

ХИМИЯ

УДК 665.3:664.014/019

Ж. В. Кадолич, С. В. Зотов, В. А. Гольдаде,
Е. А. Цветкова, К. В. Овчинников, И. А. Каримов

ВЗАИМОСВЯЗЬ ЖИРНОКИСЛОТНОГО СОСТАВА И ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПАЛЬМОВЫХ МАСЕЛ

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

Методом термоактивационной токовой спектроскопии получены экспериментальные данные в виде спектров термостимулированных токов пальмовых масел. Выказано предположение, что токовый сигнал является следствием разрушения ассоциатов триглицеридов жирных кислот. По виду спектра оказалось возможным определить характеристический признак для пальмового и пальмоядрового масла. Этим признаком является различное расположение токовых максимумов на температурной шкале, что обусловлено различиями в жирнокислотном составе масел.

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

Experimental data as the spectra of thermally stimulated currents of palm oils has been obtains by method of thermally activated current spectroscopy. The supposition made that the current signal is consequence of triglyceride fat acids associates destruction. It is possible to determine of characteristic sign for palm and palm-kernel oils by the sort of spectra. This sign is the current maximum disposition on the temperature scale, that cause of difference in fat acids composition of oils.

Введение

Методы спектроскопии обладают привлекательностью ввиду возможности получить данные об электромагнитном или другом отклике, характеризующем состав и энергетическое состояние исследуемого объекта. Современная тенденция развития физических методов исследования, используемых в естественнонаучной практике, состоит в их адаптации к широкому кругу объектов, в том числе входящих в группу социально значимых продовольственных товаров.

Известно, что питание человека оказывает огромное влияние на продолжительность жизни и состояние здоровья. Анализ взаимосвязи режима питания с возникновением и развитием заболеваний показывает, что наибольшее влияние на состояние организма оказывают жиры и масла, потребляемые как в свободном виде, так и составе продуктов питания [1]. В настоящее время достаточно сложно удовлетворить растущие требования к качеству многих пищевых продуктов без применения в их составе тропических масел. Они входят в состав плавящихся сыров, творожных десертов, майонезов, маргаринов, спредов, бисквитных рулетов, практически всех видов соусов, чипсов, мороженого и т.д. Исключение не составляют даже продукты для детского питания. Факты доказывают, что на сегодняшний день в мире существует мало доступных альтернатив пальмовым маслам. Из жиров, используемых в пищевой промышленности, они наиболее стабильны, хорошо переносят термическую обработку, устойчивы к окислению, технологичны в производстве, позволяют снизить себестоимость конечного продукта и достичь наивысших показателей качества [2, 3]. В пищевой

промышленности используют рафинированное дезодорированное пальмовое масло и рафинированное пальмоядровое масло, обезличенные по вкусу и запаху, с полутвердой неоднородной консистенцией, цвет которого может быть белым или светло-желтым. Все масла, используемые в пищевой промышленности, могут иметь различную степень свежести, очистки и качества [4]. Поэтому актуальной является задача совершенствования методов анализа этих продуктов.

Цель работы состоит в обосновании использования метода термоактивационной токовой спектроскопии для установления характеристических признаков пальмового и пальмоядрового масла.

Экспериментальная часть

Метод термоактивационной токовой спектроскопии [5] (или электретно-термического анализа [6]) используется в физике диэлектриков. Сущность метода состоит в регистрации тока, возникающего в образце вследствие стимулированных нагреванием структурных изменений. Данный метод адаптирован для изучения электрофизических свойств смесей полимеров, композиционных материалов, биополимеров [7-10]. В последние годы ведутся исследования электрофизических процессов, сопутствующих нагреву растительных масел, которые представляют собой однородную диэлектрическую среду [11, 12].

Функциональная схема измерительного комплекса для проведения термоактивационной токовой спектроскопии представлена на рисунке 1. Анализируемый образец размещают между двумя

электродами в ячейке и ведут линейный нагрев образца, осуществляя регистрацию и усиление слабых токов, а также графическое представление их зависимости от температуры. Результатом анализа является спектр термостимулированного тока (ТСТ), по виду которого определяют механизмы релаксации заряда в анализируемом образце вследствие изменения его структуры.

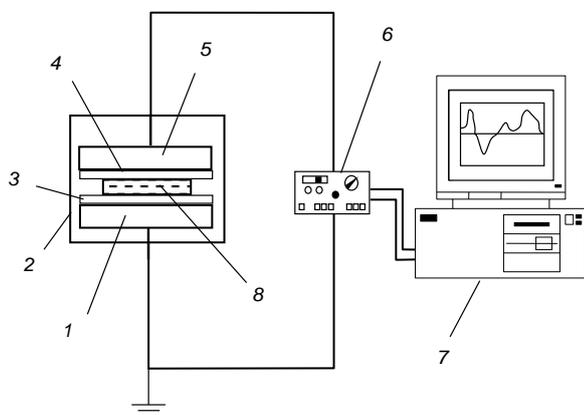


Рис. 1 - Схема измерительного комплекса для регистрации термостимулированных токов: 1 – нижний электрод (Al), 2 – разборный экран; 3 – нижняя прокладка (фольга Al); 4 – верхняя прокладка (фторопласт-4); 5 – верхний электрод (Al); 6 – усилитель-преобразователь; 7 – компьютер; 8 – анализируемый образец

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

Таблица 1 - Стандартные показатели качества пальмовых масел

Показатели качества	Характеристика или значение для масла	
	пальмовое	пальмо-ядровое
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 нижним 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 работах [11, 12] с помощью метода термоактивационной токовой спектроскопии получены пригодные для интерпретации данные по подсолнечному, льняному маслу и масло-какао. Спектры ТСТ этих продуктов являются специфичными для каждого вида масла. Анализ данных, проведенный с позиций представлений физики конденсированного состояния и органической химии, позволил выдвинуть гипотезу о роли жирных кислот в процессах формирования носителей заряда, движение которых регистрировалось как токовый сигнал.

Установлено, что в процессе нагревания образцов пальмового и пальмоядрового масла фиксируется спектр ТСТ специфического вида. Для пальмового масла (рис. 2) регистрируется группа хорошо выраженных токовых пиков с интенсивностью до 9 пА в температурном диапазоне 30–40 °С. Для пальмоядрового масла (рис. 3) спектр содержит один выраженный токовый пик с интенсивностью до 22 пА в более узком температурном диапазоне 30–35 °С. Спектры ТСТ масел характеризуются удовлетворительной воспроизводимостью при повторении эксперимента с каждым из этих образцов (сдвиг токового максимума на температурной шкале не более ±2 °С, изменение интенсивности пиков ±10 %).

Данные о составе исследуемых видов масел свидетельствуют, что по жирнокислотному составу [13] пальмовое масло относится к олео-пальмитиновой группе (таблица 2), а пальмоядровое – к лауриновой группе (таблица 3). Преобладающими жирными кислотами (в виде триглицеридов) в составе пальмового масла являются пальмитиновая и олеиновая, в составе пальмоядрового масла – лауриновая, миристиновая и олеиновая [13]. Экстремальные области на спектрах ТСТ (рисунки 2 и 3) расположены вблизи точек плавления пальмового масла (37,5 °С) и пальмоядрового масла (27,8 °С), соответственно. По-видимому, высвобождение заряда, обуславливающего 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 малостабильных ассоциатах – надмолекулярных образованиях, объединяющих несколько молекул триглицеридов жирных кислот.

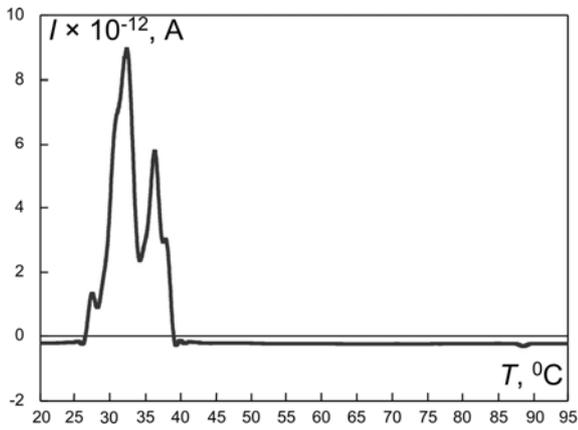


Рис. 2 - Спектр ТСТ пальмового масла

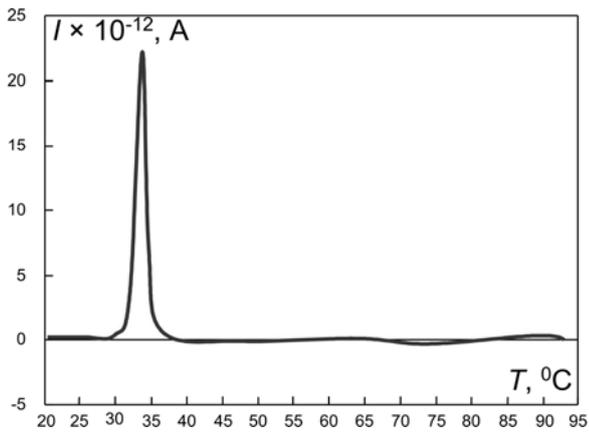


Рис. 3 – Спектр ТСТ пальмоядрового масла

Таблица 2 - Характеристика жирнокислотного состава масел [10, 11]

Вид масла	Жирные кислоты, %		
	насыщенные	моно-ненасыщенные	поли-ненасыщенные
Пальмовое	48	43	9
Пальмоядровое	83	15	2

Таблица 3 – Жирные кислоты в пальмовом и пальмоядровом маслах [10, 11]

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
Арахиновая	0,2	–
Олеиновая	39–51	16–19
Линолевая	5–11	1–2
Линоленовая	0,2	–
Каприловая	–	3–4
Лауриновая	–	46–52

Триглицериды насыщенных жирных кислот, составляющие основную фракцию пальмового и пальмоядрового масла, связываются в ассоциаты,

предположительно, путем донорно-акцепторного взаимодействия между полярными (кислородсодержащими) группами. Триглицериды ненасыщенных жирных кислот, обладающие большим количеством возможностей для реализации межмолекулярного взаимодействия, очевидно, связываются в ассоциаты с несколько иной термической стабильностью. В соответствии с этим, ступенчатый характер 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). На рисунке 2 (пальмовое масло) пики ТСТ могут быть соотнесены с разрушением «насыщенных» и «ненасыщенных» ассоциатов, корректное различие которых по критерию взаимного положения этих пиков является предметом дальнейших исследований. На рисунке 3 (пальмоядровое масло) интенсивный одиночный пик ТСТ может быть соотнесен с согласованным разрушением всех ассоциатов при плавлении образца, т.е. переходе его в текучее состояние.

Очевидно, на формирование комплекса свойств растительных масел как диэлектрического объекта оказывает влияние их жирнокислотный состав, в частности – взаимное соотношение концентраций триглицеридов насыщенных и ненасыщенных жирных кислот, которые способны по-разному связываться в ассоциаты. Разрушение ассоциатов разного состава и структуры происходит в строго определенных температурных диапазонах и сопровождается токовым сигналом (спектром ТСТ). На представленном примере видно, что характер спектра ТСТ иллюстрирует специфическую взаимосвязь электрофизических свойств растительного масла и содержания в его составе жирных кислот тех или иных разновидностей.

Заключение

В настоящей работе с помощью физического метода анализа – термоактивационной токовой спектроскопии – получена новая информация о популярных разновидностях растительных масел. Спектры ТСТ пальмовых масел содержат интенсивные токовые пики, расположение которых на температурной шкале обусловлено различиями в жирнокислотном составе. Введено предположение о термическом разрушении малостабильных ассоциатов, в которых координационными связями объединены молекулы триглицеридов жирных кислот.

С целью дополнения общепринятых методов анализа растительных масел стандартизированный метод термоактивационной токовой спектроскопии [6] может быть усовершенствован с применением оригинальных аппаратных и программных решений [14, 15].

Работа выполнена при финансовой поддержке Белорусского республиканского Фонда фундаментальных исследований в рамках договора № Т14-005.

Литература

1. Л.В. Зайцева. Трансизомеры – чума XXI века // Масложировая промышленность. – 2012. – № 2. – С. 18–21.
2. Х. Зайнуддин. Пальмовое масло – «зеленый» ответ миру // Масложировая промышленность. – 2011. – № 2. – С. 8.
3. В.В. Остапов. Доктрина продовольственной безопасности и здоровья человека (в части обеспечения необходимыми растительными жирами) // Масложировая промышленность. – 2011. – № 1. – С. 24–26.
4. Г.Г. Онищенко. Система контроля за качеством и безопасностью пищевых продуктов // Пищевая промышленность. – 2011. – № 9. – С. 8–12.
5. Ю.А. Гороховатский, Г.А. Бордовский. Термоактивационная токовая спектроскопия высокоомных полупроводников и диэлектриков. – М.: Наука, 1991. – 248 с.
6. Пластмассы и пленки полимерные. Методы определения поверхностных зарядов электретов: ГОСТ 25209-82. – Введ. 01.01.82. – М.: Госкомитет СССР по стандартам, 1982.
7. А.Г. Кравцов, В.А. Гольдаде, Л.С. Пинчук, С.В. Зотов. Возможности термоактивационной токовой спектроскопии при изучении электрофизических свойств материалов // Материалы, технологии, инструменты. – 2006. – № 2, Т. 11. – С. 104–108.
8. М.Ф. Галиханов, Д.А. Еремеев, Р.Я. Дебердеев. Влияние диоксида титана на электретные свойства полиэтилена высокого давления // Вестник Казанского технологического университета. – 2003. – № 1. – С. 299–305.
9. М.Ф. Галиханов, Ю.А. Гороховатский, А.А. Гулякова и др. Исследование стабильности электретного состояния в композитных полимерных пленках с дисперсным наполнителем // Известия Российского государственного педагогического университета имени А.И. Герцена. – СПб., 2011. – № 138. – С. 25–34.
10. М.Ф. Галиханов. Влияние оксида цинка на свойства полиэтиленовых короноэлектретов // Вестник Казанского технологического университета. – 2013. – Т. 16. – № 15. – С. 91–94.
11. Ж.В. Кадолич, С.В. Зотов, С.А. Лемешев, Е.А. Цветкова, В.А. Гольдаде. Оценка свойств растительных масел методом термоактивационной токовой спектроскопии // Масложировая промышленность. – 2013. – № 2. – С. 20–22.
12. С.А. Лемешев, Ж.В. Кадолич. Термоактивационная токовая спектроскопия растительных масел // Новые функциональные материалы, современные технологии методы исследования: тезисы III Республиканской научно-технической конференции молодых ученых, Гомель, 4–6 ноября 2014 г. / Институт механики металлополимерных систем им. В.А. Белого НАН Беларуси. – Гомель: ИММС НАН Беларуси, 2014. – С. 94–95.
13. Р. О'Брайен. Жиры и масла. Производство, состав и свойства, применение / Пер. с англ. – СПб.: Профессия, 2007. – 752 с.
14. А.Г. Кравцов, В.А. Шаповалов, С.В. Зотов. Установка для проведения термоактивационной токовой спектроскопии // Приборы и техника эксперимента. – 2002. – № 3. – С. 161–163.
15. А.Г. Кравцов, В.А. Шаповалов, С.В. Зотов. О повышении адекватности результатов термостимулированной токовой спектроскопии // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2001. – Т. 67, № 12. – С. 24–28.

© **Ж. В. Кадолич**, канд. техн. наук, доц. каф. товароведения Учреждения образования «Белорусский торгово-экономический университет потребительской кооперации», cilodak@mail.ru; **С. В. Зотов**, канд. техн. наук, вед. науч. сотр. отдела № 1 «Композиционные материалы и рециклинг полимеров» ГНУ «Институт механики металлополимерных систем им. В.А. Белого Национальной академии наук Беларуси», zotov-1969@mail.ru; **В. А. Гольдаде**, д-р техн. наук, проф. каф. радиофизики и электроники Учреждения образования «Гомельский государственный университет им. Ф. Скорины», viktor.goldade@gmail.com; **Е. А. Цветкова**, канд. техн. наук, доц. каф. зоологии, физиологии и генетики Учреждения образования «Гомельский государственный университет им. Ф. Скорины», tsvetkova@tut.by; **К. В. Овчинников**, науч. сотр. отдела № 1 «Композиционные материалы и рециклинг полимеров» ГНУ «Институт механики металлополимерных систем им. В.А. Белого Национальной академии наук Беларуси», ov-kv@mail.ru; **И. А. Каримов**, асп. каф. технологии переработки полимеров и композиционных материалов КНИТУ, ilnyr.1987@mail.ru.

© **Zh. V. Kadolich**, assistant professor, Ph. D. (Tech.), assistant professor of Chair of commodities science, Belarusian Trade and Economics University of Consumer Cooperatives (Gomel, Belarus). E-mail: cilodak@mail.ru; **S. V. Zotov**, Ph. D. (Tech.), lead researcher of Department No 1 “Composite materials and recycling of polymers”, V.A. Belyi Metal-Polymer Research Institute of National Academy of Sciences of Belarus (Gomel, Belarus). E-mail: zotov-1969@mail.ru; **V. A. Goldade**, professor, Dr. Sci. (Tech.), professor of Chair of radio-physics and electronics, Francisk Skorina Gomel State University (Gomel, Belarus). E-mail: viktor.goldade@gmail.com; **E. A. Tsvetkova**, assistant professor, Ph. D. (Tech.), assistant professor of Chair of zoology, physiology and genetics, Francisk Skorina Gomel State University (Gomel, Belarus). E-mail: tsvetkova@tut.by; **K. V. Ovchinnikov**, researcher of Department No 1 “Composite materials and recycling of polymers”, V.A. Belyi Metal-Polymer Research Institute of National Academy of Sciences of Belarus (Gomel, Belarus). E-mail: ov-kv@mail.ru; **I. A. Karimov**, Ph.D student, Department of Processing Technology of Plastics and Composite Materials, KNRTU, Kazan, Russia. E-mail: ilnyr.1987@mail.ru.