

ANNA ŻBIKOWSKA, MAŁGORZATA KOWALSKA,
KATARZYNA MARCINIAK-ŁUKASIAK, KRZYSZTOF KRYGIER

WPŁYW ZAWARTOŚCI IZOMERÓW TRANS W TŁUSZCZACH PIEKARSKICH NA ZMIANY ICH JAKOŚCI W CZASIE PRZECHOWYWANIA CIASTEK FRANCUSKICH

Streszczenie

Celem pracy było określenie zależności pomiędzy składem kwasowym, zwłaszcza zawartością izomerów trans (TFA), a zmianami chemicznymi zachodzącymi w tłuszczach podczas przechowywania ciastek francuskich, wyprodukowanych z dodatkiem tych tłuszczów.

Zakres pracy obejmował: ocenę właściwości chemicznych siedmiu roślinnych tłuszczów piekarskich, różniących się szczególnie zawartością izomerów trans (od 4,1 do 54,2%) oraz ocenę zmian hydrolitycznych i oksydacyjnych zachodzących w tłuszczach zawartych w ciastkach francuskich, podczas 49-dniowego przechowywania tych produktów. W tłuszczach oznaczono skład kwasów tłuszczowych metodą chromatografii gazowej. Tłuszcz ekstrahowano metodą Katesa i oznaczano w nim liczbę kwasową i nadtlenkową.

Na podstawie przeprowadzonych badań nie stwierdzono znaczących zależności pomiędzy zawartością izomerów trans kwasów tłuszczowych a zmianami hydrolitycznymi i oksydacyjnymi w tłuszczach w czasie przechowywania ciastek francuskich. Zaobserwowano jednak, że ilość wolnych kwasów tłuszczowych w tłuszczach o największej zawartości izomerów trans (36 i 54%) rosła relatywnie najwolniej.

Słowa kluczowe: izomery trans kwasów tłuszczowych, liczba kwasowa, liczba nadtlenkowa, przechowywanie, ciastka francuskie

Wprowadzenie

Do produkcji ciast, zwłaszcza tzw. wysokotłuszczowych (ciasta kruche, półkruche, francuskie i półfrancuskie), stosowane są często bardzo duże dodatki tłuszczów, które mogą sięgać nawet do 40% składu recepturowego [4, 5, 12]. Wyroby

Dr inż. A. Żbikowska, dr inż. K. Marciniak-Łukasiak, prof. dr hab. K. Krygier, Zakład Technologii Tłuszczów i Koncentratów Spożywczych, Wydz. Technologii Żywności, Szkoła Główna Gospodarstwa Wiejskiego, ul. Nowoursynowska 159 C 02-776 Warszawa, dr inż. M. Kowalska, Politechnika Radomska, ul. B. Chrobrego 31, 26-600 Radom

ciastkarskie wytwarzane są najczęściej z udziałem 100-procentowych tłuszczów stałych i margaryn twardych. Znacząca grupa tych tłuszczów wytwarzana jest w Polsce na bazie oleju rzepakowego poddanego procesowi częściowego uwodornienia, na skutek którego powstają izomery trans kwasów tłuszczowych [8]. Określając przydatność tłuszczu do produkcji ciastkarskiej, należy uwzględnić nie tylko jego właściwości technologiczne [12], ale również walory żywieniowe [3]. Tłuszcze i produkty wytworzone z ich udziałem stanowią istotne źródło izomerów trans kwasów tłuszczowych, jak również nasyconych kwasów tłuszczowych, które mogą zwiększać ryzyko powstawania chorób serca [1, 9]. Ponadto izomery trans nienasyconych kwasów tłuszczowych mogą przeszkadzać w metabolizmie innych cennych żywieniowo kwasów tłuszczowych (NNKT) [20]. Izomery trans łatwo są wbudowywane w błony fosfolipidowe, wówczas funkcje tych błon mogą się zmieniać, prowadząc m.in. do powstawania nowotworów. Nie ma jednak jednoznacznych dowodów na potwierdzenie właściwości kancerogennych tych izomerów [3].

Producenci dążą do ustanawiania jak najdłuższych terminów trwałości wyrobów ciastkarskich, jednak przy ich ustalaniu powinni mieć świadomość zmian chemicznych, jakie mogą zachodzić w tłuszczach w czasie przechowywania produktów powstałych z ich udziałem.

Celem pracy było określenie zależności pomiędzy składem kwasowym, zwłaszcza zawartością izomerów trans, a zmianami chemicznymi zachodzącymi w tłuszczach podczas przechowywania ciastek francuskich, wyprodukowanych z udziałem tych tłuszczów.

Materiał i metody badań

Praca swym zakresem obejmowała ocenę właściwości chemicznych siedmiu roślinnych tłuszczów piekarskich, różniących się szczególnie zawartością izomerów trans (od 4,1 do 54,2%) oraz ocenę zmian hydrolitycznych i oksydacyjnych zachodzących w tłuszczach podczas 49-dniowego przechowywania ciastek francuskich.

W badaniach użyto 100-procentowych tłuszczów o konsystencji stałej. Były to tłuszcze wytwarzane w skali przemysłowej, w Zakładach Przemysłu Tłuszczowego w Warszawie (1, 2, 4, 6, 7):

- 1 – palmowy, o zawartości 70% frakcji ciekłej i 30 % utwardzonej frakcji stałej,
- 2 – palmowo-kokosowy,
- 4 – roślinny „Wars”,
- 6 – częściowo uwodorniony palmowo-rzepakowy,
- 7 – uwodorniony rzepakowy,

oraz tłuszcze importowane ze Szwecji:

- 3 – roślinny „Akobake M”,

- 5 – roślinny „Akobake K”.

Numeracja tłuszczów została tak dobrana, aby wyższy numer oznaczał jednocześnie wyższą zawartość izomerów trans kwasów tłuszczowych.

Ciasto francuskie przygotowano wg zaleceń Ambroziaka [18]. Ciasto podstawowe sporządzono z mąki pszennej – 287,5 g; jaj – 31,3 g; wody – 125 g i soli – 1,8 g. Dodatek tłuszczu wynosił 250 g i stanowił 36% składu recepturowego. Ciastka były wypiekane w piecu konwekcyjno-parowym (Electrolux AR 85) w temp. 200°C przez 15 min.

W tłuszczach oznaczano:

- skład kwasów tłuszczowych metodą chromatografii gazowej (GLC), zgodnie z zaleceniem norm [13, 14]. Analizę wykonano przy użyciu chromatografu gazowego HP 6890, wyposażonego w kolumnę kapilarną o długości 60 m i średnicy zewnętrznej 0,22 mm,
- liczbę kwasową wg PN-ISO 660, wyniki podano w mg KOH/g [15],
- liczbę nadtlenkową wg PN-ISO 3960, wyniki podano w milirównoważnikach O₂/kg [16],

Ciastka francuskie przechowywano w temp. 23°C bez opakowania, przez 7 tygodni – orientacyjny okres przydatności do spożycia. Tłuszcz z ciastek ekstrahowano metodą Katesa [19], przy zastosowaniu układu rozpuszczalników (chloroform: metanol: woda).

Wyniki opracowano statystycznie (analiza wariancji, analiza regresji) przy użyciu programu komputerowego Statgraphics plus 4.1. Ocenę istotności różnic pomiędzy średnimi (n = 3) wykonano testem Duncana przy p < 0,05.

Wyniki i ich omówienie

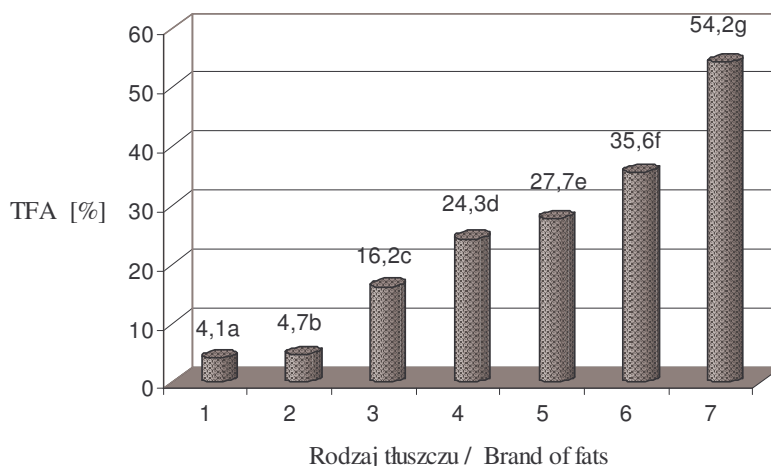
Charakterystyka surowca tłuszczowego

Zgodnie z założeniami pracy wszystkie tłuszcze zastosowane do wytworzenia ciast francuskich różniły się statystycznie istotnie pod względem zawartości izomerów trans nienasyconych kwasów tłuszczowych (TFA) przy p < 0,05. Analizowane tłuszcze zawierały od 4,1 do 54,2% TFA (rys. 1). Wśród izomerów trans kwasów tłuszczowych prawie wyłącznie występował kwas elaidynowy. Tak duże zróżnicowanie ilości izomerów trans w tłuszczach stosowanych do wyrobów ciastkarskich jest typowe zarówno w kraju, jak i za granicą [2, 7].

Ze względu na przypuszczalnie niekorzystne oddziaływanie żywieniowe izomerów trans [3, 9] zdecydowanie najlepsze (o najmniejszej zawartości tych związków) były tłuszcze 1 i 2.

Zawartość nasyconych kwasów tłuszczowych (SFA) w analizowanym materiale badawczym również była bardzo zróżnicowana. Wszystkie tłuszcze różniły się

statystycznie istotnie pod tym względem ($p < 0,05$). Największą zawartością SFA 53,9 i 49,5% (tab. 1) charakteryzowały się tłuszcze (1, 2) o najmniejszej zawartości TFA.



Rys. 1. Zawartość izomerów trans.

Fig. 1. Content of trans isomers.

Tabela 1

Średnia zawartość grup kwasów tłuszczowych w badanych tłuszczach [%].

Mean content of fatty acid categories in fats under investigation [%].

Grupy kwasów tłuszczowych Categories of fatty acids	Rodzaj tłuszczu / Brand of fat						
	1	2	3	4	5	6	7
SFA [%] NIR = 0,50	49,5 ^f	53,9 ^g	36,4 ^d	26,0 ^b	27,6 ^c	44,0 ^e	18,7 ^a
NNNKT [%]-EFA NIR = 0,12	9,1 ^f	8,3 ^e	3,5 ^d	9,0 ^f	1,8 ^c	0,5 ^a	1,6 ^b
Monoenowe cis (MUFA) NIR = 0,48	37,3 ^d	33,1 ^c	43,9 ^g	40,1 ^e	42,9 ^f	19,9 ^a	25,3 ^b

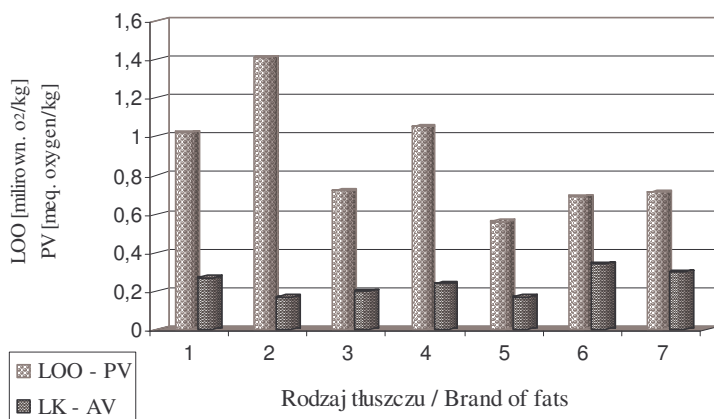
Objaśnienia: / Explanatory notes:

a, b, c – wartości średnie w wierszach oznaczone różnymi literami, różnią się między sobą w sposób statystycznie istotny / a, b, c – mean values in lines, denoted by various letters, differ statistically significantly among each other.

Średnia zawartość kwasów monoenowych (MUFA) występujących łącznie w aktywnej biologicznie formie cis w tłuszczach wynosiła od 19,9% do 43,9% (tab. 1). Głównym przedstawicielem MUFA był kwas oleinowy C 18:1. Największą zawartością izomeru cis kwasu oleinowego cechowały się tłuszcze nr 3, 5, 4, o zawartości TFA od 16,2 (tłuszcz 3) do 27,7% (tłuszcz 5).

Średnią zawartość niezbędnych nienasyconych kwasów tłuszczowych (NNKT) oznaczono jako sumę kwasu linolowego (C18:2) i kwasu linolenowego (C18:3). Stwierdzono, że w badanych tłuszczach zawartość NNKT była niewielka i wynosiła od 0,5 (6) do 9,1% (1). Z wyjątkiem tłuszczów 1 i 4 wszystkie pozostałe różniły się statystycznie istotnie (tab. 1).

Wartości liczby kwasowej (LK) były stosunkowo niskie i wahały się od 0,18 do 0,33 (rys. 2). Porównując uzyskane wyniki z wartościami podanymi przez Polską Normę, odnoszącymi się do tłuszczów cukierniczych i piekarskich [17], stwierdzono, że w żadnym przypadku nie przekroczyły one wartości zalecanych jako dopuszczalne przez tę normę – 0,5 mg KOH/g. Wyższe wartości LK mogłyby świadczyć o większej zawartości mono- i diacylogliceroli, będących naturalnymi emulgatorami w badanych tłuszczach.



Rys. 2. Liczba nadtlenkowa i liczba kwasowa surowców tłuszczowych.

Fig. 2. Peroxide value and acid value of fatty raw materials.

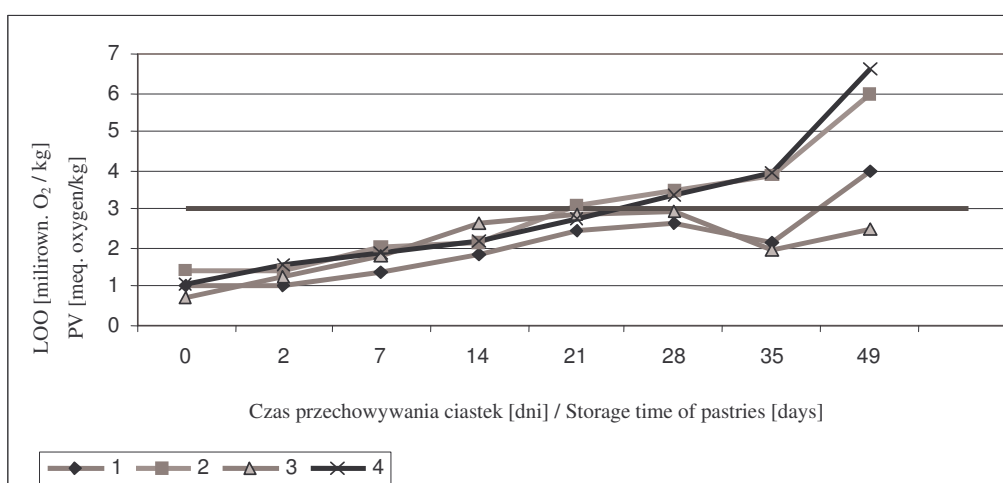
Oznaczone liczby nadtlenkowe (LOO) były stosunkowo niskie i wynosiły od 0,52 do 1,38 (rys. 2). W żadnym z badanych tłuszczów LOO nie przekroczyła wartości zalecanych jako dopuszczalne przez Polską Normę w tłuszczach cukierniczych i piekarskich – 3,0 milirównoważniki O₂/kg [17].

Charakterystyka tłuszczów ekstrahowanych z ciastek o różnym okresie przechowywania

Dotychczas nie zostały opracowane krajowe zalecenia normatywne określające maksymalne zawartości nadtlenków i wolnych kwasów tłuszczowych w tłuszczu zawartym w różnych produktach spożywczych, m.in. w wyrobach ciastkarskich. Fakt ten utrudnia interpretację wyników i zmusza do porównywania uzyskanych wartości

liczby kwasowej i nadtlenkowej z wartościami podanymi przez Polską Normę w tłuszczach piekarskich i cukierniczych.

Wzrost zawartości wolnych kwasów tłuszczowych, jak i produktów utleniania, teoretycznie mógłby nastąpić na skutek ogrzewania ciastek w czasie wypieku, gdyż temperatura jest czynnikiem przyspieszającym niekorzystne zmiany zachodzące w tłuszczach [6]. W tłuszczach wyekstrahowanych z ciastek francuskich tuż po wypieku stwierdzono bardzo mały wzrost pierwotnych produktów utleniania (LOO), nie przekraczający 0,08 jednostki, co świadczy o niewielkim wpływie samego wypieku na utlenianie tłuszczu (rys. 3 i 4).



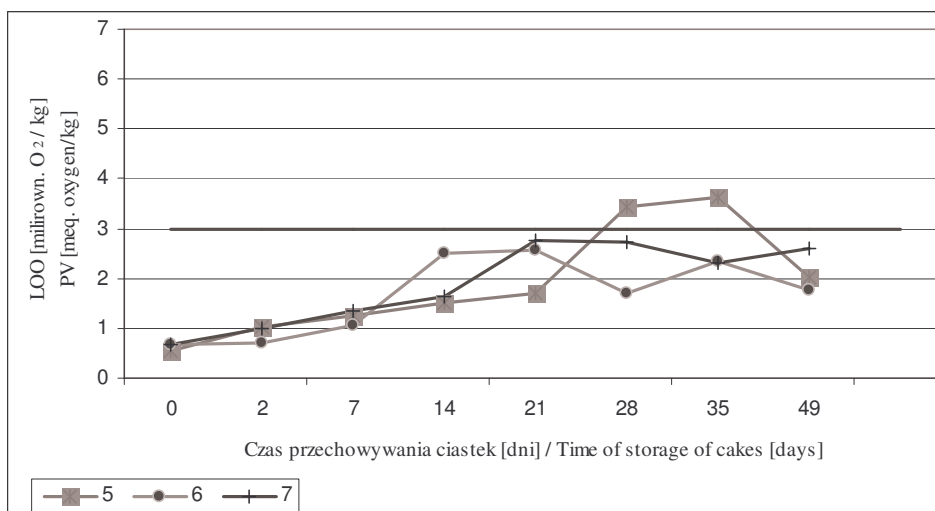
Rys. 3. Kształtowanie się LOO w tłuszczach o niższej zawartości TFA, wyekstrahowanych z ciastek o różnym okresie przechowywania.

Fig. 3. Changes in LOO in fats with a lower TFA level, extracted from puff-pastries showing various periods of storing them.

Do 21 dni przechowywania ciastek, z wyjątkiem tłuszczu 2, o małej zawartości TFA (4,7%), LOO tłuszczów nie przekroczyła wartości 3 milirówn. O_2/kg , która to wartość wyraża maksymalną ilość nadtlenuków dopuszczalną w tłuszczach piekarskich i cukierniczych [17]. W tłuszczach nr 1 i 3, z ciastek po 35 dniach przechowywania, nastąpił spadek wartości LOO (rys. 3), co może świadczyć o rozpadzie nadtlenuków i wodoronadtlenków nienasyconych kwasów tłuszczowych do związków karbonylowych i dlatego nawet tłuszcze o dużym stopniu degradacji oksydacyjnej mogą charakteryzować się niskimi wartościami LOO [10]. W przypadku tłuszczów o zawartości TFA powyżej 27% (rys. 4) widoczny był zarówno wzrost, jak i spadek LOO, już po 28 dniach przechowywania produktów. Po 49 dniach przechowywania

zaobserwowano szybki wzrost wartości LOO w tłuszczach o mniejszych zawartościach TFA (rys. 3).

Na podstawie wyników analizy statystycznej ($p < 0,05$) wykazano brak istotnych zależności pomiędzy zawartością izomerów trans w surowcu tłuszczowym a wartościami liczby kwasowej tłuszczów ekstrahowanych z ciastek w okresie 49-dniowego przechowywania (współczynnik korelacji $r = -0,16$).

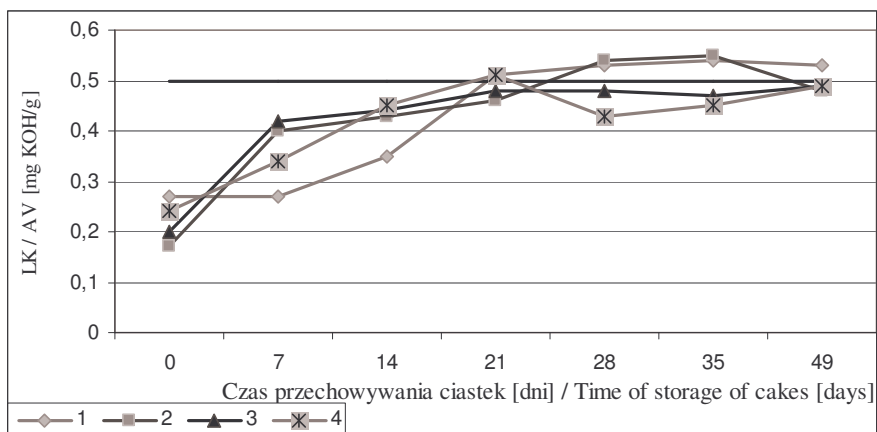


Rys. 4. Kształtowanie się LOO w tłuszczach o niższej zawartości TFA, wyekstrahowanych z ciastek o różnym okresie przechowywania

Fig. 4. Changes in LOO in fats with a lower TFA level, extracted from puff-pastries showing various periods of storing them

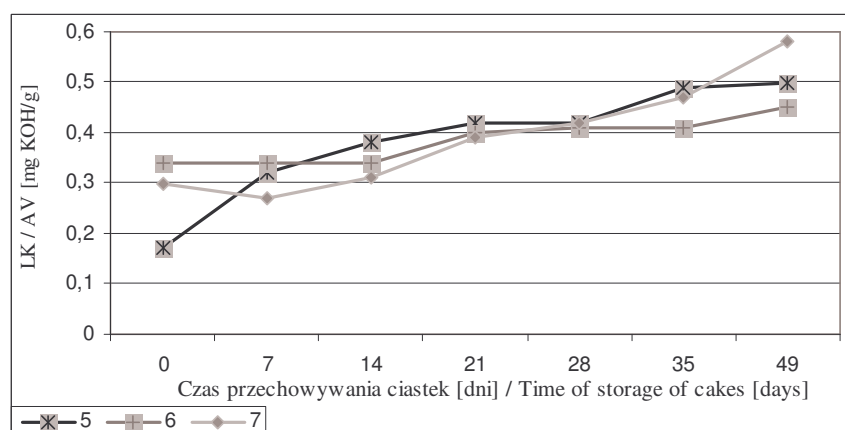
Liczby kwasowe (LK) tłuszczów wyekstrahowanych z ciastek tuż po wypieku (rys. 5, 6) oraz tłuszczów dodawanych do ciast były do siebie zbliżone (rys. 2), co świadczy o bardzo małym wzroście zawartości wolnych kwasów tłuszczowych w tłuszczach na skutek wypieku ciastek francuskich.

Na rys. 5. przedstawiono zmiany wartości liczby kwasowej w tłuszczach charakteryzujących się mniejszymi zawartościami izomerów trans (od 4,1 do 24,3%). Natomiast na rys. 6. przedstawiono zmiany LK w tłuszczach o większej zawartości TFA (powyżej 27%). Do 21 dni przechowywania ciastek francuskich, w zdecydowanej większości tłuszczów LK nie przekroczyła wartości 0,50 mg KOH/g. Jedynie tłuszcz nr 4, o zawartości TFA 24,3%, po 21 dniach przechowywania ciastek charakteryzował się LK wynoszącą 0,51. W tłuszczu nr 2, z ciastek po 21 dniach przechowywania, zaobserwowano relatywnie największy wzrost LK, o 0,31 jednostki – z wartości tuż po wypieku 0,17 do wartości 0,46, czyli o 206%.



Rys. 5. Kształtowanie się LK w tłuszczach o niższej zawartości TFA, wyekstrahowanych z ciastek o różnym okresie przechowywania.

Fig. 5. Changes in the Acid Value in fats with a lower content of TFA, extracted from puff-pastries showing various periods of storing them.



Rys. 6. Kształtowanie się LOO w tłuszczach o mniejszej zawartości TFA, wyekstrahowanych z ciastek o różnym okresie przechowywania.

Fig. 6. Changes in LOO in fats with a lower content of TFA, extracted from puff-pastries showing a various time of storing them.

Zaobserwowano, że w przypadku tłuszczów nr 6 (35,5% TFA) i 7 (54,2%TFA) w czasie całego okresu przechowywania ciastek przyrost wolnych kwasów tłuszczowych był najwolniejszy. Po 21 dniach o 21% a po 49 dniach o 37,9%.

Statystycznie nie stwierdzono istotnych korelacji ($r = -0,20$) pomiędzy zawartością izomerów trans nienasyconych kwasów tłuszczowych w surowcu

tłuszczowym a wzrostem liczby kwasowej w tłuszczach wyekstrahowanych z ciastek francuskich w okresie ich przechowywania.

Wnioski

1. Nie stwierdzono statystycznie istotnych zależności pomiędzy zawartością izomerów trans kwasów tłuszczowych a zmianami hydrolitycznymi i oksydacyjnymi w tłuszczach w czasie przechowywania ciastek francuskich.
2. Zaobserwowano jednak, że zawartość wolnych kwasów tłuszczowych w tłuszczach o największej zawartością izomerów trans (36 i 54%) rosła relatywnie najwolniej.

Literatura

- [1] Ackman R.G.: Canola fatty acids – an ideal mixture for health, nutritional food use. Chapter 6 in Canola and Rapeseed. Production Chemistry, Nutrition and Processing Technology. Ed. F. Shahidi: Published by Van Nostrand Reinhold, New York 1999.
- [2] Balas J.: Kwasy tłuszczowe w rynkowych produktach spożywczych Cz. I. Bezpieczna Żywność, 2001, **1**, 20-21
- [3] Bartnikowska E., Obiedziński M.: Unsaturated trans fatty acids - nutritional problem? Pol. J. Food Nutr. Sci., 1997, **6 (47)**, 1-20.
- [4] Brzozowska E.: Technologia ciast o strukturze gąbczastej, rozdz. 21. Technologia ciast o strukturze kruchej, rozdz. 22. W: Podstawy technologii gastronomicznej - red. Zalewski S. WNT, Warszawa 1997.
- [5] Dojutrek Cz., Pietrzyk A.: Ciastkarstwo. WSiP, Warszawa 1991.
- [6] Drozdowski B.: Lipidy. W: Chemia żywności – red. Z. E. Sikorski. Wyd. Nauk. PWN, Warszawa 2002.
- [7] Erp-Baart M.A., Couet C., Cuadrado C., Kafatos A., Stanley J., Poppel G.: Trans fatty acids in bakery products from 14 European countries. J. Food Comp. Analy., 1998, **11**, 161-169.
- [8] Jakubowski A.: Wpływ procesów przetwarzania tłuszczów na ich skład i cechy. Tłuszcze Jadalne, 1995, **2 (30)**, 70-79.
- [9] Juttelstad A.: The marketing of trans fat- free foods. Food Technology, 2004, **1 (58)**, 20.
- [10] Kafel S.: Znaczenie tłuszczów nienasyconych w karcynogenezie. Żyw. Człow. Metab., 1987, **14**, 117-120.
- [11] Krygier K.: Polski konsensus tłuszczowy. Przem. Spoż., 2001, **2 (55)**, 40.
- [12] Pisarek S: Ciasto francuskie. Przegl. Piek. Cuk., 2001, **10**, 48-51.
- [13] PN-EN ISO 5508: 2000. Oleje i tłuszcze roślinne oraz zwierzęce. Analiza estrów metylowych kwasów tłuszczowych metodą chromatografii gazowej.
- [14] PN-ISO 5509: 2000. Oleje i tłuszcze roślinne oraz zwierzęce. Przygotowanie estrów metylowych kwasów tłuszczowych.
- [15] PN-ISO 660: 1996. Oleje i tłuszcze roślinne oraz zwierzęce. Oznaczenie liczby kwasowej i kwasowości.
- [16] PN-ISO 3960: 1996. Oleje i tłuszcze roślinne oraz zwierzęce. Oznaczenie liczby nadtlenkowej.
- [17] PN-A-86902: 1997. Oleje i tłuszcze roślinne oraz zwierzęce. Tłuszcze cukiernicze i piekarskie.

- [18] Praca zbiorowa.: Ciastkarstwo także dla piekarzy. Receptury, normy, porady i przepisy prawne, red. Ambroziak Z. Wyd. Spółdzielcze. Warszawa 1994.
- [19] Rutkowski A., Krygier K.: Technologia i analiza tłuszczów jadalnych. Wyd. SGGW. Warszawa 1979.
- [20] Verschuren P.M., Zevenbergen J.L.: Safety evaluation of hydrogenated oils. Food and Chem. Toxicol., 1990, **11 (28)**, 755-757.

EFFECT OF TRANS ISOMERS IN BAKERY FATS ON CHANGES IN THEIR QUALITY DURING STORAGE OF PUFF-PASTRIES

S u m m a r y

The objective of the investigation was to determine the relationship between the content of acids, in particular of trans isomers (TFA) and chemical changes occurring in fats during storage of puff-pastries manufactured with those fats added.

The range of the investigation involved two assessments: the assessment of chemical properties of seven bakery vegetable fats which differed, specifically, in the content of trans isomers (from 4,1 to 54,2%), and the assessment of hydrolytic and oxidative changes occurring in fats contained in puff-pastries during a 49-day storage of these products. The fatty acid content in fats was determined using a gas chromatography. The fat was extracted using a Kates method, and an acid value and peroxide value in extracted fats were determined.

On the basis of the investigation accomplished, no significant relationship was stated between the content of trans isomers of fatty acids and the hydrolytic and oxidative changes in fats occurring during storage of puff pastries. However, it was noted that the rate of increase in the quantity of free fatty acids in fats containing the highest level of trans isomers (36,54%) was, relatively, the slowest.

Key words: trans isomers of fatty acids, acid value, peroxide value, storage, puff-pastries ☒