

637.127.1

ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНО-ТЕРМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ
ФРАКЦИЙ МОЛОЧНОГО ЖИРА

Т. А. СТЕПАНЕНКО, Г. В. ТВЕРДОХЛЕБ

Киевский технологический институт пищевой промышленности

Молочный жир разделяли на три фракции без применения растворителей [1]. Для выкристаллизовывания 1-й фракции расплав молочного жира охлаждали с 45 до 20°C со скоростью 0,5 град/ч [2]. Прессованием отделяли 1-ю фракцию от жидкой фазы. Последняя с такой же скоростью охлаждалась до 11°C, выкристаллизовывалась 2-я фракция, которая затем отпрессовывалась от 3-й фракции.

Методом дифференциально-термического анализа ДТА изучали закономерности отвердевания и плавления этих фракций. Для записей термограмм нагревания все фракции охлаждались при скоростях 0,4 и 0,8 град/ч. Кроме того, две первые твердые фракции отмывались ацетоном от неотпрессованной жидкой фазы при температуре получения этих фракций.

1-я фракция при охлаждении 0,8 град/ч показала два пика плавления: легкоплавких глицеридов с максимумом при 16,8—19,6, высокоплавких — при 38,1—45,2°C (рис. 1, 2). На термограммах последний

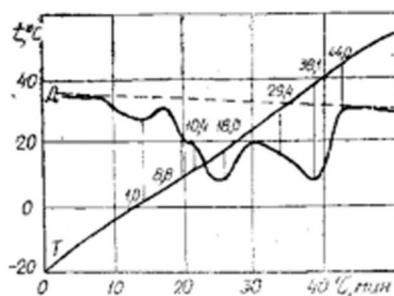


Рис. 1.

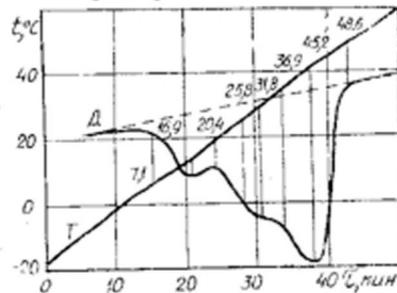


Рис. 2.

пик плавления высокоплавких глицеридов более выражен, нежели первый, особенно в отмытой от жидкой фазы фракции (рис. 1). Уменьшение скорости охлаждения способствует более четкому разделению глицеридов на группы. Так, при 0,4 град/ч пики плавления более четки, менее размыты, температуры максимумов плавления $t_{\text{макс.пл}}$ основных пиков повышаются: легкоплавких глицеридов с 18,0 до 19,6°C, высокоплавких с 38,1 до 42,8°C. В неотмытой фракции при обоих режимах охлаждения 8—10% твердой фазы составляет пик с максимумом плавления от +1 до -3,1°C. Отметим, что при снижении скорости охлаждения $t_{\text{макс.пл}}$ этого пика понижается. При обоих режимах охлаждения имеются изгибы на основном пике плавления легкоплавких глицеридов при 8,6—8,8 и 8,2—10,4°C. С понижением скорости охлаждения фрак-

ции они наблюдаются также при более низких температурах. В отмытой фракции (рис. 2) эти изгибы на термограмме и пик плавления при $1-3,1^{\circ}\text{C}$ исчезают. Все это указывает на то, что они обязаны плавлению захваченных и адсорбированных кристаллической фазой 1-й фракции глицеридов неотмытой жидкой фазы ввиду неполного их отделения прессованием. При большей скорости охлаждения, когда менее благоприятны условия для дифференциации кристаллизующихся глицеридов по плавкости, глицериды неотмытой жидкой фазы понижают $t_{\text{макс. пл}}$ основных пиков и повышают удельную долю легкоплавких глицеридов в твердой фазе жира и 1-й фракции. Оба основных пика плавления в твердой фазе 1-й фракции примерно одинаково выражены.

Значительно изменяется термограмма плавления отмытой от жидкой фазы жира 1-й фракции (рис. 2). Резко увеличивается удельный вес в твердой фазе высокоплавких глицеридов. Практически можно считать, что на термограмме в основном представлен один основной пик плавления групп высокоплавких глицеридов с $t_{\text{макс. пл}}$ $31,2; 36,9$ и $45,2^{\circ}\text{C}$, последний наиболее высокоплавкий максимум преобладает. В пике плавления высокоплавких глицеридов выражены площадки плавления среднеплавких глицеридов с максимумом плавления при $25,8^{\circ}\text{C}$, т. е. основу фракции преимущественно составляют высокоплавкие глицериды с некоторой примесью среднеплавких. На термограмме отмечается небольшой пик плавления при $16,8^{\circ}\text{C}$, явно обязаный плавлению не полностью отделенной 3-й фракции от 1-й. При кристаллизации глицеридов 1-й фракции глицериды 3-й случайно захватываются или внедряются в кристаллы своими остатками легкоплавких жирных кислот [3]. В правильности этих суждений убеждает рассмотрение термограмм плавления отмытой жидкой фазы жира и последней жидкой 3-й фракции, на которых отмечается ярко выраженный основной пик плавления при $16,4^{\circ}\text{C}$.

Интересно отметить, что температуры плавления $t_{\text{пл}}$ твердой и жидкой части при отмывании фракции, определенные в капилляре по стандартной методике, очень близки к $t_{\text{макс. пл}}$ отмеченных по кривым ДТА, но несколько ниже первых. Следует считать более точным определение $t_{\text{пл}}$ методом ДТА, так как при определении таковых по стандартной методике в капилляре мы фактически фиксируем температуру окончательного расплавления отвердевшего жира, которая в принципе является $t_{\text{пл}}$ самой высокоплавкой группы глицеридов отвердевшего жира.

Например, по термограмме плавления 2-й фракции (рис. 3) $t_{\text{пл}} = 32 \div 33,4^{\circ}\text{C}$, а аналитически определенная в капилляре $34,4^{\circ}\text{C}$.

Рассмотрение термограмм плавления жидкой фазы жира, полученной при отмывании 1- и 2-й фракций, показывает, что химический состав их очень близок к 3-й фракции. Ярко выражен основной пик плавления среднеплавких глицеридов при $16,4-16,6^{\circ}\text{C}$, который наблюдается в меньшей степени выраженности и в 3-й фракции. Имеются площадки плавления

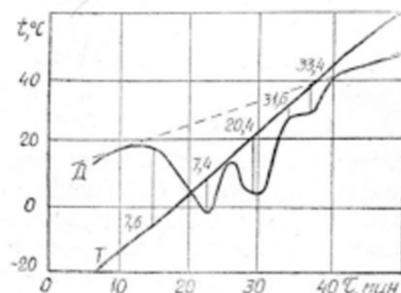


Рис. 3.

при $7,5; 9,8$ и $10,8^{\circ}\text{C}$. Расплавление среднеплавких глицеридов заканчивается при $22,4-25,9^{\circ}\text{C}$. Менее выражен пик плавления при $(-8,5) \div (-7,6)^{\circ}\text{C}$. Таких легкоплавких глицеридов в 3-й фракции значительно больше.

Как показывают термограммы нагревания 2-й фракции, она имеет более однородный химический состав, нежели 1-я фракция (рис. 3). Основу ее составляют легкоплавкие глицериды с $t_{\text{макс. пл.}} 20,4-24,6^\circ\text{C}$, имея примесь высокоплавких глицеридов с $t_{\text{макс. пл.}} 32,0-33,4^\circ\text{C}$. В неотмытой от жидкой фазы фракции, естественно, наблюдается довольно выраженный пик плавления низкоплавких глицеридов с максимумом при $3,8-7,4^\circ\text{C}$. Он исчезает в термограмме плавления отмытой фракции.

При скорости охлаждения $0,8 \text{ град/ч}$ на термограммах нагревания 2-й неотмытой фракции отмечается только две группы глицеридов с максимумами плавления при $3,8$ и $24,6^\circ\text{C}$, последняя составляет до 70% общего количества расплавленного жира. Плавление завершается при $33,4^\circ\text{C}$. Уменьшение скорости охлаждения в 2 раза до $0,4^\circ\text{C}$ значительно изменило характер распределения глицеридов по записям термограмм плавления. Несколько расширился температурный диапазон плавления фракции с $33,4$ до $35,2^\circ\text{C}$. Вследствие более благоприятных условий разделения дифференциация однородных глицеридов по плавкости имеет более ярко выраженный характер. На термограмме отмечаем два равноценных по удельному весу пика плавления низкоплавких ($t_{\text{макс. пл.}} 7,4^\circ\text{C}$) и среднеплавких ($t_{\text{макс. пл.}} 20,4^\circ\text{C}$) глицеридов и менее выраженный пик плавления высокоплавких глицеридов ($t_{\text{макс. пл.}} 33,4^\circ\text{C}$).

Термограмма плавления отмытой ацетоном 2-й фракции показывает основной, ярко выраженный пик плавления среднеплавких глицеридов с $t_{\text{макс. пл.}} 22,6^\circ\text{C}$, этого пика не наблюдалось фактически ни в одной термограмме 1-й фракции. Также в виде площадки отмечается на термограмме 2-й фракции присутствие примеси высокоплавких глицеридов с $t_{\text{пл.}} 32^\circ\text{C}$. Примесь родственных глицеридов отмечалась на термограмме отмытой и 1-й фракции (рис. 1, $t_{\text{пл.}} 31,2^\circ\text{C}$). При большей скорости охлаждения глицериды этой группы ($t_{\text{пл.}} 31,2-32^\circ\text{C}$) сокристаллизуются с глицеридами, составляющими основу 1- и 2-й фракций, а при медленном охлаждении, видимо, могут выкристаллизоваться в виде самостоятельной группы, образующей отдельные кристаллы или их слои.

Таким образом, 2-я фракция преимущественно состоит из среднеплавких глицеридов с диапазоном плавления от 18 до 32°C при $t_{\text{макс. пл.}} 22,6^\circ\text{C}$. Поскольку этот диапазон плавления их совпадает с реальными температурами потребления молочного жира в пищу и усваивания его животным организмом, то можно считать, что 2-я фракция имеет наибольшее значение в формировании структуры и консистенции сливочного масла. Широкий диапазон плавления глицеридов этой фракции позволяет условиями охлаждения направленно регулировать термостойчивость и пластичность сливочного масла.

Изменение режимов охлаждения молочного жира и его фракций существенно влияет на распределение твердой фазы жира по группам. С увеличением скорости охлаждения в меньшей мере успевают пройти процессы дифференциации глицеридов по химическому родству и температурам отвердевания, в связи с чем происходит сокристаллизация среднеплавких глицеридов с высокоплавкими и легкоплавких со среднеплавкими, низкоплавких с легкоплавкими. Вследствие этого уменьшается количество разноплавких групп в твердой фазе жира, понижаются $t_{\text{макс. пл.}}$ средне- и высокоплавкой групп, а самых низкоплавких глицеридов повышаются в связи с сокристаллизацией их с глицеридами, близкими по плавкости к среднеплавким (легкоплавким). С уменьшением скорости охлаждения создаются условия дифференциации глицеридов по химической природе и температурам отвердевания, вследствие чего высокоплавкие глицериды обособляются от низкоплавких: увели-

чивается количество групп и изменяются $t_{\text{макс. пл}}$ — низко- и среднеплавких понижаются, а высокоплавких — повышаются. Зная химический состав и свойства групп (фракций) молочного жира, различными условиями можно направленно регулировать физические свойства и консистенцию фракций и цельного молочного жира, а также свойства консистенции сливочного масла (термоустойчивость, вытекание жидкого жира, твердость, пластичность).

Термограммы 3-й фракции указывают на сложность ее химического состава. Особенно это видно на термограммах при более низких скоростях охлаждения. Здесь три пика плавления с максимумами при $-2,2$; $11,8$ и $16,4^\circ\text{C}$, обязанных плавлению отвердевших групп низко-, легко- и среднеплавких глицеридов. Группы легко- и среднеплавких глицеридов очень близки по химической природе и плавкости, поэтому при небольшом повышении скорости охлаждения фракции легко сокристаллизуются и на термограмме плавления дают единый пик с $t_{\text{макс. пл}} 13,0^\circ\text{C}$. При этом часть низкоплавких глицеридов при этой скорости охлаждения входит в эту же группу глицеридов ($t_{\text{макс. пл}} 13,0^\circ\text{C}$), отчего $t_{\text{макс. пл}}$ низкоплавких глицеридов понижается до $-7,8^\circ\text{C}$. Таким образом, для дифференциации 3-й фракции при отвердевании на группы требуется замедленная скорость охлаждения. Это указывает на однородность и близость глицеридов этой фракции по химической природе и температурам отвердевания, повышенную растворимость среднеплавких в легкоплавких и последних в низкоплавких глицеридах. Можно думать, что глицериды 3-й фракции при повышенных скоростях охлаждения будут легко сокристаллизоваться и образовывать в масле аморфный жир, который играет большую роль в формировании структуры и консистенции масла, особенно гомогенности его структуры и пластичности.

ВЫВОДЫ

1. При любой скорости охлаждения методом ДТА наблюдается плавление нескольких групп глицеридов на фоне преобладающей основной, свойственной химической природе фракции. Наибольшей однородностью глицеридного состава и легкостью сокристаллизации обладает 3-я фракция, наименьшей — 1-я.

2. С уменьшением скорости охлаждения в большей мере и полнее проходят процессы дифференциации глицеридов по химической природе и плавкости: увеличивается число групп, повышаются температуры плавления высокоплавких и понижаются легкоплавких глицеридов. С увеличением скорости охлаждения проходит сокристаллизация разнородных глицеридов с уменьшением числа отвердевших групп.

3. Определение температур плавления методом ДТА по сравнению с капиллярным более точное.

ЛИТЕРАТУРА

1. Степаненко Т. А., Твердохлеб Г. В., Пискун А. И. Изв. вузов СССР, Пищевая технология, № 4, 58, 1973.
2. Твердохлеб Г. В., Вергелесов В. М., Обьедков К. В., Степаненко Т. А. Авт. свид. № 369896, 5 VII 1971.
3. Твердохлеб Г. В. ЦНИИТЭИМясомолпром СССР, научно-техн. информ., молочно-пром-сть, вып. 11, 23, 1971.