

葛粉掺假的傅里叶变换红外光谱法鉴别研究

刘嘉¹, 李建超¹, 陈嘉¹, 赵国华^{1,2,*}

(1. 西南大学食品科学学院, 重庆 400715; 2. 重庆市农产品加工技术重点实验室, 重庆 400715)

摘要: 以葛粉及葛粉中分别掺假红薯粉和马铃薯粉作为研究对象, 采集 400~4000 cm^{-1} 波数范围内的红外傅里叶变换光谱, 结合主成分分析对样品的进行聚类划分。并通过 Fisher 判别, 建立葛粉真伪的判别方程。分别以样本回判及外部验证考察模型可靠性。结果表明: 葛粉、红薯粉与马铃薯粉及三者不同比例混合样品的二维主成分分布位于不同区域, 且葛粉与掺假葛粉之间无重叠。判别方程经样本回判及外部验证表明, 葛粉中掺假红薯粉和葛粉中掺假马铃薯粉的自身验证准确率分别为 93.3% 和 100%; 交互验证准确率分别为 86.7% 和 92.0%。此方法具有很好的鉴别作用, 可作为葛粉中掺假红薯粉和马铃薯粉的一种鉴别方法。

关键词: 葛粉; 傅里叶变换红外光谱; 主成分分析; 判别分析

Discrimination of Kudzu Starch Adulteration by Fourier Transform Infrared Spectroscopy

LIU Jia¹, LI Jian-chao¹, CHEN Jia¹, ZHAO Guo-hua^{1,2,*}

(1. College of Food Science, Southwest University, Chongqing 400715, China;

2. Chongqing Key Laboratory of Agricultural Product Processing, Chongqing 400715, China)

Abstract: The discrimination of kudzu starch with adulterated sweet potato starch and potato starch was conducted by mid-infrared spectroscopy (400—4000 cm^{-1}) and principal component analysis (PCA). An equation was created through fisher linear discriminant analysis, and its reliability was verified by classifying training samples and testing samples. The results showed that the two dimensional distribution of principal component of samples belonged to different locations, and there was no overlap between kudzu starch location and adulterated samples. The classification of training samples and testing samples showed that the self-recognition rates of kudzu starch adulterated with sweet potato starch and potato starch were 93.3% and 100%, respectively. Meanwhile, the interactive correct recognition rates of kudzu starch adulterated with sweet potato starch and potato starch were 86.7% and 92.0%, respectively. So this method has good discrimination ability, and may offer a new approach for the rapid discrimination of kudzu starch adulterated with sweet potato starch and potato starch.

Key words: kudzu starch; Fourier transform infrared spectroscopy; principal component analysis; discriminant analysis

中图分类号: TS201.21

文献标识码: A

文章编号: 1002-6630(2011)08-0226-05

葛根为豆科植物葛(*Pueraria lobata* Ohwi)的根, 是一种药食两用的天然植物资源^[1-2]。以葛根为原料生产的葛粉是一种优质的野生植物淀粉, 不仅富含人体必需的各种氨基酸和钙、铁、锌、硒等微量元素, 还含有异黄酮、葛根素等物质, 具有清热解毒、生津止渴等功效^[1-2]。市场中的不法商贩为了赚取利润, 在纯葛粉里大量地掺假诸如红薯粉、马铃薯粉等廉价的薯类淀粉, 这无疑使消费者蒙受欺骗, 市场信誉大打折扣。

常用的葛粉检测技术包括性状比较、显微镜比较^[3]以及液相色谱等。它们存在诸如淀粉之间性质相似, 无法精确检测^[3]; 仪器操作复杂, 价格不菲等缺点及限制。因此, 葛粉交易市场迫切需要一种快速、准确并且经济的真假鉴别技术。

红外光谱(infrared spectroscopy, IRS)技术不仅能够对物质的化学结构作出判定, 而且能够建立样品的特征指纹图谱。并以其分析速度快, 效率高; 样品一般不

收稿日期: 2010-06-13

基金项目: 中央高校基本科研业务费专项(XDJK2010016)

作者简介: 刘嘉(1985—), 男, 硕士研究生, 研究方向为食品化学。E-mail: mcgrady456@163.com

* 通信作者: 赵国华(1971—), 男, 教授, 博士, 研究方向为食品化学。E-mail: zhaoguohua1971@163.com

需预处理;分析成本低,无污染;便于在线分析;操作简便等优点,成为食品安全与质量控制领域的研究热点^[4]。他被广泛用于食品种类鉴别^[5-9]、掺假判别^[10-13]、特征成分定量分析^[14-15]、风险成分分析^[16]、质地评价^[17-18]等多方面。Gurdeniz 等^[13]利用纯橄榄油及其掺假样品的红外光谱,并结合主成分分析进行鉴别。结果表明,当橄榄油中掺入葵花籽油、菜籽油、棉籽油的比例高于5%,掺假样品能够被成功鉴别出来。Cozzolino 等^[15]对有机和非有机红酒进行常规理化检测以及中红外扫描,并结合主成分分析进行区别。通过对比发现,有机红酒和非有机红酒在二维主成分分布图中的分布区域存在差异,运用此法能够成功将二者区别开。Paradkar 等^[7]结合傅里叶变换和拉曼光谱对蜂蜜进行扫描,并通过主成分分析对蜂蜜中掺入甜菜糖和甘蔗糖进行鉴别。结果表明,花蜜掺假样品能够被成功区分开,且正确识别率高于95%。Karoui 等^[8]在两种不同品种的奶酪的中红外图谱中提取特征光谱段,结合主成分分析以及判别分析对样品进行鉴别。结果表明,在特征光谱段2800~3000 cm^{-1} 和900~1500 cm^{-1} 获得的准确识别率分别为90.9%和90.5%。目前,对于使用红外光谱鉴别葛粉真伪还未见报道。因此,本实验将红外光谱分析技术应用于葛粉中掺入红薯粉、马铃薯粉的鉴别之中,并结合主成分分析、判别分析建立葛粉真伪的判别模型,以期为加强市场质量监管提供有力支持。

1 材料与方法

1.1 材料及处理

葛粉(一级,西南大学食品科学学院研制) 重庆钰峰生物制品有限责任公司;红薯淀粉 重庆市江北区石门两兄豆制品厂;马铃薯淀粉 重庆金田农业开发有限公司。

表1 葛粉与掺假葛粉的制备

Table 1 Preparation of kudzu starch adulterated with sweet potato starch and potato starch

模型组	淀粉/(g/100g)			样品数目
	葛根	红薯	马铃薯	
葛粉掺假红薯粉	100	0	0	9
	0	100	0	9
	70	30	0	13
	50	50	0	12
	30	70	0	12
葛粉掺假马铃薯粉	100	0	0	9
	0	0	100	10
	70	0	30	9
	50	0	50	12
	30	0	70	10

样品经烘箱(105℃)干燥2h,然后置于干燥器中冷却至室温。按表1经电子天平准确称取样品。共制备样

品96个,51个用于建模,45个用于验证。将样品粉末与溴化钾粉末按1:50的比例一起研磨,每次测定准确称取0.1g进行压片,并测定红外光谱。

1.2 仪器

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

1.3 仪器条件

DTGS 检测器,光谱分辨率4 cm^{-1} ,扫描范围4000~400 cm^{-1} ,扫描次数16次,扫描时即时去除水分和 CO_2 的背景干扰。采用红外光谱仪自带的Spectrum 2.0操作软件采集及处理红外图谱。

1.4 数据处理

通过测定,得到样品粉末的红外光谱图。以样品为对象,以不同波数段及其吸光度为指标。将原图谱数据以JCAMP-DX格式作为数据源导入Unscrambler 7.8中进行主成分分析。取得主成分得分值后,使用SPSS 16.0软件进行判别分析。

2 结果与分析

2.1 葛粉与掺假葛粉的红外光谱比较

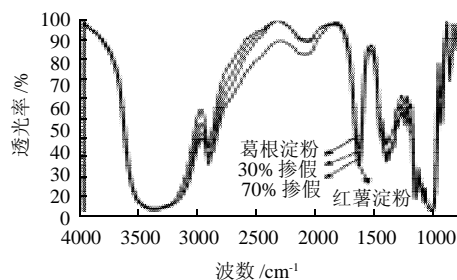


图1 葛粉掺假红薯粉的红外光谱图

Fig.1 Infrared spectrum of kudzu starch adulterated with sweet potato starch

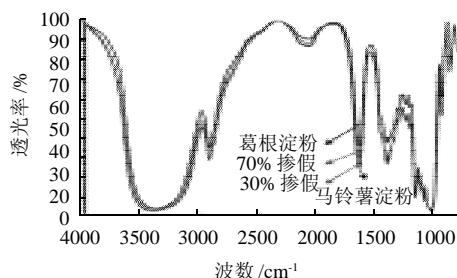


图2 葛粉掺假马铃薯粉的红外光谱图

Fig.2 Infrared spectrum of kudzu starch adulterated with potato starch

由图1、2可见,3种淀粉的红外光谱图无太大差异,均在2800~3100 cm^{-1} 处出现了一CH的伸缩振动吸收峰;在3500~3000 cm^{-1} 范围内出现了一OH的伸缩振动吸收峰;在1000 cm^{-1} 左右出现糖环中C—C伸缩振动吸收峰;在1634 cm^{-1} 附近出现C=O或C=C的伸缩振动

区。红外光谱图综合反映出了3种淀粉组成成分的一些基本信息。可以看出,光谱吸收峰的峰形和峰位都存在很大的相似性,因此需要结合多元统计分析对获得的红外光谱进行处理,以建立葛粉及掺假葛粉的鉴别模型。

2.2 主成分分析

主成分分析(principal component analysis, PCA)能将原始变量线性组合成一组新的变量,即一组主成分,仅用部分主成分就可表达原有变量的主要信息。利用这一特性,可实现红外光谱数据的线性降维投影显示,从而能直观地从二维或三维图象中观察到光谱的主要特性和聚类情况^[4]。在葛粉和掺假葛粉样品中采集全波段4000~400cm⁻¹作为分析数据,共55组。将所得数据导入Unscrambler 7.8中进行主成分分析,做出样品的PC散点图。图3、4为葛粉与掺假葛粉的第1、2主成分得分图。横坐标表示第1主成分的得分值,纵坐标表示第2主成分的得分值。同时,对葛粉与掺假葛粉进行区域划分,得到样品各自的主成分二维分布图。可以看出在以PC1和PC2为横、纵轴的图谱中,掺假葛粉与葛粉的分布区域相距较明显,且图3中各样品内聚合度较好。

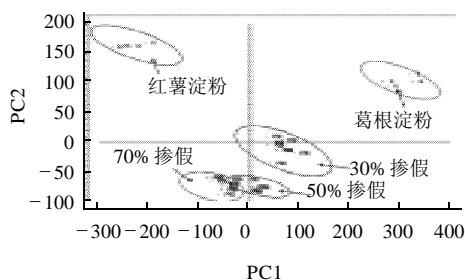


图3 葛根粉掺假红薯粉的主成分分析图

Fig.3 Principal component score plot of kudzu starch adulterated with sweet potato starch

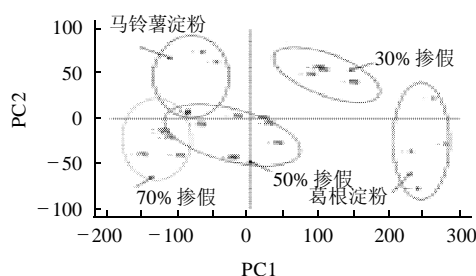


图4 葛根粉掺假马铃薯粉的主成分分析图

Fig.4 Principal component score plot of kudzu starch adulterated with potato starch

通过主成分分析,得到55个样品的主成分的方差累计贡献率,如表2所示。葛粉中掺假红薯粉和葛粉中掺假马铃薯粉的前5个主成分的累计贡献率都超过了

99%。说明前5个主成分已经足够代表55个样品的重要信息。

表2 主成分的方差累计贡献率

Table 2 Accumulative variance contribution of principal components

主成分	累计方差贡献率/%	
	葛粉中掺假红薯粉	葛粉中掺假马铃薯粉
PC1	69.830	85.268
PC2	93.831	92.806
PC3	97.883	98.377
PC4	98.950	98.909
PC5	99.316	99.245
PC6	99.540	99.426

2.3 判别分析

2.3.1 建立判别函数

用于判别分析(discriminant analysis, DA)的变量并不是越多越好,变量个数过多时,不仅会增大计算量,而且会由于判别力不强的变量的干扰而影响到最终的判别效果。通过对葛粉和掺假葛粉样品在中红外全波段4000~400cm⁻¹作主成分分析,可以得到各主成分的反差贡献率。从表2可以看出,两个模型的前5个主成分即可代表原波长变量99%以上的信息。因此,选取两个模型的前5个主成分作为判别分析变量,采用SPSS 16.0中Fisher判别进行判别分析。对所有的变量作方差分析,验证所选变量是否达到显著水平,结果见表3。

表3 变量方差分析结果

Table 3 Results of variance analysis

模型组	变量	Wilks' Lambda	F	自由度1	自由度2	P
葛粉掺假红薯粉	PC1	0.019	321.004	4	25	0.000*
	PC2	0.012	502.961	4	25	0.000*
	PC3	0.337	12.288	4	25	0.000*
	PC4	0.789	1.671	4	25	0.188
	PC5	0.963	0.240	4	25	0.913
葛粉掺假马铃薯粉	PC1	0.036	132.793	4	25	0.000*
	PC2	0.350	9.266	4	25	0.000*
	PC3	0.043	111.367	4	25	0.000*
	PC4	0.880	0.684	4	25	0.612
	PC5	0.955	0.235	4	25	0.915

注: *.差异显著, $P < 0.05$ 。

由表3可知,两种掺假模型的前3个主成分都达到显著水平,可以保留作为建立判别函数关系式的变量。建立两种掺假模型的判别函数关系式如下。

葛粉掺假红薯粉:

$$f_{\text{葛粉}} = -3.757X_1 + 8.731X_2 + 1.290X_3 - 0.0012;$$

$$f_{\text{红薯淀粉}} = 0.970X_1 + 0.517X_2 - 0.041X_3 - 171.963;$$

$$f_{\text{30% 掺假}} = 0.641X_1 - 1.248X_2 - 0.324X_3 - 34.801;$$

$$f_{\text{50% 掺假}} = 0.503X_1 - 1.982X_2 - 0.164X_3 - 60.753;$$

$$f_{70\% \text{ 掺假}} = 0.357X_1 - 1.876X_2 - 0.180X_3 - 59.225。$$

葛粉掺假马铃薯粉:

$$f_{\text{葛粉}} = 0.399X_1 - 0.188X_2 + 0.272X_3 - 56.476；$$

$$f_{\text{马铃薯淀粉}} = -0.235X_1 + 0.124X_2 + 0.895X_3 - 30.675；$$

$$f_{30\% \text{ 掺假}} = 0.165X_1 + 0.035X_2 - 0.635X_3 - 17.834；$$

$$f_{50\% \text{ 掺假}} = 0.034X_1 - 0.031X_2 + 0.824X_3 - 18.599；$$

$$f_{70\% \text{ 掺假}} = -0.264X_1 + 0.042X_2 + 0.549X_3 - 24.581。$$

2.3.2 判别效果

首先可以利用判别分析的自身验证和交互验证对建模样品进行回判,以验证判别效果。运用交互验证法往往能得出较自身验证法更高的误判率,其回判结果的可信度更高。本实验对51个建模样品进行自身验证和交互验证。其判别结果见表4、5。

表4 葛粉掺假红薯粉的回判结果

Table 4 Classification results of kudzu starch adulterated with sweet potato starch

样品组别	样品数	自身验证判别结果/个					交互验证判别结果/个				
		葛粉	红薯粉	30%	50%	70%	葛粉	红薯粉	30%	50%	70%
葛粉	4	4	0	0	0	0	4	0	0	0	0
红薯粉	4	0	4	0	0	0	0	4	0	0	0
30%	8	0	0	8	0	0	0	0	8	0	0
50%	7	0	0	0	5	2	0	0	0	5	2
70%	7	0	0	0	0	7	0	0	0	2	5

注:自身验证准确率93.3%,交互验证准确率为86.7%。

表5 葛粉掺假马铃薯粉的回判结果

Table 5 Classification results of kudzu starch adulterated with potato starch

样品组别	样品数	自身验证判别结果/个					交互验证判别结果/个				
		葛粉	马铃薯粉	30%	50%	70%	葛粉	马铃薯粉	30%	50%	70%
葛粉	4	4	0	0	0	0	4	0	0	0	0
马铃薯粉	5	0	5	0	0	0	0	4	0	0	1
30%	4	0	0	4	0	0	0	0	4	0	0
50%	7	0	0	0	7	0	0	0	1	6	0
70%	5	0	0	0	0	5	0	0	0	0	5

注:自身验证准确率为100%,交互验证准确率为92%。

判别分析最终利用其所得的判别函数对未知样品进行判别分类。针对3种纯淀粉及掺假样品,各再每组准备5个样品(共45个)。将样品主成分值带入判别函数中。样品所得函数值最大者表明属于相应一类。

表6 葛粉掺假红薯粉的外部验证结果

Table 6 Prediction results of kudzu starch adulterated with sweet potato starch

样品组别	样品数	判别结果/个				
		葛粉	红薯淀粉	30%	50%	70%
葛粉	5	5	0	0	0	0
红薯淀粉	5	0	5	0	0	0
30%	5	0	0	5	0	0
50%	5	0	0	0	4	1
70%	5	0	0	0	0	5

注:外部验证准确率96%。

表7 葛粉掺假马铃薯粉的外部验证结果

Table 7 Prediction results of kudzu starch adulterated with potato starch

样品组别	样品数	判别结果/个				
		葛粉	马铃薯淀粉	30%	50%	70%
葛粉	5	5	0	0	0	0
马铃薯淀粉	5	0	5	0	0	0
30%	5	0	0	5	0	0
50%	5	0	0	2	3	0
70%	5	0	0	0	0	5

注:外部验证准确率92%。

由表6、7可见,外部验证表明葛粉与掺假葛粉的判别结果与实际情况完全一致,葛粉真伪的鉴别能够实现。说明所选取的变量对判别函数鉴别真伪葛粉合适。

3 结 论

应用红外光谱技术结合主成分分析和判别分析对葛粉真伪进行鉴别研究。通过提取样本的主成分作为判别分析的输入值,进而获得鉴别葛粉真伪的判别模型。经判别分析得出葛粉中掺假红薯粉和葛粉中掺假马铃薯粉的自身验证准确率分别为93.3%和100%;交互验证准确率分别为86.7%和92%。另外制备掺假样品进行外部验证,准确识别率分别为96%和92%,获得了理想的预测精度。本实验使用红外光谱分析技术结合主成分分析、判别分析法鉴别葛粉真伪。此法能够运用已知样本的性质、特征建立葛粉掺假识别模型,达到快速鉴别葛粉真伪的目的。为葛粉真伪的快速检测提供了一种新方法。

参考文献:

- [1] 廖洪波,贺稚非,王光慈,等.葛根的研究进展及展望[J].食品工业科技,2003,24(2):81-83.
- [2] 卢成瑛,陈功锡,卜小英,等.不同来源葛根淀粉的理化性质比较[J].食品科学,2009,30(21):50-52.
- [3] 卢成瑛,陈功锡,卜小英,等.湘西葛根淀粉与几种植物淀粉特性比较[J].食品科学,2008,29(12):120-123.
- [4] 罗阳,王锡昌,邓德文.近红外光谱技术及其在食品感官分析中的应用[J].食品科学,2009,30(7):273-276.
- [5] COZZOLINO D, HOLDSTOCK M, DAMBERGS R G, et al. Mid infrared spectroscopy and multivariate analysis: a tool to discriminate between organic and non-organic wines grown in Australia[J]. Food Chemistry, 2009, 116(3): 761-765.
- [6] HASHIM D M, CHEMAN Y B, NORAKASHA R, et al. Potential use of Fourier transform infrared spectroscopy for differentiation of bovine and porcine gelatins[J]. Food Chemistry, 2010, 118(3): 856-860.
- [7] PARADKAR M M, IRUDAYARAJ J. Discrimination and classification of beet and cane inverts in honey by FT-Raman spectroscopy[J]. Food Chemistry, 2001, 76(2): 231-239.
- [8] KAROUI R, MAZEROLLES G, BOSSET J O, et al. Utilisation of

- mid-infrared spectroscopy for determination of the geographic origin of Gruyere PDO and Letivaz PDO Swiss chesses[J]. Food Chemistry, 2007, 105(2): 847-854.
- [9] KEMSLEY E K, RUAULT S, WILSON H R. Discrimination between coffea Arabica and coffea canephora variant robusta beans using infrared spectroscopy[J]. Food Chemistry, 1995, 54(3): 321-326.
- [10] 冯利辉, 刘波平, 张国文, 等. 芝麻油中掺入菜籽油的近红外光谱研究[J]. 食品科学, 2009, 30(18): 296-299.
- [11] 荣茜, 刘波平, 邓泽元, 等. 基于 PLS- 模式识别近红外光谱技术快速检测鲜乳和掺假乳[J]. 食品科学, 2008, 29(8): 492-495.
- [12] 王右军, 朱大洲, 屠振华, 等. CCD 短波近红外光谱快速检测牛奶中掺假物质的研究[J]. 食品科学, 2009, 30(6): 135-138.
- [13] 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.
- [14] 王立琦, 张礼勇, 朱秀超. 大豆油脂过氧化值的近红外光谱分析大豆油脂过氧化值的近红外光谱分析[J]. 食品科学, 2010, 31(6): 205-207.
- [15] 李庆波, 汪曦, 徐可欣, 等. 牛奶主要成分含量近红外光谱快速测量法[J]. 食品科学, 2002, 23(6): 125-127.
- [16] 王彩云, 相秉仁, 张伟, 等. 近红外光谱法快速检测牛奶中氯霉素残留[J]. 食品科学, 2009, 30(6): 184-187.
- [17] 祝静, 丁武. 羊酸奶质构特性的近红外光谱定量分析[J]. 食品科学, 2010, 31(19): 170-173.
- [18] 罗阳, 王锡昌, 邓德文. 近红外光谱分析检测鱼丸弹性的可行性研究[J]. 食品科学, 2008, 29(8): 530-533.