

УДК 664.34:547.953.2

ББК 35.782

P-17

*Агафонов Олег Сергеевич*, кандидат технических наук, старший научный сотрудник отдела физических методов исследований ФГБНУ «Всероссийский научно-исследовательский институт масличных культур имени В.С. Пустовойта»; e-mail: sacred\_jktu@bk.ru;

*Викторова Елена Павловна*, доктор технических наук, профессор, заместитель директора по науке Краснодарского научно-исследовательского института хранения и переработки сельскохозяйственной продукции – филиала ФГБНУ «Северо-Кавказский федеральный научный центр садоводства, виноградарства, виноделия»; e-mail: kisp@kubannet.ru;

*Прудников Сергей Михайлович*, доктор технических наук, профессор, заведующий отделом физических методов исследований ФГБНУ «Всероссийский научно-исследовательский институт масличных культур имени В.С. Пустовойта»; e-mail: vniimk-centr@mail.ru;

*Шахрай Татьяна Анатольевна*, кандидат технических наук, доцент, ведущий научный сотрудник отдела контроля качества и стандартизации Краснодарского научно-исследовательского института хранения и переработки сельскохозяйственной продукции – филиала ФГБНУ «Северо-Кавказский федеральный научный центр садоводства, виноградарства, виноделия»; e-mail: sakrai@yandex.ru;

*Великанова Елена Васильевна*, научный сотрудник отдела контроля качества и стандартизации Краснодарского научно-исследовательского института хранения и переработки сельскохозяйственной продукции – филиала ФГБНУ «Северо-Кавказский федеральный научный центр садоводства, виноградарства, виноделия»; e-mail: kisp@kubannet.ru

**РАЗРАБОТКА ОБРАЗЦОВ-ИМИТАТОРОВ ЯДЕРНО-МАГНИТНЫХ  
РЕЛАКСАЦИОННЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ПОДСОЛНЕЧНЫХ ЛЕЦИТИНОВ**  
(рецензирована)

В статье приведены результаты исследования ЯМР характеристик протонов, содержащихся в подсолнечных лецитинах. Сформулированы основные требования для создания образцов-имитаторов ЯМР характеристик протонов, содержащихся в подсолнечных лецитинах. Приведены результаты исследования ЯМР характеристик кремнийорганических жидкостей различных марок с целью выбора наиболее эффективных для создания образцов-имитаторов. Разработан состав образцов-имитаторов ЯМР характеристик протонов, содержащихся в подсолнечных лецитинах, применение которых значительно упростит процесс градуировки и поверки ЯМР-анализаторов.

**Ключевые слова:** подсолнечные лецитины, вещества, нерастворимые в ацетоне, фосфолипиды, ядерно-магнитные релаксационные характеристики, образцы-имитаторы.

*Agafonov Oleg Sergeevich, Candidate of Technical Sciences, a senior researcher of the Physical Methods of Research Department of FSBSI "All-Russian Scientific Research Institute of Oilseeds named after V.S. Pustovoit; e-mail: [sacred\\_jktu@bk.ru](mailto:sacred_jktu@bk.ru);*

*Viktorova Elena Pavlovna, Doctor of Technical Sciences, professor, Deputy director for science of Krasnodar Scientific Research Institute of Storage and Processing of Agricultural Products – a branch of FSBSI "North Caucasus Federal Scientific Center for Horticulture, Viticulture and Wine-making"; e-mail: [kisp@kubannet.ru](mailto:kisp@kubannet.ru);*

*Prudnikov Sergey Mikhailovich, Doctor of Technical Sciences, professor, head of the Department of Physical Methods of Research of FSBSI "All-Russian Research Institute of Oilseeds named after V.S. Pustovoit"; e-mail: [yniimk-centr@mail.ru](mailto:yniimk-centr@mail.ru)*

*Shahray Tatyana Anatolievna, Candidate of Technical Sciences, an associate professor, a leading researcher of the Quality Control and Standardization Department of Krasnodar Research Institute for Storage and Processing of Agricultural Products, a branch of FSBSI "North Caucasus Federal Scientific Center for Horticulture, Viticulture and Wine-making"; e-mail: [sakrai@yandex.ru](mailto:sakrai@yandex.ru);*

*Velikanova Elena Vasilievna, a researcher of the Quality Control and Standardization Department of Krasnodar Scientific Research Institute for Storage and Processing of Agricultural Products, a branch of FSBEI "North Caucasus Federal Scientific Center for Horticulture, Viticulture and Wine-making"; e-mail: [kisp@kubannet.ru](mailto:kisp@kubannet.ru)*

## **DEVELOPMENT OF SIMULANT SAMPLES OF NUCLEAR-MAGNETIC RELAXATION CHARACTERISTICS OF SUNFLOWER LECITHINS**

(reviewed)

*The article presents the results of the investigation of NMR characteristics of protons contained in sunflower lecithins. The basic requirements for creating NMR simulant samples of proton characteristics contained in sunflower lecithins are formulated. The results of the investigation of NMR characteristics of organosilicon fluids of various brands are presented in order to select the most effective simulant samples. The composition of simulant samples of NMR proton characteristics contained in sunflower lecithins is developed, the application of which will significantly simplify the process of calibration and verification of NMR analyzers.*

**Key words:** *sunflower lecithins, substances insoluble in acetone, phospholipids, nuclear magnetic relaxation characteristics, simulant samples.*

Одним из основных показателей, по которому оценивается качество лецитинов в соответствии с ГОСТ 32052-2013 «Добавки пищевые. Лецитины Е 322», является массовая доля веществ, нерастворимых в ацетоне, то есть массовая доля собственно фосфолипидов [1].

Определение данного показателя в соответствии с указанным ГОСТом имеет ряд недостатков: длительность и сложность анализа, а также применение токсичных органических растворителей [1].

Ранее нами был проведен ряд исследований ядерно-магнитных релаксационных характеристик протонов, содержащихся в различных растительных лецитинах. В результате проведенных исследований были выявлены закономерности между ЯМ-релаксационными характеристиками протонов, содержащихся в растительных лецитинах,

и массовой долей веществ, нерастворимых в ацетоне, то есть собственно фосфолипидов, и массовой долей масла [2-4].

В дальнейшем на основании выявленных закономерностей были разработаны и запатентованы способы определения основных показателей качества растительных лецитинов различных видов с применением импульсного метода ЯМР. В разработанных способах в качестве аналитического параметра использовались отношения амплитуд сигналов ЯМР протонов отдельных компонент к сумме амплитуд сигналов ЯМР протонов, содержащихся в анализируемой пробе [5-12].

Разработанные инструментальные экспресс-способы показали эффективность применения импульсного метода ЯМР для определения массовой доли фосфолипидов (веществ, нерастворимых в ацетоне) лецитинах, так как позволяют значительно сократить время проведения анализа, являются экологически безопасными и не требуют высокой квалификации лабораторного персонала.

Реализация разработанных способов в условиях заводской лаборатории показала, что для их эффективного использования необходимо создание комплексной системы метрологического обеспечения, состоящей из методик поверки и градуировки образцов с заданными метрологическими характеристиками.

Следует отметить, что внедрение комплексной системы метрологического обеспечения позволит получать заданные параметры воспроизводимости и повторяемости результатов измерений на различных ЯМР-анализаторах.

Основой комплексной системы метрологического обеспечения являются образцы-имитаторы, максимально точно воспроизводящие огибающие сигналов спинового эха протонов, содержащихся в растительных лецитинах с различной массовой долей веществ, нерастворимых в ацетоне. Это позволит учитывать конкретные конструктивные особенности ЯМР-анализатора, а также применение образцов-имитаторов позволит упростить процесс градуировки за счет исключения процесса определения массовой доли веществ, нерастворимых в ацетоне, в соответствии с ГОСТ 32052-2013.

Таким образом, для дальнейшего внедрения разработанных способов определения показателей качества растительных лецитинов необходимым является разработка образцовых мер, имитирующих ЯМ-релаксационные характеристики протонов, содержащихся в растительных лецитинах с различной массовой долей веществ, нерастворимых в ацетоне (фосфолипидов).

С целью определения возможности создания образцовых мер массовой доли веществ, нерастворимых в ацетоне, на первом этапе были отобраны образцы подсолнечных лецитинов с различной массовой долей веществ, нерастворимых в ацетоне. Определение веществ, нерастворимых в ацетоне, было проведено по ГОСТ 32052-2013. Измерение ЯМ-релаксационных характеристик подсолнечных лецитинов осуществляли на модернизированном ЯМР-анализаторе АМВ-1006М с обработкой полученных огибающих сигналов спинового эха протонов, содержащихся в исследуемых образцах, с применением разработанного программного обеспечения [13].

В таблице 1 приведены результаты измерения ЯМ-релаксационных характеристик образцов подсолнечных лецитинов с различной массовой долей веществ, нерастворимых в ацетоне (фосфолипидов).

Таблица 1 - Значения ЯМ-релаксационных характеристик протонов четырех

компонент, содержащихся в подсолнечных лецитинах с различной массовой долей веществ, нерастворимых в ацетоне

Образец подсолнечного лецитина	Массовая доля веществ, нерастворимых в ацетоне, %	Время спин-спиновой релаксации протонов компоненты, мс				Амплитуда сигналов ЯМР протонов компоненты, отн. ед.			
		T <sub>21</sub>	T <sub>22</sub>	T <sub>23</sub>	T <sub>24</sub>	A <sub>1</sub>	A <sub>2</sub>	A <sub>3</sub>	A <sub>4</sub>
1	62	106	34	6	2	79	255	308	290
2	58	110	33	6	2	107	273	295	283
3	55	116	35	6	2	130	304	283	272
4	53	121	37	6	2	141	334	241	312
5	50	124	38	6	2	157	364	247	279
6	49	129	42	6	2	185	357	219	305
7	46	132	48	6	2	202	399	215	288
8	41	167	49	6	2	235	449	226	245

Из данных, представленных в таблице 1, видно, что подготовленные для исследования образцы подсолнечных лецитинов охватывают широкий диапазон значений показателя – массовая доля веществ, нерастворимых в ацетоне.

Кроме этого, из представленных данных видно, что в исследуемых образцах подсолнечных лецитинов время спин-спиновой релаксации протонов первой компоненты находится в интервале от 106 до 167 мс, а второй компоненты – от 34 мс до 49 мс. Значения времен спин-спиновой релаксации протонов третьей и четвертой компонент для всех образцов остается постоянным и равно 6 мс и 2 мс соответственно.

Анализ полученных данных, характеризующих ЯМ-релаксационные характеристики протонов, содержащихся в подсолнечных лецитинах с различной массовой долей веществ, нерастворимых в ацетоне, позволил сделать следующие выводы, а именно, для разработки состава образцов-имитаторов необходимы:

- вещества с временами спин-спиновой релаксации протонов в диапазонах 106-167 мс и 34-49 мс – в определенном соотношении – для имитации ЯМ-релаксационных характеристик протонов, содержащихся в масле, входящем в состав подсолнечных лецитинов;

- вещество с временем спин-спиновой релаксации протонов в диапазоне 2-6 мс – для имитации ЯМ-релаксационных характеристик протонов, содержащихся в фосфолипидах, входящих в состав подсолнечных лецитинов.

Различное соотношение веществ, имитирующих ЯМ-релаксационные характеристики протонов фосфолипидов и масла, позволит создать образцы-имитаторы массовой доли веществ, нерастворимых в ацетоне, содержащихся в подсолнечных лецитинах.

Известно, что важным условием для создания образцов-имитаторов является их долговременная стабильность, а именно, сохранение аттестованных значений аналитического параметра (ЯМ-релаксационных характеристик), что можно достичь применением веществ-имитаторов с высокой устойчивостью к воздействию внешних неблагоприятных факторов.

Кроме того, немаловажным является равномерное распределение жидких компонент по всему объёму образца-имитатора, для чего необходимо использовать пористый наполнитель, обладающий высокой удерживающей способностью и не оказывающий влияние на ЯМ-релаксационные характеристики протонов веществ-имитаторов.

В качестве веществ-имитаторов решено было использовать кремнийорганические жидкости, которые обладают устойчивостью к воздействию различных внешних факторов, длительное время сохраняя свои физические характеристики, и являются химически инертными.

Ранее отделом физических методов исследований ВНИИМК была разработана группа образцов-имитаторов, моделирующих ЯМ-релаксационные характеристики протонов, содержащихся в масличных семенах и продуктах их переработки, с использованием кремнийорганических жидкостей [14-17].

Учитывая это, на следующем этапе исследования были изучены ЯМ-релаксационные характеристики протонов кремнийорганических жидкостей. Для этого предварительно были отобраны 10 образцов кремнийорганических жидкостей различных марок, а именно, 9 образцов полиметилсилоксановых жидкостей (ПМС) и 1 образец полиэтилсилоксановой жидкости (ПЭС), значительно отличающийся ЯМ-релаксационными характеристиками. Из подготовленных образцов были взяты навески 5 г, которые термостатировали в течении 2 часов при температуре  $23 \pm 0,2^\circ\text{C}$ . Измерение огибающих сигналов спинового эха протонов, содержащихся в исследуемых образцах кремнийорганических жидкостей, осуществляли аналогичным образом, как и подсолнечных лецитинов.

В результате обработки полученных огибающих сигналов спинового эха протонов, содержащихся в исследуемых образцах кремнийорганических жидкостей, установлено, что в их составе можно выделить 3 группы протонов, отличающихся временами спин-спиновой релаксации (табл. 2).

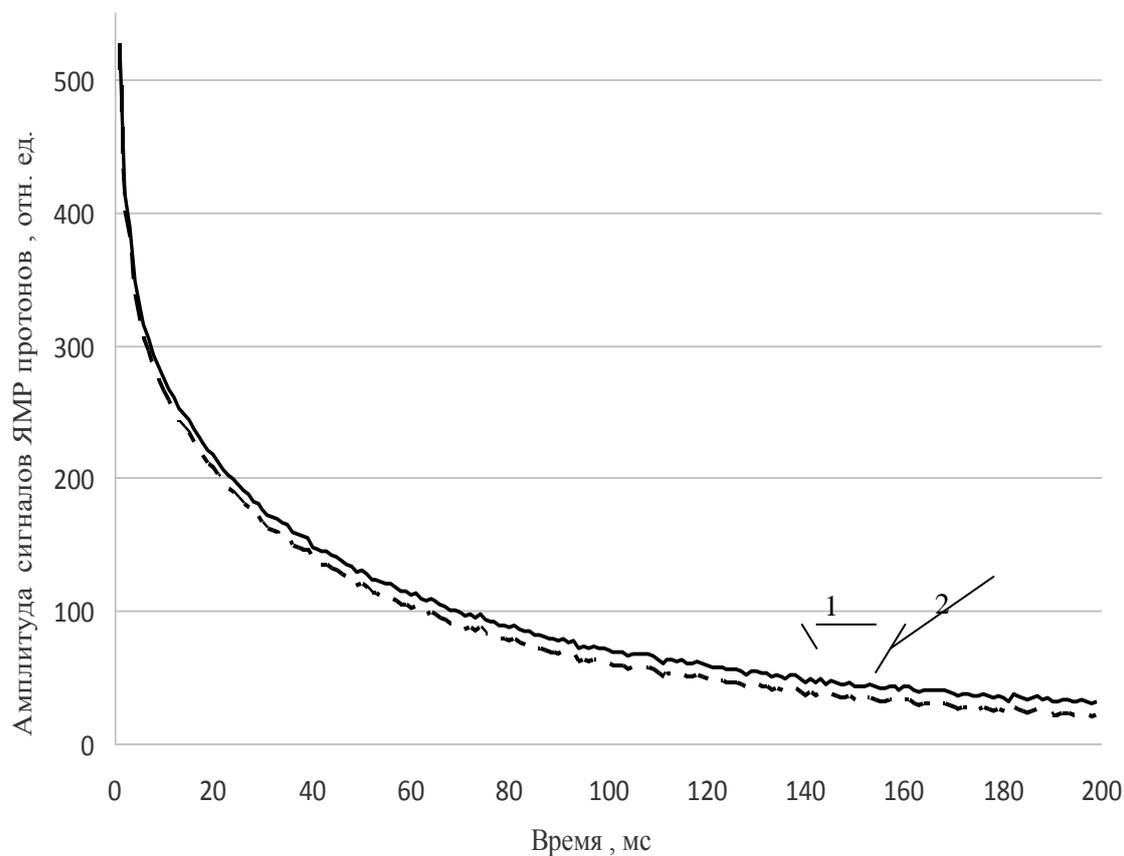
Таблица 2 - Времена спин-спиновой релаксации протонов, содержащихся в исследуемых образцах кремнийорганических жидкостей

Марка кремний-органической жидкости	Время спин-спиновой релаксации протонов компоненты ( $T_{2i}$ ), мс		
	$T_{21}$	$T_{22}$	$T_{23}$
1	2	3	4
ПМС-10	912	758	6
ПМС-100	322	56	6
ПМС-500	231	62	6
ПМС-1000	223	72	5
ПМС-1500	215	80	5
ПМС-2500	191	67	5
ПМС-5000	162	56	4
ПМС10000	155	49	4
ПМС-75000	135	28	4
ПЭС-5	32	6	2

Данные таблицы 2 показывают, что, чем выше марка полиметилсилоксановой жидкости, тем меньше время спин-спиновой релаксации протонов компонент, содержащихся в ней. Так, с увеличением марки полиметилсилоксановой жидкости время спин-спиновой релаксации первой компоненты уменьшается с 912 до 135 мс, а время спин-спиновой релаксации второй компоненты уменьшается с 758 до 28 мс, при этом время спин-спиновой релаксации третьей компоненты изменяется незначительно. Кроме того, установлено, что времена спин-спиновой релаксации протонов трех компонент, содержащихся в полиэтилсилоксановой жидкости, имеют самые низкие значения.

На основании анализа полученных результатов установлено, что наиболее оптимальным, исходя из поставленных условий, является выбор полиметилсилоксановой жидкости марки ПМС-5000 и полиэтилсилоксановой жидкости марки ПЭС-5 с временами спин-спиновой релаксации протонов первой компоненты 162 мс и 32 мс соответственно, при этом различное их соотношение позволит наиболее точно имитировать огибающие сигналов ЯМР спинового эха протонов масла и фосфолипидов, содержащихся в подсолнечных лецитинах.

На рисунке представлены для примера огибающие сигналов спинового эха протонов, содержащихся в подсолнечных лецитинах с массовой долей веществ, нерастворимых в ацетоне, 62,9%, и разработанного образца-имитатора с применением кремнийорганических жидкостей.



1 - подсолнечный лецитин; 2 - имитатор подсолнечного лецитина

**Рис. 1.** Огибающие сигналов спинового эха протонов, содержащихся в подсолнечных лецитинах и протонов, содержащихся в образце-имитаторе

На основании полученных данных был изготовлен комплект образцов-имитаторов сигналов ЯМР протонов, содержащихся в подсолнечных лецитинах, и позволяющих определить массовую долю веществ, нерастворимых в ацетоне, то есть фосфолипидов (табл. 3).

Таблица 3 - Состав образцов-имитаторов массовой доли веществ, нерастворимых в ацетоне, содержащихся в подсолнечных лецитинах

Образец	Массовая доля веществ, нерастворимых в ацетоне, %	Натуральный латекс, г	Полиметил-силоксановая жидкость (ПМС-5000), г	Полиэтил-силоксановая жидкость (ПЭС-5), г
1	62,9	2,68	1,39	0,35
2	58,3		1,86	0,47
3	55,4		2,21	0,55
4	53,7		2,44	0,61
5	50,0		2,97	0,74
6	45,2		3,75	0,94

Таким образом, в результате исследования ЯМ-релаксационных характеристик подсолнечных лецитинов и кремнийорганических жидкостей разработаны образцы-имитаторы ЯМ-релаксационных характеристик протонов, содержащихся в подсолнечных лецитинах. Разработанные образцы-имитаторы обладают высокой долговременной стабильностью ЯМ-релаксационных характеристик, а их применение значительно упрощает процесс градуировки и поверки ЯМР-анализаторов.

#### *Литература:*

- ГОСТ 32052-2013 Добавки пищевые. Лецитин Е 322. Общие технические условия. Москва: Стандартинформ, 2013. 27 с.
- Исследование идентификационных особенностей растительных лецитинов методом ядерно-магнитной релаксации / О.В. Агафонов [и др.] // Новые технологии. 2011. Вып. 3. С. 11-14.
- Исследование ядерно-магнитных релаксационных характеристик рапсовых лецитинов / О.С. Агафонов [и др.] // Новые технологии. 2015. Вып. 3. С. 9-14.
- Сравнительная оценка ядерно-магнитных релаксационных характеристик подсолнечных и рапсовых лецитинов / Е.В. Лисовая [и др.] // Политематический сетевой электронный научный журнал Кубанского государственного аграрного университета (Научный журнал КубГАУ). 2015. №09 (113). С. 467-479.
- Экологически безопасный экспресс-способ оценки качества рапсовых лецитинов с применением метода ядерно-магнитной релаксации / О.В. Агафонов [и др.] // Новые технологии. 2016. Вып. 3. С. 11-15.
- Разработка экологически безопасного экспресс-способа оценки качества соевых лецитинов / Е.П. Викторова [и др.] // Политематический сетевой электронный научный журнал Кубанского государственного аграрного университета (Научный журнал КубГАУ). 2016. №07(121). С. 698-707.

7. Совершенствование экспресс-способа оценки качества подсолнечных лецитинов с применением метода ядерно-магнитной релаксации / Е.П. Викторова [и др.] // Известия Вузов. Пищевая технология. 2016. №4. С. 87-91.

8. Способ определения содержания ацетоннорастворимых веществ (фосфолипидов) в подсолнечном лецитине: патент 2582912 Рос. Федерация / Лисовая Е.В. [и др.]; заявл. 27.03.2015; опубл. 27.04.2016, Бюл. №12.

9. Способ определения содержания ацетоннорастворимых веществ (фосфолипидов) в соевом лецитине: патент 2582913 Рос. Федерация / Лисовая Е.В. [и др.]; заявл. 27.03.2015; опубл. 27.04.2016; Бюл. №12.

10. Способ определения содержания ацетоннорастворимых веществ (фосфолипидов) в рапсовом лецитине: патент 2581447 Рос. Федерация / Лисовая Е.В. [и др.]; заявл. 27.03.2015; опубл. 20.04.2016; Бюл. №12.

11. Экспресс-способы определения массовой доли масла в растительных лецитинах на основе импульсного метода ядерно-магнитного резонанса / Викторова Е.П. [и др.] // Новые технологии. 2017. Вып. 3. С. 20-26.

12. Разработка экологически безопасного экспресс-способа оценки качества соевых лецитинов / Е.П. Викторова [и др.] // Политематический сетевой электронный научный журнал Кубанского государственного аграрного университета (Научный журнал КубГАУ). 2016. №07(121). С. 698-707.

13. Система приема и обработки сигналов импульсных релаксметров ядерного магнитного резонанса: свидетельство об официальной регистрации программы для ЭВМ / С.М. Прудников, Л.В. Зверев, Т.Е. Джигоев, №2001610425; заявл 17.04.01. Москва, 2001.

14. ГОСТ Р 8.620-2006. Государственная система обеспечения единства измерений. Семена масличных культур и продукты их переработки. Методика выполнения измерений масличности и влажности методом импульсного ядерного магнитного резонанса. Москва: Стандартинформ, 2006. 15 с.

15. Комплексная система единства измерения масличности и влажности / С.М. Прудников [и др.] // Масложировая промышленность. 2002. №2. С. 40-41.

16. ГОСТ 8.597-2010 Государственная система обеспечения единства измерений (ГСИ). Семена масличных культур и продукты их переработки. Методика измерений масличности и влажности методом импульсного ядерного магнитного резонанса. Введ. 2012-01-01. Москва: Стандартинформ, 2011. 15 с.

#### **Literature:**

1. *GOST 32052-2013 Food additives. E 322 Lecithin. General specifications. Moscow: Standartinform, 2013. 27 p.*

2. *Investigation of the identification features of plant lecithins by the nuclear magnetic relaxation method / O.V. Agafonov [and others] // New technologies. 2011. Issue. 3. P. 11-14.*

3. *Investigation of the nuclear magnetic relaxation characteristics of rapeseed lecithins / O.S. Agafonov [and others] // New technologies. 2015. Vol. 3. P. 9-14.*

4. *Comparative evaluation of nuclear magnetic relaxation characteristics of sunflower and rape lecithins / E.V. Lisovaya [et al.] // Polytechnical network electronic scientific journal of the Kuban State Agrarian University (KubSAU Scientific Journal). 2015. No. 09 (113). P. 467-479.*

5. *An ecologically safe express method for assessing the quality of rapeseed lecithins using the method of nuclear magnetic relaxation/ O.V.Agafonov [and others] // New technologies. 2016. Vol. 3. P. 11-15.*

6. *Development of environmentally safe express method for assessing the quality of soy lecithins / E.P. Viktorova [and others] // Polytematic network electronic scientific journal of the Kuban State Agrarian University (KubSAU Scientific Journal). 2016. No. 07 (121). P. 698-707.*

7. *Improvement of the express method for assessing the quality of sunflower lecithins using the nuclear magnetic relaxation method / E.P. Viktorova [and others] // Proceedings of Universities. Food technology. 2016. № 4. P. 87-91.*

8. *Method for determining the content of acetone-soluble substances (phospholipids) in sunflower lecithin: patent 2582912 the Russ. Federation / Lisovaya E.V. [and etc.]; appl. 03/27/2015; published on 27.04.2016, Bul. № 12.*

9. *Method for determining the content of acetone-soluble substances (phospholipids) in soya lecithin: patent 2582913 Ros. Federation / Lisova EV [and others]; claimed. 03/27/2015; publ. 04/27/2016; Bul. № 12.*

10. *Method for determining the content of acetone-soluble substances (phospholipids) in rapeseed lecithin: patent 2581447 the Russ. Federation / Lisovaya E.V. [and etc.]; appl. 03/27/2015; publ. 04/20/2016; Bul. № 12.*

11. *Express methods for determining the mass fraction of oil in vegetable lecithins based on the pulsed nuclear magnetic resonance method / Viktorova E.P. [and others] // New technologies. 2017. Vol. 3. P. 20-26.*

12. *Development of an ecologically safe express method for assessing the quality of soy lecithins / E.P. Viktorova [et al.] // Polytematic network electronic scientific journal of the Kuban State Agrarian University (KubSAU Scientific Journal). 2016. No. 07 (121). P. 698-707.*

13. *System for receiving and processing signals of pulsed nuclear magnetic resonance relaxometers: a certificate of official registration of a computer program / S.M. Prudnikov, L.V. Zverev, T.E. Dzhioev, No. 2001610425; announced on 17.04. 01. Moscow, 2001.*

14. *GOST R 8.620-2006. State system for ensuring the uniformity of measurements. Seeds of oilseeds and products of their processing. Method for performing measurements of oil content and humidity by pulsed nuclear magnetic resonance method. Moscow: Standartinform, 2006. 15 p.*

15. *Integrated system of unity of measurement of oil content and humidity/ S.M. Prudnikov [and others] // Oil and fat industry. 2002. № 2. P. 40-41.*

16. *GOST 8.597-2010 State system for ensuring the uniformity of measurements (SMS). Seeds of oilseeds and products of their processing. Method for measurement of oil content and humidity by pulsed nuclear magnetic resonance method. Introd.on 2012-01-01. Moscow: Standartinform, 2011. 15 p.*