

УДК 665.347.8

ББК 35.782

P-17

**Викторова Елена Павловна**, доктор технических наук, профессор, заместитель директора по науке Краснодарского научно-исследовательского института хранения и переработки сельскохозяйственной продукции – филиала ФГБНУ «Северо-Кавказский федеральный научный центр садоводства, виноградарства, виноделия»; 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, ведущий 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 «Северо-Кавказский федеральный научный центр садоводства, виноградарства, виноделия»; e-mail: sakrai@yandex.ru;

**Украинцева Ирина Ивановна**, кандидат технических наук, доцент кафедры управления и технологий ФГБОУ ВО «Сочинский государственный университет»; e-mail: ukrainceva58@rambler.ru

## **РАЗРАБОТКА СПОСОБА ОПРЕДЕЛЕНИЯ КИСЛОТНОГО ЧИСЛА МАСЛА, СОДЕРЖАЩЕГОСЯ В ПОДСОЛНЕЧНЫХ ФОСФОЛИПИДАХ, НА ОСНОВЕ МЕТОДА ЯМР**

(рецензирована)

Установлено, что аналитическим параметром, характеризующим содержание образовавшегося мыла, а, следовательно, и содержание свободных жирных кислот, является амплитуда сигналов ЯМР протонов твердой фазы, то есть амплитуда сигналов ЯМР протонов мыла ( $A_m$ ). Выявлено, что между кислотным числом масла, выделенного из подсолнечных фосфолипидов, и амплитудой сигналов ЯМР протонов мыла существует линейная зависимость, которая описывается следующим уравнением:  $K.ч.=0,2481 \cdot A_m + 0,4319$ . Разработан способ определения одного из основных показателей качества подсолнечных фосфолипидов – кислотного числа масла, выделенного из подсолнечных фосфолипидов, с применением метода ядерно-магнитной релаксации, позволяющий исключить использование токсичных растворителей, а также повысить точность результатов анализа.

**Ключевые слова:** подсолнечные фосфолипиды, кислотное число, способ, ядерно-магнитные релаксационные характеристики, гидроксид натрия, амплитуда сигналов ЯМР протонов мыла.

**Victorova Elena Pavlovna**, Doctor of Technical Sciences, professor, a deputy director for science of the Krasnodar Scientific Research Institute of Storage and Processing of Agricultural Products – a branch of FSBSI “North Caucasian Federal Scientific Center for Horticulture, Viticulture and Wine-making”; e-mail: [kisp@kubannet.ru](mailto:kisp@kubannet.ru);

**Agafonov Oleg Sergeevich**, Candidate of Technical Sciences, a senior researcher of the Department of Physical Methods of Research of FSBSI “All-Russian Scientific Research Institute of Oilseeds named after V.S. Pustovoit”; e-mail: [sacred\\_jktu@bk.ru](mailto:sacred_jktu@bk.ru);

**Prudnikov Sergey Mikhailovich**, Doctor of Technical Sciences, professor, head of the Department of Physical Methods of Research of FSBSI “All-Russian Research Institute of Oilseeds named after V.S. Pustovoit”. e-mail: [vniimk-centr@mail.ru](mailto:vniimk-centr@mail.ru);

**Shakhray Tatyana Anatolievna**, Candidate of Technical Sciences, an associate professor, a leading researcher of the Quality Control and Standardization Department of Krasnodar Research Institute for Storage and Processing of Agricultural Products - a branch of FSBSI “North Caucasus Federal Scientific Center for Horticulture, Viticulture and Winemaking”; e-mail: [sakrai@yandex.ru](mailto:sakrai@yandex.ru);

**Ukrayintseva Irina Ivanovna**, Candidate of Technical Sciences, an associate professor of the Department of Management and Technologies of FSBEI HE “Sochi State University”; e-mail: [ukrainceva58@rambler.ru](mailto:ukrainceva58@rambler.ru)

## **DEVELOPMENT OF A METHOD FOR DETERMINING ACID –DEGREE VALUE OF OIL CONTAINED IN SUNFLOWER PHOSPHOLIPIDS ON THE BASIS OF THE NMR METHOD**

(reviewed)

*It's been determined that the amplitude of the NMR signals of protons of the solid phase, that is, the amplitude of NMR signals of soap protons ( $A_m$ ), is an analytical parameter characterizing the content of the soap formed, and, consequently, the content of free fatty acids. It's been revealed that there is a linear dependence between the acid-degree value of oil extracted from sunflower phospholipids and the amplitude of NMR signals of soap protons, which is described by the following equation:  $A_n = 0,2481 \cdot A_m + 0,4319$ . A method has been developed for determining one of the main quality indicators of sunflower phospholipids-the acid-degree value of oil extracted from sunflower phospholipids, using the nuclear-magnetic relaxation method, which makes it possible to eliminate the use of toxic solvents, as well as to improve the accuracy of the analysis results.*

**Key words:** *sunflower phospholipids, acid-degree value, method, nuclear magnetic relaxation characteristics, sodium hydroxide, NMR signal amplitude of soap protons.*

Основными фосфолипидными продуктами, выпускаемыми предприятиями масложировой отрасли, являются лецитины – пищевые добавки, которые по органолептическим, физико-химическим показателям качества и по показателям безопасности соответствуют требованиям ГОСТ 32052-2013 [1], а также фосфолипиды растительные, отвечающие по указанным показателям требованиям ТУ 9146-023-00336639-2016 [2].

В настоящее время ООО «Лабинский МЭЗ» освоил выпуск фосфолипидов растительных, в частности, подсолнечных фосфолипидов.

Известно, что одним из основных физико-химических показателей качества подсолнечных фосфолипидов является в соответствии с ТУ 9146-023-00336639-2016 кислотное число масла, выделенного из продукта [2].

Определение кислотного числа масла, выделенного из фосфолипидов, осуществляют титриметрическим методом с визуальной индикацией, для чего из фосфолипидов экстрагируют масло ацетоном, отгоняют растворитель, масло сушат до постоянной массы, затем к навеске масла добавляют нейтрализованную спирто-эфирную смесь и титруют раствором гидроксида калия в присутствии индикатора фенолфталеина.

Указанный метод (способ) имеет ряд недостатков, а именно, требует применения органических растворителей (этиловый спирт и этиловый эфир), которые, во-первых, являются токсичными, во-вторых, снижают эффективность процесса титрования свободных жирных кислот, являющихся слабыми органическими кислотами, из-за ослабления их протонодонорных свойств.

Кроме этого, недостатком титриметрического метода с визуальной индикацией является субъективизм в определении момента завершения титрования, то есть результат анализа зависит от квалификации лабораторного персонала.

Ранее в работе [3] была показана возможность применения метода ядерно-магнитной релаксации (ЯМР) для разработки способа определения кислотного числа растительных масел, при этом аналитическое применение метода ЯМР основано на различии времени спин-спиновой релаксации ( $T_2$ ) протонов компонент, содержащихся в пробе. Авторами работы [3] показано, что различия ядерно-магнитных релаксационных характеристик протонов триацилглицеринов (ТАГ) и свободных жирных кислот, содержащихся в масле, соизмеримы с изменениями, вызванными вариациями состава жирных кислот масла и другими факторами.

Учитывая это, для увеличения различий в значениях времени спин-спиновой релаксации протонов триацилглицеринов и свободных жирных кислот в патенте [4] была проведена подготовка пробы масла путем добавления в пробу водного раствора карбоната натрия, что позволило, благодаря реакции нейтрализации, перевести свободные жирные кислоты в натриевые соли, то есть в мыла, представляющие собой твердую фазу в системе «масло-водный раствор карбоната натрия».

Следует отметить, что ЯМ-релаксационные характеристики образующихся мыл значительно отличаются от ЯМ-релаксационных характеристик триацилглицеринов и свободных жирных кислот.

Однако, способ, приведенный в патенте [4], не может быть применен для определения кислотного числа масла, выделенного из фосфолипидов, из-за образования стойких эмульсий в процессе обработки масла раствором карбоната натрия и выделения углекислого газа, что оказывает влияние на значения ЯМ-релаксационных характеристик системы, тем самым снижая точность определения кислотного числа.

В связи с этим, целью настоящего исследования являлась разработка способа определения кислотного числа масла, выделенного из подсолнечных фосфолипидов, на основе метода ЯМР.

Для исключения указанных недостатков в качестве нейтрализующего реагента был выбран водный раствор гидроксида натрия.

Предварительными опытами была установлена концентрация водного раствора гидроксида натрия – 0,7 моль/дм<sup>3</sup>, а также соотношение масловодный раствор гидроксида натрия, равное 10:1.

При проведении исследований были отобраны 10 образцов масла, выделенного из подсолнечных фосфолипидов, и в этих образцах определены кислотные числа в соответствии с методикой, приведенной в ТУ 9146-023-00336639-2016 [2].

Для измерения ЯМ-релаксационных характеристик протонов компонент в пробирке взвешивали анализируемый образец масла массой 5,0±0,1 г, а затем в пробирку добавляли 0,5±0,01 г водного раствора гидроксида натрия концентрации 0,7 моль/дм<sup>3</sup>, полученную смесь перемешивали в течение 20 секунд.

ЯМ-релаксационные характеристики полученных систем измеряли на ЯМР-анализаторе АМВ-1006М при температуре 23°С.

Установлено, что в результате образования натриевых мыл подвижность протонов, содержащихся в углеводородных радикалах жирных кислот, значительно снижается, при этом время спин-спиновой релаксации протонов (T<sub>2</sub>) сокращается до микросекунд.

В таблице приведены ЯМ-релаксационные характеристики протонов компонент, содержащихся в системах «масло – водный раствор гидроксида натрия».

**Таблица** - ЯМ-релаксационные характеристики протонов компонент, содержащихся в системах «масло-водный раствор гидроксида натрия»

Образец	Кислотное число, мг КОН/г	Время спин-спиновой релаксации протонов (T <sub>2i</sub> ) компонент жидкой фазы, мс			Амплитуда сигналов ЯМР протонов твердой фазы (A <sub>м</sub> ), отн. ед.
		T <sub>21</sub>	T <sub>22</sub>	T <sub>23</sub>	
1	3,0	343,2	81,0	32,0	10,0
2	4,2	336,4	79,5	28,1	15,0
3	5,6	326,1	77,2	27,5	20,8
4	6,1	310,3	75,7	27,3	22,8
5	7,2	291,7	75,1	26,3	27,3
6	8,0	274,5	73,2	25,4	30,1
7	8,7	270,1	70,5	24,9	33,3
8	9,3	266,0	68,7	24,4	35,7
9	10,0	255,4	65,4	23,2	38,6
10	10,3	255,0	65,0	23,1	40,0

На основании полученных данных установлено, что аналитическим параметром, характеризующим содержание образовавшегося мыла, а, следовательно, и содержание свободных жирных кислот, является амплитуда сигналов ЯМР протонов твердой фазы, то есть амплитуда сигналов ЯМР протонов мыла (A<sub>м</sub>), которая определяется по формуле:

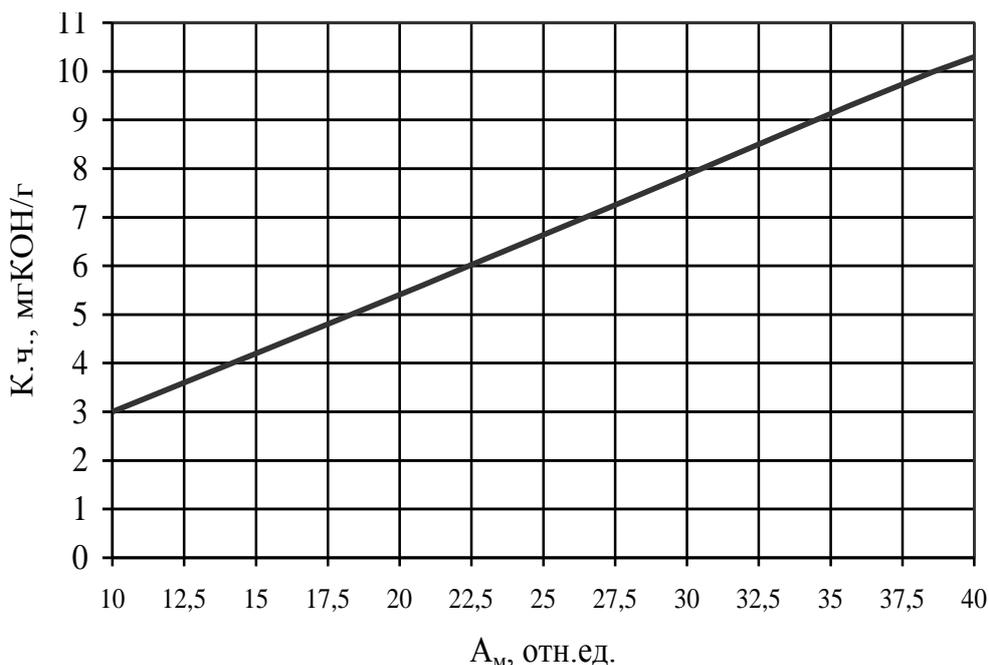
$$A_m = A_{\text{сис}} - A_{\text{жф}},$$

где A<sub>м</sub> – амплитуда сигналов ЯМР протонов мыла, отн. ед.; A<sub>сис</sub> – суммарная амплитуда сигналов ЯМР протонов системы, включая жидкую фазу (масло, вода) и твердую фазу (мыло), отн. ед.; A<sub>жф</sub> – амплитуда сигналов ЯМР протонов жидкой фазы, отн. ед.

По полученным экспериментальным данным был построен градуировочный график для определения кислотного числа масла, выделенного из подсолнечных фосфолипидов.

На рисунке приведена зависимость кислотного числа масла, выделенного из подсолнечных фосфолипидов, от амплитуды сигналов ЯМР протонов образовавшегося мыла ( $A_M$ ).

Из графика, приведенного на рисунке, видно, что между кислотным числом масла, выделенного из подсолнечных фосфолипидов, и амплитудой сигналов ЯМР протонов мыла существует линейная зависимость, которая описывается следующим уравнением:  $K.ч.=0,2481 \cdot A_M+0,4319$ .



**Рис. 1.** Зависимость кислотного числа ( $K.ч.$ ) масла, выделенного из подсолнечных фосфолипидов, от амплитуды сигналов ЯМР протонов мыла ( $A_M$ )

Следует отметить, что линейная аппроксимация зависимости кислотного числа, определенного стандартным методом, и значений амплитуд сигналов ЯМР протонов мыла составляет 0,9986.

Таким образом, на основании полученных данных разработан способ определения одного из основных показателей качества подсолнечных фосфолипидов – кислотного числа масла, выделенного из фосфолипидов, с применением метода ЯМР.

Разработанный способ позволяет исключить использование органических растворителей, а также повысить точность результатов анализа, так как результат анализа не зависит от квалификации лабораторного персонала.

#### **Литература:**

1. ГОСТ 32052-2013 Добавки пищевые. Лецитины Е 322. Общие технические условия. Москва: Стандартинформ, 2013. 27 с.
2. ТУ 9146-023-00336639-2016 Фосфолипиды растительные. 18 с.
3. Витюк Б.Я. Применение метода ядерно-магнитной релаксации для определения кислотного числа растительных масел // Известия ВУЗов. Пищевая технология. 2002. №4.

C. 52-54.

4. Способ определения кислотного числа растительных масел: патент 2187796 РФ // Витюк Б.Я. [и др.]; заявл. 21.08.2000.; опубл. 20.8.2002, Бюл. 23.

***Literature:***

1. *GOST 32052-2013 Food additives. E 322 Lecithins. General specifications. Moscow: Standartinform, 2013. 27 p.*

2. *TU 9146-023-00336639-2016 Plant phospholipids. 18 p.*

3. *Vityuk B.Ya. Application of the nuclear magnetic relaxation method to determine the acid number of vegetable oils // Proceedings of universities. Food technology. 2002. № 4. P. 52-54.*

4. *A method for determining the acid number of vegetable oils: the RF patent 2187796 // Vityuk B.Ya. [and oth.]; claimed 08/21/2000; publ. 20.8.2002, Bul. 23.*