

基于 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 和 ^{13}C 对进口大麦进行产地溯源

马明^{1,2}, 冯睿^{1,2}, 李锦花^{1,2}, 张吉红¹, 刘永丰¹, 施滔³, 曹国洲^{1,2},
陈先锋^{1,2}, 殷居易^{2*}

(1. 宁波海关技术中心, 宁波 315012; 2. 宁波检验检疫科学技术研究院, 宁波 315012;
3. 宁波中盛产品检测有限公司, 宁波 315048)

摘要: **目的** 建立基于 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 和 $\delta^{13}\text{C}$ 稳定同位素比值质谱法(stable isotope ratio mass spectrometry, IRMS)的进口大麦产地溯源技术。**方法** 样品干燥粉碎后, 经硝酸消解, 锶特效树脂净化后利用热电离质谱法(thermal ionization mass spectrometry, TIMS)分析检测 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$; 样品用锡囊包裹后, 利用元素分析-稳定同位素比值质谱法分析检测 $\delta^{13}\text{C}$; 利用 SPSS 25.0 软件对进口大麦的 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 和 $\delta^{13}\text{C}$ 进行正态性验证、方差分析、事后多重比较分析和判别分析。**结果** 不同进口国大麦中的 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 和 $\delta^{13}\text{C}$ 具有显著性差异, 经判别分析, 进口自澳大利亚、法国和美国的大麦可以达到 100% 正确判别率, 整体正确判别率达到 86.2%, 若将美国和加拿大进口的大麦归类为北美洲进口大麦, 则可实现进口自北美、法国和澳大利亚大麦的 100% 正确判别率。**结论** 利用 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 和 $\delta^{13}\text{C}$ 可以对不同进口国大麦进行产地溯源分析。

关键词: $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$; $\delta^{13}\text{C}$; 进口大麦; 产地溯源; 稳定同位素比值质谱法

Origin traceability of imported barley based on $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ and $\delta^{13}\text{C}$

MA Ming^{1,2}, FENG Rui^{1,2}, LI Jin-Hua^{1,2}, ZHANG Ji-Hong¹, LIU Yong-Feng¹, SHI Tao³,
CAO Guo-Zhou^{1,2}, CHEN Xian-Feng^{1,2}, YIN Ju-Yi^{2*}

(1. Ningbo Customs Technical Center, Ningbo 315012, China; 2. Ningbo Academy of Science and Technology for Inspection and Quarantine, Ningbo 315012, China; 3. Ningbo Joysun Product Testing Co., Ltd., Ningbo 315048, China)

ABSTRACT: Objective To establish the origin traceability technology of imported barley based on $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ and $\delta^{13}\text{C}$ stable isotope ratio mass spectrometry. **Methods** The samples were dried and crushed, digested with nitric acid, purified with strontium-specific resin, and then $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ was analyzed and detected by thermal ionization mass spectrometry (TIMS); after the samples were wrapped with tin capsules, $\delta^{13}\text{C}$ was detected by elemental analysis-stable isotope ratio mass spectrometry (IRMS); the SPSS 25.0 software was used for normality verification, variance analysis, post multiple comparison analysis and discriminant analysis of $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ and $\delta^{13}\text{C}$ of imported barley. **Results** The $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ and $\delta^{13}\text{C}$ values of barley from different importing countries showed significant differences, the barley imported from Australia, France and the United States could achieve 100% correct

基金项目: 中华人民共和国海关总署科研项目(2019HK089、2021HK160)、宁波市公益性计划项目(2019C50032)、宁波市自然科学基金项目(2019A610440)

Fund: Supported by the Scientific Research Projects of Customs of the People's Republic of China (2019HK089, 2021HK160), the Ningbo Public Welfare Scientific Research Projects (2019C50032), and the Ningbo Natural Science Foundation Project (2019A610440)

*通信作者: 殷居易, 硕士, 高级工程师, 主要研究方向为食品农产品真实性鉴定及溯源技术。E-mail: 470189654@qq.com

*Corresponding author: YIN Ju-Yi, Master, Senior Engineer, Ningbo Custom Technical Center, No.8, Huikang Road, Yinzhou District, Ningbo 315012, China. E-mail: 470189654@qq.com

discrimination rate and the overall correct discrimination rate reached 86.2%, if the barley imported from the United States and Canada was classified as North American imported barley, the 100% correct discrimination rate of barley imported from North America, France and Australia could be achieved. **Conclusion** The origin traceability of barley from different importing countries can be analyzed using $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ and $\delta^{13}\text{C}$.

KEY WORDS: $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$; $\delta^{13}\text{C}$; imported barley; origin traceability; stable isotope ratio mass spectrometry

0 引言

大麦是世界上重要的粮食作物之一,也是食品、饲料、酿造啤酒、淀粉生产的重要原材料,其全球种植面积仅次于小麦、水稻、玉米,居于第 4 位^[1]。长期以来我国大麦产量无法满足国内消费需求,为弥补这一缺口,每年需要进口大量大麦,据中国海关总署的统计数据,2020 年全年我国进口大麦 808 万 t,在我国进口的粮食作物中居第 4 位,进口贸易额高达 187989.1 万美元,主要进口国有澳大利亚、加拿大、法国、美国等^[2]。由于不同国家和我国签订的贸易协议有所区别,不同国家大麦的品质、安全、关税税率和价格也不尽一致。因此,研究和建立进口大麦进口国溯源技术对保护我国大麦进口品质、维护我国贸易利益、防止个别国家通过将大麦转运至低关税国家,冒充低关税国家产品破除我国关税壁垒具有重要意义。

稳定同位素质谱技术是目前研究最为广泛的农产品产地溯源技术^[3],其依据的原理是植物中的稳定同位素与植物的生长环境高度相关,且存在自然分馏^[4]。目前在中国,已经有车厘子^[5]、杨梅^[6]、红枣^[7-9]、黑加仑^[10]等水果产地溯源和小麦^[11-13]、大米^[14-17]、大豆^[18-23]和茶叶^[24-25]等农产品产地溯源相关研究和应用。然而,稳定同位素质谱技术用于大麦产地溯源还未见报道。

本研究利用热电离子质谱法(thermal ionization mass spectrometry, TIMS)对进口大麦中的 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 进行测定,利用稳定同位素质谱法(stable isotope ratio mass spectrometry, IRMS)对进口大麦中的 $\delta^{13}\text{C}$ 进行测定,利用 SPSS 25.0 软件对进口大麦中的 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 和 $\delta^{13}\text{C}$ 进行方差分析、事后多重比较分析和判别分析,建立基于 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 和 $\delta^{13}\text{C}$ 稳定同位素比值的进口大麦进口国溯源技术,以期保护我国大麦进口品质、维护我国贸易利益。

1 材料与方法

1.1 仪器与试剂

Triton Plus 热电离子质谱仪,配焊带装置 Spot-Weld Device 及点样装置 Filament Loading Kit、微旋转柱(美国赛默飞公司); ISOPRIME 100 稳定同位素质谱仪、vario Micro CUBE 元素分析仪(德国艾力蒙塔公司); GYQ-100A

质谱灯丝去气装置(北京艺冠谱仪科技公司); Multiwave PRO 微波消解仪(奥地利安东帕公司); C-MAG HP10 电热板(德国 IKA 集团); DST-1000 酸纯化装置(美国 Saville 公司); ZM 200 冷冻粉碎机(德国 Retsch 公司); XS205 DU 万分之一分析天平(梅特勒-托利多仪器上海有限公司); Advance A10 超纯水仪(美国默克密理博公司); 试验用水为 Mill-Q 超纯水。

硝酸(高纯半导体级)、85%磷酸(优级纯)(德国 Sigma Fluka 公司); 氢氟酸、盐酸(高纯半导体级,北京沃凯生物科技有限公司); 氯化钽(纯度为 99.999%,优级纯)、硅酸(纯度为 99.9%,分析纯)(美国 Sigma-Aldrich 公司); 铼带(优级纯,美国 Thermo Fisher Scientific 公司); 铈特效树脂(美国 Triskem 公司); 碳酸铈同位素标准物质 NBS 987(纯度为 99.0%, $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}=0.71034\pm 0.00026$)(美国 NIST 公司); 稳定同位素国际标准参考物质 IAEA-600 ($\delta^{13}\text{C}=-27.84\text{‰}$, $\delta^{15}\text{N}=1\text{‰}$ air N_2)(奥地利国际原子能机构)。

大麦样本取自宁波海关技术中心植物检疫实验室、宁波海关动植处、黄埔海关技术中心等,样本数量及进口国分别为:加拿大(Canada, CAN) 20 个、法国(France, FRA) 18 个、澳大利亚(Australia, AUS) 22 个、美国(the United States of America, USA) 5 个。

1.2 五氟化钽发射剂的配制

称取 0.02 g 氯化钽于 15 mL 聚四氟乙烯溶样杯中,加入 300 μL 水,使其水解,2 h 后依次加入 20 μL 氢氟酸、20 μL 浓磷酸、200 μL 浓硝酸和 800 μL 水,盖上盖子在电热板上加热并使其溶解并平衡。

1.3 样品前处理

称取 5 g 左右大麦样品,去除其中的杂草、碎石等杂物,置于粉碎机中粉碎,过 80 目筛,置于洁净的样品袋中备用。

称取 1 g 粉碎后的大麦粉置于微波消解罐中,加入 5 mL 硝酸,室温静置预消解 12 h,再加入 2 mL 硝酸和 2 mL 双氧水,密封后于微波消解仪中进行消解,消解程序设置为 5 min 升到 400 W,保持 5 min,然后在 5 min 内升至 800 W,保持 40 min,降温至室温。消解完成后,将液体转移至 15 mL 聚四氟乙烯溶样杯中,放置于电热板上 150 $^{\circ}\text{C}$ 加热蒸干,用 0.5 mL 3 mol/L 硝酸溶解后离心,取上清液备用。

精确称取粉碎大麦 1~2 mg 于锡囊内, 用洁净镊子包裹好锡囊。

1.4 铯的检测

(1) 纯化

将铯特效树脂用 3 mol/L 硝酸制成悬浊液, 取适量悬浊铯特效树脂装入微旋转柱中, 制备成铯纯化柱。用 1:1 (V:V) 的硝酸/水和水交替清洗树脂柱 2~3 次, 然后依次用体积比 1:1 (V:V) 硝酸/水、6 mol/L 盐酸和水洗柱, 再用 3 mol/L 硝酸淋洗铯纯化树脂柱。将消解后复溶样品的上清液全部转入铯纯化柱中, 分别用 3 mol/L 硝酸淋洗, 然后 0.05 mol/L 硝酸洗脱铯。收集铯洗脱液于聚四氟乙烯溶样杯中, 置于电热板上蒸干。

(2) 点样

首先将铯带置于乙醇中浸泡清洗, 取出晾干后, 剪成 1.5 cm 小段, 用模具将铯带折成“几”字形, 两端连接插件电极柱, 将铯带点焊到插件上, 然后置于质谱灯丝去气装置中分别 1 A 电流和 4 A 电流各 15 min 真空去气, 自然冷却备用。

用 3% 的硝酸溶解纯化后的样品, 用微量移液器移取 1 μL 的五氟化钽发射剂于铯带中央, 通电 0.8 A 升温干燥五氟化钽发射剂, 然后再将样品点于铯带的五氟化钽上, 再次通电升温干燥样品, 最后滴加 1 μL 五氟化钽发射剂, 蒸干后通电 2.2 A 活化样品带, 插件安装到样品盘上, 再置于热电离质谱仪样品架中待测。

取同位素标准物质 NBS987 用硝酸溶液配制成质量浓度为 1 $\mu\text{g}/\mu\text{L}$ 的混合溶液, 与样品进行同样的操作, 热电离质谱仪检测 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值。

(3) 铯同位素比值的测定

热电离质谱仪杯结构为 ^{84}Sr 、 ^{85}Rb 、 ^{86}Sr 、 ^{87}Sr 、 ^{88}Sr , 同时采用干扰元素校正(interference element correction, IEC)校正 $^{87}\text{Rb}/^{85}\text{Rb}$ 为 0.386000, 归一化校正以 $^{88}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 8.375209 为内标, 每组测定完成后轮流交换法拉第杯之间的放大器以减少增益效应。

在关闭分析门的状态下逐渐升高铯带上的电流至温度达到 1450 $^{\circ}\text{C}$ 左右时, 待真空度达到要求值, 打开分析门, 观察信号, 样品信号达到最大值即可开始采集数据。

1.5 $\delta^{13}\text{C}$ 的测定

按 1.3 用锡囊包裹好的大麦样本, 依次放置在元素分析仪自动进样器上, 设置进样程序, 依次进样。元素分析仪氦气吹扫流量为 200 mL/min, 氧化炉和还原炉温度分别为 1150 $^{\circ}\text{C}$ 和 850 $^{\circ}\text{C}$, 进入质谱仪载气流量为 100 mL/min。各样品燃烧产生的气体洗脱进入质谱仪进行测定。计算机界面收集离子流并计算每个样品的 δ 值。

在稳定同位素比质谱仪测定序列开始、结束以及每 6

个样品中间各插入一个标准品测定其 $\delta^{13}\text{C}$ 值。数据处理运用 Ionvantage 软件, $\delta^{13}\text{C}$ 峰开始和结束的斜度、灵敏度分别设为 0.6 和 0.6 mV/s。 $\delta^{13}\text{C}$ 值的计算如公式(1):

$$\delta/\text{‰} = [(R_{\text{sample}}/R_{\text{standard}}) - 1] \times 1000 \quad (1)$$

其中 R_{sample} 表示所测样品中 ^{13}C 丰度与 ^{12}C 丰度之比, R_{standard} 表示标准样品中的 ^{13}C 丰度与 ^{12}C 丰度之比[-27.84‰维也纳 PeeDee 箭石标准(vienna pee dee belemnite, V-PDB)], $\delta^{13}\text{C}$ 方法精密度 0.1‰。

1.6 数据处理

利用 SPSS 25.0 软件对测定的数据进行正态性验证、单因素方差分析(one-way analysis of variance, one-way ANOVA)、LSD (fisher's least significant difference)多重比较(显著水平设定为 $\alpha=0.05$)和 Fisher 判别分析。

2 结果与分析

2.1 不同国家大麦 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 和 $\delta^{13}\text{C}$ 正态性验证

稳定同位素比值分布的正态性既反映了农产品中稳定同位素比值的分布趋势, 也是进行方差分析、事后多重比较分析的前提假设, 由于各组大麦样本数量小于 50, 因此对不同国家进口大麦的 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 和 $\delta^{13}\text{C}$ 进行夏皮洛-威尔克检验(Shapiro-Wilk test, S-W 检验), 置信度为 95%, 结果见表 1。

表 1 不同进口国大麦稳定同位素比值正态性检验结果
Table 1 Test results of normality of barley stable isotope ratio in different importing countries

稳定同位素比值	显著性			
	加拿大	法国	澳大利亚	美国
$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$	0.200	0.200	0.167	0.065
$\delta^{13}\text{C}$	0.200	0.200	0.200	0.200

由表 1 可知, 进口自加拿大、法国、澳大利亚和美国的大麦的 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 和 $\delta^{13}\text{C}$ 的 S-W 检验结果显著性均大于 0.05, 说明进口自上述 4 个不同国家的大麦 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 和 $\delta^{13}\text{C}$ 均呈正态分布。

2.2 不同进口国大麦 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 和 $\delta^{13}\text{C}$ 稳定同位素比值分布分析

以进口国为类别轴, 稳定同位素比质谱为纵轴, 绘制不同进口国大麦稳定同位素比质谱箱图, 同时利用 SPSS 25.0 对进口大麦的 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 和 $\delta^{13}\text{C}$ 稳定同位素比值分布进行统计分析, 结果见图 1。

由图 1 可以看出, 进口自不同国家的大麦样本 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 和 $\delta^{13}\text{C}$ 具有类似的分布趋势, 进口自澳大利亚的大麦 $\delta^{13}\text{C}$ 和 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值最高, 进口自法国的大麦 $\delta^{13}\text{C}$ 和 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值最低。其中, 进口自不同国家的大麦

$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值具有较为明显的区分: 进口自法国的大麦 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值的最大值为 0.70887324, 低于进口自美国和加拿大的大麦的 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值的最低值, 进口自澳大利亚的大麦的 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值最低值为 0.71278372, 高于进口自加拿大和美国的大麦的 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值最高值。植物中的锶元素来自于土壤, 其中 ^{87}Sr 是 ^{87}Rb 的天然衰变的产物, 由于每个地区岩床中由 ^{87}Rb 放射衰变产生的 ^{87}Sr 含量具有差异, 故 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 具有区域性特征, 因此不同进口国大麦样本中 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 的差异源自于其产地的土壤地质因素; 从 $\delta^{13}\text{C}$ 上看, 大麦显示出了典型的 C_3 植物的 $\delta^{13}\text{C}$ 特征, 由于植物体内碳元素主要来自于植物的光合作用, 同时受不同地域温度、大气压力、光照等环境因子的影响, 不同产地大麦 $\delta^{13}\text{C}$ 的差异可能与其产地环境存在的差异相关。

进一步利用不同进口国大麦的 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值为横坐标, $\delta^{13}\text{C}$ 为纵坐标, 对不同进口国大麦制作散点图, 如图 2 所示。

由图 2 可以看出, 进口自加拿大和美国的大麦样本 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 和 $\delta^{13}\text{C}$ 稳定同位素比值有重叠, 但进口自法国、澳大利亚与进口自加拿大和美国的大麦样本具有较为明显的区分。如果将进口自加拿大和美国的大麦作为北美地区来看待, 那么进口自法国、澳大利亚和北美地区的大麦具有明显的区分态势。这可能是由于美国和加拿大距离较近,

且处于同一大陆地区, 其气候条件和地质条件更为接近的原因所致。

2.3 不同进口国大麦 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 和 $\delta^{13}\text{C}$ 稳定同位素方差分析

以进口国别作为因子, $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 和 $\delta^{13}\text{C}$ 作为因变量, 置信区间为 95%, 对不同进口国大麦 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 和 $\delta^{13}\text{C}$ 稳定同位素比值进行单因素方差分析, 结果见表 2。

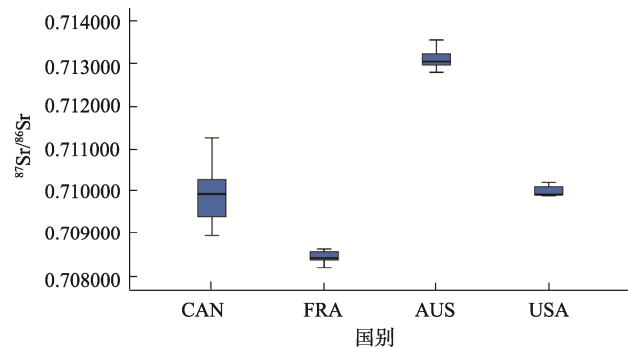


图 1 不同进口国大麦稳定同位素比值箱图

Fig.1 Box diagram of barley stable isotope ratio from different importing countries

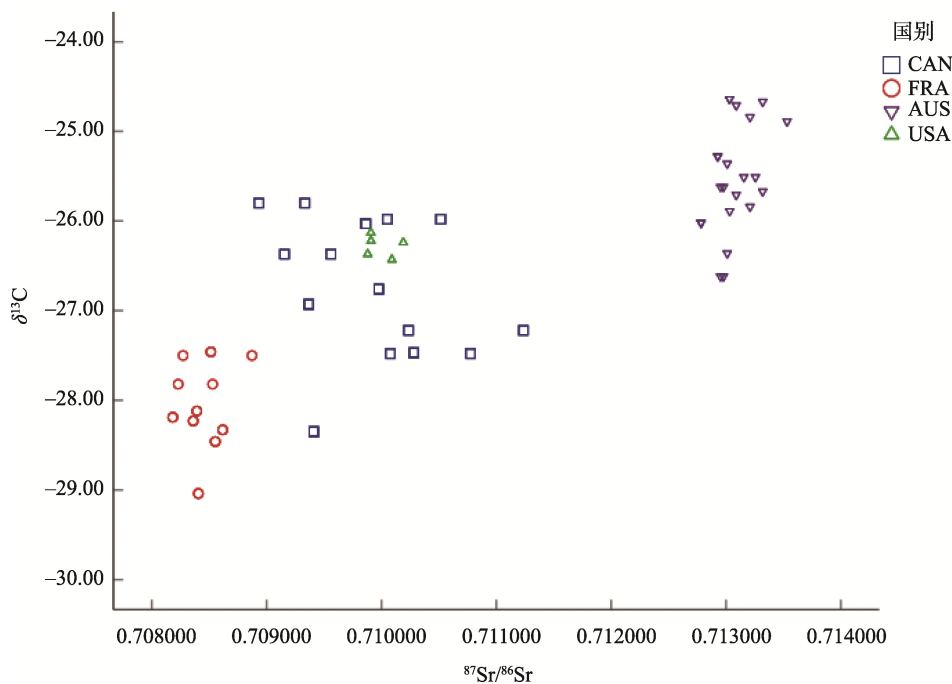


图 2 进口大麦 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 和 $\delta^{13}\text{C}$ 分布散点图

Fig.2 Scatter diagram of stable isotope distribution for $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ and $\delta^{13}\text{C}$ in imported barley

表 2 不同进口国大麦稳定同位素比值单因素方差分析结果
Table 2 Results of ANOVA of stable isotope ratios of barley from different importing countries

		自由度	F	显著性
$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$	组间	3	612.310	0.000
	组内	61		
	总计	64		
$\delta^{13}\text{C}$	组间	3	59.147	0.000
	组内	61		
	总计	64		

由表 2 可知, $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 和 $\delta^{13}\text{C}$ 组间显著性均为 0.000 < 0.05, 说明不同进口国大麦 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 和 $\delta^{13}\text{C}$ 同位素比值有显著性差异, 但是两两国家间是否具有显著性差异, 还需要进行事后多重比较分析。

2.4 不同进口国大麦 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 和 $\delta^{13}\text{C}$ 稳定同位素比值事后多重比较分析

对不同进口国大麦 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 和 $\delta^{13}\text{C}$ 稳定同位素比值进行 LSD 事后多重比较分析, 结果见表 3。

表 3 不同进口国大麦 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 和 $\delta^{13}\text{C}$ 稳定同位素比值事后多重比较显著性结果

稳定同位素 比值	进口国 别	进口国别			
		加拿 大	法国	澳大利 亚	美国
$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$	加拿大	N/A	0.000	0.000	0.970
	法国	0.000	N/A	0.000	0.000
	澳大利 亚	0.000	0.000	N/AAUS	0.000
	美国	0.970	0.000	0.000	N/A
	加拿大	N/A	0.000	0.000	0.036
$\delta^{13}\text{C}$	法国	0.000	N/A	0.000	0.000
	澳大利 亚	0.000	0.000	N/A	0.000
	美国	0.036	0.000	0.000	N/A

注: N/A 代表不适用。

由表 3 可以看出, 从 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值角度上分析, 进口自美国和加拿大的大麦其 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值没有显著性差异, 但与法国、澳大利亚有显著性差异, 从 $\delta^{13}\text{C}$ 角度分析, 则进口自加拿大、法国、澳大利亚和美国的大麦 $\delta^{13}\text{C}$ 显著性均 < 0.05, 具有显著性差异。说明可以利用 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值和 $\delta^{13}\text{C}$ 对大麦进口国别进行溯源。

2.5 基于 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值和 $\delta^{13}\text{C}$ 的进口大麦进口国别判别分析

利用 SPSS 25.0 对 4 个主要进口国大麦样本的稳定同位

素比值进行判别分析, 以进口国别为分组变量, 以稳定同位素比值 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值和 $\delta^{13}\text{C}$ 为自变量, 进行 Fisher 线性判别分析, 进口自法国、澳大利亚和美国的大麦均可实现 100% 的正确判别率, 进口自加拿大的大麦只能实现 65% 的正确判别率, 整体正确判别率达到 86.2%, 然而, 进口自加拿大的大麦被误判的进口国均为美国, 因此, 如果将加拿大和美国作为北美地区, 则可实现进口自北美、法国和澳大利亚大麦的全部正确判别。

3 结 论

本研究通过利用热电质谱技术检测进口大麦中的 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, 利用稳定同位素质谱技术测定进口大麦中的 $\delta^{13}\text{C}$, 利用 SPSS 25.0 软件对进口自加拿大、法国、澳大利亚和美国的大麦中的 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值和 $\delta^{13}\text{C}$ 进行方差分析和判别分析。方差分析结果表明, 进口自加拿大、法国、澳大利亚和美国的大麦 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值和 $\delta^{13}\text{C}$ 具有显著性差异, 可以用于大麦进口国别的溯源; 判别分析结果表明, 利用 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值和 $\delta^{13}\text{C}$ 可以对进口自法国、澳大利亚和美国的大麦实现 100% 正确判别率, 如果将加拿大和美国作为北美地区, 则可实现进口自北美、法国和澳大利亚的大麦的 100% 正确判别。有助于通过技术手段识别我国进口大麦原产国信息, 为我国维护进口大麦的贸易公平, 保护我国大麦进口的技术性贸易措施提供技术支持。

参考文献

- [1] 张琳. 中国大麦供给需求研究[D]. 北京: 中国农业科学院, 2014.
ZHANG L. Research of Chinese barley supply and demand [D]. Beijing: Chinese Academy of Agricultural Sciences Dissertation, 2014.
- [2] 中华人民共和国海关总署. 2020 年 12 月进口主要商品量值表(人民币值)[EB/OL]. [2021-01-18]. <http://www.customs.gov.cn/customs/302249/zfxxgk/2799825/302274/302277/302276/3516038/index.html> [2021-08-05].
General Administration of Customs of the People's Republic of China. Table of import value of main commodities in December 2020 (RMB value) [EB/OL]. [2021-01-18]. <http://www.customs.gov.cn/customs/302249/zfxxgk/2799825/302274/302277/302276/3516038/index.html> [2021-08-05].
- [3] 刘雯雯, 陈岩, 杨慧, 等. 稳定同位素及矿物元素分析在谷物产地溯源中应用的研究进展[J]. 食品科学, 2019, 40(13): 340-348.
LIU WW, CHEN Y, YANG H, et al. Recent advances in the application of stable isotope and mineral element analysis in tracing the geographical origin of cereal grains [J]. Food Sci, 2019, 40(13): 340-348.
- [4] 郭波莉, 魏益民, 潘家荣. 同位素指纹分析技术在食品产地溯源中的应用进展[J]. 农业工程学报, 2007, 23(3): 284-289.
GUO BL, WEI YM, PAN JR. Progress in the application of isotopic fingerprint analysis to food origin traceability [J]. Trans Chin Soc Agric Eng, 2007, 23(3): 284-289.
- [5] 金俊, 郑方媛, 周秀雯, 等. 稳定同位素指纹分析在车厘子产地溯源中的应用[J]. 核农学报, 2020, 34(8): 1722-1728.
JIN J, ZHENG FY, ZHOU XW, et al. Application of stable isotope

- fingerprint analysis in the origin tracing of cherries [J]. *J Nucl Agric Sci*, 2020, 34(8): 1722–1728.
- [6] 胡桂仙, 邵圣枝, 张永志, 等. 杨梅中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 GX, SHAO SZ, ZHANG YZ, *et al.* Characterization of stable isotope and multi-elements in myricarubra for its traceability of geographic origin [J]. *J Nucl Agric Sci*, 2017, 31(12): 2450–2459.
- [7] 何伟忠, 赵多勇, 范盈盈, 等. 新疆红枣营养品质与稳定同位素及矿物元素特征产地溯源比较[J]. *核农学报*, 2021, 35(5): 1099–1112.
HE WZ, ZHAO DY, FAN YY, *et al.* Comparison of the nutrient quality, stable isotope and multi-element characteristics of Xinjiang jujube for origin traceability [J]. *J Nucl Agric Sci*, 2021, 35(5): 1099–1112.
- [8] 康露, 朱靖蓉, 赵多勇, 等. 锶同位素溯源若羌灰枣产地的可行性研究[J]. *新疆农业科学*, 2017, 54(6): 1066–1075.
KANG L, ZHU JR, ZHAO DY, *et al.* Strontium isotopes to trace the geographical origin of *Ruoqiang jujube* [J]. *Xinjiang Agric Sci*, 2017, 54(6): 1066–1075.
- [9] 王红云, 高占峰, 付才, 等. 河北太行山中麓大枣产地溯源初探[J]. *食品安全质量检测学报*, 2017, 8(8): 2994–3000.
WANG HY, GAO ZF, FU C, *et al.* Origin traceability of jujube in the middle of Taihang mountain in Hebei province [J]. *J Food Saf Qual*, 2017, 8(8): 2994–3000.
- [10] 陈历水, 丁庆波, 苏晓霞, 等. 碳和氮稳定同位素在黑加仑产区中的应用[J]. *食品科学*, 2013, 34(24): 249–253.
CHEN LS, DING QB, SU XX, *et al.* Stable isotope distribution of carbon and nitrogen in blackcurrant-producing regions [J]. *Food Sci*, 2013, 34(24): 249–253.
- [11] LIU HY, WEI YM, LU H, *et al.* The determination and application of $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratio in verifying geographical origin of wheat [J]. *J Mass Spectrom*, 2017, 52(4): 248–253.
- [12] 刘宏艳, 郭波莉, 魏帅, 等. 小麦制粉产品稳定碳、氮同位素组成特征[J]. *中国农业科学*, 2017, 50(3): 556–563.
LIU HY, GUO BL, WEI S, *et al.* Characteristics of stable carbon and nitrogen isotopic ratios in wheat milling fractions [J]. *Sci Agric Sin*, 2017, 50(3): 556–563.
- [13] 刘宏艳. 冬小麦籽粒稳定同位素指纹特征及其影响因素研究[D]. 北京: 中国农业科学院, 2017.
LIU HY. Study on the characterization and influencing factors on stable isotopic fingerprints in winter wheat kernel [D]. Beijing: Chinese Academy of Agricultural Sciences Dissertation, 2017
- [14] LAGAD RA, SINGH SK, RAI VK. Rare earth elements and $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ isotopic characterization of Indian basmati rice as potential tool for its geographical authenticity [J]. *Food Chem*, 2017, 217: 254–265.
- [15] 邵圣枝, 陈元林, 张永志, 等. 稻米中同位素与多元素特征及其产地溯源 PCA-LDA 判别[J]. *核农学报*, 2015, 29(1): 119–127.
SHAO SZ, CHEN YL, ZHANG YZ, *et al.* Determination of the geographic origin of rice by PCA-LDA based on the stable isotopes and multi-elements concentrations [J]. *J Nucl Agric Sci*, 2015, 29(1): 119–127.
- [16] WANG JS, CHEN TJ, ZHANG WX, *et al.* Tracing the geographical origin of rice by stable isotopic analyses combined with chemometrics [J]. *Food Chem*, 2020, 313: 126093.
- [17] LIU Z, ZHANG WX, ZHANG YZ, *et al.* Assuring food safety and traceability of polished rice from different production regions in China and southeast Asia using chemometric models [J]. *Food Control*, 2019, 99: 1–10.
- [18] 张勇, 李雪, 汪雪芳, 等. 基于脂肪酸组成的进口大豆鉴别技术研究[J]. *食品安全质量检测学报*, 2020, 11(8): 2375–2379.
ZHANG Y, LI X, WANG XF, *et al.* Research on identification of imported soybean based on fatty acid composition [J]. *J Food Saf Qual*, 2020, 11(8): 2375–2379.
- [19] 胡玲, 周建立, 张益, 等. 基于稳定同位素比率和矿质元素含量分析的进口大豆产地溯源[J]. *食品安全质量检测学报*, 2020, 11(17): 6000–6005.
HU L, ZHOU JL, ZHANG Y, *et al.* Origin traceability of imported soybeans (*Glycine max*) using stable isotope ratio and elemental analyses [J]. *J Food Saf Qual*, 2020, 11(17): 6000–6005.
- [20] 鹿保鑫, 马楠, 王霞, 等. 基于电感耦合等离子体质谱仪分析矿物元素含量的大豆产地溯源[J]. *食品科学*, 2018, 39(8): 288–294.
LU BX, MA N, WANG X, *et al.* Tracing the geographical origin of soybeans based on inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) analysis of mineral elements [J]. *Food Sci*, 2018, 39(8): 288–294.
- [21] 鹿保鑫, 张东杰. 基于矿物元素指纹图谱的黑龙江黄豆产地溯源[J]. *农业工程学报*, 2017, 33(21): 216–221.
LU BX, ZHANG DJ. Origin traceability of Heilongjiang soybean using fingerprint of mineral elements [J]. *Trans Chin Soc Agric Eng*, 2017, 33(21): 216–221.
- [22] 鹿保鑫, 马楠, 王霞, 等. 大豆有机成分辅助矿物元素指纹特征产地溯源[J]. *食品科学*, 2019, 40(4): 338–344.
LU BX, MA N, WANG X, *et al.* Geographical traceability of soybeans by organic composition combined with mineral element fingerprint [J]. *Food Sci*, 2019, 40(4): 338–344.
- [23] 卢锡纯. 基于脂肪酸含量的大豆产地溯源的研究[J]. *食品研究与开发*, 2018, 39(16): 55–59.
LU XC. Study on origin identification traceability based on contents of soybean fatty acid content components [J]. *Food Res Dev*, 2018, 39(16): 55–59.
- [24] DENG XF, LIU Z, YU Z, *et al.* Predictive geographical authentication of green tea with protected designation of origin using a random forest model [J]. *Food Control*, 2020, 107(7): 106807
- [25] PENG CY, ZHANG YL, SONG W, *et al.* Using stable isotope signatures to delineate the geographic point-of-origin of Keemun black tea [J]. *J Sci Food Agric*, 2019, 99(5): 2596–2601.

(责任编辑: 张晓寒 于梦娇)

作者简介



马明, 博士, 高级工程师, 主要研究方向为食品农产品真实性鉴定及溯源技术。
E-mail: tamaming@126.com



殷居易, 硕士, 高级工程师, 主要研究方向为食品农产品真实性鉴定及溯源技术。
E-mail: 470189654@qq.com