

植物油中甘油稳定碳同位素组成的测定

陈珊珊^{1,2,3}, 钟其顶^{2,3}, 俞慧红⁴, 黄占斌¹, 王道兵^{2,3}, 戴 祁^{2,3}

(1. 中国矿业大学(北京)化学与环境工程学院, 北京 100083;

2. 中国食品发酵工业研究院, 北京 100027; 3. 全国食品发酵标准化中心, 北京 100027;

4. 慈溪市食品药品检验检测中心, 浙江 慈溪 315300)

摘要:建立了气相色谱-燃烧-稳定同位素比值质谱(GC-C-IRMS)法结合酯交换技术测定植物油中甘油的稳定碳同位素组成($\delta^{13}\text{C}$)。样品溶于异辛烷后,在氢氧化钾-甲醇溶液中转化为甘油和脂肪酸甲酯,去除脂肪酸甲酯后用GC-C-IRMS法测定甘油的 $\delta^{13}\text{C}$ 。结果表明,食用油中甘油 $\delta^{13}\text{C}$ 的测定标准偏差为0.18‰,且酯交换过程不会导致甘油碳同位素分馏。通过分别测定玉米胚芽油、大豆油和玉米胚芽油与大豆油的混合植物油中甘油的 $\delta^{13}\text{C}$ 值,并进行结果比较,表明甘油 $\delta^{13}\text{C}$ 值与玉米胚芽油中大豆油的含量呈显著负相关($R^2=0.98$),可通过测定甘油 $\delta^{13}\text{C}$ 值验证大豆油掺入玉米胚芽油的比例。本方法前处理简单、测定结果准确,可用于食用油掺假的鉴定。

关键词:植物油;甘油;稳定同位素;掺假

中图分类号:O657.63

文献标志码:A

文章编号:1004-2997(2016)04-0359-07

doi:10.7538/zpxb.2016.37.04.0359

Determination of the Stable Carbon Isotopic Composition of Glycerol in Vegetable Oils

CHEN Shan-shan^{1,2,3}, ZHONG Qi-ding^{2,3}, YU Hui-hong⁴,

HUANG Zhan-bin¹, WANG Dao-bing^{2,3}, DAI Qi^{2,3}

(1. School of Chemical and Environmental Engineering,

China University of Mining and Technology, Beijing 100083, China;

2. China National Institute of Food and Fermentation Industries, Beijing 100027, China;

3. National Standardization Center of Food & Fermentation Industry, Beijing 100027, China;

4. Cixi Center for Food and Drug Control/Testing, Cixi 315300, China)

Abstract: A method of gas chromatography-combustion-stable isotope ratio mass spectrometry (GC-C-IRMS) with ester exchange technology was established for the determination stable carbon isotope composition ($\delta^{13}\text{C}$) of glycerol in vegetable oils. After the sample was dissolved in isooctane, triglyceride produces glycerol and fatty acid methyl ester under the existence of KOH methanol solution. $\delta^{13}\text{C}$ of glycerol was determined by

收稿日期:2015-09-29;修回日期:2015-12-22

基金项目:科技部国际合作项目(2015DFA31720);北京市重点实验室开放基金课题(2015BZ0063-04)资助

作者简介:陈珊珊(1990—),女(汉族),河南人,硕士研究生,从事粮油品种鉴别研究。E-mail: chenshan900429@163.com

通信作者:钟其顶(1980—),男(汉族),广西人,高级工程师,从事稳定同位素食品分析技术研究。E-mail: zhongqiding@163.com

GC-C-IRMS after the removal of fatty acid methyl ester. Through the optimization of reaction time, the best time is 4 h after addition of KOH methanol solution. Results show that the standard deviation is 0.18‰, and the ester exchange process does not lead to glycerol carbon isotope fractionation. By analysing the differences of $\delta^{13}\text{C}$ value of glycerol in corn oil and soybean oil, $\delta^{13}\text{C}$ values are -14.71‰ and -31.30‰ , respectively, $\delta^{13}\text{C}$ value of glycerol has a significant negative correlation ($R^2 = 0.98$) with content of soybean oil in corn germ oil. The method has an advantage of easy and rapid operation, and which is applicable for $\delta^{13}\text{C}$ analysis of adulteration of vegetable oil. This study provides a theoretical basis and technical support for the identification of varieties of vegetable oils.

Key words: vegetable oil; glycerol; stable isotope composition; adulteration

我国是世界上最大的粮油生产国和消费国,粮油消费量逐年攀升,其质量安全事关国民健康。由于我国食用油行业准入制度并不完善,生产标准低,导致食用油产品质量良莠不齐^[1]。另外,长期以来,我国食用油生产、供应、流通体系较为复杂,检测手段和含量标准尚不明确,导致质量监管、监督难度较大,难于保障食用油的品质安全。食用油中的植物油因种类不同、营养价值不同而价格差异很大,一些生产经营者为了牟取暴利,在高价植物油中掺入廉价的植物油,如在芝麻油中掺入菜籽油、棉籽油、大豆油、葵花油;在菜油中掺入棕榈油、棉籽油;在橄榄油中掺入玉米油、核桃油等;更有甚者,在植物油中直接掺入泔水油,这极大地损害了广大消费者的利益^[2]。

目前,鉴别食用植物油掺杂的检测方法有气相色谱法、折光率法、红外光谱法和紫外分光光度法等,但将稳定同位素示踪技术用于食用植物油的掺杂鉴别在我国尚处于起步阶段^[3-10]。稳定同位素技术在食品掺假鉴定中具有重要作用,现已成功应用于果汁掺水、掺糖分析,蜂蜜掺糖,谷物和水果酒精的质量评价及植物学来源等多个方面^[7]。Kelly 等^[8]应用该技术测定了植物油中脂肪酸的碳同位素值,甄别了常见植物油的真伪;金青哲等^[11-12]利用脂肪酸中碳同位素比值法检测花生油和玉米油掺合物,成功鉴别了花生油和玉米油。植物油中脂肪酸的种类众多,且在不同植物油中的含量差异较大,分馏影响因素不明确,但甘油是各种植物油中所共有的,是植物代谢的最终产物^[13-17],各种甘油三酯中的甘油之间存在相似性^[18],因

此,可以通过比较植物油中甘油的碳稳定同位素比值鉴定植物油的掺假程度。虽然 Fronza 等^[19]通过比较甘油的 $\delta^{13}\text{C}$ 值鉴别了甘油来源,但是,还未见通过分析植物油中甘油稳定同位素分布鉴别植物油真伪的报道。

本工作以常见的植物油为研究对象,通过分析其中的甘油碳同位素分布特征,讨论其主要的影响因素,探索应用气相色谱-燃烧-同位素比值质谱(GC-C-IRMS)法鉴别植物油产品真伪的可行性。

1 实验部分

1.1 仪器与设备

Delta V advantage 气相色谱-燃烧-同位素比值质谱仪:美国 Thermo Fisher 公司产品;3K15 冷冻离心机:美国 Sigma 公司产品;ZH7924 电热恒温水浴箱:北京中慧天诚科技有限公司产品;AB204-N 万分之一天平:瑞士 Mettler Toledo 公司产品;真空泵:上海置信实验仪器技术有限公司产品;涡旋振荡器:美国 Scientific Industries 公司产品。

1.2 材料与试剂

玉米胚芽油、大豆油等植物油样品:均为购于市场的纯植物油;甘油: $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ 为 -30.98‰ ,标定方法见参考文献^[8];氢氧化钾粉末,无水硫酸钠,异辛烷,甲醇:均为色谱纯,国药集团化学试剂有限公司产品。

氢氧化钾-甲醇溶液的配制:称取 13.1 g 氢氧化钾粉末,溶于 100 mL 甲醇中,可轻微加热,然后加入无水硫酸钠干燥,真空抽滤后得到澄清的氢氧化钾-甲醇溶液,于 4 °C 冷藏备用。

1.3 样品前处理

称取 0.12 g 植物油于 10 mL 离心管中,加入 8 mL 异辛烷,旋转振荡 2 min,使植物油充分溶于异辛烷;再加入 400 μL 氢氧化钾-甲醇溶液,充分振荡,静置,使油脂水解完全。弃去上层溶液,在下层溶液中加入盐酸调至 pH 5.0 以下,静置 30 min,去除上层多余的脂肪酸,再用氢氧化钾-甲醇溶液调至 pH 7。加入 1 mL 甲醇,使甘油溶液中的 KCl 析出,用离心机离心使 KCl 沉淀,取上层甘油溶液,待测。

1.4 GC-C-IRMS 法测定甘油中 $\delta^{13}\text{C}$

色谱条件: HP-Innowax 毛细管色谱柱 (30 m $\times$ 0.25 mm $\times$ 0.25 μm);载气为氦气;载气流速 1.2 mL/min;进样口温度 270 $^{\circ}\text{C}$;升温程序:起始温度 120 $^{\circ}\text{C}$,保持 1 min,以 20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升至 220 $^{\circ}\text{C}$,保持 10 min;进样体积 1 μL ;分流比 20:1。

分离甘油和甲醇后,将甲醇排出,仅将甘油倒入燃烧转化装置中进行反应。燃烧转化装置中配置陶瓷 (Al_2O_3) 氧化管,填料为 CuO、NiO

和 Pt,工作温度为 1 000 $^{\circ}\text{C}$,将甘油转化成 CO_2 后,再用 IRMS 测定。

$\delta^{13}\text{C}$ 可用式(1)计算:

$$\delta^{13}\text{C} = (R_{\text{样品}}/R_{\text{标准}} - 1) \times 1\,000 \quad (1)$$

式中, $R_{\text{样品}}$ 为样品中 ^{13}C 与 ^{12}C 的比值; $R_{\text{标准}}$ 为美国南卡罗来纳州白垩纪皮狄组层位中的拟箭石化石标准物质(V-PDB)中 ^{13}C 与 ^{12}C 的比值, $^{13}\text{C}/^{12}\text{C} = (11\,237.2 \pm 90) \times 10^{-6}$ 。

2 结果与讨论

2.1 方法的重复性

按 1.4 节方法测定甘油标准品, m/z 44、45、46 的离子谱图示于图 1。由图 1 可见,采用该方法测定甘油的 $\delta^{13}\text{C}$ 值,可有效避免其他有机物质的干扰。为考察方法的重复性,配制一定浓度的甘油标准品,按 1.4 节方法重复测定 5 次,结果列于表 1。可以看出,5 次重复测定的甘油标准品碳稳定同位素比值之间的标准偏差为 0.21‰,这与文献[9]报道的应用液相色谱-同位素比值质谱法测定甘油 $\delta^{13}\text{C}$ 得到的结果相同。

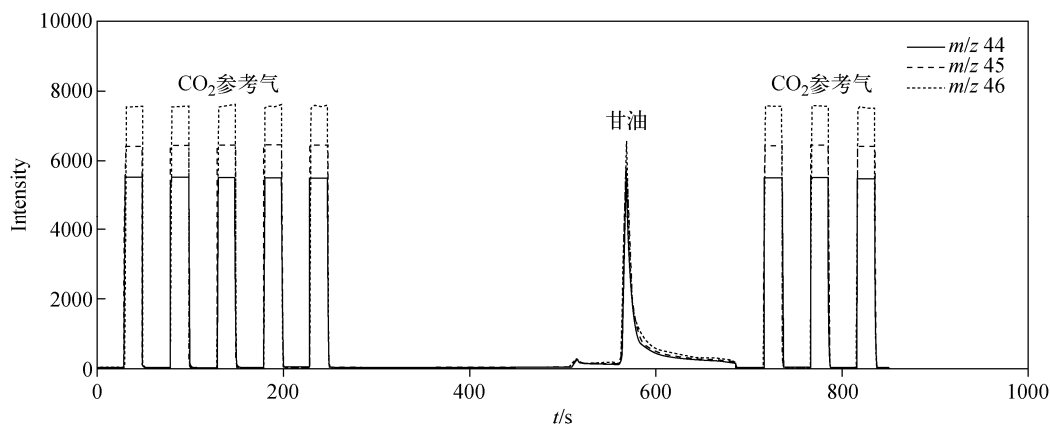


图 1 甘油标准品的 $\delta^{13}\text{C}$ 谱图

Fig. 1 Chromatogram of $\delta^{13}\text{C}$ of glycerol standard substance

2.2 甘油浓度对测定的影响

由于连续流-稳定同位素比值质谱法测定气体的同位素组成易受分馏效应的影响,导致同一气体在不同进样量时得到的同位素测定值可能存在一些差异,因此,本实验在分析仪器测定参考气 CO_2 的线性范围基础上 ($\pm 0.057\%$),以不同浓度的甘油-甲醇溶液验

证仪器的有效测定范围。分别配制 3、5、7、9 g/L 甘油溶液,按 1.4 节方法进行测定,每个浓度样品平行测定 5 次,结果示于图 2。不同浓度的甘油-甲醇溶液对应的 m/z 44 信号强度范围为 1 800~5 000 mV, $\delta^{13}\text{C}$ 值的波动范围为 -30.12% ~ -31.52% ,标准偏差为 0.39‰。结果表明,甘油浓度为 3、5、7、9 g/L

时, $\delta^{13}\text{C}$ 值的测定结果是一致的, 其标准偏差分别为 0.62‰、0.33‰、0.19‰、0.34‰, 并且以 7 g/L 甘油溶液测得的 $\delta^{13}\text{C}$ 值最为集中, 波动范围最小。因此, 选择 7 g/L 甘油溶液进行后续实验。

表 1 甘油标准品的 $\delta^{13}\text{C}$ 值重复性测定结果

Table 1 Repeatability of $\delta^{13}\text{C}$ of glycerol standard substance	
测定次数	甘油标准品的 $\delta^{13}\text{C}/\text{‰}$
1	-30.74
2	-30.96
3	-30.75
4	-30.40
5	-30.55
标准偏差 (SD)/‰	
0.21	

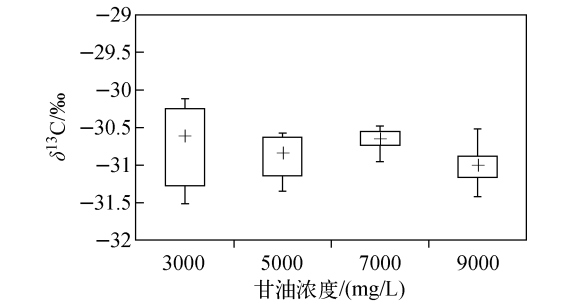


图 2 不同浓度甘油溶液中, 甘油 $\delta^{13}\text{C}$ 的测定结果
Fig. 2 $\delta^{13}\text{C}$ values of glycerol solution of different concentrations

2.3 样品前处理条件的优化

2.3.1 提取过程对甘油碳稳定同位素分馏的影响 自然界中存在着广泛的稳定同位素分馏作用, 若转化/收集不完全, 由于不同稳定同位素构成的分子质量差异, 其含量易出现变化。为了保证甘油碳稳定同位素测定的准确性, 需要验证碳稳定同位素在提取甘油的前处理过程中是否会产生分馏现象。以某种玉米油为例, 称取 0.12 g 样品, 分别加入 0.01、0.02、0.05、0.10、0.20 g 甘油标准品, 将其编号为 1、2、3、4、5。按 1.3 节方法进行前处理, 按 1.4 节方法平行测定 3 次, 得到样品的 $\delta^{13}\text{C}$ 值。根据加入甘油标准品的比例计算样品中甘油碳稳定同位素比值的理论值, 然后将测定值与理论值进行

比较, 结果列于表 2。可见, 添加不同比例甘油标准品的碳稳定同位素比值的测定值与理论值的差值均在 1.5‰ 以内, 处于未添加的甘油样品 $\delta^{13}\text{C}$ 值的 2 倍标准偏差之内。

表 2 添加不同比例甘油标准品后, 样品 $\delta^{13}\text{C}$ 的测定值与理论值

Table 2 Measured values and theoretical values of $\delta^{13}\text{C}$ of sample adding glycerol standard substance with different proportion			
添加序号	测定值 $\delta^{13}\text{C}/\text{‰}$	理论值 $\delta^{13}\text{C}/\text{‰}$	差值 $\delta^{13}\text{C}/\text{‰}$
1	-21.38±0.21	-21.47	0.09
2	-23.16±0.25	-24.04	0.88
3	-27.07±0.33	-27.15	0.08
4	-29.89±0.24	-28.78	1.11
5	-30.96±0.26	-29.80	1.16

为了验证该处理方法对甘油中的碳稳定同位素没有产生分馏作用, 对测定值进行线性分析, 结果示于图 3。添加甘油标准品的比例的计算公式示于式(2):

$$N = \frac{m_1}{m_1 + m_2} \tag{2}$$

式中: N 为添加甘油标准品的比例; m_1 为在玉米油中添加甘油标准品的质量; m_2 为玉米油在水解过程中产生的甘油的质量。

玉米油的主要成分为甘油三酯, 其在氢氧化钾-甲醇溶液的作用下可水解得到高级脂肪酸和甘油。玉米油在水解过程中产生的甘油质量 m_2 可用式(3)计算:

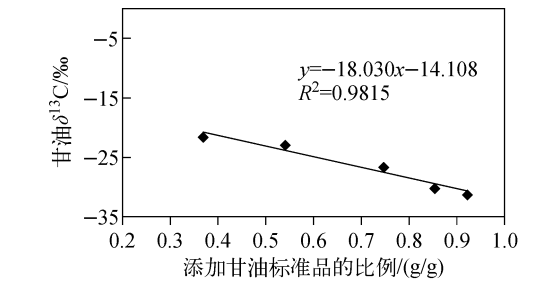


图 3 添加不同比例甘油标准品后, 甘油样品的 $\delta^{13}\text{C}$ 测定值
Fig. 3 Measured $\delta^{13}\text{C}$ value of glycerol sample adding glycerol standard substance with different proportion

$$m_2 = \frac{m \times M_1}{M_2} \tag{3}$$

式中: m 为玉米油的质量; M_1 为甘油的相对分子质量(参考值 92); M_2 为甘油三酯的相对分子质量(参考值 639)。

由图 3 可见,添加不同比例甘油标准品的碳稳定同位素比值具有良好的线性关系,线性相关系数 $R^2=0.98$ 。由表 2 可见,随着加入甘油标准品比例的增加,甘油的 $\delta^{13}\text{C}$ 值呈现不断变小的趋势,并且与计算得出的理论值十分接近,这说明在前处理过程中甘油碳稳定同位素没有发生分馏。

表 3 不同前处理过程下,甘油 $\delta^{13}\text{C}$ 值测定结果

Table 3 $\delta^{13}\text{C}$ of glycerol in different pretreatment process

静置时间/h	测定次数	峰宽/s	m/z 44 信号强度/mV	$\delta^{13}\text{C}/\text{‰}$	标准偏差/‰
1	1	69.2	853	-13.62	0.74
	2	66.9	913	-12.76	
	3	37.8	869	-14.23	
2	1	26.5	2682	-16.93	0.20
	2	27.3	2983	-15.95	
	3	28.4	2765	-15.63	
3	1	27.7	3681	-15.47	0.16
	2	26.3	3642	-15.43	
	3	26.3	3759	-15.18	
4	1	26.9	4072	-14.44	0.11
	2	27.3	4123	-14.23	
	3	28.1	4034	-14.38	
5	1	26.1	4040	-15.16	0.12
	2	25.1	3965	-15.40	
	3	25.3	3935	-15.18	

2.3.2 前处理过程对分析的影响 植物油在碱性条件下可水解得到脂肪酸和甘油,但是反应时间过短则会出现反应不充分,生成的甘油浓度过低等现象,从而造成甘油 $\delta^{13}\text{C}$ 值测定不准确。油脂在水解过程中,加入氢氧化钾-甲醇溶液充分振荡后,静置 1 h,平行测定 3 次,得到甘油 $\delta^{13}\text{C}$ 值的标准偏差为 0.74‰。在其他条件不变的情况下,加入氢氧化钾-甲醇溶液并充分振荡后,分别静置 2、3、4、5 h,平行测定 3 次,结果列于表 3。可见,甘油 $\delta^{13}\text{C}$ 值的标准偏差分别为 0.20‰、0.16‰、0.11‰和 0.12‰,说明静置 4 h 可使前处理条件达到最优。

2.4 样品前处理的稳定性

为了研究该方法测定植物油中甘油 $\delta^{13}\text{C}$ 的稳定性,以大豆油为研究对象,取 5 份样品按 1.3 节方法处理,按 1.4 节方法测定,每个样品测定 3 次。分析甘油的碳同位素比值测定数据之间的稳定系数,结果列于表 4。由表 4 可见,重复测定的 5 份甘油样品的碳稳定同位素比值之间的标准偏差为 0.18‰,说明该方法的稳定性良好。

2.5 不同比例混合植物油中甘油 $\delta^{13}\text{C}$ 值变化规律

作为 C4 植物油玉米胚芽油与作为 C3 植物油的大豆油的转化途径不同,它们之间的 $\delta^{13}\text{C}$ 值相差较大^[12]。为了验证上述方法的实际应用价值,选取玉米胚芽油和大豆油进行水解,对得到的甘油连续测定 5 次,测得结果显示,玉米胚芽油和大豆油的 $\delta^{13}\text{C}$ 值分别为 -14.71‰和 -31.30‰,标准偏差分别为 0.23‰和 0.18‰。

表 4 5 份甘油样品 $\delta^{13}\text{C}$ 稳定性测定结果

Table 4 Stability of $\delta^{13}\text{C}$ values
of 5 glycerol samples

测定序号	甘油样品的 $\delta^{13}\text{C}/\text{‰}$
1	-31.23 ± 0.20
2	-31.39 ± 0.23
3	-31.14 ± 0.21
4	-31.02 ± 0.14
5	-31.47 ± 0.12
标准偏差/ ‰	0.18

将大豆油按照 0%、25%、50%、75% 和 100% 的比例掺入到玉米胚芽油中,经前处理后,检测甘油碳稳定同位素值;然后以甘油的 $\delta^{13}\text{C}$ 值为纵坐标,大豆油-玉米胚芽油混合比例为横坐标,绘制甘油 $\delta^{13}\text{C}$ 值的线性图,示于图 4。由图 4 可知,甘油 $\delta^{13}\text{C}$ 值与大豆油的含量呈显著负相关,说明可通过测定甘油 $\delta^{13}\text{C}$ 值验证大豆油中掺入玉米胚芽油的比例。

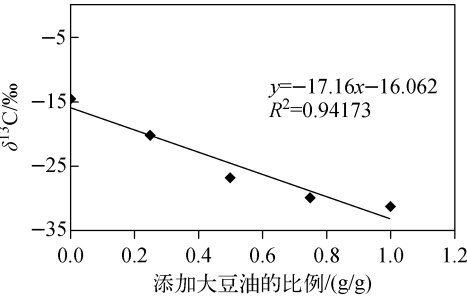


图 4 大豆-玉米胚芽混合油中甘油 $\delta^{13}\text{C}$ 值的线性图

Fig. 4 Linear graph of $\delta^{13}\text{C}$ values
of glycerol in soybean-corn germ oil

3 结论

本研究建立了从植物油中提取甘油的方法,该方法简单快捷、稳定性好,且对甘油中碳稳定同位素不产生分馏作用。实验采用 GC-C-IRMS 法测定植物油中甘油的 $\delta^{13}\text{C}$ 值,该测定值可以有效地鉴别出大豆油中掺入玉米胚芽油的现象。但由于本研究的样品量较少,且仅对甘油的碳稳定同位素进行了探讨性研究,今后还需将其与植物油中脂肪酸的稳定同位素测定相结合,使其在植物油真伪鉴定方面的研究更深入。

参考文献:

[1] 李文智. 食用油酸价和过氧化值快速检测试纸法的评价[J]. 广西轻工业,2002,(3):39-40.

LI Wenzhi. Evaluation for visual-comparison-based edible oil test strip[J]. Guangxi Journal of Light Industry, 2002, (3): 39-40(in Chinese).

[2] 尹平河,王桂华,赵玲,等. GC-MS 法鉴别食用油和餐饮业中废弃油脂的研究[J]. 分析试验室,2004,23(4):8-11.

YIN Pinghe, WANG Guihua, ZHAO Ling, et al. Study of recognition of edible oils and waste edible oils in the restaurants by GC-MS [J]. Chinese Journal of Analysis Laboratory, 2004, 23(4): 8-11(in Chinese).

[3] 王桂华. 餐饮业废油脂回用饮食市场的鉴别和危害性研究[D]. 广州:暨南大学,2004.

[4] 王耀,尹平河,梁芳慧,等. 紫外可见分光光度法鉴别掺兑泔水油的花生油[J]. 分析试验室,2006,25(3):92-94.

WANG Yao, YIN Pinghe, LIANG Fanghui, et al. Distinguishing hogwash oil from peanut oil by ultraviolet-visible spectrophotometry[J]. Chinese Journal of Analysis Laboratory, 2006, 25(3): 92-94(in Chinese).

[5] 王江蓉,周建平,张令夫,等. 植物油掺伪检测方法的应用与研究进展[J]. 中国油脂,2007,32(6):78-81.

WANG Jiangrong, ZHOU Jianping, ZHANG Lingfu, et al. Application and research advance in determination method for adulterated edible oil[J]. China Oils and Fats, 2007, 32(6): 78-81 (in Chinese).

[6] 李金城. 用稳定同位素方法鉴别食品真假和产地[J]. 食品科学,1991,(1):14-17.

LI Jincheng. Identify true and false of food and the origin of a product with stable isotope method [J]. Journal of Food Science, 1991, (1): 14-17 (in Chinese).

[7] 李学民,贾光群,曹彦忠,等. 液相色谱-同位素质谱法同时测定葡萄酒中甘油和乙醇的 $\delta^{13}\text{C}$ 值[J]. 色谱,2013,31(12):1 201-1 205.

LI Xuemin, JIA Guangqun, CAO Yanzhong, et al. Simultaneous determination of $\delta^{13}\text{C}$ values of glycerol and ethanol in wine by liquid chromatography coupled with isotope ratio mass spectrometry[J]. Chinese Journal of Chromatography, 2013, 31(12): 1 201-1 205(in Chinese).

- [8] KELLY S, PARKER I, SHARMAN M, et al. Assessing the authenticity of single seed vegetable oils using fatty acid stable carbon isotope ratios[J]. Food Chemistry, 1997, 59(2): 181-186.
- [9] AI G, SUN T, DONG X. Gas chromatography/isotope ratio mass spectrometry: Analysis of methanol, ethanol and acetic acid by direct injection of aqueous alcoholic and acetic acid samples[J]. Rapid Communications in Mass Spectrometry, 2014, 28(15): 1 674-1 682.
- [10] 刘文贵,唐明霞. 提高气体同位素质谱计线性的研究[J]. 化学研究与应用, 2010, (12): 1 569-1 572.
- LIU Wengui, TANG Mingxia. How to improve the linearity of gas isotope mass spectrometer[J]. Chemical Research and Application, 2010, (12): 1 569-1 572(in Chinese).
- [11] 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.
- JIN Qingzhe, XIE Feng, DING Zhihua, et al. Detection of blend of corn oil and peanut oil by carbon isotope ratio[J]. Journal of the Chinese Cereals and Oils Association, 2010, 25(5): 95-99(in Chinese).
- [12] 金青哲,施峰华,谢峰,等. 碳同位素比值法检测棕榈油掺入玉米油的研究[J]. 中国油脂, 2009, 34(1): 73-75.
- JIN Qingzhe, SHI Fenghua, XIE Feng, et al. Detection of palm oil adulterated into corn oil by carbon isotope ratio method[J]. China Oils and Fats, 2009, 34(1): 73-75(in Chinese).
- [13] LEE D S, NOH B S, BAE S Y, et al. Characterization of fatty acids composition in vegetable oils by gas chromatography and chemometrics[J]. Analytica Chimica Acta, 1998, 358(2): 163-175.
- [14] SPANGENBERG J E, MACKO S A, HUNZIKER J. Characterization of olive oil by carbon isotope analysis of individual fatty acids: Implications for authentication[J]. Journal of Agricultural & Food Chemistry, 1998, 46(10): 4 179-4 184.
- [15] ZHANG B L, BUDDRUS S, TRIERWEILER M, et al. Characterization of glycerol from different origins by ^2H - and ^{13}C -NMR studies of site-specific natural isotope fractionation[J]. J Agric food Chem, 1998, (4): 1 374-1 380.
- [16] 焦杏春,王广,叶传永,等. 样品前处理过程中多环芳烃的稳定碳同位素分馏[J]. 岩矿测试, 2010, (3): 207-211.
- JIAO Xingchun, WANG Guang, YE Chuan-yong, et al. Stable carbon isotope fractionation of polycyclic aromatic hydrocarbons during the sample preparation process[J]. Rock and Mineral Analysis, 2010, (3): 207-211(in Chinese).
- [17] FRONZA G, FUGANTI C, GRASELLI P, et al. $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{18}\text{O}$ -values of glycerol of food fats[J]. Rapid Communications in Mass Spectrometry Rcm, 2001, 15(10): 763-736.
- [18] CAMIN F, LARCHER R, PERINI M, et al. Characterisation of authentic Italian extra-virgin olive oils by stable isotope ratios of C, O and H and mineral composition[J]. Food Chemistry, 2010, 118(4): 901-909.
- [19] FRONZA G, FUGANTI C, GRASELLI P, et al. Determination of the ^{13}C content of glycerol samples of different origin[J]. J Agric Food Chem, 1998, 46(2): 477-480.