

УДК 665.35; 54.062

UDC 665.35; 54.062

05.00.00 Технические науки

Technical Sciences

**ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ
ТЕМПЕРАТУРЫ НА СРЕДНЕВЗВЕШЕННОЕ
ВРЕМЯ СПИН-СПИНОВОЙ РЕЛАКСАЦИИ
ПРОТОНОВ, СОДЕРЖАЩИХСЯ В МАСЛЕ
СЕМЯН ЛЬНА**

**THE STUDY OF TEMPERATURE INFLUENCE
ON THE WEIGHTED AVERAGE TIME SPIN-
SPIN RELAXATION OF PROTONS
CONTAINED IN THE FLAX SEED OIL**

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

Склярков Сергей Васильевич
РИНЦ SPIN-код: 8860-3514
*ФГБНУ «Всероссийский научно-исследовательский
институт масличных культур имени В. С.
Пустовойта», Россия, 350038,
г. Краснодар, ул. Филатова, 17
sacred_jktu@bk.ru*

Sklyarov Sergey Vasilievich
RSCI SPIN-code: 8860-3514
*FSBSI «All-Russian research Institute of oil crops
named after V. S. Pustovoit», Russia, 350038,
Krasnodar, Filatova, 17
sacred_jktu@bk.ru*

Викторова Елена Павловна
д.т.н., профессор
РИНЦ SPIN-код: 9599-4760
*ФГБНУ «Краснодарский научно-
исследовательский институт хранения и
переработки сельскохозяйственной продукции»,
Россия, 350072, г. Краснодар, ул. Тополиная аллея,
д.2
kisp@kubannet.ru*

Victorova Elena Pavlovna
Doctor of Technical Sciences, professor
RSCI SPIN-code: 9599-4760
*FSBSI «Krasnodar Research Institute of Agricultural
Products Storage and Processing», Russia,
350072, Krasnodar, Topolinaya alleya, 2
kisp@kubannet.ru*

Для определения массовой доли линоленовой кислоты в масле семян льна авторами разработан экспресс-способ на основе импульсного метода ядерно-магнитного резонанса с применением ЯМР-анализаторов низкого разрешения. Способ имеет ряд существенных преимуществ по сравнению с известным способом на основе хроматографического метода определения массовой доли линоленовой кислоты в масле, выделенном из семян льна, а именно, не требует дополнительной пробоподготовки (извлечение масла растворителем), исключает применение токсичных химических реагентов, требует значительно меньших затрат времени на проведение одного анализа, высокоавтоматизированный, а также исключает влияние человеческого фактора на результаты исследований. Способ основывается на выявленной корреляционной зависимости между средневзвешенном времени спин-спиновой релаксации протонов, содержащихся в триацилглицеринах масла семян льна, и массовой долей линоленовой кислоты в масле семян при температуре 23°C. В статье приведены результаты исследования влияния температуры на

To determine the mass fraction of linolenic acid in flax seed oil the authors developed a rapid method based on the pulse method of nuclear magnetic resonance with the use of NMR analyzers low resolution. This method has some significant advantages compared with the known method on the basis of chromatographic method for the determination of the mass fraction of linolenic acid in the oil extracted from the seeds of flax, namely, does not require additional sample preparation (extracting oil by solvent), eliminates the use of toxic chemicals, requires a much lower investment of time to conduct a single analysis, highly automated, and eliminates the influence of human factor on the research results. The method is based on the revealed correlation between the weighted average time spin-spin relaxation of protons contained in the triacylglycerols of the oil of the flax seed, and a mass fraction of linolenic acid in the seed oil at a temperature of 23°C. In article results of research of influence of temperature on the weighted average time spin-spin relaxation of protons contained in the flax seed oil. Installed directly proportional linear relationship between the temperature of flax seeds and measured the average time spin-spin relaxation of protons oil contained in the flax seeds with the

средневзвешенное время спин-спиновой релаксации протонов, содержащихся в масле семян льна. Установлена прямопропорциональная линейная зависимость между температурой семян льна и измеренным значением средневзвешенного времени спин-спиновой релаксации протонов масла, содержащегося в семенах льна с коэффициентом корреляции 0,930, при этом изменение температуры анализируемой пробы семян льна на 1°C приводит к изменению коэффициента Kt на 0,011. Разработана методика температурной коррекции измеренных значений средневзвешенного времени спи-спиновой релаксации протонов масла семян льна, позволяющая получать результаты с заданной точностью в диапазоне температур от 20 до 26 °C

correlation coefficient is 0,930, the temperature change of the sample of seeds at 1 ° C leads to the change of the coefficient is 0.011 kt. The developed method accuracy in the temperature range from 20 to 26 °C

Ключевые слова: СЕМЕНА ЛЬНА, СРЕДНЕВЗВЕШЕННОЕ ВРЕМЯ СПИН-СПИНОВОЙ РЕЛАКСАЦИИ, ЯДЕРНО-МАГНИТНЫЙ РЕЗОНАНС (ЯМР), ПРОТОН, ЖИРНЫЕ КИСЛОТЫ, ЛИНОЛЕНОВАЯ КИСЛОТА

Keywords: FLAX SEEDS, WEIGHTED AVERAGE TIME, SPIN-SPIN RELAXATION, NUCLEAR MAGNETIC RESONANCE, PROTONS, FATTY ACIDS

Doi: 10.21515/1990-4665-131-043

В ходе проведенных ранее исследований был разработан неразрушающий экспрессный инструментальный способ определения массовой доли линоленовой кислоты в масле семян льна на основе импульсного метода ядерного магнитного резонанса (ЯМР) [1,2].

Разработанный способ имеет ряд существенных преимуществ по сравнению с известным способом на основе хроматографического метода определения массовой доли линоленовой кислоты в масле, выделенном из семян льна, а именно, не требует дополнительной пробоподготовки (извлечение масла растворителем), исключает применение токсичных химических реагентов, требует значительно меньших затрат времени на проведение одного анализа, высокоавтоматизированный, а также исключает влияние человеческого фактора на результаты исследований [1,2].

Разработанный способ основывается на выявленной корреляционной зависимости между релаксационными характеристиками протонов, содержащихся в триацилглицеринах масла семян льна, и

массовой долей линоленовой кислоты в масле семян. В качестве аналитического параметра в разработанном способе выбран обобщающий показатель - средневзвешенное время спин-спиновой релаксации ($T_{2\text{ ср.взв.}}$), которое рассчитывали по следующей формуле

$$\frac{100}{T_{\text{ср.взв.}}} = \sum_{i=1}^n \frac{A_i}{T_{2i}}, \quad (1)$$

где $N=3$ – число компонент в сигнале ЯМР протонов масла, содержащегося в семенах льна;

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

T_{2i} – время спин-спиновой релаксации протонов i -ой компоненты, выраженное в миллисекундах (мс).

На рисунке 1 представлен градуировочный график для определения массовой доли линоленовой кислоты в масле семян льна при температуре 23°C.

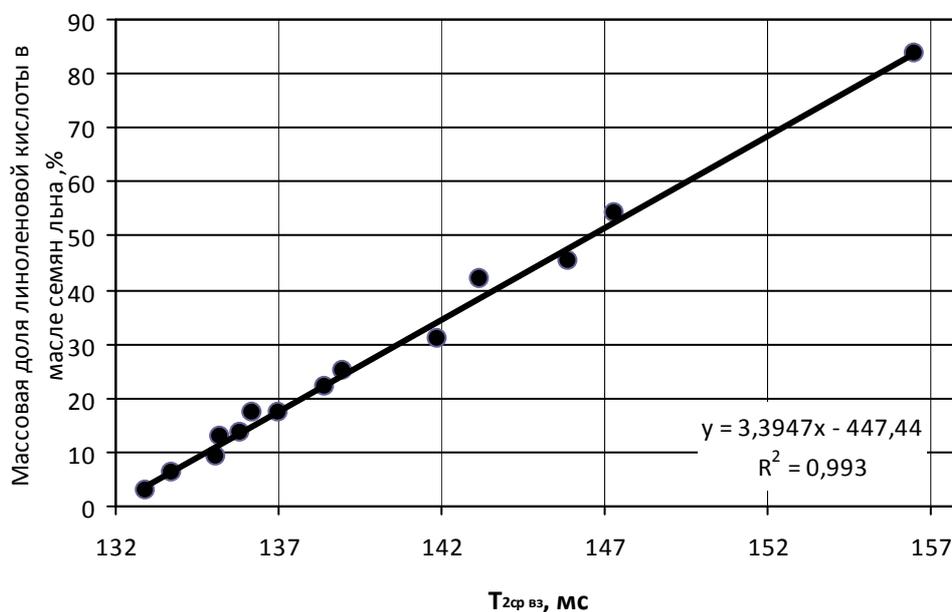


Рисунок 1 - Градуировочный график для определения массовой доли линоленовой кислоты в масле семян льна при температуре 23°C

Известно, что огибающая сигналов спинового эха протонов, содержащихся в растительных маслах, имеет многокомпонентный

характер [3]. Процессы, происходящие в растительных маслах можно описать, основываясь на положениях существующих представлений о структуре расплавов органических веществ. Согласно этим положениям, среди хаотически расположенных молекул триацилглицеринов масла непрерывно возникают и разрушаются ассоциаты, структура которых напоминает структуру кристаллической решётки («сиботаксические» группы). С повышением температуры происходит разрушение сиботаксических групп, так как вследствие увеличивающегося теплового движения молекул тенденция образования кристаллической структуры снижается, следовательно, изменяются и ядерно-магнитные релаксационные характеристики системы.

Кроме этого, способность различных триацилглицеринов масел образовывать сиботаксические группы при одинаковой температуре определяется и особенностями их жирнокислотного состава.

Целью исследования является изучение влияния температуры семян льна с различной массовой долей линоленовой кислоты на средневзвешенное время спин-спиновой релаксации протонов триацилглицеринов масла, содержащегося в семенах льна.

Исследования проводились на центральной экспериментальной базе (ЦЭБ) ВНИИМК г. Краснодар в 2015–2017 гг. Жирнокислотный состав масла семян льна определяли на хроматографе «Хроматэк-Кристалл 5000», масличность и влажность семян льна, а также ядерно-магнитные релаксационные характеристики определяли на ЯМР-анализаторе АМВ-1006М.

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

протонов масла семян льна использовали специальное программное обеспечение [4].

Исходя из цели исследования, были подготовлены три образца семян льна с различной массовой долей линоленовой кислоты в масле семян.

Характеристики исследуемых образцов семян льна представлены в таблице 1.

Таблица 1 - Характеристики исследуемых образцов семян льна

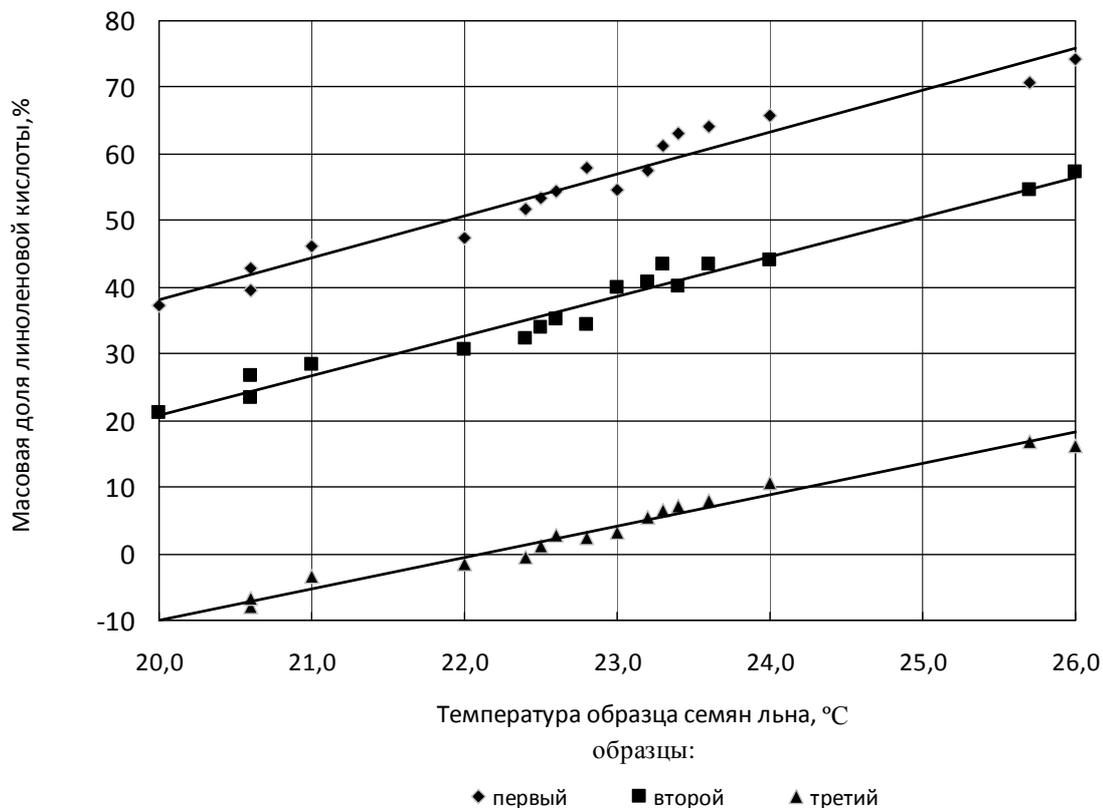
№ образца	Наименование и значение показателя		
	Масличность, %	Влажность, %	Массовая доля линоленовой кислоты, % от общей суммы жирных кислот
1	45,1	5,2	58
2	41,7	5,2	38
3	42,4	5,2	3

Как видно из данных, представленных в таблице 1, отобранные для исследования образцы семян льна значительно отличаются по масличности и массовой доле линоленовой кислоты, но имеют одинаковую влажность.

Отобранные образцы термостатировали при температурах в диапазоне от 20°C до 26°C в течение 2 часов, а затем измеряли средневзвешенное время спин-спиновой релаксации протонов, содержащихся в масле семян льна. Измерения проводили в трех повторностях, после чего рассчитывали среднее значение.

На рисунке 2 представлены графики изменения измеренных значений средневзвешенного времени спин-спиновой релаксации протонов триацилглицеринов масла, содержащихся в семенах льна, с различным

содержанием линоленовой кислоты в диапазоне температур от 20 °С до 26 °С.



Р

Рисунок 2 - Изменение измеренного значения массовой доли линоленовой кислоты в зависимости от температуры анализируемого образца семян льна

Из графиков, приведенных на рисунке 2, видно, что между измеренным значением массовой доли линоленовой кислоты в масле семян льна и температурой семян наблюдается линейная зависимость. Изменение температуры анализируемого образца на 1 °С приводит к изменению измеренного значения массовой доли линоленовой кислоты, в среднем, на 6 %, при этом указанная зависимость отмечена для всех исследуемых образцов семян льна.

Это объясняется тем, что при снижении температуры увеличивается количество молекул триацилглицеринов, образующих ассоциаты, с более высокой степенью связанности молекул. При повышении температуры происходит их интенсивное разрушение, о чем свидетельствует

увеличение средневзвешенного времени спин-спиновой релаксации протонов триацилглицеринов масла, содержащихся в семенах.

Таким образом, с целью исключения дополнительных погрешностей, связанных с отличием температуры анализируемых семян от 23 °С, необходимо разработать коррекцию измеренных результатов по температуре.

Учитывая, что аналитическим параметром для определения массовой доли линоленовой кислоты является средневзвешенное время спин-спиновой релаксации протонов масла, содержащихся в семенах, на следующем этапе исследовали влияние температуры на указанную характеристику.

С этой целью был рассчитан коэффициент K_t , показывающий во сколько раз средневзвешенное время спин-спиновой релаксации при фактической температуре ($T_{2\text{ срвз}}$), отличается от средневзвешенного времени спин-спиновой релаксации при температуре 23°С ($T_{2\text{ срвз } 23}$).

На рисунке 3 представлен график зависимости коэффициента K_t , от температуры.

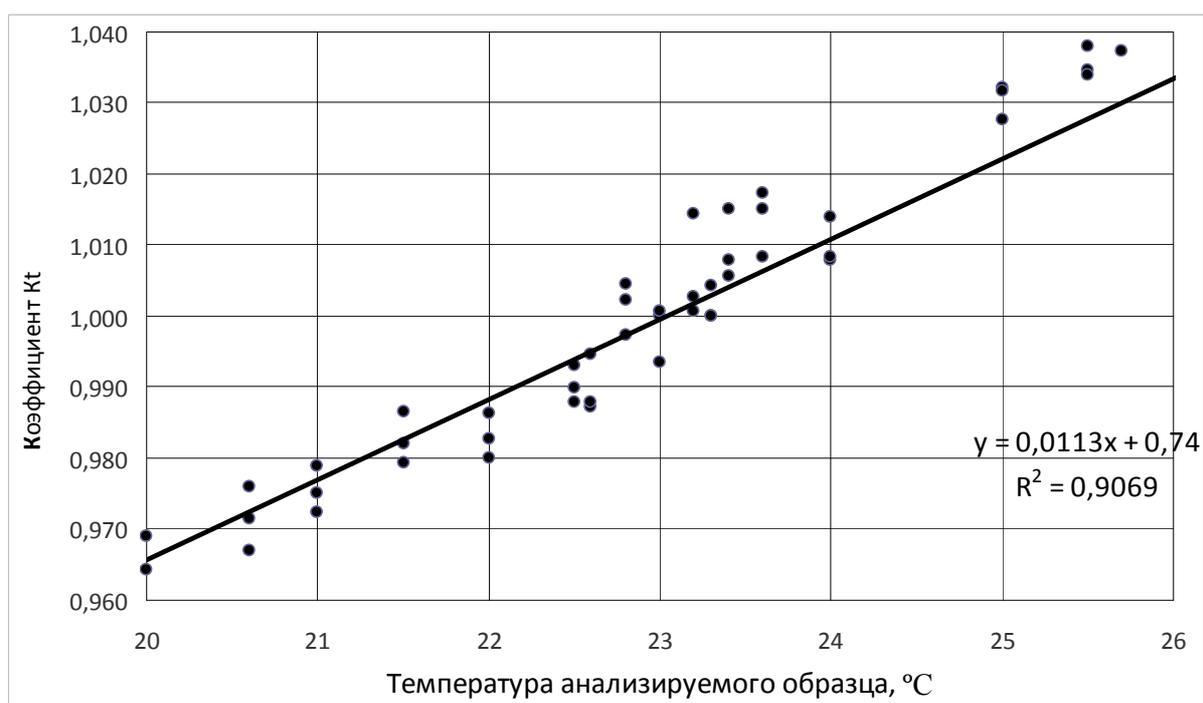


Рисунок 3 -Зависимость между температурой анализируемых семян льна с различной массовой долей линоленовой кислоты и коэффициентом K_t

В результате обработки данных, представленных на рисунке 3, было установлено, что средневзвешенное время спин-спиновой релаксации протонов триацилглицеринов, содержащихся в масле семян, описывается прямопропорциональной линейной зависимостью с коэффициентом корреляции 0,930, при этом изменение температуры анализируемой пробы семян на 1°C приводит к изменению коэффициента K_t на 0,011.

Следовательно, зная температуру анализируемых семян льна, можно корректировать измеренное средневзвешенное время спин-спиновой релаксации, то есть исключать дополнительную погрешность, вносимую влиянием температуры на средневзвешенное время спин-спиновой релаксации протонов масла семян льна.

В модернизированном ЯМР-анализаторе АМВ-1006М предусмотрена возможность подключения внешнего датчика температуры, при этом измерение температуры осуществляется автоматически через заданные промежутки времени.

На основании выявленной зависимости (рисунок 3) была разработана температурная коррекция результатов измерения массовой доли линоленовой кислоты в масле семян льна на основе импульсного метода ЯМР.

В таблице 2 представлен результат измеренных значений массовой доли линоленовой кислоты в масле семян льна в диапазоне температур от 20 до 26°C.

На основании выявленной зависимости разработана методика температурной коррекции измеренных результатов средневзвешенного времени спин-спиновой релаксации протонов масла семян льна, которая позволила значительно расширить температурный диапазон измерения

массовой доли линоленовой кислоты и обеспечить высокую точность определения.

Таблица 2 - Результат измеренных значений массовой доли линоленовой кислоты в масле семян льна в диапазоне температур от 20 до 26°C

Температур а, °С	№ образца					
	первый		второй		третий	
	Массовая доля линоленовой кислоты, %	T _{2ср вз}	Массовая доля линоленовой кислоты, %	T _{2ср вз}	Массовая доля линоленовой кислоты, %	T _{2ср вз}
20,0	52	143,7	36	138,6	3	128,5
20,6	51	143,4	35	138,4	3	128,5
20,6	55	144,4	38	139,4	4	128,9
21,0	56	144,8	38	139,3	5	129,4
22,0	52	143,5	35	138,4	2	128,5
22,4	54	144,2	34	138,2	1	128,2
22,5	55	144,5	36	138,6	3	128,5
22,6	55	144,6	36	138,8	4	128,9
22,8	58	145,4	34	138,2	3	128,5
23,0	58	145,5	39	139,6	2	128,4
23,2	55	144,7	39	139,6	4	128,8
23,3	59	145,6	41	140,2	4	129,0
23,4	60	146,0	37	139,1	4	129,0
23,6	60	146,0	39	139,7	4	129,0
24,0	59	145,8	38	139,3	5	129,2
25,7	55	144,5	40	139,8	3	128,7
26,0	57	145,1	41	140,1	1	128,0

Разработанная методика позволяет значительно сократить время одного анализа за счет сокращения времени, необходимого для термостатирования, и представляет интерес для предприятий, занимающихся селекцией и заготовкой семян льна.

Следует отметить, что при этом сохраняются заявленные ранее достоинства и характеристики разработанного способа.

Литература

1. Ядерно-магнитные релаксационные характеристики протонов масла семян льна с различным жирнокислотным составом [Текст] / О.С. Агафонов [и др.] // Масличные культуры. Научно-технический бюллетень Всероссийского научно-исследовательского института масличных культур. – 2017. – № 1 (169). – С. 40 – 45.

2. Агафонов О. С. Экологически безопасный экспресс-способ оценки качества и идентификации семян льна на основе метода ЯМР. [Текст] / О.С. Агафонов, С.В. Склярков// Сборник трудов XVI Международной научно-практической конференции «Стратегические направления развития АПК стран СНГ».-27-28 февраля, г. Барнаул.- 2017. – С.449-451.

3. 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.

4. Прудников С. М. Система приема и обработки сигналов импульсных релаксометров ядерного магнитного резонанса [Текст] / С. М. Прудников, Л.В.Зверев, Т.Е.Джиоев Свидетельство об официальной регистрации программы для ЭВМ № 2001610425. Москва, 17 апреля 2001 г.

References

1. Yaderno-magnitnye relaksacionnye harakteristiki protonov masla semyan l'na s razlichnym zhirkokislotnym sostavom [Tekst] / O.S. Agafonov [i dr.] // Maslichnye kul'tury. Nauchno-tekhnicheskij byulleten' Vserossijskogo nauchno-issledovatel'skogo instituta maslichnyh kul'tur. – 2017. – № 1 (169). – S. 40 – 45.

2. Agafonov O. S. EHkologicheski bezopasnyj ehkspress-sposob ocenki kachestva i identifikacii semyan l'na na osnove metoda YAMR. [Tekst] / O.S. Agafonov, S.V. Sklyarov// Sbornik trudov XVI Mezhdunarodnoj nauchno-prakticheskoy konferencii «Strategicheskie napravleniya razvitiya APK stran SNG».-27-28 fevralya, g. Barnaul.- 2017. – S.449-451.

3. Prudnikov S.M. Nauchno-prakticheskoe obosnovanie sposobov identifikacii i ocenki kachestva maslichnyh semya i produktov ih pererabotki na osnove metoda yadernoj magnitnoj relaksacii [Tekst]: Dissertaciya ... d-ra tekhn. nauk / Prudnikov Sergej Mihajlovich. – Krasnodar, 2003. – 244 s.

4. Prudnikov S. M. Sistema priema i obrabotki signalov impul'snyh relaksometrov yadernogo magnitnogo rezonansa [Tekst] / S. M. Prudnikov, L.V.Zverev, T.E.Dzhioev Svidetel'stvo ob oficial'noj registracii programmy dlya EHVM № 2001610425. Moskva, 17 aprelya 2001 g.