

TERMAL ANALİZ TEKNİKLERİNİN GIDALARDAKİ UYGULAMALARI

THERMAL ANALYSES TECHNIQUES IN FOOD APPLICATION

Nihan ÖZDALYAN¹, Artemis KARAALI²

¹Milli Savunma Bakanlığı İç Tedarik Bölge Başkanlığı - İstanbul
²İ.T.Ü. Kimya Metalurji Fakültesi Gıda Mühendisliği Bölümü - İstanbul

ÖZET: Çoğu gıdalar hasat sonrası ve işleme öncesi ön hazırlık aşamasında proses gereği bir dizi ısı işlem görmektedir. Bunlar arasında buharlaştırma, kavurma, pişirme, pastörizasyon, soğutma ve dondurma gibi uygulamalar sayılabilir. Bu işlemler sonucunda gıdaların yapısında fiziko-kimyasal, reolojik ve işlevsellik özellikleri yönünden kalite özelliklerini de etkileyebilen bazı değişiklikler oluşmaktadır. Bu derlemede ısı işlemlere bağlı olan çeşitli değişimlerin belirlenmesi amacıyla kullanılan termal analiz cihazları ve teknikleri tanıtarak gıda endüstrisinde ve kalite kontrol analizlerinde kullanım alanlarına yönelik bilgiler verilmektedir. Günümüzde termal analiz tekniklerindeki gelişmeler sonucu, hızlı sonuç verebilmesi, örnek hazırlama kolaylığı, kullanılacak örnek miktarının azlığı, sonuçların güvenilirliği ve bilgisayar uyumlu olması nedenleriyle bazı klasik kimyasal analizlere tercih edilir hale gelmiştir.

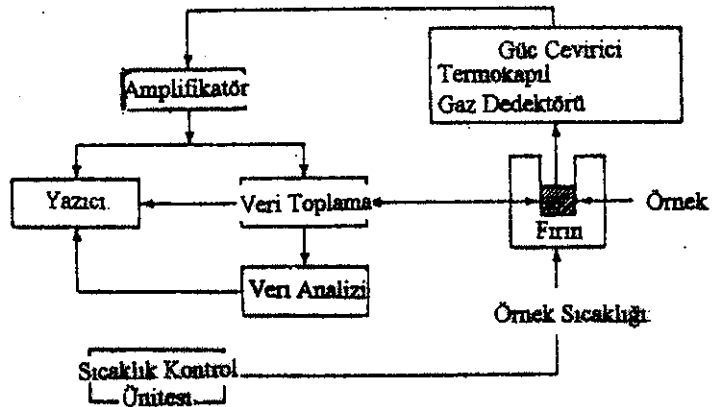
ABSTRACT: Most foods are being subjected to some form of thermal treatment after harvesting and before or during processing stages. These treatments include steaming, roasting, resorting, pasteurization, sterilization, cooling and freezing. These thermal treatments can lead to significant changes in texture as well as in some physico-chemical, functional properties and rheology of the products which might also affect their quality and acceptability. This review covers thermal analysis equipments and techniques together with their fields of application in food technology and food analyses for quality control. Recent developments have placed thermal analyses techniques in a preferable status to some classical chemical analyses due to their rapidity and ease of operation, limited quantity of sample requirements, reliability and computer-compatibility of results.

GİRİŞ

Uluslararası Termal Analiz Konfederasyonuna (ICTA) göre termal analiz, maddelerin fiziksel özelliklerini sıcaklığın fonksiyonu olarak ölçen bir dizi teknik olarak tanımlanmaktadır (HARWALKAR, 1990). Her maddenin termal özellikleri birbirinden oldukça farklı ve karakteristiktir. Termal analiz yöntemleri ile genellikle maddelerin erime sıcaklığı, ısı kapasitesi saptanabilmekte, stabilite testleri ve dayanıklılıklarına yönelik çeşitli araştırmalar yapılabilmektedir.

TERMAL ANALİZ CİHAZLARININ TEMEL PRENSİPLERİ

Şekil 1'de, günümüzde yaygın olarak kullanılan termal analiz (TA) cihazlarının bellibaşlı kısımlarını gösteren akış şeması görülmektedir. Yakma ünitesinde, ısıtma ve soğutma işlemleri çok kısa süre içerisinde ve kontrollü bir atmosferde yapılabilmektedir. Örnekteki değişiklikler, bir güç çevirici (transduser) tarafından gönderilen sinyallerle belirlenir. TA cihazları, genelde bilgisayar destekli çalıştırıldığı için, alınan sinyaller işlemin her aşamasında ekrandan izlenebilmekte ve aynı anda yazıcıdan da kayıt almak mümkün olmaktadır.



Şekil 1. Termal analiz cihazının akış şeması

TERMAL ANALİZ CİHAZLARININ TİPLERİ

A. DİFERANSİYEL TARAMALI KALORİMETRE (DTK)

Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DTK), termal analiz uygulamalarında yaygın olarak kullanılan bir tekniktir. Bu teknikte örnek ve referans madde arasındaki enerji değişimi, sıcaklığın fonksiyonu olarak saptanabilmektedir. Maddelerin ayırtedici özelliklerinden olan erime sıcaklığı, ısı kapasitesi entalpi DTK cihazları ile kolaylıkla ölçülmektedir.

DTK cihazlarında örnekler küçük pens yardımı ile 10 - 20 ml kapasiteli hücrelerde preslenerek kapatılmaktadır. Su içeriği fazla olan örnekler önceden 150 °C ' den daha yüksek sıcaklığa kadar ısıtılmaktadır.

B. DİFERANSİYEL TERMAL ANALİZ (DTA)

Diferansiyel Termal Analiz (DTA) cihazları da DTK ile benzer işlemleri yapabilmektedir. DTK'ye göre farklılığı ve avantajı, daha geniş sıcaklık aralığında çalışabilmesidir. DTA 1600 °C' den daha yüksek sıcaklıklarda çalışabilirken, DTK için maksimum değer 700 °C'dir.

DTA ekranından, örnek ve referans arasındaki sıcaklığın değişimi, ısı alışverişine dönüştürülmektedir. Ancak, bu işlem sonunda saptanan değerlerin bir kalibrasyon faktörü ile çarpımı gereklidir. DTA, yaygın olarak yakıt ve seramik endüstrisinde kullanılmaktadır. Çoğu gıdalar ender olarak 200 °C üzerinde ısı işlem gördüklerinden, DTA, klasik gıda araştırmalarında sınırlı ya da çok az kullanım bulmaktadır (HARWALKAR,1990).

GIDA ARAŞTIRMALARINDA UYGULAMALARI

Gıda bileşenleri ve son ürün özelliklerini belirlemek amacıyla termomekanik ve termogravimetrik DTK analizleri yaygın olarak kullanılmaktadır. Erime, camsılaşma, protein denatürasyonu, nişasta jelatinizasyonu, yağlarda oksidasyona karşı duyarlılık, saflık gibi her maddeye özgü karakteristik nitelikler kolaylıkla belirlenmektedir. Camsılaşma özellikle amorf yapıdaki maddelerde görüldüğünden, nişastaca zengin gıdaların nişasta granüllerinde ve bazı donmuş ürünlerde gözlenebilmektedir. Bu çalışmalarda elde edilen verilerle gıdalarda raf ömrünü belirleyen son kaliteyi saptamak amacıyla kinetik modeller oluşturulmaktadır. Gıdalarda DTK'nin başlıca uygulama alanları proteinler, karbonhidratlar ve yağlardır.

PROTEİNLER

Proteinlerde, ısı işlem sonucu oluşan değişiklikler doğal yapının bozulmasına neden olmaktadır. Koşullar uygun olduğunda, yıkıma uğramış polipeptidler üç boyutlu bir jel yapısını oluştururlar. Bu jeller ise, besin öğelerini ve tat bileşiklerini birarada tutarak, hem tekstür sağlarlar hem gıdanın besin ve lezzet değerini arttırmaları. Isı etkisine bağlı bu tür denatürasyon, oldukça karmaşık bir olaydır ve DTK termogramlarındaki bariz endotermik pikler yardımı ile saptanabilmektedir. Hidrojen bağlarının parçalanması da endotermik bir reaksiyondur. Çökme ve hidrofobik özellikler kazanımı ise ekzotermik reaksiyondur ve ürünün toplam entalpi (ΔH) değerini etkilemektedir. Entalpi değeri, geçiş eğrisinin altında kalan alanın ölçülmesi ile hesaplanır. Protein denatürasyonunda gereken termal enerji istemini bu değer belirler (SCHENZ,1984).

Genel olarak denatürasyon sıcaklığı (T_d) ve entalpi (DH) bazı katkıların ortama ilavesi ile değişmektedir. Örneğin tuz (Sodyum Klorür) bu tür bir maddedir. Bu bilgiler, gıda araştırmacıları için proses koşullarını belirlemede, gıdaların formülasyonunda kullanılan katkı miktarı ve tipi ile ilgili yorumlamalarda yardımcı olabilmektedir.

Rodriguez-Mendez, termal analiz yöntemlerini kullanarak, 22 aminoasitin yapılarını araştırmış ve alifatik aminoasitlerin molekül büyüklüğündeki artışın termal stabilite üzerinde ters etkili olduğunu saptamıştır. Sülfür içeren amino asitlerde yapısal farklılığa neden olan disülfid köprülerinin bulunması nedeniyle, Diferansiyel Termal Gravimetri (DTG) eğrileri daha yüksek sıcaklıkta elde edilmiştir (PRIVALOV,1995).

Glutamin, izolösin, tirozin, treonin, triptofan ve sistin amino asitlerin termal karakteristikleri de Poldedimski ve arkadaşları tarafından çalışılmıştır. Bu amino asitlerin üretiminde uygun kurutma yöntemlerinin seçimi amacıyla da DTK cihazından yararlanılmıştır (CLANSARI,1995).

KARBONHİDRATLAR

Kalorimetre cihazları karbonhidratların temel tepkimelerine yönelik çalışmalarda oldukça kullanışlıdır. DTK özellikle nişasta granüllerinin yapısını belirlemede başarılı bir tekniktir. Nişasta camısı polimerlerdendir. DTK, nişasta içeren gıdaların öğütme, ortama tuz ve şeker katımı, klorlama ile ağartma ve jelatinizasyon sonucu etkileşimlerini saptama amaçları ile de kullanılmaktadır. DTK ayrıca nişastanın özelliği olan retrogradasyona yönelik değerli bilgiler de verir. Retrogradasyon, ekzotermik bir reaksiyon olup, ürün şekillendirmeden, uzamadan ve olgun nişasta jellerinden sorumludur. Bu değişiklikler işlenmiş gıda yapısı için çok önemlidir (WRIGHT,1984).

YAĞLAR

Çikolata üretiminde, erime, kristalizasyon, temperleme basamaklarında, yağlı maddelerin işlenmesi sırasında Diferansiyel Taramalı Kalorimetre yaygın olarak kullanılmaktadır. Yağlar genel olarak farklı kristal formlar şeklinde bulunurlar. Ürünün kalite özellikleri ve yağların depolama stabilitesi bu formlarla doğrudan ilişkilidir. Sıcaklık çevrimi (temperleme), istenen formda kristal form gelişimini sağlar. Uygun olmayan temperleme, taneli yapı oluşturarak, üründe kalite kaybına neden olur. Çikolata ürünlerinde yağın yüzeye çıkması (yağ çiçeklenmesi) bu tür bir kusurdur. DTK özellikle yağda temperleme etkisini belirlemede yararlı olmaktadır. Sıcaklık, süre, ısıtma ve soğutma basamakları bir mikroişlemci kontrolü altında anında doğru olarak izlenebilmektedir (BALL,1996). DTK, ayrıca hayvansal ve bitkisel yağlarda trigliserid bileşimlerinin miktarını ve katı madde içeriğini belirlemek amacıyla da kullanılmaktadır.

Pek çok gıda için yağlar kaliteyi etkileyen en önemli bileşenlerdir. Katı ve sıvı yağlarda oksidasyona karşı eğilimin saptanabilmesi, raf ömrünü belirlemek amacı ile kullanılmaktadır. Yağların indüksiyon sıcaklığı, ağırlık artışı ve 233 nm dalga boyunda UV absorpsiyonu ile orantılıdır. Absorpsiyon, doymamış yağ asitlerinin yoğunluğu ile ilişkili olup genelde peroksit değerinin ölçümü ile de paralellik arzeder. İndüksiyon sıcaklığının tesbiti, UV absorbans ölçümüne göre daha duyarlı ve daha hızlıdır. Bu yöntem 40 dk. içerisinde sonuç verirken aktif oksijen metodu (AOM) yöntemi ile yağda stabilite tayini 75 saat sürmektedir (CHANG, 1984; DYSZEL,1990).

TERMOGRAVİMETRİ

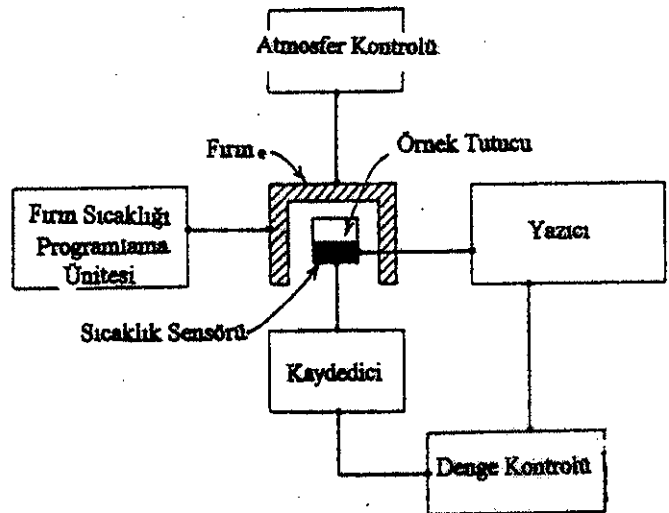
Termogravimetri (TG) ya da termogravimetrik analiz (TGA), örnek kütleindeki değişimleri belirleme tekniği olarak özetlenebilir. Şekil 2 'de görüldüğü gibi cihaz, ısıtma ünitesi içerir.

GIDA ARAŞTIRMALARINDA UYGULAMALARI

Termal Gravimetre (TG) ile, ağırlık kaybı ve kazancı olmak üzere iki farklı şekilde çalışılabilir.

Ağırlık Kaybına Göre:

Bu tür çalışmalarda ağırlık karakteristikleri, kavurma, pişirme, presleme işlemlerinin neden olduğu nem kaybı olarak belirlenir. Ayrıca diğer mevcut olabilecek uçucu bileşenler, TG ile analiz yapıldıktan sonra, gaz kromatografisi ve kütle spektrometresinde tanımlanabilirler. Kahve ve kakaoda kavurma ve hububatlarda tavlama amacı ile termogravimetrik analizden yararlanılarak karakteristik kurutma kinetiği eğrileri oluşturulmuştur. Buğday ununun karakterizasyon



Şekil 2. Termogravimetrik analiz cihazı (BLIADERIS, 1986).

yonu da bu tür termal gravimetri (TG) kullanılarak yapılmıştır. Çalışmada sıcaklık aralığı 25 - 250°C olarak seçilmiş , süre 25 dk. olarak belirlenmiştir. Buğday unları % 1.6 - 30 bağıl nemde kondüsyonlanmıştır. Toplam kütle kaybı sonuçları, Karl Fisher titrasyon yöntemi ile saptanan değerlerle karşılaştırılmıştır (HARWALKAR,1990). Bazı meyve ve sebzelerdeki kütle kayıpları da Termal Gravimetri yöntemi ile belirlenmiş, bu amaçla sıcaklık 25-103°C arasında seçilmiş ve ürünlerde bağıl ve serbest su oranları saptanabilmektedir.

Hareun ve arkadaşları saf sukrozun toplam kütle kaybını % 66.5 olarak belirlemişlerdir. İki basamaklı işlemde 180 - 450°C sıcaklık esas alınmıştır. Saf olmayan sukroz örneklerinde kütle kaybının daha düşük sıcaklıklarda olduğu belirlenmiştir (FUJII,1992).

Ağırlık Kazancına Göre:

Ağırlık kazanma yönteminde, nem absorpsiyonu, sıcaklık, relatif nem ve benzeri koşullar kontrol altında tutularak çalışılmaktadır. Gıdalar tarafından tutulan nem oranı, doymuş tuz çözeltileri içeren standart ortamlarda ölçülür. Seçilen tuz tipi, ortam bağıl nemini belirler. Fırın için daima kontrollü sıcaklık seçilir. Bu yöntem, özellikle toz halindeki gıda maddelerinde nem çekme kinetiği çalışmalarında başarıyla kullanılmaktadır.

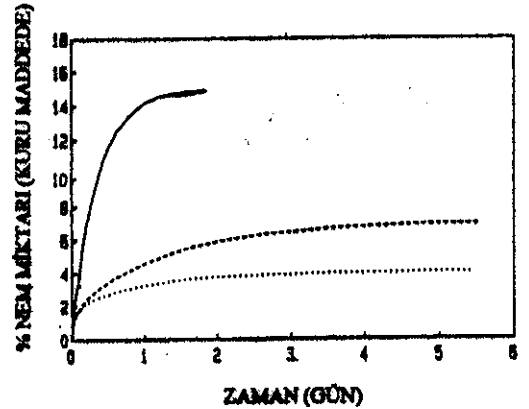
Şekil 3, ekstrude edilmiş şeker kaplı tahıl gevreğinde bağıl nem sorpsiyon eğrisini göstermektedir. Bağıl nem değeri %43'e ulaştığında, ürünün nem çekme duyarlılığı azalmakta ve nem artış hızı yavaşlamaktadır. Denge nemi içeriği % 4'ten daha az olduğunda, ürün cips gibi kırılgan bir özellik kazanır. % 52 Bağıl nem değerinin üzerinde ise ,ürünün nem içeriği, kritik düzeyin (% 6) üzerine çıkar ve ürünün ağırlığı artar. Bu şekilde aşırı nem çekme sonucunda, üründe kekleşme ve yapışkan yapı oluşmaktadır.

Öte yandan, gıda ürünlerinde su aktivitesi, nem içeriği ile direkt ilişkili olup yükselmesi mikrobiyal gelişmeyi hızlandırıcı etki sağlamaktadır. Dolayısıyla mikrobiyal gelişmeyi önceden tahminleyebilmekte yararlanılan nem absorpsiyonuna yönelik kinetik veriler gıda araştırmalarında çok önem taşımakta ve günümüzde artık bu değerler yaygın olarak TG analizleri ile elde edilmektedir. Ayrıca yine bu yöntemle herhangi bir ürün ambalajının koruyucu etkisi ve dokusal kalite özelliklerine yönelik raf ömrü indirekt olarak güvenilir bir biçimde saptanabilmektedir (BILIADERIS,1986).

Karbonhidratlarda nem absorpsiyon ve desorpsiyon işlemleri gıda araştırmacıları arasında her zaman ilgi konusu olmuştur. Bunlardan Freke, nişasta jelatinizasyonunun mekanizması ile ilgili yoğun olarak ilgilenmiş ve bu amaçla özellikle modifiye mısır nişastasını örnek olarak seçmiştir. Frekenin çalışmalarında jel oluşturmamış nişasta, oda sıcaklığı ile 175 °C arasında , jelleşmiş nişastaya göre daha çok nem kaybetmiştir. Başlangıçta % 10 su katılan nişastada moleküller arası bağın düzensizliği görülmüş ve dokusal yapının daha zayıf olduğu belirlenmiştir. Daha sonra hacim artışı ile yeni bir bağ formu oluşmuş, daha çok su alımına uygun yapı kazanmıştır (FUJII,1992).

TERMAL MEKANİK ANALİZ

Termal Mekanik Analiz (TMA), belirli yük altında maddedeki deformasyonu saptayan tekniktir. Termal mekanik analiz cihazlarında örnek kuartz tüp içinde, platformuna yerleştirilmiş ve bir prob ile tutturulmuştur. Sıcaklık değişimi, silindirik bir ısıtıcı ile sağlanmaktadır. Termokapıl, örnek ekranı ile doğrudan ilişkili olup, örnek ile aynı sıcaklıktadır, probun hareketi ile örnek içerisine daldırılır, ya da örneğin genişleme limitleri elektriksel bir sinyal ile alınır. Sonuçlar uygun şekilde değerlendirilir.



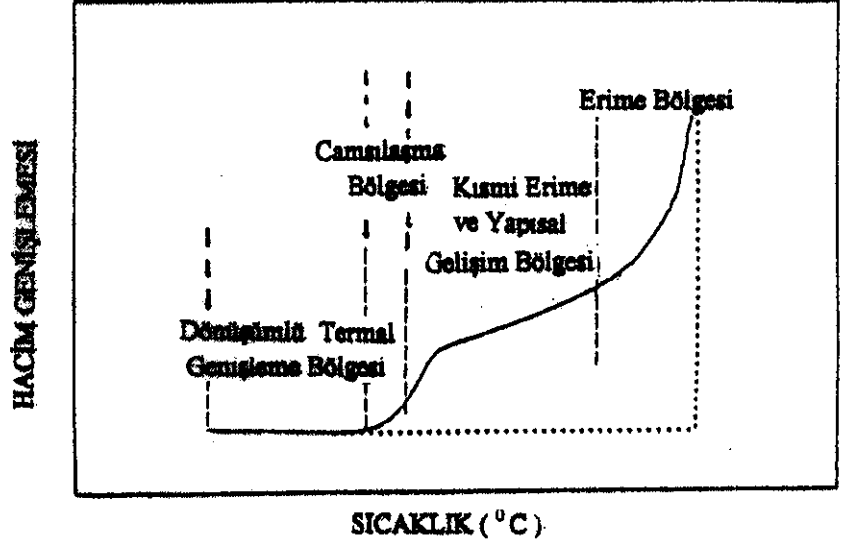
Şekil 3. Ekstrude edilmiş şeker kaplı tahıl gevreğinin termogravimetrik analiz ile nem sorpsiyon izoterm eğrilerinin belirlenmesi (.....,%23 RH,- - -, %43 RH,——,%75 RH) (HARWALKAR,1990).

GIDA ARAŞTIRMALARINDA UYGULAMALARI

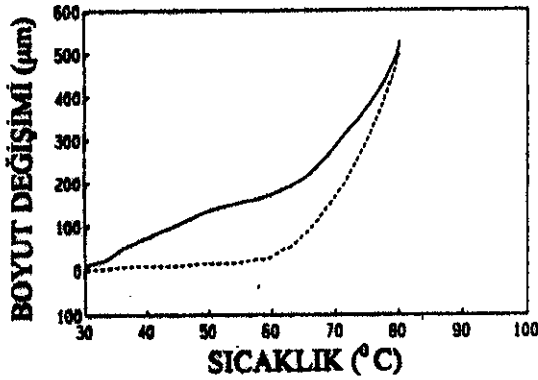
Termal Mekanik Analiz (TMA), sıcaklık kontrollü olarak yapılmaktadır. Ölçümler, doğrudan hacim değişikliği ile ilişkilidir. TMA cihazında çeşitli uygun aksesuarların kullanımı, araştırma tekniklerinin gelişmesini ve kullanım alanlarının genişlemesini sağlamaktadır. Dilatometri, bu uygulamalardan biridir. Maddedeki hacim değişikliklerini sıcaklığın ya da sürenin fonksiyonu olarak belirlemek amacı ile kullanılan cihazlara dilatometre denmektedir. Örneğin nişastaların ısıtılması sırasındaki hacim değişiklikleri dilatometre ile izlenebilmektedir.

Şekil 4 'te pirinç nişastasındaki tipik TMA hacim genişleme bölgesi ve camsılaştırma noktası görülmektedir. Hacim değişiklikleri ve camsılaştırma dönüşümü, nişastalarda genellikle 50-70°C arasında olmaktadır. Hacim artışının yüksek sıcaklık bölgesinde görülmesinin, nişasta kristallerindeki erime ile ilişkili olduğu ileri sürülmektedir. Doğal ve modifiye nişastalar arasındaki hacim artışı farklılıkları, bu nişastaların fizikokimyasal özelliklerindeki bazı farklılıklardan kaynaklanmaktadır.

Şekil 5 'te kuru ve su almış pirinç danelerinin TMA görüntüleri yer almaktadır. Boyut değişimi hacim değişimi ile ifade edilmektedir (FUJII, 1992).



Şekil 4. Pirinç nişastasında termal mekanik analiz yöntemi ile hacim genişlemesinin belirlenmesi (BILIADERIS,1986)



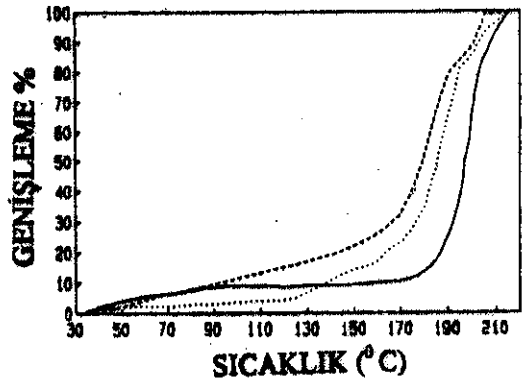
Şekil 5. Termal analiz yöntemi ile kuru(—) ve nem almış (- - -) pirinç danelerinin hacim değişiminin izlenmesi (HARWALKAR,1990).

üzere, kahve örneklerinin Termal Mekanik Analiz (TMA) profillerinin farklılığı, uygulanan deka-feinasyon yönteminin saptanabilmesine olanak sağlamaktadır.

Paralel Plaka Reometresi

Paralel Plaka Reometresinde, örnekler sabit boyutlarda iki paralel tabaka arasına yerleştirilmekte,

Şekil 6' de metilen klorit ve kritik CO₂ ekstraksiyonu ile dekafeine edilmiş farklı kahve tanelerinin dilatometrik görüntüleri görülmektedir. Buna göre CO₂ ile ekstrakte edilen kahvede diğer yöntemle ekstrakte edilene göre daha yüksek bir sıcaklıkta hacim artışı olmaktadır. Görüleceği



Şekil 6. Termal mekanik analiz yöntemi ile kahve çekirdeklerinde hacim genişlemesi profilleri - - -, metilen klorit ile ekstraksiyon,.....,ekstrakte edilmemiş, —kritik karbondioksit ekstraksiyonu (HARWALKAR, 1990).

üstteki tabaka, ağırlık ile yüklenmektedir. Materyal, belirli bir ısıtma programına bağlı olarak eridiğinde, tabakalar arasında sıkışmış örneğin kalınlığı azalmaktadır. Boyut değişikliği, ekrandan sıcaklığın fonksiyonu olarak izlenebilmektedir. Bu teknik, jelatin, peynir ürünleri, yağ ve yağ bazlı ürünler (çikolata) ve donmuş gıdalarda dokusal yapıyı aydınlatmada başarıyla uygulanmaktadır (HARWALKAR,1990).

Penetrasyon Yöntemi

Bu yöntemde farklı geometrideki duyarlı bir uç, örnek içerisine daldırılmaktadır. Böylece gıda maddelerinde termal yumuşama (erime) noktası, boyuttaki değişimlerle kolayca belirlenmekte, ayrıca camsılaşma sıcaklığı da bu şekilde saptanabilmektedir.

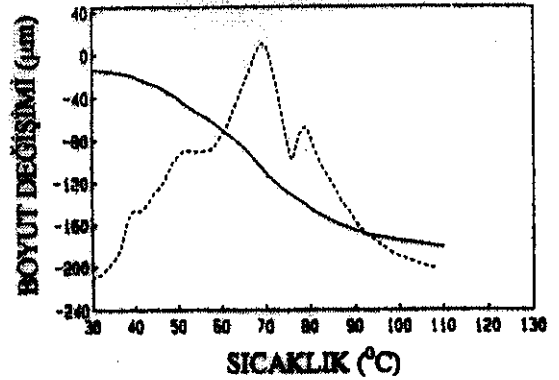
Şekil 7'de kahverengi pirince ait TMA eğrisi görülmektedir. Pirinç danesi 77°C de, 1dakika süreyle yoğun su içerisinde penetrasyon yöntemi ile ısıtılmıştır. Ardından dondurarak kurutulmuş ve tekrar su çekmesi sağlanmıştır. Ölçümden önce oda sıcaklığında 1 gece bekletilmiştir.

Gerilim Yöntemi

Bu yöntemde örnekler bir çene içerisinde tutturularak, gerilime karşı dayanımları ölçülür. Gıda ambalajı materyali olarak seçilen malzemelerin amaca uygunluğu bu yöntemle belirlenebilmektedir.

DİNAMİK MEKANİK ANALİZ

Dinamik mekanik analizi (DMA), maddelerin mekanik özelliklerini ölçen ve periyodik stres altında deformasyonunu belirleyen bir tekniktir. Modül aralığı 1Mpa-100Gpa'dır. Ancak uygulamalar bazı dondurulmuş gıdalar ile sınırlandırılmıştır. Şekil 8, donmuş sulu sukroz çözeltisinin mekanik özelliklerini göstermektedir. Bu veriler ile, çok düşük konsantrasyonda(%1) sukroz çözeltisinin camsılaşma sıcaklığı saptanabilmektedir. Çift eğrideki eğim 2 adet camsılaşmanın olduğunu göstermektedir. Bu tür dönüşümler DTK 'de saptanamamaktadır. DMA, iki

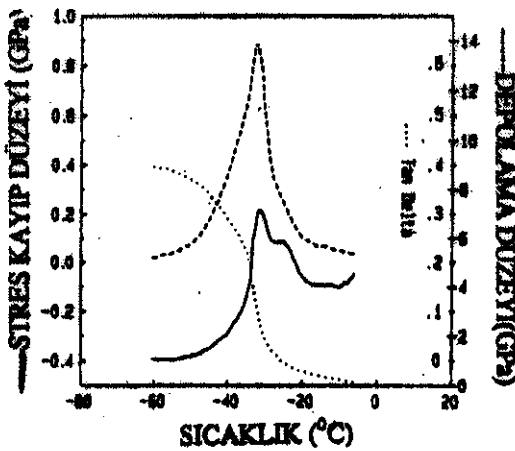


Şekil 7. Isıtılmış ve nem almış kahverengi pirinç danesinde termal mekanik analiz yöntemi ile elde olunan profiller(—,0 nci dereceden eğri;- · - ·,1 nci dereceden eğri) (HARWALKAR, 1990).

aşamalı geçişin belirlenmesinde daha duyarlı bir tekniktir (BALL,1996).

SONUÇ

Termal analiz teknikleri gıda maddesinin temel bileşenlerinin özelliklerine bağlı olarak, uygulanan ısıtma işlemleri sırasında meydana gelen değişimler hakkında yararlı bilgiler vermektedir. Çok az miktarda örnekle çalışma olanağı, doğruluk, güvenilirlik, analiz işlem maliyetinin ucuzluğu gibi önemli avantajlarının yanısıra, çok farklı materyallerdeki karakter özelliklerinin hızla sonuca ulaştırılabilmesi, termal analiz sistemlerinin gıda araştırmalarında daha yaygın kullanımını sağlamaktadır. Öte yandan, bu yöntemlerle hammaddenin ve son ürün kalitesine yönelik rutin analizler de kolaylıkla yapılabilmektedir.



Şekil 8. Sukrozun sulu çözeltisinin dinamik mekanik analiz yöntemi ile elde olunan eğrileri (SCHENZ,1984).

KAYNAKLAR

- BALL, L.N.(1996), Glass Transition Temperatures Determined Using a Temperature. Cycling. Differential Scanning Calorimeter, *Journal of Food Science, USA*, 61, 4, p 807-810
- BILIADERIS, C.G.(1986), *Journal Agricultural Food Chemistry, Biological Macromolecules in Dilute Solutions, Analytical Biochemistry*, 34, 6.
- CHANG, M.K.(1990), Production of Cacaobutter Like Fat from Interesterification of Vegetable Oils, *Journal of American Oil Chemists Society, USA*, 67, 11, p.832 - 834.
- CLANSARI, A.M.(1995), Simultaneous Determination of Thermal Diffusivity and Thermal Conductivity Using a Modified Differential Scanning Calorimeter, *IFT Annual Meeting, USA*, p.261.
- DYSZEL, S.M.(1990), Applications of Thermogravimetry in Food Technology, *USA*, p.347- 351.
- FUJII, N.(1992), Solubilisation of a Lipolytic Compound in Highly Concentrated Saccharide Solutions Containing Protein, *Bioscience Biotechnology and Biochemistry, Japan*, 56, 1, p. 118-121
- GILL, P.S.(1984), *American Laboratory*, 16, 1, 39.
- HARWALKAR, V.R.(1990), *Thermal Analyses of Foods, Elsevier Applied Sciences, London*, p. 1 - 14.
- PRIVALOV, G.(1995), Precise Scanning Calorimeter for Studying Thermal Properties of Biological Macromolecules in Dilute Solutions, *Analytical Biochemistry, USA*, 1995, 232, 1, p. 79-85.
- SCHENZ, T.W.(1984), *Proceeding 13th North American Thermal Anal Society Meeting*
- WENDLANDT, W.W.(1974), *Thermal Methods of Analysis, 2nd edition John Wiley, New York*,
- WRIGHT, D.J.(1984), *Biophysical Methods in Food Research, Blackwell Scientific, London*, p.1-36.