

基于燃烧模块-光腔衰荡光谱分析仪 (CM-CRDS) 检测椰子汁是否掺假

PICARRO

应用文章 (AN037)
燃烧模块 - 光腔衰荡光谱分析仪

摘要

椰子汁的生产、销售和分销是一个价值数十亿美元的全球产业，其中饮料产品就涉及三十余家不同的公司。鉴于人们对纯正“有机”产品的偏好和消费有所增加，椰子汁行业在如何确保产品纯度和维护客户信心方面面临着挑战。为迎接这一挑战，我们需要严格管控产品供应链质量，严格认证椰子汁饮料品级并确保符合海关规章。在此过程中重要的是要对产品的真实性进行评估，即具备对“纯正”不加糖产品和加糖“掺假”产品的绝对辨别能力。在本文中，我们介绍了 Picarro 燃烧模块 - 光腔衰荡光谱 (CM-CRDS) 分析仪的应用。该应用是一种低成本、易用、精准、能够根据椰子汁中的碳同位素 ($\delta^{13}\text{C}$) 成分来辨别是否添加碳4-糖（掺假成分）的解决方案。这种分析仪使用简易，能够替代同位素比质谱仪 (IRMS)，显著降低购置和使用成本，而且能保持精度不变。CM-CRDS 分析仪安装简易、操作方便，无需对样品进行预处理。这一应用表明，Picarro CM-CRDS 是用于食品和饮料掺假市场的强大分析仪器，可以轻松辨别掺假率(添加碳4-糖)低至约 5% 的椰子汁，具有优良的精度 ($\pm 0.3\%$) 和准确度。

CRDS 和 IRMS 分析比较结果，实现椰子汁防伪认证

有机物质来源辨别能力源自构成该物质元素的同位素相对丰度。同位素比值的测量可以用来区分两个化学组成相同的样品。在过去十年间，有机食品和饮料成分的防伪认证成为一项日趋突出的应用。

专用的同位素比质谱仪 (IRMS)，用于测量特定样品中同位素相对丰度；光腔衰荡光谱 (CRDS) 技术是激光吸收光谱法的一种。许多文献期刊已经证实，CRDS 在一系列自然科学应用与用于同位素分析的 IRMS 同样精准。本应用文章将 CRDS 与 IRMS 进行了比较，以便实现有机饮料的防伪认证，特别是检测所谓“纯正”椰子汁中的掺假成分 - 糖。



鉴于人们对“有机”产品的偏好和消费有所增加，椰子汁行业在如何确保产品纯度和维护客户信心方面面临着挑战。

经证明，元素分析仪 - 同位素质谱仪 (EA-IRMS) (样品在质谱仪中燃烧) 在检测椰子汁掺假成分应用是精准的。对于相同应用，燃烧模块 - 光腔衰荡光谱分析仪 (CM-CRDS) 不但具有堪比 EA-IRMS 的测量精度，且还具有以下优势：

- 显著降低购置成本；
- 操作更简便，无需开展深入的专业培训；
- 校准频率和维护成本更低；
- 有效降低运作所需耗材的成本；
- 自动化程度更高，测样量更大。

总体来说，与 EA-IRMS 相比，CM-CRDS 在同等测量精度下可以降低约 50% 的年度成本，包括仪器折旧、人工成本和耗材等。

总体来说，与 EA-IRMS 相比，CM-CRDS 特性与功能可以转化为 50% 或更高的年度成本节约额。

系统和方法

CM-CRDS 系统由 Picarro 光腔衰荡光谱 (CRDS) 分析仪和燃烧模块 (CM) 组成。每个样品测量需要 5 微升 (μl) 的椰子汁，无需执行任何复杂的样品制备步骤，只需 16 分钟即可完成每个样品的测试。该系统实现自动化运行，一次可处理 50 至 147 个样品，并且只需供应加压的超高纯度 (UHP) N_2 和 O_2 。Picarro CRDS 分析仪报告样品燃烧所产生的 CO_2 中的 $\delta^{13}\text{C}$ 成分。

椰子汁样品测试方法

- 运用一级和二级同位素标准物燃烧对分析仪进行校准。
- 使用移液管或注射器（不提供）提取 5 微升 (μl) 椰子汁，并放入锡胶囊（随附）中。无需执行其它样品处理操作。
- 将胶囊置于与燃烧模块相连的自动采样器中。自动采样器的默认容量为 50 个样品，可升级至 147 个。
- 当进行测量时，样品会自动落入燃烧模块内的预填充反应器中并燃烧。供应纯氧并进行相应调节以促使样品燃烧完全释放出 CO_2 。
- 气体会从反应器传送至分析仪，并过滤水器。
- Picarro CRDS 是一种连续流分析系统，可实时测量是否存在 CO_2 信号。
- 在对完整的气体进行分析后，系统就会计算样品相对于 VPDB 国际标准的 $\delta^{13}\text{C}$ 碳同位素比值 (‰)。
- 建议制备三个样品，然后将所测值平均，以获得符合统计要求的标准测量值和样品测量值。

2 样品在石英反应器中在 1000°C 下逐个燃烧，并转化为 CO_2 。

3 所释放的 CO_2 会进入分析仪，此时 Picarro 软件自动报告每个样品的 $\delta^{13}\text{C}$ 值。

1 将椰子汁样品放入锡容器内并置于自动采样器中。



果糖掺假研究

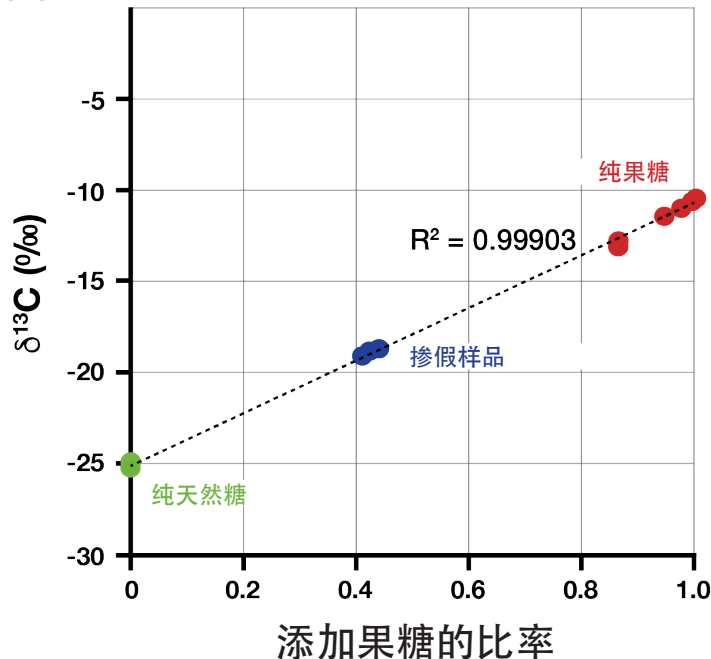
这项研究分析了生产商所提供的商品椰子汁样品，以验证 Picarro CM-CRDS 线性、再现性和准确性。使用一级和二级标准物对分析仪进行校准，并与无掺杂椰子汁和碳4-糖的 $\delta^{13}\text{C}$ 值做参照，可绘制线性混合图 (图 1)。在 4 至 100% 的掺假率范围内，数据线性拟合 R^2 值为 0.999。分析另一款已知掺糖的商品椰子汁样品，证实了约占其总糖含量 40% 的成分为添加的果糖。将使用 CRDS 测得的两种椰子汁 (纯正和掺假) 的 $\delta^{13}\text{C}$ 数据与椰子汁生产商所提供的独立 IRMS 数据报告进行比较，发现它两者测量结果的偏差范围在 $\pm 0.1\%$ 以内 (表 1)，在三次重复测量中，单次测量值的精度为 $\pm 0.3\%$ 。

表 1

| Picarro CM-CRDS 椰子汁掺假检测 | | | |
|-------------------------|---------------------------|--------|---------------------------|
| 纯正样品 | | 掺假样品 | |
| 运行编号 | $\delta^{13}\text{C}$ (‰) | 运行编号 | $\delta^{13}\text{C}$ (‰) |
| 1 | -26.0 | 1 | -18.8 |
| 2 | -25.4 | 2 | -18.7 |
| 3 | -25.5 | 3 | -19.1 |
| 4 | -25.2 | 4 | -20.3 |
| 5 | -25.0 | 5 | -18.7 |
| 平均值 | -25.4 | 平均值 | -19.1 |
| IRMS 值 | -25.3 | IRMS 值 | -19.1 |

运用 Picarro CM-CRDS 和混合图，我们就能够辨别掺糖椰子汁和不掺糖椰子汁，并非常确定地指出哪个是掺假样品。

图 1



将纯正椰子汁样品 (绿点) 与大量果糖 (红点) 混合，并测量已知掺假的商业品牌椰子汁 (蓝点)。掺假样品的总糖含量大约有 40% 来自果糖。

结论

该研究表明，Picarro CM-CRDS 可在大范围的椰子汁掺假比率 (4 至 100%) 内进行准确的同位素测量，是一款高性能的分析仪。它具有优异的精度、线性和最小漂移等特性，无需对最终数据集进行任何的后期校正。对商业椰子汁生产商所提供的样品进行比较得出，纯正椰子汁和掺假椰子汁的 $\delta^{13}\text{C}$ 成分存在明显差异，而且 CM-CRDS 与 IRMS 的结果相近，但后者价格更昂贵、操作更困难且更耗时。

该分析方法并未涉及复杂的样品制备步骤。可在几分钟内制备多个样品。准备就绪后，自动化系统会连续进行测量直至完成检测，而无需实施额外的人工干预。大多数天然饮料 (例如苹果、橙子和柠檬) 行业都可采用类似的分析方法。在这些行业内，稀释或添加糖分以及混如其它成分的行为都会动摇消费者信心，伤害品牌口碑，并有损产品及公司的财务表现。