

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕМПЕРАТУР ПЛАВЛЕНИЯ И КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ЖИРОВ МЕТОДОМ ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНОЙ СКАНИРУЮЩЕЙ КАЛОРИМЕТРИИ

В. С. МАЗАЕВА^{1*}, В. О. ГОЛОДНЯК², И. Н. ДЕМИДОВ³, И. В. ЛЕВЧУК⁴, О. В. ГОЛУБЕЦ⁴

¹Лаборатория исследований химии жиров масло-жировых производств, Украинский научно-исследовательский институт масел и жиров Национальной академии аграрных наук (УкрНИИМЖ НААН), г. Харьков, УКРАИНА

²Научно-исследовательская часть, Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт», г. Харьков, УКРАИНА

³Кафедра технологии жиров и продуктов брожения, Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт», г. Харьков, УКРАИНА

⁴Научно-методическая лаборатория хроматографических исследований научно-исследовательского центра испытаний продукции, Государственное предприятие "Всеукраинский государственный научно-производственный центр стандартизации, метрологии, сертификации и защиты прав потребителей" (ГП "Укрметртестстандарт")

*email: tori-198919@yandex.ua

АННОТАЦИЯ. В данной статье приведены результаты исследования процессов плавления и кристаллизации бинарных жировых смесей пальмового oleina (ПО) и пальмового стеарина (ПС). Исследования выполнены методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). Термическое поведение смесей было исследовано путем мониторинга пиковой температуры переходов. Результаты показали, что триацилглицерольный состав имеет влияние на вид кривых плавления.

Ключевые слова: плавление; кристаллизация; триацилглицерольный состав; фазовый переход; дифференциальная сканирующая калориметрия.

A STUDY OF TEMPERATURE OF MELTING AND CRYSTALLIZATION OF FATS BY DIFFERENTIAL SCANNING CALORIMETRY

MAZAIIEVA¹ V., GOLODNYAK² V., DEMYDOV³ I., LEVCHUK⁴ I., HOLUBEC⁴ O.

¹Laboratory of studies of fats chemistry of oils and fats production, Ukrainian Research Institute of Oils and Fats National Academy of Agrarian Sciences of Ukraine, Kharkov, UKRAINE

²Scientific research part, National Technical University "Kharkov Polytechnic Institute" (NTU "KhPI"), Kharkov, UKRAINE

³Department of Technology of fats and fermentation products, NTU "KhPI", Kharkov, UKRAINE

⁴Scientific-methodical laboratories chromatographic studies. State Enterprise "All-Ukrainian State Scientific and Production Center of Standardization, Metrology, Certification and Protection of Consumer" (SE "Ukrmeterteststandard")

ABSTRACT This article presents the results of studies of melting and solidification processes of binary fatty mixtures of palm olein (PO) and palm stearin (PS). The melting point was determined by the open capillary method, and the pour point was determined by the Zhukovparting. The thermal behavior of the blends was studied by monitoring the peak transition temperatures by differential scanning calorimetry (DSC). Depending on the mass and the heating rate and the form and shape of the DSC chart, the objective heating and cooling rate was defined. At the same time the composition of the TAG was determined using the software and the PC, by liquid chromatography, and it compared with the results of studies of melting and crystallization processes by the DSC. The melting process is a multi-stage character, which is a sequence of melting processes and subsequent recrystallization melting fat blend. The crystallization process takes place in two stages, crystallization followed by recrystallization in a stable structure. Between these two stages the mixtures in the individual melting peaks occur. This indicates that the existing standard methods for determining the melting temperatures do not reflect actually occurring processes of hardening fats.

Keywords: melting; crystallization; triacylglycerol composition; phase transition; differential scanning calorimetry

Введение

Наиболее важные физические свойства жиров связаны с процессами их плавления и кристаллизации. Если условия кристаллизации изменились, строение кристаллов, размер кристаллов и число кристаллов изменяются. Эти изменения в конечном итоге отразятся на потребительских свойствах продукта. В частности, наличие нескольких точек плавления у триацилглицеролов (ТАГ) и жиров, которое почти столетие оставалось непонятным химикам и технологам, которые

практически многократно сталкиваются с этим явлением. Исследования фазовой структуры ТАГ термическими методами [1] показало, что это явление полностью определяется особенностями кристаллизации и плавления ТАГ, связанными с необратимым полиморфизмом. Плавление уже закристаллизовавшегося жира и его последующая кристаллизация при повышении температуры происходит вследствие перехода через расплавы метастабильных γ - и α -форм в стабильную β -фазу.

Традиционно для исследования термического поведения жиров в рутинной лабораторной практике

применяются стандартные методы. Для температуры плавления метод открытого капилляра [2], а температуру застывания определяют по пробору Жукова [3]. К сожалению, эти методы не характеризуют в полной мере фазовое состояние жира в зависимости от температуры, что может привести к получению некачественной продукции. Например, метод открытого капилляра позволяет избавиться от явления многократного плавления и получить лишь одну точку плавления, притом обязательно наивысшую. То есть, с точки зрения фазового анализа метод позволяет получить стабильную β -фазу и определить ее температуру плавления. Следует также отметить, что процессы плавления и кристаллизации определяются соотношением ТАГ в жировых смесях, но данных об исследованиях его влияния на эти процессы малочисленны.

В [4] предпринята попытка выполнить методом ДСК исследования связи жирнокислотного состава ПО и ПС с процессами кристаллизации и плавления. В [5] показано, что на экзотермическую термограмму влияет только химический состав жира, а не состояние первичной кристаллизации, и изменения температуры кристаллизации демонстрируют влияние состава ТАГ как главную особенность.

Цель исследования

Целью статьи есть исследования процессов плавления и кристаллизации бинарных жировых смесей пальмового олеина (ПО) и пальмового стеарина (ПС) после их переэтерификации. Исследования выполнены методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). Одновременно при этом определен ТАГ состав этих смесей, который определен методом хроматографии, и сопоставление его с результатами исследования процессов плавления и кристаллизации на ДСК.

Результаты исследования

Термическое поведение смесей было исследовано путем мониторинга пиковой температуры переходов и точек пресечения касательных на криволинейных участках. Результаты измерений позволяют сопоставить взаимное соответствие между ними и результатами, которые получены стандартными методами.

Поскольку в процессе плавления (кристаллизации) образца происходит вначале нагревание (охлаждение) его массы до температуры плавления (кристаллизации), а далее собственно переход в жидкое (твердое) состояние, то очевидно, что в зависимости от массы образца и скорости его нагрева (охлаждения), зависит вид и форма графика ДСК. Поэтому предварительно был выполнен цикл исследований для оценки влияния на результаты измерений скорости нагрева (охлаждения) образца и его массы. Измерения выполнялись на жировой смеси содержащей 50 % пальмового олеина (ПО) и 50 % саломаса МЗ, которые прошли процесс переэтерификации. На рисунке 1 и рисунке 2 приведены графики ДСК для, соответственно, плавления и кристаллизации при скоростях нагрева и охлаждения (1,5, 2,5, 5, 6,5, 7,5, 8,5, 10) градуса Цельсия в минуту и результаты их обработки в точках фазовых переходов. Измерения при каждой скорости выполнялись не менее чем в трех параллелях. Максимальное расхождение между значениями величины температуры и удельного теплового потока в параллелях не превышало 4 %.

Результаты измерений, которые получены после обработки графиков ДСК, представлены в таблицах 1 и 2.

Таблица 1 – Температуры и удельные тепловые потоки плавления смеси.

№пп	Температура, °С / Тепловой поток, Вт/г	Скорость нагревания образца, °С/мин						
		1,5	2,5	5	6,5	7,5	8,5	10
1	Начало плавления	-26.55	-25.56	-24,527	-25,02	-24,35	-26,04	-24,75
		-0.115	-0.132	-0,194	-0,299	-0,246	-0,367	-0,286
2	Вторая точка плавления	-13.25	-11,673	-16,112	-15,577	-14,76	-16,251	-15,205
		-0.119	-0,139	-0,213	-0,344	-0,286	-0,433	-0,34
3	Начало пика	3.87	0.66	6,77	8,26	9,06	10,556	10,8
		-0.129	-0.143	-0,202	-0,299	-0,25	-0,326	-0,263
4	Максимум пика	26.96	27.52	24,49	23,33	23,04	22,43	22,42
		-0.177	-0.231	-0,383	-0,669	-0,532	-0,859	-0,666
5	Окончание плавления	38.53	37.24	36,6	36,795	36,49	36,0	36,73
		-0.124	-0.141	-0,201	-0,319	-0,26	-0,399	-0,304

Таблица 2 – Температуры и удельные тепловые потоки фазовых переходов кристаллизации смеси.

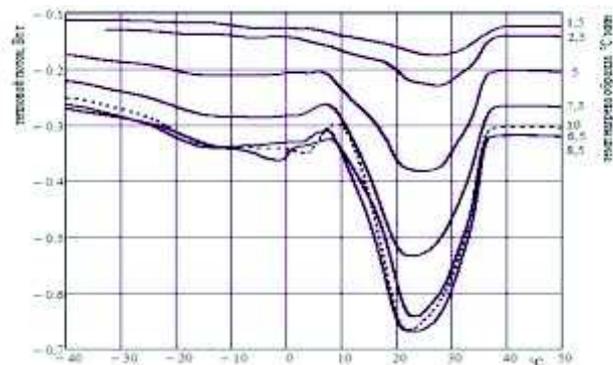
№пп	Температура, °С / Тепловой поток, Вт/г	Скорость охлаждения образца, °С/мин						
		1,5	2,5	5	6,5	7,5	8,5	10
1	Начало кристаллизации	23.42	20.98	20.15	18.94	19.83	19.34	19.43
		-0.048	-0.04	0.035	0.176	0.1	0.133	0.221
2	Максимум первого пика	11.6	18.23	17.45	17.23	17.16	16.86	16
		-0.0005	0.034	0.197	0.5139	0.3341	0.4239	0.506

Продолжение таблица 2 – Температуры и удельные тепловые потоки фазовых переходов кристаллизации смеси.

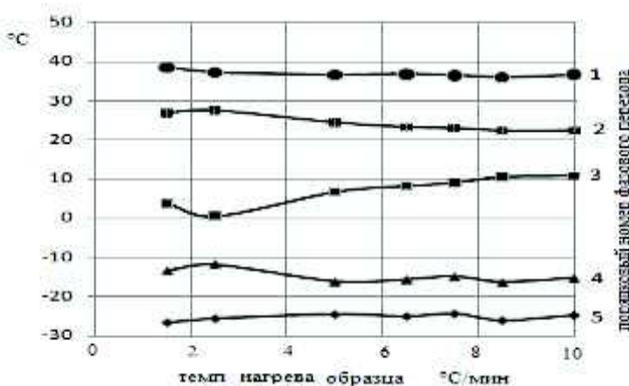
№пп	Температура, °С / Тепловой поток, Вт/г	Скорость охлаждения образца, °С/мин						
		1,5	2,5	5	6,5	7,5	8,5	10
3	Окончание первого пика	5.19	15.38	13.03	12.43	11.89	12.37	10.92
		-0.016	0.007	0.1184	0.345	0.2268	0.2712	0.3929
4	Максимум второго пика	1.12	10.4	8.13	7.98	8.19	8.67	8.39
		-0.0152	0.031	0.1471	0.3818	0.2517	0.2929	0.4001
5	Окончание второго пика	-7.58	5.61	4.02	4.21	4.5	4.72	5.01
		-0.032	0.014	0.1297	0.36	0.2298	0.2604	0.3576
6	Максимум третьего пика	-	2.94	1.18	1.09	1.32	1.67	1.57
		-	0.024	0.164	0.4518	0.3153	0.3587	0.4978
7	Окончание третьего пика	-	-11.38	-11.18	-8.51	-7.42	-8.02	-8.47
		-	-0.015	0.074	0.283	0.188	0.215	0.325

На графиках ДСК плавения контрольной смеси (рис. 1а) видно как с ростом темпа нагрева образца увеличивается высота пика плавения вначале быстро и потом замедляется. Из построенных на основании данных, которые приведены в табл. 1, графиков изменения температуры в точках фазовых переходов в зависимости от скорости нагрева (рис. 1б) видно, что значения величин температур фазовых переходов в пределах точности измерений стабилизируются начиная со значения темпа нагрева 6 °С/мин.

Аналогично из графиков ДСК кристаллизации смеси (рис. 2а) видно как с ростом темпа охлаждения образца увеличивается высота пика плавения вначале быстро и потом замедляется. Из построенных на основании данных, которые приведены в табл. 2, графиков изменения температуры в точках фазовых переходов в зависимости от скорости охлаждения (рис. 2б) видно, что значения величин температур фазовых переходов в пределах точности измерений стабилизируются начиная со значения темпа нагрева 6 °С/мин.

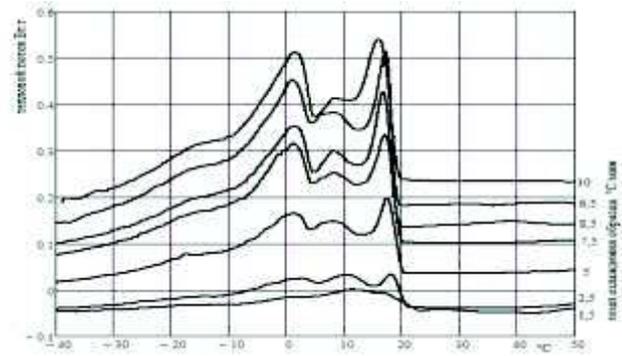


а

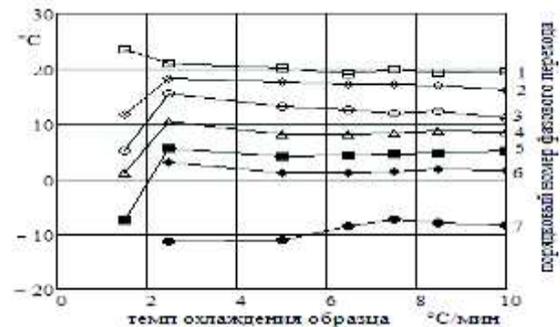


б

Рис. 1 – Графики изменения диаграммы ДСК и температуры в точках фазовых переходов при плавении смеси в зависимости от скорости нагрева.



а



б

Рис. 2 – Графики изменения диаграммы ДСК и температуры в точках фазовых переходов при кристаллизации смеси в зависимости от скорости охлаждения.

Исходя из приведенных выше результатов принято, что для объективности результатов дальнейших исследований достаточно выполнить измерения при скорости нагрева (охлаждения) образцов 7.5 °С/мин.

Из результатов измерения процессов плавления и кристаллизации образцов с различной массой навески следует, что температуры характерные для них остаются неизменными. Однако, увеличивается высота пика, что обусловлено возросшими затратами тепла на проведение термических процессов. На рис. 3 приведен пример процессов плавления одного и того же образца для двух образцов с разной массой навесок 7,3°мг и 8,4°мг

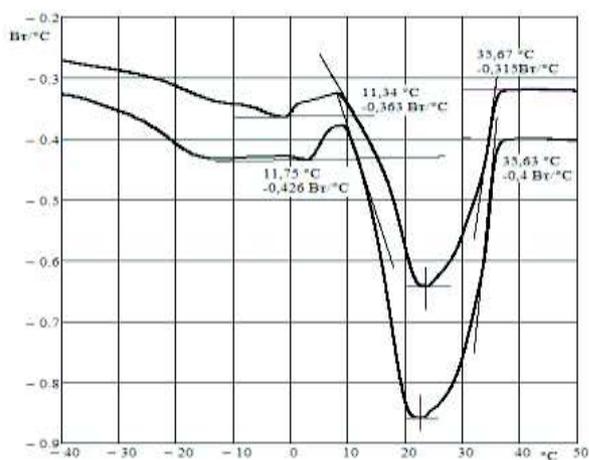


Рис 3 – Процесс плавления одного и того же образца с разной массой навески.

Исследования процессов плавления и кристаллизации выполнялось на перэтерифицированных бинарных жировых смесях ПО и ПС, соотношение компонент в которых приведен в табл. 3.

Таблица 3 – Соотношение компонент перэтерифицированных жировых смесей.

Составляющие компоненты	Содержание компонент в жировых смесях										
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
ПО, %	100	90	80	70	60	50	40	30	20	10	0
ПС, %	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100

Таблица 4 –Содержание ТАГ для перэтерифицированного ПО и ПС

ТАГ	POO	PPP	PPS	MPP	PLLn	SLL	PLS	PSS	SLO
ПО, %	24.54	3.73	0.97	0.534	1.22	1.21	0	0	0
ПС, %	10.56	29.61	6.21	2.733	0	0	0.931	0.631	0.399

Методом газожидкостной хроматографии был определен триацилглицерольный состав ПО и ПС, который приведен на рис 4.

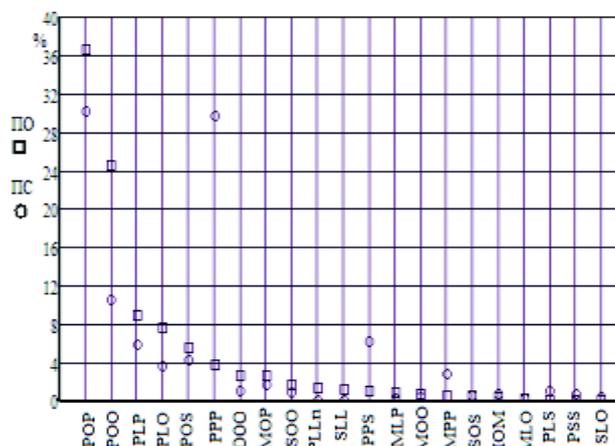


Рис. 4 – Содержание ТАГ в пальмовом олеине и стеарине.

Существенные отличия в содержании массовой доли ТАГ для ПО и ПС приведены в табл. 4 и наблюдаются для следующих ТАГ.

Следовательно, можно ожидать, что изменение температур точек фазовых переходов определяются соотношением компонент в смеси.

Для каждой из смесей измерены температура плавления методом открытого капилляра, температура застывания на приборе Жукова и исследованы термические процессы плавления и кристаллизации методом ДСК. Результаты измерений приведены в табл.5 и табл.6. В первом столбце таблиц указаны точки фазовых переходов в соответствии с обозначениями, которые приведены на рис. 5б и рис.6б.

Таблица 5. Результаты исследования процесса плавления переэтерифицированных смесей.

Нсмеси состав	1 по	2 по90	3 по80	4 по70	5 по60	6 по50	7 по40	8 по30	9 по20	10 по10	11 пс
T (капилляр)	35.7	38	39.5	40.7	41.6	43.5	44.2	44	44.5	47.2	50.0
ac	-	-	-	-	-	50.56	50.31	-	50.7	50.9	52.89
ab	-	-	-	-	-	48.35	48.75	-	48.73	49.05	50.45
a	41.2	40.42	42.45	42.65	43.48	45.8	47.3	46.23	48.09	47.61	47.69
b	38.13	36.73	39.43	38.86	39.68	40.33	42.78	43.33	43.84	43.8	44.08
c	31.35	32.61	32.89	32.67	31.28	31.59	32.71	33.22	32.95	31.35	33.32
d	25	25	25.72	25.76	26.07	27.81	28.06	28.22	29.12	27.3	30.04
de	-	-	-	-	-	22.09	23.44	21.96	21.67	24.45	-
e	15.43	15.91	15.91	16.25	15.25	16.44	16.78	17.44	17.5	17.96	17.73
f	7.46	8.02	8.25	8.19	7.95	7.2	8.15	9.41	5.05	10.61	9.68
k	5.68	6.12	6.25	6.61	6.65	5.84	6.73	6.63	7	4.55	6.99
m	3.25	3.97	3.62	3.95	3.56	3.5	3.88	3.5	3.88	-	3.51
n	-2.65	-2.17	-2.06	-2.59	-2.72	-3.16	-2.56	-1.95	-2.22	-	-2.54
p	-4.36	-3.74	-4	-4.47	-4.16	-4.79	-3.97	-3.77	-4.15	-4.78	-4.24
r	-10.44	-10.26	-10.88	-11.39	-12.8	-11.73	-12.06	-10.23	-10.31	-11.66	-10.95
s	-14.93	-13.51	-14.2	-15.37	-15.87	-15.87	-14.86	-14.09	-14.31	-14.69	-15.86
w	-23.7	-23.35	-23.38	-22.56	-24.39	-23.98	-23.62	-22.16	-22.36	-20.71	-22.45

Таблица 6. Результаты исследования процесса кристаллизации с переэтерифицированных смесей.

Нсмеси состав	1 по	2 по90	3 по80	4 по70	5 по60	6 по50	7 по40	8 по30	9 по20	10 по10	11 пс
T (застыв)	19	20	23.1	25.5	27.6	29	30.1	31.0	32.6	36.2	33.6
a	22.64	23.33	24.35	25.09	24.03	26.15	27.95	28.81	32.47	28.92	29.74
b	20.71	18.61	21.84	23.28	22.24	24.49	26.93	27.94	29.2	26.84	29.02
d	8.44	9.18	9.34	9.04	7.9	7.16	9.22	14.27	8.79	8.54	7.58
f	3.2	2.81	3.26	3.07	2.02	2.53	3.15	4.68	4.98	3.95	3.48
k	-4.82	-4.88	-5.69	-5.96	-6.3	-5.64	-5.7	-5.93	-5.73	-6.3	-5.59
m	-6.44	-6.45	-6.86	-6.89	-6.75	-6.65	-6.77	-7	-6.82	-7.34	-6.8

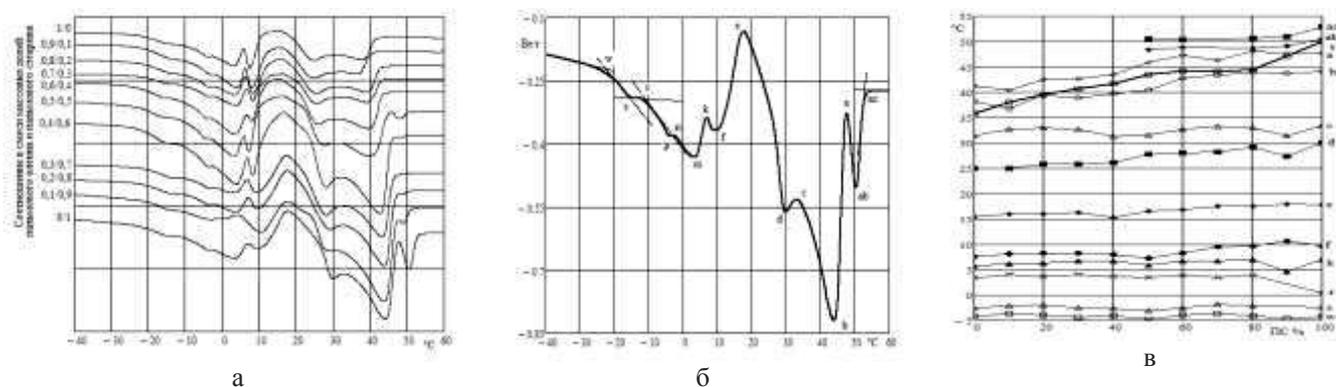


Рис.5 – Графики ДСК процесса плавления смесей.

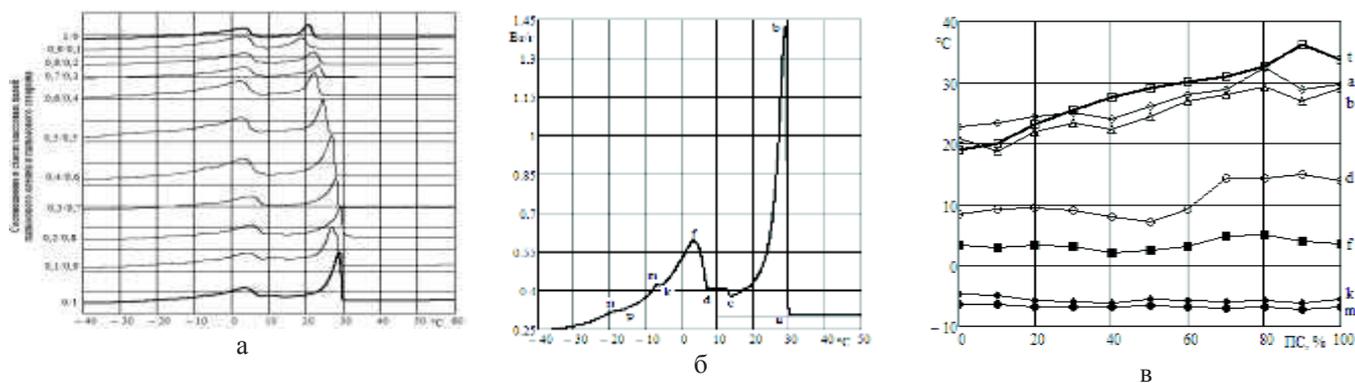


Рис. – 6. Графики ДСК процесса кристаллизации смесей.

Графики ДСК процесса плавления и кристаллизации смесей, показаны на рис. 5а и рис. 6а соответственно. На рисунках видно как изменяется форма графиков в зависимости от соотношения компонентов. Однако, в целом характер зависимости не изменяется и ее вид определяется количественным содержанием триацилглицеролов в смеси. При обработке графиков ДСК были идентифицированы точки фазовых переходов, обозначения которых приведены на рис.5б и рис. 6б соответственно для плавления и кристаллизации. Зависимости температур в точках фазовых переходов от соотношения компонентов в смеси проведены соответственно на рис. 5в и рис. 6в.

Обсуждение результатов исследований

Сопоставление графиков на рис. 5а и рис. 6а показывает, что графики плавления сложнее, чем кристаллизации. Изменяющийся эффект расширения графиков плавления на участках **abcd** и **efkm** связан с достаточно широким изменением распределения состава ТАГ смесей. Количество пиков плавления у ПО составляют четыре эндотермы и пять у ПС. В смесях в зависимости от количества кристаллизованного жира и полиморфных переходов количество эндотерм составляет четыре для смесей с массовой долей ПС менее 50 % и составляет пять, начиная с 50 %, но при этом нерегулярно.

В смесях с преобладающим содержанием массовой доли ПО, когда температура менее 10 °С, эндотермические пики больше, чем в смесях, где больше содержание ПС. Это связано с наличием ТАГ с низкими температурами плавления и долей их в составе жировой смеси [5, 6]. Вместе с тем в диапазоне от 20 °С до 45 °С эндотермические пики больше у смесей с преобладающим содержанием массовой доли ПС, что согласуется с более высоким содержанием массовой доли ТАГ с высокими температурами плавления. Причем в конце процесса плавления наблюдается дополнительный эндотермический пик **aa1a2** у этих смесей. Одновременно на графиках плавления присутствуют также экзотермические пики, которым соответствуют точки фазовых переходов **с**, **е** и **к** причем наиболее интенсивный экзотермический процесс связан с точкой **е**, где вершина пика находится выше нулевой линии всего процесса плавления, причем эта тенденция сохраняется на всех графиках.

На графиках кристаллизации рис. 6а изменения основного экзотермического пика **abd** в процессе кристаллизации происходят вследствие возможных полиморфных явлений. На графиках кристаллизации для всех смесей присутствуют две характерные экзотермы с пиками в точках **б** и **ф**, что свидетельствует о сходстве термодинамики процесса кристаллизации для всех смесей.

Начало процесса кристаллизации характеризуется высокой интенсивностью

формирования жировых кристаллов на участке **ab** первого пика [7, 8]. Эта стадия процесса кристаллизации происходит в узком диапазоне температур, интервал которого не превосходит (1 – 2) °С. Образование вначале жировых кристаллов связано с перестановкой молекул из-за наличия ТАГ с насыщенными жирными кислотами и далее на нисходящем участке **bd** пика кристаллизация заканчивается агрегацией и уплотнением молекул [9, 10]. Существуют два шага кристаллизации – один это образование центров кристаллизации, а другой – рост кристаллов. Для того чтобы образовывать кристаллические ядра, система жиров должна оставаться переохлажденной или перенасыщенной [11]. После формирования ядер, они продолжают расти и образовывать кристаллы. Второй пик **dfk** на графиках кристаллизации связан с дальнейшей перестройкой кристаллической структуры жировой смеси в устойчивую с более низкой энергией Гиббса форму [12].

Вместе с тем на графиках процесса кристаллизации наблюдаются эндотермические пики, как, например, видно на рис. 6б пик **с** на участке **bcd**. В этом случае, как правило, за эндотермическим пиком сразу же следует экзотермический пик, на рис. 6б это пик **д**, завершающий процесс плавления.

На рис. 5в и рис. 6в на основании результатов проведенных исследований приведены графики зависимости величины температуры в точках фазовых переходов от соотношения компонентов в смеси. На этих же графиках показаны результаты определения температур плавления и застывания смесей стандартными методами.

Величина температура плавления смесей по стандартному методу, как видно из рис.5в, у всех смесей в пределах последнего пика плавления **abc**, причем последним пиком ПС является пик **aa1a2**. У всех смесей за исключением ПО и ПС температура плавления определенная методом закрытого капилляра находится на восходящей стороне **ba** пика, то есть на стадии завершения процесса плавления. У ПО эта температура находится на нисходящей стороне **cb** пика, то есть на начальной стадии процесса плавления. Аналогично у ПС эта температура находится на нисходящей стороне **aa1** пика. Таким образом, температура плавления определенная методом открытого капилляра располагается в пределах последнего пика плавления, но не привязан к физическим границам процесса плавления жира, то есть к началу или окончанию. Температуры в точках фазовых переходов **f, k, m, n, p, r, s, w**, значения которых находятся ниже 10 °С, остаются неизменными практически для всех смесей (см. табл. 5). Можно предположить, что в данном случае происходят тепловые процессы с индивидуальными ТАГ, содержание которых в ПО и ПС одинаково (см. рис. 4).

Величина температуры застывания смесей по стандартному методу, как видно из рис.6в,

практически не привязана к температуре начала процесса кристаллизации. Для смесей содержащих массовую долю ПС более 40 % всегда выше на (3 – 4) °С температуры начала процесса кристаллизации. Для смесей содержащих массовую долю ПС менее 40 % привязка температуры застывания смесей по стандартному методу к пику кристаллизации отсутствует.

Величина площади на графике ДСК заключенная между нулевой линией и линией регистрации удельного теплового потока соответствует суммарным энергетическим расходам (экзо- или эндо-) в процессах кристаллизации или плавления, то есть теплоте плавления или кристаллизации. Численным интегрированием результатов измерения определены значения теплоты плавления и кристаллизации для всех смесей. Результаты вычислений приведены в табл. 7 и графически на рис.7.

Таблица 7 – Теплота плавления и кристаллизации смесей.

№ пп смеси	состав	Плавление, Дж/г	Кристаллизация, Дж/г
1	по	-192.7	183.7
2	по90	-243.9	234.2
3	по80	-197	141.8
4	по70	-187.1	170.6
5	по60	-303	176.2
6	по50	-303.7	256.2
7	по40	-379.9	386.3
8	по30	-245.6	269.8
9	по20	-285.8	286.8
10	по10	-291.6	346.5
11	пс	-355	338

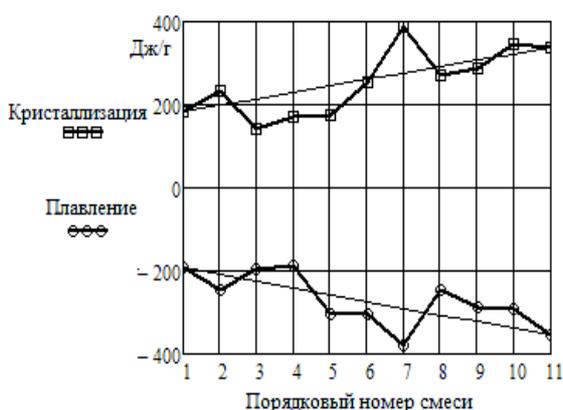


Рис. 7 – Зависимость теплоты плавления и кристаллизации от состава смесей.

Из приведенных на рис. 7 графиков следует, что от соотношения компонентов смеси теплота, затрачиваемая на фазовые переходы, изменяется нелинейно и зависимость носит немонотонный

характер, что обусловлено особенностями полиморфизма смесей.

Заключение

На основании выполненных исследований можно сделать вывод о том, что существующие стандартные методы определения температур плавления и застывания жиров не отражают реально проходящие процессы.

Процесс плавления носит многостадийный характер, который представляет собой последовательность процессов плавления перекристаллизации и последующего плавления жировой смеси.

Процесс кристаллизации проходит в две стадии кристаллизация с последующей перекристаллизацией в более устойчивую структуру. Между этими двумя стадиями в отдельных смесях имеют место пики плавления.

Особенности поведения жировых смесей в процессах плавления и кристаллизации в зависимости от температуры влияют на свойства товарных продуктов, которые производятся предприятиями. Поэтому при составлении рецептов жировых продуктов необходимо принимать во внимание не только стандартные показатели сырья, но и учитывать более тонкие особенности параметров процессов их кристаллизации и плавления.

Список литературы:

1. Равич, Г. Б., Цуринов, Г. Г. Фазовая структура триглицеридов. – М: Из-во АН СССР. – 1952. – 140 с.
2. ДСТУ ISO 6321:2003 Жири тваринні і рослинні та олії. Визначення точки плавлення у відкритому каплярі (точка плин).
3. ДСТУ 4463:2005 Маргарин, жири кондитерські та для молочної промисловості. Правила приймання та методи випробування.
4. Xia Zhang Comparative analysis of thermal behavior, isothermal crystallization kinetics and polymorphism of palm oil fractions / Xia Zhang, Lin Li, He Xie, Zhili Liang, Jianyu Su, Guoqin Liu and Bing Li // *Molecules*. – 2013. – No 18. – P. 1036-1052. – doi: 10.3390/molecules18011036.
5. Liu, Y. Preparation of specialty fats from beef tallow and canola oil by chemical interesterification: Physico-chemical properties and bread applications of the products / Y. Liu, Z. Meng, L. Shan, Q. Jin, X. Wang // *Eur. Food Res. Tech.* – 2010. – No 230, P. 457–466. – doi: 10.1007/s00217-009-1188-8.
6. Fredrick, E. Influence of monoglycerides on the crystallization behavior of palm oil / E. Fredrick, I. Foubert, J. V. De Sype, K. Dewettinck // *Cryst. Growth Des.* – 2008. – No 8. – P. 1833–1839. – doi: 10.1021/cg070025a.
7. Toro-Vazquez, J. Induction time of crystallization in vegetable oils, comparative measurements by differential scanning calorimetry and diffusive light scattering / J. Toro-Vazquez, V. Herrera-Coronado, E. Dibildox-Alvarado, M. Charo-Alonso, C. Gomez-Aldapa // *J. Food Sci.* –

2002. – No 67. – P. 1057–1064. – doi: 10.1111/j.1365-2621.2002.tb09453.x.
8. **Herrera, M.** Isothermal crystallization of hydrogenated sunflower oil: I-ucleation / **M. Herrera, C. Falabella, M. Melgarejo, M. Añón** // *J. Am. Oil Chem. Soc.* – 1998. – No 75. – P. 1273–1280. – doi: 10.1007/s11746-998-0172-y.
 9. **Mandelkern, L.** Crystallization of Polymers / **L. Mandelkern** // *McGraw-Hill: New York, NY, USA.* – 1964. – Vol. 38.
 10. **Tan, C. P.** Differential scanning calorimetric analysis of palm oil, palm oil based products and coconut oil: Effects of scanning rate variation / **C. P. Tan, Y. B. Che Man** // *Food Chem.* – 2002. – No 76. – P. 89–102. – doi: 10.1016/S0308-8146(01)00241-2.
 11. **De Graef, V.** Crystallization behavior and texture of trans-containing and trans-free palm oil based confectionery fats / **V. De Graef, I. Foubert, K. W. Smith, F. W. Cain, K. Dewettinck** // *J. Agric. Food Chem.* – 2007. – No 55. – P. 10258–10265. – doi: 10.1021/jf071967q.
 12. **Kiyotaka Sato, Satoru Ueno** Polymorphism in fats and oils / // *Bailey's Industrial Oil and Fat Products*, 6 th ed. Wiley, NY. – 2005. – Vol. 6. – P. 77-120. – doi: 10.1002/047167849X.bio020.
 5. **Liu, Y., Meng, Z., Shan, L., Jin, Q., Wang, X.** Preparation of specialty fats from beef tallow and canola oil by chemical interesterification: Physico-chemical properties and bread applications of the products. *Eur. Food Res. Tech.* 2010, **230**, 457–466, doi: 10.1007/s00217-009-1188-8.
 6. **Fredrick, E., Foubert, I., De Sype, J. V., Dewettinck, K.** Influence of monoglycerides on the crystallization behavior of palm oil. *Cryst. Growth Des.* 2008, **8**, 1833–1839, doi: 10.1021/cg070025a.
 7. **Toro-Vazquez, J., Herrera-Coronado, V., Dibildox-Alvarado, E., Charo-Alonso, M., Gomez-Aldapa, C.** Induction time of crystallization in vegetable oils, comparative measurements by differential scanning calorimetry and diffusive light scattering. *J. Food Sci.* 2002, **67**, 1057–1064, doi: 10.1111/j.1365-2621.2002.tb09453.x.
 8. **Herrera, M., Falabella, C., Melgarejo, M., Añón, M.** Isothermal crystallization of hydrogenated sunflower oil: I-ucleation. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 1998, **75**, 1273–1280, doi: 10.1007/s11746-998-0172-y.
 9. **Mandelkern, L.** Crystallization of Polymers. *McGraw-Hill: New York, NY, USA*, 1964, **38**.
 10. **Tan, C. P., Che Man, Y. B.** Differential scanning calorimetric analysis of palm oil, palm oil based products and coconut oil: Effects of scanning rate variation. *Food Chem.* 2002, **76**, 89–102, doi: 10.1016/S0308-8146(01)00241-2.
 11. **De Graef, V., Foubert, I., Smith, K. W., Cain, F. W., Dewettinck, K.** Crystallization behavior and texture of trans-containing and trans-free palm oil based confectionery fats. *J. Agric. Food Chem.* 2007, **55**, 10258–10265, doi: 10.1021/jf071967q.
 12. **Kiyotaka Sato, Satoru Ueno** Polymorphism in fats and oils. *Bailey's Industrial Oil and Fat Products*, 6 th ed., Wiley, NY, 2005, **6**, 77-120, doi: 10.1002/047167849X.bio020.

Bibliography (transliterated):

1. **Ravich, G. B., Curinov, G. G.** Fazovaja struktura trigliceridov [The phase structure of triglycerides]. Moscow, Iz-vo ANSSSR, 1952, 140 p.
2. **DSTU ISO 6321:2003** Zhiri tvarinni i roslinni ta olii. Vznachennja tochki plavlennja u vidkritomu kapiljari (tochka plinu) [Animal fats and oils and plant. Determination of melting point in open capillary (flow point)].
3. **DSTU 4463:2005** Margarin, zhiri konditers'ki ta dlja molochnoi promislovosti. Pravila prijmannja ta metodi viprobuvannja [Margarine, Fats confectionery and dairy industry. Acceptance rules and test methods].
4. **Xia Zhang, Lin Li, He Xie, Zhili Liang, Jianyu Su, Guoqin Liu and Bing Li** Comparative analysis of thermal behavior, isothermal crystallization kinetics and polymorphism of palm oil fractions. *Molecules*, 2013, **18**, 1036-1052, doi: 10.3390/molecules18011036.

Сведения об авторах (About authors)

Мазаева Виктория Сергеевна – Младший научный сотрудник, Лаборатория исследований химии жиров масло-жировых производств, Украинский научно-исследовательский институт масел и жиров, Национальной академии аграрных наук Украины, пр. Дзюбы, 2а, г. Харьков, Украина, 61019, тел.: 097-70-70-271, e-mail: tori-198919@yandex.ua

Mazaieva Viktoriia – Jr. Researcher, Laboratory of studies of fats chemistry of oils and fats production, Ukrainian Research Institute of Oils and Fats, National Academy of Agrarian Sciences of Ukraine, pr. Dziuba, 2a, Kharkov, Ukraine, 61019, tel.: 097-70-70-271, e-mail: tori-198919@yandex.ua

Голодняк Владимир Александрович – Кандидат технических наук, старший научный сотрудник научно-исследовательской части, Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт», ул. Фрунзе, 21, г. Харьков, Украина, 61002, Контактный тел.: 050-32-53-357, e-mail: gol.saturn@mail.ru

Vladimir Golodnyak – Candidate of technical sciences, Senior Research Fellow of the scientific research, National Technical University "Harkovsky Polytechnic Institute", Str. Frunze, 21, Kharkov, Ukraine, 61002, tel.: 050-32-53-357, e-mail: gol.saturn@mail.ru

Демидов Игорь Николаевич – Доктор технических наук, профессор, кафедра технологии жиров и продуктов брожения, Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт», ул. Фрунзе, 21, г. Харьков, Украина, 61002, тел.: 098-44-28-614, e-mail: demigon@rambler.ru

Demydov Igor – Professor, Doctor of technical sciences, Department of Technology of fats and fermentation products, National Technical University "Kharkov Polytechnic Institute", Str. Frunze 21, Kharkov, Ukraine, 61002, tel.: 098-44-28-614, e-mail: demigon@rambler.ru

Левчук Ирина Владимировна – Кандидат технических наук, старший научный сотрудник, начальник научно-методической лаборатории хроматографических исследований, ГП "Укрметртестстандарт", ул. Метрологическая, 4, г. Киев, 03143, тел.: (044) 526-10-30, (044) 522-66-57, e-mail: iryna.levchuk.v@gmail.com

Levchuk Irina – Candidate of technical sciences, head of the scientific-methodical laboratories chromatographic studies, SE "Ukrmetrtteststandard", Str. Metrology, 4, Kiev, Ukraine, 03143, tel.: (044) 526-10-30, (044) 522-66-57, e-mail : iryna.levchuk.v@gmail.com

Голубец Ольга Вальерьевна – Кандидат сельскохозяйственных наук, старший научный сотрудник, Научно-методическая лаборатория хроматографических исследований, ГП "Укрметртестстандарт", ул. Метрологическая, 4, г. Киев, 03143, тел.: (044) 5261030, e-mail: GolubetsOlga@yandex.ru

Holubec Olga – Candidate of agricultural sciences, the scientific-methodical laboratories chromatographic studies, SE "Ukrmetrtteststandard", Str. Metrology, 4, Kiev, Ukraine, 03143, tel (044) 5261030, e-mail: GolubetsOlga@yandex.ru

Пожалуйста ссылаетесь на эту статью следующим образом:

Мазаева, В. С. Исследование температур плавления и кристаллизации жиров методом дифференциальной сканирующей калориметрии / **В. С. Мазаева, В. А. Голодняк, И. Н. Демидов, И. В. Левчук, О. В. Голубец** // *Вестник НТУ «ХПИ»*, Серия: Новые решения в современных технологиях. – Харьков: НТУ «ХПИ». – 2016. – № 42 (1214). – С. 179-187. – doi:10.20998/2413-4295.2016.42.29.

Please cite this article as:

Mazaieva, V., Golodnyak, V., Demydov, I., Levchuk, I., Holubec, O. A study of temperature of melting and crystallization of fats by differential scanning calorimetry. *Bulletin of NTU "KhPI". Series: New solutions in modern technologies.* – Kharkiv: NTU "KhPI", 2016, **42** (1214), 179–187, doi:10.20998/2413-4295.2016.42.29.

Будь ласка посилайтесь на цю статтю наступним чином:

Мазаєва, В. С. Дослідження температур плавлення і кристалізації жирів методом диференціальної скануючої калориметрії / **В. С. Мазаєва, В. О. Голодняк, І. М. Демидов, І. В. Левчук, О. В. Голубець** // *Вісник НТУ «ХПІ»*, Серія: Нові рішення в сучасних технологіях. – Харків: НТУ «ХПІ». – 2016. – № 42 (1214). – С. 179-187. – doi:10.20998/2413-4295.2016.42.29.

АНОТАЦІЯ В даній статті наведені результати дослідження процесів плавлення і кристалізації бінарних жирових сумішей пальмового олеїна (ПО) і пальмового стеарину (ПС). Дослідження виконані методом диференціальної скануючої калориметрії (ДСК). Термічне поведінка сумішей було досліджено шляхом моніторингу пікової температури переходів. Результати показали, що тріацілгліцерольний склад має вплив на вигляд кривих плавлення.

Ключові слова: плавлення; кристалізація; тріацілгліцерольний склад; фазовий перехід; диференціальна скануюча калориметрія.

Поступила (received) 08.12.2016