

УДК 665.347.8:620.181.4

Ж. В. КАДОЛИЧ, доцент кафедры товароведения УО «Белорусский торгово-экономический университет потребительской кооперации», кандидат технических наук, доцент

С. В. ЗОТОВ, ведущий научный сотрудник ГНУ «Институт механики металлополимерных систем имени В. А. Белого НАН Беларуси», кандидат технических наук

ИЛЛЮСТРАЦИЯ ВОЗМОЖНОСТЕЙ МЕТОДА ЭЛЕКТРЕТНО-ТЕРМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА ПРИ ИССЛЕДОВАНИИ РАСТИТЕЛЬНЫХ МАСЕЛ

С целью расширения номенклатуры методов исследования пищевых жиров в статье рассмотрены аспекты электретно-термического анализа жидких растительных масел. Установлено, что электрофизические свойства подсолнечного, льняного, рапсового, оливкового и кукурузного масел, выражающиеся в характеристических спектрах термостимулированных токов, различаются температурными диапазонами локализации экстремальных областей.

Введено представление об ассоциатах жирных кислот определенного вида, термическое разложение которых обуславливает релаксацию связанного заряда диэлектрика и протекание тока – эффект, сходный с деполяризацией.

Высказано предположение, что отличие спектра от характеристического для данного вида масла может свидетельствовать о произошедшей термообработке образца, окислительной порче, присутствии несанкционированных добавок или нехарактерных жирных кислот, т. е. о следах подмены или фальсификации продукта. Тем самым метод электретно-термического анализа может быть использован для идентификации видовой принадлежности растительных масел.

Работа выполнена в рамках гранта Президента Республики Беларусь в области науки на 2018 г.

Ключевые слова: растительные масла, электретно-термический анализ, термостимулированные токи.

Вопросы повышения конкурентоспособности продукции пищевых производств всегда крайне актуальны и интересны для изучения. И привлекательный имидж отечественной пищевой продукции, и экспортные возможности соответствующих изготовителей тем выше, чем больше внимания уделяется соответствию производи-

мых товаров международным нормам, критериям и тенденциям в области качества.

Контроль качества подразумевает применение к изучаемому объекту соответствующих методов анализа его показателей. Эти методы, как правило, специфичны и нацелены на выявление определенных характеристических признаков данного товара, отличающих его от других групп товаров. Вместе с тем к числу основных мировых тенденций в развитии представлений о контроле качества принадлежат поиск, адаптация

➤ НАУЧНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ

и эффективное применение ранее нехарактерных для данного объекта, но перспективных с точки зрения информативности методов анализа физических, химических и других свойств товара.

Оценка качества пищевых продуктов – сложная аналитическая задача, при решении которой следует не только правильно выбрать метод анализа, но и учесть особенности состава, физико-химической структуры и свойства продукта.

Цель данной научной статьи – иллюстрация возможностей метода электротно-термического анализа для идентификации видовой принадлежности такого продовольственного объекта, как растительные масла.

Свойства жидкостей любой технологической предыстории и любого назначения, как и изменение этих свойств, обусловлены прежде всего физико-химическим состоянием вещества (вещества), входящего в состав данных жидкостей [1]. Под физико-химическим состоянием вещества обычно понимают его молекулярный состав, строение молекул, специфику надмолекулярной структуры и степень чистоты (наличие примесей). Очевидно, что каждому веществу в определенном физико-химическом состоянии отвечает определенный комплекс физических и, конкретнее, электрофизических свойств, понимаемых как особое электромагнитное состояние данной структуры. Параметры электрофизических свойств не являются константами, откли-

каясь на внешние воздействия (термические, электромагнитные и др.). С этим связаны часто встречающиеся утверждения о перспективности электрофизических и (или) электромагнитных методов при оценке свойств и структуры жидких сред, имеющих широкое применение в технике и промышленности [2].

Анализ электрофизических свойств и электромагнитного состояния жидкостей лежит в основе перспективных методов аналитического приборостроения. Известен ряд технических решений, основанных на том, что образец растительного масла подвергают электромагнитному воздействию с различной частотой и при различных температурах, анализируя изменение электрической проводимости и других параметров (например, удельной активной проводимости, измеренной при разных частотах; отношения проводимостей при разных частотах; относительной диэлектрической проницаемости при разных частотах и их приращений и др.). Эти показатели имеют в основном интегральный характер и при сохранении основного компонентного состава позволяют отслеживать наличие примеси или нового компонента. В работе [1] в результате измерения электрофизического состояния ряда жидкостей и анализа экспериментальных результатов более ранних разработок установлено свойство жидкости сохранять неизменной электропроводность в интервале температур от точки кипения до точки замерзания (кристаллизации) при строго определенной для каждой жидкости частоте, названной характеристической частотой. Соответствующая этой частоте электропроводность была названа характеристической электропроводностью. В работе [3] установлено, что точка пересечения частотно-температурных зависимостей для отдельного вида жидкостей является индивидуальным показателем его внутреннего электромагнитного состояния, обусловленного химическим составом, молекулярной структурой, наличием добавок и примесей. Таким



образом, имеется возможность нового анализа взаимосвязи и контроля изменения состава жидкостей по изменению параметров электромагнитного состояния, а следовательно, и всего комплекса свойств вещества (физических, химических, биологических и т. д.). В работе [3] утверждается, что исследование электромагнитного отклика на такое воздействие позволило говорить о возможности анализа растительных масел по таким параметрам, как: а) вид растительного масла (подсолнечное, кукурузное, оливковое); б) степень очистки (рафинация); в) степень старения (деградация). Также представляется возможным решение вопроса фальсификации растительных масел при смешении их видов.

Техническое решение [4] предполагает вариант способа диагностики состава органических и неорганических жидкостей электрофизическими методами, относящийся к оперативным методам контроля степени очистки растительных масел по стадиям процесса очистки (рафинации). Этот способ заключается в том, что на основании измерения достаточного количества образцов определяют в диапазоне электромагнитных колебаний от 1 до 200 кГц показатели характеристической частоты и характеристической удельной активной электропроводности данного вида растительного масла после каждой стадии регламентированного технологического процесса рафинации, которые считают нормативными. Отклонения характеристической удельной активной электропроводности, измеренной при характеристической частоте электромагнитного поля на отдельных стадиях, от нормативной используют как критерий отклонения степени очистки масла после каждой стадии процесса рафинации от установленной для соответствующей корректировки параметров технологического процесса. Тем самым можно осуществить оперативный контроль степени очистки растительного масла после каждой стадии рафинации или после важнейших из этих стадий для установления соответствия степени очистки

масла определенным требованиям. Близким по технической сущности является патент [5], в котором метод измерения электропроводности при воздействии на образец электромагнитного поля совмещен с окислением образца до достижения определенного значения перекисного числа и распространен, помимо растительных масел, на расплавленные жиры.

С помощью компьютеризированного программно-аппаратного комплекса – анализатора дисперсных систем – в работах [6], [7] методом изотермической деполяризации изучены поляризационные процессы, протекающие в жидкостях в результате наложения электрического напряжения, и деполяризационная релаксация, происходящая в образце после снятия поля. Компоненты жидкостей по-разному ведут себя в электрическом поле, где происходит ориентация дипольных молекул, разнополярно заряженных фрагментов молекул, надмолекулярных образований, квазидиполей, а также перемещение на макрорасстояния физических носителей заряда. В результате в образце возникает асимметрия распределения заряженных частиц, и он поляризуется. После снятия поляризующей нагрузки исследуемый образец релаксирует к первоначальному равновесному состоянию, отдавая накопленную энергию. В течение времени релаксации поляризационного заряда по внешней электрической цепи протекает ток деполяризации, сила и кинетика снижения которых полностью определяются составом и структурой дисперсной системы. Таким образом, поляризационные механизмы, действующие в системе, позволяют судить о структуре исследуемой жидкости. Метод изотермической деполяризации наиболее информативно проявляет себя в отношении дисперсных систем (т. е. коллоидных растворов, гелей и т. п.) с достаточно высокой собственной электрической проводимостью. Однако ввиду наличия в растительных маслах надмолекулярных структур, потенциально способных разлагаться с высвобождением

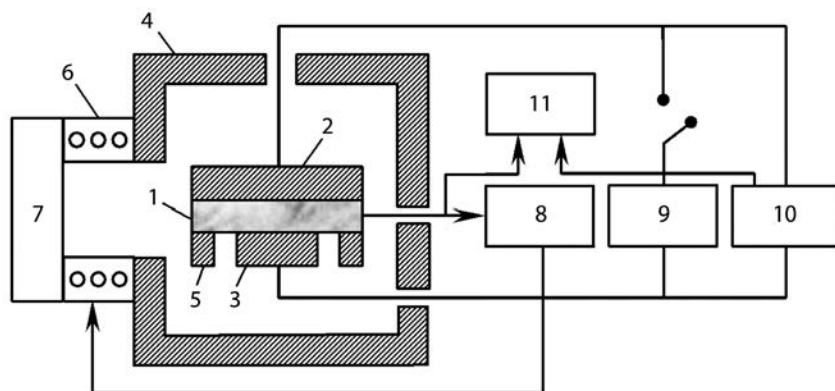
➤ НАУЧНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ

заряда, данный метод при его адаптации может использоваться также для анализа масел, не относящихся к дисперсным системам.

Информативным способом исследования поляризации в диэлектриках и высокоомных полупроводниках является стандартизированный метод электретно-термического анализа (ЭТА) [8].

Метод ЭТА основан на нагревании анализируемого образца, размещенного между заземленным и измерительным электродами, с постоянной скоростью и получении графиков зависимости протекающего во внешней цепи электрического тока от температуры – спектров термостимулированных токов (ТСТ), по характеру которых анализируют процессы релаксации в образце электретного заряда, опираясь на традиционные представления об электретном состоянии [9]. Скорость нагрева задают с помощью программирующего устройства. Во внешней цепи, замыкающей электроды, возникает ТСТ. Его причиной является интенсификация в образце теплового движения частиц, разрушающего поляризованное состояние анализируемого образца, что сопровождается высвобождением носителей заряда из ловушек и их движением к электродам в собственном поле электрета.

Функциональная схема измерительного комплекса для проведения ЭТА представлена на рисунке 1.



1 – исследуемый образец; 2 и 3 – измерительные электроды;
4 – измерительная камера; 5 – охранный электрод; 6 – нагреватель;
7 – система охлаждения; 8 – регулятор температуры; 9 – вольтметр;
10 – усилитель; 11 – устройство вывода результатов

Рисунок 1 – Блок-схема установки для проведения ЭТА

Установка для проведения ЭТА включает измерительную ячейку с двумя алюминиевыми электродами и термокамеру. 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 %.

Методологическая обоснованность применения ЭТА для исследования растительных масел состоит в следующем. Растительное масло представляет собой типичную диэлектрическую среду (по разным источникам, диэлектрическая проницаемость 2 – 3, удельное электрическое сопротивление свыше 10^{10} Ом·м). Кроме того, растительное масло каждого вида является веществом, достаточно однородным в химическом отношении. Основными компонентами растительных масел являются глицериды ненасыщенных жирных кислот (олеиновой, линолевой, линоленовой и др.). Молекулы этих веществ имеют неопределенные химические связи и кислородсодержащие группы, которые способны к внутри- и межмолекулярным взаимодей-

ствиям. За счет этих взаимодействий данные молекулы связаны между собой координационными связями, образуя своеобразные надмолекулярные образования – ассоциированные структуры. Нагрев образца (в диапазоне 20 – 180 °С) стимулирует разрушение этих ассоциированных структур, а также, вероятно, разрыв глицеридных связей с отрывом свободных молекул ненасыщенных жирных кислот.

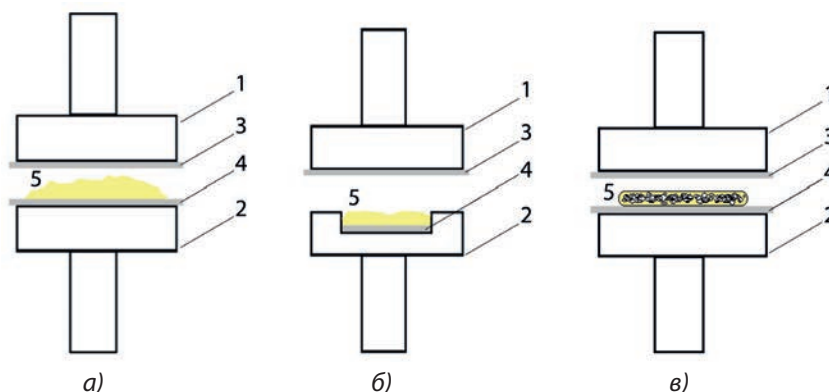
В результате этих процессов формируются свободные носители заряда. Релаксация заряда будет давать во внешней цепи, замыкающей электроды, отклик в виде ТСТ.

В качестве исследуемых образцов из ассортимента растительных масел, представленных на отечественном рынке, были отобраны наиболее популярные и востребованные: масло подсолнечное рафинированное дезодорированное «Премиум», изготовленное по ГОСТ Р 52465¹; масло льняное пищевое (ТУ ВУ 290340416.001²); масло рапсовое рафинированное дезодорированное «Премиум» марки П (СТБ 1486³ и ТИ ВУ 100185236.071-2016⁴); масло оливковое нерафинированное Extra Virgin; масло кукурузное рафинированное дезодорированное «Премиум» (ГОСТ 8808⁵).

С учетом консистенции исследуемых образцов растительных масел, вошедших в тест-группы, в работе применены несколько экспериментальных вариантов расположения образцов в системе электродов, схематично представленных на рисунке 2 [10], [11]. В качестве итогового варианта для фиксации образцов растительных масел жидкой консистенции в измерительной системе было решено применить техническое решение [12], заключающееся в использовании «носителя» диэлектрической жидкости – мелкодисперсного порошка кварца или диоксида титана (марка «ОСЧ 7-3

для оптического стекловарения»). Методика эксперимента предусматривала предварительное интенсивное механическое смешение диэлектрического носителя с анализируемым образцом растительного масла в соотношении 2 : 1 при общей массе смеси 0,5 г, размещение полученной смеси на нижнем электроде (рисунки 2,а), размещение поверх смеси диэлектрического зазора в виде пленки из политетрафторэтилена толщиной 10 мкм, помещение поверх пленки верхнего электрода с прижатием, размещение электродной системы в ячейке, равномерный нагрев, регистрацию спектра ТСТ и сохранение данных в цифровом виде с помощью компьютерной программы.

Предложенная схема призвана обеспечить более высокую воспроизводимость (верифицируемость) получаемых результатов и корректный их обсчет с получением точных



1 – верхний (измерительный) электрод; 2 – нижний (заземленный) электрод (вариант б) содержит осевую цилиндрическую выемку объемом, достаточным для размещения в нем капли анализируемой диэлектрической жидкости); 3 – тефлоновая прокладка для обеспечения регулируемого зазора; 4 – алюминиевая фольга (необходима для облегчения очистки электрода после ЭТА); 5 – образец масла (в случае в) – с «носителем».

Рисунок 2 – Экспериментальные варианты расположения образцов жидких растительных масел в системе электродов

¹ ГОСТ Р 52465-2005 «Масло подсолнечное. Технические условия».

² ТУ ВУ 290340416.001-2005 «Масла льняные нерафинированные».

³ СТБ 1486-2004 «Масло рапсовое и смеси растительных масел на его основе. Общие технические условия».

⁴ ТИ ВУ 100185236.071-2016 «Технологическая инструкция по производству масел растительных фасованных и нефасованных».

⁵ ГОСТ 8808-2000 «Масло кукурузное. Технические условия».

➤ НАУЧНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ

значений положения токовых максимумов и величины остаточного заряда.

Установлено, что спектры ТСТ разных видов масел различаются температурными диапазонами локализации экстремальных областей и геометрической формой основных пиков. Экстремальных областей может быть несколько, геометрическая форма пиков может характеризоваться плавным абрисом или резким подъемом (спадом) величины тока. Алгоритм исследований растительных масел методом ЭТА приведен на рисунке 3.

Результатом исследований, проводившихся с 2012 г., стала схема соответствия температурным диапазонам экстремальных областей на спектрах ТСТ жидких растительных масел (см. таблица), которая наглядно иллюстрирует, в каких именно температурных интервалах расположены наиболее выраженные экстремальные области (пики). ЭТА образцов масел позволяет определить их видовую принадлежность путем сравнения реального спектра ТСТ

с данными таблицы. Так, отсутствие отличного от нуля токового сигнала на спектре образца может свидетельствовать:

- о том, что масло было ранее термообработано, вследствие чего произошло разрушение малостабильных ассоциатов триглицеридов жирных кислот, уже реализовавших свои возможности по генерации носителей зарядов (нарушение технологии получения продукта, фальсификация);

- об окислительной порче, вследствие которой произошел частичный распад ассоциатов триглицеридов жирных кислот с аннигиляцией зарядов (нарушение технологии получения продукта, подмена, фальсификация);

- о присутствии в масле несанкционированных добавок с высокой электропроводностью, за счет которых анализируемая среда перестает быть диэлектриком и начинает проводить электрический ток (нарушение технологии получения продукта, подмена, фальсификация).



Рисунок 3 – Алгоритм исследования растительных масел методом ЭТА

Таблица – Схема соответствия температурным диапазонам экстремальных областей на спектрах ТСТ исследованных растительных масел

Вид масла	Температура, °С																
	20	25	30	35	40	45	50	55	60	65	70	75	80	85	90	95	100
Подсолнечное																	
Рапсовое																	
Льняное																	
Оливковое																	
Кукурузное																	

Искажение токового сигнала (повышенное содержание шумов, смещение токовых максимумов за пределы диапазонов таблицы, аномальное значение токов и т. п.) может свидетельствовать о:

- несоответствии анализируемого образца масла заявленному его виду (подмена или фальсификация);

- нарушении жирнокислотного состава масла вследствие получения его из нестандартного сырья (нехарактерное происхождение);

- нарушении жирнокислотного состава масла вследствие применения нехарактерных операций при переработке, рафинации, дезодорации и т. п. (нарушение технологии получения продукта);

- присутствию значительных количеств добавок других масел (несанкционированное смешение или купажирование);

- окислительной порче, вследствие которой произошло искажение структуры ассоциатов триглицеридов жирных кислот с изменением электрической нейтральности молекул и надмолекулярных образований (нарушение технологии получения продукта, подмена, фальсификация);

- присутствию в масле несанкционированных добавок, за счет которых анализируемая среда приобретает нехарактерные для чистого масла электрофизические свойства (нарушение технологии получения продукта, подмена, фальсификация).

Таким образом, впервые проведенный эксперимент по ЭТА растительных масел

различных видов иллюстрирует новое направление исследований свойств и показателей качества этого распространенного продукта. Метод ЭТА отличается простотой использования и не содержит дорогостоящих структурных элементов. В работах [13], [14], [15], [16] продемонстрирована возможность оценить электрофизические изменения в биологических жидкостях и биополимерах, содержащих электрические компоненты. Тот факт, что растительное масло представляет собой жидкую диэлектрическую среду, позволил предположить и экспериментально доказать взаимосвязь показателей его состава с электрофизическими свойствами. Химические соединения, входящие в состав растительных масел, способны участвовать в процессах электрической поляризации-деполяризации. Эти процессы специфичны для каждого вида растительного масла с учетом его происхождения и изменений, произошедших в его составе по тем или иным причинам. Получение спектра ТСТ, нехарактерного для данного продукта (с соблюдением правил воспроизводимости экспериментальных данных), может считаться основанием для отнесения данного масла к непрошедшему контролю. Соответственно, это является причиной для повторения всего цикла оценки качества партии масла по другим стандартным показателям, утвержденным в установленном порядке.

➤ НАУЧНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] Методы анализа, основанные на взаимосвязи физико-химического и электромагнитного состояний вещества, – приоритетное направление развития аналитического приборостроения и роботизированных систем точного земледелия / В. П. Якушев [и др.] // Современное приборное обеспечение и методы анализа почв, кормов, растений и сельскохозяйственного сырья: материалы Междунар. конф., Москва, 2 – 4 декабря 2003 г. / ВНИИА. – М. : ВНИИА, 2003.
- [2] Магнитные жидкости в машиностроении / Д. В. Орлов [и др.]. – М. : Машиностроение, 1993. – 312 с.
- [3] Электропроводность растительных масел в зависимости от температуры и частоты электромагнитных колебаний / Б. И. Иголкин [и др.] // Научно-технические ведомости СПбГПУ. – 2011. – № 2. – С. 278-282.
- [4] Способ контроля степени очистки по стадиям рафинации растительных масел: пат. РФ2517763[Электронный ресурс] / А. Г. Воловей [и др.]. – Оpubл. 27.05.2014. – Режим доступа: <http://www.fips.ru>. – Режим доступа: 01.06.2015.
- [5] Способ контроля качества (безопасности) растительных масел и расплавленных жиров: пат. РФ 2507511[Электронный ресурс] / А. Г. Воловей [и др.]. – Оpubл. 20.02.2014. – Режим доступа: <http://www.fips.ru>. – Режим доступа: 01.06.2015.
- [6] Применение метода изотермической деполаризации для анализа дисперсных систем / И. И. Лиштван [и др.] // Вести АН БССР. Сер. хим. наук. – 1986. – № 3. – С. 15 – 17.
- [7] Шаламов, И. В. Программно-аппаратный комплекс АИР-1 для контроля жидкодисперсных систем / И. В. Шаламов [и др.] // Приборы и техника эксперимента. – 2002. – № 6. – С. 143 – 144.
- [8] Пластмассы и пленки полимерные. Методы определения поверхностных зарядов электретов: ГОСТ 25209-82. – Введ. 01.01.82. – М. : Госкомитет СССР по стандартам, 1982. – 12 с.
- [9] Возможности термоактивационной токовой спектроскопии при изучении электрофизических свойств материалов / А. Г. Кравцов [и др.] // Материалы, технологии, инструменты. – 2006. – Т. 11, № 2. – С. 104 – 108.
- [10] Расширение технической базы для анализа растительных масел / Ж. В. Кадолич [и др.] / Инновационные технологии в промышленности – основа повышения качества, конкурентоспособности и безопасности потребительских товаров: материалы II Междунар. (заочной) научно-практической конф., Москва, 31 октября 2014 г. / Российский ун-т кооперации; под науч. ред. д. т. н., проф. В. И. Криштафович. – Ярославль-Москва : Канцлер, 2014. – С. 156 – 162.
- [11] Кадолич, Ж. В. Перспективный способ экспресс-оценки растительных масел / Ж. В. Кадолич / Тенденции развития мировой торговли в XXI веке : материалы VI Междунар. научно-практической конф., посвященной 50-летию учебного заведения, Пермь, 7-12 ноября 2014 г. / Пермский институт (филиал) ФГБОУ ВПО «Российский экономический ун-т им. Г. В. Плеханова»; ред. кол. : Е. В. Гордеева [и др.]. – Пермь : ОТ и ДО, 2014. – С. 115 – 119.
- [12] Способ термоактивационной токовой спектроскопии пищевого растительного масла: пат. BY21764 // Ж. В. Кадолич [и др.]. – Оpubл. 30.04.2018.
- [13] Electret-thermal analysis of blood / L. S. Pinchuk [et al.] // Medical Eng. and Phys. – 2002. – Vol. 24. – P. 361 – 364.
- [14] Кадолич, Ж. В. Физическое модифицирование сопряжений полимер-металл для повышения их износостойкости на основе модифицирования биофизических свойств естественных суставов : автореф. дисс. канд. техн. наук : 01.04.07 / Ж. В. Кадолич; ИММС НАН Беларуси. – Гомель, 2002. – 19 с.
- [15] Electret-thermal analysis to assess biodegradation of polymer composites / L. S. Pinchuk [et al.] // Intern. Biodeterioration & Biodegradation. – 2004. – № 54. – P. 13 – 18.
- [16] Материал для эндопротеза кровеносного сосуда на основе высокомолекулярных соединений / Е. А. Цветкова [и др.] // Вестник Казанского технологического университета. – 2016. – Т. 19, № 20. – С. 57 – 63.

SUMMARY

Z. V. Kadolich, S. V. Zotov

Some aspects of electret-thermal analysis of vegetable oils are examined within quality management organization in order to extend the range of methods for edible fats study. It was ascertained that the electro-physical properties of sunflower, linseed, rapeseed, olive and corn oils occurring in the characteristic spectra of thermally stimulated currents, differ in the temperature ranges of extreme areas localization. It is introduced the concept of some fatty acids associates. The thermal decomposition of these acids causes the relaxation of dielectric tied charge and current flow – an effect similar to depolarization. It is suggested that the difference between the actual spectrum of an oil and its characteristic one may indicate that the sample has been heated and oxidatively damaged or it may contain unauthorized additives or uncharacteristic fatty acids. It means the product have been substituted or falsified. Thus, the method of electret-thermal analysis can be used to identify the species of vegetable oils.

The work was carried out within the framework of the grant of the President of the Republic of Belarus in Science for 2018.

Поступила в редакцию 29.06.2018.

