

湘西原香醋紫外光谱指纹图谱特性分析

蒋剑波^{1,2}, 周志刚¹, 彭利军¹

(1. 吉首大学生物资源与环境科学学院, 湖南 吉首 416000; 2. 中南大学化学化工学院, 湖南 长沙 410083)

摘要: 为建立湘西原香醋的化学指纹图谱鉴别方法, 考察其紫外光谱指纹图谱特性。在 50℃、醋:水为 1:5(V/V) 条件下, 以真空旋转蒸发法提取香醋特征成分, 于 200~350nm 范围内扫描醋样紫外光谱, 计算不同醋样紫外光谱图谱的相似度。结果表明: 同一生产批次的 3 个醋样的紫外光谱相似度为 0.976~0.986, 具有重现性; 5 个不同生产日期原香醋的紫外光谱相似度为 0.975~0.985, 具有稳定性; 湘西原香醋与其他 4 种不同种类醋的紫外光谱相似度均在 0.9 以下, 具有特异性。这表明, 湘西原香醋的紫外光谱具有指纹特性。

关键词: 湘西原香醋; 紫外光谱; 化学指纹图谱

Ultraviolet Spectral Fingerprint Characteristics of Xiangxi Natural Savory Vinegar

JIANG Jian-bo^{1,2}, ZHOU Zhi-gang¹, PENG Li-jun¹

(1. College of Biology Resource and Environment Science, Jishou University, Jishou 416000, China;

2. College of Chemistry and Chemical Engineering, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: In order to develop a chemical fingerprint-based method for the identification of Xiangxi natural savory vinegar, its ultraviolet spectral fingerprint characteristics were investigated. The extraction of characteristic components was carried out using a vacuum rotary evaporator at 50 °C and a vinegar-to-water ratio of 1:5 (V/V). Vinegar samples were scanned with a ultraviolet spectrometer in the range of 200—350 nm, and the similarity of ultraviolet spectra was calculated. The results indicated that the similarities among the ultraviolet spectra of three different vinegar samples from the same production batch ranged from 0.976 to 0.986 and were reproducible. Similarities between 0.975 and 0.985 were found among the ultraviolet spectra of vinegar samples produced on 5 different dates with good stability. The similarities among the ultraviolet spectra of Xiangxi natural savory vinegar and other 4 kinds of vinegar were all below 0.9 and specific. These results suggest that the ultraviolet spectrum of Xiangxi natural savory vinegar has specific fingerprint characteristics.

Key words: Xiangxi natural savory vinegar; ultraviolet spectrum; chemical fingerprint profile

中图分类号: TS264.22

文献标识码: A

文章编号: 1002-6630(2012)06-0162-04

近年来, 关于食醋品质检测新技术、新方法的研究取得了一些进展。例如, 采用主元分析、聚类分析等方法对食醋的品牌、种类进行识别^[1]; 将毛细管电泳-聚类分析方法用于食醋种类的鉴别^[2]; 采用电子鼻技术对食醋的品牌、种类进行识别^[3]等。这些方法有其优点, 但分析时间长、操作复杂、成本较高。因此, 还需进一步探索经济、简便、快捷的表征食醋品质特性的检测方法。

指纹图谱(fingerprint)是指经光谱或色谱测定得到的组分群体的特征图谱或图像^[4], 近年来, 研究人员将指纹图谱技术用于食品分析, 开展了茶叶品种判别^[5]、白

酒质量控制^[6]等方面的研究, 由此看来, 利用指纹图谱建立食品质量控制和防伪鉴别的方法已经成为食品分析领域的一个新的发展方向。

紫外(ultraviolet, UV)光谱分析是获得物质化学指纹图谱的途径之一, 与其他方法相比, 具有成本低、操作简便等优点。布丽君^[7]比较了岐山醋、山西东湖醋、水塔老陈醋、镇江香醋等不同醋样的紫外光谱曲线的相似度, 指出这些食醋的紫外光谱曲线之间有十分明显的差异, 这种差异有良好的重现性、稳定性和特异性, 因而具备明显的指纹特征, 有望用于食醋品牌的快速鉴定。

湘西原香醋为湖南地方特产, 具有芳香浓郁、酸

收稿日期: 2011-02-16

基金项目: 湖南省科技计划项目(2009CK3047); 湖南省大学生研究性学习与创新性实验项目(2010226)

作者简介: 蒋剑波(1974—), 男, 副教授, 博士研究生, 主要从事应用化学研究。E-mail: hnjb12@126.com

味浓厚、回味甘甜等味感,且富含多种营养和功能成分。目前对于湘西原香醋的研究集中在生产工艺技术的改进以及风味化学成分方面。麻成金等^[8]研究了湘西河溪香醋优势糖化黑曲霉筛选及产酶条件,陈雪峰等^[9]研究了生产原香醋的新工艺,黄群等^[10]利用气相色谱-质谱联用技术(gas chromatography-mass spectrometry, GC-MS)分析法研究了湘西原香醋的风味成分等,而关于湘西原香醋紫外光谱指纹特性的研究尚未见报道。

本实验拟以真空旋转蒸发法提取香醋特征成分,以紫外-可见分光光度计测定醋样紫外光谱,通过计算、比较不同醋样紫外光谱图谱的相似度,探讨湘西原香醋的紫外光谱指纹特性,以期建立湘西原香醋的化学指纹图谱鉴别方法提供实验依据。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

湘西原香醋 湘西自治州边城醋业科技有限责任公司;山西老陈醋 山西省清徐老陈醋厂;长康陈醋 湖南省长康实业有限责任公司;镇江香醋 江苏镇江市恒康调味品厂;苹果醋 佛山市海天调味食品有限公司;冰醋酸(AR);二次蒸馏水。

1.2 仪器与设备

RE-85Z 旋转蒸发器 上海青浦沪西仪器厂;DF-101S 集热式恒温加热磁力搅拌器 郑州长城科工贸有限公司;SHB-III 循环水式多用真空泵 郑州长城科工贸有限公司;UV-2450 紫外-可见分光光度计(配有 UV WinLab 软件) 日本岛津公司;JJW-5000VA 精密净化交流稳压电源 上海全力电器有限公司;KQ-250E 型超声波清洗器 昆山市超声仪器有限公司;GZX-9070MBE 数显鼓风干燥箱 上海博迅实业有限公司医疗设备厂。

1.3 方法

1.3.1 香醋特征成分提取条件的确定

准确量取醋样 20mL,按醋:水为 1:0、1:4、1:5、1:6、1:8(V/V)的比例稀释,分别在 40、45、50、55、60℃,用真空旋转蒸发器(真空度为 0.094MPa)进行减压蒸馏,用洁净的容器收集馏出液,以待测。

1.3.2 紫外光谱曲线测定

设定仪器扫描条件为波长间隔 0.5nm、中速扫描,以 0.045g/mL 冰醋酸溶液为参比,以 1.3.1 节方法制备的待测液在 200~800nm 的波长范围内用紫外-可见分光光度计扫描,测其吸光度,并绘制出紫外吸收光谱图。

1.3.3 数据处理

采用 UV WinLab 软件和 Excel 软件处理实验数据,谱图的相似性计算参考孟庆华等^[11]的计算方法,其计算公式为:

$$s = 1 - \frac{1}{n} \sum_{j=1}^n \left| \frac{h_{1j} - h_{2j}}{h_{1j} + h_{2j}} \right|$$

式中: s 代表相似度; h_{1j} 、 h_{2j} 分别为两条紫外扫描曲线在第 j 个采样点时的吸光度。

1.3.4 湘西原香醋紫外光谱指纹图谱考察

特异性:准确量取湘西原香醋、山西老陈醋、长康陈醋、镇江香醋、苹果醋 5 种醋样各 20mL,在 1.3.1 节确定的优化提取条件下,提取各醋样的特征成分,按 1.3.2 节方法进行紫外光谱测定,按 1.3.3 节公式计算各醋样的紫外光谱扫描曲线的相似度。平行测定 3 次,相似度计算取平均值。

重现性:准确量取同一生产日期的 3 个湘西原香醋醋样各 20mL,在 1.3.1 节确定的优化提取条件下,提取各香醋的特征成分,按 1.3.2 节方法进行紫外光谱测定,按 1.3.3 节公式计算各醋样的紫外光谱扫描曲线的相似度。平行测定 3 次,相似度计算取平均值。

稳定性:取不同生产日期(分别为 2009 年 11 月 21 日、2009 年 12 月 17 日、2010 年 02 月 28 日、2010 年 03 月 15 日、2010 年 04 月 19 日)的原装湘西原香醋 5 瓶,各取醋样 20mL(准确量取),在 1.3.1 节确定的优化提取条件下,提取各香醋的特征成分,按 1.3.2 节方法进行紫外光谱测定,按 1.3.3 节公式计算各醋样的紫外光谱扫描曲线的相似度。平行测定 3 次,相似度计算取平均值。

2 结果与分析

2.1 香醋特征成分紫外光谱指纹图谱测定条件

化学指纹图谱分析是一种从整体上研究复杂物质体系的技术,通常包括指纹图谱获取和指纹图谱鉴别计算两个部分,而获取能表征样品化学组成特征的组分群体分析谱图或图像是实现指纹图谱鉴别的前提条件。通常分析谱图的质量和特征成分的提取条件与仪器测试条件有关,本实验考察了减压蒸馏提取香醋特征成分的主要条件,而仪器测试条件则根据文献^[11]的结论来确定。

2.1.1 稀释比例的选择

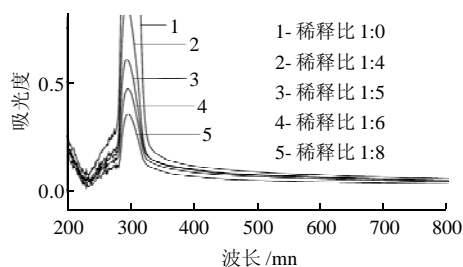


图1 不同稀释比例条件下湘西原香醋的紫外光谱图
Fig.1 Ultraviolet spectra of water dilutions of Xiangxi natural savory vinegar at different ratios

对香醋成分的研究^[10]表明, 香醋成分主要包括酸、酮、醇、酯、酚、呋喃类、吡咯类等化合物, 通过减压蒸馏可将这些成分提取出来, 但是由于提取液的质量浓度较高, 直接进行紫外光谱测定, 往往会因吸光度超过仪器量程而使图谱难以辨识和比较, 因此需要稀释。50℃时, 不同稀释比例下的湘西原香醋的紫外光谱图见图1。

由图1可知, 当原香醋稀释比分别为1:0、1:4时, 吸光度超过量程且峰形不好, 而稀释比为1:6、1:8时, 吸光度过低, 故选择稀释比为醋:水=1:5(V/V)。

2.1.2 提取温度的确定

同一稀释比例(醋:水=1:5, V/V)时不同提取温度条件下湘西原香醋的紫外光谱图见图2。实验考察了提取温度分别为40、45、50、55、60℃时原香醋的紫外光谱, 发现在一定真空度(本实验所使用的旋转蒸发装置的真空度为0.094MPa)条件下, 随着提取温度的升高, 原香醋的紫外吸光度增加, 但在50℃后, 增加幅度变化很小, 50℃与55、60℃时相比, 原香醋的紫外光谱图几乎重合。这说明50℃时原香醋特征成分已能很好地被提取出来, 因此选择提取温度为50℃。

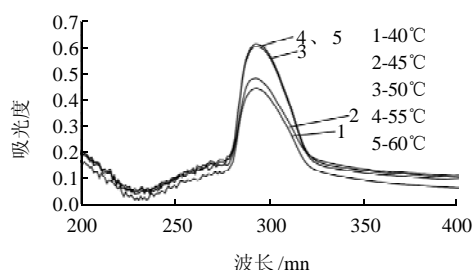


图2 不同提取温度条件下湘西原香醋的紫外光谱图

Fig.2 Ultraviolet spectra of extracts of Xiangxi natural savory vinegar at different temperatures

2.2 湘西原香醋紫外光谱指纹图谱考察

2.2.1 特异性

从图1、2可以看到, 湘西原香醋特征成分提取物在波长294nm处有最大吸收, 在波长200~280nm之间有若干呈锯齿状的小峰出现, 而在350~800nm已无吸收峰出现。同时可以看出, 同一提取温度不同稀释比例、同一稀释比例不同提取温度时, 其紫外光谱基本上没有变化。但是否即为其紫外光谱指纹图谱, 尚需进一步证实。为此, 通过紫外光谱测定、计算图谱相似度考察了湘西原香醋与山西老陈醋、长康陈醋、镇江香醋、苹果醋特征成分提取物的紫外光谱图谱的差异。5种不同香醋的紫外光谱和不同醋样紫外光谱的相似度结果分别见图3、表1。

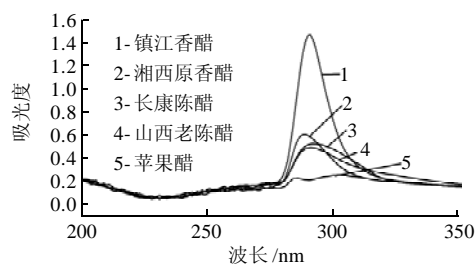


图3 5种不同醋样的紫外光谱图

Fig.3 Ultraviolet spectra of 5 different kinds of vinegar

表1 5种不同醋的紫外光谱相似度

Table 1 Similarities among the ultraviolet spectra of 5 different kinds of vinegar

醋样	湘西原香醋	镇江香醋	长康陈醋	山西老陈醋	苹果醋
湘西原香醋	1.000	0.754	0.799	0.876	0.765
镇江香醋	0.754	1.000	0.695	0.770	0.630
长康陈醋	0.799	0.695	1.000	0.840	0.706
山西老陈醋	0.876	0.770	0.840	1.000	0.843
苹果醋	0.765	0.630	0.706	0.843	1.000

从图3可直观看出, 湘西原香醋与其他4种醋的紫外吸收光谱在峰位(原香醋最大吸收波长为294nm)峰高及谱图形状上有一定差异, 而表1的相似度计算结果则从定量的角度进一步说明了这种差异。根据表1结果可知, 湘西原香醋与其他4种香醋的紫外吸收光谱相似度均在0.900以下, 说明湘西原香醋的紫外光谱图谱与其他香醋的紫外光谱图谱有明显不同, 具有特异性。

2.2.2 重现性

为考察湘西原香醋紫外光谱指纹图谱的重现性, 实验考察了同一生产日期的3个醋样的紫外光谱及其相似度, 结果见图4、表2。

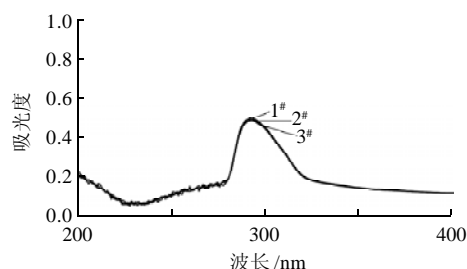


图4 同一生产日期的湘西原香醋紫外光谱图

Fig.4 Ultraviolet spectra of Xiangxi natural savory vinegar samples produced on April 19, 2010

由图4、表2可看出, 同一生产日期的3个醋样的紫外光谱图谱基本上重合, 并且图谱之间的相似度值均在0.900以上, 这说明本实验获得的湘西原香醋的紫外光谱图谱的重现性良好。

表2 同一生产日期湘西原香醋的紫外光谱相似度

Table 2 Similarities among the ultraviolet spectra of Xiangxi natural savory vinegar samples produced on April 19, 2010

原香醋编号	1 [#]	2 [#]	3 [#]
1 [#]	1.000	0.979	0.976
2 [#]	0.979	1.000	0.986
3 [#]	0.976	0.986	1.000

2.2.3 稳定性

不同生产日期的湘西原香醋的紫外光谱相似度计算结果见表3。

表3 不同生产日期湘西原香醋的紫外光谱相似度

Table 3 Similarities among the ultraviolet spectra of Xiangxi natural savory vinegar samples produced on different dates

原香醋生产日期	2009年11月21日	2009年12月17日	2010年02月28日	2010年03月15日	2010年04月19日
2009年11月21日	1.000	0.982	0.975	0.978	0.974
2009年12月17日	0.982	1.000	0.984	0.985	0.981
2010年02月28日	0.975	0.984	1.000	0.984	0.981
2010年03月15日	0.978	0.985	0.984	1.000	0.983
2010年04月19日	0.974	0.981	0.981	0.983	1.000

从表3可以看出,不同生产日期湘西原香醋的紫外光谱相似度均在0.900以上,这说明本实验获得的湘西原香醋的紫外光谱图谱的具有良好的稳定性。

3 结 论

以真空旋转蒸发法提取香醋特征成分,以紫外-可

见分光光度计测定醋样紫外光谱,通过计算、比较不同醋样紫外光谱的相似度,探讨了湘西原香醋的紫外光谱指纹特性,结果表明,同一生产批次的3个醋样的UV光谱相似度为0.976~0.986,具有重现性;5个不同生产日期原香醋的UV光谱相似度为0.975~0.985,具有稳定性;湘西原香醋与其他4种不同种类醋的UV光谱相似度均在0.9以下,具有特异性。上述结果说明湘西原香醋的UV光谱具有指纹特性,该结论可为湘西原香醋的防伪鉴别和质量控制提供依据。

参考文献:

- [1] 付大友,袁东. 聚类分析在酱油和食醋质量研究中的应用[J]. 四川理工学院学报:自然科学版, 2005, 18(3): 39-42.
- [2] 陈国松,唐美华,卢伟,等. 毛细管电泳-聚类分析方法在醋分类中的应用[J]. 食品科技, 2007, 33(5): 234-237.
- [3] 张顺平,张覃轶,李登峰,等. 电子鼻技术在食醋识别中的应用[J]. 传感技术学报, 2006, 19(1): 104-107.
- [4] 蔡宝昌,罗兴洪. 中药制剂新技术与应用[M]. 北京:人民卫生出版社, 2006: 430.
- [5] 成浩,王丽鸳,周健,等. 基于化学指纹图谱的绿茶原料品种判别分析[J]. 中国农业科学, 2008, 41(8): 2413-2418.
- [6] 孙细珍. “指纹图谱”技术在白酒产品质量评价中的应用[J]. 酿酒科技, 2005(10): 33-36.
- [7] 布丽君. 发酵液态制品紫外光谱单指纹特性研究[D]. 杨凌:西北农林科技大学, 2008.
- [8] 麻成金,黄群,余估,等. 湘西河溪香醋优势糖化黑曲霉筛选及产酶条件的研究[J]. 中国调味品, 2006, 31(3): 17-20.
- [9] 陈雪峰,陈红军. 生产香醋新工艺的研究[J]. 中国酿造, 1996(6): 4-10.
- [10] 黄群,麻成金,余估,等. 湘西原香醋香气成分的GC-MS分析[J]. 食品科学, 2009, 30(24): 260-261.
- [11] 孟庆华,王微波,胡育筑. 紫外光谱相似度及其在中药注射液质量控制中的应用[J]. 中国中药杂志, 2007, 32(3): 206-209.