

УДК 543.424.2

МАРКЕРЫ КОНЬЮГИРОВАННЫХ ОКТАДЕКАТРИЕНОВЫХ КИСЛОТ В СПЕКТРАХ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ РАСТИТЕЛЬНЫХ МАСЕЛ: ДИАГНОСТИКА ПУНИКОВОЙ И α -ЭЛЕОСТЕАРИНОВОЙ КИСЛОТ

© 2025 г. С. М. Кузнецов¹, В. С. Новиков¹, Г. Ю. Николаева¹,
М. Н. Московский², П. К. Лаптинская¹, Е. А. Сагитова^{1,*}

Представлено академиком РАН И.А. Щербаковым 01.07.2024 г.

Поступило 01.07.2024 г.

После доработки 01.07.2024 г.

Принято к публикации 03.10.2024 г.

Впервые показано, что с использованием метода спектроскопии комбинационного рассеяния света можно определять содержание конъюгированных октадекатриеновых (К-С18:3) кислот в масле, по крайней мере при их содержании более 8 масс. %. Установлено, что по спектрам комбинационного рассеяния можно достоверно различить между собой изомеры К-С18:3 кислот, содержащие сопряженные (в пуниковой и α -элеостеариновой кислотах) и несопряженные (в α -линоленовой кислоте) С=С-связи. Полученные результаты могут быть использованы для развития эффективных и неразрушающих методов анализа состава и качества масел, содержащих конъюгированные октадекатриеновые полиненасыщенные жирные кислоты, и биологических добавок на их основе.

Ключевые слова: спектроскопия комбинационного рассеяния света, растительное масло, сопряженные двойные связи, конъюгированные октадекатриеновые кислоты, пуниковая кислота, α -элеостеариновая кислота, квантово-химические расчеты

DOI: 10.31857/S2686740025010054, **EDN:** GUDOLX

Впервые представлено исследование методом спектроскопии комбинационного рассеяния (КР) света серии растительных масел, содержащих конъюгированные октадекатриеновые (К-С18:3) полиненасыщенные жирные кислоты (ПНЖК). (Для простоты изложения, говоря о наличии высших жирных кислот в масле, мы будем подразумевать их радикалы в молекулах триглицеридов, которые и являются основными составляющими растительных масел.) Наиболее известными маслами с К-С18:3 ПНЖК являются масло косточек граната и тунговое масло, в составы которых в больших количествах (55–80 масс. %) входят соответственно пуниковая и α -элеостеариновая кислоты [1–3]. Помимо того, α -элеостеариновая кислота была обнаружена маслах монгонго, косточек вишни и др. [4–8].

Традиционные сферы применения масел с К-С18:3 ПНЖК – это косметическая и лакокрасочная промышленности [2, 6, 9]. Однако ряд исследований показывает, что пуниковая и α -элеостеариновая кислоты обладают антиоксидантными, противовоспалительными, иммуномодулирующими, антидиабетическими, антиканцерогенными свойствами [1, 4, 10, 11]. Ввиду этого, масла с такими кислотами в настоящее время рассматриваются как перспективное сырье для создания лекарственных средств и биологически активных добавок (БАД) [1, 4, 10, 11]. В частности, недавно в продаже стали появляться коммерческие БАД, содержащие гранатовое масло или непосредственно пуниковую кислоту.

Структурные формулы ($C_{18}H_{30}O_2$) изомерных друг другу пуниковой (*цис*-, *транс*-, *цис*-9,11,13-октадекатриеновой), α -элеостеариновой (*цис*-, *транс*-, *транс*-9,11,13-октадекатриеновой) и α -линоленовой (*цис*-, *цис*-, *цис*-9,12,15-октадекатриеновой) кислот показаны на рис. 1. В молекуле α -линоленовой кислоты три двойных углерод-углеродных (С=С) связи являются несо-

¹ Институт общей физики им. А.М. Прохорова
Российской академии наук, Москва, Россия

² Федеральный научный агроинженерный центр ВИМ,
Москва, Россия

* E-mail: sagitova@kapella.gpi.ru

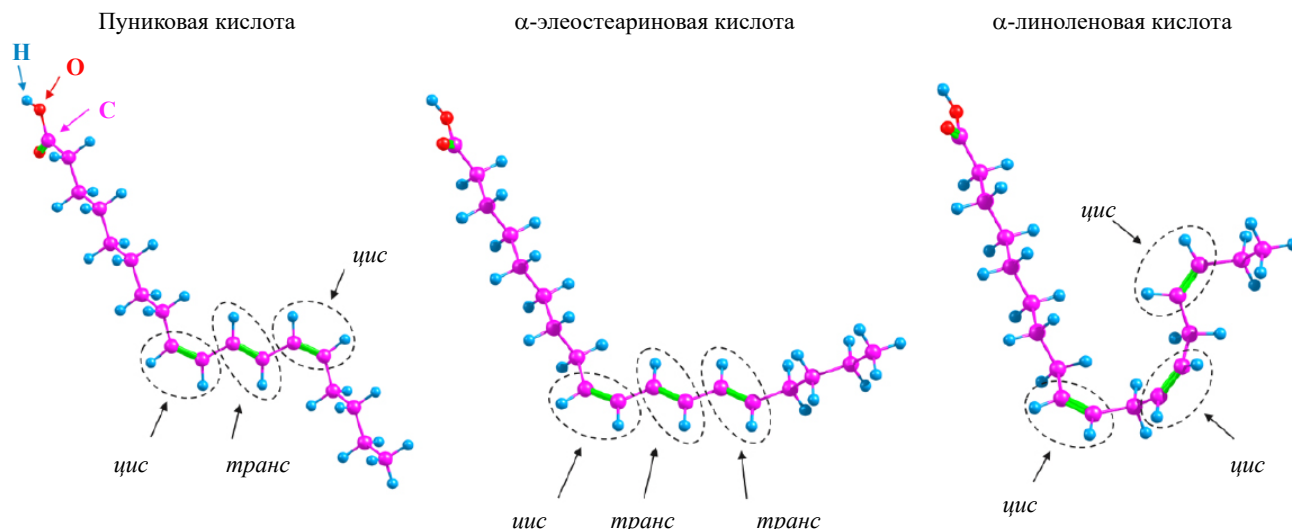


Рис. 1. Структурные формулы ($C_{18}H_{30}O_2$) изомерных друг другу пуниковой, α -элеостеариновой и α -линоленовой кислот. Молекулярные структуры рассчитывались методами теории функционала плотности (ТФП, см. раздел “Материалы и методы”). Зеленым цветом показаны двойные углерод-углеродные связи.

пряженными. В углеводородных цепях пуниковой и α -элеостеариновой кислот существует последовательность из трех сопряженных (конъюгированных) $C=C$ -связей. В такой последовательности $C=C$ -связи чередуются с одинарными ($C-C$) связями (см. рис. 1). Отметим, что иногда для пуниковой кислоты используется термин омега-5 ПНЖК [10].

Для идентификации К-С18:3 ПНЖК в растительных маслах весьма актуально создание неразрушающих экспресс-методов, не требующих пробоподготовки. Это связано, с одной стороны, с перспективой использования этих масел в фармацевтике и современными тенденциями внедрения таких методов при проведении экспертизы качества лекарственных препаратов [12]. С другой стороны, из-за своей высокой химической активности последовательности из сопряженных $C=C$ -связей могут разрушаться в процессе подготовки образцов [8].

Спектроскопия КР в течение нескольких десятков лет привлекает внимание исследователей как быстрый и не требующий подготовки проб метод идентификации и анализа качества растительных масел, в том числе с целью выявления контрафактной продукции [13–15]. К настоящему моменту в литературе можно найти спектры КР большого количества растительных масел [13–15]. Также спектроскопия КР является общепризнанным методом идентификации последовательностей сопряженных $C=C$ -связей

в молекулах различных веществ [16–18]. Тем не менее, этот метод, как это ни странно, достаточно редко применяется при исследовании масел, содержащих К-С18:3 ПНЖК.

Нам известно всего несколько опубликованных исследований масла косточек граната и тунгового масла методом спектроскопии КР [2, 9, 14, 19, 20]. Спектр КР тунгового масла был опубликован в работах [2, 19, 20]. Он имеет характерную особенность: высокоинтенсивную линию с максимумом около 1630 см^{-1} [2], отвечающую валентным колебаниям $C=C$ -связей. Для большинства масел в области $1600\text{--}1700\text{ см}^{-1}$ это КР-активное колебание наблюдается на частоте $1658 \pm 5\text{ см}^{-1}$ [14]. В работе [2] было показано, что причиной сдвига частоты этой линии является наличие или отсутствие сопряжения $C=C$ -связей и различие в конфигурации молекулы ПНЖК. Линия около 1630 см^{-1} , по мнению авторов работы [2], относится к колебаниям сопряженных $C=C$ -связей в *транс*-конфигурации в молекуле α -элеостеариновой кислоты. В свою очередь, линия $1658 \pm 5\text{ см}^{-1}$ связана с колебаниями несопряженных $C=C$ -связей в *цис*-конфигурации [2], и именно такие связи характерны для большинства присутствующих в маслах жирных кислот.

В работе [14] без детального обсуждения был приведен спектр КР масла косточек граната. Спектр КР модифицированного масла косточек граната, а именно гидроксибензилового эфира этого масла, был исследован в работе [9]. Эти

спектры не соответствовали друг другу, в частности, в положениях (около 1630 и 1654 см^{-1}) линии, отвечающей валентным колебаниям $\text{C}=\text{C}$ -связей. Мы предполагаем, что такие различия в спектрах могут быть связаны с составом и качеством исследованных масел. А именно, авторы работы [9] показали, что при окислении гидроксибензилового эфира масла косточек граната в спектре КР наблюдается сильное уменьшение интенсивности линии около 1630 см^{-1} . Это приводит к тому, что другие, более слабые линии становятся более заметными за счет изменения соотношения интенсивностей линий. Также о затухании линии около 1630 см^{-1} при фото- и термодеструкции тунгового масла сообщалось в работах [2, 19].

Работ по исследованию других масел с К-С18:3 ПНЖК методами спектроскопии КР найти не удалось. В данной работе помимо изучения масла косточек граната и тунгового масла метод спектроскопии КР в сочетании с квантово-химическими расчетами впервые применялся для изучения спектров КР масел монгонго и косточек вишни.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Образцы. Исследовались жидкие растительные масла с различным содержанием в них К-С18:3 ПНЖК (α -элеостеариновой и пуниковой кислот): тунговое масло, масла косточек граната, монгонго, косточек вишни. Содержание в маслах К-С18:3 ПНЖК, а также олеиновой, линолевой и α -линоленовой кислот приведены в табл. 1.

Для сравнения были исследованы:

– порошкообразная коммерческая БАД Омега-5 (омега-пептидный комплекс “STL Омега 5 пептид IPH AG”, Россия), которая рассматривалась как образец пуниковой кислоты в твердом состоянии;

– масла орехов кукуи и семян кунжута, которые являлись примером масел, не содержащих К-С18:3 ПНЖК.

Все масла и БАД закупались в специализированных розничных и интернет-магазинах.

Экспериментальная часть. Для регистрации спектров КР образцов (капель масел и порошка БАД, помещенных на предварительно очищенную алюминиевую подложку) использовался оснащенный диодным лазером с длиной волны излучения 785 нм конфокальный КР-микроскоп Senterra II (Bruker, США) и объектив с увеличением 20х (Ч.А. 0.40). Угол между волновыми векторами возбуждающего и рассеянного излучений составлял 180° , спектральное разрешение – 1.5 см^{-1} , выходная мощность лазера – 100 мВт. Все измерения проводились при комнатной температуре. Для калибровки по частоте использовался спектр КР n -алкана эйкозана ($\text{C}_{20}\text{H}_{42}$).

Квантово-химическое моделирование. Процедура моделирования была в деталях описана нами ранее [22]. Кратко, методами теории функционала плотности (ТФП) с привлечением обобщенного градиентного функционала OLYP и расширенного базиса гауссова типа (4z.bas) были рассчитаны молекулярные структуры, изображенные на рис. 1, и их спектры КР. Для

Таблица 1. Содержания некоторых жирных кислот в исследуемых маслах

Жирная кислота	Массовая доля жирных кислот в масле, масс. %					
	косточек граната*	тунговое [2, 3]	монгонго [6]	косточек вишни [7]	семян кунжута [7]	орехов кукуи [21]
Пуниковая	> 66	н/о**				
α -элеостеариновая	н/о	60–82	20–36	5–16 (8***)	н/о	н/о
Олеиновая	4–11	11–13	11–24	24–47	35–45	15–18
Линолевая	2–7	9–15	35–52	30–49	37–48	40–43
α -линоленовая	< 3	~3	н/о	< 1	< 1	30–34

Примечания. * Содержание кислот указано в соответствии с требованиями качества для данного вида масла;

** не обнаружена;

*** в соответствии с данными поставщика.

сравнения с экспериментальными спектрами к рассчитанным методом ТФП спектрам применялась процедура уширения [22], при которой контур спектральной линии описывался взвешенной суммой функций Гаусса и Лоренца. Основываясь на оценках ширины линий в экспериментальных спектрах КР, ширина линий при уширении рассчитанных спектров принималась равной 10 см^{-1} .

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Диапазон $600\text{--}1800\text{ см}^{-1}$. Смоделированные спектры КР молекул пуниковой, α -элеостеариновой и α -линоленовой кислот, а также экспериментальный спектр КР БАД Омега-5 в диапазоне $600\text{--}1800\text{ см}^{-1}$ показаны на рис. 2. Интенсивности во всех спектрах в этом диапазоне нормированы на пиковую интенсивность полосы КР, соответствующей деформационным колебаниям CH_2 -групп ($\delta(\text{CH}_2)$) и наблюдающейся в экспериментальных и смоделированных спектрах на частотах соответственно $1440 \pm 2\text{ см}^{-1}$ и $1450 \pm 2\text{ см}^{-1}$. Выбор этой полосы в качестве репера связан с тем, что она наблюдается в спектрах всех изучаемых образцов.

Как видно из рис. 2, смоделированные спектры КР молекул К-18:3 ПНЖК (пуниковой и α -элеостеариновой кислот), а также

экспериментальный спектр КР БАД Омега-5 достаточно схожи друг с другом. Однако они кардинально отличаются от спектра их изомера с несопряженными $\text{C}=\text{C}$ -связями: α -линоленовой кислоты. Спектры К-18:3 ПНЖК и БАД Омега-5 содержат высокоинтенсивную линию с максимумом около 1625 см^{-1} , которая на основании квантово-химических расчетов была отнесена к коллективным валентным ($\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{кк}}$, индекс КС означает колебания в сопряженных связях), колебаниям $\text{C}=\text{C}$ -связей в последовательностях из трех сопряженных $\text{C}=\text{C}$ -связей. Расчеты показали, что вклад в колебание $\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{кк}}$ дают все три $\text{C}=\text{C}$ -связи в этой последовательности, т.е. связи как в *транс*-, так и в *цис*- конфигурациях. Это отнесение линии около 1625 см^{-1} отличается от упомянутого отнесения, предложенного в работе [2], согласно которому колебание $\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{кк}}$ — это колебание $\text{C}=\text{C}$ -связей в *транс*-конфигурации. Второе колебание, связанное с последовательностями из трех сопряженных $\text{C}=\text{C}$ -связей в молекулах К-18:3 ПНЖК, относится к коллективными валентным ($\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{кк}}$) колебаниям одинарных $\text{C}-\text{C}$ -связей. Частоты колебания $\nu(\text{C}-\text{C})_{\text{кк}}$ в рассчитанных спектрах КР составляют 1165 и 1174 см^{-1} для пуниковой и α -элеостеариновой кислот соответственно, а в экспериментальном спектре БАД Омега-5 — 1159 см^{-1} . Интересно

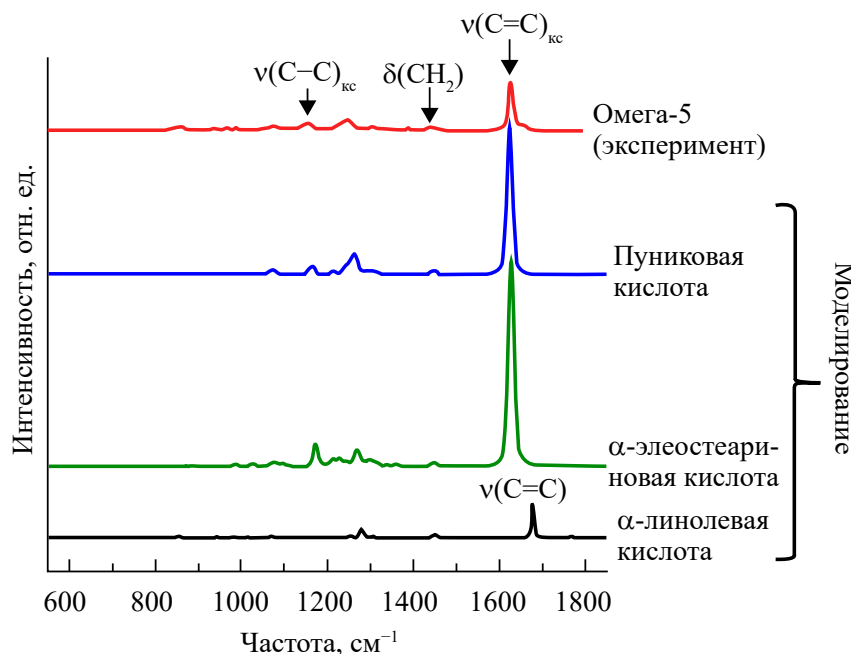


Рис. 2. Смоделированные спектры КР пуниковой, α -элеостеариновой и α -линоленовой кислот и экспериментальный спектр КР БАД Омега-5.

отметить, что в соответствии с результатами квантово-химических расчетов в этом колебании принимают участие исключительно $C-C$ -связи, входящие в $-(C=C-C=C-C=C)-$ участок молекулярной цепи. В смоделированном спектре КР изомера К-18:3 ПНЖК, α -линоленовой кислоты, колебания $\nu(C-C)_{\text{кк}}$ и $\nu(C=C)_{\text{кк}}$ отсутствовали. Молекула этой кислоты содержит только не сопряженные $C=C$ -связи, и вычисленное нами значение частоты их валентного колебания оказалось равным 1678 см^{-1} , а приведенное в работе [23] экспериментальное значение – 1660 см^{-1} . Таким образом, по спектрам КР легко различить между собой изомеры октадекатриеновых кислот с сопряженными и не сопряженными $C=C$ -связями.

Зарегистрированные в диапазоне $600-1800\text{ см}^{-1}$ экспериментальные спектры КР изучаемых растительных масел приведены на рис. 3.

Как видно из рис. 3, спектры КР масел с К-С18:3 ПНЖК имеют характерную особенность: линии с частотами около 1164 и 1630 см^{-1} , которые, согласно нашим квантово-химическим расчетам, относятся соответственно к $\nu(C-C)_{\text{кк}}$ и $\nu(C=C)_{\text{кк}}$ колебаниям. Эти линии отсутствуют в спектрах масел семян кунжута и орехов кукуи, не содержащих К-С18:3 ПНЖК.

В табл. 2 приведены значения отношений интенсивностей $I_{\nu(C-C)_{\text{кк}}}$ и $I_{\nu(C=C)_{\text{кк}}}$ линий КР, соответствующих $\nu(C-C)_{\text{кк}}$ и $\nu(C=C)_{\text{кк}}$ колебаниям, к интенсивности линии с частотой около 1440 см^{-1} (колебание $\delta(\text{CH}_2)$). Как видно из

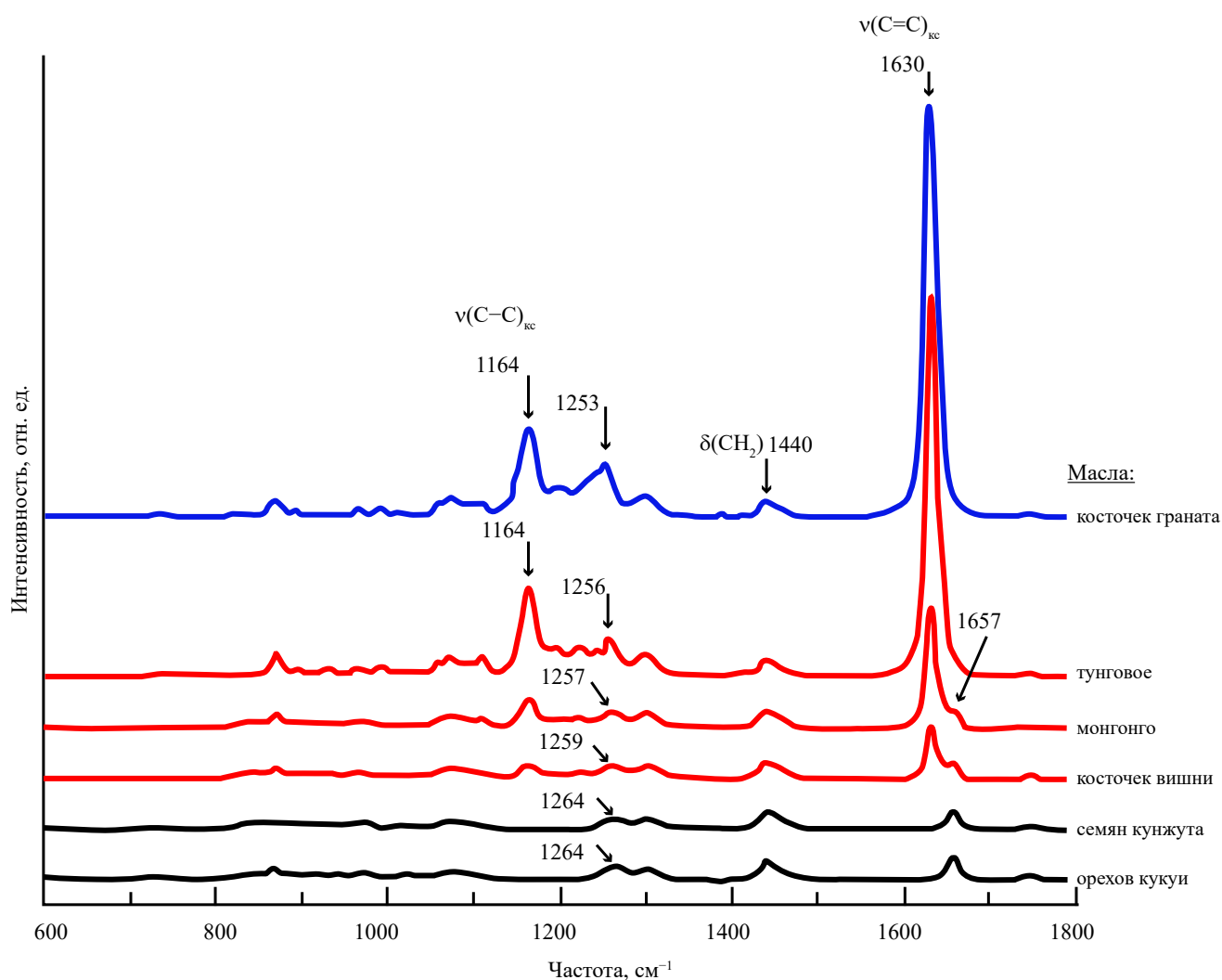


Рис. 3. Спектры КР растительных масел в области $600-1800\text{ см}^{-1}$: синяя и красные кривые – спектры образцов, содержащих соответственно пуниковую и α -элеостеариновую (К-С18:3) ПНЖК, черные кривые – масла, в которых отсутствуют К-С18:3 ПНЖК.

Таблица 2. Интенсивности $I_{\nu(C-C)_{\text{КС}}}$ и $I_{\nu(C=C)_{\text{КС}}}$, а также частота $\delta(\text{CH})$ колебания как функции содержания в масле К-С18:3 ПНЖК

Масло	К-С18:3 кислота	Ожидаемое содержание, масс. %	$I_{\nu(C-C)_{\text{КС}}}$	$I_{\nu(C=C)_{\text{КС}}}$	Частота $\delta(\text{CH})$, см^{-1}
Косточек граната	пуниковая	> 66	5.24	24.32	1253
Тунговое	α -элеостеариновая	60–82	5.24	22.47	1256
Монголо		20–36	1.65	7.13	1257
Косточек вишни		5–16 (8)	0.77	3.09	1259
Орехов кукуи	отсутствует	—	—	—	1264
Семян кунжута		—	—	—	1264

табл. 2, значения этих отношений растут с ростом содержания в масле К-С18:3 ПНЖК. Такая зависимость интенсивности этих линий от содержания К-С18:3 ПНЖК в масле подтверждает отнесение, сделанное нами на основании квантово-химических расчетов.

Отметим, что масла монгонго и орехов кукуи имеют сходные жирнокислотные составы. Однако в масле орехов кукуи вместо α -элеостеариновой кислоты примерно в том же количестве (около 20–30 масс. %) содержится ее изомер с несопряженными $\text{C}=\text{C}$ -связями: α -линоленовая кислота (см. табл. 1, рис. 1). Таким образом, различия в спектрах КР этих масел, в первую очередь присутствие линий с частотами около 1164 и 1630 см^{-1} в спектре масла монгонго, также подтверждают вывод о возможности различить по спектрам КР К-С18:3 ПНЖК от их изомера, α -линоленовой кислоты.

Мы обнаружили, что спектроскопия КР обладает высокой чувствительностью к присутствию в масле К-С18:3 ПНЖК. Например, содержание такой кислоты в масле косточек вишни мало (8 масс. %, табл. 1). Однако обе линии, отвечающие колебаниям молекул К-С18:3 ПНЖК, имеют заметную интенсивность в спектре масла косточек вишни. При этом линия с частотой около 1630 см^{-1} является самой интенсивной в области 600–1800 см^{-1} и маскирует линию с частотой 1657 см^{-1} , интенсивность которой пропорциональна содержанию жирных кислот с несопряженными $\text{C}=\text{C}$ -связями [24]. Отметим, что полоса поглощения присутствующей в масле вишни α -элеостеариновой кислоты лежит в области 200–300 нм [5], и при используемой нами длине волны возбуждения (785 нм) условия резонансного усиления не реализуются. По-видимому,

такая высокая чувствительность спектров КР к содержанию К-С18:3 ПНЖК объясняется большим сечением рассеяния для линий, соответствующих $\nu(\text{C}-\text{C})_{\text{КС}}$ и $\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{КС}}$ колебаниям.

Таким образом, мы заключили, что линии КР с частотами около 1164 и 1630 см^{-1} являются маркерами присутствия К-С18:3 ПНЖК в растительных маслах и их анализ позволяет диагностировать К-С18:3 ПНЖК в масле при содержании более 8 масс. %.

При анализе спектров КР масел, показанных на рис. 3, была обнаружена зависимость частоты линии, соответствующей деформационному $\delta(\text{CH})$ колебанию $\text{C}-\text{H}$ -связей в *цис*-конфигурациях $\text{C}=\text{C}$ -связей, от содержания К-С18:3 ПНЖК. Частоты $\delta(\text{CH})$ колебания в спектрах масел приведены в табл. 2. Как видно из табл. 2, при уменьшении содержания К-С18:3 ПНЖК в масле частота этого колебания монотонно увеличивается: с 1253 см^{-1} для масла косточек граната до 1259 см^{-1} для масла косточек вишни. В зарегистрированных нами спектрах масел орехов кукуи и семян кунжута, не содержащих К-С18:3 ПНЖК, $\delta(\text{CH})$ колебание имело частоту 1264 см^{-1} .

Мы полагаем, что частота $\delta(\text{CH})$ колебания различна для молекулярных цепей с несопряженными и тремя сопряженными $\text{C}=\text{C}$ -связями. Важно отметить, что молекулы кислот с несопряженными $\text{C}=\text{C}$ -связями в цепи всегда присутствуют в растительных маслах. Это означает, что в полосу, имеющую максимум интенсивности в диапазоне 1253–1265 см^{-1} , дают вклад колебания молекул как с несопряженными, так и сопряженными $\text{C}=\text{C}$ -связями в цепи. Таким образом, наблюдаемый частотный сдвиг максимума этой полосы мы связываем с тем, что при

уменьшении содержания К-С18:3 кислот увеличивается влияние колебаний несопряженных С=С-связей.

Д и а п а з о н $2650\text{--}3200\text{ см}^{-1}$. Спектры КР изучаемых масел и БАД Омега-5 в области $2650\text{--}3200\text{ см}^{-1}$ показаны на рис. 4.

Интенсивности линий в спектрах в этой области нормированы на интенсивность линии с максимумом около 2853 см^{-1} , отвечающей симметричным валентным колебаниям С—Н-связей в CH_2 -группах [25].

В этой области наиболее заметные различия в спектрах были обнаружены для сравнительно низкоинтенсивной полосы с частотой около 3000 см^{-1} . В спектрах масел, в составе которых присутствуют только кислоты с несопряженными С=С-связями, эта полоса отвечает валентному колебанию С—Н-связей ($\nu(\text{C—H})$) в *цис*-конфигурациях С=С-связей [25]. В спектрах таких масел (масла орехов кукуи и семян кунжута) она имеет симметричный контур с максимумом на частоте 3012 см^{-1} (см. рис. 4а). В спектрах БАД Омега-5 и масла косточек граната, содержащего пуниковую кислоту, эта полоса демонстрирует максимум на частоте 3002 см^{-1} и асимметричное крыло на частоте 3012 см^{-1} . В спектре тунгового масла, содержащего большое количество α -элеостеариновой кислоты, наблюдается дублет

с частотами 2998 и 3012 см^{-1} (см. рис. 4б). Таким образом, в спектрах масел, содержащих К-С18:3 кислоты, полоса с частотой около 3000 см^{-1} является суперпозицией по крайней мере двух линий. Одна линия связана с колебаниями в углеводородных цепях, содержащих сопряженные С=С-связи, вторая — с колебаниями в углеводородных цепях с несопряженными С=С-связями.

По сравнению с линиями около 1164 и 1630 см^{-1} , полоса с частотой около 3000 см^{-1} слабо зависит от содержания К-С18:3 ПНЖК. Изменения в форме этой полосы мы начинали наблюдать при ожидаемом содержании α -элеостеариновой кислоты, превышающем 20 масс. %. А именно, в спектре масла монгонго у полосы с максимумом 3012 см^{-1} обнаруживается слабое дополнительное рассеяние на частоте 2998 см^{-1} (см. рис. 4б).

Однако для масла косточек граната и тунгового масла полоса около 3000 см^{-1} демонстрирует достаточно заметные различия (4 см^{-1}) в положении максимума в сравнении с другими спектральными линиями. Следовательно, именно эта полоса является наиболее перспективной, если необходимо различить по спектрам КР эти масла.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе исследования спектров КР серии растительных масел, содержащих конъюгированные

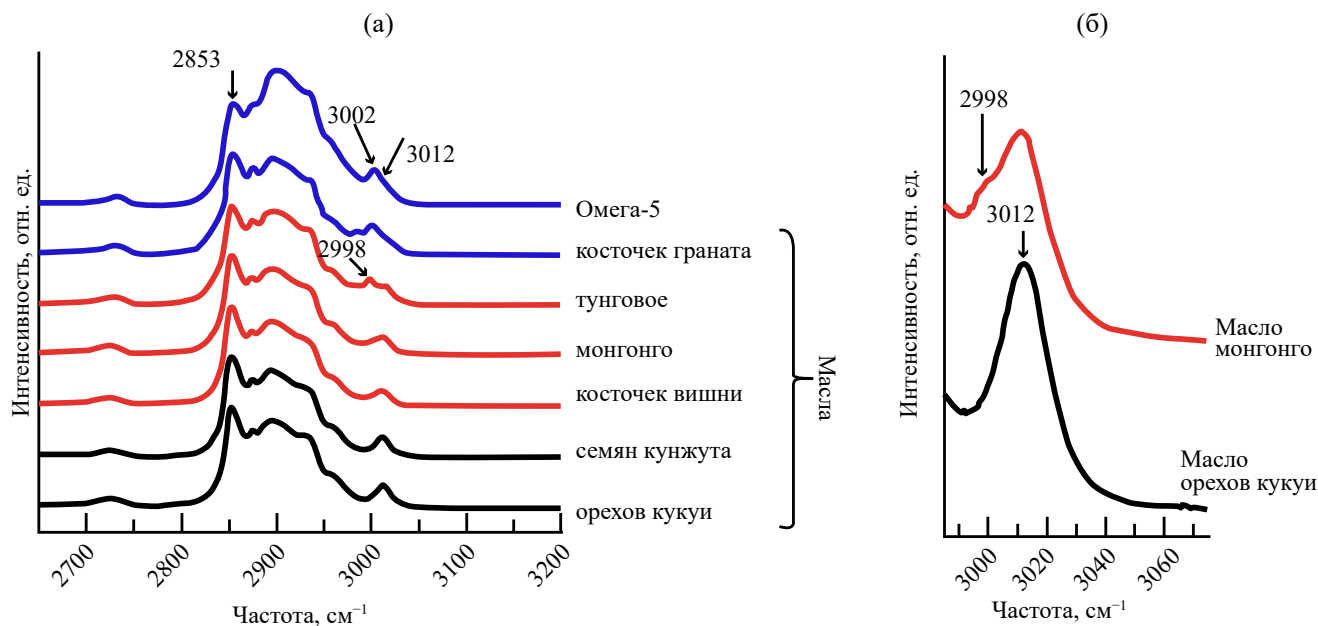


Рис. 4. Спектры КР изучаемых растительных масел и БАД Омега-5 в областях (а) $2650\text{--}3200\text{ см}^{-1}$ и (б) $2985\text{--}3075\text{ см}^{-1}$. Синяя и красные кривые — спектры образцов, содержащих соответственно пуниковую и α -элеостеариновую кислоты, черные кривые — масла, в которых отсутствуют К-С18:3 ПНЖК.

октадекатриеновые (К-С18:3) полиненасыщенные жирные кислоты (ПНЖК), мы пришли к выводу, что линии с частотами около 1164 и 1630 см^{-1} , относящиеся соответственно к КР-активным валентным колебаниям С–С- и С=С-связей в –С=С–С=С–С=С–фрагменте молекулярной цепи, являются маркерами присутствия таких кислот в масле. Эти линии имеют заметную интенсивность и могут маскировать другие спектральные линии даже в случае малого содержания (около 8 масс. %) К-С18:3 ПНЖК. Отношения интенсивностей линий с частотами около 1164 и 1630 см^{-1} к интенсивности линии с частотой около 1440 см^{-1} могут быть использованы для оценки содержаний К-С18:3 ПНЖК в масле.

Положение линии, имеющей максимум в диапазоне 1253–1265 см^{-1} и соответствующей деформационному колебанию С–Н-связей в *цис*-конфигурациях С=С-связей, зависит от относительных содержаний в масле молекул с сопряженными и несопряженными С=С-связями. При увеличении числа молекул с С=С-связями положение максимума этой линии сдвигается в сторону больших частот. В случае высокого содержания (> 60 масс. %) К-С18:3 ПНЖК в растительных маслах в спектрах в дополнение к линии 3012 см^{-1} появляется рассеяние света на частотах 2998 см^{-1} – для α -элеостеариновой кислоты и 3002 см^{-1} – для пуниковой кислоты. Эти дополнительные линии могут быть использованы для различения этих двух изомеров.

Полученные результаты могут быть использованы для развития эффективных и неразрушающих методов анализа состава и качества масел, содержащих конъюгированные октадекатриеновые полиненасыщенные жирные кислоты, и биологических добавок на их основе.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают благодарность сотрудникам ООО ТК “Аромашка” и ООО “Терра Ароматика” за консультации по вопросам жирнокислотного состава исследуемых масел.

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Исследования масла косточек граната и БАД Омега-5 выполнены за счет гранта Российского научного фонда № 24-22-20100, <https://rscf.ru/project/24-22-20100/>.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Новрузов Э.Н., Зейналова А.М. Биологическая активность и терапевтическое действие гранатового масла // Растительные ресурсы. 2019. Т. 55. № 2. С. 186–194. <https://doi.org/10.1134/s0033994619020080>
2. Schönemann A., Edwards H. G. M. Raman and FTIR microspectroscopic study of the alteration of Chinese tung oil and related drying oils during ageing // Anal. Bioanal. Chem. 2011. V. 400. № 4. P. 1173–1180. <https://doi.org/10.1007/s00216-011-4855-0>
3. Тунговое масло [Electronic resource] // Большая советская энциклопедия. URL: <https://dic.academic.ru/dic.nsf/bse/141675>.
4. Górnaś P., Rudzińska M., Raczyk M., Mišina I., Soliven A., Segliņa D. Composition of bioactive compounds in kernel oils recovered from sour cherry (*Prunus cerasus* L.) by-products: Impact of the cultivar on potential applications // Ind. Crops Prod. 2016. V. 82. P. 44–50. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2015.12.010>
5. Дейнека Л.А., Дейнека В.И., Сорокопудов В.Н., Шевченко С.М. Масла с конъюгированными двойными связями: масла косточек вишен и родственных родов семейства Rosaceae // Научные ведомости Белгородского государственного университета. Серия Естественные науки. 2010. Т. 21. № 92. С. 135–142.
6. Cheikhyoussef N., Kandawa-schulz M., Böck R., Cheikhyoussef A. Mongongo/Manketti (Schinziophyton rautanenii) oil // Fruit Oils Chem. Funct. 2019. P. 627–640. https://doi.org/10.1007/978-3-030-12473-1_32
7. ГОСТ 30623-2018. Масла растительные и продукты со смешанным составом жировой фазы. Метод обнаружения фальсификации. М.: Стандартинформ, 2018. 32 р.
8. Дейнека В.И., Нгуен В.А., Дейнека Л.А. Особенности пробоподготовки при анализе масла с радикалами жирных кислот, содержащих сопряженные двойные связи: масло мормордики кохинхинской // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2018. Т. 84. № 2. С. 18–23.
9. Munnier E., Al Assaad A., David S., Mahut F., Vayer M., Van Gheluwe L., Yvergnaux F., Sinturel C., Soucé M., Chourpa I., Bonnier F. Homogeneous distribution of fatty ester-based active cosmetic ingredients in hydrophilic thin films by means of nanodispersion // Int. J. Cosmet. Sci. 2020. V. 42. № 5. P. 512–519. <https://doi.org/10.1111/ics.12652>
10. Cleary M. P. Punicic acid is an ω -5 fatty acid capable of inhibiting breast cancer proliferation // Int. J. Oncol. 2009. V. 36. № 2. P. 547–557. https://doi.org/10.3892/ijo_00000515
11. Boroushaki M. T., Mollazadeh H., Afshari A. R. Pomegranate seed oil: a comprehensive review on its therapeutic effects // Int. J. Pharm. Sci. Res. 2016. V. 7. № 2. [https://doi.org/10.13040/IJPSR.0975-8232.7\(2\).430-42](https://doi.org/10.13040/IJPSR.0975-8232.7(2).430-42)

12. Галеев Р.Р. Современный подход к организации контроля качества лекарственных средств, находящихся в обращении на территории Российской Федерации // Вестник Росздравнадзора. 2017. Т. 2. С. 41–43.
13. El-Abassy R.M., Donfack P., Materny A. Assessment of conventional and microwave heating induced degradation of carotenoids in olive oil by VIS Raman spectroscopy and classical methods // Food Res. Int. 2010. V. 43. № 3. P. 694–700. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2009.10.021>
14. Vargas Jentzsch P., Ciobotă V. Raman spectroscopy as an analytical tool for analysis of vegetable and essential oils // Flavour Fragr. J. 2014. V. 29. № 5. P. 287–295. <https://doi.org/10.1002/ffj.3203>
15. De Géa Neves M., Poppi R.J. Monitoring of adulteration and purity in coconut oil using Raman spectroscopy and multivariate curve resolution // Food Anal. Methods. Food Analytical Methods, 2018. V. 11. № 7. P. 1897–1905. <https://doi.org/10.1007/s12161-017-1093-x>
16. Васимов Д.Д., Ашихмин А.А., Большаков М.А., Московский М.Н., Гудков С.В., Яныкин Д.В., Новиков В.С. Новые маркеры для определения химического и изомерного состава каротиноидов методом спектроскопии комбинационного рассеяния // Доклады РАН. Физика, технические науки. 2023. Т. 514. № 1. С. 10–17. <https://doi.org/10.31857/S2686740023060147>
17. Schaffer H.E., Chance R.R., Silbey R.J., Knoll K., Schrock R.R. Conjugation length dependence of Raman scattering in a series of linear polyenes: Implications for polyacetylene // J. Chem. Phys. 1991. V. 94. № 6. P. 4161–4170. <https://doi.org/10.1063/1.460649>
18. Новиков В.С., Кузнецов С.М., Кузьмин В.В., Прохоров К.А., Сагитова Е.А., Дарвин М.Е., Ладеманн Ю., Устынюк Л.Ю., Николаева Г.Ю. Анализ природных и синтетических соединений, содержащих полиеновые цепи, методом спектроскопии комбинационного рассеяния // Доклады РАН. Физика, технические науки. 2021. Т. 500. № 1. С. 26–33. <https://doi.org/10.31857/s2686740021050060>
19. Zhuang Y., Ren Z., Jiang L., Zhang J., Wang H., Zhang G. Raman and FTIR spectroscopic studies on two hydroxylated tung oils (HTO) bearing conjugated double bonds // Spectrochim. Acta – Pt A. Mol. Biomol. Spectrosc. Elsevier B. V., 2018. V. 199. P. 146–152. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2018.03.020>
20. Tang T., Sui Z., Fei B. The microstructure of Moso bamboo (*Phyllostachys heterocycla*) with tung oil thermal treatment // IAWA J. 2022. V. 43. № 3. P. 322–336. <https://doi.org/10.1163/22941932-bja10083>
21. Ako H., Kong N., Brown A. Fatty acid profiles of kukui nut oils over time and from different sources // Ind. Crops Prod. 2005. V. 22. № 2. P. 169–174. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2004.07.003>
22. Kuznetsov S.M., Novikov V.S., Sagitova E.A., Ustynyuk L.Y., Glikin A.A., Prokhorov K.A., Nikolaeva G.Y., Pashinin P.P. Raman spectra of *n*-pentane, *n*-hexane, and *n*-octadecane: Experimental and density functional theory (DFT) study // Laser Phys. 2019. V. 29. № 8. P. 085701. <https://doi.org/10.1088/1555-6611/ab2908>
23. Peng H., Hou H.-Y., Chena X.-B. DFT calculation and Raman spectroscopy studies of α -linolenic acid // Quim. Nova. 2021. V. 44. № 8. P. 929–935. <https://doi.org/10.21577/0100-4042.20170749>
24. Кузнецов С.М., Лаптинская П.К., Персидская О.К., Новиков В.С. Анализ растительных масел методом спектроскопии КР: определение содержания ненасыщенных жирных кислот и каротиноидов // Шестая ежегодная Школа-конференция молодых ученых “Прохоровские недели”, 24–26 октября 2023 г. Сб. тезисов. М., 2023. С. 163–165. <https://doi.org/10.24412/cl-35673-2023-1-163-165>
25. El-Abassy R.M., Donfack P., Materny A. Visible Raman spectroscopy for the discrimination of olive oils from different vegetable oils and the detection of adulteration // J. Raman Spectrosc. 2009. V. 40. № 9. P. 1284–1289. <https://doi.org/10.1002/jrs.2279>

MARKERS OF CONJUGATED OCTADECATRIENOIC ACIDS IN RAMAN SPECTRA OF VEGETABLE OILS: DIAGNOSTICS OF PUNICIC AND α -ELEOSTEARIC ACIDS

**S. M. Kuznetsov^a, V. S. Novikov^a, G. Yu. Nikolaeva^a, M. N. Moskovskiy^b,
P. K. Laptinskaya^a, E. A. Sagitova^a**

^a*Prokhorov General Physics Institute of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia*

^b*Federal Scientific Agroengineering Center VIM, Moscow, Russia*

Presented by Academician of the RAS I.A. Shcherbakov

It is shown for the first time that using the method of Raman spectroscopy allows one to determine the content of conjugated octadecatrienoic (K-C18:3) acids in oil at their content of 8 wt. % at least. It is found that it is possible to reliably distinguish the isomers of the K-C18:3 acids containing conjugated (in punicic and α -eleostearic acids) and non-conjugated (in α -linolenic acid) C=C bonds by their Raman spectra. The obtained results can be used to develop efficient and non-destructive techniques for analyzing the composition and quality of oils, which contain conjugated octadecatrienic polyunsaturated fatty acids, and dietary supplements based on them.

Keywords: Raman spectroscopy, vegetable oil, conjugated double bonds, conjugated octadecatrienic acids, punicic acid, α -eleostearic acid, quantum chemical calculations