

太赫兹波谱用于违法添加工业明胶的检测

黄略略¹, 李辰², 李彬^{*1}, 刘妙玲¹, 邱浩榆¹

(1. 深圳职业技术学院 应用化学与生物技术学院, 广东 深圳 518055; 2. 深圳市太赫兹科技创新研究院, 广东 深圳 518102)

摘要: 采用太赫兹波谱技术对工业明胶进行检测, 旨在对工业明胶进行定性和定量分析。发现工业明胶在太赫兹波谱下具有明显的特征吸收峰, 吸收峰位置为 1.55 THz, 且在工业明胶比例低至 1.57% 时, 依然有明显的吸收。选择吸收基线值低的修正胶囊样品, 混以 0%、50% 及 70% 的 PE 粉作为基质, 添加不同比例的工业明胶自制阳性样品。结果显示, PE 粉含量越高的样品吸收峰越明显; 工业明胶质量分数在 5% 以上, 具有非常明显的吸收。特征吸收峰的峰高与工业明胶质量分数之间存在显著的线性关系, 因此太赫兹波谱可以用于工业明胶的定性和定量分析。

关键词: 太赫兹波谱检测; 工业明胶; 特征吸收峰; 定性定量

中图分类号: TS 202 文章编号: 1673-1689(2019)11-0033-07 DOI: 10.3969/j.issn. 1673-1689.2019.11.005

Studies on Illegal Additive Industrial Gelatin Detection by Terahertz Spectroscopy

HUANG Luelue¹, LI Chen², LI Bin^{*1}, LIU Miaoling¹, QIU Haoyu¹

(1. School of Applied Chemistry and Biological Technology, Shenzhen Polytechnic, Shenzhen 518055, China;
2. Shenzhen Institute of Terahertz Technology and Innovation, Shenzhen 518102, China)

Abstract: Terahertz spectroscopy technique was used to test industrial gelatin in order to qualitative and quantitative analysis and it was shown that characteristic absorption peak appear in absorption spectra. The characteristic absorption peak was 1.55 THz. In addition, there was significant absorption when the concentration of industrial gelatin was 1.57%. The lowest absorption baseline sample was selected as basement with 0%, 50% and 70% PE powder to produce positive samples by adding different proportion industrial gelatin. The results show that there was best absorption peak of samples mixed with 70% PE powder due to the lowest absorption baseline. Moreover, there was significant absorption when the concentration of industrial gelatin was above 5%. There is a significant linear relationship between the peak height of characteristic absorption peak and the concentration of industrial gelatin. Therefore, terahertz spectroscopy can be used for qualitative and quantitative analysis of industrial gelatin.

Keywords: terahertz spectroscopy detection, industrial gelatin, characteristic absorption peak, qualitative and quantitative

收稿日期: 2017-10-10

基金项目: 国家自然科学基金项目(31201399; 31972207)。

作者简介: 黄略略(1983—), 女, 博士, 副研究员, 主要从事农产品加工方面的研究。E-mail: huangll@szpt.edu.cn

* 通信作者: 李彬(1973—), 女, 博士, 研究员, 主要从事分析检测研究。E-mail: libin0607@szpt.edu.cn

引用本文: 黄略略, 李辰, 李彬, 等. 太赫兹波谱用于违法添加工业明胶的检测研究[J]. 食品与生物技术学报, 2019, 38(11): 33-39.

工业明胶与食品级明胶不同,对人体的危害很大,工业明胶在生产过程中用到的多种化工原料含大量的六价铬和砷等对人体有害的物质,并且使用五氯苯酚作为防腐剂,在皮革加工的过程中会深入皮毛之内,即使用大量的石灰和工业酸冲洗还原也无法完全清除其中的残留^[1],因此,工业明胶被国家列为违法添加物,禁止添加到食品中^[2]。对于工业明胶的检测,目前并没有国标,单纯针对明胶本身的测定无法区别工业明胶和食品级明胶,因为其主要成分是一致的,曾有学者表示,如果按一定比例加入食用明胶与工业明胶的话,可能无法检测出食物有问题^[3]。因此,目前对工业明胶的检测研究非常少,关于明胶的研究大部分集中在食用明胶的提取和改性。赵龙岩^[4]等(2012)通过分光光度计法检测工业明胶中铬和五氯苯酚的残留量来鉴别工业明胶,结果表明这种方法可行。此法着眼于杂质和残留物,是一种非常好的思路,然而测定铬和五氯苯酚同样需要大量的前处理工作。

太赫兹(Terahertz, THz)位于电磁波谱的红外和微波区域之间,是指在 0.1~3 THz 之间的频率,对应于波数为 3.3~100 cm⁻¹ 光谱谱段^[5]。太赫兹波有很多优越的特性,与微波相比,太赫兹成像分辨率更高,太赫兹通信更保密、安全;与红外相比,太赫兹特征光谱对很多极性大分子有吸收特性,更容易用于毒品和异物的分辨和鉴定。近年来,太赫兹作为一种新兴的检测技术,已被应用于农业育种^[6-7]、医药^[8]、生物^[9]、化工^[10-11]、食品^[12-15]等各个领域的检测。

作者利用太赫兹波谱检测技术对食品级明胶和工业明胶进行检测和区分,并自制工业明胶阳性样品,用太赫兹波谱检测技术进行检测,旨在探寻一种快速、无损的工业明胶检测方法。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

食品级明胶:河南博洋明胶有限公司;工业明胶:河南祥盛食品添加剂有限公司;PE 微粉:上海阳励科技有限公司 PE-18180;三种空心胶囊样品:两种直接购于淘宝不同店铺。另一种购于药店,为修正药业斯达舒维 U 颠茄铝胶囊 II。

喷雾干燥机:日本 EYELA SD-1000;超声波提取机:上海比朗 Bilon 2000CT;精密分析电子天平:梅特勒 METTLER TOLEDO MS-204S;分析研磨机:

德国艾卡 IKA A11;电热恒温热风干燥箱:上海精宏实验设备有限公司 DHG-9123A;数显恒温水浴锅:上海精宏实验设备有限公司 DK-S22;压片机:浙江海盐县光耀机械厂 QYL5t;太赫兹时域光谱仪:英国 TeraView 公司 Terapulse 4000。

1.2 实验处理

1.2.1 明胶样品前处理 用研磨机将明胶样品打碎,随后过 200 目筛子,得到粉末状明胶样品。PE 粉提前放在称量瓶中,放入 50 °C 烘箱中烘 2 h,取出冷却备用。100% 的样品是称取大约 150 mg 左右的明胶粉末,放入压片模具中,用 25 MPa 的压力压成直径为 13 mm 的圆片。70%、50% 等其他质量分数的明胶样品片是在明胶粉末中混入一定量的 PE 粉末,充分混匀后再进行压片处理。

1.2.2 胶囊样品前处理 修正胶囊处理:将其内部的药粉倒出,用棉签把胶囊内部擦干净。称取 6 g 左右的空心胶囊样品,放置于 500 mL 超纯水的 1 L 烧杯中,水浴 60 °C 使胶囊完全溶解,用 150 目的筛子将胶囊表面不溶于水的色素滤掉,然后将水加至 900 mL,放入超声波提取机中超声处理,处理条件为:超声 5 s,间歇 5 s,次数为 70 次。接着用喷雾干燥机将溶液喷干,得到胶囊的粉末状样品。喷雾干燥机条件为:进样温度为 160 °C,出样温度为 90 °C,进样速度为 200~400 mL/h,空气流速为 0.5 m³/min,时间约为 3 h。喷干后的粉末过 200 目筛子,然后同上述 1.2.1 中的压片方法制片。

1.2.3 阳性样品制作 选取胶囊样品中噪声比较低的修正药业胶囊样品作为基质,喷干成粉末后,按照 1:0.5:5 和 3:7 与 PE 粉混合均匀,做成不同比例的基底,然后将打粉过筛后的工业明胶按照不同比例与基底混合,随后按照上述方法压片。

1.2.4 太赫兹检测方法 在 THz 透射式测量实验中,样品片放入专门的测试夹具中,将测试夹具直接固定于 THz-TDS 系统。实验过程中在密封样品仓中持续充入氮气,使相对湿度小于 5%,温度保持在 298 K 左右。为减少测量误差,对同一样品均从不同位置测量 3 次,取平均值作为样品的光谱信号。

设通过氮气(无样品放置)时获得的参考信号为 $E_{ref}(\omega)$,通过厚度为 d 的测量样品时获得的样品信号为 $E_{sam}(\omega)$,则样品光谱响应函数 $H(\omega)$ 由公式(1)^[15-16]表示为:

$$H(\omega) = \frac{E_{\text{sam}}(\omega)}{E_{\text{ref}}(\omega)} = \frac{4n}{(1+n)^2} e^{-\alpha d/2 + j\pi\alpha(n-1)d/c} = A(\omega)e^{-j\varphi(\omega)} \quad (1)$$

其中, $A(\omega)$ 为样品与参考的振幅比; $\varphi(\omega)$ 为样品与参考的相位差。

依据 Dorney 等人提出的提取材料光学参数的模型^[17], 样品的折射率 $n(\omega)$ 和吸光度 $a(\omega)$ 分别为:

$$n(\omega) = \frac{\varphi(\omega)c}{\omega d} + 1 \quad (2)$$

$$a(\omega) = 2\ln \left\{ \frac{4n(\omega)}{A(\omega)[n(\omega)+1]^2} \right\} \quad (3)$$

2 结果与分析

2.1 食品级明胶和工业明胶的太赫兹测定图谱

图 1~2 分别是食品级明胶和工业明胶的太赫兹光谱图。图 1 和图 2 的时域光谱中, 明胶样品与参照样之间存在明显差异, 明胶样品信号强度变弱, 且质量分数降低, 信号增大, 说明明胶的存在阻碍了一部分 THz 波的传输, 并且随着 PE 粉的混入, 稀释了明胶质量分数, 使得信号增强。从图 1 可知, 食品级明胶的吸光度具有随频率增加而上升的趋势, 但在 THz 频段内均没有谱线的特征吸收, 可认为食品级明胶在太赫兹频段是“半透明”的。而工业明胶的 THz 吸光度具有明显的特征吸收峰, 吸收峰

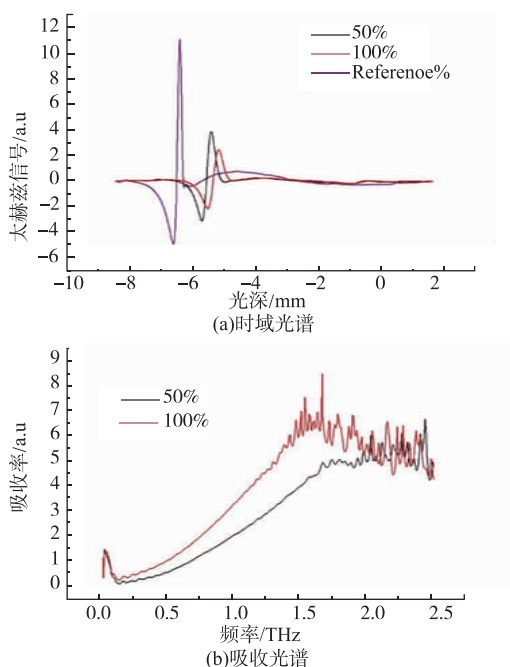


图 1 不同质量分数食品级明胶的时域及吸收光谱图

Fig. 1 Time domain spectra and absorption spectra of food gelatin with different concentration

位为 1.55 THz, 吸光度曲线和吸收峰的大小随质量分数减小而降低。质量分数为 100% 时, 吸收峰信号过于强烈而导致峰型不好, 而当质量分数在 70% 及以下时, 峰型较好。此外, 对工业明胶的测定发现, 质量分数低至 1.57% 时, 依然有一个可见的凸起, 这表明, 工业明胶在太赫兹光谱下具有较高的灵敏度。

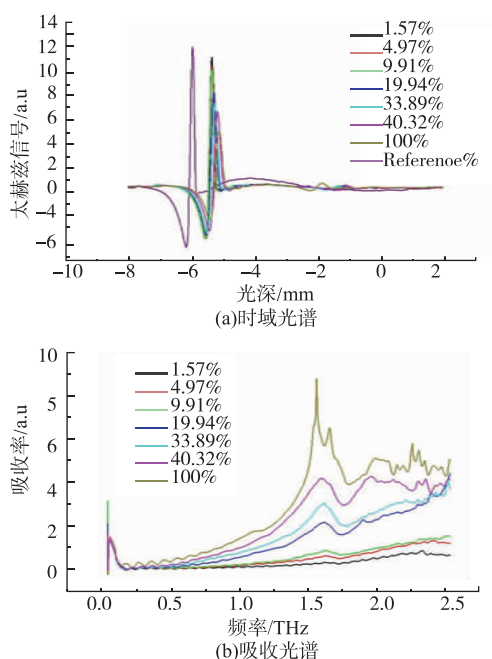


图 2 不同质量分数工业明胶的时域及吸收光谱图

Fig. 2 Time domain spectra and absorption spectra of industrial gelatin with different concentration

对比而言, 工业明胶含有较多的杂质和加工过程中的化学残留物^[1], 而恰恰是因为这些杂质的存在, 使其与食品级明胶产生了区别, 导致工业明胶在太赫兹光谱下有明显的特征吸收峰, 产生的原因不是单纯的明胶, 也不是单纯的某类杂质, 而是共同作用的结果。

2.2 不同来源的空心胶囊太赫兹测定图谱

3 种胶囊样品分别购于淘宝网和药店, 图 3~5 分别为淘宝 1 号、2 号和修正胶囊样品的太赫兹光谱图。从结果可知, 不同质量分数的 3 种胶囊样品均未测出工业明胶特征吸收峰, 这表明 3 种样品中均不含有工业明胶或含量非常低, 一般来说, 胶囊的主要材料是明胶, 所以质量分数很低的可能性较小, 当然目前也有植物明胶制成的胶囊^[18], 无论是哪种情况, 结果可以说明 3 种样品中不含有工业明

胶。另外,比较3种样品的折射率图可知,在同一质量分数下,3种样品的折射率并不相同,说明每一种胶囊的成分是有区别的,比如淀粉的添加量等,成分不同,太赫兹光谱的透射信号受到阻碍的程度不同,导致折射率不同以及频谱中吸收曲线的斜率不同。比较来说,在同一质量分数下,修正样品的吸收曲线斜率较低,这表明样品的测量噪声较小,属于3种样品中品质较高的样品。

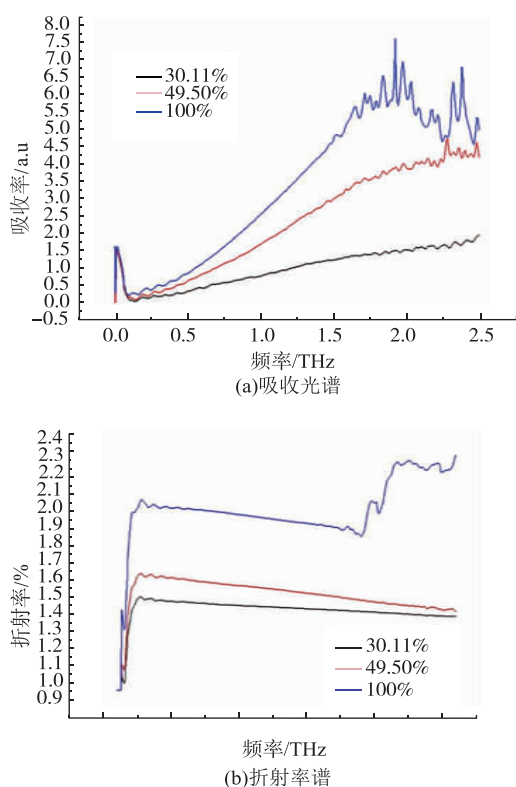


图3 淘宝1号胶囊样品的吸收光谱图和折射率图

Fig. 3 Absorption spectra and refractive index spectra of taobao 1 sample

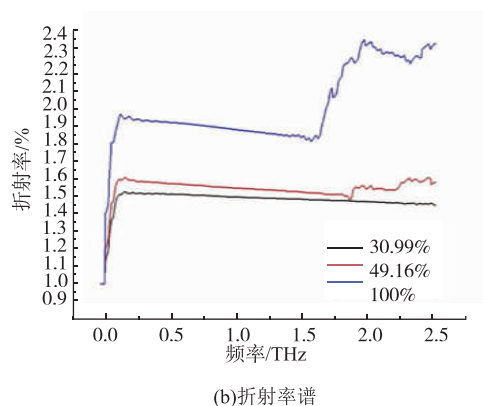
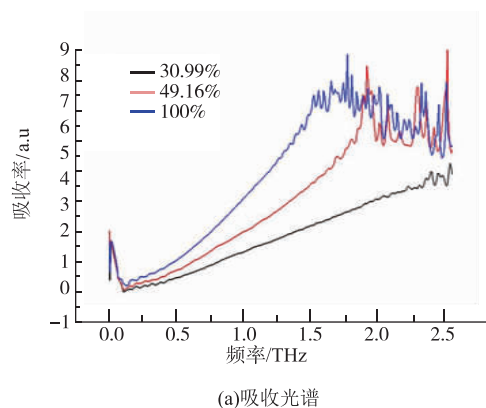


图4 淘宝2号胶囊样品的吸收光谱图和折射率图

Fig. 4 Absorption spectra and refractive index spectra of taobao 2 sample

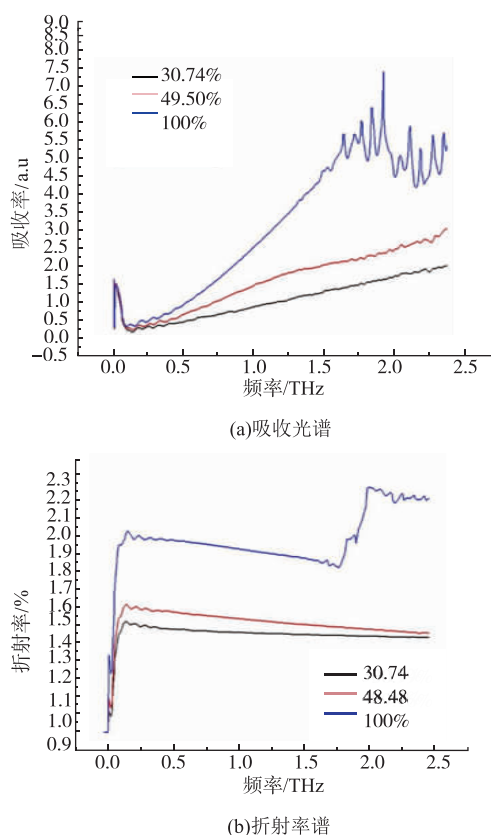


图5 修正胶囊样品的吸收光谱图和折射率图

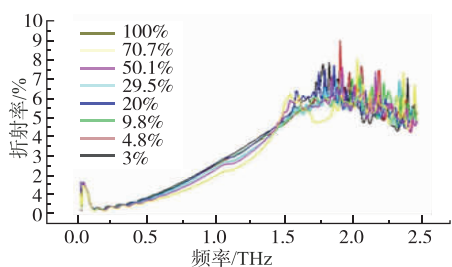
Fig. 5 Absorption spectra and refractive index spectra of xiu zheng sample

2.3 自制工业明胶阳性样品的太赫兹检测

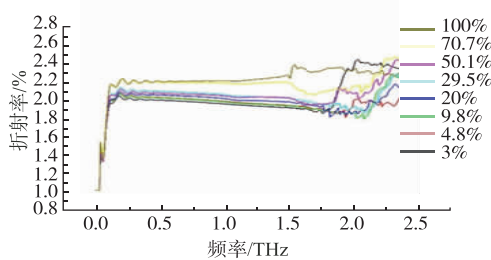
图6~8为不同基底的工业明胶阳性样品检测结果。从三个图的吸收光谱可知,测定结果都依然符合工业明胶质量分数越大,特征吸收峰值越高,折射率越高的趋势。此外,在同一工业明胶质量分数条件下,30%修正胶囊基底的阳性样品吸收峰最

明显,100%修正胶囊基底的阳性样品吸收峰最不明显,这说明PE粉的加入是有很大的作用的,它能够起到稀释样品的作用,稀释后样品的折射率降低,吸收基线降低,吸收峰更加明显。

由上述 2.1 的分析可知,工业明胶以 PE 粉为基质时,1.57%的低质量分数下仍然可以看到一个小的吸收凸起,而当样品中混有无特征吸收峰的阴性样品时,质量分数提升至 5%,才可以看出有明显的特征吸收峰,这表明,在检测样品中是否含工业明胶时,真实样品的检测限会更高。



(a)吸收光谱

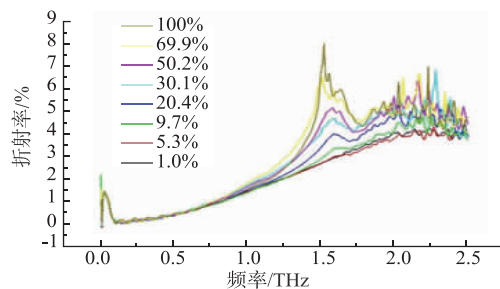


(b)折射率谱

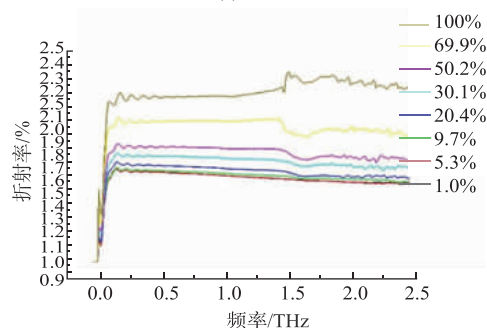
图 6 100%修正胶囊基底阳性样品的吸收光谱图和折射率图
Fig. 6 Absorption spectra and refractive index spectra of 100% xiuzheng positive sample

2.4 太赫兹光谱条件下工业明胶的定量分析

将图 2(b)、图 7(a)和图 8(a)中工业明胶的吸收峰高值与工业明胶的质量分数分别作出 3 条散点图,从图 9 中可以看出,对三条线进行线性拟合,每条线的 R^2 值都在 0.99 以上,这说明,两者之间存在线性关系,可以通过此法来进行工业明胶的定量。此外,从图中还可看出,三条线的斜率并不相同,线条斜率随着基底中除 PE 粉之外的混合物的增加而降低,这也从另一个角度证实了前面 2.3 中所阐述的观点。然而,食品中违法添加工业明胶,都会含有除工业明胶以外的物质,产品中工业明胶质量分数较高,检测值和真实值之间的差距较小,若质量分数较低,检测值会偏小。

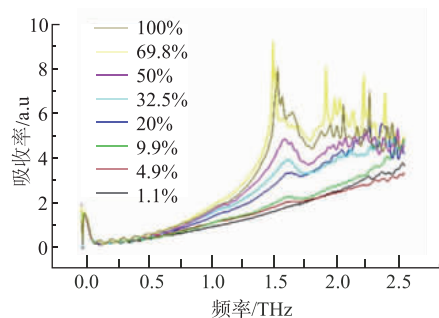


(a)吸收光谱

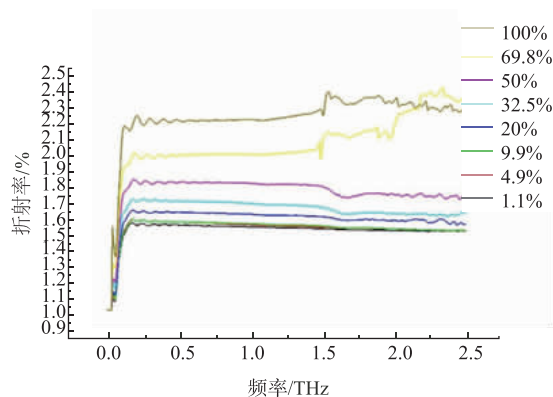


(b)折射率谱

图 7 50%修正胶囊基底阳性样品的吸收光谱图和折射率图
Fig. 7 Absorption spectra and refractive index spectra of 50% xiuzheng positive sample



(a)吸收光谱



(b)折射率谱

图 8 30%修正胶囊基底阳性样品的吸收光谱图和折射率图
Fig. 8 Absorption spectra and refractive index spectra of 30% xiuzheng positive sample

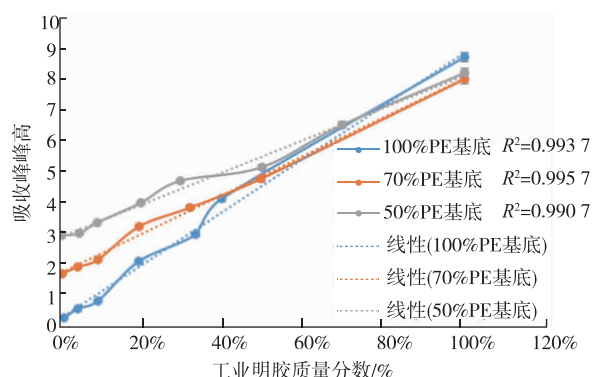


图9 工业明胶质量分数与吸收峰高的线性拟合结果
Fig. 9 Linear fitting result of absorption value to industrial gelatin concentration

3 结语

太赫兹光谱法非常适合用于食品中违法添加物工业明胶的检测,工业明胶纯品的检测限可达

1.5%左右,在阳性样品中同样可以实现对工业明胶的检测,检测限最低可达5%,高于纯品的检测限,这应该是由阳性样品中含有多种其他物质成分,这些成分虽然无特征吸收峰,但其阻碍了一部分太赫兹波的传输,增加了噪声,导致检测限升高。混合不同质量分数的PE粉能够不同程度提高阳性样品中工业明胶的检测限。

工业明胶的质量分数和吸收曲线峰高之间符合线性关系,可以通过这一发现对工业明胶的太赫兹检测结果进行定量。此外,工业明胶有特征吸收峰而食品明胶没有,那么工业明胶的峰为何产生是一个值得深入研究的问题。作者已开展相关研究,将食品明胶溶解后,添加了不同比例的五氯苯酚,然后喷雾干燥、压片、检测,但未有工业明胶的特征吸收峰出现,接下来将采取其他方法来进一步研究出峰的原因。

参考文献:

- [1] LU Qingfeng. The difference between industrial gelatin and food gelatin[J]. *China Inspection and Quarantine*, 2011, 6: 61. (in Chinese)
- [2] A list of non-edible substances and food additives that may be illegally added to food [J]. *Modern Journal of Animal Husbandry and Veterinary Medicine*, 2011, 5: 78-79. (in Chinese)
- [3] 矫月. 农大教授称工业明胶与地沟油相似、技术手段或无法检测[N]. 证券日报, 2011-04-20(D01).
- [4] ZHAO Longyan, CHE Shoude, HE Yinkai, et al. Rapid identification of industrial gelatin and toxic capsules[J]. *The Science and Technology of Gelatin*, 2012, 32(3): 131-134. (in Chinese)
- [5] CAO Can, ZHANG Chaohui, ZHAO Xiaoyan, et al. Review of terahertz time domain and frequency domain spectroscopy[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2018, 38(9): 2688-2699. (in Chinese)
- [6] QIN B Y, LI Z, CHEN T, et al. Identification of genetically modified cotton seeds by terahertz spectroscopy with MPGA-SVM[J]. *Optik*, 2017, 142: 576-582.
- [7] LIU W, LIU C H, HU X H, et al. Application of terahertz spectroscopy imaging for discrimination of transgenic rice seeds with chemometrics[J]. *Food Chemistry*, 2016, 210: 415-421.
- [8] QIN J Y, XIE L J, YING Y B. A high-sensitivity terahertz spectroscopy technology for tetracycline hydrochloride detection using metamaterials[J]. *Food Chemistry*, 2016, 211: 300-305.
- [9] TANG M J, ZHANG M K, YAN S H, et al. Detection of DNA oligonucleotides with base mutations by terahertz spectroscopy and microstructures[J]. *PLoS ONE*, 2018, 13(1): e0191515.
- [10] YING M, TANG S F, TONG M M. The application of terahertz spectroscopy to liquid petrochemicals detection: a review[J]. *Applied Spectroscopy Reviews*, 2016, 51(5): 379-396.
- [11] HOSHINA H, IWASAKI Y, KATAHIRA E, et al. Structure and dynamics of bound water in poly (ethylene-vinylalcohol) copolymers studied by terahertz spectroscopy[J]. *Polymer*, 2018, 148: 49-60.
- [12] MAENG I, BAEK S H, KIM H Y, et al. Feasibility of using terahertz spectroscopy to detect seven different pesticides in wheat flour[J]. *Journal of Food Protection*, 2014, 77(12): 2081-2087.
- [13] LIU W, LIU C H, YU J J, et al. Discrimination of geographical origin of extra virgin olive oils using terahertz spectroscopy

- combined with chemometrics[J]. **Food Chemistry**, 2018, 251:86-92.
- [14] GE H Y, JIANG Y Y, LIAN F Y, et al. Quantitative determination of aflatoxin B1 concentration in acetonitrile by chemometric methods using terahertz spectroscopy[J]. **Food Chemistry**, 2016, 209:286-292.
- [15] 陈涛. 基于太赫兹时域光谱的物质定性鉴别和定量分析方法研究[D]. 西安:西安电子科技大学, 2013.
- [16] SHEN Y C, UPADHYA P C, LINFIELD E H, et al. Vibrational spectra of nucleosides studied using terahertz time-domain spectroscopy[J]. **Vibrational Spectroscopy**, 2004, 35:111-114.
- [17] WALTBER M, FISCHER B, SCHALL M, et al. Far-infrared vibrational spectra of all- trans ,9- cis and 13- cis retinal measured by THz time-domain spectroscopy Chem[J]. **Phys Lett**, 2000, 332:389-395.
- [18] HUANG Yaojiang, WU Yuan. Review on the extraction of plant gelatin-carrageenan[J]. **Journal of Food Science and Biotechnology**, 2015, 34(4):349-354. (in Chinese)

会 议 消 息

会议名称:第三届农业食品和生物技术国际会议(ICAFB 2020)

会议时间:2020-01-13 至 2020-01-15

会议地点:印度尼西亚巴厘岛

主办单位:ICAFB 2020

会议简介:(ICAFB 2020) 第三届农业食品和生物技术国际会议将于 2020 年 1 月 13-15 日在印度尼西亚巴厘岛隆重召开。来自台湾国立成功大学的 Ching Chang Lee 教授将和来自美国圣地亚哥加利福尼亚大学的 Khaled M. Bali 教授担任大会主席。

会议网址:<http://www.icafb.org/>

会议文章出版:ICAFB 2020 录用的文章能够发表在 International Journal of Food Engineering (IJFE, ISSN:2301-3664), 被收录在 Engineering & Technology Digital Library, 并被 WorldCat, Google Scholar, Cross ref, ProQuest, CABI 等数据库检索。或者发表在 International Journal of Bioscience, Biochemistry and Bioinformatics(IJBBB, ISSN: 2010-3638), 将被收录在 Electronic Journals Library, Chemical Abstracts Services(CAS), Google Scholar, and ProQuest。或者能发表在 Journal about Agriculture 将被收录在 Engineering & Technology Digital Library, 并被 Ulrich's Periodicals Directory, Google Scholar, Engineering & Technology Digital Library, Crossref and Electronic Journals Digital Library 等数据库检索。

投稿方式:<http://confsys.iconf.org/submission/icafb2020>

会议邮箱:icafb@cbees.net

联系电话:+852-3500-0137(中国香港)/+1-206-456-6022(美国)/+86-28-86528465(中国大陆)

会议专员:肖女士

Email:icafb@cbees.net