

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, т.: (8772)523684;

*Прудников Сергей Михайлович*, доктор технических наук, профессор кафедры технологии жиров, косметики и экспертизы товаров факультета инженерии, экспертизы и компьютерного моделирования высоких технологий Кубанского государственного технологического университета, т.: (861)2752493;

*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, т.: (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, т.: (861)2536760;

*Украинцева Ирина Ивановна*, кандидат технических наук, старший научный сотрудник научно-производственной фирмы «Новтэкс», т.: (861)2752493.

### **ЭКСПРЕСС-СПОСОБ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОДЕРЖАНИЯ ЛИНОЛЕНОВОЙ КИСЛОТЫ В ЛИПИДАХ СЕМЯН ЛЬНА** (рецензирована)

Объектами исследования являлись семена льна различных сортов, выращенных на территории Краснодарского и Ставропольского краев.

Цель исследования - разработка экспресс-способа определения содержания линоленовой кислоты в липидах семян льна с применением метода ядерно-магнитной релаксации.

Ключевые слова: семена льна, ядерно-магнитная релаксация, ядерно-магнитные релаксационные характеристики, экспресс-способ, линоленовая кислота.

*Blyagoz Asiet Ibragimovna*, Cand. of Technology, head of the chair of general and inorganic chemistry of Maikop State Technological University, tel.: (8772)523684;

*Prudnicov Sergey Mikhailovich*, Doctor of Technology, professor of the chair of fat, cosmetics and examination of commodity, engineering, examination and computer modeling of high technologies faculty of Kuban State Technological University, tel.: (861)2752493;

*Kornena Elena Pavlovna*, Doctor of Technology, Professor, head of the chair of fat, cosmetics and examination of commodity, engineering, examination and computer modeling of high technologies faculty of Kuban State Technological University, tel.: (861)2752493;

*Lisovaya Ekaterina Valerievna*, Cand. of Technology, senior researcher of the chair of fat, cosmetics and examination of commodity, engineering, examination and computer modeling of high technologies faculty of Kuban State Technological University, tel.: (861)2536760;

*Ukrainitseva Irina Ivanovna*, Cand. of Technology, senior researcher of scientific producing firm "Novtex", tel.: (861)2536760.

### **EXPRESS WAY OF INDICATION OF LYNOLEN ACID CONTENT IN LIPIDS OF FLAX SEEDS**

The object of research was flax seeds of different sorts, grown on the territory of Krasnodar and Stavropol regions.

Purpose of research is elaboration of an express way of indication of lynolen acid content in lipids of flax seeds with implication of nuclear-magnetic relaxation.

Keywords: flax seeds, nuclear-magnetic relaxation, nuclear-magnetic relaxation characteristics, express way, lynolen acid.

В последнее время большое внимание уделяется промышленной масличной культуре – льну, так как в масле семян льна содержится жизненно необходимая эссенциальная кислота – линоленовая.

Одной из основных задач селекции льна является повышение масличности семян. Для высокомасличных сортов льна характерно повышенное содержание наиболее ценной - линоленовой кислоты в составе триацилглицеринов (ТАГ) при одновременном снижении олеиновой и линолевой кислот [1].

В последние годы в России и за рубежом селекционерами активизировалась работа по выведению сортов семян льна с высокой массовой долей в масле линоленовой кислоты (до 80%). Эффективность этой работы во многом зависит от наличия экспрессных и неразрушающих семенных способов определения этого показателя.

Учитывая существующее многообразие сортов и селекционных образцов семян льна, в том числе и импортной селекции, отличающихся по массовой доле масла в семенах, жирнокислотному составу триацилглицеринов и другим показателям, способ идентификации позволяет обеспечить выявление и подтверждение подлинности конкретного вида сырья, а также его соответствие установленным требованиям. В результате такой экспертизы возможно предупреждение фальсификации сырья, подтверждение его качества и использование по назначению [2].

Для решения этих вопросов необходимы экспресс-способы оценки качества и идентификации семян льна, обеспечивающие достаточную точность, максимальную сопоставимость и воспроизводимость результатов.

Целью исследования являлась разработка экспресс-способа определения содержания линоленовой кислоты в липидах семян льна.

В связи с этим, исследовали ядерно-магнитные релаксационные характеристики протонов триацилглицеринов масла в семенах льна с использованием импульсного метода Карра-Парселла-Мейбума-Гилла на ЯМР-анализаторе с управлением и обработкой результатов на базе персонального компьютера [3].

В качестве объектов исследования были взяты образцы семян льна сортов ВНИИМК (ВНИИМК 620, ВНИИМК 622, ВНИИМК 630, Ручеек, ЦИАН), выращенных на территории Краснодарского и Ставропольского краев, а также более 50 селекционных образцов лаборатории селекции льна масличного с различным жирнокислотным составом. Показатели качества исследуемых семян льна приведены в таблице 1.

Таблица 1. - Показатели качества исследуемых семян льна

Наименование показателя	Значение показателя
Массовая доля, %:	
масла	36,0-54,0
влаги	6,0-18,0
Массовая доля жирных кислот в ТАГ, % к общей сумме:	
линоленовая	10,0-80,0
олеиновая	6,0-50,0
линолевая	8,0-60,0
сумма насыщенных (пальмитиновая, стеариновая)	5,0-15,0

Показано, что в анализируемых семенах льна наблюдается значительный диапазон колебаний основных показателей качества, особенно это отмечено для таких показателей, как масличность, массовая доля линоленовой, олеиновой и линолевой кислот, содержание первой из которых является критерием идентификации семян льна на их принадлежность к высоколиноленовым.

Учитывая, что разработку способов оценки качества семян на основе метода ЯМР осуществляют на базе данных о релаксационных характеристиках протонов масла, определяли указанные характеристики. Для этого образцы семян льна термостатировали в течение 2 часов и анализировали в диапазоне температуры семян от 5 до 40<sup>0</sup>С.

Ранее в работе [4] показано, что огибающая сигналов спин-спинового эха протонов масла семян подсолнечника в логарифмическом масштабе имеет явно выраженный нелинейный характер,

т.е. огибающая сигналов спинового эха является суперпозицией нескольких экспонент, а процесс релаксации – многофазный. Такая же зависимость нами выявлена и для огибающей сигналов спинового эха протонов масла семян льна.

Для подтверждения многофазности процесса релаксации протонов масла в семенах льна исследовали влияние температуры на изменение релаксационных характеристик.

На рисунках 1 и 2 приведены зависимости по влиянию температуры на изменение значений релаксационных характеристик – времен спин-спиновой релаксации и амплитуды сигналов протонов масла семян льна.

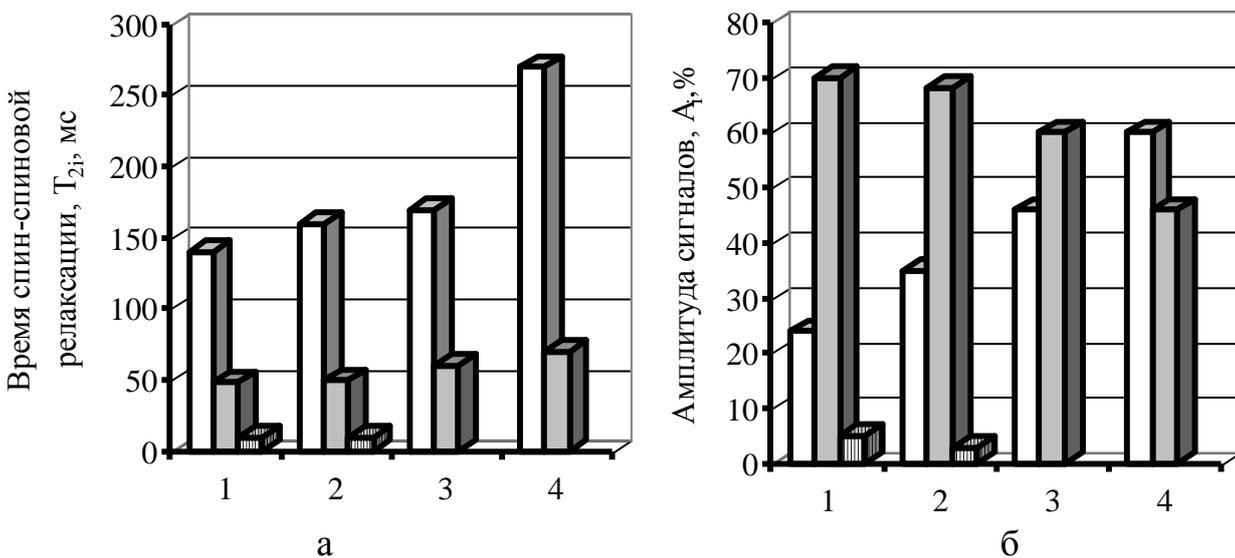


Рис. 1. Температурная зависимость времен спин-спиновой релаксации (а) и амплитуд сигналов (б) ЯМР протонов масла в семенах льна при массовой доле линоленовой кислоты 12,3% при температурах:

1 - 5<sup>0</sup>С; 2 - 15<sup>0</sup>С; 3 - 25<sup>0</sup>С; 4 - 40<sup>0</sup>С;

— первая компонента; — третья компонента

— вторая компонента; — третья компонента

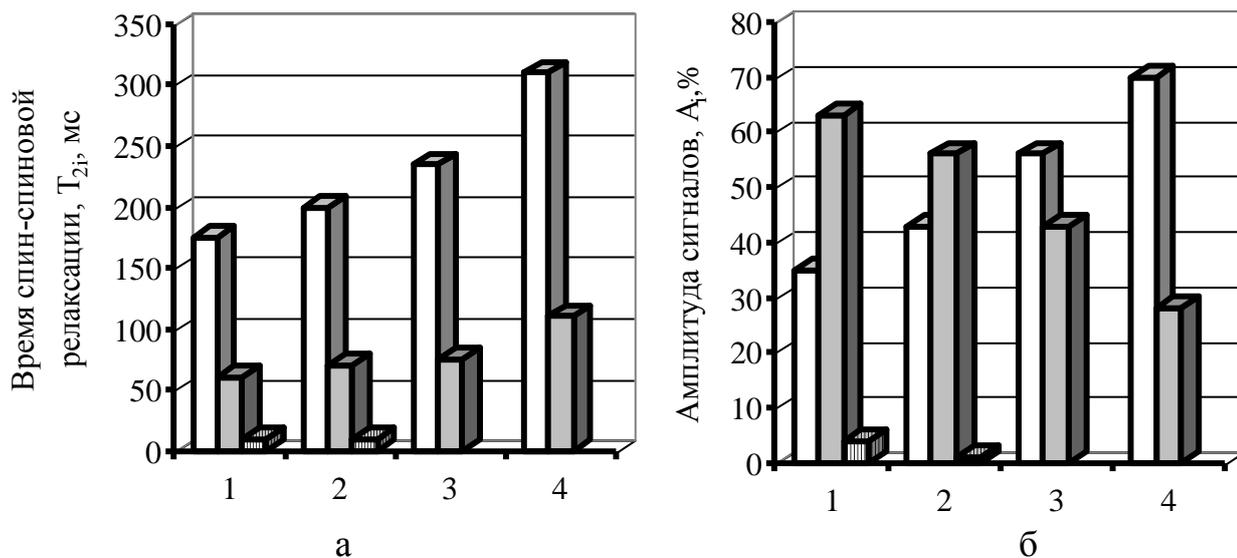


Рис. 2. Температурная зависимость времен спин-спиновой релаксации (а) и амплитуд сигналов (б) ЯМР протонов масла в семенах льна при массовой доле линоленовой кислоты 78,6% при температурах: 1 - 5<sup>0</sup>С; 2 - 15<sup>0</sup>С;

3 - 25<sup>0</sup>С; 4 - 40<sup>0</sup>С; — первая компонента; — вторая компонента;

— третья компонента

— первая компонента; — вторая компонента;

— третья компонента

Установлено, что значение амплитуды сигнала ЯМР первой компоненты увеличивается с ростом температуры в интервале от  $5^{\circ}\text{C}$  до  $40^{\circ}\text{C}$ , а значение амплитуды сигнала ЯМР второй компоненты в указанном интервале снижается. Следует отметить, что значение амплитуды сигнала ЯМР третьей компоненты в интервале температур от  $5$  до  $15^{\circ}\text{C}$  также снижается.

В отличие от семян подсолнечника, влияние температуры на время спин-спиновой релаксации протонов масла в семенах льна более выражено. Так, если в семенах подсолнечника только при температуре выше  $23^{\circ}\text{C}$  наблюдаются ЯМР-сигналы двух компонент, то в семенах льна температура соответствует  $15^{\circ}\text{C}$ , т.е. для масла семян льна при более низкой температуре происходит переход ассоциатов ТАГ высоких порядков в ассоциаты низких порядков, что, по-видимому, можно объяснить более низкой вязкостью масла, содержащегося в семенах льна, а следовательно, подвижностью системы в целом.

Многокомпонентный характер огибающей сигналов спинового эха протонов масла семян льна можно объяснить тем, что ТАГ в льняном масле, как и в подсолнечном, могут находиться в различном структурном состоянии: в виде индивидуальных молекул, в виде ассоциатов низких порядков, а также в виде более сложных ассоциатов высоких порядков, образованных в результате Ван-дер-Ваальсовых взаимодействий, при этом в отличие от ТАГ подсолнечного масла, которые при температуре выше  $15^{\circ}\text{C}$  находятся в виде всех перечисленных структур, для льняного масла при  $15^{\circ}\text{C}$  ТАГ находятся только в виде индивидуальных молекул и ассоциатов низких порядков.

Для разработки способа определения содержания линоленовой кислоты необходимо было исследовать влияние массовой доли линоленовой кислоты на ЯМ-релаксационные характеристики протонов масла семян.

Для исследования влияния массовой доли линоленовой кислоты на ЯМ-релаксационные характеристики протонов масла измеряли время спин-спиновой релаксации  $T_{2i}$  протонов масла семян при температурах  $15,25$  и  $40^{\circ}\text{C}$ .

На рисунках 3-5 приведены зависимости времен спин-спиновой релаксации протонов масла в семенах льна от массовой доли линоленовой кислоты.

Из приведенных графиков видно, что между временем спин-спиновой релаксации протонов масла первой и второй компонент и массовой долей линоленовой кислоты наблюдается линейная зависимость, при этом значения времен спин-спиновой релаксации первой и второй компонент увеличиваются с увеличением массовой доли линоленовой кислоты. Следует отметить, что при температуре семян  $15^{\circ}\text{C}$  время спин-спиновой релаксации третьей компоненты практически не зависит от массовой доли линоленовой кислоты.

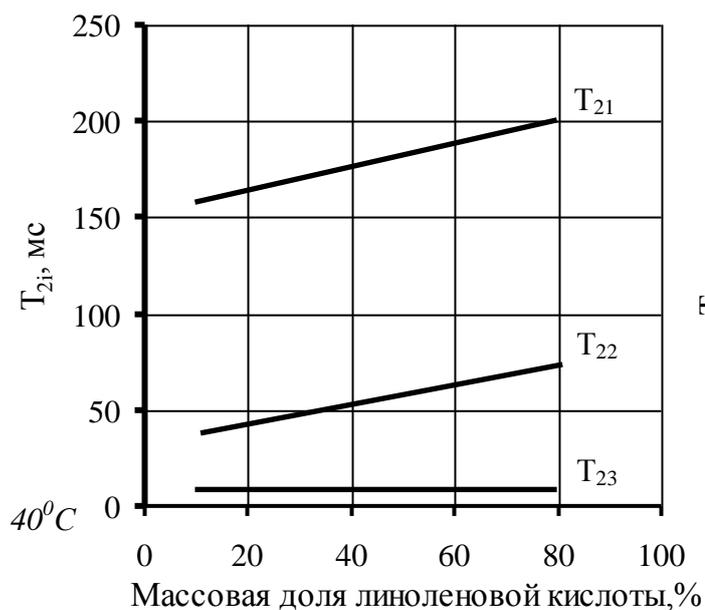


Рис. 3. Зависимость времен спин-спиновой релаксации протонов масла в семенах льна от массовой доли линоленовой кислоты при температуре  $15^{\circ}\text{C}$

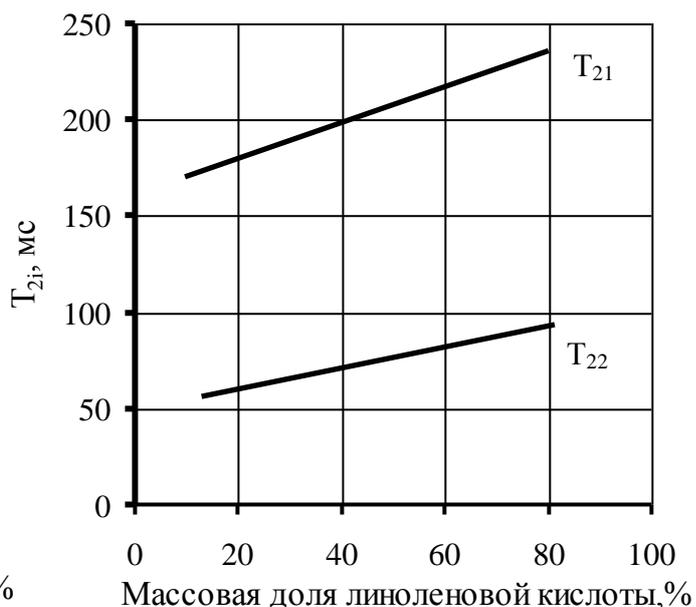


Рис. 4. Зависимость времен спин-спиновой релаксации протонов масла в семенах льна от массовой доли линоленовой кислоты при температуре  $25^{\circ}\text{C}$

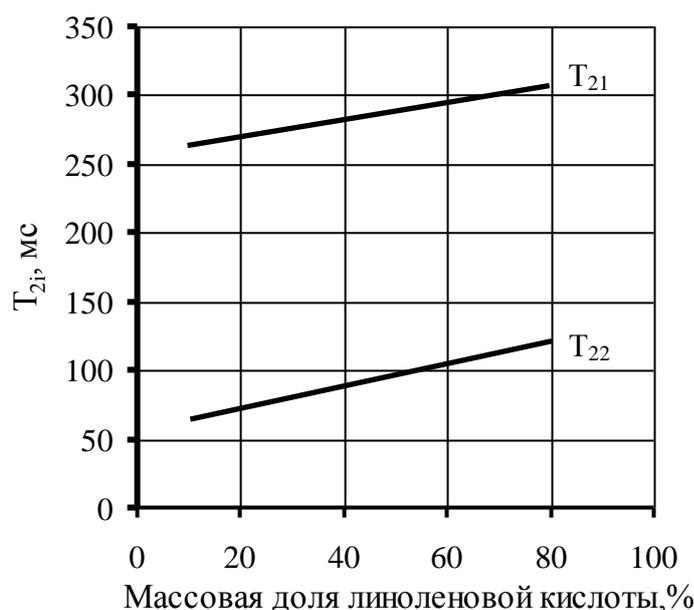


Рис. 5. Зависимость времен спин-спиновой релаксации протонов масла в семенах льна от массовой доли линоленовой кислоты при температуре

Для описания ядерно-магнитных релаксационных характеристик протонов сложных гетерогенных систем используют, так называемое, средневзвешенное значение времен спин-спиновой релаксации  $T_{2CB}$ , которое является интегральной характеристикой многофазной спиновой системы [4]. Для протонов триацилглицеринов (ТАГ) значение  $T_{2CB}$  находится из уравнения:

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

где  $A_1, A_2, A_3$  – начальные амплитуды сигналов ЯМР;

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

1-, 2-, 3-компоненты масла.

Установлено, что самое высокое значение коэффициента корреляции (0,997) при линейной аппроксимации наблюдается для зависимости средневзвешенного значения времени спин-спиновой релаксации протонов масла ( $T_{2CB}$ ) от массовой доли линоленовой кислоты в семенах льна при температуре семян  $25^{\circ}\text{C}$ .

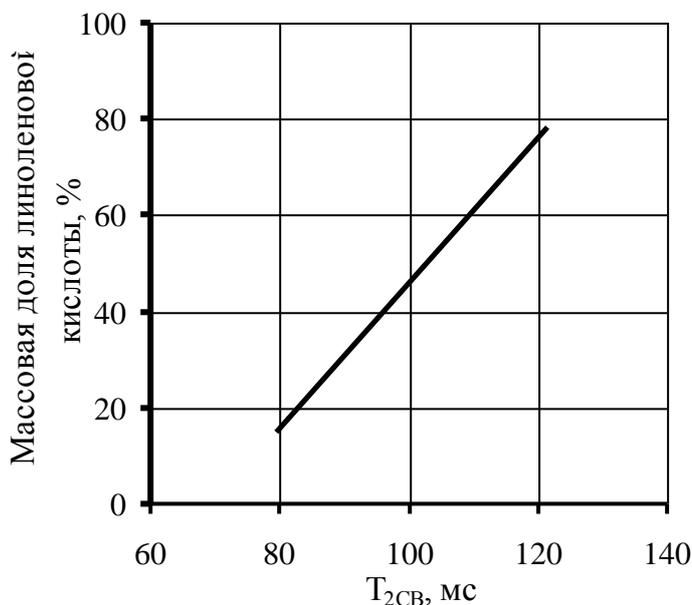
Зависимость времени спин-спиновой релаксации  $T_{2CB}$  протонов масла семян льна имеет линейный характер в широком диапазоне массовой доли линоленовой кислоты и является наиболее оптимальным аналитическим параметром для определения массовой доли линоленовой кислоты в масле семян льна.

Таким образом, в качестве аналитического параметра при определении массовой доли линоленовой кислоты в масле семян льна методом ЯМ-релаксации целесообразно использовать средневзвешенное значение времени спин-спиновой релаксации протонов масла  $T_{2CB}$ .

На рисунке 6 приведена зависимость содержания линоленовой кислоты от средневзвешенного значения времени спин-спиновой релаксации протонов масла семян льна при температуре  $25^{\circ}\text{C}$ .

Указанная зависимость описывается линейным уравнением (коэффициент корреляции 0,997), по которому рассчитывается содержание линоленовой кислоты в масле семян льна, в процентах:

$$P_{\text{л}} = 1,464 \cdot T_{2CB} - 101,67.$$



*Рис. 6. Зависимость массовой доли линоленовой кислоты в масле семян льна от средневзвешенного значения времени спин-спиновой релаксации протонов масла при температуре 25<sup>0</sup>С*

На основании проведенных исследований разработан экспресс-способ определения содержания линоленовой кислоты в масле семян льна.

#### **Литература:**

1. Щербаков В.Г., Лобанов В.Г. Биохимия и товароведение масличного сырья. М.: Колос, 2003. 360 с.
2. Научно-практическое обоснование способов идентификации и оценки качества масличных семян и продуктов их переработки на основе метода ЯМР / С.М. Прудников [и др.] // Современные приоритеты питания, пищевой промышленности и торговли: сб. науч. тр., посвященных юбилею кафедры биотехнологии, товароведения и управления качеством Кемеровского технологического института пищевой промышленности / под ред. В.М. Поздняковского. М.: Российские университеты; Кемерово: Кузбассвузидат АСТШ, 2006. С.124-137.
3. 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. Джиоев. №2001610425; опубл. 17.04.01.
4. 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. Краснодар, 2003. 54с.