

拉曼光谱法快速鉴别劣质火锅油

余小敏¹, 尹蔚², 罗文松¹

(1. 成都信息工程大学 电子工程学院, 物理场生物效应及仪器四川省高校重点实验室, 成都 610225;

2. 成都师范学院, 成都 611130)

摘要:长期食用劣质火锅油会对人体产生严重伤害。为快速鉴别劣质火锅油,对火锅油和6种普通的食用植物油进行拉曼光谱测试分析。结果表明:火锅油的拉曼光谱在 $1\ 150\ \text{cm}^{-1}$ 和 $1\ 525\ \text{cm}^{-1}$ 处有明显的谱峰,而其他食用植物油则没有,利用主成分分析法可以明显地区别火锅油和普通食用植物油;对同一种火锅油经过反复熬煮和存放,其拉曼光谱在 $1\ 525\ \text{cm}^{-1}$ 谱峰处的相对强度与酸值具有较高的相关性,相关系数达到0.925 6。拉曼光谱法可以作为一种现场快速鉴别火锅油与食用植物油以及检测火锅油质量的潜在方法。

关键词:火锅油;拉曼光谱;食用植物油;鉴别;主成分分析;酸值

中图分类号:TS201.6;O657.37 文献标识码:A 文章编号:1003-7969(2021)07-0099-05

Rapid discrimination of inferior hot pot oil by Raman spectroscopy

YU Xiaomin¹, YIN Wei², LUO Wensong¹

(1. Physical Field Biological Effect and Instrument Sichuan Province Key Laboratory of Colleges and Universities, School of Electrical and Electronic Engineering, Chengdu University of Information Technology, Chengdu 610225, China; 2. Chengdu Normal University, Chengdu 611130, China)

Abstract: Long-term consumption of inferior hot pot oil will be seriously harmful to health. For rapid discrimination of inferior hot pot oil, the hot pot oil and six kinds of common edible vegetable oils were analyzed by Raman spectroscopy. The results showed that the spectral peak at $1\ 150\ \text{cm}^{-1}$ and $1\ 525\ \text{cm}^{-1}$ obviously observed in hot pot oil, but not in edible vegetable oils. Using principal component analysis (PCA), hot pot oil was significantly discriminated from edible vegetable oils. For the same hot pot oil after repeated boiling and storage, the relative intensity of Raman spectrum at $1\ 525\ \text{cm}^{-1}$ had a high correlation with acid value, and the correlation coefficient reached 0.925 6. Raman spectroscopy could be used as a potential method for rapidly identification of hot pot oil from edible vegetable oils and determination the quality of hot pot oil.

Key words: hot pot oil; Roman spectroscopy; edible vegetable oil; discrimination; principal component analysis; acid value

作为川渝地区的一种特色美食,火锅受到全国乃至全世界越来越多消费者的青睐。由于烹调方式和食用的特殊性,火锅烫食时间长,每次食用后都会留下大量的油脂,一些不良商家为了节省成本,增强火锅口感,会反复使用一些劣质老油。反复熬煮的

火锅油由于烫食材料、存储和环境的影响容易产生严重酸败,消费者食用后容易出现腹泻、呕吐以及一些胃肠道疾病,长期食用劣质老油的火锅有可能对人体造成严重伤害。随着人们生活水平的提高,对食品安全和健康问题越加重视,因此对火锅油的质量以及对火锅油重复使用的现场鉴别,对保护消费者的身体健康和规范火锅市场尤为重要。

对火锅油反复熬煮食用的安全性,国内外学者做过一些研究,如通过传统方法分析火锅底料熬煮不同时间后油脂质量的变化^[1-4],以及在不同容器

收稿日期:2021-02-22;修回日期:2021-04-18

基金项目:四川省科技计划应用基础研究项目(2019YJ0317)

作者简介:余小敏(1977),男,副教授,博士,研究方向为拉曼光谱生物医学应用(E-mail) jonahyxm@126.com。

中熬煮后油脂中重金属的变化^[5]。对食用植物油的组成、分类和掺假鉴别,国内外的研究很多,包括经典的湿化学法^[6]、液相色谱法和薄层色谱法^[7-9]、毛细管气相色谱法^[10]、核磁共振技术^[11]、傅里叶变换红外光谱法^[12-13]和拉曼光谱法^[14-18]等,但是利用拉曼光谱快速鉴别食用植物油与火锅油,以及研究不同酸值火锅油的拉曼光谱特征,尚未见相关的报道。本研究采用拉曼光谱法以及主成分分析法(PCA)对火锅油与常见的食用植物油进行分类,并研究不同酸值火锅油的拉曼光谱特性。通过比较熬煮和存放不同时间的火锅油特征谱峰信号的相对强度与酸值的相关性,为劣质火锅油的现场快速检测和鉴别提供参考。

1 材料与方法

1.1 实验材料

从超市购买6种常见的食用植物油,每种食用植物油选用2个不同厂家产品,分别是福临门和金龙鱼的花生油、葵花籽油、菜籽油、玉米油、调和油和大豆油,另外购买3种不同品牌的火锅底料(蜀九香、德庄、小龙坎),共15种样品。

Fisherbrand 10 mL 样品瓶,赛默飞世尔科技有限公司;ART3110 便携式拉曼光谱仪(激发光波长为785 nm,最大输出功率为550 mW,光谱范围为200~2700 cm^{-1} ,光谱分辨率为6 cm^{-1}),奥普天成(厦门)光电有限公司。

1.2 实验方法

1.2.1 油脂的脂肪酸组成测定

委托上海微谱化工服务有限公司依据 GB 5009.168—2016 检测油脂的脂肪酸组成。

1.2.2 油脂拉曼光谱数据检测

分别取2 mL 测试样品于样品瓶中。设置拉曼光谱仪激发光输出功率为250 mW,每个样品进行10次扫描取平均,每次扫描积分时间3 s,软件设置去除基底噪声。对采集的拉曼光谱原始数据预处理,进行4阶多项式拟合,去除噪声影响,再进行归一化处理。

1.2.3 火锅底料熬煮流程与取样

以同一火锅底料为原料进行反复熬煮,每次熬煮模拟一般火锅烫食过程。取100 g 火锅底料,添加1 L 水,熬煮过程中保持汤料总体积稳定,每次熬煮时间2 h,然后放冰箱冷藏存放24 h,经过多次反复熬煮。在火锅熬煮过程中,分别取出熬煮2、4、6、10、14 h 和18 h 后的火锅汤料100 mL,离心,提取表面的油脂,进行拉曼光谱数据和酸值检测。

1.2.4 酸值的测定

依据 GB 5009.229—2016 中冷溶剂自动电位滴定法进行酸值的测定。

1.2.5 数据统计分析处理

采用 PCA 统计不同油脂的拉曼光谱数据,对不同油脂进行分类;使用 Excel 分析熬煮和存放不同时间火锅油的特征谱峰相对强度和火锅油酸值的相关性;使用 Python 3.8.5 软件绘图。

2 结果与讨论

2.1 不同油脂的脂肪酸组成

脂肪酸组成是评价油脂品质的重要参数,也是分辨油脂种类以及油脂掺假的常用方法。抽取每类油脂各1种,检测每种油脂的脂肪酸组成。不同油脂的主要脂肪酸组成见表1。

表1 不同油脂的主要脂肪酸组成

油脂样品	C12:0	C14:0	C14:1	C15:0	C16:0	C16:1	C17:0	C18:0	C18:1n9c	C18:2n6c	%
花生油	0	0.05	0	0	10.59	0.07	0.07	3.65	46.58	32.34	
菜籽油	0	0.05	0	0	4.45	0.20	0.04	1.99	58.15	23.80	
调和油	0	0.07	0	0.02	8.68	0.12	0.06	3.26	35.70	42.19	
玉米油	0	0.04	0	0	12.31	0.09	0.06	1.81	28.83	55.74	
葵花籽油	0	0.05	0	0	6.75	0.13	0.05	2.56	42.33	33.87	
大豆油	0	0.04	0	0.01	11.02	0.09	0.06	2.98	40.25	32.70	
火锅油	0.10	3.03	0.23	0.56	27.85	1.88	1.58	26.45	32.81	4.38	

由表1可知,7种油脂的脂肪酸组成大同小异,但是含量差别较大,导致每种油脂的拉曼光谱会出现差异。因此,通过每种油脂的拉曼光谱特征谱峰的分布和脂肪酸的组成,可以研究火锅油与6种食用植物油的差异。

由表1还可看出,各类油脂中的脂肪酸主要包含棕榈酸(C16:0)、硬脂酸(C18:0)、油酸(C18:1n9c)和

亚油酸(C18:2n6c)。火锅油中,棕榈酸和硬脂酸的含量远远大于6种食用植物油,除此之外,肉豆蔻酸(C14:0)、棕榈油酸(C16:1)和十七烷酸(C17:0)的含量也略高于6种食用植物油;而6种食用植物油中的亚油酸含量远比火锅油的丰富。

2.2 样品瓶的拉曼光谱

按1.2.2方法,样品瓶中不加油脂进行检测,得

到样品瓶的拉曼光谱结果如图1所示。由图1可见,在 $1\ 365\ \text{cm}^{-1}$ 处有一明显谱峰, $200\sim 600\ \text{cm}^{-1}$ 区间为荧光信号,样品瓶的荧光强度较弱,不易对测试样品的拉曼光谱信号造成干扰。

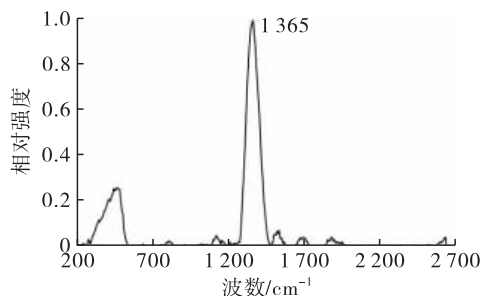


图1 样品瓶的拉曼光谱

2.3 不同油脂的光谱统计分析

食用植物油的拉曼光谱通常在 $700\sim 1\ 800\ \text{cm}^{-1}$ 和 $2\ 800\sim 3\ 050\ \text{cm}^{-1}$ 区域包含很多有用的特征谱峰^[17,19-20],油脂重要的拉曼光谱信息集中在 $700\sim 1\ 800\ \text{cm}^{-1}$ 波段。根据研究,食用油脂在 $700\sim 1\ 800\ \text{cm}^{-1}$ 区域主要拉曼峰分布见表2。

表2 食用油脂在 $700\sim 1\ 800\ \text{cm}^{-1}$ 区域主要拉曼峰分布

波数/ cm^{-1}	分子/基团	振动模式
1 750	RC=OOR	C=O 伸缩振动
1 650	<i>cis</i> RHC=CHR	C=C 伸缩振动
1 525	RHC=CHR	C=C 伸缩振动
1 440	-CH ₂	C-H 弯曲振动(剪切)
1 300	-CH ₂	C-H 弯曲振动(扭转)
1 265	<i>cis</i> RHC=CHR	=C-H 弯曲振动(剪切)
1 150	-(CH ₂) _n -	C-C 伸缩振动
1 008	HC-CH ₃	CH ₃ 弯曲振动
968	<i>trans</i> RHC=CHR	C=C 弯曲振动
868	-(CH ₂) _n -	C-C 伸缩振动

7种不同油脂在 $700\sim 1\ 800\ \text{cm}^{-1}$ 范围的拉曼光谱如图2所示。

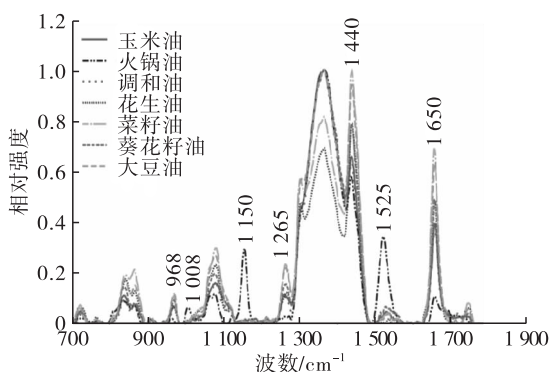


图2 7种不同油脂在 $700\sim 1\ 800\ \text{cm}^{-1}$ 范围的拉曼光谱

由图2可知, $1\ 365\ \text{cm}^{-1}$ 是样品瓶的拉曼光谱

谱峰, $1\ 750\ \text{cm}^{-1}$ 附近有一个比较弱的谱峰,这是由甘油酯中C=O的伸缩振动引起的,这个谱峰不受附近C=O存在的不饱和基团的影响,对所有油脂都类似,没有提供区分油脂的信息^[21]。而在 $1\ 650\ \text{cm}^{-1}$ 附近观察到一个较强的谱峰,该谱峰是脂肪酸碳氢链中C=C伸缩振动引起的,在不同的植物油中得到验证,但火锅油在该谱峰的拉曼光谱强度相对食用植物油的强度较弱。 $1\ 525\ \text{cm}^{-1}$ 谱峰是由C=C伸缩振动引起的,该波段在几种食用植物油中非常微弱,但是在火锅油中的拉曼光谱中可以观察到比较强的信号,这可能是油脂在热作用和存放过程中发生缓慢水解,不断产生的游离脂肪酸引起。 $1\ 440\ \text{cm}^{-1}$ 是由脂肪酸链中-CH₂基团的剪切变形带引起的强峰值谱峰,但是对于区分油类却没有提供太多信息^[22]。 $1\ 300\ \text{cm}^{-1}$ 是由亚甲基同相扭转运动引起,该波段可以用来测定油品的顺反比,在许多情况下,也可以用于鉴定不同油脂的分类。 $1\ 265\ \text{cm}^{-1}$ 是由同相亚甲基中=C-H剪切变形引起,它表现出与=C-H和C=C的伸缩振动相同的序列。 $1\ 150\ \text{cm}^{-1}$ 是C-C键伸缩振动引起,从测试的光谱图中可以发现,该波段食用植物油基本观察不到拉曼光谱信号,而在火锅油的拉曼光谱中可以观察到明显的谱峰强度。 $1\ 075\ \text{cm}^{-1}$ 和 $868\ \text{cm}^{-1}$ 是亚甲基链的伸缩振动峰, $1\ 008\ \text{cm}^{-1}$ 是甲基弯曲振动峰,而 $968\ \text{cm}^{-1}$ 谱峰是油脂中C=C弯曲振动引起的。综合比较发现,火锅油的拉曼谱图中在 $1\ 150\ \text{cm}^{-1}$ (C-C伸缩振动)和 $1\ 525\ \text{cm}^{-1}$ (C=C伸缩振动)两个谱峰处,观察到明显的谱峰强度,而在6种食用植物油中则没有或信号微弱。

2.4 PCA分类

PCA是一种常用的多元分析方法,通过寻找描述数据中主要趋势的变量组合来降低大数据集的维数。为了区分火锅油与食用植物油的特征差异,采用PCA进行统计分析。实验样品包括花生油、葵花籽油、菜籽油、玉米油、调和油和大豆油,每种油脂选用2种不同品牌的样品,火锅油选用3种不同品牌样品,共计15种样品。通过PCA算法处理后发现,前2个主成分分量的特征值远远大于其余成分的特征值,占据所有特征的91.8%,因此可以采用前2个主成分分量对火锅油和6种食用植物油进行分类,不同油脂的PCA分类图如图3所示。

由图3可知:在食用植物油中,玉米油和调和油的成分相似;葵花籽油、大豆油和菜籽油的分布可以与其他油脂区分;而火锅油的分布与6种食用植物油有明显差异。因此,采用PCA统计分析法可以非

常容易地鉴别火锅油和6种食用植物油。

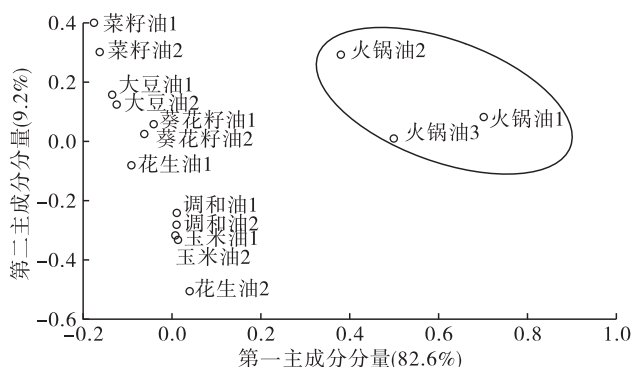


图3 不同油脂的PCA分类图

2.5 火锅油酸值对拉曼光谱的影响

酸值反映了油脂中游离脂肪酸含量,酸值高低是反映油脂好坏的重要指标之一。酸值高的油脂口味变差,质量下降,食用会对人体健康造成危害。火锅油经过反复熬煮、存储,游离脂肪酸含量增多,酸值增大,不同酸值下对应的拉曼光谱可能产生差异。按1.2.3取熬煮不同时间的火锅油,采集拉曼光谱,结果见图4。

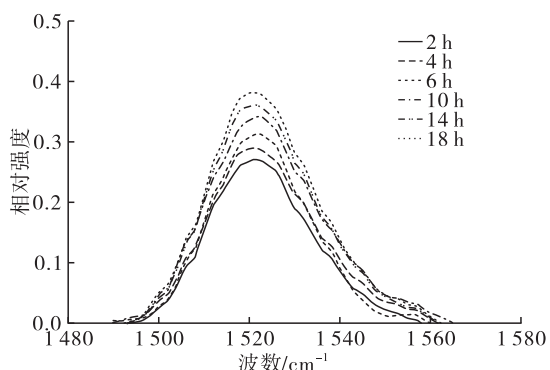


图4 火锅油熬煮不同时间后的拉曼光谱

由图4可知,在 1525 cm^{-1} 谱峰附近,随着火锅油熬煮、存放的时间越长,其拉曼光谱强度增加。这有可能是随着火锅油的熬煮,游离脂肪酸含量增加,游离脂肪酸链的 $\text{C}=\text{C}$ 键的伸缩振动增加了该谱峰吸收带的强度,使拉曼光谱的信号强度得到增强。

熬煮不同时间(2、4、6、10、14、18 h)的火锅油对应的酸值(KOH)测试结果分别为1.90、2.70、3.61、5.02、6.80 mg/g和9.60 mg/g,证明火锅油随着熬煮和存放时间延长,会逐渐发生酸败,酸值升高。根据DB 50/105—2006《火锅底料》标准要求,酸值(KOH)不超过4.5 mg/g的火锅油符合食用要求,实验中经过10 h熬煮并存放后的火锅油酸值已经超出了正常食用的要求。

火锅油不同酸值与对应拉曼光谱在 1525 cm^{-1} 谱峰区域相对强度的关系如图5所示。

由图5可以看出,在 1525 cm^{-1} 谱峰区域,火锅

油的拉曼光谱相对强度与酸值呈现出良好的相关性,相关系数(R^2)为0.9256。

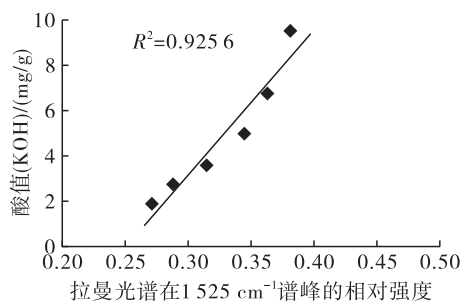


图5 火锅油不同酸值与拉曼光谱在 1525 cm^{-1} 谱峰相对强度关系

3 结论

对花生油、葵花籽油、菜籽油、玉米油、调和油、大豆油和火锅油进行拉曼光谱测试,结果显示,相比较6种常用的食用植物油,火锅油的拉曼光谱曲线在 1150 cm^{-1} 和 1525 cm^{-1} 谱峰处具有明显的强度。通过PCA统计方法分析,可以明显地区分出火锅油和6种常见食用植物油。同一火锅油通过反复熬煮、存放,对熬煮不同时间的火锅油样品进行酸值和拉曼光谱测试,结果显示,在 1525 cm^{-1} 谱峰区域的信号相对强度与火锅油酸值具有高度的相关性。相较于传统的经典分析方法或其他光谱技术,拉曼光谱技术简单、快速,检测设备和成本更低。而相比于表面增强拉曼光谱法,普通拉曼光谱法不需要对样品进行特殊处理,因此有可能实现对劣质火锅油的现场快速检测。

参考文献:

- [1] 丁晓雯, 杨保刚, 张红, 等. 火锅底料熬煮过程中油脂质量变化[J]. 西南大学学报(自然科学版), 2007, 29(1): 100-102.
- [2] 张丽珠, 唐洁, 卢靖, 等. 不同油脂熬制的火锅底料熬煮过程中的油脂质量变化[J]. 中国油脂, 2014, 39(8): 81-84.
- [3] 张丽珠, 李榕, 唐洁, 等. 火锅底料熬制工艺及其熬制前后原料油脂的质量变化[J]. 中国调味品, 2014, 39(9): 91-94.
- [4] CARMONA M A, LAFONT F, JIMENEZ C, et al. Raman spectroscopy study of edible oils and determination of the oxidative stability at frying temperatures[J]. Eur J Lipid Sci Technol, 2014, 116: 1451-1456.
- [5] 丁晓雯, 杨保刚, 张红, 等. 火锅底料在不同容器中熬煮铅、砷、镉、铝含量变化[J]. 西南农业大学学报(自然科学版), 2006, 28(2): 179-182.
- [6] BLANCH G P, CAJA M D, CASTILLO D, et al. Comparison of different methods for the evaluation of the authenticity of olive and hazelnut oil[J]. J Agric Food

- Chem,1998,46:3153-3157.
- [7] APARICIO R, APARICIO R R. Authentication of vegetable oils by chromatographic techniques [J]. J Chromatogr A,2000,881:93-104.
- [8] CONSTANTE E G, VALLE M L, VIRELLA T A, et al. Bibliographical summary on HPLC of lipids[J]. Grasas Y Aceites,1989,40:39-44.
- [9] 尹平河,潘剑宇,赵玲,等. 薄层色谱法快速鉴别泔水油和煎炸老油的研究[J]. 中国油脂,2004,29(4):47-49.
- [10] ANDRIKOPOULOS N K, GIANNAKIS I G, TZAMTZIS V. Analysis of olive oil and seed oil triglycerides by capillary gas chromatography as a tool for the detection of the adulteration of olive oil[J]. J Chromatogr Sci,2001,39:137-145.
- [11] FRAGAKI G, SPYROS A, SIRAGAKIS G, et al. Detection of extra virgin olive oil adulteration with lampante olive oil and refined olive oil using nuclear magnetic resonance spectroscopy and multivariate statistical analysis[J]. J Agric Food Chem,2005,53(8):2810-2816.
- [12] YANG H, JOSEPH I, MANISH M. Discriminant analysis of edible oils and fats by FTIR, FT-NIR and FT-Raman spectroscopy[J]. Food Chem,2005,93:25-32.
- [13] BARBARA M, BERNHARD L, ANTONIO M D, et al. Direct monitoring of lipid oxidation in edible oils by Fourier transform Raman spectroscopy [J]. Chem Phys Lipids,2005,134:173-182.
- [14] EI-ABASSY R M, DONFACK P, MATERNY A. Visible Raman spectroscopy for the discrimination of olive oils from different vegetable oils and the detection of adulteration[J]. J Raman Spec,2009,40:1284-1289.
- [15] ZHANG X F, ZOU M Q, QI X H, et al. Quantitative detection of adulterated olive oil by Raman spectroscopy and chemometrics[J]. J Raman Spec,2011,42:1784-1788.
- [16] LOPEZ E C, BIANCHI G, GOODACRE R. Rapid quantitative assessment of the adulteration of virgin olive oils with hazelnut oils using Raman spectroscopy and chemometrics[J]. J Agric Food Chem,2003,51:6145-6150.
- [17] ZOU M Q, ZHANG X F, QI X H, et al. Rapid authentication of olive oil adulteration by Raman spectrometry[J]. J Agric Food Chem,2009,57:6001-6006.
- [18] JENTZSCH P V, GUALPA F, RAMOS L A, et al. Adulteration of clove essential oil: detection using a handheld Raman spectrometer[J]. Flavour Fragr J,2018,33:184-190.
- [19] BAETEN V, MEURENS M, MORALES M T, et al. Detection of virgin olive oil adulteration by Fourier transform Raman spectroscopy [J]. J Agric Food Sci,1996,44(8):2225-2230.
- [20] YANG H, IRUDAYRAJ J. Comparison of near-infrared, Fourier transform infrared, and Fourier transform Raman methods for determining olive pomace oil adulteration in extra virgin olive oil [J]. J Am Oil Chem Soc,2001,78(9):889-895.
- [21] JIMENEZ J, RUIZ J R. Use of Raman spectroscopy for analyzing edible vegetable oils[J]. Appl Spec Rev,2016,51(5):417-430.
- [22] CARMONA M A, LAFONT F, JIMENEZ C, et al. Characterization of macadamia and pecan oils and detection of mixtures with other edible seed oils by Raman spectroscopy[J]. Grasas Y Aceites,2015,66(3):1-10.

热烈祝贺《中国油脂》继续入编 2021—2022 年
中国科学引文数据库(CSCD)核心库!