

稳定碳同位素技术在食品掺杂和溯源检测的应用

郭莲仙¹, 麦展华¹, 赵行¹, 刘欢², 唐焕文¹

(1. 医学院公共卫生学院, 广东东莞 523808) (2. 湖北轻工职业技术学院, 湖北武汉 430070)

摘要: 稳定碳同位素技术能有效地应用在各种食品掺杂和溯源检测中。由于光合作用对稳定碳同位素产生的分馏效应, 可用稳定碳同位素比值分析法 (Stable Carbon Isotope Ratio Analysis, SCIRA) 检测不同光合途径的食品掺杂; 同时, 气候和地理因素也对稳定碳同位素分馏有一定影响, 可单独或者联合其他因素作为溯源检测指标; 各种分解反应也导致同一分子内稳定碳同位素产生了一定的分馏规律, 运用特异性天然同位素分馏核磁共振 (Specific Natural isotope Fractionation Of Nuclear Magnetic Resonance, SNIF-NMR) 可进行检测; 此外, 稳定碳同位素还可在同位素稀释质谱法 (IDMS, Isotope Dilution Mass Spectrometry) 中作为标记去检测食品中的兽药残留。本文综述了稳定碳同位素技术在食品掺杂和溯源检测中的研究进展, 并对其应用前景进行展望, 旨在推动稳定碳同位素技术在我国的应用步伐, 并完善我国现有的食品检测技术。

关键词: 稳定碳同位素; 掺假检验; 溯源; SCIRA; IDMS; SNIF-NMR

文章编号: 1673-9078(2016)3-281-290

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2016.3.044

Application of Stable Carbon Isotopes in Detection of Food Adulteration and Traceability

GUO Lian-xian¹, MAI Zhan-hua¹, ZHAO Hang¹, LIU Huan², TANG Huan-wen¹

(1. Guangdong Medical University, School of public health, Dongguan 523808, China)

(2. Hubei Light Industry Technology Institute, Wuhan 430070, China)

Abstract: Due to the fractionation of stable carbon isotopes in plant photosynthesis, stable carbon isotope ratio analysis (SCIRA) can be used to detect food adulteration during different photosynthetic pathways. Meanwhile, climatic or geographic factors also affect stable carbon isotope fractionation, and can therefore be explored as individual traceability indicators or in combination with other factors. Fractionation patterns of stable carbon isotopes within the same molecule can be produced via different decomposition reactions, which can be measured using specific natural isotope fractionation of nuclear magnetic resonance (SNIF-NMR). In addition, stable carbon isotopes can be used as a marker to determine the veterinary drug residues by isotope dilution mass spectrometry (IDMS). Thus, stable carbon isotope technique can be effectively used in the detection of food adulteration and food traceability. Here, current status of research regarding stable carbon isotopes in the detection of food adulteration and traceability was reviewed, highlighting potential applications of this technique to help improve the current food detection techniques in China.

Key words: stable carbon isotopes; adulteration detection; traceability; stable carbon isotope ratio analysis; isotope dilution mass spectrometry; specific natural isotope fractionation of nuclear magnetic resonance

食品是人类赖以生存的物质基础, 其真实性和安全性影响着人类的健康。然而, 由于经济利益的驱使, 一些不法商家为降低生产成本, 采用造假和掺杂手段, 使得食品品质下降。另外, 由于道地性食品的推崇,

收稿日期: 2015-05-20

基金项目: 国家自然科学基金项目 (81303155); 广东省自然科学基金项目 (2014A030313538); 东莞市社会发展项目 (2013108101055) 联合资助

作者简介: 郭莲仙 (1984-), 女, 博士, 副教授, 研究方向: 卫生检验学、食品安全学; 麦展华, 共同第一作者

通讯作者: 唐焕文 (1968-), 男, 教授, 研究方向: 卫生毒理学; 刘欢, 共同通讯作者

市场逐渐对部分食品的原产地有所要求。因此, 对食品进行真实性和原产地溯源的检验已成为现代食品检测研究的重要课题。传统的理化分析方法, 比如滴定等化学分析法, 需要的样本大, 且检测限高。而稳定同位素技术以其灵敏度高、检测限低等特点, 逐渐受到国内外研究者的青睐。另外, 一些与样品真实成分化学结构相似的物质掺杂, 如葡萄酒中掺入甘油等, 通过普通分析仪器难以区分, 而稳定同位素技术可克服这一难关。在现有的稳定同位素技术中, 稳定碳同位素技术是在食品掺杂与溯源检测中应用最广泛的一种。

1 稳定碳同位素技术的原理和特点

1.1 稳定碳同位素技术的原理

Smith^[1]发现植物光合作用途径的多样性可使植物组织中 $\delta^{13}\text{C}$ 值呈现差异,并可大致分为三种类型。Jonathan^[2]进一步研究得出C3植物的 $\delta^{13}\text{C}$ 范围在 $-22\text{‰} \sim -28\text{‰}$,C4植物在 $-10\text{‰} \sim -20\text{‰}$,CAM植物则在 $-14\text{‰} \sim -31\text{‰}$ (介于C3植物与C4植物之间)。由于不同类型的植物中 $\delta^{13}\text{C}$ 不同,它们混合掺杂会导致 $\delta^{13}\text{C}$ 值发生变化,因而可利用稳定碳同位素比值分析法(Stable Carbon Isotope Ratio Analysis, SCIRA)进行植物性食品掺杂判别。同时,植物的 $\delta^{13}\text{C}$ 值还受到气候和地理因素的影响,利用这一特点可对植物性食品进行原产地溯源。喂养不同光合途径或不同产地的植物可导致动物组织的 $\delta^{13}\text{C}$ 值产生差异,可据此判别

动物性食品是否为有机养殖或进行原产地溯源。

自然的分解反应也存在稳定碳同位素分馏,使同一分子中稳定碳同位素呈现一定分馏规律,可分析分子内稳定同位素分布的特异性天然同位素分馏核磁共振(Specific Natural isotope Fractionation of Nuclear Magnetic Resonance, SNIF-NMR)技术^[3]逐渐发展并应用于食品检测中。此外,将稳定碳同位素作为内标物应用于同位素稀释质谱法(IDMS, Isotope Dilution Mass Spectrometry)中,可适用于食品中兽药和农药残留的检测。

1.2 应用稳定碳同位素的技术特点

稳定碳同位素在食品领域中的应用广泛,其中主要涉及到的稳定碳同位素技术主要有三种:SCIRA, SNIF-NMR, IDMS。它们具体的特点见表1。

表1 各种稳定碳同位素技术的特点及应用

Table 1 Application and characteristics of stable carbon isotope techniques

稳定碳同位素应用技术	中文翻译	特点
EA-IRMS	元素分析仪-同位素	1、普遍应用于各类食品,包括植物性和动物性食品; 2、直接而有效 3、对碳同位素的在自然界中变化 检测能满足需要; 4、检测限低,仪器灵敏度高;5、其丰度足够检测,质谱分析精度有保证
	比质谱仪	
	HPLC-IRMS	
SCIRA	高效液相色谱-同位素	4、检测限低,仪器灵敏度高;5、其丰度足够检测,质谱分析精度有保证
	素比质谱仪	
G-C-IRMS	气相色谱-燃烧-同位素比质谱仪	
SNIF-NMR	特异性天然同位素分馏核磁共振	1、可应用于检测发生发酵分解的食品,目前在葡萄酒和醋酸中应用得比较广泛;2、准确而灵敏;3、其发展随着代谢组学和发酵机理的研究而将有更大的突破
IDMS	稳定同位素稀释质谱法	1、目前广泛应用于乳制品和肉类兽药的残留;2、具有绝对测量性质 3、化学制样无需严格分离;4、测量精度和准确度高;5、线性范围宽

注:SCIRA:稳定碳同位素比值分析法。

2 稳定碳同位素技术在各类食品掺杂和溯源

检测中的应用进展

2.1 植物性食品

2.1.1 果汁

2.1.1.1 掺杂

稳定碳同位素技术从上世纪七十年代逐渐应用于果汁掺杂检验中。Doner^[4]测定了40个苹果汁样本的 $\delta^{13}\text{C}$ 值,其平均值为 $-25.4\text{‰} \pm 1.2\text{‰}$,因而通过检测苹果汁的 $\delta^{13}\text{C}$ 值可初步判断是否掺有 $\delta^{13}\text{C}$ 值为 -9.7‰ 的高果糖浆。他们^[5]进一步针对苹果汁 $\delta^{13}\text{C}$ 值和高果糖浆的掺入量建立了线性关系,并指出若样品 $\delta^{13}\text{C}$ 值

低于 -20.2‰ 可被高度怀疑为掺杂样品。为进一步提高检测的精确度,Jamin^[6]采用内标碳同位素比率法(Internal Stable Carbon Isotope Ratio Analysis, ISCIRA)分析了苹果汁中糖和有机酸之间的 $\delta^{13}\text{C}$ 值之间的关系,并明确了其中糖,柠檬酸和苹果酸的 $\delta^{13}\text{C}$ 值的关系(表2),他们又通过HPLC-IRMS确定了该方法能检测到10%的C3外源糖添加、以及外源苹果酸和柠檬酸的掺假。进入21世纪之后,稳定碳同位素在果汁掺杂检测中的应用得到了突飞猛进的发展^[7],近几年来,研究进展已经扩展到石榴汁^[8],柠檬汁^[9]和柑橘汁^[10]等果汁。在我国,张遛^[11]应用EA-IRMS测得我国苹果的 $\delta^{13}\text{C}$ 值在 $-29.1\text{‰} \sim -23.33\text{‰}$ 之间,且苹果汁与苹果肉的 $\delta^{13}\text{C}$ 值相当,而苹果汁和苹果皮的 $\delta^{13}\text{C}$ 值差异导致苹果汁的 $\delta^{13}\text{C}$ 值比苹果的高;钟其顶

^[12]利用 EA-IRMS 测出橙汁总糖与果肉的 $\delta^{13}\text{C}$ 值相近,并建立了橙汁果肉 $\delta^{13}\text{C}$ 值作为内标物计算橙汁中的 C4 糖掺入量的方法;李鑫^[13]利用 LC-IRMS 测定了橙汁中果汁、果浆、果渣、果皮四个组分 $\delta^{13}\text{C}$ 值,发

现果汁和果浆的 $\delta^{13}\text{C}$ 差值均小于 0.1%,且掺糖后果汁 $\delta^{13}\text{C}$ 值发生变化而果浆 $\delta^{13}\text{C}$ 值无变化,因而可以采用比较果汁和果浆的 $\delta^{13}\text{C}$ 值的差异来鉴定是否存在掺假。

表 2 苹果汁中糖、柠檬酸和苹果酸的 $\delta^{13}\text{C}$ 值(‰)的范围和关系[6]

Table 2 Values and relationship of $\delta^{13}\text{C}$ values (‰) among sugar, citric acid, and malic acid in apple juice

	$\delta^{13}\text{C}_s$	$\delta^{13}\text{C}_m$	$\delta^{13}\text{C}_c$	$\delta^{13}\text{C}_s-\delta^{13}\text{C}_m$	$\delta^{13}\text{C}_s-\delta^{13}\text{C}_c$	$\delta^{13}\text{C}_m-\delta^{13}\text{C}_c$
偏差	0.64	0.92	0.57	0.52	0.26	0.45
最小值	-13.2	-13.4	-13.6	-0.9	-0.1	0.0
最大值	-11.5	-10.7	-12.1	0.6	0.8	1.3

注: $\delta^{13}\text{C}_s$: 糖的 $\delta^{13}\text{C}$ ‰; $\delta^{13}\text{C}_m$: 苹果酸的 $\delta^{13}\text{C}$ ‰; $\delta^{13}\text{C}_c$: 柠檬酸的 $\delta^{13}\text{C}$ ‰。

2.1.1.2 溯源

稳定碳同位素技术在果汁溯源中的应用起步较晚。1996年, Kornexl^[14]对产自澳洲、美国、阿根廷、以色列、巴西和西班牙的桔汁样品中果肉的 $\delta^{13}\text{C}$ 和 $\delta^{15}\text{N}$ 进行分析,发现单独使用这两个指标未能显示出地域差异,倘若将两者联合并绘制组图,产地一致的样品会分配到同一组别,并具明显的地域特征,因而这两个指标联合应用可以考虑作为果汁溯源的判识标志。Simpkins^[15]分析产自澳大利亚 273 份新鲜和 80 份浓缩的桔子汁、产自巴西的 38 份新鲜和 2 份浓缩桔子汁中糖和脂肪酸的 $\delta^{13}\text{C}$ 值,这两种成分之间的稳定 $\delta^{13}\text{C}$ 差值都分布在 0.7‰到 1.5‰的区间。并且,不同产地的新鲜果汁显示出不同的稳定碳同位素自然丰度。在我国,陈历水^[16]利用 EA-IRMS 测定不同产地黑加仑果实、树叶、土壤和果汁中 $\delta^{15}\text{N}$ 和 $\delta^{13}\text{C}$ 值,发现联合应用果实、树叶和土壤的 $\delta^{15}\text{N}$ 和 $\delta^{13}\text{C}$ 值可判别黑加仑果汁原产地。

2.1.2 香料

天然香精的主要成分为香草醛,人工也可用石油中提炼的愈创木酚和一些 C3 植物的廉价木质素制备香草醛,食品中掺入人工香草醛的案例屡见不鲜。Schmidt^[17]检测发现天然香草醛的 $\delta^{13}\text{C}$ 值为-16.8‰ ~ -21.5‰,掺入香草醛的 $\delta^{13}\text{C}$ 为-24.9‰ ~ -36.2‰,因此可用 SCIRA 检测是否利用人工香草醛掺假。然而,层出不穷的造假手段可提高人工香草醛中甲氧基和醛基的 $\delta^{13}\text{C}$,使人工与天然香草醛的 $\delta^{13}\text{C}$ 值相当。Galimov^[18]运用 SNIF-NMR 技术研究表明,天然甲氧基的 $\delta^{13}\text{C}$ 值比香草醛中其他碳原子的同位素低,Anuradha^[19]又进一步测得天然甲氧基和木质素的 $\delta^{13}\text{C}$ 值。在前人的基础上,Greule^[20]联合测定香草醛甲氧基和总香草醛的 $\delta^{13}\text{C}$ 和 δD 值,并将这两组数据做相关性散点图,最终建立了能区分各种掺假的香草醛的判识标志。

2.2 动物性食品

2.2.1 蜂蜜

稳定碳同位素技术在蜂蜜掺杂检验中的应用最为广泛(表 3)。White^[21]首次提出采用稳定同位素比值分析法检验蜂蜜的真假,他们发现几乎所有的蜜源都来源于 C3 植物,因此蜂蜜与 C3 植物的 $\delta^{13}\text{C}$ 接近。而在市售蜂蜜中常常掺入廉价的 C4 来源的甘蔗蔗糖或高果玉米糖浆,且蜂蜜样品的 $\delta^{13}\text{C}$ 值与掺入高果糖浆的量存在线性关系,首次建立了鉴定蜂蜜掺杂的 SCIRA 分析方法,这种方法随后得到广泛推崇,美国已建立起基于 SCIRA 的国际标准 AOAC978.17^[22]。

White^[23]发现,若蜂蜜的 $\delta^{13}\text{C}$ 值区间落在(-21.4‰, -23.5‰)时,不能确定蜂蜜是否掺入杂质。为了提高该方法的灵敏度,他们建立了蜂蜜的 ISCIRA 法,测出蜂蜜和蜂蜜蛋白的差值为 0.13‰,能检测到低至 7% 的 C4 糖掺杂。利用 ISCIRA 原理,美国和中国先后制定了蜂蜜中 C4 糖掺假判别方法的国际标准(AOAC991.41 法)^[23]和国家标准(《GB/T18932.1-2002 蜂蜜中碳-4 植物糖含量测定方法-稳定碳同位素比率法》)^[24]。Cabanero^[25]引入 HPLC-IRMS 检测了 54 种纯蜂蜜中果糖、蔗糖和葡萄糖的 $\delta^{13}\text{C}$ 值,建立了纯蜂蜜中这三种糖的判识标志,可判别掺有低至 10% 的外源糖的掺入,该方法还能应用于检测甜菜蔗糖(C3 糖)的掺入。Elflein^[26]进一步通过 EA/LC-IRMS 联用技术测定蜂蜜中蛋白质和各种糖的 $\delta^{13}\text{C}$ 值,建立了纯蜂蜜的判识标志:整体样品的 $\delta^{13}\text{C}$ 值小于 -23.5‰,所有糖的 $\delta^{13}\text{C}$ 值最大差值范围在-2.1‰ ~ +2.1‰,葡萄糖和果糖的差值范围在-1.0‰ ~ +1.0‰ 之间,蜂蜜蛋白和蜂蜜的差值大于-1.0‰。

从 2010 年开始,国内外科研人员将 C 联合 N、H、S 这三种元素的稳定同位素比值用于蜂蜜溯源研究,并取得了阶段性成果^[27]。也有学者^[28]利用稳定碳同位

素鉴别野生蜂蜜和人工饲养蜂蜜。另外,于慧梅^[29]建立了以 AHD-¹³C₃、SEM HCl-(¹³C, ¹⁵N₂) 作内标利用

HPLC-MS/MS 测定蜂蜜中呋喃妥因代谢物 (AHD)、呋喃西林代谢物 (SEM) 的残留。

表 3 稳定碳同位素技术在蜂蜜检测中的应用 (主要事记)

Table 3 Application of stable carbon isotope technique in detection of adulteration in honey

时间	研究者	所采用技术	研究成果
1978	White ^[21]	IRMS	发现几乎所有的蜜源都来源于 C3 植物, 首次建立了鉴定蜂蜜掺杂的 SCIRA 分析方法
1989	AOAC ^[22]	IRMS	建立 SCIRA 分析方法的国际标准 AOAC978.17 法
1995	Winter ^[23]	IRMS	建立了蜂蜜的 ISCIRA 法, 测出蜂蜜和蜂蜜蛋白的差值为 0.13%, 能检测到低至 7% 的 C4 糖掺杂
1995	AOAC ^[23]	IRMS	建立 ISCIRA 分析方法的国际标准 AOAC978.17 法
2002	庞国芳 ^[24]	IRMS	建立了基于 ISCIRA 原理的国家标准《GB/T18932.1-2002 蜂蜜中碳-4 植物糖含量测定方法-稳定碳同位素比率法》
2006	Cabanero ^[25]	HPLC-IRMS	建立了纯蜂蜜中蛋白质葡萄糖, 果糖, 蔗糖的判别标志
2008	于慧梅 ^[29]	HPLC-MS/MS	以 AHD- ¹³ C ₃ 、SEM HCl-(¹³ C, ¹⁵ N ₂) 作内标利用 HPLC-MS/MS 测定蜂蜜中呋喃妥因代谢物 (AHD)、呋喃西林代谢物 (SEM) 的残留
2008	Elflein ^[26]	EA/LC-IRMS	建立了纯蜂蜜中蛋白质葡萄糖, 果糖, 蔗糖的判别标志
2013	Yücel ^[30]	EA-IRMS	测定了土耳其蜂蜜样本的稳定 $\delta^{13}\text{C}$ 值, 发现不同原产地的蜂蜜的 $\delta^{13}\text{C}$ 值也有所不同
2013	陈辉 ^[31]	EA-IRMS	利用统计学分析对稳定碳同位素的应用进行了验证
2014	Anderson ^[28]	IRMS	发展利用稳定碳同位素鉴别野生蜂蜜和人工饲养蜂蜜的发展
2014	陈辉 ^[27]	EA-IRMS	测定了 253 个蜂蜜样本的稳定碳同位素, 微量元素, 其他各种稳定同位素联用对蜂蜜进行检测和溯源
2015	LUO ^[32]	EA-IRMS	测定 58 份纯蜂蜜、提取蛋白, 果糖和葡萄糖的 $\delta^{13}\text{C}$ 值和 δD 值, 建立了纯蜂蜜、提取蛋白, 果糖和葡萄糖的 $\delta^{13}\text{C}$ 值之间的线性关系: $\delta^{13}\text{C}_{\text{fructose}}=0.8724\delta^{13}\text{C}_{\text{glucose}}-2.7431$, $\delta^{13}\text{C}_{\text{protein}}=0.9599\delta^{13}\text{C}_{\text{honey}}-1.4268$, $\delta^{13}\text{C}$ 值和 δD 值可判别掺假

2.2.2 肉类

从二十一世纪开始, $\delta^{13}\text{C}$ 、 $\delta^{34}\text{S}$ 、 $\delta^{15}\text{N}$ 、 $\delta^{18}\text{O}$ 和 δD 逐渐作为判别指标运用于肉类溯源中, 其中, $\delta^{13}\text{C}$ 可作为判断肉类养殖方式的指标。传统养殖通常使用玉米 (C4 植物) 作为饲料可使肉牛快速生长, 而有机养殖多采用天然牧草 (C3 植物) 饲养。Gebbing^[33]以育肥时期采用不同饲料喂养的肉牛为研究对象, 对比分析了两类肉牛的牛肉和脂肪的 $\delta^{13}\text{C}$ 值, 发现玉米组中肉和脂肪的 $\delta^{13}\text{C}$ 比牧草组的高, 这是由于动物组织中的同位素可直接反映饲料同位素组成, 并且, 饲料与肉牛组织之间的 $\delta^{13}\text{C}$ 值平衡需要较长时间, 用 $\delta^{13}\text{C}$ 值不同的饲料对肉牛 230 d 的饲养也没改变牛肉原来组织中 $\delta^{13}\text{C}$ 值。Bonner^[34]等测定了 258 份 C3 植物谷物样品和 223 份德国有机肉牛粗蛋白, 得出谷物的 $\delta^{13}\text{C}$ 平均值为 -26.7‰, 中位数为 -26.6‰, 有机肉牛的平均值为 -25.6‰, 中位数为 -25.8‰。其中, 85% 的肉牛样品分布在 -27‰ 到 -25‰ 之间, 5% 的肉牛样品高于 -23‰, 明显是使用了玉米喂养 (但玉米不一定是主饲料)。他们对比研究了 223 份有机养殖和 21 份传统养殖肉牛的 $\delta^{13}\text{C}$ 值, 发现所有有机肉牛的 $\delta^{13}\text{C}$ 值均低

于 -20‰。Kim^[35]测定了不同喂养方式的肉牛的 $\delta^{13}\text{C}$ 值, F_m 值 (反映 ¹⁴C 含量), 得出: $\delta^{13}\text{C}$ 值能反映喂养肉牛的是谷物还是牧草, 而联合 F_m 值则可反映整个喂养机制。

除了牛肉之外, Kim^[36]联合测定了鱼肉的 $\delta^{13}\text{C}$ 和 $\delta^{15}\text{N}$ 的值, 发现联合这两组数据可作为鱼类溯源的指标。Carrizo^[37]测定鸡胸脯肉的 $\delta^{13}\text{C}$ 值, 发现该数值随着饲料中高 $\delta^{13}\text{C}$ 值的牛肉骨粉的比例增加而增大。Oliveira^[38]测定巴西的鸡胸脯肉和鸡腿肉的 $\delta^{13}\text{C}$ 值和 $\delta^{15}\text{N}$ 值, 同样发现该数值随着饲料中高 $\delta^{13}\text{C}$ 值和 $\delta^{15}\text{N}$ 值的家禽内脏粉的比例增加而增大。

另外, 从二十世纪 70 年代发展起来的 IDMS 可测定肉类中兽药的残留, 稳定同位素作为内标物应用在该技术中。Effkemann^[39]采用 ¹³C 和 ¹⁴N 作为内标标记化合物 [1, 2-¹³C, ¹⁴N]-SEM 研究出检测鸡蛋中的呋喃西林代谢物的方法。董丹^[40]等以稳定碳同位素 (¹³C-磺胺二甲基嘧啶) 作为内标物, 采用多反应检测定量技术, 建立了鸡肉中 17 种磺胺类药物的 LC-MS/MS 的测定方法, 方法的检出限低至 0.021 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。

2.2.3 奶制品

与牛肉类似,牛奶也可根据奶牛的养殖方式分为传统牛奶和有机牛奶两类。Molkenti^[41]通过测定德国286个牛奶样品的 $\delta^{13}\text{C}$ 值发现,有机奶的 $\delta^{13}\text{C}$ 最大值总是低于-26.5‰,并且其 α -亚麻酸含量与 $\delta^{13}\text{C}$ 值呈明显的负相关关系($r = -0.93$),因此可建立鉴别传统奶冒充有机奶的判别方法。Luo^[42]等测定30份牛奶中蛋白质的 $\delta^{13}\text{C}$ 和 $\delta^{15}\text{N}$ 值、水的 δD 和 $\delta^{18}\text{O}$ 值,发现不同地区牛奶中蛋白质的 $\delta^{13}\text{C}$ 值有显著差异,并推测中国牛奶由于喂养C4植物而其蛋白质的 $\delta^{13}\text{C}$ 值显著高于他国家,并且把 $\delta^{13}\text{C}$ 、 $\delta^{15}\text{N}$ 、 δD 和 $\delta^{18}\text{O}$ 值作三维坐标图,产地不同的牛奶可呈现显著的组别分配,因而利用联合多元素的坐标图可得到牛奶溯源的方法。崔琳琳^[43]等通过GC-IRMS测得有机奶的 $\delta^{13}\text{C}$ 值显著低于普通奶。通过IDMS可检测牛奶中的痕量兽药残留^[44],丁罡斗^[45]用 ^{13}C 作为内标建立了GC-MS/MS对牛奶中DL-PBCs进行定量的方法,并可高效检测出牛奶中12种DL-PBCs的残留。Bontempo^[46]等发现通过 $\delta^{13}\text{C}$ 和其他同位素,微量元素联用可准确判别意大利阿尔卑斯山的奶酪的品种(94%到100%),并且联合奶酪中酪蛋白和甘油 $\delta^{13}\text{C}$ 的值可估算奶牛中玉米的膳食量,并且能应用于奶酪的原产地保护中。

2.3 各类食品制品

2.3.1 酒类

2.3.1.1 葡萄酒

欧盟自1990年开始从不同国家收集大量葡萄酒样品,逐渐建立了不同产地的葡萄酒中 $\delta^{13}\text{C}$ 、 δD 和 $\delta^{18}\text{O}$ 的数据库^[47]。到目前为止,OIV(International Organization of Vine and Wine,国际葡萄与葡萄酒组织),CEN(Committee European Normalization,欧洲标准委员会),AOAC(Association of Official Analytical Chemists,美国分析化学家协会)等组织也建立了有关稳定碳同位素技术的酒类检测标准。Roßmann^[48]从欧盟的数据库中发现,在意大利、德国和法国的2000个葡萄酒样本中,单独使用 $\delta^{13}\text{C}$ 值不能判别出明显地域信息,但联合 $\delta^{13}\text{D}$ 和 $\delta^{18}\text{O}$ 能有效地对葡萄酒进行溯源和掺杂检测。Weber^[49]通过分析欧盟从普法尔兹地区搜集的57份葡萄酒的数据,得出每份葡萄酒样品中:糖和乙醇满足 $\Delta\delta^{13}\text{C} = -1.7 \pm 0.2\text{‰}$,乙醇和柠檬酸满足 $\Delta\delta^{13}\text{C} = +2.4 \pm 0.4\text{‰}$;并由此推算出糖和柠檬酸的固定差值为 $\Delta\delta^{13}\text{C} = +0.7 \pm 0.6\text{‰}$ 。同时,虽然在酒精发酵阶段L-苹果酸和L-酒石酸没有产生分馏,但在后续的二级降解过程中产生了分馏,因而一些有机酸和乙醇的 $\Delta\delta^{13}\text{C}$ 值没有体现出显著相关性。Guyon^[50]等通过HPLC-IRMS测得产自法国20份葡萄

酒的葡萄糖、果糖、甘油和乙醇的 $\delta^{13}\text{C}$ 值,得出每份葡萄酒样品中: $\delta^{13}\text{C}_{\text{葡萄糖}}/\delta^{13}\text{C}_{\text{果糖}} = 1.00 \pm 0.04$, $\delta^{13}\text{C}_{\text{甘油}}/\delta^{13}\text{C}_{\text{乙醇}} = 1.02 \pm 0.08$, $\delta^{13}\text{C}_{\text{乙醇}}/\delta^{13}\text{C}_{\text{总糖}} = 1.15 \pm 0.10$, $\delta^{13}\text{C}_{\text{甘油}}/\delta^{13}\text{C}_{\text{总糖}} = 1.16 \pm 0.08$,若有添加外源葡萄糖,果糖或甘油都会使上述 $\delta^{13}\text{C}$ 比值发生变化,这种方法对添加物的检测限可低至2.5 g/L,他们也提出这一方法同样适用于浓缩葡萄汁的掺杂。另外,Dutra^[51]等发现巴西不同产区酒中乙醇 $\delta^{13}\text{C}$ 值有显著差异,并且葡萄酒中乙醇的 $\delta^{13}\text{C}$ 值随着品种和年份不同而不同。Zyakun^[52]等发现葡萄酒的果肉和植物组织中的 $\delta^{13}\text{C}$ 值受到年降水和年均温度的影响,并且酒中乙醇和残渣的 $\delta^{13}\text{C}$ 为1‰~2‰左右,而这种差值不受自然能因素的影响,根据这种规律可判断葡萄酒的真实性。

2.3.1.2 啤酒

Brooks^[53]检测了产自世界各地的160份啤酒样品,得出 $\delta^{13}\text{C}$ 值的范围为-27.3‰~-14.9‰,他们指出啤酒在发酵过程中 ^{13}C 并未发生明显的分馏作用,而不同啤酒样品之间 $\delta^{13}\text{C}$ 值的差异主要是由原料中C3和C4糖含量比例不同而产生的。他们以8% C4糖为阈值,设定啤酒中大麦芽的 $\delta^{13}\text{C}$ 值为-24.2‰,得出高达69%的样品混有C4糖且掺假样品主要来自美洲,欧洲由于当地啤酒生产严格且不容易获得C4糖而鲜有掺杂。并且,小型啤酒作坊比大型啤酒作坊的C4糖掺杂少。

2.3.1.3 烈酒

Simpkins^[54]用SCIRA测定122种烈酒和其中9种发酵底物的 $\delta^{13}\text{C}$ 值,建立了根据酒的 $\delta^{13}\text{C}$ 值推断发酵底物来源的方法: $\delta^{13}\text{C}$ 值范围在-23.4‰~-26.0‰则发酵底物为C3植物,在-10.3‰~-11.8‰则发酵底物为C4植物。同时得出稳定碳同位素可应用于检测威士忌是否有外源糖浆或葡萄酒的掺杂。钟其顶^[55]通过GC-C-IRMS方法测定43个固态法白酒(从白酒厂获得的传统工艺白酒)和24个流通领域白酒(从市场购买的疑似采用固液法新工艺生产的白酒)中的一些组分的 $\delta^{13}\text{C}$ 值,发现这两类样品中乙醇、异戊醇和乙酸乙酯的 $\delta^{13}\text{C}$ 存在显著差异,并且在后续的添加玉米酒精模拟试验中,验证了该方法的可行性。程涛^[56]等利用EA-IRMS测定梨白兰地原料中糖的 $\delta^{13}\text{C}$ 值,发酵后用GC-C-IRMS分析乙醇中 $\delta^{13}\text{C}$ 值。结果显示糖与乙醇的 $\delta^{13}\text{C}$ 值具有良好的线性正相关关系。模拟实验表明,乙醇 $\delta^{13}\text{C}$ 值与玉米酒精含量和蔗糖含量成正相关关系,因此碳稳定同位素技术可作为检测白兰地中C4来源的酒精或发酵底物中C4糖掺假的鉴别手段。

2.3.2 醋酸

醋酸根据其生产工艺可粗分为发酵醋酸和合成醋酸。C4植物来源的醋酸 $\delta^{13}\text{C}$ 值为 -11% ^[57],而化学合成的醋酸 $\delta^{13}\text{C}$ 值为 -34% 。Hattori^[58]使用顶空-固相萃取(HS-SPMES)与二维气相色谱-同位素质谱仪(GC-Py-GC-C-IRMS)测定了日本的14种食醋中醋酸的 $\delta^{13}\text{C}$ 值。他发现以植物为生产原料的发酵食醋中,同一醋酸分子中甲基碳原子的 ^{13}C 比羧基碳原子的 ^{13}C 更容易发生分馏,并且 $\Delta\delta^{13}\text{C}_{\text{羧基-甲基}}$ 的数值分布在 $0.3\sim 18.2\%$ 的范围,其中来源于C3植物为 $2.1\%\sim 6.7\%$,来源于C4植物为 11.6% ,来源于CAM植物为 18.2% 。

2.3.3 商品油

SCIRA作为一种强有力的工具在油脂掺假检测中得到了广泛运用。Woodbury^[59]证明了可通过稳定碳同位素技术检测玉米(C4植物)油的掺杂,并建立了多种植物油掺杂的稳定碳同位素指标。Kelly^[60]多种纯植物油进行研究,通过内部参考(in-house reference materials)和内标法监测其 $\delta^{13}\text{C}$ 值,发现两种方法的检测结果一致:C3植物油的脂肪酸 $\delta^{13}\text{C}$ 值落在 $-27.6\%\sim -32.1\%$ 区间,并建立了产自欧洲的常见植物油稳定碳同位素判识标准。Woodbury^[61]利用GC-C-IRMS测定了部分市售植物油中主要脂肪酸的 $\delta^{13}\text{C}$,发现脂肪酸的 $\delta^{13}\text{C}$ 值也可应用于植物油溯源,并且,全油的 $\delta^{13}\text{C}$ 值与脂肪酸的 $\delta^{13}\text{C}$ 值之间有细微的差别,他们进一步用胰脂肪酶水解并纯化回收三酰甘油的脂肪酸,分别对1、3位和2位脂肪酸的 $\delta^{13}\text{C}$ 进行测定,发现三酰甘油所有位置上的脂肪酸 $\delta^{13}\text{C}$ 值完全一样。并且,可通过量化2位上的脂肪酸并结合全油和主要脂肪酸的 $\delta^{13}\text{C}$ 值对油的品质进行有效评估。Angerasa^[62]建立了产自地中海沿岸的橄榄油稳定碳同位素判识标准,Portarena^[63]进一步测定了意大利不同产地的387份橄榄油 $\delta^{13}\text{C}$ 值和 $\delta^{18}\text{O}$ 值,发现这两组数值呈显著正相关,并且都随着纬度和降水量呈负相关,和温度呈正相关, $\delta^{13}\text{C}$ 值还和经度呈正相关。他们推测,由于气孔的开合程度影响大气中二氧化碳的固定和水的蒸发,进而影响 ^{13}C 的光合作用歧化和 ^{18}O 的富集分馏。在纬度高的北方,降雨大温度低,所以气孔关闭,所以 $\delta^{13}\text{C}$ 值和 $\delta^{18}\text{O}$ 值偏低。因而可考虑综合利用 $\delta^{13}\text{C}$ 值和 $\delta^{18}\text{O}$ 值对橄榄油进行溯源。

因植物油的 $\delta^{13}\text{C}$ 值受地区因素的影响,国外数据^[64]不能直接套用于我国,我国学者也运用稳定碳同位素技术对各类食用油进行了研究:郭莲仙^{[65][66]}对中国大陆灵芝孢子油和12种植物油的脂肪酸和稳定碳同位素比值做了系统的研究,建立了中国部分食用油的脂肪酸和稳定碳同位素判识标志;金青哲^[67]提出可利

用花生油和玉米油之间三种脂肪酸($\text{C}_{16:0}$, $\text{C}_{18:1}$, $\text{C}_{18:2}$) $\delta^{13}\text{C}$ 值的差异去检测花生油的掺杂情况。同样,他们还测定了棕榈油的脂肪酸,获得其 $\delta^{13}\text{C}$ 值以鉴别掺杂。Liu^[68]通过测定C3植物油,动物油和泔水油的 $\delta^{13}\text{C}$ 值和 $\text{C}_{14}/\text{C}_{18}$ 脂肪酸的比值,发现他们的 $\delta^{13}\text{C}$ 值存在显著差异:C3植物油的 $\delta^{13}\text{C}$ 值落在 $-37.7\%\sim -27.0\%$,动物油的 $\delta^{13}\text{C}$ 值落在 $-28.3\%\sim -14.3\%$,泔水油的 $\delta^{13}\text{C}$ 值落在 $-25.9\%\sim -24.1\%$ 。并且,联合 $\delta^{13}\text{C}$ 值和 $\text{C}_{14}/\text{C}_{18}$ 脂肪酸的比值作散点图可区分清洁商品油和泔水油。

2.4 功能性食品

在我国,稳定碳同位素技术逐渐渗透到功能性食品的掺杂和溯源检测中。郭莲仙^[69]通过EA-IRMS对8种冬虫夏草替代品和冬虫夏草子座样品的 $\delta^{13}\text{C}$ 值进行了测定,发现不同冬虫夏草替代品和冬虫夏草样品的 $\delta^{13}\text{C}$ 值存在明显差异。Li^[70]通过EA-IRMS等测定了产自中国7个省份的96份五味子的 $\delta^{13}\text{C}$ 值,发现可根据该数值将产地划分为两大块,并且五味子 $\delta^{13}\text{C}$ 值随着纬度的增加而增加,他们还提出 $\delta^{13}\text{C}$ 值可联合微量元素或其他同位素将有可能可以作为溯源的指标。Zhang^[71]利用EA-IRMS测定了产自中国7个省份的49份茶叶的 $\delta^{13}\text{C}$ 和 $\delta^{15}\text{N}$ 值,发现 $\delta^{13}\text{C}$ 值随着不同地区的变化,另外联合应用 $\delta^{13}\text{C}$ 值、 $\delta^{15}\text{N}$ 值、微量元素或其他同位素将有可能茶叶原产地进行溯源。洗燕萍^[72]通过测定鱼翅干的 $\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{15}\text{N}$ 同位素组成,建立利用 $\delta^{13}\text{C}$ 与 $\delta^{15}\text{N}$ 连用鉴别鱼翅的真伪。

3 稳定碳同位素技术的应用前景

近年来,食品安全问题越来越受关注,稳定碳同位素技术能有效地应用于食品检测和溯源,有着广泛的前景。目前,稳定碳同位素的应用主要基于植物光合作用的分馏效应,而气候、纬度等环境因素也对稳定碳同位素分馏有一定的影响,应深入研究并将其应用推广,可解决更多食品溯源问题。比如,虽然稳定碳同位素技术能有效地应用于对肉类的养殖方式鉴别和兽药残留的检测,但通过稳定碳同位素技术对一些动物性食品溯源目前仍存在一定的困难,因为很多机理性问题还没有得到系统的研究:不同组织的分馏强度;膳食与组织的平衡时间;该如何选用代表性组织作为稳定碳同位素溯源的样本;季节、气候的改变、加工等因素对动物 $\delta^{13}\text{C}$ 的影响^[73]。因此,在动物溯源时应该深入探究各种因素对稳定碳同位素所受的分馏效应的影响,建立更具可靠的判识体系。

另外,充分挖掘稳定碳同位素的潜在价值,将其应用于更多种类的食品检测中。还可针对不同类型食

物的分馏特点, 研究食品的稳定碳同位素内标法, 分子内的稳定碳同位素分布规律, 以及稳定碳同位素和其他稳定同位素之间的固有关系 (如植物中 ^{18}O 的富集浓缩和 ^{13}C 的分馏均受到气孔开闭进而受到当地的环境的影响, 因而在某些植物性食品具有显著的正相关关系, 联合两者可进行溯源; 由于动物对食物中的 ^{15}N 和 ^{13}C 都具有富集作用, 可根据 ^{15}N 和 ^{13}C 的相关性对动物性食品进行溯源), 或联合其他稳定同位素和其他手段 (如矿物元素, 放射性元素, 红外检测等), 使稳定碳同位素技术的应用达到新高度。

参考文献

- [1] Waterman A J, Tykot R H, Silva AM. Stable Isotope Analysis of diet-based social differentiation at late prehistoric collective burials in South-Western Portugal [J]. *Archaeometry*, 2015, DOI: 10.1111/arc.12159
- [2] Benson S, Lennard C, Maynard P, et al. Forensic applications of isotope ratio mass spectrometry-A review [J]. *Forensic Science International*, 2006, 157(1): 1-22
- [3] Cordella C, Moussa I, Martel A C, et al. Recent developments in food characterization and adulteration detection: technique-oriented perspectives [J]. *Journal Agricultural and Food Chemistry*, 2002, 50(7): 1751-1764
- [4] Karmen B B, Rajko V, Marijan N, et al. Characterization of Slovenian apples with respect to their botanical and geographical origin and agricultural production practice.[J]. *Food Technology & Biotechnology*, 2012, 50(1): 107-116
- [5] Doner L W, Phillips J G. Detection and high fructose corn syrup in apple juice by mass spectrometric $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ analysis: collaborative study [J]. *Journal of the Association of Official Analytical Chemists*, 1981, 65: 608-610
- [6] Jamin E, Gonzalez J, Remaud G, et al. Detection of exogenous sugars or organic acids addition in Pineapple juices and concentrates by ^{13}C IRMS analysis [J]. *Journal Agricultural Food Chemistry*, 1997, (10): 3961-3967
- [7] Magdas D A, Vedeau N S, Puscas R. The use of stable isotopes ratios for authentication of fruit juices [J]. *Chemical Papers*, 2011, 66(2): 152-155
- [8] Zhang Y, Krueger D, Durst R, et al. International Multidimensional authenticity specification (IMAS) algorithm for detection of commercial pomegranate juice adulteration.[J]. *Journal of Agricultural & Food Chemistry*, 2009, 57(6): 2550-2557
- [9] Guyon F, Auberger P, Gaillard L, et al. C-13/C-12 isotope ratios of organic acids, glucose and fructose determined by HPLC-co-IRMS for lemon juices authenticity [J]. *Food Chemistry*, 2014, 146: 36-40
- [10] Bontempo L. Stable isotope ratios of H, C, N and O in Italian citrus juices 69 [J]. *Journal of Mass Spectrometry Jms*, 2014, 49(9): 785-791.
- [11] 张遼, 蔡砚, 李高华, 等. 稳定同位素质谱法测定苹果和浓缩苹果汁的 $\delta^{13}\text{C}$ 值[J]. *理化检验: 化学分册*, 2012, 1: 8-10
ZHANG Lin, CAI Yan, LI Gao-hua, et al. Determination of $\delta^{13}\text{C}$ values of apples and apple juice concentrate by the Stable Isotope Ratio-Mass Spectrometry [J]. *Physical Testing and Chemical Analysis Part B (Chemical Analysis)*, 2012, 1: 8-10
- [12] 钟其顶, 王道兵, 郑淼, 等. 橙汁中总糖和果肉的 $\delta^{13}\text{C}$ 测定及应用[J]. *质谱学报*, 2014, 35(4): 361-366
ZHONG Qi-ding, WANG Dao-bing, ZHENG Miao, et al. Determination and application of the carbon-13 content of sugar and pulp from orange juice [J]. *Journal of Chinese Mass Spectrometry Society*, 2014, 35(4): 361-366
- [13] 李鑫, 陈小珍, 蒋鑫, 等. 元素分析-同位素比率质谱在橙汁掺假鉴别中的应用[J]. *食品工业*, 2013, 34(7): 218-220
LI Xin, CHEN Xiao-zhen, JIANG Xin, et al. Application of Elemental Analysis-Isotope Ratio Mass Spectrometry in identification of orange juice adulteration [J]. *Food Industry*, 2013, 34(7): 218-220
- [14] Kornel B E, Roßmann A, Schmidt H L. Improving fruit juice origin assignment by combined carbon and nitrogen isotope ratio determination in pulps [J]. *Zeitschrift für Lebensmittel-Untersuchung und Forschung*, 1996, 202(1): 55-59
- [15] Simpkins W A, Patel G, Harrison M, et al. Stable carbon isotope ratio analysis of Australian orange juices [J]. *Food Chemistry*, 2000, 70(3): 385-390
- [16] 陈历水, 丁庆波, 苏晓霞, 等. 碳和氮稳定同位素在黑加仑产区分中的应用[J]. *食品科学*, 2013, 34(24): 249-253
CHEN Li-shui, DING Qing-bo, SU Xiao-xia, et al. Stable isotope distribution of carbon and nitrogen in Blackcurrant-Producing regions [J]. *Food Science*, 2013, 34(24): 249-253
- [17] Schmidt H-L, Roßmann A, Werner RA. Stable isotope ratio analysis in quality control of flavourings [J]. *Flavourings-Production, Composition, Applications, Regulations*, 1998: 539-594
- [18] Galimov E M, Kodina L A, Generalova V N. Experimental investigation of intra-and intermolecular isotopic effects in biogenic aromatic compounds [J]. *Geochemistry*

- International, 1975, 13: 9-13
- [19] Anuradha K, Shyamala B N, Naidu M. Vanilla- Its science of cultivation, curing, chemistry, and nutraceutical properties [J]. Critical Reviews in Food Science & Nutrition, 2013, 53(12): 1250-1276
- [20] Greule M, Tumino L D, Kronewald T, et al. Improved rapid authentication of vanillin using $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^2\text{H}$ values [J]. European Food Research and Technology, 2010, 231(6): 933-941
- [21] Guyon F, Auberger P, Gaillard L, et al. C-13/C-12 isotope ratios of organic acids, glucose and fructose determined by HPLC-co-IRMS for lemon juices authenticity [J]. Food Chemistry, 2014, 146: 36-40
- [22] Guler A, Kocaokutgen H, Garipoglu A, et al. Detection of adulterated honey produced by honeybee (*Apis mellifera* L.) colonies fed with different levels of commercial industrial sugar (C_3 and C_4 plants) syrups by the carbon isotope ratio analysis [J]. Food Chemistry, 2014, 155(4): 155-160
- [23] 隋丽敏.检测蜂蜜中掺入外源植物糖浆的研究[D].华东理工大学,2010
- SUI Li-Min. Studies of research of detecting exogenous plant syrups in the honey [D]. East China University of Science and Technology, 2010
- [24] 中华人民共和国秦皇岛出入境检验检疫局,GB/T18932.1.蜂蜜中碳-4植物糖含量测定方法-稳定碳同位素比率法[S].北京:科学出版社,2002
- Qinhuangdao entry exit inspection and Quarantine Bureau of the people's Republic of China. GB/T18932. 1. Determination of carbon content of Carbon -4 plant sugar in honey - stable carbon isotope ratio method [S]. Beijing: Science Press, 2002
- [25] Cabanero AI, Recio J L, Rup érez M. Liquid chromatography coupled to isotope ratio mass spectrometry: A new perspective on honey adulteration detection [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2006, 54: 9719-9727
- [26] Elflein L, Raezke K. Improved detection of honey adulteration by measuring differences between $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ stable carbon isotope ratios of protein and sugar compounds with a combination of elemental analyzer-isotope ratio mass spectrometry and liquid chromatography-isotope ratio mass spectrometry ($\delta^{13}\text{C}$ -EA/LC-IRMS) [J]. Apidologie, 2008, 39(5): 574-587
- [27] 陈辉.基于微量元素和稳定同位素比值的蜂蜜检测与溯源技术研究[D].燕山大学,2014
- CHEN Hui. Determination of trace elements composition and stable isotope ratio of honey and their classification [D]. Yanshan University, 2014
- [28] Anderson L M, Dynes T M, Berry J A, et al. Distinguishing feral and managed honeybees (*Apis mellifera*) using stable carbon isotopes [J]. Apidologie, 2014, 45(6): 653-663
- [29] 于慧梅,陈大舟,汤桦,等.同位素稀释质谱法测定蜂蜜中 4 种硝基呋喃代谢物[J].分析实验室,2008,27(12):38-42
- YU Hui-mei, CHEN Da-zhou, TANG Hua, et al. Rapid determination of four nitrofurans metabolites in honey by isotope dilution-tandem mass spectrometry [J]. Chinese Journal of Analysis Laboratory, 2008, 27(12): 38-42
- [30] Yücel P K, Güd ü H, Mert Y, et al. Measurement of carbon isotope ratios of honey samples from Turkey by EA-IRMS [C]. Apimondia. XXXXIII International Apimondia Congress, Turkish Atomic Energy Authority, 2013
- [31] Chen H, Fan C L, Wang Z B, et al. Evaluation of measurement uncertainty in EA-IRMS: for determination of $\delta^{13}\text{C}$ value and C-4 plant sugar content in adulterated honey [J]. Accreditation and Quality Assurance, 2013, 18(4): 351-358
- [32] Luo D H, Luo H Y, Dong H, et al. Hydrogen ($^2\text{H}/^1\text{H}$) combined with carbon ($^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$) isotope ratios analysis to determine the adulteration of commercial honey [J]. Food Analytical Methods, 2015. DOI: 10.1007/s12161- 015-0202-y
- [33] Gebbing T, Schellberg J, K ühbauch W. Switching from grass to maize diet changes the C isotope signature of meat and fat during fattening of steers [C]. Land use systems in grassland dominated regions. Proceedings of the 20th General Meeting of the European Grassland Federation. Luzern, Switzerland, 2004: 1130-1132
- [34] Boner M, F ürstel H. Stable isotope variation as a tool to trace the authenticity of beef [J]. Analytical and Bioanalytical chemistry, 2004, 378(2): 301-310
- [35] Kim S H, Cruz G D, Fadel J G, et al. Food authenticity using natural carbon isotopes (^{12}C , ^{13}C , ^{14}C) in grass-fed and grain-fed beef [J]. Food Science and Biotechnology, 2012, 21(1): 295-298
- [36] Kim H, Kumar K S, Shin K H. Applicability of stable C and N isotope analysis in inferring the geographical origin and authentication of commercial fish (Mackerel, Yellow Croaker and Pollock) [J]. Food Chemistry, 2015, 172: 523-527
- [37] Carrijo A S, Pezzato A C, Ducatti C, et al. Traceability of bovine meat and bone meal in poultry by stable isotope analysis [J]. Brazilian Journal of Poultry Science, 2006, 8(1):

- 63-68
- [38] Oliveira R P, Ducatti C, Pezzato A C, et al. Traceability of poultry offal meal in broiler feeding using isotopic analysis ($\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{15}\text{N}$) of different tissues [J]. *Brazilian Journal of Poultry Science*, 2010, 12(1): 13-20
- [39] 王伟,刘占峰,杜晓宁.稳定性同位素在兽药残留检测中的应用[J].原子能科学技术,2010,44(7):813-819
WANG Wei, LIU Zhan-feng, DU Xiao-ning. Application of stable isotope in detection of veterinary drug residues [J]. *Atomic Energy Science and Technology*, 2010, 44(7): 813-819
- [40] 董丹,邵兵,吴永宁,等.液相色谱-电喷雾串联四极杆质谱法测定鸡肉中 17 种磺胺类药物的残留[J].色谱,2005, 23(4): 400-407
DONG Dan, SHAO Bing, WU Yong-ning, et al. Simultaneous determination of seventeen sulfonamide residues in chickens by liquid chromatography-electrospray tandem mass spectrometry [J]. *Chromatography*, 2005, 23(4): 400-407
- [41] Molkenin J. Authentication of organic milk using $\delta^{13}\text{C}$ and the α -linolenic acid content of milk fat [J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2009, 57(3): 785-790
- [42] Luo D, Dong H, Luo H, et al. Multi-Element (C, N, H, O) stable isotope ratio analysis for determining the geographical origin of pure milk from different regions [J]. *Food Analytical Methods*, 2015. DOI: 10.1007/s12161-015-0204-9
- [43] 崔琳琳,刘卫国.碳同位素在不同奶源鉴别中的应用探讨[J].质谱学报,2011,32(3):164-169
CUI Lin-lin, LIU Wei-guo. The Application exploration of carbon stable isotope ratio in identification of fresh milks with different of sources [J]. *Journal of Chinese Mass Spectrometry Society*, 2011, 32(3): 164-169
- [44] 刘卫霞,罗勇,杨维成.有机同位素稀释质谱法在食品安全分析中的应用[J].化学世界,2011,52(3):184-187
LIU Wei-Xia, LUO Yong, YANG Wei-cheng. Applications of organic isotope dilution mass spectrometry in food safety analysis [J]. *Chemical World*, 2011, 52(3): 184-187
- [45] 丁罡斗,李翔,刘汉霞,等.同位素稀释气相色谱-离子阱二级质谱法测定牛奶中残留的二恶英类多氯联苯[J].色谱,2008,26(1):29-34
DING Gang-dou, LI Xiang, LIU Han-xia, et al. Determination of dioxin like polychlorinated biphenyl residues in milk using isotope dilution gas chromatography-ion trap tandem mass spectrometry [J]. *Chinese Journal of Chromatography*, 2008, 26(1): 29-34
- [46] Bontempo L, Larcher R, Camin F, et al. Elemental and isotopic characterisation of typical Italian alpine cheeses [J]. *International Dairy Journal*, 2011, 21(6): 441-446
- [47] 陈文斌.微生物发酵碳同位素分馏机理的研究及其应用[D].广西大学,2013
CHEN Wen-bin. The research of mechanism of carbon isotope fractionation during microbial fermentation and Application [D]. Guangxi University, 2013
- [48] Roßmann A, Schmidt H L, Reniero F, et al. Stable carbon isotope content in ethanol of EC data bank wines from Italy, France and Germany [J]. *Zeitschrift für Lebensmittel-Untersuchung Und-Forschung*, 1996, 203(3): 293-301
- [49] Weber D, Roßmann A, Schwarz S, et al. Correlations of carbon isotope ratios of wine ingredients for the improved detection of adulterations I. Organic acids and ethanol [J]. *Zeitschrift für Lebensmittel-Untersuchung und-Forschung A*, 1997, 205(2): 158-164
- [50] Guyon F, Gaillard L, Salagoity M H, et al. Intrinsic ratios of glucose, fructose, glycerol and ethanol $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ isotopic ratio determined by HPLC-co-IRMS: toward determining constants for wine authentication [J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2011, 401(5): 1551-1558
- [51] Dutra S V, Adami L, Marcon A R, et al. Characterization of wines according the geographical origin by analysis of isotopes and minerals and the influence of harvest on the isotope values [J]. *Food Chemistry*, 2013, 141(3): 2148-2153
- [52] Zyakun A M, Oganesyants L A, Panasyuk A L, et al. Mass spectrometric analysis of the $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ abundance ratios in vine plants and wines depending on regional climate factors (Krasnodar krai and Rostov oblast, Russia) [J]. *Journal of Analytical Chemistry*, 2013, 68(13): 1136-1141
- [53] Brooks J R, Buchmann N, Phillips S, et al. Heavy and light beer: a carbon isotope approach to detect C_4 carbon in beers of different origins, styles, and prices [J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2002, 50(22): 6413-6418
- [54] Simpkins W A, Rigby D. Detection of the illicit extension of potable spirituous liquors using $^{13}\text{C}:^{12}\text{C}$ ratios [J]. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 1982, 33(9): 898-903
- [55] 钟其顶,王道兵,熊正河.固态法白酒与固液法白酒的同位素鉴别技术[J].质谱学报,2014,35(1):66-71
ZHONG Qi-Ding, WANG Dao-Bing, XIONG Zheng-He. Application of stable isotope technique on distinguish between Chinese spirit by traditional fermentation and Chinese spirit made from traditional and liquid fermentation [J]. *Journal of Chinese Mass Spectrometry Society*, 2014,

- 35(1): 66-71
- [56] 程涛,钟其顶,王道兵,等.梨白兰地中乙醇碳同位素分布特征研究[J].中国酿造,2014,(12):19-22
CHENG Tao, ZHONG Qi-ding, WANG Dao-bing, Distribution characteristics of stable carbon isotope of ethanol in pear brandy [J]. Brewing in China, 2014, (12): 19-22
- [57] Hermann A. Determination of D/H isotope ratio in acetic acid from vinegars and pickled products by $^2\text{H-NMR}$ -spectroscopy [J]. European Food Research & Technology, 2001, 212(6): 683-686
- [58] Hattori R, Yamada K, Shibata H, et al. Measurement of the isotope ratio of acetic acid in vinegar by HS-SPME-GC-TC/C-IRMS [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2010, 58(12): 7115-7118
- [59] Woodbury S E, Evershed R P, Rossell J B, et al. Detection of vegetable oil adulteration using gas chromatography combustion/isotope ratio mass spectrometry [J]. Analytical Chemistry, 1995, 67(15): 2685-2690
- [60] Kelly S, Parker I, Sharman M, et al. Assessing the authenticity of single seed vegetable oils using fatty acid stable carbon isotope ratios ($^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$) [J]. Food Chemistry, 1997, 59(2): 181-186
- [61] Woodbury S E, Evershed R P, Rossell J B. $\delta^{13}\text{C}$ analyses of vegetable oil fatty acid components, determined by gas chromatography-combustion-isotope ratio mass spectrometry, after saponification or regiospecific hydrolysis [J]. Journal of Chromatography A, 1998, 805(1): 249-257
- [62] Angerosa F, Breas O, Contento S, et al. Application of stable isotope ratio analysis to the characterization of the geographical origin of olive oils [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 1999, 47(3): 1013-1017
- [63] Portarena S, Gavrichkova O, Lauteri M, et al. Authentication and traceability of Italian extra-virgin olive oils by means of stable isotopes techniques [J]. Food Chemistry, 2014, 164(20): 12-16
- [64] Hrastar R, Petrisic M G, Ogrinc N, et al. Fatty acid and stable carbon isotope characterization of *Camelina sativa* oil: implications for authentication [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2009, 57(2): 579-585
- [65] Guo L, Xu X, Yuan J, et al. Characterization and authentication of significant Chinese edible oilseed oils by stable carbon isotope analysis [J]. Journal of the American Oil Chemists Society, 2010, 87(8): 839-848
- [66] Liu X, Xu S, Wang J, et al. Characterization of *Ganoderma* spore lipid by stable carbon isotope analysis: implications for authentication [J]. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2007, 388(3): 723-731
- [67] 金青哲,施峰华,谢峰,等.碳同位素比值法检测棕榈油掺入玉米油的研究[J].中国油脂,2009,34(1):73-75
JIN Qing-Zhe, SHI Feng-Hua, XIE Feng, et al. Detection of palm oil adulterated into oil by carbon isotope ratio method [J]. China Oils and Fats, 2009, 34(1): 73-75
- [68] Liu W, Yang H, Wang Z, et al. Tracing the source of cooking oils with an integrated approach of using stable carbon isotope and fatty acid abundance [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2012, 60(32): 8069-8073
- [69] 郭莲仙,梁福睿,梁一,等.蛹虫草的稳定碳同位素和脂肪酸研究[J].现代食品科技,2014,30(6):52-58
GUO Lian-Xian, LIANG Fu-Rui, LIANG Yi, et al. Fatty acids and stable carbon isotope ratios in *Cordyceps militaris* [J]. Modern Food Science and Technology, 2014, 30(6): 52-58
- [70] Li G, Wu Z, Wang Y, et al. Identification of geographical origins of *Schisandra* fruits in China based on stable carbon isotope ratio analysis [J]. European Food Research and Technology, 2011, 232(5): 797-802
- [71] Zhang L, Pan J R, Zhu C. Determination of the geographical origin of Chinese teas based on stable carbon and nitrogen isotope ratios [J]. Journal of Zhejiang University-science B, 2012, 13(10): 824-830
- [72] 洗燕萍,罗海英,郭新东,等.基于稳定同位素比值鉴别鱼翅干制品的品质[J].现代食品科技,2014,30(6):289-293
XIAN Yan-ping, LUO Hai-ying, GUO Xin-dong, et al. Identification of the quality of dried shark fins products based on stable isotope ratio [J]. Modern Food Science and Technology, 2014, 30(6): 289-293
- [73] 孙淑敏,郭波莉,魏益民,等.羊组织中碳,氮同位素组成及地域来源分析[J].中国农业科学,2010,43(8):1670-1676
SUN Shu-min, GUO Bo-li, WEI Yi-min, et al. Analysis of stable carbon and nitrogen isotope compositions and geographical origins of sheep tissues [J]. Scientia Agricultura Sinica, 2010, 43(8): 1670-1676