

橙汁的果汁含量测定 及其6种特征指标相关性的比较

杨秀佳^{1,2}, 吴厚玖^{2*}

(1西南大学食品科学学院, 重庆 400716)

2.中国农业科学院柑橘研究所, 重庆 400712)

摘要:测定了 19 个橙汁样品的果汁含量, 并比较了 GB/T 16771-1997《橙、柑、桔汁及其饮料中果汁含量的测定》中所规定的 6 个特征指标(钾、总磷、氨基酸态氮、L-脯氨酸、D-异柠檬酸、总黄酮)含量与果汁含量的相关性。结果表明, 6 个特征指标的量和果汁含量都具有不同程度的相关性, 其中钾含量与果汁含量相关性最大, 相关系数达 0.6873, 氨基酸态氮含量与果汁含量相关性最小, 相关系数为 0.3768, 但均未达到显著相关水平。

关键词:橙汁, 6项特征成分, 果汁含量, 相关性

Detem ination of juice content in orange juices and comparison of correlation between the six characteristic mark compositions and juice content tested

YANG Xi-jia^{1,2}, WU Hou-jiu^{2*}

(1.Food College, Southwest University, Chongqing 400716, China)

2.China Citrus Research Institute, Chinese Academy of Agricultural Sciences, Chongqing 400712, China)

Abstract The juice content of nineteen orange juice samples was determined, correlation between the six characteristic mark compositions(K, P, amino acid N, L-proline, D-isocitric, flavonoids) tested and juice content according to the national standard "GB/T 16771-1997 Detem ination of juice content in orange and mandarin juice and the drinks" was compared. The results showed that there were correlation in different degree between the six characteristic mark composition tested and juice content. K and juice content in the samples had the maximum correlation with a coefficient 0.6873 and amino acid N and juice content in the samples had the minimum correlation with a coefficient 0.3768, but all of them had not reached a significant level.

Keywords orange juice, the six characteristic mark composition, juice content, correlation

中图分类号: TS255.44

文献标识码: A

文章编号: 1002-0306(2010)01-0384-04

柑桔是世界第一大水果, 柑橘汁是世界第一大果汁饮料, 与茶、咖啡齐名, 被誉为“世界三大饮料”, 约占世界果汁消费量的三分之二。橙汁作为在国际果汁市场上消费量最大的果汁, 不仅是因为橙汁色泽鲜艳, 甜酸适口, 更因其含有丰富的营养物质, 如维生素 C、类胡萝卜素、叶酸和类黄酮等。目前市场上销售的橙汁主要有还原橙汁和 NFC 橙汁两种。还原橙汁由浓缩橙汁加水还原成原汁, 与 NFC 橙汁相比, 浓缩橙汁因贮运和调配方便、成本低, 而占世界橙汁产量的 73%。作为世界最大的浓缩橙汁生产国和出口国, 巴西浓缩橙汁生产量和出口量分别占世

界的 53% 和 80%。实际上, 我国目前生产和进口的橙汁基本上都是浓缩汁。NFC 橙汁, 即非浓缩橙汁, 按其特点又可称之为鲜冷橙汁。由于 NFC 橙汁要求原料优质, 加工条件无菌, 所以其品质较还原橙汁高。美国是 NFC 主要生产国和消费国, 其产量占世界的 80% 以上^[1]。柑桔汁作为营养型饮料, 因色、香、味和营养皆佳而深受消费者青睐, 其发展潜力越来越大。正因为柑桔汁的巨大市场诱惑力, 一些不法厂商为牟取暴利而掺杂使假, 严重损害了消费者的合法权益和身体健康。我国在 1997 年颁布了 GB/T 16771-1997《橙、柑、桔汁及其饮料中果汁含量的测定》标准, 规定柑桔汁中的钾、总磷、氨基酸态氮、L-脯氨酸、总 D-异柠檬酸和总黄酮 6 种成分为确定橙汁含量的特征指标, 并规定其标准值和权值, 通过实测值与标准值比较得出果汁含量。国外对橙汁真实度鉴定, 以欧洲等主要橙汁消费国较为细致, 如欧盟果汁法规规定橙汁的比重、可溶性固形物、可

收稿日期: 2009-03-03 * 通讯联系人

作者简介: 杨秀佳(1983-), 女, 硕士, 研究方向: 农产品加工及贮藏工程。

基金项目: 国家“十一五”科技支撑计划项目(2007BAD47B05-2); 可口可乐公司横向项目。

表 1 样品 6 个特征指标测定值及果汁含量

样品名称	钾 ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)	磷 ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)	氨基态氮 ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)	L-脯氨酸 ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)	D-异柠檬酸 ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)	总黄酮 ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)	果汁含量 (%)
哈姆林锦橙混合 NFC	1229	101.65	266.59	888.75	64.15	626.65	84.1
哈姆林 NFC	1134	108.65	242.54	1068.89	66.43	1118.4	98.1
锦橙 NFC	1116	83.9	237.86	1199.11	68.96	754.3	87.2
塔罗科血橙原汁	865	109.2	239.87	1047.18	70.59	626.65	86.4
夏橙原汁	1215	101.65	292.32	1410.72	181.89	929.25	108
锦橙原汁	1193	110.8	319.71	1003.78	105.04	333.45	102.4
脐橙原汁	1107	146.8	317.37	1906.65	99.98	1033.3	119
红玉血橙原汁	1149	102.75	236.53	1559.39	151.96	707.05	98.5
夏橙浓缩汁 1 [*]	1275	104.35	435.63	1020.05	53.27	555.7	108.7
浓缩橙汁 1 [*]	871	87.15	222.83	939.75	54.61	655	74.1
浓缩橙汁 2 [*]	631	105.95	222.16	1003.78	75.84	834.7	84.7
夏橙浓缩汁 2 [*]	1002	101.1	368.82	1061.29	90.61	825.25	122.4
浓缩橙汁 3 [*]	886	134.95	223.83	1141.6	130.74	692.85	99.07
雪柑浓缩汁 [*]	1661	162.95	359.27	863.79	137.6	801.6	112.9
冰糖橙浓缩汁 [*]	1680	137.05	313.93	2151.9	98.28	1430.55	132.8
大红橙浓缩汁 [*]	1755	161.8	335.17	1705.89	124.67	1364.3	174.9
浓缩橙汁 4 [*]	1741	115	211.19	1042.84	141.27	1042.75	133.8
浓缩橙汁 5 [*]	1653	118.2	234.34	1141.6	126.02	1061.65	116.3
甜橙原汁	503.55	134.68	386.52	607.68	78.86	1241.4	102.5

注: * 代表样品为浓缩汁, 稀释到 10° Brix测定^[7]。

挥发香精油、乙醇、羟甲基糠醛 (HMF)、维生素 C 等必须指标和柠檬酸、异柠檬酸、苹果酸、果糖、葡萄糖、蔗糖、氨基酸、钠、钾、镁钙等几十种成分用于鉴定橙汁真伪指标^[2-6]。科学地评价橙汁的真实度, 既能维护消费者的利益, 同时也可保证橙汁加工市场的良性竞争。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

鲜榨汁 (NFC) 样品 哈姆林、锦橙混合汁、哈姆林原汁和锦橙原汁, 来自重庆三峡建设集团有限公司派森百果汁厂; 原汁样品 塔罗科血橙原汁、夏橙原汁、锦橙原汁、脐橙原汁、红玉血橙原汁, 来自四川佳美食品工业有限公司; 甜橙原汁, 来自西安杨凌红桑果公司; 浓缩汁样品 夏橙浓缩汁 1、浓缩橙汁 1、浓缩橙汁 2 来自重庆三峡果业集团有限公司; 夏橙浓缩汁 2、浓缩橙汁 3 来自重庆尚蔬坊果蔬饮料有限公司; 雪柑浓缩汁, 来自厦门达川科技有限公司; 冰糖橙浓缩汁、大红橙浓缩汁, 来自湖南化嘉宁果业有限公司; 浓缩橙汁 4、浓缩橙汁 5 来自森美 (福建) 食品有限公司; 硝酸、硫酸、钼酸铵、偏钒酸铵、L-脯氨酸 (Purity $\geq 99\%$, Beijing Bioneer Biotechnology Co., Ltd)、乙酸丁酯、乙二醇独甲醚、水合茚三酮、氢氧化钠、组合试剂盒 (cat No. 414433 Roche)、氯化钡、硫酸钠、三羟基氨甲烷、乙二醇四乙酸二钠、氨水、丙酮、柠檬酸、一缩二乙二醇、橙皮苷、甲醛、甲酸 均为分析纯。

电子天平 (FA2004B)、阿贝折光仪 (WAY-2S) 上海精密科学仪器有限公司; 紫外分光光度计 TU-1901 北京普析通用仪器有限责任公司; 酸度计 HS-3CT 型, 上海大普仪器有限公司; 离心机 800 型, 上海手术器械厂; 台式低速离心机 L-55Q 湖南湘仪实验室仪器开发有限公司。

1.2 实验方法

按照国标 GB/T 16771-1997《橙、柑、桔汁及其饮料中果汁含量的测定》规定的方法测定。按照一元线性回归对实验结果进行统计分析。

2 结果与讨论

2.1 测定结果及果汁含量计算

分别测定 19 个样品中的 6 个特征指标, 以及根据测定的 6 个特征指标的值, 依据 GB/T 16771-1997《橙、柑、桔汁及其饮料中果汁含量的测定》计算橙汁含量, 其结果见表 1。

2.2 样品中果汁含量与 6 种特征指标的相关性

2.2.1 样品中果汁含量与钾含量的相关性 利用比较复杂的掺假方法, 如添加廉价的谷氨酸钠和甘氨酸虽然可以使甲醛值升高, 但无法使钾含量调整到原汁的水平。因此, 钾含量可被用于判断柑桔原汁真实度和饮料中果汁含量的标准^[8]。为进一步了解各样品中钾含量大小与果汁含量的相关性, 以各样品的钾含量为横坐标, 果汁含量为纵坐标作图, 结果见图 1。

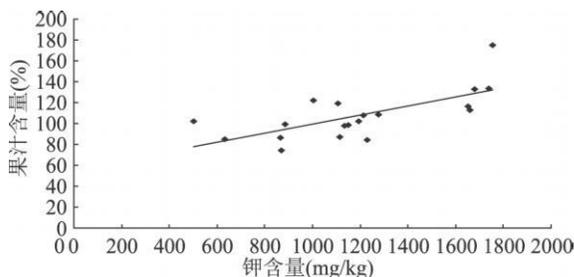


图 1 样品中果汁含量与钾含量的相关性

由图 1 可知, 19 个样品的果汁含量与其钾含量的相关系数为 0.6873, 它们之间存在相关性。实验发现, 样品间钾含量的差异显著, 如三个 NFC 样品中, 锦

橙、哈姆林 NFC 的钾含量比锦橙 NFC 和哈姆林 NFC 高约 $100\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。这可能是由于榨汁的品种、气候、光照、湿度等因素影响。不过, 74% 的所测样中钾的含量均低于国标中规定的标准值 ($1370\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$), 因此需要进一步验证标准值是否偏高。

2.2.2 样品中果汁含量与磷含量的相关性 以各样品的磷含量为横坐标, 果汁含量为纵坐标作图, 结果见图 2。

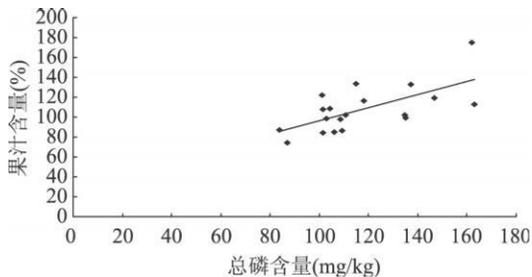


图 2 样品中果汁含量与磷含量的相关性

由图 2 可知, 19 个样品的果汁含量与其磷含量的相关系数为 0.656 表明它们之间存在相关性。研究发现, 所测样品中雪柑浓缩汁的磷含量最高, 达 $162.95\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$; 锦橙 NFC 的磷含量最低, 仅 $83.9\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, 其中 60% 的样品中磷含量均低于国标规定的标准值 ($135\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$), 但都不低于 $80\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。

2.2.3 样品中果汁含量与氨基态氮含量的相关性 以各样品的氨基态氮含量为横坐标, 果汁含量为纵坐标作图, 结果见图 3。

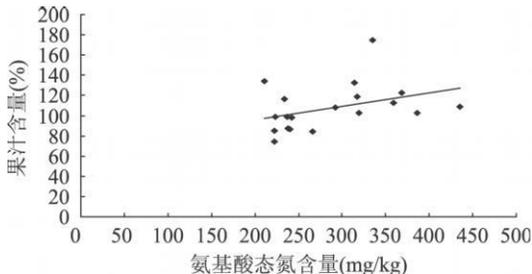


图 3 样品中果汁含量与氨基态氮含量的相关性

由图 3 可知, 19 个样品的果汁含量与其氨基态氮含量的相关系数为 0.3768 它们之间存在一定相关性, 线性关系不显著, 实验发现, 53% 的样品中氨基态氮含量低于标准值 ($290\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)。Benk 和 Wallrauch 发现, 在橙汁中添加乳精粉和乙醇胺, 能够增加氨基态氮的测定值, 从而干扰原汁含量的评定。因此, 在评定橙汁的原汁含量时, 不能仅依靠氨基态氮一个参数, 还需辅以其它参数^[9]。

2.2.4 样品中果汁含量与 L-脯氨酸含量的相关性 以各样品的 L-脯氨酸含量为横坐标, 果汁含量为纵坐标作图, 结果见图 4。

由图 4 可知, 19 个样品的果汁含量与其 L-脯氨酸含量的相关系数为 0.5223, 表明它们存在相关性, 且 93% 的样品中 L-脯氨酸含量超过标准值 ($760\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$), 其中冰糖浓缩汁的 L-脯氨酸含量达到了 $2151.9\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, 为标准值的 3 倍, 因此有必要进一步验证橙汁中 L-脯氨酸的标准值是否偏低。

2.2.5 样品中果汁含量与 D-异柠檬酸含量的相关性 以各样品的 D-异柠檬酸含量为横坐标, 果汁含

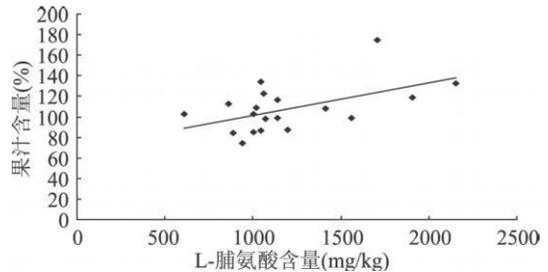


图 4 样品中果汁含量与 L-脯氨酸含量的相关性

量为纵坐标作图, 结果见图 5。

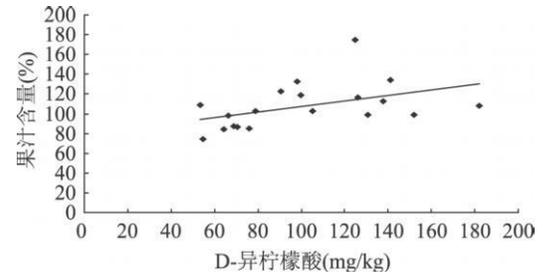


图 5 样品中果汁含量与 D-异柠檬酸含量的相关性

由图 5 可知, 19 个样品的果汁含量与 D-异柠檬酸含量的相关系数为 0.4433, 表明它们之间存在相关性, 但线性关系不显著。徐清渠指出, 在制定 GB/T 16771-1997《橙、柑、桔汁及其饮料中果汁含量的测定》时, D-异柠檬酸的测定范围为 $56.4\sim 159.5\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ^[10], 而本实验所测定的 19 个样品的含量范围为 $53.27\sim 181.89\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, 仅有 10% 样品中 D-异柠檬酸的含量高于标准值。这有可能是因为产地、品种、气候、光照等影响。Canca bn 报道, 美国佛罗里达州甜橙中 D-异柠檬酸的含量随着柑橘种植区域南移有减少的趋势, 并发现该成分不仅在果汁含量测定中很重要, 且与果实中总酸含量呈正相关^[11]。欧盟 codex 中 D-异柠檬酸的建议范围为 $65\sim 200\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, 并指出美国佛州、中南美洲高固酸比的橙汁中 D-异柠檬酸可能只有 $40\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, 因此, 有必要考虑将国标中的 D-异柠檬酸标准值调低。

2.2.6 样品中果汁含量与总黄酮含量的相关性 以各样品的总黄酮含量为横坐标, 果汁含量为纵坐标作图, 结果见图 6。

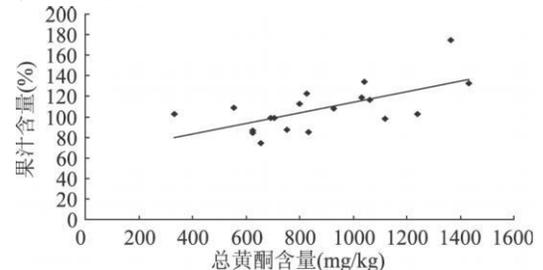


图 6 样品中果汁含量与总黄酮含量的相关性

甜橙果汁均含有丰富的类黄酮, 而且以橙皮苷为主的类黄酮对人体健康非常有利, 因此总黄酮是橙汁中的一个重要的特征成分。由图 6 可知, 19 个样品的果汁含量与总黄酮含量的相关系数为 0.6416 表明它们之间存在相关性。实验发现, 虽然 79% 的样品中总黄酮的含量低于国标中的标准值 ($1185\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$), 但国标中所规定的标准值高于欧盟 codex 中建议含量范围为 $250\sim 700\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 因此有必要考

考虑降低国标中总黄酮的标准值。

3 结论

本文测定了 19 个果汁样品中 6 个特征指标含量,并根据 GB/T 16771-1997《橙、柑、桔汁及其饮料中果汁含量的测定》中相应规定计算果汁含量。结果表明,不同品种的果汁含量差异较大,以湖南嘉宁生产的大红甜橙浓缩汁的果汁含量最高;6 个特征指标和果汁含量都有不同程度的相关性,其中钾含量与果汁含量相关性最大,相关系数为 0.6873 氨基酸态氮含量与果汁含量相关性最小,相关系数为 0.3768;6 个特征指标的含量与果汁含量的相关性都不显著,相关系数不到 0.7,这可能与采集样品给出的 6 个指标含量对果汁含量的信息还不够充分,或是 GB/T 16771-1997《橙、柑、桔汁及其饮料中果汁含量的测定》给出的评定果汁含量的特征指标及其标准值和权值有待进一步修正,总之,不同甜橙品种果汁中这 6 种成分的含量有较大差异。

参考文献

- [1] 吴厚玖,孙志高,王华.讨论我国柑橘加工业发展方向[J].食品与发酵工业,2006,32(4):85-87.
[2] 吴继军,肖更生,陈卫东,等.利用缓冲能力检测橙汁饮料

中橙汁含量的方法研究[J].食品工业科技,2003,24(8):96-97.

- [3] Corifffn J P, Monly P P, Caydon F M. Anthocyanic pigment determination in red fruit juice concentrated juices and synups using liquid chromatography[J]. Analytica Chimica Acta 1999, 382: 39-50.
[4] Codex General Standard for Fruit Juice and Nectars (Codex Stan 247-2005) 6.1 Reference Guide Orange
[5] 胡耀星.橙汁掺伪测定方法评述[J].食品科学,1992(4):55-57.
[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[J].食品科学,1994,174(6):17-19.
[7] NY/T 290-1995.绿色食品橙汁和浓缩橙汁[S].
[8] 吴建中,唐书泽,孙唏,等.果汁饮料中原果汁含量检测技术的现状[J].食品与发酵工业,2006,32(2):78-81.
[9] 单扬,何建新,方杰文,等.商品柑桔饮料中果汁含量的检测[J].食品与机械,1999(4):33-34.
[10] 徐清渠.《橙、柑、桔汁及其饮料中果汁含量的测定》国际标准概况[J].饮料工业,2002,5(3):26-28.
[11] Cancalon P F, Yehoneg X. Changes in organic acid composition of citrus juices during the 2000-2001 season[J]. Proc Fla State Hort Soc, 2002, 115: 37-40.

(上接第 383 页)

蛋。从本研究分析,有点群 4 的鸡蛋蛋黄图谱的蛋白质点数为 (50 ± 6),而无蛋白质点群 4 的鸡蛋蛋黄图谱的蛋白质点数为 (42 ± 7),二者有明显的差异。

然而结果表明,无蛋白质点群 4 的鸡蛋中土鸡蛋仅占 30%,而有蛋白质点群 4 的鸡蛋中土鸡蛋却占到 44.4%,似乎通过检测鸡蛋蛋黄的蛋白质图谱是否存在点群 4 并不能区分土鸡蛋和饲料蛋。但仔细分析,可能是市场上土鸡许多是“洋鸡土养”方式长大的,既笼养吃饲料又进行散养,其所产的蛋并不是真正的土鸡蛋;也可能有人为了谋利,用饲料蛋冒充土鸡蛋欺骗消费者;另外,市售鸡蛋的真正来源卖家本身也无法确定,可能将饲料蛋混为土鸡蛋,也有可能将土鸡蛋混为饲料蛋。此方面研究待以后进一步深入。

本研究并没有在深圳市各大市场发现所谓的人造鸡蛋。按常理,若要制作外形、结构及加热后凝固特点与真鸡蛋完全相同的人造鸡蛋,应该需要较高的技术,且要让成本低于真鸡蛋才能谋利,这应该是有一定难度的工作。本院作为政府重要的技术支持机构,近十年接到消费者很多投诉,但从没有消费者拿出过有明显特征的假鸡蛋。综合分析,所谓的人造鸡蛋可能是一种谣传。

参考文献

- [1] Rakos V, Hansen R, Campbell L, et al Separation and

identification of hen egg protein isoforms using SDS-PAGE and 2D gel electrophoresis with MALDI-TOF mass spectrometry [J]. Food Chemistry, 2006, 99: 702-710.

- [2] Nilsson L, Osmak P, Fernandez C, et al Competitive adsorption of water soluble plasma proteins from egg yolk at the oil/water interface [J]. J Agric Food Chem, 2006, 54: 6881-6887.
[3] Nilsson L, Osmak P, Fernandez C, et al Competitive adsorption of proteins from total hen egg yolk during emulsification [J]. J Agric Food Chem, 2007, 55: 6746-6753.
[4] Miguel M, Manso M A, Lopez-Fandino R, et al Comparative Study of Egg White Proteins from Different Species by Chromatographic and Electrophoretic Methods [J]. Eur Food Res Technol, 2005, 221: 542-546.
[5] Shawsuan L, Daduang S, Thanmasirirak S. Comparative Study of Reptile Egg White Proteins By 2D-Page [J]. KM IITL Sci Tech J, 2007(7): 127-136.
[6] Mann K, Mann M. The chicken yolk plasma and granule proteomes [J]. Proteomics, 2008(8): 178-191.
[7] Nilsson E, Hanrieder J, Bergquist J, et al Proteomic Characterization of IgY Preparations Purified with a Water Dilution Method [J]. J Agric Food Chem, 2008, 56: 11638-11642.
[8] SC Bungess. Proteomics in the chicken: tools for understanding immune responses to avian diseases [J]. Poult Sci, 2004, 83: 552-573.