

УДК 664.34:547.953.2

ББК 35.782

В-58

**Викторова Елена Павловна**, доктор технических наук, профессор, заместитель директора по науке Краснодарского научно-исследовательского института хранения и переработки сельскохозяйственной продукции – филиала ФГБНУ «Северо-Кавказский федеральный научный центр садоводства, виноградарства, виноделия»; e-mail: [kisp@kubannet.ru](mailto:kisp@kubannet.ru);

**Агафонов Олег Сергеевич**, кандидат технических наук, старший научный сотрудник отдела физических методов исследований ФГБНУ «Всероссийский научно-исследовательский институт масличных культур имени В.С. Пустовойта»; e-mail: [sacred\\_jktu@bk.ru](mailto:sacred_jktu@bk.ru);

**Прудников Сергей Михайлович**, доктор технических наук, профессор, заведующий отделом физических методов исследований ФГБНУ «Всероссийский научно-исследовательский институт масличных культур имени В. С. Пустовойта»; e-mail: [vnimk-centr@mail.ru](mailto:vnimk-centr@mail.ru);

**Шахрай Татьяна Анатольевна**, кандидат технических наук, доцент, ведущий научный сотрудник отдела контроля качества и стандартизации Краснодарского научно-исследовательского института хранения и переработки сельскохозяйственной продукции – филиала ФГБНУ «Северо-Кавказский федеральный научный центр садоводства, виноградарства, виноделия»; e-mail: [sakrai@yandex.ru](mailto:sakrai@yandex.ru);

**Украинцева Ирина Ивановна**, кандидат технических наук, доцент кафедры управления и технологий ФГБОУ ВО «Сочинский государственный университет»; e-mail: [ukrainceva58@rambler.ru](mailto:ukrainceva58@rambler.ru)

**ВЛИЯНИЕ ЧЕТЫРЕХХЛОРИСТОГО УГЛЕРОДА  
НА ЯДЕРНО-МАГНИТНЫЕ РЕЛАКСАЦИОННЫЕ  
ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОДСОЛНЕЧНЫХ ЛЕЦИТИНОВ**  
(рецензирована)

В статье приведены результаты исследования по влиянию четырёххлористого углерода на изменение ядерно-магнитных релаксационных характеристик протонов, содержащихся в подсолнечных лецитинах.

**Ключевые слова:** подсолнечные лецитины, ядерно-магнитные релаксационные характеристики, четырёххлористый углерод, амплитуда сигналов ЯМР протонов, время спин-спиновой релаксации протонов.

**Viktorova Elena Pavlovna**, Doctor of Technical Sciences, professor, Deputy director for science of Krasnodar Scientific Research Institute of Storage and Processing of Agricultural Products – a branch of FSBSI “North Caucasus Federal Scientific Center for Horticulture, Viticulture and Wine-making”; e-mail: [kisp@kubannet.ru](mailto:kisp@kubannet.ru);

**Agafonov Oleg Sergeevich**, Candidate of Technical Sciences, a senior researcher of the Physical Methods of Research Department of FSBSI “All-Russian Scientific Research Institute of Oilseeds named after V.S. Pustovoit”; e-mail: [sacred\\_jktu@bk.ru](mailto:sacred_jktu@bk.ru);

*Prudnikov Sergey Mikhailovich, Doctor of Technical Sciences, professor, head of the Department of Physical Methods of Research of FSBSI "All-Russian Research Institute of Oilseeds named after V.S. Pustovoit"; e-mail: vniimk-centr@mail.ru*

*Shahray Tatyana Anatolievna, Candidate of Technical Sciences, an associate professor, a leading researcher of the Quality Control and Standardization Department of Krasnodar Research Institute for Storage and Processing of Agricultural Products, a branch of FSBSI "North Caucasus Federal Scientific Center for Horticulture, Viticulture and Wine-making"; e-mail: sakrai@yandex.ru;*

*Ukrayintseva Irina Ivanovna, Candidate of Technical Sciences, an assistant professor of the Department of Management and Technologies of FSBEI HE "Sochi State University"; e-mail: [ukrainceva58@rambler.ru](mailto:ukrainceva58@rambler.ru)*

## **INFLUENCE OF CARBON TETRACHLORIDE ON NUCLEAR-MAGNETIC RELAXATION CHARACTERISTICS OF SUNFLOWER LECITHINS**

(reviewed)

*The article presents the results of the research on the effect of carbon tetrachloride on the change in the nuclear magnetic relaxation characteristics of protons contained in sunflower lecithins.*

**Key words:** *sunflower lecithins, nuclear-magnetic relaxation characteristics, carbon tetrachloride, amplitude of proton NMR signals, spin-spin relaxation time of protons.*

В производстве продуктов питания, в том числе функционального назначения, а также в производстве биологически активных добавок фосфолипидной природы широкое применение находят лецитины, полученные из растительных масел.

Одним из показателей, контролируемых в лецитинах в соответствии с ГОСТ 32052-2013 «Добавки пищевые. Лецитины E322. Общие технические условия», является кислотное число [1]. В соответствии с ГОСТом указанный показатель определяется путем растворения лецитина в смеси хлороформа и этилового спирта и последующего титрования кислых компонентов, содержащихся в лецитине, раствором гидроксида калия. Учитывая тот факт, что лецитины имеют высокую цветность, процесс определения их кислотного числа значительно усложняется и возрастает ошибка, связанная с субъективными особенностями лабораторного персонала, осуществляющего анализ [1].

Таким образом, актуальной является задача по разработке способа определения кислотного числа лецитинов, обеспечивающего исключение влияния человеческого фактора на результаты определения. Одним из возможных решений этой задачи является разработка инструментального способа на основе импульсного метода ядерно-магнитного резонанса (ЯМР).

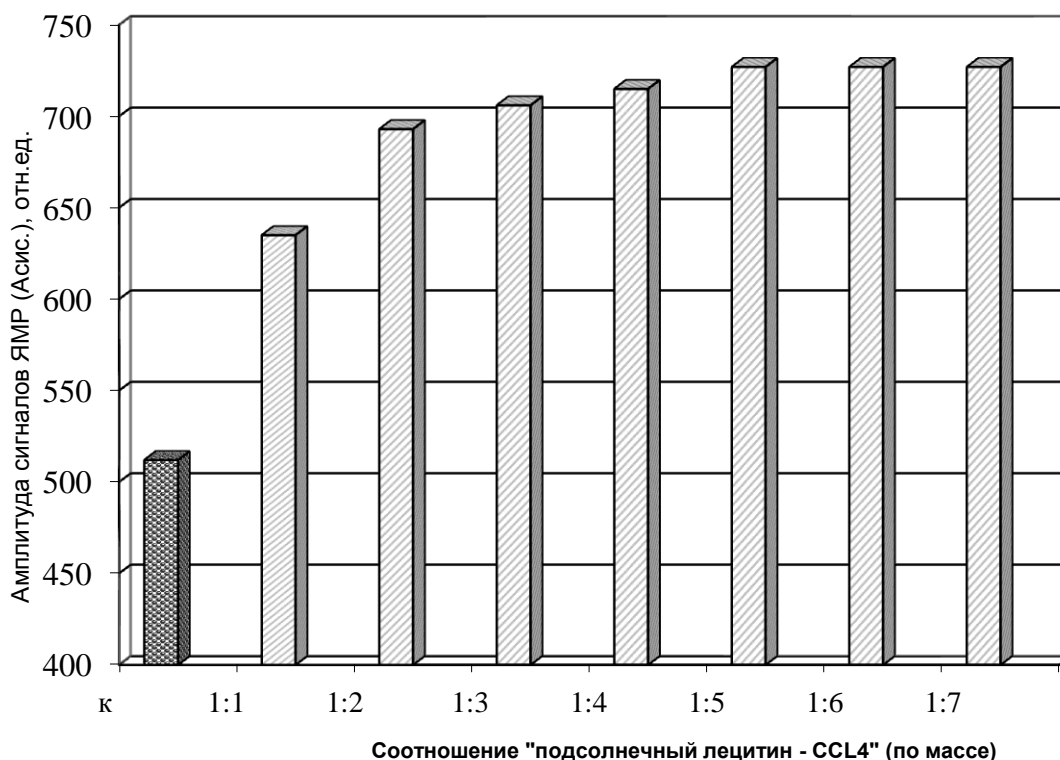
Ранее в работах [2, 3] были разработаны способы определения кислотного числа в растительных маслах, основанные на выявленной пропорциональной зависимости между аналитическим параметром и кислотным числом масел, при этом в качестве аналитического параметра была выбрана разница между значениями амплитуд сигналов свободной прецессии и спинового эха. Различия во временах спин-спиновой релаксации протонов триацилглицеринов и свободных жирных кислот в анализируемом образце масла возникают в результате взаимодействия свободных жирных кислот и водного раствора соли щелочного металла с образованием мыла [2, 3].

Учитывая, что лецитины имеют более высокую вязкость по сравнению с растительными маслами, обусловленную образованием молекулами фосфолипидов ассоциатов высоких порядков и мицелл, то для увеличения скорости реакции взаимодействия кислых компонентов, содержащихся в лецитинах, с раствором соли щелочного металла необходимо снизить их вязкость, при этом, не изменяя содержания в них протонов водорода, на релаксации которых основан метод ЯМР. С этой целью нами выбран четыреххлористый углерод, так как он не содержит протонов водорода, а, следовательно, не приносит дополнительных сигналов в получаемый спектр ядерно-магнитной релаксации изучаемых модельных систем. Кроме этого, он хорошо растворяет продукты липидной природы, к которым относятся лецитины.

Ранее нами в работе [4] было показано, что процесс релаксации протонов лецитинов является многофазным, а огибающая сигналов спинового эха имеет многокомпонентный характер и представляет собой сумму четырех компонент, отличающихся степенью связанности образующих их молекул, при этом первая компонента характеризует индивидуальные молекулы триацилглицеринов и свободных жирных кислот, вторая компонента характеризует ассоциаты молекул триацилглицеринов и свободных жирных кислот низких порядков – типа димеров, третья компонента характеризует молекулы фосфолипидов, образующие структуру, подобную аморфному телу (молекулы фосфолипидов, образующие ассоциаты высоких порядков), а четвертая компонента характеризует молекулы фосфолипидов, образующие мицеллы.

На первом этапе исследования определяли соотношение «подсолнечный лецитин- $\text{CCl}_4$ » (по массе), обеспечивающее максимальное ослабление и разрыв связей между молекулами триацилглицеринов, свободных жирных кислот и фосфолипидов. Для этого готовили модельные системы «подсолнечный лецитин- $\text{CCl}_4$ » с различным соотношением, а именно, брали навеску лецитина массой 5 г, в которую постепенно добавляли по 5 г  $\text{CCl}_4$ , тщательно перемешивали, а затем снимали спектры ядерно-магнитной релаксации при температуре 23°C на ЯМР анализаторе АМВ-1006М. В качестве аналитического параметра использовали значения суммы амплитуд сигналов ЯМР протонов четырех компонент лецитина ( $A_{\text{сис}}$ ).

Для примера на рисунке приведены данные, полученные для подсолнечного лецитина с массовой долей веществ, нерастворимых в ацетоне (фосфолипидов), равной 61,4 %.



**Рис. 1.** Влияние соотношения «подсолнечный лецитин-CCl<sub>4</sub>» на значения суммы амплитуд сигналов ЯМР протонов четырех компонент лецитина (A<sub>сис.</sub>)

Из диаграммы, приведенной на рисунке, видно, что с повышением в модельной системе соотношения «подсолнечный лецитин-CCl<sub>4</sub>» с 1:1 до 1:5 значения амплитуды сигналов ЯМР протонов системы (A<sub>сис.</sub>) увеличиваются, при дальнейшем повышении указанного соотношения значение амплитуды сигналов ЯМР протонов системы не изменяется.

Полученные данные можно объяснить тем, что добавление CCl<sub>4</sub> в многокомпонентную систему приводит к ослаблению и разрыву межмолекулярных связей, а при достижении определенного соотношения «подсолнечный лецитин-CCl<sub>4</sub>» происходит их максимальный разрыв и в системе устанавливается равновесие.

На следующем этапе исследовали влияние CCl<sub>4</sub> на ЯМ-релаксационные характеристики отдельных компонент, содержащихся в лецитине. Для этого была проведена математическая и статистическая обработка регистрируемых огибающих сигналов спинного эха с помощью специально разработанного программного обеспечения.

Полученные результаты приведены в таблицах 1 и 2.

Таблица 1 - Влияние четыреххлористого углерода на время спин-спиновой релаксации протонов компонент в модельных системах «подсолнечный лецитин-CCl<sub>4</sub>»

Соотношение «лецитин-CCl <sub>4</sub> » (по массе)	Время спин-спиновой релаксации протонов Компонент (T <sub>2i</sub> ), отн. ед.			
	T <sub>21</sub>	T <sub>22</sub>	T <sub>23</sub>	T <sub>24</sub>
1:0 (К)	114	27	4	2
1:1	294	32	4	2
1:2	378	34	4	2
1:3	422	35	4	2
1:4	462	36	4	2
1:5	470	37	4	2
1:6	470	37	4	2
1:7	470	37	4	2

Как видно из данных, представленных в таблице 1, в модельных системах «подсолнечный лецитин-CCl<sub>4</sub>» растворитель оказывает максимальное влияние на время спин-спиновой релаксации протонов первой компоненты, представляющей индивидуальные молекулы триацилглицеринов и свободных жирных кислот, при этом время их спин-спиновой релаксации при соотношении, равном 1:5 и выше, возрастает в 4 раза. Время спин-спиновой релаксации протонов второй компоненты изменяется незначительно, а время спин-спиновой релаксации протонов третьей и четвертой компонент, независимо от соотношения «лецитин-CCl<sub>4</sub>», не изменяется.

Анализ приведенных в таблице 2 данных показывает, что с увеличением в модельных системах соотношения «подсолнечный лецитин-CCl<sub>4</sub>» происходит процесс перераспределения содержащихся в лецитине компонент, а именно, максимально увеличивается доля первой компоненты, представляющей собой индивидуальные молекул триацилглицеринов и свободных жирных кислот, а доля второй компоненты, представляющей собой ассоциаты молекул триацилглицеринов и свободных жирных кислот типа димеров, снижается. Это объясняется тем, что внесение в модельные системы CCl<sub>4</sub> приводит к ослаблению и разрыву связей между молекулами триацилглицеринов и свободных жирных кислот, в результате чего ассоциаты типа димеров разрушаются до индивидуальных молекул.

Таблица 2 - Влияние четырёххлористого углерода на амплитуду сигналов ЯМР протонов компонент (A<sub>i</sub>) в модельных системах «подсолнечный лецитин-CCl<sub>4</sub>»

Соотношение «лецитин-CCl <sub>4</sub> » (по массе)	Амплитуда сигналов ЯМР протонов компонент (A <sub>i</sub> ), отн. ед			
	A <sub>1</sub>	A <sub>2</sub>	A <sub>3</sub>	A <sub>4</sub>
1:0 (К)	87	143	153	130
1:1	292	121	162	60
1:2	375	105	179	33
1:3	396	104	192	14
1:4	407	102	196	10
1:5	420	97	207	3
1:6	420	97	207	3
1:7	420	97	207	3

Кроме этого, увеличивается доля третьей компоненты и снижается доля четвертой компоненты, что объясняется влиянием  $\text{CCl}_4$  на снижение степени мицеллообразования содержащихся в лецитине молекул фосфолипидов и участием высвободившихся молекул фосфолипидов в образовании ассоциатов высоких порядков.

Комплекс выполненных исследований позволяет сделать вывод, что предварительное растворение подсолнечного лецитина в четыреххлористом углероде при определенном соотношении «подсолнечный лецитин- $\text{CCl}_4$ » (по массе) позволяет снизить вязкость лецитина, а, следовательно, максимально высвободить содержащиеся в нем кислые компоненты, что в значительной степени сократит время взаимодействия кислых компонентов с раствором щелочного реагента при определении показателя качества – кислотного числа лецитинов.

#### ***Литература:***

1. ГОСТ 32052-2013 Добавки пищевые. Лецитины Е 322. Общие технические условия. Москва: Стандартинформ, 2013. 27 с.

2. Способ определения кислотного числа растительных масел: патент 2187796 Рос. Федерация // Витюк Б.Я. [и др.]; заявл. 21.08.2000; опубл. 20.8.2002, Бюл. №23.

3. Способ определения кислотного числа темноокрашенного растительного масла: патент 2251689 Рос. Федерация // Прудников С.М. [и др.]; заявл. 10.10.2003; опубл. 10.05.2005, Бюл. №13.

4. Исследование ядерно-магнитных релаксационных характеристик сложных липидных систем «триацилглицерины-фосфолипиды» / Агафонов О.С. [и др.] // Новые технологии. 2010. Вып. 2. С. 11-15.

#### ***Literature:***

1. GOST 32052-2013 Food additives. E 322 Lecithin. General specifications. Moscow: Standartinform, 2013. 27 p.

2. A method for determining the acid number of vegetable oils: patent 2187796 the Russ. Federation // Vityuk B.Ya. [and oth.]; claime on 21.08.2000; publ. on 20.8.2002, Bul. No. 23.

3. Method for determining the acid number of dark-colored vegetable oil: patent 2251689 Ros. Federation // Prudnikov S.M. [and etc.]; claimed on 10.10.2003; publ. on 10.05.2005, Bul. No. 13.

4. Investigation of nuclear-magnetic relaxation characteristics of complex lipid systems “triacylglycerol-phospholipids” / Agafonov O.S. [and others] // New technologies. 2010. Issue. 2. P. 11-15.