

基于拉曼光谱技术的食用油品质安全检测方法探究

张凯 白瑞雪 刘伟伟 王靖涵 郑琳

(周口师范学院 466001)

摘要:作为全球最大的食用油消耗国,保障食用油的质量与营养质量是目前国内油脂生产中亟待解决的关键问题。目前对油脂质量的常规测定方法,尽管其准确率很高,但是耗时长,操作繁琐,不适用于现场的快速测定以及执法机关对油脂质量的监控。拉曼光谱技术是近几年出现的一种快速、无污染、无需预处理的新型技术,加之可用于油脂质量快速分析的拉曼光谱数据,可以清楚地反映油脂中各种成分的微观结构与特性,已逐步发展为一种新型的油脂质量快速分析技术,具有重要的理论意义与实际意义。本论文运用了微观的拉曼技术,并将其与化学计量学分析方法、模式识别技术相融合,主要对食用植物油脂肪酸组成分析、食用调和油的原材料组成分析、食用植物油储藏质量进行了深入的研究。

关键词:拉曼光谱技术;食用油;安全检测

引言:

色谱分析法也被称为层析法,是一种以理化性质为基础进行物质成分鉴定的技术。其基本思想是:待测样品通常为混合样品,各样品中各组份之间的分布特性有一定的差别,从而实现样品中各组份的有效分离,并将待测样品中待测样品的含量转化为易于探测的电信号。酶联免疫法的基本理论,就是将已知的抗体或者抗原吸附到固相载体上,从而使之成为酶标的抗原或抗体,并将其用作一种试剂,用来检测被测物质中是否存在相应的抗体或抗原。之后,将被特殊酶标记过的抗体或者抗原,在清洗之后,将未结合物去除。之后,将该酶的底物与冲洗后的抗原、抗体复合体一起,通过酶的催化反应,可以形成彩色产品。彩色产品的数量多少与不明样品中被检物包含的量相关。介电常数检测法实质上是确定媒介中极化分子的总含量,并且,极化分子的含量对该媒介的介电常数有着直接的影响。而没有被利用的鲜菜油,由于其极性原子数目很少,所以它的介电系数也很低;而对于那些已被利用的蔬菜油脂来说,随着它们的加入,极性元素的数量会增加,相应的介电常数也会增加。由此,我们可以根据其介电常数来确定食用油的极性元素总量。

一、拉曼光谱技术概述

拉曼光谱是一种印度的一位科学家,早在1928年就已经发明出来的一种散射频段,它的主要工作就是利用一道波长为 V 的激光,将一道激光打在一个不知名的物体上,然后将一道激光打在物体上,另一道激光则会从物体上折射出去,这种情况就叫做光的散射。根据这些散射光线的频谱特征,将这一组光线分成瑞利(Rayleigh)和拉曼(Raman)两种,瑞利(Rayleigh)散射具有与入射光线 V_0 同样的频谱特征,而其亮度仅为入射光线的103个倍数;结果表明,该拉曼散射信号的波长与入射光强的波长存在一定差异,其波长大约是入射光强的106-108个波长。拉曼偏移是指在入射光和散射光的频谱差异,因为拉曼是通过其极化系数的变化来实现的,所以拉曼偏移仅依赖于其自身的结构,而不依赖于入射光的频谱。而拉曼偏移则依赖于分子的振荡,由于分子中的各种键合和官能团都有各自独特的振荡,所以相应的拉曼偏移也会呈现出相应的特性,这就是为什么拉曼可以用来定性地分子结构的原因。

拉曼光谱的发展经历了好几个时期,在二十世纪四十年代之前,拉曼光谱主要采用的是太阳光作为照明,后来才开始采用水银电弧作为照明,然而由于拉曼光谱的亮度较低,单色性较弱,并且很难探测到拉曼信息,所以一直以来都没有得到很好的应用。直到四十年代中期,随着红外线光谱学技术的迅速发展,拉曼光谱已渐渐被科学工作者所淡忘,并逐步替代了传统的拉曼光谱。自20世纪60年代以来,随着激光器的问世,拉曼光谱技术的发展,拉曼光谱仪已成为一种较好的测量手段。自20世纪80年代以来,几家主要的拉曼仪器公司先后研制成

功了共焦式拉曼光谱仪,这种仪器具有很小的入射能量,极大地提升了拉曼光谱探测的精度,从而推动了拉曼光谱的普及,并进入了快速发展时期。

近年来,随着光学、电子学、设备制造业等技术的快速发展,拉曼光谱法已逐步从实验室走向广泛应用。拉曼光谱技术具有:仪器操作简便,速度快,效率高,灵敏度高等优点;由于样品不需经过繁琐的预处理,无损伤,无污染,所需样品数量小,在材料、地质、医药、食品等行业得到了越来越多的应用,并呈现出快速发展的趋势。

二、拉曼光谱技术在食用油脂脂肪酸检测中的应用

但是,食用蔬菜油脂中含有各种不同种类的脂肪酸,包括C-C, C=C, CH等,它们所组成的光谱在拉曼波段都有很好的光谱。Farid等人使用拉曼光谱法来测定不饱和酸在不同种类的可食用植物油中的比例,即,不饱和酸与食用油中的总量的比例。最终, Farid等使用食用油中不饱和酸的比例,对多种食用植物油进行了迅速鉴别,从而估计出其可能的掺假量。Rasha等采用拉曼光谱仪和偏最小二乘法,建立了一种FFA定量预报和分析模型,并对模型进行了检验,发现对于一个不确定样本,FFA值的最大值为0.14%。WeiDong等采用最小二乘-SVM方法建立了可对三种油酸、亚油酸及 α -亚麻酸进行定量分析的模型。本模型对未知预测样本中油酸,亚油酸和 α -亚麻酸的预测复合相关系数的预报精度分别为0.9972,0.9982和0.9854,具有较高的预报精度。邓之银等采用拉曼技术结合多变量最小二乘-支持向量机法(MLS-SVR)建立了油脂中饱和脂肪酸、油酸、亚油酸含量预测模型,其预测精度高于5%。从校正的数据来看,目前国内外对油脂中的拉曼分析已有了一些研究,表明该方法在油脂中的应用和开发具有很大的潜力,但目前大多数工作仍处于摸索和尝试阶段。另外,目前,国际上主要采用拉曼光谱法鉴定可食植物所含的油品,多为不饱和度、不饱和型、饱和型等,而对不同类型植物所含不同类型的脂肪酸组成与含量的研究则较少,相关研究尚处于起步阶段,需要进行更多研究。

三、拉曼光谱技术在食用油脂脂肪酸检测中的应用

(一)脂肪酸定量分析

当前,在中国,人们在食用油的应用过程中,所面对的最大问题就是,植物油中的油脂的摄取必须要有一个适当的总量和适当的比率,不然就会引起机体的代谢失调,从而对身体的健康造成很大的危害。中国营养学家协会根据中国人的饮食结构及脂肪酸的摄取情况,提出了以饱和、MUFAs与PUFAs为主要能量来源,而以20%-30%为宜,以不超过1:1:143作为能量来源。单一品种的蔬菜中,脂肪酸的数量与比重都比较稳定,如果长时间的摄取,就会导致脂肪酸的摄取不平衡。但是,如果是使用調理油,就可以将各种油脂的脂肪酸进行调制,从而让它满足身体的摄取需要。所以,在可食调和油料中,多不饱

和脂肪酸、多不饱和脂肪酸、多不饱和脂肪酸的数量及其所占的比重是衡量调和油料质量的重要标准。然而，由于目前国内仅有 SBT10292-1998 的企业标准，没有相应的国家标准，所以，“乱调”的情况屡见不鲜，也给了用户极大的困扰，当前常用的测定油脂中的油脂成分的方法主要有气相色谱法、液相色谱法等，这些法虽然测定准确率高，但是耗时长，操作繁琐，不适用于现场的快速测定，也不适用于市场的监督管理。拉曼光谱技术是近几年出现的一种快速、无污染、免前处理的新型技术，由于其在油脂中的拉曼光谱信息量大，能够较好地反映油脂中各种成分的组成与特性，使得拉曼光谱技术已逐步发展为一种新型的油脂质量与安全性快速分析技术，并有望得到广泛的应用。

(二) 食用油和油原料组成定量分析

可食调和油也叫高合油，是由两个或更多的（芳香油以外的）提炼的油，按照一定的比例混合而制成。目前市场上出售的混合油有数十个品种，通常是以花生油，芝麻油，菜籽油，黄豆油，玉米油等为主料，按照特定的配比进行调配，如果长时间的食用，会造成人体的脂肪酸摄入不平衡，很容易造成代谢平衡失衡，对身体造成不利的后果。而吃调和油是将各种油脂的脂肪的含量进行调整，从而达到最适合人的摄取要求。到现在为止，国际上只有 SB/T10292-1998 可选择的工业级食品添加剂，但没有明确规定添加剂的成分比例，没有明确的成分。因为没有相应的标准，所以，研发一种准确便捷的食用调和油原材料成分的测定技术，对于食用油的品质控制和市场监管有着非常重大的作用。当前，很多科研工作者开展了利用分子谱技术进行食用油的定性、定量分析的探索，并获得了一系列的研究结果。其中，拉曼技术以其快速、高效、无污染和无需前处理等优势，被认为是近年来发展最快的技术之一。植物油具有丰富的拉曼光谱，其中官能化学基的伸长运动引起的能级谱线为 14θ ，其谱峰特征显著，易于进行研究。然而，之前的研究都是针对三元或二元可食调和油，而目前市面上使用的调和油大多含有多个成分，有些成分超过 8 个成分，而且成分比例不确定。鉴于此，基于前期工作，项目拟将拉曼光谱技术应用于多组食用油成分的测定，并构建其定量分析的数学模式，从而为食品中成分的定量分析奠定理论与技术的理论与实践依据。

(三) 食用植物油贮藏品质分析

近年来，由于健康观念的增强，对油脂质量、质量、营养等方面的需求日益增加。经调查，食用油中的不饱和脂肪酸的水平越高，它的营养价值也就越高。所以，市面上对橄榄油、玉米油、葵花籽油、芝麻油的需求量也在不断地增加，为的就是使用这种油的时候，可以一次采购一大批的油，并把它们贮存在一起，以备需要。但是，这种做法给我们提供了许多的便利，但也存在着许多的安全性问题，由于在贮存的时候，由于氧气、温度、紫外线等一系列外部条件的作用，食用油会慢慢地被氧化，从而发生腐败。在脂肪酸败之后，其中的营养物质会被破坏，从而降低了食用油的营养价值，严重的话还会形成过氧化物及二次产物，从而导致了动脉粥样化和其他心脏病的出现，同时还会对消化功能、免疫功能等一系列的影响。因此，开展食用植物油储运过程中的快速、准确和非破坏性的分析技术，对于保障我国食用植物油储运过程中的食品安全和食品安全，提高我国食用植物油的安全水平和安全水平，都有着十分重要的现实和社会价值。本项目拟从贮存期出发，通过对贮存期的油脂样品的拉曼光谱进行对比，利用 SVM 方法构建油脂样品的分级模式，并通过对比样品 1080 cm 与 1656 cm 样品的 Raman 波谱进行峰高对比，实现对贮存期油脂样品的区分。其次，利用拉曼、太赫兹等波段的波段，实现对不同贮藏条件下油脂的分级，从而为消费者选择油脂品种，减少购买到的油脂

品种与真实年份之间的差异，以及使用过期油脂替代新鲜油脂的情况。

(四) 本次研究优势分析

1. 为了对油脂中的油脂进行定量检测，利用微拉曼技术与化学计量学相融合，构建了油脂中的油脂成分及其所占比重的定量检测模式。本项目拟以油脂中的三种不饱和脂肪酸（SFAs、MUFAs）、多不饱和脂肪酸（PUFA）的含量及其所占比重为衡量标准，在 9 种单点光谱中，采用 OMNC 方法，获取 9 种不同类型油脂的表面扫描拉曼光谱图，并将其分解成 9 种单点光谱，得到 9 种油脂的平均光谱图；在此基础上，利用 9 种油脂中不同种类油脂的单点光谱，构建油脂的多不饱和脂肪酸、MUF、PUFAs-PUF 等油脂的数学建模方法，并与现有油脂提取方法进行比较。该研究将为国家食品添加剂的标准化、食品添加剂的质量与安全管理、食品添加剂的质量与安全性等方面的研究，以及食品添加剂对食品添加剂质量与质量的影响，以及食品添加剂对食品添加剂质量与质量的影响，以及食品添加剂对食品添加剂质量的影响等方面，都具有重要的理论意义与实用价值。

2. 将拉曼光谱法与化学计量学相融合，构建可食调和油中主要成分的定量解析模型，从而为可食调和油中主要成分的定量预报提供理论依据。首先，根据样品的体积比例，分别取 2 个调和油样品，并对样品进行拉曼光谱分析，选取能够反应油脂中脂肪酸含量变化的特征量（ $169.58-1813.6\text{ cm}^{-1}$ ），利用 Savitzky-golay 卷积平滑、Norris 导引等技术对其进行光谱预处理，并与偏最小二乘法（PLS）相结合，对比分析各种预处理方式对其鉴别准确率的影响。研究表明，在一阶微分和 Norris3 的联合预处理下，所构建的数学模式比其它的联合具有更好的稳定性和更高的重复性，并且对其进行了精确、可靠的预报；同时，相比于之前三元可食调和油的定量检测，本试验还添加了四元及五元调和油样品，提高了该方法的适用范围。该项目将为发展可食调和油中组分拉曼光谱分析技术奠定基础。

3. 以拉曼光谱为基础进行食用油的分类。首先，利用多类别 SVM 方法构建基于拉曼技术的三种油脂样品的分级方法，实现对三种油脂样品的快速、准确识别，其中，所构建的分级方法对三种油脂样品的分级方法具有很高的识别能力。通过对油脂样品进行拉曼波谱的峰高度比的研究，得出了随贮存期的增加，峰值高度比呈递减趋势的结论；在此基础上，将拉曼光谱分析与太赫兹波谱分析相融合，利用 SVM 方法对不同贮藏环境下的油品进行识别，然而由于采样选择错误，导致最后的识别结果识别率低下，难以达到精确识别和识别不同贮藏环境下油脂的目标。然而，在进行食品级食品的太赫兹折射率研究中，我们发现食品级样品的折射率与其环境温度呈逆关系，即食品折射率随其环境的变化而变化，而食品级的折射率随其环境温度变化而变化。研究成果将验证拉曼光谱与太赫兹光谱联用在油脂贮存过程中的可行性，并为拉曼光谱与太赫兹波谱联用于油脂贮存过程中样品的分级与鉴定奠定坚实的基础。

四、结束语

综上所述，以食用油的脂肪酸含量和比例、食用调和油的原料组成与配比以及食用油的贮存品质作为表征食用油品质的评价指标，通过采用拉曼光谱技术为食用植物油的品质检测提供更加准确可靠的快速检测方法，弥补当前常规检测方法的缺陷和不足在规范食用油生产、监管食用油品质等方面具有十分重要的意义。

参考文献：

- [1]何颖超. 基于拉曼光谱技术的食用油品质安全检测方法研究[D]. 江苏大学, 2021. DOI:10.27170/d.cnki.gjsuu.2021.001296.
- [2]吴胡明. 拉曼光谱技术在农产品质量安全检测中的应用分析[J]. 农民致富之友, 2021(7):1.