

ЗАСТОСУВАННЯ МЕТОДУ ЯМР ^1H СПЕКТРОСКОПІЇ ДЛЯ ВИЗНАЧЕННЯ ВМІСТУ ОЛЕЇНОВОЇ КИСЛОТИ У ЗРАЗКАХ СОНЯШНИКОВОЇ ОЛІЇ

канд. хім. наук Ковальова С. О.,
канд. хім. наук Мазур Л. М.,
Гуцало І. В.,
Коломієць В. О.

Україна, Київ, Національний університет харчових технологій

Abstract. For a few decades, among producers, traders and processors of agricultural products, sunflower varieties containing more than 82 % of oleic acid have been becoming in popular demand. The growing popularity of high-oleic hybrids requires an increase in acreage for their cultivation. This promotes cross-pollination of hybrid and non-hybrid sunflower varieties. Therefore, the fatty acid composition of sunflower oil depends not only on the plant variety, but also on the region where it is grown. The problem of the operative quantitative determination of fatty acid composition of the oil for the purpose of its optimal use is acute. The express and non-destructive method of NMR ^1H spectroscopy based on the comparison of integrated intensities of different hydrogen signals of triacylglyceroles can be considered as a convenient alternative to chemical methods for determining fatty-acid composition of sunflower oil.

Keywords: NMR ^1H spectroscopy, oleic acid, linoleic acid, sunflower oil, high-oleic oil, TAG

Вступ. Соняшникова олія на 99,9 % складається з триацилгліцеридів, які на 97 % представлені естерами олеїнової (Омега-9) і лінолевої (Омега-6) кислот. З наведених кислот незамінна для організму людини лінолева кислота є поліненасиченою і містить два ізольовані подвійні зв'язки, розділені CH_2 угрупованням, тому у порівнянні з олеїновою кислотою вона виявляє більшу хімічну активність у реакціях окиснення і полімеризації за участю біс-алільних атомів Гідрогену. Олія з високим вмістом олеїнової кислоти (Омега-9) і відносно низьким вмістом лінолевої кислоти (Омега-6) характеризується меншою харчовою, але більшою технологічною цінністю, оскільки може зберігатися майже у 4 рази довше, є більш хімічно стійкою в умовах високих температур і в присутності окиснюючих агентів [1].

Останнім часом серед виробників, трейдерів і переробників сільськогосподарської продукції популярності набувають сорти соняшника з високим вмістом олеїнової кислоти, вміст якої становить понад 82 %, тоді як насіння звичайних сортів, згідно літературних даних, містить лише 27-40 % цієї кислоти. Крім того, високоолеїнові олії є перспективними джерелами для одержання біопалива (біодизеля) у регіонах, де вирощування рапсових культур нерентабельне. Високоолеїнова соняшникова олія стає на світовому ринку серйозним конкурентом оливкової олії, оскільки є набагато дешевшою і за хімічним складом не тільки не поступається, а й іноді є кращою за неї. Зростаюча популярність високоолеїнових гібридів призводить до збільшення посівних площей для їх вирощування. Це сприяє перехресному запилюванню гібридних і негібридних сортів соняшника, тому склад соняшникової олії залежить не тільки від сорту рослини, але і від регіону, де її вирощують. Отже, гостро постає питання швидкого визначення складу соняшникової олії з метою раціонального використання соняшникової сировини.

Метою роботи було вивчення складу триацилгліцеридів соняшникової олії методом ЯМР ^1H спектроскопії.

Матеріали і методи. Зразки олії різних сортів соняшника, ЯМР ^1H спектроскопія, метод кількісного порівняння інтегральних інтенсивностей типових сигналів гідрогеновмісних груп у ЯМР ^1H спектрах.

Результати і обговорення. Вінільні (H_v), алільні (H_a) і біс-алільні атоми Гідрогену (H_b) у спектрах ЯМР ^1H характеризуються певними значеннями хімічних зсувів, які були використані для виявлення ненасичених фрагментів молекул олеїнової і лінолевої кислот (Рис. 1).

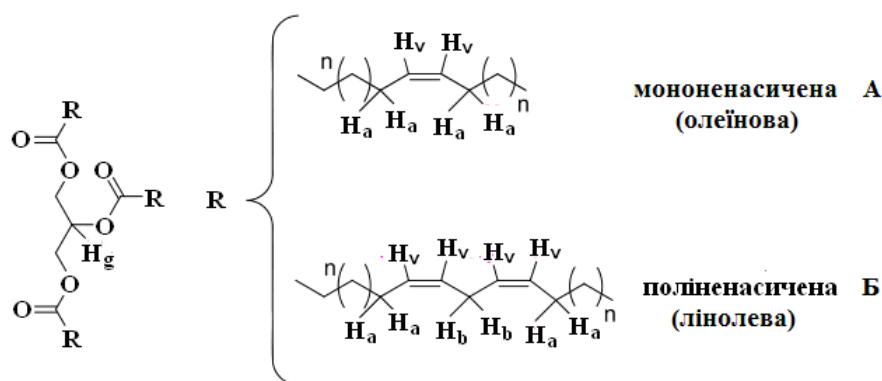


Рис. 1. Загальна будова тригліцеридів соняшникової олії

Кількісне порівняння інтегральних інтенсивностей сигналів атомів Гідрогену алільних (H_a) і біс-алільних (H_b) груп з інтенсивністю третинного (H_g) і вторинних атомів Гідрогену CH_2 груп гліцеринового фрагменту дозволяє зробити висновок про якісний і кількісний жирнокислотний склад зразків соняшникової олії. Резонансні сигнали протонів жирнокислотних залишків представлені відповідно літературним даним [2] (Табл. 1).

Таблиця 1. Хімічні зсуви протонів у ЯМР 1H спектрах

Номер	Атомне угруповання	Хімічний зсув (ppm)	
		Естери олеїнової кислоти	Естери лінолевої кислоти
1	$-CH_3$	0.82 – 0.96 (дд.)	0.82 – 0.96 (дд.)
2	$-CH_2-$	1.16 – 1.43 (м.)	1.16 – 1.43 (м.)
3	$-CH_2-C-CO_2$	1.51 – 1.70 (м.)	1.51 – 1.70 (м.)
4	$-C-CH_2-C=C-$	1.91 – 2.11 (м.)	1.91 – 2.11 (м.)
5	$-CH_2-CO_2-$	2.21 – 3.38 (м.)	2.21 – 3.38 (м.)
6	$-C=C-CH_2-C=C-$	-	2.73 – 2.83 (т.)
7	$-C-CH_2-O-CO-C$	4.08 – 4.21 (дд.)	4.08 – 4.21 (дд.)
8	$-C-CH_2-O-CO-C$	4.22 – 4.36 (дд.)	4.22 – 4.36 (дд.)
9	$-CH(-C-O-CO-C)_2$ + $C-HC=CH-C$	5.13 – 5.43 (м.)	5.13 – 5.43 (м.)

Мультиплетність сигналів: с, синглет; д, дублет; т, триплет; м, мультиплет

Проте, на практиці у одержаних спектрах часто неможливо відокремити сигнал третинного атому гідрогену H_g гліцеринового залишку від сигналів вінільних Гідрогенів H_v , тобто у спектрах інтегральна інтенсивність сигналів при 5.43 – 5.13 м. д. залежить від загальної кількості H_v і H_g атомів. Отже, для визначення кількісного співвідношення олеїнової і лінолевої кислот слід проводити порівняння інтегральних інтенсивностей сигналів H_a при 2.21 - 3.38 м. д. і H_b при 2.73 – 2.83 м. д. між собою, відносно вторинних атомів гідрогену гліцеринового фрагменту при 4.22 – 4.36 м. д. і сигналів при 5.13 – 5.43 м. д., що відповідають атомам H_v і H_g з урахуванням внеску атомів Гідрогену кожного ацильного залишку. Слід зважати, що інтегральні інтенсивності Гідрогенів CH_2 -груп гліцеринового фрагмента і алільних груп мають бути кратними 4, біс-алільних груп – 2, а груп $-CH_2-$ у α -положенні жирнокислотного залишку – 6.

На Рис. 2, представлений ЯМР 1H спектр високоолеїнової олії з насіння соняшника (зразок № 1), наданого Інститутом олійних культур Національної академії аграрних наук України. Спектр цього зразка демонструє наявність сигналів залишків переважно олеїнової кислоти, а їхня масова частка сягає майже 95 %. Вміст лінолевої кислоти, типові сигнали якої виражені дуже слабо, не перевищує 1 %.

У спектрі зразка соняшникової олії № 2 (Рис.3), крім олеїнової кислоти, добре ідентифікуються сигнали поліненасиченої лінолевої кислоти в області 2.73 – 2.83 м. д.

Порівняння інтегральних інтенсивностей сигналів біс-алільних CH_2 груп, сигналів алільних CH_2 груп при 3.21 – 2.38 м. д. з урахуванням внеску лінолевої кислоти і сигналів вторинних атомів гідрогену гліцеринового залишку призводить до висновку, що співвідношення олеїнової і лінолевої кислот у цьому зразку олії становить 9:1, тобто масова частка залишків олеїнової кислоти сягає майже 90 %.

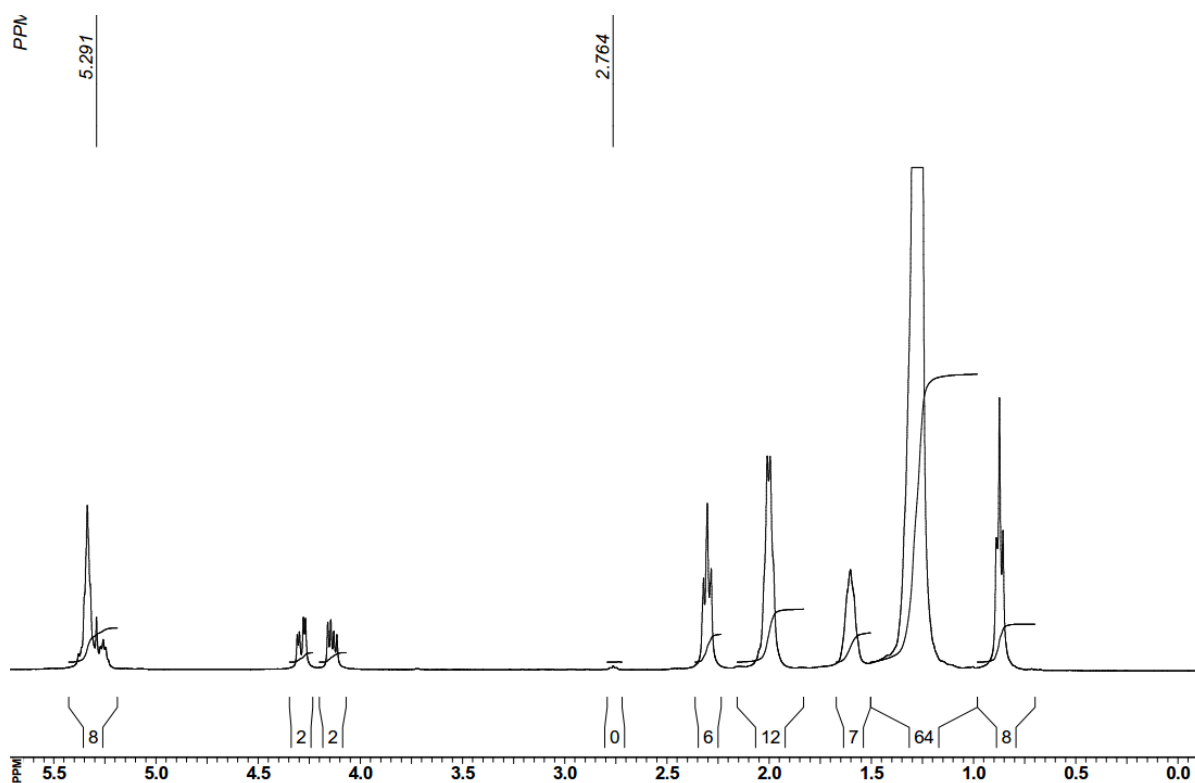


Рис. 2. Спектр ЯМР ^1H олії з насіння високоолеїнового соняшника (зразок № 1)

Аналіз ЯМР ^1H спектра соняшникової олії (зразок № 3), отриманого з насіння несортних рослин, придбаного на місцевих ринках, показує, що олеїнова і лінолева кислоти представлені у співвідношенні 1:2, тобто вміст олеїнової кислоти у цій олії є не меншим, ніж 35 %.

Слід зазначити, що наявність у олії незначної кількості фосфоліпідів суттєво не впливає на результати інтерпретації спектрів.

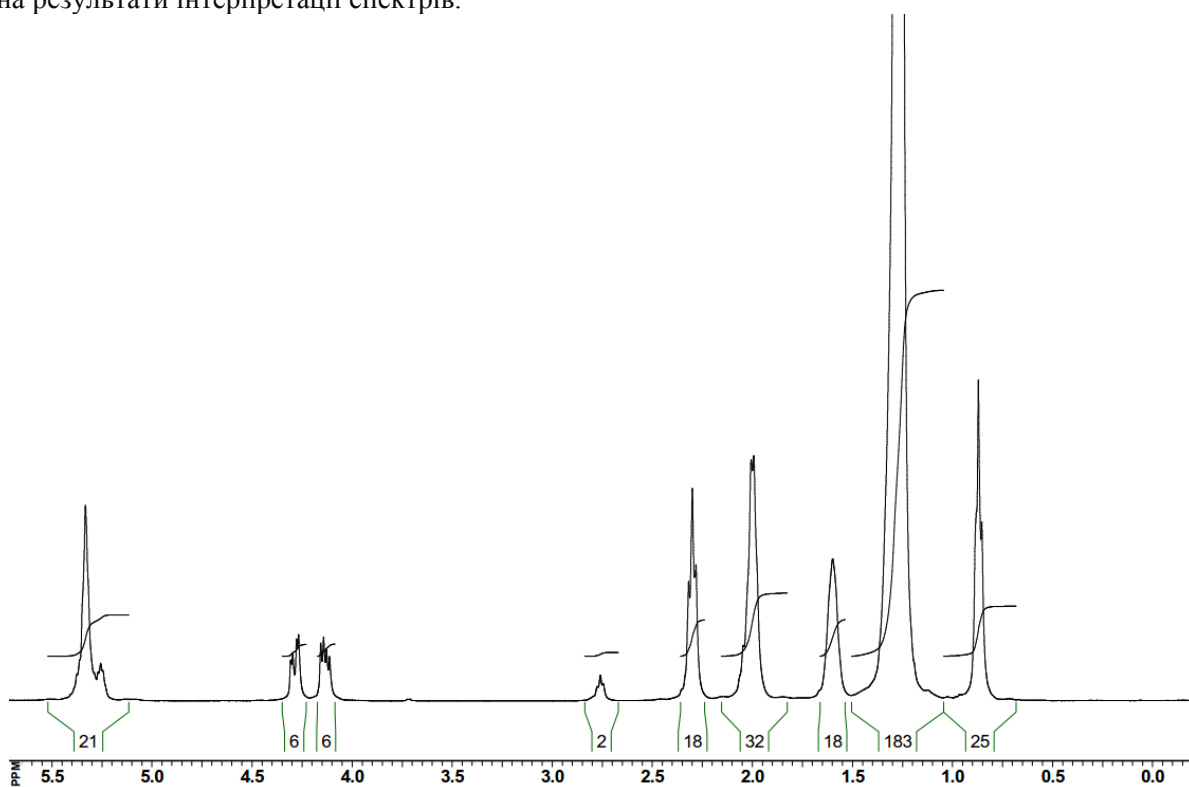


Рис. 3. Спектр ЯМР ^1H високоолеїнової олії з насіння соняшника (зразок № 2)

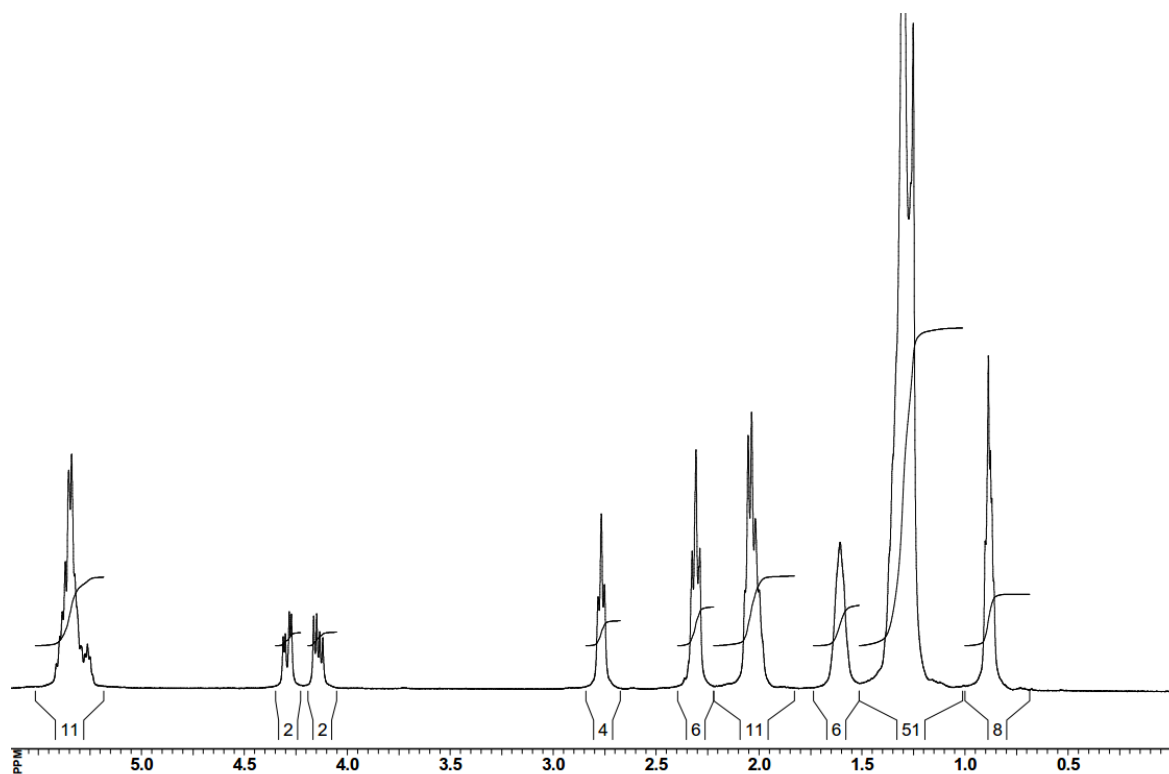


Рис. 4. Спектр ЯМР ^1H олії з насіння несортowego соняшника (зразок № 3)

Висновки. Неруйнівний і експресний метод ЯМР ^1H спектроскопії є перспективним інструментом для визначення співвідношення і масової частки олеїнової і лінолевої кислот у соняшниковій олії, яка у сучасних умовах вирощування рослин характеризується непостійним кількісним жирнокислотним складом, з метою оптимального її застосування .

ЛІТЕРАТУРА

1. Lee M. M.; Lin S. S; Annual Review of Nutrition. 2000, 20, 221.
2. Vlahov G.; Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy, 1999, 35, 341.