

文章编号: 1674-2869(2018)06-0597-04

三种不饱和脂肪酸的拉曼光谱及 DFT 计算快速鉴别方法的研究

彭 恒, 候华毅, 陈相柏*

武汉工程大学光电信息与能源工程学院, 湖北 武汉 430205

摘 要: 为了快速区分食用油中油酸、亚油酸和亚麻酸这三种重要的不饱和脂肪酸, 通过激光拉曼光谱实验和密度泛函理论计算两种方法分析并且比较了这三种不饱和脂肪酸的分子振动光谱。结合 532 nm 和 785 nm 两种光谱仪的实验结果与理论计算数据, 这三种不饱和脂肪酸位于 $1\ 660\ \text{cm}^{-1}$ 和 $1\ 440\ \text{cm}^{-1}$ 两处振动模式相对强度的比值随三种不饱和脂肪酸中 C=C 双键个数的增加而增加。这提供了一种快速区分不同类型不饱和脂肪酸的方法, 将对食用油品质的快速检测有重要帮助。

关键词: 拉曼光谱; 密度泛函理论; 相对强度分析; 不饱和脂肪酸

中图分类号: O433.4 文献标识码: A doi: 10.3969/j.issn.1674-2869.2018.06.002

Differentiation of Three Types of Unsaturated Fatty Acids in Edible Oils by Raman Spectroscopy and DFT Calculation

PENG Heng, HOU Huayi, CHEN Xiangbai*

School of Optical Information and Energy Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430205, China

Abstract: To differentiate three types of important unsaturated fatty acids, oleic acid (OA), linoleic acid (LA), and α -linolenic acid (ALA) in edible oils, we investigated their molecular vibrational modes by Raman scattering experiment and density functional theory (DFT) calculation. Combining the theoretical calculation data with the experimental results obtained from 532 nm and 785 nm laser excitations, we found that the relative intensity ratio of two characteristic vibration modes at $1\ 660\ \text{cm}^{-1}$ and $1\ 440\ \text{cm}^{-1}$ increased systematically with increasing the number of C=C double bond in OA, LA, and ALA. The present work provides a simple approach for quick differentiation of different types of unsaturated fatty acids, which is very helpful for quick quality evaluation of edible oils.

Keywords: Raman spectroscopy; DFT calculation; relative intensity analysis; unsaturated fatty acid

食用油中含有的脂肪酸可以分为饱和脂肪酸和不饱和脂肪酸。不饱和脂肪酸至少含有 1 个 C=C 双键; 只有 1 个 C=C 双键的为单不饱和脂肪酸, 2 个及 2 个以上的为多不饱和脂肪酸。油酸 (oleic acid, OA), 亚油酸 (linoleic acid, LA) 和亚麻酸 (α -linolenic acid, ALA) 是 3 种重要的并对健康

有益的不饱和脂肪酸^[1-3]。油酸是最常见的单不饱和脂肪酸, LA 和 ALA 是分别含有 2 个和 3 个 C=C 双键的常见的多不饱和脂肪酸。在各种食用油中, 油酸, 亚油酸和亚麻酸的含量不同。本文的目的是找到一种快速区分三种不同脂肪酸而且能初步定量分析食用油的方法。

收稿日期: 2018-07-28

基金项目: 国家自然科学基金(11574241)

作者简介: 彭 恒, 硕士研究生。E-mail: 2511588403@qq.com

*通讯作者: 陈相柏, 博士, 教授。E-mail: xchen@wit.edu.cn

引文格式: 彭恒, 候华毅, 陈相柏. 三种不饱和脂肪酸的拉曼光谱及 DFT 计算快速鉴别方法的研究[J]. 武汉工程大学学报, 2018, 40(6): 597-600.

拉曼光谱已经广泛运用于研究各种各样类型的食用油^[4-8]。在拉曼研究中,通常情况下是分析绝对散射强度。但是和绝对散射强度相比较,分析特征振动模式的相对强度相对容易并且能提供更多的详细信息^[9-13]。所以在本次研究中,分析油酸,亚油酸和亚麻酸的特征振动模式的相对拉曼强度。

密度泛函理论(density functional theory, DFT)是一种研究多电子体系的量子力学方法,广泛运用于解释分子的物理化学性质^[14-16]。本文采用B3LYP泛函和6-311G+(d,p)基组,对三种不饱和脂肪酸的分子结构进行了几何优化,在此基础上得到了三种不饱和脂肪酸的理论拉曼光谱。再将理论计算的相对拉曼强度和实验所得的相对拉曼强度进行比较。二者的结果显示分析相对拉曼强度可以区分不同类型的饱和脂肪酸,并有助于初步定量区分食用油。

1 实验部分

OA(上海伊卡生物技术有限公司),LA(上海伊卡生物技术有限公司)和ALA(研峰科技)(样品纯度分别为98.5%,97%和97%);XperRam200显微共聚焦拉曼光谱仪(NANOBASE公司,激光波长为532 nm);便携式光谱仪(Ideaoptics公司,激光波长为785 nm)。实验测得的光谱都经过硅片校正。

在DFT理论计算中,使用的是B3LYP^[17-21]泛函和6-311+G(d,p)基组,几何优化和振动频率计算都在同一泛函和基组下进行。DFT计算所用的程序为ORCA^[22]。计算所得的数据分析和绘图使用的是Multiwfn_3,4,1程序^[23]。

2 结果与讨论

图1(a)展示的是由Nanobase公司的显微共聚焦拉曼光谱仪在532 nm激发波长下测得的OA,LA和ALA的拉曼光谱。OA,LA和ALA的分子式分别为 $C_{18}H_{34}O_2$, $C_{18}H_{32}O_2$ 和 $C_{18}H_{30}O_2$,3种酸所含的C=C双键数目不同。根据计算结果,图1中位于 1660 cm^{-1} 的振动模式与C=C伸缩振动直接相关, 1440 cm^{-1} 的振动模式主要与C-H弯曲振动相关。这2处的振动模式很强并且受到附近振动模式的干扰较小。因此,选用这2处的特征振动模式来区分OA,LA和ALA光谱。

在图1(a)中,将 1440 cm^{-1} 处的振动模式的强度作为参考点对光谱进行归一化处理。OA,LA和ALA位于 1660 cm^{-1} 和 1440 cm^{-1} 峰强度的比值分

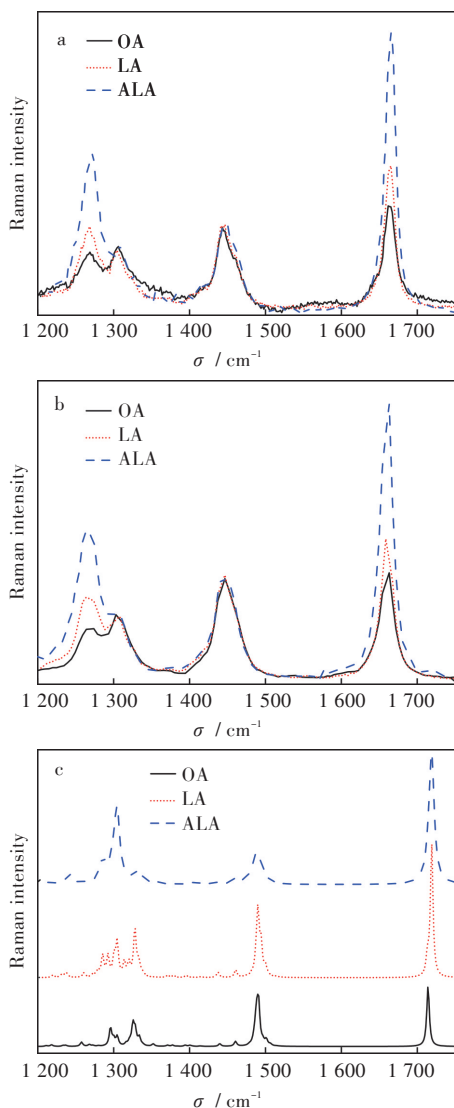


图1 油酸,亚油酸和亚麻酸的拉曼光谱:(a)532 nm, (b)785 nm,(c)DFT计算

Fig. 1 Raman spectra of OA, LA and ALA : (a)532 nm, (b)785 nm, (c)DFT calculation

别为1.1,1.8和3.1。并且,OA,LA和ALA分别有1个,2个和3个C=C双键。这些结果表明 1660 cm^{-1} 和 1440 cm^{-1} 相对强度的比值与C=C双键的个数有关。因此,相对拉曼强度分析可以区分不同种类不饱和脂肪酸。

对不同品质的食用油来说,其主要的不同在于食用油中不饱和脂肪酸的含量。近年以来,便携式和手持拉曼光谱仪迅速发展。使用便携式拉曼光谱仪结合相对拉曼强度分析的方法,将会有助于就地区分不同种类的食用油。图1(b)显示的是由Ideaoptics公司的便携式拉曼光谱仪在785 nm激发波长下测得的油酸,亚油酸和亚麻酸的拉曼光谱。在图1(b)中,这3种不饱和脂肪酸位于 1660 cm^{-1} 和 1440 cm^{-1} 峰强度的比值依次为1.0,1.5和2.8。

和图1(a)中显微共聚焦拉曼光谱仪在532 nm激发波长下获得的值相比,这些数值偏小。这些区别可能与1 660 cm^{-1} 和1 440 cm^{-1} 的振动模式在532 nm和785 nm激发波长下产生的共振效应不同有关,或者是便携式拉曼光谱仪产生了实验误差。尽管图1(a)和图1(b)中相对强度的比值不同,两者的结果都可以说明分析相对拉曼强度可以区分不同种类的不饱和脂肪酸。

表1 油酸,亚油酸和亚麻酸振动模式的归属

Tab. 1 Assignment of vibrational modes of OA, LA, and ALA molecules

Assignments	$\sigma(\text{OA})$		$\sigma(\text{LA})$		$\sigma(\text{ALA})$	
	Exp	Cal	Exp	Cal	Exp	Cal
$\beta(\text{HC}=\text{C})$	1 269	1 304	1 269	1 313	1 266	1 305
$\beta(\text{HCC})+\tau(\text{HCCC})$	1 306	1 352	—	—	—	—
$\beta(\text{HCC})$	—	—	1 304	1 341	1 303	1 344
$\beta(\text{CH}_2)$	1 443	1 489	—	—	1 442	1 488
$\beta(\text{CH}_2)+\beta(\text{CH}_3)$	—	—	1 447	1 473	—	—
$\beta(\text{CH}_2)$	1 459	1 506	—	—	—	—
$\beta(\text{CH}_2)+\tau(\text{HCCC})$	—	—	1 458	1 503	—	—
$\beta(\text{CH}_2)+\beta(\text{CH}_3)$	—	—	—	—	1 457	1 507
$\nu(\text{C}=\text{C})$	1 661	1 714	1 665	1 718	1 660	1 719

注: ν = stretching; τ = torsion; β = bending

DFT计算的结果显示OA, LA和ALA位于1 660 cm^{-1} 和1 440 cm^{-1} 处峰的相对强度的比值分别为1.2, 1.8和3.6。计算获得的比值与图1(a),图1(b)获得的比值相近。实验拉曼光谱和DFT计算光谱都显示OA, LA和ALA位于1 660 cm^{-1} 和1 440 cm^{-1} 处峰的相对强度比值和C=C双键的数目有关;然而其相对强度的比值和C=C双键的数目并不是成比例的。表1中的振动模式归属可得, OA, LA和ALA在1 660 cm^{-1} 处峰的振动模式相同,然而在1 440 cm^{-1} 处的振动模式却不完全相同。OA, LA和ALA位于1 440 cm^{-1} 处振动模式的差别可能是造成1 660 cm^{-1} 与1 440 cm^{-1} 处峰的相对强度比值与C=C双键数目不成比例的主要原因。因此, 1 660 cm^{-1} 和1 440 cm^{-1} 处峰的相对强度分析可以区分不同种类的不饱和脂肪酸,仅有助于初步定量分析食用油。如果需要进一步快速定量分析食用油还需要更加系统的实验和计算。

3 结 语

本文运用拉曼实验和DFT计算分析了OA, LA和ALA的特征振动模式的相对拉曼强度。结果显示OA, LA和ALA位于1 660 cm^{-1} 和1 440 cm^{-1} 处峰

为了更进一步分析位于1 660 cm^{-1} 和1 440 cm^{-1} 两处峰的相对强度的比值和C=C双键的数目之间的关系。运用DFT计算来研究OA, LA和ALA的振动特性。图1(c)显示DFT计算所得的OA, LA和ALA在1 200 cm^{-1} ~1 750 cm^{-1} 范围内的拉曼光谱。

在DFT计算中,使用B3LYP泛函和6-311+G(d,p)基组对OA, LA和ALA进行几何优化和频率计算。表1展示了OA, LA和ALA的振动模式。

的相对强度比值随着其C=C双键的数目增加而增加,而且位于1 440 cm^{-1} 处振动模式的差别可能是造成1 660 cm^{-1} 与1 440 cm^{-1} 处峰的相对强度比值与C=C双键数目不成比例的主要原因,因此, 1 660 cm^{-1} 和1 440 cm^{-1} 处峰的相对强度比值可以区分不同类型的不饱和脂肪酸,有助于初步定量区分食用油。

参考文献:

- [1] FEKETE K, DECSI T. Long-chain polyunsaturated fatty acids in inborn errors of metabolism [J]. *Nutrients*, 2010, 2(9): 965-974.
- [2] SINCLAIR A J, ATTAR-BASHI N M, LI D. What is the role of α -linolenic acid for mammals? [J]. *Lipids*, 2002, 37(12): 1113-1123.
- [3] FRANCOEUR M L, GOLDEN G M, POTTS R O. Oleic acid: its effects on stratum corneum in relation to (trans) dermal drug delivery [J]. *Pharmaceutical Research*, 1990, 7(6): 621-627.
- [4] HUANG F, LI Y, GUO H, et al. Identification of waste cooking oil and vegetable oil via Raman spectroscopy [J]. *Journal of Raman Spectroscopy*, 2016, 47(7): 860-864.
- [5] GRAHAM S F, HAUGHEY S A, ERVIN R M, et al.

- The application of near-infrared (NIR) and Raman spectroscopy to detect adulteration of oil used in animal feed production [J]. *Food Chemistry*, 2012, 132(3): 1614–1619.
- [6] EL-ABASSY R M, DONFACK P, MATERNY A. Rapid determination of free fatty acid in extra virgin olive oil by raman spectroscopy and multivariate analysis [J]. *Journal of the American Oil Chemists Society*, 2009, 86(6): 507–511.
- [7] OSAWA C C, RAGAZZI S. Correlation between free fatty acids of vegetable oils evaluated by rapid tests and by the official method [J]. *Journal of Food Composition & Analysis*, 2007, 20(6): 523–528.
- [8] BAETEN V, DARDENNE P, APARICIO R. Interpretation of Fourier transform Raman spectra of the unsaponifiable matter in a selection of edible oils [J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2001, 49(11): 5098–5107.
- [9] 孔梦红, 吴杜轩, 陈相柏. 拉曼光谱定性和定量检测青蒿素研究 [J]. *光谱学与光谱分析*, 2017, 37(3): 778–782.
- [10] CHEN X B, HIEN N T M, HAN K, et al. Study of spin-ordering and spin-reorientation transitions in hexagonal manganites through Raman spectroscopy [J]. *Scientific Reports*, 2015(5): 13366.
- [11] CHEN X B, KONG M H, CHOI J Y, et al. Raman spectroscopy studies of spin-wave in V_2O_3 thin films [J]. *Journal of Physics D Applied Physics*, 2016, 49(46): 465304.
- [12] 彭恒, 刘帅, 陈相柏. 钙钛矿($C_6H_5CH_2NH_3$)₂PbBr₄拉曼光谱研究 [J]. *光谱学与光谱分析*, 2018, 38(6): 1763–1765.
- [13] 郭鹏程, 薛靖虹, 陈相柏. 激光拉曼光谱检测灵芝孢子油 [J]. *光谱学与光谱分析*, 2018, 38(4): 1129–1132.
- [14] PACZKOWSKA M, MIZERA M, DZITKO J, et al. Vibrational (FT-IR, Raman) and DFT analysis on the structure of labile drugs. The case of crystalline tebipenem and its ester [J]. *Journal of Molecular Structure*, 2017, 1134: 135–142.
- [15] KARTHIKEYAN N, PRINCE J J, RAMALINGAM S, et al. Electronic [UV-visible] and vibrational [FT-IR, FT-Raman] investigation and NMR-mass spectroscopic analysis of terephthalic acid using quantum Gaussian calculations [J]. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2015, 139: 229–242.
- [16] GOVINDARAJAN M, KARABACAK M, PERIANDY S, et al. Spectroscopic (FT-IR, FT-Raman, UV and NMR) investigation and NLO, HOMO-LUMO, NBO analysis of organic 2, 4, 5-trichloroaniline [J]. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2012, 97: 231–245.
- [17] BECKE A D. Density-functional thermochemistry. IV. A new dynamical correlation functional and implications for exact-exchange mixing [J]. *The Journal of Chemical Physics*, 1996, 104(3): 1040–1046.
- [18] BECKE A D. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior [J]. *Physical Review A*, 1988, 38(6): 3098.
- [19] BECKE A D. A new mixing of Hartree-Fock and local density-functional theories [J]. *The Journal of Chemical Physics*, 1993, 98(2): 1372–1377.
- [20] LEE C, YANG W, PARR R G. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density [J]. *Physical Review B*, 1988, 37(2): 785.
- [21] VASILESCU M, BANDULA R, CRAMARIUC O, et al. Optical spectroscopic characteristics and TD-DFT calculations of new pyrrolo [1, 2-b] pyridazine derivatives [J]. *Journal of Photochemistry & Photobiology A Chemistry*, 2008, 194(2): 308–317.
- [22] NEESE F. The ORCA program system [J]. *Wiley Interdisciplinary Reviews Computational Molecular Science*, 2012, 2(1): 73–78.
- [23] LU T, CHEN F. Multiwfn: a multifunctional wavefunction analyzer [J]. *Journal of Computational Chemistry*, 2012, 33(5): 580–592.

本文编辑: 张 瑞