

文章编号: 1001 - 9014(2008)02 - 0129 - 04

基于近红外光谱的花椒麻味物质快速检测方法

祝诗平^{1, 2}, 王刚², 杨飞², 阚建全³, 郭静³

(1. 重庆大学 光电技术及系统教育部重点实验室, 重庆 400030;

2. 西南大学 工程技术学院, 重庆 400716; 3. 西南大学 食品科学学院, 重庆 400716)

摘要:针对传统方法测定花椒麻味物质含量耗时、费工的缺点,提出了应用近红外光谱分析技术,快速检测花椒麻味物质含量的新方法.对于 141 份粉碎到 40 目的花椒粉末样品,首先使用基于主成分得分与遗传算法的近红外光谱建模样品选择方法(PCA-SSGA)进行样品选择,优选出 80 份样品.然后应用偏最小二乘法(PLS),将其中 60 份样品的近红外光谱建立校正模型,并对其余 20 份样品组成的预测集进行预测.结果显示,测定系数(R_{20}^2)为 0.9004,预测标准差(RMSEP₂₀)为 0.8130,预测相对标准差(RSD₂₀)为 6.07%,预测相对分析误差(RPD₂₀)为 3.1670.说明模型对预测集样品具有一定的预测能力,基于近红外光谱技术快速检测花椒麻味物质是可行的.

关键词:近红外光谱分析;花椒;麻味物质;快速检测

中图分类号:O657.3 **文献标识码:**A

RAPD DETECTION METHOD OF THE SPICY COMPONENTS IN ZANTHOXYLUM BUNGEAGUM MAXIM BY NEAR INFRARED SPECTROSCOPY

ZHU Shi-Ping^{1, 2}, WANG Gang², YANG Fei², KAN Jian-Quan³, GUO Jing³

(1. Key Laboratory of Optoelectronic Technology & Systems of the Education Ministry of China, Chongqing University, Chongqing 400030, China;

2. College of Engineering and Technology, Southwest University, Chongqing 400716, China;

3. College of Food Science, Southwest University, Chongqing 400716, China)

Abstract: Traditional method for detecting the spicy components in *Zanthoxylum bungeagum* Maxim was time-consuming and inefficient. To avoid these problems, a new approach based on near infrared spectroscopy (NIR) was developed. Firstly, 80 samples were selected from 141 powder samples with 40-mesh particle size by using principal component analysis and sample selection by genetic algorithms (PCA-SSGA). Then, the calibration model was established by near infrared spectra of 60 samples based on partial least squares (PLS), and applied to the test set with the other 20 samples. The results show that the determination coefficient (R_{20}^2), the root mean square error of prediction (RMSEP₂₀), the relative standard deviation (RSD₂₀) and the ratio of prediction to deviation (RPD₂₀) are 0.9004, 0.8130, 6.07%, and 3.1670, respectively. Hence, the rapid detection of spicy components in *Zanthoxylum bungeagum* Maxim by NIR is feasible and efficient.

Key words: near infrared spectroscopy (NIR); *Zanthoxylum bungeagum* Maxim; spicy components; rapid detection

引言

花椒 (*Zanthoxylum bungeagum* Maxim) 是中国原产的一种干、枝、叶、实均具有浓郁辛香的芸香科花椒属多年生的木本落叶灌木或小乔木. 花椒果皮是常用食品调料、药用原料, 果皮中挥发油是花椒的主

要香气成分. 中国林业行业标准—花椒质量等级^[1], 仅规定了含水量和挥发油含量等理化指标及测定方法, 并无麻味物质的含量指标及测定方法. 除了挥发油外, 花椒最有特色的成分是其麻味成分, 主要是一些酰胺类化合物, 大多为链状不饱和脂肪酸酰胺, 其中以山椒素类为代表, 具有强烈的刺激

收稿日期: 2007 - 04 - 13, 修回日期: 2007 - 10 - 16

Received date: 2007 - 04 - 13, revised date: 2007 - 10 - 16

基金项目: 国家自然科学基金 (30671198) 和重庆市科委自然科学基金 (CSTC2005BB2211) 资助项目

作者简介: 祝诗平 (1969-), 男, 四川巴中人, 重庆大学光电技术及系统教育部重点实验室博士后, 西南大学工程技术学院副教授, 主要从事近红外光谱分析算法研究、软件开发及其在农产品品质快速检测中的应用研究.

性,其它则为连有芳环的酰胺.花椒中的酰胺类成分是花椒最具特色的成分,是调味料中使用最为广泛的麻味调料^[2].然而国内外对花椒特有的麻味成分的提取、分离、应用方面研究不多,金敬宏等^[2],刘雄、阚建全等^[3,4]采用超临界 CO₂萃取成功从花椒果皮中粗分离出了花椒麻味物质,付陈梅^[5]采用高效液相色谱(HPLC)法测定了花椒样品麻味物质含量.然而这些方法耗时、费工,很难做到快速测定,给花椒检测和分级带来很大困难,因此如何快速有效检测花椒麻味物质含量已是一个现实问题.

近红外光谱分析(Near Infrared Spectroscopy,简称 NIR)是一种快速测定物质化学组分含量的现代光谱技术,具有快速、无损等特点,已广泛应用于石化、农业及食品行业中^[6-8].段世清^[9]等曾利用红外光谱、原子吸收光谱、元素分析等方法,研究了花椒的有机成分和无机元素,林培英^[10]等利用衰减全反射傅里叶变换红外光谱法结合聚类分析方法定性鉴别花椒属生药材.然而,利用近红外光谱分析法对花椒麻味物质含量进行快速检测的研究,国内外尚无文献报道.

本文旨在应用近红外光谱分析技术,初步建立花椒麻味物质含量的预测模型,为基于近红外光谱的花椒品质快速检测机理研究打下基础.

1 实验材料与方法

1.1 花椒样品收集与前处理

从重庆巴南花椒种植基地以及重庆各超市、农贸批发市场,分别采购来自陕西韩城、四川茂纹、四川汉源、四川西昌、甘肃兰州、重庆巴南、重庆江津、云南等地散装或袋装红花椒样品 74份、青花椒样品 67份,共计 141份,每份样品 200g左右.

取出每份花椒样品 150g使用粉碎机进行粉碎,过 40 目标准筛,得 40 目颗粒大小的粉末样品.

1.2 花椒样品光谱采集

采用德国 BRUKER 公司生产的 MATRIX-型傅里叶变换近红外光谱仪对每份花椒粉末样品进行近红外光谱扫描,扫描条件为:扫描范围 12798 ~ 3599cm⁻¹,扫描次数 64次,分辨率 4cm⁻¹,光谱点数为 4771,带漫反射积分球附件,PbS 检测器.

1.3 花椒样品麻味物质含量测定

花椒样品麻味物质含量测定方法采用高效液相色谱(HPLC)法^[5].测试仪器与条件:岛津 LC-10A 型分析型高效液相色谱仪,碳十八柱,15min 的 50% ~ 70% 甲醇-水溶液梯度洗脱,5min 的 70% 甲醇-水

溶液洗脱,流速为 0.8mL/min,柱温 35℃,紫外检测波长 254nm.

1.4 光谱处理与数据分析

使用 BRUKER 公司 OPUS5.0 光谱软件,光谱经均值中心化(Mean-Centering)处理,采用偏最小二乘法(PLS)建立校正模型,使用“留一法”对模型进行交叉验证(PLS-LOO-CV).使用在 Visual C++ 环境中自己开发的软件 SoftNIR 中,基于主成分(PCA)得分与遗传算法的近红外光谱建模样品选择方法(PCA-SSGA)进行样品选择^[11,12].

评价模型的指标包括:校正集交叉验证相关系数 R_c 、测定系数 R^2 和交叉验证定标标准差 RMSECV,校正集模型对预测集样品的预测值与测定值之间的相关系数 R 、测定系数 R^2 、预测标准差 RMSEP、预测相对标准差 RSD、预测相对分析误差 RPD 等.

2 实验数据与分析

2.1 近红外光谱测量结果

有机物在近红外谱区的吸收主要是含氢基团的各级倍频与合频.141份花椒 40 目颗粒大小的粉末样品近红外光谱如图 1 所示,图中 A 表示吸光度,表示波数.

2.2 花椒样品麻味物质含量测定结果

141份花椒样品麻味物质含量范围为 1.2678 ~ 20.1081(μg/ml),平均值为 11.9584(μg/ml),其中 74份红花椒样品麻味物质含量范围为 1.2678 ~ 16.9054(μg/ml),平均值为 9.4150(μg/ml),67份青花椒样品麻味物质含量范围为 5.5262 ~ 20.1081(μg/ml),平均值为 14.7675(μg/ml),显然,青花椒的麻味物质含量比红花椒的麻味物质含量大.

2.3 141份花椒粉末样品 PLS-LOO-CV 结果

使用 OPUS5.0 光谱软件,对 141份花椒粉末样品近红外光谱,进行 PLS-LOO-CV,其结果为:相关系数 R 为 0.6669,测定系数 R^2 为 0.4448, RMSECV

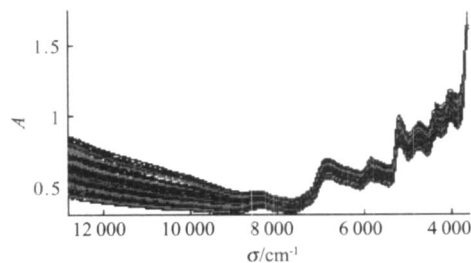


图 1 141份 40 目花椒粉末样品的近红外光谱图
Fig 1 Spectra of 141 Zanthoxylum bungeagum Maxim powder samples with particle size of 40 mesh

为 3.4100, 141 份花椒粉末样品 PLS-LOO-CV 麻味物质预测值与测定值之间的相关关系如图 2 所示, 图中 C 表示麻味物质含量测定值, P 表示麻味物质含量预测值。

从图 2 及相关系数 R 为 0.6669 可以看出, 花椒麻味物质交叉验证预测值与测定值之间具有一定的相关性, 但相关系数较低, 同时 RMSECV 还很大, 由此说明基于近红外光谱进行花椒麻味物质含量的快速检测具有可行性, 但效果不理想, 可能原因是建模用的花椒光谱信号或花椒麻味物质含量化学测定值不准所致, 即样品中有异常值。因此必须进行样品挑选。

2.4 基于 PCA-SSGA 的花椒近红外光谱样品选择

下面采用 PCA-SSGA 进行花椒近红外光谱麻味物质样品选择^[11]。

现将 141 份样品光谱矩阵 $A_{141 \times 4771}$ 通过 PCA 分解, 取因子数为 15, 提取 PCA 得分矩阵 $S_{141 \times 15}$ 进行 SSGA 样品选择, 设定遗传算法运行参数如下: 目标函数定为 $\max f(X) = 1/(1 + \text{RMSECV})$, 约束条件为 $N_{\min} = 80, N_{\max} = 141$, 种群大小为 $M = 30$, 终止代数 $G = 26000$, 交叉概率为 $P_{\text{crossover}} = 0.6$, 变异概率为 $P_{\text{mutation}} = 0.01$ 。当进化到第 18750 代时, RMSECV 不再降低, 目标函数 $1/(1 + \text{RMSECV})$ 不再增加, 达到最优, 最佳个体染色体为: 0010010101010010001000001001010011101111010110101000110100001110000011110111101010111011011011101010111010101111110101111110101111101111, 由此可以看出“1”的个数为 80, 即最后选出样品集有 80 份样品, 其中红花椒 29 份, 青花椒 51 份, 麻味物质含量范围为 5.3234 ~ 18.2893 ($\mu\text{g/ml}$)。

使用 OPUS5.0 光谱软件, 对 PCA-SSGA 优选出的 80 份花椒粉末样品原始近红外光谱 (维数 $80 \times$

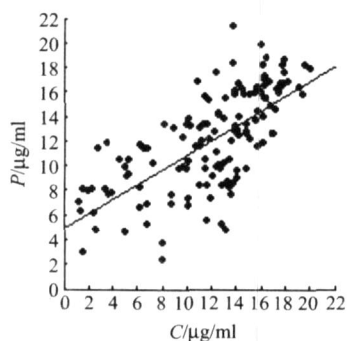


图 2 141 份花椒 PLS-LOO-CV 预测值与测定值相关关系
Fig.2 Relationship between predicted and chemical value of spicy components for 141 samples by PLS-LOO-CV

表 1 花椒麻味物质含量统计表

Table 1 Spicy components content in zanthoxylum bungea-gum maxim

	样品数	最小值 / $\mu\text{g/ml}$	最大值 / $\mu\text{g/ml}$	平均值 / $\mu\text{g/ml}$	标准偏差 / $\mu\text{g/ml}$
原总样品	141	1.2678	20.1081	11.9584	4.5900
优选后总样品	80	5.3234	18.2893	13.4139	3.0890
校正集	60	5.3234	18.2893	15.1870	3.2689
预测集	20	8.8358	17.7020	13.4065	2.6446

4771), 通过 PLS-LOO-CV 进行交叉验证, 得到相关系数 R 为 0.9507, 测定系数 R^2 为 0.9038, RMSECV 为 0.9580, 80 份 40 目花椒粉末样品 PLS-LOO-CV 麻味物质预测值与测定值之间的相关关系如图 3 所示。显然经过 PCA-SSGA 选样后, R^2 得以显著提高, RMSECV 显著降低。

根据 PCA-SSGA 优选出的 80 份花椒粉末样品麻味物质含量分布范围, 选取 60 份样品作为校正集, 余下的 20 份样品作为预测集, 样品数目比 $60/20 = 3$ 。麻味物质测定值统计结果如表 1 所示。

2.5 校正集模型对预测集预测结果

使用校正集中的 60 份花椒粉末样品近红外光谱, 建立麻味物质近红外光谱定量模型, 对预测集 (20 份花椒粉末样品) 进行预测, 其结果为: $R_{20}^2 = 0.9004$, $\text{RMSEP}_{20} = 0.8130$, $\text{RSD}_{20} = 6.07\%$, $\text{RPD}_{20} = 3.1670$, 预测集麻味物质预测值与测定值之间的相关关系如图 4 所示。

对于预测集样品, 预测测定系数 R_{20}^2 在 0.9 以上, 说明麻味物质预测值与测定值之间具有良好的线性关系, $\text{RSD} < 10\%$, 表明模型对未参与建模的预测集样品具有一定的预测能力, 因此基于近红外光谱技术快速检测花椒麻味物质是可行的。

3 结语

(1) 在建立花椒麻味物质近红外光谱模型前,

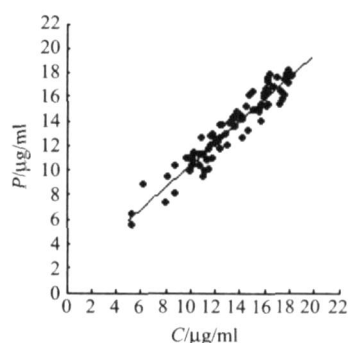


图 3 80 份花椒 PLS-LOO-CV 预测值与测定值相关关系
Fig.3 Relationship between predicted and chemical value of spicy components for 80 samples by PLS-LOO-CV

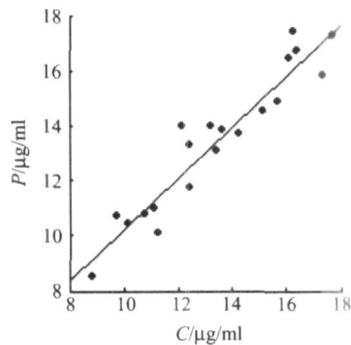


图4 预测集样品麻味物质含量预测值与测定值相关关系

Fig 4 Relationship between predicted and chemical value of spicy components for test set samples

通过使用 PCA-SSGA 样品选择方法,使样品总数量从 141 减少为 80,进行 PLS-LOO-CV,测定系数 R^2 由 0.4448 增加到 0.9038, RMSECV 由 3.4100 减小到 0.9580.

(2) 对于预测集样品,预测测定系数 R_{20}^2 在 0.9 以上,说明麻味物质预测值与测定值之间具有良好的线性关系, $RSD < 10\%$,表明模型对未参与建模的预测集样品具有一定的预测能力,因此基于近红外光谱技术快速检测花椒麻味物质是可行的.

REFERENCES

- [1] State Forestry Administration, P. R. China Quality classify of prickly ash LY/T 1652-2005 [S] (国家林业局.花椒质量等级 LY/T 1652-2005), 2005.
- [2] J N Jing-Hong, SUN Xiao-Ming, WU Su-Ling, et al Study on the extraction of Zanthoxylum bungeanum Maxim tingle ingredients by supercritical carbon dioxide fluid [J]. *Chinese Wild Plant Resources* (金敬宏,孙晓明,吴素玲,等.超临界二氧化碳萃取技术在花椒麻味成分分离中的应用研究.中国野生植物资源), 2003, 22 (5): 12—14.
- [3] L U Xiong, KAN Jian-Quan, CHEN Zong-Dao, et al Studies on extracting flavor components from fruit of Zanthoxylum bungeanum [J]. *Food and Fermentation Industries* (刘雄,阚建全,陈宗道,等.花椒风味成分的提取.食品与发酵工业), 2003, 29 (12): 62—66.
- [4] L U Xiong, KAN Jian-Quan, FU Chen-Mei, et al Study on extracting and separating spicy components from Zanthoxylum bungeanum [J]. *Food and Fermentation Industries* (刘雄,阚建全,付陈梅,等.花椒麻味成分的提取与分离技术.食品与发酵工业), 2004, 30 (9): 112—116.
- [5] FU Chen-Mei Studies on the inspection methods of numb-taste components in Zanthoxylum L [D] (付陈梅.花椒麻味物质的检测方法研究.重庆:西南农业大学), 2004: 34—37.
- [6] LU Wan-Zhen, YUAN Hong-Fu, CHU Xiao-Li, et al *Near Infrared Spectroscopy Technology in Modern China* [M]. Beijing: China Petrochemical Press (陆婉珍,袁洪福,褚小立,等.当代中国近红外光谱技术.北京:中国石化出版社), 2006: 344—546.
- [7] ZHU Rong-Guang, HAN Lu-Jia, YANG Zeng-Ling, et al Rapid detection of meat and bone meal content in compound fertilizer by near infrared reflectance spectroscopy [J]. *J. Infrared Millim. Waves* (朱荣光,韩鲁佳,杨增玲,等.近红外反射光谱分析技术快速检测复合化学肥料中肉骨粉含量的研究.红外与毫米波学报), 2006, 25 (4): 267—270.
- [8] SHAO Yong-Ni, HE Yong Method for predicting acidity of bayberry juice by using vis/near infrared spectra [J]. *Journal of Infrared and Millimeter Waves* (邵咏妮,何勇.可见/近红外光谱预测杨梅汁酸度的方法研究.红外与毫米波学报), 2006, 25 (6): 478—480.
- [9] DUAN Shi-Qing, GONG Mao-Chu Study on chemical components of Zanthoxylum bungeanum Maxim [J]. *Sichuan Chemical Industry* (段世清,龚茂初.花椒成分的研究.四川化工), 1996, (4): 32—34.
- [10] L N Pei-Ying, TAO Chao-Yang, ZHU Bin, et al Identification of genus Zanthoxylum by Fourier transform infrared spectrometry [J]. *Academic Journal of Second Military Medical University* (林培英,陶朝阳,朱斌,等.傅里叶变换红外光谱法在花椒药材鉴别中的研究.第二军医大学学报), 2003, 24 (9): 1029—1031.
- [11] ZHU Shi-Ping Study on quality detection methods of near infrared spectroscopy analysis [D] (祝诗平.近红外光谱品质检测方法研究.北京:中国农业大学), 2003: 36-44.
- [12] Hideyuki Shinzawa, Boyan Li, Takehiro Nakagawa, et al Multi-objective genetic algorithm-based sample selection for partial least squares model building with applications to near-infrared spectroscopic data [J]. *Applied Spectroscopy*, 2006, 60 (6): 631—640.