

# 同位素技术在水果及制品产地溯源中的应用研究进展

庞荣丽<sup>1</sup>,王书言<sup>2</sup>,王瑞萍<sup>1</sup>,党琪<sup>1</sup>,郭琳琳<sup>1</sup>,谢汉忠<sup>1\*</sup>,方金豹<sup>1\*</sup>

(<sup>1</sup>中国农业科学院郑州果树研究所·农业部果品质量安全风险评估实验室(郑州),  
郑州 450009; <sup>2</sup>洛阳市农产品安全检测中心,河南洛阳 471023)

**摘要:** 随着生活水平的不断提高,果品因其营养丰富在农产品生产和消费中所占的比重逐渐增大,其质量安全已经成为消费者关注的焦点,消费者更加在意产品的来源。目前越来越多的国内外学者投入到农产品产地溯源技术研究中,而同位素技术则因其独特性被认为是植物性产品产地溯源的有效分析手段之一。我国在该方面研究起步较晚,且已有研究多集中于粮食、茶叶、畜产品、水产品等方面,有关水果及制品产地溯源方面也有报道,但均不系统。笔者比较了植物性农产品产地溯源中常用技术的优势及不足,分析了同位素技术在植物产品产地溯源中应用的理论基础,列举了C、H、O、N、S、Pb、Sr、B等常用同位素在产地溯源技术中的应用意义及其特征,综述了同位素技术在葡萄、苹果、柑橘、大枣等果品产地溯源中的已有应用,剖析了其在产地溯源中应用的优势及局限性,并对同位素技术在水果及产品产地溯源中应用前景进行展望,以期推动我国水果及制品产地溯源技术研究工作不断深入,促进同位素溯源技术在食品质量安全及控制领域的研究和应用。

**关键词:** 水果及制品;产地;溯源;同位素

中图分类号: S66 文献标志码: A 文章编号: 1009-9980(2018)06-0747-13

## Advancement of applied studies of isotope technique in fruits and products geographical origin traceability

PANG Rongli<sup>1</sup>, WANG Shuyan<sup>2</sup>, WANG Ruiping<sup>1</sup>, DANG Qi<sup>1</sup>, GUO Linlin<sup>1</sup>, XIE Hanzhong<sup>1\*</sup>, FANG Jinbao<sup>1\*</sup>

(<sup>1</sup>Zhengzhou Fruit Research Institute, CAAS·Laboratory of Quality & Safety Risk Assessment for Fruit (Zhengzhou), Ministry of Agriculture, Zhengzhou 450009, Henan, China; <sup>2</sup>Luoyang Testing Center for Quality and Safety of Agri-produces, Luoyang 471023, Henan, China)

**Abstract:** With the continuous improvement of living standards, the proportion of fruits in the production and consumption of agricultural products is gradually increasing because of its rich nutrition. Its quality and safety become the focus of attention by consumers, and consumers pay more attention to the origin of products, therefore the establishment of a corresponding fruits and products quality and safety traceability system has become inevitable. At present, more and more scholars, both at home and abroad, have devoted themselves to the study of the origin traceability technology of agricultural products, and isotope technology is considered one of the more effective means of provenance analysis of plant products because of its uniqueness. The research in this area started late in our country, and many studies focused on grain, tea, livestock and aquatic products. There were also reports about the origin of fruits and products, but they were not systematic. Isotope fractionation is the basic principle and basis for its traceability. In organisms, isotopes are a natural label for all organisms because of their lack of artificial change, reflecting the external environmental factors of biological growth without changing with chemical additives. This paper compares the commonly used technologies of plant origin for agricultur-

收稿日期:2017-09-14 接受日期:2018-04-03

基金项目:中国农业科学院科技创新工程(CAAS-ASTIP-2018-ZFRI);中央级科研院所基本科研业务费专项(1610192018410);农业部财政专项(GJFP2017003)

作者简介:庞荣丽,女,副研究员,硕士,研究方向为果品质量安全及产地健康环境条件。Tel: 0371-65330951, E-mail: prlpang@163.com

\*通信作者 Author for correspondence. Tel: 0371-65330935, E-mail: xiehanzhong@caas.cn; Tel: 0371-65330995, E-mail: fangjinbao@caas.cn

al products traceability, along with determining the advantages and disadvantages, analyzes the theoretical basis of the application of isotopes in plant products Origin Traceability Technology, and enumerates the application and characteristics of C, H, O, N, S, Pb, Sr, B and other commonly used approaches in isotope tracing technology. The carbon isotope ratio of  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$  primarily depends on plant photosynthesis, carbon dioxide fixation process and plant photosynthetic pathway ( $\text{C}_3$ ,  $\text{C}_4$ ), environmental factors (temperature, humidity, rainfall) and physiological factors (stomatal conductance, intercellular  $\text{CO}_2$  concentration) which are closely related, and primarily reflect the geographic information. Hydrogen isotope ratios  $^2\text{H}/^1\text{H}$  and O isotopes  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$  are primarily influenced by evaporation, concentration and precipitation processes of water, which primarily reflect geographic information. The nitrogen isotope ratio ( $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$ ) is primarily affected by plant types, chemical fertilizers, climatic conditions, soil conditions and other factors, primarily reflecting marine and terrestrial plant information, agricultural production and so on. The sulfur isotope ratio ( $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ ) is primarily influenced by bacteria, and the source information is primarily geographical (oceanic). The lead isotope ratios  $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  and  $^{208}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  are primarily affected by the decay of U and Th in minerals and environmental pollution, primarily reflecting geological information, geographical information and sources of environmental pollution. The strontium isotope ratio  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  is primarily affected by the rock age and Rb/Sr ratio, which reflects geological information and geographic information. The boron isotope ratio ( $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$ ) is primarily affected by different geochemical processes and agricultural chemical fertilizers, primarily reflecting regional information and agricultural production. This paper summarizes the existing application of isotope techniques in the origin of grape, apple, citrus, jujube and other fruits, analyzes its application in the geographical origin of advantages and limitations, and the application of isotope techniques in the origin of fruit and product origin are also proposed. The research and application of isotope technology in fruit and its origin is still at the basic stage, and further research should be carried out in the following areas. First of all, we should look deeply into the application of new isotope indicators, and continue the separation and research of other isotopes, so as to explore the effective source traceability technology and establish the origin traceability database. Secondly, multivariate isotope studies should be strengthened. Now most of the research work is using the application of a single isotope, and stable isotope fingerprint analysis technology, the stability of different isotopes have their own characteristics, its causes and fractionation in traceability of agricultural origin information reflected in different approaches. Therefore, using a single isotope of provenance can play a certain role in identification, however not all sources are easy to distinguish; if we can combine multiple elements of isotope analysis, we will be able to draw more reliable conclusions about origin traceability. Finally, we should focus on the application of multiple technologies. The development of agricultural products traceability technology allows for the quick identification and traceability of fruits and products and increased accuracy becomes possible, but you cannot rely solely on a method which can solve all the problems of fruit origin traceability. This requires us to combine isotope technology with other traceability techniques, such as the analysis method of isotope technology and other mineral elements, isotope technique and multivariate statistical analysis (principal component analysis, variance analysis and cluster analysis), isotope analysis technology and the organic combination of chemical composition and so on. Research on provenance comprehensive technology must address the needs of different products, to more effectively carry out the fruit and product origin discrimination, in order to promote China's fruit producing research and products traceability technology development, along with promoting the establishment and improvement of a fruit safety traceability system.

**Key words:** Fruits and products; Geographical origin; Traceability; Isotope

一个企业乃至一个国家保持信誉良好的产品品牌对增强消费者消费信心和加强食品安全至关重要,国内外遭欺诈高风险产品较多,水果及制品也是其中之一,建立相应的产品质量安全可追溯系统已成为必然。我国是世界上果树栽培面积和产量最大的国家,在一些区域已成为农民的主要收入来源。随着生活水平的不断提高,人们越来越关注食品营养与健康,果品因其营养丰富在农产品生产和消费中所占的比重逐渐增大,果品安全已经成为消费者关注的焦点,消费者更加重视产品的来源。瑞士联邦公共卫生组织进行的一次调查结果表明,有80%以上的消费者表示食品的产地来源是决定购买食品的主要因素<sup>[1]</sup>。农产品产地溯源是保障农产品质量安全的有效手段,产地溯源技术主要是通过物理<sup>[2]</sup>、生物<sup>[3]</sup>和化学<sup>[4]</sup>方法,建立起能区分农产品产地来源的特征指纹图谱<sup>[5-6]</sup>。同位素技术很早就应用于地质学、考古学、医学、环境科学等领域,稳定性同位素由于其不具有放射性、无毒性等优点,近年来被认为是农产品产地溯源中一项很有效的分析手段,它是利用生物体内的同位素组成受气候、环境、生物代谢类型、人类农业活动等因素的影响,从而使不同种类及不同地域来源的食品原料中同位素自然丰度存在差异,以此区分不同种类的产品及其可能来源地。近年来,国内外已有很多利用同位素指纹分析技术判别农产品产地来源的相关报道<sup>[7-8]</sup>,我国在该方面研究起步较晚,且已有研究多集中于粮食、茶叶、畜产品、水产品等,有关水果及制品产地溯源方面也有报道<sup>[9-11]</sup>,但均不系统。笔者比较了植物性农产品产地溯源常用技术的优势及不足,分析了常用同位素在产地溯源中应用的理论基础及其特征,综述了同位素在水果及制品产地溯源中的已有应用,分析了同位素在产地溯源中应用的优势及局限性,并对同位素技术在水果及产品产地溯源中的应用前景进行展望,以期推动我国水果及制品产地溯源技术研究工作不断深入,促进同位素溯源技术在食品质量安全及控制领域的研究和应用。

## 1 不同产地溯源常用技术的比较分析

### 1.1 物理手段

条形码<sup>[12]</sup>、电子标签<sup>[2]</sup>等电子信息编码技术以及感官评价是目前我国农产品产地溯源的主要物理手段。但是条形码技术存在追溯信息对公众不透明的缺陷,在发生农产品质量安全问题时,无法快速准确

地定位到企业而采取应急措施;RFID标签存在标签人为因素的更改、丢失、记录出错、标记图案模糊不清等缺点,从而导致欺诈消费者或者信息丢失难以查到,使得产品无法追溯;感官评价需要结合其他手段才能有效区分产地,如Green等<sup>[13]</sup>利用感官描述分析结合化学成分分析研究出一种葡萄酒产地溯源的方法。

### 1.2 生物手段

分子标记等生物手段在果蔬育种<sup>[14-17]</sup>、品质<sup>[18]</sup>等方面应用较多,在果品产地溯源中也有一定应用,该技术精度较高,不易受加工条件和贮藏条件的影响,可以从本质上实现溯源<sup>[3]</sup>。但是,DNA指纹分析存在操作复杂、鉴定时间长的不足,同时需要建立DNA数据库,收集大量的样本,因此,DNA指纹分析技术存在一次性资金投入较大的缺陷。

### 1.3 化学手段

矿物元素分析技术、有机成分分析技术等是产地溯源中常采取的化学手段。矿质元素相对比较稳定,对产品产地溯源判别准确率高,已被广泛应用于谷物、茶叶、葡萄酒等产品中<sup>[6,19]</sup>,但是矿物元素指纹特征容易受到人类活动引起的污染等不确定因素的影响。有机成分目前在橄榄油、葡萄酒等产地溯源中均有应用,但是有机成分易受贮存条件、加工工艺等因素的影响,致使利用有机成分指纹信息进行食品产地溯源具有一定的难度和缺陷<sup>[20]</sup>。

### 1.4 稳定同位素技术

稳定同位素分析技术也是产地溯源中常采取的化学手段,是今后溯源技术的主要发展方向之一。在自然界中,生物体不断与外界环境进行物质交换,其体内的C、N、H、O、S等同位素组成受生物代谢类型、环境、气候等因素的影响而存在差异。同位素分析时常用到的仪器有IRMS、GC-C-IRMS、LC-IRMS、ICP-MS、NMR、SNIF-NMR等,这些仪器及分析技术的快速发展为农产品产地溯源技术提供了有效的技术手段。我国同位素技术在果树方面多应用于养分示踪<sup>[21-22]</sup>、营养品质<sup>[23]</sup>等方面,在果品产地溯源中也有一定应用,目前在果品中主要应用于葡萄酒、橄榄油、苹果<sup>[24]</sup>等的产地溯源。

## 2 在产地溯源中的常用同位素

### 2.1 同位素概念及其在产地溯源中应用的理论基础

具有相同质子数、不同中子数(或不同质量数)

的同一元素的不同核素互为同位素。它们的化学性质几乎相同,但其物理性质(如分子键能、生化合成和分解速率等)因质量上的不同常有微小的差异。同位素包括稳定同位素和放射性同位素,稳定同位素是自然界存在的、无放射性的同位素,自然界中大部分元素都含有2种或以上的稳定同位素<sup>[25]</sup>。稳定同位素具有整合、示踪和指示的功能<sup>[26]</sup>,可以从生理和生态的角度提供更准确、更高效的水果及制品产地溯源能力,同时稳定同位素不具有放射性,相对安全,因而在产地溯源中应用较多。

在自然界中,因生物体与外界不断的物质交换,稳定性同位素在一系列的循环(包括物理、化学、生物化学过程,例如结晶与溶化、扩散与热扩散、蒸发与冷凝、吸收与解吸等)中出现自然分馏现象(即某种元素的“重”同位素和“轻”同位素比值的变化),其丰度值也随之出现富集贫化,与重同位素相比,轻同位素活性更高,能够更快、更容易地在产物中富集<sup>[27]</sup>。环境、气候、地形、生物代谢类型等因素都可以引起同位素的分馏,使得不同来源的生物体内稳定同位素比值产生差异,为果品产地的溯源提供了特征指纹<sup>[8]</sup>。同位素的组成差异携有环境因子的信息,反映生物体所处的环境条件<sup>[28]</sup>,这种差异正是同位素的自然分馏效应导致的,因此,同位素自然分馏效应就成为其可作为溯源技术的基本原理和依据。

## 2.2 产地溯源中常用同位素及其特征

分馏作用是同位素的自然属性,不同元素的同位素分馏作用不同<sup>[27]</sup>,在产地溯源技术中,常用到的同位素指标包括C(<sup>13</sup>C/<sup>12</sup>C)、O(<sup>18</sup>O/<sup>16</sup>O)、H(<sup>2</sup>H/<sup>1</sup>H)、N(<sup>15</sup>N/<sup>14</sup>N)、S(<sup>34</sup>S/<sup>32</sup>S)、Pb(<sup>206</sup>Pb/<sup>207</sup>Pb和<sup>208</sup>Pb/<sup>207</sup>Pb)、Sr(<sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr)、B(<sup>11</sup>B/<sup>10</sup>B)等,但是研究发现,由于影响生物体和环境中不同元素的同位素丰度变化原因各不相同,与单一同位素分析结果相比,多元同位素分析应用于产地溯源中将得到更可靠的结果,更具应用前景。

**2.2.1 碳同位素** 碳元素同位素中<sup>12</sup>C和<sup>13</sup>C为稳定同位素,常用<sup>13</sup>C/<sup>12</sup>C表示稳定碳同位素组成,以 $\delta^{13}\text{C}$ 表示,一般采用美国南卡罗来纳州白垩纪皮狄组层位中的拟箭石化石(PDB, $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}=(11\ 237.2\pm 90)\times 10^{-6}$ )为标准物质<sup>[29-30]</sup>。光合代谢途径是影响植物中碳同位素组成的重要因素,C<sub>3</sub>(卡尔文循环)植物、C<sub>4</sub>(二羧酸途径)植物和CAM(景天酸)植物的 $\delta^{13}\text{C}$ 值差异很

大。如小麦、马铃薯、甜菜、柑橘等C<sub>3</sub>植物的 $\delta^{13}\text{C}$ 值为-34‰~-22‰,甘蔗和玉米等C<sub>4</sub>植物碳同位素的 $\delta^{13}\text{C}$ 值为-19‰~-9‰,菠萝等CAM植物的 $\delta^{13}\text{C}$ 值变化范围较宽,为-38‰~-13‰,介于C<sub>3</sub>植物与C<sub>4</sub>植物之间<sup>[27,31]</sup>。同时碳同位素分馏特征也受生长地的气候环境(如温度、降水、压力、光照、大气压等)的影响。由此可见,在陆生植物组织中 $\delta^{13}\text{C}$ 发生变化的主要原因是由于植物固定CO<sub>2</sub>的方式不同,而同一物种的 $\delta^{13}\text{C}$ 值变异则是由大气CO<sub>2</sub>的 $\delta^{13}\text{C}$ 值以及环境因子的差异造成的<sup>[29]</sup>,因而 $\delta^{13}\text{C}$ 是果品产地判别的良好指标。在水果及制品产地溯源中,碳同位素技术较成熟,在苹果<sup>[10,24]</sup>、柑橘<sup>[11]</sup>、葡萄<sup>[32]</sup>、梨<sup>[33-34]</sup>等果品产地溯源中应用较多。

**2.2.2 氧同位素** 氧元素同位素中<sup>16</sup>O、<sup>17</sup>O和<sup>18</sup>O为稳定同位素。常用<sup>18</sup>O/<sup>16</sup>O表示稳定氧同位素组成,以 $\delta^{18}\text{O}$ 表示,一般采用标准平均海洋水[SMOW, $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}_{\text{SMOW}}=(2\ 005.2\pm 0.43)\times 10^{-6}$ , $^{17}\text{O}/^{16}\text{O}_{\text{SMOW}}=(373\pm 15)\times 10^{-6}$ ]为标准物质<sup>[25,30]</sup>,也有采用美国南卡罗来纳州白垩纪皮狄组层位中的拟箭石化石(PDB, $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}=2\ 067.1\times 10^{-6}$ )为标准物质。<sup>18</sup>O/<sup>16</sup>O的分馏原因主要是水的蒸发、浓缩和沉淀<sup>[7]</sup>。植物中<sup>18</sup>O/<sup>16</sup>O的比例通常随距海洋的距离和海拔而变化,经过蒸发、冷凝和降雨等气象循环后,大气降水就会导致地下水的氧同位素变化具有一定的地域规律,同时当水分从赤道附近海洋挥发到高纬度和高海拔地区时,温度降低又会导致降雨中重同位素逐渐耗尽。从近海域到内陆地区,地下水中的同位素组成呈递减变化<sup>[34]</sup>,因此可以根据样品中氧同位素的含量和比例不同,来区分水果及制品的来源地。氧同位素技术在葡萄<sup>[35]</sup>、橄榄油<sup>[36]</sup>、苹果<sup>[37]</sup>等果品产地溯源中已有应用。

**2.2.3 氢同位素** 氢同位素中<sup>1</sup>H(氕,H)、<sup>2</sup>H(氘,D)是常见的氢稳定同位素,常用<sup>2</sup>H/<sup>1</sup>H表示稳定氢同位素组成,一般以标准平均海洋水[SMOW, $\text{D}/\text{H}_{\text{SMOW}}=(155.76\pm 0.1)\times 10^{-6}$ ]为标准物质<sup>[30]</sup>。植物的氢同位素来源于水,也是示踪水循环最理想的同位素。一般而言,在果树等植物生长过程中,水分从根部向枝干或茎叶的运输过程不会发生同位素分馏现象,而叶片表面的蒸腾作用、光合作用过程发生的一系列生化反应则可以导致同位素分馏,生物体代谢方式的不同也可能引起合成碳水化合物分子同位素组成的差异,造成<sup>2</sup>H/<sup>1</sup>H比率的变化。自然界水中氢同

位素比率具有典型的纬度效应、陆地效应、季节效应及高程效应,总的来说,高纬度地区影响降水中稳定同位素比率变化的主要因素是温度,在低纬度热带地区则是降水量,中纬度地区温度和降水量共同影响同位素比率的变化<sup>[38]</sup>。植物与外界环境进行物质交换过程中,从环境中获得水,水果及制品中同位素比率或 $\delta^2\text{H}$ 值的变化与其生长地域密切相关,可以用来对果品进行产地溯源。目前氢同位素在柑橘<sup>[11,39]</sup>、苹果<sup>[10]</sup>等果品产地溯源中已有应用。

**2.2.4 氮同位素** 氮同位素中 $^{14}\text{N}$ 和 $^{15}\text{N}$ 为稳定同位素,常用 $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$ 表示稳定氮同位素组成,以 $\delta^{15}\text{N}$ 表示,一般采用空气中氮为标准物质<sup>[30]</sup>,其 $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}=(3\ 676.5\pm 8.1)\times 10^{-6}$ 。在生物圈中氮同位素分馏主要因素是不同的生物获取氮源不同,植物中 $\delta^{15}\text{N}$ 值受植物类型、化学肥料、气候条件、土壤状况等因素的影响,造成其差异较大。另外,农业生产等也是使稳定性氮同位素发生分馏作用的主要原因,农产品中 $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$ 同位素的比值主要与该地区农业生产相关,尤其是农业施肥的影响最大<sup>[40]</sup>,人工合成的化学肥料的 $^{15}\text{N}$ 比较贫化,其 $\delta^{15}\text{N}$ 值范围为 $-3\text{‰}\sim 3\text{‰}$ 。氮稳定同位素的这些特征使得其在水果其制品产地溯源中起到有效的作用,目前在大枣<sup>[41]</sup>、柑橘<sup>[39]</sup>等方面已有应用。

**2.2.5 硫同位素** 硫稳定同位素主要有 $^{32}\text{S}$ 、 $^{33}\text{S}$ 、 $^{34}\text{S}$ 和 $^{36}\text{S}$ ,常用 $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ 表示稳定硫同位素组成,以 $\delta^{34}\text{S}$ 表示,常采用 Canyon Diablo 铁陨石中的陨硫铁(CDT,  $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}_{\text{CDT}}=0.045\ 004\ 5$ )为标准物质<sup>[42]</sup>。硫同位素分馏原因主要是细菌作用,反映出的溯源信息主要是地域(海洋)。土壤中硫同位素的组成不仅与地质环境、降雨及与海洋的距离等因素相关,不同岩石类型、不同地区降水中硫同位素组成有明显差异<sup>[42]</sup>。同时土壤中硫同位素组成还受施肥等农业生产条件的影响<sup>[8]</sup>。生物体中有机硫同位素组成与其来源密切相关,它能提供有用的地域来源信息。目前硫同位素在柑橘<sup>[39]</sup>等果品产地溯源中有应用。

**2.2.6 铅同位素** 铅同位素有 $^{204}\text{Pb}$ 、 $^{206}\text{Pb}$ 、 $^{207}\text{Pb}$ 和 $^{208}\text{Pb}$ ,由于 $^{204}\text{Pb}$ 在自然界丰度较低,测定精度较差,因而一般以 $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 和 $^{208}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ 作为检测指标。铅稳定同位素技术的优点在于可以给出可能的铅来源及传播路径,而且样品用量比较少,同时,由于各地区在地质结构、地质年龄和矿物质含量上存

在差异以及各地区降水分布的不同,造成了不同地区铅同位素组成差异<sup>[42]</sup>。果树等植物组织中铅等金属元素主要来自于土壤及地表水,其铅同位素组成也因此具有地区标志,故铅同位素也可作为判断动植物产地的标识。但是,由于受生产工艺设备材质的影响,铅同位素在生产过程中可能会发生改变,因此铅同位素溯源技术多数研究工作主要集中在环境铅污染的来源上,目前在葡萄产品中<sup>[43-44]</sup>有应用。

**2.2.7 锶同位素** 锶有 $^{84}\text{Sr}$ 、 $^{86}\text{Sr}$ 、 $^{87}\text{Sr}$ 、 $^{88}\text{Sr}$ 共4种稳定同位素,常用 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 表示锶同位素组成,以 $\delta^{87}\text{Sr}$ 表示。植物产品中锶同位素组成与地质环境、岩石年龄和组成相关,受气候、季节等外部因素影响较小。锶同位素属放射性成因的同位素,在生物和化学过程中不会发生明显的同位素分馏作用,现有的测试分析技术尚未检测到锶元素从基岩风化到土壤、进入植被过程中发生同位素分馏作用,锶同位素分馏的主要原因是岩石年龄以及Rb/Sr比值,反映出的植物产地溯源信息主要是地域或地质<sup>[45]</sup>。由于植物产品中锶同位素组成受季节、气候及加工工艺的影响较小,因此当生物体中 $\delta^{18}\text{O}$ 和 $\delta^2\text{H}$ 相同时,即在气候差异比较小的地区,用锶稳定同位素来进行植物产品的产地溯源可以获得比较理想的效果<sup>[46]</sup>。目前锶同位素在葡萄<sup>[46-47]</sup>、橙<sup>[39]</sup>、柠檬<sup>[48]</sup>等果品产地溯源中有应用。

**2.2.8 硼同位素** 硼同位素中 $^{10}\text{B}$ 和 $^{11}\text{B}$ 为稳定同位素,采用SRM951硼酸为标准,推荐的 $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$ 比值为 $4.043\ 62\pm 0.001\ 37$ <sup>[49]</sup>。不同的地球化学过程会引起硼同位素的分馏效应,从而导致岩石、海洋沉积物和自然水中 $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$ 比率的差异,因而硼同位素在环境科学、生物科学和地球化学科学中应用较多<sup>[50]</sup>。硼也是植物体必须的微量元素,植物通过根系从土壤中吸收,硼同位素组成除受自然因素影响外,农业生产中施加含硼化肥也会影响硼同位素 $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$ ,这就导致不同土壤中硼同位素组成有较大差异,因此植物体内的硼同位素组成带有原产地的信息。目前硼稳定同位素技术在葡萄产品<sup>[51]</sup>中有应用。

### 3 同位素在水果及制品产地溯源中的已有应用

总的说来,同位素技术应用于水果及制品产地溯源中有较好的理论基础,不同同位素有各自的特征,其分馏原因及其在农产品产地溯源中所反映的

信息也各不相同。如碳同位素 $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ 主要取决于植物光合作用固定二氧化碳的过程,与植物的光合途径( $\text{C}_3$ 、 $\text{C}_4$ 、CAM)、环境因子(温湿度、降雨)以及生理因素(气孔导度、胞间 $\text{CO}_2$ 浓度)等密切相关,主要反映地理信息<sup>[29]</sup>;氮同位素 $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$ 则主要受植物类型、化学肥料、气候条件、土壤状况等因素的影响,主要反映海洋和陆地植物信息以及农业生产情况等<sup>[40]</sup>;氢同位素 $^2\text{H}/^1\text{H}$ 和氧同位素 $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ 主要受水的蒸发、浓缩、沉淀过程的影响,主要反映地理信息<sup>[38]</sup>;硫同位素 $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ 主要受细菌作用的影响,反映出的溯源信息主要是地域(海洋)信息<sup>[42]</sup>;锶同位素 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 主要受岩石年龄和 $\text{Rb}/\text{Sr}$ 比率的影响,反映出地质信息和地理信息等<sup>[45]</sup>;硼的同位素 $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$ 主要受不同的地球化学过程及农业化肥的影响,主要反映地域信息及农业生产情况等<sup>[50]</sup>;铅同位素 $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 和 $^{208}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ 主要受矿物质中U和Th的衰变及环境污染的影响,主要反映地质信息、地理信息及环境污染来源等<sup>[42]</sup>。近年来,国内外已有很多利用稳定性同位素指纹分析技术判别农产品产地来源的相关报道,中国在农产品产地溯源研究方面起步较晚(表1),尤其是有关果品在使用稳定性同位素进行溯源方面的研究报道较少。

### 3.1 单同位素分析技术

C同位素分析技术在橙汁、柠檬精油、葡萄酒、苹果等果品产地溯源中均有应用。如Simpkins等<sup>[52]</sup>利用C同位素技术研究了来自澳大利亚的40个橙汁样品、来自巴西的42个浓缩果汁样品和38个果肉样品,结果发现,鲜榨橙汁中的碳同位素丰度存在着地域差异,这可能与作物根茎有关,因而提出建立橙汁中碳同位素比值的真实数值数据库,以便于橙汁产地溯源。Schipilliti等<sup>[48]</sup>利用GC-C-IRMS研究意大利不同产地柠檬精油中稳定碳同位素组成,指出 $\delta^{13}\text{C}$ 不仅可以有效区分不同产地的精油,还可以揭露其添加不同植物来源的合成或天然化合物的香精油的欺诈行为。吴浩等<sup>[53]</sup>利用气相色谱-燃烧-同位素质谱测定了产自不同国家的54支葡萄酒中5种挥发性组分(即乙醇、丙三醇、乙酸、乳酸乙酯、2-甲基-丁醇)的碳稳定同位素值并进行产地溯源分析,发现不同国家葡萄酒的不同挥发性成分碳同位素存在差异,说明葡萄酒的挥发性碳同位素成分具有产地差别,仅利用这5种挥发性组分的碳同位素比值就能有效区分法国、澳大利亚、美国和中国4个产地

的葡萄酒,指出葡萄酒挥发性成分稳定碳同位素可应用于葡萄酒的产地溯源。马小卫等<sup>[54]</sup>对64份杧果品种资源叶片碳稳定性同位素( $\delta^{13}\text{C}$ )进行研究,发现64个杧果品种叶片 $\delta^{13}\text{C}$ 的变化范围为 $-29.31\text{‰}$ ~ $-26.50\text{‰}$ ,平均值为 $-27.90\text{‰}$ ,变异系数为1.55%,最高品种和最低品种间 $\delta^{13}\text{C}$ 差异显著,来源于泰国的品种 $\delta^{13}\text{C}$ 高于来源于澳大利亚的品种,晚熟品种 $\delta^{13}\text{C}$ 高于中晚熟品种,但差异均不显著,指出利用 $\delta^{13}\text{C}$ 不能很好进行杧果产地(泰国和澳大利亚)溯源。宋锋惠等<sup>[55]</sup>利用碳稳定同位素技术,研究了新疆环塔里木盆地主栽不同品种枣叶片中 $\delta^{13}\text{C}$ 值与瞬时光合速率、蒸腾速率、光合有效辐射及空气温湿度等因子之间的相关性,表明枣叶片 $\delta^{13}\text{C}$ 值范围为 $-25.559\text{‰}$ ~ $-27.861\text{‰}$ ,枣叶片 $\delta^{13}\text{C}$ 值随季节变化差异显著(春季>夏季>秋季, $p < 0.05$ ),同时品种间 $\delta^{13}\text{C}$ 差异极显著,骏枣春季 $\delta^{13}\text{C}$ 值最大( $-25.559\text{‰}$ ),冬枣秋季 $\delta^{13}\text{C}$ 值最小( $-27.861\text{‰}$ ),指出空气相对湿度是引起 $\delta^{13}\text{C}$ 值季节变化的主要因素。张逸等<sup>[24]</sup>采用稳定同位素质谱技术,对我国陕西、宁夏、山东等11个省市‘红富士’苹果中碳同位素 $\delta^{13}\text{C}$ 进行测定分析,初步建立了我国红富士苹果主产区 $\delta^{13}\text{C}$ 的基础数据,研究发现‘红富士’苹果中 $\delta^{13}\text{C}$ 具有区域独特性和时间稳定性,而且不受加工工艺的影响,该基础数据可以作为富士苹果的地理标志和地理标志产品认证的科学依据。

Sr同位素在葡萄酒、葡萄汁中应用较多。如Almeida等<sup>[46]</sup>研究了葡萄产地土壤、葡萄汁、葡萄酒中的 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ,发现土壤、相应的葡萄汁和葡萄酒中的 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 在统计学上一致,从而指出 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 是葡萄酒产地溯源的有效指标,并建议 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 值与多元素分析等其他指标结合。试验范围内葡萄酒中 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值范围为0.71~0.73,葡萄酒中 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比率与原产地土壤中差异不显著,说明葡萄种植以及发酵过程并不会引起Sr同位素组成的改变,Sr同位素在葡萄酒原料产地溯源中有好的应用前景。吴浩等<sup>[56]</sup>也指出自然生长的葡萄树体通过根系吸收Sr,并通过疏导组织转运到果实,最终存在于葡萄酒中。

N同位素在大枣产地溯源中也有应用。如王红云等<sup>[41]</sup>在研究河北省太行山区大枣主产区赞皇县、行唐县、阜平县的‘赞皇大枣’和‘婆枣’皮、肉、核等组织中 $\delta^{15}\text{N}$ 值时发现,在品种、地域、采摘时期、年份

表1 同位素技术在果品产地溯源中的应用  
Table 1 Application of isotopic technology in traceability of fruit origin

研究者 Researcher	产品 Product	位置 Position	同位素 Isotope	溯源信息 Traceability information	参考文献 Reference
Simpkins (2000)	橙汁 Orange juice	澳大利亚 Australia	$^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$	地理信息 Geographic information	[52]
Schipilliti (2012)	柠檬精油 lemon essential oils	意大利 Italy	$\delta^{13}\text{C}$	地理信息 Geographic information	[48]
吴浩 WU Hao(2015)	葡萄酒 Grape wine	法国、澳大利亚、美国、中国 France, Australia, United States, China	$^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$	地理信息 Geographic information	[53]
马小卫 MA Xiaowei (2011)	芒果 Mango	中国、泰国 China, Thailand	$\delta^{13}\text{C}$	地理信息 Geographic information	[54]
宋锋惠 SONG Fenghui (2012)	枣 Jujube	中国 China	$\delta^{13}\text{C}$	地理信息 Geographic information	[55]
张遴 ZHANG Lin (2013)	苹果 Apple	中国 China	$\delta^{13}\text{C}$	地理信息 Geographic information	[24]
Almeida(2004)	葡萄酒 Grape wine	葡萄牙 Portugal	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$	地质信息、地理信息 Geological and geographic information	[46]
吴浩 WU Hao(2014)	葡萄酒 Grape wine	中国 China	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$	地质信息、地理信息 Geological and geographic information	[56]
王红云 WANG Hongyun (2015)	枣 Jujube	中国 China	$\delta^{15}\text{N}$	地理信息 Geographic information	[41]
Coetzee(2005)	葡萄酒 Grape wine	法国、南非、意大利 France, South Africa, Italy	$^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$	地质信息、地理信息 Geological and geographic information	[51]
Dean(1990)	葡萄酒 Grape wine	澳大利亚、欧洲 Australia, Europe	Pb	地质信息、地理信息 Geological and geographic information	[43]
Medina(2000)	葡萄酒 Grape wine	北美洲、欧洲 North America, Europe	Pb	地质信息、地理信息 Geological and geographic information	[44]
Kornexl(1996)	橙汁 Orange Juice	美国、以色列、澳大利亚、阿根廷、西班牙、巴西 United States, Israel, Australia, Argentina, Spain, Brazil	$\delta^{13}\text{C}$ 、 $\delta^{15}\text{N}$	地理信息 Geographic information	[57]
Magdas(2012)	葡萄酒 Grape wine	罗马尼亚 Romania	$\delta^{13}\text{C}$ 、 $\delta^{18}\text{O}$	地理信息 Geographic information	[32]
Suzuki(2012)	苹果 Apple	中国、日本 China, Japan	$\delta^{13}\text{C}$ 、 $\delta^{18}\text{O}$	地理信息 Geographic information	[58]
黄岛平 HUANG Daoping (2013)	柑橘果汁 Citrus fruit juice	中国 China	$^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ 、 $\delta^2\text{H}$	地理信息 Geographic information	[11]
常丹 CHANG Dan (2009)	苹果 Apple	中国 China	$\delta^{13}\text{C}$ 、 $\delta^{15}\text{N}$	地理信息、生产情况 Geographic information, production situation	[59]
江伟 JIANG Wei (2016)	葡萄酒 Grape wine	中国 China	$^{13}\text{C}$ 、 $^{12}\text{C}$ 、 $\delta^{18}\text{O}$ 、 $\delta^{16}\text{O}$ 、D、H	地理信息 Geographic information	[60]
Rummel(2010)	橙汁 Orange Juice	非洲、欧洲、南美、北美 Africa, Europe, America	$\delta^2\text{H}$ 、 $\delta^{13}\text{C}$ 、 $\delta^{15}\text{N}$ 、 $\delta^{34}\text{S}$ 、 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$	地质信息、地理信息、生产情况 Geological information, geographic information, production situation	[39]
Dutra(2011)	葡萄酒 Grape wine	巴西 Brazil	$\delta^{18}\text{O}$ 、Mg、Rb	地质信息 Geological information	[35]

表1(续) Table 1(continued)

研究者 Researcher	产品 Product	位置 Position	同位素 Isotope	溯源信息 Traceability information	参考文献 Reference
Garciaruiz(2007)	苹果汁 Apple juice	瑞士、英国、西班牙和法国 Switzerland, Britain, Spain and France	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 、Na、Mg、Al、K、Ca、Ti、 V、Mn、Zn、As、Rb、Sr、Mo、Ba	地质信息 Geological information	[61]
Camin(2010)	橄榄油 Olive oil	欧洲 Europe	$\delta^{18}\text{O}$ 、 $\delta^2\text{H}$ 、 $\delta^{13}\text{C}$ 、K、Mg、Mn、Zn、Ca、 V、Rb、Sr、Cs、La、Ce、Sm、Eu、U	地理信息 Geographic information	[36]
Gremaud(2004)	葡萄酒 Grape wine	瑞士 Switzerland	$^2\text{H}/^1\text{H}$ 、 $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ 、Zn、Al、Mn、Ba、 Ca、B、Fe、Mg、Na、Rb、Sr、甲醇、 酸度、苹果酸、果糖等 $^2\text{H}/^1\text{H}$ 、 $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ 、Zn、Al、Mn、Ba、 Ca、B、Fe、Mg、Na、Rb、Sr、 Methanol, Acidity, Malic acid, Fructose and so on	地质信息、地理信息 Geological and geographic information	[62]
Anderson(2005)	开心果 Pistachio	土耳其、伊朗、美国、 加利福尼亚 Turkey, Iran, United States, California	$\delta^{13}\text{C}$ 、 $\delta^{15}\text{N}$ 、矿质元素、无机离子、 有机酸 $\delta^{13}\text{C}$ 、 $\delta^{15}\text{N}$ 、Mineral elements, Inorganic ion, Organic acid	地质信息、地理信息、 生产情况 Geological information, geographic information, Production situation	[63]
Bat(2012)	苹果 Apple	斯洛文尼亚 Slovenia	$\delta^{13}\text{C}$ 、 $\delta^{18}\text{O}$ 、 $\delta^2\text{H}$ 、 $\delta^{15}\text{N}$ 、维生素 $\delta^{13}\text{C}$ 、 $\delta^{18}\text{O}$ 、 $\delta^2\text{H}$ 、 $\delta^{15}\text{N}$ 、Vitamin	地质信息、地理信息、 生产情况 Geological information, geographic information, Production situation	[37]

等各因素综合影响下,‘赞皇大枣’ $\delta^{15}\text{N}$ 值高于‘婆枣’,‘赞皇大枣’ $\delta^{15}\text{N}$ 顺序为枣核>枣肉>枣皮,‘婆枣’ $\delta^{15}\text{N}$ 顺序为枣肉>枣皮>枣核。品种、地域、采摘时期3个因素对大枣枣肉 $\delta^{15}\text{N}$ 值均具有协同作用,但由于枣肉中氮同位素品种间差异不显著,建议在进行大枣产地溯源时选取枣肉作为溯源取样部位。

B同位素在葡萄酒产地溯源中有应用。Coetzee等<sup>[51]</sup>分析了法国(贝尔热拉克)、南非(斯泰伦波斯)和意大利(瓦坡里切拉)几个国家产区葡萄酒中 $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$ 特征数据范围,发现不同产地葡萄酒中B同位素值之间的差异为0.5%~1.5%,而测定精度(相对标准偏差RSD)为0.1%~0.25%,指出 $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$ 比值可以用来鉴别不同地区的葡萄酒。

Pb同位素在葡萄酒产地溯源中也有少量应用。Dean等<sup>[43]</sup>比较了澳大利亚和欧洲葡萄酒中Pb同位素组成,指出了不同产区葡萄酒中铅同位素组成不同。Medina等<sup>[44]</sup>指出,大气中携带的Pb通过沉降过程也能被葡萄树体吸收,而且来源于大气的Pb可能要高于植物从沉积物吸收的Pb,Pb同位素可以用于Pb污染的葡萄酒产地来源判别。

### 3.2 多同位素分析技术

随着快速分析技术的发展及果品成分的复杂化,仅凭借C、N等1种同位素无法实现真正的有效

溯源,越来越多的学者将多同位素技术应用于果品产地溯源中。

C与N、O、H等2个元素同位素相结合,在果品产地溯源中应用较多。Kornexl等<sup>[57]</sup>在研究来自美国、以色列、澳大利亚、阿根廷、西班牙及巴西的橙汁中同位素时发现,其 $\delta^{13}\text{C}$ 值或 $\delta^{15}\text{N}$ 值单一值没有明显的地域性差异,但将2个值综合起来分析,可以显示出明显的地区性分布,说明仅利用C和N同位素不能区分产自于该6个国家的橙汁,而C和N同位素结合可以实现。Magdas等<sup>[52]</sup>在研究罗马尼亚不同葡萄品种以及不同年份酿造的葡萄酒中C、O同位素组成时,发现 $\delta^{13}\text{C}$ 在不同葡萄品种及不同年份酿造的葡萄酒中差异均不大,而 $\delta^{18}\text{O}$ 在不同气候带中差异明显,同时不同年份生产的葡萄酒中 $\delta^{18}\text{O}$ 存在差异,可能是由年平均温度差异造成的。Suzuki等<sup>[58]</sup>指出,利用苹果中C和O同位素组成,不但可以有效区分中国苹果和日本当地苹果样品,而且也可以对日本国内不同产地的苹果进行正确判别。黄岛平等<sup>[11]</sup>在用稳定碳、氢同位素技术研究柑橘产地溯源时指出,不同地域柑橘果汁中氢同位素组成有极显著差异,其中广西柑橘果汁中 $\delta^2\text{H}$ 最大,其次是湖南,再次为福建,四川柑橘果汁中 $\delta^2\text{H}$ 最小,柑橘果汁的 $\delta^2\text{H}$ 值有随着地理纬度增加而减小的趋势。同时指出了作为C<sub>3</sub>植物的柑橘,在CO<sub>2</sub>的固定过程中



显示出很强的同位素效应,偏向于对质量较轻的碳同位素 $^{12}\text{C}$ 的吸收,它们的 $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ 比较小, $\delta^{13}\text{C}$ 的负值相应较大,一般为 $-22\text{‰}\sim-33\text{‰}$ 。常丹<sup>[59]</sup>测定了河北和山东苹果中的碳、氮同位素组成,指出了碳同位素与光和碳代谢途径有关且受外界环境因子的影响,氮同位素组成则取决于地理和气候条件并与农业施肥有关,表明可以利用碳、氮同位素组成来鉴别产自于河北和山东的苹果。

C与N、O、H、S、Sr等多元素同位素相结合,在果品产地溯源中也有一定应用。如Rummel等<sup>[39]</sup>将H、C、N、S与Sr等同位素相结合应用于橙汁产地溯源中,发现橙汁中同位素的组成与地形、气候和岩石特征等紧密相关,不同产地的橙汁产品同位素组成有明显差异,产自非洲、欧洲、南美和北美150份橙汁中 $\delta^2\text{H}$ 、 $\delta^{13}\text{C}$ 、 $\delta^{15}\text{N}$ 、 $\delta^{34}\text{S}$ 、 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 表现出一定的规律,即离赤道越近(古巴、墨西哥和佛罗里达) $^2\text{H}$ 值越大,而墨西哥橙汁中 $^{34}\text{S}$ 值( $1.81\text{‰}\sim 10.25\text{‰}$ )明显低于古巴中 $^{34}\text{S}$ 值( $8.8\text{‰}\sim 10.96\text{‰}$ )。由于阿根廷种植区广泛施用有机肥,其生产的橙汁中 $^{15}\text{N}$ 值( $8\text{‰}\sim 9\text{‰}$ )明显高于广泛施用化学合成氮肥的希腊和意大利种植区的 $^{15}\text{N}$ (小于 $4\text{‰}$ )。江伟等<sup>[60]</sup>研究了河北昌黎、山东烟台、河北沙城、宁夏贺兰山东麓4大产区以‘赤霞珠’葡萄为原料的葡萄酒中的C、H、O同位素特征,发现单独利用任何一种同位素对4个产地的鉴别效果都不明显,但是采用线性判别分析手段分析葡萄酒中的C、H、O同位素,能100%有效区分4大产区的葡萄酒。

### 3.3 同位素结合多元素、有机成分分析技术

稳定性同位素具有无法人为更改的特点,是产品本身固有的属性。然而,稳定性同位素技术检测成本较高,且需要庞大的数据库支撑,因此,需将多种技术结合起来对产品进行溯源,结果更可靠。

近年来,不少国外学者将同位素比值和多元素分析相结合作为有效指标,应用于葡萄酒、苹果汁、橄榄油等产品产地溯源中。如Dutra等<sup>[35]</sup>在对巴西南部产地的葡萄酒进行分析时发现,产品中 $\delta^{18}\text{O}$ 、Mg、Rb含量存在显著的区域差异,指出 $\delta^{18}\text{O}$ 、Mg、Rb可以作为葡萄酒产地判定的主要参数。Garcia-Ruiz等<sup>[61]</sup>对来自瑞士、英国、西班牙和法国等几个国家苹果汁中的Sr同位素组成及多种元素含量进行研究,发现Sr同位素 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 及Na、Mg、Ti、V、Rb、Sr等多元素可以应用于苹果汁原料产地来源的判别。

Camín等<sup>[36]</sup>以来自欧洲8个不同地区267份橄榄油和314份地表水样品为材料,进行了H、C、O同位素组成和多元素分析研究,指出橄榄油中 $\delta^{18}\text{O}$ 、 $\delta^2\text{H}$ 、 $\delta^{13}\text{C}$ 以及水中 $\delta^2\text{H}$ 、 $\delta^{18}\text{O}$ 含量与气候(主要是温度)和地域(纬度和与海洋的距离)特征相关。利用橄榄油中 $\delta^{18}\text{O}$ 、 $\delta^2\text{H}$ 、 $\delta^{13}\text{C}$ 值结合14种元素(K、Ca、V、Rb、Sr、Cs等)含量进一步多元统计分析,成功区分了来自欧洲8个不同地区267份橄榄油,对欧洲橄榄油原产地判定正确率高达95%。

由于仅依靠同位素分析只能大致划分葡萄酒产区,并不能实现产区的准确溯源,同位素结合有机成分分析技术在果品产地溯源中得以应用。如Gremaud等<sup>[62]</sup>将同位素比值( $^2\text{H}/^1\text{H}$ 乙醇,  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ 葡萄酒水分)、元素含量(Zn、Al、Rb、Sr等11种元素)和化学成分含量(甲醇、酸度、苹果酸、果糖等)3种变量结合,采用线性判别分析实现了瑞士国内相距较近产区间的判别,单因素分析发现 $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ 葡萄酒水分、Sr、Rb和甲醇含量对鉴别的贡献率较大,多因素分析将瑞士分为4个主要葡萄酒产区。Anderson等<sup>[63]</sup>研究了来自土耳其、伊朗、美国、加利福尼亚产区的开心果中C、N稳定同位素、矿质元素、无机离子以及有机酸含量,统计结果显示,各参数相结合对开心果产地判断准确率超过95%。Bat等<sup>[37]</sup>研究了来自斯洛文尼亚不同地区的苹果中C、N、O、H同位素特征及维生素含量,发现不同产地的苹果产品中同位素组成差异最大,指出 $\delta^{18}\text{O}$ 、 $\delta^2\text{H}$ 结合果汁中Rb和S的含量是区分苹果原产地的有效指标,同时指出 $\delta^{15}\text{N}$ 和抗氧化活性则是区别有机水果和普通水果的有效参数。

## 4 同位素技术在水果及制品产地溯源中应用研究展望

### 4.1 优势及局限性

同位素溯源技术是在同位素自然分馏原理基础上发展的一项新技术,在水果及制品产地溯源方面的应用相比于电子信息编码等物理技术、DNA生物溯源技术以及矿物元素分析技术、有机成分分析技术等化学分析技术来说,同位素技术有其独特的优势<sup>[5]</sup>。在自然界中,生物体体内的C、N、H、O、S等同位素组成受生物代谢类型、环境、气候等因素的影响而发生自然分馏效应,从而使不同来源的物质中同位素自然丰度存在差异<sup>[27,34,45]</sup>。这种差异携有环境因子的信息,反映了生物生长的外部环境要素,且不

易因加工条件和化学添加剂等人为因素的改变而改变<sup>[24]</sup>。生物体中同位素因其无法人为更改的特点成为所有生物的一个自然标签,能够区分不同地域来源的物质<sup>[8]</sup>。另外同位素分析技术存在样品前处理简单、样品用量少、检测精度高、分析速度快等特点。但是同位素技术在产地溯源应用中也有一定的局限性,例如同位素组成的检测设备价格昂贵,检测成本高<sup>[53]</sup>,且建立溯源系统需要庞大的数据库支撑,这就导致稳定同位素技术在我国水果及制品产地溯源中的应用十分有限。

## 4.2 今后研究重点

我国同位素技术在产地溯源中的研究起步相对较晚,在水果及制品产地来源方面的研究报道相对较少,目前还处于探索有效溯源指标阶段,还未建立完整的数据库用于实际溯源中,在今后的研究工作中还需要从以下几个方面进行深入研究。

(1)深入同位素应用新指标研究。目前已有的研究工作还主要集中在C、H、O、N、S等同位素的研究,对于Sr、Pb、B以及其他同位素的研究应用较少,鉴于水果及制品产地保护及质量安全的迫切需要,同位素技术在果品产地溯源的研究将越来越重要,有必要继续进行其他同位素的分离与研究,以期探索有效的果品产地溯源技术及建立产地溯源数据库奠定基础。

(2)加强多元同位素研究。已有的研究工作多是单个同位素的应用,而在稳定性同位素指纹分析技术中,不同的稳定性同位素有各自的特征,其分馏原因及其在农产品产地溯源中所反映的信息也各不相同。因而,采用单个同位素进行产地溯源虽然能起到一定的鉴别作用,但是并不能将所有的来源进行区分,如果能够结合多个元素同位素进行综合分析,将能得出更加可靠的产地溯源结论。

(3)着重多技术联合应用。农产品产地溯源技术的发展使得水果及制品产地快速、准确溯源逐渐成为可能,但是单独依赖一种方法不能解决所有果品产地溯源问题。如同位素技术虽然被官方认为是农产品产地溯源的有效指标,但该技术也有一定的局限性,如不同生产区域土壤可能具有相似的化学组成特征,在果品种植或加工处理过程中也可能发生同位素分馏,从而使得同位素技术失去原产地信息。另外对于地域相近、品种相似的产品,鉴别难度高,因此需要多指标多技术联合使用。这就需要同

位素技术和其他溯源技术相结合,如同位素技术与其他矿物元素、同位素技术与多元统计的分析方法(主成分分析、方差分析、聚类分析等)、同位素技术与有机化学成分分析相结合等,根据不同产品的需要进行更深入细致的产地溯源综合技术研究,以便更有效地进行水果及制品产地判别,进一步推动果品安全追溯体系的建立与完善。

(4)建立健全同位素指纹图谱产地溯源数据库。我国的稳定同位素指纹图谱溯源技术才刚刚起步,需要建立健全的各种果品同位素指纹图谱产地溯源数据库,使该技术在我国日益发展的果品生产中得到广泛应用。

## 参考文献 References:

- [1] FRANKE B M, GREMAUD G, HADORN R, HADORN M. Geographic origin of meat-elements of an analytical approach to its authentication[J]. *European Food Research & Technology*, 2005, 221(3/4): 493-503.
- [2] 曾炼成,沈岳,彭佳红,王淑元.基于UHFRFID标签的农产品可追溯系统研究[J]. *安徽农业科学*, 2010, 38(26): 14734-14735.  
ZENG Liancheng, SHEN Yue, PENG Jiahong, WANG Shuyuan. Study on traceability system of farm products based on UHFRFID tags[J]. *Journal of Anhui Agricultural Sciences*, 2010, 38(26): 14734-14735.
- [3] 宋君,雷绍荣,郭灵安,向冰. DNA指纹技术在食品掺假、产地溯源检验中的应用[J]. *安徽农业科学*, 2012, 40(6): 3226-3228.  
SONG Jun, LEI Shaorong, GUO Ling'an, XIANG Bing. Application of DNA fingerprint technique in identification of adulterate food and food traceability[J]. *Journal of Anhui Agricultural Sciences*, 2012, 40(6): 3226-3228.
- [4] 项洋,柴沙驼,郝力壮,牛建章,张晓卫,孙璐,刘书杰.化学方法在农产品产地溯源中的研究进展[J]. *食品工业科技*, 2015, 36(20): 371-376.  
XIANG Yang, CHAI Shatuo, HAO Lizhuang, NIU Jianzhang, ZHANG Xiaowei, SUN Lu, LIU Shujie. Research progress of chemical methods for geographical origin traceability of agricultural products[J]. *Science and Technology of Food Industry*, 2015, 36(20): 371-376.
- [5] 张晓焱,苏学素,焦必宁,付陈梅,曹维荃.农产品产地溯源技术研究进展[J]. *食品科学*, 2010, 31(3): 271-278.  
ZHANG Xiaoyan, SU Xuesu, JIAO Bining, FU Chenmei, CAO Weiquan. Research progress in methods for geographical origin traceability of agricultural products[J]. *Food Science*, 2010, 31(3): 271-278.
- [6] 王成,赵多勇,王贤,周俊,周晓龙,孙涛,杨莲.食品产地溯源及确证技术研究进展[C]//北京:2012农产品分析技术进展国际研讨会,2012.  
WANG Cheng, ZHAO Duoyong, WANG Xian, ZHOU Jun, ZHOU Xiaolong, SUN Tao, YANG Lian. Research progress of food origin traceability and identification technology[C]//Bei-

- jing: 2012 International Symposium on Agricultural Product Analysis Technology Progress, 2012.
- [7] 李成, 潘立刚, 王纪华, 陆安祥. 稳定同位素技术在农产品产地溯源中的应用研究进展[J]. 农产品质量与安全, 2013(5): 53-59.  
LI Cheng, PAN Ligang, WANG Jihua, LU Anxiang. Advances in application of stable isotope technique in traceability of agricultural products[J]. Quality and Safety of Agro-Products, 2013(5): 53-59.
- [8] 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 Boli, WEI Yimin, PAN Jiarong. Progress in the application of isotopic fingerprint analysis to food origin traceability[J]. Transactions of the CSAE, 2007, 23(3): 284-289.
- [9] 张遛, 蔡砚, 李高华, 王昌钊. 稳定同位素比质谱法测定苹果和浓缩苹果汁的  $\delta^{13}\text{C}$  值[J]. 理化检验(化学分册), 2012, 48(1): 8-10.  
ZHANG Lin, CAI Yan, LI Gaohua, WANG Changzhao. Determination of  $\delta^{13}\text{C}$  values of apple and apple juice concentrate by the stable isotopes ratio-mass spectrometry[J]. Physical Testing and Chemical Analysis (Chemical Analysis), 2012, 48(1): 8-10.
- [10] 胥生荣, 刘富庭, 张永旺, 张林森, 胡景江, 韩明玉. 半根干旱对成年‘富士’苹果树水分运输和稳定同位素的影响[J]. 北方园艺, 2013(22): 14-17.  
XU Shengrong, LIU Futing, ZHANG Yongwang, ZHANG Linsen, HU Jingjiang, HAN Mingyu. Effects of half-root zone drying on water transportation and stable isotope of mature ‘Fuji’ apple trees[J]. Northern Horticulture, 2013(22): 14-17.
- [11] 黄岛平, 陈秋虹, 林葵, 徐慧, 黄一帆. 稳定碳氢同位素在柑橘产地溯源中应用初探[J]. 科技与企业, 2013(17): 256-257.  
HUANG Daoping, CHEN QiuHong, LIN Kui, XU Hui, HUANG Yifan. Application of stable hydrocarbon isotopes in the origin of *Citrus*[J]. Technology and Enterprise, 2013(17): 256-257.
- [12] 陈汉杰, 张金勇, 涂洪涛. 超净绿色果品生产技术要求探讨[J]. 果树学报, 2015, 32(6): 1228-1231.  
CHEN Hanjie, ZHANG Jinyong, TU Hongtao. Discussion on the production of ultra-clean green fruit[J]. Journal of Fruit Science, 2015, 32(6): 1228-1231.
- [13] GREEN J A, PARR W V, BREITMEYER J, VALENTIN D, SHERLOCK R. Sensory and chemical characterisation of Sauvignon Blanc wine: influence of source of origin[J]. Food Research International, 2011, 44(9): 2788-2797.
- [14] 杨中周. 分子标记技术在辣椒种子纯度检测中的应用[J]. 中国瓜菜, 2015, 28(3): 1-4.  
YANG Zhongzhou. Application of molecular maker technologies in testing varietal purity of pepper[J]. China Cucurbits and Vegetables, 2015, 28(3): 1-4.
- [15] 路盼, 康立功, 许向阳, 李景富. 3个番茄品种及其6份亲本材料指纹图谱的构建[J]. 中国瓜菜, 2010, 23(3): 6-10.  
LU Pan, KANG Ligong, XU Xiangyang, LI Jingfu. DNA fingerprinting of three tomato hybrids and their parents[J]. China Cucurbits and Vegetables, 2010, 23(3): 6-10.
- [16] 曹庆芹, 谌谋华, 伊华林, 文晓鹏, 邓秀新. 柑橘及近缘属总RNA的有效提取[J]. 果树学报, 2005, 22(4): 426-427.  
CAO Qingqin, CHEN Mouhua, YI Hualin, WEN Xiaopeng, DENG Xiuxin. Efficient extraction of total RNA in *Citrus* and relative[J]. Journal of Fruit Science, 2005, 22(4): 426-427.
- [17] 刘英, 陈柏杰, 金荣荣, 汪磊, 曹虹, 尹春花, 于守江. 分子标记技术在甜瓜育种中的应用研究进展[J]. 中国瓜菜, 2009, 22(5): 46-50.  
LIU Ying, CHEN Baijie, JIN Rongrong, WANG Lei, CAO Hong, YIN Chunhua, YU Shoujiang. Application and advances of molecular marker in melon breeding[J]. China Cucurbits and Vegetables, 2009, 22(5): 46-50.
- [18] 谷端银, 王秀峰, 张慎好, 张仁堂. 油菜素内酯在瓜类作物上的研究及应用进展[J]. 中国瓜菜, 2006, 19(2): 24-26.  
GU Duanyin, WANG Xiufeng, ZHANG Shenhao, ZHANG Rentang. Research and application progress of brassinolide on cucurbits[J]. China Cucurbits and Vegetables, 2006, 19(2): 24-26.
- [19] 陈秋生, 张强, 刘焯潼, 殷萍, 孟兆芳. 矿质元素指纹技术在植源性特色农产品产地溯源中的应用研究进展[J]. 天津农业科学, 2014, 20(6): 4-8.  
CHEN Qiusheng, ZHANG Qiang, LIU Yetong, YIN Ping, MENG Zhaofang. Progress in the application of elemental fingerprint analysis to trace the geographical origin of plant-derived agricultural products[J]. Tianjin Agricultural Sciences, 2014, 20(6): 4-8.
- [20] 阎振立, 张全军, 过国南, 赵锁印, 张顺妮, 李玉萍. 产地和砧木对华冠苹果芳香物质及风味的影响[J]. 果树学报, 2007, 24(3): 263-267.  
YAN Zhenli, ZHANG Quanjun, GUO Guonan, ZHAO Suoyin, ZHANG Shunni, LI Yuping. Effects of producing area and rootstock on aromatic components and flavor of Huaguan apple[J]. Journal of Fruit Science, 2007, 24(3): 263-267.
- [21] 张青, 彭福田, 卢革新, 姜远茂. 肥料袋控缓释对草莓N素利用率及其产量的影响[J]. 果树学报, 2005, 22(4): 409-411.  
ZHANG Qing, PENG Futian, LU Gexin, JIANG Yuanmao. Effect of fertilizer being bag-controlled released on nitrogen utilization rate and yield in strawberry[J]. Journal of Fruit Science, 2005, 22(4): 409-411.
- [22] 李学强, 李秀珍, 吕德国, 张国海. 休眠期甜樱桃幼树体内氮素的运转[J]. 果树学报, 2010, 27(1): 127-130.  
LI Xueqiang, LI Xiuzhen, LÜ Deguo, ZHANG Guohai. Nitrogen transportation of young sweet cherry tree in dormant period [J]. Journal of Fruit Science, 2010, 27(1): 127-130.
- [23] 钟伟良, 袁炜群, 黄旭明, 王惠聪, 李建国, 张承林. 荔枝果皮对外源钙和蔗糖吸收及向细胞壁沉着的研究[J]. 果树学报, 2006, 23(3): 350-354.  
ZHONG Weiliang, YUAN Weiqun, HUANG Xuming, WANG Huicong, LI Jianguo, ZHANG Chenglin. A study on the absorption of exogenous calcium and sucrose and their deposit onto the cell walls in litchi pericarp[J]. Journal of Fruit Science, 2006, 23(3): 350-354.
- [24] 张遛, 蔡砚. 中国富士苹果碳同位素比的含量和分布特征[J]. 食品安全质量检测学报, 2013, 4(2): 501-503.

- ZHANG Lin, CAI Yan. Analysis of the content and distribution characteristics of carbon isotope in Chinese Fuji apples[J]. *Journal of Food Safety and Quality*, 2013, 4(2): 501-503.
- [25] 赵威, 王征宏. 稳定性同位素技术在生物科学中的应用[J]. *生物学通报*, 2008, 43(1): 12-14.
- ZHAO Wei, WANG Zhenghong. Application of stable isotope technology in biological science[J]. *Bulletin of Biology*, 2008, 43(1): 12-14.
- [26] 李忠义, 金显仕, 庄志猛, 唐启升, 苏永全. 稳定同位素技术在水域生态系统研究中的应用[J]. *生态学报*, 2005, 25(11): 3502-3508.
- LI Zhongyi, JIN Xianshi, ZHUANG Zhimeng, TANG Qisheng, SU Yongquan. Applications of stable isotope techniques in aquatic ecological studies[J]. *Acta Ecologica Sinica*, 2005, 25(11): 3502-3508.
- [27] 袁红朝, 李春勇, 简燕, 耿梅梅, 许丽卫, 王久荣. 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 Hongzhao, LI Chunyong, JIAN Yan, GENG Meimei, XU Liwei, WANG Jiurong. Stable isotope technique in the soil carbon cycling research of agricultural ecosystems[J]. *Journal of Isotopes*, 2014, 27(3): 170-176.
- [28] 冯建祥, 黄敏参, 黄茜, 郭婕敏, 林光辉. 稳定同位素在滨海湿地生态系统研究中的应用现状与前景[J]. *生态学杂志*, 2013, 32(4): 1065-1074.
- FENG Jianxiang, HUANG Minshen, HUANG Qian, GUO Jie-min, LIN Guanghui. Present status and application perspectives of stable isotopes in coastal wetland ecosystem research[J]. *Chinese Journal of Ecology*, 2013, 32(4): 1065-1074.
- [29] 樊金娟, 宁静, 孟宪菁, 朱延姝, 孙晓敏, 张心昱. C<sub>3</sub>植物叶片稳定碳同位素对温度、湿度的响应及其在水分利用中的研究进展[J]. *土壤通报*, 2012, 43(6): 1502-1507.
- FAN Jinjuan, NING Jing, MENG Xianjing, ZHU Yanshu, SUN Xiaomin, ZHANG Xinyu. Stable carbon isotopic compositions of C<sub>3</sub> plant responses to the temperature and moisture and their application in water use efficiency[J]. *Chinese Journal of Soil Science*, 2012, 43(6): 1502-1507.
- [30] 袁玉伟, 张永志, 付海燕, 韩文炎, 李淑芳, 杨桂玲, 张志恒. 茶叶中同位素与多元素特征及其原产地 PCA-LDA 判别研究[J]. *核农学报*, 2013, 27(1): 47-55.
- YUAN Yuwei, ZHANG Yongzhi, FU Haiyan, HAN Wenyan, LI Shufang, YANG Guiling, ZHANG Zhiheng. Application of PCA-LDA method to determine the geographical origin of tea based on determination of stable isotopes and multi-elements[J]. *Journal of Nuclear Agricultural Sciences*, 2013, 27(1): 47-55.
- [31] 司彬, 温锐林, 肖举乐. 植物有机碳同位素及其在古环境研究中的应用[J]. *中国矿业*, 2007, 16(9): 100-102.
- SI Bin, WEN Ruilin, XIAO Jule. Organic carbon isotope of terrestrial plants and the application to paleoenvironmental research[J]. *China Mining Magazine*, 2007, 16(9): 100-102.
- [32] MAGDAS D A, CUNA S, CRISTEA G, IONETE R E, COSTINEL D. Stable isotopes determination in some Romanian wines[J]. *Isotopes in Environmental & Health Studies*, 2012, 48(2): 345-353.
- [33] 程涛, 钟其顶, 王道兵, 武竹英, 李国辉, 王敏. 梨白兰地中乙醇碳同位素分布特征研究[J]. *中国酿造*, 2014, 33(12): 19-22.
- CHENG Tao, ZHONG Qiding, WANG Daobing, WU Zhuqing, LI Guohui, WANG Min. Distribution characteristics of stable carbon isotope of ethanol in pear brandy[J]. *China Brewing*, 2014, 33(12): 19-22.
- [34] 王颜红, 李国琛, 张红, 王世成, 林桂凤, 李波, 崔杰华. 食品产地溯源技术研究进展[J]. *农产品质量与安全*, 2012(增刊): 41-45.
- WANG Yanhong, LI Guochen, ZHANG Hong, WANG Shicheng, LIN Guifeng, LI Bo, CUI Jiehua. Research progress of traceability technology of food origin[J]. *Quality and Safety of Agro-Products*, 2012(Suppl.): 41-45.
- [35] DUTRA S V, ADAMI L, MARCON A R, CARNIELI G J, ROANI C A. Determination of the geographical origin of Brazilian wines by isotope and mineral analysis[J]. *Analytical & Bioanalytical Chemistry*, 2011, 401(5): 1571-1576.
- [36] CAMIN F, LARCHER R, NICOLINI G, BONTEMPO L, BERTOLDI D. Isotopic and elemental data for tracing the origin of European olive oils[J]. *Journal of Agricultural & Food Chemistry*, 2010, 58(1): 570-577.
- [37] BAT K B, VIDRIH R, NECEMER M, VODOPIVEC B M, MULIC I. Characterization of Slovenian apples with respect to their botanical and geographical origin and agricultural production practice[J]. *Food Technology & Biotechnology*, 2012, 50(1): 107-116.
- [38] 钟其顶, 王道兵, 熊正河. 稳定氢氧同位素鉴别非还原(NFC)橙汁真实性应用初探[J]. *饮料工业*, 2011, 14(12): 6-9.
- ZHONG Qiding, WANG Daobing, XIONG Zhenghe. Application of stable hydrogen and oxygen isotope in authenticity assessment of NFC orange juice[J]. *Beverage Industry*, 2011, 14(12): 6-9.
- [39] RUMMEL S, HOELZL S, HORN P, ROSSMANN A, SCHLICHT C. The combination of stable isotope abundance ratios of H, C, N and S with <sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr for geographical origin assignment of orange juices[J]. *Food Chemistry*, 2010, 118(4): 890-900.
- [40] 冯海强, 潘志强, 于翠平, 王校常. 利用<sup>15</sup>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 Haiqiang, PAN Zhiqiang, YU Cuiping, WANG Xiaochang. Feasibility analysis of organic tea authentication using <sup>15</sup>N natural abundance method[J]. *Journal of Nuclear Agricultural Sciences*, 2011, 25(2): 308-312.
- [41] 王红云, 高占锋, 付才, 黄志国, 常志强, 刘悦. 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(增刊): 429-434.
- WANG Hongyun, GAO Zhanfeng, FU Cai, HUANG Zhiguo, CHANG Zhiqiang, LIU Yue. Study on the change law of stable nitrogen isotope in tissue of Chinese-date[J]. *Acta Agriculturae Boreali-Sinica*, 2015, 30(Suppl.): 429-434.
- [42] 白志鹏, 张利文, 朱坦, 冯银厂. 稳定同位素在环境科学研究中的应用进展[J]. *同位素*, 2007, 20(1): 57-64.
- BAI Zhipeng, ZHANG Liwen, ZHU Tan, FENG Yinchang. The status of applying stable isotope in the studies of environmental science[J]. *Journal of Isotopes*, 2007, 20(1): 57-64.

- [43] DEAN J R, EBDON L, MASSEY R C. Isotope ratio and isotope dilution analysis of lead in wine by inductively coupled plasma-mass spectrometry[J]. *Food Additives & Contaminants*, 1990, 7(1): 109-116.
- [44] MEDINA B, AUGAGNEUR S, BARBASTE M, GROUSSET F E, BUAT-MENARD P. Influence of atmospheric pollution on the lead content of wines[J]. *Food Additives & Contaminants*, 2000, 17(6): 435-445.
- [45] 王兵, 李心清, 杨放. 元素-锶同位素技术在农产品原产地溯源中的应用[J]. *地球与环境*, 2012, 40(3): 391-396.  
WANG Bing, LI Xinqing, YANG Fang. Application of multi-element and strontium isotopes to trace the geographical origin of agricultural products—are view[J]. *Earth and Environment*, 2012, 40(3): 391-396.
- [46] ALMEIDA C M, VASCONCELOS M T S D. Does the wine-making process influence the wine  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ? A case study[J]. *Food Chemistry*, 2004, 85(1): 7-12.
- [47] ALMEIDA C M, VASCONCELOS M T S D. ICP-MS determination of strontium isotope ratio in wine in order to be used as a fingerprint of its regional origin[J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2001, 16(6): 607-611.
- [48] SCHIPILLITI L, DUGO P, BONACCORSI I, MONDELLO L. Authenticity control on lemon essential oils employing gas chromatography-combustion-isotope ratio mass spectrometry (GC-C-IRMS)[J]. *Food Chemistry*, 2012, 131(4): 1523-1530.
- [49] 丁悌平. 稳定同位素测试技术与参考物质研究现状及发展趋势[J]. *盐矿测试*, 2002, 21(4): 291-300.  
DING Tiping. Present status and prospect of analytical techniques and reference materials for stable isotopes[J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2002, 21(4): 291-300.
- [50] 肖军, 贺茂勇, 肖应凯, 金章东. 硼同位素地球化学应用研究进展[J]. *海洋地质前沿*, 2012, 28(9): 20-33.  
XIAO Jun, HE Maoyong, XIAO Yingkai, JIN Zhangdong. Progress of geochemical application of boron isotope[J]. *Marine Geology Frontiers*, 2012, 28(9): 20-33.
- [51] COETZEE P P, VANHAECKE F. Classifying wine according to geographical origin via quadrupole-based ICP-mass spectrometry measurements of boron isotope ratios[J]. *Analytical & Bioanalytical Chemistry*, 2005, 383(6): 977-984.
- [52] SIMPKINS W A, PATEL G, HARRISON M, GOLDBERG D. Stable carbon isotope ratio analysis of Australian orange juices[J]. *Food Chemistry*, 2000, 70(3): 385-390.
- [53] 吴浩, 谢丽琪, 靳保辉, 颜洁, 陈波, 华红慧, 林光辉. 气相色谱-燃烧-同位素比率质谱法测定葡萄酒中5种挥发性组分的碳同位素比值及其在产地溯源中的应用[J]. *分析化学*, 2015, 43(3): 344-349.  
WU Hao, XIE Liqi, JIN Baohui, YAN Zhi, CHEN Bo, HUA Honghui, LIN Guanghui. Gas chromatography-combustion-isotope ratio mass spectrometry for determination of five volatile components in wine and its application in geographical origin traceability[J]. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 2015, 43(3): 344-349.
- [54] 马小卫, 王松标, 姚全胜, 武红霞, 詹儒林, 周毅刚, 邢姗姗, 刘丽琴. 芒果品种资源叶片碳稳定性同位素和比叶面积的差异[J]. *热带作物学报*, 2011, 32(5): 901-905.  
MA Xiaowei, WANG Songbiao, YAO Quansheng, WU Hongxia, ZHAN Rulin, ZHOU Yigang, XING Shanshan, LIU Liqin. Differences of leaf carbon isotope composition and special leaf area of mango from different germplasm resources[J]. *Chinese Journal of Tropical Crops*, 2011, 32(5): 901-905.
- [55] 宋锋惠, 吴正保, 俞涛, 史彦江, 卓热木·塔西, 罗青红. 新疆5个枣品种叶片碳同位素组成、瞬时水分利用效率的季节变化及与气象因子的关系[J]. *果树学报*, 2012, 29(1): 66-70.  
SONG Fenghui, WU Zhengbao, YU Tao, SHI Yanjiang, Zhuoremu·Taxi, LUO Qinghong. Seasonal variation in carbon isotope composition and WUEi correspond with weather factors for five cultivars of Chinese jujube in Xinjiang[J]. *Journal of Fruit Science*, 2012, 29(1): 66-70.
- [56] 吴浩, 靳保辉, 陈波, 郭婕敏, 刘飞娜, 谢丽琪, 林光辉. 葡萄酒产地溯源技术研究进展[J]. *食品科学*, 2014, 35(21): 306-314.  
WU Hao, JIN Baohui, CHEN Bo, GUO Jiemin, LIU Feina, XIE Liqi, LIN Guanghui. Advances in analytic methods for geographical origin traceability of wines[J]. *Food Science*, 2014, 35(21): 306-314.
- [57] KORNEXL B E, ROBMANN A, SCHIMDT H L. Improving fruit juice origin assignment by combined carbon and nitrogen isotope ratio determination in pulps[J]. *Lebensmittel-Untersuchung und-Forschung*, 1996, 202: 55-59.
- [58] SUZUKI Y, NAKASHITA R, KOBE R, KITAI A, TOMIYAMA S. Tracing the geographical origin of Japanese (Aomori Prefecture) and Chinese apples using stable carbon and oxygen isotope analyses[J]. *Nippon Shokuhin Kagaku Kogaku Kaishi*, 2012, 59(2): 69-75.
- [59] 常丹. 苹果产地特征检测方法的研究[D]. 保定: 河北大学, 2009.  
CHANG Dan. The research of detection method about characteristic of apple producing area[D]. Baoding: Hebei University, 2009.
- [60] 江伟, 吴幼茹, 薛洁. C、H、O 同位素分析在葡萄酒产区鉴别中的应用[J]. *食品科学*, 2016, 37(6): 166-171.  
JIANG Wei, WU Youru, XUE Jie. Application of C, H and O isotopes for identifying the geographical origin of wines[J]. *Food Science*, 2016, 37(6): 166-171.
- [61] GARCIA-RUIZ S, MOLDOVAN M, FORTUNATO G, WUNDERLI S, ALONSO J I G. Evaluation of strontium isotope abundance ratios in combination with multi-elemental analysis as a possible tool to study the geographical origin of ciders[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2007, 590(1): 55-66.
- [62] GREMAUD G, QUAILE S, PIANTINI U, PFAMMATTER, CORVI C. Characterization of Swiss vineyards using isotopic data in combination with trace elements and classical parameters[J]. *European Food Research and Technology A*, 2004, 219(1): 97-104.
- [63] ANDERSON K A, SMITH B W. Use of chemical profiling to differentiate geographic growing origin of raw pistachios[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2005, 53(2): 410-