二维相关红外光谱技术对不同冷藏温度的 南疆骏枣品质分析研究

罗雪宁¹,倪明航¹,孔维楠¹,罗华平¹゚²

(1. 塔里木大学机械电气化工程学院,新疆阿拉尔 843300)

(2. 新疆维吾尔自治区教育厅普通高等学校重点实验室, 新疆阿拉尔 843300)

摘要:为研究不同冷藏温度的南疆骏枣品质组分信息变化,本文以南疆骏枣为研究对象,对骏枣样品采集一维近红外光谱,用 2D-shige 二维相关分析软件对所采集的近红外光谱进行二维相关分析。 $25 \, ^{\circ} \, ^{\circ}$ 6个、 $5 \, ^{\circ} \,$

关键词: 近红外光谱; 二维相关分析; 南疆骏枣; 冷藏; 品质

文章篇号: 1673-9078(2016)2-171-175

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2016.2.026

Quality Analysis of Jun Jujube from Southern Xinjiang Stored at Different

Cold Temperatures by Two-dimensional Correlation Infrared Spectroscopy

LUO Xue-ning¹, NI Ming-hang¹, KONG Wei-nan¹, LUO Hua-ping^{1,2}

(1. College of Mechanic and Electrical Engineering, Tarim University, Alar 843300, China)

(2.Xinjiang Uygur Autonomous Region Education Department General Higher Education Key Lab, Alar 843300, China)

Abstract: In the present study, the changes in the quality components of Jun jujube samples obtained from Southern Xinjiang after storage at different temperatures were analyzed by one-dimensional near infrared spectral analysis. Then, a two-dimensional correlation analysis of the collected infrared spectra was conducted using 2D-shige software. The numbers of automatically numbered peaks in the synchronous spectra of Jun jujube stored at 25 °C, 1 °C, 0 °C, and -1 °C were six, five, four, and three, respectively. The strongest band detected in Jun jujube stored at room temperature (7,173 cm⁻¹) suggested that the largest change in total acid content occurred at this temperature. The protein and vitamin content was largely unchanged after storage at 1 °C. The strongest band detected in Jun jujube stored at 0 °C (at 7,081 cm⁻¹) indicated that the largest change in total acid content occurred at this temperature. The three automatic peaks detected in Jun jujube stored at -1 °C indicated that the total acid, total sugar, water content changed after storage at this temperature. The analysis results showed that the position and number of automatic peaks detected by two-dimensional correlation spectroscopy (2DCOS) in Jun jujube stored at different temperatures were different, indicating that the changes in the temperature-sensitive components of Jun jujube were different. Compared to Jun jujube stored at a normal temperature of 25 °C, Jun jujube stored at 1 °C, 0 °C, and -1 °C showed significant cold storage effects. These results show that cold storage plays an important role in maintaining the quality of Jun jujube and that the best cold storage temperature for Jun jujube from Southern Xinjiang is 0 °C.

Key words: near infrared spectrum; two-dimensional correlation analysis; Jun jujube from Southern Xinjiang; cold storage; quality

收稿日期: 2015-05-13

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(11164023; 11464039)

作者简介:罗雪宁(1988-),女,硕士研究生,研究方向:光谱技术及农产品品质检测技术研究

通讯作者: 罗华平(1973-), 男, 教授, 研究方向: 光谱技术及农产品品质检测技术研究

南疆地区的红枣因其地域因素、日照时间长、昼夜温差大,有糖分积累高和含水率低的特点,骏枣为南疆特色枣,果实营养丰富,鲜食、制干兼用^[1]。冷藏温度是红枣储存过程中品质影响变化的重要因素,目前国内关于冷藏温度对果品品质影响及保鲜效果的研究已有很多^[2~5]。以南疆骏枣为研究对象,采用一维近红外光谱(Near-infrared Spectroscopy, NIR)结合二维相关光谱(Two-Dimensional Correlation Spectroscopy,2DCOS)技术分析不同冷藏温度下骏枣品质组分信息变化,获得南疆骏枣的最佳冷藏温度,对南疆红枣产业的生产和加工过程具有指导意义。

1986年,日本科学家 Isao Noda 等人首次提出二维相关红外光谱的概念^[6],并在 1993年提出广义二维相关光谱概念,将其扩展应用到红外、紫外、拉曼及其它光谱领域。2D 相关光谱方法强调由外界扰动引起的光谱变化的细微特征,是强大而又灵活的光谱分析技术。二维光谱通过谱峰之间的相关性,分析分子内部与分子间的相互作用,近红外光谱中的重叠峰和小峰在二维光谱中可以被识别出来,从而提高了光谱的分辨率;二维光谱信息中谱峰之间的相关性可以分析信息来源,进而提高光谱的解释能力^[7]。

二维相关光谱技术可以快速、有效的实现产品品 质分析与鉴别, 国内外目前应用领域是聚合物研究和 中药等产品的鉴别研究。OZAKI等人应用ZDATR红 外相关光谱研究水溶液中的人血清白蛋白在 PH 值影 响下的侧链的氢键和二级结构的变化[8], 对蛋白质侧 链氢键及与其他分子的相互作用进行了研究^[9]; LiuY.L.等人采用可见光近红外相关光谱研究冷藏储 存的鸡肉[10]; 郁露等利用二维相关光谱对白芥子炒制 过程的研究,通过对白芥子药材炒制过程进行动态跟 踪,得出其组分变化主要是蛋白变性及多糖分解的结 论[II]。黄安民等利用二维相关红外光谱研究竹原纤维 的热微扰作用,讨论了竹原纤维在热微扰过程中的结 构动态变化的微观信息[12]。马芳等运用二维相关方法 对不同产地茯苓皮识别[13], 许长华等用二维相关红外 光谱法成功鉴别阿胶的真伪[14]。张雯等基于二维相关 中红外光谱技术的无创血糖监测特异性研究,有效地 排除了组织成分重叠峰对葡萄糖的影响,并获得了葡 萄糖的特异性信息[15]。

1 实验部分

1.1 仪器设备与测试参数

实验仪器采用美国赛默飞世尔科技公司(Thermo Fisher Scientific)生产的 Antaris II FT-NIR 型光谱仪

采集红枣红外光谱,光谱测量范围 4 000 cm⁻¹~10 000 cm⁻¹,以仪器内部环境为背景,采样点数为 1 557 点,每张光谱扫描次数 32 次,分辨率为 8 cm⁻¹,仪器使用 InGaAs 检测器,化学计量学分析软件为仪器自带的配套 TQ 软件。采用贮藏保鲜实验室的冷库控制实验样品的不同冷藏温度。

1.2 实验样品

实验样品为 2014 年 11 月采集于新疆南疆地区阿拉尔市农一师 10 团的骏枣,样品贮藏前对其进行预冷和消毒杀菌处理,保持库内温度 0 ℃对骏枣样品预冷24 h。样品置于自封袋中进行实验,以模拟生产实际冷藏环境,自封袋中为温度和湿度相对稳定的小环境,减小红枣品质差异。预冷后的实验样品,采用物理细分和光谱细分的方法消除骏枣个体自身差异。物理细分方法为:实验样本为同一批次(同一时间、同一试验点、同一树龄)采集的红枣,红枣成熟度一致。从中选择果形端正,大小、颜色、色泽均匀一致,无机械损伤、无缺陷的红枣作为实验样品。光谱细分方法为:对所选样品进行编号处理,沿样品赤道部位(间隔约 120°)标记 3 点,作为一维近红外光谱数据采集点进行光谱采集,取平均光谱。

1.3 试验设计

按贮藏温度将试验分为 4 个冷藏处理,分别为: $-1(\pm 0.5)$ \mathbb{C} 、 $0(\pm 0.5)$ \mathbb{C} 、 $1(\pm 0.5)$ \mathbb{C} ,以室温 25 \mathbb{C} 作对照组。每 7 d 采集一次各处理红枣样品的近红外光谱,直至骏枣样品连续冷藏 28 d 后,对照组出现大量烂果。

1.4 光谱数据处理

一维光谱数据处理:不同冷藏温度的光谱取平均光谱,采用近红外光谱仪器自带的 TQ 软件对平均光谱进行数据预处理,以消除噪音等虚假信号,主要采取平滑处理和光谱基线校正方法^[16]。

二维相关光谱数据处理:对试验所得的一维光谱,按照 Noda 提出的广义二维红外相关光谱原理,采用 2D-shige 二维相关分析软件对近红外光谱进行分析,获取骏枣的二维相关红外谱图。

2 结果与讨论

2.1 骏枣一维近红外光谱分析

图 1 为骏枣样品的一维近红外原始光谱。由图可知,6882 cm $^{-1}$ 、5639 cm $^{-1}$ 处的特征吸收峰出现宽峰,而8347 cm $^{-1}$ 、5189 cm $^{-1}$ 处的特征吸收峰相对较弱。骏

枣样品的一维近红外光谱在 4000 cm⁻¹~10000 cm⁻¹范围内重叠严重,且 4738 cm⁻¹、4355 cm⁻¹处的小峰显示不明显,不易分辨。各显著吸收峰主要表征了 C-H、N-H、O-H 等集团的倍频和合频吸收,从图 1 中可知各特征吸收峰比较相似,可以认为骏枣样品的一维近红外光谱图没有明显的差异。

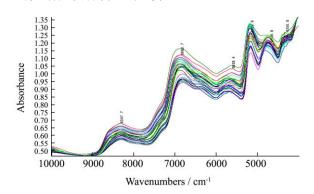


图 1 骏枣样品原始近红外光谱

Fig.1 Near infrared spectra of Jun jujube samples

2.2 骏枣二维相关红外光谱分析

二维光谱信息中谱峰之间的相关性可以分析红 枣内部信息来源,采用二维红外光谱相关分析方法, 可以进一步提高光谱的分辨率,以获取骏枣糖度、酸 度和维生素等更多的相关信息,通过近红外光谱特征 峰的指认与分辨,便于研究特征峰的来源^[17]。

二维相关光谱对角线上的峰为自动峰,对角线之外的为交叉峰^[18],在骏枣同步谱中,正峰代表骏枣的红外光谱中与官能团的变化方向一致,而负峰代表骏枣红外光谱中官能团取向变化相反的行为。为研究冷藏过程中南疆骏枣不同官能团的变化,以冷藏温度作为外界微扰条件,对骏枣样品的红外光谱进行二维相关分析。

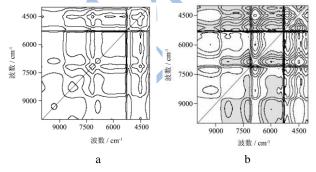


图 2 常温(25°C)储存骏枣的二维相关谱图

Fig.2 2D correlation spectra of Jun jujube samples stored at room temperature (25 $\,^{\circ}$ C)

注: (a) 同步谱图; (b) 异步谱图。

二维相关红外光谱技术将一维近红外光谱在二 维上展开,可以将重叠峰和被掩盖的小峰清晰地展现 出来,同时还可以清楚地反映出样品内官能团在外界 微扰作用下的分子内结构单元的变化情况。红枣是天 然产物,其成分复杂,在一维近红外光谱分析中得到 的其内部信息是有限的,将二维相关红外光谱技术引 入南疆骏枣不同冷藏温度的分析,能够有效的提高骏 枣红外光谱的分辨率,得到更多有用的信息,为我们 分析骏枣储存过程中的组分信息变化提供有力证据。

图 2a 和 b 为南疆骏枣对照组常温(25 ℃)储存 的二维相关谱图。同步谱对角线 9299 cm⁻¹、8296 cm⁻¹、 7173 cm⁻¹、6873 cm⁻¹、5168 cm⁻¹、4512 cm⁻¹ 等位置出 现了自动峰,这些特征峰在骏枣一维近红外光谱中是 没办法分辨的。因红枣内部结构复杂,结合骏枣一维 近红外光谱图可知, 9299 cm⁻¹和 8296 cm⁻¹处的自动 峰表明常温储存时骏枣蛋白质成分含量变化程度较 大,且 8296 cm⁻¹峰强的变化速度快于 9299 cm⁻¹峰; 7173 cm-1 处的自动峰为最强峰,这表明常温保存骏枣 总酸成分含量变化最大; 5168 cm 1 处自动峰表明骏枣 维生素和总糖成分含量变化不大; 4512 cm-1 处自动峰 表明骏枣水分和碳水化合物的含量变化较小。南疆骏 枣常温(25℃)储存的二维相关异步谱图,阴影部分 为负峰, 无阴影部分为正峰。由图可知, 异步谱中正 峰和负峰清晰且分布均匀, 这表明二维相关方法提高 了南疆骏枣一维近红外光谱谱图的分辨率,从而证明 了利用二维相关红外光谱技术分析不同冷藏温度下南 疆骏枣品质的理论可行性。

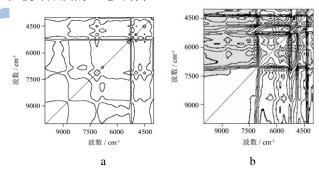


图 3 1 °C冷藏骏枣的二维相关谱图

Fig.3 2D correlation spectra of Jun jujube samples stored at $1~^{\circ}\text{C}$

注: (a) 同步谱图; (b) 异步谱图。

图 3a 和 b 为南疆骏枣 1 ℃冷藏时的二维相关谱图。同步谱中对角线 7 145 cm⁻¹、6 826 cm⁻¹、5 168 cm⁻¹、4 956 cm⁻¹、4 512 cm⁻¹等位置出现自动峰。 7 145 cm⁻¹和 6 826 cm⁻¹处特征峰表明在 1 ℃冷藏条件下,骏枣总酸对温度的微扰强度较大,其含量变化较显著; 5 168 cm⁻¹处的特征峰表明骏枣总糖对温度的微扰强度较小,其含量变化不明显;4 956 cm⁻¹和 4 512 cm⁻¹处的特征峰表明骏枣水分和碳水化合物对温度的微扰强度较大,其含量变化相对较明显。与 25 ℃保存相比,

1 ℃冷藏温度骏枣蛋白质对温度无微扰反应,这表明该温度下骏枣蛋白质成分含量几乎无变化。这很好的证明了冷藏可以抑制红枣的呼吸作用,能很大程度的延长红枣的保鲜期。异步谱图中在 4 373 cm⁻¹~5 565 cm⁻¹之间主要表现为负交叉峰,结合同步谱分析可知,该冷藏温度水分和碳水化合物的成分含量变化主要为骏枣内自由水与结合水的相互转化。

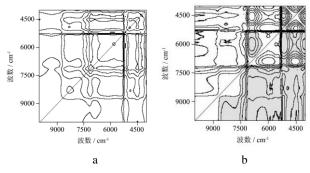


图 4 0 °C冷藏骏枣的二维相关谱图

Fig. 4 2D correlation spectra of Jun jujube samples stored at 0 ℃ 注: (a) 同步谱图; (b) 异步谱图。

图 4a 和 b 为南疆骏枣 0 ℃冷藏时的二维相关谱图。同步谱对角线 8296 cm⁻¹、7081 cm⁻¹、5820 cm⁻¹、4933 cm⁻¹等位置出现 4 个较弱的自动峰,分别表明 0 ℃冷藏温度骏枣蛋白质、总酸、维生素和水分对温度的微扰强度。由于自动峰的强度说明了官能团对微扰响应的强弱程度,这 4 个自动峰说明其所对应的骏枣组分官能团对 0 ℃温度的敏感程度较弱,其组分含量的变化较小。异步谱图中交叉峰的正峰与负峰对称出现,说明该冷藏温度骏枣内不同基团之间可能存在着相互作用;而交叉峰(5912 cm⁻¹,6849 cm⁻¹)、(4535 cm⁻¹,6896 cm⁻¹)、(4512 cm⁻¹,5145 cm⁻¹)自身的不对称性说明还可能存在具有弱氢键相互作用的基团振动。

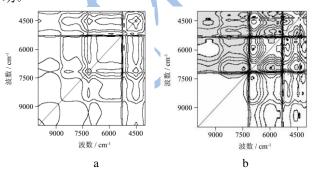


图 5 -1 °C冷藏骏枣的二维相关谱图

Fig.5 2D correlation spectra of Jun jujube samples stored at -1 $^{\circ}\text{C}$

注: (a) 同步谱图; (b) 异步谱图。

图 5a 和 b 为南疆骏枣-1 ℃冷藏温度的二维相关 谱图。同步谱对角线 7127 cm⁻¹、5145 cm⁻¹、4512 cm⁻¹ 等位置出现自动峰。3 处特征峰分别表明骏枣总酸、 总糖、水分对该温度的微扰强度,其中总酸对该温度的微扰强度最大,总糖对该温度的微扰程度最小,水分对该温度的微扰强度较大。异步谱图中显示 7000 cm⁻¹~10 000 cm⁻¹之间异步谱强度为 0,说明此波数段内的总酸组分随外扰同向同时变化,来源于同一官能团。负交叉峰(7455 cm⁻¹,6988 cm⁻¹)的出现说明随着冷藏温度的降低,7455 cm⁻¹ 处峰强逐步升高。

2.3 南疆骏枣最佳冷藏温度

低温冷藏能够减缓果品水分的蒸腾速度、延长果实贮藏寿命,然而温度过低则会对果品造成冻伤,因此找到果品最佳冷藏温度对保持果品内的营养成分、口感具有实际意义。本文在南疆骏枣一维近红外光谱的基础上,结合二维相关红外光谱技术对不同冷藏温度的骏枣品质进行分析,以获得骏枣的最佳冷藏温度。不同冷藏温度条件下的骏枣各组分二维相关分析的相关系数如表1所示。

表 1 不同冷藏温度骏枣各组分二维相关分析相关系数
Table 1 Correlation coefficients in the 2D correlation analysis of
Jun jujube components in samples stored at different temperatures

4	冷藏温			组	分		
	度/℃	蛋白质	总酸	维生素	总糖	水分	碳水化合物
	25	0.56	0.96	0.34	0.33	0.90	0.90
	1	0	0.87	0	0.58	0.81	0.82
	0	0.18	0.46	0.41	0	0.30	0
	-1	0	0.67	0	0.22	0.53	0

由表 1 可知,常温 25 ℃储存温度的骏枣各组分二维相关系数较大,1 ℃、0 ℃、-1 ℃冷藏温度的骏枣各组分二维相关系数相对较小。这说明在常温 25 ℃储存骏枣时,骏枣内各组分官能团变化较显著,进而表明其组分含量变化显著;1 ℃、0 ℃、-1 ℃冷藏温度骏枣各组分官能团变化较小,进一步证明了冷藏温度可以保持骏枣内各组分品质变化小,并有利于保持骏枣的营养价值和原有风味。对比1 ℃、0 ℃、-1 ℃冷藏温度下骏枣各组分的二维相关系数可知,0 ℃冷藏骏枣的各组分二维相关系数较小,说明骏枣内部组成信息对该温度的微扰程度较小,其组分含量的变化较小,表明 0 ℃冷藏效果最好,为南疆骏枣的最佳冷藏温度。

3 结论

利用一维近红外光谱结合二维相关红外光谱技术对不同冷藏温度的南疆骏枣品质进行分析,提高了其光谱的分辨率,直观、有效地获得了更多骏枣冷藏时的组分变化信息,得出结论如下:

- 3.1 不同冷藏温度骏枣的一维近红外光谱差异不明显,二维相关光谱中自动峰的位置与数目不同,表明骏枣内对冷藏温度微扰敏感的组分不同及各组分变化强度不同。
- 3.2 与常温 25 ℃储存相比,1 ℂ、0 ℂ、-1 ℂ温度对南疆骏枣的冷藏效果较显著,这很好的证明了冷藏对保持骏枣的品质有较显著的效果。
- 3.3 1 \mathbb{C} 、0 \mathbb{C} 、-1 \mathbb{C} 冷藏温度中,0 \mathbb{C} 冷藏骏枣的各组分二维相关系数较小,其组分含量的变化较小,表明 0 \mathbb{C} 冷藏效果最好,为南疆骏枣的最佳冷藏温度。

参考文献

- [1] 罗华平,卢启鹏.近红外拓扑方法在南疆红枣品质分析中的应用[J].光谱学与光谱分析,2012,3:655-659 LUO Hua-ping, LU Qi-peng. Application of near-infrared topology method in the quality analysis of jujube of southern
 - Xinjiang [J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2012, 3: 655-659
- [2] 王瑞,岑顺友,谢国芳,等.不同晚熟蓝莓贮藏期间的品质变化研究[J].现代食品科技,2014,3:43-48
 - WANG Rui, CHEN Shun-you, XIE Guo-fang, et al. Comparison of changes in the storage quality among different late-maturing blueberry varieties [J]. Modern Food Science and Technology, 2014, 3: 43-48
- [3] 吕盛坪,吕恩利,陆华忠,等.不同预冷方式对荔枝贮藏品质的影响[J].现代食品科技,2014,3:157-162

 LV Sheng-ping, LV en-li, LU Hua-zhong, et al. Effect of different precooling methods on the storage quality of litchi

 [J]. Modern Food Science and Technology, 2014, 3: 157-162
- [4] 贯云娜,张丹丹,朱俊向,等.两种保鲜袋对鲜切南瓜低温贮藏下保鲜效果的影响[J].现代食品科技,2014,2:134-139 GUAN Yun-na, ZHANG Dan-dan, ZHU Jun-xiang, et al. Effect of two fresh-keeping bags on fresh-cut pumpkin of low temperature storage [J]. Modern Food Science and Technology, 2014, 2: 134-139
- [5] 王行,马永昆,于立志,等.贮藏条件对超高压处理蓝莓汁酚 类物质及抗氧化活性的影响[J].现代食品科技,2014,1: 101-107
 - WANG Hang, MA Yong-kun, YU Li-zhi, et al. Effects of storage condition on phenolics and antioxidant activity of high hydrostatic pressure treated blueberry juice [J]. Modern Food Science and Technology, 2014, 1: 101-107
- [6] Noda, I. J. Am. Chem. Soc 1986, 111, 8116
- [7] R Giangiacomo. Study of water-sugar interactions at increasing sugar concentration by NIR spectroscopy [J]. Food

- Chemistry, 2006, 96:371-379
- [8] Ozaki Y, Murayama K C, Wu Y Q, Boguslawa C M. Spectroscopy, 2003, 17: 79, 22P
- [9] Murayama K C, Wu Y Q, Boguslawa C M, et al. Plhys. Chem. B, 2001, 105:4763
- [10] Liu Y L, Chen Y R. Two-dimensional correlation spectroscopy study of visible and near-infrared spectral variations of chicken meats in cold storage [J]. Appl. Spectro., 2000, 54(10): 1485-1470
- [11] 郁露,孙素琴,周群,等.白芥子炒制过程的红外及二维相关 光谱研究[J].光谱学与光谱分析,2006,12:2181-2185
 - YU Lu, SUN Su-qin, ZHOU Qun, et al. Research on parching procedure of white mustard seed with fourier transform infrared spectroscopy and two dimensional IR correlation spectroscopy [J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2006, 12: 2181-2185.
- [12] 黄安民,王戈,周群,等. 利用二维相关红外光谱研究竹原纤维的热微扰作用[J].光谱学与光谱分析,2008,06:1237-1241 HUANG An-min, WANG Ge, ZHOU Qun, et al. Study of thermal perturbation of natural bamboo fiber by two dimensional correlation analysis and fourier transform infrared spectroscopy [J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2008, 06: 1237-1241
- [13] 马芳,张方,汤进,等.不同产地茯苓皮药材红外光谱的识别 [J].光谱学与光谱分析,2014,02:376-380 MA Fang, ZHANG Fang, TANG Jin, et al. Analysis and identification of poria cocos peels harvested form different producing areas by FT-IR and 2D-IR correlation spectroscopy [J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2014, 02: 376-380
- [14] 许长华,周群,孙素琴,等.二维相关红外光谱法与阿胶的真伪鉴别[J].分析化学,2005,02:221-224

 XU Chang-hua, ZHOU Qun, SUN Su-qin, et al. The identification of E jiao by two dimensional correlation infrared spectroscopy [J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 2005, 02: 221-224
- [15] 张雯.基于二维相关红外光谱技术的无创血糖检测特异性研究[D].天津大学,2012
 ZHANG Wen. Study on specificity of noninvasive glucose
 - measurements based on two-dimensional correlation mid-infrared spectroscopy [D]. Tianjin University, 2012
- [16] 詹达琦,孙素琴,周群,等.小波消噪与二维相关红外光谱的质量优化[J].光谱学与光谱分析,2004,12:1549-1552
 - ZHAN Da-qi, SUN Su-qin, ZHOU Qun, et al. Wavelet denoising and optimization of two-dimensional correlation IR

- spectroscopy[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2004, 12: 1549-1552
- [17] D Cozzolino, S Roumeliotis, J Eglinton. Study of water uptake in whole grain barley by two-dimensional correlation near-infrared spectroscopy [J]. Spectroscopy Letters, 2014, 06:
- 474-481
- [18] H Shinzawa, K Awa, I Noda, et al. Two dimensional (2D) band shift correlation spectroscopy for near-infrared (NIR) imaging data [J]. Journal of Molecular Structure, 2010, 974(1-3): 25-29

