

食品质量与安全丛书

羊肉产地指纹图谱溯源 技术研究

郭波莉 孙淑敏 魏益民 等◎著



科学出版社

食品质量与安全丛书

羊肉产地指纹图谱溯源技术研究

郭波莉 孙淑敏 魏益民等 著

科学出版社

北京

内 容 简 介

本书在综述食品产地溯源技术研究进展的基础上,通过实验研究和数据分析,重点阐述稳定性同位素、矿物元素及近红外光谱指纹技术对中国不同羊肉产地来源判别的可行性与有效性,进一步探讨各溯源指纹信息的变化机理,为羊肉产地溯源技术体系的建立和完善提供理论和技术支撑。全书共分为9章,第1章综述食品产地溯源相关技术的最新研究进展与存在的问题;第2章~第8章为利用稳定性同位素、矿物元素及近红外光谱指纹技术对羊肉产地溯源的结果分析、讨论与相关结论;第9章为综合性的总结和讨论,并对今后的研究作出展望。

本书可供大专院校食品质量与安全专业的本科生、研究生,从事食品安全研究的科研人员,负责食品安全监管的工作人员使用。

图书在版编目(CIP)数据

羊肉产地指纹图谱溯源技术研究/郭波莉,孙淑敏,魏益民等著. —北京:科学出版社,2014.6

(食品质量与安全丛书)

ISBN 978-7-03-040229-5

I. ①羊… II. ①郭… ②孙… ③魏… III. ①羊肉-食品安全-安全管理-研究 IV. ①TS251.5

中国版本图书馆CIP数据核字(2014)第048947号

责任编辑:罗 静/责任校对:韩 杨

责任印制:赵德静/封面设计:北京铭轩堂广告设计有限公司

科学出版社出版

北京东黄城根北街16号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

中国科学院印刷厂印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2014年6月第一版 开本:720×1000 1/16

2014年6月第一次印刷 印张:11

字数:221 000

定价:69.00元

(如有印装质量问题,我社负责调换)

《羊肉产地指纹图谱溯源技术研究》

参与人员名单

(按姓氏拼音排序)

郭波莉	姜 涛	刘宏艳	马奕颜
孙淑敏	魏 帅	魏益民	张 波
张影全	周九庆		

著者简介

郭波莉，女，1974年4月生，陕西省渭南市人。1998年7月毕业于西北农业大学食品科学系农产品贮藏与加工专业，获工学学士学位；2001年7月毕业于西北农林科技大学食品科学与工程学院食品科学专业，获工学硕士学位；2001年7月至2004年7月在西北农林科技大学食品科学与工程学院任助教、讲师；2004年9月至2007年7月在中国农业科学院研究生院农产品质量与食物安全专业学习，获博士学位。现任中国农业科学院农产品加工研究所副研究员，质量与生物安全研究室副主任。



长期从事食品及食品危害物溯源、去除和控制技术研究工作。主要研究领域包括：(1) 食品产地溯源及确证技术研究，地理标志产品鉴别技术研究；(2) 食品危害物溯源及解析技术研究；(3) 食品链全程电子标签溯源技术研究；(4) 农业投入品质量安全追溯及监管体系研究与开发；(5) 食品加工过程质量安全控制技术研究。

获得中国食品科学技术学会科技进步奖一等奖1项，陕西省科技进步二等奖1项；参与出版专著5部。先后主持国家自然科学基金项目(30800862)、“十二五”科技支撑计划项目子课题(2012BAK17B06和2012BAK17B12)、农业部农产品质量安全监管(农业投入品)项目；参加了国家“十一五”科技支撑计划项目(2006BAK02A16)、“十二五”科技支撑计划项目(2013BAD19B05-02)和中国工程院院士科技咨询项目(2012-ZD-3-3)等。



孙淑敏，女，1984年9月生，河南灵宝人。2007年7月毕业于西北农林科技大学食品质量与安全专业，获工学学士学位；2012年毕业于西北农林科技大学，获工学博士学位。2008年8月至2012年4月，在中国农业科学院农产品加工研究所进行联合培养。现于河南工业大学粮油食品学院从事食品安全、食品溯源技术的相关教学与科研工作。参与了国家“十一五”、“十二五”科技支撑计划，“863”计划和国家自然科学基金等食品溯源相关研究课题，在食品溯源技术研究方面发表学术论文10余篇。



魏益民，男，1957年11月生，陕西省咸阳市秦都区人。德国吉森尤斯图斯-李比希大学农学博士。曾任西北农林科技大学副校长（1996~2003），中国农业科学院农产品加工研究所所长（2002~2010）。现任中国农业科学院农产品加工研究所教授，农产品质量与食品安全博士生导师，国家现代农业（小麦）产业技术体系加工研究室主任，国家食物与营养咨询委员会副主任。

担任国家食品安全风险评估专家委员会委员、农业部食品安全专家组成员；中国农业工程学会常务理事、中国食品科学技术学会常务理事、北京市食品学会常务理事；美国国际谷物化学学会会员（AACC International）、美国食品科学技术学会会员（IFT）、澳大利亚皇家化学协会会员（RACI）。

主要研究方向为：食品质量与安全，粮食加工工程。先后主持和参与规划“十五”、“十一五”国家重大科技专项食品安全关键技术课题，国家科技攻关计划重点课题，“十一五”、“十二五”现代农业（小麦）产业技术体系建设专项，国家自然科学基金项目（31371774），国家高科技研究发展计划（“863”计划），农业部引进国际农业先进技术计划项目（“948”计划），科技部国际科技合作与交流项目等课题。

出版的相关著作有：

- ① 中国食品安全控制研究. 北京：科学出版社，2008.
- ② 食品安全学导论. 北京：科学出版社，2009.
- ③ 牛肉产地溯源技术研究. 北京：科学出版社，2009.
- ④ 植源性食品污染源溯源技术研究. 北京：科学出版社，2010.

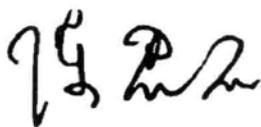
序 言

中国羊肉的生产量和消费量均居世界首位。开展羊肉产地指纹图谱溯源技术研究，有利于在疫病发生时迅速追溯疫畜源头，有效防止食源性病原菌扩散；有利于减少召回损失和社会影响，保障羊肉产业健康发展；也有利于对地理标志农产品及特色产品实施产地保护，保障消费者权益和公平交易。因此，羊肉产地指纹图谱溯源技术无论对于产业链内部的质量保证，还是政府监管部门的溯源都十分重要。

本书在综述食品产地溯源技术研究进展的基础上，通过设计试验和数据分析，阐述了稳定同位素指纹、矿物元素指纹及近红外光谱指纹分析技术对羊肉产地判别的可行性和有效性；探讨了羊组织中不同溯源指纹信息随饲喂地域、季节和饲料的变化规律；确证了稳定同位素指纹溯源技术的有效性和可靠性。《羊肉产地指纹图谱溯源技术研究》是食品溯源和产地确证技术研究的内容之一，是构建食品产地溯源技术体系的重要组成部分。

本书著者团队长期从事食品质量与安全方面的科研和教学工作，在食品溯源技术研究方面做了大量的、富有成效的工作。本书是在该团队总结和参考了近年来所主持或参加的“十一五”国家科技支撑计划重大项目——食品安全关键技术“食品污染溯源技术研究”课题、“农产品物流过程质量安全管理研究”课题，以及国家自然科学基金项目“牛肉产地同位素溯源新技术及机理研究”等多项课题的基础上编写的。应该说，本书的主要内容来源于作者们的科研和应用实践，比较切合我国的实际情况。同时也填补了我国在这方面的空白。

本书为研究性论著，构思和撰写框架力图由浅入深，由表及里；观点陈述力求论点明确、论据充分；易于读者理解和接受，并从中有所收获或启发。



中国工程院院士
国家食品安全风险评估中心研究员
2014年3月12日

前 言

养羊业作为中国一项传统养殖项目，是农村尤其是广大牧区经济发展和收入来源的一个重要支柱产业，也是解决“三农”问题的一条有效途径。近年来，随着经济的发展、城乡居民收入的增加和生活水平的提高，消费者的膳食结构发生较大的调整，高蛋白、低胆固醇、肉嫩味美、绿色营养的羊肉备受消费者青睐，需求日益增加。目前，中国的羊饲养量、羊出栏量、羊肉产量和消费总量均居世界首位。据统计，1997~2008年，中国的羊肉产量由212.8万t增长到380.3万t，年均增长率高达6.56%（中华人民共和国统计局，2009）。羊肉产量占肉类产量的比例也不断提高，由2000年的4.39%增加到2007年的5.57%（中华人民共和国统计局，2008）。近10年来畜产品的市场分析也表明，国内羊肉价格持续攀升，整体需求旺盛，羊肉产业发展潜力巨大。

中国肉羊产区较为分散，全国各省（自治区、直辖市）基本都有分布。随着肉羊产业布局不断优化，已逐步形成以内蒙古、新疆、甘肃、青海、西藏为主的牧区和以山东、河北、河南、安徽、四川为主的农区两大肉羊优势生产区域。在生产模式上，为缓解肉羊对草地资源和生态环境的压力，充分利用农区丰富的秸秆资源和闲置的劳动力，牧区饲养正逐步由放牧向舍饲、半舍饲转变，农区半农区逐步由饲喂单一饲料向饲喂配合饲料转变。由于养殖模式转变的复杂性，肉羊生产在全国范围的调种、异地育肥和大规模集市交易现象不断增多，以及肉羊的防疫和检疫措施不到位，导致羊的疫病流行加剧、危害加重。羊传染性胸膜肺炎、羊口疮已经成为危害规模化羊场的主要疾病，布鲁氏菌病、口蹄疫、羊痘、羊流感等传染性疫病在较大范围内发生，其发生的频率和危害程度因地域不同而异。在屠宰加工环节，由于缺乏有力的政府监管体制，作坊式的私屠滥宰现象在一些地区普遍存在，各级检验检疫制度尚不完善，使得羊肉产品质量参差不齐，羊肉安全得不到有效保障。此外，受利益的驱使，由低价鸡肉、鸭肉冒充的“假羊肉”、“含瘦肉精羊肉”及“问题羊肉”等充斥市场，不但欺骗消费者，而且埋下安全隐患。这些日益突出的安全问题不仅制约羊肉产业的健康发展，限制羊肉的出口贸易，而且严重威胁消费者的健康。特别是“三聚氰胺奶粉”、“瘦肉精猪肉”等食品安全恶性事件的连续爆发，严重挫伤消费者的安全信心，对产品信息的透明化和真实性要求更加强烈，对有明确来源肉品的需求迅速增加。

食品可追溯体系作为保证食品安全、增强消费者信心的基本原则之一，已成为各国政府强化监管的重要手段和全球食品安全管理的发展趋势。为应对上述问

题的挑战, 中国政府也开始积极推进动物标识及疫病可追溯体系的建设, 通过标识记录动物的饲养、运输、屠宰及动物产品的加工、储藏、运输、销售等各个环节的有关信息, 实现对畜产品的全程追踪和溯源。目前中国肉羊小规模散户养殖仍占主体, 小作坊屠宰加工普遍, 市场流通较为混乱, 羊肉产业链的追溯体系还很不健全, 羊佩戴的耳标不具有唯一性, 且时常丢失, 产品的标签信息在反复记录过程中可能出现差错、一些标记图案模糊不清等客观问题, 以及受利益驱动生产者故意更换标签等主观问题, 造成信息链中断或虚假信息的干扰, 最终导致溯源不清或无法鉴别真伪。因此, 亟须建立一套独立、科学的技术体系追溯及确证产品的产地来源, 既有利于实施对地理标志产品及特色产品的保护, 又有利于在食源性安全问题产生时快速确定源头, 控制病原菌的扩散, 减小召回损失和社会影响, 最终实现保障消费者健康和免受欺诈的根本目的。

稳定性同位素和矿物元素指纹分析被认为是追溯产地来源的最为可靠的技术手段之一。生物体中稳定性同位素组成是基于生物体与外界环境进行物质交换过程中, 受环境、气候及生物代谢影响而发生自然分馏效应, 造成不同来源产品的同位素自然丰度存在差异。这种差异携带有环境因子的信息, 且不受化学添加剂的影响。因此, 其可作为物质的一种“自然指纹”, 用于追溯食品的产地来源, 及确证食品的真实性。不同地域的土壤、水、空气等环境介质中矿物元素含量有其各自的组成特征, 食物链的传递会导致不同地域来源动物体中矿物元素组成存在差异, 从而实现对产品来源的判别。近红外光谱指纹技术具有无损、简便、快速、绿色环保等独特优势, 可作为食品产地溯源的有效辅助手段。不同地域动物的生长环境、饲喂方式及饲料组成不同, 造成动物体内的化学成分组成和含量存在差异, 从而引起近红外光谱指纹的差异。本书主要从中国羊肉生产、消费和监管中急需确证产地来源的问题出发, 通过不同地域随机采样试验, 探讨同位素、矿物元素及近红外光谱指纹技术对中国羊肉产地溯源的可行性。在此基础上, 设计羊的人为迁徙饲喂模型试验, 系统研究羊组织器官中溯源指标随地域、饲料、季节变化的变化规律, 以及羊不同组织器官间的关系, 确证羊肉产地指纹图谱溯源技术的可行性, 初步建立羊肉产地溯源研究的技术体系和指标体系。不仅可以为羊肉产地溯源技术体系的建立和完善提供技术依据和理论支撑, 并可为其他种类食品的追溯提供研究思路和方法指导, 对保障食品安全具有重要的理论与现实意义。

目 录

序言

前言

第 1 章 食品产地溯源技术概述	1
1.1 食品产地溯源技术研究进展	1
1.1.1 质谱指纹技术	1
1.1.2 光谱指纹技术	2
1.1.3 色谱指纹技术	3
1.2 稳定同位素指纹图谱溯源技术	5
1.2.1 稳定同位素技术溯源的基本原理	5
1.2.2 稳定同位素技术在食品产地溯源中的应用	6
1.2.3 食品中稳定同位素变化机理研究进展	8
1.2.4 稳定同位素指纹图谱溯源技术的局限性	10
1.3 矿物元素指纹图谱溯源技术	11
1.3.1 矿物元素指纹图谱溯源的基本原理	11
1.3.2 矿物元素指纹技术在食品产地溯源中的应用	11
1.3.3 食品中矿物元素指纹信息变化机理研究	11
1.3.4 矿物元素指纹图谱溯源技术的局限性	12
1.4 近红外光谱指纹图谱溯源技术	13
1.4.1 近红外光谱指纹图谱溯源的基本原理	13
1.4.2 近红外光谱指纹图谱溯源技术在食品产地溯源中的应用	13
1.4.3 食品中近红外光谱指纹信息变化机理研究进展	13
1.4.4 近红外光谱指纹图谱溯源技术的局限性	14
第 2 章 羊肉产地稳定同位素指纹图谱溯源技术研究	15
2.1 材料	15
2.1.1 试验材料	15
2.1.2 仪器及试剂	17
2.2 试验方法	17
2.2.1 采样方法	17
2.2.2 样品前处理	17
2.2.3 样品测定	17

2.2.4	数据处理与分析	18
2.3	结果与分析	19
2.3.1	羊组织中稳定碳、氮、氢同位素组成的地域差异分析	19
2.3.2	羊不同组织中同位素组成差异及相关性分析	21
2.3.3	羊肉产地稳定同位素指纹的主成分分析	21
2.3.4	羊肉产地稳定同位素指纹的聚类分析	23
2.3.5	羊肉产地稳定同位素指纹的判别分析	23
2.3.6	羊组织中稳定同位素组成与饲料、饮水的关系分析	27
2.4	讨论	30
2.4.1	羊组织稳定碳、氮、氢同位素的组成变化	30
2.4.2	同位素指纹分析对羊肉产地溯源的可行性	31
2.4.3	羊不同组织中同位素指标在羊肉产地溯源中的作用	32
2.5	小结	33
第3章	羊肉产地矿物元素指纹图谱溯源技术研究	34
3.1	材料	34
3.1.1	试验材料	34
3.1.2	仪器与试剂	34
3.2	试验方法	35
3.2.1	采样方法	35
3.2.2	样品前处理	35
3.2.3	元素含量测定	35
3.2.4	数据处理与分析	36
3.3	结果与分析	36
3.3.1	羊肉中矿物元素指纹的地域差异分析	36
3.3.2	羊肉中矿物元素指纹的主成分分析	37
3.3.3	羊肉中矿物元素指纹的聚类分析	39
3.3.4	羊肉中矿物元素指纹的判别分析	40
3.3.5	不同地域羊肉与土壤中矿物元素指纹的关系分析	42
3.4	讨论	44
3.5	小结	45
第4章	羊肉产地近红外光谱指纹图谱溯源技术研究	46
4.1	材料	46
4.1.1	试验材料	46
4.1.2	仪器及试剂	46
4.2	试验方法	46

4.2.1	采样方法	46
4.2.2	样品的制备	46
4.2.3	样品近红外光谱扫描	47
4.2.4	光谱预处理	47
4.2.5	数据处理与分析	47
4.3	结果与分析	49
4.3.1	不同地域来源羊肉的近红外光谱特征分析	49
4.3.2	光谱预处理方法及波长范围的选择	49
4.3.3	羊肉样品近红外光谱的主成分分析	52
4.3.4	羊肉产地近红外光谱溯源模型的建立	54
4.4	讨论	57
4.5	小结	58
第5章	指纹图谱组合在羊肉产地溯源中的应用	59
5.1	材料	59
5.2	试验方法	59
5.3	结果与分析	59
5.3.1	不同产地羊肉同位素和矿物元素指标组合的主成分分析	59
5.3.2	不同产地羊肉同位素和矿物元素指标组合的聚类分析	61
5.3.3	不同产地羊肉同位素和矿物元素指标组合的判别分析	62
5.3.4	不同指标和方法对羊肉产地的溯源效果比较	64
5.4	讨论	65
5.5	小结	66
第6章	羊组织器官中稳定同位素指纹溯源信息变化机理研究	67
6.1	试验设计	67
6.2	试验材料与方法	69
6.2.1	试验材料	69
6.2.2	样品处理与测定	70
6.2.3	数据处理与分析	70
6.3	结果与分析	70
6.3.1	羊组织器官中稳定碳同位素变化机理分析	70
6.3.2	羊组织器官中稳定氮同位素变化机理分析	76
6.3.3	羊组织器官中稳定氢同位素变化机理分析	81
6.3.4	羊组织器官与饲料中 C、N 同位素组成的富集比例分析	86
6.4	讨论	87
6.4.1	地域、饲喂期对羊组织器官同位素组成的影响	87

6.4.2	羊不同组织器官中同位素组成关系	88
6.4.3	羊组织器官对饲料中 C 和 N 同位素的富集作用	88
6.5	小结	89
第 7 章	羊组织器官中矿物元素指纹溯源信息变化机理研究	91
7.1	试验设计	91
7.2	试验材料与方法	91
7.2.1	试验材料	91
7.2.2	仪器及试剂	91
7.2.3	样品前处理	92
7.2.4	矿物元素含量测定	92
7.2.5	数据处理与分析	92
7.3	结果与分析	92
7.3.1	不同地域羊组织器官中矿物元素指纹特征分析	92
7.3.2	同一地域不同饲喂期羊组织器官中矿物元素指纹特征分析	102
7.3.3	羊不同组织器官中矿物元素组成差异及关系分析	112
7.3.4	羊组织器官矿物元素溯源参考指标的筛选	120
7.4	讨论	123
7.4.1	羊组织器官中矿物元素组成的地域差异	123
7.4.2	羊组织器官中矿物元素组成在饲喂期间的差异	123
7.4.3	羊不同组织器官矿物元素组成特征及其溯源指标的筛选	124
7.5	小结	124
第 8 章	羊组织器官中近红外光谱指纹溯源信息变化机理研究	126
8.1	试验设计	126
8.2	试验材料与方法	126
8.2.1	试验材料	126
8.2.2	试验方法	126
8.2.3	数据处理与分析	127
8.3	结果与分析	127
8.3.1	不同地域羊组织器官中近红外光谱特征分析	127
8.3.2	同一地域不同饲喂期羊组织器官中近红外光谱差异特征分析	132
8.3.3	羊组织器官近红外光谱在羊迁徙饲喂过程中的变化	136
8.4	讨论	139
8.5	小结	140
第 9 章	讨论与结论	141
9.1	讨论	141

9.1.1 三种指纹技术对中国羊肉产地溯源的可行性	141
9.1.2 羊组织器官中三种指纹溯源信息变化机理	142
9.1.3 羊不同组织器官溯源信息组成差异及关系	143
9.1.4 羊肉产地溯源指标体系的筛选与确定	144
9.1.5 存在的问题和不足	145
9.2 结论	146
9.3 展望	147
参考文献	148
后记	160

第 1 章 食品产地溯源技术概述

1.1 食品产地溯源技术研究进展

近年来,随着“疯牛病”、“沙门氏菌污染”等食品安全事件的频繁暴发,食品安全管理受到全球范围的重视。食品可追溯体系作为一种加强食品安全信息传递、控制食源性疾病危害和保障消费者利益的有效信息记录体系,已经在欧美等发达国家得到广泛推行和应用(魏子秋和蒋佳,2009)。食品产地溯源作为食品追溯体系的重要组成部分,是确保食品来源的透明性和真实性、保证问题产品有效召回和责任查处、控制病原菌的扩散,以及增强消费者信心的一项有效措施。此外,在对地理标志产品、名优特产品的鉴定和保护中,产地溯源可作为一种科学、独立的监测和认证手段,为政府的监管和决策提供有力的技术支撑,已成为食品安全领域新的研究热点。

食品产地溯源研究的关键是确定能表征地域信息的特异性指纹。动植物体内的化学成分组成与生长地域、环境有关,利用相应的分析技术获得其独特的化学指纹特征,可实现对食品的产地来源及真实性的鉴别。目前,用于食品产地溯源的化学分析手段主要包括质谱指纹技术、光谱指纹技术及色谱指纹技术等。

1.1.1 质谱指纹技术

质谱指纹技术是基于物质化学组分的离子质荷比大小和相对强度不同而形成不同的谱图,通过与标准谱图比对,对物质进行定性鉴别和定量分析。目前,稳定同位素比率质谱技术(IRMS)和电感耦合等离子体质谱技术(ICP-MS)被认为是可靠、有效的溯源手段,在食品的产地溯源和鉴别中有较大应用潜力。

1. 稳定同位素比率质谱技术(IRMS)

稳定同位素安全、无污染,主要用于生态环境、地质、考古等研究领域。从20世纪70年代起该技术开始被用于食品领域,主要对果汁、蜂蜜、葡萄酒、油脂等进行掺假鉴别(Rossmann et al., 2000)。近年来,随着食品安全问题的频繁发生,该技术也被用于鉴定和追溯食品产地来源、动物饲料来源及其饲喂历史(Schmidt et al., 2005; Bahar et al., 2005)。其获得的结果准确可靠,且适用范围广,但其设备昂贵,分析成本高,限制了该技术大范围的应用。

2. 电感耦合等离子体质谱技术 (ICP-MS)

ICP-MS 可以快速、高灵敏度地测定样品中的痕量或超痕量元素含量, 通过分析样品中元素组成的特征性指纹图谱, 追溯食品及其原料的产地来源, 以及鉴别食品的种类。目前该技术在葡萄酒、蜂蜜、茶叶、牛肉等食品的产地鉴别中得到不同程度的成功应用 (Heaton et al., 2008; Coetzee et al., 2005)。此方法检测灵敏度高, 技术较为成熟, 并且可以同时获得多项元素指标的信息, 在进行溯源的同时还可以反映样品的品质特性, 因此更具有实际应用价值。

1.1.2 光谱指纹技术

光谱指纹技术可为食品溯源提供一种低廉、快速、有效的分析手段。目前, 红外光谱、紫外光谱、拉曼光谱、荧光光谱及核磁共振光谱在食品的产地溯源和真实性鉴定中均有一定的应用。

1. 红外光谱技术

红外光谱 (IR) 是由分子不停地振动和转动产生的。组成分子的各种基团都有自己特定的红外特征吸收峰。吸收峰的位置和强度与分子结构和化学基团的含量有关, 通过与标准谱图比对, 可对物质进行真假鉴别和定性归属。其中, 近红外光谱 (NIR) 和中红外光谱 (MIR) 由于具有简便、无损、快速等特点, 在食品掺假、品种、产地来源和生产史鉴别方面的应用日益增多。Cozzolino 等 (2002, 2004) 发现利用 NIR 法能够成功区分牧草饲喂和玉米饲喂的牛肉, NIR 法和 MIR 法对猪、鸡、牛、羊等不同品种肉品的鉴别准确率在 80% 以上。Picque 等 (2005) 利用 MIR 法结合偏最小二乘判别法 (PLS-LDA 法) 和基于遗传算法的偏最小二乘法 (PLS-GA 法) 对欧洲 4 个国家的橄榄油的正确判别率分别达 96% 和 100%。此外, MIR 法结合 LDA 法和 DPLS 法还能鉴别无机生产和有机生产的葡萄酒 (Cozzolino et al., 2009)。

近红外的不足之处在于不能用于痕量分析, 光谱吸收强度弱, 谱带复杂, 且需大量人力、物力和财力进行建模; 中红外光谱虽灵敏度高, 重复性好, 但容易受水分的影响, 且不能透过石英玻璃, 前处理复杂 (赵燕和李建科, 2007)。此外, 食品中的化学组成容易受加工、储藏的影响而发生变化, 导致溯源结果的不确定性。

2. 荧光光谱技术

荧光光谱分析是依据特定分子吸收能量后发射出的荧光光谱特性和荧光强度对物质进行定性和定量分析的方法。荧光光谱干扰少、灵敏度高、选择性好, 能

够识别和分析低浓度的荧光化合物,适于分析含有芳香氨基酸、维生素(维生素A和维生素B₂)等荧光物质的食品。Karoui等(2005)利用荧光光谱结合MIR法对法国和瑞士生产的奶酪进行鉴别,其正确率可达100%。Dupuy等(2005)利用荧光光谱技术结合化学计量学鉴别橄榄油的产地来源。但荧光光谱法在鉴别邻近地域的产品上效果不太理想。

3. 拉曼光谱技术

拉曼光谱是以激光为发射源,主要获得分子振动或转动的信息,对C=C、C≡C、C≡N等不饱和键敏感度很高,而对水的敏感度则很低,且对无机盐有高度选择,在分子结构探测上有很大优势。目前,该技术在蜂蜜和植物油的掺假和产地鉴别中有一定应用。Paradkar和Irudayaraj(2002)用傅里叶拉曼光谱对3种不同花源蜂蜜样品中掺杂2%~25%甜菜转化糖进行鉴定,结果表明任何一种花源中掺杂成分及其浓度都可以被鉴定,其正确率在96%以上。Lopez-Diez等(2003)利用拉曼光谱鉴别橄榄油的真伪和产地的正确率均在90%以上。

4. 核磁共振光谱技术(NMR)

核磁共振光谱分析简便,光谱稳定性好,可解释丰富的化合物信息,是食品分析和结构鉴定的一种有效手段,在食品溯源中的应用也日益增多。目前,在橄榄油、葡萄酒、果汁、茶叶、牛奶及肉制品等的掺假、品种和产地来源鉴别中均有报道。鉴别分析中高频率(100Hz)的¹H NMR和¹³C NMR应用较多。Shintu等(2007)利用¹H NMR筛选出能有效表征牛肉地域来源的分子标记物。此外,核磁共振与其他技术结合对产地判别更为有效。Sacco等(2000)利用¹H NMR和气相色谱(LC)结合鉴别意大利5个不同种植区的橄榄油。Renou等(2004)利用核磁共振分析牛乳脂肪中的脂肪酸组成比例,并结合牛乳水中的氢和氧同位素,能够将高山和平原的牛乳区分开。Alonso-Salces等(2010)利用¹H NMR结合 $\delta^{13}\text{C}$ 和 $\delta^2\text{H}$ 对产自地中海和意大利的初级橄榄油的正确鉴别率分别达92%和98%。

与其他光谱技术相比,NMR获得的信息更详细准确,但是操作复杂、灵敏度较低,限制了其应用范围。

1.1.3 色谱指纹技术

1. 气相色谱(GC)

气相色谱是食品中常用的分离技术,主要用于分析挥发性物质和半挥发性物质。食品中挥发性成分与特定的地域有密切关系,可作为地域来源的特征性指