

УДК 664.3.014

© О. С. Агафонов, С. М. Прудников

РАСШИРЕНИЕ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ВОЗМОЖНОСТЕЙ ЯМР-АНАЛИЗАТОРА АМВ-1006М

Статья посвящена совершенствованию комплексной системы определения показателей качества семян масличных культур с использованием метода ядерного магнитного резонанса (ЯМР) на примере подсолнечника. Совершенствование заключается в разработке экспресс-способа определения массовой доли олеиновой кислоты в масле семян подсолнечника одновременно с определением массовых долей масла и воды в них. Кроме того, приведены результаты исследования по созданию комплекта стандартных образцов, позволяющих воспроизводить огибающие сигналов спинового эха протонов масла семян подсолнечника с различным содержанием олеиновой кислоты, используемые для проведения градуировки количественных ЯМР-анализаторов.

Кл. сл.: ядерный магнитный резонанс(ЯМР), экспресс-способ, стандартные образцы, семена подсолнечника, массовая доля, олеиновая кислота

ВВЕДЕНИЕ

Качество масличных семян (подсолнечник, рапс, лен, хлопчатник, соя и др.) и продуктов их переработки (жмыхи, шроты) в первую очередь определяется такими показателями качества как масличность (массовая доля масла) и влажность [1]. В соответствии с действующими нормативными документами показатель массовой доли влаги определяется термогравиметрическим методом, а масличность — экстракционным методом [2, 3].

Развитие пищевой промышленности, успехи в селекционной деятельности, а также современные тенденции здорового питания способствуют появлению новых видов растительного сырья, а именно масличных семян с измененным жирнокислотным составом (высокоолеиновые сорта подсолнечника и рапса, низколиноленовые сорта льна и др.) [4]. В результате чего контролируемые показатели качества масличного сырья, определяемые при его заготовке, дополнились еще одним важным показателем — жирнокислотным составом масла. Определение данного показателя производится на основе хроматографического метода.

Перечисленные способы определения основных показателей качества масличного сырья обладают существенными недостатками: длительность пробоподготовки и проведения анализа, трудоемкость измерений, экологическая небезопасность (использование токсичных химических реактивов для экстракционного и хроматографического методов), высокая стоимость анализа, влияние субъективных особенностей оператора.

Наиболее современными и перспективными способами оценки качества и идентификации сельскохозяйственного сырья и пищевых продуктов, позволяющих устранить указанные недостатки, являются способы на основе импульсного метода ядерного магнитного резонанса (ЯМР).

Инструментальные способы на основе метода ЯМР обладают следующими преимуществами: экологически безопасны (не требуют применения токсичных химических растворителей), носят неразрушающий характер (что особенно актуально при селекционных и семеноводческих работах), обладают высокой производительностью (один анализ занимает от 1 до 5 мин), высокоавтоматизированные (исключают влияние оператора на результаты анализов), а также не требуют длительной пробоподготовки [5–7].

Всероссийским НИИ масличных культур им. В.С. Пустовойта (Краснодар) совместно с Уральским НИИ метрологии (Екатеринбург), Госстандартом России, и Всероссийским НИИ жиров (Санкт-Петербург) была разработана комплексная система, обеспечивающая единство результатов измерений масличности и влажности семян масличных культур и продуктов их переработки методом ЯМР. Основными элементами комплексной системы являются: ЯМР-анализаторы АМВ-1006М, государственные стандартные образцы (ГСО) 3107-3112-84, а также методики градуировки, поверки и выполнения измерений масличности и влажности. Разработанная комплексная система единства измерений масличности и влажности активно эксплуатируется

на большинстве предприятия России, которые занимаются селекцией и семеноводством, контролем качества, заготовкой и переработкой масличного сырья. Кроме того, ЯМР-анализаторы АМВ-1006М используются на предприятиях ряда стран СНГ. На сегодняшний день в эксплуатации находится более 300 ЯМР-анализаторов АМВ-1006М. Комплексная система постоянно совершенствуется за счет внедрения современных технических, методических и программных решений.

В данной работе приведены результаты исследований, позволяющие расширить функциональные возможности ЯМР-анализаторов масличности и влажности масличных семян и продуктов их переработки АМВ-1006М, с целью определения массовой доли олеиновой кислоты в масле семян подсолнечника, разработать стандартные образцы, имитирующие сигналы ЯМР протонов масла с различной массовой долей олеиновой кислоты в семенах подсолнечника.

ПРИБОРЫ И МАТЕРИАЛЫ

Были подготовлены образцы семян подсолнечника с различной массовой долей олеиновой кислоты в масле семян подсолнечника в диапазоне от 30 до 91 %, отобранные в различных регионах произрастания. Определение содержания массовой доли олеиновой кислоты производили после извлечения из них масла методом прессования в соответствии с ГОСТ 30418-96 "Масла растительные. Метод определения жирнокислотного состава" на хроматографе "Хроматэк-Кристалл 5000" [8].

Исследование ЯМ-релаксационных характеристик протонов масла семян подсолнечника, веществ-имитаторов и разработку стандартных образцов проводили на модернизированном для исследовательских целей ЯМР-анализаторе АМВ-1006М. Пробоподготовка образцов семян перед проведением измерения их ЯМ-релаксационных характеристик проводили по специальной методи-

ке [9]. Все образцы перед исследованием выдерживали при температуре 23 ± 0.2 °С в течение 2 ч. Измерение и обработку огибающих сигналов ЯМР спинового эха протонов, содержащихся в исследуемых образцах, проводили с применением специально разработанного и запатентованного программного обеспечения, также современных программных средств математической и статистической обработки данных ("Statistica", "Excel") [10].

РЕЗУЛЬТАТЫ

Ранее в работах [11–13] были представлены результаты исследования ЯМ-релаксационных характеристик протонов, содержащихся в масле семян подсолнечника с различной массовой долей олеиновой кислоты. Было установлено наличие трех групп протонов триацилглицеринов значительно отличающихся ЯМ-релаксационными характеристиками. Проведенная статистическая и математическая обработка результатов исследований позволила выявить аналитическую зависимость между значениями времен спин-спиновой релаксации протонов, содержащихся в масле семян подсолнечника, и массовой долей олеиновой кислоты. На основании данной корреляции были разработаны инструментальный способ и методика определения массовой доли олеиновой кислоты на основе метода ЯМР.

Стандартные образцы (СО) применяемые для градуировки и поверки ЯМР-анализаторов по показателям масличности и влажности (ГСО 3107-3112-84) в силу своих конструктивных особенностей не могут применяться для градуировки количественных ЯМР-анализаторов при определении показателя массовой доли олеиновой кислоты. Таким образом, следующий этап исследований заключался в разработке СО, имитирующих огибающие сигналов спинового эха протонов масла, содержащихся в семенах подсолнечника с различной массовой долей олеиновой кислоты.

Табл. 1. Время спин-спиновой релаксации протонов первой компоненты протонов масла в семенах подсолнечника при температуре 23 °С

Образец	Массовая доля олеиновой кислоты, %	Время спин-спиновой релаксации протонов первой компоненты T_{21} , мс
1	30	208
2	33	201
3	42	177
4	49	172
5	58	166
6	77	163
7	87	157
8	91	151

С целью решения поставленной задачи были измерены огибающие сигналов спинного эха протонов масла, содержащихся в семенах подсолнечника. После проведения разделения огибающих сигналов ЯМР спинного эха на компоненты стало очевидно, что максимальный интерес при разработке СО представляет время спин-спиновой релаксации протонов первой компоненты масла в силу наибольшей зависимости данной ЯМ-релаксационной характеристики от массовой доли олеиновой кислоты в масле семян подсолнечника. В табл. 1 приведены данные, характеризующие изменение времени спин-спиновой релаксации протонов первой компоненты, содержащейся в масле семян подсолнечника с массовой долей олеиновой кислоты в диапазоне от 30 до 91 %, при температуре 23 °С.

Из данных, представленных в табл. 1, следует, что между массовой долей олеиновой кислоты в масле семян подсолнечника и временем спин-спиновой релаксации протонов первой компоненты, содержащихся в масле, наблюдается обратно пропорциональная линейная зависимость. Кроме того, можно сделать вывод, что время спин-спиновой релаксации протонов первой компоненты для разрабатываемых СО, воспроизводящих огибающие сигналы ЯМР спинного эха протонов, содержащихся в масле семян подсолнечника с массовой долей олеиновой кислоты от 30 до 91 %, должно соответственно изменяться в диапазоне от 150 до 210 мс при температуре 23 °С.

Практическое применение ГСО 3107-3112-84 показало эффективность применения кремнийорганических жидкостей с целью воспроизведения огибающих сигналов спинного эха протонов, содержащихся в масле семян. Данные образцы используются уже более 30 лет, при этом показывают высокую стабильность аттестованных метрологических значений, обладают значительно более низкими температурными зависимостями в сравнении с семенами масличных растений. Это объясняется тем, что в качестве имитатора масла в них используются специально подобранные кремнийорганические жидкости с определенными физико-химическими свойствами. Состав имитаторов подобран таким образом, чтобы имитировать типичный жирнокислотный состав определенной масличной культуры, но не вариации жирнокислотного состава каждой культуры [14].

Выбор в качестве веществ-имитаторов кремнийорганических жидкостей обусловлен их физико-химическими свойствами. Кремнийорганические жидкости обладают высокой термической и химической стабильностью своих характеристик, не токсичны, обладают высокими диэлектрическими показателями, малой зависимостью вязко-

сти от температуры и малой испаряемостью, а широкий ассортимент позволяет подобрать кремнийорганическую жидкость, наиболее точно соответствующую заданным параметрам [15, 16].

Исследования ЯМ-релаксационных характеристик кремнийорганических жидкостей различных марок (отличающихся значением показателя вязкости) показали возможность использования их при создании стандартных образцов, воспроизводящих сигналы ЯМР протонов масла с различной массовой долей олеиновой кислоты в семенах подсолнечника.

Установлено, что для создания комплекта СО, имитирующих сигналы ЯМР протонов масла, содержащихся в семенах подсолнечника с различной массовой долей олеиновой кислоты в диапазоне от 30 до 90 %, наиболее рационально использовать две кремнийорганические жидкости, времена спин-спиновой релаксации протонов которых будут находиться в диапазонах от 150 до 160 мс и от 180 до 210 мс. В зависимости от имитируемого значения массовой доли олеиновой кислоты соотношение кремнийорганических жидкостей изменяется: одной — в диапазоне от 25.0 до 87.5 %, другой (дополнение) — соответственно от 75.0 до 12.5 %.

Изготовление экспериментальных стандартных образцов массовой доли олеиновой кислоты проводили следующим образом. Выбранные кремнийорганические жидкости предварительно нанесли на ленты пористого наполнителя заданных размеров и сматывали в рулончики, что позволило получить равномерное распределение веществ-имитаторов сигналов ЯМР протонов во всем рабочем объеме стандартных образцов. Для исключения воздействия внешних факторов полученные рулончики герметизировали в керамических ампулах. В табл. 2 представлены характеристики разработанного комплекта стандартных образцов, имитирующих различные значения массовой доли олеиновой кислоты в масле семян подсолнечника. На разработанные СО имитаторов массовой доли олеиновой кислоты в масле семян подсолнечника подана заявка на патент РФ [17].

Следующим этапом совершенствования комплексной системы являлось внедрение разработанных методических и метрологических решений в программные решения, используемые в ЯМР-анализаторах АМВ-1006М. В результате этого появилась возможность одновременно с определением масличности и влажности семян подсолнечника определять значения массовой доли олеиновой кислоты. Кроме того, были проведены исследования по влиянию температуры на результаты измерения массовой доли олеиновой кислоты в масле семян подсолнечника методом ЯМР.

Табл. 2. Соотношения полиметилсилоксановых жидкостей в образцах-имитаторах и имитируемое значение массовой доли олеиновой кислоты в масле семян подсолнечника

Образец	Имитируемое значение массовой доли олеиновой кислоты в масле семян подсолнечника, %	Соотношение полиметилсилоксановых жидкостей (время спин спиновой релаксации), %	
		Первая (180–200 мс)	Вторая (150–160 мс)
1	37	87.5	12.5
2	49	72.5	27.5
3	61	58.8	41.3
4	71	46.3	53.7
5	81	35.0	65.0
6	89	25.0	75.0

Табл. 3. Основные метрологические характеристики модернизированного ЯМР-анализатора АМВ-1006М

Показатель	Значение
Пределы измерения масличности, % абс.: масличные семена жмых шрот	от 15.0 до 60.0 от 7.0 до 28.0 от 0.5 до 7.0
Пределы измерения влажности, % абс.: масличных семян жмыха и шрота	от 5.0 до 20.0 от 4.0 до 12.0
Предел измерения массовой доли олеиновой кислоты, % абс.	от 30 до 90
Границы абсолютной погрешности результатов измерения масличности, % $\pm$ не более абс.: семян жмыха и шрота	0.6 0.5
Границы абсолютной погрешности результатов измерения влажности, % $\pm$ не более абс.: семян жмыха и шрота	0.6 0.5
Границы абсолютной погрешности результатов измерения массовой доли олеиновой кислоты в масле семян подсолнечника, % $\pm$ не более абс.:	4.0
Объем анализируемой пробы, см ³	(25 $\pm$ 0.5)
Масса анализируемой пробы в диапазоне, г: для семян подсолнечника, хлопчатника, жмыха и шрота для семян сои, льна, рапса, горчицы	от 7.0 до 14 от 14.0 до 20.0
Время анализа одной пробы, мин	не более 2

По результатам данных исследований был разработан и внедрен способ автоматической коррекции результатов измерения массовой доли олеиновой кислоты в диапазоне температуры от 18 до 28 °С [18]. Кроме того, были проведены исследования влияния аппаратных факторов на результаты измерения массовой доли олеиновой кислоты в масле семян подсолнечника и установлены диапазоны допустимых значений расстройки резо-

нансных условий (не более $\pm 2 \cdot 10^{-6}$ отн. ед.) и мощности усилителя радиоимпульсов (не более ± 0.2 %). Поддержание указанных условий позволяет определять массовой долю олеиновой кислоты с погрешностью не более 1.5–2.0 % абс. ед. [19].

В табл. 3 представлены основные метрологические характеристики ЯМР-анализатора АМВ-1006М с учетом внедренного экспресс-способа

определения массовой доли олеиновой кислоты в масле семян подсолнечника [20].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, в результате проведенных исследований удалось провести усовершенствование инструментального экспресс-способа определения показателей качества семян подсолнечника и реализовать одновременное определение масличности, влажности и массовой доли олеиновой кислоты в масле семян подсолнечника. Разработаны СО, имитирующие различные значения показателя массовой доли олеиновой кислоты в масле семян подсолнечника, позволяющие проводить градуировку ЯМР-анализаторов. Разработана и внедрена программа автоматической температурной коррекции результатов измерений, что значительно сократило время проведения анализа за счет сокращения времени термостатирования образцов перед проведением анализов. Производственные испытания показали высокую заинтересованность предприятий масложировой отрасли во внедрении подобного инструментального решения в силу его простоты, отсутствия специальных требований при проведении анализов и экологической безопасности.

В настоящее время ведутся исследования по разработке инструментальных способов определения содержания олеиновой кислоты в масле семян рапса и линоленовой в масле семян льна. Проведен ряд исследований по разработке экспрессных способов определения показателей качества растительных лецитинов и их идентификации. В данный момент ведутся работы по разработке средств и методов метрологического обеспечения разрабатываемых инструментальных экспресс-способов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- ГОСТ 22391-2015 Подсолнечник. Технические условия. М.: Изд-во стандартов, 2015. 7 с.
- ГОСТ 10856-96 Семена масличные. Метод определения влажности. М.: Изд-во Стандартиформ, 2010. 6 с.
- ГОСТ 10857-64 Семена масличные. Метод определения масличности. М.: Изд-во Стандартиформ, 2010. 6 с.
- Горлов С.Л. и др. Высокоолеиновый сорт рапса ярового Амулет // Масличные культуры. Научн.-тех. бюл. ВНИИМК, 2015. Т. 162, № 2. С. 127–128.
- Свентицкий Е.Н., Чижик В.И. Применение метода ядерного магнитного резонанса для количественного анализа // Сб. "Ядерный магнитный резонанс". Ленинград: ЛГУ, 1965. Вып. 1. С. 1–215.
- Прудников С.М., Джисоев Т.Е., Панюшкин В.Т. Экспресс-метод определения качества масличного сырья на основе закономерностей ядерно-магнитных релаксационных характеристик // IV традиционная научно-техническая конференция стран СНГ "Процессы и оборудование", Волгоград, 1998 г. Сборник. С. 34.
- Прудников, С.М. и др. Инструментальный контроль качества масличных семян и продуктов их переработки // Масла и жиры. 2010. № 5. С. 42–47.
- ГОСТ 30418-96. Масла растительные. Метод определения жирнокислотного состава. М.: Стандартинформ, 2013. 7 с.
- ГОСТ 8.597-2010 "ГСИ. Семена масличных культур и продукты их переработки. Методика выполнения измерений масличности и влажности методом импульсного ядерного магнитного резонанса". М.: Стандартинформ, 2011. 8 с.
- Прудников С.М. и др. Система приема и обработки сигналов импульсных релаксметров ядерного магнитного резонанса. Свидетельство об официальной регистрации программы для ЭВМ № 2001610425. М., 17 апреля 2001.
- Витюк Б.Я., Гореликова И.А. Способ определения содержания олеиновой кислоты в масле семян подсолнечника. Пат. 2366935 С1 Рос. Федерация, МПК G01N 24/00, заявка № 2008116369/04; заявл. 24.04.2008; опубл. 10.09.2009. Бюл. № 25.
- Агафонов О.С. и др. Высокоолеиновый подсолнечник и современные методы контроля содержания олеиновой кислоты // Пищевая промышленность: наука и технология. 2013. № 4. С. 91–94.
- Агафонов, О.С. и др. Применение метода ЯМР для определения содержания олеиновой кислоты в масле семян подсолнечника // Материалы 18 Международной научно-практической конференции, посвященной памяти В.М. Горбачева "Развитие биологических и постгеномных технологий для оценки качества сельскохозяйственного сырья и создания продуктов здорового питания". М., 2015. С. 24–27.
- Витюк, Б.Я. Влияние физико-химических свойств масличных семян на параметры ядерной магнитной релаксации и повышение точности определения их качества методом ядерного магнитного резонанса. Дис. ... канд. техн. наук. Краснодар: ВНИИМК, 1986. 148 с.
- Бажант В., Хваловски В., Ратоуски И. Кремнийорганические соединения, их получение, свойства и применение. Москва, 1960. 710 с.
- Долгов О.Н., Воронков М.Г., Гринблат М.П. Кремнийорганические жидкие каучуки и материалы на их основе. Ленинград, 1975. 175 с.
- Прудников С.М. и др. Имитатор свободной процессии ядерного магнитного резонанса и спинového эхо масла с различной массовой долей олеиновой кислоты в семенах подсолнечника. Заявка на Патент РФ № 2018106389/20.02.2018. 3 с.

18. Агафонов О.С., Руснак Г.В. Влияние температуры на параметры сигналов ядерного магнитного резонанса (ЯМР) протонов масла в семенах подсолнечника с различным содержанием олеиновой кислоты // Материалы II научно-практической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых "Современные аспекты производства и переработки сельскохозяйственной продукции". Краснодар, 2016. С. 253–261.
19. Прудников С.М., Агафонов О.С., Зверев Л.В. Влияние аппаратных факторов на результаты измерения масличности, влажности и массовой доли олеиновой кислоты в семенах подсолнечника методом ЯМР // Масличные культуры. Научно-технический бюллетень Всероссийского научно-исследовательского института масличных культур. 2016. № 4. С. 31–35.
20. ЯМР-анализатор АМВ-1006М. Руководство по эксплуатации МР2.00495.964 РЭ. Краснодар: ВНИИМК, 2016. 46 с.

Всероссийский научно-исследовательский институт масличных культур им. В.С. Пустовойта, г. Краснодар

Контакты: Агафонов Олег Сергеевич,
sacred_jktu@bk.ru

Материал поступил в редакцию 28.06.2018

EXTENSION OF FUNCTIONAL OPPORTUNITIES NMR ANALYZER AMV-1006M

O. C. Agafonov, S. M. Prudnikov

All-Russian Research Institute of oil-bearing crops of V.S. Pustovoyt, Krasnodar, Russia

The article is devoted to the improvement of the complex system for the determination of oilseed quality indicators, using the nuclear magnetic resonance method for the example of sunflower seeds. The improvement consists in the development of an instrumental non-destructive express method of simultaneously determining the three main indicators of the quality of sunflower seeds: the mass fraction of oleic acid in the oil of sunflower seeds, the mass fraction of oil and moisture. In addition, the results of a study on the development of a set of standard samples allowing the reproduction of the envelope signals of the spin echo of sunflower seed oil protons with different contents of oleic acid, used for calibrating quantitative MRM-analyzers, are conducted. As substances of simulators magnetic resonance of relaxation characteristics of oil protons with different mass fraction of oleic acid, it is proposed to use organosilicon fluids with spin-spin relaxation times of protons in the ranges from 150 to 160 ms and from 180 to 200 ms, respectively. This allowed the development of standard samples of the mass fraction of oleic acid in the range from 30 to 90 % for quantitative magnetic resonance method analyzers, characterized by high long-term stability of the physic-chemical parameters, and, consequently, by considerably higher stability of the metrological values attained. Developed standards, samples are less susceptible to temperature, greatly simplify the process of grading quantitative samples. At the end of the article, the metrological characteristics of the modernized quantitative magnetic resonance method analyzer are presented.

Keywords: nuclear magnetic resonance, express method, imitation samples, sunflower seeds, mass fraction, oleic acid

REFERENCES

- | | |
|--|--|
| <ol style="list-style-type: none"> 1. GOST 22391-2015 <i>Sunflower. Specifications</i>. Moscow, Publishing house of standards, 2015. 7 p. (In Russ.). 2. GOST 10856-96 <i>Oilseeds. Method of determination of</i> | <ol style="list-style-type: none"> <i>humidity</i>. Moscow, Standartinform Publ., 2010. 6 p. (In Russ.). 3. GOST 10857-64 <i>Oilseeds. Method of definition of a mas-</i> <i>lichnost</i>. Moscow, Standartinform Publ., 2010. 6 p. (In Russ.). |
|--|--|

4. Gorlov S.L., Bochkaryova E.B., Gorlova L.A., Serdyuk V.V. [The high oleic variety of spring rapeseed Amulet]. *Maslichnye kul'tury. Nauchn.-tekhn. byul. VNIIMK* [Oil crops. Scientific and Technical Bulletin VNIIMK], 2015, vol. 162, no. 2, pp. 127–128. (In Russ.).
5. Sventickij E.N., Chizhik V.I. [Application of a method of a nuclear magnetic resonance for the quantitative analysis]. *Sbornik "Yadernyj magnitnyj rezonans"* [Collection "Nuclear magnetic resonance"], Leningrad, LGU Publ., 1965, vol. 1, pp. 1–215 (In Russ.).
6. Prudnikov S.M., Dzhiyev T.E., Panyushkin V.T. [Express method of determination of quality of olive raw materials on the basis of regularities of nuclear magnetic relaxation characteristics]. *IV tradicionnaya nauchno-tekhnicheskaya konferenciya stran SNG "Processy i oborudovanie"* [IV traditional scientific and technical conference of the CIS countries "Processes and equipment"]. Volgograd, 1998. 34 p. (In Russ.).
7. Korneta E.P., Prudnikov S.M., Vityuk B.Ya., Zverev L.V., Dzhiyev T.E., Sherbakov V.G. [Tool quality control of oilseeds and products of their processing]. *Masla i zhiry* [Oils and fats], 2010, no. 5, pp. 42–47. (In Russ.).
8. GOST 30418-96. *Vegetable oils. Method of determination of fat and acid structure*. Moscow, Standartinform Publ., 2013. 7 p. (In Russ.).
9. GOST 8.597-2010 *"GSI. Seeds of oil-bearing crops and products of their processing. Technique of performance of measurements olive and humidity by method of pulse nuclear magnetic resonance"*. Moscow, Standartinform Publ., 2011. 8 p. (In Russ.).
10. Prudnikov S.M., et al. *Sistema priema i obrabotki signalov impul'snykh relaksometrov yadernogo magnitnogo rezonansa*. Certificate on official registration of the computer program № 2001610425. [System of reception and processing of signals of pulse relaksometr of nuclear magnetic resonance]. Moscow, 17 April 2001. (In Russ.).
11. Vityuk B.Ya., Gorelikova I.A. *Sposob opredeleniya soderzhaniya oleinoy kisloty v masle semyan podsolnechnika*. Patent RF no. 2366935 C1, МПК G01N 24/00, application № 2008116369/04; declare 24.04.2008. [Way of determination of content of oleic acid in oil of seeds of sunflower]. Proritet 10.09.2009, Bull. № 25. (In Russ.).
12. Agafonov O.S., et al. [High-olein sunflower and modern control methods of content of oleic acid]. *Pishcheyaya promyshlennost': nauka i tekhnologiya* [Food industry: science and technology], 2013, no. 4, pp. 91–94. (In Russ.).
13. Agafonov O.S., et al. [Application of the nuclear magnetic resonance method for determination of content of oleic acid in oil of seeds of sunflower]. *Materialy 18 Mezhdunarodnoj nauchno-prakticheskoy konferencii, posvyashchennoj pamyati V.M. Gorbacheva "Razvitie biologicheskikh i postgenomnykh tekhnologiy dlya ocenki kachestva sel'sko-hozyajstvennogo syr'ya i sozdaniya produktov zdorovogo pitaniya"* [Materials 18 of the International scientific and practical conference devoted to V.M. Gorbachev's memory "Development of biological and post-genomic technologies for assessment of quality of agricultural raw materials and creation of products of healthy food"]. Moscow, 2015, pp. 24–27. (In Russ.).
14. Vityuk B.Ya. *Vliyanie fiziko-himicheskikh svoystv maslichnykh semyan na parametry yadernogo magnitnogo relaksacii i povyschenie tochnosti opredeleniya ik kachestva metodom yadernogo magnitnogo rezonansa*. Diss. kand. tekhn. nauk [Influence of physical and chemical properties of oilseeds on parameters of a nuclear magnetic relaxation and increase in accuracy of determination of their quality by method of nuclear magnetic resonance. Cand. techn. sci. diss.]. Krasnodar, VNIIMK Publ., 1986. 148 p. (In Russ.).
15. Bazhant V., Hvalovski V., Ratouski I. *Silikony. Kremnijorganicheskie soedineniya, ik poluchenie, svoystva i primeneniye* [Silicones. Kremniyorganichesky connections, their receiving, properties and application]. Moscow, 1960. 710 p. (In Russ.).
16. Dolgov O.N., Voronkov M.G., Grinblat M.P. *Kremnijorganicheskie zhidkie kauchuki i materialy na ik osnove* [Silicon organic liquid rubbers and materials on their basis]. Leningrad, 1975. 175 p. (In Russ.).
17. Prudnikov S.M., et al. *Imitator svobodnoj processii yadernogo magnitnogo rezonansa i spinovogo ehkho masla s razlichnoj massovoj dolej oleinoy kisloty v semenah podsolnechnika* [The simulator of a free procession of a nuclear magnetic resonance and spin an oil echo with various mass fraction of oleic acid in sunflower seeds]. Patent application of the RF № 2018106389/20.02.2018. 3 p. (In Russ.).
18. Agafonov O.S., Rusnak G.V. [Influence of temperature on parameters of signals of the nuclear magnetic resonance (NMR) of protons of oil in sunflower seeds with various content of oleic acid]. *Materialy II nauchno-prakticheskoy konferencii studentov, aspirantov i molodykh uchenykh "Sovremennyye aspekty proizvodstva i pererabotki sel'skhozayajstvennoj produkcii"* [Materials II of a scientific and practical conference of students, graduate students and young scientists "Modern aspects of production and processing of agricultural production"]. Krasnodar, 2016. 253–261 pp. (In Russ.).
19. Prudnikov S.M., Agafonov O.S., Zverev L.V. [Influence of hardware factors on results of measurement of a maslchnost, humidity and mass share of oleic acid in sunflower seeds by nuclear magnetic resonance method]. *Maslichnye kul'tury. Nauchn.-tekhn. byul. VNIIMK* [Oil crops. Scientific and Technical Bulletin VNIIMK], 2016, no. 4, pp. 31–35. (In Russ.).
20. *YAMR-analizator AMV-1006M. Rukovodstvo po ehkspluatacii MP2.00495.964 RE* [AMV-1006M nuclear magnetic resonance analyzer. Operation manual MP2.00495.964 RE]. Krasnodar, VNIIMK, 2016. 46 p. (In Russ.).