

# Polymorfismus kakaového másla\*)

JÁN ŠRÁMEK

U čokolády a čokoládových výrobků se setkáváme při výrobě, ale hlavně při přepravě a skladování s nežádoucím zjevem — šedivěním — t. zv. výkvěty — které kazí vzhled jinak i vysoce jakostných výrobků. Tyto výkvěty jsou dvojího druhu. Řídce se vyskytující výkvěty cukerné, vznikají na výrobku tím, že zboží vycházející z chladicího tunelu přichází do místnosti teplejší, takže se na něm sráží vrstvička vody, která z povrchu čokoládové polevy rozpouští sacharosu, která se po vyschnutí této vrstvičky vyloučí v krystalcích, způsobujících pak výkvět. Druhý typ výkvětů — výkvěty tukové, jsou daleko častější a hůře odstranitelné, protože přeprava zboží ze závodů distribuci a následující skladování je těžko sledovatelné, zejména při vývozu a to zvláště do tropických zemí. Tento typ výkvětů je právě způsoben pro výrobu nežádoucí vlastností kakaového másla — jeho polymorfismem. Polymorfismem nazýváme zjev. kdy na rozdíl od isomerie, má látka v tuhém stavu několik forem, které ale po roztavení nebo vypaření poskytnou identickou tekutou nebo plynou fází. Polymorfismus je obecným zjevem u mastných kyselin a mnoha jejich derivátů, zejména glyceridů. U tuků je pak celá tato otázka ještě komplikována tím, že přírodní tuky a oleje jsou směsí několika triglyceridů, takže jsou-li u čistých triglyceridů známy čtyři formy —  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\beta'$ , je v tucích možný daleko větší počet forem, což je způsobeno možnostmi kombinací mezi krystalickými formami jednotlivých triglyceridů v tucích přítomných. Vesměs jsou u tuků známy čtyři formy, v nichž tuky tuhnou. Tuky jsou monotropické, to znamená přechody jednotlivých forem jsou nevratné. Jednotlivé formy se od sebe liší několika vlastnostmi, jako tepelný obsah, prostorová mřížka, specifická váha, bod tání atd.

Jednotlivé modifikace byly určovány právě dle těchto rozdílných vlastností, nejprve dle rozdílných bodů tání, dilatometricky a nejnověji pomocí roentgenogramů, jimiž byla rovněž objasněna otázka skladby krystalů. To ovšem platí pouze o mastných kyselinách a samotných glyceridech, protože u tuků jsou všechny tyto vlastnosti velmi nejasné vzhledem ke směsi glyceridů, jimiž jsou jednotlivé tuky tvořeny. K tomu přistupuje i okolnost, že nejsou v podstatě známy ani vlastnosti některých glyceridů, zejména glyceridů obsahujících tři různé mastné kyseliny.

Kakaové máslo má co do mastných kyselin toto složení (1):

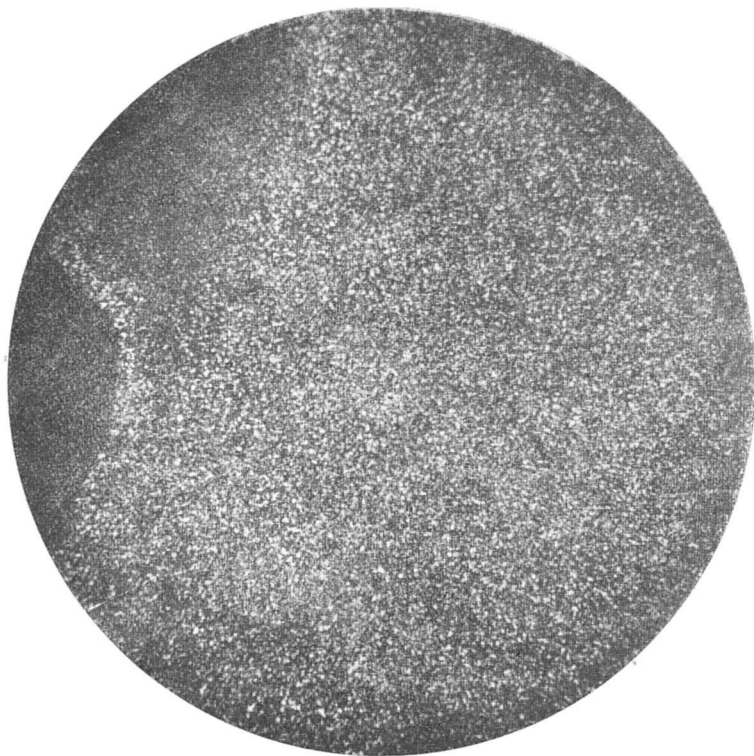
kyselina stearová 35%;  
kyselina palmitová 24,5%;

\*) Prednesené na pracovnej konferencii chemických výskumníkov, technikov, zlepšovateľov a novátorov v Banskej Štiavnici v júli 1951.

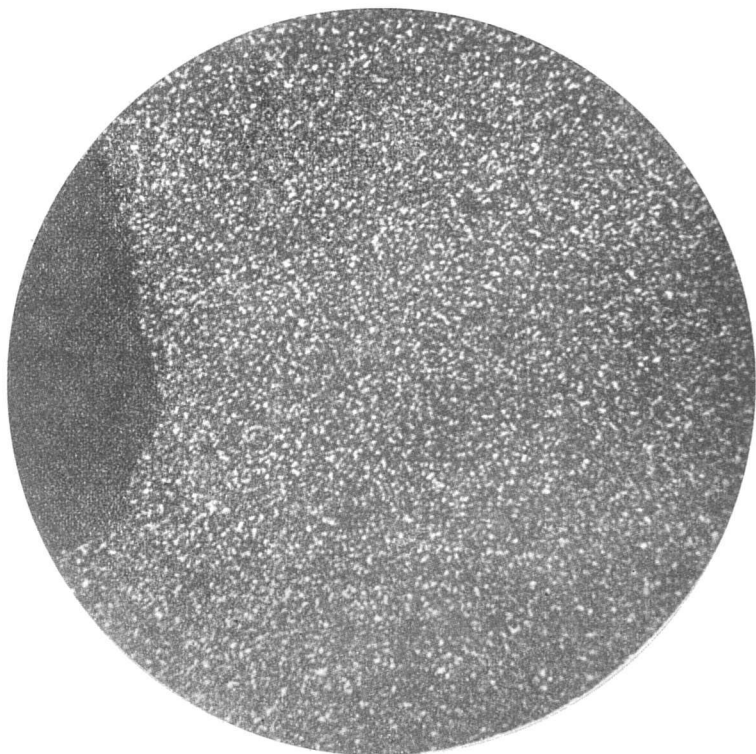
kyselina olejová 38,5%;  
kyselina linolová 2%.

Většina glyceridů je dinasyčená (77%), menší část mononasyčená (21%) a pouze nepatrná část je trinasyčená (2%) (2).

Hlavní podíly dinasyčených triglyceridů tvoří oleo- $\beta$ -palmitostearin (52%), jehož vlastnosti jsou dosud velmi málo známy. Proto prakticky není možné odvozovat vlastnosti kakaového másla z jeho komponent. Další obtíž při zjišťování jednotlivých modifikací u kakaového másla (jako u ostatních tuků) spočívá v okolnosti, že se tvoří směšené krystaly a proto není možno pozorovati ostrý bod tání, který se pohybuje v dosti širokém tepelném intervalu. Z toho důvodu jsou zachycené body tání v kapiláře vrchní hranice teplotního rozmezí v němž daná modifikace taje. Podle poslední práce (3) byly určeny u kakaového másla čtyři formy a to:  $\alpha$ ,  $\beta^{\text{pr}}$ ,  $\beta$  a  $\gamma$ . Prvé tři jsou totožné s již dříve pozorovanými modifikacemi, čtvrtá —  $\gamma$  forma — byla zjištěna až nyní,



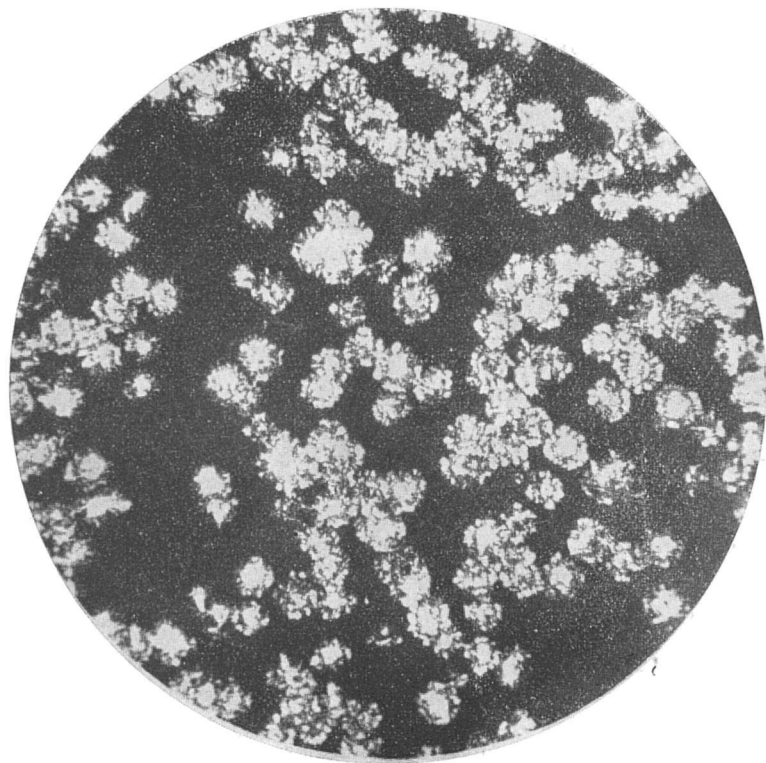
1.  $\alpha$  forma pův. kak. másla (zvětšeno 95 krát).



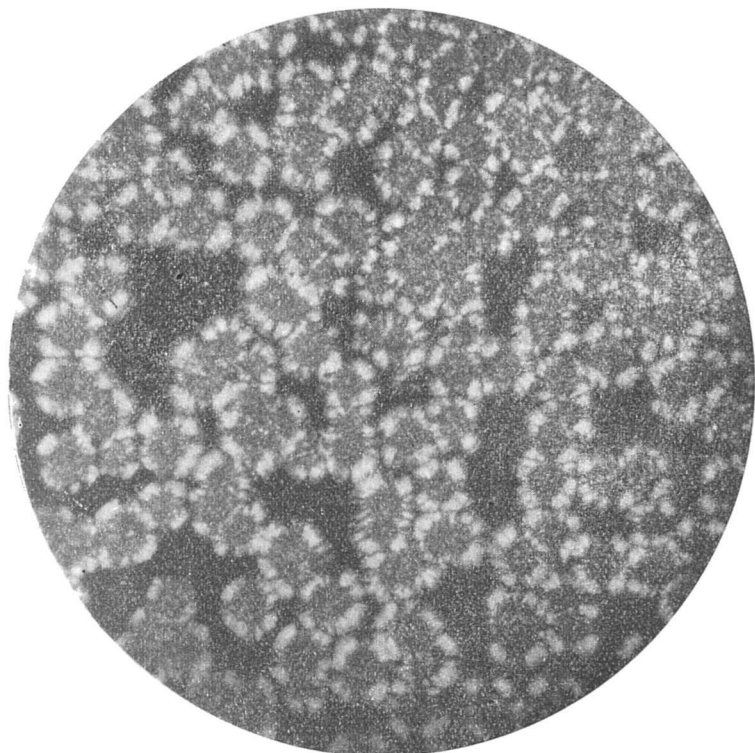
2.  $\beta''$  forma pův. kak. másla (zvětšeno 95 krát).

protože má nejnižší bod tání a je neobyčejně labilní. Tvoří se vždy při prudkém ochlazení, ale bezprostředně po svém vzniku přechází v  $\alpha$  formu. Pravděpodobně tato forma stejně jako u čistých triglyceridů není krystalická, nýbrž je sklovitá t. j. reprezentuje tuhý roztok. Bod tání této formy byl určen v U.kapiláře o průměru několika desetin milimetru, která byla po nassátí tuku vyhřáta na  $100^{\circ}$  C a pak ponořena do chladicí směsi o teplotě nejméně  $0^{\circ}$  C a okamžitě přenesena do vodní lázně o konstantní teplotě. Při použití temného pozadí a silného bočního osvětlení je možno pozorovat při asi  $18^{\circ}$  C vyjasnění, t. j. úplné roztažení tuku, který ale opět během 1 — 2 vteřin ztuhne v  $\alpha$  modifikaci. Přeměna fáze  $\gamma \rightarrow \alpha$  je tak rychlá, že již po 30 vteřimovém ponechání kapiláry s právě ztuhlým tukem při  $0^{\circ}$  C nelze již pozorovat bod tání  $\gamma$  formy. Modifikace  $\alpha$  vzniká vždy z  $\gamma$ , stejně jako u čistých triglyceridů. Podobným způsobem jako při určení b. t.  $\gamma$  modifikace byl získán její b. t., který leží při  $23,5^{\circ}$  C. Již několik stupňů pod bodem tání této formy tvoří se modifikace další —  $\beta''$  — jejíž bod tání je okolo  $28^{\circ}$  C.

Tato modifikace je při 20° C téměř stabilní a teprve během delší doby se zvolna mění v modifikaci  $\beta$ . Tato forma je formou stabilní. Vzniká jednak z modifikace  $\beta''$  a jednak přímou krystalisací při vyšší teplotě. Mícháním se krystalisace této formy neobyčejně urychluje. Aby se zachytil bod tání této formy je nutno do kapiláry vpravit sloupeček tuhého tuku, předem převedeného v modifikaci  $\beta$ . To se docílí buď ponecháním samovolně ztuhlého kakaového másla při teplotě místnosti po dobu nejméně jednoho měsíce, nebo tak, že se roztavené kakaové máslo míchá v nádobce při teplotě 20° C tak dlouho, dokud neztuhne do té míry, že se již dále míchat nedá. Takto připravený vzorek se ponechá ještě jeden den stát při teplotě místnosti. Vacek označuje intermediární formou  $\beta''$ , protože její bod tání je identický s b. t.  $\beta$ -formy oleodistéarinu, který tvoří jednu z nejdůležitějších složek kakaového másla. Stabilita jednotlivých modifikací stoupá v řadě  $\gamma$  —  $\alpha$  —  $\beta''$  —  $\beta$ . Jak již zmíněno  $\gamma$  forma je naprosto labilní a téměř okamžitě po svém vzniku



3. Preparát 2 po 1 hod. při 20° C (zvětšeno 95 krát).

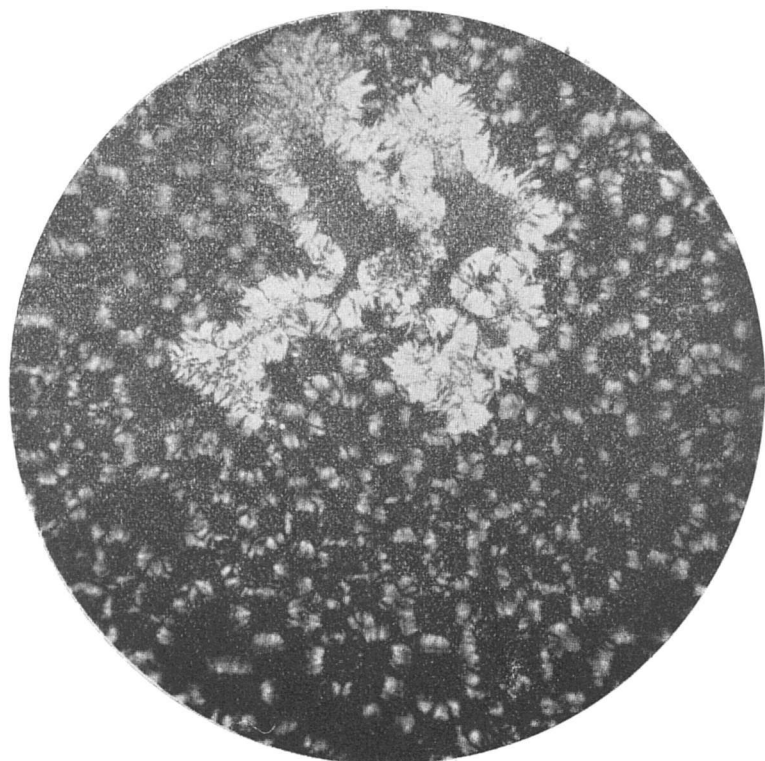


1. Preparát 2 po 6 hod. při 20° C (zvětšeno 95 krát).

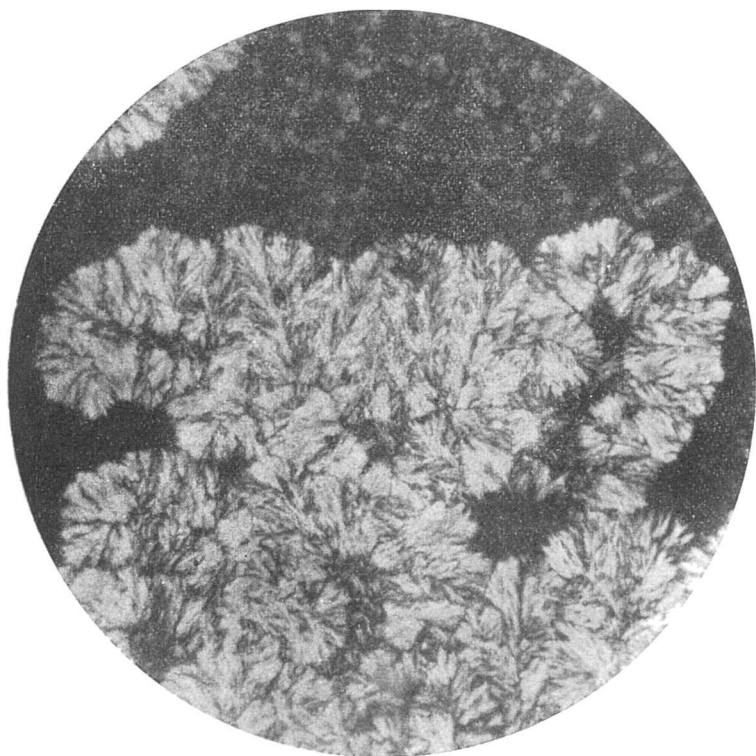
přechází ve formu  $\alpha$  při teplotách 10 — 15° C. Při nižších teplotách je proměna samozřejmě pomalejší. Modifikace  $\alpha$  je již poněkud stabilnější. Její přeměna ve formu  $\beta''$  se urychluje se stoupající teplotou. Při teplotách okolo 0° C je velmi pozvolná. Forma  $\beta''$  je již velmi stabilní, přeměna v  $\beta$  formu postupuje při 20° C velmi pozvolna a konečně forma  $\beta$  je formou úplně stabilní. Tato skutečnost je pozorovatelná při tepelné analýze v uspořádání Strauba a Malotauxe (4). Vzorek kakaového másla rychle ochlazený a ponechaný při asi 3 — 4° C jednu hodinu poskytl křivku, která vykazovala při pozvolném ohřívání jednu ostrou prodlevu mezi 21 — 24° C a další s méně ostrým počátkem mezi 28 — 34° C. Z toho je patrné, že byla zachycena přeměna  $\alpha \rightarrow \beta''$  ale přeměna  $\beta'' \rightarrow \beta$  splynula pro svůj pomalý průběh s bodem tání formy  $\beta$ . Rovněž mikroskopická pozorování, která byla prováděna shodnou technikou (slabá vrstva kakaového másla mezi podložním a krycím sklem pozorovaná v polarisovaném světle) nezávisle a před uveřejněním článku S. V. Vaecka (3) ve VÚMPP potvrdila existenci tří posledních

forem kakšového másla. Po rychlém ochlazení je vrstva velmi jemně krystalinická (modifikace  $\alpha$ ), která dosti rychle přejde v hrubší zrna (modifikace  $\beta''$ ) a z toho po určité době (asi 1 hodina) počnou vyrůstat rosety krystalů modifikace  $\beta$ , které jsou v polarisovaném světle jasně bílé proti zrnitému pozadí formy  $\beta''$ . Růst těchto krystalů postupuje, až všechny tuk přejde v modifikaci  $\beta$ . Při tom je patrné, že při přeměně formy  $\beta''$  v  $\beta$  dochází k dosti značné kontrakci objemu. Tato kontrakce je pak skutečnou příčinou výkvětů na čokoládě, kde při špatném temperování vznikne částečně modifikace  $\beta''$ , která pak za určitého smrštění a tím porušení hladkého povrchu výrobků přechází ve formu  $\beta$ .

Rovněž lze popsányi zjevy při přeměnách jednotlivých forem osvětlit staré praktiky zkušených mistrů v čokoládovnách, kteří aby docílili pěkného povrchu výrobků prováděli temperování „na dvakrát“ t. j. nejprve čokoládu dosti silně ochladili (asi na  $28^{\circ}$  C), pak ohřáli až na asi  $33^{\circ}$  C a znovu chladili na správnou máčecí teplotu. Prvním schla-



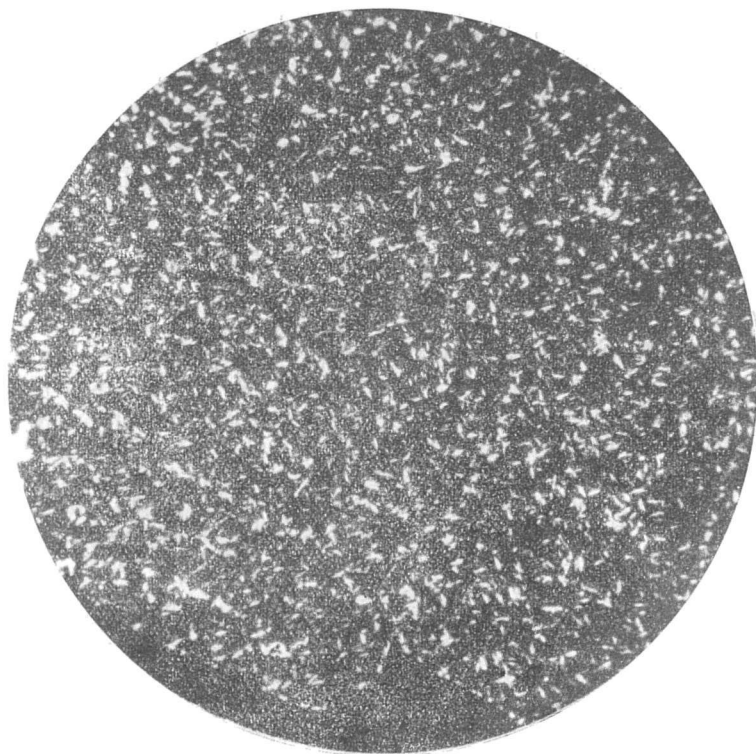
5. Preparát 2 po 30 hod. při  $20^{\circ}$  C (zvětšeno 95 krát).



6. Preparát 2 po 5 dnech při 26° C (zvětšeno 95 krát).

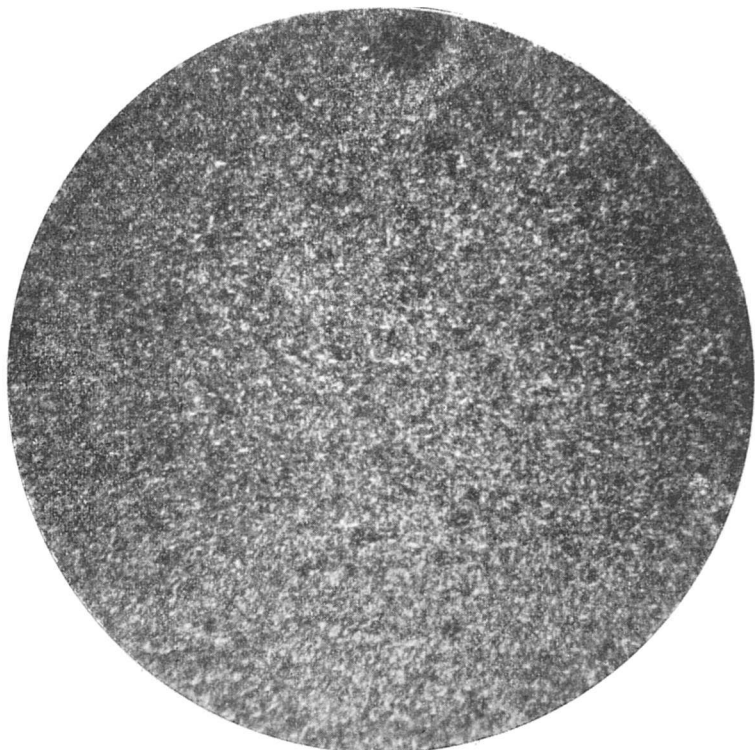
zením dosáhli vytvoření značného počtu krystalizačních center formy  $\beta$ , nahřátím urychlili přeměnu případně vzniklé formy  $\beta''$  v  $\beta$  a opětným ochlazením rozšířili co nejvíce počínající krystalisaci formy  $\beta$ . Z toho tedy vyplývá, že k dosažení skutečně hodnotného výrobku, který by rychle nešedl je třeba co nejpečlivěji vést temperování a to rovněž se zřetelem na další vlivy, které se uplatňují v čokoládě. Jedním z nich je vliv cizích tuků na krystalisaci kakaového másla. Tyto cizí tuky se dostanou do čokolády se surovinami používanými při výrobě některých druhů výrobků, ať již je to soja nebo sušené plnotučné mléko nebo konečně oříšky, ořechy či mandle. K pečlivému vedení temperačního pochodu je opět třeba, aby se mistři v závodech naučili používat teploměru místo dosud běžného zjišťování teploty čokolády rty. Též by z této potřeby a rovněž se zřetelem na automatisaci a mechanisaci potravinářského průmyslu vyplynul požadavek na strojírenské závody, aby bylo zkonstruována průtoková automatická temperírka, která by naprosto vyloučila subjektivní vlivy při temperování.

To co bylo právě řečeno ovšem, je jen jedna stránka problému výkvětů. Druhou stránkou je zjev, který jde samotnou výrobou těžko odstranit a to je skutečnost, že při výrobě není možno postupovat tak, jak by bylo třeba (což bylo ukázáno při přípravě vzorku pro stanovení b. t. modifikace  $\beta$ ) totiž míchat čokoládu za pozvolného chlazení až do úplného ztuhnutí. Běžná tovární praxe postupuje odchylně a to tak, že ještě značně tekutá čokoláda je poměrně rychle ochlazená. Tím ovšem nutně určitá část kakaového másla tuhne v modifikaci  $\beta''$ , což vede zase ke zjevům, které se obvykle neprojeví přímo v závodě, kde je zboží dosti pečlivě skladováno při teplotách okolo  $20^{\circ}\text{C}$  a případně nižších. Jakmile se ale během dopravy nebo skladování zvýší teplota směrem ke  $30^{\circ}\text{C}$  nastává urychlení přeměny formy  $\beta''$  v  $\beta$  a výsledkem je zešedivění výrobku. Zde se naskýtá řešení ve využití dosud neobjasněného úkazu a to je vliv příměsí na stabilitu jednotlivých modifikací. Při studiu polymorfismu některých sekundárních aminů s dlouhým řetězcem bylo totiž zjištěno, že již nepatrné stopy příměsí do velmi značné míry ovlivňují relativní stabilitu jednotlivých modifikací (5).



7. Preparát 1 po 1 hod. při  $20^{\circ}\text{C}$  (zvětšeno 95 krát).





8. Preparát 1 po 6 hod. při 20° C (zvětšeno 95 krát).

U čokolády jsou již známy vlivy některých přísad ať již v pozitivním nebo negativním smyslu. Je to na příklad lecithin, který v malé míře zpomaluje proměnu  $\beta'' \rightarrow \beta$ , nebo snad lépe tím, že čokoládová hmota s lecithinem je méně viskosní a proto se snáze mohou vytvořená centra formy  $\beta$  rozptýlit v celé hmotě. Naopak zase působí některé oleje. Tak třeba bylo pozorováno, že u desertů se skládanou vložkou, jejíž některá vrstva obsahovala lískové oříšky zešedivěla poleva právě v místech, kde byla uvnitř tato vrstva. Zde tedy olej proniklý z vložky do hmoty urychlil přeměnu formy  $\beta'' \rightarrow \beta$ .

Je tedy třeba nalést látku, jejíž přísada by buď brzdila přeměnu formy  $\beta'' \rightarrow \beta$ , t. j. stabilisovala formu  $\beta''$  nebo naopak by tuto přeměnu urychlila natolik, že by při temperování a následovném ochlazení vznikla pouze forma  $\beta$ .stabilní.

Řešení tohoto úkolu je dosti složité vzhledem k tomu, že je nutno uvážit i fyzikálně chemickou složitost čokolády, kde je v tekutém stavu v kakaovém másle suspendován cukr — součást hydrofilní a dále částec.

ky kakaa prosycené tukem a tedy hydrofobní. Jedná se proto o úkol velmi komplexní, který si vyžádá dosti značného úsilí ke zdárnému vyřešení, vedoucímu k velkému zvýšení jakosti výrobků našich závodů a k prodloužení jejich trvanlivosti.

#### L i t e r a t u r a

1. T. P. Hilditch: The Chemical Constitution of Natural Fats 2. vyd. 1947 str. 194.
2. ibid. str. 263.
3. S. V. Vaeck, Rev. int. de la Choc. 6, 100 (1951).
4. Straub a Malotaux. Rec. trav. chim. Pays-Bas 52, 275 (1933).  
A. W. Ralston: Fatty acids and their derivatives, 1948 str. 333.

## Metódy pre stanovenie aglutinačnej schopnosti technických mikroorganizmov\*)

ANNA KOCKOVÁ-KRATOCHVÍLOVÁ

Jednou z veľmi dôležitých vlastností technických mikroorganizmov, napr. kvasiniek pri alkoholickom kvasení, je spôsob ich sedimentácie. Miera sedimentácie je udávaná aglutinačnou schopnosťou. Aglutináciou sa tu rozumie shlukovanie kvasiniek vo viacbunecné vločky, ktoré tak nadobudnú väčšiu váhu a ľahšie padajú ku dnu kvasnej nádoby. Aglutinácia je preto z najväčšej časti príčinou sedimentácie. Pretože výsledný metabolizmus je závislý od veľkosti celkovej semipermeabilnej plochy, spôsob aglutinácie vplyva na priebeh metabolizmu kultúry. Pretože téma, o ktorej budem hovoriť, je v úzkej súvislosti práve s touto fyziologickou funkciou mikroorganizmov, rozoberiem najskôr príčiny aglutinácie.

*Malkov* (1) pokladá za príčiny aglutinácie napr. oslabenú enzymatickú aktivitu, oslabené rozmnožovanie, vplyv solí obsiahnutých v prostredí, zvyšujúcich alebo snižujúcich pH, účinok produktov výmeny látkovej, vplyv mliečnych baktérií a pod. Etanol ako produkt alkoholického kvasenia podporuje podľa *Plevaka* a *Bakušinskej* (2) veľmi silne aglutináciu, keď je prítomný v koncentrácii 1 — 3%, v koncentrácii 4 — 7% len slabšie, v koncentrácii 8% už vôbec nie. Pri pivovarskom procese by mal vplyv na aglutináciu vo väčšej miere len alkohol pri stupňovitosti, ktorá ráta s extraktom až do 10% váhových. Avšak nie len metabolické produkty kvasiniek majú vplyv na aglutináciu, ale ako

\*) Prednesené na pracovnej konferencii chemických výskumníkov, technikov, zlepšovateľov a novátorov v Banskej Štiavnici v júli 1951.