

Є.І. Шеманська, аспірант,

М.І.Осейко, докт. техн. наук., професор

Національний Університет Харчових Технологій

ВИКОРИСТАННЯ СПЕКТРОМЕТРИЧНИХ МЕТОДІВ ДЛЯ ДОСЛІДЖЕННЯ ФОСФОЛІПІДНИХ ПРОДУКТІВ

Визначено показники складу та якості вітчизняних фосфоліпідних продуктів, що отримані з рослинних олій. Досліджено екстракти фосфоліпідів (концентрат, емульсія). Характерне поглинання фосфоліпідів доцільно використати для методів їхньої ідентифікації та визначення фосфоліпідів, меланофосфоліпідів і аналізу продуктів, що містять фосфоліпіди.

The indexes of the composition and quality are studied of phospholipids products which are received from vegetable oils. The extracts phospholipids are investigated (concentrate, emulsion). It is expedient to use characteristic absorption of phospholipids for the methods of the identification and determination of phospholipids, melanophospholipids and analysis of products which contain of phospholipids.

Постановка проблеми

Аналіз складу та якості фосфоліпідних продуктів вимагає трудомістких та тривалих процедур, використання дорогого хроматографічного обладнання та високої класифікації персоналу. Відповідно кодексу Аліментаріус (стандарт 182) необхідно ідентифікувати речовини, які поглинають при довжині хвилі 270 нм. Використання інструментальних методів в технологічному контролі дозволить не тільки підвищити оперативність перевірок, але й привести показники якості та безпеки у відповідність до міжнародних вимог [1, 2] .

Спектральні методи аналізу є ефективними при ідентифікації ліпідів і широко використовуються при вивченні структурних особливостей цих сполук.

Аналіз останніх досліджень і публікацій

Поглинання в ультрафіолетовій області спектру обумовлено збудженням валентних електронів та переходом їх на більш високі енергетичні рівні.

Функціональні групи, які містять атоми з нерозділеною парою електронів (карбонільні групи, нітрогрупи), подвійні та потрійні зв'язки, спряжені подвійні зв'язки, сильно поглинають в ультрафіолетовій області спектра. Максимуми поглинання відповідають характерним довжинам хвиль $\lambda_{\max}$ та визначають коефіцієнти молярної екстинкції $\epsilon_{\max}$.

Слід зазначити, що значення $\lambda_{\max}$ для тієї або іншої сполуки може змінюватися в залежності від розчинника, числа спряжених подвійних зв'язків, алкільних та циклоалкільних замісників [3]. Встановлено також, що якщо сполуки мають максимуми поглинання в близьких областях спектру, то максимум поглинання суміші цих сполук зміщується відносно індивідуальних максимумів поглинання [1]. Враховуючи складний хімічний склад фосфоліпідних продуктів, для визначення максимумів поглинання сполук, доцільно реєструвати область спектру з мінімально можливим кроком.

Формування цілей статті (постановка завдання)

Робота пов'язана з комплексними дослідженнями сировини, продуктів і екстрактів на молекулярному рівні (напрямок Ф25.4.101).

Мета досліджень: вивчення характеристик фосфоліпидовмісних продуктів в технології селективної екстракції, виявлення залежностей між їхнім складом та кривою спектру поглинання.

Предмет дослідження: фосфоліпидовмісні продукти вітчизняного виробництва, що отримані по традиційній технології водної гідратації, та імпортований соєвий знежирений лецитин.

Виклад основного матеріалу дослідження

На першому етапі роботи визначенні показники складу і якості вітчизняних фосфоліпидовмісних продуктів, що наведені в табл. 1

З даних табл. 1 видно, що за фізико-хімічними показниками та вмістом продуктів окиснення вітчизняні фосфоліпидовмісні продукти, в основному, відповідають вимогам до сировини для виробництва харчових функціональних продуктів. Але мають підвищені значення показників оптичної густини при 232 та 272 нм, а знежирений соєвий лецитин високе кислотне число, що може бути пов'язано з жорсткими технологічними умовами знежирення соєвих фосфоліпідів.

Для характеристики фосфоліпідів у процесі фракціонування визначені спектрофотометричні характеристики гексанових розчинів фосфоліпидовмісних продуктів в ультрафіолетовій (УФ) та видимій області

спектру. В якості стандарту використано знежирений соєвий лецитин Centrolex F (97 % нерозчинних в ацетоні фосфоліпідів).

Таблиця 1

Фізико-хімічні показники фосфоліпидовмісних продуктів

Найменування показника	Фосфатидна емульсія (ФЕ)	Кормовий ФК (КФК)	Харчовий ФК (ХФК)	Знежирений соєвий лецитин
Масова частка, %:				
фосфоліпідів	15,0	40,0	57,7	97,0
вологи та летких речовин	59,6	1,8	0,4	0,5
речовин, що нерозчинні в ефірі або толуолі	1,93	3,42	0,90	0,10
Кислотне число олії, мг КОН/г	8,2	8,3	7,9	26,0
Перекисне число олії, ммоль $\frac{1}{2}\text{O}$ /кг	9,3	10,5	7,3	1,0
Коефіцієнти поглинання при довжині хвилі, нм:				
232	0,54	0,74	0,82	0,44
272	0,30	0,43	0,40	0,19

В УФ-спектрах фосфоліпидовмісних продуктів (рис.1) характерне поглинання при $\lambda = 220$ нм ($D = 0,5-1,3$), $\lambda_{\text{max}} = 290$ нм ($D = 0,2-0,5$) та $\lambda_{\text{max}} = 330$ нм ($D = 0,3-0,5$), що відповідно до літературних даних [3,4] відповідає фосфотидилхолінам, фосфатидилетаноламінам, фосфатидним кислотам. Відсутність інтенсивного поглинання в області 270-290 нм вказує на відсутність у зразках, що досліджені, фурфуролу і оксиметилфурфурола.

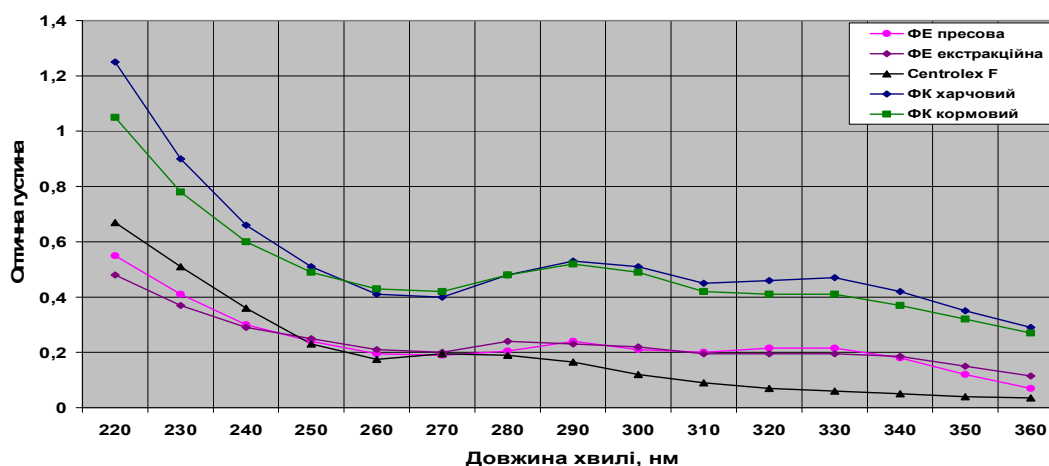


Рис.1. Зміна оптичної густини гексанових розчинів фосфоліпидовмісних продуктів від довжини хвилі в ультрафіолетовій області (концентрація 0,1 г/дм³)

Відомо, що меланофосфоліпіди в фосфоліпидовмісних продуктах можуть бути визначені за інтенсивним поглинанням світла в області 400-500 нм, а окремі їхні види – по поглинанню в області 300-380 нм [5].

При збільшенні концентрації фосфоліпідів у гексанових розчинах до 1 г/дм³ смуга поглинання чітко проявляється при $\lambda_{\max}=355-365$ нм (рис 2), що підтверджує наявність меланофосфоліпідів у досліджуваних зразках. Виявлену залежність доцільно використати для характеристики фосфоліпідних продуктів та в аналізі вмісту меланофосфоліпідів.

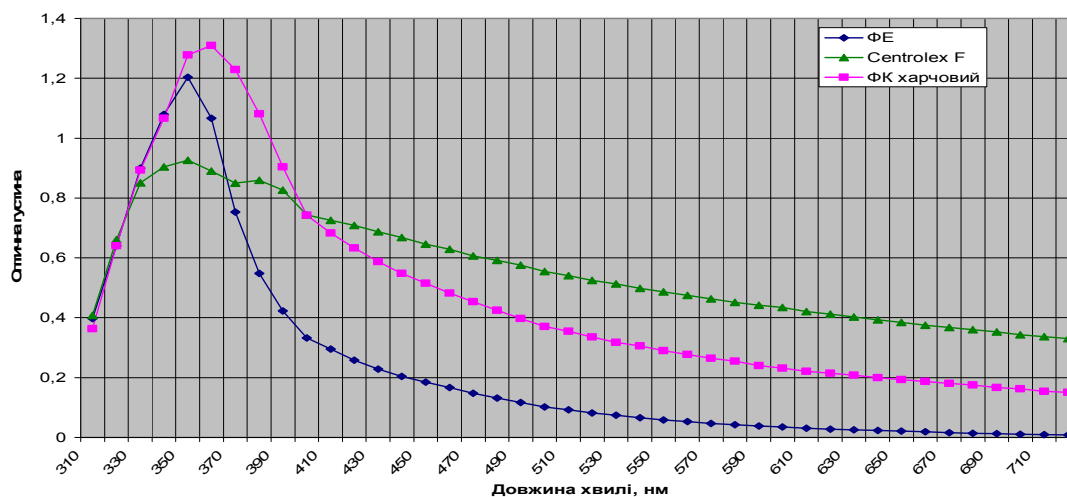


Рис. 2. Зміна оптичної густини гексанових розчинів фосфоліпидовмісних продуктів від довжини хвилі в видимій області (концентрація 1 г/дм³)

На другому етапі роботи досліджено фракціонування фосфоліпідної емульсії, що отримана при гідратації пресової олії, з метою селективного виділення фракцій ФОЛ, вивчення їх оптичних характеристик та фізико-хімічних показників. Екстракцію фосфоліпідної емульсії проведено з використанням в якості екстрагентів ізопропілового та етилового спирту при гідромодулі 1:2 та температурі 60°C. Процес контролювали за оптичною густиною екстрактів ФОЛ в діапазоні довжин хвиль 220-360 нм. Збільшення оптичної густини в отриманих екстрактах ФОЛ (рис. 3, 4) вказує на наявність

концентраційних зон і, відповідно, на вміст ліпофільної та гідрофільної фракції ФОЛ в отриманих екстрактах.

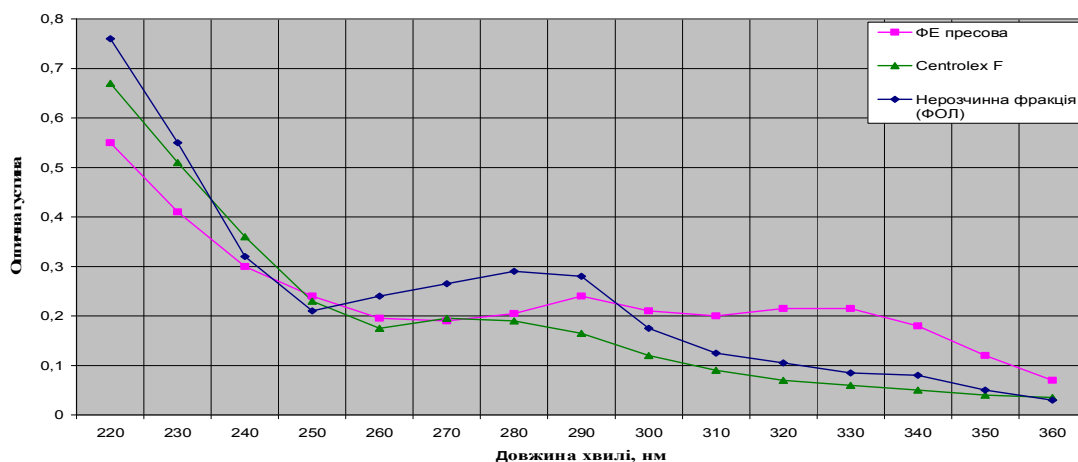


Рис. 3. Екстракція ізопропіловим спиртом.

Зміна оптичної густини гексанових розчинів фракцій фосфоліпідів від довжини хвилі в ультрафіолетовій області (концентрація 0,1 г/дм³)

В УФ-спектрах (рис. 3) нерозчинної в ізопропіловому спирті фракції, до складу якої входить основна кількість ФОЛ, характерно поглинання при $\lambda = 220$ нм ($D = 0,75$) та $\lambda_{\text{max}} = 280$ нм ($D = 0,30$). В порівнянні зі стандартом максимуми довжин хвиль, на яких відбувається поглинання, співпадають.

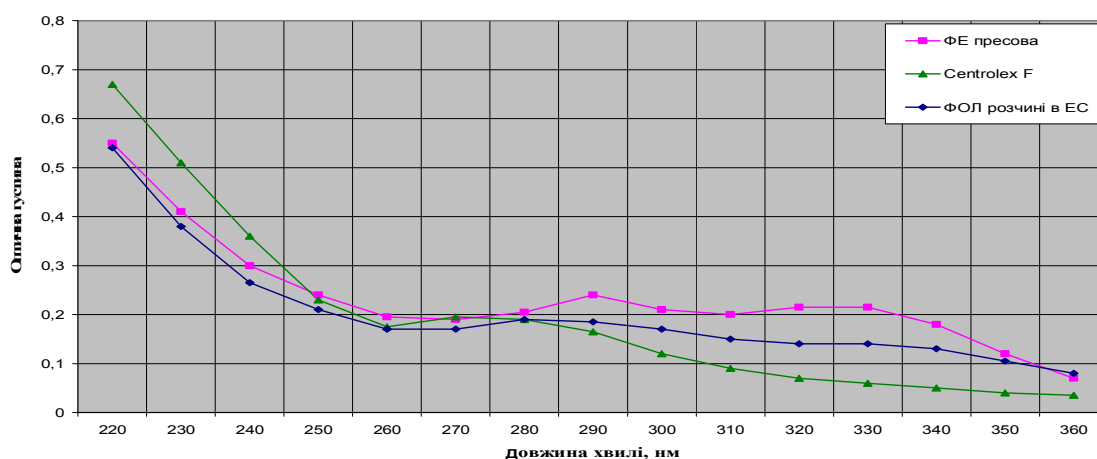


Рис. 4. Екстракція етиловим спиртом. Спектрофотометричні характеристики гексанових розчинів фракцій фосфоліпідів (концентрація 0,1 г/дм³)

В УФ-спектрах (рис. 4) розчинної в етиловому спирті фракції характерно поглинання при $\lambda = 220$ нм ($D = 0,55$), $\lambda_{\text{max}} = 280-290$ нм ($D = 0,20$).

Виявлено, що з використанням спектрофотометричного методу можна проаналізувати гексанові розчини фосфоліпідних продуктів відповідно встановленим методикам концентрацією 1 г/дм^3 , але за умов розведення розчинником.

В останні роки використовуються методи оцінки харчових продуктів за допомогою інфрачервоної спектроскопії (ІЧ), які ґрунтуються на вибірковій взаємодії електромагнітних хвиль з коливальними рухами атомів та молекул у структурі речовини. Весь спектр інфрачервоних коливань умовно поділяється на далекий, середній та ближній діапазони. Основні моди молекулярних коливальних рухів речовин у конденсованому стані проявляються в середньому інфрачервоному діапазоні ($400\text{-}4000 \text{ см}^{-1}$), у ближньому інфрачервоному ($4000\text{-}12000 \text{ см}^{-1}$) проявляються вищі тони молекулярних коливань та їх складові комбінації. На відміну від аналізу та ідентифікації окремих смуг поглинання в середньому діапазоні ІЧ частот, тобто спектрометричний підхід, у ближньому діапазоні використовується хемометрична методика, що полягає у встановленні кореляції між вмістом окремого компонента у суміші та інтенсивністю відповідних коливань у спектрі [6].

В дослідженні для характеристики складу фосфоліпідних продуктів (фосфатидні концентрати, фосфатидну емульсію та гідрофуз вітчизняного виробництва, знежирені фосфоліпіди іноземного виробництва) було використано хемометричні методи аналізу на спектрометрі МРА фірми «Bruker». Характерні ІЧ спектри відбивання фосфоліпидовмісних продуктів представлено на рис. 5.

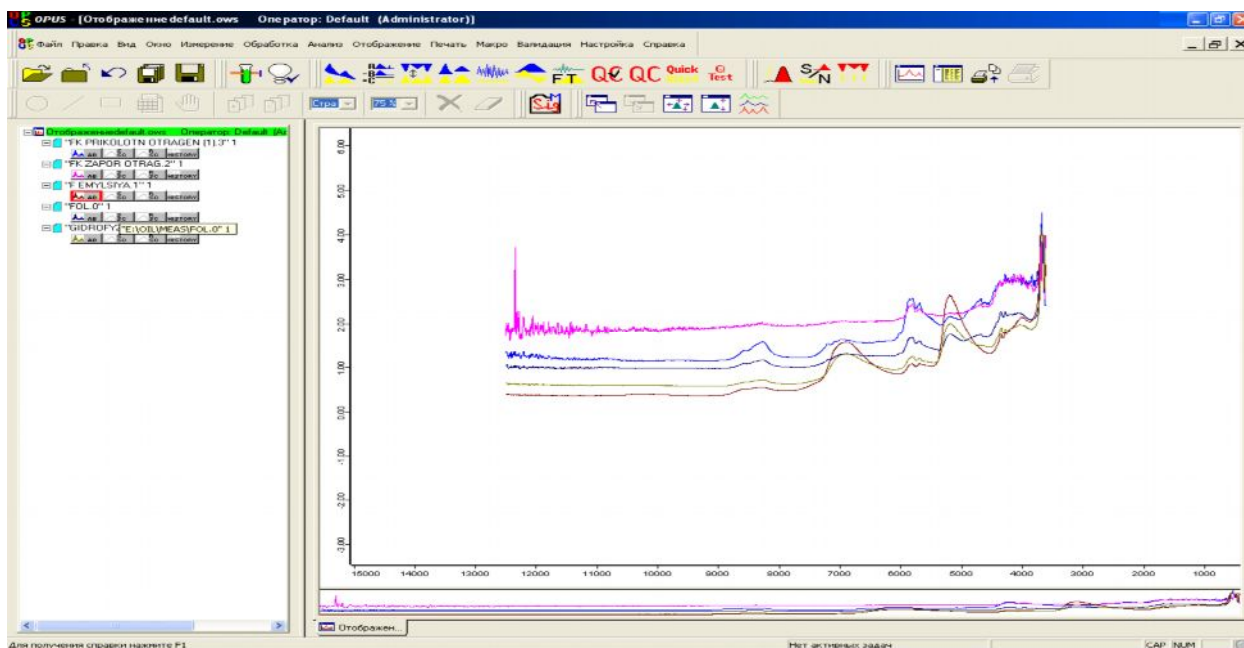


Рис. 5. ІЧ спектри ближнього діапазону фосфоліпидовмісних продуктів

Як видно із даних рис. 5, форми спектрів фосфоліпидовмісних продуктів суттєво відрізняються в області 4000–9000 cm^{-1} .

Аналіз спектрограм та статистичну обробку експериментальних даних проведено за допомогою аналітичного програмного забезпечення OPUS. Результати порівняльного ідентифікаційного аналізу фосфоліпидовмісних продуктів наведено на рис. 6.

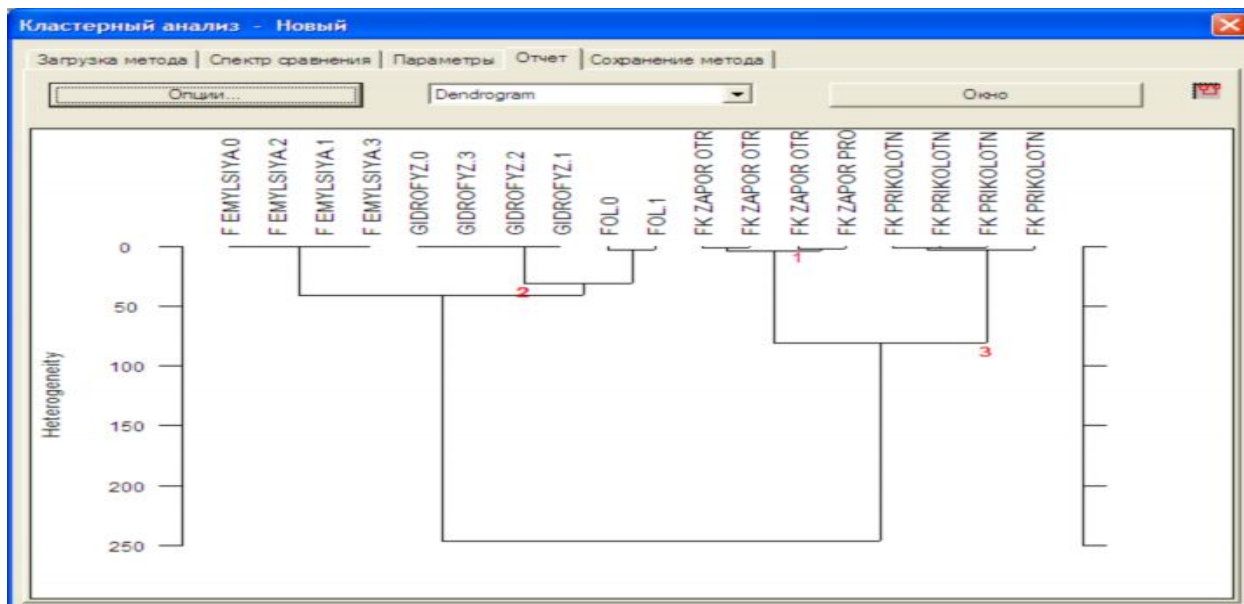


Рис. 6. Кластерний аналіз фосфоліпідних продуктів

Як видно, за складом більш близькі фосфатидна емульсія, гідрофуз та знежирені фосфоліпіди, а фосфатидні концентрати виділено в окрему групу.

Висновки

Наявність характерного поглинання розчинів фосфоліпідів доцільно використати для розробки методів ідентифікації та визначення фосфоліпідів, меланофосфоліпідів і аналізу складу фосфоролієвмісних продуктів.

Використання ІЧ – спектроскопії ближнього діапазону дозволяє виконувати прискорений аналіз фосфоліпідовмісних продуктів щодо їх якості та складу, уникаючи похибок і неточностей при тривалих лабораторних дослідженнях.

Перспективи подальших розвідувальних пов'язані з виявленням залежностей між зміною складу фосфоліпідів при фракціонуванні з використанням як спектрометричних, так і інших сучасних інструментальних методів щодо оцінки показників якості і безпечності харчових фосфоліпідовмісних продуктів і біологічно-активних добавок.

Список літератури: 1. *Ливинская С.А., Владимирский П.В., Паронян В.Х.* Идентификация сопутствующих веществ растительных масел и продуктов окисления спектрометрическими методами // *Масложирная промышленность.* – 2005. - № 3. – С.26-27.

2. *Осейко М.І.* Технологія рослинних олій: Підручник. - К: Варта. - 2006. - 280 с.

3. *Арутюнян Н.С., Корнена Е.П.* Фосфолипиды растительных масел. - М.: Агропромиздат, 1986. - 256 с.

4. Руководство по методам исследования, теххимическому контролю и учету производств в масложировой промышленности: В 6 т. / Под ред. Ржехина В.П., Сергеева А.Г. – Л.: ВНИИЖ, 1967. – Том I. Общие методы исследования жиров и жиросодержащих продуктов (книга первая и вторая) – 1054 с.

5. Руководство по методам исследования, теххимическому контролю и учету производств в масложировой промышленности: В 6 т. / Под ред. Ржехина В.П., Сергеева А.Г. – Л.: ВНИИЖ, 1967. – Том III. Специальные методы анализа и теххимический контроль в рафинации и гидрогенизации жиров и масел и в производстве пищевых жиров. – 494 с.

6. *Манк В.В., Пешук Л.В., Радзієвська І.Г.* Використання інфрачервоної спектроскопії ближнього діапазону для аналізу жирів та їх сумішей // *Харчова промисловість.* – 2008. - № 6 – С. 31-34

Надійшла до редакції