

**ЯДЕРНО-МАГНИТНЫЕ
РЕЛАКСАЦИОННЫЕ
ХАРАКТЕРИСТИКИ ПРОТОНОВ
МАСЛА СЕМЯН ЛЬНА
С РАЗЛИЧНЫМ
ЖИРНО-КИСЛОТНЫМ СОСТАВОМ**

О.С. Агафонов,

кандидат технических наук

С.М. Прудников,

доктор технических наук, профессор

Л.В. Зверев,

кандидат химических наук

С.В. Склярлов,

научный сотрудник

ФГБНУ ВНИИМК

Россия, 350038, г. Краснодар, ул. им. Филатова, д. 17

Тел.: (861) 275-74-47

E-mail: sacred_jktu@bk.ru

Для цитирования: Агафонов О.С., Прудников С.М., Зверев Л.В., Склярлов С.В. Ядерно-магнитные релаксационные характеристики протонов масла семян льна с различным жирно-кислотным составом // Масличные культуры. Научно-технический бюллетень Всероссийского научно-исследовательского института масличных культур. – 2017. – Вып. 1 (169). – С. 40–45.

Ключевые слова: лён масличный, жирно-кислотный состав масла, линоленовая кислота, метод ядерного магнитного резонанса (ЯМР) средневзвешенное время спин-спиновой релаксации протонов T_{2sv} .

Цель исследования заключается в изучении ядерно-магнитных релаксационных характеристик протонов масла семян льна с различным содержанием линоленовой кислоты. Ядерно-магнитные характеристики определялись на ЯМР-анализаторе АМВ-1006М, содержание линоленовой кислоты определялось методом газожидкостной хроматографии. В качестве объектов исследования выбраны семена льна с масличностью от 41 до 46 %

и влажностью $5,5 \pm 0,4$ %, выращенные на центральной экспериментальной базе ВНИИМК в 2015 и 2016 гг. В подготовленных образцах мас-совая доля линолевой кислоты изменяется от 10,2 до 67,5 %, линоленовой – от 3,5 до 66,2 %, массовая доля прочих кислот практически остается постоянной. Произведен расчет содержания протонов водорода в масле исследуемых образцов в зависимости от их жирно-кислотного состава. Представлены графики огибающих сигналов спиновой эха протонов масла семян льна с различным содержанием линоленовой кислоты. Установлено, что в масле семян льна при температуре 23 °С содержится три группы протонов с различными временами спин-спиновой релаксации протонов (T_{2i}). Отсутствует значимая корреляция между параметрами ЯМ-характеристик отдельных компонент и содержанием линоленовой кислоты в масле семян льна. Установлено, что наибольший коэффициент корреляции (0,994) наблюдается между массовой долей линоленовой кислоты в масле семян льна и средневзвешенным значением времен спин-спиновой релаксации протонов масла, которое является интегральным показателем многофазной спиновой системы. Предложено использовать в качестве аналитического параметра при определении массовой доли линоленовой кислоты средневзвешенное значение времен спин-спиновой релаксации протонов масла.

UDC 633.52:633.854.54

Nuclear magnetic relaxation characteristics of protons flax oil seeds with different fatty acid composition.

Agafonov O.S., candidate of technical sciences

Prudnikov S.M., doctor of technical sciences

Zverev L.P., candidate of chemistry sciences

Sklyarov S.V., researcher

FGBNU VNIIMK

17, Filatova str., Krasnodar, 350058, Russia

E-mail: sacred_jktu@bk.ru

Key words: oil flax seed, fatty acid composition of the oil, linolenic acid, the method of nuclear magnetic resonance (NMR), the weighted average time of the spin-spin relaxation of protons T_{2sv} .

The purpose of the study is to examine the nuclear magnetic relaxation characteristics of flax seed oil protons with different contents of linolenic acid. Nuclear magnetic characteristics were determined by an NMR analyzer AMV-1006M, linolenic acid content determined by gas-liquid chromatography. The objects of research are chosen flax seeds with oil content from 41 to 46%, and the moisture content $5,5 \pm 0,4$ %,

cultivated at VNIIMK, Krasnodar in 2015 and 2016. The mass fraction of linoleic acid the prepared samples in varies from 10.2 to 67.5%, linolenic acid – from 3.5 to 66.2%, mass fraction of the rest acids remains practically constant. The calculation of the content of hydrogen protons in oil of the samples according to their fatty acid composition was done. There are presented graphic envelope signals of oil proton spin echo in flax seeds with different contents of linolenic acid. It has been established that flax oil at 23 °C contains three groups of protons with different times of spin-spin relaxation of protons (T_{2i}). There is no significant correlation between the parameters of NM-performance of individual components and linolenic acid in flax seed oil. It was found that the highest correlation coefficient (0.994) was observed between the mass concentration of linolenic acid in flax seed oil and a weighted average of the spin-spin relaxation time of protons of oil, which is an integral indicator of the multiphase spin system. It is proposed to use as an analytical parameter when determining the mass fraction of linolenic acid weighted average of the spin-spin relaxation time of protons oil.

Введение. Лён масличный (*Linum usitatissimum* L.) – ценная сельскохозяйственная культура, которая широко используется для получения масла и растительного белка. Семена современных сортов этой культуры содержат более 50 % высококачественного масла и до 23 % белка. Ежегодные площади посевов льна масличного в мире около 3,0 млн га. Основные площади этой культуры сосредоточены в Канаде, Индии, Китае, США, Аргентине и России. Валовой сбор семян льна колеблется от 1,9 до 2,7 млн т [1].

С 80-х годов прошлого века в мире ведутся работы по выведению сортов льна с жирно-кислотным составом масла, пригодным для использования на пищевые цели. Результатом этой работы стало создание продукта под торговой маркой *Linola*TM, с индуцированной мутацией низкого содержания линоленовой кислоты в масле. Данный продукт был позиционирован как источник пищевого льняного масла с содержанием α -линоленовой кислоты менее 2 %, что приближает его по составу к подсолнечному маслу

и увеличивает срок его хранения без потери вкусовых качеств. Результаты лабораторных исследований и коммерческой оценки наглядно продемонстрировали, что масло *Linola* можно получать обычными способами, при этом оно богато линолевой жирной кислотой. Благодаря такому составу оно может использоваться как салатное, а также может использоваться как жидкая составляющая при изготовлении майонезов и маргаринов [2].

Используемые в настоящее время методы определения жирно-кислотного состава с применением газожидкостной хроматографии требуют значительных затрат времени, являются разрушающими по своей природе, при их проведении используются токсичные химические вещества. Все вышеперечисленное не позволяет эффективно использовать их в семеноводческой и селекционной деятельности, а также при идентификации семян льна.

В связи с этим остро встаёт вопрос разработки экспрессного неразрушающего метода определения содержания линоленовой кислоты в масле семян льна. Наиболее перспективным для реализации данной задачи является широко используемый в масложировой промышленности метод ядерного магнитного резонанса (ЯМР).

Материалы и методы. Исследования проводились на центральной экспериментальной базе (ЦЭБ) ВНИИМК (г. Краснодар) в 2015–2016 гг. Жирно-кислотный состав масла семян льна определяли на хроматографе Кристалл 2000 М, масличность и влажность семян льна, а также ядерно-магнитные характеристики протонов масла определяли на ЯМР-анализаторе АМВ-1006М.

Обработку полученных на ЯМР-анализаторе результатов проводили с помощью методов статистической обработки данных, с использованием соответствующего программного обеспечения («Statistica» «Excel»). Для обработки сигналов ЯМР

огибающих спинового эха протонов масла использовали специальное программное обеспечение.

Все образцы семян перед исследованиями выдерживались при температуре $23 \pm 0,2$ °С в течение 2 ч. Предварительно из них удалили сорную примесь и поврежденные семена льна.

Жирно-кислотный состав масла исследуемых образцов семян льна представлен в таблице 1, а показатели масличности и влажности – в таблице 2.

Таблица 1

Жирно-кислотный состав масла исследуемых образцов льна

ВНИИМК, 2015–2016 гг.

Образец	Содержание жирной кислоты в масле, % от суммы кислот					
	пальмитиновая	стеариновая	олеиновая	линолевая	линоленовая	прочие
1	4,69	3,32	15,10	10,15	66,22	0,52
2	4,74	4,12	22,38	14,08	54,10	0,58
3	4,73	4,80	18,84	28,98	42,09	0,56
4	5,12	4,69	21,97	25,93	41,67	0,62
5	5,02	4,87	21,51	28,91	39,10	0,59
6	4,45	4,38	21,86	46,16	22,63	0,52
7	4,47	4,24	22,13	46,95	21,69	0,52
8	4,96	3,83	20,80	51,27	18,62	0,52
9	4,33	3,88	21,05	51,94	18,23	0,57
10	5,41	4,59	20,60	53,17	15,68	0,55
11	4,73	3,71	20,30	62,83	8,01	0,42
12	5,03	3,91	19,66	66,54	4,42	0,44
13	4,62	3,94	19,83	67,46	3,75	0,40
14	4,82	3,97	19,89	67,45	3,46	0,41

Из данных, представленных в таблице 1, следует, что в отобранных образцах семян льна диапазон характеристической жирной кислоты – линоленовой – изменяется от 3,5 до 66,2 %. Наблюдается обратно пропорциональная зависимость между содержанием в масле линоленовой и линолевой кислот. При этом содержание пальмитиновой, стеариновой, олеиновой и прочих кислот во всех отобранных образцах остается практически неизменным.

Масличность исследуемых образцов семян льна изменяется в диапазоне от 41,7 до 46,3 %. Показатель влажности исследуемых воздушно-сухих семян льна изменяется незначительно – от 5,1 до 5,7 %.

Таблица 2

Масличность и влажность исследуемых образцов льна

Образец	Масличность, %	Влажность, %
1	43,3	5,5
2	42,6	5,5
3	42,1	5,7
4	42,3	5,7
5	42,3	5,6
6	42,7	5,4
7	43,1	5,5
8	41,7	5,4
9	43,7	5,5
10	44,5	5,1
11	42,4	5,5
12	46,3	5,1
13	41,7	5,4
14	45,3	5,2

Результаты и обсуждение. В масле исследуемых образцов семян льна из-за различия жирно-кислотного состава изменяется массовая доля атомов водорода. В таблице 3 представлен расчет содержания атомов водорода в зависимости от жирно-кислотного состава масла для нескольких исследуемых образцов.

Таблица 3

Содержание атомов водорода в масле семян льна в зависимости от их жирно-кислотного состава

Наименование показателя	Массовая доля жирных кислот, % к общей сумме в образце			Массовая доля водорода в масле, %		
	3	13	12	3	13	12
Пальмитиновая C16 : 0	3,97	4,45	4,69	0,48	0,54	0,57
Стеариновая C18 : 0	4,82	4,38	3,32	0,60	0,54	0,41
Олеиновая C18 : 1	19,89	21,86	15,10	2,34	2,57	1,77
Линолевая C18 : 2	67,45	46,16	10,15	7,52	5,14	1,13
Линоленовая C18 : 3	3,46	22,63	66,22	0,36	2,38	6,98
Итого	99,60	99,50	99,50	11,29	11,18	10,86

Из данных таблицы 3 следует, что в исследуемых образцах, с увеличением в масле исследуемого образца содержания линоленовой кислоты, уменьшается массовая доля атомов водорода.

Для исключения влияния массы анализируемой пробы и масличности семян исследуемых образцов льна на результат измерения значений ЯМ-релаксационных характеристик протонов провели нормирование амплитуд сигналов ЯМР огибающих спинового эха протонов масла (рис. 1).

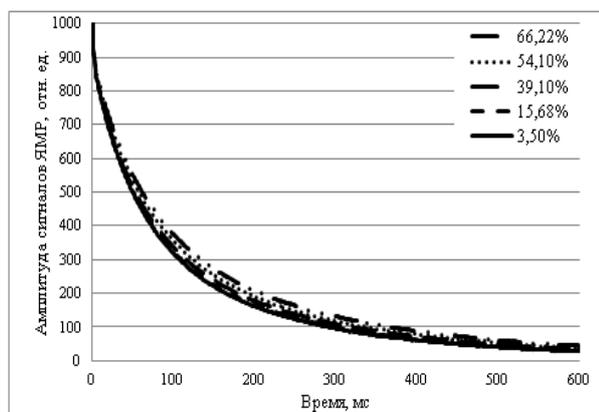


Рисунок 1 – Нормированные огибающие сигналы спинового эха протонов масла семян льна с различной массовой долей линоленовой кислоты

Из представленных на рисунке 1 графиков следует, что в зависимости от содержания линоленовой жирной кислоты наблюдается отличие ядерно-магнитных релаксационных характеристик протонов масла семян льна. С увеличением массовой доли линоленовой кислоты увеличиваются значения времен спин-спиновой релаксации их протонов.

Ранее в работах С.М. Прудникова и Л.В. Зверева было установлено, что огибающая сигналов спинового эха протонов триацилглицеринов (ТАГ) масла в семе-

нах масличных культур является суперпозицией трех экспонент. Следовательно, процесс релаксации протонов ТАГ в масле семян льна, как и других масличных культур, имеет многофазный характер [3; 4].

Результаты исследования влияния массовой доли линоленовой кислоты в масле семян льна на изменение релаксационных характеристик отдельных компонент, содержащихся в исследуемых образцах, представлены на рисунке 2.

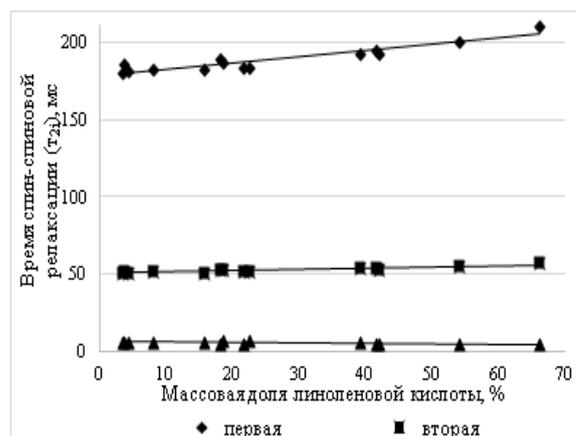


Рисунок 2 – Времена спин-спиновой релаксации компонент протонов масла (T_{2i}), содержащихся в семенах льна с различной массовой долей линоленовой кислоты, при температуре 23 °C

Установлено, что в масле семян льна содержится три группы протонов, с различными значениями времен спин-спиновой релаксации протонов (T_{2i}). Это объясняется различием степени связанности молекул ТАГ, в которых они содержатся, и их химическим составом. Времена спин-спиновой релаксации протонов третьей компоненты не зависят от содержания линоленовой кислоты в масле семян льна. Время спин-спиновой релаксации протонов второй компоненты с

увеличением содержания линоленовой кислоты увеличивается незначительно – на 7 %. Время спин-спиновой релаксации протонов первой компоненты увеличивается на 30 мс (14 %) с увеличением массовой доли линоленовой кислоты в диапазоне от 3 до 66 %.

Хотя между содержанием линоленовой кислоты и временами спин-спиновой релаксации протонов в масле семян льна наблюдается линейная зависимость, но степень их корреляции не позволяет использовать данные характеристики в качестве аналитического параметра для определения массовой доли линоленовой кислоты в масле семян льна.

На диаграмме (рис. 3) представлены данные, характеризующие изменение амплитуд сигналов ЯМР протонов компонент, содержащихся в масле семян льна в зависимости от массовой доли линоленовой кислоты, в диапазоне от 3,5 до 66,2 % при температуре 23 °С.

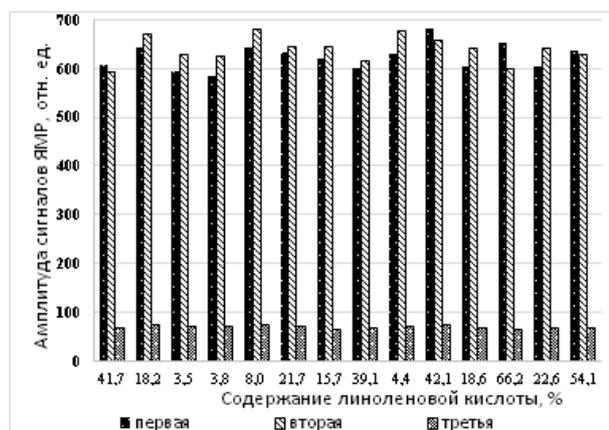


Рисунок 3 – Амплитуды компонент сигналов ЯМР протонов, содержащихся в масле семян льна, с различной массовой долей линоленовой кислоты в масле при температуре 23 °С

Так как рассматриваемая нами система является сложной гетерогенной, и нам не удалось выявить зависимости с высокой

степенью корреляции между ЯМ-характеристиками отдельных компонент и содержанием линоленовой кислоты в масле семян льна, на следующем этапе рассматривали интегральный показатель многофазной спиновой системы – средневзвешенное время спин-спиновой релаксации протонов масла ($T_{2св}$) интегральный показатель многофазной спиновой системы (i – ранее установленное число компонент в сигналах ЯМР протонов масла, равное 3), которое определяется по формуле:

$$\frac{100}{T_{2св}} = \sum_{i=1}^3 \frac{A_i}{T_{2i}}, \quad (1)$$

где A_i – амплитуда сигнала ЯМР протонов i -ой компоненты в процентах от общей амплитуды;

T_{2i} – время спин-спиновой релаксации протонов i -ой компоненты, мс.

На рисунке 4 приведен график зависимости средневзвешенного значения времени спин-спиновой релаксации протонов масла, содержащихся в семенах льна, от массовой доли линоленовой кислоты при температуре 23 °С.

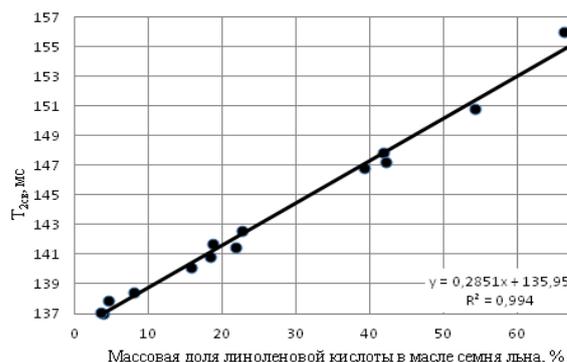


Рисунок 4 – Зависимость средневзвешенного значения времени спин-спиновой релаксации протонов масла, содержащихся в семенах льна, от массовой доли линоленовой кислоты

Выводы. В результате проведенных исследований установлено, что в качестве аналитического параметра для определения массовой доли линоленовой кислоты в масле семян льна целесообразно использовать значение средневзвешенного времени спин-спиновой релаксации протонов масла, так как этот аналитический показатель имеет наиболее высокий коэффициент корреляции из всех рассмотренных.

Установлено, что с увеличением массовой доли линоленовой кислоты в масле семян льна увеличивается значение средневзвешенного времени спин-спиновой релаксации протонов. В исследуемом диапазоне содержания линоленовой кислоты (от 3 до 66 %) наблюдается линейная зависимость с высоким коэффициентом корреляции ($r = 0,994$) при температуре образцов семян льна $23 \pm 0,2$ °С.

Полученная зависимость позволяет использовать ее для разработки экспрессного неразрушающего способа определения массовой доли линоленовой кислоты в масле семян льна. Способ может найти широкое применение для отбора перспективных сортообразцов с оптимальным жирно-кислотным составом масла.

Список литературы

1. Живетин В.В., Гинзбург Л.Н. Масличный лён и его комплексное развитие. – М., 2000. – 94 с.
2. Галкин Ф.М., Хатнянский В.И., Тишков Н.М., Пивень В.Т., Шафоростов В.Д. Лен масличный: селекция, семеноводство, технология возделывания и уборки. – Краснодар, 2008. – С. 3.

3. Прудников С.М. Научно-практическое обоснование способов идентификации и оценки качества масличных семян и продуктов их переработки на основе метода ядерной магнитной релаксации: диссертация ... д-ра тех. наук / Сергей Михайлович Прудников. – Краснодар, 2003. – 244 с.

4. Зверев Л.В. Определение химических показателей растительных масел и масличного сырья на основе данных ядерной магнитной релаксации. – Краснодар, 2002. – С. 88–97.

References

1. Zhivetin V.V., Ginzburg L.N. Maslichnyy len i ego kompleksnoe razvitiye. – M., 2000. – 94 s.
2. Galkin F.M., Khatnyanskiy V.I., Tishkov N.M., Piven' V.T., Shaforostov V.D. Len maslichnyy: selektsiya, semenovodstvo, tekhnologiya vozdeleyvaniya i uborki. – Krasnodar, 2008. – S. 3.
3. Prudnikov S.M. Nauchno-prakticheskoe obosnovanie sposobov identifikatsii i otsenki kachestva maslichnykh semyan i produktov ikh pererabotki na osnove metoda yadernoy magnitnoy relaksatsii: dissertatsiya ... d-ra tekhn. nauk / Sergey Mikhailovich Prudnikov. – Krasnodar, 2003. – 244 s.
4. Zverev L.V. Opredelenie khimicheskikh pokazateley rastitel'nykh masel i maslichnogo syr'ya na osnove dannykh yadernoy magnitnoy relaksatsii. – Krasnodar, 2002. – S. 88–97.