

DOI: 10.26896/1028-6861-2018-84-2-38-42

УДК (UDC) 665.347.8:620.181.4

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ РАСТИТЕЛЬНЫХ МАСЕЛ МЕТОДОМ ТЕРМОАКТИВАЦИОННОЙ ТОКОВОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

© **Жанна Владимировна Кадолич**

Белорусский торгово-экономический университет потребительской кооперации, г. Гомель, Республика Беларусь; e-mail: cilodak@mail.ru

Статья поступила 28 июля 2017 г.

Качество растительных масел можно определять методами, основанными на электрической поляризации и/или электромагнетизме в жидкой диэлектрической среде. Представлены результаты исследования, доказывающие взаимосвязь показателей качества и электрофизических свойств образца оливкового масла. Жирнокислотный состав и степень окислительной порчи образца оценивали методом термоактивационной токовой спектроскопии. Основные компоненты масла — триглицериды жирных кислот и их малостабильные ассоциаты — содержат полярные функциональные группы и ненасыщенные химические связи, вследствие чего способны к ионизации, поляризации и переносу электрического заряда. Показано, что электрофизический отклик, регистрируемый как термостимулированный ток, обусловлен термическим распадом ассоциатов триглицеридов жирных кислот, причем ассоциаты триглицеридов одного типа распадаются в определенных температурных диапазонах. Использование метода термоактивационной токовой спектроскопии для анализа пищевых жиров позволяет получить интегральную электрофизическую характеристику в виде распределения токовых пиков по температурной шкале. Наличие либо отсутствие характерных токовых пиков может служить диагностическим признаком при оценке жирнокислотного состава и качества растительного масла.

Ключевые слова: растительное масло; термоактивационная токовая спектроскопия; оценка качества.

THE ANALYSIS OF ELECTROPHYSICAL PROPERTIES OF VEGETABLE OILS BY THERMALLY ACTIVATED CURRENT SPECTROSCOPY

© **Zhanna V. Kadolich**

Belarusian Trade and Economics University of Consumer Cooperatives, Gomel, Republic of Belarus; e-mail: cilodak@mail.ru

Submitted July 28, 2017.

A promising way for quality diagnosis of socially significant food products is using of the methods based on phenomenon of electrical polarization and/or electromagnetism in a liquid dielectric medium. In this paper, the interrelation between quality features and electrophysical properties of olive oil has been experimentally proved, and a method of thermally activation current spectroscopy has been proposed to evaluate the fatty acid composition and degree of oxidative damage. The main oil components — triglycerides of fatty acids and their little stable associates — contain polar functional groups and unsaturated chemical bonds, which are capable for ionizing, polarizing and electric charge transferring. It is shown that thermally conditioned associates disintegration gives an electrophysical response, registered as thermally stimulated current, and the same type of associates disintegrated in certain temperature ranges. The presence or absence of characteristic current peaks can be a diagnostic feature describing the fatty acid composition and oil quality. Thus, thermally activation current spectroscopy is an informative method for analyzing food fats, and its application makes it possible to obtain an integral electrophysical characteristic — the distribution of current peaks on a temperature scale. By the type of spectrum, it is possible to determine oil species or to fix some indistinctive diagnostic features.

Keywords: vegetable oil; thermally activated current spectroscopy; quality assessment.

Нарастающая конкуренция на мировом рынке диктует необходимость развития новых методов диагностики качества продукции. Это в полной

мере относится к продуктам питания, результаты анализа которых на соответствие заявленным характеристикам зачастую имеют решающее зна-

чение при выборе назначения продукта и формировании репутации изготовителя.

Наиболее древний и до сих пор широко распространенный способ определения качества продовольственного сырья и пищевых продуктов — сенсорная (органолептическая) оценка, использующая возможности органов чувств человека. Научно организованный органолептический анализ по чувствительности в отношении вкуса, запаха и консистенции остается полноправным средством контроля и товароведческой экспертизы. Вместе с тем основную диагностику качества, определение пищевой ценности и безвредности продовольственного сырья и пищевых продуктов проводят с помощью высокочувствительного современного оборудования и инструментальных (измерительных) методов анализа, которые отличаются меньшими временными затратами, высокими точностью, чувствительностью и разрешающей способностью [1, 2]. Комплексное исследование на основе современных инструментальных методов позволяет глубоко изучить структуру веществ, входящих в состав продукта, и сформировать объективную оценку его свойств, состава и уровня безвредности [3].

Масложировая промышленность вырабатывает широкий ассортимент пищевых жиров, среди которых значимый удельный вес занимают растительные масла, представляющие собой смесь триглицеридов жирных кислот и сопутствующих им веществ. Растительные масла — важнейшая составляющая пищевого рациона человека, они обеспечивают организм незаменимыми полиненасыщенными жирными кислотами, фосфолипидами, витаминами и другими биологически активными компонентами. В настоящее время на рынке представлено множество разновидностей растительных масел (подсолнечное, оливковое, рапсовое, кукурузное, льняное, тыквенное, горчичное и др.), что усиливает конкуренцию и, как следствие, повышает требования к качеству продукта [4].

При производстве растительных масел, их розливе и хранении (особенно при нарушении его условий) неизбежны те или иные негативные физико-химические процессы, в том числе вызывающие накопление в объеме масла продуктов окисления, способствующих появлению нежелательных привкусов и запахов (олеистого, салистого, окисленного, металлического, прогорклого). Экспериментальные и клинические исследования показали, что многие продукты окисления жиров обладают токсичностью, мутагенными, канцерогенными или опухолепромотирующими свойствами, что не только ухудшает качество масла, но и несет существенный вред здоровью потребителя [5].

Поскольку определение качества продуктов питания — сложная аналитическая задача, при ее решении следует не только правильно выбирать метод анализа исследуемого объекта, но и учитывать особенности состава и физико-химической структуры продукта.

Важный параметр любого вещества или материала (независимо от агрегатного состояния) — электрофизическая или электромагнитная характеристика, находящаяся в прямой взаимосвязи с его физико-химическим состоянием. Поэтому вполне обосновано применение методов анализа, в основе которых лежат явления электрической поляризации и/или электромагнетизма. Так, жидкости можно исследовать с помощью метода изотермической деполяризации [6], когда при изучении поляризационных и деполяризационных процессов в результате наложения и снятия электрического напряжения используется эффект различного поведения компонентов этих жидкостей в электрическом поле. Подвергая, например, образец растительного масла электромагнитному воздействию с разной частотой и при различных температурах, можно анализировать изменение электрической проводимости и других параметров. Эти показатели имеют главным образом интегральный характер и при сохранении основного компонентного состава позволяют отслеживать наличие примеси или нового компонента [7 – 9]. Таким образом, исследование электромагнитного отклика перспективно при анализе растительных масел особенно по таким параметрам, как вид масла, степени очистки (рафинации) и старения (деградации).

Цель работы — исследование образцов оливкового масла методом термоактивационной токовой спектроскопии [10 – 12].

Методологическая обоснованность применения метода для исследования пищевых жиров выбранной группы состоит в следующем. Основные компоненты растительных масел содержат полярные функциональные группы и ненасыщенные химические связи, вследствие чего способны к ионизации, поляризации и переносу электрического заряда. Эти явления также могут происходить вследствие порчи продукта при окислении, внесения загрязнений, нарушений типового состава и технологии производства. Кроме того, входящие в состав масел полярные вещества способны взаимодействовать друг с другом, образуя нестабильные надмолекулярные образования (ассоциаты). Разрушение этих образований при термическом воздействии обуславливает перемещение ранее связанных электрических зарядов, т.е. сопровождается термостимулированными токами (ТСТ). Полученные экспериментальные данные при анализе масел

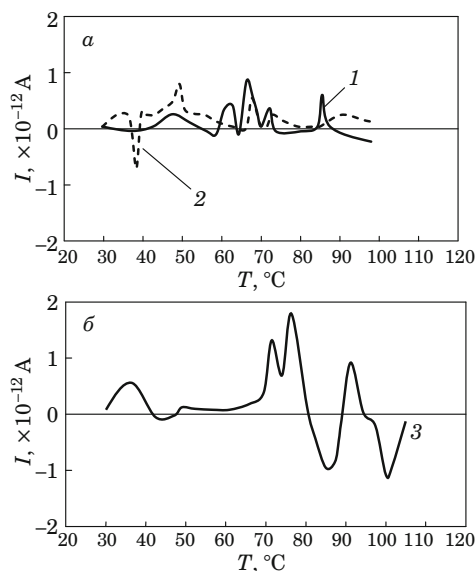


Рис. 1. Спектры ТСТ образцов оливкового масла (усреднение по шести измерениям): *а* — исходного (1) и после термообработки (2); *б* — подвергнутого окислению (3)

методом термоактивационной токовой спектроскопии [13 – 15] подтвердили возможность идентификации вида масла на основе спектра ТСТ.

Исследовали образцы оливкового масла (Deguste Extra Virgin, Испания): 1) исходные; 2) термически обработанные на воздухе (медленно доводили до кипения и затем охлаждали); 3) подвергнутые естественной порче в процессе длительного хранения (два года после заявленного изготовителем срока годности) при комнатной температуре без доступа воздуха.

ТСТ, протекающие в образцах при их линейном нагреве (скорость $2\text{ }^\circ\text{C}/\text{мин}$, температура до $120\text{ }^\circ\text{C}$), измеряли в диапазоне 10^{-13} – 10^{-10} А (погрешность не более 5 %). В результате получали спектр ТСТ — кривую, представляющую собой зависимость тока от температуры. Для улучшения фиксации исследуемого образца между электродами применяли «носитель» диэлектрической жидкости — электрически инертный порошок SiO_2 (пробу масла смешивали с навеской SiO_2 в соотношении 1:2 и анализировали полученную смесь).

Установили, что спектр ТСТ исходных образцов (рис. 1, *а*, кривая 1) имеет две области локализации токовых пиков: в диапазоне 60 – 75 и вблизи $85\text{ }^\circ\text{C}$. На спектре образцов после термообработки (кривая 2) зафиксировали два экстремума вблизи 40 и $50\text{ }^\circ\text{C}$ (пики в высокотемпературной области выражены слабо).

Анализ спектра ТСТ образца в состоянии порчи (кривая 3) позволяет говорить о существенном изменении электрофизической картины. Пики в данном случае сгруппированы в низко- ($35\text{ }^\circ\text{C}$, $0,5\text{ пА}$), средне- (70 – $80\text{ }^\circ\text{C}$, до 2 пА)

и высокотемпературном (90 – $95\text{ }^\circ\text{C}$, 1 пА) диапазонах. Присутствуют также пики отрицательной полярности при 85 и $100\text{ }^\circ\text{C}$. Можно предположить, что повышение химической активности ассоциатов и перестройка их структуры, в том числе кооперирование в более крупные образования с заметно большим количеством связанного заряда, — следствие порчи. Этот заряд в ходе анализа релаксирует в широком диапазоне температур, т.е. значительно менее предсказуемо. Отметим, что органолептически у окисленных образцов выявили специфический ярко выраженный запах и привкус олифы, помутнение, наличие хлопьеобразной взвеси и осадка.

Известно, что оливковое масло содержит главным образом олеиновую и линолевую кислоты, а также малые количества витаминов [16]. Предположительно, нагрев образцов приводит к разрушению малостабильных надмолекулярных образований — ассоциатов, объединяющих триглицериды кислот посредством водородных и донорно-акцепторных связей. Менее стабильные структуры, очевидно, разрушаются при меньших температурах. Вероятен также разрыв глицеридных связей с высвобождением несвязанных в какие-либо координированные структуры молекул ненасыщенных жирных кислот. Эти деструктивные процессы сопровождаются образованием свободных носителей заряда (электрически заряженных фрагментов) и их движением в диэлектрической среде, что дает электрофизический отклик, выраженный в виде токового сигнала (ТСТ). Тем самым, можно говорить о квазиэлектретном эффекте, проявляемом диэлектрическим веществом (маслом) за счет высвобождения связанных зарядов.

Можно предположить, что остатки насыщенных кислот имеют наименьшую химическую активность и склонны к ассоциированию в минимальной степени, мононенасыщенных — в несколько большей мере, а самые химически активные остатки полиненасыщенных кислот — в наибольшей степени. Тогда именно в такой последовательности образующиеся ассоциаты должны располагаться по своей термической стабильности. Исходя из этого, экстремальную область в диапазоне 60 – $75\text{ }^\circ\text{C}$ (см. рис. 1, *а*, кривая 1) можно сопоставить с токовым откликом на деструкцию малостабильных ассоциатов, составленных триглицеридами мононенасыщенной олеиновой кислоты. В свою очередь, высокотемпературная область — зона распада более стабильных ассоциатов, составленных триглицеридами полиненасыщенных кислот. Термообработка (кривая 2) ведет к частичному разрушению ассоциатов, причем «осколки» еще менее стабиль-

ны, вследствие чего их деструкция дает отклик в виде пиков ТСТ при низких температурах.

Алгоритм исследования растительных масел методом термоактивационной токовой спектроскопии приведен на рис. 2. При этом получаемая принципиально новая интегральная электрофизическая характеристика образца представлена в виде распределения токовых пиков по температурной шкале (спектра ТСТ). По виду спектра возможно определение видовой принадлежности масла либо фиксация каких-либо нехарактерных для него диагностических признаков. Кроме того, предлагаемый подход может быть оптимизирован аппаратно и программно: 1) фильтрация сигнала наиболее оптимальным способом (Фурье-преобразование); 2) представление сложных несимметричных и имеющих смещенный профиль Гаусса – Лоренца пиков в виде суммы (свертки) — контура Фойгта; 3) выделение индивидуальных пиков из группы, сформированной наложением двух и более пиков; 4) расчет по индивидуальным токовым пикам значения остаточного заряда электрета [10] по формуле

$$Q_{\text{ост}} = S_0 M_1 M_2 / v,$$

где $Q_{\text{ост}}$ — остаточный заряд электрета (в нашем случае — заряд анализируемого образца, проявляющего квазиэлектретный эффект); S_0 — площадь под кривой термограммы; M_1 и M_2 — масштабы по осям абсцисс и ординат; v — скорость нагрева образца.

Таким образом, проведенные исследования выявили взаимосвязь показателей качества образцов растительного масла с его электрофизическими характеристиками. Химические соединения, входящие в состав масла, способны участвовать в процессах электрической поляризации-деполяризации. Эти процессы специфичны для каждого вида растительного масла и связаны с произошедшими по тем или иным причинам в его составе изменениями.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ухарцева И. Ю., Цветкова Е. А. Методы и средства исследования: курс лекций. — Гомель: Белорусский торгово-экономический университет потребительской кооперации, 2013. — 212 с.
2. Ухарцева И. Ю., Кадолич Ж. В., Ткачева Л. В. Методы исследования продовольственного сырья и пищевых продуктов и опыт их применения / Потребительская кооперация. 2014. № 1(44). С. 66 – 74.
3. Криштафович В. И., Криштафович Д. В., Еремеева Н. В. Физико-химические методы исследования: учебник для бакалавров. — М.: Дашков и Ко, 2015. — 208 с.
4. Кадолич Ж. В., Деликатная И. О., Цветкова Е. А. Растительные масла: потребительский рынок, фальсификация, методы контроля качества / Потребительская кооперация. 2012. № 4(39). С. 82 – 91.

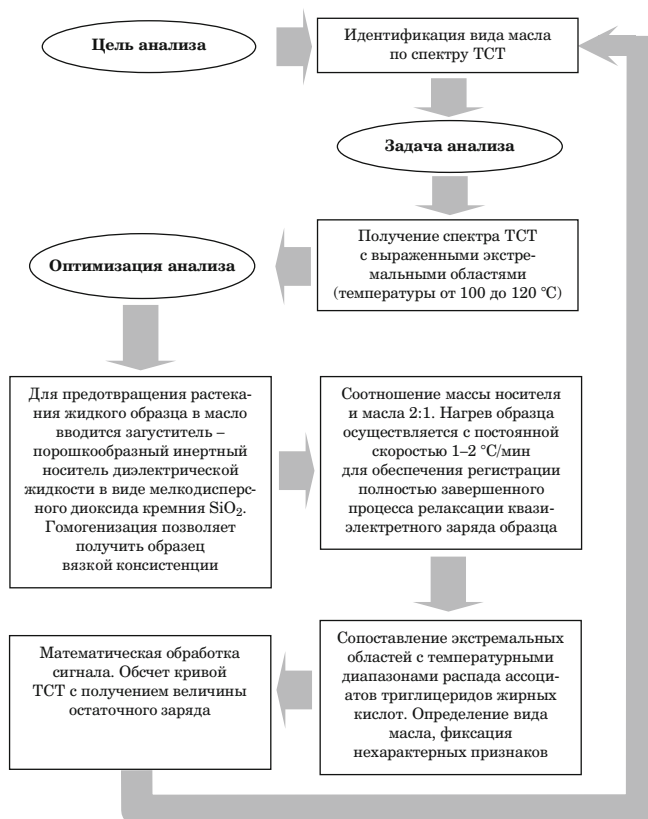


Рис. 2. Алгоритм исследования растительных масел методом термоактивационной токовой спектроскопии

5. Лисицын А. Н., Григорьева В. Н. Научные принципы получения экологически безопасных масложировых продуктов / Хранение и переработка сельхозсырья. 2008. № 12. С. 40 – 42.
6. Ухарцева И. Ю., Цветкова Е. А., Кадолич Ж. В. Применение метода изотермической деполяризации в пищевой промышленности / Потребительская кооперация. 2016. № 2(53). С. 77 – 81.
7. Иголкин Б. И. [и др.]. Электропроводность растительных масел в зависимости от температуры и частоты электромагнитных колебаний / Научно-технические ведомости СПбГПУ. 2011. № 2. С. 278 – 282.
8. Пат. 2517763 РФ, МПК G 01 N 27/06. Способ контроля степени очистки по стадиям рафинации растительных масел / Воловей А. Г. и др.; заявитель и патентообладатель СПбГТЭУ. — № 2012132677/28; заявл. 30.07.12; опубл. 27.05.14. On-line: <http://www.fips.ru>.
9. Пат. 2507511 РФ, МПК G 01 N 27/06. Способ контроля качества (безопасности) растительных масел и расплавленных жиров / Воловей А. Г. и др.; заявитель и патентообладатель СПбГТЭУ. — № 2012132676/28; заявл. 30.07.2012; опубл. 20.02.2014. On-line: <http://www.fips.ru>.
10. ГОСТ 25209–82. Пластмассы и пленки полимерные. Методы определения поверхностных зарядов электретов. — М.: Госкомитет СССР по стандартам, 1982. — 12 с.
11. Kestelman N., Pinchuk L., Goldade V. Electrets in Engineering: Fundamentals and Applications. — Boston: Kluwer Academic Publishers, 2000. — 281 p.
12. Гольдаде В. А. и др. Изучение крэйзинга полимеров методом термоактивационной токовой спектроскопии / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2016. № 10(82). С. 33 – 36.
13. Кадолич Ж. В. и др. Оценка свойств растительных масел методом термоактивационной токовой спектроскопии / Масложировая промышленность. 2013. № 2. С. 20 – 22.
14. Кадолич Ж. В. и др. Рапсовое масло: значимость на рынке Беларуси, основные свойства и перспективный метод иссле-

дования / Вестник Могилевского государственного университета продовольствия. 2015. № 1(18). С. 50 – 55.

15. **Кадоліч Ж. В. и др.** Экспериментальное обоснование выбора идентификационного признака пальмовых масел / Приборы и методы измерений. 2015. № 1(10). С. 99 – 103.
16. **Елисеева Л. Г. и др.** Товароведение однородных групп продовольственных товаров: учебник для бакалавров. — М.: Дашков и Ко, 2014. — 930 с.

REFERENCES

1. **Ukhartseva I. Yu., Tsvetkova E. A.** Methods and means of research: a course of lectures. — Gomel': Belorusskii torgovo-ekonomicheskii universitet potrebitel'skoi kooperatsii, 2013. — 212 p. [in Russian].
2. **Ukhartseva I. Yu., Kadolich Zh. V., Tkacheva L. V.** Research methods of alimentary raw materials and foodstuffs, and their experience / Potreb. Koop. 2014. N 1(44). P. 66 – 74 [in Russian].
3. **Krishtafovich V. I., Krishtafovich D. V., Eremeeva N. V.** Physicochemical methods of research: a textbook for bachelors. — Moscow: Dashkov i Ko, 2015. — 208 p. [in Russian].
4. **Kadolich Zh. V., Delikatnaya I. O., Tsvetkova E. A.** Vegetable oils: the consumer market, adulteration, quality control methods / Potreb. Koop. 2012. N 4(39). P. 82 – 91 [in Russian].
5. **Lisitsyn A. N., Grigor'eva V. N.** Scientific principles of obtaining environmentally safe fat and oil products / Khran. Pererab. Sel'khozsyrya. 2008. N 12. P. 40 – 42 [in Russian].
6. **Ukhartseva I. Yu., Tsvetkova E. A., Kadolich Zh. V.** Application of the isothermal depolarization method in food industry / Potreb. Koop. 2016. N 2(53). P. 77 – 81 [in Russian].
7. **Igolkin B. I. et al.** Electrical conductivity of vegetable oils as a function of temperature and frequency of electromagnetic oscillations / Nauchn.-Tekhn. Vedom. SPbGPU. 2011. N 2. P. 278 – 282 [in Russian].
8. RF Pat. 2517763, MPK G 01 N 27/06. Method for controlling the degree of purification by the stages of refining vegetable oils / Volovei A. G. et al.; applicant and owner SPbGTÉU. — N 2012132677/28; appl. 30.07.12; publ. 27.05.14. On-line: <http://www.fips.ru>.
9. RF Pat. 2507511, MPK G 01 N 27/06. Method for quality control (safety) of vegetable oils and melted fats / Volovei A. G. et al.; applicant and owner SPbGTÉU. — N 2012132676/28; appl. 30.07.2012; publ. 20.02.2014. On-line: <http://www.fips.ru>.
10. RF State Standard GOST 25209–82. Plastics and polymer films. Methods of determination of surface charges of electrets. — Moscow: Goskomitet SSSR po standartam, 1982. — 12 p. [in Russian].
11. **Kestelman N., Pinchuk L., Goldade V.** Electrets in Engineering: Fundamentals and Applications. — Boston: Kluwer Academic Publishers, 2000. — 281 p.
12. **Gol'dade V. A. et al.** Study of polymer crazing using thermoactivation current spectroscopy / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 2016. N 10(82). P. 33 – 36 [in Russian].
13. **Kadolich Zh. V. et al.** Estimation of properties of vegetable oils by the method of thermoactivation current spectroscopy / Maslozhir. Promyshl. 2013. N 2. P. 20 – 22 [in Russian].
14. **Kadolich Zh. V. et al.** Rapeseed oil: importance in the Belarusian market, basic properties and perspective method of research / Vestn. Mogilev. Gos. Univ. Prodovol'st. 2015. N 1(18). P. 50 – 55 [in Russian].
15. **Kadolich Zh. V. et al.** Experimental justification of identity feature choice of palm oils / Prib. Metody Izmer. 2015. N 1(10). P. 99 – 103 [in Russian].
16. **Eliseeva L. G. et al.** Commodity studies of homogeneous groups of food products: a textbook for bachelors. — Moscow: Dashkov i Ko, 2014. — 930 p. [in Russian].