

徐园若, 母健, 刘晓涵, 等. 稳定同位素技术在禽类及其制品溯源领域的研究进展 [J]. 食品工业科技, 2022, 43(6): 410-419. doi: 10.13386/j.issn1002-0306.2021030122

XU Yuanruo, MU Jian, LIU Xiaohan, et al. Research Progress of Stable Isotope Technology in Traceability of Poultry and Its Products[J]. Science and Technology of Food Industry, 2022, 43(6): 410-419. (in Chinese with English abstract). doi: 10.13386/j.issn1002-0306.2021030122

· 专题综述 ·

稳定同位素技术在禽类及其制品溯源领域的研究进展

徐园若^{1,2}, 母健², 刘晓涵¹, 锁然^{1,*}, 张昂^{2,*}

(1. 河北农业大学食品科技学院, 河北保定 071000;

2. 秦皇岛海关技术中心, 河北秦皇岛 066000)

摘要: 本文基于国内外禽类及其制品溯源的研究成果, 针对市场上出现的禽类及其制品的产地和饲养方式造假(如普通鸡蛋冒充地理标志鸡蛋、自由散养鸡蛋、有机鸡蛋等)、禽类饲料成分掺假(如非法添加动物副产品、色素等)等问题, 梳理了稳定同位素技术在禽类及其制品可追溯性的应用进展, 在此基础上提出禽类及其制品溯源的现存问题和发展方向, 以期为稳定同位素技术在禽类及其制品质量安全领域的深入研究及食品溯源体系完善提供参考。

关键词: 禽类及其制品, 稳定同位素技术, 溯源

中图分类号: TS201.1

文献标识码: A

文章编号: 1002-0306(2022)06-0410-10

DOI: 10.13386/j.issn1002-0306.2021030122



本文网刊:

Research Progress of Stable Isotope Technology in Traceability of Poultry and Its Products

XU Yuanruo^{1,2}, MU Jian², LIU Xiaohan¹, SUO Ran^{1,*}, ZHANG Ang^{2,*}

(1. College of Food Science and Technology, Hebei Agricultural University, Baoding 071000, China;

2. Qinhuangdao Customs Technical Center, Qinhuangdao 066000, China)

Abstract: Based on the research results of the traceability of poultry and its products at home and abroad, this paper aims at the problems in the market such as faking origin and feeding methods of poultry and its products (such as ordinary eggs posing as geographical indication eggs, free-range eggs, organic eggs, etc.), adulteration of poultry feed ingredients (such as illegal addition of animal by-products, pigments, etc.), reviews the application and progress of stable isotope technology in poultry and its products traceability, puts forward the existing problems and development direction of the traceability of poultry and its products, in order to provide the reference for the continuous deepening of stable isotope technology in poultry and its products research and the continuous improvement of food traceability systems.

Key words: poultry and its products; stable isotope technology; traceability

我国是家禽生产和消费大国, 禽肉、禽蛋已成为人们日常生活中不可或缺的重要动物源性食品, 其质量安全关系到国计民生、社会稳定和产业发展^[1]。2019年, 我国禽肉和禽蛋相比于2000年分别增长了近45%和60%, 禽肉已经成为仅次于猪肉的第二大

肉类产品^[2]。禽肉、禽蛋产品是我国农产品出口重要组成部分之一, 在我国整体的对外贸易出口中也一直处于相对重要的位置^[3]。然而, 禽类及其制品屡屡出现质量问题或产地、饲养方式等真实性问题, 禽类饲料掺假事件也数见不鲜, 其行为严重损害了消费者利

收稿日期: 2021-03-10

基金项目: 国家十三五重点研发计划——重要食品真实性检测关键技术研究与应用(2017YFC1601703)。

作者简介: 徐园若(1998-), 女, 硕士研究生, 研究方向: 食品工程, E-mail: 2272304964@qq.com。

* 通信作者: 锁然(1971-), 男, 博士, 副教授, 研究方向: 食品分析, E-mail: ransuo@qq.com。

张昂(1982-), 男, 博士, 高级工程师, 研究方向: 葡萄酒及大宗农产品真实属性研究, E-mail: zhanganggrape@hotmail.com。

益,更会引发食品安全问题^[4]。欧盟要求从 2005 年 1 月 1 日起在欧盟内销售的所有食品都可以进行追踪与溯源,否则不允许进行买卖与交易^[5];我国出台的《中华人民共和国食品安全法实施条例》的颁布实施,推进了食用农产品追溯体系的建设。对市场上销售的不符合质量安全标准的农产品将追根溯源,来保障农产品的质量和消费者的权益^[6]。

目前常用的食品溯源技术有近红外光谱技术^[7]、射频识别技术^[8]、稳定同位素技术^[9]、多元素分析技术^[10]等。稳定同位素技术具有指示性、示踪性等多项溯源功能,以及测试前处理简单、样品用量少、精密度高、使用安全等特性,可基于食品本体属性数据与生产环节的自然信息关联分析,结合化学计量学^[11],可获取未知背景下产品的产地、饲料等信息^[12-13],是一类有效、准确的溯源方法。国内外利用稳定同位素技术大多集中对蜂蜜^[14]、葡萄酒^[15]、谷物^[16]等植物性产品的产地真实性和掺假溯源研究。对于动物性产品同位素的分析研究,国内国外在牛^[17]、羊^[18]、乳制品^[19]等产地溯源方面研究较多。而禽类及其制品组织中的同位素组成既受它们所食用的饲料中同位素组成的影响,也受代谢过程中同位素分馏的影响,由于禽类经常食用不同地区来源的饲料,或者一生中在不同地方饲养,致使对其溯源比较复杂^[20]。稳定同位素技术在禽类及其制品的溯源应用处于刚刚起步阶段。

本文对稳定同位素技术在禽类及其制品来源、饲养方式、饲料成分溯源方面的国内外研究进行了系统评述,旨在推动我国禽类及其制品安全追溯制度的建立与完善,保障消费者的权益,为禽类及其制品溯源领域的研究提供理论依据。

1 稳定同位素溯源技术的基本原理及特点

同位素指质子数相同而中子数不同的同一元素的不同核素,根据有无放射性分为放射性同位素和稳定性同位素^[21],稳定同位素又分为 C、H、O、N 等轻

同位素和 Pb、Sr 等重同位素。稳定性同位素在生物体内富集程度不同,造成这种富集程度差异的原因是生物体受到自然环境、代谢类型、农业生产活动等因素的影响并与外界进行物质交换,使得生物体内携带有环境因子的信息,组成了其特有的自然属性及特定的指纹分析图谱^[22]。这种效应称为同位素的自然分馏效应,同位素的自然分馏效应是稳定同位素溯源基本原理和依据^[23]。采用同位素技术所检测的样品中目标元素的稳定同位素存在自然丰度(以原子百分计的同位素的相对含量)差异^[24],得到目标元素的同位素组成变化,可以区分不同种类的产品及其可能来源地。近年来,稳定同位素技术应用于禽类及其制品的真实性鉴别和溯源方面,在检测中具有高灵敏、精准、整合、示踪和指示等独特的优势^[25],可为其提供科学独立、不可改变、权威的身份鉴定信息。具体的测定中,使用国际公用的参照标准物的相对量来表示同位素的富集程度,稳定同位素比计算公式^[26]:

$$\delta_x(\text{‰}) = (R_{\text{样品}}/R_{\text{标准}} - 1) \times 1000 \quad \text{式(1)}$$

式(1)中, X 为 ¹³C/¹²C、¹⁵N/¹⁴N、²H/¹H、¹⁸O/¹⁶O。 $R_{\text{样品}}$ 和 $R_{\text{标准}}$ 分别为样品和标准物中的重轻同位素的丰度比。

禽制品中的同位素图谱属于自然标签,仅与新陈代谢和外界环境密切相关,不会随外源添加剂的改变而改变,特定生态系统的“同位素指纹”也不会随着时间的推移而改变。现常用稳定同位素有碳($\delta^{13}\text{C}$)、氢($\delta^2\text{H}$)、氧($\delta^{18}\text{O}$)、氮($\delta^{15}\text{N}$)、硫($\delta^{34}\text{S}$)等。确定同位素值最常用三种稳定同位素技术: SIRA^[27-28]、SNIF-NMR^[29-30]、IDMS^[31-32],根据所测不同轻重元素又可分为不同仪器,它们的主要测定元素及特点见下表 1。

2 稳定同位素技术在禽类及其制品的溯源应用

2.1 禽类及其制品产地溯源

在禽类及其制品中,经农业部认证的地理标志

表 1 各种稳定同位素技术的主要测定元素及特点

Table 1 The main determination elements and characteristics of various stable isotope techniques

方法	仪器	主要测定元素	特点
SIRA	元素分析同位素质谱仪(EA-IRMS)	C、H、O、N、S	1. 应用广泛,普遍适用各种食品 2. 样品用量少、仪器高灵敏度、检出限低、精准测定同位素含量 3. 不具放射性,相对安全
	水平衡同位素质谱仪(EQ-IRMS)		
	气相色谱-燃烧-同位素质谱仪(G-C-IRMS)		
	高效液相色谱-同位素质谱仪(HPLC-IRMS)		
SNIF-NMR	热电质谱仪(TIMMS)	Sr、Pb	
	多接收等离子体质谱仪(MC-ICP-MS)		
IDMS	核磁共振波谱仪	C、N	1. 应用发生发酵分解的食品葡萄酒和醋 2. 高灵敏、准确得知同位素在分子中的具体位置,不同来源元素是否被混合
	同位素稀释有机质(ID-OMS)		
	同位素稀释发光质谱(ID-GDMS)		
	同位素稀释热电质谱(ID-TIMS)		
	同位素稀释电感耦合等离子体质谱仪(ID-ICP-MS)		1. 应用乳制品和肉类兽药残留 2. 简便快捷、灵敏度高、方法准确、测量的动态范围宽

注: SIRA(多元素稳定同位素分析)、SNIF-NMR(点特异性天然同位素分馏核磁共振技术分析)、IDMS(稳定同位素稀释质谱分析)

产品有140余种,如大武口小公鸡、阳山鸡、梁平肉鸭、兴国灰鹅、长顺绿壳鸡蛋、淇河缠丝鸭蛋等。地理标志产品是具有地理标志(Protected Geographical Indication, PGI)标签和原产地名称(Protected Designations of Origin, PDO)的优质产品,与普通产品相比其零售价格高,为PDO/PGI生产商带来更高的经济效益。欧盟第1151/2012号条例指出加强对PDO/PGI产品的保护,使这些产品免受商业欺诈,需对禽类及其制品的产地进行溯源。

近年来,稳定同位素技术在确证禽类及其制品的产地溯源方面提供了有用的信息,现较多集中在鸡肉、鸡蛋的产地鉴别,常应用稳定同位素H、O、N、C、S等。动物源性食品中, $^2\text{H}/^1\text{H}$ 和 $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ 比值特征来自动物饮用水和食物中的水,可溯源地域信息; $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$ 比值变化与营养级、海洋和陆地植物、农业生产情况密切相关, $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ 比值变化与饲料中C3、C4植物比例有关^[33],利用同位素N、C追溯原材料产地的食品信息; $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ 比值由细菌决定。硫酸化细菌可将海水中的还原态硫化物氧化生成硫酸盐,其 $\delta^{36}\text{S}$ 值约为23‰。海洋中的硫酸盐以气溶胶形式沉积在海洋的作物上,这些作物又被用于家禽饲料,通过测定S同位素可追溯原材料水域的食品信息^[34]; $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 来源于岩石中能被生物体利用的含Sr矿物质,不同地区岩石中的Rb放射衰变产生不同含量的 ^{87}Sr ,可追随潜在的地质学信息、地域信息、当地区域饲养的动物信息,弥补气候相似条件下轻同位素区分产地效果不佳的问题^[35]。一般情况,H、O与当地水源有直接关系,也随饮用水进入禽类体内,通过代谢进入禽制品中,故H、O与禽类及其制品的地理来源有良好相关性。动物产品中C、N同位素组成与生产系统有关和地理来源无关,与H、O等同位素结合可作为地理来源的间接指标^[33]。

禽类及其制品中的同位素受禽类品种和所食食物的影响。表2列举了稳定同位素技术在禽类及其制品产地溯源中的应用。王耀球等^[36]采用质谱分析仪和稳定同位素质谱分析了清远地区阳山鸡、周心鸡、三黄鸡和麻鸡的不同组织的质构特性和C、N同位素的差异,表明同一地区的不同鸡品种,其质构指标、 $\delta^{15}\text{N}$ 、 $\delta^{13}\text{C}$ 会有一定差异。阳山鸡相比于其他三种鸡,3个部位的 $\delta^{13}\text{C}$ 值含量低, $\delta^{15}\text{N}$ 含量高。 $\delta^{15}\text{N}$ 值含量高的样品证明其蛋白含量高,口感好,在小产区溯源具有一定的可行性。同位素技术溯源鸡的地理来源均来自平原地区的鸡,而对高原地区鸡的地理来源研究相对较少。Zhaxi等^[37]测定了西藏的藏鸡和平原地区的普通鸡的同位素值。普通鸡中的 $\delta^{13}\text{C}$ 值范围为-17.5‰~-15.3‰,表明饲料中主要成分为C4植物,如玉米。藏鸡中的 $\delta^{13}\text{C}$ 值偏低(-19.74‰±2.66‰),因藏鸡是原始饲养方式的家禽品种,以西藏牧场的C3植物为饲料主要来源。藏鸡中的 $\delta^{13}\text{C}$ 低于以C4植物为食的普通鸡。Mackenzie等^[38]对大

蓝鹭、大白鹭、白鹭等9种不同鸟的蛋壳中C、N同位素进行分析,表明在同一觅食区进行摄食,不同鸟类之间同位素存在一定差异但差异不大,同一鸟类之间同位素几乎无差别;在不同觅食区进行摄食,同一鸟类之间同位素存在差异。摄入食物中 $\delta^{15}\text{N}$ 、 $\delta^{13}\text{C}$ 组成决定蛋壳中最终同位素的组成。饲料对家禽组织中同位素的影响大于品种对其的影响。

食物的同位素差异可通过食物链传递给动物,并在动物代谢中进一步分馏,使动物产品中的同位素组成有所不同^[39]。若某个地区的饮食独特,当地饮用水同位素特征不同于别地,将有助于动物产品与其地理来源联系起来。王慧文^[40]分析了饲料中同位素与鸡肉组织同位素之间关系,鸡肉粗蛋白的 $\delta^{13}\text{C}$ 与饲料的 $\delta^{13}\text{C}$ 呈极显著性差异($P<0.01$),鸡肉粗蛋白的 $\delta^2\text{H}$ 与饲料的 $\delta^{18}\text{O}$ 也呈极显著性($P<0.01$)差异。根据鸡肉粗蛋白的 $\delta^{13}\text{C}$ 可来推测鸡饲料的主要成分,鸡肉粗蛋白的 $\delta^2\text{H}$ 来计算饮用水中 $\delta^{18}\text{O}$,可以追溯鸡肉的地理起源。北方的肉鸡主要以玉米-豆粕型饲料为主,南方的肉鸡则以小麦麸皮、稻米的副产品为主。湖南长沙鸡肉中的 $\delta^{13}\text{C}$ 值为-25.6‰,相比于北京、山东、广东地区鸡肉中 $\delta^{13}\text{C}$ 值(-17.5‰~-15‰)更偏负^[41]。Zhao等^[42]测定来自黑龙江、山西、江西、福建的鸡胸肉 $\delta^{15}\text{N}$ 、 $\delta^{13}\text{C}$ 值和12种元素值。四个产地鸡胸肉中的 $\delta^{13}\text{C}$ 范围为-17.5‰~-15.7‰,表明饲料主要成分为玉米和C4植物,而江西鸡胸肉中的 $\delta^{13}\text{C}$ 值低于其他三个地方,这可能的原因是江西省是我国最大水稻生产之一,饲料中水稻含量高。所有鸡胸肉中的 $\delta^{15}\text{N}$ 值在1.8‰~4.2‰之间,江西鸡胸肉中 $\delta^{15}\text{N}$ 值也低于其他三个省份,一方面原因可能是用作饲料的植物被施以化肥生长,导致植物中的 $\delta^{15}\text{N}$ 偏低,另一方面是含有豌豆和大豆饲料可直接利用大气氮,导致 $\delta^{15}\text{N}$ 值偏低。采用主成分分析(PCA)、判别分析(DA)得出四个产地鸡肉样品分类鉴别准确率100%。Bettina等^[43]对巴西、法国、德国、匈牙利、瑞士的鸡胸肉 $\delta^{18}\text{O}$ 和 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 进行测定,结论为 $\delta^{18}\text{O}$ 区分了不同国家的家禽, $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 来追溯家禽的来源没有表现出明显的地理上不同,解释为在笼里育肥的商业化家禽与外界环境接触的相对较少,家禽使用的饲料种类大多在全球交易,导致Sr同位素差异不大。Rees等^[44]测定巴西、法国、德国等17个国家的鸡和火鸡的 $\delta^{13}\text{C}$ 、 $\delta^{15}\text{N}$ 、 $\delta^2\text{H}$ 、 $\delta^{18}\text{O}$ 、 $\delta^{36}\text{S}$ 、 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 和53种元素,交叉验证判别分析结果88.3%的家禽地理来源被正确分类,对中国、巴西、欧洲、智利、泰国、阿根廷的产地鉴别准确率分别为100%、94.1%、92%、82.6%、70.3%、50%。根据鸡组织中C同位素值变化范围来判断饲料中含玉米或大米,可将欧洲和主要以玉米为食的南美洲、泰国和中国等地饲养的家禽进行区分。

禽类摄入食物之后,在新陈代谢作用下发生分馏,不同组织中的同位素存在差异。Swanson等^[45]

将⁷⁶Se 添加至鸡的饲料中,经一段时间喂养,测得鸡不同组织中⁷⁶Se 的富集程度不同。在蛋黄、肝脏、蛋清、鸡胸肉的富集程度依次降低。日本家禽中,鸡的颈部、胸部、背部、翅膀和腿的 $\delta^{13}\text{C}$ 值分别为-15.8‰、-15.0‰、-15.8‰、-15.2‰、-15.3‰,之间差异很小。来自中国、日本和美国的鸡翅中的 $\delta^{13}\text{C}$ 值分别为-18.5‰、-17.2‰、-16.6‰,差异明显不同^[46]。Pelicia 等^[47] 在肉鸡不同生长阶段,喂养 C3 或 C4 类型植物组成的饲料,根据肉鸡组织中的 $\delta^{13}\text{C}$ 来评估不同生长阶段肉鸡组织的碳周转率。胸肌的碳半衰期为 1.78~8.20 d,龙骨的碳半衰期为 1.91~12.24 d,胫骨的碳半衰期为 2.32~10.71 d,腿部肌肉的碳半衰期为 1.87~9.43 d,肠粘膜的碳半衰期为 0.8~1.58 d,血浆的碳半衰期为 0.64~1.71 d,血液的碳半衰期为 2.61~11.07 d,羽毛生长期为 1.84~28.41 d。幼年肉鸡组织的代谢速度较快,随着肉鸡年龄的增长,代谢速度减慢。因此,这些组织可用于追溯肉鸡生命各个阶段饲

料和地理起源。

稳定同位素技术在禽类及其制品产地溯源的研究,还需进一步了解样品收集,样品制备方法对测定同位素组成的影响。Rock 等^[48] 对 7 个不同生产系统鸡蛋成分的 C、N、O、S 同位素进行测定,相隔 4 个月收集两组鸡蛋。研究发现,随着时间的推移,特定生产系统的“同位素指纹”保持很好的一致性。禽蛋中含有 50% 以上的脂质,样品中脂质含量差异会混淆对 C 同位素的解释,一般去除脂质或采用算术校正来解释同位素丰度偏正的原因。为规范同位素研究中的样品制备方法,得出脂质提取过程不会改变所选组织(鸡胸肉、鸡腿、肝脏)和鸡蛋的 C、N 同位素值,及抗凝剂的使用也不会干扰血液和血浆的 C、N 同位素值。脂肪提取、干燥和抗凝剂等样品制备方法对鸡组织中 C、N 同位素分析是可行的^[49]。氯仿-甲醇比石油醚提取禽类组织中脂质效果好,可以更彻底地去除脂质^[50]。

表 2 稳定同位素技术在禽类及其制品产地溯源中的应用

Table 2 Application of stable isotope technique in the origin traceability of poultry and its products

样品种类	研究对象	测定元素	仪器	数据处理	产地	文献来源
清远阳山鸡、周心鸡、三黄鸡、麻鸡	鸡胸肉、鸡翅和鸡腿	$\delta^{13}\text{C}$ 、 $\delta^{15}\text{N}$	EA-IRMS	ANOVA	广东清远	2018 王耀球等 ^[36]
藏鸡、普通鸡	鸡胸肉	$\delta^{13}\text{C}$ 、 $\delta^{15}\text{N}$ 、 $\delta^{18}\text{O}$ 、 $\delta^2\text{H}$	EA-IRMS	ANOVA、PCA、PLS-DA、HCA、DA	西藏、山西、江西、福建、吉林	2021 Zhaxi等 ^[37]
不同种类鸟	蛋壳	$\delta^{13}\text{C}$ 、 $\delta^{15}\text{N}$ 、 $\delta^{18}\text{O}$	CF-IRMS EA-IRMS	Mann-Whitney U test	美国	2015 Mackenzie等 ^[38]
鸡	鸡胸肉、鸡饲料、鸡饮用水	$\delta^{13}\text{C}$ 、 $\delta^{15}\text{N}$ 、 $\delta^{18}\text{O}$ 、 $\delta^2\text{H}$	EA-IRMS	ANOVA、Duncan's Multiple Momparrison、LDA	中国	2007 王慧文 ^[40]
鸡	鸡胸肉	$\delta^{13}\text{C}$ 、 $\delta^{15}\text{N}$ 、 $\delta^{18}\text{O}$ 、 $\delta^2\text{H}$ 、 $\delta^{34}\text{S}$	EA-IRMS	MANOVA、Duncan's Multiple Momparrison、PCA、	湖南、山东、广东、北京	2008 孙丰梅等 ^[41]
鸡	鸡胸肉	$\delta^{13}\text{C}$ 、 $\delta^{15}\text{N}$ 、Na、Mg、K、Ca	EA-IRMS	PCA、DA	黑龙江、山西、江西、福建	2016 Zhao等 ^[42]
鸡	鸡胸肉	$\delta^{18}\text{O}$ 、 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$	MC-ICP-MS、IRMS	ANOVA	巴西、法国、德国、匈牙利、瑞士	2008 Bettina等 ^[43]
鸡、火鸡	鸡肉	$\delta^{13}\text{C}$ 、 $\delta^{15}\text{N}$ 、 $\delta^{18}\text{O}$ 、 $\delta^2\text{H}$ 、 $\delta^{34}\text{S}$ 、 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 、Mg、Ti、Mo	EA-IRMS、TIMS、ICP-MS	CV、CA	欧洲、中国、巴西等	2016 Rees等 ^[44]
鸡	蛋黄、蛋清、肝脏、鸡胸肉	⁷⁶ Se	IDMS、GC-MS	MANOVA	英国	1983 Swanson等 ^[45]
鸡	颈部、胸部、背部、翅膀、腿	$\delta^{13}\text{C}$	IRMS		日本、美国、中国	2002 Noriko等 ^[46]
鸡	胸肌、龙骨、胫骨等不同组织	$\delta^{13}\text{C}$	EA-IRMS	时间指数函数	美国	2008 Pelicia ^[47]
不同生产系统的鸡蛋	蛋清、蛋黄、蛋壳壳、蛋膜	$\delta^{13}\text{C}$ 、 $\delta^{15}\text{N}$ 、 $\delta^{18}\text{O}$ 、 $\delta^{34}\text{S}$	IRMS	ANOVA	英国	2013 Rock等 ^[48]
鸡	鸡蛋、胸肌、大腿、肝脏、血	$\delta^{13}\text{C}$ 、 $\delta^{15}\text{N}$	IRMS	GLMs、MANOVA、ANOVA	巴西	2019 Denadai等 ^[49]
欧洲椋鸟	蛋黄、蛋清、蛋壳、体羽、尾羽	$\delta^{13}\text{C}$ 、 $\delta^{15}\text{N}$	IRMS	GLMs	德国	2016 Yohannes等 ^[51]
大西洋海鹦	羽毛	$\delta^{15}\text{N}$	IRMS	回归模型	加拿大	2013 Kouwenberg等 ^[52]
圈养大天鹅、绿头雁、藤壶鹅、粉脚鹅	血液、羽毛、爪子、蛋组织	$\delta^{13}\text{C}$ 、 $\delta^{15}\text{N}$	EA-IRMS	LDA	欧洲	2012 Hahn等 ^[53]
海鸭	蛋黄、蛋清、蛋壳、蛋壳膜	$\delta^{13}\text{C}$ 、 $\delta^{15}\text{N}$	CF-IRMS	CA、ANOVA	阿拉斯加	2012 Federer等 ^[54]
特日岛犀牛海雀、日本鸫、黑背鸫、瑞日岛黑尾鸫	蛋黄	$\delta^{13}\text{C}$ 、 $\delta^{15}\text{N}$	EA-IRMS	同位素混合模型、ANOVA	日本	2012 Ito等 ^[55]

2.2 禽类以及制品饲养方式溯源

随着消费者对禽蛋风味品质需求的增加,市场上出现笼养鸡蛋冒充自由散养、有机饲养鸡蛋等,因此利用稳定同位素技术鉴别禽蛋饲养方式变得很有必要。稳定同位素技术在禽类及其制品的饲养方式溯源中的应用见表3。

2.2.1 笼养和自由散养 目前,稳定同位素技术可有效溯源蛋鸡的饲养方式。不同饲养方式的蛋鸡受饲料种类、生活环境等因素的影响,导致组织中各同位素指标具有差异。 $\delta^{13}\text{C}$ 、 $\delta^{15}\text{N}$ 的结合可有效区分笼养和自由散养鸡蛋。草本物质、水、蛋白的摄入是决定动物组织和排泄物同位素特征的主要因素,代谢过程中的物理、化学和生物分馏过程是决定同位素组成的最终因素^[56]。蛋鸡组织中的 $\delta^{13}\text{C}$ 与饲料中C3、C4植物比例有关。蛋鸡组织中的 $\delta^{15}\text{N}$ 主要与饲料中含N同位素食物在体内的同化及新陈代谢过程中发生的分馏有关。动物在呼吸作用下N同位素发生分馏, $\delta^{15}\text{N}$ 在每个营养水平上的富集度约为3‰。空气中约含有0.4%的 N_2 经过物理过程和微生物的活动转化为无机形式(硝酸盐、氨)和有机形式(氨基酸、蛋白质),存在于土壤中被植物所利用。植物受土壤深度、植被类型、气候、施肥措施等因素影响使体内的 $\delta^{15}\text{N}$ (-4.0‰~14.6‰)不同^[57]。Coletta等^[58]得出自由散养鸡蛋中 $\delta^{13}\text{C}$ 、 $\delta^{15}\text{N}$ 值都高于笼养鸡蛋中的 $\delta^{13}\text{C}$ 、 $\delta^{15}\text{N}$,这可能是自由散养和笼养喂养的饲料不同,鸡摄入体内后在组织中分馏不同,且这种分馏随时间而变化。自由散养鸡的生长速度比笼养鸡生长快,其周转时间比笼养的鸡要快。另一个原因是散养鸡有更大生活空间,可自由觅食如蛆虫、甲虫、蚯蚓、种子等,来获取重要的额外蛋白质。戴祁等^[59]用EA-IRMS测定自由散养和笼养鸡蛋各组分(蛋清、蛋黄、蛋壳膜)的 $\delta^{13}\text{C}$ 、 $\delta^{15}\text{N}$ 值,结论为鸡蛋各分组的 $\delta^{13}\text{C}$ 值之间呈线性相关,各分组的 $\delta^{15}\text{N}$ 值之间也呈线性相关,笼养鸡蛋蛋清和自由散养鸡蛋蛋清中 $\delta^{13}\text{C}$ 值的分布范围分别为-18.96‰~-15.98‰、-18.00‰~-14.97‰,散养鸡蛋的 $\delta^{13}\text{C}$ 相比笼养鸡蛋在范围上更为偏正,这可能是散养鸡摄入动物脂肪较多而使其组织脂肪含量高。脂肪对 ^{13}C 有贫化作用,脂肪含量越高,蛋清的 $\delta^{13}\text{C}$ 越偏正。但两类饲养方

式的饲料主要组成玉米和豆粕, $\delta^{13}\text{C}$ 值的交叠范围大,还需结合 $\delta^{15}\text{N}$ 值^[60]。自由散养鸡蛋蛋清中 $\delta^{15}\text{N}$ 值的分布范围(3.02‰~4.37‰)高于笼养鸡蛋的 $\delta^{15}\text{N}$ 值分布范围(1.66‰~2.68‰),散养鸡能自由觅食,获取动物蛋白,使其组织中 $\delta^{15}\text{N}$ 更偏正。即结合 $\delta^{13}\text{C}$ 和 $\delta^{15}\text{N}$ 能区分自由散养和笼养鸡蛋。

2.2.2 有机饲养与传统饲养 有机食品通常被认为是更健康、更安全、市场价格较高的食品,在中国及大多数国家中越来越受欢迎^[61]。有机蛋鸡的饲养主要是基于动物的生理和行为需要及喂养有机生长的饲料^[62]。 $\delta^{15}\text{N}$ 是区分有机饲养鸡蛋与传统饲养鸡蛋的有效指标,并确立有机鸡蛋真实性标签。Rogers等^[63]对新西兰四种不同生产系统的鸡蛋、饲料进行了 $\delta^{13}\text{C}$ 和 $\delta^{15}\text{N}$ 分析,相比笼养和谷仓饲养的鸡蛋,自由散养和有机饲养的鸡蛋组分 $\delta^{15}\text{N}$ 值富集率高达4‰。 $\delta^{15}\text{N}$ 可区分四个不同生产系统的鸡蛋,反映了鸡的营养水平与商业复合饲料、有机谷物饲料、蛋白质的摄入有关。 $\delta^{13}\text{C}$ 不能进行有效区分生产系统,但指示了饲料类型。Rogers等^[64]进一步得出因荷兰和新西兰家禽饲料不同,两者之间同位素相关性差。新西兰在饲料中添加鱼骨粉,自由散养和有机饲养的蛋清都比相应的荷兰蛋清具有更偏正的 $\delta^{15}\text{N}$ 。制定有机鸡蛋标签真实性的标准,建议新西兰有机鸡蛋蛋清的 $\delta^{15}\text{N}$ 值为6.0‰以上,荷兰的有机鸡蛋蛋清的 $\delta^{15}\text{N}$ 值为4.8‰以上,低于该值的有机鸡蛋需进一步调查。Lv等^[65]测定北京常规、有机农场,吉林有机农场的鸡胸肉的 $\delta^{13}\text{C}$ 、 $\delta^{15}\text{N}$ 值和12种矿物元素,结论为有机组(北京有机组和吉林有机组)样品的 $\delta^{13}\text{C}$ 、 $\delta^{15}\text{N}$ 值均高于北京常规组,经主成分分析(PCA)可明确将有机组和常规组分类。但要考虑家禽饲料中含有高比例的玉米(C4)和低比例的大豆(C3)使 $\delta^{13}\text{C}$ 值偏正,再给饲料中添加的动物蛋白使 $\delta^{15}\text{N}$ 值也偏正,来冒充有机饲养。林涛等^[66]利用Pb同位素比值($^{204}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$)和相关元素含量分析能够对有机鸡进行有效溯源识别,为有机鸡的鉴别研究提供新的方法。

2.3 禽类饲料成分溯源

欧盟理事会制定了一项法规(178/2002/EC)中规

表3 稳定同位素技术在禽类及其制品的饲养方式溯源中的应用

Table 3 Application of stable isotope technique in tracing the feeding pattern of poultry and its products

样品种类	研究对象	测定元素	仪器	数据处理	样品来源地	文献来源
笼养鸡、自由散养鸡	鸡胸肉	$\delta^{13}\text{C}$ 、 $\delta^{15}\text{N}$	EA-IRMS	ANOVA	巴西	2012Coletta等 ^[58]
笼养鸡、自由散养鸡	蛋黄、蛋清、蛋壳膜	$\delta^{13}\text{C}$ 、 $\delta^{15}\text{N}$	EA-IRMS	LDA	北京	2016戴祁等 ^[59]
笼养鸡、谷仓鸡、自由散养鸡、有机饲养鸡	蛋黄、蛋清、蛋壳膜	$\delta^{13}\text{C}$ 、 $\delta^{15}\text{N}$	EA-IRMS	CA、LDA、箱线图	新西兰	2009Rogers等 ^[63]
笼养鸡、谷仓鸡、自由散养鸡、有机饲养鸡	蛋清、饲料样品	$\delta^{13}\text{C}$ 、 $\delta^{15}\text{N}$	EA-IRMS	MANOVA、LSD	荷兰、新西兰	2015Rogers ^[64]
有机饲养鸡,普通鸡	鸡胸肉	$\delta^{13}\text{C}$ 、 $\delta^{15}\text{N}$ 、Na、Mg、K	EA-IRMS、ICP-MS	ANOVAPCA	北京、吉林	2016Lv等 ^[65]
有机饲养鸡,普通鸡	羽毛	$^{204}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 、Pb、Zn、Fe	ICP-MS	PCA、CA	云南昭通	2018林涛等 ^[66]
自由散养鸡、有机饲养鸡	蛋黄、蛋清	As、Ba、Cd、Co、	ICP-MS	决策树、贝叶斯算法	巴西	2015Barbosa等 ^[67]

定了动物饲料的可追溯性,在生产、加工和流通过程中任何指定阶段可追溯饲料的信息。现禽类饲料存在非法添加及掺假等问题,应用稳定同位素技术对禽类饲料进行真伪溯源。稳定同位素技术在禽类饲料成分溯源中的应用见表 4。

2.3.1 动物副产品 2002 年,欧洲议会和理事会第 1774/2002 号条例规定禁止从动物身体或身体部位获得转化蛋白质(牛肉、骨粉等)来喂养动物物种,旨在预防牛的海绵状脑炎(疯牛病)^[33]。学者通过测定禽类蛋或组织的 $\delta^{13}\text{C}$ 、 $\delta^{15}\text{N}$ 关键有效指标,现集中对不同种类的禽类,不同饲料成分等因素对牛肉和骨粉(Bovine Meat and Bones Meal, BMBM)测定的影响。Denada 等^[68]对蛋鸡日粮进行八个不同处理对照饮食实验,喂养 35 d 随机收集鸡蛋,测定鸡蛋不同组分(蛋清、蛋黄)的 $\delta^{13}\text{C}$ 、 $\delta^{15}\text{N}$, MANOVA 得出可以检出蛋不同组分的 BMBM。后续 Denadai 等^[69]还进一步得出 BMBM 在鸡蛋组分中最低可追踪水平为蛋清中有 1.5%,蛋黄中有 3.0%。改变研究禽类种类,测定日本鹌鹑蛋的 $\delta^{13}\text{C}$ 、 $\delta^{15}\text{N}$ 值,稳定同位素技术可从鹌鹑蛋组分中检出 1% 的 BMBM 含量^[70]。禽类饲料中含有低量的麦麸、玉米面筋和酵母等成分不会干扰测定鸡蛋及其组分中 BMBM 的含量。以玉米、大豆、小麦麸皮粉为基础的日粮和其他添加了谷蛋白、BMBM、酵母的日粮;测定其 $\delta^{13}\text{C}$ 、 $\delta^{15}\text{N}$ 得出在鸡蛋及其组分中检出 2.0% BMBM 含量^[71]。

随着稳定同位素溯源技术的发展和肉鸡日粮模式的认证,有必要了解家禽不同组织的同位素特征,后续集中在家禽饲料喂养时间、不同组织对内脏粉(Visceral Meal, VM)的检测影响研究。禽类组织同位素信号特征因饮食摄入的原因而变化缓慢,对于不含动物副产品饲料的养鸡场进行审计和认证时,可选取不需要牺牲家禽的取样策略很容易应用于家禽企业食品安全的关键控制点,如选取羽毛这样的组织。Araujo 等^[72]对肉鸡进行了不同日粮处理,在 7、14、21、28、35、42 d 的时间收集羽毛,测定羽毛的 $\delta^{13}\text{C}$ 、 $\delta^{15}\text{N}$ 得出家禽在喂养 21 d 可检测出 VM。之前对禽蛋组分中动物副产品的研究较多,但禽肉中动物副产品检测的研究很少,在鸡肉中几乎不存在。鸡肉组织中 N 同位素比值的差异与肌肉纤维组成有很大关系,其不同的纤维成分允许适应不同的环境,并可能反映在不同的肉质。鸡肉组织中 C 同位素的变化部分与它们的生物化学组分(如脂类、碳水化合物和蛋白质)的组成百分比的差异有关,相对而言,脂类组分可以呈现 ^{13}C 的消耗。Cruz 等^[73]通过测定不同处理组的鸡胸肉、大腿、鸡腿、翅膀的 $\delta^{13}\text{C}$ 、 $\delta^{15}\text{N}$,均可检测出 VM,并验证需将鸡喂养 21 d 以上可以检测出肉鸡饲料中 VM。如果这项技术在家禽业的实践中得到验证,建议在家禽养殖场对禽类进行同位素分析取样,而不是在屠宰场或出口集装箱中取样。

2.3.2 C3、C4 植物 家禽饲料中经常以禾本科的谷

实饲料和它们加工后的副产品(玉米、高粱、大麦、燕麦、米糠类、甜菜、块根等)当做能量饲料^[74]。欧洲委员会第 1906/90 号法规允许在零售禽肉制品上使用某些养殖方法的指标。这些指标通常被称为特殊营销术语。当涉及谷物饲料成分如“玉米饲料”该成分必须在家禽的育肥期内提供饲料配方至少含有 50%(wt/wt)玉米^[75]。现筛选出 $\delta^{13}\text{C}$ 可有效区分饲料中含有玉米、甘蔗、小麦、大麦和燕麦等。植物组织的相对同位素组成($\delta^{13}\text{C}$)主要是光合作用过程中 CO_2 同位素分馏的函数,利用不同类型植物之间光合途径的差异,从大气 CO_2 中获得 ^{13}C 稳定同位素的不同富集程度,产生的 ^{13}C 和 ^{12}C 的差异用 IRMS 测量^[57]。植物的光合代谢有三种不同的类型: C3 循环(Calvin cycle)、C4 循环(Hatch Slack pathway)、CAM 循环(Crassulacean Acid Metabolism)。C3 和 C4 循环的第一代谢产物分别是 3-碳分子和 4-碳分子。CAM 植物在夜间有 C4 途径活性,在白天有 C3 途径活性^[76]。大多数温带植物是 C3 植物(蔬菜、豆类、谷物和水果等),但许多热带植物是 C4 植物(玉米、甘蔗和牧草等)。不同光合途径的植物在 $\delta^{13}\text{C}$ 值上表现出特定的范围。C3 植物、C4 植物的 $\delta^{13}\text{C}$ 值范围分别是 $-22\text{‰} \sim -30\text{‰}$ 、 $-10\text{‰} \sim -14\text{‰}$ ^[77]。玉米(C4)的 $\delta^{13}\text{C}$ 相比小麦、大麦、甜菜等(C3)的 $\delta^{13}\text{C}$ 值偏正。当家禽被喂养 C3 或 C4 植物时,可反映在组织上 $\delta^{13}\text{C}$ 值的不同。以玉米为食的家禽组织的 $\delta^{13}\text{C}$ 值在 $-15\text{‰} \sim -18.5\text{‰}$,差异归于不同国家喂养家禽饲料中对玉米的使用量不同^[46]。Rhodes 等^[75]以小麦、大豆粉(C3)为基础饲料,不含玉米组与玉米添加组进行对照实验,测定鸡胸肉的 $\delta^{13}\text{C}$ 经协方差分析得出 $\delta^{13}\text{C}$ 可以区分日粮中是否含有玉米。C 同位素比值随日粮中玉米添加量的增加呈线性趋势,反映在鸡的脂肪和蛋白质。对该方法进行了盲法试验,对玉米喂养鸡进行了检测表明鸡肉蛋白质的 $\delta^{13}\text{C}$ 含量是反映鸡日粮状况的可靠指标。

2.3.3 色素 鸡蛋的营养价值与蛋黄的颜色直接相关,不法商贩将人工色素添加到鸡的饮食中,以获得更深的黄色蛋黄颜色。学者对 $\delta^{13}\text{C}$ 、 $\delta^{15}\text{N}$ 指标进行筛选,得出 $\delta^{13}\text{C}$ 是追溯禽制品色素的有效指标,并证明不同成分日粮喂养并不会改变 $\delta^{13}\text{C}$ 对色素的有效溯源。Sun 等^[78]将蛋鸡随机分为日粮成分不同的 4 组,测定蛋黄罗氏蛋黄色扇(RCF)、 $\delta^{13}\text{C}$ 、 $\delta^{15}\text{N}$,得出蛋黄的 RCF、 $\delta^{13}\text{C}$ 随着玉米含量的增加呈增加趋势。人工色素组对 RCF 有显著影响,但无论色素的是否存在, $\delta^{13}\text{C}$ 值无显著差异, $\delta^{15}\text{N}$ 没有 $\delta^{13}\text{C}$ 的变化规律。玉米组 RCF 与 $\delta^{13}\text{C}$ 呈极强正相关,而色素组无相关性。 $\delta^{13}\text{C}$ 可用于鉴别添加到鸡蛋中色素的来源。王慧文等^[79]对产蛋鸡分成人工色素组和天然色素组,测定饲料 $\delta^{13}\text{C}$ 与蛋黄 RCF、 $\delta^{13}\text{C}$,结论为蛋黄 $\delta^{13}\text{C}$ 受日粮中玉米含量的影响,蛋鸡日粮的主要成分决定了蛋黄 $\delta^{13}\text{C}$ 的组成。孙丰梅等^[80]将产蛋鸡

表4 稳定同位素技术在禽类饲料成分溯源中的应用

Table 4 Application of stable isotope technique in tracing the composition of poultry feed

样品种类	研究对象	测定元素	仪器	数据处理	样品来源地	文献来源
鸡蛋	蛋黄、蛋清、全蛋	$\delta^{13}\text{C}$ 、 $\delta^{15}\text{N}$	IRMS	MANOVA	巴西	2009Denadai等 ^[68]
鸡蛋	蛋黄、蛋清、全蛋	$\delta^{13}\text{C}$ 、 $\delta^{15}\text{N}$	EA-IRMS	MANOVA	巴西	2011Denadai等 ^[69]
鹌鹑	蛋黄、蛋清、全蛋	$\delta^{13}\text{C}$ 、 $\delta^{15}\text{N}$	EA-IRMS	GLM, MANOVA	巴西	2013Mori等 ^[70]
家禽	蛋黄、蛋清、全蛋	$\delta^{13}\text{C}$ 、 $\delta^{15}\text{N}$	IRMS	MANOVA	巴西	2015Luciene等 ^[71]
鸡	羽毛	$\delta^{13}\text{C}$ 、 $\delta^{15}\text{N}$	EA-IRMS	MANOVA	巴西	2011Araujo等 ^[72]
鸡	鸡胸肉、鸡腿、大腿、翅膀	$\delta^{13}\text{C}$ 、 $\delta^{15}\text{N}$	EA-IRMS	MANOVA	巴西	2012Cruz等 ^[73]
鸡	鸡胸肉	$\delta^{13}\text{C}$	EA-IRMS	协方差分析	英国	2010Rhodes等 ^[75]
鸡蛋	蛋黄、蛋清	$^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ 、 $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$	EA-IRMS	ANOVA, LDA	中国	2016Sun等 ^[78]
鸡蛋	蛋黄、鸡饲料	$\delta^{13}\text{C}$ 、RCF	罗氏比色扇、EA-IRMS	ANOVA	河北	2015王慧文等 ^[79]
鸡蛋	蛋黄、鸡饲料	$\delta^{13}\text{C}$ 、 $\delta^{15}\text{N}$ 、RCF	罗氏比色扇、EA-IRMS	ANOVA, Duncan's Multiple Comparison, LDA	河北	2015孙丰梅等 ^[80]
海鸥	蛋黄、蛋清、羽毛	$\delta^{13}\text{C}$ 、 $\delta^{15}\text{N}$ 、Hg	IRMS、汞分析分光光度计	K-means, GLMM, REML	比利时	2017Cátia等 ^[81]

注: 仪器: IRMS(同位素质谱仪)、EA-IRMS(元素分析-稳定同位素质谱仪)、CF-IRMS(连续流同位素质谱仪)、ICP-MS(电感耦合等离子体质谱)、MC-ICP-MS(多接收等离子体质谱仪); 数据处理: ANOVA(方差分析)、MANOVA(多元素方差分析)、PCA(主成分分析)、CA(聚类分析)、DA(判别分析)、LDA(线性判别分析)、PLS-DA(偏最小二乘回归分析)、HCA(层次聚类分析)、Duncan's Multiple Comparison(邓肯式多重比较)、GLMs(广义线性模型)、CV(交叉验证)、MixSIR(贝叶斯混合模型)、Shapiro-Wilk test(夏皮罗-威尔克检验)、Mann-Whitney U test(曼-惠特尼U检验)、Mixed Linear Model(线性混合模型)、K-means(K-均值聚类分析)、GLMM(一般线性混合模型)、REML(残差最大似然法)

随机分为玉米含量不同组和色素添加量不同组,在试验第28 d和第56 d测定蛋黄的RCF、 $\delta^{13}\text{C}$ 、 $\delta^{15}\text{N}$,得出蛋黄的 $\delta^{13}\text{C}$ 值可以追溯鸡蛋中的色素来源。不同成分日粮喂养均可得出 $\delta^{13}\text{C}$ 是鉴别色素来源的有力指标。

3 结果与展望

稳定同位素技术在禽类及其制品真实性鉴别和溯源方面是非常有用的分析工具,对禽类产地、饲养方式、饲料成分的溯源具有重大潜力。国际上在此方面已进行了一些探索性研究工作,筛选出C、H、O、N、S同位素为有效指标,初步证明该项技术是有效可行的。我国在这方面研究起步相对较晚,目前处于有效溯源指标探索阶段,还有许多问题亟待研究解决,主要表现在:气候、地形、地质等因素对食品中同位素组成的影响变化规律还不十分清楚,导致禽类产地溯源难度较大;禽类的食用混合饲料和浓缩饲料、每批饲料成分差异大,存在笼养禽类中添加大量蛋白源饲料成分混淆为自由散养禽类等问题;禽类受代谢类型、环境、季节、饲料、水等多因素影响,这些因素等对组织中同位素组成变化方面的研究较少;利用同位素溯源技术可检出非法物添加至饲料中,但具体类型无法得知;目前溯源研究集中在未加工生鲜禽肉、禽蛋制品,对于加工过程中对禽制品中同位素比值变化影响尚未了解;禽类因饮食、年龄、新陈代谢、营养压力等因素使组织中同位素发生分馏,一些机理并未得到系统性解决,如何选取代表性组织测定同位素进行研究。

为进一步加强稳定同位素在禽类及其制品溯源方面的准确性和有效性,在技术方面仍需加强以下几个方面的研究:充分挖掘同位素(C、H、O、N、Pb、S、Sr等)的潜在价值,禽类不同组织部位(羽毛、血液、肌肉等)和不同种类的禽类的同位素含量及差

异,使研究更加细化与全面化;针对不同地区、不同生产系统的禽类及其制品,稳定同位素技术结合更尖端、高效的技术进行多指标多技术综合有效分析,建立起不同地区、不同生产系统相应有效指标体系;挖掘代谢类型自身因素,环境、季节等自然因素和加工过程中人为因素影响同位素在生物体内的组成及分馏效应的机理问题,结合有效成分进一步建立起更可信的判识体系;当前溯源研究不够全面、系统,目前也仅局限于在个别几个国家进行研究且样本量少,还未在全球范围内建立任何食品的同位素指纹溯源数据库或同位素指纹地图,接下来还需做大量的研究工作来建立完整数据库。随着禽类及其制品同位素指纹图谱溯源数据库的扩充,食品安全溯源体系不断完善,我国禽制品行业将迎来崭新的发展阶段。

参考文献

- [1] 高玉时,陆俊贤,唐修君,等. 家禽质量安全现状、危害分析与控制对策[J]. 中国家禽, 2020, 42(5): 6-11. [GAO Y S, LU J X, TANG X J, et al. Status, hazard analysis and control of quality and safety of poultry[J]. China Poultry, 2020, 42(5): 6-11.]
- [2] 张斌,王莉,王真. 我国家禽产品加工业发展现状及对策[J]. 中国家禽, 2018, 40(24): 68-71. [ZHANG B, WANG L, WANG Z. Present situation and countermeasure of poultry product processing industry in China[J]. China Poultry, 2018, 40(24): 68-71.]
- [3] 林黎. 我国禽肉出口的现状,问题以及对策分析[J]. 对外经贸实务, 2020, 372(1): 54-57. [LIN L. The current situation and problems of poultry meat export in China and the analysis of countermeasures[J]. Foreign Trade Practice, 2020, 372(1): 54-57.]
- [4] 李政,赵姗姗,郑梦洁,等. 动物源性农产品产地溯源技术研究[J]. 农产品质量与安全, 2019(3): 57-64. [LI Z, ZHAO S S, QIE M J, et al. Study on the technology of origin traceability of animal-derived agricultural products[J]. 农产品质量与安全, 2019(3): 57-64.]

- [5] 马慧黎, 余冰雪, 李妍, 等. 食品溯源技术研究进展[J]. 食品与发酵工业, 2017, 43(5): 282-289. [MA H Y, YU B X, LI Y, et al. Research progress in food traceability technology[J]. Food and Fermentation Industry, 2017, 43(5): 282-289.]
- [6] 牟珂. 食品安全监管体系问题与对策研究-以 Z 区为例 [D]. 济南: 山东大学, 2019. [MOU K. Research on problems and countermeasures of food safety supervision system-A case study of Z district[D]. Jinan: Shandong University, 2019.]
- [7] 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, 31(6): 315-321. [SUN X, SHI Y. Determining the geographic origin of cooked chicken based on near-infrared spectroscopy[J]. Modern Food Science and Technology, 2015, 31(6): 315-321.]
- [8] 程雪, 周修理, 李艳军. 射频识别 (RFID) 技术在动物食品溯源中的应用[J]. 东北农业大学学报, 2008, 39(10): 140-144. [CHENG X, ZHOU X L, LI Y J. Application of RFID technology in animal food tracing[J]. Journal of Northeast Agricultural University, 2008, 39(10): 140-144.]
- [9] ZHANG X, CHENG J, HAN D, et al. Geographical origin traceability and species identification of three scallops (*Patinopecten yessoensis*, *Chlamys farreri*, and *Argopecten irradians*) using stable isotope analysis[J]. Food Chemistry, 2019, 299(30): 1-7.
- [10] ZHANG J, YANG R, LI Y C, et al. Use of mineral multi-elemental analysis to authenticate geographical origin of different cultivars of tea in Guizhou, China[J]. Journal of the Science of Food and Agriculture, 2020, 100(7): 3046-3055.
- [11] 刘雯雯, 陈岩, 杨慧, 等. 稳定同位素及矿物元素分析在谷物产地溯源中应用的研究进展[J]. 食品科学, 2019, 40(13): 340-348. [LIU W W, CHEN Y, YANG H, et al. Recent advances in the application of stable isotope and mineral element analysis in tracing the geographical origin of cereal grains[J]. Food Science, 2019, 40(13): 340-348.]
- [12] PERES B, BARLET N, GÉRARD L, et al. Review of the current methods of analytical traceability allowing determination of the origin of foodstuffs[J]. Food Control, 2007, 18(3): 228-235.
- [13] KELLY S, HEATON K, HOOGEWERFF J. Tracing the geographical origin of food: The application of multi-element and multi-isotope analysis[J]. Trends in Food Science & Technology, 2005, 16(12): 555-567.
- [14] DANA A M, FRANCOIS G, ROMULUS P, et al. Applications of emerging stable isotopes and elemental markers for geographical and varietal recognition of Romanian and French honeys[J]. Food Chemistry, 2020(334): 1-7.
- [15] WU H, LIN G, TIAN L, et al. Origin verification of French red wines using isotope and elemental analyses coupled with chemometrics[J]. Food Chemistry, 2020(339): 1-6.
- [16] AKAMATSU F, OKUDA M, FUJII T. Long-term responses to climate change of the carbon and oxygen stable isotopic compositions and gelatinization temperature of rice[J]. Food Chemistry, 2020(315): 1-4.
- [17] LIU X, GUO B, WEI Y, et al. Stable isotope analysis of cattle tail hair: A potential tool for verifying the geographical origin of beef[J]. Food Chemistry, 2013, 140(1): 135-140.
- [18] MEKKI I, CAMIN F, PERINI M, et al. Differentiating the geographical origin of tunisian indigenous lamb using stable isotope ratio and fatty acid content[J]. Journal of Food Composition and Analysis, 2016(53): 40-48.
- [19] O'SULLIVAN R, MONAHAN F J, BAHAR B, et al. Stable isotope profile (C, N, O, S) of Irish raw milk: Baseline data for authentication[J]. Food Control, 2021(121): 1-4.
- [20] SCHMIDT O, QUILTER J M, BAHAR B, et al. Inferring the origin and dietary history of beef from C, N and S stable isotope ratio analysis[J]. Food Chemistry, 2005, 91(3): 545-549.
- [21] 戴祁. 稳定同位素在鸡蛋鉴别及溯源中的应用研究 [D]. 天津: 天津科技大学, 2016: 3-4. [DAI Q. Application of stable isotopes in the identification and traceability of eggs[D]. Tianjin: Tianjin University of Science and Technology, 2016: 3-4.]
- [22] 郭莲仙, 麦展华, 赵行, 等. 稳定碳同位素技术在食品掺杂和溯源检测的应用[J]. 现代食品科技, 2016, 32(3): 288-297. [GUO L X, MAI Z H, ZHAO X, et al. Application of stable carbon isotopes in detection of food adulteration and traceability[J]. Modern Food Science and Technology, 2016, 32(3): 288-297.]
- [23] 张莹, 王杰, 杨娟, 等. 稳定同位素技术在农产品产地判别应用研究进展[J]. 南方农业, 2019, 13(34): 33-35. [ZHANG Y, WANG J, YANG J, et al. Research progress on application of stable isotope technology in agricultural product origin identification[J]. Southern Agriculture, 2019, 13(34): 33-35.]
- [24] 靳欣欣, 潘立刚, 李安. 稳定同位素技术在农产品安全中的应用研究进展[J]. 蔬菜, 2018(9): 29-34. [JIN X X, PAN L G, LI A. Research progress in the application of stable isotope technology in agricultural product safety[J]. Vegetables, 2018(9): 29-34.]
- [25] 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 K X, LIU H, LIU G, et al. Application and research progress of stable isotope technology in animal and plant food traceability[J]. Science and Technology of Food Industry, 2021, 42(8): 338-345.]
- [26] KAISER M J. Reconstructing seasonal variation in egg-aging strategies: A forensic use of stable isotopes[J]. Journal of Fish Biology, 2020, 96(1): 3-3.
- [27] FÖRSTEL H. The natural fingerprint of stable isotopes-use of IRMS to test food authenticity[J]. Analytical & Bioanalytical Chemistry, 2007, 388(3): 541-544.
- [28] ROCK L. The use of stable isotope techniques in egg authentication schemes: A review[J]. Trends in Food Science & Technology, 2012, 28(2): 62-68.
- [29] 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 G H. Study on the application of hydrogen isotope in specific sites of ethanol in wine authenticity[D]. Shijiazhuang: Hebei University of Science and Technology, 2020.]
- [30] KWON H, SON W S. Principles and application of SNIF-NMR[J]. Journal of the Korean Magnetic Resonance Society, 2019, 23(4): 98-103.
- [31] 刘卫霞, 罗勇, 杨维成. 有机同位素稀释质谱法在食品安全分析中的应用[J]. 化学世界, 2011, 52(3): 184-187. [LIU W X,

- LUO Y, YANG W C. Application of organic isotope dilution mass spectrometry in food safety analysis[J]. *Chemical World*, 2011, 52(3): 184-187.]
- [32] 段嫫雷. 同位素稀释质谱法同时测量猪肉中七种磺胺类兽药残留的研究[D]. 上海: 上海交通大学, 2018. [DUAN M L. Simultaneous determination of seven sulfonamides veterinary drug residues in pork by isotope dilution mass spectrometry[D]. Shanghai: Shanghai Jiao Tong University, 2018.]
- [33] VINCI G, PRETI R, TIERI A, et al. Authenticity and quality of animal origin food investigated by stable-isotope ratio analysis[J]. *Journal of the Science of Food & Agriculture*, 2013, 93(3): 439-448.
- [34] ROSSMANN A, KORNEHL B E, VERSINI G, et al. Origin assignment of milk from alpine regions by multi-element stable isotope ratio analysis (Sira)[J]. *Food Sci Nutr*, 1998, 1: 9-21.
- [35] 林光辉. 稳定同位素生态学[M]. 北京: 高等教育出版社, 2013: 66-75. [LIN G H. Stable isotope ecology[M]. Beijing: Higher Education Press, 2013: 66-75.]
- [36] 王耀球, 卜坚珍, 于立梅, 等. 不同品种、不同部位对鸡肉质构特性与同位素的影响[J]. *食品安全质量检测学报*, 2018, 9(1): 87-92. [WANG Y Q, BU J Z, YU L M, et al. Effects of different varieties and different parts on texture and isotope composition of chicken[J]. *Journal of Food Safety and Quality Inspection*, 2018, 9(1): 87-92.]
- [37] ZHAXI C D, ZHAO S S, ZHANG T W, et al. Stable isotopes verify geographical origin of Tibetan chicken[J]. *Food Chemistry*, 2021(358): 1-9.
- [38] MACKENZIE G J, SCHAFFNER F C, SWART P K. The stable isotopic composition of carbonate (C & O) and the organic matrix (C & N) in waterbird eggshells from South Florida: Insights into feeding ecology, timing of egg formation, and geographic range[J]. *Hydrobiologia*, 2015, 743(1): 89-108.
- [39] 唐甜甜, 解新方, 任雪, 等. 稳定同位素技术在农产品产地溯源中的应用[J]. *食品工业科技*, 2020, 41(8): 360-367. [TANG T T, XIE X F, REN X, et al. Application of stable isotope technology in tracing the geographical origin of agricultural products[J]. *Food Industry Science and Technology*, 2020, 41(8): 360-367.]
- [40] 王慧文. 利用稳定同位素进行鸡肉溯源的研究[D]. 北京: 中国农业科学院, 2007. [WANG H W. Study on traceability of chicken with stable isotopes[D]. Beijing: Chinese Academy of Agricultural Sciences, 2007.]
- [41] 孙丰梅, 王慧文, 杨曙明. 稳定同位素碳、氮、硫、氢在鸡肉产地溯源中的应用研究[J]. *分析测试学报*, 2008, 27(9): 925-929. [SUN F M, WANG H W, YANG S M. Application of stable isotope carbon, nitrogen, sulfur, and hydrogen in chicken traceability[J]. *Journal of Analysis and Measurement*, 2008, 27(9): 925-929.]
- [42] ZHAO Y, ZHANG B, GUO B, et al. Combination of multi-element and stable isotope analysis improved the traceability of chicken from four provinces of China[J]. *CyTA-Journal of Food*, 2016, 14(2): 1-6.
- [43] BETTINA M F, STEPHAN K, FABRICE M, et al. Tracing the geographic origin of poultry meat and dried beef with oxygen and strontium isotope ratios[J]. *European Food Research & Technology*, 2008, 226(4): 761-769.
- [44] REES G, KELLY S D, CAIRNS P, et al. Verifying the geographical origin of poultry: The application of stable isotope and trace element (SITE) analysis[J]. *Food Control*, 2016, 67: 144-154.
- [45] SWANSON C A, REAMER D C, VEILLON C, et al. Intrinsic labeling of chicken products with a stable isotope of selenium (⁷⁶Se)[J]. *The Journal of nutrition*, 1983, 113(4): 793-790.
- [46] NORIKO S, TOMOYUKI I, TATSUMI A, et al. Concentrations of radiocarbon and isotope compositions of stable carbon in food[J]. *Journal of Nuclear Science and Technology*, 2002, 39(4): 323-328.
- [47] PELÍCIA V C, ARAUJO P C, LUIGGI F G, et al. Estimation of the metabolic rate by assessing carbon-13 turnover in broiler tissues using the stable isotope technique[J]. *Livestock Science*, 2018, 210(1): 8-14.
- [48] ROCK L, ROWE S, CZERWIEC A, et al. Isotopic analysis of eggs: Evaluating sample collection and preparation[J]. *Food Chemistry*, 2013, 136(3-4): 1551-1556.
- [49] DENADAI J C, SARTORI J B, PEZZATO A C, et al. Standardization of a sample-processing methodology for stable isotope studies in poultry[J]. *Revista Brasileira de Ciência Avícola*, 2019, 21(1): 1-8.
- [50] ELLIOTT K H, ELLIOTT J E. Lipid extraction techniques for stable isotope analysis of bird eggs: Chloroform-methanol leads to more enriched ¹³C values than extraction via petroleum ether[J]. *Journal of Experimental Marine Biology & Ecology*, 2016(474): 54-57.
- [51] YOHANNES E, GWINNER H, LEE R W, et al. Stable isotopes predict reproductive performance of European starlings breeding in anthropogenic environments[J]. *Ecosphere*, 2016, 7(11): 1-14.
- [52] KOUWENBERG A, HIPFNER J M, MCKAY D W, et al. Corticosterone and stable isotopes in feathers predict egg size in Atlantic Puffins *Fratercula arctica*[J]. *Ibis*, 2013, 155(2): 413-418.
- [53] HAHN S, HOYE B J, KORTHALS H, et al. From food to offspring down: tissue-specific discrimination and turn-over of stable isotopes in herbivorous waterbirds and other avian foraging guilds[J]. *PLoS One*, 2012, 7(2): 1-6.
- [54] FEDERER R N, REBEKKA N, HOLLMEN, et al. Stable carbon and nitrogen isotope discrimination factors for quantifying spectacled eider nutrient allocation to egg production[J]. *Condor*, 2012, 114(4): 726-732.
- [55] ITO M, KENTARO K, YASUAKI N, et al. Prey resources used for producing egg yolks in four species of seabirds: insight from stable-isotope ratios[J]. *Ornithological Science*, 2012, 11: 113-119.
- [56] INACIO C T, CHALK P M. Principles and limitations of stable isotopes in differentiating organic and conventional foodstuffs: 2. animal products[J]. *Critical Reviews in Food Technology*, 2015, 57(1): 181-196.
- [57] INÁCIO C T, CHALK P M, MAGALHES A M T. Principles and limitations of stable isotopes in differentiating organic and

- conventional foodstuffs: 1. plant products[J]. *Critical Reviews in Food Science & Nutrition*, 2015, 55(9): 1206–1218.
- [58] COLETTA L D, PEREIRA A L, COELHO A A D, et al. Barn vs. free-range chickens: Differences in their diets determined by stable isotopes[J]. *Food Chemistry*, 2012, 131(1): 155–160.
- [59] 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 Qi, ZHONG Qiding, WANG Daobing, et al. Study on stable Carbon and Nitrogen isotope characteristics of cage-free eggs and caged eggs [J]. *Journal of Chinese Mass Spectrometry Society*, 2016, 37(4): 366–373.]
- [60] ROSSMANN A. Determination of stable isotope ratios in food analysis[J]. *Food Reviews International*, 2001, 17(3): 347–381.
- [61] ZHAO Y, TU T, TANG X, 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 Science*, 2020: 165.
- [62] WEERD H A V D, KEATINGE R, RODERICK S. A review of key health-related welfare issues in organic poultry production [J]. *Worlds Poultry Science Journal*, 2009, 65(4): 649–684.
- [63] ROGERS K M. Stable isotopes as a tool to differentiate eggs laid by caged, barn, free range, and organic hens[J]. *Journal of Agricultural & Food Chemistry*, 2009, 57(10): 4236–4242.
- [64] ROGERS K M, RUTH S M V, ALEWIJN M, et al. Verification of egg farming systems from the Netherlands and New Zealand using stable isotopes[J]. *Journal of Agricultural & Food Chemistry*, 2015: 1–34.
- [65] LV J, ZHAO Y. Combined stable isotopes and multi-element analysis to research the difference between organic and conventional chicken[J]. *Food Analytical Methods*, 2016, 10(2): 1–7.
- [66] 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 X Y, SHAO J L, et al. Application of lead isotope ratio and element content for identification of organic chicken samples[J]. *Journal of Food Science and Technology*, 2018, 36(6): 101–106.]
- [67] BARBOSA R M, NACANO L R, FREITAS R, et al. The use of decision trees and naive bayes algorithms and trace element patterns for controlling the authenticity of free-range-pastured hens' eggs[J]. *Journal of Food Science*, 2015, 79(9): 1672–1677.
- [68] DENADAI J C, DUCATTI C, SARTORI J R, et al. Traceability of bovine meat and bone meal in eggs from laying hens fed with alternative ingredients[J]. *Pesquisa Agropecuária Brasileira*, 2009, 1(44): 1–7.
- [69] DENADAI J C, DUCATTI C, SARTORI J R, et al. Rastreabilidade da farinha de carne e ossos bovinos em ovos de poedeiras comerciais pela técnica dos isótopos estáveis do carbono e nitrogênio [J]. *Revista Brasileira De Zootecnia*, 2011, 40(12): 2760–2766.
- [70] MORI C, DUCATTI C, PIZZOLANTE C, et al. Traceability of animal meals in Japanese quail eggs using the technique of ^{13}C e ^{15}N * stable isotopes[J]. *Revista Brasileira De Ciência Avícola*, 2013, 15(1): 59–64.
- [71] LUCIENE A M, JULIANA C D, CARLOS D A C P, et al. Assessment of low amounts of meat and bone meal in the diet of laying hens by using stable isotopes[J]. *Semina: Ciências Agrárias*, 2015, 2(36): 1155–1167.
- [72] ARAUJO P C D, JOSÉ R S, VALQUÍRIA C D C, et al. Rastreabilidade de farinha de vísceras de aves por isótopos estáveis em penas de frangos de corte[J]. *Pesquisa Agropecuária Brasileira*, 2011, 46(5): 537–544.
- [73] CRUZ V C. Poultry offal meal in chicken: Traceability using the technique of carbon ($^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$)-and nitrogen ($^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$)-stable isotopes[J]. *Poultry Science*, 2012, 91: 478–486.
- [74] 陈志敏, 刘国华. 家禽饲料资源开发与利用研究进展[J]. *动物营养学报*, 2020, 32(10): 181–193. [CHEN Z M, LIU G H. Research progress in development and utilization of poultry feed resources[J]. *Chinese Journal of Animal Nutrition*, 2020, 32(10): 181–193.]
- [75] RHODES C N, LOFTHOUSE J H, HIRD S, et al. The use of stable carbon isotopes to authenticate claims that poultry have been corn-fed[J]. *Food Chemistry*, 2010, 4(118): 927–932.
- [76] GISLON G, FERRERO F, BAVA L, et al. Forage systems and sustainability of milk production: feed efficiency, environmental impacts and soil carbon stocks[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2020(260): 1–12.
- [77] BRÄUTIGAM A, EISENHUT M, SCHLÜTER U, et al. On the evolutionary origin of cam photosynthesis[J]. *Plant Physiology*, 2017, 174(2): 473–477.
- [78] SUN F M, SHI Y G. Differentiation of pigment in eggs using carbon ($^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$) and nitrogen ($^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$) stable isotopes[J]. *Journal of AOAC International*, 2016, 4(99): 1032–1037.
- [79] 王慧文, 孙丰梅. 日粮成分对鸡蛋色度及碳稳定同位素比值的影响[J]. *质谱学报*, 2015, 36(5): 468–473. [WANG H W, SUN F M. Influence of ration ingredient on chromaticity and stable carbon isotope composition in eggs[J]. *Chinese Journal of Mass Spectrometry*, 2015, 36(5): 468–473.]
- [80] 孙丰梅, 王慧文, 石光雨. 稳定同位素质谱技术追溯鸡蛋中的色素来源[J]. *现代食品科技*, 2015, 31(9): 250–255. [SUN F M, WANG H W, SHI G Y. Traceability of pigments in eggs by stable isotope mass spectrometry[J]. *Modern Food Science and Technology*, 2015, 31(9): 250–255.]
- [81] CÁTIA S A, LÉA B, ALEJANDRO S, et al. Offspring hg exposure relates to parental feeding strategies in a generalist bird with strong individual foraging specialization[J]. *Science of the Total Environment*, 2017(601-602): 1315–1323.