

ТЕХНОЛОГИЯ ПРОДОВОЛЬСТВЕННЫХ ПРОДУКТОВ

УДК 633.854.78:543.422.25

DOI: 10.24411/2072-0920-2019-10401

Агафонов О.С., Прудников С.М., Шахрай Т.А., Викторова Е.П.

ИССЛЕДОВАНИЕ ФАКТОРОВ, ВЛИЯЮЩИХ НА ТОЧНОСТЬ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПОКАЗАТЕЛЕЙ КАЧЕСТВА МАСЛИЧНОГО СЫРЬЯ НА ОСНОВЕ ИМПУЛЬСНОГО МЕТОДА ЯМР

Агафонов Олег Сергеевич, кандидат технических наук, старший научный сотрудник отдела физических методов исследований¹, докторант кафедры технологии жиров, косметики, товароведения, процессов и аппаратов²

ФГБНУ «Всероссийский научно-исследовательский институт масличных культур имени В.С. Пустовойта», Россия

ФГБОУ ВО «Кубанский государственный технологический университет», Россия
E-mail: sacred_jktu@bk.ru

Прудников Сергей Михайлович, доктор технических наук, профессор, заведующий отделом физических методов исследований

ФГБНУ «Всероссийский научно-исследовательский институт масличных культур имени В.С. Пустовойта», Россия

E-mail: vniimk-centr@mail.ru

Шахрай Татьяна Анатольевна, кандидат технических наук, доцент, ведущий научный сотрудник отдела контроля качества и стандартизации

Краснодарский научно-исследовательский институт хранения и переработки сельскохозяйственной продукции – филиал ФГБНУ «Северо-Кавказский федеральный научный центр садоводства, виноградарства, виноделия», Россия

E-mail: sakrai@yandex.ru

Викторова Елена Павловна, доктор технических наук, профессор, заместитель директора по науке¹, профессор кафедры технологии жиров, косметики, товароведения, процессов и аппаратов²

¹ Краснодарский научно-исследовательский институт хранения и переработки сельскохозяйственной продукции – филиал ФГБНУ «Северо-Кавказский федеральный научный центр садоводства, виноградарства, виноделия», Россия

² ФГБОУ ВО «Кубанский государственный технологический университет», Россия
E-mail: kisp@kubannet.rumailto:tutu@pisem.net

В статье представлены результаты исследования факторов, влияющих на точность результатов измерения массовой доли олеиновой кислоты в масле семян подсолнечника с использованием импульсного метода ЯМР. Анализ данных, полученных при проведении производственных испытаний, позволил выявить факторы, снижающие точность результатов измерений.

Первый фактор – это разнокачественность анализируемых образцов семян подсолнечника, которая обусловлена биологическими особенностями семян и условиями выращивания. Второй фактор, влияющий на величину погрешности результатов измерений показателей качества семян подсолнечника, – это различие температуры анализируемых семян и температуры в лаборатории, где установлен ЯМР-анализатор, используемый для проведения анализов. При этом данный фактор наибольшее влияние оказывает на точность измерений массовой доли олеиновой кислоты в масле семян подсолнечника. Третий фактор – это человеческий фактор, а именно, точность отбора объема пробы с помощью пробоотборного стакана, который в настоящее время входит в комплект серийного ЯМР-анализатора АМВ-1006М.

С целью устранения их влияния разработано специальное пробоотборное устройство. Установлено, что снижение влияния выявленных факторов достигается за счет нормирования объема пробы семян и измерения ее температуры. В статье представлены данные, характеризующие основные узлы разработанного пробоотборного устройства, а также результаты определения массовой доли олеиновой кислоты в масле семян подсолнечника после внедрения разработанного пробоотборного устройства в методику выполнения измерений.

Разработанная конструкция пробоотборного устройства проста в изготовлении, имеет высокие эксплуатационные характеристики, позволяет повысить точность отбора пробы семян по объему и значительно повысить точность результатов измерения массовой доли олеиновой кислоты в масле семян подсолнечника на основе импульсного метода ЯМР.

Ключевые слова: импульсный метод ядерного магнитного резонанса, семена подсолнечника, влажность, масличность, массовая доля олеиновой кислоты, пробоотборное устройство.



Для цитирования: Исследование факторов, влияющих на точность определения показателей качества масличного сырья на основе импульсного метода ЯМР / Агафонов О.С., Прудников С.М., Шахрай Т.А., Викторова Е.П. // Новые технологии. 2019. Вып. 4(50). С. 11-22. DOI: 10.24411/2072-0920-2019-10401.

Agafonov O.S., Prudnikov S.M., Shakhrai T.A., Victorova E.P.

**RESEARCH OF FACTORS INFLUENCING THE ACCURACY
OF DETERMINING OF OIL RAW MATERIALS QUALITY
INDICATORS BASED ON THE NMR PULSE METHOD**

Agafonov Oleg Sergeevich, Candidate of Technical Sciences, a senior researcher of the Department of Physical research methods¹, a Doctoral student of the Department of Technology of fats, cosmetics, commodity research, processes and apparatus²
FSBSI «All-Russian Scientific Research Institute of Oilseeds named after V.S. Pustovoit»,
Russia

FSBEI of HE «Kuban State Technological University», Russia

E-mail: sacred_jktu@bk.ru

Prudnikov Sergey Mikhailovich, Doctor of Technical Sciences, a professor, head of the Department of Physical Research Methods

FSBSI «All-Russian Scientific Research Institute of Oilseeds named after V.S. Pustovoit»,
Russia

E-mail: vniimk-centr@mail.ru

Shakhrai Tatyana Anatolyevna, Candidate of Technical Sciences, an associate professor, a leading researcher of the Department of quality control and standardization

Krasnodar Research Institute for Storage and Processing of Agricultural Products – a branch of the FSBSI «The North Caucasian Federal Scientific Center for Horticulture, Viticulture, Wine-Making», Russia

E-mail: sakrai@yandex.ru

Victorova Elena Pavlovna, Doctor of Technical Sciences, a professor, deputy director for science¹, a professor of the Department of Technology of fats, cosmetics, commodity research, processes and apparatus²

¹ Krasnodar Research Institute for Storage and Processing of Agricultural Products – a branch of the FSBSI «The North Caucasian Federal Scientific Center for Horticulture, Viticulture, Wine-Making», Russia

² FSBEI of HE «Kuban State Technological University», Russia

E-mail: kisp@kubannet.ru

The article presents the results of the study of factors affecting the accuracy of the results of measuring the mass fraction of oleic acid in sunflower seed oil using a pulsed NMR method. Analysis of the data obtained during the production tests has revealed factors that reduce the accuracy of the measurement results. The first factor is the different quality of the analyzed samples of sunflower seeds, which is due to the biological characteristics of the seeds and growing conditions. The second factor affecting

the error of the measurement results of the quality parameters of sunflower seeds is the difference in the temperature of the seeds being analyzed and the temperature in the laboratory where the used NMR analyzer is installed. Moreover, this factor has the greatest influence on the accuracy of measurements of the mass fraction of oleic acid in sunflower seed oil. The third factor is the human factor, namely, the accuracy of sampling using a sampling cup, which is currently included in the AMV-1006M serial NMR analyzer.

In order to eliminate their influence, a special sampling device has been developed. It has been established that the reduction in the influence of the identified factors is achieved by normalizing the volume of the sample of seeds and measuring its temperature. The article presents data characterizing the main nodes of the developed sampling device, as well as the results of determining the mass fraction of oleic acid in oil of sunflower seeds after the introduction of the developed sampling device in the measurement procedure.

The developed design of the sampling device is simple to manufacture, has high operational characteristics, allows to increase the accuracy of sampling seeds by volume and significantly improve the accuracy of the results of measuring the mass fraction of oleic acid in oil of sunflower seeds based on the pulsed NMR method.

Keywords: *pulsed method of nuclear magnetic resonance, sunflower seeds, humidity, oil content, oleic acid mass fraction, sampling device.*

For citation: Research of factors influencing the accuracy of determining of oil raw materials quality indicators based on the NMR pulse method // Agafonov O.S., Prudnikov S.M., Shakhrai T.A., Victorova E.P. // *Novye Tehnologii*. 2019. Issue. 4(50). P. 11-22. DOI: 10.24411/2072-0920-2019-10401.

Известно, что при проведении измерений показателей качества в условиях производственных лабораторий большое внимание уделяется вопросам сходимости (повторяемости) и воспроизводимости результатов измерений [1]. Несмотря на то, что эти характеристики результатов измерений и относятся к одному (идентичному) объекту исследований и получаются при реализации одного и того же метода, однако, они отличаются в части исполнителя измерений, оборудования и времени выполнения. При этом без соответствия указанным характеристикам значений измерения не представляется возможным получить результаты межлабораторных испытаний, подтверждающие истинность измерений [2].

Следует отметить, что на прецизионность результатов измерений оказывают большое влияние и другие факторы, независимые от точности средств измерений, а именно, объект измерений, субъект измерений и метод измерений.

Целью данного исследования является изучение влияния указанных факторов на результаты измерений показателей качества семян подсолнечника на основе импульсного метода ЯМР в условиях производственных лабораторий и разработка способов их устранения.

Исследования выполняли в условиях 5 производственных лабораторий маслодобывающих предприятий России, а также в отделе физических методов исследований ФГБНУ ФНЦ ВНИИМК с применением современных физико-химических и физических методов исследований.

Для исследований были отобраны образцы семян подсолнечника селекции ФГБНУ ФНЦ ВНИИМК, а также образцы семян подсолнечника на заготовительных предприятиях, которые участвовали в производственных испытаниях разработанных методов (таблица 1).

Таблица 1 - Показатели качества исследуемых образцов семян подсолнечника

Наименование показателя	Значение показателя для образца семян							
	1	2	3	4	5	6	7	8
Массовая доля олеиновой кислоты в масле семян, %	49,0	54,0	58,0	66,0	67,0	76,0	78,0	86,0
Масличность, %	52,0	49,4	46,7	44,9	54,6	49,4	47,6	49,3
Влажность, %	6,0	6,3	6,8	5,4	5,5	7,1	8,0	7,7

Из данных таблицы 1 видно, что в исследуемых образцах семян подсолнечника массовая доля олеиновой кислоты изменяется в диапазоне от 49 % до 86 %, масличность от 44,9 до 54,6 %, а влажность соответствует диапазону воздушно сухих семян.

Массовую долю олеиновой кислоты в масле семян измеряли в условиях заводских лабораторий с применением стандартной методики на хроматографе «Хроматэк-Кристалл 5000» [3] и в лаборатории биохимии ФГБНУ ФНЦ ВНИИМК, при этом масло из семян извлекали методом прессования.

Измерение ядерно-магнитных релаксационных (ЯМ-релаксационных) характеристик протонов, содержащихся в масле семян подсолнечника, осуществляли на ЯМР-анализаторах АМВ-1006М, применяемых при контроле показателей качества в производственных лабораториях ряда предприятий.

Пробоподготовку исследуемых образцов семян подсолнечника для определения масличности и влажности с использованием импульсного метода ЯМР проводили в соответствии с ГОСТ 8.597-2010 [4].

В результате научно-исследовательских работ, проведенных в 2014-2018 годах, разработан экспресс-способ определения показателей качества (масличность, влажность и массовая доля олеиновой кислоты в масле) семян подсолнечника с использованием импульсного метода ЯМР [5-7].

Преимуществами разработанного способа является простота проведения анализа, не разрушающий характер, отсутствие сложной пробоподготовки, возможность проводить анализы на серийно-выпускаемых ЯМР-анализаторах АМВ-1006М после их модернизации.

Для утверждения разработанной методики в МВИ (методики выполнения измерений) предприятия были организованы производственные испытания в условиях испытательных лабораторий производственных предприятий партнеров.

Следует отметить, что это были предприятия, занимающиеся селекцией, заготовкой и переработкой масличного сырья, что, в свою очередь, позволило получить данные эксплуатационных характеристик разработанной методики определения показателей качества семян подсолнечника в различных условиях и, после проведения статистических обработок, выявить основные факторы, влияющие на погрешность измерений.

В ходе анализа данных производственных испытаний были выявлены основные факторы, оказывающие значительное влияние на погрешности результатов измерений.

Первый фактор – это влияние объекта исследования, а именно, разнокачественность анализируемых образцов семян подсолнечника, которая может быть вызвана природными биологическими особенностями семян и условиями выращивания.

На рисунке 1 представлен в виде диаграммы диапазон изменения измеренных методом ЯМР значений массовой доли олеиновой кислоты в масле семян подсолнечника отдельных партий.

Из представленных данных видно, что наибольший диапазон изменения измеренных методом ЯМР значений массовой доли олеиновой кислоты характерен для образцов семян с массовой долей олеиновой кислоты 54-77 %, который составляет от 6 % до 10 %, что также подтверждается и данными, представленными в других исследованиях [8, 9].

Следует отметить, что разнокачественность семян в анализируемом образце может являться следствием того, что в одну партию входят семена различного происхождения. С этой проблемой сталкиваются предприятия, занимающиеся заготовкой и переработкой масличного сырья.

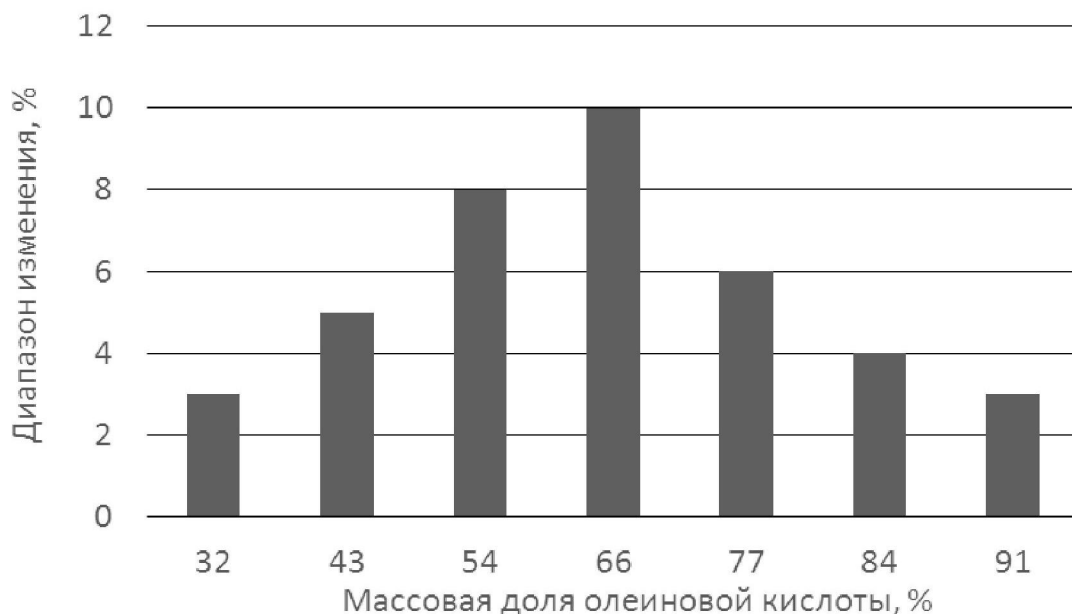


Рис. 1. *Диапазон изменения измеренных методом ЯМР значений массовой доли олеиновой кислоты в масле семян подсолнечника отдельных партий*

Второй фактор, влияющий на величину погрешности результатов измерений показателей качества семян подсолнечника, – это различие температуры анализируемых семян и температуры в лаборатории, где установлен ЯМР-анализатор, используемый для проведения анализов. При этом данный фактор наибольшее влияние оказывает на точность измерений массовой доли олеиновой кислоты в масле семян подсолнечника. Влияние этого фактора можно устранить путем измерения температуры каждой анализируемой пробы семян, выделяемой из образца, и последующей коррекции результатов измерений. Коррекция измеренных результатов массовой доли олеиновой кислоты в масле семян подсолнечника осуществляется с использованием зависимости между температурой анализируемой пробы и измеренным значением средневзвешенного времени спин-спиновой релаксации протонов, содержащихся в анализируемой пробе.

Третий фактор – это человеческий фактор, а именно, точность отбора объема пробы с помощью пробоотборного стакана, который в настоящее время входит в комплект серийного ЯМР-анализатора АМВ-1006М.

Следует отметить, что погрешность измерения массовой доли олеиновой кислоты в масле семян подсолнечника в значительной степени зависит от погрешности отбора объема пробы семян.

Решением, позволяющим устранить влияние третьего фактора на измеренные значения массовой доли олеиновой кислоты в масле семян подсолнечника, является оснащение ЯМР-анализатора специальным пробоотборным устройством.

Основными требованиями, которые предъявлялись при разработке конструкции такого устройства, – это фиксированный объем пробы. При этом возможна доработка конструкции пробоотборного устройства с целью оснащения его цифровым датчиком температуры для измерения температуры пробы.

Исходя из сформулированных требований, нами было разработано пробоотборное устройство, схема которого представлена на рисунке 2.

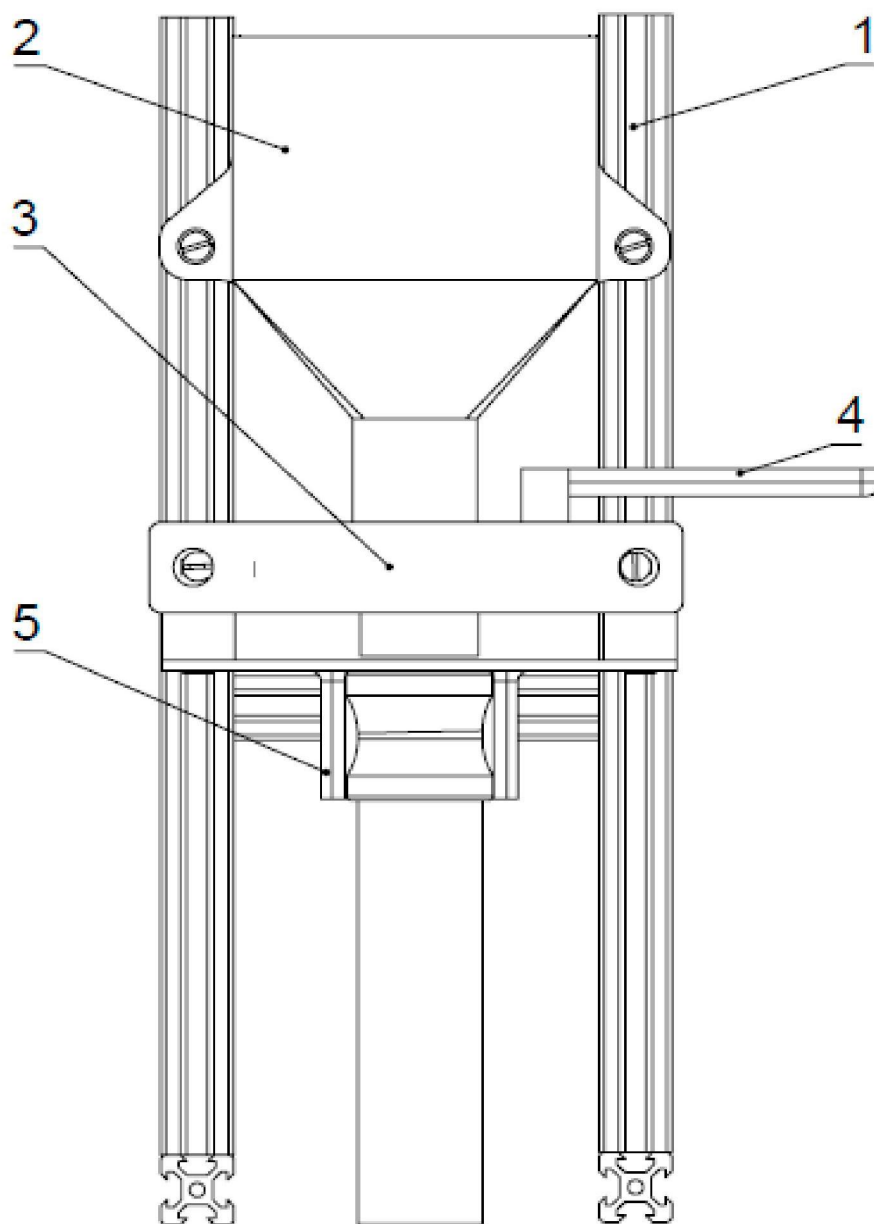


Рис. 2. *Схема пробоотборного устройства для семян подсолнечника*

При разработке пробоотборного устройства использовали современные программные решения для трехмерного проектирования и аддитивных технологий (3D-печать), что позволило значительно упростить технологию изготовления пробоотборного устройства и ускорить процесс прототипирования.

Основные элементы пробоотборного устройства следующие:

- стойка из алюминиевого профиля (20x20 см);
- бункер для семян со встроенным цифровым датчиком температуры;
- каретка, совмещенная с дозатором заданного объема и ручкой;
- фиксатор пробирки анализатора.

Узлы пробоотборного устройства выполнены из прочного пластика и размещаются на стойке (1), выполненной из конструкционного анодированного алюминия. Это обеспечивает прочность, простоту изготовления, низкую стоимость и легкость устройства, а также привлекательный внешний вид.

Бункер (2) дозатора имеет прямоугольную форму, коническую в нижней части и открытую верхнюю часть для заполнения бункера анализируемым образцом семян. Объем бункера равен 300 см^3 , что обеспечивает возможность выделения из анализируемого образца до 12 проб объемом 25 см^3 . В нижней части дозатора расположено выгрузное отверстие для семян. В конической части бункера возможно размещение датчика температуры для определения температуры пробы семян. Размещение датчика температуры в пластиковом корпусе позволяет снизить влияние внешней температуры.

Выделение пробы из анализируемого образца семян осуществляется с помощью перемещения каретки (3), совмещенной с дозатором, объем которого равен 25 см^3 . Движение каретки осуществляется в горизонтальной плоскости, а плавность хода достигается за счет применения подшипников. В дальнейшем положении происходит заполнение дозатора семенами. После перемещения каретки в ближнее положение происходит выгрузка выделенной пробы через конструкционное отверстие в фиксаторе пробирки (5) непосредственно в пробирку для анализов. Перемещение каретки пробоотборника осуществляется с помощью его ручки (4).

В таблице 2 представлены измеренные методом ЯМР значения массовой доли олеиновой кислоты в масле семян подсолнечника с применением и без применения пробоотборного устройства по сравнению со значениями массовой доли олеиновой кислоты, измеренными арбитражным методом.

Из приведенных данных видно, что отклонения значений массовой доли олеиновой кислоты, измеренных на ЯМР-анализаторе, оснащенном пробоотборным устройством, от значений массовой доли олеиновой кислоты, измеренных

арбитражным методом, значительно ниже, чем отклонения значений массовой доли олеиновой кислоты, измеренных на ЯМР-анализаторе без его оснащения пробоотборным устройством от значений массовой доли олеиновой кислоты, измеренных арбитражным методом, и не превышают 3 %.

Таблица 2 - Измеренные методом ЯМР значения массовой доли олеиновой кислоты с применением и без применения пробоотборного устройства по сравнению с арбитражным методом

Образец семян подсолнечника	Массовая доля олеиновой кислоты, %, измеренная методом			Отклонение измеренных методом ЯМР значений массовой доли олеиновой кислоты от арбитражного метода	
	арбитражным (ГЖХ)	ЯМР		без использования пробоотборного устройства	с использованием пробоотборного устройства
		без использования пробоотборного устройства	с использованием пробоотборного устройства		
1	49	46	50	3	-1
2	54	47	54	7	0
3	58	65	55	-7	3
4	66	58	66	8	0
5	67	72	66	-5	1
6	76	68	75	8	1
7	78	82	80	-4	-2
8	86	80	84	6	2

Таким образом, в ходе проведенных исследований были установлены основные факторы, влияющие на точность определения массовой доли олеиновой кислоты в масле семян подсолнечника с использованием импульсного метода ЯМР. Разработано пробоотборное устройство, позволяющее значительно повысить точность результатов измерения массовой доли олеиновой кислоты в масле семян подсолнечника на основе импульсного метода ЯМР, что обеспечивается внедрением в методику выполнения измерений разработанного пробоотборного устройства, позволяющего повысить точность отбора пробы семян по объему и осуществить измерение температуры каждой анализируемой пробы.

Разработанная конструкция пробоотборного устройства проста в изготовлении, имеет высокие эксплуатационные характеристики и позволяет ускорить процесс отбора проб анализируемого образца семян. Конструкция пробоотборного устройства защищена патентом РФ на полезную модель [10].

Литература:

1. ГОСТ Р ИСО 5725-1-2002 Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 3. Промежуточные показатели прецизионности стандартного метода измерений. М., 2002. 28 с.
2. Циркунова Н.А., Полякова Л.В. Анализ факторов, влияющих на изменчивость результатов измерений согласно ГОСТ Р ИСО 5725-3-2002 [Электронный ресурс] // Успехи в химии и химической технологии. 2017. №5(186). С. 28-30. Режим доступа: <https://cyberleninka.ru/article/n/anal>
3. ГОСТ 30418-96. Масла растительные. Метод определения жирнокислотного состава. М., 2013. 7 с.
4. ГОСТ 8.597-2010 ГСИ. Семена масличных культур и продукты их переработки. Методика выполнения измерений масличности и влажности методом импульсного ядерного магнитного резонанса. М., 2011. 8 с.
5. Способ определения содержания олеиновой кислоты в масле семян подсолнечника: патент 2366935 С1 Рос. Федерация, МПК G01N 24/00. / Б.Я. Витюк, И.А. Гореликова, заявка № 2008116369/04; заявл. 24.04.2008; опубл. 10.09.2009. Бюл. №25.
6. Высокоолеиновый подсолнечник и современные методы контроля содержания олеиновой кислоты / Агафонов О.С. [и др.] // Пищевая промышленность: наука и технология. 2013. №4(22). С. 91-94.
7. Применение метода ЯМР для определения содержания олеиновой кислоты в масле семян подсолнечника / Агафонов О.С. [и др.] // Развитие биологических и постгеномных технологий для оценки качества сельскохозяйственных культур и продуктов здорового питания: материалы XVIII Международной научно-практической конференции, посвященной памяти В.М. Горбачева. М., 2015. С. 24-27.
8. Murat Reis AKKAYA¹, Abdullah ÇİL, Ayşe Nuran ÇİL, Hatice YÜCEL², Osman KOLA. The influence of sowing dates on the oil content and fatty acid composition of standard, mid-oleic and high-oleic types of sunflower (*Helianthus annuus* L.) // Food Science and Technology, 2018.
9. Димулин Я.Н., Борисенко О.М. Наследование повышенного содержания олеиновой кислоты в масле семян подсолнечника // Масличные культуры. 2011. №2. С. 72-74.
10. Устройство для объемного дозирования проб семян: патент на полезную модель 191634 Рос. Федерация, МПК G01F 11/40 / Агафонов О.С., Прудников С.М.; заявка №2019116319; заявл. 2019.05.27; опубл. 14.08.2019.

Literature:

1. GOST R ISO 5725-1-2002 Accuracy (correctness and precision) of measurement methods and results. Part 3. Intermediate precision indicators of the standard measurement method. M., 2002. 28 p.
2. Tsirkunova N.A., Polyakova L.V. Analysis of factors affecting the variability of measurement results according to GOST R ISO 5725-3-2002 [Electronic resource] // Advances in Chemistry and Chemical technology. 2017. No. 5(186). P. 28-30. Access Mode: <https://cyberleninka.ru/article/n/anal>
3. GOST 30418-96. Vegetable oils. Method for fatty acid composition determination. M., 2013. 7 p.
4. GOST 8.597-2010 GSI. Oilseeds and their processed products. Methodology for measuring oil content and humidity by pulsed nuclear magnetic resonance. M., 2011. 8 p.
5. The method for determining the oleic acid content in sunflower oil: patent 2366935 C1 the Russ. Federation, IPC G01N 24/00. / B.Ya. Vityuk, I.A. Gorelikova, application No. 2008116369/04; declared 24.04.2008; publ. 09/10/2009. Bull. №25.
6. High oleic sunflower and modern methods for monitoring the content of oleic acid / Agafonov O.S. [et al.] // Food industry: science and technology. 2013. No. 4(22). P. 91-94.
7. Application of the NMR method to determine the content of oleic acid in sunflower oil / Agafonov O.S. [et al.] // Development of biological and post-genomic technologies for assessing the quality of crops and healthy nutrition products: materials of the XVIII International Scientific and Practical Conference dedicated to the memory of V.M. Gorbachev. M., 2015. P. 24-27.
8. Murat Reis AKKAYA¹, Abdullah ÇİL, Ayşe Nuran ÇİL, Hatice YÜCEL², Osman KOLA. The influence of sowing dates on the oil content and fatty acid composition of standard, mid-oleic and high-oleic types of sunflower (*Helianthus annuus* L.) // Food Science and Technology, 2018.
9. Dimurin, Y.N., Borisenko, O.M. Inheritance of high oleic acid content in sunflower oil // Oilseeds. 2011. No. 2. P. 72-74.
10. Device for volumetric dosing of seed samples: patent for utility model 191634 The Russ. Federation, IPC G01F 11/40 / Agafonov O.S., Prudnikov S.M.; Application No. 2019116319; declared 2019.05.27; publ. 14.08.2019.