

BADANIE SZYBKOŚCI KRYSTALIZACJI MASŁA KAKAOWEGO I TŁUSZCZÓW ALTERNATYWNYCH METODĄ ŻUKOWA

Dobrochna Rabiej¹, Roman Pawłowicz², Aleksandra Szydłowska-Czerniak¹

¹Uniwersytet Mikołaja Kopernika w Toruniu, Wydział Chemii
ul. Gagarina 7, 87-100 Toruń
olasz@umk.pl

² Politechnika Gdańska, Wydział Chemiczny
ul. Narutowicza 11/12, 80-952 Gdańsk

Streszczenie

Proces krystalizacji masła kakaowego (CB) i tłuszczów alternatywnych (CBA): ulepszacza masła kakaowego (CBI), równoważnika masła kakaowego (CBE), zamiennika masła kakaowego (CBR) i substytutu masła kakaowego (CBS) był analizowany za pomocą prostej i taniej metody Żukowa z zastosowaniem dwóch temperatur termostatowania 0°C i 20°C. Ponadto oznaczono skład kwasów tłuszczowych badanych tłuszczów, wykorzystując chromatografię gazową. Zastosowana metoda Żukowa pozwoliła na zobrazowanie różnic w krystalizacji tłuszczów w zależności od składu kwasów tłuszczowych, w szczególności podczas termostatowania w wyższej temperaturze.

Słowa kluczowe: metoda Żukowa, krystalizacja, masło kakaowe, tłuszcze alternatywne

STUDY OF CRYSTALLIZATION RATES OF COCOA BUTTER AND ALTERNATIVE FATS BY SHUKOFF METHOD

Summary

Crystallization rates of cocoa butter (CB) and cocoa butter alternatives (CBA): improver (CBI), equivalent (CBE), replacer (CBR) and substitute (CBS) were studied by a simple and cheap Shukoff method at two temperatures 0 and 20°C. Moreover, the fatty acid composition of the studied fats was analyzed using a gas chromatography. The proposed Shukoff method visualizes the differences in crystallization rates of the analyzed fats depending on the fatty acid composition, mainly at higher tempering temperature.

Key words: Shukoff method, crystallization, cocoa butter, alternative fats

WSTĘP

Krystalizację utożsamiana się z przechodzeniem substancji z fazy ciekłej do stałej. Proces ten odbywa się w dwóch etapach: zarodkowania, wówczas powstają załączki kryształów i propagacji, czyli wzrostu pojedynczych kryształów. Dojrzałe kryształy poprzez przemiany polimorficzne mogą przybierać różne formy morfologiczne [Lawler, Dimick 2002]. Polimorfizm uwidacznia się głównie w tłuszczach zbudowanych z triacylogliceroli (TAG) znajdujących się w stanie stałym. Jest on wynikiem zmiany formy krystalicznej tłuszczu. Jednak nie zawsze najstabilniejsza forma jest najbardziej pożądana. Należy podkreślić, iż forma polimorficzna wpływa na funkcjonalne właściwości tłuszczu, m.in. na jego reologię [Lipp, Anklam 1998; Żbikowska 2012].

Najczęściej wyróżnia się trzy formy polimorficzne α , β' i β . Każda z form charakteryzuje się inną energią, temperaturą topnienia i strukturą stereochemiczną. Kryształy formy α przybierają postać kruchych plastycznych płytek, natomiast kryształy formy β' drobnych igieł, dzięki czemu tłuszcze krystalizujące w tej formie charakteryzują się gładką i kremową konsystencją, w przeciwieństwie do najstabilniejszej formy β , której duże kryształy powodują piaszczystą bądź ziarnistą strukturę tłuszczów [Drozdowski 2002]. Okazuje się, że nie dla wszystkich tłuszczów forma polimorficzna β jest formą stabilną. W zależności od składu i rozmieszczenia kwasów tłuszczowych w TAG, tłuszcze mogą także przyjmować formę β' jako stabilną [Drozdowski 2002; Żbikowska 2012].

Masło kakaowe (CB) stanowi główny składnik czekolady i wielu wyrobów przemysłu cukierniczego [Talbot 2012; Timms 2003]. Pożądane właściwości czekolady, tj. gładka, połyskująca powierzchnia, stała konsystencja w temperaturze pokojowej i rozpuszczalność w ustach bez pozostawiania woskowatego posmaku, charakterystyczne trzaśnięcie przy przełamaniu i muszlowy przełom, są uwarunkowane specyficzną budową CB, która odzwierciedla się w stromej i wąskiej charakterystyce topnienia [Shukla 1997; Talbot 2012].

Wiadomo, że CB w ponad 80% składa się z symetrycznych TAG. Pozycje zewnętrzne zajmują nasycone kwasy tłuszczowe: stearynowy (C18:0) w 34% i/lub palmitynowy (C16:0) w 26%, natomiast wewnętrzną kwas oleinowy (C18:1). Kombinacja tych kwasów sprawia, że w CB przede wszystkim obecne są następujące TAG: POP (1,3-dipalmitoilo-2-oleilo-*sn*-glicerol), SOS (1,3-distearoilo-2-oleilo-*sn*-glicerol) i najpopularniejszy POS (1-palmitoilo-2-oleilo-3-stearoilo-*sn*-glicerol).

Oprócz TAG w skład CB wchodzi także diacyloglicerole (w większych ilościach powodują trudności w procesie krystalizacji), monoacyloglicerole, fosfolipidy, sterole, tokoferole oraz alkaloidy: teobromina i kofeina [Pawłowicz 2007; Timms 2003; Talbot 2012].

Skład kwasów tłuszczowych prób CB różnego pochodzenia jest ściśle związany z budową chemiczną TAG i silnie zależy od warunków pogodowych, w jakich rośnie kakaowiec właściwy. Różnice te mogą osiągać nawet wartości do 10%, a odzwierciedlają się m.in. w szybkości krystalizacji i zawartości fazy stałej tłuszczów [Timms 2003].

Wiadomo, że CB może krystalizować w sześciu różnych formach polimorficznych (powszechnie oznaczanych cyframi rzymskimi od I do VI), przy czym tylko jedna forma jest pożądana ze względów technologicznych. Wszystkie formy polimorficzne można określić za pomocą dyfrakcji rentgenowskiej, dylatometrii lub analizy termicznej. Natomiast metodą Żukowa można wyznaczyć tylko główne formy polimorficzne [Lawler, Dimick 2002].

W procesie temperowania stosowanym podczas produkcji czekolady istotne jest wskazanie początku krystalizacji oraz uzyskanie pożądanego formy polimorficznej. W tym celu dąży się do tworzenia zarodków kryształów właściwej formy polimorficznej. Najszybciej krystalizują CB zawierające najwięcej SOS, a najwolniej o wysokiej zawartości POP. Zwiększenie szybkości krystalizacji można uzyskać poprzez zaszczepienie tłuszczu zarodkiem kryształu w pożądanym formie. Jednak wprowadzenie zarodka w danej formie polimorficznej nie odpowiada całkowicie za ostateczną formę tłuszczu. Większy wpływ na to zjawisko ma temperatura i szybkość chłodzenia, w której zachodzi proces krystalizacji [Marangoni, McGauley 2003]. Przeprowadzając krystalizację CB, trzeba najpierw usunąć jego pamięć krystaliczną, czyli zapobiec powrotowi do wcześniejszej formy krystalicznej. Pamięć krystaliczną usuwa się poprzez podgrzanie tłuszczu powyżej wyznaczonej temperatury [Timms 2003].

W przemyśle cukierniczym do produkcji wyrobów czekoladowych bądź czekoladopodobnych oprócz CB stosuje się także tłuszcze alternatywne do masła kakaowego, tzw. *cocoa butter alternatives* (CBA). Obecnie dodatek do czekolady tłuszczów CBA nie tylko obniża jej cenę, lecz także może poprawiać właściwości wyrobów czekoladowych.

Wśród tłuszczów typu CBA można wyróżnić tłuszcze kompatybilne do CB, o podobnej budowie, mieszające się z nim bez ograniczeń (CBE i CBI) oraz tłuszcze różniące się budową od CB, mieszające się z CB do 20% tzw. zamiennik masła kakaowego (CBR) i niemieszające się substytut masła kakaowego (CBS). Tłuszcze CBE i CBI tak samo jak CB krystalizują w stabilnej formie β i wymagają procesu temperowania. Natomiast podczas produkcji wyrobów z udziałem tłuszczów CBS i CBR można ten etap pominąć. Stabilną polimorficznie formą krystalizacji dla tego rodzaju tłuszczów jest forma β' . Wszystkie tłuszcze CBA posiadają stromą charakterystykę fazy stałej, jednak mogą różnić się szybkością krystalizacji [Lidefelt, Alander 2007].

Tłuszcze CBI i CBE uzyskuje się poprzez frakcjonowanie i mieszanie tłuszczów pozyskiwanych z roślin tropikalnych: shea, sal, mango, kokum [Pawłowicz 2007]. CBI jest uznawany za podgrupę tłuszczów CBE, ponieważ różni się zwiększoną zawartością SOS, co powoduje jego wyższą temperaturę topnienia i szybszą krystalizację. Z tego powodu stosuje się dodatek tłuszczów CBI dla poprawienia parametrów temperowania, zwiększenia odporności czekolady na wykwyty bądź podwyższenia twardości czekolady. Dodatek tłuszczów CBE zwiększa z kolei tolerancję czekolady na tłuszcz mleczny w czekoladach mlecznych [Timms 2003; Talbot, Slager 2008].

Natomiast CBS należy do grupy tłuszczów laurynowych. W przemyśle wykorzystuje się je często do tworzenia powłok w wyrobach, ponieważ ich punkt topnienia nie spada poniżej temperatury 30°C. Wśród zalet CBS należy wymienić wąski zakres topnienia i kruchą teksturę, dobrą stabilność oksydacyjną, brak odczucia tłustości w dotyku i pożądany połysk wyrobu gotowego. Jednak tłuszcze CBS nie są pozbawione wad, do których zalicza się m.in.: uwidocznienie granicy faz podczas mieszania z CB nawet w niewielkich ilościach i możliwość hydrolizy pod wpływem wilgoci bądź enzymów, powodujących wydzielenie kwasu laurynowego i w konsekwencji mydlany posmak [Timms 2003; Lipp, Anklam 1998; Shukla 1997].

W odróżnieniu od innych tłuszczów CBA, cechą charakterystyczną CBR jest znacząca ilość izomerów *trans* (nawet ponad 50%) oraz wysoka zawartość fazy stałej. Należą one do tłuszczów nielaurynowych, bogatych w nasycone kwasy tłuszczowe C16:0 i C18:0. Jednak CBR są odporne na siwienie, krystalizują szybciej niż CB, są bardziej sprężyste i pozwalają także na zachowanie czekoladowego aromatu. Wysoki połysk powłok czekoladopodobnych jest spowodowany powstaniem wielu małych kryształów β' podczas szybkiego chłodzenia [Norberg 2006; Shukla 1997].

Metoda Żukowa należy do dynamicznych technik pomiaru szybkości krystalizacji. Szybkość krystalizacji jest wyznaczana poprzez określenie temperatury, w której rozpoczyna się krystalizacja lub podczas której osiągana jest maksymalna szybkość krystalizacji [Pajin i in. 2007]. Metoda Żukowa odznacza się dużą powtarzalnością, a wykreślona krzywa krystalizacji pozwala na odczytanie czasu przejść fazowych oraz wartości charakterystycznych temperatur [Timms 2003]. Zarówno krystalizacja, jak i przemiany polimorficzne analizowanego tłuszczu na krzywej krystalizacji są widoczne jako punkty przegięcia, ponieważ w trakcie krystalizacji zostaje wydzielone ciepło, odzwierciedlone jako spadek bądź wzrost temperatury. Kształt uzyskanej krzywej krystalizacji warunkuje temperatura termostatowania, a także świeżość analizowanego tłuszczu, ponieważ

wielokrotne ogrzewanie lub przechowywanie tłuszczu przez długi czas może powodować jego psucie oraz zmiany w budowie chemicznej, czego konsekwencją są zmiany w przebiegu krzywej krystalizacji.

Celem niniejszej pracy było oznaczenie i porównanie szybkości krystalizacji w dwóch różnych temperaturach 0°C i 20°C masła kakaowego (CB) i tłuszczów alternatywnych (CBA): CBI, CBE, CBS i CBR za pomocą metody Żukowa. Ponadto określono wpływ budowy chemicznej tłuszczów na proces ich krystalizacji, wykonując analizę składu kwasów tłuszczowych.

MATERIAŁ I METODY BADAŃ

Material badany

Do badań wykorzystano masło kakaowe (CB) oraz tłuszcze do niego alternatywne: ulepszacz masła kakaowego (CBI), równoważnik masła kakaowego (CBE), substytut masła kakaowego (CBS) i zamiennik masła kakaowego (CBR) otrzymane z lokalnych firm.

Do wykreślenia linii bazowej metodą Żukowa użyto rafinowany olej rzepakowy, również uzyskany z lokalnej firmy.

Metody badań

Oznaczanie składu kwasów tłuszczowych

Skład kwasów tłuszczowych oznaczono za pomocą chromatografii gazowej, po wcześniejszym przeprowadzeniu analizowanych tłuszczów w estry metylowe zgodnie z Polską Normą BN-80/8050-05. Analizę składu kwasów tłuszczowych wykonano na chromatografie gazowym autoSystem firmy PerkinElmer, wyposażonym w detektor płomieniowo-jonizujący (FID) i kolumnę DB-23, firmy J&W Scientifico o wymiarach: 30 m x 0,25 mm x 0,25 µm. Oznaczenia prowadzono w następujących warunkach: temperatura kolumny – 180°C, temperatura dozownika i detektora – 250°C, gaz nośny – hel, dzielnik strumienia – 90:1.

Metoda Żukowa

W celu wykreślenia krzywych krystalizacji metodą Żukowa wykorzystano czujniki elektroniczne (DS. 9097E), natomiast rejestrację temperatury przeprowadzono przy użyciu programu Lämpömittam v. 1.147. Analiza została przeprowadzona zgodnie z normą IUPAC 2.132, w związku z tym równocześnie były wykonywane dwa pomiary. Pierwszy dla CB lub CBA, drugi dla oleju rzepakowego stanowiącego linię odniesienia.

Przed rozpoczęciem pomiaru analizowany tłuszcz stapiano, minimum 20°C powyżej

temperatury krystalizacji. Naczynie Żukowa wypełniano badanym tłuszczem do 3/4 wysokości, co stanowiło około 30 g tłuszczu odważanego do zlewki na wadze technicznej. W tłuszczu umieszczano elektroniczny czujnik, który umożliwiał automatyczny odczyt temperatury co około 7 sekund. Naczynie Żukowa umieszczano w termostacie HAAKE K15 z głowicą DC3, którego medium chłodzące stanowiła woda z dodatkiem glikolu etylenowego. Badania przeprowadzano w dwóch temperaturach termostatowania 0°C i 20°C. W każdym przypadku pomiar rozpoczynano, gdy analizowany tłuszcz osiągał temperaturę 60°C.

Analiza statystyczna

Badania szybkości krystalizacji dynamiczną metodą Żukowa prowadzono dla dwóch serii prób masła kakaowego i tłuszczów do niego alternatywnych w dwóch różnych temperaturach, 0°C i 20°C. Każdy tłuszcz z danej serii analizowano dwukrotnie, zatem wykreślone krzywe krystalizacji stanowią średnią z czterech pomiarów.

Identyfikację pików kwasów tłuszczowych i izomerów *trans* kwasów tłuszczowych przeprowadzano przez porównanie z czasami retencji wzorców estrów metylowych kwasów tłuszczowych firmy Sigma. Wyniki wyrażono jako procentowy udział poszczególnych kwasów tłuszczowych w stosunku do ogólnej ilości kwasów tłuszczowych (% masowy). Wszystkie oznaczenia przeprowadzano w trzech równoległych powtórzeniach dla każdej serii. Wyniki przedstawiono jako średnią z sześciu powtórzeń $\pm$ odchylenie standardowe.

WYNIKI I DYSKUSJA

Skład kwasów tłuszczowych

Wiadomo, że TAG zawierające w swojej strukturze chemicznej kwasy tłuszczowe odpowiadają za właściwości fizykochemiczne tłuszczów, m.in. za temperaturę krystalizacji. W tabeli 1. zestawiono oznaczony skład kwasów tłuszczowych badanych tłuszczów CB i CBA.

Jak można zauważyć, tłuszcze CBI i CBE posiadają podobny skład kwasów tłuszczowych do CB, czyli są głównie zbudowane z kwasu palmitynowego, stearynowego i oleinowego, stanowiących podstawę struktury chemicznej następujących TAG: POP, SOS i POS.

Tabela 1. Skład kwasów tłuszczowych analizowanych tłuszczów CB, CBI, CBE, CBS i CBR
Fatty acid composition of the analyzed CB, CBI, CBE, CBS and CBR

Kwas tłuszczowy	Skład kwasów tłuszczowych* $\pm$ SD [%]				
	CB	CBI	CBE	CBS	CBR
C 6:0	-	-	-	0,21 $\pm$ 0,00	-
C 8:0	-	-	-	3,09 $\pm$ 0,02	-
C 10:0	-	-	-	3,13 $\pm$ 0,02	-
C 12:0	-	0,08 $\pm$ 0,00	0,11 $\pm$ 0,00	51,08 $\pm$ 1,01	0,19 $\pm$ 0,00
C 14:0	0,90 $\pm$ 0,00	0,38 $\pm$ 0,01	0,54 $\pm$ 0,01	14,88 $\pm$ 0,08	0,44 $\pm$ 0,00
C 16:0	24,92 $\pm$ 0,98	23,55 $\pm$ 1,00	32,03 $\pm$ 0,58	8,42 $\pm$ 0,06	22,31 $\pm$ 0,19
C 16:1	0,23 $\pm$ 0,00	0,01 $\pm$ 0,00	0,03 $\pm$ 0,00	-	0,13 $\pm$ 0,00
C 18:0	36,36 $\pm$ 1,05	37,60 $\pm$ 1,06	29,21 $\pm$ 0,33	18,36 $\pm$ 0,21	9,46 $\pm$ 0,06
C 18:1	33,54 $\pm$ 1,21	33,11 $\pm$ 0,81	33,08 $\pm$ 0,29	0,24 $\pm$ 0,00	62,15 $\pm$ 1,24
C 18:2	3,00 $\pm$ 0,14	3,40 $\pm$ 0,03	3,40 $\pm$ 0,02	0,05 $\pm$ 0,00	3,17 $\pm$ 0,03
C 18:3	0,20 $\pm$ 0,00	0,12 $\pm$ 0,00	0,11 $\pm$ 0,00	-	0,26 $\pm$ 0,00
C 20:0	1,15 $\pm$ 0,05	1,36 $\pm$ 0,02	1,12 $\pm$ 0,04	0,25 $\pm$ 0,00	0,59 $\pm$ 0,01
C 20:1	0,06 $\pm$ 0,00	0,07 $\pm$ 0,00	0,07 $\pm$ 0,00	-	0,46 $\pm$ 0,00
C 22:0	0,21 $\pm$ 0,00	0,18 $\pm$ 0,00	0,15 $\pm$ 0,00	-	0,50 $\pm$ 0,01
inne	0,24 $\pm$ 0,01	0,12 $\pm$ 0,00	0,13 $\pm$ 0,00	0,31 $\pm$ 0,00	0,34 $\pm$ 0,01
izomery <i>trans</i> (w 100% kwasów)	0,00 $\pm$ 0,00	0,06 $\pm$ 0,00	0,06 $\pm$ 0,00	0,19 $\pm$ 0,00	48,03 $\pm$ 0,61

*n = 6 (2 serie $\times$ 3 powtórzenia), SD $\bar{x}$ odchylenie standardowe

CBI spośród analizowanych tłuszczów cechuje się największym udziałem kwasu C18:0, o najwyższej temperaturze topnienia, co sugeruje, że jest najtwardszym tłuszczem. Izomery *trans* w CBI i CBE stanowią niski udział procentowy (0,06%), ich obecność może być skutkiem procesu rafinacji wykorzystywanego podczas produkcji tych tłuszczów.

W przeciwieństwie CBS i CBR jako tłuszcze niekompatybilne do CB charakteryzują się odmiennym składem kwasów tłuszczowych (tabela 1). Tłuszcze CBS, należące do grupy tłuszczów laurynowych i wytwarzane z tłuszczu kokosowego lub ziaren palmowych w procesie uwodornienia, zawierają ponad 50% kwasu laurynowego (C12:0), około 15% kwasu mirystynowego (C14:0), natomiast o procesie uwodornienia świadczy nieznaczna ilość kwasów nienasyconych i izomerów *trans*. Wyłącznie w tym tłuszczu są obecne krótkołańcuchowe kwasy tłuszczowe: C6:0, C8:0, C10:0, które mogą ulegać hydrolizie pod

wpływem wilgoci bądź enzymów i powodować mydlany posmak.

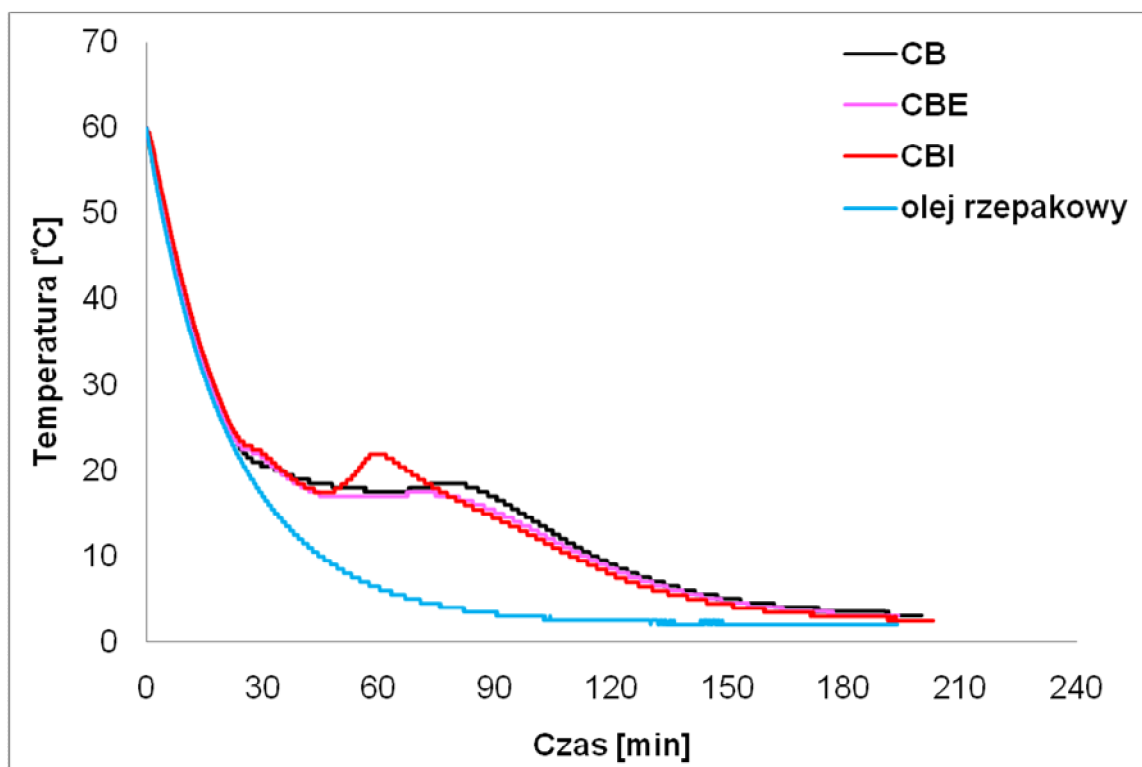
W przypadku tłuszczu CBR stwierdzono duży udział kwasu oleinowego (C18:1) i palmitynowego (C16:0) (tabela 1). Taki skład kwasów tłuszczowych dowodzi, że analizowany tłuszcz został otrzymany z mieszanki oleju palmowego i sojowego. CBR otrzymuje się przy użyciu katalizatorów wysokoizomeryzujących, np. katalizatory niklowe: Nysel SP-7 czy Pricat 9908, co potwierdza znaczący udział izomerów *trans* (48,03%) wpływających na zwiększenie zawartości fazy stałej [Grothues 1985].

O wysokiej precyzji stosowanej metody GC-FID do oznaczania składu kwasów tłuszczowych, świadczą wartości względnego odchylenia standardowego mniejsze od 5% (RSD = 0,0–4,7%).

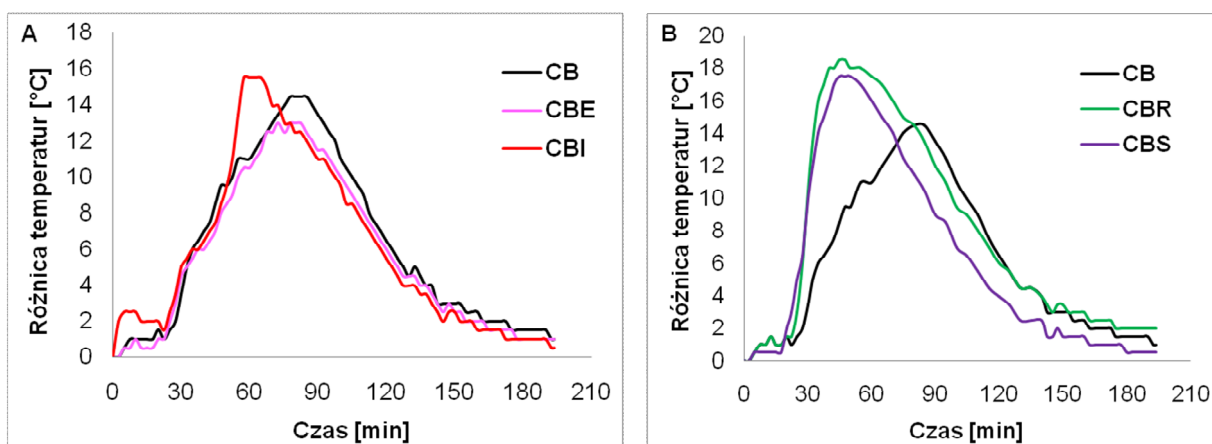
Oznaczanie szybkości krystalizacji metodą Żukowa

Badane tłuszcze zostały podzielone na dwie grupy: tłuszcze kompatybilne do CB, czyli CBI i CBE, i niekompatybilne do CB, tj. CBS i CBR. Krzywe krystalizacji otrzymane metodą Żukowa dla obu grup zostały przedstawione na osobnych wykresach i porównane z CB oraz olejem rzepakowym (tłuszczem ciekłym) stanowiącym linię bazową.

Pierwszy wykres obrazuje zestawienie CB z CBI i CBE podczas krystalizacji w 0°C (rysunek 1). Jak można zauważyć, CB i CBE charakteryzują się zasadniczo pokrywającą się krzywą w całym zakresie. Początek krystalizacji dla wszystkich tłuszczów prezentowanych na rysunku 1 jest zbliżony, jednak zgodnie z danymi literaturowymi, dla tłuszczu CBI temperatura początku przemiany jest o 1,5 stopnia wyższa, a sam proces krystalizacji rozpoczyna się o minutę szybciej niż w przypadku tłuszczów CB i CBE. W początkowej fazie krystalizacji powstaje niestabilna termodynamicznie forma α , co obrazuje delikatne przegięcie na krzywych. Krystalizacja w formie α powoduje wydzielanie niewielkiej ilości ciepła. Skutkuje to nieznacznym obniżeniem krzywej krystalizacji, jednak różnica pomiędzy krzywą krystalizacji a linią bazową stale wzrasta, aż do momentu osiągnięcia przez tłuszcz temperatury maksymalnej.



Rysunek 1. Krzywe krystalizacji CB, CBI i CBE otrzymane metodą Żukowa podczas termostatowania w 0°C
Crystallization cooling curves of CB, CBI and CBE obtained by Shukoff method at 0°C

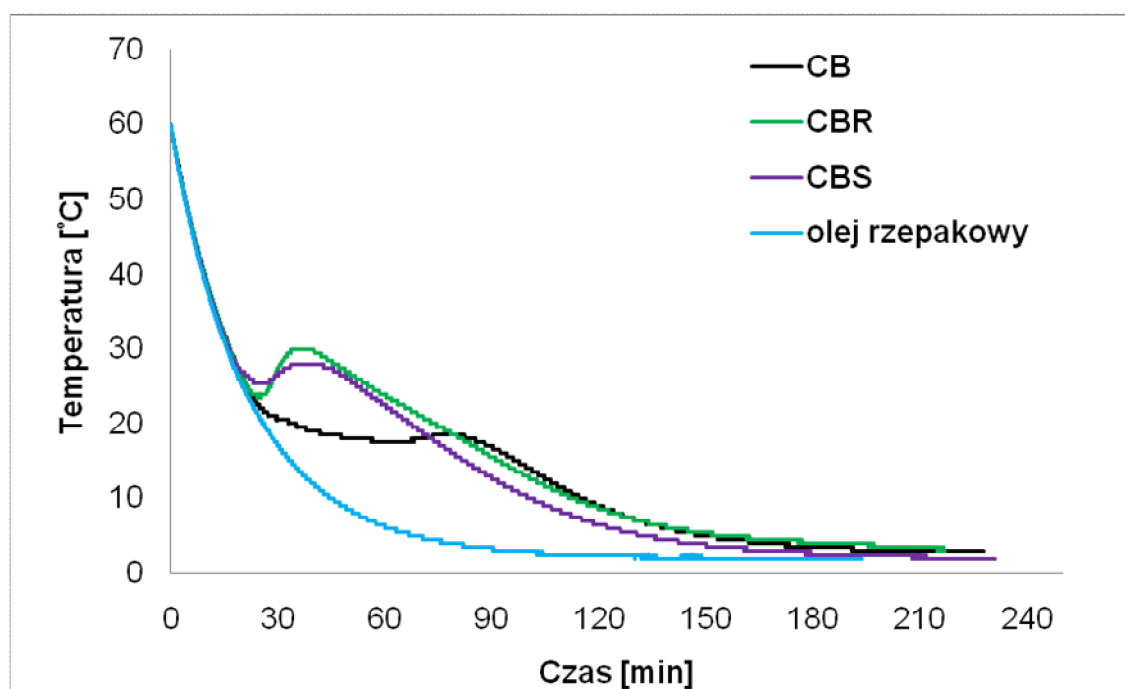


Rysunek 2. Różnica temperatur pomiędzy próbką tłuszczów a linią bazową podczas termostatowania w 0°C dla tłuszczów kompatybilnych do CB (A) oraz tłuszczów niekompatybilnych do CB (B)
Temperature differences between fat samples and baseline at 0°C for compatible fats to CB (A) and non-compatible fats to CB (B)

Z wykresów przedstawionych na rysunku 2., pokazujących różnice temperatur pomiędzy ciepłem wydzielanym przez analizowane tłuszcze a linią bazową (olejem ciekłym), wynika, że CBI najszybciej osiąga formę β' – w 61 minucie analizy (rysunek 2A). W trakcie tej

przemiany wydzielilo się najwięcej ciepła, ΔT wynosi 16°C . Wykresy te pozwalają na dokładne odczytanie czasu i ilości wydzielonego ciepła podczas przemiany fazowej. Obrazują one intensywność przemiany fazowej, ponieważ im wyższy pik i bardziej stroma krzywa po lewej stronie maksimum, tym proces zachodzi szybciej. Dla porównania CB osiąga formę β' 18 minut później, a ΔT jest o 1°C niższa niż w przypadku tłuszczu CBI. Krzywa krystalizacji CBE układa się trochę poniżej krzywej uzyskanej dla CB (rysunek 1). W trakcie krystalizacji tego tłuszczu wydzielala się mniej ciepła. Jednak przemiana w stabilniejszą formę polimorficzną odbywa się 7 minut szybciej niż w przypadku CB, a ΔT wynosi 13°C (rysunek 2A). Od 90 minuty analizy wszystkie tłuszcze odznaczają się podobnym przebiegiem krzywych krystalizacji (rysunek 1).

Tłuszcze niekompatybilne do masła kakaowego (CBR i CBS) krystalizują od razu w stabilnej formie β' i charakteryzują się innym przebiegiem krzywych niż CB (rysunek 3).



Rysunek 3. Krzywe krystalizacji CB, CBR i CBS otrzymane metodą Żukowa podczas termostatowania w 0°C
Crystallization cooling curves of CB, CBR and CBS obtained by Shukoff method at 0°C

W temperaturze 0°C najszybciej krystalizuje tłuszcz CBS (19 minuta), osiągając temperaturę 27°C . Dalsza interpretacja krzywej krystalizacji pozwala zaobserwować dużą ilość wydzielonego ciepła, od razu po rozpoczęciu procesu krystalizacji, która ma początek w 38 min. Zjawisko to ilustruje szybką przemianę fazową, w porównaniu z CB, gdzie przejście fazowe odbywa się prawie 40 minut później, a wydzielone ciepło jest o ok. 10°C

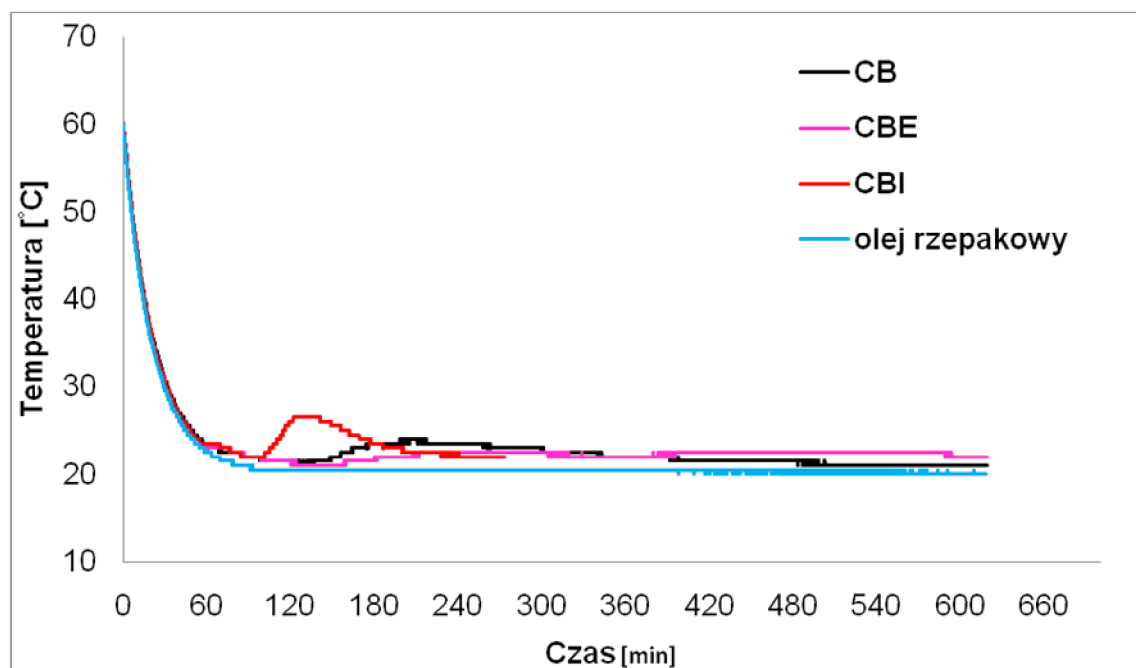
niższe. Różnica tych temperatur podyktowana jest głównie czasem tego procesu, ponieważ ΔT pomiędzy tłuszczem CBS i CB a linią bazową wynosi tylko $2,5^{\circ}\text{C}$ (rysunek 2B). Po wykryciu formy β' tłuszczu CBS następuje równomierny spadek temperatury w czasie do momentu uzyskania temperatury termostatowania. Podobnie do CBS krystalizuje CBR. Zaczyna on krystalizować 3 minuty później niż CBS (temp. początku $23,5^{\circ}\text{C}$) i uzyskuje najwyższą ze wszystkich analizowanych tłuszczów maksymalną temperaturę krystalizacji 30°C , co jest wywołane podobnie jak w przypadku tłuszczu CBS czasem przejścia fazowego (rysunek 3).

Podniesienie temperatury analizy do 20°C podczas krystalizacji CB i CBA spowodowało zmniejszenie szybkości krystalizacji (rysunek 4), a także obniżenie ilości wydzielanego ciepła (mniejsze różnice ΔT , rysunek 5). Procesy krystalizacji śledzone proponowaną metodą Żukowa pozwalają na uwidocznienie różnic pomiędzy analizowanymi tłuszczami.

Jak można zauważyć, krzywe krystalizacji w temperaturze 20°C dla CBI i CBE są podobne do krzywej uzyskanej dla CB (rysunek 4), zaś proces krystalizacji tłuszczów CBR i CBS znacznie różni się od CB (rysunek 6).

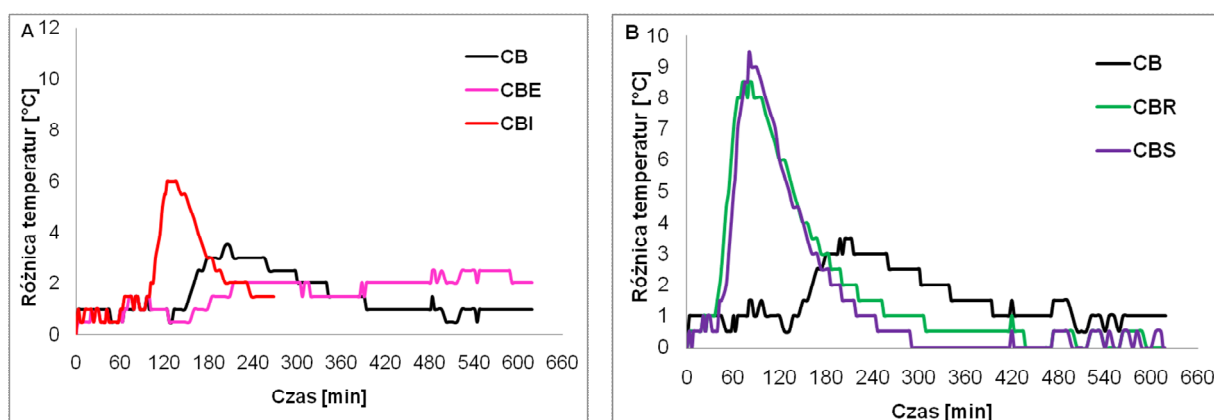
Spśród badanych tłuszczów kompatybilnych, CBI krystalizuje najszybciej i jako pierwszy uzyskuje formę β' (rysunek 4). W trakcie tej przemiany zostaje również wydzielona największa ilość ciepła (6°C), podczas gdy ΔT wynosi $3,5^{\circ}\text{C}$ dla CB, zaś dla CBE jest o stopień niższa niż dla CB (rysunek 5A). Podniesienie temperatury termostatowania do 20°C zróżnicowało także czasy przemiany polimorficznej: CBI osiąga maksymalną temperaturę w 131 minucie pomiaru, 67 minut później CB, a CBE w 260 min. Analogicznie jak podczas poprzednich warunków krystalizacji (w $T = 0^{\circ}\text{C}$) krzywa uzyskana dla CBE przebiega nieznacznie poniżej krzywej dla CB (rysunek 4).

Proces temperowania wyrobów czekoladowych odbywa się w temperaturze około 26°C , z tego powodu krzywe krystalizacji uzyskane podczas termostatowania w 20°C lepiej obrazują zachowanie tłuszczów w warunkach przemysłowych.



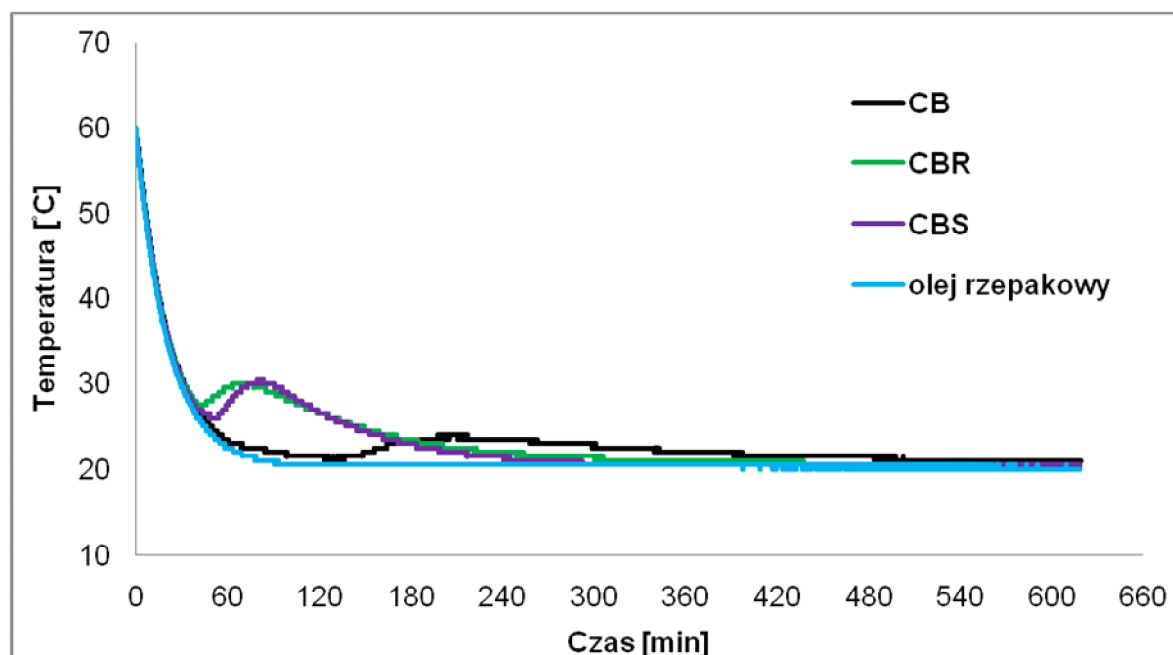
Rysunek 4. Krzywe krystalizacji CB, CBI i CBE otrzymane metodą Żukowa podczas termostatowania w 20°C

Crystallization cooling curves of CB, CBI and CBE obtained by Shukoff method at 20°C



Rysunek 5. Różnica temperatur pomiędzy próbką tłuszczów a linią bazową podczas termostatowania w 20°C dla tłuszczów kompatybilnych do CB (A) oraz tłuszczów niekompatybilnych do CB (B)

Temperature differences between fat samples and baseline at 20°C for compatible fats to CB (A) and non-compatible fats to CB (B)



Rysunek 6. Krzywe krystalizacji CB, CBR i CBS otrzymane metodą Żukowa podczas termostatowania w 20°C

Crystallization cooling curves of CB, CBR and CBS obtained by Shukoff method at 20°C

Krzywe krystalizacji CBR i CBS uzyskane podczas termostatowania w 20°C są do siebie podobne i pokrywają się w znacznej części (rysunek 6). Nakładanie się tych krzywych jest dokładniejsze niż podczas termostatowania w 0°C. Również w tym przypadku krystalizują one szybciej niż CB oraz w trakcie przejścia fazowego wydzielana jest większa ilość ciepła. Jednak w temperaturze termostatowania $T = 20^{\circ}\text{C}$, różnice wartości ΔT pomiędzy tłuszczami niekompatybilnymi (CBR i CBS) a CB są znacznie większe niż dla $T = 0^{\circ}\text{C}$, co obrazują dane zestawione w tabeli 2. oraz na rysunku 5B. Identycznie jak podczas pomiaru w 0°C, zarówno tłuszcz CBR, jak i CBS uzyskuje wyłącznie formę polimorficzną β' , nie jest widoczne przejście z fazy α do β' . W trakcie tej analizy CBR rozpoczyna krystalizować jako pierwszy w 35 minucie pomiaru przy temperaturze 28°C, natomiast CBS tylko 2 minuty później przy temperaturze o pół stopnia niższej. Różnice pomiędzy tłuszczami niekompatybilnymi z grupy laurynowych i nielaurynowych uwiadcniają się dopiero na etapie przejścia fazowego. CBR osiąga maksymalną temperaturę 12 minut szybciej niż CBS, natomiast różnice w temperaturze, przy której tłuszcze krystalizują, różnią się tylko o pół stopnia – 30°C dla CBR i 29,5°C dla CBS. Krzywa krystalizacji dla CB w $T = 20^{\circ}\text{C}$ jest całkowicie inna niż uzyskane dla tłuszczów niekompatybilnych do CB. Począwszy od 54 minuty pomiaru do rozpoczęcia przemiany fazowej, krzywa krystalizacji dla CB przebiega niewiele powyżej

krzywej uzyskanej dla oleju rzepakowego.

Tabela 2. Porównanie wartości ΔT dla tłuszczów niekompatybilnych do CB

Comparison ΔT values for non-compatible fats to CB

Temperatura krystalizacji [°C]	0			20		
Analizowany tłuszcz	CB	CBS	CBR	CB	CBS	CBR
Różnica temperatur pomiędzy maks. analizowanego tłuszczu a linią bazową, ΔT [°C]	15	17,5	18,5	3,5	9,5	8,5
Czas [min]	82	39	39	198	79	91

WNIOSKI

Krzywe krystalizacji CB i CBA zależą od budowy chemicznej tłuszczów. Najbardziej podobną krzywą krystalizacji do CB posiada tłuszcz CBE o zbliżonym składzie kwasów tłuszczowych. Natomiast tłuszcz CBI zawierający większą ilość kwasu stearynowego krystalizuje szybciej. Zgodnie z danymi literaturowymi CB i analizowane tłuszcze mieszające się z nim bez ograniczeń krystalizują podobnie, uzyskując dwie formy polimorficzne. Natomiast tłuszcze niekompatybilne CBR i CBS charakteryzują się odmiennym przebiegiem krzywych krystalizacji w obu analizowanych temperaturach i uzyskują jedną formę polimorficzną.

Metoda Żukowa obrazuje wydłużenie czasu krystalizacji i różnice w przebiegu krzywych krystalizacji badanych tłuszczów wraz ze wzrostem temperatury termostatowania. Należy podkreślić, że podniesienie temperatury spowodowało wydzielenie mniejszej ilości ciepła. Niewątpliwie do zalet proponowanej metody należy łatwość jej wykonania oraz niskie wymagania sprzętowo-aparaturowe.

PIŚMIENNICTWO

1. Drozdowski B. (2002). Charakterystyka ogólna tłuszczów jadalnych. W: Chemia Żywności. Warszawa: WNT
2. Grothues B. G. M., Rau W. (1985). Hydrogenation of Palm and Lauric Oils. JAOCS, 62 (2), 390-399
3. Lawler P. J., Dimick P. S. (2002). Crystallization and Polymorphism of Fats. W: Food Lipids Chemistry, Nutrition, and Biotechnology. New York: Marcel Dekker Inc

4. Lidefelt J. O., Alander J. (2007). Chocolate and confectionery. W: Handbook Vegetable oils and fats, AAK
5. Lipp M., Anklam E. (1998). Review of cocoa butter and alternative fats for use in chocolate – Part A. Compositional data. Food Chem., 62 (1), 73-97
6. Marangoni A. G., McGauley S. E. (2003). Relationship between Crystallization Behavior and Structure in Cocoa Butter. Crystal Growth & Design, 3 (1), 5-109
7. Norberg S. (2006). Chocolate and confectionery fats. W: Modifying Lipids for Use in Food. Cambridge: Woodhead Publishing
8. Norma IUPAC 2.132, Determination of the cooling curve of fats, Standard Methods for the Analysis of Oils, Fats and Derivatives, 7th Revised and Enlarged Edition
9. Pajin B., Karlovic D., Omorjan R., Sovilij V., Antic D. (2007). Influence of filling fat type on praline products with nougat filling. Eur. J. Lipid Sci. Technol., 109, 1203-1207
10. Pawłowicz R. (2007). Tłuszcze typu CBA i wykrywanie ich domieszek w tłuszczu kakaowym. Tłuszcze Jadalne, (42), 1-2, 30-41
11. Polska Norma BN-80/8050-05, (1980). Oznaczanie składu kwasów tłuszczowych w roślinnych tłuszczach i nasionach rzepaku metodą chromatografii gazowej
12. Shukla V. K. S. (1997). Chocolate – the chemistry of pleasure. INFORM, 8 (2), 152-162
13. Talbot G. (2012). Chocolate and Cocoa Butter – Structure and Composition. W: Cocoa Butter and Related Compounds, AOCS Press
14. Talbot G., Slager H. (2008). Cocoa butter equivalents and improvers. Their use in chocolate-coated confectionery. Supplement to AgroFood industry hi-tech, 19 (3), 28-29
15. Timms R. E. (2003). Cocoa butter. W: Confectionery Fats Handbook. Properties, productions and applications. Bridgwater, England: The Oily Press
16. Żbikowska A. (2012). Charakterystyka tłuszczów cukierniczych ze szczególnym uwzględnieniem polimorfizmu i zawartości fazy stałej (cz. I). Prz. Piek. Cukier., 60 (11), 52-55