

稳定同位素质谱技术追溯鸡蛋中的色素来源

孙丰梅¹, 王慧文², 石光雨¹

(1. 河北北方学院食品科学系, 河北张家口 075131) (2. 河北北方学院动物科技学院, 河北张家口 075131)

摘要: 研究了用同位素质谱仪测定鸡蛋中的 $\delta^{13}\text{C}$ 、 $\delta^{15}\text{N}$ 值, 追溯鸡蛋中色素来源的方法。320 只产蛋鸡随机分为 4 个玉米含量不同组和 4 个色素添加量不同组, 在试验前期第 28 d 和后期第 56 d 测定蛋黄的 RCF、 $\delta^{13}\text{C}$ 、 $\delta^{15}\text{N}$ 值。结果表明: 玉米组中, 随着玉米含量的增加, 各组的 RCF 值和 $\delta^{13}\text{C}$ 值也随之增加, 并且各组之间差异极显著 ($P < 0.01$); 后期 10% 玉米组与 70% 玉米组互换饲料后, 其蛋黄的 RCF 值和 $\delta^{13}\text{C}$ 值与各自前期相比, 差异极显著 ($P < 0.01$), 其他未改变饲料的两组与前期比较, 差异不显著 ($P > 0.05$)。色素组中, 前期随着色素添加量的增加, 蛋黄 RCF 值显著升高 ($P < 0.05$), 撤除色素后, 各处理间的 RCF 值差异不显著 ($P > 0.05$); 蛋黄的 $\delta^{13}\text{C}$ 值在撤除色素前后差异均不显著 ($P > 0.05$)。玉米组中, 蛋黄色度与其 $\delta^{13}\text{C}$ 值呈显著正相关 ($P < 0.01$), 色素组中不存在相关性, 当两组的 RCF 值相同时, $\delta^{13}\text{C}$ 值有显著差异。通过测定蛋黄的 $\delta^{13}\text{C}$ 值可以追溯鸡蛋中的色素来源。

关键词: 鸡蛋; 色素; 稳定同位素; 追溯; 来源

文章编号: 1673-9078(2015)9-250-255

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2015.9.041

Origin of Pigments in Eggs Traced by Stable Isotope Ratio Mass Spectrometry

SUN Feng-mei¹, WANG Hui-wen², SHI Guang-yu¹

(1. Department of Food Science, Hebei North University, Zhangjiakou, Hebei 075131, China)

(2. College of Animal Science and Technology, Hebei North University, Zhangjiakou, Hebei 075131, China)

Abstract: The $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{15}\text{N}$ values of eggs was measured using an isotope ratio mass spectrometer to trace the origin of pigments in eggs. A total of 320 layer chickens were randomly divided into four groups that were fed diets containing different corn content and an additional four groups that were fed diets containing different amounts of added artificial pigment. The values of Roche color fan (RCF), $\delta^{13}\text{C}$, and $\delta^{15}\text{N}$ of yolks were measured on Day 28 (early stage) and Day 56 (late stage). The results indicated that the RCF and $\delta^{13}\text{C}$ values of egg yolk in each group increased with an increasing corn content, and significant differences were observed between groups fed diets with different corn content ($P < 0.01$). In the late stage, when the feeds of the 10% corn and 70% corn groups were swapped, the RCF values and $\delta^{13}\text{C}$ values of egg yolk in both groups were significantly different compared with their previous results ($P < 0.01$), while no significant differences were found in these values for the two groups without feed swapping ($P > 0.05$). For the varying pigment groups, the RCF values increased significantly with an increase in amount of added artificial pigment ($P < 0.05$) in the early stage, whereas after the removal of pigment, the RCF values showed no significant differences ($P > 0.05$). Additionally, no significant differences were found in $\delta^{13}\text{C}$ values before and after pigment removal ($P > 0.05$). In the varying corn content groups, a strong positive correlation ($P < 0.01$) was found between RCF and $\delta^{13}\text{C}$ values, but no correlation was found in the varying pigment groups. When the RCF values were the same in two groups, $\delta^{13}\text{C}$ values showed significant differences. Thus, analysis of carbon stable isotope ratio ($\delta^{13}\text{C}$) in egg yolk can be used to trace the origin of pigment in eggs.

Key words: egg; pigment; stable isotope; trace; origin

鸡蛋营养丰富, 老幼皆宜。消费者普遍认为, 鸡蛋蛋黄的颜色越黄, 营养价值越高。研究发现, 当日

收稿日期: 2014-12-08

基金项目: 十二五农村领域国家科技计划项目 (2011BAD06B01); 国家自然科学基金 (31271787); 河北省科技厅项目 (13226326); 河北北方学院创新人才培育项目 (CXRC1311)

作者简介: 孙丰梅 (1977-), 女, 博士, 副教授, 研究方向为食品安全检测技术

粮中玉米含量高时, 蛋黄颜色越深, 但是在现代高密度集约化养殖的情况下, 仅靠饲料中的天然色素不能快速满足需要。为了迎合人们的心理, 养殖者往往在日粮中添加人工合成色素。加丽素黄是一种具有黄色着色功能的化学合成着色剂, 其有效成分为 10% 的阿朴胡萝卜素乙酰酯。欧盟规定, 其有效成分在产蛋鸡饲料中的最大添加量为 8 mg/kg, 目前与加丽素红一起广泛应用于我国的蛋禽饲料中。然而, 一些不法分

子为了利益的驱使,常常过量使用或滥用。这种着色剂除能增加鸡蛋的色度外,没有任何营养价值,长期过量食用可能会影响人的视力。

目前报道的食品中是否添加人工色素的检测技术主要有高效液相色谱法、气相色谱-质谱联用、液相色谱-质谱联用、固相萃取-HPLC 法等,且这些方法都是检测直接添加到产品的人工色素,对经过饲料途径最终沉积到鸡蛋中的人工色素的检测,未见其他人研究。稳定同位素分析技术最初应用于考古学和地质学,20世纪70年代末,首次成功应用于鉴别蜂蜜的掺假^[1]。三十多年来,国内外学者陆续利用该技术鉴别果汁、葡萄酒、油脂的掺假^[2];追溯牛羊肉^[3-4]、茶叶^[5]、黑加仑^[6]等不同种类的食品产地来源,甚至用于追溯中药五味子^[7]的产地;利用 $\delta^{13}\text{C}$ 和 $\delta^{15}\text{N}$ 值可以鉴别有机牛奶与传统牛奶^[8],区分添加动物性饲料与不加动物性饲料的鹌鹑肉、骨等样品^[9]。但利用稳定同位素技术追溯鸡蛋及其饲料中是否含有人工色素添加剂,尚未见报道。本试验拟利用同位素比率质谱仪测定鸡蛋中的 $\delta^{13}\text{C}$ 和 $\delta^{15}\text{N}$ 值,为追溯鸡蛋中的色素来源提供理论依据和技术方法。

1 材料与方法

1.1 试验动物与试验设计

选用320只京红1号健康产蛋鸡作为试验动物,产蛋率高于80%。随机分为两个大组,每个大组又分为4个处理,每个处理4次重复,每次重复10只鸡,试验期56d。每个处理按产蛋鸡营养需要标准配制玉米-豆粕-鱼粉型基础日粮(表1)。其中第一大组4个处理(1~4组),前4周分别用黄玉米含量为10%、30%、50%、70%的基础日粮饲喂,后4周第2和第3处理组的基础日粮不变,第1和第4处理组互换日粮,分别用黄玉米含量为70%和10%的基础日粮饲喂(表2)。第二大组的4个处理(5~8组),前4周在基础日粮(含30%黄玉米组)中分别添加0mg/kg、15mg/kg、30mg/kg、60mg/kg的加丽素黄,在试验的第4周末撤除加丽素黄,继续饲喂4周(表2)。

1.2 样品处理与分析

1.2.1 主要试剂及仪器

氯仿(97%以上);甲醇(96%以上);石油醚(沸程30℃~60℃)

罗氏比色扇;回流装置;布氏漏斗11G-3;蛋黄分离器;索氏提取器;恒温水浴锅

Flash 2000 元素分析仪; Thermo, Delta V 同位素

质谱仪。

表1 日粮配方及营养水平

	1	2	3	4
黄玉米/%	10.00	30.00	50.00	70.00
次粉/%	63.20	37.69	12.22	0.00
小麦麸/%	1.48	3.79	5.98	0.00
大豆粕/%	11.65	14.90	18.18	13.21
鱼粉(秘鲁)/%	2.50	2.50	2.50	2.50
石粉/%	8.29	8.38	8.39	8.07
磷酸氢钙/%	1.43	1.29	1.27	1.74
赖氨酸/%	0.00	0.00	0.00	2.94
蛋氨酸/%	0.15	0.15	0.16	0.24
食盐/%	0.30	0.30	0.30	0.30
预混料/%	1.00	1.00	1.00	1.00
合计/(营养成分)	100.00	100.00	100.00	100.00
代谢能(MJ/kg)	11.08	11.08	11.08	11.79
粗蛋白/%	16.50	16.50	16.50	14.95
钙/%	3.50	3.50	3.50	3.49
总磷/%	0.73	0.66	0.60	0.61
有效磷/%	0.33	0.33	0.35	0.43
赖氨酸/%	0.77	0.78	0.78	0.73
蛋氨酸/%	0.36	0.36	0.36	0.36

表2 试验设计

组别	1~4周(前期)	5~8周(后期)
处理1	含10%玉米的基础日粮	含70%玉米的基础日粮
处理2	含30%玉米的基础日粮	含30%玉米的基础日粮
处理3	含50%玉米的基础日粮	含50%玉米的基础日粮
处理4	含70%玉米的基础日粮	含10%玉米的基础日粮
处理5	基础日粮	基础日粮
处理6	基础日粮+15mg/kg 加丽素黄	基础日粮
处理7	基础日粮+30mg/kg 加丽素黄	基础日粮
处理8	基础日粮+60mg/kg 加丽素黄	基础日粮

1.2.2 饲料样品

每个处理组的饲料,过孔径为0.149mm筛,冷冻保存直至分析。

1.2.3 鸡蛋样品

在试验的第28d和第56d,每试验组各重复分别取3颗鸡蛋,即每个处理组12颗,放至4℃暂时保存。处理时,将鸡蛋去壳,用蛋黄分离器取出完整蛋黄,对照罗氏比色扇读取蛋黄色度(RCF值),记录数据。然后将蛋黄转移至500mL三角瓶中,加适量水,用玻璃棒搅碎,放入氯仿甲醇(2:1)混合液150mL,连接回流装置,于65℃恒温水浴锅中提取1h。

冷却后,在通风橱内用布氏漏斗(直径60 mm)过滤,并用2:1的氯仿甲醇混合液洗涤漏斗2~3次,将剩余残渣放至平皿中风干。最后用研钵磨碎风干后的样品,用滤纸包好,于索氏提取器中,再用氯仿甲醇抽提0.5 h,去除残余脂肪。处理好的样品放至自封袋中,存于冰箱(-18℃)直至分析。

1.2.4 稳定同位素碳、氮分析

取大约0.1 mg样品,用锡箔杯包装好后通过自动采样器送到元素分析仪(Flash 2000)。在此样品中的碳、氮元素在960℃燃烧,分别转化为CO₂和NO_x气体,然后NO_x经过铜丝还原为N₂,载气氮的流速为100 mL/min,然后通过Conflo IV连接进入Thermo Delta V同位素质谱仪进行检测,每一样品中稳定同位素碳、氮可以同时测定。

样品中同位素丰度比计算公式为:

$$\delta(\%) = \left[\left(\frac{R_{\text{样品}}}{R_{\text{标准}}} \right) - 1 \right] \times 1000$$

R—重同位素与轻同位素丰度比,即¹³C/¹²C和¹⁵N/¹⁴N。国际通用的标准物质是美国南卡罗来纳州PeeDee建造中白垩系的拟箭石(PDB),对氮同位素是大气氮。参考工作气体CO₂经过IAEA600校正($\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}} = -27.77\%$),工作气体N₂经过IAEA N1校正($\delta^{15}\text{N}_{\text{air}} = 0.40\%$),分析精密度为0.20%。

1.3 数据处理

数据以平均数±标准差表示。利用SPSS软件19.0作单因素方差分析和Duncan氏多重比较,利用EXCEL软件作相关和回归分析。

2 结果与讨论

2.1 不同处理对蛋黄RCF值的影响

表3 不同含量玉米组和添加色素组蛋黄的RCF值

Table 3 RCF values of egg yolk for groups provided feed with varying pigment and corn content

组别	RCF值	
	前期	后期
处理1	3.00 ^A ±0.82	10.75 ^A ±0.50
处理2	5.00 ^B ±0.82	5.50 ^B ±1.00
处理3	8.75 ^C ±0.50	9.00 ^C ±0.82
处理4	10.50 ^D ±0.58	3.00 ^D ±0.82
处理5	3.75 ^{Aa} ±0.50	4.50 ^a ±0.58
处理6	7.50 ^{Bb} ±1.00	4.75 ^a ±0.50
处理7	8.00 ^{Bb} ±0.50	5.00 ^a ±0.58
处理8	9.75 ^{Bc} ±0.50	5.00 ^a ±0.82

注:表中数据表示为平均值±标准偏差;同一列有不同小

写字母者表示差异显著(P<0.05),有不同大写字母者表示差异极显著(P<0.01)著;下同。

玉米组中,试验前期随着玉米含量的增加,蛋黄的色度逐渐增加,并且每一处理组间的差异达到极显著水平(P<0.01)(表3);后期第1组和第4组调换饲料后,各组之间的差异仍然达到极显著(P<0.01),并且第1组蛋黄RCF的前期和后期比较,差异极显著(P<0.01),类似地结果出现在第4组;而第2组和第3组由于试验前期和后期的饲料成分并未改变,因此它们的RCF值前后期比较并未达到显著水平(P>0.05)。这是因为玉米中含有天然色素,其主要成分是β-胡萝卜素、玉米黄色素、隐黄色、叶黄色,在结构上均属于类胡萝卜素,蛋黄颜色的深浅就取决于家禽从饲料中摄取的类胡萝卜素的数量和种类,因此当饲料中的玉米含量增加时,蛋鸡摄入的类胡萝卜素量随之增加,进而使蛋黄颜色不断加深。而在添加加丽色黄的后4组中,前期第5组和第6、7、8组相比,蛋黄的RCF值存在显著差异(P<0.01),但第6组第7组相比,差异不显著(P>0.05);后期撤除色素后,各组之间的RCF相比差异不显著(P>0.05);后4组各自的前后期相比较,除第5组未达到显著差异外(P>0.05),其它三组均达到差异极显著水平(P<0.01)。可见,饲料中加入不同量的加丽素黄后,确实能不同程度地改变蛋黄颜色。当饲料中玉米含量较低时(30%),加丽色黄添加量达到30 mg/kg,可以得到比较理想的蛋黄色度,而且在饲料中添加人工色素后,1周时最为经济有效,这即是养殖业中使用人工着色剂的原因。

2.2 各处理组饲料的 $\delta^{13}\text{C}$ 、 $\delta^{15}\text{N}$ 值

1~4组,无论是试验前期和后期,饲料的 $\delta^{13}\text{C}$ 值随玉米含量的增加而逐渐上升,可见玉米含量对此有显著影响, $\delta^{15}\text{N}$ 值也有随玉米含量增加而增加的趋势;5~8组,加丽素黄的添加与撤除未对饲料的 $\delta^{13}\text{C}$ 值产生影响,而且加丽素黄的 $\delta^{13}\text{C}$ 值为-25.40‰, $\delta^{15}\text{N}$ 值未测出(表4),可见,在玉米含量相同的情况下,饲料中添加少量的其他成分并不影响其 $\delta^{13}\text{C}$ 值。

2.3 不同处理对蛋黄 $\delta^{13}\text{C}$ 、 $\delta^{15}\text{N}$ 值的影响

前期试验结束后,不同含量玉米组蛋黄的 $\delta^{13}\text{C}$ 值相比达到极显著水平(P<0.01),后期第1组和第4组调换饲料后,出现相同结果(P<0.01)(表5);但第1组和第4组蛋黄的 $\delta^{13}\text{C}$ 值各自前后期相比较,差异极显著(P<0.01),而第2组和第3组,前后期比较差异却不显著(P>0.05)。色素组中,添加色素的处理组无

论是在试验前期和后期, 蛋黄的 $\delta^{13}\text{C}$ 值各组之间相比, 差异均不显著 ($P>0.05$) (表 6), 并且各组前期和后期的数值相比, 差异亦不显著 ($P>0.05$)。动物组织器官中的同位素组成与饲料、饮水、地域和气候等因素有关, 其中碳同位素主要取决于饲料中 C_3 、 C_4 植物所占的比例, C_4 植物如玉米有较高的 $\delta^{13}\text{C}$ 值, 因而以玉米为主食的动物体中, 其 $\delta^{13}\text{C}$ 值也较高^[10]。本研究中, 蛋鸡饲料中约 86% 成分为玉米、次粉、小麦麸和豆粕混合物, 除玉米外, 后三种成分均为 C_3 植物, 因此, 玉米含量在试验前期和后期不同的组别, 其饲料的 $\delta^{13}\text{C}$ 值不同, 并且随着玉米含量的增加, $\delta^{13}\text{C}$ 值也随之增加, 导致蛋黄的 $\delta^{13}\text{C}$ 值随之升高。而处理第 2、3 组在试验前期和后期, 饲料成分未发生改变, 因此蛋黄的 $\delta^{13}\text{C}$ 值也未发生变化。前人研究指出, 可以利用动物产品中的 $\delta^{13}\text{C}$ 值鉴别有机牛奶^[8-10], 原因是传统牛奶养殖中, 使用大量的玉米, 而有机养殖中,

则主要饲喂牧草, 二者的 $\delta^{13}\text{C}$ 值具有显著差别。色素试验组只是在基础饲料相同的情况下, 添加了极其微量的人工着色剂, 其 $\delta^{13}\text{C}$ 值也较低。郭波莉等^[11]报道, 牛组织中的碳同位素组成取决于主饲料成分, 少量的浓缩饲料、添加剂等对其影响很小。本研究中, 处理 6、7、8 组, 无论是在试验前期添加色素, 还是在后期撤除, 对饲料的 $\delta^{13}\text{C}$ 值影响均很小, 但影响蛋黄的色度, 因此各组蛋黄的 $\delta^{13}\text{C}$ 值差异也不显著。正是基于此因, 当蛋黄的颜色相同, 而 $\delta^{13}\text{C}$ 值显著不同时, 就可初步判断蛋黄的颜色来源并非玉米色素。另一种情形下, 如果蛋黄的 $\delta^{13}\text{C}$ 值较低, 但蛋黄的颜色却很深, 色素来源除人工着色剂外, 还有可能来源于属于 C_3 植物的胡萝卜素类, 如胡萝卜、辣椒红色素等, 但这种情况, 在现代化集约养殖条件下, 几乎是不可能的。可见, 蛋黄的 $\delta^{13}\text{C}$ 值可以作为推断鸡蛋色素来源的一个有力指标。

表 4 各组饲料中 $\delta^{13}\text{C}$ 、 $\delta^{15}\text{N}$ 值

Table 4 Values of $\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{15}\text{N}$ for feed provided to each group

组别	$\delta^{13}\text{C}/\text{‰}$		组别	$\delta^{15}\text{N}/\text{‰}$	
	前期	后期		前期	后期
处理 1	-22.39±0.11	-12.82±0.23	处理 1	1.09±0.08	3.14±0.23
处理 2	-21.75±0.15	-21.74±0.13	处理 2	1.22±0.17	1.33±0.02
处理 3	-18.40±0.28	-18.50±0.15	处理 3	2.16±0.47	2.29±0.29
处理 4	-12.88±0.30	-22.41±0.14	处理 4	3.05±0.10	1.11±0.06
处理 5	-21.56±0.17	-21.61±0.06	处理 5	1.19±0.13	1.22±0.17
处理 6	-21.23±0.14	-21.45±0.17	处理 6	1.29±0.38	1.42±0.21
处理 7	-21.62±0.08	-21.56±0.10	处理 7	1.08±0.30	1.27±0.10
处理 8	-21.38±0.08	-21.49±0.15	处理 8	1.23±0.19	1.16±0.08
加丽素黄	-25.40±0.03	-	加丽素黄	-	-

表 5 饲喂不同含量玉米组蛋黄的 $\delta^{13}\text{C}$ 、 $\delta^{15}\text{N}$ 值

Table 5 Values of $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{15}\text{N}$ of egg yolk for groups fed with different corn content

组别	$\delta^{13}\text{C}/\text{‰}$		$\delta^{15}\text{N}/\text{‰}$	
	前期	后期	前期	后期
处理 1	-21.47 ^D ±0.25	-15.97 ^A ±0.04	5.05 ^{Cc} ±0.18	4.87 ^a ±0.13
处理 2	-20.49 ^C ±0.23	-20.07 ^C ±0.30	5.32 ^{Bcb} ±0.12	4.78 ^a ±0.19
处理 3	-18.55 ^B ±0.31	-18.49 ^B ±0.30	5.72 ^{Aa} ±0.13	5.14 ^a ±0.25
处理 4	-15.98 ^A ±0.09	-21.51 ^D ±0.22	5.50 ^{Bcab} ±0.17	4.91 ^a ±0.29

$\delta^{15}\text{N}$ 的测定结果显示, 前期 50% 玉米组极显著高于其他三组 ($P<0.01$), 但与 70% 玉米组相比差异不显著 ($P>0.05$); 后期的测定结果是各组之间差异均不显著 ($P>0.05$); 但前期与后期相比较, 除第 1 组差异不显著外 ($P>0.05$), 其余 2、3、4 组差异显著 ($P<0.05$), 第 2、3 组甚至达到了极显著水平 ($P<0.01$)。处理 5~8 组, 蛋黄的 $\delta^{15}\text{N}$ 值各组之间相比, 在前期和后期差异均不显著 ($P>0.05$), 但各组的前期和后期相比, 差异

均达到极显著水平 ($P<0.01$)。日粮组成成分的不同可能导致产品中的 $\delta^{15}\text{N}$ 值有所差别, 但试验前、后期 2、3 组的饲料并未改变, 但 $\delta^{15}\text{N}$ 值仍然有很大差异。动物组织或产品中的氮同位素除受饲料因素影响外, 环境、生理、遗传因素可以引起动物氮同位素组成的内部差异^[12]。植物性饲料的 $\delta^{15}\text{N}$ 值受土壤状况、施肥、植物类型的影响, 如豆科植物由于固氮作用, 具有较低的 $\delta^{15}\text{N}$ 值^[12]。在同一营养级水平内, 粗蛋白质含量

高的植物体中 $\delta^{15}\text{N}$ 值显著低于蛋白质含量较低的植物^[13]。玉米组中, 前期蛋黄的 $\delta^{15}\text{N}$ 值随饲料中豆粕的量增加而增加, 而后期各组之间差异却不显著, 这与前人结论相互矛盾。色素组中基础饲料成分一致, 各组中的粗蛋白含量基本相同, 加丽素黄的 $\delta^{15}\text{N}$ 值也

未检测出, 无论在前期添加色素还是后期撤除色素, 各组之间蛋黄的 $\delta^{15}\text{N}$ 均应无显著差异, 但同组前期与后期相比却差异明显。可见, 饲料并不是影响蛋黄 $\delta^{15}\text{N}$ 值的唯一因素, 致使各组蛋黄的 $\delta^{15}\text{N}$ 值无规律可寻, 具体原因有待于进一步研究。

表 6 添加色素组蛋黄的 $\delta^{13}\text{C}$ 、 $\delta^{15}\text{N}$ 值

Table 6 Values of $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{15}\text{N}$ of egg yolk for groups provided feed with different pigment content

组别	$\delta^{13}\text{C}/\text{‰}$		$\delta^{15}\text{N}/\text{‰}$	
	前期	后期	前期	后期
处理 5	-20.71 ^a ±0.23	-20.86 ^a ±0.12	5.41 ^a ±0.10	4.87 ^a ±0.13
处理 6	-20.72 ^a ±0.20	-20.67 ^a ±0.08	5.35 ^a ±0.16	4.78 ^a ±0.19
处理 7	-20.59 ^a ±0.20	-20.64 ^a ±0.30	5.43 ^a ±0.25	5.14 ^a ±0.25
处理 8	-20.47 ^a ±0.11	-20.61 ^a ±0.13	5.46 ^a ±0.19	4.91 ^a ±0.29

2.4 蛋黄色度与 $\delta^{13}\text{C}$ 、 $\delta^{15}\text{N}$ 值的关系

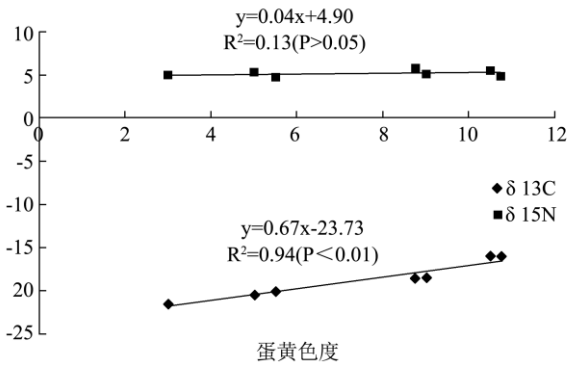


图 1 玉米组蛋黄色度与 $\delta^{13}\text{C}$ 、 $\delta^{15}\text{N}$ 关系

Fig.1 Relationship between RCF and $\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{15}\text{N}$ values of groups provided feed with different corn content

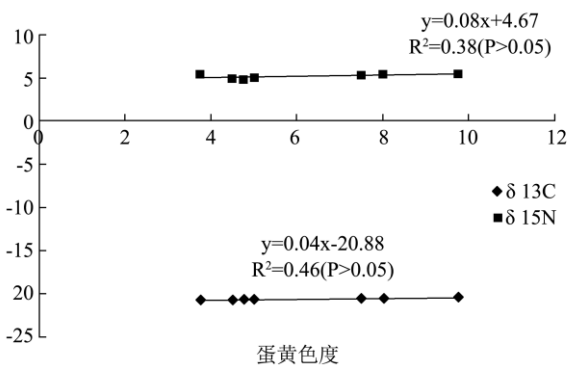


图 2 色素组蛋黄色度与 $\delta^{13}\text{C}$ 、 $\delta^{15}\text{N}$ 关系

Fig.2 Relationship between RCF and $\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{15}\text{N}$ values of groups provided feed with different pigment content

分别将玉米组和色素组的 RCF 值和各自相对应的 $\delta^{13}\text{C}$ 、 $\delta^{15}\text{N}$ 值作相关和回归分析, 图 1, 图 2。玉米组中鸡蛋的 RCF 值和其 $\delta^{13}\text{C}$ 值呈高度正相关, 相关系数达到 0.97 ($P<0.01$), 即可以用鸡蛋的 RCF 值推断蛋黄的 $\delta^{13}\text{C}$ 值, 反之亦然, 与 $\delta^{15}\text{N}$ 值相关关系不明显 ($P>0.05$); 色素组中, 虽然 RCF 与 $\delta^{13}\text{C}$ 、 $\delta^{15}\text{N}$

值相关系数很高, 但检验水平未达到显著 ($P>0.05$), 即不能通过 RCF 值去推测产品的 $\delta^{13}\text{C}$ 、 $\delta^{15}\text{N}$ 值。这两种相反的试验结果说明, 在蛋黄的 RCF 值较高, 而 $\delta^{13}\text{C}$ 值却较低时, 该产品的颜色来源于人工色素。如玉米含量为 70% 的处理组, 在前期末, RCF 值为 10.50, 添加 60mg/kg 的色素组 RCF 值为 9.75, 二者色度值比较差异并不显著 ($P>0.05$), 但二者蛋黄的 $\delta^{13}\text{C}$ 值却差异极显著 ($P<0.01$), 玉米组为 -15.98‰, 而色素组为 -20.47‰。

许多研究结果表明, 动物组织中的 $\delta^{13}\text{C}$ 值可以推断其膳食 C_4 植物 (主要是玉米) 所占的比例^[12, 14]。本研究中, 蛋黄的色度与玉米含量呈正相关, 蛋鸡食用的玉米越多, 蛋黄颜色越深, 正因如此, 蛋黄的颜色与其 $\delta^{13}\text{C}$ 值呈显著正相关; 而色素组中, 色素的添加与否并未改变蛋黄的 $\delta^{13}\text{C}$ 值, 因此, 通过测定鸡蛋中的 $\delta^{13}\text{C}$ 值, 可以初步判断蛋黄的色度来源, 说明用稳定同位素质谱技术追溯鸡蛋中色素的来源是可行的。无论是玉米组还是色素组, 蛋黄色度与其 $\delta^{15}\text{N}$ 值之间没有相关性, 因此, 不能单独利用 $\delta^{15}\text{N}$ 值作为追溯色素来源的指标。

3 结论

饲料中的玉米含量与加丽素黄的添加量均可影响蛋黄的颜色。蛋黄色度与玉米含量呈正相关, 也与其 $\delta^{13}\text{C}$ 值呈显著正相关, 即玉米含量不同导致蛋黄的 $\delta^{13}\text{C}$ 值显著不同, 而加丽素黄的添加与否对蛋黄的 $\delta^{13}\text{C}$ 值无显著影响。无论是玉米组还是色素组, 蛋黄的 $\delta^{15}\text{N}$ 值无规律可寻, 与蛋黄色度之间无相关性。通过测定蛋黄的 $\delta^{13}\text{C}$ 值可以追溯鸡蛋中的色素来源, $\delta^{15}\text{N}$ 值可作为追溯动物饲料来源的参考指标。

参考文献

- [1] White J W, Doner L W. Mass spectrometric detection of high-fructose corn syrup in honey by use of $^{13}\text{C} / ^{12}\text{C}$ ratio: Collaborative study [J]. Journal of Association of Official Analytical Chemist, 1978, 61: 746-750
- [2] Rossmann A. Determination of stable isotope ratios in food analysis [J]. Food Reviews International, 2001, 17(3): 347-381
- [3] Camin F, Bontempo L, Heinrich K, et al. Multi-element (H, C, N, S) stable isotope characteristics of lamb meat from different European regions [J]. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2007, 389(1): 309-320
- [4] Yeonsik B, Mukesh K G, Kwangsik L. Origin assessment of domestic and imported beef sold in the Korean markets using stable carbon and oxygen isotopes [J]. Food Science and Biotechnology, 2012, 21(1): 233-237
- [5] Zhang L, PAN J R, ZHU C. Determination of the geographical origin of Chinese teas based on stable carbon and nitrogen isotope ratios, Journal of Zhejiang University-SCIENCE B (Biomedicine & Biotechnology) [J]. 2012, 13(10): 824-830
- [6] Li Q, Chen L S, Ding Q B, et al. The stable isotope signatures of blackcurrant (*Ribes nigrum L.*) in main cultivation regions of China: implications for tracing geographic origin [J]. European Food Research and Technology, 2013, 237: 109-116
- [7] Li G C, Wu Z J, Wang Y H, 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: 797-802
- [8] Joachim M, Gieseemann A. Follow-up of stable isotope analysis of organic versus conventional milk [J]. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2010, 398: 1493-1500
- [9] Móri C, Garcia E A, Ducatti C, et al. Traceability of animal byproducts in Quail (*Coturnix japonica*) tissues using carbon ($^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$) and nitrogen ($^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$) stable isotopes [J]. Brazilian Journal of Poultry Science, 2007, 9(4): 263-269
- [10] Molquentin J, Gieseemann A. Differentiation of organically and conventionally produced milk by stable isotope and fatty acid analysis [J]. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2007, 388(1): 297-305
- [11] 郭波莉,魏益民,潘家荣,等.牛不同组织中稳定性碳同位素组成及变化规律研究[J].中国农业科学,2006,39(9):1885-1890
GUO Bo-li, WEI Yi-Ming, PAN Jia-rong, et al. Study on the Change of Stable Carbon Isotope Composition in Cattle Tissues [J]. Scientia Agricultura Sinica, 2006, 39(9): 1885-1890
- [12] Bahar B, Monahan F J, Moloney A P, et al. Alteration of the carbon and nitrogen stable isotope composition of beef by substitution of grass silage with maize silage [J]. Rapid Communications in Mass Spectrometry, 2005, 19: 1937-1942
- [13] Sponheimer M, Robinson T, Ayliffe L, et al. Nitrogen isotopes in mammalian herbivores: hair $\delta^{15}\text{N}$ values from a controlled feeding study [J]. International Journal of Osteoarchaeology, 2003, 13: 80-87
- [14] 郭波莉,魏益民,潘家荣,等.碳、氮同位素在牛肉产地溯源中的应用研究[J].中国农业科学,2007,40(2):365-372
GUO Bo-li, WEI Yi-Ming, PAN Jia-rong, et al. Application of Carbon and Nitrogen Isotope in Beef Origin Traceability [J]. Scientia Agricultura Sinica, 2007, 40(2): 365-372.