

Stanisław Ptasznik

Instytut Przemysłu Mięsnego i Tłuszczowego, Dział Przetwórstwa Tłuszczów w Warszawie

Zmiany wskaźników fizykochemicznych wybranych tłuszczów cukierniczych opartych na oleju rzepakowym w czasie długoterminowego przechowywania

Changes of physico-chemical indicators in selected confectionery fats based on the rapeseed oil during long time storage

Celem pracy były badania zmian wskaźników fizykochemicznych zachodzących w czasie długoterminowego przechowywania w tzw. tłuszczach cukierniczych otrzymywanych w procesie częściowego uwodornienia niskoerukowego oleju rzepakowego. Badania te posłużyły do określenia terminów przydatności do stosowania tego typu tłuszczów, głównie do wyrobów cukierniczych, ciastkarskich itp. Materiał badawczy stanowiły tłuszcze wyprodukowane w skali przemysłowej, fabrycznie zapakowane, z czterech krajowych zakładów tłuszczowych. Tłuszcze składowano w chłodni w określonych warunkach temperaturowych. Próby do badań pobierano w ustalonych odstępach czasu analizując wskaźniki określające zmiany fizykochemiczne – stabilność oksydacyjną, liczbę nadtlenkową, liczbę kwasową oraz dokonując ocen sensorycznych. Uzyskane wyniki pozwoliły scharakteryzować badane tłuszcze w aspekcie zachowania ich jakości na przestrzeni wielomiesięcznego okresu przechowywania.

The aim of the work was investigation of physico-chemical changes in confectionery fats, during long time storage. These fats were obtained by partially hydrogenation of low erucic rapeseed oil. The results of investigations allowed to define the usefulness term of these fat type for confectionery products. Investigated were fats obtained on industrial scale from four fat factories. The fats were kept in cold storage in defined temperature. The samples for tests were taken in the same period of time and indicators which had impact on the physico-chemical changes – oxidative stability, peroxide content, acid value and sensory were analyzed. The obtained results to characterize the tested fats in the aspect of keeping quality during the long time of storage.

Wstęp

Tłuszcze występujące w stanie stałym w temperaturze otoczenia, naturalne bądź modyfikowane, charakteryzują się polimorficzną strukturą krystaliczną (Drozdowski 1994, Van Soest i in. 1990). Zależnie od formy krystalicznej tłuszczu,

będą kształtowały się ich cechy fizyczne (temperatura topnienia, właściwości reologiczne). Zmiany form krystalicznych w produktach mogą powodować utratę ich właściwości użytkowych, dlatego bardzo ważne jest uzyskiwanie form świadomie zamierzonych. W tłuszczach rozróżnia się trzy podstawowe formy krystaliczne — α , β' , β . Zależnie od struktury triacylogliceroli (TAG) przechodzenie między poszczególnymi formami odbywa się z różną szybkością. W przypadku TAG charakteryzujących się heterogenicznością kwasów tłuszczowych (KT) przejście do stabilnej formy β (nie zawsze pożądanej) jest opóźnione i dominuje forma β' . Niskoerukowy olej rzepakowy całkowicie uwodorniony ma tendencję do szybkiego przejścia od formy β' do formy β , ze względu na dominację kwasów tłuszczowych osiemnastowęglowych (kwas stearynowy). Częściowo uwodorniony niskoerukowy olej rzepakowy wykazuje pewną heterogeniczność w budowie kwasów tłuszczowych pod względem stopnia ich nienasycenia, położenia podwójnego wiązania jak też izomerii geometrycznej. Te wymienione cechy decydują o opóźnieniu przejścia formy β' do formy β , co ma istotne znaczenie w przypadku tłuszczów cukierniczych.

Celem pracy były badania zmian wskaźników fizykochemicznych zachodzących w tzw. tłuszczach cukierniczych, otrzymywanych w procesie częściowego uwodornienia niskoerukowego oleju rzepakowego na katalizatorze niklowym, a pochodzących od różnych producentów, w czasie długoterminowego przechowywania.

W kraju zakłady przemysłu tłuszczowego wytwarzają tłuszcze przeznaczone do celów cukierniczych o zróżnicowanych właściwościach reologicznych, chociaż występują one pod wspólną nazwą — „tłuszcze cukiernicze”. Znacząca grupa tych tłuszczów oparta jest na niskoerukowym oleju rzepakowym jako surowcu wyjściowym. Zmianę konsystencji z ciekłej na stałą uzyskuje się w procesie modyfikacji na drodze częściowego uwodornienia. Producenci dążą do ustanawiania jak najdłuższych terminów trwałości wytwarzanych tłuszczów cukierniczych, jednak przy ich ustalaniu powinni zdawać sobie sprawę ze zmian fizykochemicznych zachodzących w czasie długiego przechowywania tłuszczów. Zmiany te wiążą się ściśle z budową chemiczną wytwarzanego produktu oraz warunkami przechowywania. W niniejszej pracy właśnie na te aspekty zwrócono szczególną uwagę.

Material i metody

Material badawczy stanowiły cztery tłuszcze wytworzone w skali przemysłowej, pochodzące z czterech krajowych zakładów przemysłu tłuszczowego, oznaczone odpowiednio symbolami Tc-1, Tc-2, Tc-3, Tc-4. Tłuszcze te charakteryzowały się konsystencją stałą w temperaturze otoczenia i były uformo-

wane w bloki o masie 5 i 20 kg. Tłuszcze były przechowywane w warunkach chłodniczych w temperaturze $10 \pm 2^\circ\text{C}$ bez dostępu światła. Czas całkowity badań wynosił 360 dni.

Próby do badań pobierano zawsze z dwóch bloków w odstępach trzydziestodniowych. W badaniach wykonywano następujące oznaczenia:

- składu kwasów tłuszczowych, metodą chromatografii gazowej według BN-80/8050-05 (chromatograf gazowy Hewlett-Packard model 5890, wyposażony w detektor płomieniowo-jonizacyjny oraz integrator HP 3396A, kolumnę kapilarną o długości 60 m, fazę ciekłą Sp 2330, polarną, cyjanosilikonową),
- zawartości fazy stałej, metodą magnetycznego rezonansu jądrowego (NMR), według ISO 8292/1991 (aparat Minispec PC-120), pomiar zawartości fazy stałej wykonywano w zakresie temperatur od 0 do 45°C , dla każdej analizowanej próbki tłuszczu, wyniki oznaczeń zawartości fazy stałej stanowią średnią arytmetyczną z czterech odczytów, różnica pomiędzy oznaczeniami wynosiła poniżej 0,2%,
- zawartości nadtlenków (LOO) według PN-ISO 3960,
- liczby kwasowej (LK), według PN-A-86921,
- oceny sensorycznej (smakowitość, wygląd zewnętrzny na powierzchni i przekroju bloku) według PN-A-86935,
- stabilności oksydacyjnej, według metody IPMiT (aparat Rancimat 676 firmy Methrom, temperatura 140°C , przepływ powietrza 20 l/minutę).

Wyniki

Celem charakterystyki materiału badawczego przeprowadzono analizy składu kwasów tłuszczowych i zawartości fazy stałej. Wyniki przedstawiono w tab. 1 i 2. Dokonana analiza badanego materiału (KT, zawartość fazy stałej), wyraźnie wskazuje na zróżnicowanie pod względem cech fizykochemicznych produktów występujących na rynku krajowym pod nazwą „tłuszcze cukiernicze”. Pełne zestawienie wyników badań — liczb charakterystycznych (LOO, LK), ocen sensorycznych, odporności oksydacyjnej — zaprezentowano na odpowiednich wykresach.

Wspólną cechą badanych tłuszczów była zawartość kwasów grupy C18 wynosząca około 90%. Odmienność badanych tłuszczów polegała na zróżnicowaniu tych kwasów pod względem ich zawartości, rodzaju wiązań „węgiel-węgiel”, położenia wiązań podwójnych w łańcuchu oraz usytuowania przestrzennego cząsteczek TAG (nasycone — stearynowy, mono- i polienowe — oleinowy, linolowy, linolenowy (C18:0, C18:1, C18:2, C18:3) oraz izomery geometryczne i pozycyjne). Badane tłuszcze oparte były głównie na jednym tylko rodzaju oleju — rzepakowym — należało więc przypuszczać, że mogą wystąpić zjawiska rekryształizacji idące w kierunku wytwarzania formy β , w czasie długoterminowego przechowywania.

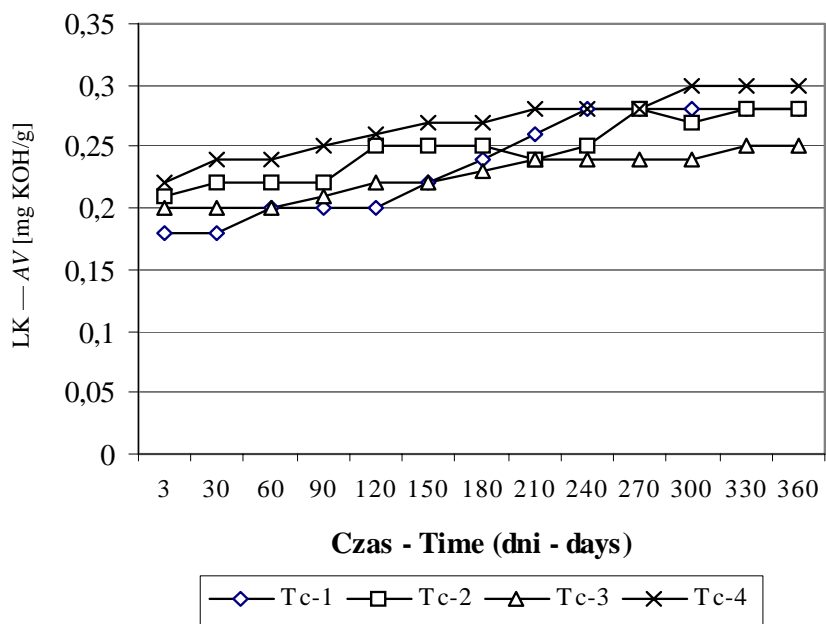
Tabela 1
Charakterystyka tłuszczów cukierniczych na bazie oleju rzepakowego — Skład kwasów tłuszczowych (KT) – *The characteristic of confectionery fats based on the low erucic rapeseed oil — fatty acid content (FA)*

KT — FA	Tc-1	Tc-2	Tc-3	Tc-4
14:0	0,1	0,2	0,1	0,6
16:0*	8,6	7,5	6,4	7,0
16:1	0,1	0,5	0,3	0,1
17:0	0,1	0,1	0,1	0,1
18:0	15,9	10,0	8,2	4,4
18:1 c	28,1	24,7	38,2	40,4
18:1 t Σ	23,4	34,2	14,9	17,6
18:2 cc	6,6	7,1	5,9	14,0
18:2 tc/ct	7,7	1,6	12,4	1,2
18:2 tc/ct	4,9	7,0	5,8	4,1
18:3 ccc	0,3	1,0	0,7	5,1
18:3 izo	0,5	1,7	1,6	0,6
20:0	1,2	1,2	1,0	0,6
20:1	0,5	0,4	1,1	1,8
22:0	1,1	1,0	1,8	0,3
22:1	0,8	1,7	1,3	1,5
24:0	0,1	0,1	0,2	0,2

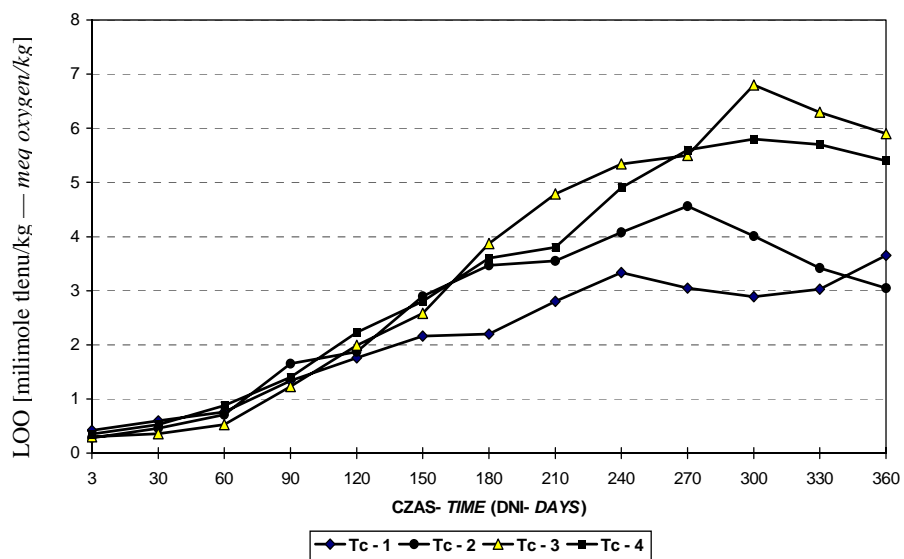
* Znaczna zawartość kwasu palmitynowego wskazuje na domieszkę innych olejów do oleju rzepakowego (np. palmowego)

Tabela 2
Charakterystyka zawartości fazy stałej w wybranych tłuszczach cukierniczych
Characteristic of the solid phase content selected in confectionery fats

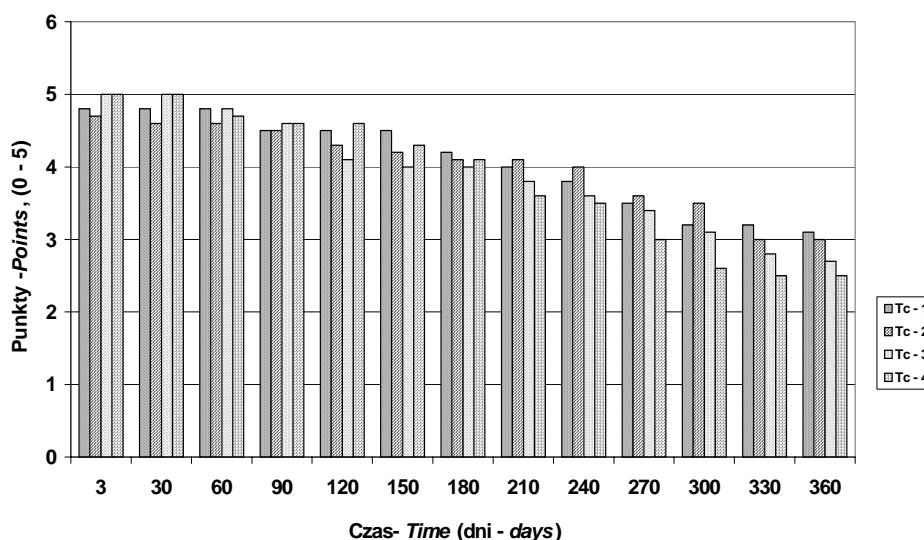
Symbol <i>Symbol</i>	Zawartość fazy stałej w temperaturach — <i>Solid phase content in temperature</i> [%]						
	10°C	20°C	25°C	30°C	35°C	40°C	45°C
Tc-1	73,6	54,9	38,9	21,5	6,7	0,9	0,3
Tc-2	73,2	50,2	32,8	15,4	4,8	0,8	0,2
Tc-3	65,6	37,0	28,1	14,8	3,1	0,6	0,1
Tc-4	36,2	19,8	11,3	4,2	1,2	0,2	0,0



Rys. 1. Zmiany liczby kwasowej (LK) w czasie przechowywania — *Changes of acid value (AV) during storage*



Rys. 2. Zmiany zawartości nadtlenków (LOO) w czasie przechowywania — *Changes of peroxide content (LOO) during storage*



Rys. 3. Ocena sensoryczna w czasie przechowywania — *Sensory test during storage*

Analizując jednak skład kwasów tłuszczowych (tab. 1) wyraźnie widać, że występowała domieszka olejów zawierających kwas palmitynowy — C16:0, ponieważ jego zawartość wynosiła odpowiednio w poszczególnych tłuszczach od 6,4 do 8,6%. Należy przypuszczać, że była to domieszka oleju palmowego — w tym przypadku korzystna ze względu na krystalizację tłuszczu w kierunku wytwarzania form β' . Trudno jednoznacznie odpowiedzieć, czy było to działanie zamierzone czy też przypadkowe. Heterogeniczność KT pod względem stopnia nasycenia, długości łańcuchów KT decyduje o końcowej formie krystalizacji i opóźnia, niekorzystne w tym przypadku, przejście do najbardziej stabilnej formy β . Badane tłuszcze cukiernicze oparte na niskoerukowym oleju rzepakowym przechowywane w warunkach chłodniczych, wykazywały nieznaczne zmiany cech jakościowych w ciągu pierwszych sześciu miesięcy. Stabilność oksydacyjna była wysoka i wynosiła odpowiednio dla tłuszczów: Tc-1 — 8,6 h, Tc-2 — 7,25 h, Tc-3 — 6,77 h, Tc-4 — 5,20 h. W przypadku omawianych tłuszczów po sześciu miesiącach zaobserwowano występowanie pierwszych białych „wykwitów”, sugerujących powstawanie formy β . W drugim okresie badań obserwowano wzrost wskaźników fizykochemicznych, świadczących o zachodzących zmianach oksydacyjnych, zmiany sensoryczne i krystalizacyjne. Wyraźne zmiany sensoryczne (smakowitość, wygląd powierzchni i na przekroju bloku) miały miejsce po ośmiu miesiącach przechowywania. Po dwunastu miesiącach badań zmiany te były już znaczne.

Badane tłuszcze, oparte na oleju rzepakowym, uwodornionym w różnym stopniu zależnie od zakładu produkcyjnego, wykazywały zróżnicowane zmiany wskaźników w czasie długoterminowego przechowywania.

Wnioski

1. Zmiany wskaźników fizykochemicznych, sensorycznych w czasie dwunasto-miesięcznego przechowywania tłuszczów cukierniczych korelują ze strukturą chemiczną triacylogliceroli (TAG), a bezpośrednio z budową kwasów tłuszczowych, wytworzoną w procesie ich uwodornienia (KT nasycone, mono- i polienowe, izomery geometryczne i pozycyjne).
2. Badane tłuszcze cukiernicze, oparte głównie na niskoerukowym oleju rzepakowym (z domieszką olejów zawierających kwas palmitynowy, przypuszczalnie palmowych), przechowywane w warunkach chłodniczych, wykazywały nieznaczne zmiany cech jakościowych w ciągu pierwszych sześciu miesięcy. W drugim okresie badań obserwowano wzrost wskaźników fizykochemicznych, świadczących o zachodzących zmianach oksydacyjnych, oraz zmiany sensoryczne i krystalizacyjne. Wyraźne zmiany sensoryczne (smakowitość, wygląd powierzchni i na przekroju bloku) miały miejsce po ośmiu miesiącach przechowywania. Po dwunastu miesiącach badań zmiany były już znaczne.
3. Tłuszcze cukiernicze oparte na oleju rzepakowym wykazują wysoką stabilność w czasie przechowywania, jednak ze względu na budowę chemiczną ich wadą jest tendencja do krystalizacji w formach β i tworzenie dużych kryształów. Dlatego wskazany jest dodatek innych tłuszczów, np. palmowych (zawierających KT C16) w celu zwiększenia heterogeniczności KT i w efekcie uzyskania stabilnej formy β' , pożądanej w tłuszczach cukierniczych.

Literatura

- Drozdowski B. 1994. Charakterystyka Ogólna Tłuszczów Jadalnych w: Chemiczne i funkcjonalne właściwości składników żywności, Warszawa, 234.
- ISO 8292/1991 Animal and Vegetable Fats and Oils. Determination of Solid Fats Content. Pulsed Nuclear Magnetic Resonance Method.
- PN-A-86921 Tłuszcze Roślinne. Oznaczanie liczby kwasowej.
- PN-ISO 3960 Tłuszcze Roślinne. Oznaczanie liczby nadtlenkowej.
- Van Soest T. C. 1990. De Joung and Roijers, J. Am. Oil Chem. Soc., 67, 7: 417.