

УДК 543.062; 543.421/.424

**Гуцало И.В., Манк В.В., доктор химических наук, профессор,  
Литвинчук С.И., кандидат технических наук, доцент**  
Национальный университет пищевых технологий, г. Киев, Украина

### **ИСПОЛЬЗОВАНИЕ БЛИЖНЕЙ ИНФРАКРАСНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ ДЛЯ АНАЛИЗА СЕМЯН ПОДСОЛНЕЧНИКА**

Спектроскопия в ближнем инфракрасном диапазоне (БИК-спектроскопия) представляет собой современный инструментальный метод количественного и качественного анализа разных объектов, основанный на сочетании спектроскопии и статистических методов исследования многофакторных зависимостей. Эта молекулярная спектроскопия, применяемая для определения состава объекта без его разложения, обычно составляет суть химического анализа. В последнее время широкое распространение получили исследования по использованию спектроскопии диффузного отражения в БИК диапазоне для анализа пищевых продуктов и сырья для их производства.

Несмотря на наличие большого количества таких данных, отсутствуют достаточно точные математические модели, которые однозначно показывают корреляцию полосы поглощения в БИК области спектра с количественным, а иногда и качественным составом образцов исследуемых продуктов [1]. Интерпретация спектральных данных в отчетах разных авторов отличается, поэтому нет достоверных надежных характеристик, на которые можно было бы полагаться. Для расчета калибровок используются в основном метод наименьших квадратов PLS (partial least squares) и регрессия на главных компонентах (principal component regression). В одних работах используется множественная линейная регрессия MLR (multiple linear regression), в других – «модификация» обычных методов (stepwise polynomial PCR, PLS). Для обработки БИК спектральных данных используют метод нейронных сетей [2].

Измерение БИК спектров отражения проводили на приборе «Инфрапид-61» (1330-2370 нм). В работе использовали образцы из Института масличных культур НААН Украины (Запорожье).

Для проведения эксперимента в условиях, близких к конвейерному режиму, образцы подвергались минимальной обработке. Были взяты два образца семян подсолнечника каждого сорта. Один образец каждой пары измельчали с шелухой, семена другого образца отделяли от шелухи и также измельчали. Чтобы обеспечить одинаковую степень измельчения и устранить влияние размера частиц на полученные спектры, измельченные образцы просеивали через сито с диаметром отверстий 1 мм. Для уменьшения влияния влаги на спектральные характеристики образцов, измельченные семена высушивали до постоянной массы, используя инфракрасную сушку. Расчет калибровок проводился до тех пор, пока разница между стандартной ошибкой калибровки (SEC) и стандартной ошибкой кросс-валидации (SECV) не становилась менее 10 %.

Использование спектроскопии диффузного отражения предполагает проведение процедуры предварительной калибровки прибора стандартными методами [3]. Образцы для калибровочной серии готовили путем добавления свободной олеиновой кислоты к измельченным семенам, характеризующимся известным содержанием олеатов. Для этого раствор олеиновой кислоты в летучем органическом растворителе равномерно распыляли по поверхности образца, перемешивая его. Увеличение массовой доли олеиновой кислоты контролировали путем измерения массы образца после короткого срока сушки при температуре 35 °С.

Подготовленные образцы измельченных семян загружали в кюветное отделение прибора и регистрировали их спектры. Процедура анализа всех образцов включала запись спектра стандарта, который находится в приборе, запись спектра подготовленных образцов, которые находятся на стадии исследования, и обработку полученных результатов с помощью соответствующего программного обеспечения [4]. Время записи спектра одного образца не превышало 2 минуты. Данные были записаны как коэффициент отражательной способности R с интервалом в 10 нм. Для каждого образца были усреднены три сканирования.

Результаты компьютерной обработки полученных спектров образцов, содержащих олеиновую кислоту от 79 до 90 %, показали, что сравнительный анализ исследуемых спектров измельченных семян обнаруживает их сходство в этой области волн (от 1370 до 2370 нм). Аналогичными были также спектры образцов измельченных семян без шелухи с соответствующим содержанием эфиров олеиновой кислоты. Таким образом, проведенные эксперименты показали, что метод пригоден для анализа как неповрежденных семян, так и семян, отделенных от шелухи.

Для сравнения спектров диффузного отражения образцов семян с шелухой и без неё были исследованы два сорта подсолнечника, а именно, «Смак» и «КР11В», содержащие большое (73,6 %) и низкое (29,78 %) количество олеиновой кислоты.

Анализ спектров калибровочных серий образцов семян подсолнечника, обогащенных свободной олеиновой кислотой, показал появление характерных минимумов интенсивности отражения в диапазоне 2140–2160 нм (рис. 1). Коэффициент диффузного отражения в этом диапазоне увеличивается пропорционально росту массовой доли олеиновой кислоты в образце. Расчет и построение калибровочных кривых и определение линейных уравнений на основе регрессионного анализа показывают зависимость коэффициента диффузного отражения от массовой доли олеиновой кислоты на длине волны 2240 нм при коэффициенте аппроксимации 98 % (рис. 2). Различия в спектрах диффузного отражения образцов с различным количеством свободной олеиновой кислоты и изменения значений коэффициента диффузного отражения в определенных областях спектра объясняются увеличением числа функциональных групп, способных вступать в слабые взаимодействия как с одними и теми же группами, так и с другими.

Таким образом, используя найденную зависимость и зная значение коэффициента диффузного отражения в БИК диапазоне от семян подсолнечника с неизвестным содержанием олеиновой кислоты, по графику можно определить её массовую долю в данном образце. Разрушающий метод БИК-спектроскопии может упростить анализ качественных компонентов, поскольку этапы экстракции органическими растворителями не требовались, а инстру-

#### Секция 4: ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ И МЕТОДЫ ПЕРЕРАБОТКИ СЕЛЬСКОХОЗЯЙСТВЕННОЙ ПРОДУКЦИИ

ментальный анализ был проведен за несколько минут. Такой метод исследования систем с многокомпонентным химическим составом является перспективным из-за низкого уровня поглощения света в этой области спектра. Метод БИК-спектроскопии можно использовать для определения необходимых компонентов в широком диапазоне концентраций. Для анализа многочисленных образцов данный метод анализа может заменить химические и хроматографические методы, такие как ГЖХ. Разработка этих уравнений в БИК диапазоне для отдельных жирных кислот является лишь первым шагом. Результаты сравнительного анализа спектров диффузного отражения образцов семян с шелухой и без её наличия, и тех же образцов, обогащенных свободной олеиновой кислотой, позволяют сделать вывод о том, что метод перспективен для определения других жирных карбоновых кислот в подсолнечном масле. Экспресс-метод диффузного отражения БИК-спектроскопии можно рассматривать как альтернативный метод определения качества жиросодержащих материалов в процессах их хранения, сортировки или переработки.

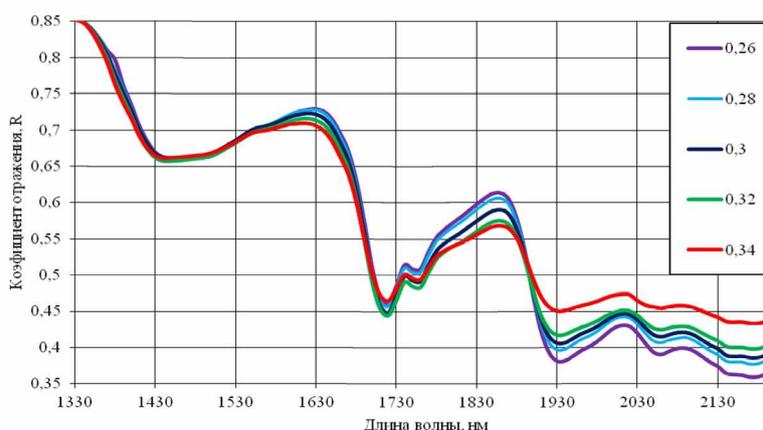


Рисунок 1. Спектры диффузного отражения образцов семян подсолнечника, обогащенных олеиновой кислотой

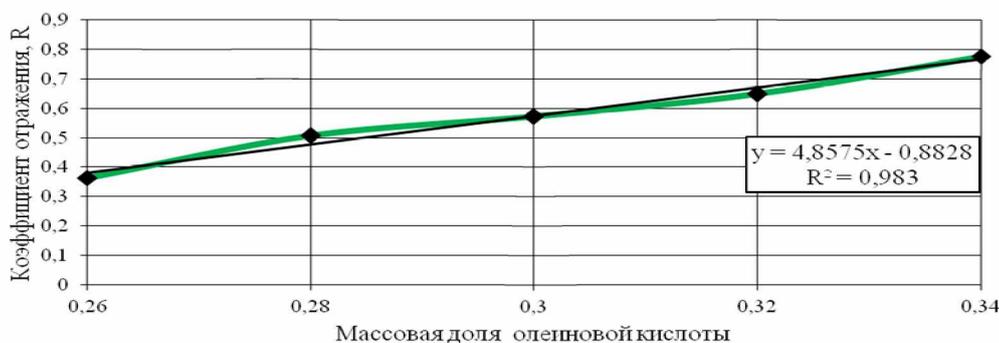


Рисунок 2. Калибровочная кривая и линейное уравнение зависимости коэффициента диффузного отражения от массовой доли олеиновой кислоты при 2240 нм

#### Список использованной литературы

1. Roggo, Y., et al. (2007), A review of near infrared spectroscopy and chemometrics in pharmaceutical technologies, *Journal of pharmaceutical and biomedical analysis*, 44(3), pp. 683–700.
2. Pettersson, H. and L. Åberg (2003), Near infrared spectroscopy for determination of mycotoxins in cereals, *Food Control*, 14(4), pp. 229–232.
3. Cassoli, L.D., B. Sartori, and P.F. Machado (2011), The use of the Fourier Transform Infrared spectroscopy to determine adulterants in raw milk, *Revista Brasileira de Zootecnia*, 40(11), pp. 2591–2596.
4. Blanco, M., M. Alcalá, and M. Bautista (2008), Pharmaceutical gel analysis by NIR spectroscopy: Determination of the active principle and low concentration of preservatives, *European Journal of Pharmaceutical Sciences*, 33(4), pp. 409–414.