

分析测试技术和方法

典型食用油的荧光光谱特性与拉曼光谱特性研究

冯巍巍¹ 付龙文¹ 孙西艳¹ 田小雪¹ 王传远¹ 熊华² 李延斌³ 陈令新^{1*}
(¹海岸带环境过程重点实验室,中国科学院烟台海岸带研究所 烟台 264003;²南昌大学食品科学与
与技术国家重点实验室 南昌 330047;³浙江大学生物系统工程与食品科学学院 杭州 310029)

摘要 本文结合激光诱导荧光技术和激光拉曼技术,建立了基于光谱分析的食用油快速分析系统,并利用此系统测量了多种油类样品的荧光光谱及拉曼光谱信号,结果表明,油类样品存在极为丰富的荧光信号和拉曼信号,不同种类的油类样品信号存在较大差异。因此,食用油的激光诱导荧光光谱和拉曼光谱可以作为食用油安全快速检测的一种依据,适于发展快速监测仪器。

关键词 激光诱导荧光;拉曼光谱;食用油快速检测;食品安全
中图分类号 O434.12;TH744.1 **文献标识码** A

Study on Fluoresces Spectrum and Raman Spectrum for Typical Cooking Oil

Feng Weiwei¹,Fu Longwen¹,Sun Xiyan¹,Tian Xiaoxue¹,Wang Chuanyuan¹,Xiong Hua²,Li Yanbin³,Chen Lingxin¹
(¹Key laboratory of Coastal Environment Processes, Yantai Institute of Coastal Zone Research, Chinese Academy of Sciences, Yantai, 264003, China;² State Key Laboratory of Food Science and Technology, Nanchang University, Nanchang 330047, China;
³ College of Biosystem Engineering and Food Sciences, Zhejiang University, Hangzhou 310029, China)

Abstract A system based on spectrum analysis for cooking oil testing is established by combining laser-induced-fluoresce and laser-Raman technology. Several oil samples were tested by this system. The measurement results showed that there are rich information of fluoresce and Raman spectrum for the oil samples and there are obvious difference between the fluoresce spectrums for these samples. The sysytem can be used as a reference for oil pollution classification and recognition. This technology can be used for in-situ monitoring equipments.

Key words Laser-induced-fluoresce (LIF); Raman spectrum; Fast testing of cooking oil ; Food safety

针对“地沟油”、“烤鸭油”屡屡流回餐桌的严重问题,对常见的食用油进行快速分析检测成为国家食品安全亟需解决的重大问题^[1,2]。但是由于这些回收油的成分极其复杂,如果采用常规的分析方法,如色谱、质谱等贵重仪器和专业实验人员,而且大都在实验室中进行,需要复杂的费时费力的样品前处理过程^[3-6],检测仪器昂贵、复杂、低通量,难于及时、快速、现场从源头监控食品安全状况,因此,展开实时、快速分析检测技术具有极其重要的意义。

光谱分析技术是近几年来发展起来的的分析技术,具有快速、实时的特点,在物理学、化学、生物学和材料科学等领域扮演着重要角色^[7-9]。“地沟油”、“烤鸭油”等回收油,其主要成分为植物油和动物脂肪油的混合物,由于一般要经过高温处理与加工,油品中的各种脂肪酸发生氧化、热聚等,其酮、醛类氧

化聚合,使得其饱和脂肪酸含量(特别是动物油脂的含量)远高于普通食用植物油和各类调和油。在加工过程中,还会产生苯丙酰胺、苯二芘等热聚合物^[10],并且存在以酮、醛聚合物形式的过氧化物。这些二次加工产生的特殊物质,造成了此类回收油的激光诱导荧光光谱特性及拉曼光谱特性与普通植物油光谱特性存在差异,这些光谱就如同人的“指纹”,可以作为食用油安全鉴别的依据。

1 测量原理与实验系统

天然植物油脂脂肪酸双键形式一般是顺式结构,但天然植物油脂不饱和程度高,稳定性差,它们在加热时,随着加热温度升高,时间增长,不饱和脂肪酸逐渐生成各种聚合物。如甘油三脂二聚物,氧化的甘油三脂单体、甘油二脂等。这些衍生的复杂成分,

收稿日期 2011-11-16

基金资助 科技部“十二五”农产品与食品安全现场快速检测用生物传感技术与系列仪器研发项目,国家自然科学基金项目(40806048),中国科学院“百人计划”项目资助,南昌大学食品科学与技术国家重点实验室开放基金资助(SKLF-KF-201214)

作者简介 冯巍巍(1980-)男,山东烟台人,博士,副研究员,2008年毕业于中国科学院安徽光学精密机械研究所获博士学位,目前主要从事水体环境光电信息获取与处理技术研究

给我们利用光谱进行判别提供了依据。

整个测量系统的结构如图 1 所示, 荧光探测系统的激发光源波长为 405nm, 发射光经过精密光纤耦合器进入 Y 型光纤。Y 型光纤是将几根光纤合成一束整合而成的, 其探头的剖面如图 2 所示, 其中周围的六根光纤 A 为发射光束传输, 它们的另一端通过 SMA905 接口与精密光纤耦合器相连。中间的一根光纤 B 为采集光纤, 它经过滤光片, 然后通过 SMA905 接口与荧光光谱仪相连。荧光光谱的探测范围为 200-1100nm。在拉曼光谱探测部分, 采用了类似的结构。所不同的是, 由于拉曼光谱探测对光源要求更高, 拉曼光谱的激发光源采用光纤耦合激光器, 光源直接通过 SMA905 接口耦合到 Y 光纤中。在本系统中, 拉曼光谱的有效探测范围为 150-3900cm⁻¹。计算机是控制的核心, 两种激光光源的开启、功率控制以及信号的采集都由它负责完成。

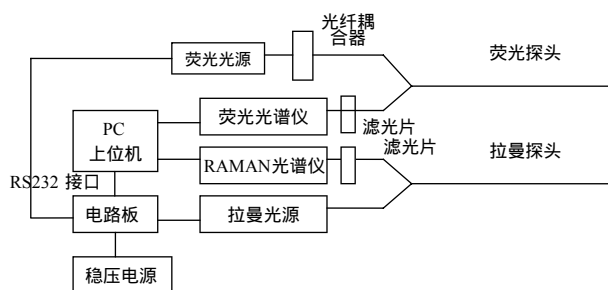


图 1 光谱分析系统

Fig.1 The spectrums detection system for oil analysis

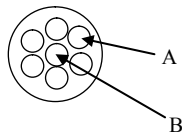


图 2 光纤探头的剖面图

Fig.2 The profile for optical fiber probe

2 实验测量结果与分析

利用本测量系统, 针对几种典型的油类样品, 实验室进行了激光诱导荧光光谱及拉曼光谱的测量。图 3 分别为油烟机油、某餐馆回收地沟油、纯压榨花生油、某品牌花生油的激光诱导荧光光谱图(光谱测量范围 200nm-1100nm)。从测量结果来看, 所有的油品均具有较强的荧光, 且这四类样品在 560nm 处具有较强的荧光峰(图 3 标注为第一特征峰), 参见表 1。所不同的是回收油(C 油烟机油和 D 地沟油)的特征峰比食用油(纯压榨花生油和某品牌花生油)少一个。纯压榨花生油 E 的第二个特征峰位于 660nm 左右, 某品牌花生油 F 的第二个特征峰位于 670nm 左右。另外需要注意的是, 纯压榨花生油的第二个

特征峰比第一个特征峰高的多, 而市售某品牌花生油的第二特征峰与第一特征峰强度相当。这主要是因为天然植物油脂肪酸双键形式一般是顺式结构, 但天然植物油不饱和程度高, 稳定性差, 食用油经过高温加热以后, 使脂肪酸顺式结构发生转变, 这是导致回收油荧光光谱不出现第二特征峰的主要原因。由于各种不同品牌的花生油在二次处理过程中处理过程的不同, 造成了与纯压榨花生油第二特征峰峰位、第一二特征峰峰高比不同。

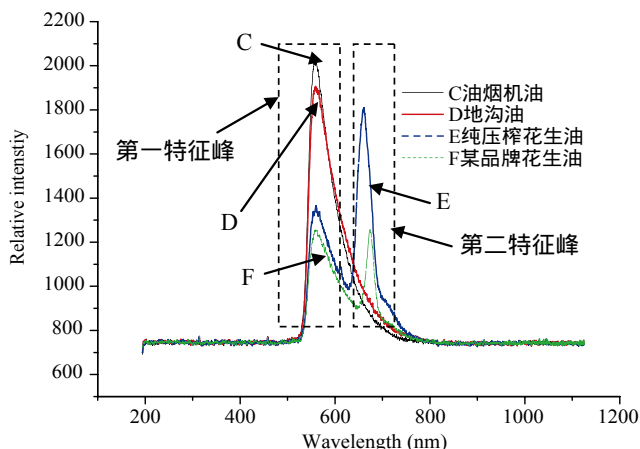


图 3 几种花生油与地沟油的荧光光谱对比图

Fig.3 The fluoresce spectrums comparison of several peanut oil and waste oil

图 4 分别为某品牌花生油与地沟油的拉曼光谱比较图。从测量结果看, 花生油的拉曼光谱较地沟油拉曼光谱更为清晰, 杂峰数目少, 且在 3000 波数附近, 花生油具有明显的特征峰。这主要是因为加工过程中, 食用油中的一些不饱和成分被破坏, 造成了地沟油拉曼在 3000 波数附近散射峰不明显。

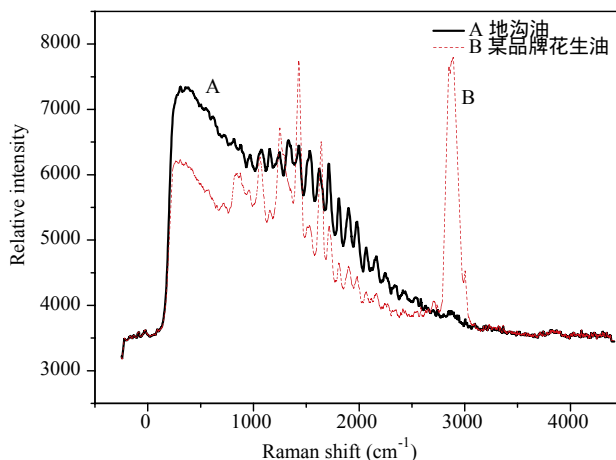


图 4 某品牌花生油与地沟油的拉曼光谱比较图

Fig.4 The Raman spectrum comparison of peanut oil and waste oil

通过以上分析, 地沟油、抽油烟机油及不同种类

的食用油的拉曼、荧光光谱存在明显特征差异,这些均可以作为食用油质量安全检测的参考标准。本系统的测量速度快,每条光谱的获取时间不超过2秒,可以满足现场快速检测的需要,适合发展便携式仪器。

表1 各种不同的油类样品的荧光峰位、峰数比较表

Tab.1 The peak number, wavelength and relative intensity for fluoresce spectrums

编号	油类品种	峰数目	峰值波长/nm	相对强度
C	抽油烟机油	1	560	2019
D	某餐馆地沟油	1	560	1906
E	纯压榨花生油	2	560 660	1366 1810
F	某品牌花生油	2	560 670	1255 1257

3 结论

本文介绍了一种基于光谱分析的食用油快速检测系统。系统同时具备荧光探测和拉曼探测的功能。针对几种典型的食用油样品,利用本系统进行了测量分析。实验结果表明:回收油的荧光光谱与拉曼光谱与植物油有显著的不同,在荧光光谱上,回收油比常见的植物油少相关的特征峰,不同加工工艺的食用油的荧光峰峰高比不同,在拉曼光谱上,回收油

的拉曼峰多且密,且在 3000cm^{-1} 波数附近比常见的植物油少相关特征峰。这些显著的光谱特征差异为我们进行食用油安全快速检测提供了新的思路。

参考文献

- [1] 回瑞华,侯冬岩,李铁纯,等.食用植物油掺假的分析与研究[J].质谱学报,第30卷,第4期,2009,216-218
- [2] 徐冲,刘远洋.食用油掺入废食用油脂检测技术研究现状[J].粮食与油脂,2009年第4期,35-37
- [3] 尹平河,王桂华,赵玲,等.GC-MS法鉴别食用油和餐饮业中废弃油脂的研究[J].分析试验室,2004,23(4):8-11
- [4] 全常春,尹平河,赵玲,等.精炼餐饮业地沟油挥发性危害成分的GC/MS静态顶空分析[J].食品科学,2004,25(4):128-134
- [5] 李宁,刘铭平,赵君才,陈令新,关亚风.萃取棒萃取-气相色谱联用检测水中苯类有机污染物残留的方法评价,现代科学仪器,2010,Vol.6:89-92
- [6] 孙西艳,冯巍巍,陈令新.全自动总氮在线分析仪的研制.现代科学仪器,2011,Vol.2:57-60.
- [7] 崔晓君,袁昌明,徐立恒.花生油中过氧化物的近红外光谱分析[J].中国计量学院学报,第25卷,第3期,375-377
- [8] 刘福莉,陈华才,姜礼义,胡献恩.近红外透射光谱聚类分析快速鉴别食用油种[J].中国计量学院学报,2008,19(3)
- [10] 方惠敏.植物油的荧光光谱法研究[J].生物学杂志,Journal of Biology 第26卷第6期,2009,83-86
- [11] G. Marquez-Ruiz, M. Tasioula-Margari and M.C. Dobarganes, Quantitation and distribution of altered fatty acids in frying fats. Journal of the American Oil Chemists' Society, 1995, 72(10):1171-1176

(上接第56页)

是通过检测一个固定IP地址来判断现有通信系统是否正常工作。广州市环境监测中心站的空气质量自动监测数据接收中心端具有固定IP地址,该地址完全符合ICMP检测的需要。辅助通信系统进行ICMP检测的时间间隔设置为10秒,该参数可以根据实际情况调整。

(4)具有自动连接辅助通信网络的功能。在从现有通信系统切换到辅助通信系统时,或者停电的子站来电后能够自动连接上辅助网络,无需维护人员现场手动连接,从而方便对子站的维护。

4 结论

广州市环境监测中心站于2010年9月设计并实现了空气质量自动监测子站辅助通信系统,该系

统在亚运期间经受住了考验,子站数据传送的实时性,对子站远程诊断和前期维护画面的流畅性均达到要求,整个亚运期间,中心端对子站的数据获取率也圆满地达到了管理的要求。一年来的运行情况表明,该系统故障率极低,子站通信保障任务能够圆满完成。实践证明,该空气质量自动监测子站辅助系统能够很好地起到辅助通信的作用,增强了子站通信系统的实时性和可靠性。

参考文献

- [1] 裴成磊,梁永健,刘文彬,邝俊侠.浅广州市空气质量自动监测系统的设计及建设[J].环境监控与预警,2011,3(2):27-29,37
- [2] 谢红华,陆以勤,吕锦.基于3G无线网络的高质量实时视频监控系统的的设计[J].计算机应用研究,2007,24(10):313-314,317