

猪饲料中 Cu 元素的双脉冲激光诱导击穿光谱检测技术研究

刘珊珊^{1,2}, 张俊³, 林思寒^{1,2}, 刘木华^{1,2,4}, 赖曲芳¹, 万仁杰¹, 黎静^{1,2,4,*}, 梅宇¹

(1.江西农业大学工学院,江西南昌 330045;

2.江西省现代农业装备重点实验室,江西南昌 330045;

3.江西农业大学动物科学技术学院,江西南昌 330045;

4.江西省果蔬采后处理关键技术与质量安全协同创新中心,江西南昌 330045)

摘要:对猪饲料中 Cu 元素的双脉冲激光诱导击穿光谱(LIBS)检测技术进行了研究。结合正交实验设计对饲料样品中 Cu 元素进行了 LIBS 实验参数优化。根据正交实验的直观分析法中的指标之和得出最佳实验参数条件为:激光 A 能量 157.77 mJ,激光 B 能量 196.87 mJ,激光延迟时间 450 ns,采集延时 1.28 μ s。基于偏最小二乘(PLS),比较了不同点数平滑处理和各种预处理方法对 PLS 模型预测效果的影响。最后得出,结合 9 点平滑预处理能有效降低噪声信号,能够提高 PLS 模型分析 LIBS 光谱数据的准确性,模型预测结果:相关系数 r , 预测均方差 RMSEP, 平均相对误差 ARE 分别为 0.9879、15.10、8.24%。

关键词:激光诱导击穿光谱,猪饲料,铜元素,PLS

Detection of Cu element in pig feed by double pulse laser induced breakdown spectroscopy

LIU Shan-shan^{1,2}, ZHANG Jun³, LIN Si-han^{1,2}, LIU Mu-hua^{1,2,4},
LAI Qu-fang¹, WAN Ren-jie¹, LI Jing^{1,2,4,*}, MEI Yu¹

(1.College of Engineering, Jiangxi Agricultural University, Nanchang 330045, China;

2.Jiangxi Key Laboratory of Modern Agricultural Equipment, Nanchang 330045, China;

3.College of Animal Science and Technology, Jiangxi Agricultural University, Nanchang 330045, China;

4.Collaborative Innovation Center of Postharvest Key Technology and Quality Safety of Fruits and Vegetables in Jiangxi Province, Nanchang 330045, China)

Abstract: Double pulse laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) technique for the determination of Cu in pig feed was studied in this paper. Combined with orthogonal design, parameters optimization of Cu in pig feed samples, LIBS test was carried out. According to the sum of the indexes in the visual analysis of the orthogonal experiment, the best experimental parameters were obtained. The laser energy of A was 157.77 mJ and B was 196.87 mJ. And the delay time of laser was 450 ns and gathering was 1.28 μ s. Based on partial least squares (PLS), the influence of different points smoothing and various pretreatment methods to the PLS model prediction effect were compared. Finally, the combination of 9 point smoothing pretreatment could effectively reduce the noise signal. It could improve the accuracy of PLS model for analyzing LIBS spectral data. Model predictions were as follows: correlation coefficient (r), root mean square error of prediction (RMSEP) and average relative error (ARE) were 0.9879, 15.10, 8.24%, respectively.

Key words: laser induced breakdown spectroscopy; pig feed; copper element; PLS

中图分类号: TS207.3

文献标识码: A

文章编号: 1002-0306(2017)23-0198-06

doi: 10.13386/j.issn1002-0306.2017.23.037

铜是猪生长发育所必需的微量元素之一,缺铜会引起机体免疫力下降、贫血及骨骼发育不完全等病症,导致生长缓慢。近年来,铜作为猪饲料的添加剂,普遍应用于猪养殖业^[1]。高铜饲料可以促进生长激素的分泌,抑菌和增加体液等优势,凡事利弊两

存,长期喂养高铜饲料容易导致机体中毒和营养失去平衡^[2]。而且猪对铜的需求量是很小的,在实际饲养过程中,猪发生缺铜症的情况比较少见^[3]。此外,饲料中超过 90% 的铜元素不能由动物自身粪便排出体外,造成资源浪费,对环境造成污染,通过食物链

收稿日期: 2017-04-18

作者简介: 刘珊珊(1992-),女,硕士研究生,主要从事农产品光谱检查技术方面的研究, E-mail: 592591823@qq.com。

* 通讯作者: 黎静(1978-),女,博士,副教授,主要从事农产品光谱检查技术方面的研究, E-mail: lijing3815@163.com。

基金项目: 国家自然科学基金项目(31460419);猪饲料中高铜的激光诱导击穿光谱快速检测技术研究(GJJ160369)和赣鄱英才 555 工程。

富集危及人类健康。畜禽粪便的农用已经成为土壤中铜的重要来源,铜在土壤中不易被降解,对植物的生长带来不利影响^[4-5]。

重金属铜的检测常规方法有原子吸收光谱法^[6-7]、分光光度法^[8]、电感耦合等离子体-原子发射光谱法^[9]和电感耦合等离子体-质谱分析法^[10]等,这些常规方法虽然具有较高的检测精度和灵敏度,但是样品前处理过程过于繁琐、处理时间过长。激光诱导击穿光谱(Laser-Induced Breakdown Spectroscopy, LIBS)技术利用脉冲激光产生的等离子体烧蚀并激发样品中的物质,并通过分析光谱仪获取被等离子体激发的原子所发射的光谱来识别样品中的元素组成成分,进而可以进行物质的识别、分类、定性以及定量分析,具有无需复杂的样品预处理过程、分析时间快、操作简单及可实现快速、无损、多元素同时检测等优点。近年来,该项技术已被广泛应用于环境监测^[11]、生物医疗^[12]、水体污染^[13]和土壤污染^[14-15]等领域。

对于Cu元素的LIBS检测,王彩虹^[16]经过简单的物理干燥方法后,LIBS有望通过采集干样光谱信息,辅助以各种光谱数据预处理及化学计量学分析方法,实现对新鲜脐橙样品中Cu元素的分布规律进行预测。陈钰琦^[17]通过研究发现:利用内标法,可以消除双光束激光的几何构型和激光脉冲能量等实验参数对铜原子辐射信号的影响,从而可以采用正交双波长双脉冲激光剥离—激光诱导击穿光谱技术开展银饰品中铜杂质含量的定量分析。

偏最小二乘法(Partial Least Squares, PLS)是一种多元分析方法,利用一段光谱或所有数据点的全谱作为自变量与元素浓度作为因变量之间的关系分析,拟合光谱强度和元素浓度之间的关系,在一定程度上克服了传统单变量模型的缺点,它能够在自变量多重相关的条件下,有效地构造出对系统解释性最强的子空间,进行回归建模,使模型的精度和可靠性得到很大的提高^[18-19]。

但是关于猪饲料中微量元素LIBS检测^[20]的相关报道并不多见。本研究拟采用LIBS技术测定并对猪饲料中Cu元素进行PLS建模定量分析,为现代饲料中微量元素检测技术的发展提供了理论依据,也为饲料中其他金属的检测提供了参考。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

饲料原料 豆粕、玉米、棉籽饼、麸皮、骨粉、食盐、维生素预混料、赖氨酸、大蒜素;分析纯五水硫酸铜(纯度 $\geq 99.0\%$) 西陇科学股份有限公司;优级纯硝酸(纯度65%~68%) 西陇化工有限公司;高氯酸(纯度70%) 山东西亚化学工业有限公司;120 mm培养皿 江苏省泰州市兆华贸易有限公司;超纯水。

400Y粉末粉碎机 铂欧五金厂;VORTEX-6涡旋振荡器 海门市其林贝尔仪器制造有限公司;T69YP-15A手动压片机 天津市科器高新技术公司;SCIENTZ-50F冷冻干燥机 宁波新芝生物科技股份有限公司;TAS-986原子吸收分光光度计 北京普析通用仪器有限责任公司;Vlite-200型的Nd:YAG双光束激光器 北京Beamtech公司;双通道光栅光谱仪 Avantes公司,荷兰;DG645数字脉冲延

迟发生器 Stanford Research Systems, USA;冷却循环系统、SC300二维旋转平台 北京卓立汉光北京;启天B4550-B193计算机 联想(北京)有限公司,中国。

1.2 实验方法

1.2.1 样品制备

1.2.1.1 饲料样品制备 实验所用饲料均是按照猪饲料配方^[21]配制而成,配方原料用粉末粉碎机粉碎并按一定比例均匀混合;在饲料中添加分析纯无水硫酸铜并在振荡器上匀速振荡5 min均匀混合,制备含铜量509 $\mu\text{g/g}$ 样品用来进行实验参数优化,用手动压片机压制直径30 mm的圆饼状样品,共56个样品。定标实验用精密电子天平称取一定量的无水硫酸铜与50 mL超纯水配制18组不同浓度的硫酸铜溶液,将自制饲料与溶液置于120 mm培养皿中搅拌均匀,静置30 min后将18组培养皿放入冷冻干燥机干燥。最后用精密电子天平称取每组3份4 g干燥饲料用手动压片机压制直径30 mm的圆饼状样品,共54个样品。样品数据分为两部分,一部分作为建模数据集(样本数 $n=42$),另一部分作为预测数据集(样本数 $n=12$),利用PLS建模方法对两部分数据分别进行建模与预测分析。

1.2.1.2 饲料样品浓度检测 为了获取18组浓度定标样品中Cu元素的真实浓度,用湿法消解对每组饲料样品进行消解处理,然后再用原子吸收分光光度计(AAS)仪器上测量得到每组浓度样品中Cu元素的真实浓度。本实验采用湿法消解及AAS法测量的具体过程如下:对每组样品用精密电子天平称取0.3 g猪饲料样品,均放入150 mL的三角烧瓶中,加入30 mL混合酸(优级纯 HNO_3 和 HClO_4 比例为5:1)后静置过夜,然后置于温度为380 $^{\circ}\text{C}$ 的电热板上加热,一直加热到溶液颜色变浅、冒白烟,直到瓶中物质呈无色透明为止。待冷却后用少量稀硝酸冲洗烧瓶,再用超纯水定容至50 mL容量瓶中,同时做空白试剂。利用原子吸收分光光度计对定容好的溶液进行Cu浓度的测量,每一个样品浓度均是三次重复测量的平均结果。

1.2.2 激光诱导击穿光谱采集 实验所用LIBS系统实验装置如图1所示。激光束穿过45 $^{\circ}$ 反射镜,再垂直穿过焦距为100 mm的聚焦透镜聚焦于样品表面产生等离子体,发光等离子体穿过聚焦透镜成为平行光,再经穿孔反射镜水平入射到透镜,聚焦到光纤探针上。光谱仪通过光纤收集光谱信号最终显示在计算机上,为了避免激光打在同一点上,样品放置于水平精密旋转平台上。LIBS光谱采集时,激光每击打5次平均1幅图,1次采集20幅图,即每个位置上样品旋转采集100个点平均1幅图,且每个样品选取3个位置测量。

1.2.3 实验参数条件的优化

1.2.3.1 A、B两激光之间的延迟时间单因素实验 应用双束激光主要是为了延长等离子体的发光寿命,以提高LIBS的检测精度。激光延迟时间为A激光与B激光两束激光之间发射的时间差。首先对激光延迟时间进行优化,激光能量设为A激光157.77 mJ、B激光158.57 mJ,采集延时为1.28 μs ,激光延迟时间设为0、

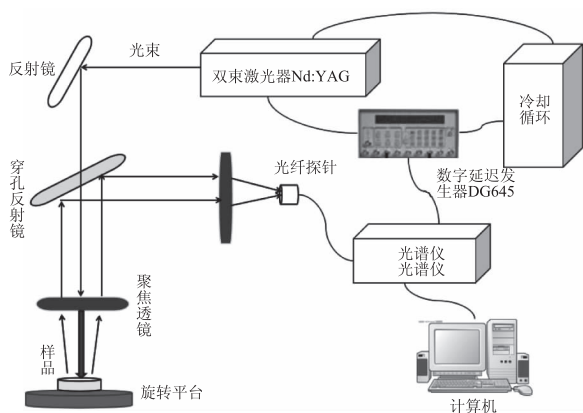


图1 LIBS系统实验装置

Fig.1 LIBS system test device

100、200、250、300、350、400、450 ns。

1.2.3.2 正交实验 采用正交实验法对双脉冲饲料中铜元素的检测进行参数优化。选取 A 束激光能量 (A)、B 束激光能量 (B)、两束激光延迟时间 (C)、激光采集延时 (D) 为考察因素, 根据每个因素实验装置要求参数设置范围, 每个因素选取 4 个水平, 涵盖整个参数范围, 用正交表 $L_{16}(4^4)$ 安排实验, 因素水平表见表 1, 实验设计见表 2。

表1 正交实验因素水平表

Table 1 Factors and levels table of orthogonal experiment

水平	因素			
	A 激光 A 能量 (mJ)	B 激光 B 能量 (mJ)	C 激光延迟时间 (ns)	D 采集延时 (μ s)
1	82.75	138.27	300	1.28
2	103.60	158.57	350	1.58
3	130.60	175.33	400	1.88
4	157.77	196.87	450	2.08

1.3 数据处理

运用软件对实验所获得的数据进行处理。通过不同点数平滑处理方法和各种预处理方法对数据进行处理, 得出效果最好的处理方法, 最终进行对建模集样品进行 PLS 建模并且对预测集样品进行 Cu 元素的浓度预测。

模型中评价指标 r (相关系数) 是研究样品真实浓度和预测浓度之间线性相关程度的量; RMSEP (预测集均方根误差) 用来衡量预测浓度与样品真实浓度之间的偏差; ARE (平均相对误差) 表示预测浓度偏离真实浓度的大小, RMSEP 和 ARE 均可以用来衡量模型预测精度。 r 值越大, RMSEP 和 ARE 值越小说明模型的质量越高。

2 结果与讨论

2.1 饲料样品真实浓度

54 个饲料样品的真实浓度结果如表 2 所示, 每一个样品浓度均是三次重复测量的平均结果。

2.2 实验参数条件的优化

2.2.1 猪饲料中 Cu 元素 LIBS 特征光谱的确定 图 2 为含铜量为 509 μ g/g 的猪饲料样品在 312~335 nm

表2 猪饲料样品 Cu 元素真实浓度 (μ g/g)Table 2 True concentration of Cu element in pig feed samples (μ g/g)

样品	含量	样品	含量	样品	含量	样品	含量
1	28.97	15	153	29	206.13	43	368.75
2	28.97	16	167.72	30	206.13	44	368.75
3	28.97	17	167.72	31	220.03	45	368.75
4	38.96	18	167.72	32	220.03	46	424.59
5	38.96	19	173.29	33	220.03	47	424.59
6	38.96	20	173.29	34	255.55	48	424.59
7	85.24	21	173.29	35	255.55	49	433.53
8	85.24	22	192.45	36	255.55	50	433.53
9	85.24	23	192.45	37	305.3	51	433.53
10	89.15	24	192.45	38	305.3	52	477.04
11	89.15	25	202.22	39	305.3	53	477.04
12	89.15	26	202.22	40	359.27	54	477.04
13	153	27	202.22	41	359.27		
14	153	28	206.13	42	359.27		

的 LIBS 光谱图。根据 NIST 原子光谱数据库, 可知 324.74、327.38 nm 波长均为 Cu 元素的特征谱线。由于 Cu I 324.74 nm 的谱线强度较大, 更有利于分析检测, 因此选择该谱线作为分析特征谱。

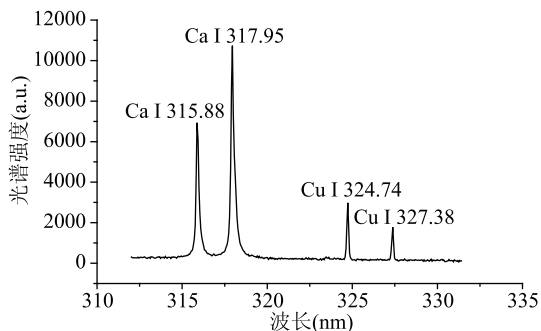


图2 猪饲料样品在 312~335 nm 波段内的 LIBS 光谱图

Fig.2 LIBS spectrum of pig feed samples in 312~335 nm band

2.2.2 实验参数条件的优化

2.2.2.1 A、B 两激光之间的延迟时间实验 图 3 所示为含铜量为 509 μ g/g 饲料样品在各延迟时间下的谱线强度, 延时为 400 ns 时谱线基线上漂移量最小, 延时为 200 ns 时, Cu 元素的光谱强度最大, 但是此时谱线上漂移量也是最大。因此为了便于分析, 选择基线漂移量较小的 300、350、400、450 ns, 作为正交实验的水平参数。

2.2.2.2 正交实验 以饲料样品中铜元素的 LIBS 光谱强度为评价指标, 实验设计及结果见表 3。

上述分析结果中, 根据表 4 中 R 值可得, 因素的主次顺序可排列为: D > B > C > A, 即采集延时 > 激光 B 能量 > 激光延迟时间 > 激光 A 能量, 由 K 值可得最优组合为 $A_4B_4C_4D_1$, 即采集延时 1.28 μ s, 激光延迟时间为 450 ns, 激光 A 能量为 157.77 mJ, 激光 B 能量为 196.87 mJ。

2.3 PLS 结果与讨论

2.3.1 不同点数平滑处理对 PLS 模型的影响 影响

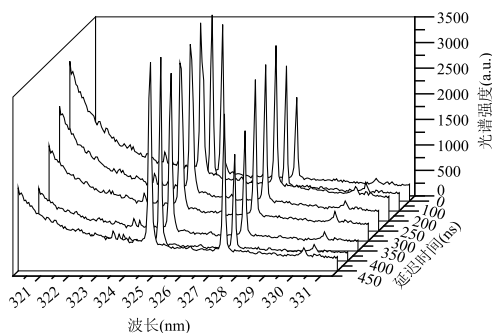


图3 含铜量为 509 $\mu\text{g/g}$ 饲料样品
在各延迟时间下的谱线强度

Fig.3 Spectral intensity of the feed samples
with copper content of 509 $\mu\text{g/g}$ at each delay time

表3 $L_{16}(4^4)$ 正交实验设计及结果

Table 3 Design and results of $L_{16}(4^4)$ orthogonal test

实验号	A	B	C	D	光谱强度 (a.u.)
1	1	4	3	3	2478.93
2	1	3	2	2	3678.85
3	1	1	1	1	3961.73
4	1	2	4	4	2384.22
5	2	4	2	1	4313.83
6	2	2	1	2	3185.47
7	2	3	3	4	2461.58
8	2	1	4	3	2664.90
9	3	4	4	2	4189.95
10	3	3	1	3	2647.59
11	3	2	3	1	4024.09
12	3	1	2	4	2060.72
13	4	1	3	2	2980.95
14	4	3	4	1	4415.52
15	4	4	1	4	3367.14
16	4	2	2	3	2996.15
K_1	12503.72	11668.31	13161.93	16715.17	
K_2	12625.78	12589.93	13049.55	14035.21	
K_3	12922.35	13203.54	11945.56	10787.58	
K_4	13759.78	14349.85	13654.59	10273.67	
R	314.01	670.39	427.26	1610.38	

LIBS 光谱质量的因素有很多,如实验仪器参数、样品表面特性、基体效应等因素,从而导致光谱噪声大,光谱噪声对于特征信号的影响特别大。这些因素会导致 LIBS 检测的不稳定性,对检测造成干扰信息,因此对于干扰信息的处理对样品的定量分析非常重要。

采用偏最小二乘法对猪饲料样品的 LIBS 数据进行分析,并比较在 PLS 基础上结合不同点数的平滑处理和不同预处理方法建立的模型的准确性,不同点数的平滑处理对 PLS 模型质量影响如表 4 所示。

由表 4 中可以看出在 9 点数平滑时,模型的质量都比较好,9 点数平滑模型 r 值、RMSEP、ARE 分别达到 0.9879、15.10、8.24%,较其他点数平滑模型质量具

有一定优势。

表 4 不同点数的平滑处理对 PLS 模型质量影响

Table 4 Influence of different points
smoothing on PLS model quality

光谱平滑 处理点数	r	RMSEP	ARE (%)
3	0.9896	15.24	11.43
5	0.9852	16.01	13.10
7	0.9866	17.80	9.81
9	0.9879	15.10	8.24
11	0.9820	31.12	11.32
13	0.9873	22.62	10.69
15	0.9867	15.36	11.08
17	0.9842	18.88	8.79

2.3.2 各种预处理方法对 PLS 模型的影响分析 经平滑处理消除噪声影响后,为减少 LIBS 数据的基线偏移、漂移和背景等干扰,已有较多相关文献^[22-23]对样本光谱运用多元散射校正(MSC)、标准正态变量变换(SNV)、均值中心化(MC)、一阶导数(FD)和二阶导数(SD)等预处理方法。表 5 是 9 点平滑处理结合各种预处理方法对 PLS 模型模型参数,可知当采用均值中心化预处理方法时,9 点平滑 PLS 模型的样品真实浓度和预测浓度之间线性相关程度较好,样品预测浓度和真实浓度之间的偏差和预测浓度偏离真实浓度均较小,模型参数 r 、RMSEP、ARE 分别达到了 0.9855、14.57、9.24%,与 9 点平滑处理相比较,9 点平滑模型参数 r 和 ARE 均比 9 点平滑结合均值中心化预处理模型参数有一定优势。可以得出结论,9 点平滑预处理相结合,可以有效地降低噪声信息,提高 PLS 模型分析 LIBS 光谱数据的准确性。

表 5 9 点平滑结合各种预处理方法对 PLS 模型的影响

Table 5 9 point smoothing combined with various
pretreatment methods on the PLS model

预处理	r	RMSEP	ARE (%)
MSC	0.9850	25.15	10.66
SNV	0.9850	24.79	12.19
Center	0.9855	14.57	9.24
FD	0.9884	21.11	21.02
SD	0.9879	19.90	17.92

2.3.3 PLS 建模及模型验证 为了实现对饲料中 Cu 元素进行定量检测,采用 9 点平滑处理 PLS 建立模型并对实验结果进行定量分析。利用建模集 42 个饲料样品预测浓度与真实浓度的 PLS 校正模型和 12 个预测集饲料样品预测浓度与真实浓度的预测模型分别如图 4(a)、4(b)。由图 4(a)可知,该模型的预测结果较好,建模集样品中 Cu 元素含量的预测值与真实值之间的相关系数分别为 0.9879;预测集样品中 Cu 元素含量的预测值与真实值之间的相关系数为 0.9963,如图 4(b)所示。表 6 列出了预测集 12 个饲料样品 Cu 元素的真实浓度、模型预测浓度和预测相对误差。12 个预测集样品的 Cu 含量预测平均相对

表6 预测集 PLS 模型中样品 Cu 的预测浓度与真实浓度对照

Table 6 Prediction concentration and real concentration of sample Cu in prediction set PLS model

样品	真实浓度 ($\mu\text{g/g}$)	预测浓度 ($\mu\text{g/g}$)	ARE (%)	样品	真实浓度 ($\mu\text{g/g}$)	预测浓度 ($\mu\text{g/g}$)	ARE (%)
1	33.40	28.97	15.29	7	209.44	202.22	3.57
2	37.49	38.96	3.77	8	244.03	255.55	4.51
3	69.31	89.15	22.26	9	365.14	368.75	0.98
4	132.16	153	13.62	10	486.15	477.04	1.91
5	159.34	192.45	17.20	11	312.07	305.30	2.22
6	146.59	167.72	12.60	12	429.28	433.53	0.98

误差为 8.24%，表 6 预测结果显示预测偏差总体呈现浓度越大，预测偏差越小的趋势，分析其原因是低浓度样品中所含 Cu 元素的浓度较小，在每个样品中的分布均匀性较差使得实验结果存在较大误差。综上所述可知，模型的预测浓度和真实浓度有较好的吻合性，建立的模型质量较好，具有较好的预测性。

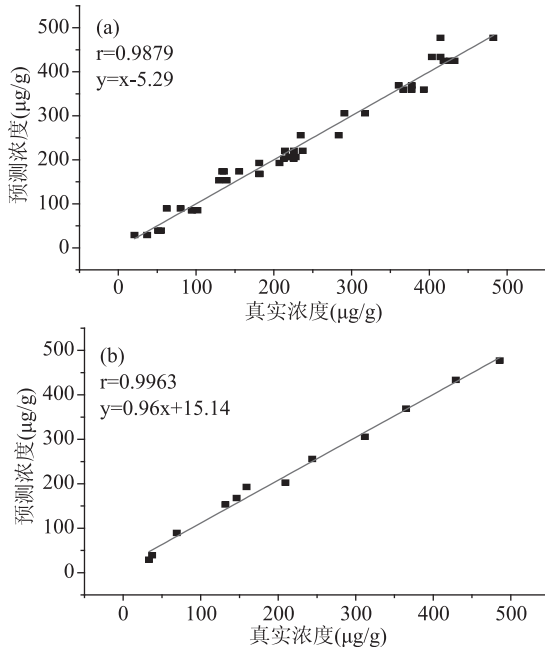


图4 PLS 模型预测结果

Fig.4 PLS model prediction results

注:a:建模集;b:预测集。

3 结论

LIBS 是农产品中铜检测的一种先进方法，作为一种新兴的检测分析技术有别于传统重金属检测分析技术。本文结合正交实验设计对饲料样品中 Cu 元素进行了 LIBS 实验参数优化，采用直观分析法得出最佳实验参数条件，对饲料中的 Cu 元素浓度结合偏最小二乘法进行定量分析，并且采用湿法消解与原子吸收分光光度计测得定量分析的样品 Cu 元素的真实浓度。基于 PLS，分别比较了不同点数平滑处理和各种预处理方法对 PLS 模型质量影响，最后得出，结合 9 点平滑预处理能有效降低噪声信号，提高 PLS 模型分析 LIBS 光谱数据的准确性。实验结果表明，将 LIBS 光谱数据用 PLS 方法建模进行定量分析的结果与标准值的相对误差较小，能够提高分析结果的准确性。

参考文献

- [1] 杨威,徐金凤,吕占军.铜对动物免疫功能影响的研究进展[J].畜牧兽医科技信息,2011(11):11-12.
- [2] 赛庆燕.论高铜饲料对畜禽生长的利和弊[J].山东畜牧兽医,2010(12):21.
- [3] 王玉,方守千,薛强,等.在猪饲料中如何合理使用铜[J].黑龙江畜牧兽医,2007(6):112.
- [4] 陈娟,朱荣生,王怀中,等.高铜猪粪对生态环境影响的研究进展[J].当代畜牧,2016(4):65-66.
- [5] 蔺翠翠,周艳明.铜在畜产品中的安全性评价[J].食品工业科技,2011(1):258-261.
- [6] 梁兆斌,韦衡.微波消解-原子吸收法测定饲料中 Pb Cd Cu Zn 含量[J].畜牧兽医科技信息,2015(9):32-34.
- [7] 张小琴,陆小凤.微波消解样品-火焰原子吸收光谱法测定饲料中的微量元素铁,铜,锰,锌[J].当代畜禽养殖业,2014(4):3-5.
- [8] 廖峰,李云.分光光度法测定饲料添加剂中的铜含量[J].四川畜牧兽医,2001,28(3):19-20.
- [9] 叶少媚,李浩洋,陈海莹,等.电感耦合等离子体发射光谱法测定配合饲料中钙,铜,铁,镁,锰,钾,钠和锌含量的方法研究[J].粮食与饲料工业,2015,10(17):62-64.
- [10] 许萍,陈铭学,牟仁祥,等.ICP-MS 混合模式测定植物性农产品中的 9 种痕量元素[J].分析测试学报,2011,30(10):1138-1142.
- [11] 王卿,谭娟,吴健,等.激光诱导击穿光谱技术在环境领域中的应用动态[J].中国环境监测,2015(3):2
- [12] Gondal MA, Shemis MA, Gondal B, et al. Gallbladder stones analysis using pulsed UV laser induced breakdown spectroscopy [J]. J Med Bioeng, 2016, 5(2): 85-88.
- [13] Aguirre M A, Selva E J, Hidalgo M, et al. Dispersive liquid-liquid microextraction for metals enrichment: A useful strategy for improving sensitivity of laser-induced breakdown spectroscopy in liquid samples analysis [J]. Talanta, 2015, 131: 348-353.
- [14] Senesi G S, Senesi N. Laser - induced breakdown spectroscopy (LIBS) to measure quantitatively soil carbon with emphasis on soil organic carbon. A review [J]. Analytica Chimica Acta, 2016, 938: 7-17.
- [15] Arab M, Bidin N, Chaudhary K, et al. Characterization of pollution indices in soil surrounding a power plant by laser induced breakdown spectroscopy [J]. Analytical Letters, 2015, 48(2): 360-370.

(下转第 209 页)

的茶褐牛肝菌与鲜茶褐牛肝菌在整体风味成分上较为接近,冷冻干燥能够较好的保持茶褐牛肝菌的原有风味,有利于加工保存,对云南茶褐牛肝菌的加工保存和开发利用提供了一定的理论依据和参考价值。

参考文献

- [1] Wu G, Zhao K, Li Y C, et al. Four new genera of the fungal family Boletaceae[J]. *Fungal Diversity*, 2016, 81(1): 1-24.
- [2] 戴玉成, 周丽伟, 杨祝良, 等. 中国食用菌名录[J]. *菌物学报*, 2010, 29(1): 1-21.
- [3] 刘佳, 高敏, 吴克枫, 等. 野生牛肝菌保健功能研究[J]. *中国卫生工程学*, 2011, 10(3): 224-226.
- [4] 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.
- [5] 朱萍, 郭永红, 丁晓雯, 等. 四种鲜牛肝菌成分分析[J]. *中国食用菌*, 2006, 25(4): 44-46.
- [6] 苏尔广. 云南野生食用菌资源状况及产业发展分析[J]. *农村经济与科技*, 2011, 22(5): 26-27.
- [7] Kala Ć P. Chemical composition and nutritional value of European species of wild growing mushrooms: a review[J]. *Food Chemistry*, 2009, 113(1): 9-16.
- [8] Jaworska G, Pogoń K, Bernas E, et al. Effect of different drying methods and 24 - month storage on water activity, rehydration capacity, and antioxidants in mushrooms[J]. *Drying Technology*, 2014, 32(3): 291-300.
- [9] Li X, Feng T, Zhou F, et al. Effects of drying methods on the tasty compounds of *Pleurotus eryngii* [J]. *Food Chemistry*, 2015, 166: 358-364.
- [10] Tian Y, Zhao Y, Huang J, et al. Effects of different drying methods on the product quality and volatile compounds of whole shiitake mushrooms [J]. *Food Chemistry*, 2016, 197 (Pt A): 714-722.
- [11] 唐秋实, 刘学铭, 池建伟, 等. 不同干燥工艺对杏鲍菇品质和挥发性风味成分的影响[J]. *食品科学*, 2016, 37(4): 25-30.
- [12] 曹蓓, 齐玉刚, 张春霞, 等. 固相微萃取-气相色谱-质谱及气相色谱-嗅闻技术分析美味牛肝菌风味活性物质[J]. *食品工业科技*, 2013, 34(10): 133-137.
- [13] 李文, 谷镇, 杨焱, 等. 黄牛肝菌中挥发性成分的 GC-MS

- 分析[J]. *食品与生物技术学报*, 2012, 31(8): 871-878.
- [14] 李巍巍, 吴时敏, 徐婷. 褐黄牛肝菌挥发性风味物质组成研究[J]. *上海交通大学学报: 农业科学版*, 2009, 27(3): 300-304.
- [15] 王肖肖. 云南五种野生食用菌呈味物质研究[D]. 昆明: 昆明理工大学, 2015: 15-50.
- [16] 唐秋实, 刘学铭, 陈智毅, 等. 金针菇的酶解工艺及热反应风味成分分析[J]. *中国食品学报*, 2016, 16(2): 91-97.
- [17] 张玉玉, 陈怡颖, 孙颖, 等. 牛肝菌及其酶解液挥发性风味成分的对比分析[J]. *中国食品学报*, 2016, 16(11): 233-239.
- [18] Li S, Li X, Lamikanra O, et al. Effect of cooking on physicochemical properties and volatile compounds in lotus root (*Nelumbo nucifera Gaertn*) [J]. *Food Chemistry*, 2017, 216: 316-323.
- [19] Ana V, Laura M V, Ana G L, et al. Storage temperature and UV - irradiation influence on the ergosterol content in edible mushrooms[J]. *Food Chemistry*, 2014, 147(4): 252-256.
- [20] Sun W, Zhao Q, Zhao H, et al. Volatile compounds of Cantonese sausage released at different stages of processing and storage[J]. *Food Chemistry*, 2010, 121(2): 319-325.
- [21] 刘春菊, 李大婧, 刘春泉. 不同干燥方式对慈菇挥发性风味成分影响[J]. *食品工业科技*, 2015, 36(21): 102-106
- [22] 王成忠, 任慧贤. 食品风味化学进展[J]. *中国调味品*, 2011, 36(5): 8-11.
- [23] 张艳荣, 吕呈蔚, 刘通, 等. 不同干燥方式对姬松茸挥发性风味成分分析[J]. *食品科学*, 2016, 37(10): 116-121.
- [24] Sadeghi A A, Shawrang P. Effects of microwave irradiation on ruminal dry matter, protein and starch degradation characteristics of barley grain[J]. *Animal Feed Science & Technology*, 2008, 141(1): 184-194.
- [25] Alasalvar C, Shahidi F, Cadwallader K R. Comparison of natural and roasted turkish tumbul hazelnut (*corylus avellana L.*) volatiles and flavor by DHA/GC/MS and descriptive sensory analysis[J]. *Journal of Agricultural & Food Chemistry*, 2003, 51(17): 5067-5072.
- [26] Pei F, Yang W, Ma N, et al. Effect of the two drying approaches on the volatile profiles of button mushroom (*Agaricus bisporus*) by headspace GC-MS and electronic nose [J]. *LWT- Food Science and Technology*, 2016, 72: 343-350.

(上接第 202 页)

- [16] 王彩虹, 黄林, 胡淑芬, 等. 脐橙果皮 LIBS 光谱预测 Cu 元素在果肉中分布规律的可行性分析[J]. *分析实验室*, 2016, 35(3): 253-257.
- [17] 陈钰琦, 唐俊宇, 周奇, 等. 银饰品中铜杂质含量的激光剥离-激光诱导击穿光谱定量分析[J]. *光谱学与光谱分析*, 2015, 35(3): 782-785.
- [18] 王惠文, 刘强. 偏最小二乘回归模型内涵分析方法研究[J]. *北京航空航天大学学报*, 2000, 26(4): 473-476.
- [19] 邹孝恒, 郝中骥, 易荣兴, 等. 基于遗传算法和偏最小二乘法的土壤激光诱导击穿光谱定量分析研究[J]. *分析化学*, 2015, 43(2): 181-186.

- [20] 刘珊珊, 林思寒, 张俊, 等. 单脉冲激光诱导击穿光谱定量分析猪饲料中铜元素含量[J]. *激光与光电子学进展*, 2017, 54(5): 330-338.
- [21] 张道中, 刘元英. 猪的饲养常识——猪饲料及饲料配方浅说[J]. *今日养猪业*, 2014(11): 44-48.
- [22] 胡慧琴, 徐雪红, 刘木华, 等. 激光诱导击穿光谱结合偏最小二乘法直接检测皮蛋壳中的 Cu 含量[J]. *光谱学与光谱分析*, 2015, 35(12): 3500-3504.
- [23] 黎文兵, 药林桃, 刘木华, 等. 光谱预处理对 LIBS 检测脐橙中 Cu 的偏最小二乘定量模型影响[J]. *光谱学与光谱分析*, 2015, 35(5): 1392-1397.