

DOI: 10.19812/j.cnki.jfsq11-5956/ts.20241230001

引用格式: 赵姗姗, 白真维, 冯迪, 等. 粮谷中氢稳定同位素的影响因素研究[J]. 食品安全质量检测学报, 2025, 16(12): 34-39.

ZHAO SS, BAI ZW, FENG D, *et al.* Study on the influencing factors of stable hydrogen isotopes in grains and cereals [J]. Journal of Food Safety & Quality, 2025, 16(12): 34-39. (in Chinese with English abstract).

粮谷中氢稳定同位素的影响因素研究

赵姗姗^{1,2}, 白真维^{1,2}, 冯迪^{1,2,3}, 安红梅^{1,2}, 李国辉^{1,2}, 武竹英^{1,2},
岳红卫^{1,2}, 王道兵^{1,2,4*}, 钟其顶^{1,2*}

[1. 国家市场监督管理总局技术创新中心(轻工消费品质量安全), 北京 100015; 2. 中轻技术创新中心有限公司, 北京 100015; 3. 北京工业大学化学与生命科学学院, 北京 100122; 4. 中轻检验认证(太原)有限公司, 太原 030404]

摘要: **目的** 探究粮谷全粉及各组分间氢同位素比值的差异以及干燥条件和水分对粮谷中氢同位素比值测定的影响。**方法** 采用高温裂解/元素分析—稳定同位素比值质谱法(high temperature cracking/elemental analysis-stable isotope ratio mass spectrometry, TC/EA-IRMS)测定粮谷全粉(玉米、大米、小麦和高粱)及各组分(淀粉、脱脂部分、脂肪、粗纤维和蛋白质)的 $\delta^2\text{H}$ 值, 分析不同干燥条件对粮谷中 $\delta^2\text{H}$ 值的影响, 探讨可交换氢对淀粉氢同位素比值测定的影响。**结果** 粮谷籽粒与各组分中的 $\delta^2\text{H}$ 值存在差异, 粮谷在105 °C烘干至恒重后除水效果最佳。在最佳干燥条件下被不同标准水样处理后, 粮谷和淀粉的 $\delta^2\text{H}$ 值最大差值分别为12.11‰和18.41‰, 这表明可交换氢对淀粉的 $\delta^2\text{H}$ 值具有显著影响($P<0.001$)。**结论** 糖、脂肪、蛋白质、纤维素在粮谷生长过程中存在同位素分馏, 使样品的氢同位素不是均一性分布。有机物中含有可交换氢, 会与样品所处环境中的水进行同位素交换, 影响准确分析, 测定粮谷氢同位素比值时需排除水的干扰。本研究为后续粮谷淀粉中氢同位素比值的测定及粮谷溯源研究提供了有效的参考依据。

关键词: 粮谷; 氢同位素; 淀粉; 可交换氢; 产地溯源

Study on the influencing factors of stable hydrogen isotopes in grains and cereals

ZHAO Shan-Shan^{1,2}, BAI Zhen-Wei^{1,2}, FENG Di^{1,2,3}, AN Hong-Mei^{1,2}, LI Guo-Hui^{1,2},
WU Zhu-Ying^{1,2}, YUE Hong-Wei^{1,2}, WANG Dao-Bing^{1,2,4*}, ZHONG Qi-Ding^{1,2*}

[1. Technology Innovation Center of Light Industrial Consumption Goods Quality and Safety, State Administration for Market Regulation (SAMRTIC-LICGQS), Beijing 100015, China; 2. Sinolight Technology Innovation Center Co., Ltd., Beijing 100015, China; 3. College of Chemistry and Life Sciences, Beijing University of Technology, Beijing 100122, China; 4. Sinolight Inspection & Certification (Taiyuan) Co., Ltd., Taiyuan 030404, China]

ABSTRACT: Objective To investigate the difference of hydrogen isotope ratio between whole grains and cereals flour and their components and the influence of drying conditions and moisture on the determination of hydrogen

收稿日期: 2024-12-30

基金项目: 国家重点研发计划项目(2023YFF1104700)

第一作者: 赵姗姗(1990—), 女, 硕士, 主要研究方向为食品真实性检测。E-mail: 1356184034@qq.com

*通信作者: 王道兵(1987—), 男, 博士, 正高级工程师, 主要研究方向为食品真实性检测。E-mail: wangdaobing111@163.com

钟其顶(1980—), 男, 博士, 正高级工程师, 主要研究方向为食品真实性检测。E-mail: zhongqiding@163.com

isotope ratio in grains and cereals. **Methods** High temperature cracking/elemental analysis-stable isotope ratio mass spectrometry (TC/EA-IRMS) was used to determine the $\delta^2\text{H}$ values of whole grains and cereals flour (maize, rice, wheat and sorghum) and the fractions (starch, defatted portion, fat, crude fiber and protein). The effects of different drying conditions on the $\delta^2\text{H}$ values of grain were analyzed, and the influence of exchangeable hydrogen on the determination of starch hydrogen isotope ratios was explored. **Results** The $\delta^2\text{H}$ values of various fractions in the grains and cereals were different. Drying the grain samples at 105 °C to a constant weight was the best water removal effect. After being treated with different standard water samples under the optimal drying conditions, the maximum difference in $\delta^2\text{H}$ of grains and starch was 12.11‰ and 18.41‰. This indicates that exchangeable hydrogen had a significant effect on the $\delta^2\text{H}$ value of starch ($P < 0.001$). **Conclusion** The isotopic fractionation of sugar, fat, protein and cellulose during the growth of grain makes the distribution of hydrogen isotopes in samples not uniform. Organic compounds contain exchangeable hydrogen, which will exchange isotopes with the water in the environment where the sample is located, affecting the accurate analysis. When measuring the hydrogen isotope ratio in grain, it is necessary to exclude the interference of water. This study provides an effective reference for the determination of hydrogen isotope ratios in grain starch and the study of grain traceability in the future.

KEY WORDS: grains and cereals; hydrogen isotopes; starch; exchangeable hydrogen; traceability of origin

0 引言

随着社会经济的快速发展,人们对粮谷安全和品质的要求日益提高。然而,市场上粮谷产地标识错标等问题层出不穷,不仅损害了消费者的权益和品牌的形象,还扰乱了粮谷作物的市场秩序。因此,开展高精度产地溯源研究,已成为确保食品质量安全、维护消费者权益的当务之急。稳定同位素技术能够挖掘产品自身固有的天然属性且该属性认为不可修改,被认为是食品产地溯源等领域具有显著优势的检测手段之一^[1],在稻米^[2-5]、小麦^[6-9]、大豆^[10-12]、枸杞^[13]等作物的产地溯源中被广泛应用。

粮谷一般指谷类粮食,常见的有小麦、大米、玉米、高粱等。具体成分通常包括碳水化合物(淀粉、其他糖类)、蛋白质、脂肪、矿物质、维生素、膳食纤维(纤维素、半纤维素)。在农产品产地溯源的研究中,粮谷的前处理方法日益受到很多学者的关注。有部分研究通过直接粉碎粮谷样品进行检测^[14-15],有些研究则进一步探讨了粮谷组分间同位素分馏现象。例如,刘宏艳^[16]发现小麦全粉及小麦各组分的 $\delta^2\text{H}$ 值具有显著差异,且脱脂小麦的 $\delta^2\text{H}$ 值与成熟期 0~20 cm 的土壤水中的 $\delta^2\text{H}$ 值成显著正相关关系。郭波莉等^[17]分析了稳定氢同位素用于牛肉产地溯源的可行性,得出不同地区牛组织中的 $\delta^2\text{H}$ 值差异显著。谢建军等^[11]测定了 4 个产地 60 份大豆样品的水溶性蛋白中 $\delta^2\text{H}$ 值, $\delta^2\text{H}$ 值的溯源模型中对产地识别的贡献度(variable importance in projection, VIP)值为 1.045, 识别准确率为 100%。这些研究均表明,通过分析特征组分的稳定氢同位素比值,可以有效追溯其地理来源。

然而,在对粮谷进行氢同位素分析时存在一些局限。主要挑战之一是前处理条件对粮谷中氢同位素分析结果的

影响,如粮谷的烘干温度和除水效率。目前,最佳前处理条件不明确,不适当的处理可能会改变样品的同位素特征。此外,在粮谷进行除水处理之后,还需考虑有机物中可交换氢的特征。有机物中氢同位素分为可交换氢和不可交换氢,同一有机物中的可交换氢可与环境中的水分子发生交换,进而改变有机物氢同位素的特征。大多复杂有机物中存在的可交换氢对其氢同位素具有显著影响^[18]。因此,即使进行了除水处理,有机物的可交换氢也已经具有了不同来源水的氢同位素特征,增加了分析的复杂性。

在多数粮谷产地溯源相关研究中,不同地区粮谷样品的 $\delta^2\text{H}$ 值基本相差 10 左右^[19-21],有时 $\delta^2\text{H}$ 值的差异过小导致无法确定水与有机物间是否发生了氢的交换。目前,关于可交换氢的报道还相对较少。为了消除可交换氢的影响,BRICOUT 等^[22]通过硝化反应去除糖中的可交换氢,分析了橙汁中的糖和甜菜糖 $\delta^2\text{H}$ 值在气候上的差异;CHAMBERLAIN 等^[23]通过对羽毛角蛋白进行平衡交换实验,分析了可交换氢对羽毛氢同位素组成的影响。EHLERINGER 等^[24]结合了头发氨基酸中可交换氢和不可交换氢等影响因素,预测头发中角蛋白的 $\delta^2\text{H}$ 和 $\delta^{18}\text{O}$, 建立了一个基于头发稳定同位素组成预测人类地理起源区域的模型。由此可见,考虑可交换氢对氢同位素分析的影响在各研究领域都具有重要意义。

国内在粮谷氢稳定同位素比值测定的前处理方面尚未充分考虑各影响因素,导致无法准确测定粮谷中的氢同位素比值。基于此,本研究利用高温裂解/元素分析—稳定同位素比值质谱法(high temperature cracking/elemental analysis-stable isotope ratio mass spectrometry, TC/EA-IRMS)测定了粮谷全粉及各组分的 $\delta^2\text{H}$ 值,通过单因素方差分析(one-way analysis of variance, ANOVA)和 t 检验分析了粮谷

全粉及各组分氢同位素比值的差异以及被不同标准水样处理后粮谷和淀粉中的 $\delta^2\text{H}$ 值差异, 同时比较不同干燥条件对粮谷的除水效果, 为后续探讨粮谷中氢同位素提供了一定的参考依据。

1 材料与方 法

1.1 材料、试剂与仪器

玉米(4 份)、大米(3 份)、小麦(3 份)、高粱(2 份)、淀粉(1 份)。样品信息见表 1。

表 1 样品信息
Table 1 Sample informations

样品名称	样品编号	样品产地
玉米	YX-1	河南省南阳市南召县小店乡大曹庄村
	YX-2	河南省新乡县小吉镇都富村
	YX-3	河南省信阳市平桥区, 田间
	YX-4	河南省信阳市浉河区谭家河乡刘河村
大米	RX-1	河南省新乡县小吉镇都富村
	RX-2	河南省信阳市平桥区, 田间
	RX-3	河南省信阳市浉河区谭家河乡刘河村
小麦	WX-1	河南省南阳市南召县小店乡大曹庄村
	WX-2	河南省新乡县小吉镇都富村
	WX-3	河南省信阳市平桥区, 田间
高粱	SX-1	河南省南阳市南召县小店乡大曹庄村
	SX-2	河南省信阳市浉河区谭家河乡刘河村
淀粉	GB3167	南京甘汁园糖业有限公司

氯仿、甲醇(色谱纯, 德国默克公司); WSD-6(水, $\delta^2\text{H}_{\text{v-smow}}=-46.13\text{‰}$)、WSD-7(水, $\delta^2\text{H}_{\text{v-smow}}=-142.31\text{‰}$)、WSD-8(水, $\delta^2\text{H}_{\text{v-smow}}=-3.14\text{‰}$)(中轻技术创新中心有限公司); USGS-62(咖啡因, $\delta^2\text{H}_{\text{v-smow}}=-156.1\text{‰}$)(美国地质调查局); IAEA-CH-7(聚乙烯箔, $\delta^2\text{H}_{\text{v-smow}}=-100.1\text{‰}$)、NBS-22(油, $\delta^2\text{H}_{\text{v-smow}}=-120\text{‰}\pm 1.0\text{‰}$)(国际原子能机构)。

DHG-9140A 电热鼓风干燥箱(上海一恒科学仪器有限公司); TCEA 高温裂解元素分析仪、Delta V Advantage 稳定同位素比值质谱仪、5 mm \times 3.5 mm 银杯(德国赛默飞世尔科技有限公司); XS205 分析天平(精度 0.1 mg, 瑞士 Mettler-Toledo 公司); Sigma3-18K 高速冷冻离心机(德国 Sigma 公司); HR2864 搅拌机(荷兰皇家飞利浦公司); HH-S4 电热恒温水浴箱(北京科委永兴仪器有限公司); EOFO-945601Talboys 基本型涡旋混合器(上海安普实验室科技股份有限公司)。

1.2 实验方法

1.2.1 粮谷各组分样品制备

全粉: 将粮谷籽粒用粉碎机粉碎, 保存备用。

脂肪: 称取 3 g 粮谷全粉放入 50 mL 离心管, 取氯仿:

甲醇($V:V=2:1$)的溶液 15 mL 加入离心管, 涡旋 10 min, 以转速 5000 r/min 离心 5 min, 收集脂肪上清液。溶剂清洗重复两次, 将收集的脂肪上清液烘干, 待测。

脱脂部分: 将剩余脱脂沉淀冷冻干燥, 保存备用。

淀粉和粗纤维: 将脱脂部分按照 1:10 的固液比($m:V$)加入去离子水, 涡旋振荡 3~4 min。向样品中加入 1 mol/L NaOH 溶液, 调整 pH 至 11, 并在 5000 r/min 的离心速度下进行 10 min, 收集蛋白上清液, 保存备用。以上步骤均重复 2 至 3 次, 确保有效成分完全回收。最后用 1:3 ($m:V$)的蒸馏水洗涤剩余淀粉沉淀 2~3 次, 每次洗涤前需静置 30 min。经过冷冻干燥处理后, 利用 100 目和 120 目筛去除粗纤维和其他杂质, 收集淀粉与粗纤维, 待测。

蛋白质: 将收集的蛋白上清液中加入 1 mol/L HCl, 调 pH 至 4.5, 以 5000 r/min 的转速离心 5 min, 促使蛋白质发生等电点沉淀。重复此过程 2~3 次, 回收蛋白质沉淀进行冷冻干燥处理后, 待测。

1.2.2 粮谷最佳干燥条件和除水率验证

从同一批次中随机选取 5 个粮谷样品, 确保样品具有代表性。将粮谷籽粒粉碎后均分为 3 组, 每组样品重量尽可能一致。第一组不做除水处理, 待测。第二组按照 GB 5009.3—2016《食品安全国家标准 食品中水分的测定》中的直接干燥法 105 $^{\circ}\text{C}$ 干燥至恒重, 待测。第三组对粮谷进行 70 $^{\circ}\text{C}$ 烘干 48 h, 待测。除水率 R 计算见公式(1):

$$R/\%=(G_1-G_2)/G_1\times 100\% \quad (1)$$

式中, G_1 为试验前样品的质量, G_2 为试验后样品的质量。

1.2.3 可交换氢对粮谷和淀粉中氢同位素测定影响验证

从同一批次中随机选取一个样品, 称取两组等量的样品置于 105 $^{\circ}\text{C}$ 烘干至恒重, 分别按固液比 1:4 ($m:V$)的比例加入两个标准水样 WSD-7、WSD-8, 涡旋振荡处理后, 放入水浴锅中 80 $^{\circ}\text{C}$ 加热 4 h, 常温下静置 24 h。样品冷冻干燥后, 待测。

选一个纯淀粉样品作为研究对象, 取适量的样品分为 3 组, 每组样品按固液比 1:4 ($m:V$)的比例分别加入 3 个标准水样 WSD-6、WSD-7、WSD-8, 涡旋振荡, 水浴锅 80 $^{\circ}\text{C}$ 加热 4 h, 常温下静置 24 h。样品冷冻干燥后, 待测。

1.2.4 稳定同位素的测定

$\delta^2\text{H}$ 值的测定: 称取 0.38~0.48 mg 淀粉样品, 用银杯包好, 按顺序放入自动进样器, 自动进样器将样品送入高温裂解元素分析仪中, 样品经燃烧炉 1450 $^{\circ}\text{C}$ 高温裂解后, 转换成氢气, 经高纯氮气稀释后进入同位素质谱仪进行检测。在分析过程中, 氮气吹扫流量定为 125 mL/min, 同位素质谱检测时间为 950 s, 参考气为氢气(>99.999%)。

由于元素重同位素自然丰度相对较低, 仪器获取的稳定同位素比率值(R)极小, 国际上通常采用将已知同位素比率的标准品作为参照, 计算未知样本中稳定同位素比率的相对值。稳定性同位素比率 δ 计算见公式(2):

$$\delta/\text{‰} = [(R_{\text{样品}}/R_{\text{标准}}) - 1] \times 1000\text{‰} \quad (2)$$

式中, $R_{\text{样品}}$ 为所测样品中重同位素与轻同位素丰度比, 即 $^2\text{H}^1\text{H}$; $R_{\text{标准}}$ 为国际参考标准 V-SMOW 中重同位素与轻同位素丰度比。样品的稳定同位素比值经国际标准品 USGS-62、IAEA-CH-7、NBSS-22 进行 3 点校正, 校正回归系数 R^2 大于 0.99。

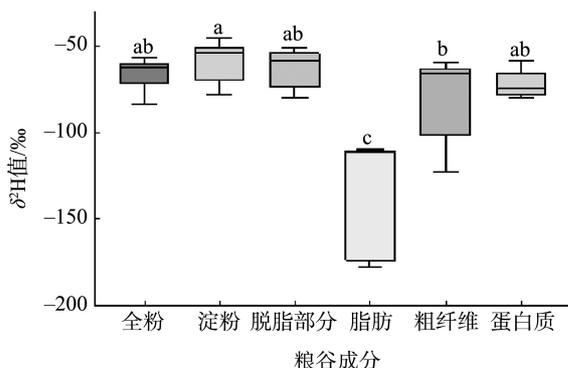
1.3 数据处理

利用 SPSS 22.0 对粮谷全粉及不同组分中 $\delta^2\text{H}$ 值进行单因素方差分析; 对不同干燥条件下粮谷中的 $\delta^2\text{H}$ 值和除水率、不同标准水样处理后的粮谷和淀粉中 $\delta^2\text{H}$ 值进行 t 检验, 显著性水平设定为 0.05。利用 GraphPad Prism 9 绘制单因素方差分析图。

2 结果与分析

2.1 粮谷中氢同位素在不同组分间的差异分析

本研究分析了粮谷全粉及不同组分(淀粉、脱脂部分、脂肪、粗纤维和蛋白质)中氢同位素的比值。如图 1 所示, 粮谷各组分中 $\delta^2\text{H}$ 值的范围为 -44.79‰ 至 -177.98‰ 。粮谷全粉及不同组分的 $\delta^2\text{H}$ 值由大到小依次为: $\delta^2\text{H}_{\text{淀粉}} > \delta^2\text{H}_{\text{脱脂部分}} > \delta^2\text{H}_{\text{全粉}} > \delta^2\text{H}_{\text{蛋白质}} > \delta^2\text{H}_{\text{粗纤维}} > \delta^2\text{H}_{\text{脂肪}}$, 其中脂肪中 $\delta^2\text{H}$ 平均值为 -139.82‰ , 与其他各组分的 $\delta^2\text{H}$ 值具有显著差异 ($P < 0.0001$)。全粉、脱脂部分、蛋白质之间的 $\delta^2\text{H}$ 值差异不显著。淀粉的氢同位素比值最高, 平均值为 -57.39‰ 。各组分的氢同位素差异关系与刘宏艳^[16] 研究中所述基本相符。脂肪分子是由甘油和 3 个脂肪酸长链通过酯键结合形成, 蛋白质是由 20 种不同的氨基酸通过肽键连接形成的长链分子。相比之下, 淀粉是一种由葡萄糖单体组成的简单多糖。鉴于淀粉的结构相对简单性, 因此, 淀粉可作为粮谷判别产地溯源的特征组分^[25]。



注: 不同字母表示组间具有显著性差异, $P < 0.05$ 。

图1 粮谷全粉及各组分中的 $\delta^2\text{H}$ 值

Fig.1 $\delta^2\text{H}$ values in grains and cereals flour and its components

2.2 不同干燥条件下粮谷中的 $\delta^2\text{H}$ 值与除水率分析

由于粮谷作物中含有一定的水分^[26], 为了尽可能排除水分的干扰, 本研究通过测定不同干燥条件下粮谷样品

的 $\delta^2\text{H}$ 值及除水率判断最佳干燥条件。不同干燥条件下粮谷样品的 $\delta^2\text{H}$ 值存在差异, $70\text{ }^\circ\text{C}$ 烘干 48 h, 粮谷的 $\delta^2\text{H}$ 值为 -66.45‰ , 未除水条件下粮谷的 $\delta^2\text{H}$ 值最高 (-62.33‰), $105\text{ }^\circ\text{C}$ 烘干至恒重最低 (-77.64‰), 未除水与 $105\text{ }^\circ\text{C}$ 烘干至恒重条件下处理后的粮谷样品的 $\delta^2\text{H}$ 值差异显著 ($P < 0.001$), 表明水分的彻底去除对于实现更准确的 $\delta^2\text{H}$ 测定至关重要。由表 2 可知, 除 1 号样品外, 在 $105\text{ }^\circ\text{C}$ 烘干至恒重条件下粮谷的除水率 R 大于 $70\text{ }^\circ\text{C}$ 烘干 48 h 条件下的除水率。研究表明, 此条件不仅缩短了烘干时间, 而且较高的温度可以加速水分蒸发, 同时有效降低样品中的 $\delta^2\text{H}$ 值, 使测定结果更接近真实值。因此, 应采用 $105\text{ }^\circ\text{C}$ 烘干至恒重的方法作为粮谷样品的最佳干燥条件, 确保样品处理的效率与结果的准确性。

表 2 不同干燥条件下粮谷除水率

Table 2 Grains and cereals dehydration rate under different drying conditions

干燥条件	样品编号	G_1/g	G_2/g	R
$70\text{ }^\circ\text{C}$ 烘干 48 h	1	0.20	0.18	0.10
	2	0.19	0.17	0.11
	3	0.24	0.22	0.08
	4	0.22	0.20	0.09
	5	0.22	0.20	0.09
$105\text{ }^\circ\text{C}$ 烘干 至恒重	1	0.20	0.18	0.10
	2	0.20	0.17	0.15
	3	0.20	0.18	0.10
	4	0.20	0.18	0.10
	5	0.24	0.21	0.13

2.3 可交换氢对粮谷中氢同位素测定的影响

为验证在测定粮谷氢同位素时是否已完全消除水的影响, 本研究采用氢同位素比值不同的标准水样对同一个样品进行处理, 结果如表 3 所示, 粮谷样品中 $\delta^2\text{H}$ 值随着水中 $\delta^2\text{H}$ 的值增加而增加, 粮谷两组样品的 $\delta^2\text{H}$ 值存在显著差异 ($P < 0.001$), 最大差异达到 12.11‰ 。表明即使将粮谷中的水分完全除去, 不同来源的水与粮谷样品可能已经发生了部分氢同位素的交换。因此, 应考虑可交换氢对粮谷中氢同位素测定的影响。

表 3 被不同标准水样处理后的粮谷中 $\delta^2\text{H}$ 值 (‰ , $n=3$)

Table 3 $\delta^2\text{H}$ values in grains and cereals treated with different standard water samples (‰ , $n=3$)

分组	标准水样中 $\delta^2\text{H}$ 值	粮谷中 $\delta^2\text{H}$ 值	标准偏差
WSD-8	-3.14	-34.80	1.4
WSD-7	-142.31	-46.91	0.8

2.4 可交换氢对淀粉中氢同位素测定的影响

为探究淀粉能否作为产地溯源的特征组分, 并验证可交换氢对淀粉氢同位素测定的影响, 本研究以淀粉作为

研究对象,考察了不同 $\delta^2\text{H}$ 值的水处理后淀粉样品中 $\delta^2\text{H}$ 值的变化趋势。如图 2 和表 4 所示,淀粉中的 $\delta^2\text{H}$ 值随水中 $\delta^2\text{H}$ 值的增加而增加,淀粉中的 $\delta^2\text{H}$ 值与水中 $\delta^2\text{H}$ 值之间存在显著的正相关关系($R^2=0.914$),经不同 $\delta^2\text{H}$ 值的水处理后,淀粉中 $\delta^2\text{H}$ 值的最大差值达到 18.41‰,表明淀粉中的可交换氢与水中的氢同位素发生了有效的交换,证实了水中 $\delta^2\text{H}$ 值对淀粉氢同位素比值有显著影响。因此,在测定淀粉中氢同位素比值时,消除可交换氢的影响至关重要。

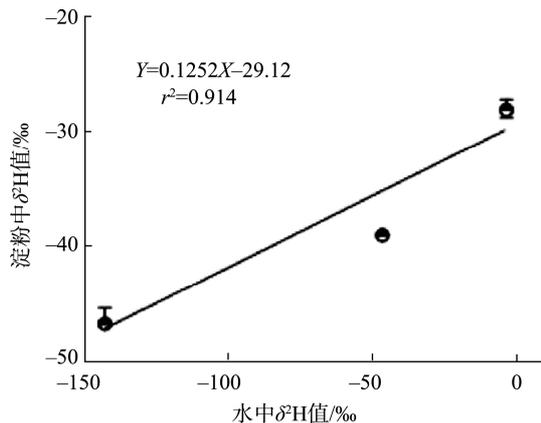


图2 淀粉中 $\delta^2\text{H}$ 与水中 $\delta^2\text{H}$ 的相关性分析

Fig.2 Correlation analysis of $\delta^2\text{H}$ in starch with $\delta^2\text{H}$ in water

表 4 被不同标准水样处理后的淀粉中 $\delta^2\text{H}$ 值($n=3$)

Table 4 $\delta^2\text{H}$ values in starch treated with different standard water samples ($n=3$)

分组	标准水样中 $\delta^2\text{H}$ 值 /‰	淀粉中 $\delta^2\text{H}$ 值 /‰	标准偏差 /‰
WSD-8	-3.14	-27.73	0.8
WSD-6	-46.13	-33.35	1.3
WSD-7	-142.31	-46.14	0.9

3 讨论与结论

本研究选取了具有代表性的粮谷样品(玉米、大米、小麦和高粱),分析了粮谷全粉及各组分(淀粉、脱脂部分、脂肪、粗纤维和蛋白质)的氢同位素比值差异。结果表明,粮谷中的脂肪与其他组分的 $\delta^2\text{H}$ 值存在显著差异。粮谷的全粉与不同组分间存在同位素分馏现象,这种现象会导致各组分间的同位素富集程度不同^[27]。而淀粉相较于脂肪和蛋白质结构更为简单,因此可以对淀粉的氢同位素比值进行单体化合物分析。在粮谷前处理方法中,考虑水分影响的研究相对较少。干燥是测定粮谷稳定同位素前处理步骤之一,其中干燥温度是极为重要的参数。不同的干燥温度水分蒸发的程度不同^[28],而不同产地的粮谷中水分含量、水的氢同位素比值均不相同,因此在测定时需排除水的干扰。根据 GB 5009.3—2016《食品安全国家标准 食品中水分的测定》,粮谷干燥法采用的是 105 °C 对样品进行烘干,

但大多数研究中的前处理温度基本在 70 °C 或者 70 °C 以下。为了在粮谷的氢同位素比值测定中尽可能排除水的干扰,本研究比较了 3 种不同温度条件下粮谷中的 $\delta^2\text{H}$ 值,发现 105 °C 烘干至恒重处理后粮谷的 $\delta^2\text{H}$ 值最低,除水效果更佳。

可交换氢的交换速率取决于交换环境、pH、温度和空间可行性^[29]。由于土壤水、地表水和地下水具有相似氢同位素的组成,大气降水会与当地的土壤水、地下水等进行交换^[30]。KELLY 等^[31]发现在人的头发中至少有 9% 的总氢在 25 °C 发生交换。CHAMBERLAIN 等^[23]得出羽毛中的 $\delta^2\text{H}$ 值变化为 6.5‰,该变化小于方法分析中的不确定度(约为 $\pm 10\%$),因此不会对样品的分析结果产生显著影响。然而,在本研究中,使用不同标准水样处理粮谷样品和淀粉后,观察到处理后样品的差值均超过 10‰。本研究结果揭示了水中存在的可交换氢还会与粮谷中氢同位素发生交换,从而对测定值造成一定的影响。目前,关于如何消除此类影响的方法还尚未提出,因此需要进一步探究淀粉与水中的氢同位素交换机制。另外,虽然本次研究的试验步骤较为烦琐、选择样品数量较少,但仍为粮谷的产地溯源提供了新的研究方向,后续可加大样品的品种和数量,结合对现有数据再进行优化分析。

本研究发现,粮谷全粉及各组分中的氢同位素比值存在分馏差异;脂肪的 $\delta^2\text{H}$ 值与其他各组分均存在显著差异。其中,脂肪的 $\delta^2\text{H}$ 值最低,淀粉中的 $\delta^2\text{H}$ 值最高。为了排除水对粮谷中氢同位素测定的影响,进一步对比 3 种不同温度条件下粮谷的 $\delta^2\text{H}$ 值及除水率,结果表明 105 °C 烘干至恒重条件下粮谷的除水效果最佳。但不同标准水样对粮谷样品和淀粉处理后仍存在显著差异,主要原因是有机物中还存在可交换氢的影响。本研究系统性分析了粮谷氢同位素测定中的干扰因素,为粮谷淀粉中氢同位素比值的测定及产地溯源的进一步研究与应用提供了参考依据。

参考文献

- [1] SUZUKI Y. Achieving food authenticity and traceability using an analytical method focusing on stable isotope analysis [J]. Analytical Sciences, 2021, 37(1): 189–199.
- [2] WANG J, CHEN T, ZHANG W, *et al.* Tracing the geographical origin of rice by stable isotopic analyses combined with chemometrics [J]. Food Chemistry, 2020, 313: 126093.
- [3] SHENG ML, ZHANG WX, NIE J, *et al.* Predicting isoscapes based on an environmental similarity model for the geographical origin of Chinese rice [J]. Food Chemistry, 2022, 397: 133744.
- [4] LIU Z, ZHANG WX, ZHANG YZ, *et al.* Assuring food safety and traceability of polished rice from different production regions in China and Southeast Asia using chemometric models [J]. Food Control, 2019, 99: 1–10.
- [5] 张玥. 吉林省大米产地溯源分析的研究[D]. 长春: 吉林农业大学, 2015.

- ZHANG Y. Study on the rice traceability analysis of Jilin Province [D]. Changchun: Jilin Agricultural University, 2015.
- [6] LIU H, WEI Y, WEI S, *et al.* $\delta^2\text{H}$ of wheat and soil water in different growth stages and their application potentialities as fingerprints of geographical origin [J]. Food Chemistry, 2017, 226: 135–140.
- [7] LIU H, GUO B, ZHANG B, *et al.* Characterizations of stable carbon and nitrogen isotopic ratios in wheat fractions and their feasibility for geographical traceability: A preliminary study [J]. Journal of Food Composition and Analysis, 2018, 69: 149–155.
- [8] WADOOD SA, GUO B, LIU H, *et al.* Study on the variation of stable isotopic fingerprints of wheat kernel along with milling processing [J]. Food Control, 2018, 91: 427–433.
- [9] 张经廷, 周顺利, 王志敏, 等. ^{15}N 同位素在华北冬小麦夏玉米氮营养来源研究中的应用[J]. 同位素, 2019, 32(4): 299–307.
- ZHANG JT, ZHOU SL, WANG ZM, *et al.* Application of ^{15}N isotope for the identification of nitrogen nutrition sources of winter wheat and summer maize in North China Plain [J]. Journal of Isotopes, 2019, 32(4): 299–307.
- [10] 冯睿, 李锦花, 马明, 等. 稳定同位素比质谱用于不同进口国大豆溯源技术研究[J]. 核农学报, 2022, 36(8): 1589–1595.
- FENG R, LI JH, MA M, *et al.* Stable isotope ratio mass spectrometry for traceability technology of soybeans from different importing countries [J]. Journal of Nuclear Agricultural Sciences, 2022, 36(8): 1589–1595.
- [11] 谢建军, 曾广丰, 丁博, 等. 稳定同位素法测定大豆水溶性蛋白质中碳、氮、氧、氢稳定同位素比值及其在产地溯源鉴定中的应用[J]. 化学分析计量, 2021, 30(10): 12–17.
- XIE JJ, ZENG GF, DING B, *et al.* Determination of $\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{15}\text{N}$, $\delta^{18}\text{O}$ and $\delta^2\text{H}$ from water-soluble proteins by stable isotope ratio mass spectrometry and application for the geographic traceability of soybeans [J]. Chemical Analysis and Meterage, 2021, 30(10): 12–17.
- [12] 胡玲, 周建立, 张益, 等. 基于稳定同位素比率和矿物质元素含量分析的进口大豆产地溯源[J]. 食品安全质量检测学报, 2020, 11(17): 6000–6005.
- HU L, ZHOU JL, ZHANG Y, *et al.* Origin traceability of imported soybeans (*Glycine max*) using stable isotope ratio and elemental analyses [J]. Journal of Food Safety & Quality, 2020, 11(17): 6000–6005.
- [13] 开建荣, 王彩艳, 李彩虹, 等. 基于稀土元素和稳定同位素指纹的枸杞道地性表征[J]. 食品安全质量检测学报, 2023, 14(13): 169–176.
- KAI JR, WANG CY, LI CH, *et al.* Authentic characterization of *Lycium barbarum* based on the fingerprint characteristics of rare earth elements and stable isotope [J]. Journal of Food Safety & Quality, 2023, 14(13): 169–176.
- [14] WU Y, LUO D, DONG H, *et al.* Geographical origin of cereal grains based on element analyser-stable isotope ratio mass spectrometry (EA-SIRMS) [J]. Food Chemistry, 2015, 174: 553–557.
- [15] 邵圣枝, 陈元林, 张永志, 等. 稻米中同位素与多元素特征及其产地溯源 PCA-LDA 判别[J]. 核农学报, 2015, 29(1): 119–127.
- SHAO SZ, CHEN YL, ZHANG YZ, *et al.* Isotope and multi-element characteristics in rice and their origin tracing using PCA-LDA discrimination [J]. Journal of Nuclear Agricultural Sciences, 2015, 29(1): 119–127.
- [16] 刘宏艳. 冬小麦籽粒稳定同位素指纹特征及其影响因素研究[D]. 北京: 中国农业科学院, 2018.
- LIU HY. Study on the characterization and influencing factors on stable isotopic fingerprints in winter wheat kernel [D]. Beijing: Chinese Academy of Agricultural Sciences, 2018.
- [17] 郭波莉, 魏益民, KELLY DS, 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.
- GUO BL, WEI YM, KELLY DS, *et al.* Application of stable hydrogen isotope analysis in beef origin traceability [J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 2009, 37(9): 1333–1336.
- [18] KELLY JF, BRIDGE ES, FUDICKAR AM, *et al.* A test of comparative equilibration for determining non-exchangeable stable hydrogen isotope values in complex organic materials [J]. Rapid Communications in Mass Spectrometry, 2009, 23(15): 2316–2320.
- [19] CHEN T, ZHAO Y, ZHANG W, *et al.* Variation of the light stable isotopes in the superior and inferior grains of rice (*Oryza sativa* L.) with different geographical origins [J]. Food Chemistry, 2016, 209: 95–98.
- [20] LI C, NIE J, ZHANG Y, *et al.* Geographical origin modeling of Chinese rice using stable isotopes and trace elements [J]. Food Control, 2022, 138: 108997.
- [21] 陈天金. 基于稳定同位素及矿物元素分析的稻米产地溯源技术研究[D]. 北京: 中国农业科学院, 2018.
- CHEN TJ. Study on traceability technology for rice geographical origins based on stable isotopes and mineral elements analysis [D]. Beijing: Chinese Academy of Agricultural Sciences, 2018.
- [22] BRICOUT J, KOZIET J. Control of the authenticity of orange juice by isotopic analysis [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 1987, 35(5): 758–760.
- [23] CHAMBERLAIN CP, BLUM JD, HOLMES RT, *et al.* The use of isotope tracers for identifying populations of migratory birds [J]. Oecologia, 1997, 109(1): 132–141.
- [24] EHLERINGER JR, BOWEN GJ, CHESSON LA, *et al.* Hydrogen and oxygen isotope ratios in human hair are related to geography [J]. Proceedings of the National Academy of Sciences, 2008, 105(8): 2788–2793.
- [25] ABRAHIM A, KELLY S. Determination of carbon bound non-exchangeable (CBNE) hydrogen isotope ratios in starch by microwave assisted hydrolysis (MAH) and GC-CrAg/HTC-IRMS: EGU23-16747 [R]. Copernicus Meetings, 2023.
- [26] 冯文红. 湿法玉米浸泡工艺的研究及优化[D]. 济南: 山东轻工业学院, 2012.
- FENG WH. Application and optimization of soaking technology of corn [D]. Jinan: Shandong Institute of Light Industry, 2012.
- [27] LIU H, WEI Y, WEI S, *et al.* $\delta^2\text{H}$ of wheat and soil water in different growth stages and their application potentialities as fingerprints of geographical origin [J]. Food Chemistry, 2017, 226: 135–140.
- [28] 叶彪, 蒋小强, 李敏, 等. 真空冷冻干燥过程参数对罗非鱼片冻干时间及其除水率的影响[J]. 大连水产学院学报, 2008(1): 47–51.
- YE B, JIANG XQ, LI M, *et al.* The influence of vacuum freeze-drying process parameters on the freeze-drying time and water removal rate of tilapia fillets [J]. Journal of Dalian Fisheries University, 2008(1): 47–51.
- [29] SCHIMMELMANN A. Determination of the concentration and stable isotopic composition of nonexchangeable hydrogen in organic matter [J]. Analytical Chemistry, 1991, 63(21): 2456–2459.
- [30] SCHIMMELMANN A, MILLER RF, LEAVITT SW. Hydrogen isotopic exchange and stable isotope ratios in cellulose, wood, chitin, and amino compounds [M]. SWART PK, LOHMANN KC, MCKENZIE J, *et al.*, eds.//Geophysical Monograph Series. Washington, D. C.: American Geophysical Union, 2013: 367–374.
- [31] KELLY JF, ATUDOREI V, SHARP ZD, *et al.* Insights into Wilson's Warbler migration from analyses of hydrogen stable-isotope ratios [J]. Oecologia, 2002, 130(2): 216–221.

(责任编辑: 韩晓红 蔡世佳)