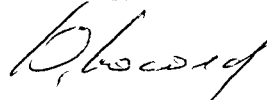


На правах рукописи

Косолапов Юрий Вячеславович



**РАЗРАБОТКА МЕТОДА ПОЛУЧЕНИЯ  
ДИФФЕРЕНЦИРОВАННЫХ СПЕКТРАЛЬНЫХ ДАННЫХ В  
ИНФРАКРАСНОЙ ОБЛАСТИ ДЛЯ ИДЕНТИФИКАЦИИ  
ПИЩЕВЫХ ЖИРОВ**

Специальность 02 00 02 – Аналитическая химия

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Москва 2007

Работа выполнена в Московском государственном университете технологий и управления (ГОУ ВПО МГУТУ) на кафедре «Технология продуктов питания и экспертиза товаров»

- Научный руководитель - доктор технических наук,  
профессор  
Шченская Т В
- Официальные оппоненты - доктор химических наук,  
профессор  
Макаров Н В  
- кандидат химических наук,  
Михайлова А В
- Ведущая организация ОАО «ГосНИИсинтезбелок»

Защита диссертации состоится 24.04 2007 г в 11<sup>00</sup> часов на заседании диссертационного совета К 212 122 01 при Московском государственном университете технологий и управления по адресу 109004, г Москва, ул Земляной Вал, 73, аудитория №30

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Московского государственного университета технологий и управления по адресу 109004, г Москва, ул Николаямская, д 32

Автореферат разослан 26 марта 2007 г

Ученый секретарь  
Диссертационного совета,  
кандидат химических наук,  
доцент



В К Киричная

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность темы** Пищевые жиры – необходимая составная часть сбалансированного рациона питания человека Жиры являются источником энергии для организма, их энергетическая ценность составляет 37,7 кДж/г, тогда как у углеводов она равна 15,7 кДж/г, а белков – 16,7 кДж/г Вместе с жирами в организм поступают многие физиологически важные вещества фосфатиды, жирорастворимые витамины А, D, Е, К, стероиды Жиры поставляют также незаменимые полиненасыщенные жирные кислоты – линолевую, линоленовую, арахидоновую

Помимо погребления в пищу в нативном состоянии жиры растительного и животного происхождения используют в производстве кулинарных, кондитерских и хлебопекарных жиров, маргарина, майонеза, а также для жарки, в производстве консервов и в различных технических целях

Процесс жарки для таких термолабильных соединений, как жиры, неизбежно сопровождается значительным их разрушением При этом снижается не только их пищевая ценность, но и качество продуктов, содержащих жиры или обработанных (жареных) в жирах

Продукты разрушения жиров обладают способностью вызывать заболевания желудочно-кишечного тракта и печени, раздражения кожи и слизистых оболочек Гретье жиры оказывают еще более неблагоприятное действие, а длительно перегретье при 250<sup>0</sup>С и выше – коканцерогенное и канцерогенное действие Товароведная оценка качества жиров имеет и законодательный аспект, предельное содержание продуктов разложения жиров нормируется Поэтому изучение состава и свойств как нативных, так и гретых жиров, а также контроль их качества являются актуальными задачами

Большой вклад в совершенствование методов контроля качества пищевых продуктов внесли работы И С Лурье, В П Ржехина, А Г Сергеева, Б Л Флауменбаума, В Г Щербакова, И М Скуричина, Б А Баранова, А С Ратушного и многих других отечественных и зарубежных ученых

Типовая пищевая лаборатория, как правило оснащена фотоэлектроколориметрами и спектрофотометрами Однако без разработки соответствующих методов анализа парк этих приборов не может использоваться эффективно Иными словами, зачастую не хватает приборов, а явный дефицит методов анализа ограничивает возможности оценки качества пищевых продуктов

ИК-спектроскопический анализ стал в настоящее время важнейшим аналитическим методом во многих отраслях науки и техники Его преимущества перед классическими методами анализа включают

- высокую чувствительность, позволяющую определять вещества даже в очень малых концентрациях,
- быстроту (не требуется предварительного разделения пробы на отдельные компоненты),
- высокую избирательность, обусловленную специфичностью спектрального поглощения различных компонентов и позволяющую

анализировать смесь компонентов или определять содержание одного из них в смеси,

- значительную производительность аналитика и, следовательно, удешевление анализа, что быстро возмещает первоначальные затраты на приобретение спектральных приборов,
- высокую универсальность возможность определять соединения в самых разнообразных природных и синтетических объектах,
- возможность полной автоматизации анализа при оборудовании лабораторий приборами в комплексе с компьютерами,
- большую точность (погрешность не превышает 1-3 %)

В отличие от атомных и молекулярных спектров простых веществ (газов, бинарных жидкостей), которые имеют линейчатый характер и могут сравниваться по наличию или отсутствию характерных спектральных линий (линий на характерных резонансных частотах), ИК-спектры пищевых жиров имеют сложный нечетный характер Это связано с многокомпонентностью состава пищевых жиров Как результат, спектры пищевых жиров содержат немного характерных выраженных фрагментов, по которым их можно идентифицировать и различать Особенно ситуация усугубляется при сравнении похожих спектров

Поэтому сравнительный анализ спектральных данных пищевых жиров требует применения специальных методов апостериорной математической обработки информации Такая возможность появилась благодаря работам А Е Краснова, О Н Красули и С А Красникова

Однако для анализа спектральных данных, полученных для пищевых жиров, подобные исследования ранее не проводились Между тем, апостериорная математическая обработка спектральных данных в ИК-области позволяет существенно увеличить точность полученных экспериментальных результатов и таким образом усовершенствовать идентификацию и контроль качества пищевых жиров С этой точки зрения данная работа также является актуальной

**Цель работы** – Разработка метода идентификации качества пищевых жиров, ИК-спектры которых носят нечеткий характер

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие задачи

1 Провести анализ существующих лабораторных методов идентификации и контроля качества пищевых продуктов

2 Изучить химический состав, свойства (в том числе оптические) жиров как нативных, так и при воздействии на них высоких температур

3 Получить ИК-спектры поглощения исследуемых жиров и различных групп жиров - нативных и подвергнутых воздействию высоких температур - и с помощью численного метода двухкритериальной оптимизации различения нечетких спектральных данных, включающих критерий достоверности (правдоподобия) различения, оценить меру сходства полученных спектров

4 На основании расчетов мер сходства ИК-спектров различных групп пищевых жиров показать возможность отнесения жиров к тому или иному виду

нативных или гретых жиров, что может быть положено в основу создания экспертной компьютерной системы, способной проводить экспресс-анализ и контроль качества жиров

**Научная новизна.** Разработан применительно к пищевым жирам численный метод различения нечетных спектральных данных, полученных в средневолновой ИК-области, для идентификации качества нативных и гретых жиров

В процессе реализации метода *впервые* рассчитаны

1 Средние меры сходства спектральных данных внутри каждой группы жиров и показано, что внутри групп исследуемых жиров ИК-спектры демонстрируют большую сходимость между собой

2 Средние меры сходства спектральных данных для отдельных групп жиров и установлено четкое различие их ИК-спектров

3 Средние меры сходства спектральных данных, полученных для нативных и гретых жиров Показано, что ИК-спектры пищевых жиров до нагрева и после нагрева существенно отличаются друг от друга

**Практическая ценность работы.** Метод двухкритериальной оптимизации различения нечетких спектральных данных в ИК-области существенно повышает точность полученных экспериментальных результатов и может быть положен в основу создания экспертной компьютерной системы, способной проводить идентификацию пищевых жиров по их ИК-спектрам и составление базы данных для оценки их качества Такая база данных позволяет по ИК-спектрам неизвестного жира автоматически отнести его к тому или иному виду нативных или гретых жиров и таким образом осуществить экспресс-оценку качества пищевых жиров

Основные результаты исследований внедрены в учебный процесс на кафедре «Технология продуктов питания и экспертиза товаров» Московского государственного университета технологий и управления

**Апробация работы.** Основные результаты исследований были доложены на XI Международной научно-практической конференции «Стратегия развития пищевой промышленности» (Международный форум «Ярмарка банков и инвестиционных проектов в АПК»), Москва 2005, на XII Международной научно-практической конференции «Стратегия развития пищевой промышленности» («Реформа технического регулирования в АПК России»), Москва 2006 В целом материалы диссертации доложены и обсуждены на совместном научном семинаре кафедры «Аналитическая и неорганическая химия» и кафедры «Технология продуктов питания и экспертиза товаров» Московского государственного университета технологий и управления

**Публикации** По теме диссертации опубликовано 4 работ, которые включают в себя 3 статьи, 3 тезисов и один обзорный материал, отражающих ее основное содержание

**Структура и объем работы.** Работа состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, выводов, списка литературы, приложений Работа изложена на 106 страницах основного текста, включает 21

таблицу, 35 рисунков. Список использованной литературы включает 269 наименований источников отечественных и зарубежных авторов

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

**Во введении** обоснована актуальность темы диссертационной работы, сформулирована ее цель

**Глава 1.** Посвящена обзору литературы по теме диссертационной работы

**Первый раздел** посвящен проблеме контроля качества жиров. На основании тщательного изучения литературных данных приводятся сведения о механизме термических превращений жиров и методах анализа гретых жиров. Автором показано, что в современных представлениях о термоокислении и термополимеризации жиров существуют теоретические и практические пробелы.

**Во втором разделе** анализируются существующие лабораторные методы контроля качества пищевых продуктов и показана необходимость их совершенствования.

**В третьем разделе** показано, что ИК-спектроскопический метод, в отличие от многих существующих методов, базируется на специфических химических и оптических свойствах тех или иных компонентов пищевых продуктов, что обеспечивает высокую избирательность и точность анализа.

**В четвертом разделе** рассмотрена ИК-спектроскопия жиров и предпосылки для совершенствования их идентификации и контроля качества.

На сегодняшний день широко используются методы сравнительного анализа данных, основанные на различных статистиках, определяющих так называемые меры сходства данных. Синтез таких статистик проводят на основании оптимизации некоторых критериев. Поэтому получаемые меры сходства спектральных данных являются в известном смысле (используемых критериев) оптимальными.

Наилучшими результатами при сравнительном анализе данных обладают корреляционные меры сходства, синтезируемые на основе критерия отношения правдоподобий теории статистических решений.

В данном случае предлагается использовать методы двухкритериальной оптимизации сравнительного анализа нечетких спектральных данных, заключающиеся в том, что анализируемые спектральные данные подвергаются фильтрации, которая не изменяет их статистические характеристики, но позволяет максимизировать новый критерий – различающую способность, означающий относительное различие мер сходства между одними и теми же эталонными и разными эталонными данными. Саму меру сходства спектральных данных синтезируют путем оптимизации критерия отношения правдоподобий, что обеспечивает максимизацию достоверности различения.

**Глава 2** посвящена описанию объектов и методов исследования, а также статистической обработке полученных результатов.

**Объекты исследования.** Структурно-логическая схема исследований приведена на рис 1. Объектами исследования служили широко используемые для жарки кулинарные жиры на основе пищевого саломаса. Состав жиров приведен в таблице 1.

Таблица 1 – Состав пищевых жиров

Название жира	Массовая доля, %			
	Пищевой саломас	Растительное масло	Говяжий жир	Свиной жир
«Украинский»	60	25	-	15
«Белорусский»	60	25	15	-
«Новинка»	85	15	-	-

Физико-химические показатели жиров соответствовали требованиям ГОСТ 28414-89.

Исследовали также растительное (подсолнечное) рафинированное масло, так как оно является компонентом изученных жиров (таблица 1). Растительное масло соответствовало требованиям ГОСТ 1129-73.

**Методы исследований.** Динамику термоокисления, термополимеризации и гидролиза жиров при нагревании изучали с помощью следующих показателей, методы определения которых перечислены ниже.

Кислотное число К<sub>ч</sub> (мг КОН) определяли по ГОСТ 5476-80. Пероксидное (перекисное) число П<sub>ч</sub> определяли по ГОСТ 14618.3-98 и выражали в процентах йода. Тиобарбитуровое число Тб<sub>ч</sub> определяли по дистилляционному методу Седлачека и выражали в единицах оптической плотности D при длине волны 530 нм (спектрофотометр СФ-16). Йодное число Й<sub>ч</sub> измеряли по ГОСТ 5475-99. Бензидиновое число Б<sub>ч</sub> находили по методу Воде в модификации Покорного как величину оптической плотности D при 347 нм (спектрофотометр СФ-16). Цветность жиров выражали как величину оптической плотности D 50%-ного раствора жира в ССl<sub>4</sub> при 435 нм (спектрофотометр СФ-16). Содержание олигомеров окисленных жирных кислот (% ОЖК), не растворимых в петролейном эфире, определяли весовым методом (метод Фариона). Массовую долю полярной фракции (%П) определяли колоночной хроматографией на силикагеле. Полноту разделения полярной и неполярной фракции контролировали методом ТСХ на пластинках «Силуфол», система растворителей: петролейный эфир-диэтиловый эфир-уксусная кислота в соотношении 70:30:2 по объему, проявитель – 10%-ный раствор фосфорномолибденовой кислоты в спирте (90°). Диэлектрическую проницаемость ε измеряли по стандартной методике. Показатель преломления n<sub>D</sub> определяли на рефрактометре ИРФ-22. Динамическую вязкость η определяли при 40°С на вискозиметре Гелптера.

ИК-спектры записывали на спектрофотометрах и Specord 75 IR (ФРГ) для жиров в твердом состоянии (капля подплавленного при 40°С жира между окнами из KBr) и в 2%-ных растворах в ССl<sub>4</sub> в кюветах из KBr. По ИК-спектрам

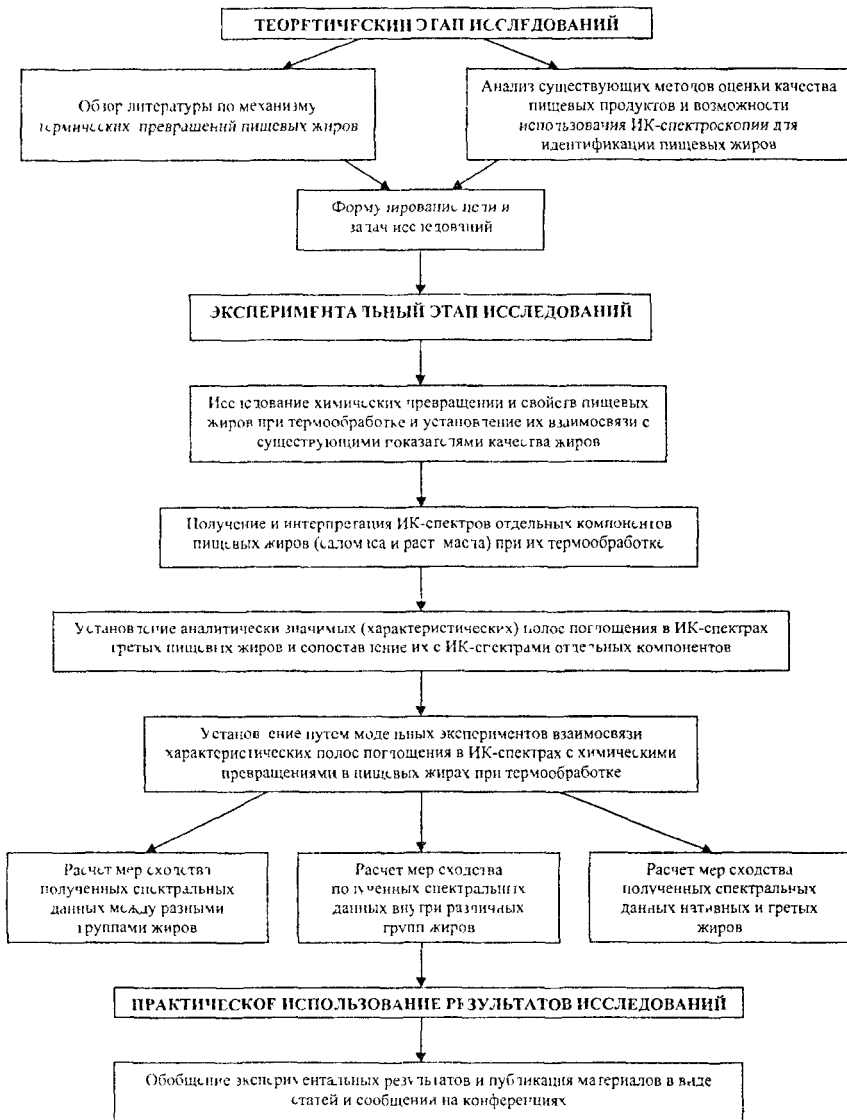


Рисунок 1 Структурно-логическая схема исследования



рассчитывали содержание транс-изомеров с изолированной этиленовой связью и изучали динамику накопления вторичных продуктов окисления. Исследовали также спектральные характеристики полярных фракций, выделенных из гретых кулинарных жиров.

Статистическую обработку результатов параллельных измерений перечисленных выше показателей проводили общепринятым методом, включающим определение среднего арифметического, среднего квадратичного отклонения отдельного результата (стандартное отклонение)  $s$  и среднего квадратичного отклонения среднего арифметического (стандартная ошибка)  $S$ . Повторность не менее 3-х раз при 3–4-х кратной повторности анализов. Уровень достоверной вероятности = 0,95.

## Результаты исследований и их обсуждение

### 1. Изменение химического состава и свойств жиров и влияние на них высокой температуры

Жиры нагревали на воздухе в сосуде, выполненном из нержавеющей стали, в течение 30–50 ч при  $180 \pm 5^\circ\text{C}$ . Термостатирование обеспечивалось устройством с контактным термометром и реле, отключающим питание электронагревателя при достижении жиром температуры  $180^\circ\text{C}$ .

На рис. 2 представлены изменения показателей жира «Белорусский» за 30 ч нагрева. Результаты измерений показывают, что кислотное число  $K$  ч данного жира возрастает в близкой к линейной зависимости от продолжительности нагрева. Бензидиновое число  $B$  ч достигает максимума при  $t=20$  ч и затем остается достаточно высоким, близким к максимальному значению 2,04. Хорошо коррелируют с временем нагрева (рис. 2) содержание вторичных продуктов окисления (ВПО %) и особенно содержание олигомеров окисленных жирных кислот, не растворимых в петролейном эфире (%ОЖК). Аналогичные процессы происходят и при нагревании жиров «Украинский» и «Новинка».

Пищевой саломас исследовали в связи с тем, что он является основой всех изученных жиров (таблица 1). Его нагревали 50 ч, результаты измерения показателей приведены на рисунках 3 и 4.

$K$  ч саломаса во время нагрева линейно увеличивается почти в 10 раз, а  $Й$  ч, напротив, значительно уменьшается.  $B$  ч также увеличивается, но даже после 50 ч нагрева не имеет максимума, тогда как  $П$  ч, как и у ранее исследуемых жиров, изменяется хаотично. Четко и практически линейно зависит от времени содержания ОЖК. Критическое значение показателя % ОЖК (1%) достигается после 10 ч нагрева.

Кроме жиров исследовали и термические превращения растительного масла, также являющегося компонентом исследованных жиров. Изменение показателей масла после 50 ч нагрева характеризуют рисунки 5 и 6. Как следует из этих рисунков,  $K$  ч у масла ниже, чем у саломаса и других жиров. Содержание окисленных жирных кислот (% ОЖК) у масла значительно выше, чем у остальных жиров. То же относится и к бензидиновому числу  $B$  ч. Существенно уменьшается при нагреве  $Й$  ч, а содержание гидропероксидов,

как и в предыдущих случаях, изменяется скачкообразно. Установлено, что между содержанием полярных соединений (%П) и диэлектрической проницаемостью  $\epsilon$  в изученных жирах существует хорошая корреляция (рисунок 7)

Результаты исследования химических превращений пищевых жиров под воздействием высоких температур позволяют сделать следующие выводы

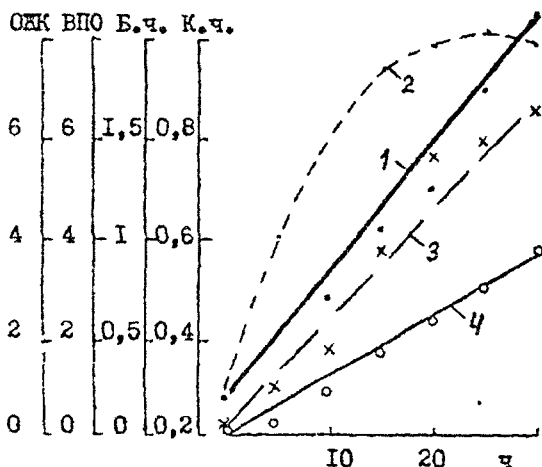


Рис 2 – Изменения жира «Белорусский» при нагревании 1 – кислотное число К ч , 2 – бензидиновое число Б ч , 3 – массовая доля вторичных термостабильных продуктов окисления ВПО %, 4 – массовая доля окисленных жирных кислот ОЖК %

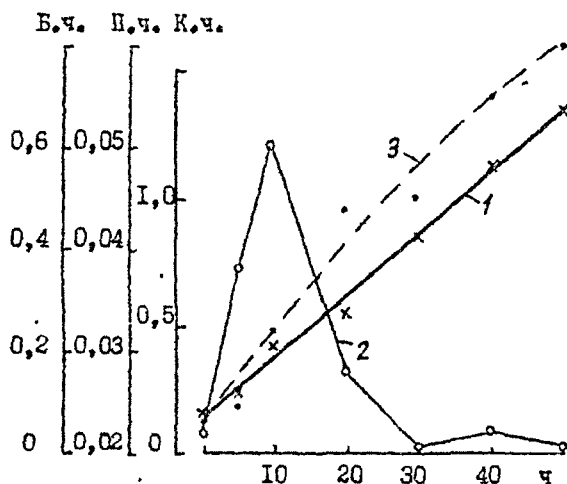


Рис. 3 – Изменения пищевого сала при нагревании 1 – кислотное число К ч , 2 – пероксидное число П ч , 3 – бензидиновое число Б ч

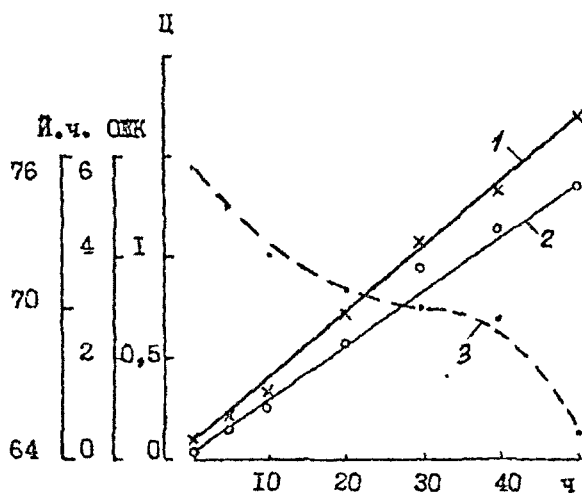


Рис. 4 – Изменения пищевого сала при нагревании 1 – цветность Ц, 2 – массовая доля окисленных жирных кислот ОЖК %, 3 – йодное число Й ч

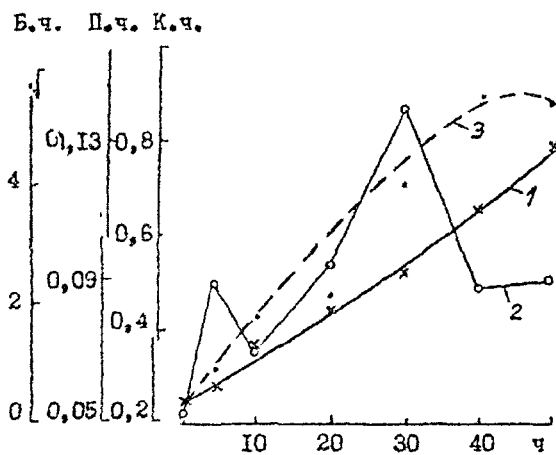


Рис 5 – Изменения рафинированного подсолнечного масла при нагревании  
 1 – кислотное число К ч , 2 – пероксидное число П ч , 3 – бензидиновое число Б ч

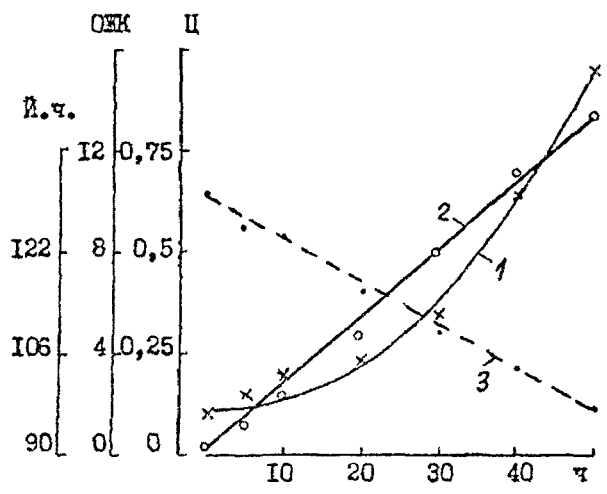


Рис. 6 – Изменения рафинированного подсолнечного масла при нагревании  
 1 – цветность Ц, 2 – массовая доля окисленных жирных кислот ОЖК, %, 3 – iodine number И ч

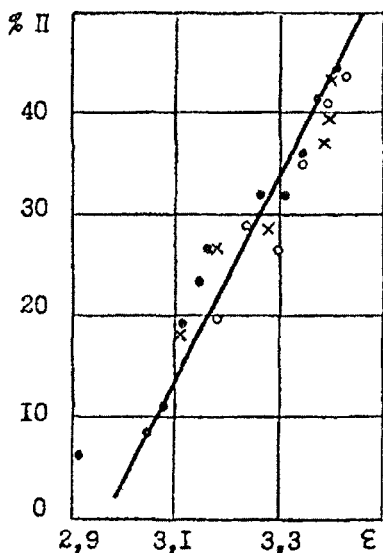


Рис 7 – Корреляция между содержанием полярных соединений %П и диэлектрической проницаемостью жира «Новинка»

- несмотря на близкую к линейной зависимость кислотного числа К ч от продолжительности нагрева, К ч не отвечает степени термоокисления (не коррелирует с %ОЖК и %П) и не является достаточным показателем для оценки качества гретых жиров,
- пероксидное число П ч и тиобарбитуровое число Тб ч изменяются в процессе нагрева жиров скачкообразно, хаотично и неприемлемы для контроля качества гретого жира,
- показатель преломления, вязкость, цветность изменяются при термообработке жиров, но не коррелируют со степенью термоокисления,
- качество гретого жира может быть ориентировочно определено по величине бензидинового числа Б ч ,
- надежными показателями качества гретых жиров являются содержание олигомеров окисленных жирных кислот, нерастворимых в петролейном эфире (%ОЖК), содержание полярных соединений (% П) и величина диэлектрической проницаемости ε

## 2. Разработка метода получения спектральных данных в ИК-области с их последующим различием для идентификации качества пищевых жиров

### 2.1 ИК-спектроскопия пищевых жиров

Получены ИК-спектры пищевых жиров и определены характеристические полосы их поглощения (таблица 2) Данные таблицы показывают, что все исследованные жиры и их компоненты имеют весьма близкие спектральные характеристики полос поглощения

Из таблицы 2 следует, что у саломаса и других жиров полоса деформационных колебаний  $\delta_{сн}$  в области  $970 \text{ см}^{-1}$  имеет среднюю интенсивность, что указывает на значительное содержание транс-изомеров В спектрах растительного масла полоса  $970 \text{ см}^{-1}$  очень слаба, т.к. в нативных маслах содержание транс-изомеров ничтожно мало, у говяжьего жира ее следует приписать наличию в этом продукте транс-11-октадеценовой (вакценовой) кислоты

Для растительного масла характерна значительная интенсивность полосы валентных колебаний  $\nu_{сн}$  в диапазоне  $3010\text{-}3020 \text{ см}^{-1}$ , отвечающей цис-этиленовым связям в ненасыщенных жирных кислотах Таким образом определены полосы, отвечающие транс- и цис- ненасыщенности ( $968\text{-}970 \text{ см}^{-1}$  и  $3010\text{-}3020 \text{ см}^{-1}$ , соответственно), которые позволяют определить содержание этих структур при термообработке жиров

Дальнейшие исследования показали, что сопряженные транс-транс и цис-транс-структуры находятся преимущественно в полярной фракции

Таблица 2 – Отнесение полос поглощения в ИК-спектрах жиров в твердом состоянии

Отнесение полосы	«Прима»	«Украинский»	«Белорусский»	«Новинка»	Пищевой саломас	Растительное масло	Говяжий жир
	Волновое число, см <sup>-1</sup>						
-(CH <sub>2</sub> ) <sub>n</sub> - скелетные	730 ср	729 ср	729 ср	720 ср	729 ср	729 ср	728 ср
δ <sub>сн</sub> в транс -СН=СН-	973 ср	968 ср	970 ср	966 ср	970 ср	970 ср	970 ср
ν <sub>с</sub> (сложные эфиры)	1102 ср	1104 ср	1104 ср	1095 ср	1104 ср	1105 ср	1104 ср
	1176 с	1174 с	1170 с	1176 с	1176 с	1165 с	1178 с
	1245 ср	1244 ср	1240 ср	1236 ср	1244 ср	1240 ср	1245 ср
δ <sub>сн</sub> в группах СН <sub>3</sub>	1380 сл	1380 сл	1380 сл	1380 сл	1382 сл	1380 сл	1382 сл
δ <sub>сн</sub> в группах СН <sub>2</sub>	1416 ср	1420 ср	1420 ср	1413 ср	1418 ср	1420 с	1420 ср
	1472 ср	1470 ср	1470 ср	1464 ср	1470 ср	1478 ср	1470 ср
ν <sub>с</sub> (сложные эфиры)	1754 с	1756 с	1750 с	1746 с	1750 с	1748 с	1748 с
ν <sub>сн</sub> в группах СН <sub>2</sub>	2860 с	2860 с	2860 с	2854 с	2862 с	2862 с	2858 с
	2932 с	2930 с	2932 с	2924 с	2925 с	2935 с	2928 с
ν <sub>сн</sub> в группах СН <sub>3</sub>	2960 с	2958 с	2960 с	2956 с	2965 с	2958 с	2960 с
ν <sub>сн</sub> в цис -СН=СН-	3008 с	3010 ср	3012 ср	3010 ср	3015 сл	3020 с	3014 с

Исходя из полученных опорных спектральных данных, были определены следующие основные направления исследования термоокисления жиров посредством ИК-спектроскопии

- установить изменение полос поглощения в области  $970\text{ см}^{-1}$  и  $3010\text{--}3020\text{ см}^{-1}$  и определить по ИК-спектрам зависимость содержания транс- и цис-изомеров, соответственно, при термообработке жиров,
- изучить изменение при нагреве жиров полосы валентных колебаний  $\nu_{\text{C=O}}$  при  $1750\text{ см}^{-1}$  и получить данные о динамике термоокисления жиров и накопления в них вторичных продуктов окисления-альдегидов и кетонов,
- сопоставить спектральные характеристики гретых жиров с основными показателями, определяющими их качество, и найти возможную корреляцию между ними

Изменение содержания транс-изомеров с изолированной связью  $\text{-CH=CH-}$  при нагреве жиров показано на рисунке 8, из которого следует, что у саломаса и жира «Белорусский», имеющих исходную высокую транс-ненасыщенность (36,5 и 27,8%, соответственно), транс-формы убывают в линейной зависимости от продолжительности нагрева, свидетельствуя о существенном затрагивании указанных изомерных структур при термоокислении и термополимеризации. В растительном масле, наоборот, содержание транс-изомеров хотя и остается незначительным, но не уменьшается, а возрастает более чем в четыре раза (с 2,1 до 9,2%) за 50 ч нагрева. При термообработке растительного масла, прежде всего расходуются активные цис-формы, которых в масле настолько много, что их достаточно и для частичной цис-, транс-изомеризации, которая сопровождается окислением.

В говяжьем жире при нагреве вначале происходит незначительное увеличение содержания транс-изомеров, а затем (после 10 ч нагрева) снижение. У говяжьего жира сравнительно невысока общая ненасыщенность (ИЧ 40,7 % I<sub>2</sub>), а также и цис-ненасыщенность. Поэтому резервы для цис-транс-изомеризации у говяжьего жира ограничены, и после 10 ч нагрева идет разрушение как цис- так и транс-этиленовых связей.

На рисунке 9 показано изменение полосы  $\nu_{\text{C=O}}$  ( $1750\text{ см}^{-1}$ ) в ИК-спектрах гретых жиров. Она относится к валентным колебаниям  $\text{C=O}$  в  $\alpha$ ,  $\beta$ -ненасыщенных кетокислотах. Из рисунка 9 следует, что идет накопление всех указанных вторичных продуктов окисления.



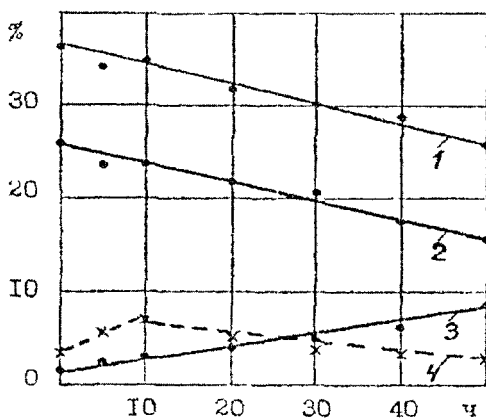


Рис 8 – Изменение содержания (%) транс-изомеров с изолированной связью  $-CH=CH-$  при нагреве жиров 1 – пищевой саломас, 2 – жир «Белорусский», 3 – рафинированное подсолнечное масло, 4 – говяжий жир

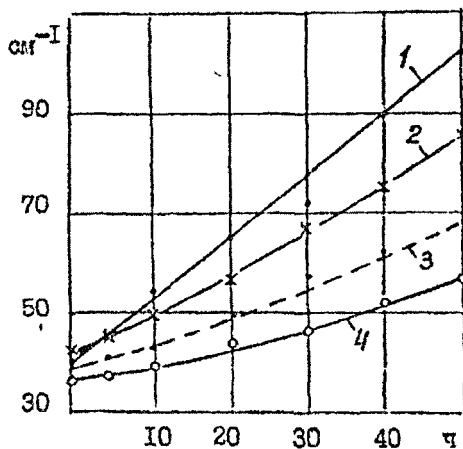


Рис 9 – Изменение ширины полосы  $\nu_{C=O}$  1750  $cm^{-1}$  в ИК-спектрах жиров при нагревании 1-рафинированное подсолнечное масло, 2-говяжий жир, 3-жир «Белорусский», 4-пищевой саломас

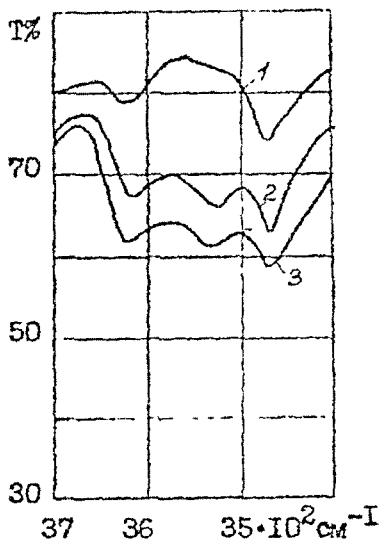


Рис 10 – Полосы валентных колебания О-Н в ИК-спектрах жира «Новника». 1-до нагрева; 2-после 100 ч нагрева при 180°C, 3-полярная фракция из жира, гретого 100 ч (2% растворы в ССl<sub>4</sub>, кюветы 2,74 мм)

Значительную и важную информацию о термическом превращении жиров дает исследование изменений спектров в области валентных колебаний  $\nu_{\text{O-H}}$  3450-3650  $\text{см}^{-1}$

На рисунке 10 показано, что в спектре гретого жира четко разрешается три полосы  $\nu_{\text{O-H}}$  3475  $\text{см}^{-1}$  (спиртовой гидроксил, участвующий в межмолекулярных водородных связях – связанный гидроксил), 3530  $\text{см}^{-1}$  (гидроксил, входящий в группы COOH, несвязанный) и 3620  $\text{см}^{-1}$  (спиртовой гидроксил несвязанный). Все три полосы усиливаются в процессе нагрева жира, что отвечает накоплению неполных глицеридов и окиссоединений (полосы 3475 и 3620  $\text{см}^{-1}$ ) и свободных жирных кислот (3530  $\text{см}^{-1}$ ). Гидроксилсодержащие продукты полярны, поэтому перечисленные полосы в спектрах полярных фракций интенсивнее (рисунок 10)

Мы предположили, что между главным показателем качества гретых жиров – содержанием полярных соединений % П и интенсивность полос 3475, 3530 и 3620  $\text{см}^{-1}$  должна быть корреляционная зависимость

Расчеты, проведенные на компьютере, подтвердили правильность такого предположения величины % П и Т % для перечисленных полос хорошо коррелируют (рисунок 11) Коэффициенты корреляции  $r$  и уравнения регрессии  $y$  (% П) по  $x$  (Т%) оказались равны

- для полосы 3475  $\text{см}^{-1}$   $r = -0,96$ ,  $y = -7,14 \cdot x + 539,18$ ,
- для полосы 3530  $\text{см}^{-1}$   $r = -0,95$ ,  $y = -4,79 \cdot x + 404,06$ ,

- для полосы  $3620 \text{ см}^{-1}$   $r = -0,95$ ,  $y = -6,00 \cdot x + 480,90$

Подобная зависимость открывает возможность быстро оценивать степень порчи гретого жира, т.е. определять в нем содержание полярных соединений % П по его ИК-спектру

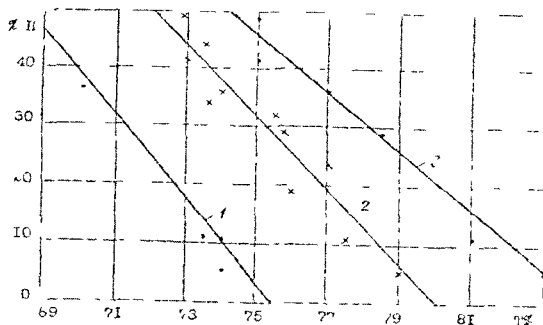


Рис 11 – Корреляция между интенсивностью Т% полос  $\nu_{C=O}$  в ИК-спектрах и содержанием полярных соединений % П в гретом жире «Новинка» 1-полоса  $3475 \text{ см}^{-1}$ , 2-полоса  $3620 \text{ см}^{-1}$ , 3-полоса  $3530 \text{ см}^{-1}$

## 2.2. Численный метод идентификации спектральных данных в ИК-области для определения качества жиров

С целью дальнейшего совершенствования возможностей метода ИК-спектроскопии и повышения точности анализа нами разработан численный метод получения спектральных данных в ИК-области с их последующим различением с целью идентификации качества исследуемых жиров

### 2.2.1. Расчет мер сходства спектральных данных внутри групп различных жиров

На рисунках 12-16 приведены ИК-спектры, полученные в результате 3-х параллельных измерений каждой группы из исследованных жиров

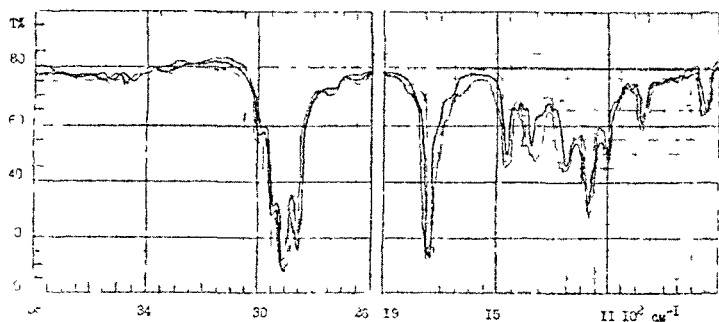


Рис 12 ИК-спектры жира «Украинский»

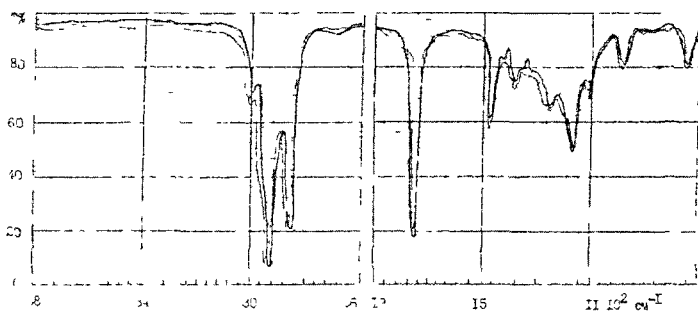


Рис 13 ИК-спектры жира «Белорусский»

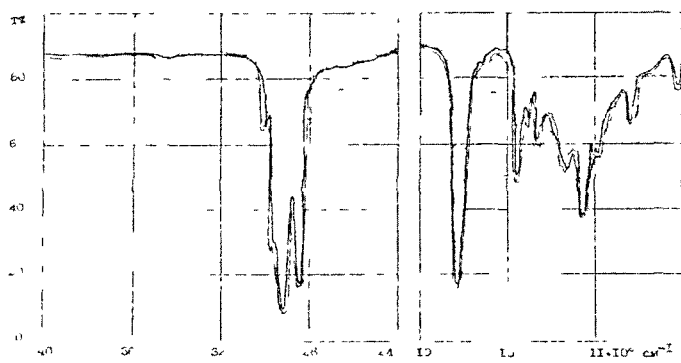


Рис 14 ИК-спектры жира «Новинка»

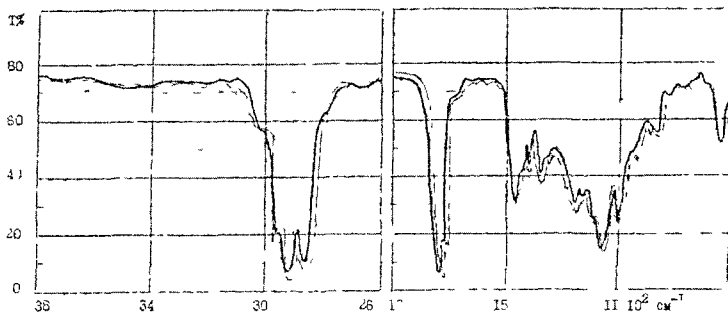


Рис 15 ИК-спектры говяжьего жира

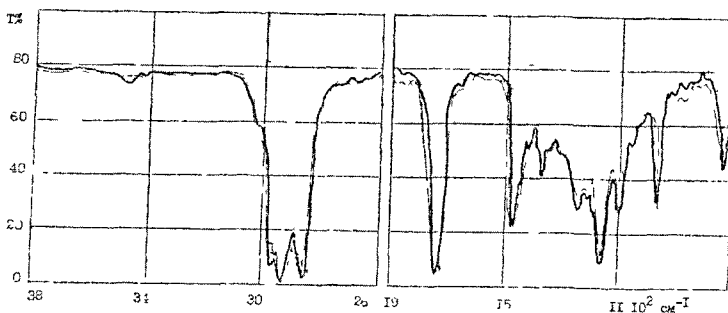


Рис 16 ИК-спектры пищевого сала

Далее рассчитывали для каждой группы ИК-спектров меру сходства

Общий вид меры сходства выглядит следующим образом

$$m[S, X] = 1 / \left[ 1 + \sum_{\nu_{\min}}^{\nu_{\max}} \frac{[S(\nu) - X(\nu)]^2}{\sigma_S^2(\nu)} \right], \quad 0 \leq m[S, X] \leq 1, \quad (1)$$

где  $S(\nu)$  и  $X(\nu)$  – сравниваемые ИК-спектры жиров,  $\sigma_S^2(\nu)$  – известные дисперсии, определяемые точностью  $\sigma_S(\nu)$  используемого инструментального средства при измерении ИК-спектра поглощения для данного волнового числа  $\nu$

Результат расчета мер сходства между ИК-спектрами внутри одной группы приведены в таблицах 3-7

Таблица 3 – Сравнение ИК-спектров в группе жир «Украинский»

Мера сходства $M[S, X]$	По показателям		
	$X_1$	$X_2$	$X_3$
$S_1$	1,0000	0,0007	0,0020
$S_2$	0,0007	1,0000	0,0003
$S_3$	0,0020	0,0003	1,0000

Таблица 4 – Сравнение ИК-спектров в группе жир «Белорусский»

Мера сходства $M[S, X]$	По показателям		
	$X_1$	$X_2$	$X_3$
$S_1$	1,0000	0,0002	0,0019
$S_2$	0,0002	1,0000	0,0005
$S_3$	0,0019	0,0005	1,0000

Таблица 5 – Сравнение ИК-спектров в группе жир «Новинка»

Мера сходства $M[S, X]$	По показателям		
	$X_1$	$X_2$	$X_3$
$S_1$	1,0000	0,0004	0,0001
$S_2$	0,0004	1,0000	0,0002
$S_3$	0,0001	0,0002	1,0000

Таблица 6 – Сравнение ИК-спектров в группе жир «Говяжий»

Мера сходства $M[S, X]$	По показателям		
	$X_1$	$X_2$	$X_3$
$S_1$	1,0000	0,0001	0,0001
$S_2$	0,0001	1,0000	0,0023
$S_3$	0,0001	0,0023	1,0000

Таблица 7 – Сравнение ИК-спектров в группе «Пищевой саломас»

Мера сходства $M[S, X]$	По показателям		
	$X_1$	$X_2$	$X_3$
$S_1$	1,0000	0,0003	0,0001
$S_2$	0,0001	1,0000	0,0006
$S_3$	0,0001	0,0006	1,0000

Данные таблиц 3-7 свидетельствует о том, что внутри групп исследуемых жиров ИК-спектры демонстрируют большую сходимость между собой. Так, в группе жиров «Украинский» средняя мера сходства составляет 0,3340, в группе жиров «Белорусский» - 0,3339, в группе жиров «Новинка» - 0,3335, в группе жиров «Говяжий» - 0,3339, в группе «пищевой саломас» - 0,3338. И чем больше

абсолютное численное значение величины средней меры сходства, тем лучшую сходимость между собой обнаруживают ИК-спектры внутри каждой группы жиров

На основании полученных результатов можно утверждать, что с помощью численного метода идентификации нечетных спектральных данных в средневолновой ИК-области может быть существенно повышена точность исследований и возможна надежная идентификация качества каждого жира

## 2.2.2 Расчет мер сходства спектральных данных для разных групп жиров

Результат расчета мер сходства между ИК-спектрами разных групп жиров приведены в таблицах 8-11

Таблица 8 – Сравнение ИК-спектров между группами жиров «Украинский» и «Новинка»

Мера сходства $M[S, X]$	По показателям		
	$X_1$	$X_2$	$X_3$
$S_1$	0 0000058	0 0000075	0 0000119
$S_2$	0 0000070	0 0000092	0 0000156
$S_3$	0 0000052	0 0000066	0 0000102

Таблица 9 – Сравнение ИК-спектров между группами жиров «Белорусский» и «Говяжий»

Мера сходства $M[S, X]$	По показателям		
	$X_1$	$X_2$	$X_3$
$S_1$	0 0000008	0 0000006	0 0000006
$S_2$	0 0000007	0 0000006	0 0000006
$S_3$	0 0000007	0 0000006	0 0000006

Таблица 10 – Сравнение ИК-спектров между группами жиров «Белорусский» и «Новинка»

Мера сходства $M[S, \lambda]$	По показателям		
	$X_1$	$X_2$	$X_3$
$S_1$	0 0000054	0 0000043	0 0000032
$S_2$	0 0000040	0 0000033	0 0000026
$S_3$	0 0000048	0 0000039	0 0000030

Таблица 11 – Сравнение ИК-спектров между группами жиров «Говяжий» и «Новинка»

Мера сходства $M[S, X]$	По показателям		
	$X_1$	$X_2$	$X_3$
$S_1$	0 0000020	0 0000023	0 0000029
$S_2$	0 0000005	0 0000004	0 0000021
$S_3$	0 0000014	0 0000016	0 0000019

Результаты, приведенные в таблицах 8-11, показывают, что ИК-спектры разных групп жиров имеют четкое различие между собой. Так, средняя мера сходства между группами жиров «Украинский» и «Белорусский» составляет  $1,3 \cdot 10^{-6}$ , между группами жиров «Украинский» и «Говяжий» -  $7,6 \cdot 10^{-6}$ , между группами жиров «Украинский» и «Новинка» -  $8,8 \cdot 10^{-6}$ , между группами жиров «Белорусский» и «Говяжий» -  $0,6 \cdot 10^{-6}$ , между группами жиров «Белорусский» и «Новинка» -  $3,8 \cdot 10^{-6}$ , между группами жиров «Говяжий» и «Новинка» -  $1,7 \cdot 10^{-6}$ .

Проведенные расчеты с применением методов двухкритериальной оптимизации сравнительного анализа нечетких спектральных данных показывают возможность использования данного подхода и к анализу ИК-спектров пищевых жиров.

### 2.2.3 Расчет мер сходства спектральных данных нативных и гретых жиров

Полученные ИК-спектры приведены на рисунках 17-18

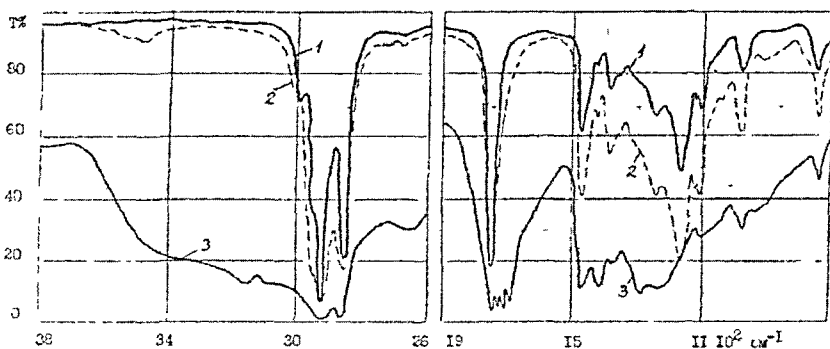


Рис 17 ИК-спектры жира «Белорусский» 1-до нагрева, 2-после 30 ч нагрева при  $180^{\circ}\text{C}$ , 3- продукт, не растворимый в петролейном эфире (ОЖК), выделенный из жира, гретого 30ч

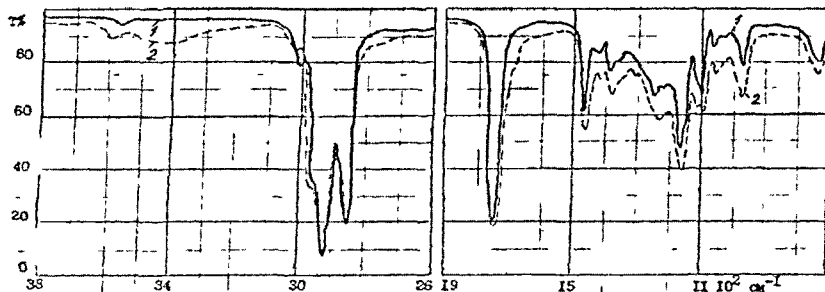


Рис 18 ИК-спектры 1 – жир «Новинка» до нагрева, 2 – после 38 ч нагрева при  $180^{\circ}\text{C}$



В данной работе с использованием приведенного выше выражения для меры сходства были произведены следующие расчеты: сравнение ИК-спектров жира «Новинка» до нагрева и после нагрева, сравнение ИК-спектров жира «Белорусский» до нагрева и после нагрева и сравнение ИК-спектра жира «Белорусский» до нагрева с ИК-спектром продукта, не растворимого в петролейном эфире (ОЖК), выделенного из жира после 30 часов нагрева.

Полученные результаты показали, что ИК-спектры жиров «Новинка» и «Белорусский» до нагрева и после нагрева имеют сильные различия  $\mu_{\text{Новинка}}=1,2 \cdot 10^{-3}$ ,  $\mu_{\text{Белорусский}}=0,5 \cdot 10^{-5}$ . Таким образом, в этом случае также возможно получение эталонных ИК-спектров нативных жиров до нагрева и последующее автоматическое сопоставление с ними спектров гретых жиров, если ИК-спектрометр непосредственно соединен с компьютером.

Подводя итоги, следует отметить, что метод различения нечетких спектральных данных в ИК-области существенно повышает точность полученных результатов и может быть положен в основу экспертной компьютерной системы, способной проводить быструю идентификацию пищевых жиров по их ИК-спектрам, тогда как существующий метод базисных линии требует длительных расчетов на бумаге. Кроме того численный метод идентификации спектральных данных позволяет составить базу данных по жирам для оценки их качества. Такая база данных предоставляет возможность по ИК-спектрам неизвестного жира отнести его к тому или иному виду нативных или гретых жиров и, таким образом, реально осуществить следующие преимущества метода ИК-спектроскопии: быстроту, значительную производительность и возможность полной автоматизации анализа, что поднимает его на новый, качественно более высокий уровень.

## ВЫВОДЫ

1 Изучены химический состав и свойства жиров «Украинский», «Белорусский», «Новинка», «Пищевой саломас» и растительного масла. Установлено, что определяющими показателями качества жиров в результате их химических превращений под действием высоких температур являются массовая доля олигомеров окисленных жирных кислот не растворимых в петролейном эфире (% ОЖК), массовая доля отделяемых хроматографически полярных соединений (% П), диэлектрическая проницаемость  $\epsilon$ .

2 Разработан применительно к пищевым жирам метод двухкритериальной оптимизации нечетких спектральных данных в средневолновой ИК-области, метод позволяет максимизировать новый критерий – различающую способность, – означающий относительное различие мер сходства между одними и теми же данными одной группы и данными из различных групп, и оптимизировать критерий соотношения правдоподобий, что обеспечивает максимизацию достоверности различения.

3 Рассчитана с использованием полосы  $968-970 \text{ см}^{-1}$  массовая доля транс-изомерных ненасыщенных жирных кислот и изменение ее в процессе нагрева.

Установлено, что массовая доля транс-изомеров ненасыщенных жирных кислот с изолированной транс-этиленовой связью в жирах велика (кроме растительного масла) в исходном состоянии (27-39,6 %), а за 30-40 ч нагрева уменьшается на 3-10 %

4 Дана интерпретация характеристических полос поглощения исследованных пищевых жиров в их ИК-спектрах и установлена их пригодность для спектральной идентификации жиров. При анализе изменений полосы валентных колебаний карбонильной группы  $1690-1750\text{ см}^{-1}$  изучена динамика окислительных превращений и накопления в жирах вторичных продуктов окисления.

5 Рассчитана с использованием полосы  $968-970\text{ см}^{-1}$  массовая доля транс-изомерных ненасыщенных жирных кислот и изменение ее в процессе нагрева. Установлено, что массовая доля транс-изомеров ненасыщенных жирных кислот с изолированной транс-этиленовой связью в жирах велика (кроме растительного масла) в исходном состоянии (27-39,6 %), а за 30-40 ч нагрева уменьшается на 3-10 %.

6 Показана тесная корреляция между полосой валентных колебаний –ОН в диапазоне  $3450-3650\text{ см}^{-1}$  в ИК-спектрах жиров и степенью их термоокисления, определяемой массовой долей полярных соединений (П, %), что может быть использовано для идентификации жиров, подвергнутых воздействию высоких температур.

## Список опубликованных работ по теме диссертации.

1 Косолапов Ю В , Шленская Т В , Грузинов Е В Кулинарные жиры на основе нетрадиционных расгительных масел и животных жиров - М Пищепромиздат, 2005 - 24 с

2 Косолапов Ю В , Шленская Т В , Грузинов Е В УФ-спектроскопический метод контроля кулинарных жиров в процессе их нагрева // Масла и жиры 2006, №9 -с 17

3 Косолапов Ю В , Шленская Т В Проблема контроля качества пищевых жиров / Материалы XI Международной научно-практической конференции «Стратегия развития пищевой промышленности» (Международный форум «Ярмарка банков и инвестиционных проектов в АПК») вып 10 Т 2, Москва МГУТУ, 2005 , с 455-457

4 Косолапов Ю В , Шленская Т В , Грузинов Е В Качество кулинарных жиров методом ИК-спектроскопии / Материалы XII Международной научно-практической конференции «Стратегия развития пищевой промышленности – реформа технического регулирования в АПК России» вып 11 Т 2, Москва, МГУТУ, 2006 , с 102-104

5 Косолапов Ю В , Шленская Т В , Грузинов Е В Термические превращения кулинарных жиров / Материалы XII Международной научно-практической конференции «Стратегия развития пищевой промышленности – реформа технического регулирования в АПК России», Москва, МГУТУ, вып 11, Т 2, 2006 , с 136-140

6 Косолапов Ю В , Красников С А , Грузинов Е В , Шленская Т В Метод идентификации спектральных данных с целью определения качества пищевых жиров // Хранение и переработка с/х сырья, 2007 -№3 с 15-17

7 Косолапов Ю В , Красников С А , Шленская Т В , Грузинов Е В Численный метод различения спектральных данных в ИК-обласги для идентификации гретых пищевых жиров // Масложировая промышленность, №2, с 23-24

Печать ротап rint  
Формат 30/42 1/16

---

Тилографія ООО фирма «Восход» г Королев, ул Фрунзе, 19