



A kép illusztráció / The picture is illustration (Fotó/Photo: Lovász Csaba)

Izsó Tekla¹, Somogyi László¹, Soós Anita¹, Zeke Ildikó²

Érkezett/Received: 2014. december/December – Elfogadva/Accepted: 2015. április/April

Tejzsír hatása margarinkeverékek fizikai tulajdonságaira

Összefoglalás

Tejzsírt tartalmazó margarinkeverékeket hasonlítottunk össze tejzsírt nem tartalmazó margarinokkal, fizikai tulajdonságaik szempontjából. A szilárdzsírtartalmat és a dermedés-profilt pNMR-berendezéssel, az olvadási és a kristályosodási tulajdonságokat DSC-vel, a viszkozitást pedig rotációs viszkoziméterrel vizsgáltuk. A tejzsírtartalmú minták szilárdzsírtartalma magasabb volt 5-20°C-os tartományban, 30-35°C-on viszont a különbség szinte teljesen lecsökkent. A dermedésprofilok alapján a tejzsírtartalmú minták kezdetben lassabban szilárdultak, a tejzsírra jellemző késleltetett szilárdulás megjelent. A végső keménység elérése után a tejzsírt nem tartalmazó margarinok értékei ingadoztak, a tejzsírtartalmúaké viszont stabilak maradtak. A DSC-vel végzett analízis szerint görbék alakja hasonló volt, a keverékekben a tejzsír nem alkotott különálló gókokat, viszont kristályosodásuk több hő fejlődésével járt, mint a tejzsírt nem tartalmazó margarinoké. A viszkozitás vizsgálata nem adott olyan eredményeket, amelyekből egyértelmű következtetéseket lehetne levonni a tejzsírra vonatkozóan.

1. Bevezetés

A fogyasztói piacnak találunk olyan margarinokat, amelyek vajat vagy tejzsírt tartalmaznak bizonyos részarányban, ezzel ötvözve a különböző zsiradékok tulajdonságait. A plasztikusságra, kenhetőségre és a hűtés során kialakuló kristályszerkezetre is hatás-sal lehet a tejzsír vagy vaj jelenléte, ezért a megfelelő minőségű termék gyártásához fontos ismerni, hogy a plusz alapanyag alkalmazása milyen következményeket vonhat maga után.

A margarin zsír és/vagy olaj, és víz emulziója, amelyet hűtéssel kristályosítanak és alakítanak kenhető álaguvá. A termék kenhetősége bármilyen hőmérsékleten megjósolható az adott hőmérsékleten kapott szilárdzsírtartalom értékéből [1]. Ha a szilárd részek aránya a felhasználás hőmérsékletén 10-20% körül, akkor a termék kenhetősége már megfelelő lesz [5].

A margarinokban a β' polimorf-alak a kívánatos, mivel olyan háromdimenziós szerkezetet tud kialakítani, amely nagymennyiségű folyékony olajat képes magába zárni, ezzel hozzájárulva a plasztikussághoz [6]. Ahhoz, hogy β' -stabil kristályokat kapunk, a zsíralapnak heterogén triglicerid-összetéttel és változatos lánchosszúságú zsírsavakkal kell rendelkeznie [5].

A tejzsír összetétele ehhez megfelelő, főként aszimmetrikus triglycerideket tartalmaz, így β' -stabil kristályokat hoz létre.

Más zsírokkal összehasonlítva a tejzsír végleges kristályszervezetét és ezzel keménységét viszonylag lasan éri el, ami a nagyszámú triglyceridkomponenssel, és triglycerideinek eltérő zsírsav-összetételével magyarázható. A tejzsír keménységét a kristályosítás körülményei erősen befolyásolják: alacsony télhűtésnél, 25°C feletti hőmérsékleten a kristályosodás szilárdzsír-görbék szigmoid alakúak lesznek, vagyis van egy kezdeti szakasz, ahol nem történik kristályosodás, nem nő a szilárdzsírtartalom a hűtéstre, majd ezt a szakaszt egy gyors kristályosodási folyamat követi [2].

Fontos megjegyezni, hogy a tejzsír önmagában is nagyon összetett anyag, ezért a keverése más olajokkal még tovább növeli a rendszer komplex mivoltát [3]. Például a tejzsír-repceolaj keverékek olvadási tulajdonságai eltérőek a tejzsíréhez képest, hiszen benne a tejzsír magas és alacsony olvadáspontú triglyceridjei oldott formában vannak jelen. [7]. Mindemellett, míg a tiszta tejzsír szilárdzsírtartalma 10°C-on 32,4%, addig a tejzsír-repceolaj 80:20 arányú keveréké 22,5%, tehát az olajjal keverés alkalmassá teszi a készítményt arra, hogy hidegen is kenhető legyen [4].

¹ Budapesti Corvinus Egyetem, Gabona- és Iparinövény Technológiai Tanszék

² Budapesti Corvinus Egyetem, Hűtő- és Állatitermék Technológiai Tanszék

¹ Corvinus University of Budapest, Department of Grain and Industrial Plant Processing

² Corvinus University of Budapest, Department of Refrigeration and Livestock's Products Technology

Vizsgálataink során tejzsírt tartalmazó és nem tartalmazó margarinok fizikai tulajdonságait (szilárdság, olvadás, kristályosodás, viszkozitás) hasonlítottuk össze, 2 mintapár felhasználásával.

2. Anyagok és módszerek

2.1. Felhasznált anyagok

- 1. mintapár:

- „1. MF” elnevezésű minta: 60% zsírtartalmú margarinkeverék, amelyben a tejzsír az összes zsír 10%-a, gyártó: Bunge Polska
- „1.” elnevezésű minta: 60% zsírtartalmú margarin (tejzsír nélkül), gyártó: Bunge Polska

- 2. mintapár:

- „2. MF” elnevezésű minta: 80% zsírtartalmú margarinkeverék, amelyben a tejzsír az összes zsír 13,125%-a, gyártó: Aldi
- „2.” elnevezésű minta: 50% zsírtartalmú margarin (tejzsír nélkül), gyártó: Aldi

2.2. Szilárdzsír-tartalom mérése

A minták szilárdzsírtartalmát öt különböző hőmérsékleten, 5 °C-on, 12 °C-on, 20 °C-on, 30 °C-on és 35 °C-on mértük meg, Bruker Minispec 630 típusú pNMR (pNMR - pulsed nuclear magnetic resonance) berendezéssel. A minták felolvasztása után, a mérőcsöveket félig töltöttük a zsírfázissal, 2-2 párhuzamos készült minden hőmérséklethez. A mintákat 1 órán keresztül

temperáltuk a megfelelő hőmérsékletekre beállított termosztatókban, majd a szilárdzsír-tartalom mérésre kalibrált berendezéssel elvégeztük a vizsgálatot.

2.3. Dermedés-profil vizsgálata

A minták dermedését 50 °C-ról 20 °C-ra való lehűtések folyamatos követésével vizsgáltuk, szintén a Bruker Minispec 630 típusú pNMR berendezéssel. Az előkészítés során a margarin-mintákat felolvasztottuk, majd 2-2 párhuzamost készítettünk, a zsírfázissal félig töltve a mérőcsöveket. Az előkészített mintákat 1 óráig 50°C-on temperáltuk, majd szilárdzsír-tartalmukat megmértük (0.perc). Ezt követően a mintákat áthelyeztük egy 20°C-os termosztátba, és 3 perc elteltével újabb mérést végeztünk. A méréseket 90 percen keresztül, 3 percenként folytattuk, a mintákat mindenkor visszahelyezve a 20°C-os termosztátba.

2.4. Olvadási és kristályosodási tulajdonságok

A vizsgálathoz Setaram DSC evo 131 típusú (DSC – differential scanning calorimeter) kalorimétert alkalmaztunk. Az előkészítés során ebben az esetben a zsírfázist és a vizes fazist nem volt szükséges szétválasztani. A 75 µl-es alumínium küvettákba a mintákból 20-25 mg-ot mértünk be, 3-3 párhuzamos készítettünk.

A mintákat tartalmazó lezárt küvetták a referencia cella mellé kerültek a berendezésbe. A blokk lezárása után indult a hőmérséklet-program, mely hőmérsékleteit az 1. táblázat foglalja össze. A minták olvadási és kristályosodási görbület a berendezéshez tartozó személyi számítógépen értékeltük, a Callisto Processing programmal.

1. táblázat: A DSC-vel végzett vizsgálat hőmérséklet-programja
Table 1: temperature program of the DSC analysis

Szakasz Stage	Kiindulási hőmérséklet (°C) Initial temperature (°C)	Végző hőmérséklet (°C) Final temperature (°C)	Időtartam (perc) Length (min)	Felfűtés sebessége (K/perc) Heating rate (K/min)
1	20	0	20	1
2	0	0	10	0
3	0	80	80	1
4	80	80	30	0
5	80	-20	100	1
6	-20	-20	10	0
7	-20	20	8	5

2.5. Viszkozitás vizsgálata

A minták viszkozitását rotációs, Brookfield DV-E típusú viszkoziméterrel határoztuk meg 20, 25 és 30°C-on, L64-es mérőfejjel. Az előkészítés során a vizes fazis és a zsírfázis szétválasztása után a mérőhengerbe a zsírfázis került. A 30 perces temperálás a

mérőfejre felhelyezett hengerrel együtt történt, majd a mintát 0,5-100 fordulat/perces forgási sebességű tartományban vizsgáltuk, a mérőfej sebességet a vizsgálat alatt fokozatosan növelte.

Effect of milk fat on the physical properties of margarine mixtures

Tekla Izsó¹, László Somogyi¹, Anita Soós¹, Ildikó Zeke²

Summary

Margarine mixtures containing milk fat were compared to margarines not containing milk fat, in terms of their physical properties. Solid fat content and solidification profile was analyzed by a pNMR instrument, melting and crystallization properties by DSC, and viscosity by a rotational viscometer. Solid fat content of samples containing milk fat was higher in the 5–20 °C range, while at 30–35 °C the difference almost completely disappeared. Based on the solidification profiles, samples containing milk fat solidified more slowly initially, delayd solidification characteristic of milk fat was apparent. After reaching the final hardness, values of margarines not containing milk fat varied, while those of the ones containing milk fat remained stable. The shape of the curves obtained by DSC analysis were similar, no separate nuclei were formed by milk fat in the mixtures, but their crystallization was accompanied by the development of more heat than that of margarines not containing milk fat. No results were provided by viscosity analyses that would allow for drawing clear conclusions regarding milk fat.

1. Introduction

There are margarines in the consumer market that contain butter or milk fat to a certain extent, thus combining the properties of the different fats. The presence of milk fat or butter can affect plasticity, spreadability and the crystal structure that forms during cooling, therefore, for the production of products of suitable quality, it is important to know what the consequences could be when using additional raw materials.

Margarine is an emulsion of fat and/or oil and water, crystallized and made spreadable by cooling. Spreadability of the product at any temperature can be predicted from the solid fat content value obtained at the given temperature [1]. If the percentage of solid parts at the temperature of use is around 10 to 20%, then the spreadability of the product will be adequate [5].

In margarines, the β' polymorph is desirable, because it can form a three-dimensional structure that can include large amounts of liquid oil, contributing to plasticity [6]. To obtain β'-stable crystals, the fat base should possess a heterogeneous triglyceride composition and fatty acids of diverse chain lengths [5]. The composition of milk fat is suitable for this, containing mainly asymmetric triglycerides and, thus, forming β'-stable crystals.

Compared to other fats, final crystal structure and so final hardness is reached by milk fat relatively slowly, which can be explained by the large number of triglyceride components and the different fatty acid compositions of its triglycerides. The hardness of milk fat is strongly influenced by crystallization conditions: in case of low overcooling, at temperatures above 25 °C, solid fat curves of the crystallization will be sigmoidal in shape, i.e., there is an initial stage, where there is no crystallization, solid fat content does not increase by cooling, and this stage is followed by a fast crystallization process [2].

It is important to note that milk fat itself is a very complex material, therefore, its mixing with other oils increases the

complexity of the system even furhter [3]. For example, melting properties of milk fat – rapeseed oil mixtures are different from that of milk fat, since high and low melting point triglycerides of milk fat are present in them in a dissolved state [7]. Nevertheless, while the solid fat content of pure milk fat at 10 °C is 32.4%, that of the 80:20 milk fat – rapeseed oil mixture is 22.5%, so mixing with oil makes the product suitable for spreading when cold [4].

During our studies, physical properties (solidity, melting, crystallization, viscosity) of margarines containing and not containing milk fat were compared, using 2 sample pairs.

2. Materials and methods

2.1. Materials

- 1st sample pair:

- sample „1. MF”: 60% fat content margarine mixture, in which milk fat is 10% of the total fat, manufacturer: Bunge Polska
- sample „1.”: 60% fat content margarine (no milk fat), manufacturer: Bunge Polska

- 2nd sample pair:

- sample „2. MF”: 80% fat content margarine mixture, in which milk fat is 13.125% of the total fat, manufacturer: Aldi
- sample „2.”: 50% fat content margarine (no milk fat), manufacturer: Aldi

2.2. Measurement of solid fat content

Solid fat contents of the samples were measured at five different temperatures, at 5 °C, 12 °C, 20 °C, 30 °C and 35 °C, using a Bruker Minispec 630 pNMR (pNMR - pulsed nuclear magnetic resonance) instrument. After melting the samples, the test tubes were half filled with the fatty phase, preparing 2 duplicates for each temperature. Samples were placed in thermostats set to the appropriate temperatures for one hour, and then the analysis was performed by the instrument calibrated for solid fat content measurement.

2.3. Analysis of solidification profile

Solidification of the samples was followed by continuous monitoring of the coolong from 50 °C to 20 °C, using the Bruker Minispec 630 pNMR instrument again. During sample preparation, margarines were melted, and 2 duplicates were prepared by half filling the test tubes. Samples thus prepared were kept at 50 °C for 1 hour, and then their solid fat content was determined (minute 0). Subsequently, samples were transferred to a thermostat at 20 °C, and another measurement was performed after 3 minutes. Measurements were repeated every 3 minutes for 90 minutes, always putting the samples back in the thermostat at 20 °C.

2.4. Melting and crystallization properties

A Setaram DSC evo 131 differential scanning calorimeter was used for the measurement. In this case, separation of the fatty phase and the aqueous phase during sample preparation was not necessary. 20 to 25 mg of the sample was measured into the 75 µl aluminum cuvette, and 3 duplicates were prepared.

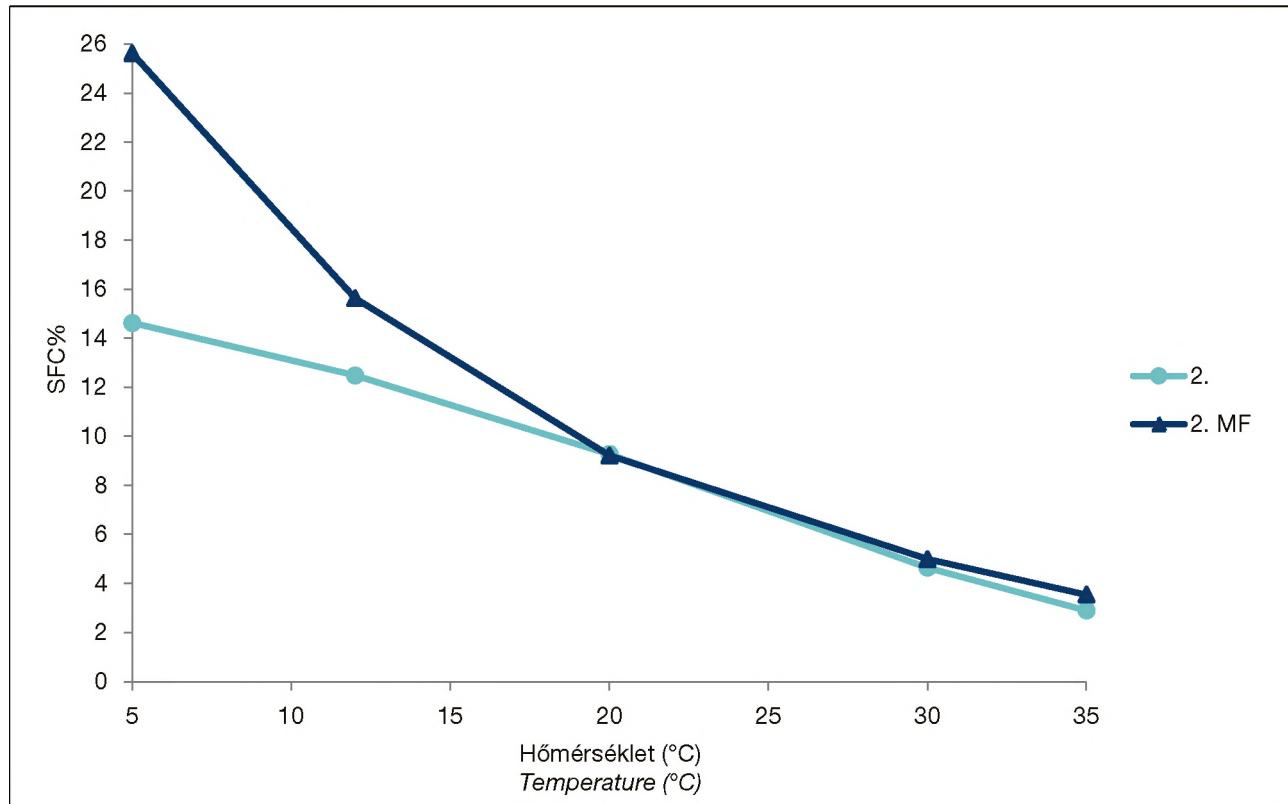
Sealed cuvettes containing the samples were placed next to the reference cell in the instrument. The temperature program, summarized in Table 1, started after closing the block. Melting and crystallization curves of the samples were analyzed on the personal computer belonging to the instrument, using Callisto Processing program.

3. Eredmények és következtetések

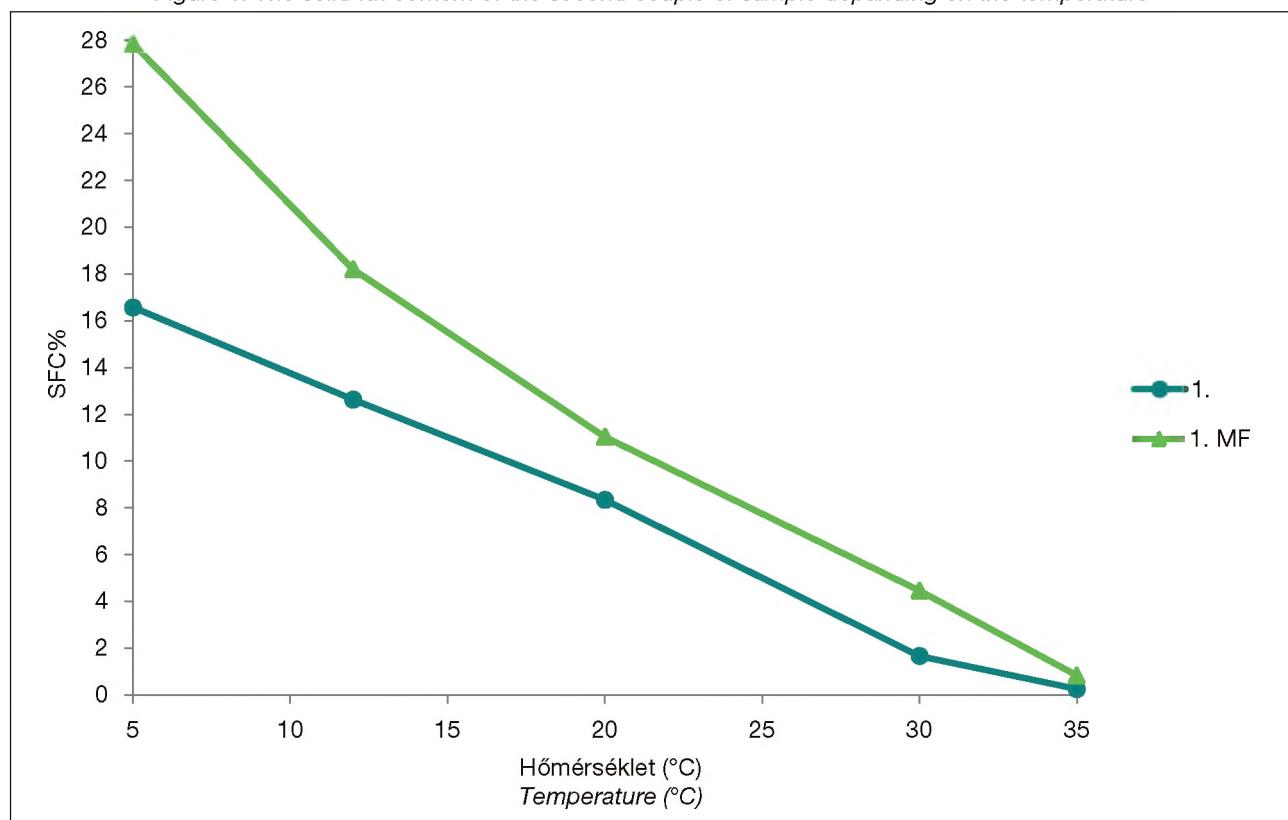
3.1. Szilárdzsírtartalom

A margarinok szilárdzsírtartalma és ezzel együtt kenhetősége is erősen hőmérsékletfüggő. A vizsgá-

latokhoz alkalmazott 5°C, 12°C és 20°C a fogyasztatóság, felhasználás, míg a 30-35°C-os tartomány a technológia szempontjából kiemelkedők. Az első és második ábra a mintapárok szilárdzsírtartalmát (SFC% - solid fat content) mutatja a különböző hőmérsékletek függvényében.



1. ábra: A második mintapár szilárdzsírtartalma különböző hőmérsékletek függvényében
Figure 1: The solid fat content of the second couple of sample depending on the temperature



2. ábra: Az első mintapár szilárdzsírtartalma különböző hőmérsékletek függvényében
Figure 1: The solid fat content of the first couple of sample depending on the temperature

2.5. Viscosity analysis

Viscosity of the samples was determined using a Brookfield DV-E rotational viscometer at 20, 25 and 30 °C, with an L64 measurement head. During sample preparation, the fatty phase was placed in a graduated cylinder after the separation of the aqueous and fatty phases. The cylinder was placed on the measurement head and kept at the given temperature for 30 minutes, then the sample was analyzed in the 0.5-100 revolutions/minute range, increasing the speed of the measurement head continuously during the analysis.

3. Results and conclusions

3.1. Solid fat content

Solid fat content and, consequently, the spreadability of margarines is very much temperature dependent. The temperatures of 5, 12 and 20 °C used for the analyses are important in terms of shelf-life and consumption, while the 30-35 °C range is important for the technology. Figures 1 and 2 show the solid fat contents (SFC%) of the sample pairs as a function of the different temperatures.

For both pairs, it can be seen that values of margarines 1. MF and 2. MF, containing milk fat, are higher. At 5 °C, the values for samples 1. MF and 2. MF are 28% and 26%, respectively, while those of samples 1. and 2., not containing milk fat, are roughly 10% lower. Based on this, the presence of milk fat in the 5-20 °C temperature range, under refrigerated conditions, results in the increase of the solid fat content, hardening, and in a more solid product. This should be taken into consideration in the technology, during crystallization, and even during storage. In terms of usability, this can be noticed by the consumer to the extent that the product taken out from the refrigerator can be spread immediately, but it is still somewhat harder.

With increasing temperature, the difference between the samples decreases. At 35 °C, differences between solid fat contents are negligible. It can be stated that shapes of the curves of samples containing milk fat are similar to that of anhydrous milk fat, while those of samples not containing milk fat are similar to that of a general margarine emulsion.

3.2. Solidification profile

Solidification behavior of the samples was examined during cooling from 50 °C to 20 °C, by monitoring the solid fat content continuously. In terms of initial and final temperatures, the procedure is similar to the manufacturing process. Differences between the samples are clearly visible on the curves obtained by depicting the solid fat content as a function of the time elapsed (Figures 3 and 4). It can be seen in the case of samples containing milk fat that the solid fat content started to increase slowly during the initial cooling stage, and then reached the final hardness suddenly, over a short period of time. Based on this, the delayed, so-called two-stage crystallization of the milk fat appears in the margarine mixture, the shape of the curves is sigmoidal. In addition to this, the higher solid fat content is clearly visible. At the same time, once this higher solid fat content is stabilized, a more stable value is ensured by the presence of milk fat, there are no large fluctuations, like in the case of margarines not containing milk fat.

In view of all this, it is advisable to ensure in the production technology that the margarine emulsion containing milk fat has enough time for crystallization, because of the „delayed solidification”.

3.3. Melting and crystallization properties

To follow melting, and then crystallization, the four margarine samples were analyzed using differential scanning calorimetry. If the presence of milk fat is noticeable, then separate, characteristic peaks are shown by the curves, and they can be clearly distinguished from those of samples not containing milk fat.

Melting and crystallization curves are very similar for all four samples, as shown in Figures 5-8.

There are no pronounced differences in the shapes and sizes of the peaks either, there is no peak indicating the presence of milk fat. For the first sample pair, in the case of melting, there were 3 characteristic peaks for sample „1. MF”, and 4 for sample „1.”. There are 2 peaks in the crystallization curves of both sample „1. MF” and sample „1.”.

For the second sample pair, there were 4 peaks each in the melting curves and 2 peaks each in the crystallization curves in the case of both sample „2. MF” and sample „2.”. Maximum temperatures belonging to the peaks are summarized in Table 2.

Total heat amounts calculated from peak areas of the DSC curves, i.e., total heat amounts necessary for the phase transitions are shown in Figures 9 and 10 for melting and crystallization.

Based on total enthalpy values, crystallization of margarine mixtures containing milk fat is accompanied by the development of more heat in the case of both sample pairs. There were also differences between samples containing milk fat and samples not containing milk fat during melting, but these were different in the case of the two sample pairs, as can be seen in the figures.

Since there were no differences in the curve shapes of samples containing milk fat and samples not containing milk fat, dominant crystals and their polymorphic forms are supposedly very similar. No separate crystallization nuclei were formed by milk fat during the measurement, transcristallization does not occur at these concentrations.

3.4. Viscosity

Temperature-dependent viscosity can be a crucial parameter of production, because rheological properties of the margarine flowing in the pipes influence greatly what the power of the pumps and the pressure should be during production. In addition, it can also be an indicator of spreadability, because the sample to be analyzed is exposed to shearing forces by the rotational viscometer.

Based on the viscosity-rotational speed diagram, the viscosity of fat bases decreases with the increase in shearing forces and the increase in temperature, as shown in Figures 11 and 12.

Shapes of the curves for different temperatures are identical, differences between the samples can be illustrated better by using a bar graph (Figures 13-14).

For the first sample pair, at 20 and 25 °C and low speed, viscosity of sample „1. MF” containing milk fat was higher, but at 30 °C and higher speed, viscosity of sample „1.”. For the second sample pair, values for the sample containing milk fat were significantly higher at all temperatures and speeds.

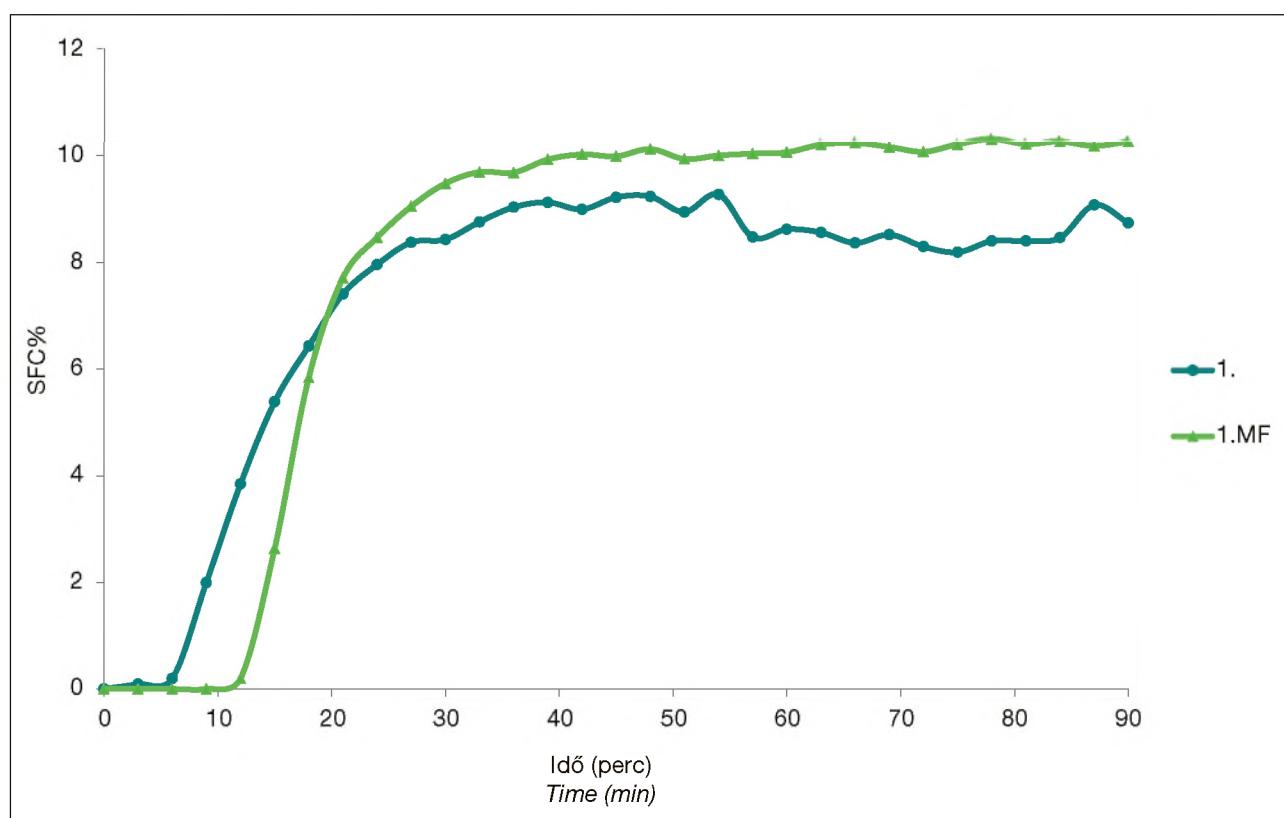
Since the trends were different in the case of the two sample pairs, it cannot be determined clearly whether differences were due to the presence of milk fat.

Mindkét mintapárnál láthatóan a tejzsírt tartalmazó 1. MF és 2. MF margarinok értékei magasabbak. 5°C-on az 1. MF mintáé 28%, a 2. MF mintáé 26%, miközben a tejzsírt nem tartalmazó 1. és 2. mintáké ennél közelbelül 10%-kal alacsonyabb. Ez alapján a tejzsír jelentése 5-20°C-os hőmérséklet-tartományban, hűtött körülmények között a szilárdzsírtartalom növekedését, keményedést, szilárdabb terméket eredményez. A technológiában ezzel a jelenséggel számolni kell a kristályosításnál, és akár a tárolásnál is. Felhasználhatóság tekintetében a fogyasztó számára ez annyi-ban érezhető, hogy a hűtőszekrényből kivett termék azonnal kenhető, de némi leg keményebb a termék állaga.

A különbség a minták között a hőmérséklet növekedésével egyre csökken. 35°C-on a szilárdzsírtartalom közötti különbségek elenyészők. Elmondható, hogy a tejzsírt tartalmazó minták görbéinek alakja a vízmentes a tejzsíréhez, a tejzsírt nem tartalmazóké pedig egy általános margarin-emulzióéhoz hasonlóak.

3.2. Dermédés-profil

A minták dermedési viselkedését 50°C-ról 20°C-ra való lehűtés közben vizsgáltuk, a szilárdzsírtartalom alakulásának folyamatos mérésével. A folyamat a kezdeti és végső hőmérséklet tekintetében hasonló a gyártási procedúrához. Az eltelt idő függvényében ábrázolt szilárdzsír-tartalom által kapott görbékben jól látható a minták közötti eltérés. A tejzsírtartalmú mintáknál megfigyelhető, hogy a kezdeti lehűlési szakaszban a szilárdzsír-tartalom lassan kezdett növekedni, majd hirtelen, rövid idő alatt érték el a végleges keménységet. Ezek alapján a margarinkeverékekben megjelenik a tejzsír késleltetett, úgynevezett kétrécsős kristályosodása, a görbék szigmoid alakúak. Emellett jól látszik a magasabb szilárdzsír-tartalom is. Ugyanakkor, ha ez a magasabb szilárdzsír-tartalom állandósult, a tejzsír jelentése stabilabb értéket biztosít, nincsenek kiugró ingadozások, mint az a tejzsírt nem tartalmazó margarinoknál kitűnik.



3. ábra: Az első mintapár szilárdzsírtartalmának változása az eltelt idő függvényében
Figure 3: The solid fat content of the first couple of sample depending on the elapsed time

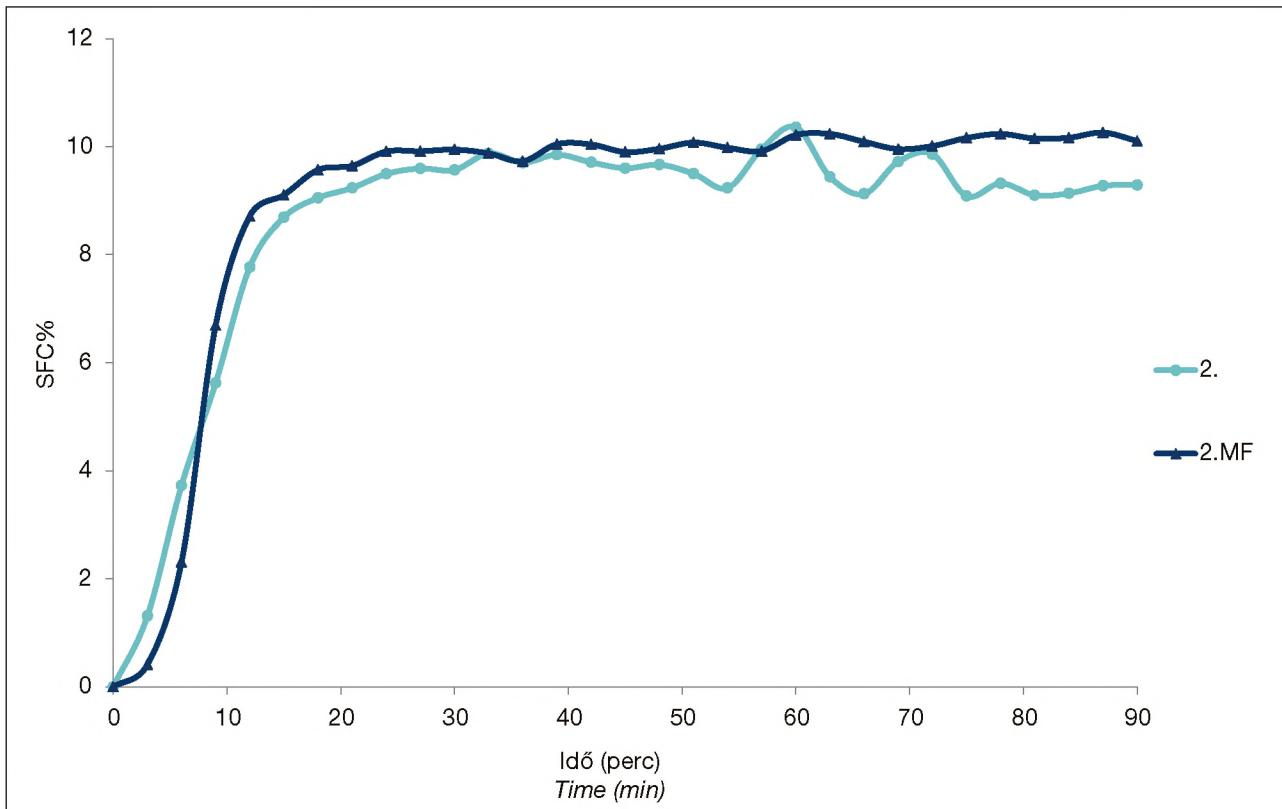
4. Conclusions

The presence of milk fat results in the increase of the solid fat content and, consequently, in hardening and a more solid product, especially at the temperatures of refrigerated storage. Although solid fat contents were higher in samples containing milk fat, values remained well below those of pure milk fat or butter. This means that, for consumers, no inconvenient hardening in the product is caused by milk fat at these concentrations. According to the results of the solidification studies, solidification is influenced by milk fat, because it solidifies slower than average. In the initial stage, delayed solidification was observed in the case of samples containing milk fat, but when crystallization was complete and the solid fat content stabilized, products

containing milk fat were ensured much more stable solid fat contents by the presence of milk fat. Dominant crystals and polymorphic forms seemed to be nearly identical according to DSC studies, i.e., no separate crystallization nuclei were formed by milk fat. Differences in enthalpy values are most likely not due to the presence of milk fat, but of other components. Changes in viscosity were in line with the characteristic behavior of margarines, i.e., it decreased with increasing shearing forces and increasing temperatures. Even though there were significant differences between the viscosities of samples containing milk fat and samples not containing milk fat, it cannot be stated that these were due to the presence of milk fat.



A kép illusztráció / The picture is illustration (Fotó/Photo: Lovász Csaba)



4. ábra: A második mintapár szilárdzsírtartalmának változása az eltelt idő függvényében
Figure 4: The solid fat content of the second couple of sample depanding on the elapsed time

Mindezek tükrében az előállítás technológiájában célszerű figyelmet fordítani arra, hogy a tejzsírt is tartalmazó margarin-emulziónak legyen elegendő ideje a kristályosodásra a „késleltetett szilárdulás” miatt.

3.3. Olvadási és kristályosodási tulajdonságok

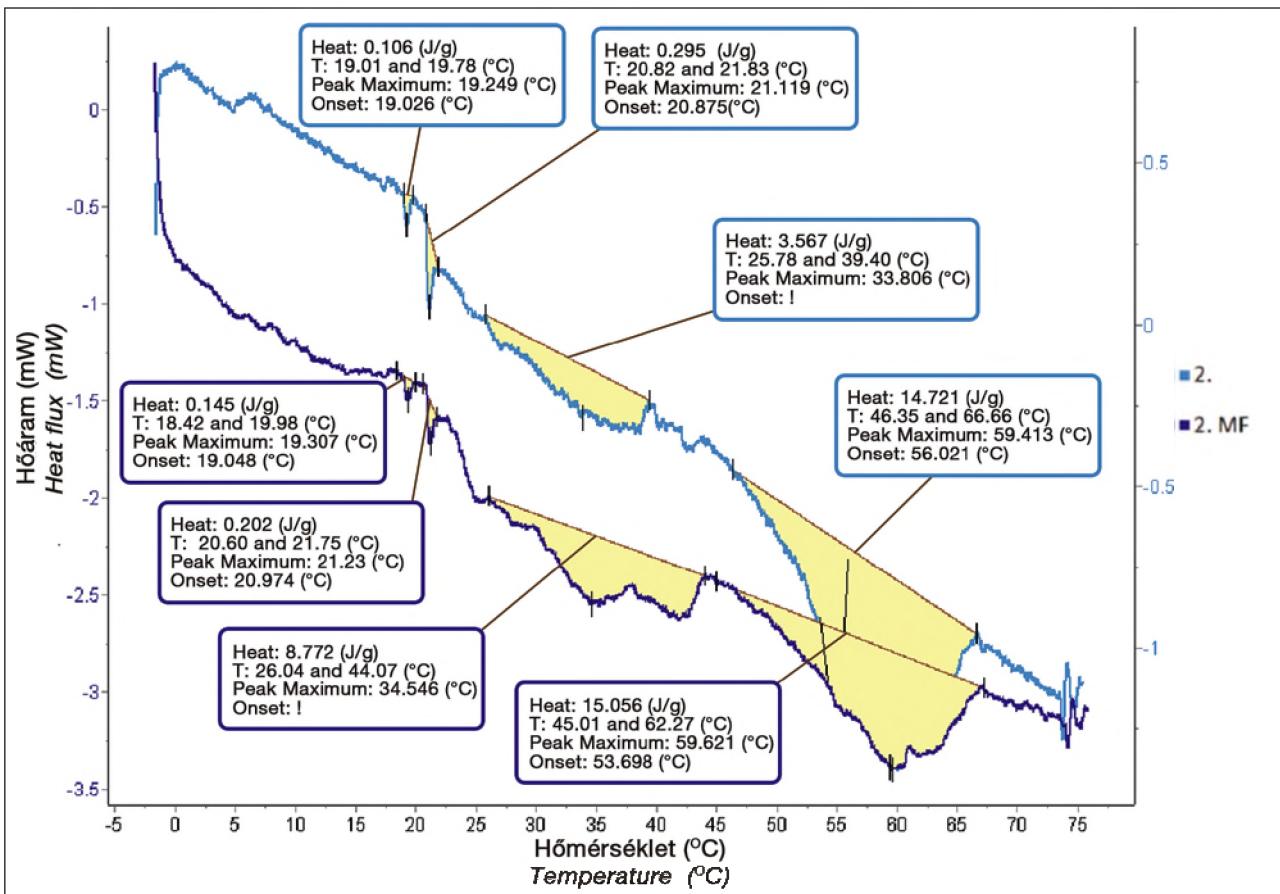
Az olvadás, majd kristályosodás nyomon követéséhez a négy margarinmintát differenciális pásztázó kalorimetria segítségével vizsgáltuk. Ha a tejzsír je-

lenléte észrevehető, akkor különálló, jellegzetes csúcsok jelentkeznek a görbékben, és azok egyértelműen megkülönböztethetők a tejzsírt nem tartalmazó mintáktól.

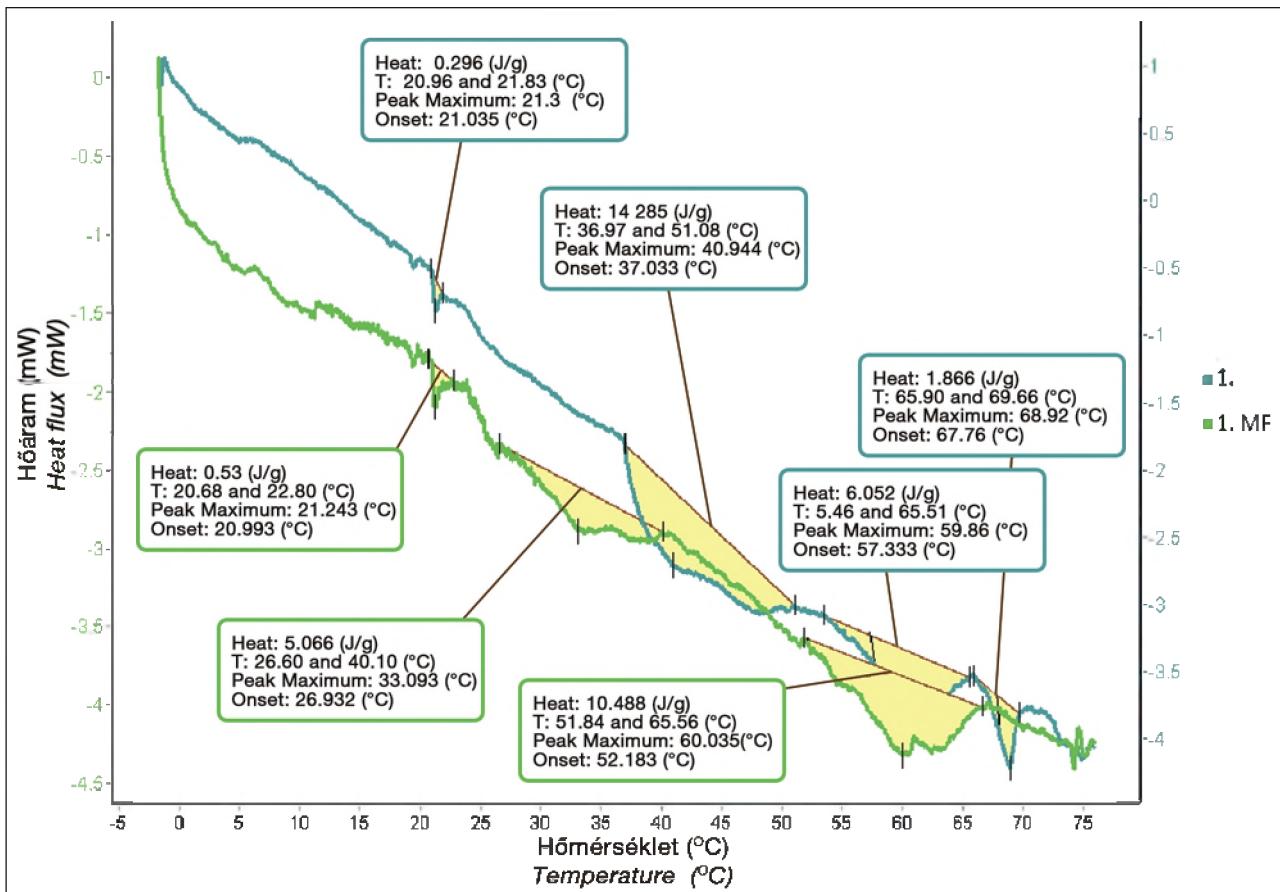
Az olvadás és kristályosodás görbái is igen hasonlóak mind a négy mintánál, amit az ötödik, hatodik, hetedik és nyolcadik ábra mutat be.



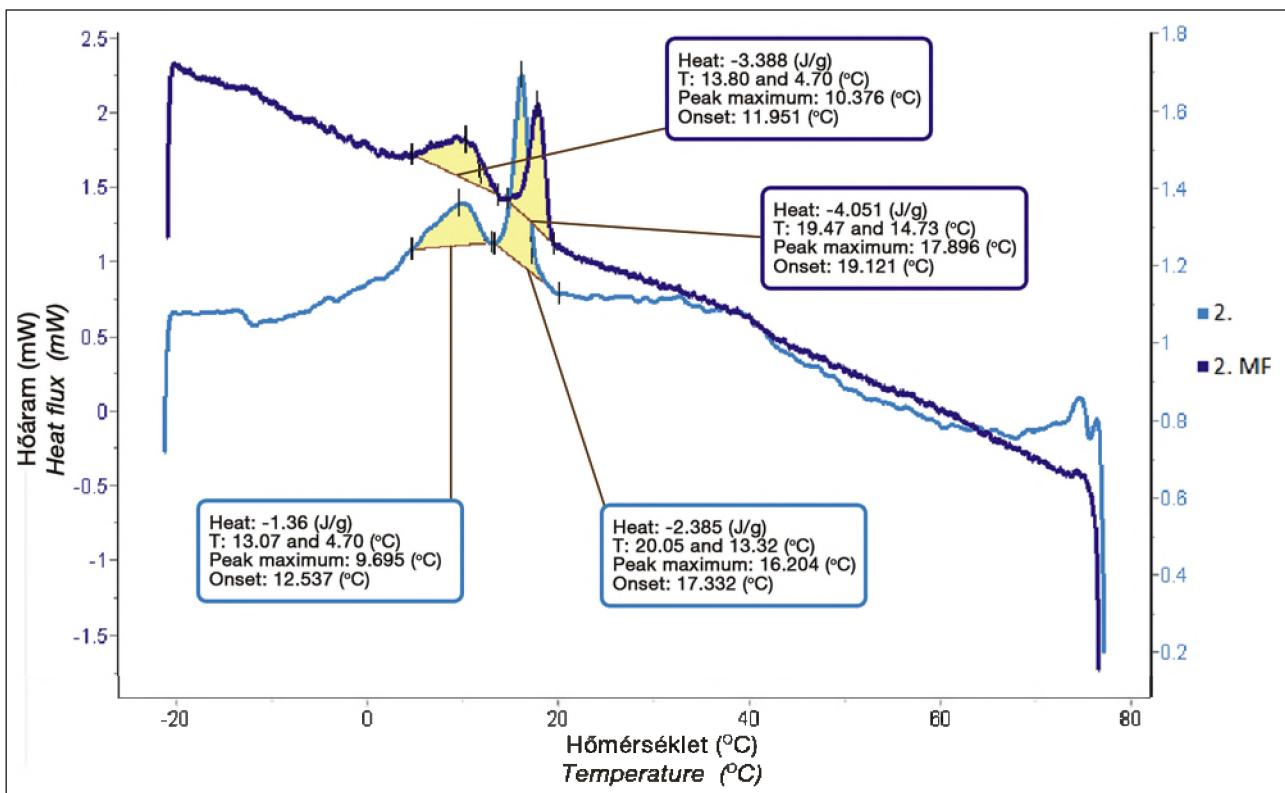
A kép illusztráció / The picture is illustration



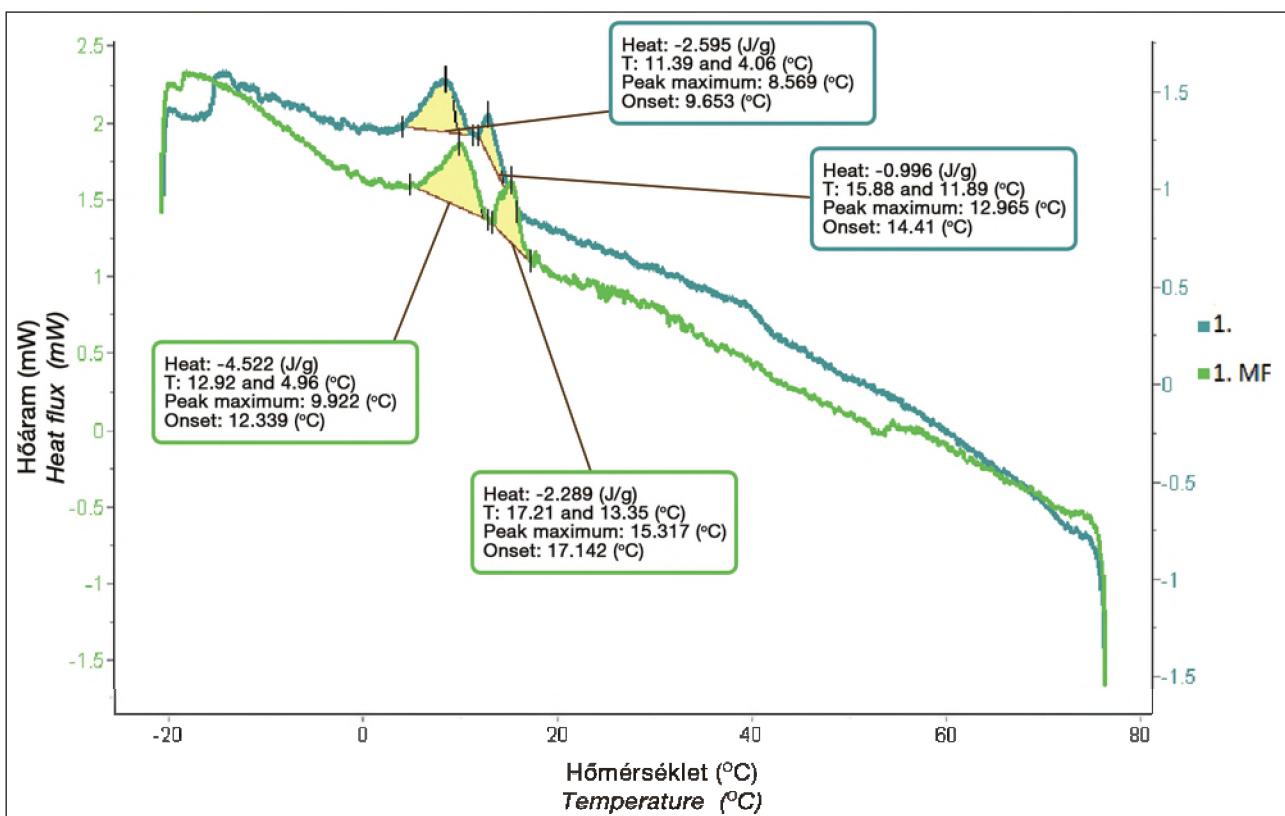
5. ábra: A második mintapár olvadási görbéi
Figure 5: The melting curve of the second couple of sample



6. ábra: Az első mintapár olvadási görbéi
Figure 6: The melting curve of the first couple of sample



7. ábra: A második mintapár kristályosodási görbéi
Figure 7: The crystallization curve of the second couple of sample



8. ábra: Az első mintapár kristályosodási görbéi
Figure 8: The crystallization curve of the first couple of sample

A csúcsok alakjában és méretében sincsen kimagsoló eltérés, nincs a tejzsír jelenlétére utaló csúcs. Az első mintapárnál az olvadás esetében az „1. MF” mintának 3 jellegzetes csúcsa volt, az „1.” mintának pedig 4 darab. A kristályosodás görbéin 2-2 csúcs figyelhető meg az „1. MF” mintánál és az „1.” minta görbéjén is.

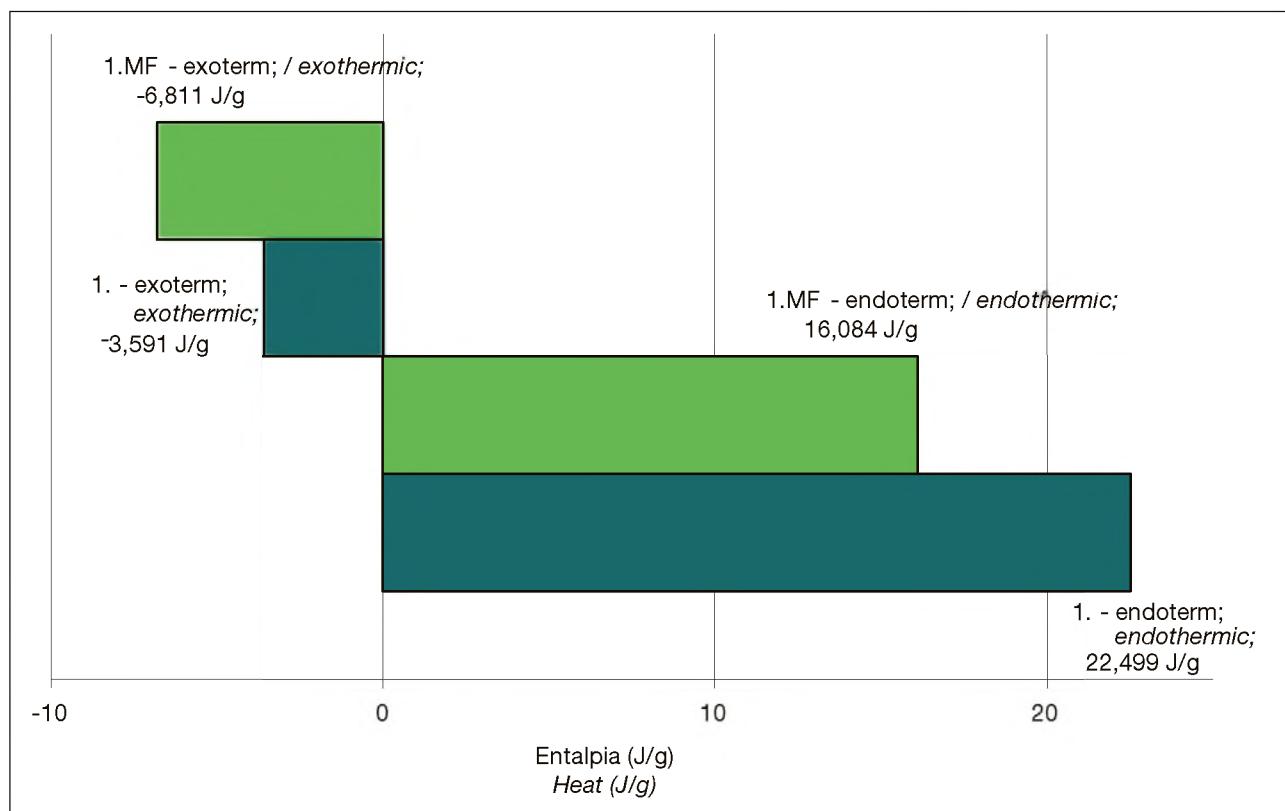
A második mintapárnál a „2. MF” és „2.” mintákhoz az olvadásnál 4-4, míg a kristályosodásnál 2-2 csúcs volt megfigyelhető. A csúcsokhoz tartozó maximális hőmérsékleteket a 2. táblázat foglalja össze.

2. táblázat: A minták olvadás és kristályosodás görbéin látható csúcsok maximális hőmérsékletei
Table 2: Maximum temperatures of the peaks seen in the melting and crystallization curves of the samples

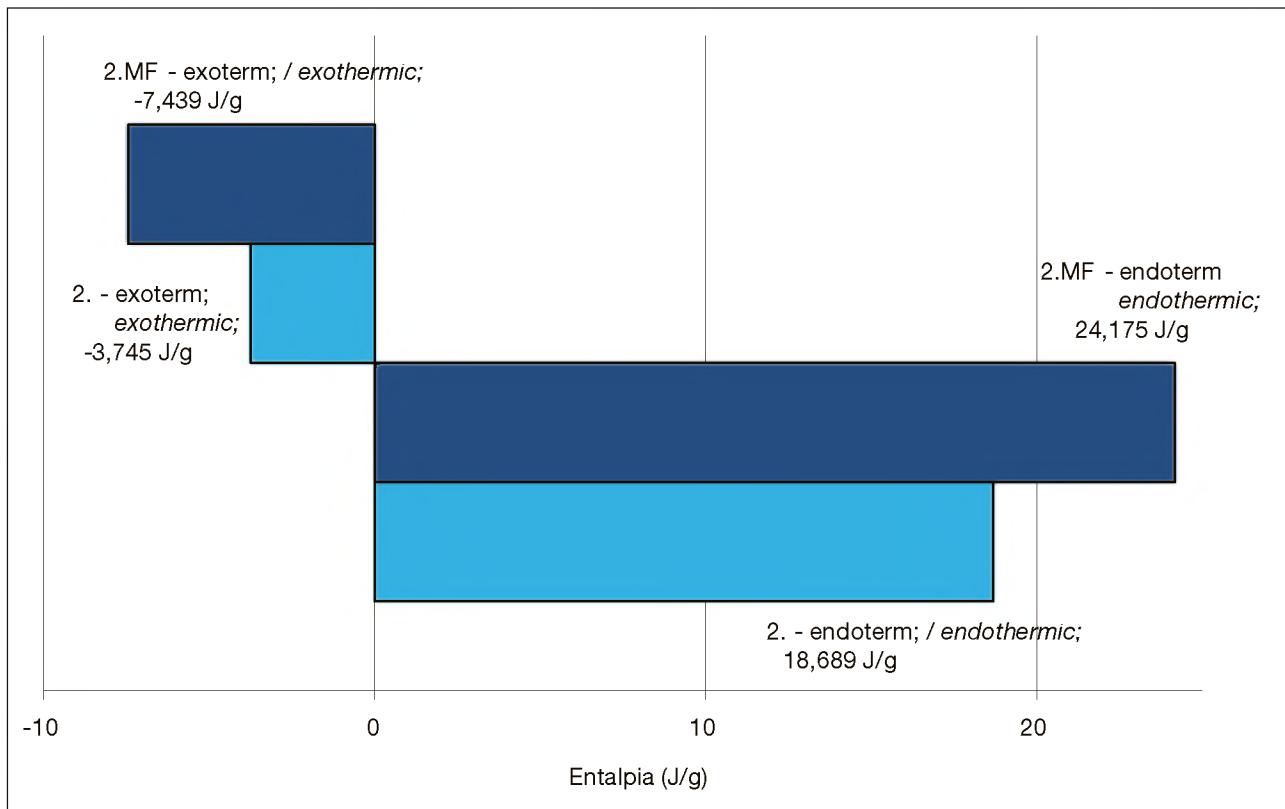
Minta Sample	Olvadási csúcs maximuma (°C) Maximum of melting peak (°C)	Kristályosodási csúcs maximuma (°C) Maximum of crystallization peak (°C)
1.	21,300	8,569
	40,944	12,965
	59,860	–
	68,920	–
1. MF	21,243	9,922
	33,093	15,317
	60,035	–
2.	19,249	9,695
	21,119	16,204
	33,806	–
	59,413	–
2. MF	19,307	10,376
	21,230	17,898
	34,546	–
	59,621	–

A DSC-görbeken lévő csúcsok alatti területekből számított hőmennyiségek összegét, vagyis a fázisátalakulásokhoz szükséges összes hőmennyiségeket

a kilencedik és tíizedik ábra mutatja be, az olvadás és kristályosodás esetében.



9. ábra: Az első mintapár fázisátalakulásaihoz szükséges hőmennyiségek
Figure 9: The required heat amount for phase transformation of first couple of sample



10. ábra: A második mintapár fázisátalakulásaihoz szükséges hőmennyiségek
 Figure 10: The required heat amount for phase transformation of second couple of sample

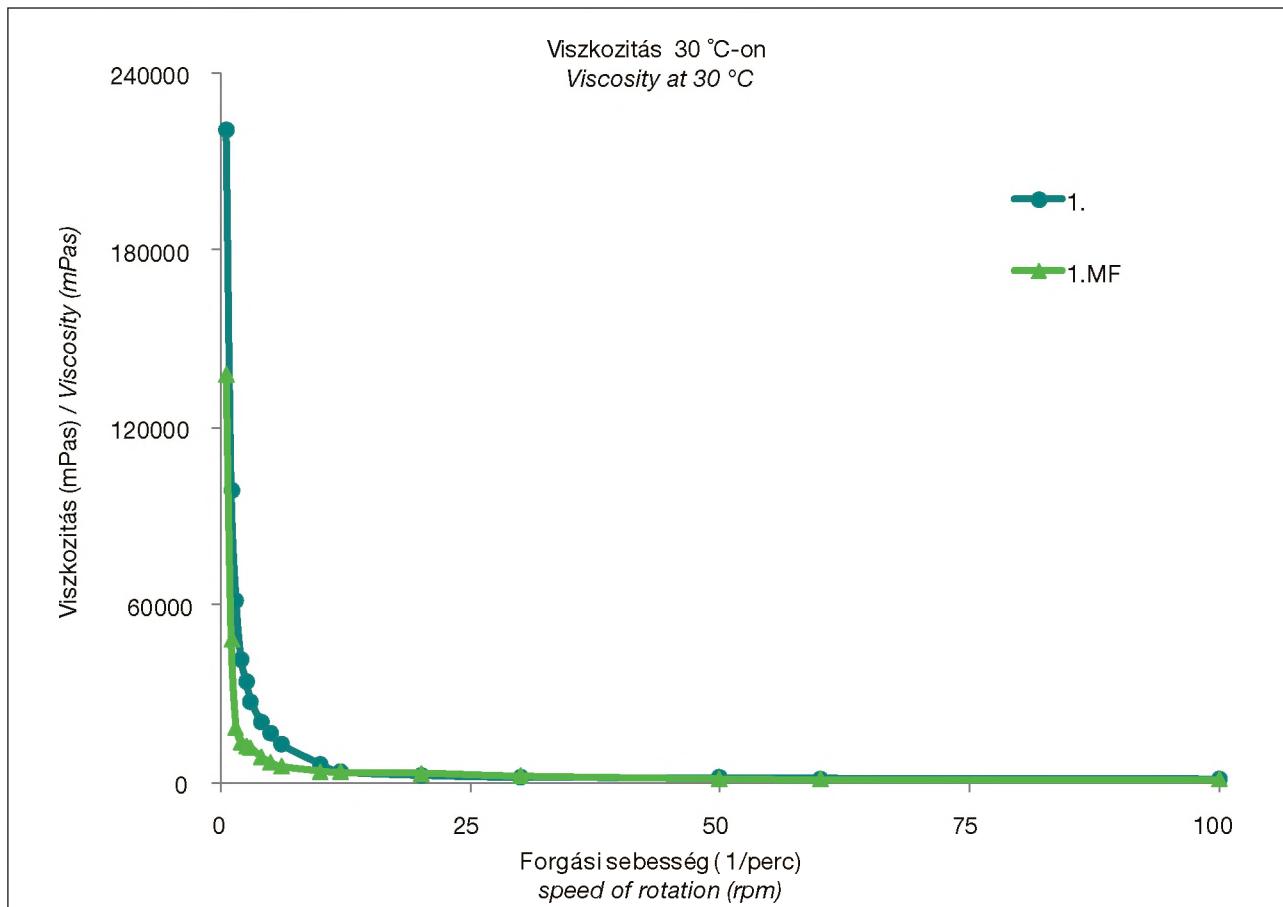
Az összesített entalpia értékek alapján, mind a két mintapárnál a tejzsírt tartalmazó margarinkeverékek kristályosodása járt nagyobb hőfejlődéssel. Az olvadásnál is voltak különbségek a tejzsírt tartalmazó és nem tartalmazó minták között, de a két mintapárnál ezek eltérően alakultak, ahogy az ábrákon is látszik.

Mivel a görbék alakjában eltérés nem látszott a tejzsírt tartalmazó és nem tartalmazó minták között, a domináns kristályok és polimorf alakjaik közel egyformák lehetnek.

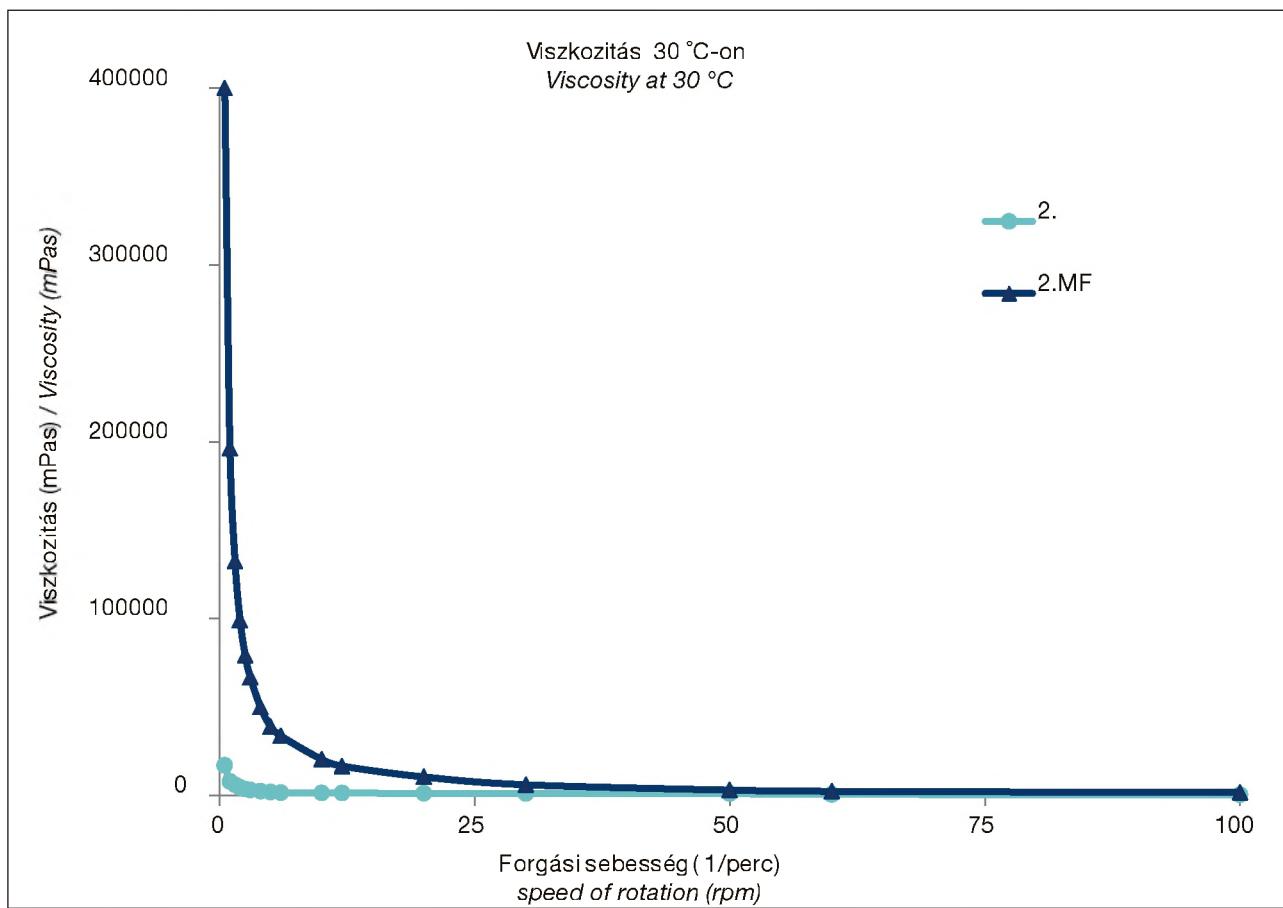
A tejzsír nem alkotott a mérés során önálló kristálygócokat, ilyen mennyiségben átkristályosodást nem okoz.

3.4. Viszkozitás

A hőmérsékletfüggő viszkozitás kérdéses paramétere lehet a gyártásnak, mivel a csövekben folyó margarin reológiai tulajdonságai nagyban befolyásolják, hogy az előállításhoz milyen teljesítményű szivattyú, mekkora nyomás szükséges. Mindemellett a kenhetőségre is utalhat, hiszen a rotációs viszkoziméter nyíró erőnek teszi ki a vizsgálandó anyagot.

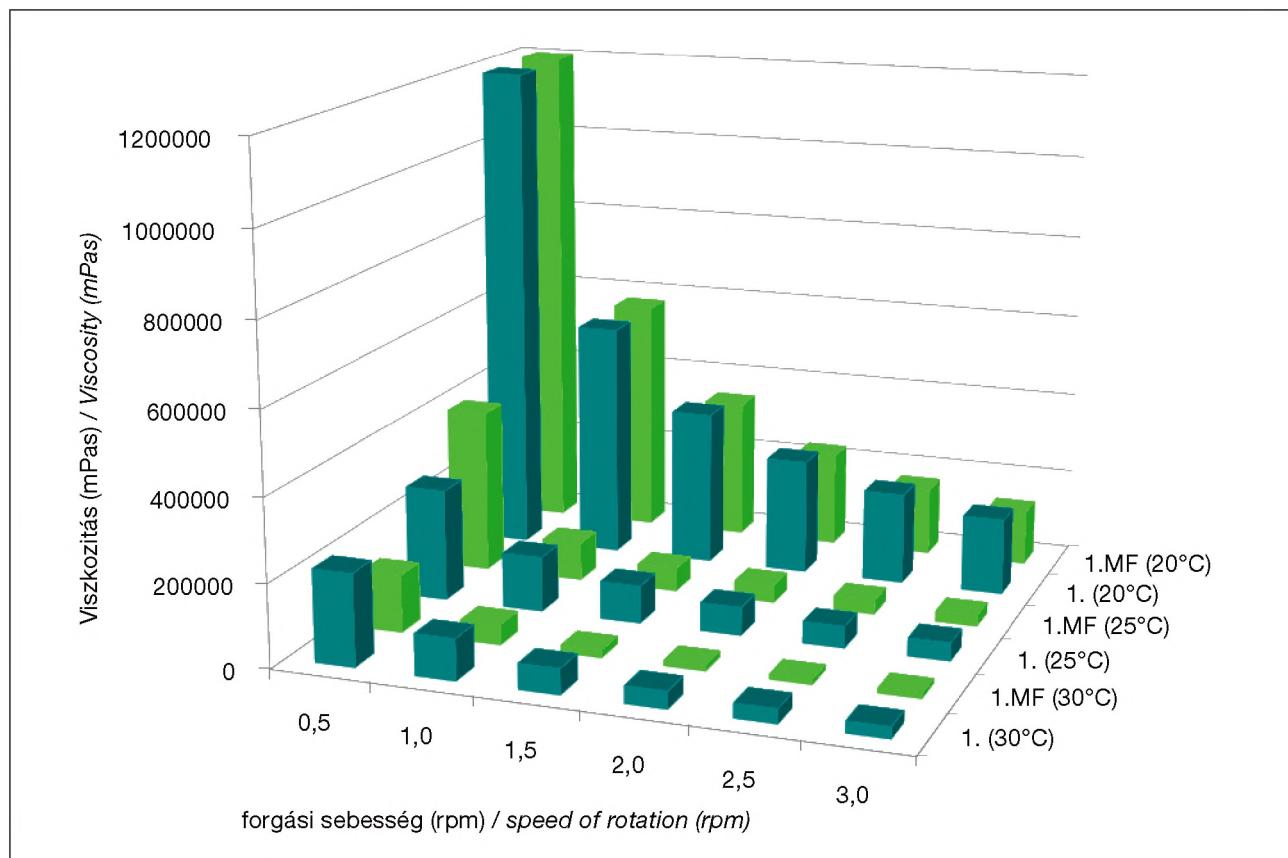


11. ábra: A második mintapár viszkozitása 30°C-on a forgási sebesség függvényében
Figure 11: The viscosity of second couple of sample at 30°C versus speed of rotation

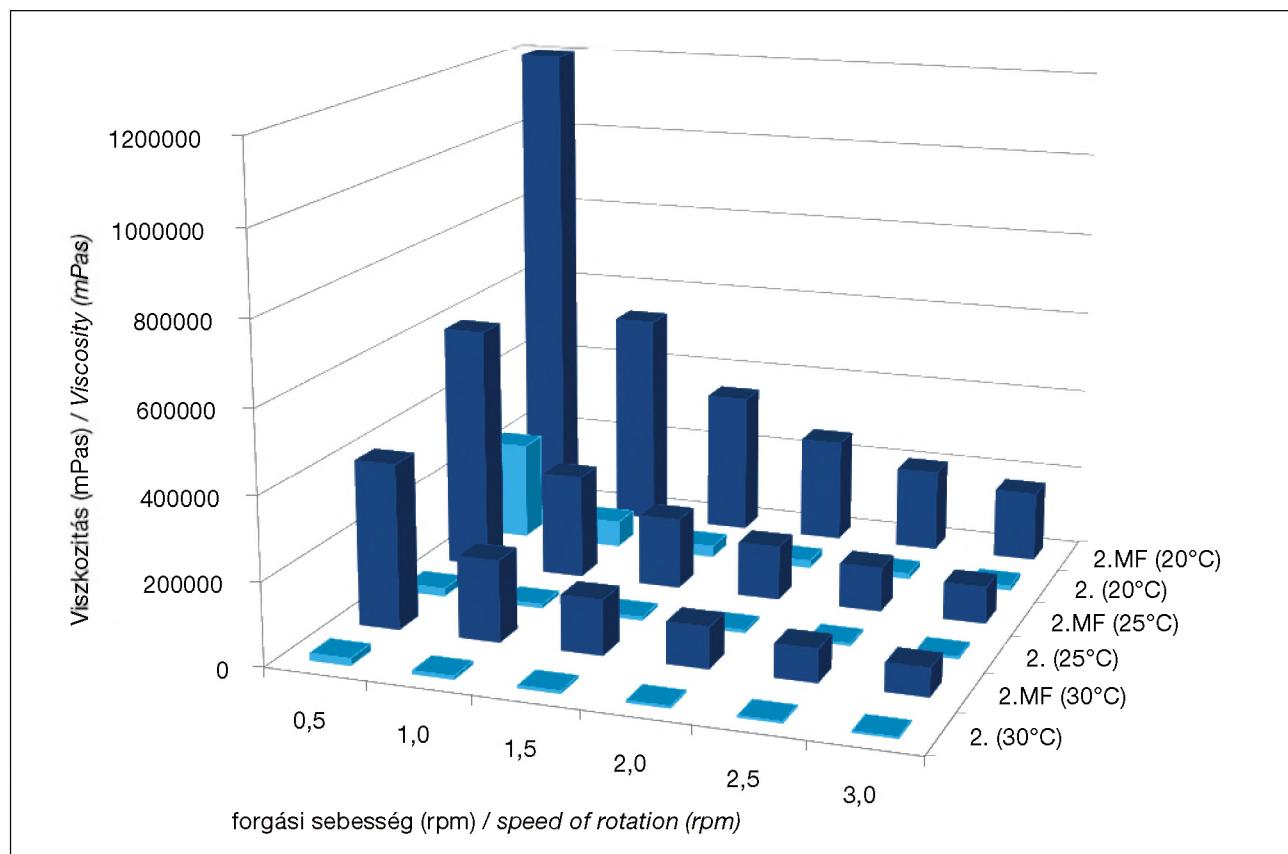


12. ábra: Az első mintapár viszkozitása 30°C-on a forgási sebesség függvényében
Figure 12: The viscosity of first couple of sample at 30°C versus speed of rotation

A viszkozitás-forgási sebesség függvénye alapján a zsíralapok viszkozitása a nyíró igénybevétel növekedésével és a hőmérséklet növekedésével csökken, amit a tizenegyedik és a tizenkettődik ábra mutat.



13. ábra: Az első mintapár viszkozitása a hőmérséklet és forgási sebesség függvényében
Figure 13: The viscosity of first couple of samle versus temperature and speed of rotation



14. ábra: A második mintapár viszkozitása a hőmérséklet és forgási sebesség függvényében
Figure 14: The viscosity of second couple of samle versus temperature and speed of rotation

A különböző hőmérsékletekhez tartozó görbék alakja megegyezik, a minták közötti eltérések oszlopdiagramon jobban szemléltethetők (tizenharmadik és tizenegyedik ábra).

Az első mintapárnál 20 és 25°C-on kis fordulatszámnál a tejzsírt tartalmazó „1. MF” viszkozitása, 30°C-on és nagyobb sebességnél viszont már az „1.” minta értékei voltak magasabbak. A második mintapárnál minden hőmérsékleten és fordulatszámnál a tejzsírt tartalmazó minta értékei voltak jelentősen nagyobbak.

A két mintapárnál különbözően alakultak az értékek, ez alapján nem lehet egyértelműen megállapítani, hogy az eltérések a tejzsír miatt jöttek létre.

4. Következtetések

A tejzsír jelenléte a szilárdzsírtartalom növekedését, és ezzel keményedést, szilárdabb terméket eredményez, főként a hűtve tárolás hőmérsékletein. Bár a szilárdzsírtartalom nagyobb volt a tejzsíros minták nál, az értékek jóval a tiszta tejzsír vagy vaj értékei alatt maradtak. Vagyis ebben a részarányban a tejzsír nem okoz zavaró mértékű keményedést a termékekben a fogyasztók számára. A dermedési vizsgálat eredménye szerint a tejzsír befolyásolja a szilárdulást, mivel az átlagosnál lassabban szilárdul meg. A kezdeti szakaszban késleltetett szilárdulás megjelent a tejzsírt tartalmazó mintáknál, viszont ha végbeument a kristályosodás, és állandósult a szilárdzsírtartalom, a tejzsír jóval stabilabb szilárdzsír-értékeket adott a tejzsírtartalmú termékeknek. A domináns kristályok és polimorf alakjaik közel egyformáknak tűntek a DSC-vel végzett mérések alapján, vagyis a tejzsír nem alkotott önálló kristálygócokat. Az entalpia-értékeknél látható különbségek nagy valószínűséggel nem a tejzsír, hanem az egyéb összetevők miatt adódtak. A viszkozitás alakulása megfelelt a margarinok jellemző viselkedésének, vagyis a nyíró igénybevétel és a hőmérséklet növekedésére csökkenők voltak. Annak ellenére, hogy a tejzsírt tartalmazó és nem tartalmazó minták viszkozitása között tekintélyes különbségek mutatkoztak, nem lehet kijelenteni, hogy ezeket a tejzsír okozta.

Irodalomjegyzék / Literature

- [1] Charteris, W., Keogh, K., (1991): Fats and oils in table spreads. *Lipid Technology*. 3 (1) p. 16-22
- [2] Herrera, M. L. et al., (1999): A kinetic analysis of crystallization of a milk fat model system. *Food Research International*. 32. p. 289-298
- [3] Kaufmann, N. et al. (2012): The Effect of Cooling Rate and Rapeseed Oil Addition on the Melting Behaviour, Texture and Microstructure of Anhydrous Milkfat. *International Dairy Journal*. 25. p. 73-79
- [4] Kim, B. H., Akoh, C. C. (2005): Chemical and Physical Properties of Butterfat - Vegetable Oil Blend Spread Prepared with Enzymatically Transesterified Canola Oil and Caprylic Acid. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 53. (12) p. 4954-4961
- [5] Miskandar, M. S. et al., (2005): Quality of margarine: fats selection and processing parameters. *Asia Pacific Journal of Clinical Nutrition*. 14. (4) p. 387-395
- [6] Rivarola, G. et al., (1987). Crystallization of hydrogenated sunflower-cottonseed oil. *Journal of the American Oil Chemists' Society*. 64. (11) p. 1537-1543
- [7] Wright, A. J. et al., (2000): Solvent effects on the crystallization behavior of milk fat fractions. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 48. p. 1033-1040