research of stable isotope ratio mass spectrometry method in application of NFC and FC juice authentic identification [J]. *J Chin Ins Food Sci Technol*, 2009, **9**(4): 192 – 197.
- [19] 李鑫, 刘柱, 蒋鑫, 等. 液相色谱/元素分析-同位素比率质谱联用法鉴定橙汁掺假[J]. 食品科技, 2013, **20**(5): 323 – 327.
- LI Xin, LIU Zhu, JIANG Xin, *et al.* Identification of orange juice adulteration by using liquid chromatography/elemental analysis-isotope ratio mass spectrometry [J]. *Food Sci Technol*, 2013, **20**(5): 323 – 327.
- [20] 徐生坚, 李鑫, 陈小珍, 等. 氢和氧稳定同位素比率在橙汁掺假溯源鉴别中的应用初探[J]. 食品工业, 2014, **32**(6): 175 – 178.
- XU Shengjian, LI Xin, CHEN Xiaozhen, *et al.* Preliminary application of hydrogen and oxygen stable isotope ratios in the orange juice adulteration traceable identification [J]. *Food Ind*, 2014, **32**(6): 175 – 178.
- [21] 钟其顶, 王道兵, 李国辉. 稳定碳同位素技术在苹果醋饮料掺假鉴别中的应用初探[J]. 饮料工业, 2016, **19**(4): 14 – 17.
- ZHONG Qiding, WANG Daobing, LI Guohui. The primary research of stable carbon isotope ratio techniques in the detection of adulteration of apple vinegar [J]. *Beverage Ind*, 2016, **19**(4): 14 – 17.

- [22] ZHANG Yanjun, KRUEGER D, DURST R, *et al.* International multidimensional authenticity specification (IMAS) algorithm for detection of commercial pomegranate juice adulteration [J]. *J Agric Food Chem*, 2009, **57**(6): 2550 – 2557.
- [23] CARTER J F, YATES H S, TINGGI U, *et al.* Stable isotope and chemical compositions of European and Australasian ciders as a guide to authenticity [J]. *J Agric Food Chem*, 2015, **63**(3): 975 – 982.
- [24] FEDERICA C, LUANA B, LUCA Z. Stable isotope ratios of carbon and hydrogen to distinguish olive oil from shark squalene-squalane [J]. *Rapid Commun Mass Spectrom*, 2010, **24**(12): 1810 – 1816.
- [25] 郭莲仙, 梁福睿, 梁一, 等. 基于稳定碳同位素示踪技术的商品植物油掺杂鉴别研究[J]. 现代食品科技, 2014, **51**(5): 292 – 296.
- GUO Lianxian, LIANG Furui, LIANG Yi, *et al.* Discrimination of the adulteration of commercial vegetable oils by stable carbon isotope analysis [J]. *Mod Food Sci Technol*, 2014, **51**(5): 292 – 296.
- [26] FEDERICA P, GIULIA O, KATRYNA A, *et al.* Gas chromatography combined with mass spectrometry, flame ionization detection and elemental analyzer isotope ratio mass spectrometry for characterizing and detecting the authenticity of commercial essential oil [J]. *Rapid Commun Mass Spectrom*, 2013, **27**(5): 591 – 602.
- [27] BONACCORSI I, SCIARRONE D, SCHIPILLITI L, *et al.* Multidimensional enantio gas chromatography/mass spectrometry and gas chromatography-combustion-isotopic ratio mass spectrometry for the authenticity assessment of lime essential oils [J]. *J Chromatogr A*, 2012, **1226**(4): 87 – 95.
- [28] SCHMIDT H L, WERNER R A, ROBMANN A, *et al.* Stable isotope ratio analysis in quality control of flavourings [J]. *Flavour Prod, Compos, Appl Regul*, 1998, **102**(10): 539 – 594.
- [29] GREULE M, TUMINO L, KRONEWALD T, *et al.* Improved rapid authentication of vanillin using $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^2\text{H}$ values [J]. *Eur Food Res Technol*, 2010, **231**(6): 933 – 941.
- [30] 袁玉伟, 张志恒, 杨桂玲, 等. 氮稳定同位素的印迹规律与有机食品鉴别[J]. 核农学报, 2009, **23**(4): 659 – 663.
- YUAN Yuwei, ZHANG Zhiheng, YANG Guiling, *et al.* Signatures of nitrogen stable isotope and determination of organic food authentication [J]. *Acta Agric Nucl Sin*, 2009, **23**(4): 659 – 663.
- [31] 项景欣. 有机食品稳定同位素溯源技术研究进展[J]. 食品科学, 2014, **35**(15): 345 – 348.
- XIANG Jingxin. A review of the application of stable isotope technology to traceability of organic foods [J]. *Food Sci*, 2014, **35**(15): 345 – 348.
- [32] RAPISARDA P, CALABRETTA M, ROMANO G. Nitrogen metabolism components as a tool to discriminate between organic and conventional citrus fruits [J]. *J Agric Food Chem*, 2005, **53**(7): 2664 – 2669.
- [33] CAMIN F, PERINI M, BONTEMPO L. Potential isotopic and chemical markers for characterising organic fruits [J]. *Food Chem*, 2011, **125**(3): 1072 – 1082.
- [34] 冯海强, 潘志强, 于翠平, 等. 利用 ^{15}N 自然丰度法鉴别有机茶的可行性分析[J]. 核农学报, 2011, **25**(2): 308 – 312.
- FENG Haiqiang, PAN Zhiqiang, YU Cuiping, *et al.* Feasibility analysis of organic tea authentication using ^{15}N natural abundance method [J]. *Acta Agric Nucl Sin*, 2011, **25**(2): 308 – 312.