Doktori (PhD) értekezés tézisei

Ribárszki Ákos

Gödöllő

2022

Magyar Agrár- és Élettudományi Egyetem

ACEROLA ÉS ASZKORBINSAV HATÁSA NAGYÜZEMI, ASZEPTIKUSAN ELŐÁLLÍTOTT ALMA- ÉS MEGGYLÉ MINŐSÉGÉRE TÁROLÁS SORÁN

Ribárszki Ákos

Budapest

2022

A doktori iskola

megnevezése: Élelmiszertudományi Doktori Iskola

tudományága: élelmiszertudományok

vezetője: Simonné Dr. Sarkadi Livia
egyetemi tanár, DSc
Magyar Agrár - és Élettudományi Egyetem
Élelmiszertudományi és Technológiai Intézet

Témavezető(k): Dr. Máté Mónika
egyetemi docens, PhD
Magyar Agrár - és Élettudományi Egyetem
Élelmiszertudományi és Technológiai Intézet

....

Az iskolavezető jóváhagyása A témavezető(k) jóváhagyása

A munka előzményei, célkitűzések

Hazánk két meghatározó friss fogyasztású és ipari gyümölcse az alma és a meggy. A feldolgozott termékek vonatkozásában különösen népszerűek aszeptikus tartósítási módszerrel előállított lé formájában (nem koncentrátumból (Not From Concentrate, NFC)), mellyel a rövid betakarítási időszak okozta szezonalitás megszüntethető. A gyártástechnológia fontos lépése a színrögzítés, melyre az ipari gyakorlatban főként aszkorbinsavat használnak. Egyre növekvő igény jelentkezik azonban az aszkorbinsav helyettesítésére, melynek egyik lehetséges megoldása az aszkorbinsavban gazdag acerolalé adagolása.

Célkitűzéseim a következők voltak:

- A gyümölcsfeldolgozás során az ipar kedvelt színrögzítő, színmegőrző eljárása a zúzalékok, préslevek aszkorbinsavas kezelése. Az aszkorbinsav kiváltására számos próbálkozás történt, melyek közül a magas aszkorbinsavtartalmú acerolalé bizonyul ígéretesnek. Célkitűzésem volt aszeptikusan töltött almalé (’Idared’) és és meggylé (’Érdi bőtermő’) esetében a kontroll (színrögzítés nélküli) mintákhoz képest az aszkorbinsav és az acerolalé színrögzítő hatásának összehasonlító elemzése 12 hónapos tárolás során annak érdekében, hogy megállapítsam, alkalmas lehet-e az acerolalé az aszkorbinsav helyettesítésére.
- Az almalé esetében a világos sárga szín, míg a meggylé esetében a magas antocianin tartalom biztosította vörös szín megőrzése az alkalmazott aszeptikus technológia egyik legfontosabb célja. Célkitűzésem volt mindkét gyümölcslé esetében a termék minőségét meghatározó egyik legfontosabb paraméternek, a színnek és annak jellemzőinek nyomonkövetése színrögzítés nélküli, aszkorbinsavval és acerolével kezelt almalé és meggylé esetében. Célom volt meghatározni a kezelések kedvező és kedvezőtlen hatásait az ipari aszeptikus feldolgozásban és a tárolás során a kezeletlen mintákhoz viszonyítva.
- A gyümölcsök biológiailag értékes komponensei a fenolos vegyületek, valamint az antioxidáns aktivitásuk. Célom volt a kezelések tárolás alatti hatását is vizsgálni az almalé és meggylé biológiailag értékes komponenseire.

Eredményeimmel szeretnék hozzájárulni a modern élelmiszeripari félkésztermék előállítás fejlődéséhez és gazdasági versenyképességének növeléséhez.

Anyag és módszer

A doktori kutatásban felhasznált alma és meggy termesztése Kiskőrösön (ÉSZ: 46°, 37'; KH: 19° 17') történt.

Az alma és meggy nyersanyagok feldolgozása és a kísérletek tárgyát képező aszeptikus mintazsákok előállítása ipari körülmények között a Juice Products Zrt. kiskőrösi zöldség-és gyümölcsfeldolgozó üzemében valósult meg.

A technológia rövid leírása: A betakarítás után a gyümölcsöt azonnal feldolgoztuk, hogy elkerüljük a tárolás hatását. Az alma először egy SRAML® JP6000 dobmosón haladt át, majd egy ProXES perforált tárcsás gyümölcsdarálóba került, ahol megtörtént a préseléshez szükséges előkészítő aprítás (meggy esetében magozás, majd kétfázisú passzírozás). A préselést DELLA TOFFOLA® PEC100 gyümölcspréssel végeztük. Ezt követően FBR Elpo Mr49-6 berendezéssel 40 ^{o}C-ra előmelegítettük a levet, majd az oldott és diszpergált oxigént dearátorral (SRAML D-1000) távolítottuk el. A léhez préselés után azonnal aszkorbinsavat és acerolát adtunk. A hőkezelést Della Toffola Priamo cső a csőben pasztőrözővel végeztük 86 °C-on 1 percig. A pasztőrözött levet steril 5 literes mintazsákokba (SCHOLLE IPN®) töltöttük át zárt rendszerben történő hűtés után FBR ELPO® aszeptikus töltőrendszerrel.

A színrögzítő kezelések (aszkorbinsav, valamint acerolalé adagolás) és a tervezett tárolási idő (12 hónap) figyelembevételével mindkét gyümölcsfaj esetében 3 gyártásban kezelésenként 21-21 db 5 l-es mintazsákot készítettem üzemi körülmények között.

A kontroll minták (alma (AK), meggy (MK)) előállítása során nem történt színrögzítő kezelés. Az aszkorbinsavas színrögzítéssel készült minták (alma (AAS), meggy (MAS)) előállítása során 200 mg/l mennyiségű aszkorbinsav adagolás történt. Az acerolalével történő kezelés (alma (AACE), meggy (MACE)) esetében 200 mg/l aszkorbinsavat tartalmazó acerolalé hozzáadás történt.

Az adagolás az aszeptikus tartályokba történő betárolás során valósult meg, annak saját adagoló egységének segítségével a préselést követően kevesebb, mint egy percen belül, így az ezalatt fellépő oxidáció mértéke elhanyagolható. A minták kódolását a 1. táblázat foglalja össze.

Az 5 l-es mintazsákok vizsgálata közvetlenül a feldolgozás után történt, valamint 12 hónapos tárolás során 2 havonta. Minden vizsgálati időpontban, mindegyik minta esetében 3-3 db zsák került analízisre. A minták tárolása a Juice Products Zrt. kiskőrösi zöldség-és gyümölcsfeldolgozó üzemének raktárában történt 20 ^{o}C-on.

1. táblázat: Kísérleti almalé és meggylé minták kódolása

	Minta kódja	Alkalmazott előkezelés	
Almalé minták	AK	-	-
	AAS	aszkorbinsav adagolás	200 mg/l
	AACE	acerolalé adagolás	200 mg/l aszkorbinsavat tartalmazó acerolalé (1,42 g/l)*
Meggylé minták	MK	-	-
	MAS	aszkorbinsav adagolás	200 mg/l
	MACE	acerolalé adagolás	200 mg/l aszkorbinsavat tartalmazó acerolalé (1,42 g/l)*

*Acerola sűrítmény: 65 ref%

A tárolási idő alatt a minták színének jellemzése érdekében meghatároztam a CIELab színkoordinátákat (L*, a*, b*) Konica-Minolta kézi színmérő segítségével, majd a kapott adatokból síningerkülönbséget (ΔE*), valamint barnulási indexet (BI) számítottam.

Az összes polifenol tartalom meghatározása Folin-Ciocalteu-reagens és nátrium-szulfát oldat segítségével történt Singleton és Rossi (1965) módszerével. Az abszorbanciát Hitachi U-2900 spektofotométerrel mértem, 760 nm-en. Az eredményeket mgGE (galluszsav egyenérték)/l-ben adtam meg.

Az összes monomer antocianin tartalmat Giusti és Wrolstad (1996) módszerének segítségével határoztam meg. A pH 1,0 és a pH 4,5-ös közegben, a 520 nm-en mért abszorbanciakülönbség arányos az antocianin koncentrációval, melyet cianidin-3-glükozidra vonatkoztatva mg/l-ben adtam meg.

Az antioxidánskapacitás meghatározása Benzie és Starin (1995) módszerével történt. A mérés elve, hogy a ferri-(Fe^{3+}) ionok az antioxidáns aktivitású vegyületek hatására ferro-(Fe^{2+}) -ionokká redukálódnak, melyek alacsony pH-n a tripiridil-triazinnal (TPTZ= 2,4,6 tripiridil-S-triazin) komplexet képezve színes termékeket adnak (ferro-tripiridil-triazin). A kék színt spektrofotométerrel mértem 593 nm-en, az eredményeket aszkorbinsavra vonatkoztatva adtam meg mmolAS (aszkorbinsav eqvivalens)/l-ben.

Az aszkorbinsav tartalom, valamint a polifenolos vegyületek (katechin, klorogénsav, galluszsav) mennyiségi meghatározása Shimadzu gyártmányú nagy teljesítményű folyadékkromatográfiás (HPLC) készülékkel történt, fordított fázisú C18 oszlop (Supelco, 250 * 4,6 mm i.d., 5 µm) alkalmazásával. A kromatogramok rögzítéséhez szükséges idő az

aszkorbinsav esetében 5 perc, a polifeonols vegyületek esetében pedig 40 perc volt, az injektált térfogat mindegyik minta esetében 20 µl, 1,5 ml/perc áramlási sebesség mellett (Székely et al., 2014; Székely et al., 2019).

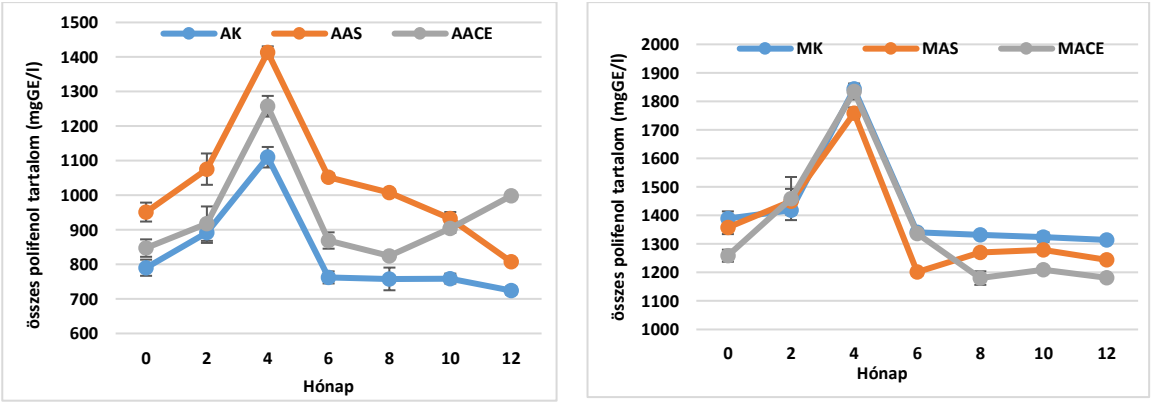
A reológiai tulajdonságok meghatározására Physica MCR51 (Anton Paar Hungary Kft.) rotációs viszkozimétert használtam. A mérés során a deformációsebességet [1/s] 600 1/s-ról 1200 1/s-ra növeltük, és összesen 20 mérési ponton rögzítettük a nyírófeszültség [Pa] értékét. Az így meghatározott folyásgörbék meredeksége felel meg a minták viszkozitásának [mPa.s].

Eredményeim pontos értékeléséhez statisztikai vizsgálatokat hajtottam végre SPSS program segítségével. Elvégeztem egy egytényezős varianciaanalízist 95%-os szignifikancia szinten, valamint egy páronkénti Tuckey-féle Post Hoc tesztet.

Eredmények

A doktori munkám kísérletei során azt vizsgáltam, hogy almalé és meggylé előállítása és tárolása esetén az acerolalé, mint antioxidáns alkalmazása az aszkorbinsavas kezeléshez, illetve kezelés nélkül készült mintákhoz képest milyen hatást gyakorol a gyümölcslevek színére és antioxidáns hatású vegyületeire, valamint, hogy helyettesíthető-e színrögzítés céljából az aszkorbinsav acerolalével.

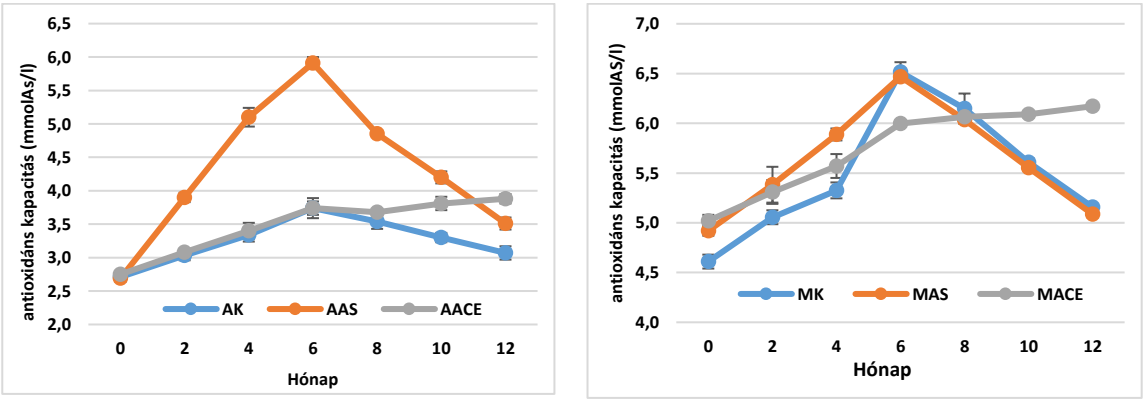
Eredményeim alapján kijelenthető, hogy a tárolás alatti változások egy többszörösen összetett mátrixban történtek, ahol a különböző vegyületek egymásra gyakorolt hatása és folyamatos átalakulása érvényesült.



1. ábra: Almalé és meggylé minták összes polifenol tartalmának változása a tárolás során (mgGE/l)

Ennek köszönhető többek között, hogy az almalé és meggylé minták esetében is az összes polifenol tartalom ingadozik a tárolás alatt, átmenetileg növekedés után csökkenő, majd stagnáló tendenciát mutat (1. ábra). Almalé esetén az aszkorbinsavas kezelés mutatkozott stabilabbnak, míg meggylé esetében nem tehető különbség a kezelések között. A vizsgált polifenolos vegyületek közül az almalé és meggylé esetében is a katechin volt jelen a legnagyobb mennyiségben, ezt követte a klorogénsav, majd a galluszsav. Mindkét gyümölcs tárolása során a polifenolos vegyületek többnyire a tárolási időszak 2. hónapjáig voltak stabilak, majd eltérő dinamikát követve ugyan, de csökkent a mennyiségük.

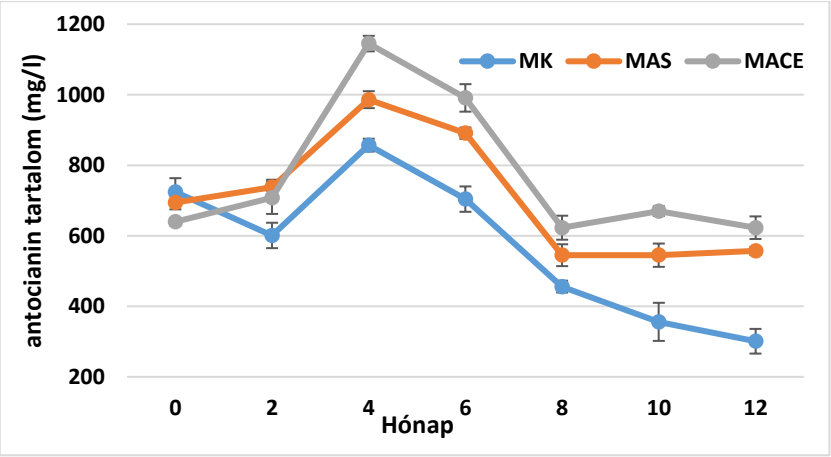
Az antioxidáns kapacitást tekintve egyértelműen az acerolalével történő kezelés mutatkozott hatékonyabbnak mindkét gyümölcslé esetében (2. ábra).



2. ábra: Almalé és meggylé minták antioxidáns kapacitásának (FRAP) változása tárolás során (mmolAS/l)

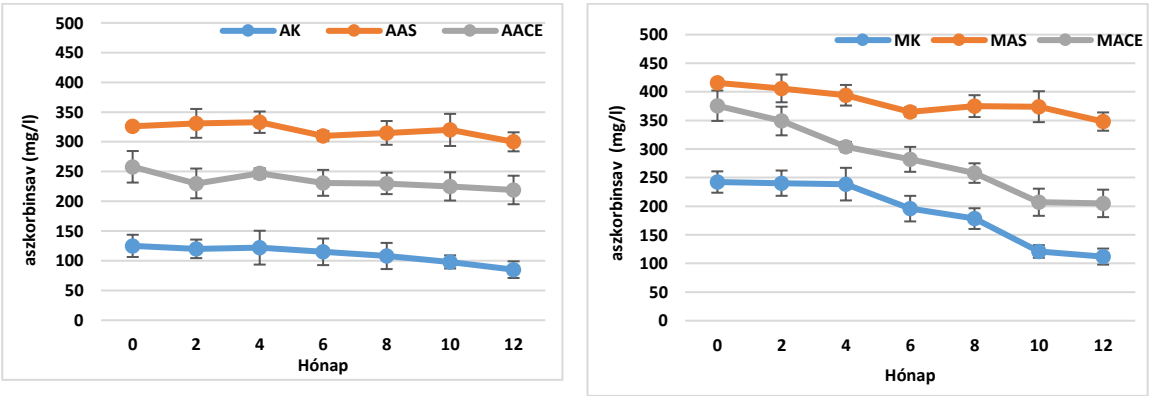
A meggylé összes antocianin tartalmát illetően azt tapasztaltam, hogy egy átmeneti emelkedő szakaszt követően csökkenő tendencia figyelhető meg, az acerolalével történő kezelés egyértelműen hatékonyabb volt az antocianin tartalom megtartása szempontjából (3. ábra).

A vegyületek közötti kopigmentáció következtében feltehetően az acerola aszkorbinsav tartalmán kívül annak egyéb összetevői is szerepet játszanak.



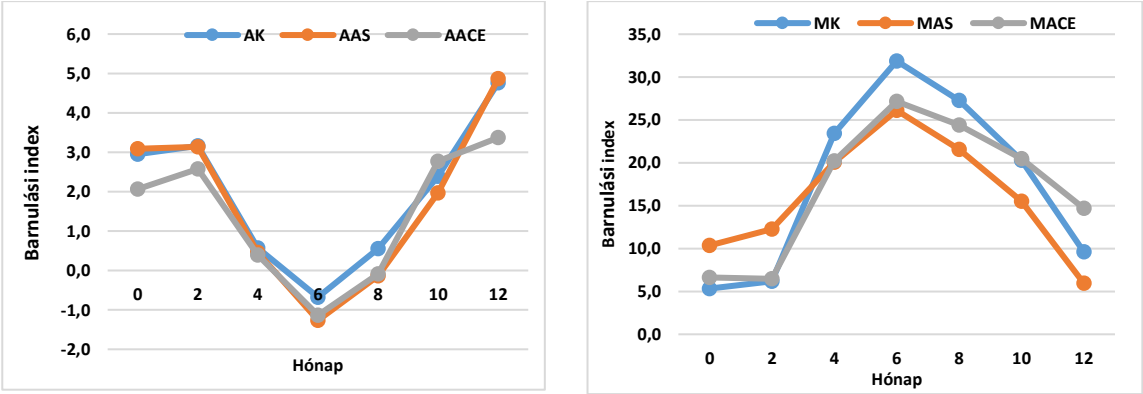
3. ábra: Meggylé minták összes antocianin tartalmának változása a tárolás során (mg/l)

Az almalé és a meggylé minták aszkorbinsav tartalmának elemzése során megállapítottam, hogy szignifikáns eltérés mutatkozott az aszkorbinsavas kezelés és a kontroll minta között (4. ábra), valamint a két kezelés között is az aszkorbinsavas kezelés javára a teljes tárolási időszakban.



4. ábra: Almalé és meggylé minták aszkorbinsav tartalmának változása tárolás során (mg/l)

A színparaméterek változásának összegzésére alkalmas barnulási index (BI) esetében megfigyelhető volt, hogy az almalé mintáknál a kontroll mutatta a legkisebb változást, míg az aszkorbinsavas és acerolás kezelés között nincs számottevő különbség, amennyiben a tárolás teljes szakaszát vizsgáljuk (5. ábra). Megfigyelhető ugyanakkor, hogy a tárolás negyedik hónapjáig az acerolás kezelés jobb vagy ugyanolyan jó, mint az aszkorbinsavas kezelés.

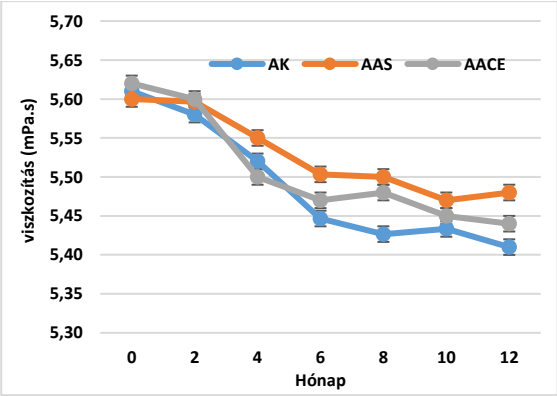


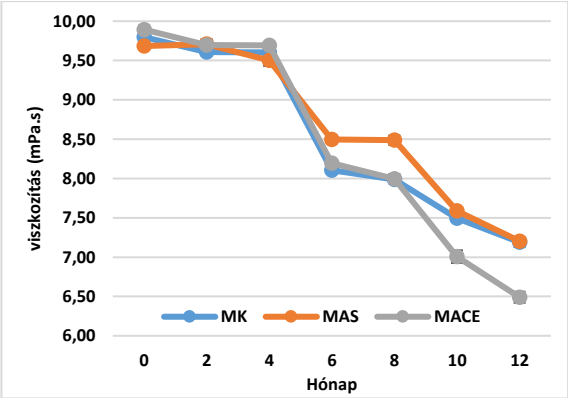
5. ábra: Almalé és meggylé minták barnulási index (BI) értékeinek változása a tárolás során

A tárolás további szakaszában az aszkorbinsav kedvezőbb, a 12. hónapban a különbség újra elenyésző.

Meggylé esetében a barnulási index az aszkorbinsavval kezelt mintánál a legkisebb, amennyiben a teljes tárolási időszakot nézzük. A 6. hónapig az acerolás kezelés jobbnak bizonyult vagy ugyanolyan jó volt, mint az aszkorbinsavas kezelés, a tárolás hátralevő részében az aszkorbinsav mutatkozott jobbnak. Tehát a szín megőrzése szempontjából almalé esetében a 4 hónapos, meggylé esetében a 6 hónapos tárolási időszakot tekintve javasolható az acerolalé alkalmazása, hosszabb tervezett tárolás esetén azonban az aszkorbinsav mutatkozik jobbnak.

A minták viszkozitása között a kezeléseket tekintve nem volt különbség a tárolás kezdetén, mivel az egyes fajokon belül kezeléstől függetlenül az előkészítő műveleteke, valamint a préselés technológiailag és időtartamot tekintve is ugyanolyan körülmények között történt. Ennek megfelelően a minték kiindulási értékei hasonlóak voltak. A tárolási idő alatt az almalevek esetében 2,1-3,5%, mag meggylevek esetében 25,6-34,4% csökkenés volt tapasztalható a viszkozitás értékeiben (6. ábra). Az eredményekre a Herschel-Bulkley modellt illesztettük, mely alapján n=1, tehát az almalé és meggylé minták newtoni folyadékként viselkednek függetlenül a tárolási időtől és a kezelésektől.





6. ábra: Almalé és meggylé viszkozitás értékének változása tárolás során (mPa.s)

Amennyiben az antioxidáns hatású vegyületek megóvása a termék szempontjából elsőrendű célkitűzés, hosszabb tárolás esetén is alkalmazható az acerolalé és az aszkorbinsav lehetséges alternatívája lehet az aszeptikus meggylé minőségének javítására a tárolás során.

Következtetések és a javaslatok

Kutatásom eredményei nem igazolják egyértelműen, hogy az aszkorbinsav hatékonyan helyettesíthető az almalé és meggylé minták acerolával történő dúsításával, de az megállapítható, hogy adagolása mindenképpen kedvezőbb a kontroll mintához képest.

Jelen kutatás azonban rávilágít arra is, hogy az ipari gyakorlatban szokásosan alkalmazott aszkorbinsav mennyiség (200 mg/l) az 'Érdi bőtermő' meggyfajta esetében túl soknak bizonyult, nem teremtett kellően stabil rendszert. Az antocianin mennyisége fajtafüggő, így a hőkezelés és a tárolás alatti stabilitása is. Javaslom, az antocianin tartalmú nyersanyagok beltartalmi paramétereinek megtartása érdekében optimalizálni és fajtánként meghatározni az adagolt aszkorbinsav mennyiségét.

Az eredmények alapján javasolható a technológia során az aszkorbinsav hozzáadás optimális mennyiségének megállapítása, tekintve a feldolgozó gépek és technológiák korszerűsödését, ezzel együtt a feldolgozási idő rövidülését, melyek hatással vannak a biokémiai folyamatokra, az oxidáció mértékére (kevesebb ideig érintkezik a nagymértékben aprított alapanyag a levegővel) és ezáltal a gyümölcslevek általam vizsgált paramétereire.

A téma folytatásaként érdemes a pneumatikus dobprés helyett ultramagas nyomású csigás centrifugát (változó menetemelkedésű dekanter) alkalmazni, mivel azesetben a gyümölcsben lévő teljes nedvességtartalom kinyerhető, mely vélhetően magasabb bioaktív anyag tartalmat eredményezne a levekben.

Új tudományos eredmények

1. Megállapítottam, a **barnulási index és a színmérés** eredményei alapján, hogy az aszeptikusan csomagolt, 12 hónapig tárolt **'Idared' almalé és 'Érdi bőtermő' meggylé** esetében az **aszkorbinsavas kezelés** (200 mg/kg dózis) szignifikánsan kisebb színváltozást okoz, mint az acerolalé (200 mg/kg aszkorbinsavval egyenértékű). Az 'Idared' almalé és 'Érdi bőtermő' meggylé 2 hónapig tárolható szignifikáns színváltozás nélkül. Színrögzítésre 4 hónapos tárolás esetén az acerolalé alkalmas, 6-12 hónapos tárolás esetén azonban az aszkorbinsavas kezelés javasolt.

2. Megállapítottam, hogy az aszeptikusan csomagolt és a 12 hónapig tárolt **'Idared' almalé** esetében az **összes antioxidáns kapacitás megőrzése** vonatkozásában az acerolás kezelés (növekedés kontrollnál 13,2%, aszkorbinsavas kezelésnél 30,4%, acerolás kezelésnél 41%), míg 6 hónapos tárolás során az aszkorbinsavas kezelés javasolt.

3. Megállapítottam, hogy az aszeptikusan csomagolt és 12 hónapig tárolt **'Érdi bőtermő'** meggylé esetében az összes antioxidáns kapacitás(növekedés kontrollnál 11,9%, aszkorbinsavas kezelésnél 3,45%, acerolás kezelésnél 22,9%), valamint az antocianin tartalom minél hatékonyabb megtartása (veszteség kontrollnál 81,7%, aszkorbinsavas kezelésenél 58%, acerolás kezelésnél 21,1%) érdekében az **acerolalével történő színrögzítés hatásosabb** és a vizsgált időtartam alatt független a tárolási időtől az aszkorbinsavval kezelt és a kontroll mintához képest.

4. Megállapítottam, hogy az aszeptikusan csomagolt és 12 hónapig tárolt 'Idared' almalé és 'Érdi bőtermő' meggylé esetében a **színjellemzők** (L*, a*, b*) erős korrelációt mutatnak az antioxidáns kapacitással a kontroll és aszkorbinsavval kezelt minták esetében (L*, r= 0,941-0,959; a*, r=-0,852 almalé esetében, r=0,941-0,962 meggylé esetében; b*, r= 0,766-0,977).

5. Megállapítottam, az aszeptikusan csomagolt és 12 hónapig tárolt **'Idared' almalé** és **'Érdi bőtermő' meggylé** esetében a katechinnél 4 hónapig, a klorogénsavnál 8 hónapig, valamint az **'Érdi bőtermő' meggylé** esetében a galluszsavnál 4 hónapig van hatása az **aszkorbinsavas és az acerolás kezeléseknek**, majd ezt követően a

tárolási idő eliminálja a kezelések fenolsavakra gyakorolt hatásait. Az **'Idared' almalé** esetében az aszkorbinsavas kezelésnél a galluszsav vonatkozásában 6 hónap után jelentkezik annak szignifikáns védő hatása.

6. Megállapítottam, hogy ugyanolyan technológiai paraméterekkel gyártott **'Idared' almalé** és **'Érdi bőtermő' meggylé** esetében a 12 hónapos tárolási időszak alatt a reológiai tulajdonságok vonatkozásában az almalé stabilabb (viszkozitás csökkenés 2,1-3,5%) vol, mint a meggylé (viszkozitás csökkenés (25,6-34,4%).

A szerzőnek az értekezés témaköréhez kapcsolódó publikációi (a doktori iskola által meghatározott csoportosításban)

Folyóirat IF

Ribárszki, Á., Székely, D., Szabó-Nótin, B., Góczán, B., Friedrich, L., Nguyen, Q.D., M. Máté (2022): Effect of ascorbic acid and acerola juice on some quality properties of aseptic filling apple juice. *Acta Alimentaria* **(**elfogadva)

Ribárszki, Á., Székely, D., Szabó-Nótin, B., Máté, M. (2022): Changes in colour parameters and anthocyanin content of aseptically filled sour cherry juice during storage. *Progress in Agricultural Engineering Sciences* (elfogadva)

Székely, D., Vidák, K., Furulyás, D., **Ribárszki, Á.,** Stéger-Máté, M. (2019): Effect of drying methods on physicochemical parameters of different red beetroots *(Beta vulgaris L.) Periodica Polytechnica Chemical Engineering*, 63(3): pp. 485-490.

Konferencia full paper

Ribárszki, Á., Szabó-Nótin, B., Máté, M. (2021): Changes in color parameters and anthocyanin content of aseptically filled sour cherry juice during storage. Lippay János - Ormos Imre - Vas Károly (LOV) Tudományos Ülésszak. 2021. november 29. ISBN 978-615-01-3738-4 (pdf) https://lov.uni-mate.hu/book-of-abstracts

Gonelimali, F., Szabó-Nótin, B., Szalóki-Dorkó, L., **Ribárszki, Á.,** Máté, M. (2021): Evaluation of polyhenol extraction from apple pomace. Agrosym 2021. Jahorina, Bosznia and Herzegovina. 7-20 October 2021.

Gonelimali, F., **Ribárszki**, **Á.,** Székely, D., Pesti, Zs., Máté, M., Szabó-Nótin, B. (2021): Effect of apple pomace powder addition on millit flour based biscuits quality. International Conference on Agriculture & Food. Burgas, Bulgaria, 16-19 August 2021

Összefoglaló

Ribárszki, Á., Stéger-Máté, M. (2021): Changes in color parameters and polyphenol content of aseptically filled apple juice during storage**.** 6th International ISEKI-Food Conference 23-25 June 2021

Magyar nyelvű kiadvány

Király, I., **Ribárszki, Á.,** Mihálka, V. (2017): Jégvédő háló hatása az alma gyümölcsének makroelem-tartalmára In: Kiss, Zoltán; Stefanovitsné, Bányai Éva (szerk.) 15. Magyar Magnézium Szimpózium: 15th Hungarian Magnesium Symposium: Program és összefoglalók Budapest, Magyarország: Magyar Kémikusok Egyesülete (MKE) pp. 29-30.

Ribárszki, Á., Kajtár Czinege, A. (2016): Jégeső elleni védőháló alkalmazása intenzív gyümölcsültetvényekben *AGROFÓRUM - A NÖVÉNYTERMESZTŐK ÉS NÖVÉNYVÉDŐK HAVILAPJA* 27(10): pp. 135-137.

Ribárszki, Á., Kajtár Czinege A. (2016): Jégháló intenzív ültetvényekben *KERTÉSZET ÉS SZŐLÉSZET* 65(19): pp. 17-18.