

THE EFFECT OF MOLECULAR MOBILITY IN THE TRIACYLGLYCEROL SYSTEM ON ITS DIELECTRIC AND THERMOPHYSICAL PROPERTIES

M.M. Lazarenko

Taras Shevchenko University of Kyiv

M.V. Lazarenko, S.V. Bagliuk, D.V. Kopyltsev, O.V. Pleshakova

National University of Food Technologie

Key words:

Triacylglycerol
Specific heat capacity
Complex dielectric permeability
Relaxation transition
Phase transition

Article history:

Received 15.04.2013
Received in revised form
27.04.2013
Accepted 1.06.2013

Corresponding author:

E-mail:

npnuht@ukr.net

ABSTRACT

The thermophysical and dielectric properties of the refined vegetable oil, which is a mixture of triacylglycerols and related substances, with different thermal prehistory are investigated. The nature of relaxation and phase transitions, which are observed on the temperature dependences of the specific heat capacity and the complex dielectric permeability, is considered. According to the abovementioned issues, the material changes of the structure and chemical consistency of vegetable oil are studied whilst oil warming under normal conditions. There are the processes of thermal and oxidative degradation with the formation of harmful substances, which can be transformed into the foodstuffs under normal conditions. It has a significant applied importance for the choice of healthy food preparation modes.

ВПЛИВ МОЛЕКУЛЯРНОЇ РУХЛИВОСТІ У СИСТЕМІ ТРИАЦИЛГЛІЦЕРИНІВ НА ЇХ ДІЕЛЕКТРИЧНІ ТА ТЕПЛОФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ.

M.M. Лазаренко

Київський національний університет ім. Т.Г. Шевченка

M.V. Лазаренко, С.В. Баглюк, Д.В. Копильцев, О.В. Плешакова

Національний університет харчових технологій.

Досліджені теплофізичні та діелектричні властивості рафінованої соняшникової олії, яка є сумішшю триацилгліцеринів і супутніх речовин, з різною термічною передісторією. Розглянута природа релаксаційних та фазових переходів, що спостерігалися на температурних залежностях питомої теплоємності і комплексної діелектричної проникності. На основі цього вивчено зміни структури та хімічного складу соняшникової олії у результаті її нагрівання в умовах звичайного використання, де можливі процеси термічної та термоокислювальної деструкції з утворенням шкідливих речовин, які можуть переходити у продукти харчування. Це має важливе прикладне значення у виборі режимів приготування корисних для здоров'я людини харчових продуктів.

Ключові слова: *триацилгліцерин, питома теплоємність, комплексна діелектрична проникність, релаксаційний перехід, фазовий перехід.*

Структура та фізичні властивості природних органічних сполук речовин вивчені дуже мало. Актуальність дослідження у цьому напрямку обумовлена широким впровадженням новітніх технологій у технологічні процеси харчової промисловості, які потребують застосування сучасних методик аналізу продуктів на всіх стадіях їх обробки та зберігання. Ефективне застосування існуючих фізичних методів аналізу неможливе без глибокого вивчення та розуміння зв'язку складу, структури та особливостей молекулярної рухливості у природних оліях з їх фізичними властивостями, що широко використовуються як у багатьох промислових харчових технологіях, так і у побуті. Ці речовини містять у своєму складі дуже багато компонентів, але найбільш вагомий внесок у комплекс їх фізико-хімічних властивостей вносять триацилгліцерини різних жирних кислот. Вивчення зміни структури та хімічного складу соняшникової олії у результаті нагрівання в умовах її звичайного використання має важливе прикладне значення для вибору режимів приготування корисних для здоров'я людини продуктів. У цих умовах (при $T > 373\text{K}$ на повітрі) можливі процеси термічної та термоокислювальної деструкції олії з утворенням шкідливих речовин, таких як пероксиди жирних кислот, акролеїн тощо, які можуть переходити у продукти харчування.

Нами були досліджені теплофізичні та діелектричні властивості ряду зразків рафінованої соняшникової олії з різною термічною передісторією.

Соняшникова олія є сумішшю триацилгліцеринів (ТАГ) та супутніх речовин. До складу ТАГ входять радикали жирних кислот (ЖК), таких як: лінолева — 55 – 72 %, олеїнова — 25 – 35 %, арахісова — 0.7 – 0.9 %, пальмітинова — 3.5 – 6.4 %, стеаринова — 1.6 – 4.6 % [1].

Зразки витримувалися у повітряному термостаті при ізобаричних умовах. Температура термічної обробки складала 433K. Досліджувалися зразки: без термічної обробки «0», з термічною обробкою при $T = 433\text{K}$ протягом 60, 80, 100, 120, 140 та 180 хв. — «1», «2», «3», «4», «5» та «6» відповідно. Температурні залежності питомої теплоємності олії C_p у діапазоні температур 173 – 423K були одержані теплофізичним методом на динамічному калориметрі з швидкістю нагрівання 3K/хв. Комплексна діелектрична проникність зразків олії у діапазоні температур 173 – 323K на частотах $f = 1, 5, 10, 50\text{кГц}$ досліджувалась за допомогою автоматизованої установки на базі мосту змінного струму P5083, спряженого з ПЕОМ. Була розроблена методика макрокапсулювання (герметизації) рідких зразків, яка дозволила проводити дослідження їх діелектричних властивостей у вказаному діапазоні температур з врахуванням зміни розмірів зразка при релаксацийних та фазових переходах, а також у результаті теплового розширення [2,3].

Отримані залежності питомої теплоємності від температури в інтервалі 173 – 423K для трьох зразків «0», «3», «6» (рис. 1) та залежності компонент комплексної діелектричної проникливості зразків олії у діапазоні температур 193 – 333K на частотах $f = 1, 5, 10, 50\text{кГц}$ (рис. 2.) та залежності інкременту діелектричної проникності $\Delta\epsilon = \epsilon_0 - \epsilon_\infty$ від температури для зразків «0», «3», «4», «6» (рис. 3).

На залежності $C_p(T)$ для зразка «0» (без термічної обробки) спостерігаються два стрибки теплоємності та два піки плавлення, які нами спостерігалися раніше [4]. Для термооброблених зразків були обраховані релаксацийні характеристики процесу склування, згідно з [5]. Аналізуючи релаксацийні характеристики, можна зробити висновок, що процес α_1 є наслідком розморожування кооперативного теплового руху двох типів кінетичних одиниць, пов'язаних з кінцевими групами радикалів жирних кислот ТАГ. Процес α_2 може бути пов'язаний з розмороженням некооперативного теплового руху конформаційних дефектів у тих самих радикалах.

Порівнюючи між собою залежності $C_p(T)$ для зразків з різною термічною передісторією (рис.1), спостерігаємо для «0» зразка два піки плавлення, у зразках «3» та «6» з більшим ступенем термоокислення другий пік відсутній, а перший пік розширюється і спадає по інтенсивності.

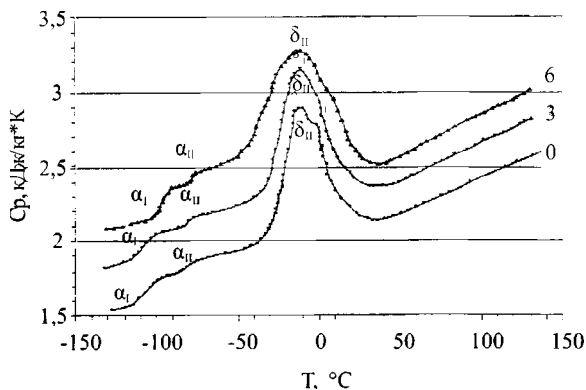


Рис. 1. Температурні залежності питомих теплоємностей C_p зразків з різним часом термообробки: 0 – 0 хв.; 3 – 100 хв.; 6 – 180 хв. Криві 3 та 6 змінені відповідно на 0,4 та 0,8 кДж/кг*К відносно кривої 0

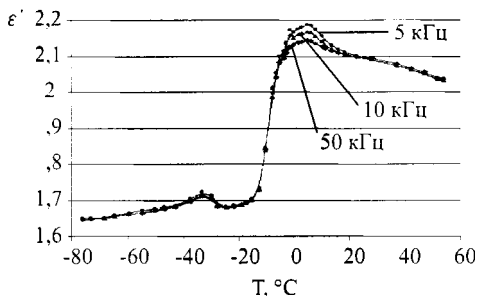
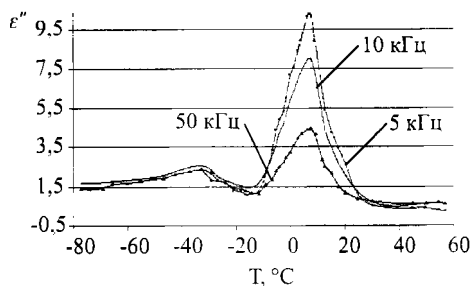


Рис. 2. Залежність складових комплексної діелектричної проникності від температури для термообробленого зразка

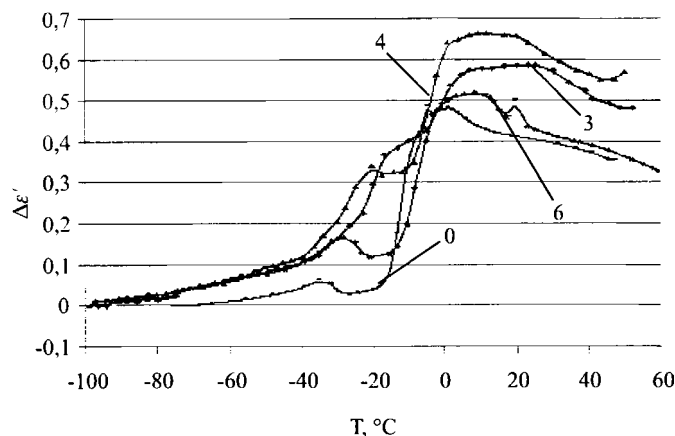


Рис. 3. Залежність інкременту діелектричної проникності від температури для зразків «0», «3», «4», «6»

За літературними даними [1] відомо, що температура плавлення кристалів ТАГ, до складу яких входять радикали насичених ЖК, вище за температуру плавлення кристалів ТАГ, утворених ненасиченими ЖК. Крім того, з останніх робіт [6] можливо представити процес термоокислювальної деструкції олії таким чином: спочатку від ТАГ відриваються переважно радикали насичених ЖК, а радикали ненасичених ЖК відриваються повільніше. Цей факт можливо використати для пояснення відмінностей піків плавлення (процес δ_1 та δ_2 на рис. 1) у зразках з різним ступенем окислення. Процес δ_1 можна пов'язати з плавленням кристалітів ТАГ з ненасиченими ЖК, процес δ_2 можна пов'язати з плавленням кристалітів ТАГ з насиченими ЖК [7, 8, 9].

На залежностях ϵ' , ϵ'' від температури для «0» зразка (рис. 2) спостерігаються два переходи, максимуми яких знаходяться при $T = 240\text{K}$ та $T = 278\text{K}$ відповідно. Низькотемпературний перехід зміщується за температурою зі зміною частоти та залишається сталим по інтенсивності. На основі цього можливо говорити, що ми маємо справу з фазовим переходом у твердій фазі. Даний перехід можливий у системі базових радикалів ТАГ.

Перехід, який спостерігається при температурі $T = 278\text{K}$, при збільшенні частоти також не зміщується по температурі, але інтенсивність його спадає при збільшенні частоти. На нашу думку, він пов'язаний зі збільшенням трансляційної рухливості іонів при плавленні кристалітів.

Порівнюючи результати теплофізичних та діелектричних досліджень можна сказати, що процес α_1 (рис.1) відповідає за розморожування рухливості неполярних кінцевих груп $(-\text{CH}_2)_n - \text{CH}_3$. Це підтверджується зростанням інтенсивності α_1 при збільшенні ступеня термообробки. При цьому проходить деструкція, утворюються вільні ЖК і тому зростає кількість кінцевих груп. Також це підтверджується відсутністю переходів у інтервалі $173 - 193\text{K}$ на залежностях ϵ' , ϵ'' від температури (рис. 2) [3,8].

На рис. 3 представлена залежність інкременту діелектричної проникності $\Delta\epsilon'$ від температури для зразків «0», «3», «4», «6». Видно, що фон при температурі 243K збільшується при зростанні ступеня термообробки. За результатами визначення перекисного числа [3] впливає, що при цьому зростає концентрація перекисів, до яких входять діелектрично-активні кетонні групи. Тому збільшення фону на залежності $\Delta\epsilon'(T)$ може бути наслідком зростання концентрації цих груп.

Висновки

1. Процес α_1 є наслідком розмороження теплового руху двох типів кінетичних одиниць, пов'язаних з кінцевими групами радикалів жирних кислот ТАГ, а процес α_{II} може бути пов'язаний з розмороженням теплового руху конформаційних дефектів у тих самих радикалах.

2. Низькотемпературний максимум на залежностях ϵ' та ϵ'' від температури пов'язаний з фазовим переходом у базових кристалітах ТАГ, а високотемпературний — з розмороженням трансляційного руху іонів при плавленні цих кристалітів.

3. Зростання інкременту діелектричної проникності близько 243K для зразків з різним ступенем термообробки, на нашу думку, пов'язане зі збільшенням концентрації кетонних груп у системі триацилгліцеринів.

Література

1. Б.Н. Тютюников, Ф.Ф. Гладкий, З.И. Бухштаб і др. Химия жиров. — М.: Колос, 1992. 447с.

2. Алексеев О.М., Лазаренко М.М. Метод дослідження діелектричних властивостей рідких систем у широкому інтервалі температур//Вісник Київського університету. — Київ — 2003, — № 4, с. 344 – 349.

3. Алексеев О.М., Лазаренко М.М. Дослідження впливу термоокислювальної деструкції на молекулярну рухливість в системі триацилгліцеринів соняшникової олії// Наукові записки НПУ ім. Драгоманова, № 3, 2002, с. 36 – 41.

4. Лазаренко М.М., Дядечко О.В., Король А.М. Релаксаційні та фазові переходи рослинного жиру // Наукові записки НПУ ім. Драгоманова, № 2, 2001, с. 121 – 125.

5. Янчевський Л.К., Лазаренко М.В., Шут Н.И. Расчет релаксационных параметров по теплофизическим измерениям. Высокомолек. соед., Б. 33, 1991, № 5, с. 323 – 326.

6. Assessing the Extent of Oxidation in Thermally Stressed Vegetable Oils. // Analytical Sciences Vol. 17 Special Issue 2001 pages s1-s577 Conference 11th Kyoto, Japan June 2000 Photoacoustic and Photothermal Phenomena.

7. Alekseev A.N., Lazarenko M.M. The relaxation processes and the phase transitions in the some vegetable oils//Abstracts 2nd International Conference «Physics of liquid matter: modern problems» PLM MP. — Kiyv. — 2003. p. 114.

8. Alekseev A.V., Lazarenko M.M., Kostenko L.S. Thermalphysical and spectral methods for monitoring of vegetable oils quality//Abstracts of international conference «Spectroscopy in special applications» SSA'2003. — Kyiv. — 2003. p. 132.

9. Баглюк С.В., Лазаренко М.М., Король А.М., Носенко Т.Т. Теплофізичні дослідження молекулярної рухливості частковокристалічного олігомера//Науковий вісник Миколаївського державного університету, — Випуск 6, — Миколаїв 2003, с. 52 – 53.

ВЛИЯНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ПОДВИЖНОСТИ В СИСТЕМЕ ТРИАЦИЛГЛИЦЕРИНОВ НА ИХ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

М.М. Лазаренко

Киевский национальный университет им. Т.Г. Шевченко

М.В. Лазаренко, С.В. Баглюк, Д.В. Копыльцев, О.В. Плешакова

Национальный университет пищевых технологий

Исследованы теплофизические и диэлектрические свойства рафинированного подсолнечного масла, которое является смесью триацилглицеринов и сопутствующих веществ, с разной термической историей. Рассмотрена природа релаксационных и фазовых переходов, наблюдавшихся на температурных зависимостях удельной теплоемкости и комплексной диэлектрической проницаемости. На основе этого изучены изменения структуры и химического состава подсолнечного масла в результате его нагрева в условиях обычного использования, где возможны процессы термической и термоокислительной деструкции с образованием вредных веществ, которые могут переходить в продукты питания. Это имеет важное прикладное значение в выборе режимов приготовления полезных для здоровья человека пищевых продуктов.

Ключевые слова: *триацилглицерин, удельная теплоемкость, комплексная диэлектрическая проницаемость, релаксационный переход, фазовый переход.*