



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

Soós Anita

Doktori értekezés tézisei

Témavezető: dr. Somogyi László

Készült:

Budapesti Corvinus Egyetem
Gabona- és Iparinövény Technológia Tanszék
Budapest, 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

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 tartósítóiipar és a sütőiipar. Ezt a szerepet a zsiradékok sajátos oladási 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 sütőiiparban, 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 oladási 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 oladási 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 oladási tartományú kókuszzsír mutatja be a dolgozatomban.

Az állati zsírok közül az első csoport a sertészsír típus, mely az egyenletesen olvadó, széles oladási 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. 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. 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 penetrometriásan 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.

3. ANYAGOK ÉS MÓDSZEREK

3.1. 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. 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 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.

3.2. Módszerek

3.2.1. Zsírsvösszetétel meghatározás

A tiszta zsiradékok zsírsvösszetételét HP 5890 GC System típusú készülékkel az ISO 5508:1990 és ISO 5509:1990 (E) módszerek alapján határoztam meg metil-észterből gázkromatográfiásan.

3.2.2. Szilárd zsirtartalom meghatározása NMR készülékkel

Az olvadási valamint a szilárdulási tulajdonságok elemzésére a különböző arányú keverékeket magmágneses rezonancia spektroszkópiával (NMR-rel) vizsgáltam úgy, hogy az AOCS módszert (Cd 16b-93) követtem. 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.

A kristályosodási profil mérése esetén a hűtőszekrényben tárolt már NMR csövekbe kitöltött mintákat felmelegítettem 80°C-ra, hön 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.

3.2.3. Csúszáspont meghatározás

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

3.2.4. Kalorimetriás vizsgálat differenciális pásztázó módszerrel

A kalorimetriás vizsgálatokat Setaram Differencial Scanning Calorimeter (DSC) mikorkaloriméterrel végeztem. A mérés során mintánként 20–25 mg zsírkeveréket mértem be 100 µl-es alumínium mintatartóba.. A mérést egy előre megírt program alapján végeztem. 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.

3.2.5. Állománymérés

Szerkezetvizsgálat

Stable Micro Systems TA. XT Plus (SMS) szerkezetvizsgáló készülék. Jelen esetben egyforma 250 cm^3 -es főzőpoharakba töltöttem azonos mennyiségű (150 cm^3) mintát. 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

A penetrometriás méréssel közvetlenül mérhetők az F1 (a felületet átszakításához szükséges erő) Fmax (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.

3.2.6. 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-tesztel ellenőriztem. A szóráshomogenitás teljesülése esetén Tukey tesztet, ellenkező esetben Games-Howell tesztet használtam, mint post hoc módszert.

4. 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 göcképződéssel és egydimenziós göcnövekedéssel 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 aránynak 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 aránynak, a kókuszszír esetén nem.

A kakaóvaj 25%-os, a frakcionált pálmazsír 50%-os, a kókuszszsír 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 kókuszszsír 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 kókuszszsír jelenlétére.

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

3.3. Megállapítottam, hogy a libazsír olvadásának a 15–20°C közötti mintegy 80%-os SFC értéksökkenés a jellegzetessége. A 25% részarányú kakaóvaj valamint a 75% részarányú frakcionált pálmazsír és kókuszszsír 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 tejszír illetve a libazsír, ellenben a sertézsírnál kisebbek.

5. AZ ÉRTEKEZÉS TÉMAKÖRÉHEZ KAPCSOLÓDÓ PUBLIKÁCIÓK

1. Impakt faktoros folyóiratcikkek

- 1.1. **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)
- 1.2. **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)

2. Nem impakt faktoros folyóiratcikkek

- 2.1. Kovács Anna - **Soós Anita** - Dr. Somogyi László (2010) Egészségtudatos étrendbe illeszthető majonéz termék kifejlesztése, Élelmiszer tudomány technológia 2. (különszám), 20-21.
- 2.2. **Soós Anita** – Dr. Somogyi László (2010): Zsírblendek kristályosodási jelenségének tanulmányozása, Élelmiszer tudomány technológia 1. különszám, 15-16.

3. Konferencia kiadványok (Magyar nyelvű (teljes))

- 3.1. **Soós Anita** – Zeke Ildikó – Pecznyik Csilla – Dr. Somogyi László (2012): Egyes zsírkeverékek kristályosodási tulajdonságai. XXXV. Kémiai Előadói Napok, 2012. október 29-31., Szeged konferencia kiadvány oldalszáma: 109-113
- 3.2. Pecznyik Csilla – **Soós Anita** – Dr. Somogyi László (2012): Vajzsír hatása a növényi olajok olvadási tulajdonságaira. XXXV. Kémiai Előadói Napok, 2012. október 29-31., Szeged konferencia kiadvány oldalszáma: 101-104
- 3.3. Dr. Somogyi László – **Soós Anita** – (2009): Zsírblendek kristályosodási jelenségének tanulmányozása, LippayJános – Ormos Imre – Vas Károly Tudományos Ülésszak. 2009. október 28-30., Budapest
- 3.4. Dr. Somogyi László - Dr. Dalmadi István - **Soós Antia** (2007): Olivaolaj keverékek érzékszervi és műszeres elemzése. Lippay János-Ormos Imre-Vas Károly Tudományos Ülésszak. 2007. november 7-8., Budapest.

4. Magyar nyelvű (összefoglaló)

- 4.1. Soós Anita** - Dr. Somogyi László – Zeke Ildikó (2014): Módszerek kókuszszír keverékek technológiai felhasználhatóságának elemzésére. Aktualitások a táplálkozástudományi kutatásokban IV. Budapesti Workshop, 2014.január 16. Budapest
- 4.2.** Somogyi László - **Soós Anita** (2007): Olivaolaj keverékek aromavizsgálata In. Összefoglalók: Lippay-Ormos-Vas Tudományos Ülésszak

5. Nemzetközi konferencia (teljes) (5 pont)

- 5.1. Soós Anita** – Dr. Somogyi László – Imre Balázs- Jakab Gábor – Modifications of physical properties of coconut oil and anhydrous 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
- 5.2. Soós Anita** - Horti Krisztina - Pecznyik Csilla - Dr. Somogyi László - 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.

6. Nemzetközi konferencia (összefoglaló) (2 pont)

- 6.1.** 11th INTERNATIONAL CONFERENCE OF FOOD PHYSICS AND INNOVATIVE TECHNOLOGIE, 10 to 12 of June 2014, Plovdiv, Bulgaria
- 6.2.** Műszaki Kémiai Napok, Veszprém, 2014.május 14-16.