



Doktori értekezés

**Növényi eredetű zsiradékok hatása az állati
eredetű zsírok fizikai tulajdonságaira**

Soós Anita

Konzulens: dr. Somogyi László

2014

A doktori iskola

Megnevezése: Élelmiszertudományi Doktori Iskola

Tudományága: Élelmiszertudományok

Vezetője: **Dr. Felföldi József,**
Egyetemi tanár, DSc
Budapesti Corvinus Egyetem

Témavezető: **Dr. Somogyi László**
Egyetemi docens
Gabona és Iparinövény Technológia Tanszék
Élelmiszertudományi Kar
Budapesti Corvinus Egyetem

A doktori iskola- és a témavezető jóváhagyó aláírása:

A jelölt a Budapesti Corvinus Egyetem Doktori Szabályzatában előírt valamennyi feltételnek eleget tett, a műhelyvita során elhangzott észrevételeket és javaslatokat az értekezés átdolgozásakor figyelembe vette, ezért az értekezés védési eljárásra bocsátható.

.....
Az iskolavezető jóváhagyása

.....
A témavezető jóváhagyása

A Budapesti Corvinus Egyetem Élettudományi Területi Doktori Tanácsának 2014. év június 03-i ülésének határozatában a nyilvános vita lefolytatására az alábbi bíráló Bizottságot jelölte ki:

BÍRÁLÓ BIZOTTSÁG:

Elnöke:

Biacs Péter DSc, BCE

Tagjai:

Farkas József MHAS, BCE
Kemény Zsolt PhD, BUNGE Zrt.
Stefanovitsné Bányai Éva DSc, BCE
Salgó András DSc, BMGE

Opponensek:

Mohos Ferenc CSc, c. egyetemi tanár
Karlovits György PhD, c. egyetemi tanár

Titkár:

Kóczánné Manninger Kata PhD, BCE

Tartalom

1.	BEVEZETÉS	1
2.	IRODALMI ÁTTEKINTÉS	3
2.1	A zsírok szerkezete	3
2.1.1.	A zsírok szerkezetének kialakulása	9
2.1.2.	A zsírok állománya	16
2.1.3.	Zsiradékok keverhetősége.....	18
2.2.	A kísérletekbe vont állati eredetű zsiradékok alapvető fizikai–kémiai jellemzői.....	19
2.2.1.	Sertészsír	19
2.2.2.	Tejzsír	23
2.2.3.	Libazsír	28
2.3.	A kísérletbe vont növényi eredetű zsiradékok alapvető fizikai–kémiai jellemzői.....	30
2.3.1.	Kakaóvaj	30
2.3.2.	Pálma középfrakció	33
2.3.3.	Kókuszzsír.....	34
2.4.	Állati eredetű és növényi eredetű zsírok blendjeire vonatkozó kutatási eredmények	37
2.4.1.	A sertészsír blendjei	37
2.4.2.	A tejzsír blendjei	37
2.4.3.	A libazsír blendjei	39
2.4.4.	A kakaóvaj blendjei.....	39
2.4.5.	A pálmazsír blendjei.....	40
2.4.6.	A kókuszzsír blendjei	41
3.	CÉLKITŰZÉS.....	42
4.	ANYAGOK ÉS MÓDSZEREK	44
4.1.	Anyagok	44
4.2.	Módszerek.....	45
4.2.1.	Zsírsvösszetétel meghatározás	45
4.2.2.	Szilárd zsirtartalom meghatározása NMR készülékkel.....	45
4.2.3.	Csúszáspont meghatározás.....	46
4.2.4.	Kalorimetriás vizsgálat differenciális pásztázó módszerrel.....	47
4.2.5.	Állománymérés	49
4.2.6.	Kiértékelési módszerek.....	51
5.	EREDMÉNYEK.....	52
5.1.	Zsírsvösszetétel meghatározás.....	52
5.2.	Keverhetőség.....	55

5.3.	Dermedési tulajdonságok meghatározása	56
5.3.1.	A Sertészsír–kakaóvaj zsírkeverékek szilárdulásának jellemzése	57
5.3.2.	A sertészsír–pálmazsír zsírkeverék szilárdulásának jellemzése	58
5.3.3.	A sertészsír–kókuszszír zsírkeverék szilárdulásának jellemzése	60
5.3.4.	A tejszír–kakaóvaj zsírkeverék szilárdulásának jellemzése	63
5.3.5.	A tejszír–pálmazsír zsírkeverék szilárdulásának jellemzése	65
5.3.6.	A tejszír–kókuszszír zsírkeverék szilárdulásának jellemzése	67
5.3.7.	A baromfiszír–kakaóvaj zsírkeverék szilárdulásának jellemzése	69
5.3.8.	A baromfiszír–pálmazsír zsírkeverék szilárdulásának jellemzése	71
5.3.9.	A baromfiszír–kókuszszír zsírkeverék szilárdulásának jellemzése	72
5.4.	Olvadási tulajdonságok meghatározása	75
5.4.1.	A sertészsír–kakaóvaj zsírkeverék olvadásának jellemzése	76
5.4.2.	A sertészsír–pálmazsír zsírkeverék olvadásának jellemzése	78
5.4.3.	A sertészsír–kókuszszír zsírkeverék olvadásának jellemzése.....	81
5.4.4.	A tejszír–kakaóvaj zsírkeverék olvadásának jellemzése	83
5.4.5.	A tejszír–pálmazsír zsírkeverék olvadásának jellemzése	85
5.4.6.	A tejszír–kókuszszír zsírkeverék olvadásának jellemzése	87
5.4.7.	A baromfiszír–kakaóvaj zsírkeverék olvadásának jellemzése.....	90
5.4.8.	A baromfiszír–pálmazsír zsírkeverék olvadásának jellemzése.....	92
5.4.9.	A baromfiszír–kókuszszír zsírkeverék olvadásának jellemzése	94
5.5.	Állomány vizsgálatok	96
5.5.1.	A sertészsír–kakaóvaj zsírkeverék jellemzése	98
5.5.2.	A sertészsír–pálmazsír zsírkeverék jellemzése	100
5.5.3.	A sertészsír–kókuszszír zsírkeverék jellemzése.....	102
5.5.4.	A tejszír–kakaóvaj zsírkeverék jellemzése	104
5.5.5.	A tejszír–pálmazsír zsírkeverék jellemzése	106
5.5.6.	A tejszír–kókuszszír zsírkeverék jellemzése	108
5.5.7.	A baromfiszír–kakaóvaj zsírkeverék jellemzése.....	110
5.5.8.	A baromfiszír–pálmazsír zsírkeverék jellemzése.....	112
5.5.9.	A baromfiszír–kókuszszír zsírkeverék jellemzés.....	114
6.	KÖVETKEZTETÉSEK ÉS JAVASLATOK	116
6.1.	A zsiradékok keverhetősége	116
6.2.	Növényi eredetű zsírok hatása a sertészsír tulajdonságaira	116
6.2.1.	A sertészsír–kakaóvaj zsírkeverék	116
6.2.2.	A sertészsír–frakcionált pálmazsír zsírkeverék.....	119
6.2.3.	A sertészsír–kókuszszír zsírkeverék.....	121
6.3.	Növényi eredetű zsírok hatása a tejszír tulajdonságaira	122
6.3.1.	A tejszír–kakaóvaj zsírkeverék	122
6.3.2.	A tejszír–frakcionált pálmazsír zsírkeverék.....	124
6.3.3.	A tejszír–kókuszszír zsírkeverék.....	125
6.4.	Növényi eredetű zsírok hatása a baromfiszír tulajdonságára	127
6.4.1.	A baromfiszír–kakaóvaj zsírkeverék.....	127
6.4.2.	A baromfiszír–frakcionált pálmazsír zsírkeverék	128
6.4.3.	A baromfiszír–kókuszszír zsírkeverék	130

7.	ÚJ TUDOMÁNYOS EREDMÉNYEK	132
8.	ÖSSZEFOGLALÁS	135
9.	SUMMARY	138
10.	IRODALOMJEGYZÉK.....	140
11.	ÁBRAJEGYZÉK.....	153
12.	MELLÉKLETEK.....	155

JELÖLÉSEK JEGYZÉKE

- AMF: Anhydrous milk fat, vízmentes tejszír, a dolgozatban: tejszír
- B: vajsav
- CB: cocoa butter, kakaóvaj
- CBE: Cocoa butter equivalent, kakaóvaj ekvivalens
- CBR: cocoa butter replacer, kakaóvaj helyettesítő zsír
- CBS: cocoa butter substitutes, kakaóvaj pótló
- Cy: kaprilsav
- DSC: Differential Scanning Calorimetry, pásztázó differenciális kalorimetria
- G: komplex modulus
- G': tárolási (storage) modulus
- G'': veszteségi (loss) modulus
- GC: gázkromatográf
- L: linolsav
- La: laurinsav
- M: mirisztinsav
- MUFA: egyszeresen telítetlen zsírsavak aránya (%)
- NMR: nuclear magnetic resonance, magmágneses rezonancia spektroszkóp
- O: olajsav
- P: palmitinsav
- Po: palmitolajsav
- PMF: Palm mid fraction, pálma közép frakció, a dolgozatban: pálmazsír
- PUFA: többszörösen telítetlen zsírsavak aránya (%)
- S: sztearinsav
- SAFA: telített zsírsavak aránya (%)

- SFC: solid fat content, szilárdzsír-tartalom
- SMP: slip melting point, csúszáspont
- SMS: Stable micro system, szerkezetvizsgáló
- SSS: trisztearin
- S₂U: ditelített triglicerid (SSU, ahol: S: telített, U: telítetlen zsírsav)
- SU₂: ditelítetlen triglicerid (SUU, ahol: S: telített, U: telítetlen zsírsav)
- TAG: triglicerid

1. BEVEZETÉS

Az élelmiszertechnológiában a növényi és állati eredetű zsírok keverékeit egyre szélesebb körben használják. Számos olyan receptúra ismert, ahol az állati és a növényi eredetű zsírok természetüknél fogva keverednek. Jelentős mennyiségű vizsgálati eredmény áll rendelkezésre az egyedi zsírok technológiai jellemzőiről, de viszonylag kevés tapasztalat van a keverékek tulajdonságairól, viselkedéséről. Ezeknek a publikációknak nagy része az olajjal való keveréssel foglalkozik. Szisztematikus hazai kutatások ezen a téren eddig nem folytak. A növényi és az állati eredetű zsírok keverékeit főleg állománykialakításra használhatja a húsipar, tejipar, a tartósítóipar és a sütőipar. Ezt a szerepet a zsiradékok sajátos olvadási és termikus tulajdonságaik alapján képesek betölteni. A zsírokat általánosan jellemzi az összetételük, valamint a fizikai tulajdonságaik (keverhetőség, kristályosodás). Az élelmiszeriparban a különböző termékek előállítására más-más típusú és tulajdonságú zsírokat használnak a technológusok. A különböző technológiai célokban tipikusak a kemény, gyorsan olvadó valamint a lassan olvadó zsírok egyaránt. Édes- és sütőiparban, ételízesítők, spreadek, vajkészítmények, margarinok, majonézek készítésénél azonban fontos szempont, hogy mennyire lassan legyen olvadó az adott termék, illetve milyen hőmérsékleti tartományban legyen plasztikus. A különbség egyes esetekben igen jelentős is lehet, hiszen az egyes anyagok eltérő kémiai szerkezetük következtében másképpen olvadnak. A zsiradékokat ebből a szempontból hat csoportba soroltam, melyek a következők: a kakaóvaj típus, a pálma típus, a kókusz típus, a sertészsír típus, a tejszír típus, valamint a baromfi zsír típus.

Az első, azaz a kakaóvaj típusba az olyan zsírok tartoznak, melyek szabályos triglicerid szerkezetűek, szűk olvadási tartományú, CBE típusú zsiradékok. A csoport reprezentálására a kakaóvaját választottam, mint modell zsír. A második csoport a pálma típus, mely csoportba a több zsírsavas összetétellel és az elnyújtott olvadási profillal rendelkező, β' stabil zsiradékokat soroltam. A csoport reprezentálásához pedig egy pálma középfrakciót választottam (PMF). A harmadik növényi eredetű csoport a kókusz típus, ide soroltam az összes laurikus zsírt. A csoportot a szűk olvadási tartományú kókuszzsír mutatja be a dolgozatomban.

Az állati zsírok közül az első csoport a sertészsír típus, mely az egyenletesen olvadó, széles olvadási tartománnyal rendelkező, több fajta zsírsavas zsírokat foglalja magába.

Többnyire POO típusú zsiradékok, melyben jelentős részben β kristályok fordulnak elő. Ezen csoport bemutatására a sertészsír szolgál. A tejszír típusú zsírokhoz a szintén elnyújtott olvadási tartományú, β' stabil zsírok, mely rövid szénláncú zsírsavakat (főleg C4–C14) is tartalmaznak, dolgozatomban erre a csoportra példa a tejszír. És végül a harmadik a baromfiszír csoport, ide soroltam az összes gyorsan olvadó, de széles olvadási tartományú zsiradékot, mely olein jellegű, nagyon folyós zsiradék és ezt a csoportot a libazsírral kívánom bemutatni.

A zsírokat lehet módosítani hidrogénezéssel, átészterezéssel, frakcionálással, keveréssel valamint ezek kombinációjával. Tekintve, hogy az élelmiszeripar – ha lehetséges – a legegyszerűbb és legolcsóbb megoldásokat kedveli így a keverés sok esetben jónak bizonyul. A szakirodalom számos keveréssel történt zsírmódosításról szóló tapasztalatról számol be, de ezek főként zsír az olajjal való keverések. Az ipar a legkülönbözőbb zsírfajtákat használja az egyes termékeiben, ezért fontos tudni, hogy az eltérő összetételű zsírok keveredése révén milyen módosulások következnek be. Az 1. táblázatban néhány példát mutatok be, hogy jelenleg az élelmiszeripar milyen zsírkeverékeket használ.

táblázat 1.: Példa állati és növényi eredetű zsírkeveréket tartalmazó élelmiszerekre

Termék-csoport	Termék neve	Állati zsír	Növényi zsír
tejfölanalógok	Pusztaföl	80 % fölözött tej	20 % növényi zsír (frakcionált pálmazsír)
	Farmföl	pasztörözött tehéntej	18 % növényi zsír (frakcionált pálmazsír)
	Frissföl	pasztörözött tehéntej	18 % növényi zsír (frakcionált pálmazsír)
főzőkrém, habkészítmények	Unilever Rama Cremefine Profi Növényi zsirtartalmú főzőkrém (15 % zsirtartalom)	20 % sovány tej	7,5 % növényi zsír
vajkészítmények	kenhető vaj Kerrygold	tejszír	repceolaj
	RAMA Crème Bonjour	vajzsír	növényi olaj
szendvicskrémek, májkrémek	Rügenwalder Mühle – Grobe Teewurst	96 % sertészsír	repceolaj
	Mühlen Frikadellen Klassisch	86 % sertésszír	repceolaj
	EDEL Tee wurst	sertészsír	napraforgó olaj, pálmamagzsír
	Jensen Fine food	Libazsír	frakcionált pálmazsír

A dolgozat tárgya annak elemzése, hogy a különböző típusú zsírok keverése során hogyan változnak a fizikai tulajdonságok. A feltárt információk megalapozhatják célzsírok kifejlesztését és élelmiszeripari alkalmazását.

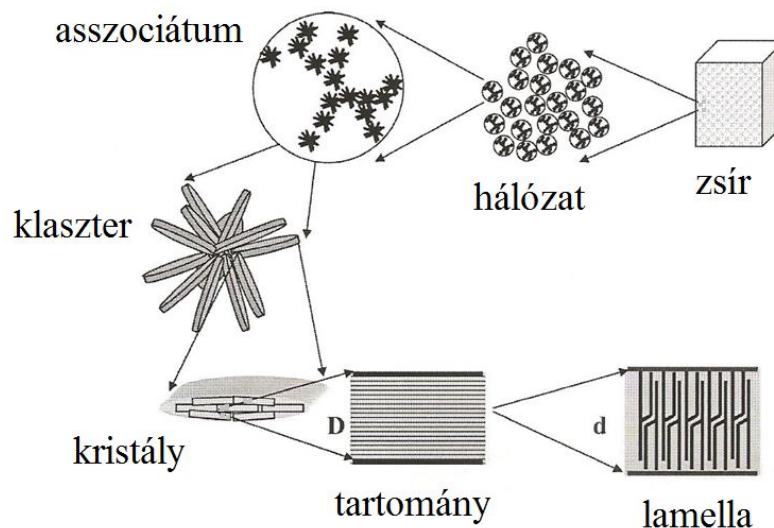
2. IRODALMI ÁTTEKINTÉS

2.1 A zsírok szerkezete

Az élelmiszeriparban használt zsiradékok túlnyomó részben, mintegy 98 %-ban zsírsavak glicerinszármazékai, amelyek csaknem teljes egészében trigliceridek. Néhány százalékban mono- és digliceridek, illetve a feldolgozási technológiától függően foszfolipidek, szterinek, lipokrómok, tokoferolok, tokotrienolok, szfingolipidek és más minorvegyületek fordulnak elő. A triglicerideket a glicerin mellett zömmel 4 szénatomtól 24 szénatomig terjedően telített és telítetlen alifás zsírsavak alkotják. Csekély mértékben elágazó szénláncú és ciklikus zsírsavak is detektálhatók.

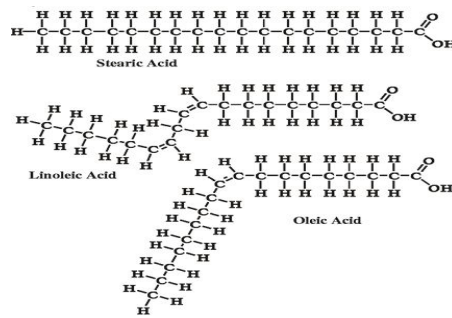
A zsiradékok fizikai tulajdonságait alapvetően meghatározza az alkotó molekulák sokfélesége. A fizikai tulajdonságok között a szilárdulási és olvadási, valamint reológiai jellemzők a legfontosabbak, mert ezek határozzák meg a zsiradék felhasználásával készült élelmiszer állományát, plasztikusságát, keménységét, megmunkálhatóságát. Ezekre általában is jellemző a nagyfokú hőmérsékletfüggés. Ismeretes, hogy a zsírok olvadása és szilárdulása nem egyetlen hőmérsékleten következik be, hanem úgynevezett olvadási és dermedési hőmérsékletintervallummal jellemezhető. Ez a jelenség magától értetődő, ha figyelembe vesszük az egyes zsírsavak eltérő olvadási hőmérsékletét. A sztearinsav (18:0) olvadáspontja 74°C, az olajsavé (18:1) 17°C, a palmitinsavé (16:0) 63°C. Elméletileg n db zsírsavból $\frac{n^3 + n^2}{2}$ féle triglicerid képződésére van lehetőség. Pusztán az említett három zsírsavból 18 féle különböző összetételű triglicerid jöhet létre. Jóllehet a valós zsiradékokban ezek töredéke szintetizálódik csak, ez a szám mégis jól tükrözi, hogy milyen sokféle, egymástól különböző termikus tulajdonságokkal rendelkező molekulák halmazának tekinthető egy zsír. A tulajdonságokat az egyes trigliceridek moláris koncentrációján túl az is befolyásolja, hogy milyen kristályszerkezetben stabilizálódik egy adott zsiradék. A zsírok szerkezete nem csak hőmérsékletfüggő, hanem az időfüggő is. A stabilizálódási idő erősen függ a külső körülményektől, főleg a hőmérséklettől. A zsírok szerkezetének vizsgálata a rendelkezésre álló műszerek technikájával párhuzamosan fejlődik. Viszonylag bőséges tapasztalat gyűlt össze a zsírok kristályszerkezetéről, a kristálytípusokról és a kristályosodási folyamatról. Az utóbbi évtizedekben a kristályszerkezetet is magába foglaló magasabb szervezethez is tanulmányozták és megállapították azt a hierarchikus felépítést, amely a zsírok mikroszerkezete és makroszinten is érzékelhető mechanikai tulajdonságai közötti kapcsolat leírására alkalmas.

Marangoni (2005) hét, egymásra épülő szerkezeti egységet különített el a zsiradékokban, amelyekre a tartalmazási reláció teljesül. A triglicerid molekulák szabályos elrendeződése alkotja a lamellát, amelyek asszociációját a szerző domain–nek, tartománynak nevezi. A domainek összekapcsolódásai az egyedi kristályelemeket hozzák létre. Ezeket hagyományosan α , β' és β szimbólumokkal illetik, de ennél sokkal több, egymástól csekély mértékben különböző kristályformát is azonosítottak az eddigi kutatások. A kristálycellák asszociációja a cluster (csoport), amely jellemzően egy képzeletbeli középpont körül sugárirányú térbeli rendeződést mutat. A clusterek laza asszociációját a szerző foc (nyáj) névvel illeti. A foc, vagy más néven asszociátum, a térben többszörös elágazással jellemezhető csoportosulás, amely már a zsiradék makroszkópiusan is érzékelhető tulajdonságaival függ össze. Az egyes foc képződmények között fellépő másodlagos kötőerők következtében egy több–kevesebb szilárdsággal rendelkező hálózat alakul ki. Ennek a hierarchikus szerveződésnek sematikus felépítését mutatja a szerző közleményéből származó ábra az 1. ábrán.



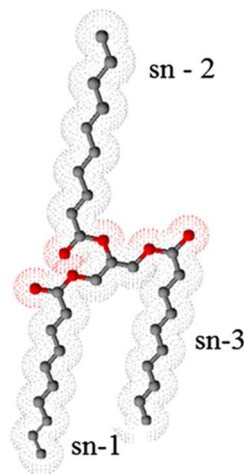
1. ábra: A zsiradékok szerkezetének hierarchikus felépítése
(Forrás: Marangoni 2010)

A fenti összetett szerkezetben a legalsó szintet a triglicerid molekulák jelentik. A glicerinvázra felépülő, észterezett zsírsavak térbeli elrendezésüket tekintve hangvilla és szék alakúak lehetnek. A szék alakúak lehetnek merőleges, vagy dőlt elrendezésűek. A molekulában a telített és a transz–konfigurációjú zsírsavak egyenes helyzetűek, a telítetlen és cisz konfigurációjúakban a kettőskötésnél hajlítottak. A többszörösen telítetleneknél a zsírsavlánc erősen visszahajlik. A lehetséges elrendezéseket a 2. ábra mutatja be.



2. ábra: A telített és telítetlen zsírsavak

A zsírsavak trigliceriden való elhelyezkedése látható a 3. ábrán.

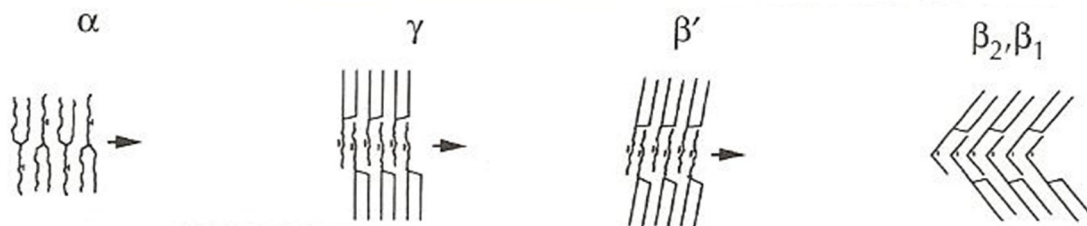


3. ábra: A zsírsavak pozíciója a triglicerid (TAG) molekulában
(Forrás: Teles des Santos et al. 2012)

A triglicerid hangvilla, vagy szék formája a kristályosodást alapvetően befolyásolja. A szék forma általában tömörebb szerkezet kialakulását eredményezi, azáltal, hogy a rendelkezésre álló teret jobban kitöltik az ilyen szerkezetű molekulák, viszonylag kevés folyékony zsíradékot tudnak közrefogni.

A kémiai tulajdonságokat és közvetve a fizikai tulajdonságokat is a glicerinváz középső szénatomján, az un. sn-2 pozícióban levő zsírsavak is befolyásolják. Egyes természetes zsírokra jellemző az sn-2 pozícióban levő zsírsav, így például a kakaóvajnál ez szinte kizárólag olajsav. A triglicerid molekulák által létrejött lamelláris elrendeződés többnyire a szék formát felvevő egységekkel történik (a hangvilla forma instabil elrendeződést és kristályosodást eredményez, jelentősége a végtermék szempontjából csekély). Attól függően, hogy a molekulában levő

zsírsavak mennyire különböznek egymástól, a lamellában két, vagy három, esetleg ennél is több zsírsavlánc hosszúságú elemek rendeződnek (Wildlak 2001). Ezeket a 4. ábra mutatja be.



4. ábra: Trigliceridek kapcsolódási lehetőségei

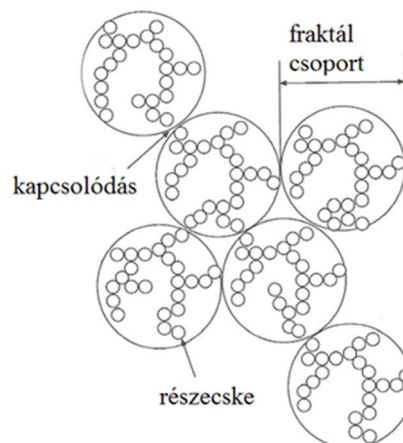
(Forrás: Lopez 2000)

A kristályok legfontosabb szerkezeti sajátosságait Marangoni (2005) összefoglaló munkája alapján mutatom be. A lamellák lehetnek egyenesek és hajlottak, a zsírsavak telítettségétől függően. Az egyes lamellák rendeződnek kristályokká, amelyeknek három alaptípusa az α , a β' és a β . Az α a legkevésbé stabil, viszonylag nagyméretű, mintegy $5\mu\text{m}$ átmérőjű lemezes kristályokat jelöl. A kristály hexagonális elrendezésű. A β' kristályok vékonyak, kb.: $1\mu\text{m}$ méretű túszerűek, ortorombikusak. A β kristályok mérete mintegy $25\text{--}50\mu\text{m}$, alakjuk hosszú tűnek modellezhető a szerkezet triklinikus jellegű. A legszorosabb térkitöltést a β kristályok adják, a β' lazább az α pedig egészen laza. Ennek a kristályok közötti folyékony fázis mennyisége miatt van jelentősége (Bell 2007). A β' elrendezés meglehetősen sok folyadékot képes közre zárni, így ezek a zsírok plasztikusak, formálhatók, míg a β kristályok között a szoros illeszkedés miatt kevés a folyékony fázis, tehát ezek a zsírok keményebbek, rigidebbek.

Az egyes kristálymódosulatok egymásba spontán is átalakulnak, mégpedig az energetikailag stabil állapot felé. A jelenséget monotróp polimorfianak nevezik. Általánosságban az a jellemző, hogy az α kristályok gyors hűtés hatására jönnek létre és viszonylag gyorsan átalakulnak β' kristállyá. Ez a viszonylag stabil szerkezet a folyékony zsiradék lassú hűtése során közvetlenül is kialakulhat az α állapot felvétele nélkül. Végül az igen stabil β állapot vagy a zsír-olvadék igen lassú hűtése következtében, vagy a β' állapotból spontán átalakulással jön létre. A polimorf átalakulások időtartama erősen függ az anyagi minőségtől, amit a kristályosodási hajlam elnevezéssel is lehet jellemezni, illetve a kristályosodás környezeti tényezőitől, a hőmérséklettől, nyomástól, keveréstől, hűtési sebességtől stb.. A természetes zsiradékok közül viszonylag rövid idő alatt alakul β kristállyá a kakaóvaj, a sertészsír és néhány olaj, mint például az olívaolaj. Ezek az ún. β stabil zsírok. A pálmazsír frakciók, tejszír és néhány tengeri állat zsiradéka a β' állapotot olyan hosszú ideig megtartja, hogy ezeket β' stabil zsíroknak nevezik. A

három alaptípuson kívül más kristályformák kialakulásáról is számot adtak az eddigi kutatások. Így a viszonylag instabil α kristályok kialakulását megelőzően egy rövid életű erősen instabil forma jelenti a kristályosodás kezdetét és ezt sub- α , vagy γ kristálynak is nevezik. A β' formák több alformára is oszthatók és a β kristály is értelmezhető alcsoportokban, a kakaóvajnál β -5 és β -6 típust is megkülönböztetnek. A legtipikusabb kristályok geometriája a 4. ábrán látható.

A kristályok további rendeződést mutatnak, ami a zsírkristály hálózatként stabilizálódik. A zsírkristály hálózat alatt mindazokat a szerkezeti elemeket értik, amelyek mérete az 1–140 μ m között van (Narine és Marangoni 1999). A tartomány alsó szegmensében a kristallitok, a felső szegmensben a kristallitok csoportjai, klaszterei azonosíthatók. Ez utóbbi szint a makroszkópikus reológiai tulajdonságokat alapvetően meghatározza. Mindamellett ennek szerkezete a kristályosodás folyamatának körülményeitől nagymértékben függ. A klaszterek további csoportosulása a szerkezetre jellemző fraktalitást mutat és a hierarchia tetején levő mikroszerkezeti elemeket (flock) hozza létre. Ezek az elemek jellemzően van der Waals erőkkel kapcsolódnak egymáshoz. A mikroszerkezeti elemeket és egymáshoz kapcsolódásukat mutatja be az 5. ábra.



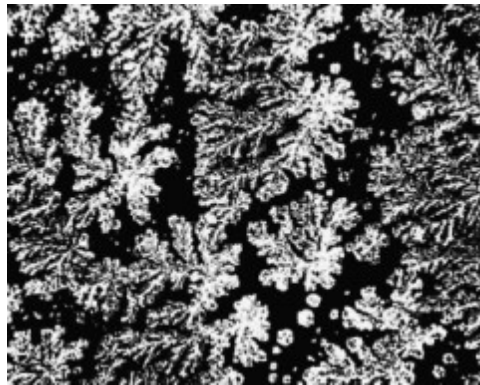
5. ábra: A zsírok mikroszerkezete
(Forrás: Marangoni, 2010)

A mikroszerkezeti elemek szabályos, ismétlődő mintázat szerint épülnek fel, amelynek leírására matematikailag a fraktál geometria alkalmazható. Marangoni és munkatársai (1999) kapcsolatot találtak a zsiradék szilárdzsír tartalma és állománybeli tulajdonságai között a szerkezet fraktáldimenzióján keresztül. Az általuk megalkotott és sikerrel alkalmazott modellben a zsírok SFC értéke és az oszcillációs reometria módszereivel meghatározott komplex modulus valós része, az ún. tárolási (storage) modulus (G') közötti kapcsolatot írták le az alábbi formulával:

$$G' = \lambda \cdot \Phi^{\frac{1}{3-D}}$$

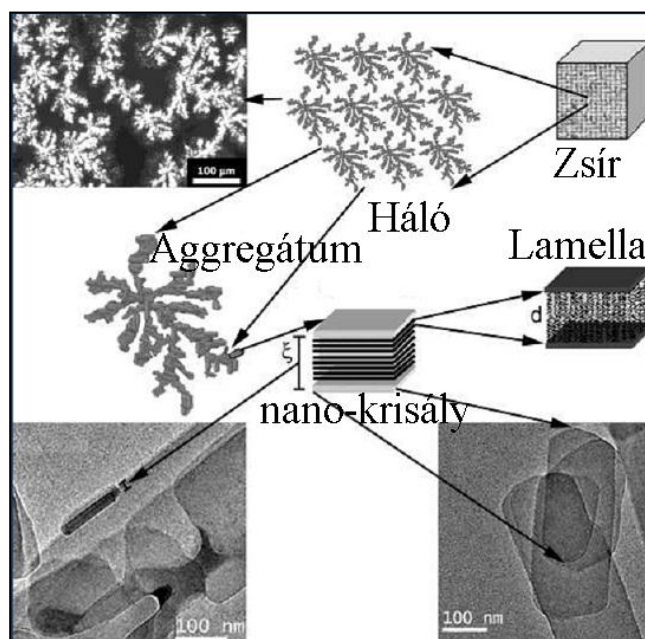
Az összefüggésben G' : a tárolási (storage) modulus, Φ : a szilárdzsír tartalom, λ : arányossági tényező és D : a fraktáldimenzió.

Marangoni és munkatársai (2007) kutatómunkájuk során polarizált fény mikroszkóp alkalmazásával vizualizálni is tudták a zsiradékok fraktál jellegű felépítését. Ezt mutatja be a 6. ábra.



**6. ábra: A zsírszerkezet polarizált fény mikroszkóp képe
(Forrás: Dong ning Tag 2007)**

A sematikus ábra (7. ábra) a zsírszerkezeti hierarchia részleteit mutatja be.



7. ábra: A zsírszerkezeti hierarchia

A 7. ábrán jól megfigyelhetők a falevél-, vagy hókristály-szerűen felépülő zsiradék szerkezete. A fraktalitás a levélszerűen kitüremkedő elágazásokban azonosítható. A kutatások szerint a zsíroknak ez a magasabb hierarchiájú szerveződése felelős a mechanikai tulajdonságokért, mint amilyen a keménység és a plasztikusság.

2.1.1. A zsírok szerkezetének kialakulása

A zsírok szerkezete a szilárdulás és dermedés során alakul ki, amelynek a kristályosodás jelenti a kezdetét. A kristályosodás és az olvadás nem egyszerűen inverz folyamatok, mert a kristályosodás a göcképződés– kristálynövekedés kettős folyamatában valósul meg, az olvadás pedig az anyag térfogatában egyszerre indul meg, ráadásul a határrétegben általában gyorsabb az olvadás (Mohos, 2013). A zsiradékok szerkezet kialakulását bőségesen tárgyalja a szakirodalom. A témára vonatkozó legfontosabb tudományos eredményeket egyrészt Mohos (2013), másrészt Foubert (2003) munkája alapján mutatom be.

A zsiradékok hierarchikus szerkezete az olvadékból hűtés során időben lezajló folyamatként alakul ki. A szerkezet létrejötte számos tényező függvénye: egyrészt belső, az anyag összetételére vonatkozó tényező, másrészt külső körülmény, mint a hőmérséklet, a hűtés

sebessége, a hűtés közbeni mechanikai hatás, pl.: keverés. A kristályosodás két alapfolyamata a gócképződés és a kristálynövekedés. Míg a magképződés és a kristálynövekedés reverzibilis, addig a stabil kristályforma kialakulása irreverzibilis folyamat (Mészáros 2004).

Csak tútelített állapotban indul meg a kristályosodás. A zsírban az alacsonyabb olvadáspontú frakció olyan, mint a magasabb olvadáspontú oldószere. A folyamatok ezért analógok az oldatból történő kristályosodással. A tútelített állapotot a hőmérséklet csökkentésével lehet elérni legegyszerűbben. Azaz az olvadáspont alá kell csökkenteni a hőmérsékletet, ez a túlhűtés. Túlhűtésre azért van szükség, mert a szubmikroszkopikusan kicsi kristálygócok oldhatósága nagyobb a makroszkópikus méretű kristályokénál.

A marhafaggyúnál pld 36–40°C-on indul meg a gócképződés, jöllehet a tipikus TAG a marhafaggyúnál az SSS és ez 67°C-on olvad.

A kristálygóc képződése a rendszerben létrejövő lokális hőmérséklet-eltérés, vagy gócképző anyag (szilárd zsír) jelenléte miatt indul el. A mozgási energia csökkenése révén egymás közelébe jutó molekulák embriót hoznak létre, amely a kritikus sugár elérését követően stabil, alacsonyabb energiaszintű rendezett állapotot vesz fel.

A kristályosodás hajtóereje a kémiai potenciál-különbség (Δg):

$$\Delta g = \frac{\Delta H_m}{T_m} (T_m - T)$$

ΔH_m : a zsiradék entalpiája

T_m : a zsiradék olvadáspontja

T: az aktuális hőmérséklet

A gócképződéshez szükséges kritikus sugár pedig az alábbi összefüggésben van a hőmérséklettel

$$r_0 = \frac{-2\sigma T_m}{\Delta H_m (T_m - T)}$$

r_0 : kritikus sugár

σ : a góc felületi szabadenergiája

Az összefüggésből kitűnik, hogy a hőmérséklet csökkenésével a kritikus sugár növekszik (ugyanis az entalpiaváltozás negatív előjelű).

Mintegy 100–1000 TAG molekula viszonylag rendezett asszociációja jelenti a kristálygócot.

A primer gócképződés a túlhűtés, illetve koncentrációnövekedés következtében lép fel, általában a rendszerben egyszerre több ponton. Az időegység alatt létrejövő gócok száma a gócképződés sebessége. A gócképződésre (N) vonatkozó összefüggés:

$$N = C e^{\frac{-\sigma^3 T_m^2}{3(\Delta H_m)^2 (T_m - T)}}$$

C: konstans ($\ln(16\pi)$)

A gócképződés sebességének közvetlen hőmérsékletfüggésére szolgál a Fischer–Turnbull–egyenlet:

$$N = N_0 e^{\left(\frac{E_d}{kT} - \frac{\Delta G^0}{kT}\right)}$$

N₀: anyagi állandó

E_d: a góc felületi aktiválási energiája

k: Boltzmann állandó

G⁰: a gócképződés szabadentalpia korlátja

A kristály növekedése is segíthető a hőmérséklet csökkentésével. Adott hőmérsékleten az egyensúlyi SFC–nél a folyamat leáll.

A szekunder gócképződés többnyire keverés hatására jön létre, a fellépő nyírófeszültség miatt. Formalizálva

$$B_s = g(K_s, M, \sigma, f)$$

B_s: a szekunder gócképzés sebessége

K_s: a szekunder nukleáció sebességi állandója

M: a kristályosodó közegben a kristályok sűrűsége

σ: relatív túltelítettség

f: a keverő fordulatszáma

A szabályos és előre kiszámítható kristálygócok képződéséhez fel kell olvasztani a rendszerben esetlegesen jelenlevő kristályokat. Ennek érdekében a zsiradékot kb. 70°C–ra kell melegíteni.

Heterogén kristálygócok is kialakulhatnak, ha idegen szilárd anyag (pl.: állati kötőszöveti maradványok) is jelen van. Ilyenkor a gócképződés magasabb hőmérsékleten kezdődik és a kristályosodás nem kívánt irányban folyik tovább. A gócok képződési sebessége az olvadék túlhűtésétől és a keverés intenzitásától függ. Kis túlhűtés esetén a kristálygócok nagy oldékonysága miatt, a gócképződés sebessége kicsi. Nagy túlhűtés esetén ismét csökken a sebesség az olvadék megnövekedett viszkozitása miatt. A kristályok növekedése ráakódás útján következik be. A gócképződés és a növekedés párhuzamosan lejátszódó folyamatok és többé-kevésbé függetlenek egymástól. A gócképződésnek maximuma van, ami két ellentétes hatással magyarázható. Egyrészt a túlhűtéskor a rendezett kristályállapot termodinamikailag stabilabb módosulat, másrészt a részecskék mozgékonyasága csökken. Az első tényező növeli, a második csökkenti a gócok kialakulásának valószínűségét. A túlhűtés segíti a kristályosodási hő elvezetését, ellenkező esetben a kristályosodás lelassul. Ugyanakkor a kristálynövekedés csak új un. felületi gócok kialakulása révén következik be, ami viszont aktiválási energiát kíván, így a túlhűtés ennek ellenében hat. A zsiradékok megszilárdulási kinetikáját több elmélet igyekezett egységes rendszerben tárgyalni. Ezek között az Avrami modell van legjobban elterjedve. Ez az elmélet eredetileg a polimerek fázisátalakulásaira lett kidolgozva, de az alapvető fizikai analógiák miatt zsiradékok szilárdulásának leírására széles körben használják. A modell szerint a kristályosodott anyag térfogataránya exponenciális összefüggésben van az idővel az alábbi formula szerint.

$$\frac{V_t}{V_{eq}} = 1 - e^{-kt^n}$$

Az összefüggésben V_t a kristályosodott térfogat egy adott t időpontban, V_{eq} az egyensúlyi állapotban mérhető kristályosodott anyagtérfogat. A gyakorlati számításokban V értékeit a műszeresen mért szilárdzsír (SFC) értékekkel, vagy a kalorimetriásan meghatározott entalpiaértékekkel helyettesítik. A képletben n és k a folyamatra jellemző paraméterek. Az n az un. Avrami kitevő, értéke elméletileg 1 és 4 közötti pozitív egész és kifejezi a gócképződés pillanatszerű, vagy időben elhúzódó voltát, valamint a kristályosodás dimenzióját. A 2. táblázat az Avrami kitevő értékeinek jelentését foglalja össze.

táblázat 2.: Avrami paraméterek értelmezése

Avrami kitevő (n= növekedési dimenzió + időbeliség)	Gócképződés időbelisége	Kristályosodás dimenziója
1 = 1 + 0	pillanatszerű	egydimenziós
2 = 1 + 1	időben elhúzódó	síkbeli
2 = 2 + 0	pillanatszerű	síkbeli
3 = 2 + 1	időben elhúzódó	térbeli
3 = 3 + 0	pillanatszerű	térbeli
4 = 3 + 1	időben elhúzódó	térbeli

A zsiradékokra vonatkozó kísérletek során szinte sohasem mérték az Avrami kitevőt egész számnak, aminek okát abban találták, hogy a kristályosodott és a nem kristályosodott fázisok sűrűségkülönbsége, valamint a gócképződés és a gócnövekedés sebessége időben változik és végül a spontán és a sporadikus (időben elhúzódó) kristályosodási jelleg egyidejűleg is jellemző a folyamatra úgy, hogy a domináns kristályosodási típus is változik az időben. Éppen ezért a mérési eredmények értékelésénél a számított n értékeket egészre kerekítve jellemzik a kristályosodás folyamatát.

Az Avrami összefüggés másik jellemzője a kristályosodási aránynak nevezett k paraméter. Ennek értéke Arrhenius kinetikát követ és összefügg a pillanatszerű, valamint időben elhúzódó kristályosodással is. A másik népszerű kinetikai modell a Gompertz modell, ami a fázisátalakulás szigmoid jellegét feltételezi. A modell matematikai formulája:

$$Y = Ae^{-e^{(B-Dt)}}$$

Y: a kristályosodott zsiradék tömegarányának logaritmus

t: idő

A, B, D: állandók

Az eredetileg baktérium populációk növekedési kinetikájára vonatkozó összefüggés nem terjedt el széles körben, mert három kísérleti paramétert is tartalmaz, amelyeknek nehezen tulajdonítható fizikai jelentés.

Berg és Brinberg (1983) a kolloidok flokkulációs jelenségével feltételezett analógia alapján alkották meg modelljüket, amely két egyenlettel írható le:

$$\text{Aggregáció: } C - C_0 = -k_1 \sqrt{t - t_0}$$

$$\text{Flokkuláció: } \ln \frac{C}{C_0} = -k_2 \sqrt{t - t_0}$$

C: a nem kristályosodott zsiradékban a részecskék koncentrációja

t: idő

C₀: részecske-koncentráció a folyamat kezdetén

t₀: kezdeti időpont

A modell használhatósága mellett érvel Foubert (2003) kísérleti eredmények alapján. A modell szerint úgy a göcképződés, mint a növekedés a folyadékfázisból aggregációval kiváló szilárd részecskék részarányának növekedésével jellemezhető. A részecskék ebben a modellben egységkristályok, amelyek egymásra épülnek a folyamat során.

Említésre méltó még a Foubert modell, ami a kristályosodás kinetikáját két ellentétes irányban lejátszódó folyamat előjeles összegeként írja le. Ennek megfelelően a modellben egy n-ed rendű és egy elsőrendű differenciálegyenlet van egyesítve az alábbi formula szerint.

$$\frac{dh}{dt} = K(h^n - h)$$

h (t): a még nem kristályosodott zsír részaránya

K, n: állandók

A fenti modellek korlátozott használhatóságára, illetve továbbfejlesztésük szükségességére az a jelenség is rámutat, hogy egyes zsiradékok szilárdulása többlépcsős folyamat eredménye. Ez a jelenség arra vezethető vissza, hogy a kristályosodás közben polimorf átalakulások is végbemennek. Legismertebb példa erre a vízmentes tejzsír (AMF) megszilárdulása, amely tipikus kétlépcsős jelleggel rendelkezik.

A zsírok szilárdulása rendkívül összetett és ma még nem teljesen tisztázott mechanizmusok szerint lejátszódó folyamat. Különösen igaz ez a nem izoterm kristályosodás jelenségére. Többek között például Campos és munkatársai (2002) kimutatták, hogy úgy az egyensúlyi SFC értékek, mint az Avrami paraméterek értékei, és a polimorf módosulatok

erőteljesen függenek a hűtés sebességétől. Általában igaz, hogy a gyors hűtés során (pld. 15°C/perc) instabil polimorf módosulatok jönnek létre.

Az izoterm kristályosodás hőmérséklete is erőteljes hatást gyakorol a létrejött szerkezetre. Foubert és munkatársai (2008) kimutatták, hogy minél magasabb hőmérsékleten hűtik a teljesen felolvadt zsiradékot, annál instabilabb módosulatok jönnek létre és a polimorf átalakulással számolni kell a szilárdulás későbbi folyamatában. Még az egyébként igen stabil kakaóvaj esetében is a 19–23°C tartományra történő hűtés az α kristályok képződését segíti elő.

Mindezek mellett a zsiradékokban átkristályosodás is bekövetkezhet, amelyek során, a felületen bekövetkező diffúzió, vagy más anyagátadási mechanizmus szerint a kristályok mérete, vagy alakja megváltozik. Ezek között az ún. Ostwald-érés a leggyakoribb. Ennek lényege az, hogy a kisebb méretű részecskék ráépülnek a nagyobbakra annak érdekében, hogy a fajlagos felületet minimalizálják és ez által alacsonyabb energiaszintű, stabilabb állapot jöjjön létre. Az ezt leíró összefüggés:

$$\ln \frac{a_r}{a_0} = \frac{\beta v \sigma}{rkT}$$

a_r: a folyékony állapotú zsiradék kémiai aktivitása

a₀: a szilárd állapotú zsír kémiai aktivitása

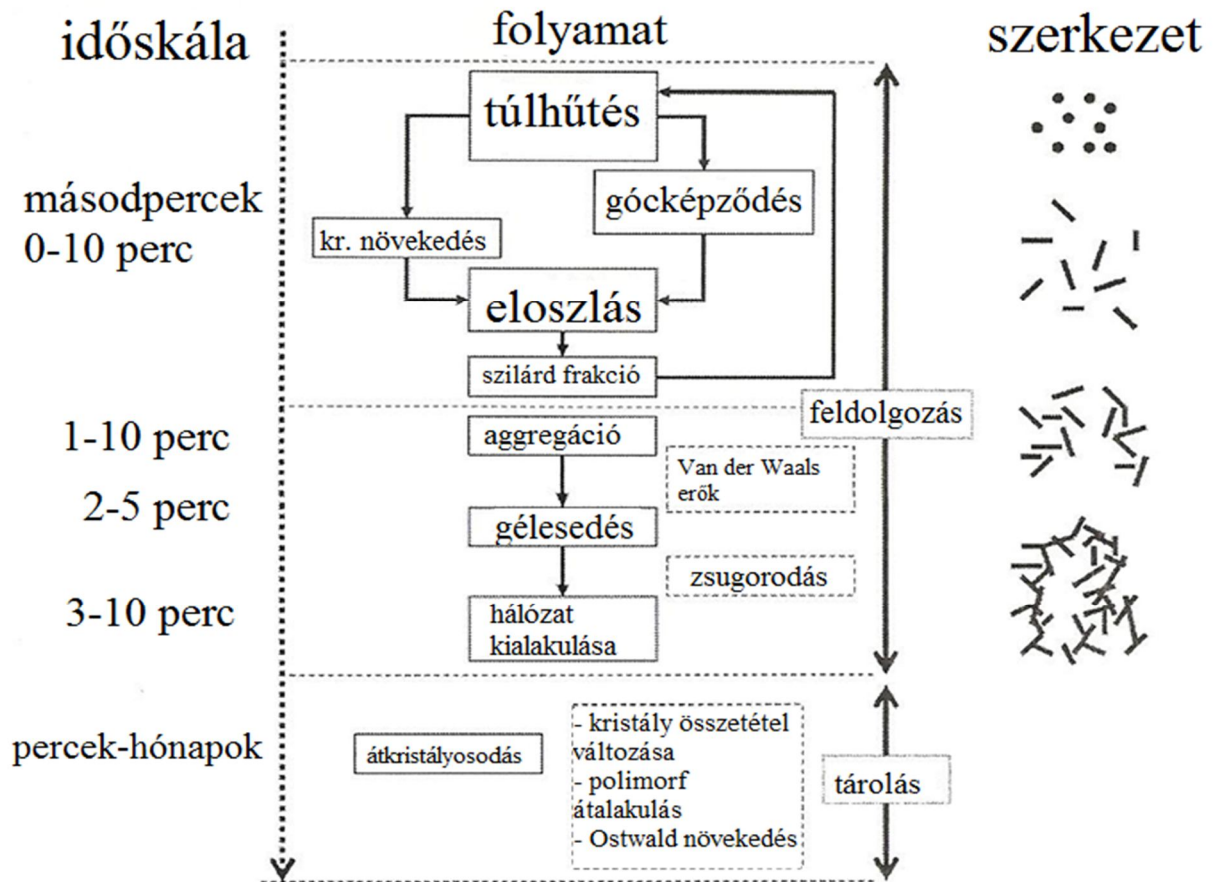
σ: határfelületi feszültség a fázisok között

r: a részecske sugara

k: Boltzmann állandó

T: hőmérséklet

A 8. ábrában bemutatott hierarchikus felépítés időbeni kialakulását az alábbi ábra mutatja be:



8. ábra: A zsírok szerkezetének időbeli kialakulása

(Himawan et al. (2006) alapján)

2.1.2. A zsírok állománya

A zsiradék állománya, keménysége igen sok tényező kölcsönhatásának eredménye. Tume és Young (1995) a vágóállatok zsiradékának tulajdonságait elemezve megállapították, hogy a zsírok állománya, keménysége az időben változik, általában a keményebb állapot irányába.

A zsírok állományának jellemzésére részben penetrometriás, részben viskozimetriás módszereket alkalmaznak. A penetrometriás eljárások lényege az, hogy egy kúpos, vagy hengeres, vagy más, de jól definiált geometriájú próbatest adott mérési feltételek (hőmérséklet,

penetrációs sebesség stb.) mellett a vizsgálandó mintába hatolva az anyagban ébredő ellenőrt méri, illetve ebből egyéb fizikai mennyiségeket számol.

A penetrometriás állománymérést alkalmazták Braipson–Danthine és Deroanne (2004) shortening–zsírblendek elemzése során. Jellemző értéként a kúpos próbatest behatolása során mért maximális, illetve az 5 mm mélységű behatolási mélységben mérhető erőt tekintették. Megállapították, hogy jól reprodukálható eredményeket kaptak ezzel a technikával, a relatív szórás 10 %-ot nem haladta meg.

Piska és munkatársai (2006) a penetrometriás mérések segítségével a zsiradékok folyáshatárát mérték az un. Haighton folyáshatár számításával. Az Unilever vállalat számára az 1950-es évek végén kifejlesztett és a margarinok állományának jellemzésére alkalmazott kúpos penetrometriás módszert széles körben alkalmazták zsiradékok jellemzésére. A 40° nyílásszögű kúpot 5 másodpercig nyomva a 10°C hőmérsékletű mintába, az un. folyáshatár számítható a behatolási mélységből. Számos más kísérletben is a Haighton módszerrel meghatározott folyáshatárt tekintették konzisztencia–jellemzőnek (pld: Silva, R. C. et al. 2009, Zarubová, M. 2010)

A zsiradékok viszkoelasztikus tulajdonságait gyakran a viszkozitással is jellemzik. Elsősorban a dinamikai viszkozitás (η) értékeit mérik részint rotációs, részint oszcillációs mérési elven. Általános tapasztalat, hogy a zsiradékok általánosított Bingham–közéggént viselkednek, és az un. látszólagos viszkozitás jellemzi folyási tulajdonságaikat. A nyírósebesség–nyírófeszültség összefüggés leírására főleg a hatványfüggvény modell, a Hershell–Bulkley modell és a Casson–modell alkalmas. Általános tapasztalat az is, hogy a zsiradékok nyírásra vékonyodó jelleget mutatnak, azaz viszkozitásuk a nyírósebesség növekedésével csökken.

Tang és Marangoni (2007) megállapították, hogy a zsiradékok reológiai tulajdonságai jobban összefüggenek a mikroszerkezettel, mint a kristályformákkal. A mikroszerkezetet kolloid kristályhálóként értelmezték és rávilágítottak, hogy ebben a hálóban a külső erőhatásokra bekövetkező feszültség erősen inhomogén. Ez azt jelenti, hogy külső erőhatásra a zsiradék egyes részei erősen deformálódnak, mások jelentős ellenállást mutatnak. Narine és Marangoni (1999) mutatták ki, hogy a penetrometriás módszerrel megállapított keménység szoros összefüggésben van az oszcillációs reometriával mérhető elasztikus, vagy „tárolási” modulussal: G' –vel. Megállapították azt is, hogy a G' összefüggésbe hozható a szilárd anyag frakcióval (ϕ). Arra következtettek, hogy az összefüggés alapja a zsiradék mikroszerkezetének fraktál tulajdonsága és így a fraktáldimenzió a zsírok mikroszerkezetének jellemzője. Vizsgálataik során megkülönböztették a kis szilárdzsír értékű és a nagy szilárdzsír értékű rendszereket. Az előbbi

strong–link regime, az utóbbit weak–link regime fogalmával illették. A strong–link regime jellemzője a mikroszerkezeti elemek közötti kapcsolódás dominanciája a weak–link regimé a szerkezeti elemeken belüli kapcsolódásé. Az előbbi esetben a rendszer elasztikus jellegét a mikrostruktúra belső erői, a második esetben a szerkezeti elemek közötti kötőerők határozzák meg. Következésképpen a rendszer elasztikus modulusa a komplex zsírszerkezet más és más részével vannak összefüggésbe a szilárdzsír tartalom függvényében. Mindkét esetre matematikai formulákat dolgoztak ki az összefüggés leírására. Ezek közös jellemzője a rendszer fraktáldimenziójának szerepeltetése a képletekben.

Kvantitatív összefüggést határoztak meg a G' és az SFC értékek között Vreeker és munkatársai (1992). Méréseik szerint a kapcsolat hatványfüggvényszerű a kis, maximum 10 % SFC tartományban. Hasonló jellegű összefüggés adódott a rotációs elven mért folyáshatár és az SFC értéke között ugyancsak a kis SFC tartományban.

Grabsch és munkatársai (2008) bevonómasszák vizsgálata során rámutattak, hogy zsiradék rendszerek folyékony és szilárd állapotban különbözőnek tapasztalható reológiai viselkedése mögött a szerkezet eltérő szintjeinek dominanciája tételezhető fel. A folyékony állapot a strong–link regime, a szilárd állapot a weak–link regime tulajdonságaira jellemző.

2.1.3. Zsiradékok keverhetősége

A zsírmódosítás legegyszerűbb formája a különböző zsírok összekeverése (Mat Dian, 2006). Meglehetősen régóta ismert, hogy bizonyos zsiradékok egymással nem, vagy csak korlátozott mértékben keverhetők. Himawan és munkatársai (2006) összefoglaló ismertetésükben azt állítják, hogy a korlátozott keverhetőség a bináris rendszerekben, mint eutektikus jelenség mutatkozik meg. Tipikusan azoknál a zsiradékoknál jelentkezik, melyeknél a triglicerideken levő zsírsavak szénláncossza erősen különböző: 4, vagy 6 szénatomnyi. Legismertebb példa a kakaóvaj és a laurikus zsiradékok (kókuszszír és pálmamagzsír), melyeknél a keverhetőség mértéke kb.: 5 % laurikus, 95 % kakaóvaj. Ennek hátterében a triglicerideket alkotó szénláncok hosszában mutatkozó különbségek állnak. A tipikusan 18 szénatom hosszúságú zsírsavakból álló kakaóvaj és a jellemzően 12–14 szénatomszám hosszúságú zsírsavakból álló laurinsavtartalmú zsírok trigliceridjei eutektikus jelenséget mutatnak, azaz bizonyos, jellemző koncentrációnál a lágyító zsírkomponens szerepe felcserélődik. A jelenség a szilárdzsír (SFC) görbéken úgy detektálható, hogy a görbék metszik egymást. Ez egyben arra is utal, hogy a keverhetőség mértéke hőmérsékletfüggő.

2.2. A kísérletekbe vont állati eredetű zsiradékok alapvető fizikai–kémiai jellemzői

2.2.1. Sertészsír

Általános jellemzés

A világ sertészsiradék termelése 7720 millió tonna, amelyből Kína a 45 %, USA 7 %, Németország 6 %, Brazília 5 %, Oroszország 4 %, Spanyolország 4 %, és Lengyelország 3 %-kal részesedik (COMMODITY RESEARCH BUREAU, 2007). Magyarország sertészsiradék termelése 2009-ben 130,6 ezer tonna volt (KSH, 2011)

A hazai zsiradékfogyasztásban a sertészsírnak kiemelkedő jelentősége van. Részint a háztartásokban, részint az élelmiszeripar egyes területein –kiemelten a húsiparban– a sertészsír fogyasztása hagyományosan jelentős. Bár az 1989-hez képesti 25,4 kg/fő értékhez képest állandósult a fogyasztás csökkenése 15 kg/fő, év alá, mégis domináns maradt. (Balogh, 2008).

Jóllehet a sertészsír összetételére, tulajdonságaira a takarmányozás jelentős hatással lehet (Bee és Wenk, 1994, Overland et al. 1996), Csapó és munkatársai (1999) vizsgálatai bebizonyították, hogy a fajtának nincs szignifikáns szerepe a zsírsavösszetétel alakulását illetően.

Zsírsavösszetétel, triglicerid szerkezet

Gunstone alapvető jelentőségű, összefoglaló munkája (1986) szerint a sertészsír zsírsavösszetételére az összes zsír százalékában megadva leginkább az olajsav (44 %), a palmitinsav (27 %), linolsav és sztearinsav (11–11 %) jellemző. Említésre méltó továbbá a palmitolajsav (16:1) jelenléte, mintegy 4 %-ban, valamint a mirisztinsavé (14:0) kb 2 %-ban. A trigliceridek közül a dominánsak az OPO (18,4 %), SPO (12,8 %), OOO (11,7 %). Ezen túlmenően még legalább 34 különböző összetételű triglicerid azonosításáról számol be, amelyek kisebb–nagyobb részarányban jellemzik a sertészsírt. A közölt értékek tipikusnak nevezhetők, de részint a testtáji, részint a tenyésztési–takarmányozási különbségek következtében az eredmények erős szóródást mutathatnak.

Firestone (1999) monográfiájában sok kutatás eredményei alapján összegezte a sertészsír zsírsavösszetételét és triglicerid szerkezetét. Adatai szerint a jellemző zsírsavak az olajsav (35–62 %), a palmitinsav (20–32 %), a sztearinsav (5–24 %), a linolsav (3–16 %) és a palmitolajsav (1,7–5 %). Kis mennyiségben jelen vannak a mirisztinsav, linolénsav, margarinsav, mirisztolajsav, pentadekánsav és a 20 szénatomos telített és telítetlen zsírsavak is.

A trigliceridek között az SOO és a PSO 20 %-ot meghaladó részarányban fordulnak elő, de az SOO, a PPL, PPO, PPP, POL, PPS és PPS típusok is jelentősek. Összesen 24 fajta triglicerid detektálhatóságáról számol be.

Csapó (1999) mérései szerint a hazai sertézsírok (beleértve a mangalica fajtát is) domináns zsírsavai az olajsav (18:1) 43,6–44,8 %, palmitinsav (16:0) 25,0–26,2 %, sztearinsav (18:0) 11,6–13,6 %, linolsav (18:2) 10,6–11,5 %. Ezeken túlmenően jellemző a közepes szénláncú telített, valamint páratlan szénatomszámú zsírsavak jelenléte. Összesen 16 olyan zsírsavat azonosítottak, amelyek mennyisége meghaladta a 0,1 %-t.

A hazai sertézsírok vizsgálatában hasonló eredményről számol be Perédi és Sütő (2003). Közlésük szerint a jellemző zsírsavak az olajsav, palmitinsav, sztearinsav és a linolsav.

A triglicerid szerkezetet illetően az OOP és az OPS szerkezetek a meghatározó, illetve általánosan az SU₂ és az US₂ (dítelítetlen, illetve dítelített) trigliceridek több mint 80 %-át alkotják az összes trigliceridnek.

A publikált nem hazai vizsgálatok is lényegében megerősítik ezeket az eredményeket. Maw és munkatársai (2003) skóciai sertések zsiradékát vizsgálták, 42,4 olajsavat, 25,4 % palmitinsavat és 12,4 % sztearinsavat mutattak ki átlagosan hat különböző mintában.

DeLeonardis, A. et al. (2007) kutatásaiban háromfajta sertézsírt elemeztek és megállapították, hogy a négy jellegzetes zsírsav közül az olajsav 41–44 %, a palmitinsav 24–26 %, a sztearinsav 13–16 % és a linolsav 10–11 %-ban fordult elő

Marikkar és munkatársai (2002) kutatások során sertézsír triglicerid szerkezetet is elemeztek és megállapították, hogy a legjelentősebb trigliceridek az LPO, az OPO, az OOL, az SPO, az SOL, valamint az LPL és az LOL típusúak.

Liu, K., J et al. (2007) átészterezési kutatásaik részeként mérték sertézsír triglicerid szerkezetét. Vizsgálataik szerint a domináns trigliceridek a POO (42,8 %), POS (31,9 %) és a POP (19,0 %) voltak.

O'Brian összefoglaló munkája (2009) szerint a sertézsír trigliceridjei 25–35 %-ban SUS, 50–60 %-ban SUU típusúak. (S: telített, U: telítetlen zsírsav).

Nur Illiyin és munkatársai (2013) vizsgálataik során többek között a sertézsír fizikai-kémiai jellemzőit is vizsgálták. Az összetételt illetően megállapították, hogy a zsírsavak között az olajsav (40,2 %), a palmitinsav (23,8 %), linolsav (17,3 %), sztearinsav (13 %) voltak jelentősek, de a palmitolajsav (2,0 %) és a mirisztinsav (1,4 %) is előfordult. A triglicerid-összetétel az alábbiak szerint alakult: POL/SLL (22,6 %), POO/SOL (22,1 %), SPO (14,3 %), PPO (8,5 %), PLL (7,0 %), OOL (4,4 %), OLL (4,4 %), OOO (4,1 %), SOO (3,3 %),

PPL (3,1 %). A kémiai összetétel ezek alapján meglehetősen komplexnek ítéhető, a TAG-ok több mint 90 %-át tíz fajta triglicerid alkotta.

Szilárdulás, kristályosodás

Egy dániai kutatócsoport (Miklos R és munkatársai 2013) munkája során DSC mérésekkel megállapította, hogy a sertészsír kristályosodása két exoterm csúccsal jellemezhető. A nagyobbik csúcs bizonyos mértékű összetettséget mutat, két alcúcsra osztható.

Campbell, S. D. et al.(2002) a sertészsír izoterm kristályosodását tanulmányozták. Megállapították, hogy 15°C hőmérsékletű térben a teljesen felolvadt sertészsír mintegy 10 perc alatt az egyensúlyi szilárdzsír értéket lényegében eléri egyenletesen gyors ütemben. Az izoterm hőmérséklet növelésével a szilárdulás sebessége lassul és az egyensúlyi szilárdzsír-tartalom értéke is csökken. A kristályosodás 27,5°C esetén erősen lelassult és kétlépcsős jelleget mutatott. A DSC vizsgálatok szerint egy magasabb hőmérsékleten olvadó és egy alacsonyabb hőmérsékleten szilárduló frakció különíthető el a sertészsír szilárdulása során. A magasabb hőmérsékleten jelentkező csúcsot a telített trigliceridek által létrehozott β kristályokkal, az alacsonyabb hőmérsékletűt a ditelített trigliceridek által képzett β' - β vegyes triglicerid szerkezettel azonosították.

Santacatalina és munkatársai (2011) a sertészsír termikus tulajdonságait különböző mérési módszerekkel tanulmányozták. A DSC-vel nyert hűtési termogramokat elemezve megállapították, hogy a zsírminta szilárdulása során három exoterm csúcs azonosítható, amelyek a hűtés sebességének függvényében változnak. Gyors (10°C/perc) hűtés mellett három nagyméretű és széles hőmérséklettartományú csúcs mutatkozott. A hűtési sebességet csökkentve 0,5°C/perc értékig, a csúcsok közül a két szélső fokozatosan kisebbedett, és hőmérséklettartományuk is szűkült. A domináns csúcs a közepes olvadáspontú csúcs lett, amely végül is 0,2°C/perc hűtésnél magába olvasztotta a nála nagyobb hőmérsékletű exoterm csúcsot.

Silva (2012) egy brazil kutatócsoport átészterezési vizsgálatainak eredményeiről számolt be. A sertészsír kristályosodását DSC technikával elemezték és egy domináns csúcs mellett két kisebb csúcsot is ki tudtak mutatni a minták 5°C/perc sebességű hűtése során.

Campos, R. Narine, S. S. és Marangoni, A. G. (2002) sertészsír szilárdulását tanulmányozták és röntgendiffrakció, NMR és DSC technikák alkalmazásával megállapították, hogy a sertészsír egyenletesen, gyorsan szilárdul úgy lassú (0,1°C/perc), mint gyors (5°C/perc) hűtési sebesség mellett. A zsírminták kristályszerkezete azonban eltérő képet mutatott. Lassú hűtésnél β és β' kristályok egyaránt jelen vannak a rendszerben, gyors hűtésnél csak β' és ez nem

változott a minták egyhetes tárolása közben sem.

Humphrey, K és Narine, S. S., (2002) shortenings oladási tulajdonságait elemezték. Megállapították, hogy 5°C/perc hűtési sebesség mellett a sertészsírt egy domináns exoterm csúccsal lehet jellemezni.

Sertészsír hűtése során ugyancsak két exoterm csúcsot detektáltak Marikkar, J. M. N. és munkatársai (2002). A hűtési sebesség ebben az esetben 5°C/perc volt.

Ugyancsak Marikkar, J. M. N. et al. (2002a) végeztek kísérleteket sertészsír és repceolaj keverékekkel. A tiszta sertészsírt elemezve megállapították, hogy olvadása során a DSC termogramon három csúcs azonosítható. Közülük az egyik csúcs lényegesen nagyobb a másik kettőnél és kb 10°C hőmérsékletnél veszi fel maximumát. A fűtési sebesség 5°C/perc volt.

Nur Illiyin et al. (2013) már idézett kísérleteikben röntgendiffrakciós mérésekkel kimutatták, hogy a sertészsír kevert β' és β polimorf módosulatokból tevődik össze, melyek között a β' a domináns.

Olvadási tulajdonságok

Seriburi, V és társai (1998) a sertészsír esetében 47°C–nak mérték a csúszáspontot, mint az oladás egyik jellemzőjét. Az oladási profilt a DSC módszer alapján számítással megállapított SFC görbével jellemezték. Azt tapasztalták, hogy a sertészsírban a szilárdzsír részaránya egyenletesen csökken, de 10°C és 25°C között egy mérsékelt csökkenésű szakasz jelentkezik.

A DSC módszerrel felvett fűtési termogramon két endoterm csúcsot azonosítottak 30°C körül az egyiket és 1,2°C–nál a kisebb másikat.

Liu és munkatársai (2007) már hivatkozott kísérleteikben a sertészsír oladását a csúszásponttal (SMP: slip melting point) jellemezték, ami méréseik szerint 35,4°C volt.

Cheong, L.Z. és kutatócsoportja (2010) sertészsír és repceolaj átészterezését elemezve pNMR technikával megállapították, hogy a sertészsír olvadása a 10–30°C hőmérsékleti intervallumban intenzív, amit a szilárdzsír–tartalom mintegy 40 %-os csökkenése jelez. A kalorimetriás mérések szerint a sertészsír oladását egy domináns és több kisebb endoterm csúcs jellemzi. Eredményeikből arra következtettek, hogy a sertészsírt különböző olvadáspontú kristályok keverékeinek kell tekinteni.

Silva et al. (2012) már említett kutatásuk során a sertészsír oladási tulajdonságait DSC technikával mérték. Megállapították, hogy a sertészsír olvadása két jellegzetes endoterm csúccsal jellemezhető, egy 30°C körüli nagyobb és egy 0°C körüli kisebbel.

Miklos és munkatársai (2013) a sertészsír olvadását vizsgálva a két jellemző endoterm csúcs mellett egy harmadik, nagyobb hőmérsékletű csúcsot is azonosítottak DSC mérések alapján.

Nur Illiyin et al. (2013) már idézett kísérleteikben a sertészsír olvadását pNMR technikával mérték. Az SFC görbe egyenletes olvadást mutatott a hőmérséklet függvényében azzal, hogy 20°C és 30°C között az olvadás intenzívebb. 35°C hőmérsékleten a szilárdzsír érték 0-ra csökkent. A mikrokolorimetriás méréseket 5°C/perc fűtési sebesség mellett végezték és két endoterm csúcsot detektáltak, az egyiket 0°C körül, a másikat 30°C-nál. Az olvadást jellemező csúsászpont értéke 29,5°C-nak adódott.

Állomány

Maw és munkatársai (2003) a sertészsír állományát érzékszervi módszerrel, pontozásos értékelés mellett végezték. Céljuk szerint a különböző zsírsavösszetételű sertészsír minták és a keménység közötti összefüggést elemezték. Megállapították, hogy a linolsav növekvő jelenléte szignifikáns csökkenést okoz az így mérhető keménységben.

Nur Illiyin és munkacsoportja (2013) már idézett kísérleteikben a sertészsír állományát penetrometriás módszerrel mérték, amelynek során 10°C mérési hőmérsékleten egy hengeres próbatestet 2 mm/s sebességgel nyomtak a mintába és a fellépő maximális terhelést mérték, amit keménységként értelmeztek. Az adott mérési körülmények között ez az érték 12,1g-nak adódott, ami alapján a zsírt erősen lágynak minősítették.

2.2.2. Tejzsír

Általános jellemzés

A tejzsír a kérődző állatok tejmirigyekben képződő O/V típusú emulzió, a tej zsiradék. Gyakorlati szempontból a szarvasmarha tejzsiradék a legfontosabb, a többi kérődző tej zsiradékát általában nem használják önállóan. A világ tejzsírfogyasztása –amibe nem értjük bele a tej és tejtermékek által tartalmazott zsírt– mintegy 5–6 millió tonna évente. A tejzsír élelmiszeripari felhasználása a tej szeparálása során keletkező tejszín továbbhasznosításán alapul. A tejszín mintegy 35–40 % zsírt tartalmaz és ennek további feldolgozása során néhány tizedszázalék nedvességtartalmú vízmentes tejzsírt (AMF: anhydrous milk fat) állítanak elő, amely széles körben használatos az élelmiszeriparban. A vízmentes tejzsír előállításánál az emulziót meg kell bontani és a tej zsírgolyócskáit elroncsolják. Ennek eredményeként a zsír lesz

a folytonos fázis, amit további szeparálással, vákuumbepárlással megtisztítanak minden nem-zsír anyagtól. Ennek eredményeként a vízmentes tejszír nem tartalmaz fehérjét. Ezáltal az élvezeti érték módosul ugyan, de az aromaanyagok jelentős része a zsírfázishoz kötötten maradva kellemes érzékszervi tulajdonságok kialakítását eredményezi.

Zsírsavösszetétel, triglicerid szerkezet

Swern (1979) háromkötetes növényolaj-és zsiradékpari szakkönyvében összefoglalva megállapította, hogy a tejszír zsírsavösszetétele talán valamennyi természetes zsír között a legösszetettebb. A 2–28 szénatomszámú páros és páratlan szénatomszámú telített zsírsavak, monotelítetlenek 10–26 páros és páratlan számú szénatomhosszal (kivéve a 11:1 zsírsavat) beleértve a pozicinális és geometriai izomereket, páros szénatomszámú diének 14–26 szénatomszám között, beleértve konjugált helyzetű geometriai izomereket is, poliéneket a 18:3-tól a 22:6 páros szénatomszámú zsírsavig beleértve konjugált helyzetűeket. Elágazó láncú zsírsavak 9–28 szénatomszám között, ketosavak, hidroxisavak és legalább egy ciklikus zsírsav is kimutathatók voltak. Összességében 15 major és 12 minor zsírsavat lehet jellemzőnek tekinteni a tejszírban.

O'Brian (1998) munkájában áttekintést ad a zsiradékpar alapanyagairól. A tejszírt illetően megállapította, hogy 18 különböző zsírsav fordul elő mérhető mennyiségben, nyomokban azonban még igen sok, nem csak egyenes láncú, hanem gyűrűt is tartalmazó zsírsavszármazék van jelen. Legjelentősebbnek az olajsav (28,5 %), a palmitinsav (26,9 %) és a sztearinsav (12,1 %) tekinthető.

Firestone (1999) kézikönyve szerint a tejszír (vajzsír) zsírsavösszetételében domináns a palmitinsav (25–41 %), az olajsav (18,7–33,4 %), a mirisztinsav (5,4–14,6 %), a sztearinsav (6–12 %), a palmitolajsav (2–6 %), a laurinsav (2,2–4,5 %), a kaprilsav (1,7–3,2 %), a linolsav (0,9–3,7 %), a behénsav (1,2–2,4 %) és a mirisztolajsav (0,6–1,6 %). A rövid szénláncú zsírsavak 0,5–1,7 %-ban jellemzők a tejszír összetételére.

Gunstone (1986) munkájában sok korábbi vizsgálat eredményére támaszkodva összefoglalóan megállapította, hogy a tejszír számos, különleges tulajdonsággal rendelkezik a többi zsírhoz képest. A takarmányozásra visszavezethetően két alapvető típus létezik: a téli és a nyári tejszír típus. A téli típusban nagyobb a palmitinsav és kisebb a telítetlen zsírsavak mennyisége a nyári típushoz képest. Összesen 24 zsírsav mérési eredményeit közli a 4–18 szénatom hosszúságú tartományban, de megjegyzi, hogy lényegesen több, egészen kis mennyiségben előforduló zsírsav is kimutatható. Sajátosságként említi a kérődzők szervezetében

lejátszó biológiai hidrogénezés következményeként előforduló transz izoméreket. Ezek között a vakcénsav és az elaidinsav dominál.

Shen és munkatársai (2001) vízmentes tejsír és növényi olajok blendjeit vizsgálták. Méréseikhez négy különböző időszakban gyűjtött tejből készült AMF mintát használtak. A zsírsavösszetételt illetően megállapították, hogy a négy kiemelt zsírsav (palmitinsav, olajsav, mirisztinsav, sztearinsav) évszaktól függetlenül domináns. A triglicerideket csak a szénatomszám-összeg szerinti csoportba sorolták. Közöttük öt típus volt 10 % feletti mennyiségben, a C36, a C38, C40, C50 és a C52 csoport.

Büyükbese és munkatársai (2014) a tejsír szuperkritikus közegben végzett frakcionálását elemezték. A kutatómunka során mérték a vízmentes tejsír zsírsavösszetételét is. Legnagyobb mennyiségben a palmitinsavat (34,1 %), az olajsavat (26,6 %), a sztearinsavat (11,8 %) és a mirisztinsavat (11,1) mutatták ki. Az összes telített zsírsav aránya 68,3 %, a telítetleneké 31,7 % volt.

A tejsír triglicerid szerkezetét –a mérés technikai nehézségei miatt– viszonylag kevesen vizsgálták. A kutatások jelentős részében a szénatomszám szerinti triglicerid típusok azonosítása történt meg. Ezek alapján lehet ugyan következtetni a molekulát felépítő zsírsavakra, de a glicerinvázon elfoglalt pozíciójukra nem.

Herrera és munkatársai (1999) a tejsír kristályosodási kinetikáját elemezték és ennek során vizsgálták a triglicerid szerkezetet is. Összesen 16 típust azonosítottak, amelyek között négynek a mennyisége volt jelentős. Ezek a C38, a C40, a C50 és a C52 típusok, amelyekben a zsírsavak nem csak szénlánc hosszúságban, de telítetlenségben is eltérhetnek egymástól. Így például a C52 csoportban legvalószínűbb két 18 szénatomszámú és egy 16 szénatomszámú zsírsav jelenléte, de ezek lehetnek SSP, SOP, SLP, OLP, OOP, LLP trigliceridek, ráadásul mindegyik az észterezési pozíció szerint is variálódhat (pld: SSP, SPS, vagy SOP, SPO, OPS stb.). Összességében tehát a tejsírt nagymérvű komplexitás jellemzi mind zsírsavai, mind trigliceridjei tekintetében.

Lopez és munkatársai (2006) a vízmentes tejsír trigliceridjeinek azonosítását elvégezték. Összesen 56 trigliceridet azonosítottak HPLC technikával. Domináns triglicerid nem volt jellemző, három vegyület aránya volt 5 % fölött, (BPP és BMS együtt 5,39 %–ban, a PPO, MSO együtt 5,83 %–ban és a MPO, PPPo együtt 5,23 %–ban. Az első csoport C36–os, a második C50–es, a harmadik C48–as szénatomszámú csoportba tartozik). A többi triglicerid ennél kisebb részarányban fordult elő.

Szilárdulás, kristályosodás

Truong et al. (2014) vizsgálatai szerint a vízmentes tejsír (AMF) kristályosodása során gyors ($10^{\circ}\text{C}/\text{perc}$) hűtéssel két nagy exoterm csúcs jön létre, amelyek hőtartalma jelentősen csökken, ha a hűtés sebessége is csökken. $1^{\circ}\text{C}/\text{perc}$ esetén a csúcsok egybemosódnak és lényegében egy csúcs marad jellemző.

Lopez et al. (2001) tejszínt és vízmentes tejsírt párhuzamosan elemző vizsgálataik során az AMF hűtését igen lassan, $0,15^{\circ}\text{C}/\text{perc}$ sebességgel végezték. A keletkező kristálymódosulatokat DSC–vel detektálták. Két exoterm csúcs jellemezte a lassú kristályosodást.

Wiking, L. és munkacsoportja (2009) vízmentes tejsír kristályosodást vizsgálták. Egy igen lassú, $0,1^{\circ}\text{C}/\text{perc}$ és egy igen gyors $10^{\circ}\text{C}/\text{perc}$ sebességű hűtés hatását elemezték DSC–vel, úgy, hogy a kiinduló állapotban a minták teljesen folyékonyak voltak. Megállapították, hogy gyors hűtésnél a kristályosodás nem indul meg még 20°C elérésekor sem, ellenben a lassú hűtés során a kristályosodás zömmel lejátszódott. A termogramok alapján arra következtettek, hogy a gyors hűtéskor a tejsírra kétlépcsős kristályosodás jellemző. A lassú hűtéskor keletkező kristályok mérete nagy, de heterogén, míg a gyors hűtés végére létrejövő kristályok kicsik és homogén szerkezetet mutattak. A röntgendiffrakciós mérések eredményeiből a β' kristályforma dominanciájára következtettek.

Büyükbese (2014) DSC vizsgálatai szerint az AMF szerkezetében három frakció különíthető el, egy alacsony, egy közepes és egy magas olvadáspontú frakcióra. A domináns a középső frakció, amely egy 20°C körül jelentkező exoterm csúcsban mutatkozott meg.

Herrera és munkatársai (1999) a vízmentes tejsír szilárdulását izoterm körülmények között vizsgálták. Megállapították, hogy 10°C , 15°C , 20°C és 25°C hőmérsékletű térben a kristályosodás sajátos kétlépcsős mechanizmus tapasztalható a szilárdzsír tartalom növekedésében. Az első szilárdulási szakasz a folyamat kezdeti 20 percében zajlik le, majd egy stagnáló rész után a szilárdzsír tartalom ismét növekszik. Röntgendiffrakciós méréseik alapján a jelenséget az α – β' polimorf átalakulással magyarázták.

Fredrick, A. és munkatársai (2011) a tejsír kristályosodásának vizsgálata során NMR technikával mérték az tejsír szilárdulását 5°C –on. Megállapították, hogy a különbözőképpen előállított tejsírminták egyaránt kétlépcsős kristályosodást mutatnak. A szilárdulás egy kezdeti lassabb szakasz után nagyobb sebességgel tart az egyensúlyi szilárdzsír értékekhez.

Olvadási tulajdonságok

Ali és Dimick (1994) vízmentes tejsír blendjeit elemezve DSC technikával elemezte az olvadási tulajdonságokat. Megállapították, hogy az AMF olvadása során két kisebb endoterm csúcs, figyelhető meg, egyenként 12–17 J/g entalpiával.

O'Brian (1998) már idézett munkájában az NMR módszerrel megállapított szilárdzsír értékeket megadva megállapította, hogy a 10°C és 20°C közötti gyors csökkenést egy mérsékelt csökkenő szakasz követi 30°C-ig, majd ismét csökkenés tapasztalható egészen 40°C-ig, amikor is a tejsír már teljesen felolvadt állapotba kerül.

Wagh és munkatársai (2013) az AMF termikus tulajdonságait vizsgálva egy jellemző endoterm csúcsot azonosítottak az olvadási folyamatban 5°C/perc fűtési sebesség mellett.

Shen et al. (2001) a vízmentes tejsír és blendjei olvadási tulajdonságait kutatva NMR és DSC technikát is alkalmaztak. Az NMR mérés eredményeként kapott szilárdzsír (SFC) görbe egy viszonylag állandó szakaszt mutatott 20°C hőmérsékletig, majd enyhén növekedő mértékben csökkent és 40°C-nál kb.: 10 % értéket vett fel. A DSC termogramon egy jellegzetes és kisebb csúcs írta le az olvadás folyamatát. A fűtési sebesség 5°C/perc volt. Az olvadást a csúszásponttal is jellemezték. Az AMF csúszáspontja 33,5°C-nak adódott.

Martini, S és munkatársai (2008) az AMF hőtani jellemzőit elemezték. Az olvadást DSC módszerrel vizsgálták 5°C/perc fűtési sebesség mellett. A folyamat során egy összetett csúcsot lehetett detektálni, amelynek entalpiája 16 J/g volt.

Bazmi és Relkin (2006) vizsgálatai szerint az AMF olvadásakor három endoterm csúcs jelentkezett 5°C/perc fűtési sebesség esetén, egy karakteres és két kisebb.

Early, R (1997) tejipari szakkönyve szerint a tejsír olvadása sok tényezőtől függ. Egy kezdeti viszonylag állandó szakaszt 10°C és 20°C között egy meredekebb, majd egy mérséklet ütemű szilárdzsír csökkenés jellemzi az olvadást. A teljes felolvadáshoz (–40°C és 40°C között) szükséges hő 80 J/g.

Állomány

Shellhammer és munkatársai (1997) a vízmentes tejsír magas olvadáspontú frakciójának keménységét hasonlították össze viaszokéval. A méréshez kúpos penetrométert használtak 25°C hőmérsékleten és a kúpos próbatest behatolásakor mért maximális erőt tekintették keménységnek. Megállapították, hogy a tejsír valamennyi viasznál lágyabbnak bizonyult. Reológiai viselkedését ez alapján általánosított Maxwell-modellel jellemezték.

Herrera et al. (2000) vizsgálatai azt bizonyították, hogy a tejsír állományát és keménységét a szilárdulás, illetve kristályosodás körülményei alapvetően meghatározzák. A keménységgel összefüggésbe hozható G' értéke nőtt, ha a kristályosodási hőmérséklet nagyobb, a hűtés sebessége lassú volt.

Wright, A. J. et al. (2001) áttekintést adtak a tejsír tulajdonságairól és megállapították, hogy a kúpos penetrométerrel mért keménység a szilárdzsír tartalommal lineáris összefüggésben van, ugyanakkor a folyáshatár értéke a szubjektív módon megállapított „kenhetőséggel” fordítottan arányos.

Wiking és társai (2009) már idézett vizsgálataikban az AMF reológiai tulajdonságait oszcillációs viszkozimetriával mérték. A zsiradék szerkezetét a komplex modulussal (G) jellemezték 1 Hz frekvencia alkalmazása mellett és megállapították, hogy attól függően, hogy a mintákat milyen sebességgel hűtötték, a komplex modulus időbeli változása is eltérő. Gyors hűtés ($10^{\circ}\text{C}/\text{perc}$) nagyobb G értékeket eredményezett, mint a lassú hűtés ($0,1^{\circ}\text{C}/\text{perc}$). A gyors hűtés révén sok kisméretű kristály jön létre, melyek között az összetartó másodlagos kötések száma lényegesen több mint, amit a lassú hűtés eredményez. Ennek következtében a létrejött hálózat szilárdabb, a szerkezet erősödik, ami keményebb állományt eredményez.

Danthine, S.(2012) az AMF blendjeit vizsgálta és reológiai jellemzőnek a kúpos penetrométerrel végzett vizsgálatokban mért maximális behatolási terhelést tekintette, amit keménységnek (hardness) nevezett. Megállapította, hogy AMF-nél ez az érték 420 g volt, az AMF kemény frakciójánál 1600, a lágy frakciónál pedig ez az érték nem volt mérhető. A méréseket 15°C hőmérsékleten végezte.

2.2.3 Libazsír

A libazsír fizikai és kémiai tulajdonságainak elemzéséről viszonylag kevés közlemény áll rendelkezésre. A baromfiszírokkal való lényegi azonossága miatt a csirke és tyúkszír adatait is támpontul lehet venni a libazsír jellemzése során.

Firestone (1999) kézikönyve szerint a libazsír zsírsavösszetételére jellemző az olajsav (54 %) és a palmitinsav (21 %), a linolsav (10 %), a sztearinsav (6 %) és a palmitolajsav (3 %) jelenléte. További három minor zsírsav is mérhető mennyiségben fordul elő.

Zhou, L. J. (2012) és munkatársai broilerszirkék zsiradékát vizsgálták. Megállapították, hogy legnagyobb mennyiségben az olajsav (18:1), majd a palmitinsav (16:0), a linolsav (18:2) és a sztearinsav (18:0) fordul elő.

Cazeils és munkatársai (1999) hízott libák zsiradékát vizsgálták. A legnagyobb mennyiségben a linolsavat detektálták (38,4 %), majd az olajsavat (30,5 %), a palmitinsavat (19,9 %) és a sztearinsavat (5,1 %).

Marikkar et al. (2002) kutatásaik során csirkezsír tulajdonságait is elemezték. Méréseik szerint a legnagyobb mennyiségben olajsav (44,11 %), palmitinsav (27,79 %), linolsav (13,71 %) és palmitolajsav (16:1) fordult elő a mintákban.

Belitz, v H. D. (2009) élelmiszerkémiai szakkönyvében a libazsír zsírsavösszetételét így adja meg: olajsav (58 %), palmitinsav (21 %), linolsav (9,5 %), sztearinsav (6,5 %), palmitolajsav (2,5 %).

Goodrum et al.(2002) kísérleteikben a baromfizsírok zsírsavösszetételének mérési eredményei az alábbiak voltak: olajsav (39,2 %), palmitinsav (22,1 %), linolénsav (16,4 %), palmitolajsav (7,45 %), sztearinsav (4,85 %).

Ramalho et al.(2011) biodízel tárgyú kísérleteik során a baromfizsír zsírsavösszetételét is mérték. Az összes zsiradékon belül a legnagyobb részaránya az olajsavnak volt (36,64 %), ezt követte csak nem azonos arányban a palmitinsav és a linolsav (25,57 %, illetve 24,69 %). Összességében a telített zsírsavak részaránya 34,03 %, a telítetleneké 65,98 %, tehát csaknem kétszerese a telítettekének.

Kowalska, D és munkatársai (2013) a libazsír átészterezését vizsgálták és megállapították, hogy a jellemző zsírsavak az olajsav (56,7 %), a palmitinsav (23,8 %), a linolsav (7,9 %), a sztearinsav (6,5 %) és a palmitolajsav (2,7 %).

Okruszek (2012) kutatómunkája során különböző hízott libafajták zsiradékának összetételét mérte. Az általa vizsgált mintákban a linolsav fordult elő legnagyobb arányban, majd az olajsav, azután a palmitinsav, majd a sztearinsav. A telített zsírsavak részaránya kb.: 20 %, a telítetleneké kb. 70 %, a maradék pedig kis mennyiségben előforduló telített és telítetlen zsírsavak voltak.

Geldenhuis, G. és munkacsoportja (2013) afrikai libafajták zsiradékát vizsgálták. Méréseik eredményeként megállapították, hogy a libazsírban a telített zsírsavak aránya kb.: 38 %, a telítetleneké kb.: 62 %, amelyből a monotelítetlen olajsav mintegy 20 %.

Állomány

Goodrum et al. (2002) már idézett vizsgálataikban a baromfizsírok viszkoelasztikus tulajdonságait a hatványfüggvény–modellben értelmezték mérési eredményeik alapján. Megállapították, hogy a baromfizsír viszkozitása a hőmérséklet reciprokával exponenciális

összefüggésben van. A hatványfüggvény–modellből számított konzisztencia–együttható erőteljes csökkenést mutatott a hőmérséklet függvényében. A csökkenés legnagyobb mértékben a 24°C–38°C tartományban következett be, mintegy 50 %-os volt.

Ugyancsak Goodrum és munkatársai (2003) vizsgálták a baromfizsírok viszkozitását magasabb hőmérsékleten, biodízelgyártásra való alkalmasság szempontjából. Megállapították, hogy a viszkozitás–csökkenés exponenciális jellege a –80°C tartományban is jellemző maradt.

2.3. A kísérletbe vont növényi eredetű zsiradékok alapvető fizikai–kémiai jellemzői

2.3.1. Kakaóvaj

Általános jellemzés

A kakaóvaj a *Theobroma cacao* növény termésében levő magvakból préseléssel kinyert zsiradék. Összetételét és fizikai tulajdonságait illetően különleges helyet foglal el a természetes zsiradékok között, mert lényegében állandó zsírsavösszetételű és szerkezete is többnyire stabil. A kakaócserje fő termőterületei Nyugat–Afrika (Elefántcsontpart, Guinea, Ghana), Dél–Amerika (Brazília, Ecuador) és Dél–kelet Ázsia (Indonézia, Malajzia). A világtermelésből csaknem 70 %-ban Afrika, 15–15 %-ban Dél–Amerika és Ázsia részesedik (ICCO 2010).

Zsírsavösszetétel, triglicerid szerkezet

A kakaóvaj összetételét számos kézikönyv és szakkikk tartalmazza. Az általános tulajdonságokat Becket (2009) szakkönyve alapján foglalom össze. A kakaóvaj zsírsavösszetételére a viszonylagos állandóság jellemző: sztearinsav kb.: 35 %, olajsav kb.: 35 %, palmitinsav kb.: 25 % jelentik a domináns zsírsavakat. A trigliceridek kb.: 80 %-a szimmetrikus, ami azt jelenti, hogy a két jellemző telített zsírsav között az sn–2 pozícióban mindig olajsav található. Ez a szerkezet eredményezi a kakaóvaj szűk olvadási hőmérséklettartományát (34–36°C).

Firestone (1999) már többször hivatkozott kézikönyve szerint a kakaóvaj zsírsavösszetétele: sztearinsav:31–37 %, olajsav: 31–35 %, palmitinsav:25–27 %, linolsav: 2,8–4 %, behénsav: 0,2–1,0 %, palmitolajsav: 0,1–0,3 %, mirisztinsav: 0,1 %, margarinsav: 0,1 %, linolénsav: 0,1 %.

Williams et al. (1997) vizsgálataik során különböző termesztési körzetekből származó kakaóvaját elemezték. Megállapították, hogy az elefántcsotparti kakaóvaj sztearinsavtartalma

magasabb, olajsavtartalma alacsonyabb a braziliainál. A malajziai, tehát általában a délkelet-ázsiai kakaóvaj jellemző zsírsavainak részaránya a brazil és az elefántcsontparti között van.

Segall és munkatársai (2005) malajziai kakaóvaj minták összetételét elemezték HPLC/MS technikával. Eredményeik szerint a domináns trigliceridek a POS (40,8 %), SOS (29,9 %), POP (14,6 %) voltak. Ezeken, a szimmetrikus triglicerideken túl POO (5,5 %), SOO (3,1 %), PLP (2,7 %), SLS (1,2 %) és OOO (0,7 %) vegyületek is előfordultak.

Pérez–Martinez et al. (2007) kísérleteik során megmérték a kakaóvaj triglicerid összetételét. Dominánsnak a POS (43,8 %), SOS (29,3 %), POP (14,8 %) vegyületeket mérték, amelyek mellett SOO (3,7 %) és POO (2,0 %) típusok is előfordultak.

Szilárdulás, kristályosodás

Williams idézett mérései (1997) az egyes kakaóvaj minták polimorfiját röntgen-diffrakcióval vizsgálva bebizonyították, hogy stabilan jellemző a β kristályszerkezet valamennyi mintára. A kakaóvaj szilárdulásának egyedi tulajdonsága az, hogy hat lehetséges kristálymódosulata viszonylag gyorsan átalakul a termodinamikailag stabil β –formába, habár a legstabilabb β VI típus spontán kialakulásához hosszabb idő kell. A kakaóvaj β V módosulata azonban a technológiai szempontból viszonylag rövid idő alatt kialakul. Ennek sebességét számos külső tényező meghatározza és az élelmiszeripari–, kiemelten az édesipari technológiák ezekre tulajdonságokra építve alakítják kristályosítást elősegítő műveleteiket.

Marangoni és McGauley (2003) a kakaóvaj statikus kristályosodást tanulmányozták széles hőmérsékleti határok (-20°C – 26°C) között. A szilárdulási folyamatot DSC ($5^{\circ}\text{C}/\text{perc}$ hűtési sebesség mellett), röntgendiffrakció és polarizált fénymikroszkóp segítségével vizsgálták. Megállapították, hogy a kristályosodást alapvetően befolyásolja a környezet hőmérséklete és az időtartam. A negatív hőmérsékleti tartományban instabil γ és α kristályformák jönnek létre.

Jahurul et al.(2014) vizsgálataik során megmérték a különböző földrajzi régiókból származó kakaóvaj minták szilárdulási termogramjait. A kristályosodást egy karakterisztikus exoterm csúcs írta le $10^{\circ}\text{C}/\text{perc}$ hűtési sebesség mellett. A kristályosodási hő 57 – 58 J/g volt.

Olvadási tulajdonságok

Williams et al (1997) DSC technikával mérték a kakaóvaj olvadási jellemzőit és megállapították, hogy egy karakteres endoterm csúcs jelentkezik a kakaóvaj olvadása során $5^{\circ}\text{C}/\text{perc}$ hőmérsékletnövelés mellett.

Becket édesipari szakkönyve (2008) a kakaóvaj olvadásának szűk hőmérséklettartományára hívja fel a figyelmet. A kakaóvaj szimmetrikus triglicerid szerkezete és β -stabilitása eredményeként a kakaóvaj a testhőmérséklet közelében olvad 32–37°C között. Az olvadás éles szilárdzsír-csökkenésben detektálható.

Jahurul és munkatársai (2014) CBR zsírbland elemzése során DSC technikával, 5°C/perc fűtési program mellett megállapították, hogy a kakaóvaj olvadás egy jellemző endoterm csúccsal jellemezhető melynek entalpiája 80–128 J/g közötti érték.

Állomány

Brunello et al. (2003) a kakaóvaj mechanikai tulajdonságait vizsgálva penetrometriás módszerrel mérték a maximális kompressziós erőt jól definiált körülmények között különböző hőmérsékleteken, valamint az elasztikus viselkedésre jellemző G' (storage) modulust. Tapasztalatuk szerint a keménység (maximális kompressziós erő) 5°C és 15°C hőmérsékleten nem különbözött szignifikánsan, de a 20–24°C tartományban már jelentősen kisebb értékeket mutatott. A G' értéke ezzel szemben a hőmérséklet függvényében növekvő tendenciát mutatott, ami a polimorf (β' -ből β állapotba) átalakulásnak tudható be. Fő következtetésük az volt, hogy a kakaóvaj mechanikai tulajdonságai nem a szilárdzsír tartalommal, hanem a fraktalitással jellemezhető mikroszerkezettel és a polimorf állapottal van összefüggésben.

Sekeroglu és munkatársai (2013) rotációs viszkoziméterrel mérve a kakaóvaj viszkozitását megállapították, hogy alacsony hőmérsékleten a kakaóvaj nyírásra vastagodó tulajdonságot mutat, míg magasabb hőmérsékleten egyértelműen nyírásra vékonyodó jellegű.

Jahurul és társai (2014) már idézett munkájukban megállapították, hogy a jódszám összefüggésben van a kakaóvaj keménységével. A nagyobb jódszámú zsír lágyabbnak, a kisebb jódszámú keményebbnek bizonyult.

Pérez–Martinez és munkacsoportja (2007) által publikált eredményei szerint szoros összefüggés van a kakaóvaj, illetve a kakaóvaj–olaj keverékek kristályosodási hőmérséklete és hűtési sebessége, valamint állománybeli tulajdonságai, különösen a G' (storage modulus), és a folyáshatár.

2.3.2. Pálma középfrakció

Általános jellemzés

A pálmazsír (PMF) úgynevezett középfrakciója a pálma zsiradékának frakcionálása során létrehozott termék. Jellemzően közepes olvadási tulajdonságú, és általános élelmiszeripari felhasználás jellemzi. A pálma középfrakció (PMF) lényegében gyűjtőfogalom, összetételében és tulajdonságaiban is széles határok között mozgó zsiradékot jelöl.

Zsírsvösszetétel, triglicerid szerkezet

Alsobaai et al. (2013) a PMF hidrogénezési kísérletei során mérték a PMF zsírsvösszetételét. A palmitinsav mellett tipikusnak az olajsavat (39,4 %) a sztearinsavat (4,6 %) és a linolsavat (9,6 %) nevezték meg amellet, hogy a zsír jódszámát 53–nak mérték.

Mohamed, I. (2013) átészterezési kísérletei közben a PMF triglicerid összetételét mérte. Megállapította, hogy a domináns TAG a POP (55,58 %), a POO (29,78 %) és a POS (10,40 %). A zsírsvösszetételre vonatkozóan megállapította, hogy 58 % telített, 34 % monotelítetlen és 8 % politelítetlen zsírsv jellemző.

Sonwai és munkatársai (2012) kutatásuk során a PMF zsírsvösszetételét az alábbiak szerint mérték: palmitinsav (51,6 %), olajsav (35,6 %), linolsav (6,6 %) és sztearinsav (4,2 %). A trigliceridek között a PLP (22,3 %), a POL (19,0 %), a POP (17,8 %) és a POO (13,4 %) volt jellemző.

Szilárdulás, kristályosodás

Jahurul és munkatársai (2014) pálma középfrakció elemzése során a kristályosodást DSC műszerrel követték nyomon. Azt tapasztalták, hogy egy jellegzetes nagy exoterm csúcs mellett egy kisebb, magasabb hőmérsékleten jelentkező csúcs is jellemzi. A csúcs 17°C–nál érte el maximumát és a felszabaduló hőt 65,61 J/g–nak mérték.

A páлмаfrakciók összetétele és a kristályosodás jellemzőinek összefüggését vizsgálva Zhang, X. és munkatársai (2014) kimutatták, hogy a zsiradékok hosszabb idejű tárolása közben a $\beta' \rightarrow \beta$ átalakulás megy végbe és pedig a hőmérséklet növelésével növekvő ütemben.

Normah et al (2013) a pálmazsír szilárdulását elemezték. Megállapították, hogy az izoterm kristályosodás eredményeként tipikusan β' –kristályok jönnek létre, habár a kristályok mérete a hűtés hőmérsékletével együtt növekszik.

Olvadási tulajdonságok

Mohamed, I. (2013) már idézett munkájában a PMF csúszáspontját 31–33,5°C–nak adta meg. Az NMR–rel mért olvadási profil jellemző adatai: 20°C–on 42 %, 30°C–on 6–9 %, 35°C–on 1–3,5 % és 40°C–on legfeljebb 1,5 %.

Sonwai és munkatársai (2012) korábban idézett vizsgálatukban a csúszáspont 39,8°C–nak adódott. Az olvadási profil egy elnyújtott SFC görbével jellemezhető. 20°C–on közel 50 %, 35°C–on mintegy 10 % volt a szilárdzsír érték. A DSC–vel mért olvadási termogramon két endoterm csúcs adódott, közöttük a karakterisztikus csúcs 25°C–nál jelentkezett.

Állomány

Liu és munkatársai (2010) különböző pálmafrakciók tulajdonságait elemezve megállapították, hogy ha a zsiradék POP és PLP trigliceridekben gazdag, még viszonylag nagy SFC érték mellett is gyenge mikroszerkezetet mutat, azaz lágyabbnak bizonyul. Ennek oka az, hogy az ilyen összetételű zsír hajlamos a kevés, nagyméretű asszociátum létrehozására, aminek eredménye az ezek közötti gyenge kölcsönhatás.

De Graef és társai (2007) összehasonlították a transzszsírsavat is tartalmazó és a transzszsírmentes pálmazsírok kristályosodását és állományát. Ez utóbbit penetrometriás módszerrel elemezték. Megállapították, hogy a transzszsírmentes minta gyorsabban kristályosodik és keményebb állományú, mint a transzszsírmentes minta. A két jelenség között oksági kapcsolatot tételeztek fel.

2.3.3. Kókuszszír

Általános jellemzés

A kókuszszír a kókuszpálma (*Cocos nucifera*) beszáradt gyümölcshúsából, a koprából nyert zsiradék. A kókuszpálma fő termelői a Fülöp-szigetek, Indonézia és India, valamint Óceánia számos kis szigetállama. A kókuszszír jódszáma 5–13 között van, elszappanosítási száma 248–265, olvadáspontja 23–26°C. A minorvegyületek között a szterinek 470–1140 mg/kg, a tokoferolok kb.42 mg/kg, a tokotrienolok kb. 44 mg/kg mennyiségben fordulnak elő (Firestone,1999). Az általános kémiai jellemzők Swern (1979) szerint: a jódszám 7,5–10, az elszappanosítási szám 250–264, Polenske szám 15–18.

Különösen a viszonylag magas elszappanosítási számnak van élelmiszeripari jelentősége, ez jelzi a kókuszszír erős szappanosodási hajlamát, amely a kellemetlen érzékszervi tulajdonságok kialakulásának tényezője. Hasonlóan jellemző a viszonylag kicsi jódszám, ami a nagyfokú telítettségre utal.

Zsírsvösszetétel, triglicerid szerkezet

Swern (1979) szakkönyvében több szakirodalmi forrásból közölt eredményeket a kókuszszír összetételéről. Az összes zsírsv 86,4–93,2 % telített zsírsv, és a maradék nagyobbik része monotelítetlen (olajsav és palmitolajsav) és 1,3–2,6 %-ban linolsav. A telített zsírsvak nagy része laurinsav (44–52 %), mirisztinsav (13–19 %), palmitinsav (8–11 %), kaprilsav (6–10 %), kaprinsav (5–9 %) és sztearinsav (1–3 %). A trigliceridek zöme –pozicionális különbségektől eltekintve- trilaurin (LaLaLa) kaprodilaurin (CyLaLa), kaprolauomirisztin (CyLaM), dilauomirisztin (LaLaM), lauomirisztopalmitin LaMP) és kaprolauroolein (CyLaO).

Újabb vizsgálatok (Lisa et al. 2008) szerint a kókuszszír zsírsvösszetételében a laurinsav 42 %, a mirisztinsav 14 %, kaprilsav 15,6 %, olajsav 11 %, palmitinsav 7 % arányban fordul elő. A trigliceridek: MLaCy (15 %), LaLaCy (13 %), PLaCy (8 %), LaOCy (6 %), SLaCy (5 %) és MMCy (5 %)

Firestone (1999) kézikönyve szerint a kókuszszír zsírsvösszetételében a jelentősek a laurinsav (45,1–50,3 %), mirisztinsav (16,8–20,6 %), palmitinsav (7,7–10,2 %), olajsav (5,4–9,9 %), kaprilsav (5,5–7,8 %) és a kaprinsav (4,6–9,4 %).

Nusantoro és munkatársai (2013) a kókuszszír triglicerid szerkezetét HPLC technikával elemezték. Megállapították, hogy az összes triglicerid több, mint 90 %-a a testhőmérsékleten olvadó tritelített vegyület : LaLaLa: 25,18 %, CyLaLa: 22,41 %, MLaLa: 17,44 %, CyCyLa: 17,2 %, MMLa: 8,98 %.

Marina et al. (2009) malajziai és indonéz eredetű kókuszszír mintákat elemezték. A zsírsvösszetétel megfelelt az általánosan ismert arányoknak. Laurinsav 42,47 %, mirisztinsav 18,26 %, palmitinsav 9,33 %, kaprinsav 8,24 % kaprilsav 6,53 %, olajsav 5,25 %. A triglicerid szerkezet vizsgálataik szerint az alábbi volt: LaLaLa 21,95 %, CyLaLa 17,33 %, MLaLa 17,18 %, CyCyLa 13,15 %, MMLa 10,19 %.

Szilárdulás, kristályosodás

Tan, C.P. és Che Man, Y.B. (2002) laurinsavtartalmú zsírok és pálmazsír termikus vizsgálata során a kókuszszír kristályosodásának kalorimetriás (DSC) mérését végezték. Különböző hűtési sebesség mellett a szilárdulásra jellemző exoterm csúcs módosuláson ment át. Lassú, 1°C/perc sebesség mellett egy csúcs jellemezte a kristályosodást, a sebesség növelésével egy másik csúcs fokozatos kialakulása volt detektálható. A fázisváltás hőmérséklete a hűtés sebességének növelésével összhangban csökkent.

Chaleepa, K és munkatársai (2010) a laurinsavtartalmú zsírok kristályosodást vizsgálták. Méréseik szerint a kókuszszír kristályosodása DSC technikával mérve egy karakterisztikus csúccsal jellemezhető, amelynek maximuma 25°C-nál jelentkezik. A szilárdulást izoterm módon is elemezték, 14°C-on. Megállapították, hogy a kókuszszír dermedése egy néhány percre tartó nukleációs szakasz után viszonylag gyorsan megy végbe, és a 7.–8. perc környékén már az egyensúlyi szilárdzsír értéket veszi fel. Eredményeikre a Gompertz modellt illesztették és szoros korrelációt igazoltak.

Jayadas és Nair (2006) vizsgálataikba a kókuszszír dermedését DSC technikával, 10°C/perc sebességgel. A szilárdulást egy jellegzetes exoterm csúcs jelezte. 25°C hőmérsékletnél.

Olvadási tulajdonságok

Tan, C.P. és Che Man, Y.B. (2002) vizsgálataik során a kókuszszír olvadását DSC technikával elemezték. Megállapították, hogy kis fűtési sebesség (1°C/perc) mellett egy karakterisztikus endoterm csúcs jelentkezik a termogramon 22–25°C körüli hőmérséklet intervallumban. A fűtési sebességet növelve a csúcs nagyobb lett és összetettebbé is vált, 10°C-nál egy kisebb, 0°C-nál egy egészen kisméretű további csúcs vált megfigyelhetővé.

Chaleepa már idézett munkájában (2010) a kókuszszír olvási tulajdonságaira vonatkozóan megállapították, hogy 2°C/perc fűtési program esetén a DSC termogramon egy jellegzetes exoterm csúcs volt megfigyelhető, amelynek maximuma 25°C-nál volt. A csúcs egy vállrészrel rendelkezett, ami az olvadó kristálycsoport összetettségére utalt.

Állomány

Tipvarakarnkoon és munkatársai (2008) különböző kókuszfajták zsiradékát elemezték. Megállapították, hogy fajtától függetlenül viszonylag széles hőmérsékleti határok között newtoni

folyadék-tulajdonságok jellemzik a kókuszszírt. Mindemellett a 30°C alatti hőmérsékleten viszkoelasztikus közegként viselkedik. A viszkoelasztikus szilárd és a viszkoelasztikus folyadék jelleg viszonylag alacsony hőmérsékleten alakult egymásba. A kókuszszír teljesen felolvadt állapotban azonos G' és G'' modulus értékeket mutatott jelezve, hogy a felolvadt zsír rendelkezik elasztikus tulajdonsággal is.

2.4. Állati eredetű és növényi eredetű zsírok blendjeire vonatkozó kutatási eredmények

2.4.1. A sertészsír blendjei

Silva, R. C. et al. (2009) és munkatársai a sertészsír és a szójaolaj keverékeinek átészterezési kísérletei során megállapították, hogy a szójaolaj határozott lágyító hatású volt a keverékekre. A szilárdzsír értékek az olaj növekvő mennyiségének megfelelően csökkentek, de az olvadás profilját (az SFC görbék lefutásának jellegét) nem módosították. Penetrometriás mérés alapján számították a folyáshatárt és azt tapasztalták, hogy a szójaolaj már 20 %-ban is jelentős csökkenést okozott, ami a növekvő hőmérséklettel erőteljesebbé vált.

Marikkar et al. (2002a) már idézett kísérleteikben azt vizsgálták, hogy kimutatható-e a sertészsír jelenléte pálmazsírban, ha viszonylag kevés, maximum 20 % sertészsír van a rendszerben. Megállapították, hogy DSC technikával kapott eredmények egyértelműen utalnak idegen zsír (esetükben sertészsír) jelenlétére. A kristályosodás során mutatkozó jellemző exoterm csúcs hőmérséklete a sertészsír részarányának megfelelően növekedett a negatív hőmérsékleti tartományban és enyhén csökkent a pozitív hőmérsékleti tartományban.

Marangoni és Rousseau (1998) a sertészsír és a repceolaj keverékeit vizsgálták. Megállapították, hogy az olvadás mechanizmusa változatlan marad, de az egyedi SFC értékek rendre csökkennek a keverékekben. Megállapították azt is, hogy a sertészsír és a pálmaolaj, valamint a sertészsír és a repceolaj korlátlanul keverhetők.

2.4.2. A tejszír blendjei

Metin és Hartel (1998) a tejszír (AMF) és a kakaóvaj keverékeinek kristályosodását tanulmányozták. A keverési arányok 5 % AMF: 95 % kakaóvaj és 10 % AMF: 90 % kakaóvaj voltak. Az izoterm kristályosodást NMR-rel mérték és az eredményekre az Avrami modellt illesztették. A jó korreláció mellett kiderült, hogy az Avrami kitevő (n) AMF-re 3, a kakaóvajra

4,1. Az 5 %, illetve 10 % AMF-t tartalmazó mintáknál ennek értéke 4,3 és 4,2, statisztikusan azonos a tiszta kakaóvajjal. Arra következtettek, hogy a kakaóvaj térbeli kristálynövekedési és sporadikus göcképződési jellegét az ilyen arányban adott AMF nem módosítja.

Ali és Dimick már hivatkozott munkájuk részeként az AMF és a kakaóvaj keverékeinek olvadását és kristályosodását elemezték (a keverési arányok rendre 1:3, 1:1 és 3:1 voltak). Megállapították, hogy az oladási entalpia a kakaóvaj részarányának növelésével nő, de nem lineárisan. Az 1:1 arányú keverék entalpiája közelebb volt az AMF-ben dúsabb keverékhez. Hasonló arányú keverékeket készítettek AMF és pálmamag-sztearin (PKS) felhasználásával. Ebben a kompozícióban a laurikus zsír volt a lágyító hatású és az 1:1 arányú keverék entalpiája itt is a több lágy zsírt tartalmazó mintához volt közelebb.

Rousseau, D. et al. (1996) a tejszír átészterezési kísérletei közepette mérték a keménység változását repceolajjal történt keverés következtébe. Megállapították, hogy az olajjal való keverés erős, nem lineáris csökkenést eredményezett a penetrometriás módszerrel megállapított keménység-index értékében.

Nor Aini (2001) AMF és pálmaolaj blendjeit elemezte és megállapította, hogy a keverékben növekvő mennyiségben jelen levő AMF határozott lágyító szerepet tölt be, amit a folyáshatár mérésével bizonyított. Ugyancsak a lágyító hatásra utalt az, hogy növekvő AMF részarány mellett a szilárdzsír értékek kisebbek lettek a pálmazsírhoz képest. Röntgendiffrakciós módszerrel kimutatta, hogy a keverékekben erőteljes a β' polimorf módosulat kialakulása mind a gyártást követően, mind a különböző hőmérsékletű temperálást követő tárolás során. Az magasabb hőmérsékletű (30°C) temperálásnál a β kristályok is jelen vannak a rendszerben.

Sabariah és munkatársai (1998) AMF és kakaóvaj és laurikus CBS zsír binér és terner rendszereit elemezték. A vizsgálatok során megállapították, hogy az 50 %-50 % arányú AMF-kakaóvaj blendben a β kristályforma dominál a β' mellett. A 75 % AMF 25 % kakaóvaj összetételű keverék azonban β' -ben gazdag, csekély mértékű β kristály jelenlétében. A röntgendiffrakciós vizsgálatok alapján arra is következtettek, hogy 30°C, vagy annál nagyobb hőmérsékleten az AMF hajlamos eutektikum képzésére kakaóvajjal. A keverhetőséget ilyen magas hőmérsékleten 30 % AMF-70 % kakaóvaj összetételre becsülték.

Shen et al. (2001) a vízmentes tejszír és a hidrogénezett kókuszszsír és a gyapotmagolaj keverékeit elemezték. A laurikus zsírral való keverék szilárdzsír tartalma a tiszta zsírok arányának megfelelően alakult 15°C-nál kisebb hőmérsékleten. Az ennél magasabb hőmérsékleten a keverékek szilárdzsír értékei a tejszírhoz voltak közelebb. Megállapították azt is, hogy a hidrogénezés következtében az AMF-laurikus zsír blend nem mutat eutektikus

jelenséget. A szilárdulási folyamatot DSC–vel nyomon követve megállapították, hogy a tejszírra jellemző több csúcsú termogram a legfeljebb 50 %-os keverékekben megmarad, majd a termogram alakja a kókuszszíréhez vált hasonlóvá.

Kaufmann és munkatársai (2012) repceolajjal keverték az AMF–t és megállapították, hogy az olaj erőteljes lágyító hatása a keverési aránynál erőteljesebben érvényesül.

2.4.3. A libazsír blendjei

A kutatások ez ideig nem foglalkoztak a libazsír blendekben való felhasználásáról illetve ezek termikus tulajdonságairól. A rendelkezésre álló publikációk az olajokkal való keverés hatására vonatkoztak.

Marikkar et al.(2002) a baromfiszír jelenlétét kívánták detektálni repceolajban DSC módszerrel. Megállapították, hogy a legfeljebb 20 %-ban adagolt baromfiszír a repceolaj hűtési és fűtési termogramjait nem módosították alapvetően. Ez arra utal, hogy a baromfiszír termikus tulajdonságai erőteljesen hasonlítanak a folyékony olajok termikus tulajdonságaira.

Kowalska és munkatársai (2013) a libazsír és a repceolaj keverékeinek tulajdonságait elemezték. A kísérletek célja az oxidációs stabilitás detektálása volt, de eredményeikből a libazsír–repceolaj blendek olajként való felhasználhatóságára következtek. Ez a libazsír lágy szerkezetéből adódott, amit a hozzáadott olaj csak fokozott. Külön felhívják a figyelmet a libazsír sajátos érzékszervi jellemzőire, amely a felhasználhatóságot még a keverékekben is meghatározza.

2.4.4. A kakaóvaj blendjei

Viszonylag kevés adat áll rendelkezésre a kakaóvajnak más zsiradékkal való keverésére vonatkozóan, mert a kakaóvaj sajátos szerkezeti tulajdonságai alapvetően eltérnek a zsiradékokétól általában. Leginkább a tejszírral való keverést tanulmányozták, mert az édesipari termékek széles skáláján fordul elő a kétfajta zsír valamilyen arányú keveredése. A tejszokoládé, tejszokoládé alapú desszertek és más ilyen termékek gyakorlati szempontból is fontos típusai a kakaóvaj és tejszír keverékeknek.

Metin és Hartel (1996) egy korábbi kutatása azt bizonyította, hogy az AMF részaránya a kakaóvajjal alkotott keverékben gátolja a kakaóvaj kristályosodását, ami részben a kristályosodás indukciós idejében részben a kakaóvaj szilárd kristályos frakciójának mennyiségében követhető nyomon.

Rejah munkájában (2002) összefoglaló értékelést adott a kakaóvaj és a tejszír keverékeinek szilárdulásáról. Megállapította, hogy a tejszírban levő három frakció közül a magas olvadáspontú a keverékben az ún. vajszurkülést gátolja, a közepes olvadáspontú frakció eutektikus hatással van a kakaóvajra és az alacsony olvadáspontú a kakaóvaj olvadáspontját csökkenti. A szilárdulási folyamatot a tejszír gátolja, mert csökkenti a keverékben levő kristályosodott kakaóvaj mennyiségét.

Pérez–Martinez (2007) vizsgálatai a kakaóvaj és egyes növényolajok (repceolaj, szójaolaj) keverékeinek elemzésére irányultak. Eredményeik szerint a kis túlhűtés kevert β' és β kristályok képződését eredményezte. A β' kristályok kicsik, a β kristályok nagyméretűek voltak. Az erős túlhűtés a β' kristályok túlsúlyát eredményezte. Az 1°C/perc sebességű, nem izoterm kristályosítás a minták Avrami kitevőjét 3,34-ről 4,16-ra növelte a hűtési véghőmérséklet emelése (10°C-ról 13,5°C-ra) következtében, a 30 % növényolajat tartalmazó kakaóvaj blendnél.

2.4.5. *A pálmazsír blendjei*

Sanwai és munkatársai (2012) pálma–középfraakció és mango zsír keverékei közül szelektálták a kakaóvaj ekvivalens összetételt. Megállapították, hogy a két zsír korlátlan keverhetőségének alapja a hasonló zsírsavösszetételnek köszönhető. Megállapították, hogy viszonylag kevés a szimmetrikus trigliceridek részaránya a keverékekben, ennek ellenére mégis lehetséges a kakaóvajhoz hasonló állománybeli tulajdonságokat létrehozni pusztán keveréssel.

Vereecken és munkatársai (2010) pálmafrakciók keverékeit vizsgálták és a triglicerid-típusok kristályosodásra gyakorolt hatását elemezték. Megállapították, hogy a kristályosodási sebességet a PPP trigliceridek erősebben indukálják, mint az SSS típusok és a csak szimmetrikus trigliceridekből álló rendszer kristályosodása egyenletes és gyors. A szimmetrikus és aszimmetrikus trigliceridek azonban gyengítik egymás kristályosodását. Míg a POP trigliceridek olvadáspontja 36,6°C és a PPO-é 34,2°C, addig ezek 1:1 arányú keverékéé 31,2°C. Ennek háttérében az áll, hogy a szimmetrikus és a nem szimmetrikus trigliceridek eltérő kristályformába szilárdulnak és egy keverékben egymás kristályosodást kölcsönösen gátolják.

2.4.6. *A kókuszszír blendjei*

Zárubová és munkatársai (2010) a kókuszszírnak hosszú (16–18) szénláncú zsírokkal történt keverésével nyert blendek tulajdonságait vizsgálták. Megállapították, hogy a különböző arányú (kókuszszír: pálmazsír) keverékek β' formában kristályosodtak és szilárdzsír-tartalom hőmérséklet szerinti változása is egymáshoz hasonló jelleget mutatott. Megállapították azt is, hogy a hasonló SFC profilok ellenére a penetrometriával mért keménység értékek között szignifikáns különbségek vannak.

3. CÉLKITŰZÉS

Munkám során három növényi és három állati eredetű modell zsírt választottam, amelyek erősen eltérő tulajdonságokkal rendelkeznek. Vizsgálataim során arra kerestem a választ, hogy az állati eredetű zsiradékokat a növényi eredetűvel különböző arányban összekeverve az egyes tulajdonságok hogyan hatnak egymásra, ha az egyszerű keverésen kívül semmilyen előzetes, vagy utólagos temperálásra nem kerül sor. A technológiai felhasználhatóságra pedig a zsírkeverék (blend) legfontosabb fizikai jellemzőinek elemzése alapján kívántam következtetni.

A zsírok által reprezentált tulajdonságok kölcsönhatásának megállapítása tehát egyszerű keverés mellett (kémiai reakció nélkül) ment végbe.

Fontosnak tartom hangsúlyozni, hogy célzottan a növényi eredetű zsírok hatását kívántam elemezni. Éppen ezért a bináris rendszert nem általánosságban, hanem az állati eredetű zsír tulajdonságai szempontjából vizsgáltam. Következésképpen a mérések előtt nem törekedtem a minták stabilizálására, hiszen éppen a hatás detektálása volt a cél.

Célkitűzéseimet az alábbi pontokba szedve konkretizáltam.

1. Annak megállapítása, hogy a növényi és állati zsírpárok keverhetősége az eutektikus jelenség megfigyelése alapján kimutatható-e
2. Annak megállapítása, hogy a növényi és állati zsírpárok tulajdonságai hogyan befolyásolják az olvadást. Extenzív vagy intenzív jellemzőnek bizonyulnak, vagy más módon lépnek kölcsönhatásba.
3. Annak megállapítása, hogy hogyan alakul a szilárdulási–kristályosodási folyamat. A blendet alkotó zsiradékok külön kristályosodnak vagy közös kristályformába rendeződnek.
4. Annak megállapítása, hogy módosul-e a keverés révén a zsiradékok állománykaraktere, ezen belül a penetrometriáson mérhető keménység, és az oszcillációs módszerrel mérhető tárolási (storage) modulus, és a rotációs üzemmódban mért folyáshatár.

Fenti mérési eredmények figyelembe vétele alapján annak megállapítása, hogy a zsírok keverhetőségére technológiai szempontból milyen gyártási kritériumok, illetve felhasználási területek fogalmazhatóak meg.

4. ANYAGOK ÉS MÓDSZEREK

4.1. Anyagok

Munkám során mind kereskedelmi forgalomban megvásárolható illetve iparból közvetlenül beszerzett anyagokkal dolgoztam, annak érdekében, hogy az eredmények gyakorlati felhasználhatóságát ezzel is segítsem.

- **sertészsír:** METRO nagykereskedelmi áruház saját márkás termék (Aro)
- **tejsír:** Bonbonetti Magyarország Kft. által felajánlott vízmentes tejsír (AMF: Anhydrous Milk Fat)
- **baromfiszír:** METRO nagykereskedelmi áruház, gyártó: Valdor libaszír
- **kakaóvaj:** Bonbonetti Magyarország Kft. által felajánlott zsír (Cocoa butter: CB)
- **pálmazsír:** Puratos cég által felajánlott pálma közép frakció (PMF)
- **kókuszszsír:** forgalmazó által felajánlott 100 % Barco kókuszolaj, Forgalmazó: Mayer's Kft.

A minták elkészítésénél –a Célkitűzésben leírtakkal összhangban– azt az elvet követtem, hogy minél jobban megközelítsem azokat a körülményeket, amelyek az élelmiszertechnológiában előfordulhatnak. A reális élelmiszer-rendszerekben a különböző zsírok kontaktusa többnyire előzetes temperálás nélkül, egyszerű keverés eredményeként jön létre. Éppen ezért a mintaelőkészítésben az ún. „statikus kristályosodásnak kitett módszert” követtem, amit többek között pld. Marangoni, A,G és McGauley,S (2002), valamint David Perez–Martinez és munkatársai (2007) publikáltak. Ez a módszer annak tanulmányozását teszi lehetővé, hogy adott hőmérsékletre hűtve a zsírkeverék spontán szilárdulása milyen interakció következtében megy végbe. Ezek alapján a mintákat a zsíradékok felolvasztása után készítettem el. A minták felolvasztása 100°C-on történt, 30 perces hőntartással, hogy a teljes kristálymemóriát töröljem. Majd század gramm pontosságú mérleg segítségével elkészítettem a 25–75 m/m % az 50–50 m/m % és a 75–25 m/m %-os zsírkeverékeket. Az állati eredetű zsírokat csak növényi eredetűekkel kevertem. A keverékek nevében mindig elől szerepel a keverési arány, majd a keverési aránynak megfelelően az állati majd a növényi eredetű zsír nevének rövidítése. Például 25–75 liba–kakaó: a 25 % libaszír és a 75 % kakaóvaj tartalmú mintát jelöli, míg a 75–25 tej–kókusz: a 75 % tejsír, 25 % kókuszszsír tartalmú mintát jelenti.

A mintákat az elkészítés után NMR csövekbe és 250 cm³-es főzőpoharakba töltve tároltam hűtőszekrényben a mérések elvégzéséig, de legalább három napig. Ezzel egyrészt a minták spontán stabilizálódást is lehetővé tettem, másrészt az ipari körülmények közötti hűtőtárolást szimuláltam.

4.2. Módszerek

4.2.1. Zsírsavösszetétel meghatározás

A tiszta zsiradékok zsírsavösszetételét az ISO 5508:1990 és ISO 5509:1990 (E) módszerek alapján határoztam meg metil-észterből gázkromatográfiásan.

A minta előkészítés a bemért minta hexánban való feloldásával kezdődött, majd dimetil-karbonátot és nátrium-metilát/MeOH oldatot (6g Na-metilát 150 ml metanolban oldva) adtam hozzá. Ezt 60 másodpercig rázattam, majd 5 percet pihentettem és felöntöttem csapvízzel. A mintákat ezután szűrőpapíron és vízmentes Na₂SO₄-on átszűrtem. A mintákat ezután a HP 5890 GC System típusú készülékbe helyeztem és a zsírsavakat a retenciós idejük alapján azonosítottam.

A méréshez használt kolonna SGE BPX 70 típusú volt. A hőmérsékletprogram 150°C-210°C-ig (1,3°C/perc) felfűtött, majd 5 percig tartotta a mintát 210°C-on. A vivőgáz áramlása 0,6 ml/perc, a mintabeadás 14 psi (0,965 bar) nyomáson történt.

4.2.2. Szilárd zsírtartalom meghatározása NMR készülékkel

Az olvadási valamint a szilárdulási tulajdonságok elemzésére a különböző arányú keverékeket magmágneses rezonancia spektroszkópiával (NMR-rel) vizsgáltam. Ez a roncsolásmentes vizsgálati módszer gyors, pontos és a zsírok és olajok olvadási és szilárdulási profiljának felvételére alkalmas.



9. ábra: NMR műszer– Bruker Minispec 120pNMR típusú

Az NMR csövekbe elkészített mintákat hűtőszekrényben tároltam, majd a 9. ábrán látható műszer segítségével a mintákon olvadási és kristályosodási profil elemzést végeztem úgy, hogy az AOCS módszert (Cd 16b–93) követtem. Az olvadási profil felvételekor a szilárdzsír-tartalmakat a hőmérséklet függvényében ábrázoltam a kristályosodási profil felvételekor pedig az idő függvényében vettem fel az SFC értékek változását. Az olvadási profilnál a mérési hőmérsékletek a következők voltak: 5°C, 10°C, 15°C, 20°C, 25°C, 30°C, 35°C, 40°C, 45°C valamint 50°C. Három párhuzamos mérést végeztem és az átlagértékeket vettem figyelembe.

A kristályosodási profil mérése Campos és társai 2010-ben kiadott cikke alapján történt, miszerint a kristályosodási profil elemzéséhez a hűtőszekrényben tárolt már NMR csövekbe kitöltött mintákat felmelegítettem 80°C-ra, hűn tartottam 15 percig, hogy a hűtőszekrényben kialakult teljes kristálymemóriát töröljem és a zsír teljesen olvadt állapotba kerüljön. Majd 10°C-os termosztátba tettem és 5 percenként 90 percen keresztül mértem. Szintén 3 párhuzamos mérést végeztem és az átlag értékekkel dolgoztam tovább.

4.2.3. Csúsászpont meghatározás

MSZ EN ISO 6321:2002 angol nyelvű szabvány alapján (Állati és növényi zsírok és olajok. A zsíradékok olvadáspontjának meghatározása nyitott kapilláriscsövekben (csúsászpont)) határoztam meg.

A felolvasztott mintákat 80 mm hosszú, 1,4–1,5 mm külső átmérőjű (1,0–1,2 mm belső átmérőjű) kapillaris csövekbe töltöttem, majd ezeket hűtőszekrényben tároltam a mérés elvégzéséig.

250 cm³-es főzőpohárba 150 cm³, 5°C–8°C-os vizet töltöttem. Ebbe a vízfürdőbe helyeztem a kapilláris csövet és egy hőmérőt, majd mindezt 1°C/perccel melegítettem. Amikor a zsír minta a kapilláris csőben megmozdult, leolvastam a hőmérőről a hőmérsékletet °C-ban, melyet a továbbiakban a módszerleírásnak megfelelően csúszáspontnak nevezek.

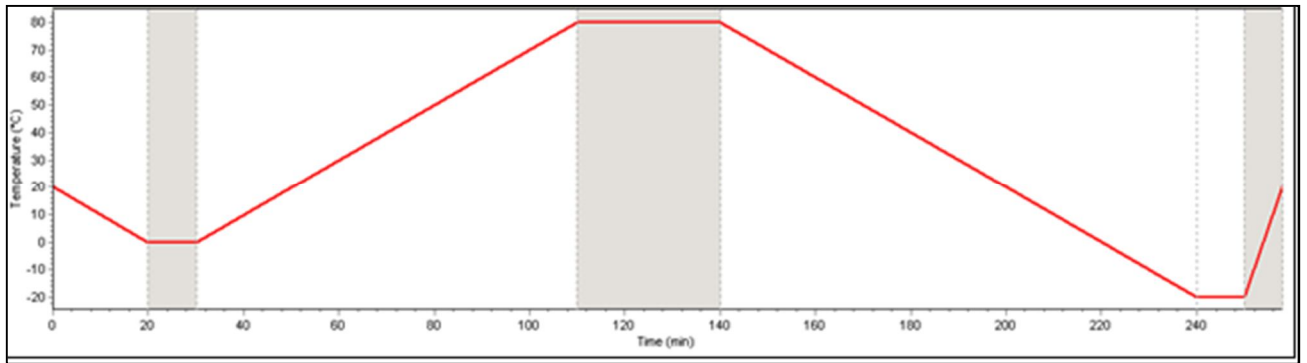
4.2.4. Kalorimetriás vizsgálat differenciális pásztázó módszerrel

A kalorimetriás vizsgálatokat a 10. ábrán látható Setaram DSC mikorkaloriméterrel végeztem. A Differential Scanning Calorimeter (DSC) hőáram regisztrálására alkalmas, roncsolásmentes, gyors mérést tesz lehetővé. A minta és a referenciaanyag egy térben azonos hőmérséklet program szerint és egyszerre kerülnek felfűtésre illetve lehűtésre. Az ehhez szükséges teljesítményt a berendezés közvetlenül méri.



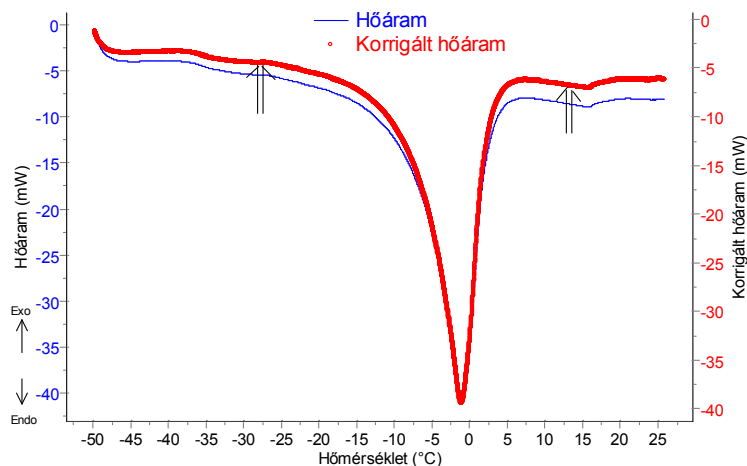
10. ábra: Setaram DSC evo 131 típusú kaloriméter

A mérés során mintánként 20–25 mg zsírkeveréket mértem be 100 µl-es alumínium mintatartóba. Referenciaként üres mintatartót használtam. A mérést egy előre megírt program alapján végeztem, melyet a 11. ábra mutat be: a műszer szobahőmérsékletről 0°C-ra hűtötte a mintát 1°C/perc sebességgel, majd 10 percig 0°C-on tartotta, ezután következett a felfűtési szakasz, amely során a műszer 0°C-ról +80°C-ra melegítette a mintákat 1°C/perc felfűtési sebességgel. Ezen a hőmérsékleten tartotta 30 percig, majd a lehűtési szakasz következett, mi szerint 1°C/perc sebességgel hűtötte a mintákat egészen –20°C-ig, és ott tartotta 10 percig. Végül labor hőmérsékletre való visszamelegítés következett, hogy a minta könnyen eltávolítható legyen.



11. ábra: DSC felfűtési illetve lehűtési program

A mérés során a minta hőmérsékletét és a hőáramot rögzítettem. A kiértékelést a felfűtési és a lehűtési szakasz hőmérséklet függvényében mért hőáram görbéken végeztem zsírpáronként csoportosítva. Az alapvonal (blank) felvételét ugyanezzel a mérési programmal végeztem két üres mintatartó felhasználásával, majd ezt a görbét kivontam a minták DSC görbéiből (12. ábra), ezzel csökkentve a mérés közbeni „zajokat”.



12. ábra: Hőáram görbe korrigálása

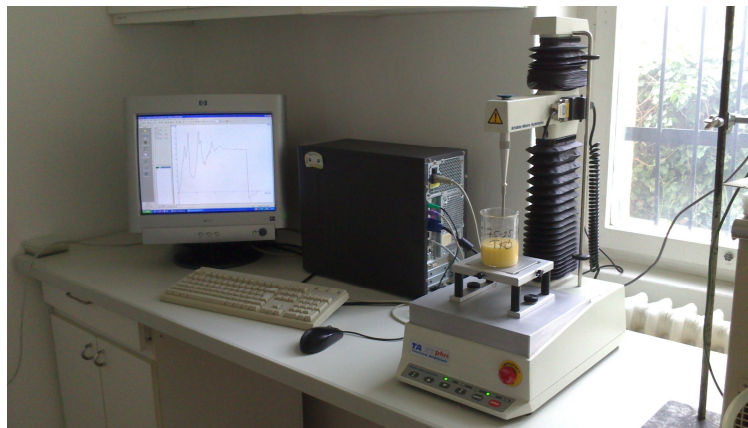
A kiértékelést a Callisto Processing 1.076 programmal végeztem el a következők szerint: Linear típusú alapvonal görbére való illesztése után meghatároztam a görbe alatti területet, mely a minta felolvadásához/beszilárdulásához szükséges hőmennyiség J/g-ban. Az olvadási tartomány meghatározását a program automatikusan elvégzi. A DSC-görbék kiértékelésekor az endo- és exoterm csúcshőmérsékletek, valamint a csúcsok alakja az anyag azonosítására, a görbe

alatti terület nagysága pedig mennyiségi értékelésre alkalmas, melyből átalakulási hő számítható. A DSC módszer jól alkalmazható keverékek vizsgálatára, mert a komponensekre vonatkozó olvadási csúcsok, kristályosodási és üvegesedési átmenetek elkülönülten jelentkeznek a görbéken. Az olvadáshőből következtetni lehet a kristályosság mértékére is.

4.2.5. Állománymérés

Szerkezetvizsgálat

A 13. ábrán látható a méréseim során használt Stable Micro Systems TA. XT Plus (SMS) szerkezetvizsgáló készülék.



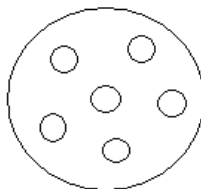
13. ábra: SMS szerkezetvizsgáló, típusa: TA. XT Plus

A terhelőoszlopon a felhasználó által kiválasztott állandó sebességgel un. keresztfej mozog felfelé ill. lefelé. A keresztfejben az erő mérésére alkalmas mérőcella található, ez szabja meg a mérhető maximális erőt. A keresztfejhez különböző nyomófejek, cellák illeszthetők, amelyekkel nyomó, szűrő, vágó, nyíró igénybevétel lehet modellezni. A feltét kiválasztása a vizsgálati anyagtól és a vizsgálat céljától függ. A vizsgálandó anyagot a feltét alá, az un. alaplapra kell helyezni. A keresztfej lefelé mozdulásakor a feltét eléri a minta felületét és elkezd az azt deformálni. A vizsgálati anyag a mikro- és makro-szerkezetének megfelelően bizonyos erővel ennek ellenáll, amit az erőmérőcellával mérni lehet. A készülék szoftverének segítségével a keresztfej elmozdulása és a roncsolással szemben ébredő erő a számítógép monitorán nyomon követhető és a mérési adatok rögzíthetők.

A reprodukálhatóság miatt szükség van a minta előkészítésére, ami általában azt jelenti, hogy egyforma, szabályos alakúra vágjuk a mintát. Jelen esetben egyforma 250 cm^3 -es főzőpoharakba töltöttem azonos mennyiségű (150 cm^3) mintát. A 14. ábrán egy főzőpohár látható felülnézetből, melyen a mérési pontokat jelöltem egy adott mintán belül. A mintákat 10°C -os hűtőszekrényben tároltam a mérés elvégzéséig.

A beállított mérési paraméterek pedig a következők voltak:

- penetrációs fej: 5 mm-es hengeres
- mérési sebesség: 2 mm/s
- behatolási mélység: 15 mm
- minta hőmérséklete: 10°C



14. ábra: SMS által mért mérési pontok helyzetének megjelölése

A penetrometriás méréssel közvetlenül mérhetők az F1 (a felületet átszakításához szükséges erő) F_{\max} (a behatoláskor mért maximális erő) és W (behatoláskor végzett munka) illetve ezek analógjai a próbatest kihúzásakor. Mivel valamennyi mért jellemző hasonló tendencia szerint változott, ezért közülük egyet, csak az F1 értékeket használtam az állomány leírására. A szakirodalommal összhangban az F1 értéket keménységnek (hardness) neveztem.

Reológiai mérések

A minták reológiai paramétereinek meghatározására Anton Paar Physica MCR 301 típusú készüléket használtam, mellyel oszcillációs illetve rotációs üzemmódban is vizsgáltam a mintákat.

A mérőcella típusa: H-PTD200, az alkalmazott kúp típusa: CP25-1 továbbá kúp-lap mérési elrendezéssel dolgoztam.

A mérések során a következő paraméterek kerültek beállításra, mérési távolság: 49 μ m, hőmérséklet: 50°C. A mérést állandó rotációs üzemmódban növekvő nyírássebesség mellett 0,1-600 1/s-ig terjedő nyírássebesség tartományban végeztem.

Oscillációs üzemmódban történt méréseknél az amplitúdó 2 % volt, a frekvencia pedig 0,1-600 1/s-ig terjedő frekvencia tartományban változott. A minták mechanikai tulajdonságainak (rugalmasságának) jellemzésére az ún. tárolási (storage) modulusz (G') értékeket használtam.

A kiértékeléshez a készülék gyári szoftverét, a RheoPlus 3.21 programot használtam.

4.2.6. Kiértékelési módszerek

A csúszáspont valamint az $F1$, G' és τ_0 mérési eredményeit egytényezős varianciaanalízissel (ANOVA) értékeltem. A modellben függő változók a csúszáspont, az $F1$, a G' és a τ_0 voltak, a magyarázó változók pedig a keverékek összetételi adatai. A kiértékelés során normalitás vizsgálatot végeztem a reziduumokra a ferdeség és csúcosság alapján. A szóráshomogenitást Levene-teszttel ellenőriztem. A szóráshomogenitás teljesülése esetén Tukey tesztet, ellenkező esetben Games-Howell tesztet használtam, mint post hoc módszert.

5. EREDMÉNYEK

5.1. Zsírsvösszettel meghatározás

A 3. táblázatban mutatom be a zsírok zsírsvösszetételét. A vizsgált minták megfeleltek a Codex Alimentarius határértékeinek. Eredményeim a szakirodalmi adatokkal korrelálnak, a sertészsír 40 % körüli telített zsírsvavat tartalmaz (Y.B.Che Man, 2005, Csapó 1999, De Leonardis 2007). Főalkotórésze az olajsav (44,5 %-ban), a palmitinsav (23,1 %-ban), a sztearinsav (13,1 %-ban) és a linolsav (11,9 %-ban).

A tejszír zsírsvösszetétele nagyon összetett (3. táblázat). A tejszír tartalmazza a legtöbb fajta zsírsvavat, melyek több mint 70 %-a telített. Legnagyobb hányadban a palmitinsavat tartalmazza, amely a zsírsvösszetétel egy harmadát teszi ki, 19 %-ban tartalmaz olajsavat, 12,5 %-ban mirisztinsavat, és 10,7 %-ban sztearinsavat. Eredményeim a szakirodalmi adatokkal megegyeznek. (O'Brien, (1998), Firestone (1999), Büyükbese (2014))

A libazsír mintegy 70 % telítetlen és 30 % telített zsírsvavat tartalmaz, ami jól korrelál Okruszek (2012) és Kowalska (2013) eredményeivel. A zsírsvösszetétel alapján feltételezhettem a libazsír β' kristályosodási tendenciáját. A zsírsvösszetétel több mint felét az olajsav teszi ki, ami 53,7 %, ami elsősorban felelős a zsiradék lágy szerkezetéért. a telített zsírsvak között a palmitinsav a meghatározó (22,7 %), a sztearinsav ennél lényegesen kisebb arányban volt kimutatható (7,1 %). A többszörösen telítetlen zsírsvak között jelentős a linolsav mennyisége (9,7 %) is.

táblázat 3.: Állati eredetű zsiradékok zsírsavösszetétele

Minta	sertészsír	tejsír	libazsír	kakaóvaj	pálmazsír	kókuszzsír
C4:0	n.d.	1,9	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
C6:0	n.d.	1,5	n.d.	n.d.	n.d.	1,3
C8:0	n.d.	1,1	n.d.	n.d.	n.d.	6,7
C10:0	0,1	2,8	n.d.	n.d.	n.d.	5,6
C10:1	n.d.	0,3	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
C12:0	0,1	4,2	n.d.	n.d.	0,20	45,7
C12:1	n.d.	0,1	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
C13:0	n.d.	0,1	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
C13:1	n.d.	0,1	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
C14:0	1,3	12,5	0,6	0,1	1,1	18,5
C14:1	n.d.	1,4	n.d.	n.d.	0,1	n.d.
C15:0	n.d.	1,2	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
C15:1	n.d.	0,3	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
C16:0	23,1	34,8	22,7	27,7	46,2	9,5
C16:1 t	n.d.	n.d.	0,73	n.d.	0,10	n.d.
C16:1 cis	2,4	1,7	3,6	0,3	0,1	n.d.
C17:0	0,3	0,6	0,1	0,3	n.d.	n.d.
C17:1	0,3	0,2	0,1	n.d.	n.d.	n.d.
C18:0	13,1	10,7	7,1	35,6	9,1	3,1
C18:1 t	n.d.	0,53	0,33	n.d.	n.d.	n.d.
C18:1 cis	44,5	19,0	53,7	31,5	39,4	7,0
C18:2 t	n.d.	0,82	0,25	n.d.	2,90	n.d.
C18:2 cis	11,9	1,4	9,7	3,0	n.d.	1,7
C18:3 t	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
C18:3 cis	0,7	0,4	0,4	0,2	0,4	n.d.
C20:0	n.d.	0,5	0,1	1,0	n.d.	0,1
C20:1	1,1	0,1	0,2	n.d.	n.d.	n.d.
C20:2	0,6	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
C22:0	n.d.	n.d.	n.d.	0,2	n.d.	0,1
C22:1	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
C24:0	n.d.	0,1	0,1	0,1	0,2	n.d.
C24:1	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
egyéb	0,5	1,65	0,29	n.d.	0,2	0,7
Összesen:	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0

n.d.: *non detectable, kimutatási határérték alatt*

A 3. táblázatban jól látható, hogy a kakaóvaját és a PMF-et is három domináns zsírsav jellemzi, melyek kiteszik a zsírsavösszetétel több mint 90 %-át (Becket, 2009). Kakaóvaj esetén

ezek rendre a sztearinsav (35,6 %), az olajsav (31,5 %) és a palmitinsav (27,7 %). PMF esetén ugyanezek a zsírsavak fordultak elő, de arányuk más. A PMF majdnem felét palmitinsav alkotja (46,2 %), és nagy százalékban (39,4 %) tartalmaz olajsavat is. Ez a két zsírsav a PMF zsírsavösszetételének több mint 85 %-át adja. Csakúgy, mint a kakaóvaj esetén a PMF-nél is jelentős a sztearinsav mennyisége. A PMF-ben ennek a háromnak az aránya: palmitinsav (46,2 %), olajsav (39,4 %), sztearinsav (9,1 %).

A kókuszszír a domináns zsírsavai miatt a laurinsavtartalmú zsírok tipikus képviselője -laurinsav (45,7 %) és mirisztinsav (18,5 %)-. A több mint 90 % telített zsírsav mellett 7 %-nyi olajsav és csekély mennyiségű linolsav alkotják a telítetlen frakciót. Eredményeim a szakirodalmi adatokkal megegyezők (Marina, 2009).

A mérési eredményeket zsiradékfejtánként a fő zsírsavcsoportok szerinti bontásban a 4. táblázatban mutatom be. A zsírsavak telítettség szerinti megoszlása előre jelzi a várható olvadási, szilárdulási illetve állománybeli tulajdonságokat.

táblázat 4.: A vizsgált anyagok összetétele zsírsav típusonként

Minta	sertészsír	tejzsír	libazsír	kakaóvaj	pálmazsír	kókuszszír
SAFA (%)	39	73	31	65	59	91
MUFA (%)	48	25	59	32	39	7
PUFA (%)	13	2	10	3	2	2
összesen (%)	100	100	100	100	100	100

A zsírsavösszetételből következtetni tudunk a zsírok olvadási tartományára, és más technológiai szempontból fontos tulajdonságára, még akkor is, ha közvetlen információt a zsírsavösszetétel nem szolgáltat. Widlak N. és szerkesztőtársai (2001) szakkönyve többek között az olvadási tulajdonságok és a zsírsavösszetétel összefüggéseit is taglalja.

Az egyenes láncú zsírsavak, valamint a telített zsírsavak olvadáspontja a szénatom-szám növekedésével együtt nő, és a telítetlen zsírsavak olvadáspontja mindig kisebb, mint az azonos szénatom-számú telítetteké. A zsír olvadáspontja a telített zsírsavak számával együtt növekszik, a fagyáspontja pedig a telítetlen zsírsav-arány növekedésével csökken. Növeli a zsírok olvadáspontját a transz izoméria és a hosszabb zsírsavlánc, a telítetlenség mértéke viszont csökkenti azt. Mivel a zsírok különböző zsírsav-észterek heterogén rendszerének tekinthetők, nem olvadáspontjuk, inkább olvadási hőmérséklettartományuk van.

Eredményeim szerint a vizsgált növényi zsírok telített zsírsav tartalma nagyobb, mint az állati zsiradékoké, a tejzsírt kivéve. Ez utóbbi azonban rövid szénláncú, alacsonyabb olvadáspontú telített zsírsavakat is tartalmaz.

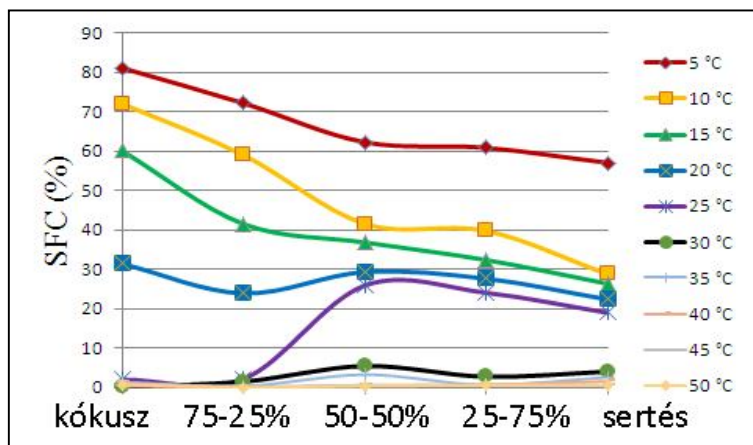
A monotelítetlen zsírsavakban a sertészsír és a libazsír bizonyult a leggazdagabbnak, a tejsírban pedig ezek kisebb mértékben szerepelnek.

A többszörösen telítetlen zsírsavak inkább az általam vizsgált állati eredetű zsírokra jellemzőek. Ezek az eredmények előre vetítik a kísérletbe vont állati zsiradékok lágyabb, olvadékonyabb tulajdonságait.

5.2. Keverhetőség

A keverhetőséget a szilárdzsír görbék alapján vizsgáltam. A keverési arány függvényében ábrázoltam az SFC értékeket mérési hőmérsékletenként. Amennyiben ezeknek a görbéknek a lefutásában törés jelentkezett, a korlátozott keverhetőségre következtettem. A jellegzetes töréspont a keverékben mutatkozó eutektikumra utalt. Valamennyi zsiradékpár szilárdzsír görbéit e szerint elemezve megállapítottam, hogy két esetben kimutatható a korlátozott keverhetőség: a sertészsír–kókuszzsír és a tejsír–kókuszzsír keverékeinél. Az elemzésből következtetni tudtam az eutektikum hőmérsékletfüggésére is.

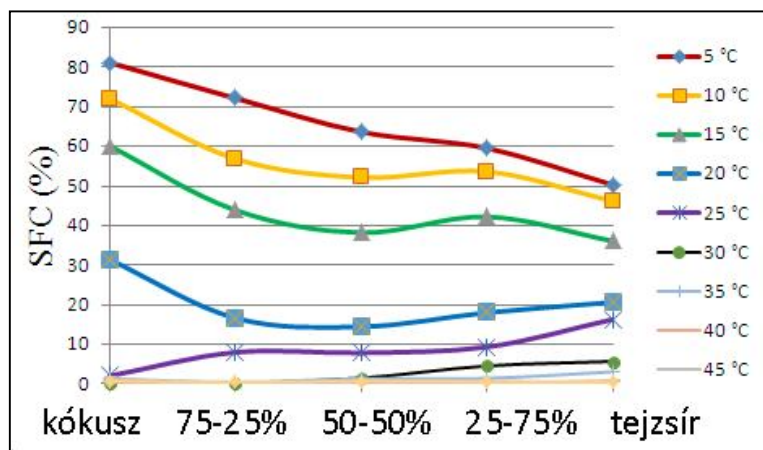
A 15. ábrán a sertészsír és a kókuszzsír keverhetőségét ábrázoltam.



15. ábra: A sertészsír és a kókuszzsír keverhetősége

A 15. ábrán az eutektikumra utaló töréspont a 20°C-os 25 % sertészsír 75 % kókuszzsír összetételű mintánál jelentkezik. Az ennél nagyobb hőmérsékletű mintákban is azonosíthatók az eutektikus töréspontok, 25°C-on már a 25–75 %-os sertészsír–kókuszzsír keveréktől, 30°C-on és 35°C-on az 50–50 %-os keveréktől, az ennél magasabb hőmérsékleteken a keverhetőségi probléma az anyag felolvadása miatt nem áll fent.

A 16. ábrán a tejsír–kókuszzsír keverhetőségét ábrázoltam.



16. ábra: A tejszír és a kókuszszír keverhetősége

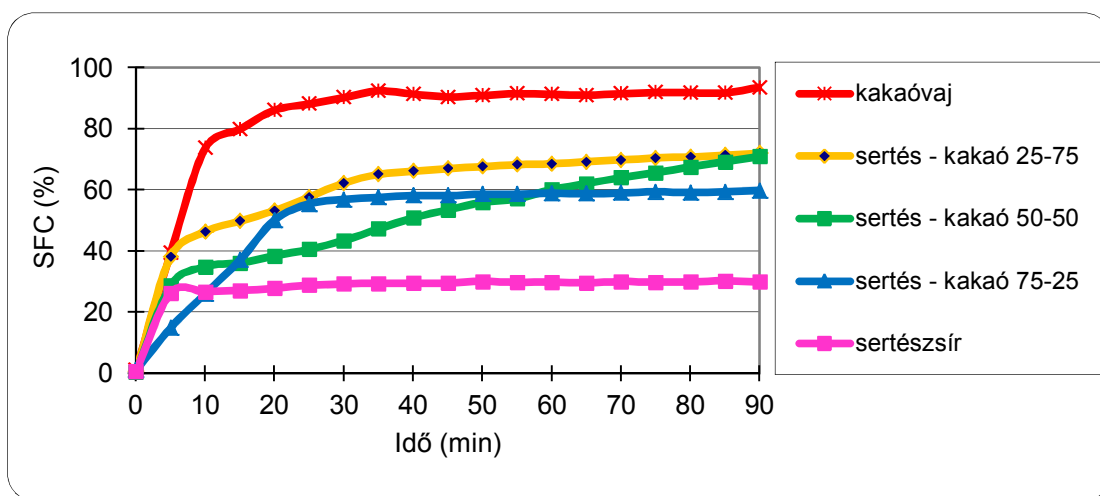
Az eutektikum már 10°C és 15°C-on az 50–50 %-os keveréknél, míg 20°C-on a 75-25 %-os keveréknél figyelhető meg. Az ábráról az is kitűnik, hogy 20°C felett a görbék lefutása ellenkező irányú lett, ami jelzi, hogy a lágyító komponens szerepe felcserélődött. Alacsony hőmérsékleten a tejszír, magasabb hőmérsékleten a kókuszszír lágyított. A többi mintánál nem tapasztaltam a szilárdzsír görbék lefutásában is megmutatkozó törést, ami a korlátozott keverhetőségre utalna, eredményeim érvényessége a keverhetőségre vonatkozóan korlátozott.

5.3. Dermedési tulajdonságok meghatározása

A dermedési tulajdonságok meghatározására két vizsgálatot végeztem. A minták szilárdzsír tartalmát izoterm körülmények között 10°C-on mértem NMR készülékkel, továbbá az anyag és módszerekben leírt hűtési szenárió alapján kalorimetriás méréseket is végeztem. A szilárdulási profil felvételéhez a zsírminták szilárd zsír-tartalmának változását az idő függvényében ábrázolom. A dolgozatomban végig a növényi eredetű zsírt pirossal, a 25-75 %-osat sárgával, az 50–50 %-osat zölddel, a 75–25 %-osat kézzel és a tiszta állati eredetű zsíradékot rózsaszínnel jelölöm mind a szilárdulási, mind az olvadási, mind a reológiai eredmények ismertetésekor.

5.3.1. A Sertészsír–kakaóvaj zsírkeverékek szilárdulásának jellemzése

A 17. ábrán a sertészsír és a kakaóvaj, valamint blendjeik szilárdulását követhetjük nyomon az idő függvényében. A 10°C-os izoterm szilárdulás során a legmagasabb, 90 % feletti szilárdzsír tartalmat a kakaóvaj érte el. A sertészsír SFC értéke ennek mindössze az egyharmada 30 %. A sertészsír és a kakaóvaj keverékeinek kristályosodása 10°C-on lassabban megy végbe, mint a tiszta zsíroké és szabálytalanul alakul. Az 50–50 %-os sertészsír–kakaóvaj blend 90 perc után éri csak el az egyensúlyi értékét, ami tulajdonképpen a 25–75 %-os sertészsír–kakaóvaj blenddel azonos. A többi keverék megszilárdulásában egy kezdeti gyorsabb, majd egy lassabb szakasz különül el.



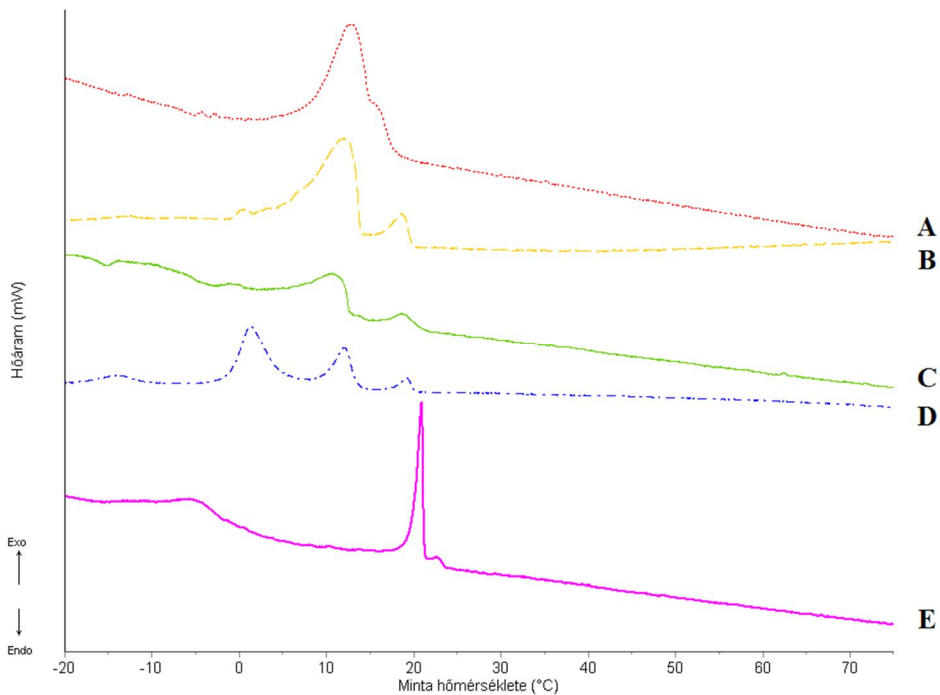
17. ábra: A sertészsír–kakaóvaj izoterm kristályosodása

A 18. ábrán a kalorimetriás mérések alapján felvett sertészsír, kakaóvaj és blendjeiknek szilárdulási termogramjai láthatóak. Azt a folyamatot követhetjük nyomon, amikor a minta 80°C-ról (–20°C)-ig hűtöttem 1°C/perc sebességgel. A hűtési és majd a felfűtési termogramok esetében is „A” a növényi zsírt, „E” pedig az állati zsírt jelöli. A „B” betűjelzés a 25–75%-os, a „C” az 50–50 és a „D” a 75–25%-os állati–növényi keverési arányú zsíradékokat jelenti.

A kakaóvaj (A) egy nagy exoterm csúcs jellemzi 12,8°C-nál (–72 J/g entalpia). A sertészsírt, egy éles csúcs jellemzi 20°C-nál (–27,9J/g entalpia) és egy másik elnyújtott exoterm csúcs –5°C-nál (–24,7J/g entalpia). Az eredményeim a szakirodalmi adatokkal korrelálnak (Suresh, 1998).

Valamennyi keverékben úgy a sertészsír, mint a kakaóvaj kristályszerkezetére utaló exoterm csúcsok is jelen vannak. A 75% kakaóvaj tartalmazó mintában már dominál a

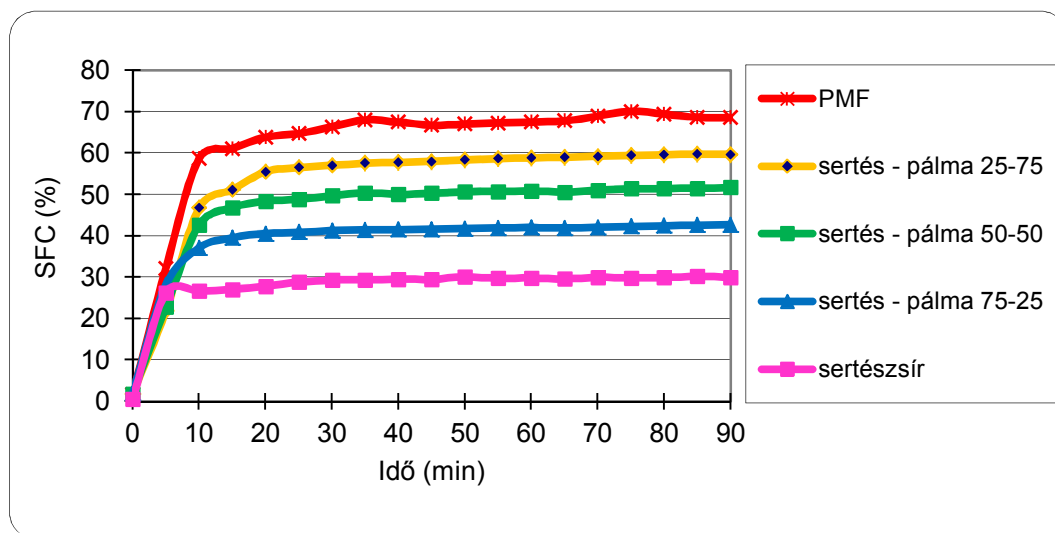
kakaóvaj kristályállapota, de a sertészsírra jellemző csúcs is megmarad 12°C-nál (-35 J/g entalpia) és 18,6°C-nál (-4 J/g).



18. ábra: A sertészsír–kakaóvaj szilárdulási termogramjai

5.3.2. A sertészsír–pálmazsír zsírkeverék szilárdulásának jellemzése

A 19. ábrán a sertészsír és a pálmazsír SFC értékeit ábrázoltam az idő függvényében. Az egyensúlyi szilárdzsír tartalmat tekintve a pálma közép frakció mintegy kétszer nagyobb egyensúlyi értéket képvisel, mint a sertészsír. Az ábrán jól látható, hogy a sertészsírhoz képest a pálmazsír részarányának növelésével egyre magasabb szilárdzsír értékeket kapunk. Az egyensúlyi SFC értékek a keverési arányoknak megfelelnek. Minden keveréket egyenletes, gyors, azonos jellegű kristályosodás jellemez. Közel 20 perc alatt szinte minden keverék eléri az egyensúlyi SFC-hez közeli értéket.



19. ábra: A sertészsír–PMF izoterm kristályosodása

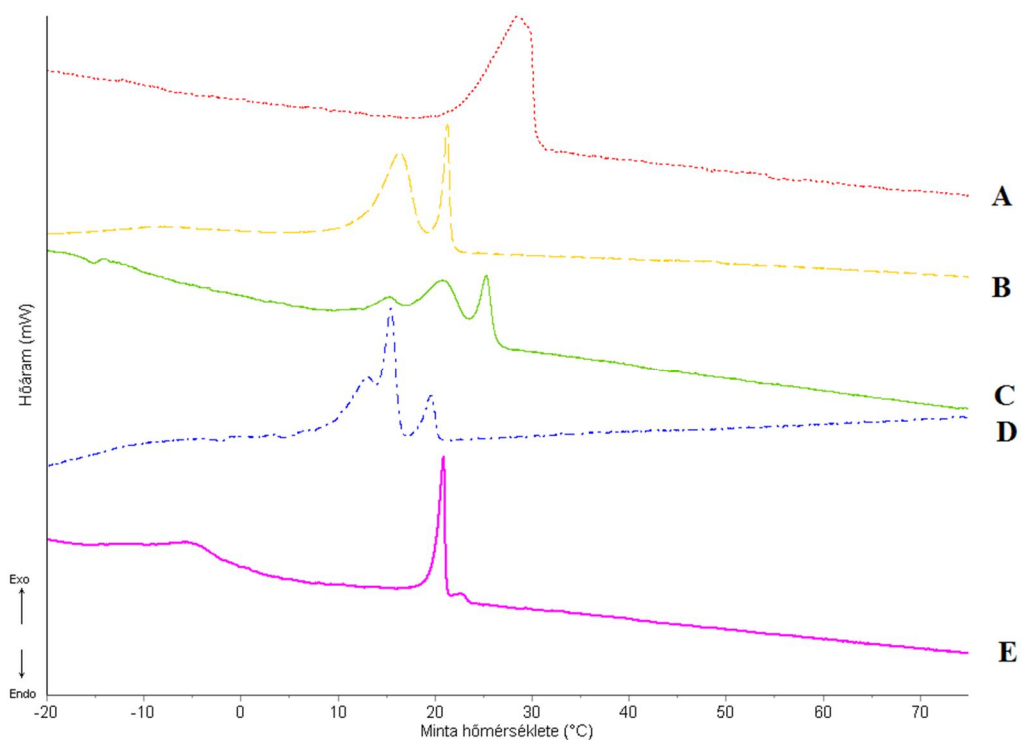
Az arányosan változó egyensúlyi szilárdzsír értékek különböző kristály agglomerátumok eredményeként jönnek létre, ezeket a DSC vizsgálatok mutatták ki. A tiszta zsírok egy-egy egymáshoz közeli hőmérsékleten mérhető exoterm csúccsal rendelkeznek. A sertészsír: 21°C-on (–28 J/g entalpia), a frakcionált pálmazsír pedig: 28,6°C-on (–70J/g entalpia). A keverékekben több kisebb csúcs mutatja a két zsírfajta kristályainak egyidejű jelenlétét.

A 25–75%-os sertészsír–frakcionált pálmazsír keveréket egy kettős csúcs jellemzi 16°C-nál (–22J/g entalpia) és 21°C-nál (–8,3J/g entalpia).

Az 50–50%-os sertészsír–frakcionált pálmazsír keveréknél, az egyes kristályformák módosulnak ugyan, de nem olvadnak össze, megtaláljuk benne a frakcionált pálmazsírnak és a sertészsírnek is a jellegzetességeit. Egy nagy csúcs jellemzi (–45J/g entalpia), amelynek három kisebb csúcsa van 15°C, 21°C és 25°C-nál.

A 75–25%-os keveréket szintén két exoterm csúcs jellemzi 15°C-nál (–29J/g entalpia) és 19°C-nál (–4J/g entalpia).

A frakcionált pálmazsír nagyobb részaránya a keverékekben a csúcsokat a sertészsírhoz képest a magasabb hőmérséklet felé tolja el, a sertészsír nagyobb részaránya pedig az alacsonyabb hőmérséklet irányába (20. ábra).

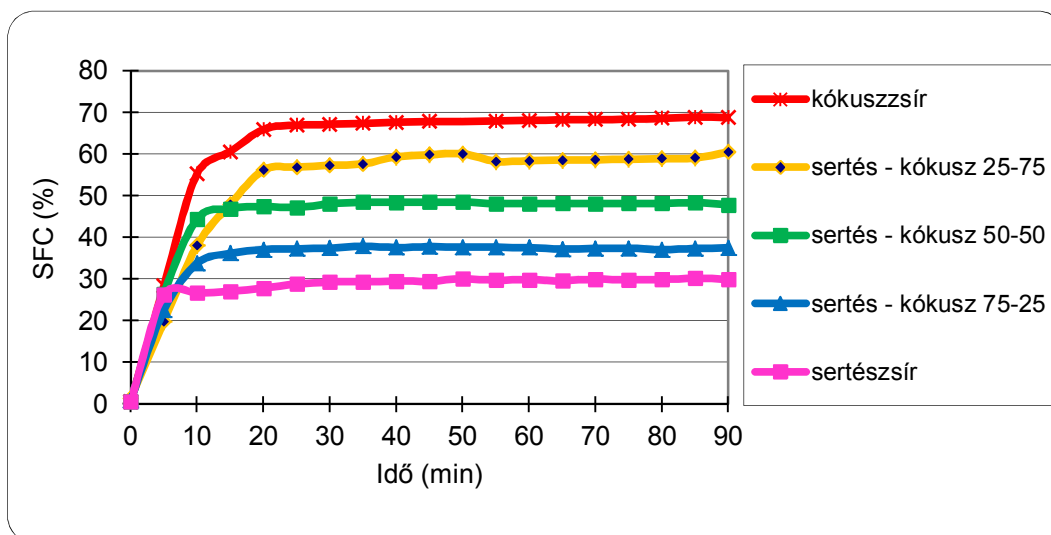


20. ábra: A sertészsír–PMF szilárdulási termogramjai

5.3.3. A sertészsír–kókuszszír zsírkeverék szilárdulásának jellemzése

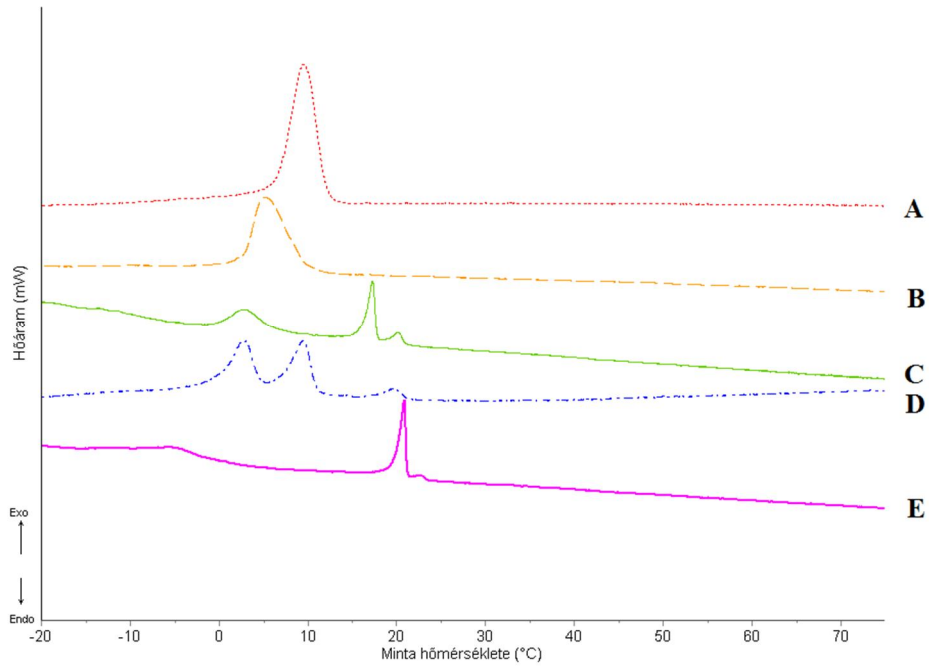
A 21. ábrán a sertészsír és a kókuszszír, valamint keverékeik szilárdulási görbéi láthatóak az idő függvényében. Az első 20 percben a kókuszszírra jellemző egy lassú kezdeti szakasz, viszonylag lassan kezdenek kialakulni a kristálygócok, ezután azonban egységes gyors szilárdulás figyelhető meg. A 21. ábrán látható, hogy a sertészsír viszonylag gyorsan kristályosodik, ez jellemző a β -stabil zsíradékokra. A keverékek szilárdulási sebessége ennél kisebb, időben később érik el az egyensúlyi szilárdzsír-tartalmat. A keverési aránynak megfelelően csökkennek a keverékek SFC értékei az állati zsír irányába.

A szilárdulási görbék alapján két típus különböztethető meg. A kókuszszír és a 25-75%-os sertészsír–kókuszszír keverék elnyújtottabb, lassabb szilárdulási profilt képvisel, az 50-50%-os és a 75-25%-os sertészsír–kókuszszír blendéknél inkább az állati zsír dominanciáját fedezhetjük fel.



21. ábra: A sertészsír–kókuszszír izoterm kristályosodása

A szilárdulási termogramok ugyanezt mutatják (22. ábra). A kókuszszírra (A) jellemző határozott exoterm csúcs 10°C -nál ($-90,1 \text{ J/g}$ entalpia) enyhén módosul 25% sertészsír jelenlétében, a csúcs 7°C -nál (-68 J/g entalpia) jelenik meg (B). A többi keveréknél különböző, egymástól eltérő kristályformák jelenlétére utal a több exoterm csúcs. A több csúcs feltehetőleg nem stabil, ez az időben még tovább alakul. A DSC mérések szerint a 75%-os blendnek (D) két (-10 J/g körüli) csúcsa van 3°C -nál és 10°C -nál és egy egészen kis csúcsa 20°C -nál (-2 J/g entalpiájú). Az 50%-os sertészsír tartalmú mintákban (C) szintén több kisebb csúcs jellemzi a szilárdulást a kókuszszír jelenlétének következtében 3°C -nál ($-16,8 \text{ J/g}$ entalpia), 17°C -nál (-15 J/g entalpia), valamint 20°C -nál (-3 J/g entalpia). A kókuszszír kristályállapotának jellege a 75% kókuszszír tartalmú mintában volt észlelhető.



22. ábra: A sertézsír–kókuszszír szilárdulási termogramjai

Az izoterm szilárdulás SFC–idő függvényéből számolhatók az AVRAMI paraméterek. Bár az Avrami modellt sok kritika éri, mégis sokan használják a zsírok szilárdulásának jellemző paramétereként (Avrami, 1939; Avrami, 1940; Shawn D. Campbell, 2004). A sertézsír különböző növényi eredetű zsírokkal való keverése során az AVRAMI paraméterek a 3. táblázatban megjelöltek szerint alakul.

$$\frac{V_t}{V_{eq}} = 1 - e^{-kt^n}$$

- n: a meredekséget jelöli
- k: kristályosodási arányt jelöli, amely hőmérsékletfüggő és alapvetően az Arrhenius–kinetikát követi. A göcképződést és a kristálynövekedést is figyelembe veszi.
- $t_{1/2}$: fél kristályosodási idő

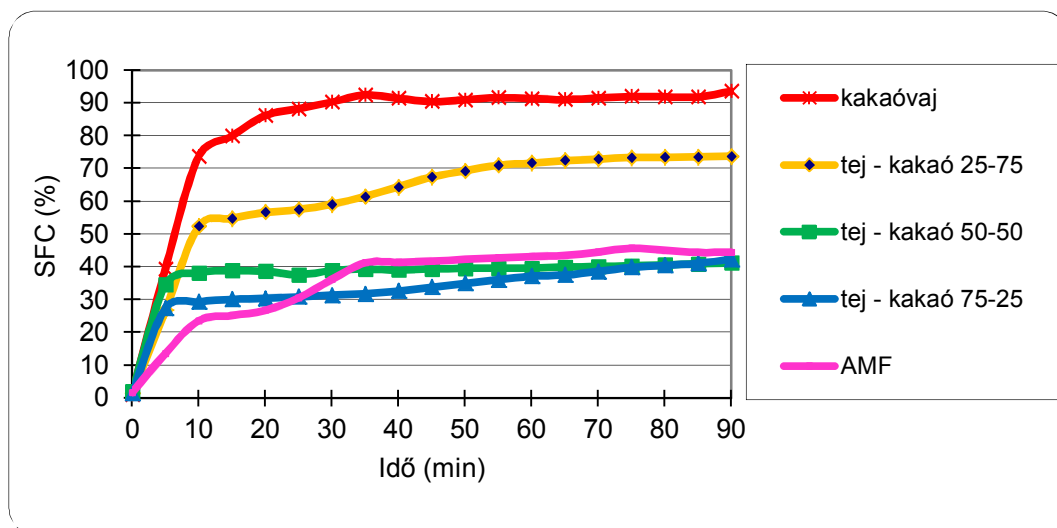
táblázat 5.: Sertézsír–növényi zsír blendek AVRAMI paraméterei

	Sertézsír	Sertézsír– Kakaóvaj 75–25	Sertézsír– Kakaóvaj 50–50	Sertézsír– Kakaóvaj 25–75	Kakaóvaj
n	0,54	1,07	0,48	0,88	0,48
k	0,44	0,06	0,56	0,10	0,57
t_(1/2)	2,31	10,52	1,54	9,31	1,52
	Sertézsír	Sertézsír–Frakc. Pálma 75–25	Sertézsír– Frakc. Pálma 50–50	Sertézsír– Frakc. Pálma 25–75	Frakc. Pálma
n	0,54	0,46	0,52	0,65	0,44
k	0,44	0,70	0,54	0,34	0,65
t_(1/2)	2,31	0,98	1,62	3,07	1,17
	Sertézsír	Sertézsír–Kókusz 75–25	Sertézsír– Kókusz 50– 50	Sertézsír–Kókusz 25–75	Kókuszzsír
n	0,54	0,20	0,27	0,58	0,56
k	0,44	2,06	1,78	1,62	0,50
t_(1/2)	2,31	0,00	0,03	0,23	1,81

A 5. táblázat alapján, mivel az n értékek „1” körüliek, azt a következtetést vonhatjuk le, hogy pillanatszerű göcképződés megy végbe egydimenziós gócnövekedéssel.

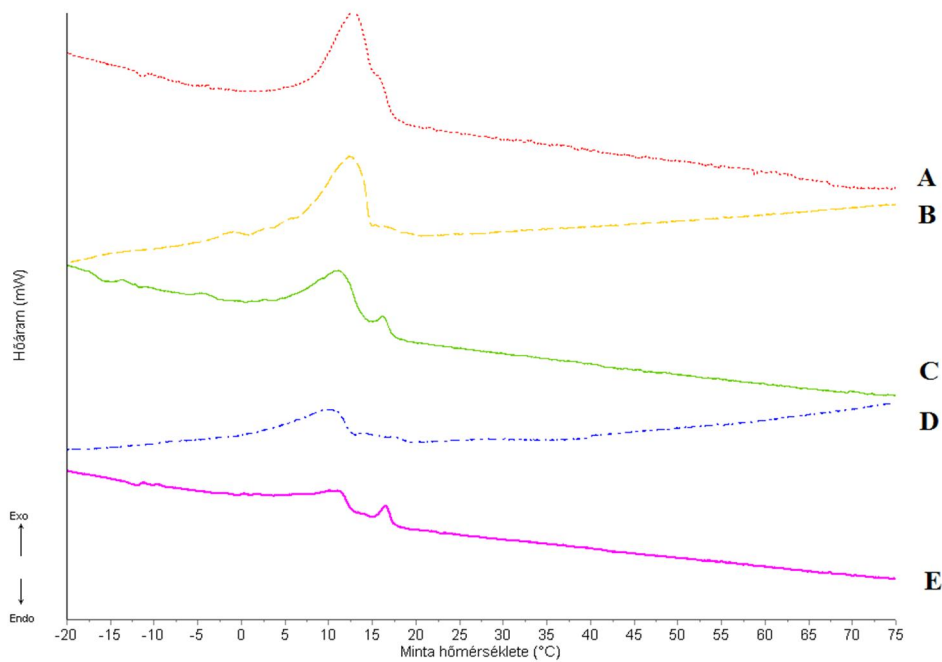
5.3.4. A tejsír–kakaóvaj zsírkeverék szilárdulásának jellemzése

A 23. ábrán a tejsír kakaóvaj blendek szilárdzsír értékeinek változását ábrázoltam az idő függvényében. Az izoterm szilárdulás alapján megállapítottam, hogy a tejsír–kakaóvaj blendek egyensúlyi SFC értékei nem követik a keverési arányokat. Az irodalmi adatokkal megegyezően az ábrán is jól látszik, hogy a tejsír két lépcsőben kristályosodik (Herrera, 1999). A tejsír kétlépcsős szilárdulását a keverékek is követik, ezt a jelenséget röntgendiffrakciós mérések alapján az α – β' polimorf átalakulással magyarázzák (Ralph E Timms, 2007). A 25–75 %-os és az 50–50 %-os tejsír–kakaóvaj minták egyensúlyi SFC értékei enyhén alacsonyabb értékeket mutatnak, mint a tiszta tejsíré. A 25–75 % tejsír–kakaóvaj tartalmú minta közelít leginkább a kakaóvaj SFC értékeihez.



23. ábra: A tejsír–kakaóvaj izoterm kristályosodása

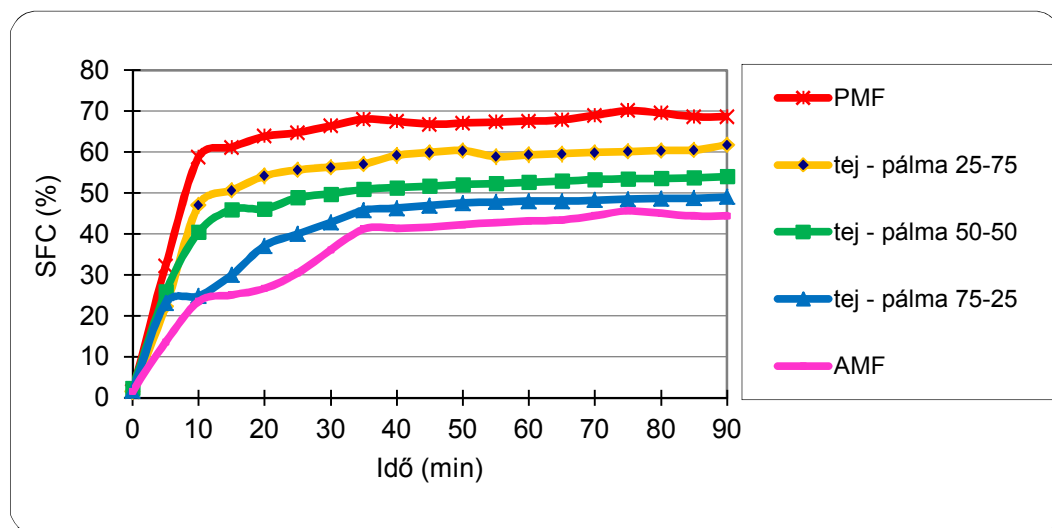
A zsírok szilárdulásánál fontos a hűtési sebesség, mivel erősen befolyásolja, hogy milyen kristályszerkezet fog kialakulni. Tang (2007) és Troung (2014) szerint tejsír esetén gyors hűtésnél nagy kristályok és egy exoterm csúcs, lassú hűtésnél pedig két exoterm csúcs jön létre. A mikrokalorimetriás vizsgálatnál az általam választott paraméter (lehűtés 80°C-ról (-20)°C-ig 1°C/perc hűtési sebességgel) lassú hűtésnek számít. A vízmentes tejsír (E) szilárdulási profiljára a szakirodalmi adatokkal korrelál, két kisebb csúcs volt jellemző, az egyik 16°C-nál (-2,7 J/g entalpia), a másik 11°C-nál (-18,5 J/g entalpia). A szakirodalmi adatokkal megegyezően kakaóvajra 13°C-nál egy nagy exoterm csúcs jellemző kis vállrészrel (-72 J/g entalpia) (Sonwai, 2012). A 75 % (D) és az 50 % tejsírt tartalmazó minta (C) kristályállapota is a tiszta tejsír jellegét mutatja, míg a 75 % kakaóvaját tartalmazó minta (B) kristályszerkezete a kakaóvajéhoz hasonló. A vízmentes tejsír a kakaóvaj hozzáadásával folyamatosan veszít a két csúcsából, mígnem a két csúcs egybecsúszik (24. ábra).



24. ábra: A tejsír–kakaóvaj szilárdulási termogramjai

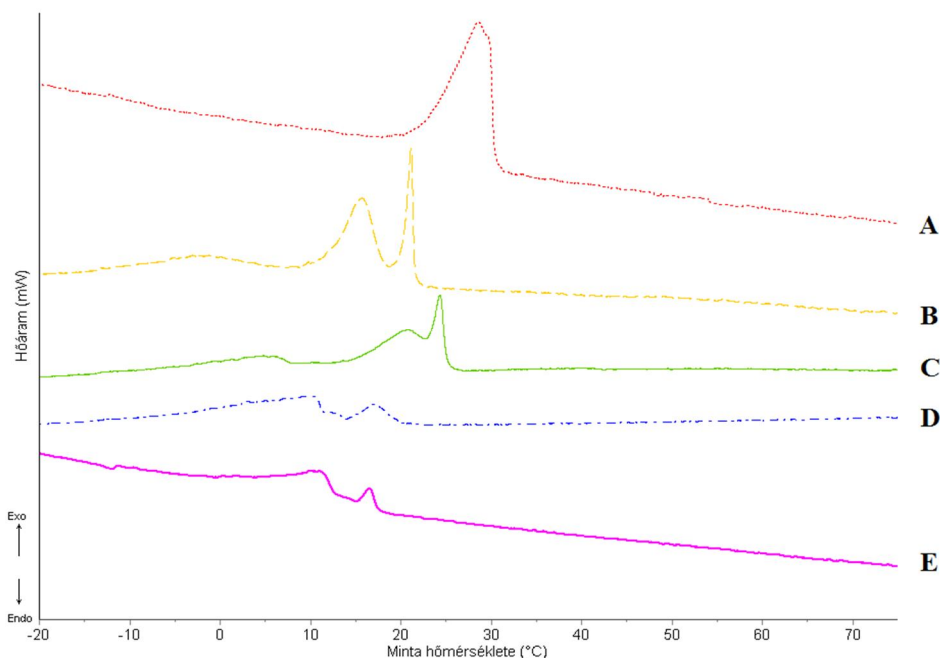
5.3.5. A tejsír–pálmaszír zsírkeverék szilárdulásának jellemzése

A 10°C-ra hűtött tejsír–pálmaszír blendéken a szilárdulás szabályosan a keverési arányának megfelelően történt. Az izoterm kristályosodás mérés eredményei alapján megállapítottam, hogy a 75–25 %-os tejsír–pálmaszír keverék ebben az esetben is inkább a tejsírhoz hasonló módon viselkedik. A tejsír kétlépcsős jellege a 75 % tejsír tartalmú mintánál is megmaradt, megszilárdulása az AMF-hez hasonló összetett jelenségre utal. Amíg a PMF-nél az intenzív megszilárdulási szakasz mintegy 10 perc, addig a tejsírnál és a 75–25 %-os valamint az 50–50 %-os keveréknél kb. 30 perc (25. ábra).



25. ábra: A tejsír–PMF izoterm kristályosodása

A tejsír lassú hűtésű szilárdulását kalorimetriásan elemezve, azt tapasztaltam, hogy a folyamatot két kisebb exoterm csúcs jellemzi, de a szilárdulás még 20°C elérésekor sem indul be teljesen (Wiking, 2009). A pálmazsír szilárdulását egy nagy exoterm csúcs jelzi 28°C-nál (-70 J/g entalpia). A tejsír jellege minden keveréknél kimutatható. Minden esetben látható a két csúcs, melyek pozíciója és mérete a pálmazsír részarányának növelésével egyre inkább a pálmazsír csúcsához hasonlít (26. ábra).

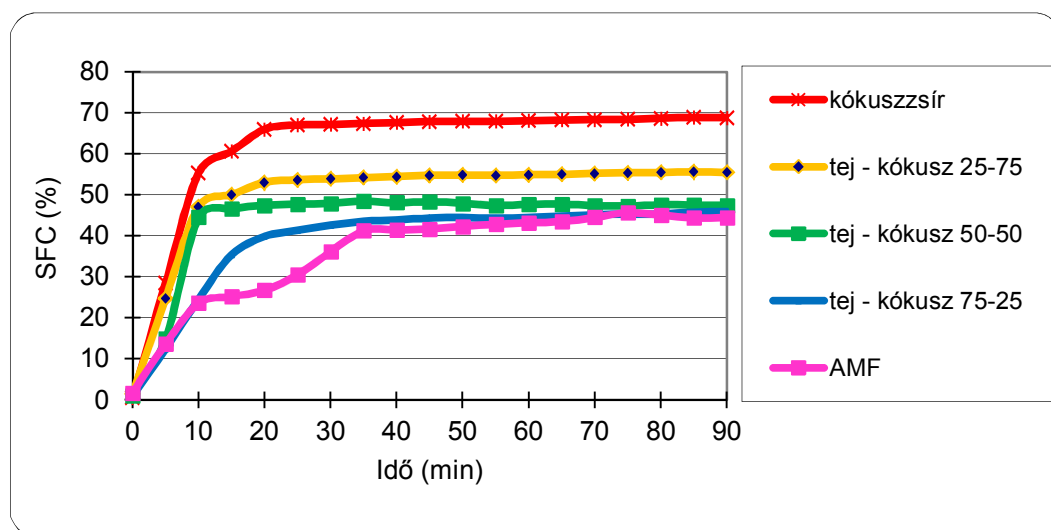


26. ábra: A tejsír–PMF szilárdulási termogramjai

5.3.6. A tejsír–kókuszszír zsírkeverék szilárdulásának jellemzése

A 27. ábrán a kristályosodási görbék láthatók. A szilárd zsír-tartalom változását az idő függvényében ábrázoltam. Az ábrán jól látható, hogy a tejsír két lépcsőben kristályosodik. Ez a két lépcsős megszilárdulás a kókuszszír jelenlétében eliminálódik, és a kókuszszírra jellemző gyors, erőteljes kristályosodás figyelhető meg.

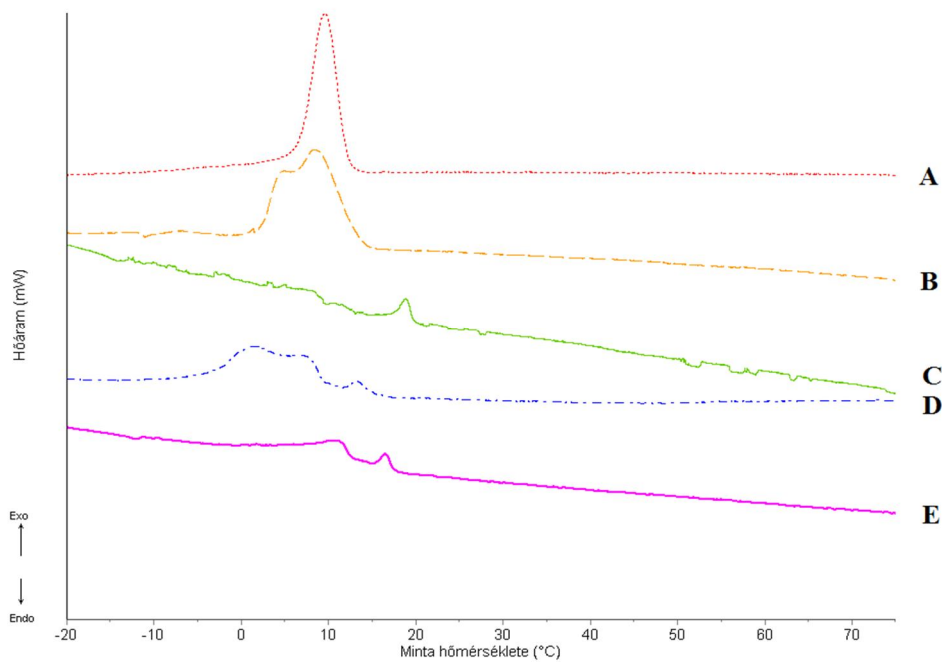
A kókuszszír és a keverékek szilárdulási görbéi hasonló alakúak. A kezdeti szakaszban a keverékek a keverési aránynak megfelelően követik a szilárdulás ütemét, azonban az egyensúlyi szilárdzsír értékek az 50 % és a 75 % tejsírt tartalmazó mintánál a tejsír értékével szinte azonosak.



27. ábra: A tejsír–kókuszszír izoterm kristályosodása

A 28. ábrán a DSC–vel mért lehűtési termogramok láthatóak a tejsír–kókuszszír keverékek esetében. Jól megfigyelhető a kókuszszírra (A) jellemző nagy energiatartalmú exoterm csúcs 9,5°C–nál (–90 J/g entalpia). A 25–75 %-os tejsír–kókuszszír keverék kristályállapota a tiszta kókuszszírhoz közelinek mondható a két minta hasonló termogramjai alapján. Az 50–50 %-os és a 75–25 %-os keverékek kristályszerkezete pedig inkább a tejsír jellegének felel meg. Az 50–50 %os keverékben a kókuszszírra jellemző csúcs mellett egy kis energiatartalmú igen széles hőmérséklettartományt átfogó exoterm képződmény figyelhető meg. Ez utóbbi feltehetően a tejsír és részben a kókuszszír vegyes egymásba könnyen átalakuló

kristályképződményeit tartalmazza. A jelenség összefüggésbe hozható a tejszír és a kókuszszír korlátozott keverhetőségével.



28. ábra: A tejszír–kókuszszír szilárdulási termogramjai

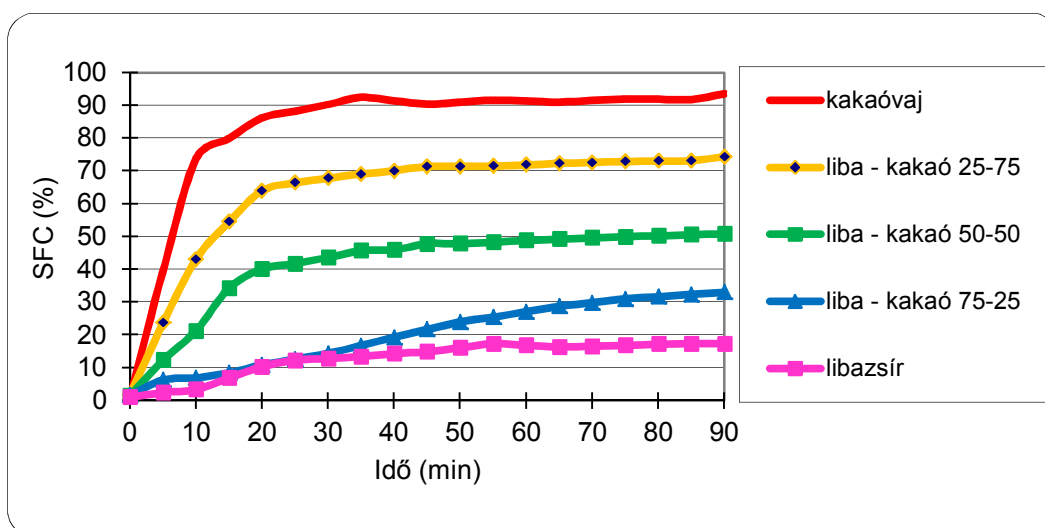
Az izoterm szilárdulás SFC–idő függvényéből számoltam ki az AVRAMI modell paramétereit. Eredményeimet a 6. táblázatban mutatom be. Az adatokból kitűnik, hogy a göcképzés jellegére utaló n értékek minden mintánál, 1–körüli értéket vettek fel. ennek megfelelően a göcképzés jellegét időben pillanatszerűen lejátszódó és egydimenziósan fejlődő típusnak lehet azonosítani. A $t_{(1/2)}$ értékek annak az időtartamnak a becsült értékei, amíg a zsiradék az egyensúlyi SFC értéket eléri. Az adatok azt mutatják, hogy a legalább 50 % növényi eredetű zsírt tartalmazó mintáknál ez az érték többnyire a tiszta növényi zsírhoz igen közelinek adódik.

táblázat 6.: Tejzsír–növényi zsír blendek AVRAMI paraméterei

	Tejzsír	Tejzsír–Kakaóvaj 75–25	Tejzsír–Kakaóvaj 50–50	Tejzsír–Kakaóvaj 25–75	Kakaóvaj
n	0,95	0,62	0,32	0,88	0,48
k	0,06	0,19	1,04	0,11	0,57
$t_{(1/2)}$	12,15	7,93	0,28	8,46	1,52
	Tejzsír	Tejzsír–Frac. palma 75–25	Tejzsír–Frac. palma 50–50	Tejzsír–Frac. palma 25–75	Frakcionált palma
n	0,95	0,97	0,65	0,54	0,44
k	0,06	0,07	0,29	0,40	0,65
$t_{(1/2)}$	12,15	9,89	3,85	2,80	1,17
	Tejzsír	Tejzsír–Kókusz 75–25	Tejzsír–Kókusz 50–50	Tejzsír–Kókusz 25–75	Kókuszzsír
n	0,95	0,78	0,10	0,53	0,56
k	0,06	0,16	2,91	0,57	0,50
$t_{(1/2)}$	12,15	6,30	0,00	1,46	1,81

5.3.7. A baromfizsír–kakaóvaj zsírkeverék szilárdulásának jellemzése

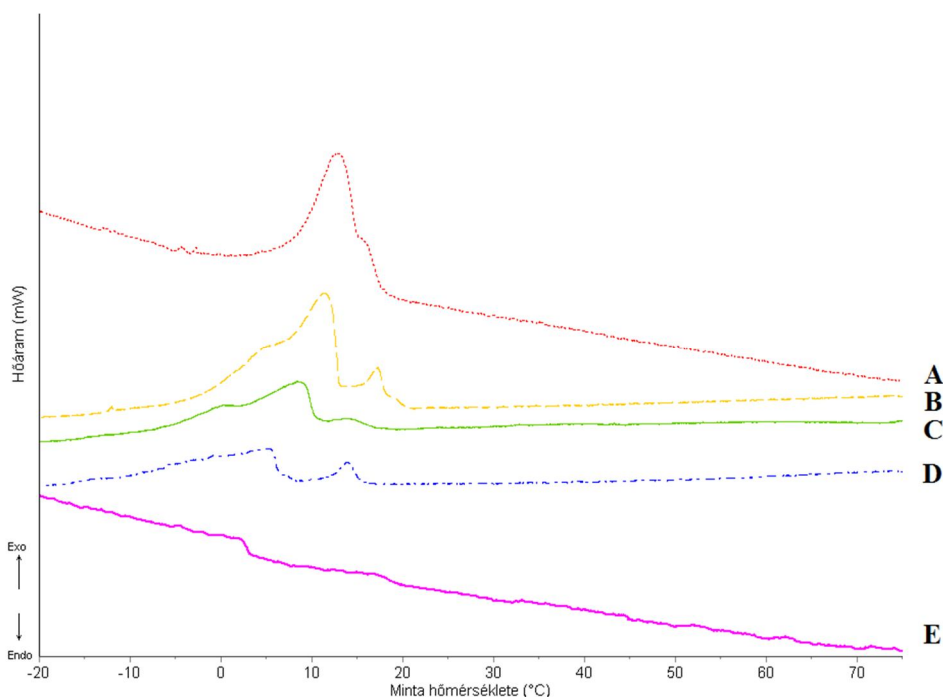
A 29. ábrán a libazsír és a kakaóvaj szilárdulási görbéit láthatjuk az idő függvényében.



29. ábra: A libazsír–kakaóvaj izoterm kristályosodása

A 10°C-os izoterm kristályosodásnál a 75 % libazsír tartalmazó minta az első 40 percben a libazsírral csaknem azonos módon szilárdul. A többi keverék a keverési arány függvényében egyre magasabb egyensúlyi SFC értékeket mutat a kakaóvaj irányába. A legalább 50 % kakaóvaj tartalmú keverékeknel a szilárdulás jellege a kakaóvajéhoz hasonlít.

A szilárdulás termogramok a 30. ábrán láthatóak. A libazsír (E) szilárdulását két igen kis energiataartalmú csúcs jelzi, az egyik 1,6°C-nál (-6,8 J/g entalpia) a másik 17°C-nál (-3 J/g entalpia). Ezek a libazsír gyenge kristályszerkezetére utalnak. A kakaóvajra (A) jellemző kristályállapot már a 75–25 %-os libazsír–kakaóvaj (D) keveréknél megmutatkozik, a két csúcs pozíciója változik, az entalpia értéke nő (5,3°C-nál (-24 J/g entalpia) és 13,8°C-nál (-4 J/g entalpia)). A kakaóvaj részarányának növelésével a kakaóvaj kristályszerkezetére egyre jellemzőbb kristályállapotok mutatkoztak. Az 50 %-os kakaóvaj jelenlétének (C) a két csúcs szinte egybeolvad 8,3°C-nál (-44 J/g entalpia). Majd 75 %-os (B) kakaóvaj tartalomnál 11°C és 17°C-nál mérhető a két csúcs (-39,9 J/g és -3,4 J/g entalpiával). A kakaóvajra egy nagy csúcs jellemző 12,8°C-nál -72,1 J/g entalpiával. Megállapítottam, hogy a blendéknél mindvégig egyértelmű a kakaóvaj dominanciája.

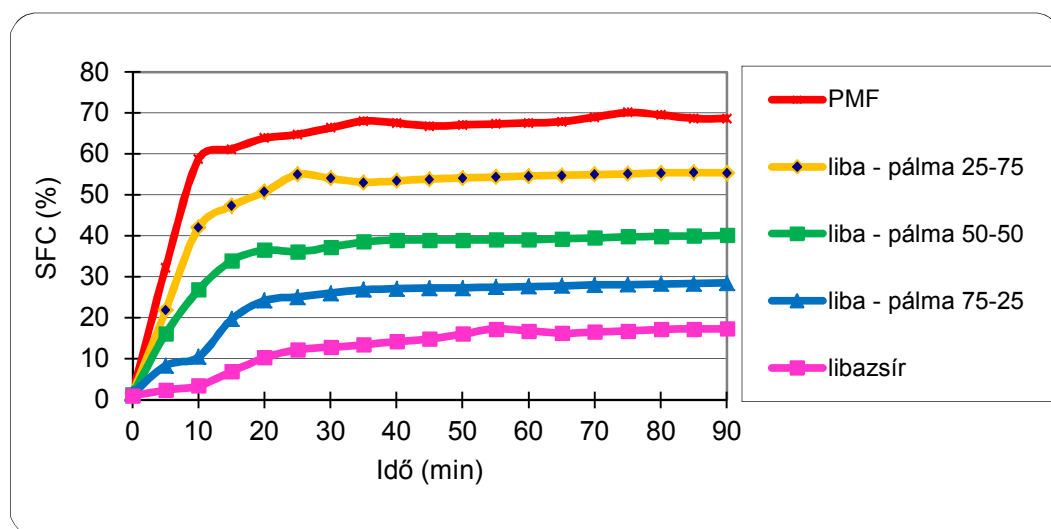


30. ábra: A baromfiszír–kakaóvaj szilárdulási termogramjai

5.3.8. A baromfiszír–pálmaszír zsírkeverék szilárdulásának jellemzése

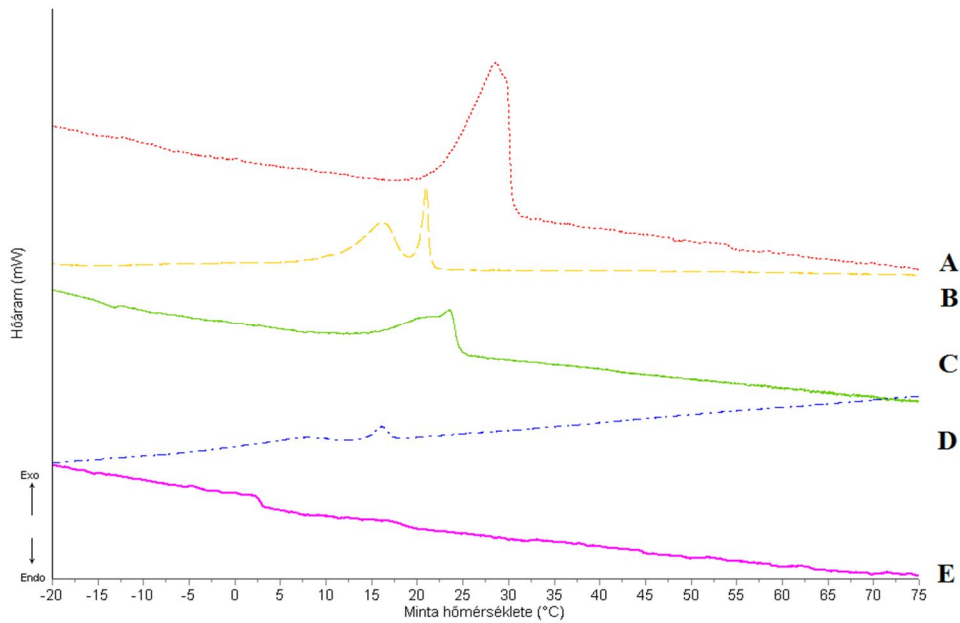
A 31. ábrán a libaszír és a pálmaszír izoterm kristályosodását leíró görbéket mutatom be. Általánosságban elmondható, hogy az egyensúlyi SFC értékek a keverési arálynak megfelelően növekednek.

A libaszír enyhe kétlépcsős szilárdulásához hasonlóan alakul a 75 % libaszírt tartalmazó keverék–kristályosodási görbéje. A libaszírt ennél kisebb részarányban tartalmazó minták inkább a PMF-re jellemző határozott, egylépcsős kristályosodását követik.



31. ábra: A libaszír–pálmaszír izoterm kristályosodása

A hűtési scenárió alapján felvett DSC görbék alapján hasonló jelenség követhető nyomon (32. ábra). A 75 % libaszírt tartalmazó minta (D) szerkezete a libaszírhoz (E) hasonlóan kis energiataralmú. A libaszírra jellemző két kis csúcs a 75 % libaszírt tartalmazó mintánál is megmarad, összentalpiájukban nem térnek el jelentősen egymástól, csak a két csúcs egymáshoz közelebb esik 7°C és 16°C-ra. A többi keverékben a pálmaszír kristályszerkezetéhez hasonlóan alakul a szilárdulás. Az 50 %-os keverék esetében már csak egy csúcs jelent meg 23°C-nál (-38,3 J/g entalpia). A 25–75 %-os libaszír–pálmaszír keveréket egy kettős exoterm csúcs jellemzi 21°C körül. A libaszír lágyító hatása még ebben a keverékben is kifejezett, mert a csúcs összentalpiája (-40 J/g) még így is kisebb a pálmaszír 28°C-nál lévő -70 J/g entalpiájú exoterm csúcsához képest. A növekvő entalpiákból az követhető nyomon, hogy a pálmaszír hogyan módosítja a libaszír gyenge szerkezetét a stabilabb forma irányába.

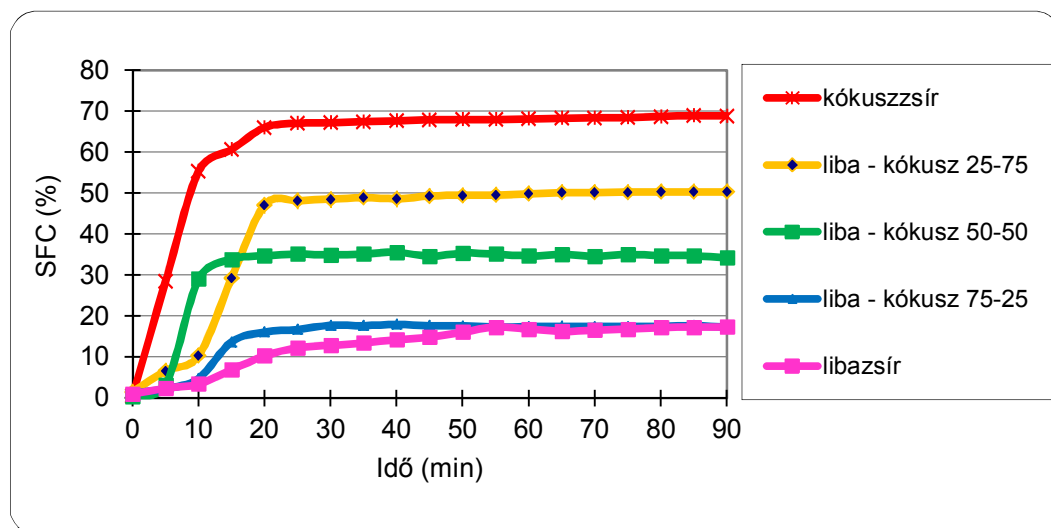


32. ábra: A baromfiszír–pálmauszír szilárdulási termogramjai

5.3.9. A baromfiszír–kókuszuszír zsírkeverék szilárdulásának jellemzése

A 33. ábrán a libaszír és a kókuszuszír szilárdulási görbéi láthatóak. Jól megfigyelhető a folyamat szabálytalan jellege. A libaszír és a 75–25 % libaszír–kókuszuszír keverék SFC értékei lényegében nem különböznek jelentősen egymástól. A libaszírhoz képest néhol kisebb egyensúlyi értékeket is felvesz ez a keverék. Az egyensúlyi SFC értékek a 75–25 %-os keverék kivételével közel a keverési aránynak megfelelő értéket vesznek fel.

Érdekes, hogy a 25 % libaszír jelenlétében a kristályosodás lelassul, amit az elnyújtott görbe is mutat. Ez a jelenség a folyamat során bekövetkező polimorf átalakulást jelzi.



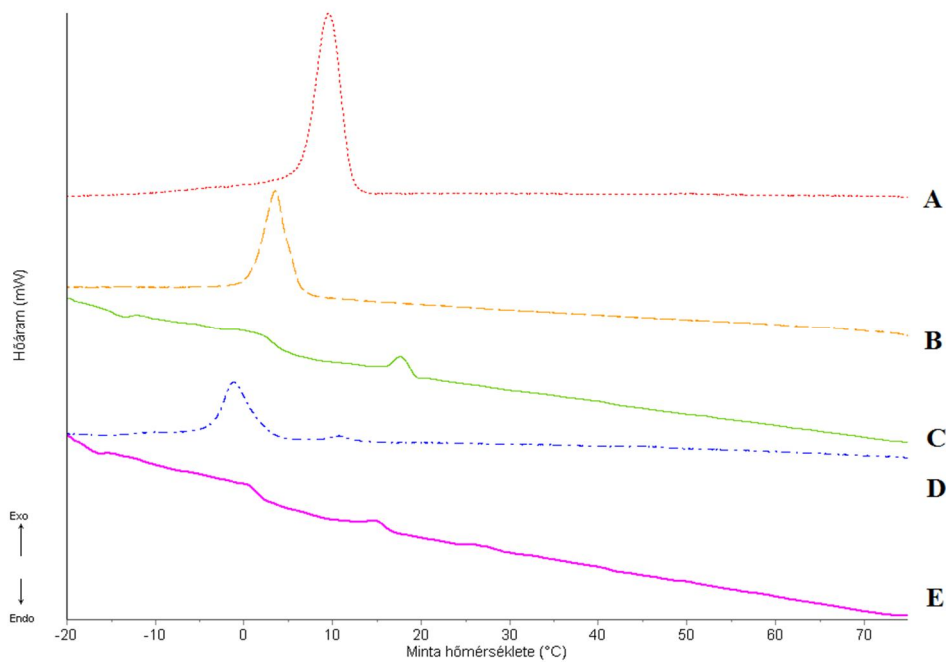
33. ábra: A libaszír–kókuszszír izoterm kristályosodása

A 34. ábrán a libaszír–kókuszszír keverékek DSC–vel, a lehítési szakaszban mért eredményeit tüntettem fel. A minta hőmérsékletének függvényében ábrázoltam a hőáramot. Ezek a mérési eredmények alátámasztják a 33. ábrán bemutatottakat. A kalorimetriás mérések szerint is a libaszír kristályszerkezete meglehetősen gyenge. A keverékekben a kókuszszír arányában dominál a kókuszszír egyetlen jellemző exoterm csúcsa. A szakirodalmi adatok szerint Jayades (2006) és Che Man (2002) is hasonló adatokat mért. A keverékekben a csúcs hőmérsékleti pozíciója nem tendenciózusan, de szűk hőmérsékleti határok között változik.

A 25–75 %-os libaszír–kókuszszír zsírkeverék (B–vel jelölt) késleltetett kristályosodása itt is azonosítható. A csúcs az alacsonyabb hőmérséklet irányába eltolódik. Mivel 80°C–ról hűtöttem a mintákat –20°C–ig, ezért ha alacsonyabb hőmérséklet irányába tolódik a csúcs, az időben későbbi, késleltetett szilárdulást jelent.

A libaszírt tekintve jelentős változások akkor mennek végbe, ha a keverék legalább 50 %-ban tartalmazza a kókuszszírt, hiszen ekkor exoterm csúcsok jelennek meg, melyek mérete és pozíciója is eltér a libaszíréétól.

A libaszír exoterm csúcsai tehát 1°C–nál és 17°C–nál találhatóak. A 75–25 % libaszír–kókuszszír tartalmú mintában a csúcs –1°C–nál (–34 J/g entalpia), az 50–50 %-os mintában két kisebb csúcs 0,5°C (–17,6 J/g entalpia) és 17°C–nál (–5 J/g entalpia) jelent meg. A 25–75 % libaszír–kókuszszír keveréknél szintén egy éles exoterm csúcs van jelen 3,5°C–nál (–41 J/g entalpia). Ez a kristályszerkezet meglehetősen hasonlít a kókuszszírra, melynek 9,8°C–nál van a szilárdulásra jellemző csúcsa (–86 J/g entalpiájú).



34. ábra: A baromfiszír–kókuszszír szilárdulási termogramjai

Az izoterm szilárdulás SFC–idő függvényéből számoltam ki az AVRAMI modell paramétereit. A libaszír növényi zsírokkal való keverése során kapott eredményeimet a 7. táblázatban mutatom be. Az adatokból kitűnik, hogy a göcképzés jellegére utaló n értékek minden mintánál 1 körüli értékeket vettek fel. ennek megfelelően a göcképzés jellegét időben pillanatszerűen lejátszódó és egydimenziósan fejlődő típusnak lehet azonosítani. A $t_{(1/2)}$ értékek annak az időtartamnak a becsült értékei, amíg a zsiradék az egyensúlyi SFC értéket eléri. Az adatok azt mutatják, hogy a növényi zsírok $t_{(1/2)}$ értékei rendre kisebbek a libaszír értékeinél. A keverékek esetében a változás nem tendenciózus, kivéve a pálmazsírral való keveréskor.

táblázat 7.: Libazsír–növényi zsír blendek AVRAMI paraméterei

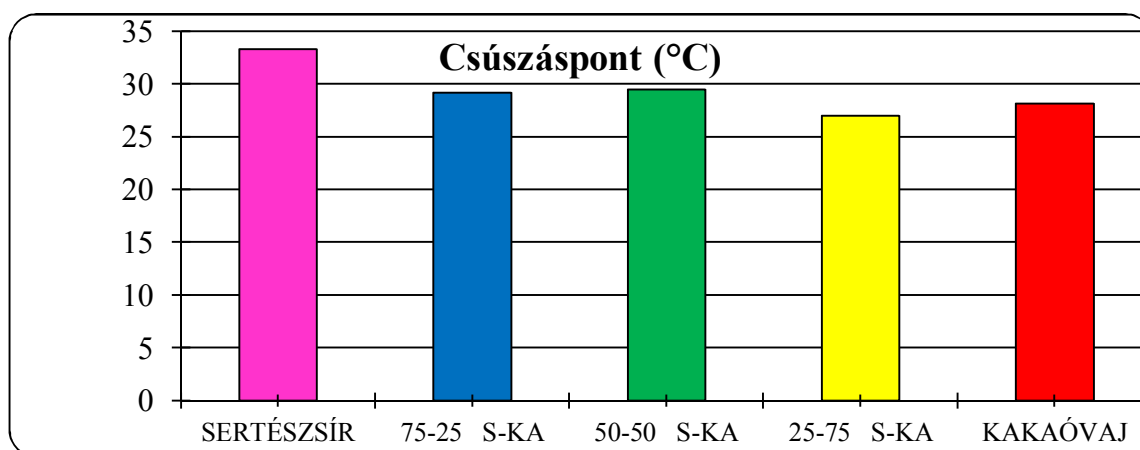
	Libazsír	Libazsír–Kakaóvaj 75–25	Libazsír–Kakaóvaj 50–50	Libazsír–Kakaóvaj 25–75	Ka
n	1,38	1,45	0,95	0,74	0,48
k	0,01	0,01	0,07	0,18	0,57
t _(1/2)	19,17	29,12	10,49	6,09	1,52
	Libazsír	Libazsír–Frakc. Pálmazsír 75–25	Libazsír–Frakc. Pálmazsír 50–50	Libazsír–Frakc. Pálmazsír 25–75	Frakcionált pálmazsír
n	1,38	0,95	0,67	0,60	0,44
k	0,01	0,08	0,27	0,40	0,65
t _(1/2)	19,17	9,46	4,05	2,52	1,17
	Libazsír	Libazsír–Kókuszszsír 75–25	Libazsír–Kókuszszsír 50–50	Libazsír–Kókuszszsír 25–75	Kókuszszsír
n	1,38	0,73	0,19	1,22	0,56
k	0,01	0,19	1,93	0,04	0,50
t _(1/2)	19,17	5,67	0,00	11,42	1,81

5.4. Olvadási tulajdonságok meghatározása

Az olvadási tulajdonságok pontos meghatározásának érdekében három mérést is végeztem, melyeket a következőkben zsírpáronként ismertetek. Először a zsírok csúszáspontját határoztam meg az Anyagok és módszerek című fejezetben ismertett szabvány szerint. A csúszáspont mérési eredményei az olvadás jellemzése szempontjából hasznosnak ítélték, annak ellenére, hogy a teljes olvadási profílról nem kapunk képet. A termékspecifikációkban azonban ezeket általában feltüntetik és így szükség lehet ezek módosulásának ismeretére. A csúszáspont értékek után az olvadási profil feltérképezése céljából a különböző hőmérsékleteken felvett, NMR-en mért szilárd zsír értékek alakulását mutatom be. Az eredmények egyben a zsírok keverhetőségének vizsgálati alapját is képezték. Amennyiben a hőmérséklet alapján felvett SFC görbék metszik egymást, eutektikum jelenlétére lehet következtetni. Ilyen esetben a szilárdzsír görbétet transzformáltam és ahol a görbék lefutási iránya megváltozott, ott megállapítható a korlátozott keverhetőség ténye. Ennek eredményeit az 5.2. fejezet tartalmazza. Az olvadás további jellemzésére a DSC-n mért eredményeimet ismertetem, melyek a felolvadt kristályokról adnak képet.

5.4.1. A sertészsír–kakaóvaj zsírkeverék olvadásának jellemzése

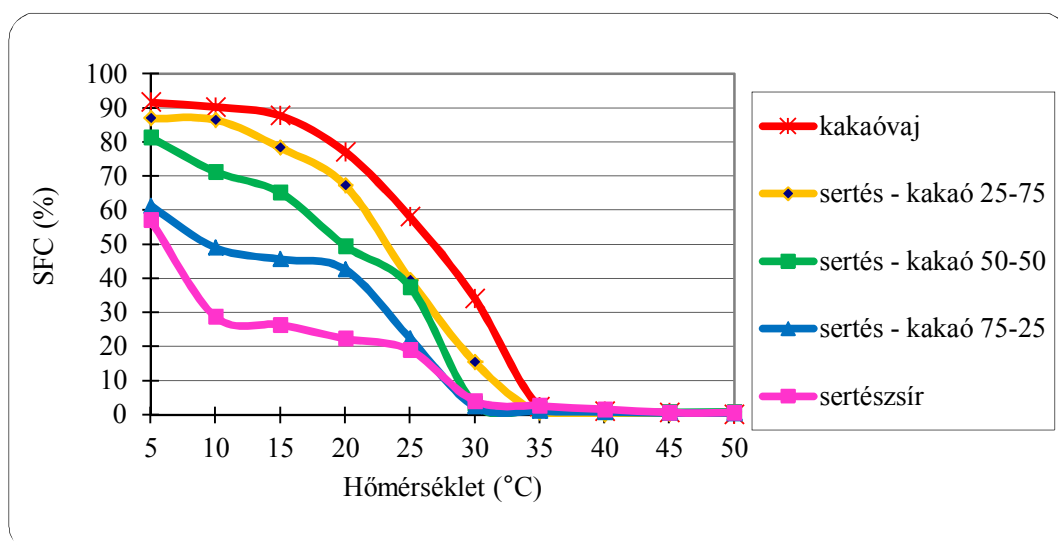
Az 35. ábra a sertészsír–kakaóvaj keverékek csúszáspont értékeit ábrázolja. Az ábra alapján megállapítható, hogy az általam mért sertészsírnak magasabb a csúszáspontja (33,3°C), mint a vizsgált kakaóvajnak (28,2°C). Ezek az eredmények a szakirodalmi adatokkal korrelálnak (Kaphueakngam, 2009). Fontos kiemelni, hogy a keverékek között lévő különbségek nagyon kicsik (29,2°C; 29,5°C és 27°C). A keverékek csúszáspont értékei a kakaóvaj irányába csökkenő tendenciát mutatnak. A statisztikai elemzés eredményeként megállapítottam, hogy a sertészsír csúszáspontja valamennyi keveréktől és a kakaóvajtól is szignifikánsan különbözik ($p < 0,05$). A post hoc elemzés alapján a 75–25 %-os és az 50–50 %-os minta a kakaóvajjal egy csoportba sorolható, és hasonlóan egy csoport képezhető a 25–75 %-os és a tiszta kakaóvaj minták mérési eredményeiből (lásd: mellékletek: M3.).



35. ábra: A sertészsír–kakaóvaj csúszáspont értékei

A magmágneses rezonancia spektroszkópiával meghatározható olvadási profilt a 36. ábrán látható. A szilárd zsír-tartalom (Solid fat content: SFC) értékeket a hőmérséklet függvényében ábrázoltam. Legalacsonyabb hőmérsékleten a kakaóvajnak a legmagasabb a szilárdzsír-tartalma (91 %), míg a sertészsír képviselte a legalacsonyabb értéket (57 %). A keverékek szilárd zsír-tartalom értékei rendre a keverési aránynak megfelelően változnak. Az

ábrán jól látszik, hogy a kakaóvajra egy szűk olvadási tartomány (20°C és 35°C között), míg a sertészsírra inkább a széles olvadási tartomány (5°C–30°C-ig) jellemző. Hasonló eredményre jutott Baljit S. Ghotra (2002) és Nur Illiyin (2013). A 25–75 %-os és az 50–50 %-os sertészsír-kakaóvaj zsírkeverékek inkább a kakaóvajra jellemző lefutási görbéhez hasonlítanak, míg a 75–25 %-os sertészsír-kakaóvaj elegy inkább a sertészsír olvadási profiljának jellegét képviseli. A sertészsírt egy gyors olvadási szakasz jellemzi 5–10°C között, majd 10–25°C-ig alig csökken a sertészsír SFC értéke, majd 25°C fölött újabb gyors olvadás következik. Ez a lépcsőzetesség a 25 % kakaóvaj jelenléte mellett is megmarad, és enyhén még az 50–50 %-os blend is hordozza a sertészsír jellegét.

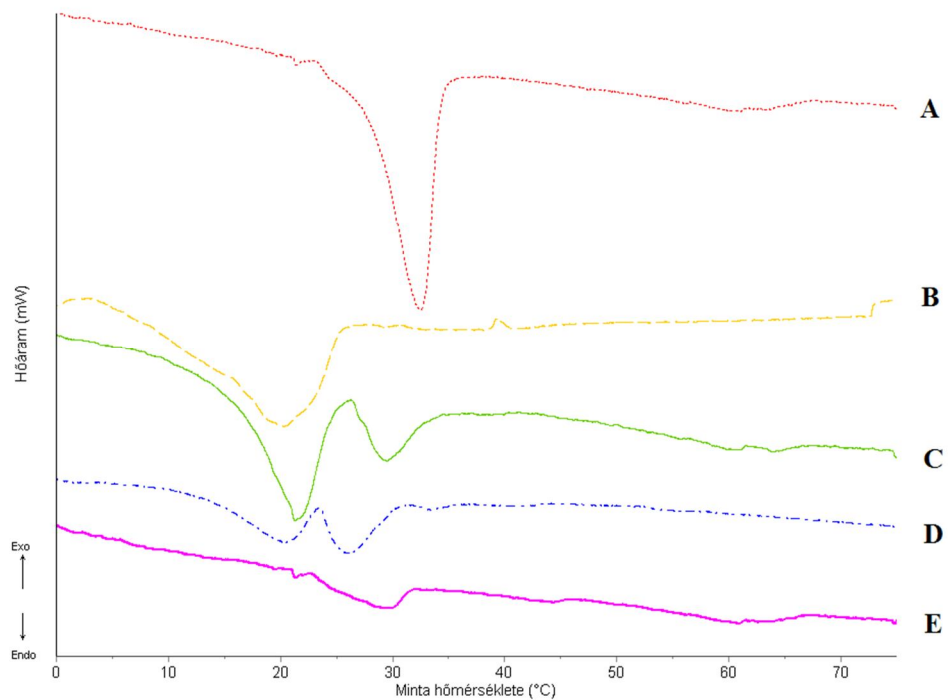


36. ábra: A sertészsír-kakaóvaj olvadási profilja

Megállapítottam tehát, hogy már a 25 %-os kakaóvaj jelenléte is keményíti a lágy sertészsírt, de nem változtatja meg az olvadás jellegét. Az 50–50 %-os blendben mind a sertészsír, mind a kakaóvaj olvadási jellege érvényesül. A kakaóvaj 75 %-ban tartalmazó keverék olvadási profilja azonban megfelel a tiszta kakaóvajénak.

A 37. ábrán a mikrokolorimetriás módszerrel mért fűtési termogramok láthatók. Az ábrán megfigyelhető, hogy a kakaóvaj (A) egy jellegzetes nagy endoterm csúcs jellemzi, melynek olvadása 21°C és 38°C közé tehető (J. A. Solís-Fuentes, 2003). A csúcs (görbe) alatti terület alapján számolható a kristály felolvasztásakor elnyelődő energia (124 J/g entalpia). Jellemző továbbá még egy kisebb csúcs is 60°C-nál, melynek entalpiája 11,9 J/g. A sertészsírt (E) két

kisebbségi endoterm csúcs jellemzi, az egyik 29°C-nál (16 J/g entalpia), a másik pedig 60°C-nál (11 J/g entalpia). A 75–25 %-os sertészsír–kakaóvaj keveréknél (D) a kristályszerkezetben már 25 % kakaóvaj tartalomnál megjelenik a kakaóvajra jellemző csúcs kezdeménye, ennél a keveréknél szintén két csúcs mérhető, 17°C-nál (45,5 J/g entalpia), illetve 24°C-nál (14 J/g entalpia). Az 50–50 %-os keveréknél több csúcs látható, 21°C-nál (62 J/g entalpia), 29°C-nál (19 J/g entalpia) végül 60°C-nál (4 J/g entalpia). A 75 %-os kakaóvaj tartalomnál (B) már csak egy csúcs van jelen 20°C-nál (75 J/g entalpia), itt a kakaóvaj egyértelműen dominál a kristályszerkezetet tekintve, de a sertészsír hatása is érezhető, ugyanis a csúcs 10°C-kal alacsonyabb hőmérsékletnél található és kb.: 50 J/g entalpiával kevesebb mérhető, mint a tiszta kakaóvaj esetében.

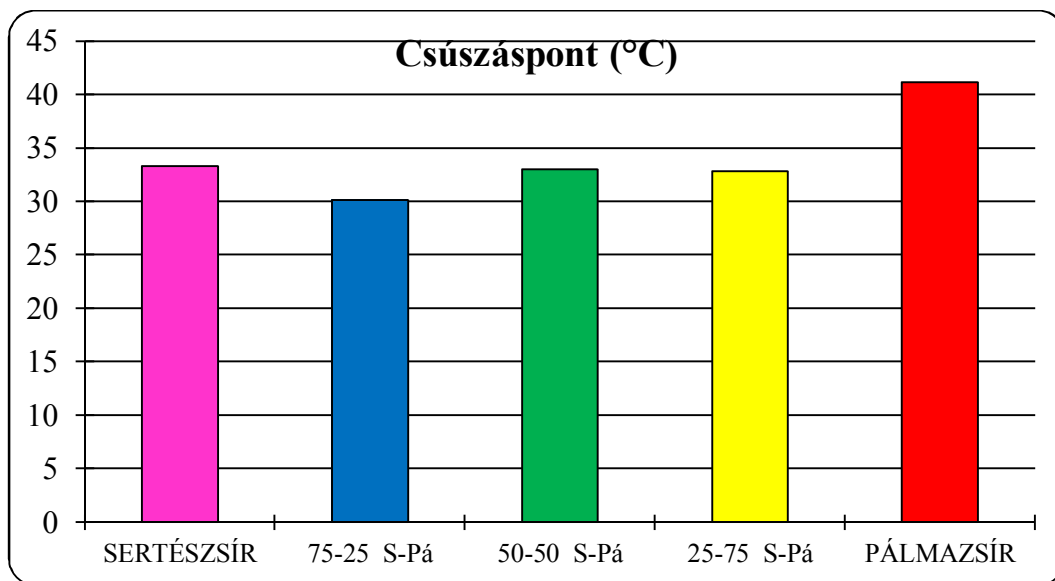


37. ábra: A sertészsír–kakaóvaj oladási termogramjai

5.4.2. A sertészsír–pálmazsír zsírkeverék oladásának jellemzése

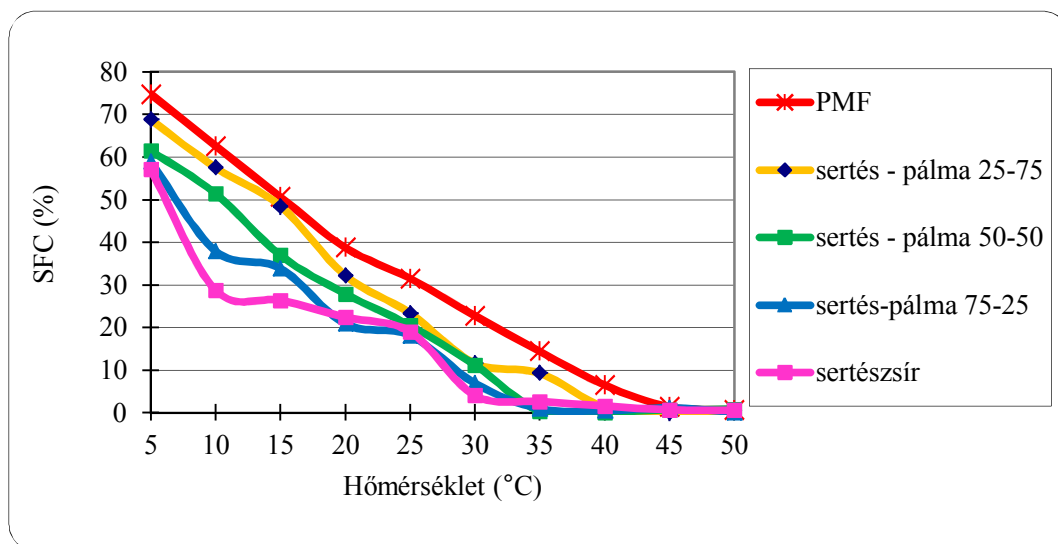
A 38. ábrán látható a sertészsír pálmazsírral való keverése következtében fellépő csúsztáspont változás. A sertészsír 33,3°C-os csúsztáspontjánál nagyobb a pálmazsír (41,2°C), de a keverékek a sertészsírral közel azonos értékeket mutatnak (30,2°C; 33 és 32,8°C). Ennek

alapján megállapítható, hogy bár a pálmazsír csúszáspontja közel 8°C-kal nagyobb a sertészsírénál, a blendék csúszáspont értékeit nem tudta befolyásolni. A statisztikai elemzés szerint a sertészsírral azonos értéket mutatnak az 50–50 %-os és a 25–75 %-os keverékek. Bár a 75–25 %-os minta szignifikánsan ($p < 0,05$) kisebb értéket mutatott a sertészsírnál (lásd: mellékletek: M3.), ez gyakorlati szempontból nem nevezhető jelentősnek (3°C).



38. ábra: A sertészsír–pálmazsír csúszáspont értékei

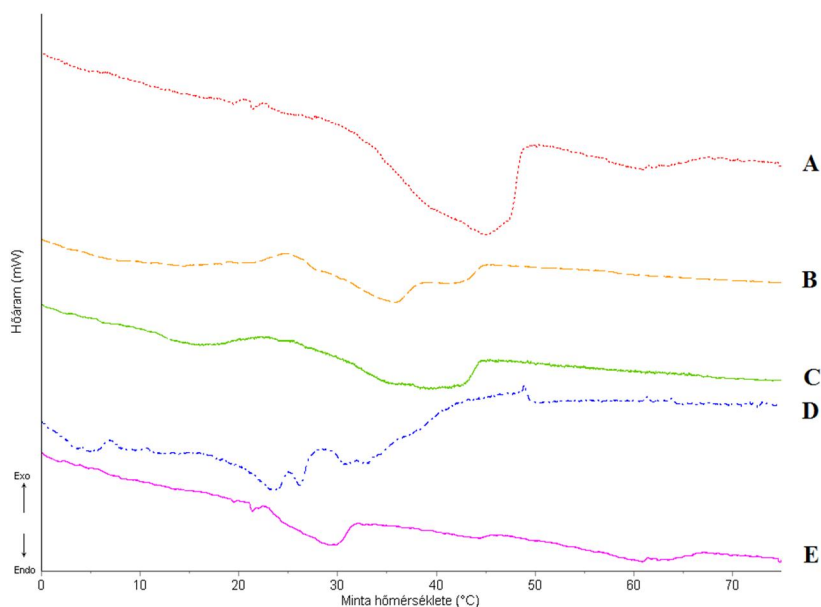
A 39. ábrán a sertészsír a PMF és különböző arányú keverékek SFC értékei láthatóak a hőmérséklet függvényében. A különböző minták olvadást egymáshoz képest igen hasonló egyedi SFC értékek jellemzik. Az olvadás jellege a pálmazsírénál egyenletesebb a sertészsírénál lépcsőzetesebb. A sertészsírénál a PMF magasabb SFC értékeket mutat, ami azt jelenti, hogy a sertészsírhoz képest a pálmazsír a keményebb zsír. Az oladási profil a pálmazsír jelenlétének növekvő arányában egyre inkább hasonlít a pálmazsír jellegéhez. A sertészsír lépcsőzetes jellege az 50–50 %-os sertészsír–pálmazsír keverékben már megszűnik.



39. ábra: A sertészsír-pálmazsír olvadási profilja

A 40. ábrából a kristályszerkezetre tudunk következtetni az olvadási hőáram változásából. A sertészsírt két endoterm csúcs, 30°C (16 J/g) illetve 60°C-nál (11 J/g) valamint a pálmazsírt is két endoterm csúcs 45°C (94,6 J/g) illetve 60°C-nál (11,6 J/g) jellemzi. A tiszta zsírokhöz képest a keverékek kristályszerkezete összetettebb, mivel több kisebb csúccsal jellemezhető.

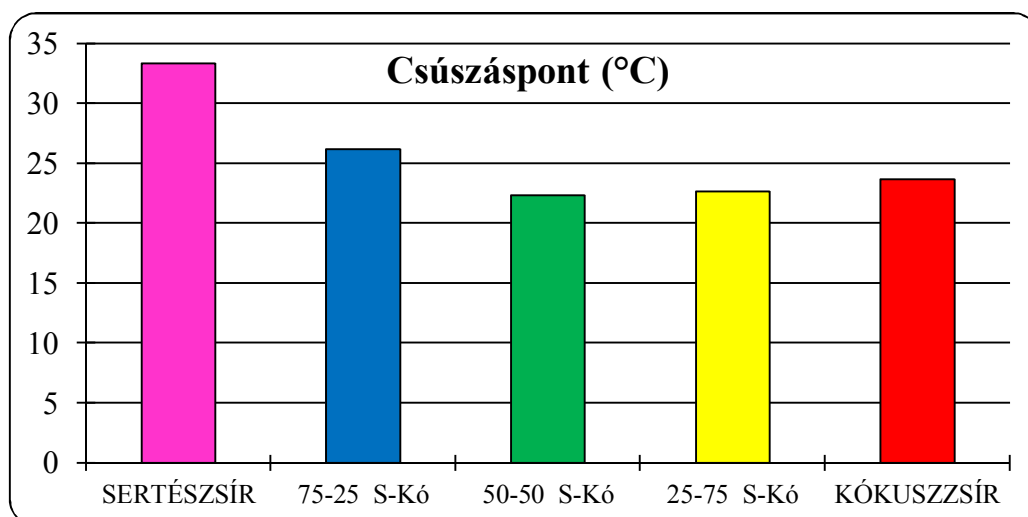
Az olvadás során a jellemző változás a csúcsok hőmérsékleti pozíciójának konzekvens eltolódása a magasabb hőmérséklet irányába.



40. ábra: A sertészsír-pálmazsír olvadási termogramjai

5.4.3. A sertészsír–kókuszszír zsírkeverék olvadásának jellemzése

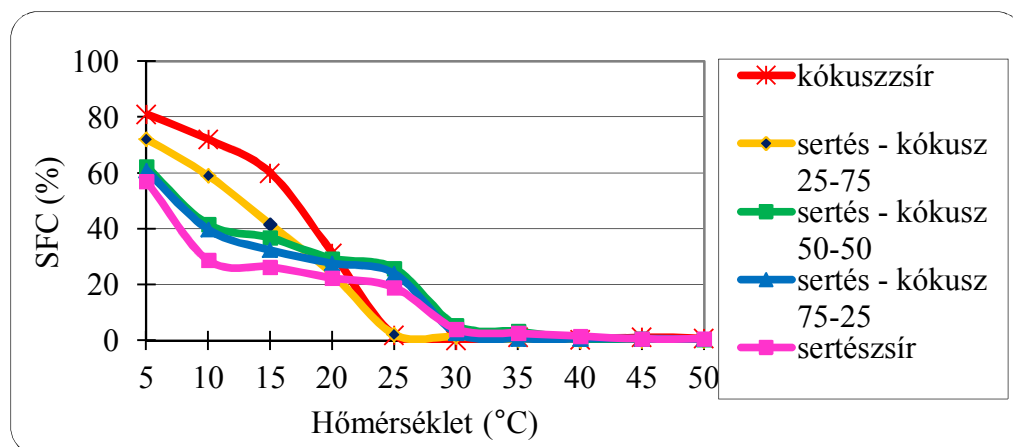
Az 41. ábrán megfigyelhető, hogy a sertészsírtól (33,3°C) a csúszáspontok csökkenő tendenciát mutatva csökkennek a kókuszszír (23,7°C) irányába. A keverékek értékei rendre: 26,2°C, 22,3°C illetve 22,7°C. Az 50–50 %-os, a 25–75 %-os sertészsír–kókuszszír keverékek és a tiszta kókuszszír csúszáspont értékei statisztikailag (lásd: mellékletek: M3.) is azonosnak bizonyultak. ($p < 0,05$) Megállapítható, hogy a kókuszszír már 25 %-os jelenléttől jelentős csökkentő hatást gyakorol a sertészsír csúszáspont értékére (mintegy 7°C-kal).



41. ábra: A sertészsír–kókuszszír csúszáspont értékei

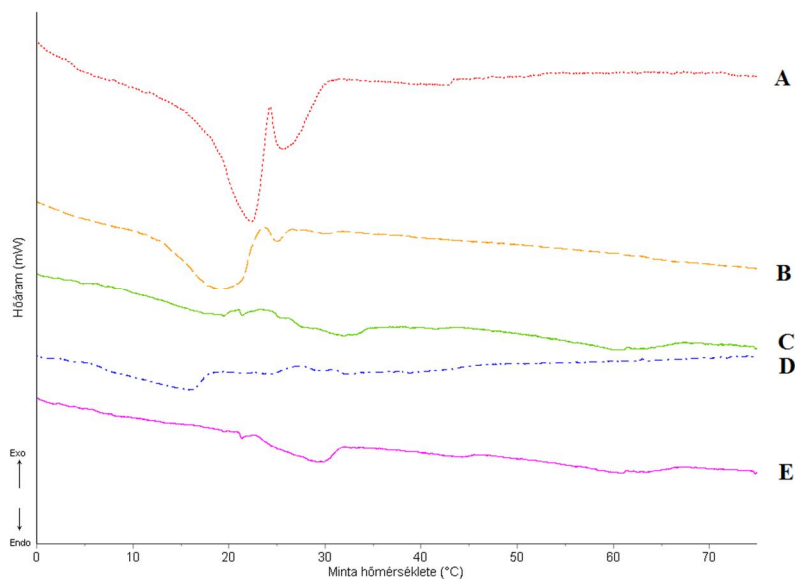
A 42. ábrán a NMR-rel mért olvadási profilokat mutatom be. Az olvadási görbék jellegzetessége, hogy körülbelül 20°C-nál metszik egymást, ami azt jelenti, hogy sertészsírral való keverés esetén a 20°C-ig a sertészsír lágyító hatású, e fölött a kókuszszír. Ebből az is adódik, hogy a 75 % kókuszszír jelenléte a rendszerben eutektikumot hoz létre. A 75–25 %-os és az 50–50 %-os keverékek olvadási profilja a sertészsír jellegét követi. A sertészsír és a kókuszszír olvadási profilját tekintve elmondható, hogy a sertészsír egy széles olvadási tartományba sorolható zsír, 10–25°C között viszonylag csekély mértékben, csupán 10 %-ot csökken a szilárdzsír értéke. 25 %-nyi valamint 50 %-nyi növényi zsír hozzáadásával, ez a

jelenség megmarad. Ellenben a már nagyobb %-ban hozzáadott kókuszszír az olvadás jellegét megváltoztatja, így a 25–75 %-os sertézsír–kókuszszír blend inkább a kókuszszír olvadási profiljára emlékeztet. A 42. ábrán jól látható a két könnyen elkülöníthető olvadási profilt bemutató csoport.



42. ábra: A sertézsír–kókuszszír olvadási profilja

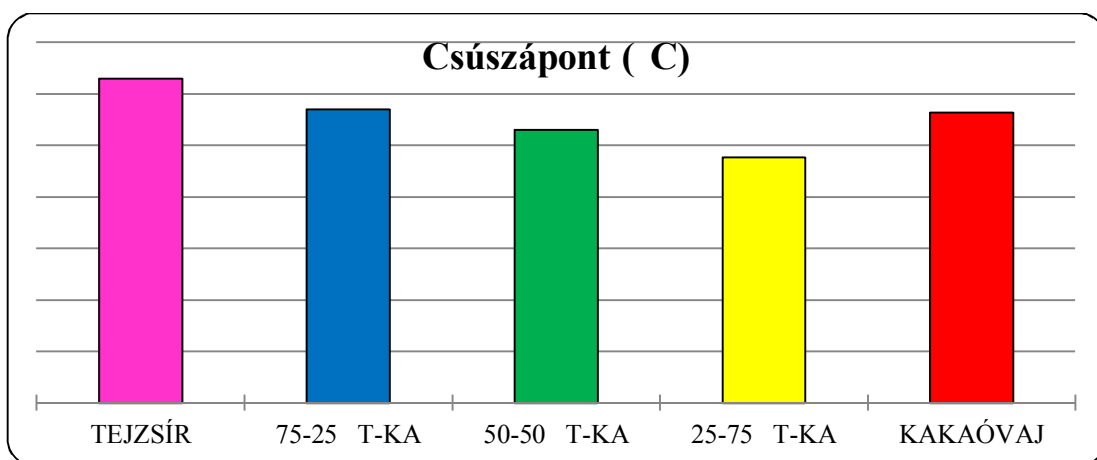
Ugyanezt a jelenséget a mikrokalorimetriás vizsgálat is igazolja (43. ábra). A hőmérséklet függvényében ábrázoltam a hőáramot. Az ábrán látható termogramokon az endoterm csúcsok a szerkezetre jellemzőek. A sertézsír kisebb endoterm csúcsa a kókuszszír hozzáadásával mind hőmérsékleti pozíciójában, mind energiatartalmában módosul, jelezve, hogy a rendszerben összetett kristályformák vannak jelen. A 25–75 %-os minta a kókuszszírra tipikus kettős csúcshoz hasonló mintát mutatott az olvadás során.



43. ábra: A sertészsír–kókuszszír olvadási termogramjai

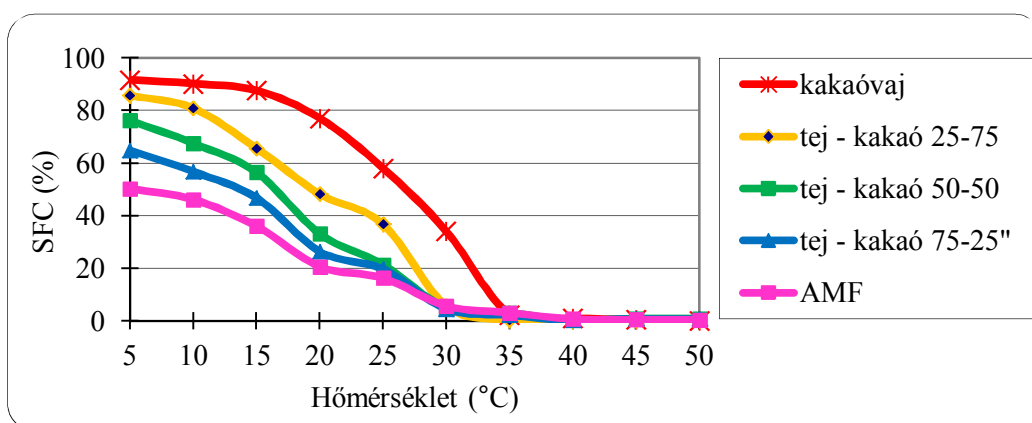
5.4.4. A tejszír–kakaóvaj zsírkeverék oladásának jellemzése

A 44. ábrán látható a tejszír és a kakaóvaj valamint blendjeik csúszáspont értékei. A tejszírnak, csak úgy, mint a sertészsírnak a kakaóvajnál magasabb a csúszáspont értéke. (O'Brien, 1998) A tejszírtől (31,5°C) a kakaóvaj irányába csökkennek a csúszáspont értékek (28,5°C, 26,5 illetve 23,8°C). A kakaóvaj értéke azonban nagyobb lesz (28,2°C), mint az 50-50 %-os és a 25–75 %-os tejszír–kakaóvaj keverékek csúszáspontja. A különbségek nem nagyok. Statisztikailag (lásd: mellékletek: M5.) a 75–25 %-os minta a kakaóvajtól nem különbözik ($p < 0,05$).



44. ábra: A tejszír–kakaóvaj csúszáspont értékei

A 45. ábrán az NMR-rel mért olvadási profil látható. A 45. ábra alapján elmondható, hogy a tejsír és a kakaóvaj olvadási profilja egymástól jelentősen különbözik. A különbség a keverékekben úgy módosul, hogy a 75–25%-os és az 50–50%-os minta a tejsír olvadási dinamikáját követi, a 25–75%-os blend pedig a kakaóvajét. A hatás abban is megmutatkozik, hogy a kakaóvaj szűk olvadási tartományához képest a tejsírt is tartalmazó minták olvadási tartománya kiszélesedik.

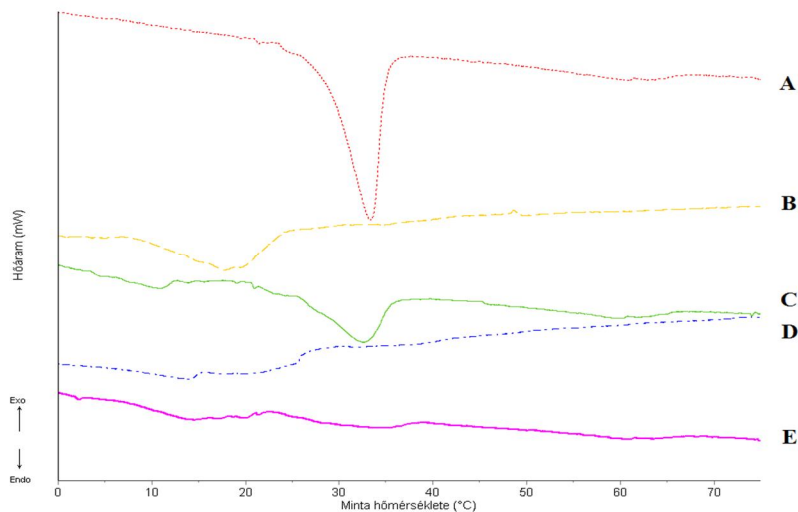


ábra 45: A tejsír–kakaóvaj olvadási profilja

A 46. ábrán láthatóak a DSC-vel mért olvadási termogramok. Ezek alapján elmondható, hogy a tejsírra (E) három kisebb endoterm csúcsjellemező, az első 14°C-nál (25 J/g entalpia), a második 34°C-nál (15,5 J/g entalpia), a harmadik 60°C-nál (16 J/g entalpia). Az 50–50 %-os tejsír–kakaóvaj keveréknél (C) ez a három csúcs megmarad közel hasonló hőmérsékleteknél, csak az összentalpiájuk nő (11°C-nál (21 J/g entalpia), 32°C-nál (56 J/g entalpia) valamint 59°C-nál (18,6 J/g entalpia)).

A kakaóvaj (A) jelenléte határozott endoterm csúcsú szerkezetet eredményez (Jahurul 2014), ennek az endoterm csúcsnak a jelenléte az 50–50 %-os keverési aránynál és a 25-75 %-os tejsír–kakaóvaj (B) aránynál is érzékelhető.

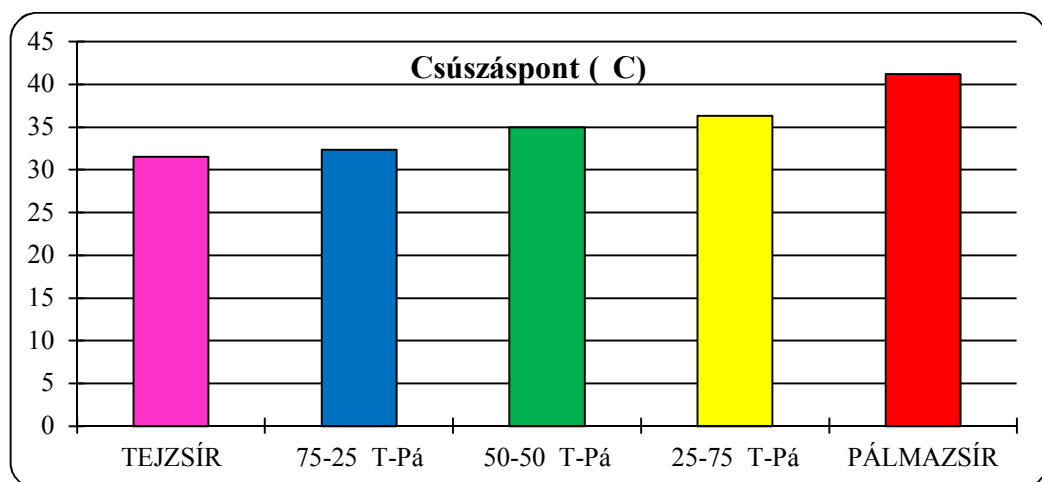
A 25–75 %-os keveréknél (B) inkább a kakaóvaj kristályszerkezete dominál, egy csúcs jelenik meg, de érezhető a tejsír hatása, hiszen a csúcs mérete feleakkora, mint a kakaóvajé és helyzete is 16°C-kal alacsonyabb hőmérsékleten található. (17,7°C, 51 J/g entalpia)



46. ábra: A tejsír–kakaóvaj olvadási termogramjai

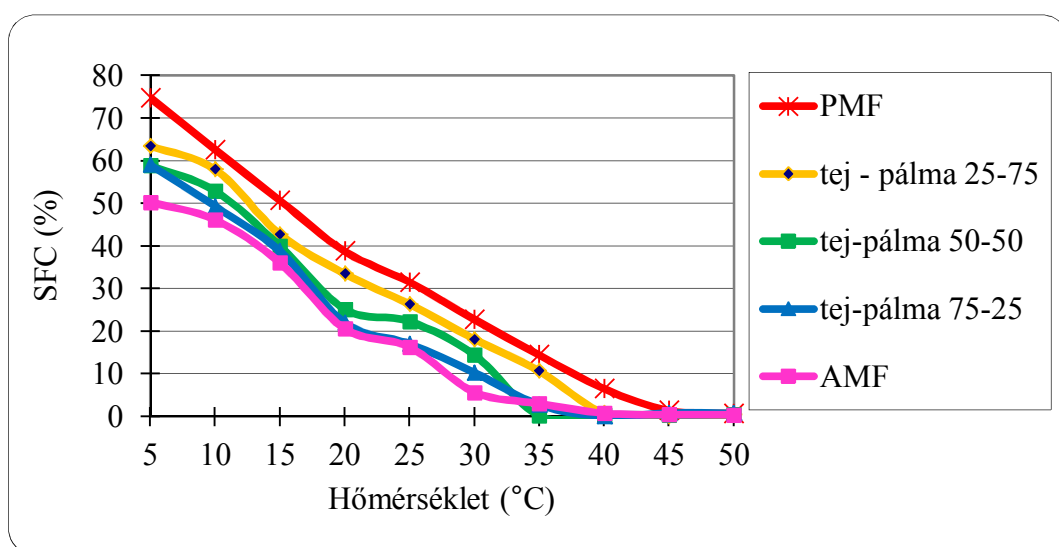
5.4.5. A tejsír–pálmazsír zsírkeverék oladásának jellemzése

A 47. ábrán a tejsír–pálmazsír csúszáspont értékek láthatóak. A tejsírnak kb.: 10°C–kal alacsonyabb a csúszáspontja, mint a pálmazsír. Amint a 47. ábrán is jól látható, hogy a tejsírtól a pálmazsír irányába, egyenletesen növekednek a csúszáspont értékek. Ezek a következők: 31,5°C, 32,3°C, 35°C, 36,3°C illetve 41,2°C. A statisztikai elemzés alapján (lásd: mellékletek: M5.), a tejsír a 75-25 %-os mintával, az 50–50 %-os a 25–75 %-ossal alkot egy csoportot. A pálmazsír a tejsír csúszáspontját akkor növeli, ha legalább 50 %-ban van jelen a keverékben.



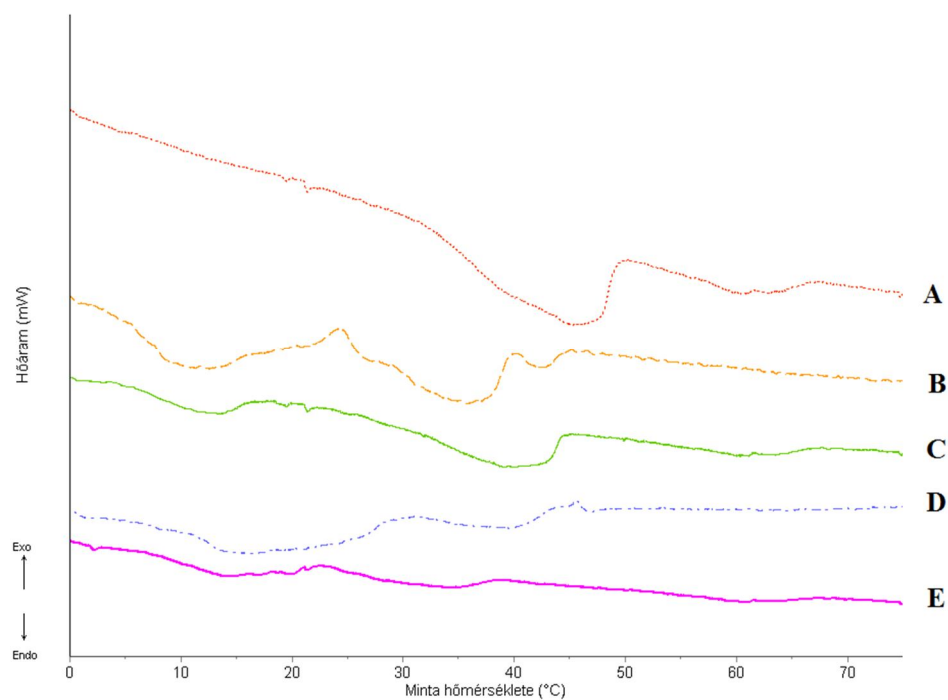
47. ábra: A tejsír–pálmazsír csúszáspont értékei

A vízmentes tejsírt a pálma közép frakcióval keverve az olvadási profil szabályosnak mondható (48. ábra). Az ábráról leolvasható, hogy az AMF és a PMF SFC görbéinek lefutása a zsiradékok széles olvadási tartományára utal. A két zsírnak és a keverékeknek egymáshoz közeli, hasonló az olvadási profilja. A minták egyenletesen olvadnak. A keverékek szilárdzsír értékei a mérési hőmérsékletek túlnyomó részénél az AMF-hez voltak közelebb. A keverékek SFC értékei a növekvő tejsír mennyiségének megfelelően rendre kisebbek lettek.



48. ábra: A tejsír-pálmaszír olvadási profilja

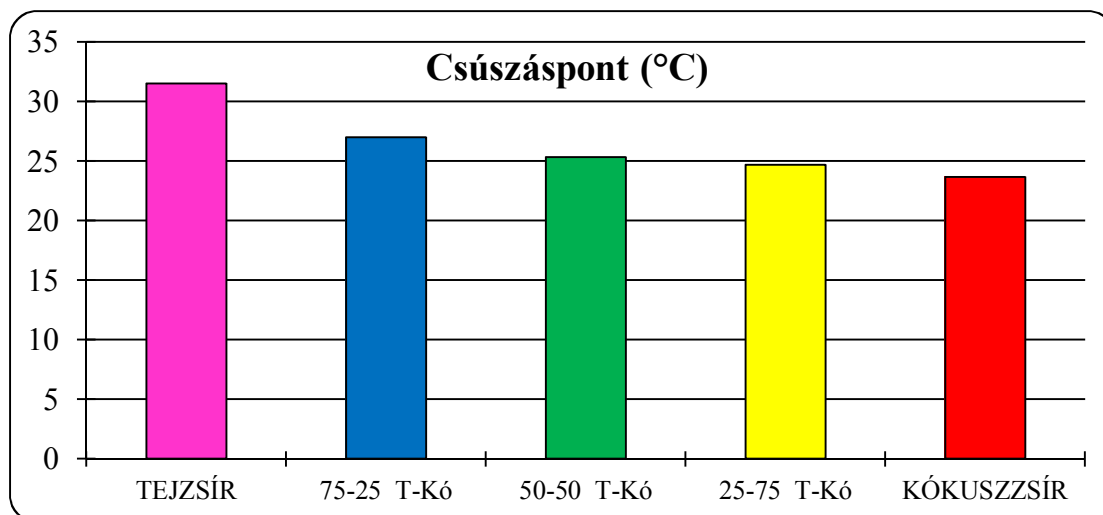
A 48. ábrán látottakat a kristályszerkezet vizsgálatának eredményei is igazolják (49. ábra). A 49. ábrán látható, hogy 50 %-os keverésig a kristályszerkezet a tejsírnak (E) felel meg. A 25–75 %-os tejsír-pálmaszír keveréknél (B) is érezhető a tejsír hatása, hiszen itt is 3 csúcs jelenik meg, úgy, mint a tejsír esetében, bár ezek mérete és pozíciója változik, a tejsírra jellemző szerkezeti elemek jelen vannak a rendszerben.



49. ábra: A tejsír–pálmazsír oladási termogramjai

5.4.6. A tejsír–kókuszzsír zsírkeverék oladásának jellemzése

Az 50. ábrán a csúszáspont értékeket ábrázoltam. A tejsír kókuszzsírral való keverésekor a tejsír csúszáspont értéke a legnagyobb, a keverékek értékei egyenletesen csökkennek a kókuszzsír irányába: 31,5°C, 27°C, 25,3°C, 24,7°C és 23,7°C. A statisztikai elemzés szerint (lásd: mellékletek: M5.), az 50–50 %-os a 25–75 %-os mintával, továbbá a 25–75 %-os minta a kókuszzsírral bizonyult azonosnak. A tejsírhoz képest a kókuszzsír kisebb csúszáspontú és a csúszáspont csökkentő hatása a keverékekben kimutatható.

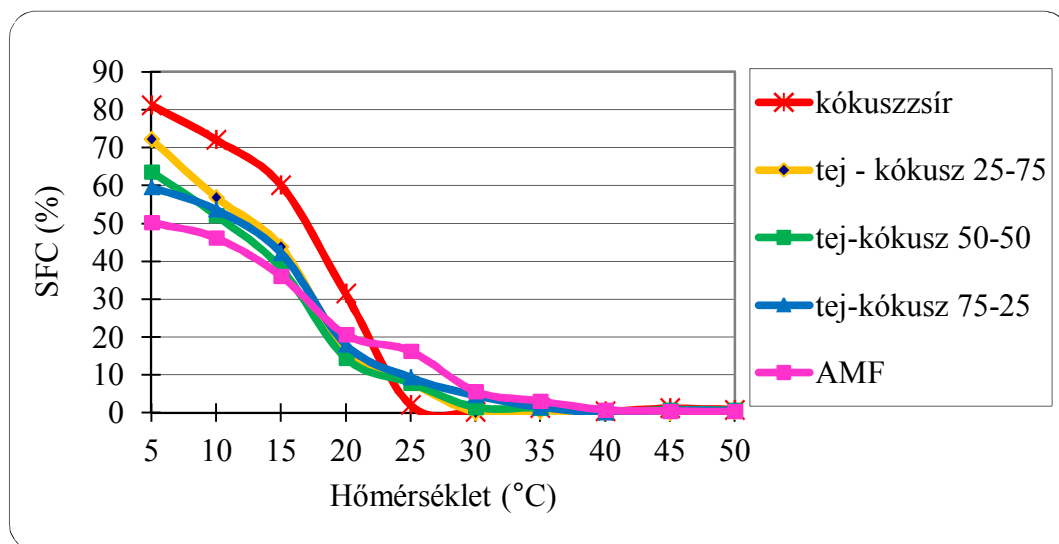


50. ábra: A tejsír–kókuszszír csúszáspont értékei

Az 51. ábrán a tejsír és a kókuszszír, valamint a keverékek szilárdzsír-tartalma látható a hőmérséklet függvényében. A kókuszszírnak a legmagasabb a szilárdzsír-tartalma a legalacsonyabb hőmérsékleten. Minden minta viszonylag gyorsan felolvad, kivéve a tejsír, amelynek valamelyest elnyújtottabb az oladási tartománya. Az egyedi szilárdzsír értékek többé-kevésbé követik a szilárdzsír arányt, néhol viselkedésük azonban szabálytalan. A tejsír erősen befolyásolja a kókuszszír olvadását.

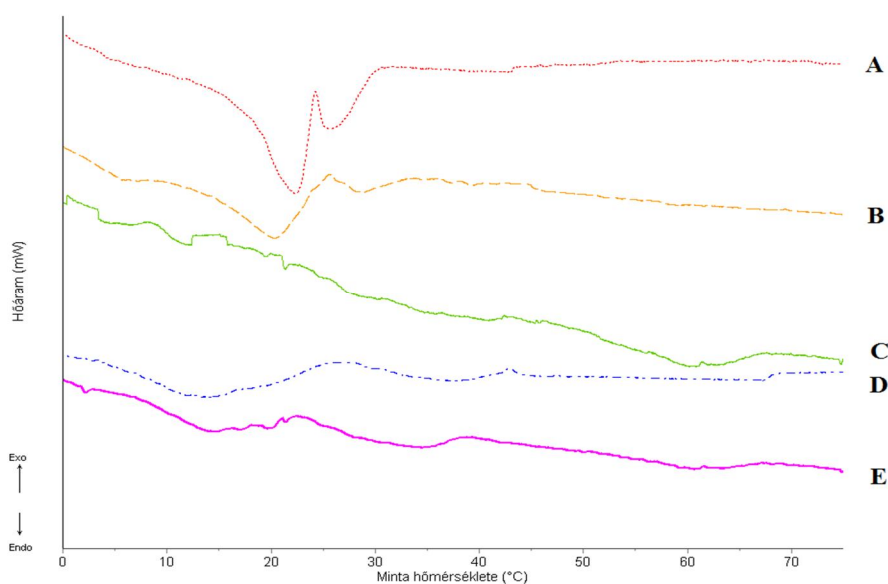
Az SFC görbék metszik egymást, amely eutektikumra utal. A kapott ábrán jól látható, hogy 20–22°C alatt a tejsír a lágyító komponens, majd 25°C felett a kókuszszír.

Az eutektikus viselkedés különösen fontos az ipari felhasználhatóság szempontjából, mert az ilyen tulajdonságú zsírkeverék instabillá teheti az élelmiszer stuktúráját.



51. ábra: A tejszír–kókuszszír olvadási profilja

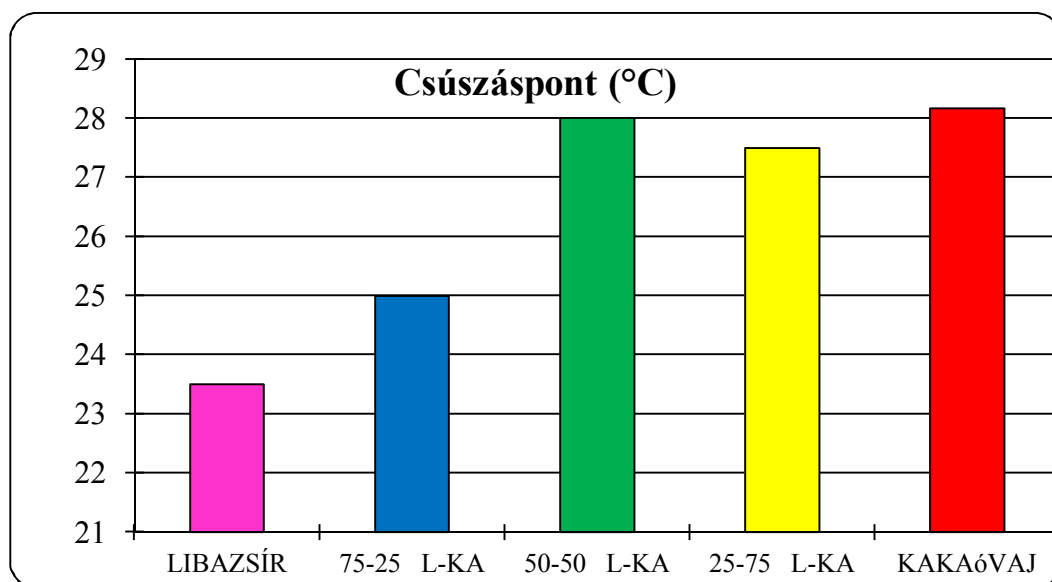
Tejszír és kókuszszír keverékeinek olvadási termogramja alapján megállapítottam, hogy a blendek kristályszerkezete szabálytalanul módosul (52. ábra). A kókuszszírra jellemző olvadást csak a 25–75%-os mintában lehetett kimutatni. A 52. ábrán látható, hogy a tiszta kókuszszírt (A) egy kettős csúcs jellemzi, melyek összentalpiája 90J/g és kb.: 22°C környékén helyezkedik el. A 25–75%-os tejszír– kókuszszír keveréket (B) egy nagyobb csúcs 20°C-nál (41 J/g entalpia) és egy kisebb csúcs 28°C-nál (6J/g entalpia) jellemez. A 75–25%-os és az 50–50%-os keverékek esetében is a tejszírra szintén jellemző három csúcs látható 12°C, 36°C és 61°C környékén.



52. ábra: A tejszír–kókuszszír olvadási termogramjai

5.4.7. A baromfizsír–kakaóvaj zsírkeverék olvadásának jellemzése

Az általam vizsgált zsírok közül a libazsír csúszáspontja a legalacsonyabb, 23,5°C (53. ábra). A libazsírhoz kevert kakaóvaj (28,2°C) a csúszáspont értéket növeli a kakaóvaj irányába. Az egyes keverékekhez tartozó értékek rendre: 25°C, 28°C és 27,5°C. Az 50–50%-os és a 25–75%-os libazsír–kakaóvaj keverékek a kakaóvajjal statisztikailag értékelve azonosnak bizonyultak (lásd: mellékletek: M4.). A statisztikai elemzés alapján a libazsír és a 75–25%-os keverék között is van átfedés. A kakaóvaj csúszáspont növelő hatása az 50%-os keverékektől már érvényesül.

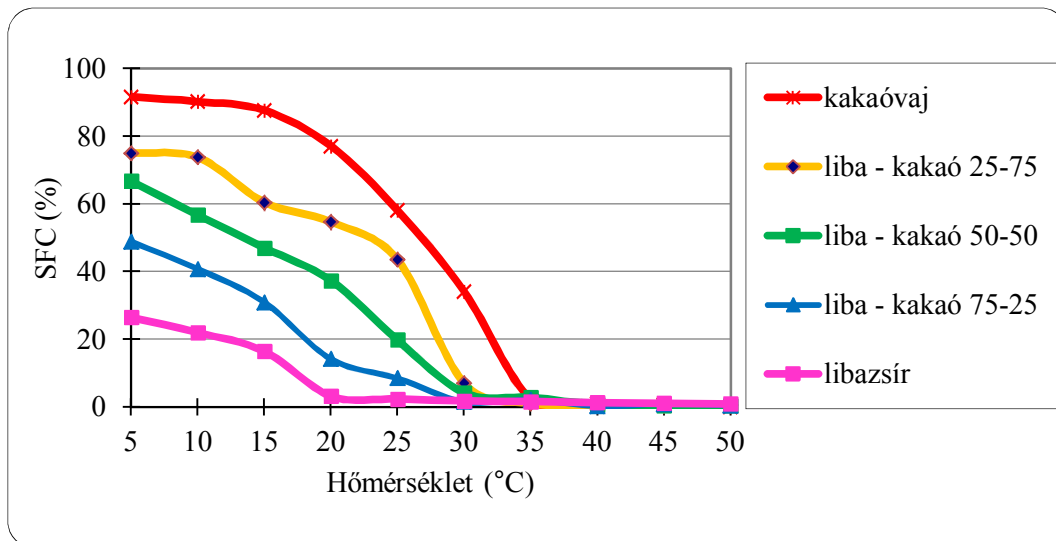


53. ábra: A libazsír–kakaóvaj csúszáspont értékei

Az 54. ábrán a libazsír és a kakaóvaj, valamint blendjeik olvadási profilját ábrázoltam. A kakaóvaj alacsony hőmérsékleten (5°C) háromszor akkora SFC értéket képvisel (90 %), mint a libazsír (29 %). Az első ábrán látható szilárdzsír görbék megmutatják, hogy a hőmérséklet növelésével a szilárdzsír értékek a tiszta zsírok és a keverékek esetén is jelentősen csökkennek, 35°C-nál már lényegében minden minta teljesen olvadt állapotot mutat.

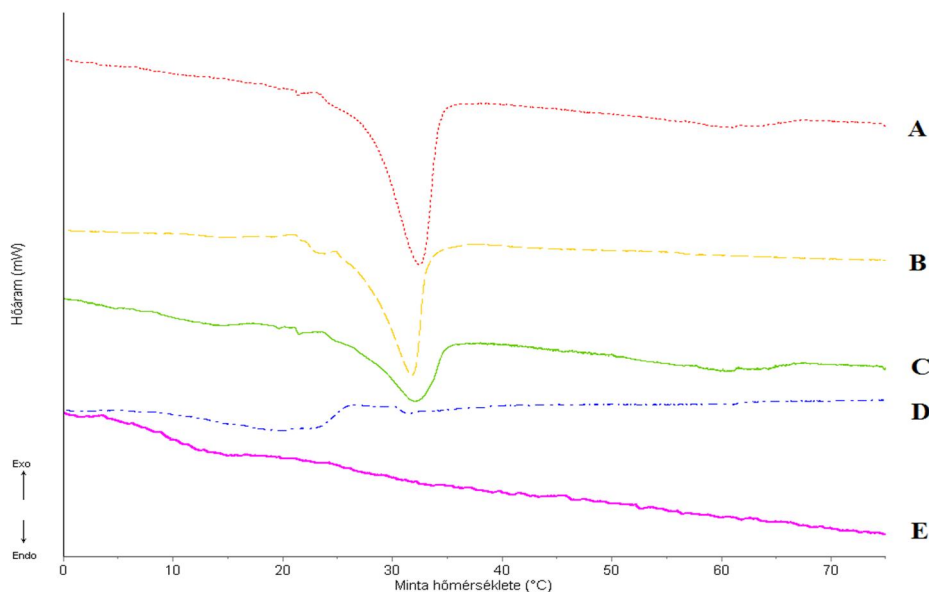
A görbéket a lefutásuk jellege alapján két csoportba sorolhatjuk. A kakaóvaj és a libazsír-kakaóvaj 25–75 %-os minta egymáshoz hasonló, a jelentős olvadás a 25°C és 35°C között játszódik le. A libazsír valamint a 75–25 %-os libazsír–kakaóvaj és az 50–50 %-os keverékek már alacsonyabb hőmérsékleten is intenzív olvadást mutatnak. A két csoport közötti

különbség abban is megmutatkozik, hogy a görbék lefutása más–más jellegű. Az egyedi SFC értékek minden mért hőmérsékleten a teljesen felolvadt állapotig (35°C–ig) a keverés arányának megfelelően csökkennek. Megállapítható, hogy a libazsír jelentős lágyító hatást gyakorol az alacsony hőmérsékleten kemény kakaóvajra, vagyis a kakaóvaj részarányának növelésével a kakaóvaj keményíti a lágy libazsirt, tehát magasabb SFC–t eredményez.



54. ábra: A libazsír–kakaóvaj olvadási profilja

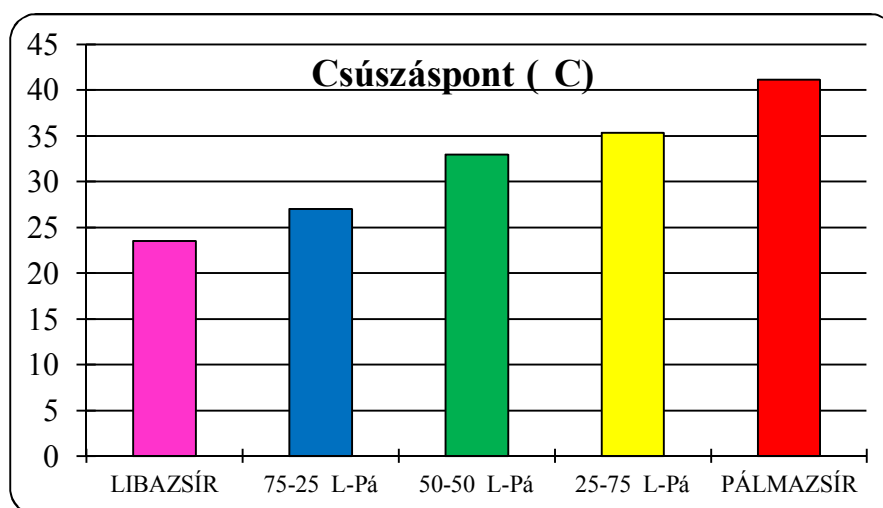
A fűtési szcenárió során mért termogramok megerősítik az SFC görbék által szolgáltatott eredményeket. Az 55. ábrán látható termogramok azt mutatják, hogy a kakaóvaját (A) egy domináns endoterm csúcs jellemzi, ami enyhén módosul 25 % libazsír jelenlétével (B) jól láthatóan, hogy a csúcson egy vállrész jelent meg. A kristályállapotban jelentős változást az 50-50 %-os és a 75-25 %-os libazsír–kakaóvaj keverékeknél tapasztaltam. A kakaóvaj domináns csúcsa mellett magasabb hőmérsékleten kisebb csúcsok is megjelentek, amelyek a már folyékony állapotban lévő anyagban megmaradt kristálygócokra utalnak. Amikor már 75 %-ban van a blendben a libazsír, a kakaóvajra jellemző csúcs nem tűnik el, de a pozíciója eltolódik az alacsonyabb hőmérséklet irányába, ez utóbbi pedig a libazsírra jellemző.



55. ábra: A libazsír–kakaóvaj olvadási termogramjai

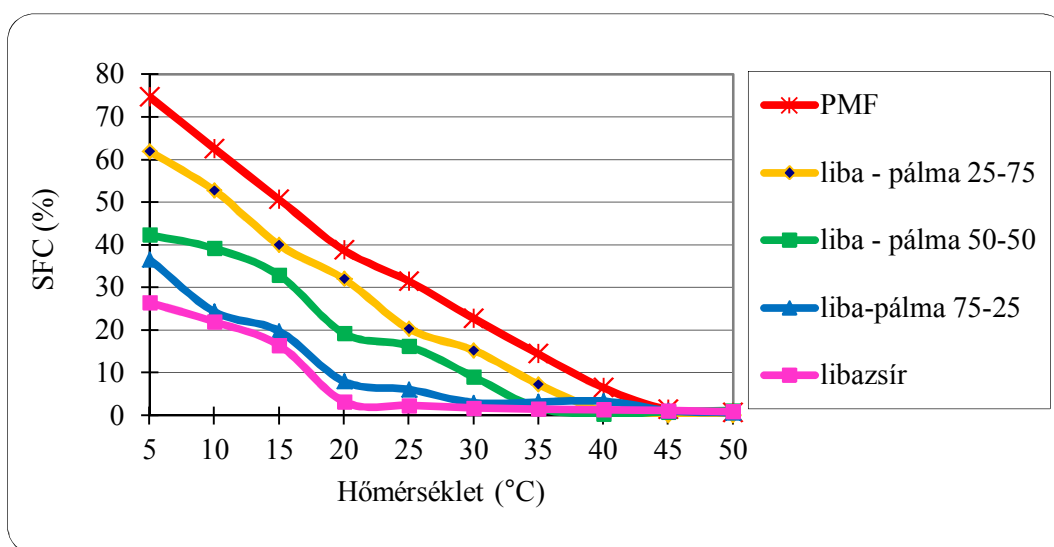
5.4.8. A baromfizsír–pálmazsír zsírkeverék olvadásának jellemzése

A legalacsonyabb csúszáspont értékű zsír a libazsírt (23,5°C), a legmagasabb csúszáspont értékekkel rendelkező pálmazsírral (41,2°C) keverve elmondható, hogy a csúszáspont értékek a keverési aránynak megfelelően, közel lineárisan növekednek a pálmazsír irányába: 27°C, 33°C illetve 35,3°C (56. ábra). A mért értékek statisztikailag is különböznek egymástól (lásd: mellékletek: M5.), ennek alapján megállapítottam, hogy a pálmazsír csúszáspont növelő hatása tendenciózusan érvényesül.



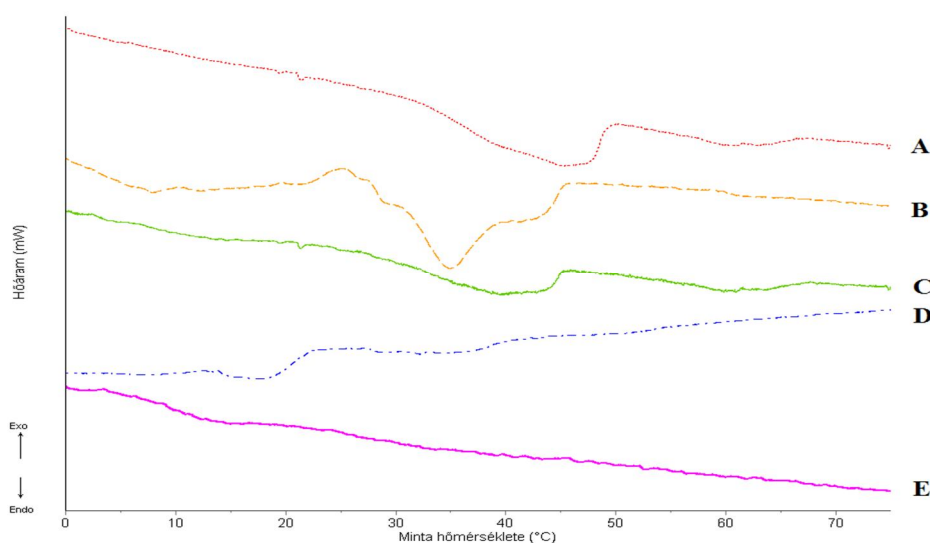
56. ábra: A libazsír–pálmazsír csúszáspont értékei

Az 57. ábrán a libazsír és a pálmazsír SFC görbéi láthatóak a hőmérséklet függvényében. Az egyéni SFC értékek a keverési arány függvényében egyenletesen módosulnak. A 75–25 %-os és az 50–50 %-os libazsír–pálmazsír keverékek a libazsír olvadási profiljához hasonlóan alakulnak. A pálmazsír olvadási profiljához a 25–75 %-os libazsír–pálmazsír arányú minta hasonlított.



57. ábra: A libazsír–pálmazsír olvadási profilja

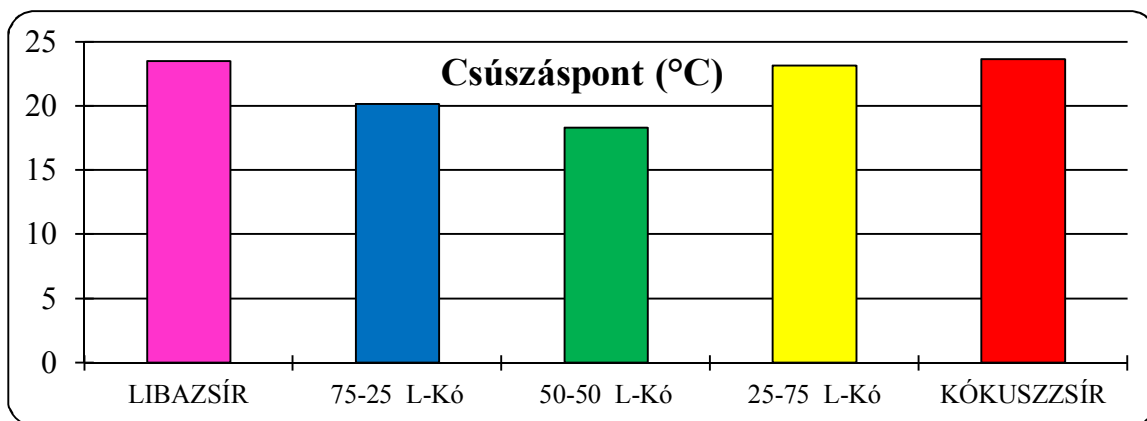
A felfűtési szcenárió alapján elmondható (58. ábra), hogy a libazsír gyenge kristályszerkezetét a már 25%-ban hozzákevert frakcionált pálmazsír is módosítja. A libazsír két csúcsához képest a 75–25%-os libazsír–frakcionált pálmazsír keveréknek (D) három csúcsa mérhető ki 18°C (15J/g), 32°C (17J/g) és 50°C-on (2J/g). A három csúcs még az 50–50%-os libazsír–frakcionált pálmazsír keveréket is jellemzi, de a csúcsok pozíciója és mérete változik: 13,5°C (5J/g), 39,6°C (44J/g) és 60°C (17,5 J/g entalpia). A 25–75%-os libazsír–frakcionált pálmazsír keverék (B) esetén már csak két csúcs van, 8°C (26J/g) és 35°C-nál (45J/g). Hasonlóan, mint a frakcionált pálmazsírénál 45°C-nál (94,6J/g) és 60°C-nál (11,6 J/g), de méretük kisebb, és pozíciójuk a frakcionált pálmazsírhoz képest alacsonyabb hőmérsékletnél van.



58. ábra: A libazsír–pálmazsír olvadási termogramjai

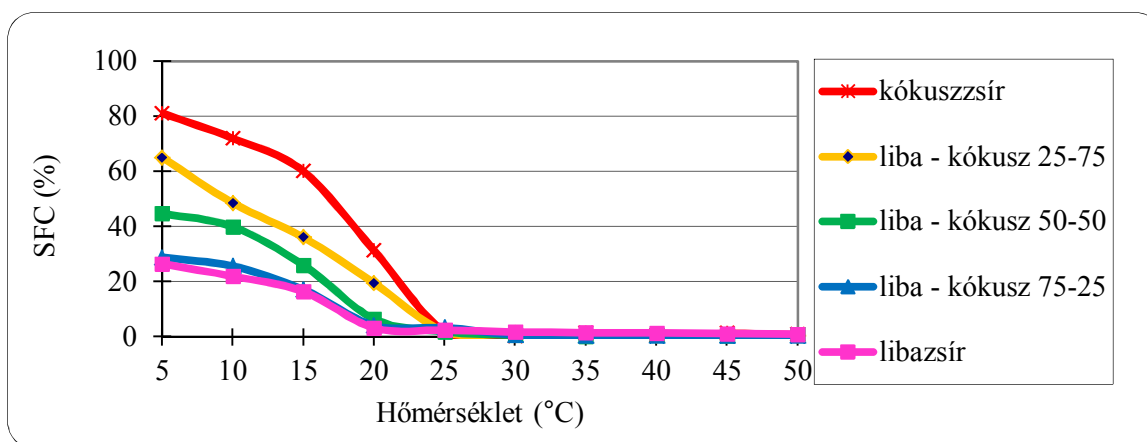
5.4.9. A baromfizsír–kókuszzsír zsírkeverék olvadásának jellemzése

Az 59. ábrán a libazsír és kókuszzsír csúszáspont értékeit ábrázoltam. Az alacsony csúszáspontú libazsír (23,5°C) csak 0,5°C-kal rendelkezik alacsonyabb csúszásponttal, mint a kókuszzsír (23,7°C). Az 1. ábrán látható, hogy a 75–25 %-os és az 50–50 %-os keverékek csúszáspontjai eltérnek a tiszta zsírokétól. A statisztikai elemzés (lásd: mellékletek: M4.) megerősítette ezt az eltérést ($p < 0,05$). A 75 % (20,2°C) és az 50 % (18,3°C) libazsírt tartalmazó minta értéke a többinél kisebb lesz, a másik három mintáé közel azonos (23,5°C, 23,2°C illetve 23,7°C). A csúszáspont értékek a libazsírnál és a kókuszzsírnál közel azonosak és a keverékek tendencia nélkül változnak mintegy 5°C-os tartományon belül.



59. ábra: A libazsír–kókuszszsír csúszáspont értékei

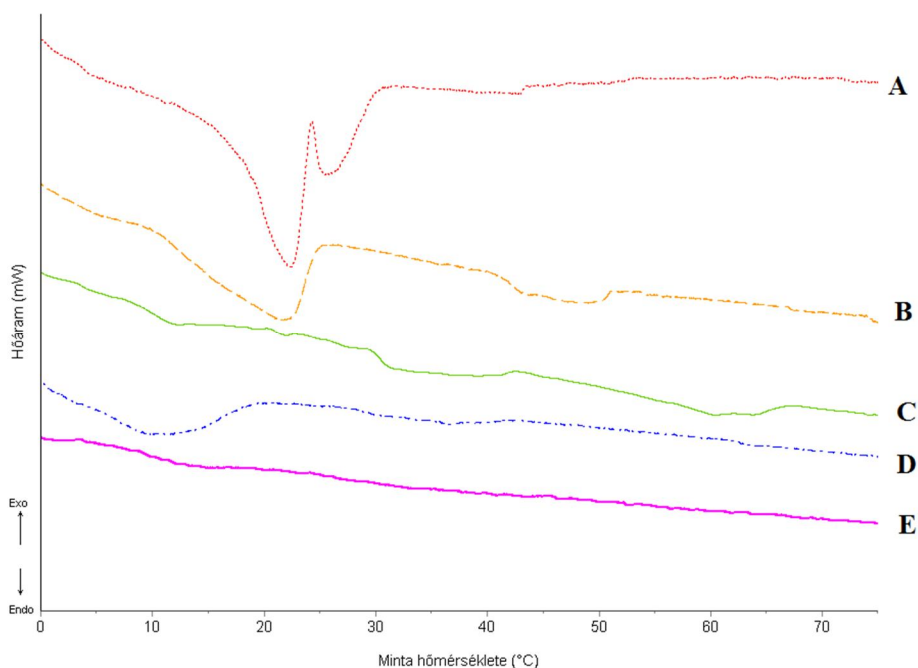
A 60. ábrán a tiszta zsírok és keverékek szilárdzsír-tartalma látható a hőmérséklet függvényében. A kókuszszsír és a libazsír oladási profilja teljesen elkülönül. A kókuszszsírnak a legmagasabb a szilárdzsír-tartalma a legalacsonyabb hőmérsékleten. A libazsír–kókuszszsír keverékeknél a 25 % kókuszszsír jelenléte a libazsír mellett nem eredményezett jelentős változást az SFC értékekben. A két fajta zsír közül a libazsír lágyító hatása az oladási profilokban is megmutatkozott már alacsony hőmérsékleten is. A kókuszszsírra jellemző oladási tendencia csak a 25–75 %-os keverékekben érvényesült.



60. ábra: A libazsír–kókuszszsír oladási profilja

A DSC technikával mért oladási termogramok a 61. ábrán láthatóak. A 61. ábrán megfigyelhető, hogy a libazsír gyenge szerkezete csak fokozatosan, az 50–50 %-os keveréknél módosul jelentősen az ennél kisebb kókuszszsír arányú mintánál nem. A kókuszszsírra (A) jellemző kettős endoterm csúcs 23°C-nál (98 J/g entalpia) jelenik meg. A 25–75 %-os libazsír–kókuszszsír tartalmú keveréket két csúcs jellemzi, az egyik 21°C-nál (32,6 J/g entalpia), a másik 47°C-nál (6,5 J/g entalpia). Az 50–50 %-os keveréket három kisebb endoterm csúcs

jellemzi 11,8°C (7 J/g), 33°C (11 J/g) és 60°C-nál (11,6 J/g entalpia). A 75–25 %-os keveréknél pedig úgy, mint a libazsírnál két csúcs jelenik meg. Ezek (9,6°C (23 J/g) és 36°C-nál (4,3 J/g entalpia) természetesen méretükben és pozíciójukban eltérnek a libazsirtól 12,7°C (5,1 J/g) és 60°C-on (16,3 J/g).



61. ábra: A libazsír–kókuszszír olvadási termogramjai

5.5. Állomány vizsgálatok

Az állomány vizsgálatokat két különböző hőmérsékleten végeztem annak érdekében, hogy a zsírok hierarchikus szerkezetének különböző szintjéről szerezzek információt. Alacsony hőmérsékletnek a 10°C-ot választottam, mivel ezen a hőmérsékleten még magas SFC értékekkel rendelkeznek a zsírok. 10°-on penetrometriás méréseket végeztem. Eredményeimben az F1 értékeket mutatom be, mellyel a zsírok keménységét (a zsír felületének átszakításához szükséges erőt) kívánom jellemezni. a reológiai vizsgálatok megszervezésében alapul vettem Marangoni és munkacsapata által kifejlesztett elméletet (Déric Rousseau 1998; Higaki 2004). Ennek

megfelelően a zsiradékok szerkezetében a reológiai tulajdonságokkal összefüggésbe hozható elemek két csoportra osztva tárgyalhatók.

A nagy SFC értékű rendszerekben a zsiradékok asszociátumaiban ható van der Waals erők határozzák meg az állománybeli tulajdonságokat. Az ilyen jellegű rendszert weak-link regime-nek nevezik. Mintáimban értelemszerűen alacsony hőmérsékleten (10°C) tudtam előállítani ezt a jelleget.

A kis SFC értékű rendszerekben a zsiradékok asszociátumai között ható erők a meghatározóak. Ezt az állapotot strong-link regime-nek nevezik. Az ilyen tulajdonságokat pedig a magas hőmérsékletekkel biztosítottam (50°C).

A weak-link regime-et a penetromeriás módszerrel (SMS) mért F1 (keménység) értékekkel jellemeztem, a strong-link regime-et az oszcillációs és rotációs üzemmódban mért G' és τ_0 értékekkel.

A strong-link regime-et az oszcillációs üzemmódban mért komplex viszkozitás értékével lehet jellemezni. Mivel a komplex viszkozitás arányosan változik a G' (Storage Modulus) értékével, ezért a G' alkalmas a strong-link regime jellemzésére. Méréseim során is ezt a megfontolást követtem. A már hivatkozott Marangoni publikációk szerint a rendszer fraktál tulajdonságát, valamint az összes mechanikai tulajdonságot is a G' -vel lehet összefüggésbe hozni. Ezért a legmagasabb frekvencián, 600Hz-en, oszcillációs üzemmódban mért G' értékeket ábrázoltam, melyből arra tudtam következtetni, hogy az oszcillációs igénybevétel hatására bevitt energia, mekkora része tárolódik az anyagban.

A rotációs üzemmódban mért mérésekről, pedig a folyáshatárra lehet következtetni. A yield value (folyáshatár) azt mutatja meg, hogy milyen feszültség halmozódik fel, hogy mozgásnak induljon a zsiradék. Ennek megfelelően azt az anyagban tárolandó nyírófeszültséget méri, amely az anyag megmozdulásához szükséges (Gipsy Tabilo–Munizaga, 2004).

A következőkben zsírpáronként egy-egy ábrán mutatom be a három különböző mérést, annak érdekében, hogy az eredmények áttekinthetőbbek legyenek.

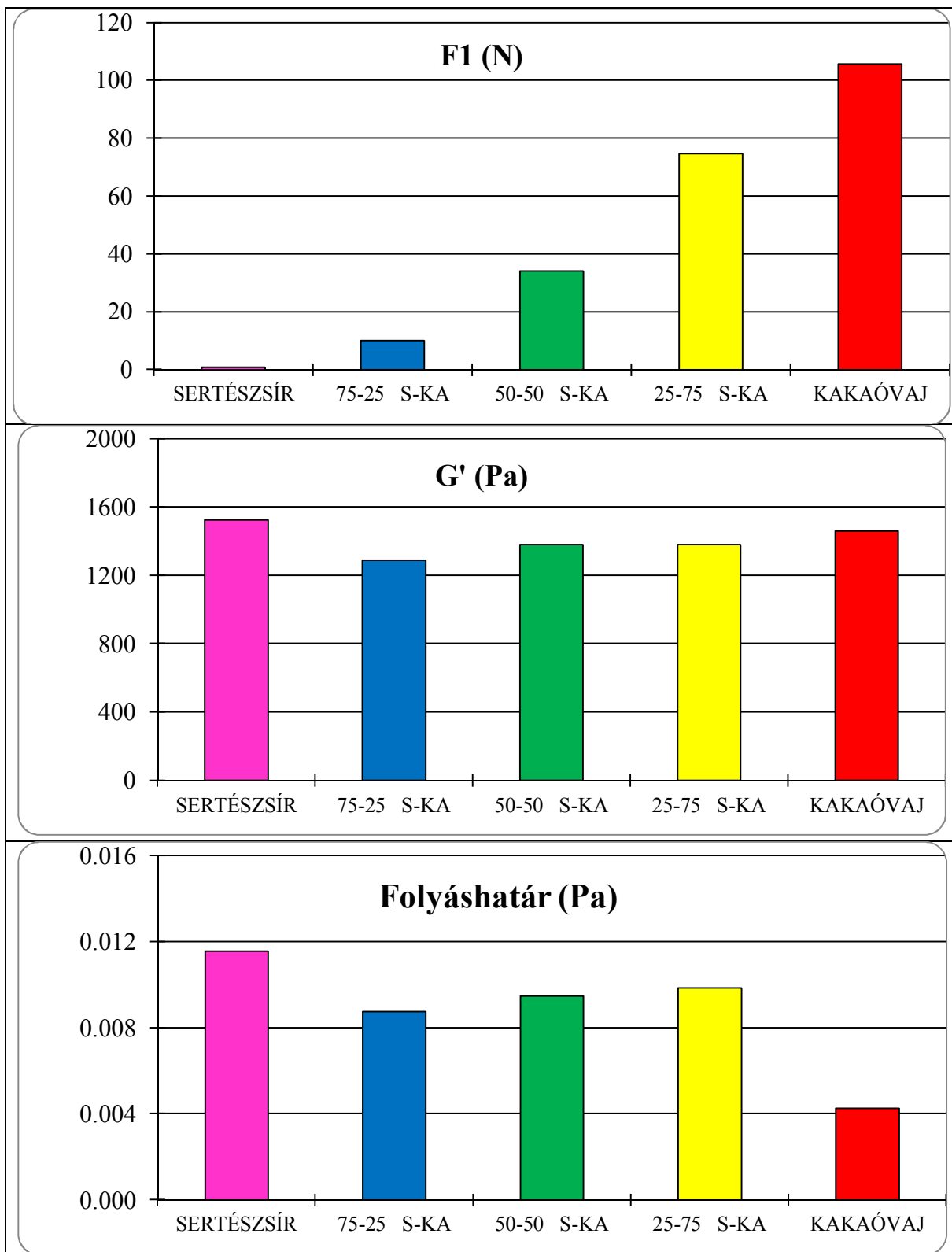
A 62. ábrán a sertészsír és a kakaóvaj valamint a keverékeik 10°C-on mért F1 értékei, majd az 50°C-on oszcillációs üzemmódban mért G' (storage modulus) értékei (600 Hz-nél), végül a rotációs üzemmódban mért folyáshatár (Yield) értékek láthatóak (0,156 1/s nyírósebességnél (Shear rate)).

5.5.1. *A sertészsír–kakaóvaj zsírkeverék jellemzése*

A 62. ábrán mutatom be a sertészsír–kakaóvaj állomány mérés eredményeit. Az SMS mérés során mért jellemző F1 értékek a sertészsír esetében kicsik, a kakaóvajnál nagyok voltak. A különbség mintegy százszoros volt. A keverékekben a kakaóvaj részarányának növelésével a keménység értékek enyhe exponenciális növekedést mutattak a sertészsírtől a kakaóvaj irányába. A sertészsír lágyító hatása már a 25–75 %-os keverékben, azaz 25 % sertészsír megjelenésével is érezhető. Amikor 25 % sertészsír van a kakaóvaj mellett az F1 értékek több mint 20 %-kal csökkennek. A statisztikai vizsgálatok szerint a sertészsír és a 75–25 % sertészsír–kakaóvaj blend nem különbözik egymástól valamint a 75–25 %-os keverék nem különbözik az 50-50 %-ostól (lásd: mellékletek: M8.).

A penetrometriás vizsgálat a weak–link regime–ről ad információt, a mikroszerkezeti elemeken belüli Van der Waals erőket jellemzi. A reológiai elemzés eredménye a strong–link regime–et jellemzi, azt hogy a mikroszerkezeti elemek közötti erők hogyan változnak a keverés függvényében. Az oszcillációs vizsgálatokkal kapott G' értékek (600 Hz–nél) a sertészsírnál nagyobbak, a kakaóvajnál kisebbnek adódtak. A keverékekben a G' értéke a tiszta zsírokhoz képest kisebb volt. A statisztikai elemzés alapján (lásd: mellékletek: M13.) ezek a különbségek nem minősültek szignifikánsnak. ($p < 0,05$)

A folyáshatár értékeket illetően kitűnik, hogy a sertészsír értéke nagyobb, mint a kakaóvajé. A kakaóvaj jelenléte módosítja a folyáshatárt, csökkenti azt. A keverékeknel a folyáshatár értéke (0,156 1/s nyírósebességnél) a két tiszta zsír között helyezkedik el, közel azonos értéken. A minták közötti különbségek oly csekélyek, hogy gyakorlatilag azonosnak vehetők, illetve a közöttük lévő különbségből anyagszerkezeti konzekvenciákat nem célszerű levonni.



62. ábra: A sertészsír–kakaóvaj állománybeli jellemzői

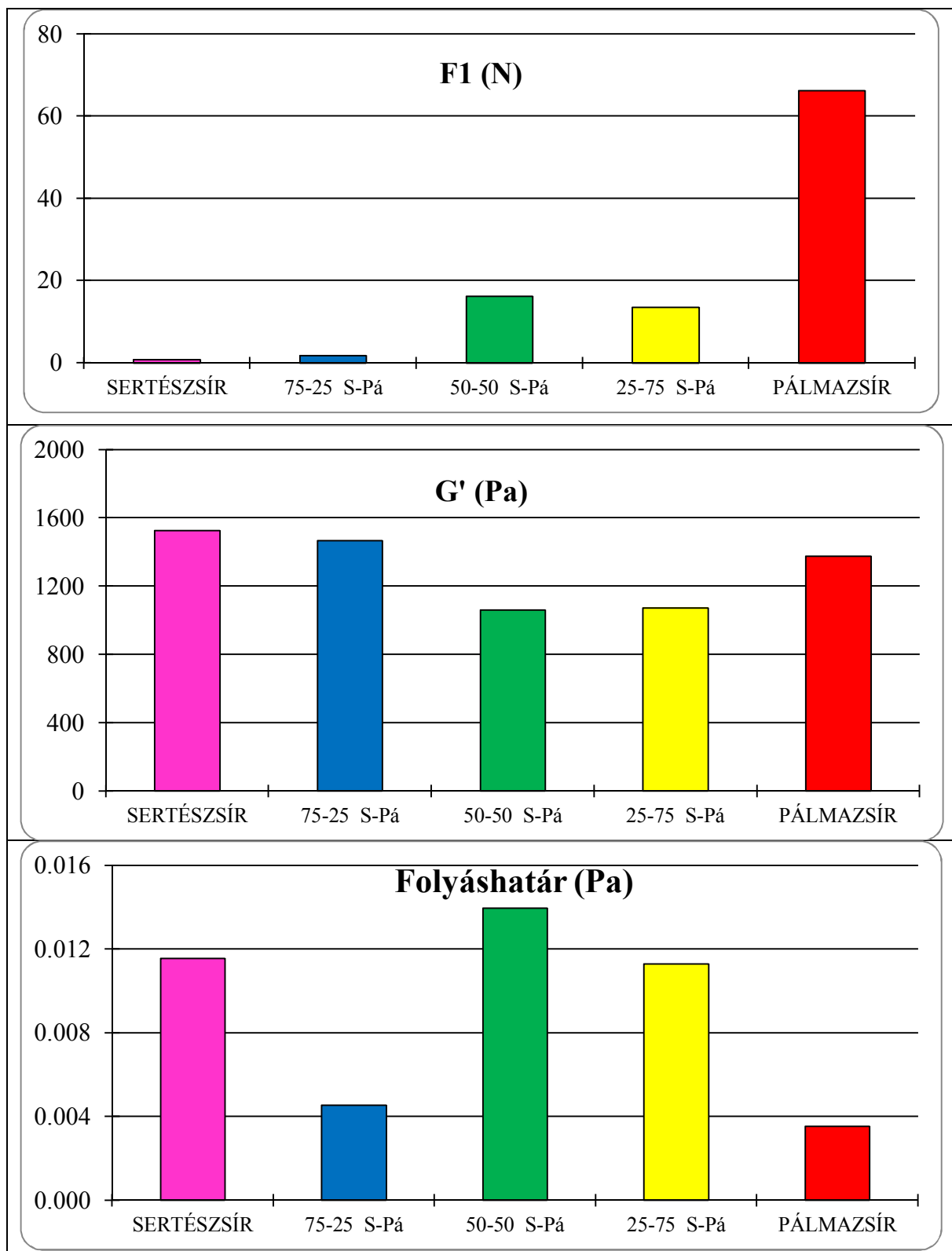
5.5.2. *A sertészsír–pálmazsír zsírkeverék jellemzése*

A 63 ábrán mutatom be a sertészsír–pálmazsír keverékeinek állomány mérési eredményeit.

Az F1 értékek alapján megállapítható, hogy a sertészsírhoz képest a pálmazsír lényegesen keményebb állományú. A keverékekhez tartozó mérési eredmények inkább a sertészsírhoz álltak közelebb. A statisztikai feldolgozás alapján a sertészsír, a 75–25 %-os és a 25–75 %-os keverékek alkotnak egy összetartozó csoportot, illetve egy más szempont szerint az 50–50 %-os és a 25–75 %-os minták (lásd: mellékletek: M8.). A pálmazsír valamennyitől statisztikusan is különbözött ($p < 0,05$).

A G' értékek (600 Hz-nél) azt mutatták, hogy a sertészsír valamelyest nagyobb értékű, mint a pálmazsír. A keverékek közül az 50–50 %-os és a 25–75 %-os kisebb, mint a tiszta zsírok G' értékei. A 75–25 %-os keverék pedig a tiszta zsírok közötti G' értéket vesz fel. A statisztikai értékelés szerint (lásd: mellékletek: M13.) a különbségek nem szignifikánsak. ($p < 0,05$)

A sertészsír folyáshatár értéke nagyobb, mint a pálmazsír (0,156 1/s nyírósebességnél). A pálmazsír 25 %-os jelenléte először lecsökkenti, majd 50 %-os jelenléttel már növeli a sertészsír folyáshatárát. A keverékek folyáshatár értékei 50°C-on nem maradnak a tiszta zsírok folyáshatár értékei között, minden esetben a növényi zsírnál magasabb értéket mutatnak. A növényi zsír hatására létrejövő szerkezeti anomáliákra utalnak a folyáshatárban tapasztalható nem tendenciózus változások (lásd: mellékletek: M18.).



63. ábra: A sertézsír–pálmazsír állománybeli jellemzői

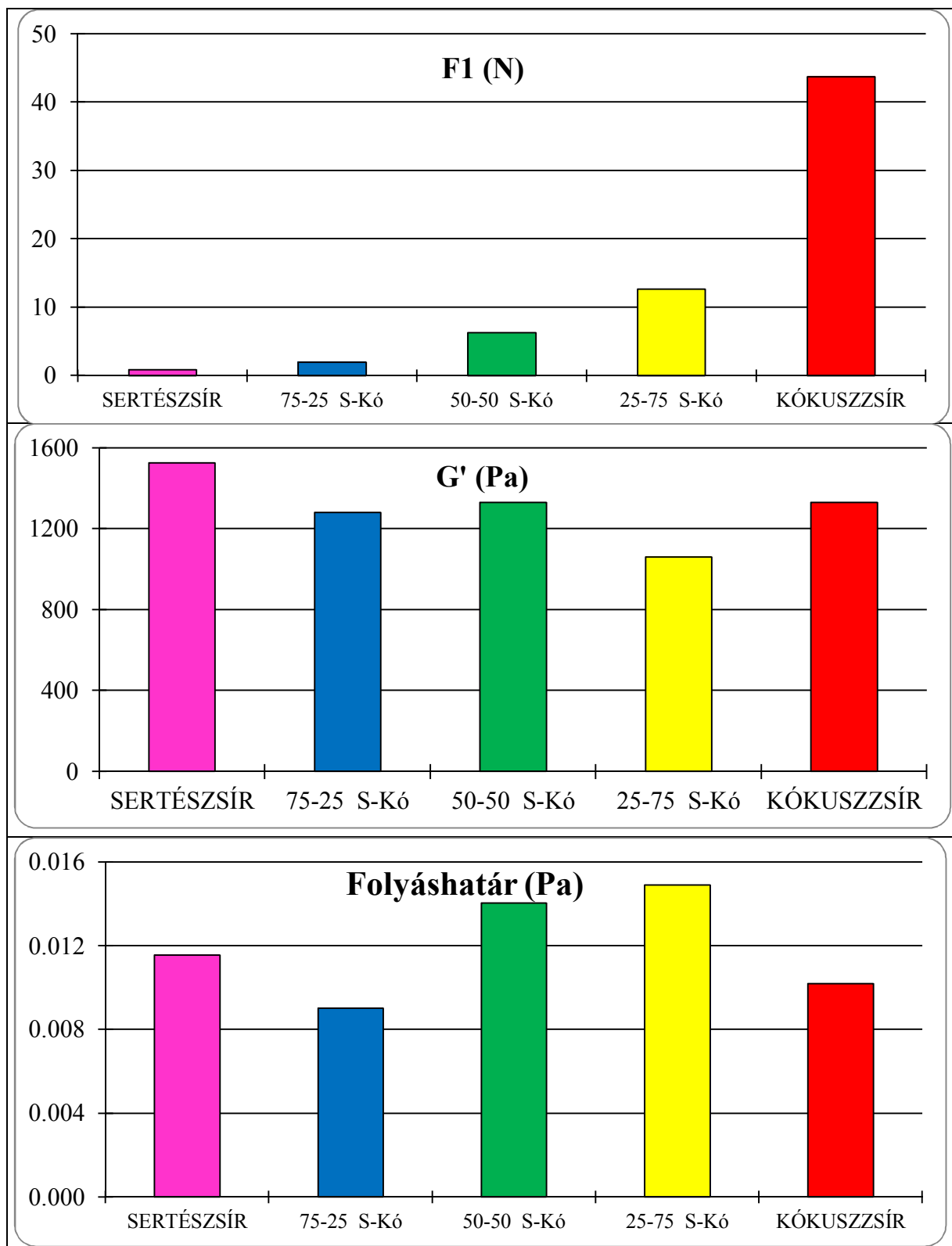
5.5.3. *A sertészsír–kókuszszír zsírkeverék jellemzése*

A 64. ábrán a sertészsír és a kókuszszír különböző arányú keverékeinek a penetrometriás illetve reológiai vizsgálatok alapján kapott eredményeit mutatom be.

A kókuszszír keménysége a sertészsírhoz képest több mint negyvenszeres. Az F1 értékek a keverékekben egyenletesen nőnek a sertészsírhoz képest. A sertészsír intenzív lágyító hatása érzékelhető, erősebben, mint a kakaóvajnál, de nem annyira intenzíven, mint a pálmazsírénál. A statisztikai elemzés szerint (lásd: mellékletek: M8.) a kókuszszír különül el a sertészsírtól és a keverékektől szignifikánsan. ($p < 0,05$)

A G' -re azonban a kókuszszírnak hasonló hatása van, mint a kakaóvajnak. A keverékek esetében a két tiszta zsír G' értékeinél kisebb értékeket kapunk (600 Hz-nél). A sertészsír G' és folyáshatár értékei (0,156 1/s nyírósebességnél) is nagyobbak, mint a kókuszszírénál, a keverékek mindkét esetben rendszertelenül változnak. Statisztikailag (lásd: mellékletek: M13.) a minták nem különböznek egymástól. ($p < 0,05$)

A sertészsír folyáshatárát kevés kókuszszír hozzáadása csökkenti, sok kókuszszír hozzákeverése (75 %-nyi) pedig növeli. (lásd: mellékletek: M18.)



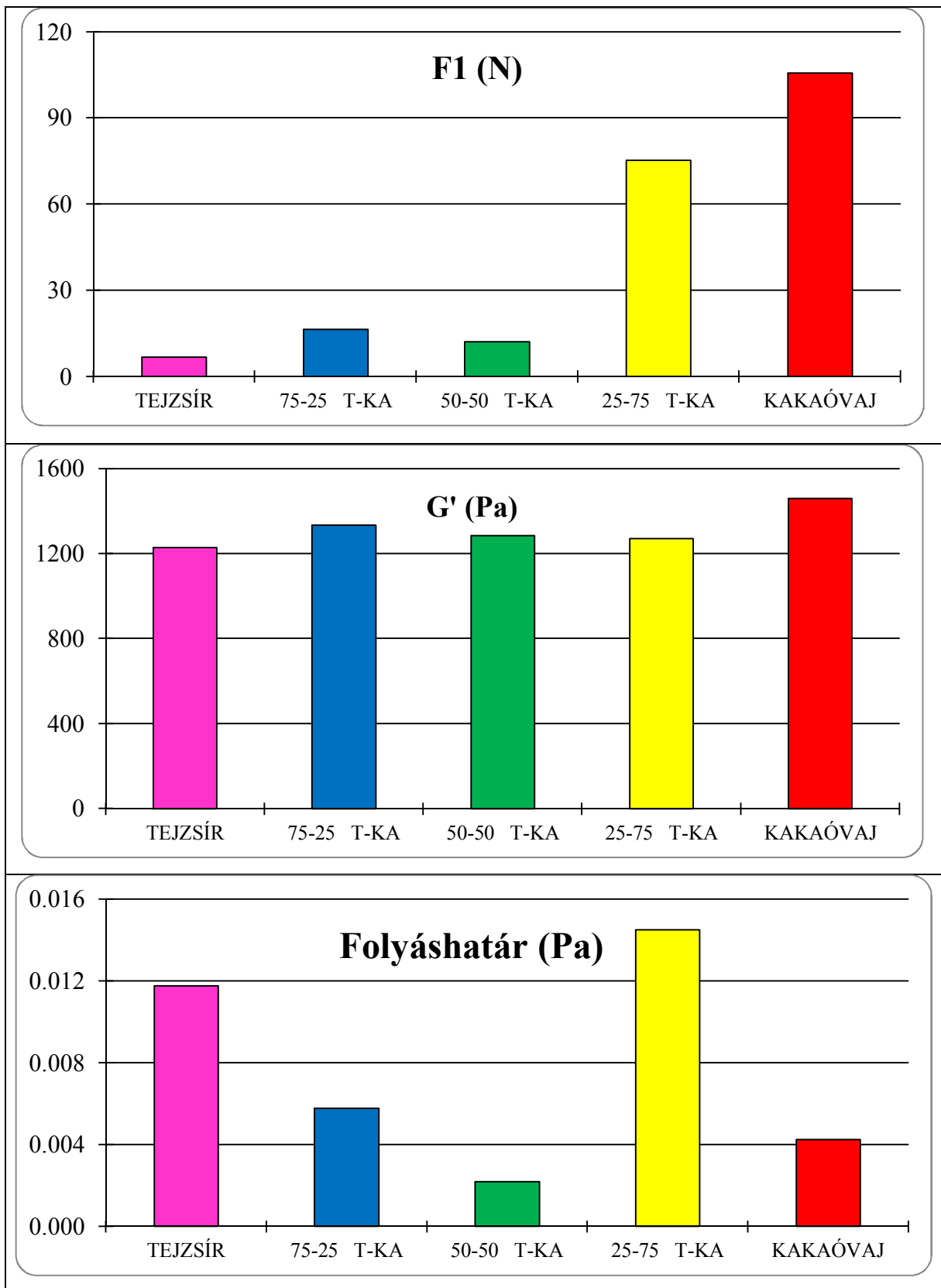
64. ábra: A sertészsír–kókuszcsír állománybeli jellemzői

5.5.4. A tejsír–kakaóvaj zsírkeverék jellemzése

A 65. ábrán a tejsír–kakaóvaj állománybeli jellemzői láthatóak. Az F1 értékek alapján a kakaóvaj lényegesen keményebbnek bizonyult a tejsírnál. A keménység értéke több mint tízszerese a tejsírénak. A keménység 75 % kakaóvaj tartalom mellett nő meg jelentősen, a kakaóvaj értékének kb: 80 %-ára. a statisztikai értékelés szerint a tejsír, a 75–25 %-os és az 50–50 %-os tejsír–kakaóvaj keverék alkot egy csoportot (lásd: mellékletek: M9.). A 25-75 %-os keverék a kakaóvajjal alkot egy csoportot.

A tejsír G' értéke (600 Hz-nél) kisebb a kakaóvajénál. A blendek értékei a két tiszta zsír közé esnek. Amennyiben a tejsír mellett 25 %-ban megjelenik a kakaóvaj a G' értékek megnőnek, majd 50 %-os kakaóvaj jelenléte mellett csökkenni kezdenek. A keverékek bizonyítható tendencia nélkül változnak. A kérdések tisztázására további kutatási irányokat kell kitűzni, de elképzelhető, hogy ennek hátterében a tej rövid szénláncú szerkezete a makro szerkezetet befolyásolja. A keverékek a strong–link regim-et alapvetően befolyásolják. A statisztikai elemzés szerint a keverékek nem különböznek egymástól, de a tiszta zsíroktól igen (lásd: mellékletek: M14.).

A tejsír rotációs üzemmódban mért folyáshatár értékei fordítva viselkednek, mint a G' értékek. A kakaóvajnál magasabb folyáshatárral rendelkezik a tejsír 50°C-on (0,156 1/s nyírósebességnél), ami 25 % kakaóvaj jelenléte mellett lecsökken, majd tovább csökken és 75 % kakaóvaj jelenléte mellett még a tejsírnál is magasabb folyáshatár értéket mutat. A jelenség mögött valószínű az áll, hogy a tejsírhez a kis mennyiségben adagolt növényi eredetű zsír olyan jelentős változást okoz, hogy a zsíradék szerkezetét alapvetően átalakítja. A statisztikai elemzés szerint egyértelmű tendencia a folyáshatár módosulásában nem mutatható ki (lásd: mellékletek: M19.).



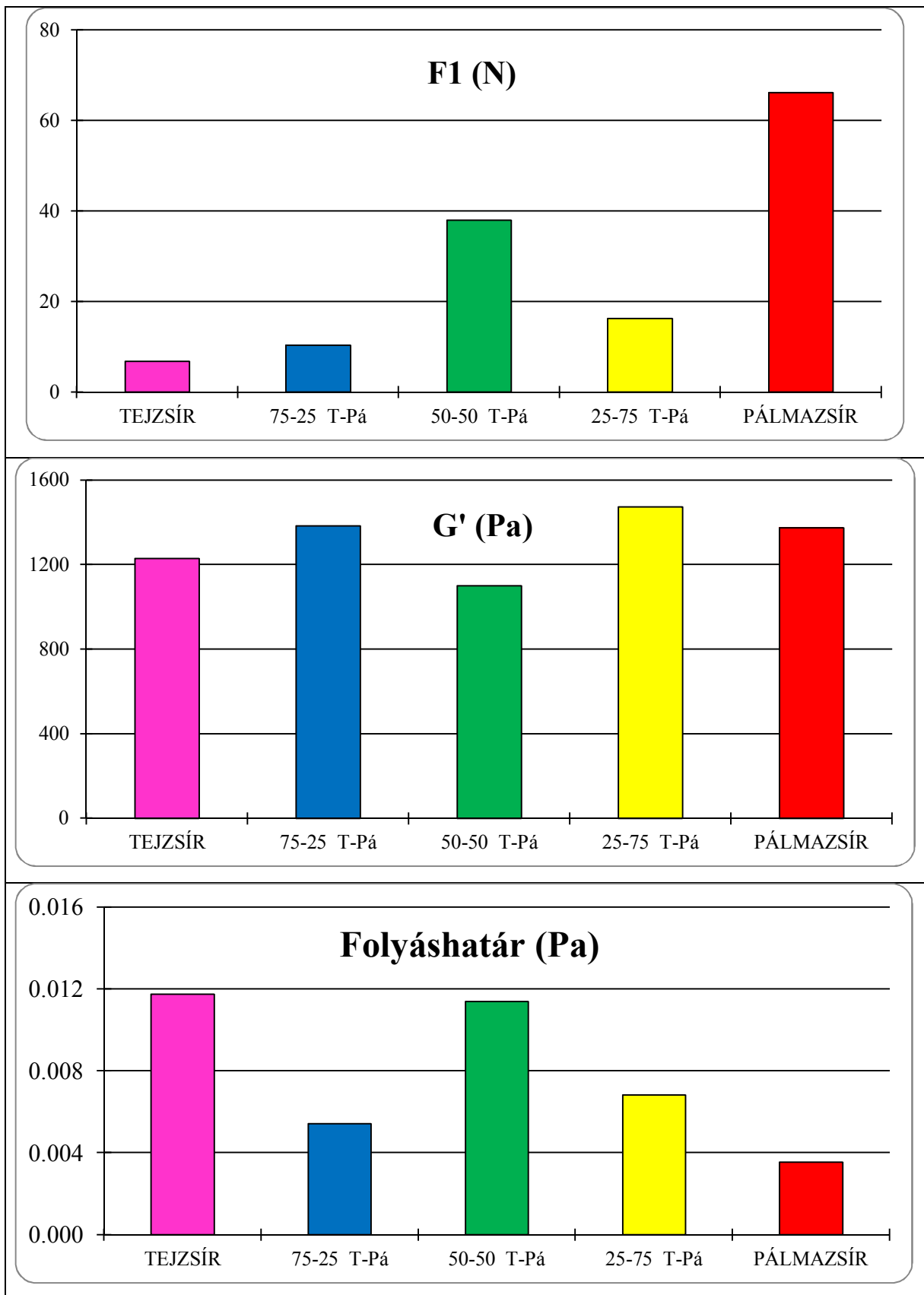
65. ábra: A tejsír–kakaóvaj állománybeli jellemzői

5.5.5. *A tejsír–pálmaszír zsírkeverék jellemzése*

A 66. ábrán mutatom be a tejsír pálmazsírral való keverésekor kapott állománybeli mérések eredményeit. A minták közül a tejsír bizonyult a legkevésbé, a pálmazsír pedig a leginkább keménynek. A keverékek esetében a változás nem volt egyértelmű, habár 10°C-on mért F1 értékek növekvő tendenciája megfigyelhető volt.

Az oszcillációs üzemmódban mért G' értékek (600 Hz-nél) nem különböznek egymástól jelentősen. A keverékek a két tiszta zsírnál hol magasabb, hol alacsonyabb értékeket mutattak. A statisztikai elemzés szerinti szignifikáns különbségek (lásd: mellékletek: M14.) nem voltak összefüggésbe hozhatóak a minták összetételével.

A rotációs üzemmódban mért folyáshatár értékek vonatkozásában a tejsír volt a nagyobb a pálmazsír a kisebb (0,156 1/s nyírósebességnél). A keverékek a két tiszta zsír között helyezkedtek el. A post hoc elemzés szerinti szignifikáns különbségek nem voltak jellemzők a minták összetételére (lásd: mellékletek: M19.).



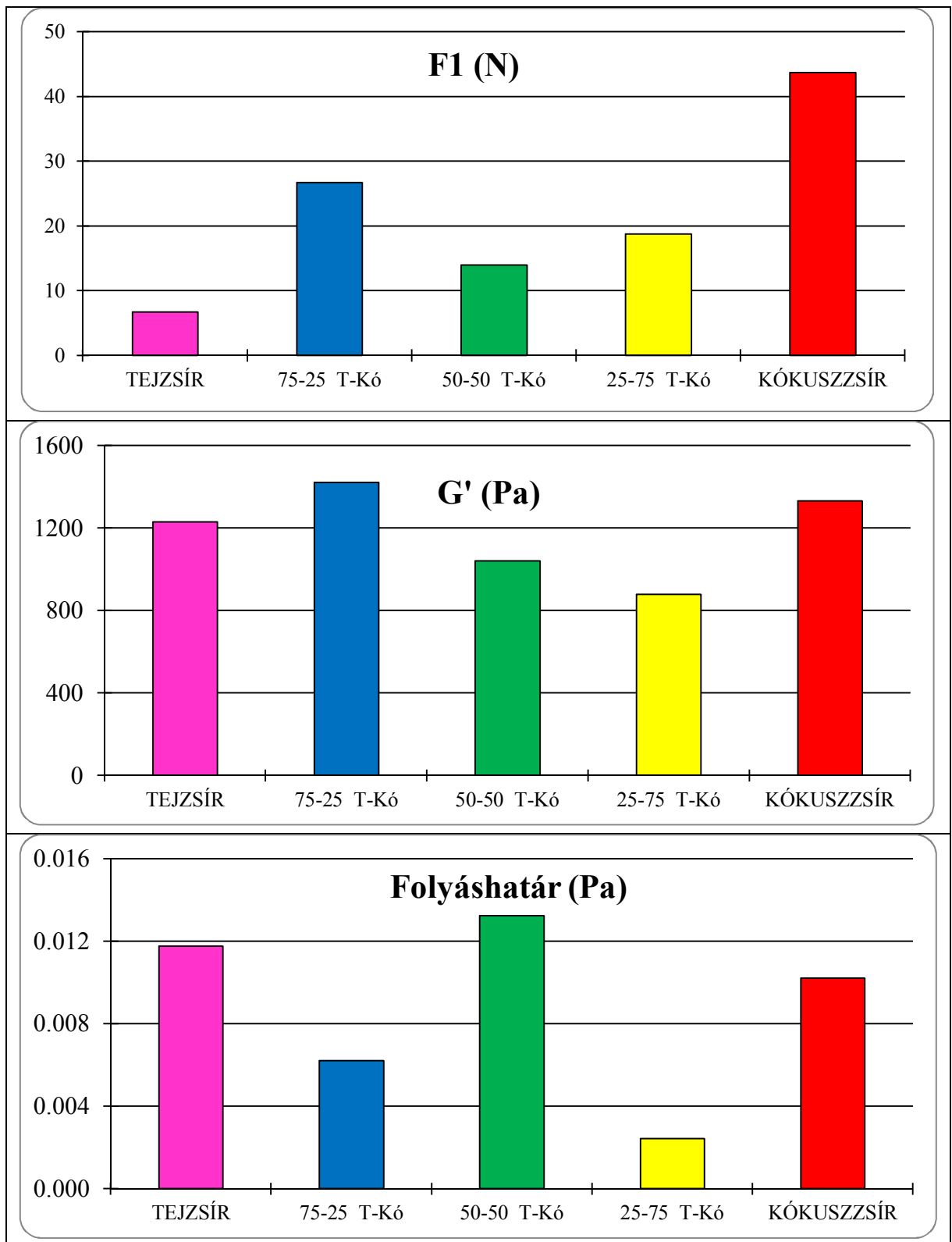
66. ábra: A tejsír–pálmazsír állománybeli jellemzői

5.5.6. *A tejsír–kókuszszír zsírkeverék jellemzése*

A 67. ábrán találhatóak a tejsír–kókuszszír állománybeli jellemzőinek mérési eredményei. A keménység (F1) érték a tejsírnál bizonyult kisebbnek, a kókuszszírnál nagyobbak, a különbség mintegy nyolcszoros. A keverékek keménysége a tiszta zsírok között volt, de szabálytalanul alakult. Statisztikai értelemben a tejsír, az 50–50 %-os és a 25–75 %-os minta bizonyult egyformának (lásd: mellékletek: M9.).

Az oszcillációs üzemmódban mért G' értékek (600 Hz-nél) szűk tartományban változtak. A statisztikai elemzés szerint lényegében azonos csoportba sorolhatóak (lásd: mellékletek: M14.).

A folyáshatár mérési eredményei viszonylag közel álltak egymáshoz az egyes mintáknál (0,156 1/s nyírósebességnél). A statisztikai elemzés alapján a kókuszszír és a keverékek egy csoportba sorolhatóak, amellyel azonban a tejsír is összevonható (lásd: mellékletek: M19.).



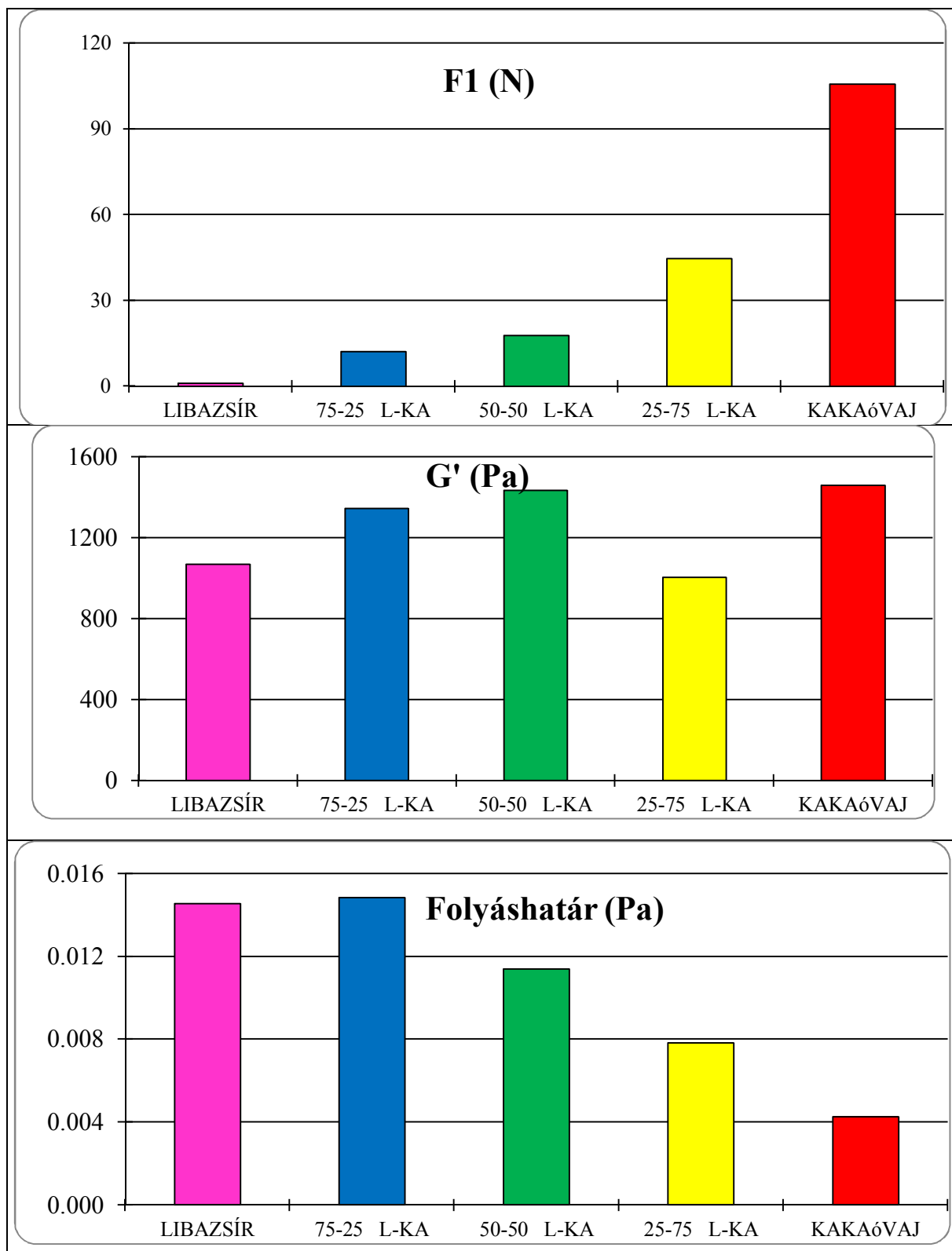
67. ábra: A tejsír-kókuszszír állománybeli jellemzői

5.5.7. *A baromfiszír–kakaóvaj zsírkeverék jellemzése*

Az 68. ábrán ábrázoltam a libazsír és a kakaóvaj állománybeli tulajdonságának mérési eredményeit. Az F1 értékek alapján kitűnik, hogy a libazsírhoz képest a kakaóvaj lényegesen keményebb, a különbség mintegy százszoros. A keverékekben a kakaóvaj részarányának növekedésével a keménység is nő, de még 75 % kakaóvaj jelenlétében is kevesebb, mint fele a tiszta kakaóvaj értékének. A statisztikus feldolgozás alapján egymástól részben elkülönülő csoportok képezhetők (lásd: mellékletek: M7.).

A G' (storage modulus) értékei szűk tartományon belül mozogtak (600 Hz-nél) és a statisztikai értékelés sem mutatott ki szignifikáns különbséget közöttük (lásd: mellékletek: M12.).

A folyáshatár 50°C-nál, a libazsírnál nagyobb, a kakaóvajnál kisebb, közöttük statisztikus különbség (lásd: mellékletek: M17.) is kimutatható ($p < 0,05$). A keverékek esetében a folyáshatár tendenciózus csökkenése figyelhető meg (0,156 1/s nyírósebességnél).



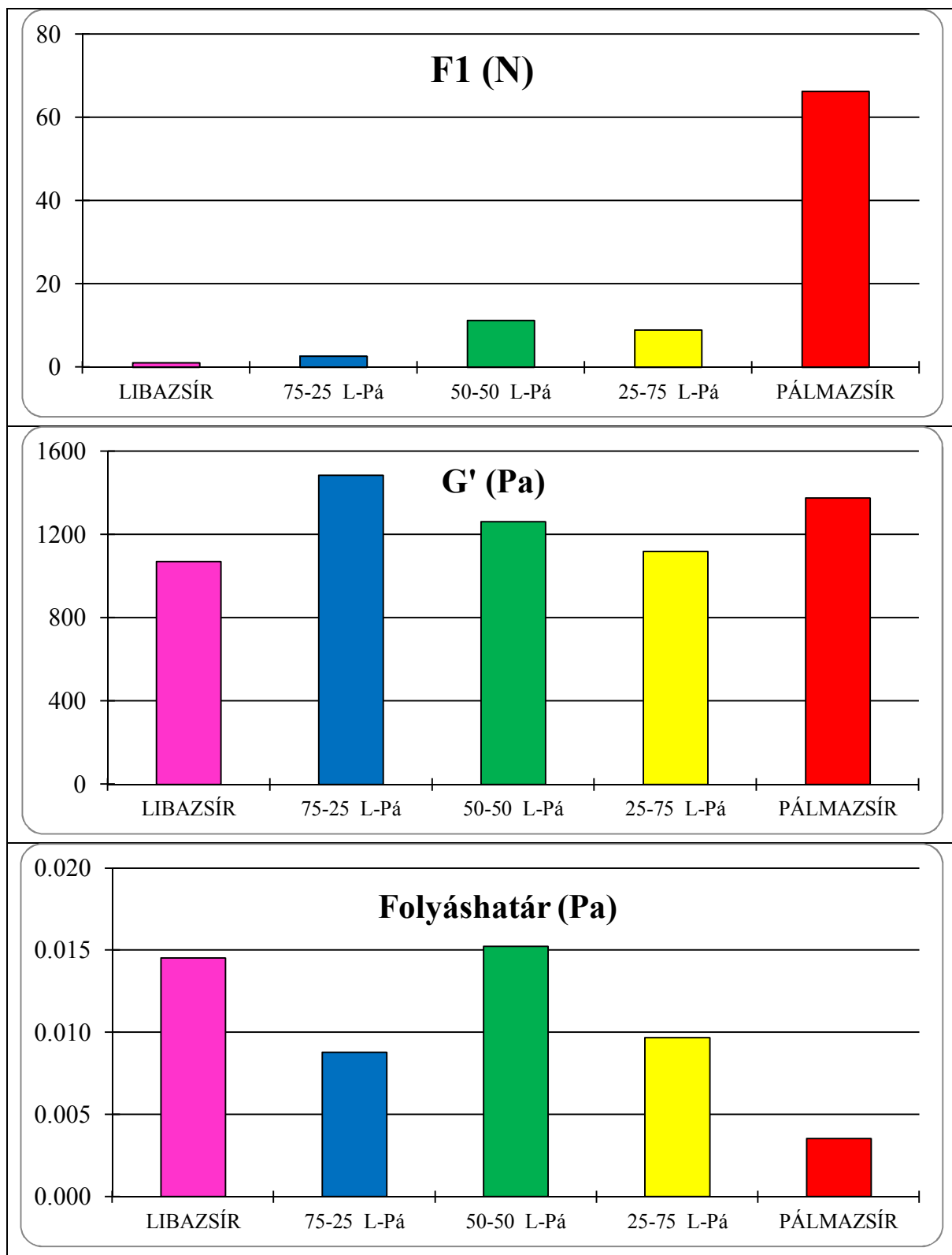
68. ábra: A libazsír-kakaóvaj állománybeli jellemzői

5.5.8. *A baromfiszír–pálmazsír zsírkeverék jellemzése*

A 69. ábrán mutatom be a libazsír és a pálmazsír keverékeinek állománybeli tulajdonságainak változását. Az eredményekből szembetűnő, hogy a libazsírhoz képest a pálmazsír sokkal keményebb. F1 értéke több mint hatvanszoros. A blendék keménysége a libazsíréhoz áll közel és mg a 25–75 %-os mintában is csak mintegy hatoda a pálmazsírénak. A statisztikai elemzések szerint a keverékek azonos csoportba sorolhatóak (lásd: mellékletek: M7.).

A G' értékei nem különböznek egymástól a statisztikai számítások alapján (lásd: mellékletek: M12.). A minták átlag értékei között tendencia sem volt kimutatható, habár a libazsír értéke, a pálmazsírénál kisebb volt.

A folyáshatár mérési eredményeiből kitűnik, hogy a libazsír értéke nagyobb, mint a pálmazsír a keverékek a tiszta zsírok között helyezkedtek el. A pálmazsír részarányának növelésével nem volt kimutatható tendencia a folyáshatár alakulásában (0,156 1/s nyírósebességnél). A statisztikai elemzés alapján két csoportba voltak sorolhatóak a minták, melye között azonban átfedés létesíthető (lásd: mellékletek: M17.).



69. ábra: A libazsír–PMF állománybeli jellemzői

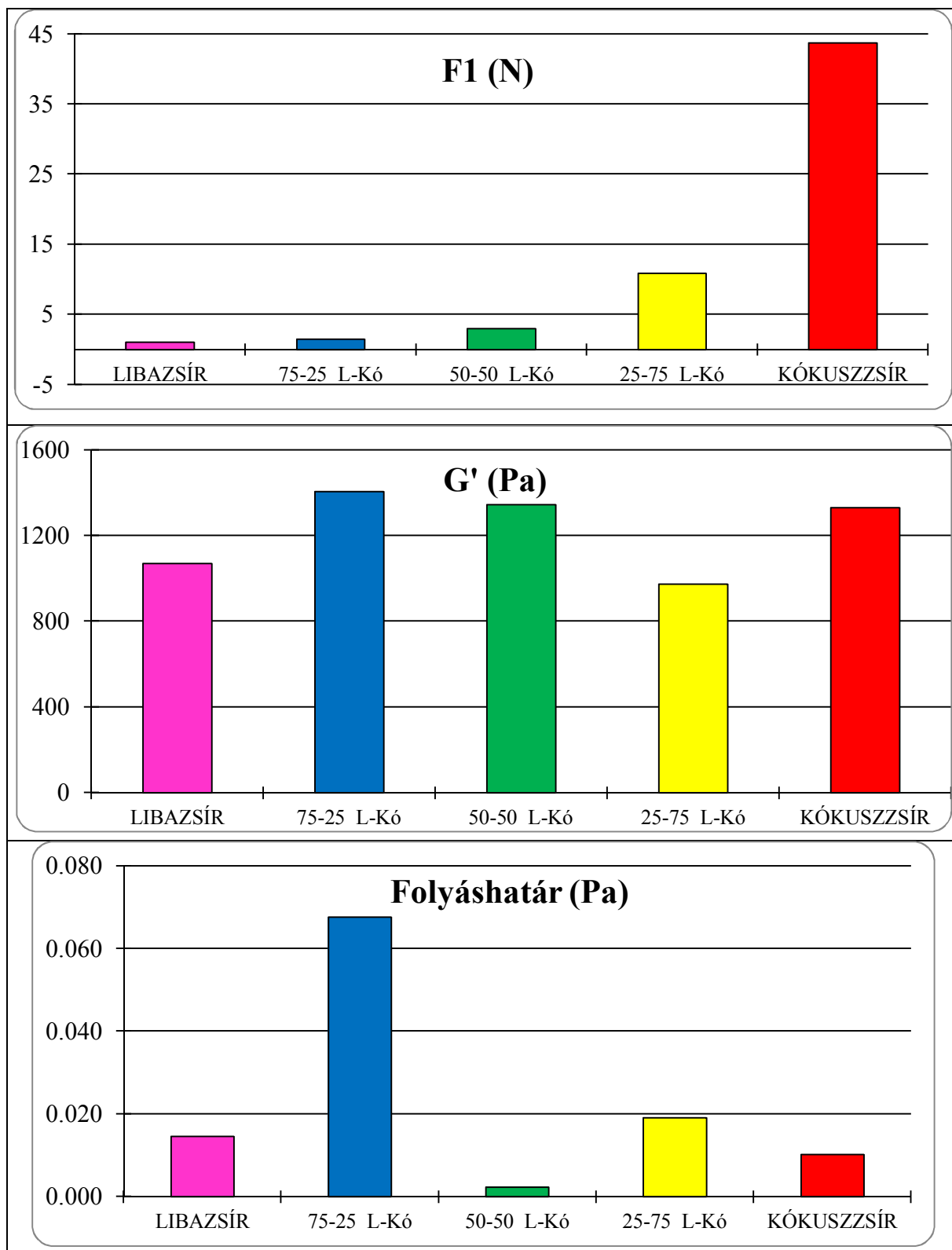
5.5.9. *A baromfizsír–kókuszszsír zsírkeverék jellemzés*

A 70. ábrán látható a libazsír–kókuszszsír keverékeinek állománybeli jellemzői.

Az F1 értékek alapján a kókuszszsír keménysége a libazsírénak több mint negyvenszerese. A libazsírhoz adagolt kókuszszsír részarányának növelésével a keménység értékek is egyenletesen növekedtek. A 75 % kókuszszsirt tartalmazó mintában is csak mintegy negyede a tiszta kókuszszsír keménység értékének. A statisztikai elemzés alapján a libazsír és a keverékek sorolhatóak egy csoportba (lásd: mellékletek: M7.).

A G' értékei hasonlóan más keverékekhez szűk intervallumon belül változtak (600 Hz-nél). A libazsír G' értéke a kókuszszsíréhoz képest kisebb volt, de statisztikusan nem különbözött tőle (lásd: mellékletek: M12.). Ugyancsak azonosnak minősültek a keverékek és a tiszta zsírok mérési eredményei.

A folyáshatár mérési eredményei szerint a 75–25 %-os minta kivételével valamennyi minta egymáshoz közeli, statisztikai értelemben nem különböző értékek voltak (lásd: mellékletek: M17.). A 75–25 %-os minta folyáshatár értéke kiugróan nagyobb volt a többinél, ami összefüggésbe hozható a libazsír és kókuszszsír egyaránt instabil szerkezetével.



70. ábra: A libazsír–kókuszszsír állománybeli jellemzői

6. KÖVETKEZTETÉSEK ÉS JAVASLATOK

6.1. A zsiradékok keverhetősége

Az általam vizsgált zsiradékok a sertészsír–kókuszszír és a tej–kókuszszír kivételével korlátlanul keverhetőnek bizonyultak. A laurikus zsírok eutektikumra való hajlama közismert, számos szakirodalmi adat támasztja alá (O'Brien 1998). A libazsír esetében azért tapasztaltam keverhetőséget, mert egy olajszerű, rendkívül lágy zsiradék nem módosította a kókuszszír kristályosodását. Ez a jelenség az élelmiszeripari technológiákban mindazon esetekben kiemelten fontos, amikor a kristályosodási folyamat elősegítése érdekében több–kevesebb kókuszszírt adnak a termékhez. Így például a jégkrémgyártásban, tej alapú spreadekben vagy öntetekben szükséges ennek figyelembe vétele. Kiemelten fontos az eutektikum hőmérsékletfüggésének figyelembe vétele, mert elképzelhető, hogy egy alacsony hőmérsékleten gyártott blend a késztermék magasabb hőmérsékletén a szerkezetet megbontja és a termék szétválását eredményezi.

6.2. Növényi eredetű zsírok hatása a sertészsír tulajdonságaira

6.2.1. A sertészsír–kakaóvaj zsírkeverék

A szilárdulási tulajdonságok elemzése részben izoterm körülmények között (10°C-ra hűtve) részint dinamikus hőelvonással (1°C/perc sebesség) történt. Az izoterm kristályosodás alapján elmondható (17. ábra), hogy a kakaóvaj jelentős hatást gyakorol a sertészsír olvadására. A 25% kakaóvaj tartalmú minta megszilárdulásának jellege a sertészsíréénak felelt meg, de a megszilárdulás sebessége erősen csökkent, amit a szilárdulási görbe mérsékelt meredeksége jelez. Az ennél nagyobb részarányú kakaóvaj tartalmú minták (50–50 és 25–75%) esetében a szilárdulás jellege is változott. A kezdeti gyors szilárdulást egy lassuló szakasz követ, amely időben jelentősen elhúzódik (több mint fél óra). Ez a szakasz a szerkezetben létrejövő polimorf átalakulásra utal. Ismeretes, hogy a sertészsír vegyesen tartalmaz β és β' kristályokat (Campbell 2004; Campos 2002), a kakaóvaj pedig tisztán β kristályba stabilizálódik. A két kristályforma gátolja egymás megszilárdulását. A kakaóvaj szimmetrikus trigliceridjei által alkotott β kristályok (POS típusok) nagyobb termikus stabilitásuk révén, a sertészsír kristályosodási mintázatát gyengítik. A nagyobb kakaóvaj tartalmú mintánkban a sertészsír β' -ben stabilizálódó frakciója az időben átalakul termodinamikailag stabilabb formává. Az egyensúlyi SFC értékek nem tükrözik a keverési arányokat, de valamennyi a két tiszta zsír egyensúlyi értéke közé esik.

Az a tény, hogy viszonylag szűk határok között mozognak a keverékek egyensúlyi SFC értékei visszavezethető a kakaóvaj által a rendszerbe vitt sztearinsav termikus tulajdonságaira. A viszonylag magas hőmérsékleten olvadó sztearinsav alapvetően meghatározza az egyensúlyi szilárdzsír tartalmát.

A kalorimetriás mérések alapján (18. ábra) is a kakaóvaj erős szerkezetmódosító hatására lehet következtetni. 25% kakaóvaját tartalmazó mintában a sertészsírra jellemző két karakteres exoterm csúcs aggregációja figyelhető meg (Miklos 2013). A csúcsban feltehetőleg egymáshoz nagy hasonlóságot mutató kristályformák vannak jelen. Az ennél nagyobb, 50% kakaóvaját tartalmazó mintákban három különböző hőmérsékletű csúcs jelenik meg, amelyek összentalpiája kevesebb, mint a tiszta zsíroké illetve a 75–25%-os keveréké. Ez az entalpia csökkenés a kisebb termikus stabilitásra utal, ugyanis a szerkezet megszüntetéséhez kevesebb energia szükséges. A 25–75%-os mintában levő jelentősebb mennyiségű kakaóvaj eredményeként két exoterm csúcs mutatkozik. A csúcsok alakja és hőmérsékleti pozíciója a kakaóvaj jellegzetes szilárdulási profilját követi. Ennek ellenére ez a rendszer sem tekinthető stabilnak, mert összentalpiája ugyancsak kisebb a tiszta zsírokénál és a 75–25%-os keverékénél. Arra következtettem a szilárdulási vizsgálatok eredményeiből, hogy a két zsír kölcsönhatása szerkezetgyengülést eredményez, összefüggésbe hozható a triglicerid típusok közötti alapvető különbségekkel. Bár mindkét zsír lényegében ugyanazokat a zsírsavakat tartalmazza (bár eltérő arányban), a kakaóvaj négy szimmetrikus trigliceriddel, a sertészsír lényegesen nagyobb számú vegyesen szimmetrikus és aszimmetrikus trigliceriddel jellemezhető (Roberta C. Silva et al., 2009; Nur Illiyin 2013; Marikkar 2002). A kakaóvaj POP, POS és SOS trigliceridjei az összesnek több mint 80%-át adják. (Martínez et al. 2007). Ezek stabilizálódása a β típusokon belül is stabilabb βV irányába következik be. A sertészsírnál még a legnagyobb arányban előforduló SOO és PSO trigliceridek is mintegy 20–20%-nyi részt tesznek ki az összes trigliceridből. Az ezekből képződő kristályok között a β' formák mellett a β típusok is kevésbé stabil formájúak.

Az olvadási tulajdonságokat a csúszáspont az SFC görbék és a kalorimetriás mérések eredményei alapján értékeltem. A csúszáspont értékek statisztikai feldolgozása alapján a sertészsír és a kakaóvaj ebből a szempontból megkülönböztethető. A keverékek csúszáspont értékei –a csoportosítástól függően– a kakaóvajéval egyeznek meg. Ennek megfelelően a csúszáspont értékek változása jelzi a kakaóvaj jelenlétét a rendszerben, de nem jelzi annak mértékét.

A sertészsír NMR-rel mért olvadási profilja egy jellemző szakaszt mutat 10 és 25°C között (36. ábra). Ez a szakasz 25% kakaóvaj mellett még megmarad, de az ennél nagyobb

részarányú kakaóvaj az olvadási profilt a kakaóvaj jellegének megfelelően átalakítja. Az egyedi szilárdzsír értékekben a sertészsírhoz képest jelentős növekedés figyelhető meg az 5–25°C-os tartományban.

Az NMR–rel kimért SFC görbék alapján is elmondható, hogy a sertészsír–kakaóvaj rendszerben az olvadást a jelenlevő két fajta kristálytípus befolyásolja. Az olvadási jelleget tekintve, a 25%–ban adagolt kakaóvaj még nem változtatja meg a sertészsír olvadási profilját. Amikor 50–50%–ban arányban van a sertészsír és a kakaóvaj, feltételezhető, hogy a sertészsír kristályainak egy része a kakaóvajban levő kristálymintázatra épül rá és egy erős átmenetet látunk a két különböző olvadási jelleg között. Ha a mintában 25% a sertészsír és 75% a kakaóvaj, akkor a kakaóvaj olvadási jellege dominál. A sertészsír lépcsős olvadási profilja valószínűsíthető, hogy a β – β' szerkezet miatt van, ugyanis a β' kristályok alacsonyabb hőmérsékleten olvadnak fel, mint a β típusok.

Az olvadási termogramok azt mutatják, hogy különböző kristálytípusok vannak jelen (37. ábra). A 25–75%–os keverék jellege megfelel a kakaóvajénak, de hőmérsékleti pozíciójánál kisebb. A másik két keverékben levő karakteres két csúcs, két eltérő olvadású kristályforma meglétét jelzi, de ezek hőtartalma kevesebb, mint a tiszta zsírokra jellemző érték. Ez utóbbi tény is jelzi a sertészsír–kakaóvaj rendszerek termikus instabilitását.

A penetrometriás állománymérés eredményeiből a zsiradékok szerkezeti hierarchiájának magasabb szintjére lehet következtetni. (Marangoni 2005) Eredményeim alapján a keménységet jellemző F1 értékek exponenciális növekedése azt mutatja, hogy a kakaóvaj hatása fokozottan érvényesül a keverékekben (62. ábra). A kakaóvaj jelenti a keverékekben a keménységnövelő komponenst, a sertészsír pedig lágyít. A zsiradékok makroszerkezeti asszociátumaiban (1. ábra) jelentkező kohéziós erők eredményezik a zsiradékok állománybeli keménységét. A kakaóvaj ezt a szerkezeti szintet: a weak–link regime–et hatásában dominálja.

Abból, hogy a G' értékek úgy a tiszta zsírnál, mint a keverékeknél kicsik voltak (1290 és 1525 Pa közöttiek) arra lehet következtetni, hogy a mérési hőmérsékleten a szerkezet erőteljesen felbomlott. A gyakorlatilag folyékony minta azonban mutatta az elasztikus és viszkózus tulajdonságokat egyaránt, ha csak csekély mértékben is. Mivel statisztikus különbséget nem tudtam kimutatni a mérési eredmények között, csupán a tendencia esetleges meglétét vagy hiányát lehet megállapítani. A sertészsír–kakaóvaj esetben azt tapasztaltam, hogy 600 Hz–nél a sertészsír valamelyest nagyobb G' értéket mutat, mint a kakaóvaj. A két zsír keverésének hatására a G' értékek rendre kisebbek lettek, azaz a szerkezet elasztikus jellege csökkent.

A folyáshatár értékei a sertészsírnál voltak a legmagasabbak, a kakaóvajnál pedig a legalacsonyabbak (0,156 1/s nyírósebességnél). A keverékek köztes értéket vettek fel. Mivel statisztikus különbség nem volt a minták között, általánosságban csak arra lehet következtetni, hogy a kakaóvaj csökkenti a folyáshatárt.

6.2.2. *A sertészsír–frakcionált pálmazsír zsírkeverék*

A minták szilárdulását jellemző izoterm kristályosodási görbék (19. ábra) viszonylagos szabályosságot mutatnak. A szilárdulás kezdeti szakaszában a sertészsír mutatja a legkevésbé meredek, a palma középfrakció pedig a legmeredekebb növekedést. Ez betudható, a zsírsav összetételi különbségeknek is. A sertészsír olajsavban és linolsavban gazdag, ami lassabb szilárdulást okoz, a frakcionált pálmazsírt pedig a palmitinsav túlsúlya, tehát a gyorsabb kristályosodás jellemzi. Mindezek mellett nincs alapvető különbség a sertészsír és a frakcionált pálmazsír szilárdulása között. Mindkettőnél egy gyors kristályosodási folyamat detektálható. Az egyensúlyi SFC értékek a keverési aránynak megfelelően alakultak. Mindezek az eredmények egyenes következményei a két zsír korlátlan keverhetőségének.

A PMF és a sertészsír úgy zsírsavösszetételében, mint kristályszerkezetében sok hasonlóságot mutat (3. táblázat). Mindkét zsírnál a palmitinsav és az olajsav adja az összetevők jelentős részét, de a sertészsírban az olajsav, a frakcionált pálmazsírban a palmitinsav aránya a nagyobb. ennek megfelelően a sertészsírt a dítelítetlen, a frakcionált pálmazsírt a dítelített trigliceridek jellemzik. Ez az összetételbeli sajátosság a kalorimetriás vizsgálatokban is kimutatható (20. ábra). A sertészsír két exoterm csúcsához képest a frakcionált pálmazsír egy határozott csúccsal jellemezhető (Jahurul 2014). A keverékekben mindkét zsíradékra jellemző exoterm csúcsok sajátosságai azonosíthatók. A 75–25%-os keverékben a nagyobbik csúcs a sertészsír, a kisebbik csúcs a frakcionált pálmazsír jelenlétét jelzi. Az 50–50%-os keverék kristályosodását egy összetett csúcs jellemzi, amelyben úgy a sertészsír, mint a frakcionált pálmazsír kristályformái megmutatkoznak. A 25–75%-os keverékben ez a két csúcs felfogható egy kettős csúcsnak is, amely a PMF dominanciáját jelzi. Ennek oka, hogy a két zsírra külön-külön jellemző POP illetve POO trigliceridek egymáshoz kapcsolódása nehezebb, mint a hasonló típusúakhoz. Az SUU és az SSU típusú trigliceridek nem egy, hanem többfajta mintázatba fognak rendeződni, és ez több csúcsban jelenik meg (Sonwai 2012).

A kalorimetriás mérések eredménye szerint a keverékek entalpiája a tiszta zsírokénál kisebb, aminek oka lehet az instabilabb kristályszerkezet létrejötte. Az instabilitás pedig a trigliceridek közti különbözőségekből adódik, azaz abból, hogy a frakcionált pálmazsírban az sn–1

és az sn-3 pozícióban jellemzően telített, a sertézszírnál jellemzően telítetlen zsírsavak vannak. Ily módon a térkitöltés nagyobb („closly packed”) a frakcionált pálmazsírnál, a sertézszírnál pedig kisebb.

A csúszáspont értékeket vizsgálva elmondható, hogy a frakcionált pálmazsír csúszáspont értéke nagyobb, mint a sertézsíré, ez valószínű, hogy a zsírsavösszetétellel is összefüggésbe hozható (38. ábra). A keverékek csúszáspontja a sertézsírhoz közeli érték, és közöttük található szignifikánsan nem különböző (lásd: mellékletek: M3.). Következésképpen kijelenthető, hogy pusztán a csúszáspont értékek alapján nem lehet arra következtetni, hogy van-e a keverékben frakcionált pálmazsír.

Az olvadási profil alapján elmondható (39. ábra), hogy a sertézsírra jellemző lépcsőzetes olvadás (kezdeti gyors SFC értékcsökkenés, majd egy stabil rész és ismét egy gyors csökkenés) jellegét 25% frakcionált pálmazsír hozzákeverése nem változtatja meg. De az 50–50%-os sertézsír–pálma mintában a lépcsőzetes jelleg megszűnik, 50% frakcionált pálmazsír hozzákeverése az olvadás jellegét megváltoztatja. Az 50–50%-os és a 25–75%-os keveréke olvadási profilja megfelel a PMF egyenletes olvadásának.

Az olvadást tekintve (40. ábra) a sertézsírt és a frakcionált pálmazsírt is két domináns csúcs jellemzi, amelyek energiatartalma jelentősen különbözik (Silva 2012, Sonwai 2012). A keverékekben a frakcionált pálmazsír részarányát növelve a szerkezetre jellemző entalpiák egyértelmű növekedést mutatnak, ebből arra lehet következtetni, hogy a frakcionált pálmazsír a rendszer termodinamikai stabilitását növeli. A kristályszerkezeteket jelző endoterm csúcsok száma az 50–50%-os keveréknél három, a többinél tiszta zsírokhoz hasonlóan kettő. Ez a szerkezet komplexitását jelzi.

Az F1 értékek a sertézsír–frakcionált pálmazsír keverékek keménységére, következképpen a technológiai műveletekben való megmunkálhatóságra adnak felvilágosítást (63. ábra). Az F1 értékek jelentős különbséget mutatnak a sertézsír és a PMF között, ami bizonyítja, hogy a PMF a keményebb zsír. A keverékekben ez az állománybeli tulajdonság nem manifesztálódik erőteljesen. Még a 25–75%-os keverékben is a keménység érték a frakcionált pálmazsírénak kevesebb, mint egy ötöde. A keménység változásának tendenciája exponenciális jellegű. Az F1 értékeknek ez a tulajdonsága azt jelzi, hogy a weak-link regime-et a sertézsír dominálja.

A G' mérése alapján hasonló következtetéseket lehet tenni, mint a kakaóvajjal készült minták esetében. A minták elasztikus tulajdonságai 50°C-on megegyeznek. A növényizsír hozzáadása nem okoz jelentős változást.

A folyáshatár értékek meglehetősen kicsik voltak (0,156 1/s nyírósebességnél). A statisztikai feldolgozás alapján sem lehetett tendenciózus változást kimutatni, ezért a növényi zsír hatása nem volt egyértelmű (lásd: mellékletek: M18.).

6.2.3. *A sertészsír–kókuszszír zsírkeverék*

A szilárdulási folyamat elemzésének részeként az izoterm kristályosodás (21. ábra) alapján megállapítottam, hogy az egyensúlyi SFC-k a keverési aránynak megfelelő értékeket vesznek fel. A tiszta zsírokra és a keverékekre is egyenletes szilárdulás volt jellemző. A sertészsír β' - β kristályszerkezet típusba szilárdul, a kókuszszír pedig β' típusban (Campbell 2004). A szilárdulás jellegét laurikus zsír β' jellege nem változtatta meg.

A DSC termogramok alapján megállapítható volt, hogy a sertészsír kristályszerkezetét a kókuszszír határozottan módosította (22. ábra). Ez a módosulás új exoterm csúcsokban mutatkozott meg a 75–25 és az 50–50%-os keverékekben. A 25–75%-os mintában a kókuszszír magas részaránya következtében a kristályosodásra jellemző csúcs a kókuszszírnak felelt meg. Ez utóbbiban a sertészsír jelenléte a tiszta kókuszszírhoz képest kisebb entalpiában és a csúcs maximum pozíciójának módosulásában jelentkezett. Ebben a keverékben feltehető, hogy a sertészsír trigliceridjei a kókuszszírban levő hasonló felépítésű trigliceridekkel rendeződtek közös kristályba. A 75–25%-os és 50–50%-os keverékekben az exotermcsúcsok tekintetében három csúcs volt kimutatható. Abból kiindulva, hogy a kókuszszírban levő csak laurikus zsírsavakat tartalmazó trigliceridek külön kristályosodnak, a három csúcs közül az egyiket a kókuszszírra jellemzőnek, a másik kettőt a sertészsírra jellemzőnek lehet tekinteni. A keverékek növekvő entalpia értékei összhangban vannak a kókuszszír növekvő részarányával. Összességében az eredményeim alapján megállapítottam, hogy már kevés kókuszszír jelenléte is megváltoztatja a sertészsír szerkezetét. Jelentős különbségek azonban csak 50%-os keverési aránytól vannak. Ha túlsúlyban van a laurikus zsír, a szilárdulást tekintve a keverék a kókuszszír jellegét mutatja.

Az izoterm kristályosodás és a hűtés során kapott eredményekből leszűrhető következtetések részben erősítik, részben kiegészítik egymást.

Az olvadást jellemző csúszáspont értékek szerint a sertészsír magasabb hőmérsékleten olvad, mint a kókuszszír (41. ábra). A jelenség következménye az alacsonyabb hőmérsékleten olvadó közepes szénláncú zsírsavaknak a kókuszszírban. A csúszáspont vonatkozásában a kókuszszír hatása kifejezett, de a csökkenés mértéke nem egyenletes, hiszen statisztikailag nem különböztek az 50–50%-os, a 25–75%-os és a kókuszszír minták (lásd: mellékletek: M3.).

Az olvadási tulajdonságok alapján megállapítottam, hogy a keverék SFC görbéi metszik egymást, ami eutektikumra utal, ezért a keverhetőség további vizsgálatokat igényel (42. ábra). A lágyító komponens szerepe a keverékben felcserélődik, 20°C alatti hőmérsékleten a sertészsír, 20°C felett pedig a kókuszszír a lágyító komponens. A sertészsír jellegzetes olvadási profilját a 75–25 és az 50–50%-os keverékek szorosan követik. A 25–75%-os minta azonban a kókuszszírnak megfelelő jelleggel olvad és ennek is következménye, hogy az eutektikus jelenség ennél a keverési aránynál mutatkozik.

A kalorimetriás vizsgálatok azt mutatták, hogy a sertészsír olvadásának jellege a 75-25%-os és az 50–50%-os mintában is megmaradt, de a kókuszszír jelenléte a komplexitást módosította (43. ábra). A 25–75%-os keverék olvadási termogramja a kókuszszírral azonos jellegűnek bizonyult, ez a jelleg a szakirodalmi információk alapján a kókuszszírra jellemző egyetlen stabil β' -2 módosulat.

A zsiradék keménységét kifejező F1 értékek azt mutatták, hogy a kókuszszír lényegesen keményebb a sertészsírnál (64. ábra). A kókuszszír részarányát növelve a sertészsír keménysége növekszik. A növekedés mértéke csekély, mert a 25–75%-os keverék F1 értéke a kókuszszír egy harmada. Valamennyi mintát tekintve a növekedésmértéke exponenciális jellegű. A kókuszszírral való keverés esetén is megállapítható, hogy a zsírszerkezeti hierarchiában a weak-link regm-et a sertészsír dominálja.

A G' értékek változása (600 Hz-nél) enyhe csökkenést mutatott a sertészsír irányából a kókuszszír irányába. A különbség bár statisztikailag nem szignifikáns jelzi (lásd: mellékletek: M13.), hogy a laurikus zsír hatására az elasztikus komponens csökkenése valószínűsíthető.

A folyáshatás értékében bekövetkező változások nem mutattak tendenciát és az eredmények nagyságrendje oly kicsi, hogy a minták közötti eltérések nem tekinthetők jelentősnek.

6.3. Növényi eredetű zsírok hatása a tejszír tulajdonságaira

6.3.1. A tejszír–kakaóvaj zsírkeverék

Az irodalmi adatokkal (Herrera és mtsi, 1999) megegyezően az eredményeim kimutatták, hogy a tejszírra a kétlépcsős kristályosodás jellemző izoterm körülmények között (23. ábra). A tejszír ezt a fajta jellegét a kakaóvaj 25% jelenléte is már megszüntette. Ennek háttérében a

kakaóvaj szimmetrikus trigliceridjeire visszavezethető viszonylag gyors β stabilitás áll. A kakaóvaj β kristályai mintegy beoltják a rendszert és a tejsír trigliceridjei egy mintázatra lesznek képesek ráépülni. A tejsír mind a mellett rövid szénláncú zsírsavakban gazdag, aminek következtében változatos formájú trigliceridek képződnek. Ennek eredményeként a szilárdulás folyamatára jellemző SFC értékek jelentősen eltértek a keverési arányoktól. Egészen az 50%-os keverékig a tejsírnak megfelelő kb.: 40%-os SFC értéket vették fel a minták. A 75%-os keveréknél azonban olyan túlsúlyba kerültek a kakaóvaj zsírsavai, hogy jelentősen megemelték az egyensúlyi SFC értéket és a keverési aránynak megfelelő értékre tették.

Eredményeim összhangban vannak a szakirodalomban közöltekkel (Lopez et al. 2001), azaz a tejsír két különböző olvadáspontú frakcióban szilárdul meg. Ez a két frakció 25% illetve 50% kakaóvaj jelenlétében is kimutatható, ami annak köszönhető, hogy a tejsírban levő aszimmetrikus trigliceridek, amelyek között jelentős arányú a BPO, BOS (Lopez 2006; Herrera 1999) megtartják saját kristályosodási jellegüket. A 75% kakaóvaj tartalmazó mintában a növényi zsír túlsúlya következtében a tejsír frakciók szilárdulására jellemző exoterm csúcsok elimiálódnak. Ez az eredmény összhangban van az izoterm kristályosodás során tapasztaltakkal. A két mérés típus egyaránt azt igazolta, hogy a szilárdulás jellege csak 75%-nyi kakaóvaj jelenléte mellett közelíti a kakaóvajét.

A tejsír olvadását a csúszáspont értékek (44. ábra), az SFC görbék (45. ábra) és a DSC fűtési termogramok (46. ábra) jellemezték.

A tiszta zsírok csúszáspont értékei összhangban vannak a szakirodalommal (Shen 2001). A tejsír csúszáspontját a hozzáadott kakaóvaj egyenletesen csökkentette, ennek háttérében a különböző trigliceridek közötti, feltehetően gyengülő másodlagos kötőerők állhatnak. A tiszta kakaóvaj esetében a csúszáspont érték ismét nagyobb, mert a trigliceridek heterogenitása megszűnik.

Az olvadást tekintve megállapítottam, hogy az olvadási lépcsők azért vannak, mert a tejben lévő széles sávban olvadó sok fajta zsírsav, mind más és más hőmérsékleten olvad. Megállapítottam továbbá, hogy az oladás lépcsőssége még a 25–75%-os keveréknél is érezhető, ugyanúgy, mint ahogy a szilárdulásnál is végig láthattuk a tejsír jelenlétét. A kakaóvajra jellemző szűk olvadási tartományt csak a 75% kakaóvaj tartalmazó keveréknél lehet egyértelműen felismerni. A szűk olvadási tartomány a rendszerben jelenlevő β kristályok túlsúlyából adódott.

Az olvadási profil összhangban a szilárdulásnál tapasztaltakkal arra utal, hogy a vízmentes tejsír és a kakaóvaj kristály módosulatai egymástól részben függetlenül vannak jelen

valamennyi keverékben. Az uralkodó kristálytípus a kakaóvajé, ha ez legalább 50%–ban van jelen. Sabariah és munkatársai (1998) munkája alapján ez a β szerkezettel azonosítható.

A keménység vizsgálat alapján a zsírszerkezeti hierarchiában a kristályoknál magasabb szerveződésű rendszerek tulajdonságaira következtettem.

A penetrometriás mérés az anyag wecklink szerveződését jellemzi (Marangoni 2005). Az eredményeim alapján arra lehet következtetni, hogy a kakaóvajban fellépő jelentős másodlagos kötőerők a tejsír keverékekben nem érvényesülnek, csak akkor, ha a kakaóvaj túlsúlyba kerül.

A G' mérési eredményei szerint a kakaóvaj rendelkezik a legnagyobb elasztikus modulus értékkel (65. ábra). A kakaóvaj a tejsír viszonylag kicsi G' értékét csak mérésenként növelte. Mindenesetre megállapítható, hogy a kakaóvaj jelenléte a tejsír elasztikusságát növeli.

A folyáshatár esetében fordított tendencia figyelhető meg (0,156 1/s nyírósebességnél). A kakaóvaj hatására a folyáshatár értékek csökkennek. Ez alól kivétel a 25–75%–os minta. Tekintve, hogy az eredmények közti különbségek rendkívül kicsik, ez utóbbi mintában mért nagyobb érték nem tekinthető jelentős eltérésnek.

6.3.2. *A tejsír–frakcionált pálmazsír zsírkeverék*

A zsírsavösszetétel mérésének eredményei (3. táblázat) jól tükrözik, hogy szemben a tejsírban kimutatott több mint 20 zsírsavval, a PMF zsírsavainak többségét két zsírsav, a palmitinsav és az olajsav alkotja. Ez utóbbi alapján szükségszerű, hogy a frakcionált pálmazsírban viszonylag kevés számú triglicerid legyen jelen és ez okozta az izoterm kristályosodásnál tapasztalt jelenséget, azaz a frakcionált pálmazsír és a frakcionált pálmazsírt már 25%–ban tartalmazó keverékek gyors kristályosodását. Mindemellett a tejsír jellegzetes kétlépcsős kristályosodását a frakcionált pálmazsír csak 50%–os és az azt meghaladó részaránya szüntette meg. Tekintve, hogy úgy az AMF mint a PMF a kristályosodást illetően jellemzően β' stabil zsír, feltehető, hogy sem a tejsír sem a frakcionált pálmazsír nem dominálja a kristályosodás jellegét. Az egyensúlyi SFC értékek ugyanis közel a keverési aránynak megfelelően alakultak. A szilárdulási termogramok (26. ábra) elemzése alapján is arra lehet következtetni, hogy a két zsíradék zömmel külön–külön kristályosodik a keverékekben. Ezt támasztja alá az, hogy a jellemző kristályformák a keverékekben is megmaradnak. Így a tejsír három frakciójával azonosítható exoterm csúcsok a keverékekben végig felismerhetők, ugyanakkor a frakcionált pálmazsírra jellemző nagy exoterm csúcs jelenléte is kimutatható. A termikus tulajdonságok egyenletes változásának tendenciáját az entalpia adatok is alátámasztják.

A tejszír össz-entalpiája 57,4 J/g, a keverékekben ez az érték a frakcionált pálmazsír részarányának megfelelően növekszik. A tiszta PMF entalpiája 106 J/g-nak adódott.

Az olvadási profil (48. ábra) alapján megállapítottam, hogy a PMF egyenletesen, a tejszír pedig fokozatokban olvad. A tejszír jelenléte az olvadási profilban végig azonosítható, mivel a minták olvadását az 50%-os keverési arányig inkább a lépcsőzetesség jellemzi. A 25–75%-os keveréknél már a PMF egyenletesebb olvadása dominál. Az SFC értékek minden hőmérsékleten 20%-nyi különbözőségen belül vannak. A tejszír teljes felolvadása 35°C-nál következett be és az a jelenség a 75–25 és az 50–50%-os keverékeknel is megmaradt. Ahhoz hogy a keverék 35°C-on ne legyen folyékony a mérések szerint legalább 75% frakcionált pálmazsír jelenléte szükséges. Jóllehet a domináns telített zsírsav mindkét zsiradéknál a palmitinsav, az a tény, hogy az SFC értékek nem a keverési arálynak megfelelően alakultak, arra utal, hogy az olvadást a zsírsavösszetételén túl más tényezők pl.: a kristályok által alkotott térháló sajátosságai is befolyásolják

A kalorimetriás vizsgálatok (49. ábra) alapján arra következtettem, hogy bár az olvadás profiljának módosulására a fokozatosság jellemző, de a tejszír karakteres kristály agglomerátumai végig megmaradnak. Ennek hátterében feltételezhető a tejszír trigliceridjeinek erős asszimetriája (BPO, BOP típusok dominanciája). Következésképpen a frakcionált pálmazsír jelenléte az egyes tej frakciók önálló szerveződését nem szünteti meg.

A keménység mérés eredményei azt mutatták, hogy a jellemző F1 értékek növekvő tendenciát mutatnak a tiszta frakcionált pálmazsír értékeinek irányába, úgy, hogy a keverékek között a legnagyobb értékű 50–50%-os keverék is körülbelül a fele a PMF értékének (66. ábra). Ebből arra következtettem, hogy a zsírszerkezeti hierarchiában a mikrostrukturális elemek belső összetartó erőit a tejszír dominálja. Ennek oka feltehetően az, hogy a tejszírban levő sokféle triglicerid nem képes egységes mintázatot alkotni az asszociátumon belül.

Jóllehet a G' értékei abszolút értékben is kicsik, a frakcionált pálmazsír hatására növekvő tendencia figyelhető meg. Arra lehet következtetni, hogy a frakcionált pálmazsír a többi növényi zsírhoz hasonlóan a strong-link regime-ben növeli a mikroszerkezeti elemek közötti vonzóerőt.

A folyáshatár mérési eredményei (0,156 1/s nyírósebességnél) a tejszírtől a frakcionált pálmazsír irányába mérséklődtek. Az egyedi eredmények között rendszertelen változás is fellépett, de a változás trendje a csökkenés volt.

6.3.3. *A tejszír–kókuszszír zsírkeverék*

Az izoterm kristályosodás eredményei azt mutatták, hogy a tejsír kétlépcsős kristályosodása már 25% kókuszszír jelenléte mellett is megszűnik (27. ábra). A kókuszszír tipikus gyors kristályosodása következtében a rendszerben levő tejsír polimorf átalakulása is felgyorsul. Mindamellett a kókuszszírban levő közepes szénláncú zsírsavak (laurinsav, mirisztinsav) túlsúlya esetén sem emelkedik az egyensúlyi SFC érték a tejsíré fölé jelentősen.

A jelenség összefüggésbe hozható a hűtési termogram eredményeivel (28. ábra), amelyek szerint a tejsír frakcióit jelentő exoterm csúcsok valamennyi keverékben azonosíthatók jóllehet hőmérsékleti pozíciójuk változik. A termogram elemzésekből arra lehet következtetni, hogy az AMF kristályelemei egészen az 50%-os keverékig meghatározzák a szilárdulást. A 25–75%-os keverék a kókuszszír túlsúlya következtében összetett szerkezeti elemet mutat, ami a két fajta zsír kristályainak aggregációja lévén jöhetett létre.

Az olvadási profil (51. ábra) alapján arra következtettem, hogy 22°C-ig a tejsír bizonyul lágyító hatásúnak, 22° felett pedig a kókuszszír. Erre utal az, hogy eddig a hőmérsékletig a tejsír SFC értékei rendre kisebbek a kókuszszírénál, majd előlött a kókuszszír SFC értéke lesz a legalacsonyabb. Az olvadás jellegét a kókuszszír csak mérséketlen módosította. A keverékek görbéinek lefutása követi a tejsír SFC görbéjének alakját.

A tejsír olvadásmeghatározó tulajdonságát igazolják az fűtési termogramok (52. ábra). A tejsír frakcióra jellemző három endoterm csúcs a 75–25 és 50–50%-os keverékekben is azonosítható, azaz az olvadás a tejsír eredeti szerkezetével analóg módon történik. Egyedül a 75% kókuszszírt tartalmazó blend olvadása követi a kókuszszír jellegét.

Összességében a szilárdulási és olvadási tulajdonságok elemzése alapján arra következtettem, hogy a tejsír és a kókuszszír keverékeiben a tiszta zsiradékok külön-külön hoznak létre szerkezeti elemeket.

A penetrometriás vizsgálatok eredményeként kapott F1 értékek azt mutatják, hogy a kókuszszír állománya (felülete) lényegesen keményebb, mint a tejsíré (67. ábra). Az állománybeli különbség oka valószínűleg a kókuszszír egységes trigliceridjei és a tejsír sokféle zsírsavat tartalmazó trigliceridjei között keresendő. A keverékek F1 értékei szabálytalanul változnak, viszonylag szélesebb határok között. Az eredmények szerint azonban minden esetben a két tiszta zsír közötti értéket vesznek fel.

A kókuszszírnak a G' értékére és a folyáshatárra gyakorolt hatása statisztikusan nem mutatható ki és az egyedi értékek is rendszertelenül változtak, emiatt arra lehet következtetni, hogy a hatás csekély.

6.4. Növényi eredetű zsírok hatása a baromfiszír tulajdonságára

6.4.1. A baromfiszír–kakaóvaj zsírkeverék

Az izoterm kristályosodás alapján megállapítottam, hogy a libazsír lassú, elnyúló, több lépcsős szilárdulás jellemzi, továbbá nagyon alacsony SFC értékekkel rendelkezik (29. ábra). A lassú szilárdulás oka a nagy olajsav tatalom illetve di és tritelítettlen trigliceridek feltételezett jelentős száma. Az elnyújtott kristályosodást 50%-nyi kakaóvaj módosítja. Tehát az 50% és 75% kakaóvaj tartalmazó keverékekben a szimmetrikus trigliceridek dominanciája miatt követi a szilárdulási folyamat a kakaóvaj jellegét. Az egyensúlyi SFC értékek 90 perces hűtés végén a keverési aránynak megfelelően alakulnak.

A nem izoterm kristályosodás alapján megállapítottam, hogy a libazsír szilárdulása során kevés energia szabadul fel (30. ábra). Gyengén rendezett szerkezetű zsiradék, aminek két egészen kicsi exoterm csúcsa van, melyek összes entalpiája kevesebb, mint 10 J/g (6,8 J/g és 2,9 J/g entalpia). Tehát a libazsír egy időben lassan (kb.: egy óra alatt) szilárdul, kis energia tartalmú, kis összentalpiával rendelkező zsiradék, melynek a szilárdulás során létrejött szerkezete csak gyenge rendezettséget mutat. A libazsír szerkezete az olaj és a zsír közti átmenetet adja. Állapota a winterizálatlan gyapotmaghoz hasonlítható.

A libazsír–kakaóvaj keverékek mérési eredményei alapján elmondható, hogy a DSC–vel mérhető önálló hőtartalmú szerkezeteket a kakaóvaj teljesen dominálja. A libazsírban lévő olajsav és palmitinsav tartalmú trigliceridek arra a kristálymintázatra épülnek, amivel a kakaóvaj rendelkezik. 25% kakaóvaj jelenlétével a felszabaduló hő jelentősen megnő, és a kakaóvaj részarányának növelésével tovább fokozódik. (28,5 J/g, 45J/g, 65J/g, 72J/g) A két zsír trigliceridjei az olvadékból egységesen a kakaóvaj által meghatározott kristálymintázat szerint szilárdulnak.

A libazsír csúszáspont értékei (53.ábra) összhangban vannak az izoterm kristályosodás tapasztalataival. Az 50–50%-os, a 25–75%-os és a kakaóvaj szilárdulásának jellege hasonló volt, és ennek megfelelően közel azonosak a csúszáspont értékek.

Az olvadási profil (54. ábra) alapján elmondható, hogy 15°C–20°C között van egy erőteljes olvadási szakasz, ami a 75–25%-os libazsír–kakaóvaj keveréknél még megmarad. A szilárdulási termogram alapján, a legalább 50% kakaóvaj tartalmazó mintákban a kakaóvajra jellemző kristálytipusok dominánsak és ez a jelenség az olvadási profilban is megmutatkozott. A keverékek a kakaóvaj részarányának növelésével fokozatosan hasonulnak a kakaóvaj olvadási profiljához.

A mikrokalorimetriás vizsgálat alapján két olvadási csúcsot állapítottam meg (55. ábra). Ez a két csúcs pozícióját és méretét tekintve a kakaóvaj részarányának növelésével változik.

A libazsír esetében az olvadási entalpiák nem nagyok (összesen 20 J/g), de nagyobbak, mint a szilárdulási entalpiák. Az endoterm csúcs maximuma 12°C-nál van, és a második érzékelhető szilárdzsír csökkenés is e hőmérséklet felett érezhető. A kakaóvaj részarányának növelésével az összentalpia értékek is nőnek. (libazsír: 21J/g, 75–25%-os Libazsír–Kakaóvaj: 39J/g, 50–50% 70J/g, 25–75% Libazsír–Kakaóvaj 74J/g, a kakaóvaj: 124 J/g) Az olvadás során a kakaóvajra jellemző jellegzetes csúcs is a keverési arálynak megfelelően fokozatosan alakul ki. Összességében az olvadási tulajdonságokat tekintve elmondható, hogy a kakaóvaj már 50%-tól meghatározó a keverékekben.

Megállapítottam, hogy 10°C-on a libazsír esetében nagyon kicsi erő szükséges a felület átszakításához (68. ábra), ami a zsírsavösszetételének köszönhető, tekintve, hogy nagy mennyiségben tartalmaz olajsavat és palmitinsavat (Firestone 1999). A kakaóvaj esetében, az ehhez szükséges erő meglehetősen nagy. A kakaóvaj részarányának növelésével a keménység értékek is nőnek, de még a 75% kakaóvaját tartalmazó minta keménysége is kevesebb, mint a tiszta kakaóvajnál mért érték 50%-a. Ez az eredmény is bizonyítja, hogy a penetrometriás mérés a zsírszerkezeti hierarchia egy magasabb szintjét, az úgy nevezett weak-link regime-et jellemzi, és ezért más információt szolgáltat, mint a szilárdulási-olvadási elemzések.

A kakaóvaj G' értéke valamennyi mintánál nagyobbak bizonyult (600 Hz-nél). A minták egyedi értékei növekvő tendenciát mutatnak a libazsirtól a kakaóvaj irányába. Bár a 25-75%-os minta kisebb G' -vel rendelkezik, a jelenség trendje egyértelműnek mondható.

Kijelenthetjük, hogy a kakaóvaj mind a sertészsír, mind a tejszír és mind a libazsír típusú zsiradékknál a folyáshatárt csökkenti 50°C-on (0,156 1/s nyírósebességnél). Valószínűleg azért, mert a szimmetrikus trigliceridek elcsúsznak egymáson.

6.4.2. *A baromfizsír-frakcionált pálmazsír zsírkeverék*

A szilárdulási tulajdonságok elemzése során megállapítottam, hogy a libazsír kétlépcsős, lassú szilárdulási jellege a 75–25%-os keveréknél még megmarad, az ennél több PMF-et tartalmazó mintákban eltűnik. Az egyensúlyi szilárdzsír értékek a keverési arány függvényében állnak be és ezért a libazsír-frakcionált pálmazsír keverékek szilárdulása szabályosnak mondható

(31. ábra). A libazsír és frakcionált pálmazsír esetében két β' -stabil zsiradék keveredik. A frakcionált pálmazsír domináns trigliceridjei ditelítettek (POP, PPO), a libazsírban a

zsírsavösszetétel alapján pedig vegyesen dítelítetlenek és dítelítettek szerepelnek, ennek következtében a libazsír lágyító hatása.

A szilárdulási termogramok ezt a következtetést támasztják alá. A 32. ábra elemzése alapján arra következtettem, hogy a frakcionált pálmazsír jellemző exoterm csúcsa az egyes keverékekben fokozatosan alakul ki. A libazsír és a 75–25% libazsír–frakcionált pálmazsír keverék lényegében azonos összentalpiával rendelkezik, majd az entalpia és a hőáram maximumokat kifejező csúcsmagasságok fokozatosan nőnek a frakcionált pálmazsír részarányának megfelelően.

Megállapítottam, hogy a csúszáspont értékek a frakcionált pálmazsír irányába egyenletesen növekszenek, ami arra utal, hogy a keverékek olvadása egyre magasabb hőmérsékleten következik be (56.ábra).

Az olvadási profilok alapján a minták két fő csoportba sorolhatók (57.ábra). A 75–25%-os keverék és a libazsír SFC értékeinek változása hasonló, és ugyanígy hasonlóság jellemzi a 25–75%-os keverék és a PMF olvadási profilját. Az 50–50% minta egy átmenetet képez a két csoport között. Az első csoport olajsavban gazdag a második csoport esetén a palmitinsav dominál.

Ahogy a frakcionált pálmazsír megjelenik a keverékekben, az aránynak megfelelően egyre nagyobb hő szükséges a felolvasztáshoz, ami azt jelenti, hogy egy jól stabilizálódott szerkezet. (növekvő entalpiák libazsír: 22 J/g majd a keverékek 30,5 J/g, 67 J/g és 71 J/g végül a pálmazsír: 106 J/g) A termogramokon mindvégig két jellemző endoterm csúcs mutatkozik. A két csúcs összefüggésbe hozható az olajsavban gazdag és a palmitinsavban gazdag trigliceridekkel.

Az állományvizsgálat során megállapítottam (69. ábra), hogy az 50–50 és a 25–75%-os keverékek között nincs jelentős különbség, továbbá a libazsír és a 75–25%-os blend is hasonló értékeket mutat. Ezekhez képest a frakcionált pálmazsír keménység értéke kiugróan nagy. A PMF hatása a libazsír keménységére mérsékeltnak mondható, mert még a 75%-os PMF részarányánál is a keménység érték is csupán hatoda a PMF-nél mért értéknek.

Összességében elmondható, hogy a szilárdulási és olvadási profil módosításában a frakcionált pálmazsír jellege a meghatározó. A keverékekben a libazsír mintegy lágyító komponens szerepel.

A libazsírhoz képest a frakcionált pálmazsír elasztikus komponense (G') nagyobb (600 Hz-nél). A keverékekben a G' értékei viszonylag nagy szórással változnak, ezért

statisztikusan nem megkülönböztethetők. A növényi zsír elasztikusság növelő hatása azonban legalább tendenciájában felismerhető.

A folyáshatár a libazsírnál volt a legnagyobb és a frakcionált pálmazsírnál a legkisebb (0,156 1/s nyírósebességnél). A csökkenő tendenciára annak ellenére is lehet következtetni, hogy a statisztikai elemzés nem mutatott ki jelentős különbségeket a minták között (lásd: mellékletek: M17.).

6.4.3. *A baromfizsír–kókuszszsír zsírkeverék*

A szilárdulás vonatkozásában megállapítottam, hogy az izoterm folyamat gyorsaságát és jellegét a 25% kókuszszsír jelenléte nem befolyásolja (33. ábra). A libazsír két lépcsős szilárdulása valamennyi keverékben jellemző maradt. A jelenség arra utal, hogy a megszilárdulás során valamennyi keverékben, időben elhúzódó polimorf átalakulás játszódik le. A kókuszszsír gyors kristályosodási tulajdonsága a keverékekben nem érvényesült.

A szilárdulás kalorimetriás elemzése azt mutatta, hogy a keverékekben vegyesen vannak a libazsírra illetve a kókuszszsírra jellemző exoterm csúcsok (34. ábra). Az összentálpia tendencia nélküli változása illetve a csúcsok hőmérsékleti pozíciójának változása a kristály módosulatok instabilitására utal. Feltehető, hogy a laurikus zsírsavakból illetve a dítelítetlen zsírsavakból álló trigliceridek vegyesen képeznek kristálymódosulatokat, amelyek viszonylag könnyen módosulnak valamely komponens részarányának változásával. A 25–75%–os keverékben viszont már annyira túlsúlyba jutnak a laurikus zsírsavak, hogy a megszilárdulás mintázata már a kókuszszsírnak felel meg.

Az eredmények alapján arra következtettem, hogy a kókuszszsír hatása a keverékekben kimutatható, jóllehet a kókuszszsír a libazsírtól nem tér el. Ez arra utal, hogy a kókuszszsírnak a libazsírtól eltérő szerkezete okozza a csúszáspont csökkenését.

Az olvadási profil alapján megállapítottam, hogy a libazsírra jellemző 15–20°C közé tehető intenzív olvadási szakasz 25% kókuszszsír jelenlétével még megmarad (60. ábra). Még fellelhető ez az 50–50%–os keveréknél is, de ott már ez az olvadási szakasz kiszélesedik. A 75-25%–os keverék olvadását, úgy, mint szilárdulását tekintve a libazsírral lényegileg azonos. 25°C-on valamennyi zsíradék (tisztá zsírok és a keverékek is felolvadtak). Az izoterm olvadási tulajdonságokat figyelembe véve megállapítottam, hogy az 50–50%–os libazsír–kókuszszsír keveréknél, a laurikus (kókuszszsír) és az olein típusú (libazsír) zsíroknál több eltérő tulajdonságú olvadási és dermedési jelleg van a rendszerben, de megállapítható, hogy a 25–75%–os

libazsír-kókuszszsír keverék a kókuszszsírra, a 75–25%-os libazsír–kókuszszsír keverék a libazsírra hasonlít.

Az olvadási termogram alapján a libazsírt két kis entalpiájú, endoterm csúcs jellemzi (61. ábra). A kókuszszsír olvadását egy kettős csúcs jellemzi, ami a laurinsav és a palmitinsav különböző olvadási pontjainak köszönhető. A kókuszszsír részarányának növelésével az olvadás összes entalpiája enyhe növekedést mutat és az olvadásra jellemző kristály módosulatok száma és hőmérsékleti pozíciója is változik. Ennek háttérében a zsiradékok mérsékelt kompatibilitása van. A kókuszszsírra jellemző β^{\prime} -2 kristályok leggyakrabban nem tudnak kapcsolódni más típusú trigliceridekhez. A keverékekben létrejött szerkezeti elemek ennek következtében instabilak.

A libazsírnál mért ($F1=1N$) kis keménység értékhez képest a kókuszszsír nagy értékkel, 43N-nal jellemezhető, ami azt jelzi, hogy a kókuszszsír 10°C-on lényegesen keményebb a libazsírnál (70. ábra). A kókuszszsír részarányát növelve azonban csak csekély mértékben növekszik a keménység értéke. A 25–75%-os mintánál is a keménység érték csak egy negyede a kókuszszsírénak. Ez az eredmény arra utal, hogy a zsiradék makroszerkezetében (weak-link regime-ben) a kókuszszsír hatása mérsékeltten érvényesül.

Az elaszticiusságot kifejező tárolási (storage) modulus mérése alapján tendenciózus változásra nem lehet következtetni. A statisztikai elemzés szerint egyetlen csoportba sorolhatóak a minták(lásd: mellékletek: M12.). A szerkezet nagymérvű felbomlása miatt 50°C hőmérsékleten az anyag annyira instabil, hogy a szilárd–folyékony átalakulások viszonylag kis környezeti hatásra is bekövetkeznek. Ez okozza a mérések nagy szórását, amelynek eredménye az, hogy statisztikus értelemben a minták nem különböznek.

A folyáshatár értékei nagyon kicsik, valamennyi mintánál (0,156 1/s nyírósebességnél). Habár a 75–25%-os minta kiugróan magas értéket jelez, ez azonban nem tekinthető jelentősnek. A minták közötti különbségek lényegében elhanyagolhatóak.

7. ÚJ TUDOMÁNYOS EREDMÉNYEK

1. Méréseim során az állati és növényi eredetű zsírok keverhetőségére a következő megállapításokat tettem:
 - 1.1 Megállapítottam, hogy az általam vizsgált anyagok közül az eutektikum kimutatása alapján korlátozottan keverhető a kókuszszírral a sertészsír és a tejsír.
 - 1.2 Megállapítottam továbbá, hogy a keverhetőség hőmérsékletfüggő. A sertészsír-kókuszszír blendben legalább 20°C felett, tejsír-kókuszszír blendnél 15°C felett eutektikum figyelhető meg.

2. Megállapítottam az AVRAMI modell paramétereit alapján, hogy valamennyi vizsgált anyagban a 10°C-on történt szilárdulás pillanatszerű gócképződéssel és egydimenziós gócnövekedéssel megy végbe. A folyamat zsírtípusokra vonatkozó egyedi sajátosságai a következők:
 - 2.1. A sertészsír szilárdulási sebességét a kakaóvaj lassítja és az egyensúlyi SFC értékek eltérnek a keverési aránytól. Az egyensúlyi SFC értékek a frakcionált pálmazsírral és a kókuszszírral való keverés esetén a keverési arány függvényében alakulnak. A sertészsírra jellemző kristályszerkezetet a legalább 75%-ban jelenlévő kókuszszír megszüntette, a kakaóvaj és a frakcionált pálmazsír ilyen hatást nem gyakorolt.
 - 2.2. Igazoltam, hogy a tejsír kétlépcsős szilárdulását a kakaóvaj és a kókuszszír 25%-os és a frakcionált pálmazsír 50%-os jelenléte képes eliminálni. Megállapítottam továbbá, hogy a kakaóvaj illetve kókuszszír esetén a keverési arányhoz képest az egyensúlyi értékek rendre kisebbek és a frakcionált pálmazsír esetében a keverési arálynak megfelelőek. A tejsírra jellemző kristályformák különböző hőmérsékleten szilárdulnak még 50%-os növényi eredetű zsír jelenléte mellett is.
 - 2.3. Megállapítottam, hogy a libazsír szilárdulása az idő függvényében két lépcsőben történik. Ez a jelenség kókuszszírral való keverés esetén végig, továbbá kakaóvaj és frakcionált pálmazsír 25%-os jelenléte mellett megmarad. Kimutattam, hogy a libazsír kakaóvajjal és frakcionált pálmazsírral történő keverés esetén 90 perc után az egyensúlyi szilárd zsír értékek megfelelnek a keverési arálynak, a kókuszszír esetén nem.

A kakaóvaj 25%-os, a frakcionált pálmazsír 50%-os, a kókuszzsír 75%-os jelenléte képes a kristályszerkezetet a növényi zsírnak megfelelően alakítani.

3. Méréseim eredményei alapján a vizsgált zsírkeverékek olvadási tulajdonságait a következő tézisben részletezem.

3.1. Megállapítottam, hogy a sertészsír olvadási profilját a kakaóvaj és a frakcionált pálmazsír jelentősen módosítja, ha részarányuk legalább 50%-os a keverékben. Ugyanezt a hatást a kókuszzsír 75%-os részaránytól fejtí ki. A kalorimetriás vizsgálatok alapján kimutattam, hogy 50%-os részarányig a növényi zsír jelenléte az olvadás folyamatát összetettebbé teszi, 75%-os jelenléttel pedig a keverékek termikus jellegét a növényi zsírokkal megegyezővé alakítja. Továbbá megállapítottam, hogy a csúszáspont értékekből a keverési aránytól függetlenül lehet következtetni a kókuszzsír jelenlétére.

3.2. Megállapítottam, hogy a tejsír lépcsőszerű olvadását a növényi zsírok hozzáadása nem szünteti meg. Igazoltam, hogy 50%-os növényi zsír jelenlétig a tejsírra jellemző három lépcsőben történik az olvadás. Megállapítottam, hogy a keverés tényét a csúszáspontok meghatározása alapján nem lehet detektálni.

3.3. Megállapítottam, hogy a libazsír oladásának a 15–20°C közötti mintegy 80%-os SFC értéksökkenés a jellegzetessége. A 25% részarányú kakaóvaj valamint a 75% részarányú frakcionált pálmazsír és kókuszzsír ezt a jellegzetességet megszünteti. Megállapítottam továbbá, hogy a 75% növényi zsírt tartalmazó keverékben a termikus tulajdonságok megfelelnek a növényi zsírnak.

4. A kutatási munkába bevont zsírkeverékek állománybeli tulajdonságait vizsgálva a következő megállapításokat tettem:

4.1. Igazoltam, hogy 10°C-on a növényi eredetű zsírok keményebbek, mint az állati eredetűek. A növényiek keménysége legalább hatszor akkora, mint az állati zsíroké. A keverékek keménysége minden esetben exponenciális jelleggel növekedett a növényi eredetű zsír irányába.

4.2. Kimutattam, hogy az 50°C-on rotációs üzemmódban mért folyáshatár értékek 0,156 1/s nyírósebességnél szűk intervallumban változtak, úgy, hogy az állati eredetű zsírok esetén minden esetben magasabbak voltak, mint a növényi eredetűek.

4.3. Kimutattam, hogy az 50°C-on történt oszcillációs üzemmódban mért tárolási modulusz értékek mindhárom növényi zsír esetében nagyobbak, mint a tejsír és a libazsír, ellenben a sertészsírnál kisebbek.

8. ÖSSZEFOGLALÁS

A világ zsiradék felhasználásának nagy részét növényi zsiradékok teszik ki. Az állati eredetű zsiradékok mennyisége ennek egy ötöde. Kézenfekvő az élelmiszeripar törekvése, hogy az állati zsiradékokkal készült élelmiszerekhez növényi zsírokat is használjanak. Az így létrejött komplex rendszerek technológiai alkalmazhatóságának megállapítása szükségessé teszi az állati és növényi eredetű zsírok keverékeinek szisztematikus vizsgálatát.

A dolgozatomban három eltérő tulajdonságú állati zsiradékot kevertem három ugyancsak eltérő tulajdonságú növényi zsírral. Céлом annak megállapítása volt, hogy a modellként választott zsírok technológiai szempontból fontos fizikai tulajdonságai milyen kölcsönhatásba lépnek egymással és ennek következtében hogyan változtatják meg az állati zsiradék jellemzőit. A három állati zsiradék a következő volt: sertészsír, tejsír és libazsír. Ezek az anyagok egy-egy jellemző tulajdonság csoport modelljéül szolgáltak. A sertészsír a széles oladási profilú vegyesen dítelített és dítelítetlen trigliceridekből álló, vegyes β' - β kristályokban szilárduló rendszert reprezentál. A tejsír a rövid és közepes szénláncú zsírsavat is tartalmazó β' -stabil zsiradék modelljéül szolgált. A libazsír pedig a telítetlen zsírsavakban gazdag, gyenge kristályszerkezetű anyagot képviselte, amely a zsír és olaj átmeneteként is értelmezhető.

A növényi zsiradékok közül a kakaóvaj a szimmetrikus trigliceridekből álló jellemzően β -stabil zsír reprezentánsa. A pálmazsír a széles oladási tartomnyú, főleg dítelített trigliceridek által felépített β' -stabil zsírok megjelenítője. A kókusz zsír valamennyi laurikus zsír típusának tekinthető.

A kísérletbe bevont valamennyi modellzsír nemcsak a természetes eredetű, hanem az átészterezéssel és frakcionálással is előállított megfelelő tulajdonságú célzsírokat is képviseli.

A lényeges fizikai tulajdonságok, a keverhetőség, a szilárdulás, az olvadás és az állomány voltak. A zsiradékok általános jellemzésére meghatároztam a zsírsavösszetételüket gázkromatográfiás módszerrel. A mérésekhez a pNMR technikát alkalmaztam az olvadást jellemző SFC görbék és a keverhetőség meghatározására valamint az izoterm szilárdulás mérésére. Az oladási tulajdonságok jellemzésére meghatároztam a minták csúszáspontját is. A DSC mikrokolorimetriás mérések a szilárdulás és az olvadás termikus jellemzésére használtam. Az állománybeli tulajdonságok megállapítását részint SMS szerkezetvizsgálóval valamint Anton Paar reométerrel végeztem rotációs illetve oszcillációs üzemmódban.

Az eredményeim alapján megállapítottam, hogy az állati és növényi eredetű zsírok közül a laurinsavtartalmú zsírokat is tartalmazó minták korlátozottan keverhetőek. Az eredményekből

az eutektikus összetételt is meg tudtam állapítani. A zsírok és olajok közötti átmenetet jelentő libazsír esetében a keverhetőségi korlát nem jelentkezett, mert mindkét zsír viszonylag alacsony hőmérsékleten teljesen felolvadt. Kimutattam továbbá, hogy a keverhetőség hőmérsékletfüggő. A szilárdulási profilok mérési eredményei alapján arra lehetett következtetni, hogy 10°C-on a kristályosodás pillanatszerű göcképződéssel és lineáris göcnövekedéssel jellemezhető valamennyi mintánál.

A sertészsír szilárdulási és oladási folyamatát a kakaóvaj jelentős mértékben módosította, a pálmazsír hatása a keverési arány függvényében egyenletesnek volt mondható, a kókuszzsír esetében pedig a fellépő eutektikus jelenség miatt szabálytalanul viselkedett. Megállapítható volt továbbá, hogy a növényi zsírok rendre keményebbnek bizonyultak a sertészsírnál. A kakaóvaj a keménységet enyhe exponenciális jelleggel növelte, a másik két zsíradéknál a növekedés mérsékelt volt. 50°C-on az elasztikusságot kifejező G' modulus és a folyáshatár vonatkozásában is a sertészsírnál mértem nagyobb értékeket. A különbségek a tiszta zsírok és a keverékek között általában csekély volt és számos esetben statisztikailag sem volt megkülönböztethető (lásd: mellékletek: M13.).

A tejszír alapvető jellemzője volt a kétlépcsős szilárdulás és a lépcsőzetes oladás. Ezeket a tulajdonságokat a növényi zsírok már 25 %-os illetve már 50 %-os aránya volt képes módosítani. A termikus vizsgálatok alapján kimutatható volt, hogy a tejszír kristályelemei végig megmaradtak a keverékekben. A keménységet kifejező $F1$ jellemző, valamint az elasztikus G' komponens esetében a tejszír rendre kisebb volt a növényi zsíroknál. A folyáshatár eredményei szerint pedig a tejszír értékei voltak nagyobbak. A reometriai mérések eredményei közti különbségek csekélyek, esetenként elhanyagolhatóak voltak a keverékek és a tiszta zsírok között.

A libazsír összetételi és fizikai tulajdonságai alapján a zsírok és olajok közti átmenetnek minősült. A libazsírra jellemző szilárdulási és oladási profilt a növényi zsírok csak fokozatosan szüntették meg, a kakaóvaj esetében 50 %-os, a pálmazsír és kókuszzsírral való keveréskor csak 75 %-os aránynál. A növényi zsírok minden esetben keményebbnek bizonyultak a libazsírnál. Részarányuk növelése csupán mérsékelt hatást gyakorolt. A reometriai mérések kimutatták, hogy az elasztikus G' modulus a növényi zsírnál, a folyáshatár pedig a libazsírnál nagyobb. A keverékek és a tiszta zsírok közti különbségek nem voltak jelentősek, sok esetben statisztikus különbséget sem mutattak.

Munkám abban az értelemben hiánypótlónak, illetve egy eddig kellően fel nem tárt területen végzett kezdeti lépéseknek tekinthető, hogy az eddigi kutatások a zsírok olajjal való keverhetőségére, valamint a hidrogénezett zsíradékok blendjeinek tanulmányozására

összpontosítottak és a tejszírtől eltekintve más állati eredetű zsírt nem vizsgáltak (Becket, 1995, Akoh, C.C.és Min, D.B.,2008). Az élelmiszertechnológia számára közvetlenül is hasznosítható információk azok az eredmények, amelyekből a termékreceptúrák változtatásának várható hatására lehet következtetni.

A téma tovább fejlesztéseként célszerű lenne mindazon módszereket alkalmazni, amelyekkel a zsiradékok szerkezeti hierarchiájának több szintje is vizsgálható. Kiemelten fontos lenne polarizált fénymikroszkópos vizsgálatok alkalmazása, annak érdekében, hogy a fraktálmodell adaptálhatóságát elemezni lehessen. Ugyancsak lényeges feladat lehet a zsírok triglicerid összetételének megállapítása is.

9. SUMMARY

Worldwide consumption of edible fats is satisfied mostly with vegetable fats. Animal fats production is about one fifth of the fats of plant origin. As a consequence of this, food industry uses plant fats for the products that contain traditionally only animal fats. Products that consist in both animal and vegetable fats result a complex system. Analysis of technological feasibility such product needs systematic

In my work three animal fats were blended with three vegetable fats. All those fats represent different physical properties. The aim of the work was to establish that these properties how modify as a result of blending. The three animal fats were lard, anhydrous milk fat (AMF) and poultry fat (goosefat). Lard represents fats that melt in wide temperature interval and consist in mixed disaturated and diunsaturated tryglicerides. Crystal habit is both β' - β type. AMF models fats those have short chain and long chain fatty acids and crystallized mostly in β' . Goose fat represents fats with weak crystalstructure. These are olein type materials showing properties between fats and oils.

Of the vegetable fats cocoa butter serves as a model of fats consisting in simmetrical tryglicerides and solidifying in β crystals. The second vegetable fat was palm mid fraction (PMF) that represents gradually melting materials. PMF has mainly disaturated tryglicerides and crystallises in β' .

The third fat was coconut oil. It represents all the lauric type fats containing tipically medium chain fatty acids.

All the materials that were involved into the research were models not only the naturally available fats but the so called tailored fats produced by interesterification and fractionaliaton.

Investigated properties were miscibility solidification, melting and texture. Fatty acid composition of the samples were measured by official GC-method. For the miscibility and establishing the melting profile p-NMR was applied, following the standard methods. Melting was characterized by slip-melting point (SMP) also. Solidification properties were investigated by means of p-NMR (isotherm crystallization) and differential scanning calorimetry (DSC). DSC technique was applied to study the melting phenomena too.

Texture of the samples were analysed by SMS TXT apparatus aswell as physica 301 reometer (Anton Paar). The later was applied booth in rotation and oscillation mode.

Based on my results I could established that samples containing lauric fats shows limited miscibility. Results proved eutectic phenomena and it's temperature dependence.

From the solidifications profiles I concluded that all blends crystallized by instantaneous nucleation and one dimension crystal growing at 10°C.

Solidification and melting process of the lard was strongly modified by cocoa butter. Effect of PMF correlated with the ratio of blending. The coconut oil containing blends behave irregularly due to the eutectic phenomena.

I could establish that the vegetable fats were harder than lard. Cocoa butter increased the hardness in slightly exponential manner. In case of the other vegetable fats the effect was moderate. At 50°C elasticity (expressed by G' storage modulus) and yield stress were bigger at pure lard samples. Differences among the blends were statistically negligible.

AMF solidified in two steps way and melt gradually. These characteristics were modified by the vegetable fats even at 25–50 %. Calorimetric measurements proved that crystal elements of the AMF remained in the blends. Hardness (F1 value) and elasticity (G') of AMF were smaller than the vegetable fats. However the yield stress was higher at AMF. Differences in rheometrical results were moderate or negligible ones.

Based on the composition and physical properties goose fat showed interim character between oils and fats. Solidification and melting profile of goose fat was eliminated only in presence of higher amount vegetable fats, in case of cocoa butter 50 %, and in case of PMF and coconut oil at 75 %. The vegetable fats proved to be harder than the goose fat. Increasing the ratio of the vegetable fats, the effect was moderate. G' was higher at the plant origin fats and yield stress was higher at goose fat. Blends differed from the pure fats insignificantly.

Results that serve beneficial information for food technology are those from that the possible effect of modification of composition should be predicted.

For the continuation of the work application of further methods can be recommended. These methods are suitable to analyze other levels of structure hierarchy. Investigation by polarized light microscope can serve information about the possible application of fractal model. Similarly important measurements are the analyzes of the triglycerides structure.

10. IRODALOMJEGYZÉK

1. AKHTAR N. et al. (2009): Rheological Studies and Characterization of Different Oils. *J. Chem. Soc. Pak.* 31 (2):201–206. p.
2. AKOH,C.C., MIN,D.B. (2008): Food Lipids: Chemistry, Nutrition and Biotechnology. CRC Press, Boca Raton
3. ALI A. R., DIMICK P.S. (1994): Melting and solidification characteristics of confectionery fats: Anhydrous milk fat, cocoa butter and palm kernel stearin blends. *JAACS* 71 (8) 803–807.p.
4. ALSOBAAI A., M. et al. (2013): Hydrogenation of Malaysian Palm Mid Fraction on Prikat Nickel Catalyst Using Pilot and Industrial Units. *Arabian Journal for Science of Engineering.* 38 2273–2278. p.
5. AOCS Official Method Cd 16b–93: revised in 2000; Direct Method
6. **A. SOÓS – L. SOMOGYI – G. JAKAB – B. IMRE (2014): Modifications of physical properties of coconut oil and anhydrous milk fat as a result of blending, ACTA Alimentaria (43. kötet különszám, közlésre elfogadva)**
7. **A. SOÓS – CS. PECZNYIK – L. SOMOGYI – I. ZEKE (2013): Effect of animal fats on the physical properties of palm fat, ACTA Alimentaria (43. kötet 4. szám közlésre elfogadva)**
8. **A. SOÓS – L. SOMOGYI – B. IMRE – G.JAKAB (2012): Modifications of physical properties of coconut oil and anyhidrous milk fat as a result of blending, Food Science Conference 2013. With research for the success of Darányi Program, Budapest, 2013. november 7-8. ISBN 978-963-503-550-2**
9. **A. SOÓS - K.. HORTI – Cs. PECZNYIK –L. SOMOGYI (2012): Effects of animal fats on the texture and the melting profile of palm mid fraction (PMF) PhD hallgatók VIII. Nemzetközi Konferenciája, Miskolc, 2012. augusztus 6-10**

10. BALJIT S. at al. (2002): Lipid shortenings: a review *Food Resarch International* 35 1015–1048. p.
11. BALOGH V.(2008): Az élelmiszerfogyasztás tendenciáinak vizsgálata Magyarországon. *Animal welfare, etológia és tartástechnológia* 4 különszám
12. BARTSCH,A., BÜHNING–PFAUE,H. (1990): Investigations ont he compatibility of fats using polarized light thermomicroscopy. *Thermochimica Acta*,160 125–130.p.
13. BAZMI A., RELKIN P.(2006): Thermal Transition and Fat Droplet Stability in Ice–cream Mix Model Systems. Effect of Milk Fat Fractions. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 84 (1) 99–104. p.
14. BECKET S. T. (1995): Physico chemical Aspects of Food Processing, Chapman and Hall Glagow
15. BECKET S. T. (2009): Industrial Chocolate Manufacture and Use. Blackwell. Published Online
16. BECKET S. T. (2008): The Science of Chocolate. *Royal Society of Chemistry Cambridge* 104–110 p
17. BEE G., WENK C. (1994). Effect of soybean–oil and beef–tallow supplementation to pigdiets on the fatty–acid profile of body lipids. *J. Anim. Physiol. Anim. Nutr.* 71. 277–288.p.
18. BELITZ H. D. at al. (2009): Food Chemistry. Berlin 644–1070 p.
19. BELL A. et al. (2007): Effects of composition on fat rheology and crystallisation. *Food Chemistry* 101 799–805. p.
20. BERG T. G. O., BRIMBERG U. I. (1983): Über die Kinetik der Fettkristallisation. *Fette Seifen Anstrichmittel* 85 142–149. p.
21. BÍRÓ Gy. – LINDNER K. (2003): Tápanyagtáblázat, Medicina Könyvkiadó, 228-229. p.

22. BRAIPSON–DANTHINE S., DEROANNE C. (2004): Influence of SFC, microstructure and polymorphism on texture (hardness) of binary blends of fats involved in the preparation of industrial shortenings. *Food Research International* 37 941–948.p.
23. BRUNELLO N. et al. (2003): Mechanical properties of cocoa butter in relation to its crystallization behavior and microstructure. *Lebensm.–Wiss. u.–Technol.* 36 525-532. p.
24. BÜYÜKBESE D. et al. (2014): Supercritical Carbon Dioxide Fractionation of Anhydrous Milk Fat. *J Am Oil Chem Soc* 91 169–177. p
<http://dx.doi.org/10.1007/s11746-013-2359-0>
25. CAMPBELL S. D. et al. (2004): Modeling the Nucleation and Crystallization kinetics of a Palm Stearin/Canola Oil Blend and Lard in Bulk and Emulsified Form. *JAACS* 81 (3) 213–219. p.
26. CAMPOS R. et al. (2002): Effect of cooling rate on the structure and mechanical properties of milk fat and lard. *Food Research International* 35 971–981. p.
27. CAZEILS J. L. et al. (1999): Lipid Composition of Hepatocyte Plasma Membranes from Geese Overfed with Corn. *Lipids* 34 (9) 937–942. p.
28. CHALEEPA K. et al. (2010): Effect of additives on isothermal crystallization kinetics and physical characteristics of coconut oil. *Chemistry and Physics of Lipids* 163 390–396. p.;
<http://dx.doi.org/10.1016/j.chemphyslip.2010.03.005>
29. CHE MAN Y. B. et al. (2005): Detection of lard adulteration in RBD palm olein using an electronic nose. *Food Chemistry* 90 829–835. p.
30. CHEONG L.–Z. et al. (2010): Physical and sensory characteristics of pork sausages from enzymatically modified blends of lard and rapeseed oil during storage. *Meat Science* 85 691–699. p.; <http://dx.doi.org/10.1016/j.meatsci.2010.03.026>
31. CHING KUANG CHOW (2007): Fatty acids in foods and their health implications, CRC Press
32. COMMODITY RESEARCH BUREAU (2007): „The CRB Commodity Yearbook 2007”. ISBN: 978–0–470–08015–3. Published by John Wiley & Sons, New Jersey. 156–158. p.

33. CSAPÓ J. et al. (1999): Különböző sertések zsírjának zsírsavösszetétele és koleszterin tartalma. *Acta Agraria Kaposváriensis* 3 (3) 1–13. p.
34. DEGRAEF V. et al. (2007): Crystallization behavior and texture of trans-containing and trans-free palm oil based confectionery fats. *J Agric Food Chem.*55 (25) 58–65. p.
35. DELEONARDIS A. et al. (2007): Studies on oxidative stabilisation of lard by natural antioxidants recovered from olive-oil mill wastewater. *Food Chemistry* 100 998–1004. p.
36. EARLY R. (1997): Technology of Dairy Products. *Blackie Academic and Professional* 214–215.p.
37. FIRESTONE D.F. (1999): Physical and Chemical Characteristics of Oils, Fats and Waxes. AOCS
38. FOUBERT I. et al. (2002): Dynamic mathematical model of the crystallization kinetics of fats. *Food Research International* 35 945–956. p.
39. FOUBERT I. et al. (2003): Modelling of the crystallization kinetics of fats. *Trend sin Food Science & Technology* 14 79–92. p.
40. FOUBERT I. et al. (2008): Stop-and-return DSC method to study fat crystallization. *Thermochimia Acta* 471 7–13. p.
41. FREDRICK A. et al. (2011): Isothermal crystallization behaviour of milk fat in bulk and emulsified state. *International Dairy Journal* 21. 685–695. p.
42. GELDENHUYS G. et al. (2013): Aspects of the nutritional value of cooked Egyptian goose (*Alopochen aegyptiacus*) meat compared with other well-known fowl species. *Poultry Science* 92: 3050–3059
43. GOODRUM J. W. et al. (2002): Rheological Characterization of Yellow Grease and Poultry Fat. *JAOCs*, 79 (10) 961–964. p.
44. GOODRUM, J. W. et al. (2003): Rheological characterization of animal fats and the mixtures with 2 fuel oil. *Biomass and Bioenergy* 24 249–256. p.

45. GORDON M., RAHMAN, I., A. (1991): Effects of Minor Components on the Crystallization of Coconut Oil *JAACS*, 68 (8) 577–582. p.
46. GRABSCH C. et al. (2008): Rheology of Coating Materials and Their Coating Characteristics. *The Society of Rheology 80th Annual Meeting* 1027 1241–1243. p.
47. GUNSTONE F. D. (1986): *Lipid Handbook*, Chapman and Hall, 1986. pp:156–158.
48. HERRERA M. L. et al. (1999): A kinetic analysis of crystallization of a milk fat model system. *Food Research International* 32 289–298. p.
49. HERRERA M.L, HARTEL R. W. (2000): Effect of Processing Conditions on Physical Properties of Milk Fat Model System: Rheology. *JAACS* 77 (11) 1189–1196. p
50. HIMAWAN C et al. (2006): Thermodynamic and kinetic aspects of fat crystallization. *Advances in Colloid and Interface Science*, 122 3–33. p.
51. HUMPHREY K., NARINE, S.S (2002): A comparison of lipid shortening functionality as a function of molecular ensemble and shear: Crystallization and melting. *Food Research International* 37 11–27. p.
52. International Cocoa and Commodities Organisation (ICCO). Quarterly Bulletin of Cocoa Statistics, 36, 4, Cocoa year 2009/2010.
53. JAHURUL M.H.A. et al. (2014): Hard cocoa butter replacers from mango seed fat and palm stearin. *Food Chemistry* 154 323–329. p.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.foodchem.2013.11.098>
54. JAVADAS N. H., NAIR, K.P. (2006): Coconut Oil as a Base Oil for Industrial Lubricants—Evaluation and Modification of Thermal, Oxidative and Low Temperature Properties. *Tribology International* 39:873–878. p.
55. KAPHUEAKNGAM P. et al. (2009): Production of cocoa butter equivalent from mango seed almond fat and palm oil mild-fraction. *A. J. Food Ag-Ind.* 2 (04) 441–447. p.
56. 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 73–79. p. <http://dx.doi.org/10.1016/j.idairyj.2012.02.004>

57. KOWALSKA D. et al. (2013): Oxidative stabilities of enzymatically interesterified goose fat and rapeseed oil blend by rancimat and PDSC. *J Therm Anal Calorim.* DOI 10.1007/s10973-013-3125-0; <http://dx.doi.org/10.1007/s10973-013-3125-0>
58. KÖZPONTI STATISZTIKAI HIVATAL (KSH) (2011): STADAT táblák 181:A sertézsiradék–mérleg 1970–2009:
59. LISA M et al., (2008): Triacylglycerols profiling in plant oils important in food industry, dietetics and cosmetics using high–performance liquid chromatography–atmospheric pressure chemical ionization mass spectrometry. *J. Chromatogr. A* 1198–1199 115–130. p.
60. LIU K. J. et al (2007): Enzymatic synthesis of cocoa butter analog through interesterification of lard and tristearin in supercritical carbon dioxide by lipase. *Food Chemistry* 100 1303–1311. p
61. LIU Y et al. (2010): Influence of lipid composition, crystallization behavior and microstructure on hardness of palm oil–based margarines. *European Food Research and Technology* 230 (5) 759–767. p. <http://dx.doi.org/10.1007/s00217-010-1217-7>
62. LOPEZ C. et al. (2000): Thermal and Structural Behavior of Milk Fat. *Journal of Colloid and Interface Science* 229 62–71. p.
63. LOPEZ C. et al. (2001): Thermal and Structural Behavior of Milk Fat. *Journal of Colloid and Interface Science* 240 150–161. p.
64. LOPEZ C. et al. (2006): Milk fat and primary fractions obtained by dry fractionation Chemical composition and crystallisation properties. *Chemistry and Physics of Lipids* 144 17–33. p.
65. MARANGONI A. (2005): Fat Crystal Network, CRC Press
66. MARANGONI A, MCGAULEY, S. (2003): Relationship between Crystallization Behavior and Structure in Cocoa Butter. *Crystal Growth and Design* 3. (1) 95–108. p.

67. MARANGONI A., (1998): The Influence of Chemical Interesterification on Physicochemical Properties of Complex Fat Systems. Melting and Crystallization. *JAOCS* 75 (10) 1265–1271. p.
68. MARIKKAR J. M. N. et al. (2002): The use of cooling and heating thermograms for monitoring of tallow, lard and chicken fat adulterations in canola oil. *Food Research International* 35 1007–1014. p.
69. MARIKKAR J. M. N. et al. (2002a): Compositional and thermal analysis of RBD palm oil adulterated with lipase-catalyzed interesterified lard. *Food Chemistry* 76 249–258. p.
70. MARINA A. M. et al. (2009): Chemical Properties of Virgin Coconut Oil. *J Am Oil Chem Soc* 86 301–307. p.
71. MARTINI S. et al. (2008): Effect of the Addition of Waxes on the Crystallization Behavior of Anhydrous Milk Fat. *J Am Oil Chem Soc* 85 1097–1104. p.
72. MAT DIAN N. L. H. et al. (2006): DSC Study on the Melting Properties of Palm Oil, Sunflower Oil, and Palm Kernel Olein Blends Before and After Chemical Interesterification. *JAOCS* 83 (8) 739–745. p.
73. MAW S. J. et al. (2003): Physical characteristics of pig fat and their relation to fatty acid composition. *Meat Science* 63 185–190. p.
74. MÉSZÁROS I. (2004): Anyagtudomány tárgy előadás vázlat. BME Anyagtudomány és technológia Tanszék
75. METIN S, HARTEL, R. W.(1998): Thermal Analysis of Isothermal Crystallization Kinetics in Blends of Cocoa Butter with Milk Fat or Milk Fat Fractions. *JAOCS* 75 1617–1624. p.
76. METIN S., Hartel, R.W. (1996): Crystallization behavior of blends of cocoa butter and milk fat or milk fat fractions. *Journal of Thermal Analysis*. 47 (5) 1527-1544. p.
77. MIKLOS R. et al. (2013): Physicochemical properties of lard-based diacylglycerols in blends with lard. *Food Chemistry* 138 608–614. p.;
- <http://dx.doi.org/10.1016/j.foodchem.2012.10.070>

78. MOHAMED I. O. (2013): Lipase–Catalyzed Acydolysis of Palm Mid Fraction Oil with Palmitic and Stearic Fatty Acid Mixture for Production of Cocoa Butter Equivalent. *Appl. Biochem Biotechnol.* 171 655–666. p.; <http://dx.doi.org/10.1007/s12010-013-0381-1>
79. MOHOS F. (2013): Édesipari technológia és műveletek. Szerzői kiadás, Budapest, 444–452. p.
80. MSZ EN ISO 6321 (2002): Animal and vegetable fats and oils. Determination of melting point in open capillary tubes (slip point) (ISO 6321:2002), Állati és növényi zsírok és olajok. A zsíradékok olvadáspontjának meghatározása nyitott kapilláriscsövekben (csúszáspont)
81. NARINE S.S., MARANGONI, A.G. (1999a): Relating structure of fat crystal networks to mechanical properties: a review. *Food Research International* 32 227-248. p.
82. NARINE S.S., MARANGONI, A.G.(1999): Microscopic and rheological studies of fat crystal networks. *Journal of Crystal Growth* 198/199 1315–1319. p.
83. NOR AINI I. (2001): Effects of Tempering on Physical properties of Shortenings Based on Binary Blends of Palm Oil and Anhydrous Milk Fat During Storage. In: Widlak, N. et al.(eds): *Crystallization and Solidification Properties of Lipids*. AOCS Ill. 42–52. p.
84. NORMAH I. et al (2013): Crystal habit during crystallization of palm Oil: Effect of time and temperature. *International Food Research Journal* 20 (1) 417–422. p.; <http://www.ifrj.upm.edu.my/20%20%2801%29%202013/58%20IFRJ%2020%20%2801%29%202013%20Normah%20%28019%29.pdf>
85. NUR ILLIYIN M. R. et al. (2013): A Comparison of the Thermo–Physical Behavior of Engkabang (*Shorea macrophylla*) Seed Fat–Canola Oil Blends and Lard. *J Am Oil Chem Soc* 90 1485–1493. p.; <http://dx.doi.org/10.1007/s11746-013-2307-z>
86. NUSANTORO B. P. et al. (2013): Changing the SFC Profile of Lauric Fat Blends Based on Melting Group of Triacylglycerol Formulation. *J Am Oil Chem Soc* 90 1607–1619. p.; <http://dx.doi.org/10.1007/s11746-013-2312-2>
87. O'BRIAN (ed) (2009): *Fats and Oils Formulating and Processing for Applications*, CRC Press,

88. OKRUSZEK A (2012): Fatty acid composition of muscle and adipose tissue of indigenous Polish geese breeds. *Archiv Tierzucht* 55 (3) 294–302. p.; <http://dx.doi.org/10.3382/ps.2012-02486>
89. OVERLAND M., et al. (1996). Effect of fish–oil on growthperformance, carcass characteristics, sensory parameters, and fatty–acid composition in pigs. *Acta Agr. Scand., A–An* 46 11–17. p.
90. PERÉDI J, SÜTŐ, Z.(2003): A hazai étkezési sertézsír fontosabb jellemzői. *Olaj Szappan Kozmetika* 52 (1) 1–5. p.
91. PÉREZ–MARTÍNEZ D. et al (2007): The cooling rate effect on the microstructure and rheological properties of blends of cocoa butter with vegetable oils. *Food Research International* 40 47–62. p.
92. PISKA I et al. (2006): Properties and crystallization of fat blends. *Journal of Food Engineering* 77 433–438. p.
93. RAMALHO E. F. S. et al. (2011): Thermal characterization of the poultry fat biodiesel. *J Therm Anal Calorim* 106 825–829. p.; <http://dx.doi.org/10.1007/s10973-011-1886-x>
94. REJAH K. K. (ed). (2002): *Fats in Food Technology*. Sheffield Academic Press.177–182.p.
95. ROUSSEAU, D MARANGONI A., (1998): The Influence of Chemical Interesterification on Physiochemical Properties of Complex Fat Systems. 2. Morphology and Polymorphism *JAACS* 75 (12) 1833–1839. p.
96. SABARIAH S. et al. (1998): Chemical and Physical Characteristics of Cocoa Butter Substitutes, Milk Fat and Malaysian Cocoa Butter Blends. *JAACS* 75 (8) 905–910. p.
97. SANTACATALINA J. V. et al. (2011): Ultrasonic monitoring of lard crystallization during storage. *Food Research International* 44 146–155. p.; <http://dx.doi.org/10.1016/j.foodres.2010.10.048>

98. SANWAI S. et al.(2012): Blending of mango kernel fat and palm oil mid fraction to obtain cocoa butter equivalent. *Journal of Food Science and Technology* DOI 10.1007/s13197-012-0808-7; <http://dx.doi.org/10.1007/s13197-012-0808-7>
99. SEGALL S. D. et al. (2005): Analysis of triacylglycerol isomers in Malaysian cocoa butter using HPLC–mass spectrometry. *Food Research International* 38 167–174. p.
100. SERIBURI V., AKOH C.C. (1998): Enzymatic Interesterification of Lard and High–Oleic Sunflower Oil with *Candida antarctica* Lipase to Produce Plastic Fats *JAACS*. 75 (10) 1339–1345. p.
101. SHEKEROGLU G. et al. (2013): Rheological Properties of Cocoa Butter at Different Temperatures and Shear Rates. [www. Eurofedlipid.org/meetings/archive/5874–0257](http://www.Eurofedlipid.org/meetings/archive/5874-0257). p.; <http://dx.doi.org/10.1111/j.1745-4522.2006.00062.x>
102. SHELLHAMMER T. H. et al. (1997): Viscoelastic Properties of Edible Lipids. *Journal of Food Engineering* 33 305–320. p.
103. SHEN Z. et al. (2001): Melting Behavior of Blends of Milk Fat with Hydrogenated Coconut and Cottonseed Oils. *JAACS* 78 (4) 387– 391. p.
104. SILVA R. C. et al. (2009): The effects of enzymatic interesterification on the physical–chemical properties of blends of lard and soybean oil *Food Science and Technology* 42 1275–1282. p.
105. SILVA R. C. et al. (2009): The effects of enzymatic interesterification on the physical–chemical properties of blends of lard and soybean oil *Food Science and Technology* 42 275–1282. p.
106. SILVA R. C. et al. (2012): Continuous enzymatic interesterification of lard and soybean oil blend: Effects of different flow rates on physical properties and acyl migration. *Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic* 76 23–28. p.; <http://dx.doi.org/10.1016/j.molcatb.2011.11.021>
107. SOUCI – FACHMANN – KRAUT (2002): Food Composition and Nutrition Tables, 7th revised and completed edition

108. SOLÍS-FUENTES J. A., DURAN-DE-BAZÚA, M. C. (2004): Mango seed used: thermal behaviour of mango seed almond fat and its mixtures with cocoa butter. *Bioresource Technology* 92 71–78. p.
109. SONWAI S. et al. (2012): Blending of mango kernel fat and palm oil mild-fraction to obtain cocoa butter equivalent. *Journal of Food Science* Published online; <http://dx.doi.org/10.1016/j.molcatb.2011.11.021>
- 110. SOÓS A. – ZEKE I. – PECZNYIK Cs. – SOMOGYI L. (2012): Egyes zsírkeverékek kristályosodási tulajdonságai. XXXV. Kémiai Előadói Napok, 2012. október 29-31., Szeged konferencia kiadvány oldalszáma: 109-113**
111. SURESH S. et al (1999): Fractal nature of fat crystal networks *The American Physical Society* 59 (2) 1908–1920. p.
112. SWERN D. (1979): Bailey's Industrial Oil and Fat Products. O'BRIAN (ed) (2009): Fats and Oils Formulating and Processing for Applications, CRC Press,
113. TABILO-MUNIZAGA G. et al. (2004): Rheology for the food industry. *Journal of Food Engineering* 67 147–156. p.
114. TAN C.P., CHE MAN Y.B. (2002): Differential scanning calorimetric analysis of palm oil, palm oil based products and coconut oil: effects of scanning rate variation. *Food Chemistry* 76 89–102. p.
115. TANG D., MARANGONI A. G. (2006): Quantitative study on the microstructure of colloidal fat crystal networks and fractal dimensions. *Advances in Colloid and Interface Science* 128–130 257–265. p.
116. TANG D., MARANGONI A. G. (2007): Modeling the rheological properties and structure of colloidal fat crystal networks. *Trends in Food Science and Technology* 18 474–483. p.
117. TANG D., MARANGONI A. G. (2008): Modified fractal model and rheological properties of colloidal networks. *Journal of Colloid and Interface Science* 318 202–209 p.

118. TELES DOS SANTOS M. et al (2013): Modeling and simulation of melting curves and chemical interesterification of binary blends of vegetable oils. *Chemical Engineering Science* 87 14–22. p.; <http://dx.doi.org/10.1016/j.ces.2012.09.026>
119. TIMMS R. E. (2007): Fat crystallisation: mechanism and methods for studying SCI Technical Conference
120. TIPVARAKARNKOON, T. et al.(2008): Rheological properties and phase change behaviors of coconut fats and oils. *Annual Transactions of the Nordic Rheology Society* 16 1–7. p.
121. TRUONG T. et al. (2014): Effects of emulsion droplet sizes on the crystallisation of milk fat. *Food Chemistry* 145 725–735. p.; <http://dx.doi.org/10.1016/j.foodchem.2013.08.072>
122. TUME R. .K., YANG A. (1995): Factors Affecting Fat Hardness of Beef Carcasses. in: MEAT '95: *Australian Meat Industry Conference*, Gold Coast, Australia
123. VEREECKEN J. et al. (2010): Effect of TAG composition on the crystallization behaviour of model fat blends with the same saturated fat content. *Food Research International* 43 2057–2067. p. ; <http://dx.doi.org/10.1016/j.foodres.2010.06.008>
124. VREEKER R. et al.(1992): The fractal nature of fat crystal networks. *Colloids and surfaces* 65 185–189. p.
125. WAGH A. (2013): Effect of Lactose Monolaurate and High Intensity Ultrasound on Crystallization Behavior of Anhydrous Milk Fat. *J Am Oil Chem Soc* 90 977–987. p.; <http://dx.doi.org/10.1007/s11746-013-2244-x>
126. WIKING L. et al. (2001): Relations between crystallisation mechanisms and microstructure of milk fat. *International Dairy Journal* 19 424–430. p.
127. WILDIAK N. et al. (2001): Crystallization and Solidification Properties of Lipids. Champaign, Illinois 246 p.
128. WILLIAMS S. et al. (1997): Mixtures of Palm kernel Oil with Cocoa Butter and Milk fat in Compound Coatings. *JAACS* 74 (4) 357–366. p.

129. WRIGHT A.J. et al.(2001): Rheological Properties of Milkfat and Butter. *Journal of Food Science*. 66 (8) 1056–1071. p.
130. ZANG X. et al. (2014): Effect of Temperature on the Crystalline Form and Fat Crystal Network of Two Model Palm Oil–Based Shortenings During Storage. *Food Bioprocess Technol* 7 887–900. p.; <http://dx.doi.org/10.1007/s11947-013-1078-8>
131. ZÁRUBOVÁ M. et al. (2010): Rheological and crystalline properties of trans-free model fat blends as affected by the length of fatty acid chains. *Journal of Food Engineering* 99 459–464. p.; <http://dx.doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2008.08.030>
132. ZHOU L. J. et al. (2012): Determination of fatty acids in broiler breast meat by near-infrared reflectance spectroscopy *Meat Science* 90 658–664. p.; <http://dx.doi.org/10.1016/j.meatsci.2011.10.010>

11. ÁBRAJEGYZÉK

1. ábra: A zsiradékok szerkezetének hierarchikus felépítése	4
2. ábra: A telített és telítetlen zsírsavak	5
3. ábra: A zsírsavak pozíciója a triglicerid (TAG) molekulában.....	5
4. ábra: Trigliceridek kapcsolódási lehetőségei.....	6
5. ábra: A zsírok mikroszerkezete	7
6. ábra: A zsírszerkezet polarizált fény mikroszkóp képe.....	8
7. ábra: A zsírszerkezeti hierarchia.....	9
8. ábra: A zsírok szerkezetének időbeli kialakulása	16
9. ábra: NMR műszer– Bruker Minispec 120pNMR típusú	46
10. ábra: Setaram DSC evo 131 típusú kaloriméter	47
11. ábra: DSC felfűtési illetve lehűtési program	48
12. ábra: Hőáram görbe korrigálása.....	48
13. ábra: SMS szerkezetvizsgáló, típusa: TA. XT Plus	49
14. ábra: SMS által mért mérési pontok helyzetének megjelölése	50
15. ábra: A sertészsír és a kókuszzsír keverhetősége.....	55
16. ábra: A tejsír és a kókuszzsír keverhetősége	56
17. ábra: A sertészsír–kakaóvaj izoterm kristályosodása.....	57
18. ábra: A sertészsír–kakaóvaj szilárdulási termogramjai.....	58
19. ábra: A sertészsír–PMF izoterm kristályosodása.....	59
20. ábra: A sertészsír–PMF szilárdulási termogramjai	60
21. ábra: A sertészsír–kókuszzsír izoterm kristályosodása	61
22. ábra: A sertészsír–kókuszzsír szilárdulási termogramjai	62
23. ábra: A tejsír–kakaóvaj izoterm kristályosodása.....	64
24. ábra: A tejsír–kakaóvaj szilárdulási termogramjai.....	65
25. ábra: A tejsír–PMF izoterm kristályosodása.....	66
26. ábra: A tejsír–PMF szilárdulási termogramjai	66
27. ábra: A tejsír–kókuszzsír izoterm kristályosodása	67
28. ábra: A tejsír–kókuszzsír szilárdulási termogramjai	68
29. ábra: A libazsír–kakaóvaj izoterm kristályosodása.....	69
30. ábra: A baromfiszír–kakaóvaj szilárdulási termogramjai.....	70
31. ábra: A libazsír–pálmazsír izoterm kristályosodása.....	71
32. ábra: A baromfiszír–pálmazsír szilárdulási termogramjai	72
33. ábra: A libazsír–kókuszzsír izoterm kristályosodása	73
34. ábra: A baromfiszír–kókuszzsír szilárdulási termogramjai	74
35. ábra: A sertészsír–kakaóvaj csúszáspont értékei	76
36. ábra: A sertészsír–kakaóvaj olvadási profilja	77
37. ábra: A sertészsír–kakaóvaj olvadási termogramjai.....	78
38. ábra: A sertészsír–pálmazsír csúszáspont értékei	79
39. ábra: A sertészsír–pálmazsír olvadási profilja.....	80
40. ábra: A sertészsír–pálmazsír olvadási termogramjai.....	80
41. ábra: A sertészsír–kókuszzsír csúszáspont értékei.....	81
42. ábra: A sertészsír–kókuszzsír olvadási profilja	82
43. ábra: A sertészsír–kókuszzsír olvadási termogramjai	83
44. ábra: A tejsír–kakaóvaj csúszáspont értékei	83
45. ábra: A tejsír–kakaóvaj olvadási profilja.....	84
46. ábra: A tejsír–kakaóvaj olvadási termogramjai	85
47. ábra: A tejsír–pálmazsír csúszáspont értékei	85
48. ábra: A tejsír–pálmazsír olvadási profilja.....	86
49. ábra: A tejsír–pálmazsír olvadási termogramjai	87
50. ábra: A tejsír–kókuszzsír csúszáspont értékei.....	88
51. ábra: A tejsír–kókuszzsír olvadási profilja	89

52. ábra: A tejsír–kókuszszír olvadási termogramjai.....	89
53. ábra: A libazsír–kakaóvaj csúszáspont értékei	90
54. ábra: A libazsír–kakaóvaj olvadási profilja	91
55. ábra: A libazsír–kakaóvaj olvadási termogramjai.....	92
56. ábra: A libazsír–pálmazsír csúszáspont értékei	92
57. ábra: A libazsír–pálmazsír olvadási profilja	93
58. ábra: A libazsír–pálmazsír olvadási termogramjai	94
59. ábra: A libazsír–kókuszszír csúszáspont értékei.....	95
60. ábra: A libazsír–kókuszszír olvadási profilja	95
61. ábra: A libazsír–kókuszszír olvadási termogramjai.....	96
62. ábra: A sertészsír–kakaóvaj állománybeli jellemzői.....	99
63. ábra: A sertészsír–pálmazsír állománybeli jellemzői.....	101
64. ábra: A sertészsír–kókuszszír állománybeli jellemzői	103
65. ábra: A tejsír–kakaóvaj állománybeli jellemzői.....	105
66. ábra: A tejsír–pálmazsír állománybeli jellemzői.....	107
67. ábra: A tejsír–kókuszszír állománybeli jellemzői	109
68. ábra: A libazsír–kakaóvaj állománybeli jellemzői.....	111
69. ábra: A libazsír–PMF állománybeli jellemzői.....	113
70. ábra: A libazsír–kókuszszír állománybeli jellemzői	115

12. MELLÉKLETEK

M1. Levene teszt és normalitásvizsgálat a csúszáspont változásora

Levene's Test of Equality of Error Variances^a

Dependent Variable: csúszáspont

F	dF1	df2	Sig.
1.304	44	90	0.144

Tests the null hypothesis that the error variance of the dependent variable is equal across groups.^a

Tests the null

a. Design: Intercept + növényi + állati + növényi * állati

Tests of Normality

állati		Kolmogorov–Smirnov ^a			Shapiro–Wilk		
		Statistic	df	Sig.	Statistic	df	Sig.
Libázsír	Residual for csúszáspont	0.185	45	0	0.953	45	0.066
Sertészsír	Residual for csúszáspont	0.122	45	0.089	0.967	45	0.22
Tejzsír	Residual for csúszáspont	0.144	45	0.019	0.952	45	0.06

M2. Varianciaanalízis a csúszáspont értékekre

Tests of Between-Subjects Effects

Dependent Variable: csúszáspont

Source	Type III Sum of Squares	df	Mean Square	F	Sig.
Corrected Model	3896,937 ^a	44	88.567	318.840	.000
Intercept	111600.313	1	111600.313	401761.127	.000
növényi	3102.937	14	221.638	797.898	.000
állati	275.159	2	137.580	495.287	.000
növényi * állati	518.841	28	18.530	66.708	.000
Error	25.000	90	.278		
Total	115522.250	135			
Corrected Total	3921.937	134			

a. R Squared = ,994 (Adjusted R Squared = ,991)

M3. Tukey-féle post hoc teszt a sertészsír és keverékeinek csúszáspont értékeire

állati=Sertészsír

Tukey HSD

növényi	N	Subset						
		a	b	c	d	e	f	g
Kó50	3	22.3333						
Kó75	3	22.6667						
Kó100	3	23.6667						
Kó25	3		26.1667					
Ka75	3		27.0000	27.0000				
Ka100	3			28.1667	28.1667			
Ka25	3				29.1667	29.1667		
Ka50	3				29.5000	29.5000		
P25	3					30.1667		
P75	3						32.8333	
P50	3						33.0000	
Ka0	3						33.3333	
Kó0	3						33.3333	
P0	3						33.3333	
P100	3							41.1667
Sig.		.154	.796	.316	.154	.551	.996	1.000

Means for groups in homogeneous subsets are displayed.

Based on observed means.

The error term is Mean Square(Error) = ,267.

a. Uses Harmonic Mean Sample Size = 3,000.

b. Alpha = ,05.

Jelmagyarázat:

Kó: a kókuszszír rövidítése

Ka: a kakaóvaj rövidítése

P: a frakcionált pálmazsír rövidítése

A Kó/Ka/P mögött szereplő számok: százalékosan a növényi eredtű zsír nmennyiségét jelentik a sertészsíros blendék esetén.

Pl:

Kó25: 25% kókuszszír tartalmú minta

Ka50: 50% kakaóvaj tartalmú minta

P75: 75% pálmazsír tartalmú minta

Ka0=Kó0=P0: ez jelen esetben a 100% sertészsírt jelent

M4. Tukey-féle post hoc teszt a libazsír és keverékeinek csúszáspont értékeire

állati=Libazsír

Tukey HSD

növényi	N	Subset							
		a	b	c	d	e	f	g	h
Kó50	3	18.3333							
Kó25	3		20.1667						
Kó75	3			23.1667					
Ka0	3			23.5000	23.5000				
Kó0	3			23.5000	23.5000				
P0	3			23.5000	23.5000				
Kó100	3			23.6667	23.6667				
Ka25	3				25.0000				
P25	3					27.0000			
Ka75	3					27.5000			
Ka50	3					28.0000			
Ka100	3					28.1667			
P50	3						33.0000		
P75	3							35.3333	
P100	3								41.1667
Sig.		1.000	1.000	.999	.181	.535	1.000	1.000	1.000

Means for groups in homogeneous subsets are displayed.

Based on observed means.

The error term is Mean Square(Error) = ,356.

a. Uses Harmonic Mean Sample Size = 3,000.

b. Alpha = ,05.

Jelmagyarázat:

Kó: a kókuszszsír rövidítése

Ka: a kakaóvaj rövidítése

P: a frakcionált pálmazsír rövidítése

A Kó/Ka/P mögött szereplő számok: százalékosan a növényi eredtű zsír nmennyiségét jelentik a libazsíros blendek esetén.

Pl:

Kó25: 25% kókuszszsír tartalmú minta

Ka50: 50% kakaóvaj tartalmú minta

P75: 75% pálmazsír tartalmú minta

Ka0=Kó0=P0: ez jelen esetben a 100% libazsírt jelent

M5. Tukey-féle post hoc teszt a tejszír és keverékeinek csúszáspont értékeire

állati=Tejszír (AMF)

Tukey HSD

növényi	N	Subset								
		a	b	c	d	e	f	g	h	i
Kó100	3	23.6667								
Ka75	3	23.8333								
Kó75	3	24.6667	24.6667							
Kó50	3		25.3333	25.3333						
Ka50	3			26.5000	26.5000					
Kó25	3				27.0000	27.0000				
Ka100	3					28.1667	28.1667			
Ka25	3						28.5000			
Ka0	3							31.5000		
Kó0	3							31.5000		
P0	3							31.5000		
P25	3							32.3333		
P50	3								35.0000	
P75	3								36.3333	
P100	3									41.1667
Sig.		.370	.889	.171	.988	.171	1.000	.649	.067	1.000

Means for groups in homogeneous subsets are displayed.

Based on observed means.

The error term is Mean Square(Error) = ,211.

a. Uses Harmonic Mean Sample Size = 3,000.

b. Alpha = ,05.

Jelmagyarázat:

Kó: a kókuszszír rövidítése

Ka: a kakaóvaj rövidítése

P: a frakcionált pálmazsír rövidítése

A Kó/Ka/P mögött szereplő számok: százalékosan a növényi eredtű zsír nmennyiségét jelentik a tejszíros (AMF) blendek esetén.

Pl:

Kó25: 25% kókuszszír tartalmú minta

Ka50: 50% kakaóvaj tartalmú minta

P75: 75% pálmazsír tartalmú minta

Ka0=Kó0=P0: ez jelen esetben a 100% vízmentes tejszírt jelent

M6. Varianciaanalízis és leíró statisztika az F1 értékekre

Tests of Between-Subjects Effects

Dependent Variable: F1

Source	Type III Sum of Squares	df	Mean Square	F	Sig.
Corrected Model	270298,553 ^a	44	6143.149	47.471	.000
Intercept	203646.211	1	203646.211	1573.655	.000
állati	3594.955	2	1797.478	13.890	.000
növényi	255444.383	14	18246.027	140.994	.000
állati * növényi	9159.039	28	327.109	2.528	.000
Error	36105.304	279	129.410		
Total	500620.249	324			
Corrected Total	306403.857	323			

a. R Squared = ,882 (Adjusted R Squared = ,864)

Descriptive Statistics

		N	Mean	Std. Deviation	Variance
állati					
Libazsír	F1	103	17.3578	22.38557	501.114
	Valid N (listwise)	103			
Sertészsír	F1	106	22.3276	26.68931	712.319
	Valid N (listwise)	106			
Tejzsír	F1	106	23.9617	23.38665	546.936
	Valid N (listwise)	106			

Descriptive Statistics

állati		N	Mean	Std. Deviation	Variance	Skewness		Kurtosis	
		Statistic	Statistic	Statistic	Statistic	Statistic	Std. Error	Statistic	Std. Error
Libazsír	F1	103	17.3578	22.38557	501.114	1.603	.238	1.832	.472
	Valid N (listwise)	103							
Sertészsír	F1	106	22.3276	26.68931	712.319	1.201	.235	.157	.465
	Valid N (listwise)	106							
Tejzsír	F1	106	23.9617	23.38665	546.936	1.399	.235	1.312	.465
	Valid N (listwise)	106							

M7. Games-Howell post hoc teszt a libazsír növényi eredetű zsírokkal való keverékeinek F1 értékeire

állati=Libazsír

növényi		N	Subset				
			1	2	3	4	
Games– Howell	Ka0	6	1.0290				a
	Kó0	6	1.0290				a
	P0	6	1.0290				a
	Kó75	8	1.4568				a
	P75	7	2.6290	2.6290			ab
	Kó50	6	2.9942	2.9942			ab
	Kó25	9	6.7016	6.7016			ab
	P25	9	8.8842	8.8842			ab
	P50	7	11.2746	11.2746			ab
	Ka75	8		12.0594			b
	Ka50	7		17.7780	17.7780		bc
	Kó100	6			36.3453		c
	Ka25	7			44.6109		c
	P100	8				66.1413	d
	Ka100	3	73.9053	73.9053	73.9053	73.9053	abcd
	Sig.						

Means for groups in homogeneous subsets are displayed.

Based on observed means.

The error term is Mean Square(Error) = 38,503.

a. Uses Harmonic Mean Sample Size = 6,423.

b. The group sizes are unequal. The harmonic mean of the group sizes is used. Type I error levels are not guaranteed.

c. Alpha = ,05.

Jelmagyarázat:

Kó: a kókuszszír rövidítése

Ka: a kakaóvaj rövidítése

P: a frakcionált pálmazsír rövidítése

A Kó/Ka/P mögött szereplő számok: százalékosan a növényi eredetű zsír mennyiségét jelentik a libazsíros blendek esetén.

Pl:

Kó25: 25% kókuszszír tartalmú minta

Ka50: 50% kakaóvaj tartalmú minta

P75: 75% pálmazsír tartalmú minta

Ka0=Kó0=P0: ez jelen esetben a 100% libazsírt jelent

M8. Games-Howell post hoc teszt a sertészsír növényi eredetű zsírokkal való keverékeinek F1 értékeire

állati=Sertészsír

növényi		N	Subset				
			1	2	3	4	
Games– Howell	Ka0	6	.8365				a
	K60	6	.8365				a
	P0	6	.8365				a
	P75	8	1.7523				a
	K675	8	1.9201				a
	K650	6	6.2460	6.2460			ab
	Ka75	9	10.0408	10.0408			ab
	K625	8	12.6246	12.6246			ab
	P25	11	13.5773	13.5773	13.5773		abc
	P50	6		16.2468	16.2468		bc
	Ka50	6		34.1648	34.1648		bc
	K6100	6			36.3453		c
	P100	8				66.1413	d
	Ka100	3	73.9053	73.9053	73.9053	73.9053	abcd
	Ka25	9				74.7458	d
Sig.			.134	.491	1.000	.730	

Means for groups in homogeneous subsets are displayed.

Based on observed means.

The error term is Mean Square(Error) = 54,365.

a. Uses Harmonic Mean Sample Size = 6,485.

b. The group sizes are unequal. The harmonic mean of the group sizes is used. Type I error levels are not guaranteed.

c. Alpha = ,05.

Jelmagyarázat:

Kó: a kókuszszír rövidítése

Ka: a kakaóvaj rövidítése

P: a frakcionált pálmazsír rövidítése

A Kó/Ka/P mögött szereplő számok: százalékosan a növényi eredetű zsír mennyiségét jelentik a sertészsíros blendék esetén.

Pl:

K625: 25% kókuszszír tartalmú minta

Ka50: 50% kakaóvaj tartalmú minta

P75: 75% pálmazsír tartalmú minta

Ka0=K60=P0: ez jelen esetben a 100% sertészsírt jelent

M9. Games-Howell post hoc teszt a tejsír növényi eredetű zsírokkal való keverékeinek F1 értékeire

állati=Tejsír

növényi		N	Subset			
			1	2	3	
Games– Howell	Ka0	8	6.7576			a
	K60	8	6.7576			a
	P0	8	6.7576			a
	K625	9	7.6420			a
	P75	7	10.3140			a
	Ka50	6	12.1337			a
	P25	10	16.2337			a
	Ka75	8	16.5044			a
	K650	6	17.7530			a
	K675	7		21.6787		b
	K6100	6		36.3453		b
	P50	7		38.0251	38.0251	bc
	P100	8			66.1413	c
	Ka100	3	73.9053	73.9053	73.9053	abc
	Ka25	5			75.2488	c
	Sig.			.170	.084	.876

Means for groups in homogeneous subsets are displayed.

Based on observed means.

The error term is Mean Square(Error) = 80,244.

a. Uses Harmonic Mean Sample Size = 6,527.

b. The group sizes are unequal. The harmonic mean of the group sizes is used. Type I error levels are not guaranteed.

c. Alpha = ,05.

Jelmagyarázat:

Kó: a kókuszszír rövidítése

Ka: a kakaóvaj rövidítése

P: a frakcionált pálmazsír rövidítése

A Kó/Ka/P mögött szereplő számok: százalékosan a növényi eredetű zsír mennyiségét jelentik a tejsíros blendek esetén.

Pl:

K625: 25% kókuszszír tartalmú minta

Ka50: 50% kakaóvaj tartalmú minta

P75: 75% pálmazsír tartalmú minta

Ka0=K60=P0: ez jelen esetben a 100% tejsírt jelent

M10. Levene teszt és leíró sttisztika a G' értékekre

Levene's Test of Equality of Error Variances^a

Dependent Variable: Storage modulus (G')

állati	F	df1	df2	Sig.
Libazsír	7.998	14	16	.000
Sertészsír	4.917	14	19	.001
Tejzsír	2.878	14	20	.015

Tests the null hypothesis that the error variance of the dependent variable is equal across groups.

a. Design: Intercept + nov

Descriptives

		Statistic	Std. Error
Residual for Storage modulus (G')	Mean	.0000	8.91062
	95 % Lower Confidence Interval for Mean	-17.6806	
	Upper Bound	17.6806	
	5 % Trimmed Mean	.1463	
	Median	4.1667	
	Variance	7939.907	
	Std. Deviation	89.10616	
	Minimum	-228.50	
	Maximum	228.50	
	Range	457.00	
	Interquartile Range	96.12	
	Skewness	-.207	.241
	Kurtosis	.740	.478

M11. Varianciaanalízis a G' értékekre

Tests of Between-Subjects Effects

Dependent Variable: Storage modulus (G')

Source	Type III Sum of Squares	df	Mean Square	F	Sig.	Partial Eta Squared	Noncent. Parameter	Observed Power ^b
Corrected Model	2742428,167 ^a	44	62327.913	4.361	.000	.777	191.888	1.000
Intercept	162776608.545	1	162776608.545	11389.484	.000	.995	11389.484	1.000
állati	122343.258	2	61171.629	4.280	.019	.135	8.560	.723
növényi	1322516.808	14	94465.486	6.610	.000	.627	92.537	1.000
állati * növényi	1166834.302	28	41672.654	2.916	.000	.597	81.643	.999
Error	786050.833	55	14291.833					
Total	172658504.000	100						
Corrected Total	3528479.000	99						

a. R Squared = ,777 (Adjusted R Squared = ,599)

b. Computed using alpha = ,05

M12. Games-Howell post hoc teszt a libazsír–növényi eredetű zsírok G' értékeire

állati=Libazsír

növényi		N	Subset
			a
Games– Howell	Kó75	2	973.5000
	Ka75	3	1005.6667
	Ka0	2	1070.0000
	Kó0	2	1070.0000
	P0	2	1070.0000
	P75	2	1117.5000
	P50	2	1260.0000
	Kó100	2	1330.0000
	Ka25	2	1345.0000
	Kó50	2	1345.0000
	P100	2	1375.0000
	Kó25	2	1405.0000
	Ka50	2	1435.0000
	Ka100	2	1460.0000
	P25	2	1485.0000
	Sig.		.064

Means for groups in homogeneous subsets are displayed.

Based on observed means.

The error term is Mean Square(Error) = 18400,604.

a. Uses Harmonic Mean Sample Size = 2,045.

b. The group sizes are unequal. The harmonic mean of the group sizes is used. Type I error levels are not guaranteed.

c. Alpha = ,05.

Jelmagyarázat:

Kó: a kókuszszsír rövidítése

Ka: a kakaóvaj rövidítése

P: a frakcionált pálmazsír rövidítése

A Kó/Ka/P mögött szereplő számok: százalékosan a növényi eredetű zsír mennyiségét jelentik a libazsíros blendek esetén.

Pl:

Kó25: 25% kókuszszsír tartalmú minta

Ka50: 50% kakaóvaj tartalmú minta

P75: 75% pálmazsír tartalmú minta

Ka0=Kó0=P0: ez jelen esetben a 100% libazsírt jelent

M13. Games-Howell post hoc teszt a sertészsír–növényi eredetű zsírok G' értékeire

állati=Sertészsír

növényi		N	Subset
			a
Games– Howell	Kó75	2	1060.0000
	P50	2	1060.0000
	P75	2	1071.5000
	Kó25	2	1280.0000
	Ka25	2	1290.0000
	Kó100	2	1330.0000
	Kó50	2	1330.0000
	P100	2	1375.0000
	Ka50	2	1380.0000
	Ka75	2	1380.0000
	Ka100	2	1460.0000
	P25	3	1466.6667
	Ka0	3	1526.6667
	Kó0	3	1526.6667
	P0	3	1526.6667
	Sig.		.071

Means for groups in homogeneous subsets are displayed.

Based on observed means.

The error term is Mean Square(Error) = 17639,009.

a. Uses Harmonic Mean Sample Size = 2,195.

b. The group sizes are unequal. The harmonic mean of the group sizes is used. Type I error levels are not guaranteed.

c. Alpha = ,05.

Jelmagyarázat:

Kó: a kókuszszír rövidítése

Ka: a kakaóvaj rövidítése

P: a frakcionált pálmazsír rövidítése

A Kó/Ka/P mögött szereplő számok: százalékosan a növényi eredetű zsír mennyiségét jelentik a sertészsíros blendék esetén.

Pl:

Kó25: 25% kókuszszír tartalmú minta

Ka50: 50% kakaóvaj tartalmú minta

P75: 75% pálmazsír tartalmú minta

Ka0=Kó0=P0: ez jelen esetben a 100% sertészsírt jelent

M14. Games-Howell post hoc teszt a tejszír–növényi eredetű zsírok G' értékeire

állati=Tejszír

növényi		N	Subset			
			1	2	3	
Games– Howell	K675	2	879.0000	879.0000		
	P50	2	1100.0000	1100.0000		ab
	Ka0	3	1230.0000			ab
	K60	3	1230.0000			a
	P0	3	1230.0000			a
	Ka75	2	1270.0000	1270.0000		a
	Ka50	2	1285.0000	1285.0000		ab
	K6100	2	1330.0000	1330.0000		ab
	Ka25	2	1335.0000	1335.0000		ab
	P100	2	1375.0000	1375.0000		ab
	P25	2		1385.0000		b
	K625	3	1420.0000	1420.0000		b
	K650	3	1420.0000	1420.0000		ab
	Ka100	2		1460.0000		ab
	P75	2				b
	Sig.					

Means for groups in homogeneous subsets are displayed.

Based on observed means.

The error term is Mean Square(Error) = 7825,000.

a. Uses Harmonic Mean Sample Size = 2,250.

b. The group sizes are unequal. The harmonic mean of the group sizes is used. Type I error levels are not guaranteed.

c. Alpha = ,05.

Jelmagyarázat:

Kó: a kókuszszír rövidítése

Ka: a kakaóvaj rövidítése

P: a frakcionált pálmazsír rövidítése

A Kó/Ka/P mögött szereplő számok: százalékosan a növényi eredetű zsír mennyiségét jelentik a tejszíros blendek esetén.

Pl:

K625: 25% kókuszszír tartalmú minta

Ka50: 50% kakaóvaj tartalmú minta

P75: 75% pálmazsír tartalmú minta

Ka0=K60=P0: ez jelen esetben a 100% tejszírt jelent

M15. Leíró statisztika a folyáshatár értékekre

Descriptives

		Statistic	Std. Error
Residual for Folyáshatár	Mean	.0000000	.00008255
	95 % Lower Confidence Interval for Mean	-.0001641	
	Upper Bound	.0001641	
	5 % Trimmed Mean	.0000054	
	Median	.0000050	
	Variance	.000	
	Std. Deviation	.00076998	
	Minimum	-.00193	
	Maximum	.00193	
	Range	.00385	
	Interquartile Range	.00128	
	Skewness	-.058	.258
	Kurtosis	-.592	.511

Descriptive Statistics

állati		N	Mean	Variance
Libazsír	Folyáshatár	30	.01455400	.000
	Valid N (listwise)	30		
Sertészsír	Folyáshatár	30	.00982200	.000
	Valid N (listwise)	30		
Tejzsír	Folyáshatár	31	.00789252	.000
	Valid N (listwise)	31		

Descriptive Statistics

növényi		N	Mean	Variance
Ka0	Folyáshatár	6	.01261667	.000
	Valid N (listwise)	6		
Ka100	Folyáshatár	6	.00426000	.000
	Valid N (listwise)	6		
Ka25	Folyáshatár	6	.00978500	.000
	Valid N (listwise)	6		
Ka50	Folyáshatár	7	.00656829	.000
	Valid N (listwise)	7		
Ka75	Folyáshatár	6	.01072333	.000
	Valid N (listwise)	6		
K60	Folyáshatár	6	.01261667	.000
	Valid N (listwise)	6		
K6100	Folyáshatár	6	.01020000	.000
	Valid N (listwise)	6		
K625	Folyáshatár	6	.02759833	.001
	Valid N (listwise)	6		
K650	Folyáshatár	6	.00985333	.000
	Valid N (listwise)	6		
K675	Folyáshatár	6	.01212833	.000
	Valid N (listwise)	6		
P0	Folyáshatár	6	.01261667	.000
	Valid N (listwise)	6		
P100	Folyáshatár	6	.00354000	.000
	Valid N (listwise)	6		
P25	Folyáshatár	6	.00625000	.000
	Valid N (listwise)	6		
P50	Folyáshatár	6	.01353333	.000
	Valid N (listwise)	6		
P75	Folyáshatár	6	.00927333	.000
	Valid N (listwise)	6		

M16. Varianciaanalízis a folyáshatár értékekre

Tests of Between-Subjects Effects

Dependent Variable: Folyáshatár

Source	Type III Sum of Squares	df	Mean Square	F	Sig.	Partial Eta Squared	Noncent. Parameter	Observed Power ^b
Corrected Model	,008 ^a	44	.000	102.028	.000	.990	4489.236	1.000
Intercept	.011	1	.011	5768.979	.000	.992	5768.979	1.000
növényi	.003	14	.000	101.535	.000	.969	1421.496	1.000
állati	.001	2	.000	184.240	.000	.889	368.480	1.000
növényi * állati	.005	28	.000	95.339	.000	.983	2669.492	1.000
Error	8.464E-05	46	1.840E-06					
Total	.019	91						
Corrected Total	.008	90						

a. R Squared = ,990 (Adjusted R Squared = ,980)

b. Computed using alpha = ,05

M17. Games-Howell post hoc teszt a libazsír–növényi zsír folyáshatár értékeire

állati=Libazsír

növényi		N	Subset			
			1	2	3	
Games– Howell	Kó50	2	.00226000			a
	P100	2	.00354000	.00354000		ab
	Ka100	2	.00426000			a
	Ka75	2	.00781500	.00781500		ab
	P25	2	.00879500	.00879500		ab
	P75	2	.00969000	.00969000		ab
	Kó100	2	.01020000	.01020000		ab
	Ka50	2	.01140000	.01140000		ab
	Ka0	2		.01455000		b
	Kó0	2		.01455000		b
	P0	2		.01455000		b
	Ka25	2	.01485000	.01485000		ab
	P50	2	.01525000	.01525000		ab
	Kó75	2	.01905000	.01905000	.01905000	abc
	Kó25	2			.06755000	c
Sig.						

Means for groups in homogeneous subsets are displayed.

Based on observed means.

The error term is Mean Square(Error) = 3,443E–006.

a. Uses Harmonic Mean Sample Size = 2,000.

b. Alpha = ,05.

Jelmagyarázat:

Kó: a kókuszszsír rövidítése

Ka: a kakaóvaj rövidítése

P: a frakcionált pálmazsír rövidítése

A Kó/Ka/P mögött szereplő számok: százalékosan a növényi eredtű zsír mennyiségét jelentik a libazsíros blendek esetén.

Pl:

Kó25: 25% kókuszszsír tartalmú minta

Ka50: 50% kakaóvaj tartalmú minta

P75: 75% pálmazsír tartalmú minta

Ka0=Kó0=P0: ez jelen esetben a 100% libazsírt jelent

M18. Games-Howell post hoc teszt a sertészsír–növényi zsír folyáshatár értékeire

állati=Sertészsír

növényi	N	Subset		
		1	2	3
Games– Howell P100	2	.00354000	.00354000	ab
Ka100	2	.00426000	.00426000	ab
P25	2	.00453500		a
Ka50	2	.00832000	.00832000	ab
Ka25	2	.00874000		a
K625	2	.00903000	.00903000	ab
Ka75	2	.00985500	.00985500	ab
K6100	2	.01020000		a
P75	2	.01130000	.01130000	ab
Ka0	2	.01155000	.01155000	ab
K60	2	.01155000	.01155000	ab
P0	2	.01155000	.01155000	ab
P50	2		.01395000	b
K650	2	.01405000	.01405000	ab
K675	2	.01490000	.01490000	ab
Sig.				

Means for groups in homogeneous subsets are displayed.

Based on observed means.

The error term is Mean Square (Error) = 9,704E–007.

a. Uses Harmonic Mean Sample Size = 2,000.

b. Alpha = ,05.

Jelmagyarázat:

Kó: a kókuszszír rövidítése

Ka: a kakaóvaj rövidítése

P: a frakcionált pálmazsír rövidítése

A Kó/Ka/P mögött szereplő számok: százalékosan a növényi eredtű zsír nmennyiségét jelentik a sertészsíros blendék esetén.

Pl:

K625: 25% kókuszszír tartalmú minta

Ka50: 50% kakaóvaj tartalmú minta

P75: 75% pálmazsír tartalmú minta

Ka0=K60=P0: ez jelen esetben a 100% sertészsírt jelent

M19. Games-Howell post hoc teszt a tejszír–növényi zsír folyáshatár értékeire

állati=Tejszír

növényi		N	Subset			
			1	2	3	
Games– Howell	Ka50	3	.00217933			a
	K675	2	.00243500	.00243500	.00243500	abc
	P100	2	.00354000	.00354000	.00354000	abc
	Ka100	2	.00426000	.00426000	.00426000	abc
	P25	2	.00542000	.00542000	.00542000	abc
	Ka25	2	.00576500	.00576500		ab
	K625	2	.00621500	.00621500	.00621500	abc
	P75	2	.00683000	.00683000	.00683000	abc
	K6100	2	.01020000	.01020000	.01020000	abc
	P50	2	.01140000	.01140000	.01140000	abc
	Ka0	2			.01175000	c
	K60	2			.01175000	c
	P0	2			.01175000	c
	K650	2	.01325000	.01325000	.01325000	abc
	Ka75	2		.01450000	.01450000	bc
	Sig.					

Means for groups in homogeneous subsets are displayed.

Based on observed means.

The error term is Mean Square(Error) = 1,153E–006.

a. Uses Harmonic Mean Sample Size = 2,045.

b. The group sizes are unequal. The harmonic mean of the group sizes is used. Type I error levels are not guaranteed.

c. Alpha = ,05.

Jelmagyarázat:

Kó: a kókuszszír rövidítése

Ka: a kakaóvaj rövidítése

P: a frakcionált pálmazsír rövidítése

A Kó/Ka/P mögött szereplő számok: százalékosan a növényi eredtű zsír nmennyiségét jelentik a tejszíros blendek esetén.

Pl:

K625: 25% kókuszszír tartalmú minta

Ka50: 50% kakaóvaj tartalmú minta

P75: 75% pálmazsír tartalmú minta

Ka0=K60=P0: ez jelen esetben a 100% tejszírt jelent

KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS

Elsőnek témavezetőmnek, **dr. Somogyi László** egyetemi docensnek szeretném megköszönni, hogy az egyetemi éveim és a PhD. tanulmányaim alatt mindvégig segítséget nyújtott nekem. Köszönöm mind a baráti mind a kiváló szakmai tanácsait, a fáradhatatlan, kitartó munkáját és azt a szakmai szeretetet, amivel mindig lendületet tudott nekem adni az újabb és újabb kísérletek elvégzéséhez.

Ezúton szeretném megköszönni a **Gabona- és Iparinövény Technológia Tanszék minden jelenlegi és egykori munkatársának**, hogy támogattak és segítséget nyújtottak a dolgozatom elkészítésénél.

Köszönettel tartozom a Konzervtechnológia Tanszéken **dr. Juhász Réka** egyetemi adjunktusnak, hogy az előkísérleteim során segített a reológiai mérések kialakításában.

Köszönöm a Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem Fizikai Kémia és Anyagtudományi Tanszék vezetőjének **dr. Pukánszky Béla** egyetemi tanárnak, hogy helyet biztosított a reológiai mérések befejezéséhez és **dr. Imre Baláznak**, hogy végigkísérte és segítette az ottani munkámat.

Ezúton szeretném megköszönni a Hűtő és Állatitermék Technológia tanszék munkatársainak **Zeke Ildikó Csilla**, egyetemi tanársegédnek, hogy a mikrokalorimertíás mérések elvégzésénél segítséget nyújtott, továbbá **Horti Krisztina**, technikai szakoktatónak, akivel a szerkezetvizsgálatokat végeztem.

Szeretném megköszönni a Biometria és Agrárinformatika Tanszék vezetőjének **Dr. Ladányi Márta**, egyetemi docensnek a kedvességét és a statisztikai elemzésekhez nyújtott segítségét.

Köszönetemet fejezem ki a **BUNGE ZRT.** munkatársainak, hogy lehetővé tették a mintáim zsírsavösszetételének elemzését.

Végül, de nem utolsó sorban köszönöm **családomnak, férjemnek, kisfiamnak** a türelmét, a **nagyszülők** segítőkészségét hogy időt és háttérrel biztosítottak a munkám elvégzéséhez.