

DOI: 10.19812/j.cnki.jfsq11-5956/ts.20240115001

# 基于多元素和稳定同位素技术的桃产地溯源

习佳林<sup>1</sup>, 郭 阳<sup>1</sup>, 李 安<sup>2</sup>, 陶湛文<sup>1</sup>, 赵 杰<sup>2</sup>, 于寒冰<sup>1\*</sup>

(1. 北京市农产品质量安全中心, 北京 100029; 2. 北京市农林科学院质量标准与检测技术研究所, 北京 100097)

**摘 要: 目的** 研究利用桃中多元素和稳定同位素地域特征进行产地溯源的可行性。**方法** 应用电感耦合等离子体质谱和稳定同位素比质谱技术, 测试桃样品中 54 种元素和碳( $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ )、氮( $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$ )、氢( $^2\text{H}/^1\text{H}$ )、氧( $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ ) 4 种稳定同位素比值, 分析不同产地桃的特征指标, 采用逐步判别分析, 建立产地判别模型, 开展平谷、顺平和丹东桃产地溯源。**结果** 不同产地桃中碳和氧同位素比值差异显著( $P<0.05$ ), Na、Mg、Al、K、Mn、Cu、Zn、Rb、Sr、Cd 和 Ba 11 种元素含量差异显著( $P<0.05$ )。筛选 C、H、O、Mg、Al、K、Fe、Cu、Zn、Cd 10 项指标建立产地判别模型, 进行原始回代检验和留一交叉检验, 判别准确率均为 100%。**结论** 研究表明, 同时利用桃中多元素含量和稳定同位素比值特征指标建立产地判别模型, 能够区分不同产地的桃, 为桃产地溯源的可行性提供方法依据。

**关键词:** 元素; 稳定同位素; 产地溯源; 桃

## Traceability of the origin of *Prunus persica* based on multi-element and stable isotope techniques

XI Jia-Lin<sup>1</sup>, GUO Yang<sup>1</sup>, LI An<sup>2</sup>, TAO Zhan-Wen<sup>1</sup>, ZHAO Jie<sup>2</sup>, YU Han-Bing<sup>1\*</sup>

(1. Beijing Agricultural Product Quality and Safety Center, Beijing 100029, China; 2. Beijing Research Center for Agricultural Standards and Testing, Beijing 100097, China)

**ABSTRACT: Objective** To study the feasibility of using the regional characteristics of multiple elements and stable isotopes in *Prunus persica* for origin tracing. **Methods** Inductively coupled plasma mass spectrometry and stable isotope ratio mass spectrometry techniques were applied to test 54 kinds of elements and 4 kinds of stable isotope ratios of carbon ( $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ ), nitrogen ( $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$ ), hydrogen ( $^2\text{H}/^1\text{H}$ ), and oxygen ( $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ ) in *Prunus persica* samples. The characteristic indexes of *Prunus persica* from different production areas were analyzed, and stepwise discriminant analysis was used to establish a production area discrimination model for Pinggu, Shunping, and Dandong *Prunus persica* production areas. **Results** The carbon and oxygen isotope ratios in *Prunus persica* from different regions showed significant differences ( $P<0.05$ ), while the content of 11 kinds of elements including Na, Mg, Al, K, Mn, Cu, Zn, Rb, Sr, Cd, and Ba showed significant differences ( $P<0.05$ ). Ten indicators including C, H, O, Mg, Al, K, Fe, Cu, Zn, Cd were selected to establish the origin discrimination model. The original backpropagation test and retention cross test were performed, and the discrimination accuracy was 100%. **Conclusion** Research has shown that using the characteristic indexes of multi-element content and stable isotope

基金项目: 国家自然科学基金项目(32102057)

Fund: Supported by the National Natural Science Foundation of China (32102057)

\*通信作者: 于寒冰, 硕士, 主要研究方向为农产品质量安全与营养品质。E-mail: fishymh@163.com

\*Corresponding author: YU Han-Bing, Master, Beijing Agricultural Product Quality and Safety Center, No.10 Huixinli A, Chaoyang District, Beijing 100029, China. E-mail: fishymh@163.com

ratio in *Prunus persica* to establish an original discrimination model can distinguish *Prunus persica* of different origins, providing a methodological basis for the feasibility of origin traceability of *Prunus persica*.

**KEY WORDS:** elements; stable isotopes; origin traceability; *Prunus persica*

0 引 言

2019 年中央一号文件提出建设一批特色农产品优势区, 强化农产品地理标志和商标保护。“平谷大桃”是北京平谷区地理标志产品, 深受消费者喜爱, 已经成为平谷区水果种植龙头和支柱产业<sup>[1]</sup>。农产品产地溯源被视为确保农产品安全和高质量发展的基本要素。目前, 常用化学方法产地溯源技术包括稳定同位素、矿物元素、近红外光谱、核磁、有机成分和 DNA 指纹等技术方法<sup>[2-7]</sup>。矿物元素溯源技术在农产品溯源中已得到广泛应用<sup>[8-12]</sup>。如齐婕等<sup>[13]</sup>开展了基于矿物元素指纹分析技术的 3 个不同地域来源的地理标志猪肉产地溯源研究, 验证准确率达到 100%; 王静静等<sup>[14]</sup>对中国新疆吐鲁番、和田以及乌兹别克斯坦撒马尔汗州的葡萄干中 50 种矿物元素含量进行了分析对比, 筛选出 9 种矿物元素指标建立判别模型, 判别准确率达到 100%。稳定同位素溯源技术具有高精度的溯源能力, 是农产品产地溯源的有效手段<sup>[15]</sup>。SUZUKI 等<sup>[16]</sup>对比中国和日本两个国家苹果中的碳和氧两种同位素比值, 对产地来源进行了有效区分和判别。

早期产地溯源研究多采用稳定同位素或矿物元素等单一技术进行溯源。近年来, 国内陆续开展了多种技术联合进行溯源的研究<sup>[17-18]</sup>。如张建等<sup>[19]</sup>研究了特基拉酒中多元素和稳定同位素的地域特色及其产地溯源的可能性, 分析 4 个产区特基拉酒中 22 种元素含量和稳定同位素 <sup>13</sup>C、<sup>18</sup>O, 采用主成分分析和偏最小二乘法-判别分析方法进行判别, 预测正确率为 93.75%; 张政权等<sup>[20]</sup>结合 8 种矿物元素和碳、氮稳定同位素对崇明、阳澄湖和兴化 3 个地区中华绒螯蟹进行溯源, 初始总体判别和交叉验证判别准确率均为 98.3%。

目前, 采用多种技术联合开展鲜食水果产地溯源的研究较少。本研究同时分析桃中多元素和稳定同位素指标, 扩大地域特征指标筛选基数, 准确选取桃中具有地域特征属性的元素与稳定同位素指标, 建立判别模型, 为开展空间距离较近、气候环境相似的水果类产品产地精确溯源研究提供方法参考。

1 材料与方法

1.1 仪器与设备

IRMS MAT 253 稳定同位素质谱仪(美国 Thermo Fisher Scientific 公司); ICP-MS 8900 电感耦合等离子体质谱仪(美国 Agilent 公司); MARS6 微波消解仪(美国 CEM 公司); XP6 微量天平(精度 0.001 mg, 瑞士 METTLER TOLEDO 公司); BJL-2200 全自动水分提取系统(北京剑灵科技有限公司)。

1.2 试剂与材料

54 种元素储备液(10 mg/L)、内标元素贮备液(100 μg/mL)(美国 Agilent 公司); 稳定同位素标准物质 USGS40 (<sup>δ13</sup>C=−26.39‰/<sup>δ15</sup>N=−4.52‰)、USGS45 (<sup>δ2</sup>H=−10.3‰/<sup>δ18</sup>O=−2.238‰)、USGS46 (<sup>δ2</sup>H=−235.8‰/<sup>δ18</sup>O=−29.8‰)、USGS47 (<sup>δ2</sup>H=−150.2‰/<sup>δ18</sup>O=−19.80‰)(美国 Thermo Fisher Scientific 公司); 氦气、氮气、氧气、二氧化碳、一氧化碳、氢气、氩气(纯度≥99.99%, 北京永圣气体科技有限公司)。

1.3 样品采集

分别在北京平谷、河北顺平和辽宁丹东 3 个桃主产区采集 30 份“久保”桃样品, 共采集 90 份样品。“平谷大桃”和“顺平桃”均为地理标志产品, 丹东桃为丹东地区特色农产品。样品相关信息见表 1。

1.4 实验方法

1.4.1 样品前处理

样品采集后, 需用洁净干纱布将表皮擦拭干净, 去除果核, 匀浆分装 3 份备用, 分别用于微波消解、冷冻干燥和水分提取。

微波消解: 准确称取 5 g(精确到 0.001 g)制备好的样品于微波消解罐中, 加入 5 mL 硝酸和 3 mL 纯水, 加盖放置过夜后进行消解, 消解完成后用纯水定容至 50 mL, 按同样方法处理试剂空白, 待测。消解条件如表 2 所示。

表 1 样品采集信息  
Table 1 Sample collection information

| 产品    | 地点   | 产品类别 | 样品数量/份 | 坐标                                       | 平均海拔/m  | 年均降水量/mm |
|-------|------|------|--------|------------------------------------------|---------|----------|
| 桃(久保) | 北京平谷 | 地理标志 | 30     | 40.1695N~40.2519N<br>117.0090E~117.0578E | 20~40   | 629.4    |
|       | 河北顺平 | 地理标志 | 30     | 38.8720N~38.9737N<br>115.0949E~115.1087E | 30~60   | 521.9    |
|       | 辽宁丹东 | 地区特色 | 30     | 40.3142N~40.3328N<br>124.6526E~124.6880E | 300~500 | 981.4    |

表 2 微波消解前处理仪器条件  
Table 2 Instrument conditions for microwave digestion pretreatment

| 步骤 | 爬升时间/min | 保持时间/min | 温度/℃ | 功率/W |
|----|----------|----------|------|------|
| 1  | 10       | 5        | 95   | 1600 |
| 2  | 5        | 5        | 130  | 1600 |
| 3  | 5        | 10       | 160  | 1600 |
| 4  | 7        | 15       | 190  | 1600 |

冷冻干燥：称取适量制备好的样品于烧杯中进行预处理后迅速置于冷冻干燥机中，冷冻干燥条件设置为-40℃、50 Pa，冻干 48 h 后立即取出研磨过 0.150 mm 筛，过筛粉末置于干燥器中保存，待测。

水分提取：称取 2 g 左右制备好的样品于玻璃瓶中，真空冷凝抽提系统抽提水分 10 min，将提取出的水分转移至进样小瓶中密封避光保存，待测。

1.4.2 多元素分析测试

采用电感耦合等离子体质谱(inductively coupled plasma mass spectrometry, ICP-MS)测定微波消解待测溶液中 54 种元素(Ce、Dy、Er、Eu、Gd、Ho、La、Lu、Nd、Pr、Sc、Sm、Tb、Th、Tm、Y、Yb、Ag、Al、As、Ba、Be、Ca、Cd、Co、Cr、Cs、Cu、Fe、Ga、K、Li、Mg、Mn、Na、Ni、Pb、Rb、Se、Sr、Tl、U、V、Zn、Au、Hf、Ir、Pd、Pt、Rh、Ru、Sb、Sn、Te)和内标元素的信号响应值，根据标准曲线计算待测元素的浓度。仪器参数设置见表 3。

表 3 ICP-MS 仪器参数  
Table 3 Instrument parameters of ICP-MS

| 参数名称          | 参数设置     |
|---------------|----------|
| 射频功率/W        | 1550     |
| 采样深度/mm       | 8        |
| 载气流量/(L/min)  | 0.83     |
| 辅助气流量/(L/min) | 0.23     |
| 进样速度/(r/s)    | 0.1      |
| 雾化室温度/℃       | 2        |
| 氮气流量/(mL/min) | 4.0      |
| 雾化器           | 同心雾化器    |
| 采样锥/截取锥       | 镍锥/镍锥    |
| 采集模式          | Spectrum |
| 每峰测定点数/次      | 3        |
| 检测方式          | 自动       |

1.4.3 稳定同位素比值分析

采用稳定同位素比值质谱(stable isotope ratio mass

spectrometry, IRMS)分析碳、氮、氢、氧稳定同位素比值。分析碳、氮稳定同位素比值需称取冷冻干燥待测样品 0.7~0.9 mg，用锡杯包好送入 IRMS 元素分析仪燃烧炉，960℃高温下，在三氧化二铬和铜作用下分别氧化还原成二氧化碳和氮气，氮气和二氧化碳经氦载气流和色谱柱吸附解吸后依次进入稳定同位素质谱仪进行同位素比值测定。采用标准物质 USGS40 单点校正测试结果。分析氢、氧稳定同位素比值需将样品水分待测液送入 IRMS 元素分析仪裂解炉，1400℃高温下，在玻璃碳珠作用下催化裂解为氢气和一氧化碳，氢气和一氧化碳经氦载气流和色谱柱吸附解吸后依次进入稳定同位素质谱仪进行同位素比值测定。采用标准物质 USGS45、USGS46 和 USGS47 三点校正的方式校正测试结果。仪器参数设置见表 4。

表 4 IRMS 仪器参数  
Table 4 Instrument parameters of IRMS

| 参数名称             | 参数设置 |
|------------------|------|
| 氢气载气流速/(mL/min)  | 180  |
| 氮气吹扫气流速/(mL/min) | 100  |
| 氧气流速/(mL/min)    | 250  |
| 碳、氮燃烧炉温度/℃       | 960  |
| 氢、氧裂解炉温度/℃       | 1400 |
| 气相柱温度/℃          | 65   |
| 稀释压力/bar         | 0.6  |
| 氮气参考气压/bar       | 1.0  |

1.5 数据处理

应用 SPSS 22.0 软件进行数据分析，并建立产地判别模型。

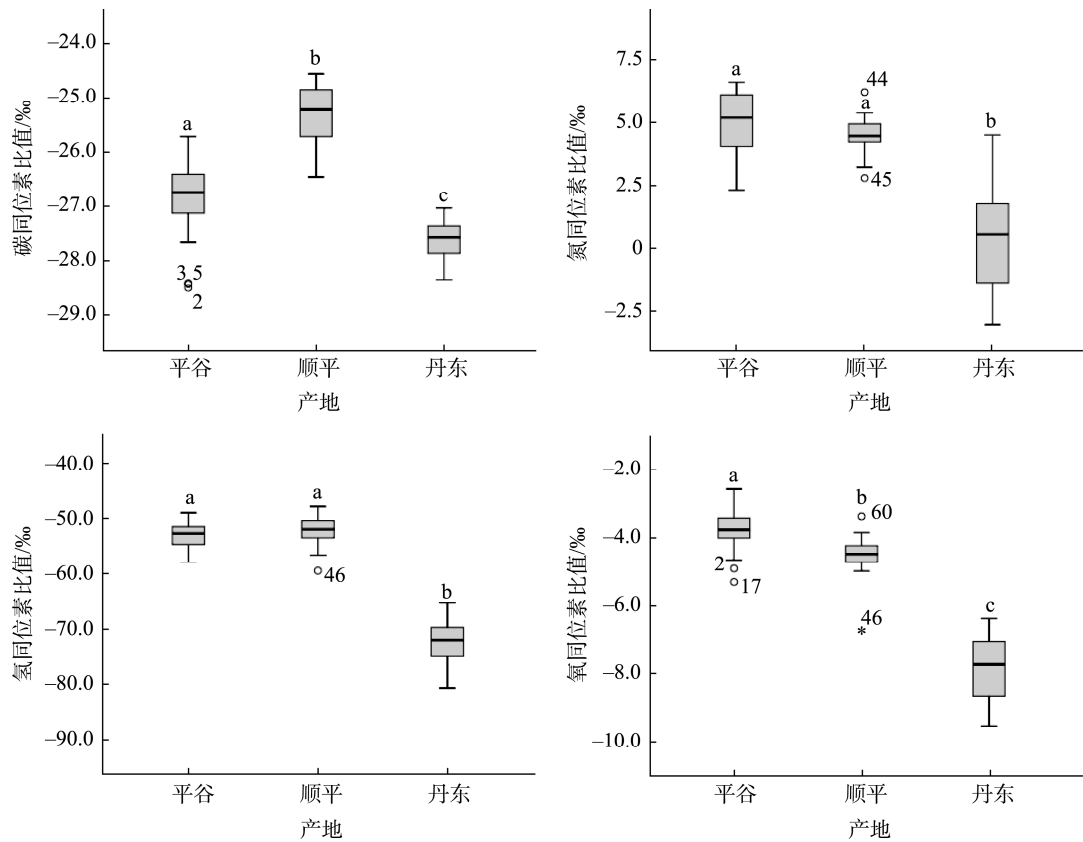
2 结果与分析

2.1 桃稳定同位素比值差异分析结果

测试分析桃样品中  $\delta^{13}\text{C}$ 、 $\delta^{15}\text{N}$ 、 $\delta^2\text{H}$  和  $\delta^{18}\text{O}$  4 种稳定同位素比值，结果如图 1 所示。

平谷、顺平和丹东桃  $\delta^{13}\text{C}$  值分别为-28.5‰~25.7‰、-26.5‰~24.6‰和 -28.4‰~27.1‰，差异显著 ( $P<0.05$ )，其中顺平  $\delta^{13}\text{C}$  值最高，平谷次之，丹东最低，可能与丹东地区降雨量较大和气温较低有关。平谷、顺平和丹东产地桃  $\delta^{15}\text{N}$  值分别为 2.3‰~6.6‰、2.8‰~6.2‰和-3.0‰~4.5‰，差异显著 ( $P<0.05$ )，其中平谷最高，顺平次之，丹东最低，可能与平谷和顺平地区桃种植施用有机肥比例较高有关。

平谷、顺平和丹东产地桃  $\delta^2\text{H}$  值分别为-57.9‰~-49.0‰、-59.4‰~-47.8‰和-80.6‰~-65.2‰， $\delta^{18}\text{O}$  值分别为-5.3‰~-2.6‰、-6.8‰~-3.4‰和-9.5‰~-6.4‰。平谷和顺平的  $\delta^2\text{H}$  值相近且显著高于丹东地区。三产地的  $\delta^{18}\text{O}$  值



注: 不同小写字母表示具有显著性差异(P<0.05)。

图 1 不同产地桃稳定同位素比值箱线图

Fig.1 Box plot of stable isotope ratios in *Prunus persica* from different regions

差异显著( $P<0.05$ ), 且平谷和顺平显著高于丹东地区。因为平谷和顺平地理环境相近(海拔、经纬度相近), 因此氢氧同位素组成相近, 而丹东地区临近海洋, 理论上 $\delta^2\text{H}$ 值应较大, 但与实际测定结果不符, 可能与当地灌溉水来源有关。

2.2 桃多元素含量差异分析结果

测试分析桃样品中的 54 种元素, 其中 34 种元素存在未检出或三产地差异不显著情况。表 5 数据分析显示,

平谷桃中 20 种元素与顺平和丹东桃具有显著差异, 其中 Li、Na、Mg、Al、K、Ca、Cr、Mn、Fe、Ni、Cu、Zn、Se、Sr、Cd、Cs 和 Tb 17 种元素显著高于顺平和丹东桃 ( $P<0.05$ ), Sc 显著低于顺平和丹东桃 ( $P<0.05$ ), Ba、Rb 显著高于顺平桃且显著低于丹东桃 ( $P<0.05$ )。平谷、顺平和丹东产地桃中 Na、Mg、Al、K、Mn、Cu、Zn、Rb、Sr、Cd 和 Ba 11 种元素含量差异显著 ( $P<0.05$ )。

表 5 桃中多种元素含量结果分析

Table 5 Analysis of multiple element content results in *Prunus persica*

| 矿物元素 | 含量/(mg/kg)                    |                               |                               |
|------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|
|      | 平谷桃                           | 顺平桃                           | 丹东桃                           |
| Li   | 0.007±0.004 <sup>a</sup>      | 0.004±0.001 <sup>b</sup>      | 0.004±0.001 <sup>b</sup>      |
| Na   | 3.694±0.730 <sup>a</sup>      | 0.812±0.185 <sup>b</sup>      | 1.759±0.422 <sup>c</sup>      |
| Mg   | 165.023±18.632 <sup>a</sup>   | 51.702±5.111 <sup>b</sup>     | 62.181±6.569 <sup>c</sup>     |
| Al   | 16.143±1.684 <sup>a</sup>     | 8.799±0.754 <sup>b</sup>      | 9.531±0.187 <sup>c</sup>      |
| K    | 3997.000±739.000 <sup>a</sup> | 1388.000±185.000 <sup>b</sup> | 1670.000±179.000 <sup>c</sup> |
| Ca   | 15.819±3.488 <sup>a</sup>     | 6.960±1.325 <sup>b</sup>      | 6.138±1.392 <sup>b</sup>      |
| Cr   | 0.007±0.003 <sup>a</sup>      | 0.004±0.004 <sup>b</sup>      | 0.004±0.005 <sup>b</sup>      |
| Mn   | 1.207±0.454 <sup>a</sup>      | 0.476±0.092 <sup>b</sup>      | 0.703±0.159 <sup>c</sup>      |
| Fe   | 4.939±1.430 <sup>a</sup>      | 2.010±0.845 <sup>b</sup>      | 1.921±0.355 <sup>b</sup>      |
| Ni   | 0.234±0.137 <sup>a</sup>      | 0.052±0.017 <sup>b</sup>      | 0.091±0.046 <sup>b</sup>      |

表 5(续)

| 矿物元素 | 含量/(mg/kg)               |                          |                          |
|------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|
|      | 平谷桃                      | 顺平桃                      | 丹东桃                      |
| Cu   | 0.929±0.309 <sup>a</sup> | 0.361±0.102 <sup>b</sup> | 0.802±0.142 <sup>c</sup> |
| Zn   | 1.374±0.285 <sup>a</sup> | 0.419±0.091 <sup>b</sup> | 0.658±0.143 <sup>c</sup> |
| Se   | 0.587±0.103 <sup>a</sup> | 0.235±0.038 <sup>b</sup> | 0.214±0.039 <sup>b</sup> |
| Rb   | 2.244±1.275 <sup>a</sup> | 0.652±0.295 <sup>b</sup> | 3.067±0.904 <sup>c</sup> |
| Sr   | 0.342±0.100 <sup>a</sup> | 0.132±0.030 <sup>b</sup> | 0.259±0.094 <sup>c</sup> |
| Cd   | 0.007±0.004 <sup>a</sup> | 0.001±0.001 <sup>b</sup> | 0.005±0.002 <sup>c</sup> |
| Cs   | 0.008±0.006 <sup>a</sup> | 0.001±0.001 <sup>b</sup> | 0.003±0.002 <sup>b</sup> |
| Ba   | 0.190±0.051 <sup>a</sup> | 0.080±0.020 <sup>b</sup> | 0.244±0.138 <sup>c</sup> |
| Sc   | 0.016±0.011 <sup>a</sup> | 0.048±0.005 <sup>b</sup> | 0.050±0.016 <sup>b</sup> |
| Tb   | 0.038±0.006 <sup>a</sup> | 0.029±0.004 <sup>b</sup> | 0.032±0.007 <sup>b</sup> |

注：同行不同小写字母表示具有显著性差异( $P<0.05$ )。

2.3 产地判别模型建立与验证

基于 SPSS 逐步判别方法对桃样品进行多变量判别分析, 筛选出 C、H 和 O 3 种稳定同位素及 Mg、Al、K、Fe、Cu、Zn、Cd 7 种矿物元素共 10 个指标用于建立 3 个桃判别模型(表 6)。

表 6 判别模型分类函数系数  
Table 6 Classification function coefficients of discriminant models

| 指标 | 类别        |           |           |
|----|-----------|-----------|-----------|
|    | 平谷桃       | 顺平桃       | 丹东桃       |
| C  | -167.783  | -150.574  | -166.092  |
| H  | -22.079   | -23.039   | -27.394   |
| O  | 85.473    | 90.401    | 100.032   |
| Mg | 4.434     | 1.907     | 1.898     |
| Al | 79.087    | 43.672    | 45.562    |
| K  | -0.038    | -0.001    | 0.002     |
| Fe | 52.814    | 25.590    | 24.418    |
| Cu | 127.690   | 112.320   | 139.671   |
| Zn | -319.080  | -243.163  | -265.338  |
| Cd | 11044.234 | 11553.258 | 14300.035 |
| 常数 | -3615.283 | -2546.301 | -3200.904 |

利用模型对不同产地桃样本分别进行原始回代检验和留一交叉检验。由表 7 可知, 平谷、顺平和丹东桃进行产地判别分析的样本数均为 30 个。不同产地桃样本的原始回代检验正确判别率和留一交叉检验正确判别率均为 100%。回代检验是针对所有训练样本进行的检验, 因此样本的错判率是相应总体率的偏低估计, 而留一交叉检验是每次选择一个样本为测试样本, 剩下的样本全部作为训练样本, 判别结果与训练整个测试样本的期望值最为接近, 能够比较真实地体现模型的判别能力。从图 2 中可以看出,

判别模型对平谷桃、顺平桃和丹东桃进行了很好的区分。

表 7 桃产地溯源分析结果  
Table 7 Traceability analysis results of major *Prunus persica* production areas

| 检验方法 | 产地            | 预测组的成员资格 |     |     | 整体正确判别率/% |
|------|---------------|----------|-----|-----|-----------|
|      |               | 平谷桃      | 顺平桃 | 丹东桃 |           |
| 回代检验 | 平谷桃( $n=30$ ) | 30       | 0   | 0   | 100       |
|      | 顺平桃( $n=30$ ) | 0        | 30  | 0   |           |
|      | 丹东桃( $n=30$ ) | 0        | 0   | 30  |           |
|      | 正确判别率/%       | 100      | 100 | 100 |           |
|      | 平谷桃( $n=30$ ) | 30       | 0   | 0   | 100       |
| 交叉检验 | 顺平桃( $n=30$ ) | 0        | 30  | 0   |           |
|      | 丹东桃( $n=30$ ) | 0        | 0   | 30  |           |
|      | 正确判别率/%       | 100      | 100 | 100 |           |

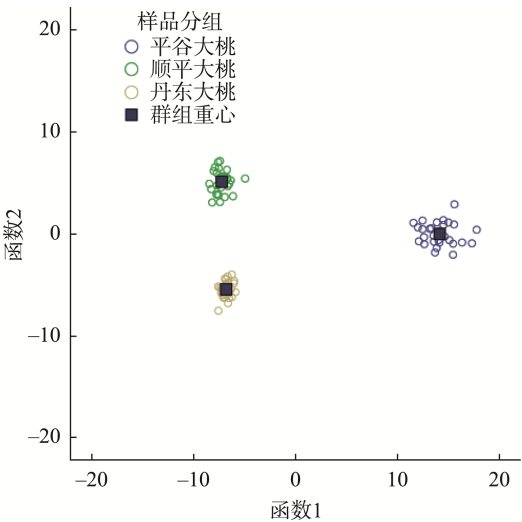


图 2 桃产地判别散点图

Fig.2 Scatter plot of *Prunus persica* production area discrimination

### 3 讨论与结论

稳定同位素在生物体内的富集程度受自然环境、代谢类型和农业生产活动等因素影响,产生了具有产地差异的特有的同位素自然丰度<sup>[21-22]</sup>。因此,稳定同位素指纹分析技术被认为是目前最有效的产地判别手段之一。该技术可应用于谷物、肉制品、乳制品、水产品 and 果蔬等农产品的产地溯源<sup>[23]</sup>。研究发现平谷、顺平和丹东三地桃样品中 $\delta^{13}\text{C}$ 范围在 $-28.5\text{‰}$ — $24.6\text{‰}$ 之间,结果符合典型 $\text{C}_3$ 植物特征,与作物中C同位素组成主要受气候环境与自身光合途径因素影响一致<sup>[24]</sup>。丹东地区年降雨量相对较大,空气湿润,降低了植物叶片气孔闭合程度,导致胞间 $\text{CO}_2$ 浓度能保持较高的范围,从而促进了光合作用过程 $^{13}\text{C}$ 的歧视效应。因此,丹东地区多雨湿润的气候环境可能是造成该地区桃 $\delta^{13}\text{C}$ 相对平谷和顺平较低的原因之一,这与LI等<sup>[25]</sup>的研究结论一致。N同位素组成主要受作物生长肥料类型和固氮形式影响,一般施用有机肥的 $\delta^{15}\text{N}$ 含量较高<sup>[26-27]</sup>,平谷桃和顺平桃 $\delta^{15}\text{N}$ 值显著高于丹东桃,这与平谷和顺平地区桃种植施用有机肥比例较高有关。H和O同位素组成主要受降雨、灌溉水及对应的气候条件影响,平谷和顺平地理环境相近,两地桃的 $\delta^2\text{H}$ 值和 $\delta^{18}\text{O}$ 值水平相近,而丹东地区临近海洋,理论上降水中 $^2\text{H}$ 与 $^{18}\text{O}$ 丰度较高,但桃中氢氧同位素丰度并不高,表明降水并非桃成熟期的主要水分来源,可能与当地灌溉的地下水有关。

不同产地农产品中矿物元素含量与产地环境中矿物元素含量有显著的相关性。因此,矿物元素也被认为是可以应用于农产品产地溯源的一类指标<sup>[28]</sup>。国内外已有利用矿物元素对谷物、蜂蜜、茶叶、酒类进行溯源的报道<sup>[29-34]</sup>。更多的元素特征指标是实现产地准确溯源的前提,本研究分析了桃样品中的54种元素,选择具有显著差异的20种元素应用到产地判别当中,采用逐步判别分析方法,筛选出Mg、Al、K、Fe、Cu、Zn和Cd 7种矿物元素建立判别模型,进行产地溯源。该7种元素在自然界广泛分布、含量较高、便于测试。

本研究采用稳定同位素和多元素分析技术,测试了平谷、顺平和丹东产地桃中C、N、H和O 4种稳定同位素比值和54种矿物元素含量,应用逐步判别分析筛选出C、H、O、Mg、Al、K、Fe、Cu、Zn和Cd共10项指标建立桃产地判别模型,模型的判别准确率为100%。结果表明,同时利用桃中多元素含量和稳定同位素比值特征指标建立产地判别模型,能够区分不同产地的桃,实现空间距离较近、气候环境相似的小空间尺度(平谷和顺平)和大空间尺度(平谷和丹东)产品的产地溯源,为桃产地溯源的可行性提供方法依据。

### 参考文献

[1] 刘敏,李健美.地理标志保护产品区域贡献度研究—以平谷大桃为

例[J].科技创新与应用,2014,(8):274-275.

LIU M, LI JM. Research on regional contribution of geographical indication protection products-taking Pinggu big *Prunus persica* as an example [J]. Technol Innov Appl, 2014, (8): 274-275.

[2] CAMIN F, BONER M, BONTEMPO L, et al. Stable isotope techniques for verifying the declared geographical origin of food in legal cases [J]. Trend Food Sci Technol, 2017, 61: 176-187.

[3] 刘美玲,高珂玲,闫鑫磊,等.矿物质指纹技术在动物性食品产地溯源中的应用[J].中国食物与营养,2017,23(5):9-13.

LIU ML, GAO DL, YAN XL, et al. Application of mineral fingerprint in geographical origin tracing of animal-derived foods [J]. Food Nutr China, 2017, 23(5): 9-13.

[4] 孙潇,史岩.近红外光谱技术对加工后鸡肉产地溯源的研究[J].现代食品科技,2015,6:315-321.

SUN X, SHI Y. Determining the geographic origin of cooked chicken based on near-infrared spectroscopy [J]. Mod Food Sci Technol, 2015, 6: 315-321.

[5] SHINTU L, CALDARELLI S, FRANKE BM. Pre-selection of potential molecular markers for the geographic origin of dried beef by HR-MASNP spectroscopy [J]. Meat Sci, 2007, 76(4): 700-707.

[6] 窦培,袁亚宏,郭静,等.基于多酚成分的猕猴桃产地溯源技术研究[J].现代食品科技,2015,12:387-393.

DOU P, YUAN YH, GUO J, et al. Classification of kiwi fruits according to their geographical origin based on polyphenolic compound profile [J]. Mod Food Sci Technol, 2015, 12: 387-393.

[7] MONAHAN FJ, SCHMIDT O, MOLONEY AP. Meat provenance authentication of geographical origin and dietary background of meat [J]. Meat Sci, 2018, 144: 2-14.

[8] 张高强,袁建,鞠兴荣,等.不同产地稻米中元素含量特征及其产地判别研究[J].食品工业科技,2017,38(14):61-70.

ZHANG GQ, YUAN J, JU XR, et al. Study on the characteristics of elements content and the discrimination of the origin of rice in different producing areas [J]. Sci Technol Food Ind, 2017, 38(14): 61-70.

[9] 林昕,王丽,兰珊珊,等.云南普洱茶产地微量元素的指纹溯源[J].现代食品科技,2018,34(8):237-345.

LIN X, WANG L, LAN SS, et al. The application of multi-element analysis to determine the geographical origin of Pu-erh tea [J]. Mod Food Sci Technol, 2018, 34(8): 237-245.

[10] 李平惠,钱丽丽,杨义杰,等.基于矿物元素指纹图谱技术的芸豆产地溯源研究[J].中国粮油学报,2016,31(6):134-139.

LI PH, QIAN LL, YANG YJ, et al. Trace research on the origin of kidney bean based on mineral element fingerprints technique [J]. J Chin Cere Oils Assoc, 2016, 31(6): 134-139.

[11] ZHAO Y, ZHANG B, GUO B, et al. Combination of multi-element and stable isotope analysis improved the traceability of chicken from provinces of China [J]. Cyta-J Food, 2016, 14(2): 163-168.

[12] ZHAO Y, ZHANG B, CHEN G, et al. Tracing the geographic origin of beef in China on the basis of the combination of stable isotopes and multielement analysis [J]. J Agric Food Chem, 2013, 61(29): 7055-7060.

[13] 齐婕,李莹莹,姜锐,等.基于矿物元素指纹分析的中国地理标志猪肉产地溯源研究[J].现代食品科技,2020,36(3):1-9.

QI J, LI YY, JIANG R, et al. Research on traceability of China's geographical indication pork origin based on mineral element fingerprint

- analysis [J]. *Mod Food Sci Technol*, 2020, 36(3): 1–9.
- [14] 王静静, 房芳, 周晓明, 等. 基于矿物元素含量的葡萄干产地溯源[J]. *新疆农业科学*, 2020, 57(1): 69–77.
- WANG JJ, FANG F, ZHOU XM, *et al*. Traceability of raisin origin based on mineral element content [J]. *Xinjiang Agric Sci*, 2020, 57(1): 69–77.
- [15] 洪赫阳, 田秀慧, 温丰功, 等. 利用稳定同位素进行农产品产地溯源和真伪鉴别研究进展[J]. *食品安全质量检测学报*, 2022, 13(21): 6889–6897.
- HONG HY, TIAN XH, WEN FG, *et al*. Research progress on using stable isotopes for origin tracing and authenticity identification of agricultural products [J]. *J Food Saf Qual*, 2022, 13(21): 6889–6897.
- [16] SUZUKI Y, NAKASHITA R, KOBE R, *et al*. Tracing the geographical origin of Japanese and Chinese apples using stable carbon and oxygen isotope analyses [J]. *J Jpn Soc Food Sci*, 2012, 59(2): 69–75.
- [17] 王默涵, 高铭, 李雅丽, 等. 基于稳定同位素和矿物元素的牛奶产地溯源技术[J]. *食品工业科技*, 2022, 43(3): 284–290.
- WANG MH, GAO M, LI YL, *et al*. Traceability technology of milk origin based on stable isotope and mineral elements [J]. *Sci Technol Food Ind*, 2022, 43(3): 284–290.
- [18] 胡翔宇, 鄢梦洁, 赵姗姗, 等. 基于矿物元素和稳定同位素技术不同产地陈皮鉴别研究[J]. *食品安全质量检测学报*, 2023, 20(14): 46–55.
- HU XY, QIE MJ, ZHAO SS, *et al*. Identification of *Citri Reticulatae Pericarpium* from different origin based on mineral element and stable isotope technology [J]. *J Food Saf Qual*, 2023, 20(14): 46–55.
- [19] 张建, 马义度, 田玲, 等. 基于多元素和稳定同位素的特基拉酒原产地鉴定[J]. *食品工业*, 2020, 41(3): 180–183.
- ZHANG J, MA YQ, TIAN L, *et al*. Origin identification of Tequila wine based on multi-element and stable isotopes [J]. *Food Ind*, 2020, 41(3): 180–183.
- [20] 张政权, 黄冬梅, 蔡友琼, 等. 矿物元素结合稳定同位素的中华绒螯蟹产地溯源[J]. *食品科学*, 2020, 41(17): 15–19.
- ZHANG ZQ, HUANG DM, CAI YQ, *et al*. Traceability of the origin of Chinese mitten crab based on stable isotopes of mineral element sets [J]. *Food Sci*, 2020, 41(17): 15–19.
- [21] BANNER JL. Application of the trace element and isotope geochemistry of strontium to studies of carbonate diagenesis [J]. *Sedimentology*, 1995, 42(5): 805–824.
- [22] 袁红朝, 李春勇, 简燕, 等. 稳定同位素分析技术在农田生态系统土壤碳循环中的应用[J]. *同位素*, 2014, 27(3): 170–176.
- YUAN HC, LI CY, JIAN Y, *et al*. Application of stable isotope analysis technology in soil carbon cycle of farmland ecosystem [J]. *J Isot*, 2014, 27(3): 170–176.
- [23] 庞荣丽, 王书言, 王瑞萍, 等. 同位素技术在水果及制品产地溯源中的应用研究进展[J]. *果树学报*, 2018, 35(6): 747–759.
- PANG LR, WANG SY, WANG RP, *et al*. Research progress on the application of isotope technology in traceability of fruit and product origin [J]. *J Fruit Sci*, 2018, 35(6): 747–759.
- [24] FARQUHAR GD, EHLERINGER JR, HUBICK KT. Carbon isotope discrimination and photosynthesis [J]. *Ann Rev Plant Phy Mol Biol*, 1989, 40(40): 503–537.
- [25] LI A, ZHAO J, XI JL, *et al*. Geographical authentication of peach in China based on stable isotope combined with multielement analysis of peach juice [J]. *Food Control*, 2021, 127: 108–126.
- [26] 袁玉伟, 张志恒, 杨桂玲, 等. 氮稳定同位素的印迹规律与有机食品鉴别[J]. *核农学报*, 2009, 23(4): 659–663.
- YUAN YW, ZHANG ZH, YANG GL, *et al*. Imprinting patterns of nitrogen stable isotopes and identification of organic foods [J]. *J Nucl Agric Sci*, 2009, 23(4): 659–663.
- [27] GROENIGEN JV, KESSEL CV. Tracing  $^{15}\text{N}$  through landscapes: Potential uses and precautions [J]. *J Hydrol*, 2003, 272(1): 175–190.
- [28] 魏益民, 郭波莉, 魏帅, 等. 食品产地溯源及确证技术研究和应用方法探析[J]. *中国农业科学*, 2012, 31(24): 5073–5081.
- WEI YM, GUO BL, WEI S, *et al*. The principle of food geographical origin traceability and authenticity technique [J]. *Sci Agric Sin*, 2012, 31(24): 5073–5081.
- [29] QIAN L, ZUO F, LIU H, *et al*. Determination of geographical origin of Wuchang rice with the geographical indicator by multielement analysis [J]. *J Food Qual*, 2019. DOI: 10.1155/2019/8396865
- [30] 鹿保鑫, 马楠, 王霞, 等. 基于电感耦合等离子体质谱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 analysis of mineral elements [J]. *Food Sci*, 2018, 39(8): 288–294.
- [31] 王洁, 石元值, 张群峰, 等. 基于矿物元素指纹的龙井茶产地溯源[J]. *核农学报*, 2017, 31(3): 547–558.
- WANG J, SHI YZ, ZHANG QF, *et al*. Geographical origin discriminant of Longjing tea based on mineral element fingerprints [J]. *J Nucl Agric Sci*, 2017, 31(3): 547–558.
- [32] LIU Z, YUAN Y, ZHANG Y, *et al*. Geographical traceability of Chinese green tea using stable isotope and multi-element chemometrics [J]. *Rapid Commun Mass Spectr*, 2019, 33(8): 778–788.
- [33] BERRIEL V, BARRETO P, PERDOMO C. Characterisation of Uruguayan honeys by multi-elemental analysis as a basis to assess their geographical origin [J]. *Foods*, 2019, 8(1): 24.
- [34] SHIMIZU H, AKAMATSU F, KAMADA A, *et al*. Discrimination of wine from grape cultivated in Japan, imported wine, and others by multi-elemental analysis [J]. *J Biosci Bioeng*, 2018, 125(4): 413–418.

(责任编辑: 于梦娇 张晓寒)

## 作者简介



习佳林, 硕士, 高级工程师, 主要研究方向为农产品质量安全与营养品质。  
E-mail: jialinxi@126.com



于寒冰, 硕士, 主要研究方向为农产品质量安全与营养品质。  
E-mail: fishymh@163.com