

УДК:53.082.6+664.34

**ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ОБОСНОВАНИЕ ВЫБОРА
ИДЕНТИФИКАЦИОННОГО ПРИЗНАКА ПАЛЬМОВЫХ МАСЕЛ**

Кадолич Ж.В.¹, Зотов С.В.², Гольдаде В.А.^{2,3}, Цветкова Е.А.³,
Обчинников К.В.², Ухарцева И.Ю.¹

¹Белорусский торгово-экономический университет потребительской кооперации,
г. Гомель, Республика Беларусь

²Институт механики металлополимерных систем им. В.А. Белого НАН Беларуси,
г. Гомель, Республика Беларусь,

³Гомельский государственный университет им. Франциска Скорины,
г. Гомель, Республика Беларусь
e-mail: zotov-1969@mail.ru

Метод термоактивационной токовой спектроскопии использован для идентификации двух популярных разновидностей пальмовых масел. Спектр термостимулированных токов представляет собой достаточно интенсивные (до 10^{-11} А) пики, обусловленные различиями в жирнокислотном составе масел. Введение представления о малостабильных ассоциатах, в которых координационными связями объединены молекулы глицеридов жирных кислот, позволяет интерпретировать экспериментальные данные по токовому отклику при нагревании образцов масел. Расположение пиков на спектре термоактивационной токовой спектроскопии в определенном температурном диапазоне может рассматриваться в качестве идентификационного признака растительных масел исследованной группы.

Ключевые слова: термоактивационная токовая спектроскопия, пальмовые масла, термостимулированные токи, малостабильные ассоциаты, жирные кислоты.

Введение

На практике часто возникает проблема идентификации растительных масел, а также разделения пищевых и технических масел с целью обеспечения безопасности пищевых продуктов на масложировой основе [1]. Вид и степень очистки нерафинированного, гидратированного и рафинированного недезодорированного масла определяют органолептическими методами, что не всегда является достаточным. Методы оценки физико-химических свойств масел на основе магнитных, оптических эффектов, рентгеновской флуоресцентной спектроскопии, ядерного магнитного резонанса, хроматографического анализа [1] зачастую оказываются трудоемкими и не отвечают критерию экспресс-теста.

Метод термоактивационной токовой спектроскопии [2] позволяет получить токовый отклик на процессы релаксации заряда в диэлек-

трических объектах в виде спектра термостимулированных токов (ТСТ) – кривой зависимости тока от температуры. Сущность метода состоит в регистрации тока, возникающего в образце вследствие стимулированных нагреванием процессов разупорядочения диполей, высвобождения носителей заряда из ловушек и их движения. Расположение на температурной шкале экстремальных областей (токовых пиков) и их величина являются идентификационными признаками, по которым можно установить механизм релаксации заряда в анализируемом образце, исходя из общепринятых представлений об электрентном состоянии. Термоактивационная токовая спектроскопия (другое наименование – «электрентно-термический анализ» [3]) используется для изучения полимерных диэлектриков, смесей полимеров [4], композитов [5], электрически активных коллоидов [6], медицинских препаратов для лечения заболеваний суставов [7], крови человека [8, 9].

В работе [10] обоснована методологическая применимость термоактивационной токовой спектроскопии для анализа растительных масел как диэлектрической среды. Получены пригодные для интерпретации спектры ТСТ образцов подсолнечного, льняного масла и масла-какао, которые оказались специфичными для каждого вида масла. Анализ этих результатов, проведенный с позиций базовых представлений физики конденсированного состояния и органической химии, позволил выдвинуть гипотезу о роли ненасыщенных жирных кислот в процессах образования носителей заряда, движение которых регистрировалось как ТСТ. Однако для такого широко распространенного продукта, как пальмовые масла, занимающие особое место в структуре мирового производства, подобный эксперимент ранее не проводился.

Цель работы состоит в обосновании использования метода термоактивационной токовой спектроскопии для выявления идентификационных признаков, по которым можно охарактеризовать образцы пальмового и пальмово-ядрового масла.

Эксперимент

Функциональная схема измерительного комплекса для термоактивационной токовой спектроскопии представлена на рисунке 1. Установка включает измерительную ячейку с двумя алюминиевыми электродами, расположенную в термокамере. Изоляция электродов осуществляется с помощью термостойких диэлектриков (фторопласт-4, керамика), обеспечивающих сопротивление изоляции не менее 10^{12} Ом. В составе измерительного комплекса имеется автоматическое устройство для программируемого повышения температуры в термокамере (контроллер-терморегулятор с термопарой), а также пикоамперметр, обеспечивающий измерение ТСТ в диапазоне 10^{-13} – 10^{-5} А с погрешностью не более 5 %. Процесс измерения включает размещение анализируемого образца между двумя электродами в ячейке, линейный нагрев образца, регистрацию и усиление слабых токов, а также графическое представление их зависимости от температуры, которое осуществляется с помощью специальной компьютерной программы.

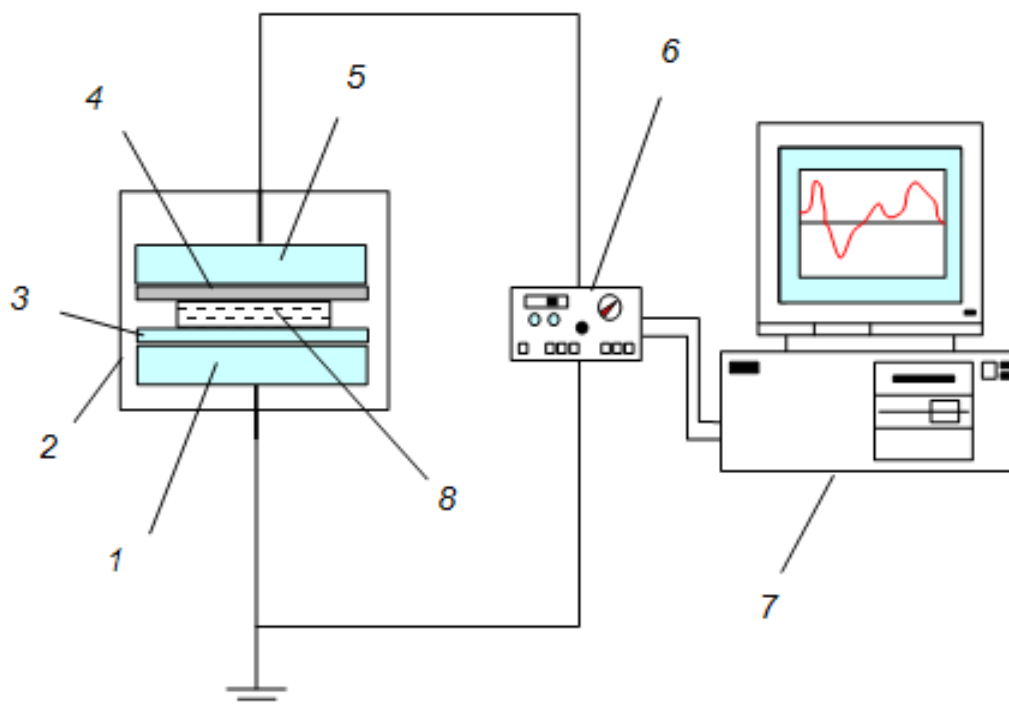


Рисунок 1 – Схема измерительного комплекса для регистрации и записи термостимулированных токов: 1 – нижний электрод (Al); 2 – разборный экран; 3 – нижняя прокладка (фольга Al); 4 – верхняя прокладка (фторопласт-4); 5 – верхний электрод (Al); 6 – усилитель-преобразователь; 7 – персональный компьютер со специализированным программным обеспечением; 8 – анализируемый образец

Исследовали образцы пальмового рафинированного дезодорированного масла (сертификат качества 276-2014/1208) и пальмоядрового рафинированного дезодорированного масла (сертификат качества 118-2014/8012) от изготовителя *Pt. Pacific Indopalm Ind.* (страна происхождения – Индонезия). Согласно протоколу испытаний, образцы масла соответствуют требованиям ТР ТС 021/2011 «О безопасности пищевой продукции» и ТР ТС 024/2011 «Технический регламент на масложировую продукцию» (таблица 1).

Таблица 1

Характеристика объектов исследования

Показатели качества	Характеристика или значение для масла	
	пальмовое	пальмоядровое
Цветность по Ловибонду	3,5 красные, 35 желтые	0,7 красные, 8 желтые
Консистенция	полутвердая неоднородная	
Точка плавления, °С	37,5	27,8
Перекисное число, ммоль активного кислорода /кг	5,7	0,6
Кислотное число, мг КОН/г	0,4	0,1
Йодное число, г I ₂ /100 г	53,2	19,3

Исследуемые высоковязкие образцы масел (массой 0,5 г) располагали на прокладке из фольги, тесно контактирующей с нижнем электродом (диаметр 30 мм), накрывали тефлоновой прокладкой (толщина 10 мкм, диаметр 30 мм) для создания регулируемого зазора и плотно прижимали верхний электрод (диаметр 20 мм). Равномерный нагрев осуществляли со скоростью 2 °С/мин в диапазоне температур 20–95 °С.

Результаты и их обсуждение

В настоящей работе исходили из предположения, что пальмовые масла, обладающие полутвердой неоднородной консистенцией, будут демонстрировать схожее электрофизическое поведение.

С целью проверки этого предположения методом термоактивационной токовой спектроскопии получены спектры ТСТ пальмового и пальмоядрового масла. Установлено, что в процессе нагревания образцов фиксируется спектр ТСТ несколько другого вида, нежели для жидких растительных масел. Для пальмового масла (рисунок 2) регистрируется группа хорошо выраженных токовых пиков с интенсивностью до 9 пА в температурном диапазоне 30–40 °С. Для пальмоядрового масла (рисунок 3) спектр содержит один выраженный токовый пик с интенсивностью до 22 пА в более узком температурном диапазоне 30–35 °С. Спектры ТСТ пальмового и пальмоядрового масел характеризуются удовлетворительной воспроизводимостью при повторении эксперимента с каждым из этих образцов (сдвиг такого максимума на температурной шкале не более ±2 °С, изменение интенсивности пиков ±10 %), а также отсутствием посторонних токовых сигналов и искажений. Характерно, что экстремальные области на обоих спектрах ТСТ (рисунки 2 и 3) расположены вблизи указанных в сертификатах качества точек плавления: для пальмового масла – 37,5 °С, для пальмоядрового масла – 27,8 °С.

Для выяснения вопроса о том, какие физико-химические процессы являются ответственными за токовый отклик в образцах, целесообразно проанализировать данные о составе исследуемых видов масел (таблица 2). По жирнокислотному составу [11, 12] пальмовое масло относится к олео-пальмитиновой группе, а пальмоядровое – к лауриновой группе (таблица 3). Преобладающими жирными кислотами (в виде глицеридов) в составе пальмового масла являются пальмитиновая и олеиновая, в составе пальмоядрового масла – лауриновая, миристиновая и олеиновая. Общее содержание глицеридов насыщенных жирных кислот в пальмовом масле является высоким, в пальмоядровом масле – чрезвычайно высоким.

Данные о составе объектов исследования позволяют предположить протекание следующих процессов. Высвобождение заряда, обусловливающего появление на спектре ТСТ экстремальной области, сопутствует фазовому переходу образца масла из полутвердого состояния в жидкое. Это высвобождение заряда может быть обусловлено разрывом координационных связей в ассоциатах – надмолекулярных образованиях, объединяющих несколько

молекул глицеридов жирных кислот. Глицериды насыщенных жирных кислот, составляющие основную фракцию пальмового и пальмоядрового масла, связываются в ассоциаты, предположительно путем донорно-акцепторного взаимодействия между полярными (кислородсодержащими) группами. В то же время для глицеридов ненасыщенных жирных кислот можно предположить участие в аналогичном взаимодействии как кислородсодержащих групп, так и участков молекул с ненасыщенными связями. В результате ассоциаты, содержащие разные виды жирных кислот, будут различаться как по структуре, так и по энергии связи между образующими их компонентами.

В соответствии с этим, вид экстремальной области на рисунке 2 может быть обусловлен разной энергией координационных связей в ассоциатах ввиду значительно большего содержания ненасыщенной фракции в пальмовом масле, чем в пальмоядровом масле (таблица 2).

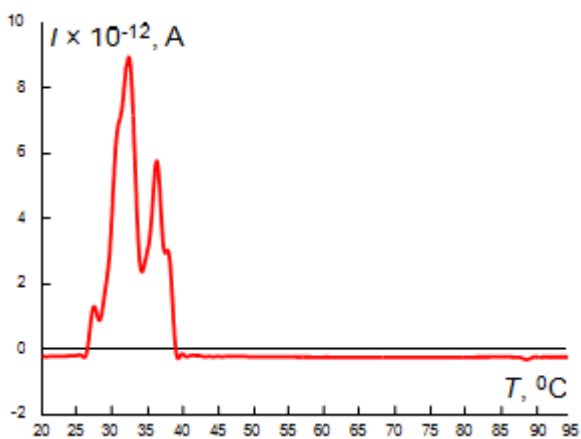


Рисунок 2 – Спектр термостимулированного тока пальмового масла

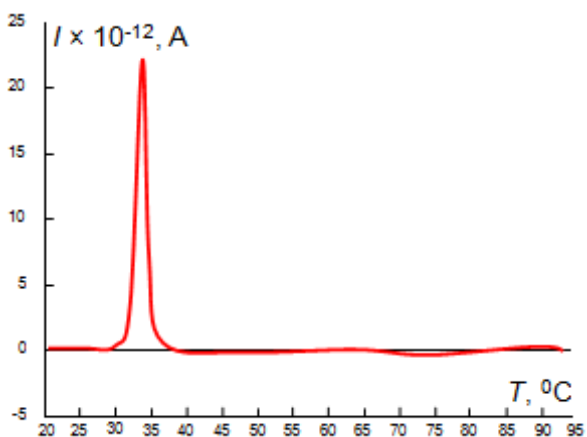


Рисунок 3 – Спектр термостимулированного тока пальмоядрового масла

Таблица 2

Характеристика жирнокислотного состава масел [11, 12]

Вид масла	Жирные кислоты, %		
	насыщенные	мононенасыщенные	полиненасыщенные
Пальмовое	48	43	9
Пальмоядровое	83	15	2

Таблица 3

Жирные кислоты в пальмовом и пальмоядровом маслах [11, 12]

Кислота	Содержание, %, в масле	
	пальмовое	пальмоядровое
Миристиновая	1–4,5	14–17
Пальмитиновая	32–47	6,5–9
Стеариновая	2–6,5	1–2,5
Арахидиновая	0,2	–
Олеиновая	39–51	16–19
Линолевая	5–11	1–2
Линоленовая	0,2	–
Каприловая	–	3–4
Лауриновая	–	46–52

На рисунке 2 (пальмовое масло) левый пик ТСТ может быть соотнесен с разрушением «ненасыщенных» ассоциатов, а правый, более близкий к температуре плавления, – с разрушением «насыщенных» ассоциатов. На рисунке 3 (пальмоядровое масло) интенсивный одиночный пик ТСТ может быть соотнесен с согласованным разрушением ассоциатов при переходе образца в текучее состояние.

Проведенные исследования позволяют предположить, что на формирование комплекса свойств растительного масла как диэлектрического объекта оказывает влияние его жирнокислотный состав. По-видимому, взаимное соотношение глицеридов жирных кислот обуславливает и консистенцию конкретного вида масла, и характер связывания глицеридов различных жирных кислот в ассоциаты. Разрушение ассоциатов разного состава с различными энергиями координационных связей происходит в строго определенных температурных диапазонах и может быть зафиксировано путем регистрации токового отклика во внешней цепи

при проведении термоактивационной токовой спектроскопии масел.

Заключение

С помощью термоактивационной токовой спектроскопии получена новая информация о популярных разновидностях растительных масел в виде спектров термостимулированных токов, имеющих специфический характер расположения токовых пиков по температурной шкале, свойственный конкретному виду масла. Выбор метода анализа обоснован известными данными о составе масел как диэлектрических объектов, а также предположением об особом характере поведения компонентов масел при нагревании. Предположение о разрушении малостабильных ассоциатов, в которых координационными связями объединены молекулы глицеридов жирных кислот, позволяет интерпретировать экспериментальные данные по специфическому токовому отклику при нагревании образцов масел. Спектры термостимулированных токов масел содержат достаточно интенсивные (порядка 10^{-11} А) токовые пики, расположение которых обусловлено различиями в жирнокислотном составе пальмовых масел. Поэтому факт расположения интенсивных токовых пиков на спектре термостимулированных токов в определенном температурном диапазоне можно рассматривать как экспериментально обоснованный идентификационный признак растительных масел из исследованной группы. В связи с этим термоактивационная токовая спектроскопия может успешно дополнить общепринятые методы анализа растительных масел, в том числе способы определения их состава и обнаружения случаев фальсификации. Применительно к этой задаче термоактивационную токовую спектроскопию следует считать основой для разрабатываемого в ближайшей перспективе тест-метода анализа пищевых продуктов, лежащего на стыке физики конденсированного состояния и аналитической химии.

Работа выполнена при финансовой поддержке Белорусского республиканского Фонда фундаментальных исследований.

Список использованных источников

1. *Онищенко, Г.Г.* Система контроля за качеством и безопасностью пищевых продуктов / Г.Г. Онищенко // Пищевая промышленность. – 2011. – № 9. – С. 8–12.
2. *Гороховатский, Ю.А.* Термоактивационная токовая спектроскопия высокоомных полупроводников и диэлектриков / Ю.А. Гороховатский, Г.А. Бордовский. – М. : Наука, 1991. – 248 с.
3. ГОСТ 25209-82. Пластмассы и пленки полимерные. Методы определения поверхностных зарядов электретов. – М., Госкомитет СССР по стандартам, 1982. – 14 с.
4. *Pinchuk, L.S.* Electret-thermal analysis of polymer blends / L.S. Pinchuk [et al.] // International Polymer Processing. – 2003. – Vol. 18, No. 2. – P. 151–155.
5. *Pinchuk, L.S.* Electret-thermal analysis to assess biodegradation of polymer composites / L.S. Pinchuk [et al.] // International Biodeterioration & iodegradation. – 2004. – Vol. 54, No. 1. – P. 13–18.
6. *Shcherbachenko, L.A.* Electret-thermal and dielectric analyses of electrically active colloids / L.A. Shcherbachenko [et al.] // Technical Physics. – 2010. – Vol. 55, Issue 8. – P. 1209–1215.
7. *Chernyakova, Yu.M.* Tribological and electret-thermal analysis of medicinal preparations for local treatment of joint diseases / Yu.M. Chernyakova [et al.] // Technical Physics. – 2005. – Vol. 50, Issue 5. – P. 648–652.
8. *Pinchuk, L.S.* Electret-thermal analysis of blood. / L.S. Pinchuk [et al.] // Medical Engineering & Physics. – 2002. – Vol. 24, Issue 5. – P. 361–364.
9. *Gaur, M.S.* Thermally Stimulated Current Analysis in Human Blood / M.S. Gaur [et al.] // Trends Biomater. Artif. Organs. – 2007. – Vol. 21, No 1. – P. 8–13.
10. *Кадолич, Ж.В.* Оценка свойств растительных масел методом термоактивационной токовой спектроскопии / Ж.В. Кадолич [и др.] // Масложировая промышленность. – 2013. – № 2. – С. 20–22.
11. *Касторных, М.С.* Товароведение и экспертиза пищевых жиров, молока и молочных продуктов / М.С. Касторных, В.А. Кузьмина, Ю.С. Пучкова. – М. : ИТК «Дашков и К°». – 2009. – 328 с.
12. *О'Брайен, Р.* Жиры и масла. Производство, состав и свойства, применение / Р. О'Брайен ; пер. с англ. – СПб. : Профессия, 2007. – 752 с.

EXPERIMENTAL JUSTIFICATION OF IDENTITY FEATURE CHOICE OF PALM OILS

Kadolich Zh.V.¹, Zotov S.V.², Goldade V.A.^{2,3}, Tsvetkova E.A.³, Ovchinnikov K.V.², Ukhartseva I.Yu.¹

¹Belarusian Trade and Economics University of Consumer Cooperatives, Gomel, Belarus

²V.A. Belyi Metal-Polymer Research Institute of National Academy of Sciences of Belarus
Gomel, zotov-1969@mail.ru

³Francisk Skorina Gomel State University, Gomel, Belarus
e-mail: zotov-1969@mail.ru

Abstract. The method of thermally activated current spectroscopy was used for identification of two popular types of palm oils. The spectrum of thermally stimulated currents represents sufficiently intensive (up to 10^{-11} A) current peaks conditioned by differences in fatty-acid composition of oils. Introduction of representation on unstable associates, in which coordination bonds connect molecules of fat acid's glycerides, allow interpret the experimental data about the current response at oil specimens heating. The current's peaks location in a certain temperature range of TSC spectrum can be considered as an identify feature of investigated vegetable oils.

Keywords: thermally activated current spectroscopy, palm oils, thermally stimulated currents, unstable associates, fat acids.

References

1. Onischenko G.G. [The control system for quality and safety of food products]. *Pischevaya promyshlennost*, 2011, no. 9, pp. 8–12 (in Russian).
2. Gorokhovatskiy Yu.A., Bordovskij G.A. *Termoaktivatsionnaya tokovaya spektroskopiya vysokoomnykh poluprovodnikov i dielektrikov* [Thermoactivation current spectroscopy of high-Ohm semiconductors and dielectrics]. Moscow, Nauka Publ., 1991, 248 p. (in Russian).
3. GOST 25209-82. Plastics and polymer films. Methods of determination of surface charges of electrets. Moscow, USSR State Committee of standards, 1982. 14 p. (in Russian).
4. Pinchuk L.S., Goldade V.A., Kravtsov A.G., Zotov S.V., Jurkowski B., Kelar K. Electret-thermal analysis of polymer blends. *International Polymer Processing*, 2003, vol. 18, no. 2, pp. 151–155.
5. Pinchuk L.S., Makarevich A.V., Vlasova G.M., Kravtsov A.G., Shapovalov V. Electret-thermal analysis to assess biodegradation of polymer composites. *International Biodeterioration & Iodegradation*, 2004, vol. 54, no 1, pp. 13–18.
6. Shcherbachenko L.A., Borisov V.S., Maksimova N.T., Baryshnikov E.S., Ezhova Ya.V., Karnakov V.A., Marchuk S.D., Eine Yu.T. Electret-thermal and dielectric analyses of electrically active colloids. *Technical Physics*, 2010, vol. 55, issue 8, pp. 1209–1215.
7. Chernyakova Yu., Pinchuk L., Kravtsov A., Kadolich Zh.V., Nikolaev V. Tribological and electret-thermal analysis of medicinal preparations for local treatment of joint diseases. *Technical Physics*, 2005, vol. 50, issue 5, pp. 648–652.
8. Pinchuk L.S., Goldade V.A., Sessler G.M., Kravtsov A.G., Zotov S.V., Tsvetkova E.A. Electret-thermal analysis of blood. *Medical Engineering & Physics*, 2002, vol. 24, issue 5, pp. 361–364.
9. Gaur M.S., Tiwari R.K., Prashant Shukla, Pooja Saxena, Karuna Gaur, Udit Tiwari. Thermally Stimulated Current Analysis in Human Blood. *Trends Biomater. Artif. Organs*, 2007, vol. 21, no 1, pp. 8–13.
10. Kadolich Zh.V., Zotov S.V., Lemeshev S.A., Tsvetkova E.A., Goldade V.A. [Estimation of properties of vegetable oils by the method of thermoactivation current spectroscopy]. *Maslozhirovaya promyshlennost*, 2013, № 2, pp. 20–22 (in Russian).
11. Kastornyh M.S., Kuzmina V.A., Puchkova Yu.S. *Tovarovedenie i ekspertiza pischevykh zhyrov, moloka i molochnykh produktov* [Science of commodities and examination of food fats, milk and milk products]. Moscow, Dashkov & Co. Publ., 2009, 328 p. (in Russian).
12. O'Brian R. *Zhiry i masla. Proizvodstvo, sostav i svojstva, primeneniye* [Fats and oils. Production, composition and properties, using]. St.Peterburg, Professija Publ., 2007, 752 p. (in Russian, transl. from English).

Поступила в редакцию 12.02.2015.