

中国富士苹果碳同位素比的含量和分布特征

张 遴*, 蔡 砚

(陕西出入境检验检疫局, 西安 710068)

摘 要: 目的 建立我国红富士苹果主产区碳同位素 $\delta^{13}\text{C}$ 的基础数据。**方法** 采用稳定同位素质谱技术, 对全国 11 个省市红富士苹果中碳同位素 $\delta^{13}\text{C}$ 进行测定。**结果** 通过对数据的分析发现其具有区域的独特性和时间上的稳定性, 而且不受加工的影响。**结论** 该数据可以作为富士苹果的地理标志和地理标志产品认证的科学依据。

关键词: 稳定同位素比率质谱仪(EA-IRMS); $\delta^{13}\text{C}$; 苹果; 分布

Analysis of the content and distribution characteristics of carbon isotope in Chinese Fuji apples

ZHANG Lin*, CAI Yan

(Shaanxi Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau, Shaanxi 710068, China)

ABSTRACT: Objective To establish the basic data of the carbon isotope $\delta^{13}\text{C}$ in Fuji apple among the main producing areas of China. **Methods** Measured the carbon isotope $\delta^{13}\text{C}$ of Fuji apple of the main producing areas in 11 provinces and cities by using the stable isotope mass spectrometry technology. **Results** The data indicated that the carbon isotope $\delta^{13}\text{C}$ in apple had regional uniqueness and stability of time. **Conclusion** The data can be used as the scientific basis of Fuji apples geographical indications and geographical indications certification.

KEY WORDS: stable isotope ratio mass spectrometry(IRMS); $\delta^{13}\text{C}$; apple; distribution

1 引 言

我国是苹果生产大国, 年产量超过 2000 多万吨, 其中 50%以上为红富士苹果。同一品种的苹果因种植区域的不同, 其外观、口感和理化指标也会有很大的差异。随着生活水平的不断提高, 中国人对高品质地理标志产品的需求也在不断增加。地理标志是鉴别原产于一成员国领土或该领土的一个地区或一个地点的产品的标志, 但标志产品的质量、声誉或其他确定

的特性应主要决定于其原产地。如陕西苹果、醴陵瓷器和贵州茅台等都是大家耳熟能详的最具综合价值量的地理标志产品, 其中陕西苹果在 2003 年获得地理标志后, 去年又成为最有价值的地理标志农产品, 今年还将在欧洲注册。那么同为红富士苹果, 因种植区域的不同, 受地域、水土、空气、光照、温差等因素的影响, 其苹果的品质在口感、糖度、酸度、水分、营养成分等方面有较大的差别, 这些很难量化, 因为这些指标会因成熟度和贮存时间的变化而变化, 而

基金项目: 国家质检总局科技计划项目(2010IK194)

Fund: Supported by General Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine Program (2010IK194)

*通讯作者: 张遴, 研究员, 主要研究方向为食品等的检验检测。E-mail: zhanglinder@163.com

*Corresponding author: ZHANG Lin, Researcher, Shaanxi Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau, No.10, Hanguang North Road, Shaanxi 710068, China. E-mail: zhanglinder@163.com

且个体差异很大。有没有一种特有的指标只跟品种和地域有关,与个体差异和成熟度无关呢?我们尝试用稳定同位素质谱(EA-IRMS)联用技术解决这一难题。随着 EA-IRMS 的发展和普及,其应用的领域也越来越多^[1-8]。作者也曾将该技术应用于蔗糖和甜菜糖鉴别的研究^[9]。本试验是通过采用稳定同位素质谱技术测定红富士苹果的碳同位素比率 $\delta^{13}\text{C}$, 得到我国红富士苹果 $\delta^{13}\text{C}$ 的基础数据,并通过其 $\delta^{13}\text{C}$ 数值的差异为红富士苹果的地理标志和地理标志产品认证提供科学依据。

2 材料与方法

2.1 试剂

橄榄油标准物质: C=54.00%, $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}} = (-28.51 \pm 0.16)\text{‰}$ (Cat No.B 2172-Batch 3130)。

2.2 仪器

EA-IRMS 质谱仪(英国 Sercon 公司); 柱塞式移液器(量程为 1~5 μL , 美国吉尔森公司); 天平(精确到 0.1 mg, Sartorius CPA 1245); 离心机(美国 Beckman Coulter X-15R Centrifuge); 料理机(飞利浦)。

2.3 样品前处理

将苹果去皮去籽取其可食部分,切碎,放入料理机,打成糊状,置于 50 mL 离心管中离心。取上层清液于烧杯中,在 75 $^{\circ}\text{C}$ 烘 2~3 h 至粘稠状液体,取出,冷却。此时的糖度约在 70 Brix 左右。

2.4 称样及制样

苹果中富含大量的糖类,碳含量很高,因此样品量不宜过大。选用量程为 1~5 μL 柱塞式移液器,以移取量为 1~3 μL 为宜。由于移取量较小,选用 5 mm×8 mm 的锡杯,用柱塞式移液器慢慢吸取待测的苹果经处理后的浓缩液(即果糖)2 μL 注入锡杯中,用

镊子将锡囊压紧并叠成小方块或小圆球状,用于后续的测定。

2.5 试样测定

确认同位素质谱仪的工作环境、气密性、离子源的真空度均符合要求,然后检验仪器的稳定性和峰形,必要时调整离子源参数值。确认数据采集系统设置正确,必要时进行调整。

设定标准物质名称,输入标准物质参数,按照已设定检验顺序,在自动进样器上摆放好待检测试样,在计算机软件控制下,运行检测批进行测定。测定完毕后,试样的 $\delta^{13}\text{C}$ 值由计算机自动计算给出。常用的二级标准是从国际原子能机构得到的橄榄油标准物质(Cat No.B 2172-Batch 3130),其 $\delta^{13}\text{C}$ 相对于 PDB 为 $(-28.51 \pm 0.16)\text{‰}$ 。

3 结果与讨论

3.1 区域的独特性

由于光合作途径的差异,不同类型的植物具有不同的碳同位素分馏机理。不同产地的苹果均为 C4 植物,虽地域不同,但光合作用的方式是一样的,具有相同的碳同位素分馏机制,因而其碳同位素组成是否会因地域的不同而有较大差异呢?

为了得到准确的数据,选择我国红富士苹果中最普遍的品种——长富二号进行研究。我们在 2010 年的 11~12 月分赴辽宁、云南、新疆等 11 个省市富士苹果的产地,采摘长富二号红富士苹果进行测定,结果见图 1。

由图中可以看出,对于在我国境内从东向西,红富士苹果的碳同位素 $\delta^{13}\text{C}$ 有一个趋势,最西面新疆伊犁的最低,山西、陕西和河南等中部地区的最高,最东面的辽宁葫芦岛次低。通过这样一个图谱很容易判定苹果是哪个地区出产的,从而为苹果的地理标

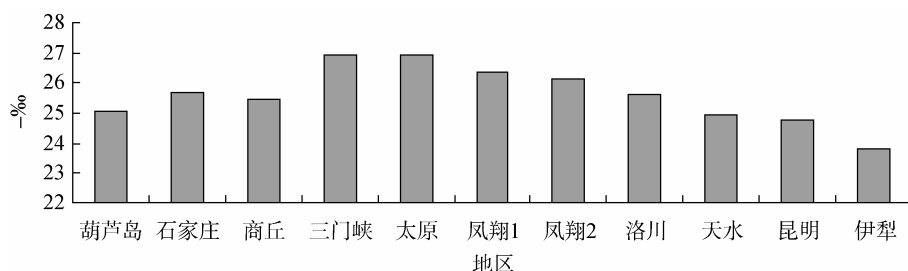


图1 11省市样品的测定值

Fig. 1 The measured values of the samples from 11 provinces and cities

志的鉴别提供理论依据。

3.2 时间的稳定性

苹果尽管比较耐贮存, 但它仍属于鲜活水果类, 很容易腐烂变质, 随着存放时间的增加, 苹果的外观、色泽、滋味、水分、糖度、酸度、淀粉、果胶等很多理化指标都会发生变化, 那么碳同位素比会不会有所变化呢? 我们选用陕西洛川产的红富士苹果进行了试验, 将测定后的鲜苹果在 4 °C 的冰箱中保鲜贮存, 然后在放置 3 个月和 6 个月后进行测定, 实验结果无较大差异, 从而证明苹果中的碳同位素 $\delta^{13}\text{C}$ 不会随时间的变化而有所改变。

3.3 加工前后的不变性

完整的苹果经长时间的贮存, 其 $\delta^{13}\text{C}$ 没有发生变化。那么将其加工后, 改变了苹果的完整性和状态, $\delta^{13}\text{C}$ 会发生变化吗? 我们选用新疆、云南、辽宁、河南和陕西产的红富士苹果进行试验, 首先将苹果去皮去籽取其可食部分, 切碎, 放入料理机中, 打成糊状, 分别置于三组塑料袋中, 将其密封, 一组用于即刻的测定, 另外两组保存在 -18 °C 的冷冻冰箱中, 分别放置 3 个月和 6 个月后进行测定, 实验结果见图 2, 从图中可以看出其数值无较大差异, 表明 $\delta^{13}\text{C}$ 不会因苹果的状态, 无论是完整的苹果, 还是切碎打浆的果泥而有所变化, 同时也不会随时间而变化。

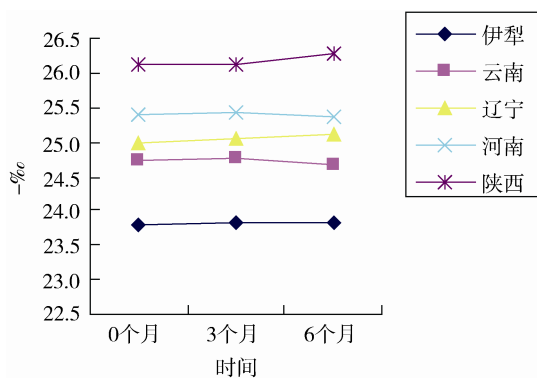


图 2 稳定性

Fig. 2 The stability of $\delta^{13}\text{C}$

4 结 论

本文采用稳定同位素比质谱技术测定苹果中的碳同位素 $\delta^{13}\text{C}$, 通过对全国 11 个省市地区长富二号红富士苹果的测定, 探明了我国红富士苹果 $\delta^{13}\text{C}$ 的本底情况, 建立了我国红富士苹果主产区碳同位素 $\delta^{13}\text{C}$ 基础数据, 从实验发现其具有区域的独特性和

时间上的稳定性, 且不受形状和加工的影响, 可以作为富士苹果的地理标志和地理标志产品认证的科学依据。从而结束了我国苹果 $\delta^{13}\text{C}$ 数据的时代, 增强了我国在国际上的技术实力, 增加了话语权。

参考文献

- [1] Jamin E, Martin F, Martin GG. Determination of the $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ ratio of ethanol derived from fruit juices and maple syrup by isotope ratio mass spectrometry [J]. J AOAC Int, 2004, 87 (3): 621-631.
- [2] Ogrinc N, Bat K, Kosi IJ, et al. Characterization of Commercial Slovenian and Cypriot Fruit Juices Using Stable Isotopes [J]. Agr Food Chem, 2009, 57(15): 6764-6769.
- [3] Jarnina E, Gonzalez J, Remauda G, et al. Improved detection of sugar addition to apple juices and concentrates using internal standard ^{13}C IRMS [J]. Anal Chim Acta, 1997, 347(3): 359-368.
- [4] Thomas F, Jamin E. ^2H NMR and ^{13}C -IRMS analyses of acetic acid from vinegar, ^{18}O -IRMS analysis of water in vinegar [J]. Anal Chim Acta, 2009, 649(1), 98-105.
- [5] Koziat J, Rossmann A, Martin GJ, et al. Determination of the oxygen-18 and deuterium content of fruit and vegetable juice water An European inter-laboratory comparison study [J]. Anal Chim Acta, 1995, 302(1): 29-37.
- [6] Zhang YJ, Krueger D, Durst R, et al. International Multidimensional Authenticity Specification (IMAS) Algorithm for Detection of Commercial Pomegranate Juice Adulteration [J]. Agr Food Chem, 2009, 57(6): 2550-2557.
- [7] 张遴, 蔡砚, 李高华, 等. 稳定同位素比质谱法测定苹果肉和苹果汁的 $\delta^{13}\text{C}$ 值[J]. 理化检验 化学分册, 2012, 48(1): 8-10. Zhang L, Cai Y, Li GH, et al. Determination of $\delta^{13}\text{C}$ Values of Apple and Apple Juice Concentrate by the Stable Isotopes Ratio-Mass Spectrometry [J]. Phys Test Chem Anal (Part B: Chem Anal), 2012, 48(1): 8-10.
- [8] 崔杰华, 祁彪, 王颜红. 植物样品中稳定碳同位素的 EA-IRMS 系统分析方法[J]. 质谱学报, 2008, 29(1): 24-29. Cui JH, Qi B, Wang YH. Measurement of Stable Carbon Isotopic Composition of Plant Samples by EA-IRMS System [J]. J Chin Mass Spectrom Soc, 2008, 29(1): 24-29.
- [9] 张遴, 蔡砚, 乐爱山, 等. 稳定同位素比质谱法鉴别蔗糖和甜菜糖[J]. 食品科学, 2010, 31(02): 124-126. Zhang L, Cai Y, Le AS, et al. Element Analysis Stable Isotope Ratio Mass Spectrometric Differentiation of Cane Sugar and Beet Sugar [J]. Food Sci, 2010, 31(02): 124-126.

(责任编辑: 赵静)

作者简介



张遴, 研究员, 主要研究方向为食品等的检验检测。

E-mail: zhanglinder@163.com