

基于近红外光谱快速鉴别硫熏山药

陈茂贤, 程 斌, 谭 超*

宜宾学院过程分析与控制四川省高校重点实验室, 四川 宜宾

收稿日期: 2024年10月19日; 录用日期: 2024年11月13日; 发布日期: 2024年11月28日

摘 要

为了防虫、延长储存时间, 山药常被熏硫, 构建硫熏中药材快速鉴别方法具有重要意义。本研究通过模拟市场上山药的熏蒸过程, 在实验室制备了一批模拟样品, 采集了山药的近红外光谱图, 并利用化学计量学方法进行分析。利用TQ Analyst软件分析不同硫熏浓度及时间条件下山药的近红外光谱特征, 建立硫熏山药定性分析模型。研究表明, 该模型的准确率达100%。通过近红外光谱和化学计量学模型的组合, 能快速识别山药是否被硫熏, 此研究为快速鉴别山药硫熏情况提供了新路径。

关键词

山药, 硫熏, 近红外光谱技术, TQ Analyst, 定性分析

Identification of Sulfur-Fumigated Chinese Yam Based on Near-Infrared Spectroscopy

Maoxian Chen, Bin Cheng, Chao Tan*

Key Lab of Process Analysis and Control of Sichuan, Yibin University, Yibin Sichuan

Received: Oct. 19th, 2024; accepted: Nov. 13th, 2024; published: Nov. 28th, 2024

Abstract

In order to prevent pests and prolong storage time, Chinese yam is often fumigated with sulfur. In this work, a batch of simulated samples were prepared in the laboratory by simulating the fumigation process of yam on the market. Near-infrared (NIR) spectra of Yam were then recorded and analyzed by Chemometrics methods. Based on the spectral characteristics of Chinese yam under different sulfur-fumigated concentration and time, a qualitative analytical model was established by TQ Analyst software. The research shows that the accuracy of the model is as high as 100%. The combination of NIR spectroscopy and Chemometrics model can rapidly identify whether yam has

*通讯作者。

been to exposed to sulfur. This study provides a new way for rapid identification of sulfur-fumigated yam.

Keywords

Chinese Yam, Sulfur Fumigation, NIR Technology, TQ Analyst, Qualitative Analysis

Copyright © 2024 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

山药属薯蓣科植物，是薯蓣的干燥根茎[1]。山药不仅是常见的食材，还是一味重要的中药材，富含多种维生素和矿物质，具有增强免疫力和美容养颜等多重功效。因此，山药一直深受消费者的青睐。随着中国战略性新兴产业——医疗健康的持续发展，山药产生了巨大收益，但品质问题日渐凸显。一些不良商家为提亮山药色泽、增加存储时间，以扩大销售量牟取利益，擅自使用过量的硫磺熏蒸山药，致使中毒现象层出不穷，这将对消费者身体带来不可逆伤害，甚至严重威胁到消费者生命。

硫熏作为一种常见的中药材加工方法，能够让山药具备快速干燥、漂白、防霉、防虫以及延长贮藏期等效用[2] [3]，然而过度硫熏却会带来极大的负面作用[4] [5]。因此，对硫熏山药的有效鉴别成为了当前研究的重点。

硫熏山药的鉴别方法主要有感官判别法、超高效液相色谱法[6] [7]、离子色谱法[8]、滴定法[9]、气相色谱法[10]和傅里叶变换红外光谱法[11]等，其中最为常用的方法为滴定法和离子色谱法。相比之下，滴定法和离子色谱法鉴别会存在时间长、使用有害试剂、对样品产生损坏等缺点，而近红外光谱法具有无损、快速、准确、环保等优点，因此，近红外光谱法在硫熏山药鉴别中具有独特的价值。

本研究选择山药为研究对象，采用近红外光谱技术扫描不同硫熏浓度、不同硫熏时间下的山药样品从而获得红外光谱图，结合化学计量学，探究建立山药硫熏情况的定性模型的最优条件，以此建立山药硫熏情况的定性分析模型。

2. 实验部分

2.1. 仪器与材料

仪器：Antaris II 型近红外光谱仪(赛默飞世尔科技有限公司)；玻璃干燥器；FA2004 电子天平(上海良平仪器仪表有限公司)；点火器；切片刀；削皮刀；坩埚；表面皿；恒温干燥箱。

材料：实验山药为超市中的新鲜双胞胎山药；浸泡用水为实验室制取的蒸馏水；硫磺。

2.2. 实验方法

2.2.1. 样品制备

硫熏样品：用削皮刀对购置的新鲜山药进行削皮、切片处理，厚度为 2~3 mm 的小圆片状，将其放置在蒸馏水中浸泡 3 小时后，用电子天平准确称取 50 g 新鲜山药质量，放置玻璃干燥器中备用。根据不同梯度的 SO_2 浓度(60, 120, 180 g/m^3)，准确称取实际所需硫磺用量，放入玻璃干燥器底部，打开通风器，用打火机点燃硫粉，观察点燃后的硫磺火焰颜色，待出现蓝色火焰时立即封盖。根据对应 SO_2 浓度梯度，

熏蒸 1~4 h。在 60℃ 的恒温干燥箱内干燥 6 小时。经磨粉、混匀、密封包装后依次进行编号(编号分别为 M1~M4、A1~A4、B1~B4, 其中 M、A、B 表示浓度从低到高, 1、2、3、4 表示硫熏时间)。

未硫熏样品: 按上述处理方式对样品进行削皮、切片、浸泡、干燥处理, 磨粉, 密封包装, 并做好标记备用(用 U 表示)。

2.2.2 仪器工作条件及光谱采集

采用 Antaris II 型近红外光谱仪, 开机预热半个小时, 设置采样波数范围 10000~4000 cm^{-1} , 扫描次数 32 次, 分辨率 8 cm^{-1} , 将空气作为扫描背景, 每隔 1 小时扫描一次, 温度为 20℃ 左右。对各硫熏样品进行随机采样, 其中未硫熏样品采集光谱 40 次, 其余硫熏样品各采集光谱 16 次。

3. 近红外光谱特征分析

采用上述光谱采集方式, 分别采集硫熏、未硫熏样品的近红外光谱图。在 20℃ 室温下, 通过扫描山药样品的近红外光谱, 测得硫熏山药的近红外光谱堆积图如图 1 所示, 由此分析样品中含氢基团的特征信息。

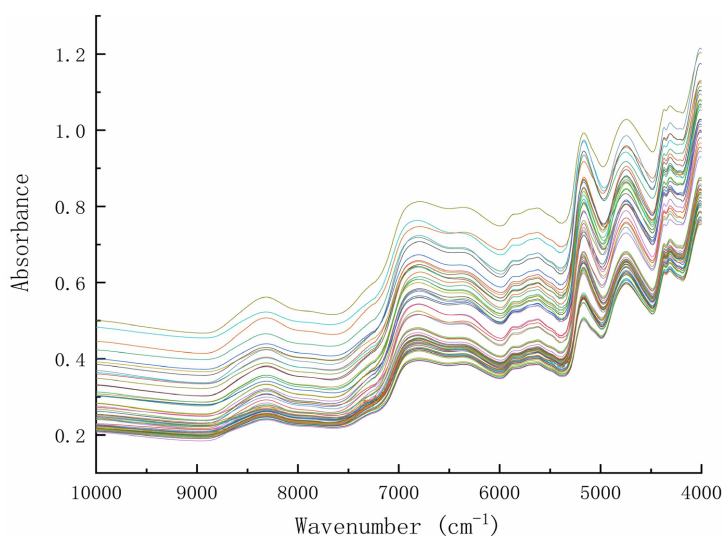


Figure 1. Spectral accumulation map of sulfur smoked yam

图 1. 硫熏山药光谱堆积图

山药中含有多糖、尿囊素、蛋白质、灰分、氨基酸等[12]-[14]物质, 其中尿囊素所含的-N-H 化学键覆盖频率在 4000~5000 cm^{-1} 、5500~6000 cm^{-1} 、9000~7500 cm^{-1} 等范围内, -C=O 覆盖频率在 5000~5500 cm^{-1} 范围内。由图 1 可明显观察到, 光谱呈现出明显的重叠谱带, 且不同硫熏条件下山药样品的近红外光谱图大致趋势相同, 峰值主要出现在 4000~5500 cm^{-1} , 其特征峰的相对强度有所差异, 在 0.4~1.1 的吸收强度范围内上下波动, 究其原因, 可能是随着硫磺用量的增加, 含硫物质和尿囊素的量呈现上升趋势, 多糖含量呈现出先上升、后下降的趋势[15]。据此趋势可知, 山药样品近红外光谱中的信息存在细微差异, 此差异不易对山药样品是否硫熏进行准确地区分。

4. 模型的建立

4.1. 训练集与预测集的选择

将采集到的任意 150 组光谱数据(其中未硫熏山药样品光谱 30 组, 硫熏山药样品光谱 120 组)导入 TQ

Analyst 分析软件，再将已硫熏和未硫熏的山药样品光谱信息中任意选择 92 组作为训练集(其中未硫熏山药样品光谱 20 组，硫熏山药样品光谱 72 组)，其余样品 M1 (1~4)、M2 (4~7)、M3 (7~10)、M4 (1~4)、A1 (5~8)、A2 (2~5)、A3 (1~4)、A4 (3~6)、B1 (1~4)、A2 (2~5)、A3 (1~4)、A4 (5~8)和 U (1~10)作为预测集。

4.2. 预处理方法的选择

不同的预处理方法对硫熏山药定性模型的准确度产生着明显的影响。通过对比分析，较优的预处理方法能够放大光谱之间的差异。不同光谱预处理方法的校准结果见表 1。

Table 1. Correction results for the different preprocessing methods
表 1. 不同预处理方法的校正结果

序号	光谱预处理方法	误判例数	PI	准确度(%)
1	Spectrum	0	81.9	100
2	SNV + S-G	0	82.9	100
3	SNV + 1st	1	74.4	98.8
4	SNV + 1st + S-G	1	81.7	98.8
5	SNV + 1st + ND	0	82.9	100
6	SNV + 2st	3	37.8	96.3
7	SNV + 2st + S-G	0	63.4	100
8	SNV + 2st + ND	0	81.7	100
9	Log10	0	76.8	100
10	Log10 + S-G	0	81.7	100
11	Log10 + ND	0	81.9	100

由表 1，经对比，在硫熏山药样品的定性分析模型中，预处理方法 SNV + Spectrum + S-G filter 的效果较好，误判例数为 0，PI 值为 82.9，准确率高达 100%。

4.3. 建模波段的选择

合适的建模波段对硫熏山药定性模型的建立至关重要。本研究使用的山药样品成分较复杂，波段数较多，数量较大，具有一定的重叠性。从原始数据中挑选出大量的有效信息特定波段，不仅能够降低近红外光谱的维度，同时能够提高模型的准确度。不同光谱范围对模型的影响结果如表 2。

Table 2. Results of the effects of the different spectral ranges on the model
表 2. 不同光谱范围对模型的影响结果

波长范围(cm^{-1})	误判例数	PI	准确度(%)
10000.00~8500.45	3	74.4	96.3
10000.00~6500.45	1	80.5	98.8
10000.00~4500.45	0	81.7	100.0
8500.45~6500.45	1	80.5	98.8
8500.45~4500.45	0	82.9	100.0
6500.45~4500.45	0	81.7	100.0

由表 2 可知, 硫熏山药定性分析模型的最佳建模波段为 $4500.45\sim 8500.45\text{ cm}^{-1}$, 此时误判例数为 0, PI 值为 82.9, 准确率高达 100%。

4.4. 模型的验证

选用样品 M1 (5~9)、M2 (1~4)、M3 (3~6)、M4 (5~8)、A1 (1~4)、A2 (7~10)、A3 (5~8)、A4 (7~10)、B1 (5~8)、A2 (6~9)、A3 (6~9)、A4 (1~4) 和 U (16~25) 为预测集, 其余光谱为训练集, 对所建立的定性分析模型进行内部验证, 其正确率高达 100%; 采用 4.1 所述的 150 组光谱数据作为训练集, 以建模外的 82 组光谱数据作为预测集, 对模型进行外部验证, 正确率为 98.4%。这一验证结果说明该模型的预测性能较好, 可用于判别山药的硫熏情况。

4.5. 模型的分析

采用 SNV + Spectrum + S-G filter 预处理方法, 光谱范围为 $4500.45\sim 8500.45\text{ cm}^{-1}$, 所建立的山药硫熏定性分析模型识别结果如图 2。

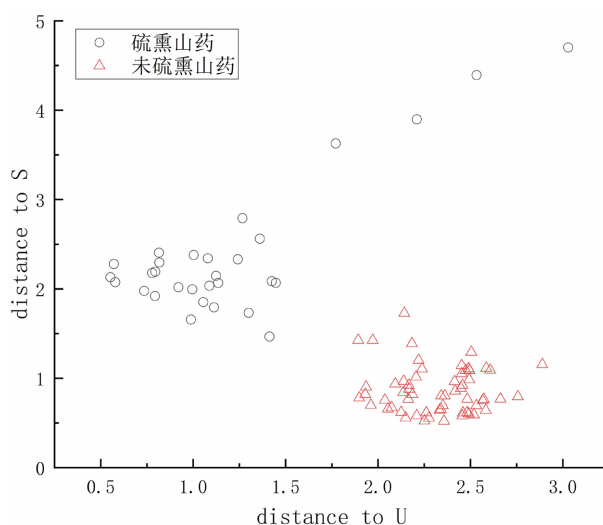


Figure 2. Model identification results
图 2. 模型识别结果

由图 2 可以清晰地看出, 硫熏山药和未硫熏山药的定性分析模型展现出良好的辨别能力。该模型能够准确地判别出山药样品是否被硫熏, 且正确率高达 100%。这一结果充分表明, 该模型能够快速捕捉到样品间的细微差异, 根据此差异可对山药样品进行准确区分, 从而实现对山药是否硫熏进行快速、准确的检测鉴别。

5. 结论

本研究通过模拟山药熏蒸过程制备样品, 利用近红外光谱技术和化学计量学方法建立硫熏山药定性分析模型。该模型基于 TQ Analyst 软件, 对山药在不同硫熏浓度和时间条件下的近红外光谱特征进行初步分析。研究发现, 山药的近红外光谱图在不同硫熏状况下波形趋势相近, 主要峰值集中在 $4000\sim 5500\text{ cm}^{-1}$ 范围内, 尽管含氢基团特征信息存在细微差异, 但据此难以直接判别山药是否经过硫熏处理。为优化模型条件与光谱特征, 提高模型性能, 本研究通过改变训练集和预测集对模型进行内外部验证, 以 $4500.45\sim 8500.45\text{ cm}^{-1}$ 为建模波段, SNV + Spectrum + S-G filter 为最佳预处理方法。结果显示: 硫熏山药

定性分析模型误判例数为 0, PI 值为 82.9, 准确率达 100%; 内部验证正确率为 100%, 外部验证正确率达 98.4%, 整体准确率颇高, 可充分表明该模型可有效放大光谱间的细微差异, 准确判别山药硫熏情况, 具有良好的预测性能。本研究为快速鉴别山药硫熏情况开辟了新路径, 弥补了滴定法、离子色谱法等传统鉴别方法存在耗时久、使用有害试剂以及对样品造成损坏等不足, 具备无损、快速、准确、环保等显著优势, 不仅有助于切实保障消费者权益和规范市场秩序, 还为食品、药品行业发展提供了坚实的技术支撑, 对后续深入分析硫熏山药熏蒸情况具有不可忽视的重要意义。

项目基金

2024 年省级大学生创新创业训练计划项目(S202410641115)。

参考文献

- [1] 魏福晓, 杨莹, 柳小兰, 等. 安顺山药有效成分含量分析及品质综合评价[J]. 粮食与油脂, 2023, 36(5): 159-162.
- [2] 张蓉. 硫熏对 9 种百合科中药材质量及安全性的影响[D]: [硕士学位论文]. 合肥: 安徽中医药大学, 2023.
- [3] 王学成, 伍振峰, 万娜, 等. 臭氧与硫熏处理当归品质变化情况的比较[J]. 中国实验方剂学杂志, 2018, 24(3): 36-40.
- [4] 张红伟, 王晓燕, 黄霞, 等. 基于国家药品评价性抽验的全国山药饮片质量情况分析与研究[J]. 中国现代中药, 2020, 22(10): 1707-1713.
- [5] 张红伟, 王晓燕, 李振国, 等. 山药饮片中外源性有害物质残留情况分析[J]. 中国药事, 2019, 33(7): 746-753.
- [6] 李梦华. 中药及其相关产品中多种真菌毒素同步检测研究[D]: [硕士学位论文]. 镇江: 江苏大学, 2016.
- [7] 郑玉忠, 张振霞, 张勇, 等. 硫熏山药对六味地黄丸中有效成分的影响[J]. 中国实验方剂学杂志, 2015, 21(18): 48-51.
- [8] 车镇涛, 宗玉英. 离子色谱法测定常用药食两用中药材中的二氧化硫含量[J]. 中药材, 2006, 29(5): 445-446.
- [9] 王兆基, 关锡耀, 汪洁, 等. 中药材中二氧化硫的含量测定[J]. 中草药, 2000, 31(2): 97-99.
- [10] 孙艳平, 李涛. 顶空气相色谱火焰光度检测器检测山药中的二氧化硫[J]. 山西医学杂志, 2010, 39(8): 1024-1025+1040.
- [11] 赵花荣, 温树敏, 冯雅琪. 用傅里叶红外光谱法检测菊花中硫磺残留量[J]. 光谱学与光谱分析, 2007, 27(6): 1110-1112.
- [12] 明鹤, 杨太新, 杜艳华. HPLC 分析不同施肥山药中尿囊素及薯蓣皂苷元含量[J]. 中药材, 2014, 37(4): 558+560.
- [13] 张义生, 张南方, 周才新, 等. 彭银亭炮制山药工艺二氧化硫残留量比较分析[J]. 中国医院药学杂志, 2013, 33(17): 1455-1456.
- [14] 郑玉忠, 张振霞, 谢丽玲, 等. 硫熏和浸润对山药总灰分的影响及其机制探析[J]. 中国药师, 2015, 18(1): 69-73.
- [15] 唐晓红. 山药炮制的现状及药理作用分析[J]. 光明中医, 2021, 36(16): 2830-2832.