

УДК 664.3.014

ББК 35.782

И-88

Викторова Елена Павловна, доктор технических наук, профессор, заместитель директора по науке Краснодарского научно-исследовательского института хранения и переработки сельскохозяйственной продукции – филиала ФГБНУ СКФНЦСВВ, профессор кафедры технологии жиров, косметики, товароведения, процессов и аппаратов ФГБОУ ВО «Кубанский государственный технологический университет»; e-mail: kisp@kubannet.ru;

Агафонов Олег Сергеевич, кандидат технических наук, старший научный сотрудник отдела физических методов исследований ФГБНУ «Всероссийский научно-исследовательский институт масличных культур имени В.С. Пустовойта»; e-mail: sacred_jktu@bk.ru;

Прудников Сергей Михайлович, доктор технических наук, профессор, заведующий отделом физических методов исследований ФГБНУ «Всероссийский научно-исследовательский институт масличных культур имени В.С. Пустовойта»; e-mail: vniimk-centr@mail.ru;

Шахрай Татьяна Анатольевна, кандидат технических наук, доцент, ведущий научный сотрудник отдела контроля качества и стандартизации Краснодарского научно-исследовательского института хранения и переработки сельскохозяйственной продукции – филиала ФГБНУ СКФНЦСВВ; e-mail: sakrai@yandex.ru;

Федосеева Ольга Валерьевна, младший научный сотрудник отдела контроля качества и стандартизации Краснодарского научно-исследовательского института хранения и переработки сельскохозяйственной продукции – филиала ФГБНУ СКФНЦСВВ; e-mail: kniithp@mail.ru

ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ МЕТОДА ЯДЕРНО-МАГНИТНОЙ РЕЛАКСАЦИИ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ КИСЛОТНОГО ЧИСЛА ПОДСОЛНЕЧНЫХ ЛЕЦИТИНОВ

(рецензирована)

В статье приводятся результаты исследования возможности определения кислотного числа подсолнечных лецитинов с использованием метода ядерного магнитного резонанса (ЯМР). Применение метода ЯМР позволит значительно упростить процесс проведения определения кислотного числа лецитинов и исключить влияние человеческого фактора на результаты анализов.

Ключевые слова: ядерно-магнитная релаксация, ядерно-магнитные релаксационные характеристики, аналитический параметр, подсолнечные лецитины, качество, точность, воспроизводимость.

Victorova Elena Pavlova, Doctor of Technical Sciences, professor, deputy director for science of the Krasnodar Research Institute for Storage and Processing of Agricultural Products - a branch of the FSCI NCFSCGVV, Professor of the Department of Technology of Fats, Cosmetics, Food Expertise, Processes and Devices of FSBEI HE "Kuban State Technological University"; e-mail: kisp@kubannet.ru;

Agafonov Oleg Sergeevich, Candidate of Technical Sciences, a senior researcher of the Department of Physical Research Methods of FSBSI "All-Russian Research Institute of Oilseeds named after V. S. Pustovoit"; e-mail: sacred_jktu@bk.ru;

Prudnikov Sergey Mikhailovich, Doctor of Technical Sciences, professor, head of the Department of Physical Research Methods of FSBSI "All-Russian Research Institute of Oilseeds named after V. S. Pustovoit"; e-mail: vniimk-centr@mail.ru;

Shakhray Tatyana Anatolyevna, Candidate of Technical Sciences, an associate professor, a leading researcher of the Department of Quality Control and Standardization of the Krasnodar Scientific Research Institute of Storage and Processing of Agricultural Products - a branch of FSCI NCFSCGVV; e-mail: sakrai@yandex.ru;

Fedoseeva Olga Valerievna, a junior researcher of the Quality Control and Standardization Department of Krasnodar Scientific Research Institute of Storage and Processing of Agricultural Products, a branch of FSCI NCFSCGVV; e-mail: kniihp@mail.ru

RESEARCH OF THE POSSIBILITY OF APPLICATION OF THE NUCLEAR-MAGNETIC RELAXATION METHOD FOR DETERMINING THE ACID NUMBER OF SUNFLOWER LECITHINES

(reviewed)

The article presents the results of the research of the possibility of determining the acid number of sunflower lecithins using the method of nuclear magnetic resonance (NMR). The application of the NMR method will greatly simplify the process of determining the acid number of lecithins and eliminate the influence of a human factor on the results of analyzes.

Keywords: *nuclear magnetic relaxation, nuclear magnetic relaxation characteristics, analytical parameter, sunflower lecithins, quality, accuracy, reproducibility.*

В настоящее время при оценке показателей качества и безопасности сельскохозяйственного сырья и продуктов его переработки отдается предпочтение инструментальным методам анализа, позволяющим исключить влияние человеческого фактора на результаты анализа.

К таким методам относится импульсный метод ядерного магнитного резонанса, а именно, метод ядерно-магнитной релаксации.

Эффективность применения метода ядерно-магнитной релаксации для оценки качества и идентификации растительных лецитинов была подтверждена исследованиями ученых Краснодарского НИИ хранения и переработки сельскохозяйственной продукции и Всероссийского НИИ масличных культур имени В.С. Пустовойта [1-3]. В результате проведенных исследований и последующей обработки экспериментальных данных были выявлены аналитические зависимости между ЯМ-релаксационными характеристиками протонов, содержащихся в растительных лецитинах различных видов (подсолнечных, соевых и рапсовых), и показателем качества – массовой долей веществ, нерастворимых в ацетоне. На основании выявленных зависимостей разработаны экспресс-способы и методики определения указанного показателя качества и идентификации растительных лецитинов [4-6].

Следует отметить, что фиксируемые в процессе измерений сигналы ЯМР протонов содержат информацию как о количестве протонов в анализируемом образце, так и о его

качественном составе. Однако, в виду близкой химической природы, а также малого количества, сигналы, получаемые от протонов, содержащихся в молекулах свободных жирных кислот и в молекулах триацилглицеринов, трудно различимы.

Кроме того, разделение сигналов ЯМР затрудняет влияние вариаций состава жирных кислот, содержащихся в лецитинах.

В работе [7] приведен разработанный нами способ определения кислотного числа масла, выделенного из фосфолипидов подсолнечных, то есть способ определения одного из показателей качества, регламентированного требованиями ТУ 9146-023-00336639-2016 «Фосфолипиды растительные».

Однако, наряду с фосфолипидами растительными, масложировые предприятия вырабатывают еще один фосфолипидный продукт – лецитины в соответствии с ГОСТ 32052-2013, в котором регламентируется кислотное число не масла, выделенного из продукта, а кислотное число продукта в целом, что позволяет определять в лецитинах не только содержание свободных жирных кислот, но и содержание кислых форм фосфолипидов.

В связи с этим, целью настоящей работы является исследование возможности применения метода ядерно-магнитной релаксации для определения кислотного числа лецитинов, в частности, подсолнечных.

Пробоподготовка исследуемого образца по ранее разработанному способу [7] заключалась в добавлении к нему водного раствора гидроксида натрия с целью нейтрализации свободных жирных кислот и образования мыл, ЯМ-релаксацион-ные характеристики которых значительно отличаются от указанных характеристик свободных жирных кислот.

Однако, лецитины, в отличие от масла, выделенного из них, имеют высокую вязкость в результате образования молекулами фосфолипидов, в том числе и кислых форм, мицелл, что усложняет процесс взаимодействия (нейтрализации) кислых форм фосфолипидов с водным раствором щелочи и образования мыл.

На основании исследования влияния природы растворителя на процесс мицеллообразования фосфолипидов было установлено, что для снижения степени мицеллообразования фосфолипидов в лецитинах эффективным является применение четыреххлористого углерода (CCl_4), не содержащего протоны водорода [8].

Для определения эффективного соотношения «лецитин- CCl_4 », обеспечивающего максимальную индивидуализацию молекул свободных жирных кислот, то есть высвобождение молекул свободных жирных кислот из ассоциатов-димеров и максимального высвобождения молекул кислых форм фосфолипидов из мицелл, готовили системы «лецитин- CCl_4 » с соотношением в интервале (1:1)÷(1:6) по массе, а затем измеряли значения амплитуд сигналов ЯМР протонов четырех компонент, которые являются количественной характеристикой, а именно, значение амплитуды сигналов ЯМР протонов первой компоненты соответствует содержанию индивидуальных молекул свободных жирных кислот и триацилглицеринов (ТАГ), значение амплитуды сигналов ЯМР протонов второй компоненты соответствует содержанию молекул свободных жирных кислот и триацилглицеринов (ТАГ), находящихся в виде ассоциатов-димеров, третьей компоненты – содержанию молекул

фосфолипидов, находящихся в виде ассоциатов, и четвертой компоненты – содержанию молекул фосфолипидов, находящихся в виде мицелл.

Измерение значений амплитуд ЯМР сигналов протонов подсолнечных лецитинов осуществляли на модернизированном ЯМР-анализаторе АМВ-1006 М. Управление и первоначальная математическая обработка результатов измерений сигналов ЯМР протонов осуществлялась с использованием персонального компьютера и специально разработанного программного обеспечения, позволяющего производить разделение на компоненты в зависимости от ЯМ-релаксационных характеристик протонов, содержащихся в исследуемых образцах.

На рисунке 1 приведены в виде диаграмм данные по влиянию соотношения «лецитин-CCl₄» на значения амплитуд сигналов ЯМР протонов, соответствующие содержанию отдельных компонент системы.

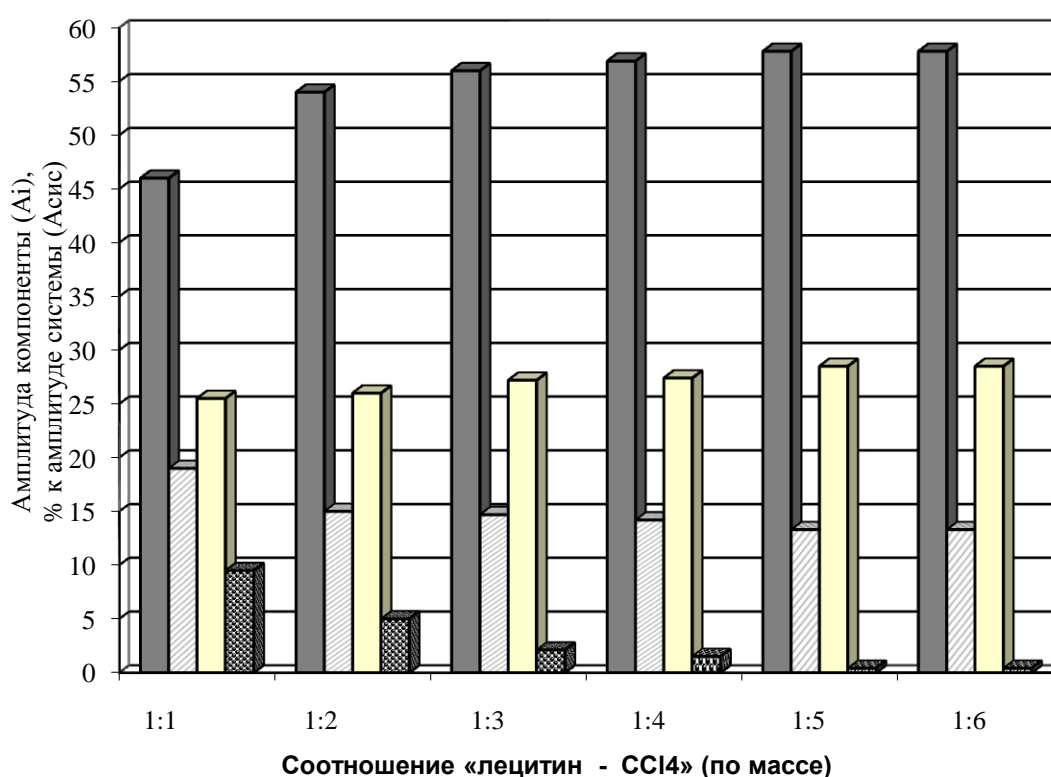


Рис. 1. Влияние соотношения «лецитин - CCl₄» на значения амплитуд сигналов ЯМР протонов компонент:

■ - первой; ▨ - второй; ■ - третьей; ▩ - четвертой

Анализ диаграмм, представленных на рисунке 1, показывает, что с повышением соотношения «лецитин-CCl₄» с 1:1 до 1:5 увеличивается содержание протонов первой компоненты и снижается содержание протонов второй компоненты, то есть увеличивается содержание индивидуальных молекул свободных жирных кислот и ТАГ и соответственно снижается содержание ассоциатов-димеров свободных жирных кислот и триацилглицеринов ТАГ.

Кроме этого, с повышением соотношения «лецитин-CCl₄» наблюдается увеличение содержания протонов третьей компоненты и снижение содержания протонов четвертой компоненты, то есть снижается содержание молекул фосфолипидов, находящихся в виде

мицелл, а следовательно, снижается степень мицеллообразования молекул фосфолипидов, в том числе и их кислых форм.

Следует отметить, что при повышении в системе соотношения «лецитин-CCl₄» с 1:5 до 1:6 изменений в содержании отдельных компонент не отмечено, то есть эффективным соотношением «лецитин-CCl₄» можно считать соотношение, равное 1:5.

Для исследований были подготовлены 10 образцов подсолнечных лецитинов с различным значением кислотного числа. Определение кислотного числа подготовленных образцов осуществляли в соответствии со стандартной методикой, приведенной в ГОСТ 32052-2013 «Добавки пищевые Лецитины E322. Общие технические условия».

Полученные результаты представлены в таблице 1.

Таблица 1. Кислотное число исследуемых образцов подсолнечных лецитинов

Образец	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Кислотное число, мг КОН/г	17,8	24,1	26,1	28,5	29,2	29,4	30,1	30,2	30,5	39,1

Из подготовленных образцов лецитинов были отобраны навески массой 5 г, после этого к каждому образцу были добавлены 25 г CCl₄ и 3,5 г водного раствора гидроксида натрия концентрацией 1 моль/дм³.

Концентрация и количество водного раствора гидроксида натрия была определена на основании предварительных опытов. Каждый исследуемый образец тщательно перемешивали в течении 1 минуты и выдерживали в течение 20 минут при температуре 23°C, после чего проводили измерения ЯМ-релаксационных характеристик образцов в пяти повторностях с интервалом в 1 час.

Аналитическим параметром было выбрано, как и ранее [7] для определения кислотного числа масла, выделенного из лецитинов, значение амплитуды сигналов ЯМР протонов образовавшегося мыла (A_M).

В таблице 2 приведены данные, характеризующие изменение значений амплитуд сигналов ЯМР протонов мыла, в зависимости от кислотного числа лецитинов.

Таблица 2. Изменение значений амплитуд сигналов ЯМР протонов мыла (A_M) в зависимости от кислотного числа лецитинов

№ образца лецитина	Кислотное число лецитина, мг КОН/г	Значение аналитического параметра (A_M)
1	17,8	14,5
2	24,1	23,0
3	26,1	23,7
4	28,5	25,0
5	29,2	25,5
6	29,4	26,3
7	30,1	28,6
8	30,2	28,9
9	30,5	29,5
10	39,1	35,8

Из представленных в таблице 2 данных можно сделать вывод о том, что использование гидроксида натрия позволяет провести полную нейтрализацию свободных

жирных кислот и кислых форм фосфолипидов, содержащихся в лецитинах, в исследуемом диапазоне кислотных чисел от 17 до 39 мг КОН/г.

Следует отметить, что линейная аппроксимация зависимостей значений кислотного числа исследуемых лецитинов, определенных стандартным методом, и амплитуды сигналов ЯМР протонов мыла составляет 0,9658, что позволяет говорить о возможности разработки способа определения кислотного числа лецитинов на основе метода ЯМР.

На рисунке 2 приведена зависимость кислотного числа лецитинов от значений амплитуд сигналов ЯМР протонов мыла.

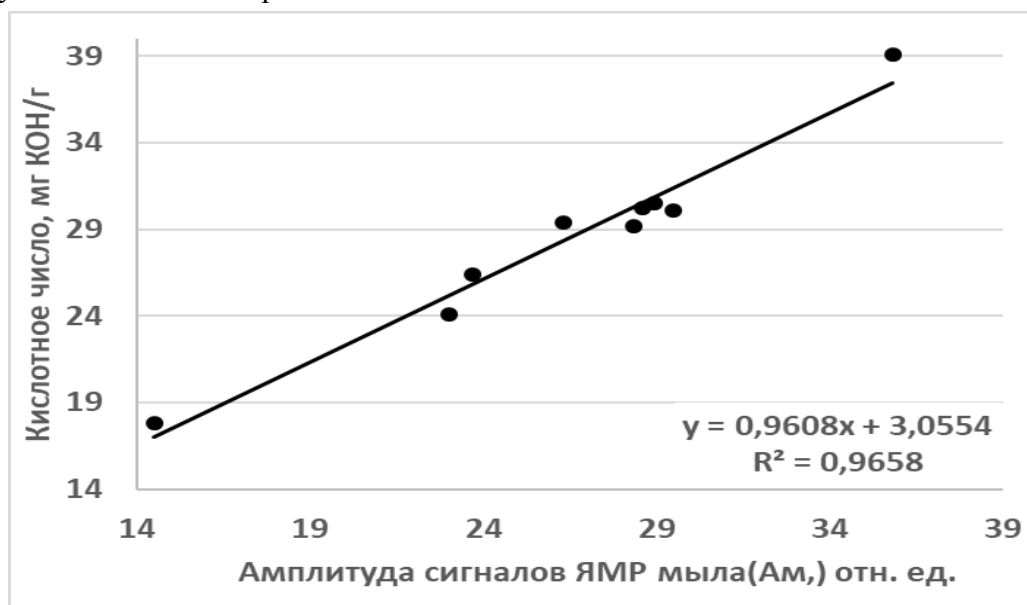


Рис. 2. Зависимость кислотного числа лецитинов от значений амплитуд сигналов ЯМР протонов мыла

Указанная зависимость описывается линейным уравнением:

$$Y = 0,9608 \cdot x + 3,0554,$$

где Y – кислотное число лецитина, мг КОН/г; x – амплитуда сигналов ЯМР протонов мыла (A_m).

Известно, что на результаты измерения аналитического параметра могут оказывать влияние такие факторы, как время перемешивания системы, состоящей из лецитина, CCl_4 и водного раствора гидроксида натрия, то есть время, в течение которого протекает реакция нейтрализации, а также температура исследуемого образца лецитина.

Учитывая это, на следующем этапе определяли влияние времени перемешивания лецитина, CCl_4 и водного раствора гидроксида натрия, то есть времени, необходимого для протекания реакции нейтрализации свободных жирных кислот и кислых форм фосфолипидов, на результаты измерения аналитического параметра – значение амплитуды сигналов ЯМР протонов мыла.

Установлено, что для всех исследуемых образцов лецитинов с кислотным числом в диапазоне от 17,8 до 39,1 мг КОН/г при перемешивании в течение от 1 до 10 минут значение аналитического параметра не изменяется, то есть реакция нейтрализации полностью протекает в течение 1 минуты.

Для изучения влияния температуры исследуемого образца лецитина на измеренное значение аналитического параметра была проведена пробоподготовка образца лецитина,

включающая добавление к нему CCl_4 и водного раствора гидроксида натрия, перемешивание в течение 1 минуты, после чего образец термостотировали в диапазоне температур от 18 до 30°C (при каждой конкретной температуре в течение 1 часа) и измеряли значения аналитического параметра.

Установлено, что между значениями аналитического параметра и температурой образца лецитина имеется обратно пропорциональная линейная зависимость, а именно, повышение температуры на 1°C приводит к снижению значения аналитического параметра на 0,89 отн. ед.

Следует отметить, что результаты по влиянию температуры на значения аналитического параметра позволяют разработать температурную коррекцию, обеспечивающую снижение погрешности, обусловленной отклонением фактической температуры исследуемого образца от температуры 23°C.

Таким образом, полученные результаты позволили выявить возможность применения метода ЯМР для определения показателя качества лецитинов - кислотного числа с использованием аналитического параметра – значения амплитуды сигналов ЯМР протонов мыла, образовавшегося в результате нейтрализации свободных жирных кислот и кислых форм фосфолипидов щелочным реагентом – водным раствором гидроксида натрия.

Литература:

1. Совершенствование экспресс-способа оценки качества подсолнечных лецитинов с применением метода ЯМР / Е.П. Викторова [и др.] // Известия ВУЗов. Пищевая технология. 2016. №4. С. 87-91.
2. Экологически безопасный экспресс-способ оценки качества рапсовых лецитинов с применением метода ЯМР / О.С. Агафонов [и др.] // Новые технологии. 2016. Вып. 3. С. 11-15.
3. Разработка экологически безопасного экспресс-способа оценки качества соевых лецитинов / Е.П. Викторова [и др.] // Научный журнал КубГАУ. 2016. №7. С. 698-707.
4. Способ идентификации подсолнечного лецитина: патент 2579536 Рос. Федерация МПК-8 G01N24/08 / Лисовая Е.В. [и др.]; патентообладатель ФГБНУ КНИИХП, № 2015108259/28; заявл. 10.03.15; опуб. 10.04.16, Бюл. №10. 5 с.
5. Способ идентификации соевого лецитина: патент 2579534 Рос. Федерация / Лисовая Е.В. [и др.]; патентообладатель ФГБНУ КНИИХП, №2015108258/28; заявл. 10.03.15; опуб. 10.04.16, Бюл. №10. 5 с.
6. Способ идентификации рапсового лецитина: патент 2581452 Рос. Федерация / Лисовая Е.В. [и др.]; патентообладатель ФГБНУ КНИИХП, №2015108258/28; заявл. 10.03.15; опуб. 20.04.16, Бюл. № 11. 5 с.
7. Разработка способа определения кислотного числа масла, содержащегося в подсолнечных фосфолипидах, на основе метода ЯМР / Е.П. Викторова [и др.] // Новые технологии. 2018. Вып. 2. С. 13-17.
8. Викторова Е.П. Влияние природы растворителя на процесс мицеллообразования фосфолипидов, содержащихся в подсолнечных лецитинах / Е.П. Викторова [и др.] // Известия ВУЗов. Пищевая технология. 2018. №2/3. С. 35-37.

Literature:

1. *Improvement of the express method for assessing the quality of sunflower lecithins*

using the NMR method / E.P. Victorova [et al.] // Proceedings of Universities. Food technology. 2016. №4. P. 87-91.

2. Ecologically safe express method for assessing the quality of rapeseed lecithins using the NMR method / O.S. Agafonov [et al.] // New technologies. 2016. Vol. 3. P. 11-15.

3. Development of an environmentally safe express method for assessing the quality of soybean lecithins / E.P. Victorova [et al.] // Scientific journal of KubSAU. 2016. No. 7. P. 698-707.

4. Method for sunflower lecithin identification: patent 2579536 the Russ. Federation MPK-8 G01N24 / 08 / Lisovaya E.V. [and etc.]; patentee is FSBSI KSRICHI, №2015108259/28; decl. 03/10/15; publ. 04/10/16, Bull. №10. 5 p.

5. Method for soy lecithin identification: patent 2579534 the Russ. Federation / Lisovaya E.V. [et al.]; patentee is FSBSI KSRICHI, №2015108258/28; decl. 03/10/15; publ. 04/10/16, Bull. №10. 5 p.

6. Method for rapeseed lecithin identification: patent 2581452 the Russ. Federation / Lisovaya E.V. [et al.]; patentee is FSBSI KSRICHI, №2015108258/28; decl. 03/10/15; publ. 04/20/16, Bull. №11. 5 p.

7. Development of a method for determining an acid number of oil contained in sunflower phospholipids based on the NMR method / E.P. Viktorova [et al.] // New technologies. 2018. Vol. 2. P. 13-17.

8. Victorova E.P. Influence of solvent nature on the process of myceleration of phospholipids contained in sunflower lecithins / E.P. Victorova [et al.] // Proceedings of Universities. Food technology. 2018. №2/3. P. 35-37.