

УДК 535.421/ 544.77.023.5/ 664:665.1

Н.М. ЗАЩЕПКИНА, М.О. МАРКІН, В.В. ТАРАНОВ, О.А. НАКОНЕЧНИЙ
Національний технічний університет України
"Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського"

СУЧАСНІ МЕТОДИ ЕКСПЕРТИЗИ СОНЯШНИКОВОЇ ОЛІЇ В ТЕХНОЛОГІЧНОМУ ПРОЦЕСІ ВІНТЕРИЗАЦІЇ

Метою даного дослідження є аналіз існуючих методів та засобів контролю розмірних фракцій воскоподібних сполук соняшникової олії в технологічному процесі вінтеризації з застосуванням методики дифракційної фотометрії. Метод лазерної дифракції, або відхилення випромінювання під малим кутом (Low Angle Laser Light Scattering – LALLS), використовується для визначення розподілу частинок за розміром та заснований на аналізі профілю розсіювання світла, що виникає при освітленні частки лазерним опроміненням. У методі лазерної дифракції (Particle size analysis, PSD – Laser diffraction methods) використовується апроксимація Фраунгофера, а також обернене розсіювання світла. Даний метод є фармакопейним (USP24, EP 6.0).

Ключові слова: вінтеризація, соняшникова олія, воски, воскоподібні сполуки, виморожування, малокутове розсіювання світла, метод LALLS, дифракція Фраунгофера, теорія Мі, рівняння Фредгольма.

Н.М. ЗАЩЕПКИНА, М.А. МАРКИН, В.В. ТАРАНОВ, А.А. НАКОНЕЧНИЙ
Національний технічний університет України
"Киевский политехнический институт имени Игоря Сикорского"

СОВРЕМЕННЫЕ МЕТОДЫ ЭКСПЕРТИЗЫ ПОДСОЛНЕЧНОГО МАСЛА В ТЕХНОЛОГИЧЕСКОМ ПРОЦЕССЕ ВИНТЕРИЗАЦИИ

Целью данного исследования является анализ существующих методов и средств контроля размерных фракций воскоподобных соединений подсолнечного масла в технологическом процессе винтеризации с применением методики дифракционной фотометрии. Метод лазерной дифракции, или отклонения излучения под малым углом (Low Angle Laser Light Scattering – LALLS), используется для определения распределения частиц по размеру и основан на анализе профиля рассеяния света возникающего при освещении частицы лазерным излучением. В методе лазерной дифракции (Particle size analysis, PSD – Laser diffraction methods) используется аппроксимация Фраунгофера, а также обратное рассеяние света. Данный метод является фармакопейным (USP24, EP 6.0).

Ключевые слова: винтеризация, подсолнечное масло, воски, воскообразные соединения, вымораживание, малоугловое рассеяние света, метод LALLS, дифракция Фраунгофера, теория Ми, уравнения Фредгольма.

N.M. ZASHCHERKINA, M.O. MARKIN, V.V. TARANOV, O.A. NAKONECHNYI
National technical university of Ukraine
"Igor Sikorsky Kyiv polytechnic institute"

MODERN TECHNIQUES OF SUNFLOWER OIL EXPERTISE IN THE TECHNOLOGICAL PROCESS OF WINTERIZATION

The purpose of this study is to controls for the inclusion of waxes in sunflower oil and to develop a method for controlling the size fractions of waxy compounds in sunflower oil in

the process of vintization using the method of diffraction photometry. In most cases, the residual content of waxy substances in the process of vitration is determined by the subjective method, analyzing the transparency of the product. Quantitative analysis of the content of phospholipids by gravimetric method, that is, the method of "wet chemistry", is carried out only at the beginning and at the end of the periods specified in the technological map that regulates the process of freezing.

The method of laser diffraction or Low Angle Laser Light Scattering (LALLS) is used to determine the size distribution of particles, and is based on the analysis of the light scattering profile that occurs when illuminating the particle by laser irradiation. To obtain data on the size spectra, concentration, specific surface area of particles of the dispersed phase, we use the solution of the inverse problem of constructing dimensional spectra based on the scattering indicatrix. Since for a sufficiently large particle the deviation of light occurs mainly due to diffraction, the Fraunhofer theory of particle size measurement can be used up to the micron range.

The proposed methodology has qualitative advantages in speed and automation of measurements while preserving the accuracy and reliability of the standard results in the field of techniques of relative gravimetry or gas chromatography with preliminary purification of oil per column. In the framework of the research the model of the measuring instrument was tested, the mathematical model and method of application of the optical measuring device of small-angle light scattering (by the LALLS method) in the diffraction photometry of the fine-particle spectra of the fine particles were confirmed, and its economic practicality and efficiency were proved. The method and instrumental measuring instrument described in this study allows the method of express diagnosis in real-time mode or with discrete intervals close to it to conduct absolute and relative measurements of granulometric indices of fine particles of waxy nature in sunflower oil.

Keywords: vintization, sunflower oil, waxes, waxy freezing compounds, low angle laser light scattering, LALLS method, Fraunhofer diffraction, Mi theory, Fredholm equation.

Постановка проблеми

Рослинні олії та продукти на їх основі є незамінними компонентами харчування, які забезпечують необхідний рівень енергетичної та фізіологічної цінності нормального добового раціону людини. При виробництві рослинної олії важливу роль відіграє якісний та кількісний склад кінцевого, готового до споживання, продукту та його відповідність чинним в Україні ДСТУ. Асортимент сортів соняшникової олії, які доступні для побутових та промислових споживачів в Україні, досить широкий, та істотно відрізняється у використанні обладнання в технологічних процесах виробництва.

Сучасні олієпереробні підприємства на різних етапах переробки використовують послідовні пресування, екстрагування олії з макухи, що залишилася після пресу. Після пресової та екстракційної обробки отриманий продукт відправляють на подальшу рафінацію та очищення олії від супутніх органічних домішок (відстоювання, центрифугування, виморожування, фільтрацію, відбілювання, дезодорацію тощо). Але в більшості випадків досягти абсолютної чистоти продукту не вдається. Так, при зберіганні, в результаті відстоювання або в умовах низьких температур олія починає мутніти з утворенням в структурі продукту зависей та "пластівців" воскової або стерінової природи. Позбавляються від цього шляхом виведення з рафінованої або дезодорованої олії воскових і високоплавких речовин виморожуванням – вінтерізацією, з отриманням олії придатної для виробництва фритюру, тобто більше очищеної й готової до реалізації як виморожена товарна олія [1].

Таким чином, в технологічному процесі вінтеризації є важливим визначення концентрації зависей воскової природи, як під час самого технологічного процесу (у динаміці), так і виміри відносних концентрацій воскових частинок готового продукту на виході технологічного процесу.

Аналіз останніх досліджень і публікацій

Якість соняшникової олії, що реалізується кінцевим споживачам в Україні, відповідно до ДСТУ 4492:2017 "Олія соняшникова. Технічні умови" [3], залежить від цілого ряду показників: запах; колірне число, мг йоду; кислотне число, мг КОН/г; пероксидне число, $\frac{1}{2}$ O ммоль/кг та ін. Визначення вказаних вище параметрів дозволяє робити комплексний висновок про якісний та кількісний склад соняшникової олії. Відповідно до ДСТУ контроль показників проводиться за стандартизованими методиками з використанням відповідних інструментальних засобів та попередньої пробопідготовки. В той же час більшість методик, що застосовуються для контролю показників якості соняшникової олії, є трудомісткими, тривалими, потребують складної та багатоступінчатої пробопідготовки та обробки результатів аналізу.

У ДСТУ 4602:2006 "Олії. Методи визначення воскоподібних речовин" наведено гравіметричний метод визначення восків (що враховує швидкість осідання воскових фракцій в термостабільному розчині) та метод, який базується на колонковій хроматографії з застосуванням суміші чистого силікагелю та силікагелю, обробленого нітратом срібла [3, 6]. Перший метод не придатний для визначення слідових концентрацій воску, а другий – вимагає значних витрат на матеріали та обладнання для приготування сорбенту. В роботі [4] запропоновано методику визначення воскоподібних речовин в рослинних оліях методом газової хроматографії з попередньою очисткою на колонці, яка заповнена силікагелем. Авторами роботи [7] описано методику визначення воску і воскоподібних сполук в соняшниковій олії невідомого складу методом високотемпературної хроматографії. Воски і воскоподібні сполуки вилучали з соняшникової олії за допомогою колонкової хроматографії. Визначали воскоподібні сполуки методом капілярної газової хроматографії з внутрішнім стандартом (гексатриоктаном), який завчасно додавали до рослинної олії. Склад підготовлених проб досліджували методом газорідинної хроматографії (ГРХ).

Проаналізувавши запропоновані методики визначення восків і воскових сполук в соняшниковій олії, можна констатувати той факт, що більшість методик є досить складними за використанням інструментального забезпечення, тривалою й складною пробопідготовкою та потребують наявності фахівців з вузькоспеціалізованими навичками та вміннями. Тому перспективним є заміна класичних фізико-хімічних методів аналізу на інструментальні прийоми, які визначають досліду концентрацію воскових сполук як функцію перетворення іншої фізичної величини, без втручання в досліджувану систему сторонніх добавок та реактивів. Таким чином, досліджувана концентрація компонентів воскової природи стає функцією калібрувальної моделі обладнання. Для реалізації відносних вимірювань концентрації сполук воскової природи в соняшниковій олії, було запропоновано метод визначення розмірних фракцій воскових частинок із використанням явища дифракції електромагнітних хвиль оптичного діапазону в паралельних променях (дифракція Фраунгофера) [9].

Традиційними шляхами вирішення проблеми удосконалення процесу вінтеризації є застосування нових конструкційних, технологічних і технічних рішень, розробка нових типів обладнання і застосування нових реагентів та ін. Це вимагає великих капітальних вкладень і значного часу. В той же час, ефективний контроль показників воскоподібних речовин в соняшниковій олії в режимі реального часу, або з часом дискретизації близьким до реального, дозволяє проводити корекцію параметрів

вже існуючого технологічного обладнання та умов проведення технологічного процесу з використанням вимірювального каналу контролю [5].

Мета дослідження

Метою дослідження є розробка методу та засобу контролю розмірних фракцій воскоподібних сполук соняшникової олії в технологічному процесі вінтеризації з застосуванням дифракційної фотометрії. Для досягнення поставленої мети було сформульовано та вирішено наступні задачі:

- огляд та характеристика існуючих в даний час хімічних, фізичних та фізико-хімічних методів визначення відносних та абсолютних концентрацій сполук воскової природи в соняшниковій олії;
- вибір методів та засобів контролю наявності включень воскової природи в соняшниковій олії шляхом вимірювання розмірних спектрів воскових частинок дисперсної фази соняшникової олії в технологічному процесі вінтеризації;
- перевірка відповідності запропонованого методу вимогам експрес-діагностики та забезпеченням достатньої чутливості, повторюваності та точності вимірів.

Викладення основного матеріалу дослідження

Воскові речовини являють собою складні суміші, до складу яких входять ефіри високомолекулярних жирних кислот і спиртів. Значна частина восків – це тверді, пружнопластичні, іноді за кімнатної температури навіть крихкі речовини. Дуже небагато восків мають за кімнатної температури рідку консистенцію. У воскову фракцію ліпідів входять також вільні жирні кислоти, спирти, стероли, вуглеводи та ін [12]. В олію воски переходять з оболонки насіння в процесі пресування або екстракції. Кількість восків в олії коливається від 0,01 до 0,3% за масою. Наявні в олії воски визначають ступінь її прозорості. Температура плавлення восків коливається в межах 32–98°C [1]. При низьких температурах воски утворюють в олії сітку з кристалів, що негативно впливає на товарний вигляд олії. Крім того, воски негативно впливають на процес полірувального фільтрування і на властивості каталізаторів при гідрогенізації [13].

Процес вилучення воскових речовин називається вінтеризацією (виморожуванням). Для вилучення воскоподібних речовин з олій, зазвичай, користуються низькотемпературною кристалізацією (рис. 1). Технологія виведення воскових речовин виморожуванням полягає в повільному охолодженні олій, витримці їх при низькій температурі та наступному відділенні осаду фільтруванням [2].

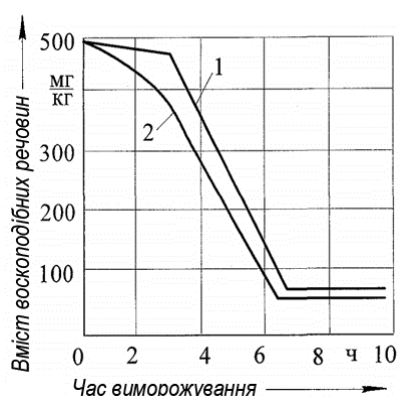


Рис. 1. Кінетика виведення воскових речовин з соняшникової олії: 1 – за традиційною технологією; 2 – технологія із порошковими добавками при виморожуванні.

Для інтенсифікації відділення воскових речовин в процесі виморожування соняшникової олії часто використовують допоміжні фільтрувальні порошки, що

поліпшують дренажні властивості осаду (кизельгур, фільтрперліт та ін.). Їх зазвичай наносять на поверхню фільтрувальних перегородок кріоколонок, що дозволяє пришвидшити процес виморожування.

Розчинність восків в соняшниковій олії залежить від температури. Час експозиції в цьому випадку проводиться протягом декількох годин (рис. 1), причому в перші дві години відбувається утворення «зародків» воскових кристалів, а в наступні години їх зростання і агломерація. Залежність швидкості утворення воскових включень від температури процесу показана на рис. 1 [10].

В якості високоплавких добавок використовуються тристеарин, трипальмітин, стеаропальмітин із температурою плавлення 50–70°C. Ці гліцериди вводять в соняшкову олію нагріту до температури 70–100°C в кількості 0,1–0,5% по масі, потім суміш охолоджують до 12–20°C і розділяють фільтрацією. Така обробка дозволяє збільшити ступінь очищення олії від воскоподібних речовин [11]. Ефіри жирних кислот С₆–С₃₀, сахарози, гліцерину, сорбіту, пропіленгліколю та інших речовин вводять в олію в розплавленому вигляді перед виморожуванням в кількості 0,01–1,0% по масі. Введення цих синтетичних поверхнево активних речовин (ПАР) дозволяє полегшити процес фільтрації вимороженої соняшникової олії [6].

Таким чином, процеси виморожування олій залишаються складними, незважаючи на численні розробки щодо їх вдосконалення. Це як і раніше вимагає великих фільтруючих поверхонь для відділення вимороженої осаду, що призводить до значних втрат олії і пов'язані з трудомісткими роботами очищення фільтрів. До того ж, відділені при низькотемпературній кристалізації воскові осади містять значну кількість нейтрального жиру (64-65%) [7], що призводить до значних втрат олії з видаленим восковим осадом. Крім того, в процесі виморожування відбуваються деякі втрати фізіологічно цінних речовин, що знижує харчову цінність олій.

У виробничому процесу багатьох олієпереробних підприємств контроль якості олії на етапі виморожування проводиться згідно технологічних карт, в яких вказано час, відведений на проведення цього процесу, з суворим дотриманням температури, швидкості фільтрації та внесення допоміжних каталізаторів органічної або неорганічної природи. Орієнтовну динаміку змін вмісту залишкових включень воскової природи на окремих етапах процесу виморожування зображено на рис. 2 (табл. 1).

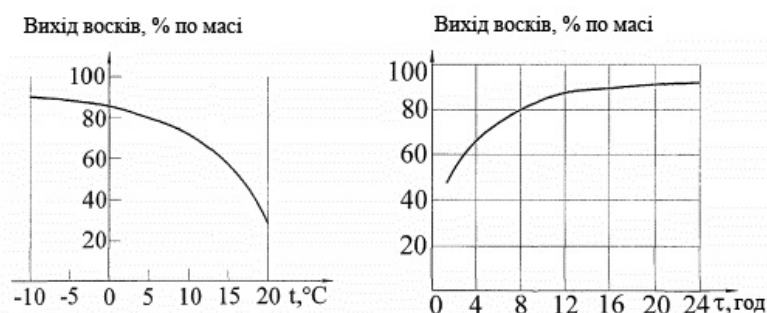


Рис. 2. Зміна інтенсивності виходу включень воскової природи в соняшниковій олії при низькотемпературній кристалізації в залежності від температури (а) та вплив тривалості експозиції на вихід воскових компонентів за масою, у % (б) [10].

У більшості випадків, залишковий вміст воскоподібних речовин у процесі вінтиризації визначають суб'єктивним методом, аналізуючи прозорість продукту та відсутність в ньому воскової «сітки» або помутніння, причому кількісний аналіз вмісту фосфоліпідів проводять титруванням, тобто методом «микрої хімії», або лише на початку та в кінці періодів, вказаних в технологічній карті, що регламентує процес

виморожування, або через відносно значні проміжки часу (2-3 години), орієнтуючись при цьому в першу чергу на суб'єктивний аналіз показників прозорості та структури проб соняшникової олії.

Таблиця 1

Кінетика утворення кристалів та агрегацій восків
при вказаному часі експозиції [4]

Час експозиції, год.	Залишковий вміст восків, мг/кг	Час експозиції, год.	Залишковий вміст восків, мг/кг
1	485	6	160
2	475	7	120
3	420	8	80
4	195	9	75
5	210	10	65

Тому, є доцільною розробка методики та інструментального забезпечення контролю вмісту включень воскової природи в соняшниковій олії протягом усього процесу вінтеризації, з можливістю експрес-метрії через довільні, дискретно малі проміжки часу. Це дозволяє визначити масові та розмірні показники даних компонентів і вирахувати їх абсолютні та відносні концентрації в зразках, використовуючи об'єктивні інструментальні методи та засоби, що дозволяє виключити помилку оператора та заощадити матеріальні ресурси і час, який необхідний для проведення даних вимірювань. Також, у випадку застосування комплексних автоматизованих інформаційно-вимірювальних систем, що містять засоби об'єктивного контролю, є можливими розробка та впровадження технологічних карт для швидкого визначення масового вмісту воскоподібних речовин в соняшниковій олії окремих сортів, що дозволить автоматизувати процес аналізу та надасть можливість проводити вимірювання користувачам без спеціальної технічної підготовки, що є економічно доцільним.

Для визначення розмірних фракцій частинок воскових кристалів в розчині соняшникової олії було застосовано портативний оптичний експрес-аналізатор авторської розробки, що використовує метод малокутового розсіювання світла. Даний метод заснований на дифракції лазерного випромінювання частинками малого розміру, що відхиляють промінь світла на великий кут, тоді як частки великого розміру відхиляють його на малий кут. Розсіяне випромінювання реєструвалося під кутом 45° до нормалі збуджуючого випромінювання. Такий кут розсіювання обирався з метою мінімізації помилок у показаннях лічильників. Рахункова концентрація розраховувалася як кількість імпульсів (подій) n при проходженні частинок в робочому обсязі за певний період часу T .

У методі лазерної дифракції (*Particle size analysis, PSA – Laser diffraction methods*) використовується апроксимація Фраунгофера, а також обернене розсіювання світла. В останніх розробках застосовується повна теорія Мі (*Mie Scattering*), яка вирішує рівняння взаємодії світла з речовиною [9]. Застосування цієї теорії дозволяє отримати більш точні результати в великому розмірному діапазоні. На противагу апроксимації Фраунгофера, теорія Мі оперує об'ємом частинок, а не прогнозує проекційну область розсіювання. В цьому випадку необхідно знати або припускати величину показників заломлення досліджуваних матеріалів та середовища.

Лазерна дифракція є методом, який часто використовується для визначення характеристик гранулометричного складу досліджуваних систем в рідкій або газоподібній фазі. Інформація про частинки збирається шляхом оцінки розсіяного

світла. Якщо частинки розподілені випадковим чином і їхня оптична щільність є достатньо малою, тоді розсіяна інтенсивність $I(d)$, при куті розсіювання h , є некогерентною суперпозицією картини розсіювання B всіх N частинок ($n = 1 \dots N$) в межах об'єму вимірювання. В даному випадку отримана картина є приблизною для реальних фізичних систем через взаємну взаємодію, яка викликана багаторазовим розсіюванням променів від частинок та наявністю шуму, який викликаний електронним вимірювальним засобом [14].

Таким чином, до моделі системи, тобто до значень інтенсивностей розсіяних потоків випромінювання, буде додано шум, що включає невідомі фізичні параметри вимірювальної системи. Кутову роздільну здатність вимірювача в поєднанні із кількістю різних точок вимірювання потрібно знати для визначення правильного розподілу частинок за розміром (*particle size distribution – PSD*).

На рис. 3 наведена функціональна схема методу реєстрації дифракційної картини досліджуваного рідкого середовища, яке містить включення дрібнодисперсних частинок воскової природи, та загальна структурна схема приладу. В основу методу покладена реєстрація кута розсіювання випромінювання на вимірюване середовище та контроль інтенсивності. Наявність будь-яких інших з'єднань, які відмінні від тих, що були присутні в фоновому середовищі, яке зберігається в пам'яті комп'ютера, призводить до іншої картини розсіювання.

Метод, який заснований на дифракції лазерного випромінювання, дозволяє контролювати флуктуації діелектричної проникності середовища, використовуючи різницеві методи аналізу зображення [8]. Для отримання даних про розмірні спектри, концентрацію, питому площу поверхні частинок дисперсної фази (суспензії, пил, емульсії або аерозолі) використовується розв'язання оберненої задачі побудови розмірних спектрів на основі індикатриси розсіювання.

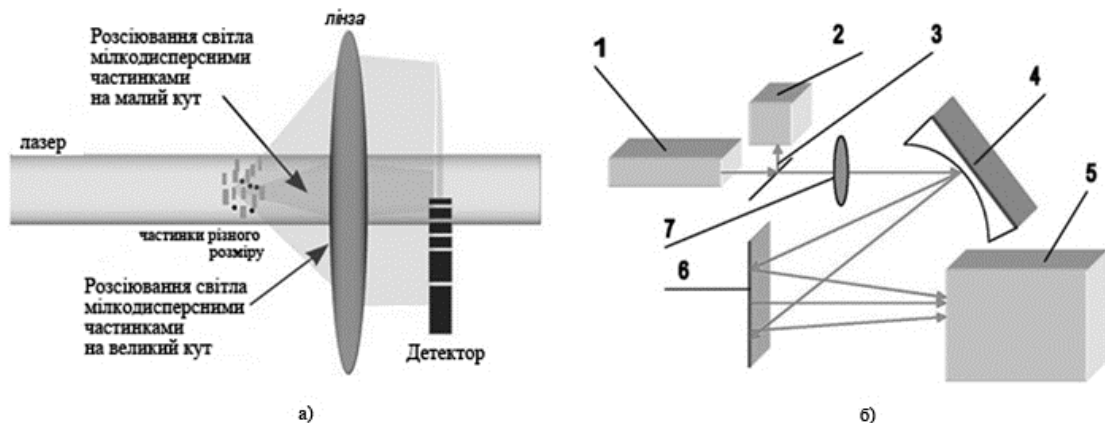


Рис. 3. Схема реєстрації дрібнодисперсних частинок в рідкій фазі методом малокутового розсіювання (а) та структурна схема макету лазерного дифракційного вимірювача (б): 1 – лазер; 2 – фотодіод; 3 – дільник лазерного пучка; 4 – дзеркало; 5 – мультиелементний сенсор; 6 – екран; 7 – середовище розсіювання світла.

Оскільки для досить великих часток відхилення світла відбувається переважно за рахунок дифракції, тому теорію Фраунгофера для вимірювання розміру часток можна використовувати до мікронного діапазону. Велика перевага теорії Фраунгофера полягає в тому, що не потрібні знання оптичних властивостей досліджуваних зразків.

Частинки призводять до розсіювання світла у всіх напрямках, але, використовуючи лінзу з перетворенням Фур'є, можна концентрувати світло, яке було розсіяне в тому ж кутовому напрямку, як показано на рис. 4, б. Колімований лазерний

промінь створює кутові зміни інтенсивності в далекому полі, як показано на рис. 4, а. Кожен з датчиків має полярний кут зміщення φ_1 та φ_2 , та кут розсіювання θ [15].

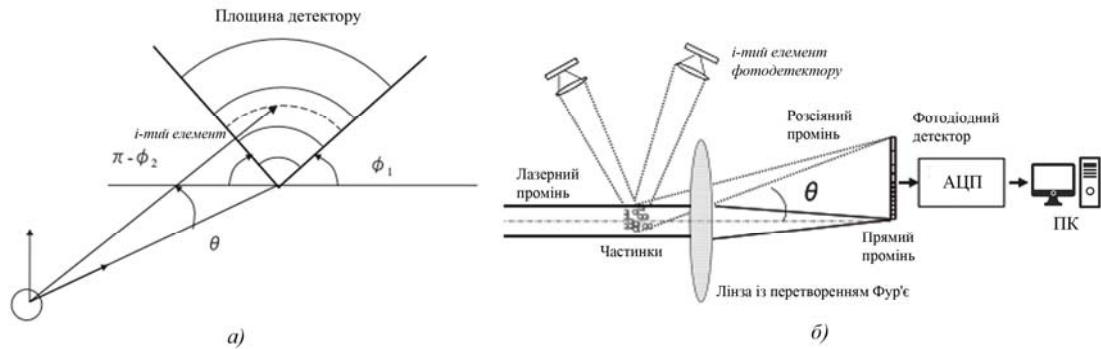


Рис. 4. Геометрія зони ресстрації фододіодного детектору (лінійки) для методу *LALLS* (а) та схематичне розташування фотодіодних елементів в площині ресстрації вимірювача (б).

Форма багатоеlementного фотодіодного детектору має концентричну кільцеву структуру, оскільки форма частинок вважається сферичною, що розраховується за теорією Мі. Кожен елемент має кінцеву розмірність, що охоплює кутовий діапазон $\Delta\theta$ та $\Delta\varphi$. Значення $\Delta\theta$ та $\Delta\varphi$ залежить від радіального розташування *i*-го елемента фотодетектору. Повну інтенсивність розсіювання, виявлену при середніх кутах розсіювання θ та φ від частинок в обсязі розсіювання на одиницю площі детектору, можна виразити інтегральним рівнянням Фредгольма першого роду за формулою (1):

$$g(\theta, \varphi, D) = \int_{D_{\min}}^{D_{\max}} K(\theta, \varphi, D) f(D) dD. \quad (1)$$

У даному виразі $K(\theta, \varphi, D)$ називається функцією ядра, що є інтенсивністю одиничного розсіювання обсягу випромінювання від частки діаметра D , виявленої площею одиничного елемента детектора під кутами θ та φ . У практичних дослідженнях вираз (1) можна представити у вигляді дискретного матричного формату (2) для визначення розподілу розмірів частинок за функцією $f(D_j)$:

$$g_i = \sum_{j=1}^m K_i(D_j) f_i(D_j) \Delta D_j, \quad (2)$$

де g_i – вихід *i*-го елемента фотодіодного детектора;

i – кількість елементів детектора;

$K_i(D_j)$ – функція ядра *i*-го розсіювання інтенсивності;

D_j – типовий розмір частинок певної фракції;

j – кількість рядів певного діаметра;

$f(D_j)$ – частота розподілу частинок за розміром при D_j на основі обсягу;

ΔD_j – інтервал між розподілами частинок за розмірами;

m – кількість рядів частинок певного розміру.

Логарифмічні розподіли з різними стандартними відхиленнями використовуються для визначення гранулометричного складу досліджуваної системи. При цьому значення, яке ми можемо отримати експериментально, є лише сигналом на виході детектора, тому є необхідність провести обернені перетворення для визначення розподілу розміру частинок за розмірними фракціями із експериментально отриманої згортки сигналу на виході детектора.

Для цього у методі *LALLS* використовується алгоритм звичайного методу отримання розподілів за розмірами частинок. Загальноприйнятий метод отримують шляхом мінімізації рівнянь (3) та (4) із використанням алгоритму найменших квадратів [14–15], причому, обмеження полягає в тому, що розподіл представлений тільки невід’ємними числами. У результаті можна отримати гладку функцію, яка відповідає нульовим значенням на кінцях вибраного діапазону розмірів частинок в досліджуваній дисперсній фазі:

$$J = (Kf - g)^T (Kf - g) + \gamma fHf; \quad (3)$$

$$\frac{\partial J}{\partial f} = 0; \quad (4)$$

$$f = (K^T K + \gamma H)^{-1} K^T g; \quad (5)$$

де верхній індекс T позначає транспозицію, γ – параметр регуляції, який визначає ступінь згладжування, а H містить інструкції згладжування.

Отже, таким чином можна ефективно зв’язати елементи J за їхніми відмінностями другого порядку або іншими обмеженнями, фільтруючи як експериментальні, так і апроксимаційні помилки. Застосувавши метод невизначених множників Лагранжа [8, 15], отримаємо набір рівнянь для визначення гранулометричного складу досліджуваної рідкої або газоподібної фази. Квадрат залишку R^2 вимірюваних частинок обчислюють за формулою (6):

$$R^2 = \sum_{i=1}^n \left(g_i - \sum_{j=1}^m [K_i(D_j) f(D_j)] \right)^2. \quad (6)$$

Застосування методу малокутового розсіювання світла у вимірювальному обладнанні, що містить в якості методичних основ теорію Фраунгофера та повну теорію Мі, дозволяє аналізувати розмірні спектри та розподіл частинок в досліджуваній системі коефіцієнт розсіювання основної фази якої невідомий Розглянутий метод є фармакопейним (*USP24, EPh 6.0*) і використовується для визначення гранулометричного складу фармацевтичних лікарських форм у вигляді суспензій, гелів, золів, тобто речовин що містять мілкодисперсні частки в дисперсній фазі.

Застосування розглянутої вище методики в контролі розмірних включень органічної природи у неполярних розчинниках показує достовірні результати при вимірюванні дрібнодисперсних включень воскової та стерінової природи соняшникової олії що пройшла попередні процеси відстоювання та центрифугування, внаслідок чого з олійної дисперсної фази було попередньо видалено крупнодисперсні механічні розмірні фракції.

Для проведення перших дослідів було застосовано зразки олії соняшникової прямого віджиму відомого українського виробника. Зразки, у кількості 12 герметичних термостатованих ємностей об’ємом 50 мл., були надані колективу кафедри наукових аналітичних і екологічних приладів і систем (НАЕПС) Національного технічного університету України в рамках договору про співпрацю. Отримана в якості зразків соняшникова олія прямого віджиму знаходилася в колонці для відстоювання протягом 72 годин. Відстоюана олія була піддана центрифугуванню на барабанному сепараторі для відділення мікрочастинок лузги соняшникового насіння, стороннього сміття та інших макродисперсних включень, які досить добре сепаруються центрифугування та гравіметричними методами.

Наступним етапом було проведення процесу вінтеризації зразків згідно технологічних карт виробника. Для цього були рандомізовано вибрано 8 ємностей із відстояною соняшниковою олією. Із кожної ємності було відібрано 10 зразків олії об'ємом 4 мл та поміщено в термостат. Олія, яка залишилася, зберігалася при кімнатній температурі та склала контрольну групу зразків. Було проведено порівняльні виміри розмірних спектрів часток воскової природи зразків олії у кількості 40 одиниць об'ємом 4 мл, на які не спричинявся вплив низькими або пониженими температурами.

Добре видно (рис. 5), що у дисперсній фазі знаходяться найбільш численні 3 групи частинок воскової природи (y % за масою) розмірних діапазонів із діаметром (D) відповідно 14 ± 1 , 5 ± 1 та $0,1-1,0$ мкм.

У подальших вимірюваннях, в метрологічно повірений термостат було поміщено 80 зразків соняшникової олії, з яких 40 зразків знаходилися в термостаті протягом 8 годин, та 40 зразків – протягом 16 годин. Початкова температура термостату складала 25°C . Програмними засобами було задано зниження температури в термостаті 1°C за кожні 3 хвилини з наступної стабілізацією температури на рівні 5°C , при якій проби знаходилися протягом, відповідно, 7 год та 15 год. Серія з перших 40 проб була вилучена з термостату та поміщена при кімнатній температурі ($t=25^\circ\text{C}$). Через 3 години були проведені вимірювання розмірних фракцій воскових компонентів у першій партії зразків вимороженої соняшникової олії. Вони показали майже 2-кратне зменшення частинок воскової природи практично в усьому заданому діапазоні розмірних значень, за винятком проміжку $0,1-1,0$ мкм, в якому кількість частинок збільшилася. Хоча в даному діапазоні можуть існувати не тільки воскові кристали, але й речовини з меншою молекулярною масою (в першу чергу, неорганічного походження) загалом можна констатувати, що кількість часток у вимороженій олій при 8-годинному виморожуванні значно зменшилася (див. рис. 5), в першу чергу тих, що відповідають типовим розмірним параметрам часток воскової природи.

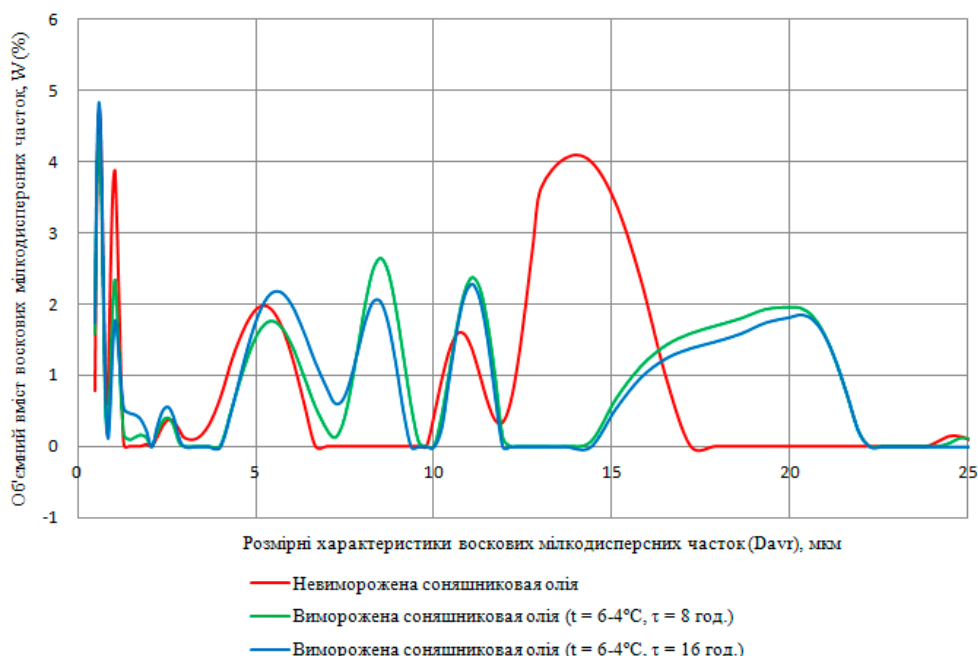


Рис. 5. Зміна розмірних спектрів включень воскової природи в соняшниковій олійі прямого віджиму (відстояної при $\tau = 72$ год., що пройшла процес центрифугування), отриманої в технологічному процесі виморожування ($t = 6-4^\circ\text{C}$, $\tau = 8-16$ год).

Наступним етапом було проведення вимірювань розмірних спектрів включень воскової природи в зразках соняшникової олії, що знаходилася в термостаті загалом протягом 16 годин (враховуючи час на початкове охолодження до 5°C). Друга серія проб була вилучена з термостату та поміщена при кімнатній температурі ($t=25^{\circ}\text{C}$). Через 3 години було проведені вимірювання розмірних фракцій. Результати вимірювань показали, що кількість та розмірні характеристики частинок змінилися незначно, в межах до 10% від аналогічних показників зразків олії, що перебувала під дією низьких температур протягом 8 годин. У даному випадку достовірність експерименту становила $P=0,95$ при $n=40$. Діапазон значень розмірних показників дрібнодисперсних частинок у соняшниковій олії складав 1–25 мкм.

Висновки

Проаналізувавши доступні літературні джерела та результати вищенаведеного експерименту, можна констатувати той факт, що інтенсивність виходу воскових включень із дисперсної системи, якою представлена соняшникова олія, є максимальним в перші години процесу вінтеризації, що добре корелює зі статистичними даними (рис 2. б, табл.1).

Описана в даному дослідженні методика та інструментальний вимірювальний засіб дозволяє методом експрес діагностики в режимі "реального часу", або з близькими до нього дискретними проміжками, проводити абсолютні та відносні вимірювання гранулометричних показників дрібнодисперсних часток воскової природи в соняшниковій олії. Застосування методу малокутового розсіювання світла у вимірювальному обладнанні, що містить в основі теорію Фраунгофера та повну теорію Мі, дозволяє аналізувати розмірні спектри та розподіл частинок в досліджуваній системі, коефіцієнт розсіювання основної фази якої невідомий.

У процесі досліджень було розроблено повнорозмірний макет засобу вимірювань, підтверджена доцільність використання засобів об'єктивного контролю в процесі вимірювання включень воскової природи у соняшниковій олії під час технологічного процесу вінтеризації. Під час апробації вимірювального засобу було підтверджено математичну модель та методику застосування оптичного вимірювача малокутового світлорозсіювання (за методом *LALLS*) в дифракційній фотометрії розмірних спектрів дрібнодисперсних часток, доведена його економічна практичність та ефективність.

Список використаної літератури

1. Антипов С.Т., Яценко С.М., Овсянников В.Ю. Исследование криогенного вымораживания восковых веществ из растительных масел. *Хранение и переработка сельхозсырья*. 2000. №10. С.19–20.
2. Антипов С.Т., Яценко С.М., Овсянников В.Ю. Криогенное вымораживание восковых веществ из растительных масел. *Материалы XXXVII отчетной научной конференции за 1998 г. в 2 ч.* Воронеж: госуд. технол. акад., 1999. Ч.1. С. 140–141.
3. ДСТУ 4492:2017 Олія соняшникова. Технічні умови. URL: http://document.ua/olija-sonjashnikova_tehnichni-umovi-std38224.html (дата звернення: 17.04.2019).
4. Эфендиев А.А. Разработка маслоотходной технологии выведения восков из рафинированного подсолнечного масла: Автореф. дисс. на соискание ученой степени канд. техн. наук : Санкт-Петербург, 1996. С. 27–29.
5. Защепкіна Н.М., Наконечний О.А. Вибір експрес методик аналізу кількісних та якісних параметрів продуктів харчування із застосуванням УФ-випромінювання. *Вісник НТУ ХПІ. Серія: Електроенергетика та перетворювальна техніка*. 2016. Т.1. № 3(62). С. 157–159.

6. Кіщенко В.А. Визначення воску і воскоподібних сполук методом високотемпературної хроматографії. *Інтегровані технології та енергозбереження*. 2014. № 1. С. 106–107. URL: http://nbuv.gov.ua/UJRN/Itte_2014_1_16 (дата звернення: 20.04.2019).
7. Левчук І.В., Кіщенко В.А., Тимченко В.К., Куниця К.В. Удосконалення методу визначення воскоподібних речовин в оліях за допомогою високотемпературної газорідинної хроматографії. *Технологічний аудит і резерви виробництва*. 2016. № 2/4 (28). С. 26–27.
8. Пристрій для фотометричного визначення нітратів у водних розчинах: патент 116728 Україна / Таранов В.В., Бюл. № 11, 2017 р.
9. Таранов В.В. Розмірний спектр мікрогених структур як фізико-хімічний стан рідинної системи. *Вісник ХНТУ*. 2018. №3 (66). Т. 2. С.93–96.
10. Ященко С.М. Исследование и разработка процесса криогенного вымораживания растительных масел : дисс. канд. тех. наук : 05.18.12. Воронеж, 2001. С. 27–29.
11. Ященко С.М., Пойманов В.В., Константинов В.Е. Особенности криогенного замораживания пищевых продуктов. *Вестник ВГТА*. 2002. № 7. С. 141.
12. O'Brien R.D. *Fats and Oils: Formulation and Processing for Applications*. Third edition. CRC Press, 2009. P. 472–475.
13. Machado Raul Dodsworth. Melting and Crystallization of Vegetable Waxes. *Journal American Oil Chemists' Society*. 1992. Vol. 34. № 8. P. 389–390.
14. Riefler N., Wriedt Th. Intercomparison of Inversion Algorithms for Particle Sizing Using Mie Scattering. *Particle & Particle Systems Characterization*. 2008. Vol. 25. Issue3. P. 216–220.
15. Tatsuo I., Hideto Yo. Investigation of Low-Angle Laser Light Scattering Patterns Using the Modified Twomey Iterative Method for Particle Sizing. *Review of Scientific Instruments*. 2011. Vol. 82. Issue 1. P. 218–222.

References

1. Antipov, S. T., Yaschenko, S. M., & Ovsyannikov, V. Yu. (2000) Issledovanie kriogennoho vyimorazhivaniya voskovyih veschestv iz rastitelnyih masel. *Hranenie i pererabotka sel'hozsyr'ya*. **10**, 19–20.
2. Antipov, S. T., Yaschenko, S. M., & Ovsyannikov, V. Yu. (1999) Kriogennoe vyimorazhivanie voskovyih veschestv iz rastitelnyih masel. *Materialy XXXVII otchetnoy nauchnoy konferentsii za 1998 g v 2 ch*. Voronezh: gosud. tehnol. akad., 1999. Ch.1, pp. 140–141.
3. DSTU 4492:2017 Oliia soniashnykova. Tekhnichni umovy. URL: http://document.ua/olija-sonjashnikova_-tehnichni-umovi-std38224.html (data zvernennia: 17.04.2019).
4. Efendiev, A. A. (1996) Razrabotka masloothodnoy tehnologii vyvedeniya voskov iz rafinirovannogo podsolnechnogo masla: Avtoref. diss. na soiskanie uchenoy stepeni kand. tehn. nauk : Sankt-Peterburg. P. 27–29.
5. Zashchepkina, N. M., & Nakonechnyi, O. A. (2016) Vybir ekspres metodyk analizu kilkisnykh ta yakisnykh parametriv produktiv kharchuvannia iz zastosuvanniam UF-vyprominiuvannia. *Visnyk NTU KhPI. Seriya: Elektroenerhetyka ta peretvoriuvalna tekhnika*. **3**(62), 1, 157–159.
6. Kishchenko, V. A. (2016) Vyznachennia vosku i voskopodibnykh spoluk metodom vysokotemperaturnoi khromatohrafii. *Intehrovani tekhnolohii ta enerhozberezhennia*. **1**, 106–107. URL: http://nbuv.gov.ua/UJRN/Itte_2014_1_16 (data zvernennia: 20.04.2019).

7. Levchuk, I. V., Kishchenko, V. A., Tymchenko, V. K., & Kunytsia, K. V. (2016) Udoskonalennia metodu vyznachennia voskopodibnykh rehovyn v oliiakh za dopomohoiu vysokotemperaturnoi hazoridynnoi khromatohrafii. *Tekhnolohichniy audyt i rezervy vyrobnytstva*. **2/4** (28), 26–27.
8. Prystrii dlia fotometrychnoho vyznachennia nitrativ u vodnykh rozchynakh: patent 116728 Ukraina / Taranov V. V, Biul. № 11, 2017 r.
9. Taranov, V. V. (2018) Rozmirnyi spektr mikrohenykh struktur yak fizyko-khimichniy stan ridynnoi systemy. *Visnyk KhNTU*. **3** (66), 2, 93–96.
10. Yaschenko, S. M. (2001) Issledovanie i razrabotka protsessa kriogenogo vyimorazhivaniya rastitelnykh masel : diss. kand. teh. nauk : 05.18.12. Voronezh, 2001. pp. 27–29.
11. Yaschenko, S. M., Poymanov, V. V., & Konstantinov, V. E. (2002) Osobennosti kriogenogo zamorazhivaniya pischevykh produktov. *Vestnik VGTA*. **7**, 141.
12. O'Brien, R.D. (2009) *Fats and Oils: Formulation and Processing for Applications*. Third edition. CRC Press, pp. 472–475.
13. Machado, Raul Dodsworth. (1992) Melting and Crystallization of Vegetable Waxes. *Journal American Oil Chemists' Society*. **34**, 8, 389–390.
14. Riefler, N., & Wriedt, Th. (2008) Intercomparison of Inversion Algorithms for Particle Sizing Using Mie Scattering. *Particle & Particle Systems Characterization*. **25**, 3, 216–220.
15. Tatsuo, I., & Hideto, Yo. (2011) Investigation of Low-Angle Laser Light Scattering Patterns Using the Modified Twomey Iterative Method for Particle Sizing. *Review of Scientific Instruments*. **82**, 1, 218–222.