

В. Ф. Николаев, А. В. Яшина, Р. Б. Султанова

КАПЕЛЬНАЯ СКЛОН-РЕОМЕТРИЯ И РЕФРАКТОМЕТРИЯ В АУТЕНТИФИКАЦИИ МОЛОЧНОГО ЖИРА

Ключевые слова: реология, наклонная плоскость, кинетика течения, фракционная кристаллизация, показатель преломления, молочный жир, число Рейхерта-Мейссля, спрэд, пальмовое масло, фальсификат.

Предложены уравнения течения по наклонной поверхности капельных объемов вязких жидкостей во времени, подобраны оптимальные условия тестирования жиров на склон-реометре, установлена граница длин траекторий протекания молочных жиров, кондиционных по числу Рейхерта-Мейссля, показана взаимосвязь чисел Рейхерта-Мейссля жиров с их показателями преломления при 40°C, которая может быть использована для выявления фальсификатов сливочного масла.

Keywords: rheology, inclined plane, kinetics of the current, fractional crystallization, refractive index, milk fat, Reichert-Meyssl number, spread, palm oil, adulteration.

Flow equations on an inclined surface of drop volumes of viscous fluids in a time are offered. Optimum test conditions of fats on a inclined plane reometre are selected. The boundary line of lengths of paths of a leakage of the butter fats matching to demanded of Reichert-Meyssl number is found. Correlation of Reichert-Meyssl numbers of fats with their refractive indexes (40°C) which can be used for revealing of adulteration of a butter is shown.

Введение

Метод изучения реологических свойств вязкопластических жидкостей и суспензий по их течению по наклонной поверхности известен несколько десятилетий [1, 2]. Теоретические основы склон-реометрии (“inclined plane rheometry”) для случая течения тонкого «ручья» вязкой жидкости с постоянной толщиной слоя по длине наклонной панели представлены в серии работ Куссо [3]. В данной работе использован модифицированный вариант проведения испытаний, отличающийся малым объемом жидкости (~0,2 мл), который сопоставим с объемом нескольких капель и заключающийся в анализе либо длин траекторий протекания во времени [4, 5, 6], либо длин траекторий застывания от температуры панели [5, 6, 7], либо длин траекторий, при достижении которых скорость текущих в полукруглых канавках-направляющих панели образцов становится равной определенной фиксированной величине (напр. 1 см/мин). Простота конструкции термостатируемой наклонной панели и простота проведения самого эксперимента являются основными достоинствами капельной склон-реометрии. Ряд методик оценки физико-химических свойств жидкостей (температура застывания, температура текучести и др.), доступных капельной склон-реометрии, трудно-реализуемы в капиллярной вискозиметрии. Связано это с тем, что в процессе течения многокомпонентной жидкости по холодной наклонной панели могут проходить процессы фракционной кристаллизации, сопровождающиеся выпадением твердой фазы, что не мешает проведению измерений на склон-реометре и, что, в то же время, оказывается серьезным препятствием для капиллярной вискозиметрии, поскольку происходит забивание капилляра. Преимущества капельной склон-реометрии проявляются также в том, что часто в исследовательской практике возникают задачи, связанные с необходимостью оптимизации состава какой-либо многокомпонентной технологической жидкости, реологические свойства которой являются ее главными эксплуатационными характеристиками. Использование капельной склон-реометрии в этом случае позволяет

десять раз сократить длительность процедуры поиска оптимального состава. Кроме того, возможность регулирования температуры панели реометра и ее угла наклона, а, следовательно, и напряжения сдвига, существенно расширяет круг задач, которые могут решаться с использованием склон-реометрии. Последнее обстоятельство ставит склон-реометры в один ряд с СС-реометрами ротационного типа [8], в которых напряжение сдвига является устанавливаемым в эксперименте параметром, а не регистрируемым.

Экспериментальная часть

Измерения образцов жиров проводились на реометре Декар-022 [9], представляющем собой дюралюминиевую термостатируемую панель регулируемого наклона с 17-ю полукруглыми канавками-направляющими диаметром $\varnothing 8$ мм и длиной - 350 мм. Реометр Декар-022¹ снабжен внешней термостатируемой крышкой, которая используется лишь при работе при низких температурах. В предыдущей модели реометра Декар-021 эта крышка отсутствовала. Чистота обработки поверхности канавок-направляющих соответствует 12 классу. Расстояние между осями канавок-направляющих выбрано - 9 мм, что соответствует расстоянию между концевиками 8-канального дозатора фирмы Сайентифик Фишер, который может использоваться в ряде методик работы на этой установке, когда необходимо одновременное нанесение на панель реометра образцов жидкостей [6]. Температура панели задается термостатом или криостатом и контролируется электронными термометрами ЛТ-300 ($\pm 0,01^\circ$)(Россия) или SH-144 ($\pm 0,1^\circ\text{C}$) (Китай), размещаемыми в центральной канавке-направляющей, а также термометром, находящимся в проточной ячейке на выходе хладагента (теплоносителя) из

¹ Изг. ООО «Прикладная химия – новые технологии», г. Казань

термостатируемой рубашки панели. Точность дозирования фиксированных объемов исследуемых жидкостей дозаторами Сайентифик Фишер на канавки-направляющие панели составляет 0,5%. Вес образца, нанесенного на канавку-направляющую установки, может дополнительно контролироваться по разности весов наполненного дозатора и его веса после дозирования. При наборе в дозатор вязкой жидкости необходимо после отжатия кнопки выдержать дозатор в погруженном состоянии 3 - 5 с, аналогично поступают и при дозировании жидкости на канавку-направляющую рабочей панели реометра.

Метод аутентификации молочного жира и распознавания фальсификатов сливочного масла

Молочный жир и некоторые масла повышенной пищевой ценности часто фальсифицируют добавками дешевых жиров. Появился большой ассортимент комбинированных жиров - спрэдов. Жиры представляют собой сложную смесь три-, ди- и моноглицеридов, насыщенных и ненасыщенных жирных кислот, стеаринов, фосфолипидов и других органических веществ. Замена какого-либо ингредиента всегда влечет за собой риск изменения вкуса, аромата, текстуры, срока годности, биологической эффективности и других показателей продукта, нормируемых техническим регламентом [10].

Традиционные физико-химические показатели, используемые для оценки натуральности молочного жира и аутентичности сорта масла, трудоемки и продолжительны по времени. Фальсификация жировой фазы масла жирами немолочного происхождения устанавливается по ГОСТ Р 52253-2004 (ГОСТ Р 51471) с использованием газохроматографических методов. Сущность метода состоит в выделении метиловых эфиров жирных кислот, измерении их массовой доли, расчете соотношений массовых долей метиловых эфиров жирных кислот и сравнении полученных соотношений с аналогичными показателями для молочного жира. Определение жирно-кислотного состава продукции является эффективным методом выявления фальсификации.

В настоящее время в научных исследованиях получают распространение термические методы анализа жиров, в частности дифференциальный термический анализ [11]. Перспективность внедрения данных методов связана с недорогим аппаратным оформлением, простотой подготовки пробы и проведения анализа, наглядностью получаемых результатов, отсутствием необходимости в высококвалифицированном персонале. Одним из таких методов может стать контроль качества молочного жира по текучести образцов на термостатируемой наклонной поверхности.

Как известно, основным компонентом, используемым для замещения молочного жира в молочной продукции, является пальмовое масло. Оно обладает более высокой температурой застывания $t_{\text{ЗАСТ}} = 31 - 41^\circ\text{C}$ по сравнению с молочным жиром $t_{\text{ЗАСТ}} = 15 - 25^\circ\text{C}$, более высоким показателем преломления при 40°C $n_D^{40} = 1,459$ по сравнению с молочным жиром $n_D^{40} = 1,4551$. Поскольку каждый жир характеризуется своим (иногда как молочный жир двухмодальным) молекулярно-массовым распределением триглицеридов, то процессы застывания и плавления никогда не проис-

ходят одновременно при одной температуре, а протекают в широком интервале температур от -40 до $+40^\circ\text{C}$ [10].

Для выделения жировой фазы из масел и спрэдов образец помещают в термостат с температурой $50-60^\circ\text{C}$. После того, как образец расплавится и плазма осядет на дно, жир отделяют и фильтруют через бумажный складчатый фильтр в том же термостате.

Для поиска оптимальных условий проведения эксперимента по идентификации молочного жира методом капельной склон-реометрии, т.е. для поиска условий, при которых разница в поллитерах течения молочного жира и жировой фазы спрэдов была бы максимальной, были сняты кривые течения жиров в интервале температур $18 - 30^\circ\text{C}$.

Для всех образцов жировой фазы исследованных масел, приобретенных в розничной сети, было определено число Рейхерта-Мейссля, являющееся ключевым параметром в аутентификации молочного жира, поскольку оно не имеет перекрытия с аналогичным параметром других жиров, будь то растительного или животного происхождения. Сущность метода оценки числа Рейхерта-Мейссля состоит в определении количества $0,1$ н раствора щелочи, пошедшего на нейтрализацию летучих растворимых в воде низкомолекулярных жирных кислот - масляной и капроновой, содержащихся в 5 г жира после его омыления. Общепринятый интервал вариации числа Рейхерта-Мейссля натурального молочного жира равен $RM = 20 \div 35$, мг КОН [10].

Ранее для описания кинетики течения ньютоновских и неньютоновских жидкостей нами использовалась мультипликативная функция вида:

$$L = A\tau^B, \quad (1)$$

где L - длина траектории протекания, см, τ - время течения, с; A, B - коэффициенты модели, определяемые статистической обработкой набора экспериментальных пар данных $L_i - \tau_i$ в каком-либо статистическом пакете (Statistica, Statgraphics Centurion, Statgraphics Plus 5 и др.).

Соотношение (1) может быть линеаризовано:

$$\ln L = \ln A + B \ln \tau. \quad (2)$$

Располагая экспериментальными данными по течению образца можно использовать несколько альтернативных показателей его текучести:

- произведение коэффициентов $A \cdot B$, вытекающее из численной оценки производной dL/dt (ур. (1)), т.е. гипотетической скорости течения образца через 1 с после дозирования его на панель [5, 6];
- длина траектории протекания за заданный фиксированный промежуток времени;
- время протекания образцом траектории заданной длины;
- длина траектории, при которой скорость течения образца снижается до заданного значения.

Хотя уравнения (1) и (2) хорошо описывают экспериментальные данные по течению вязких ньютоновских жидкостей при $\tau > 30$ с, они неработоспособны при временах, близких к нулю, когда ско-

рость течения образца реально должна быть равна 0, а не бесконечности.

Эксперименты по течению жиров показывают, что кинетика их течения даже при $\tau > 30$ с не подчиняется зависимостям (1) и (2). Это обстоятельство может быть связано с ярко выраженными процессами фракционной кристаллизации жиров, когда температура панели реометра близка к температуре их застывания [12]. Вариантами уравнений, улучшающими описание течения жиров, оказались уравнения (3), которое отличается от (2) дополненным линейным по времени вкладом, и (6), отличающееся от (1) наличием в знаменателе квадратного трехчлена:

$$\ln L = \ln A + B \ln \tau + C \tau, \quad (3)$$

Уравнение (3) потенцированием приводится к виду:

$$L = \exp(\ln A + B \ln \tau + C \tau) \quad (4).$$

Дифференцируя (4) по времени τ , получаем уравнение для оценки скорости течения образца в произвольный момент в пределах изученного временного интервала течения.

$$v(\tau) = \frac{dL}{d\tau} = \left(\frac{B}{\tau} + C\right) \exp(\ln A + B \ln \tau + C \tau) \quad (5)$$

Второй вариант уравнения, аппроксимирующего длину траектории течения, имеет вид (6):

$$L = A\tau^B / (\tau^2 + C\tau + D) \quad (6)$$

На основе (6) получено уравнение для оценки скорости течения в произвольный момент времени (также внутри временного интервала проведения эксперимента):

$$v(\tau) = \frac{AB\tau^B}{\tau^2 + C\tau + D} - \frac{A\tau^B(C + 2\tau)}{(\tau^2 + C\tau + D)^2} \quad (7)$$

В качестве критерия текучести жировой фазы масел нами была принята длина траектории протекания, при которой ее изменение за 30 сек (промежуток между двумя последовательными измерениями) становится меньше 0,5 см, что соответствует скорости течения образца $v(\tau) \leq 1$ см/мин = 0,0166(6) см/с. Этот момент по τ и L может быть зафиксирован непосредственно в процессе измерения либо после описания эксперимента по соотношениям (4) и (5) или (6) и (7) и решения уравнений (5) или (7) относительно τ , приравняв их величине 0,016(6) см/с.

В интервале температур 18-30°C были получены зависимости L от τ для различных образцов сливочных масел и спрэдов, подобные приведенной на рис. 2. Условия испытаний были следующими: объем образца жира $V=0,2$ мл, угол наклона панели $\alpha = 30^\circ$, температура предварительного подогрева жира $t_{\text{пп}} = 35^\circ\text{C}$. Для каждой из полученных зависимостей были определены длины траекторий L_v по критерию $v(\tau) = 0,0166(6)$ см/с. Результаты определения L_v , получаемые с использованием уравнений (5) и (7), различаются не более чем на 0,5 см. Зависимость L_v от температуры панели показана на рис. 1.

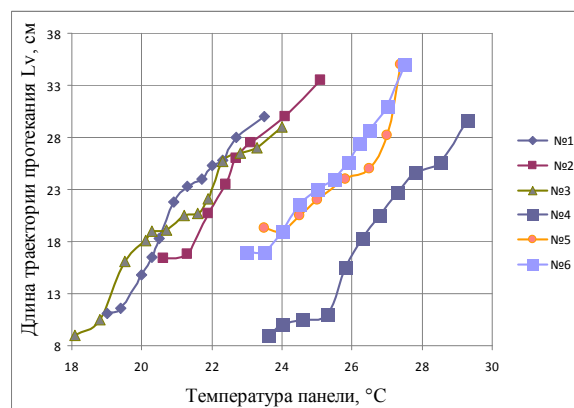


Рис. 1 - Политермы траекторий протекания триглицеридов (прозрачная фаза) сливочного масла (слева – обр. 1, 2 и 3) и спрэдов (в центре и справа – образцы 4, 5 и 6) до снижения скорости течения $v(\tau) = 1$ см/мин (0,0166(6) см/с). Угол наклона панели $\alpha = 30^\circ$, объем дозирования $V=0,2$ мл, температура предварительного подогрева образца $t_{\text{пп}} = 35^\circ\text{C}$

Из рис. 1 была установлена оптимальная температура панели, при которой разница в длинах траекторий протекания молочного жира и жировой фазы спрэдов до достижения скорости течения 1 см/мин максимальна. Эта температура составила $t=24^\circ\text{C}$. При этой температуре длины траекторий молочного жира и спрэдов, определенные по v -критерию, находятся в пределах панели. Протекание при 24°C на 9 – 19 см характеризует спрэды с числом Рейхерта-Мейссля менее 15, протекание на 27 – 31 см – молочный жир с числом Рейхерта-Мейссля 20-30.

Из рис. 2 можно видеть, что между числом Рейхерта-Мейссля, являющимся главным критерием аутентичности исследуемого жира молочному, и длиной протекания L_v при 24°C существует хорошая корреляционная связь.

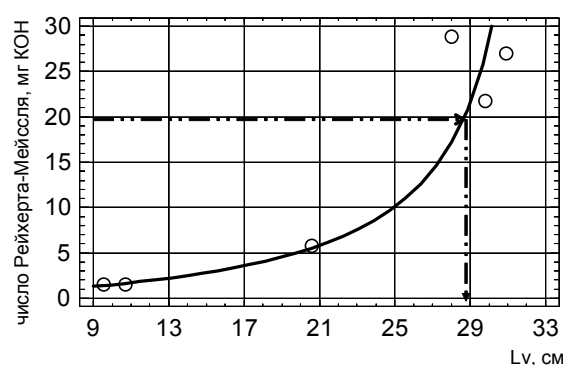


Рис. 2 - Корреляционная связь чисел Рейхерта-Мейссля образцов жира и длин траекторий (L_v) их протекания на установке Декар до снижения скорости течения v до 1 см/мин (=0,016(6) см/с)

Упрощенный вариант метода капельной склон-реометрии может быть реализован на стеклянном холодильнике для перегонки жидкостей, диаметр внутренней трубки которого, по аналогии с Декар-021 и -022, можно изготовить равным $\varnothing 8,0$ мм, а длину 35 см. Подключив водяную рубашку такого «реометра» к термостату или криостату, по-

является возможность проведения измерений при различных температурах и углах наклона. При этом основные закономерности течения сохраняются, меняются лишь численные величины коэффициентов. Для использования холодильника в качестве реометра необходима градуировка по жидкостям с известной вязкостью. Рекомендуемый объем образца 0,2 мл. Угол наклона внутренней трубки реометра к горизонту может контролироваться уклономером или в простейшем варианте по дополнительному углу, определяемому отвесом. В качестве стандарта кондиционного молочного жира может быть использован жир, выделенный из деревенского сливочного масла.

Следующая часть исследований жиров была посвящена рефрактометрии. Измерения показателей преломления жиров n_D^{40} проводились на масляном рефрактометре (Карл-Цейсс-Йена). На рис. 3 показана связь основного критерия аутентичности молочного жира – числа Рейхерта-Мейссля с показателем преломления n_D^{40} .

Прямая на рис. 3 проведена через точку пальмового масла [10] - квадрат \square в нижнем овале и через плотную группу образцов молочных жиров, кондиционных по Рейхерту-Мейсслю, – квадраты \square в верхнем овале [13]. Из рис. 5 можно также видеть, что границей показателя преломления, разделяющей натуральный молочный жир и жировую фазу спрэдов, является величина $n_D^{40}=1,4562$. Уравнение прямой линии, показанной на рис. 5, имеет вид:

$$RM=10396,1 - 7125,42 \cdot n_D^{40} \quad (n=9, r=0,998, s=0,45). \quad (8)$$

Значками «x» показаны точки, соответствующие образцам сливочного масла и спрэдов, приобретенных в розничной сети г. Казани в 2011-12 гг.

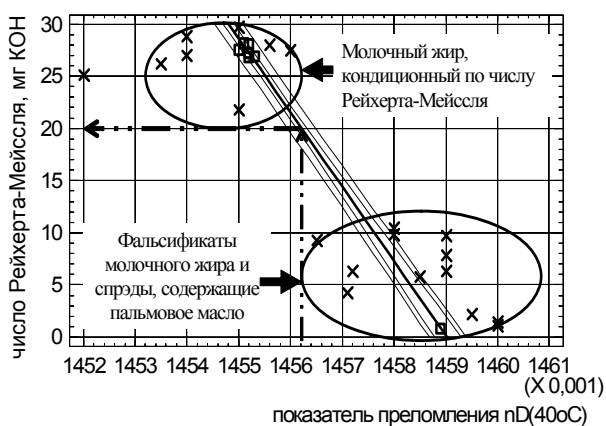


Рис. 3 - Распределение образцов жиров сливочного масла и спрэдов в координатах «показатель преломления n_D^{40} – число Рейхерта-Мейссля»

На рис. 4 показано распределение кондиционных молочных жиров по показателям преломления (использованы табличные данные работы [13]).

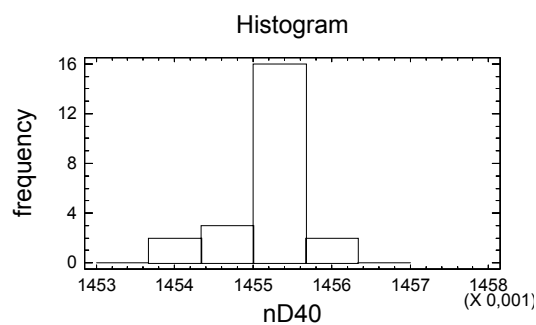


Рис. 4 - Распределение образцов кондиционного по Рейхерту-Мейсслю молочного жира по показателям преломления n_D^{40}

По этой гистограмме также можно судить, в какой мере исследуемый жир по показателю преломления близок или далек от истинного молочного жира.

Заключение

Предложены уравнения для длин траекторий протекания вязких жидкостей по направляющим наклонной термостатируемой панели во времени. Установлена граница длин траекторий протекания на реометре Депар кондиционных по Рейхерту-Мейсслю молочных жиров. Показана связь чисел Рейхерта-Мейссля с легко определяемым лабораторно показателем преломления жиров при 40°C, что позволяет использовать рефрактометрию в качестве экспресс-метода выявления спрэдов и фальсификатов сливочного масла.

Литература

1. C.S. Yih, *Phys. Fluids*, **6**, 3, 321-334 (1963)
2. P. Coussot, Q.N. Nguyen, H.T. Huynh, D. Bonn, *J.Rheol.* **46**, 3, 573-589 (2002)
3. P. Coussot, S. Boyer, *Rheol. Acta*, **34**, 534-543 (1995)
4. В.Ф. Николаев *Экспресс-методы тестирования композиционных продуктов нефтепромышленной химии и моторных топлив*. Изд. КНИТУ, Казань, 2012. 124 с.
5. А. В. Егоров, М. А. Васин, В. Ф. Николаев, *Вестн. Казанск. технол. ун-та*. 11. 85-87(2011)
6. В.Ф. Николаев, А.В. Егоров, М.А.Васин, И.В. Николаев, *Заводск. лабор. Диагн. мат.*, **78**, 10, 31-35 (2012)
7. V.F. Nikolaev, A.V. Egorov, I.V. Nikolaev, R.B. Sultanova, *Petrol. Sci. Technol.*, **31**, 3, 276-283 (2013)
8. Г. Шрамм *Основы практической реологии и реометрии*. КолосС, Москва, 2003. 332 с.
9. Пат. РФ 101193 (2011).
10. О.Б. Рудаков. *Технохимический контроль жиров и жирозаменителей*. Изд-во «Лань», СПб, 2011. 576 с.
11. К.К. Полянский, С.А. Снегирев, О.Б. Рудаков. *Дифференциальный термический анализ пищевых жиров*. ДеЛи принт, Москва, 2004. 85 с.
12. Н.И. Гельперин, Г.А. Носов. *Основы техники фракционной кристаллизации*. Химия, Москва, 1986. 304 с.
13. *Wisconsin Dairy and Food Commission / Quarterly bulletin*. No. 3, 31-36 (1903)

© В. Ф. Николаев – д-р хим. наук, ст. науч. сотр. лаб. химии и геохимии нефти, Институт органической и физической химии им А.Е. Арбузова КазНЦ РАН, проф. каф. технологии основного органического и нефтехимического синтеза КНИТУ, nikolaev@iorg.ru, А. В. Яшина – магистр каф. ТООНС КНИТУ; Р. Б. Султанова – к.х.н., доцент той же кафедры.