

doi:10.3788/gzxb20154406.0630004

基于三维荧光光谱技术的食用油快速分析研究

丁志群,王金霞,赵洪霞,程培红,胡劲松,贾辉

(宁波工程学院 电子与信息工程学院 浙江 宁波 315016)

摘要:利用 F7000 荧光分光光度计测得橄榄油等几种食用油及其煎炸油的三维荧光光谱,并用提高峰值阈值等算法进行分析.分析发现:不同品种食用油的三维荧光等高线图差异明显,具有指纹特征性;同一种食用油经过不同时间高温加热后的三维荧光光谱存在荧光等高圈中心波长红移、峰值强度减弱趋势.利用吸收光谱法测得同一种油加热不同时长油样的透射光谱并进行比对,发现差异性不明显.实验表明:食用油的三维荧光光谱指纹特征可用于食用油品种的鉴定,根据其荧光峰值强度大小、中心波长位置可以实现食用油品质的定性分析.

关键词:食用油;煎炸油;三维荧光光谱;透射谱;光谱分析

中图分类号:O657.3;TP391.4

文献标识码:A

文章编号:1004-4213(2015)06-0630004-5

Rapid Analysing Edible Oil Using Three Dimensional Fluorescence Spectroscopy

DING Zhi-qun, WANG Jin-xia, ZHAO Hong-xia, CHENG Pei-hong, HU Jin-song, JIA Hui

(Electronic Information and Engineering School, Ningbo University of Technology, Ningbo, Zhejiang 315016, China)

Abstract: Edible oil analysis based on three dimensional fluorescence spectroscopy was introduced. The 3D fluorescence spectra of variety kinds edible oils was obtained by using Hitachi F7000, the peak value of thresholds of those experimental spectra was increased and analyzed. The results show that there are obvious characterizes between the variety kinds edible oils, so the fluorescence fingerprint technique can be used to distinguish various edible oils. There are also obvious differences between the edible oils with the fried edible oils at the central wavelength and the peak intensity of three dimensional fluorescence spectra. These fried edible oils were heated in high temperature for different minutes, whereas there is no significant distinction between their transmission spectrum. Therefore, the experiments prove that the three dimensional fluorescence spectroscopy is a practical quick analysis method for the edible oils both in kinds and in qualities.

Key words: Edible oils; Fried oils; Three dimensional fluorescence spectroscopy; Transmission spectrum; Spectral analysis

OCIS Codes: 120.2650;300.6280;120.5280;200.4560

0 引言

食用油的品质好坏直接关系到国家的食品安全,传统的理化检测指标将某些回收油显示为合格食用油,不能起到有效的监管作用.光谱分析具有快速、精细的特点,利用光谱检测技术进行食用油品质鉴定已成为一种新的研究方向.国内何景^[1]等利用光谱技术实现食用油中的转基因安全评价与检测;冯巍巍^[2-4]等也开展了食用油的一维荧光光谱特性的研究.国外对食用油的光谱研究主要集中在利用近红外光谱或傅里

叶变换光谱法对橄榄油掺杂棕榈油的分析判定,或利用红外吸收光谱分析食用油中某一成分含量的检测,如对棕榈油中游离脂肪酸含量的检测等^[5-9].

荧光光谱分析法具有快速、高效、无污染、无需前处理等特点,近年来在食品、环境检测领域取得快速发展.植物食用油的主要成分是甘油三酯,其余成分复杂.不同的食用油品种所含营养成分大致相同,但含量各异^[10].因加工程序不同,同一种类油品也会产生一些成分差异.常规的荧光光谱分析法在处理多组样品的荧光光谱重叠时,其选择性、灵敏度受到挑战,因

基金项目:国家自然科学基金(No. 51472126)、浙江省自然科学基金(No. LQ14A040002)和宁波市自然科学基金(No. 2013A610007)资助

第一作者:丁志群(1970-),女,讲师,硕士,主要研究方向为光谱分析与光电检测技术. Email: dzq@nbut.edu.cn

收稿日期:2015-02-02; **录用日期:**2015-04-16

<http://www.photon.ac.cn>

此迫切需要研究一种可提供更多被检测物信息的新检测方法. 三维荧光光谱技术(Three-Dimensional Fluorescence Spectrum, TDFS)是用多组激发波长激发样品得到对应发射谱的激发-发射矩阵(Excitation-Emission Matrix, EEM),较普通的荧光光谱具有更丰富的信息含量,有利于实现复杂成分的样品分析^[11],已被用于水质分析、药品分析和茶叶鉴定等领域^[12],但利用其分析食用油品种和品质研究鲜有报道,因此本文提出了一种基于三维荧光光谱的食用油快速分析方法.

1 三维荧光等高线图原理

三维荧光光谱的纵坐标 Z 轴为物质发射荧光的荧光强度, X 轴和 Y 轴分别为激发波长和发射波长,表征的是随激发光波长改变而得到的不同荧光发射光谱的集合,这些数据可以用三维立体图或平面等高线图表示. 立体图可通过峰位置、荧光强度、主峰陡度以及走向角等特征参数对样品进行识别. 等高线图是立体图降维显示的结果,它解决了立体图中峰遮蔽不易观察的问题,可清晰地揭示谱图的详细结构、表达完整的荧光信息,具有指纹性,可对样本进行分类和鉴别^[13]. 对三维荧光等高线图进行数值化的方法有两种:一种是在分别在 E_m 和 E_x 两个方向上对等高线的数目进行统计,从而得到 E_m 和 E_x 等高线特征谱;另一种是在 E_m 方向上对等高线处对应的 E_x 的波长进行统计,从而得到 1 个沿 E_m 方向并带有 E_x 方向波长信息的特征谱 E_m . 其中 E_m 、 E_x 特征谱按发射波长方向每隔 5nm 统计一次它在激发波长方向产生等高线的数目,即得 E_m 方向的特征谱;按激发波长方向每隔 5nm 统计一次它在发射波长方向产生等高线的数目,即得 E_x 方向的特征谱. E_m 方向特征谱强度为

$$I_{E_m} = \sum_{\lambda=300}^{800} dE_{X\lambda} = dE_{X300} + dE_{X305} + dE_{X310} + \dots + dE_{X800} \quad (1)$$

E_x 方向特征谱强度为

$$I_{E_x} = \sum_{\lambda=300}^{800} dE_{m\lambda} = dE_{m300} + dE_{m305} + dE_{m310} + \dots + dE_{m800} \quad (2)$$

式中: $dE_{X\lambda}$ 为发射波长处激发波长轴向方向等高线点数; $dE_{m\lambda}$ 为激发波长处发射波长轴向方向等高线点数.

三维荧光光谱实验原理如图 1. 氙灯发出的紫外及可见光经单色仪 1 分光后,通过待测油样的吸收池激发荧光,在样品池与入射光垂直方向收集发射荧光. 荧光通过单色仪 2 分光后用光电倍增管(Photo-Multiple Tube, PMT)接收各单色波长的发射荧光强度. 通过分时改变两个单色仪的出射波长,可以改变激发光波长和接收光波长,从而达到扫描整个三维荧光等高线光谱的目的.

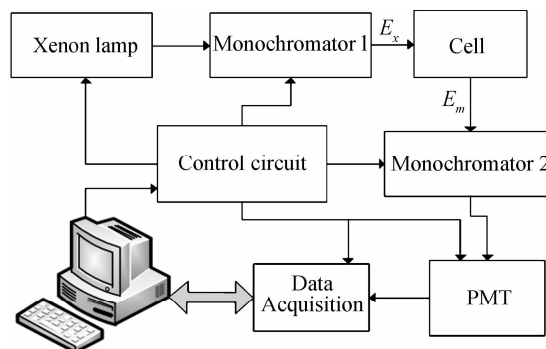


图 1 三维荧光光谱采集系统框图
Fig. 1 Schematic diagram of three dimensional fluorescence spectrum acquisition system

由于 PMT 在某一时刻只能采集某一波长点的荧光强度,需要通过积分的方法得到整个谱带上的荧光光谱,常用的积分方法有矩形法、梯形法和 Romberg 法^[14]. 矩形积分法是其中较简便的一种,每个采样周期和每一块分隔区域的宽度相等,可以获得所有数据点及峰的总面积,如图 2(a). 峰面积是各个矩形面积的总和,如果峰区域内的采样点数目较少,将会带来较大误差. 梯形法是对矩形法的改进,如图 2(b)所示,每个采样周期间隔的面积包括一个矩形和一个三角形. 矩形面积为 I_r , 三角形面积为 I_t , 采样间隔为 x , 如图 2(c), 则单个采样间隔面积为

$$I_{T1} = I_t + I_r = \frac{f_2 - f_1}{2} x + f_1 x = (\frac{f_1 + f_2}{2}) x \quad (3)$$

总的峰面积为

$$I_T = [\frac{f_1}{2} + f_2 + \dots + f_{n-1} + \frac{f_n}{2}] x \quad (4)$$

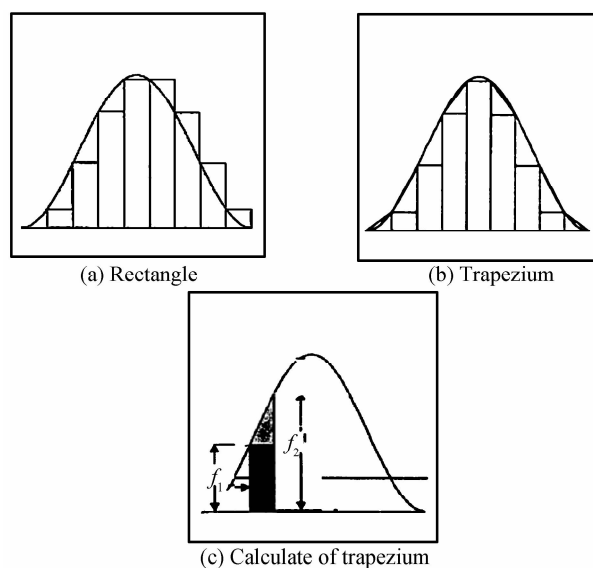


图 2 荧光峰面积计算

Fig. 2 Calculation of the fluorescence peak area

Romberg 法是在梯形法基础上的改进,也是最准确的计算方法. 将每个数据点采用梯形数据积分方法;每两个数据点采用梯形数据积分方法;再将这两个结

果结合,得到峰面积 I_R 为

$$I_R = I_n + \frac{I_n - I_{2n}}{3} \quad (5)$$

式中, I_n 为每个数据点的梯形积分, I_{2n} 为每两个数据点的梯形积分。

2 实验部分

2.1 主要仪器

三维荧光光谱主要用日本日立 F-7000 荧光光谱仪测得,测试条件为:1cm 石英液池,激发狭缝为 5nm,发射狭缝为 5nm,激发波长范围为 300~800nm,激发发射间隔均为 5nm,扫描速率为 $1200\text{nm} \cdot \text{min}^{-1}$,光电倍增管 PMT 所加高压为 600V,积分形式为矩形积分法。透射光谱是用荷兰 AvaSped-ULS3648 吸收光谱仪在谱镭光电 SPL-HL 卤钨灯作为光源的条件下测得,光谱范围为 360~760 nm,积分时间为 6ms,平均次数为 5。

2.2 样品及实验方法

食用油样品选择纯种的油脂而不是调和油,受条件所限,选择橄榄油、葵花油、芝麻油、猪油作为测试的四种食用油品种,其中前三种为市场品牌产品,猪油为猪板油自行炼制。将橄榄油和葵花油分别高温加热,其中橄榄油加热 10min(起烟点时间)、20min;葵花油加热 1 min(起烟点时间)、3 min,得到四个检测油样。

利用 F7000 荧光光谱仪检测橄榄油的三维荧光等高线特征谱如图 3。从图 3 中可以看到橄榄油的三维荧光指纹光谱原始图谱信息非常丰富,包括了激发光、散

射光和荧光信息。图 3 中从原点起始的斜线部分主要为瑞利散射和喇曼散射的贡献。在瑞利散射中,入射光与物质分子没有发生能量交换,它的波长与激发波长相同,强度是入射光强度的 10^{-3} 倍。喇曼散射的频率与入射光频率相比产生红移,强度是入射光强度的 $10^{-6} \sim 10^{-8}$ 。在分析荧光光谱时,为了减少这两种散射对荧光发射光谱的干扰,将实验数据导入 Matlab,使用 Delaunay 三角形内插值法处理数据,从而消除食用油三维荧光数据中的瑞利散射和喇曼散射干扰。将所有食用油品种的原始三维荧光谱进行一定处理后得到维数降低的三维荧光光谱,如图 4。对橄榄油和葵花油分别加热后测得的三维荧光等高图谱如图 5。

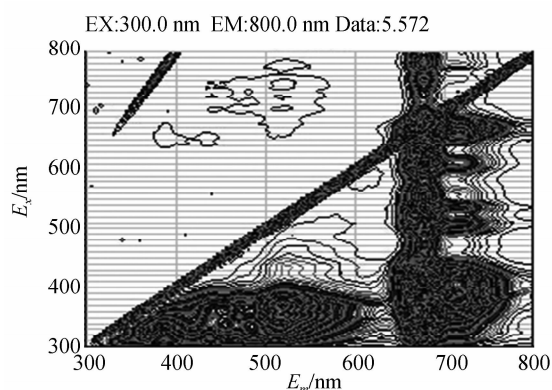


图 3 橄榄油的原始光谱图
Fig. 3 Olive oil original spectrum

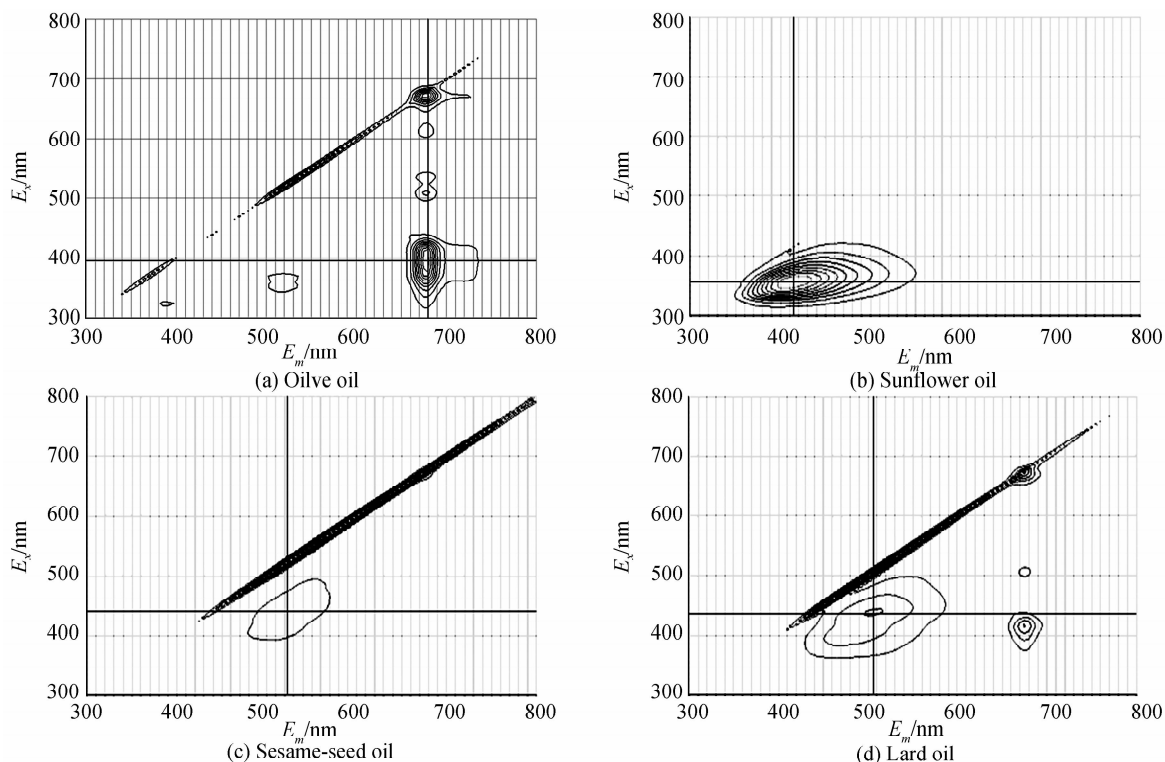


图 4 四种不同种类食用油的三维荧光光谱
Fig. 4 Three dimensional fluorescence spectra of four kinds of edible oils

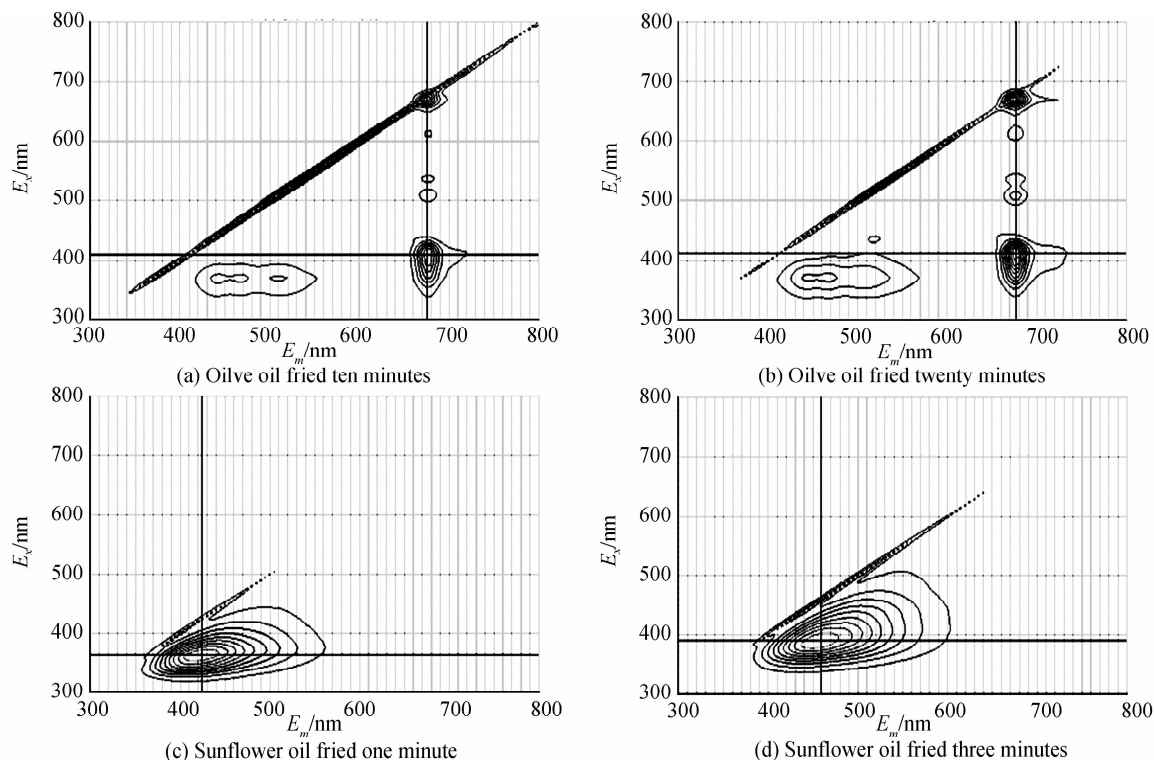


图5 四种经过煎炸食用油的三维荧光光谱
Fig. 5 Three dimensional fluorescence spectra of edible oils after fried

3 实验分析

对原始光谱进行参数设置,提高峰值阈值和光谱算法因子后得到的光谱排除了弱的荧光峰干扰,突出其主要荧光峰特征.4种不同食用油品种的三维荧光等高线谱差异明显,具有指纹特征.图4中,橄榄油对于300nm~700nm波长的激发有多个荧光发射等高圈光谱,其中395nm波长激发得到680nm波长的最强发射.葵花油经处理后荧光光谱只有一个以356nm波长为激发中心的荧光等高圈,荧光发射中心波长为415nm,比别的食用油品种更靠近原点;芝麻油最大激发波长为441nm,荧光发射峰值波长为523nm;猪油的最佳激发波长/发射波长在可见光区,为436nm/507nm.由此可见,三维荧光光谱可以作为食用油品种区分的鉴别方法.

图5为对同一种油品,在经过不同时间长度加热以后的三维荧光等高线谱,也出现可以辨识的差异性.橄榄油加热后从原来395nm最佳激发中心波长向长波方向红移,波长移动的增加量随加热时间增加而加大.同时,等高圈的面积随着加热时间增长变大,荧光峰值强度变小.葵花油加热后也出现和橄榄油同样的性质.从荧光光谱中整理的特征表(表1)可以看出,葵花油和橄榄油经过加热后,最佳激发波长发生红移,荧光峰最大值衰减.这是由于油脂中含有的游离脂肪酸成分和维生素等成分具有热不稳定性,加热使原来较

长的共轭不饱和化合物部分价键断裂^[15].

表1 不同食用油样品的三维荧光光谱特征表

Table 1 The characteristic parameters of 3D fluorescent spectra of different edible oil samples

No.	Sample	E_x /nm	E_m /nm	Intensity counts
1	Olive oil	395	680	8248
2	Oilve oil fried ten minutes	410	676	6942
3	Oilve oil fried twenty minutes	413	677	6890
4	Sunflower oil	356	415	8060
5	Sunflower oil fried one minutes	364	424	4561
6	Sunflower oil fried three minutes	390	359	2550
7	Sesame-seed oil	441	523	1392
8	Lard oil	436	507	3045

利用吸收光谱技术进行食用油品质分析,分别测量了葵花油和橄榄油及它们加热后油样的透射光谱.其中,以SPL-HL卤钨灯作为光源,用荷兰AvaSped-ULS3648光纤光谱仪测量透射谱,测得的透射谱如图6.图6(a)为葵花油加热前、加热1min与加热3min后的透射谱,对比可见透射谱并不随着加热时间增加而线性变化.同样图6(b)中橄榄油原油,加热前后的透射谱与加热时间长短也无线性相关.和荧光光谱相比,包含吸收光谱信息的透射光谱总体信息量少,检测特异性不强.

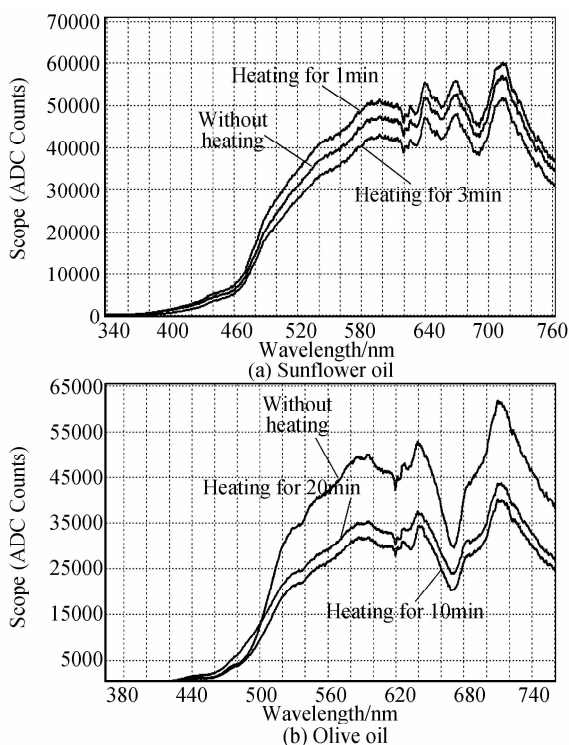


图6 葵花油与橄榄油食用油的透射谱

Fig.6 Transmission spectra of sunflower oil and olive oil

4 结论

建立了不同种类食用油及其高温加热油的三维等高荧光光谱,经过降维处理后不同种类食用油的三维荧光等高线谱具有典型的指纹特征,可用于食用油品种的鉴别.对食用油经过加热后的三维荧光光谱图谱数据分析,光谱中最高荧光峰中心波长的值和最高荧光峰的值与加热时间长短有明显的相关性,是对食用油品质判定具有参考价值的两个重要参数.实验中,不同品种食用油的透射光谱有差异,但对同一类油脂加热不同时长的鉴别没有规律可循.实践证明,利用食用油的三维荧光光谱的光谱分析进行其品质的快速鉴定是一种切实可行的方法.

参考文献

[1] HE Jing, XU Wen-tao, HUANG Kun-lun. Research progress of DNA extraction and detection technique for edible oil[J]. *Science and Technology of Food Industry*, 2012, **12**: 382-385.
何景,许文涛,黄昆仑. 食用油DNA提取及检测技术的研究进展[J]. *食品工业科技*, 2012, **12**: 383-385.

[2] FENG Wei-wei, FU Wen-long, SUN Xi-yan, et al. Study on fluoresces spectrum and raman spectrum for typical cooking oil [J]. *Modern Scientific Instruments*, 2012, **3**: 57-59.
冯巍巍,付龙文,孙西艳,等. 典型食用油的荧光光谱特性与喇曼光谱特性研究[J]. *现代科学仪器*, 2012, **3**: 57-59.

[3] CHEN Wei-zong, SONG Ying-qian, ZHANG Zhen-jie, et al. Fluorescence intensity change of heated edible oil[J]. *Acta Photonica Sinica*, 2000, **29**(5): 478-480.

陈慰宗,宋应谦,张振杰,等. 食用油加热后荧光强度变化的实验研究[J]. *光子学报*, 2000, **29**(5): 478-480.

[4] JIA Yan-hua, XU Xiao-xuan, YANG Ren-jie, et al. Spectra study on the quality change of deep frying edible oils by synchronous scan fluorescence spectra [J]. *Acta Photonica Sinica*, 2006, **35**(11): 1717-1719.
贾艳华,徐晓轩,杨仁杰,等. 煎炸食用油质量变化的同步荧光光谱研究[J]. *光子学报*, 2006, **35**(11): 1717-1719.

[5] ROHMAN A, MAN Y. Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy for analysis of extra virgin olive oil adulterated with palm oil [J]. *Food Research International*, 2010, **43**(3): 886-892.

[6] OBEIDAT S, KHANFAR M, OBEIDAT W. Classification of edible oils and uncovering adulteration of virgin olive oil using FTIR with the aid of chemometrics [J]. *Australian Journal of Basic and Applied Sciences*, 2009, **3**(3): 2048-2053.

[7] WOODCOCK T, DOWNEY G, O' DONNELL CP, et al. Confirmation of declared provenance of European extra virgin olive oil samples by NIR spectroscopy [J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2008, **56**(23): 11520-11525.

[8] GALTIER O, DUPUY N, DREAU Y, et al. Geographic origins and compositions of virgin olive oils determined by chemometric analysis of NIR spectra [J]. *Analytica Chimica Acta*, 2007, **595**(1): 136-144.

[9] CHEN Yong-ming, LIN Ping, HE Yong. Study on discrimination of producing area of olive oil using near infrared spectra based on genetic algorithms [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2009, **29**(3): 671-674.

[10] LI Juan, NIU Tao-tao. Application of spectroscopy in the detection of vegetable oil and fat adulteration and waste oils [J]. *Analytical Instrumentation*, 2012, **3**: 88-91.
李娟,牛涛涛. 光谱技术在植物油脂掺伪和地沟油检测上的应用[J]. *分析仪器*, 2012, **3**: 88-91.

[11] LI Chang, SHAN Liang, WANG Xing-guo. Overview of edible oil adulteration detection method [J]. *Agriculture Engineering Technology*, 2007, **5**: 30-35.
李昌,单良,王兴国. 食用油掺假检测方法概述[J]. *农业工程技术*, 2007, **5**: 30-35.

[12] LIU Hai-long, WU Xi-jun, TIAN Guang-jun. Three dimensional fluorescence spectroscopy combined with parallel factor analysis as a complementary technique for green tea characterization [J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2008, **35**(5): 685-688.
刘海龙,吴希军,田广军. 三维荧光光谱技术及平行因子分析法在绿茶分析及种类鉴别中的应用[J]. *中国激光*, 2008, **35**(5): 685-688.

[13] WANG Yu-tian, ZHANG Yan-lin, WANG Jin-yu. Oil identification technique based on analysis of three-dimensional fluorescence spectra feature [J]. *Acta Photonica Sinica*, 2010, **39**(7): 1330-1333.
王玉田,张艳林,王金玉. 基于三维荧光光谱特征分析的油种鉴别技术的研究[J]. *光子学报*, 2010, **39**(7): 1330-1333.

[14] F-7000 fluorescence spectrophotometer instrument manual [M]. 2007: 89-91, 188, 252-254.

[15] NA Peng-jun, JIN Xiao-yong. Study on molecular spectrum of fried linseed oil [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2011, **31**(7): 1889-1891.
纳鹏军,晋晓勇. 煎炸胡麻油分子光谱分析研究[J]. *光谱学与光谱分析*, 2011, **31**(7): 1889-1891.