

В. К. ТИМЧЕНКО, канд. техн. наук, НТУ «ХП»;

О. М. РУДЬКО, ВАТ «Вім-Біль-Дам», м. Київ;

Г.І. ЗЛАТКІНА, асп., НТУ «ХП»;

Н. В. ЛИТВИНЕНКО, ДП «Харківстандартметрологія»

МОЖЛИВІСТЬ ЗАСТОСУВАННЯ МЕТОДУ ДТА У ТЕХНОХІМКОНТРОЛІ ВИРОБНИЦТВА МАРГАРИНУ

У статті розглянута можливість використання методу диференційного термічного аналізу при технохімконтролі виробництва маргарину. Запропоновано методику вимірювання масової частки вологи та летких речовин за допомогою ДТА та виконано її метрологічну оцінку.

The article presents the possibility of using of method of the differential thermoanalysis at the technical chemical control of productions of margarine. The method of measuring of mass part of moisture and volatiles by DTA is suggested and the metrology estimation of this method is executed.

Більшість фізичних і хімічних процесів супроводжуються виділенням або поглинанням тепла, причому одні з них можуть відбуватися як в прямому, так і в зворотному напрямках(оборотні), інші протікають тільки в одному напрямі (необоротні). До перших можна віднести процеси: плавлення – кристалізація, кипіння – конденсація, поліморфні перетворення, утворення і розпад складних сполук, дисоціація і т.д.

До других відносяться розпад складних з'єднань, реакції взаємодії, перетворення монотропів і т.д. До необоротних процесів необхідно віднести реакції переходу з малостійкого, метастабільного стану в стійкий (стабільний) розпад твердих розчинів, перехід з аморфного стану в кристалічний, перехід цис-ізомерів в транс-ізомери для платинових комплексних з'єднань.

Всі ці процеси, що супроводжуються поглинанням або виділенням тепла, можна вивчати шляхом вимірювання температур.

Щоб виявити досліджувані реакції, необхідно речовину нагріти (охолодити) до відповідної температури, що здійснюється шляхом рівномірної зміни температури навколишнього середовища (печі). Якщо при цьому проводити безперервну реєстрацію змін температури в часі, то реакції відобразяться на плавних кривих нагрівання або охолодження відповідними відхиленнями і утвореннями похилих або горизонтальних ділянок ("майданчиків"), паралельних осі часу [1].

Суть термографії полягає у вивченні фазових перетворень, що здійснюються в системах або індивідуальних речовинах, по тепловому ефекту, що супроводжує ці перетворення. Досліджуваний зразок піддається поступовому нагріванню або охолодженню з безперервною реєстрацією температури. У разі виникнення в речовині будь-якого перетворення, відразу змінюється швидкість його нагрівання або охолодження за рахунок поглинання (виділення) тепла. Зміни швидкості нагріву (охолодження), що реєструються тим або іншим способом, дозволяють:

- визначати в розчинах або сплавах залежність температур фазових змін від складу;
- знаходити в механічних сумішах наявність тих або інших речовин по характерних для них температурах дисоціації або розкладу, або іншого роду фазових перетворень [2].

У першому випадку користуються класичним методом термічного аналізу; у другому – методом фазової характеристики сумішей.

Суть ДТА-експерименту полягає у наступному. У малогабаритний тигель поміщається досліджуваний зразок, у інший тигель – речовина, що не піддається перетворенню в досліджуваному діапазоні температур (еталон). Обидва тиглі поміщаються в піч і нагріваються по лінійному закону із заданою швидкістю. При цьому вимірюється різниця температур між зразком та еталоном (диференціальна температура dT), і температура зразка T_0 .

Перетворення зразка, що відбувається під впливом зовнішньої температури, викликають зміну температури зразка. Реєстрація і відповідна обробка цих змін дозволяє отримати інформацію про якісні і кількісні характеристики досліджуваної речовини.

Типовий графік ДТА-експерименту зображений на рисунку.

У діапазоні температур $T_1 - T_2$, $T_3 - T_4$, $T_5 - T_6$ перетворень зразка не відбувається, його температура і температура еталону змінюються відповідно до зміни температури печі і, отже, dT є постійною величиною. У діапазоні температур $T_2 - T_3$ відбувається перетворення зразка з поглинанням тепла (ендотермічна реакція), в діапазоні $T_4 - T_5$ з виділенням тепла (екзотермічна реакція).

Крива AB називається кривою ДТА. Заломи на кривій ДТА, що характеризують перетворення зразка, називаються піками (ділянки CDE і FGH) [3].

Диференційний термічний аналіз широко використовується у аналізі харчових жирів та жирових продуктів.

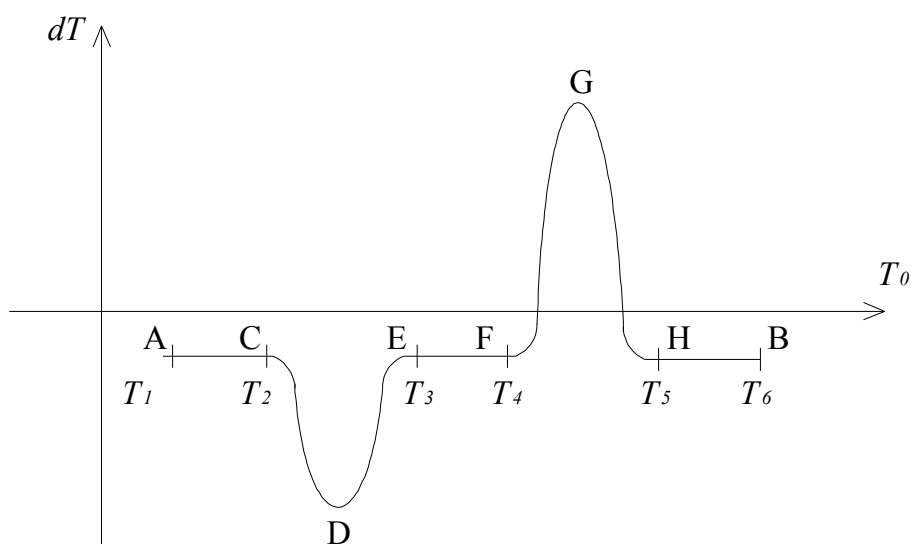


Рисунок – Типовий графік ДТА

У останнє десятиліття значно зросло виробництво спредів – відносно нових жирових продуктів для України – з підвищеним вмістом немолочних жирів (20 – 80 %). Добавки до 5 % рослинних жирів використовуються з метою цілях поліпшення функціонально-технологічних властивостей молочного жиру. Така частка немолочного жиру допускається у складі продукції, що класифікується як «молочна». Якщо в продукті частка немолочних жирів складає менше 50 %, такий продукт відносять до молочно-рослинних, якщо частка рослинного жиру перевищує 50 %, такий комбінований жир відносять до рослинно-молочних.

Допустимий рівень – 5 % рослинного жиру в молочному жирі – знаходиться на межі чутливості якісної ідентифікації натуральності молочного жиру стандартизованим методом газової хроматографії. Встановлення такої кількості не має гострої практичної потреби. Найбільш актуальним аналітичним завданням є диференціація молочної продукції від молочно-рослинної до рослинний-молочної. Це обумовлено, в першу чергу, великою різницею у вартості натурального молочного жиру і його замінників [4].

Метод ДТА з давніх давен широко застосовується як метод контролю чистоти речовини, як метод якісного і кількісного фазового аналізу механічних сумішей щодо визначення кінетичних, термодинамічних параметрів перетворень, а також щодо визначення теплофізичних властивостей речовини, у тому числі і жирів. До переваг цього методу можна віднести порівняно низьку вартість устаткування, простоту пробопідготовки та проведення аналізу, високу чутливість до зміни теплофізичних властивостей аналізованої проби.

Зокрема, вивчено залежності характерних термічних ефектів від кількості пальмового масла у молочному жирі в діапазоні масових часток 0 – 50 %, а також від жирнокислотного складу даних сумішей. Пальмове масло вибрано для досліджень тому, що воно саме або його фракції часто використовуються як недорогі компоненти модифікованих жирів. Це рослинне масло за функціонально-технологічними характеристиками ближче до молочного жиру, ніж соєва або соняшникова олія (зокрема, за вмістом в них головних жирних кислот – пальмітинової, стеаринової та олеїнової) [5, 6].

Плавлення молочного жиру відбувається в двох температурних зонах. Максимуми термічних ефектів залежать не тільки від складу ацилгліцеринів, але і від швидкості охолодження зразка молочного жиру. Перший термічний ефект має максимум в області 8,2 – 12,0 °С, другий – 21,7 – 25,3 °С. Із зменшенням швидкості охолодження зразків масла максимуми зміщуються у високотемпературну область. Звідси витікає, що для здійснення контролю за впливом складу ацилгліцеринів на термічні ефекти необхідно строго дотримувати однакові умови підготовки зразків спредів для ДТА.

Той факт, що частка немолочних жирів в переважному асортименті спредів, а також у фальсифікованому вершковому маслі складає 65 – 80 %, дозволяє зробити висновок, що метод ДТА придатний для розробки рутинних методик контролю якості даної категорії харчових продуктів [7].

У олієжировій, як і в інших галузях харчової промисловості, правильне здійснення технологічних процесів можливе тільки за наявності оперативного контролю вологості матеріалів на всіх етапах переробки – від надходження сировини до випуску готової продукції.

Для визначення масової частки вологи та летких речовин в даний час використовують прямий термогравіметричний метод висушування зразка. Він прийнятий в переважній більшості стандартів, що нормують цей показник у сировині та готовій продукції. Проте тривалість даного методу роблять неможливим використання термогравіметричного методу для оперативного контролю динаміки вологості швидкопротікаючих технологічних процесів, які протікають з великою швидкістю.

Останнім часом в інших галузях промисловості набули поширення непрямі методи визначення масової частки вологи: електрофізичні, оптичні, ядерного магнітного резонансу, СВЧ і ін. Ці вимірювання характеризуються нетривалістю, оперативністю контролю.

Мета нашого дослідження – оцінити можливість використання методу ДТА для вимірювання масової частки вологи та летких речовин у маргарині.

Згідно з поставленою метою вирішувались наступні задачі: визначення масової частки вологи та летких речовин у маргарині стандартним методом; здійснення ДТА-експерименту; визначення масової частки вологи та летких речовин методом ДТА; метрологічна оцінка методики виконання вимірювань масової частки вологи та летких речовин у маргарині за допомогою ДТА.

Об'єктами дослідження були зразки твердих та м'яких маргаринів виробництва харківського жиркомбінату: «Вершковий» і «Молочний» (82 %-ної жирності); «Радуга» (78 %-ної жирності); «Сонячний», «Полуничний» і «Шоколадний десертний» (75 %-ної жирності); «Столичний» (62 %-ної жирності).

Результати визначення масової частки вологи та летких речовин у зазначених зразках маргаринів за стандартним методом [8] представлені в таблиці 1.

Таблиця 1

Масова частки вологи та летких речовин в маргаринах за стандартним методом

Найменування маргарину	Масова частка вологи та летких речовин, %				
	1	2	3	4	Середнє арифметичне значення
Вершковий	16,21	16,53	16,12	16,34	16,30
Молочний	15,55	15,60	15,23	14,78	15,29
Радуга	19,36	20,55	19,88	20,23	20,00
Сонячний	26,70	23,18	23,80	25,41	24,27
Полуничний	27,78	27,12	28,03	27,51	27,59
Шоколадний десертний	24,21	24,61	24,83	24,03	24,41
Столичний	37,63	38,14	38,61	38,24	38,15

Умови виконання ДТА-експерименту були наступними: наважка зразку маргарину 300 – 500 мг, робочий діапазон температур 40 – 200 °С, швидкість нагріву 0,47 °С/с. Експериментальні термограми одержано за допомогою інформаційно-вимірювального комплексу «Карат» (м. Самара, Росія). Термін часу, необхідний для одного визначення складає 15 – 20 хв.

Аналіз термограм виявив наявність ендотермічних піків в інтервалі 105 – 110 °С, який свідчить про фазове перетворення маргарину, пов'язане із втратою вологи та летких речовин. Оскільки термографічні піки мають чіткі обриси, то за допомогою програмного забезпечення можливо розрахувати їхню площину та встановити масу перетвореної речовини, в даному випадку вологи та летких речовин.

Розрахунок масової частки вологи та летких речовин у зразках маргаринів за даними ДТА проводили за допомогою заздалегідь складених калібровочної таблиці. В калібровочній таблиці кожному значенню масової частки вологи та летких речовин відповідає питома площа піку, яку визначають за формулою:

$$K_i = \frac{S_i}{m_i},$$

де K_i – питома площа піку; S_i – площа термографічного піку; m_i – наважка зразка маргарину, %.

Для складання калібровочної таблиці проводять додаткові серію ДТА-експериментів зразків маргаринів з відомим та різним вмістом вологи та летких речовин.

Результати вимірювань за методом ДТА значень масової частки вологи та летких речовин у досліджуваних зразках маргаринів наведено в таблиці 2.

Таблиця 2

Масова частка вологи та летких речовин в маргаринах за методом ДТА

Найменування маргарину	Масова частка вологи та летких речовин, %				
	1	2	3	4	Середнє арифметичне значення
Вершковий	16,32	16,60	16,23	16,41	16,39
Молочний	15,70	15,69	15,39	14,90	15,41
Радуга	19,41	20,70	20,01	20,35	20,12
Сонячний	26,82	23,20	23,91	25,53	24,86
Полуничний	27,88	27,44	27,90	27,36	27,64
Шоколадний десертний	24,36	24,76	24,51	24,22	24,66
Столичний	37,78	38,29	38,72	38,48	38,31

Порівнюючи дані таблиць 1 і 2 очевидно, що розраховані за кривими ДТА результати щодо масової частки вологи та летких речовин у маргаринах добре узгоджуються з даними, одержаними стандартним методом. За експериментальними даними розроблено проект «Методики виконання методом ДТА масової частки вологи та летких речовин у маргарині та виконано метрологічну оцінку вимірювання. Сумарна похибка вимірювання складає 7,52 %.

Список літератури: 1. *К. К. Полянский, С. А. Снегирев, О. Б. Рудаков.* Дифференциальный термический анализ пищевых жиров. – М.: Дели принт, 2004. – 85 с. 2. *Берг Л. Г.* Введение в термографию. – М.: Наука, 1969. – 395 с. 3. *Сазанов Ю. Н.* Термический анализ органических соединений. – Л.: Наука, 1991. – 135 с. 4. *О. Б. Рудаков, С. А. Снегирев, К. К. Полянский.* Дифференциальный термический анализ спредов // СИБ «Жиры и масла». – М.: Пищевая промышленность, 2003. – № 8. – С. 8 – 10. 5. *В. В. Красников, А. С. Панин.* Метод комплексного определения теплофизических характеристик вязких, жидких, пастообразных и мелкодисперсных материалов // Известия вузов. Пищевая технология. – Краснодар: КубГТУ, 1976. – № 2. – С. 137 – 138. 6. *У. Уэндланд.* Термические методы анализа / Перевод с англ. под ред. В.А. Степанова. – М.: 1978. – 521 с. 7. Изучение термических свойств растительных масел и мисцелл методом ДСК. // *Fats, Oils and Relat*, 1994. – № 4. – С. 11 – 14. 8. ДСТУ 4463:2005. Маргарин, жири кондитерські та для молочної промисловості. Правила приймання та методи випробування. – К.: Держспоживстандарт України, 2005. – 35 с.

Надійшла до редколегії 21.10.08