

*ВЛИЯНИЕ МАССОВОЙ ДОЛИ ЭРУКОВОЙ КИСЛОТЫ
НА РЕЛАКСАЦИОННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПРОТОНОВ МАСЛА
СЕМЯН РАПСА*

Н.В. СОЛОННИКОВА¹, С.М. ПРУДНИКОВ², Н.Ю. ИСТОШИНА¹

¹*Кубанский государственный технологический университет,
350072, Российская Федерация, г. Краснодар, ул. Московская, 2;
электронная почта: solnat74@mail.ru.*

²*Всероссийский научно-исследовательский институт масличных культур
имени В.С. Пустовойта,
350038, Российская Федерация, г. Краснодар, ул. Филатова, 17.*

Приоритеты развития масложирового комплекса Российской Федерации тесно связаны с вопросами качества сырья и вырабатываемой из него продукции. Более 45% продукции, производимой масложировой промышленностью, используется в питании населения. Значительная часть этого объема представлена растительными маслами, среди которых особое место занимает рапсовое масло, получаемое из семян безэруковых сортов. Для семян рапса качественным показателем масла является содержание в нем эруковой кислоты, неблагоприятно влияющей на человека. Содержание массовой доли эруковой кислоты в масле семян рапса составляет от 0 до 40%. При этом существующими стандартами установлено, что предельное содержание эруковой кислоты в пищевых маслах не должно превышать 2% от общей суммы жирных кислот. Государственная система сертификации продовольственного сырья и пищевых продуктов обязывает введение идентификации, позволяющей отождествлять сырье и продукцию, а также подтверждать соответствие требованиям нормативных документов. Учитывая широкое разнообразие сортов и гибридов семян рапса, отличающихся по массовой доле масла в семенах, жирнокислотному составу триацилглицеринов (ТАГ) и другим показателям, способ идентификации позволяет обеспечить выявление и подтверждение подлинности конкретного вида сырья, а также его соответствие установленным требованиям. В результате такой экспертизы возможно предупреждение фальсификации масличного сырья, подтверждение его качества и использование по назначению. В качестве аналитического параметра при определении массовой доли эруковой кислоты в масле семян рапса методом ЯМ-релаксации целесообразно использовать средневзвешенное значение времени спин-спиновой релаксации протонов масла T2CB.

Ключевые слова: рапс, эруковая кислота, протоны триацилглицеринов, ядерно-магнитный резонанс.

Для разработки способа определения массовой доли эруковой кислоты необходимо было исследовать влияние вариаций массовой доли эруковой кислоты на амплитуду сигналов ЯМР-компонент и времена спин-спиновой релаксации протонов этих компонент, а также влияние различных факторов (объема, температуры, масличности и влажности анализируемой пробы семян) на величину погрешности определения.

Для исследования влияния массовой доли эруковой кислоты на ЯМ-релаксационные характеристики протонов масла определяли времена спин-спиновой релаксации T_{2i} и амплитуды A_i при температуре 10, 23 и 40⁰С. На рисунках 1-3 приведены зависимости времён спин-спиновой релаксации T_{2i} , амплитуд сигналов ЯМР протонов масла A_i от массовой доли эруковой кислоты в семенах рапса при указанных температурах анализируемых образцов семян [1,2].

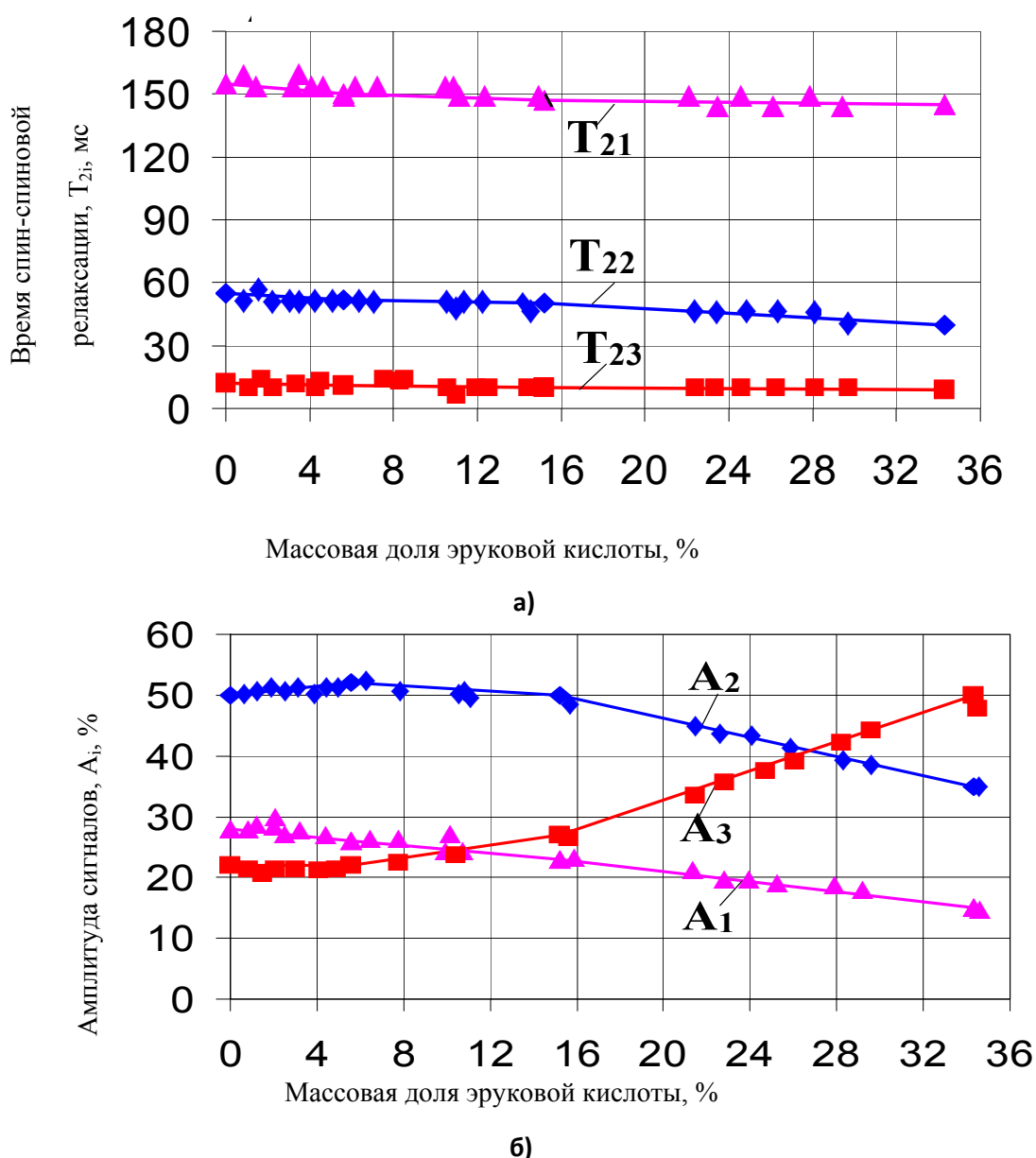
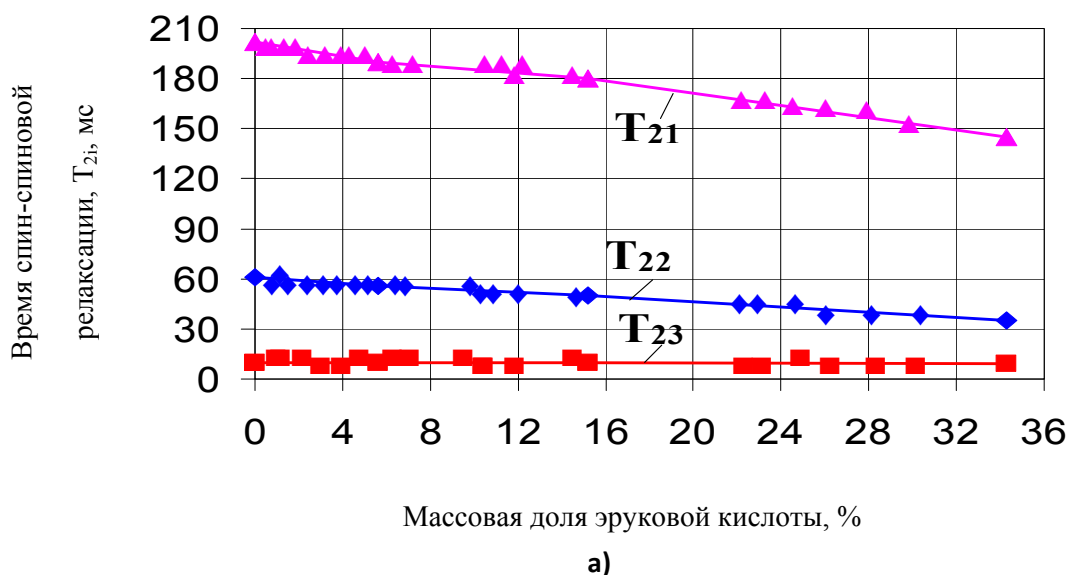
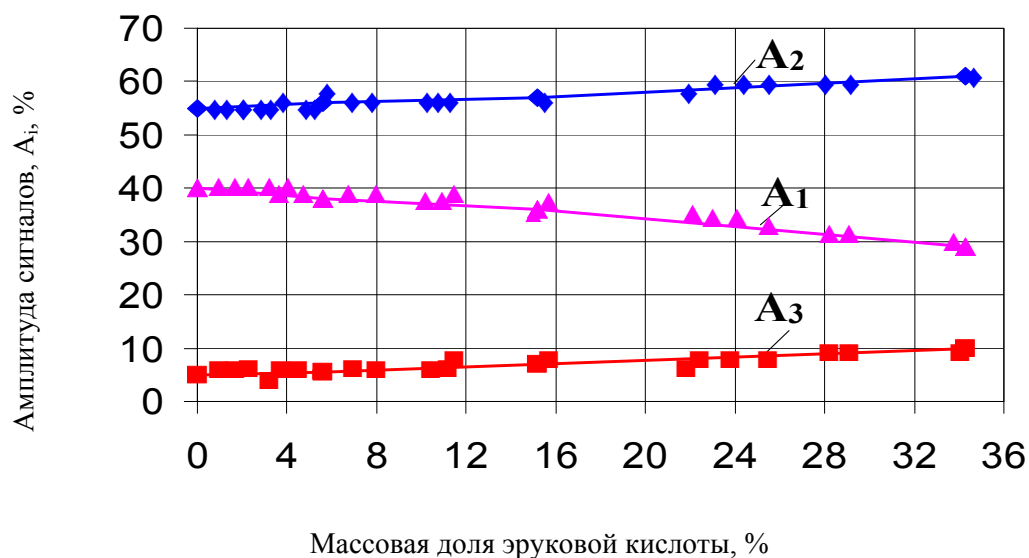


Рисунок 1. - Зависимость времен спин-спиновой релаксации T_{2i} (а) и амплитуд сигналов A_i (б) ЯМР протонов масла от массовой доли эруковой кислоты в семенах рапса при температуре образцов 10⁰С.

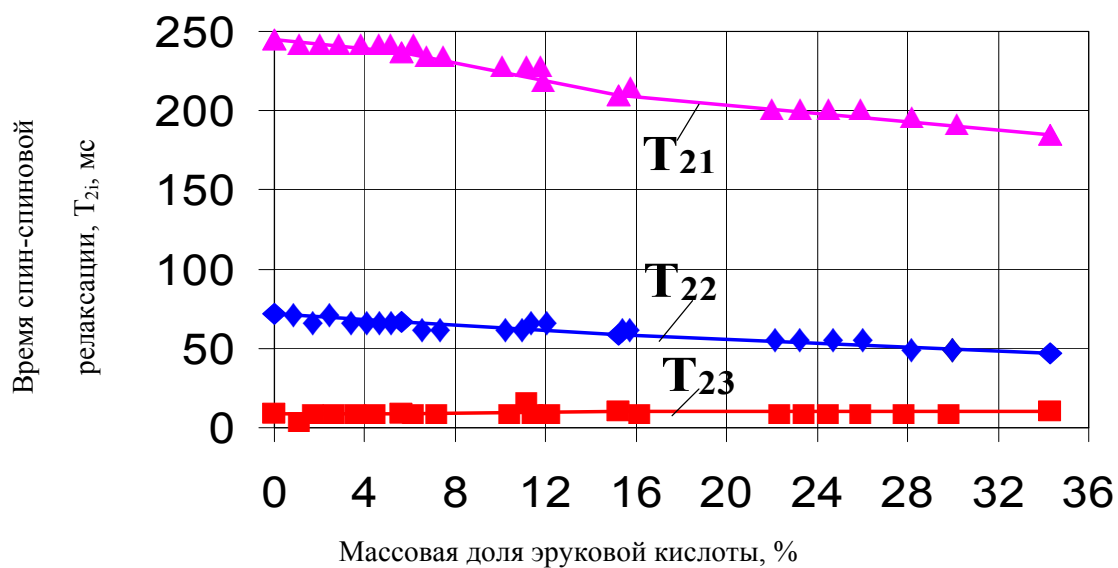
Как видно из рисунка 1 (а) для времен спин-спиновой релаксации первой (T_{21}) и второй (T_{22}) компонент обнаруживается линейная зависимость от массовой доли эруковой кислоты, причём значения T_{21} и T_{22} уменьшаются с увеличением массовой доли эруковой кислоты. При температуре семян 10°C до 40°C время спин-спиновой релаксации третьей компоненты (T_{23}) практически не зависит от массовой доли эруковой кислоты в семенах рапса [3]. Из рисунка 1 (б) видно, что с увеличением массовой доли эруковой кислоты в семенах рапса при температуре 10°C значения амплитуды первой и второй компоненты A_1 и A_2 уменьшаются, а амплитуда третьей компоненты A_3 увеличивается до 50%. Зависимость времён T_{22} и T_{21} (рисунок 2 (а) и 3 (а)) от массовой доли эруковой кислоты в семенах рапса при температуре 23°C и 40°C носит такой же характер, как при температуре семян 10°C . Уменьшение значений T_{21} и T_{22} при увеличении массовой доли в масле семян рапса эруковой кислоты можно объяснить более высокой вязкостью ТАГ рапсового масла по сравнению с ТАГ, содержащими олеиновую кислоту [4,5].





б)

Рисунок 2 - Зависимость времен спин-спиновой релаксации T_{2i} (а) и амплитуд сигналов A_i (б) ЯМР протонов масла от массовой доли эруковой кислоты в семенах рапса при температуре образцов 23 0С.



а)

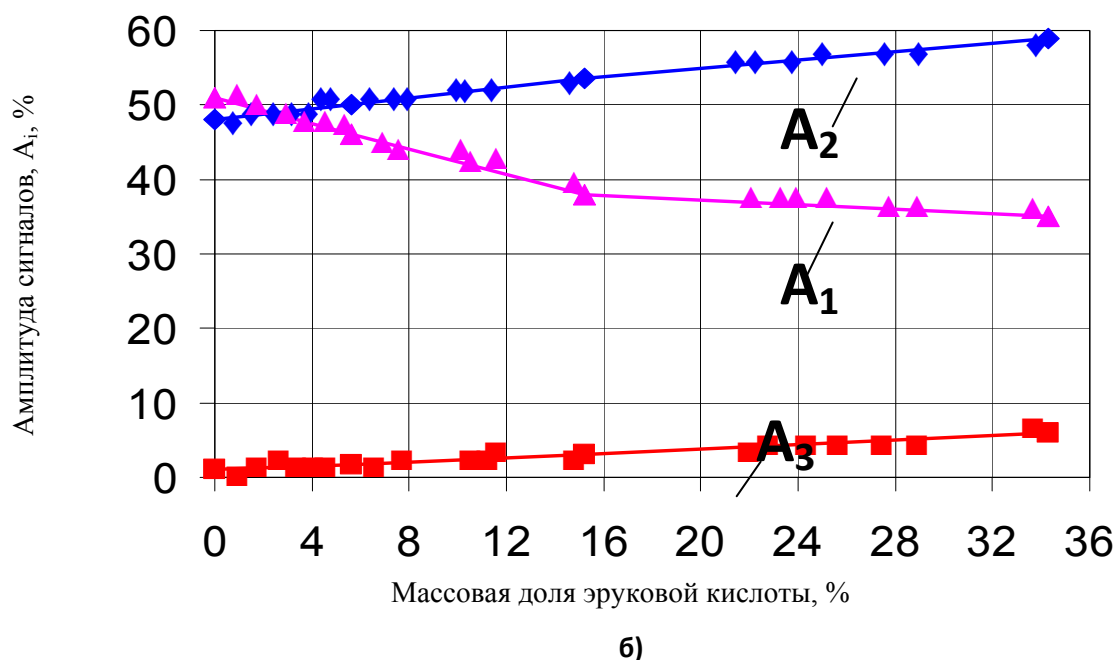


Рисунок 3 - Зависимость времен спин-спиновой релаксации T_{2i} (а) и амплитуд сигналов A_i (б) ЯМР протонов масла от массовой доли эруковой кислоты в семенах рапса при температуре образцов 40 °С.

На рисунках 2 (б) и 3 (б) представлена зависимость времен спин-спиновой релаксации T_{2i} (а) и амплитуд сигналов A_i (б) ЯМР протонов масла от массовой доли эруковой кислоты в семенах рапса при температуре образцов 23 °С и 40 °С, из которой видно, что амплитуда первой компоненты A₁ уменьшается, а амплитуда второй A₂ и третьей компоненты A₃ увеличивается незначительно. Для описания ядерно-магнитных релаксационных характеристик протонов сложных гетерогенных систем использовали средневзвешенное значение времен спин-спиновой релаксации T_{2CB}, которое является интегральной характеристикой многофазной спиновой системы. Для протонов ТАГ значение T_{2CB} находится из уравнения:

$$1/T_{2CB} = A_1/(100 \cdot T_{21}) + A_2/(100 \cdot T_{22}) + A_3/(100 \cdot T_{23}), \quad (1)$$

где A₁, A₂, A₃ – начальные амплитуды сигналов ЯМР в % от общей амплитуды;

T₂₁, T₂₂, T₂₃ – времена спин-спиновой релаксации протонов;

1-, 2-, 3-компоненты масла

Установлено, что самое высокое значение коэффициента корреляции (0,994) при линейной аппроксимации наблюдается для зависимости средневзвешенного значения времени спин-спиновой релаксации протонов масла (T_{2CB}) от массовой доли эруковой кислоты в семенах рапса при температуре семян 23°C [6].

Зависимость времени спин-спиновой релаксации T_{2CB} протонов масла семян рапса имеет линейный характер в широком диапазоне массовой доли эруковой кислоты и является наиболее оптимальным аналитическим параметром для определения массовой доли эруковой кислоты в масле семян рапса. Таким образом, в качестве аналитического параметра при определении массовой доли эруковой кислоты в масле семян рапса методом ЯМ-релаксации целесообразно использовать средневзвешенное значение времени спин-спиновой релаксации протонов масла T_{2CB} . На рисунке 4 приведена зависимость содержания эруковой кислоты от средневзвешенного значения времени спин-спиновой релаксации протонов масла семян рапса при температуре 23°C [7]. Указанная зависимость описывается линейным уравнением (коэффициент корреляции 0,994), по которому рассчитывается массовая доля эруковой кислоты в масле семян рапса, в процентах:

$$P_{\text{эп}} = -1,2 \cdot T_{2CB} + 74,4 \quad , \quad (2)$$

Приведенная на рисунке 25 зависимость массовой доли эруковой кислоты от средневзвешенного значения времени спин-спиновой релаксации протонов масла семян рапса при температуре 23°C является градуировочным графиком определения массовой доли эруковой кислоты в масле семян рапса [8].

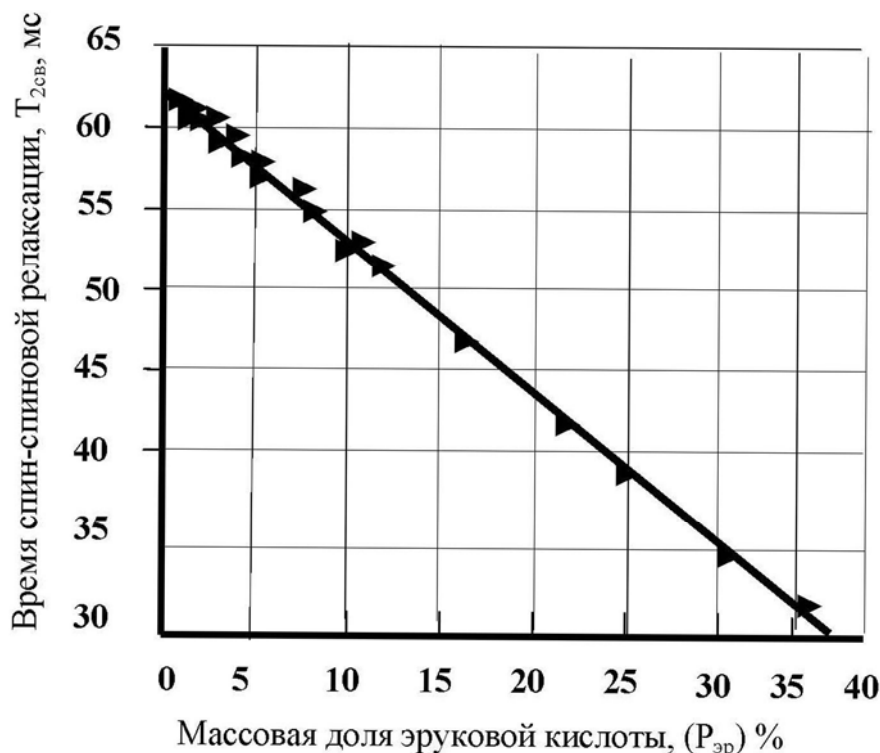


Рисунок 4 - Зависимость $T_{2св}$ протонов масла в семенах рапса от массовой доли в масле эруковой кислоты при температуре 23 °С

ЛИТЕРАТУРА

1. Солонникова Н. В. Технологические свойства семян рапса новых селекционных сортов / Н. В. Солонникова, С. Ю. Ксандопуло, С. М. Прудников // Известия вузов. Пищевая технология, 2004, - №4, С. 13-16.

2. Солонникова Н. В. Применение метода ядерной магнитной релаксации для идентификации семян рапса / Н. В. Солонникова, С. М. Прудников, С. Ю. Ксандопуло, Б. Я. Витюк, Н. С. Кравчук // Известия ВУЗов. Пищевая технология, 2005, - №4, С.73-74.

3. Пат. 2260792 Российская Федерация, МПК7 G 01 N 24/08, 33/03. Способ идентификации семян рапса / Солонникова Н.В., Прудников С.М., Ксандопуло С.Ю. и др.; заявитель и патентообладатель Кубанский государственный технологический университет. - № 2004111231/28; заявл. 12.04.2004; опубл. 20.09.2005, Бюл. № 26. - 4с .

4. Солонникова Н.В. Разработка способов оценки качества и идентификации семян рапса на основе метода ядерно-магнитной релаксации: Автореф. дис ... канд. техн. наук.- Краснодар,-2005. – 24с.

5. Солонникова Н.В. Разработка способов оценки качества и идентификации семян рапса на основе метода ядерно-магнитной релаксации: Дис. ... канд. техн. наук. - Краснодар, - 2005. – 137 с.

6. Солонникова Н.В. Оценка содержания эруковой кислоты в масле семян рапса методом ядерной магнитной релаксации / Н.В. Солонникова, С.М. Прудников, С.Ю. Ксандопуло, Б.Я. Витюк, Н.С. Кравчук // Известия вузов. Пищевая технология. - 2005. - № 5-6. – С. 40 - 41.

7. Пат. 2260793 Российская Федерация, МПК7 G 01 N 24/08, 33/03. Способ определения содержания эруковой кислоты в масле семян рапса / Солонникова Н.В., Прудников С.М., Ксандопуло С.Ю. и др.; заявитель и патентообладатель Кубанский государственный технологический университет. - № 2004111238/28; заявл. 12.04.2004; опубл. 20.09.2005, Бюл. № 26. - 3с.

8. Солонникова Н.В. Применение способа идентификации современных сортов и гибридов семян рапса Солонникова Н.В., Прудников С.М., Ксандопуло С.Ю., Истошина Н.Ю. Научные труды Кубанского государственного технологического университета. 2015. № 4. С. 323-337.

REFERENCES

1. Solonnikova N. V. Tekhnologicheskie svoystva semyan rapsa novykh selektsionnykh sortov / N. V. Solonnikova, S. YU. Ksandopulo, S. M. Prudnikov // Izvestiya vuzov. Pishchevaya tekhnologiya, 2004, - №4, S. 13-16.

2. Solonnikova N. V. Primenenie metoda yadernoy magnitnoy relaksatsii dlya identifikatsii semyan rapsa / N. V. Solonnikova, S. M. Prudnikov, S. Yu. Ksandopulo, B. YA. Vityuk, N. S. Kravchuk // Izvestiya VUZov. Pishchevaya tekhnologiya, 2005, - №4, S.73-74.

3. Pat. 2260792 Rossiyskaya Federatsiya, MPK7 G 01 N 24/08, 33/03. Sposob identifikatsii semyan rapsa / Solonnikova N.V., Prudnikov S.M., Ksandopulo S.YU. i dr.; zayavitel i patentoobladatel Kubanskiy gosudarstvennyy tekhnologicheskiy universitet. - № 2004111231/28; zayavl. 12.04.2004; opubl. 20.09.2005, Byul. № 26.-4s

4. Solonnikova N.V. Razrabotka sposobov otsenki kachestva i identifikatsii semyan rapsa na osnove metoda yaderno-magnitnoy relaksatsii: Avtoref. dis ... kand. tekhn. nauk.- Krasnodar,-2005. – 24s.

5. Solonnikova N.V. Razrabotka sposobov otsenki kachestva i identifikatsii semyan rapsa na osnove metoda yaderno-magnitnoy relaksatsii: Dis. ... kand. tekhn. nauk. - Krasnodar, - 2005. – 137 s.

6. Solonnikova N.V. Otsenka sodержaniya erukovoy kisloty v masle semyan rapsa metodom yadernoy magnitnoy relaksatsii / N.V. Solonnikova, S.M. Prudnikov, S.YU. Ksandopulo, B.YA. Vityuk, N.S. Kravchuk // Izvestiya vuzov. Pishchevaya tekhnologiya. - 2005. - № 5-6. – S. 40 - 41.

7. Pat. 2260793 Rossiyskaya Federatsiya, MPK7 G 01 N 24/08, 33/03. Sposob opredeleniya sodержaniya erukovoy kisloty v masle semyan rapsa / Solonnikova N.V., Prudnikov S.M., Ksandopulo S.YU. i dr.; zayavitel i patentoobladatel Kubanskiy gosudarstvennyy tekhnologicheskiiy universitet. - № 2004111238/28; zayavl. 12.04.2004; opubl. 20.09.2005, Byul. № 26. - 3s.

8. Solonnikova N.V. Primenenie sposoba identifikatsii sovremennykh sortov i gibridov semyan rapsa Solonnikova N.V., Prudnikov S.M., Ksandopulo S.YU., Istoshina N.YU. Nauchnye trudy Kubanskogo gosudarstvennogo tekhnologicheskogo universiteta. 2015. № 4. S. 323-337.

*INFLUENCE OF MASS FRACTION ERUCIC ACID RELAXATION
CHARACTERISTICS OF PROTONS OIL SEED RAPE*

N.V. SOLONNIKOVA¹, S.M. PRUDNIKOV², N.Y. ISTOSHINA¹

¹*Kuban State Technological University,
2, Moskovskaya st.; Krasnodar, Russian Federation, 350072,
e-mail: solnat74@mail.ru.*

²*All-Russia research institute of oil crops by V.S. Pustovoit,
17, Filatova st., Krasnodar, Russian Federation, 350038.*

Priorities of development of an oil and fat complex of the Russian Federation are closely connected with questions of quality of raw materials and production developed from him. More than 45% of production made by the oil and fat industry are used in food of the population. The considerable part of this volume is presented by vegetable oils among which a specific place is held by the rape oil received from seeds the bezerukovykh of grades. For colza seeds a quality indicator of oil is contents in him the erukovy acid which is adversely

influencing the person. The maintenance of a mass fraction of erukovy acid in oil of seeds of colza makes from 0 to 40%. At the same time by the existing standards it is established that the extreme content of erukovy acid in food oils shouldn't exceed 2% of the total amount of fatty acids. The state system of certification of food staples and foodstuff obliges introduction of the identification allowing to identify raw materials and production, and also to confirm compliance to requirements of normative documents. Considering a wide variety of grades and hybrids of the seeds of colza differing on a mass fraction of oil in seeds, to zhirnokislotny structure of triatsilglitserin (TAG) and other indicators a way of identification allows to provide identification and confirmation of authenticity of a concrete type of raw materials, and also its compliance to the established requirements. As a result of such examination the prevention of falsification of olive raw materials, confirmation of his quality and use to destination is possible. As analytical parameter when determining a mass fraction of erukovy acid in oil of seeds of colza by method of HOLES relaxations it is expedient to use the average value of time of backs - a spin relaxation of protons of T2CB oil.

Key words: rape, erucic acid, protons triacylglycerols, nuclear magnetic resonance.