

综述与评论

傅立叶变换红外光谱在食用油分析上的应用

代秀迎¹ 郑建明¹ 陈斌²

(¹江苏天瑞仪器分析测试中心 苏州 215300; ²江苏大学 镇江 212013)

摘要 近年来,食用植物油的问题越来越多,从地沟油到反式脂肪酸等一系列事件频繁曝光。而传统的检测方法费时费力,本文综述了傅立叶变换红外光谱在食用油分析上的应用。该技术可以对油脂进行分类和掺杂掺假检测,同时运用光谱数据和化学计量学方法还可以对食用油的反式不饱和脂肪酸含量、游离脂肪酸含量、碘值、皂化值及过氧化值等进行快速检测。

关键词 傅立叶红外光谱;食用油;检测;ATR

中图分类号 X785

Application of Fourier Transform Infrared Spectroscopy in the Analysis of Edible Oils

Dai Xiuying¹, Zheng Jianming¹, Chen Bin²

(Skyray center of forecasting and analysis, Suzhou, 215300; Jiangsu University, Zhenjiang, 212013)

Abstract In recent years, some incidents, which are from waste oils to trans fatty acids, were exposed frequently. There are a variety of problems about edible oils, and the traditional detecting method is difficult and time-consuming. The use of Fourier transform infrared spectroscopy in the study of edible oils is reviewed. This technique can characterise oils and fats and detect adulterations. At the same time, the application of spectroscopic data and chemometrics methods can rapidly determine trans-unsaturated fatty acids content, free fatty acids content, iodine value, average chain length or saponification number, as well as peroxide value.

Key words Fourier transform infrared spectroscopy; Edible Oils; Determination; ATR

红外光谱是波数在 $14\ 000 \sim 50\text{cm}^{-1}$ 的电磁波。通常将红外波谱区分为远红外 ($400 \sim 50\text{cm}^{-1}$), 中红外 ($4\ 000 \sim 400\text{cm}^{-1}$) 和近红外 ($14\ 000 \sim 4\ 000\text{cm}^{-1}$)。由于基频振动是红外活性振动中吸收最强的振动, 所以中红外区最适宜进行各种有机物定性和定量分析。绝大多数有机化合物的化学键振动基频均在中红外区域出现。

近红外光谱虽然谱带较宽, 重叠严重, 却广泛应用于食品工业领域。随着计算机技术的发展和化学计量学研究的深入, 加之近红外光谱仪器制造技术的日趋完善, 近红外光谱分析技术发展比较迅速, 其应用已由传统的农副产品分析扩展到石油化工、医药临床、纺织工业等领域中。近来, 近红外光谱已经用于对植物油的判别分析和掺杂鉴定中^[1,2], 并且在油脂品质分析方面早有研究。

中红外光谱通常用于结构鉴定或通过指纹图谱对有机基团定性分析。由于每个有机化合物都有其特定的红外吸收光谱, 因此红外光谱是定性分析的有力工具。红外光谱同样可用于定量分析, 以

(Lambert - Beer) 定律为理论基础, 红外光谱有许多可供选择的特征波长, 因此, 气体、液体及固体均可利用红外光谱定量。傅立叶变换红外光谱定量分析技术作为一个质量控制工具, 在食品工业领域具有深远影响^[3]。本文主要概述傅立叶变换中红外光谱技术在食用油上的研究。

由于样品预处理的复杂性, 以前的色散型中红外光谱仪很少应用于食品研究中。然而, 随着 20 世纪 80 年代傅立叶变换光谱技术的出现, 红外光谱越来越多的应用于各个领域。傅立叶红外技术具有高分辨率, 高信噪比, 光通量高, 波长准确性高等优点。正是由于傅立叶变换技术的出现使得红外光谱在食用油上的应用越来越多。20 世纪 90 年代初, 衰减全反射 (ATR) 技术开始应用到红外显微镜上, 诞生了全反射傅里叶变换红外 (ATR-FTIR) 光谱仪。采用衰减全反射附件和实验方法, 可以获得常规的透射红外光谱技术所不能得到的检测效果。已广泛应用于塑料、纺织、医药、农林业、环境等领域的检测与分析中。

1 用傅立叶中红外光谱对食用油进行分类和掺假检测

近年来,用 ATR 和傅立叶变换中红外光谱结合化学计量学方法对食用油进行分类和掺假检测国外已经做了很多研究。一般都是从油脂光谱中提取相关信息,然后进行分类鉴别。Lai 等^[4]通过对一些不同种子油的傅立叶光谱进行 PCA 分析,得到了很好的鉴别结果。同时还用判别分析方法对初榨橄榄油和精炼橄榄油进行了分类,虽然这两种油的化学结构和光谱特征非常相似,还是达到了很好的分类效果。Dupuy 等^[5]用 FTIR 结合 PCA 方法对 17 个黄油和人造黄油样品及 15 个植物油样品,根据它们的来源进行了分类。国内在这方面的研究几乎空白,范璐等^[6]用傅立叶变换红外光谱对花生油、大豆油、芝麻油、棉籽油和米糠油进行了识别研究,结果显示有一定的可行性。

近年来由于利益驱动,少数不法商贩在植物油生产销售过程中以次充好,或掺杂掺假,坑害消费者,对人民群众的身体健康造成严重危害。而传统的掺假检测方法费工费时且需要昂贵的分析仪器和严格的实验室条件,因此寻找一种快速的检测方法迫在眉睫。早在 1958 年,Barlet 和 Mahon^[7]就在 Nature 上发表过一篇关于用差示红外光谱法测定橄榄油中掺杂物的文章。结果发现橄榄油中掺有 10% 的掺假物比如油菜籽油或油菜籽油与椰子油 4:1 的混合物,而这些用其他的方法比如碘值、皂化值和折光指数通常是检测不到的。随着傅立叶变换技术的出现,红外光谱法在食用油检测上的应用越来越多。Y.W.Lai 等^[8]用傅立叶变换红外光谱结合 ATR 技术和 PLS 回归方法定量分析了初级橄榄油中掺杂的精制橄榄油和臻子油,得到比较理想的效果。A. Tay 等^[9]用 FTIR-ATR 光谱结合判别分析方法鉴别出了纯品橄榄油和掺杂橄榄油,判别率达 100%。并且结合 PLS 方法对掺杂油中的葵花子油做了定量分析,相关系数为 0.996,结果证明最低检出水平为 20mL/L。还用判别分析方法结合红外光谱对其它植物油和初级橄榄油进行了鉴别。A.Rohman, Safwan M.O 等^[10,11]用 ATR-FTIR 方法对初榨橄榄油中的掺杂油进行了定性定量分析,结果证明了其有效性。国内研究却很少,范璐等^[12]利用脂肪酸分析和傅里叶变换红外吸收光谱,针对 21 种花生油、20 种棕榈油及 4 种调和油进行数据处理,并进行识别。鉴别出了花生油中掺杂的棕榈油。

2 测定食用油中反式不饱和脂肪酸(TFA)

油脂中本身含有一部分反式酸,特别在反刍动物体内含有一定量的反式酸,植物体内含有的反式酸相对较少。大部分的反式酸是在加工过程中产生的,在氢化油和高温精炼油的生产过程中,都可能产生反式脂肪酸。反式脂肪酸易诱发血栓形成、血压增高、加速动脉硬化,导致血液胆固醇含量升高造成心脑血管疾病^[13]。因此食用油中反式酸的控制和检测显得尤为重要。目前国内外 TFA 的分析方法多数采用气相色谱法(GC)、傅立叶变换红外光谱法(FT-IR)。GC 法检测限较低,但油脂需要甲酯化,色谱分离所需时间长,定性定量所需的标准品数量多且价格昂贵,而 FT-IR 法因样品无需繁琐的前处理,操作简便、省时省力的特点而被广泛采用。

美国油脂化学家协会已经将 ATR-FTIR 方法定为测定 TFA 含量的标准方法^[14]。ATR-FTIR 方法在测定反式含量大于 5% 的样品时有很高的再现性^[15]。倪昕路等^[16]采用水平衰减全反射(HATR)技术,在中红外区采集样品的吸收光谱图,通过 966cm^{-1} 处反式双键的特征峰进行定性,由峰面积与反式脂肪酸含量的线性校准曲线定量计算反式脂肪酸在油脂中的百分含量。得到了准确可靠的结果。然而,该法需要同一种类零反式脂肪酸油脂作为参考,限制了其应用。于修烛等^[17]用负二阶导数法分析光谱,建立了一种准确便捷无需相应基准油做参考的简单方法。Voort 等^[18]提出了光谱重组技术(SR)用于对食用油中 TFA 的测定,并与 ATR-FTIR 方法进行了比较,结果显示灵敏度提高了约 20 倍。S.T.H. Sherazi 等^[19]用傅立叶变换红外透射方法并采用光谱重组技术测定了 14 种工业氢化/脱臭油中的 TFA 含量,结果与用气相色谱法所测数据具有很好的一致性。并且显示用这种方法在对食用油中低反式含量测定时具有较高的准确性和灵敏度。为了同时解决油样的粘稠性问题和需基准油的问题,Voort 等^[20]应用了光谱重组技术并提出了二维相关光谱技术,很好的解决了这两个问题。

3 测定食用油中游离脂肪酸(FFA)

新鲜油脂,游离脂肪酸含量少,但随着贮藏期的延长和油脂的酸败,游离脂肪酸含量会增加。另外,生物柴油通常来源于植物油和动物油(鱼油和家畜油),而游离脂肪酸含量又是其转化过程中的关键参数。因此,游离脂肪酸的多少不仅可反映油脂的新

鲜度和品质优劣,而且还关系到生物柴油的生产过程。快速测出油中游离脂肪酸含量对油脂品质监控有重要现实意义。通常测定 FFA 含量的方法为化学滴定方法^[21]。滴定法劳动强度大,且需要大量的化学试剂,对深色油样分析困难。Lanser 等^[22]最早把 FTIR 技术应用于对大豆油中 FFA 的测定上。他们是通过傅立叶去卷积把影响 FFA 吸收(C=O)的甘油三酸酯的 C=O 强吸收谱带分开,从而提高了光谱分辨率。然后利用峰面积测定 FFA 的含量,结果显示与标准方法具有很高的相关性。Alawi 等^[23]提出了一种测定食用油中 FFA 含量的新方法,不用将食用油经过皂化而直接将 FFA 转化为其羧酸盐的形式,然后通过羧酸盐离子在红外区域的强吸收峰进行定量,结果显示较滴定法优越。还指出这种方法作为一种初级方法可以考虑制定为标准方法。Alawi 等进一步研究显示用这种方法可测到食用油中 FFA 含量低于 0.005% 的情况^[24]。另外,Alberta N.A Aryee 等^[25]还利用 FTIR 技术测定了用于生产生物柴油的鱼油中的游离脂肪酸含量,结果较好。

4 测定不饱和度(碘值 IV)

碘值(IV)可以判断油脂中脂肪酸的不饱和度,一般先通过卤素加成反应,再用 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 标准溶液滴定测得。Voort 等^[26]用 ATR-FTIR 光谱,以甘油三酸酯作为校正标准物,选取了与碘值相关的两个光谱区域, $3\ 200 \sim 2\ 600\text{cm}^{-1}$ 和 $1\ 600 \sim 1\ 000\text{cm}^{-1}$, 用 PLS 方法建立模型,快速测定了油脂的碘值,结果与 AOCS (1989) 方法具有很好的一致性。Che Man 等^[27]用 FTIR 流通池结合 PLS 的方法快速测定了棕榈油的碘值,得到相关系数为 0.9995,标准预测误差为 0.151。FTIR 方法用于测定油脂的碘值只需约 2min,实现了快速的目标。

5 测定平均分子量(皂化值)

皂化值指完全皂化 1g 油脂所需 KOH 的质量。根据油脂的皂化值结合其它检验项目,可以对油脂的种类和纯度进行鉴定。Voort 等^[26]用 ATR-FTIR 光谱,选取了与皂化值相关的两个光谱区域, $3\ 200 \sim 2\ 600\text{cm}^{-1}$ 和 $1\ 850 \sim 1\ 000\text{cm}^{-1}$, 用 PLS 方法建立模型,测定了油脂的皂化值。结果显示再现性和一致性比湿化学方法好。

6 测定过氧化值(PV)

油脂自动氧化是油脂最主要质变途径。食用

油脂过氧化值是以每千克油脂中活性氧毫克当量来表示,因此过氧化值是判断油脂新鲜程度和质量等级重要标准^[28]。Voort 等^[29]以叔丁基氢过氧化物作为标准物,用 FTIR 流通池采集光谱,选取了 $3\ 750 \sim 3\ 150\text{cm}^{-1}$ 区域用 PLS 方法建立模型测定过氧化值。预测结果与 AOCS 比较,结果显示再现性比湿化学方法高。说明这种方法可应用于食用油工业 PV 值的测定中,测定一个样品平均只需要 3min。K. Ma 等^[30]通过使三苯磷(TPP)与过氧化物定量作用生成三苯氧化磷(TPPO),根据 TPPO 在 542cm^{-1} 处的强吸收峰测定过氧化值。再现性较 AOCS 方法高。这种计量反应结合 FTIR 的方法快速有效,为油脂工业质量控制的自动化提供了方便。为了获得更高的测定效率和提高准确性, Yu 等^[31]用 FTIR 结合光谱重组技术对上述方法进行了完善,结果证明再现性和灵敏度都有所提高。并研制了一台自动分析系统,进样量达 90 个/h。

7 结束语

用傅立叶变换红外光谱技术结合化学计量学方法可用于对食用油种类的鉴定和掺杂掺假的检测。反式不饱和脂肪酸的含量通常可以用红外光谱测定,然而影响因素较多,用光谱重组技术和二维相关光谱技术不仅准确性和灵敏度得到了提高,而且更好的解决了红外测定过程中遇到的问题。FFA 的测定可以通过测定其羧酸盐离子的形式,根据离子在 $1\ 570\text{cm}^{-1}$ 处的吸收强度定量。碘值和皂化值都可以通过 ATR-FTIR 光谱,选取与其相关的光谱区域,用 PLS 方法建立模型进行测定,结果与湿化学方法均有很好的 consistency。对过氧化值的测定运用一种计量反应结合 FTIR 方法快速有效,而通过应用 FTIR 结合光谱重组技术获得了更高的测定效率和准确性。这种技术在监测油脂的氧化过程中非常有效。

同时,傅立叶变换红外光谱还可用于对食用油中的水分及氧化过程中的茴香胺值和营养脂肪酸含量等^[32,33]进行测定。作为一种简单、快速、有效且低廉的分析技术,它对油脂产品质量控制监控起到了很大的促进作用。相信随着计算机技术、光谱学和化学计量学的不断发展,它在食用油领域会有更广阔的应用前景。

参考文献

- [1] 刘福莉,陈华才,姜礼义等.近红外透射光谱聚类分析快速鉴别食用油种类[J].中国计量学院学报,2008,19(3):278-282
- [2] 张萍,闫继红,朱志华等.近红外光谱技术在食品品质鉴别中

- 的应用研究[J]. 现代科学仪器, 2006,19(1):60-62
- [3] Van de Voort F R. Fourier transform infrared spectroscopy applied to food analysis[J]. Food Res Int, 1992,25 :397-403
- [4] Lai Y W, Kemsley E K, Wilson R H. Potential of Fourier transform infrared spectroscopy for the authentication of vegetable oils[J]. Agric Food Chem, 1994,42 :1154-1159
- [5] Dupuy N, Duponchel L, Huvenne J P, Sombret B, Legendre P. Classification of edible fats and oils by principal component analysis of Fourier transform infrared spectra[J]. J. Food Chem, 1996, 57 :245-251
- [6] 范璐, 王美美, 杨红卫等. 傅里叶变换红外吸收光谱识别五种植物油的研究[J]. 分析化学研究简报 2007,35(3) :390-392
- [7] Barlet J G, Mahon J H. Identification of oils and the detection of oil adulteration by differential infrared spectroscopy[J]. Assoc of Anal Chem, 1958,41: 450-459
- [8] Lai Y W, Kemsley E K, Wilson R H. Quantitative analysis of potential adulterants of extra virgin olive oil using infrared spectroscopy[J]. J. Food Chem, 1995, 53 :95-98
- [9] A. Tay, R. K. Singh, S. S. Krishnan and J. P. Gore. Authentication of Olive Oil Adulterated with Vegetable Oils Using Fourier Transform Infrared Spectroscopy[J]. Lebensm.-Wiss. u.-Technol., 2002,35: 99-103
- [10] A.Rohman and Y.B.Che Man. Fourier transform infrared(FTIR)spectroscopy for analysis of extra virgin olive oil adulterated with palm oil[J]. Food Research International, 2010,43(3):886-892
- [11] Safwan M.Obeidat, Mai S.Khanfar and Wasfy M.Obeidat. Classification of Edible Oils and Uncovering Adulteration of Virgin Olive Oil Using FTIR with the Aid of Chemometrics[J]. Australian Journal of Basic and Applied Sciences, 2009,3(3):2048-2053
- [12] 范璐, 吴娜娜, 霍权恭等. 气相色谱分析和傅里叶变换红外吸收光谱识别花生油中棕榈油[J]. 河南工业大学学报(自然科学版), 2008,29(1) :12-16
- [13] 董新伟. 反式脂肪酸的膳食分布和安全评价[J]. 中国食品学报, 2004, 4 (4) :78
- [14] Mossoba M M, Adam M, Lee T. Rapid determination of total trans fat content an attenuated total reflection infrared spectroscopy international collaborative study[J]. J. AOAC International, 2001, 84 :1144-1150
- [15] Delmonte, Pierluigi and Jeanne, I. R. Evaluation of gas chromatographic methods for the determination of trans fat[J]. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2007,389(1) :77-85
- [16] 倪昕路, 韩丽, 王传现等. 傅立叶变换红外光谱法分析食品及油脂中反式脂肪酸[J]. 中国卫生检验杂志, 2008,18(2) :248-279
- [17] 于修焯, 杜双奎, 岳田利等. 衰减全反射傅里叶变换红外光谱技术(ATR-FTIR)测定油脂中反式脂肪酸[J]. 中国油脂, 2008,23(2) :189-193
- [18] van de Voort, F. R., Sedman, J., Sherazi, S. T. H. Improved FTIR trans analysis in edible oils using spectral reconstitution[J]. J. AOAC Int, 2007, 90, 446-451
- [19] S.T.H. Sherazi, Aftab Kandhro, S.A. Mahesar, et al. Application of transmission FT-IR spectroscopy for the trans fat determination in the industrially processed edible oils. Food Chemistry. Article in press. 2008
- [20] F. R. van de Voort, J. Sedman and S. T. H. Sherazi. Correcting for Underlying Absorption Interferences in Fourier Transform Infrared trans Analysis of Edible Oils Using Two-Dimensional Correlation Techniques[J]. J. Agric. Food Chem., 2008, 56 :1532-1537
- [21] Determination of the Free Fatty Acids in European Commission Regulation (EED) No.2568/91, Official Journal of the European Communities L 248 (5.9.91), p.6
- [22] Lanser, A.C., G.R. List, R.K. Holloway, and T.L. Mounts. FTIR Estimation of Free Fatty Acid Content in Crude Oils Extracted from Damaged Soybeans[J]. J. Am. Oil Chem. Soc., 1991, 68:448-449
- [23] Al-Alawi A, van de Voort FR and Sedman J. New FTIR method for the determination of FFA in oils[J]. J Am Oil Chem Soc, 2004, 81(5) :441-446
- [24] Al-Alawi A, van de Voort FR and Sedman J. A new FTIR method for the analysis of low levels of FFA in refined edible oils[J]. Spectrosc Lett, 2005a, 38 :1-15
- [25] Alberta N.A Aryee, Frederik R. van de Voort and Benjamin K. Simpson. FTIR determination of free fatty acids in fish oils intended for biodiesel production[J]. Process Biochemistry, 2009, 44(4):401-405
- [26] van de Voort, F.R., J. Sedman, G. Emo, and A.A. Ismail. Rapid and Direct Iodine Value and Saponification Number Determination of Fats and Oils by Attenuated Total Reflectance/Fourier Transform Infrared Spectroscopy[J]. J. Am. Oil Chem. So., 1992, 69 :1118-1123
- [27] Y.B. Che Man, G. Setiowaty and F.R. van de Voort. Determination of iodine value of palm oil by fourier transform infrared spectroscopy[J]. J. Am. Oil Chem. Soc., 1999, 76, p. 693
- [28] 李书国, 薛文通, 张惠. 食用油脂过氧化值分析检测方法研究进展[J]. 粮食与油脂, 2007,(7) :35-38
- [29] Van de Voort F R, Ismail A A, Sedman J, Dubois J, Nicodemo T. The determination of peroxide value by Fourier transform infrared spectroscopy[J]. J Am Oil Chem Soc, 1994, 71 :921-926
- [30] K. Ma, F. R. van de Voort, J. Sedman and A. A. Ismail. Stoichiometric determination of hydroperoxides in fats and oils by fourier transform infrared spectroscopy[J]. J Am Oil Chem Soc, 1997, 74 :897-906
- [31] Yu X, van de Voort FR, Sedman J. Determination of peroxide value of edible oils by FTIR spectroscopy with the use of the spectral reconstitution technique[J]. Talanta, 2007, 74(2) :241-246
- [32] Mar í a D. Guill é n, and Nerea Cabo. Fourier transform infrared spectra data versus peroxide and anisidine values to determine oxidative stability of edible oils. Food Chemistry, 2002, 77 :503-510
- [33] Rub é n M. Maggio, Teodoro S. Kaufman, Michele Del Carlo, et al. Monitoring of fatty acid composition in virgin olive oil by Fourier transformed infrared spectroscopy coupled with partial least squares[J]. Food Chemistry, 2009, 114(4):1549-1554