

## ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА ВРЕМЕНА ЯДЕРНОЙ СПИН-СПИНОВОЙ РЕЛАКСАЦИИ ПРОТОНОВ МАСЛА В СЕМЕНАХ РАПСА

Агафонов О.С.  
ФГБНУ ФНЦ ВНИИМК  
sacred\_jktu@bk.ru

В работе представлены результаты исследования влияния температуры на значения массовой доли олеиновой кислоты в масле семян рапса, полученные косвенным способом с использованием импульсного метода ядерного магнитного резонанса (ЯМР). Было установлено, что в диапазоне от 20 до 26 °С изменение температуры анализируемых семян на 1 °С приводит к изменению значения среднего времени спин-спиновой ( $T_{2cp}$ ) релаксации протонов триацилглицеринов (ТАГ) масла, которое в разработанном способе определения массовой доли олеиновой кислоты в масле семян рапса является аналитическим параметром, в среднем на 1,8 м/с, для исследованных образцов семян с массовой долей олеиновой кислоты в масле от 58 до 82 %. Основываясь на установленных закономерностях влияния температуры на измеренные значения  $T_{2cp}$  протонов ТАГ, была разработана методика температурной коррекции результатов измерения массовой доли олеиновой кислоты в масле семян рапса методом ЯМР, учитывающая их фактическую температуру.

Ключевые слова: семена рапса, ядерно-магнитные (ЯМ)-релаксационные характеристики протонов масла, массовая доля олеиновой кислоты в масле, температура

Введение. Семена рапса представляют собой ценную масличную культуру, популярность которой с каждым годом неуклонно растет. Это связано с появлением новых сортов и гибридов рапса с улучшенными производственными и потребительскими характеристиками, высокой рентабельностью и возможностью комплексного использования всех продуктов переработки семян.

Одним из ключевых направлений селекции рапса в настоящее время является увеличение массовой доли олеиновой кислоты в масле семян до 80 % и более. Появление в производстве таких сортов и гибридов, отличающихся по жирнокислотному составу масла и его свойствам, предъявляет дополнительные требования к условиям заготовки, хранения и переработки семян [1, 2, 3].

В настоящее время для определения жирнокислотного состава масел традиционно используется хроматографический метод, обладающий рядом существенных недостатков: длительная пробоподготовка, высокие требования к квалификации персонала, разрушающий характер анализа. Перечисленные факторы значительно увеличивают время и стоимость анализа.

Ранее, в работе [4], были представлены результаты исследований, выявившее аналитическую зависимость между массовой долей олеиновой кислоты в масле семян рапса и средним значением времен ядерной спин-спиновой релаксации ( $T_{2cp}$ ) протонов масла. Известно, что температура является одним из факторов, влияющих на ядерно-магнитные (ЯМ)-релаксационные характеристики протонов исследуемых веществ, в том числе на величину  $T_{2cp}$  протонов масла в семенах рапса, а следовательно, и на измеренные методом ЯМР значения массовой доли олеиновой кислоты.

Цель данных исследований заключается в изучении влияния температуры на ЯМР-характеристики протонов масла в семенах рапса и разработке методики температурной коррекции полученных результатов измерений.



Материалы и методы. В качестве объектов исследований были выбраны образцы семян рапса селекции ФГБНУ ФНЦ ВНИИМК, характеризующиеся низким (58,4 %), средним (73,8 %) и высоким (81,7%) содержанием олеиновой кислоты в масле семян.

Жирнокислотный состав масла определяли стандартным способом на хроматографе «Хроматэк-Кристалл 5000» в лаборатории биохимии ФГБН ФНЦ ВНИИМК.

ЯМ-релаксационные характеристики протонов масла в семенах рапса исследовали на модернизированном ЯМР-анализаторе АМВ-1006М, с возможностью записи и обработки огибающих сигналов спинового эха протонов [4].

Для проведения исследований температурных зависимостей использовали специально разработанный и изготовленный нами термостат, позволяющий термостатировать образцы семян с точностью  $\pm 0,5$  °С в диапазоне от 20 до 26 °С. Перед измерением ЯМ-релаксационных характеристик образцы семян термостатировали в течение 2 часов при каждой температуре в указанном диапазоне с шагом 1°С.

Результаты и обсуждение. Известно [5], что времена спин-спиновой релаксации протонов масла зависят не только от состава жирных кислот ТАГ, но и от их температуры. С увеличением температуры образцов увеличивается подвижность молекул, содержащихся в них, а следовательно, и времена спин-спиновой релаксации протонов.

На рисунке 1 представлены измеренные значения  $T_{2cp}$  протонов ТАГ в масле семян рапса в исследуемом диапазоне температур.

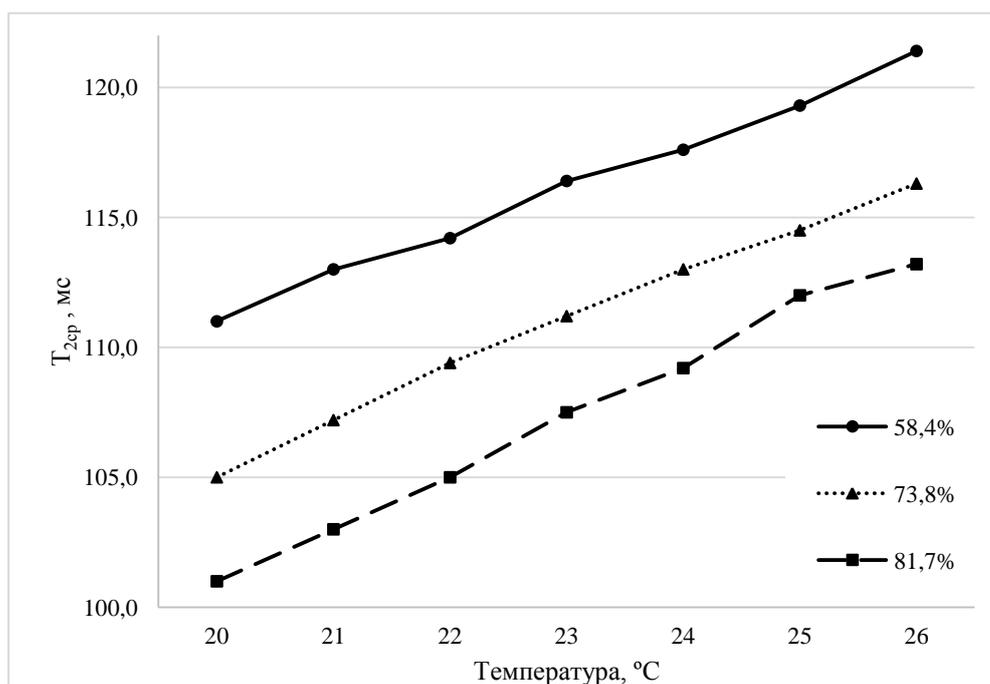


Рисунок 1 – Влияние температуры на  $T_{2cp}$  протонов ТАГ в масле семян рапса

Результаты измерений показали, что с увеличением температуры образцов семян от 20 до 26 °С происходит увеличение значения  $T_{2cp}$  в среднем на 11 мс, для всех трех анализируемых образцов семян рапса.

Таким образом можно сделать вывод, что увеличение температуры на 1 °С приводит к увеличению  $T_{2cp}$  протонов ТАГ в масле семян рапса на 1,8 мс или, с учетом градуировочной зависимости массовой доли олеиновой кислоты в масле от величины  $T_{2cp}$  протонов масла (М.д. ол. к-т, % =  $-3,34 * T_{2cp} + 435$ ), ошибке измеренного значения массовой доли олеиновой кислоты в среднем на 3,3 %.

Следует отметить, что, рассматривая зависимость влияния температуры на  $T_{2cp}$  протонов ТАГ в масле семян рапса имеет линейный характер только в пределах представленного диапазона температур. За пределами указанного диапазона температур (как выше, так и ниже) изменение  $T_{2cp}$  протонов ТАГ масла в семенах рапса имеет нелинейный характер, что можно объяснить сложными процессами, происходящими в маслах при образовании ассоциатов ТАГ содержащих различные жирные кислоты при их охлаждении, и их разрушением при нагревании образцов семян рапса.

Полученная зависимость  $T_{2cp}$  протонов ТАГ в масле семян рапса от температуры семян позволяет разработать способ температурной коррекции результатов измерения массовой доли олеиновой кислоты в масле семян рапса методом ЯМР, исходя из фактической температуры измеряемых образцов.

Был рассчитан поправочный коэффициент  $K_t$ , определенный как отношение измеренного значения  $T_{2cp}$  протонов ТАГ масла в семенах рапса при фактической температуре к  $T_{2cp}$  протонов ТАГ масла при температуре 23 °С (при которой проводилась градуировка и вычислялись градуировочные коэффициенты). Результаты измерения в виде графика представлены на рисунке 2.

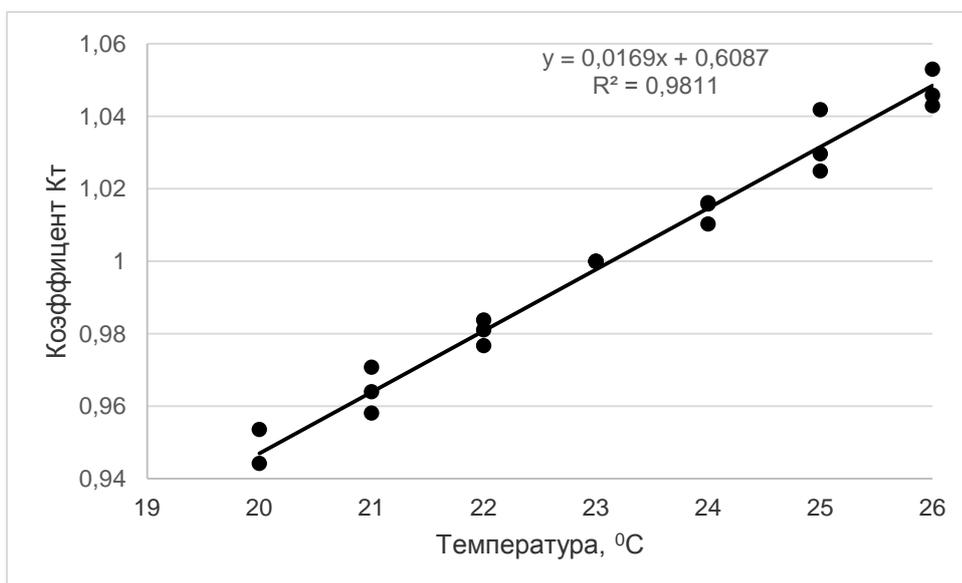


Рисунок 2 – График зависимости коэффициента  $K_t$ , от температуры

Как видно из графика на рисунке 2 для исследуемых образцов семян рапса, в диапазоне температур от 20 до 26 °С, температурный коэффициент изменяется линейно для всех анализируемых образцов рапса, с коэффициентом корреляции 0,973. Исходя из полученных данных была разработана методика коррекции измеренных значений олеиновой кислоты в масле семян рапса исходя из фактической температуры семян и полученного уравнения для коэффициента  $K_t$ .

В таблице приведены данные применения разработанной методики коррекции результатов измерений олеиновой кислоты в масле семян рапса. Из данных, представленных в таблице 1 видно, что без применения разработанной методики коррекции результатов измерений максимальная погрешность измерений, вызванная влиянием температуры, может составлять 18 % абс. При использовании методики температурной коррекции максимальная величина погрешности измерений, вызванная отклонением температуры от 23 °С составляет не более 4 % абс, что является приемлемым результатом, учитывая экспрессный характер анализа.



Таблица. Результаты измерений массовой доли олеиновой кислоты в масле семян рапса различной температуры с использованием методики температурной коррекции результатов измерений

Температура, °С	Результаты измерения м.д. олеиновой кислоты в масле семян рапса, %					
	без коррекции			с коррекцией		
образец	58,4	73,8	81,7	58,4	73,8	81,7
20	73	89	100	56	74	85
21	67	83	95	54	71	83
22	64	77	89	57	70	83
23	58	72	82	59	73	83
24	54	67	78	60	72	82
25	50	63	70	61	74	80
26	44	58	67	58	71	80

**Заключение.** В ходе проведенных исследований была выявлена зависимость изменения  $T_{2cp}$  протонов ТАГ в масле семян рапса от температуры, которая имеет общий характер для семян с массовой долей олеиновой кислоты в масле в диапазоне от 58 % до 82 %. На основе выявленной зависимости была разработана методика температурной коррекции результатов измерений массовой доли олеиновой кислоты в масле семян рапса методом ЯМР исходя из фактической температуры семян. Разработанная методика температурной коррекции результатов измерений позволяет снизить погрешность измерений массовой доли олеиновой кислоты в масле семян рапса в 4 раза, позволяет значительно сократить время подготовки образцов к измерениям, тем самым повысить производительность способа измерения массовой доли олеиновой кислоты в масле семян рапса с использованием импульсного метода ЯМР.

#### Литература

1. Бочкарева Э.Б., Горлова Л.А., Сердюк В.В., Стрельников Е.А., Ефименко С.Г. Сорт высокоолеинового рапса озимого Оливин // Масличные культуры. – 2020. – Вып. 2 (182). – С. 154–157.
2. Горлова Л.А., Бочкарева Э.Б., Сердюк В.В., Ефименко С.Г. Направления и результаты селекции рапса и сурепицы во ВНИИМК // Известия ТСХА. 2017. №2. URL: <https://cyberleninka.ru/article/n/napravleniya-i-rezultaty-seleksii-rapsa-i-surepitsy-vo-vniimk> (дата обращения: 27.02.2025).
3. Lee, KR., Kim, EH., Roh, K.H. et al. High-oleic oilseed rapes developed with seed-specific suppression of FAD2 gene expression. *Appl Biol Chem* 59, 669–676 (2016).
4. Агафонов О.С., Прудников С.М. Идентификация семян рапса современной селекции с использованием импульсного метода ЯМР // Научное обеспечение технологического развития и повышения конкурентоспособности в пищевой и перерабатывающей промышленности : Сборник материалов 4-й Международной научно-практической конференции, Краснодар, 26–27 ноября 2024 года. – Краснодар: Федеральный научный центр пищевых систем им. В.М. Горбатова, 2024. – С. 169–172.
5. Прудников С.М. Научно-практическое обоснование способов идентификации и оценки качества масличных семян и продуктов их переработки на основе метода ядерной магнитной релаксации [Текст]: Диссертация ... д-ра техн. наук / Прудников Сергей Михайлович. – Краснодар, 2003. – 244 с.

## **EFFECT OF TEMPERATURE ON NUCLEAR SPIN-SPIN RELAXATION TIMES OF OIL PROTONS IN RAPESEED SEEDS**

**Agafonov O.S.**

There was studied the influence of temperature on the values of the mass fraction of oleic acid in oil of rapeseed seeds obtained indirectly using the pulsed nuclear magnetic resonance (NMR) method. It was found that in the range from 20 to 26 °C, a change in the temperature of the analyzed seeds by 1 °C leads to a change in the value of the average spin-spin relaxation time (T<sub>2sr</sub>) of the protons of triacylglycerols (TAG) in oil, which in the developed method of determining the mass fraction of oleic acid in oil of rapeseed seeds is an analytical parameter, on average by 1.8 m/s, for the studied samples of seeds with a mass fraction of oleic acid in oil from 58 to 82 %. Based on the established regularities of temperature influence on the measured T<sub>2sr</sub> values of TAG protons, a method of temperature correction of the results of measuring the mass fraction of oleic acid in oil of rapeseed seeds by NMR method was developed, taking into account their actual temperature.

Key words: rapeseed seeds, nuclear magnetic (NM)-relaxation characteristics of oil protons, mass fraction of oleic acid in oil, temperature.