

婴幼儿奶粉的 FTIR 分析与鉴定

邓月娥^{1,2}, 周群², 孙素琴^{2*}

1. 河南科技学院化工系, 新乡 453003

2. 生命有机磷化学及化学生物学教育部重点实验室, 清华大学化学系, 北京 100084

摘要:采用傅里叶变换红外光谱法(FTIR)获得了6种婴幼儿奶粉的红外光谱及其二阶导数谱。奶粉中的脂肪(1747cm^{-1} 、 2854cm^{-1} 、 2926cm^{-1})、蛋白质(1658cm^{-1} 、 1540cm^{-1})和糖($1200\sim 900\text{cm}^{-1}$)等主要营养成分具有明显的红外指纹特征。麦芽糊精、蔗糖和乳糖同样具有明显的指纹特征,随着添加量的不同而改变。同一厂家不同类型的婴幼儿奶粉,脂肪、蛋白质和糖含量差异较大,红外光谱差异较显著;不同厂家相同类型的婴幼儿奶粉的红外光谱差异较小,但其二阶导数谱具有明显的指纹特征。该方法简便、快速、可直观的评价奶粉的品质优劣。

主题词 傅里叶变换红外光谱; 二阶导数谱; 奶粉; 脂肪; 蛋白质; 糖

引言

婴幼儿奶粉是为了满足婴幼儿的营养需要,在普通奶粉的基础上参照人母乳成分及婴幼儿正常发育的营养需要调配而成的奶制品,因此也称配方奶粉或母乳化奶粉^[1]。其质量如何直接影响婴幼儿身体的正常发育,严重的还会危及生命安全,例如安徽阜阳"大头娃娃"事件等。因此,建立简单、快速的奶粉品质鉴定方法对于杜绝市场上出现的劣

质奶粉具有重要意义。目前鉴别奶粉的方法主要中凯氏定氮法、高效液相色谱法、近红外光谱法^[2]及感观鉴别法等。但由于奶粉加工配方、工艺和设备不同,奶粉的颗粒大小、颜色等物理性质和化学组成差异较大,奶粉综合指标检测的难度较大。傅里叶变换红外光谱法(FTIR)具有宏观整体鉴定复杂体系的优点以及无损快速的特点,目前多用于药用动、植物等领域的真伪优劣鉴别^[3~4]。运用红外光谱法及其二阶导数谱对奶粉进行质量检测无需分离提取,可快速无损地对样品进行整体检测,结果直观准确。

1 实验部分

1.1 仪器条件

分析采用 Perkin Elmer 公司的 Spectrum GX 傅里叶变换红外光谱仪(Fourier transform infrared spectroscopy, FTIR), DTGS 检测器, 分辨率为 4cm^{-1} , 扫描累加 16 次。

1.2 样品来源

选择商场销售的广州美赞臣有限公司、大昌洋行上海有限公司(德国郝福市)生产或经销的不同种类婴幼儿奶粉样品 6 份,它们均为国家质检总局公布的符合我国食品卫生安全标准产品,样品详细情况见表 1。

Table 1. The samples of infant powdered milk

序号	名称	脂肪(%)	蛋白质(%)	糖(%)	批号	生产厂家
1	美素力婴儿 配方奶粉 1	27.0 (亚油酸 3.4)	10.8	57(乳糖、 葡萄糖浆固体)	20030226	德国郝福市(大昌洋行 上海有限公司经销)
2	美素乐较大婴儿 配方奶粉 2	21.5 (亚油酸 2.7)	15	57.3(蔗糖、 葡萄糖浆固体)	20030502	德国郝福市(大昌洋行 上海有限公司经销)
3	美索高成长 配方奶粉 3	18.4 (亚油酸 2.4)	22.1	48.6(蔗糖、 麦芽糖糊精)	20030617	德国郝福市(大昌洋行 上海有限公司经销)
4	安婴儿婴儿 配方奶粉	29 (亚油酸 4.7)	11	56(乳糖)	20040402	广州美赞臣有限公司
5	安儿宝高蛋白 成长奶粉	15.0 (亚油酸 1.6)	17.8	61(乳糖、蔗糖、 玉米糖浆固体)	20040509	广州美赞臣有限公司
6	安儿键儿童 成长奶粉 4	11.1 (亚油酸 2.7)	17.9	64(乳糖、蔗糖、 玉米糖浆固体)	20040510C	广州美赞臣有限公司

1.3 实验过程与数据处理

取少量样品研磨后添加KBr研匀压片，进行普通的FTIR测定，光谱扫描范围4000~400 cm⁻¹，采用Perkin Elmer公司的Spectrum v3.02操作软件进行数据采集及谱图处理；二阶导数谱采取13点平滑。

2 结果与讨论

2.1 相同品牌不同种类奶粉红外谱图分析

2.1.1 德国郝福市婴幼儿奶粉红外谱图分析

德国郝福市生产的美索力婴儿配方奶粉1(0~0.5岁)、美索乐较大婴儿配方奶粉2(0.5~3岁)和美索高成长配方奶粉3(1~3岁)三种婴幼儿奶粉的红外谱图如图1所示。可看出奶粉中脂肪、蛋白质和糖等主要营养物质所对应的吸收峰的强度与样品中该成份的相对含量成正比。其中，脂肪的特征峰为2925±1 cm⁻¹及2854±1 cm⁻¹处的CH₂

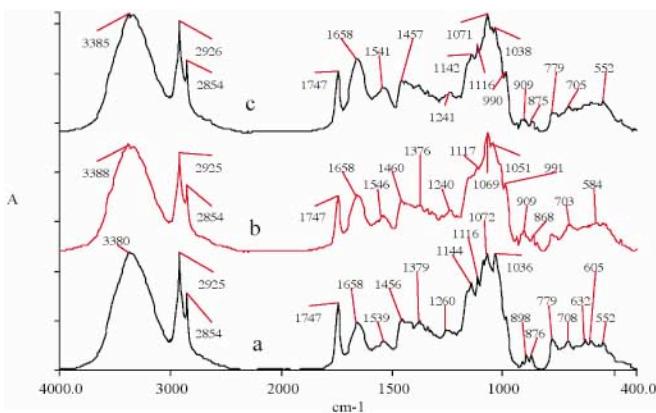


Fig. 1 FTIR spectra of infant powdered milk from Germany
a. infant milk of Frisolac 1 b. follow-on milk of Frisomel 2
c. growing-up milk of Frisogrow 3

伸缩振动峰和1746±1 cm⁻¹处C=O的伸缩振动峰；蛋白质的特征峰为1680~1630 cm⁻¹对应的酰胺I带C=O吸收峰和1570~1510 cm⁻¹对应的酰胺II带的N-H和C-N吸收峰；糖的特征峰为3800~3200 cm⁻¹区的O-H伸缩振动峰、1200~1030 cm⁻¹处的C-O伸缩振动峰、930~900 cm⁻¹和785~755 cm⁻¹处的环振动峰^[5]。

美索力婴儿配方奶粉1、美索乐较大婴儿配方奶粉2和美索高成长配方奶粉3三种婴幼儿奶粉的2925 cm⁻¹、2854 cm⁻¹和1746 cm⁻¹峰高依次降低，1658 cm⁻¹、1539 cm⁻¹峰高依次升高，表明样品中脂肪含量依次降低，蛋白质含量依次升高，与其所标的成分相符(见表1)。三种配

方奶粉的糖特征峰高接近，但峰形不同，表明三者的糖含量接近，但组分有所不同。其中，美索力婴儿配方奶粉1红外谱图中3380 cm⁻¹、1144 cm⁻¹、1116 cm⁻¹、1093 cm⁻¹、1072 cm⁻¹、1036 cm⁻¹等显示的是乳糖特征峰，但在1200~900 cm⁻¹处的C-O伸缩振动吸收峰下部明显比单一乳糖峰光滑、宽且高，表明该配方奶粉中添加的糖类主要为乳糖并有适量葡萄糖浆固体；美索乐较大婴儿配方奶粉2和美索高成长配方奶粉3两种奶粉中既有3388 cm⁻¹、1069 cm⁻¹、1051 cm⁻¹及991 cm⁻¹等蔗糖的特征峰，也有1117 cm⁻¹、1017 cm⁻¹等乳糖的特征峰，同样1200~900 cm⁻¹处的C-O伸缩振动吸收峰下部明显比乳糖、蔗糖等峰光滑、宽且高，表明两种配方奶粉中所含糖类物质应该是蔗糖、乳糖和葡萄糖浆固体或麦芽糖糊精的混合物，与产品所标的成分相符(见表1)。

另外这三种奶粉在3010 cm⁻¹附近均可见有一很小的尖峰，为C=C-H中的碳氢伸缩振动峰，表明它们均含有不饱和的脂肪酸如亚油酸、亚麻酸等，也与其所标的成分相符(见表1)。

2.1.2 美赞臣婴幼儿奶粉红外谱图分析

美赞臣牌的安婴儿婴儿配方奶粉(0~1岁)、安儿宝高蛋白成长奶粉(1岁以上)、安儿健儿童成长奶粉(3~6岁)三种配方奶粉的红外谱图如图2所示，脂肪的特征峰峰

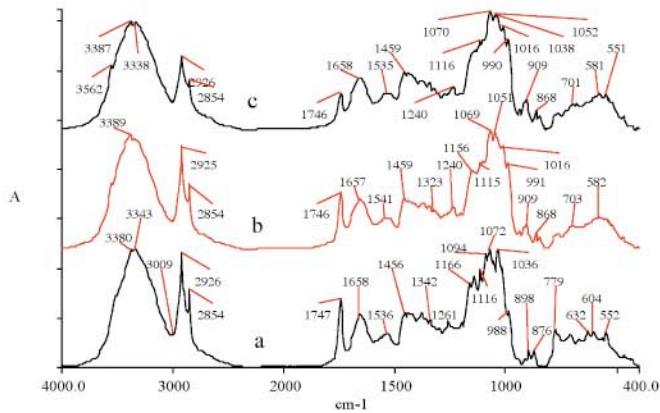


Fig. 2 FTIR spectra of infant powdered milk from Meadjohnson
a. infant milk of Enfamil b. high protein growing-up milk of Enfagrow c. fortified milk of Enfakid

高随适用人群年龄的增加而明显降低，表明它们的脂肪含量逐渐减少；蛋白质的特征峰变化不明显，表明它们的蛋

蛋白质含量差别不大；安婴儿婴儿配方奶粉中所含糖类主要是乳糖和适量糊精类物质；安儿宝高蛋白成长奶粉和安儿健儿童成长奶粉中所含糖类物质是乳糖、蔗糖和玉米糖浆固体等。另外，在 3009 cm^{-1} 附近的小尖峰也表明它们均含有亚油酸、亚麻酸等物质。上述结论与实际标量基本相符（见表1）。

2.2 不同品牌同类奶粉红外谱图分析

2.2.1 婴儿配方奶粉红外谱图分析

从图1和图2中可看出，美索力婴儿配方奶粉1和安婴儿婴儿配方奶粉的一维红外谱图非常相似，只是在蛋白质的酰胺II带处有3个波数的差别，前者在 1536 cm^{-1} ，后者在 1539 cm^{-1} ，不易区分。但通过对 $800 - 550\text{ cm}^{-1}$ 的指纹区求其二阶导数谱将二者区分开，两者在 769 cm^{-1} 、 739 cm^{-1} 、 674 cm^{-1} 、 663 cm^{-1} 、 577 cm^{-1} 峰附近有较明显差异，如图3所示。

2.2.2 较大婴儿配方奶粉红外谱图分析

从图1和图2中也可看出，美索乐较大婴儿配方奶粉2和安儿宝高蛋白成长奶粉的红外谱图也非常相似，同样可通过850—550 cm⁻¹指纹区求其二阶导数谱将它们区别开，两者在820 cm⁻¹、770 cm⁻¹、751 cm⁻¹、722 cm⁻¹、657 cm⁻¹、622 cm⁻¹、598 cm⁻¹等处有所不同，如图4所示。

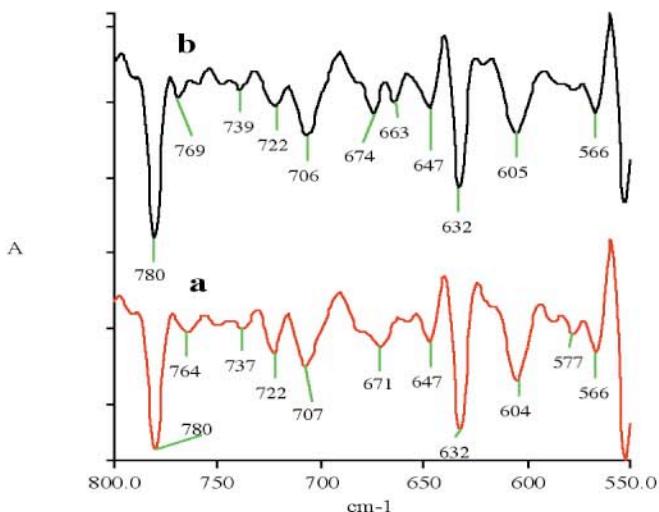


Fig. 3 Second derivative infrared spectra
of infant milk

- a . infant milk of Enfamil
- b . infant milk of Frisolac 1

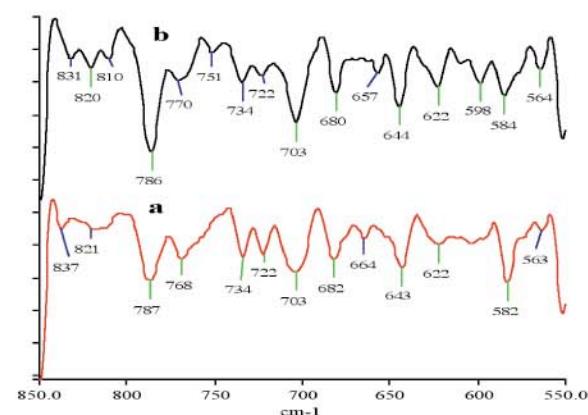


Fig. 4 Second derivative infrared spectra
of follow-on milk

2.2.3 幼儿成长配方奶粉红外谱图分析

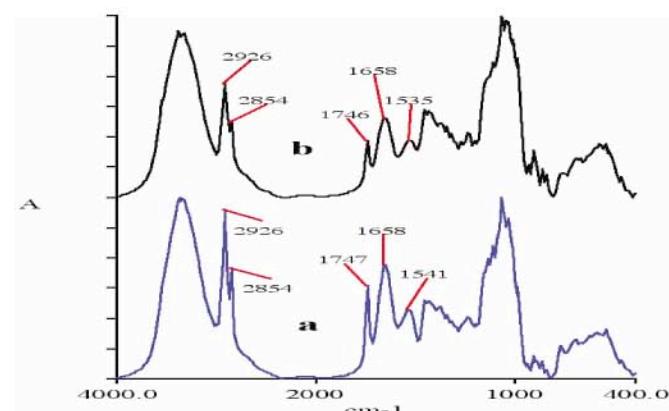


Fig. 5 FTIR spectra of growing-up milk
 a. growing-up milk of Frisogrow 3
 b. fortified milk of Enfakid

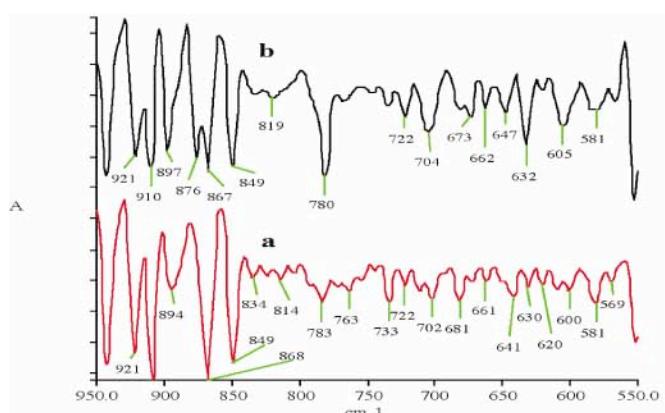


Fig. 6 Second derivative infrared spectra of growing-up milk
 a. fortified milk of Enfakid
 b. growing-up milk of Frisogrow 3

从图5可以看出美素高成长配方奶粉3中 2926 cm^{-1} 、 2854 cm^{-1} 、 1747 cm^{-1} 脂肪特征峰与 1658 cm^{-1} 和 1541 cm^{-1} 蛋白质特征峰均高于安儿健儿童成长奶粉4，表明前者的脂肪及蛋白质含量均明显高于后者，与产品实际标量相符（见表1）。

图6显示的是二者在 $950 - 550\text{ cm}^{-1}$ 区域的二阶导数谱，可看出它们之间有明显的差异：美索高成长配方奶粉3在 897 cm^{-1} 、 876 cm^{-1} 、 780 cm^{-1} 、 704 cm^{-1} 、 632 cm^{-1} 等处具有明显的强尖峰，而在安儿健儿童成长奶粉4中只有许多小尖峰。通过二阶导数谱可进一步将两种奶粉区分开。

3 结 论

由于FTIR法能够快速地获得婴幼儿奶粉的红外指纹谱图，并可据此对脂肪、蛋白质、糖等主要营养物质的含量及组分进行综合的定性定量分析，分析速度快，平均分析一个样品只需要几分钟时间，费用低廉，且设备造价相对较低。因此，FTIR法对于奶粉这类复杂体系食品的质量控制及品质分析具有极为明显的优势。

参考文献

- [1] LUO Cheng-xiang (骆承庠). *Technology of Milk and Dairy Products (second edition)*(乳与乳制品工艺学)(第二版). China Agricultural Press (中国农业出版社), 1999.211
- [2] XU Zong-liang, XIA Yuan-jun, GONG Jun(徐宗良, 夏元军, 巩军). *China Diary Industry* (中国乳品工业), 2002, 30(2): 40.

- [3] SUN Su-qin, ZHOU Qun, LIANG Xi-yun, YANG Xian-rong (孙素琴, 周群, 梁曦云, 杨显荣). *Spectroscopy and Spectral Analysis* (光谱学与光谱分析), 2002, 22 (4): 600.
- [4] SUN Su-qin, LIANG Xi-yun, YANG Xian-rong (孙素琴, 梁曦云, 杨显荣). *Chinese Journal of Analytical Chemistry* (分析化学), 2001, 29 (5): 552.
- [5] XIE Jing-xi, CHANG Jun-biao, WANG Xu-ming(谢晶曦, 常俊标, 王绪明). *The Application of Infrared Spectroscopy in Organic Chemistry and Medical Chemistry* (红外光谱在有机化学和药物化学中的应用). Beijing: Science Press (北京: 科学出版社), 2001. 70, 189,302.

*基金项目：科技部“十五”重大科技攻关，“重大技术标准研究”科技基础性工作专项“食品中药与天然产物有效成分检测技术研究”基金(2002DEA20021-4)资助项目。

作者简介：邓月娥，女，1958年生，副教授，河南科技大学。**通讯联系人。

