

УДК 637.133

## ТЕРМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ЖИРОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ УСТАНОВКИ «ТЕРМОСКАН»

А.А. Майоров<sup>1</sup>, Д.А. Усатюк<sup>2,\*</sup>

<sup>1</sup>ФГБНУ «Сибирский научно-исследовательский институт сыроделия»,  
656016, Россия, г. Барнаул, ул. Советской Армии, 66

<sup>2</sup>ФГБОУ ВО «Кемеровский технологический институт  
пищевой промышленности (университет)»,  
650056, Россия, г. Кемерово, б-р Строителей, 47

\*e-mail: d\_usatyuk@mail.ru

Дата поступления в редакцию: 17.05.2017

Дата принятия в печать: 04.09.2017

**Аннотация.** В статье описана установка «Термоскан». Данный прибор позволяет проводить исследования жиров различного происхождения по термическим эффектам (в интервале температур от минус 9 до плюс 60 °С) в процессе их нагрева и охлаждения. Получены дифференциальные термограммы процесса нагрева и охлаждения молочного жира, свиного жира и жировой смеси СОЮЗ 71Э. Определены два участка с экстремальными точками в процессах нагрева и охлаждения. Точные данные по полученным экстремумам сведены в таблицы. В таблицах отображены результаты исследований по температуре и температурному эффекту, полученные по экстремуму № 1 и экстремуму № 2 (среднее значение, отклонение от среднего значения и отклонение от среднего значения в процентах). Полученные данные также представлены наглядно в виде графиков. Осуществлено сравнение данных результатов при исследовании изучаемых образцов. Рассчитан фактор достоверности как отношение разницы в температурах двух жиров к сумме отклонений при измерениях. Полученные результаты в ходе проведения серии опытов дали возможность судить о правильности и достоверности проделанной работы. Выявлено достоинство предлагаемой методики в отличие от распространенных методов дифференциального термического анализа (ДТА). Отмечены незначительные отличия в результатах при многократном повторе цикла «нагрев-охлаждение» одного и того же образца, но общий характер был сохранен. Характерные пики наблюдались при повторностях. Незначительно менялось соотношение между величинами экстремумов. Сделан предварительный вывод о том, что разработанный прибор и методика термосканирования могут применяться в лабораторных исследованиях жиров и жировых композиций на факт возможно большей замены одного жира другим.

**Ключевые слова.** Температурный эффект, термосканирование, жир, экстремум, величина отклонения, фактор достоверности

## THERMAL ANALYSIS OF FATS USING THE «TERMOSCAN» UNIT

A.A. Mayorov<sup>1</sup>, D.A. Usatyuk<sup>2,\*</sup>

<sup>1</sup>Siberian Research Institute of Cheese Making,  
66, Sovetskoi Armii Str., Barnaul, 656016, Russia

<sup>2</sup>Kemerovo Institute of Food Science  
and Technology (University),  
47, Boulevard Stroiteley, Kemerovo, 650056, Russia

\*e-mail: d\_usatyuk@mail.ru

Received: 17.05.2017

Accepted: 04.09.2017

**Abstract.** This article describes the installation of «Termoscan». This device allows us to study fats of different origin on thermal effects (in the temperature range from minus 9 °C to plus 60 °C) during their heating and cooling. Differential thermograms of heating and cooling of milk fat, pork fat and SOYUZ 71E fat mixture have been obtained. Two sections with extreme points in the heating and cooling processes have been determined. Exact data on the extrema obtained have been tabulated. The tables show the results of studies on temperature and temperature effect obtained from extremum No. 1 and extremum No. 2 (the mean, deviation from the mean and deviation from the mean in percentage). The data obtained are also presented graphically. Comparison of the data of the results in the study of the tested samples has been made. The reliability factor as the ratio of the difference in the temperatures of the two fats to the sum of the deviations in the measurements has been calculated. The results obtained during the series of experiments make it possible to judge the correctness and reliability of the research done. The advantage of the proposed technique has been revealed in contrast to the widespread methods of differential thermal analysis (DTA). Minor differences in the results are noted when repeating «heating-cooling» cycle of the same sample many times, but the general character is retained. Characteristic peaks are observed in repetitions. The ratio between the extremum values changes insignificantly. The preliminary conclusion has been made that the developed device and the method of thermoscanning can be used in laboratory studies of fats and fatty compositions on the fact that one type of fat can replace another one.

**Keywords.** Temperature effect, thermoscanning, fat, extremum, deviation value, reliability factor

## Введение

В практике пищевых производств все чаще применяют различные виды жиров, как животного, так и растительного происхождения. Доля заменителей жиров нормируется ТР ТС 033/2013 «О безопасности молока и молочной продукции», однако на практике эти нормативы не всегда соблюдаются, что приводит к выпуску недоброкачественной продукции [1, 2]. Отсутствие оперативных методов контроля и приборов для их реализации не всегда позволяет контролировать процент замены одного вида жира другим. В молочной промышленности актуален контроль замены молочного жира на растительный (заменитель молочного жира – ЗМЖ).

Жиры (как растительного, так и животного происхождения) характеризуются различным физическим состоянием при различных температурах. Выявить это различие возможно при помощи термического анализа.

Термический анализ – это совокупность методов определения температур, при которых происходят процессы, сопровождающиеся либо выделением тепла (кристаллизация), либо его поглощением (плавление). Методы термического анализа используют для качественного и количественного анализа веществ, для построения диаграмм состояния, а также для определения теплот фазовых превращений и теплот реакций [3].

Все существующие методы термического анализа объединяет то, что какое-либо свойство изучаемой системы измеряется в зависимости от температуры. Основой самостоятельного метода может стать любое измеряемое физическое свойство и число методов термического анализа непрерывно возрастает.

В Сибирском НИИ сыроделия разработана методика и сконструирован специальный прибор «Термоскан», позволяющий проводить исследования в диапазоне температур от минус 9 до плюс 60 °С [4–7]. Прибор регистрирует термические эффекты при нагреве и охлаждении продуктов, помещаемых в специальную измерительную ячейку, вместимостью 0,8 мл. В зависимости от состава продукта (жира или смеси жиров) наблюдаются отклонения от монотонного роста или падения температуры. Величина отклонений и температура, на которой проявляется эффект, зависят от состава продукта. Измерительная ячейка представляла собой цилиндр из чистой меди, диаметром 40 мм и высотой 10 мм. В цилиндре симметрично относительно центра расположены два сквозных отверстия диаметром 10 мм, в которые помещали исследуемые продукты. Температура продуктов и корпуса ячейки измерялась термопарами. Вся система термопар подключалась к многоканальному цифровому измерителю температуры и далее транслировалась в ПЭВМ, где формировался файл в формате «Excel». Обработка полученных данных проводилась по специально разработанной методике.

Общий вид установки приведен на рис. 1.



Рис. 1. Общий вид установки для термосканирования

**Целью** исследований было выявление различий в температурных эффектах при нагреве и охлаждении продуктов и определение воспроизводимости проведенных опытов термосканирования.

## Объекты и методы исследования

При проведении серии опытов на установке «Термоскан» были получены и в дальнейшем изучены температурные эффекты при нагреве и охлаждении образцов молочного, свиного жиров и ЗМЖ СОЮЗ 71Э, состоящего из природных и модифицированных масел и жиров. Образцом молочного жира являлось топленое коровье масло.

Одновременно исследовали два одинаковых образца, помещенных в ячейку. Опыты по охлаждению проводили в шестикратной повторности по два образца в каждой повторности, опыты по нагреву в четырехкратной повторности, также по два образца.

## Результаты и их обсуждение

На рис. 2 и 3 приведены графики охлаждения и нагрева свиного жира.

На представленных графиках наблюдаются два экстремальных участка (пика), координаты которых являлись контрольными точками в серии опытов. Эти координаты считывались с протокола опыта и вносились в таблицу. Пики в области более высоких температур имели более четко выраженный экстремум. Результаты оформлялись в виде таблиц (табл. 1–6).

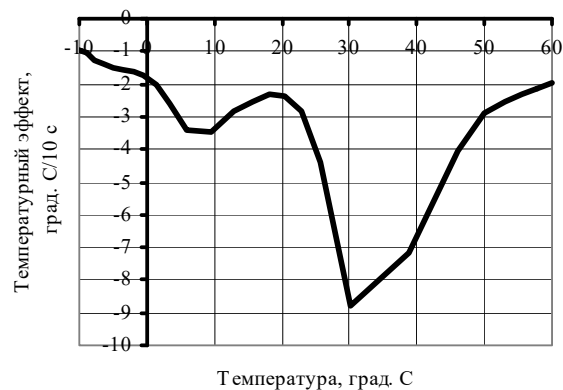


Рис. 2. Дифференциальная термограмма нагрева образца жира

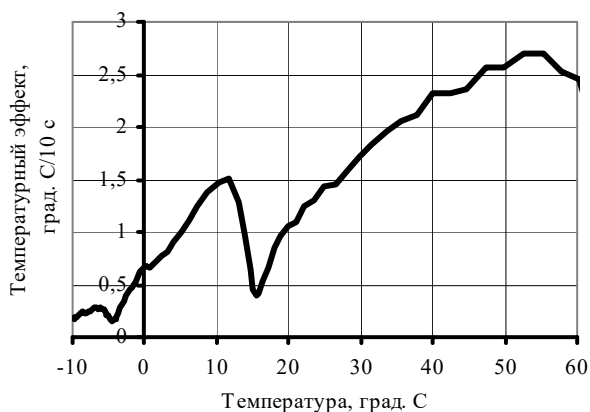


Рис. 3. Дифференциальная термограмма охлаждения образца жира

Таблица 1

Температурные эффекты при охлаждении молочного жира

№ опыта	Экстремум № 1		Экстремум № 2	
	t, °C	dt, °C	t, °C	dt, °C
Опыт 1	18,41	0,069	12,42	0,060
Опыт 2	17,50	0,073	12,10	0,063
Опыт 3	17,92	0,069	12,79	0,056
Опыт 4	17,96	0,068	12,42	0,062
Опыт 5	17,84	0,059	12,89	0,056
Опыт 6	18,30	0,068	12,78	0,059
Среднее	17,99	0,068	12,57	0,059
Отклон.	0,33	0,005	0,30	0,003
Откл. %	1,83	6,85	2,42	4,96

Таблица 2

Температурные эффекты при нагреве молочного жира

№ опыта	Экстремум № 1		Экстремум № 2	
	t, °C	dt, °C	t, °C	dt, °C
Опыт 1	31,20	-0,870	16,7	-0,550
Опыт 2	29,86	-0,893	17,8	-0,560
Опыт 3	30,65	-0,887	17,6	-0,587
Опыт 4	31,67	-0,944	18,02	-0,587
Среднее	30,85	-0,899	17,53	-0,571
Отклон.	0,78	0,032	0,58	0,019
Откл. %	2,52	-3,55	3,31	-3,31

Таблица 3

Температурные эффекты при охлаждении свиного жира

№ опыта	Экстремум № 1		Экстремум № 2	
	t, °C	dt, °C	t, °C	dt, °C
Опыт 1	15,17	0,044	-4,96	0,020
Опыт 2	15,12	0,028	-5,86	0,014
Опыт 3	14,60	0,020	-6,27	0,016
Опыт 4	15,05	0,033	-4,80	0,016
Опыт 5	14,96	0,024	-4,49	0,018
Опыт 6	14,75	0,050	-6,30	0,016
Среднее	14,94	0,033	-5,45	0,017
Отклон.	0,22	0,012	0,80	0,002
Откл. %	1,49	35,55	14,57	13,27

Таблица 4

Температурные эффекты при нагреве свиного жира

№ опыта	Экстремум № 1		Экстремум № 2	
	t, °C	dt, °C	t, °C	dt, °C
Опыт 1	32,38	-0,903	8,36	-0,309
Опыт 2	31,73	-0,990	8,31	-0,357
Опыт 3	31,57	-0,901	8,65	-0,351
Опыт 4	32,61	-0,870	8,76	-0,323
Среднее	32,07	-0,920	8,52	-0,340
Отклон.	0,50	0,052	0,22	0,023
Откл. %	1,56	5,63	2,57	6,81

Таблица 5

Температурные эффекты при охлаждении ЗМЖ СОЮЗ 71Э

№ опыта	Экстремум № 1		Экстремум № 2	
	t, °C	dt, °C	t, °C	dt, °C
Опыт 1	20,38	0,079	4,29	0,052
Опыт 2	20,14	0,082	4,14	0,043
Опыт 3	20,06	0,073	4,44	0,050
Опыт 4	19,96	0,074	3,71	0,046
Опыт 5	20,03	0,070	4,20	0,043
Опыт 6	20,03	0,068	4,60	0,043
Среднее	20,10	0,074	4,23	0,046
Отклон.	0,15	0,005	0,31	0,004
Откл. %	0,74	6,85	7,20	8,25

Таблица 6

Температурные эффекты при нагреве ЗМЖ СОЮЗ 71Э

№ опыта	Экстремум № 1		Экстремум № 2	
	t, °C	dt, °C	t, °C	dt, °C
Опыт 1	33,61	-0,704	6,77	-0,440
Опыт 2	32,96	-0,650	6,35	-0,450
Опыт 3	33,05	-0,714	6,50	-0,440
Опыт 4	32,69	-0,656	8,07	-0,410
Среднее	33,08	-0,681	6,92	-0,435
Отклон.	0,39	0,033	0,78	0,017
Откл. %	1,17	4,80	11,33	3,98

Для более наглядного представления полученных данных по координатам экстремумов, они представлены на рис. 4–7 в виде графиков. На графиках показаны температуры экстремальных точек – t, и величины отклонений от средних значений при измерениях – dt (погрешности измерений, аппаратные и методические).

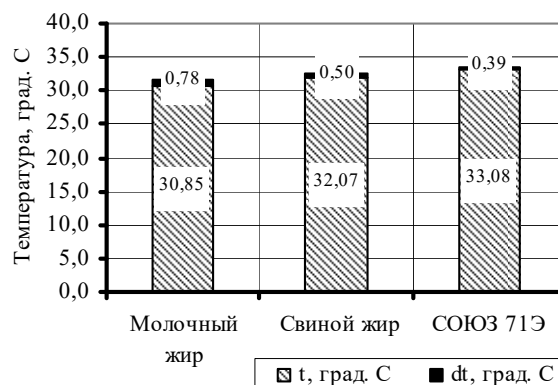


Рис. 4. Координаты экстремума № 1 при нагреве жиров

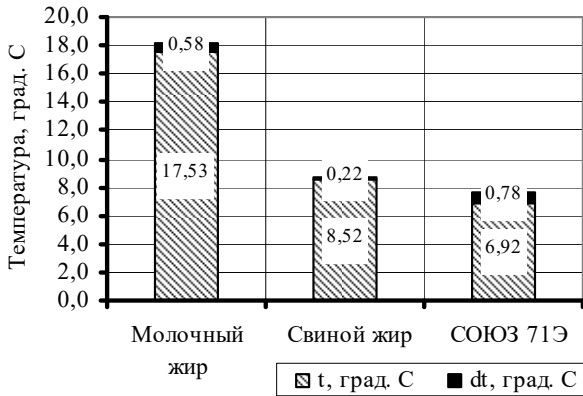


Рис. 5. Координаты экстремума № 2 при нагреве жиров

Разница в температуре экстремума № 1 при нагреве жиров составила по отношению к молочному жиру 1,22 °С для свиного жира и 2,23 °С для ЗМЖ СОЮЗ 71Э. Различия в температурах между свиным жиром и СОЮЗ 71Э для этого экстремума было значительно меньше и составило 1,01 °С.

Различия в температуре для экстремума № 2 (с более низкой температурой плавления) были больше. Они составили (по отношению к молочному жиру) 9,01 °С для свиного жира и 10,61 °С для смеси СОЮЗ 71Э. Различия для свиного жира и смеси СОЮЗ 71Э составили 1,60 °С.

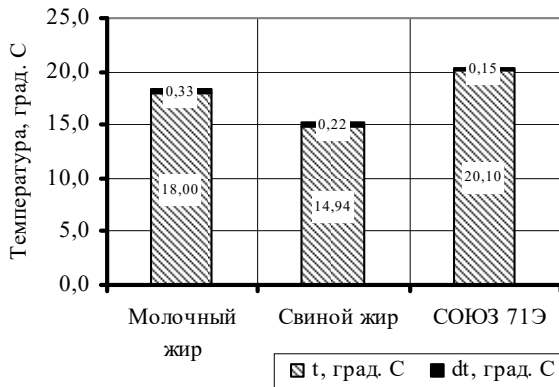


Рис. 6. Координаты экстремума № 1 при охлаждении жиров

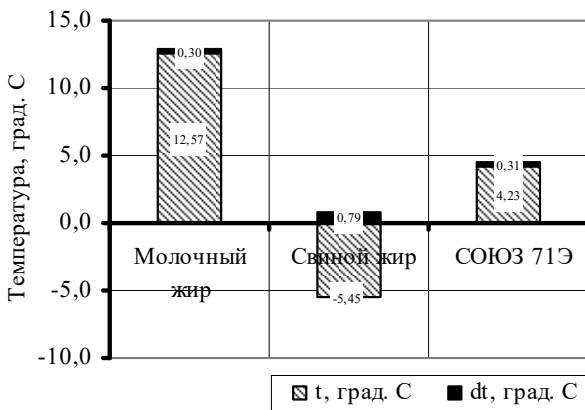


Рис. 7. Координаты экстремума № 2 при охлаждении жиров

Из графиков (рис. 4–7) видно, что экстремальные точки для исследуемых жиров достаточно хорошо различаются, за исключением экстремумов № 1 при нагреве.

Наиболее стабильные показания были характерны для опытов по охлаждению жиров. Отклонения температур экстремальных точек в повторностях не превышали 0,27 °С, что составляло не более 2,5 %. Экстремумы при охлаждении были более ярко выражены.

Для оценки достоверности различий между исследуемыми видами жиров следует рассматривать диапазон варьирования показаний прибора по отношению к величине различий между ними. Его мы оценивали как отношение разницы в температурах двух жиров к сумме отклонений при измерениях:

$$F = (t_1 - t_2) / (dt_1 + dt_2), \quad (1)$$

где  $F$  – фактор достоверности, ед.;  $t_1$  – температура первого образца, °С;  $t_2$  – температура второго образца, °С;  $dt_1$  – погрешность измерения первого образца, °С;  $dt_2$  – погрешность измерения второго образца, °С.

Корректнее было бы использовать величину погрешности прибора при оценке различий, но это предполагается сделать в дальнейшем, при разработке методики с оценкой метрологических характеристик. По приведенной формуле фактор достоверности различий, определенный в процессе нагрева по экстремуму № 1, составил:

- между молочным жиром и свиным:  $F = 1,75$ ;
- между молочным жиром и ЗМЖ СОЮЗ 71Э:  $F = 1,92$ ;
- между свиным жиром и ЗМЖ СОЮЗ 71Э:  $F = 1,13$ .

По такой же формуле были определены все факторы достоверности различий по экстремумам № 1 и № 2 при нагреве и охлаждении жиров. Результаты расчетов приведены в табл. 7 и 8.

Таблица 7

Факторы достоверности ( $F$ , ед.) различий температур при охлаждении жиров

Вид жира	Экстремум № 1	Экстремум № 2
Молочный жир	5,52	16,42
Свиной жир		
Молочный жир	4,42	13,71
ЗМЖ СОЮЗ 71Э		
Свиной жир	13,85	8,81
ЗМЖ СОЮЗ 71Э		

Таблица 8

Факторы достоверности ( $F$ , ед.) различий температур при нагреве жиров

Вид жира	Экстремум № 1	Экстремум № 2
Молочный жир	1,75	11,28
Свиной жир		
Молочный жир	1,92	7,78
ЗМЖ СОЮЗ 71Э		
Свиной жир	1,13	1,59
ЗМЖ СОЮЗ 71Э		

Из анализа представленных в табл. 7 и 8 сводных результатов расчетов, был сделан предварительный вывод о том, что методика термосканирования с использованием разработанного прибора может применяться в лабораторных исследованиях. Ее можно применять для выявления различий в составе жировых смесей и идентификации составов.

Достоинство предлагаемой методики в отличие от распространенных методов дифференциального термического анализа (ДТА) [8–10] является отсутствие необходимости в применении контрольного образца жира, в качестве которого применяют силиконовое масло, вазелин и др. При необходимости разработанную методику можно применять при сравнительных испытаниях образцов различ-

ных жиров без каких-либо конструктивных и методических изменений.

Следует отметить, что опыты, проводимые на одних и тех же образцах, подвергаемых многократному циклу «нагрев-охлаждение», несколько отличались друг от друга по результатам. Общий характер сохранялся, характерные пики наблюдались при повторностях, но соотношение между величинами экстремумов на кривых менялось. Это может быть связано с подготовкой пробы, в которой могут быть включения воздуха, неравномерности состава пробы, нестабильности контакта пробы с корпусом ячейки. Это может быть вызвано также и изменением структуры или химического состава пробы под влиянием высокой температуры (более 60 °С).

### Список литературы

1. Топникова, Е.В. Требования к молочносодержащей продукции в свете современных требований / Е.В. Топникова // Переработка молока. – 2016. – № 12. – С. 6–8.
2. Юрова, Е.А. К вопросу подтверждения соответствия требованиям ТР ТС / Е.А. Юрова // Переработка молока. – 2016. – № 12. – С. 10–13.
3. Новоженев, В. А. Термический анализ: учебное пособие / В.А. Новоженев. – Барнаул: АГУ, 1983. – 74 с.
4. Майоров, А.А. Разработка методики термического анализа продуктов / А.А. Майоров, Д.А. Усатюк // Актуальные проблемы техники и технологии переработки молока: сборник научных трудов с международным участием. – Барнаул. – 2014. – Вып. 11. – С. 20–24.
5. Майоров, А.А. Прибор для проведения термического анализа продуктов / А.А. Майоров, В.И. Волков // Актуальные проблемы техники и технологии переработки молока: сборник научных трудов с международным участием. – Барнаул. – 2014. – Вып. 11 – С. 16–20.
6. Майоров, А.А. Исследование термических эффектов при термосканировании жиров / А.А. Майоров, Д.А. Усатюк, Ю.Н. Решетова // Актуальные проблемы техники и технологии переработки молока: сборник науч. трудов с международным участием. – Барнаул. – 2014. – Вып. 11. – С. 13–16.
7. Майоров, А.А. Исследование температурных эффектов при термосканировании жиров / А.А. Майоров, Д.А. Усатюк // Вестник Омского государственного аграрного университета. – 2013. – № 4(12). – С. 52–54.
8. Можно ли с помощью ДТА обнаружить минорные добавки заменителей молочного жира в сливочном масле? / О.Б. Рудаков, К.К. Полянский, А.Ю. Грибанов, В.И. Дейнека // Сыроделие и маслоделие. – 2015. – № 5. – С. 50–53.
9. Полянский, К.К. Дифференциальный термический анализ пищевых жиров: научное издание / К.К. Полянский, С.А. Снегирев, О.Б. Рудаков. – М.: ДеЛи принт, 2004. – 85 с.
10. Akta, N. Detection of beef body fat and margarine in butter fat by differential scanning calorimetry / N. Akta, M. Kaya // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. – 2001, Vol. 66, (№ 3). – P. 795–801.

### References

1. Topnikova E.V. Trebovaniya k molokosoderzhashchey produktii v svete sovremennykh trebovaniy [Requirements for milk products in the light of modern requirements]. *Pererabotka moloka* [Processing of milk], 2016, no. 12, pp. 6–8.
2. Yurova E.A. K voprosu podtverzheniya sootvetstviya trebovaniyam TR TS [To the issue of confirmation of compliance with the requirements of TR TS]. *Pererabotka moloka* [Processing of milk], 2016, no. 12, pp. 10–13.
3. Novozhenov V.A. *Termicheskiy analiz* [Thermal Analysis]. Barnaul: ASU Publ., 1983. 74 p.
4. Mayorov A.A., Usatyuk D.A. Razrabotka metodiki termicheskogo analiza produktov [Development of methods for the thermal analysis of products]. *Aktual'nye problemy tekhniki i tekhnologii pererabotki moloka: sbornik nauchnykh trudov s mezhdunarodnym uchastiem* [Actual problems of machinery and technology of milk processing: a collection of scientific papers with international participation]. Barnaul, 2014, no. 11, pp. 20–24.
5. Mayorov A.A., Volkov V.I. Pribor dlya provedeniya termicheskogo analiza produktov [Apparatus for thermal analysis of products]. *Aktual'nye problemy tekhniki i tekhnologii pererabotki moloka: sbornik nauchnykh trudov s mezhdunarodnym uchastiem* [Actual problems of machinery and technology of milk processing: a collection of scientific papers with international participation]. Barnaul, 2014, no. 11, pp. 16–20.
6. Mayorov A.A., Usatyuk D.A., Reshetova Yu.N. Issledovanie termicheskikh effektiv pri termoskanirovani zhirov [Investigation of thermal effects during thermo scanning of fats]. *Aktual'nye problemy tekhniki i tekhnologii pererabotki moloka: sbornik nauchnykh trudov s mezhdunarodnym uchastiem* [Actual problems of machinery and technology of milk processing: a collection of scientific papers with international participation]. Barnaul, 2014, no. 11, pp. 13–16.
7. Mayorov A.A., Usatyuk D.A. Issledovanie temperaturnykh effektiv pri termoskanirovani zhirov [Investigation of temperature effects during thermo scanning of fats]. *Vestnik Omskogo gosudarstvennogo agrarnogo universiteta* [Bulletin of Omsk State Agrarian University], 2013, vol. 12, no. 4, pp. 52–54.
8. Rudakov O.B., Polyanskiy K.K., Gribanov A.Yu., Deyneka V.I. Mozhno li s pomoshch'yu DTA obnaruzhit' minornye dobavki zameniteley molochnogo zhiira v slivochnom masle? [Is it possible to use DTA to detect minor supplements of milk fat substitutes in butter?]. *Syrodelle i maslodelie* [Cheese and butter making], 2015, no. 5, pp. 50–53.
9. Polyanskiy K.K., Snegirev S.A., Rudakov O.B. *Differentsial'nyy termicheskiy analiz pishchevykh zhirov: nauchnoe izdanie* [Differential Thermal Analysis of Food Fats: Scientific Edition]. Moscow: DeLi print Publ., 2004. 85 p.
10. Akta N., Kaya M. Detection of beef body fat and margarine in butter fat by differential scanning calorimetry. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2001, vol. 66, no. 3, pp. 795–801.

## Дополнительная информация / Additional Information

Майоров, А.А. Термический анализ жиров с использованием установки «Термоскан» / А.А. Майоров, Д.А. Усатюк // Техника и технология пищевых производств. – 2017. – Т. 46. – № 3. – С. 55–60.

Mayorov A.A., Usatyuk D.A. Thermal analysis of fats using the «Termoscan» unit. *Food Processing: Techniques and Technology*, 2017, vol. 46, no. 3, pp. 55–60 (In Russ.).

© **Майоров Александр Альбертович**

д-р техн. наук, профессор, директор, ФГБНУ «Сибирский научно-исследовательский институт сыроделия», 656016, Россия, г. Барнаул, ул. Советской Армии, 66, тел.: +7 (3852) 564-526, e-mail: sibniis.altai@mail.ru

© **Alexander A. Mayorov**

Dr.Sci.(Eng.), Professor, Director, Siberian Research Institute of Cheese Making, 66, Sovetskoi Armii Str., Barnaul, 656016, Russia, phone: +7 (3852) 564-526, e-mail: sibniis.altai@mail.ru

© **Усатюк Дарья Андреевна**

аспирант, ФГБОУ ВО «Кемеровский технологический институт пищевой промышленности (университет)», 650056, Россия, г. Кемерово, б-р Строителей, 47, e-mail: d\_usatyuk@mail.ru

© **Darya A. Usatyuk**

Postgraduate Student, Kemerovo Institute of Food Science and Technology (University), 47, Boulevard Stroiteley, Kemerovo, 650056, Russia, e-mail: d\_usatyuk@mail.ru

