

## 硫酸软骨素掺假鉴定的太赫兹和红外光谱对比

李莹莹<sup>1,2</sup>, 刘钟栋<sup>1</sup>, 杨忠波<sup>2</sup>, 汤明杰<sup>2</sup>, 云小玲<sup>2,3</sup>,  
何石轩<sup>4</sup>, 施长城<sup>2\*</sup>, 魏东山<sup>2</sup>, 王化斌<sup>2\*</sup>

(1. 河南工业大学粮油食品学院, 河南 郑州 450001;

2. 中国科学院重庆绿色智能技术研究院, 太赫兹技术研究中心, 跨尺度制造技术重庆市重点实验室, 重庆 400714;

3. 内蒙古农业大学生命科学学院, 内蒙古 呼和浩特 010018;

4. 中国科学院重庆绿色智能技术研究院, 单分子精准医疗研究中心, 跨尺度制造技术重庆市重点实验室, 重庆 400714)

**摘要:** 研究太赫兹时域光谱 (Terahertz Time-domain Spectroscopy, THz-TDS) 技术和红外光谱技术用于硫酸软骨素掺假鉴定的可行性。将六偏磷酸钠混入鲨鱼硫酸软骨素中的样品作为掺假研究对象, 利用上述两种技术对样品进行对比研究。研究发现, THz 光谱和红外光谱图中六偏磷酸钠标样、鲨鱼硫酸软骨素标样与掺假 (混合) 样品谱线均表现出较明显的差异, 可用于鉴别鲨鱼硫酸软骨素的六偏磷酸钠掺假。实验结果表明, 这两种技术能够鉴别的六偏磷酸钠: 鲨鱼硫酸软骨素最低质量比分别为 1:15 和 1:1, THz-TDS 表现出较为灵敏的检测性能; 综合考虑, THz-TDS 技术可以比较好的用于鲨鱼硫酸软骨素的六偏磷酸钠掺假检测。本工作为发展一种基于 THz-TDS 技术的准确、快速和无损鉴别鲨鱼硫酸软骨素掺假的新型光谱技术奠定了前期实验基础。

**关键词:** 光谱检测; 硫酸软骨素; 六偏磷酸钠; 食品掺假鉴定

**中图分类号:** TS218 **文献标识码:** A

## Detection of chondroitin sulfate adulteration using terahertz and infrared spectroscopy techniques

LI Ying-Ying<sup>1,2</sup>, LIU Zhong-Dong<sup>1</sup>, YANG Zhong-Bo<sup>2</sup>, TANG Ming-Jie<sup>2</sup>, YUN Xiao-Ling<sup>2,3</sup>,  
HE Shi-Xuan<sup>4</sup>, SHI Chang-Cheng<sup>2\*</sup>, WEI Dong-Shan<sup>2</sup>, WANG Hua-Bin<sup>2\*</sup>

(1. College of Food Science and Technology, Henan University of Technology, Zhengzhou 450001, China;

2. Chongqing Institute of Green and Intelligent Technology, Chinese Academy of Sciences,  
Research Center for Terahertz Technology,

Chongqing Key Laboratory of Multi-scale Manufacturing Technology, Chongqing 400714, China;

3. College of Life Sciences, Inner Mongolia Agricultural University, Huhhot 010018, China;

4. Chongqing Institute of Green and Intelligent Technology, Chinese Academy of Sciences,  
Research Center for Single Molecule Precision Medical,

Chongqing Key Laboratory of Multi-scale Manufacturing Technology, Chongqing 400714, China)

**Abstract:** A comparison of the feasibilities of adulteration detection for chondroitin sulfate using terahertz time-domain spectroscopy (THz-TDS) and infrared spectroscopy (IR) was conducted. The shark-derived chondroitin sulfate (SCS) mixed with sodium hexametaphosphate (SHMP) adulteration was used as the materials for detection in this research. The results have shown that the spectra of SHMP, SCS and the adulterated samples of them were significantly different in either THz-TDS spectra or IR spectra, indicating that these two spectroscopic techniques have a potential for the identification of chondroitin sulfate adulteration. The lowest adulteration ratios (mass to mass) of SHMP to SCS which

收稿日期: 2016-02-13, 修回日期: 2016-04-15

Received date: 2016-02-13, revised date: 2016-04-15

基金项目: 国家重点研发计划 (2016YFC0101002); 国家自然科学基金项目 (31470090, 11504372, 11604332); 重庆市科学技术委员会项目 (cstc2013yykfc00007, cstc2014jcyjA10002, cstc2015jcyjA10057, YJ500061LH1)

**Foundation items:** Supported by the National Key Research and Development Program (2016YFC0101002), the National Natural Science Foundation of China (31470090, 11504372, 11604332) and the Chongqing Science & Technology Commission (cstc2013yykfc00007, cstc2014jcyjA10002, cstc2015jcyjA10057, YJ500061LH1)

作者简介 (Biography): 李莹莹 (1991-), 女, 河南商丘人, 研究生, 研究方向: 食品科学与工程, E-mail: liyingying@cigit.ac.cn

\* 通讯作者 (Corresponding author): E-mail: ceshi@cigit.ac.cn, wanghuabin@cigit.ac.cn

can be identified were 1:15 and 1:1 for THz-TDS and IR, respectively. THz-TDS is more sensitive in the detection performance than IR and is superior to IR for the detection of SCS adulteration. This study has provided an experimental foundation for developing an accurate, rapid and nondestructive spectroscopic technique which can be used to identify the adulteration of SHMP in SCS.

**Key words:** spectroscopic detection, chondroitin sulfate, sodium hexametaphosphate, food adulteration inspection

**PACS:** 33.20.Ea, 63.20.dd, 87.15.M-

## 引言

“民以食为天,食以安为先”,随着人们生活水平的不断提高,食品安全问题日渐成为人们关注的焦点。然而,近年来,食品安全问题频发,部分不法生产商投机取巧,在食品中掺假以谋取利润,致使市场紊乱、人民的健康受到威胁。“苏丹红”风波、“三鹿奶粉”事件、“地沟油”事件以及“瘦肉精”事件等等,让人触目惊心,严重影响了人们的身体健康和社会稳定。硫酸软骨素(CS)是一类酸性粘多糖,广泛存在于人和动物软骨组织中,由D-葡萄糖醛酸(GlcA)和N-乙酰-D-氨基半乳糖(GalNAc)构成主要二糖单位,GlcA与GalNAc之间以 $\beta$ 1,3糖苷键连接,主要二糖单位之间以 $\beta$ 1,4糖苷键连接,在糖分子的不同位置引入硫酸基<sup>[1]</sup>。硫酸软骨素不仅具有治疗关节、眼角膜和心血管等疾病的作用<sup>[2-4]</sup>,还可以作为保健品起到增强人体体质、美容、抗衰老及抗病菌等作用。硫酸软骨素常作为膳食补充剂用以保护人体关节,具有广阔的市场前景<sup>[5-6]</sup>。据报道,市场上某些硫酸软骨素原料中被发现含有价格低廉的化工产品——六偏磷酸钠,给消费者带来严重的安全问题和健康风险。然而,通常用于软骨素(包括硫酸软骨素)成分和含量检测的西吡氯铵(CPC)电位滴定法难以用来区分硫酸软骨素和六偏磷酸钠。现有的其它硫酸软骨素检测方法主要有酶联免疫法、高效液相色谱法和酶解-高效液相色谱法等。这些方法虽然准确率高,但是耗材成本高,操作复杂,不能实现无损检测。对于鉴别硫酸软骨素掺入六偏磷酸钠的研究,国内外未见报道。仍缺乏一种可以准确、快速、简便和无损的鉴别硫酸软骨素掺假的技术手段。

近年来,光谱技术在食品安全检测方面得到了广泛的应用。由于许多分子具有各自独特的谱线,因此可以根据光谱特征来鉴别物质种类和确定它的化学组成。一般来说,光谱技术具有非破坏性、操作简便、样品无需预处理和测试重复性好等特点,因此,已迅速成为一种受欢迎的快速的无损检测技术。红外光谱法、拉曼光谱法和原子荧光光谱法等多种

检测方法已应用于食品安全检测<sup>[7-10]</sup>。新兴的太赫兹时域光谱(THz-TDS)技术在食品安全检测中也已展示了巨大的应用潜力。Xu等人<sup>[11]</sup>利用THz-TDS技术和化学计量法相结合鉴别了含Cry1Ab蛋白的转基因大米,发现对太赫兹(THz)光谱进行一阶导数预处理之后结合判别分析法,能够鉴别出转基因大米,且校准集和验证集准确率分别达到89.4%和85.0%。Redo-Sanchez等人<sup>[12]</sup>利用THz光谱对11种抗生素进行了探测,发现8种在0.1~2.0 THz频段表现出明显的特征峰,并且8种中的两种抗生素(多西环素和磺胺吡啶)的主要光谱特征在三种食品基质(饲料、奶粉、鸡蛋粉)中仍然能够被检测出来。詹洪磊等人<sup>[13]</sup>将THz吸收谱(0.16~1.30 THz)和统计学相结合的方法对混在食用油中的地沟油进行了成功鉴别。曹丙花等人<sup>[14]</sup>利用THz-TDS技术对农药灭多威和乙氧氟草醚进行了检测,发现这两种农药在0.2~2.0 THz范围内存在明显的特征吸收峰,证明了THz-TDS技术应用于食品农药残留检测的可行性。从上述例子可以看出THz-TDS在基因食品、抗生素、地沟油和农药检测方面已展示出广泛的应用前景。

本文应用THz-TDS技术对鲨鱼硫酸软骨素中掺入不同含量的六偏磷酸钠的样品进行了检测,同时将其检测能力与红外光谱技术对这些样品的检测能力做了对比,探讨了两种光谱技术鉴别硫酸软骨素中掺入六偏磷酸钠的可行性。本研究为发展一种准确和快速鉴别硫酸软骨素中掺入六偏磷酸钠的光谱技术奠定了方法基础。

## 1 实验方法

鲨鱼硫酸软骨素标样由浙江省嘉兴市恒杰生物制药有限公司提供,呈粉末状,纯度 $\geq 90\%$ ;六偏磷酸钠标样由生工生物工程(上海)股份有限公司提供,呈结晶粉末状,纯度 $\geq 95\%$ 。

### 1.1 太赫兹光谱实验

测试的样品有六偏磷酸钠标样、鲨鱼硫酸软骨素标样以及两者的混合物(掺假样品)。鲨鱼硫酸软

骨素中掺入六偏磷酸钠的样品由六偏磷酸钠标样和鲨鱼硫酸软骨素标样以一定质量比混合而成,包括 1:1、1:3、1:7 和 1:15 混合的 4 种不同掺假样品. 制备每种掺假样品时,先按比例称取两种标样共 0.16 g,使用混合振荡器振荡均匀,而后从中称取 0.15 g 混合物粉末放入直径为 13 mm 的压片磨具内,使用压片机在 2 MPa 的压力下做成圆盘状、内部均匀、两表面平整和厚度为 0.6 ~ 1.0 mm 的薄片用于 THz-TDS 实验. 对于每种标样的制备,方法与掺假样品制备方法相同,不同的是只需要称取相应的单一标样. 在本实验中,我们采用了一个自行设计的样品夹具将样品夹在带有小孔的两个靠磁性吸附在一起的薄片之间,样品尺寸略大于小孔(如图 1 所示).

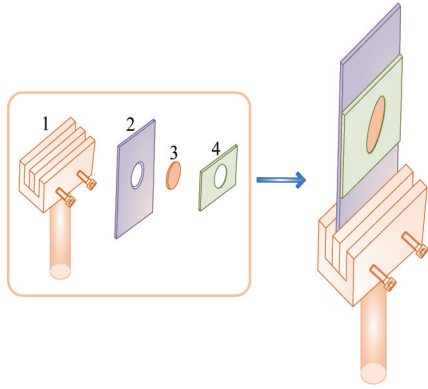


图 1 自制品样夹具示意图. (1) 夹具底座, (2) 带孔铁片, (3) 样品片, (4) 带孔的橡胶磁薄片

Fig. 1 The schematic of a self-made sample holder. (1) the base of the holder, (2) a metal plate with a small hole, (3) a pressed powder pellet of the sample, (4) a rubber magnetic plate with a small hole

实验采用 T-Ray5000 THz-TDS 系统 (Advanced Photonix Inc., 美国). 该系统的光谱带宽为 0.1 ~ 3.5 THz, 频谱分辨率为 12.5 GHz, 其动态范围可以达到 70 dB. 该系统工作原理如图 2 所示: 由钛蓝宝石激光器产生的飞秒脉冲激光 (中心波长 1064 nm, 重复频率 100 MHz) 经过偏振分束镜后分成两束光, 一束为探测光, 另一束为泵浦光. 探测光直接入射至光导天线探测器上, 而泵浦光经过时间延迟系统后, 经聚焦后汇聚至光导天线上进而产生 THz 波. THz 波经过高阻硅透镜聚焦入射到样品表面, 通过样品后的 THz 脉冲信号被硅透镜汇聚到光导天线探测器. 在此过程中, 通过延迟线的作用可实现对泵浦光光程的连续和精确的调节, 从而达到精确控制探测光和 THz 脉冲作用于光导天线探测器的时

间差目的, 实现对所探测到的 THz 脉冲信号的离散时间采样; 在此基础上, 最终获得作用于样品后的 THz 时域波形. 最后, 通过对太赫兹时域信号进行傅里叶变换来获得 THz 波的频谱信息. 实验在室温 (约 294 K) 下进行, 为了避免空气中水分对 THz 波的影响, 图中虚线框所示装置在实验中处于充有氮气的密封箱中, 保证样品在测量时的湿度被控制在 2% 左右.

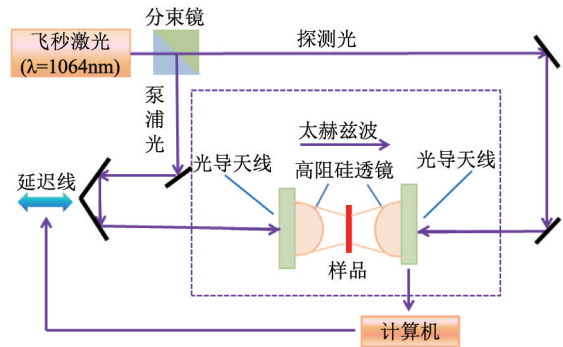


图 2 透射型太赫兹时域光谱测量系统原理图

Fig. 2 The schematic of terahertz time-domain spectrum system

实验时, 将未放样品时得到的 THz 时域信号作为参考信号, 将 THz 波通过样品后得到的 THz 时域信号为样品信号. 一般用复折射率  $\tilde{n} = n(\omega) - j\kappa(\omega)$  描述样品的宏观光学性质, 其中  $n(\omega)$  和  $\kappa(\omega)$  代表实折射率和消光系数. 数据处理采用 T. D. Dorney 等人提出的提取材料的 THz 光学参数的物理模型来计算样品的折射率  $n$  和吸收系数  $a$  [15-16]. 首先分别对参考信号和样品信号进行傅里叶变换, 得到参考频谱信号

$$M_r = A_r(\omega) \exp[-j\varphi_r(\omega)] \quad (1)$$

和样品频谱信号

$$M_s = A_s(\omega) \exp[-j\varphi_s(\omega)] \quad (2)$$

根据

$$\begin{aligned} M_s/M_r &= A_s(\omega) \exp[-j\varphi_s(\omega)] / A_r(\omega) \exp[-j\varphi_r(\omega)] \\ &= \rho(\omega) \exp[-j\varphi(\omega)] \end{aligned} \quad (3)$$

得到  $\rho(\omega)$  和  $\varphi(\omega)$ ; 再根据

$$n(\omega) = \varphi(\omega) \cdot c/\omega d + 1 \quad (4)$$

$$a(\omega) = 2/d \cdot \ln \{ 4n(\omega) / \{ \rho(\omega) [1 + n(\omega)]^2 \} \} \quad (5)$$

计算出样品在 THz 波段中的折射率和吸收系数. 其中  $c$  为光速,  $\omega$  为频率,  $\rho(\omega)$  为振幅透射率,  $\varphi(\omega)$  为样品与参考信号的相位差,  $d$  为样品厚度.

## 1.2 红外光谱实验



测试的样品有六偏磷酸钠标样、鲨鱼硫酸软骨素标样以及两者的混合物(选用 1:1、1:3、1:7、1:15 的质量混合比,混合方法同 THz 光谱实验相同). 在样品制备方面,红外光谱测试与 THz 测试的不同之处是没有对样品进行压片,直接对粉末测量.

测试样品红外光谱所采用的设备为 Agilent Cary 630 红外光谱仪,测试波段为  $7\ 000\ \text{cm}^{-1} \sim 350\ \text{cm}^{-1}$ ,分辨率为  $2\ \text{cm}^{-1}$  (60 GHz),波数精度为  $0.05\ \text{cm}^{-1}$ ,波数重现性为  $0.005\ \text{cm}^{-1}$ .

## 2 结果与分析

### 2.1 THz 光谱结果与分析

图 3 为六偏磷酸钠标样、鲨鱼硫酸软骨素标样以及六偏磷酸钠和鲨鱼硫酸软骨素以质量比 1:1、1:3、1:7 和 1:15 均匀混合后制成的样品在 0.2 ~ 1.2 THz 频段内的吸收谱图. 由于本太赫兹时域光谱系统 (THz-TDS) 自身性能的原因,光谱有效频率从 0.2 THz 开始;对于高于 1.2 THz 的频率,样品对 THz 波的吸收较为强烈,吸收信号区分度很小,受噪声影响严重,故未在光谱中显示. 从图中可以看出,所有样品谱线在有效频谱范围内波形相似,均无明显吸收峰,且随着频率的增加,吸收谱线出现缓慢上升的趋势,除了样品本身吸收的原因之外,光散射也可能有一部分贡献. 需要说明的是,本研究的目的是利用 THz 图谱区分不同样品的差别,是一种相对比较的研究,因而无需准确获得样品的吸收系数,光散射不会影响分析结论. 在 0.4 THz 以后频段,六偏磷酸钠标样与鲨鱼硫酸软骨素标样的吸收系数区分越来越大;当六偏磷酸钠和鲨鱼硫酸软骨素以质量 1:1、1:3、1:7 和 1:15 的比例分别均匀混合后,其吸收系数按鲨鱼硫酸软骨素所占比例的增大越来越低,且明显高于鲨鱼硫酸软骨素标样但低于六偏磷酸钠标样的吸收谱线.

为进一步研究样品之间的差别,我们挑选了 5 个不同频率,对样品在这些频率下的吸收系数做了具体比较和分析. 图 4 为 0.4 THz、0.6 THz、0.8 THz、1.0 THz 和 1.2 THz 的吸收统计结果. 统计结果为 9 次重复实验的平均值  $\pm$  标准偏差. 本文采用 One-way ANOVA 统计分析方法,当  $P < 0.05$  时,认为有显著性差异. 在同一频率下,标有柱状图上方相同字母代表对应样品所检测到的差异性不显著性 ( $P > 0.05$ );相反,不同字母代表对应样品所检测到的差异性显著 ( $P < 0.05$ ). 从图中可以清晰的看出六偏磷酸钠和鲨鱼硫酸软骨素标准样品在 THz 波

段吸收系数的区别. 关于所测样品的具体统计结果如下:在 0.4 THz 处,六偏磷酸钠标样、掺假样品和鲨鱼硫酸软骨素标样三者之间有显著性差异,但以 1:1、1:3、1:7 和 1:15 比例混合的样品之间无显著性差异;在 0.6 THz 处,六偏磷酸钠标样、三种不同比例 (1:1、1:3 和 1:15 混合的样品) 和鲨鱼硫酸软骨素标样五者之间有显著性差异,而以 1:7 混合的样品与以 1:3 和 1:15 混合的样品无显著性差异;在 0.8 THz 处,六偏磷酸钠标样、四种不同比例 (1:1、1:3、1:7 和 1:15) 混合的样品和鲨鱼硫酸软骨素标样六者之间均有显著性;在 1.0 和 1.2 THz 处,除以 1:7 和 1:15 混合的样品两者之间无显著性差异外,所有样品之间均有显著性差异. 从上述分析可看出,在所分析频率 (频段) 比例为 1:15 的混合物均与鲨鱼硫酸软骨素标样有显著性差异,表明利用 THz-TDS 技术可以检测质量比高于 1:15 (六偏磷酸钠:鲨鱼硫酸软骨素) 鲨鱼硫酸软骨素掺假样品.

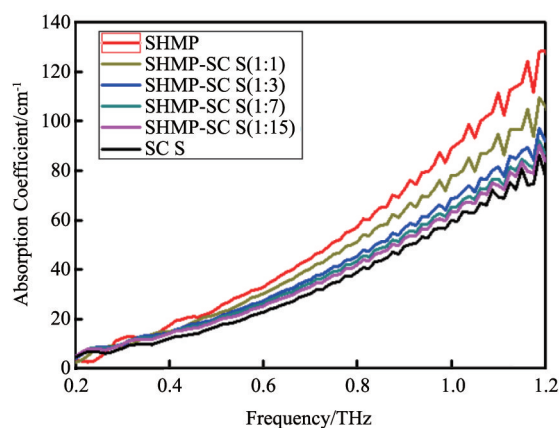


图 3 六偏磷酸钠 (SHMP)、鲨鱼硫酸软骨素 (SCS) 及其质量比混合物 (SHMP-SCS) 在 0.2 到 1.2 THz 的吸收谱图  
Fig. 3 The absorption spectra of sodium hexametaphosphate (SHMP), shark chondroitin sulfate (SCS) and their mixtures (SHMP-SCS, mass : mass) with different ratios in the frequency between 0.2 to 1.2 THz

### 2.2 红外光谱结果及讨论

图 5 为六偏磷酸钠标样、鲨鱼硫酸软骨素标样以及六偏磷酸钠和鲨鱼硫酸软骨素以质量比 1:1、1:3、1:7 和 1:15 分别均匀混合后制成的掺假物的红外光谱图. 从图 5 可以看出,六偏磷酸钠标样和鲨鱼硫酸软骨素标样的谱峰非常不同,它们的谱峰与表 1 中从文献<sup>[17-20]</sup>总结的关于它们的谱峰数据一致.

从表 1 可以发现,六偏磷酸钠标样和鲨鱼硫酸软骨素标样的红外光谱峰位基本不同,除了由于 O-

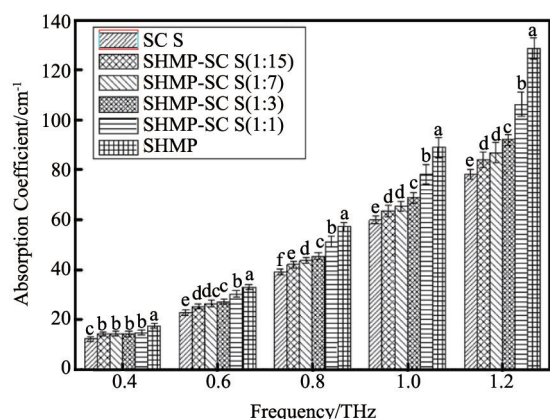


图4 六偏磷酸钠(SHMP)、鲨鱼硫酸软骨素(SCS)及其质量比混合物(SHMP-SCS)特征频率的吸收统计柱状图。柱状图上方相同字母代表该频率下样品吸收系数差异性不显著( $P > 0.05$ ),不同字母代表该频率下样品吸收系数差异性显著( $P < 0.05$ )

Fig. 4 The histogram of absorption coefficient of sodium hexametaphosphate (SHMP), shark chondroitin sulfate (SCS) and their mixtures (SHMP-SCS, mass : mass) with different ratios at five different characteristic frequencies. same characters indicate no difference between the measured samples ( $P > 0.05$ ) was observed while different characters indicate the difference between the samples is significant ( $P < 0.05$ )

H 伸缩振动引起的少数几个吸收相同/相近的峰位(由水吸收引起):对于六偏磷酸钠标样,这些峰位分别是  $2\ 324\ \text{cm}^{-1}$ 、 $2\ 111\ \text{cm}^{-1}$  和  $1\ 988\ \text{cm}^{-1}$ , 对应于

表1 六偏磷酸钠和鲨鱼硫酸软骨素红外光谱的对比分析

Table 1 Comparison of the results of infrared spectra between sodium hexametaphosphate and shark chondroitin sulfate

SHMP		SCS		官能团归属
波数/ $\text{cm}^{-1}$	强度	波数/ $\text{cm}^{-1}$	强度	
3382	弱	3325	强	O-H,N-H 伸缩振动
		2 899	中等	亚甲基 C-H 伸缩振动
2 324	中等	2324	中等	O-H 伸缩振动
2 111	中等	2124	中等	同上
1 988	弱	1997	弱	同上
		1 609	强	$\text{CH}_3\text{CO-NH}$ 的 C=O 伸缩振动
		1 553	弱	$\text{CH}_3\text{CO-NH}$ 的 N-H 变角振动
		1 413	弱	-COOH 的 C-O 伸缩振动
		1 372	弱	-COO- 的 C=O 对称伸缩振动
1 255	强			P=O 伸缩振动
		1 217	强	-O-SO <sub>3</sub> - 的 S=O 伸缩振动
		1127	弱	糖环上 C-O-C 和 C-O-H 的 C-O 伸缩振动
1 085	强			P-O 伸缩振动
		1 026	弱	糖环上 C-O-C 和 C-O-H 的 C-O 伸缩振动
		986	弱	同上
862	强			P-O-P 伸缩振动
		820	弱	-OSO <sub>3</sub> , C-O-S 伸缩振动
773	弱			
718	弱			
462	强			

鲨鱼硫酸软骨素标样的峰位分别为  $2\ 324\ \text{cm}^{-1}$ 、 $2\ 124\ \text{cm}^{-1}$  和  $1\ 997\ \text{cm}^{-1}$ 。比较六偏磷酸钠标样、鲨鱼硫酸软骨素标样及其混合物的红外光谱可以发现,以 1:3、1:7 和 1:15 混合的掺假样品及鲨鱼硫酸软骨素标样的谱峰位置基本一致,而以 1:1 混合的掺假物的红外光谱在图中方框区域处的谱峰则与其它样品谱峰表现出明显的不同。其中,方框 1 区域处,六种样品在框中均有谱峰,按出现谱峰的波数大小排列,六偏磷酸钠标样 > 混合物(1:1、1:3、1:7 和 1:15) > 鲨鱼硫酸软骨素标样;方框 2 区域处,1:1 混合物和六偏磷酸钠标样均有明显的谱峰位置相近的吸收峰,而 1:3、1:7 和 1:15 混合物则与鲨鱼硫酸软骨素标样具有向上的峰且相互重合。方框 3 区域处,1:1 混合物与六偏磷酸钠标样具有明显的谱峰,而其它样品则没有表现出该特性。方框 4 区域处,1:1 的混合物和六偏磷酸钠标样均有明显的谱峰位置相近的谱峰,而 1:3、1:7 和 1:15 混合物则与鲨鱼硫酸软骨素标样均没有谱峰。实验中,我们对样品进行三次测量,重复性很好。因此,应用红外光谱技术可根据图中方框区域对鲨鱼硫酸软骨素是否掺假进行鉴别,且以目前实验条件检测出的最低掺假质量比(六偏磷酸钠:鲨鱼硫酸软骨素)为 1:1。

### 3 结论

本文针对硫酸软骨素掺入六偏磷酸钠的模拟掺

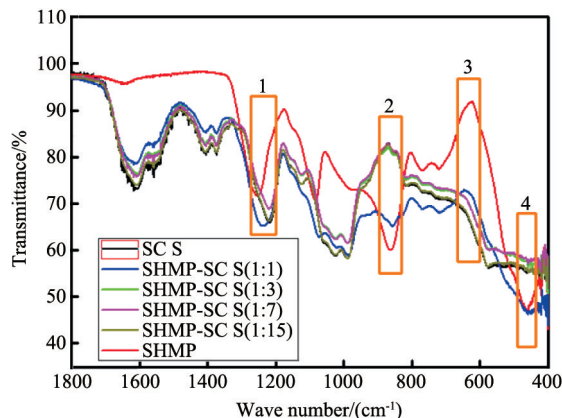


图5 六偏磷酸钠(SHMP)、鲨鱼硫酸软骨素(SCS)及其质量比混合物(SHMP-SCS)的红外光谱图

Fig. 5 Infrared spectra of sodium hexametaphosphate (SHMP), shark chondroitin sulfate (SCS) and their mixtures (SHMP-SCS, mass : mass) with different ratios

假样品,应用 THz-TDS 技术和红外光谱技术进行了对比研究. 结果表明,在 THz-TDS 实验中,鲨鱼硫酸软骨素中掺入六偏磷酸钠的吸收谱与鲨鱼硫酸软骨素标样的吸收谱在 0.2 ~ 1.2 THz 频段内存在显著差异,以目前实验条件能鉴别出的六偏磷酸钠:鲨鱼硫酸软骨素的最低质量混合物比例为 1:15;红外光谱中鲨鱼硫酸软骨素标样与 1:1 模拟掺假物(六偏磷酸钠:鲨鱼硫酸软骨素)表现出明显的不同谱峰,而 1:3、1:7 和 1:15 模拟掺假物(六偏磷酸钠:鲨鱼硫酸软骨素)则与硫酸软骨素标样谱峰位置一致,这说明红外光谱技术在鉴别较低掺假浓度的六偏磷酸钠样品能力有限. 经过对比研究发现,在这两种光谱技术中,THz-TDS 技术更适合于鉴别鲨鱼硫酸软骨素的六偏磷酸钠掺假. THz-TDS 技术不仅为鲨鱼硫酸软骨素的六偏磷酸钠掺假提供了一种快速和准确的鉴别检测方法,也为保障食品安全和发展新的食品无损检测技术奠定前期实验基础.

## References

- [1] Volpi N. Quality of different chondroitin sulfate preparations in relation to their therapeutic activity [J]. *Journal of Pharmacy and Pharmacology*, 2009, **61** (10): 1271 - 1280.
- [2] Henrotin Y, Mathy M, Sanchez C, et al. Chondroitin sulfate in the treatment of osteoarthritis: from in vitro studies to clinical recommendations [J]. *Ther Adv Musculoskelet Dis*, 2010, **2** (6): 335 - 348.
- [3] Llamas-Moreno J F, Baiza-Duran L M, Saucedo-Rodriguez L R, et al. Efficacy and safety of chondroitin sulfate/xanthan gum versus polyethylene glycol/propylene glycol/hydroxypropyl guar in patients with dry eye [J]. *Clin Ophthalmol*, 2013, **7**: 995 - 999.
- [4] Vangsness C T, Spiker W, Erickson J. A Review of Evidence-Based Medicine for Glucosamine and Chondroitin Sulfate Use in Knee Osteoarthritis [J]. *Arthroscopy-the Journal of Arthroscopic and Related Surgery*, 2009, **25** (1): 86 - 94.
- [5] Tian-Min Z. Current situation of chondroitin sulfates dietary supplements at abroad and its enlightenment on sustainable development of corresponding industries in China [J]. *Food and Drug* (张天民. 国外硫酸软骨素类膳食补充剂现状及其对我国相应产业可持续发展的启示. *食品与药品*), 2008 (01): 4 - 7.
- [6] Shu-Ya Z, Rong L, Yue-Ming L, et al. Identification of animal derived material in chondroitin sulfate [J]. *Science and Technology of Food Industry* (张舒亚, 吕蓉, 刘月明, 等. 硫酸软骨素中掺假动物成分的检测研究. *食品工业科技*), 2009 (01): 309 - 310 + 318.
- [7] Lanza E. Determination of Moisture, Protein, Fat, and Calories in Raw Pork and Beef by near-Infrared Spectroscopy [J]. *Journal of Food Science*, 1983, **48** (2): 471 - 474.
- [8] Xu L, Chen-Bo C, De-Hua D. Multivariate quality control solved by one-class partial least squares regression: identification of adulterated peanut oils by mid-infrared spectroscopy [J]. *Journal of Chemometrics*, 2011, **25** (10): 568 - 574.
- [9] Lafhal S, Vanloot P, Bombarda I, et al. Raman spectroscopy for identification and quantification analysis of essential oil varieties: a multivariate approach applied to lavender and lavandin essential oils [J]. *Journal of Raman Spectroscopy*, 2015, **46** (6): 577 - 585.
- [10] Ru-Hui W, Yi-Ming W, Wen-Long C. Authentication of Camellia oleifera Abel oil by near infrared Fourier transform Raman spectroscopy [J]. *Journal of the Chinese Chemical Society*, 2006, **53** (3): 597 - 603.
- [11] Xu W, Xie L, Ye Z, et al. Discrimination of Transgenic Rice containing the Cry1Ab Protein using Terahertz Spectroscopy and Chemometrics [J]. *Scientific Reports*, 2015, **5**: 11115.
- [12] Redo-Sanchez A, Salvatella G, Galceran R, et al. Assessment of terahertz spectroscopy to detect antibiotic residues in food and feed matrices [J]. *Analyst*, 2011, **136** (8): 1733 - 1738.
- [13] Hong-Lei Z, Ri-Ma B, Li-Na G, et al. Discerning of swill-cooked dirty oil by terahertz technology and statistical method [J]. *China Oils and Fats* (詹洪磊, 宝日玛, 戈立娜, 等. 利用太赫兹技术和统计方法鉴别地沟油. *中国油脂*), 2015 (04): 52 - 54.
- [14] Bing-Hua C, Di-Bo H, Zhi-Gang Y, et al. Method for detection of pesticide residue based on terahertz time domain spectroscopy [J]. *J. Infrared Millim. Waves* (曹丙花, 侯迪波, 颜志刚, 等. 基于太赫兹时域光谱技术的农药残留检测方法. *红外与毫米波学报*), 2008 (06): 429 - 432.
- [15] Dorney T D, Baraniuk R G, Mittleman D M. Material parameter estimation with terahertz time-domain spectroscopy [J]. *Journal of the Optical Society of America a-Optics Image Science and Vision*, 2001, **18** (7): 1562 - 1571.
- [16] DuVillaret L, Garet F, Coutaz J L. A reliable method for extraction of material parameters in terahertz time-domain spectroscopy [J]. *Ieee Journal of Selected Topics in Quantum Electronics*, 1996, **2** (3): 739 - 746.



- ence and Technology, 2016, **6**(4):592–600.
- [43] HUANG Guan-Long, ZHOU Shi-Gang, CHIO T-H, *et al.* 3-D metal-direct-printed wideband and high-efficiency waveguide-fed antenna array; IEEE MTT-S International Microwave Symposium Digest, 2015 [C], Phoenix, AZ, IEEE, 2015: 1–4.
- [44] TORNIELLI DI CRESTVOLANT V, IGLESIAS P M, LANCASTER M J. Advanced Butler matrices with integrated bandpass filter functions[J]. *IEEE Transactions on Microwave Theory and Techniques*, 2015, **63**(10):3433–3444.
- [45] LIANG Min, NG W-R, CHANG K, *et al.* A 3-D Luneburg lens antenna fabricated by polymer jetting rapid prototyping[J]. *IEEE Transactions on Antennas and Propagation*, 2014, **62**(4):1799–1807.
- [46] ARBAOUI Y, LAUR V, MAALOUF A, *et al.* Full 3-D printed microwave termination: A simple and low-cost solution[J]. *IEEE Transactions on Microwave Theory and Techniques*, 2016, **64**(1):271–278.
- [47] WU Ziran, NG W-R, GEHM M E, *et al.* Terahertz electromagnetic crystal waveguide fabricated by polymer jetting rapid prototyping[J]. *Optics Express*, 2011, **19**(5):3962–3972.
- [48] PANDEY S, GUPTA B, NAHATA A. Terahertz plasmonic waveguides created via 3-D printing[J]. *Optics Express*, 2013, **21**(21):24422–24430.
- [49] YI Huan, QU Shi-Wei, NG K-B, *et al.* 3-D printed millimeter-wave and terahertz lenses with fixed and frequency scanned beam[J]. *IEEE Transactions on Antennas and Propagation*, 2016, **64**(2):442–449.
- [50] NAYERI P, LIANG Min, SABORY-GARCI? A R A, *et al.* 3-D printed dielectric reflectarrays: Low-cost high-gain antennas at sub-millimeter waves[J]. *IEEE Transactions on Antennas and Propagation*, 2014, **62**(4):2000–2008.
- [51] KIMIONIS J, ISAKOV M, KOH B S, *et al.* 3-D-printed origami packaging with inkjet-printed antennas for RF harvesting sensors[J]. *IEEE Transactions on Microwave Theory and Techniques*, 2015, **63**(12):4521–4532.
- [52] MCKERRICHER G, TITTERINGTON D, SHAMIM A. A fully inkjet-printed 3-D honeycomb-inspired patch antenna [J]. *IEEE Antennas and Wireless Propagation Letters*, 2016, **15**:544–547.
- [53] Rogers Corporation. [OL]. (2016) [2016-07-04]. www.rogerscorp.com.
- [54] T-Tech Inc. Conductive Ink, QP-Ink [OL]. (2016) [2016-05-27]. www.t-techtools.com.
- [55] MALLORY G O, HAJDU J B. *Electroless plating: Fundamentals and applications*[M]. Orlando, FL, USA: Noyes Publications/William Andrew Publishing, 1990.
- [56] SWISSto12 SA. [OL]. (2016) [2016-05-27]. www.swissto12.com.
- [57] GUO Cheng, SHANG Xiaobang, LANCASTER M J, *et al.* A 3-D printed lightweight X-band waveguide filter based on spherical resonators [J]. *IEEE Microwave and Wireless Components Letters*, 2015, **25**(7):442–444.
- [58] HONG Jia-Sheng, LANCASTER M J. *Microstrip filters for RF/microwave applications*[M]. New York, USA: Wiley, 2001.
- [59] CAMERON R J, KUDSIA C M, MANSOUR R R. *Microwave filters for communication Systems*[M]. New York, USA: Wiley, 2007.
- [60] AMARI S. Application of representation theory to dual-mode microwave bandpass filters[J]. *IEEE Transactions on Microwave Theory and Techniques*, 2009, **57**(2):430–441.
- [61] HU Hai, WU Ke-Li, CAMERON R J. Stepped circular waveguide dual-mode filters for broadband contiguous multiplexers[J]. *IEEE Transactions on Microwave Theory and Techniques*, 2013, **61**(1):139–145.
- [62] GUO Cheng, SHANG Xiaobang, LI Jin, *et al.* A lightweight 3-D printed X-band bandpass filter based on spherical dual-mode resonators[J]. *IEEE Microwave and Wireless Components Letters*, 2016, **26**(8):568–570.
- [63] DSM Desotech Inc., Somos PerFORM [OL]. (2016) [2016-05-27]. www.dsm.com.
- [64] 3-D Systems, Inc. Accura Bluestone [OL]. (2016) [2016-07-04]. www.3dsystems.com.
- [65] HIDNERT P, DICKSON G. Thermal expansion of some industrial copper alloys[J]. *Journal of Research of the National Bureau of Standards*, 1943, **31**:77–82.
- [66] DSM Desotech Inc., Somos 9420 [OL]. (2016) [2016-07-04]. www.dsm.com.
- [67] SHANG Xiaobang, LANCASTER M J, GUO Cheng, *et al.* W-band waveguide filters fabricated by laser micromachining and 3-D printing[J]. *IEEE Transactions on Microwave Theory and Techniques*, 2016, **64**(8):2572–2580.
- [68] 3-D-Parts Ltd. [OL]. (2016) [2016-07-04]. www.3dpartsltd.co.uk.

(上接第 80 页)

- [17] Jiang Z, Rui-zhang G, Shi-yu H. Comparative Studies on the Characteristics of the Fourier-Transform Infrared Spectra between Sturgeon and Shark Chondroitin Sulfates [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis* (郑江, 关瑞章, 黄世玉. 鲟鱼和鲨鱼硫酸软骨素红外光谱特性的比较研究. 光谱学与光谱分析), 2008(01): 106–109.
- [18] Jing-xi X, Jun-biao C, Xu-ming W. Application of infrared spectrum in organic chemistry and pharmaceutical chemistry [M]. Beijing: Science Press(谢晶曦, 常俊标, 王绪明. 红外光谱在有机化学和药物化学中的应用, 北京: 科学出版社), 2001: 13.
- [19] Wei-jie Z. Technology for complex polysaccharide study [M]. Shanghai: Scientific and Technical Press(张惟杰. 复合多糖生化研究技术, 上海: 科学技术出版社), 1987: 121, 261, 271.
- [20] Qi-ming F, Qing-bo Z, Guo-fan Z, *et al.* Inhibition mechanism of sodium hexametaphosphate on calcite [J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*(冯其明, 周清波, 张国范, 等. 六偏磷酸钠对方解石的抑制机理. 中国有色金属学报), 2011(02): 436–441.