

作者

R.J. Packer

A. Dalmia

PerkinElmer Inc.
Shelton, CT, USA

S. Upstone

PerkinElmer Inc.
Seer Green, Bucks, UK

石榴汁掺假的检测

引言

在过去的十年间，石榴汁的流行度突飞猛涨。这一方面是因为大家认识到摄取石榴汁中丰富的抗氧化剂（安石榴甙、花青素、鞣花酸等）对健康的益处，另一方面是因为西方厂商使石榴汁逐渐走向消费主流。在美国，8盎司装石榴汁消费量的增加突显了石榴汁流行度的增

长——2004年的消费量约为7500万，而2008年的消费量约为4亿5000万。¹有趣的是，数据还显示，2004年纯石榴汁和混合石榴汁的消费量各占一半，而2008年纯石榴汁的消费量约占石榴汁总消费量的75%。¹混合的石榴汁，例如添加了苹果汁和葡萄汁，可以减轻苦味，使其整体味道更易于被刚开始喝石榴汁的人接受。混合石榴汁的另一个优势在于，其成本低于纯石榴汁。¹加仑石榴汁浓缩物的价值在30-60美元，而1加仑苹果汁或葡萄汁的价值在5-7美元。也就是说，如果一个石榴汁产品的标签上说明其中添加了苹果汁和葡萄汁，其价格应该低于纯石榴汁。

问题在于，有时候石榴汁中添加了低成本的果汁，但是在标签上没有注明。也就是说，对于价值约每加仑10-20美元的果汁，厂商可能收取30-60美元的费用。在分析这种现象是如何发生的时候，首先要考虑石榴的传统产地在哪里。伊朗是世界上最大的石榴产地，其他的主要产地还包括伊拉克、叙利亚、阿富汗、亚美尼亚、格鲁吉亚和阿塞拜疆等。上述这些国家以往都出现过伪劣食品问题，近来的数据表明很大比例的掺假石榴汁都是来自这一地区。接下来出现的问题是“为什么不把这些国家输入到西方的产品标示为可疑产品？”这种做法应该是有效的，然而问题在于，食品供应链是非常复杂的。在运往西方灌装和销售之前，这些石榴汁可能先运送到印度、中国和俄罗斯等地进行分装，因而很难追踪这些石榴汁的原产地。因此，最终的灌装者可能并不知道这些石榴汁终产品是掺假的。

如何检测掺假的石榴汁？

尽管可溯源性还是个问题，检测出掺假的石榴汁依然是很重要的。色谱与质谱联用技术可以很好地检测石榴汁和掺杂果汁中的指标化合物。² 这些技术的问题在于需要一定的样品前处理，而且色谱分析本身就要耗费近一小时的时间。直接进样分析质谱（Direct Sampling Analysis Mass Spectrometry, DSA/MS）与此不同——果汁可以直接注入测试系统中。这不仅将分析时间缩减到10秒钟之内，也意味着非专业人士不需要化学知识也能够检测掺假果汁。图1所示为石榴汁（图1a）、葡萄汁（图1b）和掺杂1%葡萄汁的石榴汁（图1c）的质谱图。所用仪器为PerkinElmer Axion[®] DSA/MS系统，果汁直接用吸液管移至钢网上进行分析。气流温度（25 °C）、流速（3L/min）和毛细管出口电压（-100V）预先优化使信号最大化，平均质量误差不超过5 ppm。图1a表明石榴汁中柠檬酸和苹果酸的含量较高，图1b说明葡萄汁中也含有柠檬酸和苹果酸，此外还有酒石酸。纯石榴汁中没有酒石酸，因此酒石酸可以作为石榴汁中掺杂葡萄汁的指标化合物。图1c所示掺杂1%葡萄汁的石榴汁的质谱图中可以清楚看到酒石酸，证明这一石榴汁中掺有别的果汁（葡萄汁或其他含有酒石酸的果汁）。

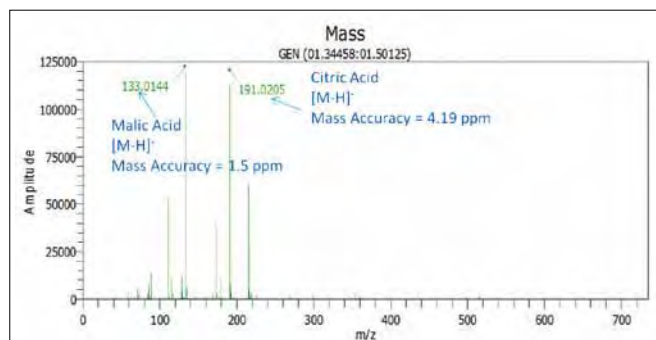
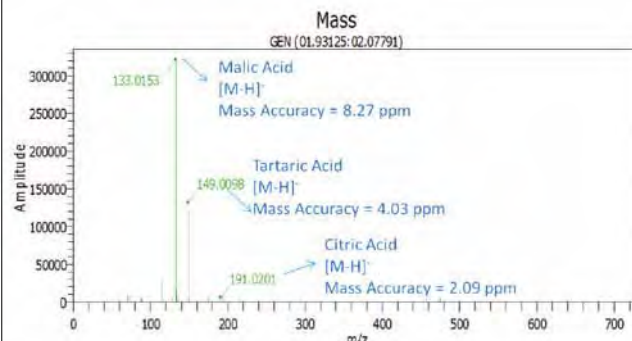
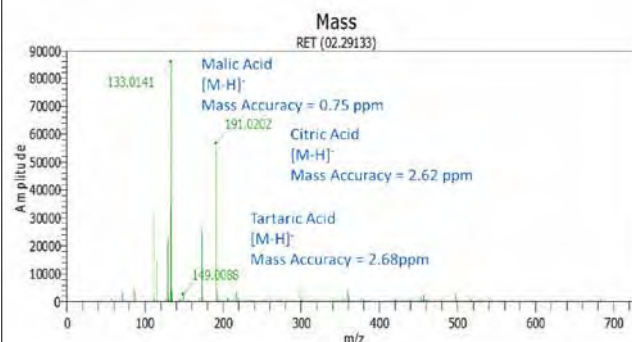


图1. a, 纯石榴汁的质谱图



b, 纯葡萄汁的质谱图



c, 掺杂1%葡萄汁的石榴汁的质谱图

有没有更低廉的方法？

虽然DSA/MS是相对简便、快速的检测掺假石榴汁的准确方法，然而掺杂物的比例一般是比较大的，我们是否可以使用更低廉的筛查方法，能够将港口的货物样品全都检测一遍？紫外-可见（UV/Vis）光谱是研究过的可行技术之一。³在该研究中，27个石榴汁、苹果汁和葡萄汁混合物样品未经稀释直接注入1 mm短光程液体池（由于样品吸收太强，10 mm液体池不适用）进行测量，所用仪器为PerkinElmer Lambda[™] 25 UV/Vis

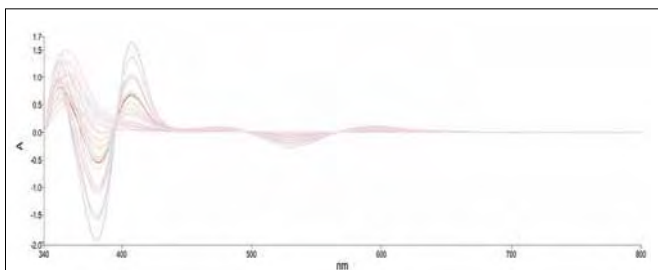
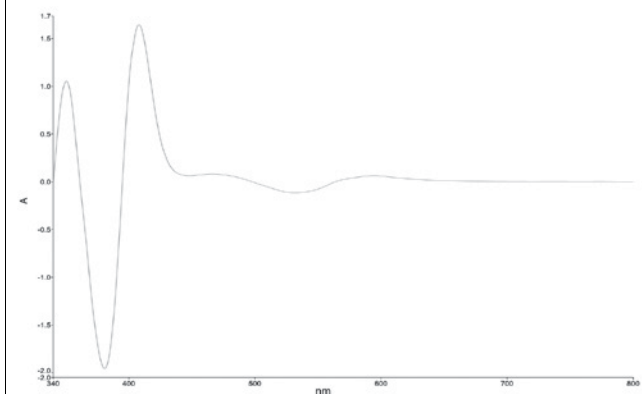
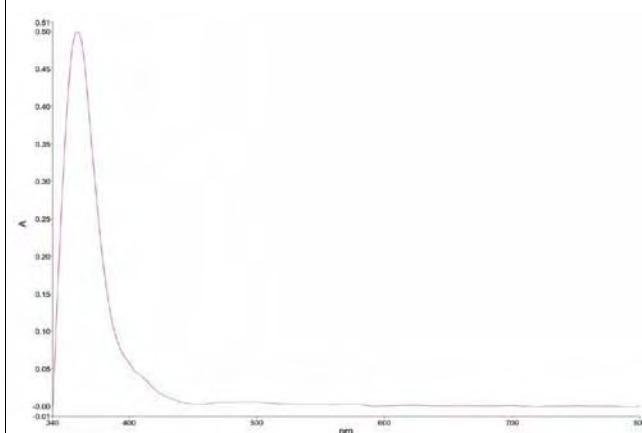


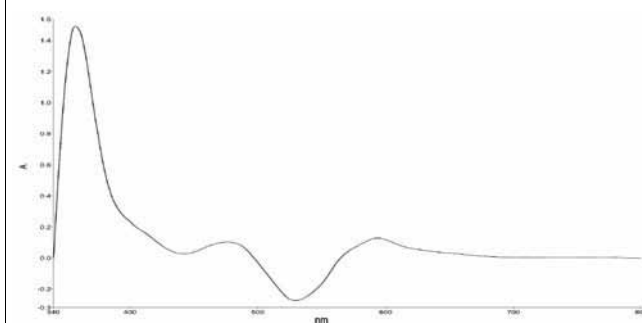
图2. a, 石榴汁、苹果汁和葡萄汁混合物的紫外-可见光谱



b, 纯石榴汁的紫外-可见光谱



c, 纯苹果汁的紫外-可见光谱



d, 纯葡萄汁的紫外-可见光谱

光谱仪，带宽固定为1 nm，数据点间隔为0.1 nm（以生成足够多的数据点用于化学计量学分析）。图2a所示为上述混合物样品的二阶导数光谱，图2b、图2c和图2d所示分别为纯石榴汁、纯苹果汁和纯葡萄汁的二阶导数光谱。在测试天然产物时，二阶导数光谱是非常有用的工具，可以降低非特定背景吸收的影响，同时增强目标物质的特征峰。如图2a所示，绝大多数混合物样品具有两个显著的特征峰，其中之一在530 nm附近，在石榴汁（图2b）和葡萄汁（图2d）的光谱中也可以看到。该特征峰源于石榴汁和葡萄汁的红颜色，因此苹果汁中没有此峰。图2b所示光谱还显示了在所有石榴汁混合物中都出现的石榴汁在紫外区的特征吸收峰，这些吸收峰主要来自鞣花酸等抗氧化成分的贡献，从而给出了石榴汁的指标特征。⁴

这意味着，通过测量样品在紫外-可见光谱特定区域吸收强度的损失，可以知道石榴汁的掺假量。或者，该方法也可以用于检查混合果汁中石榴汁、苹果汁和葡萄汁的比例是否正确。图3a所示定量拟合曲线具有很好的线性相关关系，据此可以计算未知混合物中石榴汁、苹果汁和葡萄汁的比例（如图3b所示）。

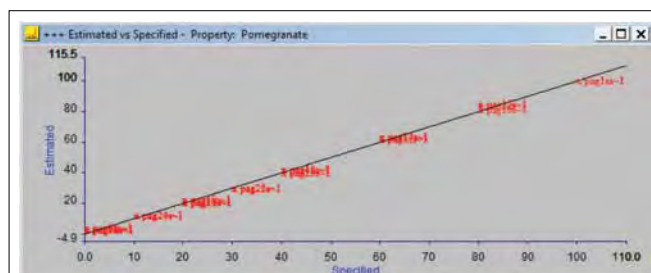
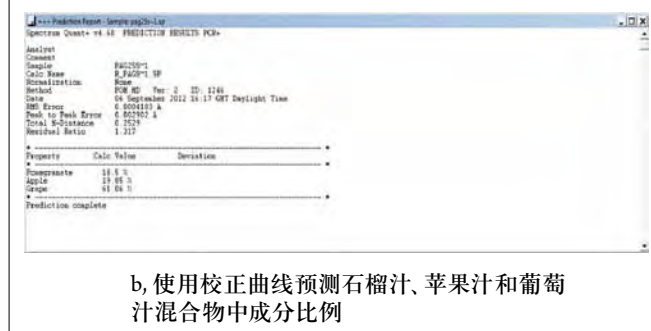


图3. a, 混合果汁的定量校正曲线



b, 使用校正曲线预测石榴汁、苹果汁和葡萄汁混合物中成分比例

总结

本研究表明，使用DSA/MS检测技术和紫外-可见光谱筛查技术，检查果汁质量不再困难、耗时和昂贵。对于确保进口食品和饮料的安全与真实，上述检测技术是非常重要的。然而，最根本的还是要把这些检测技术和溯源软件结合起来，从而不仅可以从原产地开始追踪产品，也可以快速电子化确认这些产品所经过的测试，最终避免产品掺假等违法行为，使检测技术成为预防方法。

参考文献

1. History of Pomegranate Juice Adulteration. Michael T. Roberts (2011) Intentional and Unintentional Adulteration of Food Ingredients and Dietary Supplements. USP workshop, Baltimore, USA.
2. Composition of pomegranate juice. D.A. Krueger (2012) J. AOAC Int., 95(1): 163-168.
3. A rapid method to assess authenticity of "100% pure" pomegranate juices by UV/Visible spectroscopy and multivariate analysis, R. Boggia *et. al.* (2012) J. Food and Agric. *Awaiting publication.*
4. Antioxidant Activity of Pomegranate Juice and Its Relationship with Phenolic Composition and Processing, M. Gil *et. al.* (2000) J. Agric. Food Chem. 48, 4581-4589.

PerkinElmer, Inc.

珀金埃尔默仪器（上海）有限公司
地址：上海 张江高科技园区 张衡路1670号
邮编：201203
电话：021-60645888
传真：021-60645999
www.perkinelmer.com.cn



要获取全球办事处的完整列表，请访问<http://www.perkinelmer.com.cn/AboutUs/ContactUs/ContactUs>

版权所有 ©2012, PerkinElmer, Inc. 保留所有权利。PerkinElmer® 是PerkinElmer, Inc. 的注册商标。其它所有商标均为其各自持有者或所有者的财产。