

УДК 581.192.2:633.853.486

DOI: 10.25230/2412-608X-2021-2-186-50-59

Определение содержания масла, линоленовой и эруковой жирных кислот в семенах рыжика с помощью ИК-спектроскопии

С.Г. Ефименко,

зав. лаб., вед. науч. сотр., канд. биол. наук

С.К. Ефименко,

вед. науч. сотр., канд. биол. наук

ФГБНУ ФНЦ ВНИИМК

Россия, 350038, г. Краснодар, ул. им. Филатова, д. 17

E-mail: efimenko-km@yandex.ru

Для цитирования: Ефименко С.Г., Ефименко С.К. Определение содержания масла, линоленовой и эруковой жирных кислот в семенах рыжика с помощью ИК-спектроскопии // Масличные культуры. – 2021. – Вып. 2 (186). – С. 50–59.

Ключевые слова: семена, рыжик, масличность, линоленовая и эруковая жирные кислоты, ИК-спектроскопия, градуировочная модель.

Спектроскопия ближнего инфракрасного отражения (NIRS) была использована для оценки биохимических показателей в семенах рыжика. Целью нашей работы была разработка градуировочных моделей для ИК-анализатора MATRIX-I по определению в целых семенах рыжика (озимого и ярового) содержания массовой доли масла, линоленовой и эруковой кислот в масле семян. Исследования проводили в лаборатории биохимии на образцах рыжика, выращенных в 2016–2020 гг. в различных агроэкологических условиях Российской Федерации. Масличность определяли на ЯМР-анализаторе АМВ 1006М согласно методике выполнения измерения по ГОСТ 8.597-2010, процентное содержание линоленовой и эруковой кислот в масле оценивали хроматографическим методом на газовом хроматографе «Хроматэк – Кристалл 5000» с автоматическим дозатором на капиллярной колонке SolGelWax 30 м × 0,25 мм × 0,5 мкм. Наилучшие показатели качества градуировочных моделей (среднеквадратичная ошибка прогноза, коэффициент детерминации и значение остаточного отклонения предсказания для ранга, отображаемого на графике) были получены по определению масличности (RMSEP = 0,23 %, R² = 99,3 и RPD = 12,3), содержанию линоленовой

(RMSEP = 0,35 %, R² = 98,8 и RPD = 9,2) и эруковой кислот (RMSEP = 0,14 %, R² = 85,7 и RPD = 2,6). В программе OPUS LAB получена методика «Рыжик 51» для массового анализа на основе разработанных градуировочных моделей по определению масличности, содержания линоленовой и эруковой жирных кислот в масле в целых семенах рыжика в средней пробе (9–20 г) в кювете диаметром 51 мм. Эта методика позволяет проводить экспресс-оценку селекционного материала в семенах рыжика с производительностью более 100 образцов за 7 часов.

UDC 581.192.2:633.853.486

Determination of oil content, linolenic and erucic acids contents in false flax seeds using IR-spectrometry.

S.G. Efimednko, head of the lab., leading researcher, PhD in biology

S.K. Efimenko, leading researcher, PhD in biology

V.S. Pustovoit All-Russian Research Institute of Oil Crops

17 Filatova str., Krasnodar, 350038, Russia

E-mail: efimenko-km@yandex.ru

Key words: seed, false flax, oil content, linolenic and erucic fatty acids, IR-spectrometry, calibrating model.

Spectroscopy of near infrared reflection (NIRS) was used for estimation of biochemical indicators in seeds of false flax. The purpose of our work was to develop calibrating models for IR-analyzer MATRIX-I for determination of weight percentage of oil, linolenic and erucic acids contents in oil of seeds in unbroken seeds of false flax (winter and spring forms). The researches were conducted in the biochemistry laboratory on false flax samples cultivated in 2016–2020 in the different environments of the Russian Federation. Oil content was determined with NMR-analyzer AMV 1006M according to the technique described in the State Standard 8.597-2010, percentage contents of linolenic and erucic acids in oil was estimated on the gas chromatograph “Chromatech – Kristal 5000” with an automatic dipper on a capillary column SolGelWax 30 m × 0.25 mm × 0.5 μm. The best indicators of quality of the calibrating models (root mean square error of prediction, coefficient of determination, and meaning of a residual deflection of prediction for a rank reflected on a figure) were obtained by oil content (RMSEP = 0.20%, R² = 99.3, and RPD = 12.3), linolenic acid content (RMSEP = 0.35%, R² = 98.8, and RPD = 9.2) and erucic acid content (RMSEP = 0.14%, R² = 85.7, and RPD = 2.6). In a program OPUS LAB, we received a method “False flax 51” based on the developed calibrating models for a routine analysis for determination of oil content, linolenic and erucic acids contents in oil in the unbro-

ken seeds of false flax in an average (9–20 g) in a cuvette with diameter of 51 mm. this method allows conducting express-estimation of false flax seeds for breeding traits with performance of more than 100 sample per seven hours.

Введение. Рыжик входит в семерку основных масличных культур Российской Федерации. Согласно данным Росстата, посевные площади под рыжиком динамично росли – с 5–8 тыс. гектаров в 2008 г. до 268,1 тыс. гектаров в 2014 г. Однако в последнее время наблюдается тенденция к снижению посевных площадей, и в 2019 г. этот показатель составил 75,9 тыс. гектаров.

Тем не менее, не смотря на рыночные колебания объёмов производства, рыжик сохраняет свою актуальность и перспективность как масличная культура, особенно в неблагоприятных для других масличных культур регионах Российской Федерации. Это обуславливает необходимость продолжения селекционной работы с ним.

Во ВНИИМК селекция рыжика также продолжается и направлена на создание сортов, адаптированных, в первую очередь, к возделыванию в Южном и Северо-Кавказском федеральных округах, с повышенной толерантностью к основным патогенам, большей устойчивостью к полеганию, выравниваемостью растений по высоте, дружности цветения и созревания. Результатом последних лет селекции этой культуры явилось создание озимого сорта Карат и ярового сорта Кристалл [1; 2].

В семенах рыжика содержится 38–43 % масла, которое имеет широкий спектр применения: в пищевой промышленности [3], в медицине и фармакологии [4], технической промышленности [5; 6], в том числе производство биодизеля [7; 8]. Жмых из рыжика используют на корм животным, так как это ценная протеиновая добавка с высоким содержанием ω -3 жирных кислот при производстве комбикормов [9; 10].

Рыжиковое масло обладает уникальной композицией и значительным разнообразием жирных кислот и сопутствующих соединений и по праву, благодаря сбалансированному составу и высокой пищевой ценности, может быть отнесено к продуктам здорового питания. Содержание отдельных жирных кислот в рыжиковом масле варьирует в зависимости от региона произрастания этой культуры. Масло, полученное из семян, выращенных в более северных регионах, отличается большим содержанием α -линоленовой кислоты. Эруковая кислота, нежелательная для пищевых масел, присутствует в рыжиковом масле в незначительных количествах (от 2,5 до 3,3 %). К потребительским достоинствам такого масла следует отнести достаточно высокое содержание каротиноидов и токоферолов по сравнению с подсолнечным, соевым и другими маслами. Токоферольный состав рыжикового масла представлен в основном β - и γ -изомерами, что обуславливает высокий уровень окислительной стабильности масла в процессе хранения, несмотря на большое количество полиненасыщенных жирных кислот (ПНЖК) в его составе [11].

Наряду с присутствием в семенах рыжика физиологически ценного пищевого масла, эта культура может играть заметную роль в формировании запасов дефицитного белка высокой биологической ценности с аминокислотным составом, включающим все незаменимые аминокислоты, в том числе значительные количества лизина и лейцина, превосходящие их содержание в других масличных и зерновых культурах. Низкое содержание глюкозинолатов в семенах рыжика позволяет широко использовать рыжиковые жмыхи и шроты в кормопроизводстве.

Для проведения эффективной селекционной работы требуется комплексная биохимическая оценка семян рыжика по основным признакам: масличности, содержанию линоленовой и эруковой жирных кислот.

Спектроскопия ближнего инфракрасного отражения (NIRS) была использована для оценки биохимических компонентов в целых семенах для трех видов *Brassica*, неоднородных по цвету семенной оболочке у нескольких поколений генотипов *B. juncea*, *B. napus* и *B. rapa*. Были получены удовлетворительные результаты, доказывающие надежность калибровочных уравнений [12].

Массовая оценка селекционного материала рыжика по масличности семян проводилась в отделе физических методов исследований ВНИИМК с помощью ЯМР-анализатора АМВ 1006М по ГОСТ 8.597-2010 [13].

Альтернативным методом определения масличности и других признаков, в связи с задачами селекции на современном этапе, является использование спектральных приборов нового поколения, которые позволяют одновременно контролировать несколько биохимических показателей, тем самым повышая эффективность селекционной работы.

Для ИК-спектроскопии в последние годы был разработан ГОСТ 32749-2014 «Семена масличные, жмыхи и шроты. Определение влаги, жира, протеина и клетчатки методом спектроскопии в ближней инфракрасной области», который введен с 2015 г. [14].

В лаборатории биохимии ВНИИМК уже были проведены исследования по освоению ИК-анализатора MATRIX-I фирмы Bruker Optics (Германия) и разработаны градуировочные модели для одновременного определения содержания олеиновой, линолевой и линоленовой кислот в масле семян рапса. Предварительную оценку селекционного материала по жирно-кислотному составу масла целых семян отдельных самоопыленных растений теперь стало возможным выполнять без потерь их количества [15]. Ранее определение жирно-кислотного состава масла проводилось с использованием (разрушением) части семян для химического анализа хроматографическим методом.

Для оценки биохимических показателей селекционного материала в целых семенах белой, черной, сарептской яровой и озимой горчицы и льна масличного уже были разработаны градуировочные модели для MATRIX-I. Полученные погрешности определений содержания массовой доли масла и влаги в семенах по градуировочным моделям с помощью ИК-спектроскопии не значительно превысили стандартные методы. Это дает возможность проводить массовую оценку селекционного материала и анализировать образцы из ранних питомников в целых семенах горчицы и масличного льна отдельных растений [16; 17].

Целью нашей работы была разработка градуировочных моделей для ИК-анализатора MATRIX-I по определению в целых семенах рыжика (озимого и ярового) содержания массовой доли масла, линоленовой и эруковой кислот в масле.

Материалы и методы. Исследования проводили в лаборатории биохимии ФГБНУ ФНЦ ВНИИМК, г. Краснодар. Материалом послужили образцы рыжика озимого и ярового (*Camelina sativa* L. Crantz), выращенные в 2016–2020 гг. в условиях центральной зоны Краснодарского края, полуострова Крым, южной лесостепи Западной Сибири. Накапливали спектральные данные образцов рыжика для статистической обработки. Это связано с тем, что на спектральные данные большое влияние оказывают условия, зона и год выращивания, а также генотипы образцов. Этот факт был наглядно представлен при проверке градуировочных моделей по определению массовой доли масла в семенах масличного льна [17]. После добавления в градуировочную модель 20–25 образцов нового урожая на протяжении 5 лет с широким диапазоном варьирования по масличности и разработкой новых градуировочных моделей средняя погрешность определения масличности из 20 образцов составила 0,22 %.

Содержание жирных кислот в масле семян рыжика определяли хроматографи-

ческим методом на газовом хроматографе «Хроматэк – Кристалл 5000» с автоматическим дозатором на капиллярной колонке SolGelWax 30 м × 0,25 мм × 0,5 мкм. Спектры каждого образца регистрировались в трех повторностях с пересыпанием в кювете диаметром 51 мм (навеска 9–20 г) в спектральном диапазоне 3500–12500 см⁻¹ с разрешением 16 см⁻¹ в соответствии с руководством на программное обеспечение OPUS ИК-спектрометра MATRIX-I.

Результаты и обсуждение. Было подготовлено 126 образцов семян рыжика, озимой и яровой форм. За четыре года исследований были отобраны образцы с содержанием массовой доли масла в семенах от 33,8 до 46,0 %. Предварительные исследования показали, что объединение всех образцов рыжика в одну градуировочную модель позволило повысить её устойчивость за счет максимально широкого диапазона изменчивости признака масличности семян.

На завершающем этапе подготовки к разработке градуировочной модели было принято решение об отказе от возможности ПО OPUS (программное обеспечение OPUS к ИК-анализатору MATRIX-I) разделять градуировочную партию образцов на две почти равноценные по 55 образцов – калибровочную и тестовую. Разделение позволяло значительно сократить время на разработку моделей – почти в 5 раз. Однако погрешность определения искомого показателя значительно возросла. Определенную модель для использования выбирали по четырем основным факторам: величине ошибки калибровки RMSEP, количеству рангов, спектральному диапазону и методу предобработки.

В результате анализа спектральных данных методом предобработки – первая производная плюс векторная нормализация в одном спектральном диапазоне 9002,5–6395,1 см⁻¹, была построена градуировочная модель Camelina_51_Oil (рис. 1).

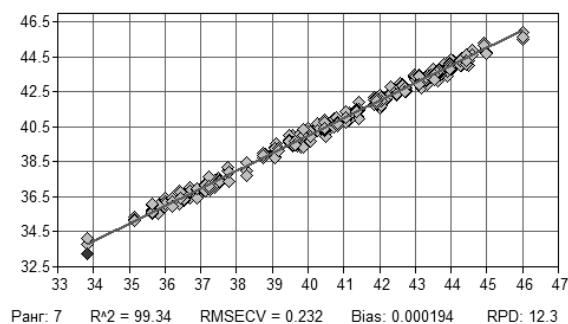


Рисунок 1 – График предсказанных значений содержания масла в семенах рыжика (Ось Y) по сравнению с истинными значениями содержания масла в семенах рыжика (Ось X) градуировочной модели Camelina_51_Oil

Незначительные различия по цвету семенной оболочки и очень малому размеру семян позволили получить градуировочную модель по масличности с лучшими показателями по сравнению с другими мелкосемянными масличными культурами. При высоком коэффициенте детерминации (99,34) данная модель имела всего 7 рангов в многофакторном анализе. Предположительно, это связано в большей степени с очень мелкими размерами семян рыжика (масса 1000 семян 0,9–1,2 г), а также высокой точностью определения масличности с помощью ЯМР-анализатора АМВ1006М.

Среднеквадратичная погрешность предсказания (RMSECV) данной модели составила 0,23 %, что дает уверенность в удовлетворительной оценке по повторяемости получаемых результатов анализа масличности семян рыжика.

Показатель RPD (Residual Prediction Deviation – значение остаточного отклонения предсказания для ранга, отображаемого на графике 1) разработанной градуировочной модели оценивает устойчивость полученной зависимости. Разработанная модель Camelina_51_Oil по определению масличности в целых семенах рыжика имеет значение RPD 12,6 единиц, что соответствует высокой оценке.

Для испытания полученной градуировочной модели была подобрана проверочная партия семян рыжика ярового для определения содержания масла в семенах. Эта партия была подобрана по результатам массовой оценки селекционного материала урожая 2016–2020 гг. из филиала ФГБНУ ФНЦ ВНИИМК Сибирской опытной станции (СОС) (табл. 1 и 2). Необходимо отметить, что при формировании проверочной партии были использованы семена рыжика различного происхождения и разных лет, выращенные в условиях Омской области, со значениями искомого показателя 34,20–46,71 % массовой доли масла в семенах. Семена из этого региона отсутствовали в калибровочной партии.

Для наглядности полученных различий между двумя методами округление было сделано до второго знака после запятой, хотя требования стандартного метода предполагают округлять до десятых долей процента.

Таблица 1

Масличность семян рыжика различного происхождения и года, выращенных в условиях Омской области

ЦЭБ ВНИИМК, 2020 г.

| №/п | Происхождение | Год | Масличность семян, % |
|-----|-------------------------|------|----------------------|
| 1. | 1165/17 (ВНИИМК) | 2019 | 34,20 |
| 2. | Кристалл (ВНИИМК) | 2019 | 37,80 |
| 3. | 1171/17 (ВНИИМК) | 2019 | 40,14 |
| 4. | 9 (ВНИИМК) | 2017 | 41,70 |
| 5. | Омич (СОС ВНИИМК) | 2016 | 42,01 |
| 6. | Кристалл (ВНИИМК) | 2020 | 42,36 |
| 7. | 4189 (Германия) | 2020 | 41,44 |
| 8. | Омич (ЭСИ, СОС ВНИИМК) | 2016 | 43,30 |
| 9. | Омич (ЭСИ, СОС ВНИИМК) | 2020 | 43,04 |
| 10. | Исилькулец СОС ВНИИМК | 2018 | 44,00 |
| 11. | 12 (ВНИИМК) | 2017 | 44,04 |
| 12. | Омич (СОС ВНИИМК) | 2019 | 44,13 |
| 13. | Омич (СОС ВНИИМК) | 2020 | 44,02 |
| 14. | 4197 (Украина) | 2020 | 43,83 |
| 15. | Екатерининский (Россия) | 2020 | 44,62 |
| 16. | Омич (СОС ВНИИМК) | 2020 | 46,71 |

Средние значения масличности семян проверочной партии, полученные разными методами, отличаются незначительно, а среднее значение (по модулю) отклонения составило 0,23 % в абсолютных еди-

ницах для 16 образцов (табл. 2). Согласно ГОСТ 32749-2014 среднее значение отклонения не должно превышать погрешности стандартного метода. Границы абсолютной погрешности для массовой доли сырого жира в диапазоне от 20 до 40 % составляет 1,5 % и в диапазоне от 40 до 60 % – 2,0 %. По данным, представленным в таблице 2, границы абсолютной погрешности полученных результатов были существенно ниже и составили от минус 0,11 до 0,60 %.

Таблица 2

Сравнительный анализ масличности семян рыжика разными физическими методами

ЦЭБ ВНИИМК, 2020 г.

| № образца | Масличность, % | | Разница, % | |
|-----------|----------------|--------------|-------------|---------------|
| | метод | | абсолютная | относительная |
| | ЯМР | спектральный | | |
| 1 | 34,20 | 34,23 | -0,07 | 0,20 |
| 2 | 37,80 | 37,20 | 0,60 | 1,59 |
| 3 | 40,14 | 39,89 | 0,25 | 0,62 |
| 4 | 41,70 | 41,55 | 0,15 | 0,36 |
| 5 | 42,01 | 41,91 | 0,10 | 0,24 |
| 6 | 42,36 | 42,38 | -0,02 | 0,05 |
| 7 | 41,44 | 41,02 | 0,42 | 1,01 |
| 8 | 43,30 | 43,41 | -0,11 | 0,25 |
| 9 | 43,04 | 43,00 | 0,04 | 0,09 |
| 10 | 44,00 | 43,75 | 0,25 | 0,57 |
| 11 | 44,04 | 43,62 | 0,42 | 0,95 |
| 12 | 44,13 | 44,22 | -0,09 | 0,20 |
| 13 | 44,02 | 43,82 | 0,20 | 0,45 |
| 14 | 43,83 | 43,55 | 0,28 | 0,64 |
| 15 | 44,62 | 44,39 | 0,23 | 0,52 |
| 16 | 46,71 | 46,27 | 0,44 | 0,94 |
| Диапазон | 43,20–46,71 | 34,23–46,27 | -0,11–0,60 | 0,05–1,59 |
| Среднее | 42,33 | 42,14 | 0,23 | 0,54 |

Таким образом, разработанная градуировочная модель Camelina_51_Oil соответствует всем параметрам для качественной оценки семян рыжика на содержание массовой доли масла в целых семенах двух жизненных форм. Данный метод позволяет определять масличность семян с высокой скоростью – более 100 образцов за рабочую смену.

Согласно Межгосударственному стандарту, введенному с января 2020 г. (ГОСТ 30623-2018 Масло растительные и продукты со смешанным составом жировой фазы. Метод обнаружения фальсификации), в состав рыжикового масла входит 17 жирных кислот.

К основным жирным кислотам масла рыжика относятся олеиновая, линолевая, линоленовая и эйкозеновая, на долю каждой приходится более 10 % от суммы всех кислот. Также в состав масла входит эруковая кислота в количестве 2,2–3,5 %. В связи с вышепредставленной информацией было принято решение о разработке для оперативного контроля градуировочных моделей по определению содержания линоленовой и эруковой жирных кислот в масле рыжика.

Диапазон вариаций содержания линоленовой кислоты в масле семян рыжика озимого и ярового составил от 26,72 до 38,05 %. Все образцы семян после снятия спектров были подвергнуты химическому анализу для получения жирно-кислотного состава по 15 значимым жирным кислотам. Градуировочная модель была разработана на 330 спектрах и проверена на независимой проверочной партии, состоящей из 16 образцов рыжика, представленных в таблице 1.

В результате анализа спектральных данных методом предобработки векторной нормализации в двух диапазонах: 8933,1–8038,3 и 6264,0–5369,1 см⁻¹, была построена градуировочная модель Camelina_51_18:3 (рис. 2).

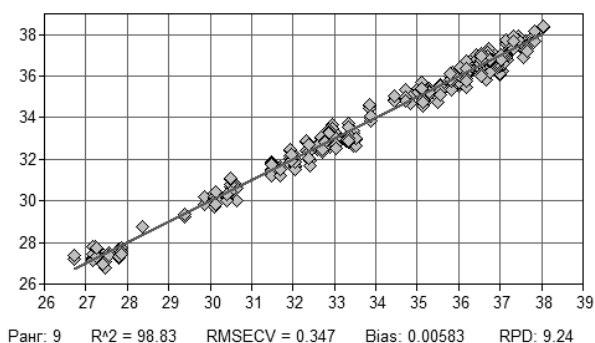


Рисунок 2 – График предсказанных значений содержания линоленовой кислоты в масле рыжика (Ось Y) по сравнению с истинными значениями содержания линоленовой кислоты (Ось X) градуировочной модели Camelina_51_18:3

Полученная модель определения содержания линоленовой кислоты в масле

рыжика по параметрам качества модели соответствует высокой оценке, количество рангов равно 9, среднеквадратичная ошибка предсказания RMSECV составила 0,347 %, а коэффициент детерминации высокий – 98,83, при значении RPD – 9,24.

Для проверки разработанной модели исследовали проверочную партию семян в том же диапазоне изменчивости, что и при разработке модели (выращены в Омской области, нумерация образцов соответствует таблице 1).

Таблица 3

Сравнительный анализ содержания линоленовой кислоты в масле рыжика различными методами

ЦЭБ ВНИИМК, 2020 г.

| № образца | Содержание линоленовой кислоты, % | | Разница, % | |
|-----------|-----------------------------------|--------------|------------|---------------|
| | метод | | абсолютная | относительная |
| | химический | спектральный | | |
| 1 | 30,08 | 29,85 | 0,23 | 0,76 |
| 2 | 28,16 | 28,82 | -0,66 | 2,34 |
| 3 | 31,38 | 32,83 | -1,45 | 4,62 |
| 4 | 37,80 | 38,38 | -0,58 | 1,53 |
| 5 | 36,47 | 37,32 | -0,85 | 2,33 |
| 6 | 34,49 | 35,24 | -0,75 | 2,17 |
| 7 | 33,73 | 33,21 | 0,52 | 1,54 |
| 8 | 36,86 | 37,66 | -0,8 | 2,17 |
| 9 | 35,68 | 35,20 | 0,48 | 1,35 |
| 10 | 34,11 | 34,64 | -0,53 | 1,55 |
| 11 | 37,37 | 38,14 | -0,77 | 2,06 |
| 12 | 36,88 | 37,51 | -0,63 | 1,71 |
| 13 | 34,95 | 35,50 | -0,55 | 1,57 |
| 14 | 34,67 | 33,99 | 0,68 | 1,96 |
| 15 | 34,66 | 33,06 | 1,60 | 4,62 |
| 16 | 33,59 | 32,52 | 1,07 | 3,19 |
| Диапазон | 28,16–37,80 | 28,82–38,38 | -1,45–1,60 | 0,76–4,62 |
| Среднее | 34,43 | 34,62 | 0,76 | 2,22 |

Анализ результатов проверочной партии по оценке качества градуировочной модели для рыжика показал не существенные отличия средних значений показателей линоленовой кислоты, полученных различными методами (табл. 3). Средняя ошибка предсказания составила 0,76 %, а единичные измерения не превышали 1,6 % в абсолютных единицах и 5 % в относительном выражении. Дан-

ные погрешности соответствуют критерию воспроизводимости для химического метода и тем более приемлемы для спектрального.

Таким образом, полученная градуировочная модель *Camelina_51_18:3* по определению содержания линоленовой кислоты в масле рыжика по результатам проверочной партии независимых образцов показала удовлетворительный результат. Поэтому для проведения экспресс-оценки селекционного материала по содержанию линоленовой кислоты в масле рыжика необходимо использовать градуировочную модель *Camelina_51_18:3*.

Особенностью капустных культур является наличие эруковой кислоты в масле семян, которой не должно быть более 5 % от суммы кислот. В рыжиковом масле её доля незначительна (от 2,5 до 3,3 %), однако присутствие названия эруковой кислоты наносит имиджевый ущерб рыжику. Поэтому было принято решение по разработке градуировочной модели определения эруковой кислоты для постоянного контроля селекционного материала с целью поиска биотипов с низким значением искомого показателя.

Диапазон изменчивости эруковой кислоты в подготовленной калибровочной партии составил от 2,27 до 3,58 %. Различия в 1,31 % предопределяют большие трудности разработки приемлемой модели для контроля этой кислоты. Однако желание и опыт, а также мелкосемянность данной культуры и высокая точность химического метода позволили разработать удовлетворительной градуировочную модель зависимости содержания эруковой кислоты от спектров поглощения семян в ближней инфракрасной области (рис. 3). Представленные на рисунке значения полученных результатов имеют достаточно высокую дисперсию, однако полученные показатели качества разработанной модели допустимы. Среднеквадратичная ошибка предсказания *RMSECV* составила 0,139 %, а коэффициент детерминации получился

существенно ниже разработанных ранее моделей, но значение 85,65 считается приемлемым в спектрометрии. Количество рангов равно 10 при значении *RPD* – 2,64, что является нижним допустимым значением.

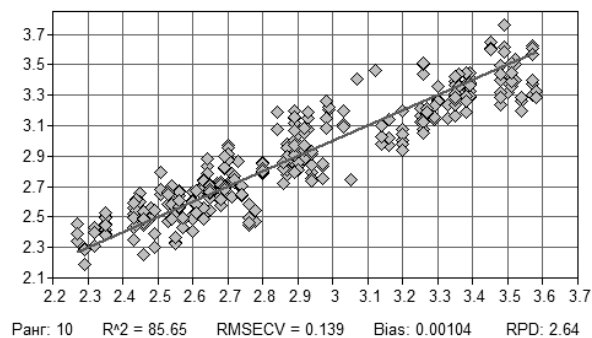


Рисунок 3 – График предсказанных значений содержания эруковой кислоты в масле рыжика (Ось Y) по сравнению с истинными значениями содержания эруковой кислоты (Ось X) градуировочной модели *Camelina_51_22:1*

Для подтверждения применимости разработанной градуировочной модели по определению содержания эруковой кислоты в масле рыжика использовали прямое испытание проверочной партии семян, выращенных в Омской области, в том же диапазоне изменения влажности, что и при разработке модели (табл. 4).

Анализ результатов проверочной партии качества разработанной градуировочной модели для этой культуры показал, что среднее значение искомого показателя этой партии, полученное двумя различными методами, различается незначительно. Средняя ошибка предсказания составила 0,31 %, а единичные измерения не превышали 0,7 % в абсолютных единицах. Однако в относительном выражении погрешность составила более 26 % и в среднем получилась 10,3 %. Данные погрешности несколько превышают критерий воспроизводимости для химического метода, но для спектрального метода это допустимо.

Таким образом, получена градуировочная модель *Camelina_51_22:1* по определению содержания эруковой кислоты в

масле рыжика с достаточной точностью оценки для оперативного контроля искомого показателя.

Таблица 4

Сравнительный анализ содержания эруковой кислоты масла рыжика различными методами

ЦЭБ ВНИИМК, 2019 г.

| № образца | Содержание эруковой кислоты, % | | Разница, % | |
|-----------|--------------------------------|--------------|------------|---------------|
| | метод | | абсолютная | относительная |
| | химический | спектральный | | |
| 1 | 3,14 | 2,51 | 0,63 | 20,06 |
| 2 | 3,35 | 3,18 | 0,17 | 5,07 |
| 3 | 3,27 | 2,99 | 0,28 | 8,56 |
| 4 | 2,42 | 3,07 | -0,65 | 26,86 |
| 5 | 3,37 | 3,07 | 0,30 | 8,90 |
| 6 | 3,02 | 2,85 | 0,17 | 5,63 |
| 7 | 3,18 | 2,84 | 0,34 | 10,69 |
| 8 | 3,34 | 2,85 | 0,49 | 14,67 |
| 9 | 2,97 | 3,10 | -0,13 | 4,38 |
| 10 | 3,09 | 3,06 | 0,03 | 0,97 |
| 11 | 2,71 | 3,00 | -0,29 | 10,70 |
| 12 | 3,37 | 2,87 | 0,50 | 14,84 |
| 13 | 2,83 | 2,82 | 0,01 | 0,35 |
| 14 | 2,97 | 2,83 | 0,14 | 4,71 |
| 15 | 3,32 | 2,70 | 0,62 | 18,67 |
| 16 | 2,99 | 2,70 | 0,29 | 9,70 |
| Диапазон | 2,42–3,37 | 2,51–3,18 | -0,65–0,63 | 0,35–26,86 |
| Среднее | 3,08 | 2,90 | 0,31 | 10,30 |

После получения удовлетворительных значений результатов разработки градуировочных моделей по искомым показателям была разработана методика «Рыжик 51» в программе OPUS LAB для рутинного анализа по одновременному определению массовой доли масла, линоленовой и эруковой жирных кислот в масле в целых семенах рыжика.

Сравнительная характеристика входящих в методику «Рыжик 51» разработанных градуировочных моделей по одновременному определению искомым показателей для ИК-анализатора MATRIX-I представлена в таблице 5.

Таблица 5

Характеристика градуировочных моделей по определению масличности и содержания линоленовой и эруковой кислот масла в целых семенах рыжика для ИК-спектрометрии

ЦЭБ ВНИИМК, 2020 г.

| Компонент | Ранг | R ² | RMSEP | RPD | Предобработка | Количество калибровочных спектров, шт. |
|-------------|------|----------------|-------|------|---|--|
| Масличность | 7 | 99,34 | 0,232 | 12,3 | Первая производная + векторная нормализация | 330 |
| Линоленовая | 9 | 98,83 | 0,347 | 9,24 | Векторная нормализация | 330 |
| Эруковая | 10 | 85,65 | 0,139 | 2,64 | Первая производная + векторная нормализация | 330 |

*Примечание – качество хемометрических моделей зависит от выбора правильного числа необходимых факторов, что также называется рангом модели; R² – коэффициент детерминации; RMSEP – среднеквадратичная погрешность предсказания; RPD – значение остаточного отклонения предсказания для ранга, отображаемого на графике.

Выводы. Таким образом, наилучшие показатели качества градуировочных моделей (среднеквадратичная ошибка прогноза, коэффициент детерминации и значение остаточного отклонения предсказания для ранга, отображаемого на графике) были получены по определению масличности (RMSEP = 0,23 %, R² = 99,3 и RPD = 12,3), содержанию линоленовой (RMSEP = 0,35 %, R² = 98,8 и RPD = 9,2) и эруковой кислот (RMSEP = 0,14 %, R² = 85,7 и RPD = 2,6).

В программе OPUS LAB получена методика «Рыжик 51» для массового анализа на основе разработанных градуировочных моделей по определению масличности, линоленовой и эруковой жирных кислот в масле в целых семенах рыжика в средней пробе (9–20 г) в кювете диаметром 51 мм. Эта методика позволя-

ет проводить экспресс-оценку селекционного материала в семенах рыжика с производительностью более 100 образцов за 7 часов.

Список литературы

1. Горлов С.Л., Трубина В.С., Сердюк О.А. Сорт рыжика озимого Карат // Масличные культуры. Науч.-тех. бюл. ВНИИМК. – 2015. – Вып. 2 (162). – С. 125–126.

2. Трубина В.С., Сердюк О.А., Шипиевская Е.Ю., Горлова Л.А., Лошкомоиных И.А., Кузнецова Г.Н., Полякова Р.С. Новый сорт рыжика ярового Кристалл // Масличные культуры. Науч.-тех. бюл. – 2017. – Вып. 4 (172). – С. 137–139.

3. Ratusz K., Sytoniuk E., Wroniak M., Rudzinska M. Bioactive Compounds, nutritional quality and oxidative stability of cold-pressed *Camelina* (*Camelina sativa* L.) oils // Applied Sciences. – 2018. – 8 (12). – 2606.

4. Schwab U.S., Lankinen M.A., de Mello V.D., Manninen S.M., Kurl S., Pulkki K.J., Laaksonen D.E., Erkkilä A.T. *Camelina sativa* oil, but not fatty fish or lean fish, improves serum lipid profile in subjects with impaired glucose metabolism – a randomized controlled trial // Molecular nutrition and Food Research. – 2018. – 62 (4). – 1700503.

5. Balanica B., Stan R., Hanganu A., Lungu A., Iovu H. Design of new *Camelina* oil-based hydrophilic monomers for novel polymeric materials // Journal of the American Oil Chemists' Society. – 2015. – 92 (6). – P. 881–891.

6. Yonghui Li, Xiuzhi S.S. *Camelina* oil derivatives and adhesion properties // Industrial Crops and Products. – 2015. – 73. – P. 73–80.

7. Manis S., Anjali J., Ahlawat S.P., Darshna Ch., Ranjana J., Pawan K.J. Advances in genetic improvement of *Camelina sativa* for biofuel and industrial bio-products // Renewable and sustainable energy reviews. – 2017. – 68 (P1). – P. 623–637.

8. Stolarski M.J., Krzyzaniak M., Kwiatkowski J., Tworowski J., Szczukowski S. Energy and economic efficiency of *Camelina* and *Crambe* biomass production on a large-scale farm in north-eastern // Poland Energy. – 2018. – No 150. – P. 770–780.

9. Juodka R., Juska R., Juskiene V., Leikus R., Stankeviciene D., Nainiene R. The effect of feeding with hemp and *Camelina* cakes on the fatty

acid profile of duck muscles // Archives animal breeding. – 2018. – 61 (3). – P. 293–303.

10. Woyengo T.A., Patterson R., Levesque C.L. Nutritive value of multienzyme supplemented cold-pressed *Camelina* cake for pigs // Journal of Animal Science. – 2018. – 96 (3). – P. 1119–1129.

11. Быкова С.Ф., Давиденко Е.К., Ефименко С.Г., Ефименко С.К. Перспективы развития сырьевой базы масложирового комплекса России // Пищевая промышленность. – 2017. – № 5. – С. 20–24.

12. Deepak Prem, Kadambari Gupta, Gautam Sarkar, Abha Agnihotri. Determination of oil, protein and moisture content in whole seeds of three oleiferous *Brassica* species using near-infrared reflectance spectroscopy // Journal of Oilseed Brassica. – 2012. – 3 (2). – P. 88–98.

13. ГОСТ 8.597-2010 Государственная система обеспечения единства измерений. Семена масличных культур и продукты их переработки. Методика выполнения измерений масличности и влажности методом импульсного ядерного магнитного резонанса. – М.: Стандартинформ, 2011. – 12 с.

14. ГОСТ 32749-2014 Семена масличные, жмыхи и шроты. Определение влаги, жира, протеина и клетчатки методом спектроскопии в ближней инфракрасной области – М.: Стандартинформ, 2015. – 8 с.

15. Ефименко С.Г., Ефименко С.К., Кучеренко Л.А., Нагалеvская Я.А. Экспресс-оценка содержания основных жирных кислот в масле семян рапса с помощью ИК-спектроскопии // Масличные культуры. Науч.-тех. бюл. ВНИИМК. – 2015. – Вып. 4 (164). – С. 35–40.

16. Ефименко С.Г., Ефименко С.К. Определение содержания масла и влаги в семенах горчицы с помощью ИК-спектроскопии // Масличные культуры. – 2019. – Вып. 4 (180). – С. 36–44.

17. Ефименко С.Г., Ефименко С.К. Экспресс-оценка содержания масла и влаги в семенах масличного льна с помощью ИК-спектроскопии // Масличные культуры. – 2020. – Вып. 3 (183). – С. 63–70.

References

1. Gorlov S.L., Trubina V.S., Serdyuk O.A. Sort ryzhika ozimogo Karat // Maslichnye kultury. Nauch.-tekh. byul. VNIIMK. – 2015. – Vyp. 2 (162). – S. 125–126.

2. Trubina V.S., Serdyuk O.A., Shipievskaya E.Yu., Gorlova L.A., Loshkomoynikov I.A.,

Kuznetsova G.N., Polyakova R.S. Novyy sort ryzhika yarovogo Kristall // Maslichnye kul'tury. Nauch.-tekh. byul. – 2017. – Vyp. 4 (172). – S. 137–139.

3. Ratusz K., Symoniuk E., Wroniak M., Rudzinska M. Bioactive Compounds, nutritional quality and oxidative stability of cold-pressed Camelina (*Camelina sativa* L.) oils // Applied Sciences. – 2018. – 8 (12). – 2606.

4. Schwab U.S., Lankinen M.A., de Mello V.D., Manninen S.M., Kurl S., Pulkki K.J., Laaksonen D.E., Erkkilä A.T. Camelina sativa oil, but not fatty fish or lean fish, improves serum lipid profile in subjects with impaired glucose metabolism – a randomized controlled trial // Molecular nutrition and Food Research. – 2018. – 62 (4). – 1700503.

5. Balanuca B., Stan R., Hanganu A., Lungu A., Iovu H. Design of new Samelina oil-based hydrophilic monomers for novel polymeric materials // Journal of the American Oil Chemists' Society. – 2015. – 92 (6). – R. 881–891.

6. Yonghui Li, Xiuzhi S.S. Camelina oil derivatives and adhesion properties // Industrial Crops and Products. – 2015. – 73. – R. 73–80.

7. Manis S., Anjali J., Ahlawat S.P., Darshna Ch., Ranjana J., Pawan K.J. Advances in genetic improvement of Camelina sativa for biofuel and industrial bio-products // Renewable and sustainable energy reviews. – 2017. – 68 (P1). – R. 623–637.

8. Stolarski M.J., Krzyzaniak M., Kwiatkowski J., Tworkowski J., Szczukowski S. Energy and economic efficiency of Samelina and Srambe biomass production on a large-scale farm in north-eastern // Poland Energy. – 2018. – No 150. – R. 770–780.

9. Juodka R., Juska R., Juskiene V., Leikus R., Stankeviciene D., Nainiene R. The effect of feeding with hemp and Camelina cakes on the fatty acid profile of duck muscles // Archives animal breeding. – 2018. – 61 (3). – R. 293–303.

10. Woyengo T.A., Patterson R., Levesque C.L. Nutritive value of multienzyme supplemented cold-pressed Camelina cake for pigs // Journal of Animal Science. – 2018. – 96 (3). – R. 1119–1129.

11. Bykova S.F., Davidenko E.K., Efimenko S.G., Efimenko S.K. Perspektivy razvitiya syr'evoy bazy maslozhirovogo kompleksa Rossii // Pishchevaya promyshlennost'. – 2017. – № 5. – S. 20–24.

12. Deepak Prem, Kadambari Gupta, Gautam Sarkar, Abha Agnihotri. Determination of oil,

protein and moisture content in whole seeds of three oleiferous Brassica species using near-infrared reflectance spectroscopy // Journal of Oilseed Brassica. – 2012. – 3 (2). – R. 88–98.

13. GOST 8.597-2010 Gosudarstvennaya sistema obespecheniya edinstva izmereniy. Semena maslichnykh kul'tur i produkty ikh pererabotki. Metodika vypolneniya izmereniy maslichnosti i vlazhnosti metodom impul'snogo yadernogo magnitnogo rezonansa. – M.: Standartinform, 2011. – 12 s.

14. GOST 32749-2014 Semena maslichnye, zhmykhi i shroty. Opredelenie vlagi, zhira, proteina i kletchatki metodom spektroskopii v blizhney infrakrasnoy oblasti – M.: Standartinform, 2015. – 8 s.

15. Efimenko S.G., Efimenko S.K., Kucherenko L.A., Nagalevskaya Ya.A. Ekspress-otsenka soderzhaniya osnovnykh zhirnykh kislot v masle semyan rapsa s pomoshch'yu IK-spektrometrii // Maslichnye kul'tury. Nauch.-tekh. byul. VNIIMK. – 2015. – Vyp. 4 (164). – S. 35–40.

16. Efimenko S.G., Efimenko S.K. Opredelenie soderzhaniya masla i vlagi v semenakh gorchitsy s pomoshch'yu IK-spektrometrii // Maslichnye kul'tury. – 2019. – Vyp. 4 (180). – S. 36–44.

17. Efimenko S.G., Efimenko S.K. Ekspress-otsenka soderzhaniya masla i vlagi v semenakh maslichnogo l'na s pomoshch'yu IK-spektrometrii // Maslichnye kul'tury. – 2020. – Vyp. 3 (183). – S. 63–70.

Получено/Received

20.04.2021

Получено после рецензии/Manuscript peer-reviewed

23.04.2021

Получено после доработки/Manuscript revised

26.04.2021

Принято/Accepted

13.05.2021

Manuscript on-line

02.07.2021