

牛灿杰,张 慧,陈小珍. 果汁掺假鉴别检测技术研究进展[J]. 江苏农业科学,2015,43(6):292-294.  
doi:10.15889/j.issn.1002-1302.2015.06.096

# 果汁掺假鉴别检测技术研究进展

牛灿杰<sup>1,2</sup>, 张 慧<sup>1</sup>, 陈小珍<sup>1,2</sup>

(1. 浙江省质量检测科学研究院,浙江杭州 310013;2. 浙江工业大学化学工程学院,浙江杭州 310014)

**摘要:**随着果汁需求量的增加,果汁掺假事件频频发生,针对果汁掺假的鉴别检测技术成了饮料业及食品安全领域亟待解决的难点与热点,其中常见的果汁掺假方式可归纳为掺加水、掺加糖、掺加酸、掺加低价水果、掺加果渣提取液、掺加胶体溶液、果汁产地掺假、以浓缩还原汁冒充鲜榨汁或非浓缩还原汁(NFC)8种,国内外针对这些掺假方式发展起来的鉴别检测技术包括光谱技术,色谱、质谱技术及聚合酶链反应技术(PCR)等。  
**关键词:**果汁;掺假;鉴别;检测技术;研究进展  
**中图分类号:**TS207.7      **文献标志码:**A      **文章编号:**1002-1302(2015)06-0292-02

随着人们生活水平的提高,纯正果汁的需求量及消费量逐年增长。在国际市场上,水果加工饮料中尤以苹果汁和橙汁消费量最大,而我国是世界上最大的苹果汁生产国和出口国,同时也是橙汁进口大国之一,果汁品质的优劣对我国果汁内销及出口贸易影响深远。然而一些非法生产商为牟取最大利益,通过各种方式掺伪出售假果汁。据统计,国际市场上有60%~80%的果汁存在掺假现象。为了打击这些不法行为、保证食品安全、促进国际贸易,国内外建立了一系列方法来检测和鉴定果汁的真假,为维持果汁饮料市场的长久发展提供技术支持。

## 1 果汁的掺假方式

按照 GB 10789—2007《饮料通则》的规定,果汁应该以其产品中原汁所占比例或其物质形态予以冠名并严格定义。但据统计,国际上50%~80%的果汁存在掺假问题,现常见果汁掺假方式可归纳为8种(表1)。为了牟取最大利润并掩盖掺假事实,不法生产商经常将几种掺假手段配合使用,严重损害消费者的利益。

表 1 常见果汁掺假方式归纳

种类	掺假示例
掺加水	低含量果汁标示为高含量果汁
掺加糖	掺加蔗糖、复合糖浆、高果糖浆等
掺加酸	掺加苹果酸、柠檬酸等
掺加低价水果	苹果汁中添加梨汁、橙汁中添加葡萄柚汁等
掺加果渣提取液	猕猴桃汁中添加其果渣提取液等
掺加胶体溶液	掺加阿拉伯胶、瓜尔豆胶、黄原胶等
果汁产地掺假	果汁标签虚假标注
以浓缩还原汁冒充鲜榨汁或非浓缩还原汁(NFC)	果汁标签虚假标注

收稿日期:2014-06-29  
基金项目:国家科技部质检公益性行业科研专项(编号:201310150)。  
作者简介:牛灿杰(1988—),女,河南平顶山人,硕士研究生,主要从事食品安全与检测研究。E-mail:ncjlx@163.com。  
通信作者:陈小珍,教授级高级工程师,主要从事食品安全与检测研究。Tel:(0571)85127796;E-mail:cxz730@163.com。

## 2 果汁掺假的主要鉴别技术

为了进行果汁掺假鉴定,国内外针对以上掺假方式作了许多相应的鉴别技术研究。由最初建立的感官识别外观法、理化检测成分法(如有机酸分析、糖类分析、氨基酸分析、同位素比率分析)等单一性状分析检测方法发展到目前为了检测复杂的添加物而建立起来的多性状测定结合多元统计分析的检测方法(如主成分分析法、聚类分析法、判别分析法等)。目前较常用于果汁掺假鉴别检测的技术有光谱技术,色谱、质谱技术及聚合酶链反应技术(PCR)等。

### 2.1 光谱技术

光谱技术分为原子光谱与分子光谱技术,其中分子光谱技术包括红外光谱技术(IR)、紫外光谱技术等,因其具有制样简单、测量方便、可重复性好等特点而广泛用于果汁真伪鉴别检测。  
2.1.1 红外光谱技术 红外光谱技术是利用物质分子对红外辐射的特征吸收来鉴别分子结构或定量的分析方法,分为近红外光区、中红外光区和远红外光区。由于果汁成分与外来添加物的分子结构不同,在中红外光区的图谱与近红外光区明显不同,因此可将中红外光谱技术(MIRS)及近红外光谱技术(NIRS)用于果汁真伪鉴别。

高志明等采用中红外目标自动识别(ATR)方法结合主成分投影法得到不同梨汁掺假比例样品的分布图,建立一种简单快速的苹果汁掺假检测技术<sup>[1]</sup>。Jha等对傅里叶变换衰减全反射红外光谱法(ATR-FTIR)结合化学计量学方法用于检测芒果汁中真正果汁含量的可行性进行研究,并准确鉴别出添加蔗糖进行掺假的芒果汁<sup>[2]</sup>。Xie等将近红外光谱结合神经网络方法应用于果汁掺假鉴别检测,结果表明近红外光谱可用于果汁掺水及产地与品种掺假的鉴别检测<sup>[3-4]</sup>。

2.1.2 紫外光谱技术 紫外光谱技术具有快速、应用范围广等特点,且由于一些果汁的特征物质如橙汁中的橙皮苷、新橙皮苷,苹果汁中的绿原酸、二氢查耳酮糖苷(根皮素葡萄糖苷和根皮素木糖酐葡萄糖苷),梨汁中的熊果苷等的最大吸收波长均在紫外光区,因此紫外光谱技术在基于果汁特征成分分析的鉴别技术上具有广阔的应用前景。早在1985年,Petrus等就已利用可见紫外吸收法结合分子荧光法研究橙汁中是否掺有橙洗

浆。高志明等利用偏差权重法选取 280 ~ 365 nm 区间的光程,建立苹果汁含量的数学模型,在果汁含量较低时可快速准确地检测苹果汁及真正果汁的含量,但该方法须建立良好的数学模型,对试验条件及样品资源具有较高的要求且耗时耗力<sup>[5]</sup>。

## 2.2 色谱、质谱技术

色谱、质谱技术中常用于果汁真伪鉴别的技术主要包括稳定同位素比率质谱技术、色质联用技术。

**2.2.1 稳定同位素比率质谱技术** 近年来,稳定同位素比率质谱技术被用于果汁掺假鉴别及果汁产地溯源等。该分析方法依据同位素天然丰度(含量比率)的变异进行果汁掺假鉴别,成功用于检测添加在各种果汁中的蔗糖、高果糖玉米糖浆等,尤其是其中的<sup>13</sup>C/<sup>12</sup>C测定法。已有很多依据该方法进行果汁真伪鉴别的报道<sup>[6]</sup>,也可根据多种同位素进行果汁掺假鉴定<sup>[7]</sup>。牛丽影等利用稳定同位素技术建立判别非浓缩还原果汁(NFC)含量的方法,为果汁品质鉴别检测及其方法标准化提供基础数据<sup>[8]</sup>。钟其顶等对稳定氢氧同位素是否可用于鉴别非还原橙汁的真实性进行初探,结果表明稳定氢氧同位素可用于鉴别还原橙汁和非还原橙汁<sup>[9]</sup>。

**2.2.2 色质联用技术** 色质联用技术能将色谱分离能力与质谱定性、结构鉴定能力结合起来,可实现复杂混合物的分析。由于果汁成分复杂,为快速准确检测果汁是否掺假及纯果汁含量,常须用色质联用技术,其中包括气相色谱-质谱联用技术与液相色谱-质谱联用(HPLC-MS)技术。

**2.2.2.1 气相色谱-质谱联用技术** 气相色谱-质谱联用技术的分析对象为低极性、非极性易挥发物质,因此在果汁真伪鉴别检测分析中,当以香气成分作为特征成分进行真伪鉴别时,多采用气质联用技术。Socaci 等以果汁中挥发性物质为标记物,采用气相色谱-质谱联用技术结合管内萃取前处理技术得到其指纹图谱并将其用于检测果汁真假鉴别<sup>[10]</sup>。del Castillo 等以果汁中 4-萜品醇及  $\beta$ - 萜烯醇为特征成分,采用水蒸汽蒸馏溶剂萃取-气相色谱-质谱进行研究,根据其对应体比例的不同鉴别果汁产地<sup>[11]</sup>。

**2.2.2.2 液相色谱-质谱联用技术** HPLC-MS 技术是食品分析中发展最快的分析方法之一<sup>[12]</sup>。随着液质联用技术定性定量能力的不断增强,其在果汁掺假鉴别中的应用也得到了广泛研究。何强等采用该方法对梨果实中的特征成分——熊果苷的含量进行了测定,建立了检测掺有梨汁的石榴汁的简便、快速的方法,在减少进样量的同时提高灵敏度<sup>[13]</sup>。李鑫等采用液相色谱与同位素比率质谱联用(LC-IRMS)的检测技术,分析了不同产地的橙果实的果汁、果浆和多种糖组分的  $\delta^{13}\text{C}$  值及其差别,可有效鉴别添加糖进行掺假的果汁<sup>[14]</sup>。Vaclavik 等用 HPLC-MS 技术对几种果汁的代谢组学指纹图谱进行综合研究,用先进的化学计量学方法进行评估,由建立的线性判别模型能准确地检测出橙汁中 15% 的苹果汁或葡萄柚汁掺假<sup>[15]</sup>。D'Orazio 等用手性纳米级液相色谱-质谱联用技术分离经异硫氰酸荧光素衍生化后的氨基酸对映异构物,根据对应异构物含量的差异可以有效区别鲜榨橙汁和浓缩还原汁<sup>[16]</sup>。

## 2.3 聚合酶链反应(PCR)技术

聚合酶链反应技术就是利用 DNA 聚合酶对特定基因在体外进行专一性的连锁复制而大量合成特定基因的技术。近

几年,PCR 技术被广泛用于水果掺假鉴别检测中。韩建勋等根据类甜蛋白(thaumatin-like protein)基因在种属间的差异、克隆梨类甜蛋白基因内舍子设计梨特异性扩增引物,建立梨成分的实时荧光 PCR 检测方法<sup>[17]</sup>。Han 等采用 PCR 技术鉴别不同果汁,结果表明以 DNA 为基础的 PCR 技术与化学分析方法相比具有灵敏度高、条件易优化等优点<sup>[18]</sup>。但将 PCR 技术用于果汁真伪鉴别检测时也有缺点,果汁中 DNA 含量较少,果汁在加工过程中的热处理会降解果汁(尤其是酸性果汁)中的 DNA,从而不利于 PCR 技术的应用。

## 2.4 其他掺假鉴别技术

随着果汁掺假技术越来越复杂化、隐蔽化,果汁掺假检测技术也越来越丰富。果汁指纹图谱以其完整性、特征性、专属性的,已成为果汁鉴别研究的方向之一<sup>[19-20]</sup>。果汁掺假鉴别的另一种常用方法是依据饮料中的氨基酸氮含量、酸碱缓冲能力与果汁含量的关系来检测果汁含量,该方法已用于检测葡萄饮料、西番莲果汁饮料、苹果汁饮料等的检测。

## 3 展望

近年来,随着国内外对果汁饮料需求量的增大、各国贸易活动的增多,果汁行业的竞争越来越激烈。为了使我国内销及出口果汁更有质量保证,保障我国食品安全及增强国际竞争力,迫切需要建立准确、快捷、有效的果汁鉴别检测方法,由前人的研究工作可知,果汁鉴别检测技术的检测指标日益多样化、特征指标日益全面化、检测结果越来越可靠,但现在的鉴别检测方法还或多或少存在一些问题,因此要结合运用各先进方法的优势,充分考虑不同种类果汁的综合特征,不断完善果汁掺假鉴别检测技术。

## 参考文献:

- [1] 高志明,徐怀德,罗杨合. 中红外光谱鉴别苹果汁掺假[J]. 食品研究与开发,2009,30(11):130-133.
- [2] Jha S N, Gunasekaran S. Authentication of sweetness of mango juice using Fourier transform infrared-attenuated total reflection spectroscopy[J]. Journal of Food Engineering,2010,101(3):337-342.
- [3] Xie L J, Ye X Q, Liu D H, et al. Application of principal component-radial basis function neural networks(PC-RBFNN) for the detection of water-adulterated bayberry juice by near-infrared spectroscopy[J]. Journal of Zhejiang University: Science B,2008,9(12):982-989.
- [4] Liebmann B, Friedl A, Varmuza K. Determination of origin and sugars of citrus fruits using genetic algorithm, correspondence analysis and partial least square combined with fiber optic NIR spectroscopy[J]. Analytica Chimica Acta,2009,642(1/2):171-178.
- [5] 高志明,徐怀德. 多元校正紫外光谱法测定苹果汁含量的研究[J]. 西北农业学报,2007,16(2):193-197.
- [6] Antolovich M, Li X, Robards K. Detection of adulteration in Australian orange juices by stable carbon isotope ratio analysis(SCIRA)[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry,2001,49(5):2623-2626.
- [7] Rummel S, Hoelzl S, Horn P, et al. The combination of stable isotope abundance ratios of H, C, N and S with <sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr for geographical origin assignment of orange juices[J]. Food Chemistry,2010,118(4):890-900.

凌云,王李宝,沈辉,等. 条斑紫菜中硒含量测定的前处理方法比较[J]. 江苏农业科学,2015,43(6):294-296.  
doi:10.15889/j.issn.1002-1302.2015.06.097

# 条斑紫菜中硒含量测定的前处理方法比较

凌云<sup>1</sup>,王李宝<sup>1</sup>,沈辉<sup>1</sup>,黎慧<sup>1</sup>,万夕和<sup>1</sup>,陆勤勤<sup>1</sup>,赵伟<sup>2</sup>,唐银华<sup>2</sup>

(1. 江苏省海洋水产研究所,江苏南通 226007; 2. 江苏省南通市出入境检验检疫局,江苏南通 226000)

**摘要:**比较湿法消解法(4+1)、湿法消解法(9+1)、微波消解法及微波+湿法消解法等4种前处理法对条斑紫菜中硒(Se)含量测定结果的影响。结果表明,微波+湿法消解法、湿法消解法(4+1)可以满足条斑紫菜中硒含量的测定要求,微波+湿法消解法测定结果精密性、准确性更高,相对标准偏差小于5%,回收率为88%~101%。

**关键词:**条斑紫菜;Se含量;微波消解;湿法消解;原子荧光光谱法

**中图分类号:**TS201.2<sup>+</sup>6 **文献标志码:**A **文章编号:**1002-1302(2015)06-0294-03

条斑紫菜(*Porphyra yezoensis*)属红藻门原红藻纲红毛菜科紫菜属,是我国紫菜产业化人工栽培的主要品种之一。江苏省沿海地区是条斑紫菜主产区,该地区条斑紫菜产业规模及产量均占全国95%以上。紫菜作为可食用的海洋藻类,在日本、韩国被称为“长寿菜”“神仙菜”,具有很高的营养价值、药用价值。紫菜含有丰富的蛋白质、碳水化合物、维生素、活性碘、硒、镁、钙、铁等矿物质元素,具有重要的保健功效<sup>[1]</sup>。硒(Se)被称为“生命之火”,是人体必需的微量元素之一,也是谷胱甘肽过氧化酶的重要组成成分,具有抗氧化、抗

衰老、解毒、保护心血管、防癌抗癌、提高免疫力等作用<sup>[2-4]</sup>。动物的肝、肾以及海产品都是Se的良好来源,食品中Se含量受产地水土环境中Se含量影响很大<sup>[3]</sup>。目前,从紫菜中开发具有独特活性的海洋药物、保健食品是紫菜研究利用的新方向。快速、准确测定条斑紫菜中Se含量是开展相关研究的前提,目前测定Se含量的方法主要有催化动力学分光光度法、2,3-二氨基萘荧光法、氢化物-原子荧光光谱法(HG-AFS)、石墨炉原子吸收法、催化极谱法、高效液相色谱法、中子活化法等<sup>[5]</sup>。由于紫菜中Se含量较少,测定比较困难。原子荧光法具有检出限低、基体干扰少、灵敏度高、操作简便等优点,样品前处理消解是影响该方法检测结果的关键因素<sup>[6]</sup>。本研究建立了条斑紫菜中Se测定的样品前处理方法,旨在为研究条斑紫菜的营养及药用价值提供基础。

## 1 材料与方法

### 1.1 材料

#### 1.1.1 仪器 AFS-9800型原子荧光光谱仪(北京海光仪器

收稿日期:2014-10-22

基金项目:江苏省农业科技自主创新资金[编号:CX(13)3039];江苏省大型仪器平台新方法开发项目(编号:BZ201304);国家海洋局公益性行业科研专项(编号:201105023)。

作者简介:凌云(1982—),女,江苏南通人,硕士,助理研究员,从事海洋环境监测、水产品质量研究。E-mail:lingyun20110520@163.com。

通信作者:万夕和,博士,研究员,主要从事海产品质量和海水养殖病害防治研究。E-mail:wxh1708@163.com。

[8]牛丽影,胡小松,赵镭,等. 稳定同位素比率质谱法在 NFC 与 FC 果汁鉴别上的应用初探[J]. 中国食品学报,2009,9(4):192-197.

[9]钟其顶,王道兵,熊正河. 稳定氢氧同位素鉴别非还原(NFC)橙汁真实性应用初探[J]. 饮料工业,2011,12(12):6-9.

[10]Socaci S A, Socaci C, Tofan M, et al. In-tube extraction and GC-MS analysis of volatile components from wild and cultivated sea buckthorn (*Hippophae rhamnoides* L. ssp. *Carpatica*) berry varieties and juice[J]. *Phytochemical Analysis: PCA*, 2013, 24(4):319-328.

[11]del Castillo M L R, Caja M M, Blanch G P, et al. Enantiomeric distribution of chiral compounds in orange juices according to their geographical origins[J]. *Journal of Food Protection*, 2003, 66(8):1448-1454.

[12]di Stefano V, Avellone G, Bongiorno D, et al. Applications of liquid chromatography-mass spectrometry for food analysis[J]. *Journal of Chromatography A*, 2012, 1259:74-85.

[13]何强,孔祥红,李建华,等. 超高效液相色谱-串联质谱检测方法研究[J]. 分析检测,2012(10):62-64.

[14]李鑫,刘柱,张东雷,等. 液相色谱/元素分析-同位素比率质谱联用法鉴定橙汁掺假[J]. 食品科技,2013,38(5):323-326.

[15]Vaclavik L, Schreiber A, Lacina O, et al. Liquid chromatography-mass spectrometry-based metabolomics for authenticity assessment of fruit juices[J]. *Metabolomics*, 2012, 8(5):793-803.

[16]D'Orazio G, Cifuentes A, Fanali S. Chiral nano-liquid chromatography-mass spectrometry applied to amino acids analysis for orange juice profiling[J]. *Food Chemistry*, 2008, 108(3):1114-1121.

[17]韩建勋,黄文胜,吴亚君,等. 果汁中梨成分分子生物学鉴别-实时荧光PCR方法研究[J]. 中国食品学报,2010,10(1):207-212.

[18]Han J X, Wu Y J, Huang W S, et al. PCR and DHPLC methods used to detect juice ingredient from 7 fruits[J]. *Food Control*, 2012, 25(2):696-703.

[19]Tezcan F, Uzaçi S, Uyar G, et al. Determination of amino acids in pomegranate juices and fingerprint for adulteration with apple juices[J]. *Food Chemistry*, 2013, 141(2):1187-1191.

[20]薛美娇,吴朝霞,高跃,等. 缓冲能力与葡萄汁饮料中原果汁含量关系的研究[J]. 中国酿造,2010(10):136-139.