

УДК 665.35; 54.062

UDC 665.35; 54.062

05.00.00 Технические науки

Technical Sciences

**СРАВНИТЕЛЬНАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА  
ИЗВЕСТНЫХ И РАЗРАБОТАННОГО  
СПОСОБОВ ОПРЕДЕЛЕНИЯ МАССОВОЙ  
ДОЛИ ОЛЕИНОВОЙ КИСЛОТЫ В МАСЛЕ  
СЕМЯН ПОДСОЛНЕЧНИКА**

**COMPARATIVE CHARACTERISTICS OF  
KNOWN AND DEVELOPED METHODS OF  
DETERMINING THE MASS FRACTION OF  
OLEIC ACID IN THE SEED OIL OF SUNFLOWER**

Агафонов Олег Сергеевич  
к.т.н., РИНЦ SPIN-код: 2906-7410

Agafonov Oleg Sergeevich  
Candidate of Technical Sciences, RSCI SPIN-code:  
2906-7410

Прудников Сергей Михайлович  
д.т.н., профессор  
РИНЦ SPIN-код: 3081-4249

Prudnikov Sergey Mikhailovich  
Doctor of Technical Sciences, professor  
RSCI SPIN-code: 3081-4249

Витюк Борис Яковлевич  
к.т.н., РИНЦ SPIN-код: 5817-1437

Vityuk Boris Yakovlevich  
Candidate of Technical Sciences, RSCI SPIN-code:  
5817-1437

Зверев Леонид Вячеславович  
к.х.н., РИНЦ SPIN-код: 5873-7780  
*ФГБНУ «Всероссийский научно-исследовательский  
институт масличных культур имени В. С.  
Пустовойта», Россия, 350038,  
г. Краснодар, ул. Филатова, 17  
sacred\_jktu@bk.ru*

Zverev Leonid Vyacheslavovich  
Candidate of Chemical Sciences, RSCI SPIN-code:  
5873-7780  
*FSBSI «All-Russian research Institute of oil crops named  
after V. S. Pustovoit», Russia, 350038,  
Krasnodar, st. Filatova, 17  
sacred\_jktu@bk.ru*

Викторова Елена Павловна  
д.т.н., профессор  
РИНЦ SPIN-код: 9599-4760

Victorova Elena Pavlovna  
Doctor of Technical Sciences, professor  
RSCI SPIN-code: 9599-4760

Руснак Глеб Витальевич  
РИНЦ SPIN-код: 7475-6621  
*ФГБНУ «Краснодарский научно-  
исследовательский институт хранения и  
переработки сельскохозяйственной продукции»,  
Россия, 350072, г. Краснодар, ул. Тополиная аллея,  
д.2  
kisp@kubannet.ru*

Rusnak Gleb Vitalyevich  
RSCI SPIN-code: 7475-6621  
*FSBSI «Krasnodar Research Institute of Agricultural  
Products Storage and Processing», Russia,  
350072, Krasnodar, st. Topolinaya alleya, 2  
kisp@kubannet.ru*

В последние десятилетия в России увеличивается спрос на высокоолеиновое подсолнечное масла, а, следовательно, и на сырье, из которого его получают – высокоолеиновые семена подсолнечника. Существующие в настоящее время методы контроля массовой доли олеиновой кислоты в масле семян подсолнечника имеют существенные недостатки, вследствие чего остро встает вопрос разработки экспресс- способов контроля массовой доли олеиновой кислоты. В работе приводятся результаты определения массовой доли олеиновой кислоты в масле семян подсолнечника, полученные с применением известных способов (ГЖХ и рефрактометрическим) и разработанным способом на основе метода ЯМР. Разработанный способ определения массовой доли олеиновой кислоты в

In recent decades, Russia has increased the demand for high oleic sunflower oil and, consequently, for the raw material from which it is derived – high oleic sunflower seeds. Currently existing methods of control of mass fraction of oleic acid in the seed oil of sunflower, have significant drawbacks, due to which sharply raises the question of the development of the Express methods of control of mass fraction of oleic acid. The study presents the results of determining the mass fraction of oleic acid in the oil of sunflower seeds, obtained by known methods (GC and ri), and developed a method based on NMR. The developed method of determining the mass fraction of oleic acid in sunflower seed oil has a number of advantages compared with the known: is not destructive (does not require the extraction of oil from seeds), does not require special sample preparation excludes the use of toxic chemicals, the analysis duration

масле семян подсолнечника имеет ряд преимуществ по сравнению с известными: является не разрушающим (не требует извлечения масла из семян), не требует проведения специальной пробоподготовки, исключает применение токсичных химических реактивов, продолжительность анализа составляет 5 минут, обеспечивает высокую представительность пробы, а простота и автоматизация процесса анализа снижает требования к квалификации персонала лаборатории. Разработанный способ определения массовой доли олеиновой кислоты в масле семян подсолнечника можно осуществлять одновременно с определением масличности и влажности семян на серийно выпускаемых анализаторах АМВ-1006М, которые в настоящее время внедрены более чем на 250 предприятиях масложировой отрасли

Ключевые слова: ВЫСОКООЛЕИНОВЫЕ СЕМЕНА ПОДСОЛНЕЧНИКА, ВЫСОКООЛЕИНОВОЕ МАСЛО, МАССОВАЯ ДОЛЯ ОЛЕИНОВОЙ КИСЛОТЫ, МЕТОД ЯДЕРНО-МАГНИТНОЙ РЕЛАКСАЦИИ

is 5 minutes, ensuring high representativeness of the sample, and the simplicity and automation of the analysis process reduces the requirements for qualifications of laboratory personnel. The developed method of determining the mass fraction of oleic acid in the oil of sunflower seeds can be carried out simultaneously with the determination of oil and moisture content of seeds on commercially available analyzers, but I hope it 1006M, which is currently applied at more than 250 companies of oil and fat industry

Keywords: HIGH-OLEIC SUNFLOWER, HIGH OLEIC OIL, MASS FRACTION OF OLEIC ACID, METHOD OF NUCLEAR MAGNETIC RELAXATION

Подсолнечник – одна из важнейших масличных культур в мире. Основными потребителями подсолнечного масла является население Европейских стран и России, в которой оно является традиционным. Следует отметить, что Россия является одним из крупнейших производителей семян подсолнечника и, соответственно, подсолнечного масла [1].

Обладая высокой энергетической ценностью, подсолнечное масло является главным источником биологически активных веществ в рационе питания: моно- и полиненасыщенных жирных кислот, а также жирорастворимых витаминов. В этом аспекте наиболее перспективными в настоящее время являются сорта и гибриды семян подсолнечника с высокой массовой долей олеиновой кислоты. По жирнокислотному составу высокоолеиновое подсолнечное масло близко к оливковому, а по стоимости значительно дешевле последнего. Кроме этого, такое масло обладает рядом технологических свойств, выгодно отличающих его от традиционного подсолнечного масла.

Олеиновая кислота является одной из основных жирных кислот, входящих в состав масла семян подсолнечника. Массовая доля олеиновой кислоты в масле семян подсолнечника различных сортов и гибридов может колебаться в широких пределах от 10-30% (традиционный жирнокислотный состав) до 80-92% (высокоолеиновые). Повышенная массовая доля олеиновой кислоты в подсолнечном масле значительно улучшает его потребительские свойства.

Посевные площади под высокоолеиновым подсолнечником за последнее десятилетие во всем мире увеличились практически в два раза и составляют, по разным источникам, от 10 до 15% от общей посевной площади подсолнечника. Во Франции данный показатель уже превышает 60%, в Испании – 30%. На сегодняшний день основными производителями высокоолеинового подсолнечника являются США и страны Европы.

Если же рассматривать посевы высокоолеинового подсолнечника в России, то они составляют в настоящее время менее 1% от всех посевных площадей подсолнечника (примерно 100 тыс. га). Прогнозируется, что к 2020 году посевные площади высокоолеинового подсолнечника в России достигнут 20% от общего количества посевных площадей данной культуры.

Сдерживает распространение высокоолеинового подсолнечника в нашей стране некоторые особенности технологии его возделывания, а также отсутствие экспрессных способов контроля массовой доли олеиновой кислоты в масле семян.

Массовая доля олеиновой кислоты в масле семян подсолнечника обусловлена, прежде всего, генетическими особенностями растений и условиями выращивания. Так, пониженные температуры окружающей среды в период маслообразования и нарушение технологии возделывания приводят к значительному снижению массовой доли олеиновой кислоты в масле семян.

Учитывая это, остро встает вопрос оперативного контроля массовой доли олеиновой кислоты в масле семян подсолнечника. Такой контроль необходим на всех этапах его производства, начиная от контроля качества семенного материала, заготовки, хранения и заканчивая переработкой на маслодобывающих предприятиях. Важен данный вопрос и для предприятий, занимающихся селекционной и семеноводческой деятельностью.

До последнего времени существовало два метода определения массовой доли олеиновой кислоты в масле семян подсолнечника: метод газожидкостной хроматографии (ГЖХ) и рефрактометрический метод. Указанные методы утверждены в ранге государственных стандартов, при этом первая методика является арбитражной, а вторая используется для заготавливаемых семян и не может использоваться для проведения анализов семян подсолнечника при производстве подсолнечного масла [2, 3].

В настоящее время в ФГБНУ «ВНИИ масличных культур» разработан и проходит производственные испытания экспресс-способ определения массовой доли олеиновой кислоты в масле семян подсолнечника на основе метода ЯМР. Одним из достоинств разработанного способа является то, что для его реализации возможно применение серийно выпускаемых и широко используемых в масложировой отрасли страны ЯМР-анализаторов масличности и влажности АМВ-1006М после их незначительной модернизации [4, 5].

В таблице 1 представлены сравнительные характеристики известных и разработанного способов определения массовой доли олеиновой кислоты в масле семян подсолнечника. Как видно из данных, представленных в таблице 1, известные и разработанный способы имеют свои особенности.

Рассматриваемые способы отличаются диапазоном определения массовой доли олеиновой кислоты в масле семян подсолнечника.

Максимальный диапазон обеспечивается хроматографическим методом. Диапазон измерения рефрактометрического метода (58-84%) объясняется тем, что он разрабатывался для предприятий, занимающихся селекцией и семеноводством высокоолеиновых семян подсолнечника (во время его внедрения этот диапазон был достаточным).

Таблица 1 – Сравнительные характеристики способов определения массовой доли олеиновой кислоты в масле семян подсолнечника

Наименование характеристики	Значение характеристики		
	Хроматографический (ГОСТ 31663-2012)	Рефрактометрический (ГОСТ 28238-89)	ЯМР (разработанный)
Диапазон измерения массовой доли олеиновой кислоты, %	0÷100	58-84	30-90%
Диапазон массовой доли фосфолипидов в масле, %	Не нормируется	Не более 0,4	Не нормируется
Диапазон массовой доли неомыляемых веществ в масле, %	Не нормируется	Не более 0,3	Не нормируется
Время проведения анализа, мин.	240	30	5
Пробоподготовка	Извлечение масла из семян, метилирование	Подсушивание при влажности более 12%, извлечение масла из семян	Не требуется
Область применения методики	Нет ограничений	Не распространяется на пищевое растительное масло	Нет ограничений
Температура образца, °С	(22,5±7,5)	(20±0,2)	(23±3)
Расходные материалы	Требуются	Требуются	Не требуются
Квалификация персонала	Высокая	Высокая	Не имеет значения
Воспроизводимость, % не более	3 абс.	3,0 абс.	5,0 абс.

В настоящее время существуют сорта и гибриды подсолнечника, в которых массовая доля олеиновой кислоты в масле более 85 % и может достигать значений 90 %.

Для способа определения массовой доли олеиновой кислоты на основе ЯМР был выбран диапазон от 30 до 90% массовой доли олеиновой

кислоты в масле семян. Это объясняется тем, что, в первую очередь, этот способ разрабатывался для предприятий - заготовителей семян подсолнечника, как оценочный, чтобы дифференцировать принимаемые семена подсолнечника с учетом массовой доли олеиновой кислоты в масле семян, так как от этого зависит их стоимость. Кроме того, для высокоолеинового подсолнечника требуется отдельное хранение и переработка с целью исключения смешивания с традиционным подсолнечником.

Следует отметить тот факт, что в первых двух способах для определения массовой доли олеиновой кислоты используется масло, извлеченное и отфильтрованное из анализируемой пробы семян, в то время, как разработанный способ является неразрушающим, что особенно важно для селекционеров. Кроме того, разработанный способ обеспечивает высокую представительность пробы (анализируется 5 проб по 25 см<sup>3</sup>, отобранных из одного образца), что также является немаловажным фактором.

Кроме того, метод ГЖХ требует дополнительной пробоподготовки с использованием токсичных реактивов (метилового спирта), расходных материалов и высокой квалификации обслуживающего персонала.

При проведении анализов хроматографическим способом температура окружающей среды (пробы) может находиться в диапазоне от 15 до 30°C, в то время, как при применении рефрактометрического способа температура оказывает существенное влияние на результаты анализов и должна быть  $(20 \pm 0,2)^\circ\text{C}$ .

В разработанном способе на основе метода ЯМР температура пробы может находиться в диапазоне от 20 до 26°C, при этом результаты измерений будут находиться в пределах указанной погрешности измерений, благодаря встроенной температурной коррекции.

Следует отметить, что экспресс-способ на основе метода ЯМР разрабатывался как оценочный для снижения количества анализов, выполняемых по арбитражной методике, в силу ее сложности и длительности. Как показали практические испытания, применение разработанного способа определения массовой доли олеиновой кислоты в масле семян подсолнечника на основе метода ЯМР позволяет сократить количество анализов с применением ГЖК минимум на 70 %.

Для проведения сравнительных измерений были отобраны образцы семян подсолнечника, выращенные в разных регионах России (Краснодарский и Ставропольский края, Воронежская, Ростовская, Самарская, Оренбургская и Саратовская области). Семена подсолнечника отбирались таким образом, чтобы обеспечить максимальный диапазон массовой доли олеиновой кислоты в исследуемых образцах. После чего отобранные 15 проб с различной массовой долей олеиновой кислоты в диапазоне 16-87 % были разделены на две части.

Одна часть анализировалась на заводе в Оренбургской области, где в качестве контрольного для определения массовой доли олеиновой кислоты использовался хроматографический способ [2].

Вторая часть была отправлена на завод растительных масел в Воронежской области, где в качестве контрольного использовался рефрактометрический способ с выборочными анализами в независимой лаборатории с применением ГЖХ [3].

На всех предприятиях использовался модернизированный ЯМР-анализатор масличности и влажности масличных культур АМВ-1006М со специально доработанным программным обеспечением, позволяющим не только определять массовую долю масла и влаги в семенах подсолнечника, но и одновременно определять массовую долю олеиновой кислоты, содержащейся в масле семян. Кроме этого, в данном анализаторе предусматривается возможность автоматической коррекции результатов

измерения массовой доли олеиновой кислоты в масле семян в зависимости от температуры пробы.

В подготовленных пробах определялась массовая доля олеиновой кислоты в масле семян подсолнечника по методике ЯМР, затем в каждой из проб определялась массовая доля олеиновой кислоты в масле семян подсолнечника контрольным способом, применяемым на предприятии.

В таблице 2 приведены результаты определения массовой доли олеиновой кислоты в масле семян подсолнечника известными и разработанным способами.

Таблица 2 - Сравнительные результаты определения массовой доли олеиновой кислоты в масле семян подсолнечника

Образец	Массовая доля олеиновой кислоты, %			
	Оренбургская область		Воронежская область	
	ГЖХ	ЯМР	Рефрактометрический	ЯМР
1	28	25	30	23
2	82	84	83	85
3	83	83	83	84
4	82	80	79	78
5	64	66	62	64
6	85	82	84	82
7	67	71	69	68
8	30	33	Не определяется	31
9	70	68	69	70
10	88	90	85	89
11	88	89	88	90
12	16	16	Не определяется	17
13	87	87	89	85
14	87	83	93	88
15	51	53	58	50

Из данных, представленных в таблице 2, видно, что среднее отклонение метода ЯМР от ГЖХ составляет  $\pm 2,5\%$ , а от рефрактометрического метода  $\pm 4\%$ , но при этом следует учитывать, что при сравнении рефрактометрического метода с методом ГЖХ (являющимся арбитражным) отклонение составляет  $\pm 3,1\%$ . Это говорит о достаточно высокой точности результатов, полученных методом ЯМР.

Таким образом, разработанный способ определения массовой доли олеиновой кислоты в масле семян подсолнечника сравним по погрешности с применяемым в настоящее время арбитражным хроматографическим способом и значительно превосходит по данному показателю рефрактометрический способ. Учитывая это, разработанный способ определения массовой доли олеиновой кислоты в масле семян подсолнечника на основе метода ЯМР можно применять в качестве оценочного.

Разработанный способ определения массовой доли олеиновой кислоты в масле семян подсолнечника имеет следующие достоинства: является не разрушающим (не требует извлечения масла из семян), не требует проведения специальной пробоподготовки, исключает применение токсичных химических реактивов, продолжительность анализа составляет 5 минут, обеспечивает высокую представительность пробы, а простота и автоматизация процесса анализа снижает требования к квалификации персонала лаборатории.

Кроме этого, следует отметить, что определение массовой доли олеиновой кислоты в масле семян подсолнечника можно осуществлять одновременно с определением масличности и влажности на серийно выпускаемых анализаторах АМВ-1006М, которые в настоящее время внедрены более, чем на 250 предприятиях масложировой отрасли.

### Литература

1. <http://www.agrochart.com/ru> -Статистика производства растительных масел
2. ГОСТ 30418-96. Масла растительные. Метод определения жирнокислотного состава.– Минск: Межгосударственный совет по стандартизации, метрологии и сертификации: Белорус.гос. ин-т стандартизации и сертификации, 2012. – 7с.
3. ГОСТ 28238-89. Подсолнечник. Метод определения массовой доли олеиновой кислоты по показателю преломления масла.– Москва: Изд. Стандартиформ, 2006. – 7с.
4. Применение метода ЯМР для определения содержания олеиновой кислоты в масле семян подсолнечника/ Агафонов О. С. [и др.]// Материалы 18 Международной научно-практической конференции, посвященной памяти В. М. Горбатова «Развитие

биологических и постгеномных технологий для оценки качества сельскохозяйственного сырья и создания продуктов здорового питания», 9-10 декабря, 2015. - С.24-27.

5. Высокоолеиновый подсолнечник и современные методы контроля содержания олеиновой кислоты / О. С. Агафонов [и др.]//Минск: Пищевая промышленность: наука и технология. №4(22).- 2015.- С. 91-94.

## References

1. <http://www.agrochart.com/ru> - Statistika proizvodstva rastitel'nyh masel
2. GOST 30418-96. Masla rastitel'nye. Metod opredeleniya zhirnokislотного состава.– Минск: Mezhdunarstvennyj sovet po standartizacii, metrologii i sertifikacii: Belorus.gos. int standartizacii i sertifikacii, 2012. – 7p.
3. GOST 28238-89. Podsolnechnik. Metod opredeleniya massovoj doli oleinovej kisloty po pokazatelyu prelomleniya masla.– Moskva: Izd. Standartinform, 2006. – 7p.
4. Primenenie metoda YAMR dlya opredeleniya sodержaniya oleinovej kisloty v masle semyan podsolnechnika/ Agafonov O. S. [i dr.]// Materialy 18 Mezhdunarodnoj nauchno-prakticheskoy konferencii, posvyashchennoj pamyati V. M. Gorbatova «Razvitie biologicheskikh i postgenomnyh tekhnologij dlya ocenki kachestva sel'skohozyajstvennogo syr'ya i sozdaniya produktov zdorovogo pitaniya», 9-10 dekabrya, 2015. - P.24-27.
5. Vysokooleinovyj podsolnechnik i sovremennye metody kontrolya sodержaniya oleinovej kisloty / O. S. Agafonov [i dr.]//Minsk: Pishchevaya promyshlennost': nauka i tekhnologiya. №4(22).- 2015.- P. 91-94.