

# 元素分析-稳定同位素质谱技术 在婴幼儿配方奶粉奶源地追溯中的应用

梁莉莉<sup>1</sup>, 陈 剑<sup>2</sup>, 侯敬丽<sup>1</sup>, 张 莉<sup>1</sup>

(1. 上海交通大学分析测试中心, 上海 200240; 2. 上海交通大学药学院, 上海 200240)

**摘要:** 婴幼儿配方奶粉是婴幼儿的主要食品, 为加强其品质监管, 建立了元素分析-稳定同位素质谱(EA-IRMS)同时测定婴幼儿配方奶粉中酪蛋白  $\delta^{15}\text{N}$  和  $\delta^{13}\text{C}$  值的方法。通过优化的等电点沉淀法可以从婴幼儿配方奶粉中获得高纯度的蛋白(纯度大于 96%)。利用纳升液相-四极杆飞行时间质谱对提取的蛋白进行定性分析, 确认其为酪蛋白。利用 EA-IRMS 测定分离得到的酪蛋白  $\delta^{15}\text{N}$  和  $\delta^{13}\text{C}$  值发现,  $\delta^{15}\text{N}$  和  $\delta^{13}\text{C}$  与奶源产地有一定的相关性, 同一产地的婴幼儿配方奶粉中酪蛋白的  $\delta^{15}\text{N}$  和  $\delta^{13}\text{C}$  值分布范围一致, 而不同奶源产地的则存在差异。该方法前处理简单、重现性好、测试方便、准确度高, 可以用来追溯国内市场上婴幼儿配方奶粉的奶源产地。

**关键词:** 婴幼儿配方奶粉; 元素分析-稳定同位素质谱(EA-IRMS); 奶源产地

中图分类号: O 657. 63

文献标志码: A

文章编号: 1004-2997(2015)01-0066-06

doi: 10. 7538/zpxb. youxian. 2014. 0046

## Traces of Infant Formula Milk Powders by Elemental Analysis-Stable Isotope Ratio Mass Spectrometry

LIANG Li-li<sup>1</sup>, CHEN Jian<sup>2</sup>, HOU Jing-li<sup>1</sup>, ZHANG Li<sup>1</sup>

(1. Instrumental Analysis Center, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240, China;

2. School of Pharmacy, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240, China)

**Abstract:** In order to strengthen the supervision of the quality of infant formula milk powders which is the main food of infants,  $\delta^{15}\text{N}$  and  $\delta^{13}\text{C}$  of casein in infant formula milk powders were determined by elemental analysis-stable isotope ratio mass spectrometry (EA-IRMS). Casein which purity was over 96%, was extracted from milk powder by isoelectric precipitation of proteins and identified by nano liquid chromatography & quadrupole-time-of-flight mass spectrometer (Nano LC-QTOF-MS). The ranges of  $\delta^{15}\text{N}$  and  $\delta^{13}\text{C}$  are correlated with the regional origins of infant formula powders. The values of  $\delta^{15}\text{N}$  and  $\delta^{13}\text{C}$  of casein from the milk powders with the same origin are very similar, whereas they are quite different with different origins. It is a reliable and convenient method to determine the regional origin of infant formula powders.

收稿日期: 2014-01-20; 修回日期: 2014-04-11

作者简介: 梁莉莉(1990—), 女(汉族), 河南郸城人, 硕士研究生, 高分子化学专业。E-mail: lily081226@sjtu.edu.cn

通信作者: 张 莉(1977—), 女(汉族), 陕西西安人, 副研究员, 从事转运体介导的前药研究。E-mail: lizhang09@sjtu.edu.cn

网络出版时间: 2014-08-20; 网络出版地址: <http://www.cnki.net/kcms/doi/10.7538/zpxb.youxian.2014.0046.html>

**Key words:** infant formula powders; elemental analysis-stable isotope ratio mass spectrometry(EA-IRMS); trace

婴幼儿配方奶粉是婴幼儿的主要食品<sup>[1]</sup>,近年来,国内奶粉市场以假充真、以次充好的现象不断发生,这直接影响了婴幼儿的食品安全<sup>[2]</sup>。婴儿配方奶粉原料奶的质量是其质量安全的基础<sup>[3]</sup>,因此,追溯奶粉原料奶的产地加强原料奶产地的监督检查至关重要。

目前,奶粉的检测方法有凯氏定氮法、高效液相色谱法、近红外光谱法、傅里叶变换红外光谱法(FTIR)<sup>[4]</sup>、紫外分光光度法<sup>[5]</sup>、氨基酸分析检测法<sup>[6]</sup>等。GB/T 5009.5—2003 中介绍了凯氏定氮法、分光光度法和燃烧法 3 种蛋白质的检测方法<sup>[7]</sup>。此外,李宏梁等<sup>[8]</sup>采用等电点滴定法分离市售乳制品中的酪蛋白,并通过检测酪蛋白的含量来鉴定市售乳制品是否掺假。这些方法仅测定了奶粉中蛋白质的含量,却无法对奶粉的来源产地进行示踪。因此,探索可以追溯奶粉来源产地的方法非常必要。

稳定同位素质谱(IRMS)技术是一种研究产地溯源的有效方法,国外在 2001 年已有相关报道<sup>[9]</sup>。近年来,IRMS 技术在我国食品研究领域的应用引起了广泛关注<sup>[10]</sup>,已被用于果汁真伪鉴别及产地溯源<sup>[11]</sup>、葡萄酒原产地鉴定<sup>[12]</sup>、海洛因来源鉴定<sup>[13]</sup>以及牛肉产地溯源<sup>[14]</sup>等研究。Scampicchio 等<sup>[15]</sup>通过 IRMS 技术开展了牛奶的产地鉴别研究。李鑫等<sup>[16]</sup>报道了 IRMS 技术用于原料乳粉的检验,发现对于来源各异的原料乳粉(含半成品原料、牛初乳粉),均有各自稳定且差异性显著的  $\delta^{13}\text{C}$  区间;同时提出,在半成品的原料乳粉中测得的  $\delta^{13}\text{C}$  值,在配方奶粉 1 段~3 段呈现出规律变大的趋势,推测是由于外源添加物和生产工艺的不同,对  $\delta^{15}\text{N}$  和  $\delta^{13}\text{C}$  值的精确测定产生了影响。

由于配方奶粉中其他非原料奶成分的干扰,数据偏差较大、数据分布分散、无明显的规律可循。因此,在婴儿配方奶粉直接检测时,找到一种能够排除外来添加物干扰,真实反映奶粉特征的物质非常重要。酪蛋白作为奶粉蛋白质的主要成分<sup>[17]</sup>,经分离提纯后,利用元素分析-稳定同位素质谱(EA-IRMS)技术检测时,其他因素影响降低,检测数据更为精确。因此,

可以通过分离纯化的方式提取配方奶粉中的酪蛋白,测定其  $\delta^{15}\text{N}$  和  $\delta^{13}\text{C}$  值来追溯配方奶粉来源产地。因为饲料与碳同位素组成密切相关<sup>[18]</sup>,而氮同位素组成不但与饲料种类有关,也与气候、土壤及施肥等因素有关<sup>[19]</sup>,地域之间样品的  $\delta^{15}\text{N}$  值有可能相互重叠。因此,不同产地奶牛的喂养方式的不同,可能导致奶粉中酪蛋白的  $\delta^{15}\text{N}$  和  $\delta^{13}\text{C}$  值存在差异,将两者共同比较可以进行奶源产地一致性的判别,以提高产地来源判别的准确率<sup>[20]</sup>。

本工作拟建立一种简单、快速的分离提纯婴幼儿配方奶粉中酪蛋白的方法,利用 EA-IRMS 法对获得的酪蛋白进行测定,得到相应的  $\delta^{15}\text{N}$  和  $\delta^{13}\text{C}$  值,通过比较不同产地婴儿配方奶粉中酪蛋白的  $\delta^{15}\text{N}$  和  $\delta^{13}\text{C}$  值,来判断配方奶粉奶源产地与标注产地是否一致。

## 1 实验部分

### 1.1 主要仪器与装置

Vario EL III-Isoprime 元素分析-稳定同位素质谱联用仪;德国 Elementar 公司产品,配有高温燃烧炉、吸附-解吸附装置、高灵敏度热导检测器(TCD)和 Isoprime 检测装置;M5X 百万分之一克电子天平;瑞士梅特勒-托利多公司产品;UltiMate3000 RSL 纳升液相色谱仪;美国 Thermo-Fisher 公司产品;Maxis impact UHR 四极杆飞行时间质谱联用仪;德国 Bruker Daltonics 公司产品;Milli-Q 超纯水器;美国 Millipore 公司产品;高速离心机;德国 Hermle 公司产品。

### 1.2 主要材料与试剂

氧化管填充三氧化钨,还原管填充高纯线状铜及银棉;均为艾利蒙塔贸易(上海)有限公司产品;高纯 He(浓度 $\geq 99.999\%$ );上海四季气体设备有限公司产品;高纯  $\text{O}_2$ 、高纯  $\text{N}_2$ (浓度 $\geq 99.999\%$ );上海五钢气体有限责任公司产品;高纯  $\text{CO}_2$ (浓度 $\geq 99.995\%$ );上海成功气体工业有限公司产品;酪蛋白标准品;英国 Elemental Microanalysis 公司产品;C18 反相分析柱(75  $\mu\text{m} \times 15 \text{ cm} \times 3 \mu\text{m}$ );美国 Thermo-Fisher 公司产品;二硫苏糖醇、碘乙酰胺;美国

Sigma 公司产品; Trypsin (Promega 测序级): 美国 Promega 公司产品; 无水乙腈(色谱纯): 德国 Merck 公司产品; 甲酸(色谱纯): 德国 CNW 公司产品; 无水乙醇(分析纯)、无水乙醚(分析纯)、无水乙酸(优级纯)、无水乙酸钠(分析纯): 国药集团化学试剂有限公司产品。

实验用婴幼儿奶粉: 购自荷兰当地的 1 段(0~6 个月婴儿适用)、2 段(6~12 个月婴儿适用)、3 段(1~3 岁幼儿适用) 婴幼儿配方奶粉及在国内市场购得的同品牌荷兰原装进口的 1 段(0~6 个月婴儿适用)、2 段(6~10 个月婴儿适用)、3 段(10 个月以上婴幼儿适用) 婴幼儿配方奶粉, 每种奶粉分 2~8 个批次; 国内市场购买的适合 1 岁婴幼儿食用的新西兰、荷兰、爱尔兰原装进口配方奶粉, 每种奶粉分 2 个批次。

### 1.3 实验条件

**1.3.1 元素分析仪条件** 氧化管填充三氧化钨, 温度 1 150 °C; 还原管填充线状铜及银棉, 温度 810 °C, 加氧时间 90 s。

**1.3.2 稳定同位素质谱条件** 电子轰击离子化源(EI), 连续流进样系统, 以酪蛋白作为标准品( $\delta^{13}C_{V-PDB} = (-26.98 \pm 0.13)\%$ ,  $\delta^{15}N_{AIR} = (5.94 \pm 0.08)\%$ ) 对参比气  $CO_2$ 、 $N_2$  进行校准。碳氮稳定同位素比值以国际通用的  $\delta$  值表示。

$$\delta^{13}C_{V-PDB}(\%) = \frac{(^{13}C/^{12}C)_{\text{sample}} - (^{13}C/^{12}C)_{\text{standard}}}{(^{13}C/^{12}C)_{\text{standard}}} \times 1\ 000$$

$$\delta^{15}N_{AIR}(\%) = \frac{(^{15}N/^{14}N)_{\text{sample}} - (^{15}N/^{14}N)_{\text{standard}}}{(^{15}N/^{14}N)_{\text{standard}}} \times 1\ 000$$

**1.3.3 纳升液相色谱-四极杆飞行时间质谱联用仪条件** ESI<sup>+</sup> 模式; 多肽 C18 反相分析柱(75  $\mu\text{m} \times 15\ \text{cm} \times 3\ \mu\text{m}$ ); 流动相: 含有 0.1% 甲酸的水(A)和乙腈(B); 洗脱梯度: 5%~35% B、27 min, 35%~90% B、2 min, 90% B、15 min; 流速 400 mL/min。

### 1.4 样品前处理方法

**1.4.1 提取酪蛋白** 将 1 g 奶粉在搅拌中溶于 40 °C, pH 4.7 的 15 mL 醋酸-醋酸钠缓冲溶液中, 静置, 在 4 °C 下, 以 3 000 r/min 离心 15 min, 倾倒入清液, 依次用水、95% 乙醇、乙醇-无水乙醚混合溶液(1:1, V/V) 和无水乙醚洗涤沉淀, 抽滤, 晾干, 于 50 °C 烘箱中干燥

30 min, 得到待测的酪蛋白样品。

**1.4.2 鉴定酪蛋白** 称取 2 mg 酪蛋白, 用 25 mmol/L  $NH_4HCO_3$  溶液溶解。取 50  $\mu\text{g}$  酪蛋白样品, 经二硫苏糖醇还原和碘乙酰胺烷基化处理后, 加入 2  $\mu\text{g}$  Trypsin 酶解 16 h, 利用 ZipTip 微量层析柱脱盐处理, 样品干燥保存。上机测试时, 在多肽样品中加入 35  $\mu\text{L}$  上样缓冲液(98% 水, 2% 乙腈和 0.1% 甲酸混合液), 溶解测试。

## 2 结果与讨论

### 2.1 酪蛋白提取方法的优化

方法 1: 参考国际乳业联盟(IDF) 方法<sup>[15]</sup> 进行奶粉中酪蛋白的提取, 虽然该方法用于提取牛奶中酪蛋白的效果很好, 但是用于配方奶粉中酪蛋白提取时的纯度很低, 仅为 54.58%。

方法 2: 参考张乃武等<sup>[21]</sup> 报道的用乙酸调节 pH 值、过滤分离等方法提取奶粉中酪蛋白, 该方法简便易行, 纯度较方法 1 有所提高, 为 79.58%, 但仍不够理想。

方法 3: 按 1.4.1 节方法提取奶粉中酪蛋白, 操作简单、无特殊条件要求, 而且提取的酪蛋白纯度很高, 以实验检测所用的标准品酪蛋白的氮百分含量(N%) 作为参照, 经元素分析仪检测, 该方法分离提取的酪蛋白纯度可达到 99.7%。

### 2.2 提取的酪蛋白样品的鉴定

利用纳升液相色谱-四极杆飞行时间质谱对方法 3 所提取的酪蛋白样品进行定性分析。通过酶解处理, LC-MS/MS 测定, 利用 Mascot 2.4 搜库软件分析质谱数据。数据库为 Bostaurus (5 983 个条目), 固定修饰设为 Carbamidomethyl (C), 可变修饰设为 oxidation (M), 容许漏切位点数为 2, 一级 MS 质量精度为  $2 \times 10^{-5}$ , 二级 MS 质量精度为 0.05。鉴定到的蛋白为 Alpha-S1-casein, 即 Alpha-S1 酪蛋白, 数据结果显示, 质谱检测到该蛋白分子质量为 24.5 ku, 检测到不同肽段数为 5 (大于 2), mascot 打分为 1 359.5 分 (高于 50), 氨基酸覆盖率达 45.8%, 所以该蛋白被鉴定为酪蛋白。

### 2.3 EA-IRMS 技术检测同一种婴幼儿奶粉中酪蛋白

选取 6 个不同批号的荷兰原装进口 2 段婴幼儿配方奶粉作为样品, 按 2.1 中方法 3 提取其酪蛋白并进行检测, 结果列于表 1。

表1 样品1~6中酪蛋白的 $\delta^{15}\text{N}$ 和 $\delta^{13}\text{C}$ 值  
Table 1  $\delta^{15}\text{N}$  and  $\delta^{13}\text{C}$  of casein in sample 1-6

样品名称	N%	$\delta^{15}\text{N}/\text{‰}$	$\delta^{15}\text{N}$ 偏差/ $\text{‰}$	C%	$\delta^{13}\text{C}/\text{‰}$	$\delta^{13}\text{C}$ 偏差/ $\text{‰}$	样品纯度/%
样品-1	13.82	5.93	-0.10	48.40	-21.37	0.29	96.25
样品-2	13.36	5.99	-0.04	48.72	-21.57	0.09	99.70
样品-3	13.70	5.80	-0.23	48.33	-21.26	0.40	97.15
样品-4	13.58	5.86	-0.17	48.87	-22.14	-0.48	98.05
样品-5	13.60	6.35	0.32	48.21	-21.92	-0.26	97.90
样品-6	13.76	6.24	0.21	48.33	-21.68	-0.02	96.70

注:偏差为测量值与平均值之差

由表1可知,按照方法3分离提取婴幼儿配方奶粉样品1~6中的酪蛋白,并用EA-IRMS方法进行检测,以标准品酪蛋白的N%作为参照,提取得到的酪蛋白纯度在96.25%~99.70%之间。不同样品的 $\delta^{15}\text{N}$ 值在5.80‰~6.35‰之间,偏差范围在-0.23‰~0.32‰之间; $\delta^{13}\text{C}$ 值在-22.14‰~-21.26‰之间,偏差范围在-0.48‰~0.40‰之间。多次实验结果说明,该方法的重现性好,能够保证待测样品检测结果的稳定性和准确性。

## 2.4 EA-IRMS技术检测同品牌不同年龄段食用的婴幼儿奶粉中酪蛋白

以荷兰某品牌婴幼儿配方奶粉为研究对象,分别在荷兰当地购买该品牌1段、2段、3段婴幼儿配方奶粉,并在国内购买该品牌原装进口1段、2段、3段婴幼儿配方奶粉,每种奶粉购买2个不同批号。用优化的方法提取酪蛋白,利用EA-IRMS测定所获得的酪蛋白的 $\delta^{15}\text{N}$ 和 $\delta^{13}\text{C}$ 值,进一步确定该方法的可行性,结果列于表2。

表2 同品牌荷兰当地与国内原装进口婴儿配方奶粉酪蛋白 $\delta^{15}\text{N}$ 和 $\delta^{13}\text{C}$ 值对照表  
Table 2  $\delta^{15}\text{N}$  and  $\delta^{13}\text{C}$  of casein in Netherlands and domestic imported milk powder

样品名称	$\delta^{15}\text{N}/\text{‰}$	$\delta^{15}\text{N}$ 偏差/ $\text{‰}$	$\delta^{13}\text{C}/\text{‰}$	$\delta^{13}\text{C}$ 偏差/ $\text{‰}$
荷兰当地1段-1	5.74	-0.24	-22.18	-0.44
荷兰当地1段-2	5.78	-0.20	-21.97	-0.23
国内原装进口1段-1	5.74	-0.24	-21.87	-0.13
国内原装进口1段-2	5.90	-0.08	-21.85	-0.11
荷兰当地2段-1	6.35	0.37	-21.92	-0.18
荷兰当地2段-2	5.77	-0.21	-21.08	0.66
国内原装进口2段-1	5.93	-0.05	-21.37	0.37
国内原装进口2段-2	5.99	0.01	-21.57	0.17
荷兰当地3段-1	6.24	0.26	-21.68	0.06
荷兰当地3段-2	6.36	0.38	-22.17	-0.43
国内原装进口3段-1	6.06	0.08	-21.61	0.13
国内原装进口3段-2	5.93	-0.05	-21.60	0.14

注:表中-1、-2代表同一品牌同一段数婴幼儿配方奶粉的2个不同批次

由表2所可见,所测酪蛋白的 $\delta^{15}\text{N}$ 值在5.74‰~6.36‰之间,偏差范围在0.38‰以内; $\delta^{13}\text{C}$ 值在-22.18‰~-21.08‰之间,偏差范围则保持在0.66‰以内。说明同一来源产地的配方奶粉中,酪蛋白 $\delta^{15}\text{N}$ 和 $\delta^{13}\text{C}$ 值的分布范围保持一致。这说明,用优化后的醋酸-醋酸钠缓冲溶液处理配方奶粉,分离提纯其中的酪蛋白,并采用EA-IRMS技术检测所得到酪蛋

白中的 $\delta^{15}\text{N}$ 和 $\delta^{13}\text{C}$ 值,来判别婴幼儿配方奶粉奶源地一致性的研究方法具有可行性。

## 2.5 EA-IRMS技术检测不同品牌婴幼儿奶粉中酪蛋白

收集国内市场上适合1岁婴幼儿食用的新西兰、爱尔兰、荷兰3个国家不同批次的原装进口婴幼儿配方奶粉,提取其中的酪蛋白,利用EA-IRMS技术检测酪蛋白的 $\delta^{15}\text{N}$ 和 $\delta^{13}\text{C}$ 值,结果列于表3。

表3 国内市场上原装进口婴幼儿配方奶粉中酪蛋白的 $\delta^{15}\text{N}$ 和 $\delta^{13}\text{C}$ 值对照表

Table 3  $\delta^{15}\text{N}$  and  $\delta^{13}\text{C}$   
of casein in domestic imported milk powder

样品名称	$\delta^{15}\text{N}/\text{‰}$	$\delta^{13}\text{C}/\text{‰}$
国内原装进口新西兰-1	6.47	-26.53
国内原装进口新西兰-2	6.20	-25.21
国内原装进口爱尔兰-1	7.47	-26.08
国内原装进口爱尔兰-2	7.54	-25.37
国内原装进口荷兰-1	5.93	-21.60
国内原装进口荷兰-2	6.06	-21.61

注:表中-1、-2代表同一品牌同一段数婴幼儿配方奶粉的2个不同批次

由表3可知,同一产地不同批次婴幼儿配方奶粉中酪蛋白的 $\delta^{15}\text{N}$ 和 $\delta^{13}\text{C}$ 值较接近,而不同奶源产地婴幼儿配方奶粉中酪蛋白的 $\delta^{15}\text{N}$ 和 $\delta^{13}\text{C}$ 值明显不同。新西兰与荷兰奶粉中酪蛋白的 $\delta^{15}\text{N}$ 差异性较小,但 $\delta^{13}\text{C}$ 值区别较大,而新西兰与爱尔兰奶粉中酪蛋白的 $\delta^{15}\text{N}$ 差异性较大,但 $\delta^{13}\text{C}$ 值区别较小,所以同时测定 $\delta^{15}\text{N}$ 和 $\delta^{13}\text{C}$ 值,将两者共同比较,可以进行奶源产地一致性的判别。

本实验进一步对国内市场上同一品牌爱尔兰原装进口的多个婴幼儿配方奶粉样品进行检测。结果表明,某一批号奶粉虽然从外观上未发现与同品牌不同批号奶粉有何差别,但其酪蛋白的 $\delta^{15}\text{N}$ 和 $\delta^{13}\text{C}$ 值却差别较大,结果列于表4。

表4 国内市场上爱尔兰原装进口婴幼儿配方奶粉中酪蛋白的 $\delta^{15}\text{N}$ 和 $\delta^{13}\text{C}$ 值对照表

Table 4  $\delta^{15}\text{N}$  and  $\delta^{13}\text{C}$   
of casein in Ireland imported milk powder

样品编号	$\delta^{15}\text{N}/\text{‰}$	$\delta^{13}\text{C}/\text{‰}$
1	7.47	-26.08
2	7.54	-25.37
3	5.93	-21.41

由表4可知,同一品牌的爱尔兰原装进口婴幼儿配方奶粉,样品3的 $\delta^{15}\text{N}$ 和 $\delta^{13}\text{C}$ 值与样品1、2的 $\delta^{15}\text{N}$ 和 $\delta^{13}\text{C}$ 值差异较大,说明样品3的奶源产地与标注产地存在不一致性。不同产地奶粉中酪蛋白的 $\delta^{15}\text{N}$ 和 $\delta^{13}\text{C}$ 值主要取决于奶牛的饲料组成,而不同产地的奶牛喂养方式不同有

可能导致奶粉中酪蛋白的 $\delta^{15}\text{N}$ 和 $\delta^{13}\text{C}$ 值存在差异,所以该奶粉有可能为虚假产地奶粉。

### 3 结论

本实验利用元素分析-稳定同位素质谱技术对同一奶源产地以及不同奶源产地婴幼儿配方奶粉中酪蛋白的 $\delta^{15}\text{N}$ 和 $\delta^{13}\text{C}$ 值进行测定。通过优化奶粉中酪蛋白的提取方法,可以获得高纯度的酪蛋白样品。研究发现,在国内以及荷兰当地购买的同一品牌荷兰原装进口婴幼儿配方奶粉,同一奶源产地婴幼儿配方奶粉中酪蛋白的 $\delta^{15}\text{N}$ 和 $\delta^{13}\text{C}$ 值分布范围保持一致。而对国内购买的不同品牌原装进口奶粉的测定显示,新西兰与荷兰奶粉中酪蛋白的 $\delta^{15}\text{N}$ 差异性不大,但 $\delta^{13}\text{C}$ 值区别较大;新西兰与爱尔兰奶粉中酪蛋白的 $\delta^{15}\text{N}$ 差异性较大,但 $\delta^{13}\text{C}$ 值区别不大,所以同时测定 $\delta^{15}\text{N}$ 和 $\delta^{13}\text{C}$ 值,并将两者共同比较,可以进行奶源产地一致性的判别。该方法前处理简单、重现性好、测试方便、准确度高,可以用来示踪国内市场上婴幼儿配方奶粉的产地来源。

### 参考文献:

- [1] 高伟民. 婴幼儿配方奶粉发展现状及分析[J]. 饮料工业, 2011, 14(8): 3-6.  
GAO Weimin. Status quo of and analysis on development of infant formula milk powder [J]. The Beverage Industry, 2011, 14(8): 3-6 (in Chinese).
- [2] 冯启. 聚焦当下中国婴幼儿奶粉的市场格局[J]. 乳品与人类, 2012, (3): 10-21.  
FENG Qi. Focus on the present market of infant milk powder in China [J]. Dairy and human, 2012, (3): 10-21 (in Chinese).
- [3] 杨敦启. 奶粉掺杂物检测技术研究进展[J]. 中国乳业, 2008, 7(8): 42-44.  
YANG Dunqi. Research progress in adulteration detection technology of milk powder [J]. China Dairy, 2008, 7(8): 42-44 (in Chinese).
- [4] 邓月娥, 周群, 孙素琴. 婴幼儿奶粉的 FTIR 分析与鉴定[J]. 光谱学与光谱分析, 2006, 26(4): 636-639.  
DENG Yuee, ZHOU Qun, SUN Suqin. Analysis and discrimination of infant powdered milk *via* FTIR spectroscopy [J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2006, 26(4): 636-639 (in Chinese).
- [5] 田志梅, 张永顺. 紫外分光光度法快速测定液体奶、奶粉中蛋白质含量[J]. 中国卫生检验杂志, 2008, 18(2): 263-264.

- TIAN Zhimei, ZHANG Yongshun. Rapid content determination of protein in liquid milk or milk powder by UV-spectrophotometry[J]. Chinese Journal of Health Laboratory Technology, 2008, 18(2): 263-264(in Chinese).
- [6] 王定坤,冯志强,文灿,等. 全脂奶粉中蛋白质和氨基酸组成的比较[J]. 现代食品科技, 2012, 28(12): 1 803-1 805.
- WANG Dingkun, FENG Zhiqiang, WEN Can, et al. Comparative studies of protein and amino acid composition in the whole milk powder[J]. Modern Food Science and Technology, 2012, 28(12): 1 803-1 805(in Chinese).
- [7] GB/T 50095—2010 食品中蛋白质的测定[S]. 北京:中国标准出版社, 2010.
- [8] 李宏梁,蕉茜楠,黄峻榕,等. 酪蛋白沉淀检测方法及其在牛乳经济掺假鉴定中的应用[J]. 食品科技, 2008, 33(12): 262-266.
- LI Hongliang, JIAO Qiannan, HUANG Junrong, et al. Precipitation determination of casein and its application for economic adulteration identification in milk[J]. Food Science and Technology, 2008, 33(12): 262-267(in Chinese).
- [9] ROSSMANN A. Determination of stable isotope ratios in food analysis[J]. Food Reviews International, 2001, 17(3): 347-381.
- [10] 郭波莉,魏益民,潘家荣. 同位素溯源技术在食品安全中的应用[J]. 核农学报, 2006, 20(2): 148-153.
- GUO Boli, WEI Yimin, PAN Jiarong. Traceability technique of isotopic application in food safety[J]. Journal of Nuclear Agricultural Sciences, 2006, 20(2): 148-153(in Chinese).
- [11] 钟石林. 稳定同位素技术在果汁中的应用[J]. 分析测试学报, 2008, 27(增刊1): 221-223.
- ZHONG Shilin. Application of stable isotope ratio technique to fruit juices[J]. Journal of Instrumental Analysis, 2008, 27(Suppl 1): 221-223(in Chinese).
- [12] 薛洁,蒋露. SNIF-NMR 和 IRMS 技术在原产地葡萄酒鉴定中的应用[J]. 食品与发酵工业, 2011, 37(10): 154-158.
- XUE Jie, JIANG Lu. The preliminary research on wine geographical origins determination by SNIF-NMR and IRMS method[J]. Food and Fermentation Industries, 2011, 37(10): 154-158(in Chinese).
- [13] 孙伟,张大明,汪聪慧. 海洛因来源鉴定的新方法[J]. 中国司法鉴定, 2009, (3): 32-35.
- SUN Wei, ZHANG Daming, WANG Conghui. New methods of identifying illicit heroin origins[J]. Chinese Journal of Forensic Sciences, 2009, (3): 32-35(in Chinese).
- [14] 郭波莉,魏益民, SIMON K D, 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): 1 333-1 336.
- GUO Boli, WEI Yimin, SIMON K D, et al. Application of stable hydrogen isotope analysis in beef geographical origin traceability[J]. Chinese J Anal Chem, 2009, 37(9): 1 333-1 336(in Chinese).
- [15] SCAMPICCHIO M, MIMMO T, CAPICI C, et al. Identification of milk origin and process-induced changes in milk by stable isotope ratio mass spectrometry[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2012, 60(45): 11 268-11 273.
- [16] 李鑫,陈小珍,张东雷,等. 元素分析稳定同位素质谱同时测定  $\delta^{13}\text{C}/\delta^{15}\text{N}$  在原料乳粉检验中的应用[J]. 分析科学学报, 2013, 29(3): 356-360.
- LI Xin, CHEN Xiaozhen, ZHANG Donglei, et al. Simultaneous determination of  $\delta^{13}\text{C}$  and  $\delta^{15}\text{N}$  in raw milk powder by elemental analysis-isotope ratio mass spectrometry[J]. Journal of Analytical Science, 2013, 29(3): 356-360(in Chinese).
- [17] 杨检林,李忠海,任国谱. 婴幼儿奶粉中含氮物质的研究进展[J]. 食品与机械, 2008, 24(1): 164-168.
- YANG Jianlin, LI Zhonghai, REN Guopu. Review on nitrogenous substances in infant formula milk powder[J]. Food and Machinery, 2008, 24(1): 164-168(in Chinese).
- [18] 郭波莉,魏益民,潘家荣,等. 牛不同组织中稳定性碳同位素组成及变化规律研究[J]. 中国农业科学, 2006, 39(9): 1 885-1 890.
- GUO Boli, WEI Yimin, PAN Jiarong, et al. Study on the change of stable carbon isotope composition in cattle tissues[J]. Scientia Agricultura Sinica, 2006, 39(9): 1 885-1 890(in Chinese).
- [19] PIASSENTIERA E, VALUSSO A R, CAMIN F, et al. Stable isotope ratio analysis for authentication of lamb meat[J]. Meat Science, 2003, 64(3): 239-247.
- [20] 祁茹,林英庭. 同位素溯源技术在动物产品和饲料成分溯源中的应用[J]. 中国奶牛, 2010, (5): 45-48.
- QI Ru, LIN Yingting. Application of isotope tracer technique in animal product and feed ingredients[J]. China Dairy Cattle, 2010, (5): 45-48(in Chinese).
- [21] 张乃武,梁明,宋伟新. 从奶粉中分离酪蛋白、乳糖、乳脂的研究[J]. 牡丹江师范学院学报:自然科学版, 2004, (1): 30-31.
- ZHANG Naiwu, LIANG Ming, SONG Weixin. Research in separation of casein, lactose and milk fat from milk powder[J]. Journal of Mudanjiang Teachers College (Natural Sciences Edition), 2004, (1): 30-31(in Chinese).