

УДК 621.317.7

А.А. Верещагин, Н.В. Бычин

**ИДЕНТИФИКАЦИЯ КЕДРОВОГО, ЛЬНЯНОГО И ОЛИВКОВОГО МАСЕЛ
МЕТОДАМИ ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНОЙ СКАНИРУЮЩЕЙ КАЛОРИМЕТРИИ
И ТЕРМОМЕХАНИЧЕСКОГО АНАЛИЗА**

Методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) и термомеханического анализа (ТМА) исследованы фазовые переходы образцов льняного, кедрового и оливкового масел в диапазоне температур 223–323 К. Кривая ДСК льняного масла имеет 11 фазовых переходов, температура начала плавления 243 К. Кедровое масло характеризуется 11 фазовыми переходами и температурой начала плавления 241 К. Оливковое масло имеет 9 фазовых переходов и характеризуется двуступенчатым процессом плавлением с максимумами при 265 и 273 К.

Кедровое, льняное, оливковое масла, дифференциальная сканирующая калориметрия, термомеханический анализ.

Введение

Для идентификации масел используют комплекс органолептических характеристик, физических показателей, качественных реакций и жирнокислотный состав.

Из физических показателей при идентификации растительных масел определяют показатель преломления, плотность, вязкость, температуру застывания.

В последнее время для идентификации растительных масел все чаще применяют метод дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК), например [1], для проведения которого требуются миллиграммовые количества вещества, отсутствие растворителей и небольшая продолжительность времени. Для идентификации состава используются данные по величине теплоты фазового перехода или форме кривой [1]. Метод ДСК исследует жиры в форме триглицеридов, что позволяет более детально идентифицировать состав исследуемых образцов. Триглицериды обладают сложным монотропическим полиморфизмом. В них часто существует от 3 до 6 кристаллических фаз, наличие которых зависит от жирнокислотного состава, метода кристаллизации и чистоты образца. В связи с этим метод ДСК представляется информативным для определения качества жировой продукции, идентификации происхождения и прослеживаемости товарных партий. Метод термомеханического анализа (ТМА) позволяет определить температуру размягчения (начала плавления) твердого образца, что позволит выделить эндоэффект плавления среди эндоэффектов фазовых переходов глицеридов.

Целью данной работы является исследование образцов оливкового, льняного и кедрового масел, кривые ДСК и ТМА которых в литературе не описаны.

Объект и методы исследования

Для исследования были взяты следующие образцы. Оливковое масло – торговой марки Минерва (Греция) [2].

Льняное масло пищевое нерафинированное, ТУ 9141-001-45437467-09 ООО НПО «Компас здоровья»,

Новосибирск, соответствует требованиям ФЗ от 24.06.2008 №90, получено по способу [3].

Масло кедрового ореха (получено холодным прессованием) ООО «Специалист», г. Бийск ТУ 9141-001-33974444-00.

Исследование фазовых переходов производилось методом дифференциальной сканирующей калориметрии на приборе модели Shimadzu-60 фирмы Shimadzu (Япония) при следующих условиях. Использовался азот 99,9 % степени чистоты и пропускался со скоростью ~40 см³/мин. Прибор был прокалыван по индию (температура плавления 156,6 °С, теплота плавления 28,45 Дж/г). Образцы массой 6–12 мг взвешивались в алюминиевых чашечках и закрывались герметически. Пустая герметически закрытая чашечка использовалась для сравнения. Ячейка охлаждалась жидким азотом до температуры –100 °С, выдерживалась при этой температуре 5 минут, а затем нагревалась со скоростью 10 град в минуту до температуры 100 °С. Опыты проводились в четырехкратной повторности.

Термомеханический анализ проводился на приборе ДМА 982, соединенным с термоанализатором DuPont 1090 (США, DuPont). Прибор использовался для определения температуры начала размягчения (плавления) по методу Вика [4]. Температуру размягчения по методу Вика определяли вдавливанием в образец иглу с круглым сечением (торец цилиндра) при фиксированной температуре и определенной глубине вдавливания. Данные, полученные при испытании, отражают размягчение материала при определенных температурах и нагрузках. В ходе испытаний образец устанавливают на подложке, игла подводится к поверхности. Температура повышается с постоянной скоростью, при вдавливании иглы в образец на 1 мм фиксируется температура, которая и принимается за температуру размягчения по Вика.

Результаты и их обсуждение

Льняное масло. Результаты исследования льняного масла представлены рис. 1–2.

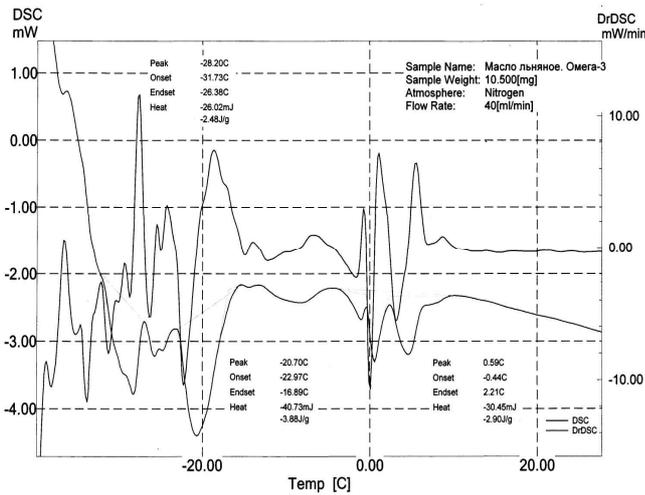


Рис. 1. Кривая ДСК льняного масла: нижняя кривая – кривая ДСК, верхняя – ее первая производная

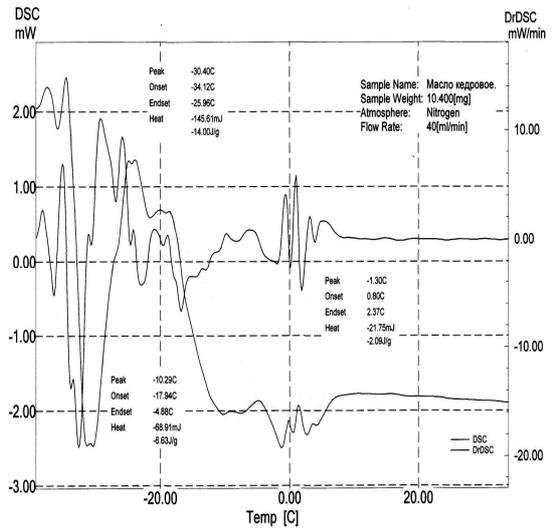


Рис. 3. Кривая ДСК кедрового масла: нижняя кривая – кривая ДСК, верхняя – ее первая производная

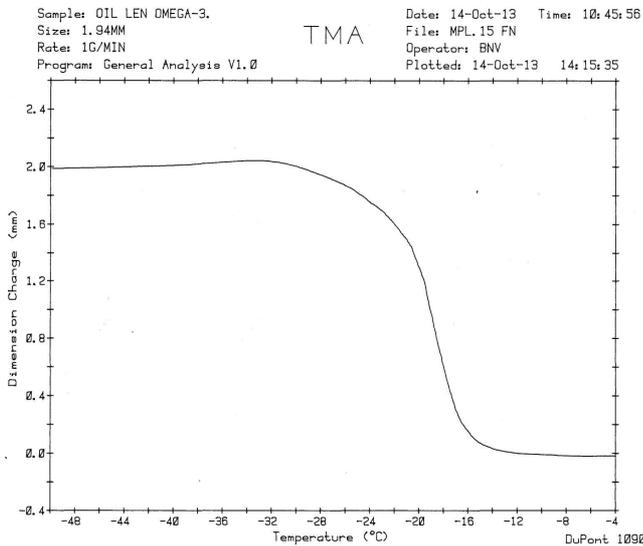


Рис. 2. Кривая ДМА льняного масла

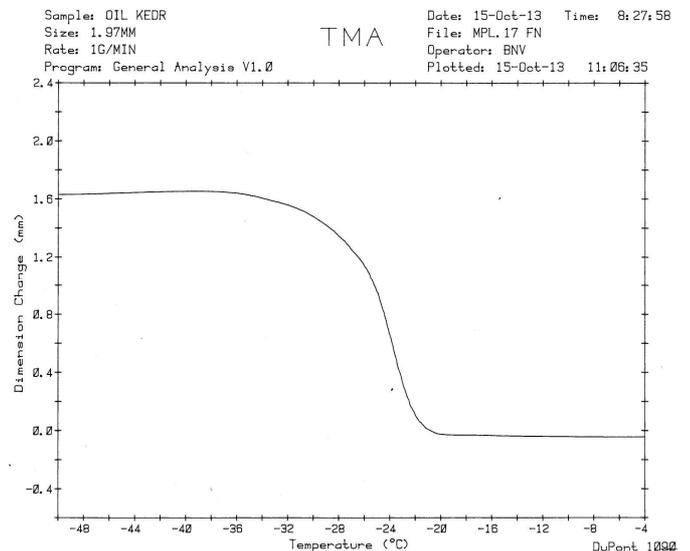


Рис. 4. Кривая ТМА кедрового масла

Из представленных данных следует, что кривая ДСК представляет собой суперпозицию из трех интенсивных и восьми малоинтенсивных эндозффектов. Параметры трех интенсивных фазовых переходов представлены в табл. 1.

Таблица 1

Параметры кривой ДСК льняного масла

Пик	Температура, °C			Тепловой эффект, Дж/г
	начала	максимума	окончания	
1	-31,7±0,2	-28,2±0,2	-26,4±0,2	-2,5±0,1
2	-23,0±0,2	-20,7±0,2	-16,9±0,2	-3,9±0,1
3	-0,4±0,2	0,6±0,2	2,2±0,2	-2,9±0,1

При сопоставлении кривых ДСК и ТМА можно предположить, что температура начала плавления (размягчения) образца по методу Вика составила – 30,0 °C. Кедровое масло. Результаты исследования кедрового масла представлены на рис. 3–4.

При сопоставлении кривых ДСК и ТМА можно предположить, что температура начала плавления (размягчения) образца по методу Вика составила –32,0 °C.

Кривая ДСК образца кедрового масла представляет собой суперпозицию трех интенсивных и не менее восьми малоинтенсивных фазовых переходов. Параметры интенсивных фазовых переходов представлены в табл. 2.

Таблица 2

Параметры кривой ДСК кедрового масла

Пик	Температура, °C			Тепловой эффект, Дж/г
	начала	максимума	окончания	
1 (плавление)	-34,1±0,2	-30,4±0,2	-26,0±0,2	-14,0±0,2
2	-17,9±0,2	-10,3±0,2	-4,9±0,2	-6,6±0,1
3	0,8±0,2	1,3±0,2	2,4±0,2	-2,1±0,1

Оливковое масло. Результаты исследования образца оливкового масла представлены на рис. 5–6.

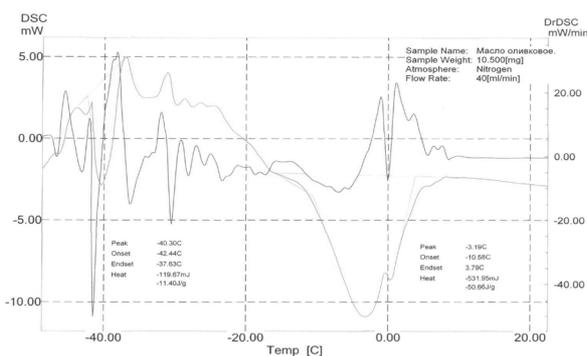


Рис. 5. Кривая ДСК оливкового масла: нижняя кривая – кривая ДСК, верхняя – ее первая производная

Кривая ДСК образца оливкового масла представляет собой суперпозицию двух интенсивных и семи малоинтенсивных фазовых переходов. Параметры интенсивных фазовых переходов представлены в табл. 3.

Таблица 3

Параметры кривой ДСК оливкового масла

Пик	Температура, °C			Тепловой эффект, Дж/г
	начала	максимума	окончания	
1	-42,4±0,2	-40,3±0,2	-37,6±0,2	-11,4±0,2
2 (плавление)	-10,6±0,2	-3,2±0,2	-3,8±0,2	-50,7±0,5

Список литературы

1. Renata Tiekko Nassu and Lireny Aparecida Guinaldo Gonçalves. Determination of melting point of vegetable oils and fats by differential scanning calorimetry (DSC) technique // Grasas y aceites. – 1999. – Vol. 50, fase 1. – P. 16–22.
2. Электронный ресурс. – Режим доступа: <http://www.minerva.com.gr/en/products/olive-products/olive-oils/>.
3. Пат. 2232801 Российская Федерация, МПК⁷ C11B3/10(22). Способ очистки растительных масел / Коротченко В.И. (RU). – № 2002131659/13; заявл. 25.11.2001(24); опубл. 20.07.2004.
4. ГОСТ 15088-83. Пластмассы. Метод определения температуры размягчения термопластов по Вика. Введ. 1985/01/01/.

Бийский технологический институт (филиал)
ФГБОУ ВПО «Алтайский государственный технический
университет им. И.И. Ползунова»,
659305, Россия, Алтайский край, Бийск, ул. Трофимова, 27.
E-mail: val@bti.secna.ru

SUMMARY

A.L. Vereshchagin, N.V. Bychin

IDENTIFICATION OF CEDAR, FLAX AND OLIVE OILS USING DIFFERENTIAL SCANNING CALORIMETRY AND THERMOMECHANICAL ANALYSIS

Using differential scanning calorimetry (DSC) and thermomechanical analysis (TMA) phase transitions of samples of flax, cedar and olive oils in the temperature range of 223–323 K were investigated. The DSC curve of flax oil has 11 phase transitions, initial melting point being 243 K. Cedar oil is characterized by 11 phase transitions and the initial melting temperature of 241 K. Olive oil has 9 phase transitions and is characterized by two-step melting process with maxima at 265 and 273 K.

Cedar oil, flax oil, olive oil, differential scanning calorimetry, thermomechanical analysis.

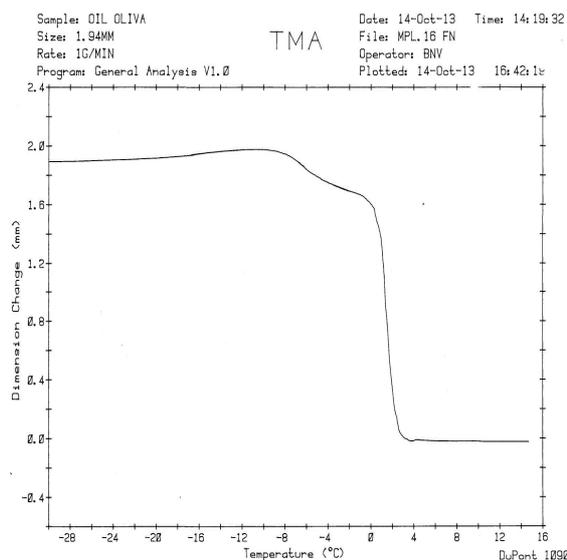


Рис. 6. Кривая ТМА оливкового масла

Методом ТМА было установлено, что процесс плавления образца оливкового масла имеет две точки перегиба: при $-8,0$ °C и $0,0$ °C. Можно предположить, что такая стадийность связана с наложением фазового перехода глицеридов оливкового масла с процессом плавления.

Таким образом, методами ДСК и ТМА установлены кривые фазовых переходов образцов кедрового, льняного и оливкового масел, что позволит использовать эти данные при идентификации.

Biysk Technological Institute (Branch)
FSBEI HVE «Altai State Technical University named after I. I. Polzunova»,
27, Trofimova str., Biysk-05, Altay region, 659305 Russia.
E-mail: val@bti.secna.ru

Дата поступления: 17.12.2013

