

БЕЗОПАСНОСТЬ ЖИЗНЕДЕЯТЕЛЬНОСТИ

КОНТРОЛЬ ЭКОЛОГИЧЕСКОЙ БЕЗОПАСНОСТИ И КАЧЕСТВА ЗЕРНА И МУКИ ЗЛАКОВЫХ КУЛЬТУР МЕТОДОМ ЯМР

Е.Д. Скаковский, Л.Ю. Тычинская, О.А. Гайдукевич,
А.Н. Кулакова, С.В. Рыков, А.В. Воронин, Д.В. Голубев

Экологический Центр

Общество восстановления и охраны природы г. Москвы

Новинский бульвар, 28/35, Москва, Россия, 121069

Экстракты органическими растворителями зерна злаковых культур и муки из них содержат триглицериды жирных кислот. Состав экстрактов зависит от спелости зерна и свидетельствует о деструкции жиров (большой срок хранения, фенольные соединения, витамины и другие минорные компоненты). Масла злаковых культур имеют уникальный жирокислотный состав и играют важную роль в пищевой промышленности. Существуют данные о связи между качеством хлеба из пшеницы и соотношением свободных полярных и неполярных липидов, об эффективности масла овса как оксиданта. Показано, что метод ЯМР спектроскопии может быть использован для контроля качества и экологической безопасности продуктов из злаковых культур.

Экстракты органическими растворителями зерна злаковых культур и муки из них содержат, главным образом, триглицериды жирных кислот. Наличие моно- и диглицеридов, а также свободных жирных кислот зависит от спелости зерна или свидетельствует о деструкции жиров (большой срок хранения, влияние температуры) [1]. Кроме того, в экстрактах присутствуют продукты окисления, фенольные соединения, витамины и другие минорные компоненты.

Масла злаковых культур имеют уникальный жирнокислотный состав и играют важную роль в пищевой промышленности. Так, кукурузное масло производится в значительных количествах для поставки в торговую сеть и представляет определенный интерес для детского и диетического питания [2].

Существуют данные о связи между качеством хлеба из пшеницы и соотношением свободных полярных и неполярных липидов [3], об эффективности масла овса как антиоксиданта [4]. Показано, что гликолипиды слабой пшеницы характеризуются большей степенью ненасыщенности жирнокислотного состава по сравнению с другими образцами пшеницы [5].

Цель работы — выявление контроля качества продуктов из злаков по составу части основных компонентов путем анализа состава масел злаковых культур и муки из них методом ^1H и ^{13}C ЯМР-спектроскопии, поскольку, в отличие от газовой хроматографии в этом случае возможно без дополнительной пробоподготовки практически полно установить состав всех растворимых органических соединений.

Для исследования были взяты рожь, пшеница, овес, ячмень, кукуруза, ржаная мука, пшеничная мука, пшеничная отрубная мука, овсяная мука, овсяные хлопья, крупа ячменная ячневая и кукурузная крупа. Экстракцию проводили кипящим гексаном в аппарате Сокслета, хлороформом-d и хлористым метиленом при комнатной температуре. Перед экстракцией зерно измельчали в агатовой ступке, а крупа и мука использовались без предварительной обработки. После удаления экстрагента для анализа методом ЯМР образцы растворялись в CDCl_3 .

Запись спектров ЯМР проводилась на спектрометре AVANCE-500 с рабочей частотой 500 МГц для ядер ^1H и 125 МГц — для ^{13}C в 5 мм стандартных ампулах. Химические сдвиги сигналов протонов соединений определяли по сигналу хлороформа (CHCl_3 , $\delta = 7,27$ м.д.), а при регистрации спектров ^{13}C — по сигналу растворителя ($\delta = 77,7$ м.д.). Спектры записывались в «количественном» режиме. Для идентификации сигналов компонентов масел были записаны спектры пальмитиновой ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{COOH}$) (1), стеариновой ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$) (2), олеиновой ($\text{C}_8\text{H}_{17}\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$) (3), линолевой ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH})_2(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$) (4) и α -линоленовой кислот ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH})_3(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$) (5).

Дополнительно использовался газовый хроматограф HP 4890D с капиллярной колонкой с внутренним диаметром 0,32 мм, длиной 30 м, неподвижной жидкой фазой Innowax и снабженный пламенно-ионизационным детектором. Для анализа компоненты экстрактов переводили в метиловые эфиры, которые сравнивались со стандартным образцом смеси метиловых эфиров жирных кислот фирмы SUPELKO.

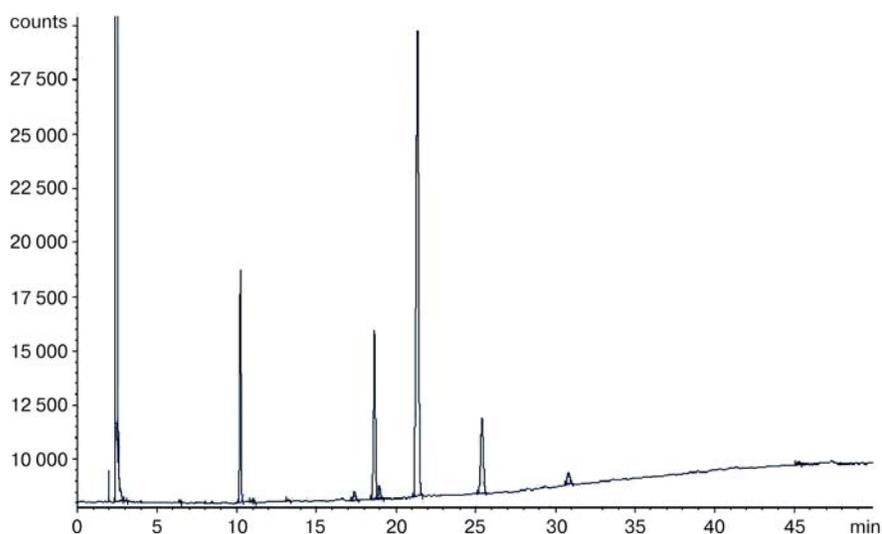


Рис. 1. Хроматограмма экстракта зерна ржи

На рис. 1 приведена хроматограмма экстракта из зерна ржи. Идентифицировано 7 кислот. Основные пронумерованы в соответствии с текстом, а их содержание показано в таблице 1.

Таблица 1

Жирнокислотный состав гексановых экстрактов семян злаковых

| № пп. | Кислота | Рожь | Пшеница | Овес | Ячмень | Кукуруза |
|-------|-----------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| 1 | Пальмитиновая | 13 (13.1) | 14 (15.8) | 17 (16.6) | 21 (20.4) | 12 (10.2) |
| 2 | Стеариновая | 1 (0.8) | 1 (1.3) | 2 (1.8) | 1 (1.0) | 3 (2.2) |
| 3 | Олеиновая | 18 (19.3) | 19 (17.7) | 35 (35.9) | 16 (16.8) | 27 (29.2) |
| 4 | Линолевая | 54 (53.4) | 58 (57.7) | 39 (40.2) | 51 (52.3) | 55 (55.8) |
| 5 | α -Линоленовая | 8 (9.1) | 4 (3.7) | 2 (1.4) | 6 (6.1) | 1 (0.7) |

На рис. 2а приведен ^1H ЯМР спектр раствора в CDCl_3 этого же экстракта. Спектр состоит из ряда мультиплетов (δ , м.д.): в области 5.25—5.45 — олефиновые протоны, 5.25 — метиновый протон глицерина, 4.10—4.35 — метиленовые протоны глицерина, 2.81 — метиленовые протоны между двойными связями (5), 2.78 — метиленовые протоны между двойными связями (4), 2.25—2.38 — метиленовые протоны рядом с карбоксильной группой всех кислот, 1.96—2.13 — метиленовые протоны около двойных связей всех ненасыщенных кислот, 1.55—1.66 — метиленовые протоны, расположенные через метиленовую группу от карбоксильной группы, 1.22—1.38 — все остальные метиленовые группы, 0.98 — метильные протоны (5), 0.85—0.95 — все остальные метильные группы.

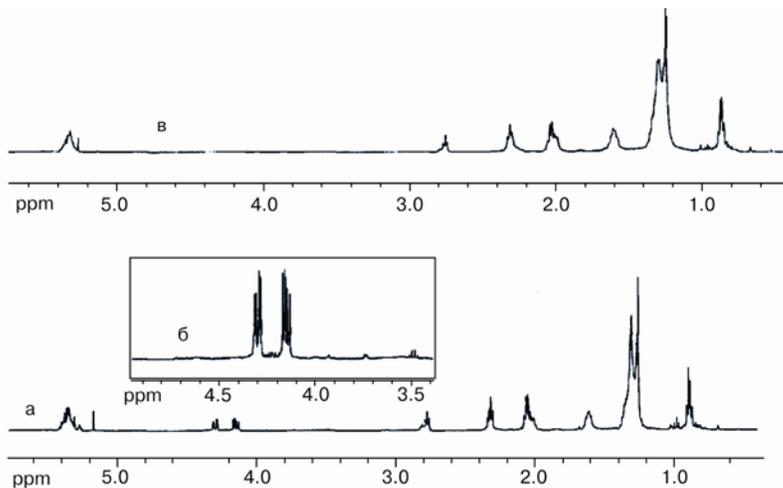


Рис. 2. Спектры ^1H ЯМР растворов в CDCl_3 экстрактов зерна ржи (а, б) и ржаной муки (в)

Усиленная область 3.38—4.96 м.д. этого же спектра приведена на рис. 2б. Здесь наряду с метиленовыми протонами глицерина наблюдается метиленовый дублет $\delta = 3.73$ м.д. (CH_2OH) sn-1,2-диглицеридов и слабые сигналы с $\delta \sim 4.00$ м.д. ($\text{CH}_2\text{OC}(\text{O})\text{R}$) sn-1,3-диглицеридов. Содержание диглицеридов в экстрактах зерна находится в пределах 3—5%.

На рис. 2в показан спектр ^1H ЯМР раствора в CDCl_3 экстракта муки ржи. Рис. 2в и 2а похожи, за исключением того, что на рис. 2в практически отсутст-

вуют протоны глицерина, указывая на то, что экстракт ржаной муки — это преимущественно смесь жирных кислот.

Для решения задачи о жирнокислотном составе удобно использовать спектроскопию ^{13}C ЯМР. На рис. 3а показан спектр раствора в CDCl_3 экстракта овсяной муки. Спектр состоит из ряда линий, принадлежащих соответствующим атомам углерода δ м.д.: 172—180 — карбоксильным, 125—135 — олефиновым, 60—75 — метиленовым и метиновым С-атомам триглицеридов и sn-1,2- и sn-1,3-диглицеридов, 22—36 — метиленовым углеродам всех кислот и 14—15 — углеродным атомам метильных групп. Рис. 3б представляет область карбоксильных атомов С δ м.д.: 173.6 и 173.2 — поглощение триглицеридов, 174.2 — диглицеридов, 180 — свободных кислот.

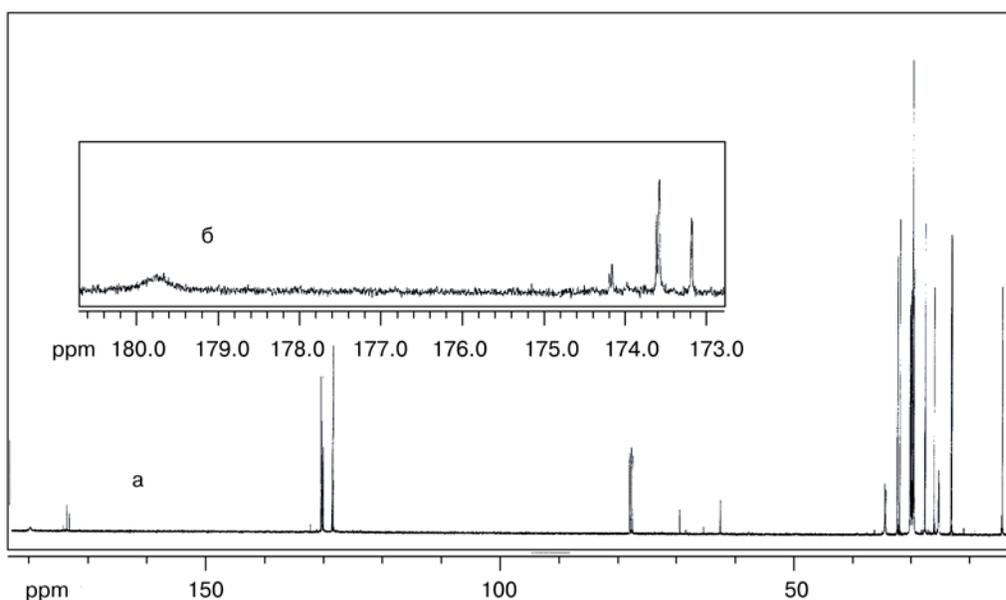


Рис. 3. Спектр ^{13}C ЯМР раствора в CDCl_3 экстракта овсяной муки

Однако, наиболее информативна область поглощения олефиновых атомов углерода, где можно оценить вклад глицеридов, отдельных ненасыщенных кислот и даже взаимное расположение отдельных кислот в глицеридах. На рис. 4а показан спектр ^{13}C ЯМР раствора в CDCl_3 экстракта овсяных хлопьев, а на 4б — экстракта овсяной муки. Спектры сильно отличаются из-за большого вклада свободных жирных кислот в последнем случае.

Кроме того, методом газовой хроматографии было установлено, что транс-изомеры представлены элаидиновой кислотой (0.5—1.3)%. Были обнаружены арахидиновая (0.1—1)%, гондоиновая (0.3—1.6)% и эруковая (0.3—0.7)% кислоты.

Жирнокислотный состав гексановых экстрактов зерна различных злаков, определенный методом ЯМР, приведен в табл. 1, а экстрактов муки и крупы — в табл. 2.

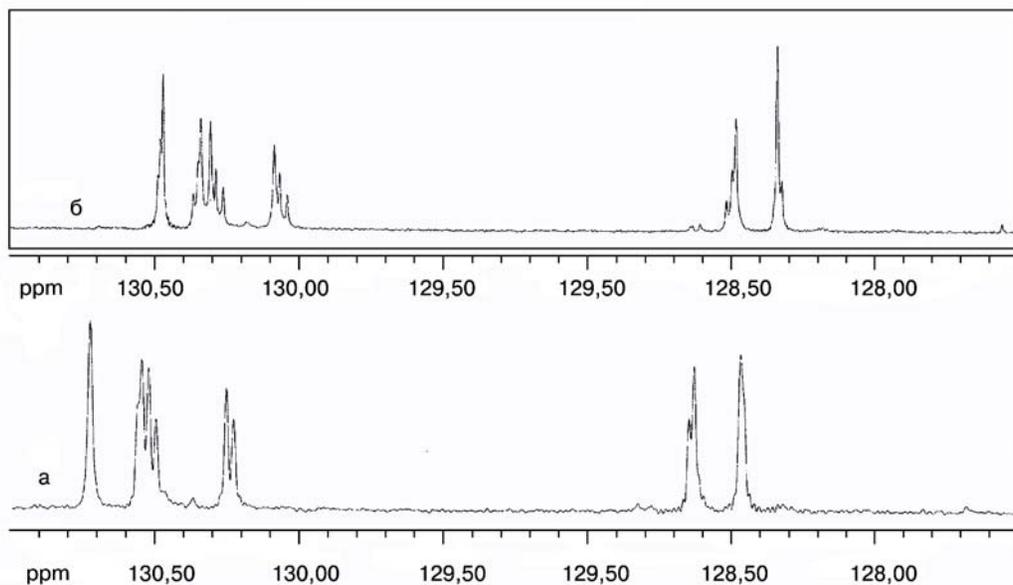


Рис. 4. Область поглощения двойных связей спектров ^{13}C ЯМР растворов в CDCl_3 экстрактов:
а — овсяных хлопьев, б — овсяной муки

Таблица 2

Жирнокислотный состав гексановых экстрактов крупы и муки различных злаков (%)

| № пп. | Кислота | Мука ржаная | Мука пшеничная отрубная | Мука пшеничная | Овсяные хлопья | Мука овсяная | Крупа ячменная | Крупа кукурузная |
|-------|-----------------------|-------------|-------------------------|----------------|----------------|--------------|----------------|------------------|
| 1 | Пальмитиновая | 15 (17.0) | 14 (15.2) | 17 (16.7) | 17 (16.3) | 16 (17.8) | 20 (19.2) | 12 (11.6) |
| 2 | Стеариновая | 1 (1.0) | 1 (0.9) | 1 (1.0) | 2 (1.4) | 1 (1.9) | 1 (1.3) | 3 (2.9) |
| 3 | Олеиновая | 22 (19.9) | 16 (16.3) | 14 (15.1) | 36 (37.6) | 37 (37.2) | 15 (15.0) | 27 (26.9) |
| 4 | Линолевая | 56 (56.7) | 62 (59.6) | 61 (61.2) | 39 (38.9) | 40 (38.4) | 56 (57.0) | 55 (57.8) |
| 5 | α -Линоленовая | 5 (5.3) | 5 (4.9) | 4 (3.5) | 1 (1.3) | 1 (1.4) | 5 (5.2) | 1 (1.8) |

В скобках для сравнения приведены результаты газохроматографического анализа. В табл. 3 представлено общее содержание жирных кислот и диглицеридов в экстрактах муки и крупы.

Таблица 3

Содержание глицеридов и жирных кислот (%) в гексановых экстрактах крупы и муки различных злаков

| № пп. | Компонент | Мука ржаная | Мука пшеничная отрубная | Мука пшеничная | Овсяные хлопья | Мука овсяная | Крупа ячменная | Крупа кукурузная |
|-------|-----------------------------|-------------|-------------------------|----------------|----------------|--------------|----------------|------------------|
| 1 | Жирные кислоты | 87 | 36 | 22 | 6 | 45 | 9 | 20 |
| 2 | 1,2- <i>sn</i> -диглицериды | 3 | 3 | 9 | 4 | 4 | 4 | 1 |
| 3 | 1,3- <i>sn</i> -диглицериды | 7 | 6 | 8 | 4 | 11 | 4 | 1 |
| 4 | Триглицериды | 3 | 55 | 61 | 86 | 40 | 83 | 78 |

Из сравнения таблиц видно, что жирнокислотный состав экстрактов зерна и крупы или муки из зерна того же вида различаются незначительно, хотя образцы взяты из разных источников. Однако содержание диглицеридов и свободных жирных кислот в экстрактах сильно зависит от вида зерна и степени его помола.

Метод ^1H и ^{13}C ЯМР спектроскопии пригоден для анализа экстрактов зерна, крупы и муки злаковых культур, позволяя одновременно определять три- и диглицериды жирных кислот и сами кислоты.

Таким образом, показано, что метод ЯМР-спектроскопии может быть использован для контроля качества и экологической безопасности продуктов из злаковых культур.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] R. Sacchi, F. Addeo, L. Paolillo. ^1H and ^{13}C NMR of virgin olive oil. An Overview // *Magn. Res. Chim.* — 1997. — V. 35. — P. 133—145.
- [2] О.Б. Рудаков, А.Н. Пономарев, К.К. Полянский, А.В. Любарь. Жиры. Химический состав и экспертиза качества. — Москва, 2005.
- [3] E.M. Karpati, E. Bekes, R. Lasztity, F. Orsi, I. Smied, A. Mosonyi. Investigation of the relationship between wheat lipids and baking properties // *Acta alim.* — 1990. — V. 19. — № 3. — P. 237—260.
- [4] P. Forssell, M. Cetin, G. Wirtanen, Y. Malkki. Antioxidative effects of oat oil and its fractions // *Fett. Wiss. Technol.* — 1990. — V. 92. — № 8. — P. 318—312.
- [5] У.Т. Жуманова, С.Г. Батраков, Г.Н. Дубцова, А.П. Нечаев. Хроматографическое исследование гликолипидов пшеницы // *Применение хроматограмм в пищ. микробиол. и мед. промышленности: Материалы Всерос. конф.* — Геленджик, 1990. — Москва, 1990. — С. 25—26.

CHECKING TO ECOLOGICAL SAFETY AND QUALITY GRAIN AND FLOUR OF THE CEREAL GRAIN CULTURES BY METHOD NMR

E.D. Skakovskiy, L.Yu. Tychinskaya, O.A. Gaydukevich,
A.N. Kulakova, S.V. Rykov, A.V. Voronin, D.V. Golubev

Ecological Centre

Society of the reconstruction and protection of the nature Moscow
Novinskiy bulvar, 28/35, Moscow, Russia, 121069

Organic solvents extracts of grain and a flour from it, mainly, contain triglycerids of fatty acids, their decomposition products (di- and monoglycerids), fatty acids and products of their oxidation which together form oil. Oils of cereal cultures have unique fatty acid contents and play the important role in the food industry.

The purpose of this work — the analysis of structure of oils of cereal cultures and flours from them by NMR spectroscopy, as it allows practically full to establish presence of all soluble organic compounds without additional sample treatment.