

文章编号: 0253-2239(2007)01-0129-4

不同产地黑木耳的傅里叶变换红外光谱鉴别*

时有明¹ 刘 刚¹ 刘剑虹² 宋鼎珊³

1 云南师范大学物理系, 昆明 650092
2 云南师范大学分析测试中心, 昆明 650092
3 昆明食用菌研究所, 昆明 650223

摘要: 利用傅里叶变换红外光谱法研究了五种不同产地的黑木耳。结果显示, 它们的红外光谱主要由蛋白质、脂类化合物及多糖的振动吸收谱带组成。五个样品的傅里叶变换红外光谱整体上十分相似, 因此分别选取 1750~1500 cm^{-1} 和 1200~1000 cm^{-1} 范围内的傅里叶变换红外光谱进行相关性分析。结果显示, 不同产地的黑木耳在 1750~1500 cm^{-1} 范围内相关性较好, 光谱的相关系数分布在 0.895~0.994。五个样品在 1200~1000 cm^{-1} 范围内的相关系数分布在 0.441~0.981, 东北地区产的黑木耳与西南地区产的黑木耳的光谱图有明显区别。利用 1200~1000 cm^{-1} 范围内的差异并结合其它吸收峰的特征可鉴别出不同产地的黑木耳。研究结果表明傅里叶变换红外光谱在鉴别菌类方面具有方便、快速等优点。

关键词: 医用光学与生物技术; 红外光谱学; 黑木耳; 鉴别; 相关分析

中图分类号: O657.33 文献标识码: A

Identification of Auricularia Auricula from Different Regions by Fourier Transform Infrared Spectroscopy

Shi Youming¹ Liu Gang¹ Liu Jianhong² Song Dingshan³

1 Department of Physics, Yunnan Normal University, Kunming 650092
2 Center of Analysis and Testing, Yunnan Normal University, Kunming 650092
3 Kunming Institute of Edible Fungi, Kunming 650223

Abstract: Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) was used to identify five kinds of Auricularia auricula from different regions. The results show the infrared spectrum of Auricularia auricula is mainly composed of the absorption of protein, aliphatic compound and polysaccharide. The spectra of five samples are very similar. Two regions of 1750~1500 cm^{-1} and 1200~1000 cm^{-1} in infrared absorption spectra were selected for evaluating the correlation coefficients. The correlation coefficients of five samples between 1750 cm^{-1} and 1500 cm^{-1} are located from 0.895 to 0.994, which indicates the spectra have good correlation. The correlation coefficients are located from 0.441 to 0.981 between 1200 cm^{-1} and 1000 cm^{-1} . There are obvious differences about the spectra among the mushrooms in the northeast and southwest. The differences in the range 1200~1000 cm^{-1} and other characteristics of absorption peaks might be used to identify Auricularia auricula from different regions. It is proved that mushrooms can be identified rapidly and conveniently by Fourier transform infrared spectroscopy.

Key words: medical optics and biotechnology; infrared spectroscopy; Auricularia auricula; identification; correlation analysis

1 引 言

黑木耳属于担子菌纲, 有隔担子菌亚纲木耳目的胶质真菌, 子实体群生或丛生; 胶质体, 浅圆盘形、

耳状或不规则, 宽 2~12 cm。黑木耳在我国分布广泛, 主要分布在温带和亚热带。其营养丰富, 是一种药食两用的真菌^[1], 《本草纲目》中记载木耳“性甘

* 国家自然科学基金(30360068)资助课题。

作者简介: 时有明(1982-), 男, 云南宣威人, 硕士研究生, 主要从事生物光谱学研究。E-mail: xiaoming8295@163.com

导师简介: 刘 刚(1966-), 男, 教授, 硕士生导师, 主要从事生物光谱的研究。E-mail: gliu66@163.com

收稿日期: 2006-04-27; 收到修改稿日期: 2006-06-22

平,主治益气不饥。”现代医学研究发现黑木耳还能降低血液凝块,缓和冠状动脉粥样硬化,对高血压、冠心病、动脉硬化等疾病有着良好的疗效。据研究报告,黑木耳所含的多糖主要是葡聚糖^[2],有抗癌作用。随着对它认识的逐步提高,黑木耳的医学价值也被人们重视起来。

目前对黑木耳的成分分析主要是采用化学的方法。而通常的成分分析需要对样品分离提取,各种化学提取的方法总会改变样品,不能准确地反应出样品所含成分的化学信息,且操作复杂。傅里叶变换红外光谱技术具有不破坏样品、用量少、操作简单的特点,已经广泛的用于许多领域^[3~5]。以前我们曾利用傅里叶变换红外光谱对不同种类的食用菌做了鉴别^[6,10],本文主要利用傅里叶变换红外光谱研究来自不同产地的同一种食用菌。

2 实验部分

2.1 仪器设备和测试条件

红外光谱仪为美国 Thermo Nicolet 公司生产的 Avatar FT-IR 360 型傅里叶变换红外光谱仪,扫描次数为 32 次,分辨力为 4 cm^{-1} ,扫描范围为 $4000\sim 400\text{ cm}^{-1}$,相关分析软件使用 SPSS 12.0。

2.2 样品制备及光谱预处理

测试的黑木耳均为栽培种,样品从市场购得并由昆明食用菌研究所鉴定。样品清洗干净晾干保存待测。实验时将黑木耳子实体放入玛瑙研钵磨为细粉,再加入溴化钾并搅磨均匀,然后压片测定。所有光谱都已扣除背景光谱,并经过机带软件归一化处理。

3 结果与讨论

3.1 五种黑木耳的红外光谱特征

测得的傅里叶变换红外光谱图见图 1,主要吸收峰见表 1。其中 a 是四川通江产的黑木耳,b 是云南玉溪产的黑木耳,c 是吉林长白山产的黑木耳,d 是黑龙江绥芬河产的黑木耳,e 是云南红河产的黑木耳。

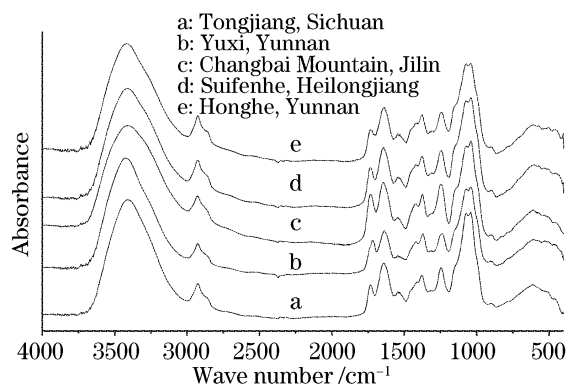


图 1 不同产地的黑木耳的傅里叶变换红外光谱
Fig. 1 FTIR spectra of *Auricularia auricula* from different regions

在 3410 cm^{-1} 附近有一个极强且宽的吸收峰,主要是羟基伸缩振动吸收^[6]; $3050\sim 2800\text{ cm}^{-1}$ 是甲基和亚甲基的伸缩振动区,在 2920 cm^{-1} 附近出现的一个中等强度的吸收峰,归属为 CH_2 不对称伸缩振动^[7]。在 $1750\sim 1500\text{ cm}^{-1}$ 是酰胺和羰基振动区, 1734 cm^{-1} 归属为脂类羰基振动吸收。 1643 cm^{-1} 附近的吸收峰主要是酰胺 I 带吸收,归属为 $\text{C}=\text{O}$ 的伸缩振动^[8]。 1542 cm^{-1} 、 1521 cm^{-1} 附近的吸收是酰胺 II 带的振动吸收,归属为 $\text{N}-\text{H}$ 的弯曲振动和 $\text{C}-\text{N}$ 的伸缩振动^[9]。

表 1 黑木耳的傅里叶变换红外光谱吸收带 $/\text{cm}^{-1}$

Table 1 FTIR spectral bands of *Auricularia auricula* $/\text{cm}^{-1}$

a	b	c	d	e
3404.78 vs, br	3425.14 vs, br	3400.68 vs, br	3408.83 vs, br	3412.9 vs, br
2919.59 w	2923.67 w	2923.67 m	2923.67 m	2923.67 m
1733.18 w	1716.87 m	1733.18 m	1729.11 w	1729.11 w
1643.49 w	1631.26 w	1647.57 w	1639.41 w	1639.41 w
1541.56 w		1541.56 w	1541.56 w	1541.56 w
	1419.25 w	1423.33 w	1419.25 w	1521.18 w
1374.41 m	1370.33 m	1370.33 m	1374.41 m	1419.25 sh, m
1248.02 m	1235.79 m	1235.79 m	1243.94 m	1374.41 m
1076.78 vs	1072.71 vs	1076.78 vs	1076.78 vs	1235.79 m
1040.09 vs	1036.01 vs	1040.09 vs	1036.01 vs	1072.71 vs
893.32 w	897.4 w	897.4 w	893.32 w	1036.01 vs
				893.32 w

Annotate: vs: very strong; s: strong; m: medium; w: weak; sh: shoulder; br: broad

在 $1500\sim 1200\text{ cm}^{-1}$ 范围内是蛋白质、脂肪酸和多糖的混合振动吸收区^[10]。 1419 cm^{-1} 附近的吸收峰归属为 C—H 剪式振动吸收^[11]。 1374 cm^{-1} 附近的吸收峰归属为 CH_3 的剪式振动吸收^[12,13]， 1235 cm^{-1} 附近的吸收峰归属为酰胺 III 带中 C—O 伸缩振动吸收^[14]。

$1200\sim 950\text{ cm}^{-1}$ 范围内主要是多糖的吸收区， $950\sim 700\text{ cm}^{-1}$ 范围能够区分糖类不同的异构体^[6]。从多糖标样的红外光谱(图 2)。 β -(1,3)-葡聚糖的吸收峰在 1156 cm^{-1} 、 1078 cm^{-1} 、 1041 cm^{-1} 、 890 cm^{-1} ，壳聚糖的吸收峰在 1154 cm^{-1} 、 1076 cm^{-1} 、 1031 cm^{-1} 、 895 cm^{-1} ，糖蛋白的吸收峰在 1116 cm^{-1} 、 1075 cm^{-1} 、 1057 cm^{-1} 、 872 cm^{-1} ，同时在 1648 cm^{-1} 、 1547 cm^{-1} 、 1234 cm^{-1} 也出现了蛋白质的特征吸收。淀粉的吸收峰在 1157 cm^{-1} 、 1081 cm^{-1} 、 1018 cm^{-1} 、 927 cm^{-1} 、 852 cm^{-1} 。对比黑木耳和多糖标样的傅里叶变换红外光谱，发现在 $1200\sim 700\text{ cm}^{-1}$ 范围内，黑木耳和 β -(1,3)-葡聚糖的光谱很相似。黑木耳在 1076 cm^{-1} 、 1040 cm^{-1} 、 893 cm^{-1} 附近也出现了三个特征吸收峰，另外黑木耳在 1643 cm^{-1} 、 1547 cm^{-1} 、 1235 cm^{-1} 出现的三个吸收峰和糖蛋白中的吸收也基本一致，说明了黑木耳中蛋白质的存在。因为 890 cm^{-1} 附近的吸收是 β -型葡聚糖的特征吸收，可看出黑木耳的菌糖中存在 β -型葡聚糖。在 1076 cm^{-1} 附近和 1040 cm^{-1} 附近的吸收峰归属为 C—O 和 C—C 伸缩振动^[15,16]， 893 cm^{-1} 附近的吸收峰是 C—H 的弯曲振动吸收^[3,15,17]。

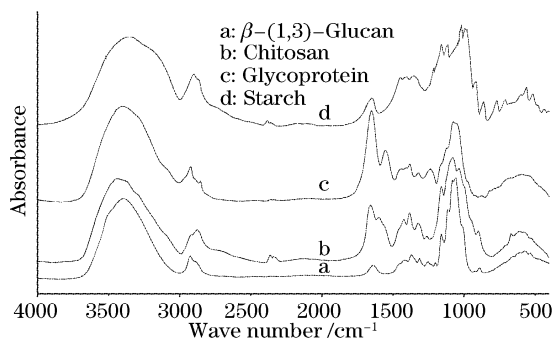


图 2 多糖标样的傅里叶变换红外光谱

Fig. 2 FTIR spectra of polysaccharide

通过黑木耳的傅里叶变换红外光谱可以看出它含有蛋白质、脂类化合物、多糖等。据报道黑木耳中含有脂肪^[1]，在 1734 cm^{-1} 附近的脂类羰基振动的弱吸收峰也能定性的反应出来。

3.2 五种不同产地的黑木耳的红外光谱的差异

3.2.1 几个特征吸收峰的分析比较

比较五种不同产地的黑木耳的红外光谱(见

图 1)，发现它们的光谱都比较相似，但在一些吸收频率上还是有差别。例如在 3410 cm^{-1} 附近的羟基和氨基的伸缩振动吸收峰处，云南玉溪产的黑木耳与吉林长白山产的黑木耳相差 24 cm^{-1} 。在 1734 cm^{-1} 附近的脂类羰基振动吸收峰处，云南玉溪的黑木耳的波数比其它四个都小 15 cm^{-1} 左右，但吸收比其它四个样品强。同时在酰胺 II 带的 1542 cm^{-1} 处吸收非常弱，在光谱图中几乎不能看到吸收峰。四川通江产的黑木耳在 1419 cm^{-1} 处吸收比较弱。在多糖的吸收区，五种黑木耳的吸收频率基本一致，但可以看出各种黑木耳在 1076 cm^{-1} 和 1040 cm^{-1} 的吸收强度有着明显的不同，他们吸光度之比 A_{1076}/A_{1040} 都小于 1。但四川通江产的黑木耳和云南红河产的黑木耳都比较接近 1，分别是 0.9921 和 0.9927。四川通江产的黑木耳的两峰较尖锐。吉林长白山产的黑木耳吸收强度比值最小(0.9504)。云南玉溪产的黑木耳的比值和黑龙江绥芬河产的黑木耳的比值没有很明显的差距，分别是 0.9736 和 0.9717。

3.2.2 光谱图的相关分析

光谱图在整体上十分相似，因此截取了不同吸收频率范围内的光谱，根据光谱数据，利用统计分析软件 SPSS 12.0 计算出各种黑木耳相互之间在不同范围的相关系数。发现在 $1200\sim 1000\text{ cm}^{-1}$ 范围内的光谱有明显差异。

$1750\sim 1500\text{ cm}^{-1}$ 主要是酰胺和脂类羰基振动，不同产地的黑木耳在此范围内的光谱图有一定差异，相关系数见表 2。从表中可看出，在该范围内四川通江产的黑木耳与黑龙江绥芬河产的黑木耳、四川通江产的黑木耳与云南红河的黑木耳的光谱图相似性较好，相关系数都大于 0.990。相比之下，四川通江产的黑木耳与云南红河的黑木耳的光谱图最相似，相关系数达到了 0.994。四川通江产的黑木耳与云南玉溪产的黑木耳、吉林长白山产的黑木耳与云南红河产的黑木耳的光谱图相似性较差，都小于 0.900，分别为 0.895、0.897。从该范围内红外光谱图的相关系数可看出不同产地的黑木耳所含的蛋白质和脂类化合物有一定的差异，但受地域的影响不大。

$1200\sim 950\text{ cm}^{-1}$ 为多糖类的吸收区， $1200\sim 1000\text{ cm}^{-1}$ 范围内五种黑木耳光谱图的相关系数见表 3。该表反映出五种黑木耳在这个范围内有明显差异。其中四川通江产的黑木耳和云南红河产的黑木耳、吉林长白山产的黑木耳和黑龙江绥芬河产的黑木耳的红外光谱相似性很好，相关系数达到 0.981。四川通江产的黑木耳和云南玉溪产的黑木耳

的光谱图存在一定差异,相关系数是 0.623。四川通江产的黑木耳和吉林长白山产的黑木耳、四川通江产的黑木耳和黑龙江绥芬河产的黑木耳的红外光谱相似性较差,相关系数分别为 0.441 和 0.587。

表 2 在 1750~1500 cm^{-1} 范围内光谱的相关系数

Table 2 Correlation coefficients between 1750 cm^{-1} and 1500 cm^{-1}

	a	b	c	d	e
a	1.000	0.895	0.900	0.991	0.994
b	0.895	1.000	0.946	0.915	0.916
c	0.900	0.946	1.000	0.941	0.897
d	0.991	0.915	0.941	1.000	0.987
e	0.994	0.916	0.897	0.987	1.000

表 3 在 1200~1000 cm^{-1} 范围内光谱的相关系数

Table 3 Correlation coefficients between 1200 cm^{-1} and 1000 cm^{-1}

	a	b	c	d	e
a	1.000	0.623	0.441	0.587	0.981
b	0.623	1.000	0.945	0.980	0.827
c	0.441	0.945	1.000	0.981	0.630
d	0.587	0.980	0.981	1.000	0.761
e	0.981	0.827	0.630	0.761	1.000

Annotate: a: Tongjiang, Sichuan; b: Yuxi, Yunnan; c: Changbai mountain, Jilin; d: Suifenhe, Heilongjiang; e: Honghe, Yunnan

总的来看,不同产地黑木耳由于受水土、气候、日照等自然地理环境的影响,其所含物质的相对含量存在着差异。

4 结 论

对五个样品的傅里叶变换红外光谱测试,表明黑木耳主要成分是蛋白质、葡聚糖和脂类化合物。黑木耳的傅里叶变换红外光谱在 1200~1000 cm^{-1} 范围内主要反映了多糖类化合物的信息,由于受产地自然环境的影响,不同产地的黑木耳在 1200~1000 cm^{-1} 范围内的红外光谱的相关性表现出较明显的差异。同时在一些吸收峰上各个产地的黑木耳也有着自己的特征,因此,利用红外光谱能鉴别出不同产地的黑木耳。研究结果表明傅里叶变换红外光谱在鉴别菌类方面具有方便、快速等优点。

参 考 文 献

- Huang Lainian. *Colored Illustrations of Macrofungi (Mushrooms) of China* [M]. Beijing: China Agricultural Press, 1998. 28~29 (in Chinese)
黄来年主编. 中国大型真菌原色图鉴[M]. 北京: 中国农业出版社, 1998. 28~29
- Lina Zhang, Liqun Yang, Jinghua Chen. Conformational change of the β -D-glucan of *Auricularia auricula-judae* in water-dimethyl sulfoxide mixtures[J]. *Carbohydrate Research*, 1995, **276**(2):

- 443~447
- Zhao Jiewen, Zhang Haidong, Liu Muhua. Preprocessing methods of near-infrared spectra for simplifying prediction model of sugar content of apples[J]. *Acta Optica Sinica*, 2006, **26**(1): 136~140 (in Chinese)
赵杰文,张海东,刘木华. 简化苹果糖度预测模型的近红外光谱预处理方法[J]. *光学学报*, 2006, **26**(1): 136~140
- Wu Jinguang. *Techniques and Applications of Modern Fourier Transform Infrared Spectroscopy* [M]. Beijing: Science and Technology Literature Press, 1994. 156~180 (in Chinese)
吴瑾光主编. 近代傅里叶变换红外光谱技术及应用[M]. 北京: 科学技术文献出版社, 1994. 156~180
- Kan Ruifeng, Liu Wenqing, Zhang Yujun *et al.*. Infrared absorption spectrometer of monitoring ambient methane[J]. *Acta Optica Sinica*, 2006, **26**(1): 67~70 (in Chinese)
阚瑞峰,刘文清,张玉钧等. 基于可调谐激光吸收光谱的大气甲烷监测仪[J]. *光学学报*, 2006, **26**(1): 67~70
- Liu Gang, Liu Jianhong, Yang Aiming *et al.*. Identification of edible mushrooms by fourier transform infrared spectroscopy [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2004, **24**(8): 941~945 (in Chinese)
刘刚,刘剑虹,杨爱明等. 食用菌的傅里叶变换红外光谱鉴别[J]. *光谱学与光谱分析*, 2004, **24**(8): 941~945
- M. L. S. Albuquerque, I. Guedes, P. Alcantara Jr. *et al.*. Infrared absorption spectra of *Buriti* (*Mauritia flexuosa* L.) oil [J]. *Vibrational Spectroscopy*, 2003, **33**(1): 127~131
- Alexander A. Kamnev, Marinela Colina, Jose Rodriguez *et al.*. Comparative spectroscopic characterization of different pectins and their sources[J]. *Food Hydrocolloids*, 1998, **12**(3): 263~271
- Han Runping, Bao Gailing, Zhu Lu. Comparison of infrared spectra of native and esterified beer yeast[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2004, **24**(7): 820~822 (in Chinese)
韩润平,鲍改玲,朱路. 酯化前后酵母菌的红外光谱比较[J]. *光谱学与光谱分析*, 2004, **24**(7): 820~822
- Liu Gang, Liu Jianhong, Song Dingshan *et al.*. Fourier transform infrared spectroscopic study of different parts of wild growing edible mushrooms [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2005, **25**(7): 1053~1056
刘刚,刘剑虹,宋鼎珊等. 野生食用蕈菌不同部位的红外光谱研究[J]. *光谱学与光谱分析*, 2005, **25**(7): 1053~1056
- Vlasta Mohaček-Grošev, Romano Božac, Gerwin J. Puppels. Vibrational spectroscopic characterization of wild growing mushrooms and toadstools [J]. *Spectrochimica Acta Part A*, 2001, **57**(14): 2815~2829
- M. Khaliq Ahmed, James K. Daun, Roman Przybylski. FT-IR based methodology for quantitation of total tocopherols, tocotrienols and plastoquinone-8 in vegetable oils[J]. *J. Food Composition and Analysis*, 2005, **18**(5): 359~364
- Liu Gang, Xing Da, Wang Haimin *et al.*. Study of protein in human gallstones by Fourier transform infrared spectroscopy and surface-enhanced Raman spectroscopy[J]. *Acta Optica Sinica*, 2002, **22**(4): 441~446 (in Chinese)
刘刚,邢达,王海珉等. 胆结石中蛋白质的傅里叶变换红外光谱和表面增强拉曼光谱研究[J]. *光学学报*, 2002, **22**(4): 441~446
- Marta Kačuráková, Andrew C. Smith, Michael J. Gidley *et al.*. Molecular interactions in bacterial cellulose composites studied by 1D FT-IR and dynamic 2D FT-IR spectroscopy[J]. *Carbohydrate Research*, 2002, **337**(12): 1145~1153
- Jozef Sandula, Grigorij Kogan, Marta Kačuráková *et al.*. Microbial (1 \rightarrow 3)- β -D-glucans, their preparation, physico-chemical characterization and immunomodulatory activity [J]. *Carbohydrate Polymers*, 1999, **38**(3): 247~253
- Nicholas C. Carpita, Marianne Defernez, Kim Findlay *et al.*. Cell wall architecture of the elongating maize coleoptile[J]. *Plant Physiology*, 2001, **127**(2): 551~565
- K. Haxaire, Y. Marechal, M. Milas *et al.*. Hydration of polysaccharide hyaluronan observed by IR spectrometry. I. preliminary experiments and band assignments[J]. *Biopolymers*, 2003, **72**(1): 10~20