

便携式激光拉曼光谱法快速鉴别橄榄油掺假

张朝晖^{1*}, 严华¹, 顾强², 崔凤云¹, 田玲³, 刘旭辉¹, 畅晓辉¹, 别玮¹

(1. 北京出入境检验检疫局, 北京 100026; 2. 张家港出入境检验检疫局检验检疫综合技术中心, 张家港 215600; 3. 黄埔出入境检验检疫局检验检疫技术中心, 广州 510730)

摘要: **目的** 采用便携式激光拉曼光谱仪, 建立激光拉曼光谱对橄榄油进行快速鉴别的方法。**方法** 对橄榄油样品进行光谱扫描及基线校正后, 以 1440 cm^{-1} 作为参考波数, 对拉曼光谱数据进行归一化处理。**结果** 对 80 余份橄榄油样品进行统计分析, 发现 75% 的样品在 1265 cm^{-1} 的拉曼光谱强度值低于 540。特级初榨橄榄油中掺加果渣油, 会使 1265 cm^{-1} 和 1650 cm^{-1} 的特征峰增强, 1525 cm^{-1} 处的精细结构变小直至消失。**结论** 拉曼光谱具有便捷、快速、无损分析的特点, 可作为橄榄油真伪鉴别在线初步筛查的工具。

关键词: 激光拉曼光谱法; 橄榄油; 掺假鉴别; 无损分析

Rapid detection of adulterated olive oil by portable laser Raman spectroscopy

ZHANG Zhao-Hui^{1*}, YAN Hua¹, GU Qiang², CUI Feng-Yun¹, TIAN Ling³, LIU Xu-Hui¹,
CHANG Xiao-Hui¹, BIE Wei¹

(1. Beijing Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau, Beijing 100026, China; 2. Inspection and Quarantine Testing Center, Zhangjiagang Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau, Zhangjiagang 215600, China; 3. Inspection and Quarantine Testing Center, Huangpu Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau, Guangzhou 510730, China)

ABSTRACT: Objective To establish a rapid method for the determination of adulterated olive oil by Raman spectroscopy using portable laser Raman spectrometry. **Methods** The Raman spectrum of olive oil samples were obtained after baseline subtracting. The peak at 1440 cm^{-1} was exploited as an internal standard band, and the spectrum was normalized. **Results** By the statistical analysis of more than 80 olive oil samples, 75% of the samples were lower than 540 at 1265 cm^{-1} . When the olive-pomace oil was added to virgin olive oil, the intensity of peaks at 1265 cm^{-1} and 1650 cm^{-1} increased, meanwhile the peak at 1525 cm^{-1} disappeared. **Conclusion** The Raman spectrometry is portable, rapid, and nondestructive, which can be used as an on-site detection tool for olive oil adulteration determination.

KEY WORDS: portable laser Raman spectrometry; olive oil; adulteration determination; nondestructive analysis

1 引言

橄榄油是公认的一种最有益于健康的油脂, 含

有丰富的不饱和脂肪酸、角鲨烯、多酚、维生素等物质, 具有极佳的天然保健功效、美容功效和理想的烹饪用途, 在西方被誉为“液体黄金”、“地中海甘露”。

基金项目: 国家质检总局科技计划项目(2014IK107)、江苏省自然科学基金项目(BK20130381)

Fund: Supported by the Science and Technology Planning Project of General Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine of the People's Republic of China (2014IK107) and the Natural Science Foundation of Jiangsu Province (BK20130381)

*通讯作者: 张朝晖, 博士, 高级工程师, 主要研究方向为食品安全检测。E-mail: zhangzhaohuibiqtc@163.com

*Corresponding author: ZHANG Zhao-Hui, Beijing Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau, No. 6, Tianshuiyuan Street, Chaoyang District, Beijing 100026, China. E-mail: zhangzhaohuibiqtc@163.com

橄榄油产量少, 其价格也较昂贵。橄榄油按照其品质优劣分为多个品种, 其中包括特级初榨橄榄油、优级初榨橄榄油、低级初榨橄榄油、精炼调和油、橄榄果渣油等。品质优良的橄榄油可以直接食用, 而品质较差的橄榄油必须在烹饪后才能食用, 甚至有些品种不能用于食品加工。由于资源的有限和经济利益的驱使, 近年来橄榄油的造假问题比较突出。

脂肪酸是植物油的主要成分之一, 对不同油种中脂肪酸含量的差异进行分析比较是目前油种真伪鉴别的最主流的方法^[1,2]。脂肪酸的测定方法包括常规理化检测法^[3]、气相色谱法^[4,5]、气相色谱-质谱法^[6]和液相色谱法^[7]。这些方法相对较昂贵、耗时、操作繁琐, 不适用于油品的快速分析。红外光谱^[8]、拉曼光谱^[9,10]等光谱法具有样品处理简单、分析速度快的优点, 可用于分析测定油品中的脂肪酸组成。相比红外光谱, 拉曼光谱的谱峰更窄, 指纹信息更为丰富, 对 C=C 双键检测的灵敏度更高, 成为油品真伪鉴别的有力工具。如邓平建等^[11]用拉曼光谱聚类分析法

鉴别掺伪花生油, 王利军等^[12]用拉曼光谱鉴别花生油和棕榈油, Dong 等^[13]用拉曼光谱对不同食用油中的脂肪酸组成进行了比较分析。拉曼光谱在橄榄油的真伪鉴别中得到了国内外研究者的重视^[14-18]。

本文采用便携式激光拉曼光谱仪, 对西班牙、意大利等地进口的 80 余份橄榄油样品进行了激光拉曼光谱测定, 并对 1265 cm^{-1} 和 1650 cm^{-1} 处的特征峰值进行统计分析, 建立了橄榄油掺假判别的定性和定量分析方法, 对特级初榨橄榄油掺加果渣油后拉曼光谱的变化进行了比较分析, 可对橄榄油等级进行判别。本方法具有快速、无损、现场检测的特点, 可为橄榄油的掺伪鉴别初步筛查提供一定的依据。

2 材料与方法

2.1 材料与仪器

实验材料: 80 个橄榄油样本均为特级初榨橄榄油, 其中 66 个样品来自西班牙, 8 个样品来自意大利, 6 个样品来自希腊。具体信息如表 1 所示。

表 1 橄榄油样品信息表
Table 1 Information of olive oil samples

编号	产地	编号	产地	编号	产地	编号	产地
1	西班牙	21	西班牙	41	西班牙	61	西班牙
2	西班牙	22	西班牙	42	西班牙	62	西班牙
3	西班牙	23	西班牙	43	西班牙	63	西班牙
4	西班牙	24	西班牙	44	西班牙	64	西班牙
5	西班牙	25	西班牙	45	西班牙	65	西班牙
6	西班牙	26	西班牙	46	西班牙	66	西班牙
7	西班牙	27	西班牙	47	西班牙	67	意大利
8	西班牙	28	西班牙	48	西班牙	68	意大利
9	西班牙	29	西班牙	49	西班牙	69	意大利
10	西班牙	30	西班牙	50	西班牙	70	意大利
11	西班牙	31	西班牙	51	西班牙	71	意大利
12	西班牙	32	西班牙	52	西班牙	72	意大利
13	西班牙	33	西班牙	53	西班牙	73	意大利
14	西班牙	34	西班牙	54	西班牙	74	意大利
15	西班牙	35	西班牙	55	西班牙	75	希腊
16	西班牙	36	西班牙	56	西班牙	76	希腊
17	西班牙	37	西班牙	57	西班牙	77	希腊
18	西班牙	38	西班牙	58	西班牙	78	希腊
19	西班牙	39	西班牙	59	西班牙	79	希腊
20	西班牙	40	西班牙	60	西班牙	80	希腊

便携式拉曼光谱仪: ProTT-EZ Raman A5 (Enwave, USA), 稳频激光光源: 发射波长为 785 nm, 激光功率: 0~450 mW(功率可连续调节); 扫描范围: 250~2350 cm^{-1} ; 分辨率: 1.27 cm^{-1} ; 信噪比: 12000; 检测器: TEC; 致冷 CCD: -85 $^{\circ}\text{C}$; 样品采集时间: 10 s; 样品瓶: 1 mL。

2.2 样品制备

本试验共测试了 80 份橄榄油样品, 以及掺入不同质量分数果渣油的特级初榨橄榄油(0%、10%、30%、50%、70%、90%、100%)。

2.3 样品测定

将空样品瓶放入检测池中, 盖好盖子, 点击扫描, 进行检测。扣除背景后, 吸取 1 mL 橄榄油样品于样品瓶中, 置于激光拉曼光谱仪的样品室进行检测(仪器参数条件见 2.1), 获得橄榄油特征拉曼光谱图。

2.4 数据处理

根据橄榄油中不饱和脂肪酸相对应的特征拉曼光谱, 以 1440 cm^{-1} 作为参考, 设定其对应的强度为 100, 对拉曼光谱数据进行归一化处理, 读出 1265 cm^{-1} 和 1650 cm^{-1} 的相对强度值。

3 结果与分析

3.1 橄榄油拉曼光谱谱图分析

对橄榄油样品进行光谱扫描及基线校正后, 以 1440 cm^{-1} 作为参考波数, 对拉曼光谱数据进行归一化处理, 特征谱图见图 1。橄榄油的拉曼光谱谱图共有 8 个主要的拉曼峰, 位移值分别为 868、960、1082、1265、1300、1440、1650、1760 cm^{-1} 。8 个拉曼峰所代表的官能团特征列于表 2^[10], 位移值为 868 cm^{-1} 和 1082 cm^{-1} 的拉曼光谱峰代表 C-C 伸缩振动, 位移值为 1300 cm^{-1} 和 1440 cm^{-1} 的拉曼光谱峰代表 C-H 弯曲振动, 位移值为 1760 cm^{-1} 的拉曼光谱峰代表 C=O 伸缩振动, 位移值为 960 cm^{-1} 、1265 cm^{-1} 和 1650 cm^{-1} 的拉曼峰分别代表 C=C 弯曲振动、=C-H 键弯曲振动和 C=C 键伸缩振动, 是不饱和脂肪酸的特征峰^[14]。

3.2 特级初榨橄榄油掺加果渣油对拉曼光谱的影响

在特级初榨橄榄油中掺加不同比例(0%、10%、30%、50%、70%、90%、100%)的橄榄油果渣油, 并进行拉曼光谱测试, 比较在 1265 cm^{-1} 、1650 cm^{-1} 的

谱峰强度和 1525 cm^{-1} 处的精细结构, 结果见图 2。从图 2 可以看出, 随着果渣油比例增加, 样品在 1265 cm^{-1} 和 1650 cm^{-1} 处的谱峰强度增加, 1525 cm^{-1} 处的精细结构消失。1265 cm^{-1} 和 1650 cm^{-1} 处的拉曼相对强度越低, 说明橄榄油中含的不饱和脂肪酸含量越高, 品质越好, 反之说明橄榄油的品质越差。

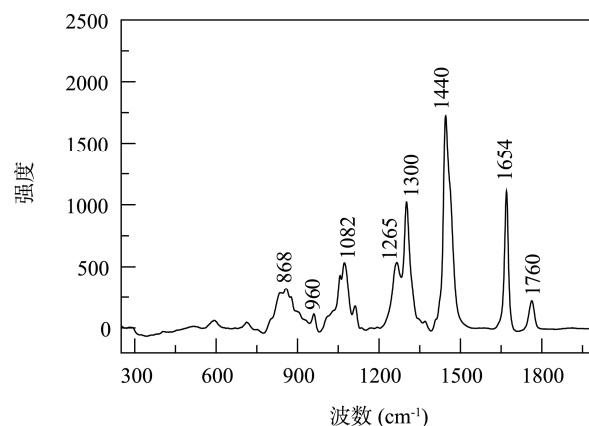


图 1 橄榄油的激光拉曼光谱谱图

Fig. 1 Laser Raman spectra of olive oil

表 2 橄榄油的拉曼光谱谱峰归属

Table 2 Assignments of the major Raman bands of olive oil

波数(cm^{-1})	基团	振动类型
868	$-(\text{CH}_2)_n-$	C-C 伸缩振动
960	<i>trans</i> RHC-CHR	C=C 弯曲振动
1082	$-(\text{CH}_2)_n-$	C-C 伸缩振动
1265	<i>cis</i> RHC-CHR	=C-H 弯曲振动
1300	-CH ₂	C-H 弯曲振动
1440	-CH ₂	C-H 弯曲振动
1650	<i>cis</i> RHC-CHR	C=C 伸缩振动
1760	RC=OOR	C=O 伸缩振动

3.3 实际样品测试

对西班牙、意大利及希腊进口的 80 余份橄榄油进行拉曼光谱测定, 读取 1265 cm^{-1} 和 1650 cm^{-1} 处的拉曼相对强度值, 结果列于表 3。测定结果表明, 在 1265 cm^{-1} 处拉曼光谱相对强度最小值为 490, 最大值为 713, 平均值为 531.6, 在 1650 cm^{-1} 处的拉曼相对强度最小值为 1033, 最大值为 1485, 平均值为 1101.4。进一步对 1265 cm^{-1} 处的拉曼光谱相对强度值进行

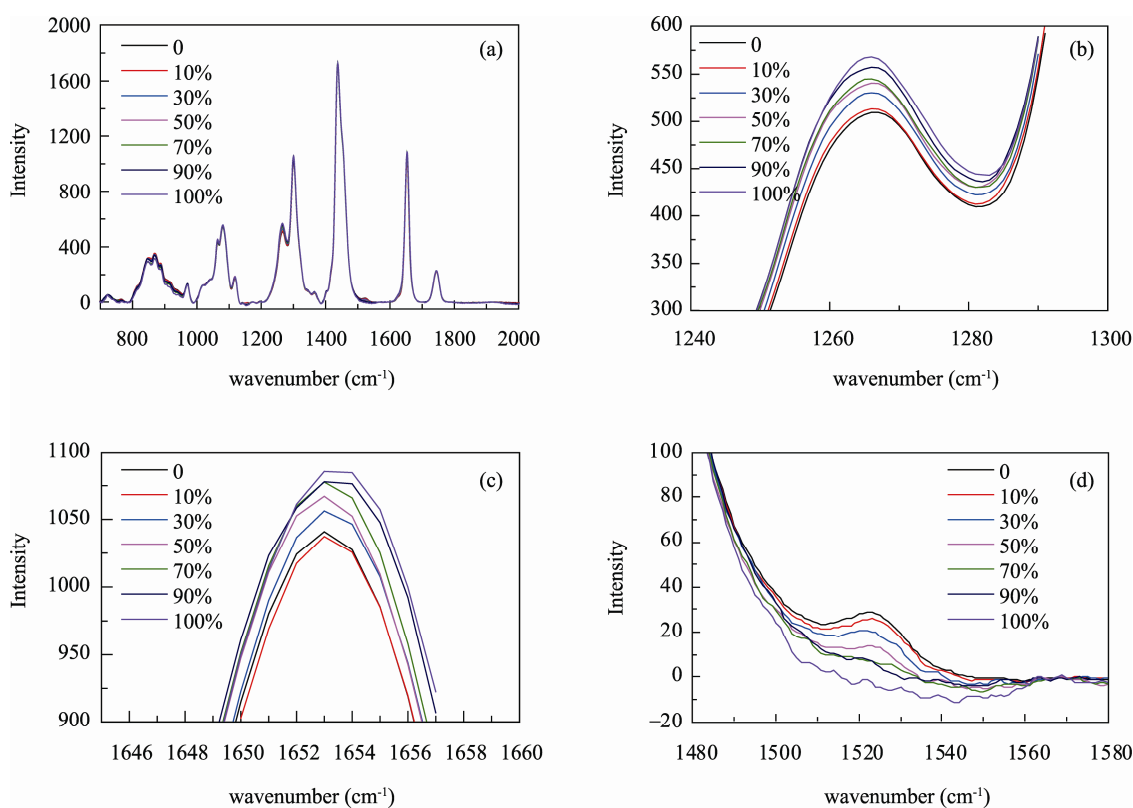


图 2 特级初榨橄榄油掺加不同比例果渣油的拉曼光谱图

Fig. 2 Normalized Raman spectra of extra virgin olive oil mixed with olive-pomace oil of different mass percentage

(a)全谱; (b)1265 cm⁻¹处放大比较; (c)1650 cm⁻¹处放大比较; (d)1525 cm⁻¹处放大比较

(a) full spectra; (b) enlarged distribution of Raman peak at 1265 cm⁻¹; (c) enlarged distribution of Raman peak at 1650 cm⁻¹; (d) enlarged distribution of Raman peak at 1525 cm⁻¹

表 3 橄榄油样品在 1265 cm⁻¹ 和 1650 cm⁻¹ 处的拉曼相对强度值

Table 3 The relative Raman intensity at 1265 cm⁻¹ and 1650 cm⁻¹ of olive oil samples

编号	1265 cm ⁻¹	1650 cm ⁻¹	编号	1265 cm ⁻¹	1650 cm ⁻¹	编号	1265 cm ⁻¹	1650 cm ⁻¹
1	534	1100	28	539	1098	55	506	1060
2	534	1099	29	516	1066	56	510	1067
3	519	1097	30	516	1066	57	521	1083
4	519	1097	31	507	1050	58	503	1057
5	510	1077	32	507	1050	59	645	1359
6	510	1077	33	501	1050	60	574	1202
7	498	1044	34	501	1050	61	678	1435
8	498	1044	35	516	1042	62	490	1033
9	502	1046	36	516	1042	63	570	1188
10	502	1046	37	551	1130	64	572	1194
11	528	1038	38	551	1130	65	571	1196
12	528	1038	39	515	1057	66	533	1083

续表 3

编号	1265 cm ⁻¹	1650 cm ⁻¹	编号	1265 cm ⁻¹	1650 cm ⁻¹	编号	1265 cm ⁻¹	1650 cm ⁻¹
13	506	1046	40	515	1057	67	505	1053
14	506	1046	41	572	1116	68	510	1055
15	506	1059	42	607	1235	69	540	1100
16	506	1059	43	607	1235	70	517	1091
17	569	1180	44	558	1167	71	518	1061
18	569	1180	45	558	1167	72	519	1076
19	503	1049	46	535	1098	73	526	1098
20	503	1049	47	535	1099	74	582	1209
21	491	1036	48	500	1049	75	517	1064
22	491	1036	49	500	1049	76	526	1073
23	540	1100	50	500	1049	77	521	1077
24	540	1100	51	713	1485	78	529	1099
25	540	1100	52	516	1089	79	516	1057
26	540	1100	53	516	1089	80	526	1060
27	539	1098	54	506	1060			

统计(图 3), 发现有 60 个样本的强度值低于 540, 占样本总数的 75%。有 15 个样本的强度值介于 540~600, 有 5 个样本的强度值高于 600, 可能存在掺假。

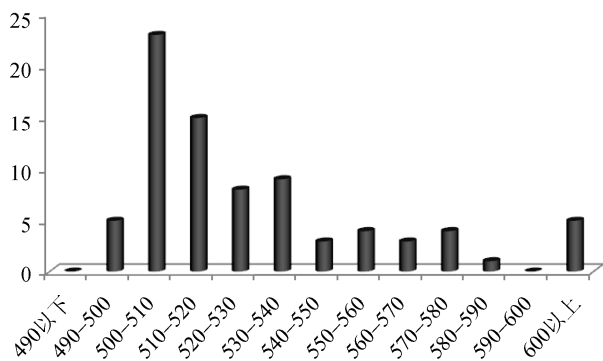


图3 橄榄油样品在 1265 cm⁻¹ 处的拉曼相对强度值统计
Fig. 3 Statistics of relative Raman intensity of olive oil samples at 1265 cm⁻¹

4 结论

基于拉曼光谱与橄榄油中不饱和脂肪酸的含量具有相关性, 研究了特级初榨橄榄油中掺加果渣油对拉曼光谱的影响。结果表明特级初榨橄榄油中掺加

果渣油, 会使 1265 cm⁻¹ 和 1650 cm⁻¹ 的拉曼相对强度增强, 1525 cm⁻¹ 处的精细结构变小直至消失, 通过此现象可对橄榄油的等级是否造假进行定性判定。对 80 余份橄榄油样品进行测试, 发现 75% 的特级初榨橄榄油样品在 1265 cm⁻¹ 处的拉曼相对强度值低于 540, 高于 540 的橄榄油可能存在等级造假。拉曼光谱具有便捷、快速、无损分析的特点, 能够作为橄榄油真伪鉴别快速和初步筛查的判据。

参考文献

- [1] 林远辉, 高蓓, 李玉玉, 等. 橄榄油掺假鉴别技术研究进展[J]. 食品科学, 2013, 34(5): 279-283.
Lin YH, Gao B, Li YY, *et al.* Research progress in identification of olive oil adulteration [J]. Food Sci, 2013, 34(5): 279-283.
- [2] 姚云平, 李昌模, 刘慧琳, 等. 指纹图谱技术在植物油鉴定和掺假中的应用[J]. 中国油脂, 2012, 37(7): 51-54.
Yao YP, Li CM, Liu HL, *et al.* Application of fingerprint technique in identification and adulteration of vegetable oil [J]. China Oils Fats, 2012, 37(7): 51-54.
- [3] GB 23347-2009 橄榄油、油橄榄果渣油[S].
GB 23347-2009 Olive oil and olive-pomace oil [S].
- [4] 韩深, 卢晓宇, 邵瑞婷, 等. GC-FID 甲酯化法测定橄榄油中六种脂肪酸[J]. 分析实验室, 2007, 26(Suppl): 136-139.

- Han S, Lu XY, Shao RT, *et al.* Determination of six fatty acids in olive oil by GC-FID method [J]. *Chin J Anal Lab*, 2007, 26(Suppl): 136–139.
- [5] 刘韦华, 别玮, 张朝晖, 等. 气相色谱仪结合数据分析软件鉴别橄榄油掺杂[J]. *食品安全质量检测学报*, 2014, 5(10): 3197–3202.
- Liu WH, Bie W, Zhang ZH, *et al.* Identification of olive oil adulteration by gas chromatograph combined with data analysis software [J]. *J Food Saf Qual*, 2014, 5(10): 3197–3202.
- [6] Capote F, Jiménez J, de Castro M. Sequential (step-by-step) detection, identification and quantitation of extra virgin olive oil adulteration by chemometric treatment of chromatographic profiles [J]. *Anal Bioanal Chem*, 2007, 388(8): 1859–1865.
- [7] 赵玉生, 陈翔, 王瑛瑶, 等. 超高效液相色谱法测定油脂中脂肪酸的组成与分布[J]. *中国油脂*, 2009, 34(5): 64–68.
- Zhao YS, Chen X, Wang YY, *et al.* Determination of fatty acid composition and distribution in oils by ultra-high performance liquid chromatography [J]. *China Oils Fats*, 2009, 34(5): 64–68.
- [8] Yang H, Irudayaraj J. Comparison of near-infrared, fourier transform-infrared, and fourier transform-Raman method for determining olive pomace oil adulteration in extra virgin olive oil [J]. *J AOCS*, 2001, 78(9): 889–895.
- [9] 周秀军, 戴连奎, 李晟. 基于拉曼光谱的食用植物油快速鉴别[J]. *光谱学与光谱分析*, 2012, 32(7): 1829–1833.
- Zhou XJ, Dai LK, Li S. Fast discrimination of edible vegetable oil based on Raman spectroscopy [J]. *Spectrosc Spect Anal*, 2012, 32(7): 1829–1833.
- [10] 刘宸, 黄文倩, 王庆艳, 等. 拉曼光谱在食品无损检测中的应用[J]. *食品安全质量检测学报*, 2015, 6(8): 2981–2897.
- Liu C, Huang WQ, Wang QY, *et al.* Application of Raman spectroscopy technique in food non-destructive determination [J]. *J Food Saf Qual*, 2015, 6(8): 2981–2897.
- [11] 邓平建, 李浩, 杨冬燕, 等. 拉曼光谱聚类分析法快速鉴别掺伪花生油[J]. *食品安全质量检测学报*, 2014, 5(9): 2689–2696.
- Deng PJ, Li H, Yang DY, Yang YC, *et al.* Rapid detection of adulterated peanut oil by Raman spectrum-cluster analysis [J]. *J Food Saf Qual*, 2014, 5(9): 2689–2696.
- [12] 王利军, 王红, 谢乐, 等. 拉曼光谱快速鉴别花生油掺棕榈油的研究[J]. *中国油料作物学报*, 2013, 35(5): 604–607.
- Wang LJ, Wang H, Xie L, *et al.* Rapid authentication of palm oil in pure peanut oil by Raman spectroscopy [J]. *Chin J Oil Crop Sci*, 2013, 35(5): 604–607.
- [13] Dong W, Zhang YQ, Zhang B, *et al.* Rapid prediction of fatty acid composition of vegetable oil by Raman spectroscopy coupled with least squares support vector machines [J]. *J Raman Spect*, 2013, 44(12): 1739–1745.
- [14] El-Abassy RM, 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 Spect*, 2009, 40(9): 1284–1289.
- [15] Consuelo Loa Pez-Díaz E, 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.
- [16] Zhang XF, Zou MQ, Qi XH, *et al.* Quantitative detection of adulterated olive oil by Raman spectroscopy and chemometrics [J]. *J Raman Spect*, 2011, 42(9): 1784–1788.
- [17] Omar J, Sarmiento A, Olivares M. Quantitative analysis of essential oils from rosemary in virgin olive oil using Raman spectroscopy and chemometrics [J]. *J Raman Spect*, 2012, 43(8): 1151–1156.
- [18] Korifi R, Le Dréau Y, Molinet J, *et al.* Composition and authentication of virgin olive oil from French PDO regions by chemometric treatment of Raman spectra [J]. *J Raman Spect*, 2011, 42(7): 1540–1547.

(责任编辑: 杨翠娜)

作者简介



张朝晖, 博士, 高级工程师, 主要研究方向为食品安全检测。
E-mail: zhangzhaohuibiqtc@163.com