

碳和氮稳定同位素在黑加仑产地区分中的应用

陈历水¹, 丁庆波¹, 苏晓霞¹, 李 清², 林光辉²

(1. 中粮营养健康研究院食品研发中心, 营养健康与食品安全北京市重点实验室, 北京 100020;

2. 清华大学地球系统科学研究中心, 地球系统数值模拟教育部重点实验室, 北京 100084)

摘要: 为找到鉴别黑加仑果汁产地的最有效指标, 利用同位素比率质谱仪(IRMS)方法研究不同产地的黑加仑果实、树叶、土壤和果汁中碳和氮稳定同位素比率。结果表明: 不同地区黑加仑果实中 $\delta^{15}\text{N}$ 值差异显著($P < 0.05$), 并随着地理纬度增加呈减小的趋势; 部分地区的 $\delta^{13}\text{C}$ 值有显著差异($P < 0.05$)。进一步分析发现, 果汁中的碳稳定同位素比率与土壤和果实中碳稳定同位素比率具有显著性相关性($P < 0.05$); 果汁中氮同位素比率与果实、树叶及土壤中氮同位素比率之间具有极显著相关性($P < 0.01$)。果实的碳和氮稳定同位素联合分析是黑加仑果汁产地溯源的最有效指标, 准确率可达86.9%; 利用当地树叶和当地土壤代替果实样品进行产地区分的准确率分别达61.5%和75.0%, 表明树叶和土壤亦可代替果实对黑加仑果汁进行有效的产地鉴别。

关键词: 稳定同位素; 碳; 氮; 黑加仑; 产地区分

Stable Isotope Distribution of Carbon and Nitrogen in Blackcurrant-Producing Regions

CHEN Li-shui¹, DING Qing-bo¹, SU Xiao-xia¹, LI Qing², LIN Guang-hui²

(1. Beijing Key Laboratory of Nutrition, Health and Food Safety, Food R & D Center, COFCO Nutrition and Health Research Institute, Beijing 100020, China; 2. Ministry of Education Key Laboratory for Earth System Modeling, Center for Earth System Science,

Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract: In this paper, in order to explore the most effective indicator of the geographic origin of blackcurrant juice, an isotope ratio mass spectrometer (IRMS) was used to analyze the carbon and nitrogen stable isotope ratios in blackcurrant fruits, leaves, soil and juice. The results showed that the $\delta^{15}\text{N}$ value of blackcurrant juice from different regions were different significantly ($P < 0.05$), and decreased with increasing geographic latitude. The values of $\delta^{13}\text{C}$ in juice from different regions showed a significant difference ($P < 0.05$). Further analysis indicated the carbon stable isotope ratio in juice had significant correlation with that of fruits and soil ($P < 0.05$); the nitrogen stable isotope ratio in juice has a highly significant correlation with that of fruits, leaves and soil ($P < 0.01$). As a result, combined analysis of stable carbon and nitrogen isotopes provides potential indicators for tracing the origin of blackcurrant fruits with accuracy up to 86.9%. In addition, the leaves and soil of blackcurrant are nearly as effective as the fruits in indicating the growing region with accuracies of 61.5% and 75.0%, respectively.

Key words: stable isotope; carbon; nitrogen; blackcurrant; growing area discrimination

中图分类号: TS201.6

文献标志码: A

文章编号: 1002-6630(2013)24-0249-05

doi:10.7506/spkx1002-6630-201324052

黑加仑(blackcurrant), 学名黑穗醋栗(*Ribesnigrum* L.), 是一种多年生小灌木。主要产区在欧洲北部的波兰、俄国、德国、捷克、英国等。我国的主要种植区分布在黑龙江、吉林、辽宁、新疆等地^[1]。黑加仑含有多种生物活性物质, 含有人体需要的18种氨基酸, 尤其是组氨酸和赖氨酸含量较高; 所含有的人体必需微量元素含量也高于其他水果, 其中钙含量为水果之冠; 另外还有多种钾盐和镁盐。籽油中则含有较多的 γ -亚麻酸、 α -亚麻酸、亚

油酸和硬脂酸^[2]。研究发现, 黑加仑果汁具有调节低密度脂蛋白的作用, 能显著降低肝醛还原酶活性, 降低雌性小鼠血浆的氧化还原能力, 进而抑制癌症生物标记的产生; 还可用于尿酸结石疾病的预防和治疗; 同时, 天然黑加仑提取物还可以抗流感病毒活性, 抑制食管癌细胞的生长; 由于其具有抗炎的作用, 还常用于疱疹病毒感染疾病的治疗^[3-7]。

收稿日期: 2013-06-14

作者简介: 陈历水(1974—), 男, 高级工程师, 博士, 研究方向为食品质量与安全。E-mail: chlishui@sina.com

随着消费者对黑加仑功能活性认知度的提高,黑加仑产品销量逐年升高,一些厂家则利用香精调配冒充纯果汁。为了确保黑加仑产业的健康发展,保护黑加仑的原产地、地区名牌、特色产品,确保公平竞争,增强消费者对食品质量的信心,有必要对国内黑加仑果汁产地进行鉴别。稳定同位素分析法在果汁中的应用研究已有30多年的历史,最早利用碳同位素分析来鉴别C₃植物产品掺加C₄植物产品,如在橘子汁、苹果汁或葡萄汁中添加玉米糖浆或蔗糖。这种方法在20世纪70年代得到官方认可;80年代,随着²H-NMR技术在鉴别苹果汁或橘子汁中加入甜菜糖的成功应用,在食品质量控制方面日益受到欧洲政府的重视;90年代,稳定同位素分析法作为一种欧洲官方方法应用于果汁中并得到了发展,但是在果汁产地溯源方面的研究报道较少,目前还处于探索有效溯源指标阶段,尚未应用于实际溯源中,但被认为是一种很有前途的方法^[8-10]。本研究通过分析不同产地黑加仑果实、树叶和当地土壤中同位素比率,利用数理统计方法,优化参数指标,以期找到一种能进行黑加仑果汁原产地判定的有效指标。

1 材料与方 法

1.1 材 料

从哈尔滨、牡丹江、新疆昌吉和塔城4个地区进行采样。每地分别采集42个样品,分别包含12个果实样品、9个树叶样品和12个土壤样品,其中各地土壤样品从0~10、20~30cm和40~55cm这3个层位分别采集了4件。浓缩果汁为相应地区的生产厂家提供,样品数不低于15个。采样点具体情况见表1。

表1 样品来源地情况
Table 1 Geographic origins of the samples

采样地区	经度	纬度	海拔高度/m	取样时间	样本数量
黑龙江哈尔滨市	127° 55'E	45° 14'N	151	2011年7月	33
黑龙江牡丹江市	129° 21'E	44° 35'N	230	2011年7月	33
新疆昌吉市	87° 58'E	44° 09'N	474	2011年8月	33
新疆塔城市	82° 59'E	46° 46'N	540	2011年8月	33

1.2 仪 器 与 设 备

Delta V Advantage Finnigan质谱仪、Flash EA1112 HT元素分析仪 美国Thermo Fisher Scientific公司。

1.3 方 法

1.3.1 采 样

现场将新采摘的黑加仑水果、树叶、灌溉水和土壤放入编号的玻璃采样瓶中密封,装入自封袋中,2h内放于-18℃冰箱中冷冻保藏。浓缩果汁直接从生产线上随机取样,取样后立即放于-18℃冰箱中冷冻保藏。本研究的样品均采自离城市和工业区较远的自然环境中,以最大限度减少人工因素对本研究的影响。

1.3.2 样 品 前 处 理

将采集的树叶用清水超声洗净、晾干,置于烘箱中,在85℃条件下使样品完全干燥。每一干样根据叶片大小,随机选取5~20个叶片磨碎,每株植物所取叶片量大体相等。黑加仑水果、灌溉水、土壤和浓缩果汁则先进行完全干燥。干燥后的样品以CuO作为氧化剂,采用密封安瓶燃烧法收集样品完全燃烧后产生的CO₂,燃烧温度500℃,时间24h。样品前处理以及碳、氮稳定性同位素比率测定均在中国科学院植物研究所同位素实验室进行。

1.3.3 稳 定 性 碳、氮 同 位 素 比 率 检 测

采用质谱仪与元素分析仪对稳定性碳、氮同位素比率的进行检测。

元素分析仪^[11]:进样器氦气吹扫流量200mL/min;氧化炉温度1020℃;还原炉温度650℃;载气氦气流量90mL/min;He稀释压力0.6bar;CO₂参考气压力0.6bar;N₂参考气压力1.0bar。

质谱仪条件^[12]:用USGS24($\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}=16.00\%$)标定CO₂钢瓶,用IAEAN₁($\delta^{15}\text{N}_{\text{air}}=0.4\%$)标定N₂钢瓶,用标定的钢瓶气作为标准。稳定性碳、氮同位素比率分别用 $\delta^{13}\text{C}/\%$ 和 $\delta^{15}\text{N}/\%$ 表示, $\delta^{15}\text{N}$ 的相对标准为空气。计算公式为:

$$\delta/\%=(R_{\text{样品}}/R_{\text{标准品}}-1)\times 1000$$

式中:R为重同位素与轻同位素丰度比/‰,即¹⁵N与¹⁴N的丰度比。

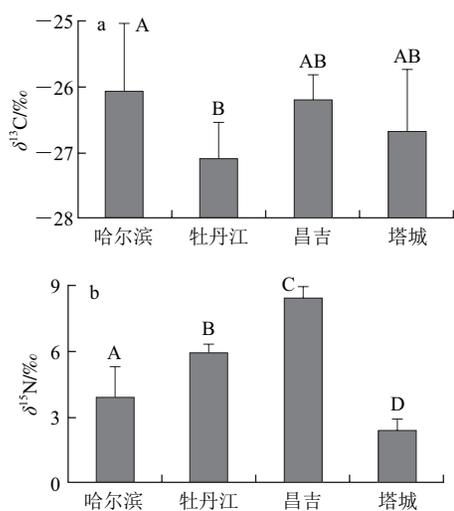
1.3.4 统 计 方 法

采用SPSS 16.0统计软件进行数据统计分析、多重比较分析、判别分析、相关性分析和整体正确判别率的计算,利用单向方差分析法(One-Way ANOVA)分析不同产地的果实、树叶和土壤中碳和氮同位素比率的差异。

2 结 果 与 分 析

2.1 不 同 产 地 果 实 中 碳 和 氮 同 位 素 比 率

按照植物固定CO₂的方式可将植物分为C₃、C₄和CAM 3种,不同种类植物的 $\delta^{13}\text{C}$ 值之间差异很大,C₃植物的 $\delta^{13}\text{C}$ 值变化在-34‰~-22‰之间,以(-27±2)‰范围内出现的频度最高^[13]。黑加仑是C₃植物,从图1可以发现,黑加仑果实中的 $\delta^{13}\text{C}$ 值均在-25‰~-29‰之间,在(-27±2)‰范围内,4个城市样品中碳同位素比率依次排序为哈尔滨>昌吉>塔城>牡丹江,4个不同地区样品除了哈尔滨与牡丹江之间差异显著($P<0.05$),其他样品之间(即哈尔滨与昌吉、塔城之间,牡丹江与昌吉、塔城之间)均没有显著性差异($P>0.05$),该元素的同位素比率和经、纬度及海拔均没有明显的规律可言。通过判别分析,可以得出利用 $\delta^{13}\text{C}$ 指标对哈尔滨、牡丹江、塔城和昌吉4个产地的正确判别率分别为62.5%、55.6%、70.5%和35.8%,整体的正确判别率为47.8%。



不同字母表示差异显著($P < 0.05$)。下同。

图1 不同产地黑加仑果实中碳(a)、氮(b)稳定同位素比率对比图

Fig.1 The carbon and nitrogen isotope ratios of blackcurrant fruits from different regions

由图1可知, 4个产地之间果实中氮同位素比率范围在2‰~9‰之间, 依次排序为昌吉>牡丹江>哈尔滨>塔城, 它们之间均具有显著性差异($P < 0.05$), 并且随着纬度的增加呈减小的趋势, 与经度及海拔高度的变化规律不明显, 这与之前报道的氢同位素变化规律相类似^[14]。通过判别分析, 可以得出利用 $\delta^{15}N$ 指标对哈尔滨、牡丹江、塔城和昌吉4个产地的正确判别率分别为76.8%、83.3%、100%和85.6%, 整体的正确判别率为80.8%。

将果实中的碳、氮同位素比率进行判别分析, 可以得出利用 $\delta^{15}N$ 与 $\delta^{13}C$ 指标对哈尔滨、牡丹江、塔城和昌吉4个产地的正确判别率分别为77.8%、85.7%、100%和100%, 整体正确判别率可提高到86.9%。

2.2 不同产地树叶中碳氮稳定同位素比率

对不同产地黑加仑树叶中碳、氮稳定同位素比率进行测定, 结果如图2所示。可以看出黑加仑树叶中 $\delta^{13}C$ 除了哈尔滨与牡丹江之间有显著差异外($P < 0.05$), 哈尔滨与昌吉及塔城, 牡丹江与昌吉及塔城之间均没有显著差异($P > 0.05$)。而 $\delta^{15}N$ 则相反, 除了哈尔滨与牡丹江之间没有显著差异外, 新疆地区(昌吉、塔城)与黑龙江地区(哈尔滨、牡丹江)的树叶样品之间有显著差异, 而且昌吉与塔城之间也有显著差异($P < 0.05$)。

黑加仑作为一种植物, 它的碳同位素比率受多种气候环境因子的影响^[15-17], 由于前期样品收集时最大限度减少了人工因素对样品的影响, 认为这些地区大气中 CO_2 的浓度和它的 $\delta^{13}C$ 组成彼此之间不会有太大的差异, 故它们也不可能是导致植物 $\delta^{13}C$ 在不同气候分区系统变化的主要原因, 因此光照时间可能是影响同位素差异的主要原因。降水量在某种程度上反映了植物生长时的水分状况, 当降雨量不足, 使土壤含水量和(或)空气湿度降低

时, 植物为了减少水分的蒸发, 会导致气孔的关闭, 气孔通导系数减小, 从而引起植物叶内 CO_2 浓度下降, 这种情况会使光合作用产物的 $\delta^{13}C$ 值升高^[18]。因此, 降水量也是同位素差异的主要影响因素。

将树叶中的碳、氮同位素比率进行判别分析, 可以得出利用 $\delta^{15}N$ 与 $\delta^{13}C$ 指标对哈尔滨、牡丹江、塔城和昌吉4个产地的正确判别率, 回代结果有61.5%判别正确。

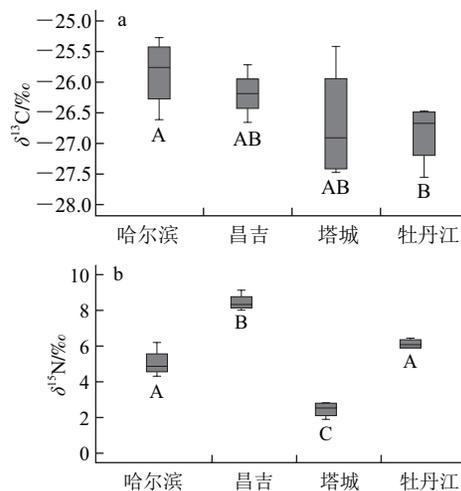


图2 不同产地黑加仑树叶中碳(a)、氮(b)同位素比率对比图

Fig.2 The carbon and nitrogen isotope ratios of blackcurrant leaves from different regions

2.3 不同产地土壤及土壤深度中碳、氮同位素比率分析

为了明确果实中碳、氮同位素的变化, 实验针对黑加仑产地土壤中的碳、氮元素进行了分析, 如图3所示。

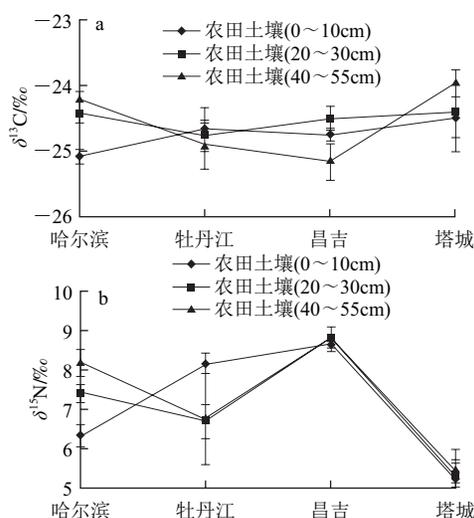


图3 黑加仑不同产地与不同深度土壤中碳(a)、氮(b)同位素比率对比图

Fig.3 The carbon and nitrogen isotope ratios of blackcurrant cropland soil from different regions and depths

不同深度土壤样品中碳、氮同位素比率不一致。由图3a可知, 对于碳同位素来说, 在0~10cm深度, 哈尔滨、牡丹江与昌吉之间没有显著性差异, 塔城与哈尔

滨、牡丹江、昌吉三者之间差异显著($P < 0.05$); 对于20~30cm之间的土壤, 牡丹江与昌吉之间、哈尔滨与塔城之间均没有显著差异($P < 0.05$), 而牡丹江和昌吉两地与哈尔滨与塔城两地之间差异显著; 对于40~55cm之间的土壤, 哈尔滨与塔城、牡丹江与昌吉之间均没有显著差异, 而哈尔滨和塔城与牡丹江和昌吉两地之间均具有显著性差异。

由图3b可知, 对氮同位素, 在0~10cm深度土壤中, 牡丹江与昌吉的样品没有显著差异, 哈尔滨与塔城及牡丹江(昌吉)之间差异显著($P < 0.05$); 对于20~30cm之间的土壤, 4个不同产地的样品之间均具有显著差异($P < 0.05$); 对于40~55cm之间土壤, 哈尔滨与昌吉之间没有显著差异, 而其他样品间均具有显著性差异。造成这种现象的原因与不同样品来自于不同环境和地理和气候条件有关, 而植物中的氮取决于土壤中的氮池(硝酸盐和氨水), 土壤中氮同位素比率取决于地理和气候, 并与农业施肥有关, 它们会影响矿化、硝化、氮的吸收和反硝化等生物转化过程, 进而影响氮同位素分馏效应和氮的流失程度^[19]。判别分析结果则显示通过分析土壤中碳和氮同位素比率, 回代结果有75.0%判别正确。

3 讨论与结论

3.1 不同产地果实中碳同位素

稳定碳同位素比率分析(SCIRA)常用于橙汁、苹果汁等果汁的产地检测中; Simpkins等^[18]曾通过对比40个澳大利亚橘汁样品, 38个巴西果肉样品及42个巴西浓缩果汁样品的碳同位素比率, 发现碳同位素丰度存在着地域性差异。哈尔滨、牡丹江、昌吉、塔城4个产地来源的黑加仑组织中稳定性碳同位素比率, 除了哈尔滨与牡丹江之间显著差异($P < 0.05$), 其他样品之间(即哈尔滨与昌吉、塔城之间, 牡丹江与昌吉、塔城之间)均没有显著差异($P > 0.05$)。

通常植物中碳同位素比率与植物光合代谢途径有关, 同时也受环境因子如温度、降水、压力、光照、大气压及大气中CO₂的碳同位素比率等的影响, 即植物中的 $\delta^{13}\text{C}$ 值是由生物因子与环境因子共同影响的^[11]。因此, 哈尔滨、牡丹江、昌吉、塔城4个产地来源的黑加仑果实中碳稳定性同位素比率的不同, 可能与产地环境、气候、温度、土壤盐度等有关。利用 $\delta^{13}\text{C}$ 指标对哈尔滨、牡丹江、塔城和昌吉4个产地的整体判别的正确判别率为47.8%。

3.2 不同产地果实中氮同位素

氮在地球上的丰度虽然很低, 但它在生命过程中起着很重要的作用, 氮是地表水环境中主要营养元素之一。不同来源的含氮物质中具有不同的氮同位素比

率。大气沉降NO₃的 $\delta^{15}\text{N}$ 值范围为2‰~8‰, 来自人类和动物废物的 $\delta^{15}\text{N}$ 值明显富集, 范围为10‰~20‰, 相反, 人工合成的化学肥料的 $\delta^{15}\text{N}$ 比较贫化, 它们的范围为-3‰~3‰^[19], 本实验中的样品均来自无化学肥料的种植地, $\delta^{15}\text{N}$ 值在3‰~9‰之间。

通过判别分析可以看出, 黑加仑不同组织中 $\delta^{15}\text{N}$ 指标对产地的正确判别率远高于 $\delta^{13}\text{C}$ 指标。这可能由于降水、温度、光照、土壤盐度、大气CO₂浓度等因素都会在不同程度上影响植物叶片气孔传导和CO₂的固定, 导致植物的 $\delta^{13}\text{C}$ 发生了变化, 无法直接反应产地的信息。通过判别分析, 可以得出利用 $\delta^{15}\text{N}$ 指标对哈尔滨、牡丹江、塔城和昌吉4个产地进行判别的整体正确判别率为80.8%, 明显高于碳的整体判别率(47.8%)。

3.3 果实中碳氮同位素对产地的判别

植物中的氮取决于土壤中的氮池(硝酸盐和氨水), 而土壤中氮同位素组成取决于地理和气候条件, 与农业施肥有关, 它们会影响矿化、硝化、氮的吸收和反硝化等生物转化过程, 进而影响氮同位素分馏效应和氮的流失程度^[20]。实验结果发现同一产地果实中的 $\delta^{15}\text{N}$ 值差异接近3‰, 低于牛肉中的4‰^[12]。而同一产地果实中的 $\delta^{13}\text{C}$ 值差异较小, 接近1‰, 也就是说黑加仑中氮同位素的变化规律更能直接反应黑加仑产地。判别分析结果也可以看出, 果实中 $\delta^{15}\text{N}$ 指标对产地的正确判别率要高于 $\delta^{13}\text{C}$ 指标, 即氮同位素作为黑加仑果汁产地鉴别的手段更有效。

Branch等^[21]测定了美国、加拿大和欧洲小麦样品中的 $\delta^{13}\text{C}$ 、 $\delta^{15}\text{N}$ 等, 结果发现用 $\delta^{15}\text{N}$ 指标与 $\delta^{13}\text{C}$ 指标可相互补充, 能提高植物的地域判别率。Barbarac等^[22]对来自澳大利亚、美国、阿根廷、以色列、巴西及西班牙的橘汁样品进行研究, 发现其 $\delta^{13}\text{C}$ 值或 $\delta^{15}\text{N}$ 值单一值未显示出地域性差异, 但将两个值综合起来可以显示出明显的地区性分布, 本研究结果亦发现联合两个值的整体正确判别率可提高到86.9%, 换言之, 果实中的 $\delta^{13}\text{C}$ 与 $\delta^{15}\text{N}$ 结合起来是鉴别黑加仑果汁产地的最有效手段。

3.4 黑加仑果实与树叶及土壤中氮、碳同位素比率的相关性分析

表2 浓缩果汁、果实、树叶及土壤中 $\delta^{13}\text{C}$ 和 $\delta^{15}\text{N}$ 的相关性
Table 2 The correlation of $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{15}\text{N}$ values among juice, fruits, leaves and soil

	$\delta^{13}\text{C}$ (果汁)	$\delta^{13}\text{C}$ (果实)	$\delta^{13}\text{C}$ (树叶)	$\delta^{13}\text{C}$ (土壤)	$\delta^{15}\text{N}$ (果汁)	$\delta^{15}\text{N}$ (果实)	$\delta^{15}\text{N}$ (树叶)	$\delta^{15}\text{N}$ (土壤)
$\delta^{13}\text{C}$ (果汁)	1	0.898**	-0.018	0.486*	0.078	0.054	-0.034	0.467
$\delta^{13}\text{C}$ (果实)		1	-0.021	0.490*	0.243	0.060	-0.038	0.337
$\delta^{13}\text{C}$ (树叶)			1	-0.220	-0.342	0.415*	0.315	0.229
$\delta^{13}\text{C}$ (土壤)				1	-0.354	-0.376	-0.362	0.000
$\delta^{15}\text{N}$ (果汁)					1	0.987**	0.910**	0.687**
$\delta^{15}\text{N}$ (果实)						1	0.810**	0.586**
$\delta^{15}\text{N}$ (树叶)							1	0.372
$\delta^{15}\text{N}$ (土壤)								1

注: *在0.05水平差异显著; **在0.01水平差异显著。

黑加仑中碳同位素的分布与外界因素如物理、化学、代谢、气候、环境、土壤等有关,对研究黑加仑的生理生态学、黑加仑的养分吸收利用、优质种质的选育等方面有很好的指示作用^[22]。由于果实采摘时间有限,如果能找到一个可代替果实的物质,将为研究提供方便,本研究对果实与黑加仑树叶及当地土壤中碳与氮同位素比率进行了相关性分析,结果如表2所示。可知浓缩果汁中碳同位素比率与果实中的碳同位素比率具有极显著的相关性($P < 0.01$);土壤中碳同位素比率与果汁及果实中碳同位素比率具有显著相关性($P < 0.05$);树叶与果汁的碳同位素之间没有显著相关性($P > 0.05$);果汁中的氮同位素比率与果实、树叶及土壤中的氮同位素比率之间具有极显著的相关性($P < 0.01$),这与以前的报道^[23-24]一致。因此,要鉴定黑加仑果汁的产地,可以选用果实作为样品来进行判别,其判别的准确率是最高的;如果采用当地的土壤和树叶代替果实样品进行产地区分在理论上也有一定的可行性。

参考文献:

- [1] 张志东, 吴林. 黑穗醋栗与醋栗[M]. 北京: 中国农业科技出版社, 1998: 661-673.
- [2] TAHRONEN R L, SCHWARB U S, LINDERBORG K M, et al. Black currant seed oil and fish oil supplements differ in their effects on fatty acid profiles of plasma lipids, and concentrations of serum total and lipoprotein lipids, plasma glucose and insulin[J]. Nutrition Biochemistry, 2005, 16(6): 353-359.
- [3] BREINHOLT V M, NIELSEN S E, KNUTHSE N P, et al. Effects of commonly consumed fruit juices and carbohydrates on redox status and anticancer biomarkers in female rats[J]. Nutrition and Cancer, 2003, 45(1): 46-52.
- [4] GARBACKEI N, TITS M, ANGENOT L, et al. Inhibitory effects of proanthocyanidins from ribes nigrum leaves on carrageenin acute inflammatory reactions induced in rats[J]. BMC Pharmacology, 2004, 4: 25.
- [5] LENGSELD C, DETER A, FALTER G, et al. High molecular weight polysaccharides from blackcurrant seed inhibit adhesion of *Helicobacter pylori* to human gastric mucosa[J]. Planata Medica, 2004, 70(7): 620-626.
- [6] SUZUTANI T, OGASAWARA M, YOSHIDA I. Anti-herpesvirus activity of an extract of *Ribes nigrum* L.[J]. Phytotherapy Research, 2003, 17(6): 609-613.
- [7] KNOX Y M, SUZUTANI T, YOSIDA I. Anti-influenza virus activity of crude extract of *Ribes nigrum* L.[J]. Phytotherapy Research, 2003, 17(2): 120-122.
- [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): 281-289.
- [9] 马希汉, 尉芹. 稳定同位素测量法在果汁掺假检测中的应用[J]. 食品科学, 1994, 15(6): 17-19.
- [10] 张遵, 蔡砚, 乐爱山, 等. 稳定同位素比质谱法鉴别蔗糖和甜菜糖[J]. 食品科学, 2010, 31(2): 124-126.
- [11] 史作民, 程瑞梅, 刘世荣. 高山植物叶片 $\delta^{13}\text{C}$ 的海拔响应及其机理[J]. 生态学报, 2004, 24(12): 2901-2906.
- [12] 郭波莉, 魏益民, 潘家荣, 等. 碳、氮同位素在牛肉产地溯源中的应用研究[J]. 中国农业科学, 2007, 40(2): 365-372.
- [13] 王国安. 中国北方草本植物及表土有机质碳同位素组成[D]. 北京: 中国科学院, 2001: 21.
- [14] 王国安, 韩家懋. 中国西北C-3植物的碳同位素组成与年降雨量关系初探[J]. 地质科学, 2001(4): 494-499.
- [15] SMITH B N, OLIVER J, MCMILLAN C. Influence of carbon source, oxygen concentration, light intensity and temperature on $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ ratios in plant tissues[J]. Botanical Gazette, 1976, 137: 99-104.
- [16] FRANCEY R J, FARQUHAR G D. An explanation of $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ variations in tree rings[J]. Nature, 1982, 297: 28-31.
- [17] FARQUHAR G D, O'LEARY M H, BERRY J A. On the relationship between carbon isotope discrimination and the intercellular carbon dioxide concentration in leaves[J]. Australian Journal of Plant Physiology, 1982, 9: 121-137.
- [18] SIMPKINSW A, PATEL G, HARRISON M, et al. Stable carbon isotope ratio analysis of Australian orange juices[J]. Food Chemistry, 2000, 70(3): 385-390.
- [19] 郭波莉, 魏益民, KELLY D S, 等. 稳定性氢同位素分析在牛肉产地溯源中的应用[J]. 分析化学, 2009, 37(9): 1333-1336.
- [20] KORNEXL B E, THOMAS WERNER A R, HANNS-LUDWIG S. Measurement of stable isotope abundances in milk and milk ingredients—a possible tool for origin assignment and quality control[J]. Zeitschrift für Lebensmittel-Untersuchung und-Forschung A, 1997, 205: 19-24.
- [21] BRANCH S, BURKE S, EVANS P, et al. A preliminary study in determining the geographical origin of wheat using isotope ratio inductively coupled plasma mass spectrometry with ^{13}C , ^{15}N mass spectrometry[J]. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2003, 18(1): 17-22.
- [22] BARBARAE K, ANDREAS R, HANNS-LUDWIG S. Improving fruit juice origin assignment by combined carbon and nitrogen isotope ratio determination in pulps[J]. Zeitschrift für Lebensmittel-Untersuchung und-Forschung A, 1996, 202: 55-59.
- [23] 刘微, 吕豪豪, 陈英旭, 等. 稳定碳同位素技术在土壤-植物系统碳循环中的应用[J]. 应用生态学报, 2008, 19(3): 674-680.
- [24] CRAINE J M, ELMORE A J, AIDAR M P M, et al. Global patterns of foliar nitrogen isotopes and their relationships with climate, mycorrhizal fungi, foliar nutrient concentrations, and nitrogen availability[J]. New Phytologist, 2009, 183(4): 980-992.