

元素分析-碳同位素比值质谱法 在酿造酱油掺假鉴别中的应用

谭梦茹¹, 林宏², 沈崇钰², 吴斌², 张睿²,
丁涛², 费晓庆², 杨功俊¹

(1. 中国药科大学药学院, 江苏南京 211198;

2. 江苏出入境检验检疫局食品实验室, 江苏南京 210001)

摘要:为了加强对酱油的品质监管,采用元素分析-同位素比值质谱法(EA-IRMS)对国内酱油掺假情况进行了研究。基于来自国内各地区、各种类的86个纯正酿造酱油的碳同位素比值($\delta^{13}\text{C}$ 值)数据库,提出了纯正酿造酱油中氨基酸 $\delta^{13}\text{C}$ 值应不大于 -21.50% 。依据这个判定准则,对58个日常样本进行检测,发现其中15个酿造酱油样品被掺入了酸水解蛋白调味液。实验结果表明,采用元素分析-碳同位素比值质谱法能够评估酱油的品质,可以作为酿造酱油品质保障和掺假鉴定的有效手段。

关键词:酿造酱油;元素分析-同位素比值质谱法(EA-IRMS);掺假;酸水解蛋白调味液

中图分类号:O657.63 **文献标志码:**A **文章编号:**1004-2997(2015)04-0334-07

doi:10.7538/zpxb.youxian.2015.0016

Detection of Fermented Soy Sauce Adulteration Using Elemental Analyzer-Carbon Isotope Ratio Mass Spectrometry

TAN Meng-ru¹, LIN Hong², SHEN Chong-yu², WU Bin²,
ZHANG Rui², DING Tao², FEI Xiao-qing², YANG Gong-jun¹

(1. College of Pharmacy, China Pharmaceutical University, Nanjing 211198, China;

2. Laboratory of Food, Jiangsu Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau, Nanjing 210001, China)

Abstract: In order to strengthen the supervision of the quality of fermented soy sauce (FSS), a method for FSS adulteration identification was established using elemental analyzer-isotope ratio mass spectrometry (EA-IRMS). Base on the $\delta^{13}\text{C}$ values of 86 authentic FSS samples from different production areas, the $\delta^{13}\text{C}$ value limit for authentic FSS was proposed: the $\delta^{13}\text{C}$ value of the amino acid in FSS should be lower than or equal to -21.5% . Based on the above criteria, 15 soy sauce samples are confirmed adultera-

收稿日期:2014-07-21;修回日期:2014-11-05

基金项目:江苏出入境检验检疫局科技计划项目(2013KJ41);国家自然科学基金(21275162);“青蓝工程”项目资助

作者简介:谭梦茹(1992—),女(汉族),内蒙古根河人,研究生,药物分析专业。E-mail: tiantan1289@sina.com

通信作者:费晓庆(1983—),男(汉族),江苏如东人,工程师,从事食品分析与食品掺假鉴别研究。E-mail: dii01208@163.com

杨功俊(1969—),男(汉族),江苏如东人,副教授,从事电化学分析及现代药物分析研究。E-mail: gjyang@cpu.edu.cn

网络出版时间:2015-05-26;网络出版地址: <http://www.cnki.net/kcms/detail/11.2979.TH.20150526.0921.009.html>

ted with acid hydrolyzed protein seasoning(AHPS) in 58 commercial soy sauce samples. As a conclusion, the EA-IRMS method, as a tool of quality assurance and adulteration identification, can effectively assess the quality of fermented soy sauce.

Key words: fermented soy sauce; elemental analyzer-carbon isotope ratio mass spectrometry (EA-IRMS); adulteration; acid hydrolyzed protein seasoning

酿造酱油(FSS)是以富含蛋白质的豆类和富含淀粉的谷类等为主要原料,在微生物、酶的发酵作用下,形成的具有特殊色、香、味的调味汁液^[1]。配制酱油是指以酿造酱油为主体,与酸水解蛋白调味液(AHPS,包括酸水解植物蛋白调味液和酸水解动物蛋白调味液)、食品添加剂等配制而成的液体调味品^[2]。酿造酱油的主要营养成分为氨基酸、糖类,因其具有良好的风味、丰富的营养,一直是人们烹饪首选的调味品。但是基于生产成本的因素,一部分生产商为了获取不当利益以配制酱油冒充酿造酱油。

卫生部发布的《食品中可能违法添加的非食用物质和易滥用的食品添加剂名单(第三批)》中指出,禁止在酱油中掺入由酸水解动物蛋白获得的毛发水,此外,在配制酱油中,FSS含量应不少于50%,且产品名称应标注为“配制酱油”。但目前市售酱油均标注为酿造酱油,这有可能存在以配制酱油冒充酿造酱油的情况。由于酿造酱油的掺假行为对调味品市场造成了极大的负面影响,损害了广大消费者的身体健康和经济利益,因此,有必要开发一种有效、灵敏的检测方法来鉴定酱油中是否存在外源性的AHPS。

目前,关于酿造酱油掺假鉴别的方法主要有气相色谱法^[3]、电子鼻法^[4]、高效液相色谱-串联质谱法^[5]、气相色谱-质谱法^[6]、红外光谱法^[7]等,这些方法大都无法鉴别水解动物蛋白的掺假,并且存在操作复杂、检测成本高、检测过程存在有机试剂污染等问题。

在酱油的检测标准SN/T 3262—2012、SB/T 10417—2007和SB 10338—2000中^[8-10]仅规定了酱油中乙酰丙酸和氯丙醇这两个检测指标。但李国基等^[3]指出仅通过乙酰丙酸含量无法有效鉴别酱油的掺假,另外也有研究发现,通过改进生产工艺降低水解蛋白调味液中氯丙醇含量^[11]可以解决氯丙醇污染的问题。因此,为了准确地鉴定酿造酱油中的掺假,需要建立

新的指标和方法。植物光合作用的不同代谢途径在碳同位素上的生物歧视效应,使得碳-3和碳-4两种代谢途径产物的 $\delta^{13}\text{C}$ 值有较大差异。酿造酱油的主要成分之一氨基酸来源于大豆中蛋白质的降解,由于大豆为碳-3代谢植物,最终酱油所含氨基酸为碳-3代谢产物。若酸水解植物蛋白的原料为玉米蛋白,由于玉米为碳-4代谢植物,水解所得的AHPS为碳-4代谢产物;另外,Raghavan等^[12]研究表明,酸水解动物蛋白的原料(毛发、胶原蛋白等)的 $\delta^{13}\text{C}$ 值也体现为碳-4代谢产物,并且采用盐酸水解这些动物蛋白,得到的产物氨基酸也被证明为碳-4代谢产物。因此可以利用两种代谢途径产物 $\delta^{13}\text{C}$ 值的差异建立鉴别酿造酱油掺假的方法。

近年来,稳定同位素质谱技术逐渐成为鉴别食品成分掺假、产地溯源的一种有效而又绿色无污染的手段。目前,可以通过该技术实现对各种食品,如蜂蜜、油脂、葡萄酒、调味品等的掺假鉴定^[13-19],并可实现对果汁、乳制品和蔬菜等食品的产地溯源^[10-22]。例如,费晓庆等^[23]利用元素分析-同位素比值质谱联用法有效鉴定了蜂王浆中外源性碳-4植物糖的掺假。

本研究拟利用元素分析-同位素比值质谱(EA-IRMS)法对酿造酱油中掺入AHPS的检测进行初步研究,通过收集86个来自国内各个品种的纯正酿造酱油,建立酿造酱油的 $\delta^{13}\text{C}$ 值数据库,提出鉴别酿造酱油中掺入碳-4来源AHPS的方法,以期为我国有关监管部门进一步开展酿造酱油的品质、真实性的监管工作提供科学根据和技术支持。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

Flash 2500型元素分析仪,DELTA V Advantage同位素质谱仪:美国Thermo Scientific公司产品;FD115型恒温干燥箱:德国Bingder

公司产品;锡杯(5 mm×3.5 mm):英国 Element microanalysis公司产品;RJ-LDL-50G型低速大容量多管离心机:无锡市瑞江分析仪器有限公司产品;WH-861型涡旋混合器:太仓市华利达实验设备有限公司产品。

碳同位素标准物质 IA-R005 ^{13}C 甜菜糖($\delta^{13}\text{C}$ 值为 -26.03%):英国 Sercon 公司产品;氢氧化钙和硫酸:均为分析纯,南京化学试剂厂产品;实验用水:煮沸后冷却的无二氧化碳蒸馏水。

1.2 样品前处理

86个酿造酱油样品来自于国内不同地区的生产商,这些样本来源可靠,确认为酿造酱油。酱油品种涵盖了高盐稀态发酵酱油、高盐固稀发酵酱油、低盐固体发酵酱油3种主要生产方式,产地包括广东、四川、山东、北京、江苏、辽宁、内蒙古、黑龙江、安徽、湖北、贵州、甘肃和云南等省份。58个待检测的酱油样本(标签均标注为酿造酱油)和15个酸水解调味液样品来自国内超市,或是调味品企业委托检测的样品。以上样品均在 $4\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下密封保存。

样品前处理过程参照文献[24],称取约10 g均匀样品于50 mL离心管中,加入10 mL蒸馏水,用涡旋混合器均质2 min后倒入1 mL塑料离心管中,用 $5\text{ }\mu\text{L}$ 微量进样器移取 $1\text{ }\mu\text{L}$ 试样至锡杯中,用于酱油 $\delta^{13}\text{C}$ 值的测定,每个样品平行测定2次,取平均值,相对偏差不超过 0.30% 。

称取约10 g均匀样品于50 mL离心管中,加入10 mL蒸馏水和1.2 g氢氧化钙,用涡旋混合器均质2 min后于 $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ 水浴中恒温3 min,以 $3\ 000\text{ r/min}$ 离心5 min,将上层清液转移至另一50 mL离心管中。上清液用 0.1 mol/L 硫酸调节pH至5.0,于 $4\text{ }^{\circ}\text{C}$ 过夜沉淀后取出,用 $5\text{ }\mu\text{L}$ 微量进样器移取 $1\text{ }\mu\text{L}$ 上清液至锡杯中,用于酱油中糖的 $\delta^{13}\text{C}$ 值测定,每个样品平行测定2次,取平均值,相对偏差不超过 0.30% 。

在第一次离心所得的沉淀物中加入40 mL蒸馏水,用涡旋混合器均质2 min,充分洗涤,再离心5 min后弃去上层清液,如此反复离心3次。获得的沉淀物置于恒温干燥箱中,于 $75\text{ }^{\circ}\text{C}$ 烘干后,移取约1 mg粉末至锡杯中,用于测定酱油中氨基酸的 $\delta^{13}\text{C}$ 值,每个样品平行测定2次,取平均值,相对偏差不超过 0.30% 。

1.3 实验条件

1.3.1 元素分析仪条件 氧化管温度: $950\text{ }^{\circ}\text{C}$;还原管温度: $680\text{ }^{\circ}\text{C}$;气相色谱柱温箱温度: $50\text{ }^{\circ}\text{C}$;载气(He)流速: 120 mL/min ;氧气流速: 250 mL/min ;氧化时间:3 s。

1.3.2 同位素质谱仪条件 离子化方式:电子轰击离子化(EI);氦气压力: 100 kPa ;二氧化碳压力: 100 kPa ;离子源电压: 2.97 kV ;真空度: $1.8\times 10^{-4}\text{ Pa}$ 。

2 结果与讨论

本实验样品的 $\delta^{13}\text{C}$ 值由Isodat 3.0软件直接给出。其中, $\delta^{13}\text{C}$ 值的计算是基于一个国际标准物质Vienna peedee belemnite standard(VPDB)^[17],计算公式为:

$$\delta^{13}\text{C} = (R_{\text{sample}} - R_{\text{VPDB}}) / R_{\text{VPDB}} \times 1\ 000 \quad (1)$$

式中, R_{sample} 为样品的 ^{13}C 与 ^{12}C 的同位素比值, $R_{\text{VPDB}} = 0.011\ 237\ 2$ 。

在测定样品时,每间隔10个样品需测定一次碳同位素标准物质,进行系统稳定性评价,该标准物质所测得的 $\delta^{13}\text{C}$ 值应与证书标明值的偏差在 0.30% 范围内。

同时,为评估整个实验的重现性,选取一个酿造酱油样本,连续40天检测该样本的酱油 $\delta^{13}\text{C}$ 值、糖 $\delta^{13}\text{C}$ 值和氨基酸 $\delta^{13}\text{C}$ 值,所得结果的相对标准偏差分别为 1.27% 、 0.95% 和 1.42% ,可见本方法的数据重现性较好,能满足检测酱油及其组分 $\delta^{13}\text{C}$ 值的要求。

2.1 酱油中氨基酸和糖分离过程的优化

从酿造酱油的营养成分表中可以看出其主要成分为糖和氨基酸,测定糖和氨基酸的 $\delta^{13}\text{C}$ 值需要将两者从酱油中分离。

本实验通过加入氢氧化钙与氨基酸反应形成沉淀后离心,得到的上清液为糖,沉淀为氨基酸钙盐,从而达到两者分离的目的。若加入氢氧化钙的量不足,氨基酸不能完全沉淀,则上清液中仍有少量氨基酸,影响糖的 $\delta^{13}\text{C}$ 值;若加入氢氧化钙的量过多,将造成试剂浪费。因此氢氧化钙的加入量成为需要优化的因素。实验选取一个酿造酱油样本,在10 g均匀样品中加入10 mL蒸馏水,然后分别加入0.4、0.8、1.2、1.6、2.0 g氢氧化钙,测定上清液和沉淀的 $\delta^{13}\text{C}$ 值,结果列于表1。从表1可以看出,在不同加

入量情况下,氨基酸 $\delta^{13}\text{C}$ 值的变化很小,这从另一个角度说明了方法的重复性较好,但是在氢氧化钙加入量为 0.4 g 和 0.8 g 时,糖的 $\delta^{13}\text{C}$ 值相对于其他 3 个加入量明显偏负,这是由于氨基酸沉淀未完全,上清液中含有 $\delta^{13}\text{C}$ 值偏负的氨基酸,从加入量为 1.2 g 开始,糖的 $\delta^{13}\text{C}$ 值趋于稳定,表明氨基酸已沉淀完全。因此选取氢氧化钙的加入量为 1.2 g。

表 1 不同氢氧化钙加入量下的糖和氨基酸的 $\delta^{13}\text{C}$ 值
Table 1 $\delta^{13}\text{C}$ values of sugar and amino acid with different amount of calcium hydroxide

氢氧化钙加入量/g	糖 $\delta^{13}\text{C}$ 值/ ‰	氨基酸 $\delta^{13}\text{C}$ 值/ ‰
0.4	-24.35	-25.25
0.8	-24.13	-25.21
1.2	-23.60	-25.36
1.6	-23.64	-25.12
2.0	-23.63	-25.14

由于酱油中含有一定量的糖,第一次离心后会有一些糖附着在沉淀上,本实验采用 40 mL 水洗涤和 3 次离心的方法去除糖对氨基酸 $\delta^{13}\text{C}$ 值测定的干扰。为了验证该方法的效果,在一个标签为含糖量 10% 的酿造酱油样本中,再加入适量的蔗糖($\delta^{13}\text{C}$ 值为 -12.14‰),配制成含糖量为 20% 和 30% 的样本,3 个样本按照 1.2 节进行样品前处理并测定氨基酸 $\delta^{13}\text{C}$ 值。原样本、含糖 20% 样本、含糖 30% 样本的氨基酸 $\delta^{13}\text{C}$ 值分别为 -24.86‰ 、 -25.09‰ 和 -24.94‰ 。结果表明,尽管加入更多不同含量的糖溶液,并且蔗糖的 $\delta^{13}\text{C}$ 值与自身氨基酸的 $\delta^{13}\text{C}$ 值相差悬殊,但在该前处理条件下得到的沉淀中并无糖残留,说明本方法能够有效去除沉淀物上残留的糖。

2.2 EA-IRMS 法检测酱油和 AHPS

本工作采用 EA-IRMS 法对 86 个纯正酿造酱油样品进行检测,分别测定酱油 $\delta^{13}\text{C}$ 值、酱油中糖 $\delta^{13}\text{C}$ 值和氨基酸 $\delta^{13}\text{C}$ 值。结果表明:酱油 $\delta^{13}\text{C}$ 值在 -25.69‰ ~ -18.45‰ 范围内,均值为 -23.66‰ ;酱油中糖 $\delta^{13}\text{C}$ 值在 -24.81‰ ~ -16.63‰ 范围内,均值为 -22.15‰ ;酱油中氨基酸 $\delta^{13}\text{C}$ 值在 -25.88‰ ~ -21.59‰ 范围内,均值为 -24.57‰ 。3 种 $\delta^{13}\text{C}$ 值中,氨基酸 $\delta^{13}\text{C}$

值相对于其他两个明显偏负,并且仅有氨基酸 $\delta^{13}\text{C}$ 值大致呈正态分布,示于图 1。

同样,采用 EA-IRMS 法对 58 个酱油样本进行检测。结果表明:这些酱油的 $\delta^{13}\text{C}$ 值在 -25.59‰ ~ -12.93‰ 范围内,均值为 -22.41‰ ;糖的 $\delta^{13}\text{C}$ 值在 -25.14‰ ~ -13.75‰ 范围内,均值为 -21.89‰ ;氨基酸的 $\delta^{13}\text{C}$ 值在 -25.83‰ ~ -12.22‰ 范围内,均值为 -22.49‰ ,分布情况示于图 2。

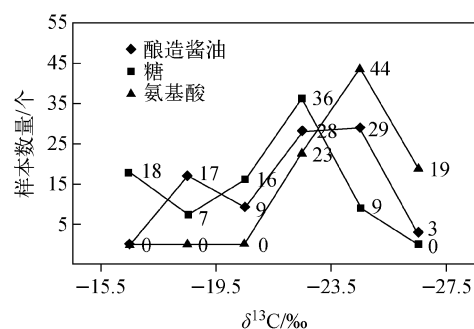


图 1 酿造酱油、酱油中糖和氨基酸的 $\delta^{13}\text{C}$ 值分布图

Fig. 1 $\delta^{13}\text{C}$ values distribution of the authentic FSS, sugar and amino acid in FSS

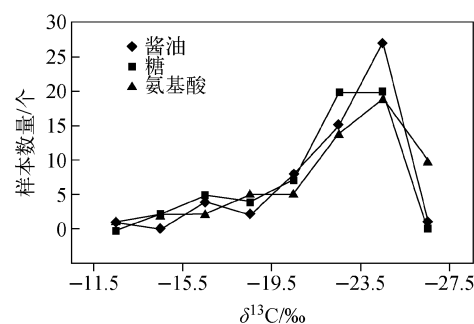


图 2 日常检测样本酱油、酱油中糖和氨基酸的 $\delta^{13}\text{C}$ 值分布图

Fig. 2 $\delta^{13}\text{C}$ values distribution of soy sauce, sugar and amino acid for daily samples

另外,对 15 个酸水解调味液样品进行 EA-IRMS 检测。结果表明:AHPS 的 $\delta^{13}\text{C}$ 值在 -24.58‰ ~ -12.58‰ 范围内,均值为 -17.51‰ ;糖的 $\delta^{13}\text{C}$ 值在 -24.82‰ ~ -12.33‰ 范围内,均值为 -17.28‰ ;氨基酸的 $\delta^{13}\text{C}$ 值在 -23.92‰ ~ -12.79‰ 范围内,均值为 -17.71‰ 。在某些调味液中未提取出糖,可能是水解原料中并无淀粉。

2.3 酱油的掺假鉴别应用

由于酱油的组分较为复杂,本工作研究了酱油中其他微量组分对氨基酸 $\delta^{13}\text{C}$ 值测定的影响。除了主要原料(水、食用盐、大豆和淀粉类谷物),酿造酱油配料表所列的配料包括:防腐剂类(山梨酸钾、苯甲酸钠)、甜味剂类(三氯蔗糖)、增鲜剂类(谷氨酸钠、5'-呈味核苷酸二钠)、色素类(焦糖色)。从这些组分的分子结构考虑,与氢氧化钙一起沉淀的组分可能有山梨酸钾、苯甲酸钠、谷氨酸钠、5'-呈味核苷酸二钠。

采用高效液相色谱法^[25]测定了86个酿造酱油中山梨酸、苯甲酸含量,两种组分含量分别在未检出~500 mg/kg 和未检出~450 mg/kg 范围内,符合 GB 2760—2011^[26] 中1 g/kg 的限量要求;而86个酿造酱油的标签表明,氨基酸含量在60~127 g/kg 范围内,从含量角度考虑,即使添加的山梨酸钾、苯甲酸钠为碳-4来源产物,对氨基酸 $\delta^{13}\text{C}$ 值测定的影响也可忽略。林耀盛等^[27]研究的30种酱油中5'-呈味核苷酸二钠的含量在28.6~200 mg/kg 范围内,同样从含量角度考虑,认为可忽略该类组分对氨基酸 $\delta^{13}\text{C}$ 值测定的影响。另外,本研究测定了23个谷氨酸钠市售样本的 $\delta^{13}\text{C}$ 值,结果在-25.50‰~-24.00‰范围内,为碳-3代谢产物,对氨基酸 $\delta^{13}\text{C}$ 值测定同样没有影响。

从86个FSS的 $\delta^{13}\text{C}$ 值数据中可以看出,某些酱油和其中糖的 $\delta^{13}\text{C}$ 值已显示了碳-4代谢产物的特征,造成这种现象的原因在于酱油生产企业加入了白砂糖,而白砂糖中的甘蔗糖正是碳-4代谢产物,甘蔗糖与酱油自身的碳-3植物糖一起贡献了最终的糖 $\delta^{13}\text{C}$ 值。由于各个厂家加入的甘蔗糖含量不一,最终导致酱油和糖的 $\delta^{13}\text{C}$ 值不呈正态分布。

由于加入的白砂糖并不会影响氨基酸的 $\delta^{13}\text{C}$ 值,而FSS的氨基酸来源于碳-3植物大豆,应体现碳-3代谢产物的 $\delta^{13}\text{C}$ 值特征。基于以上原因,本研究选取氨基酸 $\delta^{13}\text{C}$ 值作为鉴别FSS中是否掺入碳-4来源AHPS的指标。86个FSS中氨基酸 $\delta^{13}\text{C}$ 值在-25.88‰~-21.59‰范围内,均值为-24.57‰,较好的体现了碳-3代谢产物特征。基于以上论述,提出FSS应满足氨基酸 $\delta^{13}\text{C}$ 值不大于-21.50‰。

依据此要求,59个日常检测样本中有15个

样本的氨基酸 $\delta^{13}\text{C}$ 值大于-21.50‰,初步认为这些样本中掺入了碳-4来源的AHPS。为了进一步确证这15个样本为掺假样本,采用气相色谱-同位素比值质谱法对其中乙酰丙酸的情况进行了研究,测定采用的气相色谱条件参照SB/T 10417—2007^[4]。结果表明,这15个样本中乙酰丙酸的 $\delta^{13}\text{C}$ 值在-10.50‰~-14.50‰范围内,显示了碳-4代谢产物的特征,从而确证了这些样本的确掺入了碳-4来源的AHPS。以其中一个掺假酱油为例,样本的整体 $\delta^{13}\text{C}$ 值为-22.32‰,仅从这个碳-3特征的数值无法有效鉴别为掺假样本,但其氨基酸 $\delta^{13}\text{C}$ 值为-20.66‰,由此可判定该样本为掺假酱油,这从另一个角度证明了采用氨基酸 $\delta^{13}\text{C}$ 值作为判定指标更为有效。

15个AHPS样本中有11个被确认不符合FSS的 $\delta^{13}\text{C}$ 值要求,其中6个水解动物蛋白调味液全部不符合要求,9个水解植物蛋白调味液有5个样本不符合要求,其余符合要求的4个样本应该是水解了碳-3来源的植物蛋白最终产物。

为了进一步验证该方法的有效性,选取一个酿造酱油与AHPS按照不同的比例混合,测定样本中氨基酸 $\delta^{13}\text{C}$ 值,结果示于图3。从图3可以看出,当掺入AHPS达到15%及以上时,即被鉴别为掺假酱油。

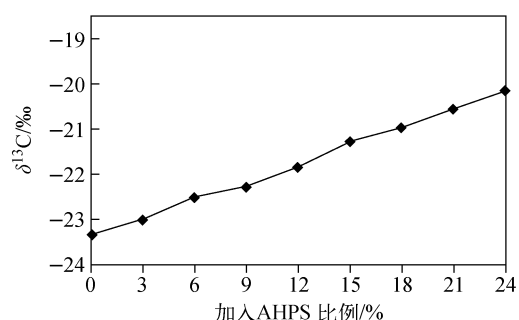


图3 掺入不同比例AHPS的酱油 $\delta^{13}\text{C}$ 值变化图

Fig. 3 Plot of $\delta^{13}\text{C}$ value of amino acid vs percentage of AHPS addition

3 结论

本实验利用元素分析-碳同位素比值质谱法对国内各地区、各种类共86个酱油样本的 $\delta^{13}\text{C}$ 值进行了研究,初步建立了纯正酿造酱油

的 $\delta^{13}\text{C}$ 值数据库,提出鉴别酱油掺入酸水解蛋白调味液的方法。在 59 个样本中鉴定出 15 个样本掺入了外源性的酸水解蛋白调味液。因此,该方法能够评估酱油的品质,可以作为酿造酱油品质保障和掺假鉴定的有效手段。

同时,该方法还存在一些不足之处,如只能鉴别碳-4 来源的酸水解蛋白调味液掺假,对于碳-3 来源的调味液掺假无能为力。今后,在工作中可考虑结合液相色谱-稳定同位素技术测定其中各种氨基酸的 $\delta^{13}\text{C}$ 值,基于酿造酱油和酸水解蛋白调味液在氨基酸组成和 $\delta^{13}\text{C}$ 值差异的角度提出更为全面有效的鉴别方法。

参考文献:

- [1] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局. GB 18186—2000 酿造酱油[S]. 北京:中国标准出版社,2001.
- [2] 中华人民共和国商务部. SB/T 10336—2012 配制酱油[S]. 北京:中国标准出版社,2012.
- [3] 李国基,耿予欢. 酱油、酸水解植物蛋白、焦糖色素中乙酰丙酸的测定[J]. 中国酿造,2005,24(9):51-52.
LI Guoji, GENG Yuhuan. Determination of levulinic acid in soy sauce, hydrolyzed vegetable protein and caramel[J]. China Brewing, 2005, 24(9): 51-52(in Chinese).
- [4] 许荣华,张琦,闫喜霜,等. 电子鼻判别酱油品质及酿造酱油添加比例研究[J]. 中国调味品,2011,36(6):41-45.
XU Ronghua, ZHANG Qi, YAN Xishuang, et al. The research on the identification of the quality of soy sauce and the added ratio of fermented soy sauce by electronic nose[J]. China Condiment, 2011, 36(6): 41-45(in Chinese).
- [5] 陈媛,吴惠勤,杭义萍,等. 高效液相色谱串联质谱法测定酱油中水解氨基酸[J]. 中国酿造,2012,31(11):155-158.
CHEN Yuan, WU Huiqin, HANG Yiping, et al. HPLC-MS/MS to determine hydrolysis of amino acids in soy sauce[J]. China Brewing, 2012, 31(11): 155-158(in Chinese).
- [6] 杨荣,吴惠勤,黄晓兰,等. 酿造酱油和酸水解植物蛋白调味液特征挥发性成分分析[J]. 精细化工,2013,30(2):187-192.
YANG Rong, WU Huiqin, HUANG Xiaolan, et al. Composition analysis of the characteristic
- volatile compounds of fermented soy sauces and acid-HVP and its application[J]. Fine Chemicals, 2013, 30(2): 187-192(in Chinese).
- [7] 邱丹丹,刘嘉,于春焕,等. 酿造酱油与配制酱油的红外光谱鉴别研究[J]. 食品科学,2010,31(24):322-324.
QIU Dandan, LIU Jia, YU Chunhuan, et al. Discrimination of fermented soy sauce and blended soy sauce by FT-IR[J]. China Condiment, 2010, 31(24): 322-324(in Chinese).
- [8] 中华人民共和国国家进出口商品检验局. SN/T 3262—2012 进出口酱油检验规程[S]. 北京:中国标准出版社,2013.
- [9] 中华人民共和国商务部. SB/T 10417—2007 酱油中乙酰丙酸的测定方法[S]. 北京:中国标准出版社,2007.
- [10] 国家国内贸易局. SB/T 10338—2000 酸水解植物蛋白调味液[S]. 北京:中国标准出版社,2000.
- [11] 江新业. 酸水解植物蛋白调味液中中氯丙醇的危害与控制[J]. 中国食品添加剂,2013,(S1):164-171.
JIANG Xinye. Hazard and control of chloropropanols in acid hydrolyzed vegetable protein seasoning[J]. China Food Additives, 2013, (S1): 164-171(in Chinese).
- [12] RAGHAVAN L M, MCULLAGH J S O, LYN-
NERUP N, et al. Amino acid $\delta^{13}\text{C}$ analysis of hair proteins and bone collagen using liquid chromatography/isotope ratio mass spectrometry: Paleodietary implications from intra-individual comparisons[J]. Rapid Commun Mass Spectrom, 2010, 24(5): 541-548.
- [13] ELFLEIN L, RAEZKE K P. Improved detection of honey adulteration by measuring differences between $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ stable carbon isotope ratios of protein and sugar compounds with a combination of elemental analyzer-isotope ratio mass spectrometry and liquid chromatography-isotope ratio mass spectrometry ($\delta^{13}\text{C}$ -EA/LC-IRMS)[J]. Apidologie, 2008, 39(5): 574-587.
- [14] 费晓庆,吴斌,沈崇钰,等. 液相色谱/元素分析-同位素比值质谱联用法鉴定蜂蜜掺假[J]. 色谱,2011,29(1):15-19.
FEI Xiaoqing, WU Bin, SHEN Chongyu, et al. Honey adulteration detection using liquid chromatography/elemental analysis isotope ratio mass

- spectrometry[J]. Chinese Journal of Chromatography, 2011, 29(1): 15-19(in Chinese).
- [15] HRASTAR R, PETRISIC M G, OGRINC N, et al. Fatty acid and stable carbon isotope characterization of camelina sativa oil: Implications for authentication[J]. J Agric Food Chem, 2009, 57(2): 579-585.
- [16] GUYON F, GAILLARD L, SALAGOITY M H, et al. Intrinsic ratios of glucose, fructose, glycerol and ethanol $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ isotopic ratio determined by HPLC-co-IRMS: Toward determining constants for wine authentication[J]. Anal Bioanal Chem, 2011, 401(5): 1 551-1 558.
- [17] CABANERO A I, RECIO J L, RUPEREZ M. Simultaneous stable carbon isotopic analysis of wine glycerol and ethanol by liquid chromatography coupled to isotope ratio mass spectrometry [J]. J Agric Food Chem, 2010, 58(2): 722-728.
- [18] 钟其顶,王道兵,熊正河. 固态法白酒与固液法白酒的同位素鉴别技术[J]. 质谱学报, 2014, 35(1): 66-71.
ZHONG Qiding, WANG Daobing, XIONG Zhenghe. Application of stable isotope technique on distinguish between chinese spirit by traditional fermentation and Chinese spirit made from traditional and liquid fermentation[J]. Journal of Chinese Mass Spectrometry Society, 2014, 35(1): 66-71(in Chinese).
- [19] THOMAS F, JAMIN E. ^2H NMR and ^{13}C -IRMS analyses of acetic acid from vinegar, ^{18}O -IRMS analysis of water in vinegar: International collaborative study report[J]. Analytica Chimica Acta, 2009, 649(1): 98-105.
- [20] LI G C, WU Z J, WANG Y H, et al. Identification of geographical origins of Schisandra fruits in China based on stable carbon isotope ratio analysis[J]. Eur Food Res Technol, 2011, 232(5): 797-802.
- [21] 崔琳琳,刘卫国. 碳同位素在不同奶源鉴别中的应用探讨[J]. 质谱学报, 2011, 32(3): 164-169.
CUI Linlin, LIU Weiguo. The application exploration of carbon stable isotope ratio in identification of fresh milks with different of sources[J]. Journal of Chinese Mass Spectrometry Society, 2011, 32(3): 164-169(in Chinese).
- [22] 李光德,秦凤琴,诸葛玉平,等. 应用稳定同位素分析北京地区有机蔬菜和土壤氮素特征[J]. 农业环境科学学报, 2013, 32(8): 1 602-1 608.
LI Guangde, QIN Fengqin, ZHUGE Yuping, et al. Identification of nitrogen isotope for organic vegetables and soils in Beijing, China[J]. Journal of Agro-Environment Science, 2013, 32(8): 1 602-1 608(in Chinese).
- [23] 费晓庆,沈崇钰,吴斌,等. 元素分析-碳同位素比值质谱法在蜂王浆掺假鉴定中的应用[J]. 质谱学报, 2014, 35(2): 144-148.
FEI Xiaoqing, SHEN Chongyu, WU Bin, et al. Detection of royal jelly adulteration using elemental analyzer-carbon isotope ratio mass spectrometry[J]. Journal of Chinese Mass Spectrometry Society, 2014, 35(2): 144-148(in Chinese).
- [24] DD ENV 12140. Determination of stable carbon isotope ratio ($^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$) of the sugars from fruit juices, using isotope ratio mass spectrometry [S]. 1997.
- [25] 中国标准化研究院. GB/T 23495—2009 食品中苯甲酸、山梨酸和糖精钠的测定[S]. 北京: 中国标准出版社, 2009.
- [26] 中华人民共和国卫生部. GB 2760—2011 食品添加剂使用标准[S]. 北京: 中国标准出版社, 2011.
- [27] 林耀盛,刘学铭,于丰玺,等. 30种酱油中基本成分和呈味核苷酸的高效液相色谱法分析研究[J]. 中国调味品, 2012, 37(10): 69-73.
LIN Yaosheng, LIU Xueming, YU Fengxi, et al. Study of main composition and IMP & GMP in 30 kinds of soy sauce with HPLC[J]. China Condiment, 2012, 37(10): 69-73(in Chinese).