

637.127.1

ОСОБЕННОСТИ КРИСТАЛЛООБРАЗОВАНИЯ  
ФРАКЦИЙ МОЛОЧНОГО ЖИРА

Т. А. СТЕПАНЕНКО, Г. В. ТВЕРДОХЛЕБ

Киевский технологический институт пищевой промышленности

Изучались особенности кристаллизации фракций молочного жира.

Для получения фракций расплав молочного жира при 45—50°C помещали в термостат, где проводили охлаждение со скоростью 0,5 град/час до 20°C [1]. Твердую фазу жира — 1-ю фракцию отделяли от незакристаллизованной жидкой части пресованием. Фильтрат охлаждали далее с той же скоростью до 11°C и вновь разделяли на твердую часть — 2-ю и жидкую — 3-ю фракции. Первые две фракции при комнатной температуре были кристаллическими, третья — жидкой. Твердые фракции отмывались от жидкого жира трехкратной промывкой ацетоном при температуре их выкристаллизовывания, т. е. 20 и 11°C.

Для микроскопирования каждый образец жира расплавляли и наносили каплю его на предварительно подогретое предметное стекло, затем закрывали покровным. Параллельно каждый образец наносили на предметное стекло, на котором находилось кольцо из металлической проволоки толщиной 0,5 мм, сверху покрывали покровным и еще раз предметным стеклом. Оба предметных стекла для фиксации с двух краев стягивали резиновыми кольцами. Таким образом готовили препарат заданной толщины. Подготовленные образцы помещали в суховоздушный термостат, который охлаждался от +60 до 0°C со скоростью 0,4 град/час.

Микрофотографирование препаратов (микроскоп МПД-1, фотоаппарат «Зенит С», фотопленка 250 ед., выдержка при съемке 1/30 и 1/2 сек) проводилось при заданной температуре, измеряемой с помощью медь-константановой термопары, введенной под покровное стекло препарата. Термостатирование при микрофотосъемке осуществлялось подачей воды от ультратермостата на специальный столик микроскопа.

Микрофотографирование 1-й отмытой ацетоном фракции при 14°C в поляризованном свете (рис. 1а) показывает наличие громадных сферолитов до 2000 мкм в диаметре, перистого строения, кристаллы сферолита располагаются по концентрическим кольцам, по периферии сферолитов наблюдаются четко выраженные зубцы. Сферолиты не имеют периферического слоя — «шубы» из перистых кристаллов, что указывает на однородность химического состава закристаллизовавшихся глицеридов. Плавление сферолитов происходит при температуре, близкой к точке плавления этой фракции, 45—47°C. Кристалл расплавляется постепенно. Перистые кристаллы его тают, становятся меньших размеров и все больше проглядывает черный фон жидкого жира. Видимо, сначала расплавляется более легкоплавкая группа глицеридов, затем — средне- и высокоплавкая согласно термограммам нагревания при 16,8; 25,8—31,2 и 42,5°C.

Несколько иную картину имеют микропрепараты неотмытой 1-й фракции (рис. 1б, при 15°C). Наряду с такими же сферолитами, как и у отмытой ацетоном фракции, но меньших размеров, наблюдаются огромные по величине сфероподобные дендриты, которые по своей конфигурации очень напоминают снежинки. Если внимательно рассмотреть их структуру, то в основе — центре виден такой же сферолит. Возможно, при микрокиносъемке процесса охлаждения мы бы увидели вначале образование обычного сферолита, состоящего из более высокоплавких глицеридов, а затем за счет более легкоплавких глицеридов произошло бы образование ветвей дендритов на поверхности имеющегося сферолита. И в этом случае сферолит и ветви дендрита имеют концентрические кольца, указывающие на ритмичность характера их об-

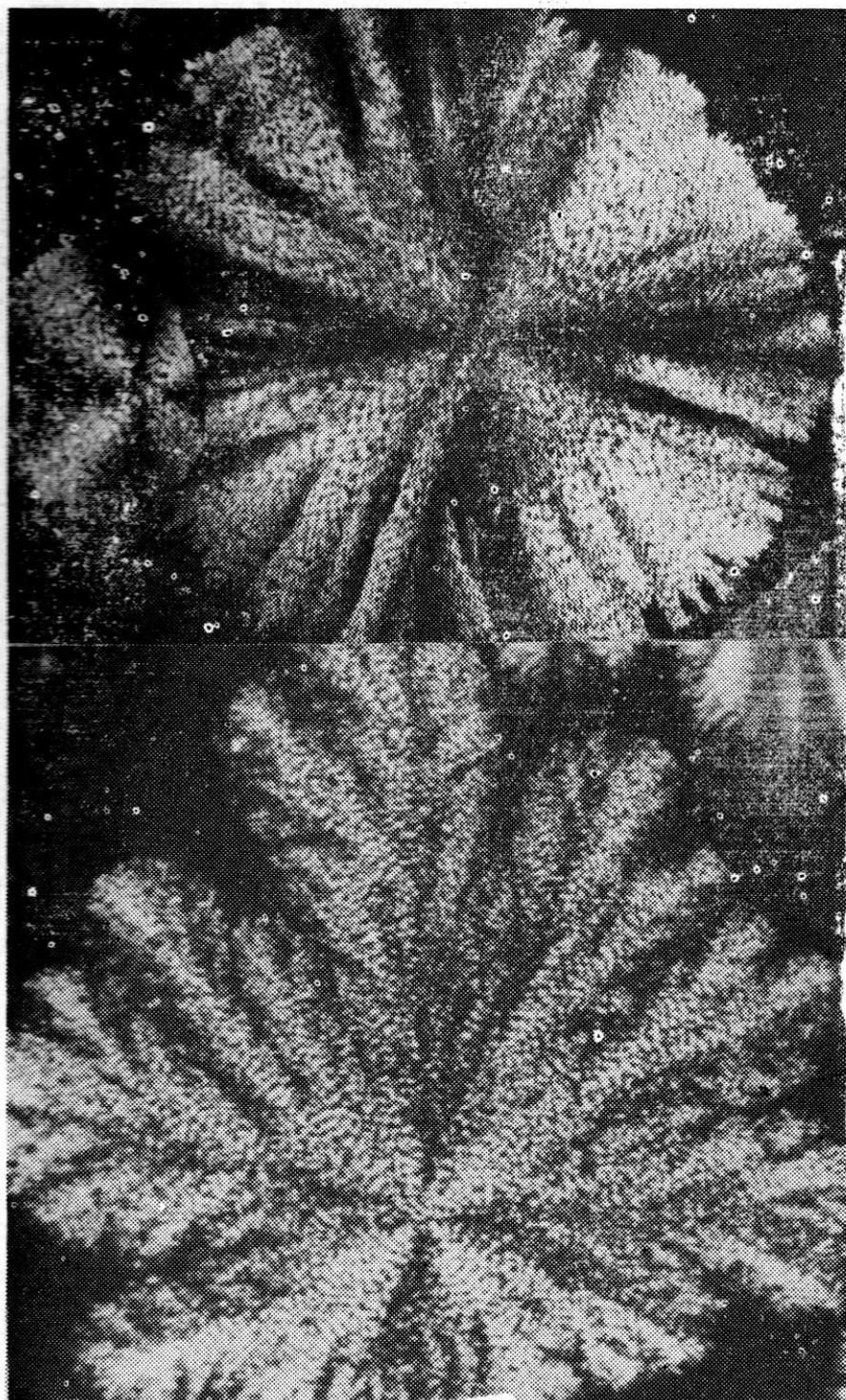
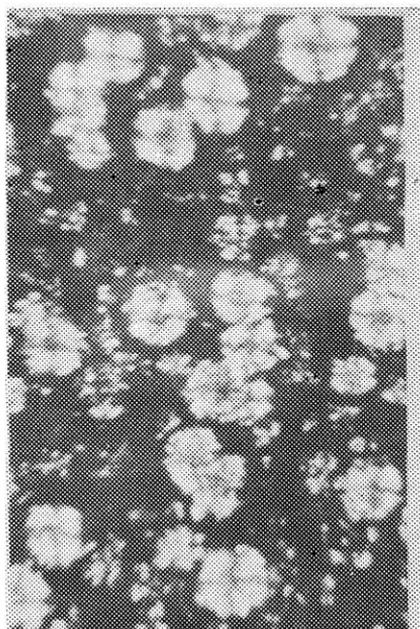
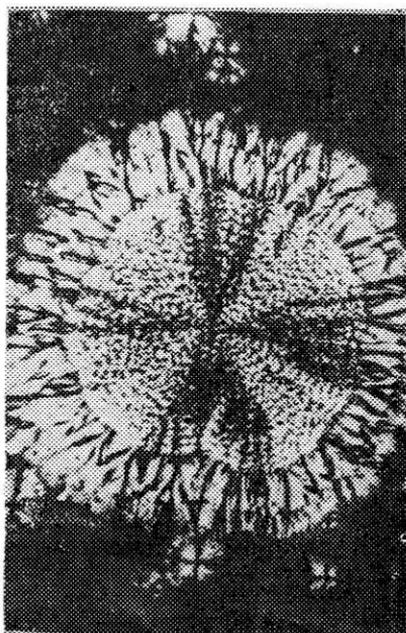


Рис. 1.



*a*



*б*

Рис. 2.

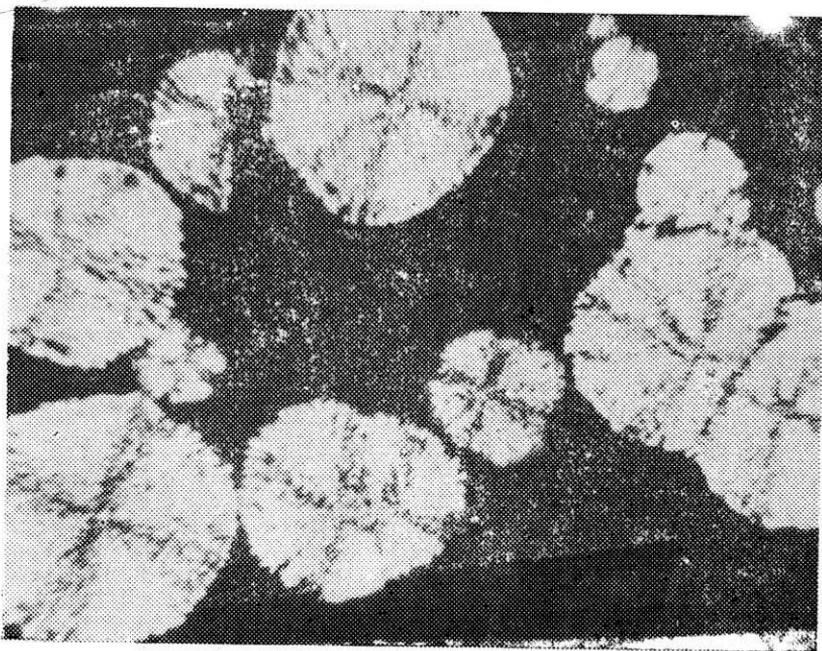


Рис. 3.

разования [2]. Данные препараты мы подвергли постепенному нагреванию. Уже при 24°C наблюдается расплавление ветвей дендритов. При 32,5 и 35°C они значительно уменьшились в объеме, появилось много «проталин» черного цвета. При 37,5 и 41,5°C ветви дендритов подверглись значительному расплавлению и остался только один остов. При 45,5°C он значительно расплавился, а сам сферолит в центральной части поликристалла практически не изменился. Термограммы плавления этой фракции подтверждают последовательность расплавления групп глицеридов в соответствии с температурами плавления.

Микроскопическая картина 2-й фракции несколько иная (рис. 2а). Во-первых, неотмытая фракция не имеет дендритов, во-вторых, сферолиты из перистых кристаллов этой фракции значительно меньше в размерах и неоднородны по величине: 300—400 мкм в диаметре и наряду с ними сферолиты в 6—10 раз меньше. При повышении температуры сначала расплавляются мелкие сферолиты, а затем значительно подплавляются крупные. При 17°C наблюдается значительное расплавление центральной части сферолитов. Весь сферолит сохраняет в какой-то мере сферическую форму, но между отдельными утолщенными кристаллами появляется очень много жидкого жира. Видимо, это связано с тем, что во 2-й фракции остается много 3-й, которая очень быстро плавится при 17°C. При 24,5—27,5°C картина примерно та же. При 30—34°C сферолиты близки к окончательному расплавлению, но еще сохраняются некоторые утолщенные кристаллы. При дальнейшем нагревании фракции расплавляются.

Отмытая 2-я фракция (рис. 2б) показывает сферолиты правильной формы, плотной структуры, крупных размеров. Таким образом, чем чище фракция (в данном случае отмыта от жидкого жира ацетоном), тем более крупные сферолиты выкристаллизовываются и имеют более упорядоченную структуру. Размеры сферолитов 2-й отмытой фракции несколько меньше, чем 1-й, отмытой ацетоном. Высокоплавкие глицериды образуют более крупные сферолиты, возможно, вследствие своей малой растворимости в жидкой части жира. В отмытой 2-й фракции в поле зрения микроскопа видны также очень мелкие сферолиты. Видимо, они обязаны выкристаллизовыванию более легкоплавких глицеридов, в чем убеждает нас микрофотографирование постепенного расплавления. В первую очередь окончательно происходит быстрое плавление мелких сферолитов [3]. Обращает на себя внимание наличие одно-, а скорее всего двухслойной «шубы» дендровидного характера на поверхности крупных сферолитов. «Шубы» видны и на мелких сферолитах, но менее выражены, они имеют другой химический состав, нежели кристаллы основного сферолита. «Шуба» состоит из более легкоплавких глицеридов, так как при температуре 14,5°C еще очерчены два слоя «шубы», а при 21°C кристаллы ее значительно подплавляются. При 27,5°C от наружного слоя «шубы» почти ничего не остается, кроме одиночных кристаллов. При 28,2°C из поля зрения почти исчезают мелкие сферолиты и окончательно — оба слоя «шубы» крупных кристаллов. Это указывает, возможно, на идентичность химического состава мелких сферолитов и кристаллов «шубы» крупных сферолитов. Температура плавления наружного слоя «шубы» выше 21°C и близка к 27,5°C, а температура плавления более тугоплавкого слоя «шубы» — 28,2°C, т. е. температуры плавления слоев «шубы» очень близки друг к другу. До 31,5°C микроскопическая картина расплавления сферолитов почти не меняется, а дальше при повышении температуры наступает моментальное расплавление сферолитов этой фракции.

3-я фракция показывает большое число мелких сферолитов, разме-

ры их в сотни раз меньше таковых 1-й и 2-й фракций. При повышении температуры до 11,2—12°C начинается плавление в первую очередь мелких сферолитов. При 15°C в поле зрения четко видны оставшиеся нерасплавившимися наиболее крупные сферолиты на фоне белой полутвердой аморфной массы жира, по своей природе близкой к жидко-кристаллической фазе [2]. Таким образом, более легкоплавкая фракция способна образовывать только очень мелкие сферолиты. Образованию крупных, по-видимому, препятствует легкая растворимость кристаллизующихся глицеридов в остальной массе жидкого жира, чему способствует близкая химическая природа кристаллической и жидкой фаз этой фракции.

Микроструктура цельного жира (рис. 3) по размерам сферолитов очень напоминает 2-ю фракцию. Отметим, что сферолиты цельного жира имеют более упорядоченную структуру и более плотную ориентацию монокристаллов. Здесь также можно наблюдать наличие «шубы» на поверхности кристаллов. При повышении температуры до 26,5—28,5°C наблюдается растворение очень мелких сферолитов и некоторое разрежение плотности упаковки. Этот процесс некоторого подплавления наиболее легкоплавких компонентов сферолитов наблюдается при температуре до 34,2°C, при этом сохраняется четкая конфигурация перистых кристаллов сферолита, полностью расплавляющихся при дальнейшем повышении температуры. Следует отметить, что с повышением температуры размеры сферолитов уменьшаются постепенно и происходит заметное подплавление кристаллов «шубы».

Изучение особенностей кристаллообразования фракций молочного жира позволяет глубже проникнуть в сущность образования и формирования свойств кристаллов молочного жира в зависимости от его химического состава.

Управление процессами образования кристаллов молочного жира является одним из путей регулирования консистенции масла.

### ВЫВОДЫ

1. Концентрические кольца, наблюдаемые при кристаллообразовании цельного жира и его природных фракций, указывают на ритмичность характера их образования.

2. Способность высокоплавких глицеридов образовывать значительно более крупные кристаллы объясняется большей однородностью кристаллизующихся групп и их меньшей растворимостью в жидкой части жира.

3. Наличие у кристаллов «шубы» обязано выкристаллизовыванию группы более легкоплавких глицеридов, эта группа при разделении кристаллизационного процесса на зоны соответствует второй зоне массовой кристаллизации.

4. Большие различия в форме, величине и количестве кристаллов фракций объясняются наличием или отсутствием зародышей кристаллов из высокоплавких групп глицеридов. Чем больше различие химической основы кристаллов и жидкой части образца, тем кристаллы крупнее и более правильной формы.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Авт. свид. № 1677796/28—13.
2. Шубников А. В., Парвов В. Ф. Зарождение и рост кристаллов. Изд. «Наука», М., 1969.
3. Стрикленд-Констэбл Р. Ф. Кинетика и механизм кристаллизации. Изд. «Недра», Л., 1971.