

ОБОСНОВАНИЕ ВЫБОРА АНАЛИТИЧЕСКОГО ПАРАМЕТРА ИДЕНТИФИКАЦИИ РАСТИТЕЛЬНЫХ ЛЕЦИТИНОВ С ПРИМЕНЕНИЕМ ИМПУЛЬСНОГО МЕТОДА ЯМР

Викторова Е.П., д-р техн. наук, Шахрай Т.А., канд. техн. наук, Великанова Е.В.

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, Прудников С.М., д-р техн. наук

Федеральное государственное бюджетное научное учреждение «Всероссийский научно-исследовательский институт масличных культур им. В.С. Пустовойта» (Краснодар)

Реферат. В статье приводятся результаты исследований времен спин-спиновой релаксации протонов четырех компонент, содержащихся в растительных лецитинах. Установлено, что аналитическим параметром идентификации растительных лецитинов, независимо от вида лецитина (подсолнечные, соевые или рапсовые) и от массовой доли веществ, нерастворимых в ацетоне (фосфолипидов), содержащихся в лецитинах, является значение времени спин-спиновой релаксации протонов первой компоненты (T_{21}), измеренное при температуре 60°C. Выявлены диапазоны значений времен спин-спиновой релаксации протонов первой компоненты, измеренное при температуре 60 °С, позволяющие идентифицировать растительные лецитины.

Ключевые слова: растительные лецитины, идентификация, импульсный метод ЯМР, время спин-спиновой релаксации протонов, компоненты

Summary. The article presents the results of research of the spin-spin relaxation of protons of the four components contained in vegetable lecithins. It is established that the analytical parameter identification of plant lecithins, regardless of the type of lecithin (sunflower, soy or rapeseed) and the mass fraction of substances insoluble in acetone (phospholipids) contained in the lecithins, is the time value of the spin-spin relaxation of protons of the first component (T_{21}) measured at a temperature of 60°C. The identified ranges of values of times of spin-spin relaxation of protons of the first components, measured at a temperature of 60°C, that allows us to identify plant lecithins.

Keywords: plant lecithins, identification, pulsed method NMR, time of spin-spin relaxation of protons, components

Введение. Известно, что лецитины, получаемые из растительных масел, благодаря проявлению ими комплекса уникальных технологических свойств – водоудерживающих, эмульгирующих и пенообразующих, а также физиологически функциональных свойств – антиоксидантных, антитоксических, радиопротекторных, иммуномоделирующих, гепатопротекторных и других, широко используются в производстве пищевых продуктов, в том числе продуктов здорового питания (обогащенных, функционального и специализированного назначения), а также в производстве биологически активных и пищевых добавок.

Однако степень проявления указанных технологических и физиологически функциональных свойств лецитинов зависит от вида растительного масла, из которого они получены.

Учитывая существующее многообразие лецитинов, различающихся по жирнокислотному составу триацилглицеринов (ТАГ), групповому и жирнокислотному составу фосфолипидов, требуется их идентификация, позволяющая выявить и подтвердить принадлежность к тому или иному виду – подсолнечные, соевые или рапсовые.

Для решения этих вопросов необходимы оперативные методы идентификации растительных лецитинов, обеспечивающие достаточную точность, максимальную сопоставимость и воспроизводимость результатов.

Среди существующего многообразия физико-химических и физических методов оценки качества наиболее эффективным является импульсный метод ядерного магнитного резонанса (ЯМР), обеспечивающий необходимые критерии: объективность и независимость от субъективных данных исследователя, уровень точности и повторяемости результатов, а также не требующий применения токсичных химических веществ [1-3].

Учитывая это, целью исследования является обоснование выбора аналитического параметра идентификации растительных лецитинов для разработки экологически безопасного способа идентификации с применением импульсного метода ЯМР.

Объекты и методы исследований. В качестве объектов исследования были взяты образцы растительных лецитинов – подсолнечных, соевых и рапсовых с различной массовой долей целевого компонента – фосфолипидов (веществ, нерастворимых в ацетоне) в диапазоне от 45 % до 65 %.

Ядерно-магнитные релаксационные характеристики протонов, содержащихся в лецитинах, исследовали на модифицированном ЯМР-анализаторе АМВ-1006М, разработанном учеными ФГБНУ ВНИИ масличных культур, с применением импульсного метода Кара-Парселла-Мейбума-Гилла [4, 5].

Для изучения ЯМР-характеристик образцы лецитинов термостатировали в течение 1 часа при температурах 20 °С, 40 °С и 60 °С, при этом точность поддержания температуры соответствовала $\pm 0,2$ °С. С целью обеспечения повторяемости и воспроизводимости результатов измерений предварительными опытами была установлена оптимальная масса навески образца лецитина, соответствующая $8,00 \pm 0,01$ г.

Обсуждение результатов. Ранее нами было установлено, что процесс ЯМ-релаксации протонов, содержащихся в растительных лецитинах, является многофазным, а огибающая сигналов спинового эха имеет многокомпонентный характер [1-3], при этом количественной характеристикой протонов отдельных компонент лецитинов является амплитуда сигналов ЯМР протонов, а качественной – время спин-спиновой релаксации протонов компонент.

Для подтверждения многофазности процесса ЯМ-релаксации протонов, содержащихся в растительных лецитинах, исследовали их ЯМР-характеристики.

В связи с тем, что время спин-спиновой релаксации является качественной характеристикой, которая может быть выбрана параметром идентификации, на рис. 1 - 3 для примера приведены в виде диаграмм сравнительные данные, характеризующие время спин-спиновой релаксации протонов, содержащихся в образцах подсолнечного, соевого и рапсового лецитинов с массовой долей веществ, нерастворимых в ацетоне (фосфолипидов), равной 50 %, 55 % и 60 % (при температуре 20 °С).

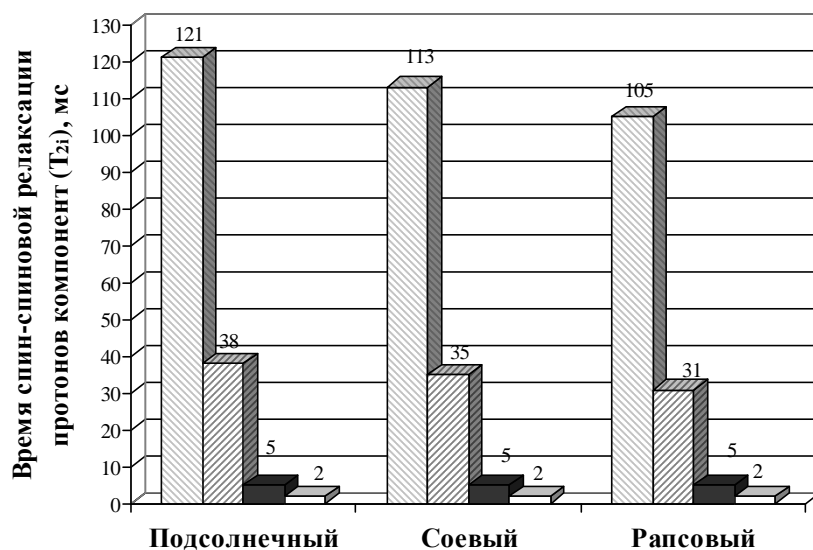






Рис.1. Время спин-спиновой релаксации протонов (T_{2i}) лецитинов с массовой долей веществ, нерастворимых в ацетоне (фосфолипидов), равной 50 %:

 – первая компонента;
  – вторая компонента;
 – третья компонента;
  – четвертая компонента

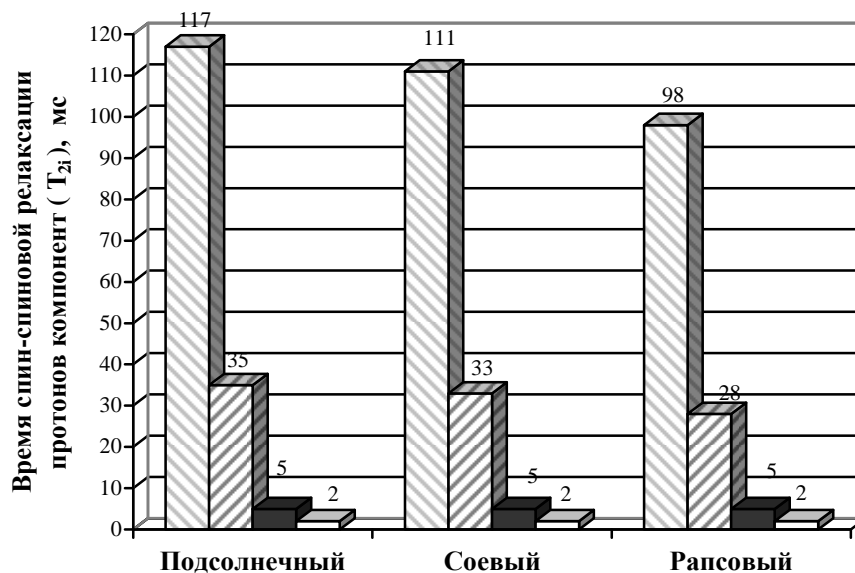


Рис. 2. Время спин-спиновой релаксации протонов (T_{2i}) лецитинов с массовой долей веществ, нерастворимых в ацетоне (фосфолипидов), равной 55 %:

 – первая компонента;
  – вторая компонента;
 – третья компонента;
  – четвертая компонента

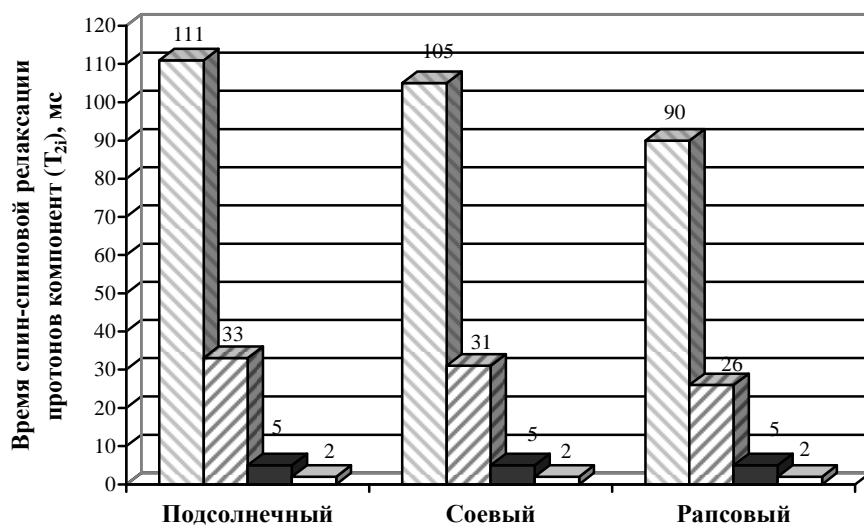


Рис. 3. Время спин-спиновой релаксации протонов (T_{2i}) лецитинов с массовой долей веществ, нерастворимых в ацетоне (фосфолипидов), равной 60 %:

▨ – первая компонента; ▩ – вторая компонента;
 ■ – третья компонента; □ – четвертая компонента

Анализ диаграмм, приведенных на рис. 1-3, показывает, что растительные лецитины, независимо от вида и массовой доли целевого компонента – фосфолипидов, представляют собой четырехкомпонентную систему, при этом:

– протоны первой компоненты лецитинов, имеющие более высокое время спин-спиновой релаксации, характеризуют триацилглицерины масла, находящиеся в лецитинах в виде индивидуальных молекул;

– протоны второй компоненты лецитинов с временем спин-спиновой релаксации ниже, чем время спин-спиновой релаксации протонов первой компоненты, характеризуют молекулы триацглицеринов масла, находящиеся в лецитинах в виде ассоциатов – димеров;

– протоны третьей компоненты лецитинов с временем спин-спиновой релаксации 5 мс характеризуют молекулы фосфолипидов, находящиеся в лецитинах в виде ассоциатов высоких порядков;

– протоны четвертой компоненты лецитинов с временем спин-спиновой релаксации 2 мс характеризуют молекулы фосфолипидов, находящиеся в лецитинах в виде мицелл.

Кроме этого, установлено:

– время спин-спиновой релаксации протонов первой и второй компонент подсолнечного лецитина несколько выше, чем время спин-спиновой релаксации протонов первой и второй компонент соевого и рапсового лецитинов, что объясняется более высоким содержанием полиненасыщенных жирных кислот в триацглицеринах масла, выделенных из подсолнечного лецитина, по сравнению с этим показателем для соевых и рапсовых лецитинов, так как известно, что триацглицерины масла, содержащие полиненасыщенные жирные кислоты, являются более подвижными и характеризуются более низкой степенью связанности молекул, а, следовательно, и более высоким значением времени спин-спиновой релаксации содержащихся в триацглицеринах масла протонов;

– время спин-спиновой релаксации протонов первой и второй компонент исследуемых образцов лецитинов незначительно зависит от массовой доли содержащихся в лецитинах фосфолипидов;

– время спин-спиновой релаксации протонов третьей и четвертой компонент не зависит от вида лецитина и от массовой доли фосфолипидов.

Таким образом, можно сделать вывод о том, что в качестве возможных параметров идентификации следует рассматривать время спин-спиновой релаксации протонов первой или второй компонент, содержащихся в лецитинах.

Учитывая это, измеряли время спин-спиновой релаксации протонов первой и второй компонент лецитинов при температурах 20 °С, 40 °С и 60 °С.

В табл. 1-3 приведены полученные данные.

Таблица 1 – Время спин-спиновой релаксации протонов первой и второй компонент, содержащихся в лецитинах, измеренное при температуре 20 °С

Массовая доля веществ, нерастворимых в ацетоне (фосфолипидов), в образцах лецитинов, %	Время спин-спиновой релаксации протонов первой и второй компонент, мс		
	подсолнечные	соевые	рапсовые
Первая компонента			
65	105	102	84
60	111	105	90
55	117	111	98
50	121	113	105
45	124	115	111
Вторая компонента			
65	31	26	23
60	33	31	26
55	35	33	28
50	38	35	31
45	41	38	33

Из приведенных в табл. 1 данных видно, что время спин-спиновой релаксации протонов первой компоненты лецитинов, измеренное при температуре 20 °С, не может быть выбрано в качестве аналитического параметра идентификации, так как, например, для подсолнечного лецитина с массовой долей веществ, нерастворимых в ацетоне, равной 65 %, соевого лецитина с массовой долей веществ, нерастворимых в ацетоне, равной 60 %, и рапсового лецитина с массовой долей веществ, нерастворимых в ацетоне, равной 50 %, время спин-спиновой релаксации протонов первой компоненты одинаково и соответствует 105 мс.

Кроме этого, время спин-спиновой релаксации протонов второй компоненты лецитинов, измеренное при температуре 20 °С, также не может быть выбрано в качестве аналитического параметра идентификации, так как, например, для подсолнечного лецитина с массовой долей веществ, нерастворимых в ацетоне, равной 60 %, соевого лецитина с массовой долей веществ, нерастворимых в ацетоне, равной 55 %, и рапсового лецитина с массовой долей веществ, нерастворимых в ацетоне, равной 45 %, время спин-спиновой релаксации протонов второй компоненты было одинаково и составляло 33 мс.

В результате анализа данных, приведенных в табл. 2, установлено, что время спин-спиновой релаксации протонов первой компоненты, содержащихся в лецитинах, измеренное при температуре 40 °С, не может быть выбрано в качестве аналитического параметра идентификации, так как, например, время спин-спиновой релаксации протонов первой компоненты подсолнечного лецитина с массовой долей веществ, нерастворимых в ацетоне, равной 60 %, и соевого лецитина с массовой долей веществ, нерастворимых в ацетоне, равной 50 %, одинаково и составляет 155 мс.

Таблица 2 – Время спин-спиновой релаксации протонов первой и второй компонент, содержащихся в лецитинах, измеренное при температуре 40 °С

Массовая доля веществ, нерастворимых в ацетоне (фосфолипидов), в образцах лецитинов, %	Время спин-спиновой релаксации протонов первой и второй компонент, мс		
	подсолнечные	соевые	рапсовые
Первая компонента			
65	152	138	121
60	155	143	125
55	158	149	132
50	163	155	138
45	165	158	143
Вторая компонента			
65	32	27	24
60	34	32	27
55	36	34	30
50	39	36	32
45	41	39	34

Кроме этого, время спин-спиновой релаксации протонов второй компоненты лецитинов, измеренное при температуре 40 °С, также не может быть принято в качестве аналитического параметра, так как в нескольких образцах различных видов лецитинов время спин-спиновой релаксации протонов второй компоненты одинаково.

Таблица 3 – Время спин-спиновой релаксации протонов первой и второй компонент, содержащихся в лецитинах, измеренное при температуре 60 °С

Массовая доля веществ, нерастворимых в ацетоне (фосфолипидов), в образцах лецитинов, %	Время спин-спиновой релаксации протонов первой и второй компонент, мс		
	подсолнечные	соевые	рапсовые
Первая компонента			
65	189	169	150
60	193	174	154
55	197	179	159
50	200	183	163
45	205	187	167
Вторая компонента			
65	35	32	31
60	37	35	34
55	40	37	35
50	43	40	37
45	47	43	40

Анализ данных, приведенных в табл. 3, позволяет сделать вывод о том, что время спин-спиновой релаксации протонов первой компоненты, содержащихся в лецитинах (подсолнечных, рапсовых, соевых), измеренное при температуре 60 °С, может быть выбрано в качестве аналитического параметра идентификации, независимо от массовой доли содержащихся в лецитинах фосфолипидов.

На основании полученных данных определены области времени спин-спиновой релаксации протонов первой компоненты, содержащихся в лецитинах, позволяющие осуществлять их идентификацию:

– растительный лецитин является рапсовым лецитином, независимо от массовой доли веществ, нерастворимых в ацетоне (фосфолипидов), содержащихся в лецитине, если значения времен спин-спиновой релаксации протонов первой компоненты (T_{21}), измеренные при температуре 60 °С, находятся в диапазоне от 150 мс до 167 мс;

– растительный лецитин является соевым лецитином, независимо от массовой доли веществ, нерастворимых в ацетоне (фосфолипидов), содержащихся в лецитине, если значения времен спин-спиновой релаксации протонов первой компоненты (T_{21}), измеренные при температуре 60 °С, находятся в диапазоне от 169 мс до 187 мс;

– растительный лецитин является подсолнечным лецитином, независимо от массовой доли веществ, нерастворимых в ацетоне (фосфолипидов), содержащихся в лецитине, если значения времен спин-спиновой релаксации протонов первой компоненты (T_{21}), измеренные при температуре 60 °С, находятся в диапазоне от 189 мс до 205 мс.

На основании выполненных исследований разработана методика идентификации растительных лецитинов с применением импульсного метода ЯМР.

Выводы. Аналитическим параметром идентификации растительных лецитинов, независимо от вида лецитинов (подсолнечные, соевые или рапсовые), а также независимо от массовой доли веществ, нерастворимых в ацетоне (фосфолипидов), содержащихся в лецитинах, является значение времени спин-спиновой релаксации протонов первой компоненты (T_{21}), измеренное при температуре 60°С.

На основании полученных результатов разработаны методика и способы идентификации растительных лецитинов, которые по сравнению с арбитражным способом (газовая хроматография) имеют ряд преимуществ: исключается применение токсичных органических растворителей, исключаются затраты на органические растворители, реактивы и вспомогательные материалы, а также не требуется высокая квалификация лабораторного персонала, так как процесс осуществления анализа автоматизирован.

Литература

1. Совершенствование экспресс-способа оценки качества подсолнечных лецитинов с применением метода ядерно-магнитной релаксации / Е.П. Викторова [и др.] // Известия ВУЗов. Пищевая Технология.– 2016. – № 4. – С.87 - 91.

2. Разработка экологически безопасного экспресс-способа оценки качества соевых лецитинов/ Е.П. Викторова [и др.] // Политематический сетевой электронный научный журнал Кубанского государственного аграрного университета (Научный журнал КубГАУ). – Краснодар: КубГАУ, 2016. – № 07(121). – С.698 - 707.

3. Сравнительная оценка ядерно-магнитных релаксационных характеристик подсолнечных и рапсовых лецитинов / Е.В. Лисовая [и др.] // Политематический сетевой электронный научный журнал Кубанского государственного аграрного университета (Научный журнал КубГАУ). – Краснодар: КубГАУ, 2015. – №09(113). – С. 467 - 479.

4. Прудников, С.М. Комплексная система единства измерения масличности и влажности семян масличных культур и продуктов их переработки методом ЯМР / С.М. Прудников, Б.Я. Витюк, Д.В. Прасолов // Известия ВУЗов. Пищевая технология. – 2002. – № 5–6. – С. 61- 63.

5. Прудников, С.М. Инструментальный контроль качества масличных семян и продуктов их переработки / С.М. Прудников, Б.Я. Витюк, А.В. Зверев // Масла и жиры. - 2010. – № 5-6. – С.21- 24.