

УДК 543.421/.424+635.32

Исследование растительных масел и их купажей методами инфракрасной спектроскопии отражения и рефрактометрии

Д-р хим. наук **А.П. Нечипоренко**, Л.В. Плотникова, У.Ю. Нечипоренко,
М.И. Мельникова, д-р техн. наук **М.В. Успенская**
E-mail: allanech2512@yandex.ru

*Университет ИТМО
191002, Санкт-Петербург, ул. Ломоносова, 9*

Методами рефрактометрии и инфракрасной спектроскопии нарушенного полного внутреннего отражения проведено исследование серии из четырех групп промышленных растительных масел, классифицированных по йодному числу, и ряда двухкомпонентных купажей масел из разных групп с варьируемым соотношением и порядком смешивания компонентов, составленных на основании данных рефрактометрического анализа. Отмечено, что изменение интенсивности характеристических полос в инфракрасных спектрах масел (722; 1653; 3008; 2923 и 2853 см⁻¹) из разных групп и их купажей, в зависимости от состава, отвечает характеру изменения рефрактометрических показателей: преломления, йодного числа и % (относ.) жира в исследуемых сериях. Интенсивность контролируемых спектральных полос и рефрактометрические показатели индивидуальных масел и купажированных систем связаны между собой линейной зависимостью. Показано, что при купажировании масел в зависимости от вида, соотношения и порядка смешивания компонентов, значительно изменяются взаимосвязанные параметры, полученные обоими методами, что позволяет говорить об изменении структуры и размера вновь формирующихся ассоциатов триглицеридов. Это особенно заметно при купажировании масел I (олеиновой) и III (линоленовой) групп. Полученные данные важны для таких отраслей производства и науки, использующих свойства купажированных масляных систем, как пищевая промышленность, медицина, косметология, фармацевтика, фитотерапия.

Ключевые слова: спектральный анализ; электронная спектроскопия отражения; рефрактометрия; инфракрасная спектроскопия; масляные купажи.

DOI: 10.17586/2310-1164-2018-11-1-3-14

The study of vegetable oils and their blends by methods of reflection spectroscopy and refractometry

D.Sc. Alla P. Nechiporenko, Lyudmila V. Plotnikova, Ul'yana Yu. Nechiporenko,
Mariya I. Mel'nikova, D.Sc. Mayya V. Uspenskaya
E-mail: allanech2512@yandex.ru

*ITMO University
9, Lomonosov str., St. Petersburg, 191002, Russia*

Methods of refractometry and infrared spectroscopy frustrated total internal reflection investigation of a series of 4 groups of industrial vegetable oils, classified according to the iodine number, and a number of two-component blends of oils from different groups with variable ratio and order of mixing the components, based on the data of refractometric analysis. Thus, it is noted that the change in intensity of characteristic bands in the IR spectra of oils (722; 1653; 3008; 2923 and 2853 cm⁻¹) from different groups and their blends, depending upon composition, meets the character of changes of the refractive index profile refractive index, iodine value and % (relative.) fat in the test series. The intensity of the monitored spectral bands and ri indices of the individual oils and blended systems are linked by a linear dependence. It is shown that when blending oils, depending on the type, ratio and order of mixing the components vary greatly correlated parameters from both methods, which allow to talk about changing the structure and size of the newly formed associates of triglycerides. This is especially noticeable when blending oils I (oleic) and III (linolenic) groups. The data obtained can be useful for Oracle production and science, which uses the properties of the blended oil systems, such as medicine, cosmetology, farmaceutika, herbal medicine, food industry.

Keywords: spectral analysis; electronic spectroscopy of reflection; refractometry; infrared spectroscopy; oil blends.

Введение

Мир растительных масел необычайно разнообразен по специфически индивидуальному составу питательных и широкому спектру биологически активных веществ, обладающих синергизмом и богатым комплексом различных пищевых, профилактических и фитотерапевтических функций и свойств [1–3]. Однако, несмотря на все это многообразие, не существует в природе масла с идеальным составом, который полноценно обеспечил бы организм человека нужным количеством и правильным соотношением жизненно необходимыми, незаменимыми (эссенциальными) жирными моновенасыщенными (МНЖК) и полиненасыщенными (ПНЖК) кислотами [3, 4].

Главным критерием оценки биологической и пищевой ценности, а также идентификации природного происхождения растительных масел является жирно-кислотный состав их триглицеридов, который в подавляющем большинстве случаев отличается преобладанием одних жирных кислот и небольшим содержанием или отсутствием других, что положено в основу групповой классификации масел по йодному числу [1]. Наряду с работами селекционеров по созданию масличных культур с заданным жирно-кислотным составом, в настоящее время широкое распространение получили методы генной инженерии [5, 6]. Кроме того, в последние годы возрождается производство традиционно русских, но подзабытых конопляного и рыжикового пищевых масел, содержащих большое количество линоленовой кислоты. Однако в последние полтора–два десятилетия для секторов здорового питания, фармакопей, косметологии, медицины эффективным технологическим приемом коррекции жирно-кислотного состава растительных масел считается их купажирование (получение смесей) с использованием в качестве основы оливкового и льняного, обеспечивающих основное содержание жирных кислот ω -6 и ω -3 [7]. Кукурузное, виноградное, кедровое, горчичное, кунжутное, подсолнечное и хлопковое масла, а также нетрадиционные для отрасли масла тыквы, арбуза, расторопши, сурепки и др. рекомендуются в качестве дополнительных, корректирующих компонентов.

Традиционными методами, с практически вековой историей анализа качества масел и продукции масложировой промышленности, являются химические методы определения чисел – перекисного, йодного, кислотного, омыления, а также степени их окисленности и пр. [1]. Однако в последние десятилетия явно выражена тенденция замены их менее трудоемкими современными физико-химическими инструментальными экспресс-методиками. В настоящее время из инструментальных методов для контроля качества и выявления возможного фальсификата растительных масел наиболее используемыми являются хроматографические (бумажная, тонкослойная, жидкостная) [8] и два оптических метода: рефрактометрия [9, 10] – традиционно один из ведущих методов в масложировой промышленности, поскольку величина показателя преломления является критерием качества масел, в состав которых входит определенный набор жирных кислот и каждая из них обладает характерным для нее показателем преломления, и инфракрасная спектроскопия нарушенного полного внутреннего отражения (ИКС НПВО), лишенная многих недостатков классического варианта [11, 12] и успешно лидирующая во многих отраслях, использующих масложировую продукцию [12, 13].

Отсутствие литературных данных по исследованию оптических свойств купажей растительных масел, а также появление новых технологий производства и новых видов промышленной продукции, предопределило направленность данной работы, которая заключалась в комплексном исследовании серии различных природных масел и их смесей двумя стандартными (в соответствии с ГОСТ Р 54896-2012 Масла растительные. Определение показателей качества и безопасности методом спектроскопии в ближней инфракрасной области) оптическими методами – рефрактометрии и ИКС НПВО, находящихся на разных уровнях практического применения и позволяющих получать воспроизводимые данные.

Целью работы являлось выявление возможности исследования методом ИКС НПВО структурно-химических преобразований масел в составе композиций на основе двух компонентов разной природы.

Объекты и методы исследования

Объектами исследования являлись промышленные рафинированные и нерафинированные природные растительные масла (44 наименования), условно классифицированные по спектру жирных кислот (4 основных группы) в зависимости от типа кислоты [1], доминирующей в их составе и экспериментальные купажи масел из разных групп с варьируемым соотношением компонентов (0–30–50–80–100%).

Колебательные спектры образцов получали методом ИК спектроскопии НПВО на Фурье-спектрометре Tensor 37 фирмы Bruker (Германия), управляемым программным пакетом OPUS со стандартными градуировочными возможностями в диапазоне частот 4000–600 см⁻¹ в формате поглощения.

Измерение методом рефрактометрии показателя преломления (n_D) для натриевой линии спектра $\lambda = 589$ нм, % (относ.) жира и йодного числа (ИЧ), суммарно характеризующего ненасыщенность жирных кислот и жирорастворимых соединений в составе масла, проводилось при 40°C на цифровом рефрактометре АBBЕМАТ-200 фирмы Anton Paar GmbH с модулем автоматического термостатирования исследуемого образца. Результаты представлялись как среднее от трех параллельных измерений. Метод рефрактометрии использовался как базовый при выборе масел для спектрального исследования по группам и купажирования. Оба экспресс-метода просты и не требуют специальной пробоподготовки для проведения анализа.

Результаты и их обсуждение

Известно [1], что уровень потребительских, пищевых и биологических свойств природных масел, полученных даже из одного и того же вида растительного сырья, существенно зависит от таких факторов, как качество исходного сырьевого материала, во многом связанное с климатическими условиями и районом произрастания, условиями сборки и хранения. Не менее важны различия в технических и технологических особенностях индивидуальных промышленных производств и последующих операций: очистки, осветления, повышения антиоксидантных свойств [12, 14, 15] и пр. Не следует исключать и достаточно распространенный фактор фальсификации. В таблице 1 приведены литературные данные по жирно-кислотному составу некоторых наиболее используемых природных растительных масел, из которых видно, что показатели кислотного состава для одного и того же вида масла по данным разных авторов могут варьироваться в достаточно широком диапазоне.

Таблица 1 – Содержание жирных кислот в некоторых наиболее распространенных растительных маслах (в % от общей массы) [16]

Масло	Насыщенные ЖК	МНЖК	ПНЖК		
		олеиновая	линолевая	α -линоленовая	γ -линоленовая *
Рыжиковое	4,0–11,8	10,0–18,7	14,8–24,3	36,7–7,9	33–55
Льняное	8–10	14	25–50	21–45	30
Кедровое	7–10	22,6–25,0	44,0–45,8	0–0,3	18
Конопляное	4,5	14	65	16	4
Соевое	7,2–15,1	32,5–35,6	51,7–57,0	3–8	–
Горчичное	5,4	25–28	14–20	3	10–15
Рапсовое	5	20	14	2–3	–
Сурепковое	4–15	14–32	15–25	2	22,4
Оливковое	9,1–14,2	70–87	4–12	–	нет данных
Подсолнечное	9	33,3	39,8–60	–	нет данных
Кукурузное	11,9	44,8–45,4	41–48	–	нет данных
Пальмовое	40,9–50	35–45	3–13	0–0,5	–
Виноградное	5–12	12–28	58–78	0,4	нет данных
Хлопковое	20–25	30–35	41,7–44	–	нет данных
Кунжутное	14	40	43	–	нет данных
Арахисовое	15–25	40–66	18–33	–	–
Маковое	7,2	28,3	58,5	–	нет данных

* γ -линоленовая кислота содержится также в масле семян бораго (17–25%), черной смородины (10%), шиповника (16–32%), в масле грецкого ореха (3–11%).

Метод рефрактометрии. Анализ литературных данных по жирно-кислотному составу растительных масел и их неоднозначность послужили основанием для проведения исследования методом рефрактометрии расширенного ассортимента промышленной продукции с целью оценки реальных рефрактометрических показателей, на которых базировался выбор конкретных образцов масел при моделировании соответствующих купажированных систем. Результаты анализа экспериментальной серии из 44 промышленных жидких и твердых (баттеры – манго, кокосовое, пальмоядерное, какао,

бабассу) масел различного производства, полученных из растительного сырья разной природы и представленных четырьмя основными группами, классифицированными по йодному числу [1], приведены в таблице 2.

Таблица 2 – Результаты рефрактометрического анализа серии промышленных масел растительного происхождения

Олеиновая группа – I				Линолевая группа – II			
Масло	n_D	ИЧ	% жира	Масло	n_D	ИЧ	% жира
Миндальное	1,4694	120,0	64,8	Кедровое-1	1,4681	119,8	62,7
Персиковое-1	1,4662	100,7	59,8	Подсолнечное-1	1,4681	112,1	62,8
Кужутное	1,4658	98,8	59,3	Виноградное-1	1,4678	110,4	62,3
Кунжутное раф.	1,4656	97,7	59,0	Подсолнечное-2	1,4677	109,4	62,0
Абрикосовое	1,4654	96,3	58,6	Виноградное-2	1,4676	108,9	61,9
Авокадо-1	1,4642	89,5	56,8	Кедровое-2	1,4674	108,1	61,7
Персиковое-2	1,4638	87,1	56,2	Расторопши	1,4668	104,2	60,7
Арбузное	1,4635	85,1	55,7	Сурепковое	1,4665	102,6	60,3
Авокадо-2	1,4633	84,2	55,5	Подсолнечное-3	1,4665	102,5	60,3
Лесной орех	1,4631	82,8	55,1	Кукурузное	1,4664	102,4	60,2
Оливковое-1	1,4620	76,7	53,2	Линоленовая группа – III			
Оливковое-2	1,4617	75,1	53,1	Имбирное	1,4773	167,8	77,5
Грецкий орех	1,4617	75,1	53,1	Льняное-1	1,4756	157,5	74,7
Макадамия	1,4617	74,7	53,0	Льняное-2	1,4739	147,3	72,0
Оливковое-3	1,4616	74,5	52,9	Касторовое	1,4720	135,7	69,0
Пальмитиновая группа – IV				Конопляное	1,4715	132,5	68,1
Хлопковое	1,4648	92,9	57,7	Шиповниковое	1,4707	127,6	66,8
Манго	1,4632	83,3	55,3	Горчичное-1	1,4705	126,3	66,5
Какао	1,4568	47,4	45,8	Рыжиковое	1,4703	125,4	66,2
Пальмоядерное	1,4512	17	37,9	Маковое	1,4683	113,2	63,0
Бабассу	1,4508	15,3	37,5	Ним	1,4681	111,8	62,7
Кокосовое-1	1,4498	9,9	36	Облепиховое	1,4676	109,2	62,0
Кокосовое-2	1,4492	6,7	35,2	Горчичное-2	1,4672	107,0	61,4

Заметные расхождения в ряде случаев между измеряемыми показателями для образцов масел одного вида и отсутствие четких границ между группами (что следует из графической зависимости $ИЧ = f(n_D)$ на рисунке 1), показывает некоторую условность их классификации по йодному числу и показателю преломления, обусловленную влиянием многофакторных причин как природного, так и технологического характера. Однако полученная линейная зависимость увеличения показателя преломления и йодного числа адекватно отражает прирост содержания С=С связей в составе жирных кислот триглицеридов с увеличением степени их ненасыщенности, при переходе исследуемых образцов от группы к группе.

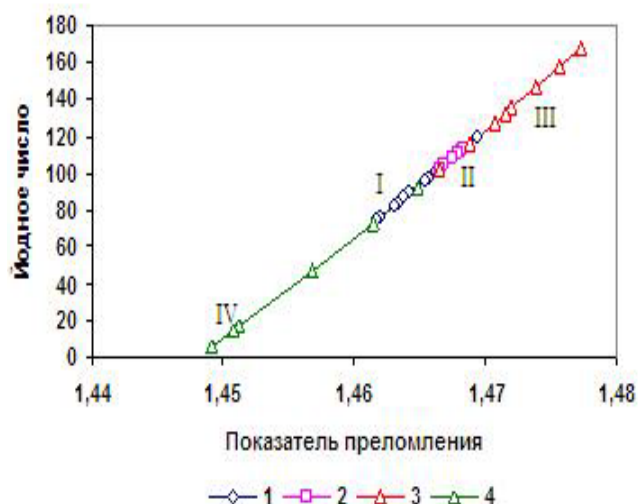


Рисунок 1 – Результаты рефрактометрического анализа экспериментальной серии растительных масел промышленного производства по группам:
I – олеиновая; II – линолевая; III – линоленовая; IV – пальмитиновая

При составлении купажей в качестве базовых, исходя из доступности и максимального различия в рефрактометрических показателях, выбраны масла из первых трех групп – оливковое, подсолнечное и льняное. В качестве второго компонента использованы также жидкие масла I–III групп. При моделировании двухкомпонентных композиций смесей исходили из предполагаемой возможности оценки взаимного влияния на их оптические свойства жирно-кислотного состава пар масел из разных групп и в пределах одной группы, а также порядка их смешивания.

На рисунке 2а приведены данные по изменению йодного числа при смешивании в варьируемых соотношениях (0–30–50–80–100%) оливкового масла (гр. № 1) с кедровым, виноградным и подсолнечным маслами, относящимся к группе № 2, льняным и горчичным (гр. № 3). По этому принципу составлялись композиции на основе подсолнечного (рисунок 2б) и льняного (рисунок 2в) масел.

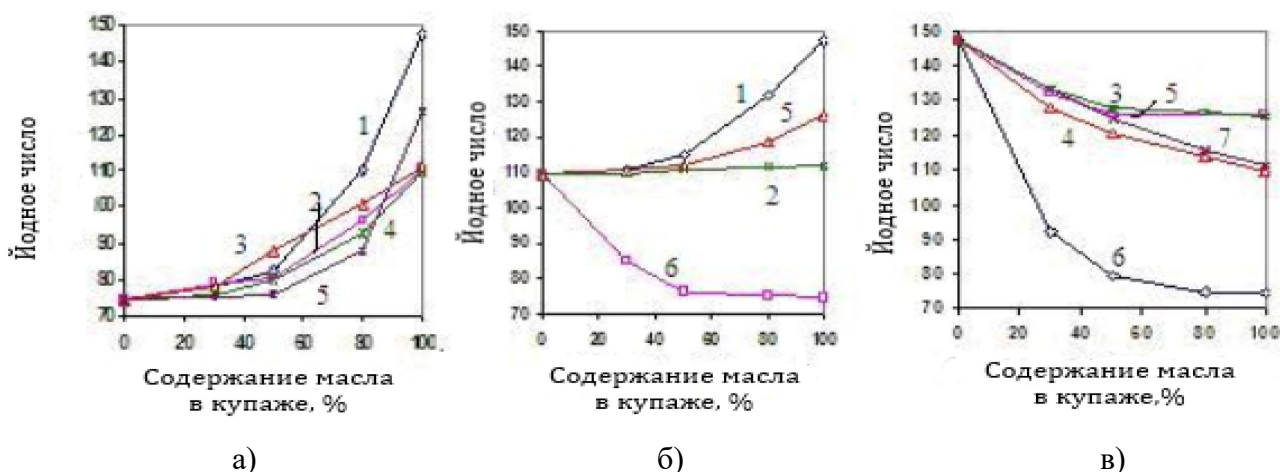


Рисунок 2 – Рефрактометрический анализ двухкомпонентных купажей на основе: а) оливкового; б) подсолнечного; в) льняного масел. Второе масло в составе купажа: 1 – льняное; 2 – виноградное; 3 – кедровое; 4 – подсолнечное; 5 – горчичное; 6 – оливковое; 7 – рыжиковое

Нелинейность и наблюдаемые заметные различия в характере полученных кривых позволяют связать эти проявления в изменении показателя преломления и йодного числа при смешивании масел с изменением структуры и размера триглицеридных ассоциатов и их комплексов [13]; с частичным или полным разрывом межмолекулярных связей в индивидуальных маслах и образованием новых в составе купажа в зависимости от природы смешиваемых компонентов, их жирно-кислотного состава и соотношения; а также, возможно, с индивидуальной Е-витаминной активностью масел в составленных композициях и степенью их окисленности [10–12]. Следует отметить, что именно нелинейность подавляющего большинства полученных экспериментальных зависимостей позволяет говорить об отсутствии механического смешивания и возможности структурно-химических преобразований компонентов в составе масляных композиций.

В большинстве случаев определяющее влияние на характер зависимостей оказывает разница в показателях преломления (ИЧ) смешиваемых масел или их близость. Однако для серии оливкового масла, несмотря на близость рефрактометрических параметров исходных кедрового, виноградного и подсолнечного масел, зависимости для купажей с их участием заметно различаются. Очевидно, это связано с различием их состава по общему спектру жирных кислот, которые в совокупности дают близкие оптические показатели, но индивидуально проявляются в структурных преобразованиях в составе купажей. Наиболее заметна разница в характере кривых для купажей, полученных в результате изменения порядка смешивания оливкового и льняного масел (кр. 1 на рисунке 2а и кр. 6 на рисунке 2в), очень отличающихся не только жирно-кислотным составом, но и устойчивостью к процессам окисления и полимеризации, которая падает с увеличением степени ненасыщенности.

Метод ИКС НПВО. На рисунке 3 приведен общий вид ИК спектров выборки масел из четырех групп по данным рефрактометрического анализа: оливкового, кедрового, льняного и бабассу. Спектры жирных масел, также как и спектры животных жиров по положению максимумов практически накладываются друг на друга, на первый взгляд, снижая их информативность. Однако, наблюдаемые различия в интенсивности большинства полос, особенно слабых, и уширение полосы 722 см^{-1} , дают

основания для более четкого их проявления в рассматриваемом ряду образцов при увеличении выделенных наиболее важных по информативности фрагментов электромагнитного спектра.

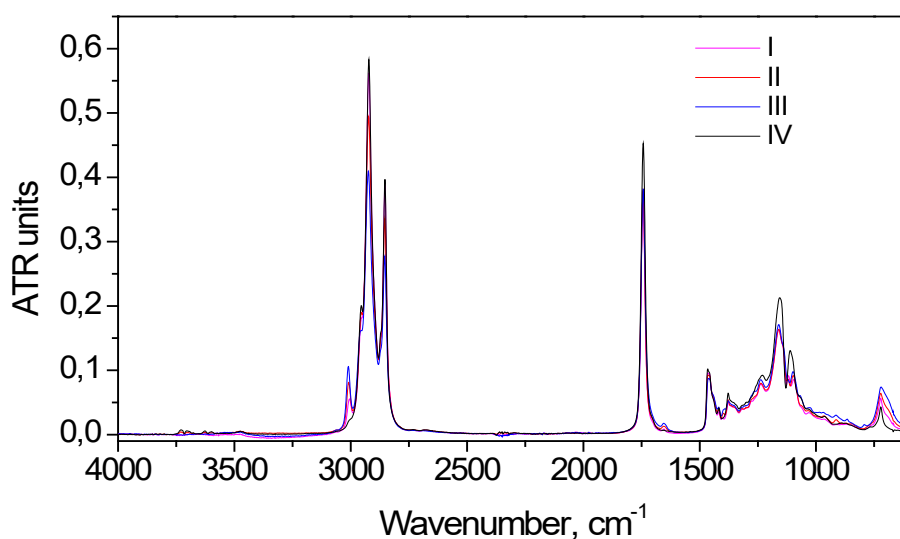


Рисунок 3 – ИК спектры промышленных масел из четырех групп:
I – оливковое, II – кедровое, III – льняное, IV – бабассу

Следует заметить, что изучение характера изменения основных параметров (положение, форма, интенсивность, ширина) именно слабых полос в ИК спектрах биологических тканей растительного и животного происхождения дает эффективные результаты исследователям, работающим в различных медико-биологических направлениях. На рисунке 4 представлены наиболее важные фрагменты спектров (рисунок 3) четырех масел. Первое, на что следует обратить внимание – это логически ожидаемое увеличение интенсивности наиболее слабой полосы, ответственной за проявление колебаний связи $C=C$ (1653 см^{-1}) с увеличением в масле содержания ненасыщенных жирных кислот, а также полос валентных и деформационных колебаний CH группировок при двойной связи: $\nu_{=CH}$ (3008 см^{-1}) и $\sigma_{=CH}$ (722 см^{-1}), соответственно.

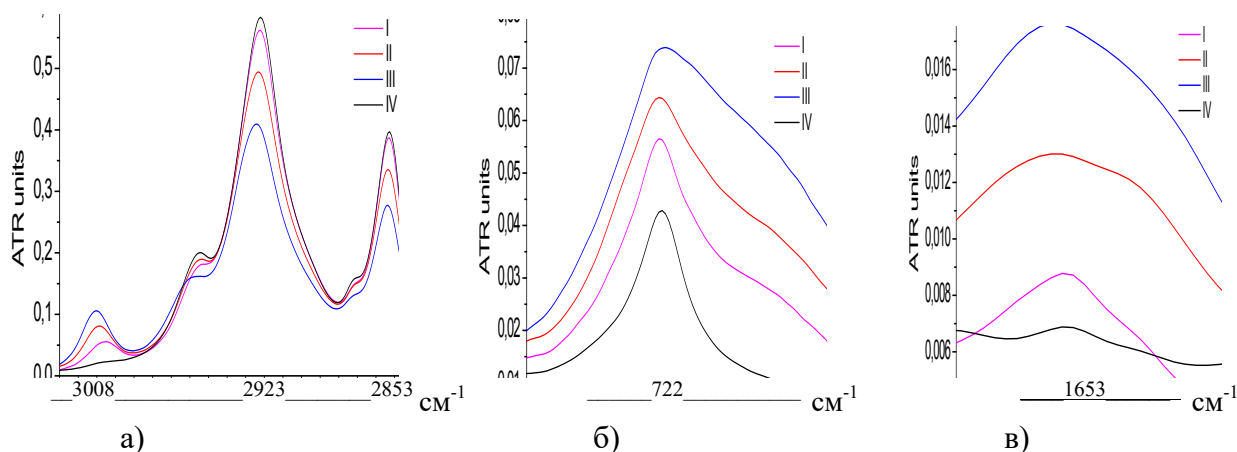


Рисунок 4 – Наиболее информативные фрагменты ИК спектров масел на рисунке 3:

I – льняное; II – кедровое; III – оливковое; IV – бабассу;

а) CH_2 -группировки (2923 и 2853 см^{-1}), $=CH$ при двойной связи (3008 см^{-1});

б) $=CH$ -группы при двойной связи ($\sigma_{=CH} = 722\text{ см}^{-1}$); в) $C=C$ -связь (1653 см^{-1})

Напротив, увеличение количества кратных $C=C$ -связей с ростом ненасыщенности жирно-кислотных остатков в составе триглицеридов, приводящее к уменьшению количества метиленовых CH_2 -групп, выражается в снижении интенсивности достаточно сильных полос их валентных асимметричных (2923 см^{-1}) и симметричных (2853 см^{-1}) колебаний [17, 18]. Следует отметить, что наряду с увеличением интенсивности полосы 722 см^{-1} (рисунок 4б) имеет место ее уширение со сдвигом правой ветви в область более низких частот и небольшим смещением максимума в высокочастотную область в ряду рассматриваемых масел. Более заметны высокочастотные сдвиги максимума 3008 см^{-1} (рисунок 4а). Это наряду с увеличением числа $=CH$ -группировок может указывать на формирование

более объемных структур ассоциатов триглицеридов при переходе от твердого масла бабассу, относящегося к пальмитиновой группе, к наиболее ненасыщенному льняному.

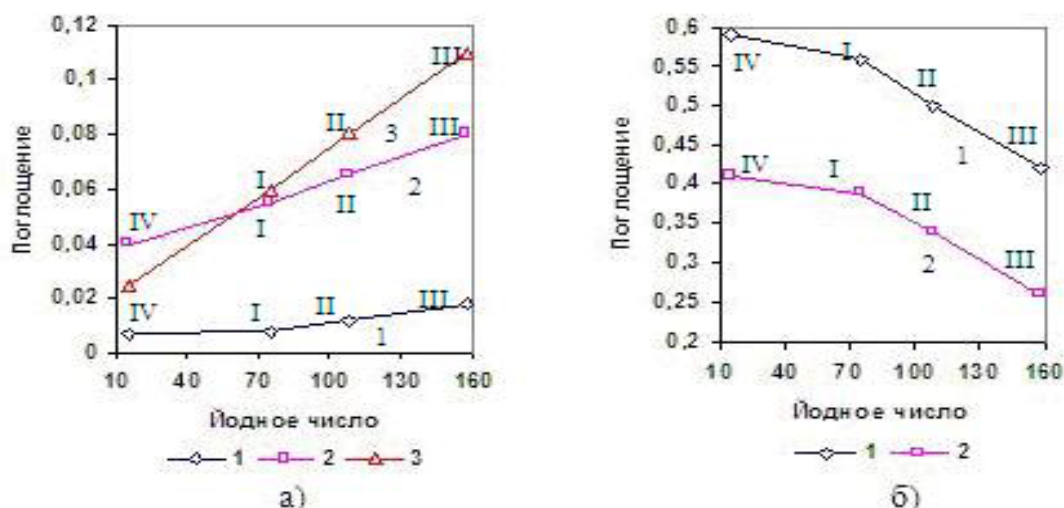


Рисунок 5 – Изменение интенсивности характеристических полос в ИК спектрах растительных масел: I – оливковое; II – кедровое; III – льняное; IV – бабассу; а) 1 – 1653; 2 – 722; 3 – 3008 см⁻¹; б) 1 – 2923; 2 – 2853 см⁻¹

Сопоставление данных, полученных двумя оптическими методами (рисунок 5), показало, что для жидких масел при переходе от оливкового к льняному наблюдается линейный рост полос, обусловленных увеличением числа кратных С=С связей (рисунок 5а) с повышенным содержанием ПНЖК, и линейное снижение интенсивности полос, за появление которых ответственны колебания СН₂-группировок (рисунок 5б). Масло бабассу (гр. IV), относясь к другой категории растительных масел – баттеров, нарушает линейность на данных зависимостях. Результаты, частично представленные на рисунке 6, подтверждают его отмеченную «обособленность». При общей тенденции увеличения высокочастотного сдвига максимумов характеристических полос с увеличением йодного числа, то есть с увеличением степени ненасыщенности жирных кислот в составе жидких масел, баттер не отвечает этой тенденции, хотя по ряду спектральных показателей близок к исследуемому образцу оливкового масла.

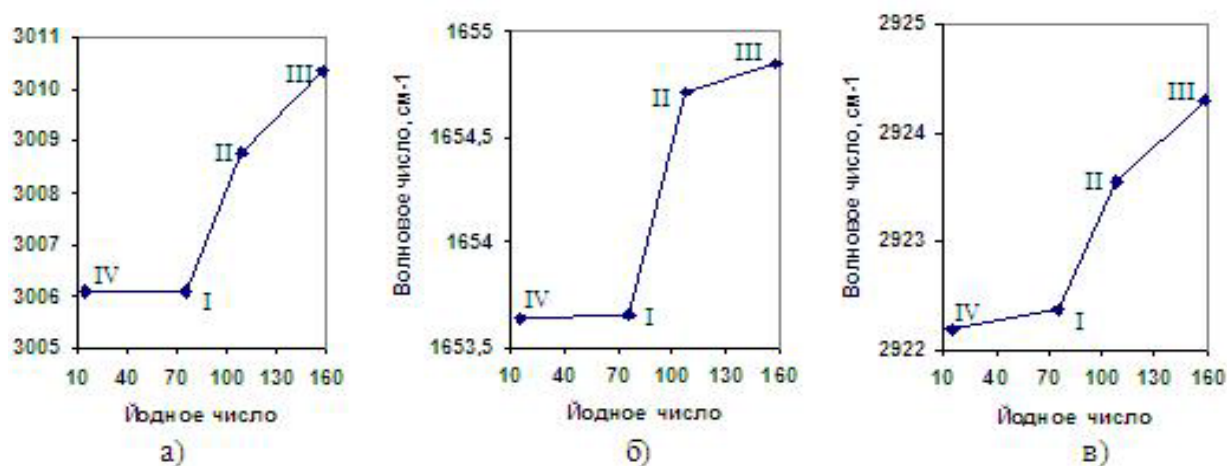


Рисунок 6 – Влияние величины йодного числа растительного масла на положение максимумов характеристических полос: а) 3008, б) 1653, в) 2923 см⁻¹

В данной работе исследования методом ИКС НПВО двухкомпонентных масляных композиций (рисунок 2) иллюстрируются данными, представленными для двух серий купажей с варьируемым соотношением (0–30–50–80–100%) и порядком смешивания компонентов – оливкового и льняного масел: серия I – оливковое + льняное, серия II – льняное + оливковое. Выбор пары масел для иллюстрации обусловлен их максимальным различием в рефрактометрических и спектральных показателях, предопределяющих и максимальную наглядность различий в характеристиках их купажей. Наглядность и разрешение спектров резко снижаются при купажировании масел, принадлежащих одной группе. Однако отмечено, что наиболее заметно различия в составе смесей проявляются в тех же областях спектров, что и для индивидуальных масел. С увеличением ненасыщенности жирных кислот

в триглицеридах и их содержания в купажах увеличивается интенсивность полос 722; 1653 и 3008 см^{-1} и снижается интенсивность полос 2923 и 2853 см^{-1} . Поскольку общий вид ИК спектров обеих серий масляных композиций очень близок к общему виду практически всех жирных масел (рисунок 3), они иллюстрируются соответствующими увеличенными фрагментами на рисунках 7 и 8.

Как следует из представленных данных, порядок смешивания компонентов очень наглядно проявляется в противоположной последовательности расположения спектральных кривых, что согласуется с исследованием этих композиций методом рефрактометрии. В обоих случаях с увеличением доли льняного масла в смеси наблюдается увеличение поглощения в тех областях спектра, за которые ответственны кратные связи, и уширение полосы 722 см^{-1} , отмеченное выше. Однако нелинейный характер изменения интенсивности контролируемых полос в рассматриваемых сериях композиций различен и больше зависит от соотношения компонентов, чем от их индивидуальных рефрактометрических показателей.

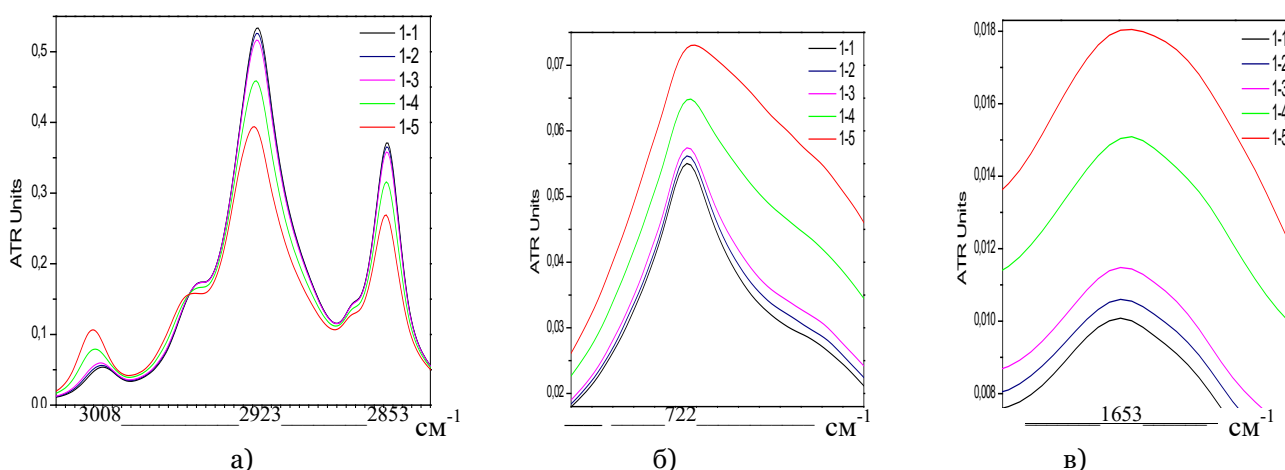


Рисунок 7 – Фрагменты ИК спектров купажей масел серии I (оливковое масло + льняное):
1 – 0; 2 – 30; 3 – 50; 4 – 80; 5 – 100 % льняного масла

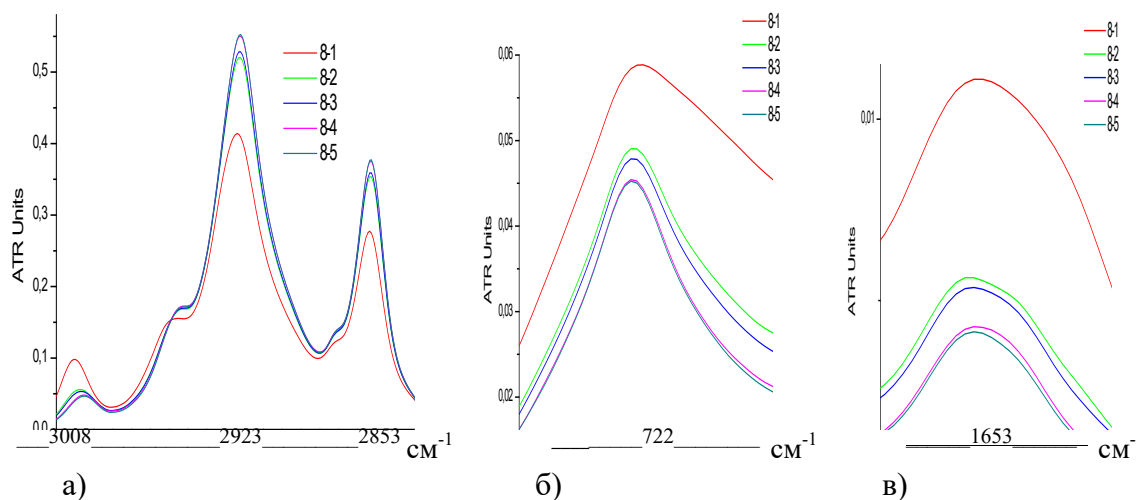


Рисунок 8 – Фрагменты ИК спектров купажей масел серии II (льняное масло + оливковое): 1 – 0; 2 – 30; 3 – 50; 4 – 80; 5 – 100 % оливкового масла

Обработка и анализ полученных данных (рисунок 9) показали, что наиболее ярко и разнообразно изменения интенсивности проявляются в характере кривых для слабых полос 722; 1653 и 3008 см^{-1} , построенных в зависимости от состава композиций и порядка смешивания масел (рисунок 9а, в, г). Причем точки пересечения кривых изменения интенсивности для разных функциональных группировок в спектрах обеих серий различаются по положению на оси абсцисс. Изменение интенсивности всех рассматриваемых полос в зависимости от величины йодного числа носило линейный характер (рисунок 9б). Поскольку основные изменения оптических и спектральных показателей при купажировании масел связаны с изменением не только количества, но и энергетического состояния С=С связей и =СН-групп при них, о чем говорят сдвиги максимумов, исключение факта

механического смешивания компонентов подтверждается. Следует обратить внимание на кривые, приведенные на рисунке 9г, показывающие влияние на интенсивность полосы $C=C$ связей не только состава смеси и порядка смешивания, но и природы компонента. Из этих данных следует, что введение оливкового масла в льняное приводит к заметному и достаточно быстрому снижению интенсивности полос, ответственных за колебания кратных связей в его структуре, в то время как при добавлении льняного масла к оливковому наблюдается практически линейная зависимость. Не случайность этого наблюдения подтверждает аналогичный характер зависимостей 1 и 3 на фрагменте рисунка «в», описывающих изменение поглощения в области деформационных колебаний $=CH$ -группировок (722 см^{-1}). При этом зависимости валентных колебаний (3008 см^{-1}) для этих функциональных групп имеют иной вид, что указывает на различие в механизмах конформационных изменений в парных композициях как в зависимости от соотношения, так и порядка смешивания масел.

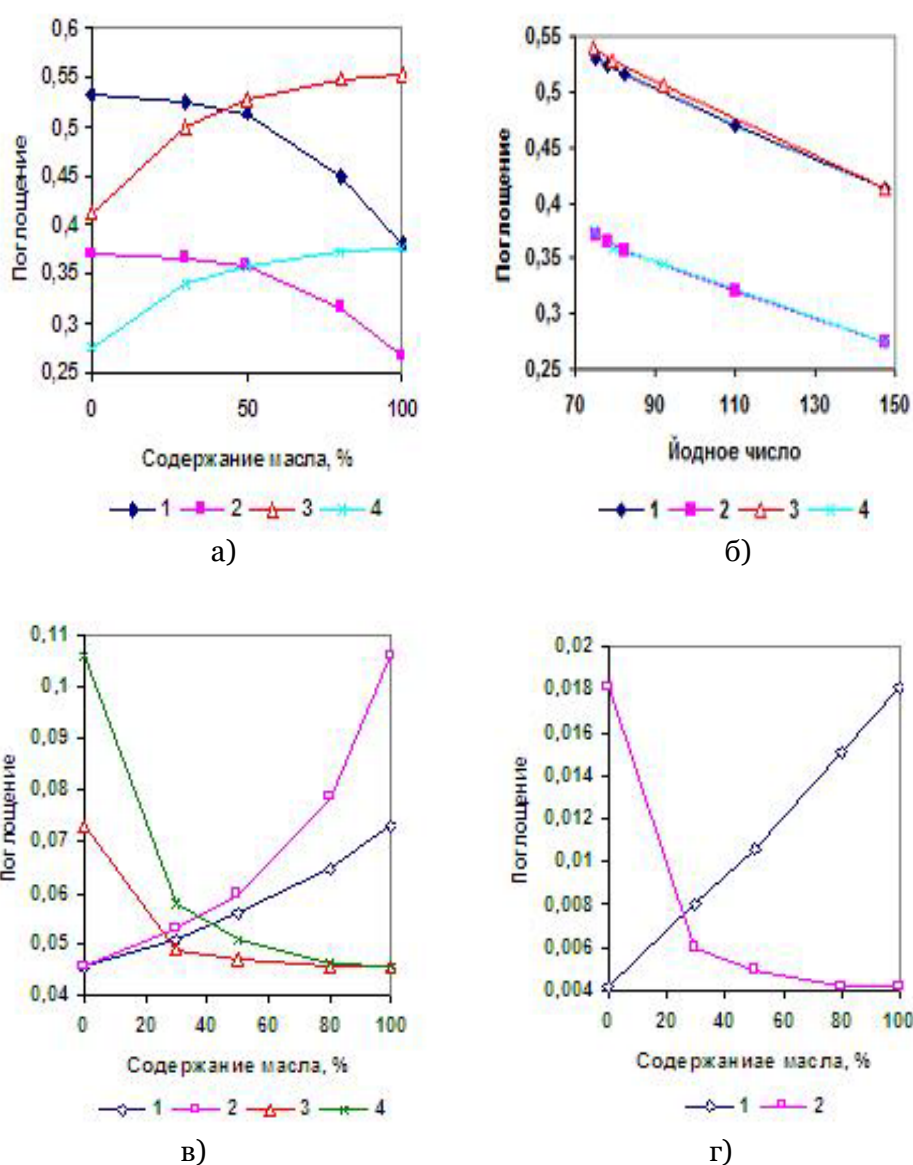


Рисунок 9 – Изменение интенсивности характеристических полос в ИК спектрах купажей растительных масел серий I (1, 2) и II (3, 4); а) $A = f(\text{состава купажей})$; б) $A = f(\text{ИЧ})$: 1; 3 – 2923 см^{-1} ; 2; 4 – 2853 см^{-1} ; в) $A = f(\text{состава купажей})$: 1; 3 – 722 см^{-1} ; 2; 4 – 3008 см^{-1} ; г) $A = f(\text{ИЧ})$ – 1653 см^{-1} (1 – серия I, 2 – серия II)

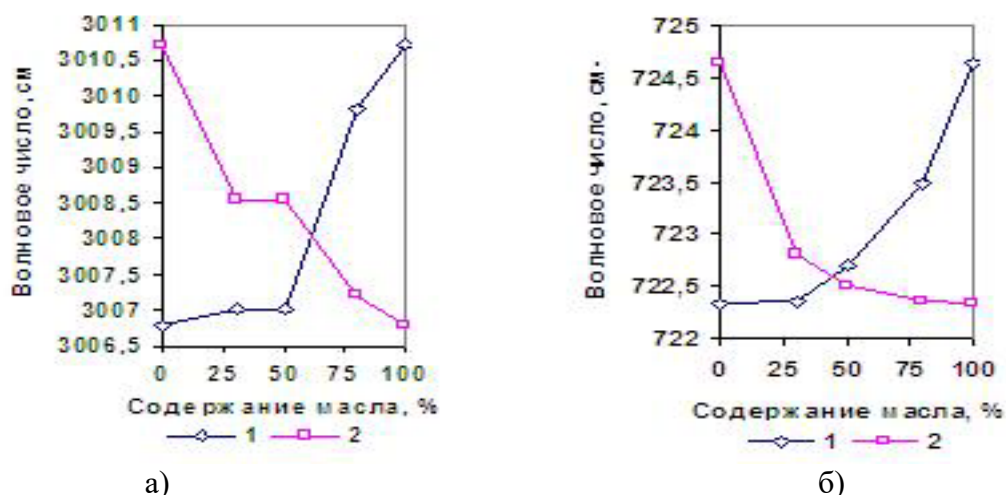


Рисунок 10 – Сдвиги полос 3008 см^{-1} (а) и 722 см^{-1} (б) в зависимости от состава масляных купажей серий I (1) и II (2)

Отмеченные экспериментальные факты также подтверждают возможность разрушения прежних и формирования новых структурных образований смешанных триглицеридов, обусловленных энергетической целесообразностью, стерическими ограничениями и устойчивостью структур исходных компонентов в составе купажируемых систем. Об этом говорит и неоднозначный характер кривых, описывающих направление сдвига максимумов полос поглощения, обусловленных валентными и деформационными колебаниями СН-группировок при двойной связи (рисунок 10). Однако во всех случаях высокочастотный сдвиг имеет место с увеличением содержания в смеси льняного масла с высоким содержанием ПНЖК.

Данные, полученные при комплексном использовании методов рефрактометрии и ИКС НПВО для исследования купажируемых систем растительных масел, могут быть полезны не только для пищевых производств, но и для медицины, косметологии, фармакопеи. Поскольку оптические, а значит реакционные и биохимические свойства масляных купажей, зависящие не только от природы смешиваемых ингредиентов, но и от соотношения и порядка их смешивания, будут различаться, так же, как и сами исходные масла, очевидно, следует учитывать природные особенности индивидуальных масел при получении композиций целевого назначения. Актуальность изучаемого вопроса обусловлена недостатком информации в литературе не только о характере «ассоциативных взаимодействий» между купажируемыми маслами, но и компонентами в составе индивидуальных растительных масел.

Выводы

Исследование серии промышленных масел из разных групп, классифицированных по йодному числу, и их двухкомпонентных купажей методами рефрактометрии и ИКС НПВО показало линейную связь между всеми контролируемыми рефрактометрическими параметрами (показатель преломления, йодное число, относительная жирность) и интенсивностью характеристических спектральных полос, обусловленных колебаниями С=С связей (1653 см^{-1}), валентными и деформационными колебаниями =СН-групп (3008 и 722 см^{-1}), асимметричными и симметричными колебаниями СН₂-группировок (2923 и 2853 см^{-1}). Во всех случаях отмечено увеличение интенсивности слабых полос, связанных с проявлением функциональных группировок с двойными связями и снижение для полос, обусловленных колебаниями метиленовых групп.

Показано, что при купажировании изменение оптических свойств композиций, завися от природы смешиваемой пары масел, носит индивидуальный характер, наиболее заметно проявляющийся при варьировании состава и порядка смешивания компонентов. Отсутствие при этом линейности зависимостей для рефрактометрических показателей указывает на немеханический характер их смешивания. Проявление индивидуальности в изменении интенсивности характеристических полос в ИК спектрах модельных смесей, уширение и смещение их максимумов, свидетельствующих об изменении энергетического состояния функциональных группировок, является экспериментальным подтверждением данных, полученных методом рефрактометрии. Кроме того, различия в характере

зависимостей для валентных и деформационных колебаний, например, =СН-групп может указывать на различие конформационных преобразований при варьировании соотношения и порядка смешивания масел. Это позволяет говорить о структурно-химической трансформации индивидуальных масел в составе купажей с образованием новых ассоциатов триглицеридов и их комплексов разной структуры, размера и конформации в зависимости от соотношения жирно-кислотного состава и порядка смешивания компонентов.

Литература

1. Шиков А.Н., Макаров В.Г., Рыженков В.Е. Растительные масла и масляные экстракты. Технология, стандартизация, свойства. М.: Русский врач, 2004. 264 с.
2. White P.J., O'Brien R.D., Farr W. A. and other. *Flavor quality of fats and oils. Introduction to Fats and Oils Technology*. Champaign, IL: AOCS Press, 2000, pp. 354–357.
3. Прокопенко Л.Г., Бойняжева Л.И., Павлова Е.В. Полиненасыщенные жирные кислоты в растительных маслах // Масложировая промышленность. 2009. № 2. С. 11–12.
4. Кулакова С.Н., Байков В.Г., Бессонов В.В., Нечаев А.П., Тарасова В.В. Особенности растительных масел и их роль в питании // Масложировая промышленность. 2009. №3. С. 16–20.
5. Нечаев А.П. Ключевые тенденции в производстве масложировых продуктов // Продукты и прибыль. 2011. № 2. С. 6–9.
6. Нечаев А.П. Научные основы технологий получения функциональных жировых продуктов нового поколения // Масла и жиры. 2007. № 8. С. 26–27.
7. Степычева Н.В., Фудько А.А. Купажированные растительные масла с оптимизированным жирно-кислотным составом // Химия растительного сырья. 2011. № 2. С. 27–33.
8. Рабина О.А., Степанова Е.Н. Идентификация и обнаружение фальсификации растительных масел методом хроматографии // Вестник Сибирского университета потребительской кооперации. 2014. № 1(8). С. 98–101.
9. Масла растительные: методы анализа. М.: Издательство стандартов, 2001. 454 с.
10. Глазырина Ю.А., Сараева С.Ю., Козицина А.Н., Герасимова Е.Л., Матерн А.И. Оптические методы в фармацевтическом анализе: лабораторный практикум. Екатеринбург: Изд-во Урал. гос. ун-та, 2015. 96 с.
11. Poiana M.-A., Mousdis G., Alexa E., Moigradean D., Negrea M., Mateescu C. Application of FTIR spectroscopy to assess the olive oil adulteration. *Journal of Agroalimentary Processes and Technologies*. 2012, no. 18(4), pp. 277–282.
12. Морозова Ю.П., Титова Т.Ю., Зятьков Д.О. Методы УФ- и ИК-спектроскопии в анализе лекарственных препаратов и растительных масел. Томск: Изд-во Томского гос. ун-та, 2017. 45 с.
13. Растительные масла и масляные экстракты, применяемые в фармации [Электронный ресурс] // Лекция. URL: <https://lektsia.com/6xec6.html> (дата обращения 12.10.2017).
14. Гусева Д.А., Прозоровская Н.Н., Широнин А.В., Санжаков М.А. и др. Антиоксидантная активность растительных масел с разным соотношением омега-6/омега-3 жирных кислот // Биомедицинская химия. 2010. Т. 56(3). С. 342–350 с.
15. Терещук Л.В. Витаминно-антиоксидантная композиция для новых видов комбинированных масел // Известия вузов. Пищевая технология. 2001. №5–6. С. 42–44.
16. Обухова Л.А., Гарагуля Е.Б. Растительные масла в питании. Сравнительный анализ [Электронный ресурс] // Потребительское общество АРГО. URL: <https://www.argo-shop.com.ua/article-9182.html> (дата обращения 12.10.2017).
17. Тарасевич Б.Н. ИК спектры основных классов органических соединений. Справочные материалы. М.: Изд-во Московского гос. ун-та, 2012. 55 с.
18. Преч Э., Бюльманн Ф., Аффольтер К. Определение строения органических соединений. Таблицы спектральных данных. М.: Мир; Бином. Лаборатория знаний, 2006. С. 251–318.

References

1. Shikov A.N., Makarov V.G., Ryshenkov V.E. *Rastitel'nye masla i maslyanye ekstrakty. Tekhnologiya, standartizatsiya, svoistva* [Vegetable oil and oil extracts. Technology, standardization, properties]. Moscow, Russian doctor Publ., 2004. 264 p.
2. White P.J., O'Brien R.D., Farr W. A. and other. *Flavor quality of fats and oils. Introduction to Fats and Oils Technology*. Champaign, IL: AOCS Press, 2000, pp. 354–357.
3. Prokopenko L.G., Belajeva L.I., Pavlova E.V. Polinenasyschennyye zhirnyye kisloty v rastitel'nykh maslakh [Polyunsaturated fatty acids in vegetable oils]. *Fat-and-oil industry*. 2009, no. 2, pp. 11–12.
4. Kulakova S.N., Baykov V.G., Bessonov V.V., Nechaev A.P., Tarasova V.V. Osobennosti rastitel'nykh masel i ih rol v pitanii [Peculiarities of vegetable oils and their role in nutrition]. *Fat-and-oil industry*. 2009, no. 3, pp. 16–20.

5. Nechaev A.P. Klyuchevye tendentsii v proizvodstve maslozhirovykh produktov [The Key trends in the production of oil and fat products]. *Products & profits*. 2011, no. 2, pp. 6–9.
6. Nechaev A.P. Nauchnye osnovy tehnologij poluchenija funkcional'nyh zhirovykh produktov novogo pokolenija [The Scientific basis of technologies for obtaining functional fatty products of new generation]. *Oil and fats*. 2007, no. 8, pp. 26–27.
7. Stepicheva N.V., Fudeco A.A. Kupazhirovannye rastitel'nye masla s optimizirovannym zhirno-kislotnym sostavom [Blended vegetable oil with optimized fatty acid composition]. *Chemistry of vegetable raw materials*. 2011, no. 2, pp. 27–33.
8. Rabina O.A., Stepanova E.N. Identifikacija i obnaruzhenie fal'sifikacii rastitel'nyh masel metodom hromatografii [Identification and detection of adulteration of vegetable oils by chromatography method]. *Bulletin of the Siberian University of Consumer Cooperatives*. 2014, no. 1(8), pp. 98–101.
9. *Masla rastitel'nye: metody analiza* [Vegetable oils: methods of analysis]. Moscow, Standards Publishing House, 2001, 454 p.
10. Glazyrina Y.A., Saraeva S.Y., Kozitsina A.N., Gerasimova E.L., Matern A.I. *Opticheskie metody v farmaceuticheskom analize: laboratornyj praktikum* [Optical techniques in pharmaceutical analysis: a laboratory course]. Ekaterinburg, Ural State University Publ., 2015. 96 p.
11. Poiana M.A., Mousdis G., Alexa E., Moigreadean D., Negrea M., Mateescu C. Application of FTIR spectroscopy to assess the olive oil adulteration. *Journal of Agroalimentary Processes and Technologies*, 2012, no. 18(4), pp. 277–282.
12. Morozova Yu.P., Titova T. Yu., Zyatkov D.O. *Metody UF- i IK-spektroskopii v analize lekarstvennykh preparatov i rastitel'nyh masel* [Methods UV- and IR-spectroscopy in the analysis of pharmaceutical drugs and vegetable oils]. Tomsk, Tomsk state university Publ., 2017. 45 p.
13. Rastitel'nye masla i masljanye jekstrakty, primenjaemye v farmacii [Vegetable oils and oil extracts used in pharmacy. *Lecture*. URL: <https://lektsia.com/6xec6.html> (Accessed 12.10.2017).
14. Guseva D.A., Prozorovskaya N.N., Shironin V.A., Sanzhakov M.A. et al. *Antioksidantnaja aktivnost' rastitel'nyh masel s raznym sootnosheniem omega-6/omega-3 zhirnyh kislot* [Antioxidant activity of vegetable oils with different ratio of omega-6/omega-3 fatty acids]. *Biomed*. 2010, V. 56(3), pp. 342–350.
15. Tereshhuk L.V. Vitaminno-antioksidantnaja kompozicija dlja novykh vidov kombinirovannykh masel [Vitamin and antioxidant composition for new types of combined oils]. *Food technology*. 2001, no. 5–6, pp. 42–44.
16. Obuhova L.A., Garagulja E.B. Rastitel'nye masla v pitanii. Sravnitel'nyj analiz [Vegetable oil in the diet. A comparative analysis]. Consumer society ARGO. URL: <https://www.argo-shop.com.ua/article-9182.html> (Accessed 12.10.2017).
17. Tarasevich B.N. IK spektry osnovnykh klassov organicheskikh soedinenij [The IR spectra of the main classes of organic compounds]. *Reference material*. Moscow, Moscow State University Publ., 2012, 55 p.
18. Prech Je., Bjul'mann F., Affol'ter K. Opredelenie stroenija organicheskikh soedinenij [Determination of the structure of organic compounds]. *Tables of spectral data*. Moscow, Mir:Binomial. Laboratory of knowledge Publ., 2006, pp. 251–318.

Статья поступила в редакцию 12.12.2017