

УДК 633.853.494:543.422.25

ПРИМЕНЕНИЕ СПОСОБА ИДЕНТИФИКАЦИИ СОВРЕМЕННЫХ СОРТОВ И ГИБРИДОВ СЕМЯН РАПСА

**Н.В. СОЛОННИКОВА, С.М. ПРУДНИКОВ, С.Ю. КСАНДОПУЛО,
Н.Ю. ИСТОШИНА**

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

Представлены современные сорта рапса. Для семян рапса основным показателем качества масла является содержание в нем специфической эруковой кислоты, неблагоприятно влияющей на здоровье человека. Диапазон изменения 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 на первой стадии 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. На основании экспериментальных данных, полученных при исследовании ЯМ-релаксационных характеристик протонов масла в семенах рапса при различных температурах построен график температурной зависимости средневзвешенных значений времен спин-спиновой релаксации T2CB протонов масла в семенах рапса с содержанием эруковой кислоты в масле, соответствующем 2 %, который характеризует безэруковые или низкоэруковые сорта семян рапса, и получено уравнение температурной зависимости.

Ключевые слова: рапс, эруковая кислота, идентификация семян рапса.

В настоящее время основные 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.

Рапс (*Brassica napus olifera*) - растение семейства крестоцветных (*Cruciferae*). Растение однолетнее, бывает озимым и яровым. Семена рапса – мелкие, неправильной округлой формы, могут иметь серо-черный, черный, коричневый, красно-коричневый и желтый цвет. Размеры семян от 1,2-2,75 мм в диаметре. Масса 1000 шт. семян рапса колеблется от 1,7 до 6,0 г. Объемная масса семян около 636 кг/м³.

С началом весенней вегетации растения рапса образуют прямостоячий разветвленный стебель высотой 150-200 см. Интенсивный рост боковых ветвей происходит после начала цветения и зависит от сортовых особенностей, площади питания и обеспеченности растений питательными веществами.

Соцветие у рапса кистевидное, отцветающее снизу доверху (рис.1). Продолжительность цветения растений в зависимости от погодных условий варьирует от трех до пяти недель. Цветки желтого цвета. Продолжительность цветения отдельного цветка три дня.



Рисунок 1. - Соцветие озимого рапса

Плод – гладкий или слабобугорчатый стручок длиной 5-10 см с тонким коротким носиком. Стручок состоит из двух створок, в каждой из которых образуется до 20 семян у рапса. Семена округлой или шаровидной

формы синевато-черного, черно-коричневого, желтого или желто-коричневого цвета (рис. 2). Масса 1 тыс. семян варьирует у озимого рапса от 4 до 6 г.



Рисунок 2 - Семена озимого рапса

На семена рапса для промышленной переработки установлен ГОСТ 10583-76 (Технические условия), определяющий базисные нормы их качества. На рапсовое масло, вырабатываемое путем прессования и экстракции семян рапса распространяется ГОСТ 31759-2012. Межгосударственный стандарт. Масло рапсовое. (Технические условия).

Рапс является ценной масличной и кормовой культурой, а также реальным резервом резкого увеличения производства пищевого масла и кормового белка во всех земледельческих регионах нашей страны. Эффективное увеличение производства может основываться только на современных сортах, сочетающих в себе безэруковость масла (тип 0) с низкоглюкозинолатностью семян (тип 00), а еще лучше - с желтой окраской семян (тип 000). Такие сорта в последние 5-10 лет приходят на смену старым сортам с содержанием нежелательных эруковой кислоты в масле до 35-40 % и глюकोзинолатов в обезжиренное семенах - до 5-6 % (130-150 мк молей в 1 г). Масло безэруковых сортов относится к числу лучших растительных жиров, близких по своему жирно-кислотному составу к оливковому маслу и к маслу, получаемому из уникальных

высокоолеиновых сортов и гибридов подсолнечника (Первенец, Краснодарский 885 и 906)[5]. Оно широко используется как салатное масло, в составе фритюрных жиров и маргаринов, имеет высокую биологическую ценность за счет незаменимых линолевой и линоленовой жирных кислот и обладает противотромбозным эффектом [1, 4,5].

Средняя химическая характеристика семян рапса представлена в таблице 1 [5].

Таблица 1 - Химический состав семян рапса

Наименование показателя	Значение показателя	
	Содержание, % на абс. сухое вещество	
	Рапс озимый	Рапс яровой
Вода	5,20	5,80
Жирное масло	45,27	40,35
Эфирное масло	0,11-0,16	До 0,10
Сырой протеин	25,03	26,34
Фосфор (P ₂ O ₅)	2,64	2,64
Клетчатка	6,27	4,55
Зола	3,69	5,37

В белковый комплекс безэруковых сортов семян рапса входят (%): альбумины – 48,32-61,62; глобулины – 23,04-30,04; глютелины – 10,03-16,17; нерастворимые белки – 18,31-43,22%. Молекулярная масса альбуминов 13,3 кДа; глобулинов – 145 кДа.

Плотность рапсового масла при 150С – 911...918кг/м³; показатель преломления при 200С – 1,472...1,476; температура застывания – 0... -100С; содержание неомыляемых липидов – 0,6...1,0% [5].

Шрот или жмых, получаемый после извлечения из семян жира, содержат 35-40 % белка, превышающего соевый белок по количеству незаменимых аминокислот (в том числе лизина, метионина, триптофана).

Рапсовый шрот содержит значительно больше, чем соевый, витаминов и микроэлементов. Особенно высококачественный шрот получают из сортов, в семенах которых содержится менее 2,0-3,0 % глюкозинолатов [1].

Растения рапса широко используют в кормовых севооборотах на зеленый корм, силос, травяную муку, брикеты. Количество и качество белка в этих кормах не уступает люцерне и клеверу.

Долгое время широкому распространению рапса препятствовало наличие в жирно-кислотном составе его липидной фракции значительного количества эруковой кислоты, присутствие которой в пищевом продукте недопустимо, а также высокий уровень содержания гликозинолатов (тиогликозидов) в шроте и жмыхах [5].

Рядом исследователей получены данные о том, что эруковая кислота, которая содержится в маслах, полученных из семян семейства Капустных (Крестоцветных), оказывает на организм отрицательное воздействие, в первую очередь на метаболизм липидов в некоторых органах. Кормление рационом с вводом рапсового масла, богатого эруковой кислотой, вызывало у животных и птицы некротические изменения в миокарде, отклонения в ряде биохимических процессов, нарушения в деятельности почек, цирроз печени угнетение роста, у птиц повышалась смертность, куриные яйца приобретали коричневую окраску. Следует отметить, что при использовании в рационе животных и птицы рапсовых масел с низким содержанием эруковой кислоты также наблюдались указанные выше нарушения, однако, в значительно меньшей степени. Следовательно, отрицательное действие на организм оказывает не только эруковая кислота, но и сопутствующие рапсовому маслу соединения, такие как производные тиогликозидов (некоторые из них, как установлено, обладают токсичными свойствами, вызывают раздражение слизистых оболочек пищеварительного тракта, дыхательных путей и нарушения деятельности щитовидной железы). Соединения серы, образующиеся из

глюкозинолатов, не только отрицательно влияют на деятельность жизненно важных органов живых организмов (в частности, сердца, печени, почек). Они также вызывают коррозию оборудования, при гидрировании масла снижают эффективность и срок действия катализатора [5,6].

Культура рапса это хороший медонос. За 20-25 дней цветения каждый гектар посева дает до 90-100 кг меда, что в 2 раза больше чем подсолнечник и 1,5 раза - чем гречиха.

Основными регионами возделывания озимого рапса является Северо-Кавказский; ярового рапса - все земледельческие районы России, где менее эффективно производство подсолнечника.

В связи с незначительным распространением рапса в нашей стране до начала 80-х годов их селекция велась в ограниченном объеме. Отечественных безэруковых и низкоглюкозинолатных сортов не было.

Первым научно-исследовательским учреждением, начавшим селекцию рапса на качество масла и шрота с 1973 г., был ВНИИМК в г. Краснодаре. Здесь были освоены, модифицированы и разработаны методы оценки селекционного материала по жирно-кислотному составу масла и содержанию глюкозинолатов и были созданы первые отечественные сорта типа 0, 00 и 000.

Ярвэлон - сорт рапса типа 00, создан на Центральной экспериментальной базе ВНИИРК и его Сибирском филиале методом многократного индивидуально-семейственного отбора из сорта Эввин. За 1990-1994 гг. оценки показал - вегетационный период 84 день, урожайность семян 1,75 т/га, масличность 44,6 %, сбор масла 0,69 т/га, уровень глюкозинолатов в семенах - 0,8 %.

Галант - высокопродуктивный, устойчивый к полеганию сорт типа 00. Создан во ВНИИМК совместно с ВНИПТИ рапса методом межсортной гибридизации по комбинации "сорт Эввин х сорт Ханна" с последующим индивидуально-семейственным отбором из гибридной

популяции. В сравнительной оценке в 1990-1994 гг. показал: вегетационный период 81 день, урожайность семян 1,82 т/га, масличность 44,7 %, сбор масла 0,72 т/га, содержание глюкозинолатов в семенах 0,7 %.

ВНИИМК 214 - сорт типа 00, создан в результате совместной селекции ВНИИМК, Бел.НИИЗ и Сибирского филиала ВНИИМК методом межвидовой гибридизации по комбинации "сорт Эввин х сорт Мари". По данным конкурсного испытания за 1998-1999 гг. в условиях г.Краснодара показал: вегетационный период 62 дня, урожайность семян 1,82 т/га, масличность 44,5 %, сбор масла 0,72 т/га, содержание глюкозинолатов в семенах 0,7 % [64].

Лорис (озимый) - потенциальная урожайность семян 4,7 т/га, масличность семян 45–46 %, цветение среднее, созревание среднее, высота растений 170–180 см, зимостойкость очень высокая. Устойчивость к полеганию, засухе – высокая; к болезням, растрескиванию стручков – средняя; интенсивного типа, хорошо отзывается на высокий уровень минерального питания, оптимальная густота к уборке 40–50 раст./м²

Элвис (озимый) - потенциальная урожайность семян 4,5 т/га, масличность семян 46–48 %, цветение раннее, созревание раннее, высота растений 165–175 см, зимостойкость высокая, устойчив к возвратным заморозкам. Устойчивость к полеганию, засухе, болезням, растрескиванию стручков – высокая. Отзывчив на высокий уровень минерального питания. Оптимальная густота к уборке 50–60 раст./м²

По качеству промышленное сырье рапса должно соответствовать требованиям ГОСТ 10583-76. Для семян рапса идущих на переработку, необходимо проводить детальную характеристику основных показателей качества, таких как влажность, масличность и жирнокислотный состав.

Растительное масло высокого качества невозможно получить без перехода предприятий маслодобывающей отрасли от системы выборочного контроля качества исходного сырья и выпускаемого товара к

системе управления качеством, предусматривающей не только выявление недоброкачественной продукции, но и предупреждение ее появления.

В федеральном законе от 02.01.2000 № 29-ФЗ (ред. от 31.12.2014) «О качестве и безопасности пищевых продуктов», регулирующем отношения в области обеспечения качества продовольственного сырья, пищевых продуктов и их безопасности для здоровья человека, отражены все существующие задачи. Необходимость решения указанных задач в России связана с тем, что в условиях современного производства растительных масел, в том числе и рапсового, как правило, отсутствует постоянный поставщик товарных семян, обеспечивающий их стабильность по основным показателям и показателям безопасности. Чтобы решить эти проблемы, необходимы оперативные методы оценки качества и идентификации семян рапса, обеспечивающие достаточную точность, максимальную сопоставимость и воспроизводимость результатов.

Появление на рынке семян рапса более ценных и дорогих безэруковых и низкоглюкозинолатных сортов остро поставило вопрос о необходимости разработки экспрессных способов их идентификации и определении массовой доли эруковой кислоты в составе триацилглицеринов (ТАГ).

Эта проблема приобрела актуальность, как для дальнейшей интенсификации селекционных работ в этом направлении, так и при приемке семян на переработку.

Трудность фальсификации по идентифицирующим критериям такого объекта, как семена рапса, может служить гарантией их надежности и достоверности качества.

Особенно важно в качестве критерия идентификации семян рапса выбрать такие характеристики, которые бессмысленно фальсифицировать, что, в свою очередь, позволит обеспечить значительную прибыль за счет

организации их отдельной переработки и соответственно стабилизации качества получаемого рапсового масла.

Среди существующего многообразия физико-химических методов оценки соответствия и качества наиболее рациональным является метод на основе ядерно-магнитной релаксации (ЯМР), обеспечивающий необходимые критерии идентификации, такие, как объективность и независимость от субъективных данных испытателя, в том числе его компетентности и учета интересов изготовителя или продавца.

В настоящее время наиболее используемым является способ идентификации на основе метода газожидкостной хроматографии [4,5]. Данный способ включает отбор анализируемой пробы семян рапса, извлечение из нее масла, получение метиловых эфиров жирных кислот и их разделение в хроматографической колонке. Количественный расчет массовой доли жирных кислот (в том числе и эруковой) проводят по соотношению площадей пиков на хроматограмме. Данный способ обладает определенными недостатками: длительная и достаточно сложная пробоподготовка, необходимость извлечения масла из семян и применение токсичных химических реактивов. Поэтому возникает необходимость разработки способа идентификации семян рапса на их принадлежность к безэруковым сортам с помощью аппаратных средств на основе аналитических параметров, полученных методом ЯМ-релаксации, упрощающих идентификацию, сокращающих ее время и исключающих: разрушение семян, применение токсичных химических реактивов, длительную пробоподготовку и анализ.

На рисунке 3 приведены графики температурной зависимости величины $T2\rho$ для протонов масла в семенах рапса с различным содержанием массовой доли эруковой кислоты. На основании экспериментальных данных, полученных при исследовании ЯМ-релаксационных характеристик протонов масла в семенах рапса при

различных температурах построен график температурной зависимости средневзвешенных значений времен спин-спиновой релаксации T_{2CB} протонов масла в семенах рапса с содержанием эруковой кислоты в масле, соответствующем 2 %, который характеризует безэруковые или низкоэруковые сорта семян рапса, и получено уравнение температурной зависимости:

$$(T_{2CB})_{2\%} = 2,06 \cdot t + 14,6 \quad (1)$$

где $(T_{2CB})_{2\%}$ - время спин-спиновой релаксации протонов масла в семенах рапса с массовой долей эруковой кислоты 2%; t - температура, $^{\circ}\text{C}$.

На основании полученных результатов был разработан способ идентификации семян рапса методом ядерно-магнитной релаксации, который включал в себя два этапа[2,3,4]. На первом этапе проводили вычисление параметров уравнения для условия идентификации семян рапса по содержанию эруковой кислоты. Для этого отбирали не менее 5 проб семян рапса с массовой долей эруковой кислоты в масле семян $2 \pm 0,1\%$, определенной стандартным методом.

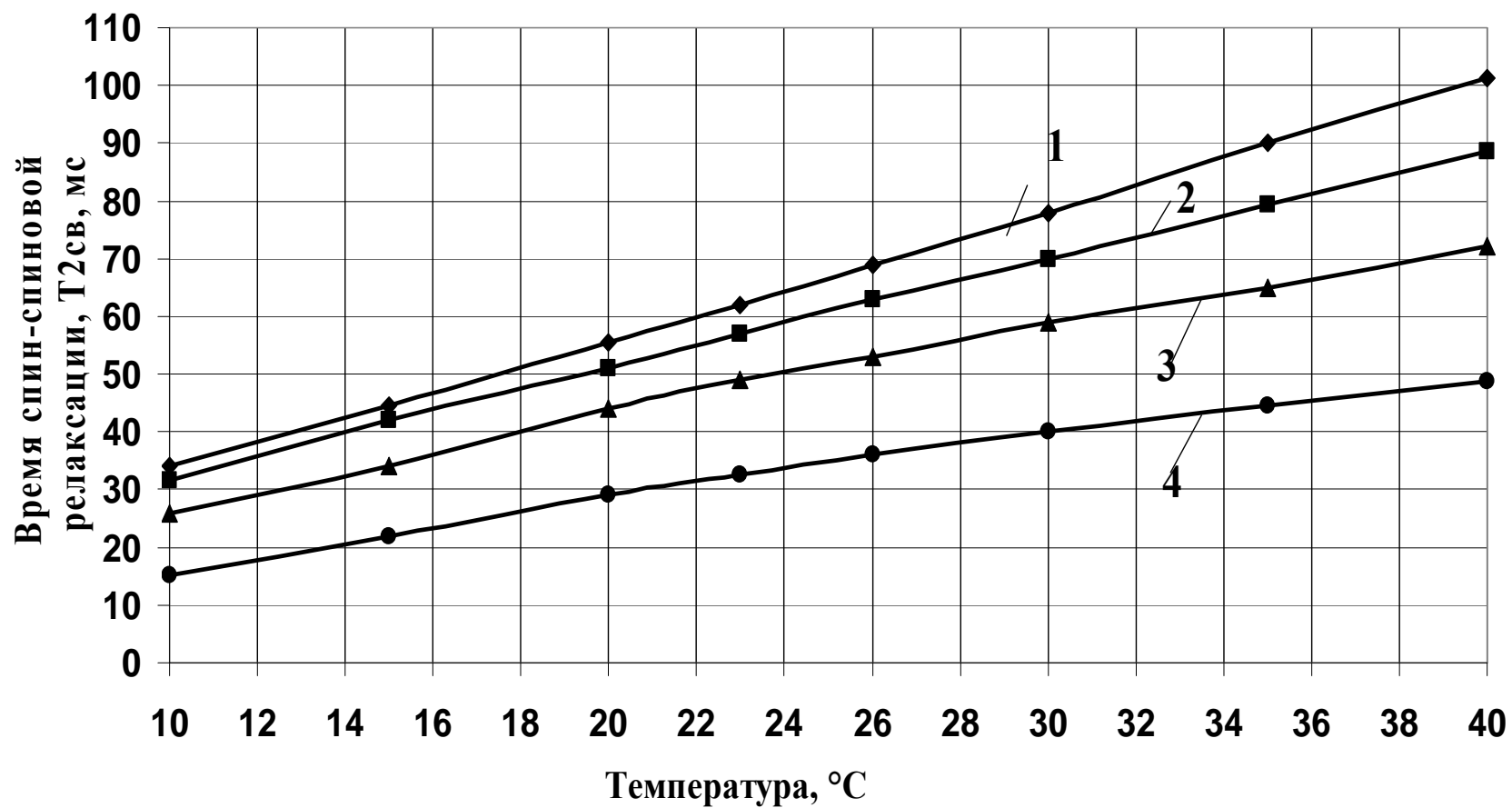


Рисунок 3 - Температурная зависимость $T_{2св}$ протонов масла в семенах рапса от массовой доли эруковой кислоты в составе ТАГ: 1- 0,0%; 2- 5,6%; 3- 15,2%; 4-34,3%.

Каждую пробу семян рапса анализировали на импульсном ЯМР-релаксметре в диапазоне температур от 0 до 40°C через каждые 5°C. Точность поддержания температуры $\pm 0,1^\circ\text{C}$. Анализируемые пробы семян выдерживали при температуре измерения в течении 2 ч. При заданной температуре для каждой пробы определяли релаксационные характеристики протонов масла в семенах рапса и находили средневзвешенное значение $T_{2\text{СВ}}$. По полученным данным методом наименьших квадратов определяли численные значения коэффициентов в уравнении. На втором этапе осуществляли собственно процесс идентификации семян рапса. Для идентификации семян рапса методом ЯМР отбирали пробу семян, измеряли их температуру, опускали в датчик импульсного ЯМР-релаксметра и определяли ядерно-магнитные релаксационные характеристики протонов масла. Идентификацию осуществляли по градуировочному уравнению с учетом температуры анализируемой пробы и вычисленному средневзвешенному значению времени спин - спиновой релаксации $T_{2\text{СВ}}$.

Разработанный способ идентификации семян рапса на предмет их принадлежности к безэруковым сортам и гибридам методом ЯМ-релаксации, может осуществляться в широком диапазоне температур от 10 до 40°C, что имеет важное практическое значение для оперативной оценки качества семян рапса при их приемке на предприятиях масложировой промышленности[5,7,8].

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 [Текст] / 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. Могилатова (Истошина) Н.Ю. Разработка ресурсосберегающей технологии комбикормов с использованием пектиносодержащего сырья: Дис. ... канд. техн. наук. - Краснодар, - 2005. – 156 с.

7. Солонникова Н.В. Оценка содержания эруковой кислоты в масле семян рапса методом ядерной магнитной релаксации [Текст] / 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.

8. Пат. 2260793 Российская Федерация, МПК7 G 01 N 24/08, 33/03. Способ определения содержания эруковой кислоты в масле семян рапса [Текст] / 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.

REFERENCES

1. Solonnikova N.V. Technological properties of rapeseed breeding new varieties / N.V. Solonnikova, S.Y. Ksandopulo, S.M. Prudnikov // Proceedings of the universities. Food Technology, 2004, - №4, pp 13-16.

2. Solonnikova NV Application of nuclear magnetic relaxation to identify rapeseed / Solonnikova N.V. a, S.M. Prudnikov, S.Y. Ksandopulo, B..J Vityuk, N.S. Kravchuk // Proceedings of the universities . Food Technology, 2005, - №4, S.73-74.

3. Pat. 2260792 Russian Federation MPK7 G 01 N 24/08, 33/03. A method for identifying rapeseed [Text] / Solonnikova N.V. Prudnikov S.M, S.Y. Ksandopulo and etc .; applicant and patentee Kuban State University of Technology. - № 2004111231/28; appl. 12.04.2004; publ. 20.09.2005, Bull. № 26. - 4с.

4. Solonnikova N.V. Development of methods for quality assessment and identification of rapeseed on the basis of nuclear magnetic relaxation: Author. Dis ... Cand. tehn. nauk.- Krasnodar, -2005. - 24с.

5. Solonnikova N.V. Development of methods for quality assessment and identification of rapeseed on the basis of nuclear magnetic relaxation: Dis. ... Cand. tehn. Sciences. - Krasnodar - 2005. - 137 p.

6. Mogilatova (Istoshina) N.Y. Development of resource-saving technology of feed using pectin raw materials: Dis. ... Cand. tehn. Sciences. - Krasnodar - 2005. - 156 p.

7. Solonnikova N.V. Evaluation of the content of erucic acid rapeseed oil by nuclear magnetic relaxation [Text] / Solonnikova N.V. , S.M. Prudnikov, S.Y. Ksandopulo, B.J. Vityuk, N.S. Kravchuk // Proceedings of the universities. Food technology. - 2005. - № 5-6. - S. 40 - 41.

8. Pat. 2260793 Russian Federation MPK7 G 01 N 24/08, 33/03. A method for determining the content of erucic acid rapeseed oil [Text] / Solonnikova N.V. Prudnikov S.M., S.Y. Ksandopulo and etc .; applicant and patentee Kuban State University of Technology. - № 2004111238/28; appl. 12.04.2004; publ. 20.09.2005, Bull. № 26. – 3p.

*APPLICATION METHOD FOR IDENTIFYING MODERN VARIETIES AND
HYBRIDS OF RAPESEED*

**N.V. SOLONNIKOV, S.M. PRUDNIKOV, S.Y. KSANDOPULO,
N.Y. ISTOSHINA**

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

Presented modern varieties of rapeseed. For rapeseed oil the main indicator of quality is the specific content of erucic acid, which adversely affect human health. The range of variation of mass fraction erucic acid rapeseed oil of from 0 to 40%. In this case, the existing standards established that limit the content of erucic acid in edible oils should not exceed 2% of the total fatty acids. The state system of certification of food raw materials and food products requires the introduction of identification, allowing the first stage to identify the raw materials and products, as well as to confirm compliance with regulatory requirements. Given the wide range of varieties and hybrids of rape seeds with different mass fraction of oil in the seed fatty acid composition of triacylglycerols (TAG) and other indicators, the method allows for the identification of the identification and authentication of a particular type of raw material, as well as its compliance with statutory requirements. As a result of such examination may prevent fraudulent oilseeds, confirmation of its quality and intended use. On the basis of experimental data obtained in the study of NM-proton relaxation characteristics of rapeseed oil at different temperatures plotted weighted values of the temperature dependence of the spin-spin relaxation time of protons T_{2SV} rapeseed oil with a content of erucic acid in the oil corresponding to 2%, which characterizes bezerukovye or nizkoerukovye varieties of rapeseed and obtained an equation of the temperature dependence.

Keywords: rapeseed, erucic acid rapeseed identification.