

**Лисовая Е.В., Жане М.Р., Агафонов О.С., Викторова Е.П.  
КОНТРОЛЬ КАЧЕСТВА СОЕВЫХ ЛЕЦИТИНОВ  
С ПРИМЕНЕНИЕМ ИМПУЛЬСНОГО МЕТОДА ЯМР**

Лисовая Екатерина Валериевна, кандидат технических наук, старший научный сотрудник отдела пищевых технологий, контроля качества и стандартизации Краснодарский научно-исследовательский институт хранения и переработки сельскохозяйственной продукции – филиал ФГБНУ «Северо-Кавказский федеральный научный центр садоводства, виноградарства, виноделия», Краснодар, Россия

E-mail: e.kabalina@mail.ru

Тел.: 8(862) 252 18 41

Жане Мариет Руслановна, младший научный сотрудник отдела пищевых технологий, контроля качества и стандартизации

Краснодарский научно-исследовательский институт хранения и переработки сельскохозяйственной продукции – филиал ФГБНУ «Северо-Кавказский федеральный научный центр садоводства, виноградарства, виноделия», Краснодар, Россия

E-mail: mariyet.zhane\_87@bk.ru

Тел. 8(988) 389 33 83

Агафонов Олег Сергеевич, кандидат технических наук, старший научный сотрудник отдела физических методов исследований

ФГБНУ «Федеральный научный центр «Всероссийский научно-исследовательский институт масличных культур имени В.С. Пустовойта», Краснодар, Россия

E-mail: sacred\_jktu@bk.ru

Тел.: 8(902) 403 20 20

Викторова Елена Павловна, доктор технических наук, профессор, главный научный сотрудник отдела пищевых технологий, контроля качества и стандартизации

Краснодарский научно-исследовательский институт хранения и переработки сельскохозяйственной продукции – филиал ФГБНУ «Северо-Кавказский федеральный научный центр садоводства, виноградарства, виноделия», Краснодар, Россия

E-mail: kisp@kubannet.ru

Тел.: 8(862) 252 06 40

*Соевые лецитины являются лидерами на мировом рынке лецитинов не только по объемам производства, но и по объемам потребления в различных отраслях пищевой промышленности, благодаря уникальности своих технологических и физиологически функциональных свойств. На фоне быстрого наращивания объемов производства отечественного лецитина, обладающего высоким экспортным потенциалом, остро стоит вопрос о разработке оперативных способов контроля их качества с применением современных аналитических приборов, обеспечивающих точность и воспроизводимость результатов. Наиболее перспективными являются способы оценки качества масличного*

сырья и продуктов его переработки, в том числе и лецитинов, на основе импульсного метода ЯМР.

Целью исследования является разработка способа определения кислотного числа (К.ч.) жидких соевых лецитинов с применением импульсного метода ЯМР. Показано, что для разработки способа определения К.ч. жидких соевых лецитинов необходимо осуществлять специальную пробоподготовку образца с учетом установленных конкретно для соевых лецитинов параметров, а именно, соотношение системы «соевый лецитин – четыреххлористый углерод (CCl<sub>4</sub>) – раствор NaOH» должно быть равно 1,0:3,0:0,6 (по массе), а продолжительность активного контактирования указанной системы должна составлять не менее 1,5 мин.

Указанная пробоподготовка образцов жидких соевых лецитинов позволит получать точные и воспроизводимые результаты измерения амплитуды сигналов ЯМР протонов мыла, являющейся аналитическим параметром, характеризующим содержание липидов, проявляющих кислотные свойства, в лецитине. На основании выявленной зависимости аналитического параметра от значений К.ч. жидких соевых лецитинов, характеризующейся высоким коэффициентом корреляции (0,9943), разработан способ определения К.ч. жидких соевых лецитинов на основе импульсного метода ЯМР.

**Ключевые слова:** жидкие соевые лецитины, контроль качества, импульсный метод ЯМР, кислотное число, амплитуда сигналов ЯМР протонов мыла.



**Для цитирования:** Контроль качества соевых лецитинов с применением импульсного метода ЯМР / Лисовая Е.В., Жане М.Р., Агафонов О.С., Викторова Е.П. // Новые технологии. 2020. Вып. 3(53). С. 38-47. DOI: 10.24411/2072-0920-2020-10304.

**Lisovaya E.V., Zhane M.R., Agafonov O.S., Victorova E.P.**

#### **SOYA LECITHINS QUALITY CONTROL USING THE NMR PULSE METHOD**

Lisovaya Ekaterina Valerievna, Candidate of Technical Sciences, a senior researcher of the Department of Food Technologies, Quality Control and Standardization  
Krasnodar Research Institute for Storage and Processing of Agricultural Products – a branch of the Federal State Budgetary Scientific Institution «The North Caucasian Federal Scientific Center for Horticulture, Viticulture, Winemaking», Krasnodar, Russia  
E-mail: e.kabalina@mail.ru

Tel.: 8(862) 252 18 41

Jane Mariet Ruslanovna, a junior researcher of the Department of Food Technology, Quality Control and Standardization

Krasnodar Research Institute for Storage and Processing of Agricultural Products – a branch of the Federal State Budgetary Scientific Institution «The North Caucasian Federal Scientific Center for Horticulture, Viticulture, Winemaking», Krasnodar, Russia

E-mail: mariyet.zhane\_87@bk.ru

Tel.: 8(988) 389 33 83

Agafonov Oleg Sergeevich, Candidate of Technical Sciences, a senior researcher of the Department of Physical Research Methods

FSBSI Federal Research Center «All-Russian Scientific-Research Institute of Oilseeds named after V.S. Pustovoyt», Krasnodar, Russia

E-mail: sacred\_jktu@bk.ru

Tel.: 8(902) 403 20 20

Victorova Elena Pavlovna, Doctor of Technical Sciences, a professor, a chief researcher of the Department of Food Technologies, Quality Control and Standardization

Krasnodar Research Institute for Storage and Processing of Agricultural Products – a branch of the Federal State Budgetary Scientific Institution «The North Caucasian Federal Scientific Center for Horticulture, Viticulture, Winemaking», Krasnodar, Russia

E-mail: kisp@kubannet.ru

Tel.: 8(862) 252 06 40

*Soya lecithins are leaders in the global lecithin market not only in terms of production, but also in terms of consumption in various sectors of the food industry, due to the uniqueness of their technological and physiologically functional properties. Production of domestic lecithin is increasing rapidly, it has a high export potential. Development of operational methods for controlling their quality using modern analytical instruments that ensure accuracy and reproducibility of the results is relevant today. The most promising methods are the ones for assessing the quality of oilseed raw materials and products of its processing, including lecithins, based on the NMR pulsed method.*

*The aim of the research is to develop a method for determining the acid number (AN) of liquid soya lecithins using a NMR pulsed method. It has been shown that for the development of a method for determining the AN of liquid soya lecithins, it is necessary to carry out special sample preparation of the sample taking into account the parameters specified for soya lecithins, namely, the ratio of the system «soya lecithin - carbon tetrachloride (CCl<sub>4</sub>) - NaOH solution» should be equal to 1.0: 3.0: 0.6 ( by weight), and the duration of active contacting of the specified system should be at least 1.5 minutes The indicated sample preparation of samples of liquid soya lecithins will allow obtaining accurate and reproducible results of measuring the amplitude of NMR signals of soap protons, which is an analytical parameter characterizing the content of lipids exhibiting acidic properties in lecithin. Method for determining the AN of liquid soya lecithins based on the NMR pulsed method has been developed using the revealed dependence of the analytical parameter on the values of the AN of liquid soya lecithins, which is characterized by a high correlation coefficient (0.9943).*

**Key words:** *liquid soya lecithins, quality control, NMR pulsed method, acid number, amplitude of NMR signals of soap protons.*

**For citation:** Lisovaya E.V., Zhane M.R., Agafonov O.S., Victorova E.P. Soya lecithins quality control using the NMR pulse method// *Novye Tehnologii (Majkop)*. 2020. Issue 3(53). P. 38-47. DOI: 10.24411/2072-0920-2020-10304.

Соевые лецитины являются лидерами на мировом рынке лецитинов не только по объемам производства, но и по объемам потребления в различных отраслях пищевой промышленности, благодаря уникальности своих технологических и физиологически функциональных свойств [1].

Следует отметить, что на российском рынке доля соевых лецитинов, выпускаемых отечественными предприятиями, значительно меньше по сравнению с импортными, большинство из которых получены из ГМО-сырья [2].

В последнее время увеличивается мировой спрос на отечественный растительный лецитин, полученный из не ГМО-сырья. В связи с этим, в РФ, за последние 5 лет, наблюдается наращивание объемов производства растительных лецитинов, в том числе и соевых, полученных из не ГМО-сырья и обладающих высоким экспортным потенциалом. Следует отметить, что не менее важным условием для успешного конкурирования отечественных лецитинов с зарубежными аналогами является их высокое качество. Помимо высоких требований к показателям качества продукции, повышаются и требования к методам их определения с использованием современных аналитических приборов, обеспечивающих точность, воспроизводимость и быстроту проведения анализа.

Наиболее перспективными являются способы контроля качества липидсодержащего сырья и продуктов его переработки, в том числе и растительных лецитинов, на основе импульсного метода ЯМР.

Импульсный метод ЯМР предусматривает воздействие внешнего интенсивного радиочастотного импульса на протоны липидсодержащего образца при определенной частоте. После воздействия импульса в процессе магнитной релаксации протонов молекул образца измеряются их ядерно-магнитные релаксационные характеристики, позволяющие получить информацию о структуре и свойствах молекул липидсодержащего образца.

Среди современных ЯМР-анализаторов низкого разрешения, в основе работы которых лежит импульсный метод ЯМР, наибольшими преимуществами по сравнению с зарубежными аналогами обладает отечественный ЯМР-анализатор АМВ-1006М, предназначенный для одновременного определения масличности и влажности масличных семян [3].

С целью расширения возможностей ЯМР-анализатора АМВ-1006М, который широко распространен на крупнейших отечественных предприятиях, осуществляющих глубокую переработку масличных семян и выпуск высококачественных лецитинов и фосфатидных концентратов, учеными КНИИХП-филиала ФГБНУ СКФНЦСВВ совместно с учеными ФГБНУ ВНИИМК ведутся исследования, направленные на разработку способов определения показателей качества растительных лецитинов на основе импульсного метода ЯМР.

Так, нами разработаны способы определения одного из основных показателей качества растительных лецитинов, а именно массовой доли ацетоннерастворимых веществ, т.е. собственно фосфолипидов в подсолнечных, рапсовых и соевых лецитинах на основе импульсного метода ЯМР [4-6].

Кроме того, установлена эффективность применения импульсного метода ЯМР для определения не менее важного показателя качества – К.ч. жидких рапсовых и подсолнечных лецитинов линолевого типа. [7, 8]

Целью исследования является разработка способа определения К.ч. жидких соевых лецитинов с применением импульсного метода ЯМР.

В соответствии с целью исследования были отобраны 10 образцов жидких соевых лецитинов со значениями К.ч. от 13,2 до 26,4 мг КОН/г. Характеристика исследуемых образцов жидких соевых лецитинов приведена в таблице 1.

Таблица 1 – Характеристика образцов жидких соевых лецитинов

Образец жидкого соевого лецитина	Показатель и его значение			
	К.ч., мг КОН/г	Массовая доля, %		
		веществ, нерастворимых в ацетоне (фосфолипидов)	веществ, нерастворимых в толуоле	влаги
1	13,2	62,0	0,10	0,16
2	14,7	65,2	0,25	0,25
3	19,1	62,0	0,14	0,12
4	21,1	61,0	0,28	0,09
5	22,7	65,2	0,23	0,27
6	23,4	62,3	0,27	0,17
7	24,3	62,9	0,25	0,21
8	25,3	63,1	0,24	0,16
9	25,9	64,4	0,12	0,15
10	26,4	61,8	0,26	0,28

Следует отметить, что в работах [7, 8] была показана необходимость проведения специальной пробоподготовки образцов жидких лецитинов, полученных из рапсовых и подсолнечных масел линолевого типа, при разработке способа определения их К.ч. с применением импульсного метода ЯМР.

Целью проведения специальной пробоподготовки на первом этапе является снижение степени мицеллообразования фосфолипидов и степени ассоциации свободных жирных кислот, содержащихся в лецитине, путем растворения образца лецитина в  $CCl_4$  при определенном эффективном соотношении.

Ранее нами было установлено, что эффективное соотношение «лецитин- $CCl_4$ » различно для лецитинов, полученных из рапсовых, соевых и подсолнечных масел линолевого типа, что обусловлено различной способностью к мицеллообразованию фосфолипидов, содержащихся в указанных лецитинах. Для соевых лецитинов эффективным соотношением «лецитин- $CCl_4$ », максимально снижающим степень мицеллообразования фосфолипидов и степень ассоциации триацилглицеринов и свободных жирных кислот, является 1:3 (по массе). [9].

На следующем этапе пробоподготовки необходимо перевести липиды, проявляющие кислотные свойства (свободные жирные кислоты, фосфатидилсерин, фосфатидные и полифосфатидные кислоты), содержащиеся в лецитинах и обуславливающие их К.ч., в натриевые мыла (твердую фазу) путем введения в смесь водного раствора гидроксида натрия (NaOH) в определенном соотношении.

Следует отметить, что эффективное соотношение «лецитин – раствор NaOH», позволяющее полностью нейтрализовать липиды, проявляющие кислотные свойства, содержащиеся в лецитине, необходимо определять для каждого вида жидкого растительного лецитина индивидуально, что обусловлено особенностями их химического состава. В связи с этим, определяли влияние соотношения «соевый лецитин – раствор NaOH» (по массе) на значения амплитуды сигналов ЯМР протонов образовавшегося мыла, являющейся аналитическим параметром, характеризующим содержание липидов, проявляющих кислотные свойства, в лецитине [7].

Для этого навески образцов жидких соевых лецитинов массой по  $5 \pm 0,01$  г с минимальным, средним и максимальным значениями К.ч. смешивали с  $\text{CCl}_4$  массой 15 г каждый. В полученную смесь добавляли водный раствор  $\text{NaOH}$  ( $C = 1,0$  моль/дм<sup>3</sup>) в соотношении от (1,0:0,3) до (1,0:0,9) по массе, при этом продолжительность активного контактирования в системе «раствор соевого лецитина в  $\text{CCl}_4$  – раствор  $\text{NaOH}$ » составляла 1 минуту. Затем полученную систему помещали в датчик ЯМР-анализатора АМВ-1006М и измеряли значения амплитуды сигналов ЯМР протонов мыла ( $A_m$ ). Результаты измерений приведены в таблице 2.

Из приведенных в таблице 2 данных видно, что эффективным соотношением «соевый лецитин – раствор  $\text{NaOH}$ » является соотношение 1,0:0,6 (по массе).

Не менее важным параметром процесса нейтрализации является продолжительность контактирования раствора соевого лецитина в  $\text{CCl}_4$  и раствора  $\text{NaOH}$ .

Для определения указанного параметра измеряли амплитуду сигналов ЯМР протонов мыла в системах «соевый лецитин- $\text{CCl}_4$  – раствор  $\text{NaOH}$ » в соотношении 1,0:3,0:0,6 с различными значениями К.ч. при продолжительности активного контактирования от 1,0 до 3,0 минут с интервалом в 30 секунд (таблица 3).

Таблица 2 – Влияние соотношения «соевый лецитин – раствор  $\text{NaOH}$ » (по массе) на амплитуду сигналов ЯМР протонов образовавшегося мыла

Соотношение «соевый лецитин – раствор $\text{NaOH}$ » (по массе)	Амплитуда сигналов ЯМР протонов мыла ( $A_m$ ), отн.ед., для лецитина с К.ч, мг КОН/г		
	13,2	19,1	26,4
1,0:0,3	5,1	11,9	19,6
1,0:0,4	5,5	12,6	20,4
1,0:0,5	6,0	13,8	21,5
1,0:0,6	6,9	15,0	23,0
1,0:0,7	6,9	15,0	23,0
1,0:0,8	6,9	15,0	23,0
1,0:0,9	6,9	15,0	23,0

Таблица 3 – Зависимость амплитуды сигналов ЯМР протонов мыла от продолжительности контактирования раствора соевого лецитина в  $\text{CCl}_4$  и раствора  $\text{NaOH}$

Продолжительность контактирования, мин.	Амплитуда сигналов ЯМР протонов мыла ( $A_m$ ), отн.ед., для лецитина с К.ч, мг КОН/г		
	13,2	19,1	26,4
1,0	6,9	15,0	23,0
1,5	7,3	15,9	23,9
2,0	7,3	15,9	23,9
2,5	7,3	15,9	23,9
3,0	7,3	15,9	23,9

На основании данных, приведенных в таблице 3 видно, что продолжительность активного контактирования раствора соевого лецитина в  $\text{CCl}_4$  и раствора  $\text{NaOH}$  должна быть не менее 1,5 мин.

Для разработки способа определения К.ч. соевых лецитинов измеряли амплитуды сигналов ЯМР протонов мыла образцов жидких соевых лецитинов с различными

значениями К.ч., определенного арбитражным методом [10], предварительно осуществив пробоподготовку образцов в соответствии с установленными для соевых лецитинов параметрами, а именно:

- соотношение системы «соевый лецитин –  $CCl_4$  – раствор NaOH», равное 1,0:3,0:0,6 (по массе);

- продолжительность активного контактирования системы «соевый лецитин –  $CCl_4$  – раствор NaOH» составляет 1,5 минуты.

В таблице 4 приведены данные, характеризующие зависимость значений амплитуды сигналов ЯМР протонов мыла ( $A_M$ ) от значений К.ч. жидких соевых лецитинов.

Таблица 4 – Зависимость амплитуды сигналов ЯМР протонов мыла от значений К.ч. жидких соевых лецитинов

Образец жидкого соевого лецитина	К.ч жидкого соевого лецитина, мг КОН/г	Аналитический параметр ( $A_M$ ), отн.ед
1	13,2	7,3
2	14,7	9,6
3	19,1	15,9
4	21,1	17,7
5	22,7	19,7
6	23,4	20,6
7	24,3	21,8
8	25,3	23,1
9	25,9	23,7
10	26,4	23,9

Следует отметить, что корреляция зависимости амплитуды сигналов ЯМР протонов мыла ( $A_M$ ) от значений К.ч. жидких соевых лецитинов при линейной аппроксимации  $R^2$  составляет 0,9943. В результате математической обработки экспериментальных данных, приведенных в таблице 4, получено уравнение расчёта К.ч. жидкого соевого лецитина (в мг КОН/г):

$$\text{К.ч.} = 0,7908 * A_M + 7,128$$

где  $A_M$  – амплитуда сигналов ЯМР протонов мыла, отн. ед.

Таким образом, применение импульсного метода ЯМР возможно и для определения К.ч. жидких соевых лецитинов, однако необходимо предварительно проводить пробоподготовку образцов с учетом установленных параметров для жидких соевых лецитинов для получения точных и воспроизводимых результатов.

#### **Литература:**

1. Дубровская И.А., Воронцова О.С. О конкурентоспособности соевых лецитинов отечественного производства // Наука Кубани. 2013. №1. С. 41-44.
2. Развитие российского рынка лецитинов / Е. Федорова [и др.] // Масложировая индустрия. Масла и жиры. 2017. №1. С. 42-45.
3. Агафонов О.С., Прудников С.М. Расширение функциональных возможностей ЯМР-анализатора АМВ-1006 М // Научное приборостроение. 2018. №3. С. 29-35.
4. Способ определения содержания ацетоннерастворимых веществ (фосфолипидов) в подсолнечном лецитине: патент 2582912 Рос. Федерация МПК G01N24/08 / Лисовая Е.В.

[и др.]; патентообладатель ФГБНУ КНИИХП, №2015111284/28; заявл. 27.03.2015; опубл. 27.04.2016; Бюл. №12. 5 с.

5. Способ определения содержания ацетоннерастворимых веществ (фосфолипидов) в соевом лецитине: патент 2582913 Рос. Федерация МПК GOIN 24/08 / Лисовая Е.В. [и др.]; патентообладатель ФГБНУ КНИИХП, №2015111285/28; заявл. 27.03.2015; опубл. 27.04.2016; Бюл. №12. 5 с.

6. Способ определения содержания ацетоннерастворимых веществ (фосфолипидов) в рапсовом лецитине: патент 2581447 Рос. Федерация МПК GOIN 24/08 / Лисовая Е.В. [и др.]; патентообладатель ФГБНУ КНИИХП, №2015111282/28; заявл. 27.03.2015; опубл. 20.04.2016; Бюл. №11. 5 с.

7. Исследование возможности применения метода ядерно-магнитной релаксации для определения кислотного числа подсолнечных лецитинов / Викторова Е.П. [и др.] // Новые технологии. 2018. Вып. 3. С. 13-20.

8. Инструментальный метод определения кислотного числа рапсовых лецитинов / Викторова Е.П. [и др.] // Известия Вузов. Пищевая технология. 2019. №5/6. С. 96-98.

9. Викторова Е.П., Лисовая Е.В., Жане М.Р. Определение эффективного соотношения соевого лецитина и четыреххлористого углерода для снижения степени мицеллообразования в системе «фосфолипиды – триацилглицерин – свободные жирные кислоты» // Технологии пищевой и перерабатывающей промышленности АПК - продукты здорового питания. 2020. №1. С. 15-21.

10. ГОСТ 32052-2013 Добавки пищевые. Лецитны Е322. Общие технические условия. М.: Стандартинформ, 2014. 16 с.

#### *Literature:*

1. Dubrovskaya I.A., Vorontsova O.S. On the competitiveness of domestic soya lecithins // Science of the Kuban. 2013. No. 1. P. 41-44.

2. Development of the Russian market of lecithins / E. Fedorova [et al.] // Fat-and-oil industry. Oils and fats. 2017. No. 1. P. 42-45.

3. Agafonov O.S., Prudnikov S.M. Extension of the functionality of the NMR analyzer AMV-1006 M // Scientific instrumentation. 2018. No. 3. P. 29-35.

4. A method for determining the content of acetone-insoluble substances (phospholipids) in sunflower lecithin: patent 2582912 the Russ. Federation of IPC GOIN24 / 08 / Lisovaya E.V. [and etc.]; patent holder FSBSI KSRISP, No. 2015111284/28; declared 27/03/2015; publ. April 27, 2016; Bull. Number 12. 5 p.

5. A method for determining the content of acetone-insoluble substances (phospholipids) in soya lecithin: patent 2582913 the Russ. Federation of IPC GOIN 24/08 / Lisovaya E.V. [et al.]; patent holder FSBSI KSRISP, No. 2015111285/28; declared 27/03/2015; publ. April 27, 2016; Bull. Number 12. 5 p.

6. Method for determining the content of acetone-insoluble substances (phospholipids) in rapeseed lecithin: patent 2581447 the Russ. Federation of IPC GOIN 24/08 / Lisovaya E.V. [and etc.]; patent holder FSBSI KSRISP, No. 2015111282/28; declared 27/03/2015; publ. 04/20/2016; Bull. No. 11. 5 p.

7. Investigation of the possibility of using the method of nuclear magnetic relaxation to determine the acid number of sunflower lecithins / Victorova E.P. [et al.] // New technologies. 2018. Issue 3, pp. 13-20.



8. The instrumental method for determining the acid number of rapeseed lecithins / Victorova E.P. [et al.] // University News. Food technology. 2019. No 5/6. P. 96-98.
9. Victorova E.P., Lisovaya E.V., Zhane M.R. Determination of the effective ratio of soya lecithin and carbon tetrachloride to reduce the degree of micelle formation in the system «phospholipids - triacylglycerols - free fatty acids» // Technologies of the food and processing industry of the agro-industrial complex - healthy food products. 2020. No. 1. P. 15-21.
10. GOST 32052-2013 Food additives. Lecithins E322. General specifications. M.: Standartinform, 2014. 16 p.