

Jolanta Kowalska, Agnieszka Łata

CHARAKTERYSTYKA ZAMIENNIKÓW TŁUSZCZU KAKAOWEGO I WYROBÓW Z NICH OTRZYMANÝCH

Zakład Oceny Jakości Żywności, Katedra Biotechnologii, Mikrobiologii i Oceny Żywności
Wydziału Nauk o Żywności Szkoły Głównej Gospodarstwa Wiejskiego w Warszawie

Kierownik: *prof. dr hab. M. Obiedziński*

Celem pracy była charakterystyka zamienników tłuszczu kakaowego i otrzymanych z nich wyrobów czekoladopodobnych. Zakres pracy dotyczył określenia składu kwasów tłuszczowych oraz steroli w badanych próbkach. Za materiał wzorcowy uznano masło kakaowe otrzymane od producenta wyrobów cukierniczych oraz czekoladę LINDT Excellence Dark, bez deklaracji dodatku tłuszczu innego niż kakaowy.

Analiza składu kwasów tłuszczowych i steroli wykazała dla większości z badanych próbek istotne różnice pomiędzy wynikami otrzymanymi dla materiałów wzorcowych i wyrobów czekoladopodobnych. Różnice te mogą wynikać z silnej modyfikacji niektórych rodzajów tłuszczów stosowanych do produkcji materiału badawczego.

Hasła kluczowe: tłuszcz kakaowy, zamienniki masła kakaowego, sterole, kwasy tłuszczowe, polewy.

Key words: cocoa fat, cocoa butter substitutes, sterols, fat acids, glazes.

Wysoka i niestabilna cena tłuszczu kakaowego, jego zmienna jakość, konieczność zastosowania temperowania (doprowadzenie do odpowiedniej temperatury, ułatwiającej formowanie produktu) podczas procesu technologicznego, wysokie koszty produkcji oraz zróżnicowane właściwości topnienia, skłaniają producentów do stosowania alternatywy masła kakaowego (1). Zgodnie z dyrektywą 2000/36/WE, producenci wyrobów czekoladowych mogą stosować dodatek tłuszczów innych niż kakaowy w ilości do 5%, z zachowaniem minimalnej, zalecanej dla danego rodzaju wyrobu zawartości części kakaowych, z zastrzeżeniem zamieszczenia na opakowaniu czytelnej informacji o zastosowanych tłuszczach (2).

Korzystniejsze cechy wyrobu gotowego oraz względy ekonomiczne przyczyniają się do coraz częstszego korzystania z zamienników tłuszczu kakaowego, których ilość w wyrobach czekoladowych często przekracza dozwolone ilości, co skłania do uznania wyrobu za sfałszowany. Znajomość składu kwasów tłuszczowych i profilu steroli daje możliwość identyfikacji alternatyw tłuszczu w produktach i wykluczenia lub potwierdzenia ich zafałszowania.

Zamienniki tłuszczu kakaowego (CBA) można podzielić na (3):

– Tłuszcze wymagające temperowania – ekwiwalenty tłuszczu kakaowego (Cocoa Butter Equivalents – CBE) i polepszacze tłuszczu kakaowego (Cocoa Butter Improvers–CBI). Tłuszcze te składają się z tych samych rodzajów trójglicerydów

co masło kakaowe i dlatego mogą być z nim mieszane w dowolnych proporcjach. Stosowane są głównie w celu obniżenia kosztów produkcji, ale również stabilizacji tłuszczu mlecznego lub olejów ciekłych w nadzieniach, podniesienia temperatury topnienia czekolad oraz do produktów przeznaczonych dla krajów tropikalnych;

– Tłuszcze niewymagające temperowania – zamienniki tłuszczu kakaowego (Cocoa Butter Replacers – CBR) oraz substytuty tłuszczu kakaowego (Cocoa Butter Substitutes – CBS). Pierwsze z nich różnią się od tłuszczu kakaowego składem, ale podobnie zachowują się w wyrobie gotowym. Dobrze mieszają się z tłuszczem kakaowym i mogą być stosowane do produkcji wysokotłuszczowego proszku kakaowego i miazgi kakaowej, jak również polew, nadziewanych batonów, nugatów, a także białej czekolady. CBS są produkowane z tłuszczu kokosowego i ziaren palmowych. Są stosowane do produkcji czekolad i batonów oraz polew. Nie utwardzane CBS wykorzystuje się do produkcji tzw. zdrowej żywności, gdyż są traktowane jako tłuszcze naturalne, nie poddane żadnej chemicznej modyfikacji.

Tłuszcze, które mogą być stosowane jako alternatywny masła kakaowego są ściśle określone i należą do nich m. in. sall, illipé, mango kernel, shea czy olej palmowy (4). Im bardziej podobne są w składzie do masła kakaowego, tym trudniej jest je odróżnić.

Celem pracy była charakterystyka zamienników tłuszczu kakaowego i otrzymanych z nich wyrobów czekoladopodobnych. Zakres pracy dotyczył określenia składu kwasów tłuszczowych oraz steroli w badanych próbkach.

MATERIAŁ I METODY

Materiał badawczy stanowiło 8 utwardzonych mieszanek tłuszczu roślinnego pochodzących od różnych producentów (o nazwach handlowych) oraz 10 wyrobów czekoladopodobnych wyprodukowanych z tych tłuszczów (polewa kakaowa, masy czekoladopodobne – kakaowa CBS, dla diabetyków deserowa oraz biała z maltitolem, polewa mleczna, nadzienie ajerkoniakowe, praliny – mleczna i deserowa z cukrem, mleczna i deserowa dla diabetyków z maltitolem) oraz masło kakaowe uznane za materiał odniesienia. Dodatkowo przeprowadzono analizy dla czekolady Lindt Excellence Dark o deklarowanej zawartości kakao 70% i bez deklaracji o zastosowaniu tłuszczów roślinnych.

We wszystkich próbkach oznaczono skład kwasów tłuszczowych oraz profil sterolowy z wykorzystaniem techniki chromatografii gazowej sprzężonej ze spektrometrią mas (chromatograf gazowy GCMS-QP2010 firmy Shimadzu z spektrometrem masowym) według PN-EN ISO 5509:2001 (5).

WYNIKI I ICH OMÓWIENIE

Według *Krygiera i Ratusz* masło kakaowe zawiera 98% trójglicerydów, około 1% wolnych kwasów tłuszczowych, 0,3–0,5% dwuglicerydów i 0,1% monoglicerydów oraz około 0,2% steroli, 0,13–5% fosfolipidów i 150–250 mg/kg tokoferoli (4). Charakterystycznymi kwasami tłuszczowymi występującymi w tłuszczu kakaowym

są kwas oleinowy, stearynowy, palmitynowy i linolowy, których zawartość wynosi odpowiednio 38, 33, 25 i 3% (6). Istotne znaczenie przy określaniu autentyczności wyrobów odgrywa proporcja kwasu stearynowego do palmitynowego.

Masło kakaowe oraz czekolada LINDT przyjęte jako materiał odniesienia charakteryzował zbliżony profil kwasów tłuszczowych. Wyjątek stanowił kwas arachidynowy obecny jedynie w czekoladzie Lindt (tab. 1).

Tab e l a 1. Zawartość wybranych kwasów tłuszczowych w badanych próbkach (%)

Table 1. Content participation of essential acids in the products investigated (%)

C 8:0 Kwas kaprylowy; C10:0 Kwas kaprynowy; C12:0 Kwas laurynowy; C14:0 Kwas mirystynowy; C16:0 Kwas palmitynowy; C18:0 Kwas stearynowy; C20:0 Kwas arachidowy; C18:1 Kwas oleinowy; C18:2 Kwas linolowy

Produkt	C 8:0	C10:0	C12:0	C14:0	C16:0	C18:0	C20:0	C18:1	C18:2
Masło kakaowe	–	–	–	–	24,81	31,40	–	36,71	3,36
Czek. Lindt	–	–	–	–	21,91	35,41	1,47	31,63	3,42
Cocopur	9,72	7,32	40,77	14,64	10,87	3,81	–	7,8	1,86
Elcolat Oil C+	–	–	–	–	11,44	13,42	–	–	–
HARD D 75B	–	–	–	–	13,11	13,52	0,91	6,55	0,48
Chocovit CBE	–	–	0,54	0,62	32,82	27,43	1,21	31,04	3,61
Chocovit +250 C	–	–	0,46	0,57	31,03	27,75	1,25	31,63	3,56
CLSP 555E	1,92	2,72	47,13	20,18	11,96	13,04	–	–	–
ELSTAR	–	–	–	–	15,30	14,14	–	–	–
Tłuszcz cukierniczy N	1,01	0,79	8,02	4,27	24,3	7,19	–	–	3,24

Kwas palmitynowy i stearynowy obecny był w każdej z przebadanych prób. Tłuszcze Chocovit CBE i Chocovit +250 C oraz okrywa z praliny mlecznej cukrowej i praliny deserowej z cukrem wykazały najbardziej zbliżony do wzorców profil kwasowy.

Poza obecnością kwasów tłuszczowych charakterystycznych dla przyjętych wzorców, pięć przebadanych tłuszczów zawierało kwas laurynowy (C12:0), trzy kwas kaprynowy (C10:0) i trzy kaprylowy (C8:0). Poza masłem kakaowym źródłem tych kwasów może być tłuszcz kokosowy i z ziaren palmowych oraz tłuszcze zwierzęce.

Substytuty masła kakaowego pozyskiwane są najczęściej z oleju kokosowego lub palmowego. Dla każdego z tych surowców poziom kwasu C18:0 nie przekracza 10%, dlatego zawyżony jego poziom w tłuszczu CLSP 555 E zaliczanego do grupy CBS może świadczyć o wytworzeniu go z dodatkowego surowca roślinnego, bądź użycia suplementów handlowych C18:0. Najbardziej zbliżony do wzorców profil kwasowy posiada olej palmowy, w którym zawartość C16:0 wynosi 44,41%; C18:0 – 8,43%; C18:1 – 36,17% (7). Najwięcej C12:0 charakterystycznego dla tłuszczów CBS oraz nasyconych kwasów zaobserwowano w tłuszczu CLSP 555 E (46%) należącego do grupy tłuszczów CBS, co może wynikać z zastosowania oleju palmowego i/lub kokosowego.

Spośród przebadanych tłuszczów najbardziej zbliżony do wzorców profil kwasowy otrzymano dla tłuszczów Chocovit CBE i Chocovit +250 C, zaliczanych do CBE. Rośliny, które stosowane są do wyrobu CBE to olej palmowy, sal, masłosz, kokum guargi, illipé, ziarno z owocu mango.

Analizę zawartości steroli przeprowadzono w badanych tłuszczach oraz produktach z nich otrzymanych. Za wzorce przyjęto masło kakaowe i czekoladę LINDT oraz modele czterech fitosteroli: brassikasterolu, kampesterolu, stigmasterolu oraz β -sitosterolu.

We wszystkich produktach za wyjątkiem polewy kakaowej i nadzienia z praliny mlecznej dla diabetyków stwierdzono obecność cholesterolu. Najwięcej cholesterolu (2 mg/100 g) oznaczono w tłuszczu Chocovit +250 C oraz polewie mlecznej. Są to wartości około 3,5-krotnie wyższe w porównaniu do otrzymanych dla masła kakaowego i około 13-krotnie wyższe niż w czekoladzie Lindt (tab. 2). Źródłem cholesterolu może być wykorzystywany do produkcji CBA olej palmowy, illipé lub Thea, ale również tłuszcz mleczny (7).

Na podstawie przeprowadzonych oznaczeń w szesnastu produktach stwierdzono obecność kampesterolu. Obecny był w pięciu rodzajach tłuszczów roślinnych w ilościach od 1,33 mg/100 g dla Chocovit CBE do 20 mg/100 g dla Elcolat Oil C+. W maśle kakaowym i czekolady Lindt oznaczono odpowiednio 2,61 mg/100 g i 1,33 mg/100 g kampesterolu (tab. 2).

Tab e l a II. Zawartość wybranych steroli w analizowanych próbkach (mg/100 g)

Tab l e II. Content participation of sterols in the products investigated (mg/100 g)

Produkt	Cholesterol	Brassikasterol	Kampesterol	Stigmasterol	β -sitosterol
Masło kakaowe	0,56	–	2,61	6,14	14,84
Czekolada Lindt	0,15	–	1,33	3,8	9,97
Cocopur	–	–	2	2,87	12,67
Elcolat Oil C+	–	13,3	20	–	31,41
HARD D 75B	–	4,93	21,33	–	–
Chocovit CBE	1,25	–	1,33	0,7	4,67
Chocovit +250 C	2	–	–	–	3,73
CLSP 555E	–	–	–	0,6	–
ELSTAR	–	–	–	–	–
Tłuszcz cukierniczy N	–	–	5,33	1,33	9,33

Brassikasterol jest sterolem charakterystycznym dla oleju rzepakowego. Oznaczono go w tłuszczu roślinnym Ecolat Oil C+ (13,3 mg/100 g), HARD D 75 B (4,93 mg/100 g), jak również w polewie kakaowej w ilości 1,4 mg/100 g, masie kakaowej CBS (0,53 mg/100 g) i w nadzieniu z praliny deserowej z maltitolem w ilości 8 mg/100 g. W pozostałych zbadanych próbkach, w tym również we wzorcach brassikasterol nie występował (tab. 2).

Tłuszcz Ecolat Oil C+ zawierał 13,3 mg/100 g brassicasterolu, 20 mg/100 g kampesterolu i 31,41 mg/100 g β -sitosterolu – steroli roślinnych, które przeważają w oleju rzepakowym. Dlatego na tej podstawie można wnioskować o zastosowaniu tego oleju do produkcji tłuszczu Ecolat Oil C+. Zawartość kampesterolu w tłuszczach CBR i β -sitosterolu w Ecolat Oil C+ jest dużo wyższa niż w próbkach wzorcowych. Źródłem tych związków może być olej sojowy, w którym β -sitosterol występuje na poziomie od 47 do 59%, a kampesterol od 19 do 23% lub olej rzepakowy, zawierający od 45 do 61% β -sitosterolu i 28–40% kampesterolu (8). Tłuszcz CLSP 555E należący do CBS zawierał niewielką ilość sigmasterolu (0,6 mg/100 g). Prawdopodobnie tak samo jak tłuszcz ELSTAR, w którym nie oznaczono żadnego z analizowanych związków został poddany silnym modyfikacjom, powodującym zniszczenie struktury analizowanych steroli.

WNIOSKI

1. Większość tłuszczów otrzymanych od producenta wyrobów czekoladopodobnych wykazała istotne różnice w składzie kwasów tłuszczowych w porównaniu do masła kakaowego i czekolady Lindt. Wyjątek stanowiły tłuszcze Chocovit CBE i Chocovit +250 C, które charakteryzowały się podobnym składem kwasów tłuszczowych co masło kakaowe.

2. Przeprowadzone analizy wykazały istotne różnice pomiędzy rodzajem i zawartością steroli w badanych alternatywach tłuszczu kakaowego. Może to wynikać z silnej modyfikacji niektórych rodzajów tłuszczów, powodującej istotne i trudne do wykrycia zmiany chemiczne. Brak danych oraz zróżnicowanie charakterystyki steroli uniemożliwia porównanie otrzymanych wyników do wartości literaturowych. Profil sterolowy i kwasowy materiału badawczego istotnie różnił się od wyników otrzymanych dla materiałów wzorcowych.

3. Metoda opierająca się na określeniu składu kwasów tłuszczowych i steroli może być wykorzystywana do identyfikacji autentyczności tłuszczów stosowanych w produkcji wyrobów czekoladowych. Daje podstawy stwierdzenia zastosowania tłuszczu innego niż kakaowy, jednak przy niewielkim udziale procentowym zamienników tłuszczu w wyrobie gotowym, w celu identyfikacji rodzaju zastosowanego zamiennika wskazana jest dodatkowo analiza składu triacylogliceroli.

J. Kowalska, A. Łata

THE CHARACTERISTIC OF COCOA BUTTER SUBSTITUTES AND PRODUCTS MADE OF THEM

Summary

The aim of this thesis was the characteristic of cocoa butter substitutes and similar to chocolate products made of them. The range of my thesis was connected with the determination of fatty acids composition and sterols in examined samples. Cocoa butter received from the manufacturer of confectionery products was recognized as an exemplary material. The analysis of the examined properties for LINDT Excellence Dark chocolate, which is a chocolate product without the addition of fats other than cocoa fat, was conducted as well.

Within the majority of examined samples, the analysis of fatty acids and sterols composition proved considerable differences between research outcomes for exemplary materials and similar to chocolate products. These differences may result from the strong modification of some kinds of fats used in the production of research material.

PIŚMIENICTWO

1. *Lipp M., Simoneau C., Ulberth F., Anklam E., Crews C., Brereton P., Greyt de W., Schwack W., Wiedmayier C.*: Composition of Genuine Cocoa Butter and Cocoa Butter Equivalents, *Journal of Food Composition and Analysis* received, 2000; 399-408. – 2. Dyrektywa 2000/36/WE: Wyroby kakaowe i czekoladowe przeznaczone do spożycia przez ludzi. – 3. *Gasparska R.*: Zamienniki funkcjonalne i składniki strukturotwórcze w technologiach przemysłu spożywczego, *Przegląd Piekarski i Cukierniczy*, 2001; 05/2001: 38. – 4. *Krygier K., Ratusz K.*: Alternatywy tłuszczu kakaowego w produkcji cukierniczej Cz. I – Ekwiwalenty i polepszacze tłuszczu kakaowego, *Przegląd Piekarski i Cukierniczy*, 1996; 08/1996: 30. – 5. PN-EN ISO 5509:2001. Oznaczenie składu kwasów tłuszczowych metodą chromatografii gazowej, 2001. – 6. *Sa'eed B.*: Prozdrowotne właściwości czekolady – Pokarm bogów, *Bezpieczeństwo i Higiena Żywności*, 2005; 10/27/2005: 34-35. – 7. *Zaidul I.S.M., Nouralini N.A. Nik, Mohd Omar A.K., Smith Jr. R.L.*: Blending of supercritical karbon dioxyne (SC – CO₂) extracted palm kernel oil fractions and palm oil to obtain cocoa butter replacer, *Journal of food Engineering*, 2007; 78: 1397-1409. – 8. *Ulberth F., Buchgraber M.*: Analytical platforms to assess the authenticity of cocoa butter, *Eur.J.Lipid Sci.Technol.*, 2003; 105: 32-42. – 9. *Braczo M.*: Sterole w olejach roślinnych i ich znaczenie biologiczne, *Tłuszcze jadalne*, 1998; nr 1-2 tom 33: 82.

Adres: 02-787 Warszawa, ul. Nowoursynowska 166.