

JOLANTA TOMASZEWSKA-GRAS

WPLYW PRĘDKOŚCI SCHŁADZANIA TŁUSZCZU MLECZNEGO NA PROCES KRYSZALIZACJI ZAWARTYCH W NIM TRIACYLOGLICEROLI

Streszczenie

Badano proces krystalizacji tłuszczu mlecznego techniką różnicowej kalorymetrii skaningowej DSC, przy różnych prędkościach schładzania (1, 5, 10, 20 °C/min). Uzyskano profile krystalizacji charakteryzujące się obecnością jednego lub dwóch pików egzotermicznych, odpowiadających dwóm frakcjom tłuszczu mlecznego o różnych temperaturach krystalizacji. Zaobserwowano, że wraz ze wzrostem prędkości schładzania od 1 do 20 °C/min zmniejszała się możliwość rozdziału tłuszczu na frakcje. Najbardziej wyraźny rozdział dwóch pików wystąpił przy prędkości 1 °C/min, natomiast w przypadku 20 °C/min widoczny był tylko jeden rozległy pik. Prędkość schładzania wpływała także na tworzenie się różnych form polimorficznych triacylogliceroli, charakteryzujących się różnymi wartościami temperatur i entalpii krystalizacji. Zmniejszanie prędkości schładzania skutkowało wyższymi temperaturami krystalizacji i wartościami bezwzględными entalpii, co świadczyło o tworzeniu się coraz bardziej stabilnych form, np. formy ortorombowej β' . W przypadku dużych prędkości (10, 20 °C/min) tworzyły się formy o niższych temperaturach krystalizacji i entalpii (wartość bezwzględna) odpowiadające formom najmniej stabilnym tj. γ i α .

Słowa kluczowe: tłuszcz mleczny, prędkość schładzania, profile krystalizacji, frakcje tłuszczu, polimorfizm, różnicowa kalorymetria skaningowa DSC

Wprowadzenie

Zdolność do krystalizacji jest cechą wielu składników żywności np. wody, cukrów, soli mineralnych, a także triacylogliceroli obecnych w tłuszczach. Poznanie tego procesu w przypadku tłuszczów jest ważne z dwóch względów praktycznych:

Dr inż. J. Tomaszewska-Gras, Katedra Zarządzania Jakością Żywności, Wydz. Nauk o Żywności i Żywieniu, Uniwersytet Przyrodniczy w Poznaniu, ul. Wojska Polskiego 31, 60-624 Poznań. Kontakt: gras@up.poznan.pl

- a) uzyskiwania w wyniku krystalizacji końcowych produktów tłuszczowych o określonej konsystencji i strukturze, takich jak: czekolada, margaryna, tłuszcze cukiernicze;
- b) rozdzielania tłuszczów naturalnych na poszczególne frakcje o różnych temperaturach topnienia np. olej palmowy na tzw. oleinę i stearynę.

W przemyśle tłuszczowym istnieje zainteresowanie procesem frakcjonowania jako alternatywą dla produkcji uwodornionych tłuszczów roślinnych, zawierających niepożądane izomery trans kwasów tłuszczowych. Ze względu na wymagania rynku i prawo żywnościowe, w niektórych krajach tłuszcze te są coraz bardziej niepożądane. Dania była pierwszym krajem, który wprowadził w 2003 r. ograniczenie maksymalnej ilości tłuszczów zawierających kwasy trans do 2 % w stosunku do innych tłuszczów. Za pomocą procesu frakcjonowania uzyskuje się frakcje o różnych temperaturach topnienia, np. z oleju palmowego uzyskuje się wysokotopliwą tzw. stearynę i niskotopliwą tzw. oleinę. Drugim powodem celowości badań procesu krystalizacji jest możliwość kształtowania końcowej jakości tłuszczów stałych. Poprzez kontrolowanie przebiegu procesu krystalizacji i prowadzenie go w taki sposób, aby uzyskać pożądaną formę polimorficzną można wpływać na cechy funkcjonalne tłuszczów, szczególnie na konsystencję, odczucie gładkości w ustach, stabilność fizyczną takich produktów, jak czekolada czy margaryna. Nieprawidłowo prowadzony proces może być przyczyną występowania wad jakościowych, takich jak np. kwiat tłuszczowy na powierzchni czekolady.

Tłuszcze jadalne to wieloskładnikowe mieszaniny zawierające przede wszystkim różne triacyloglicerole. Rodzaj kwasów tłuszczowych (długość łańcucha oraz obecność wiązań podwójnych), wchodzących w skład triacylogliceroli wpływa bezpośrednio na zachowanie się tłuszczu podczas krystalizacji, której przebieg determinuje z kolei strukturę oraz właściwości fizyczne produktu końcowego. Jest to proces skomplikowany ze względu na złożony skład [1] oraz zdolność triacylogliceroli do polimorfizmu. Warto przy tym nadmienić, że tłuszcz mleczny to jeden z najbardziej złożonych tłuszczów jadalnych – składa się bowiem z około 400 kwasów tłuszczowych [8].

Krystalizacja to przejście fazowe pierwszego rodzaju według klasyfikacji Ehrenfesta, polegające na tworzeniu się z fazy ciekłej fazy stałej o uporządkowanej strukturze i niższej entalpii swobodnej. Jest to proces egzotermiczny, który może przebiegać ze stopu lub z roztworu. W przypadku mieszaniny triacylogliceroli zachodzi krystalizacja z roztworu, gdyż podczas topnienia frakcja wysokotopliwa rozpuszcza się we frakcji niskotopliwej [17]. W procesie krystalizacji można wyróżnić dwa etapy: nukleacji (pierwotnej i wtórnej) oraz wzrost kryształów, po których mogą następować procesy starzenia kryształów. Niezbędnym etapem krystalizacji jest zarodkowanie, gdyż żadna substancja nie może krystalizować bez wcześniejszego utworzenia zarodków krystalizacji. Muszą one być jednak na tyle duże, by uniknąć ponownego rozpuszczenia.

nia. Na etapie zarodkowania (nukleacji) warunkiem niezbędnym do wytworzenia zarodków krystalizacji jest pokonanie bariery energetycznej związanej z powstaniem uporządkowania oraz powierzchni zarodka [4].

Ta bariera energetyczna jest zdefiniowana przez krytyczny promień zarodka. Cząstki o promieniu mniejszym niż promień krytyczny to embriony, które są niestabilne i mogą ulegać ponownemu rozpuszczeniu. Natomiast powyżej wartości krytycznego promienia mogą powstawać zarodki stabilne, ze względu na obniżanie się entalpii swobodnej ($\Delta G < 0$) [17]. Proces nukleacji pierwotnej może być homogeniczny, typowy dla czystej cieczy oraz heterogeniczny, który zachodzi w roztworach zawierających obce cząstki [13]. W przypadku tłuszczu mlecznego zachodzi najczęściej nukleacja heterogeniczna, w której różne cząstki mogą działać jak katalizatory obniżające energię aktywacji. Zarodkowanie jest procesem zależnym od temperatury, czasu oraz historii termicznej. Po powstaniu stabilnych zarodków krystalizacji (skala nanometryczna) tworzą się w procesie nukleacji wtórnej w skali makrometrycznej klastry kryształów w postaci sferolitów [11]. Kolejnym etapem jest faza wzrostu kryształów polegająca na tworzeniu siatki krystalicznej w wyniku ich aglomeracji. Po utworzeniu uporządkowanej struktury krystalicznej zachodzą dalej procesy starzenia kryształów (tzw. starzenie Ostwalda) polegające na rekrystalizacji i tworzeniu różnych form polimorficznych [7]. W tłuszczach podczas krystalizacji mogą tworzyć się cztery formy polimorficzne o wzrastającej temperaturze topnienia: γ , α , β' , β . Forma γ , nazwana tak przez Vaeck [15], określana jest także jako sub- α , z uwagi na niższą temperaturę topnienia niż forma α albo jako β'_2 , ze względu na podobieństwo strukturalne do formy β' . Sposób prowadzenia procesu krystalizacji, m.in. szybkość schładzania i temperatura końcowa, wpływa na ostateczną morfologię kryształów (ilość kryształów, ich wielkość, formę polimorficzną), decydującą o cechach sensorycznych produktów, takich jak: gładkość, plastyczność, smarowność. Ze względu na te cechy najbardziej pożądaną formą polimorficzną jest β' , nadająca produktom gładką i kremową konsystencję.

Celem pracy było określenie wpływu prędkości schładzania na proces krystalizacji triacylogliceroli tłuszczu mlecznego za pomocą różnicowej kalorymetrii skaningowej.

Material i metody badań

Material do badań stanowił odwodniony tłuszcz mleczny (mleczarnia „Gostyń”). W badaniach użyto różnicowego kalorymetru skaningowego DSC 7 firmy Perkin Elmer sprzężonego z urządzeniem chłodzącym Intracooler II oraz oprogramowaniem Pyris, wersja 10.1. Za pomocą różnicowej kalorymetrii skaningowej badano proces krystalizacji tłuszczu mlecznego. Analizę prowadzono w atmosferze azotu o czystości 99,999 %. Kalorymetr kalibrowano dla każdej badanej prędkości (1, 5, 10, 20 °C/min) za pomocą dwóch wzorców, tj. indu (m.p. 156,6 °C, $\Delta H_f = 28,45$ J/g) oraz n-dodekanu

(t.t. $-9.65\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\Delta H_f = 216,73\text{ J/g}$). Próby o masie około $10 \pm 0,5\text{ mg}$ odważano do naczynek o pojemności $20\text{ }\mu\text{l}$ (Perkin Elmer, No. 0219-0062) i hermetycznie zamykano. Przed analizą procesu krystalizacji próbkę ogrzewano w temp. $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ przez 5 min w celu stopienia wszystkich kryształów. Proces krystalizacji badano, schładzając próbę od temp. 50 do $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ przy zastosowaniu różnych prędkości: $1, 5, 10, 20\text{ }^{\circ}\text{C/min}$.

Na podstawie uzyskanych termogramów analizowano następujące parametry:

- temperaturę początku krystalizacji, wyznaczoną jako styczną do pierwszego pików – $T_{on}\text{ }[^{\circ}\text{C}]$,
- temperatury pików – $T_1, T_2\text{ }[^{\circ}\text{C}]$,
- entalpię przemiany fazowej krystalizacji – $\Delta H\text{ [J/g]}$.

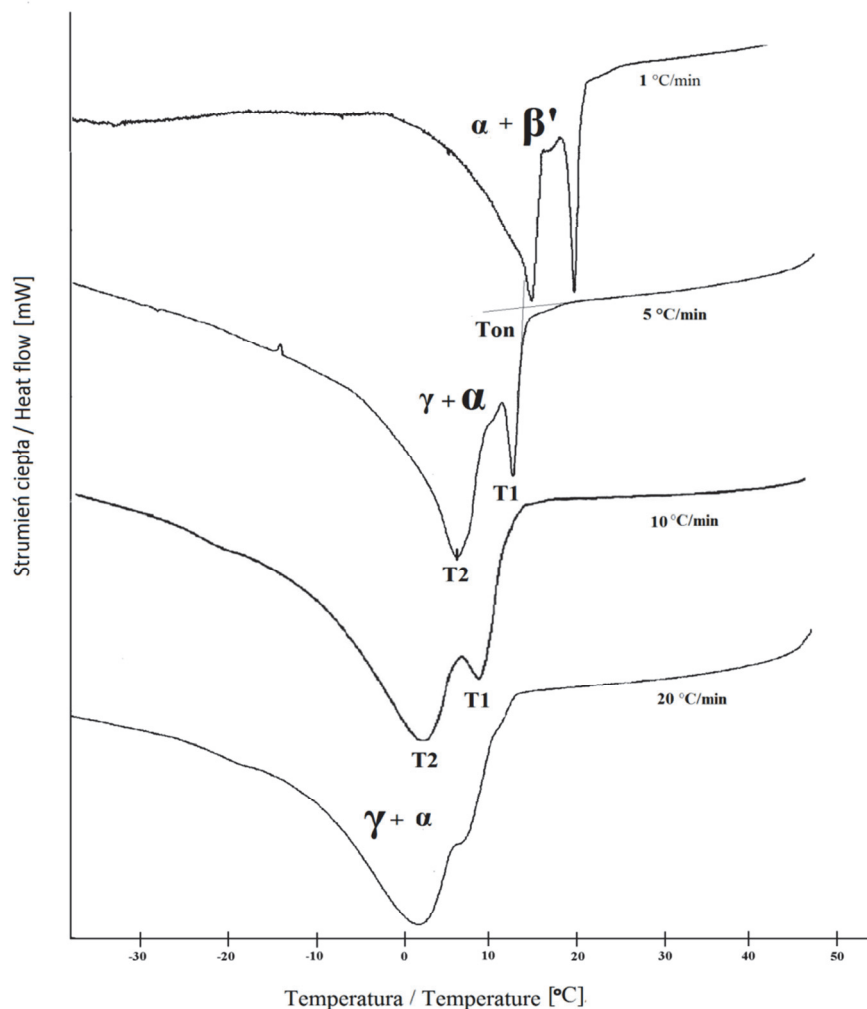
Wszystkie pomiary wykonano w trzech powtórzeniach.

Statystyczną analizę wyników wykonano w programie Statistica wersja 10. Istotność różnic pomiędzy wartościami średnimi weryfikowano za pomocą jednoczynnikowej analizy wariancji One-way ANOVA oraz testu post hoc, tj. testu Tukeya przy założonym poziomie istotności $p = 0,05$. Przeprowadzono również analizę regresji: liniowej, logarytmicznej i potęgowej oraz wyznaczono współczynniki determinacji R^2 .

Wyniki i dyskusja

Na rys. 1. przedstawiono krzywe krystalizacji odwodnionego tłuszczu mlecznego, uzyskane przy prędkościach schładzania: $1, 5, 10, 20\text{ }^{\circ}\text{C/min}$, natomiast w tab. 1. przedstawiono wyniki oznaczania parametrów termodynamicznych odnoszących się do powyższych prędkości chłodzenia. W przypadku krystalizacji był to proces egzotermiczny, dlatego wszystkie wartości entalpii są ujemne.

Pod wpływem zmian szybkości schładzania zmieniały się zarówno parametry termodynamiczne procesu krystalizacji (temperatura, entalpia), jak i kształt krzywych. Najbardziej zauważalną różnicą pomiędzy profilami krystalizacji był stopień rozdzielenia dwóch pików. Obecność dwóch pików egzotermicznych (T_1, T_2), odpowiadających dwóm frakcjom triacylogliceroli, zaobserwowano w odniesieniu do prędkości: $1, 5, 10\text{ }^{\circ}\text{C/min}$, natomiast w przypadku prędkości $20\text{ }^{\circ}\text{C/min}$ wystąpił już tylko jeden rozległy pik. Zmniejszanie się rozdzielenia pików T_1 i T_2 oznacza, że prędkość schładzania wpływała decydująco na możliwość rozdzielenia tłuszczu mlecznego na frakcje: wysokotopliwą i niskotopliwą. Najlepszy rozdział uzyskano przy prędkości $1\text{ }^{\circ}\text{C/min}$, przy której piki T_1 i T_2 były całkowicie rozdzielone. Wraz ze zwiększaniem prędkości chłodzenia, stopień rozdzielenia pików zmniejszał się, więc zmniejszała się także możliwość rozdzielenia tłuszczu na frakcje. Przy prędkości $20\text{ }^{\circ}\text{C/min}$ rozdział na frakcje był już niemożliwy.



Objaśnienia: / Explanatory notes:

γ , α , β' - identyfikacja form polimorficznych na podstawie ten Grotenhuisem i wsp. [5] / polymorphic forms were identified acc. to ten Grotenhuis et al. [5]; im większa litera, tym większy udział danej formy / the larger the letter, the larger the content of a given form.

Rys. 1. Profil krystalizacji tłuszczu mlecznego w zależności od prędkości schładzania (1, 5, 10, 20 °C/min) uzyskany za pomocą różnicowej kalorymetrii skaningowej DSC.

Fig. 1. Crystallization profile of milk fat depending on various cooling rates (1, 5, 10, 20 °C/min) obtained by differential scanning calorimetry DSC.

Tabela 1. Wartości temperatury oraz entalpii procesu krystalizacji tłuszczu mlecznego przy różnych prędkościach schładzania.

Table 1. Values of temperatures and enthalpies of crystallization process milk fat depending on various cooling rates.

Prędkość schładzania Cooling rate [°C/min]	Temperatura / Temperature [°C]			Entalpia / Enthalpy [J/g]
	Ton	T1	T2	ΔH
1	21,35 ^a ± 0,14	20,69 ^a ± 0,06	15,77 ^a ± 0,06	-83,09 ^a ± 5,83
5	16,60 ^b ± 0,16	12,56 ^b ± 0,01	7,64 ^b ± 0,01	-74,21 ^b ± 0,39
10	15,14 ^c ± 0,51	9,81 ^c ± 0,20	3,47 ^c ± 0,26	-69,45 ^{bc} ± 0,10
20	11,12 ^d ± 0,04	4,08 ^d ± 0,04	-1,21 ^d ± 0,02	-65,09 ^c ± 0,29

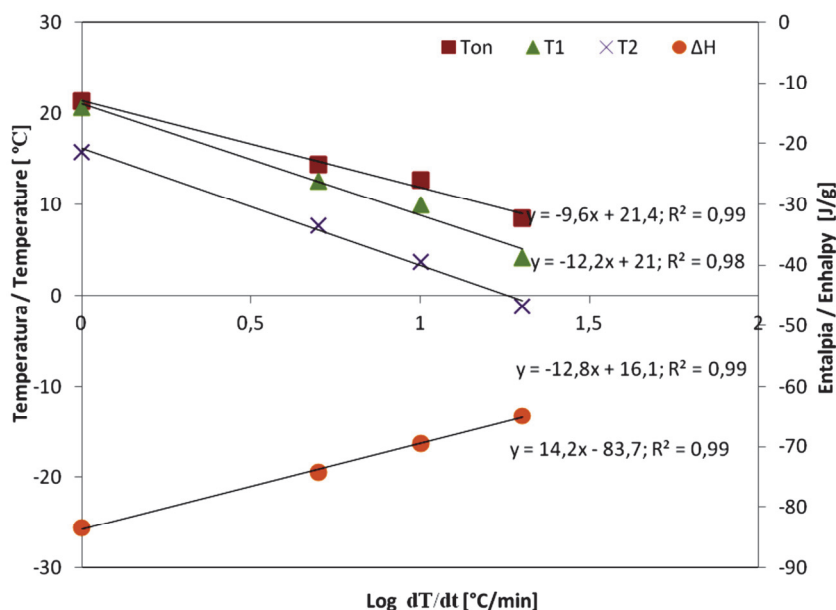
Objaśnienia: / Explanatory notes:

wartość średnia ± odchylenie standardowe / mean value ± standard deviations; n = 3;

a, b, c, d - różne litery w kolumnie wskazują na różnice statystycznie istotne ($p \leq 0,05$) / different superscripts in columns denote statistically significant differences ($p \leq 0.05$).

Kolejną istotną różnicą zaobserwowaną w procesie krystalizacji tłuszczu mlecznego przy zastosowaniu różnych prędkości schładzania były różne temperatury zachodzenia przemiany fazowej. Na rys. 1. widoczne jest przesunięcie krzywych krystalizacji w kierunku niższych temperatur wraz ze zwiększaniem się prędkości schładzania. Temperatura, w której triacyloglicerole zaczynały krystalizować (Ton), obniżała się od 21,35 do 11,12 °C, wraz ze wzrostem prędkości schładzania od 1 do 20 °C/min (tab. 1). Obniżały się również wartości temperatur pików T1 i T2, odzwierciedlające temperaturę, w której krystalizacja zachodziła najintensywniej. W zakresie prędkości od 1 do 20 °C/min następowało zmniejszenie T1 i T2 o ok. 16 - 17 °C. Analogicznie malały wartości bezwzględne entalpii ΔH. Im większa była prędkość schładzania, tym mniej ciepła wydzielano się podczas krystalizacji. Różnice pomiędzy średnimi wartościami temperatur i entalpii w odniesieniu do poszczególnych prędkości były statystycznie istotne ($p \leq 0,05$) (tab. 1). Zaobserwowano, że obniżenie parametrów termodynamicznych procesu krystalizacji, tj. temperatury i wartości bezwzględnych entalpii wraz ze zwiększaniem prędkości od 1 do 20 °C/min, miało charakter logarytmiczny, na który wpływały głównie wartości uzyskane przy prędkości 1 °C/min. W przypadku prędkości 1 °C/min wartości temperatur były nieproporcjonalnie wyższe niż przy pozostałych prędkościach (rys. 1, tab. 1). Może to świadczyć o innym przebiegu krystalizacji przy tej prędkości. Potwierdzają to badania XRD [5], w których wykazano, że przy tak małej prędkości tworzy się inna forma polimorficzna, tj. ortorombowa β'. Odmiana krystaliczna β' charakteryzuje się wyższymi temperaturami krystalizacji, co potwierdza przedstawiony na rys. 1. profil krystalizacji. Badana zależność była liniowa tylko w zakresie od 5 do 20 °C/min ($R^2 = 0,99$). W celu uzyskania linowej zależności w ca-

łym badanym zakresie (od 1 do 20 °C/min) zlogarytmowano wartości na osi X (rys. 2), dzięki czemu otrzymano wysokie współczynniki determinacji R^2 – od 0,98 do 0,99.



Objaśnienia: / Explanatory notes:

■ – Ton – temperatura początku krystalizacji / Ton – Onset temperature, ▲ – T1, x – T2 – temperatura pików / Peak temperature, ● – ΔH – entalpia / enthalpy

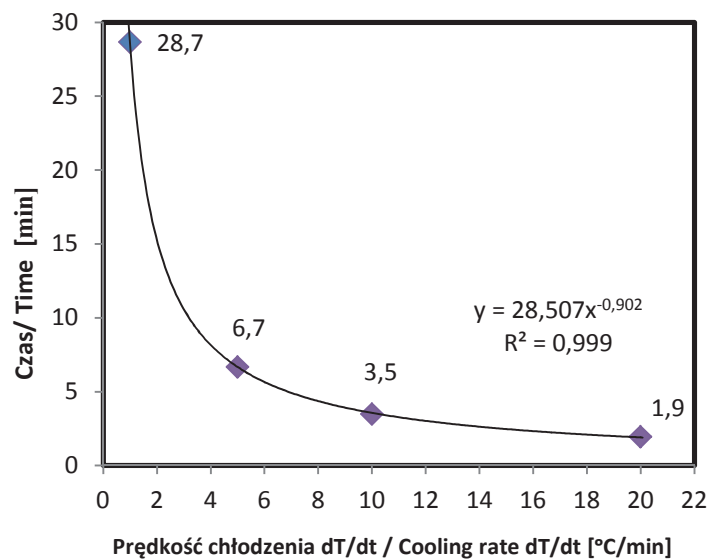
Rys. 2. Temperatura i entalpia krystalizacji tłuszczu mlecznego jako funkcja logarytmu prędkości schładzania dT/dt.

Fig. 2. Temperature and enthalpy of milk fat crystallization as function of (log) cooling rate dT/dt.

Przedstawione równania pozwalają na wyznaczenie temperatury, w jakiej będzie zachodziła krystalizacja w zależności od zastosowanej prędkości schładzania. Uzyskane wyniki analizy tłuszczu mlecznego są zbieżne z wynikami badań pojedynczych triacylogliceroli [3] oraz różnych olejów roślinnych [6, 10, 14].

Temperatura krystalizacji, a więc także początku zarodkowania, obniżała się wraz ze wzrostem szybkości chłodzenia, co może świadczyć o tym, że zarodkowanie prowadzące do krystalizacji wymaga określonego minimalnego czasu, by stabilne kryształy mogły powstać. Jest to zgodne z teorią Ziabickiego [12, 18], zakładającą model kinetyki krystalizacji zależnej od czasu, tzn. zarodki, które powstałyby w danej temperaturze przy bardzo wolnym schładzaniu, np. 1 °C/min, nie utworzą się w tej temperaturze podczas szybkiego schładzania np. 20 °C/min. Na rys. 1. widoczne jest, że przy prędkości 1 °C/min w temp. 21,35 °C rozpoczyna się krystalizacja, podczas

gdy przy pozostałych prędkościach jeszcze nie zachodzi. Na rys. 3. przedstawiono wykres obrazujący czas niezbędny do rozpoczęcia krystalizacji w temperaturze T_{on} przy zastosowaniu różnych prędkości schładzania. Czas krystalizacji zmniejsza się nieliniowo wraz ze wzrostem prędkości; w odniesieniu do $1\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ wynosi ok. 28,7 min, a w przypadku prędkości $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ – tylko 3,5 min.



Rys. 3. Zależność pomiędzy prędkością schładzania dT/dt a czasem potrzebnym do rozpoczęcia procesu krystalizacji (T_{on}).

Fig. 3. Dependency between cooling rates and time needed to start crystallization process (T_{on}).

W procesie krystalizacji tłuszczów mogą tworzyć się różne formy polimorficzne o różnej temperaturze krystalizacji. Jak podają ten Grotenhuis i wsp. [5] oraz Lopez i wsp. [9], w przypadku tłuszczu mlecznego mogą powstawać trzy formy polimorficzne tj. β' , α , γ . Wyniki badań XRD dostarczają informacji dotyczących form polimorficznych triacylogliceroli, tworzących się przy stosowaniu różnych prędkości schładzania. Według badań ten Grotenhuisa i wsp. [5], duża prędkość schładzania ($20\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$) sprzyja tworzeniu się głównie formy γ , z bardzo małą ilością kryształów α . Przy pozostałych prędkościach ($5, 10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$) tworzy się przede wszystkim forma heksagonalna α , z bardzo małą ilością kryształów w formie γ . Wymienieni autorzy wykazali także, że podczas schładzania z prędkością $5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ w temp. ok. $16\text{ }^{\circ}\text{C}$ tworzy się forma α , która w temp. $-12\text{ }^{\circ}\text{C}$ ulega polimorficznej przemianie do formy γ , obecnej aż do temp. $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$. Porównując te wartości z wynikami własnymi, uzyskanymi za pomocą DSC, można stwierdzić, że temperatura początku krystalizacji T_{on} rów-

na 16,6 °C koreluje z początkiem tworzenia kryształów α . Pojawianie się drugiej formy γ mogłoby odpowiadać pojawianiu się drugiego pików na termogramie, jednak oznaczona za pomocą XRD temperatura tworzenia tej postaci jest dużo niższa, o ok. 20 °C [5] od temperatury drugiego pików T2 na termogramie, równej 7,6 °C. Przy prędkości 1 °C/min zidentyfikowano tworzenie się głównie formy ortorombowej β' , z bardzo małą ilością formy heksagonalnej α [5]. Początek krystalizacji następuje w temperaturze zdecydowanie wyższej niż przy pozostałych prędkościach, co może tłumaczyć inny mechanizm krystalizacji przy bardzo małych prędkościach i tworzenie bardziej stabilnej formy polimorficznej β' o wyższej temperaturze krystalizacji/topnienia. W innych badaniach przy użyciu techniki XRD [9] zaobserwowano, że w temperaturze odpowiadającej pojawieniu się pierwszego pików T1 na termogramie krystalizacji tworzy się forma β' o sposobie organizacji kryształów 2L, odpowiadającej dwóm długościom łańcucha kwasu tłuszczowego (41,5 Å, long spacing XRD), natomiast drugi pik odpowiada formie α o organizacji 3L (62,2 Å long spacing XRD). Stwierdzono także, że pierwsza forma tworzy się szczególnie w przypadku triacylogliceroli o równej liczbie atomów węgla w łańcuchu kwasu tłuszczowego (głównie C16:0) i stopniu nasycenia (głównie nasycone i jednonienasycone), jak np. PPP czy PPO (P – kwas palmitynowy, O – kwas oleinowy). Triacyloglicerole złożone z jednego łańcucha acylowego, różniącego się od dwóch pozostałych o 4 lub więcej atomów węgla, dążą do tworzenia struktur o organizacji 3L. Takie struktury tworzą m.in. triacyloglicerole, zawierające krótkołańcuchowe kwasy tłuszczowe (poniżej 10 atomów węgla), jak np. BuPP (Bu – kwas masłowy, P – kwas palmitynowy), które krystalizują w niższych temperaturach.

Podsumowując, można stwierdzić, że zróżnicowane temperatury krystalizacji triacylogliceroli przy różnych prędkościach schładzania wynikają z tworzenia się ich różnych form polimorficznych. W badaniu profilu topnienia wykazują one także różne temperatury topnienia, co ma zasadnicze znaczenie w przypadku gotowych produktów, takich jak: masło, margaryna czy czekolada. Proces krystalizacji zależy nie tylko od temperatury, ale także od czasu krystalizacji. Wytworzenie stabilnych form o najwyższej temperaturze wymaga określonego czasu. Im bardziej stabilna forma polimorficzna, tym więcej czasu potrzeba na jej powstanie. Parametrem krytycznym w procesie krystalizacji jest czas indukcji (nukleacji i wzrostu kryształów), który w przypadku formy α w warunkach izotermicznych (17 °C) wynosi ok. 2,5 min, natomiast β' – około 35 min w temp. 20 °C. Także porównanie wartości entalpii wskazuje na tworzenie się różnych form polimorficznych, gdyż przy prędkości 1 °C/min stwierdzono największą wartość bezwzględną entalpii, odpowiadającą tworzeniu się najbardziej stabilnej formy o największej entalpii przejścia fazowego. Im bardziej stabilna forma, tym entalpia przejścia fazowego ciecz – ciało stałe jest większa.

Wnioski

1. Prędkość schładzania wpływa na proces krystalizacji tłuszczu mlecznego, a w szczególności na skuteczność jego rozdziału na frakcje, które były widoczne na profilu DSC w postaci dwóch pików egzotermicznych. Przy zwiększającej się prędkości schładzania tłuszczu malała rozdzielczość pików.
2. Wraz ze zwiększaniem prędkości schładzania tłuszczu obniżały się wartości temperatur krystalizacji oraz wartości bezwzględnej entalpii. W zakresie badanych prędkości od 1 do 20 °C/min obniżenie temperatury początku procesu krystalizacji wyniosło ok. 10 °C, natomiast temperatur pików ok. 16 - 17 °C.
3. Prędkość schładzania wpływa na tworzenie się różnych form polimorficznych podczas krystalizacji. Większa prędkość schładzania (10, 20 °C/min) sprzyja tworzeniu niestabilnych form polimorficznych typu γ i α o niższych temperaturach i entalpii krystalizacji (wartość bezwzględna), natomiast przy zastosowaniu małej prędkości 1°C/min tworzy się stabilna forma polimorficzna β' .

Praca wykonana w ramach projektu Nr NN312 260538 finansowanego przez Narodowe Centrum Nauki.

Literatura

- [1] Adamska A., Rutkowska J.: Sezonowe zmiany składu triacylogliceroli w tłuszczu mleka krów rasy simentalskiej z regionu mazowieckiego. *Żywność. Nauka. Technologia. Jakość*, 2012, **5 (19)**, 145-154.
- [2] Campos R., Narine S.S., Marangoni A.G.: Effect of cooling rate on the structure and mechanical properties of milk fat and lard. *Food Res. Int.*, 2002, **35**, 971-981.
- [3] Cebula D.J., Smith K.W.: Differential scanning calorimetry of confectionery fats. Pure triglycerides: Effects of cooling and heating rate variation. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 1991, **68**, 591-95.
- [4] Fisher J.C., Hollomon J.H., Turnbull D.: Nucleation. *J. App. Phys.*, 1948, **19**, 775-784.
- [5] ten Grotenhuis E., van Aken G.A., van Malssen K.F., Schenk H.: Polymorphism of milk fat studied by differential scanning calorimetry and real-time X-ray powder diffraction. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 1999, **76**, 1031-1039.
- [6] Herrera M.L., Segura J.A., Rivarola G.J., Añón M.C.: Relationship between cooling rate and crystallization behavior of hydrogenated sunflower seed oil. *J. Am. Oil. Chem. Soc.*, 1992, **69**, 898-905.
- [7] Himawan C., Starov V.M., Stapley A.G.F.: Thermodynamic and kinetic aspects of fat crystallization. *Adv. Coll. Inter. Sci.*, 2006, **122 (1-3)**, 3-33; DOI: 10.1016/j.cis.2006.06.016.
- [8] Jensen R.G., Ferris A.M., Lammi-Keefe C.J.: Symposium: Milk fat – composition, function, and potential for change. *J. Dairy Sci.*, 1991, **74**, 3228-3243.
- [9] Lopez C., Lesieur P., Bourgaux C., Ollivon M.: Thermal and structural behavior of anhydrous milk fat. 3. Influence of cooling rate. *J. Dairy Sci.*, 2005, **88**, 511-526.
- [10] Man Y.B.C., Tan C.P.: Comparative Differential Scanning Calorimetric Analysis of vegetable oils: II. Effects of cooling rate variation. *Phytochem. Anal.*, 2002, **13**, 142-151; doi: 10.1002/pca.634.
- [11] Narine S.S., Marangoni A.G.: Structure and properties of fat crystal networks. *Adv. Food Nutr. Res.*, 2002, **44**, 33-145.
- [12] Sajkiewicz P.: Kinetics of crystallization of polymers. *Polimery*, 2001, **46**, 768-776.

- [13] Synowiec P.M.: Krystalizacja przemysłowa z roztworu. WNT, Warszawa 2008.
- [14] 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.
- [15] Vaeck S.V.: Cacao butter and fat bloom. *Manuf. Confect.*, 1960, **40**, 35-46.
- [16] Walstra P., Jenness R.: Dairy chemistry and physics. John Wiley and Sons, New York 1984.
- [17] Walstra P.: Physical Chemistry of Foods. Marcel Dekker, New York 2003.
- [18] Ziabicki A., Alfonso C.G.: Memory effects in isothermal crystallization. I. Theory. *Colloid Polym. Sci.*, 1994, **272**, 1027-1042.

EFFECT OF MILK FAT COOLING RATE ON CRYSTALLIZATION PROCESS OF TRIACYLGLYCEROLS THEREIN

S u m m a r y

In the research study, the crystallization process of milk fat was studied using a differential scanning calorimetry DSC at different cooling rates (1, 5, 10, 20 °C/min). Crystallization profiles were obtained; they were characterized by the presence of one or two exothermic peaks corresponding to two milk fat fractions of different crystallization temperatures. It was found that along with the increase in the crystallization rate from 1 °C to 20 °C, the potential of fat to separate into fractions decreased. The clearest separation of the two peaks occurred at a rate of 1 °C/min while, at a rate of 20 °C/min, only one broad peak was visible. Additionally, the cooling rate impacted the formation of different polymorphic forms of triacylglycerols that were characterized by various values of temperatures and enthalpies of crystallization. Higher temperatures of crystallization and higher absolute values of enthalpy were obtained when the cooling rates decreased; this proved that more and more stable forms were formed, for example a β' orthorhombic form. In the case of high crystallization rates (10, 20 °C/min), polymorphic forms were formed that had lower crystallization temperatures and enthalpy (absolute values), which corresponded to the least stable forms, i.e. α and γ .

Key words: milk fat, cooling rate, crystallization profiles, fat fractions, polymorphism, differential scanning calorimetry DSC 