

УДК 665.2 : 543.422.3

**В. В. МАНК**, доктор хімічних наук  
**Л. В. ПЕШУК**, доктор сільськогосподарських наук  
**І. Г. РАДЗІЄВСЬКА**, аспірант  
 Національний Університет Харчових Технологій

## ВИКОРИСТАННЯ ІНФРАЧЕРВОНОЇ СПЕКТРОСКОПІЇ БЛИЖНЬОГО ДІАПАЗОНУ ДЛЯ АНАЛІЗУ ЖИРІВ ТА ЇХ СУМІШЕЙ

Спектральні методи аналізу є одними з найбільш ефективних способів дослідження будови і контролю складу речовини. В даній роботі розроблено експресну методику кількісного визначення різних тваринних жирів у їх сумішах з рослинними оліями. Використання запропонованої методики дозволяє скоротити до мінімуму час аналізу якості жирових продуктів при збереженні необхідної точності результатів аналізу.

**Ключові слова:** інфрачервона спектроскопія, ідентифікація жирів, калібровочна модель, точність аналізу.

Спектральные методы анализа являются одним из наиболее эффективных способов исследования строения и контроля состава вещества. В данной работе разработана экспрессная методика количественного определения разных животных жиров в их смесях с растительными маслами. Использование предложенной методики позволяет сократить до минимума время анализа качества жировых продуктов при сохранении необходимой точности результатов анализа.

**Ключевые слова:** инфракрасная спектроскопия, идентификация жиров, калибровочная модель, точность анализа.

Бурхливий розвиток науки і техніки на цей час привів до створення низки сучасних новітніх інструментальних методів дослідження будови та фізико-хімічних властивостей окремих речовин та їх сумішей. Це особливо стосується харчових мас, що складаються з великої кількості компонентів, які виявляють специфічні взаємодії у процесах переробки сировини та виготовлення якісних харчових продуктів.

Інструментальні аналітичні методи дослідження мають ряд суттєвих переваг над класичними методами аналітичної хімії або так званої "мокрої хімії", що широко використовуються у нас в наукових дослідженнях та проведенні аналізу якості продуктів виробництва. Відзначимо основні переваги:

об'єктивність отриманої інформації у порівнянні з дещо суб'єктивним підходом до аналізу експериментальних результатів у класичній аналітиці;

експресність проведення аналізу за рахунок скорочення часу вимірів та миттєвого оброблення результатів з використанням відповідних програм на комп'ютері;

відпадає необхідність у пробопідготовці, закупівлі дорогих та не завжди доступних хімікатів;

висока чутливість, відтворюваність результатів, їх достовірність та надійність;

можливість використання інструментальних приладів та методів при створенні автоматизованих ліній управління технологічними процесами;

у процесі вимірів зразки не піддаються руйнуванню; значно більший спектр можливостей дослідження різних речовин у будь-якому агрегатному стані, що

© В.В. Манк, Л.В. Пешук, І.Г. Радзієвська, 2008

особливо важливо при проведенні наукових досліджень;

простота проведення вимірів по розробленим методикам, незважаючи на складність цих методик та приладів, оскільки весь процес аналізу, починаючи з пробопідготовки і кінчаючи отриманням готових висновків, є комп'ютеризованим.

Основним недоліком інструментальних методів є висока коштовність обладнання. Проте, необхідність отримання міжнародних сертифікатів на якісну харчову продукцію примушує підприємців купувати ці прилади та впроваджувати новітні методики аналізу.

Серед низки інструментальних методів найбільшу увагу привертають спектроскопічні методи досліджень, що ґрунтуються на вибірковій взаємодії електромагнітних хвиль з атомно-молекулярною будовою досліджуваних речовин. У цьому відношенні чільне місце займають методи інфрачервоної спектроскопії (ІЧ) [1]. Електромагнітні хвилі в цій області спектра взаємодіють з коливальними рухами атомів та молекул у структурі реагентів.

Весь спектр інфрачервоних коливань умовно поділяється на далекий, середній та ближній діапазони. Основні моди молекулярних коливальних рухів речовин у конденсованому стані проявляються в середньому інфрачервоному діапазоні ( $400\text{—}4000\text{ см}^{-1}$ ), внаслідок чого ця область спектроскопії стала найбільш поширеною у дослідженнях. У ближньому інфрачервоному діапазоні ( $4000\text{—}12000\text{ см}^{-1}$ ) проявляються вищі тони молекулярних коливань та їх складові комбінації.

Інтенсивність смуг поглинання в цьому діапазоні частот в багато разів менша, ніж в основній області коливань, і знаходилася на межі чутливості приладів. Тому ближня ГЧ-спектроскопія не привертала особливої уваги дослідників. Використання математичного апарату Фур'є перетворень в інфрачервоній техніці в останні роки дозволило значно підвищити чутливість та розширити межі чутливості ближньої ГЧ-спектроскопії. Це пов'язано з слабким поглинанням речовинами електромагнітних хвиль у ближній області, внаслідок чого проникливість цих хвиль в оточуючому просторі значно вища, ніж у середньому діапазоні частот. Це дає можливість проводити вимірювання зразків у різних діамантних контейнерах, а також використовувати оптопровідні кабелі для дистанційних вимірювань, що особливо важливо при створенні автоматизованих технологічних ліній. Всесвітньо відомою німецькою фірмою "Bruker" створено універсальний багатоцільовий аналізатор "МРА" (рис. 1), що дозволяє проводити вимірювання в ближньому ГЧ-діапазоні з Фур'є перетворенням в різних режимах: безпосередньо на приладі на просвічування рідинних зразків та порошків, на віддзеркалювання порошків, паст та кристалів, а також аналогічні вимірювання на відстані.



Рис. 1. Зовнішній вигляд приладу МРА Bruker

1 — відділення для зразків; 2 — порт оптоволоконного датчика; 3 — інтегруюча сфера; 4 — блок пропускання.

В останні роки розроблено низку корисних методик оцінки якості харчових продуктів за допомогою ближньої ГЧ-спектроскопії [2, 3]. На відміну від аналізу та ідентифікації окремих смуг поглинання в середньому діапазоні ГЧ частот, тобто спектрометричний підхід, в ближньому діапазоні використовується хемометрична методика, що полягає у встановленні кореляції між вмістом окремого компонента у суміші та інтенсивністю відповідних коливань у спектрі. Такий аналіз проводиться за допомогою спеціального аналітичного програмного забезпечення OPUS, що входить до базової комплектації МРА-спектрометра. Достовірність результатів та похибка у даному випадку буде залежати від якості проведеної калібровки спектрометра по відповідному компоненту суміші. Як показали численні дослідження, для цього необхідно провести виміри, як мінімум, 20 зразків з заданими концентраціями компонента або з вимірними незалежно арбітражним методом (наприклад, хроматографічним аналізом). Побудова та використання таких каліброчних графіків дозволяє на даному спектрометрі за лічені

хвилини отримати одночасно інформацію про вміст у харчовій суміші білків, жирів, вуглеводів, вологи та золи. При цьому точність аналізу не гірше за визначену класичними методами, а при використанні бібліотеки спектрів зразків вона знаходиться на рівні 0,03—0,2%.

В даній роботі хемометричні методи аналізу на спектрометрі МРА були використані для визначення вмісту окремих жирів в різних комбінаціях рослинних та тваринних жирів. Такі комбіновані харчові суміші входять до раціону населення України в останні 10-20 років поряд з традиційними жирами. Це маргарини, вершково-рослинні жири, комбіновані оліежирові продукти або так звані "спреди". Зараз у всьому світі прискореними темпами розвиваються технології створення нових оліежирових сумішей-замінників молочного жиру, масла какао та інших кондитерських натуральних жирів шляхом рафінації, фракціонування, каталітичної переетерифікації та гідрогенізації [4]. Для управління технологічними процесами, контролю якості харчових сумішей та виявлення фактів фальсифікації готових продуктів дуже важливим є експресне визначення складу сировини, напівпродуктів та готових виробів.

Дослідження проводили на сумішах тваринних жирів з рослинними оліями, а саме, сумішах свинячого, яловичного та бар'ячого топлених жирів з соняшниковою, соєвою, лляною, ріпаковою та тирчиною оліями (нативними та рафінованими). Потребу у жирах, яка згідно до класичної терії збалансованого харчування становить 80—100 г за добу, населення України задовольняє за рахунок тваринних жирів та рослинних олій. Традиційно перевага надається свинячому жиру, а основним видом рослинних олій залишається соняшникова, на частку якої припадає біля 75% загального об'єму рослинних олій [5].

Характерні ГЧ спектри відбивання свинячого жиру, соняшничкової олії та їх суміші 9:1 представлені на рис. 2.

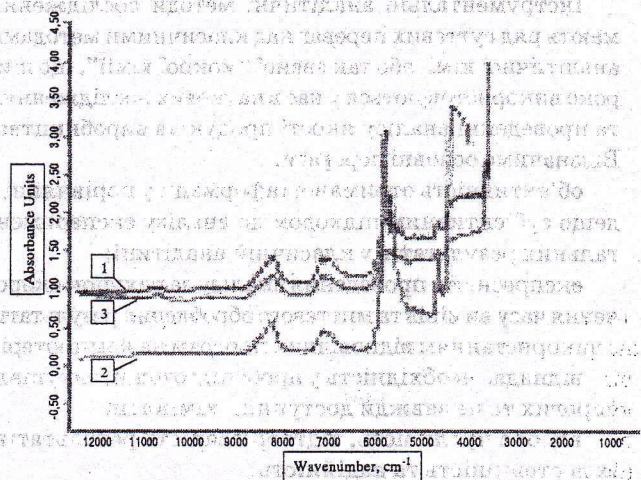


Рис. 2. ГЧ спектри свинячого жиру (1), соняшничкової олії (2), суміші свинячого жиру з соняшничковою олією 9:1 (3).

Видно, що форми спектрів жирів та олій суттєво відрізняються в області 4000—6000 см<sup>-1</sup>. Це відкриває можливість проводити якісний та кількісний аналіз жирів та їх сумішей за ГЧ спектрами ближнього діапазону.

Розшифровку спектрограм та статистичну обробку експериментальних даних проводили за допомогою аналітичного програмного забезпечення OPUS. Результати якісного ідентифікаційного аналізу рослинних олій наведено на рис. 3.

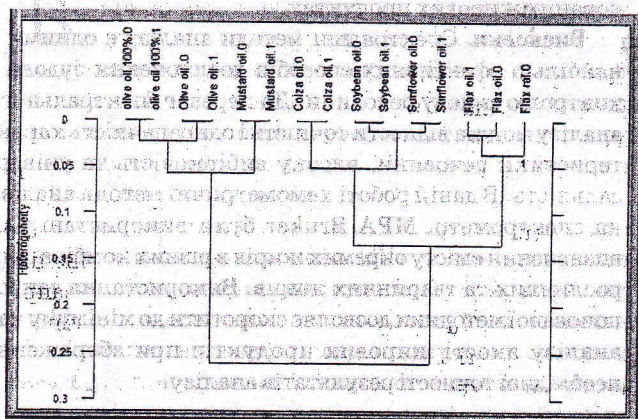


Рис.3. Кластерний аналіз рослинних олій різного походження

Для аналізу використовували оливкову (olive oil 100%), гірчичну (Mustard oil), ріпакову (Colza oil), сояшникову (Sunflower oil), лляну (Flax oil) олії першого холодного пресування та оливкову (Olive oil), соєву (Soybean oil) і лляну (Flax raf) рафіновані олії з торгівельної мережі. Всі олії розподілено на три групи залежно від їх складу. Видно, що за жирнокислотним складом найбільш близькими є соєва і соняшникова олії. Лляну олію виділено у окрему групу, причому чітко видно різницю між рафінованою та нативною оліями.

Метою кількісного аналізу було дослідити можливість ідентифікації різних жирів у їх сумішах з рослинними оліями. Це є актуальною задачею у зв'язку з широким використанням спредів з додаванням дешевих жирів або гідро жирів до харчових жирів, а також до рослинних олій.

Кількісний аналіз складається з наступних етапів:

1. Підготовка калібрівочних стандартів;
2. Вимірювання спектрів;
3. Побудова, оптимізація і тестування калібрівочної моделі.

Для побудови калібрівочної моделі було досліджено 24 суміші свинячого жиру, 9 сумішей яловичого жиру і 6 сумішей баранячого жиру. На рис. 4 показана

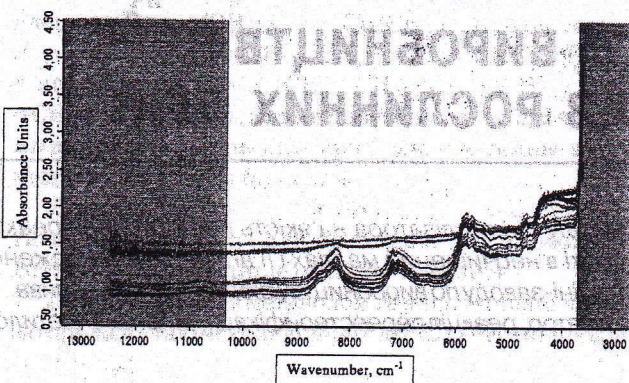


Рис.4. Спектри сумішей свинячого жиру

но спектри сумішей свинячого жиру та обраних для побудови калібрівочної моделі діапазон.

Вихідна калібрівка була обрана виходячи із максимально допустимого діапазону значень вмісту жиру, тобто жирові суміші містили від 0 до 100% відповідного жиру. За допомогою валідації здійснювали оптимізацію калібрівочної моделі та результати перевіряли на повторюваність. На рис. 5 показано отриману калібрівочну пряму для сумішей свинячого жиру.

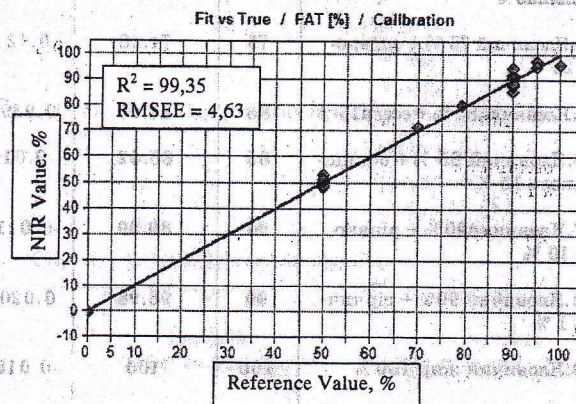


Рис.5. Калібрівочна модель для сумішей свинячого жиру

Калібрівочні моделі було побудовано також для сумішей яловичого жиру ( $R^2=99,87$ ; максимальна похибка 0,394%) та сумішей баранячого жиру ( $R^2=99,99$ ; максимальна похибка 0,667%).

На рис. 6 показано результати перевірки на повторюваність для сумішей свинячого жиру.

|    | File Name    | True | Fit     | Residuum |
|----|--------------|------|---------|----------|
| 1  | Lard 0       | 100  | 96.09   | 3.91     |
| 2  | Lard 0       | 100  | 96.09   | 3.91     |
| 3  | Lard50+colza | 50   | 49.97   | 0.0275   |
| 4  | Lard50+colza | 50   | 48.09   | 1.91     |
| 5  | Lard50+olive | 50   | 49.05   | 0.953    |
| 6  | Lard50+olive | 50   | 52.95   | -2.95    |
| 7  | Lard50+soyb  | 50   | 50.41   | -0.41    |
| 8  | Lard50+soyb  | 50   | 51.33   | -1.33    |
| 9  | Lard70+olive | 70   | 71.55   | -1.55    |
| 10 | Lard70+olive | 70   | 71.55   | -1.55    |
| 11 | Lard79+olive | 79   | 80.03   | -1.03    |
| 12 | Lard79+olive | 79   | 80.28   | -1.28    |
| 13 | Lard90+flax1 | 90   | 85.37   | 4.63     |
| 14 | Lard90+flax1 | 90   | 88.29   | 1.71     |
| 15 | Lard90+must  | 90   | 91.79   | -1.79    |
| 16 | Lard90+must  | 90   | 91.79   | -1.79    |
| 17 | Lard90+soyb  | 90   | 94.6    | -4.6     |
| 18 | Lard90+soyb  | 90   | 87.65   | 2.35     |
| 19 | Lard90+sunf  | 90   | 90.74   | -0.737   |
| 20 | Lard90+sunf  | 90   | 88.79   | 1.21     |
| 21 | Lard95+olive | 95   | 97.45   | -2.45    |
| 22 | Lard95+olive | 95   | 95.29   | -0.285   |
| 23 | Lard95+rozto | 0    | -0.9974 | 0.997    |
| 24 | Lard95+rozto | 0    | -0.1612 | 0.161    |

Рис.6. Результати аналізу сумішей свинячого жиру з рослинними оліями

У таблиці представлено результати аналізу сумішей яловичого та баранячого жирів з рослинними оліями.

### Результати перевірки на повторюваність для сумішей яловичого та баранячого жирів

| Зразок                                    | Істинне | Передбачене | Похибка  |
|---|---------|-------------|----------|
| 1. Яловичий жир 0%                        | 0       | 0.00645     | -0.00645 |
| 2. Ялович. 50% + оливк. 45% + лляна 5%    | 50      | 50.14       | -0.142   |
| 3. Ялович. 55% + соняшн. 40% + лляна 5%   | 55      | 55.01       | -0.00822 |
| 4. Яловичий 75% + оливкова 25%            | 75      | 74.88       | 0.121    |
| 5. Яловичий 85% + соєва 15%               | 85      | 84.96       | 0.0392   |
| 6. Яловичий 85% + соняшниково 15%         | 85      | 85.02       | -0.019   |
| 7. Яловичий 90% + ріпаково 10%            | 90      | 89.99       | -0.0116  |
| 8. Яловичий 99% + гірчицна 1%             | 99      | 98.98       | 0.0206   |
| 9. Яловичий жир 100%                      | 100     | 100         | -0.0168  |
| 1. Баранячий жир 0%                       | 0       | 0.158       | -0.158   |
| 2. Бараняч. 50% + оливк. 30% + ріпак. 20% | 50      | 50.27       | -0.267   |
| 3. Бараняч. 70% + соєва 20% + соняшн. 10% | 70      | 70.11       | -0.114   |
| 4. Баранячий 80% + соняшниково 20%        | 80      | 79.33       | 0.667    |
| 5. Баранячий 90% + лляна 10%              | 90      | 89.9        | 0.104    |
| 6. Баранячий жир 100%                     | 100     | 100.2       | -0.233   |

Як видно з таблиці, максимальна похибка вимірювання для сумішей яловичого жиру складає 0,142%, а для сумішей баранячого жиру — 0,667%.

Таким чином, похибка кількісного аналізу не перевищує 5%, тобто знаходиться у межах допустимого. Отже запропонований метод експресного аналізу вмісту жирів можна застосовувати для визначення малих (< 5%) кількостей тваринних жирів у комбінованих жирових продуктах.

**Висновки.** Спектральні методи аналізу є одними з найбільш ефективних способів дослідження будови і контролю складу речовини. До переваг спектрального аналізу можна віднести точність і однозначність характеристики речовини, високу вибірковість та універсальність. В даній роботі хемометричні методи аналізу на спектрометрі МРА Bruker були використані для визначення вмісту окремих жирів в різних комбінаціях рослинних та тваринних жирів. Використання запропонованої методики дозволяє скоротити до мінімуму час аналізу якості жирових продуктів при збереженні необхідної точності результатів аналізу.

#### ЛІТЕРАТУРА

1. Авраменко В. Н., Есельсон М. П., Заика А. А. Инфракрасные спектры пищевых продуктов. — М.: Пищевая промышленность, 1974. — 175 с.
2. Z.A. Syahariza, Y.B. Che Man, J. Selamat, J. Bakar. Detection of lard adulteration in cake formulation by Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy. // Food Chemistry. — September 2005. Volume 92, Issue 2, Pages 365—371.
3. Laura L. Vines, Sandra E. Kays, Philip E. Koehler. Near-Infrared Reflectance Model for the Rapid Prediction of Total Fat in Cereal Foods. // J. Agric. FoodChem. 53 (5), 1550 — 1555, 2005.
4. Макаруч Т. Л., Подрушняк А. Е., Коваль А. В. Проблемы качества и безопасности новых масложировых продуктов. // Пищевая промышленность. — 2003. — № 2. — С. 44—45.
5. Паронян В. Х., Восканян О. С. Анализ влияния различных факторов на качество жиров. // Масложировая промышленность. — 2004. — № 2. — С. 10—11.

Одержана редколлегією 12.09.07 р.