

## 基于荧光光谱技术的菜籽油氧化状态智能评价

孙艳辉<sup>1</sup>, 李双芳<sup>1, 2\*</sup>, 郭玉宝<sup>2</sup>, 顾海洋<sup>1</sup>, 董艺凝<sup>1</sup>

1. 滁州学院生物与食品工程学院, 安徽 滁州 239000

2. 安徽工程大学生物与化学工程学院, 安徽 芜湖 241000

**摘要** 菜籽油在加工及贮藏过程中, 易受氧气、温度、光照等因素的影响, 产生氧化酸败现象。为准确判断油脂氧化程度, 实现不同氧化模式下菜籽油品质的快速判别, 采用三维同步荧光光谱技术结合平行因子分析法及BP神经网络法建立菜籽油氧化状态的智能评价模型。以冷榨菜籽油为原料, 将样品分别置于常温、Schaal烘箱、高温模式中氧化处理, 期间采集菜籽油的三维同步荧光光谱数据及理化指标, 当理化指标超出国标限定范围时, 停止采集数据。结果表明, 菜籽油中荧光物质在不同氧化模式中的演变规律呈显著差异, 氧化温度对菜籽油荧光光谱有明显影响。常温氧化350 d与第1 d相比, 菜籽油的特征荧光峰位置无变化, 仅在激发波长Ex为620和660 nm附近荧光峰强度发生微弱变化; Schaal烘箱氧化26 d后, 在激发波长Ex为620和660 nm附近荧光峰强度显著减弱, 且在激发波长Ex为350~450 nm之间有新的荧光峰生成; 高温氧化48 h后, Ex为620和660 nm处荧光峰消失, 在Ex为400~550 nm处产生显著荧光峰, 相对Schaal烘箱氧化, 荧光波长发生一定程度红移, 这是由于高温氧化过程中油脂氧化生成的物质稳定性较差引起的。利用平行因子分析法对三维同步荧光光谱数据进行分解获取有效的二维荧光光谱数据, 当组分数为6,  $\Delta\lambda=60$  nm时激发波长的载荷值最大, 不同样品间差异最显著。选定 $\Delta\lambda=60$  nm波段的二维荧光光谱数据用于智能评价, 作为BP神经网络模型的输入值, 以极性组分作为模型输出值, 分别对菜籽油三种氧化模式数据建模训练。实验结果表明, 三种氧化模式对应的训练集、验证集、测试集模型相关系数 $r$ 均能达到0.9以上, 其中常温氧化模式中验证集及测试集模型的相关系数 $r$ 为1, 输出值与目标值较接近, 模型的预测效果较好; 综合三种氧化模式数据建模, 对应训练集、验证集、测试集模型的相关系数分别为0.999, 0.913和0.988, 均方误差均较小, 说明该模型能准确判断菜籽油的不同氧化状态。因此, 三维同步荧光光谱技术结合平行因子分析法、BP神经网络法建立快速检测模型能实现菜籽油不同氧化状态的判别, 为菜籽油的氧化程度的评价提供新方法, 同时为其他食用油的品质评价提供参考。

**关键词** 菜籽油; 三维荧光光谱; 平行因子; BP神经网络; 智能评价

**中图分类号:** TS221 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2019)01-0137-05

### 引言

菜籽油是我国主要食用油之一, 年消费量约占食用油消费总量的25%<sup>[1]</sup>。菜籽油中含大量的维生素E、甾醇及微量元素, 且脂肪酸组成合理, 被称为“最健康的食用植物油”<sup>[2]</sup>。但在加工及贮藏过程中, 易受光照、温度等因素影响, 产生氧化酸败现象, 其中温度是最重要的影响因素。研究表明, 氧化酸败的油脂会引发人体消化系统和心血管疾

病, 使体内一些酶失活, 促使人体衰老<sup>[3]</sup>。因此, 建立快速准确的评价油脂氧化程度方法十分必要。

目前, 用于评价油脂氧化的方法主要有感官评价法、化学分析法、色谱分析法、质谱分析法等<sup>[4]</sup>, 这些方法均具有局限性。三维同步荧光光谱法因灵敏度高, 准确性好, 包含信息丰富, 快速无损等特点, 已广泛应用于环境工程、生物医药和食品检测等领域<sup>[5-6]</sup>。食用植物油中含有的酚类、叶绿素等物质具有荧光效应, 使得荧光光谱法检测食用植物油成为可能, 目前已得到初步研究。Xu等<sup>[7]</sup>利用三维荧光光谱

收稿日期: 2018-02-08, 修订日期: 2018-06-12

基金项目: 国家自然科学基金青年项目(31701685), 安徽省公益性研究联动计划项目(1604f0704051), 安徽省自然科学基金面上项目(1608085MC73, 1708085MC72)资助

作者简介: 孙艳辉, 1978年生, 滁州学院生物与食品工程学院教授 e-mail: syh20070626@126.com

\* 通讯联系人 e-mail: 15212181135@163.com

法结合聚类分析、蒙特卡洛积分法建立了植物油定性和定量分析新方法,并通过葵花籽油、豆油、花生油验证了方法的有效性。Mabood 等<sup>[8]</sup>通过三维同步荧光光谱结合偏最小二乘法判别实现了纯橄榄油掺假辨别及定量分析。Dankowska<sup>[9]</sup>等采用同步荧光技术实现橄榄油中掺杂掺假的识别。但植物油中荧光物质在不同氧化模式中的变化规律问题研究较少。

本研究通过采集不同氧化模式下菜籽油的三维同步荧光光谱数据和理化指标,结合平行因子法及 BP 神经网络法建立菜籽油品质的智能评价模型,分析菜籽油氧化过程中荧光物质的消长规律,区分不同氧化状态的菜籽油品质,为食用植物油品质智能检测提供理论依据和技术支持。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器与试剂

Cary Eclipse 荧光分光光度计(美国瓦里安有限公司); ZJ-609 型冷热双用榨油机(东莞市房太电器有限公司)。

乙醚、石油醚(沸程 30~60 °C)、三氯甲烷、冰醋酸、95%乙醇、钼磷酸(均为分析纯),海砂(化学纯),国药集团化学试剂有限公司;硅胶 60,德国默克公司;冷榨菜籽油:油菜籽(购自安徽燕之坊食品有限公司)不经炒制直接螺旋压榨、静置、过滤除杂制得(温度控制在 60 °C 以内)。

### 1.2 方法

#### 1.2.1 冷榨菜籽油的氧化处理

将冷榨菜籽油分装于 60 mL 棕色瓶中,作为原料油。分别将原料油置于常温[(25±1)°C]、Schaal 烘箱[(65±1)°C]、高温[(180±1)°C]避光环境中氧化。常温氧化每 25 d 取样,烘箱氧化每 5 d 取样,高温氧化每 6 h 取样,每次取 3 瓶 60 mL 油样,采集三维同步荧光光谱数据及理化指标,平行实验 3 次。

#### 1.2.2 三维荧光光谱数据的采集

三维同步荧光光谱扫描条件为:激发波长  $E_x$  扫描范围为 200~800 nm,激发-发射波长差  $\Delta\lambda$  为 10~180 nm,激发

狭缝 5 nm,发射狭缝 5 nm,扫描速度 1 200 nm·min<sup>-1</sup>,间隔 2 nm。每个样本做三次平行,取三次扫描的平均光谱作为该样本的分析光谱。

#### 1.2.3 极性组分(PC)的测定

参照 GB 5009.202—2016,柱层析法分离氧化菜籽油中极性组分与非极性组分,计算极性组分的含量。

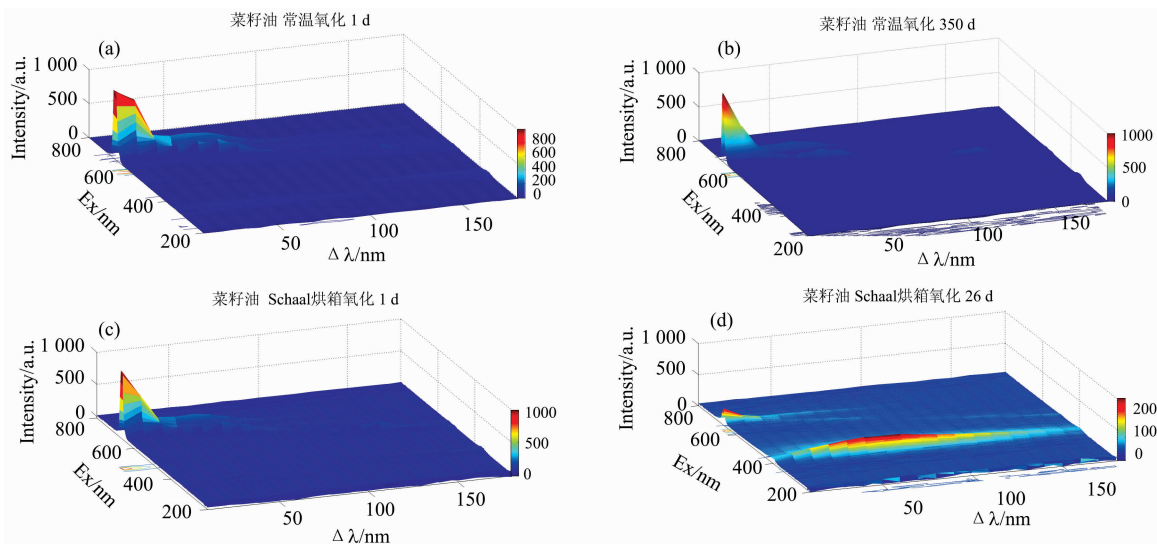
### 1.3 数据处理

平行因子法<sup>[10-11]</sup>和 BP 神经网络法<sup>[12-13]</sup>分别采用 DOMFluor Toolbox 工具和 nftool 神经网络拟合工具,在 MATLAB 2014a 环境下运行。

## 2 结果与讨论

### 2.1 菜籽油三维荧光光谱分析

通过在不同的激发-发射波长差( $\Delta\lambda$ )下扫描激发光谱,采集菜籽油样品的三维同步荧光光谱,研究在三种不同的氧化模式中菜籽油样品的荧光变化规律,得图 1(a—f)。结果表明,不同氧化环境下菜籽油的荧光代谢产物具有明显差异。常温氧化 350 d 后,菜籽油荧光峰位置无显著变化,只是峰值减小,是因为常温避光环境中,油脂自动氧化速率缓慢,氢过氧化物较稳定;Schaal 烘箱氧化 26 d 与第 1 d 相比,在激发波长  $E_x$  为 620 和 660 nm 附近荧光峰减弱,在  $E_x$  为 350~450 nm 之间有新的荧光峰生成;菜籽油 180 °C 氧化 48 h 后,在  $E_x$  为 620 和 660 nm 处荧光峰消失,这是由菜籽油中叶绿素 b 和叶绿素 a 在高温氧化中共轭结构被破坏引起的,且温度越高,结构破坏的速度加剧<sup>[14]</sup>,同时在  $E_x$  为 400~550 nm 之间有新的荧光峰生成,因为高温环境加速了油脂氧化,过氧化物的分解速度加快,经过自由基链式反应进一步形成含有羰基基团的二聚物、三聚物以及小分子的醛、酮、内酯类化合物,这些物质含有不饱和的价电子,容易发生  $n\rightarrow\pi^*$  和  $\pi\rightarrow\pi^*$  跃迁,导致新的荧光峰生成。相对于 Schaal 烘箱氧化,高温氧化菜籽油荧光波长发生一定程度红移,是由于高温环境中新生成的荧光物质稳定性较差,使得荧光峰向长波方向移动引起的<sup>[15]</sup>。



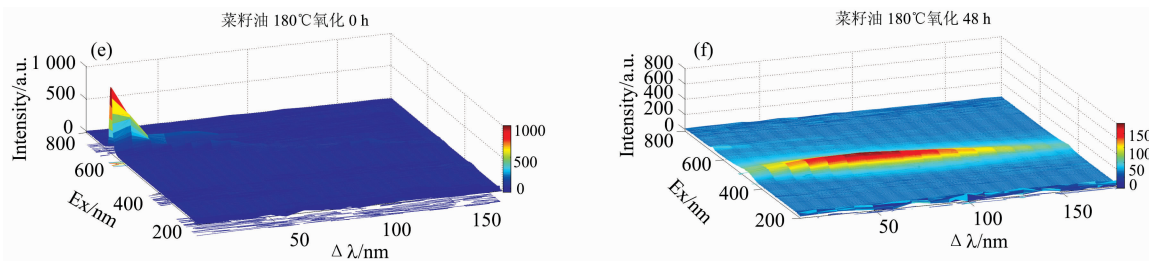


图 1 菜籽油不同氧化模式的三维荧光光谱图

(a): 常温氧化 1 d; (b): 常温氧化 350 d; (c): Schaal 氧化 1 d; (d): Schaal 氧化 26 d; (e): 高温氧化 0 h; (f): 高温氧化 48 h

注: Ex 为激发波长;  $\Delta\lambda$  为激发-发射波长差; Intensity 为荧光强度

Fig. 1 Three dimensional synchronous fluorescence spectra of rapeseed oil in different oxidation modes

(a): Oxidation of 1d at ambient temperature; (b): Oxidation of 350d at ambient temperature;

(c): Oxidation of 1 d at Schaal oven; (d): Oxidation of 26 d at Schaal oven;

(e): High temperature oxidation for 0 h; (f): High temperature oxidation for 48 h

Note: Ex is the excitation wavelength;  $\Delta\lambda$  is the difference between excitation and emission wavelengths; Intensity is the fluorescence intensity

### 2.2 平行因子降维解析

利用平行因子法解析三维荧光光谱数据, 获取特征波长差  $\Delta\lambda$ , 提取菜籽油的特征荧光光谱。采用交替最小二乘法求解平行因子模型的算法中, 只有确定了模型的因子数才能实现三维同步荧光光谱矩阵的有效分解, 对建立合理的平行因子模型具有重要的意义, 比较因子数为 2~7 时模型的误差平方和。由图 2 可知, 误差平方和随因子数的增加呈减小的趋势, 因子数为 6 和 7 时, 均方根误差较接近, 但因子数过大导致模型算法产生过拟合现象<sup>[11]</sup>, 因此确定平行因子

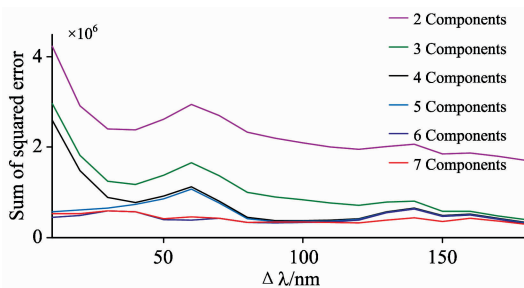


图 2 不同因子数残差平方和对比图

Fig. 2 The comparison of sum of squared error in different factor numbers

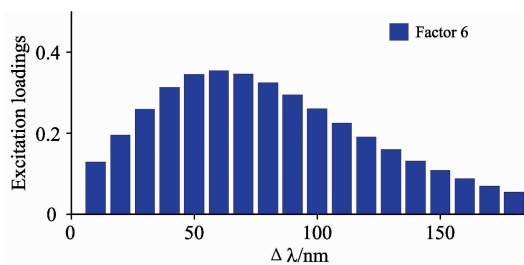


图 3 不同波长差载荷得分图

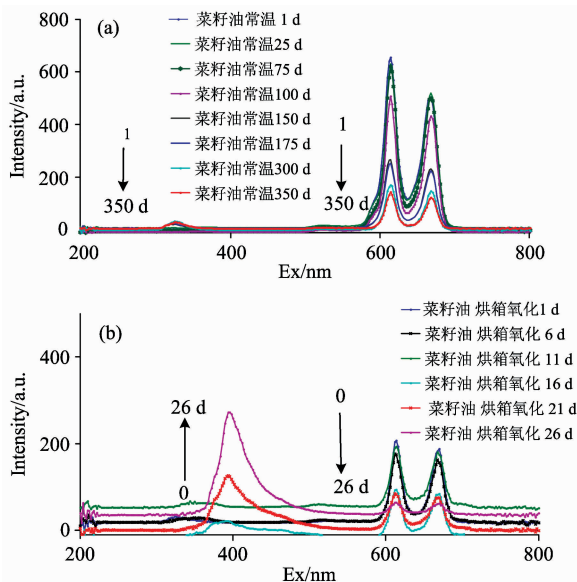
Fig. 3 The comparison of different wavelength different loadings

模型的因子数为 6。当因子数为 6 时,  $\Delta\lambda = 60$  nm 时模型的载荷值最大(图 3), 不同样品间差异最显著。

绘制  $\Delta\lambda = 60$  nm 时菜籽油二维荧光光谱图(图 4)。可以看出菜籽油在三种氧化模式下荧光物质消长规律有显著差异。常温氧化条件下, 菜籽油在 Ex 为 320, 620 和 670 nm 附近荧光峰逐渐减小, 但变化趋势较缓慢, 常温氧化 350 d 后在 Ex 为 320 nm 处仍有荧光峰, 对应的荧光物质为维生素 E<sup>[16]</sup>; Schaal 烘箱氧化条件下, 在激发波长 Ex 为 350~450 nm 之间有新的荧光峰生成, Ex 为 620 和 670 nm 附近荧光峰逐渐减小; 高温氧化条件下, 在 Ex 为 400~550 nm 之间有新的荧光峰生成, 在 620 和 670 nm 附近荧光峰逐渐减小, 与菜籽油的三维荧光光谱变化规律一致(图 1), 说明平行因子模型合理, 该方法准确有效地提取了样品的特征荧光光谱。

### 2.3 建立智能评价模型

采用 BP 神经网络法, 选取菜籽油在  $\Delta\lambda = 60$  nm 波段的



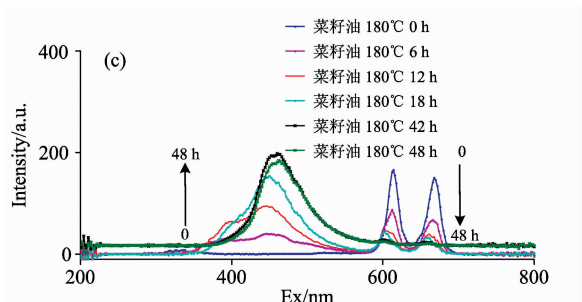


图 4 菜籽油不同氧化模式的二维荧光光谱图

(a): 常温氧化; (b): Schaal 氧化; (c): 高温氧化

Fig. 4 Two-dimensional fluorescence spectra of reseeded oil at different modes

(a): Oxidation at ambient temperature;

(b): Oxidation at Schaal oven;

(c): Oxidation at high temperature

特征光谱数据作为输入层神经元, 极性组分作为输出层神经元, 隐含层单元数为 20。以随机抽取的方式, 从所有样本中选取 70% 为训练样本, 15% 为验证样本, 15% 为测试样本, 采用莱文贝格-马夸特算法 (trainlm 算法) 经过 5 次迭代循环完成训练, 得到菜籽油智能评价模型, 模型参数见表 1。 $R$  表示输出值与目标值之间的相关性,  $R$  值范围为  $[0, 1]$ ,  $R$  值越接近 1, 模型预测效果越好; 均方误差 MSE 指输出值与目标值之间的平均平方差, MSE 值越小, 模型预测效果越好。常温氧化模型中, 验证集及测试集的相关系数  $R$  达到 1, 输出值与目标值较接近, 模型的预测效果很好; 综合三种氧化

模式建模, 对应训练集、验证集、测试集模型的相关系数分别为 0.999, 0.913 和 0.988, 均方误差均较小, 模型的输出值与目标值较接近, 表明智能评价模型效果较好。因此, 三维荧光光谱技术结合平行因子法及 BP 神经网络法能够快速准确地实现菜籽油氧化状态的判别。

表 1 智能评价模型

Table 1 Intelligent evaluation model

BP 神经网络模型	训练集		验证集		测试集	
	$R$	MSE	$R$	MSE	$R$	MSE
高温氧化模式	0.980	1.750	0.994	2.770	0.948	9.500
烘箱氧化模式	0.999	0.000	0.985	0.447	0.979	1.300
常温氧化模式	0.999	0.000	1.000	0.573	1.000	0.045
综合结果	0.999	0.000	0.913	12.80	0.988	2.300

### 3 结 论

通过避光下常温氧化、Schaal 烘箱氧化、高温氧化分析菜籽油氧化过程中荧光物质的消长规律, 发现不同氧化模式对菜籽油的荧光光谱变化规律的影响具有明显差异。经平行因子法筛选  $\Delta\lambda = 60$  nm 的荧光光谱作为模型输入值, 以极性组分含量作为模型输出值, 结合 BP 神经网络法建立菜籽油氧化状态预测模型。结果表明, 训练集、验证集、测试集模型相关系数分别为 0.999, 0.913 和 0.988, 均方误差均较小, 预测模型效果较好。因此, 三维荧光光谱技术结合平行因子法及 BP 神经网络法能够快速、准确地实现菜籽油氧化状态的判别, 为食用植物油品质的快速评价提供一种新方法。

### References

- [1] DENG Ting-he(邓婷鹤). China Oils and Fats(中国油脂), 2015, 40(9): 1.
- [2] XIONG Qiu-fang, ZHANG Xiao-ming, WEN Jing, et al(熊秋芳, 张效明, 文静, 等). Journal of the Chinese Cereals and Oils Association(中国粮油学报), 2014, 29(6): 122.
- [3] CHEN Fang, CHEN Wei-na, HU Xiao-song(陈芳, 陈伟娜, 胡小松). Journal of Chinese Institute of Food Science and Technology(中国食品学报), 2015, 15(12): 9.
- [4] MEI Jiang, CHEN Yi, XIE Ming-yong, et al(梅江, 陈奕, 谢明勇, 等). Journal of the Chinese Cereals and Oils Association(中国粮油学报), 2016, 31(3): 133.
- [5] Sergiel I, Pohl P, Biesaga M, et al. Food Chemistry, 2014, 145(7): 319.
- [6] Tomková M, Sádecká J, Hroboňová K. Food Analytical Methods, 2015, 8(5): 1258.
- [7] Xu J, Liu X F, Wang Y T. Food Chemistry, 2016, 212: 72.
- [8] Mabood F, Boqué R, Folcarelli R, et al. Spectrochimica Acta Part A Molecular & Biomolecular Spectroscopy, 2016, 161: 83.
- [9] Dankowska A, Małacka M, Kowalewski W. Żywność Nauka Technologia Jakość, 2013, 20(2): 106.
- [10] Zhang Y, Liu X, Wang M, et al. Organic Geochemistry, 2013, 55(1): 26.
- [11] Murphy K R, Stedmon C A, Graeber D, et al. Analytical Methods, 2013, 5(23): 6557.
- [12] XU Guo-gen, JIA Ying(许国根, 贾瑛). MATLAB Implementation of Pattern Recognition and Intelligent Computing(模式识别与智能计算的 MATLAB 实现). Beijing: Beijing University of Aeronautics and Astronautics Press(北京: 北京航空航天大学出版社), 2012. 42.
- [13] Vundavilli P R, Kumar J P, Priyatham C S, et al. Neural Computing & Applications, 2015, 26(6): 1481.
- [14] SUN Yan-hui, CAI Hua-zhen, JIA Xiao-li, et al(孙艳辉, 蔡华珍, 贾小丽, 等). Chinese Journal of Analytical Chemistry(分析化学), 2013, 41(9): 1373.
- [15] Saoudi S, Chammem N, Sifaoui I, et al. Food Chemistry, 2016, 212: 503.
- [16] TAO Chun-xian, RUAN Jun, SHU Shun-peng, et al(陶春先, 阮俊, 舒顺朋, 等). Chinese Journal of Lasers(中国激光), 2016, (1): 0115001.

# Intelligent Evaluation of Rapeseed Oil Oxidation State Based on Fluorescence Spectroscopy

SUN Yan-hui<sup>1</sup>, LI Shuang-fang<sup>1, 2\*</sup>, GUO Yu-bao<sup>2</sup>, GU Hai-yang<sup>1</sup>, DONG Yi-ning<sup>1</sup>

1. School of Biological Science and Food Engineering, Chuzhou University, Chuzhou 239000, China

2. School of Biological and Chemical Engineering, Anhui Polytechnic University, Wuhu 241000, China

**Abstract** Rapeseed oil in the process of processing and storage are vulnerable to oxygen, temperature, light and other factors, resulting in oxidative rancidity phenomenon. In order to judge the oxidation degree of oil accurately and realize the intelligent evaluation of the quality of rapeseed oil under different oxidation modes, the intelligent evaluation model of rapeseed oil oxidation state was established based on the three dimensional synchronous fluorescence spectrometry combined with parallel factor analysis and BP neural network method. With cold pickled oil as raw materials, the samples were treated in the normal temperature, Schaal oven and high temperature oxidation mode respectively. During the period, the three dimensional synchronous fluorescence spectrum data and physical and chemical indexes of the rapeseed oil were collected. When the physical and chemical indexes exceeded the limits of the national standard, the data were stopped. The results of three dimensional synchronous fluorescence spectra showed that there were significant differences in the evolution of fluorescent substances in rapeseed oil in different oxidation modes. Oxidation mechanisms of rapeseed oil changed significantly with the temperature. The characteristic fluorescence peak position of rapeseed oil had no significant changes at normal temperature between 1 day and 350 days, only with a slight change of fluorescence peak near Ex 620 and 660 nm. After oxidation of 26 days in Schaal oven, the fluorescence peak near 620 and 660 nm decreased significantly, and a new fluorescence peak was formed between Ex 350 and 450 nm. The fluorescence peak of Ex at 620 and 660 nm disappeared after 48 h of high temperature oxidation, and a significant fluorescence peak produced at Ex 400~550 nm. Compared with the oxidation of Schaal oven, the fluorescence wavelength shifted to a certain extent, which was caused by the poor stability of the substance produced by the oxidation of oil in the high temperature mode. The parallel factor analysis method was used to decompose the three-dimensional synchronous fluorescence spectra. When the number of components was 6, the load value of excitation wavelength was the largest when  $\Delta\lambda=60$  nm, and the difference between the different samples was the most significant. The two-dimensional fluorescence spectra of  $\Delta\lambda=60$  nm band were selected for intelligent evaluation, which were used as the input values of the BP neural network model. The polar components were used as the output values to model the three kinds of oxidation mode data respectively. The experimental results show that the correlation coefficient  $R$  of the training set, the verification set and the test set model corresponding to the three oxidation modes can all reach above 0.9. The correlation coefficient  $R$  of the validation set and the test set model in the normal temperature oxidation mode is 1, showing that the output value and the target values are close and the prediction effect of the model is better. The correlation coefficients of the three training models, i. e. the corresponding training set, the validation set and the test set model, are 0.999, 0.913 and 0.988 respectively, and the root mean square error is small, which shows that the model can accurately determine the different oxidation status of rapeseed oil. Therefore, three-dimensional synchronous fluorescence spectroscopy combined with parallel factor analysis, BP neural network method to establish rapid detection model can achieve different oxidation state discrimination of rapeseed oil, which provides a new method for the evaluation of rapeseed oil oxidation degree, and also provides a new method for evaluating the quality of other edible oils.

**Keywords** Rapeseed oil; Three-dimensional fluorescence spectrum; Parallel factor analysis; Error-back-propagation artificial neural network; Intelligent evaluation

(Received Feb. 8, 2018; accepted Jun. 12, 2018)

\* Corresponding author