

综述

稳定同位素技术在食品检验中的应用研究进展

赵悦,金莹,吕宁,王萍,翟丽娜

(青岛海关技术中心,青岛海关风险防控分局,山东青岛 266000)

摘要:近年来,稳定同位素技术在产品质量安全控制和真实性鉴别方面被广泛应用。本文综述了该技术近年来在各类食品真伪鉴别和食品安全溯源中的研究进展,并对其应用前景进行展望,旨在推动稳定同位素技术在我国的应用步伐,以期为管理部门的监管提供参考。

关键词:稳定同位素技术;质量安全;检测;溯源;掺杂使假

中图分类号:R155 **文献标识码:**A **文章编号:**1004-8456(2023)03-0487-04

DOI:10.13590/j.cjfh.2023.03.027

Research progress on application of stable isotope technology in food inspection

ZHAO Yue, JIN Ying, LYU Ning, WANG Ping, ZHAI Lina

(Technology Center of Qingdao Customs, Qingdao Customs Risk Prevention and Control Branch, Shandong Qingdao 266000, China)

Abstract: In recent years, stable isotope technology has been widely used in product quality control and authenticity identification. This paper summarizes the research progress of this technology in food safety traceability and authenticity identification of various foods in recent years, looks forward to its application in China, and hope to provide reference for the administrative authorities.

Key words: Stable isotope technology; quality and safety; detection; traceability; adulteration

1913年,“同位素”一词由SODDY^[1]最早提出。同年,THOMSON^[2]证实了有同位素在自然界中的存在。同位素是指原子序数(质子数)相同而质量数(中子数)不同的元素,根据其稳定性可分为稳定性同位素和放射性同位素^[3]。稳定性同位素是天然存在的,具有相同质子数、不同中子数且半衰期大于10~15年的不具有放射性的一类同位素。稳定同位素技术与放射性元素示踪技术相比,由于具有示踪能力的微观性和灵活多变性、测试定量的高精度和整合、指示等多种功能,被广泛应用于多个领域。在食品检测领域,目前多应用同位素比值质谱仪(Isotope ratio-mass spectrometers, IR-MS)测定碳、氧、氮、氢等天然同位素比值微小差别的稳定同位素技术在鉴别酒类、饮品、蜂蜜、乳制品掺假,判断乳品、果汁、肉品、葡萄酒等食品的产地以及食品安全溯源等方

面具有重要地位,有利于推动实行有效的追溯体系,真正实现“从农田到餐桌”的安全保障。

1 稳定同位素技术在掺假中的应用

1.1 葡萄酒

葡萄酒中的乙醇来自于葡萄的自然发酵,但造假者为了自身利益,会在葡萄酒中加入食用酒精,这种做法低质廉价。PERINI与CAMIN^[3]利用同位素比值质谱法可有效确定出葡萄酒中乙醇的来源,即通过分析来自于意大利的葡萄酒(69个),原料为谷物及水果的蒸馏酒(59个)以及化学合成的乙醇样品(5个),进行测定并观察其乙醇中 $\delta^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ 比值得到 $\delta_{\text{葡萄酒}}^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ 为24%~36%,以水果和谷物为原料的 $\delta_{\text{蒸馏酒}}^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ 为10%~26%, $\delta_{\text{合成乙醇}}^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ 为-2%~12%。2020年,国家市场监督管理总局和中国国家标准化管理委员会发布了《葡萄酒掺水识别技术导则(征求意见稿)》的公告。该文件的颁行将对违反葡萄酒国标的掺水行为提供鉴别方法和手段,对葡萄酒品质起到提升作用。

1.2 果汁饮料

雷佳蕾等^[4]通过检测不同品种的鲜榨果汁和掺假果汁中的 δD 、 $\delta^{13}\text{C}$ 和 $\delta^{18}\text{O}$ 的值,得出结论为掺水

收稿日期:2021-12-27

基金项目:国家重点研发计划专项(2019YFC1605205);青岛海关科研项目(QK202023)

作者简介:赵悦 女 助理工程师 研究方向为食品营养与安全
E-mail:1354375345@qq.com

通信作者:金莹 女 农艺师 研究方向为食品营养与安全
E-mail:jiny81@163.com

果汁的 δD 和 $\delta^{18}O$ 低于鲜榨果汁的水,且掺假果汁中的 δD 和 $\delta^{18}O$ 值随掺水量增加而降低,掺假果汁二糖的 $\delta^{13}C$ 值不在鲜榨果汁的糖组分含量范围内。

再以水为例,普通瓶装水较便宜,声称冰川矿泉水的水却很贵,但两者之间的差异若采用一般化学方法很难检测出来。在这种情况下,若采用稳定同位素技术就很容易区分。因为在高原冰川地区,水的 ^{18}O 和 2H 的同位素明显低于平原地区。2017年,刘雪梅^[5]对近200个瓶装水样品进行了同位素分析,初步建立了我国瓶装水中的 $\delta^{18}O$ 和 δ^2H 的数据库,对部分冰川水进行了分析,得出了部分冰川水的水源地辨析。

1.3 乳制品

我国是全球第三大产奶国,也是乳制品进口大国。近年来,乳制品的掺假技术也在不断更新,目前乳制品的掺假主要分为三个方面:非法添加外来物、伪造高品质乳制品、产地造假。因此,解决乳制品的掺假问题对保障国民舌尖上的安全具有重要的意义。目前,乳制品中掺水、尿素、清洁剂、人造牛奶、三聚氰胺等方式,已有近红外光谱法、液相色谱-四极杆/离子阱串联质谱、中红外微波光谱法等方式加以检测,对于使用稳定同位素技术进行掺杂使假的检测,目前仅对复原乳冒充鲜牛乳有相关理论研究^[6],但缺乏验证数据。

1.4 蜂蜜

我国是世界上蜂蜜出口量最大的国家之一,蜂蜜具有应用范围广、药用价值以及营养价值高等特点,受到消费者的普遍青睐,因而近年来蜂蜜的掺假现象以及产地溯源的真实性备受关注。CABAÑERO等^[7]使用HPLC法检测了79个蜂蜜样品,数据表示,蜂蜜中的 $\delta^{13}C$ 值的变化范围为 $-14.2‰ \sim -27.2‰$, $\delta^{13}C_{\text{蛋白}}$ 值的变化范围为 $-23.6‰ \sim -26.9‰$,此结论可在一定范围内较为准确地地区分出C3植物糖与C4植物糖,因此可检测出蜂蜜中甜菜糖的掺假。

2 稳定同位素技术在溯源分析中的应用

2.1 葡萄酒

葡萄酒的酿造过程比较复杂,其同位素组成与葡萄酒的品种,产地以及酿造工艺都有较为密切的关系。DUTRA等^[8]分析了巴西南部产地的葡萄酒,通过酒水中 $\delta^{18}O$ 、Mg、Rb含量存在的显著区域差异,可作为产地判定的主要参数。ORELLANA等^[9]对不同产地的133种葡萄酒进行产地分类,分为4类,结合分析 $\delta^{18}O$ 和 δ^2H 同位素,可以实现葡萄酒地理分类并且分类正确率可达96%。

2.2 肉类

近年来,国内外利用稳定同位素技术对肉类食品产地溯源进行了大量研究,重点集中于C、H、O等稳定同位素方面^[10]。OSORIO等^[11-12]用C、H、N、S稳定同位素来鉴别牛的来源地以及喂养方式,通过对去除脂肪的牛肌肉组织的C、H、N、S稳定同位素的比值,再通过交叉验证,对远距离不同国家产地(欧盟与非欧盟国家)的分辨能力达到82%,进一步的典型判断分析比较不同饲喂全程管控的爱尔兰牛(精料投喂/牧草喂养),对屠宰前一直以牧草喂养的爱尔兰牛的识别准确率为100%。CAMIN等^[13]研究英国、法国、澳大利亚、德国、爱尔兰及意大利等地羊肉中的稳定同位素比值后发现,H同位素可反映各产区的降水情况以及地下水,C、N同位素反映出饲养方式与气候相关,S同位素可反映出产地的地理位置,可判别出各地羊的原产地,且正确率高于78%。郭波莉^[14]对中国牛肉的产地进行溯源研究发现,不同产地来源的牛肉中,稳定性C、N同位素组成差异显著,主要表现为不同产地牛膳食中的C4植物可通过 $\delta^{13}C$ 来反映,农区与牧区喂养的牛可以用来鉴别; $\delta^{15}N$ 指标对牛肉产地来源的判别率低于 $\delta^{13}C$ 指标,这两项指标($\delta^{13}C$ 和 $\delta^{15}N$)相互补充可较为准确地确定牛肉的产地来源。赵燕等^[15]在进一步研究中将正确率提高至100%,该研究表明,同位素(^{13}C 和 ^{15}N)与多元分析相结合可区分食牧草为主的藏区肉牛与食谷物为主的山东肉牛以及黑龙江肉牛。

2.3 乳制品

EHTESHAM等^[16]通过研究新西兰各地奶粉及散装奶粉中脂肪酸的 $\delta^{13}C$ 和 δ^2H 值,可确定其来源地。结果表明4种脂肪酸($C_{4:0}$ 、 $C_{14:0}$ 、 $C_{16:0}$ 、 $C_{18:1}$)和散装奶粉中 $\delta^{13}C$ 和 δ^2H 值与来源地有关。MOLKENTIN等^[17]经过分析后发现牛奶中 $\delta^{13}C$ 值的变化,发现市售牛奶 $\delta^{13}C$ 值中的最小值($-26.6‰$)高于有机牛奶 $\delta^{13}C$ 值中的最大值($-28‰$)。随后,MOLKENTIN^[18]将 $\delta^{13}C$ 值大于 $-26.6‰$ 作为普通牛奶的判定标准,追溯来自普通农场和有机农场的市售牛奶,结果显示此标准的准确率高达99%。该小组进一步研究有机牛奶与普通牛奶的 $\delta^{34}S$ 值,发现并无显著差异,但普通牛奶的 $\delta^{13}C$ 值为 $-23.29‰ \sim -21.16‰$,而有机牛奶的 $\delta^{13}C$ 值变化在 $-27.03‰ \sim -23.75‰$ 之间^[19]。我国采用稳定同位素技术对牛奶的来源地进行研究较晚。明荔莉等^[20]通过元素分析-稳定同位素比值质谱仪(Elemental analysis-isotope ratio mass spectrometry, EA-IRMS)建立了牛奶中碳稳定同位素检测方法。李鑫等^[21]利用元素分析仪-稳定同位素

质谱仪建立了原料乳粉中 $\delta^{13}\text{C}$ 和 $\delta^{15}\text{N}$ 值的检测方法,显示出良好的稳定性和重现性。

2.4 蜂蜜

不同蜜源植物的蜂蜜在口感、价格上各有不同。稳定同位素技术是目前较为可靠的蜂蜜溯源技术之一,其溯源研究主要包括产地的溯源以及品种的溯源两个方面。SCHELLENBER 等^[22]联合七个实验室在欧洲溯源计划的响应下共检测了来自欧洲的 20 个地区的 516 个蜂蜜样品,主要针对于蜂蜜样品中的 C、H、N 以及 S 稳定同位素比值的测定,发现 $\delta^{13}\text{C}$ 值主要受到产区中气候的影响, $\delta^2\text{H}$ 受到产区中地表水的影响,氮稳定同位素主要受地理位置以及地表地质的影响,碳和硫稳定同位素比值差异较大,结合以上特征可正确区分开 70% 的样品。KROPF 等^[23]使用蛋白稳定同位素技术对来自 4 个不同产区的 3 种蜂蜜样品进行产地溯源的检测,其中栗树蜜识别正确率可达 94.6%,刺槐蜜识别正确率可达 84.6%,椴树蜜的识别率可达 88.9%。

3 结语

随着我国社会经济的日益发展和人民生活水平的不断提高,食品安全问题在社会上亦备受关注。食品安全问题与人民群众的健康紧密相关,对国民经济发展、社会安全稳定有着深远的影响。稳定同位素技术准确性高,稳定性好,是确定食品真实性和产地来源的有效工具,在食品掺杂使假和溯源等方面具有广阔的发展前景。虽然目前我国对于稳定同位素技术在食品掺假鉴别及产地追溯中已经得到了实际应用,但是在部分食品中的研究较少,对于产地溯源的正确率也难以到达 100%,距离形成完整有效的检验方法技术仍需进一步地探索研究。因此在未来对于稳定同位素技术的研究中应该加强不同国家以及地区间的联系,进而完善并建立具有广泛意义的数据库以及溯源模型,提高检测效率,在实际的检测工作中得以快速应用,实现使用价值。

参考文献

- [1] SODDY F. Intra-atomic charge [J]. *Nature*, 1913, 92(2301): 399-400.
- [2] THOMSON J J. Bakerian lecture: Rays of positive electricity [J]. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character*, 1913, 89(607): 1-20.
- [3] PERINI M, CAMIN F. $\Delta^{18}\text{O}$ of ethanol in wine and spirits for authentication purposes [J]. *Journal of Food Science*, 2013, 78(6): C839-C844.
- [4] 雷佳蕾, 田丹, 薛佳, 等. δD , $\delta^{18}\text{O}$ 和 $\delta^{13}\text{C}$ 同位素比率质谱法在鲜榨苹果汁鉴别中的应用 [J]. *食品与发酵工业*, 2020, 46

- (9): 234-242.
- LEI J L, TIAN D, XUE J, et al. Application of isotope ratio mass spectrometers of δD , $\delta^{18}\text{O}$, & $\delta^{13}\text{C}$ in the authentication of fresh apple juice [J]. *Food and Fermentation Industries*, 2020, 46(9): 234-242.
- [5] 刘雪梅. 中国瓶装水中的稳定氢氧同位素特征 [D]. 兰州: 西北师范大学, 2017.
- LIU X M. The stable hydrogen and oxygen isotope characteristic of bottled water in China [D]. Lanzhou: Northwest Normal University, 2017.
- [6] LIN G P, RAU Y H, CHEN Y F, et al. Measurements of δD and $\delta^{18}\text{O}$ stable isotope ratios in milk [J]. *Journal of Food Science*, 2003, 68(7): 2192-2195.
- [7] CABAÑERO A I, RECIO J L, RUPÉREZ 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(26): 9719-9727.
- [8] 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.
- [9] ORELLANA S, JOHANSEN A M, GAZIS C. Geographic classification of US Washington State wines using elemental and water isotope composition [J]. *Food Chemistry: X*, 2019, 1: 100007.
- [10] 郭波莉, 魏益民, 魏帅, 等. 牦牛肉中稳定同位素指纹特征及影响因素 [J]. *中国农业科学*, 2018, 51(12): 2391-2397.
- GUO B L, WEI Y M, WEI S, et al. The characters and influence factors of stable isotope fingerprints in yak muscle [J]. *Scientia Agricultura Sinica*, 2018, 51(12): 2391-2397.
- [11] OSORIO M T, MOLONEY A P, SCHMIDT O, et al. Multielement isotope analysis of bovine muscle for determination of international geographical origin of meat [J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2011, 59(7): 3285-3294.
- [12] OSORIO M T, MOLONEY A P, SCHMIDT O, et al. Beef authentication and retrospective dietary verification using stable isotope ratio analysis of bovine muscle and tail hair [J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2011, 59(7): 3295-3305.
- [13] 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.
- [14] 郭波莉. 牛肉产地同位素与矿物元素指纹溯源技术研究 [D]. 北京: 中国农业科学院, 2007: 84-88.
- GUO B L. Technological study of isotope and mineral element fingerprint for cattle geographical origin traceability [D]. Beijing: Chinese Academy of Agricultural Sciences, 2007: 84-88.
- [15] 赵燕, 吕军, 杨曙明. 稳定同位素技术在农产品溯源领域的研究进展与应用 [J]. *农产品质量与安全*, 2015(6): 35-40.
- ZHAO Y, LV J, YANG S M. Research progress on application of stable isotope technology in food inspection [J]. *Quality and Safety of Agro-Products*, 2015(6): 35-40.
- [16] EHTESHAM E, HAYMAN A R, MCCOMB K A, et al. Correlation of geographical location with stable isotope values of hydrogen and carbon of fatty acids from New Zealand milk and

- bulk milk powder[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2013, 61(37): 8914-8923.
- [17] MOLKENTIN J, GIESEMANN 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.
- [18] MOLKENTIN J. Authentication of organic milk using $\delta^{13}\text{C}$ and α -linolenic acid content of milk fat[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2009, 57(3): 785-790.
- [19] MOLKENTIN J, GIESEMANN A. Follow-up of stable isotope analysis of organic versus conventional milk[J]. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2010, 398(3): 1493-1500.
- [20] 明荔莉, 范稚莉, 毕林彬, 等. 碳稳定同位素在牛奶产地溯源中的应用[J]. 检验检疫学报, 2019, 29(5): 111-112.
MING L L, FAN Z L, BI L B, et al. Application of carbon isotope in geographical origin traceability of milk[J]. Journal of Inspection and Quarantine, 2019, 29(5): 111-112.
- [21] 李鑫, 陈小珍, 张东雷, 等. 元素分析-稳定同位素质谱同时测定 $\delta^{13}\text{C}/\delta^{15}\text{N}$ 在原料乳粉检验中的应用[J]. 分析科学学报, 2013, 29(3): 356-360.
LI X, CHEN X Z, ZHANG D L, et al. Simultaneous determination of $\delta^{13}\text{C}/\delta^{15}\text{N}$ in raw milk powder by elemental analysis-isotope ratio mass spectrometry[J]. Journal of Analytical Science, 2013, 29(3): 356-360.
- [22] SCHELLENBERG A, CHMIELUS S, SCHLICHT C, et al. Multielement stable isotope ratios (H, C, N, S) of honey from different European regions[J]. Food Chemistry, 2010, 121(3): 770-777.
- [23] KROPF U, GOLOB T, NEČEMER M, et al. Carbon and nitrogen natural stable isotopes in Slovene honey: Adulteration and botanical and geographical aspects[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2010, 58(24): 12794-12803.

《中国食品卫生杂志》2023年征稿征订启事

《中国食品卫生杂志》创刊于1989年,由中华人民共和国国家卫生健康委员会主管,中华预防医学会、中国卫生信息与健康医疗大数据学会共同主办,刊号:ISSN 1004-8456/CN 11-3156/R,邮发代号:82-450,月刊,国内公开发行人。本刊是2008、2011、2017、2020版中文核心期刊,中国科学引文数据库核心刊(C刊),中国科技核心期刊,中国精品科技期刊。中国知网(CNKI)全文收录。2020年版影响因子1.553,在预防医学领域影响力指数排名第8(8/86)。曾连续多年获得中华预防医学会优秀期刊一等奖。

刊登范围:食品卫生领域的科研方法及成果,检验检测技术(包括化学分析技术、微生物检验技术、毒理学方法),有毒有害物质的监测、评估、标准的研究,监督管理措施及方法,应用营养等。

主要栏目:专家述评、论著、研究报告、实验技术与方法、监督管理、调查研究、食品安全标准及监督管理、风险监测、风险评估、应用营养、食源性疾病、综述及国际标准动态。

刊发周期:审稿通过后一般在2个月左右刊出。对具有创新性的优秀论文开通绿色通道,加急审稿、优先发表。

欢迎投稿 欢迎订阅

投稿网址: <http://www.zgspws.com>

订 阅:2023年《中国食品卫生杂志》。每期定价40元,全年480元。

订阅方式可以通过以下:

- 1、杂志官方网站订阅(详情见官网 www.zgspws.com、可咨询购买过刊)。
- 2、通过邮局订阅,邮发代号82-450。
- 3、通过杂志淘宝店,微信公众号线上购买(详情请扫描以下二维码关注)。

地 址:北京市朝阳区广渠路37号院2号楼802室

《中国食品卫生杂志》编辑部

电 话:010-52165596 **邮 政 编 码:**100021 **E-mail:**spws462@163.com



杂志公众号



杂志淘宝店



杂志微店