

УДК 665.35; 54.062

UDC 665.35; 54.062

**РАЗРАБОТКА СПОСОБА
ТОВАРОВЕДНОЙ ИДЕНТИФИКАЦИИ
ВЫСОКООЛЕИНОВЫХ
ПОДСОЛНЕЧНЫХ МАСЕЛ НА ОСНОВЕ
МЕТОДА ЯДЕРНО-МАГНИТНОЙ
РЕЛАКСАЦИИ**

**ELABORATION OF THE IDENTIFICATION
METHOD OF HIGH OLEIN SUNFLOWER-
SEED OILS ON THE BASIS OF NUCLEAR-
MAGNETIC RELAXATION**

Першакова Татьяна Викторовна
к.т.н., профессор

Pershakova Tatiana Viktorovna
Cand.Tech.Sci., professor

Наумов Николай Николаевич
к.т.н., доцент
*Краснодарский кооперативный институт
(филиал) Российский университет кооперации,
Краснодар, Россия*

Naumov Nikolai Nikolaevich
Cand.Tech.Sci., associate professor
*Krasnodar Institute of Cooperation (Branch)
Russian University of Cooperation, Krasnodar,
Russia*

В статье дан обзор результатов разработки
экспресс – метода идентификации
высокоолеиновых подсолнечных масел на
основе ядерно-магнитной релаксации

The article gives the results of elaboration of the
express method to identify high olein sunflower-
seed oils based on nuclear-magnetic relaxation

Ключевые слова: ВЫСОКООЛЕИНОВЫЕ
ПОДСОЛНЕЧНЫЕ МАСЛА, МЕТОДЫ
ИДЕНТИФИКАЦИИ, ЯДЕРНО-МАГНИТНЫЙ
АНАЛИЗАТОР, ГАЗО-ЖИДКОСТНАЯ
ХРОМАТОГРАФИЯ, ЖИРНОКИСЛОТНЫЙ
СОСТАВ

Keywords: HIGH OLEIN SUNFLOWER-SEED
OILS, METHODS OF IDENTIFICATION,
NUCLEAR-MAGNETIC ANALYSER, GAS-
LIQUID CHROMATOGRAPHY, OIL-ACIDIC
COMPOSITION

Масложировая промышленность занимает ведущее место среди отраслей перерабатывающих растительное сырье по объемам его переработки, многообразию и особенностям получаемой продукции, более 45% которой используется в питании населения. Значительная часть этого объема представлена растительными маслами, среди которых лидером является подсолнечное масло, так как в РФ наиболее распространенным масличным сырьем являются семена подсолнечника, а вырабатываемое из современных высокомасличных сортов семян подсолнечника масло отвечает основным требованиям, предъявляемым к пищевым растительным маслам по составу и свойствам.

В настоящее время масложировая отрасль столкнулась с рядом проблем, как общего, так и специфического характера, что привело к снижению объема выпуска продукции и стабильности ее качества.

Получить растительное масло высокого качества возможно при организации системы управления качеством, предусматривающей не

только выявление недоброкачественной продукции, но и в большей степени, обеспечивающей предупреждение ее появления.

Существующие задачи отражены в федеральном законе «О качестве и безопасности пищевых продуктов», регулирующем отношения в области обеспечения качества продовольственного сырья, пищевых продуктов и их безопасности для здоровья человека.

Необходимость решения указанных задач в России связана с тем, что в условиях современного производства растительных масел, в том числе подсолнечных, как правило, отсутствует постоянный поставщик товарных семян, обеспечивающий их стабильность по основным показателям качества и безопасности.

Действие Государственной системы сертификации продовольственного сырья и пищевых продуктов обязывает введение идентификации, позволяющей на первой стадии отождествлять продукцию и подтверждать соответствие требованиям нормативных документов [1-4].

Учитывая существующее многообразие сортов и гибридов семян подсолнечника, из которых получают масла, отличающиеся по жирно-кислотному составу триацилглицеринов (ТАГ) и другим показателям, способ идентификации позволит обеспечить выявление и подтверждение подлинности конкретного вида масла, а также его соответствие установленным требованиям. В результате такой экспертизы возможно предупреждение фальсификации продукта, подтверждение его качества и использование по назначению.

Для решения этих вопросов необходимы оперативные способы оценки качества и идентификации масел, обеспечивающие достаточную точность, максимальную сопоставимость и воспроизводимость результатов.

Одним из важнейших показателей качества высокоолеинового подсолнечного масла считается массовая доля олеиновой кислоты, обеспечивающего высокие потребительские свойства масла.

Наличие на рынке семян подсолнечника более ценных и дорогих высокоолеиновых сортов и гибридов остро поставило вопрос о необходимости разработки экспрессных способов идентификации и определения массовой доли олеиновой кислоты в составе триацилглицеринов (ТАГ) полученных из них масел.

Трудность фальсификации по идентифицирующим критериям такого объекта, как подсолнечные масла, может служить гарантией их надежности и достоверности качества. Особенно важно в качестве критерия идентификации выбрать такие характеристики, которые бессмысленно фальсифицировать.

Среди существующего многообразия физико-химических методов оценки соответствия и оценки качества наиболее рациональными являются методы на основе ядерного магнитного резонанса (ЯМР), обеспечивающие необходимые критерии идентификации, такие, как объективность и независимость от субъективных данных испытателя, в том числе его компетентности и учета интересов изготовителя или продавца.

Таким образом, разработка способов идентификации и оценки качества высокоолеиновых подсолнечных масел с применением метода ЯМ-релаксации является актуальной и своевременной.

Целью нашего исследования являлась разработка экспресс - способа идентификации высокоолеиновых подсолнечных масел на основе метода ядерно-магнитной релаксации.

Исследование ядерно-магнитных релаксационных характеристик протонов триацилглицеринов масла проводили с использованием импульсного метода Карра-Парселла-Мейбума-Гилла на ЯМР-релаксометре с управлением и обработкой результатов на базе

персонального компьютера.

Погрешность измерения амплитуд сигналов ЯМР (A_i) не более $\pm 0,1\%$, времен спин-спиновой релаксации протонов масла (T_{2i}) в диапазоне от 5 до 500 мс - не более $\pm 0,5\%$.

При обработке результатов экспериментальных исследований применяли методы математического и физического моделирования; статистической обработки, интерполяции и корреляции анализа из пакета программ Mathcad.8 (Professional), Statistica 6.0 и Matlab 5.1.

В качестве объектов исследования были взяты рафинированные дезодорированные, гидратированные и нерафинированные высокоолеиновые подсолнечные масла.

На основании экспериментальных данных, полученных при исследовании ЯМ-релаксационных характеристик протонов триацилглицеринов высокоолеиновых подсолнечных масел при различных температурах, можно выделить область значений времен спин-спиновой релаксации T_{21} , которая характерна для высокоолеиновых подсолнечных масел (массовая доля олеиновой кислоты более 70 %).

На рисунке 1 приведена зависимость значений времен спин-спиновой релаксации протонов первой компоненты триацилглицеринов высокоолеиновых подсолнечных масел от температуры.

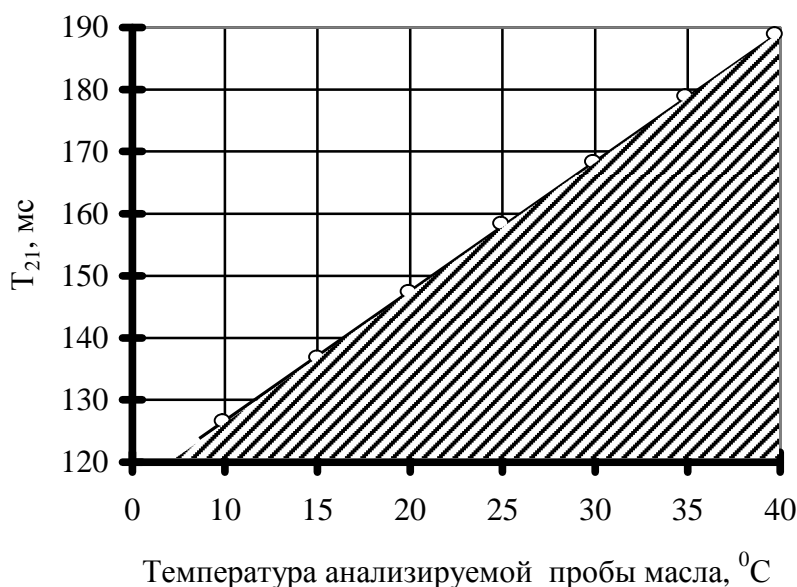



Рисунок 1 - Зависимость значений времен спин-спиновой релаксации T_{21} протонов первой компоненты триацилглицеринов от температуры для идентификации высокоолеиновых подсолнечных масел в интервале температур 10-40 °C;  - область высокоолеиновых подсолнечных масел

Учитывая, что высокоолеиновыми считаются подсолнечные масла, в триацилглицеринах которых массовая доля олеиновой кислоты превышает 70%, на основании зависимостей, приведенных на рисунке 1, были сформулированы условия для идентификации высокоолеиновых подсолнечных масел:

$$T_{21} < (T_{21})_{70\%} = 2,2 \cdot t + 102, \quad (1)$$

где $(T_{21})_{70\%}$ - время спин-спиновой релаксации протонов первой компоненты триацилглицеринов высокоолеиновых подсолнечных масел с массовой долей олеиновой кислоты 70%;

t – температура анализируемой пробы масла, °С.

На основании полученных результатов разработана методика идентификации высокоолеинового подсолнечного масла с применением метода ЯМ-релаксации, которая включает следующие этапы.

На первом этапе осуществляют вычисление параметров уравнения для условия идентификации высокоолеиновых подсолнечных масел по содержанию олеиновой кислоты. Для этого отбирают не менее 5 проб масла с массовой долей олеиновой кислоты $70 \pm 1\%$, определенной методом газожидкостной хроматографии. Каждую пробу масла анализируют на импульсном ЯМР-анализаторе в диапазоне температур от 10 до 40°С через каждые 5°С. Точность поддержания температуры $\pm 0,2$ °С. При заданной температуре для каждой пробы масла измеряют времена спин-спиновой релаксации протонов первой компоненты триацилглицеринов масла и находят среднее значение T_{21} . По полученным данным методом наименьших квадратов определяют численные значения коэффициентов в уравнении.

На втором этапе осуществляют идентификацию масла. Для этого отбирают пробу масла, измеряют ее температуру, опускают в датчик

импульсного ЯМР-анализатора и измеряют ядерно-магнитные релаксационные характеристики протонов первой компоненты триацилглицеринов масла [5].

Идентификацию осуществляют с учетом температуры анализируемой пробы и измеренному значению времени спин - спиновой релаксации T_{21} .

В таблице 1 приведена сравнительная характеристика способа идентификации высокоолеиновых подсолнечных масел с применением газожидкостной хроматографии и разработанного способа с применением ЯМ-релаксации.

Таблица 1 - Сравнительная характеристика способов идентификации высокоолеиновых подсолнечных масел

Наименование характеристики	Характеристики и значение показателя	
	Способ	
	ГЖХ	разработанный
Время реализации способа, минут	180	2
Расход химических реактивов на 1 пробу масла:		
серный эфир, см ³	150	О т с у т с т в у е т
метанол, см ³	250	
окись кальция, г	30	
гексан, см ³	10	
натрий металлический, г	1,2	
азот газообразный	+	
водород	+	
гелий сжатый	+	
аргон газообразный	+	
кислород	+	

В отличие от разработанного способа определения массовой доли олеиновой кислоты в высокоолеиновом подсолнечном масле, способ идентификации высокоолеиновых подсолнечных масел на основе метода ЯМ-релаксации может осуществляться в широком интервале температур от 10 до 40°C, что имеет важное практическое значение для оперативной экспертизы и идентификации [6].

На основании комплекса исследований влияния массовой доли олеиновой кислоты в высокоолеиновых подсолнечных маслах в интервале от 65 до 95% и температуры в диапазоне от 10 до 40°C на значения амплитуд сигналов ЯМР и времен спин-спиновой релаксации протонов отдельных компонент спиновой системы триацилглицеринов масла:

Установлено, что амплитуды сигналов ЯМР протонов первой компоненты ТАГ высокоолеинового подсолнечного масла (A_1) и протонов второй компоненты высокоолеинового подсолнечного масла (A_2) зависят от массовой доли олеиновой кислоты в диапазоне температур от 10 до 40°C, тогда как амплитуда сигналов ЯМР протонов третьей компоненты ТАГ (A_3) не зависит от массовой доли олеиновой кислоты.

На основе выявленной температурной зависимости аналитического параметра T_{21} для высокоолеиновых подсолнечных масел с различной массовой долей олеиновой кислоты разработанный экспресс-способ их идентификации в широком диапазоне температур (10-40°C), позволяет значительно сократить время идентификации, а также исключить применение токсичных химических реактивов.

Таким образом, экономический эффект от внедрения разработанного способа идентификации подсолнечных масел будет получен за счет следующего:

- оперативной приемки подсолнечных масел на предприятии по качеству, а, следовательно, осуществления расчета с поставщиками с учетом скорректированной цены;

- формирования однородных партий масел для их последующей переработки, что позволит оперативно подбирать и регулировать оптимальные технологические режимы гидратации и рафинации масел;

- исключения применения токсичных и дорогостоящих реактивов, а также энерго- и трудозатрат [7].

Следует отметить, что в отличие от разработанного способа определения массовой доли олеиновой кислоты в высокоолеиновом подсолнечном масле, способ идентификации высокоолеиновых подсолнечных масел на основе метода ЯМ-релаксации может осуществляться в широком интервале температур от 10 до 40°C, что имеет важное практическое значение для оперативной экспертизы и идентификации.

Список литературы

- 1 Чепурной И. П. Идентификация и фальсификация продовольственных товаров: Учебник. М.: «Дашков и К°», 2002. 460 с.
- 2 Касторных М. С., Кузьмина В. А., Пучкова Ю. С. Товароведение и экспертиза пищевых жиров, молока и молочных продуктов. М.: Издательский центр «Академия», 2003. 288 с.
- 3 ГОСТ Р 51293-99 Идентификация продукции. Общие положения – М.: Госстандарт России: Изд-во стандартов, 1999
- 4 Джи М. Современные средства анализа жиров и масел./ Масложировая промышленность. 2001. - № 1. С. 19-20.
- 5 Наумов Н.Н. и др. Применение метода ядерно-магнитной релаксации для идентификации растительных масел // Материалы III Международной научно-практической конференции «Производственные технологии», г. Римини, Италия, 2005. С. 28-29.
- 6 Наумов Н.Н. и др. Экспресс-способ идентификации растительных масел на основе метода ядерно-магнитной // Материалы IV Международной научно-практической конференции «Приоритеты и научное обеспечение реализации государственной политики здорового питания в России». Орел. 2006. С. 30-35.
- 7 Наумов Н.Н. и др. Оценка экономической эффективности экспресс-способа идентификации растительных масел на основе метода ядерно-магнитной релаксации // Известия вузов. Пищевая технология. 2006. № 6. С. 81 – 83.