

DOI: 10.19812/j.cnki.jfsq11-5956/ts.20241031001

果汁掺假检测技术研究进展

刘 瑞*, 雷启迪, 白李薇薇

(中国人民公安大学侦查学院, 北京 100083)

摘 要: 随着消费者健康意识的提升, 果汁市场销售水平呈现快速增长态势。作为世界各地消费的重要饮料, 果汁已成为最常见的掺假目标之一。掺假果汁不仅对消费者的身体健康构成了直接的潜在威胁, 增加患病风险, 严重损害其健康权益, 更扰乱了市场秩序, 导致恶性竞争。因此果汁掺假检测技术逐渐成为研究热点。本文根据对样本影响程度的不同, 将果汁真伪鉴别技术分为有损和无损两大类, 从同位素分析、元素分析、色谱技术、光谱技术、智能感官技术、数字成像技术等多个方面, 汇集了果汁掺假检测技术大量的研究成果, 概述了各种掺假检测技术的原理、应用、优势以及局限性。在果汁掺假检测中, 与有损技术相比, 无损技术具有样品制备简便、操作易用、成本较低、便携性强以及无需使用试剂等优点。但要将技术运用于工业实践, 还需要结合生产需要, 以建立适用工业检验鉴定的模型。

关键词: 果汁掺假; 掺假检测技术; 食品欺诈

Research progress on juice adulteration detection technology

LIU Rui*, LEI Qi-Di, BAI Li-Wei-Wei

(College of Investigation, People's Public Security University of China, Beijing 100083, China)

ABSTRACT: The fruit juice market has shown rapid growth in sales levels as consumers become more health conscious. As an important beverage consumed around the world, fruit juice has become one of the most common targets for adulteration. Adulterated fruit juice not only poses a direct potential threat to consumers' health, increasing the risk of illness and seriously harming their health rights and interests, but also disrupts the market order and leads to vicious competition. Therefore, fruit juice adulteration detection technology has gradually become a research hot spot. According to the different degree of impact on the sample, this paper divided the fruit juice authentication techniques into two categories: Destructive and non-destructive. This paper brought together a large number of research results on juice adulteration detection techniques from isotope analysis, elemental analysis, chromatographic techniques, spectroscopic techniques, intelligent sensory techniques, digital imaging techniques, *etc.*, and outlined the principles, applications, advantages and limitations of various adulteration testing techniques. In juice adulteration detection, compared with the destructive techniques, the non-destructive techniques had the advantages of simple sample preparation, easy operation, lower cost, high portability and no need for reagents, *etc.* However, in order to apply the technology to industrial practice, it is necessary to establish a model applicable to industrial inspection and identification in combination with production needs.

基金项目: 中央高校基本科研业务费专项(2022JKF435)

Fund: Supported by the Fundamental Research Funds for the Central Universities (2022JKF435)

***通信作者:** 刘瑞, 博士, 讲师, 主要研究方向为食品真实性鉴定。E-mail: liurui1987110@126.com

***Corresponding author:** LIU Rui, Ph.D, Lecturer, People's Public Security University of China, No.1, Muxidi Nanli, Xicheng District, Beijing Municipality, Beijing 100038, China. E-mail: liurui1987110@126.com

KEY WORDS: juice adulteration; adulteration detection techniques; food fraud

0 引 言

根据 2015 年发布的现行国家标准《饮料通则》,果蔬汁(浆)被定义为以水果或蔬菜为原料,采用物理方法(机械方法、水浸提等)制成的可发酵但未发酵的汁液、浆液制品,或在浓缩果蔬汁(浆)中加入其加工过程中除去的等量水分复原制成的汁液、浆液制品,如原榨果汁(非复原果汁)、果汁(复原果汁)、蔬菜汁、果浆/蔬菜浆、复合果蔬汁(浆)等。果汁因其丰富的营养价值、美味的口感以及多种对健康的有益效果而广受消费者欢迎,预计到 2024 年全球果汁蔬菜市场收入将达到 814 亿美元^[1]。除了富含膳食纤维与多种营养成分,果汁还含有多种维生素和抗氧化物质,这些成分能够提升身体代谢能力并增强免疫力。此外,饮用果汁还有助于预防多种疾病的发展,如心血管疾病、癌症、神经退行性疾病^[2]。

由于果汁拥有较高的经济价值和庞大的贸易规模,在利益驱动与科技发展的双重作用下,果汁掺假事件频发,且掺假手法日益复杂高端。2022 年 8 月,上海盒马网络科技有限公司销售的一款来自泰国的进口 Tipco 橙汁,在初检和复检中均被发现含有安赛蜜这一不可作为食品添加剂的成分;2023 年 8 月,上海嘉定区某餐厅将各风味的预包装饮料浓浆冲兑桶装饮用水冒充鲜榨果汁售卖。常见的果汁掺假形式包括用水稀释;加入外源添加物,如糖、酒精、有机酸、着色剂、调味剂等;以次充好,如使用腐烂变质的水果作为加工原料、以复原果汁冒充原榨果汁、以低浓度果汁冒充高浓度果汁等,以及使用与产品品种及来源不符的错误标签^[3]。这些行为破坏了市场的公平竞争环境,扰乱了正常的市场秩序,对消费者的身体健康构成了直接的潜在威胁,可能导致消费者摄入有害物质,增加患病风险,损害其健康权益。因此利用先进的科学技术手段对果汁成分进行深入分析,以确保果汁的质量与安全显得尤为重要。本文系统性地概述了果汁成分分析技术的最新进展,主要从有损检测与无损检测两大维度展开。旨在为果汁掺假检测研究提供有价值的参考信息,并为有效遏制和打击果汁掺假行为提供强有力的技术支撑与坚实的理论基础。

1 有损检测技术

1.1 同位素分析技术

地理起源、品种、栽培方法及生产方式共同塑造了果汁中同位素分布的独特特征。因此,通过对同位素丰度和比例进行测定,能够有效鉴别果汁中掺杂的糖、有机酸以及其他成分。BONONI 等^[4]采用高效液相色谱-同位素比质谱分析技术,测定了来自意大利两个地区的 20 种纯正柠

檬汁中有机酸和糖的 $\delta^{13}\text{C}$ 值。利用这些同位素数据对添加了外源性柠檬酸和糖的 42 种商业柠檬汁进行了研究。结果显示,由于外源性添加柠檬酸和糖,这些商业柠檬汁的 $\delta^{13}\text{C}$ 值相较于纯正柠檬汁有所升高,从而成功检测出了柠檬汁的掺假行为。WU 等^[5]对 21 种不同种类的水果和蔬菜汁进行了碳氧稳定同位素($\delta^{13}\text{C}$ 、 $\delta^{18}\text{O}$)比值的分析,用于识别非浓缩果汁中是否添加了水分和糖分。运用糖特异性同位素分析技术对不同种类的糖类进行了 $\delta^{13}\text{C}$ 值及碳含量的精确测定,定性推断出植物糖的 C_3 添加量。研究结果显示,该方法具备高度敏感性,能够成功检测出果汁样品中超过 20% 的添加水分以及超过 7% 的外源性糖分。但由于所涉及的样本数量相对有限,因此所得结论的普遍适用性和推广性受到了一定程度的制约。LEI 等^[6]使用 δD 、 $\delta^{18}\text{O}$ 和 $\delta^{13}\text{C}$ 作为掺假果汁鉴定的依据。通过同位素比质谱测定, δD 和 $\delta^{18}\text{O}$ 在掺假果汁中的值降低,在掺假量不同的苹果汁中发现 δD 和 $\delta^{18}\text{O}$ 之间存在线性相关关系。3 项研究均测定了 $\delta^{13}\text{C}$ 的值,第一个研究通过 $\delta^{13}\text{C}$ 值对柠檬汁中掺外源性糖和酸成功完成检测,第二个实验则测定了碳氧稳定同位素比值,证明可以检测出添加超过 7% 的外源性糖分,第 3 个实验则主要通过 δD 和 $\delta^{18}\text{O}$ 的值判断果汁掺假。

同位素分析技术虽然以其高灵敏度、高精度度和极低的检出限而广受认可,但在产品的加工与长期储存环节中,同位素比值可能会因各种因素而变得不稳定,进而影响到分析结果的准确性。此外,高昂的设备购置与维护费用成为该技术推广应用中的另一大障碍。

1.2 元素分析

天然果汁具有一定范围的矿物质水平,因此元素分析也可用于基于元素标记物的果汁掺假检测^[7]。SCHMUTZER 等^[8]使用电感耦合等离子体质谱法(inductively coupled plasma-mass spectrometry, ICP-MS)分析了 23 种市售橙汁的元素谱,以评估其真实性。虽然部分果汁样本标示为“100%果汁”,但结果显示,所有果汁的 K 与 Mg 比率均低于 50,表明这些果汁中可能掺入了外源性糖分。NUNCIO-JÁUREGUI 等^[9]研究证明,石榴汁中添加葡萄糖汁显著增加了钙、镁和铁的含量,同时降低了钾的含量。CRISTEA 等^[10]指出,果汁中高钾含量可能源于甜味剂(例如安赛蜜)或防腐剂(例如苯甲酸钾和山梨酸钾)的添加;相反,低钾含量则可能是果汁被水稀释的迹象。此外,橙汁中高钙含量可能是因为添加了果肉,因为果肉中的钙浓度通常高于果汁本身。为了区分市售果汁与鲜榨苹果汁、橙汁,采用 ICP-MS,并使用线性判别分析(linear discriminant analysis, LDA)对不同果汁之间的差异进行了评估。结果显示,苹果汁和橙汁的分类准确率均达到了令

人满意的 90% 以上。在这一鉴别过程中, K 和 Na 含量被认定为区分苹果汁最为关键的变量, 而 Na 含量对最终分类结果的贡献尤为突出。SHAKERI 等^[11]为了检测酸橙汁中的欺诈行为, 使用分光光度法进行了 Na 和 K 含量测试。总体而言, 所有样品中天然果汁的 Na^+ 和 K^+ 诊断生物标志物均低于标准水平, 即实验中分析的所有样品都是非标准的。GAIAD 等^[12]进行了一项广泛的研究, 将阿根廷柠檬汁的地理来源与其元素特性相关联。在这项研究中, 通过 ICP-MS 测定了 25 种痕量元素, 并测试了 5 种不同的多变量分析技术, 以根据样品的地理来源对样品进行分类。与同位素法一样, 该技术具有准确率高、检出限低的优点。但技术的缺点是样品前处理成本高, 对实验操作要求高。

1.3 色谱法

色谱法是一种可靠的分析方法, 适用于鉴别食品中的掺杂成分。利用色谱法, 可以有效分离并检测含有多种化合物的复杂样品。产品的真伪验证可以通过测定特定的标记化合物或指纹图谱分析来实现^[13]。在饮料的质量控制领域, 最常用的检测方法是火焰离子化检测器(flame ionization detector, FID)和质谱法(mass spectrometry, MS)^[14]。色谱法在鉴定过程中展现出高灵敏度与卓越的分离效率; 然而, 该技术也存在一些局限性, 例如样品预处理步骤烦琐、操作过程复杂, 以及可能导致不稳定化合物的损失^[15]。

1.3.1 气相色谱法

气相色谱法(gas chromatography, GC)是对在气相色谱仪允许的条件下可以气化而不分解的物质进行定性定量分析的有效方法^[16]。迄今为止, 已有大量 GC 在检测果汁掺假中应用的研究。GC 在果汁掺假检验中常与 MS 联用, 以实现果汁中挥发性物质的定性定量分析。KALOGIOURI 等^[17]利用固相微萃取与 GC×GC-MS 系统联用检测鉴定了 1% 低掺假水平的石榴汁, 检测分析用到 123 种挥发性化合物, 结合化学计量学模型, 成功将样品分类为正宗石榴汁或掺假, 解释总方差为 87.4%。LI 等^[18]开发了一种结合顶空固相微萃取与二维 GC-MS 的分析方法, 用于区分原始纯橙汁与重组橙汁, 全面鉴定准确率大于 94%。针对非浓缩橙汁中可能混杂柑橘汁的问题, ZHOU 等^[19]采用顶空 GC 结合多变量分析技术, 对两种果汁中的 32 种挥发性有机化合物进行分析, 建立了一个能够区分这两种果汁的模型。该模型能够直观地识别出混合的体积分数达到 10% 或更高的柑橘汁。

1.3.2 液相色谱法

液相色谱技术, 特别是液相色谱-质谱技术, 在食品掺假检测中发挥着重要作用, 如进行咖啡掺假检测^[20]、油料掺假检测^[21]、畜禽肉假冒检测^[22]等。在果汁掺假检验中, 液相色谱技术可联合质谱分析技术, 并通过数据建模分析实现掺假鉴别。

李佳秀等^[23]基于有机酸的高效液相色谱(high performance liquid chromatography, HPLC)指纹图谱技术, 深入探究了蓝莓汁的掺假鉴别方法。在蓝莓汁中模拟添加了梨汁、苹果汁、桃汁等低价果汁以及外源性柠檬酸, 结果表明, 10 个不同产地、不同品种的蓝莓汁样品的有机酸之间相似度均在 0.950 以上, 与对照指纹图谱的相似度均在 0.978 以上, 而掺假蓝莓汁的 HPLC 指纹图谱相似度降低。在此之前, 运用同样的实验方法鉴定了掺假甜樱桃汁^[24]。高效液相色谱作为食品行业中广受认可且常用的分析技术, 凭借其处理大量样品的能力及提供的高通量分析特性, 能够很好地融入工业环境之中^[25]。这一优势使得 HPLC 技术适用于商业果汁生产过程中的质量控制与真实性验证^[26]。除了检测有机酸外, HPLC 技术还能用于检测果汁中的酚类物质和花青素的含量, 进而评估果汁中掺杂物的含量。RODRÍGUEZ-WERNER 等^[27]通过高效液相色谱-二极管阵列检测器(high performance liquid chromatography photo-diode array, HPLC-PDA)和高效液相色谱-电喷雾电离多重质谱法(high performance liquid chromatography electrospray ionization mass spectrometry mass spectrometry, HPLC-ESI-MSⁿ)深入研究了从浆果到果汁过程中酚类成分的变化, 并构建了相应的指纹图谱。通过 HPLC-ESI-MSⁿ 鉴定多酚, 同时运用 HPLC-PDA 进行多酚的定量分析和直接检测。用此方法对市面上销售的野樱莓产品进行了鉴定, 发现了存在的掺假情况。

果汁中多酚含量的差异, 并非总是源于研磨过程, 而更多地是受到气候条件、环境因素、加工技术以及水果成熟度等多种因素的影响。此外, 当选用花青素和甜菜色素作为标记物时, 它们的氧化稳定性会因天然多酚氧化酶的活性而发生显著变化。因此, 在解析多酚类化合物图谱时, 必须充分考虑上述各种因素。

2 无损检测技术

2.1 光谱技术

光谱技术具有无损、成本节约以及无需样品预处理的优点, 但会产生大量冗余数据, 增加数据处理的难度。在光谱数据中, 除了包含样品本身的有效信息外, 还混杂着如信息重叠、噪声以及基线漂移等不相关的信息, 这些因素极大影响力数据的准确性。为了最大程度降低无用信息的干扰, 可以根据实际情况采用多种数据预处理手段, 如平滑处理、导数计算、基线校正、标准正态变量变换、乘散点校正以及去趋势处理等。此外, 由于光谱数据间的差异微乎其微, 肉眼难以区分纯样品与掺假样品。因此, 通常需借助化学计量学方法来构建分析统计模型。

2.1.1 红外光谱技术

根据光谱区域的不同, 常用的红外光谱(infrared

spectroscopy, IR)方法主要分为两种:近红外光谱(near infrared spectrum instrument, NIRS),其波长范围为 $14000\sim 4000\text{ cm}^{-1}$;中红外光谱(mid-infrared reflectance spectroscopy, MIRS),其波长范围为 $4000\sim 400\text{ cm}^{-1}$ [28]。经过大量研究证实,NIRS在果汁真实性鉴别方面 also 具有很强的适用性。CALLE等[29]基于NIRS建立了机器学习模型,用于检测菠萝汁、苹果汁、橙汁与葡萄汁之间的掺假情况,检出限达到了5%。其中LDA和随机森林模型准确率高达97.67%;支持向量回归模型在预测掺假水平时,误差小于1.7%。

除了NIRS,MIRS也被广泛应用于食品真实性的验证中。DHAULANIYA等[30]评估了基于傅里叶变换红外光谱的化学计量学模型,用于快速鉴定苹果果汁中的蔗糖掺杂物并进行含量估计。共采集了90个样品的MIRS数据,并在 997 cm^{-1} 处观察到了一个特异性峰,该峰仅在所有掺假样品的指纹区域中出现,在纯样品中则无法检测到。在测试集的分类效率方面,簇类独立软模式法(soft independent modeling of class analogy, SIMCA)模型展现出了100%的分类准确性,而LDA模型则在纯样品和5%掺假样品的分类中达到了96.67%的准确率。建立分类模型在IR数据的分析处理中已经成为一项常规操作,使用IR技术检测果汁掺假时,可以选择运用多种分类模型处理,如:随机森林模型、簇类独立软模式法模型、支持向量回归模型等,比较各个模型的结果差异,以便选择掺假检测准确率最高的模型。

近年来,便携式和手持式近红外设备作为在线质量监控工具在食品行业引起了越来越多的关注。JAHANI等[31]利用手持式NIR分光光度计,结合标准正态变量变换的偏最小二乘判别分析方法,对掺假酸橙汁进行检测,分类正确率高达88%。EHSANI等[32]使用手持式NIR光谱仪鉴定橙汁,准确度达到了100%。尽管手持式NIR设备在测量方面极为便捷,但它们的灵敏度有时会低于台式设备。因此,需要开展更多研究来验证这些手持式设备的适用性和性能[33]。

IR虽在检测果汁掺假方面展现出了强大的能力,但同时也面临着诸多挑战,包括复杂性、成本问题、数据分析难度、样品可变性和便携性限制等。为了克服这些挑战,结构设计的改进、数据分析方法的优化以及建模技术的进步被广泛应用,从而增强了IR在打击果汁掺假方面的效果[34-35]。MOHAMMADIAN等[36]的研究表明,结合使用傅里叶变换IR与变量重要性投影、偏最小二乘判别分析和逆传播人工神经网络,能够成功鉴定酸橙汁样品。CALLE等[37]也成功应用机器学习算法分析傅里叶变换IR数据,揭露了果汁间的掺假行为。该方法不仅达到了5%的检出限,且鉴别准确率超过了97%,预测误差低于1.4%。

2.1.2 拉曼光谱技术

该技术评估食品质量的基础在于拉曼散射效应,该

效应由入射辐射与散射辐射频率之间的差异引发。通过检测分子振动所释放的非弹性散射光,能够获取独特的信息,这些信息如同指纹图谱一般,可用于识别食品样品中的不同化学物质。拉曼光谱与红外光谱的主要区别在于,前者通过分析散射光中分子振动的信息来获取光谱数据,而后者则是通过测量光吸收来得到光谱数据。此外,拉曼活性源自分子极化率的变化,而红外活性则是由分子偶极矩的变化所导致[35]。

GAO等[38]将拉曼光谱与化学计量学结合,快速量化了石榴汁中苹果汁或葡萄汁的掺假浓度。使用偏最小二乘回归和支持向量回归分析了114个样品的拉曼光谱,实验结果证明,拉曼光谱与化学计量学相结合,作为检测掺假石榴汁浓度的快速定量方法具有极好的潜力。VARNASSERI等[39]采用手持式拉曼设备检测橙汁与葡萄柚汁的掺假,最终建立了决定系数为0.81且预测均方根误差为12.5%的校准模型,结果证明拉曼光谱可以用作一种便携式和快速的分析工具,用于检测橙汁中添加的葡萄柚汁的掺假。

光谱方法,包括可见光-近红外和MIRS,已被用作研究水果和果汁中花青素含量的方便和快速的测量技术。然而可见光-近红外光谱无法实现物质特异性分析,MIRS需要样品冷冻干燥预处理,均具有一定的局限性。GAO等[40]提出基于拉曼光谱快速无损测量葡萄和葡萄汁中的花青素含量的方法,利用花青素拉曼特征峰的强度和结合特征工程的多变量线性回归模型开发了一个单变量线性回归模型,能够准确预测花青素在葡萄及葡萄汁中的含量,为各种水果及其果汁的现场分析提供新的方法。

2.2 智能感官技术

近年来,模拟人类感官的电子传感器在食品质量评估领域得到了广泛应用,特别是电子鼻和电子舌技术。MATINDOUST等[41]详细阐述了电子鼻和电子舌的工作原理,并探讨了它们在评估食品质量方面的实际应用。下面介绍了一些应用电子舌和电子鼻检测果汁掺假的研究典型示例。

2.2.1 电子舌

电子舌在多样化食品的鉴别上展现出巨大的潜力。它通过一组化学传感器阵列来检测和分类液体样品中的各种化学物质[42]。作为一种先进的食品掺假检测技术,电子舌具有灵敏且高效的优点。然而,尽管其优势显著,但在果汁掺假鉴定领域的应用却相对有限。对于番茄酱掺假,VITALIS等[43]应用电子舌和近红外光谱技术检测出了浓度为0.5%~5.0%的掺杂物,LDA分类正确率达75.72%以上。用于定量的偏最小二乘回归模型获得了优异的结果质量,预测误差小于1%。在另一项研究中,BAHRAMI等[44]将电子舌与不同的统计模型相结合,以检测酸橙汁的掺假。结果表明,多层感知器模型的性能优于支持向量机(support

vector machine, SVM)模型, 在估计掺假水平方面的正确率高达 99.33%, 预测误差小于 0.1%。

2.2.2 电子鼻

近年来, 电子鼻系统正在发展, 用于以可靠和快速的方式检测食品的伪造, 电子鼻具有人工感知香气并区分它们的能力^[43]。与电子舌不同, 电子鼻是一种气体传感器阵列, 它使用一系列传感器来识别和区分复杂食品基质中的气味^[46]。在过去 10 年中, 关于电子鼻在果汁的掺假检测和鉴定中的应用研究数量非常有限。ORDUKAYA 等^[47]使用带有 32 个聚合物传感器的 cyranose 电子鼻装置成功地对掺杂酒精的各种果汁样品进行了分类, 并比较了 LDA 和 SVM 模型的有效性, 分类结果显示, SVM (98.33%) 优于 LDA (95%)。RASEKH 等^[48]证明了基于 MOS 的电子鼻与人工神经网络相结合可以成为对纯果汁和工业果汁进行快速无损分类的有效且高效的工具。MOHAMMADIAN 等^[49]使用配备 8 个金属氧化物传感器的电子鼻评估了纯柠檬汁和 11 个假冒样品(水、柠檬果肉和麦秸), 用化学计量学方法分析传感器的响应模式并建立模型。结果表明, 所有模型的准确率均在 95%以上, Nu-SVM 线性函数法在所有模型中准确率最高。

在处理复杂样品时, 仅使用电子鼻或电子舌数据是不够的。因此, 电子鼻与电子舌相结合的多传感器数据融合技术逐渐崭露头角。HONG 等^[50]采用 7 种方法对掺有不同浓度过熟番茄汁的新鲜樱桃番茄汁进行鉴定, 证明了使用适当的数据融合方法时, 同时使用两种仪器将保证比单独使用电子鼻或电子舌更好的性能。

电子传感器的优点是灵敏度高、成本低、样品制备要求低。但它们的准确性容易受环境因素的影响, 包括温度和电子鼻的湿度, 这些因素都可能导致传感器漂移^[51]。此外, 与近红外光谱等其他无损技术相比, 这些技术需要更复杂的操作程序。

2.3 数字成像技术

几十年来, 数字成像技术已经证明了它们在食品质量评估中的有效性。然而, 这些技术在检测食品欺诈中的应用非常罕见。在数字成像技术中, 数字图像分析(digital image analysis, DIA)和光背散射成像(light backscattering imaging, LBI)常用于测定果汁中掺杂物。

2.3.1 数字图像分析

量化视觉食品参数并将其与质量联系起来是食品研究中很有前途的方法, 因为视觉特性是最重要的质量因素之一。数字图像分析是将颜色、形状和图案的视觉信息转换为数字参数的技术, 从一组数字图像和色彩空间中提取的颜色数据的组合可以创建一个数据矩阵。然后, 应用化学计量学工具处理来自色彩空间的数值信息, 用以定性和量化食品质量^[52]。处理颜色数据的两种最常见的计算方法是多元图像回归(multivariate image regression, MIR)和多变量图像分析(multivariate image analysis, MIA)^[53]。LICODIEDOFF 等^[54]证实了数字图像分析的有效性, 使用基于 RGB 系统的图像分析开发了线性模型, 研究浓度范围为 0%~100%的酸浆果果汁的稀释度, 对果汁果肉质量为 20%的样品模型预测值达到了 19.9%±0.3%。此外, FERNÁNDEZ-VÁZQUEZ 等^[55]根据颜色规格研究了数字图像分析识别橙汁稀释水平的可行性, 使用数字图像和视觉评估评估了背景、周围、厚度和稀释度对橙汁颜色规格的影响。结果显示, 颜色规格与背景无关, 且仪器提供的数字图像分析结果与小组成员的视觉分析之间存在显著相关性($P<0.05$), 可以正确检测到不同稀释度的橙汁。

2.3.2 光背散射成像

近年来光背散射成像的新技术证明了它们在监测各种农产品质量方面的适用性。根据图像采集系统和波长范围, 该技术分为 3 类, 激光背向散射成像、多光谱背向散射成像和高光谱背向散射成像^[56]。当光穿透食物基质时, 它可以通过吸收和散射或传输到表面的另一侧来与内部成分相互作用。虽然光吸收与食物的化合物, 如色素、水、糖等有关, 但散射是由介质内部光子碰撞产生的^[57]。尽管该技术已被广泛研究用于食品和农产品的质量评估, 但很少有研究人员关注其在果汁掺假检测中的应用。

MAC 等^[58]调查无损激光背散射成像技术在评估不同水稀释程度的果汁掺假方面的适用性。实验中使用了 4 种 100%果汁和它们各自的四种稀释果汁, 通过 LDA 成功区分了稀释果汁与 5%掺假。激光背散射成像技术在实现果汁质量的无损评估方面展现出显著的潜力。

6 种检测技术在果汁掺假检验中的技术信息及检测要求详细对比见表 1、表 2。

表 1 6 种检测技术在果汁掺假检验中的技术信息
Table 1 Technical information on 6 kinds of testing techniques in the examination of fruit juice adulteration

在食品质量安全检测 方面的应用范围		检测果汁掺 假的类型	技术优势	技术缺点	未来攻关的方向
同 位 素 技 术	鉴别食品真伪和产地来源、检测食品掺假和添加物、评估食品营养价值、监测食品污染和安全性	掺水、掺糖、掺酸、 掺低价果汁、掺果渣 提取物、掺胶体溶 液、果汁产地掺假、 冒充鲜榨汁	高灵敏度、高精度和 极低的检出限	成本高昂、操作复杂、 检测结果不稳定	降低成本、简化操作、 拓展应用领域

表 1(续)

	在食品质量安全检测 方面的应用范围	检测果汁掺 假的类型	技术优势	技术缺点	未来攻关的方向
元素分析	食品营养成分分析、食品中有害元素检测、食品原料质量控制、食品添加剂和农药残留检测、食品产地溯源和地理标志产品保护、食品品质评价和风味分析	掺水、掺糖、掺果渣提取物、果汁产地掺假	高灵敏度、多元素同时分析、重现性好、选择性	仪器价格昂贵、操作复杂、基体干扰、测定范围受限	仪器的小型化和便携化、降低成本、提高抗干扰能力、拓展测定范围、智能化和自动化
色谱技术	农药残留检测、兽药残留与添加剂分析、食品新鲜程度及营养成分检测、有害物质检测	掺水、掺糖、掺酸、掺低价果汁、掺加果渣提取物、果汁产地掺假、冒充鲜榨汁	分离效率高、分析速度快、检测灵敏度高、样品用量少、选择性好	预处理步骤烦琐、操作过程复杂、定性能力较差、仪器复杂且昂贵、操作和维护要求高	提高定性能力、降低仪器成本、简化操作和维护、拓展应用领域
光谱技术	食品成分检测、食品污染物检测、食品致病菌检测、食品产地溯源	掺水、掺糖、掺酸、掺低价果汁、掺加胶体溶液、果汁产地掺假、冒充鲜榨汁	无损、成本节约、无需样品预处理、避免人为因素干扰、实时在线检测、高精度和高准确性	仪器间缺乏一致性、数据获取和处理难度大	提高模型建立效率、优化数据获取和处理技术、提高仪器间一致性
智能感官技术	食品新鲜度检测、食品成分分析、食品安全监测、食品品质鉴定、食品溯源	掺水、掺糖、掺加低价果汁、掺加果渣提取物、掺加胶体溶液、冒充鲜榨汁	无损检测、灵敏且高效、成本低、样品制备要求低、快速检测	易受环境影响、操作程序复杂、数据处理难度大、应用标准和认可问题	多领域应用拓展、人机交互的改进、与其他传感技术相结合、标准化
数字成像技术	食品成分分析、食品新鲜度与成熟度检测、食品病原菌检测、食品包装检测、食品溯源管理	掺水、掺糖、掺酸、	非破坏性、高效性与准确性、可视化检测	设备成本高、数据处理复杂、对环境的敏感性、检测范围的局限性	降低成本、提高数据处理效率、增强环境适应性、拓展检测范围、与其他传感技术相结合

表 2 6 种检测技术的检测要求
Table 2 Testing requirements for 6 kinds of testing techniques

	前处理	分析对象	数据采集设备	检出限
同位素分析	净化处理	稳定同位素比率	同位素比率质谱仪	微小, 具体视仪器和样品而定
元素分析技术	样品消解、样品稀释	元素含量	元素分析仪	微量, 具体视仪器和样品而定
色谱技术	样品提取、样品净化	化学成分	色谱仪	微量, 具体视仪器和样品而定
光谱技术	无需前处理	光谱特性	光谱仪	微量, 具体视仪器和样品而定
智能感官技术	无需前处理	感官特性	智能感官系统	微量, 具体视仪器而定
数字成像技术	无需前处理	外观特征	数字成像设备	微小, 具体视设备而定

3 结束语

目前, 果汁已成为食品掺假和标签错误的主要目标之一。为了应对这一问题, 已开发出多种分析技术来检测果汁中的掺杂物, 对于不同的掺假方式要结合实际情况选择最合适的检测技术。根据现有文献, 检测技术大致可分为有损和无损两大类。在有损技术中, 结构分析技术占据主导地位, 如同位素分析、元素分析、色谱技术。尽管这些技术具有较高的灵敏度和准确性, 但它们的主要缺陷在于需要破坏样品并进行预处理, 分析过程烦琐耗时, 与实时质量控制的要求不相符。此外, 一些标志物化合物,

如酚类化合物和同位素比值在加工和储存过程中可能因不稳定而导致分析结果产生偏差。为克服破坏性技术的局限性, 研究人员已开发出多种无损检测技术, 包括光谱技术、智能感官技术、数字成像技术。这些技术主要基于样品的整体化学特征进行分析。在获取相关信号后, 需采用多变量分析方法处理数据, 以建立定性或定量模型。与有损技术相比, 无损技术具有样品制备简便、操作易用、成本较低、便携性强以及无需使用试剂等优点。特别是, 某些光谱技术能够在极短时间内完成快速分析^[29]。

尽管许多研究者已证实无损检测技术在掺假检测和鉴定中的可行性, 但在实际应用中仍面临诸多挑战。首先

这些方法并不是对所有掺假类型都适用,如数字成像技术不能单独适用检测果汁产地掺假,且其虽在理论上具有检测添加胶体溶液的果汁的潜力,但目前尚未有实验证明其适用性,还需要进一步的研究和验证。其次,目前的大多数研究均在实验室条件下进行,且样本数量有限,模型泛化性与鲁棒性有待提高。为了建立工业应用的通用模型,未来研究还需加大力度,增加用于校准和验证的样本数量,并优化选择多变量分析方法。

参考文献

- [1] BRITO IPC, SILVA EK. Pulsed electric field technology in vegetable and fruit juice processing: A review [J]. *Food Res Int*, 2024, 184: 114207.
- [2] VALLÉE-MARCOTTE B, VERHEYDE M, POMERLEAU S, *et al*. Health benefits of apple juice consumption: A review of interventional trials on humans [J]. *Nutrients*, 2022, 14(4): 821.
- [3] PRETI R. 3-progress in beverages authentication by the application of analytical techniques and chemometrics [C]. Grumezescu A M. Quality control in the beverage industry. Amsterdam, Academic Press, 2019: 85–121.
- [4] BONONI M, QUAGLIA G, TATEO F. Preliminary LC-IRMS characterization of Italian pure lemon juices and evaluation of commercial juices distributed in the Italian market [J]. *Food Anal Method*, 2016, 9(10): 2824–2831.
- [5] WU H, ZHOU X, CHEN H, *et al*. A comparative authentication study of fresh fruit and vegetable juices using whole juice and sugar-specific stable isotopes [J]. *Food Chem*, 2022, 373(Part B): 131535.
- [6] LEI JL, HU CY, DENG H, *et al*. Authentication of fresh apple juice by stable isotope ratios of δD , $\delta^{18}O$ and $\delta^{13}C$ [J]. *Food Sci Tech-brazil*, 2021, 42: e71620.
- [7] DASENAKI ME, THOMAIDIS NS. Quality and authenticity control of fruit juices-A review [J]. *Molecules*, 2019, 24(6): 1014.
- [8] SCHMUTZER GR, DEHELEAN A, MAGDAS DA, *et al*. Determination of stable isotopes, minerals, and volatile organic compounds in Romanian orange juice [J]. *Anal Lett*, 2016, 49(16): 2644–2658.
- [9] NUNCIO-JÁUREGUI N, CALÍN-SÁNCHEZ Á, HERNÁNDEZ F, *et al*. Pomegranate juice adulteration by addition of grape or peach juices [J]. *J Sci Food Agric*, 2014, 94(4): 646–655.
- [10] CRISTEA G, DEHELEAN A, VOICA C, *et al*. Isotopic and elemental analysis of apple and orange juice by isotope ratio mass spectrometry (IRMS) and inductively coupled plasma–mass spectrometry (ICP-MS) [J]. *Anal Lett*, 2021, 54(1-2): 212–226.
- [11] SHAKERI F, SHAKERI M, POUR RAMEZANI F, *et al*. Measurement of phenolic compounds by spectrometry and chromatography in lime juices [J]. *J Spectrosc*, 2022, 2022(1): 9228394.
- [12] GAIAD JE, HIDALGO MJ, VILLAFANE RN, *et al*. Tracing the geographical origin of Argentinean lemon juices based on trace element profiles using advanced chemometric techniques [J]. *Microchem J*, 2016, 129: 243–248.
- [13] 杨旭, 李占明, 周冬仁. 气相色谱-离子迁移谱技术用于食品掺假与溯源的研究进展[J]. *中国果菜*, 2021, 41(10): 46–51.
YANG X, LI ZM, ZHOU DR. Research progress of gas chromatography-ion mobility spectrometry for food adulteration and traceability [J]. *China Fruit Veg*, 2021, 41(10): 46–51.
- [14] POPÎRDĂ A, LUCHIAN CE, COTEA VV, *et al*. A review of representative methods used in wine authentication [J]. *Agriculture*, 2021, 11(3): 225.
- [15] ESTEKI M, SHAHSAVARI Z, SIMAL-GANDARA J. Gas chromatographic fingerprinting coupled to chemometrics for food authentication [J]. *Food Rev Int*, 2020, 36(4): 384–427.
- [16] 李银, 李祥慧, 易阳, 等. 菜籽油挥发性成分的多样性分析[J]. *中国粮油学报*, 2022, 37(6): 112–118.
LI Y, LI XH, YI Y, *et al*. Diversity analysis of volatile components of rapeseed oil [J]. *J Chin Cere Oils Ass*, 2022, 37(6): 112–118.
- [17] KALOGIOURI NP, FERRACANE A, MANOUI N, *et al*. A volatilomics analytical protocol employing solid phase microextraction coupled to GC×GC-MS analysis and combined with multivariate chemometrics for the detection of pomegranate juice adulteration [J]. *Talanta*, 2024, 266(Pt 2): 125027.
- [18] LI S, HU Y, LIU W, *et al*. Untargeted volatile metabolomics using comprehensive two-dimensional gas chromatography-mass spectrometry—A solution for orange juice authentication [J]. *Talanta*, 2020, 217: 121038.
- [19] ZHOU Q, LI G, OUYANG Z, *et al*. Volatile organic compounds profiles to determine authenticity of sweet orange juice using head space gas chromatography coupled with multivariate analysis [J]. *Foods*, 2020, 9(4): 505.
- [20] 黎星, 吴婉琴, 陈冉, 等. 超高效液相色谱-高分辨质谱组学技术鉴别咖啡掺假 [J]. *食品安全质量检测学报*, 2023, 14(24): 169–176.
LI X, WU WQ, CHEN R, *et al*. Identification of coffee adulteration by ultra performance liquid chromatography-high resolution mass spectrometry combined with omics technology [J]. *J Food Saf Qual*, 2023, 14(24): 169–176.
- [21] HORI K, KOH HF, TSUMURA K. A metabolomics approach using LC TOF-MS to evaluate oxidation levels of edible oils [J]. *Food Anal Method*, 2019, 12(8): 1799–1804.
- [22] SIDWICK KL, JOHNSON AE, ADAM CD, *et al*. Use of liquid chromatography quadrupole time-of-flight mass spectrometry and metabonomic profiling to differentiate between normally slaughtered and dead on arrival poultry meat [J]. *Anal Chem*, 2017, 89(22): 12131–12136.
- [23] 李佳秀, 张春岭, 刘慧, 等. 蓝莓汁有机酸高效液相色谱指纹图谱构建及其在掺假鉴定中的应用[J]. *食品研究与开发*, 2019, 40(21): 170–177.
LI JX, ZHANG CL, LIU H, *et al*. Construction of high performance liquid chromatographic fingerprints of organic acids in blueberry juice and their application in the identification of adulteration [J]. *Food Res Dev*, 2019, 40(21): 170–177.
- [24] 李佳秀, 张春岭, 刘慧, 等. 基于有机酸 HPLC 指纹图谱的甜樱桃果汁掺假鉴定[J]. *食品科学*, 2019, 40(16): 327–334.
LI JX, ZHANG CL, LIU H, *et al*. Identification of adulteration of sweet cherry juice based on HPLC fingerprinting of organic acids [J]. *Food Sci*, 2019, 40(16): 327–334.
- [25] OSMANI S. The role of chromatography in the food industry [J]. *Int J Res Appl Sci Biotechnol*, 2021, 8(3): 13–22.
- [26] SOURRI P, TASSOU CC, NYCHAS GJE, *et al*. Fruit juice spoilage by *Alicyclobacillus*: Detection and control methods—A comprehensive review [J]. *Foods*, 2022, 11(5): 747.
- [27] RODRÍGUEZ-WERNER M, WINTERHALTER P, ESATBEYOGLU T. Phenolic composition, radical scavenging activity and an approach for authentication of *Aronia melanocarpa* berries, juice, and pomace [J]. *J Food Sci*, 2019, 84(7): 1791–1798.
- [28] ZAUUU JLZ, BENES E, BÁZÁR G, *et al*. Agricultural potentials of molecular spectroscopy and advances for food authentication: An overview [J]. *Processes*, 2022, 10(2): 214.
- [29] CALLE JLP, BAREA-SEPÚLVEDA M, RUIZ-RODRÍGUEZ A, *et al*. Rapid detection and quantification of adulterants in fruit juices using machine learning tools and spectroscopy data [J]. *Sensors*, 2022, 22(10): 3688.

- 3852.
- [30] DHAULANIYA AS, BALAN B, YADAV A, *et al.* Development of an FTIR based chemometric model for the qualitative and quantitative evaluation of cane sugar as an added sugar adulterant in apple fruit juices [J]. Food Addit Contam A, 2020, 37(4): 539–551.
- [31] JAHANI R, YAZDANPANA H, VAN-RUTH SM, *et al.* Novel application of near-infrared spectroscopy and chemometrics approach for detection of lime juice adulteration [J]. Iran J Pharm Res, 2020, 19(2): 34–44.
- [32] EHSANI S, YAZDANPANA H, PARASTAR H. An innovative screening approach for orange juice authentication using dual portable/handheld NIR spectrometers and chemometrics [J]. Microchem J, 2023, 194: 109304.
- [33] PU Y, PÉREZ-MARÍN D, O'SHEA N, *et al.* Recent advances in portable and handheld NIR spectrometers and applications in milk, cheese and dairy powders [J]. Foods, 2021, 10(10): 2377.
- [34] BEĆ KB, GRABSKA J, HUCK CW. Miniaturized NIR spectroscopy in food analysis and quality control: Promises, challenges, and perspectives [J]. Foods, 2022, 11(10): 1465.
- [35] ARENDESE E, NIEUWOUDT H, MAGWAZA LS, *et al.* Recent advancements on vibrational spectroscopic techniques for the detection of authenticity and adulteration in horticultural products with a specific focus on oils, juices and powders [J]. Food Bioprocess Technol, 2021, 14(1): 1–22.
- [36] MOHAMMADIAN A, BARZEGAR M, MANI-VARNOSFADERANI A. Detection of fraud in lime juice using pattern recognition techniques and FT-IR spectroscopy [J]. Food Sci Nutr, 2021, 9(6): 3026–3038.
- [37] CALLE JLP, FERREIRO-GONZÁLEZ M, RUIZ-RODRÍGUEZ A, *et al.* Detection of adulterations in fruit juices using machine learning methods over FT-IR spectroscopic data [J]. Agronomy, 2022, 12(3): 683.
- [38] GAO X, FAN D, LI W, *et al.* Rapid quantification of the adulteration of pomegranate juices by Raman spectroscopy and chemometrics [J]. Spectrochim Acta A, 2023, 302: 123014.
- [39] VARNASSERI M, XU Y, GOODACRE R. Rapid detection and quantification of the adulteration of orange juice with grapefruit juice using handheld Raman spectroscopy and multivariate analysis [J]. Anal Methods-UK, 2022, 14(17): 1663–1670.
- [40] GAO Z, YANG G, ZHAO X, *et al.* Rapid measurement of anthocyanin content in grape and grape juice: Raman spectroscopy provides non-destructive, rapid methods [J]. Comput Electron Agric, 2024, 222: 109048.
- [41] MATINDOUST S, BAGHAEI-NEJAD M, SHAHROKH-ABADI MH, *et al.* Food quality and safety monitoring using gas sensor array in intelligent packaging [J]. Sensor Rev, 2016, 36(2): 169–183.
- [42] ORLANDI G, CALVINI R, FOCA G, *et al.* Data fusion of electronic eye and electronic tongue signals to monitor grape ripening [J]. Talanta, 2019, 195: 181–189.
- [43] VITALIS F, ZAUUU JLZ, BODOR Z, *et al.* Detection and quantification of tomato paste adulteration using conventional and rapid analytical methods [J]. Sensors, 2020, 20(21): 6059.
- [44] BAHRAMI G, AGHKHANI MH, GOLZARIAN MR, *et al.* The comparison of cyclic voltammetry and electronic tongue methods in the diagnosis of lime juice adulteration [J]. J Agric Mach, 2023, 1: 1.
- [45] ROY M, YADAV BK. Electronic nose for detection of food adulteration: A review [J]. J Food Sci Technol Mys, 2022, 59(3): 846–858.
- [46] TAN J, XU J. Applications of electronic nose (e-nose) and electronic tongue (e-tongue) in food quality-related properties determination: A review [J]. ArtifIntell Agric, 2020, 4: 104–115.
- [47] ORDUKAYA E, KARLIK B. Fruit juice–alcohol mixture analysis using machine learning and electronic nose [J]. IEEE T Electr, 2016, 11(s1): S171–S176.
- [48] RASEKH M, KARAMI H. E-nose coupled with an artificial neural network to detection of fraud in pure and industrial fruit juices [J]. Int J Food Prop, 2021, 24(1): 592–602.
- [49] MOHAMMADIAN N, ZIAIFAR AM, MIRZAEI-GHALEH E, *et al.* Nondestructive technique for identifying adulteration and additives in lemon juice based on analyzing volatile organic compounds (VOCs) [J]. Processes, 2023, 11(5): 1531.
- [50] HONG X, WANG J. Detection of adulteration in cherry tomato juices based on electronic nose and tongue: Comparison of different data fusion approaches [J]. J Food Eng, 2014, 126: 89–97.
- [51] AOUDI B, ZAUUU JLZ, VITALIS F, *et al.* Historical evolution and food control achievements of near infrared spectroscopy, electronic nose, and electronic tongue—Critical overview [J]. Sensors, 2020, 20(19): 5479.
- [52] FOCA G, MASINO F, ANTONELLI A, *et al.* Prediction of compositional and sensory characteristics using RGB digital images and multivariate calibration techniques [J]. Anal Chim Acta, 2011, 706(2): 238–245.
- [53] HERRERO-LATORRE C, BARCIELA-GARCÍA J, GARCÍA-MARTÍN S, *et al.* Detection and quantification of adulterations in aged wine using RGB digital images combined with multivariate chemometric techniques [J]. Food Chem X, 2019, 3: 100046.
- [54] LICODIEDOFF S, RIBANI RH, CAMLOFSKI AMO, *et al.* Use of image analysis for monitoring the dilution of *Physalis peruviana* pulp [J]. Braz Arch Biol Technol, 2013, 56(3): 467–474.
- [55] FERNÁNDEZ-VÁZQUEZ R, STINCO CM, HERNANZ D, *et al.* Digital image analysis and visual evaluation of orange juice: Influence of different measurements' conditions [J]. Food Anal Method, 2014, 7(1): 157–164.
- [56] MOLLAZADE K, OMID M, TAB FA, *et al.* Principles and applications of light backscattering imaging in quality evaluation of agro-food products: A review [J]. Food Bioprocess Technol, 2012, 5(5): 1465–1485.
- [57] LU R, CEN H. Measurement of food optical properties [C]. Park B. Hyperspectral Imaging Technology in Food and Agriculture. New York, Springer New York, 2015, 1: 203–226.
- [58] MAC HX, HA NTT, PHAM TT, *et al.* Detection of fruit juice adulteration by laser backscattering imaging [C]. VII International Symposium on Applications of Modelling as an Innovative Technology in the Horticultural Supply Chain - Model-IT 2023, 2023.

(责任编辑: 蔡世佳 韩晓红)

作者简介



刘 瑞, 博士, 讲师, 主要研究方向为食品真实性鉴定。

E-mail: liurui1987110@126.com