

不同类别白菜傅立叶变换红外光谱判别研究

王叶, 李丹, 李晓颖, 王军* (中国农业大学食品科学与营养工程学院, 北京 100083)

摘要 [目的]利用傅立叶变换红外光谱(FTIR)技术对不同类别的白菜进行判别区分分析。[方法]将不同类别的白菜打浆处理,经冷冻真空干燥后结合 FTIR 技术对白菜溴化钾压片扫描,对红外光谱数据进行 DA 聚类判别分析,并对模拟甲醛白菜样品做预测判别分析。[结果]试验得出,30 个普通白菜、78 个绿色白菜及 30 个模拟甲醛处理白菜建模样品能有效地聚类分布在不同区域;预测 4 个模拟甲醛处理的白菜样品都能准确判别分布在甲醛白菜范围内,准确率超过 95%。[结论]利用 FTIR 技术结合光谱数据的 DA 判别分析,能较准确地对普通白菜、绿色白菜、模拟甲醛处理白菜进行区分分析,并对抽样验证甲醛白菜的类别进行准确预测判别。

关键词 傅立叶变换红外光谱;白菜;DA 分析

中图分类号 S634.3 文献标识码 A 文章编号 0517-6611(2014)13-04055-02

Application of FTIR for Discriminant Analysis of Different Chinese Cabbages

WANG Ye, WANG Jun et al (College of Food Science & Nutritional Engineering, China Agricultural University, Beijing 100083)

Abstract [Objective] To study a method for discriminate the different types of Chinese cabbages by Fourier Transform infrared spectroscopy. [Method] After the different types of Chinese cabbages were homogenated and then freeze-dried under vacuum, FTIR scan technology was applied to the KBr tablets of Chinese cabbages. The data of FTIR were analyzed via discriminant cluster analysis and the Chinese cabbage samples dealt with formaldehyde were distinguished. [Result] Due to research, it was shown that 30 samples of ordinary cabbages, 75 samples of green cabbages, and 30 samples of cabbages dealt of formaldehyde as the model data can be well distributed in three different areas respectively. Furthermore, the 4 samples of cabbages dealt of formaldehyde for prediction of type were judged correctly. The accuracy rate was more than 95%. [Conclusion] Combining FTIR technology with DA discriminant analysis for data, the ordinary, green and formaldehyde cabbages can be distinguished accurately as a model and the type of cabbage dealt of formaldehyde was predicted correctly.

Key words Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR); Chinese cabbages; Discriminant analysis

白菜是十字花科叶用蔬菜,含有丰富的蛋白质、脂肪、维生素和多种矿物质。白菜耐储存,是北方冬天重要的蔬菜之一。目前在市场上最常见的销售大白菜主要有绿色大白菜以及普通大白菜,它们的价格往往差别较大,但很难用肉眼进行区别。另外,据报道有个别不法商贩为改善白菜外观,延长白菜保质期,采用甲醛稀释溶液喷淋处理白菜,易造成潜在的食品安全问题^[1]。为能有效区别这 3 类白菜,更好地促进农产品级别准确分类,及时发现问题,保障食品安全,需要研究一种能根据白菜内在化学成分不同而进行聚类判别分析的方法。

傅立叶变换红外光谱技术一般不需要对样品进行复杂的化学前处理,检测分析所需样品用量较少,对样品无污染、无破坏^[2],获得与化学结构相关的信息量大。同时,由于该方法具有指纹特征分析、谱图整体分析、宏观推断分析等特点,适合于分析复杂化学组成体系^[3],如食品油脂^[4]、大白菜营养成分^[5]以及无机矿物^[6]等都有研究报道,尤其在中药鉴别真伪中更得到了广泛应用^[7]。但利用红外光谱技术结合 DA 判别分析的方法在食品分析中的研究报道仍然较少,特别是对白菜等农产品的聚类判别分析很少报道。

绿色白菜、普通白菜以及模拟甲醛处理的白菜在化学组成及含量、各组分含量比例都存在一定差异,红外光谱具有指纹细微的特征性,借助这种差异,可以运用 DA 判别分析方法对其红外光谱进行解析,实现这 3 类不同白菜的类别识

别。笔者建立一种将样品经过简单处理,然后通过傅立叶变换红外光谱扫描获得光谱数据,利用 DA 判别分析区分这 3 类白菜,并对模拟甲醛处理的白菜进行预测判别的方法,以期为保障食品安全提供一定的参考技术方法。

1 材料与方法

1.1 材料

1.1.1 样品。普通白菜:购于中国农业大学附近的超市和蔬菜市场。绿色白菜:购于北京市朝阳区绿色有机蔬菜超市及专卖店。

1.1.2 主要仪器及试剂。主要仪器:Spectrum 100 傅立叶变换红外光谱仪,美国 Perkin Elmer;FD-1A-50 冷冻干燥机,北京博医康实验仪器有限公司;YP-2 压片机,上海山岳科学仪器有限公司;Sartorius Bsllos 分析天平,北京赛多利斯天平有限公司;PH-9030A 干燥箱,上海精宏实验设备有限公司;Milli-Q 超纯水仪,美国密理博公司。主要试剂:KBr, J&K SCIENTIFIC LTD,光谱纯 99%;甲醛溶液,汕头市西陇化工厂有限公司,分析纯 37%~40%。

1.2 仪器测试条件 光谱扫描取透光率(T%),波数范围 4 000~400 cm⁻¹,累加扫描次数 16 次^[2],分辨率 4 cm⁻¹,扫描间隔 1 cm⁻¹。

1.3 方法

1.3.1 甲醛白菜的制备。模拟甲醛白菜与抽样预测甲醛白菜制备方法一样,配制质量分数为 0.1% 左右的甲醛溶液,喷洒在普通白菜表面,用塑料袋封闭保存 24 h 后取出^[1]。

1.3.2 打浆与冷冻。将购置的大白菜及模拟制备的甲醛白菜按照八分法取样。取 1/8 的白菜,将水和白菜按照 1:5 的比例在打浆机内打浆 1 min,再将白菜浆分装到 2 个烧杯中,放入 -40 °C 的冰箱内冷冻 24 h。

基金项目 北京市科学技术委员会资助课题(Z121100000312080)。
作者简介 王叶(1990-),女,河北保定人,硕士研究生,研究方向:食品安全。*通讯作者,副教授,博士,从事食品化学以及食品安全领域的研究。

收稿日期 2014-04-18

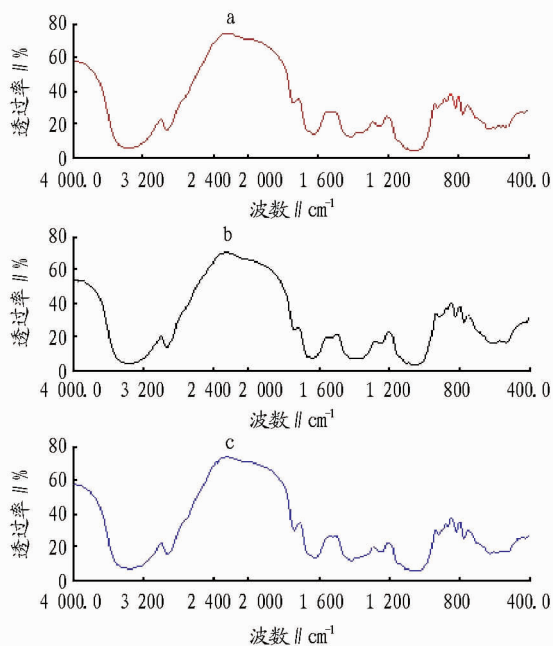
1.3.3 真空冷冻干燥。将冷冻好的白菜浆放置在真空冷冻干燥机内,冷凝温度 $-40 \sim -50\text{ }^{\circ}\text{C}$,真空干燥24 h,粉末过80目筛后备用。

1.3.4 制片与扫描。取200 mg的干燥KBr放于玛瑙研钵中研磨,压片,做空白扫描。然后,取冷冻干燥处理好的白菜粉末16 mg与800 mg干燥KBr在玛瑙研钵中进行混合研磨。研磨均匀后每次准确取204 mg压片,做3组平行,将制成的压片放入傅立叶变换红外光谱仪,在设定好的参数下进行扫描。

1.4 数据处理 将红外光谱图透光率转化成吸光度,提取波数 $1\ 800 \sim 400\text{ cm}^{-1}$ 的数据(差异较显著的官能团区),每隔7个波数选取一个吸光度值,最后得到波数和吸光度相关的数据,利用软件Excel-XLSTAT进行DA判别计算分析。

2 结果与分析

2.1 红外光谱分析 红外光谱测定的是白菜中化学组成整体综合信息,可有效地反映样品中总物质结构特征。普通白菜、绿色白菜、甲醛处理白菜样品因内在品质不同,红外光谱可以反映出各自特征。由图1可以看出,各类别白菜的图谱较为相似,但仍存在细微差别,将差异性较明显的官能团区 $1\ 800 \sim 400\text{ cm}^{-1}$ 每隔7个波数选取一个吸光度值提取得到波数和吸光度相关的数据,利用Excel-XLSTAT软件进行DA判别图谱解析分析^[8]。

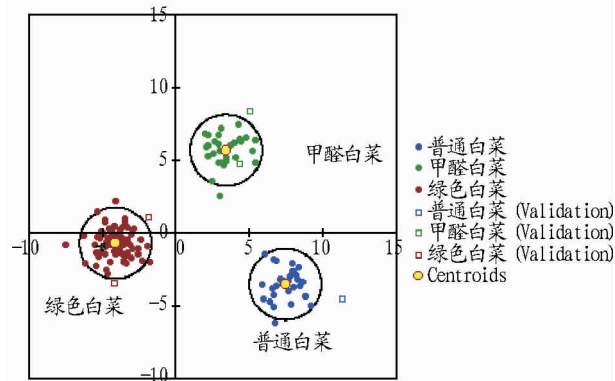


注:a.普通白菜;b.绿色白菜;c.甲醛白菜。

图1 不同类别白菜红外光谱

2.2 不同类别白菜DA聚类判别分析 将得到的光谱图透光率转化成吸光度,因波数 $3\ 000\text{ cm}^{-1}$ 左右的吸收峰受水分子以及共性羟基物质(如纤维素、多糖等)干扰较大,且不同类别白菜在 $1\ 800 \sim 400\text{ cm}^{-1}$ 波数时具有较显著的官能团以及指纹区特征吸收,因此选取不同类别白菜在该波数范围内的红外吸收特质数据进行DA分析。普通大白菜测定30组样品数据,绿色白菜测定78组样品数据,模拟甲醛处理测定

白菜样品30组数据进行DA聚类分析得到图2。由图2可以看出,大白菜的红外光谱数据通过DA聚类分析能将普通白菜、有机白菜、甲醛白菜分别区分在3个不同的区域中,区分效果明显;而相同类别的白菜能聚类在一起。从表1混淆矩阵交叉验证结果也可以看到,DA分析中系统选取了5个样品作为内部检测,分别为1个普通白菜样品、2个甲醛白菜样品、2个绿色白菜样品,所以在表1中的建模数据,普通白菜29个样品,甲醛白菜28个,绿色白菜76个。计算结果表明3种不同类别白菜的混淆矩阵交叉验证结果的准确率达到100%,这进一步说明受白菜化学物质差异的影响,不同类别白菜样品红外图谱数据具有差异性,可以用白菜类别聚类进行判别分析。

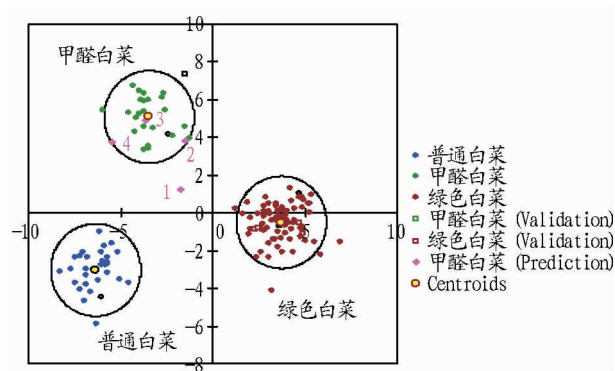


注:Validation表示对模型自身的内部检测;Centroids表示每一类别白菜区域中心点。

图2 不同类别白菜的DA聚类判别分析

表1 混淆矩阵交叉验证

样品类别	普通白菜	甲醛白菜	绿色白菜	合计	准确率//%
普通白菜	29	0	0	29	100.0
甲醛白菜	0	28	0	28	100.0
绿色白菜	0	0	76	76	100.0
合计	29	28	76	133	100.0



注:Validation表示对模型自身的内部检测;Centroids表示每一类别白菜区域中心点;Prediction表示对抽样样品的类别判断预测分析。

图3 甲醛白菜抽样类别预测结果

2.3 甲醛白菜抽样检测 稀释的甲醛溶液之所以能保鲜白菜,使其保持良好色泽是由于甲醛能与白菜蛋白质等物质作用,导致蛋白质变性;同时也能溶解脂肪,具有杀菌的作用从

加符合我国的具体情况。冷链物流系统的软件规划就是冷链物流信息系统的规划,它包括库存控制系统、顾客服务系统、仓储管理系统和运输管理系统4个子系统的规划。通过信息技术的引进,冷链物流企业不仅可以实现农产品信息的可追溯,还能实时监控物流信息,为准确的决策提供更具体的依据。

3.3 降低农产品冷链物流成本 农产品冷链物流服务质量关系国计民生,我国各级政府应在适当扶持的基础上进一步加大冷链物流监管力度,积极采取措施来保障冷链物流的持续、快速、健康发展^[8]。冷链物流企业也需要在各方面努力,引进先进技术,进而提高服务质量,降低服务成本。在冷库地点、配送路线等的选择上,也要遵循最优原则,从各方面入手降低成本,提高资金的利用率,将整个“链”作为考察对象,加强链上各主体的合作,以期带来双赢。

3.4 加强农产品冷链物流专业人才培养 冷链物流人才缺乏,在很大程度上制约了冷链物流的发展,但任何事情都有两面性,人才的匮乏也预示着极大的就业机会,这个问题如果能得到妥善的解决,不仅会推动农产品冷链物流及其市场发展,还将为更多的求职者提供更多的就业机会和更宽广的舞台。

4 结束语

自冷链的概念出现以来,专家学者的研究也就随之开

(上接第4056页)

而延缓白菜腐烂和霉变^[9],但甲醛白菜会影响消费者的健康。白菜内部物质结构经甲醛处理会发生变化,这为利用红外光谱扫描、DA聚类判别分析提供了可能。将模拟甲醛处理过的白菜作为抽样样本,通过红外光谱扫描结合DA判别分析,结果如图3所示。抽样的4个甲醛处理白菜样品都聚类在甲醛白菜建模聚集区,与其他2类白菜区分明显,能明显看出甲醛白菜样品预测类别的准确性。从表2抽样甲醛白菜的预测结果计算数据也能看出,判断类别的准确性在95%以上,可见该方法准确性好,能用于白菜类别预测判别分析。

表2 抽样甲醛白菜预测准确性分析 %

样品	预测类别	Pr(普通白菜)	Pr(甲醛白菜)	Pr(绿色白菜)
1	甲醛白菜	0.0	98.9	1.1
2	甲醛白菜	0.0	100.0	0.0
3	甲醛白菜	0.0	100.0	0.0
4	甲醛白菜	0.0	100.0	0.0

注:Pr表示预测为该类型白菜的准确率。

3 结论

利用傅立叶红外光谱扫描,收集不同波数下绿色白菜、普通白菜及甲醛处理白菜的红外光谱吸收值,通过DA判别

分析,特别近些年来,随着市场环境的变化,围绕“农产品冷链物流”所开展的各种理论研究和实践尝试也越来越多,农产品冷链物流迎来了它发展的一个大好机遇,机遇永远是与挑战并存的,对于冷链市场上的各方主体都是这样,在此希望通过近些年来专家学者对于农产品冷链物流的研究进行综述,以期对相关问题的解决提供一定的参考和借鉴。

参考文献

- [1] 刘北林. 食品保鲜与冷藏链[M]. 北京:化学工业出版社,2004:163.
- [2] 方昕. 中国食品冷链的现状与思考[J]. 物流技术与应用,2004,11(9):55-59.
- [3] BILLIARD F. New development in the cold chain; specific issues in the warm countries[J]. Bulletin de l'Institut International du Froid,2003,83(3):4-15.
- [4] 丁声俊. 积极发展我国生鲜品“冷链”物流[J]. 中国粮食经济,2007(9):37-40.
- [5] 张琴. 我国农产品冷链物流的安全监控研究[D]. 武汉:武汉科技大学,2012:9.
- [6] 彭丽霞. 我国冷链物流发展现状及对策研究[D]. 邯郸:河北工程大学,2011:4.
- [7] 鲍长生. 冷链物流运营管理研究[D]. 上海:同济大学,2007:6-7.
- [8] 毋庆刚. 我国冷链物流发展现状与对策研究[J]. 中国流通经济,2011(2):26-27.
- [9] 田丰. 农产品冷链物流企业绩效评价研究[D]. 长沙:湖南大学,2012:6-8.
- [10] 韩宇红. 发展我国冷链物流的对策研究[J]. 农产品加工(学刊),2006(6):30-31.

分析,可有效地将这3类白菜聚类区分在3个不同区域,形成各自的建模聚集区,区分效果好。甲醛白菜抽样的类别判别验证试验表明,抽取的甲醛处理白菜样品都能聚类在甲醛白菜建模聚集区附近,能明显与其他2类白菜区分开,判断类别的准确性在95%以上,判别结果准确性好,能够用于白菜类别的预测判断分析,为保障食品安全提供了一种有效的参考方法。

参考文献

- [1] 付丽丽. “甲醛白菜”之忧[N]. 大众科技报,2012-05-15(03).
- [2] 易时来,邓烈,何绍兰. FTIR光谱结合系统聚类分析的甜橙树苗鉴别研究[J]. 光谱学与光谱分析,2012,11(32):3006-3009.
- [3] 姜科,孔黎春,余鹏,等. 不同花生品种的红外光谱分析[J]. 光谱实验室,2008,25(4):550-553.
- [4] ROHMAN A, CHE MAN Y B. Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy for analysis of extra virgin olive oil adulterated with palm oil [J]. Food Research International,2010,43:886-892.
- [5] 金同铭,刘玲,唐晓伟,等. 用近红外光谱法测定大白菜的营养成分[J]. 华北农学报,1994,9(4):104-110.
- [6] 武素茹,谷松海,马德起,等. 傅立叶变换红外光谱法快速鉴别非金属材料中重烧镁[J]. 冶金分析,2013,33(3):35-38.
- [7] 孙素琴,刘军,周群,等. 傅里叶变换红外光谱和傅里叶变换拉曼光谱法无损鉴别药材的真伪[J]. 分析化学,2002,30(2):140-143.
- [8] 孙素琴,汤俊明,袁子民,等. 道地山药红外指纹图谱和聚类分析的鉴别研究[J]. 光谱学与光谱分析,2003,23(2):258-261.
- [9] 李海涛,岳中花,张景然. 高效液相色谱法检测白菜中的甲醛[J]. 广东化工,2012,39(16):56-57.