

PORÓWNANIE SKŁADU KWASÓW TŁUSZCZOWYCH W POLEWACH CUKIERNICZYCH PRZED I PO ICH PODGRZANIU

**Jolanta Kowalska, Anna Romanów, Ewa Majewska, Beata Drużyńska,
Marta Ciecierska, Dorota Derewiaka, Rafał Wołosiak, Hanna Kowalska***

Szkoła Główna Gospodarstwa Wiejskiego, Wydział Nauk o Żywności,
Katedra Biotechnologii, Mikrobiologii i Oceny Żywności

*Katedra Inżynierii Żywności i Organizacji Produkcji

ul. Nowoursynowska 166, 02-787 Warszawa

jolanta_kowalska@sggw.pl

Streszczenie

Celem pracy było porównanie profili kwasów tłuszczowych w polewach cukierniczych oraz ocena zmian ich zawartości zachodzących pod wpływem obróbki termicznej. Materiał badawczy stanowiły 22 produkty, spośród których 16 było określonych przez producenta jako polewy, jeden jako sos i 5 jako masy cukiernicze. Analizowane produkty zawierały w nazwie określenie „o smaku czekolady...” i/lub zawierały w składzie proszek kakaowy. Polewy i sos zakupiono w sklepach na terenie Warszawy, natomiast masy zostały udostępnione przez producenta. Wszystkie analizowane produkty przygotowano zgodnie z zaleceniem zamieszczonym na opakowaniu poprzez podgrzanie (w łaźni wodnej lub mikrofalowo) lub zapieczenie. Skład kwasów tłuszczowych przed i po podgrzaniu próbek oznaczono metodą chromatografii gazowej. W polewach i masach cukierniczych najczęściej występował olej kokosowy i palmowy. Stwierdzono, że ogrzewanie polew cukierniczych nie powodowało obniżenia stabilności zawartych w nich tłuszczów. W wyniku obróbki termicznej nastąpiło zmniejszenie ilości długołańcuchowych kwasów tłuszczowych. Wykazano obecność nienasyconych kwasów tłuszczowych, zarówno przed jak i po ogrzewaniu. Przeprowadzone badania potwierdzają stabilność substytutów tłuszczu kakaowego, co ma wpływ na ich stosowanie przez producentów wyrobów czekoladowych i czekoladopodobnych. Na podstawie uzyskanych wyników wykazano stabilność termiczną produktów rynkowych z badanej grupy asortymentowej.

Słowa kluczowe: polewy cukiernicze, kwasy tłuszczowe, substytuty tłuszczu kakaowego

COMPARING FATTY ACID COMPOSITION IN CONFECTIONERY COATING BEFORE AND AFTER HEATING

Summary

The aim of the study was to compare the fatty acid profiles in confectionery coatings and assessment of changes in their content under the influence of thermal treatment. The research material consisted of 22 products, of which 16 were defined by the producer as coatings, one as a sauce and 5 as confectionery. The analyzed products contained the term "chocolate flavor ..." in the name and / or contained cocoa powder. Confectionery coatings and sause were bought in stores in Warsaw, while the mass was made available by the producer. All analyzed products were prepared as recommended on the packaging label by heating (in a water bath or microwave) or by baking. The fatty acid composition of the samples before and after heating was determined by gas chromatography. In coatings and confectionery masses coconut and palm fat were the most common. It was found that the heating of confectionery coatings did not reduce the stability of fats contained in them. As a result of the heat treatment, the amount of long-chain fatty acids decreased. The presence of unsaturated fatty acids has been shown, both before and after heating. The research confirms the stability of cocoa butter substitutes, which affects their use by producers of chocolate and chocolate-like products. On the basis of the obtained results, thermal stability of market products from the tested assortment group was demonstrated.

Key words: confectionery coating, fatty acids, cocoa butter substitutes

WSTĘP

Zastosowanie tłuszczów i zmiany, jakim ulegają w procesach technologicznych stanowią przedmiot zainteresowania środowisk naukowych, medycznych, a także konsumentów. Wysoka temperatura to jeden z czynników przyspieszających powstawanie niekorzystnych zmian w tłuszczach, głównie takich, jak utlenianie, polimeryzacja i cyklizacja nienasyconych kwasów tłuszczowych lub powstawanie niepożądanych izomerów *trans* kwasów tłuszczowych [Żbikowska 2010]. Nadmierne spożywanie tłuszczów oraz nieprawidłowy skład kwasów tłuszczowych dostarczany w codziennej diecie może doprowadzić do negatywnych skutków zdrowotnych [Świdorski i in. 2006].

Przykładem produktów zawierających tłuszcze są polewy cukiernicze. Producenci oferują polewy o różnym smaku, barwie, konsystencji, wymagające przygotowania lub gotowe do bezpośredniego użycia. Jednym z najbardziej popularnych i docenianych smaków

w cukiernictwie jest czekoladowy, wykorzystywany także w produkcji polew. Niestety produkty czekoladowe otrzymywane są w wyniku wieloetapowego procesu, wymagającego specyficznych warunków i parametrów technologicznych [Wessel i Foluke Quist-Wessel 2015]. Zapewnienie stabilności cech sensorycznych wyrobów czekoladowych związane jest m. in. z procesem konszowania i temperowania. Ze względu na wysokie koszty producenci zaczęli stosować substytuty tłuszczu kakaowego, co przyczyniło się do rozwoju rynku polew cukierniczych. Przedstawiono korzyści ekonomiczne, ale także wiele zalet technologicznych, które przemawiały za stosowaniem substytutów tłuszczu kakaowego, m. in. brak konieczności temperowania, stabilność i powtarzalność [Talbot 2009].

Aktualnym problemem stało się zaklasyfikowanie i nazwanie otrzymywanych wyrobów. W aktach prawnych [Dyrektywa 2000] ściśle określono kryteria dla wyrobów czekoladowych i kakaowych, które poza zdefiniowaną zawartością składników kakaowych obejmują także wymagania dotyczące tłuszczów obecnych w tych produktach. Według dyrektywy podstawowym tłuszczem w wyrobach kakaowych i czekoladowych jest tłuszcz kakaowy, który można w ilości do 5% ogólnej jego zawartości zastąpić tłuszczem z listy zamieszczonej w dyrektywie, m. in. palmowym, illipe, z ziaren owoców mango [Dyrektywa 2000]. Polewy cukiernicze zawierają w składzie głównie olej palmowy i kokosowy, co uniemożliwia zaklasyfikowanie tych produktów jako wyrobów czekoladowych/kakaowych. Aby wskazać jednak na związek z produktem czekoladowym lub kakaowym, które dobrze kojarzą się konsumentom, producenci w nazwach polew stosują różne sformułowania, np. „o smaku czekoladowym”.

Wszechstronność polew cukierniczych zależy od rodzaju olejów roślinnych zastosowanych do ich produkcji. Można łączyć ze sobą różne rodzaje tłuszczów, wytwarzając w ten sposób tłuszcz o oczekiwanych właściwościach fizyko-chemicznych. Jest to osiągnięte poprzez rafinację, bielenie, dezodoryzację, frakcjonowanie i uwodornienie olejów roślinnych oraz odpowiednie mieszanie ich komponentów w celu uzyskania pożądanej temperatury topnienia, temperatury krzepnięcia i udziału frakcji stałej. W polewach cukierniczych najczęściej stosowane są oleje palmowy, olej z orzechów kokosowych, shea, a także kakaowy [Kita 2008].

Konfiguracja przestrzenna, jak i nasycenie wiązań w istotny sposób wpływa na temperaturę topnienia tłuszczu i ich podatność na utlenianie [Żbikowska 2011]. Obecność wiązań nasyconych determinuje trwałość tłuszczów i odporność na działanie czynników zewnętrznych, np. podwyższonej temperatury lub tlenu. Analiza składu kwasów tłuszczowych może być pomocna przy określaniu przeznaczenia i zastosowania

poszczególnych tłuszczów.

Celem pracy było porównanie profili kwasów tłuszczowych w polewach cukierniczych oraz ocena ich zmian zachodzących pod wpływem obróbki termicznej.

MATERIAŁ I METODY BADAŃ

Materiał badawczy stanowiły 22 produkty, spośród których 16 było określonych przez producenta jako polewy, jeden jako sos i 5 jako masy cukiernicze (tabela 1). W nazwach analizowanych produktów znajdowały się określenia „o smaku czekolady...” lub w składzie polew obecny był proszek kakaowy. Polewy i sos zakupiono w sklepach, natomiast masy zostały udostępnione przez producenta. Analizowane produkty zostały podzielone na 5 grup: polewy deserowe (kakaowe/o smaku czekoladowym) (1), polewy mleczne (2), polewy białe (3), polewy inne (niezakwalifikowane do poprzednich grup) (4) i masy producenta (5) (tabela 1).

Tabela 1. Wykaz i oznakowanie badanych produktów z uwzględnieniem podziału na 5 grup
The list of tested products and their coding, including a division into 5 groups

Oznakowanie <i>Marking</i>	Grupa <i>Group</i>	Producent <i>Producer</i>	Rodzaj <i>Type</i>	Oznakowanie <i>Marking</i>	Grupa <i>Group</i>	Producent <i>Producer</i>	Rodzaj <i>Type</i>
BC	1	I	polewa kakaowa	DC	1	II	Polewa o smaku ciemnej czekolady
BM	2		polewa kakaowa z mlekiem w proszku	DK	4		polewa o smaku krówki
BB	2/3		polewa waniliowa	DB	2/3		polewa smak białej czekolady
OT	4	III	polewa o smaku toffi	PDM	2		polewa o smaku mlecznej czekolady
OD	1		polewa o smaku czekolady deserowej	PDC	1	polewa o smaku ciemnej czekolady	
OB	2/3		polewa o smaku białej czekolady	GM	2	V	polewa o smaku mlecznej czekolady
OM	2		polewa o smaku mlecznej czekolady	GMO	4		polewa mleczno-orzechowa
FC	1	IV	polewa czekoladowa, kuwertura	GCB	4		polewa o smaku gorzkiej i białej czekolady
SOS	4	VI	sos o smaku czekoladowym	TO	5	VII	masa orzechowa
TK	5	VII	masa krówka	TA	5		masa adwokat
TCO	5		masa czekoladowo-orzechowa	TZ	5		masa czekoladowa do zapiekania

Analizy przeprowadzono dla próbek bez ogrzewania, a następnie po podgrzaniu. Próbki bez ogrzewania po wyjęciu z opakowania rozdrabniano i poddawano przygotowaniu do oznaczenia zgodnie z metodyką. Podgrzewanie produktów przeprowadzono zgodnie z zaleceniami producentów zamieszczonymi na opakowaniach. Masy i polewy zostały podgrzane w łaźni wodnej w temperaturze ok. 85°C przez 15 min. Polewy były podgrzewane w oryginalnych, zamkniętych opakowaniach. Pozostałe produkty, masy cukiernicze i sos,

których opakowania nie pozwalały na takie samo postępowanie, były ogrzewane w szklanych kolbach na szlif zamkniętych korkiem. Jedna z mas cukierniczych była wyrobem przeznaczonym do zapiekania. W przypadku tej masy oprócz ogrzewania w łaźni wodnej zastosowano obróbkę termiczną w piecu w temperaturze ok. 180°C przez 30 min.

Próbki podgrzewane zostały oznaczone poprzez dodanie do kodu literowego cyfry 2, zaś próbki zapiekane cyfrą 3.

Metody analityczne

Przygotowanie fazy tłuszczowej do dalszych badań polegało na ekstrakcji heksanem na podstawie metodyki opisanej w normie [PN-EN ISO 12966:2011]. Wyekstrahowany tłuszcz poddano analizie w zakresie profilu kwasów tłuszczowych wobec standardu wewnętrznego estru metylowego kwasu heneikozanowego H3265, z wykorzystaniem chromatografu gazowego sprzężonego ze spektrometrem mas. Zawartość poszczególnych estrów metylowych kwasów tłuszczowych wyrażono w mg kwasu tłuszczowego w 100 g tłuszczu [Møller 2011, PN-EN ISO 12966:2011]. Wszystkie analizy wykonano w co najmniej trzech równoległych powtórzeniach.

Uzyskane podczas badań wyniki zostały poddane analizie statystycznej z wykorzystaniem programu Statistica 12.0. W analizie zastosowano jednoczynnikową analizę wariancji ANOVA oraz test Tukey'a na poziomie istotności $\alpha=0,05$ w celu wyznaczenia grup jednorodnych.

WYNIKI I DYSKUSJA

Tłuszcze otrzymywane z różnych roślin charakteryzują się określonym składem kwasów tłuszczowych. Na podstawie analiz określono zakresy poszczególnych kwasów tłuszczowych w różnych tłuszczach roślinnych (tabela 2). Pomędzy poszczególnymi odmianami, a także w zależności od warunków upraw skład kwasów tłuszczowych różni się, dlatego zawartości poszczególnych kwasów mogą mieścić się w określonych zakresach.

Tabela 2. Kwasy tłuszczowe w wybranych tłuszczach roślinnych [opracowanie własne, na podstawie Krygier i in. 1998, Sundram i in. 2003, Teh i Birch 2013, Naik i Kumar 2014].

Fatty acids in selected vegetable fats [own elaboration based on Krygier et al. 1998, Sundram et al.. 2003, Teh and Birch 2013, Naik and Kumar 2014]

Tłuszcz Fat	Kwas tłuszczowy [%] Fatty acid [%]							
	C8:0	C10:0	C12:0	C14:0	C16:0	C18:0	C18:1	C18:2
kakaowy	-	-	-	0-4	24,9-25,6	33,3-36,9	32,9-36,0	1,7-3,5
palmowy	-	-	0,3	1,1	43,5	0,2	39,8	10,2
z nasion palmy oleistej	2,4-6,3	2,6-7,0	41,0-55,0	14,0-20,0	6,5-11,0	1,3-3,5	10,0-23,0	0,7-5,4
kokosowy	3,4-15,0	3,2-15,0	41,0-56,0	13,0-23,0	4,2-12,0	1,0-4,7	3,4-12,0	0,9-3,7
shea	0,1-2,0	0,1-1,0	0,6-9,0	0,3-3,2	4,3-7,1	42,0-50,0	30,0-40,0	3,0-5,4
rzepakowy	-	-	-	-	4,8	2	53,2	26

Dla celów badawczych analizowane produkty zostały podzielone na 5 grup: polewy deserowe (grupa 1), polewy mleczne (grupa 2), polewy białe (grupa 3), polewy inne (niezakwalifikowane do poprzednich grup) (grupa 4) i masy producenta (grupa 5) (tabela 1). Ponadto w tabeli 1 zamieszczono także oznakowanie analizowanych polew w zależności od producenta. W tym zakresie wyszczególniono 7 kategorii (7 producentów) oznaczonych od I do VII.

Pierwszą grupę stanowiły polewy deserowe, zawierające w składzie proszek kakaowy i/lub miazgę kakaową, bez dodatku surowców pochodzenia mlecznego (tabela 3). Jedyne polewa – kuwertura FC oraz polewa PDC zawierały kwasy tłuszczowe charakterystyczne dla produktów przerobu ziarna kakaowego. Tłuszcz kakaowy poza podstawowymi kwasami tłuszczowymi nasyconymi – palmitynowym i stearynowym, zawiera także kwasy nienasycone głównie oleinowy [Naik i Kumar 2014, Kowalska i in.2016]. Ponadto zgodnie z wytycznymi dyrektywy kwasy tłuszczowe w tłuszczu kakaowym są nielaurynowe, chociaż niewielka ich ilość (ok. 0-1%) może zostać oznaczona [Naik i Kumar 2014].

Tabela 3. Procentowa zawartość poszczególnych kwasów tłuszczowych w polewach deserowych; oznakowanie produktów jak w tabeli 1
Percentage of individual fatty acids in dessert coatings; notation as in Table 1

Kwas tłuszczowy <i>Fatty acid</i>	Produkt <i>Produkt</i>									
	BC	BC2	DC	DC2	FC	FC2	OD	OD2	PDC	PDC2
	Zawartość kwasów tłuszczowych [$\text{mg} \cdot 100\text{g}^{-1}$] <i>The content of fatty acids [$\text{mg} \cdot 100\text{g}^{-1}$]</i>									
C8:0	-	1,35	śl	1,13	-	-	-	śl	śl	1,74
C10:0	śl	1,57	1,33	1,53	-	-	śl	śl	śl	1,43
C12:0	22,48 ^d	26,16 ^d	27,42 ^e	30,14 ^f	-	-	2,34 ^b	2,79 ^b	1,50 ^b	11,45 ^c
C14:0	10,66 ^d	10,22 ^d	10,58 ^e	10,83 ^e	śl	śl	1,53 ^b	1,42 ^b	0,69 ^{a,b}	4,49 ^c
C16:0	29,10 ^{ab}	26,29 ^{ab}	19,38 ^a	18,11 ^a	20,95 ^{ab}	22,52 ^b	43,88 ^c	41,79 ^c	20,92 ^{ab}	19,66 ^{ab}
C18:0	8,68 ^a	8,12 ^a	6,79 ^a	6,54 ^a	38,70 ^c	37,30 ^c	12,89 ^b	13,29 ^b	38,28 ^c	36,04 ^c
C18:1	21,53 ^a	20,13 ^a	24,44 ^b	22,78 ^b	32,83 ^e	33,58 ^e	31,08 ^c	32,00 ^{cd}	31,94 ^{de}	21,62 ^b
C18:2	5,55 ^c	5,36 ^c	6,53 ^d	6,50 ^d	3,34 ^{bc}	3,65 ^{bc}	6,08 ^d	6,40 ^d	3,05 ^b	1,83 ^a
C18:3	śl	śl	1,57	1,40	śl	śl	śl	śl	śl	śl
C20:0	śl	śl	0,50	śl	1,77	1,28	0,88	0,75	1,57	1,16
C22:0	śl	-	śl	śl	śl	śl	śl	śl	śl	śl
C23:0	śl	-	śl	-	śl	-	śl	-	śl	-
C24:0	-	-	-	-	śl	-	śl	-	-	-

śl – śladowe ilości, poniżej 0,5%

śl - traces amount, under the 0.5%

Wartości średnie oznaczone różnymi literami oznaczają różnice istotne statystycznie (grupy homogeniczne) przy $p < 0,05$

Mean values marked with different letters mean statistically significant differences (homogeneous groups) at $p < 0.05$

"2" przy symbolu oznacza próbkę po podgrzaniu

"2" next to the symbol means the sample after heating

W pozostałych produktach z tej grupy oznaczono m. in. kwasy kaprylowy, kaprynowy, laurynowy i mirystynowy. Ponadto wysoka zawartość kwasu palmitynowego może sugerować dodatek oleju palmowego (bogatego w ten kwas tłuszczowy). Olej palmowy zawiera kilka procent kwasu stearynowego, gdy w maśle shea występuje w dużych ilościach (ok. 50%). W produktach z tej grupy zawartość obu standardowych kwasów – palmitynowego i stearynowego, była charakterystyczna dla tłuszczu kakaowego (FC, PDC), palmowego,

kokosowego i shea, które były także deklarowane na opakowaniach produktów BC i OD (tabela 1). Największe zmiany w składzie kwasów tłuszczowych pod wpływem temperatury można zaobserwować w przypadku najdłuższych i najkrótszych łańcuchów kwasów tłuszczowych.

Po podgrzaniu w produktach (symbol 2 przy oznaczeniu literowym, tabela 1) oznaczono wyższą zawartość kwasów C8:0 i C10:0, natomiast mniej kwasów długołańcuchowych C22:0, C23:0 i C24:0 (tabela 3). Tłuszcze poddane działaniu temperatury ulegają degradacji termicznej. Głównymi drogami przemian kwasów tłuszczowych jest utlenianie i hydroliza. W przypadku polewy DC (grupa 1) zwiększyła się również zawartość kwasu laurynowego. Z badań przeprowadzonych przez Pawłowicza i Bakułę [2009] wynika, iż tłuszcz z ziaren kakaowca charakteryzuje się śladowymi ilościami kwasów C14:0, C18:3, C22:0. Masło kakaowe zawiera najwięcej kwasu C18:0 (ok. 35 mg·100g⁻¹), C18:1 (ok. 33% mg·100g⁻¹), C16:0 (ok. 25 mg·100g⁻¹). Nieznaczną część stanowią kwasy C18:2 i C20:0 na poziomie 2,7 i 1,2 mg·100g⁻¹ oraz inne kwasy w ilości około 0,5 mg·100g⁻¹ [Kowalska i in. 2016].

Drugą grupę stanowiły polewy mleczne, zawierające w składzie surowce kakaowe i mleczne (tabela 4). Czekoladą według wytycznych Dyrektywy [2000] jest czekolada biała, która zawiera tłuszcz kakaowy, ale nie zawiera innych składników pochodzących z przerobu ziarna kakaowego (miazgi, proszku kakaowego), czemu zawdzięcza swoją barwę. Poza tym, oprócz dużej zawartości cukru, istotnym składnikiem czekolad i polew białych jest mleko w proszku. Dlatego polewy białe zamieszczono w zestawieniu z mlecznymi (tabela 3). Uwzględniono również je jako oddzielną grupę polew białych i zaprezentowano w tabeli 4, mając na uwadze, że nie każda polewa mleczna jest biała.

Polewą najbardziej zbliżoną pod względem profilu kwasowego do masła kakaowego była polewa PDM (o smaku mlecznej czekolady), zawierająca dodatek proszku kakaowego. Wysoka zawartość kwasu laurynowego i niska zawartość kwasu stearynowego wyróżnia polewę BM (kakaowa z mlekiem w proszku), co może wskazywać na zastosowanie oleju palmowego i/lub kokosowego. Polewa OM (o smaku mlecznej czekolady) zawiera aż 44 mg·100g⁻¹ kwasu palmitynowego, co sugeruje zastosowanie oleju palmowego (oleju z miąższu palmy oleistej). Niska zawartość kwasu C12:0 z wysokim prawdopodobieństwem wyklucza użycie tłuszczu kokosowego lub z nasion palmy oleistej. Obecność masła shea może mieć wpływ na zwiększenie zawartości kwasów C18:0 i C18:1 w stosunku do czystego oleju palmowego. Polewa GM (o smaku mlecznej czekolady) zawiera dużą ilość kwasu C18:1, co może wskazywać na dodatek oleju rzepakowego lub oleju sojowego (tabela 2).

Tabela 4. Procentowa zawartość poszczególnych kwasów tłuszczowych w polewach mlecznych i białych; oznakowanie produktów jak w tabeli 1
Percentage of individual fatty acids in milk and white coatings; notation as in Table 1

Kwas tłuszczowy <i>Fatty acid</i>	Produkt <i>Product</i>													
	BM	BM2	GM	GM2	OM	OM2	PDM	PDM2	BB	BB2	DB	DB2	OB	OB2
	Zawartość kwasów tłuszczowych [mg·100g ⁻¹] <i>The content of fatty acids [mg·100g⁻¹]</i>													
C8:0	0,67	1,13	-	-	-	śl	śl	2,45	-	-	-	-	-	-
C10:0	1,27	1,68	-	śl	-	śl	0,79	2,06	śl	1,80	2,78	2,90	-	śl
C12:0	22,86c	28,5d	śl	śl	1,78ab	3,16b	2,65b	16,02c	21,12b	25,29b	42,25c	39,41c	0,52a	1,51a
C14:0	9,66d	11,67e	0,68a	0,78a	1,61ab	2,01b	3,22c	7,55d	10,32b	9,64b	14,27c	14,29c	0,86a	1,18a
C16:0	22,48a	23,58a	28,05b	26,43b	43,98c	44,05c	23,15ab	20,71ab	34,99b	31,55b	10,11a	14,08a	43,07c	41,31c
C18:0	5,84ab	5,53a	6,91b	7,02b	12,62c	11,55c	30,91d	30,20d	4,83a	4,66a	20,17b	18,15b	14,65b	14,80b
C18:1	25,97a	21,31a	58,87c	60,28c	31,72b	30,85b	31,52b	18,04b	21,15b	20,33b	7,53a	8,36a	31,66c	31,99c
C18:2	8,73f	5,46d	2,96b	3,02b	6,12e	6,25e	3,56c	1,57a	6,11b	5,99b	1,69a	1,92a	6,61bc	6,80c
C20:0	śl	śl	0,58	0,64	0,98	0,67	1,40	0,61	śl	śl	śl	śl	1,01	0,84

śl – śladowe ilości, poniżej 0,5%

śl - traces amount, under the 0.5%

Wartości średnie oznaczone różnymi literami oznaczają różnice istotne statystycznie (grupy homogeniczne) przy $p < 0,05$

Mean values marked with different letters mean statistically significant differences (homogeneous groups) at $p < 0.05$

"2" przy symbolu oznacza próbkę po podgrzaniu

"2" next to the symbol means the sample after heating

Pod wpływem obróbki cieplnej kwasy o dłuższych łańcuchach mogły ulec przemianom hydrolitycznym i polimeryzacji, a w wyniku ich rozpadu zwiększyła się zawartość kwasów o krótszych łańcuchach [Żbikowska 2010]. W przypadku polew PDM i BM nastąpiła również degradacja kwasów C18:2 i C18:3, które w związku z zawartością wiązań nienasyconych są bardziej podatne na zmiany pod wpływem czynników zewnętrznych.

Polewy w grupie „białe”, podobnie jak czekolady białe, nie zawierają miazgi kakaowej, natomiast podstawowym składnikiem jest cukier i tłuszcz kakaowy [Dyrektywa 2000]. Polewa BB (o smaku białej czekolady) zawiera kwas laurynowy w ilości około 21 mg·100g⁻¹, a kwas palmitynowy w ilości około 35mg·100g⁻¹, co może wskazywać na zastosowanie przez producenta oleju kokosowego bogatego w kwas C12:0 oraz oleju palmowego zawierającego duże ilości kwasu C16:0 (tabela 5).

Polewa DB (o smaku białej czekolady) również zawiera znaczne ilości kwasu C12:0, jednak poniżej 8% kwasu palmitynowego, co może sugerować, że w tym przypadku został zastosowany olej z nasion palmy oleistej i/lub kokosowy. Niska zawartość kwasu laurynowego w polewie OB (o smaku białej czekolady) wyklucza zastosowanie tłuszczów laurynowych. Najprawdopodobniej został wykorzystany olej palmowy oraz masło shea lub inne masło egzotyczne, np. kokum, mango, sal, illipe, zwiększające zawartość kwasu stearynowego (tabela 2).

Tabela 5. Procentowa zawartość poszczególnych kwasów tłuszczowych w polewach białych; oznakowanie produktów jak w tabeli 1
Percentage of individual fatty acids in white coatings; notation as in Table 1

Kwas tłuszczowy <i>Fatty acid</i>	Produkt <i>Produkt</i>					
	BB	BB2	DB	DB2	OB	OB2
	Zawartość kwasów tłuszczowych [mg*100g ⁻¹] <i>The content of fatty acids [mg*100g⁻¹]</i>					
C10:0	śl	1,80	2,78	2,90	-	śl
C12:0	21,12b	25,29b	42,25c	39,41c	0,52a	1,51a
C14:0	10,32b	9,64b	14,27c	14,29c	0,86a	1,18a
C16:0	34,99b	31,55b	10,11a	14,08a	43,07c	41,31c
C18:0	4,83a	4,66a	20,17b	18,15b	14,65b	14,80b
C18:1	21,15b	20,33b	7,53a	8,36a	31,66c	31,99c
C18:2	6,11b	5,99b	1,69a	1,92a	6,61bc	6,80c
C20:0	śl	śl	śl	śl	1,01	0,84
C22:0	śl	-	śl	śl	0,60	śl

śl – śladowe ilości, poniżej 0,5%

śl - traces amount, under the 0.5%

Wartości średnie oznaczone różnymi literami oznaczają różnice istotne statystycznie (grupy homogeniczne) przy $p < 0,05$

Mean values marked with different letters mean statistically significant differences (homogeneous groups) at $p < 0.05$

"2" przy symbolu oznacza próbkę po podgrzaniu

"2" next to the symbol means the sample after heating

Zmiany spowodowane działaniem wysokiej temperatury podczas podgrzewania miały charakter podobny do zmian obserwowanych w dwóch wcześniej analizowanych grupach polew. Nastąpiło zmniejszenie zawartości kwasów długołańcuchowych przy jednoczesnym zwiększeniu zawartości kwasów krótkołańcuchowych. Jednak nie wpłynęło to znacząco na profil najważniejszych i najbardziej charakterystycznych kwasów tłuszczowych.

Kolejną grupę (4) stanowiły polewy i sos o smaku czekoladowym, które nie zostały zaliczone do poprzednich grup (tabela 6). Polewę DK (o smaku krówki) i SOS (sos o smaku czekoladowym) charakteryzował podobny profil kwasowy. W obu produktach najprawdopodobniej wykorzystano olej kokosowy, o czym świadczy wysoka zawartość

kwasa laurynowego oraz dodatek masła shea lub innego tłuszczu egzotycznego podnoszącego zawartość kwasu stearynowego. Niska zawartość C12:0 i wysoka zawartość kwasu C16:0 w polewie OT (o smaku toffi) może świadczyć o wykorzystaniu do produkcji oleju palmowego. Polewy GMO (mleczno-orzechowa) i GCB (o smaku gorzkiej i białej czekolady), pochodzące od tego samego producenta zawierały dużą ilość kwasu C18:1, co może wskazywać na dodatek oleju rzepakowego lub sojowego, a niska zawartość kwasu laurynowego wyklucza zastosowanie masła kokosowego oraz oleju z nasion palmy oleistej (tabela 2).

Tabela 6. Procentowa zawartość poszczególnych kwasów tłuszczowych w innych polewach; oznakowanie produktów jak w tabeli 1

Percentage of individual fatty acids in other coatings; notation as in Table 1

Kwas tłuszczowy <i>Fatty acid</i>	Produkt <i>Produkt</i>									
	DK	DK2	GCB	GCB2	GMO	GMO2	OT	OT2	SOS	SOS2
	Zawartość kwasów tłuszczowych [mg*100g ⁻¹] <i>The content of fatty acids [mg*100g⁻¹]</i>									
C8:0	-	2,86	-	-	-	-	-	śl	-	2,87
C10:0	0,83	2,94	-	śl	-	śl	-	śl	0,58	2,70
C12:0	39,11bc	41,71c	śl	śl	śl	śl	0,51a	1,07a	33,27b	35,60bc
C14:0	16,27d	15,06cd	0,75a	0,54a	śl	0,52	0,82a	1,11a	13,36bc	11,95b
C16:0	12,16a	10,32a	24,24c	22,86bc	19,32c	18,66bc	43,38d	45,79d	12,27ab	10,21a
C18:0	19,33de	16,85cd	8,75ab	8,60ab	9,21a	9,15a	12,31bc	11,24b	20,46e	19,61e
C18:1	8,91a	7,86a	59,10e	61,06e	56,36d	58,17d	32,9c5	31,66c	14,49b	12,82ab
C18:2	2,16a	1,94a	3,30d	3,54d	8,75b	9,74b	7,33c	7,53c	3,91b	3,49b
C20:0	śl	śl	0,86	0,81	1,20	0,86	1,10	0,71	0,59	śl
C22:0	śl	-	0,72	0,64	1,65	0,91	śl	śl	śl	-
C24:0	-	-	śl	-	1,05	śl	śl	-	-	-

śl – śladowe ilości, poniżej 0,5%

śl - traces amount, under the 0.5%

Wartości średnie oznaczone różnymi literami oznaczają różnice istotne statystycznie (grupy homogeniczne) przy $p < 0,05$

Mean values marked with different letters mean statistically significant differences (homogeneous groups) at $p < 0.05$

"2" przy symbolu oznacza próbkę po podgrzaniu

"2" next to the symbol means the sample after heating

Masy cukiernicze charakteryzowały się zawartością kwasu palmitynowego C16:0 na poziomie od około 27 do około 34 mg·100g⁻¹, co może wynikać z zastosowania tłuszczu kakaowego (tabela 7). Natomiast niska zawartość kwasu stearynowego (około 5,5-6,5 mg·100g⁻¹) może wynikać z dodatku tłuszczu z nasion palmy oleistej lub kokosowego (tabela 2).

W wyniku podgrzania, zarówno w łaźni wodnej jak i po zapieczeniu, nie wykazano statystycznie istotnych różnic w składzie kwasów tłuszczowych większości analizowanych mas.

Tabela 7. Procentowa zawartość poszczególnych kwasów tłuszczowych w masach cukierniczych; oznakowanie produktów jak w tabeli 1
Percentage of individual fatty acids in confectionery masses; notation as in Table 1

Kwas tłuszczowy <i>Fatty acid</i>	Produkt <i>Produkt</i>										
	TA	TA2	TCO	TCO2	TK	TK2	TO	TO2	TZ	TZ2	TZ3
	Zawartość kwasów tłuszczowych [mg*100g ⁻¹] <i>The content of fatty acids [mg*100g⁻¹]</i>										
C8:0	-	śl	-	-	-	-	-	-	-	-	śl
C10:0	śl	śl	-	śl	-	śl	-	śl	-	-	śl
C12:0	1,51d	1,45d	śl	śl	śl	0,55	śl	śl	śl	śl	śl
C14:0	1,41d	1,33d	0,74cd	0,69d	0,86ab	1,01bc	0,72ab	0,74ab	0,51a	0,55ab	0,55ab
C16:0	34,30c	32,39bc	31,68c	29,65c	35,29ab	35,68a	28,08ab	27,70a	27,10ab	27,09ab	24,69a
C18:0	5,95a	6,67a	6,58a	7,30a	5,86a	5,79a	6,34a	6,65a	5,57a	5,84a	6,03a
C18:1	42,77a	44,43a	44,28a	46,08a	43,62a	43,20a	44,22a	44,88a	40,14a	40,40a	42,78a
C18:2	10,87a	11,40ab	12,64ab	12,90ab	11,68bc	11,90c	15,44a	16,08ab	23,52d	23,86d	23,50d
C18:3	śl	śl	śl	śl	śl	śl	śl	śl	śl	śl	śl
C20:0	0,66	0,59	0,81	0,66	0,67	śl	0,97	0,78	0,55	śl	śl
C22:0	1,06	0,53	1,34	1,01	0,76	0,51	2,03	1,76	1,07	0,78	0,85
C23:0	śl	-	śl	śl	śl	-	śl	-	śl	-	-
C24:0	śl	-	0,50	śl	-	-	0,62	-	śl	-	-

śl – śladowe ilości, poniżej 0,5%

śl - traces amount, under the 0.5%

Wartości średnie oznaczone różnymi literami oznaczają różnice istotne statystycznie (grupy homogeniczne) przy p < 0,05

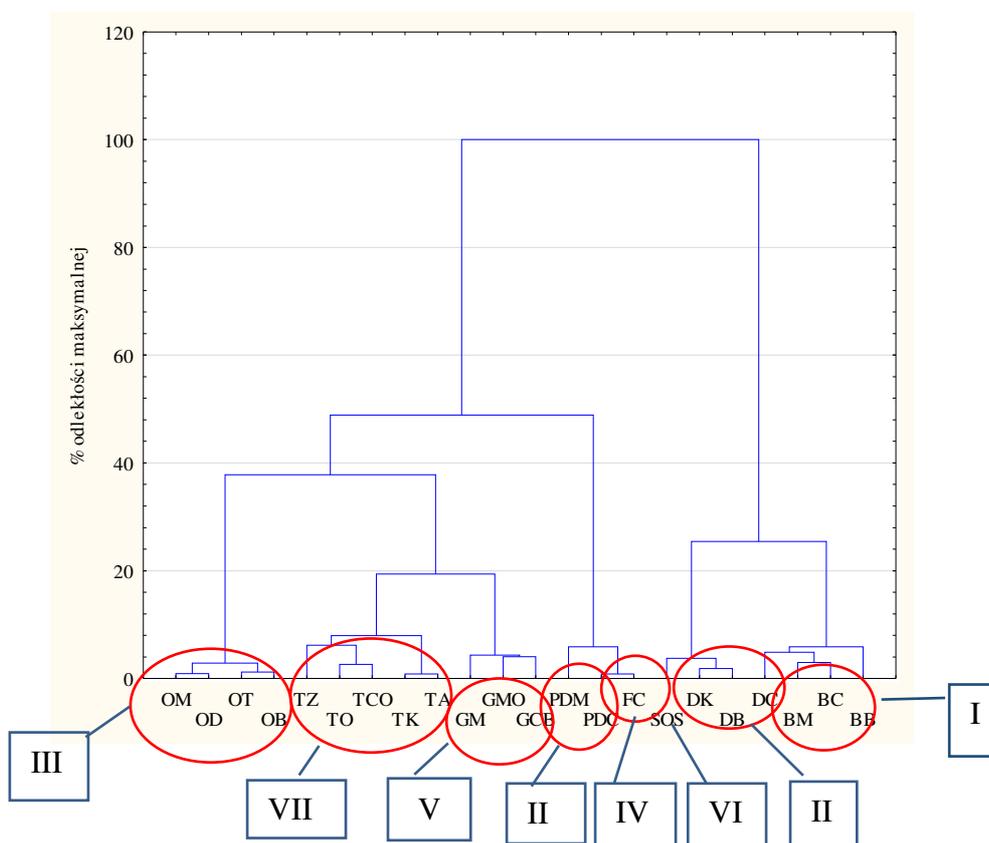
Mean values marked with different letters mean statistically significant differences (homogeneous groups) at p < 0.05

"2" przy symbolu oznacza próbkę po podgrzaniu

"2" next to the symbol means the sample after heating

Polewy PDM i PDC (producenta II) oraz kuwertura producenta IV (tabela 1) wykazywały najbardziej zbliżony profil kwasowy do masła kakaowego. Producent III (tabela 1) wytwarza polewy bez zastosowania tłuszczów laurynowych, np. masła kokosowego (według deklaracji), co potwierdzono w badaniach. Produkty firmy V (tabela 1) wyróżniała wysoka zawartość kwasu C18:1, co może wskazywać na obecność oleju rzepakowego lub oleju sojowego w ich składzie.

Uzyskane dane poddano wnioskowaniu statystycznemu za pomocą analizy skupień metodą Warda i programu Statistica 12 (rysunek 1). Na podstawie wykonanej analizy można zauważyć, że polewy dzielą się na odrębne grupy, które w większości przypadków stanowią wyroby tego samego producenta. W pierwszej, mniejszej grupie znajdują się polewy producenta I i II (tabela 1) oraz sos o smaku czekoladowym (grupa VI, tabela 1).



Rysunek 1. Analiza skupień wykonana na podstawie zawartości kwasów tłuszczowych w polewach i masach cukierniczych; oznakowanie produktów jak w tabeli 1
Cluster analysis based on the content of fatty acids in coatings and confectionery masses; notation as in Table 1

Najbardziej podobne pod względem składu kwasów tłuszczowych były polewy DK i DB (pierwsza o smaku krówki, druga o smaku białej czekolady, która nie zawierała proszku kakaowego i aromatu - zawartych w DK), a następnie SOS oraz BM, BC, DC i BB (odpowiednio o smaku czekolady mlecznej, deserowej, ciemnej, białej). W drugiej grupie można wyróżnić polewy bardziej odmienne od pozostałych, polewy w proszku PDM (o smaku mlecznej czekolady) i PDC (o smaku ciemnej czekolady) oraz bardzo zbliżoną do polewy PDC kuwerturę FC (polewa czekoladowa, kuwertura). Kolejną, odrębną podgrupę tworzą polewy producenta III, wśród których najwięcej wspólnych cech ma polewa o smaku mlecznej czekolady (OM) ze smakiem deserowej czekolady (OD) oraz białej (OB) i z toffi (OT) (tabela 1).

Spośród mas cukierniczych największe podobieństwo występuje między masami o smaku krówkowym (TK) i adwokat (TA) oraz orzechowym (TO) i czekoladowo-orzechowym (TCO). Masa do zapiekania różni się od pozostałych polew, jednak pozostaje w tej samej podgrupie. Spośród pozostałych mas cukierniczych wyróżnia ją niższa zawartość kwasów 16:0 i 18:1, zaś wyższa 18:2, co może mieć związek ze specjalnym przeznaczeniem tego produktu i zalecaną obróbką termiczną.

Analizowane polewy i masy zawierały w składzie tłuszcze roślinne. Na niektórych opakowaniach producenci zamieścili informacje o rodzajach tych tłuszczów (głównie palmowy, kokosowy i shea), a w niektórych przypadkach podano informację, że były to tłuszcze „utwardzone”. We wszystkich analizowanych produktach (poza polewą o smaku białej czekolady – DC) stwierdzono obecność odtłuszczonego proszku kakaowego i zawartego w nim tłuszczu. Stabilność tłuszczu wynika z zawartości nasyconych i nienasyconych kwasów tłuszczowych, ale także ich konfiguracji w triacyloglicerolach (TAG). Wszystkie analizowane produkty zawierały nienasycone kwasy tłuszczowe, głównie C 18:1 (kwas oleinowy) i C 18:2 (kwas linolowy). Ich zawartość była zróżnicowana. Kwas oleinowy oznaczono w ilości od około 7 do około 60 g w 100 g tłuszczu, przy czym w większości analizowanych produktów zawartość tego kwasu oznaczono w ilości około 20-30 g w 100 g tłuszczu. Kwas linolowy został określony na poziomie od około 3 do około 23 g w 100 g tłuszczu. Najwięcej nienasyconych kwasów tłuszczowych stwierdzono w masach cukierniczych. Pod wpływem ogrzewania próbek następowały niewielkie zmiany zawartości nienasyconych kwasów tłuszczowych, co potwierdzono analizą statystyczną. Różnice w składzie kwasów tłuszczowych dotyczyły przede wszystkim mniejszej zawartości nienasyconych kwasów tłuszczowych na rzecz zwiększenia ilości kwasów nasyconych, głównie krótkołańcuchowych. Brak istotnych różnic może wskazywać na konfigurację

TAG (triacylogliceroli), w której nienasycone kwasy znajdują się pomiędzy kwasami nasyconymi, co działa ochronnie na wiązania podwójne. Chandrasekaram i in. [2009] oraz Kowalska i in. [2012] potwierdzili wyższą stabilność oksydacyjną oleju palmowego w porównaniu do innych olejów roślinnych. Ponadto wskazano kilkakrotnie niższą podatność kwasu oleinowego na utlenianie w porównaniu do kwasu linolowego i linolenowego.

Przeprowadzone wnioskowanie statystyczne wskazało podobieństwa pomiędzy różnymi wyrobami, zwłaszcza tego samego producenta, wynikającymi z użycia określonych surowców i stosowanych technologii.

WNIOSKI

1. W polewach cukierniczych do najczęściej stosowanych tłuszczów należą olej palmowy i kokosowy. Największą liczbę nienasyconych kwasów tłuszczowych stwierdzono w masach cukierniczych oraz polewach GMO (mleczno-orzechowa) i GCB (o smaku gorzkiej i białej czekolady) zawierających „utwardzone” tłuszcze roślinne i kakao o obniżonej zawartości tłuszczu.
2. Analiza wpływu ogrzewania polew cukierniczych wykazała wysoką stabilność zawartych w nich tłuszczów. W wyniku obróbki termicznej nastąpiło obniżenie zawartości długołańcuchowych kwasów tłuszczowych.
3. Na podstawie profilu kwasów tłuszczowych można wnioskować o rodzaju stosowanych tłuszczów, jak również ich stabilności oksydatywnej. Informacje takie są przydatne do określenia przeznaczenia i zastosowania poszczególnych tłuszczów w procesie technologicznym.
4. Przeprowadzone badania potwierdzają stabilność substytutów tłuszczu kakaowego, np. w postaci oleju palmowego oraz kokosowego, co ma wpływ na ich stosowanie przez producentów wyrobów czekoladowych i czekoladopodobnych.

PIŚMIENNICTWO

1. Chandrasekaram K., Ng M.H., Choo Y.M., Chuah C.H. (2009). Effect of Storage Temperature on the Stability of Phytonutrients in Palm Concentrates *Am. J. Appl. Sci.*, 6(3), 529-533
2. Dyrektywa 2000/36/WE Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 23 czerwca 2000 r. *Dz. U. UE L 290/29*
3. Kita A. (2008). Tłuszcze specjalnego przeznaczenia w technologii czekolady – tłuszcz kakaowy i jego alternatywy. *Prz. Piek.Cukier.*, 2, 66-70

4. Kowalska J., Gos A., Miskowska A., Derewiaka D., Majewska E., Drużyńska B., Ciecierska M., Wołosiak R. (2016). Identyfikacja kwasów tłuszczowych i steroli w czekoladach białych w aspekcie ich autentyczności. *Bromatol. Chem. Toksykol.*, 3, XLIX, 336-340
5. Kowalska M., Aljewicz M., Mroczek E., Cichosz G. (2012). Olej palmowy – tańsza i zdrowsza alternatywa. *Bromatol. Chem. Toksykol.*, XLV, 2, 171-180
6. Krygier K., Wroniak M., Dobczyński K., Kiełt I., Grześkiewicz S., Obiedziński M. (1998). Charakterystyka wybranych rynkowych olejów roślinnych tłoczonych na zimno. *Rośliny Oleiste*, 19, 573-582
7. Møller A. (2011). Fatty acid molecular weights. *Danish Food Information*, 1-7
8. Naik B., Kumar V. (2014). Cocoa Butter and Its Alternatives: A Rev. *J. Biores. Eng. Technol.*, 1, 07-17
9. Pawłowicz R., Bakula A. (2009). Analiza tłuszczów obecnych w surowcach stosowanych do produkcji czekolady. *Tłuszcze Jadalne*, 1, 53-61
10. PN-EN ISO 12966:2011. Oleje i tłuszcze roślinne oraz zwierzęce. Chromatografia gazowa estrów metylowych kwasów tłuszczowych
11. Sundram K., Sambanthamurthi R., Yew-Ai T. (2003). Palm fruit chemistry and nutrition. *Asia Pacific J. Clinical Nutr.*, 12 (3), 355-362
12. Świdorski F., B. Waszkiewicz-Robak, M. Obiedziński, D. Matias. (2006). Jakość rynkowych wyrobów cukierniczych z dużym udziałem tłuszczu. *Żywność. Nauka. Technologia. Jakość*, 1 (46), 192-200
13. Talbot G. (2009). Fats for confectionery coatings and fillings. *Science and Technology of Enrobed and Filled Chocolate, Confectionery and Bakery Products. Edited by: G. Talbot*, 53-79
14. Teh S. S., Birch J. (2013). Physicochemical and quality characteristics of cold-pressed hemp, flax and canola seed oils. *Journal of Food Compos and Analysis*, 30, 26–31
15. Wessel M., P. M. Foluke Quist-Wessel. (2015). Cocoa production in West Africa, a review and analysis of recent developments. *NJAS - Wageningen J. Life Sci.*, 74-75, 1-7
16. Żbikowska A. (2010). „Formation and properties of trans fatty acids – a review”. *Pol. J. Food Nutr. Sci.*, 60 (2), 107-114
17. Żbikowska A. (2011). Tłuszcze od poszewki. *Prz. Gastr.*, 59 (9), 11-14