УДК 535.343.3

ПРИМЕНЕНИЕ ИК-СПЕКТРОСКОПИИ ДЛЯ ОЦЕНКИ ОТНОСИТЕЛЬНОГО СОДЕРЖАНИЯ НЕНАСЫЩЕННЫХ ЖИРОВ В РАСТИТЕЛЬНЫХ МАСЛАХ

© 2020 г. К. В. Березин^{*a*}, К. Н. Дворецкий^{*b*}, *, М. Л. Чернавина^{*a*}, А. В. Новоселова^{*a*}, В. В. Нечаев^{*c*}, А. М. Лихтер^{*d*}, И. Т. Шагаутдинова^{*d*}, В. В. Смирнов^{*d*}, Е. М. Антонова^{*e*}, О. Н. Гречухина^{*f*}

^аСаратовский национальный исследовательский государственный университет, Саратов, 410012 Россия

^bСаратовский государственный медицинский университет, Саратов, 410012 Россия

^сСаратовский государственный технический университет, Саратов, 410054 Россия

^d Астраханский государственный университет, Астрахань, 414056 Россия

^еАстраханский государственный медицинский университет, Астрахань, 414000 Россия

^fКаспийский институт морского и речного транспорта, Астрахань, 414014 Россия

**E-mail: dcn@yandex.ru* Поступила в редакцию 26.04.2019 г. После доработки 08.05.2019 г. Принята к публикации 08.05.2019 г.

Зарегистрированы ИК-спектры пяти образцов масел семян подсолнечника и пяти образцов оливкового масла холодного отжима различных торговых марок в диапазоне $650-3800 \text{ cm}^{-1}$. В рамках методов B3LYP/6-31G(d) построены структурные модели восьми жирных кислот: олеиновой, линолевой, пальмитиновой, стеариновой, альфа-линоленовой, арахидоновой, эйкозапентаеновой и докозагексаеновой, а также триглицеридов первых четырех из вышеописанных кислот. Рассчитаны волновые числа колебаний и интенсивности полос в ИК-спектрах. При использовании супермолекулярного подхода проведено моделирование ИК-спектров оливкового масла и масла семян подсолнечника. Исследована зависимость интенсивности колебательных полос $v_{3ксп} = 914$ и 3009 см⁻¹ от содержания в маслах триглицеридов олеиновой и линолевой кислот. Изучена зависимость интенсивности этих полос от степени насыщенности жирных кислот. Построены экспериментальные и эмпирические зависимости для оценки относительного содержания триглицеридов олеиновой кисло лот в смеси оливкового масла и масла семян подсолнечника. Обсуждается применимость метода теории функционала плотности совместно с ИК-спектроскопией для определения смесей растительных масел.

Ключевые слова: ИК-спектроскопия, методы квантовой химии, триглицериды жирных кислот, супермолекулярный подход, полиненасыщенные кислоты, олеиновая и линолевая кислоты. **DOI:** 10.31857/S1028096020010045

ВВЕДЕНИЕ

В последние годы использование инфракрасной (ИК) спектроскопии с фурье-преобразованием находит применение в качестве аналитического инструмента при анализе пищевых продуктов [1] и, в частности, растительных и животных масел и жиров. В [2–4] с помощью ИК-спектроскопии изучали процесс окисления ряда образцов пищевых масел, нагреваемых в конвекционной печи при 70°С. В [5] с помощью ИК-спектроскопии исследовали качество соевого масла при его обжарке при 180°С. В [6] этим методом проводили мониторинг степени окисления четырех пищевых масел. Биологически активные добавки в пищевых маслах определяли в [7]. С помощью ИК-спектроскопии определяют транс-ненасыщенность масел посредством измерения интенсивности полосы поглощения 967 см⁻¹, этот метод стандартизирован IUPAC (1987), AOCS (1989) и AOAC (1990) [2]. Количественный анализ потенциальных примесей оливкового масла проводился в [8]. Качество оливкового и других масел с применением ИК-спектроскопии и использованием статистического методов многомерного анализа и метода частичных наименьших квадратов определяли в [8–10]. Фальсификация масел в настоящее время является проблемой для пищевой промышленности, особенно в случае дорогостоящих масел, таких как оливковое, и существует потребность в быстрых и простых методах обнаружения фальсификации масла.



Рис. 1. Рассчитанная в рамках метода DFT/B3LYP/6-31G(d) пространственная структура триглицеридов жирных кислот: а – линолевой; б – олеиновой; в – пальмитиновой; г – стеариновой.

По экспериментальным данным [11] известно, что в жирнокислотную основу оливкового масла и масла подсолнечника входят олеиновые (омега-9) и линолевые (омега-6) триглицериды. Линолевая кислота незаменима, т.е. не синтезируется организмом из других кислот, а попадает в него только с пищей. При составлении правильного рациона питания очень важно соблюдать баланс, как между незаменимыми полиненасышенными кислотами омега-3 и омега-6, так и между полиненасыщенными и мононенасыщенными, из которых олеиновая кислота является самой распространенной. Таким образом, экспресс-анализ жирнокислотного состава наиболее употребляемых в пищевом рационе растительных масел необходим не только для выявления их фальсификации, но и для составления правильного рациона питания.

В настоящей работе использован метод ИК-спектроскопии с супермолекулярным моделированием [12] спектральных свойств ряда оливковых и рафинированных масел семян подсолнечника для определения содержания примеси рафинированного подсолнечного масла в оливковом масле холодного отжима путем оценки относительного содержания в их смеси триглицеридов олеиновой и линолевой кислот. Работа является продолжением исследования способов применения колебательной спектроскопии и метода теории функционала плотности для оценки относительного содержания триглицеридов жирных кислот в смеси растительных масел [13].

ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

Для построения теоретических моделей оливкового масла и масла семян подсолнечника были рассчитаны модели триглицеридов четырех основных карбоновых кислот — олеиновой, линолевой, стеариновой и пальмитиновой, составляющих основу этих масел. Расчеты остальных ненасыщенных карбоновых кислот использовали для изучения влияния степени ненасыщенности на интенсивности и положение колебательных полос в ИК-спектрах. Строение вычисленных методом DFT/B3LYP/6-31G(d) моделей триглицеридов карбоновых кислот показано на рис. 1.

Сравнение вычисленных значений геометрических параметров триглицеридов и соответствующих жирных кислот показало, что глицериновая сшивка не оказывает существенного влияния на структуру кислот. Максимальные изменения длин валентных связей С–О и С–С вблизи сшивки составили, соответственно, 0.004 и 0.002 Å, а валентных углов О–С–С и С–С–С 1.4° и 0.1°. Ранее [13] было показано, что глицериновая сшивка слабо оказывает влияние на спектры комбинационного рассеяния света жирных кислот. Это позволяет при теоретическом моделировании таких спектров растительных масел использовать вме-



Рис. 2. Теоретические ИК-спектры триглицерида (1) и линолевой кислоты (2) (утроенная интенсивность), вычисленные методом DFT/B3LYP/6-31G(d).

сто структурных моделей триглицеридов модели отдельных жирных кислот, что существенно экономит время теоретических расчетов.

Сравнительный анализ ИК-спектров некоторых жирных кислот и их триглицеридов (рис. 2) показал различие в положении некоторых полос поглощения и их интенсивностей. Для более удобного сопоставления спектров рассчитанные значения интенсивностей линолевой кислоты были увеличены в три раза. Как видно из рис. 2, наибольшие различия в теоретических спектрах наблюдаются в областях 300-700 и 1000-1200 см⁻¹. Кроме этого, в высокочастотной области спектра линолевой кислоты наблюдается полоса поглощения $v_{\text{теор}} = 3504 \text{ см}^{-1}$, соответствующая, согласно расчету, валентным колебаниям гидроксильной группы ОН, которая отсутствует у триглецирида. В низкочастотной области в спектре триглицерида имеется слабоинтенсивная полоса $v_{\text{теор}} = 342 \text{ см}^{-1}$, которая отсутствует у мономера. Происхождение этой полосы связано с деформационными колебаниями с преимущественной локализацией на глицериновом фрагменте. Полоса $v_{\text{теор}} = 508 \text{ см}^{-1}$ соответствует колебаниям двух типов, один из которых – деформационные колебания, связанные с изменением нескольких валентных углов С-С-С вблизи карбонильных групп, а второй – деформационные колебания с участием гидроксильных групп. Три полосы колебаний, которые по форме аналогичны первой из вышеописанных, имеют в триглицериде очень слабую интенсивность и в теоретическом спектре

практически не видны. Полоса $v_{\text{теор}} = 620 \text{ см}^{-1} \text{ со-}$ ответствует деформационным колебаниям, при которых изменяется валентный угол О-С=О. Полоса $v_{\text{теор}} = 662 \text{ см}^{-1}$ отвечает деформационным колебаниям гидроксильных групп. В области 1000-1200 см⁻¹ в теоретическом спектре тоже наблюдается ряд различий, связанных с глицериновой сшивкой жирных кислот. Так. вместо одной интенсивной полосы валентных колебаний связей С–О $v_{\text{теор}} = 1132 \text{ см}^{-1}$ формируются три отдельные полосы, две из которых, $v_{\text{теор}} = 1150$ и 1182 см⁻¹ имеют относительно высокую интенсивность. Такое разделение связано с неэквивалентными пространственными положениями кислот относительно глицеридной сшивки. Этим же объясняется и небольшое различие в положении полос поглощения, соответствующих валентным колебаниям связей С=О сложноэфирных групп. Аналогичные различия наблюдаются и при сравнении спектров других жирных кислот и их триглицеридов.

Сравнительный анализ спектров основных жирных кислот и их триглицеридов показал, что при моделировании ИК-спектров растительных масел (в отличие от спектров комбинационного рассеяния света) необходимо использовать структурные модели самих триглицеридов основных карбоновых кислот.



Рис. 3. Экспериментальные ИК-спектры масел семян подсолнечника (а) и оливковых масел (б) в области 650-3200 см⁻¹. Цифрами обозначены номера образцов масел.

МЕТОДИКА И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Экспериментальные исследования проводили на ИК-фурье-спектрометре Frontier фирмы Perkin Elmer в диапазоне 650-3800 см⁻¹. Инфракрасные спектры были сняты с использованием приставки НПВО (нарушенного полного внутреннего отражения). Общие условия проведения экспериментов были следующие: атмосферное давление 762 мм рт. ст., температура 25°С, относительная влажность 42%, разрешение прибора 4 см $^{-1}$, режим 32 скана. Для исследования были выбраны пять образцов масел семян подсолнечника и пять образцов оливкового масла, для которых экспериментально определен жирнокислотный состав [14]. Все образцы растительных масел были закуплены в продуктовых магазинах г. Саратова, РФ. Для построения экспериментальной зависимости и тестирования полученных в работе эмпирических зависимостей интенсивности ИК-полос от относительного содержания в смеси масел триглицеридов олеиновой и линолевой жирных кислот дополнительно были зарегистрированы ИК-спектры объемных смесей оливкового масла и масла семян подсолнечника (доля каждого масла в смеси варьировалась от 10 до 90% с шагом 10%).

Расчеты моделей жирных кислот (олеиновой, линолевой, стеариновой и пальмитиновой) и их триглицеридов проводили методом B3LYP/6-31G(d) по программе [15]. Дополнительно для исследования зависимости интенсивности некоторых ИК-полос от степени насыщенности кислот были рассчитаны структуры и ИК-спектры четырех жирных кислот, относящихся к классу омега-3: альфа-линоленовой, арахидоновой, эйкозапентаеновой и докозагексаеновой. Молекулярные модели оливкового масла и масла семян подсолнечника строили на основе четырех моделей

триглицеридов жирных кислот (олеиновой, линолевой, пальмитиновой и стеариновой). Содержание этих триглицеридов жирных кислот в моделях устанавливали таким, чтобы оно соответствовало усредненному значению для пяти исследуемых масел. Затем значения нормировали, чтобы их сумма была равна 100%, так как содержание в маслах других типов жирных кислот не учитывали. Таким образом, в модели оливкового масла содержание триглицеридов олеиновой кислоты составило 81.7%, линолевой – 6.3%, пальмитиновой – 9.2%, стеариновой – 2.7%, а в модели масла семян подсолнечника 19.1, 69.1, 7.2 и 4.6% соответственно.

Теоретическое моделирование процесса фальсификации оливкового масла маслом семян подсолнечника проводили путем изменения взаимного отношения триглицеридов олеиновой и линолевой кислот с учетом общего изменения содержания насыщенных кислот при переходе от модели оливкового масла к модели масла семян подсолнечника. Теоретические ИК-спектры моделей исследуемых масел строили по программе [16]. Полуширину всех лоренцевых контуров задавали равной 10 см⁻¹.

Для лучшего согласия с экспериментом вычисленные значения колебательных волновых чисел были скорректированы с помощью метода линейного масштабирования частот [17]. Интегральную интенсивность экспериментальных полос определяли путем подсчета количества пикселей в ограниченном снизу контуре при разрешении спектрограммы 600 dpi.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Экспериментальные ИК-спектры образцов оливкового масла и масла семян подсолнечника

Волновое число (эксперимент), см ⁻¹	Интенсивность экспериментальных полос (качественная)	Волновое число (теория), см ⁻¹	Теоретическая интерпретация
3009	Слабая	3012	Валентные колебания С–Н ненасыщенных частей цепей
2954	Крыло	2968	Валентные колебания С–Н групп CH ₃
2924	Очень сильная	2952	Валентные колебания С–Н групп СН ₂
2854	Сильная	2897	Валентные колебания С–Н групп CH ₂
1744	Очень сильная	1767	Валентные колебания С=О-связей
1652	Очень слабая	1674	Валентные колебания С=С-связей
1462	Средняя	1475	Ножничные колебания CH ₂ -групп
1420	Крыло	1443	Ножничные колебания СН ₂ -групп
1396	Крыло	1443	Ножничные колебания СН ₂ -групп
1376	Слабая	1400	Маятниковые (плоские) колебания
			С–Н-связей ненасыщенных фрагментов и веерные колебания CH ₂ -групп
1318	Крыло	1339	Веерные колебания CH ₂ -групп
1236	Слабая	1255	Веерные и маятниковые колебания CH ₂ -групп
1160	Очень сильная	1151, 1181	Валентные колебания С–О глицериновой сшивки
1098	Слабая	1121	Деформационные колебания (угловые) глицериновой сшивки
1034	Крыло	1046	Валентные колебания С–С-связей цепей
966	Очень слабая	994	Валентные колебания С–С-связей цепей
914	Очень слабая	910	Валентные колебания С–С-связей между ненасыщенными фрагментами цепей
874	Очень слабая	885	Деформационные колебания цепей
844	Очень слабая	857	Деформационные колебания глицериновой сшивки
722	Сильная	719	Маятниковые (не плоские) колебания связей С–Н ненасыщенных фрагментов и маятниковые колебания групп CH ₂

Таблица 1. Теоретическая интерпретация экспериментального ИК-спектра масла семян подсолнечника (образец номер 3, рис. 3)

показаны на рис. 3. Теоретическая интерпретация экспериментального ИК-спектра одного из образцов масла семян подсолнечника представлена в табл. 1. В качестве аналитических были выбраны следующие две полосы в ИК-спектре. Первая, $v_{_{ЭКСП}} = 914 \text{ см}^{-1}$, согласно расчету, отвечает валентным колебаниям связей С–С между атомами углерода групп CH₂ и атомами углерода, образующими ненасыщенные связи. Вторая, $v_{_{ЭКСП}} = 3009 \text{ см}^{-1}$, соответствует валентным колебаниям С–Н ненасыщенных частей жирнокислотных цепей. Изменение степени ненасыщенности жирнокислотных цепей естественным образом отражается на интенсивности этих полос, что позво-

ляет использовать их для оценки относительного содержания в растительных маслах ненасыщенных кислот.

На рис. 4 представлены теоретические ИК-спектры триглицеридов линолевой, олеиновой, пальмитиновой и стеариновой жирных кислот, а также для сравнения выбранные для анализа экспериментальные и теоретические ИК-полосы растительных масел двух типов (образцы 3 и 8). Как видно из рис. 46, полоса с $v_{
m эксп} = 914$ см⁻¹, отвечающая валентным колебаниям связей С–С между ненасыщенными фрагментами цепей, гораздо сильнее проявляется в спектре подсолнечного масла. Это связано с тем, что интенсивность этой полосы зависит только от концентрации



Рис. 4. Теоретические ИК-спектры триглицеридов линолевой (*1*), олеиновой (*2*), пальмитиновой (*3*) и стеариновой (*4*) жирных кислот (a), а также теоретические (*5*, *6*) и экспериментальные полосы (*7*, *8*) $v_{3\kappaсп} = 914$ и 3009 см⁻¹ для оливкового масла (пунктирная линия) и масла семян подсолнечника (сплошная линия) (6).

триглицеридов полиненасыщенных кислот. Из четырех основных жирных кислот, входящих в состав рассматриваемых растительных масел, эта полоса наблюдается только в спектре полиненасыщенной линолевой кислоты (рис. 5). Следовательно, наблюдаемая разница в ИК-спектрах растительных масел обусловлена тем, что в среднем концентрация линолевой кислоты в масле семян подсолнечника почти в семь раз больше, чем в



Рис. 5. Рассчитанные методом B3LYP/6-31G(d) зависимости интенсивностей ИК-полос $v_{3KCII} = 914 \text{ см}^{-1}$ (треугольники) от числа валентных колебаний N C-С-связей, находящихся между ненасыщенными фрагментами цепи, и $v_{3KCII} = 3009 \text{ см}^{-1}$ (квадраты) от числа валентных колебаний связей С–Н, принадлежащих этим фрагментам. Цифрами обозначены значения для следующих жирных кислот: олеиновая (*1*); линолевая (*2*); альфа-линоленовая (*3*); архидонтовая (*4*); эйкозапентаеновая (*5*); докозагексаеновая (*6*).

оливковом масле. Вторая полоса с $v_{_{ЭКСП}} = 3009 \text{ см}^{-1}$ соответствует валентным С-Н-колебаниям ненасыщенных частей жирнокислотных цепей и, следовательно, проявляется в спектрах всех ненасыщенных жирных кислот, входящих в состав растительных масел. На рис. 5 представлены теоретические зависимости интенсивности рассматриваемой ИК-полосы от числа колебаний ненасыщенных частей жирнокислотных цепей (валентные колебания связей С-Н. входяших в состав С=С-групп). Из рис. 5 видно, что с увеличением степени ненасышенности жирнокислотной цепи интенсивность этой ИК-полосы довольно быстро и линейно возрастает. Для удобства сравнения спектров различных масел между собой интенсивности обеих полос нормировали на интенсивность полосы $v_{_{3KCII}} = 1744$ см⁻¹, которая отвечает валентным колебаниям С=О-связей карбонильных групп и практически не зависит (рис. 3) от длины жирнокислотных цепей и степени их ненасыщенности.

На рис. 6а представлены экспериментальные и теоретические зависимости относительной интенсивности ИК-полосы с $v_{_{3KC\Pi}} = 914 \text{ см}^{-1}$ от соотношений концентраций олеиновой и линолевой кислот для различных образцов оливкового масла и масла семян подсолнечника, а также для их смесей (образцы 5 и 7). Также из рисунка видно, что теоретическая и экспериментальная зависимости относительной интенсивности для различных смесей растительных масел хорошо описываются логарифмической регрессионной моделью (коэффициент детерминации R^2 лежит в интервале от 97.3 до 93.8%). Теоретической зависимость может быть описана уравнением типа Y = $= -0.0079 \ln(X) + 0.0251$, а экспериментальная – уравнением $Y = -0.0055 \ln(X) + 0.0144$, где X -от-



Рис. 6. Зависимости от отношения концентраций олеиновой и линолевой кислот отношения интенсивностей ИК-полос $v_{3\kappa cn} = 914 \text{ cm}^{-1}$ (a) и 3009 см⁻¹ (б) к интенсивности полосы $v_{3\kappa cn} = 1744 \text{ cm}^{-1}$: *1* – полученные в ходе моделирования ИК-спектров десяти образцов растительных масел; *2* – их экспериментальные значения; *3*, *4* – аналогичные теоретические и экспериментальные зависимости для смесей одного из образцов масла семян подсолнечника и оливкового масла; *5* – результаты моделирования эксперимента по смешиванию оливкового масла и масла семян подсолнечника с усредненным жирнокислотным составом. Цифрами на графиках обозначено соотношение концентраций масел в смеси, линиями – результаты аппроксимации данных.

ношение концентраций олеиновой и линолевой кислот, У- отношение интенсивности ИК-полосы на частоте 914 см⁻¹ к интенсивности на частоте 1744 см⁻¹. Зависимость между полученными экспериментально интенсивностями ИК-полосы с $v_{_{3KCII}} = 914 \text{ см}^{-1}$ и их теоретическими оценками представлена на рис. 7. Из рисунка видно, что эта зависимость хорошо описывается линейной регрессионной моделью (коэффициент линейной корреляции *r* = 0.99): *Y* = 0.7018*X* – 0.0032, где *X* и *Y*- теоретические и экспериментальные относительные интенсивности ИК-полосы на частоте $v_{_{3KCII}} = 914 \text{ см}^{-1}$. Эту зависимость можно использовать для предварительной оценки результатов эксперимента по регистрации ИК-спектра на данной частоте для смесей растительных масел с помощью теоретического моделирования.

Полученная зависимость была использована для оценки результатов моделирования эксперимента по смешиванию оливкового масла и масла семян подсолнечника с усредненным жирнокислотным составом (рис. 6а). Зависимость относительной интенсивности ИК-полосы от соотношений концентраций олеиновой и линолевой кислот также хорошо описывается логарифмической регрессионной моделью: $Y = -0.0091 \ln(X) +$ +0.0246 (коэффициент летерминации $R^2 = 99.4\%$). С помощью этой зависимости были оценены результаты эксперимента по смешиванию оливкового масла и масла семян подсолнечника (образцы 3 и 8). Средняя ошибка определения доли оливкового масла в смеси двух масел составила 6.5%. Это погрешность во многом объясняется отличием использованных в эксперименте образцов масел от использованных в регрессионной модели масел с усредненными составами.

Аналогичные результаты для интенсивности ИК-полосы с $v_{_{Эксп}} = 3009 \text{ см}^{-1}$ представлены на



Рис. 7. Взаимосвязь между экспериментальными значениями отношения интенсивностей ИК-полос $v_{3\kappa c \Pi} = 914 \text{ cm}^{-1}$ (*1*, шкала снизу) и 3009 см⁻¹ (*2*, шкала сверху) к интенсивности полосы с $v_{3\kappa c \Pi} = 1744 \text{ cm}^{-1}$ и полученными в ходе моделирования спектров образцов оливкового масла (открытые символы слева) и масел семян подсолнечника (открытые символы справа). Закрашенные символы – результаты для смеси одного из образцов масла семян подсолнечника и оливкового масла. Цифрами обозначено соотношение концентраций масел в смеси, линиями – результаты аппроксимации данных.

рис. 6б. Видно, что в отличие от рассмотренной выше полосы ИК-спектра с $v_{3KCII} = 914 \text{ см}^{-1}$ наблюдается большее различие между экспериментальными данными и их теоретическими оценками. Тем не менее, видно, что на данной частоте как теоретическая, так и экспериментальная зависимости относительной интенсивности для различных смесей растительных масел также хорошо описываются логарифмической регрессионной моделью (коэффициент детерминации R^2 лежит в интервале от 98.8 до 95.6%). Теоретическая зависимость может быть описана уравнением типа $Y = -0.0364 \ln(X) + 0.544$, а экспериментальная — уравнением $Y = -0.00956 \ln(X) + 0.0564$, где *X* – отношение концентраций олеиновой и линолевой кислот, У – отношение интенсивности ИК-полосы на частоте 3009 см⁻¹ к интенсивности на частоте 1744 см⁻¹. Также на рис. 7 отображена зависимость между полученными экспериментально интенсивностями ИК-полосы с $v_{_{3KCII}} = 3009 \text{ см}^{-1}$ и их теоретическими оценками. Видно, что эта зависимость, так же, как и в случае полосы 914 см⁻¹, хорошо описывается линейной регрессионной моделью (коэффициент линейной корреляции r = 0.976): Y = 0.2431X - 0.0773, где Х и У – теоретические и экспериментальные относительные интенсивности ИК-полосы на частоте $v_{3KCII} = 3009 \text{ см}^{-1}$. Эту зависимость также можно использовать для оценки результатов эксперимента по регистрации ИК-спектра на данной частоте для смесей растительных масел с помошью теоретического моделирования.

На рис. 66 также представлены результаты моделирования эксперимента по смешиванию оливкового масла и масла семян подсолнечника с усредненным жирнокислотным составом. Полученная зависимость относительной интенсивности ИК-полосы 3009 см⁻¹ от соотношений концентраций олеиновой и линолевой кислот хорошо описывается логарифмической регрессионной моделью: $Y = -0.0073 \ln(X) + 0.0558$ (коэффициент детерминации $R^2 = 99.4\%$). С помощью этой зависимости были оценены результаты эксперимента по смешиванию оливкового масла и масла семян подсолнечника (образцы 3 и 8). Средняя ошибка определения доли оливкового масла в смеси двух масел составила 7.5%. Это погрешность связана с отличием использованных в эксперименте образцов масел от использованных в регрессионной модели масел с усредненными составами.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Зарегистрированы ИК-спектры пяти образцов масел семян подсолнечника и пяти образцов оливкового масла холодного отжима различных торговых марок в диапазоне 650–3800 см⁻¹. В рамках метода B3LYP/6-31G(d) построены структурные модели восьми жирных кислот: оле-

иновой, линолевой, пальмитиновой, стеариновой, альфа-линоленовой, арахидоновой, эйкозапентаеновой и докозагексаеновой, а также триглицеридов первых четырех из вышеописанных кислот.

При использовании супермолекулярного подхода проведено моделирование колебательного ИК-спектра оливкового масла холодного отжима и масла семян подсолнечника. Установлена функциональная связь между интенсивностью двух экспериментально наблюдаемых ИК-полос $v_{_{эксп}} = 914$ и 3009 см⁻¹ от содержания в маслах триглицеридов олеиновой и линолевой кислот, которая хорошо аппроксимируется логарифмической зависимостью.

Проведено экспериментальное и теоретическое моделирование процесса разбавления оливкового масла холодного отжима маслом семян подсолнечника. В результате получены функциональные зависимости, которые могут быть использованы на практике, как для оценки относительного содержания олеиновых и линолевых кислот в оливковых маслах и маслах семян подсолнечника, так и для оценки доли масла семян подсолнечника в смеси при фальсификации оливкового масла холодного отжима. Средняя ошибка определения доли оливкового масла в смеси двух масел при использовании спектральных полос $v_{эксп} = 914$ и 3009 см⁻¹ составила 6.5 и 7.5% соответственно.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена в рамках государственных заданий высшим учебным заведениям и научным организациям в сфере научной деятельности, полученных от Минобрнауки России (№ 3.9128.2017/БЧ).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. *Cozzolino D.* // Appl. Spectrosc. Rev. 2012. V. 47. № 7. P. 518.
 - https://doi.org/10.1080/05704928.2012.667858
- Guillen M.D., Cabo N. // J. Agric. Food Chem. 1999. V. 47. № 2. P. 709. https://doi.org/10.1021/jf9808123
- 3. *Guillen M.D., Cabo N.* // J. Sci. Food Agric. 2000. V. 80. № 14. P. 2028. https://doi.org/10.1002/1097-0010(200011)80:14<2028: AID-JSFA713>3.0.CO;2-4
- Guillen M.D., Cabo N. // Food Chem. 2002. V. 77. № 4. P. 503. https://doi.org/10.1016/S0308-8146(01)00371-5
- Goburdhun D., Jhaumeer-Laulloo S.B., Musruck R. // Int. J. Food Sci. 2001. V. 52. № 1. P. 31. https://doi.org/10.1080/09637480020027183
- Russin T., van de Voort F.R. // J. Am. Oil Chem. Soc. 2004. V. 81. № 2. C. 111. https://doi.org/10.1007/s11744-004-0867-x

- Ozen B.F., Weiss I., Mauer L.J. // J. Agric. Food Chem. 2003. V. 51. № 20. P. 5871. https://doi.org/10.1021/jf034245h
- 8. Lai Y.W., Kemsley E.K., Wilson R.H. // Food Chem. 1995. V. 53. № 1. P. 95. https://doi.org/10.1016/0308-8146(95)95793-6
- 9. *Tay A., Singh R.K., Krishnan S.S., Gore J.P.* // Lebensm.-Wiss. u.-Technol. 2002. V. 35. № 1. P. 99. https://doi.org/10.1006/fst1.2001.0864
- Ozen B.F, Mauer L.J. // J. Agric. Food Chem. 2002. V. 50. № 14. P. 3898. https://doi.org/10.1021/jf0201834
- 11. *Кодекс Алиментариус*. Жиры, масла и производные продукты. М.: Весь Мир, 2007. 68 с.
- 12. Березин К.В., Шагаутдинова И.Т., Чернавина М.Л., Новоселова А.В., Дворецкий К.Н., Лихтер А. М. // Оптика и спектроскопия. 2017. Т. 123. № 3. С. 472. (Berezin K.V, Shagautdinova I.T., Chernavina M.L., Novoselova A.V., Dvoretskii К.N., Likhter A.M. // Opt. Spectrosc. 2017. V. 123. № 3. Р. 495.) https://doi.org/10.1134/S0030400X17090089
- 13. Березин К.В., Дворецкий К.Н., Чернавина М.Л., Новоселова А.В., Нечаев В.В., Антонова Е.М., Шагаут-

динова И.Т., Лихтер А.М. // Оптика и спектроскопия. 2018. Т. 125. № 9. С. 297. (Berezin K.V., Dvoretskii K.N., Chernavina M.L., Novoselova A.V., Nechaev V.V., Antonova E.M., Shagautdinova I.T., Likhter A.M. // Opt. Spectrosc. 2018. V.125. № 3. Р. 311.)

https://doi.org/10.1134/S0030400X18090059

- 14. https://roscontrol.com/category/produkti/rastitelnoe_maslo/
- 15. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B. et al. Gaussian09, Revision A.02. Pittsburgh PA: Gaussian, Inc. 2009.
- 16. Файфель А.Б., Березин К.В., Нечаев В.В. Программа для моделирования и визуализации колебательных ИК и КР спектров по данным квантово-механических расчетов. Проблемы оптической физики. Саратов: Изд-во ГосУНЦ "Колледж", 2003. 74 с.
- Березин К.В., Нечаев В.В., Кривохижина Т.В. // Оптика и спектроскопия. 2003. Т. 94. № 3. С. 398. (Berezin K.V., Nechaev V.V., Krivokhizhina T.V. // Opt. Spectrosc. 2003. V. 94. № 3. Р. 357.) https://doi.org/10.1134/1.1563679

Application of IR Spectroscopy for the Estimation of the Relative Content of Unsaturated Fats in Vegetable Oils

K. V. Berezin¹, K. N. Dvoretskiy^{2, #}, M. L. Chernavina¹, A.V. Novoselova¹, V. V. Nechaev³, A. M. Likhter⁴, I. T. Shagautdinova⁴, V. V. Smirnov⁴, E. M. Antonova⁵, O. N. Grechukhina⁶

¹Saratov State University, Saratov, 410012 Russia
²Saratov State Medical University, Saratov, 410012 Russia
³Saratov State Technical University, Saratov, 410054 Russia
⁴Astrakhan State University, Astrakhan, 414056 Russia
⁵Astrakhan State Medical University, Astrakhan, 414000 Russia
⁶Caspian Institute of Maritime and River Transport, Astrakhan, 414014 Russia
*e-mail: dcn@vandex.ru

The IR spectra of five samples of sunflower seed oils and five samples of cold-pressed olive oil of various brands were registered in a range of $650-3800 \text{ cm}^{-1}$. Using the B3LYP/6-31G(d) methods, structural models were constructed for eight fatty acids: oleic, linoleic, palmitic, stearic, alpha-linoleic, arachidonic, eicos-apentaenoic and docosahexaenoic, as well as triglycerides of the first four of the above-mentioned acids. The vibrational wave numbers and intensities in the IR spectra were calculated. Using the supermolecular approach, the IR spectra of olive oil and sunflower seed oil were modeled. The dependence of the intensity of the vibration bands with $v_{exp} = 914$ and 3009 cm^{-1} on the content of triglycerides of oleic and linoleic acids in oils was studied. The dependences were constructed in order to estimate the relative content of triglycerides of oleic and linoleic acids in a mixture of olive and sunflower seed oils. The applicability of the density functional theory in conjunction with IR spectroscopy is discussed to determine a mixture of vegetable oils.

Keywords: IR spectroscopy, quantum chemistry methods, triglycerides of fatty acids, supermolecular approach, polyunsaturated acids, oleic and linoleic acids.