

稳定同位素技术在有机农产品真实性鉴别中的应用进展

玛尔哈巴·帕尔哈提, 朱靖蓉, 赵多勇*, 张红艳, 宋占腾, 琚艳君

[新疆农业科学院农业质量标准与检测技术研究所/农业农村部农产品质量安全风险评估实验室(乌鲁木齐)/新疆农产品质量安全重点实验室, 乌鲁木齐 830091]

摘要: 近年来, 有机农产品深受消费者的青睐, 然而在经济利益驱动下, 无良商家伪造有机农产品的现象时有发生, 使得有机农产品的真实性问题逐渐成为全球关注的焦点。有机农产品真实性鉴别对确保食品安全, 保护合法经营, 重建我国消费者对有机农产品的信任, 完善有机农产品质量监督体系均具有十分重要的意义。稳定同位素技术是用于有机食品真实性鉴别的方法之一, 具有高效、准确、可靠的特点, 已广泛应用于蔬菜、水果、茶叶、葡萄酒、谷物、鸡蛋、肉类、牛奶等。本文在查阅大量有关稳定同位素技术在有机农产品真实性鉴别的相关文献的基础上, 总结了稳定同位素鉴别有机农产品的原理, 系统分析了近几年国内外学者关于稳定同位素技术在植物源性和动物源性有机农产品的研究进展, 并展望了今后稳定同位素在有机农产品真实性鉴别的研究重点和发展方向。

关键词: 有机农产品; 真实性鉴别; 稳定同位素技术

Application progress of stable isotope technology in authenticity identification of organic agricultural products

MAERHABA·PA-ER-HA-TI, ZHU Jing-Rong, ZHAO Duo-Yong*,
ZHANG Hong-Yan, SONG Zhan-Teng, JU Yan-Jun

[Institute of Quality Standards & Testing Technology for Agro-products, Xinjiang Academy of Agricultural Sciences/Laboratory of Quality and Safety Risk Assessment for Agro-products (Urumqi), Ministry of Agriculture and Rural Affairs/Xinjiang Key Laboratory of Agro-products Quality and Safety, Urumqi 830091, China]

ABSTRACT: Organic agricultural products have been favored by consumers in recent years. However, unscrupulous businessmen who driven by economic interests forged organic agricultural products, making the authenticity of organic agricultural products gradually become the focus of global attention. The authenticity identification of organic agricultural products is of great significance to ensure food quality and safety, protect lawful operation, rebuild the trust of Chinese consumers in organic agricultural products and improve the quality supervision system of organic agricultural products. Stable isotope technology is one of the methods used to identify the authenticity of organic food which has the characteristics of high efficiency, accuracy and reliability. Nowadays, stable isotope technology has been widely used in

基金项目: 国防科工局核能开发科研项目“核辐射作物品种改良与害虫防控”、国家自然科学基金项目(31960504)

Fund: Supported by the Nuclear Energy Development Research Project of State Administration of Science, Technology and Industry for National Defence “Crop Varietal Improvement and Insect Pests Control by Nuclear Radiation”, and the National Natural Science Foundation of China (31960504)

*通信作者: 赵多勇, 博士, 研究员, 主要研究方向为农产品质量与食物安全。E-mail: Luckydyz@163.com

*Corresponding author: ZHAO Duo-Yong, Ph.D, Professor, Institute of Quality Standards & Testing Technology for Agro-products, Xinjiang Academy of Agricultural Sciences, No.403, Nanchang Road, Shaybak District, Urumqi 830091, China. E-mail: Luckydyz@163.com

vegetables, fruits, tea, wine, grains, eggs, meat and milk *etc.*. On the basis of consulting a large number of relevant literature on the use of stable isotope technology in the authenticity identification of organic agricultural products, this paper summarized the principle of identifying organic agricultural products by stable isotope, systematically analyzed the research progress of stable isotope technology in plant-derived and animal-derived organic agricultural products by domestic and foreign scholars in recent years, and looked forward to the research focus and development direction of stable isotopes in the authenticity identification of organic agricultural products in the future.

KEY WORDS: organic agricultural products; authenticity identification; stable isotope technology

0 引言

有机农业是农业高质量发展的重要组成部分之一。人们普遍认为有机农产品是更健康、更安全的,消费者对有机农产品的需求越来越高,但在经济利益的驱使下,无良商家将非有机农产品贴上有机农产品的标签售卖,严重影响食品安全质量问题。欧洲议会环境、公共卫生和食品安全委员会报导 10 个风险较高的掺假食品,其中有机食品居第 3 位^[1]。2018 年中央电视台焦点访谈栏目曝光“有机蔬菜有玄机”案例,“贴上有有机标签卖高价”的现象让消费者们对已认证的有机农产品存在质疑^[2]。在健全有机农产品科学监管体系的道路上,相关部门的管理措施越来越严格,国内外政府和监管部门积极完善有机农产品质量监督体系,相继出台相关政策与认证方法。国外方面,1972 年全球非政府组织——国际有机农业运动联盟在法国成立,成为有机农业发展的里程碑^[3-5]。自 1990 年以来,美国已经出台了多项涉及有机农业的补贴政策或援助计划,预计到 2023 年,给予有机农业的财政拨款累计将达 5.5 亿美元^[6]。国内方面,中国自 1999 年起制定并发布了近 20 项指导支持有机农业发展的相关文件,第一个获得中国有机认证的产品是茶叶,推动了中国有机农业市场的发展^[7-8]。自 2020 年 1 月 1 日开始,我国实施 GB/T 19630—2019《有机产品 生产、加工、标识与管理体系要求》,进一步规范了我国有机农产品认证体系。

目前,开展有机农产品真实性鉴别已成为国内外研究热点,需要更准确和实用的分析方法对有机农产品进行溯源,以确保有机农产品的质量安全,重建消费者对有机农产品的信任,完善有机农产品质量监督体系。大众普遍认为有机农产品是更健康、更安全的,目前研究者也已经从食物的活性成分、营养成分、农药残留等指标区分有机农产品和非有机农产品^[9-12]。而稳定同位素技术作为食品真实性研究的技术之一,具有准确度高、所需样品量少、普适性强、不易受人为因素干扰等特点^[13],在食品成分掺假鉴别或产地溯源上应用广泛^[14-19]。本文综述了近几年来稳定同位素技术在有机农产品真实性鉴别中的应用进展,讨论了其可行性和局限性,展望了稳定同位素在有机农产品真实性鉴别的研究重点和发展方向,以便为有机农产品

真实性鉴别未来发展提供理论支持。

1 稳定同位素技术

稳定同位素作为生物(包括食品)的一种天然印记,能够携带环境因子的信息^[20]。在自然界中,生物体不断与外界环境进行物质交换,体内同位素组成受气候、环境、生物代谢类型等因素的影响而发生自然分馏效应,从而使不同来源的同位素自然丰度存在差异^[21]。常见的稳定同位素指标主要有碳、氮、氧、氢、硫等,对有机农产品真实性鉴别时,常用碳、氮稳定同位素。

碳有 ^{12}C 和 ^{13}C 两种稳定同位素,用 $\delta^{13}\text{C}$ ($^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$) 表示其比值。植物因光合作用的过程不同而被分为 C3 植物、C4 植物及 CAM 类植物,C3 植物在光合作用过程中更易吸收质量较轻的 ^{12}C 使 $\delta^{13}\text{C}$ 值减小,所以 C3 植物中的 $\delta^{13}\text{C}$ 值低于 C4 植物^[22]。不同养殖模式的动物食用不同类型植物后,体内 $\delta^{13}\text{C}$ 值存在差异,因此通过测定动物体内的 $\delta^{13}\text{C}$ 值,可以判断动物摄入的饲料是以 C3 植物为主还是以 C4 植物为主^[23]。

氮有 ^{14}N 和 ^{15}N 两种稳定同位素,用 $\delta^{15}\text{N}$ ($^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$) 表示其比值。有机农产品主要以动物粪便、堆肥、植物秸秆等有机物质为主,而非有机农产品一般使用化学合成肥料^[24]。由于化学合成肥料中 $\delta^{15}\text{N}$ 值与大气氮自然丰度值(0‰)相近,当有机肥施入土壤,经过土壤微生物矿化、硝化和反硝化作用后,轻的 ^{14}N 同位素优先挥发,土壤富集 ^{15}N 同位素,使有机农产品有更正的 $\delta^{15}\text{N}$ 值,因此 $\delta^{15}\text{N}$ 在有机农产品中含量相对高于非有机农产品^[25]。

综合利用稳定同位素指纹信息,可以提高有机农产品真实性判别的准确度。本文对稳定同位素技术在植物源性有机农产品和动物源性有机农产品真实性鉴别方面的研究进行了系统综述,以期对有机农产品真实性鉴别研究提供参考与借鉴。

2 稳定同位素在植物源性有机农产品中真实性鉴别中的研究

植物源性农产品包括蔬菜、水果和粮食谷物等,在中国居民的膳食结构中占很大比重。已有大量文献报道, $\delta^{15}\text{N}$

是鉴别植物源性有机农产品差异的重要指标。近几年, 有关稳定同位素用于植物源性有机农产品真实性鉴别的研究主要集中在蔬菜、水果、茶、葡萄酒等方面。

2.1 蔬菜类

稳定同位素技术在蔬菜类有机农产品真实性鉴别中的相关研究如表 1 所示。有机肥料与普通肥料的 $\delta^{15}\text{N}$ 值不同, 对应的种植蔬菜中 $\delta^{15}\text{N}$ 值也存在差异。LIM 等^[26]研究有机肥料(液态猪粪肥料)与普通肥料对大白菜中 $\delta^{15}\text{N}$ 的影响, 结果表明, 有机肥料和普通肥料中 $\delta^{15}\text{N}$ 分别是 15.6‰ 和 -2.7‰, 用有机肥料和普通肥料种植的大白菜中 $\delta^{15}\text{N}$ 分别为 9.4‰~14.9‰ 和 3.2‰~3.3‰。CHOI 等^[27]针对有机肥料和普通肥料种植的 4 年轮作油菜、大麦和小麦, 探讨氮肥对作物 $\delta^{15}\text{N}$ 的影响, 研究表明不同类型氮肥中 $\delta^{15}\text{N}$ 依次为固态牛粪(7.9‰)>液态猪粪(5.1‰)>对照(不施肥)>化肥(尿素和磷酸二铵), 且不同类型氮肥中的有效氮比总氮更影响作物的 $\delta^{15}\text{N}$, 可能与施肥类型、氮的形态和有效态氮的含量直接相关。姚志鹏等^[28]研究了有机肥料和普通肥料栽培下的土壤和莴苣中同位素特征变化情况, 结果发现各肥料条件下土壤 $\delta^{15}\text{N}$ 值与莴苣 $\delta^{15}\text{N}$ 值的差异及变化规律为先升后降再趋平。这表明有机肥料的使用与土壤和蔬菜的稳定同位素值变化有相关性, 随着有机肥的投入, 土壤中的全氮也会增加, 导致蔬菜中的 $\delta^{15}\text{N}$ 也随之增加。李光德等^[29]也得出了相同的结论, 以北京郊区 5 个有机和 1 个非有机蔬菜生产基地的蔬菜(番茄、芹菜、樱桃萝卜、油菜、白萝卜等)和土壤样品为研究对象, 分析 $\delta^{15}\text{N}$ 的规律特征, 结果表明, 随着有机生产时间和有机肥氮投入的增加, 土壤全氮和 $\delta^{15}\text{N}$ 都有一定的增加, 且当季蔬菜对于肥料中 $\delta^{15}\text{N}$ 表现更敏感。

不同生长期的蔬菜其稳定同位素值可能不同, 这与稳定同位素在蔬菜体内富集与分馏有关。GEORGI 等^[30]发现 $\delta^{15}\text{N}$ 在鉴别短生长期有机蔬菜(番茄、豌豆、花椰菜、黄瓜、西葫芦等, 生长期<80 d)时比长生长期蔬菜(南瓜、茄子、马铃薯、玉米等, 生长期>80 d)更有效, 前者有机食品的 $\delta^{15}\text{N}$ 值明显高于非有机产品。这可能是由于生长长期的作物在吸收外源氮肥后又开始利用土壤微生物固定的内源性 ^{15}N , 因此 $\delta^{15}\text{N}$ 易分馏。

蔬菜不同部位中 $\delta^{15}\text{N}$ 可能不同。姚志鹏等^[28]发现莴苣不同部位 $\delta^{15}\text{N}$ 值有较大差异, 外部的 $\delta^{15}\text{N}$ 值大于根的 $\delta^{15}\text{N}$ 值, 并大于莴苣内部的 $\delta^{15}\text{N}$ 值。这是因为莴苣从土壤中吸收的氮在植株体内发生转移、分馏和存储, 被运输到莴苣不同器官, 导致莴苣各部分的 $\delta^{15}\text{N}$ 值不同, $\delta^{15}\text{N}$ 在莴苣外部有较多的富集, 而莴苣内部的 $\delta^{15}\text{N}$ 有较多分馏。因此, 莴苣内叶对外界同位素变化更为敏感, 更适合作为有机蔬菜真实性鉴别的检测对象。FRANCISCO 等^[31]发现有机肥和化肥一起使用时, 甜椒植株中不同部位的 $\delta^{15}\text{N}$ 由高到低分别是新叶、茎、老叶、果实、根。

稳定同位素技术检测精度高, 是鉴别有机农产品真实性的有用工具, 在蔬菜类农产品中, 多种稳定同位素指标组合会更有效。刘星等^[32]通过 $\delta^{13}\text{C}$ 、 $\delta^{15}\text{N}$ 、 $\delta^2\text{H}$ 和 $\delta^{18}\text{O}$ 值结合多种化学计量学方法(单因素方差分析、箱线图、偏最小二乘法判别分析)对上海产区的地产蔬菜种植模式(非有机、绿色或有机种植)及产地进行判别, 结果表明, 除了浦东新区蔬菜可能为绿色或有机种植($\delta^{15}\text{N}>5\%$)的比例低于 50%, 其他 8 个产区均高于 50%, 这种多种稳定同位素综合判断的方法大大提高了蔬菜不同产区判别的正确率。

表 1 稳定同位素在植物源性有机农产品(蔬菜类)中真实性鉴别的相关研究

Table 1 Relevant research on the authenticity identification of stable isotope in plant-derived organic agricultural products (vegetable)

样品	研究对象	样品来源	检测指标	参考文献
大白菜	蔬菜、肥料、土壤	韩国	$\delta^{13}\text{C}$ 和 $\delta^{15}\text{N}$	[26]
油菜、大麦、小麦	蔬菜、肥料	加拿大	$\delta^{15}\text{N}$ 和总氮	[27]
莴苣	土壤、内叶、外叶、根	北京	$\delta^{15}\text{N}$	[28]
番茄、芹菜、樱桃萝卜等 6 种蔬菜	蔬菜、土壤	北京	$\delta^{15}\text{N}$ 和全氮	[29]
番茄、豌豆、花椰菜	蔬菜	英国	$\delta^{15}\text{N}$	[30]
甜椒	新叶、茎、老叶、果实、根	英国	$\delta^{15}\text{N}$	[31]
菠菜、鸡毛菜、辣椒等 30 种蔬菜	蔬菜	上海	$\delta^{13}\text{C}$ 、 $\delta^2\text{H}$ 、 $\delta^{15}\text{N}$ 和 $\delta^{18}\text{O}$	[32]
生菜、卷心菜、洋葱、白菜	蔬菜	新西兰	$\delta^{13}\text{C}$ 、 $\delta^{15}\text{N}$ 、 $\delta^{18}\text{O}$ 和 $\delta^{34}\text{S}$	[33]
番茄	蔬菜、土壤、肥料	英国	$\delta^{15}\text{N}$ 和 $\delta^{18}\text{O}$	[34]
马铃薯	蔬菜	斯洛文尼亚	$\delta^{13}\text{C}$ 、 $\delta^{15}\text{N}$ 、 $\delta^{18}\text{O}$ 、 $\delta^{34}\text{S}$ 和 Na 等 25 种元素	[35]
番茄	蔬菜	辽宁、山东、江苏和四川	$\delta^{15}\text{N}$ 、有机酸和黄酮类等 13 个特征化合物	[36]
番茄	番茄中氨基酸、土壤、西红柿酱	意大利	$\delta^{13}\text{C}$ 、 $\delta^2\text{H}$ 、 $\delta^{15}\text{N}$ 、 $\delta^{18}\text{O}$ 和 $\delta^{34}\text{S}$	[37]

ROGERS 等^[33]发现有机生菜、有机卷心菜、有机洋葱和有机大白菜的 $\delta^{34}\text{S}$ 值和 $\delta^{18}\text{O}$ 值与非有机产品无明显差异, 而其 $\delta^{15}\text{N}$ 值和 $\delta^{13}\text{C}$ 值则分别显著高于和低于非有机产品。MIHAILOVA 等^[34]发现, 在生菜、番茄、马铃薯的种植中, 施用有机肥料的蔬菜较化学合成肥料的蔬菜有高 $\delta^{15}\text{N}$ 和低 $\delta^{18}\text{O}$ 的表现, 这种鉴别方法准确度可达 84.8%。OPATIC 等^[35]则研究了地域、年际对斯洛凡尼亚有机马铃薯中 $\delta^{13}\text{C}$ 、 $\delta^{15}\text{N}$ 、 $\delta^{18}\text{O}$ 、 $\delta^{34}\text{S}$ 值的影响。结果发现, 不同地区有机马铃薯的 $\delta^{13}\text{C}$ 和 $\delta^{18}\text{O}$ 值存在显著性差异, 将 4 种稳定同位素比值与 25 种元素结合建立判别模型, 最终整体正确判别率达到 100%。

数理统计结合成为有机农产品真实性鉴别中重要的一部分。王世成等^[36]通过建立有机番茄判别模型, 筛选并确定出包括 $\delta^{15}\text{N}$ 以及有机酸、黄酮类等 13 个特征化合物, 作为有机和非有机番茄判别的特征成分, 所建立的模型对有机番茄的判别正确率为 93.4%, 这比单一某种稳定同位素判别更具有可靠性。BONTEMPO 等^[37]利用气相色谱-燃烧-同位素质谱仪 (Gas chromatography-combustion-isotope ratio mass spectrometry, GC-C-IRMS) 成功从番茄中提取出谷氨酸类物质, 并通过分析其中的 $\delta^{13}\text{C}$ 、 $\delta^{15}\text{N}$, 结合主成分分析方法, 将意大利有机番茄和非有机番茄有效区分。由此可见, 多种分析技术融合、多维指标、参数共建判别模型等方法可以提高有机农产品真实性鉴别的正确率。

2.2 水果类

稳定同位素技术在水果类有机农产品真实性鉴别中的相关研究如表 2 所示。研究学者对水果有机真实性研究除了围绕水果本身之外, 对水果某一营养成分中稳定同位素的研究也逐渐成熟起来。RAPISARDA 等^[38]分别检测了 2 种橙子的 $\delta^{15}\text{N}$, 发现有机橙子中果肉蛋白质和氨基酸的 $\delta^{15}\text{N}$ 值都要高于非有机橙子, 利用这 2 个参数对有机橙子的鉴别率能达到 90.63%。

仅靠 2 种同位素无法准确将有机水果和非有机水果分开, 应辅以食品的元素特征进行区分。研究学者将稳定同位素和水果品质指标结合起来判断其是有机农产品。例如,

CAMIN 等^[39]检测了橙子和草莓的 $\delta^{13}\text{C}$ 、 $\delta^2\text{H}$ 、 $\delta^{18}\text{O}$ 、 $\delta^{15}\text{N}$ 、 $\delta^{34}\text{S}$ 以及和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、抗坏血酸和可溶性固形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。PERINI 等^[40]也得出了同样的结论, 尽管多指标 ($\delta^{13}\text{C}$ 、 $\delta^2\text{H}$ 、 $\delta^{15}\text{N}$ 、 $\delta^{18}\text{O}$) 结合可以有效区分有机水果和非有机水果, 但是无法界定有机水果指标的阈值, 水果种类、品种、种植年份均会影响水果阈值。BAT 等^[41]研究了来自斯洛文尼亚不同地区的苹果得出 $\delta^{15}\text{N}$ 和 1,1-二苯基-2-三硝基苯肼自由基清除活性是区别有机水果和非有机水果的有效参数的结论。

王红云等^[42]发现有机种植大枣 $\delta^{15}\text{N}$ 值与施肥和采摘的间隔时间有很大关系, 比如其他条件相同的情况下, 间隔时间变短时, 枣肉中的 $\delta^{15}\text{N}$ 值会显著增加。这是因为大枣在优先吸收外源氮肥的情况下, 初期产品中 $\delta^{15}\text{N}$ 差异大, 后期随着氮逐渐损失, 同位素分馏趋于平衡, 差异变小。因此在采集样品时要选择合适的时期, 以确保数据的科学性、准确性。

2.3 其他植物源性农产品

稳定同位素技术在其他类有机农产品真实性鉴别中的相关研究如表 3 所示。稳定同位素的比值不会遭受人为改变, 也不会被外源化学物质改变, 稳定性极好, 因此利用这一特点可对加工后的农产品产地溯源, 在葡萄酒、茶叶中应用较多^[46-50]。土壤中氮元素是影响植物体 $\delta^{15}\text{N}$ 变化的主要因素^[51], 因此利用 $\delta^{15}\text{N}$ 能一定程度上对农产品氮元素来源进行有机真实性鉴别。吴浩等^[43]利用 $\delta^{13}\text{C}$ 、 $\delta^{15}\text{N}$ 和一些金属元素含量, 结合主成分分析, 对贺兰山东麓地区有机和非有机葡萄酒进行有效区分。结果表明, 有机葡萄酒的乙醇和丙三醇的 $\delta^{13}\text{C}$ 值显著低于非有机葡萄酒, 但 $\delta^{15}\text{N}$ 显著高于非有机葡萄酒。冯海强等^[44]提出利用 $\delta^{15}\text{N}$ 鉴别有机茶的可行性, 初步分析结果表明有机茶叶 $\delta^{15}\text{N}$ 与附近区域化肥茶叶的 $\delta^{15}\text{N}$ 有明显差异。此结果与该作者前期对有机蔬菜的研究结果一致, 但有机蔬菜和非有机蔬菜的 $\delta^{15}\text{N}$ 有更显著的差异, 这是因为蔬菜中的有机肥是以粪便为主, 其本身 $\delta^{15}\text{N}$ 值就高^[44]。

表 2 稳定同位素在植物源性有机农产品(水果类)中真实性鉴别的相关研究

Table 2 Relevant research on the authenticity identification of stable isotope in plant-derived organic agricultural products (fruits)

样品	研究对象	样品来源	检测指标	参考文献
橙子	果肉中蛋白质、氨基酸	意大利	$\delta^{15}\text{N}$	[38]
橙子、草莓	果肉	意大利	$\delta^{13}\text{C}$ 、 $\delta^2\text{H}$ 、 $\delta^{15}\text{N}$ 、 $\delta^{18}\text{O}$ 、 $\delta^{34}\text{S}$ 、pH、葡萄糖、果糖等	[39]
橙子、黑莓、蓝莓、黑醋栗和草莓	果肉、果汁	意大利、罗马尼亚和波兰	$\delta^{13}\text{C}$ 、 $\delta^2\text{H}$ 、 $\delta^{15}\text{N}$ 、 $\delta^{18}\text{O}$	[40]
苹果	果皮、果肉	斯洛文尼亚	$\delta^{15}\text{N}$ 、抗氧化活性指标	[41]
大枣	果皮、果肉、果核	河北	$\delta^{15}\text{N}$	[42]

表 3 稳定同位素在植物源性有机农产品(其他类)中真实性鉴别的相关研究

Table 3 Relevant research on the authenticity identification of stable isotope in plant-derived organic agricultural products (others)				
样品	研究对象	样品来源	检测指标	参考文献
葡萄酒	不同品种葡萄酒(赤霞珠、梅洛、西拉、蛇龙珠、雷司令)	宁夏	$\delta^{13}\text{C}$ 、 $\delta^{15}\text{N}$ 和 Ca 等 14 种矿质元素	[43]
茶叶	叶片	中国	$\delta^{15}\text{N}$	[44]
大米	大米中氨基酸、脂肪酸	韩国	$\delta^{13}\text{C}$ 、 $\delta^{15}\text{N}$	[45]

当农产品全样样品的 $\delta^{13}\text{C}$ 、 $\delta^{15}\text{N}$ 同位素特征不足以鉴定其是否为有机农产品时, 也可以通过分析农产品中特定成分的 $\delta^{13}\text{C}$ 、 $\delta^{15}\text{N}$ 同位素来辨别有机农产品和非有机农产品。CHUNG 等^[45]改进了目前韩国认证有机大米的传统方法, 利用大米里特异性化合物氨基酸(尤其是酪氨酸、异亮氨酸和丙氨酸)、脂肪酸里的 $\delta^{13}\text{C}$ 和 $\delta^{15}\text{N}$ 值, 结合正交偏最小二乘法判别分析建立判定模型来鉴定有机大米, 模型判别正确率高于 90%, 在有机大米真实性鉴别领域取得了新的突破。

3 稳定同位素在动物源性有机农产品中真实性鉴别中的研究

动物源性农产品真伪鉴别中最难察觉的是标签错误, 消费者不易判断标签与生产方式、产品的一致性^[52], 而稳定同位素技术的应用可提供可靠有效的检测方法, 动物源性农产品包括畜禽和水产品等。近几年, 利用稳定同位素技术溯源动物源性有机农产品真实性的研究取得了很多成果, 研究主要集中在禽类和畜牧及其副产品等上(表 4)。

3.1 禽类及其副产品

结合 $\delta^{13}\text{C}$ 值和 $\delta^{15}\text{N}$ 值可区分有机饲养鸡产的鸡蛋和非

有机饲养鸡产的鸡蛋。ROGERS^[53]研究了 18 种笼养、仓谷饲养、自由饲养和有机饲养的鸡所产鸡蛋的蛋黄、蛋白和蛋膜的 $\delta^{15}\text{N}$ 值。发现与笼养和仓谷饲养相比, 自由放养和有机饲养的鸡所产鸡蛋的蛋黄、蛋白和蛋膜的 $\delta^{15}\text{N}$ 值更高。这与戴祁等^[54]的研究结果相同, 但是, 该研究中由于部分有机食品的 $\delta^{15}\text{N}$ 值与非有机产品重叠, 根据 $\delta^{15}\text{N}$ 值无法完全区别开有机蛋与非有机蛋。因此在 2015 年, ROGERS 等^[55]利用笼养、仓谷饲养、自由饲养和有机饲养鸡蛋蛋清中的 $\delta^{13}\text{C}$ 和 $\delta^{15}\text{N}$ 值成功区分了荷兰和新西兰产的鸡蛋。为了提高鉴别有机鸡与非有机鸡的准确度, 林涛等^[56]通过铅同位比值和常见元素含量(P、Zn、Fe 等 9 种元素)的测定, 利用主成分分析, 聚类分析等化学计量学的方法, 建立有机鸡的溯源模型, 通过判别分析所得模型的初始分组正确率为 100.0%, 交叉验证正确率为 90%, 这为有机鸡的鉴别研究提供新方法。

3.2 畜牧及其副产品

3.2.1 肉类

HEATON 等^[57]对来自欧洲、美洲、澳大利亚和新西兰牛肉进行了研究, 结果表明, 以 C4 植物饲料喂养为主的美国和巴西牛肉与以 C3 牧草喂养的英国牛肉 $\delta^{13}\text{C}$ 值有明显差异。SCHMIDT 等^[58]研究发现爱尔兰有机牛肉的 $\delta^{13}\text{C}$ 值较非有机牛肉低, 而 $\delta^{15}\text{N}$ 值和 $\delta^{34}\text{S}$ 值较非有机牛肉高。

表 4 稳定同位素在动物源性有机农产品中真实性鉴别的相关研究

Table 4 Relevant research on the authenticity identification of stable isotope in animal-derived organic agricultural products				
样品	研究对象	样品来源	检测指标	参考文献
鸡蛋	蛋黄、蛋清、蛋壳膜	新西兰	$\delta^{13}\text{C}$ 、 $\delta^{15}\text{N}$	[53]
鸡蛋	蛋清、蛋黄、蛋壳膜	北京	$\delta^{13}\text{C}$ 、 $\delta^{15}\text{N}$	[54]
鸡蛋	蛋清、饲料样品	荷兰、新西兰	$\delta^{13}\text{C}$ 、 $\delta^{15}\text{N}$	[55]
草鸡	鸡心	云南昭通	$^{204}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 、P、Zn 和 Fe 等 9 种元素	[56]
牛	牛肉	巴西、阿根廷和澳大利亚	$\delta^{13}\text{C}$ 、 $\delta^{15}\text{N}$ 、 $\delta^2\text{H}$ 和 $\delta^{18}\text{O}$	[57]
牛	牛肉	爱尔兰	$\delta^{13}\text{C}$ 、 $\delta^{15}\text{N}$ 和 $\delta^{34}\text{S}$	[58]
猪	毛发、血液、脱脂猪肉	北京	$\delta^{13}\text{C}$ 、 $\delta^{15}\text{N}$	[59]
牛	牛肉、毛发、饲料	日本	$\delta^{13}\text{C}$ 、 $\delta^{15}\text{N}$	[60]
牛	牛肉	爱尔兰	$\delta^{13}\text{C}$ 、 $\delta^{15}\text{N}$ 和 $\delta^{34}\text{S}$	[61]
猪	猪肉	河北承德、安徽安庆、内蒙古赤峰和吉林长春	$\delta^{13}\text{C}$ 、 $\delta^{15}\text{N}$ 、 $\delta^2\text{H}$ 、 $\delta^{18}\text{O}$ 、Na、Mg、K、Ca、Fe、Cu 和 Se 等 7 种元素	[62]
奶	牛奶	韩国	$\delta^{13}\text{C}$ 、 $\delta^{15}\text{N}$ 、 $\delta^2\text{H}$ 、 $\delta^{18}\text{O}$ 和 $\delta^{34}\text{S}$	[63–64]
奶	牛奶脂肪	德国	$\delta^{13}\text{C}$ 、亚麻酸	[65–67]

各种样品(肌肉组织、毛发、血液等)被证明可进行同位素分析。ZHAO 等^[59]研究表明脱脂猪肉、毛发和血液的 $\delta^{13}\text{C}$ 值和 $\delta^{15}\text{N}$ 值均高于非有机组织, 3 个组织之间的 $\delta^{13}\text{C}$ 值和 $\delta^{15}\text{N}$ 值均有及显著差异, 通过判别分析进一步得到 $\delta^{13}\text{C}$ 和 $\delta^{15}\text{N}$ 组合来验证有机猪肉的真实性比率高达 100%。这说明动物身上不同组织对 $\delta^{13}\text{C}$ 和 $\delta^{15}\text{N}$ 分馏效果不一致, 取样部位会影响动物 $\delta^{13}\text{C}$ 值的测定结果。YANAGI 等^[60]同样利用肌肉组织、毛发中 $\delta^{13}\text{C}$ 和 $\delta^{15}\text{N}$ 值区分有机牛肉, 但和 ZHAO 等^[59]得到不同的结论: 肌肉和毛发组织之间的 $\delta^{13}\text{C}$ 和 $\delta^{15}\text{N}$ 值差异不显著, 存在高度相关性, 因此认为毛发样品可以作为牛肉的替代品来当作鉴别有机农产品真实性的样品来源, 这为动物源性农产品的有机真实性鉴别提供了新思路。在两项研究中发现以下共性: 猪毛发中的 $\delta^{13}\text{C}$ 和 $\delta^{15}\text{N}$ 均高于猪肌肉中的 $\delta^{13}\text{C}$ 和 $\delta^{15}\text{N}$, 牛毛发中的 $\delta^{13}\text{C}$ 和 $\delta^{15}\text{N}$ 也同样高于牛肌肉中的 $\delta^{13}\text{C}$ 和 $\delta^{15}\text{N}$ 。这可能和动物的营养等级有关, 具体表现为肌肉组织在合成过程中对 $\delta^{13}\text{C}$ 和 $\delta^{15}\text{N}$ 有贫化作用, 而毛发组织对 $\delta^{13}\text{C}$ 和 $\delta^{15}\text{N}$ 有富集作用^[68]。

随着季节变更, 动物体内稳定同位素值也会发生变化。BAHAR 等^[61]测定了爱尔兰有机和非有机牛肉的 $\delta^{13}\text{C}$ 、 $\delta^{15}\text{N}$ 和 $\delta^{34}\text{S}$ 值, 结果表明有机和非有机牛肉的 $\delta^{13}\text{C}$ 值在冬季存在显著差异, 而有机和非有机牛肉的 $\delta^{15}\text{N}$ 值在春、夏、秋季节有显著差异; 有机和非有机牛肉的 $\delta^{34}\text{S}$ 值则呈现复杂的变化, 没有明显一致性规律。ZHAO 等^[59]通过对市售有机和非有机猪肉连续 1 年以上的研究发现, 有机猪肉的 $\delta^{13}\text{C}$ 值全年内除了有 3 个星期外, 都保持高于非有机猪肉, 而 $\delta^{15}\text{N}$ 值全年内都保持高于非有机猪肉。这说明通过稳定同位素技术鉴定有机动物源性农产品时, 需要考虑样品采集的季节因素。

大量研究表明: 若在有机农产品真实性鉴别中将矿物质元素和稳定同位素结合会提高鉴别的正确率和可信度。ZHAO 等^[62]分析了中国 4 个省市(河北承德、安徽安庆、内蒙古赤峰、吉林长春)市场上购买的有机猪肉, 测定 4 个地区非有机猪肉和有机猪肉中 $\delta^{13}\text{C}$ 、 $\delta^{15}\text{N}$ 、 $\delta^{18}\text{O}$ 、K、Na、Mg、Ca、Fe、Cu 和 Se 矿物元素含量, 结果表明, 将稳定同位素和矿物元素结合能很好地区分来自同一地区的非有机猪肉和有机猪肉, 多个溯源技术结合建立的溯源模型交叉验证正确率均高于单个溯源技术(稳定同位素和矿物元素结合技术 98.8% > 稳定同位素技术 81.7%), 这项研究为我国省市间猪肉的有机标识鉴别提供了很好的理论基础。

3.2.2 乳制品

$\delta^{13}\text{C}$ 、 $\delta^{15}\text{N}$ 在乳制品的有机奶鉴别方面具有较好的应用潜力, 能够很好地鉴别有机乳制品和非有机乳制品。CHUNG 等^[63-64]认为有机牛奶 $\delta^{13}\text{C}$ 值显著高于非有机牛奶, 而 $\delta^{15}\text{N}$ 值显著低于非有机牛奶, 这与 MOLKENTIN 等^[65]的研究结果一致。一方面, 这与喂养奶牛的饲料组成有关, 有机养殖过程需要放牧, 奶牛进食的饲料以 C3 植物为主, 而一般工厂化牛奶生产会将奶牛集中喂养, 饮食是以玉米等 C4 植物占主要成分。这样两种饲养模式下奶牛产出的牛奶 $\delta^{13}\text{C}$ 值有所不同^[68]。

另一方面, 生物体中 $\delta^{15}\text{N}$ 值与氮来源(土壤、化肥、粪便和空气)密切相关, 它能提供有用的地域来源信息^[20]。

食品组分中的稳定同位素也是研究热点之一。MOLKENTIN 等^[65]先从牛奶中提取出脂肪成分, 再去分析其中的稳定同位素。结论为非有机牛奶脂肪成分里的 $\delta^{13}\text{C}$ 值为 -26.6‰ 或者更高, 而有机牛奶脂肪成分里的 $\delta^{13}\text{C}$ 值低于 -28.0‰。这是由于非有机农场的基本饲料由 60% 的玉米青贮组成, 有机农场在放牧期间只使用少量的玉米青贮, 而使用较高比例的草(C3 植物)^[57]。脂肪酸是食品的固有属性, 其组成和含量可作为食品真实性鉴别指标。MOLKENTIN 等^[67]通过乳脂肪 $\delta^{13}\text{C}$ 值和脂肪酸的差异, 对德国有机牛奶和非有机奶进行识别, 由于有机牛奶中 α -亚麻酸(C18:3 ω 3)和二十碳五烯酸(C20:5 ω 3)含量较高, 所以脂肪酸可以将有机牛奶和非有机牛奶全区别开来, 而且有机奶 $\delta^{13}\text{C}$ 值显著低于非有机奶 $\delta^{13}\text{C}$ 值, 研究还发现, C18:3 ω 3 和 $\delta^{13}\text{C}$ 之间有明显的负相关性($r=-0.92$)。

4 结束语

稳定同位素技术已经逐渐成为有机农产品真实性鉴别的有效工具之一, 本文通过对稳定同位素技术用于植物源性有机农产品和动物源性有机农产品真实性鉴别的研究分析发现, 目前碳、氮、氧、硫等轻质元素的稳定同位素在有机农产品真实性鉴别研究中得到广泛应用, 并且具有良好的鉴别区分效果。除此之外, 稳定同位素技术联用其他分析技术, 并结合化学计量学分析仍然是有机农产品真实性鉴别的研究热点。

与国外相比, 目前国内对稳定同位素技术在有机农产品真实性鉴别的研究较少。从研究对象的分类来看, 截至 2021 年 8 月 31 日, 我国植物源性有机农产品占多数, 动物源性有机农产品次之, 有机加工类农产品较少^[69]。国内外学者对蔬菜、水果、畜牧类肉产品、乳制品有机真实性鉴别的研究较多, 对水产品的研究资料文献基本没有检索到。这可能是对这类农产品稳定同位素的分馏机制了解不够深入, 影响了稳定同位素技术在该类农产品真实性鉴别的研究。

农产品中稳定同位素分布规律除了受施用肥料类型影响外, 与生长自然环境等因素相关, 应充分了解生长自然环境, 以到达准确鉴别有机农产品的目的。目前, 研究学者不仅依靠稳定同位素这一技术来鉴别有机农产品的真实性, 逐渐联用其他微量元素或气相色谱、液相色谱等分析手段, 提高鉴别的准确率。研究学者尝试提取食品中某种组分来测定其稳定同位素值也是近几年有机农产品真实性鉴别的热点之一。

为了进一步加强稳定同位素在有机农产品真实性鉴别的研究, 需要丰富研究对象种类, 广泛收集不同类型样品数据, 持续关注稳定同位素分馏机理与环境因素的密切关系, 可采用多元素、多技术方法, 例如利用高效液相色谱-同位素质谱仪(high performance liquid

chromatography-isotope ratio mass spectrometry, HPLC-IRMS)或气相色谱-同位素质谱仪(gas chromatography-isotope ratio mass spectrometry, GC-IRMS)等检测手段, 继续深入研究食品组分中稳定同位素的分布规律, 从而实现稳定同位素准确鉴别有机农产品的目的。

参考文献

- [1] HOHMANN M, MONAKHOVA Y, ERICH S, *et al.* Differentiation of organically and conventionally grown tomatoes by chemometric analysis of combined data from proton nuclear magnetic resonance and mid-infrared spectroscopy and stable isotope analysis [J]. *J Agric Food Chem*, 2015, 63(43): 9666–9675.
- [2] 央视网. 《焦点访谈》有机蔬菜有玄机[DB/OL]. [2018-05-06]. <https://tv.cctv.com/2018/05/06/VIDEX5RlqzwnfUgVHd0enJw180506.shtm> CCTV Network. *Focus interview* organic vegetables have mystery. [DB/OL]. [2018-05-06]. <https://tv.cctv.com/2018/05/06/VIDEX5RlqzwnfUgVHd0enJw180506.shtm>
- [3] REGANOLD JP, WACHTER JM. Organic agriculture in the twenty-first century [J]. *Nat Plants*, 2016, 2(2): 15221.
- [4] 李扬, 乔玉辉, 吴文良, 等. 欧盟新有机农业法规体系 EU 2018/848 的主要变化及其影响[J]. *世界农业*, 2019, (3): 45–49, 115.
LI Y, QIAO YH, WU WL, *et al.* Major changes and impacts of the latest EU organic regulation (EU 2018/848) [J]. *World Agric*, 2019, (3): 45–49, 115.
- [5] MULLER A, SCHADER C, SCIALABBA EH, *et al.* Strategies for feeding the world more sustainably with organic agriculture [J]. *Nat Commun*, 2017, 8(1): 1290.
- [6] 马健, 虞昊, 罗小娟. 农业绿色发展视角下美国有机农业的成功经验与政策启示[J]. *中国生态农业学报*, 2021. DOI: 10.12357/cjea.20210509
MA J, YU H, LUO XJ. Successful experience and policy analysis of American organic agriculture from the perspective of green agricultural development [J]. *Chin J Eco-Agric*, 2021. DOI: 10.12357/cjea.20210509
- [7] 贺光云, 侯雪, 闫志农, 等. 国际有机农业发展及其对我国的启示[J]. *农产品质量与安全*, 2020, (5): 86–91.
HE GY, HOU X, YAN ZN, *et al.* The development of international organic agriculture and its enlightenment to China [J]. *Qual Saf Agro-prod*, 2020, (5): 86–91.
- [8] 国家市场监督管理总局、中国农业大学编著. 中国有机产品认证与有机产品认证发展(2019)[M]. 北京: 中国农业科学技术出版社, 2020.
State Administration for Market Regulation, China Agricultural University. *China organic product certification and organic product certification development (2019)* [M]. Beijing: China Agricultural Science and Technology Press, 2020.
- [9] 郭会平, 陆维盈, 牛宇戈, 等. 运用超高效液相色谱技术区分有机和非有机种植模式的樱桃番茄[J]. *上海交通大学学报(农业科学版)*, 2017, 35(6): 20–25, 30.
GUO HP, LU WY, NIU YG, *et al.* Differentiating organic and conventional cherry tomatoes by using ultra-performance liquid chromatography [J]. *J Shanghai Jiaotong Univ (Agric Sci Ed)*, 2017, 35(6): 20–25, 30.
- [10] 刘一, 王鹏程, 黄连超, 等. 不同种植方式对胡萝卜产量及 β -胡萝卜素含量的影响[J]. *湖南农业科学*, 2021, (3): 14–16.
LIU Y, WANG PC, HUANG LC, *et al.* Effects of different planting modes on carrot yield and β -carotene content [J]. *Hunan Agric Sci*, 2021, (3): 14–16.
- [11] 康志欣, 袁雪琴, 张春阳, 等. UPLC-MS/MS 同时测定宁夏枸杞中香豆素等 9 个成分的含量[J/OL]. *中国现代中药*: 1-11. [2022-09-12]. DOI: 10.13313/j.issn.1673-4890.20220307003
KANG ZX, YUAN XQ, ZHANG CY, *et al.* Simultaneous determination of the contents of 9 components including coumarin in *Lycium barbarum* L. by UPLC-MS/MS [J/OL]. *Mod Chin Med*: 1-11. [2022-09-12]. DOI: 10.13313/j.issn.1673-4890.20220307003
- [12] 瞿存伟. 浙江省有机蔬菜产业调查与品质比较[D]. 杭州: 浙江农林大学, 2017.
ZHAI CW. *Survey of organic vegetable production and quality analysis in Zhejiang Province* [D]. Hangzhou: Zhejiang Agriculture and Forestry University, 2017.
- [13] 张欣昕, 张福金, 刘广华, 等. 基于矿质元素和稳定同位素的马铃薯产地溯源技术[J]. *食品科学*, 2020, 41(18): 296–302.
ZHANG XX, ZHANG FJ, LIU GH, *et al.* Tracing the geographical origin of potato based on mineral elements and stable isotopes [J]. *Food Sci*, 2020, 41(18): 296–302.
- [14] 李梦怡, 贾菲菲, 董喆, 等. 我国不同产区羊肉中碳、氮同位素比值特征及溯源研究[J]. *食品安全质量检测学报*, 2022, 13(5): 1663–1669.
LI MY, JIA FF, DONG Z, *et al.* Characteristics and traceability research on carbon and nitrogen stable isotope ratios of mutton from different producing regions of China [J]. *J Food Saf Qual*, 2022, 13(5): 1663–1669.
- [15] 程铁轶, 尹希杰, 夏于林, 等. 五粮液香型白酒掺杂食用酒精的鉴别研究——基于碳稳定同位素技术[J]. *食品安全质量检测学报*, 2020, 11(15): 5294–5302.
CHENG TY, YIN XJ, XIA YL, *et al.* Identification of Yibin-flavor liquor adulterated with edible alcohol—Based on stable carbon isotope technology [J]. *J Food Saf Qual*, 2020, 11(15): 5294–5302.
- [16] 马明, 冯睿, 李锦花, 等. 基于 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 和 $\delta^{13}\text{C}$ 对进口大麦进行产地溯源[J]. *食品安全质量检测学报*, 2021, 12(19): 7857–7862.
MA M, FENG R, LI JH, *et al.* Origin traceability of imported barley based on $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ and $\delta^{13}\text{C}$ [J]. *J Food Saf Qual*, 2021, 12(19): 7857–7862.
- [17] 张伟, 丁长伟, 马雪, 等. 氢、氧稳定同位素在植源性食品真实性鉴别中的应用[J]. *食品安全质量检测学报*, 2021, 12(12): 5031–5038.
ZHANG W, DING CW, MA X, *et al.* Application of stable hydrogen and oxygen isotopes in authenticity identification of plant-derived foods [J]. *J Food Saf Qual*, 2021, 12(12): 5031–5038.
- [18] 胡玲, 周建立, 张益, 等. 基于稳定同位素比率及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.
- [19] 李继荣, 次仁德吉, 次顿, 等. 西藏青稞碳、氢、氧、氮同位素在不同生态域中差异性研究[J]. *食品安全质量检测学报*, 2019, 10(17): 5786–5790.
LI JR, CI RDJ, CI D, *et al.* Study on the difference of carbon, hydrogen, oxygen and nitrogen isotopes of Tibetan highland barley in different ecological areas [J]. *J Food Saf Qual*, 2019, 10(17): 5786–5790.
- [20] 彭凯秀, 刘欢, 刘鸽, 等. 稳定同位素技术在动植物源食品溯源中的应用研究[J]. *食品工业科技*, 2021, 42(8): 338–345.

- PENG KX, LIU H, LIU G, *et al.* Application and research progress of stable isotope technology in animal and plant food traceability [J]. *Sci Technol Food Ind*, 2021, 42(8): 338–345.
- [21] 宗万里, 白扬, 赵姗姗, 等. 农产品溯源领域稳定同位素研究发展态势分析[J]. *核农学报*, 2020, 34(S1): 137–149.
- ZONG WL, BAI Y, ZHAO SS, *et al.* Analysis on the development trend of stable isotope research in the field of traceability of agricultural products [J]. *J Nucl Agric Sci*, 2020, 34(S1): 137–149.
- [22] 尤努斯·居玛. 植物光合作用多样性的研究进展[J]. *新疆师范大学学报(自然科学版)*, 2009, 28(2): 58–60, 63.
- YUNUS JM. Research progress on the diversity of the plant photosynthesis [J]. *J Xinjiang Normal Univ (Nat Sci Ed)*, 2009, 28(2): 58–60, 63.
- [23] 孙丰梅, 王慧文, 石光雨, 等. 饲料中 C3 植物含量对牛组织中稳定同位素碳、氮组成的影响[J]. *广东农业科学*, 2012, 39(7): 133–137.
- SUN FM, WANG HW, SHI GY, *et al.* Effect of the amount of C3 plants in feed on the carbon and nitrogen stable isotope compositions of different types of beef tissues [J]. *Guangdong Agric Sci*, 2012, 39(7): 133–137.
- [24] 赵娅鸿. 稳定同位素质谱技术在食品检验中的应用研究进展[J]. *食品工程*, 2020, (3): 5–8.
- ZHAO YH. Progress of application of stable isotope ratio mass spectrometry in food inspection [J]. *Food Eng*, 2020, (3): 5–8.
- [25] 马希贤, 高源, 王会, 等. $\delta^{15}\text{N}$ 在有机农产品鉴别上的应用前景[J]. *安徽农业科学*, 2022, 50(2): 15–18.
- MA XX, GAO Y, WANG H, *et al.* The application prospect of $\delta^{15}\text{N}$ in the identification of organic agricultural products [J]. *J Anhui Agric Sci*, 2022, 50(2): 15–18.
- [26] LIM SS, CHOI WJ, KWAK JH, *et al.* Nitrogen and carbon isotope responses of Chinese cabbage and chrysanthemum to the application of liquid pig manure [J]. *Plant Soil*, 2007, 295(1–2): 67–77.
- [27] CHOI WJ, ARSHAD MA, CHANG SX, *et al.* Grain ^{15}N of crops applied with organic and chemical fertilizers in a four-year rotation [J]. *Plant Soil*, 2006, 284(1–2): 165–174.
- [28] 姚志鹏, 郭智成, 李玉中, 等. 有机与非有机茼蒿的氮稳定同位素辨识研究[J]. *园艺学报*, 2014, 41(12): 2507–2512.
- YAO ZP, GUO ZC, LI YZ, *et al.* Identification of organic or conventional lettuce by nitrogen isotope [J]. *Acta Horti Sin*, 2014, 41(12): 2507–2512.
- [29] 李光德, 秦凤琴, 诸葛玉平, 等. 应用稳定同位素分析北京地区有机蔬菜 and 土壤氮素特征[J]. *农业环境科学学报*, 2013, (8): 1602–1608.
- LI GD, QIN FQ, ZHUGE YP, *et al.* Identification of nitrogen isotope for organic vegetables and soils in Beijing, China [J]. *J Agro-environ Sci*, 2013, (8): 1602–1608.
- [30] GEORGI M, BOULLENGER A, VOERKELIUS S, *et al.* Differences in $\delta^{15}\text{N}$ signatures to determine plant material from integrated or organic greenhouse production [J]. *Acta Horti*, 2004, 659: 749–753.
- [31] FRANCISCO DAM, NAVARRO J, APARICIO PM. Isotopic discrimination as a tool for organic farming certification in sweet pepper [Z]. 2008.
- [32] 刘星, 钱群丽, 姚春霞, 等. 基于稳定同位素的上海地产蔬菜种植模式及产地判别[J]. *核农学报*, 2020, 34(S1): 1–10.
- LIU X, QIAN QL, YAO CX, *et al.* Determination of planting patterns and geographical origin of local vegetables in Shanghai based on stable isotopes [J]. *J Nucl Agric Sci*, 2020, 34(S1): 1–10.
- [33] ROGERS KM. Nitrogen isotopes as a screening tool to determine the growing regimen of some organic and nonorganic supermarket produce from New Zealand [J]. *J Agric Food Chem*, 2008, 56(11): 4078–4083.
- [34] MIHAILOVA A, PEDENTCHOUK N, KELLY SD. Stable isotope analysis of plant-derived nitrate-novel method for discrimination between organically and conventionally grown vegetables [J]. *Food Chem*, 2014, 154: 238–245.
- [35] OPATIC AM, NEC M, BUDIC B, *et al.* Stable isotope analysis of major bioelements, multi-element profiling and discriminant analysis for geographical origins of organically grown potato [J]. *J Food Compos Anal*, 2018, 71: 17–24.
- [36] 王世成, 李国琛, 王莹, 等. 基于氮稳定同位素比例质谱和液相色谱-高分辨质谱的有机番茄鉴别[J]. *食品科学*, 2021, 42(14): 159–164.
- WANG SC, LI GC, WANG Y, *et al.* Authentication of organic tomatoes by nitrogen stable isotope ratio mass spectrometry and liquid chromatography-high resolution mass spectrometry [J]. *Food Sci*, 2021, 42(14): 159–164.
- [37] BONTEMPO L, LEEUWEN KAV, PAOLINI M, *et al.* Bulk and compound-specific stable isotope ratio analysis for authenticity testing of organically grown tomatoes [J]. *Food Chem*, 2020, 318: 126426.
- [38] RAPISARDA P, CALABRETTA ML, ROMANO G, *et al.* Nitrogen metabolism components as a tool to discriminate between organic and conventional citrus fruits [J]. *J Agric Food Chem*, 2005, 53(7): 2664–2669.
- [39] CAMIN F, PERINI M, BONTEMPO L, *et al.* Potential isotopic and chemical markers for characterizing organic fruits [J]. *Food Chem*, 2011, 125(3): 1072–1082.
- [40] PERINI M, GIONGO L, GRISENTI M, *et al.* Stable isotope ratio analysis of different European raspberries, blackberries, blueberries, currants and strawberries [J]. *Food Chem*, 2017, 239(1): 48–55.
- [41] BAT KB, VIDRIH R, NEČME R, *et al.* Characterization of Slovenian apples with respect to their botanical and geographical origin and agricultural production practice [J]. *Food Technol Biotechnol*, 2012, 50(1): 107–116.
- [42] 王红云, 高占锋, 付才, 等. 大枣不同组织氮稳定同位素变化规律研究[J]. *华北农学报*, 2015, 30(S): 429–434.
- WANG HY, GAO ZF, FU C, *et al.* Study on the change law of stable nitrogen isotope in tissue of Chinese-date [J]. *Acta Agric Boreal Sin*, 2015, 30(S): 429–434.
- [43] 吴浩, 周昱, 陈靖博, 等. 基于元素含量和稳定同位素比值的宁夏贺兰山东麓地区有机葡萄酒甄别[J]. *食品科学*, 2017, 38(16): 251–255.
- WU H, ZHOU Y, CHEN JB, *et al.* Differentiation between organic and non-organic wines from Helan mountain east region based on elemental contents and stable isotope ratios [J]. *Food Sci*, 2017, 38(16): 251–255.
- [44] 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 HQ, PAN ZQ, YU CP, *et al.* Feasibility analysis of organic tea authentication using ^{15}N natural abundance method [J]. *J Nucl Agric Sci*, 2011, 25(2): 308–312.
- [45] CHUNG IM, KIM JK, AN YJ, *et al.* Compound-specific $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{15}\text{N}$ analyses of fatty acids and amino acids for discrimination of organic, pesticide-free, and conventional rice (*Oryza sativa* L.) [J]. *Food Chem*, 2019, 283(15): 305–314.
- [46] 夏魏, 刘志, 邵圣枝, 等. 茶叶与产地环境中稳定同位素和矿物元素特征及其相关性研究[J]. *核农学报*, 2020, 34(3): 573–581.

- XIA W, LIU Z, SHAO SZ, *et al.* Feature of stable isotope and mineral element composition from tea and its environment with correlation analysis [J]. *J Nucl Agric Sci*, 2020, 34(3): 573–581.
- [47] 邵圣枝, 聂晶, 刘志, 等. 茶叶加工与样品制备对同位素分馏和测定的影响[J]. *核农学报*, 2020, 34(1): 78–84.
- SHAO SZ, NIE J, LIU Z, *et al.* Effects of tea processing and sample preparation on the determination of stable isotope ratio and its fractionation [J]. *J Nucl Agric Sci*, 2020, 34(1): 78–84.
- [48] 张豫青, 李思敏, 池福敏, 等. 红茶加工过程中稳定同位素变化研究[J]. *现代食品*, 2021, (7): 217–220.
- ZHANG YQ, LI SM, CHI FM, *et al.* Study on the change of stable isotope during the processing of black tea [J]. *Mod Food*, 2021, (7): 217–220.
- [49] 申雪, 聂晶, 李春霖, 等. 葡萄酒发酵前后稳定同位素特征变化及初步相关性分析[J]. *核农学报*, 2022, 36(3): 628–634.
- SHEN X, NIE J, LI CL, *et al.* Changes in stable isotopic characteristics of wine after fermentation and preliminary correlation analysis [J]. *J Nucl Agric Sci*, 2022, 36(3): 628–634.
- [50] 王广浩. 乙醇特定位点氢同位素在葡萄酒真实性中的应用研究[D]. 石家庄: 河北科技大学, 2020.
- WANG GH. Study on the application of hydrogen isotope at specific site of ethanol in wine authenticity [D]. Shijiazhuang: Hebei University of Science and Technology, 2020.
- [51] BATEMAN AS, KELLY SD, JICKELLS TD. Nitrogen isotope relationships between crops and fertilizer: Implications for using nitrogen isotope analysis as an indicator of agricultural regime [Z]. 2005.
- [52] 刘洪林. 基于多元素稳定同位素及其比值特征的茶叶产品证实技术研究[D]. 重庆: 西南大学, 2021.
- LIU HL. Study on the authentication technology of tea products based on the characteristics of multi element stable isotopes and their ratios [D]. Chongqing: Southwest University, 2021.
- [53] ROGERS KM. Stable isotopes as a tool to differentiate eggs laid by caged, barn, free range, and organic hens [J]. *J Agric Food Chem*, 2009, 57(10): 4236–4242.
- [54] 戴祁, 钟其顶, 王道兵, 等. 散养与笼养鸡蛋中稳定碳氮同位素特征研究[J]. *质谱学报*, 2016, 37(4): 366–373.
- DAI Q, ZHONG QD, WANG DB, *et al.* Research progress on the effects of food processing on egg white allergenicity [J]. *J Chin Mass Spectr Soc*, 2016, 37(4): 366–373.
- [55] ROGERS KM, RUTH S, ALEWIJN M, *et al.* Verification of egg farming systems from the Netherlands and New Zealand using stable isotopes [J]. *J Agric Food Chem*, 2015. DOI: 10.1021/acs.jafc.5b01975
- [56] 林涛, 刘兴勇, 邵金良, 等. 应用铅同位素比值和元素含量分析法识别有机鸡样品真实性[J]. *食品科学技术学报*, 2018, 36(6): 101–106.
- LIN T, LIU XY, SHAO JL, *et al.* Application of lead isotope ratio and element content for identification of organic chicken samples [J]. *J Food Sci Technol*, 2018, 36(6): 101–106.
- [57] HEATON K, KELLY SD, HOOGEWERFF J, *et al.* Verifying the geographical origin of beef: The application of multi-element isotope and trace element analysis [J]. *Food Chem*, 2008, 107(1): 506–515.
- [58] SCHMIDT O, QUILTER JM, BAHAR B, *et al.* Inferring the origin and dietary history of beef from C, N and S stable isotope ratio analysis [J]. *Food Chem*, 2005, 91(3): 545–549.
- [59] ZHAO Y, YANG S, WANG D. Stable carbon and nitrogen isotopes as a potential tool to differentiate pork from organic and conventional systems [J]. *J Sci Food Agric*, 2016, 96(11): 3950–3955.
- [60] YANAGI Y, HIROOKA H, OISHI K, *et al.* Stable carbon and nitrogen isotope analysis as a tool for inferring beef cattle feeding systems in Japan [J]. *Food Chem*, 2012, 134(1): 502–506.
- [61] BAHAR B, SCHMIDT O, MOLONEY C, *et al.* Seasonal variation in the C, N and S stable isotope composition of retail organic and conventional Irish beef [J]. *Food Chem*, 2008, 106(3): 1299–1305.
- [62] ZHAO Y, TU T, TANG XY, *et al.* Authentication of organic pork and identification of geographical origins of pork in four regions of China by combined analysis of stable isotopes and multi-elements [J]. *Meat Sci*, 2020, 165: 108129.
- [63] CHUNG IM, PARK I, YOON JY, *et al.* Determination of organic milk authenticity using carbon and nitrogen natural isotopes [J]. *Food Chem*, 2014, 160(10): 214–218.
- [64] CHUNG IM, KIM JK, YANG YJ, *et al.* A case study for geographical indication of organic milk in Korea using stable isotope ratios-based chemometric analysis [J]. *Food Control*, 2020, 107: 106755.
- [65] MOLKENTIN J, GIESEMANN A. Differentiation of organically and conventionally produced milk by stable isotope and fatty acid analysis [J]. *Anal Bioanal Chem*, 2007, 388(1): 297–305.
- [66] 易冰清, 郭秀秀, 颜治, 等. 乳制品掺假现状与稳定同位素鉴别技术研究进展[J]. *同位素*, 2020, 33(5): 293–303.
- YI BQ, GUO XX, YAN Z, *et al.* Status of adulteration of dairy products and research process of stable isotopes identification technology [J]. *J Isot*, 2020, 33(5): 293–303.
- [67] MOLKENTIN J, GIESEMANN A. Follow-up of stable isotope analysis of organic versus conventional milk [J]. *Anal Bioanal Chem*, 2010, 398(3): 1493–1500.
- [68] MOLKENTIN J. Authentication of organic milk using $\delta^{13}\text{C}$ and the α -linolenic acid content of milk fat [J]. *J Agric Food Chem*, 2009, 57(3): 785–790.
- [69] 王锦华, 李春天. 有机产品认证发展现状与高质量发展路径探索[J]. *农产品质量与安全*, 2022, (2): 20–23.
- WANG JH, LI CT. Development status and high-quality development path exploration of organic product certification [J]. *Qual Saf Agro-Prod*, 2022, (2): 20–23.

(责任编辑: 韩晓红 张晓寒)

作者简介



玛尔哈巴·帕尔哈提, 硕士, 助理研究员, 主要研究方向为食品营养品质与农产品质量安全。

E-mail: marhaba524@126.com



赵多勇, 博士, 研究员, 主要研究方向为农产品质量与食品安全。

E-mail: Luckydyz@163.com