

УДК 665.372:543.422.25

ИНСТРУМЕНТАЛЬНЫЙ СПОСОБ ОПРЕДЕЛЕНИЯ КАЧЕСТВА ЛЕЦИТИНОВ

Жане М.Р., Лисовая Е.В., канд. техн. наук,

Краснодарский научно-исследовательский институт хранения и переработки сельскохозяйственной продукции – филиал ФГБНУ «Северо-Кавказский федеральный научный центр садоводства, виноградарства, виноделия» (Краснодар)

Агафонов О.С., канд. техн. наук,

ФГБНУ «Федеральный научный центр «Всероссийский научно-исследовательский институт масличных культур имени В.С. Пустовойта» (Краснодар)

Реферат. Показано, что одним из основных показателей качества лецитинов является массовая доля веществ, нерастворимых в ацетоне, то есть собственно фосфолипидов. На основании комплекса проведенных исследований разработан экологически безопасный экспресс-способ одновременного определения массовой доли фосфолипидов (веществ, нерастворимых в ацетоне) и массовой доли масла, содержащихся в растительных лецитинах, с применением метода ЯМР.

Ключевые слова: подсолнечные лецитины, показатели качества, метод ядерно-магнитной релаксации, инструментальный способ, экологичность, безопасность, экспрессность

Summary. It is shown that one of the main indicators of the quality of lecithins is the mass fraction of substances insoluble in acetone, that is, the phospholipids themselves. On the basis of the conducted research is an environmentally friendly rapid method for simultaneous determination of mass fraction of phospholipids (substances insoluble in acetone) and the mass fraction of oil contained in vegetable lecithins, using the method of NMR.

Key words: sunflower lecithins, quality indicators, nuclear magnetic relaxation method, instrumental method, environmental friendliness, safety, expressiveness

Введение. Лецитины, получаемые из растительных масел, благодаря проявлению ими комплекса уникальных технологических и физиологически функциональных свойств – водоудерживающих, эмульгирующих, пенообразующих, антиоксидантных, антитоксических, радиопротекторных, иммуномоделирующих, гепатопротекторных и др., широко используются в производстве пищевых продуктов [1-4].

Одним из основных показателей качества лецитинов, определяющим степень эффективности проявления ими технологических и физиологически функциональных свойств, является массовая доля веществ, нерастворимых в ацетоне, то есть собственно фосфолипидов.

К недостаткам применяемого в настоящее время способа определения массовой доли веществ, нерастворимых в ацетоне [5], содержащихся в лецитинах, относятся длительность анализа (до 16 часов), применение токсичного растворителя ацетона, а также влияние человеческого фактора на результаты анализов, а именно, субъективных данных исследователя.

Наиболее перспективными, экологически безопасными являются способы оценки качества и идентификации липидсодержащего сырья и продуктов его переработки на основе метода ядерно-магнитной релаксации, обеспечивающие минимальное время осуществления анализа, необходимый уровень точности и воспроизводимости результатов и не требующие применения токсичных органических растворителей.

Учитывая это, разработка экологически безопасного экспресс-способа одновременного определения массовой доли фосфолипидов, то есть веществ, нерастворимых в ацетоне, и массовой доли масла, содержащихся в растительных лецитинах, с применением метода ядерно-магнитной релаксации является актуальной.

Объекты и методы исследования. В качестве объектов исследования были отобраны образцы подсолнечных лецитинов с различной массовой долей веществ, нерастворимых в ацетоне, которая была определена в соответствии с методикой, приведенной в ГОСТ 32052-2013 [5].

Ядерно-магнитные характеристики исследуемых образцов подсолнечных лецитинов осуществляли на модернизированном ЯМР-анализаторе второго поколения АМВ-1006М, с управлением и первоначальной обработкой результатов на базе персонального компьютера [6].

Обсуждение результатов. Ранее в [7, 8], нами показано, что лецитины представляют собой многокомпонентную систему, состоящую из четырех компонент, а амплитуды сигналов ЯМР протонов отдельных компонент лецитина могут служить в качестве аналитического параметра при определении массовых долей фосфолипидов (то есть веществ, нерастворимых в ацетоне) и масла.

В исследуемых образцах лецитинов при температуре 23°C были измерены амплитуды сигналов ЯМР протонов четырех компонент, первая (A_1) и вторая (A_2) из которых является количественной характеристикой массовой доли масла, содержащегося в лецитине, а третья (A_3) и четвертая (A_4) - количественной характеристикой массовой доли собственно фосфолипидов (веществ, нерастворимых в ацетоне), содержащихся в лецитине. В таблице 1 приведены значения амплитуд сигналов ЯМР протонов четырех компонент, содержащихся в подсолнечных лецитинах, и значения амплитуды сигналов ЯМР протонов системы ($A_{\text{сис}}$) с различной массовой долей в лецитинах веществ, нерастворимых в ацетоне, то есть фосфолипидов.

Таблица 1 – Значения амплитуд сигналов ЯМР протонов компонент (A_i) и значения амплитуды системы в целом ($A_{\text{сис}}$)

Массовая доля веществ, нерастворимых в ацетоне, % (ГОСТ 32052-2013)	Амплитуда сигналов ЯМР протонов компоненты, усл. ед.				Амплитуда системы ($A_{\text{сис}}$), усл. ед.
	первой (A_1)	второй (A_2)	третьей (A_3)	четвертой (A_4)	
1	2	3	4	5	6
66,2	59	201	294	284	838
64,3	64	230	287	299	880
61,9	79	255	314	286	935
61,7	71	257	301	279	908
60,1	82	264	286	284	916
59,8	86	268	294	279	927
59,2	98	271	287	286	942
58,2	107	273	295	296	971
57,4	114	286	291	287	978
55,0	130	304	283	272	989

Продолжение таблицы 1.

1	2	3	4	5	6
54,2	134	315	267	287	1003
53,2	141	334	245	312	1032
50,0	157	367	236	279	1039
49,1	167	367	223	298	1055
48,9	185	357	208	305	1054

Ранее нами было установлено, что для более точного определения массовой доли веществ, нерастворимых в ацетоне, необходимо аналитический параметр, то есть значение суммы амплитуд сигналов ЯМР протонов третьей (A_3) и четвертой (A_4) компонент, учитывать не в условных единицах, а в процентах по отношению к значению суммы амплитуд сигналов ЯМР протонов системы в целом ($A_{\text{сис}}$), то есть к значению суммы амплитуд сигналов ЯМР протонов первой (A_1), второй (A_2), третьей (A_3) и четвертой (A_4) компонент лецитинов. Учитывая это, в таблице 2 приведены данные, характеризующие выбранный аналитический параметр $(A_3+A_4)/A_{\text{сис}}$, %, в зависимости от массовой доли веществ, нерастворимых в ацетоне, то есть фосфолипидов, содержащихся в подсолнечных лецитинах, определенной в соответствии с методикой, приведенной в ГОСТ 32052-2013 [5].

Таблица 2 – Значение аналитического параметра в зависимости от массовой доли фосфолипидов (веществ, нерастворимых в ацетоне), содержащихся в подсолнечных лецитинах.

Массовая доля веществ, нерастворимых в ацетоне, % (ГОСТ 32052-2013)	Аналитический параметр $(A_3+A_4)/A_{\text{сис}}$, %
66,2	69,0
64,3	66,6
61,9	64,2
61,7	63,9
60,1	62,2
59,8	61,8
59,2	60,8
58,2	60,8
57,4	59,1
55,0	56,1
54,2	55,2
53,2	53,9
50,0	49,6
49,1	49,4
48,9	48,6

На рисунке 1 приведена зависимость массовой доли веществ, нерастворимых в ацетоне, то есть собственно фосфолипидов, от значений суммы амплитуд сигналов ЯМР протонов третьей (A_3) и четвертой (A_4) компонент в процентах по отношению к значению амплитуды сигналов ЯМР протонов системы в целом ($A_{\text{сис}}$) при температуре 23°C.

Установлено, что при температуре 23°C между массовой долей фосфолипидов (веществ, нерастворимых в ацетоне) и значением суммы амплитуд сигналов ЯМР протонов третьей и четвертой компонент (A_3+A_4), выраженной в процентах к $A_{\text{сис}}$, имеется прямопропорциональная линейная зависимость, которая описывается уравнением (коэффициент корреляции $R^2=0,9969$) следующего вида:

$$\Phi_{\text{п}} = 0,8469x + 7,35,$$

где $\Phi_{\text{п}}$ - массовая доля веществ, нерастворимых в ацетоне, %;

x - $(A_3+A_4)/A_{\text{сис}}$, %.

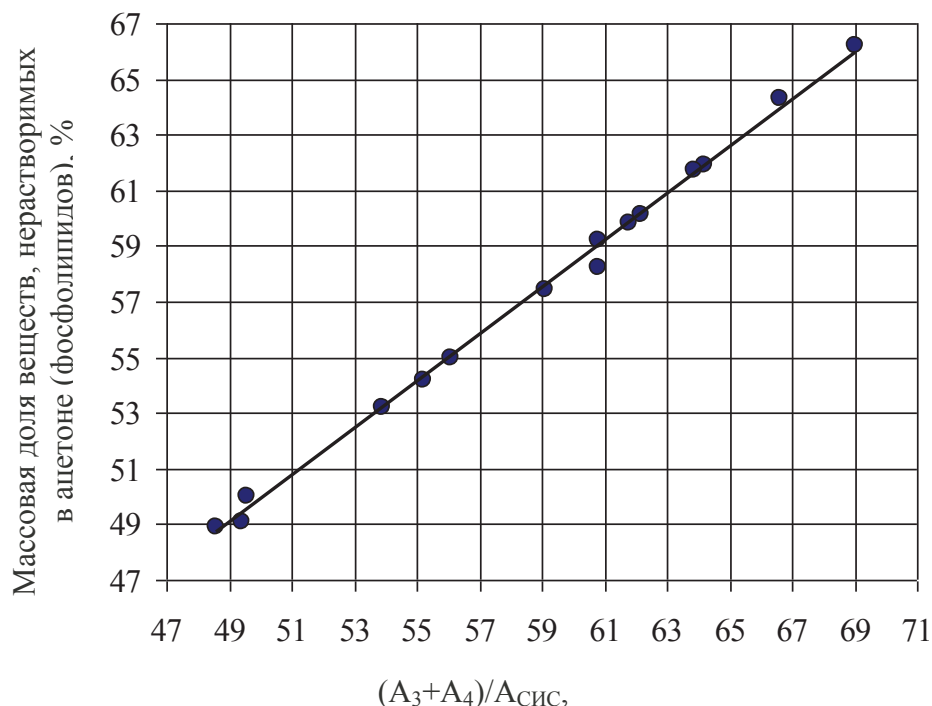


Рисунок 1 - Зависимость массовой доли фосфолипидов (веществ, нерастворимых в ацетоне), содержащихся в подсолнечных лецитинах, от аналитического параметра, определенного с применением метода ЯМР.

В таблице 3 приведены значения амплитуд сигналов ЯМР протонов компонент в зависимости от массовой доли масла, содержащегося в подсолнечных лецитинах, а в таблице 4 - данные, характеризующие выбранный аналитический параметр - $(A_1+A_2)/A_{\text{сис}}$, %, в зависимости от массовой доли масла, содержащегося в подсолнечных лецитинах.

Таблица 3 – Значения амплитуд сигналов ЯМР протонов компонент (A_i) и амплитуды сигналов ЯМР протонов системы в целом ($A_{\text{сис}}$) для подсолнечных лецитинов с различной массовой долей масла

Массовая доля масла, содержащегося в подсолнечных лецитинах, %	Амплитуда сигналов ЯМР протонов компоненты, отн. ед.				(A_1+A_2) , усл.ед.	$A_{\text{сис}}$, усл.ед
	первой (A_1)	второй (A_2)	третьей (A_3)	четвертой (A_4)		
1	2	3	4	5	6	7
57,8	233	453	226	245	686	1157

Продолжение таблицы 3.

1	2	3	4	5	6	7
52,8	202	399	215	288	601	1104
49,6	185	367	219	305	542	1066
48,6	157	364	247	279	521	1047
45,6	141	334	241	312	475	1028
43,2	130	304	283	272	434	989
40,2	107	273	296	283	380	959
37,3	84	258	308	290	342	940

Таблица 4 – Значения аналитического параметра $(A_1 + A_2)/A_{\text{сис}}$, % в зависимости от массовой доли масла, содержащегося в подсолнечных лецитинах

Массовая доля масла, содержащегося в подсолнечных лецитинах, %	Аналитический параметр $(A_1 + A_2)/A_{\text{сис}}$, %
57,8	59,3
52,8	54,4
49,6	50,8
48,6	49,7
45,6	46,2
43,2	43,8
40,2	39,6
37,3	36,4

На рисунке 2 приведена зависимость массовой доли масла от значения аналитического параметра - $(A_1 + A_2)/A_{\text{сис}}$, %.

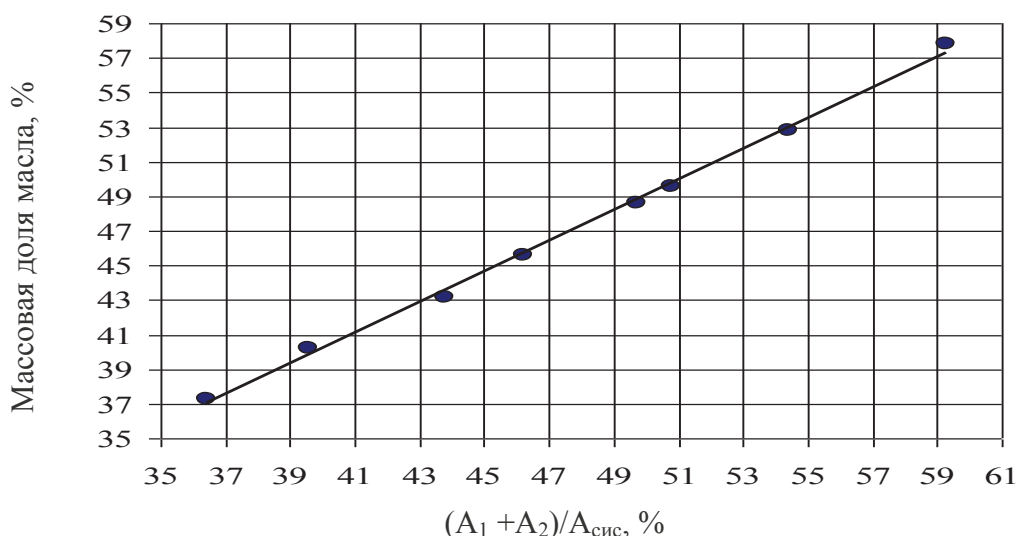


Рисунок 2- Зависимость массовой доли масла, содержащегося в подсолнечных лецитинах, от значения аналитического параметра, определенного с применением метода ЯМР

Указанная зависимость описывается уравнением (коэффициент корреляции $R^2=0,9978$) следующего вида:

$$M_{\text{п}} = 0,8842x + 4,8645,$$

где $M_{\text{п}}$ - массовая доля масла, %;

x - $(A_1 + A_2)/A_{\text{сис}}$, %.

На основании полученных данных разработан экологически безопасный экспресс-способ одновременного определения массовой доли веществ, нерастворимых в ацетоне, то есть фосфолипидов, и массовой доли масла, содержащихся в подсолнечных лецитинах.

В таблице 5 приведена сравнительная оценка метрологических характеристик известного и разработанных способов определения массовой доли веществ, нерастворимых в ацетоне, то есть массовой доли фосфолипидов, и массовой доли масла в лецитинах с применением метода ЯМР.

Таблица 5 – Сравнительная оценка метрологических характеристик известного и разработанных способов.

Наименование характеристики	Значение характеристики	
	известный	разработанные (ЯМР)
Диапазон измерения массовой доли веществ, нерастворимых в ацетоне (фосфолипидов), %	45 - 70	45 - 70
Диапазон измерения массовой доли масла, %	30 - 55	30 - 55
Время проведения анализа	16 часов	5 минут
Среднеквадратичное отклонение случайной составляющей погрешности измерения, %	Не нормируется	0,2
Предел повторяемости, % отн., при $P=0,95$, $n=2$	2,0	0,8
Предел воспроизводимости, % отн., при $P=0,95$, $m=2$	3,0	2,0

Из приведенных в таблице 5 данных видно, что разработанные способы, в первую очередь, обеспечивают значительное сокращение времени анализа (вместо 16 часов – 5 минут), что позволяет оперативно контролировать качество лецитинов.

Немаловажным является тот факт, что при проведении анализов не применяются токсичные органические растворители (ацетон).

Следует отметить, что уровень автоматизации анализа снижает потребность в квалификации и количестве лабораторного персонала, а также упрощает процесс анализа, что позволяет снизить влияние человеческого фактора на результаты анализа.

Кроме этого, применение автоматизации в разработанных способах позволяет строго регламентировать значение среднеквадратичного отклонения случайной составляющей погрешности измерений, что отсутствует в арбитражном (известном) способе.

Следует отметить, что значения предела повторяемости и предела воспроизводимости результатов анализа для разработанных способов с применением метода ЯМР ниже, чем значения этих показателей в арбитражном (известном) способе, что позволяет сделать заключение о более высокой точности результатов анализа с применением разработанных способов.

Выводы. В результате комплекса проведенных исследований разработан способ определения массовой доли фосфолипидов (веществ, нерастворимых в ацетоне) и

массовой доли масла, содержащихся в растительных лецитинах, с применением метода ЯМР.

Установлено, что разработанный способ имеет ряд преимуществ по сравнению с арбитражным способом, а именно, исключается применение токсичных органических растворителей (ацетона), то есть способ является экологически безопасным; значительно сокращается время осуществления анализа (вместо 16 часов) – 5 минут, то есть способ является экспрессным; обеспечивается высокая представительность пробы; снижаются требования к квалификации персонала, так как процесс осуществления анализа автоматизирован; появляется возможность осуществления анализа на серийно выпускаемых ЯМР-анализаторах, которыми оснащены более 250 предприятий масложировой отрасли.

Литература

1. Лецитины в технологиях продуктов питания [Текст]: монография / И.М. Жаркова и др. – Воронеж: ВГУИТ, 2015. – 256 с.
2. Корнен, Н.Н. Применение растительных фосфолипидов (лецитинов) в производстве хлебобулочных изделий [Текст] / Н.Н. Корнен, Т.В. Першакова, Е.В. Лисовая // Политематический сетевой электронный научный журнал Кубанского государственного аграрного университета (Научный журнал КубГАУ).- 2016.– № 02 (116).- С. 288-300.
3. Исследование влияния лецитинов рапсовых масел на свойства пшеничной муки [Текст] / Н.Н. Корнен [и др.] // «Новые технологии» – 2015.– № 4.– С. 16-20.
4. Перспективные направления использования подсолнечных лецитинов при создании продуктов функционального и специализированного назначения [Текст] / В.Г. Попов [и др.] // Новые технологии. – 2010. - №4. – С.46 – 50.
5. ГОСТ 32052-2013. Добавки пищевые. Лецитины Е322. Общие технические условия [Текст]. – Введ. 2014-01-01. – М.: Стандартинформ, 2013. – 28 с.
6. Свидетельство об официальной регистрации программы для ЭВМ. «Комплексная система приема, обработки и хранения данных, получаемых с анализаторов масличности влажности семян масличных культур и продуктов их переработки АМВ-1006М» [Текст]/ Б.Я. Витюк, С.М. Прудников, Л.В. Зверев. – № 2001610424. – Москва, 17 апреля 2001.
7. Исследование ядерно-магнитных релаксационных характеристик сложных липидных систем «триацилглицерины-фосфолипиды» [Текст] / О.С. Агафонов [и др.] // Новые технологии. - 2010. - № 2. - С. 11-14.
8. Разработка экспресс-способов оценки качества подсолнечных лецитинов линолевого типа [Текст] / О.С. Агафонов [и др.] // Новые технологии. - 2010. - № 3. - С. 11-13.