

СОВРЕМЕННЫЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА ВЕЩЕСТВ И МАТЕРИАЛОВ

Научная статья

УДК 547:620.11:006.91:53.089.68

<https://doi.org/10.20915/2077-1177-2023-19-2-61-71>



Определение масличности семян подсолнечника по натуральным образцам подсолнечного масла: на примере градуировки импульсного ЯМР-анализатора

О. С. Агафонов , С. М. Прудников 

ФГБНУ Федеральный научный центр «Всероссийский научно-исследовательский институт масличных культур имени В. С. Пустовойта», г. Краснодар, Россия
✉ sacred_jktu@bk.ru

Аннотация: Одним из главных показателей семян подсолнечника является его масличность. Эта характеристика обязательна для сертификации сельскохозяйственной продукции и оценки их стоимости. Для определения масличности применяют метод ИК-спектроскопии и импульсные методы ЯМР.

Цель настоящего исследования заключалась в научно-практическом обосновании возможности применения для градуировки ЯМР-анализаторов образцов подсолнечного масла с целью идентификации и оценки качества масличных семян и продуктов их переработки на основе метода ЯМР. Для решения поставленной задачи проведено сравнение результатов различных вариантов градуировки импульсного ЯМР-анализатора для определения масличности семян подсолнечника. Первый вариант – измерение ЯМ-релаксационных характеристик протонов масла, подготовленных образцов семян подсолнечника, с последующим определением содержания в них масла методом исчерпывающей экстракции в аппарате Сокслета, построением по полученным данным градуировочного уравнения и внесением его коэффициентов в программу ЯМР-анализаторов.

Полученная градуировка являлась базовой, с которой сравнивали другие варианты градуировки. Вторым вариантом – использование для градуировки ЯМР-анализатора различных образцов подсолнечного масла, полученного прессованием из семян подсолнечника тех же сортов и гибридов, которые использовали для первого варианта градуировки, а также образцов подсолнечного масла, приобретенных в торговой сети. С помощью лабораторных весов отбирали от каждого образца масла пять навесок, равномерно распределенных в диапазоне от 2,000 г до 7,000 г с точностью 0,001 г, и измеряли в них амплитуды сигналов ЯМР протонов. Далее были построены графики зависимости между массой масла анализируемых проб и амплитудой сигналов ЯМР протонов в них. Сравнение полученных градуировочных зависимостей показало их близкий характер. Математические расчеты показали, что применение для градуировки ЯМР-анализаторов подсолнечного масла не приводит к увеличению погрешности результатов измерения масличности семян подсолнечника по сравнению с первым вариантом проведения градуировки.

Практическая значимость исследования позволит значительно упростить процесс градуировки, сократить время проведения градуировки с 3–4 дней до 3–4 часов, а также исключить применение токсичных растворителей, дополнительного дорогого оборудования без существенного изменения значений погрешности определения масличности семян подсолнечника методом ЯМР.

Ключевые слова: ЯМР-анализатор, градуировка, масличность, влажность, стандартные образцы, семена подсолнечника, подсолнечное масло

Используемые сокращения: СО – стандартный образец; ТАГ – триацилглицерин; ЯМР-спектроскопия – спектроскопия ядерного магнитного резонанса.

Ссылка при цитировании: Агафонов О. С., Прудников С. М. Определение масличности семян подсолнечника по натуральным образцам подсолнечного масла: на примере градуировки импульсного ЯМР-анализатора // Эталоны. Стандартные образцы. 2023. Т. 19, № 2. С. 61–71. <https://doi.org/10.20915/2077-1177-2023-19-2-61-71>

Статья поступила в редакцию 11.11.2022; одобрена после рецензирования 09.03.2023; принята к публикации 25.03.2023.

MODERN METHODS OF ANALYSIS OF SUBSTANCES AND MATERIALS

Research Article

Determination of the Oil Content of Sunflower Seeds Using Natural Samples of Sunflower Oil: on the Example of the Calibration of a Pulsed NMR Analyzer

Oleg S. Agafonov , Sergey M. Prudnikov 

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

✉ sacred_jktu@bk.ru

Abstract: One of the main parameters of sunflower seeds is its oil content. This characteristic is mandatory for certification of agricultural products and assessment of their value. IR spectroscopy and pulsed NMR methods are widely used to determine the oil content.

The purpose of the research was to scientifically and practically substantiate the possibility of using sunflower oil samples for calibrating NMR analyzers, identifying and assessing the quality of oilseeds and products of their processing based on the NMR method. The comparison of the results of various options for the calibration of a pulsed NMR analyzer for determining the oil content of sunflower seeds was carried out. The first option was to measure the NM relaxation characteristics of oil protons from prepared samples of sunflower seeds, followed by determination of their oil content by exhaustive extraction in a Soxhlet apparatus, construction of a calibration equation based on the obtained data, and entering its coefficients into the program of NMR analyzers.

The resulting calibration was the base one, with which other calibration options were compared. The second option was to use for calibrating the NMR analyzer various samples of sunflower oil obtained by pressing from sunflower seeds of the same varieties and hybrids, that were used for the first calibration option, as well as sunflower oil samples purchased in a commercial network. Five samples evenly distributed in the range from 2.000 g to 7.000 g with an accuracy of 0.001 g were taken from each oil sample using laboratory scales, and the amplitudes of proton NMR signals were measured in them. The dependency between the oil mass of the analyzed samples and the amplitude of proton NMR signals in them was graphed. Comparison of the obtained calibration dependences showed their close nature. Mathematical calculations have shown that the use of sunflower oil for the calibration of NMR analyzers does not lead to an increase in the error in the measurement results of the oil content of sunflower seeds compared to the first option of the calibration.

The practical significance of the research will considerably simplify the calibration process, reduce the calibration time from 3–4 days to 3–4 hours, and eliminate the use of toxic solvents and additional expensive equipment without a significant change in the error in determining the oil content of sunflower seeds by NMR.

Keywords: NMR analyzer, calibration, oil content, humidity, reference materials, sunflower seeds, sunflower oil

Abbreviations used: RM – reference material; TAG – triacylglycerol; NMR spectroscopy – nuclear magnetic resonance spectroscopy.

For citation: Agafonov O. S., Prudnikov S. M. Determination of the oil content of sunflower seeds using natural samples of sunflower oil: on the example of the calibration of a pulsed NMR analyzer. *Measurement standards. Reference materials.* 2023;19(2):61–71. <http://dx.doi.org/10.20915/2687-0886-2023-19-2-61-71> (In Russ.).

The article was submitted 11.11.2022; approved after reviewing 09.03.2023; accepted for publication 25.03.2023

Введение

В масложировой отрасли, в соответствии с ГОСТ 22391–2015, главным показателем качества сырья при его заготовке и переработке является показатель масличности семян. Под масличностью понимают содержание сырого жира и сопровождающих его жироподобных веществ, переходящих вместе с жиром в эфирную вытяжку из исследуемых семян. Согласно ГОСТ 10857–64, определение данного показателя основывается на методе исчерпывающей экстракции в аппарате Сокслета. Недостатком данного метода является его длительность, применение токсичных химических растворителей, низкая производительность и высокие требования к квалификации персонала.

В настоящее время благодаря широкому развитию технических средств и информационных технологий широкое распространение получили инструментальные методы, такие как ИК-спектроскопия и импульсные методы ЯМР, позволяющие оперативно получить информацию о масличности анализируемых семян.

Определение масличности с использованием метода ИК-спектроскопии проводят в соответствии с ГОСТ 32749–2014. Данный метод не популярен в масложировой отрасли при анализе семян подсолнечника, в силу высоких погрешностей (до 2 % абс.), зависимости измеренного результата от внешнего вида семян, степени их измельчения. Кроме того, данный метод требует проведения градуировки ИК-анализаторов с использованием большого количества семян с известным значением определяемых показателей, полученных с использованием арбитражных методов [1].

Наиболее широко распространенным в настоящее время в масложировой отрасли России инструментальным способом определения масличности семян и продуктов их переработки является импульсный метод ЯМР. Это объясняется простотой проведения анализа, отсутствием сложной пробоподготовки семян, высокой точностью (погрешность не более 0,6 % абс., что сопоставимо по точности с арбитражным химическим методом), оперативностью (анализ одной пробы занимает не более 30 секунд), отсутствием влияния субъективных

особенностей оператора на результаты анализа и простотой реализации. Сегодня время наиболее распространенным используемым на предприятиях является ЯМР-анализатор АМВ-1006М (ФГБНУ ФНЦ ВНИИМК, Россия). Определение масличности с использованием данного прибора имеет обоснованный научный и методический подход, который закреплен в ранге ГОСТ 8.597-2010 [2].

Градуировка рабочих ЯМР-анализаторов для определения масличности семян подсолнечника осуществляется с использованием ГСО 3107–84 [3, 4], которые до истечения срока действия их Свидетельства об утверждении типа в 2016 году использовались для поверки ЯМР-анализаторов АМВ-1006М.

Данные стандартные образцы (СО) изготовлены на основе химически инертных веществ-имитаторов, термически стойких, устойчивых к термоокислительному и ультрафиолетовому воздействию, а также обладают диэлектрическими свойствами (кремнийорганических жидкостей) [5–7] ЯМ-релаксационных характеристик протонов масла в семенах подсолнечника.

Имитируемые значения указанных ГСО 3107–84 присваивались с использованием ЯМР-анализатора, градуировка и проверка градуировки которого проводилась с использованием семян подсолнечника, содержание масла в которых определялось исчерпывающей экстракцией по методу Сокслета.

Недостатками указанной методики градуировки является ее длительность, высокие требования к квалификации персонала, использование специально подготовленных калиброванных семян. При этом следует отметить, что даже специально подготовленные семена имеют разброс в измеренных значениях масличности отдельных проб, выделенных из одного образца с использованием метода исчерпывающей экстракции до 1 % абс. Объясняется это тем, что семена являются природным гетерогенным объектом [8, 9].

Обратим внимание, что одной из ключевых особенностей метода ЯМР является функциональная зависимость между содержанием масла в анализируемой пробе семян и амплитудой сигнала ЯМР протонов триацилглицеринов (ТАГ), содержащихся в масле.

В настоящее время метод ЯМР является наиболее распространенным для определения масличности семян и маслосодержащего сырья [10–17]¹, что объясняется простотой реализацией данного метода, высокими метрологическими характеристиками, простотой пробоподготовки и экологической безопасностью, неразрушающим характером анализа.

Более 350 предприятий масложировой отрасли России используют в настоящее время ЯМР-анализаторы АМВ-1006М. Использование ЯМР-анализаторов позволяет оперативно получать информации о масличности на всех этапах заготовки, хранения и переработки маслосемян.

В то же время градуировка количественных ЯМР-анализаторов является сложной задачей.

В настоящее время в литературных источниках встречается описание нескольких основных способов градуировки количественных анализаторов, используемых при оценке липид содержащего сырья:

- с использованием натуральных образцов^{2, 3};
- с использованием СО-имитаторов, изготовленных из химически инертных веществ [3, 4, 18];
- с использованием образцов, полученных из натуральных компонентов, например шротов и масла² [19];

Таким образом, цель работы заключается в научно-практическом обосновании возможности применения для градуировки ЯМР-анализаторов образцов подсолнечного масла.

Материалы и методы

Исследования проводились на центральной экспериментальной базе ФГБНУ ФНЦ ВНИИМК (г. Краснодар) в 2021–2022 гг. Для исследований были подготовлены калиброванные образцы семян подсолнечника селекции ВНИИМК⁴ и два образца производственного масла: рафинированное

¹ The minispec Масличность и влажность в семенах и орехах // Высотехнологическое научное оборудование. URL: http://spectrante.ru/images/pdf_series/Zernovie.pdf. (дата обращения: 15.01.2021).

² Measurement of oil component in dried palm mesocarp // Oxford Instruments 2023. URL: https://nmr.oxinst.com/assets/uploads/18_Measurement_of_Oil_Content_in_Dried_Palm_Mesocarp.pdf (дата обращения: 12.09.2022).

³ Measurement of oil and water in seeds according to ISO 10565 // Oxford Instruments 2023. URL: https://nmr.oxinst.com/assets/uploads/3_3344_MR_Oilseeds_App%20Note_Web.pdf (дата обращения: 12.09.2022).

⁴ Сорта подсолнечника селекции ВНИИМК, Россия: УМНИК, масличность 30–35 % // ФГБНУ ФНЦ ВНИИМК : официальный сайт. URL: <https://vniimk.ru/products/belosnezhnyy-sq/> (дата обращения: 05.06.2022)

и дезодорированное фирмы «БЛАГО» (Россия) и нерафинированное «СТАВРОПОЛЬЕ» (Россия), приобретенные в торговой сети.

Образцы подсолнечника очищали от поврежденных семян и сорной примеси. Масличность и влажность семян предварительно определяли на ЯМР-анализаторе АМВ-1006М в соответствии с ГОСТ 8.597–2010. Представленные в исследовании образцы семян относятся к современным высокопродуктивным сортам. Кислотное число масла семян определяли по ГОСТ 31933–2012, титриметрическим методом с визуальной индикацией.

Определение масличности семян проводили методом исчерпывающей экстракции, для каждого образца в 4 повторностях, с целью снижения погрешности измерений, в соответствии с разработанной методикой на основе ГОСТ 10857–64. Продолжительность экстракции составляла 24 часа, при температуре, обеспечивающей число сифонирований от 7 до 10 в час. Полноту экстракции проверяли с использованием пробы на часовом стекле. За окончательный результат принимали среднее значение четырех измерений.

Отжим масла из семян подсолнечника производили с использованием лабораторного ручного пресса Laboratoroff ПР-Л (ООО Элтемикс, Россия), с усилием в 12 тонн. Извлеченное масло далее фильтровали, для удаления частичек семян, попавших в масла при его извлечении, с использованием фильтровальной лабораторной бумаги марки ФС.

Для построения градуировочных графиков по масличности из каждого образца масла, полученного пресованием, и приобретенного в торговой сети, отбирали по 5 навесок, равномерно распределенных в диапазоне от 2,000 г до 7,000 г с точностью 0,001 г, с использованием лабораторных весов AND НК-50AG (AND, Япония).

Перед измерением сигналов ЯМР протонов масла подготовленные пробы термостатировали при температуре 23±0,5 °С в течение 2 часов в термостате ТВЛ-К(50) Б (ЗАО ИНСОВТ, Россия). Термостатирование проб является важным этапом, так как температура оказывает

ДЖИН, масличность 44–46 % // ФГБНУ ФНЦ ВНИИМК : официальный сайт. URL: <https://vniimk.ru/products/dzhinn/> (дата обращения: 05.06.2022)

ИМИДЖ, масличность 48 % // ФГБНУ ФНЦ ВНИИМК : официальный сайт. URL: <https://vniimk.ru/about/fgup/Каталог%20ВНИИМК.pdf>

СПК, масличность 46–47 % // ФГБНУ ФНЦ ВНИИМК : официальный сайт. URL: <https://vniimk.ru/products/spk/> (дата обращения: 05.06.2022)

БЕЛОСНЕЖНЫЙ, масличность 30–35 % // ФГБНУ ФНЦ ВНИИМК : официальный сайт. URL: <https://vniimk.ru/products/belosnezhnyy-sq/>

существенное влияние на ЯМР-релаксационных характеристики протонов масла исследуемых образцов [13].

Измерения проводили на серийных ЯМР-анализаторах масличности и влажности АМВ-1006М (ФГБНУ ФНЦ ВНИИМК, Россия). В соответствии с методикой анализа на ЯМР-анализаторе АМВ-1006М объем каждой анализируемой навески семян равен 25 см³.

Для управления ЯМР-анализаторами и первичной обработкой сигналов ЯМР протонов, получаемых от исследуемых образцов семян и масла, использовали собственный программный комплекс, обеспечивающий управление ЯМР-анализатором и обработку полученных данных о ЯМ-релаксационных характеристиках анализируемых образцов [20]. Полученные данные статистически анализировались с использованием соответствующего программного обеспечения «Statistica» и «Excel».

Результаты и обсуждение

Основные характеристики семян подсолнечника, используемых для проведения исследований, представлены в табл. 1.

Известно [1], что в семенах масличных культур с влажностью менее 8 % интенсивность ЯМ-релаксационных характеристик определяется исключительно протонами масла и сопутствующих веществ. Это обосновано высокой степенью связи между молекулами воды и белковой частью семян. Данные приведенной таблицы показывают, что влажность исследуемых образцов значительно ниже, а следовательно, получаемый аналитический параметр в дальнейшем будет характеризовать лишь протоны ТАГ.

Подготовленные для анализа образцы семян характеризуют диапазон масличности от 32,1 до 56,3%. Семена являются здоровыми, кислотное число соответствует подсолнечнику первого класса, не превышает 0,8 мг КОН/г для всех образцов.

Таблица 1. Характеристика исследуемых семян подсолнечника

Table 1. The characteristics of the studied sunflower seeds

Образец семян	Показатели		
	Масличность, %	Влажность, %	Кислотное число масла, мг КОН/г
БЕЛОСНЕЖНЫЙ	32,1	6,9	0,6
ИМИДЖ	41,3	5,2	0,7
ДЖИН	42,5	5,5	0,6
СПК	48,2	5,3	0,8
УМНИК	56,3	4,8	0,6

На первом этапе исследования нами были получены ЯМР-релаксационные характеристики подготовленных масличных семян и определена масличность проанализированных семян методом исчерпывающей экстракции в аппарате Сокслета. Полученный градуировочный график зависимости количества масла от амплитуды сигнала ЯМР представлен на рис. 1.

Полученный график зависимости характеризуется высоким коэффициентом корреляции, равным 0,9999. Главным недостатком описанной методики градуировки является сложность реализации, длительность и высокие требования к квалификации персонала.

В табл. 2 приведены результаты расчетных значений массы масла в семенах подсолнечника и фактических, полученных методом экстракции.

Данные табл. 2 показывают, что максимальная погрешность измерения массы масла в анализируемой пробе методом ЯМР не превышает 28 мг, или в пересчете

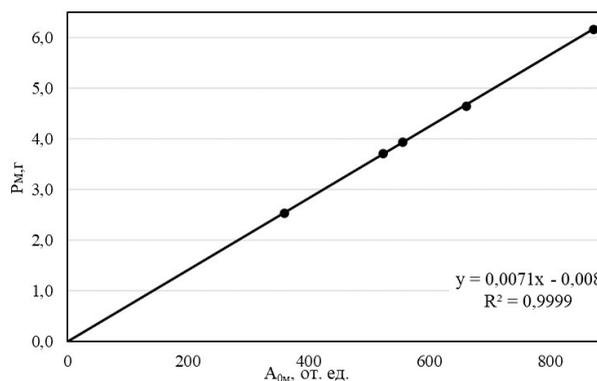


Рис. 1. График зависимости количества масла в семенах подсолнечника, полученного методом экстракции в аппарате Сокслета, от амплитуды сигнала ЯМР

Fig. 1. The dependency graph of the amount of oil in sunflower seeds obtained by the extraction method in the Soxhlet apparatus on the amplitude of the NMR signal

Таблица 2. Расчетные значения массы масла в семенах подсолнечника и фактической, полученные методом экстракции

Table 2. The calculated values of the oil mass in sunflower seeds and the actual mass obtained by the extraction method

Образец семян	Масса масла в анализируемой пробе (Рм), г		Отклонение от фактического значения, г	Отклонение в пересчете на масличность семян, %
	фактическое	расчетное		
1	2,540	2,539	0,001	0,02
2	3,719	3,706	0,013	0,15
3	3,936	3,932	0,004	0,04
4	4,656	4,684	-0,028	-0,29
5	6,164	6,178	-0,014	-0,13

на масличность с учетом влажности семян и массы пробы объемом 25 см³ не более 0,29%.

На следующем этапе проводили исследование возможности использования для градуировки ЯМР-анализатора масла, полученного из семян подсолнечника методом прессования. На рис. 2 представлен график зависимости количества масла от амплитуды сигнала ЯМР, полученный с использованием масла, выделенного прессованием из семян подсолнечника трех разных современных высокомасличных сортов (Джин, Имидж, СПК).

Из представленного графика следует, что сортовые особенности семян не оказывают существенного влияния на амплитуду сигналов ЯМР протонов масла, следовательно, и на полученную аналитическую зависимость.

Различие полученного графика от представленного на рис. 1 можно объяснить тем, что в процессе извлечения масла из семян методом экстракции и прессования

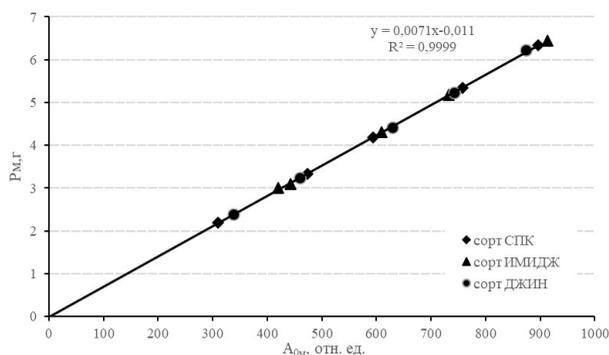


Рис. 2. График зависимости количества пресованного масла от амплитуды сигнала ЯМР протонов

Fig. 2. The dependency graph of the amount of pressed oil on the amplitude of the proton NMR signal

в него попадает различное количество сопутствующих веществ.

В табл. 3 приведены результаты расчетных значений массы масла в семенах подсолнечника по градуировке ЯМР-анализатора с использованием прессового масла.

Применение градуировочного графика, полученного с использованием прессового масла, приводит к максимальной погрешности измеренного результата не более 32 мг или 0,33 % абс. в пересчете на масличность с учетом влажности семян и массы пробы объемом 25 см³ во всем исследованном диапазоне.

На третьем этапе исследования были использованы два различных образца подсолнечного масла: рафинированное и дезодорированное фирмы «БЛАГО» и нерафинированное «СТАВРОПОЛЬЕ», приобретенные в торговой сети.

На рис. 3 представлен график зависимости количества масла от амплитуды сигнала ЯМР, полученный с использованием масла, приобретенного в торговой сети.

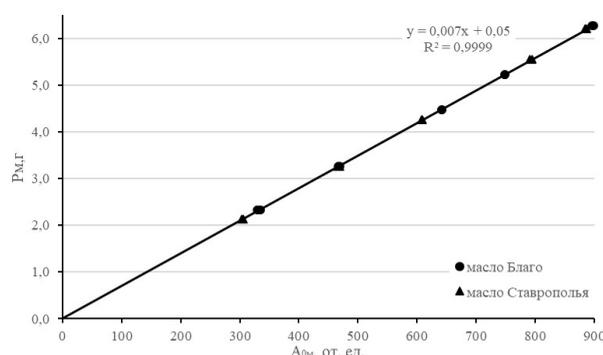


Рис. 3. График зависимости количества масла в образцах из торговой сети от амплитуды сигнала ЯМР протонов

Fig. 3. The dependency graph of the amount of oil in samples from the commercial network on the amplitude of the proton NMR signal

Таблица 3. Расчетных значения массы масла в семенах подсолнечника по градуировке ЯМР-анализатора с использованием прессового масла

Table 3. The calculated values of the oil mass in sunflower seeds according to the calibration of the NMR analyzer using pressed oil

Образец семян	Масса масла в анализируемой пробе (Рм), г		Отклонение от фактического значения, г	Отклонение в пересчете на масличность семян, %
	фактическое	расчетное		
1	2,540	2,543	-0,003	-0,03
2	3,719	3,710	0,009	0,10
3	3,936	3,936	0,000	0,00
4	4,656	4,688	-0,032	-0,33
5	6,164	6,182	-0,018	-0,16

Полученный график зависимости между массой анализируемой пробы масла и амплитудой сигналов ЯМР протонов масла, как и в случае прессового масла, обладает линейной зависимостью с высоким коэффициентом корреляции.

В табл. 4 приведены результаты расчетных значений массы масла в семенах подсолнечника по градуировке ЯМР-анализатора с использованием масла из торговой сети.

Применение градуировочного графика, полученного с использованием масла из торговой сети, приводит к максимальной погрешности измеренного результата не более 28 мг или 0,35% абс. в пересчете на масличность с учетом влажности семян и массы пробы объемом 25 см³ во всем исследованном диапазоне.

На следующем этапе проводилось исследование временной стабильности ЯМ-релаксационных характеристик протонов исследуемых образцов масел. Были

выделены по три навески рафинированного дезодорированного и прессового масла, хранение которых осуществляли при температуре 8 °С в плотно закрывающихся стеклянных стаканчиках. Один раз в неделю образцы доставали из холодильной камеры, термостатировали при температуре 23±0,5 °С в течение 4 часов и проводили 3-кратное измерение амплитуды сигналов ЯМР протонов масла. За результат измерения принимали среднее значение из трех измерений. Далее по полученным ранее градуировочным уравнениям рассчитывали массы масла в исследуемых образцах и определяли отклонения от базового значения (табл. 5).

Данные табл. 5 показывают, что ЯМ-релаксационные характеристики протонов рафинированного масла, а следовательно, и расчетные значения массы масла практически не изменяются в течение рассматриваемого периода хранения. В то время как для образцов

Таблица 4. Результаты измерения массы масла в семенах подсолнечника, по градуировке, полученной с использованием масла из торговой сети

Table 4. The measurement results of the oil mass in sunflower seeds according to the calibration obtained using oil from the commercial network

Образец семян	Масса масла в анализируемой пробе (Рм), г		Отклонение от фактического значения, г	Отклонение в пересчете на масличность семян, %
	фактическое	расчетное		
1	2,540	2,568	-0,028	-0,35
2	3,719	3,719	0,000	0,00
3	3,936	3,942	-0,006	-0,06
4	4,656	4,683	-0,027	-0,28
5	6,164	6,155	0,008	0,08

Таблица 5. Результаты измерения значений массы масла в анализируемых образцах в зависимости от времени хранения

Table 5. The measurement results of the values of the oil mass in the analyzed samples depending on the storage time

Неделя	Отклонение измеренных значений массы масла г, для образцов					
	рафинированное дезодорированное			прессовое		
	1	2	3	1	2	3
0	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
1	-0,012	-0,007	-0,012	0,048	0,049	0,051
2	0,009	-0,011	-0,010	0,046	0,051	0,052
3	-0,012	0,003	-0,013	0,080	0,084	0,089
4	0,011	-0,010	0,013	0,117	0,117	0,126
5	0,008	0,003	0,011	0,166	0,168	0,173
6	-0,010	-0,008	-0,012	0,214	0,219	0,222
7	-0,013	-0,010	0,007	0,264	0,269	0,270
8	0,012	0,009	0,015	0,315	0,317	0,321
9	-0,011	-0,009	-0,007	0,366	0,364	0,368
10	-0,006	-0,010	-0,009	0,427	0,428	0,429
11	0,010	0,012	-0,003	0,491	0,490	0,491
12	-0,011	-0,010	0,010	0,568	0,567	0,566

масла, полученного прессованием, измеренное значение амплитуды сигналов ЯМР протонов ТАГ значительно изменилось и привело к уменьшению вычисленного значения количества масла на 570 мг.

Таким образом, результаты исследования временной стабильности показали, что образцы прессового масла способны сохранять свои ЯМ-релаксационные характеристики протонов в течение не более 5–7 дней, а образцы рафинированного дезодорированного – не менее 3 месяцев при хранении при температуре 8 °С. Объясняется это, по всей видимости, наличием в прессовом масле большого количества свободных радикалов, влаги и других сопутствующих веществ, способствующих протеканию окислительных процессов, в результате которых увеличивается количество свободных жирных кислот и других продуктов окислительных реакций.

Сравнительная характеристика исследованных способов градуировки ЯМР-анализатора АМВ-1006М представлена в табл. 6.

Выводы

Результаты исследования градуировки ЯМР-анализаторов с использованием подсолнечных масел, полученных разными способами, показали возможность значительно упростить процесс градуировки, сократить время проведения градуировки с 3–4 дней до 3–4 часов, а также исключить применение токсичных растворителей, дополнительного дорогого оборудования без существенного изменения значений погрешности определения масличности семян подсолнечника методом ЯМР.

Благодарности: Это исследование не получало финансовой поддержки в виде гранта от какой-либо организации государственного, коммерческого или некоммерческого сектора. Все измерения проводились с использованием оборудования ФГБНУ ФНЦ ВНИИМК.

Acknowledgments: The research did not receive financial support in the form of a grant from any organization in the public, commercial or non-profit sector. All measurements

Таблица 6. Сравнительная характеристика способов градуировки ЯМР-анализатора для определения масличности семян подсолнечника

Table 6. Comparative characteristics of methods for calibrating the NMR analyzer for determining the oil content of sunflower seeds

Показатель	Методика градуировки		
Используемые материалы	Семена подсолнечника, калиброванные	Масло подсолнечное, пресовое	Масло подсолнечное, рафинированное
Вспомогательное оборудование	весы (класс точности Высокий-II), термостат, оборудование для проведения экстракции с использованием аппарата Сокслета	весы (класс точности Высокий-II), термостат, пресс лабораторный	весы (класс точности Высокий-II), термостат.
Время проведения градуировки	3 дня	1 день	4 часа
Требования к квалификации персонала	высокие	средние	средние
Возможность повторного использования образцов	отсутствует	в течение 3–5 дней	в течение 3 месяцев

were carried out using the equipment of the V. S. Pustovoit All-Russian Research Institute of Oil Crops.

Вклад соавторов: Авторы статьи внесли равноценный вклад в данную работу.

Contribution of the authors: The authors of the article made an equal contribution to this work.

Конфликт интересов: Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов. Материал статьи подготовлен на основе доклада, представленного на V Международной научной конференции «Стандартные образцы в измерениях и технологиях» (Екатеринбург, 13–16 сентября

2022 г.). Переводная версия статьи на английском языке планируется к публикации в книге Sobina E. et al. (eds.). Reference Materials in Measurement and Technology. RMMT 2022. Switzerland: Springer, Cham.

Conflict of interest: The authors declare no conflict of interest. The material of the article was prepared on the basis of the report presented at the V International Scientific Conference «Reference Materials in Measurement and Technology» (Yekaterinburg, September 13–16, 2022). A translated version of the article in English is planned for publication in the book Sobina E. et al. (eds.). Reference Materials in Measurement and Technology. RMMT 2022. Switzerland: Springer, Cham.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Pérez-Vich B., Velasco L., Fernández-Martínez J. M. Determination of seed oil content and fatty acid composition in sunflower through the analysis of intact seeds, husked seeds, meal and oil by near-infrared reflectance spectroscopy // Journal of the American Oil Chemists' Society. 1998 Vol. 75, № 5. P. 547–555. <https://doi.org/10.1590/fst.20118>
2. Прудников С. М. Научно-практическое обоснование способов идентификации и оценки качества масличных семян и продуктов их переработки на основе метода ядерной магнитной релаксации: спец. 05.18.06 «Технология жиров, эфирных масел и парфюмерно-косметических продуктов»: дисс. ... док. техн. наук / С. С. Прудников; ФГБНУ ФНЦ ВНИИМК. Краснодар. 2003. 265 с. URL: <https://search.rsl.ru/ru/record/01002612817> (дата обращения: 10.09.2022).
3. Витюк Б. Я., Гореликова И. А., Прудников С. М. Имитатор сигналов свободной прецессии ядерного магнитного резонанса и спиновых эхо от масла в семенах масличных культур: пат. 2191998 РФ; заявл. 22.11.2000; опубл. 27.10.2002.
4. Витюк Б. Я., Аспиотис Е. Х. Стандартные образцы для градуировки и поверки ЯМР-анализаторов масличности и влажности семян масличных культур: тезисы доклада I Всесоюзное совещание спектроскопии координационных соединений, Краснодар, 1980. С. 16.
5. Химия и технология кремнийорганических эластомеров / Под ред. проф. В. О. Рейхсфельда. Ленинград: Химия. Ленинград. отделение, 1980. 234 с.

6. *Бажант В.* Силиконы – кремнийорганические соединения, их получение свойства и применение. Москва : Наука, 2010. 700 с.
7. *Городов В. В.* Синтез и свойства карбоксилсодержащих полидиметилсилоксанов: спец. 02.00.06 «Высокомолекулярные соединения»: дисс. ... канд. техн. наук / В. В. Городов; ИСПМ РАН. Москва. 2018. 158 с. URL: <https://www.disserscat.com/content/sintez-i-svoistva-karboksilsoderzhashchikh-polidimetilsiloksanov/read> (дата обращения: 10.09.2022).
8. *Котлярова И. А., Терещенко Г. А., Волошина О. И.* Изменчивость семян в пределах одной корзинки по морфологическим признакам и семенной продуктивности у современных сортов подсолнечника // Масличные культуры. Научно-технический бюллетень ВНИИМК. 2016. № 1(165). С. 29–37.
9. *Васильева Т. А., Бойко Ю. Г.* Зависимость крупности семян подсолнечника от конкуренции между ними в пределах корзинок // Масличные культуры. Научно-технический бюллетень ВНИИМК. 2012. № 1(150). С. 34–41.
10. Simultaneous determination of oil content in oilseed by pulsed NMR / Z. H. Ren [et al.]. In: *Bioinformatics and Biomedical Engineering: proceedings 2nd international conference, Shanghai, China, 16–18 May, 2008.* Shanghai, China: The Institute of Electrical and Electronics Engineers, Inc, 2008. P. 2244–2247. <https://doi.org/10.1109/ICBBE.2008.892>
11. *Guy R.* Simultaneous determination of oil and water contents in different oilseeds by pulsed nuclear magnetic resonance // *Journal of the American Oil Chemists' Society.* 1994. Vol. 71. P. 1057–1062.
12. *Ropp J. S., McCarthy M. J.* Nuclear magnetic resonance in the analysis of foodstuffs and plant materials // *Encyclopedia of Analytical Chemistry: Applications, Theory and Instrumentation.* First published: 15 September 2006. <https://doi.org/10.1002/9780470027318.a1019>
13. *Praduman Y.* Calibration of NMR Spectroscopy for accurate estimation of oil content in sunflower, safflower and castor seeds // *Current science.* 2016. Vol. 110, № 1. P. 73–76. <https://doi.org/10.18520/cs/v110/i1/73-80>
14. *Robertson J. A., Morrison W. H.* Analysis of oil content of sunflower seed by wide-line NMR // *Journal of the American Oil Chemists' Society.* 1979. Vol. 56. P. 961–964. <https://doi.org/10.1007/BF02674143>
15. *Gambhir P. M.* Applications of low-resolution pulsed NMR to the determination of oil and moisture in oilseeds // *Trends in Food Science and Technology.* 1992. № 3. P. 191–196. [https://doi.org/10.1016/0924-2244\(92\)90188-3](https://doi.org/10.1016/0924-2244(92)90188-3)
16. *Hutton W. C., Garbow J. R., Hayes T. R.* Nondestructive NMR determination of oil composition in transformed canola seeds // *Lipids.* 1999. Vol. 34, Is. 12. P. 1339–1346. <https://doi.org/10.1007/s11745-999-0487-0>
17. High-throughput determination of oil content in corn kernels using nuclear magnetic resonance imaging / J. J. Kotyk [et al.] // *Journal of the American Oil Chemists' Society.* 2005. Vol. 82, № 12. P. 855–862. <https://doi.org/10.1007/s11746-005-1155-5>
18. Имитатор сигналов свободной прецессии ядерного магнитного резонанса и спинового эхо протонов масла с различной массовой долей олеиновой кислоты в семенах подсолнечника: пат. 2677644 С1 РФ; заявл. 20.02.2018; опуб. 18.01.2019, Бюл. 2.
19. К вопросу о стандартизации определения содержания масла в семенах сои методом ЯМР-релаксации / О. Харчук [и др.] // *Biotehnologii avansate – realizări și perspective : Simpozionul științific național cu participare internațională.* Ed. III, Chișinău 24–25 octombrie 2013 / под ред. Botnari V. [и др.]. Chișinău, Republica Moldova: Tipografia Academiei de Științe a Moldovei, 2013. P. 48.
20. *Агафонов О. С., Зверев Л. В., Прудников С. М.* Программный комплекс управления, приема, обработки и хранения информации ЯМР-анализатора. Свидетельство о регистрации программы для ЭВМ RU2019666343, 09.12.2019. Заявка № 2019663063 от 09.10.2019.

REFERENCES

1. Pérez-Vich B., Velasco L., Fernández-Martínez J. M. Determination of seed oil content and fatty acid composition in sunflower through the analysis of intact seeds, husked seeds, meal and oil by near-infrared reflectance spectroscopy. *Journal of the American Oil Chemists' Society.* 1998;75(5):547–555. <https://doi.org/10.1590/fst.20118>
2. Prudnikov S. M. The scientific and practical substantiation of methods of identification and quality assessment of oilseeds and products of their processing on the basis of a method of nuclear magnetic relaxation. Dr. Sci (Eng.) diss., V. S. Pustovoit All-Russian Research Institute of Oil Crops. Available at: <https://search.rsl.ru/ru/record/01002612817>. [Accessed 10 September 2022]. (In Russ.).
3. Vityuk B. Ya., Gorelikova I. A., Prudnikov S. M. A simulator of signals of free precession of nuclear magnetic resonance and spin echoes from oil in oilseeds. Patent RF, № 2191998, 2002. (In Russ.).
4. Vityuk B. Ya., Aspiotis E. H. Standard samples for calibration and verification of NMR analyzers of oil content and moisture content of oilseeds. In: *collection of works I All-Union meeting of spectroscopy of coordination compounds.* Krasnodar: 1980. P. 16. (In Russ.).
5. Rejhsfel'd V. O. eds. Chemistry and technology of organosilicon elastomers. Leningrad: Chemistry; 1980. 234 p. (In Russ.).
6. Bazhant V. Silicones – organosilicon compounds, their derivation properties and application. Moscow: Nauka; 2010. 700 p. (In Russ.).
7. Gorodov V. V. Synthesis and properties of carboxyl-containing polydimethylsiloxanes [dissertation on the internet]. Moscow: Enikolopov Institute of Synthetic Polymeric Materials Russian Academy of Sciences; 2018. [cited 10 September 2022]. Available at: <https://www.disserscat.com/content/sintez-i-svoistva-karboksilsoderzhashchikh-polidimetilsiloksanov/read>. (In Russ.).
8. Kotlayrova I. A., Tereshchenko G. A., Voloshina O. I. Variability of seeds within a head on morphomet-ric traits and seed productivity at the modern sunflower varieties. *Oil Crops.* 2016;1:29–37. (In Russ.).
9. Vasilyeva T. A., Boyko Yu. G. Dependence of the size of sunflower seeds on competition between them within baskets. *Oil Crops.* 2012;1:34–41. (In Russ.).
10. Ren Z. H., Liu C., Wang H. Z., Zhang X. L., Yang P. Q. Simultaneous determination of oil content in oilseed by pulsed NMR. In: *Bioinformatics and Biomedical Engineering: proceedings 2nd international conference, Shanghai, China, 16–18 May, 2008.* Shanghai, China: The Institute of Electrical and Electronics Engineers, Inc; 2008. P. 2244–2247. <https://doi.org/10.1109/ICBBE.2008.892>

11. Guy R. Simultaneous determination of oil and water contents in different oilseeds by pulsed nuclear magnetic resonance. *Journal of the American Oil Chemists' Society*. 1994;71:1057–1062.
12. Ropp J. S., McCarthy M. J. Nuclear magnetic resonance in the analysis of foodstuffs and plant materials. *Encyclopedia of Analytical Chemistry: Applications, Theory and Instrumentation*. First published: 15 September 2006. <https://doi.org/10.1002/9780470027318.a1019>
13. Praduman Y. Calibration of NMR spectroscopy for accurate estimation of oil content in sunflower, safflower and castor seeds. *Current science*. 2016;110(1):73–76. <https://doi.org/10.18520/cs/v110/i1/73-80>
14. Robertson J. A., Morrison W. H. Analysis of oil content of sunflower seed by wide-line NMR. *Journal of the American Oil Chemists' Society*. 1979;56:961–964. <https://doi.org/10.1007/BF02674143>
15. Gambhir P. N. Applications of low-resolution pulsed NMR to the determination of oil and moisture in oilseeds. *Trends in Food Science and Technology*. 1992;3:191–196. [https://doi.org/10.1016/0924-2244\(92\)90188-3](https://doi.org/10.1016/0924-2244(92)90188-3)
16. Hutton W. C., Garbow J. R., Hayes T. R. Nondestructive NMR determination of oil composition in transformed canola seeds. *Lipids*. 1999;34(12):1339–1346. <https://doi.org/10.1007/s11745-999-0487-0>
17. Kotyk J. J., Pagel M. D., Deppermann K. L., Colletti R. F., Hoffman N. G., Yannakakis E. J. et al. High-throughput determination of oil content in corn kernels using nuclear magnetic resonance imaging. *Journal of the American Oil Chemists' Society*. 2005;82(12):855–862. <https://doi.org/10.1007/s11746-005-1155-5>
18. Prudnikov S. M., Agafonov O. S., Zverev L. V., Vitiuk B. Ya., Gorelikova I. A. Simulator of a free procession of nuclear magnetic resonance and spin echo oil with a different mass fraction of oleic acid in sunflower seeds. Patent RF, № 2677644, 2019. (In Russ.).
19. Kharchuk O., Kuznetsov E., Kirilov A., Geru I. On the issue of standardization of determining the oil content in soybean seeds by NMR relaxation. In: Botnari V. eds. *Biotehnologii avansate – realizări și perspective: simpozionul științific național cu participare internațională*. 11th ed. Chișinău, Republica Moldova: Tipografia Academiei de Științe a Moldovei, 2013. p. 48. (In Russ.).
20. Agafonov O. S., Zverev L. V., Prudnikov S. M. Software package for control, reception, processing and storage of NMR analyzer information. Certificate of registration of a computer program RU2019666343, 09.12.2019. (In Russ.).

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

ГСО 3107–84 Стандартный образец утвержденного типа масличности и влажности семян подсолнечника (комплект) // Федеральный информационный фонд по обеспечению единства измерений : официальный сайт. URL: www.fgis.gost.ru/fundmetrology/registry/19/items/393823

ГОСТ 8.597–2010 ГСИ. Семена масличных культур и продукты их переработки. Методика выполнения измерений масличности и влажности методом импульсного ядерного магнитного резонанса = State system for ensuring the uniformity of measurements. Oilseeds and oilseeds residues. Determination of oil and moisture content using pulsed nuclear magnetic resonance spectrometry. М.: Стандартинформ, 2011. 8 с.

ГОСТ 10857–64 Семена масличные. Методы определения масличности = Oil seeds. Methods for determination of oil content. М.: Стандартинформ, 2010. 5 с.

ГОСТ 22391–2015 Подсолнечник. Технические условия = Sunflower. Specifications. М.: Стандартинформ, 2011. 7 с.

ГОСТ 31933–2012 Масла растительные. Методы определения кислотного числа и кислотности = Vegetable oils. Methods for determination of acid value. М.: Стандартинформ, 2019. 9 с.

ГОСТ 32749–2014 Семена масличные, жмыхи и шроты. Определение влаги, жира, протеина и клетчатки методом спектроскопии в ближней инфракрасной области = Oilseeds, oilcakes and oilmeals. Determination of moisture, oil, protein and fiber by Near-Infrared Reflectance. М.: Стандартинформ, 2019. 6 с.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Агафонов Олег Сергеевич – канд. техн. наук, старший научный сотрудник отдела физических методов исследований ФГБНУ ФНЦ «ВНИИМК им. В. С. Пустовойта»
Россия, 350038, г. Краснодар, ул. им. Филатова, 17.
e-mail: sacred_jktu@bk.ru
<https://orcid.org/0000-0002-0209-5432>

Прудников Сергей Михайлович – д. техн. наук, профессор, заведующий отделом физических методов исследований ФГБНУ ФНЦ «ВНИИМК им. В. С. Пустовойта»
Россия, 350038, г. Краснодар, ул. им. Филатова, 17.
e-mail: vniimk@rambler.ru
<https://orcid.org/0000-0002-5768-0807>

INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

Oleg S. Agafonov – Cand. Sci. (Eng.), Senior Researcher at the Department of Physical Methods of Research, V. S. Pustovoi All-Russian Research Institute of Oil Crops
17 Filatova str., Krasnodar, 350038, Russia
e-mail: sacred_jktu@bk.ru
<https://orcid.org/0000-0002-0209-5432>

Sergey M. Prudnikov – Dr. Sci. (Eng.), Professor, Head of the Department of Physical Methods of Research, V. S. Pustovoi All-Russian Research Institute of Oil Crops
17 Filatova str., Krasnodar, 350038, Russia
e-mail: vniimk@rambler.ru
<https://orcid.org/0000-0002-5768-0807>