

# NGHIÊN CỨU CÁC LOẠI DẦU THỰC PHẨM BẰNG PHƯƠNG PHÁP QUANG PHỔ FT – RAMAN

Trần Thị Kim Phượng, Nguyễn Văn Đến

Trường Đại học Khoa học Tự nhiên – Đại học Quốc gia TP.HCM

(Bài nhận ngày 29 tháng 11 năm 2002)

**TÓM TẮT:** Dầu thực phẩm có vai trò quan trọng trong đời sống. Hiện nay, trên thị trường đang lưu hành rất nhiều loại do trong nước sản xuất và ngoại nhập. Chúng tôi bước đầu khảo sát một số tính chất lý, hoá của dầu thực phẩm, xác định chỉ số Iodine, ghi phổ FT – Raman và lập đồ thị chuẩn. Từ đường chuẩn này, ta có thể xác định chỉ số Iodine cho các loại dầu thực phẩm bất kỳ. Sau đó dầu được đun nóng, khảo sát lại chỉ số Iodine, chúng tôi cũng đã ghi nhận được sự dịch chuyển phổ do nhiệt độ gây ra.

Trong bài này, chúng tôi khảo sát 2 loại dầu thực phẩm: dầu trộn (salad oil) và dầu để chế biến thực phẩm (cooking oil). Số mẫu khảo sát: 12 mẫu được đánh số từ S1... S12.

1./ Xác định một số tính chất lý, hoá của dầu (ở 30<sup>0</sup>C) như: tỷ trọng, chỉ số khúc xạ, hệ số nhớt, chỉ số Iodine (chỉ số Iodine được xác định bằng phương pháp Wijs [1]).

Mẫu	Tỷ trọng	Chỉ số khúc xạ	Hệ số nhớt (poise)	Chỉ số Iodine
S1	0,9359	1,4697	0,8587	107,771
S2	0,9316	1,4698	0,8342	98,855
S3	0,9339	1,4576	0,8171	92,190
S4	0,9204	1,4750	0,7194	128,093
S5	0,9372	1,4730	0,7849	113,010
S6	0,9382	1,4562	0,6373	27,770
S7	0,9157	1,4728	0,7818	112,960
S8	0,9141	1,4686	0,5400	82,326
S9	0,9122	1,4690	0,9681	82,320
S10	0,9172	1,4744	0,7391	132,707
S11	0,9119	1,4700	0,8998	95,175
S12	0,9206	1,4562	0,6038	9,070

Bảng 1: Một số tính chất lý, hóa của 12 loại dầu.

2./ So sánh chỉ số Iodine đo tại phòng thí nghiệm và các tài liệu khác:

Mẫu	Chỉ số Iodine				
	Đo tại Ph.Thí nghiệm	John R. Ferraro Kazuo Nakaoto [ 2]	Phạm văn Sổ [3]	Chu Phạm Ngọc Sơn [4]	Nhà máy Tường an[ 5]
S1	107,771				
S2	98,855				
S3	92,190				
S4	128,093			120 – 141	
S5	113,010	111	111	103 – 118	103 – 120

S6	27,770				7 – 68
S7	112,960	111	111	103 – 118	
S8	82,326				
S9	82,320				
S10	132,707				
S11	95,175	96	90	84 – 100	80 – 106
S12	9,070		9	7,5 – 10,5	7,5 – 9,5

Bảng 2: Chỉ số Iodine của 12 mẫu dầu đo tại phòng thí nghiệm và các tài liệu khác

### 3./ Phổ Raman của dầu

#### a./ Phổ Raman:

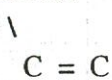
Được đo bằng máy quang phổ FT- Raman EQUINO - X55 của Trung tâm phân tích trường Đại học Khoa học Tự nhiên

#### b./ Bảng số liệu phổ Raman của 12 mẫu dầu (bảng 3, 4)

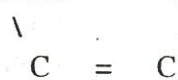
#### c./ Biện luận kết quả phổ Raman

Trên các phổ ghi được chúng tôi nhận thấy:

- Phổ của dầu thực phẩm được ghi trong vùng  $250\text{ cm}^{-1} - 3.500\text{ cm}^{-1}$ .
- Vân phổ  $1.658\text{ cm}^{-1}$  đặc trưng cho mức chưa no của acid béo chứa trong dầu thực phẩm. Cường độ Raman càng cao, mức chưa no càng lớn. [2]
- Ở gần miền  $1.658\text{ cm}^{-1}$  chỉ ra mức chưa no của dao động hóa trị  $\nu(C = C)$ , đó là phần của acid béo chưa no có dạng cis, còn ở gần miền  $1.443\text{ cm}^{-1}$  là dao động hóa trị  $\nu(C - H)$  có một phần của acid béo no. Tuy nhiên, dao động hóa trị  $\nu(C = C)$  của acid béo chưa no thì rất mạnh quanh nối  $(C = C)$  [2].



Dạng trans ( $1.670\text{ cm}^{-1} - 1.680\text{ cm}^{-1}$ )



Dạng cis ( $1.650\text{ cm}^{-1} - 1.660\text{ cm}^{-1}$ )

- Các loại dầu đặc chủng như dầu mè, dầu đậu nành, dầu phộng (trừ dầu dừa), ở vân phổ đặc trưng có cường độ Raman rất lớn (mức chưa bão hòa lớn)
- Ở vùng số sóng từ  $1.400\text{ cm}^{-1}$  trở lên là ứng với các dao động hóa trị của các liên kết  $C = H, C = C, C = O$ , còn ở vùng số sóng dưới  $1.400\text{ cm}^{-1}$  là ứng với các dao động biến dạng của chúng.
- Hai mẫu S6 và S12 có đặc điểm:
  - Không xuất hiện vân  $1.264\text{ cm}^{-1}$ , chứng tỏ ở mẫu hỗn hợp S6 có tỉ lệ pha trộn mẫu S12 vào rất lớn.
  - Vân phổ phổ đặc trưng  $1.658\text{ cm}^{-1}$  của 2 mẫu này, cường độ Raman rất yếu so với 12 mẫu khảo sát. Mẫu S12 có cường độ yếu nhất, mẫu S6 do là dầu hỗn hợp nên cường độ Raman lớn hơn mẫu S12 chút ít.
- Đặc biệt ở mẫu S12:
  - Có xuất hiện vân phổ  $1.123\text{ cm}^{-1}$ , đây là ester của glycerin đặc biệt của dầu dừa, nó không xuất hiện ở các loại dầu thực vật khác.

- Ngược lại, nó không xuất hiện vân  $3.012 \text{ cm}^{-1}$ , đây cũng là đặc trưng riêng của dầu dừa.

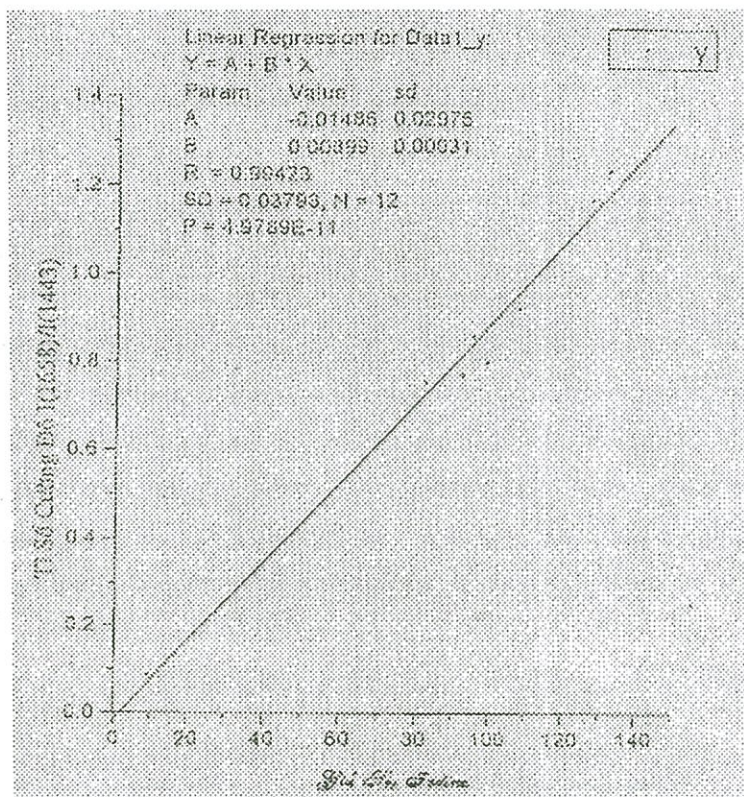
d./ Đường chuẩn

Được lập từ tỉ số cường độ Raman I và chỉ số Iodine

Mẫu	$I_{1.658 \text{ cm}^{-1}}$	$I_{1.443 \text{ cm}^{-1}}$	$I_{1.658 \text{ cm}^{-1}} / I_{1.443 \text{ cm}^{-1}}$	Chỉ số Iodine
S1	247	269	0,9180	107,7710
S2	213	267	0,7980	98,8550
S3	212	276	0,7680	92,1900
S4	321	276	1,1630	128,0930
S5	289	289	1,0000	113,0100
S6	65	281	0,2310	27,7700
S7	297	297	1,0000	112,9600
S8	223	297	0,7510	82,3264
S9	223	297	0,7510	82,3200
S10	333	271	1,2290	132,7070
S11	237	277	0,8550	95,1750
S12	20	230	0,0869	9,0700

Bảng 5: Tỉ số cường độ Raman và chỉ số Iodine của 12 mẫu dầu

- Đường chuẩn
  - Từ bảng số liệu 5, lập đường chuẩn tỉ số cường độ Raman  $I_{1.658 \text{ cm}^{-1}} / I_{1.443 \text{ cm}^{-1}}$  theo chỉ số Iodine của 12 mẫu dầu. Từ đường chuẩn này, ta có thể xác định được chỉ số Iodine cho các loại dầu bất kỳ khác
  - Các mẫu S5 và S7, S8 và S9 có cường độ Raman và chỉ số Iodine xấp xỉ nhau nên trên đồ thị ta chỉ còn 10 điểm thí nghiệm



4./ Tác dụng nhiệt:

a./ Như trong việc chế biến thực phẩm hàng ngày, dầu được tác dụng nhiệt. Ba mẫu khảo sát là S2, S6, S8 (bảng số liệu nhiệt độ đun nóng dầu bảng 7)

b./ Phổ của dầu khi đun nóng

Chúng tôi nhận thấy: dầu càng đun nhiều giờ, cường độ Raman càng giảm, nhờ đường chuẩn đã thiết lập ở trên để suy ra chỉ số Iodine (bảng 8)

c./ Biện luận kết quả chụp phổ khi đun nóng dầu;

Từ các số liệu ghi phổ lúc chưa đun nóng, đun 3 giờ ( $324^{\circ}\text{C}$ ), chúng tôi nhận thấy có sự dịch chuyển số sóng, biến đổi cường độ và độ bán rộng của phổ. [6]

Mẫu khảo sát: S2 lúc chưa đun nóng và S2A đun 3 giờ

• Xét các dao động hóa trị:

- Số sóng: phổ các dao động hóa trị của mẫu S2A dịch chuyển về phía số sóng thấp (so với mẫu S2)

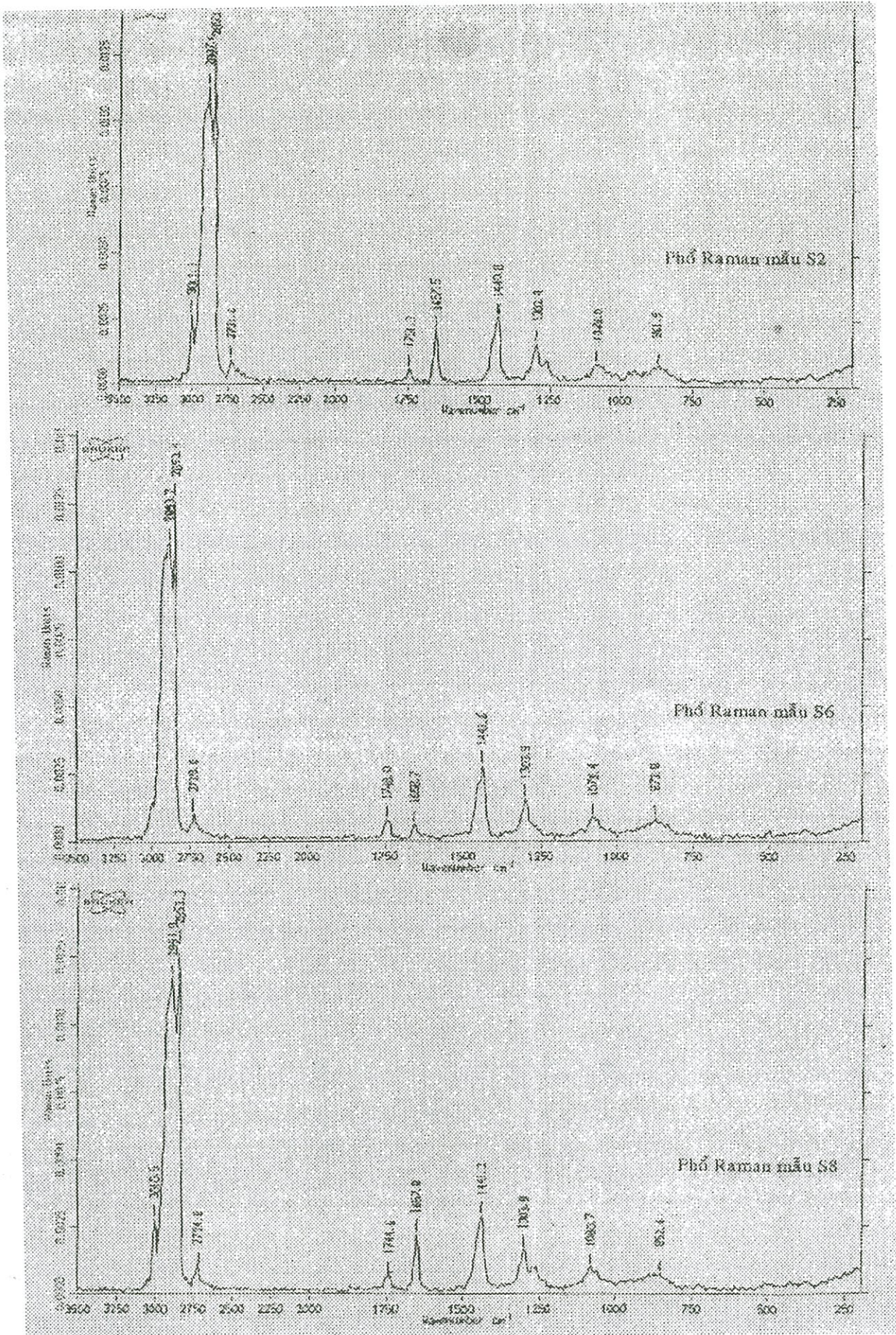
- Cường độ: đám dịch chuyển S2A bị giảm

- Độ bán rộng của đám dịch chuyển S2A bị mở rộng

• Xét các dao động biến dạng:

- Số sóng: phổ các dao động biến dạng mẫu S2A dịch chuyển về phía số sóng cao (so với mẫu S2)

- Cường độ và độ bán rộng của đám dịch chuyển S2A bị giảm (bảng 9)



- Vitamin A - D - E - Không Cholesterol		Vitamin E - Không Cholesterol		Không Cholesterol		Dầu Nành tinh luyện - Không Cholesterol		Dầu Mè tinh luyện		Hỗn hợp của Dầu Dừa và Dầu Diêm (Dầu Phóng + Dầu Mè)		Dao động
Dầu Cây Dừa (S1)		Maxima (S2)		Saling Boal (S3)		Naxydac (S4)		Tương An (S5)		Tương An (S6)		
$\nu$ (cm <sup>-1</sup> )	Cường độ Raman	$\nu$ (cm <sup>-1</sup> )	Cường độ Raman	$\nu$ (cm <sup>-1</sup> )	Cường độ Raman	$\nu$ (cm <sup>-1</sup> )	Cường độ Raman	$\nu$ (cm <sup>-1</sup> )	Cường độ Raman	$\nu$ (cm <sup>-1</sup> )	Cường độ Raman	
3014	294	3011,1	263	3011,3	246	3012,5	371	3012,0	303	3010	189	$\nu$ (C-H)
2997,0	1060	2997,0	1129	2997,3	1121	2996,0	1050	2991,1	1099	2993,7	1102	$\nu$ (C-H)
2853,3	1157	2853,3	1247	2853,2	1253	2854,0	1090	2853,7	1175	2853,4	1233	$\nu$ (C-H)
2729,7	85	2731,6	64	2714,4	65	2722,0	72	2731,0	91	2729,0	98	$\nu$ (C-H)
1749,6	56	1749,3	56	1747,2	56	1752,4	69	1751,9	62	1749,0	75	$\nu$ (C=O)
1658,4	247	1657,5	213	1657,7	212	1658,3	321	1657,9	285	1658,7	66	$\nu$ (C=C)
1440,8	259	1440,8	257	1440,4	275	1441,0	276	1441,2	283	1441,6	201	$\nu$ (C-H)
1302,0	149	1302,4	156	1302,4	155	1304,0	146	1302,4	159	1303,9	149	$\delta$ (C-H)
1264,0	110	1264,3	93	1264	83	1270,5	130	1273,0	115			$\delta$ (C-H)
1072,3	69	1079,0	85	1076,0	81	1080,4	75	1077,4	80	1079,4	85	$\delta$ (C-O)
843,6	77	851,9	74	871,0	63	889,0	75	864,7	81	873,8	81	$\omega$ (C-C)

bảng 3: Cường độ phổ Raman các mẫu S1, S2, S3, S4, S5, S6

Dầu mè tinh luyện - Không Cholesterol		Hỗn hợp dầu Nành + dầu Diêm (dầu phóng + dầu dừa) - Không Cholesterol		Vitamin E - Hỗn hợp dầu Nành và dầu dừa - Không Cholesterol		Dầu Nành tinh luyện		Dầu phồng tinh luyện		Dầu Dừa		Dao động
Naxydac (S7)		Naxydac (S8)		Marvala (S9)		Tương An (S10)		Tương An (S11)		Tương An (S12)		
$\nu$ (cm <sup>-1</sup> )	Cường độ Raman	$\nu$ (cm <sup>-1</sup> )	Cường độ Raman	$\nu$ (cm <sup>-1</sup> )	Cường độ Raman	$\nu$ (cm <sup>-1</sup> )	Cường độ Raman	$\nu$ (cm <sup>-1</sup> )	Cường độ Raman	$\nu$ (cm <sup>-1</sup> )	Cường độ Raman	
3011,6	343	3010,5	273	3009,9	306	3012,4	358	3010,8	281			$\nu$ (C-H)
2991,6	1173	2994,9	1173	2997,4	1211	2991,5	1031	2996,0	1024	2997,4	948	$\nu$ (C-H)
2853,8	1250	2853,3	1258	2853,7	1293	2854,0	1073	2853,7	1127	2853,2	1063	$\nu$ (C-H)
2729,7	91	2724,0	104	2732,9	94	2731,5	75	2729,1	83	2730,6	85	$\nu$ (C-H)
1732,7	46	1744,6	72	1747,4	78	1741,3	55	1749,4	56	1749,6	65	$\nu$ (C=O)
1658,4	297	1657,8	223	1656,4	223	1658,4	333	1657,5	297	1658,0	20	$\nu$ (C=C)
1440,8	252	1440,2	327	1441,2	297	1441,2	271	1442,4	277	1441,0	230	$\nu$ (C-H)
1302,0	158	1303,9	192	1303,4	182	1302,2	143	1303,7	149	1303,0	130	$\delta$ (C-H)
1264,0	115	1264,0	99	1264	102	1262,3	130	1270,0	104			$\delta$ (C-H)
										1123,0	95	$\delta$ (C-O)
										1087,1	81	$\delta$ (C-O)
										875,5	72	$\omega$ (C-O)

bảng 4: Cường độ phổ Raman các mẫu S7, S8, S9, S10, S11, S12

5./ Sau 3 tháng, kiểm tra lại 3 loại dầu chế biến thực phẩm:

a./ Kiểm tra độ nhớt: độ nhớt đã tăng lên

Mẫu	Hệ số nhớt ( poise )	
	Lúc mới mở chai	Sau 3 tháng
S1	0,8587	1,1410
S2	0,8342	1,1645
S3	0,8171	1,1103
S4	0,7194	0,9127
S5	0,7849	0,9903
S6	0,6373	0,8256
S7	0,7818	0,9488
S8	0,5400	0,9722
S9	0,9681	1,1178
S10	0,7391	0,9117
S11	0,8998	1,1136
S12	0,6038	0,8042

Bảng 6: Hệ số nhớt của dầu lúc mới mở chai và sau 3 tháng

b./ Đun lên trong 3 giờ: trong quá trình đun, mẫu bốc hơi rất nhiều

c./ Sau khi ghi phổ, chúng tôi nhận thấy:

- Cường độ Raman các mẫu S23A, S63A, S83A giảm đi (bảng 8)
- Phổ của 2 mẫu S23A, S63A có nền dâng cao do hiện tượng huỳnh quang, màu sắc của dầu lúc này biến thành nâu sậm so với màu vàng ban đầu

• Bảng số liệu nhiệt độ đun dầu với thời gian:

Thời gian	Nhiệt độ ( °C )					
	15 phút	30 phút	1 giờ	2 giờ	3 giờ (*)	9 giờ (**)
Mẫu S2	240	250	260	300		
S2A ( đun 3 giờ )					324	
S2B ( đun 9 giờ )						342
S23A ( đun 3 giờ, sau 3 tháng )	240	260	300	320	326	
S6	220	232	302	310		
S6A ( đun 3 giờ )					320	
S6B ( đun 9 giờ )						340
S63A ( đun 3 giờ, sau 3 tháng )	250	320	328	348	350	
S8	210	270	302	306		
S8A ( đun 3 giờ )					310	
S8B ( đun 9 giờ )						340
S83A ( đun 3 giờ, sau 3 tháng )	250	314	320	330	334	

Bảng 7: Nhiệt độ dầu khi đun nóng

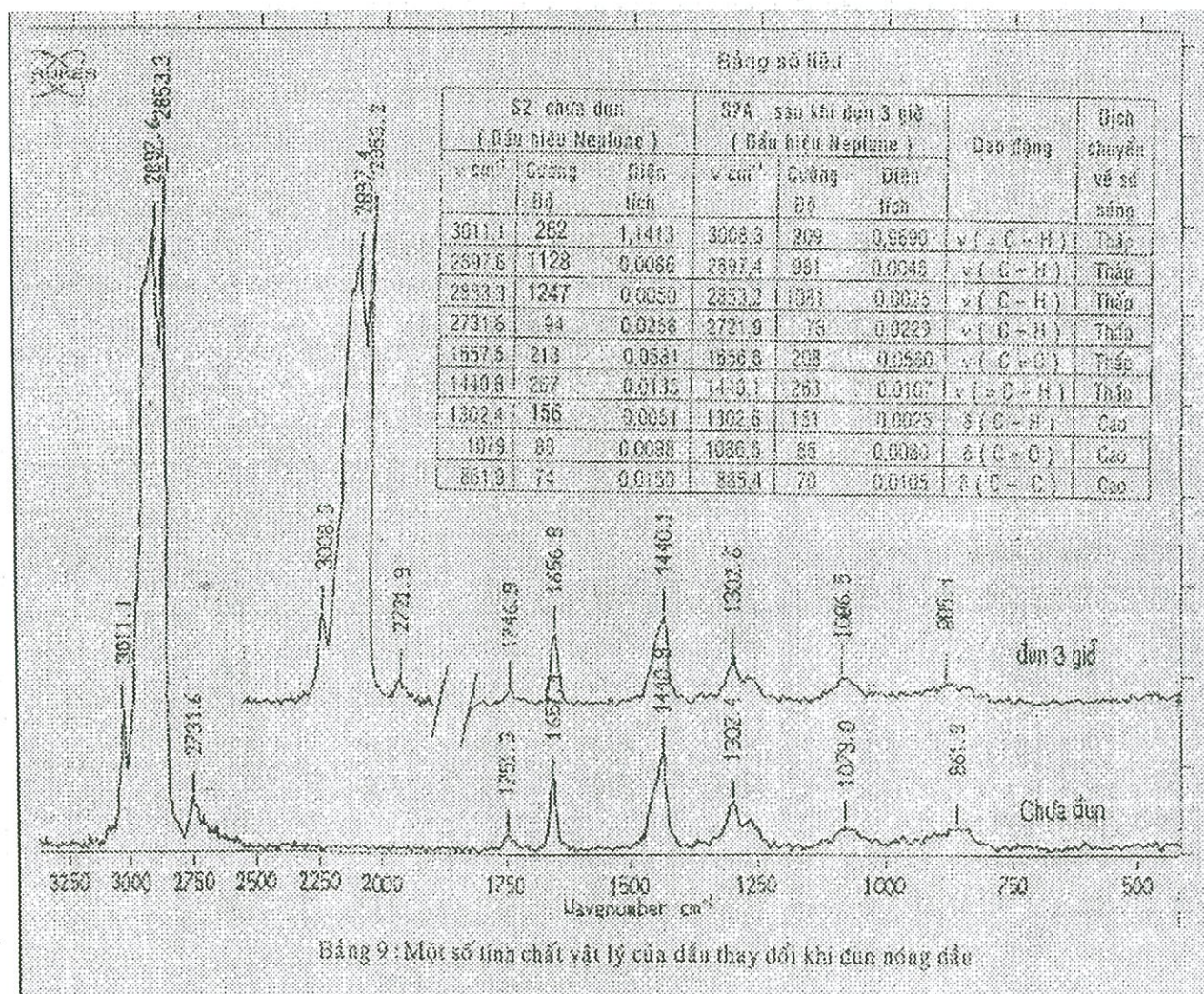
( \* ): sau khi đun 3 giờ, để nguội và ghi phổ

( \*\* ): Đun tiếp 6 giờ nữa, thời gian đun tổng cộng 9 giờ

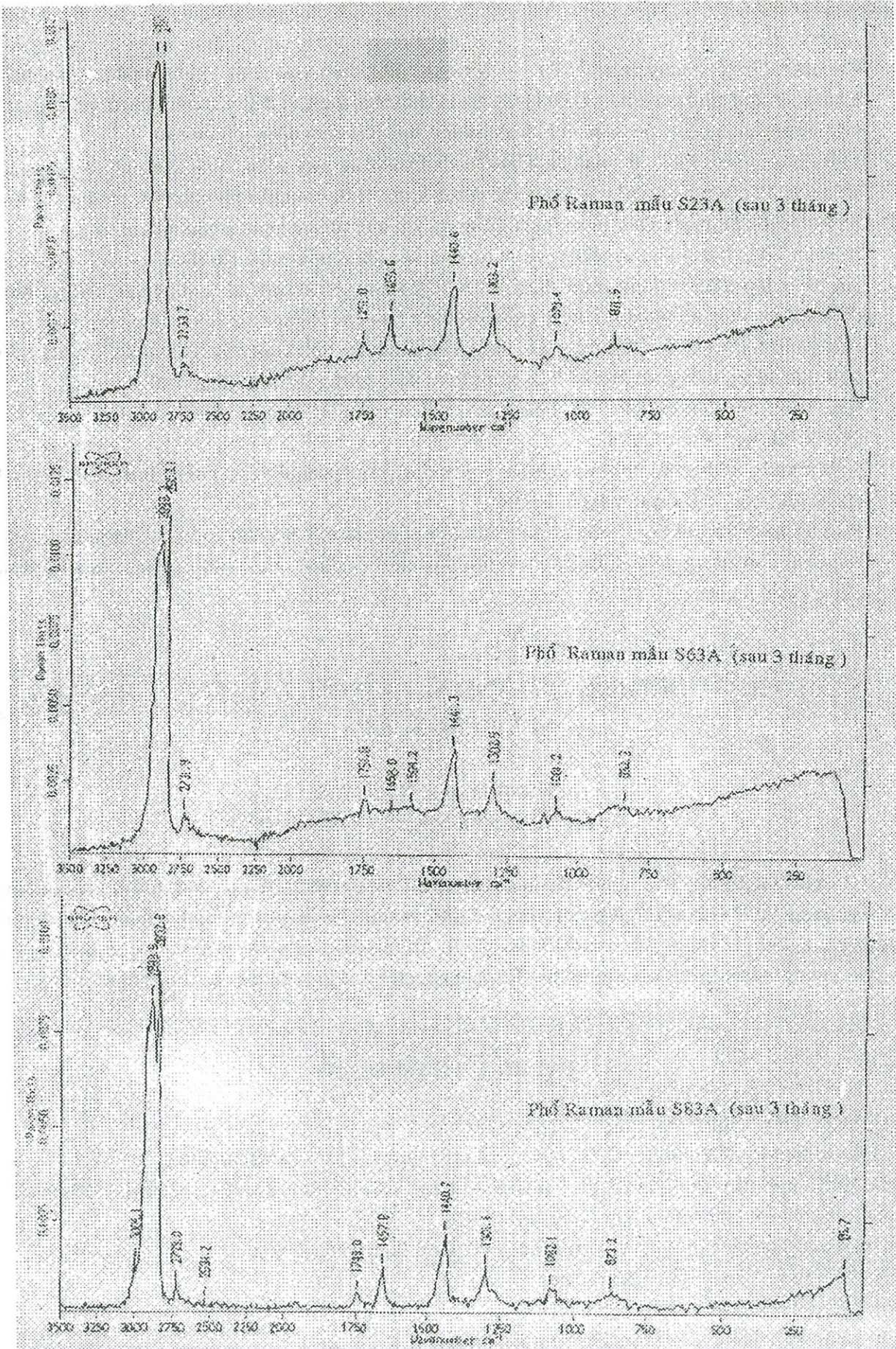
- Bảng số liệu: cường độ Raman giảm, chỉ số Iodine giảm khi dầu bị đun nóng

Mẫu	$I_{1658\text{ cm}^{-1}}$	$I_{1443\text{ cm}^{-1}}$	$I_{1658\text{ cm}^{-1}} / I_{1443\text{ cm}^{-1}}$	Chỉ số Iodine
S2	213	267	0,798	98,855
S2A (đun 3 giờ)	208	263	0,791	89,639
S2B (đun 9 giờ)	198	260	0,762	86,303
S23A (đun 3 giờ, sau 3 tháng)	142	239	0,594	67,726
S6	65	281	0,231	27,770
S6A (đun 3 giờ)	46	273	0,168	20,340
S6B (đun 9 giờ)	34	237	0,144	17,615
S63A (đun 3 giờ, sau 3 tháng)	16	211	0,076	10,440
S8	223	297	0,751	82,326
S8A (đun 3 giờ)	212	283	0,749	81,662
S8B (đun 9 giờ)	200	282	0,709	80,518
S83A (đun 3 giờ, sau 3 tháng)	121	214	0,565	64,545

Bảng 8: chỉ số Iodine giảm khi đun nóng dầu







Kết luận:

- Có thể dùng quang phổ FT – Raman để khảo sát dầu thực phẩm, tín hiệu Raman yếu ở nhóm chức – OH ( $H_2O$ ) lại là điều kiện tốt vì đối với dầu thành phẩm chưa khử hết nước, phổ Raman sẽ ít bị ảnh hưởng bởi phổ dao động của nước.
- Máy quang phổ FT – Raman EQUINO – X55 không hủy mẫu khi phân tích, lượng mẫu sử dụng ít so với các phương pháp phân tích khác, thời gian ghi phổ nhanh, có thể so sánh nhiều phổ trên máy. Đây là một lợi điểm so với các phương pháp phân tích khác.
- Vân phổ đặc trưng cho acid béo chưa no của dầu thực phẩm là:  $1.658cm^{-1}$ .
- Đã thiết lập được đường biểu diễn cường độ Raman theo chỉ số Iodine. Từ đường biểu diễn này ta có thể xác định được chỉ số Iodine cho các loại dầu bất kỳ khác.
- Dưới ảnh hưởng của nhiệt độ (đun nóng dầu), một số tính chất vật lý của phổ sẽ thay đổi như: tần số bị dịch chuyển, độ bán rộng thay đổi, cường độ Raman giảm.
- Khả năng dinh dưỡng của dầu béo ngoài việc chọn dầu, hạn sử dụng, còn tùy thuộc vào cách sử dụng và bảo quản.

Chiên nóng dầu trong nhiều giờ hoặc chiên đi chiên lại nhiều lần, chỉ số Iodine bị giảm đi rất nhiều, khả năng tiêu hóa bị chậm.

- Dầu đã mở nắp ra không nên để lâu (bị thủy phân, bị oxy hoá tác dụng của ánh sáng, của tạp chất còn trong dầu, độ nhớt tăng lên dẫn đến ôi dầu). Khi chiên nóng, chỉ số Iodine càng giảm mạnh.

## STUDYING COOKING OIL AND SALAD OIL USING FT – RAMAN SPECTROSCOPY

Tran thi Kim Phuong, Nguyen van Den  
University of Natural Sciences – VNU-HCM

**ABSTRACT:** The physical and chemical characters of oil and Iodine value are determined. We recorded Raman spectra and made the experimental curve in order to determine Iodine value for some kinds of oil. Then these oils are boiled, we check Iodine value again. After then, we found that Raman spectra are moved due to the temperature.

### TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]: Dược điển Việt Nam – tập 1 – Nhà xuất bản Y học – 1971
- [2]: Introductory Raman Spectroscopy – John R. Ferraro Kazuo Nakamoto
- [3]: Kiểm nghiệm lương thực, thực phẩm – Phạm Văn Sổ, Bùi Thị Thu Nhuận – Khoa Hóa thực phẩm – Đại học Bách khoa Hà Nội 1991
- [4]: Dầu mỡ trong sản xuất và đời sống – GS Chu Phạm Ngọc Sơn
- [5]: Sổ liệu nhà máy dầu Tường An
- [6]: Cấu trúc phổ Phân tử – GS Lý Hòa
- [7]: Luận văn Thạc sĩ – Trần Thị Kim Phượng.