

文章编号: 1672-8785(2012)12-0027-06

基于近红外光谱和化学计量学方法的 灵芝孢子油识别研究

李祥辉¹ 杨 方^{2*} 林振宇¹ 邱 彬¹ 王丹红² 吴长辉³

(1. 食品安全分析与检测教育部重点实验室(福州大学), 福建 福州 350108;

2. 福建出入境检验检疫局, 福建 福州 350001;

3. 福建仙芝楼生物科技有限公司, 福建 福州 350002)

摘 要: 采用近红外透射法建立了一种灵芝孢子油识别方法。分别在灵芝孢子油中掺入葵花油、薏仁油、花生油、玉米油和食用调和油。这些掺杂油品的体积百分比范围为 0~100%。采用近红外透射法进行测定。选择最佳的光谱波段, 然后用偏最小二乘(Partial Least Squares, PLS)法分别建立了定量分析模型。对于不同比例的掺杂油料, 预测相对误差范围在 -0.357~0.435 之间。研究结果表明, 基于化学计量学和近红外光谱技术的分析手段可以作为一种简便、快捷、准确、廉价的方法应用于油类品种识别和掺杂量检测中。

关键词: 近红外光谱; 偏最小二乘法; 灵芝孢子油; 识别

中图分类号: O657.3 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3969/j.issn.1672-8785.2012.12.005

Ganoderma Lucidum Spore Oil Authentication Based on Near-Infrared Spectroscopy Combined with Chemometrics

LI Xiang-Hui¹, YANG Fang^{2*}, LIN Zhen-yu¹, QIU Bin¹, WANG Dan-hong², WU Chang-hui³

(1. Ministry of Education Key Laboratory of Analysis and Detection Technology for Food

Safety and Department of Chemistry, Fuzhou University, Fuzhou 350108, China;

2. Fujian Entry-exit Inspection and Quarantine Bureau, Fuzhou 350001, China;

3. Fujian Xianzhilou Biological Science & Technology Co., Ltd., Fuzhou 350002, China)

Abstract: A ganoderma lucidum spore oil authentication method is established by using near-infrared spectroscopy. The sunflower oil, barley oil, peanut oil, corn oil and blend oil are mixed into the ganoderma lucidum spore oil respectively. These mixed oil has a volume percentage from 0 to 100. The near-infrared spectroscopy is used for determination. After the optimal spectral bands are selected, a quantitative analysis model is established by using Partial Least Squares (PLS). The model has a relative prediction error in the range from -0.357 to 0.435 for the mixed oil with different adulterated percentages. The research result shows that this analysis method based on chemometrics and near-infrared spectroscopy is a simple, rapid, low-cost and accurate method for the authentication of oil kinds and the detection of mixer content.

收稿日期: 2012-10-26

基金项目: 科技部支撑计划产学研项目(2011BAK10B04); 福建省科技厅重大项目(2011N5008); 福建省科技攻关重点项目(2010Y0001)

作者简介: 李祥辉(1987-), 女, 山东日照人, 硕士研究生, 主要研究方向为食品安全检测与药物分析。

* **通讯作者:** E-mail: yffjciq@gmail.com

Key words: near-infrared spectrum (NIRS); partial least-squares (PLS); ganoderma lucidum spore oil; authentication

0 引言

近年来,高附加值油料的掺杂掺假问题越来越引起人们的重视。以灵芝孢子油为例,这种由被人们奉为强身健体“仙草”的灵芝孢子破壁粉碎后经压榨并经多次萃取得到的黄色透明液体,是目前所了解的唯一的菌类油。灵芝孢子油含有丰富的灵芝酸、不饱和脂肪酸和灵芝多糖等,并且具有有效的抑癌成分。它能够诱导或促进巨噬细胞的吞噬作用,直接或者间接毒杀肿瘤细胞,同时还可提高机体免疫力,减少因放、化疗引起的不适症状的发生等。这些功效使得灵芝孢子油具有广阔的市场发展空间。灵芝孢子油的销售趋势良好,价格高昂,使得极个别商家在利益驱使下,将价格相对廉价的食用油以不同比例掺入孢子油,借以降低成本,欺骗、误导消费者。与假冒产品相比,掺杂掺假的问题产品手段更加隐蔽,更加难以识别。因此,建立一种快速、简便、有效并具有实际应用价值的识别方法具有重要的现实意义。

目前,用于检测油类掺杂掺假现象的方法主要包括紫外分光光度法^[1]、气相色谱法^[2]、液相色谱法^[3]、核磁共振^[4]、荧光光谱法^[5]、毛细管电泳法^[6]、拉曼光谱法^[7]以及质谱法^[8]等。这些方法一般都需要进行样品的预处理工作,操作比较复杂,检测时间较长,无法满足现场快速检测的需求。与之相比,近红外光谱技术分析速度快,可实现无损分析,已经在蔬果检测及粮油品质鉴定等领域得到了广泛应用^[9-10]。近红外光谱技术由于自身存在局限性而通常与化学计量学方法结合使用。将偏最小二乘回归(Partial Least Squares Regression, PLSR)法与近红外光谱技术相结合的方法已经成功应用于各领域的定量检测工作^[11-13]。本文借助近红外光谱分析技术,建立一种用于快速识别灵芝孢子油中是否掺杂其他食用油的方法。研究结果表明,该方法可以快速、准确地识别出孢子油中是

否掺杂其他食用油以及掺杂含量的多少,因而具有很好的实际应用价值。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

实验采用美国 Nicolet 公司生产的 Nicolet 6700 型傅里叶变换近红外光谱分析仪、10 mm 石英比色皿和 MATLAB (R2009b) 程序编写软件。灵芝孢子油和薏仁油由福建仙芝楼生物科技有限公司提供,均为采用超临界 CO₂ 技术萃取所得;葵花油、花生油、玉米油和食用调和油于当地市场购买。

1.2 实验方法及光谱获取

测定光谱及建立定性分析模型:实验样品用 10 mm 石英比色皿盛装,扫描范围为 12400 ~ 4000 cm⁻¹,分辨率为 16 cm⁻¹,扫描 32 次。在室温下测定,用空气作为测量背景,空气湿度为 60%。

测定光谱及建立定量分析模型:配制一系列掺有葵花油、薏仁油、花生油、玉米油和食用调和油的灵芝孢子油样品,掺入各类食用油的体积分别为 0、2、8、15、23、30、37、45、54、62、70、79、88、96、108、120、129、140、151、159、170、179、185、193、200 mL。掺后油样品的总体积均为 200 mL,掺杂比例在 0 ~ 100% 之间,将其振荡摇匀。使用 10 mm 石英比色皿盛装待测样品,然后测定其近红外光谱图。样品扫描范围为 12400 ~ 4000 cm⁻¹,分辨率为 16 cm⁻¹,扫描 32 次。以空气作为测量背景,空气湿度为 60%。在室温下进行测定,并用偏最小二乘法(PLS)分别建立定量分析模型。

2 结果与讨论

2.1 最佳检测波段的选取

光谱范围的大小对数学模型的建立以及模型的准确性和稳定性均有很大的影响。若将所测的光谱范围全部作为研究对象,则容易使波

段范围变得过宽、变量数量变得过多, 干扰所建模型的准确性, 影响预测能力; 若选取较窄的光谱波段范围, 则容易遗失部分变量, 增大预测偏差。因此, 必须选取合适的波段范围作为研究变量。

本文在 $12500 \sim 4000 \text{ cm}^{-1}$ 范围内采用近红外透射法分别对灵芝孢子油与葵花油、薏仁油、玉米油、花生油、食用调和油进行扫描 (结果见图 1)。

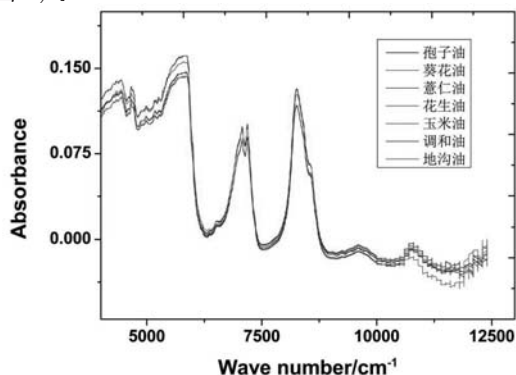


图1 灵芝孢子油与葵花油、薏仁油、玉米油、花生油、食用调和油的近红外光谱图

由图 1 可见, 在 $12500 \sim 8750 \text{ cm}^{-1}$ 及 $5785 \sim 4000 \text{ cm}^{-1}$ 波数范围内, 近红外光谱吸收较小且噪音较大, 不适合作为分析波长。因此, 本文所取的分析波长范围为 $8750 \sim 5785 \text{ cm}^{-1}$ 。

2.2 灵芝孢子油识别方法的建立

从图 1 中可以看出, 灵芝孢子油的近红外光谱谱图与葵花油、薏仁油、玉米油、花生油及食用调和油的近红外光谱谱图非常相似, 并且难以分辨。因此, 单纯地利用近红外光谱谱图很难判断灵芝孢子油中是否掺有其他食用油。本文利用偏最小二乘法对掺杂体积百分数为 $0 \sim 100\%$ 的混合油进行了定量研究。在灵芝孢子油中分别掺入葵花油、薏仁油、花生油、玉米油与食用调和油。每一种对应掺杂物均有 25 个样本, 分析波段范围为 $8750 \sim 5785 \text{ cm}^{-1}$ 。在测得近红外透射光谱图之后, 随机选出其中的 18 个作为校正集建立模型, 其余 7 个作为预测集用于验证模型的准确性。同时反复测定, 以保证每个样本均参加预测。

图 2 所示为本文所建立的模型对于灵芝孢子油中掺有葵花油、薏仁油、玉米油、花生油及食用调和油时的预测曲线。其中, 各条预测曲线

的相关系数分别为 0.993、0.992、0.994、0.998 和 0.993。由图 2 可见, 灵芝孢子油中添加不同种类的食用油后的预测值跟真实值几乎相同, 表明预测效果较好。

表 1 列出了灵芝孢子油中掺有葵花油、薏仁油、玉米油、花生油及食用调和油时的真实值、预测值以及相对误差。由表 1 可见, 除了掺入比例为 1% 的样品之外, 其余比例掺杂样品的预测结果的相对误差均在 $-0.357 \sim 0.435$ 之间, 令人满意。此外, 掺有食用调和油时的预测均方根为 7.4591, 高出掺有葵花油、薏仁油、花生油和玉米油时的约 2~3 倍。这可能是由于食用调和油本身就含有不同比例的各种油料。与单一成分的油料相比, 其组成更为复杂, 可能会给预测结果带来一定的偏差。

3 结论

本文针对高附加值油料可能存在的掺杂掺假问题, 选取灵芝孢子油作为代表样品, 将近红外光谱技术用于油料掺杂掺假的快速识别中。实验结果表明, 通过将近红外光谱透射技术与偏最小二乘法相结合, 可以对掺有葵花油、薏仁油、花生油、玉米油和食用调和油的灵芝孢子油样品进行定量分析。模型的预测结果与样品的真实值等同, 因此可以准确地检测出灵芝孢子油中其他油类的掺杂量。该方法为灵芝孢子油的掺杂食用油含量检测提供了一种快速、简便、准确、廉价的方法, 并为近红外光谱技术在其他油类掺杂掺假事件中的识别应用提供了技术参考。

参考文献

- [1] Cerretani L, Lerma-Garcia M J, Herrero-Martinez J M, et al. Determination of Tocopherols and Tocotrienols in Vegetable Oils by Nanoliquid Chromatography with Ultraviolet-visible Detection Using a Silica Monolithic Column [J]. *J Agric Food Chem*, 2010, **58**: 757-761.
- [2] Skrobot V L, Castro E V R, Pereira R C C, et al. Use of Principal Component Analysis (PCA) and Linear Discriminate Analysis (LDA) in Gas Chromatographic (GC) Data in the Investigation of Gasoline Adulteration [J]. *Energy & Fuels*, 2007, **21**: 3394-3400.

表1 灵芝孢子油中掺有葵花油、薏仁油、花生油、玉米油和食用调和油时的预测值及相对误差

序 号	掺入量 (mL)	掺入比例 (%)	葵花油预 测值	葵花油预 相对误差 差	薏仁油预 测值	薏仁油预 相对误差 差	花生油预 测值	花生油预 相对误差 差	玉米油预 测值	玉米油预 相对误差 差	调和油预 测值	调和油预 相对误差 差
1	0	0	3.4	-	1.5	-	-2.5	-	-1.9	-	4.2	-
2	2	1	1.1	-0.461	2.6	0.306	0.1	-0.935	3.6	0.812	-1.5	-1.738
3	8	4	10.4	0.298	5.1	-0.357	8	0.001	7.7	-0.034	6.2	-0.229
4	15	7.5	15.3	0.021	17.4	0.162	11.3	-0.248	14.4	-0.041	15.6	0.038
5	23	11.5	24.5	0.066	20	-0.132	22.3	-0.029	19.9	-0.134	24.4	0.062
6	30	15	33.5	0.118	32.8	0.092	31.4	0.047	32.3	0.076	28.4	-0.052
7	37	18.5	39.4	0.065	36.2	-0.021	36.6	-0.01	41.5	0.122	40.3	0.09
8	45	22.5	43.8	-0.026	44.2	-0.018	48.6	0.08	49.7	0.105	42.1	-0.065
9	54	27	56.3	0.043	58.6	0.085	51.2	-0.052	51.4	-0.049	49.3	-0.087
10	62	31	60.7	-0.021	65.5	0.056	56.3	-0.093	59.6	-0.039	66.9	0.079
11	70	35	66.3	-0.053	77.2	0.103	69.4	-0.009	70.9	0.013	65.7	-0.062
12	79	39.5	76.9	-0.026	81.8	0.035	84.9	0.074	77.4	-0.02	75.2	-0.048
13	88	44	88.2	0.003	85.5	-0.029	93.9	0.067	87.1	-0.01	84.2	-0.043
14	96	48	101.3	0.055	101.3	0.055	97.7	0.018	93.9	-0.022	109.6	0.141
15	108	54	115.2	0.067	110.9	0.027	113.5	0.051	108	0	107.2	-0.007
16	120	60	122.4	0.02	119.8	-0.002	117.6	-0.02	111.6	-0.07	119.6	-0.003
17	129	64.5	130.2	0.009	128.5	-0.004	130.9	0.015	129.5	0.004	134.1	0.039
18	140	70	139.3	-0.005	140	0	138.6	-0.01	138.1	-0.014	144.8	0.035
19	151	75.5	148.4	-0.018	147.2	-0.025	150.7	-0.002	153.6	0.017	154.4	0.023
20	159	79.5	161.1	0.013	159.6	0.004	156.8	-0.014	161.7	0.017	158.5	-0.003
21	170	85	168.2	-0.011	170.1	0.001	168.2	-0.011	169.3	-0.004	168	-0.012
22	179	89.5	179.1	0	183.5	0.025	179.6	0.003	177.9	-0.006	180.5	0.008
23	185	92.5	181.9	-0.017	185.5	0.003	179	-0.033	178.7	-0.034	180.3	-0.026
24	193	96.5	197.2	0.022	188	-0.026	188.1	-0.025	189.7	-0.017	194.8	0.009
25	200	100	195.4	-0.023	200.6	0.003	209.5	0.048	200.6	0.003	197.7	-0.011

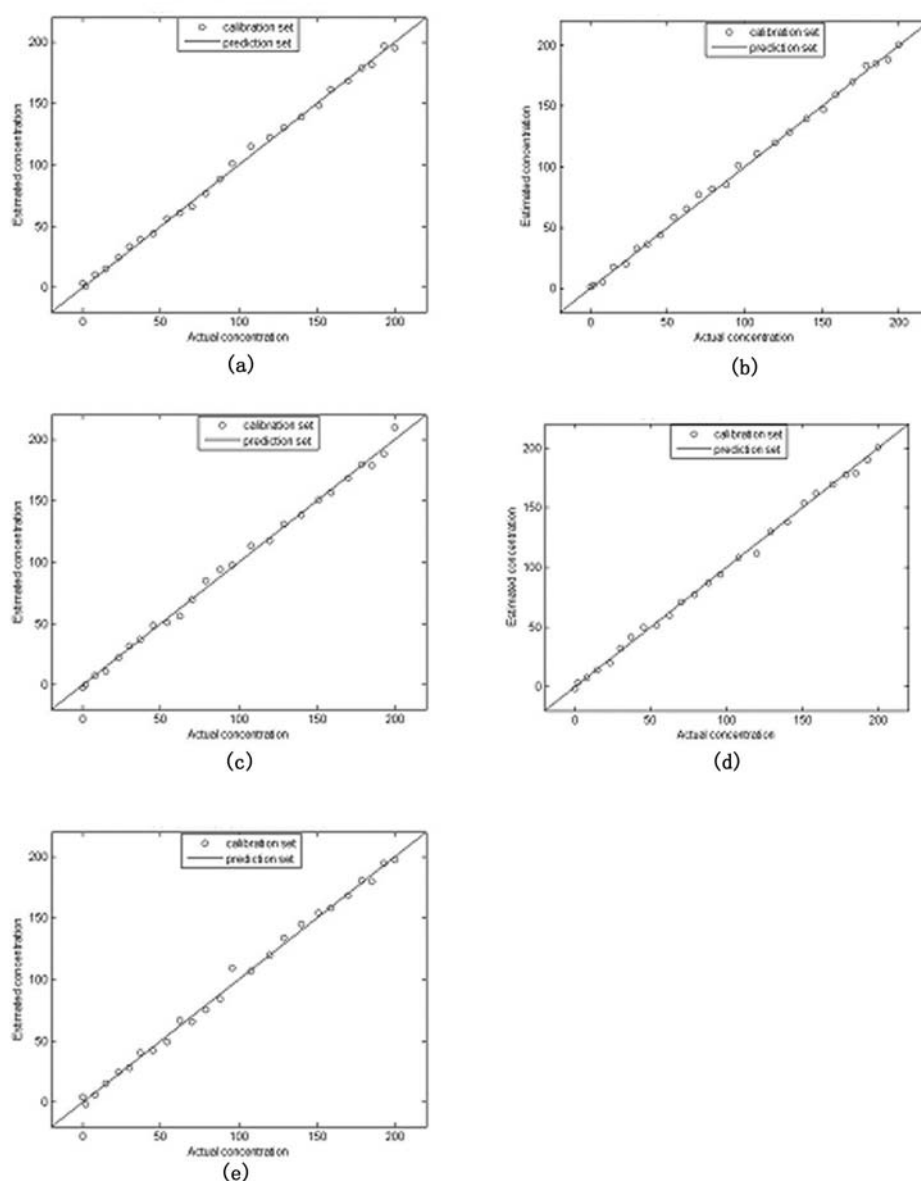


图 2 灵芝孢子油中掺有不同油料时的预测曲线: (a) 葵花油; (b) 薏仁油; (c) 花生油; (d) 玉米油; (e) 食用调和油

- [3] Lerma-Garcia M J, Simo-Alfonso E F, Mendez A, et al. Fast Separation and Determination of Sterols in Vegetable Oils by Ultraperformance Liquid Chromatography with Atmospheric Pressure Chemical Ionization Mass Spectrometry Detection [J]. *J Agric Food Chem*, 2010, **58**: 2771–2776.
- [4] Mannina L, D’Imperio M, Capitani D, et al. ¹H NMR-Based Protocol for the Detection of Adulterations of Refined Olive Oil with Refined Hazelnut Oil [J]. *J Agric Food Chem*, 2009, **57**: 11550–11556.
- [5] Sayago A, Garcia-Gonzalez D L, Morales M T, et al. Detection of the Presence of Refined Hazelnut Oil in

Refined Olive Oil by Fluorescence Spectroscopy [J]. *J Agric Food Chem*, 2007, **55**: 2068–2071.

- [6] Vergara-Barberan M, Escrig-Domenech A, Lerma-Garcia M J, et al. Capillary Electrophoresis of Free Fatty Acids by Indirect Ultraviolet Detection: Application to the Classification of Vegetable Oils According to Their Botanical Origin [J]. *J Agric Food Chem*, 2011, **59**: 10775–10780.
- [7] Zou M, Zhang X, Qi X, et al. Rapid Authentication of Olive Oil Adulteration by Raman Spectrometry [J]. *J Agric Food Chem*, 2009, **57**: 6001–6006.
- [8] Sanchez-Hernandez L, Nozal L, Marina M L, et al.

- Determination of Nonprotein Amino Acids and Betaines in Vegetable Oils by Flow Injection Triple-quadrupole Tandem Mass Spectrometry: A Screening Method for the Detection of Adulterations of Olive Oils [J]. *J Agric Food Chem*, 2012, **60**: 896–903.
- [9] Nicolai B, Beullens K, Bobelyn E, et al. Nondestructive Measurements of Fruit and Vegetable Quality by Means of NIR Spectroscopy: A Review [J]. *Postharvest Biol Technol*, 2007, **46**: 99–118.
- [10] Lin H, Ying Y. Theory and Application of Near Infrared Spectroscopy in Assessment of Fruit Quality: A Review [J]. *Sens Instrum Food Qual*, 2009, **3**: 130–141.
- [11] Marietta F, Agnes W, Sandor T, et al. Development of a Rapid, Non-destructive Method for Egg Content Determination in Dry Pasta Using FT-NIR Technique [J]. *J Food Eng*, 2011, **107**: 195–199.
- [12] Balabin R, Smirnov S. Melamine Detection by Mid- and Near Infrared (MIR/NIR) Spectroscopy: A Quick and Sensitive Method for Dairy Products Analysis Including Liquid Milk, Infant Formula, and Milk Powder [J]. *Talanta*, 2011, **85**: 562–568.
- [13] Collell C, Gou P, Arnau J, et al. Non-destructive Estimation of Moisture, Water Activity and NaCl at Ham Surface during Resting and Drying Using NIR Spectroscopy [J]. *Food Chem*, 2011, **29**: 601–607.

新闻动态 News

美国 Sofradir EC 公司推出新的高清晰度非致冷型红外相机设备

据 www.electrophysics.com 网站报道，美国 Sofradir EC 公司于今年 7 月推出三款新的高清晰度非致冷型热成像相机设备。这三种 Atom 1024 相机设备非常适合各种各样的军事与 COTS 热成像系统，包括地面车辆和飞机上装载的电光-红外侦察平台。它们是在第一个商用高清晰度 1024×768 元非致冷型红外相机的基础上制造而成的。当处于监视下的目标由远及近运动时，新的连续光学变焦功能便可使用户对其进行持续观测。如果相机不具备这种功能，那么用户在转换视场时就可能会丢失目标。

结合先进硅微测辐射热计技术的 ATOM 1024 高清晰度热成像相机是专门设计用来获取具有最佳热灵敏度的清晰红外图像的。由于采用大的 1024×768 元微测辐射热计探测器阵列，像元数是 VGA 相机 2.5 倍的该相机在图像分辨率和探测距离上有了明显的提升，而且其优异性能的实现并不是建立在牺牲相机的尺寸、重量、功率或灵敏度的基础之上的。另外，这种相机的其他性能指标也十分出色，比如其热灵敏度小于 50 mK，XGA/VGA 帧率为 30/60 Hz，而且功耗低。

这三种新相机的不同之处在于视场范围的大小。其中，ATOM 1024-40/4.4G 相机能在 4.4°~40° (25~225 mm) 的水平视场范围内进行高清晰度红外成像。类似地，ATOM 1024-40/6.6G 相机的水平视场范围为 6.6°~40° (25~150 mm)，ATOM 1024-68/10G 相机的水平视场范围为 9.9°~68.4° (15~100 mm)。由于非晶硅微测辐射热计具有高的均匀性、可操作性和稳定性，这三种相机可以在 -20℃~60℃ 的环境温度下获得整个视场范围内的高清晰度图像序列。此外，ATOM 1024 相机还可以配备可为 17 μm 间距传感器提供最佳性能的各种固定红外物镜。



□ 岳桢干