

УДК 665.345.4:543.422.25
ББК 35.782
Б – 717

Блягоз Асет Ибрагимовна, кандидат технических наук, заведующий кафедрой общей и неорганической химии Майкопского государственного технологического университета, тел.: (8772)523684;

Корнена Елена Павловна, доктор технических наук, профессор, заведующая кафедрой технологии жиров, косметики и экспертизы товаров факультета инженерии, экспертизы и компьютерного моделирования высоких технологий Кубанского государственного технологического университета, тел.: (861)2752493;

Лисовая Екатерина Валериевна, кандидат технических наук, старший научный сотрудник кафедры технологии жиров, косметики и экспертизы товаров факультета инженерии, экспертизы и компьютерного моделирования высоких технологий Кубанского государственного технологического университета, тел.: (861)2536760;

Вергун Дарья Владимировна, аспирант кафедры технологии жиров, косметики и экспертизы товаров факультета инженерии, экспертизы и компьютерного моделирования высоких технологий Кубанского государственного технологического университета, тел.: (861)2536760.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОКАЗАТЕЛЕЙ КАЧЕСТВА И ЯДЕРНО-МАГНИТНЫХ РЕЛАКСАЦИОННЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ЛЬНЯНЫХ МАСЕЛ* (рецензирована)

Объектами исследования являлись нерафинированные и рафинированные льняные масла. Цель исследования - разработка способа оценки качества льняных масел с применением метода ядерно-магнитной релаксации. Задачей исследования являлось изучение ядерно-магнитных релаксационных характеристик протонов триацилглицеринов льняных масел. На основании комплекса проведенных исследований разработан способ определения массовой доли линоленовой кислоты в льняном масле.

Ключевые слова: льняное масло, ядерно-магнитная релаксация, ядерно-магнитные релаксационные характеристики.

Blyagoz Aset Ibragimovna, Cand. Of Technical Sciences, Head of the chair of general and inorganic chemistry, Maikop State Technological University, tel.: (8772) 523684;

Korneva Elena Pavlovna, Doctor Of Technical Sciences, Professor, Head of the chair of technology of fats, cosmetics and expertise of the Faculty of Engineering, expertise and computer modeling of high technologies, Kuban State Technological University, tel.: (861) 2752493;

Lisovaya Catherine Valerievna, Cand. Of Technical Sciences, senior researcher of the chair of technology of fats, cosmetics and expertise of the Faculty of Engineering, expertise and computer modeling of high technologies, Kuban State Technological University, tel.: (861) 2536760;

Vergun Darya Vladimirovna, post- graduate of the chair of technology of fats, cosmetics and expertise of the Faculty of Engineering, expertise and computer modeling of high technologies, Kuban State Technological University, , tel.: (861) 2536760.

STUDY OF QUALITY INDICATORS AND NUCLEAR MAGNETIC-RELAXATION CHARACTERISTICS OF LINSEED OILS *

Unrefined and refined linseed oils have been the objects of the research. The aim - to develop a method for evaluating the quality of linseed oils using the method of nuclear magnetic relaxation. Challenge is to study the nuclear magnetic relaxation characteristics of protons of

thriacilglicerines of linseed oils. The method of determining the mass fraction of linolenic acid in linseed oil has been developed.

Key words: linseed oil, nuclear magnetic relaxation, nuclear magnetic relaxation characteristics.

Ведущее место среди отраслей, перерабатывающих растительное сырье, по объемам его переработки, многообразию и особенностям получаемой продукции, занимает масложировая отрасль пищевой промышленности. Значительная часть этого объема представлена растительными маслами.

Растительные масла, обладая большой энергетической ценностью, представляют собой в рационе питания главный источник эссенциальных жирных кислот, фосфолипидов, стеролов и токоферолов.

В этом аспекте наиболее перспективным, с точки зрения пищевой и физиологической ценности, является льняное масло, содержащее в своем составе значительное количество полиненасыщенных жирных кислот, в том числе линоленовой кислоты.

Однако, в настоящее время существует достаточно большое количество сортов и селекционных образцов семян льна, из которых получают масла, отличающиеся по жирнокислотному составу триацилглицеринов и, прежде всего, по содержанию линоленовой кислоты.

В таблице 1 приведены основные физико-химические показатели и химический состав нерафинированных и рафинированных льняных масел различных производителей.

Таблица 1 – Физико-химические показатели исследуемых льняных масел

Наименование показателя	Значение показателя
1	2
Массовая доля, %:	
фосфолипидов	0,10 – 0,90
свободных жирных кислот	0,30 – 2,50
неомыляемых липидов	0,20 – 1,00
влаги и летучих веществ	0,05 - 0,20
продуктов окисления	0,10 - 0,50
Массовая доля жирных кислот в ТАГ, % к общей сумме:	
линоленовая	10,0 – 70,0
линолевая	5,0 – 55,0
олеиновая	10,0 – 40,0
сумма насыщенных	10,0 – 15,0

Из приведенных данных видно, что в исследуемых образцах льняных масел наблюдается значительный диапазон колебаний физико-химических показателей и, прежде всего, это касается массовой доли линоленовой, линолевой и олеиновых кислот. Следует отметить, что линоленовая кислота является основным признаком идентификации льняных масел на их соответствие высоколиноленовым.

Для определения жирнокислотного состава растительных масел используют арбитражный метод на основе газожидкостной хроматографии. Следует отметить, что данный метод имеет недостатки, а именно достаточно сложная пробоподготовка и использование органических растворителей для получения метиловых эфиров жирных кислот.

Учитывая это, для оперативной оценки качества высоколиноленовых льняных масел с целью подтверждения их подлинности, а также соответствия установленным требованиям, необходима разработка экспресс-способов, обеспечивающих высокую

точность, сопоставимость, воспроизводимость результатов, а также отличающихся экологической чистотой.

Наиболее эффективными являются методы оценки качества на основе ядерного магнитного резонанса, обеспечивающие необходимые критерии идентификации, такие, как объективность и независимость от субъективных данных испытателя.

Целью исследования являлась разработка способа оценки качества льняных масел с применением метода ядерно-магнитной релаксации

В связи с этим, исследовали ядерно-магнитные релаксационные характеристики протонов триацилглицеринов льняных масел с использованием импульсного метода Кара-Парселла-Мейбума-Гилла на ЯМР-анализаторе с управлением и обработкой результатов на базе персонального компьютера [1].

Для анализа данных в экспериментах импульсного ЯМР был использован метод обработки сигналов ядерно-магнитной релаксации, разработанный во ВНИИ масличных культур им. В.С. Пустовойта. Этот подход к анализу экспериментальных данных, полученных методом ЯМ-релаксации, позволяет с достаточной достоверностью описать сигналы спинового эха и связать параметры полученной модели с рядом параметров, характеризующих химический состав исследуемых объектов [2].

Исследование ядерно-магнитных релаксационных характеристик протонов триацилглицеринов льняного масла проводили путем отбора проб, их термостатирования в течение 1 часа в интервале температур от 10 до 40°C.

Ранее в работах С.М. Прудникова было установлено, что огибающая сигналов спинового эха протонов триацилглицеринов растительных масел является суперпозицией трех экспонент, а процесс релаксации – многофазный процесс [3].

С целью подтверждения сложности процесса релаксации протонов триацилглицеринов льняного масла исследовали влияние температуры на изменение ядерно-магнитных релаксационных характеристик.

Данные по влиянию температуры на изменение значений ЯМ-релаксационных характеристик – времен спин-спиновой релаксации и амплитуды сигналов ЯМР протонов триацилглицеринов льняного масла приведены на рисунках 1 и 2.

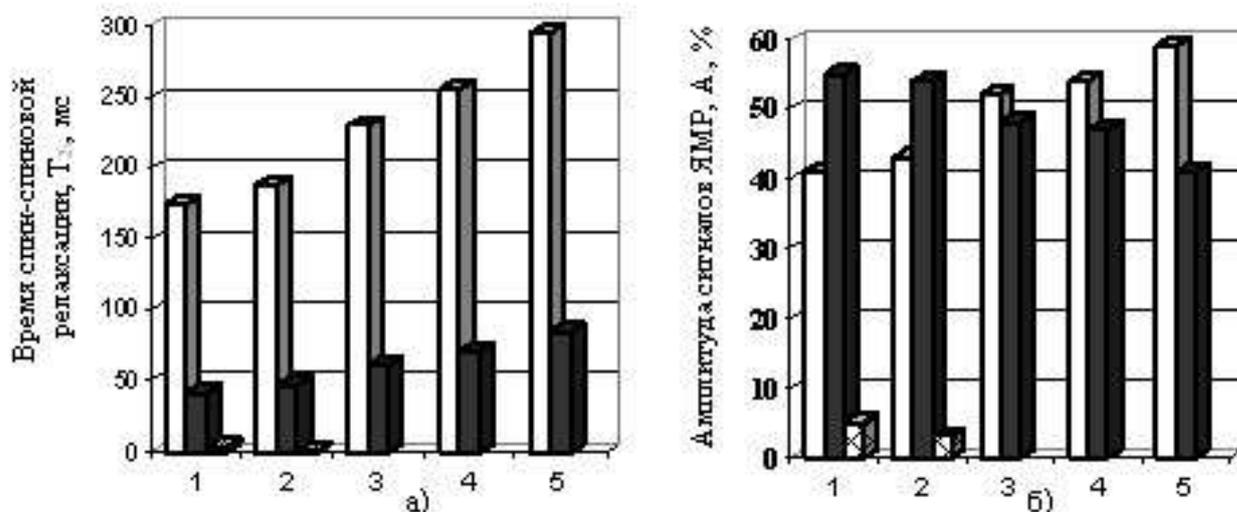


Рисунок 1 – Влияние температуры на изменение времен спин-спиновой релаксации (а) и амплитуду сигналов ЯМР (б) протонов триацилглицеринов льняного масла при массовой доле линоленовой кислоты 54,9%:

1 – 10°C; 2 - 15°C; 3 – 23°C; 4 - 30°C; 5 - 40°C - первая компонента; - вторая компонента; - третья компонента

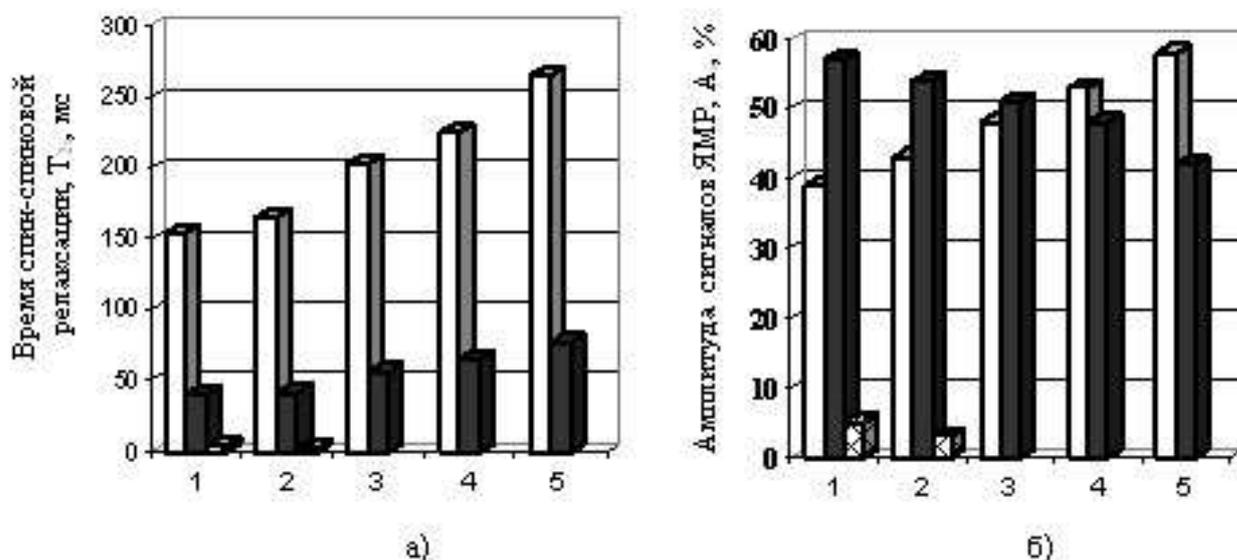


Рисунок 2 – Влияние температуры на изменение времен спин-спиновой релаксации (а) и амплитуду сигналов ЯМР (б) протонов триацилглицеринов льняного масла при массовой доле линоленовой кислоты 14,1%:

1 – 10°C; 2 - 15°C; 3 – 23°C; 4 - 30°C; 5 - 40°C; - первая компонента; - вторая компонента; - третья компонента

Из приведенных диаграмм видно, что в интервале температур 10-40°C времена спин-спиновой релаксации протонов триацилглицеринов первой и второй компонент увеличиваются, а в интервале температур 10-15°C время спин-спиновой релаксации протонов третьей компоненты практически не изменяется.

Показано, что в интервале температур от 10 до 40°C значение амплитуды сигналов ЯМР протонов триацилглицеринов первой компоненты увеличивается, а значение амплитуды сигналов ЯМР протонов второй компоненты снижается.

Кроме этого, установлено, что значение амплитуды сигнала ЯМР протонов третьей

компоненты в диапазоне температур 10-15⁰С также снижается.

Следует отметить, что при температурах выше 15⁰С третья компонента отсутствует, т.е. в указанном интервале температур отсутствуют ассоциаты триацилглицеринов высоких порядков.

Таким образом, нами выявлено, что молекулы триацилглицеринов льняного масла находятся в нескольких структурных состояниях: в виде индивидуальных молекул, которым соответствуют протоны триацилглицеринов первой компоненты масла; в виде ассоциатов молекул низких порядков, которым соответствуют протоны триацилглицеринов второй компоненты масла, а также в виде ассоциатов молекул более высоких порядков, которым соответствуют протоны триацилглицеринов третьей компоненты масла.

Для исследования влияния массовой доли линоленовой кислоты на ЯМ-релаксационные характеристики протонов триацилглицеринов льняного масла определяли времена спин-спиновой релаксации T_{2i} протонов триацилглицеринов при температурах 10, 23, 30 и 40⁰С (рисунки 3 – 6).

Установлено, что между временами спин-спиновой релаксации протонов первой и второй компонент и массовой долей линоленовой кислоты в триацилглицеринах льняных масел имеется линейная зависимость, при этом значения времен спин-спиновой релаксации протонов первой и второй компонент триацилглицеринов увеличиваются с увеличением массовой доли линоленовой кислоты.

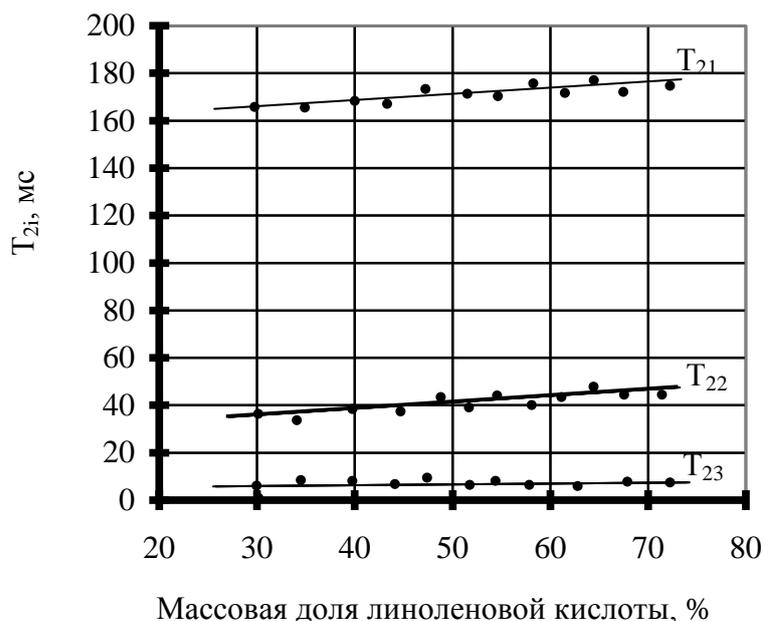


Рисунок 3 - Зависимость времен спин-спиновой релаксации T_{2i} протонов триацилглицеринов льняного масла от массовой доли линоленовой кислоты при температуре 10⁰С

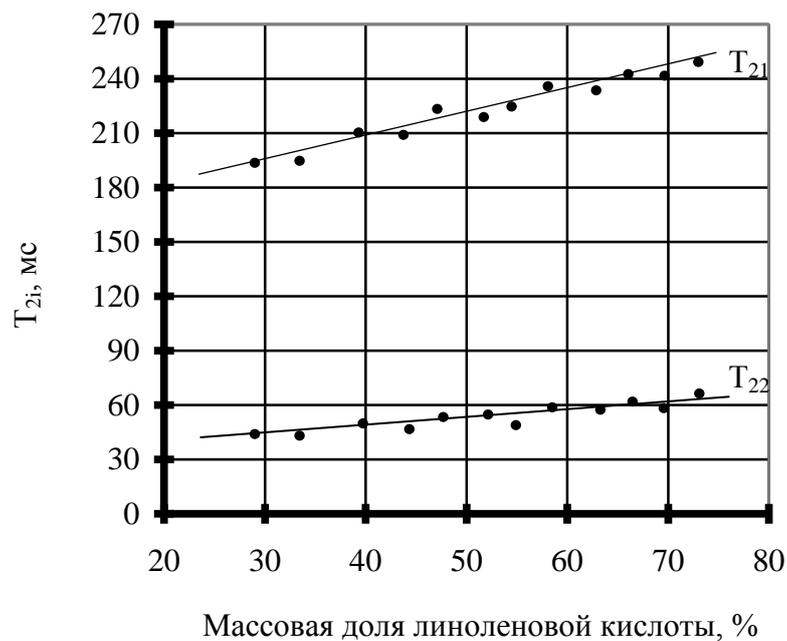


Рисунок 4 - Зависимость времен спин-спиновой релаксации T_{2i} протонов триацилглицеринов льняного масла от массовой доли линоленовой кислоты при температуре 23°C

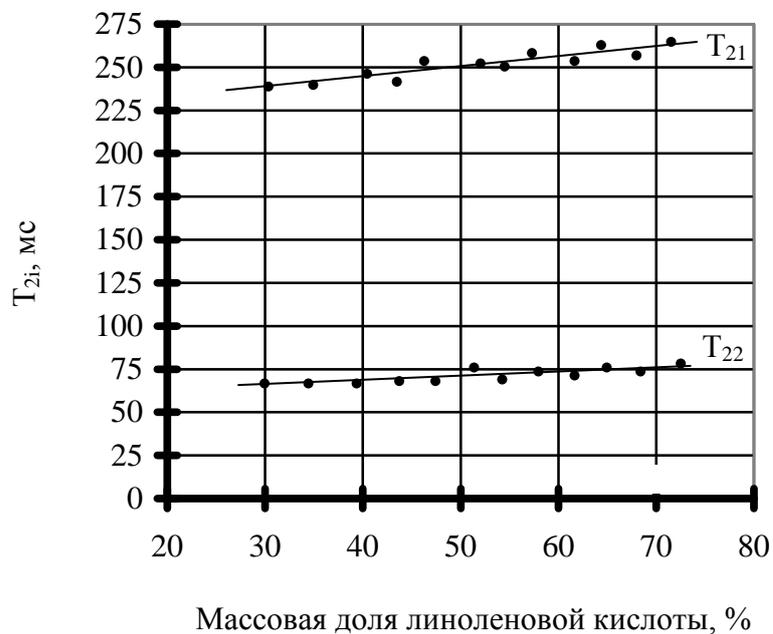


Рисунок 5 - Зависимость времен спин-спиновой релаксации T_{2i} протонов триацилглицеринов льняного масла от массовой доли линоленовой кислоты при температуре 30°C

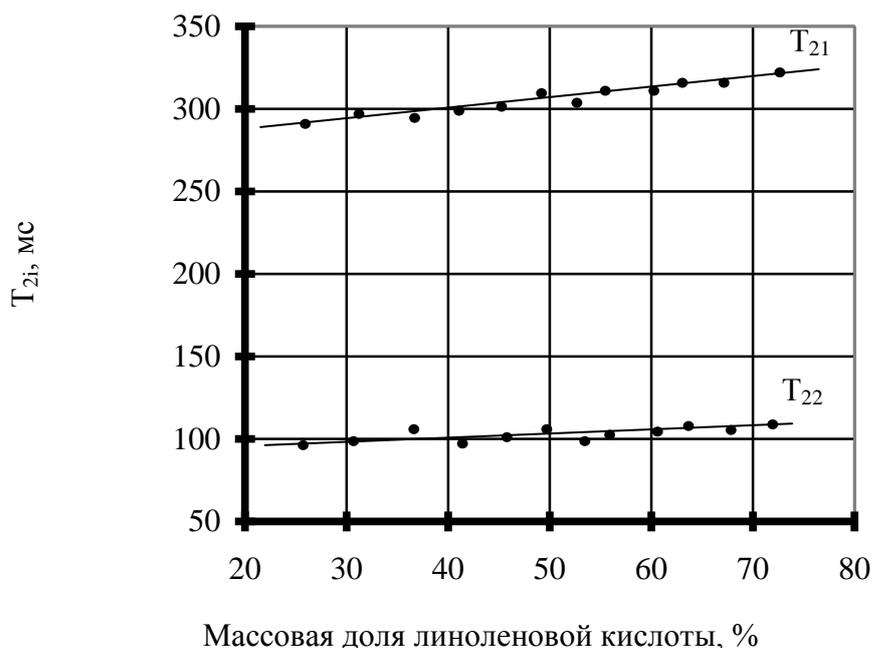


Рисунок 6 - Зависимость времен спин-спиновой релаксации T_{2i} протонов триацилглицеринов льняного масла от массовой доли линоленовой кислоты при температуре 40°C

Следует отметить, что при температуре льняных масел 10°C время спин-спиновой релаксации протонов третьей компоненты триацилглицеринов не зависит от массовой доли линоленовой кислоты.

При температурах 23, 30 и 40°C наблюдаются только две компоненты, при этом зависимость времен T_{21} и T_{22} от массовой доли линоленовой кислоты в триацилглицеринах льняного масла имеет такой же характер, как и при температуре 10°C.

Для описания ядерно-магнитных релаксационных характеристик протонов сложных гетерогенных систем часто используют, так называемое, средневзвешенное значение времен спин-спиновой релаксации T_{2CB} , которое является интегральной характеристикой многофазной спиновой системы [3].

Для протонов триацилглицеринов значение T_{2CB} находится из уравнения:

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

где A_1, A_2, A_3 – начальные амплитуды сигналов ЯМР протонов компонент;

T_{21}, T_{22}, T_{23} – времена спин-спиновой релаксации протонов компонент;

1-, 2-, 3-компоненты триацилглицеринов льняного масла.

Установлено, что самое высокое значение коэффициента корреляции (0,997) при линейной аппроксимации наблюдается для зависимости средневзвешенного значения времени спин-спиновой релаксации протонов (T_{2CB}) от массовой доли линоленовой кислоты в триацилглицеринах льняного масла при температуре 23°C.

Зависимость средневзвешенного значения времени спин-спиновой релаксации T_{2CB} протонов триацилглицеринов льняного масла имеет линейный характер в широком диапазоне массовой доли линоленовой кислоты и является оптимальным аналитическим параметром для определения ее массовой доли в льняном масле.

На рисунке 7 приведена зависимость массовой доли линоленовой кислоты от средневзвешенного значения времени спин-спиновой релаксации ТАГ протонов льняного масла при температуре 23°C.

Зависимость средневзвешенного значения времени релаксации протонов триацилглицеринов льняного масла от массовой доли линоленовой кислоты описывается

линейным уравнением (коэффициент корреляции 0,997), по которому рассчитывается массовая доля линоленовой кислоты в процентах:

$$P_{\text{Л}} = 1,350 \cdot T_{2\text{CB}} - 80,0.$$

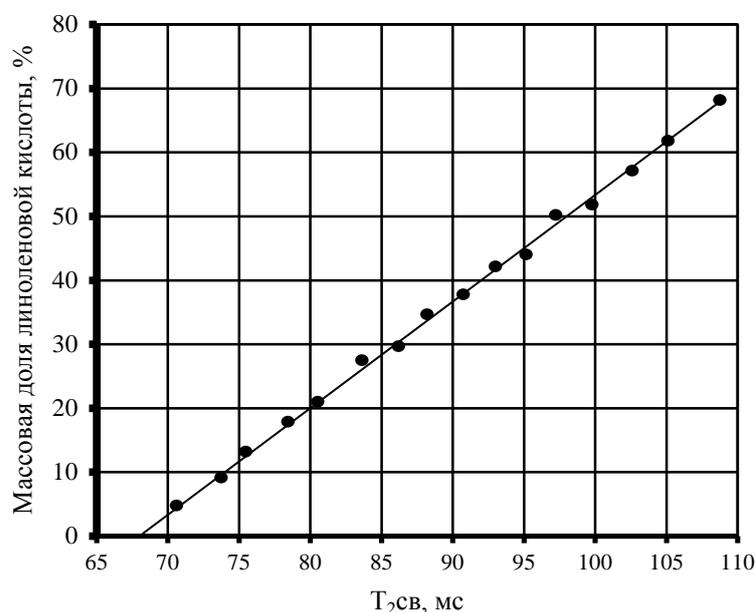


Рисунок 7 - Зависимость массовой доли линоленовой кислоты в льняном масле от средневзвешенного значения времени спин-спиновой релаксации ($T_{2\text{CB}}$) протонов триацилглицеринов масла при температуре 23°C

Таким образом, в качестве аналитического параметра при определении массовой доли линоленовой кислоты в льняном масле с применением метода ЯМ-релаксации целесообразно использовать средневзвешенное значение времени спин-спиновой релаксации протонов триацилглицеринов масла ($T_{2\text{CB}}$).

*Работа выполнялась в рамках реализации Федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 годы.

Литература:

1. Научно-практическое обоснование способов идентификации и оценки качества масличных семян и продуктов их переработки на основе метода ЯМР // Современные приоритеты питания, пищевой промышленности и торговли: сб. науч. тр. / под ред. В.М. Поздняковского. М.: Российские университеты; Кемерово: Кузбассвузидат, 2006. С.124-137.
2. Свидетельство об официальной регистрации программы для ЭВМ. «Система приема и обработки сигналов импульсных релаксометров ядерного магнитного резонанса» / С.М. Прудников, Л.В. Зверев, Т.Е. Джиоев. №2001610425. 17.04. 01.
3. Прудников С.М. Научно-практическое обоснование способов идентификации и оценки качества масличных семян и продуктов их переработки на основе метода ядерной магнитной релаксации: автореф. дис. ... д-ра техн. наук / Прудников Сергей Михайлович. Краснодар, 2003. 54 с.