

基于激光诱导荧光的植物油掺假检测与量化分析

朱泉水^{1,2}, 郝仕国¹, 罗宁宁¹, 史久林^{1,2*}, 何兴道^{1,2**}

¹南昌航空大学测试与光电工程学院江西省光电检测技术工程实验室, 江西 南昌 330063;

²南昌航空大学无损检测技术教育部重点实验室, 江西 南昌 330063

摘要 提出一种基于激光诱导荧光(LIF)和主成分分析法相结合的植物油掺假检测与量化分析方法。采用 LIF 谱分别对橄榄油及花生油掺假煎炸油进行检测, 分析不同掺杂浓度下的荧光谱强度和光谱峰值位置, 并运用主成分分析法和偏最小二乘法模型对实验数据进行处理分析。结果表明位于 500 nm 波段的荧光强度随着掺假浓度的增加而增加, 而位于 670 nm 波段的荧光峰强度会随着掺假浓度的增加而减小; 利用荧光光谱并结合主成分分析法及偏最小二乘法模型对植物油进行了有效分类, 并预测掺假浓度, 预测误差小于 2%。

关键词 光谱学; 激光诱导荧光; 植物油检测; 主成分分析; 偏最小二乘法

中图分类号 O433.4

文献标识码 A

doi: 10.3788/CJL201946.1211002

Detection and Quantification of Vegetable Oil Adulteration Based on Laser-Induced Fluorescence Spectroscopy

Zhu Quanshui^{1,2}, Hao Shiguo¹, Luo Ningning^{1,2}, Shi Jiulin^{1,2*}, He Xingdao^{1,2**}

¹Jiangxi Engineering Laboratory for Optoelectronics Testing Technology, School of Testing and Optical Engineering, Nanchang Hangkong University, Nanchang, Jiangxi 330063, China;

²Key Laboratory of Nondestructive Test, Ministry of Education, Nanchang Hangkong University, Nanchang, Jiangxi 330063, China

Abstract Laser-induced fluorescence (LIF) spectroscopy combined with principal component analysis is employed to detect and quantitatively analyze frying-oil contamination in a variety of vegetable oils. Olive and peanut oils adulterated with frying oil are analyzed using LIF spectroscopy; the intensities and positions of fluorescence peaks are utilized to determine the relative concentrations of the components and the collected data is processed and analyzed by combining principal component analysis with a partial least-square model. The results show that the intensities of fluorescence peaks around 500 nm increase with increasing concentrations of frying oil, while the intensities of fluorescence peaks around 670 nm are reduced with increasing amounts of contamination. The vegetable oils are classified utilizing this methodology, and the frying-oil contaminant concentrations are predicted within 2% error.

Key words spectroscopy; laser-induced fluorescence; vegetable oil detection; principal component analysis; partial least-square model

OCIS codes 300.2530; 300.6280; 260.2510

1 引 言

植物油中含有对人体有益的多元不饱和脂肪酸和维生素^[1-3], 而煎炸油是氢过氧化物等严重超标的劣质油, 长期使用会对人体的健康产生极大的危害,

甚至会引发癌症^[4]。然而许多不法商家为赢取高额的利润, 在植物油中掺杂煎炸油, 煎炸油与植物油掺兑后, 很难通过一些理化指标去进行区分。检测植物油掺假的常规方法有气相色谱法^[5]、电导率测量法^[6]及电子鼻技术^[7]等。气相色谱法具有高效率和

收稿日期: 2019-05-14; 修回日期: 2019-07-01; 录用日期: 2019-08-19

基金项目: 国家自然科学基金(61865013, 41776111, 41666004, 41576033, 61665008)、航空科学基金(2016ZD56007)、江西省自然科学基金(20171BAB202039, 20161BBH80036)、江西省杰出青年基金(20171BCB23053)

* E-mail: jiulinshi@126.com; ** E-mail: xingdaohe@126.com

高灵敏度性等特点,可以测量物质的多种组分,但这种技术属于有损检测,实现的价格比较昂贵,检测过程比较复杂。电子鼻技术属于无损检测,操作简单可靠,但是此方法主要是对一些挥发物质进行检测,因此适用范围受限。荧光分析法具有较高灵敏度、操作简便、分析快速等优点,已在生物大分子的分析中得到广泛应用^[8-9]。

用荧光光谱法对植物油掺假进行检测已有报道,Sikorska等^[10]用同步荧光光谱法对不同种类的植物油进行研究,根据荧光光谱确定植物油中含有维生素和叶绿素这两个荧光峰;魏明等^[11]运用气相色谱法对常见植物油进行种类鉴别及掺伪含量检测,实验得出植物油脂脂肪酸的组成与含量的正常值,并且此方法可对植物油的掺伪情况作出有效判别;赵海香等^[12]利用气相色谱-质谱法对37种脂肪酸甲酯进行检测,其依据是植物油与地沟油中的脂肪酸的存在形式有明显区别,植物油为甘油三酯,而地沟油为脂肪酸甲酯,实验得出运用检测脂肪酸甲酯方法可以对地沟油的掺假进行快速检测;邓平等^[13]运用拉曼光谱聚类分析方法对掺伪花生油进行鉴别,实验发现在532 nm激光光源的扩展光谱及一阶导数光谱照射下,花生油及其他低质油的光谱信息差异最大,由此可实现对掺伪花生油的快速鉴别;Mu等^[14]利用473 nm激光光源对橄榄油的掺假进行了荧光光谱检测,结合人工神经网络和支持向量机对橄榄油、花生油、菜籽油进行分类处理,实验结果表明运用激光诱导荧光技术可对橄榄油的掺假进行有效检测;陶春先等^[15]利用三维荧光光谱技术对掺杂煎炸油的食用植物油进行检测,可实现掺杂浓度低至5%的样品与食用植物油的区分。

本文利用激光诱导荧光(LIF)光谱法并结合主成分分析和偏最小二乘法,首次对橄榄油和花生油掺假煎炸油进行检测与量化分析。实验搭建一套便携式LIF光谱测量系统,利用405 nm激光作为激发光源。实验分别对特级初榨橄榄油、花生油及它们的掺伪样品进行荧光检测,分析了荧光光谱的变化,结合主成分分析法及偏最小二乘法模型对植物油进行了有效分类,并预测掺假的浓度,预测误差小于2%。

2 实验测量

便携式LIF系统原理如图1所示。实验采用波长为405 nm半导体激光器,功率为60 mW,光斑直径为5 mm。输出激光利用数值孔径为0.22的光

纤进行传输,光纤与样品槽一端口连接,样品槽的另一端口通过光纤与光谱仪连接,光谱仪的积分时间为200 ms。光谱仪获得的荧光光谱通过计算机进行处理及分析。

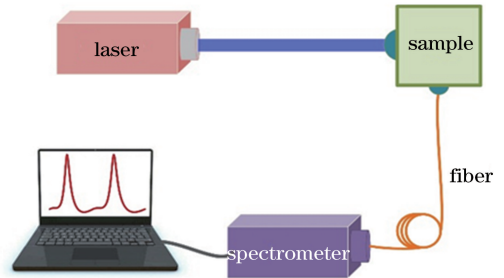


图1 实验装置原理图

Fig. 1 Schematic of experimental setup

实验所用的植物油为特级初榨橄榄油和压榨花生油,掺假样品油为煎炸油。以植物油为基础,分别掺杂煎炸油,掺杂浓度(质量浓度,下同)从0%~50%,浓度梯度为5%,每种掺假样品各制备5份,共计100个掺假样品;原样品各制备5份,实验总计115个样品,每种样品各测5次,得到575个光谱数据。为保证掺假浓度的均匀性,所有掺假样品均用超声振荡器震荡30 min,用锡箔纸包裹放入暗室作为待测样品,实验在48 h内测量完毕。

3 结果分析与讨论

为尽可能地消除激光器输出功率浮动对测量结果的影响,在实验测量前将激光器充分预热,实验过程中使用电流调节及温度控制系统,保证激光输出的稳定性。测量过程中,在相同激光输出功率下每个实验样品测量5次,然后经过光谱平均获得最终的荧光光谱。图2为橄榄油样品在670 nm波段的荧光峰经过光谱平均后的结果,在相同入射激光功率下,同一样品的5次测量结果峰值变化很小,经过光谱平均后可以消除入射光功率浮动带来的影响。

图3为三种原始样品油的荧光光谱,其中A、B和C分别表示特级初榨橄榄油、花生油和煎炸油。从图中可看出这3种油的荧光光谱差异性非常明显,荧光峰的个数和强度具有较大的差异。因为植物油是含有多种荧光物质的混合物,500 nm波段的荧光峰是由几个荧光团共同叠加而成的宽谱峰。煎炸油经过反复加热,油中的一些物质经过高温分解生成复杂的化合物,含有的C=O基团的物质增多,导致500 nm波段的荧光峰强度增强。而670 nm波段的荧光峰由叶绿素产生,由于橄榄油中含有较多的叶绿素,所以橄榄油在此波段的荧光峰强度最强。

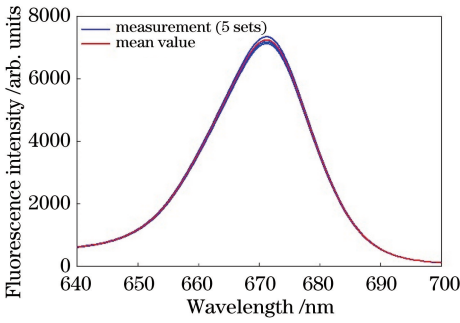


图 2 橄榄油在 670 nm 荧光波段的光谱平均结果

Fig. 2 Spectral average of olive oil at 670-nm fluorescence band

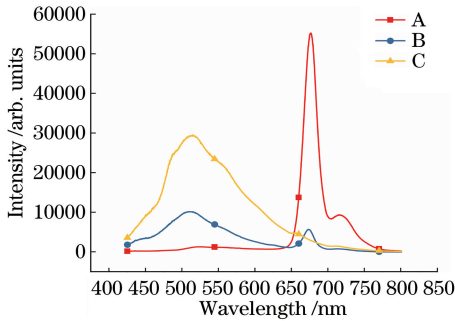


图 3 橄榄油 A、花生油 B 和煎炸油 C 的荧光光谱

Fig. 3 Fluorescence spectra of olive oil A, peanut oil B and frying oil C

3.1 主成分分析

主成分分析是多元统计中一种数据处理技术,其目的是将数据降维,在不丢失主要光谱信息的前提下选择为数较少的新变量来代替原来较多的变量,以排除众多化学信息共存中相互重叠的信息。主成分分析流程图如图 4 所示,先对原始样品的 575 个光谱数据进行标准化采集,再由 m 维随机向量及第 n 个指标 ($n > m$) 构造样本矩阵,对样本矩阵进行标准化变换,得

$$Z_{ij} = \frac{x_{ij} - \bar{x}_j}{S_j}, (i = 1, 2, \dots, n; j = 1, 2, \dots, m), \quad (1)$$

式中: $\bar{x}_j = \frac{\sum_{i=1}^n x_{ij}}{n}$, $S_j^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (x_{ij} - \bar{x}_j)^2}{n-1}$; x_{ij} 为第 i 个样本第 j 个指标,用于标准化矩阵元 Z_{ij} ; x_i ($i = 1, 2, \dots, n$) 为一个样本点, n 为样本点数,在实际应用中对应测量一次所得的数据; x_j ($j = 1, 2, 3, \dots, m$) 为第 j 个自变量在 n 个样本点中的取值, m 为采集荧光的波长指标数。对标准化矩阵 Z 求相关系数矩阵 R ,表达式为

$$R = [r_{ij}]_m \times m = \frac{Z^T Z}{n-1}, \quad (2)$$

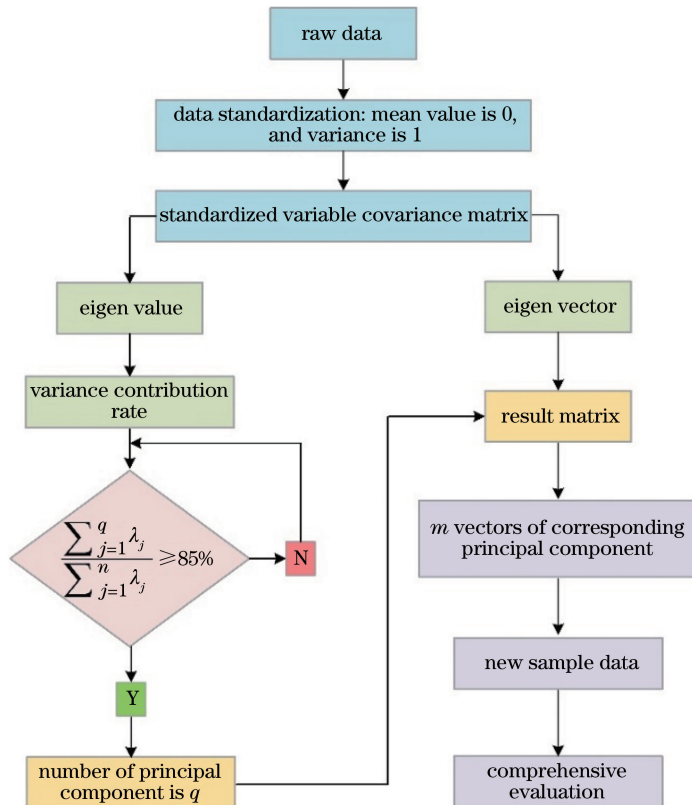


图 4 主成分分析流程图

Fig. 4 Flowchart of principal component analysis

式中, $r_{ij} = \frac{\sum Z_{ij}^2}{n-1}$, $i, j = 1, 2, \dots, m$ 。解样本相关矩阵 \mathbf{R} 的特征方程 $|\mathbf{R} - \lambda \mathbf{I}_m| = 0$, 由此可得与波长指标数相同的 m 个特征值。当 $\frac{\sum_{j=1}^q \lambda_j}{\sum_{j=1}^m \lambda_j} \geq 85\%$ 时, 就可以确定主成分的个数为 q , 此时认为这 q 个主成分可以反映原有变量的绝大部分信息。对于每一个 λ_j ($j = 1, 2, \dots, q$), 都可以解出 $\mathbf{R}\mathbf{b} = \lambda_j \mathbf{b}$, 其单位特征向量为 \mathbf{b}_j^0 。将标准化后的指标变量转换为主成分, 即

$$U_{ij} = \mathbf{Z}_i^T \mathbf{b}_j^0, \quad i = 1, 2, \dots, n; j = 1, 2, \dots, q, \quad (3)$$

式中, U_{11} 为第一主成分, U_{22} 为第二主成分, U_{qq} 为第 q 主成分。对 q 个主成分进行加权求和, 得最终评价价值, 权数为每个主成分的贡献率。

图 5 为不同油样品的主成分得分图, 其中 A, B, C, D 分别代表橄榄油、花生油、煎炸油和掺假油。三种原油样品在得分图上区别明显, 而由特级初榨橄榄油和花生油掺杂煎炸油得到的掺假油样品集在得分上分别靠近初始植物油样品。前三个主成分得到的总方差为 94.03% (84.32%, 7.56%, 2.15%)。从图中可以清楚看出, 随着掺假浓度的增加, 混合油的主成分得分值由橄榄油和花生油的得分值逐渐向煎炸油得分值靠拢, 掺假浓度越高, 得分指数越靠近煎炸油。因此, 运用主成分分析法可以有效降低数据的维度, 并且能够成功地将植物油进行有效分类。

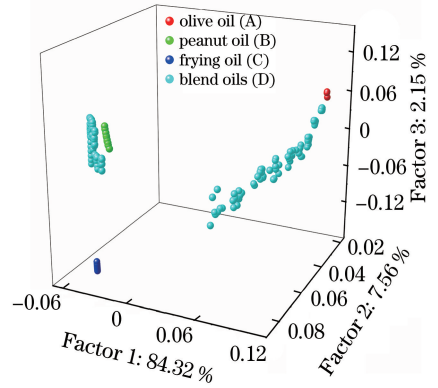


图 5 主成分分析得分图

Fig. 5 Scores of principal component analysis

3.2 荧光峰分析

图 6 为两种植物油分别掺假 0%~50% 煎炸油后得到的掺假油荧光光谱图, 掺假浓度梯度为 5%。从图中可以看出, 第一个荧光峰 (500 nm 波段) 随着掺假浓度的增加而增大, 而第二个荧光峰 (670 nm 波段) 随着掺假浓度的增加而减小; 随着掺假浓度的不断增加, 掺假油的荧光谱将更加接近于煎炸油荧光谱。这主要是因为, 随着掺假浓度的增加, 混合油的叶绿素含量逐渐减少。因此在 670 nm 波段的荧光峰值强度会随着掺假浓度的增加而减小; 而在 500 nm 波段, 随着掺假浓度的增加, 含有的 C=O 基团的物质增多, 导致 500 nm 波段的荧光峰强度增强。

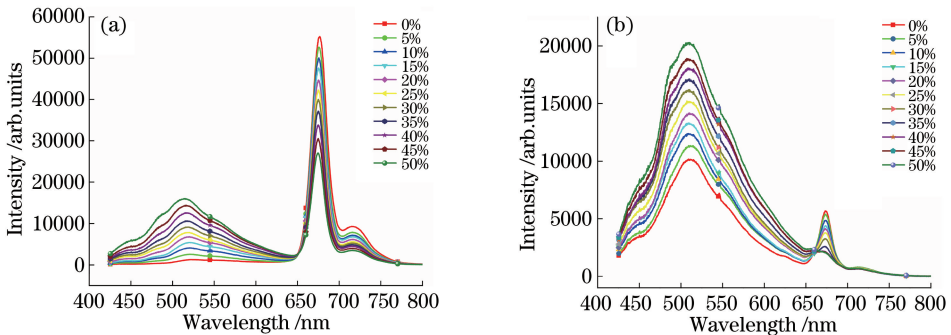


图 6 掺假植物油的荧光光谱。(a) 橄榄油; (b) 花生油

Fig. 6 Fluorescence spectra of adulterated vegetable oils. (a) Olive oil; (b) peanut oil

实验过程中还发现, 在 500 nm 波段的荧光峰中心波长会随着掺假浓度的增加而逐渐向左移动, 掺假浓度越高, 越靠近煎炸油的中心波长, 如图 7 所示。随着掺假浓度的增加, 橄榄油荧光峰中心波长位置由 520.12 nm 逐渐左移到 516.63 nm; 而花生油的荧光峰中心波长由 517.35 nm 逐渐左移至 515.25 nm。这主要是因为随着掺假浓度的增加, 含有的 C=O 基团的物质增多, 导致 500 nm 波段的荧光峰中心波长趋向于煎炸油的中心波长, 从而出

现中心波长“蓝移”现象。

3.3 掺假浓度预测

利用偏最小二乘回归方法对植物油掺假浓度进行预测。偏最小二乘法是在主成分分析法基础上的延伸, 主成分分析提取的是自变量和因变量各自空间的主元, 而偏最小二乘法是对两个空间主元的相关性进行考量。假设自变量 x 有 m 个 (x_1, x_2, \dots, x_m), 例如 400~800 nm; 因变量 y 有 N 个 (y_1, y_2, \dots, y_N), y 为样品的掺杂浓度, 样本点有 u 个。

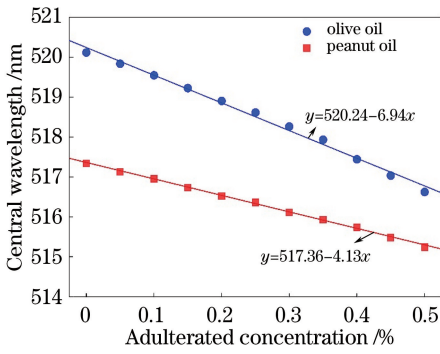


图 7 橄榄油及花生油在 500 nm 波段处荧光峰中心波长随掺假浓度的变化

Fig. 7 Central wavelength of fluorescence peaks of olive oil and peanut oil at 500-nm band as a function of adulteration concentration

那么自变量矩阵可表示为 $\mathbf{X} = (y_1, y_2, \dots, y_m)_{u \times m}$, 因变量矩阵可表示为 $\mathbf{Y} = (y_1, y_2, \dots, y_N)_{u \times N}$ 。首先从 \mathbf{X} 和 \mathbf{Y} 中提取出主元 r_1 和 S_1 , 其中, 主元 r_1 是 (x_1, x_2, \dots, x_m) 的线性组合, 主元 S_1 是 $(y_1,$

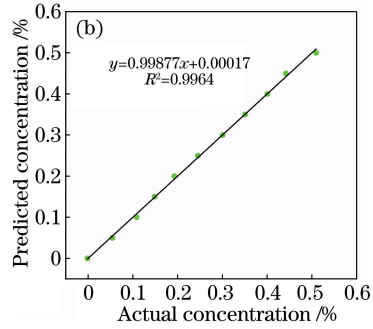
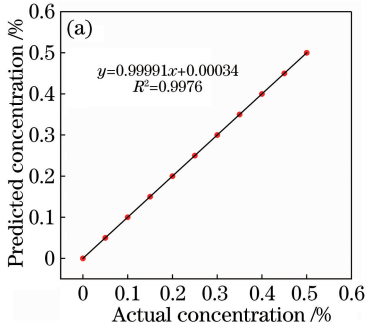


图 8 预测浓度值与实际浓度值的对比。(a)橄榄油;(b)花生油

Fig. 8 Comparisons of predicted and actual concentrations. (a) Olive oil; (b) peanut oil

5 结 论

针对植物油掺假问题,搭建基于激光诱导荧光光谱的检测系统。利用主成分分析法将两种掺假不同浓度煎炸油的植物油成功地进行分类,并利用偏最小二乘法模型对掺假植物油的掺假浓度进行预测,预测误差小于 2%。研究结果证明本文方法可用于植物油掺假检测及掺假浓度定量分析,为植物油的安全品质检测提供技术参考。

参 考 文 献

[1] Sebastian A, Ghazani S M, Marangoni A G. Quality and safety of frying oils used in restaurants[J]. Food Research International, 2014, 64: 420-423.
 [2] Cao C P, Hao S G, Luo N N, *et al.* Authentication and analysis of olive oil based on stimulated Brillouin

y_2, \dots, y_N) 的线性组合,要求主元 r_1 和 S_1 尽可能多地携带各自空间的原始信息,并要求两主元的相关性为最大。当第一个成分进行提取后,让 \mathbf{Y} 对 r_1 进行回归,算法终止的前提是达到精度要求。如果没有达到精度要求,则利用 \mathbf{X} 被 r_1 与 \mathbf{Y} 被 S_1 解释后的剩余信息进行下一个成分提取,如此循环,直到满足精度的要求。如果最后对 \mathbf{X} 提取了 v 个成分 (r_1, r_2, \dots, r_v) ,就要让 \mathbf{Y} 对 (r_1, r_2, \dots, r_v) 进行回归。

基于上述理论,实验选取 5 份样品,将其中 4 份作为实验组,1 份作为测试组,现将测试组进行分析,利用偏最小二乘法模型对测试组的数据进行预测。图 8 为预测浓度与实际浓度的对比,对掺假 0%~50%煎炸油的两种植物油进行浓度预测,从图 8 可以看出,预测浓度与实际浓度呈线性关系,线性度值 R^2 均大于 0.996,预测误差小于 2%。预测值与实际值具有高度一致性,证明偏最小二乘法模型可用于植物油掺假浓度检测的定量分析。

scattering and UV-visible absorption spectrum [J].

Chinese Journal of Lasers, 2018, 45(9): 0911016.

曹晨鹏, 郝仕国, 罗宁宇, 等. 基于受激布里渊散射及紫外-可见吸收光谱的橄榄油等级鉴别与分析[J]. 中国激光, 2018, 45(9): 0911016.

[3] Wu Y Q, Sun T, Liu J, *et al.* Detection of chromium content in edible vegetable oil with DP-LIBS combined with LSSVM and CARS methods[J]. Laser & Optoelectronics Progress, 2018, 55(1): 013005.

吴宜青, 孙通, 刘津, 等. 基于 LSSVM 和 CARS 变量优选的食用植物油中铬含量 DP-LIBS 检测[J]. 激光与光电子学进展, 2018, 55(1): 013005.

[4] Le Dréau Y, Dupuy N, Artaud J, *et al.* Infrared study of aging of edible oils by oxidative spectroscopic index and MCR-ALS chemometric method [J]. Talanta, 2009, 77(5): 1748-1756.

[5] Troya F, Lerma-García M J, Herrero-Martínez J M,

- et al.*. Classification of vegetable oils according to their botanical origin using *n*-alkane profiles established by GC-MS[J]. *Food Chemistry*, 2015, 167: 36-39.
- [6] Wang F Y, Yu X Z, Lü M M, *et al.*. Fast qualitative and semi-quantitative analysis of hogwash oil by conductivity[J]. *Food Science*, 2011, 32(18): 304-307.
王飞艳, 于修焯, 吕曼曼, 等. 基于电导率的地沟油快速定性与半定量分析[J]. *食品科学*, 2011, 32(18): 304-307.
- [7] Oliveros M C C, Pavón J L P, Pinto C G, *et al.*. Electronic nose based on metal oxide semiconductor sensors as a fast alternative for the detection of adulteration of virgin olive oils[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2002, 459(2): 219-228.
- [8] Dankowska A, Małecka M, Kowalewski W. Discrimination of edible olive oils by means of synchronous fluorescence spectroscopy with multivariate data analysis [J]. *Grasas y Aceites*, 2013, 64(4): 425-431.
- [9] Guzmán E, Baeten V, Pierna J A F, *et al.*. Evaluation of the overall quality of olive oil using fluorescence spectroscopy [J]. *Food Chemistry*, 2015, 173: 927-934.
- [10] Sikorska E, Górecki T, Khmelinskii I V, *et al.*. Classification of edible oils using synchronous scanning fluorescence spectroscopy [J]. *Food Chemistry*, 2005, 89(2): 217-225.
- [11] Wei M, Cao X Z, Liao C H. A new adulteration detection method on edible vegetable oils by gas chromatography[J]. *Food Science*, 2003, 24(12): 103-106.
魏明, 曹新志, 廖成华. 常见植物油鉴别及掺伪的气相色谱新检测法[J]. *食品科学*, 2003, 24(12): 103-106.
- [12] Zhao H X, Ren H L, Xu X L, *et al.*. Rapid screening for gutter oil adulteration in vegetable oil based on fatty acid methyl esters[J]. *Food Science*, 2014, 35(16): 148-152.
赵海香, 任荷玲, 许秀丽, 等. 应用脂肪酸甲酯快速筛选植物油中掺假地沟油[J]. *食品科学*, 2014, 35(16): 148-152.
- [13] Deng P J, Li H, Yang D Y, *et al.*. Rapid detection of adulterated peanut oil by Raman spectrum-cluster analysis [J]. *Journal of Food Safety & Quality*, 2014, 5(9): 2689-2696.
邓平建, 李浩, 杨冬燕, 等. 拉曼光谱-聚类分析法快速鉴别掺伪花生油[J]. *食品安全质量检测学报*, 2014, 5(9): 2689-2696.
- [14] Mu T T, Chen S Y, Zhang Y C, *et al.*. Portable detection and quantification of olive oil adulteration by 473-nm laser-induced fluorescence [J]. *Food Analytical Methods*, 2016, 9(1): 275-279.
- [15] Tao C X, Ruan J, Shu S P, *et al.*. Detection of fried oil in edible oil based on three-dimensional fluorescence spectroscopy [J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2016, 43(1): 0115001.
陶春先, 阮俊, 舒顺朋, 等. 三维荧光光谱对食用植物油中煎炸油的检测[J]. *中国激光*, 2016, 43(1): 0115001.