

Oxidačná stabilita tukov počas záhrevu

JARMILA HOJEROVÁ – VILMA GRMANOVÁ – ZUZANA ROKOŠNÁ

Súhrn. V práci sa hovorí o vývoji kvalitatívne nových druhov tukov a olejov na báze frakcionácie hydrogenovaného repkového oleja. Stabilita proti autooxidácii i dlhodobému tepelnému namáhaniu týchto tukov a olejov sa sledovala proti olivovému oleju Vitolanu, Heliolu a tuku P. Výsledky oxidačnej stability potvrdili vhodnosť novovyvíjaných tukov a olejov na smaženie.

V súčasnosti u nás i vo svete nebyvalo narastá výroba potravín na rýchle občerstvenie typu „snack“, pripravovaných smažením (ponorenie potraviny do tuku pri teplote 160 až 180 °C), zriedkavejšie pečením (úprava potraviny na malom množstve tuku pri teplote 130 až 160 °C). Osobitne smažené výrobky sú pre svoju výraznú chuť a vôňu medzi spotrebiteľmi obľúbené.

Počas smažacieho procesu – pri priemyselnej výrobe, v zariadeniach spoločného stravovania i domácnostiach – je tuk vystavený spolupôsobeniu vysokej teploty a vzdušného kyslíka. Tým dochádza predovšetkým k hydrolýze, polymerizácii i oxidácii tuku a k následným reakciám oxidačných produktov. Navyše, zložité reakcie, prebiehajú medzi tukom a zložkami smaženej potraviny. Ako uvádza Kaláč a kol. [1], na hodnotenie kvality a zdravotného hľadiska, ktoré môže vplývať z tepelne namáhaných tukov, aj v súčasnosti existujú rozdielne názory. Z hlavných produktov vznikajúcich pri tepelnom namáhaní tukov sú zo zdravotných aspektov dôležité najmä cyklické a oxidované mastné kyseliny (MK), z neprchavých látok zlúčeniny typu oligomérov, ktoré sú aj príčinou zhnednutia a zvýšenej viskozity zahrievaných tukov.

Rastlinné a živočíšne tuky používané na smaženie musia preto vykazovať zvýšenú oxidačnú stabilitu v rozmedzí teplôt 160 až 190 °C [2], na rozdiel od tukov, ktoré nie sú na to určené.

V ČSSR uvedenú podmienku čiastočne spĺňajú dva výrobky: CERES SOFT, tuhý, dusíkom šľahaný tuk [3] a VITOLAN, polotekutý až pastovitý tuk na smaženie [4].

Ing. Jarmila Hojerová, CSc., Vilma Grmanová, Ing. Zuzana Rokošná, Chemicko-technologická fakulta SVŠT, Katedra technickej mikrobiológie a biochémie, Radlinského 9, 812 37 Bratislava.

Z prirodzených rastlinných olejov sú na smaženie vhodné iba importované oleje – predovšetkým olivový, čiastočne bavlníkový, podzemnicový a tekutá frakcia palmového tuku. Na domácom spotrebiteľskom trhu vhodný typ rastlinného oleja na smaženie zatiaľ chýba.

Perspektívu prípravy špeciálnych tukov a olejov na smaženie poskytuje frakcionácia. Intenzívny výskum možností zušľachťovania tukov, osobitne na báze domácej suroviny – nízkoerukovej repky olejnej, podmienila inštalácia zariadenia LIPOFRAC švédskej firmy Alfa-Laval v š. p. Palma, závod 01 Bratislava. Systém LIPOFRAC spočíva v riadenej kryštalizácii a následnej frakcionácii tukov za použitia povrchovoaktívnej látky vo vodnom roztoku, tzv. proces LANZA. Frakcionáciou sa získajú dve frakcie – oleín s nižšou teplotou topenia a stearín s vyššou teplotou topenia v porovnaní s východiskovým tukom.

Vývoj oleínovej frakcie smeruje k zvýšeniu oxidačnej stability proti repkovému oleju a príprave tekutého oleja vlastnosťami blízkeho olivovému oleju. Vyplýva to z požiadavky malospotrebiteľov a veľkospotrebiteľov na výrobu oleja, najradšej číreho, s dobrou oxidačnou stabilitou, ktorého tekutá forma uľahčuje čerpatelnosť, prepravu a presnosť dávkovania [5], a ktorý pri izbovej teplote nevytvára nežiadúci tukový povlak na povrchu smaženej potraviny.

Vlastnosti stearínovej frakcie predurčujú uplatnenia v cukrovinkárstve, kozmetike, farmácii a pri výrobe emulgátorov [6].

Materiál a metódy

A. Tuky a oleje

V práci sme sledovali oxidačnú stabilitu troch oleínových frakcií pri izbovej teplote tuhých frakcií a jednej oleínovej frakcie, pri izbovej teplote kvapalnej, proti olivovému oleju a niektorým domácim tukovým výrobkom.

1. Repkový olej – rafinovaný nízkoerukový, základný olej na výrobu tuku P.
2. Tuk P – parciálne hydrogenovaný nízkoerukový repkový olej, prevádzková hydrogenácia v š. p. Palma, základný tuk na výrobu oleínu 1–3.
3. Oleín 1–3 – vyrobený frakcionáciou tuku P na modelovom frakcionačnom zariadení pri 30, 27 a 25 °C v laboratórnych podmienkach KTMaB CHTF SVŠT, skúška výroby náhrad kakaového masla zo stearínovej frakcie [6], overovala sa eventuálna vhodnosť oleínovej frakcie na smaženie,

4. Oleín 4 – vyrobený frakcionáciou hydrogenovaného tuku na báze nízkoerukového repkového oleja na zariadení LIPOFRAC v š. p. Palma (bližšie údaje sa nateraz nedajú publikovať),
5. Olivový olej – odobratý v š. p. Palma, závod 04 Kozmetika,
6. Vitolan – hydrogenovaný repkový olej kúpený v maloobchodnej sieti,
7. Heliol – slnečnicový olej fortifikovaný vitamínmi A + E, kúpený v maloobchodnej sieti.

B. Metódy sledovania oxidačnej stability

Objektivizáciou metód hodnotenia kvality tukov na smaženie sa zaoberali mnohí výskumníci, v súčasnosti napr. Pokorný a kol. [7], Wu a Nawar [8], Yoon a kol. [9]. Z hľadiska testovania primárneho tuku najuznávanejšie sú metódy hodnotenia indukčnej periódy (IP) ako miery odhadu oxidačnej stability tukov a olejov, predovšetkým Schaalov test [10], AOM – Active Oxygen Method [11] a Rancimat method [12].

V práci sme *oxidačnú stabilitu* hodnotili Schaalovým testom [10] ako čas v hodinách, za ktorý pri izotermickom záhreve tuku na 60 °C v tme a za voľného prístupu vzduchu dosiahne peroxidové číslo, stanovené podľa ČSN [13] hodnotu 100.

Stabilitu proti *tepelnému namáhaniu* sme hodnotili iba pri oleíne 1, tuku P, olivovom oleji, Vitolane a Heliole. Repkový olej je podľa Schaalovho testu i výsledkov iných výskumov [1, 14 a i] na smaženie nevhodný, oleín 4 je v štádiu ďalšieho vývoja smerom k olivovému oleju, oleíny 2 a 3 v dôsledku podobných hodnôt oxidačnej stability podľa Schaala reprezentuje oleín 1.

Testované tuky v množstve 480 ml sme podrobili záhrevu bez potravy v antikorových nádobách pri 180 ± 2 °C po 8 h počas 6 dní. Teplotu záhrevu sme zvolili podľa ČSN 58 3601 [2]. Po každom záhreve sme odobrali 20 ml vzorky a tuk sme ponechali pri teplote miestnosti za voľného prístupu vzduchu v nádobe do nasledujúceho záhrevu.

Pôvodné a zväčša i tepelne namáhané tuky sme hodnotili teplotou topenia posunom [15], dynamickou viskozitou podľa Höpplera [15], refrakciou [15], jódovým číslom podľa Hanuša [15], peroxidovým číslom [13], ďalej obsahom 2-alkenalov, konjugovaných diénov a triénov ako absorbanciu 1 % roztoku v 1 cm kvete pri 224, 233 a 268 nm [14], zmenou farby ako absorbanciu 100 % roztoku v 1 cm kvete pri 470 nm za podmienok metódy [16] a obsahom *trans*-izomérov MK [17]. Zloženie hlavných MK pôvodných tukov sme určili plynovou chromatografiou metylesterov MK na plynovom chromatografe Hewlett Packard model 7620 A s plameňovoionizačným detektorom a pripojeným

plnoautomatickým Reporting HP integrátom (model 3380 A). Bližšie podmienky sú k dispozícii u autorov.

Na spoľahlivé posúdenie oxidačnej a tepelnej stability sme robili *senzorické hodnotenie* potraviny pripravenej smažením.

Na tukoch súbežne zahrievaných s tukmi bez potraviny po 0, 32 a 48 h záhrevu sme vysmažili zemiakové hranolky (zo surových zemiakov rovnakej kvality) pri teplote 180 ± 2 °C, a to 2 dávky po 50 g zemiakových hranoliek v 200 ml tuku. Smažené hranolky hodnotila komisia 7 hodnotiteľov – necvičených posudzovateľov – 9-bodovou hedonickou stupnicou (9 bodov – najlepšia akosť), pričom sa hodnotili znaky: farba, vôňa, povrchový vzhľad a chuť. Z hodnotenia jednotlivých členov sa vypočítala pre každý znak priemerná hodnota a z nich priemerná známka senzorického hodnotenia.

Výsledky a diskusia

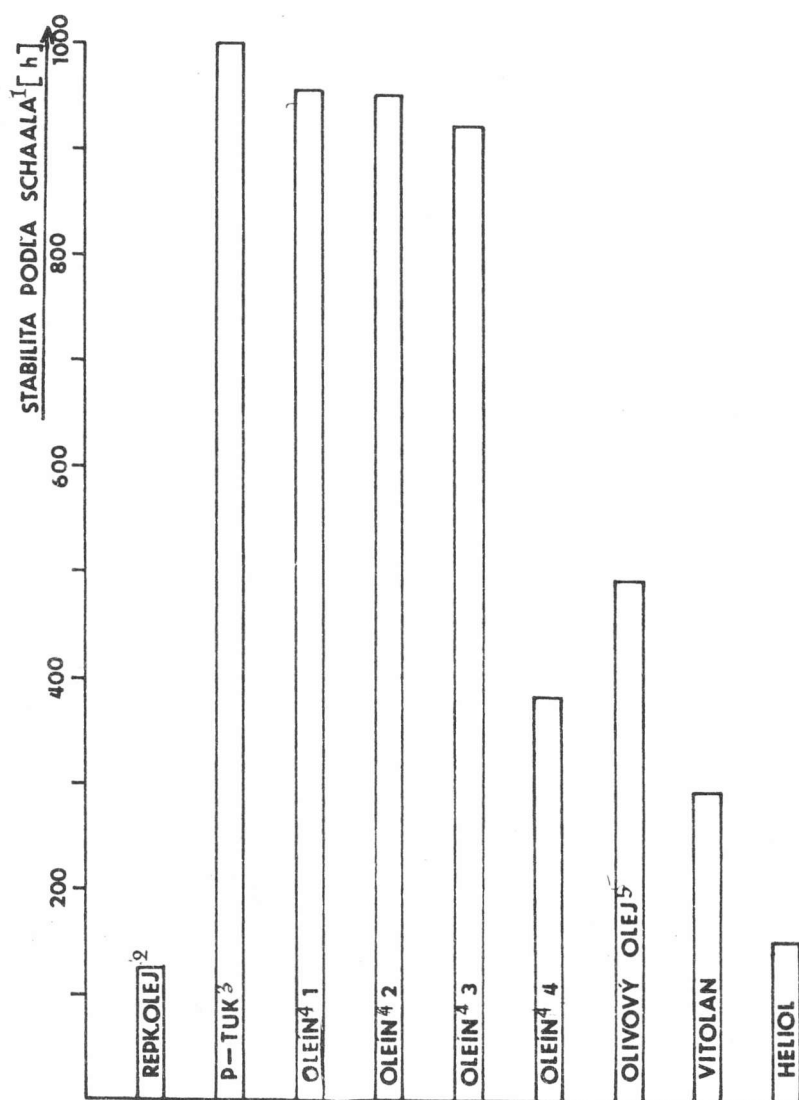
Stabilitu tukov proti oxidácii pri 60 °C sledovanú Schaalovým testom dokumentuje obr. 1. Na základe výsledkov sa potvrdil predpoklad, že rastlinné oleje v porovnaní s hydrogenovými tukmi sú proti oxidácii pri 60 °C menej stabilné, a to úmerne s obsahom polyénových MK. V podmienkach Schaalovho testu bol proti oxidácii najstabilnejší tuk P (998 h), vysokostabilné boli aj oleíny 1–3 (960 až 920 h). Oleín 4 – skúška výroby analógu olivového oleja – (385 h) bol oxidačne menej stabilný ako prirodzený olivový olej (484 h), ale stabilnejší ako bežný trhový výrobok Vitolan (290 h), odporúčaný na smaženie. Za daných podmienok najmenej stabilné boli Heliol (147 h) a repkový olej nízkoerukový (130 h). Vyššia oxidačná stabilita Heliolu oproti rafinovanému repkovému oleju je spôsobená fortifikáciou rafinovaného slnečnicového oleja vitamínmi A + E, z ktorých druhý má antioxidačný účinok.

Na porovnanie uvádzame, že koeficient prepočtu oxidačnej stability olivového oproti slnečnicovému oleju [h], potrebný na dosiahnutie PČ 100 [mmol $1/2 O_2 \cdot kg^{-1}$], udávajú Läubli a Brutel [12] podľa AOM pri 100 °C 3,71, pri 110 °C 3,17, pri 120 °C 3,24, čo sa zhoduje s našimi výsledkami podľa Schaalovho testu pri 60 °C 3,29.

Zmeny chemických a fyzikálnych charakteristík tukov dlhodobu tepelne namáhaných pri 180 °C uvádza tab. 1.

Ako je z tabuľky zrejmé, došlo k zmenám všetkých sledovaných parametrov, aj keď nie v rovnakom rozsahu.

Dynamická viskozita v dôsledku tvorby oligomérov a polymérov s časom záhrevu vzrastala, najvýraznejšie v tuku P (po 48 h) o 47 %, Vitolanu o 43 %



Obr. 1. Stabilita tukov a olejov Schaalloým testom. Čas [h] potrebný na dosiahnutie peroxidového čísla PČ 100 [mmol 1/2 O₂ · kg⁻¹] pri zázheve v tme za prístupu vzduchu.

Fig. 1. Stability of fats and oils by Schaal test. Time [h] needed for reaching the peroxide value PV 100 [mmol 1/2 O₂ kg⁻¹] at heating in dark under air access (¹Stability according to Schaal; ²Rape seed oil; ³P-fat; ⁴Oleine; ⁵Olive oil.)

T a b u l k a 1. Chemické a fyzikálne parametre tukov a olejov tepelne namáhaných pri 180 °C za podmienok metódy

T a b l e 1. Chemical and physical parameters of fats and oils heated at 180°C under conditions of the method

Sledovaný parameter ¹	Tuk ² Záhev ³		Tuk P ⁴		Olein		Vitonal		Olivový olej ⁵		Heliol	
			0 h	48 h	0 h	48 h	0 h	48 h	0 h	48 h	0 h	48 h
Teplota topenia ⁶ [°]			36,6		27,3		24,0		tekutý ¹⁶		tekutý ¹⁶	
Dynamická viskozita ⁴ pri ⁷ 60 °C [10 ⁻³ Pa · s]			11,3	13,3	11,2	13,2	10,3	14,8	8,8	10,4	7,9	10,7
Refrakcia ⁸ [n _D ⁶⁰]			1,4553	1,4575	1,4557	1,4567	1,4570	1,4599	1,4562	1,4575	1,4617	1,4630
Jódové číslo ¹ [cg I ₂ · g ⁻¹ tuku]			76,6	72,2	82,1	78,1	88,1	83,5	79,1	74,8	129,9	119,4
Obsah <i>trans</i> -izomérov ¹⁰ [%]			56	47	62	55	39	28	0	stopy	0	2
Peroxidové číslo ¹¹ [mmol 1/2 O ₂ · kg ⁻¹ tuku]			1,5	23,6	3,5	10,1	10,1	27,6	1,1	13,1	7,6	23,5
2-alkenaly pri 224 nm ¹²			6,5	15,6	4,9	12,6	22,1	29,9	2,1	10,1	8,5	21,6

a Heliolu o 35 %. Oleíny a olivový olej, ktorých prevládajúcou MK je kyselina olejová, podliehali polymerizácii najmenej. Ich dynamická viskozita vzrástla po 48 h záhrevu o 17 % a 18 %.

S dynamickou viskozitou sa zvyšovala aj refrakcia hodnotená indexom lomu, ktorý je okrem nenasýtenosti úmerný obsahu konjugovaných väzieb v tuku. Je známe, že index lomu môže byť prvým predbežným (a rýchlym) ukazovateľom oxidačných zmien tuku.

Farba olejov a tukov ako výsledok tvorby degradačných a polymerizačných produktov sa vplyvom záhrevu menila od svetložltej cez svetlohnedú až hnedú. V súlade s výsledkami Mancini-Filhu a kol. [18], ktorí hodnotili farbu tepelne namáhaných šorteningov pri 420 nm, tmavla farba tukov meraná absorbanciou pri 470 nm približne exponenciálne s časom záhrevu. Najvýraznejšiu zmenu farby sme zistili pri tuku P a Vitolane, rastlinné oleje a oleíny javili menej zreteľné farebné zmeny.

Od stupňa oxidácie a polymerizácie závisí aj zmena chemických vlastností tuku. Jódové číslo, charakterizujúce nenasýtenosť tuku, vo všetkých vzorkách vplyvom záhrevu klesalo, čo indikuje úbytok dvojitych väzieb MK v dôsledku tvorby oligomérov a polymérov. Výsledky korelujú so zmenami dynamickej viskozity.

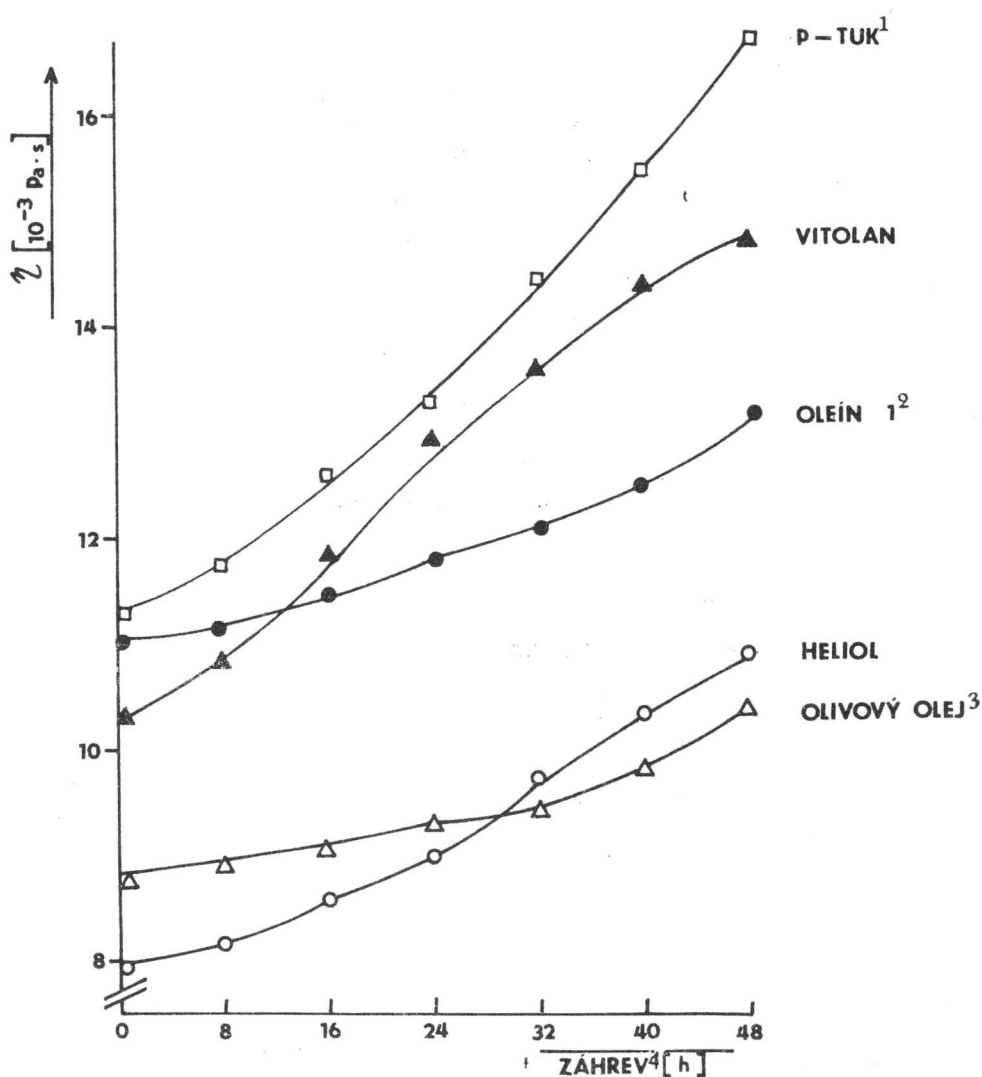
Sledovaním obsahu *trans*-izomérov MK sa zistil pokles ich hodnoty vplyvom záhrevu, okrem vzorky Heliolu, kde sa obsah *trans*-izomérov MK zvýšil z nemerateľnej hodnoty na 2 %. Zatiaľ nie je celkom jasné, prečo nastáva úbytok *trans*-izomérov počas záhrevu, aj keď túto skutočnosť uvádza viacero autorov [19 a i.].

Peroxidové číslo, obsah 2-akenalov a konjugovaných zlúčenín komplexne dotvárajú obraz chemických zmien tuku vplyvom záhrevu. Celkovo mali zahrievané tuky pomerne nízke hodnoty PČ v dôsledku ustavične prebiehajúceho rozkladu peroxidov na iné látky. 2-alkenaly a konjugované zlúčeniny vykazovali v sledovanom období trend nárastu, najvýraznejší pri Helirole.

Senzorickou analýzou zemiakových hranoliek pripravených smažením sa prejavil zreteľný pokles ich organoleptických vlastností v závislosti od času záhrevu tuku P, menej pri Helirole a Vitolane. Vcelku štandardná hodnota akosti sa zachovala pri hranolkoch smažených na dlhodobo zahrievanom olivovom oleji a čiastočne i oleíne 1.

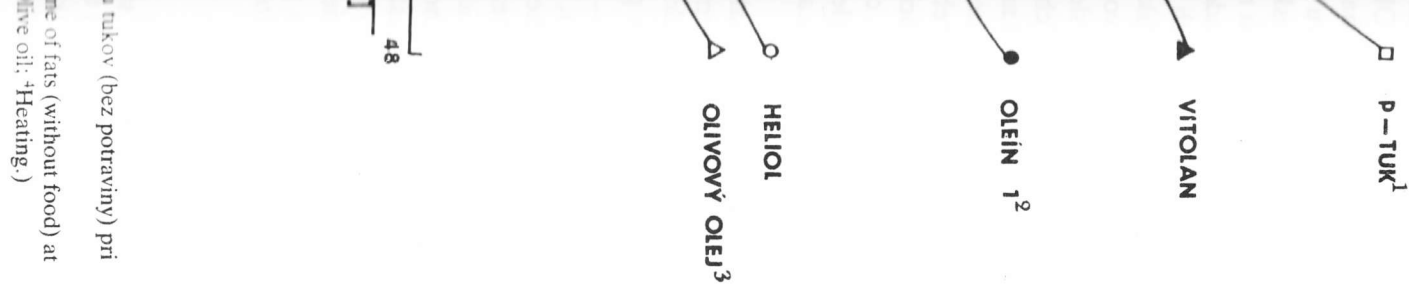
Záver

Potvrdilo sa, že stabilita tukov proti autooxidácii nekoreluje vždy so správaním sa tukov pri termickej oxidácii (záhrev nad 130 °C), čoho príkladom je vysoká stabilita tuku P počas Schaalovho testu, ale výrazná zmena fyzikálnych, chemických i organoleptických vlastností počas tepelného namáhania.



Obr. 2. Dynamická viskozita η pri 60 °C v závislosti od času záhrevu tukov (bez potraviny) pri 180 °C za podmienok pokusu.

Fig. 2. Dynamic viscosity η at 60 °C in dependence on the heating time of fats (without food) at 180 °C under the experimental conditions. (¹P-fat; ²Oleine; ³Olive oil; ⁴Heating.)



T a b u l k a 2. Zastúpenie hlavných mastných kyselín (MK) v pôvodných tukoch a olejoch. Senzorické hodnotenie zemiakových hranoliek (9-bodovou hedonickou stupnicou) vysmázaných na tukoch a olejoch zahrievaných na 180 °C za podmienok pokusu

T a b l e 2. Proportion of principal fatt acids (FA) in initial fats and oils. Sensoric evaluation of potato chips (9-point hedonic scale) fried in fats and oils heated at 180°C under conditions of the experiment

Tuk¹ Záhev² [h]	Tuk P³			Oleín			Vitolan			Olivový olej⁴			Heliol		
	0	32	48	0	32	48	0	32	48	0	32	48	0	32	48
Obsah hl. MK⁵ [%]															
do C _{16:0}	10,0			8,0			9,3			8,5			5,9		
C _{18:0}	5,4			3,4			3,8			2,8			2,6		
C _{18:1}	68,9			74,6			66,9			75,5			23,1		
C _{18:2}	12,1			10,2			17,3			11,3			65,6		
izoméry⁷ C _{18:2} + C _{18:3} + C _{20:0} C _{22:1}	3,6			3,7			2,6			1,9			2,8		
	stopy⁷			0,1			0,1			0			0		
Priemerná známka senzorického hodnotenia hranolkov (9 – najlepšia akosť)⁸	7,8	7,1	5,0	7,6	7,4	6,0	7,4	8,5	5,3	8,0	7,5	7,2	7,5	7,4	5,4

Na základe hodnotenia oxidačnej stability novovyvíjaných tukov a olejov (tzv. oleínov) sa potvrdila vhodnosť ich aplikácie na smaženie oproti bežným trhovým výrobkom.

Po doriešení technologických reglementov výroby tekutých oleínov na zaříadení LIPOFRAC v š. p. Palma bude náš trh obohatený novými olejmi so špeciálnym určením na smaženie a pečenie.

Do redakcie došlo: 10. 12. 1989

Literatúra

1. KALÁČ, J. – SALKOVÁ, Z. – BÍROŠOVÁ, Z., Bull. PV (Bratislava), 24(4), 1985, č. 2–3, s. 127
2. ČSN 58 3601: Hotová jídla a polotovary jídel pro společné stravování. Společná ustanovení. Praha, ÚNM 1986.
3. ON 58 0231: Ceres soft, šlehaný rostlinný tuk. Praha, ÚNM 1985.
4. ON 58 0241: Vitolan, rostlinný tuk na smažení a pečení. Praha, ÚNM 1987.
5. BALAŠTÍK, J.: Průmyslová výroba pokrmů. Praha, SNTL 1983, 173 s.
6. SCHMIDT, Š. – HOJEROVÁ, J. a kol.: Řešení frakcionace tuků s cílem získávání cukrovinářských a pečivářských tuků. Hospodářska zmluva 15/86, Bratislava 1986.
7. POKORNÝ, J. – ALEXOVÁ, H. – DAVÍDEK, J., Prům. Potravin, 34, 1983, s. 589.
8. WU, P. – NAWAR, W. W., J. Am. Oil Chem. Soc., 63, 1986, s. 1363.
9. YOON, S. H. – KIM, S. K. – KIM, K. H. – KWOON, T. W. – TEAH, Y. K., J. Am. Oil Chem. Soc., 64, 1987, s. 870.
10. ON 58 0102: Provozní metody zkoušení tuků a olejů. Praha, ÚNM 1969.
11. Official and Tentative Methods of the American Oil Chemist's Society. Vol. 1. 3th ed. Champaign, 1980, Method CD 12-57.
12. LÄUBLI, M. W. – BRUTTEL, P. A., J. Am. Oil Chem. Soc., 63, 1986, s. 792.
13. ČSN 58 0130: Metody zkoušení tuků a olejů. Dodatek. Stanovení peroxidového čísla. Praha, ÚNM 1985.
14. ILAVSKÁ, E. a kol.: Tepelno-oxidačná stabilita konzumných tukov a olejov. 2. etapa Štátnej výskumnej úlohy VII-5-1/13, Bratislava, CHTF SVŠT 1988.
15. ČSN 58 0101: Metody zkoušení tuků a olejů. Praha, ÚNM 1965.
16. LOHS, P. – KROLL, J., Die Nahrung, 28 1984, K1 – K2
17. Official and Tentative Methods of the American Oil Chemist's Society. Vol. 1. 3th ed. Champaign, 1981, Method CD 14-61
18. MANCINI-FILHO, J. – SMITH, L. M. – CREVELING, R. K. – AL-SHAIKH, H. F., J. Am. Oil Chem. Soc., 63, 1986, s. 1452.
19. SMITH, L., J. Am. Oil Chem. Soc., 63, 1986, s. 1017.

Стойкость жиров к окислению во время нагревания

Резюме

Работа трактует об развитии качественно новых сортах жиров и масел на основе фракционирования гидрогенизированного рапсового масла. Стойкость к само-окислению и к долговременной тепловой нагрузке этих жиров и масел исследовалась в сравнении с оливковым маслом, маслом VITOLAN, HELIOL и Р-жиром. Результаты стойкости к окислению подтверждают уместность новоразвитых жиров и масел для жаренья.

Oxidation stability of fats at heating

Summary

The work deals with the development of qualitatively new types of fats and oils based on the fractionation of hydrogenated rape seed oil. The stability of these fats and oils against autooxidation as well as against extended thermal stress has been studies and compared with olive oil, Vitolan, Heliol and P-fat. The results of the oxidation stability proved that the newly developed fats and oils were suitable for frying.