

基于无机元素的含量判别食醋的种类和品牌方法研究

陈燕清^{1,2}, 倪永年^{1*}, 舒红英²

1. 南昌大学食品科学与技术国家重点实验室, 江西 南昌 330047

2. 南昌航空大学环境与化学工程学院, 江西 南昌 330063

摘 要 化学计量学广泛应用于食品种类和原产地的区分。文章采用原子吸收法测定了 32 个食醋样品中的 Mg, K, Pb, Zn, Fe, Mn, Ca 和 Cu 等八种无机元素含量。采用向量相似法计算了陈醋和白醋以及同一种类不同品牌食醋的相似度; 通过聚类分析和主成分分析对来自北京、江西、江苏和山西 4 个地区品牌的食醋进行了分类, 对不同种类的食醋(陈醋和白醋)也进行了分类。聚类分析和主成分分析都将食醋样品分为两大类, 每个大类又将食醋样品按不同品牌分开。食醋中无机元素含量差异可作为食醋种类和品牌判别的测量指标之一。

关键词 食醋; 相似度计算; 聚类分析; 主成分分析

中图分类号: O657. 6 **文献标识码:** A **DOI:** 10. 3964/j. issn. 1000-0593(2009)10-2860-04

引 言

食醋具有消除疲劳、预防感冒、降压减脂、预防动脉硬化的功能, 以及促进食欲、帮助消化、利于吸收、消炎杀菌等作用, 因而成为人民生活中喜欢食用的液体调味品之一^[1]。不同品种的醋由于选用的原料和发酵工艺不尽相同, 醋中的有机成分和无机元素的含量也不尽相同。由于醋的外观很相似, 采用目测、感官的方法很难将其识别分类。聚类分析(cluster analysis)又称集群分析, 它是研究“物以类聚”的一种数理统计方法, 将一些观察对象依据某些特征加以归类^[2]。聚类分析已广泛应用于食品原产地和食品种类分析^[3,4]。我国对醋的质量评价较少^[5]。在欧洲, 采用传感器分析^[6], 离子选择电极^[7], 原子吸收光谱^[8], 气相色谱^[9], 裂解质谱^[10]等测定醋的化合物或一些物理化学性质, 进而对醋进行质量分析。本文采用原子吸收法测定 32 个国产食醋样中金属离子含量, 通过相似度的计算、聚类分析、主成分分析对各种食醋进行了分析和识别。

1 实验部分

1.1 仪器

TAS-990AFG型原子吸收光谱仪: 北京普析通用仪器有限公司; BS124S 电子天平: 德国赛多利斯仪器系统有限公司。

1.2 试剂及食醋样品

HNO₃, HClO₄ (G.R.); Ca (500 mg · L⁻¹), K (1 000 mg · L⁻¹), Mg (500 mg · L⁻¹), Zn (500 mg · L⁻¹), Fe (1 000 mg · L⁻¹), Mn (1000 mg · L⁻¹), Cu (500 mg · L⁻¹), Pb (500 mg · L⁻¹); 工作溶液由相应的离子储备液稀释而成。水为二次蒸馏水。32 个醋样分为陈醋和白醋两类; 来自 4 个生产厂家; 1~5 恒顺陈醋(江苏恒顺醋业股份有限公司); 6~10 梅岭陈醋(南昌江红酿造厂); 11~14 龙门陈醋(北京龙门和田宽食品有限公司); 15~19 陈世家陈醋(山西陈世家酿业有限公司); 20~24 恒顺白醋(江苏恒顺醋业股份有限公司); 25~29 梅岭白醋(南昌江红酿造厂); 30~32 龙门白醋(北京龙门和田宽食品有限公司)。

1.3 实验方法

1.3.1 样品的消解

准确移取 5 mL 醋样于 100 mL 的烧杯中, 加入 10 mL 浓 HNO₃, 再加入 2 mL HClO₄ 盖上表面皿, 置电热板上加热, 逐渐升温继续加热, 溶液颜色变棕红色, 加热, 硝解至透明无色, 继续蒸发至溶液冒白烟, 取下冷却, 用 0.1 mol · L⁻¹ 硝酸溶液溶解, 溶液转入 25 mL 容量瓶中, 定容, 备用。

收稿日期: 2008-10-16, 修订日期: 2009-01-18

基金项目: 国家自然科学基金项目(20562009), 中国科学院长春应用化学研究所电分析化学国家重点实验室项目(SKLEAC2004-3), 湖南大学化学生物传感和计量学国家重点实验室项目(SKLCBC2005-22), 江西省自然科学基金项目(0620041)和南昌大学食品科学与技术国家重点实验室项目(SKLF-200807, SKLF-200819)资助

作者简介: 陈燕清, 1976 年生, 南昌大学食品科学与技术国家重点实验室博士生 *通讯联系人 e-mail: ynni@ncu.edu.cn

同时做空白样。

1. 3. 2 微量元素的测定

用火焰原子吸收光谱法测定其中的 Mg, K, Ca, Cu, Zn, Fe, Mn 含量, 用石墨炉原子吸收测定其中的 Pb。测定 Mg、K 时将陈醋消解液稀释了 200 倍。白醋消解液稀释了 10 倍。仪器工作条件见表 1, 表 2。测定结果见表 3。

2 结果讨论

2. 1 不同食醋样品中无机元素的测定结果

按 1. 3 节中所述方法消解食醋样品, 测定结果见表 3。

2. 2 不同食醋样相似度计算

计算相似度可以定量衡量不同厂家和不同种类食醋样品中无机元素含量的相似性。本文采用向量相似法计算相似度。将江苏恒顺陈醋的 5 个样品中的八种金属离子的含量分别计算平均值, 组成恒顺陈醋八种金属离子的标准指纹数据矢量, 并与之作为对照, 分别计算其与所有样品的相似性。同理, 建立其他厂家食醋的金属离子的标准指纹数据矢量,

计算相似度, 结果见表 4。

Table 1 Conditions of FAAS for determination

元素	波长/ nm	灯电流/ mA	狭缝宽度/ nm	燃烧器高度/ mm
Zn	213. 9	6. 0	0. 4	5
K	404. 4	6. 0	0. 4	8
Fe	248. 3	4. 0	0. 2	6
Ca	422. 7	5. 0	0. 2	9
Cu	324. 7	2. 0	0. 4	6
Mg	285. 2	3. 0	0. 4	8
Mn	279. 5	3. 0	0. 2	6

空气流速: 6. 0 L · min⁻¹, 乙炔流速: 1. 6 L · min⁻¹

Table 2 Conditions of GFAAS for determination at 283. 3 nm

步骤	预热	干燥	灰化	原子化	清除
Temperature/	80	120	450	1 800	2 000
Time/ s	10	10	10	3	1

载气流速: 3. 0 L · min⁻¹

Table 3 Mean value of inorganic elements in different vinegar samples(μg · mL⁻¹)

样品(编号)	Mg	K	Pb	Zn	Fe	Mn	Ca	Cu
恒顺陈醋	1 115	2 721	0. 279	19. 08	45. 06	41. 72	21. 48	0. 902
梅岭陈醋	493. 2	1 836	0. 465	8. 962	97. 74	31. 94	8. 438	0. 094
陈世家陈醋	1 039	2 435	0. 497	16. 34	88. 48	42. 64	30. 32	0. 188
龙门陈醋	697. 6	1 710	0. 520	8. 242	48. 65	16. 62	70. 45	0. 336
恒顺白醋	12. 91	7. 665	0. 117	0. 621	0. 904	0. 364	26. 42	0. 144
梅岭白醋	10. 20	9. 843	0. 044	0. 514	0. 850	0. 396	10. 63	0. 114
龙门白醋	33. 55	38. 87	0. 070	0. 902	0. 942	0. 722	109. 2	0. 192

Table 4 The results of similarity analysis

样品(编号)	以不同生产厂家产品含量的平均值为对照						
	恒顺陈醋	梅岭陈醋	龙门陈醋	山西陈醋	恒顺白醋	梅岭白醋	龙门白醋
恒顺陈醋 1	0. 999 9	0. 992 2	0. 999 8	0. 999 3	0. 394 9	0. 731 8	0. 403 8
恒顺陈醋 2	1. 000 0	0. 991 2	0. 999 6	0. 999 3	0. 398 8	0. 734 4	0. 407 8
恒顺陈醋 3	1. 000 0	0. 991 9	0. 999 6	0. 999 5	0. 400 7	0. 735 3	0. 410 5
恒顺陈醋 4	0. 999 9	0. 990 0	0. 999 7	0. 999 5	0. 408 3	0. 742 0	0. 416 1
恒顺陈醋 5	1. 000 0	0. 991 4	0. 999 7	0. 999 5	0. 403 6	0. 737 8	0. 412 6
梅岭陈醋 6	0. 998 1	0. 997 4	0. 997 2	0. 997 6	0. 380 0	0. 713 9	0. 398 2
梅岭陈醋 7	0. 990 7	0. 999 9	0. 989 0	0. 990 6	0. 356 2	0. 685 9	0. 386 0
梅岭陈醋 8	0. 988 9	0. 999 0	0. 988 4	0. 989 4	0. 361 2	0. 690 7	0. 388 2
梅岭陈醋 9	0. 991 3	0. 999 0	0. 990 9	0. 991 7	0. 365 3	0. 696 5	0. 389 8
梅岭陈醋 10	0. 983 4	0. 997 7	0. 980 5	0. 983 0	0. 337 0	0. 663 1	0. 375 0
龙门陈醋 11	0. 999 8	0. 989 2	0. 999 9	0. 999 5	0. 412 9	0. 746 4	0. 419 0
龙门陈醋 12	0. 999 7	0. 989 2	1. 000 0	0. 999 4	0. 411 1	0. 745 3	0. 416 8
龙门陈醋 13	0. 999 3	0. 990 2	0. 999 9	0. 999 3	0. 409 9	0. 744 2	0. 415 9
龙门陈醋 14	0. 999 8	0. 991 0	1. 000 0	0. 999 4	0. 403 5	0. 738 9	0. 410 9
山西陈醋 15	0. 999 0	0. 995 4	0. 998 5	0. 999 4	0. 409 5	0. 737 4	0. 424 7
山西陈醋 16	0. 999 4	0. 989 8	0. 999 6	0. 999 9	0. 431 9	0. 758 3	0. 440 1
山西陈醋 17	0. 999 3	0. 991 0	0. 999 2	1. 000 0	0. 432 8	0. 757 4	0. 443 2
山西陈醋 18	0. 999 4	0. 990 1	0. 999 6	1. 000 0	0. 430 2	0. 757 0	0. 438 7
山西陈醋 19	0. 999 4	0. 990 3	0. 999 5	1. 000 0	0. 430 6	0. 756 9	0. 439 5
恒顺白醋 20	0. 378 8	0. 336 5	0. 387 1	0. 405 3	0. 999 5	0. 896 2	0. 985 2
恒顺白醋 21	0. 423 1	0. 383 0	0. 431 0	0. 449 2	0. 999 6	0. 914 0	0. 988 4

续表 4

恒顺白醋 22	0.442 9	0.401 3	0.450 8	0.468 5	0.998 9	0.923 7	0.986 2
恒顺白醋 23	0.433 7	0.392 0	0.441 5	0.459 4	0.999 3	0.919 6	0.986 8
恒顺白醋 24	0.326 0	0.279 4	0.334 7	0.352 6	0.996 3	0.873 4	0.976 3
梅岭白醋 25	0.855 4	0.815 0	0.861 2	0.868 5	0.808 0	0.980 1	0.788 4
梅岭白醋 26	0.779 7	0.731 5	0.787 1	0.795 3	0.871 2	0.997 0	0.842 4
梅岭白醋 27	0.684 5	0.630 0	0.693 0	0.702 8	0.925 4	0.996 5	0.890 3
梅岭白醋 28	0.797 6	0.745 0	0.805 4	0.811 6	0.842 8	0.990 2	0.806 2
梅岭白醋 29	0.543 7	0.503 3	0.551 2	0.567 6	0.986 9	0.960 6	0.974 8
龙门白醋 30	0.406 5	0.383 5	0.412 1	0.433 9	0.985 7	0.879 3	1.000 0
龙门白醋 31	0.424 1	0.402 2	0.429 5	0.451 2	0.984 1	0.885 1	0.999 8
龙门白醋 32	0.399 6	0.375 4	0.405 3	0.427 0	0.987 2	0.878 3	0.999 9

总体来说,从表 4 可以看出,不同厂家的陈醋相似度在 0.980 5 以上,而不同厂家生产的白醋相似度在 0.788 4 以上,这表明,不同厂家的陈醋质量较为相近,而白醋差异性较大。陈醋与白醋的相似度总体较小,少数样品的相似度达到了 0.868 5。利用相似度能大致区分醋的种类。从同一生产厂家的产品的相似度数据可以得出,北京龙门醋样相似度均大于 0.999 8,产品质量较稳定。从相似度数据还可以得出,恒顺陈醋与龙门陈醋相似度大于山西陈醋和梅岭陈醋,而恒顺白醋和梅岭白醋相似度大于龙门白醋。

2.3 聚类分型和主成分分析

2.3.1 数据标准化处理^[11]

在聚类分析之前,对原始数据进行标准化处理,因为实际测得数据不仅量纲和化学意义不同,原始指标变量数量级也有很大的差异,若将原始数据直接用来做聚类分析,则变量值大的对其影响也大,数据预处理的目的是将原始数据转换为更便于处理的数值,通过对原始数据乘、除、加或减 1 个常数,得到代码数据。对原始指标进行无量纲处理的方法有很多,如标准化、均值化、中心化等。本文采用 Z-score 法对数据进行标准化转换。其中

$$z_{ij} = (x_{ij} - \bar{x}_j) / s_j$$

式中, $\bar{x}_j = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_{ij}$, $s_j = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (x_{ij} - \bar{x}_j)^2}$, $i = 1, 2, \dots, n$; $j = 1, 2, \dots, p$ 为标准化数据,经过标准化处理的变量权重相同,均值为零,方差为 1。

2.3.2 聚类分析

对标准化后的数据分别采用欧氏距离、马氏距离、明考斯基距离、绝对值距离和夹角余弦方法计算样品间的相似系数,并用 Ward 方法进行系统聚类,得到 32 个食醋样品聚类分析的树状图。从聚类效果看,采用绝对值距离计算样品的相似系数,能得到很好的分类效果,32 个食醋分为两大类:陈醋和白醋。在每一大类里,不同品牌的食醋能很好地聚在一起。

2.3.2 主成分分析

主因子分析的目的之一是用尽可能少的因子来解释观测

到的变量,主成分的特征根及贡献率是选择主成分的依据。取特征值较大的前两个主成分(方差贡献率为 81.7%)的得分向量和载荷向量作图,结果见图 1。从图中基本能得出,不同产地和不同种类的醋能很好地分开。陈醋和白醋在 $PC_1 = 0$ 为界显著分开,说明第一主成分对于区分这两类醋起了主要作用。从载荷图可以得出,所有金属元素的含量对这两个种类的醋区分都有关,这主要是所有白醋中金属元素的含量少于陈醋,这在一定程度上也能说明陈醋和白醋所用原料不同所致。以 $PC_1 = 2.0$ 为界,将恒顺和龙门陈醋与山西和梅岭陈醋区分开,从载荷图上可以得出, Mg, K, Zn, Mn 对此区分贡献较大。从表 3 中也可以看出,这两个产地的陈醋的 Mg, K, Zn, Mn 含量较高。梅岭陈醋能和其他陈醋分开, Pb 和 Fe 的贡献较大。另外,山西白醋和梅岭白醋在主成分图上相距较近,说明两种醋的金属元素含量较近,而龙门白醋自成一类, Ca 元素贡献较大。

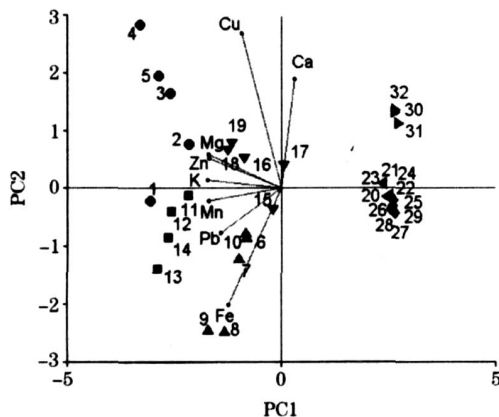


Fig 1 Biplot of 32 vinegar samples

3 结论

本文采用原子吸收光谱法测定了市售的 32 个食醋样品中金属离子的含量,通过相似度分析、聚类分析和主成分分析,探究了不同种类和不同产地食醋的相似性和差异性。

参 考 文 献

- [1] XU Qing-ping, AO Zong-hua, TAO Werr-yi (徐清萍, 敖宗华, 陶文沂). China Condiment (中国调味品), 2003, 12(12): 11.
- [2] NI Yong-nian (倪永年). Application of Chemometrics in the Analytical Chemistry (化学计量学在分析化学中的应用). Beijing: Science Press (北京: 科学出版社), 2004. 228.
- [3] Zhang Guo-wen, Ni Yong-nian, Churchill Jane, et al. Talanta, 2006, 70(2): 293.
- [4] Hernandez O M, Fraga J M G, Jimenez A I, et al. Food Chemistry, 2005, 93(3): 449.
- [5] Zhang Qin-yi, Zhang Shun-ping, Xie Chang-sheng, et al. Sensors and Actuators B, 2006, 119(2): 538.
- [6] Tesfaye W, Morales M L, Garci a-Parrilla M C, et al. Trends in Food Science & Technology, 2002, 13(1): 12.
- [7] Lapa Rui A S, Lima Jose L F C, Perez-Olmos Ricardo, et al. Food Control, 1995, 6(3): 155.
- [8] Guerrero Maria I, Herce-Pagliai Claudia, Camean Ana M, et al. Talanta, 1997, 45(2): 379.
- [9] Antonelli A, Zeppa G, Gerbi V, et al. Food Chemistry, 1997, 60(33): 403.
- [10] Lipp M, Radovic B S, Anklam E. Food Control, 1998, 9(6): 349.
- [11] Geladi P, Kowalski B R. Analytica Chimica Acta, 1986, 185: 1.

Research on Discrimination Method of Vinegar Varieties and Brands Based on the Content of Inorganic Elements

CHEN Yan-qing^{1,2}, NI Yong-nian^{1*}, SHU Hong-ying²

1. The State Key Laboratory of Food Science and Technology, Nanchang University, Nanchang 330047, China

2. College of Environmental and Chemistry Engineering, Nanchang Hangkong University, Nanchang 330063, China

Abstract Classification of brands and quality of food products is a very active area with the application of chemometric classification procedures. The content of inorganic elements such as Mg, K, Pb, Zn, Fe, Mn, Ca and Cu in 32 vinegar samples was determined by atomic absorption spectrophotometer. The similarity of Chencu and Baicu as well as different brands of vinegar samples of the same kind was calculated by vector similarity analysis. The characteristic discrimination of vinegar samples of four brands from Beijing, Jiangxi, Jiangsu and Shanxi was accomplished through cluster analysis and principal component analysis, and the classification of different kinds of vinegar samples (Chencu and Baicu) was performed as well. Vinegar samples were divided into two main groups by cluster analysis and principal component analysis. Each main group was discriminated according to different brands. The contents of inorganic elements in vinegar were good chemical descriptors for differentiation of their kinds and brands.

Keywords Vinegar; Similarity analysis; Cluster analysis; Principal component analysis

(Received Oct. 16, 2008; accepted Jan. 18, 2009)

* Corresponding author