

常见果汁掺假检测技术的研究进展

陈爱华, 焦必宁

(农业部柑橘果品及苗木质量监督检验测试中心, 重庆 400712)

摘 要: 对常见果汁掺假进行理化检测技术进行了综述。

关键词: 果汁掺假; 检测技术

中图分类号: TS207.7

文献标识码: A

文章编号: 1006-2513 (2007) 05-0153-04

Detection technique for discovering fruit juice adulteration

CHEN Ai-hua, JIAO Bi-ning

(The Citrus Quality Supervision, Inspection and Testing Center of
Ministry of Agriculture, Chongqing 400712)

Abstract: In this paper, the research development of detection technique on fruit juice adulteration was summarized.

Key words: fruit juice adulteration; detection technique

果汁生产中, 总有不法商贩为牟取暴利而掺杂使假, 这与为调整风味、延长贮期而加入添加剂有着质的区别。鉴于其危害, 一方面, 各国政府通过立法予以规范和打击; 另一方面, 食品分析工作者也在不遗余力地寻找鉴别掺假的有效方法。

1 前言

虽然果汁掺假方法多种多样, 令人防不胜防, 但基本上可归纳为两类: 一是完全配制型, 即糖精、糖类、色素和水等调配而成; 二是稀释掺假型, 即稀释果汁中掺入其他廉价果汁或糖类、有机酸类等。对此, 食品分析人员进行了大量研究, 并提出了一系列的分析检测方法。最为简捷的方法, 要属感官评定法, 但该方法存在过于依赖评定人员的经验等不足。于是有了标准样

品比较法, 即分析出纯果汁的化学成分, 将它们视为标准, 将待分析果汁与之比较, 便可判断真伪。如荷兰食品研究检验所列出的果汁分析内容包括 31 项^[1]。联邦德国的水果原汁 RSK 值检测方法, 所需测量项目过多, 实际推广应用, 还很困难, 而且还不能用于测量低原汁含量的果汁饮料和水果汽水的原汁含量^[2]。这样虽结果较为客观, 但检测任务繁重。我国的《橙、柑、桔汁及其饮料中果汁含量的测定》(GB/T16771-1997) 只有 6 项指标, 相比之下, 则又失之于简单。故人们提出了主要成分检测法, 即根据不同果汁, 分析其主要成分, 作为原汁含量检测判断的依据, 如以氨基酸、游离氨基酸、无机离子、异柠檬酸等评定原汁含量^[3-5]。而分析特征成分, 则具有较强的针对性, 结合现代分析技术, 显示了

收稿日期: 2007-04-06

作者简介: 陈爱华 (1971-), 男, 江西省进贤人。主要从事食品安全检测工作。

强大的生命力。本文主要就此对果汁掺假的理化检测内容和技术进行评述。

2 特征成分检测

2.1 无机成分识别法

2.1.1 稳定同位素

用稳定同位素比值分析法测定果汁的其伪,其原理是基于同位素天然丰度(含量比率)的变异。现在已发现有两种元素的同位素能帮助鉴别果汁性质,它们是碳和氧。

大多数果汁,如桔汁、橙汁、苹果汁及柠檬汁来源于 C_3 植物, ^{13}C 的负值较大。而掺假物质大多为蔗糖、玉米糖浆,来源于 C_4 植物, ^{13}C 的负值较小。所以,如果桔汁、苹果汁等果汁中掺入蔗糖,果汁中的 $^{13}C/^{12}C$ 比升高, ^{13}C 的负值就会减小^[6]。

Michael Antolovich 和 Xia Li 等^[7]采用稳定碳同位素比分析(SCIRA)检测澳大利亚商业柑桔汁纯度。Valencia 的 35 个样品的 $\delta^{13}C$ 值为 -23.8ppt 至 -24.7ppt, Navel juices 的 8 个样品的 $\delta^{13}C$ 值为 -24.1ppt 至 -24.5ppt。

Eric Jamin 和 Rea Gis Guea Rin 等^[8]采用信噪比改善因素核磁共振(SNIF-NMR)继之以高温分解同位素比质谱(pyrolysis isotope ratio mass spectrometry),分析用乙醇提取的柑桔汁中的糖的 $^{18}O/^{16}O$ 。研究了由发酵和蒸馏同位素效应(isotope effects)引起同位素分馏,表明果实中水和有机物的氧同位素比,在收获期的采摘前几天当中,都保持稳定。糖中的 ^{18}O 的富集,从开始到最终产品,乙醇表现为便利的内标,围绕水中 $^{18}O/^{16}O$ 同位素比有空间和时间变化。观察到乙醇和水之间的同位素偏离,加入水的而改变,甚至是少量的水。

2.1.2 无机离子

在果汁中存在多种无机元素,每种果汁在一定的条件下,各元素含量相对稳定。任何一元素含量异常,如过高,则可能是掺杂引起的,过低则可能是由其它成分配成的假果汁。如苹果汁中钾离子含量的平均值为 12.74mg/kg,最小值为 9.8mg/kg,如果 K^+ 含量过低,表明可能掺假或过度稀释^[9]。

Juraj Jezek 和 Milan Suhaj^[10]采用毛细管等速电泳(isotachopheresis, ITP)及 UV 检测技术,检测柑桔汁样品中的阴离子,获得特征区带(characteristic zones)与标准样对照,判断是否掺假。

2.2 有机成分识别法

2.2.1 糖类

果汁含有还原糖,可以作为辨别果汁真伪的重要指标。可采用费林试剂法,检验还原糖。待测果汁中,若有还原糖,液体立即显示红褐色或黄色混浊状,静置后有砖红色沉淀物。没有还原糖时,液体呈斐林试液本身的浅蓝色,说明该果汁可能掺假。该方法简单,灵敏度高,可用于快速鉴定。如于丽薇、蒋丽萍^[11]利用费林稀释液测定还原糖的方法,从定性和定量两个方面,对果汁饮料真假进行快速鉴别。

Jack T. W. E. Vogels 和 Loes Terwel 等^[12]以核磁共振(NMR)技术检测柑桔汁的真实性,有效地检测出蔗糖、甜菜转化糖和苯甲酸钠。

R Goodacre 和 D Hammond 等^[13]采用高温降解质谱(pyrolysis mass spectrometry)和化学统计学方法,定量分析柑桔汁中甜菜蔗糖的掺假情况。

2.2.2 有机酸辨别法

有机酸也可以为果汁真伪鉴定提供必要的信息。如苹果汁中大量柠檬酸的存在表明掺了杂,大量富马酸的存在则表明不是掺了杂便是加工过度。苹果汁柠檬酸含量同富马酸一样比较低(微量水平),如果发现苹果汁中柠檬酸含量增加,那么将证明,要么是加了梨汁,要么是人为加了柠檬酸,总之是掺了假。如果向苹果汁中加入白葡萄汁,那么很容易检测,因为葡萄汁中含有酒石酸^[9]。

韩雅珊、崔雨林^[14]研究异柠檬酸脱氢酶测定柑桔类水果及其果汁中 D-异柠檬酸的方法。先用碱水解法或沉淀法处理样品,以 D-异柠檬酸脱氢酶和 NADP 与之反应,在 340nm 处测定反应系统中生成的 NADPH 的量,即相当于 D-异柠檬酸的量。并用于测定柑桔类水果的 D-异柠檬酸含量,为果汁掺假鉴定提供有效方法。

2.2.3 固醇类

Lay-Keow Ng 和 Michel Hupe^[15]通过实验方

法证明：完全不同的固醇样品存在于菠萝汁、西番莲汁、柑桔汁和柚汁。其中：麦角甾醇（ergosterol）和豆甾醇（stigmasterol）是菠萝汁的标志固醇（sterol markers）；而西番莲汁的特征固醇是一种独特的固醇 C；柑桔汁和柚汁出现非常类似的固醇物质，两种果汁的区别在于豆甾醇/菜油甾醇（stigmasterol/campesterol）比值较高。这两种柑桔汁的己烷萃取物中，朱栾倍半萜/香柏酮（valencene/nootkatone）比值不同。

2.2.4 黄酮类

果汁中，有不少黄酮类成分是其特有成分或含量异常成分，有望用于果汁掺假的鉴定。如 Geoffrey G Pan 和 Paul A Kilmartin 等^[16]采用反向 HPLC 用于测定柑桔汁和 tangelo（蜜柑与柚子杂交品种）汁中的 polymethoxylated 黄酮物质。低水平的 sinensetin 和四甲基野黄芩素，七甲氧基黄酮（heptamethoxy）和橘皮晶（tangeretin）相对川陈皮素（nobiletin）要高，显示掺入了 tangelo 汁。 β -隐黄素（ β -cryptoxanthin）及其酯（ester）在 tangelo（蜜柑与柚子杂交品种）汁中要高于柑桔汁。该方法能检测柑桔汁中添加 tangelo（蜜柑与柚子杂交品种）汁的量为 100g/kg。

还有一些黄酮类物质为某些果汁所特有，这些物质的检出，为辨别果汁真伪提供可靠的依据。如纯桔子汁不含柚苷，葡萄柚汁中不含橘皮苷，可作为检测苹果汁掺杂的指示物。若桔汁饮

料中存在显著量的花青素和二甲花青素，则意味着可能掺入了以葡萄皮提取物作为掺假的着色剂。

2.2.5 香气成分

各种果汁香味，虽是各种呈香物质综合作用的结果，但是都具有各自的特征成分。如 Christophe Steine 和 Fre'deric Beaucousin 等^[17]采用新型的传感器阵列（Sensor array）技术，分析了纯 Valencia 柑桔汁 49 个样品的香气成分，建立数据库用于柑桔汁分类。结合 HPLC 和 GC 技术，可用于检测掺假情况。

Marialuisa Ruiz Del Castillo 和 Maria M. Caja 等^[18]采用固相萃取-气相色谱（SPME-GC）分析商业果汁饮料中的手性萜烯物质的对映异构体成分。发现比其他萜烯（芳樟醇和 α -松油醇等）含量稳定，而可作为鉴别果汁真伪的特征成分。

此外，也有以检测缓冲能力为果汁特征的鉴定方法，主要用于检测原果汁含量。如吴继军等^[19-20]利用桑果原汁、橙汁含量不同则缓冲能力大小不同的原理，设计实验得出桑、橙果汁饮料的缓冲系数与其中桑果原汁含量的关系式，根据该关系式可以推算出桑果、橙果汁饮料中桑果、橙果原汁的含量。

至于，有关果汁掺假检测的技术手段，也有许多文献报道^[21-22]。

表 1 常见果汁掺假理化检测内容

	主要检测内容	常用检测方法	果汁种类	文献实例
无机	稳定同位素	核磁共振及高温分解同位素比质谱，进行稳定	柑桔汁	7、8
特征	无机离子	碳同位素比分析		
成分		毛细管电泳及 UV 检测	柑桔汁	9、10
	糖类	斐林试液、核磁共振、高温降解质谱等	柑桔汁等	11-13
	有机酸	酶法等		
有机	固醇类	气质联用（GC/MS）分析法	柑桔汁	9、14
特征	黄酮类	HPLC 法	菠萝汁、西番莲汁、	15
成分			柑桔汁和柚汁等	
	香气成分	传感器阵列（Sensor array）及固相萃取-气相	柑桔汁	16
		色谱（SPME-GC）	柑桔汁类	17

3 展望

综上所述,由于国内外食品分析人员的不懈努力,果汁掺假检测已由感官直觉走向科学分析,由定性判断走向定量检测,由笼统推断走向具体确定。但是,科学技术是把双刃剑,分析检测技术在不断完善发展,掺假使假手段也日益复杂隐蔽。如何更为快捷、高效地检测果汁掺假,还需要我们不断探索,积累经验。

参考文献:

- [1] 叶兴乾编译. 果汁掺假的化学鉴别. 浙江食品工业, 1990, 2 (1): 52-54
- [2] 杜朋. 果汁饮料原汁含量的测量方法. 食品科学, 1990, (6): 32-38
- [3] 郑元桂, 林国信. 柑桔类果汁饮料的真实度鉴定. 软饮料工业, 1996, (3): 38-40
- [4] 赵征, 等. 评定橙汁饮料中原汁含量的若干方法. 食品科学, 1996, 17 (12): 53-56
- [5] 吴丽莉, 林炳芳. 果汁饮料中原果汁含量的检测鉴定. 中国畜产与食品, 1997, 4 (6): 274-275
- [6] 马希汉, 尉芹. 稳定同位素测量法在果汁掺假检测中的应用. 食品科学, 1994, 174 (6): 17-19
- [7] Michael Antolovich, Xia Li, et al. Detection of Adulteration in Australian Orange Juices by Stable Carbon Isotope Ratio Analysis (SCIRA). J. Agric. Food Chem, 2001, 49, 2623-2626
- [8] Eric Jamin, Rea Gis Guea Rin, et al. Improved Detection of Added Water in Orange Juice by Simultaneous Determination of the Oxygen-18/Oxygen-16 Isotope Ratios of Water and Ethanol Derived from Sugars. J. Agric. Food Chem, 2003, 51, 5202-5206
- [9] 胡耀星, 袁林, 等. 苹果汁的掺假鉴定. 食品工业科技, 1998, (4): 69-71
- [10] Juraj Jezek, Milan Suhaj. Application of capillary isotachophoresis for fruit juice authentication. Journal of Chromatography A, 916 (2001) 185-189
- [11] 于丽薇, 蒋丽萍. 果汁饮料真假的鉴别方法. 哈尔滨学院学报, 2002, 23 (8): 66-67
- [12] Jack T W, E Vogels, Loes Terwel, et al. Detection of Adulteration in Orange Juices by a New Screening Method Using Proton NMR Spectroscopy in Combination with Pattern Recognition Techniques. J. Agric. Food Chem, 1996, 44, 175-180
- [13] R Goodacre, D Hammond, et al. Quantitative analysis of the adulteration of orange juice with sucrose using pyrolysis mass spectrometry and chemometrics. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis. 40-41 (1997) 135-158
- [14] 韩雅珊, 崔雨林. 柑桔类水果及其果汁中 D-异柠檬酸的酶法测定. 营养学报, 1996, 18 (3): 120-125
- [15] Lay-Keow Ng, Michel Hupe. Analysis of Sterols: a Novel Approach for Detecting Juices of Pineapple, Passionfruit, Orange and Grapefruit in Compounded Beverages. J Sci Food Agric, 1998, 76: 617-627
- [16] Geoffrey G Pan, Paul A Kilmartin et al. Detection of orange juice adulteration by tangelo juice using multivariate analysis of polymethoxylated flavones and carotenoids. J Sci Food Agric, 2002, 82: 421-427
- [17] Christophe Steine, Fre'deric Beaucousin, et al. Potential of Semiconductor Sensor Arrays for the Origin Authentication of Pure Valencia Orange Juices. J. Agric. Food Chem. 2001, 49: 3151-3160
- [18] Marialuisa Ruiz Del Castillo, Maria M Caja, et al. Use of the Enantiomeric Composition for the Assessment of the Authenticity of Fruit Beverages. J. Agric. Food Chem. 2003, 51: 1284-1288
- [19] 吴继军, 等. 利用缓冲能力检测桑果汁饮料中果汁含量的方法研究. 食品科学, 2003, 24 (6): 100-103
- [20] 吴继军. 利用缓冲能力检测橙汁饮料中橙汁含量的方法研究. 食品工业科技, 2003. 24 (8): 96-97
- [21] Christophe Cordella, Issam Moussa, et al. Recent Developments in Food Characterization and Adulteration Detection: Technique-Oriented Perspectives. J. Agric. Food Chem, 2002, 50: 1751-1764
- [22] L. Saavedra, F J Rupe'rez, et al. Capillary Electrophoresis for Evaluating Orange Juice Authenticity: a Study on Spanish Oranges. J. Agric. Food Chem, 2001, 49: 9-13

食品添加剂和配料行业的技术信息平台

国内外六万个食品饮料企业都能看到的可读刊物

《中国食品添加剂》杂志

中国食品添加剂生产应用工业协会主办

欢迎投稿 订阅 发布广告