

УДК 664.3.014

UDC 664.3.014

05.00.00 Технические науки

Technical Sciences

РАЗРАБОТКА ЭКОЛОГИЧЕСКИ БЕЗОПАСНОГО ЭКСПРЕСС-СПОСОБА ОЦЕНКИ КАЧЕСТВА СОЕВЫХ ЛЕЦИТИНОВ

DEVELOPMENT OF ECOLOGICALLY SAFE EXPRESS-METHOD FOR QUALITY EVALUATION OF SOYBEAN LECITHINS

Викторова Елена Павловна
д.т.н., профессор
РИНЦ SPIN-код: 9599-4760

Victorova Elena Pavlovna
Doctor of Technical Sciences, professor
RISC SPIN-code: 9599-4760

Руснак Глеб Витальевич
РИНЦ SPIN-код: 7475-6621

Rusnak Gleb Vitalyevich
RISC SPIN-code: 7475-6621

Прудников Сергей Михайлович
д.т.н., профессор
РИНЦ SPIN-код: 3081-4249

Prudnikov Sergey Mikhailovich
Doctor of Technical Sciences, professor
RISC SPIN-code: 3081-4249

Агафонов Олег Сергеевич
к.т.н., РИНЦ SPIN-код: 2906-7410

Agafonov Oleg Sergeevich
Candidate of Technical Sciences,
RISC SPIN-code: 2906-7410

Лисовая Екатерина Валерьевна
к.т.н., РИНЦ SPIN-код: 9560-2395

Lisovaya Ekaterina Valerievna
Candidate of Technical Sciences,
RISC SPIN-code: 9560-2395

Шахрай Татьяна Анатольевна
к.т.н., доцент, РИНЦ SPIN-код: 8248-0012
ФГБНУ «Краснодарский научно-исследовательский институт хранения и переработки сельскохозяйственной продукции», Россия, 350072, г. Краснодар, ул. Тополиная аллея, д.2 kisp@kubannet.ru

Shahray Tatiana Anatolyevna
Candidate of Technical Sciences, associate professor,
RISC SPIN-code: 8248-0012
Krasnodar Research Institute of Agricultural Products Storage and Processing», Russia, 350072, Krasnodar, Topolinaya alleya, 2 kisp@kubannet.ru

В статье приведены данные, на основании которых сделан вывод о том, что масло и фосфолипиды, содержащиеся в соевых лецитинах, по степени ненасыщенности жирных кислот значительно отличаются от масла и фосфолипидов, содержащихся в подсолнечных лецитинах, при этом различия степени ненасыщенности жирных кислот масла и фосфолипидов, содержащихся в подсолнечных и соевых лецитинах, обуславливают различия в содержании резонирующих протонов, а, следовательно, и уровень значений амплитуд ЯМР сигналов протонов исследуемых лецитинов. Установлено, что значения амплитуд ЯМР сигналов протонов каждой из четырех компонент подсолнечных лецитинов отличаются от значений амплитуд ЯМР-сигналов протонов компонент соевых лецитинов, что подтверждает различия в составе и содержании жирных кислот исследуемых лецитинов. Учитывая, что количественной характеристикой массовой доли веществ, нерастворимых в ацетоне, то есть фосфолипидов, является сумма амплитуд ЯМР сигналов протонов третьей (A_3) и четвертой (A_4) компонент, построена графическая зависимость массовой

The article presents data, on the basis of which we have concluded that the oil and phospholipids contained in soy lecithins, the degree of unsaturation of fatty acids differ significantly from oil and phospholipids contained in sunflower lecithins, with differences in the degree of unsaturation of fatty acids of oil and phospholipids contained in sunflower and soy lecithins, leads to differences in the content of resonating protons, and, consequently, the level of amplitude values of NMR signals of protons of the investigated lecithins. It is established that the values of the amplitudes of the NMR signals of protons of each of the four components of sunflower lecithins differ from the values of the amplitudes of the NMR signals of protons the component of soy lecithins, which confirms the differences in the composition and content of fatty acids lecithins studied. Considering quantitative characteristic of mass fraction of substances insoluble in acetone, i.e. phospholipids, is the sum of the amplitudes of the NMR signals of protons of the third (A_3) and fourth (A_4) component, was built the graphical dependence of the mass fraction of substances insoluble in acetone, from the value of $(A_3+A_4)/A_{SIS}$, % which is described by the

доли веществ, нерастворимых в ацетоне, от значения $(A_3+A_4)/A_{\text{сис}}$, %, которая описывается уравнением (коэффициент корреляции $R^2=0,9911$) следующего вида: $y=0,8177x + 2,52$. На основании полученных данных разработан экспресс-способ определения массовой доли веществ, нерастворимых в ацетоне, в соевом лецитине, исключая применение токсичных органических растворителей, то есть экологически безопасный способ, который защищен патентом РФ на изобретение

Ключевые слова: СОЕВЫЕ ЛЕЦИТИНЫ, ВЕЩЕСТВА, НЕРАСТВОРИМЫЕ В АЦЕТОНЕ, ФОСФОЛИПИДЫ, ЯДЕРНО-МАГНИТНАЯ РЕЛАКСАЦИЯ, ЯДЕРНО-МАГНИТНЫЕ РЕЛАКСАЦИОННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ, АНАЛИТИЧЕСКИЙ ПАРАМЕТР, ЭКСПРЕСС-СПОСОБ

Doi: 10.21515/1990-4665-121-037

equation (correlation coefficient $R^2=0,9911$) of the following form: $y=0,8177x + 2,52$. Based on these data, we have developed a rapid method of determining the mass fraction of substances insoluble in acetone, soy lecithin, eliminating the use of toxic organic solvents, is environmentally safe, which is protected by RF patent for the invention

Keywords: SOY LECITHIN, A SUBSTANCE INSOLUBLE IN ACETONE, PHOSPHOLIPIDS, NUCLEAR MAGNETIC RELAXATION, NUCLEAR MAGNETIC RELAXATION CHARACTERISTICS, ANALYTICAL PARAMETER, EXPRESS WAY

Известно, что лецитины, получаемые из растительных масел, широко используются в производстве продуктов питания, пищевых и биологически активных добавок [1-3], при этом в пищевой промышленности в основном используются подсолнечные и соевые лецитины.

Основным показателем качества лецитинов, от которого в значительной степени зависит уровень проявляемых ими технологических и физиологически функциональных свойств, является массовая доля веществ, нерастворимых в ацетоне, то есть собственно фосфолипидов.

Способ определения указанного показателя по методике, приведенной в ГОСТ 32052-2013 [4], имеет ряд недостатков, а, именно, время осуществления анализа составляет более 14 часов, при проведении анализа используются токсичные органические растворители – толуол и ацетон, а также точность и воспроизводимость результатов определения зависит от уровня квалификации исследователя, выполняющего анализ.

Известно, что метод ядерно-магнитной релаксации (ЯМР) позволяет исключить указанные недостатки существующего способа определения массовой доли веществ, нерастворимых в ацетоне, то есть собственно

фосфолипидов, что было реализовано ранее в патенте РФ на изобретение [5].

Однако, разработанный способ определения массовой доли фосфолипидов (веществ, нерастворимых в ацетоне) [5] не учитывает особенности состава жирных кислот фосфолипидов и масла, содержащихся в соевых лецитинах, по сравнению с составом жирных кислот фосфолипидов и масла, содержащихся в подсолнечных лецитинах.

Учитывая, тот факт, что степень ненасыщенности жирных кислот, содержащихся в лецитине, обуславливает и количество резонирующих протонов в лецитине, а это, в свою очередь, приводит к изменению значений амплитуд ЯМР сигналов протонов отдельных компонент (A_1 , A_2 , A_3 , A_4) и системы в целом ($A_{\text{сис}}$).

Таким образом, известный способ [5] не может быть использован для оценки основного показателя качества соевых лецитинов – массовая доля веществ, нерастворимых в ацетоне, то есть фосфолипидов,

Учитывая это, необходима разработка экологически безопасного и экспрессного способа, обеспечивающего высокую точность и воспроизводимость результатов определения.

На первом этапе исследования изучали особенности состава жирных кислот, содержащихся в соевых и подсолнечных лецитинах.

С этой целью из исследуемых лецитинов выделяли масло и фосфолипиды (вещества, нерастворимые в ацетоне) по методике, приведенной в ГОСТ 32052-2013 [4], а состав и содержание жирных кислот определяли по методикам в соответствии с ГОСТ Р 51486-99 и ГОСТ 30418-96 [6, 7].

В таблицах 1 и 2 приведены результаты исследования.

Показано, что качественный состав жирных кислот масла и фосфолипидов, выделенных из одного и того же вида лецитинов, идентичен, при этом содержание насыщенных жирных кислот в

фосфолипидах, выделенных как из подсолнечных, так и из соевых лецитинов, выше, чем содержание насыщенных жирных кислот в масле, выделенном из соответствующих лецитинов.

Таблица 1 – Состав жирных кислот масла и фосфолипидов, содержащихся в подсолнечных лецитинах

Наименование жирной кислоты	Массовая доля жирной кислоты, % к сумме жирных кислот	
	масла	фосфолипидов
Насыщенные жирные кислоты:	11,83	31,40
миристиновая C _{14:0}	0,12	0,45
пальмитиновая C _{16:0}	7,00	22,74
стеариновая C _{18:0}	3,54	4,34
арахиновая C _{20:0}	0,29	1,74
бегеновая C _{22:0}	0,75	1,42
лигноцериновая C _{24:0}	0,13	0,71
Мононенасыщенные жирные кислоты:	27,58	16,03
пальмитолеиновая C _{16:1}	0,12	0,21
олеиновая C _{18:1}	27,30	14,72
эйкозеновая C _{20:1}	0,16	1,10
Полиненасыщенные жирные кислоты:	60,59	52,57
линолевая C _{18:2}	60,38	52,32
линоленовая C _{18:3}	0,21	0,25

Таблица 2 – Состав жирных кислот масла и фосфолипидов, содержащихся в соевых лецитинах

Наименование жирной кислоты	Массовая доля жирной кислоты, % к сумме жирных кислот	
	масла	фосфолипидов
Насыщенные жирные кислоты:	16,49	40,89
миристиновая C _{14:0}	0,09	0,26
пальмитиновая C _{16:0}	11,21	32,11
стеариновая C _{18:0}	4,48	7,14
арахиновая C _{20:0}	0,31	0,34
бегеновая C _{22:0}	0,28	0,88
лигноцериновая C _{24:0}	0,12	0,16
Мононенасыщенные жирные кислоты:	22,73	14,41
пальмитолеиновая C _{16:1}	0,12	0,22
олеиновая C _{18:1}	22,40	13,97
эйкозеновая C _{20:1}	0,21	0,22
Полиненасыщенные жирные кислоты:	60,78	44,70
линолевая C _{18:2}	22,40	40,61
линоленовая C _{18:3}	52,97	4,09

Следует отметить, что общее содержание полиненасыщенных жирных кислот в масле, выделенном из подсолнечных и соевых

лецитинов, практически одинаково. Однако, в масле, выделенном из соевых лецитинов, содержание полиненасыщенной линоленовой кислоты значительно выше по сравнению с маслом из подсолнечных лецитинов и составляет 52,97 % для соевых и 0,21 % для подсолнечных лецитинов.

Кроме этого, содержание насыщенных жирных кислот в фосфолипидах, выделенных из соевых лецитинов, значительно выше, чем в фосфолипидах, выделенных из подсолнечных лецитинов, а содержание полиненасыщенных жирных кислот в фосфолипидах, выделенных из подсолнечных лецитинов, выше по сравнению с соевыми лецитинами.

На основании приведенных данных можно сделать вывод о том, что масло и фосфолипиды, содержащиеся в соевых лецитинах, по степени ненасыщенности жирных кислот значительно отличаются от масла и фосфолипидов, содержащихся в подсолнечных лецитинах.

Следует отметить, что различия степени ненасыщенности жирных кислот масла и фосфолипидов, содержащихся в подсолнечных и соевых лецитинах, обуславливают различия в содержании резонирующих протонов, а, следовательно, и уровень значений амплитуд ЯМР сигналов протонов исследуемых лецитинов.

Для подтверждения такого вывода на следующем этапе исследования измеряли ЯМР-характеристики - амплитуды ЯМР сигналов протонов (A_i) каждой из четырех компонент лецитинов, при этом, как было установлено ранее в работе [8], первая из компонент характеризует молекулы триацилглицеринов (ТАГ) масла, находящиеся в лецитинах в виде индивидуальных молекул, вторая компонента характеризует молекулы ТАГ масла, находящиеся в лецитинах в виде ассоциатов-димеров, третья компонента характеризует молекулы фосфолипидов, находящиеся в лецитинах в виде ассоциатов высоких порядков, а четвертая компонента - молекулы фосфолипидов, находящиеся в лецитинах в виде мицелл.

Измерение ядерно-магнитных релаксационных характеристик лецитинов осуществляли на ЯМР-анализаторе АМВ–1006М второго поколения, а обработку экспериментальных данных проводили в соответствии с рекомендациями, приведенными в работе [9].

Для сравнения в таблице 3 приведены данные, характеризующие значения амплитуд ЯМР сигналов протонов четырех компонент подсолнечных и соевых лецитинов с массовой долей веществ, нерастворимых в ацетоне, равной 61,9 %, при температуре 23 °С.

Таблица 3 - Сравнительная оценка амплитуд ЯМР сигналов протонов подсолнечных и соевых лецитинов

Наименование ЯМР характеристики	Значение ЯМР характеристики	
	отн. ед.	% к сумме амплитуд $A_{сис}$
Амплитуда ЯМР сигналов первой компоненты лецитинов:		
подсолнечных	79	8,5
соевых	76	8,4
Амплитуда ЯМР сигналов второй компоненты лецитинов:		
подсолнечных	255	27,3
соевых	167	18,5
Амплитуда ЯМР сигналов третьей компоненты лецитинов:		
подсолнечных	314	33,6
соевых	236	26,1
Амплитуда ЯМР сигналов четвертой компоненты лецитинов:		
подсолнечных	286	30,6
соевых	425	47,0

Из приведенных в таблице 3 данных видно, что значения амплитуд ЯМР сигналов протонов каждой из четырех компонент подсолнечных лецитинов отличаются от значений амплитуд ЯМР-сигналов протонов компонент соевых лецитинов, что подтверждает различия в составе и содержании жирных кислот исследуемых лецитинов.

Таким образом, зависимость, которая была приведена в известном патенте [5] не может быть использована для определения массовой доли веществ, нерастворимых в ацетоне, то есть фосфолипидов в соевых лецитинах.

Для разработки способа определения массовой доли веществ, нерастворимых в ацетоне, в соевых лецитинах были отобраны образцы лецитинов с различной величиной указанного показателя, который был определен в соответствии с ГОСТ 32052-2013 [4], затем в отобранных образцах измеряли амплитуды ЯМР сигналов протонов четырех компонент (A_1, A_2, A_3, A_4) в процентах по отношению к амплитуде ЯМР сигналов протонов системы в целом ($A_{\text{сис}}$) при температуре 23°C.

Учитывая, что количественной характеристикой массовой доли веществ, нерастворимых в ацетоне, то есть фосфолипидов, является сумма амплитуд ЯМР сигналов протонов третьей (A_3) и четвертой (A_4) компонент, была построена графическая зависимость массовой доли веществ, нерастворимых в ацетоне, от значения $(A_3 + A_4) / A_{\text{сис}}$, % (рисунок).

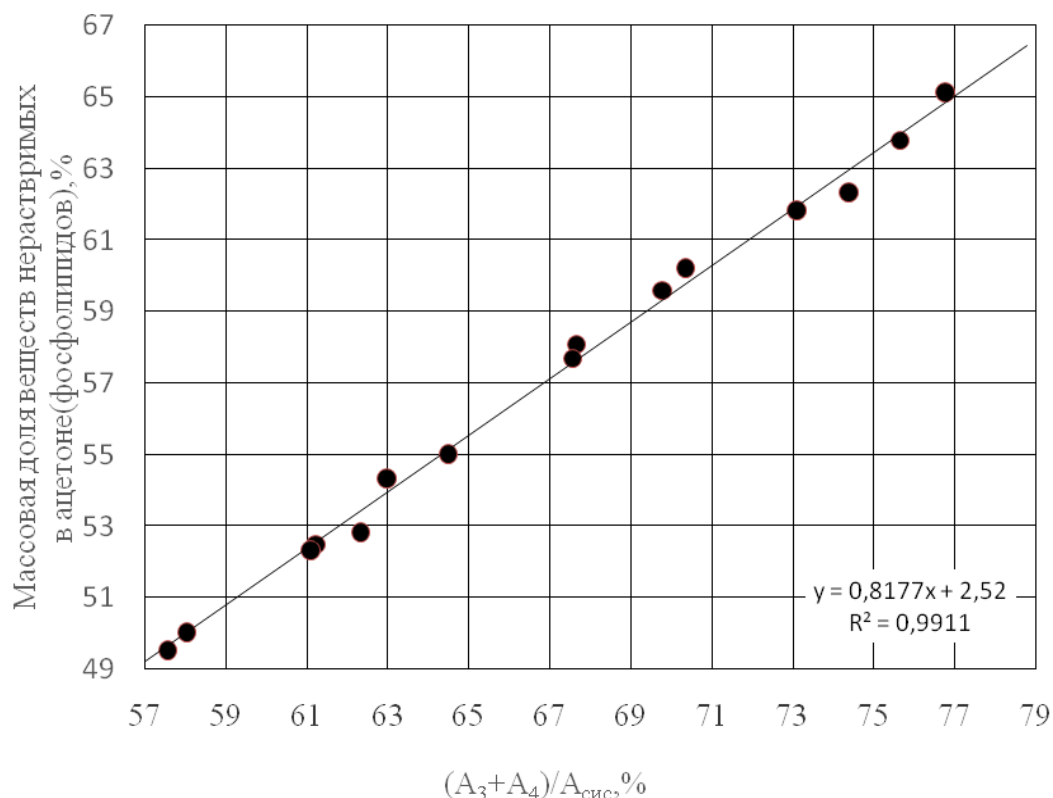


Рисунок - Зависимость массовой доли веществ, нерастворимых в ацетоне, от суммы амплитуд сигналов ЯМР протонов третьей (A_3) и четвертой (A_4) компонент при температуре 23°C

Представленная на рисунке зависимость описывается уравнением (коэффициент корреляции $R^2=0,9911$) следующего вида:

$$y=0,8177x+2,52,$$

где y - массовая доля веществ, нерастворимых в ацетоне, %;

x - $(A_3+A_4)/A_{\text{сис}}, \%$.

На основании полученных данных разработан экспресс-способ определения массовой доли веществ, нерастворимых в ацетоне, в соевом лецитине, исключаящий применение токсичных органических растворителей, то есть экологически безопасный способ, который защищен патентом РФ на изобретение [10].

Литература

1. Герасименко Е.О. Пищевые растительные фосфолипиды, получение и тенденции применения / Е.О.Герасименко, Е.А. Бутина, Е.П. Корнена// Масложировая промышленность. -1999. - № 2.- С. 25-26.
2. Арутюнян Н.С. Фосфолипиды растительных масел/ Н.С. Арутюнян, Е.П. Корнена . – М.: Агропромиздат, 1986. - 256 с.
3. Тимофеевко Т.И. Фосфолипидные продукты функционального назначения/ Т.И. Тимофеевко, И.П. Артеменко, Е.П. Корнена -Краснодар:ТУ КубГТУ, 2002. - 210 с.
4. ГОСТ 32052-2013 Добавки пищевые. Лецитин Е 322. Общие технические условия». – М.: Стандартинформ, 2013. – 27 с.
5. Пат. № 2431140 Рос. Федерация. Способ определения содержания фосфолипидов в фосфолипидном концентрате (лецитине) // Корнена Е. П., Агафонов О.Г., Лисовая Е. В. [и др.]// заявл. 10.07.2010.; опубл. 10.10.2011.
6. ГОСТ Р 51486-99 Масла растительные и жиры животные. Получение метиловых эфиров жирных кислот.- М.: Изд-во стандартов, 1999.- 7 с.
7. ГОСТ 30418-96 Масла растительные. Метод определения жирнокислотного состава.- М.: Изд-во стандартов, 1999.- 11 с.
- 8.Агафонов О. С., Лисовая Е. В., Корнена Е. П., Войченко О. Н., Шабанова И. А. Исследование идентификационных особенностей растительных лецитинов методом ядерно-магнитной релаксации// Новые технологии.- 2011, Вып.3.-№ 3.- С.11-14.
9. Система приема и обработки сигналов импульсных релаксометров ядерного магнитного резонанса: Свидетельство об официальной регистрации программы для ЭВМ/С.М. Прудников, Л.В. Зверев, Т.Е. Джигоев, № 2001610425; заявл 17.04.01.
10. Пат. № 2582913 Рос. Федерация. Способ определения содержания ацетоннерастворимых веществ (фосфолипидов) в соевом лецитине // Лисовая Е. В., Викторова Е. П., Прудников С.М.[и др.]//заявл. 27.03.2015.; опубл. 27.04.2016; Бюл. № 12.

References

1. Gerasimenko E.O. Pishchevye rastitel'nye fosfolipidy, poluchenie i tendencii primeneniya / E.O.Gerasimenko, E.A. Butina, E.P. Kornena// Maslozhirovaya promyshlennost'. -1999. - № 2.- S. 25-26.
2. Arutyunyan N.S. Fosfolipidy rastitel'nyh masel/ N.S. Arutyunyan, E.P. Kornena . – М.: Agropromizdat, 1986. - 256 s.
3. Timofeenko T.I. Fosfolipidnye produkty funkcional'nogo naznacheniya/ T.I. Timofeenko, I.P. Artemenko, E.P. Kornena -Krasnodar:TU KubGTU, 2002. - 210 s.
4. GOST 32052-2013 Dobavki pishchevye. Lecitin E 322. Obshchie tekhnicheskie usloviya». – М.: Standartinform, 2013. – 27 s.
5. Pat. № 2431140 Ros. Federaciya. Sposob opredeleniya sodержaniya fosfolipidov v fosfolipidnom koncentrate (lecitine) // Kornena E. P., Agafonov O.G., Lisovaya E. V. [i dr.]// zayavl. 10.07.2010.; opubl. 10.10.2011.
6. GOST R 51486-99 Masla rastitel'nye i zhiry zhivotnye. Poluchenie metilovyh ehfirov zhirnyh kislot.- М.: Izd-vo standartov, 1999.- 7 s.
7. GOST 30418-96 Masla rastitel'nye. Metod opredeleniya zhirnokislotnogo sostava.- М.: Izd-vo standartov, 1999.- 11 s.
- 8.Агафонов О. С., Е. В. Lisovaya, Cornea E. P., Voychenko O. N., Shabanova I. A. Study of identification features of the vegetable lecithins the method of nuclear magnetic relaxation// fat-and-oil industry.- New technologies.- 2011, Vol.3. - No. 3.- P. 11-14.

9. Sistema priema i obrabotki signalov impul'snyh relaksometrov yadernogo magnitnogo rezonansa: Svidetel'stvo ob oficial'noj registracii programmy dlya EHVM/S.M. Prudnikov, L.V. Zverev, T.E. Dzhioev, № 2001610425; zayavl 17.04.01.

10. Pat. No. 2582913 ROS. Federation. The method of determining content of acetonitrile substances (phospholipids in soy lecithin // Lisovoy E. V., Viktorova, E. P., Prudnikov S. M.[et al]//Appl. 27.03.2015.; publ. 27.04.2016; bull. No.12.