

*Jolanta Kowalska, Agnieszka Gos, Anna Miskowska, Dorota Derewiaka,
Ewa Majewska, Beata Drużyńska, Marta Ciecierska, Rafał Wołosiak*

IDENTYFIKACJA KWASÓW TŁUSZCZOWYCH I STEROLI W CZEKOLADACH BIAŁYCH W ASPEKCIE ICH AUTENTYCZNOŚCI

Wydział Nauk o Żywności, Zakład Oceny Jakości Żywności
Szkoła Główna Gospodarstwa Wiejskiego w Warszawie
Kierownik: dr hab. R. Wołosiak

Celem badań była analiza chromatograficzna składu kwasów tłuszczowych i steroli w czekoladach białych w aspekcie autentyczności wyrobów. W oparciu o wyniki analiz stwierdzono, że do określenia autentyczności czekolad niezbędne jest oznaczenie triacylogliceroli. Chromatografia gazowa jest dobrym narzędziem do analizy składu kwasów tłuszczowych i steroli. Jedynie trzy spośród analizowanych produktów wykazały skład kwasów tłuszczowych charakterystyczny dla tłuszczu kakaowego.

Słowa kluczowe: tłuszcz kakaowy, czekolada, kwasy tłuszczowe, sterole, autentyczność

Key words: cocoa butter, chocolate, fatty acids, sterols, authenticity

Zgodnie z zapisami w aktach prawnych czekolada to produkt otrzymywany z wyrobów kakaowych i cukrów, zawierający nie mniej niż 35% suchej masy kakaowej ogółem, w tym nie mniej niż 18% tłuszczu kakaowego i nie mniej niż 14% beztłuszczowej suchej masy kakaowej (1, 2). Jednym z rodzajów wyrobów czekoladowych jest czekolada biała, która pod względem cech sensorycznych istotnie różni się od tradycyjnego produktu. Wynika to z braku w składzie miazgi kakaowej i proszku kakaowego, nadających charakterystyczną barwę, smak i zapach (1, 2). Najważniejszym składnikiem, mającym wpływ na cechy sensoryczne czekolad, jest tłuszcz kakaowy, którego właściwości są determinowane odmianą, rejonem i warunkami upraw (rodzaj gleby, ilość opadów, nawożenie), a także przebiegiem procesu temperowania, podczas którego uzyskiwana jest stabilna forma tłuszczu (3). Zgodnie z wymaganiami prawnymi tłuszcz kakaowy można zastąpić innym tłuszczem z listy podanej w Dyrektywie, w ilości do 5% całkowitej zawartości tłuszczu, pod warunkiem zamieszczenia stosownej informacji na etykiecie (2). Ze względu na konieczność temperowania, a także brak powtarzalności cech tłuszczu kakaowego, jest on zastępowany tzw. zamiennikami. Zamienniki tłuszczu kakaowego wykazują zbliżoną zawartość kwasu oleinowego co tłuszcz kakaowy, natomiast proporcje pomiędzy zawartością kwasu palmitynowego (ok. 25% w tłuszczu kakaowym) a stearynowego (ok. 35%) są odwrotne (4). Czekolady białe zawierają w składzie mleko i produkty mleczne. W tłuszczu mlecznym można wyodrębnić ponad 400 kwasów tłuszczowych, wśród nich wyróżniamy: krótkołańcuchowe (masłowy, kapronowy,

kaprylowy, kaprynowy), wyższe nasycone (laurynowy, mirystynowy, palmitynowy, stearynowy) oraz nienasycone (palmitoleinowy, oleinowy, linolowy, linolenowy, arachidonowy) (3). Wskaźnikiem pomagającym w identyfikacji tłuszczu zawartego w wyrobach czekoladowych jest skład kwasów tłuszczowych oraz sterole.

Celem pracy była ocena przydatności metod chromatograficznych do analizy profili kwasów tłuszczowych i steroli w czekoladach białych dostępnych w punktach sprzedaży.

MATERIAŁ I METODY

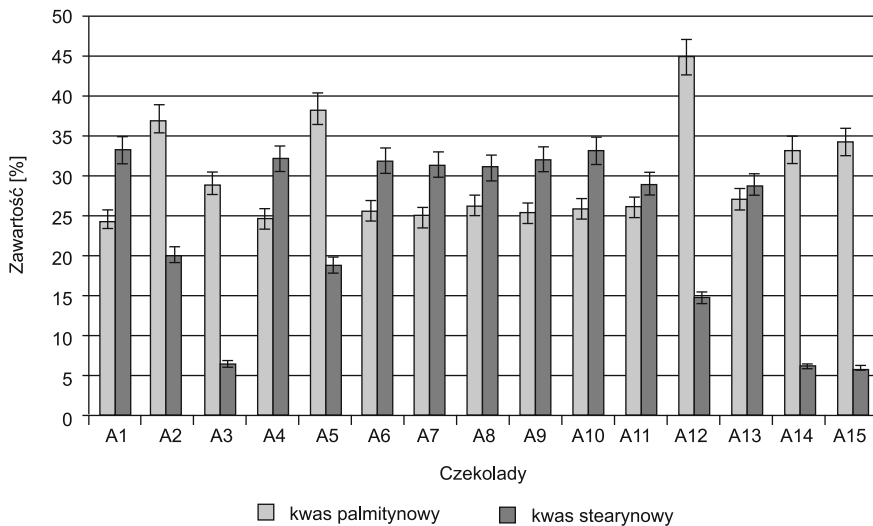
Materiał badawczy stanowiło piętnaście czekolad białych, w tym dwie czekolady napowietrzane (A1 i A9) oraz jeden wyrób czekoladopodobny (A14). W trzech czekoladach producent zadeklarował dodatek tłuszczu roślinnego. Wszystkie oznaczenia wykonano w trzech równoległych powtórzeniach. Jako wynik końcowy podano wartość średnią z trzech równoległych powtórzeń

Oznaczenie składu kwasów tłuszczowych i steroli przeprowadzono z wykorzystaniem chromatografu gazowego QCMS-QP 2010, sprzężonego ze spektrometrem mas. Zastosowano kolumnę kapilarną BPX90. Tłuszcz z czekolad ekstrahowano heksanem, przeprowadzono transestryfikację KOH w metanolu. Identyfikację składu kwasów tłuszczowych przeprowadzono z wykorzystaniem oprogramowania firmy Shimadzu LabSolution, porównując czasy retencji i widma masowe pików, odpowiadające określonym estrom metylowym kwasów tłuszczowych. Weryfikacji poddano kwasy oznaczone w ilości powyżej 0,5%. Metoda oznaczenia steroli polegała na ekstrakcji tłuszczu z badanych produktów heksanem w obecności α -cholestanu jako standardu wewnętrznego. Transestryfikację przeprowadzono stosując KOH rozpuszczone w metanolu. Warstwę heksanową wraz z rozpuszczonymi w niej lipidami odparowano pod azotem. Do wialek dodano 100 μ l pirydyny i 100 μ l BSTFA. Pozostawiono w temperaturze pokojowej na 18 godzin w celu uzyskania związków pochodnych (silylacji). Do analizy chromatograficznej pobierano 1 μ l przygotowanej próbki. Zawartość poszczególnych steroli wyrażoną w mg/100 g, obliczono na podstawie ilości dodanego α -cholestanu oraz pola powierzchni pików poszczególnych związków.

WYNIKI I DYSKUSJA

Analiza jakościowa tłuszczu w badanych produktach wykazała obecność jedenastu różnych kwasów tłuszczowych nasyconych i nienasyconych. Uzyskane wyniki porównano z danymi literaturowymi odnoszącymi się do wartości średnich zawartości kwasów tłuszczowych w czekoladach białych (6). Analiza jakościowa wykazała obecność kwasu laurynowego (12:0), mirystynowego (14:0), palmitynowego (16:0), stearynowego (18:0), oleinowego (18:1) i linolowego (18:2) we wszystkich czekoladach. Kwasy laurynowy i mirystynowy pochodzą z produktów mlecznych, natomiast pozostałe kwasy są obecne zarówno w tłuszczu mlecznym, jak i kakaowym. Wskaźnikiem pomocnym przy określaniu autentyczności tłuszczu kakaowego może być zawartość kwasu palmitynowego i stearynowego, których średnie ilości określo-

ne zostały na poziomie ok. 25 i 36% (7). W większości badanych czekolad zawartość kwasu stearynowego była wyższa niż palmitynowego, co jest charakterystyczne dla tłuszczu kakaowego. Jednak w kilku próbkach wykazano odwrotną zależność. Zawartość kwasu stearynowego w próbkach A3, A14 i A15 była na poziomie ok. 5% (ryc. 1). Niska zawartość kwasu stearynowego występuje m. in. w tłuszczu mlecznym, jak również w oleju palmowym, który jest dość powszechnie stosowany w produkcji spożywczej (8). Uzyskane wyniki mogą wskazywać na wykorzystanie tego tłuszczu w procesie produkcji badanych czekolad.

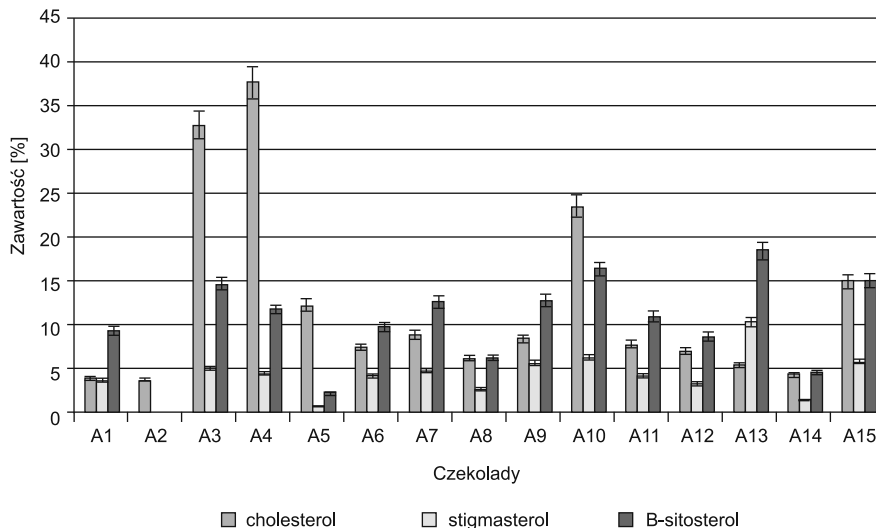


Ryc. 1. Zawartość kwasów palmitynowego i stearynowego w analizowanych czekoladach

Fig. 1. The content of palmitic and stearic acids in the analyzed chocolates

W tłuszczu kakaowym dominują trzy frakcje sterolowe – β -sitosterol, stigmasterol i kampesterol (9). W niewielkich ilościach może występować także cholesterol i kampesterol (9). W analizowanych czekoladach białych oznaczono zawartość cholesterolu, stigmasterolu i β -sitosterolu (ryc. 2).

Najwyższą zawartością cholesterolu charakteryzowały się czekolady A3 (32,7 mg%), A4 (31,6 mg%) i A10 (23,5 mg%), natomiast najniższą próbki A1 (3,9 mg%) i A2 (3,8 mg%). Według *Kunachowicz* i wsp. (6) zawartość cholesterolu w czekoladzie białej wynosi około 5 mg/100 g. Wyższa zawartość cholesterolu w czekoladzie może być rezultatem dodatku mleka lub substancji pochodzących z mleka, szczególnie produktów o obniżonej zawartości tłuszczu i/lub przetworzonych, co potwierdzają badania (10–12). Stigmasterol jest nienasyconym steroidem roślinnym występującym m. in. w olejach z soi i rzepaku, warzywach, jak również w mleku niepasteryzowanym (pasteryzacja inaktywuje stigmasterol) (13). Zawartość stigmasterolu kształtowała się w przedziale 0,8–10,3 mg%. Najniższą jego zawartość oznaczono w czekoladzie A5, natomiast najwyższą w czekoladzie z dodat-



Ryc. 2. Zawartość steroli w analizowanych czekoladach.

Fig. 2. The content of sterols in the analyzed chocolates.

kiem tłuszczu roślinnego A14. Pozostałe wartości były zbliżone i wynosiły około 4–6%. Źródłem β -sitosterolu są awokado, pestki dyni, orzechy nerkowca, owoce, kukurydza czy soja. β -sitosterol oznaczono w badanych produktach na poziomie 2,1–18,5 mg%. Najniższą zawartością tego związku charakteryzowała się czekolada A5, najwyższą czekolada z deklaracją zawartości tłuszczu roślinnego. W czekoladzie A2 nie oznaczono zarówno stigmasterolu, jaki β -sitosterolu.

WNIOSKI

1. Przeprowadzona analiza składu kwasów tłuszczowych wykazała znaczne różnice między wartościami otrzymanymi dla badanych czekolad, w porównaniu z piśmiennictwem. Największe różnice pomiędzy otrzymanymi wynikami a deklaracją producenta i wartościami zawartymi w tabelach żywieniowych uzyskano dla czekolad A2, A3, A12, A14 i A15, co może wskazywać na zastosowanie tłuszczu innego niż kakaowy.

2. Trzy produkty oznaczone symbolami A1, A6 i A7 charakteryzowały się właściwym (zgodnym z wynikami badań przedstawionymi w literaturze) procentowym składem kwasów tłuszczowych nasyconych i nienasyconych, jak również udziałem podstawowych i dominujących kwasów tłuszczowych. Podobnie sterole występujące w tych czekoladach były charakterystyczne dla tłuszczu kakaowego i występowały w zbliżonych ilościach.

3. Oznaczenia składu kwasów tłuszczowych oraz zawartości steroli nie pozwalają na jednoznaczne określenie autentyczności produktu, dlatego zalecane jest wykonanie dodatkowych analiz, których wyniki pomogłyby w ustaleniu autentyczności produktów.

J. Kowalska, A. Gos, A. Miskowska, D. Derewiaka, E. Majewska,
B. Drużyńska, M. Ciecierska, R. Wołosiak

THE IDENTIFICATION OF FATTY ACIDS AND STEROLS IN WHITE CHOCOLATES
IN THE ASPECT OF THEIR AUTHENTICITY

Summary

The aim of the study was the analysis of chromatographic composition of fatty acids and sterols in white chocolates in terms of the authenticity of the products. Based on the analysis results, it was found that to determine the authenticity of the marking is necessary chocolate triacylglycerols. The gas chromatography is a good tool for analyzing the composition of fatty acids and sterols. Only three of the analyzed products showed fatty acid composition characteristic of cocoa butter.

PIŚMIENNICTWO

1. Rozporządzenie Ministra Rolnictwa i Rozwoju Wsi z dnia 4 grudnia 2002 r. w sprawie szczegółowych wymagań w zakresie jakości handlowej wyrobów kakaowych i czekoladowych (Dz.U. 2002 nr 214 poz. 1813). – 2. Dyrektywa 2000/36/WE Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 23 czerwca 2000 r. odnosząca się do wyrobów kakaowych i czekoladowych przeznaczonych do spożycia (Dz. U. WE L290/29, wydanie polskie rozdział 13, tom 25, s. 431). – 3. *Keijbets E., Chen J., Vieira J.*: Chocolate demoulding and effects of processing conditions. *J. Food Eng.*, 2010; 98: 103-139. – 4. *El-lyoubi M., Khallaf M. F., Abdelrashid A., Mostafa E. M.*: Quality characteristics of chocolate – Containing some fat replacer. *Ann. Agric. Sci.* 2011; 56(2): 89-96. – 5. *Fievez V., Colman E., Castro-Montoya J. M., Stefanov I., Vlaeminck B.*: Milk odd – and branched-chain fatty acids as biomarkers of rumen function -An update. *Anim. Feed Sci. Tech.*, 2012; 172 (1-2): 51-65. – 6. *Kunachowicz H., Nadolna I., Przygoda B., Iwanow K.*: Tabele składu i wartości odżywczej żywności – Wydawnictwo Lekarskie PZWL. Warszawa 2005; 356-363. – 7. *Bawa S.*: Prozdrowotne właściwości czekolady. *Pokarm bogów. Bezp. i Hig. Żyw.*, 2005; 27(10): 34-35. – 8. *Mc Kevith B.*: Nutritional aspects of oilseeds. *British Nutrition Foundation, Nutrition Bulletin.* 2005; 30: 13-26. – 9. *Fernandes P., Cabral J. M. S.*: Phytosterols: Application and recovery methods. *Bioresource Technol.* 2007; 98: 2335-2350. – 10. *Bonczar G., Chrzanowska K., Maciejowski K., Walczycka M.*: Zawartość cholesterolu i jego pochodnych w mleku i produktach mleczarskich – uwarunkowania surowcowe i technologiczne. *Żywn. Nauk. Technol. Ja.*, 2011; 1(74): 15-27.

11. *Kovacs A., Dulicsek R., Varga L., Szigeti J., Herpai Z.*: Relationship between cholesterol and fat contents of commercial dairy products. *Acta Alimentaria*, 2004, 33: 387-395. – 12. *Gregat T., Sady M., Pustkowiak H.*: Poziom cholesterolu i kwasów tłuszczowych w różnych rodzajach mleka spożywczego. *Zesz. Nauk. AR w Krakowie*, 2000, 12(367): 85-90. – 13. *Han J. H., Yang Y. X., Feng M. Y.*: Contents of phytosterols in vegetables and fruits commonly consumed in China. *Biome. and Environmental Science.*, 2008; 21(6): 449-453.

Adres: ul. Nowoursynowska 159, 02-787 Warszawa