

JOLANTA KOWALSKA, ANNA BZDUCHA, DOROTA DEREWIAKA,
KATARZYNA KOPAŃSKA, ANETA NITEK

OCENA AUTENTYCZNOŚCI WYBRANYCH CZEKOLAD

Streszczenie

Zgodnie z dyrektywą 2000/36/WE do wyrobów czekoladowych można stosować dodatek tłuszczu innego niż kakaowy w ilości do 5% ogólnej zawartości masy kakaowej.

Celem pracy była analiza tłuszczów obecnych w wybranych czekoladach gorzkich dostępnych na rynku. Na podstawie jakościowej i ilościowej analizy tłuszczów w badanych produktach podjęto również próbę oceny ich autentyczności.

Analiza składu kwasów tłuszczowych oraz steroli, a przede wszystkim udział podstawowych kwasów palmitynowego, stearynowego, linolowego i oleinowego, stanowiły podstawę do potwierdzenia lub zaniegowania autentyczności badanych produktów. Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzono, że cztery spośród badanych czekolad istotnie różniły się od pozostałych produktów. W większości czekolad proporcja kwasu stearynowego do palmitynowego wskazywała na zastosowanie zamienników tłuszczu kakaowego lub tłuszczów roślinnych.

Słowa kluczowe: autentyczność, czekolada, tłuszcz kakaowy, alternatywy tłuszczu kakaowego

Wprowadzenie

Produkt autentyczny to taki, którego deklaracja producenta dotycząca składników, naturalnych komponentów, produkcji technologicznej, geograficznego i botanicznego pochodzenia, roku produkcji, genetycznej identyfikacji i zastosowanych zamienników jest zgodna ze stanem faktycznym [5].

Zgodnie z dyrektywą 2000/36/WE [2] do wyrobów czekoladowych można stosować dodatek tłuszczu innego niż kakaowy w ilości do 5 % ogólnej zawartości masy kakaowej. Zastosowanie tłuszczu innego niż kakaowy, lub jego zamienników, nakłada na producenta obowiązek umieszczenia odpowiedniej informacji na opakowaniu wyrobu gotowego [2, 3].

Dr inż. J. Kowalska, mgr inż. A. Bzducha, mgr inż. D. Derewiaka, mgr inż. K. Kopańska, mgr inż. A. Nitek, Katedra Biotechnologii, Mikrobiologii i Oceny Żywności, Wydz. Nauk o Żywności, Szkoła Główna Gospodarstwa Wiejskiego, ul. Nowoursynowska 159 C, 02-776 Warszawa

Charakterystyczny dla tłuszczu kakaowego jest jego skład acyloglicerolowy (tab. 1).

Tabela 1

Udział procentowy podstawowych kwasów tłuszczowych w maśle kakaowym.
Per cent portions of the basic fats contained in the cocoa butter.

Kwasy tłuszczowe / Fatty acids	Zawartość [%] Content
Kwas palmitynowy / Palmitic acid - C 16:0	26,20
Kwas stearynowy / Stearic acid – C 18:0	34,40
Kwas oleinowy / Oleic acid – C 18:1	37,30
Kwas linolowy / Linoleic acid – C 18:2	2,10

Źródło: / Source: opracowanie własne na podstawie [7, 8] / The authors' own study based on [7, 8]

Masło kakaowe zawiera 98 % triacylogliceroli, około 1 % wolnych kwasów tłuszczowych, 0,3 - 0,5 % diacylogliceroli i 0,1% monogliceroli. Tłuszcz zawiera również około 0,2 % steroli, 0,13 - 5 % fosfolipidów i 150 - 250 mg/kg tokoferoli [6].

Celem pracy była analiza tłuszczów obecnych w wybranych czekoladach gorzkich dostępnych na rynku. Zakres pracy obejmował jakościową i ilościową ocenę składu kwasów tłuszczowych i steroli w badanych produktach.

Material i metody badań

Material do badań stanowiły czekolady gorzkie różnych producentów, dostępne na rynku, które do celów badawczych podzielono na 3 grupy:

- trzy czekolady niezawierające na opakowaniu deklarację o zastosowaniu do ich produkcji tłuszczów roślinnych – oznaczone jako 1, 2, 3;
- trzy czekolady zawierające na opakowaniu deklarację o zastosowaniu do ich produkcji tłuszczów roślinnych – oznaczone jako 4, 5, 6;
- cztery czekolady marek własnych sieci handlowych, zawierające na opakowaniu deklarację o zastosowaniu do ich produkcji tłuszczów roślinnych – oznaczone jako 7, 8, 9, 10.

Wszystkie produkty były przechowywane w oryginalnych opakowaniach, w temperaturze około 15 °C i wilgotności względnej powietrza około 70 %, bez dostępu światła. W badanych czekoladach oznaczano zawartość kwasów tłuszczowych i steroli, wykorzystując technikę chromatografii gazowej sprzężonej ze spektrometrią mas (chromatograf gazowy GCMS-QP2010 firmy Shimadzu z spektrometrem masowym) [7]. Do oznaczeń zastosowano kolumnę ZB_WAX, faza stacjonarna - polarna, glikol polietylenowy, temp. 20 °C - 250/260 °C, długość: 30,00 m, gęstość: 0,25 µm, średnica: 0,25 µm. W chromatografii gazowej zastosowano temp. nastrzyku 240 °C, gaz

nośny - He, ciśnienie gazu – 74 kPa, przepływ przez kolumnę - 1,25 ml/min. Natomiast w przypadku detektora w spektrometrze masowym temp. źródła jonów wynosiła 190 °C, a interfejsu - 200 °C. Zasada metody polegała na przekształceniu, wcześniej rozpuszczonych w heksanie, triacylogliceroli zawartych w produkcie do estrów metylo- wych poprzez transestryfikację w reakcji z metanolanem potasowym, a następnie oznaczeniu składu kwasów tłuszczowych za pomocą GCMS. Oznaczenie zawartości steroli polegało na przygotowaniu próbki poprzez dodanie 50 µl α -cholestanu i 2 ml heksanu, a następnie 2 M KOH w metanolu. Po wymieszaniu całość pozostawiano na 1 h, a następnie pobierano roztwór z górnej warstwy do analizy za pomocą GCMS.

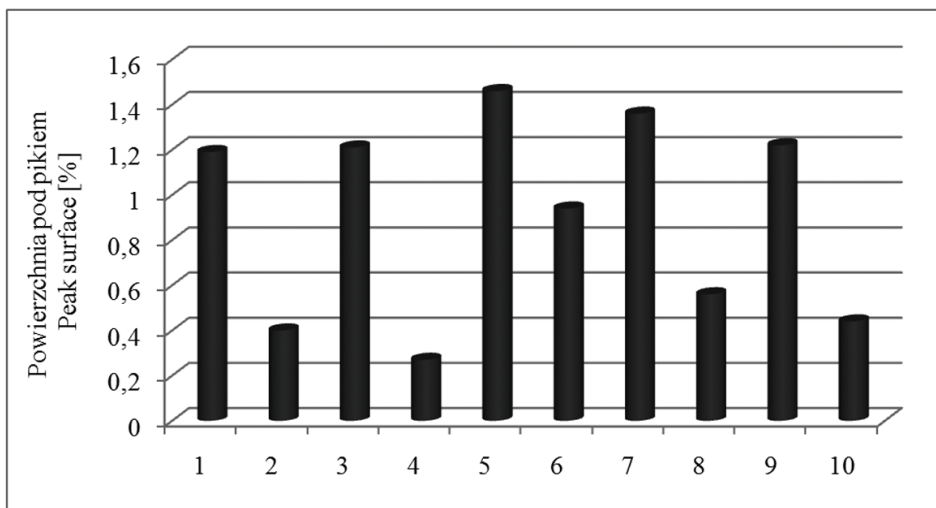
Wyniki i dyskusja

W badanych próbkach stwierdzono obecność dwudziestu różnych kwasów tłuszczowych, zarówno nasyconych, jak i nienasyconych. We wszystkich próbkach zaobserwowano występowanie trzech kwasów tłuszczowych (palmitynowego P, stearynowego S i oleinowego O) wchodzących w skład triacylogliceroli – SOS, POP, POS, POO, SOO, z których zbudowana jest faza tłuszczowa czekolad [1]. Stwierdzono również obecność kwasu linolowego (L), który tworzy triacyloglicerole, takie jak: PLP, PLS. Porównanie jakościowe nie wskazało jednoznacznie na takie kwasy tłuszczowe, które mogłyby świadczyć o zafałszowaniu czekolad. Konieczna była również analiza ilościowa. Badano te kwasy, które występowały we wszystkich rodzajach czekolad i są charakterystyczne dla tłuszczu kakaowego według danych literaturowych. Istotne znaczenie przy określaniu autentyczności czekolad odgrywa proporcja kwasu stearynowego do palmitynowego (rys. 1). W tłuszczu kakaowym zawartość kwasu palmitynowego wynosi około 26 %, natomiast kwasu stearynowego około 34 % [4]. W zamiennikach tłuszczu kakaowego zawartość wyżej wymienionych kwasów jest odwrotna, w związku z czym również udział kwasu stearynowego do palmitynowego jest mniejszy od 1. Największą proporcję kwasu stearynowego do palmitynowego miała czekolada oznaczona numerem 5, natomiast istotnie niższe wartości wykazały produkty oznaczone numerami 2, 4, 8 i 10.

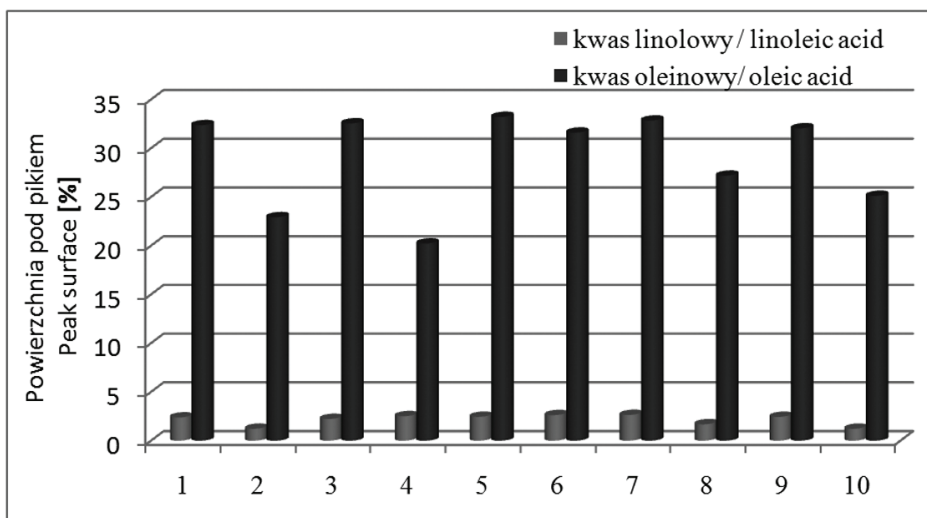
Istotne znaczenie odgrywa również zawartość kwasu oleinowego i linolowego (rys. 2). Podobnie, jak w przypadku kwasów stearynowego i palmitynowego, między próbkami nr 2, 4, 8 i 10 a pozostałymi czekoladami wystąpiły istotne różnice.

Jednym ze wskaźników wykorzystywanych do analizy rodzaju tłuszczu zawartego w wyrobach czekoladowych jest skład steroli. W badanych produktach oznaczono 6 różnych steroli, istotnych przy ocenie czekolad (tab. 2).

Cholesterol jest steroidem charakterystycznym dla tłuszczów zwierzęcych, ale jego niewielka ilość w wyrobie może wynikać z zastosowania oleju palmowego do produkcji badanych czekolad. Jego obecność stwierdzono w czekoladach oznaczonych numerami 2, 4 i 8, w ilościach odpowiednio: 4,30; 5,67 oraz 5,60 %. Pozostałe sterole nie



Rys. 1. Proporcja kwasu stearynowego do palmitynowego w badanych czekoladach.
Fig. 1. Ratio of stearic to palmitic acid in studied chocolates.



Rys. 2. Zawartość kwasu linolowego i oleinowego w badanych produktach.
Fig. 2. Content of linoleic and oleic acids in the products studied.

dają jednoznaczny obraz przy ocenie tłuszczu zawartego w badanych czekoladach. Natomiast na podstawie przeprowadzonych badań można przypuszczać, że większość z badanych czekolad zawiera dodatek tłuszczu innego niż kakaowy. Na etykiecie czekolady nr 7 była umieszczona informacja o zastosowaniu do produkcji tłuszczu roślinnego. Jednak dopuszczony zgodnie z dyrektywą [2] 5 % dodatek tłuszczów ściśle

określonych w tym dokumencie, nie powodowałyby tak istotnych różnic w składzie kwasów tłuszczowych. Otrzymane wyniki sugerują więc zastosowanie do produkcji badanych wyrobów tłuszczów innych niż kakaowy, w ilościach przekraczających poziom dopuszczalny, co w świetle prawa jest zafałszowaniem produktu.

Tabela 2

Udział wybranych steroli w badanych produktach [%].
Per cent portions of sterols contained in the products investigated.

Nazwa sterolu Name of sterol	Numer próbki / Number of sample									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Cholesterol	0,0	4,3	0	5,67	0	0	0	5,6	0	0
Kampesterol	8,5	8,6	8,3	8,52	8,5	7,7	8,3	7,5	8,5	6,9
Stigmasterol	23,8	25,5	24,2	25,7	25,5	26,6	26,8	25,3	27,0	25,6
β -sitosterol	57,3	57,0	59,8	54,7	62,3	57,9	62,5	56,4	60,1	60,0
γ -tokoferol	7,2	4,6	4,5	5,48	3,7	3,7	2,4	5,1	1,5	7,5
α -tokoferol	3,2	0,0	3,2	0	0	4,0	0	0,0	2,9	0

Wnioski

- 1 Największe różnice w porównaniu z danymi literaturowymi i pozostałymi badanymi produktami otrzymano w przypadku próbek 2, 4, 8 i 10. Różnice dotyczyły zarówno składu kwasów tłuszczowych, udziału kwasu stearynowego do palmitynowego oraz zawartości kwasów linolowego i oleinowego.
- 2 Analiza steroli wykazała różnice zawartości kampesterolu, beta-sitosterolu i cholesterolu pomiędzy badanymi produktami, co może wskazywać na zafałszowanie czekolad oznaczonych jako 4 i 10.
- 3 Na podstawie uzyskanych wyników nie można jednoznacznie stwierdzić rodzaju zastosowanych tłuszczów do produkcji badanych czekolad. Wskazane jest przeprowadzenie analizy frakcji triacylogliceroli, które dając dodatkowe wyniki pozwoliłyby na wnikliwszą ocenę i charakterystykę tłuszczu w badanych czekoladach gorzkich. Należy zwrócić uwagę na fakt, że żaden z producentów badanych wyrobów nie zamieścił na opakowaniu informacji, że oferowany produkt jest wyrobem czekoladopodobnym, co na podstawie uzyskanych wyników pozwoliłoby potwierdzić autentyczność badanych czekolad.

Praca była prezentowana podczas VI Konferencji Naukowej nt. „Nowoczesne metody analityczne w zapewnieniu jakości i bezpieczeństwa żywności”, Warszawa, 6 - 7 grudnia 2007 r.

Literatura

- [1] Adamczak M.: Enzymatyczna modyfikacja naturalnych triacylogliceroli. *Biotechnologia*, 2005, **1 (68)**, 131-151.
- [2] Dyrektywa 2000/36/WE Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 23.06.2000 r. w sprawie wyrobów kakaowych i czekoladowych przeznaczonych do spożycia przez ludzi. Dz. Urz. WE L 197/19
- [3] Gunneral J.: Perspektywy rynku czekolady. *Przeł. Piek. Cuk.*, 2000, **48 (10)**, 56.
- [4] Lipp, M., Simoneau C, Ulbreth F., Anklam E., Crews C., Brereton P., de Greyt W., Schwack W., Wiedmaier C.: Composition of genuine cocoa butter and cocoa butter equivalents. *J. Food Comp. Anal.*, 2001, **14**, 399-408.
- [5] Kamm W., Dionisi F., Hischenhuber C., Karl-Heinz Engel K. H.: Authenticity assessment of fats and oils. *Food Rev. Int.*, 2001, **17 (3)**, 249-290.
- [6] Krygier K., Ratusz K.: Alternatywy tłuszczu kakaowego w produkcji cukierniczej cz. I - Ekwiwalenty i polepszacze tłuszczu kakaowego. *Przeł. Piek. Cuk.*, 1996, **8 (44)**, 30.
- [7] PN-EN ISO 5509:2001. Oznaczenie składu kwasów tłuszczowych metodą chromatografii gazowej.
- [8] Ziemiański Ś: *Tłuszcze pożywienia i lipidy ustrojowe*. PWN, Warszawa 1991, s. 42.

ASSESSING THE AUTHENTICITY OF SOME SELECTED CHOCOLATES

S u m m a r y

Pursuant to Directive 2000/36/EC, it is possible to add a fat other than cocoa fat to chocolate products; its addition can amount to 5 % of the general content of cocoa mass.

The main objective of this paper was the analysis of fats in some selected dark chocolates available on the Polish market. After the qualitative and quantitative analysis of fats in the products investigated, it was also attempted to assess their authenticity.

The analysis of the composition of fatty acids and sterols, especially of the content of basic acids, i.e. of palmitic, stearic, linoleic, and oleic acids, constituted the basis for either confirming or negating the authenticity of the products under investigation. Based on the investigations performed, it was proved that four from among all the chocolates examined significantly differed from other products. In the majority of the chocolates, the content ratio between the palmitic and stearic acids proved the fact that substitutes were applied instead of cacao or plant fats.

Key words: authenticity, chocolate, cocoa fat, cocoa fat equivalents 