

中红外光谱法快速鉴别掺杂羟丙基淀粉的魔芋粉

吴月蛟¹, 董 刚², 张盛林³, 郝新梅², 钟 耕^{1,4,*}

(1.西南大学食品科学学院, 重庆 400716; 2.广东喜之郎集团有限公司, 广东 深圳 518067;

3.西南大学园艺园林学院, 重庆 400716; 4.西南大学食品科学与工程国家级实验教学示范中心, 重庆 400716)

摘 要: 采用中红外光谱法快速鉴别掺杂羟丙基淀粉的魔芋粉, 采集400~4000 cm^{-1} 波数范围内的傅里叶红外光谱, 结合偏最小二乘法建立魔芋粉真伪的鉴别模型。结果表明: 该模型的预测集的 R^2 为0.9732, 预测的均方根误差为0.0248, 标准偏差比为5.36。中红外光谱法可作为一种鉴别魔芋粉中掺杂羟丙基淀粉的有效方法。

关键词: 中红外光谱法; 快速鉴别; 掺假; 魔芋粉

Rapid Identification of Konjac Flour with Adulterated Hydroxypropyl Starch based on Mid-infrared Spectroscopy

WU Yue-jiao¹, DONG Gang², ZHANG Sheng-lin³, HAO Xin-mei², ZHONG Geng^{1,4,*}

(1. College of Food Science, Southwest University, Chongqing 400716, China; 2. Guangdong Strong Group Co. Ltd., Shenzhen 518067, China; 3. College of Horticulture and Landscape Architecture, Southwest University, Chongqing 400716, China; 4. National Undergraduate Experiment Teaching Demonstration Center of Food Science and Engineering, Southwest University, Chongqing 400716, China)

Abstract: Mid-infrared spectroscopy was used to rapidly identify konjac flour with adulterated hydroxypropyl starch. Fourier transform mid-infrared (FT-MIR) spectroscopy (400–4000 cm^{-1}) coupled with partial least squares (PLS) regression was applied to establish an identification model of konjac flour authenticity. The prediction model provided a coefficient of determination (R^2), root-mean-square error of prediction (RMSEP) and standard deviation ratio of 0.9732, 0.0248 and 5.36, respectively. The results obtained in this study indicated that mid-infrared spectroscopy could be used as a tool to identify konjac flour with adulterated hydroxypropyl starch.

Key words: mid-infrared spectroscopy; rapid identification; adulteration; konjac flour

中图分类号: TS227

文献标志码: A

文章编号: 1002-6630(2013)24-0140-04

doi:10.7506/spkx1002-6630-201324029

魔芋是天南星科草本块茎植物, 是我国的特色经济资源, 也是自然界迄今为止发现的唯一高含魔芋葡甘聚糖的植物^[1]。魔芋葡甘聚糖不仅具有亲水性、凝胶性等特性, 而且还具有抗肿瘤、减肥、降血压、降血脂等功能, 在医学领域和生物材料领域的应用也日益广泛^[2]。魔芋属于战略性资源, 用途广、市场需求量大、生产成本也较高。羟丙基淀粉的外观、颗粒度和魔芋粉十分接近, 同时对魔芋粉的溶胀性、黏度等影响也较小, 但羟丙基淀粉的价格较低, 近年来, 不法经营者为了牟取暴利, 在魔芋粉中掺入羟丙基淀粉, 这种行为严重损害了消费者利益, 魔芋制成品的品质也受到影响。目前, 魔芋粉鉴别方法有测定颗粒度的物理法、测定葡甘聚糖含量和黏度的化学法^[3]、高效液相法^[4]和热分析方法^[5]等。但这些方法存在检验时间长、结果精度不高、仪器昂贵等问题。傅里叶变换红外光谱(Fourier transform infrared

spectrometer, FTIR)法具有分析成本低、分析速度快、样品量需求极少等特点, 已被用于橄榄油、葛根粉、蜂蜜、茶叶等食品的掺假鉴别^[6-9]。但利用傅里叶红外光谱技术结合化学计量分析鉴别魔芋粉掺假还未见报道。本实验拟采用傅里叶红外光谱技术结合偏最小二乘(partial least squares, PLS)法建立魔芋粉真伪的判别模型, 以期为加强魔芋粉市场管理提供有力支持。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

魔芋粉由中国魔芋协会、深圳喜之郎公司提供, 均为酒洗纯化魔芋粉, 葡甘聚糖含量在90%以上; 羟丙基淀粉(食品级); 溴化钾(光谱纯) 天津市科密欧化学试剂有限公司。

收稿日期: 2013-03-19

基金项目: 国家级大学生创新创业训练计划项目(1210635029); 重庆市“121”科技支撑示范工程项目

作者简介: 吴月蛟(1989—), 女, 学士, 研究方向为食品加工技术。E-mail: camellia1129@163.com

*通信作者: 钟耕(1964—), 男, 教授, 博士后, 研究方向为魔芋粉精深加工。E-mail: zhongdg@126.com

1.2 仪器与设备

Spectrum GX傅里叶变换红外光谱仪 美国Perkin-Elmer公司。

1.3 方法

1.3.1 样品前处理

将魔芋粉样品置于105℃烘箱中烘干2h, 然后置于干燥器中冷却至室温。共制样78个, 52个用于建模, 26个用于验证。样品掺假比例从1%~50%(m/m)不等, 魔芋粉与溴化钾粉末按照质量比1:50的比例一起研磨, 羟丙基淀粉掺假比以魔芋粉计, 样品混合均匀并充分研磨至过200目筛。每次测定时, 准确称取0.100g进行压片, 并进行红外光谱检测。

1.3.2 光谱测定条件

DTGS检测器, 光谱分辨率 4cm^{-1} , 扫描范围 $4000\sim 400\text{cm}^{-1}$, 连续扫描32次自动平均, 扫描时及时去除水分和 CO_2 背景干扰。

1.4 数据处理

采用红外光谱仪自带的Spectrum 2.0操作软件采集和处理红外图谱。为了提高校正集模型的可信度、准确度和稳定性, 对原始光谱进行自动基线校正、自动平滑和归一化处理。将源图谱数据以JCAMP-DX格式导入Unscrambler 9.7软件中进行主成分分析并建立判别模型。

2 结果与分析

2.1 魔芋粉与掺假魔芋粉的红外光谱

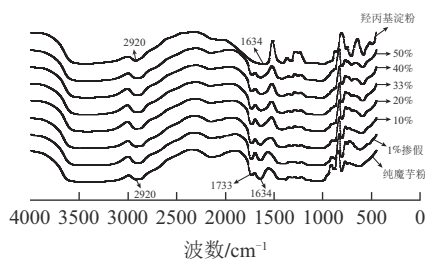


图1 魔芋粉及掺假羟丙基魔芋粉的红外光谱图

Fig.1 Infrared spectra of konjac flour and konjac flour adulterated with hydroxypropyl starch

由图1可见, 魔芋粉、羟丙基淀粉和掺假羟丙基淀粉魔芋粉的红外光谱图无太大差异, 均在 $2800\sim 3000\text{cm}^{-1}$ 波数范围内出现了一 CH_2 或一 CH_3 的伸缩振动吸收峰; 在 $3100\sim 3500\text{cm}^{-1}$ 波数范围内出现了一 OH 的伸缩振动; 在 1635cm^{-1} 波数附近出现了 $\text{C}=\text{C}$ 的伸缩振动^[10-11]。在相同的吸收峰处, 羟丙基淀粉的峰强与魔芋粉有差异, 而魔芋粉和掺假羟丙基魔芋粉在 1733cm^{-1} 波数处出现了一 COO 的伸缩振动, 羟丙基淀粉则缺少了这一特征吸收峰, 除此之外, 羟丙基淀粉较之魔芋粉并没有特殊吸收峰, 这

就造成了无法直观从红外图谱上鉴别魔芋粉是否掺假, 需要结合化学计量学建立相关的判别模型。

2.2 主成分分析(principle component analysis, PCA)

在魔芋粉和掺假魔芋粉样品中采集全波段 $4000\sim 400\text{cm}^{-1}$ 作为分析数据, 共52组。将所得数据导入Unscrambler 9.7中进行主成分分析, 做出样品的PC散点图。通常在建立PLS模型之前进行主成分分析, 以便在分析中发现样品的离群值^[12]。首先计算中心化杠杆值(leverage value), 它是检验异常值时的度量。如果样品的中心化杠杆值超过0.5, 说明该样品和其他样品存在明显的不同, 应当移除^[13-14]。移除离群值后, PCA重新运算形成一个2维主成分得分图。图2展示了源自光谱图的最主要的两个主成分。PC1和PC2能分别解释样品68%和24%的全变差。研究发现在掺假比例很低($\approx 1\%$)的时候, 掺假羟丙基淀粉的魔芋粉无法很好地与纯魔芋粉区分, 但是随着掺假比例的提高, 掺假魔芋粉和纯魔芋粉的区分度明显提高, 掺假魔芋粉紧密聚集且远离纯魔芋粉。

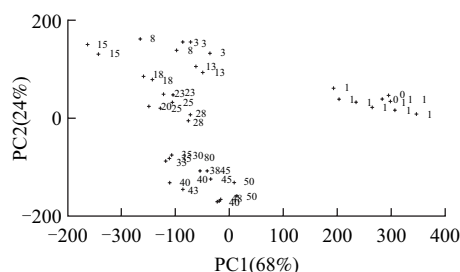


图2 魔芋粉掺假羟丙基淀粉的主成分分析图

Fig.2 Principal component score plot of konjac flour adulterated with hydroxypropyl starch

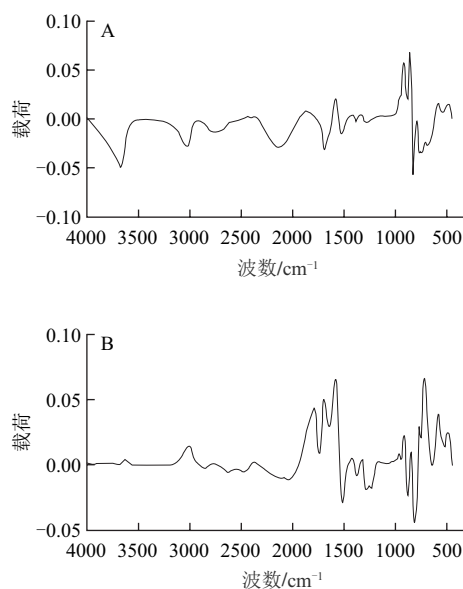


图3 主成分PC1(A)、PC2(B)载荷分析图

Fig.3 The loading plots of the first two principal components

基于全光谱的PCA载荷图谱研究以揭示纯魔芋粉和掺假羟丙基淀粉魔芋粉之间的特点。图3为前两个主成分的PCA载荷图,能分别解释样品68%和24%的全方差。可以看出,PC1中的主要差异来源于1000~500 cm^{-1} 波数之间,即淀粉的红外指纹区域。而PC2的主要差异在2000~1500 cm^{-1} 与1000~500 cm^{-1} 波数之间。魔芋粉在2000~1500 cm^{-1} 之间有两个较强吸收峰,而淀粉在该区域只有1个中等强度的吸收峰,这可能是造成PC2在2000~1500 cm^{-1} 波数处主要差异的原因。查阅羟丙基的红外图谱发现,羟丙基在954、818 cm^{-1} 波数左右有强吸收峰,很可能是造成PC2中1000~500 cm^{-1} 波数之间差异的原因^[15]。

2.3 鉴别模型的建立和评价

2.3.1 确定最佳主因子数

为了得到最小的交互验证的均方根误差(root-mean-square error of cross-validation, RMSECV),应选择适宜的PLS主因子个数。在PLS算法的应用中,PLS主因子数是提高线性度的很重要的因素。要创建一个可靠的模型就必须优化PLS的主因子数。更多的PLS主因子数能够改善模型的线性^[16];但是主因子数并不是越多越好,太多的主因子数会干扰最终的计算^[17]。

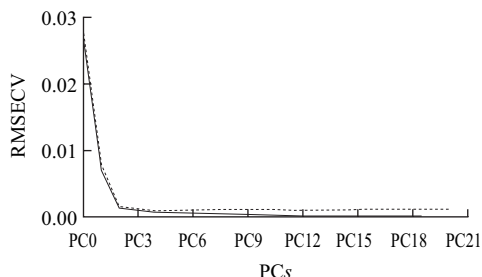


图4 根据均方根误差值选择模型主因子数

Fig.4 RMSECV (root-mean-square error of cross-validation) plotted as a function of the number of factors used in the PLS (partial least squares) model

从图4可以看出,前5个主因子时RMSECV值就迅速降低,而且5~8主因子的RMSECV值依然相对稳定(0.000914~0.001088)。在本研究中,最佳的主因子数符合最低的RMSECV值。因此,最优主因子数设定为6。

2.3.2 建立校正模型

校正集包括52个不同掺假梯度的样品,掺假梯度从1%~50%(平均值为18.92%,标准偏差为17.20%)。采用留一交互验证法检验已建好的校正集模型^[18]。校正集模型的质量用校正集的均方根误差(root-mean-square error of calibration, RMSEC)、RMSECV以及校正集和交互验证集中预测参数和测量参数之间的判定系数 R^2 、 R_{cv}^2 评价。另外,标准偏差比(standard deviation ratio, SDR)也被用来检测PLS模型的精度。SDR=标准偏差(standard

deviation, SD)/预测均方根差(root-mean-square error of prediction, RMSEP);SDR=1,说明模型没有预测性可言,SDR=1.5仅能区分很低和很高的值;SDR=2说明是一个合理的模型,而SDR超过3就意味着建立了一个完美的模型^[19]。为了得到最优模型,采用不同的光谱处理方法建立模型,比较各模型校正结果,选取拥有最小RMSEC、最大 R_{cv}^2 和最大SDR的模型作为最佳模型^[20]。最优的校正模型 $R^2=0.9840$,SDR=7.38。

表1 不同处理方法的偏最小二乘法校正结果

Table 1 Calibration results of PLS after different processing methods

数学前处理	PLS主因子数	校正集		交互验证集		SDR
		R^2	RMSEC	R_{cv}^2	RMSECV	
原始光谱	6	0.8362	0.1023	0.7958	0.1137	1.68
光谱预处理	6	0.9677	0.0310	0.9677	0.0332	5.54
一阶导数(5pts)	6	0.9840	0.0233	0.9767	0.0257	7.38
一阶导数(9pts)	6	0.9811	0.0235	0.9773	0.0253	7.32
一阶导数(13pts)	6	0.9812	0.0234	0.9779	0.0257	7.35
二阶导数(5pts)	6	0.9805	0.0238	0.9756	0.0274	7.23
二阶导数(9pts)	6	0.9797	0.0243	0.9750	0.0266	7.08
二阶导数(13pts)	6	0.9795	0.0244	0.9761	0.0267	7.05

2.4 校正模型的外部验证

为了验证所建模型的准确性,用不同品种、不同掺假比例的魔芋粉对最优模型进行外部独立验证以检验校正集的精度。外部验证集共26个样品,掺假梯度从3%~50%(平均值为22.99%,标准偏差为13.29%)。结果用RMSEP、 R^2 、SDR评价。最终,采用6个主因子数建立的最优PLS模型得到了很好的判别结果,RMSEP=0.0248、 $R^2=0.9732$ 、SDR=5.36。结果表明,傅里叶变换红外光谱结合PLS模型分析能够达到鉴别魔芋粉真伪的目的。

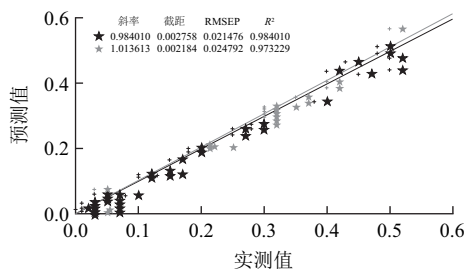


图5 校正集(★)和外部验证集(☆)的预测值

Fig.5 MIR predicted values in the calibration set (★) and external validation (☆)

3 结论

采用6个最佳主因子数建立掺假羟丙基淀粉的魔芋粉的最优PLS模型,该模型对掺假羟丙基淀粉的魔芋粉有很好的鉴别能力,RMSEP=0.0248、 $R^2=0.9732$ 、

SDR=5.36。此法能够运用已知样本的性质、特征建立魔芋粉掺假识别模型,达到快速鉴别魔芋粉真伪的目的。此外,该方法与传统的化学方法相比,耗时短、效率高、结果更准确。

参考文献:

- [1] 刘佩瑛. 魔芋学[M]. 北京: 中国农业科学出版社, 2004: 1-5.
- [2] 刘楠, 杨芳. 魔芋葡甘聚糖的研究进展及应用现状综述[J]. 安康学院学报, 2011, 23(4): 95-98.
- [3] GB/T 18104—2000 魔芋精粉国家标准[S].
- [4] 陈永波, 马作江, 降巧龙, 等. 魔芋高效液相指纹色谱的建立方法研究[J]. 氨基酸和生物资源, 2009, 31(4): 35-38.
- [5] 周光来, 但悠梦, 万佐玺, 等. 热分析法鉴别魔芋精粉的等级[J]. 湖北民族学院学报, 2006, 24(4): 321-323.
- [6] GURDENIZ G, OZEN B. Detection of adulteration of extra-virgin olive oil by chemometric analysis of mid-infrared spectral data[J]. Food Chemistry, 2009, 116(2): 519-525.
- [7] 刘嘉, 李建超, 陈嘉, 等. 葛粉掺假的傅里叶变换红外光谱法鉴别研究[J]. 食品科学, 2011, 32(8): 226-230.
- [8] 陈兰珍. 蜂蜜品质近红外光谱评价技术研究[D]. 北京: 农业质量标准与检测技术研究所, 2010: 15-20.
- [9] 顾小红, 冯宇, 汤坚. 偏最小二乘法在红外光谱识别茶叶中的应用[J]. 分析科学学报, 2008, 24(2): 131-135.
- [10] PRESTCH E, BUHLMANN P, AFFOLTER C. Structure determination of organic compounds tables of spectral data[M]. Switzerland: Springer-Yerlag GmbH & Co. KG, 2000: 245-312.
- [11] 苏克曼, 潘铁英, 张玉兰. 波谱解析法[M]. 上海: 华东理工大学出版社, 2002: 81-129.
- [12] TAVALLAIE R, TALEBPOUR Z, AZAD J, et al. Simultaneous determination of pyruvate and acetate levels in xanthan biopolymer by infrared spectroscopy: effect of spectral pre-processing for solid-state analysis[J]. Food Chemistry, 2011, 124(3): 1124-1130.
- [13] 洪忠亮, 袁正军, 谢彦广, 等. 可见/近红外光谱快速鉴别米粉辐照剂量[J]. 农业工程学报, 2012, 28(7): 271-274.
- [14] URBANO CUADRADO M U, LUQUE de CASTRO M D, PÉREZ JUAN P M, et al. Comparison and joint use of near infrared spectroscopy and Fourier transform mid infrared spectroscopy for the determination of wine parameters[J]. Talanta, 2005, 66(1): 218-224.
- [15] KITTIPONGPATANA O S, KITTIPONGPATANA N. Preparation and physicochemical properties of modified jackfruit starches[J]. LWT-Food Science and Technology, 2011, 44(8): 1766-1773.
- [16] 刘燕德, 应义斌. 傅里叶近红外光谱的雪青梨酸度偏最小二乘法定量分析[J]. 光谱学与光谱分析, 2006, 26(8): 1454-1456.
- [17] 丁丽, 相玉红, 黄安民, 等. BP神经网络与近红外光谱定量预测杉木中的综纤维素、木质素、微纤丝角[J]. 光谱学与光谱分析, 2009, 29(7): 1784-1787.
- [18] DONG Qing, ZANG Hengchang, LIU Aihua, et al. Determination of molecular weight of hyaluronic acid by near-infrared spectroscopy[J]. Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis, 2010, 53(3): 274-278.
- [19] LIU Jia, CHEN Jia, DONG Nan, et al. Determination of degree of substitution of carboxymethyl starch by Fourier transform mid-infrared spectroscopy coupled with partial least squares[J]. Food Chemistry, 2012, 132(4): 2224-2230.
- [20] MANTANUS J, ZIEMONS E, LEBRUN P, et al. Active content determination of non-coated pharmaceutical pellets by near infrared spectroscopy: method development, validation and reliability evaluation[J]. Talanta, 2010, 80(5): 1750-1757.