

ТЕРМОГРАВИМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ КУКУРУЗНОГО МАСЛА

A. V. Teryokhina, A.A. Derkanosova, I.A. Saranov

THERMOGRAVIMETRIC ANALYSIS OF CORN OIL

Терёхина А.В. – канд. техн. наук, доц. каф. технологии жиров, процессов и аппаратов химических и пищевых производств Воронежского государственного университета инженерных технологий, г. Воронеж.

E-mail: gorbatova.nastia@yandex.ru

Дерканосова А.А. – канд. техн. наук, доц. каф. сервиса и ресторанного бизнеса Воронежского государственного университета инженерных технологий, начальник Центра коллективного пользования «Контроль и управление энергоэффективными проектами», г. Воронеж.

E-mail: aa-derk@yandex.ru

Саранов И.А. – канд. техн. наук, инженер отдела интеллектуальной собственности Воронежского государственного университета инженерных технологий, г. Воронеж.

E-mail: mr.saranov@mail.ru

Teryokhina A.V. – Cand. Techn. Sci., Assoc. Prof., Chair of Technology of Fats, Processes and Devices of Chemical and Food Productions, Voronezh State University of Engineering Technologies, Voronezh.

E-mail: gorbatova.nastia@yandex.ru

Derkanosova A.A. – Cand. Techn. Sci., Assoc. Prof., Chair of Service and Restaurant Business, Voronezh State University of Engineering Technologies, Chief, Center of Collective Using "Control and Management of Power Effective Projects", Voronezh.

E-mail: aa-derk@yandex.ru

Saranov I.A. – Cand. Techn. Sci., Engineer, Department of Intellectual Property, Voronezh State University of Engineering Technologies, Voronezh.

E-mail: mr.saranov@mail.ru

Цель исследования – определить термогравиметрические характеристики кукурузного масла и провести анализ полученных данных. Функциональные жировые продукты могут быть созданы путем внедрения в их состав растительных масел, богатых ненасыщенными жирными кислотами. Объектом исследования выбрано кукурузное масло, которое является перспективным сырьем для создания функциональных эмульсионных жировых продуктов. Экспериментальные исследования проводились на приборе синхронного термического анализа модели STA 449 F3 Jupiter в различных газовых атмосферах методом дифференциально-сканирующей калориметрии (ДСК). ДСК основана на регистрации тепловых эффектов физико-химических и структурных превращений, протекающих в продукте при запрограммированном изменении воздействующей температуры. Результатом термического анализа являются термические кривые – термограммы (кривые нагревания), которые зависят главным образом от химиче-

ского состава и структуры исследуемого вещества. В результате исследования в диапазоне температур от -50 до $+3$ С получен профиль плавления кукурузного масла, характерный только для данного продукта (кривая ДСК), на котором присутствует несколько перекрывающихся эндотермических пиков (при $-33,2$; $-21,5$ °С) общей площадью $56,69$ Дж/г, обусловленных уникальной комбинацией жирных кислот продукта. В результате исследования выявлено, что и в кукурузном масле проявляются в процессе анализа эндотермические аномалии. Температура максимума пика для спреда составила $-21,5$ °С, данная температура характеризует окончание процесса. Температура начала процесса $-40,23$ °С, а окончания $-7,25$ °С. Удельная теплота процесса для кукурузного масла составила $42,39$ Дж/г. Полученные зависимости позволили установить невозпроизводимость эндотермического пика при охлаждении и последующем нагреве, что свидетельствует о необратимости структурного фазового перехода. Методы

термического анализа позволяют качественно идентифицировать фальсификацию масложировой продукции. Термогравиметрическим анализом можно отличить кукурузное масло от аналогов по потере массы образца, а дифференциальной сканирующей калориметрией – по температуре плавления.

Ключевые слова: кукурузное масло, термогравиметрический анализ, функциональные жировые продукты, термический анализ.

The research objective was to define thermogravimetric characteristics of corn oil and to carry out the analysis of the obtained data. Functional fatty products can be created by introduction in their composition of vegetable oils rich in unsaturated fatty acids. Corn oil which is perspective raw materials for creation of functional emulsion fatty products is chosen as the object of the research. Pilot studies were conducted on the device of synchronous thermal analysis of F3 Jupiter STA 449 model in various gas atmospheres by the method of differential scanning calorimetry (DSC). DSK was based on registration of thermal effects of physical and chemical and structural transformations proceeding in the product at programmed change of influencing temperature. Thermal curves were thermograms (curve heatings) which depended mainly on chemical composition and structure of studied substance were the result of thermal analysis. As a result of the research in the range of temperatures from -50 to $+3$ °C the profile of corn oil melting, characteristic only for this product (curve DSK) on which was present some blocked endothermic peaks (at -33.2 ; -21.5 °C) with the total area of 56.69 J/g, caused by a unique combination fatty acids of the product. As a result of the research it was revealed, as in corn oil endothermic anomalies were shown in the course of the analysis. Peak maximum temperature for spread made – 21.5 °C, this temperature characterizes the end of the process. The temperature of the beginning of the process of -40.23 °C, and termination of -7.25 °C. Specific heat of process for the corn made 42.39 J/g. Received dependences allowed establishing irreproducibility of endothermic peak when cooling and subsequent heating that testified

to the irreversibility of structural phase transition. The methods of thermal analysis allowed to identifying the falsification of fat-and-oil products qualitatively. By thermogravimetric analysis it is possible to distinguish corn oil from analogs on loss of mass of a sample, and differential scanning calorimetry – on melting temperature.

Keywords: corn oil, thermogravimetric analysis, functional fat products, thermal analysis.

Введение. Приоритетным направлением политики Российской Федерации является обеспечение населения функциональными продуктами питания, и это является главной целью научных исследований и первостепенной задачей каждого производителя. Регулярное употребление таких продуктов дает возможность снизить риск развития таких заболеваний, как атеросклероз, нарушение работы сердечно-сосудистой, эндокринной системы, органов пищеварения и др. Функциональные жировые продукты могут быть созданы путем внедрения в их состав растительных масел, богатых ненасыщенными жирными кислотами [1–3].

Цель исследования: определить термогравиметрические характеристики кукурузного масла и провести анализ полученных данных.

Объекты и методы исследования. Объектом исследования выбрано кукурузное масло, которое является перспективным сырьем для создания функциональных эмульсионных жировых продуктов. Нерафинированное масло содержит примерно 85 % ненасыщенных и насыщенных жирных кислот. Кукурузное масло вдвое превосходит оливковое и подсолнечное по содержанию витамина Е, который является сильнейшим антиоксидантом и препятствует преждевременному старению, богато витаминами В1, F, PP, провитамином А и лецитином.

Экспериментальные исследования проводились на приборе синхронного термического анализа модели STA 449 F3 Jupiter в различных газовых атмосферах методом дифференциально-сканирующей калориметрии (ДСК) [4, 5]. Данный прибор комбинирует в себе преимущества высокочувствительных термовесов и дифференциального сканирующего калориметра (рис. 1).



Рис. 1. Прибор синхронного термического анализа (TG-DTA/DSC) модели STA 449 F3 Jupiter

ДСК основана на регистрации тепловых эффектов физико-химических и структурных превращений, протекающих в продукте при запрограммированном изменении воздействующей температуры. Результатом термического анализа являются термические кривые – термограммы (кривые нагревания), которые зависят главным образом от химического состава и структуры исследуемого вещества. Для обработки полученных зависимостей кривых ДСК и построения дифференциальных кривых dДСК использовалось программное обеспечение NETZSCH Proteus. Эксперименты проводились при темпе-

ратурах от -100 до 20 °С со скоростью нагрева 3 К/мин в окислированных алюминиевых тиглях в среде газообразного азота класса 5.

Результаты исследования и их обсуждение. В результате исследования в диапазоне температур от -50 до +3 °С получен профиль плавления кукурузного масла, характерный только для данного продукта (кривая ДСК), на котором присутствует несколько перекрывающихся эндотермических пиков (при -33,2 °С; -21,5 °С) общей площадью 56,69 Дж/г, обусловленных уникальной комбинацией жирных кислот продукта (рис. 2).

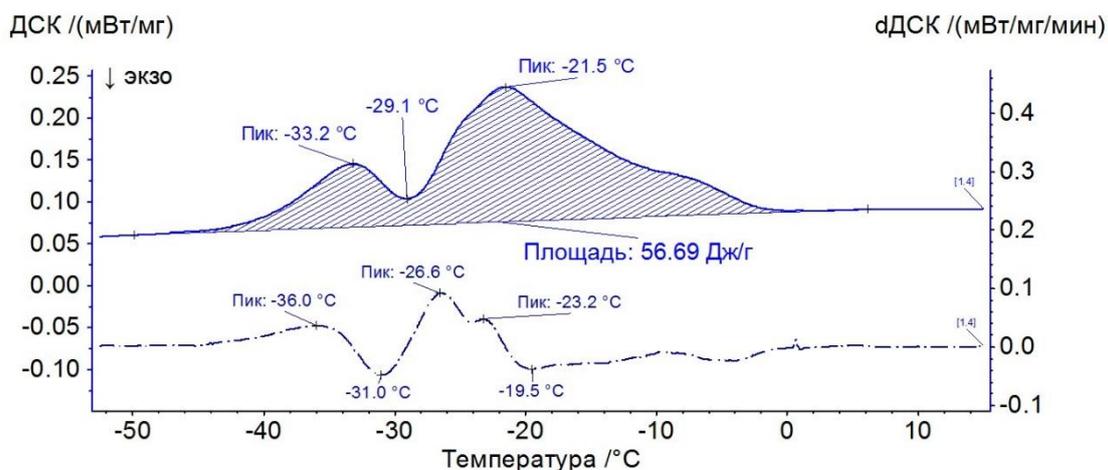


Рис. 2. Термограмма для кукурузного масла

С помощью программного обеспечения NETZSCH Proteus кривая ДСК была продифференцирована по времени, таким образом получена кривая изменения скорости теплового потока, которая также свидетельствует о сложном характере протекания процесса плавления и позволяет определить его геометрическое начало. Для это был рассмотрен диапазон температур от -52 до -30 °С на кривой ДСК (рис. 3).

Геометрическое начало плавления (на рисунке 3 – Начало) имеет температуру -40,3 °С, оно находится в месте пересечения двух кривых, одна из которых является касательной к кривой ДСК в диапазоне температур от -50,5 до -45,5 °С (горизонтального участка кривой dДСК), а вторая является касательной к левой ветви пика кривой ДСК в сингулярной точке, определяемой по пику на кривой dДСК -36 °С.

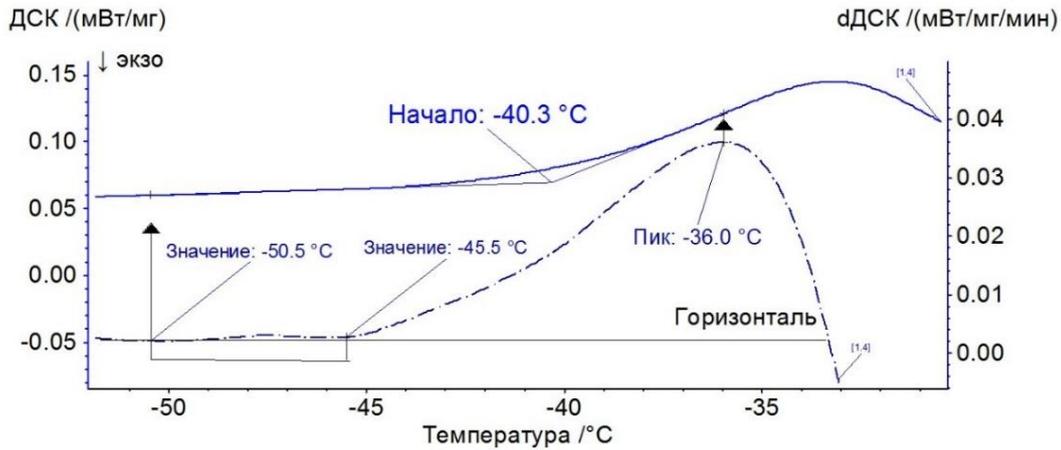


Рис. 3. Термограмма участка начала плавления кукурузного масла

Для разделения пиков на кривой ДСК была применена программа NETZSCH Peak Separation 3 (рис. 4), которая при описании формы пика использовала средневзвешенную смесь Фрейзера-Сузуки и асимметричного Коши. Единицы совпадают с значениями X; t – температу-

ра, °С; среднеквадратичное отклонение: $1,924 \cdot 10^{-4}$; коэффициент корреляции: 0,99964; среднее абсолютное отклонение: 0,00086.

Установлено, что сложный профиль кривой ДСК может быть получен сложением трех различных пиков (рис. 4, табл. 1, 2).

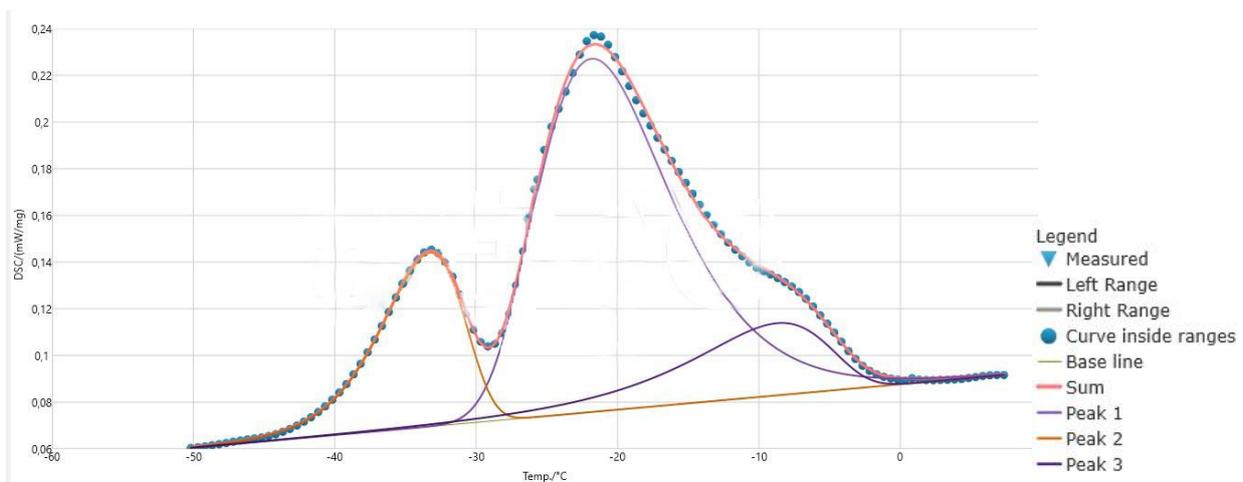


Рис. 4. Кривая ДСК в программе NETZSCH Peak Separation 3

$$ДСК = Ampl \left(Part \cdot \exp[-\ln 2 \cdot Coef^{2+1} - Part^{1+Coef2}], \right) \quad \text{где } Coef = \frac{\ln[1+2 \cdot Asym \cdot (t-Pos)/Hwd]}{Asym},$$

Ampl – амплитуда амплитуды. Это значение соответствует значению *Y* пиковой максимальной точки пика, может быть положительным для пиков с положительным пиковым направлением и отрицательный для пиков с направлениями отрицательного пика, °С;

Part – вес гауссова пика в общем пике, соответствующее значение (1 часть) представляет собой вес пика Коши в общем пике;

Asym – асимметрия пика, диапазон от -4 до 4;

Pos – положение пика, это значение соответствует значению *X* максимальной точки пика, °С;

Hwd – половина ширины, всегда позитивная, для формы Гаусса имеет следующее соотношение с дисперсией σ ,

$$Hwd = \frac{\sigma}{2\sqrt{\ln 2}}.$$

Таблица 1

Пики кривой ДСК

Пик	<i>Pos</i>	<i>Ampl</i>	σ	<i>Asym</i>	<i>Part</i>
1	-21,833	0,151	10,867	0,382	1,0
2	-33,285	0,074	6,681	-0,37	1,0
3	-8,721	0,031	10,720	-0,568	1,0

Таблица 2

Описание пиков кривой ДСК

Пик	Начало t	Начало ДСК	Лев. перегиб t	Лев. перегиб ДСК	Пик t	Пик ДСК	Прав. перегиб t	Прав. перегиб ДСК	Конец t	Конец ДСК	Площадь, %
1	-42,219	0	0	0,027	-21,832	0,151	-17,176	-0,015	-40,548	0,00851	65,91
2	-46,286	0	0	0,012	-33,285	0,074	-30,676	-0,021	-47,756	0,0	19,84
3	-39,585	0	0	0,003	-8,721	0,031	-4,676	-0,006	-39,972	0,00	14,25

Эндотермические пики свидетельствуют о разрушении при данных температурах полиненасыщенных жирных кислот. Сравнение полученных зависимостей с составами других образцов масел дает возможность идентификации их фальсификации и присутствия примесей других, более дешевых масел.

Из зависимости видно, что и в кукурузном масле проявляется в процессе анализа эндотермические аномалии. Температура максимума пика для спреда составила -21,5 °С, данная температура характеризует окончание процесса. Температура начала процесса -40,23 °С, а окончания -7,25 °С. Удельная теплота процесса для кукурузного составила 42,39 Дж/г.

Выводы

1. Полученные зависимости позволили установить невоспроизводимость эндотермического

пика при охлаждении и последующем нагреве, что свидетельствует о необратимости структурного фазового перехода.

2. Методы термического анализа (ДСК, ТГА/ДТА) позволяют качественно идентифицировать фальсификацию масложировой продукции.

3. Термогравиметрическим анализом можно отличить кукурузное масло от аналогов по потере массы образца, а дифференциальной сканирующей калориметрией – по температуре плавления.

Литература

1. Остриков А.Н., Горбатова А.В. Исследование кинетики процесса перемешивания спредов при переменном теплоподводе // Вестн. Воронежского гос. ун-та инженерных технологий. – 2015. – № 2 (64). – С. 10–13.

2. *Остриков А.Н., Горбатова А.В., Шендрик Т.А.* Майонез, сбалансированный по жирнокислотному составу // Системный анализ и моделирование процессов управления качеством в инновационном развитии агропромышленного комплекса. – Воронеж, 2015. – С. 269–272.
3. *Аникин А.А., Копылов М.В., Горбатова А.В.* Анализ кинетических закономерностей холодного отжима масла из семян рапса // Явления переноса в процессах и аппаратах химических и пищевых производств. – Воронеж, 2016. – С. 76–79.
4. *Исламова С.И., Хаматгалимов А.Р.* Термогравиметрический и кинетический анализы термического разложения древесного топлива // Химия твердого топлива. – 2017. – № 2. – С. 18–22.
5. *Перцевой Н.Ф., Шильман Л.З., Перцевой Ф.В.* и др. Термогравиметрический анализ изменения массы продукта структурированного на основе творога при плавлении // Технология и продукты здорового питания: материалы IX Междунар. науч.-практ. конф., посвящ. 20-летию специальности. – Саратов, 2015. – С. 335–340.

Literatura

1. *Ostrikov A.N., Gorbatova A.V.* Issledovanie kinetiki processa peremeshivaniya sredov pri peremennom teplopodvode // Vestn. Voronezhskogo gos. un-ta inzhenernykh tehnologij. – 2015. – № 2 (64). – S. 10–13.
2. *Ostrikov A.N., Gorbatova A.V., Shendrik T.A.* Majonez, sbalansirovannyj po zhirkislotnomu sostavu // Sistemnyj analiz i modelirovanie processov upravlenija kachestvom v innovacionnom razvitii agropromyshlennogo kompleksa. – Voronezh, 2015. – S. 269–272.
3. *Anikin A.A., Kopylov M.V., Gorbatova A.V.* Analiz kineticheskikh zakonemernostej holodnogo otzhima masla iz semjan rapsa // Javlenija perenosa v processah i apparatah himicheskikh i pishhevnykh proizvodstv. – Voronezh, 2016. – S. 76–79.
4. *Islamova S.I., Hamatgalimov A.R.* Termogravimetriceskij i kineticeskij analizy termicheskogo razlozhenija drevesnogo topliva // Himija tverdogo topliva. – 2017. – № 2. – S. 18–22.
5. *Percevoj N.F., Shil'man L.Z., Percevoj F.V.* i dr. Termogravimetriceskij analiz izmenenija massy produkta strukturirovannogo na osnove tvoroga pri plavlenii // Tehnologija i produkty zdorovogo pitaniya: mat-ly IH Mezhdunar. nauch.-prakt. konf., posvjashh. 20-letiju special'nosti. – Saratov, 2015. – S. 335–340.

