

# 稳定同位素质谱法鉴别芝麻油中掺杂大豆油、玉米油的研究

靳欣欣, 潘立刚, 李 安

(北京农业质量标准与检测技术研究中心 农业部农产品质量安全风险评估实验室(北京),  
农产品产地环境监测北京市重点实验室, 北京 100097)

**摘要:**利用稳定同位素质谱法进行芝麻油掺杂鉴别的研究。选定 C3 植物油大豆油、C4 植物油玉米油作为掺杂油,测定了芝麻油掺入质量分数分别为 5%、10%、15%、20%、30%、50%、80% 掺杂油的  $\delta^{13}\text{C}$ 、 $\delta^2\text{H}$ 、 $\delta^{18}\text{O}$  值。结果表明:用  $\delta^{13}\text{C}$ 、 $\delta^2\text{H}$  二维稳定同位素比值对大豆油掺杂油样品进行判别,比仅依靠单一  $\delta^{13}\text{C}$  值或  $\delta^2\text{H}$  值进行判别的灵敏度有所提升,同时发现  $\delta^{18}\text{O}$  值与掺杂油的比例没有明显的线性关系。二元回归模型可以对芝麻油中掺杂 10% 大豆油或 5% 玉米油定量判别。

**关键词:**芝麻油;掺杂识别;稳定同位素质谱法;鉴定;大豆油;玉米油

中图分类号:TS225.1;TS227 文献标识码:A 文章编号:1003-7969(2020)03-0032-06

## Identification of adulterated soybean oil and corn oil in sesame oil by isotope ratio mass spectrometry

JIN Xinxin, PAN Ligang, LI An

(Beijing Municipal Key Laboratory of Agriculture Environment Monitoring, Risk Assessment Lab for Agro-products (Beijing), Ministry of Agriculture, Beijing Research Center for Agriculture Standards and Testing, Beijing 100097, China)

**Abstract:** The adulteration recognition of sesame oil was identified by isotope ratio mass spectrometry. Soybean oil of C3 vegetable oil and corn oil of C4 vegetable oil were selected as doping oil. The values of  $\delta^{13}\text{C}$ ,  $\delta^2\text{H}$  and  $\delta^{18}\text{O}$  of sesame oil with mass ratios of 5%, 10%, 15%, 20%, 30%, 50% and 80% doping oil were determined respectively. The results showed that the sensitivity of discriminating adulterated soybean oil samples by two-dimensional stable isotope values of  $\delta^{13}\text{C}$  and  $\delta^2\text{H}$  was higher than that by single value of  $\delta^{13}\text{C}$  or  $\delta^2\text{H}$ . At the same time, it was found that there was no obvious linear relationship between the value of  $\delta^{18}\text{O}$  and the ratio of adulterated oil. The two-dimensional regression model could quantitatively identified 10% soybean oil or 5% corn oil in the sesame oil.

**Key words:** sesame oil; adulteration recognition; isotope ratio mass spectrometry; identification; soybean oil; corn oil

作为油料作物,芝麻在我国历史久远,压榨芝麻油(市场上多以香油形式售卖)营养价值高、风味独特,属于优质高价的食用油类<sup>[1]</sup>。近年来,人们越来越注重生活品质,对芝麻油的需求量不断上涨,一

些不法商家为了牟取暴利对芝麻油进行掺假,比如高价芝麻油中掺入异种廉价植物油、非食用油类甚至香油精等,致使芝麻油品质参差不齐<sup>[2]</sup>。

显色法是芝麻油掺假检测中应用最广泛的方法,利用芝麻油中特征物质芝麻酚与显色剂反应检验,但步骤复杂,重复性差,且多为定性测定;紫外分光光度法是利用芝麻油中木脂素(包括芝麻素、芝麻林素、芝麻酚等)在紫外光区有明显区别于其他油品的特征吸收峰进行定性定量检测的方法,操作简单快速,但不适合现场检测,且芝麻油中木脂素含量受

收稿日期:2019-05-14;修回日期:2019-12-11

基金项目:北京市农林科学院青年科学基金项目(QNJJ201932)

作者简介:靳欣欣(1988),女,研究实习员,硕士,研究方向为食品掺杂与溯源(E-mail)jinxx@brcast.org.cn。

通信作者:李 安,副研究员(E-mail)Lia@brcast.org.cn。

品种和工艺影响差别较大,存在误差。近年来,学者们尝试利用现代分析仪器进行鉴别,如比色法、电子鼻法、气相色谱法、核磁共振法、红外光谱法等,在一定程度上提高了掺杂定性和定量判定的准确性<sup>[3-4]</sup>。

稳定同位素质谱(Isotope Ratio Mass Spectrometry, IRMS)技术作为近年来发展较快的检测技术,具有灵敏度高、检测限低的特点,尤其对于掺假物质与原物质成分接近的样品检测具有独特的应用优势,被广泛应用于食品掺杂掺假和产地溯源领域。目前,IRMS已被逐步应用于食品领域,如白酒、蜂蜜、水果等食品的掺假鉴别和产地溯源<sup>[5-7]</sup>,在食用油掺杂鉴别研究中,国外学者主要针对橄榄油掺伪进行了大量研究<sup>[8-10]</sup>,我国在该领域的研究尚处于起步阶段。朱绍华等<sup>[11]</sup>利用 $\delta^{13}\text{C}$ 在茶油和玉米油中的明显区别来鉴定茶油中是否添加玉米油,可准确判定添加量15%以上的玉米油;金青哲等<sup>[12]</sup>绘制了花生油和玉米油不同比例掺合下各脂肪酸的 $\delta^{13}\text{C}$ 的曲线图,以最灵敏曲线作为特征脂肪酸进行检测;吴玉奎等<sup>[13]</sup>测定大豆油、花生油、玉米油、调和油的 $\delta^{13}\text{C}$ 和 $\delta^2\text{H}$ ,制作二维图表,对食用油掺假进行判定。目前,国内尚未见利用稳定同位素技术进行芝麻油掺伪鉴别的文献报道。

食用油脂中大量存在C、H、O 3种元素,关于食用油中IRMS技术的研究多是围绕C元素开展的,也有一些C、H元素二维数值的研究,本课题拟通过在大型超市购买大品牌商品芝麻油,采集其C、H、O 3种元素的稳定同位素值,并选取大豆油作为典型C3植物油、玉米油作为典型C4植物油,比较3种植物油的稳定同位素值( $\delta$ )特征范围,之后将芝麻油与掺杂油进行梯度比例混合,探索利用C、H、O 3种元素进行IRMS技术鉴别芝麻油掺杂的可行性。

## 1 材料与方法

### 1.1 试验材料

本试验所用20个芝麻油、3个大豆油、3个玉米油样品均购自北京市大型超市。

试验中所用的标准物质为:C使用NBS22( $\delta^{13}\text{C}$ 为 $-29.72 \times 10^{-3}$ )标定,H、O使用UC04( $\delta^2\text{H}$ 为 $+113.6 \times 10^{-3}$ , $\delta^{18}\text{O}$ 为 $+38.95 \times 10^{-3}$ )、GISP( $\delta^2\text{H}$ 为 $-190 \times 10^{-3}$ , $\delta^{18}\text{O}$ 为 $-24.8 \times 10^{-3}$ )、VSMOW( $\delta^2\text{H}$ 为 $0 \times 10^{-3}$ , $\delta^{18}\text{O}$ 为 $0 \times 10^{-3}$ )标定。

MAT 253 气体稳定同位素比值质谱仪(配备FLASH 2000HT 元素分析仪,美国Thermo公司),VORTEX 4 涡旋混合器(德国IKA公司),2.5  $\mu\text{L}$  移液器(德国Eppendorf公司)。

锡杯(8 mm  $\times$  5 mm, Element Microanalysis 公司),用于 $\delta^{13}\text{C}$ 值测定;银杯(5 mm  $\times$  3.5 mm, Element Microanalysis 公司),用于 $\delta^2\text{H}$ 值和 $\delta^{18}\text{O}$ 值测定。

### 1.2 试验方法

#### 1.2.1 样品制备

样品集中在一周时间内进行采购,且生产日期均不超过3个月。将样品储存于棕色密闭小瓶中,置于冰箱冷藏室备用。

$\delta^{13}\text{C}$ 的测定:用移液枪头蘸取适量样品于锡杯底部,用镊子将杯身压扁排出空气,并折叠为小方块,密封备用。

$\delta^2\text{H}$ 与 $\delta^{18}\text{O}$ 的测定:用移液枪头蘸取适量样品于银杯底部,用镊子将杯身压扁排出空气,并折叠为小方块,密封备用。

混合样品的制备:将掺杂油依照0%、5%、10%、15%、20%、30%、50%、80%、100%的质量分数,掺入芝麻油中,将混合样品涡旋1 min,依照以上取样方法进行取样,密封备用。

检测时,将样品小方块依照顺序放入固体进样盘中进行测定,每个样品取3个平行,每3个样品插入一次工作标样(3个平行)。

#### 1.2.2 $\delta^{13}\text{C}$ 、 $\delta^2\text{H}$ 、 $\delta^{18}\text{O}$ 值的测定

测定时, $\delta^{13}\text{C}$ 值先进行测定,之后 $\delta^2\text{H}$ 值与 $\delta^{18}\text{O}$ 值一起进行测定,测定采用元素分析仪-稳定同位素质谱(EA-IRMS)系统,该系统主要运行参数见表1。

表1 EA-IRMS系统主要运行参数

元素分析仪参数		稳定同位素质谱参数	
$\delta^{13}\text{C}$ 值测定	$\delta^2\text{H}$ 、 $\delta^{18}\text{O}$ 值测定	$\delta^{13}\text{C}$ 值测定	$\delta^2\text{H}$ 、 $\delta^{18}\text{O}$ 值测定
一体填充反应管		高压9.49 kV	
氧气流速 250 mL/min	无氧气注入	电流1.5 mA	
参考气流速100 mL/min		EI离子源	
炉温65℃	炉温75℃	正离子扫描方式	
反应管 温度960℃	反应管 温度1400℃	测定质量数 44/45/46	H测定质量数1/2/3 O测定质量数28/29/30
氦气压力0.4 MPa		真空度 $0.26 \times 10^{-6}$ kPa	

样品经自动进样器进入元素分析仪,C在960℃下燃烧转化为 $\text{CO}_2$ ,H、O在1400℃下裂解为 $\text{H}_2$ 、 $\text{CO}$ 。

#### 1.2.3 数据分析

数据均采用SPSS进行分析处理,数据图表绘制采用Origin软件。

2 结果与讨论

2.1 芝麻油、大豆油、玉米油稳定同位素比值分布的比较

20 个商品芝麻油样品,以及选定为掺杂油的大

豆油、玉米油样品的稳定同位素比值测定结果见表 2。

利用 Origin 将表 2 数据绘制成  $\delta^{13}\text{C} - \delta^2\text{H} - \delta^{18}\text{O}$  为坐标的三维图形,如图 1 所示。

表 2 3 种植物油样品的稳定同位素比值测定结果

$10^{-3}$

$\delta$ 值类别	芝麻油	大豆油	玉米油
$\delta^{13}\text{C}$ 值范围	-29.219 ~ -26.478	-30.986 ~ -30.744	-15.917 ~ -15.643
$\delta^{13}\text{C}$ 值均值	-28.121 ± 0.023 <sup>a</sup>	-30.859 ± 0.025 <sup>b</sup>	-15.815 ± 0.026 <sup>c</sup>
$\delta^2\text{H}$ 值范围	-177.796 ~ -146.472	-204.058 ~ -199.253	-192.855 ~ -188.003
$\delta^2\text{H}$ 值均值	-157.490 ± 0.254 <sup>a</sup>	-202.345 ± 0.417 <sup>b</sup>	-190.505 ± 0.157 <sup>c</sup>
$\delta^{18}\text{O}$ 值范围	21.025 ~ 24.442	19.349 ~ 21.337	21.236 ~ 23.496
$\delta^{18}\text{O}$ 值均值	22.629 ± 0.191 <sup>a</sup>	20.333 ± 0.202 <sup>a</sup>	22.070 ± 0.203 <sup>a</sup>

注:数据以“平均值 ± 标准差”的形式表示;同行不同小写字母表示具有显著差异。

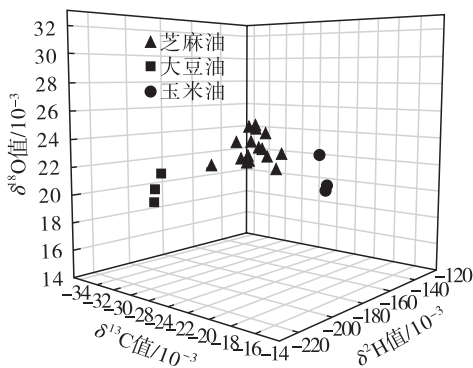


图 1 芝麻油、大豆油、玉米油的 C/H/O 稳定同位素比值三维分布散点图

因受到样品数量所限,玉米油和大豆油作为掺杂油采集的样品数量 ( $n = 3$ ) 小于芝麻油 ( $n = 20$ )。由图 1 可以看出,芝麻油、大豆油、玉米油具有清晰的区域分布,在一定程度上说明利用三维分布图进行 3 种植物油鉴别可行。

2.2 芝麻油与大豆油、玉米油的梯度比例混合

依据 2.1 中 C、H、O 的  $\delta$  值分布在中间区域的油样为梯度混合试验所用样品,即芝麻油 1 号,大豆油 2 号,玉米油 1 号,依照 0%、5%、10%、15%、20%、30%、50%、80%、100% 的质量分数,将其掺入芝麻油中,检测混合样品的  $\delta$  值,通过所得数据评估某一种或几种  $\delta$  值对掺杂油质量分数预测的可行性及拟合程度。

2.2.1 芝麻油掺杂的一维 C/H/O 稳定同位素比值鉴别效果

图 2 ~ 图 4 分别是以大豆油、玉米油质量分数为纵坐标,  $\delta^{13}\text{C}$ 、 $\delta^2\text{H}$ 、 $\delta^{18}\text{O}$  测定值为横坐标的折线图。从图 2、图 3 可以看出,  $\delta^{13}\text{C}$ 、 $\delta^2\text{H}$  值与掺杂油质量分数都存在明显的相关性,相关系数达到 0.99 以上,而从图 4 可以看出,  $\delta^{18}\text{O}$  值与大豆油、玉米油掺杂质量分数没有显著相关性。

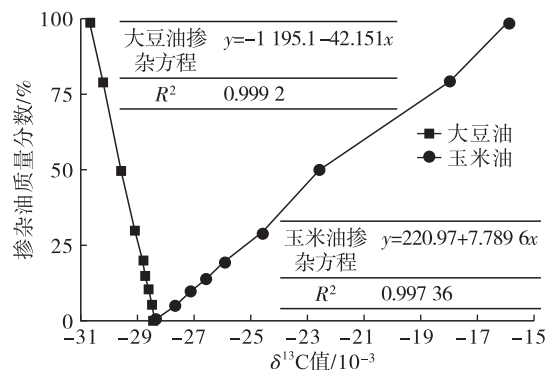


图 2 掺杂油质量分数与混合油  $\delta^{13}\text{C}$  值分布点线图

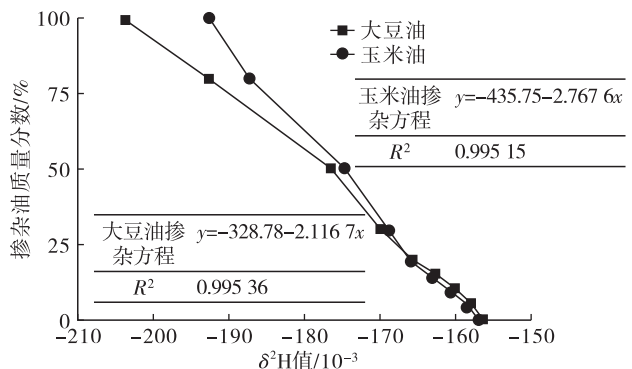


图 3 掺杂油质量分数与混合油  $\delta^2\text{H}$  值分布点线图

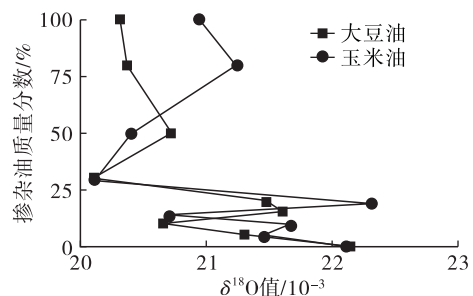


图 4 掺杂油质量分数与混合油  $\delta^{18}\text{O}$  值分布点线图

表 3 为梯度混合试验中对所用芝麻油、大豆油、玉米油样品纯品的  $\delta$  值。混合样品测定的标准差最大值,可以视为本研究中所用仪器精度。

表3 芝麻油和大豆油、玉米油纯品的稳定同位素比值测定结果  $10^{-3}$

项目	$\delta^{13}\text{C}$ 值	$\delta^2\text{H}$ 值	$\delta^{18}\text{O}$ 值
芝麻油 1 号	-28.400	-157.146	21.749
大豆油 2 号	-30.744	-203.724	20.312
玉米油 1 号	-15.643	-192.587	21.236
大豆油 2 号与芝麻油 1 号差值的绝对值	2.344	46.578	1.437
玉米油 1 号与芝麻油 1 号差值的绝对值	12.757	35.441	0.513
混合样品标准差最大值(仪器精度)	0.367	2.602	1.984

由表3可知,大豆油、玉米油的 $\delta^{13}\text{C}$ 、 $\delta^2\text{H}$ 值与

表4 芝麻油与大豆油梯度混合样品的一维 $\delta^{13}\text{C}$ 、 $\delta^2\text{H}$ 值及大豆油质量分数的实际值和理论值

混合样品编号	$X_A$ 实际值/%	公式(1) $X_A$ 理论值/% [与 $X_A$ 实际值差值的绝对值/%]	公式(2) $X_A$ 理论值/% [与 $X_A$ 实际值差值的绝对值/%]	$\delta^{13}\text{C}_{\text{AB}}/10^{-3}$	$\delta^2\text{H}_{\text{AB}}/10^{-3}$
1	0.000	0.000[0.000]	-0.140[0.140]	-28.388	-156.351
2	5.540	3.388[2.152]	3.037[2.233]	-28.467	-157.857
3	10.670	8.877[1.793]	7.580[3.090]	-28.595	-160.010
4	15.250	14.108[1.142]	13.120[2.130]	-28.717	-162.635
5	20.160	17.453[2.707]	19.557[0.603]	-28.795	-165.686
6	30.200	29.974[0.226]	28.430[1.770]	-29.087	-169.891
7	50.200	50.943[0.743]	42.290[7.910]	-29.576	-176.460
8	79.840	79.417[0.423]	76.500[3.340]	-30.240	-192.673
9	100.000	100.000[0.000]	99.817[0.183]	-30.720	-203.724

由表4可以看出:在 $\delta^{13}\text{C}$ 值测定中,当大豆油质量分数在20%以上时,测得的混合样的 $\delta^{13}\text{C}$ 值与纯芝麻油的 $\delta^{13}\text{C}$ 值(-28.388)差值的绝对值已大于本试验中 $\delta^{13}\text{C}$ 值测定的标准差最大值(0.367),可以定性判别;在 $\delta^2\text{H}$ 值测定中,当大豆油质量分数在10%以上时,测得的混合样品的 $\delta^2\text{H}$ 值与纯芝麻油的 $\delta^2\text{H}$ 值(-156.351)差值的绝对值已大于本试验中 $\delta^2\text{H}$ 值测定的标准差最大值(2.602),可以定性判别。

将芝麻油-玉米油混合样的 $\delta^{13}\text{C}$ 、 $\delta^2\text{H}$ 值进行同样的分析,发现利用 $\delta^{13}\text{C}$ 值和 $\delta^2\text{H}$ 值可以对玉米油进行5%和10%以上的掺杂定性判别。

### 2.2.2 芝麻油掺杂的二维C-H稳定同位素比值鉴别效果

由2.2.1结论可知,混合油的 $\delta^{13}\text{C}$ 、 $\delta^2\text{H}$ 值都与芝麻油中掺杂油的质量分数有明显的线性关系,将两种掺杂油的质量分数、 $\delta^{13}\text{C}$ 、 $\delta^2\text{H}$ 值绘制在一张三维图中,如图5所示。

芝麻油的 $\delta^{13}\text{C}$ 、 $\delta^2\text{H}$ 值差值的绝对值均大于仪器精度,而 $\delta^{18}\text{O}$ 值差值的绝对值则小于仪器精度,无显著性差异。因此,EA-IRMS方法中,难以仅通过 $\delta^{18}\text{O}$ 值来鉴别芝麻油和大豆油、玉米油。

依据文献[14],混合样品的理论 $\delta$ 值依照下式计算。

$$\delta^{13}\text{C}_{\text{AB}} = \frac{X_A}{100}(\delta^{13}\text{C}_A - \delta^{13}\text{C}_B) + \delta^{13}\text{C}_B \quad (1)$$

$$\delta^2\text{H}_{\text{AB}} = \frac{X_A}{100}(\delta^2\text{H}_A - \delta^2\text{H}_B) + \delta^2\text{H}_B \quad (2)$$

式中:A表示掺杂油;B表示芝麻油; $X_A$ 表示掺杂油质量分数。

依据公式(1)、公式(2)计算大豆油的 $X_A$ ,结果见表4。

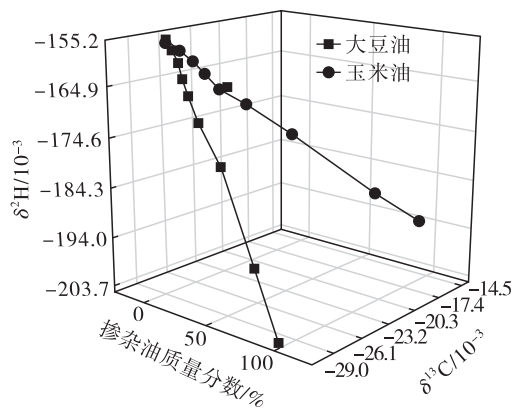


图5 芝麻油掺杂大豆油、玉米油的质量分数- $\delta^{13}\text{C}$ 值- $\delta^2\text{H}$ 值分布三维点线图

二元线性回归模型的标准形式为:

$$Y = \beta_0 + \beta_1 X_1 + \beta_2 X_2 \quad (3)$$

具体各项系数的计算公式为:

$$\begin{cases} \beta_0 = \bar{Y} - \beta_1 \bar{X}_1 + \beta_2 \bar{X}_2 \\ \beta_1 = \frac{(\sum y_i x_{1i})(\sum x_{2i}^2) - (\sum y_i x_{2i})(\sum x_{1i} x_{2i})}{(\sum x_{1i}^2)(\sum x_{2i}^2) - (\sum x_{1i} x_{2i})^2} \\ \beta_2 = \frac{(\sum y_i x_{2i})(\sum x_{1i}^2) - (\sum y_i x_{1i})(\sum x_{1i} x_{2i})}{(\sum x_{1i}^2)(\sum x_{2i}^2) - (\sum x_{1i} x_{2i})^2} \end{cases} \quad (4)$$

式中:  $x_i = X_i - \bar{X}$ ,  $y_i = Y_i - \bar{Y}$ ,  $\bar{X} = \frac{1}{n} \sum X_i$ ,  $\bar{Y} = \frac{1}{n}$

$\sum Y_i$ 。

公式(3)中的  $Y$  为掺杂油质量分数,  $X_1$  为掺杂油  $\delta^{13}\text{C}$  值,  $X_2$  为掺杂油  $\delta^2\text{H}$  值。利用公式(3)、公式(4)掺杂油质量分数、掺杂油  $\delta^{13}\text{C}$  值、掺杂油  $\delta^2\text{H}$  值进行二元线性回归分析, 得出如下回归方程:

$$\text{芝麻油 - 大豆油: } \frac{X_A}{100} = -1.011.03 - 33.17\delta^{13}\text{C}_{\text{AB}} - 0.45\delta^2\text{H}_{\text{AB}} \quad (5)$$

$$\text{芝麻油 - 玉米油: } \frac{X_A}{100} = 115.22 - 6.54\delta^{13}\text{C}_{\text{AB}} - 0.46\delta^2\text{H}_{\text{AB}} \quad (6)$$

$$\text{依据公式(5)计算大豆油的 } X_A, \text{ 结果见表5。}$$

表5 芝麻油与大豆油梯度混合样品的二维  $\delta^{13}\text{C}$ 、 $\delta^2\text{H}$  值及大豆油质量分数的实际值和理论值

混合样品编号	$X_A$ 实际值/%	公式(5) $X_A$ 理论值/% [与 $X_A$ 实际值差值的绝对值/%]	$\delta^{13}\text{C}_{\text{AB}}/10^{-3}$	$\delta^2\text{H}_{\text{AB}}/10^{-3}$
1	0.000	1.550[1.550]	-28.388	-156.351
2	5.540	4.833[0.707]	-28.467	-157.857
3	10.670	10.065[0.605]	-28.595	-160.010
4	15.250	15.291[0.041]	-28.717	-162.635
5	20.160	19.261[0.899]	-28.795	-165.686
6	30.200	30.853[0.653]	-29.087	-169.891
7	50.200	50.050[0.150]	-29.576	-176.460
8	79.840	79.433[0.407]	-30.240	-192.673
9	100.000	100.372[0.372]	-30.720	-203.724

由表5可以看出:在定性测定方面,可以选取  $\delta^{13}\text{C}$  值和  $\delta^2\text{H}$  值对定性鉴别效果最好的掺杂值,本例对于大豆油掺杂,即以  $\delta^2\text{H}$  值的10%判别限为准;同样的,对于玉米油掺杂,依据  $\delta^{13}\text{C}$  值可以做到掺杂5%判别。

### 2.2.3 一维与二维 $\delta^{13}\text{C}$ 、 $\delta^2\text{H}$ 值判定芝麻油中掺杂大豆油、玉米油的比较

表6为一维与二维  $\delta^{13}\text{C}$ 、 $\delta^2\text{H}$  值判定芝麻油中掺杂大豆油、玉米油的比较,对于回归曲线拟合优度利用判定系数( $R^2$ )评价,回归曲线计算的  $X_A$  理论值与  $X_A$  实际值的误差情况用残差平方和(RSS)评价。

表6 利用一维与二维  $\delta^{13}\text{C}$ 、 $\delta^2\text{H}$  值判定芝麻油中掺杂大豆油、玉米油的效果评价

判别元素	评价项目	大豆油	玉米油
$\delta^{13}\text{C}$ 值 公式(1)	定性判别限/%	20	5
	$X_A$ 理论值 误差范围/%	0.040 ~ 2.773	0.010 ~ 0.693
	RSS	18.254	27.763
	$R^2$	0.997 2	0.998 1
$\delta^2\text{H}$ 值 公式(2)	定性判别限/%	10	10
	$X_A$ 理论值 误差范围/%	0.140 ~ 7.910	0.124 ~ 6.232
	RSS	97.632	106.764
	$R^2$	0.990 0	0.989 3
$\delta^{13}\text{C}$ 、 $\delta^2\text{H}$ 值公式 (5)、公 式(6)	定性判别限/%	10	5
	$X_A$ 理论值 误差范围/%	0.041 ~ 1.550	0.077 ~ 3.804
	RSS	4.800	25.436
	$R^2$	0.999 5	0.997 4

由表6可以看出:二维  $\delta^{13}\text{C}$ 、 $\delta^2\text{H}$  值的  $R^2$  总体比一维的更接近1,一维  $\delta^{13}\text{C}$  比一维  $\delta^2\text{H}$  的  $R^2$  值更接近1;一维曲线的评价效果中,玉米油的  $\delta^{13}\text{C}$  效果最佳( $R^2$  最接近1),这是因为作为 C4 植物油的玉米油,其  $\delta^{13}\text{C}$  与 C3 植物油芝麻油的差异较大,且 IRMS 对  $\delta^{13}\text{C}$  值检测精度高于  $\delta^2\text{H}$  值;  $X_A$  理论值误差范围数据中,大豆油二维回归曲线的最大误差值(1.550%)和 RSS(4.800) 低于一维回归曲线的最大误差值( $\delta^{13}\text{C}$  值 2.773%,  $\delta^2\text{H}$  值 7.910%) 和 RSS ( $\delta^{13}\text{C}$  值 18.254,  $\delta^2\text{H}$  值 97.632); 玉米油二维回归曲线的最大误差值与 RSS 和  $\delta^{13}\text{C}$  值一维回归曲线接近,都低于  $\delta^2\text{H}$  值一维回归曲线。最大误差值的改善对于利用  $\delta^{13}\text{C}$ 、 $\delta^2\text{H}$  值进行掺杂比例的定量分析具有实际意义。

### 3 结论

本研究利用 IRMS 测定了芝麻油、大豆油、玉米油样品,并绘制了  $\delta^{13}\text{C}$  值 -  $\delta^2\text{H}$  值 -  $\delta^{18}\text{O}$  值三维图谱,可以直观地看到3种植物油有明显的区域分布差别,说明利用三维分布图进行3种植物油鉴别的可行性。对芝麻油掺杂 C3 植物油大豆油和 C4 植物油玉米油  $\delta$  值进行了测定,发现  $\delta^{13}\text{C}$ 、 $\delta^2\text{H}$  值与质量分数呈明显的线性关系,而  $\delta^{18}\text{O}$  值不存在线性关系。在利用单一  $\delta$  值对芝麻油进行掺杂鉴别的试验中,玉米油掺杂的  $\delta^{13}\text{C}$  值鉴别效果最好,可以达到5%的定性鉴别。二元回归模型可以对芝麻油中掺杂10%大豆油或5%玉米油定量判别。

## 参考文献:

- [1] 封铎, 张锦丽, 李向阳, 等. 黑芝麻的营养成分及保健价值研究进展[J]. 粮油食品科技, 2018, 26(5): 36-41.
- [2] 孙丰婷, 孙风光. 芝麻和芝麻油的质量标准研究及思考[J]. 农业与技术, 2017(16): 246-252.
- [3] 赵薇, 刘翠玲, 孙晓荣, 等. 芝麻油品质检测方法的研究现状与分析[J]. 中国酿造, 2014, 33(3): 9-12.
- [4] 刘伟, 张敏, 张然, 等. 植物油掺伪检验技术研究进展[J]. 食品安全质量检测学报, 2017(5): 21-26.
- [5] 张倩, 安明哲, 谢正敏, 等. 浓香型白酒中几种重要风味物质碳稳定同位素的测定[J]. 酿酒科技, 2018(6): 117-120.
- [6] 余僧, 李熠, 宋洪波, 等. 稳定同位素技术在蜂蜜真实性溯源中的研究进展[J]. 食品工业科技, 2018, 39(17): 300-304, 308.
- [7] 庞荣丽, 王书言, 王瑞萍, 等. 同位素技术在水果及制品产地溯源中的应用研究进展[J]. 果树学报, 2018, 35(6): 747-759.
- [8] BONTEMPO L, PAOLINI M, FRANCESCHI P, et al. Characterisation and attempted differentiation of European and extra - European olive oils using stable isotope ratio analysis[J]. Food Chem, 2019, 276: 782-789.
- [9] PORTARENA S, BALDACCHINI C, BRUGNOLI E. Geographical discrimination of extra - virgin olive oils from the Italian coasts by combining stable isotope data and carotenoid content within a multivariate analysis [J]. Food Chem, 2017, 215: 1-6.
- [10] PAOLINI M, BONTEMPO L, CAMIN F. Compound - specific  $\delta^{13}\text{C}$  and  $\delta^2\text{H}$  analysis of olive oil fatty acids[J]. Talanta, 2017, 174: 38-43.
- [11] 朱绍华, 张帆, 王美玲, 等. 稳定同位素质谱法鉴别茶油中掺杂玉米油研究[J]. 中国食物与营养, 2013, 19(3): 8-10.
- [12] 金青哲, 谢峰, 丁志华, 等. 花生油和玉米油掺合物的碳同位素比值质谱法检测研究[J]. 中国粮油学报, 2010, 25(5): 95-99.
- [13] 吴玉鑫, 董浩, 王超, 等. 商品植物油的稳定碳、氢同位素比值的测定[J]. 现代食品科技, 2016(11): 323-327.
- [14] 李安, 马红枣, 潘立刚, 等. 稳定同位素比值质谱法鉴别猪油中掺杂石蜡的研究初探[J]. 中国油脂, 2017, 42(3): 88-90, 94.
- (上接第26页)
- [11] FRILETTE V J, WEISZ P B, GOLDEN R L. Catalysis by crystalline aluminosilicates I. Cracking of hydrocarbon types over sodium and calcium "X" zeolites[J]. J Catal, 1962, 1(4): 301-306.
- [12] SHI J, ZHAO G, TENG J, et al. Morphology control of ZSM - 5 zeolites and their application in cracking reaction of C4 olefin[J]. Inorga Chem Front, 2018, 5(11): 2734-2738.
- [13] BUZETZKI E, SIDOROVÁ K, CVENGROŠOVÁ Z, et al. Effects of oil type on products obtained by cracking of oils and fats[J]. Fuel Process Technol, 2011, 92(10): 2041-2047.
- [14] ADAM J, ANTONAKOU E, LAPPAS A, et al. In situ catalytic upgrading of biomass derived fast pyrolysis vapours in a fixed bed reactor using mesoporous materials [J]. Micropor Mesopor Mat, 2006, 96(1/2/3): 93-101.
- [15] 马文超, 陈娇娇, 王铁军, 等. 生物油模型化合物催化裂解机理[J]. 农业工程学报, 2013, 29(9): 207-213.
- [16] 崔君君, 苏有勇, 王朝玮, 等. 小桐子油气相催化裂化制备生物基燃油的试验研究[J]. 中国油脂, 2018, 43(11): 45-48.
- [17] MENTZEL U V, HOLM M S. Utilization of biomass: conversion of model compounds to hydrocarbons over zeolite H - ZSM - 5[J]. Appl Catal A: Gen, 2011, 396(1/2): 59-67.
- [18] MORTENSEN P M, GRUNWALDT J D, JENSEN P A, et al. A review of catalytic upgrading of bio - oil to engine fuels[J]. Appl Catal A: Gen, 2011, 407(1/2): 1-19.
- [19] GAYUBO A G, AGUAYO A T, ATUTXA A, et al. Transformation of oxygenate components of biomass pyrolysis oil on a HZSM - 5 zeolite. I. Alcohols and phenols [J]. Ind Eng Chem Res, 2004, 43(11): 2610-2618.
- [20] SMITH M B, MARCH J. March's advanced organic chemistry: reactions, mechanisms, and structure [M]. New Jersey: John Wiley & Sons Inc., 2007.
- [21] DEISCHTER J, SCHUTE K, NEVES D S, et al. Aromatisation of bio - derivable isobutyraldehyde over HZSM - 5 zeolite catalysts[J]. Green Chem, 2019, 21(3): 1710-1717.