

## ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЛИПИДОВ ЖИВОТНОГО И РАСТИТЕЛЬНОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ

Плотникова Л.В., Нечипоренко А.П., Нечипоренко У.Ю., Мельникова М.И.

Научно-исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики  
пр. Кронверкский, 49, Санкт-Петербург. 197101. РФ; e-mail: od@mail.ifmo.ru, allanech2513@yandex.ru  
Поступила в редакцию: 02.05.2018

**Аннотация.** Методами рефрактометрии и инфракрасной спектроскопии нарушенного полного внутреннего отражения (ИКС НПВО) проведено сравнительное исследование серия промышленных животных жиров и растительных масел разной природы. Отмечена общая линейная зависимость рефрактометрических показателей – преломления и йодного числа для всех рассматриваемых категорий липидов в диапазоне изменения йодного числа от 6,7 до 157,5 единиц. Исследование ИК-спектров растительных масел показало линейную связь между йодным числом и интенсивностью полос, ответственных за валентные колебания С=C-связей ( $1653 \text{ см}^{-1}$ ), СН-группировок при двойной связи ( $\nu_{\text{CH}} = 3008 \text{ см}^{-1}$ ), ассиметричных ( $2923 \text{ см}^{-1}$ ) и симметричных ( $2853 \text{ см}^{-1}$ ) колебаний метиленовых групп, убывающих по мере увеличения степени ненасыщенности жирных масел. Баттеры из этой зависимости выпадают. При анализе спектральных характеристик липидов животного происхождения такой закономерности не отмечено. Наблюдаемый экспериментальный факт объяснен агрегатным состоянием животных жиров, различием их видовой природы, предопределяющей различие в наборе карбоновых кислот, формирующих разные по составу, строению, устойчивости и физико-химическим свойствам триглицеридные ассоциаты.

**Ключевые слова:** животные жиры, растительные масла, рефрактометрия, инфракрасная спектроскопия.

Недостаток литературных данных по жирно-кислотному составу животных жиров, являющемуся базовым критерием оценки их пищевой и биологической ценности, и отсутствие классификации по йодному числу, характеризующему ненасыщенность карбоновых кислот в составе триглицеридов, предопределило параллельное исследование ряда образцов двух категорий липидов – животных жиров и растительных масел. Исследования проводились двумя оптическими методами – рефрактометрии и инфракрасной спектроскопии нарушенного полного внутреннего отражения (ИКС НПВО).

Колебательные спектры образцов получали на Фурье-спектрометре Tensor 37 фирмы Bruker (Германия), управляемым программным пакетом OPUS со стандартными градуировочными возможностями, в диапазоне частот  $4000\text{-}600 \text{ см}^{-1}$  в формате поглощения. Измерение методом рефрактометрии показателя преломления ( $n_D$ ), % (относ.) жирности и йодного числа (ИЧ) для натриевой линии спектра с  $\lambda = 589 \text{ нм}$  проводили при  $40 \text{ }^\circ\text{C}$  на цифровом рефрактометре АВВЕМАТ-200 фирмы Anton Paar GmbH (США) с модулем автоматического термостатирования исследуемого образца.

В таблице 1 представлены результаты исследования методом рефрактометрии оптических характеристик животных жиров разной природы и растительных масел (жирных и баттеров) из четырех групп, классифицированных по йодному числу в зависимости от доминирующей карбоновой кислоты в составе триглицеридов (I – олеиновая, II – линолевая, III – линоленовая, IV – пальмитиновая) [1-3]. Баттеры включены в состав исследуемой серии как твердые липиды растительного происхождения для сравнения с твердыми животными жирами. Все исследуемые образцы промышленного производства.

Обработка полученных данных (рисунок 1) показала, общую линейную зависимость увеличения показателя преломления и йодного числа для животных жиров и растительных масел, характеризующую увеличение степени ненасыщенности карбоновых кислот в составе их триглицеридов. Все исследуемые жиры, имея значительно меньшие значения показателя преломления и йодного числа, располагаются на зависимости  $\text{ИЧ} = f(n_D)$  в достаточно узком интервале и существенно ниже наименее ненасыщенного оливкового масла (группа I), но заметно выше баттеров (группа IV). Несколько более высокие показатели имел жир норки.

**Таблица 1.** Результаты рефрактометрического анализа серии промышленных животных жиров и масел растительного происхождения

Животные жиры				Растительные масла				
Образец	$n_D$	ИЧ	%	Образец	Группа	$n_D$	ИЧ	%
Норковый	1,4625	78,9	54,3	Льняное	III	1,4756	157,5	74,7
Свиной	1,4595	62,2	49,8	Кедровое	II	1,4681	119,8	62,7
Бараний	1,4576	51,7	47,0	Оливковое	I	1,4617	74,5	52,9
Молочный	1,4545	35,0	42,6	Бабассу	IV	1,4508	15,3	37,5
				Кокосовое	IV	1,4402	6,7	35,2

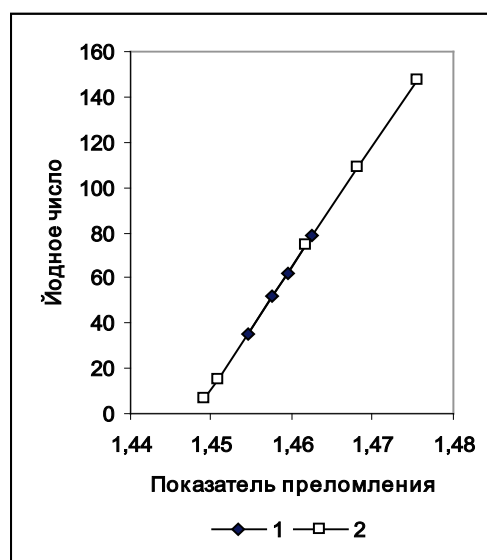


Рисунок 1. Зависимость ИЧ =  $f(n_D)$  для животных жиров (1) и растительных масел (2)

На рисунке 2 приведен общий вид ИК-спектров исследуемых растительных масел из четырех групп: оливкового, кедрового, льняного и бабассу. Их спектры по положению максимумов практически накладываются друг на друга, на первый взгляд, снижая информативность.

Однако, наблюдаемые различия в интенсивности большинства полос, особенно слабых, и уширение полосы  $722\text{ см}^{-1}$ , дают основания для более четкого их проявления в рассматриваемом ряду образцов при увеличении наиболее важных по информативности фрагментов электромагнитного спектра (рис. 3). Первое, на что следует обратить внимание, это логически ожидаемое увеличение интенсивности наиболее слабой полосы, ответственной за проявление колебаний связи  $\text{C}=\text{C}$  ( $1653\text{ см}^{-1}$ ) с увеличением в масле содержания ненасыщенных жирных кислот, а также полос валентных и деформационных колебаний  $\text{CH}$  группировок при двойной связи:  $\nu_{\text{CH}}$  ( $3008\text{ см}^{-1}$ ) и  $\sigma_{\text{CH}}$  ( $722\text{ см}^{-1}$ ), соответственно. Напротив, увеличение количества кратных  $\text{C}=\text{C}$ -связей с ростом ненасыщенности жирно-кислотных остатков в составе триглицеридов, приводящее к уменьшению количества метиленовых  $\text{CH}_2$ -групп, выражается в снижении интенсивности достаточно сильных полос их валентных асимметричных ( $2923\text{ см}^{-1}$ ) и симметричных ( $2853\text{ см}^{-1}$ ) колебаний [4,5]. Следует отметить, что наряду с увеличением интенсивности полосы  $722\text{ см}^{-1}$  (рис. 3б) 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  $3008\text{ см}^{-1}$  (рис. 3а). Это, наряду с увеличением числа  $=\text{CH}$ -группировок, может указывать на формирование более объемных структур ассоциатов триглицеридов при переходе от твердого масла бабассу, относящегося к пальмитиновой группе, к наиболее ненасыщенному льняному.

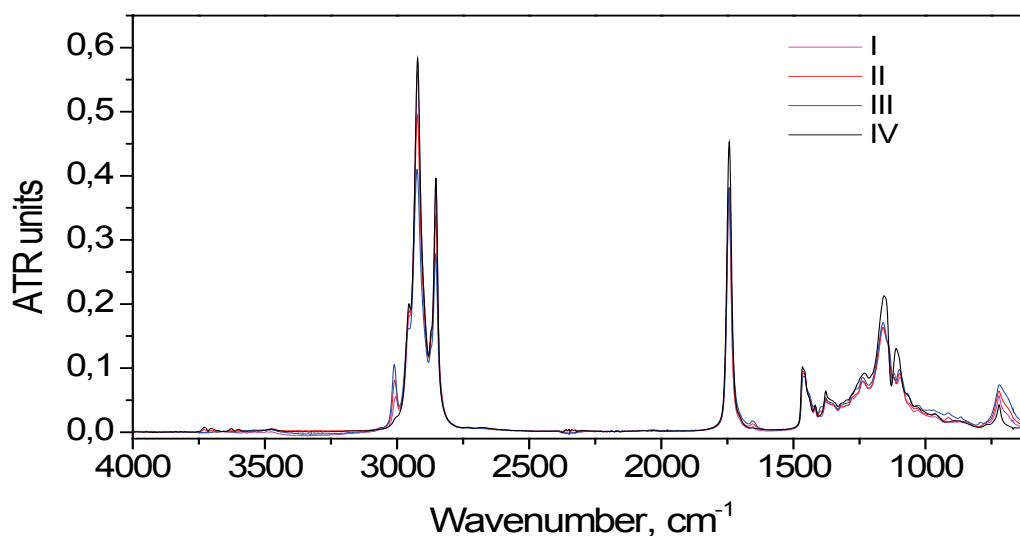
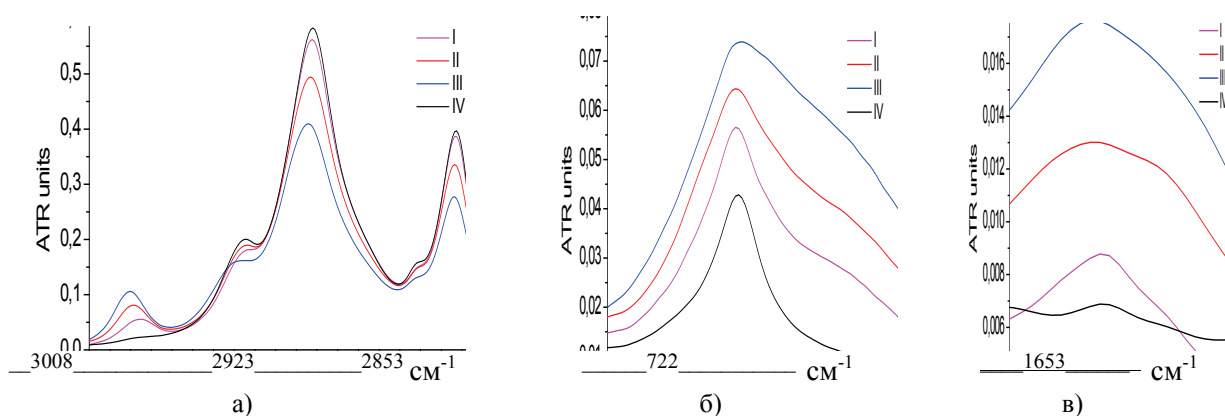


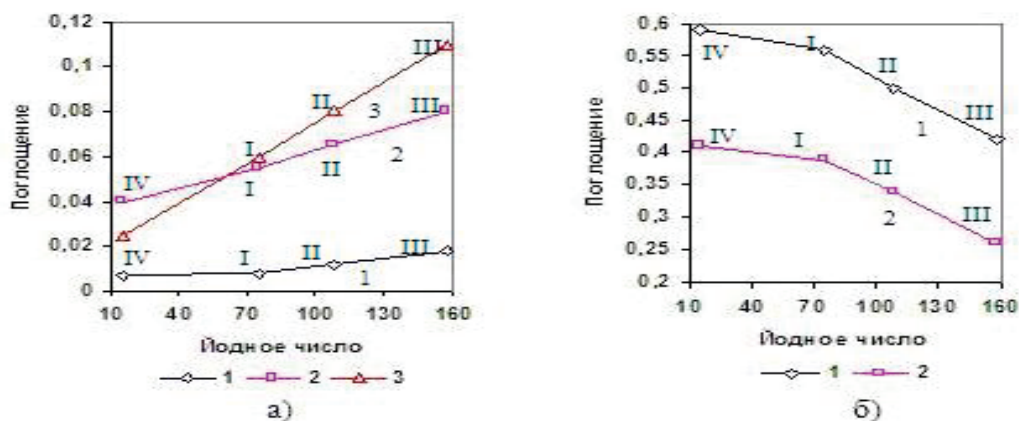
Рисунок 2. ИК-спектры промышленных масел из четырех групп: I - оливковое, II - кедровое, III - льняное, IV - бабассу



**Рисунок 3.** Фрагменты ИК-спектров растительных масел: I – оливковое; II – кедровое; III – льняное; IV – бабассу; а)  $\text{CH}_2$ -группировки ( $2923$  и  $2853 \text{ см}^{-1}$ ),  $=\text{CH}$  при двойной связи ( $3008 \text{ см}^{-1}$ ); б)  $=\text{CH}$ -группы при двойной связи ( $\sigma_{(\text{C}=\text{H})} = 722 \text{ см}^{-1}$ ); в)  $\text{C}=\text{C}$ -связь ( $1653 \text{ см}^{-1}$ )

Сопоставление данных, полученных двумя оптическими методами (рис.4), показало, что для жидких масел при переходе от оливкового к льняному наблюдается линейный рост полос, обусловленных увеличением числа кратных  $\text{C}=\text{C}$  связей (рис. 4а) с повышенным содержанием ПНЖК, и линейное снижение интенсивности полос, за появление которых ответственны колебания  $\text{CH}_2$ -группировок (рис. 4б). Масло бабассу (гр. IV), относясь к другой категории растительных масел – баттеров, нарушает линейность на данных зависимостях.

Результаты исследования методом ИКС НПВО четырех животных жиров и растительного баттера – кокосового масла иллюстрирует рисунок 5. Спектры животных жиров также накладываются друг на друга и, в общем, по положению максимумов близки к растительным маслам. Анализ увеличенных фрагментов их спектров (рисунок. 6) показал отсутствие линейности между рефрактометрическим показателем преломления, йодным числом и величинами поглощения, наблюдавшейся для растительных масел. Это видно из относительного расположения спектральных кривых в составе всех анализируемых полос. Одинаковая последовательность наблюдалась только для полос валентных колебаний  $\text{C}=\text{C}$ -связей ( $1653 \text{ см}^{-1}$ ) и  $=\text{CH}$ -группировок ( $3008 \text{ см}^{-1}$ ), но для полосы деформационных колебаний  $=\text{CH}$ -связей ( $722 \text{ см}^{-1}$ ) расположение кривых меняется. Совершенно иная картина наблюдается для полос, характеризующих валентные колебания  $\text{C}-\text{O}$ -связей ( $1160 \text{ см}^{-1}$ ) и валентные колебания кабониллов ( $1747 \text{ см}^{-1}$ ), остатков карбоновых кислот в структуре триглицеридов. Нет связи и для полос валентных ассиметричных и симметричных колебаний  $\text{CH}_2$ -групп.



**Рисунок 4.** Изменение интенсивности характеристических полос в ИК-спектрах растительных масел: I – оливковое; II – кедровое; III – льняное; IV – бабассу; а) 1 –  $1653$ ; 2 –  $722$ ; 3 –  $3008 \text{ см}^{-1}$ ; б) 1 –  $2923$ ; 2 –  $2853 \text{ см}^{-1}$

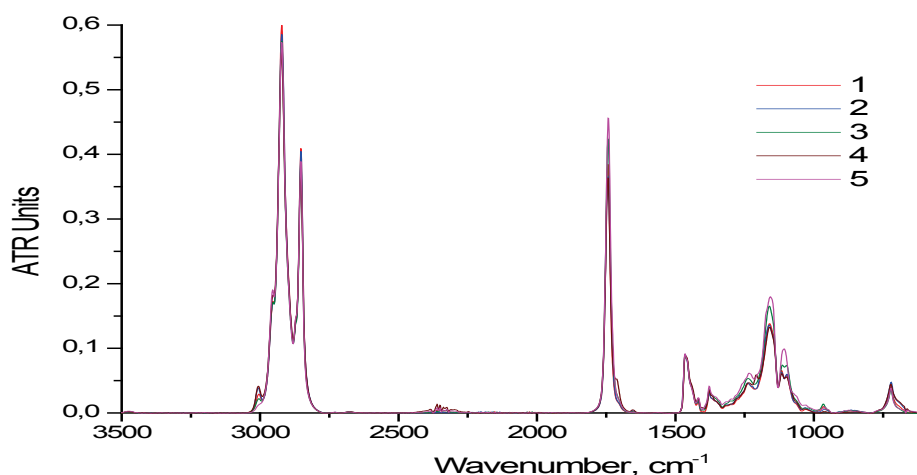


Рисунок 5. ИК-спектры животных жиров: 1 – молочный, 2 –бараний, 3 –свиной, 4 – норковый; 5 – кокосовое масло

Отмеченные экспериментальные факты, а также разнонаправленный сдвиг полос и их уширение, могут говорить о различной структуре, конформации и прочности межмолекулярных связей в ассоциатах триглицеридов исследуемых жиров. На физико-химические свойства триглицеридных ассоциатов влияют качественные и количественные различия в общем спектре карбоновых кислот, не только доминирующих, которые, в свою очередь, предопределяются видовой природой жира и историей его термической обработки. Однако данные по индивидуальным ассоциативным взаимодействиям, как для жиров, так и для масел отсутствуют.

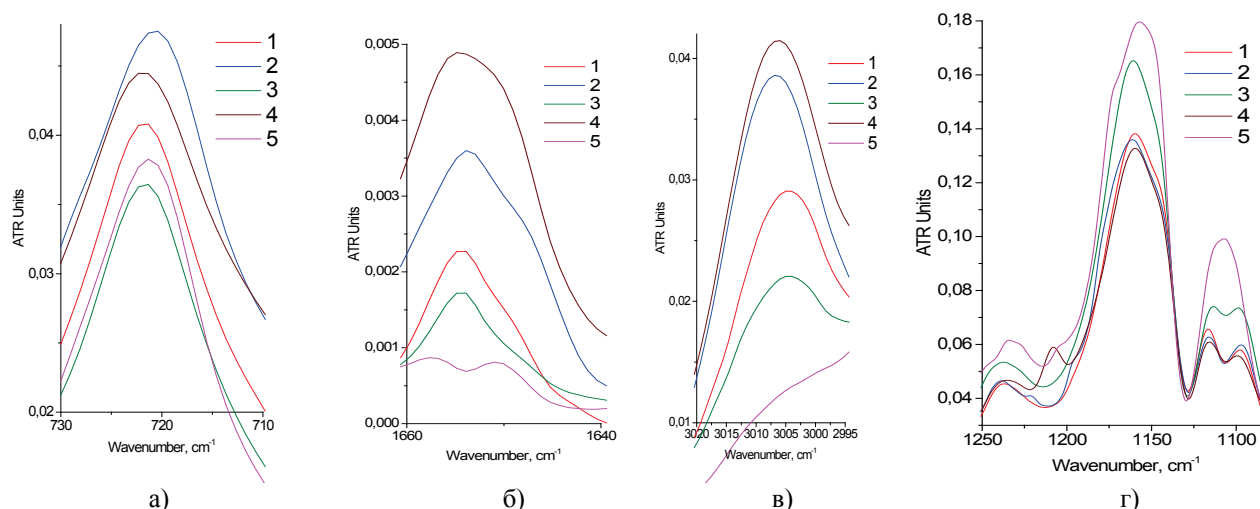


Рисунок 6. Фрагменты ИК-спектров животных жиров: 1 – молочный, 2 –бараний, 3 –свиной, 4 – норковый; 5 – кокосовое масло. а)  $722\text{ cm}^{-1}$  ( $\sigma_{\text{C-H}}$ ); б)  $1653\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{C=C}}$ ); в)  $3008\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{C-H}}$ ); г)  $1160\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{C-O}}$ )

#### Список литературы / References:

1. Тютюнников Б.Н. *Химия жиров*. М.: Пищевая промышленность, 1974, 448 с. [Tyutyunnikov B.N. *Lipid chemistry*. Moscow: Food industry, 1974, 448 p. (In Russ.)]
2. Прокопенко Л.Г., Бойняжева Л.И., Павлова Е.В. Полиненасыщенные жирные кислоты в растительных маслах. *Масложировая промышленность*, 2009, № 2, с. 11-12. [Prokopenko L.G., Boynayeva L.I., Pavlova E.V. Polyunsaturated fatty acids in vegetable oils. *Fat and oil industry*, 2009, no. 2, pp. 11-12 (In Russ.)]
3. Верещагин А.Г. Биохимия триглицеридов. М.: Наука, 1972, 308 с. [Vereshchagin A.G. *Biochemistry of triglycerides*. Moscow: Science, 1972, 308 p. (In Russ.)]
4. Тарасевич Б.Н. *ИК спектры основных классов органических соединений. Справочные материалы*. М.: МГУ, 2012, 55 с. [Tarasevich B.N. *IR spectra of base organic substances classes. Reference material*. Moscow: MSU, 2012, 55 p. (In Russ.)]
5. Преч Э., Бюльманн Ф., Аффолтер К. *Определение строения органических соединений. Таблицы спектральных данных*. Пер. с англ. Б.Н. Тарасевича, Бином. Лаборатория знаний, 2006, с. 251-318. [Prech E., Bulmann F., Affolter K. *Determination of organic chemicals structure. Tables of spectral data*. Trans. from eng. of B.N. Tarasevich, Binom. Laboratory of knowledge, 2006, pp. 251-318. (In Russ.)]

## THE OPTICAL PROPERTIES OF THE LIPIDS OF ANIMAL AND VEGETABLE ORIGIN

Plotnikova L.V., Nechiporenko A.P., Nechiporenko U.Yu., Melnikova M.I.

Research University of information technologies, mechanics and optics

*Kronverskiy Ave., 49, St. Petersburg, 197101, Russia; e-mail: od@mail.ifmo.ru, allanech2513@yandex.ru*

**Abstract.** A comparative study of a series of industrial animal fats and vegetable oils of different nature was carried out using refractometry and infrared spectroscopy of disturbed total internal reflection (FTIR). The General linear dependence of refractometric indicators – refractive index and iodine number for all considered categories of lipids in the range of iodine number from 6,7 to 157,5 units-is noted. The study of IR spectra of vegetable oils showed a linear relationship between the iodine number and intensity of bands responsible for valence vibrations of C=C-bonds ( $1653\text{ cm}^{-1}$ ), CH-groups with double bonds ( $\nu_{\text{CH}} = 3008\text{ cm}^{-1}$ ), asymmetric ( $2923\text{ cm}^{-1}$ ) and symmetric ( $2853\text{ cm}^{-1}$ ) oscillations of methylene groups, decreasing as the degree of unsaturation of fatty oils increases. Butters fall out of this dependence. No such regularity was observed in the analysis of the spectral characteristics of animal lipids. The observed experimental fact is explained by the aggregate state of animal fats, by the difference of their species nature, which determines the difference in the set of carboxylic acids forming triglyceride associates different in composition, structure, stability and physico-chemical properties.

**Key words:** *animal fats, vegetable oils, refractometry, infrared spectroscopy.*