

光谱分析技术在野生食用牛肝菌研究中的应用研究进展

王圆圆^{1,2}, 李杰庆¹, 李 涛³, 刘鸿高^{1,*}, 王元忠^{2,*}

(1. 云南农业大学农学与生物技术学院, 云南 昆明 650201; 2. 云南省农业科学院农产品加工研究所, 云南 昆明 650221;
3. 玉溪师范学院资源环境学院, 云南 玉溪 653100)

摘 要: 牛肝菌具有重要的食药用和经济价值, 是世界性美味野生食用菌。其质量安全可控是保障消费者健康及产业绿色持续发展的基础, 建立全面、稳定、系统的质量评价方法有利于强化牛肝菌质量控制, 对市场稳定发展具有重要意义。光谱分析技术具有简便、快速、实用性强等特点, 能够弥补传统感官评定的缺陷, 提高分析准确性, 广泛用于牛肝菌品质研究, 是评价牛肝菌品质优劣、鉴别真伪以及确保其质量稳定一致的重要技术支撑。本文对近年国内外光谱分析技术在野生食用牛肝菌研究方面的应用现状和进展进行综述, 探讨了红外、紫外光谱及多光谱信息融合技术在牛肝菌产地、种类、贮藏年限鉴别评价等方面的应用前景, 以期对牛肝菌的深入研究和合理开发利用提供参考。

关键词: 牛肝菌; 红外光谱; 紫外光谱; 多光谱信息融合; 鉴别与评价

A Review on the Application of Spectral Analysis Techniques in Research on Wild-Grown Boletus Mushrooms

WANG Yuanyuan^{1,2}, LI Jieqing¹, LI Tao³, LIU Honggao^{1,*}, WANG Yuanzhong^{2,*}

(1. College of Agronomy and Biotechnology, Yunnan Agricultural University, Kunming 650201, China;
2. Institute of Agro-products Processing Science and Technology, Yunnan Academy of Agricultural Sciences, Kunming 650221, China;
3. College of Resources and Environment, Yuxi Normal University, Yuxi 653100, China)

Abstract: As wild mushroom species popular all over the world, boletus mushrooms are of great economic importance and can be used for both culinary and medicinal purpose. Controllable quality and safety of boletus mushrooms is the foundation for ensuring consumer health and green and sustainable development of this industry. Developing comprehensive, stable and systematic quality evaluation methods is beneficial for the quality control of boletus mushrooms and is important for the stable development of the market. Thanks to their advantages such as simplicity, rapidity and high practicability, spectral analysis techniques can make up for the defects of traditional sensory evaluation and improve the analytical accuracy. Hence, spectral analysis techniques have been widely applied to evaluate the quality of boletus mushrooms and have provided important technical support for the quality assessment and authentication of boletus mushrooms and for ensuring product quality stability and consistency. This article reviews the current status and progress in the application of spectral analysis techniques in research on wild-grown boletus mushrooms. Future prospects for the application of infrared spectroscopy and ultraviolet spectroscopy as well as multi-spectral information fusion technique to identify the geographical origin, species, storage time of boletus mushrooms. This review is expected to provide evidence for further research and reasonable utilization of boletus mushrooms.

Keywords: boletus mushrooms; infrared spectroscopy; ultraviolet spectroscopy; multi-spectral information fusion; discrimination and evaluation

DOI:10.7506/spkx1002-6630-20180830-350

中图分类号: TS201.2

文献标志码: A

文章编号: 1002-6630 (2019) 15-0300-07

收稿日期: 2018-08-30

基金项目: 国家自然科学基金地区科学基金项目 (31660591; 21667031); 云南省教育厅科学研究基金项目 (2018JS275); 云南省高校食用菌资源开发与利用重点实验室建设项目

第一作者简介: 王圆圆 (1996—) (ORCID: 0000-0001-6496-6881), 女, 硕士研究生, 研究方向为野生食用菌资源开发与利用。

E-mail: yuanyuanwang325@163.com

*通信作者简介: 刘鸿高 (1974—) (ORCID: 0000-0002-9508-3245), 男, 教授, 博士, 研究方向为真菌资源。

E-mail: honggaoliu@126.com

王元忠 (1981—) (ORCID: 0000-0001-5376-757X), 男, 副研究员, 博士, 研究方向为食 (药) 用真菌化学评价。E-mail: boletus@126.com

引文格式:

王圆圆, 李杰庆, 李涛, 等. 光谱分析技术在野生食用牛肝菌研究中的应用研究进展[J]. 食品科学, 2019, 40(15): 300-306. DOI:10.7506/spkx1002-6630-20180830-350. <http://www.spkx.net.cn>

WANG Yuanyuan, LI Jieqing, LI Tao, et al. A review on the application of spectral analysis techniques in research on wild-grown bolete mushrooms[J]. Food Science, 2019, 40(15): 300-306. (in Chinese with English abstract) DOI:10.7506/spkx1002-6630-20180830-350. <http://www.spkx.net.cn>

牛肝菌科真菌 (Boletaceae) 隶属真菌门 (Eumycota)、担子菌亚门 (Basidiomycotina)、层菌纲 (Hymenomycetes)、伞形目 (Agaricales)^[1], 其香气、味道、质地独特^[2], 是世界性美味食用菌, 具有重要食药用和经济价值。研究发现, 该类物种富含蛋白质、氨基酸、矿物质元素、碳水化合物等多种营养物质^[3-5], 具有抗癌、抗氧化、抗衰老、增强免疫力等功效^[6-10]。可食用的牛肝菌基本属于外生菌根菌^[11], 菌根发育因素复杂, 很难实现子实体人工栽培, 主要依靠采集野生资源。我国是牛肝菌全球主要产区之一, 年平均产量约 5 万 t (鲜品), 每年年产从事牛肝菌贸易多达百万人, 对地方经济发展和人民收入水平提高有着重要贡献^[12]。

然而, 野生食用牛肝菌种类繁多, 种间形态相似, 采用传统感官评定难以准确鉴别, 误认、误食、中毒事件频繁发生^[13-15]。不同产地、贮藏年限等均能导致牛肝菌子实体化学成分组成及含量产生差异, 影响其品质、口感。由于牛肝菌市场供不应求, 不同质量等级牛肝菌之间价格差异大, 常出现以次充好, 甚至出现混杂其他种类的现象^[16]。此外, 很多大型真菌相较绿色植物更易富集重金属, 食用过量会对人体产生毒害^[17-19], 牛肝菌重金属超标问题也因此成为人们关注的焦点。一旦难以保障质量和安全, 牛肝菌产业发展将受到严重阻碍。由此可见, 寻求牛肝菌品质鉴定与评价的可靠方法具有重要意义和实际应用价值。

传统检测产品质量的方法, 有气相色谱、液相色谱等, 但存在耗时、耗力、成本昂贵、对操作人员技术要求高等问题。光谱分析技术依据被测物所含化学成分结构、含量等差异, 从整体角度系统表征复杂成分体系, 具有操作简便、信息量大、特征性强等特点, 广泛应用于真菌^[20-21]、食品^[22-23]和中药材^[24-25]优劣、真伪判别等研究, 推动着各产业持续、稳定发展。近年来, 该技术逐渐应用于牛肝菌产品领域, 同时分析模型准确率也日渐提高。促进了牛肝菌鉴别评价研究的发展, 具有现实指导意义。本文基于红外、紫外光谱及多光谱信息融合技术, 对光谱分析技术在牛肝菌领域的研究和应用进行综述, 总结当前相关研究成果及存在的问题, 以期对牛肝菌的深入研究和开发利用提供参考。

1 红外光谱

红外光谱通常指频率在 $14\ 300\sim 20\ \text{cm}^{-1}$ 范围内的电磁波, 按波长不同分为近红外区 ($0.78\sim 3\ \mu\text{m}$)、中红外区 ($3\sim 50\ \mu\text{m}$) 和远红外区 ($50\sim 100\ \mu\text{m}$)^[26]。近红外光谱主要是有机分子中含氢基团 (C—H、O—H、N—H) 振动的合频和各级倍频和吸收, 能够对样品进行定性定量分析^[27]; 中红外光谱属于分子基频振动光谱, 多用于定性分析^[28]; 远红外光谱为分子转动光谱和某些基团振动光谱^[29]。红外光谱法具有简便、无损、无污染、多组分同时测定等优点, 目前主要用于牛肝菌产地溯源、物种多样性研究等方面, 是牛肝菌评价研究中最常用的光谱技术。

1.1 产地鉴别

受外界环境因素影响, 不同产地牛肝菌化学成分积累不同, 口感和营养价值也不尽相同。基于主成分分析, 周在进等^[30]分析了 5 个不同县级产地双色牛肝菌 (*Boletus bicolor*) 傅里叶变换红外光谱, 结果显示, 除一个样品判别错误, 其他样品产地均分类正确。周在进等^[31]还对 5 个不同产地的野生小美牛肝菌 (*B. speciosus*) 采用傅里叶变换红外光谱进行系统聚类分析, 结果表明, 产地相近的样品红外光谱较为相似, 样品能够按产地较好聚类, 达到鉴别目的, 初步证明了红外光谱分析技术鉴别牛肝菌产地具有可行性, 为后续的研究提供了依据。杨天伟等^[32]研究了 11 个产地美味牛肝菌 (*B. edulis*) 红外光谱, 采用正交信号校正-微波压缩对图谱进行预处理, 同时辅以偏最小二乘-判别分析区分不同产地样品, 为牛肝菌的快速鉴别提供一种有效方法。通过多元散射校正、二阶求导、Norris 平滑等方法对傅里叶变换红外光谱进行优化处理, 同时结合主成分分析和聚类分析对 15 个产地绒柄牛肝菌 (*B. tomentipes*) 进行鉴别, 主成分分析得分和聚类分析图显示, 样品能够按照产地来源聚集, 可直观显示样品分类情况和相关性, 该方法能有效鉴别绒柄牛肝菌产地来源, 分析不同产地样品差异形成的原因^[33]。除此之外, 有学者采用相似的方法, 将预处理后的傅里叶中红外光谱结合化学计量学对不同来源美味牛肝菌、绒柄牛肝菌进行产地鉴别, 主成分分析结果显示, 样品按照产地聚集将两种牛肝菌分为三大类, 其中绒柄牛肝菌被分为了两类, 表明云南省美

味牛肝菌比绒柄牛肝菌质量更稳定;他们认为,红外光谱结合适当化学计量学方法是一种快速、准确的牛肝菌质量监测技术,并且有望用于其他食用菌鉴别研究^[34]。

红外光谱具有指纹特性,能够反映样品中复杂化学信息。地域不同导致牛肝菌中糖类、蛋白质、氨基酸等化合物的吸收峰存在差异,这些差异是区分不同牛肝菌产地的主要依据,是一种具有潜力的质量控制技术。

1.2 物种多样性研究

牛肝菌物种丰富,外观形态特征相近,难以直接进行准确区分。采用红外光谱从整体化学成分角度探讨牛肝菌种间差异,对牛肝菌快速辨别具有重要意义,该技术在牛肝菌物种多样性研究方面应用最为广泛。郭丽艳等^[35]利用傅里叶变换红外光谱法区分了银耳、黑木耳、黑牛肝菌3种食用菌,还通过多糖类化合物光谱特征鉴别出3种食用菌均含 α -、 β -糖苷键,此法简单易行,无需对样品进行分离提取。周在进等^[36]调查了双色牛肝菌、混淆松塔牛肝菌(*Strobilomyces confusus*)、小美牛肝菌等9种野生蕈菌孢子红外光谱之间的相关性,结果显示,孢子中脂类物质、蛋白质等较相似,多糖构型或含量差异大,实现了野生蕈菌孢子鉴别分析。选取红外光谱特征波段作为鉴别依据,能够过滤大量干扰信息,增加结果的可靠性。赵德璋等^[37]比较了13种牛肝菌的傅里叶变换红外光谱,结果显示,不同属、种牛肝菌在1 800~750 cm^{-1} 范围内差异明显,同时也发现牛肝菌含有 α -、 β -两种构型的多糖。相比而言,Liu Gang等^[38]对6种牛肝菌在傅里叶变换红外光谱1 200~750 cm^{-1} 波段进行分析,样品同样具有上述两种结构的糖,依据特征波段提供的信息可以区分牛肝菌种类。二维相关红外光谱能将光谱信号扩展到第二维以提高光谱分辨率,该方法用于牛肝菌种类鉴别时效果显著。马殿旭等^[39]采用此法结合主成分分析对同一个属7种牛肝菌进行分析鉴别,结果发现,7种牛肝菌均分类正确,采集1 680~1 300 cm^{-1} 和1 150~920 cm^{-1} 范围的二维相关红外光谱,根据自动峰和交叉峰位置、数量、相对强度的差异准确鉴别7种牛肝菌。马殿旭等^[40]还利用傅里叶变换红外光谱结合相关性分析、二阶导数和二维相关光谱对虎皮乳牛肝菌(*Sinoboletus spraguei*)、琥珀乳牛肝菌(*Sinoboletus placidus*)、绿色粉孢牛肝菌(*Tylopilus virens*)、类铅紫粉孢牛肝菌(*T. plumbeoviolaceoides*)等13种常见蘑菇进行研究,结果显示,根据二阶导数和二维相关红外光谱的差异,可以对牛肝菌进行鉴别,此方法能够为野生蘑菇分类研究提供参考。周在进等^[41]采用傅里叶变换红外光谱结合分层抽样法探讨4种牛肝菌99个样品的差异性,结果显示,原始光谱匹配正确率达98%,一阶导数光谱正确率达100%,适当的数据预处理能够提高样品分类正确率。杨天伟等^[42]利用马氏

距离和偏最小二乘-判别分析对10种牛肝菌傅里叶变换红外光谱进行研究,结果发现,马氏距离能反应样品相似性,正交信号校正-小波压缩结合偏最小二乘-判别分析显示,除一个华丽牛肝菌样品,其余不同种类牛肝菌均分类正确,该研究为牛肝菌鉴别分类提供了一种辅助方法。牛肝菌种质资源丰富,分类学家对许多物种科下归属存在较大争议,亲缘关系分析可以对物种相似度进行比对,对物种开发利用和育种工作具有重要意义。姚森等^[43]基于傅里叶变换红外光谱研究了美柄牛肝菌(*B. calopus*)、黄黏牛肝菌(*Suillus flavidus*)、栗色牛肝菌(*B. umbriniporus*)等12个不同种牛肝菌的亲缘关系,通过聚类分析得到亲缘关系树状图,结果表明,该方法能够分析牛肝菌亲缘关系,是野生食用菌亲缘关系研究的一种新方法。

根据原始红外光谱峰形、峰位、吸收强度等能够对不同物种进行鉴别,对于红外光谱较相似的样本,需要考虑对特征波段进行提取或者结合适当的光谱预处理方法消除噪音来提高鉴别准确率。

1.3 其他评价研究

红外光谱不仅能够用于牛肝菌产地和物种多样性研究,在牛肝菌采收年份、干品掺假鉴别研究等方面也有所应用。杨天伟等^[32]结合偏最小二乘-判别分析对2011—2014年采收的美味牛肝菌红外光谱进行研究,结果显示,正交信号校正-微波压缩处理后的光谱数据能够用于区分不同年份样品,表明不同年份美味牛肝菌的化学成分积累具有差异,这可能与年际间气候变化有关。另一方面,不良商贩利用牛肝菌干品不易检查的特点,对牛肝菌商品进行掺假,谋取利益,严重阻碍牛肝菌产业的发展。Casale等^[44]采用近红外光谱结合多元统计分析方法检测牛肝菌干品掺假问题,结果发现,多种分类模型能将“伪品”鉴别出来,可作为一种有效的分析方法来检验牛肝菌产品真实性,能够为市场在线监测提供参考。

2 紫外光谱

紫外光谱由分子中价电子能级跃迁产生,所得特征图谱与被测物发色团和共轭结构联系紧密,依据图谱吸收峰位置和光谱强度能够对化合物进行定性、定量分析^[45-46]。该方法具有实用性强、灵敏度高、稳定性、重现性好等特点,其指纹特性能够用于牛肝菌鉴别评价。

2.1 产地区分

牛肝菌营养成分及含量积累因产地不同而发生变化,根据紫外光谱指纹特性,能够对其产地溯源进行探讨。杨天伟等^[47]依据9个不同产地绒柄牛肝菌紫外光谱,辅以欧氏距离和主成分分析对样品进行产地鉴别,结果显示,云南楚雄南华天申堂和曲靖泽州桂花树两个产地

样品相似度最低, 欧氏距离最大, 其余样品欧氏距离在0.26~6.52之间, 主成分得分图呈现明显离散现象, 最终达到产地鉴别目的。杨天伟等^[48]还对7个不同产地美味牛肝菌菌盖、菌柄进行聚类分析研究, 结果显示, 菌盖、菌柄的紫外图谱出峰位置相似, 峰高具有差异, 表明不同产地美味牛肝菌化学成分组成相似, 含量存在差异, 聚类分析将7个产地牛肝菌分为两大类, 其中有4个产地样品来自接壤的云南晋宁、易门县, 表明美味牛肝菌化学成分积累与生长环境密切相关, 此研究与周在进等^[31]通过红外光谱法分析不同产地牛肝菌所得结果相似。紫外光谱吸光度的高低可间接反应不同产地牛肝菌化学成分含量的差异, 基于这些化学信息结合合适的分析方法可以达到区分产地的目的。

2.2 亲缘关系研究

DNA相似度匹配结果分析亲缘关系操作繁琐、技术难度高。不同物种含有的化学成分不同, 紫外光谱吸收峰呈现出不同的峰形及峰数。紫外光谱结合多元统计分析能快速呈现物种间亲缘关系, 具有重要的研究意义。Li Yan等^[49]采用紫外光谱结合偏最小二乘-判别分析和聚类分析对美味牛肝菌、绒柄牛肝菌、皱盖疣柄牛肝菌(*L. rugosiceps*)、绒盖牛肝菌(*Xerocomus* sp.)、砖红绒盖牛肝菌(*B. ferrugineus*)进行分析, 偏最小二乘-判别分析二维得分图显示, 美味牛肝菌、绒盖牛肝菌样品分布较分散, 5种牛肝菌样品完全区分; 聚类分析将所有样品正确归类, 当距离为19时, 样品被分为三大类: 美味牛肝菌、绒柄牛肝菌、砖红绒盖牛肝菌为第一大类; 第二大类为绒盖牛肝菌; 最后一类为皱盖疣柄牛肝菌。从传统分类角度来看, 上述三大类牛肝菌分别为牛肝菌属、绒盖牛肝菌属和疣柄牛肝菌属, 是否同属牛肝菌化学信息相似、亲缘关系更近, 还有待进一步研究。杨天伟等^[50]基于主成分分析研究了4个不同种牛肝菌紫外光谱, 主成分二维得分图和三维得分图显示不同种类牛肝菌样品出现离散现象, 能够达到鉴别目的, 为食用菌鉴别提供辅助方法。

2.3 部位差异性研究

除产地和物种相关研究外, 紫外光谱还能够用于牛肝菌部位差异性研究。不同部位样本化学特性不同, 确定更有针对性的控制分析指标并加以利用, 能够为牛肝菌鉴别和市场质量控制提供更加有效的质量监控模式。基于牛肝菌不同部位紫外光谱的指纹特性, 杨天伟等^[51]采用紫外光谱技术结合主成分分析法, 建立快速鉴别牛肝菌不同部位的方法。前3个主成分三维得分图显示, 不同样品之间产生离散现象, 表明牛肝菌菌盖和菌柄的紫外光谱信息具有差异, 该方法能够用于区分同一牛肝菌不同部位。

3 多光谱信息融合

多光谱信息融合技术基于数据融合, 能够将多种仪器的数据进行优化、整合, 实现仪器间的优势互补, 获得更加全面、可靠的数据, 丰富样品信息。数据融合主要分为3级: 数据级融合、特征级融合和决策级融合。数据级融合又称低级数据融合, 直接将采集的原始数据整合, 进行数据综合分析。特征级融合即中级数据融合, 首先对原始信息进行特征提取, 进而对特征信息进行综合分析和处理。决策级融合又称为高级数据融合, 其结果可为指挥控制与决策提供依据, 是3级融合的最终结果, 直接针对具体决策目标, 融合结果直接影响决策水平^[52-53]。近年来, 多光谱信息融合技术逐渐用于牛肝菌鉴别、品质评价等方面, 能够实现对数据信息进行更深入的挖掘, 表现出更高的准确性, 具有不可替代的地位。

3.1 产地分析

相对单一光谱分析技术, 融合红外、紫外等多光谱信息, 通过各种光谱分析仪器间的协同作用, 获得更准确的分类结果, 中级融合往往表现出比低级融合更高的准确性, 在牛肝菌产地研究方面得到广泛的应用。Li Yan等^[54]采用傅里叶变换红外光谱获得9个产地美味牛肝菌的红外光谱, 同时利用电感耦合等离子体-原子发射光谱法测定样品中13种元素的含量, 将红外光谱与元素含量进行中级数据融合, 辅以支持向量机法鉴别9个产地美味牛肝菌, 结果发现, 红外光谱与钠、锶、钒、钙、镍、钡、钴、铬、镉9种元素数据融合效果最好, 支持向量机分类准确率最高, 能够为建立牛肝菌产地鉴别模型提供可靠依据。此外, 该作者采用相似的方法, 通过低级和中级数据融合对不同产地牛肝菌菌盖和菌柄进行研究, 结合支持向量机和随机森林建立分类模型, 结果显示, 菌盖红外光谱、菌柄红外光谱、菌盖元素含量、菌柄元素含量、菌盖与菌柄元素含量商、低级数据融合、中级数据融合7种数据矩阵性能比较, 中级数据融合效果最佳, 能够作为牛肝菌产地鉴别的可靠方法^[55]。基于红外、紫外光谱技术及化学计量学, Yao Sen^[56-58]、姚森^[59]等对牛肝菌产地进行分析, 结果发现, 数据融合对产地鉴别效果显著, 优于单一光谱技术, 中级数据融合较初级数据融合效果更好。在牛肝菌产地鉴别研究中, 中级数据融合表现出较大的优势, 具有更高的准确性。张钰等^[60]采用红外、紫外光谱数据融合建立牛肝菌产地鉴别模型, 并对光谱融合数据进行聚类分析, 结果显示数据融合能够提高分类准确率, 进一步完善了野生食用菌产地溯源体系。Qi Luming等^[61]基于电感耦合等离子体-原子发射光谱法、傅里叶变换中红外光谱法和紫外-可见光谱法结合化学计量学研究牛肝菌不同部位和产地, 通过偏最小二乘-判别分析筛选对分类贡献较大的光谱数据,

将所筛选特征变量融合后,分别建立偏最小二乘-判别分析和支持向量机分类模型,结果发现,不同产地菌盖、菌柄具有差异,能较好区分,两种模型均能成功用于鉴别牛肝菌产地,此外,菌盖、菌柄所含化学信息具有差异,菌盖数据融合模型效果优于菌柄。

3.2 种类鉴别

对于牛肝菌种类鉴别研究,Yao Sen等^[62]利用傅里叶变换红外光谱和电感耦合等离子体-原子发射光谱法进行低级和中级数据融合,鉴别不同种类牛肝菌,中级数据融合采用偏最小二乘-判别分析提取特征变量,通过支持向量机建立分类模型,结果显示,中级数据融合区分种类效果最佳。姚森等^[63]将傅里叶变换红外光谱及紫外光谱进行数据融合,辅以偏最小二乘-判别分析模型和支持向量机模型鉴别5种牛肝菌样品,结果显示,中级数据融合鉴别效果最优,偏最小二乘-判别分析和支持向量机的预测正确率分别为95.56%和100%,采用中级数据融合建立支持向量机判别模型,能有效鉴别牛肝菌种类,为牛肝菌物种鉴别和质量控制提供可靠、稳定的方法。采用相似的方法,Yao Sen等^[58]通过傅里叶变换红外光谱和紫外光谱法结合中级数据融合,建立不同产地、种类牛肝菌偏最小二乘-判别分析和网格搜索支持向量机模型,结果显示,两种模型用于牛肝菌地理起源和物种区分结果可靠。

3.3 贮藏年限研究

牛肝菌产品通常将新鲜子实体切成薄片后干燥保存,贮藏过程中受微生物、温度、光照等因素影响,进而导致牛肝菌口感、风味发生变化。张钰等^[64]研究了2011—2016年6个不同贮藏年限绒柄牛肝菌子实体,分别采用傅里叶变换红外光谱、紫外光谱、低级数据融合、中级数据融合4个数值矩阵结合偏最小二乘-判别分析建立模型,分类错判数分别为10、6、4、3,中级数据融合模型效果最好。基于红外和紫外光谱信息融合技术结合偏最小二乘-判别分析,能准确鉴别不同贮藏年限牛肝菌,为评价野生食用菌品质提供一种新思路。

3.4 食用安全性评价

微量元素在红外光区没有吸收峰,但重金属一般能与有机物形成螯合物或络合物,根据这种特殊联系,能够对重金属进行定量分析。电感耦合等离子体质谱、电感耦合等离子体原子发射光谱法等评价食品安全性的方法需要对样品进行消解,具有处理过程复杂,污染环境等缺点。红外光谱为野生牛肝菌质量控制和食用安全评估提供快速、简便的定性、定量分析方法^[65]。目前,该技术主要针对汞、砷、镉3种重金属元素进行了相关研究。杨天伟等^[66]采集了15种48份云南常见牛肝菌红外光谱信息,采用冷原子吸收光谱-直接测汞仪测定牛肝菌总汞含量,将牛肝菌样品分为低(不超过1.95 mg/kg)、

中(2.05~3.9 mg/kg)、高(不低于4.1 mg/kg)3个级别,拟合预处理的牛肝菌红外光谱数据与总汞含量数据,进行偏最小二乘-判别分析,结果显示,不同汞含量范围牛肝菌样品能够被区分,差异越大越易区分。李杰庆等^[67]采用红外光谱结合多元统计分析建立快速筛选牛肝菌砷含量是否超标的方法,通过电感耦合等离子体原子发射光谱法测定样品中总砷含量,将优化后的12个产地美味牛肝菌、绒柄牛肝菌红外光谱数据与砷含量进行拟合,建立砷超标与未超标样品的分类模型,结果显示,不同产地、种类牛肝菌砷含量具有差异,多数牛肝菌样品砷含量超过GB 2762—2012《食品安全国家标准 食品中污染物限量》限量标准,其中采自普洱思茅区的绒柄牛肝菌砷超标较为严重。杨天伟等^[68]利用同样的方法对云南不同产地、不同种类牛肝菌重金属镉含量进行预测,结果发现,除云南昆明五华区的灰疣柄牛肝菌外,多数样品镉含量超过GB 2762—2012限量标准,食用具有潜在风险,红外光谱结合化学计量学能够实现镉元素含量预测,是预测牛肝菌重金属超标、提高质量控制的一种新手段。

4 结 语

光谱分析技术具有简便、快速、准确鉴别牛肝菌产地、种类、贮藏年限等特点。目前也存在一些缺点:光谱技术易受外界因素干扰;对样品有效化学信息提取效率低、定量分析误差大;分析模型通用性差;采用单一光谱技术对牛肝菌进行评价仍显不足。多光谱信息融合能够利用光谱之间优势互补的特点,提高鉴别和评价准确性,但是对于牛肝菌特有成分尤其是香气成分的量化分析仍无法全面实现。光谱分析技术主要针对牛肝菌产地、种类、贮藏年限等方面进行鉴别和评价,不能对牛肝菌所含化学成分做出综合、全面的评价,没有充分发挥光谱技术的应用范围。光谱分析技术除红外、紫外光谱外,还包括荧光光谱、拉曼光谱等,多光谱信息联用对牛肝菌进行综合评价研究,是改善现有光谱技术缺陷的重要途径。评价指标的选择、方法的优化、模型的稳定性仍是后期需要着力解决的问题。光谱技术与色谱等指纹图谱的有机结合,增加了评价参数,为完善牛肝菌质量控制体系提供了技术支持,同时也为我国真菌产业持续稳定发展提供科学依据。牛肝菌具有的特异性芳香成分无法全面量化分析,结合气相色谱-质谱对风味成分进行分离和鉴定,弥补光谱技术的缺陷,能够为全面评价牛肝菌品质提供新的途径。

参考文献:

- [1] 卯晓岚. 中国大型真菌[M]. 郑州: 河南科学技术出版社, 2000: 315.

- [2] JAWORSKA G, BERNAS E. The effect of preliminary processing and period of storage on the quality of frozen *Boletus edulis* (Bull: Fr.) mushrooms[J]. Food Chemistry, 2009, 113(4): 936-943. DOI:10.1016/j.foodchem.2008.08.023.
- [3] LIU Yuntao, CHEN Di, YOU Yuxian, et al. Nutritional composition of *Boletus* mushrooms from southwest China and their antihyperglycemic and antioxidant activities[J]. Food Chemistry, 2016, 211: 83-91. DOI:10.1016/j.foodchem.2016.05.032.
- [4] WANG Xuemei, ZHANG Ji, LI Tao, et al. Content and bioaccumulation of nine mineral elements in ten mushroom species of the genus *Boletus*[J]. Journal of Analytical Methods in Chemistry, 2015, 2015: 1-7. DOI:10.1155/2015/165412.
- [5] 于文清, 彭艳芳, 许迎迎, 等. 五种野生食用菌干品营养及鲜味成分分析和评价[J]. 天然产物研究与开发, 2015, 27(2): 271-276; 313. DOI:10.16333/j.1001-6880.2015.02.016.
- [6] CHOI D Y, LEE Y J, HONG J T, et al. Antioxidant properties of natural polyphenols and their therapeutic potentials for Alzheimer's disease[J]. Brain Research Bulletin, 2012, 87(2/3): 144-153. DOI:10.1016/j.brainresbull.2011.11.014.
- [7] HELENO S A, BARROS L, SOUSA M J, et al. Targeted metabolites analysis in wild *Boletus* species[J]. LWT-Food Science and Technology, 2011, 44(6): 1343-1348. DOI:10.1016/j.lwt.2011.01.017.
- [8] 杜敏华, 张英君, 刘明星, 等. 野生牛肝菌多糖提取工艺的优化及其对自由基的清除作用[J]. 食品工业科技, 2012, 33(22): 292-295; 302. DOI:10.13386/j.issn1002-0306.2012.22.072.
- [9] 孙丽平, 常惟丹, 鲍长俊, 等. 云南产6种野生食用牛肝菌的营养成分及抗氧化特性研究[J]. 现代食品科技, 2016, 32(12): 279-286. DOI:10.13982/j.mfst.1673-9078.2016.12.043.
- [10] 刘佳, 高敏, 殷忠, 等. 野生牛肝菌营养成分分析及对小鼠免疫功能的影响[J]. 微量元素与健康研究, 2007, 24(1): 5-7.
- [11] 张春霞, 何明霞, 曹咏, 等. 暗褐网柄牛肝菌是外生菌根菌吗?: 暗褐网柄牛肝菌与思茅松和栲树的菌根合成[J]. 食用菌学报, 2016, 23(1): 37-41; 2. DOI:10.16488/j.cnki.1005-9873.2016.01.008.
- [12] 郝斐, 苏建兰, 王柳. 云南牛肝菌资源概况及出口优化对策探析[J]. 西南林业大学学报(社会科学), 2017, 1(3): 59-66.
- [13] 李泰辉, 宋斌. 中国食用牛肝菌的种类及其分布[J]. 食用菌学报, 2002, 9(2): 22-30. DOI:10.16488/j.cnki.1005-9873.2002.02.006.
- [14] 李树红, 赵永昌, 于富强, 等. 云南商品牛肝菌中易混淆毒牛肝菌系统学研究[J]. 中国食用菌, 2011, 30(5): 34-36. DOI:10.13629/j.cnki.53-1054.2011.05.013.
- [15] 赵继芬. 65例牛肝菌中毒的诊断及治疗体会[J]. 岭南急诊医学杂志, 2015, 20(6): 501-502. DOI:10.3969/j.issn.1671-301x.2015.06.023.
- [16] DENTINGER B T M, SUZ L M. What's for dinner? undescribed species of *Porcini* in a commercial packet[J]. PeerJ, 2014, 2: e570. DOI:10.7717/peerj.570.
- [17] ŠIRIĆ I, KASAP A, BEDEKOVIĆ D, et al. Lead, cadmium and mercury contents and bioaccumulation potential of wild edible saprophytic and ectomycorrhizal mushrooms, Croatia[J]. Journal of Environmental Science and Health, Part B, 2017, 52(3): 156-165. DOI:10.1080/03601234.2017.1261538.
- [18] 安鑫龙, 周启星. 大型真菌对重金属的生物富集作用及生态修复[J]. 应用生态学报, 2007, 18(8): 1897-1902. DOI:10.13287/j.1001-9332.2007.0295.
- [19] 刘剑飞, 胡留杰, 廖敦秀, 等. 食用菌生物修复重金属污染研究进展[J]. 应用生态学报, 2011, 22(2): 543-548. DOI:10.13287/j.1001-9332.2011.0070.
- [20] 李瑾, 韩建东, 秦宏伟, 等. 近红外光谱法快速测量平菇菌丝总蛋白含量[J]. 山东农业科学, 2017, 49(7): 145-148; 160. DOI:10.14083/j.issn.1001-4942.2017.07.031.
- [21] AKRAM K, AHN J J, KWON J H. Identification and characterization of γ -irradiated dried *Lentinus edodes* using ESR, SEM, and FTIR analyses[J]. Journal of Food Science, 2012, 77(6): C690-C696. DOI:10.1111/j.1750-3841.2012.02740.
- [22] 韦柳花, 罗小梅, 邱勇娟, 等. 茶叶化学指纹图谱研究进展[J]. 现代农业科技, 2013(17): 32-33.
- [23] 祁龙凯, 林励, 陈地灵, 等. 荔枝蜜拉曼光谱指纹图谱的研究[J]. 现代食品科技, 2014, 30(3): 201-205.
- [24] YANG Y G, ZHANG J, JIN H, et al. Quantitative analysis in combination with fingerprint technology and chemometric analysis applied for evaluating six species of wild *Paris* using UHPLC-UV-MS[J]. Journal of Analytical Methods in Chemistry, 2016, 2016: 1-9. DOI:10.1155/2016/3182796.
- [25] LI Y, ZHANG J Y, WANG Y Z. FT-MIR and NIR spectral data fusion: a synergetic strategy for the geographical traceability of *Panax notoginseng*[J]. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2018, 410(1): 91-103. DOI:10.1007/s00216-017-0692-0.
- [26] 申云霞, 赵艳丽, 张霁, 等. 红外光谱在中药质量研究中的应用[J]. 世界科学技术-中医药现代化, 2015, 17(3): 664-669. DOI:10.11842/wst.2015.03.041.
- [27] ROSSEL A V R, WALVOORT D J J, MCBRATNEY B A, et al. Visible, near infrared, mid infrared or combined diffuse reflectance spectroscopy for simultaneous assessment of various soil properties[J]. Geoderma, 2006, 131(1/2): 59-75. DOI:10.1016/j.geoderma.2005.03.007.
- [28] 熊英. 近红外光谱的原理及应用[J]. 中山大学研究生学刊(自然科学·医学版), 2013, 34(2): 16-30.
- [29] 李妍, 张霁, 金航, 等. 化学指纹图谱技术在食(药)用真菌研究中的应用[J]. 食品科学, 2016, 37(1): 222-229. DOI:10.7506/spkx1002-6630-201601039.
- [30] 周在进, 刘刚, 任先培. 不同产地双色牛肝菌FTIR光谱鉴别研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2010, 30(4): 911-914.
- [31] 周在进, 刘刚, 任先培. 不同产地小美牛肝菌的红外光谱聚类分析研究[J]. 激光与红外, 2009, 39(11): 1158-1162.
- [32] 杨天伟, 李涛, 李杰庆, 等. 不同年份和产地美味牛肝菌的红外光谱鉴别研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2016, 36(7): 2117-2123. DOI:10.3964/j.issn.1000-0593(2016)07-2117-07.
- [33] 杨天伟, 张霁, 李涛, 等. 基于主成分分析和聚类分析的不同产地绒柄牛肝菌红外光谱鉴别研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2016, 36(6): 1726-1730. DOI:10.3964/j.issn.1000-0593(2016)06-1726-05.
- [34] QI L M, ZHANG J, LIU H G, et al. Fourier transform mid-infrared spectroscopy and chemometrics to identify and discriminate *Boletus edulis* and *Boletus tomentipes* mushrooms[J]. International Journal of Food Properties, 2017, 20(Suppl 1): S56-S68. DOI:10.1080/10942912.2017.1289387.
- [35] 郭丽艳, 刘刚, 宋鼎珊, 等. 黑木耳、银耳、黑牛肝菌的红外光谱研究[J]. 云南师范大学学报(自然科学版), 2005(3): 48-50.
- [36] 周在进, 刘刚, 任先培, 等. 野生蕈菌孢子的傅里叶变换红外光谱研究[J]. 光谱实验室, 2010, 27(1): 37-42.
- [37] 赵德璋. 块菌、鹅膏菌、牛肝菌和红菇的红外光谱研究[D]. 昆明: 云南师范大学, 2006: 1-89.
- [38] LIU Gang, SONG Dingshan, ZHAO Dezhang, et al. A study of the mushrooms of *Boletes* by Fourier transform infrared spectroscopy[J]. Proceedings of SPIE-The International Society for Optical Engineering, 2006, 6026: 60260I-60260I-6. DOI:10.1117/12.667136.
- [39] 马殿旭, 刘刚, 欧全宏, 等. 七种牛肝菌的红外光谱鉴别[J]. 光谱学与光谱分析, 2016, 36(8): 2479-2486. DOI:10.3964/j.issn.1000-0593(2016)08-2479-08.

- [40] 马殿旭, 刘刚, 欧全宏, 等. 常见野生蘑菇的红外光谱及其二维相关红外光谱的鉴别[J]. 光谱学与光谱分析, 2018, 38(7): 2113-2122. DOI:10.3964/j.issn.1000-0593(2018) 07-2113-10.
- [41] 周在进, 刘刚, 任先培. 中红外光谱和分层抽样法应用于野生菌的快速鉴别[J]. 激光与红外, 2010, 40(9): 970-975.
- [42] 杨天伟, 张霁, 史云东, 等. 红外光谱结合多元统计分析快速鉴别不同种类牛肝菌[J]. 食品科学, 2015, 36(24): 116-121. DOI:10.7506/spkx1002-6630-201524020.
- [43] 姚森, 张霁, 李杰庆, 等. 利用FTIR和化学计量学对牛肝菌亲缘关系的研究[J]. 河南农业科学, 2017, 46(1): 110-115. DOI:10.15933/j.cnki.1004-3268.2017.01.020.
- [44] CASALE M, BAGNASCO L, ZOTTI M, et al. A NIR spectroscopy-based efficient approach to detect fraudulent additions within mixtures of dried *Porcini* mushrooms[J]. Talanta, 2016, 160: 729-734. DOI:10.1016/j.talanta.2016.08.004.
- [45] 潘晓静. 紫外分光光度计的发展趋势探析[J]. 科技与创新, 2015(14): 19; 21. DOI:10.15913/j.cnki.kjycx.2015.14.019.
- [46] 刘东方, 赵丽娜, 李银峰, 等. 中药指纹图谱技术的研究进展及应用[J]. 中草药, 2016, 47(22): 4085-4094. DOI:10.7501/j.issn.0253-2670.2016.22.026.
- [47] 杨天伟, 李涛, 张霁, 等. 不同产地绒柄牛肝菌紫外指纹图谱鉴别分析[J]. 食品工业科技, 2015, 36(9): 301-305; 314. DOI:10.13386/j.issn1002-0306.2015.09.057.
- [48] 杨天伟, 刘鸿高, 张霁, 等. 不同产地美味牛肝菌菌盖、菌柄的紫外光谱鉴别[J]. 湖北农业科学, 2016, 55(9): 2362-2365; 2379. DOI:10.14088/j.cnki.issn0439-8114.2016.09.054.
- [49] LI Yan, ZHANG Ji, LI Tao, et al. Ultraviolet spectroscopy used to fingerprint five wild-grown edible mushrooms (Boletaceae) collected from Yunnan, China[J]. Journal of Spectroscopy, 2016, 2016: 1-8. DOI:10.1155/2016/7813405.
- [50] 杨天伟, 李涛, 张霁, 等. 不同产地、种类牛肝菌的紫外光谱鉴别分析[J]. 食品工业, 2015, 36(9): 208-212.
- [51] 杨天伟, 崔宝凯, 张霁, 等. 食用牛肝菌不同部位紫外指纹图谱鉴别分析[J]. 菌物学报, 2014, 33(2): 262-272. DOI:10.13346/j.mycosystema.130262.
- [52] 李静, 贾利民. 数据融合综述[J]. 交通标准化, 2007(9): 192-195.
- [53] PIZARRO C, RODRÍGUEZ-TECEDOR S, PÉREZ-DEL-NOTARIO N, et al. Classification of Spanish extra virgin olive oils by data fusion of visible spectroscopic fingerprints and chemical descriptors[J]. Food Chemistry, 2013, 138(2/3): 915-922. DOI:10.1016/j.foodchem.2012.11.087.
- [54] LI Yan, ZHANG Ji, LI Tao, et al. Geographical traceability of wild *Boletus edulis* based on data fusion of FT-MIR and ICP-AES coupled with data mining methods (SVM)[J]. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 2017, 177: 20-27. DOI:10.1016/j.saa.2017.01.029.
- [55] LI Yan, WANG Yuanzhong. Synergistic strategy for the geographical traceability of wild *Boletus tomentipes* by means of data fusion analysis[J]. Microchemical Journal, 2018, 140: 38-46. DOI:10.1016/j.microc.2018.04.001.
- [56] YAO Sen, LI Tao, LIU Honggao, et al. Geographic characterization of *Leccinum rugosiceps* by ultraviolet and infrared spectral fusion[J]. Analytical Letters, 2017, 50(14): 2257-2269. DOI:10.1080/00032719.2017.1279172.
- [57] YAO Sen, LI Tao, LI Jieqing, et al. Geographic identification of *Boletus* mushrooms by data fusion of FT-IR and UV spectroscopies combined with multivariate statistical analysis[J]. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 2018, 198: 257-263. DOI:10.1016/j.saa.2018.03.018.
- [58] YAO Sen, LI Tao, LIU Honggao, et al. Traceability of Boletaceae mushrooms using data fusion of UV-visible and FTIR combined with chemometrics methods[J]. Journal of the Science of Food and Agriculture, 2018, 98(6): 2215-2222. DOI:10.1002/jsfa.8707.
- [59] 姚森, 李涛, 刘鸿高, 等. 多光谱数据融合技术对绒柄牛肝菌产地的鉴别[J]. 食品科学, 2018, 39(8): 212-217. DOI:10.7506/spkx1002-6630-201801046.
- [60] 张钰, 李杰庆, 李涛, 等. 光谱数据融合对绒柄牛肝菌产地溯源研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2018, 38(8): 2529-2535. DOI:10.3964/j.issn.1000-0594(2018)08-2529-07.
- [61] QI Luming, LIU Honggao, LI Jieqing, et al. Feature fusion of ICP-AES, UV-Vis and FT-MIR for origin traceability of *Boletus edulis* mushrooms in combination with chemometrics[J]. Sensors, 2018, 18(1): 241. DOI:10.3390/s18010241.
- [62] YAO Sen, LI Jieqing, LI Tao, et al. Discrimination of Boletaceae mushrooms based on data fusion of FT-IR and ICP-AES combined with SVM[J]. International Journal of Food Properties, 2018, 21(1): 255-266. DOI:10.1080/10942912.2018.1453838.
- [63] 姚森, 刘鸿高, 李涛, 等. 傅里叶变换红外光谱和紫外光谱数据融合对牛肝菌种类的鉴别[J]. 食品科学, 2018, 39(20): 302-307. DOI:10.7506/spkx1002-6630-201820043.
- [64] 张钰, 李杰庆, 李涛, 等. 不同储藏年限绒柄牛肝菌紫外&红外光谱数据融合鉴别研究[J]. 现代食品科技, 2018, 34(2): 218-224; 245. DOI:10.13982/j.mfst.1673-9078.2018.2.034.
- [65] 邵学广, 宁宇, 刘凤霞, 等. 近红外光谱在无机微量成分分析中的应用[J]. 化学学报, 2012, 70(20): 2109-2114. DOI:10.6023/A12080570.
- [66] 杨天伟, 张霁, 李涛, 等. 红外光谱结合化学计量学方法快速鉴别牛肝菌种类及总汞含量分析[J]. 光谱学与光谱分析, 2016, 36(11): 3510-3516. DOI:10.3964/j.issn.1000-0593(2016)11-3510-07.
- [67] 李杰庆, 杨天伟, 王元忠, 等. 砷超标食用牛肝菌的红外光谱快速鉴别[J]. 食品与发酵工业, 2017, 43(4): 222-227. DOI:10.13995/j.cnki.11-1802/ts.201704035.
- [68] 杨天伟, 张霁, 李杰庆, 等. 红外光谱法对牛肝菌种类鉴别及镉含量预测研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2017, 37(9): 2730-2736. DOI:10.3964/j.issn.1000-0593 (2017) 09-2730-07.