

Г.О.Єресько, д.т.н., акад. НААН, голов.н.с.,

С.І. Єрошенко, голов.фах.,

Інститут продовольчих ресурсів НААН

В.А. Михайлик, к.т.н., ст.н.с

Інститут технічної теплофізики НАНУ

О.С.Парняков, асп.

Інститут біоколоїдної хімії ім. Ф.Д. Овчаренко НАНУ

ФАЗОВІ ПЕРЕХОДИ В ЖИРАХ ТА ЖИРОВИХ КОМПОЗИЦІЯХ

Фізико-хімічні зміни замінників молочного жиру та їх композицій з молочним жиром в процесі нагрівання та охолодження досліджувались в зоні фазових переходів методом диференційної скануючої калориметрії.

Ключові слова: замінники молочного жиру, жирові фракції, ентальпія, фазові переходи, теплота плавлення, теплота кристалізації.

G.Yeresko, D.Sc.Technics.,

Academician of NAAS, Chief res.worker,

S.Ieroshenko, chief spec.,

Food Resources Institute of NAAS

V. Mykhailyk, Ph.D.Technics, sen.res.worker,

Institute of Engineering Thermophysics of NASU

O.Parniakov, Ph. Student

Institute of Biocolloidal Chemistry named after F. D. Ovcharenko of NASU

PHASE TRANSITIONS IN FATS AND FAT COMPOSITIONS

Physical-chemical changes of substitutes for butterfat and mixtures thereof with milk fat at the heating and cooling were investigated in range of phase transitions by differential scanning calorimetric.

Keywords: milk fat replacers (substitutes for butterfat), fat fraction, phase transitions, enthalpy, phase transitions, heat of fusion, heat of crystallization.

Г.А. Ересько, д.т.н., акад. НААН, гл.н.с.,

С.И. Ерошенко, гл.сп.

Институт продовольственных ресурсов НААН

В.А. Михайлик, к.т.н., ст.н.с.

Институт технической теплофизики НАНУ

А.С.Парняков, асп.

Институт биocolloидной химии им. Ф.Д. Овчаренко НАНУ

ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ В ЖИРАХ И ЖИРОВЫХ КОМПОЗИЦИЯХ

Физико-химические изменения заменителей молочного жира и их композиций с молочным жиром в процессе нагрева и охлаждения исследовались в зоне фазовых переходов методом дифференциальной сканирующей калориметрии.

Ключевые слова: заменители молочного жира, жировые фракции, энтальпия, фазовые переходы, теплота плавления, теплота кристаллизации.

Інженерні розрахунки теплообмінного обладнання – пастеризаторів і маслоутворювачів, технології, що застосовується у виробництві масла, спрейдів та інших

жировмісних продуктів, базуються на даних про теплофізичні властивості молочно-жирових сумішей. Однією з них є теплоємність - здатність середовища поглинати або виділяти певну кількість теплоти при зміні агрегатного стану. Залежність тепловмісту та теплоємності від температури - специфічна фізична властивість кожної індивідуальної речовини, її фундаментальна характеристика.

В довідниковій літературі містяться деякі дані про теплоємність молочного жиру в твердому і рідкому стані. Відомі дослідження теплофізичних властивостей молочного жиру, які провели Л.Ридель, Ю.Оленев, І.Михайлов, Р.Янкоски, А.Грищенко [2-6]. Однак дані не систематизовані за зонами твердого, перехідного та рідкого стану. Також не зазначені величини тепловмісту фазових переходів. Замінники молочного жиру є відносно новим продуктом, і дані про їх теплофізичні властивості взагалі відсутні.

Для жирових систем в зоні фазових перетворень, яка в технологічному процесі відповідає зоні маслоутворення, де йдуть процеси кристалізації певних груп тригліцеридів, і структура жирової системи ще не досягла стану рівноваги, неможливо аналітично встановити зміну теплових характеристик. Проте з достатньою для сучасних прикладних розрахунків ступенем точності чисельне визначення теплового ефекту фазового переходу може бути встановлене експериментально.

Матеріали і методи досліджень. Визначення фізико-хімічних змін, що відбуваються з речовиною при нагріванні або охолодженні, базується на реєстрації поглинутої або виділеної зразком в процесі експерименту теплоти – ентальпії. Ентальпія – адитивна функція, тобто ентальпія жирової системи дорівнює сумі ентальпій складових її частин. Температурна залежність ентальпії дозволяє визначати зміну теплоємності та приховану теплоту перетворення.

У даній роботі в якості досліджуваних об'єктів використовували молочний жир (МЖ) і три види замінників молочного жиру (ЗМЖ) з товарними позначеннями Союз 16, Союз 23 і Союз 52, виготовлених за сучасними технологіями. Поряд з цим досліджували молочно-жирові композиції (СМ), в яких співвідношення між молочним жиром і замінниками становило: 25:75; 50:50; 75:25%. Температурний інтервал досліджень: від -60 до +35 °С.

Дослідження виконувалися за методом диференційної скануючої калориметрії (ДСК). Визначення фізико-хімічних змін, що відбуваються з речовиною в процесі його нагрівання або охолодження, засноване на реєстрації теплоти, що поглинається або виділяється зразком в процесі експерименту.

Вимірювання виконані в диференціальному скануючому мікрокалориметрі ДСМ-2М, який забезпечує режим роботи калориметра, за якого температура калориметричної системи змінюється в часі. По осі абсцис на реєстрованих кривих зазвичай зображується час, але якщо температура калориметричної системи змінюється лінійно, то час може бути замінено температурою. Отримання та математична обробка інформації з калориметра проводилися за допомогою прикладної комп'ютерної програми «Water-5», написаної на мові програмування Delphi.

Метод диференціальної скануючої калориметрії (ДСК) ґрунтується на автоматичній компенсації різниці температур між вимірювальним і еталонним елементами. В ДСМ-2М до вимірювального елемента поміщають досліджувану речовину в герметичному контейнері, а до еталонного елемента - такий же контейнер, але порожній. При цьому маси контейнерів повинні бути рівні з точністю $\pm 0,03$ мг. Калориметричні елементи знаходяться в безпосередній близькості до нагрівачів, що забезпечує швидкий теплообмін і зменшує постійну часу калориметра до декількох секунд.

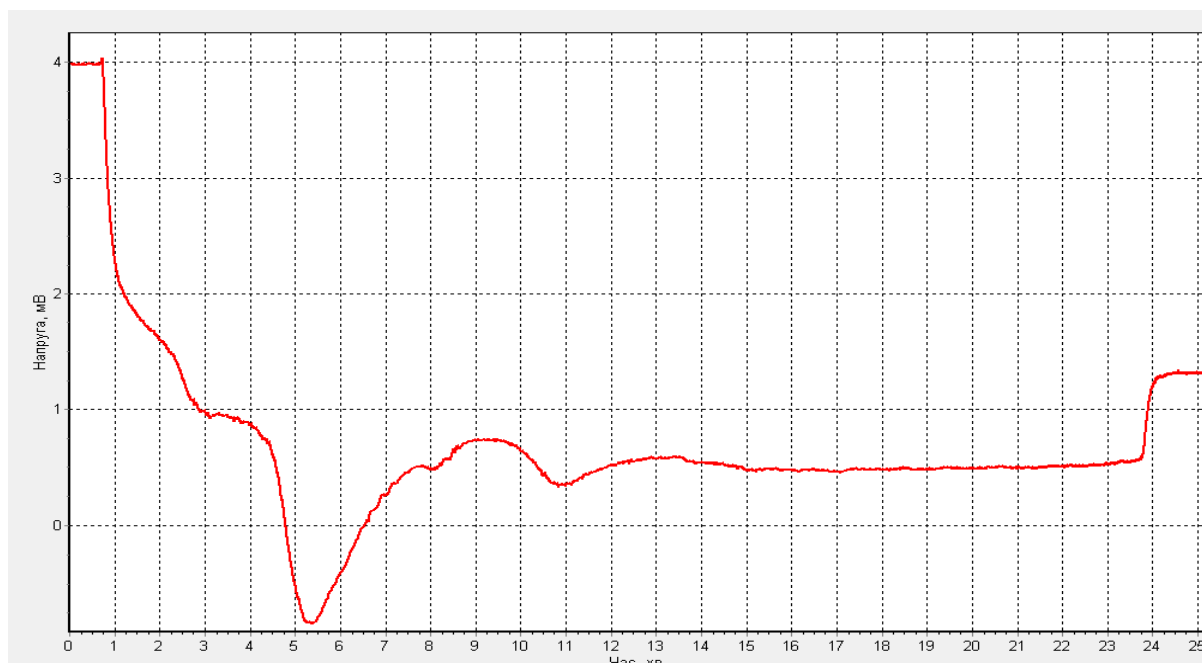
В ДСМ-2М елементи забезпечені індивідуальними нагрівачами, що дозволяє здійснити принцип «збалансованого нуля». В даному приладі зразок і порожній контейнер нагріваються з однаковою швидкістю, а автономні нагрівачі на елементах через систему автоматичного регулювання вирівнюють температури контейнера з досліджуваним зразком і

порожнього. Сигнал, пропорційний різниці між потужностями, що подаються автономними нагрівачами на еталонний і робочий елементи, реєструється комп'ютером за допомогою системи вимірювання. Ця різниця пропорційна теплоті, що виділяється або поглинається при нагріванні або охолодженні досліджуваної речовини.

Умови теплообміну дозволяють досягати відносно високих швидкостей охолодження і нагрівання зразків в діапазоні від -150 до $+35$ °С.

Підготовлені контейнери завантажують в вимірювальний калориметричний блок, встановлюють необхідну температуру початку експерименту, задають ізотермічний режим роботи приладу і чекають температурної рівноваги між калориметричними елементами. По досягненню рівноваги на моніторі комп'ютера реєструється пряма лінія (ізотерма), яка вказує на відсутність диференціального теплового потоку між калориметричними елементами.

Після витримки при стартовій температурі протягом 3-5 хвилин, задають режим охолодження (рис. 1) або нагрівання (рис. 2). Сканування відбувається з постійною швидкістю. Після закінчення експерименту ДСК-криві записуються в пам'ять комп'ютера.



**Рис.1. Дослідження фазових переходів при охолодженні ЗМЖ «Союз-52».
Маса зразка 32,66 мг**

В калориметричному вимірюванні фіксується сума потужностей всіх теплових потоків, що виникають в результаті фазових переходів і зміна теплоємності при скануванні температури. На ДСК-кривій відображаються піки, відповідні виділенню або поглинанню теплоти при зміні ентальпії в результаті фазового переходу, і можливі перегини, відповідні різкій зміні питомої теплоємності. Однак в більшості випадків зміна питомої теплоємності речовини в порівнянні зі зміною ентальпії при фазовому переході настільки мала, що прийнятним наближенням для відображення зміни питомої теплоємності в районі піку є пряма, що з'єднує точки початку і кінця піку. Площа між ДСК-кривою і інтерпольованою лінією, що відбиває зміну питомої теплоємності, пропорційна тепловому ефекту фазового переходу (рис. 2).

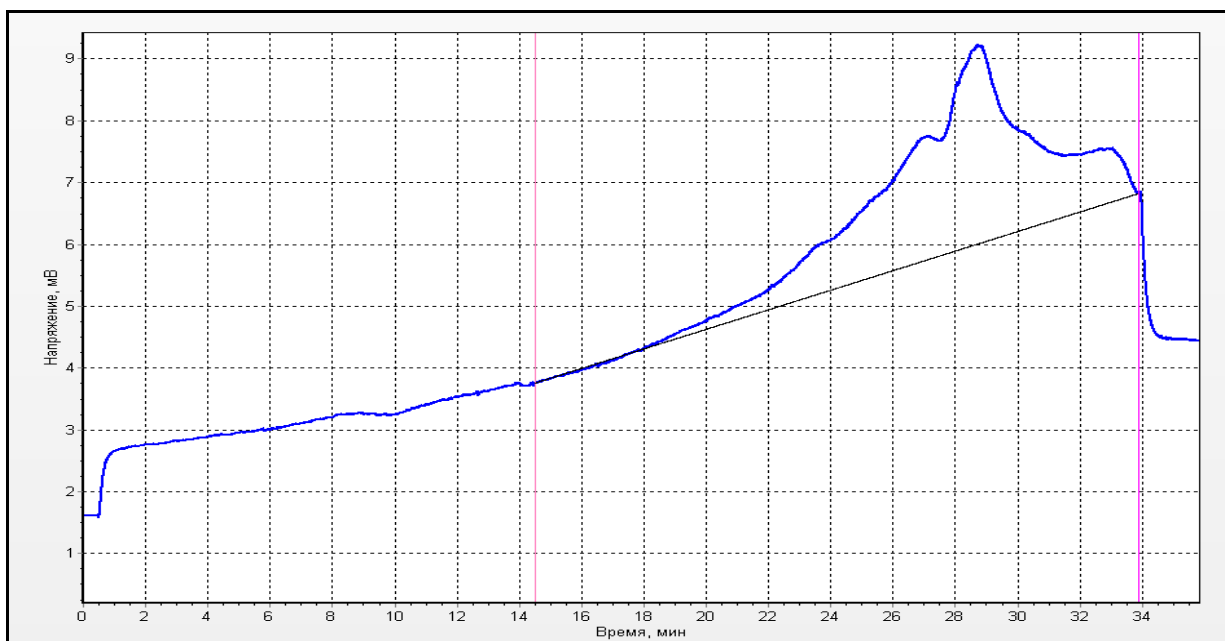


Рис.2. Дослідження фазових переходів при плавленні зразка жирової композиції 75% МЖ та 25% «Союз-52». Маса зразка 34,04 мг

Чисельне визначення теплового ефекту фазового переходу здійснюють на підставі градувальних даних, отриманих на еталонному речовині з відомою питомою ентальпією фазового переходу в умовах, наближених до експериментальних. Для цього в робочому елементі калориметричного блоку контейнер з досліджуваною речовиною замінюють контейнером з еталонною речовиною, причому маса контейнера для еталонної речовини може відрізнятись, як від маси порожнього контейнера в еталонному елементі, так і від маси контейнера для досліджуваної речовини, не більш ніж на 0,03 мг. З метою запобігання виникнення сторонніх теплових ефектів виконують продування вимірювального блоку газоподібним гелієм протягом 3-5 хвилин, після чого виводять калориметр на температуру початку експерименту і записують ДСК-криву еталонної речовини в зоні його фазового переходу. Отриманий пік є градувальним (рис.3).

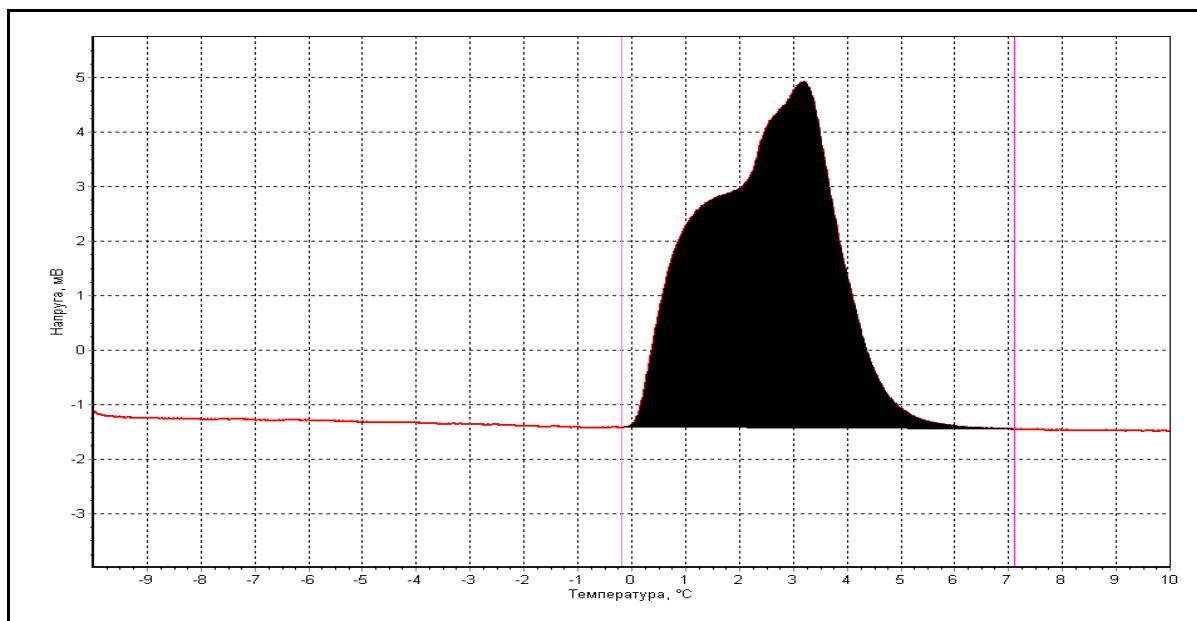


Рис.3. ДСК-крива нагрівання попередньо охолодженого еталонного зразка води масою 3,07 мг з піком плавлення кристалів льоду

Оскільки плавлення є рівноважним фазовим переходом, то інтегральна теплота плавлення кристалів льоду еквівалентна площі між ДСК-кривою плавлення і базовою лінією калориметра.

Кількісній оцінці при визначенні питомої зміни ентальпії в результаті фазового переходу піддається тільки пік плавлення, тому що плавлення - процес рівноважний, і він відображений на термограмі у вигляді відносно розтягнутого в часі ендотермічного піку. Процес затвердіння (кристалізації) екзотермічний і його пік, в більшості випадків відтворюючи нерівноважний процес, має вигляд балістичної кривої, тому чисельна обробка процесів кристалізації часто викликає труднощі. Питому ентальпію плавлення досліджуваної речовини визначали за формулою:

$$\Delta H_{пл}^{обр} = \frac{\Delta H_{пл}^{ет} \cdot m_{ет} \cdot S^{обр}}{S^{ет} \cdot m_{обр}}, \text{ Дж/г},$$

де: $\Delta H_{пл}^{ет}$ - питома ентальпія плавлення еталонної речовини, Дж/г;

$m_{ет}, m_{обр}$ - маса еталонної і досліджуваної речовини, г;

$S^{ет}, S^{обр}$ - інтегральне значення площин піків плавлення еталонної та досліджуваної речовини.

Інтегральне значення площ піків визначали шляхом обробки ДСК-кривих за допомогою комп'ютерної програми «Water-5».

Градування калориметра виконували на еталонній речовині, в якості якої була використана дистильована вода подвійної перегонки з відомою ентальпією $e = 333,5$ Дж/г.

Маса зразків, швидкість сканування і чутливість вимірювальної системи мікрокалориметрії були підібрані так, щоб мінімальна похибка вимірювання теплоти плавлення води не перевищувала 0,5 %. Зважування зразків здійснювали на мікроаналітичних вагах ВЛМ-1 з точністю $1 \cdot 10^{-5}$ м.

Інтегральну теплоту фазових переходів при нагріванні і охолодженні композицій визначали за площами піків плавлення і кристалізації. У зв'язку з незначним переохолодженням, що передувало гомогенній кристалізації компонентів суміші, швидкості тепловиділення наближені до швидкостей тепло поглинання. Тому процеси кристалізації також можуть розглядатися, як рівноважні.

Визначення температур початку та кінця фазових переходів та реєстрованих при цьому максимумів піків, а також площ, укладених між ДСК-кривими плавлення і кристалізації і базовою лінією калориметру, здійснювали за допомогою комп'ютерної програми «Water-5».

Визначення теплоти плавлення жирових фракцій виконували шляхом розкладання інтегральних піків плавлення жирових композицій та їх компонентів за допомогою комп'ютерної програми Peak Fit.

Результати та обговорення

Результати експериментального досліджень наведені на малюнках 4-10 та зведені в таблицях 1- 3.

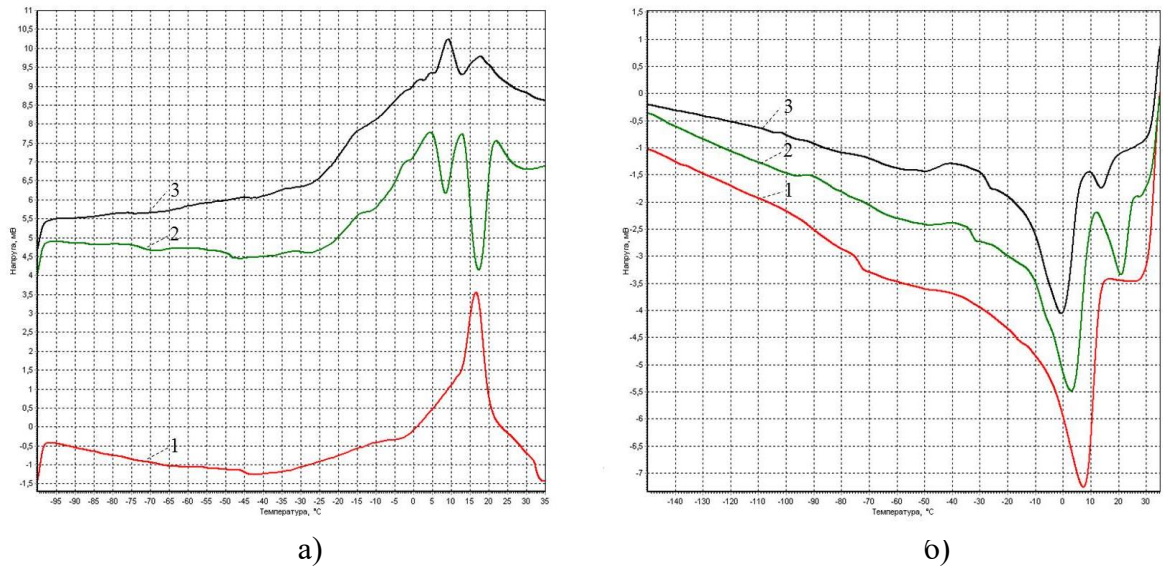


Рис. 4. ДСК- криві нагрівання (а) и охолодження (б) зразків:

- 1 – 100% МЖ;
- 2 – 25% МЖ + 75% Союз16;
- 3 – 100% Союз16.

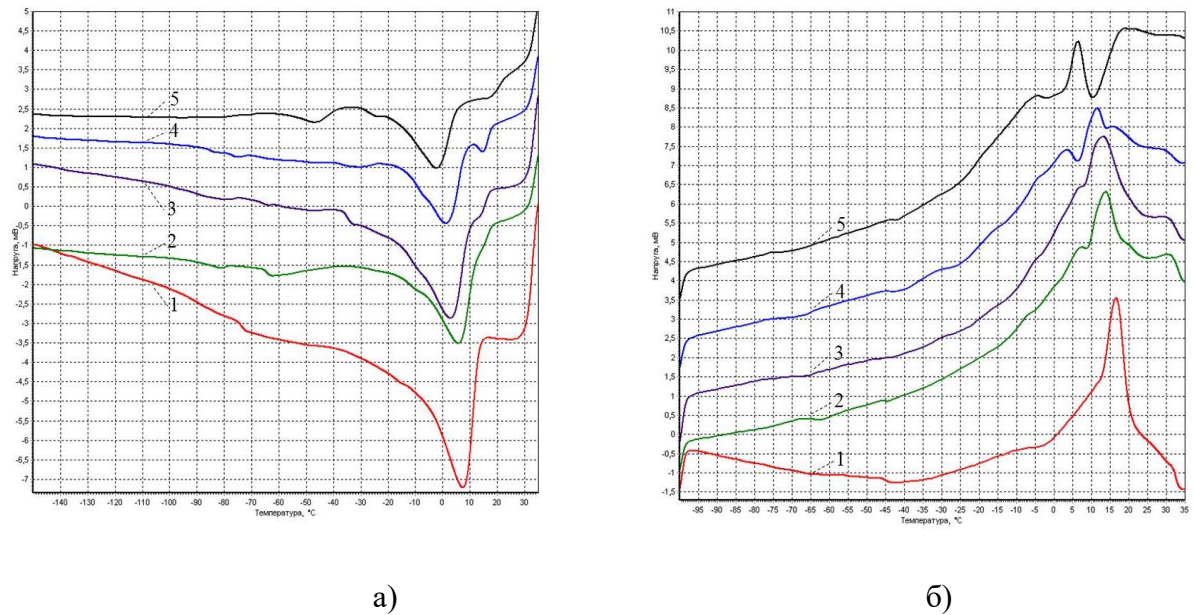
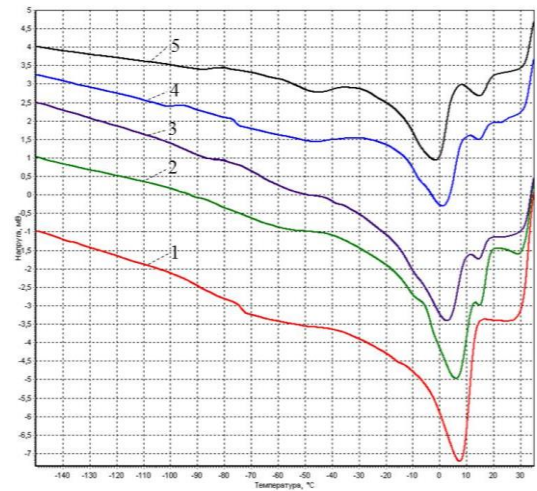
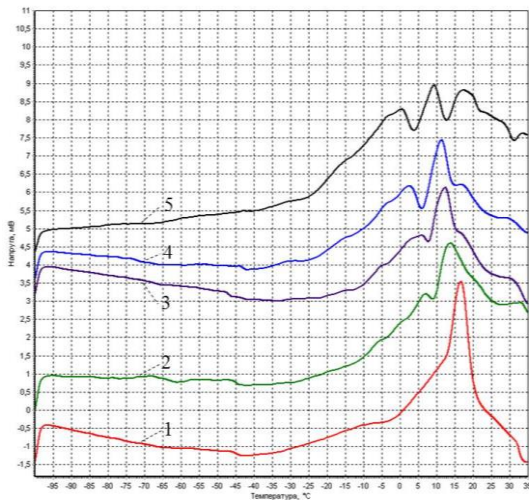


Рис. 5. ДСК- криві нагрівання (а) і охолодження (б) зразків:

- 1 – 100% МЖ;
- 2 – 75% МЖ + 25% Союз52;
- 3 – 50% МЖ + 50% Союз52;
- 4 – 25% МЖ + 75% Союз52;
- 5 - 100% Союз52.

а)
б)
ис.
6.
ДС
К-
кр
иві
на
грі
ва
нн



я (а) і охолодження (б) зразків:

- 1 – 100% МЖ;
- 2 – 75% МЖ + 25% Союз23;
- 3 – 50% МЖ + 50% Союз23;
- 4 – 25% МЖ + 75% Союз23;
- 5 – 100% Союз23.

Аналіз отриманих даних свідчить про наступне.

Теплота плавлення молочного жиру є більшою, ніж у замінників молочного жиру. Так у МЖ цей показник становить 64,06 Дж/г, а у ЗМЖ: Союз 16- 59,84; Союз 23 - 54,86; Союз 52 - 49,30 Дж/г. Аналогічна картина спостерігається і в молочно-жирових сумішах. Таким чином, збільшення вмісту МЖ призводить до підвищення теплоти плавлення, рис. 7.

У молочному жирі в зоні фазового переходу йде плавлення 5 груп тригліцеридів, максимальні піки плавлення яких складають: 9,8; +10,3; +12,0; +16; + 24 ° С, рис 8.

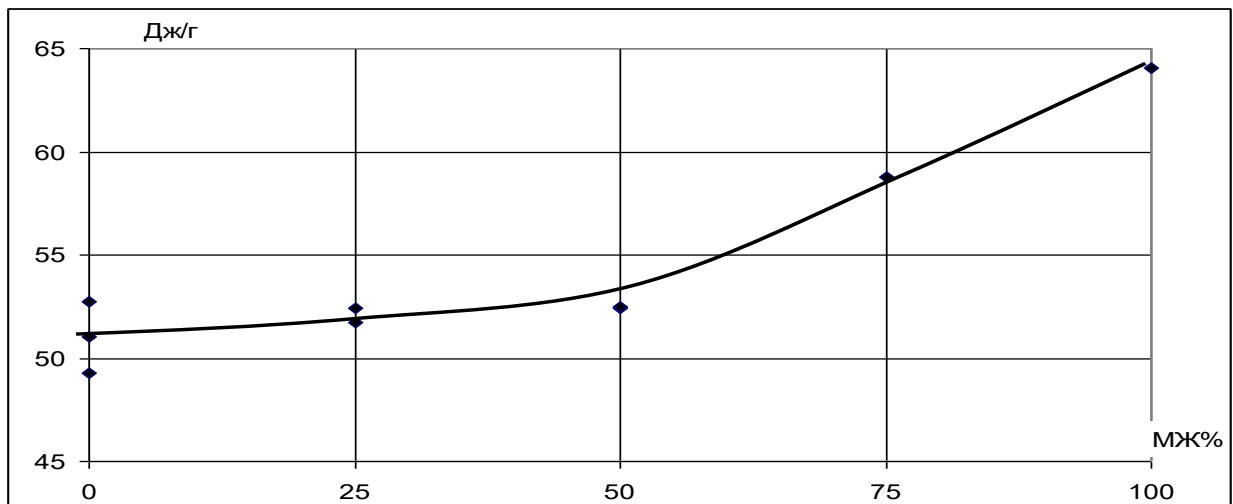


Рис. 7 Залежність теплоти плавлення жирових систем від вмісту молочного жиру

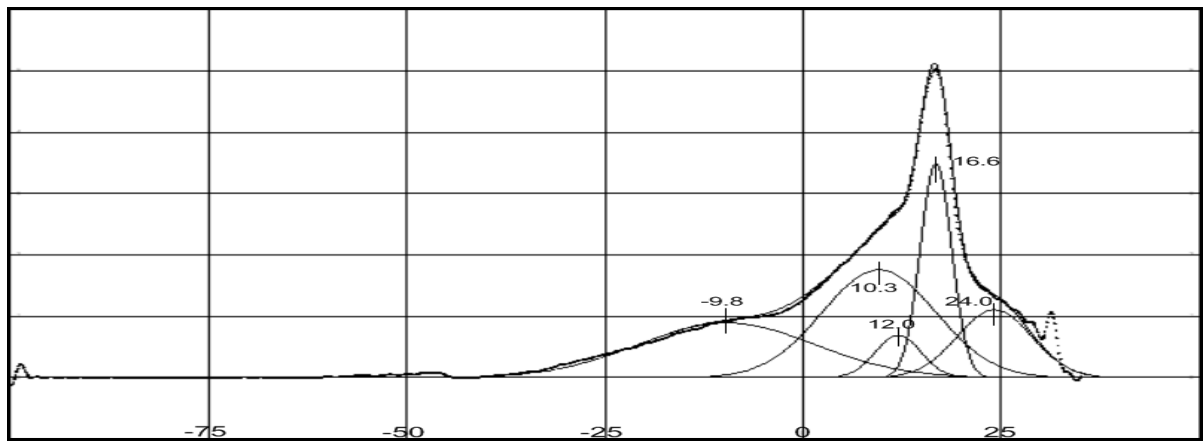


Рис. 8. Розкладення піку плавлення молочного жиру на фракції

Замінники молочного жиру мають більшу кількість груп тригліцеридів, ніж молочний жир. Так, Союз 16 має 8, а Союз 23 - 9 і Союз 52 – по 12 груп тригліцеридів.

У сумішах молочного жиру з замінником молочного жиру змінюється структура і властивості груп тригліцеридів, що кристалізуються, температурні піки плавлення останніх зміщуються в бік негативних температур. В деяких випадках в сумішах утворюється менше груп тригліцеридів, ніж в чистих ЗМЖ. Так, для ЗМЖ Союз 52 ця величина знижується з 11 до 8, рис. 9-10.

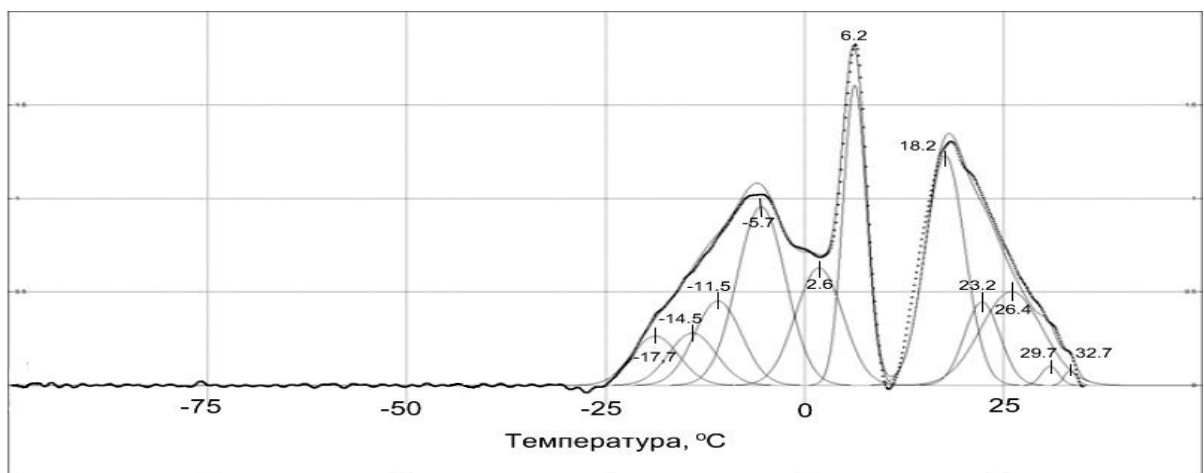


Рис.9. Розкладення піку плавлення жиру Союз-52 на фракції.

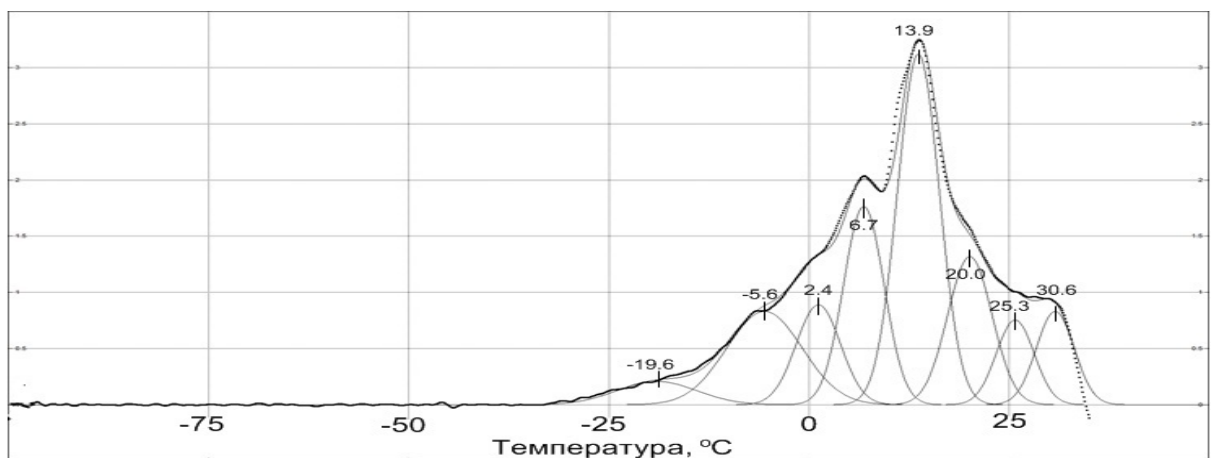


Рис.10. Розкладення на фракції піку плавлення композиції:

Союз-52 – 25 %; молочний жир – 75 %

Таблиця 1

Результати дослідження теплоти плавлення жирів та їх композицій

Назва зразка	Серія 1			Серія 2			$\Delta H_{\text{ср}}$, Дж/г	Δ , %	$T_{\text{н}}$, °C	$T_{\text{к}}$, °C
	m, мг	Q, мДж	$\Delta H_{\text{пл}}$, Дж/г	m, мг	Q, мДж	$\Delta H_{\text{пл}}$, Дж/г				
Молочний жир	36,46	2310,28	63,36	40,76	2638,52	64,73	64,05	1,06	-40	35
Союз-16	34,44	1891,92	54,93	37,38	1971,92	52,75	53,84	2,07	-30	35
Молочний жир 25% Союз-16 75%	31,81	2302,75	72,39	38,51	2330,13	71,98	72,19	0,28	-27	35
Союз-23	36,03	1913,73	53,11	32,1	1810,43	56,4	54,76	2,91	-30	35
Молочний жир 25% Союз-23 75%	35,91	1913,94	53,3	34,24	1766,4	51,59	52,44	1,66	-38	35
Молочний жир 50% Союз-23 50%	27,2	1417,64	52,12	35,45	1874,13	52,87	52,49	0,71	-23	35
Молочний жир 75% Союз-23 25%	32,67	1891,69	57,38	39,08	2423,07	60,88	59,35	2,58	-30	35
Союз-52	33,98	1675,14	49,3	32,66	1592,49	48,8	49,05	0,51	-30	35
Молочний жир 25% Союз-52 75%	39,5	2012,33	50,95	35,05	1842,64	52,57	51,76	1,55	-28	35
Молочний жир 50% Союз-52 50%	36,94	1941,98	52,57	44,08	2269,15	51,48	52,02	1,06	-30	35
Молочний жир 75% Союз-52 25%	41,41	2448,07	59,12	34,04	1986,21	58,35	58,73	0,66	-30	35

Таблиця 2

Результати дослідження теплоти кристалізації жирів та їх композицій

Назва зразка	Серія 1			Серія 2			$\Delta H_{\text{ср}}$, Дж/Г	Δ %	$T_{\text{н}}$, °С	$T_{\text{к}}$, °С
	m, мг	Q, мДж	$\Delta H_{\text{пл}}$, Дж/Г	m, мг	Q, мДж	$\Delta H_{\text{пл}}$, Дж/Г				
Молочний жир	36,46	2295,87	62,97	40,76	2488,01	61,04	62,01	1,58	15	-70
Союз-16	34,44	1685,22	48,93	37,38	1860,29	49,77	49,35	0,84	20	-55
Молочний жир Союз-16	31,81	1984,11	62,37	38,51	2377,92	61,75	62,06	0,51	25	-50
Союз-23	36,03	2090,44	58,02	32,1	1830,46	57,02	57,52	0,87	20	-70
Молочний жир Союз-23	35,91	1683,21	46,87	34,24	1650,66	48,21	47,54	1,39	25	-60
Молочний жир Союз-23	27,2	1467,19	53,94	35,45	1975,79	55,73	54,84	1,61	16	-40
Молочний жир Союз-23	32,67	1941,75	59,44	39,08	2344,15	59,98	59,71	0,46	25	-40
Союз-52	33,98	1650,02	48,56	32,66	1516,89	46,44	47,5	2,28	22	-60
Молочний жир Союз-52	39,5	2389,94	60,5	35,05	2162,18	61,69	61,1	0,96	16	-40
Молочний Союз-52	36,94	1683,51	45,57	44,08	2081,86	47,23	46,4	1,75	16	-40
Молочний жир Союз-52	41,41	2260,6	54,59	34,04	1767,73	51,93	53,26	2,56	16	-40

Таблиця 3

Результати визначення температури та теплоти плавлення жирових фракцій в жирах та композиціях

Назва зразка	Жирові фракції											ΣQ , мДж
	T_{max} , °С											
Молочний жир	T_{max} , °С	-9,6	10,3	12	16,6	24						
	Q, мДж	664,91	1067,54	70	427,18	408,88						2638,5
Союз-16	T_{max} , °С	-14,9	-6,07	-1,5	1,7	4,5	8,7	16,6	24			
	Q, мДж	304,24	273,41	164,27	122,7	101,16	352,32	459,8	194,06			1971,9
Молочний жир 25% Союз-16 75%	T_{max} , °С	-31,5	-22,8	-17,4	-13,1	-8	-2,4	4,5	12,8			
	Q, мДж	48,73	63,01	138,81	178,49	199,11	498,81	666,2	537,01			2330,1
Союз-23	T_{max} , °С	-15,4	-9,4	-3,8	0,9	9	16,5	19,3	21,9	27,19		
	Q, мДж	187,1	130,31	292,9	194,46	469,39	237,43	33,96	167,83	97,05		1810,4
Молочний жир 25% Союз-23 75%	T_{max} , °С	-30,6	-14,6	-9,4	-3,7	2,8	11	17	22,8	29		
	Q, мДж	24,06	162,4	59,86	258,08	327,23	434,53	307,3	103,06	89,7		1766,4
Молочний жир 50% Союз-23 50%	T_{max} , °С	-27,6	-14,6	-5,6	2,8	5,4	11,8	17,4	22	27		
	Q, мДж	13,07	105,55	170,52	405,95	117,05	467,24	264,7	125,66	204,41		1874,1
Молочний жир 75% Союз-23 25%	T_{max} , °С	-5,3	0,9	6,3	13,6	19	22,8	26,6	30,3	32,7		
	Q, мДж	112,53	123,65	260,42	524,92	188,91	104,76	41,22	53,64	12,98		1423,1

Союз-52	$T_{max}, ^\circ C$	-17,7	-14,5	-11,5	-5,7	2,6	6,2	18,2	23,2	26,4	29,7	32,7	
	Q, мДж	82,76	10,48	116,78	198,48	150,42	165,34	295,9	70,24	65,57	26,16	15,21	1197,6
Молочний жир 25% Союз-52 75%	$T_{max}, ^\circ C$	-31,9	-14,6	-4,2	3,36	11,4	16,7	19,7	27,8				
	Q, мДж	18,62	161,21	364,53	328,65	460,11	77,03	310	122,5				1842,6
Молочний жир 50% Союз-52 50%	$T_{max}, ^\circ C$	-29,9	-14,9	-4,9	2,7	5,5	12,7	19,4	24,7	29,9			
	Q, мДж	11,02	94,64	238,01	187,47	373,64	830,22	262,9	142,7	128,56			2269,1
Молочний жир 75% Союз-52 25%	$T_{max}, ^\circ C$	-19,6	-5,6	2,4	6,7	13,9	20	25,3	30,6				
	Q, мДж	79,45	311,74	99,85	422,81	550,64	240,22	133,5	145,32				1986,2

З використанням отриманих раніше формул визначення питомих об'ємів [1] встановлена об'ємна питома теплота плавлення молочного жиру, замінників молочного жиру і молочно-жирових композицій в зоні фазових переходів. Алгоритм розрахунку цього показника полягає в співвідношенні теплової енергії, вираженої в Дж/г зі зміною питомого об'єму, вираженого в г/см³, тобто $H' = Q/V$ (Дж/см³). В результаті отримані величини об'ємного тепловмісту: молочний жир – 579 Дж/см³, замінники молочного жиру – 475 Дж/см³, молочножирові суміші - 509,39 Дж/см³.

Висновки

Вперше встановлено теплоту плавлення молочного жиру, замінників молочного жиру та їх композицій в зоні фазових перетворень.

Показано наявність фракцій тригліцеридів, що кристалізуються в широкому діапазоні температур.

В молочно-жирових сумішах встановлено зміну структури та властивостей груп тригліцеридів в порівнянні з вихідними компонентами сумішей. Температурні піки плавлення сумішей зміщуються в сторону від'ємних температур, зменшується кількість фракцій.

Визначено питому теплоту плавлення молочного жиру, замінників молочного жиру та молочно-жирових композицій в зоні фазових переходів.

Література

1. Ересько Г.А., Самойлов А.В. Удельные объемы жировых композиций // Молочная индустрия. – 2013. - №2. - С.34-35.
2. Оленев Ю. Удельная теплоемкость сливочного масла и молочного жира при положительных и отрицательных температурах // Холодильная техника. – 1958. - №6. - С.45-48.
3. Пахомов В.Н., Федоров В.Г., Ересько Г.А. Теплофизические характеристики молочного жира // Известия вузов. Пищевая технология. – 1977. - №4. - С.167-171.
4. Jonkoskie R.A. // J.Amer.Oil.Chem.Soc. -1969. - №1. - P.49-51.
5. Riedel L.//Fette, Seifen, Anstrichmittel.-1956. - №57. - S.771-782.
6. И.А.Чубик, А.М. Маслов Справочник по теплофизическим константам пищевых продуктов и полуфабрикатов.- М:Пищевая промышленность,1965. - С.124.