

赛默飞在线气体平衡装置 - 稳定同位素质谱仪 (GB-IRMS) 对椰子水中水同位素的测试及掺水研究

马潇

赛默飞世尔科技 (中国) 有限公司

关键词：椰子水；氢氧稳定同位素；真实性鉴别

摘要

针对非浓缩还原椰子水饮料面临的外源水非法添加风险，本研究旨在建立一种检测椰子水中水同位素的方法，并研究其与外源水的差异规律。本实验采集海南省文昌、琼海、定安的椰子水及其环境背景水 (自来水) 样品，测定其 $\delta^2\text{H}$ 和 $\delta^{18}\text{O}$ 值。本实验揭示了椰子水相对于自来水的显著富集特征，确立了利用 $\delta^2\text{H}$ 、 $\delta^{18}\text{O}$ 差异鉴别外源水掺假的理论前提，为椰子水掺假鉴别提供了科学依据。

1. 引言

椰子水是从青椰子中提取的天然液体，低热量且富含电解质，含钾、钠、镁矿物质，有助于补充水分和调节电解质平衡，同时含少量维生素 C 和天然糖分，适合运动后或日常饮用。

NFC 椰子水 (Not from Concentrate) 是指采用“非浓缩还原”工艺生产的纯椰子水，其核心特点是直接从新鲜椰青中压榨取汁，经巴氏杀菌后直接灌装，全程不经过浓缩、加水复原或添加糖、香精等成分^[1]。NFC 椰子水掺假主要是指在椰子水中加入水、糖等物质，冒充纯椰子水，降低成本。

近年来，稳定同位素技术已成为应对食品欺诈、验证原产地及标签真实性的关键技术手段^[2]。针对液态植物产品， $\delta^2\text{H}$ 和 $\delta^{18}\text{O}$ 作为水分子的构成元素，其数值变化主要受到自然水循

环与植物生理代谢的共同调控。一方面，植物根系吸水过程通常不发生同位素分馏，因此进入植物体内的水分初始继承了当地环境水源 (如大气降水、土壤水) 的地理背景指纹，而当地环境水源的同位素特征受纬度、海拔及降水量等地理因子的影响。另一方面，在果实发育过程中，水分经由木质部运输至叶片及果实并发生强烈蒸腾，该过程伴随着显著的非平衡动力学分馏，导致键能较弱的轻同位素 (^1H 和 ^{16}O) 优先气化逃逸，重同位素 (^2H 和 ^{18}O) 在果实汁液中发生蒸发富集，其富集程度与产地的温度、湿度等气候条件密切相关^[3]。因此，最终植物产品的 $\delta^2\text{H}$ 、 $\delta^{18}\text{O}$ 值综合反映了水源地理背景与生长气候的分馏效应，使其成为鉴别外源水及追溯地理起源的理想指标。

利用 GasBench 水平衡法测定椰子水中水的 $\delta^{18}\text{O}$ 和 $\delta^2\text{H}$ 同位素，再与椰子产地的水源的 $\delta^{18}\text{O}$ 和 $\delta^2\text{H}$ 相比较，有望判断出椰子水中是否掺入外源水。

2. 实验

2.1 仪器

Thermo Fisher Delta Q IRMS 稳定同位素质谱仪

Thermo Fisher Gas Bench Plus 在线气体平衡装置

2.2 试剂与材料

2.2.1 试剂：苯甲酸（高纯）

2.2.2 标准品：GBW04458、GBW04459、GBW04460

2.2.3 气体：含 0.3%-0.5% CO₂, He 混合气；含 1%-2% H₂, He 混合气。

2.4 样品采集与保存

本实验从中国海南省主要椰子产区采集了样品。在每个地区的采样点，分别采集新鲜椰子样品及其对应的当地自来水样品。椰子样品打开装入离心管 -18℃ 冷冻保存。水样 -4℃ 冷藏保存。

2.5 样品前处理

本实验样品前处理参考标准：SN/T 5641-2024 出口非浓缩复原果汁中水的稳定氧同位素比值测定 同位素平衡交换法^[4]。

2.5.1 椰子水氧同位素平衡处理方法

椰子水样经 0.45μm 滤膜过滤，取 500μL 注入 12mL 样品瓶中，加入 1mg 苯甲酸，拧上瓶盖密封。将 CO₂/He 混合气充满样品瓶。24℃ 恒温，平衡 24hr，使 H₂O 中 ¹⁸O 转移至 CO₂ 中，直至 CO₂ 中 ¹⁸O/¹⁶O 与 H₂O 中 ¹⁸O/¹⁶O 达到同位素平衡状态。

2.5.2 椰子水氢同位素平衡处理方法

椰子水样经 0.45μm 滤膜过滤，取 200μL 注入 12mL 样品瓶中，加入铂 (Pt) 棒催化剂，拧上瓶盖密封。将 H₂/He 混合气充满样品瓶。28℃ 恒温，平衡 1 小时，使 H₂O 中 ²H 转移至 H₂ 中，直至 H₂ 中 ²H/¹H 与 H₂O 中 ²H/¹H 达到同位素平衡状态。

水样中的氢氧同位素平衡处理方法同上。

2.6 仪器参数

表1 GasBench Plus水平衡方法

	水中δ ² H	水中δ ¹⁸ O
水样品体积	0.2mL	0.5mL
通入平衡气	1% H ₂ /He, 100mL/min, 330s	0.5% CO ₂ /He, 100mL/min, 330s
平衡	Pt催化, 1hr, 28℃	20hr, 24℃
定量环	100 μL	100 μL
重复（定量环切换）	9次	9次
GC柱	50℃	50℃
载气流速	0.5mL/min	0.5mL/min
峰检测	Start Slope 2 mV/s	Start Slope 1.2 mV/s
	End Slope 4 mV/s	End Slope 2.4 mV/s

2.7 数据分析

H、O 同位素组成采用相对于国际标准物质（RST, VSMOW）的千分差 ‰，用 δ 符号表示：

$$\delta^m X (\text{‰}) = \left(\frac{R_{\text{smpl}}}{R_{\text{st}}} - 1 \right) \times 1000 \quad \dots\dots \text{式 1}$$

在样品分析序列中，每隔 10 个样品插入多个不同同位素比值的实验室标准品，采取多点线性内插法进行数据标准化，计算公式为：

$$\delta_{\text{Smpl}}^T = \frac{\delta_{\text{WS2}}^T - \delta_{\text{WS1}}^T}{\delta_{\text{WS2}}^M - \delta_{\text{WS1}}^M} \times (\delta_{\text{Smpl}}^M - \delta_{\text{WS1}}^M) + \delta_{\text{WS1}}^T \quad \dots\dots \text{式 2}$$

式中， δ^T 表示 $\delta^2\text{H}$ 或 $\delta^{18}\text{O}$ 的真实值， δ^M 表示 $\delta^2\text{H}$ 或 $\delta^{18}\text{O}$ 的测定值，Smpl 代表样品，WS₁ 和 WS₂ 代表标准品。

3. 结果分析

3.1 椰子水和自来水氢氧稳定同位素特征分析

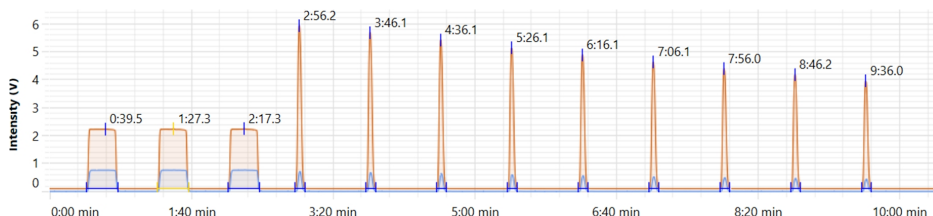


图1 GasBench H₂-H₂O平衡法测定椰子水中 $\delta^2\text{H}$ 的离子流强度-时间(Intensity-Time)的谱图分析

图 1 展示了使用 GasBench-IRMS 系统，通过 H₂-H₂O 同位素平衡方法测定水中 $\delta^2\text{H}$ 的离子流强度 - 时间 (Intensity-Time) 谱图。前面连续 3 个是参考气 H₂ 的平峰脉冲。样品气 H₂ 的 9 个脉冲在谱图上均显示为尖峰。

本实验采用本实验采用 H₂-H₂O 和 CO₂-H₂O 平衡法测定椰子水和天然水中 $\delta^2\text{H}$ 和 $\delta^{18}\text{O}$ ，最终结果显示， $\delta^2\text{H}$ 精度优于 2‰， $\delta^{18}\text{O}$ 的精度优于 0.3‰。且用 GasBench 水平衡法测定天然丰度的水样中 $\delta^{18}\text{O}$ 或 $\delta^2\text{H}$ ，不同同位素的水样品之间无记忆效应。

3.2 椰子水与自来水氢氧稳定同位素的相关性分析

对椰子水和自来水样品的氧、氢稳定同位素比值 ($\delta^{18}\text{O}$ 、 $\delta^2\text{H}$) 进行分析，发现椰子水与当地自来水在氧、氢稳定同位素组成上存在明显差异。椰子水的 $\delta^{18}\text{O}$ 和 $\delta^2\text{H}$ 平均值分别为 -0.21‰ 和 -5.02‰，高于自来水的 -5.48‰ 和 -36.64‰，说明椰子水整体上同位素更为富集。

这一结果反映出椰子水在形成过程中可能受到植物生理过程（如蒸腾作用、水分吸收与运移）的影响，导致其同位素组成与当地自来水明显不同，说明椰子水并非直接来源于当地现代大气降水，而是经历了明显的同位素分馏效应。

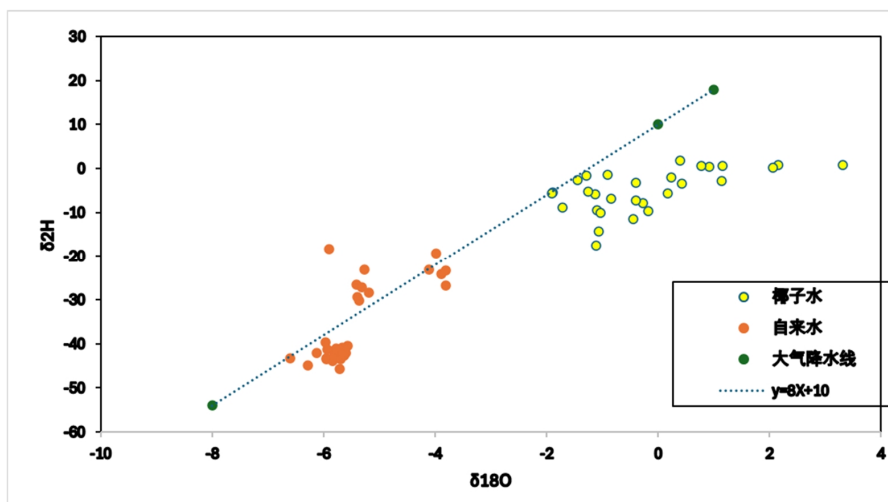


图2 GasBench水平衡法测定椰子水和当地自来水的 $\delta^{18}\text{O}$ 和 $\delta^2\text{H}$ 的结果分析

图 2 展示了椰子水与自来水在双同位素坐标系 ($\delta^2\text{H}-\delta^{18}\text{O}$) 中的空间分布格局。其中, 自来水样品簇密集分布于全球大气降水线 (GMWL) 附近, 表明其主要来源于当地大气降水, 且较少受到强烈的蒸发分馏影响, 能够代表当地环境水体的同位素本底特征。相比之下, 椰子水样品簇显著偏离 GMWL 并向右下方延伸, 呈现出典型的蒸发线特征。这种偏离轨迹与植物叶片水的蒸腾富集效应高度一致, 揭示了椰子水并非土壤水源的简单映射。椰子水的水分来源虽然始于土壤水, 但在经由木质部运输至叶片、再经韧皮部转运至果腔的过程中, 受到了蒸腾作用与代谢分馏等复杂生理过程的共同调控。

研究结果显示, 椰子水与自来水之间的稳定同位素组成存在极显著差异 ($p < 0.001$)。椰子水的 $\delta^2\text{H}$ 和 $\delta^{18}\text{O}$ 值显著高于自来水, 表明其在植物体内经历了明显的同位素分馏效应。这一发现为鉴别椰子水中是否掺入自来水提供了重要的理论依据。

4. 总结

本实验主要目的是建立一个测定椰子水中水同位素的测试方法。并且通过实验发现, 椰子水与自来水之间的稳定同位素组成存在极显著差异, 这为后续判定非浓缩复原椰子水是否掺水提供了强有力依据。最后该稳定同位素数据库为后续掺假鉴别研究奠定了基础。首先, 通过对比可疑样品与本研究建立的数据库, 可以识别不同产区椰子水的混掺现象; 其次, 基于椰子水与自来水之间的显著同位素差异, 可以为开发掺假鉴别方法提供数据支持。

5. 参考文献

- [1] Use of stable isotopes of carbon to detect coconut water adulteration. Scientia Agricola.2018.
- [2] 刘飞, 刘攀, 曹铭, 等. 稳定同位素技术在植物水分关系研究中的应用综述 [J]. 生态科学, 2020, 39(6): 224-232.
- [3] 蒋越, 李安, 靳欣欣, 等. 基于氢氧稳定同位素的桃果原汁掺水鉴别 [J]. 食品与机械, 2020, 36(9): 63-66, 210.
- [4] SN/T 5641-2024 出口非浓缩复原果汁中水的稳定氧同位素比值测定 同位素平衡交换法



赛默飞
官方微信

热线 800 810 5118
电话 400 650 5118
www.thermofisher.com

thermo scientific