

Купріна О. Ю., Кіщенко В. А., Голубець О. В.

ІДЕНТИФІКАЦІЯ ЧУЖОРІДНИХ ЖИРІВ У КАКАО-МАСЛІ МЕТОДОМ ВИСОКОЕФЕКТИВНОЇ ГАЗОВОЇ ХРОМАТОГРАФІЇ

На основі сорбційного методу капілярної газової хроматографії розроблено методику аналізу тригліцеридного складу какао-масла для виявлення чужорідних жирів у шоколадних продуктах.

Сьогодні в Україні існує гостра проблема щодо фальсифікацій шоколадної продукції. Оскільки какао-масло є найдорожчим компонентом у складі шоколадних виробів, деякі виробники намагаються здешевити їх виробництво, замінюючи натуральне какао-масло на економічно вигідніші замінники, які негативно впливають на якість шоколаду і на здоров'я споживачів або збільшують термін зберігання продукції, використовуючи ще не дозволені в Україні еквіваленти какао-масла.

Об'єктом дослідження є какао-масло – рослинний жир, який застосовують в усіх країнах світу як основний інгредієнт у виробництві шоколадних виробів. Какао-масло є безперервною фазою у шоколаді як у рідкому, так і в твердому стані, визначає його твердість, аромат, температуру плавлення, усадку, термін зберігання. Воно належить до групи рослинних твердих масел, що не містять гліцеридів летких кислот; це є високооднорідний жир, який приблизно на 50% складається з симетричних тригліцеридів. Фізичні та хімічні властивості какао-масла визначаються складом і структурою тригліцеридів. Крім тригліцеридів, воно містить також 1,5–2,5 % дигліцеридів, невелику кількість кофеїну (0,1–1,1 %), ваніліну, етилваніліну та менше 20 мг/кг теоброміну [1]. Унікальний тригліцеридний склад і дуже низький рівень дигліцеридів надають какао-маслу такі необхідні фізичні властивості, як здатність до рекристалізації у технологічному процесі та утворення стабільної модифікації.

Какао-масло складається з таких основних жирних кислот: пальмітинова – 24–25,2 %; стеаринова – 34–35,5 %; олеїнова – 37–41 %; линолева – 1–4 %; містить п'ять основних тригліцеридів [2]:

- 1,3-дипальміто-2-олеат (POP);
- 1-пальміти-2-олео-3-стеарат (POS);
- 1-пальміто-2,3-діолеат (POO);

- 1,3-дістеаро-2-олеат (SOS);
- 1-стеаро-2,3-діолеат (SOO).

За цими тригліцеридами й ідентифікують шоколадні вироби щодо їх справжності.

Чужорідними жирами, які можуть бути виявленими у складі какао-масла, є його еквіваленти і замінники рослинного походження, а також інші рослинні жири, відмінні від какао-масла.

Еквіваленти какао-масла (Cocoa Butter Equivalents (CBE)) за хімічним складом і властивостями подібні до нього, тому змішуються з ним у будь-яких співвідношеннях і у незначній кількості не погіршують якість готового продукту. Сировиною для отримання еквівалентів какао-масла є, перш за все, олії тропічних рослин (наприклад пальмова), а також екзотичні – ілліпе (Illipe), ші (Shea), сел (Sal) та ін., які містять 35–85 % 2-олеодинасичених тригліцеридів пальмітинової, стеаринової та олеїнової кислот [3]. При цьому в пальмовій олії містяться 2-олеодинасичені тригліцериди, що складаються здебільшого з тригліцеридів POP, а в екзотичних оліях найважливішим компонентом 2-олеодинасичених тригліцеридів є SOS. Тому в CBE залежно від співвідношення фракцій пальмової та екзотичних олій можуть переважати тригліцериди POP або SOS. Якщо вміст POP більший, ніж SOS, то температура застигання темперованих жирів знижується, за 25–30 °C зменшується масова частка твердих тригліцеридів, завдяки чому поліпшуються смакові якості кондитерських виробів. Якщо ж переважають тригліцериди SOS, то у таких жирах за 30 °C зростає вміст твердих тригліцеридів, що сприяє підвищенню стійкості глазурі до температури та її «посивіння» [4]. Згідно з рішенням Європейської комісії (Directive 2000/36/EC) у більшості країн ЄС у рецептурах шоколадних виробів дозволяється використовувати еквіваленти какао-масла CBE у кількостях не більше 5 % [5]. Однак в Україні виявлення та-

ких жирів у складі шоколаду є ознакою фальсифікації.

Замінники какао-масла поділяють на часткові CBR (Cocoa Butter Replacers) та повні CBS (Cocoa Butter Substitute). Часткові замінники складаються з гідрованої бавовникової, кукурудзяної, арахісової, соняшникової олій. Вони містять такі самі тригліцериди, як і какао-масло, але в інших кількостях. Під час змішування замінників із какао-маслом утворюються евтектичні суміші, що призводить до зниження показників якості як какао-масла, так і самих жирів. Повні замінники какао-масла отримують методом гідрування або фракціонування кокосового, пальмового чи пальмоядрового масла. Вони містять у складі тригліцеридів до 50 % лауринових кислот і мають дуже суттєві недоліки: в результаті змішування з какао-маслом виникає евтектична суміш; під дією вологи або ліпаз (жиророзкладаючих ферментів) виникає небезпека гідро-

лізу жирів, і тоді утворена лауринова кислота надає продуктові виразного «мильного» присмаку; мають погану сприйнятливості до молочних жирів, які іноді додають до шоколадних виробів [6]. Замінники використовують з метою зниження собівартості продукції та збільшення термінів її придатності, але при цьому погіршується якість продуктів.

На рис. 1–3 наведено хроматограми тригліцеридного складу дезодорованого какао-масла, еквівалента какао-масла Шехард 30–66 фірми Aarhus Olie (Данія) та часткового замінника какао-масла Sebaol 44–38 фірми Aarhus Olie (Данія) відповідно. У зведений табл. 1 подано показники вмісту тригліцеридів у цих зразках.

У спеціалізованих лабораторіях України фахівці аналізують жирно-кислотний склад какао-масла, за допомогою якого можна чітко визначити зазвичай лише замінники какао-масла. Оскільки сучасне виробництво все більше надає

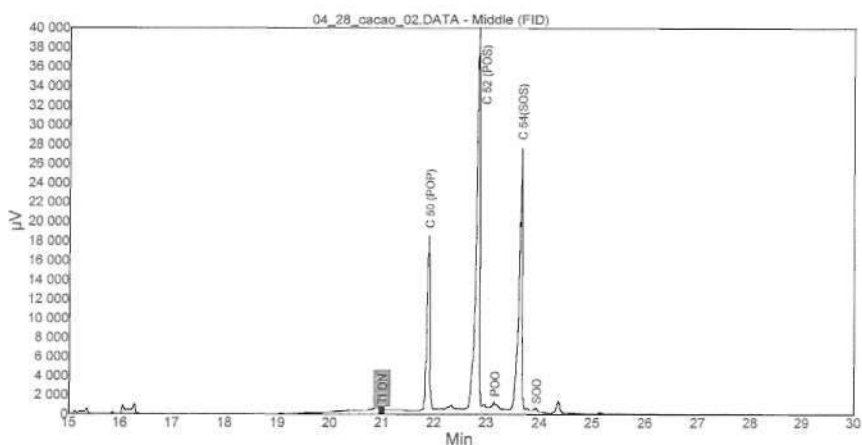


Рис. 1. Хроматограма тригліцеридного складу чистого какао-масла

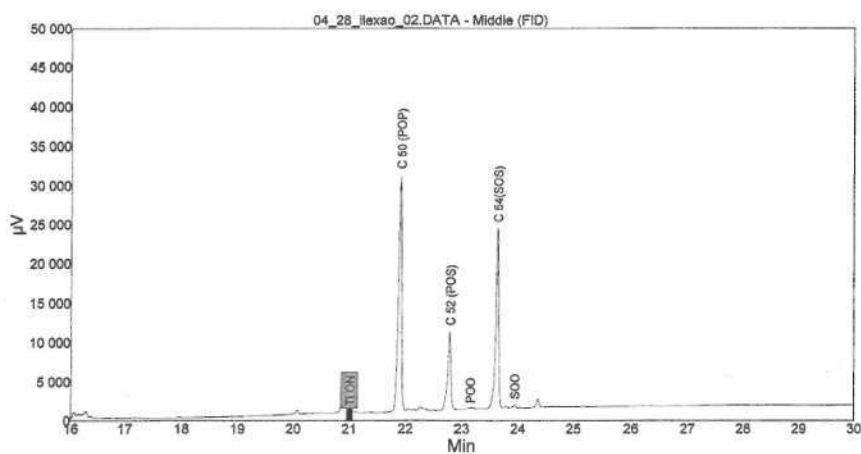


Рис. 2. Хроматограма тригліцеридного складу еквівалента какао-масла Шехард 30–66

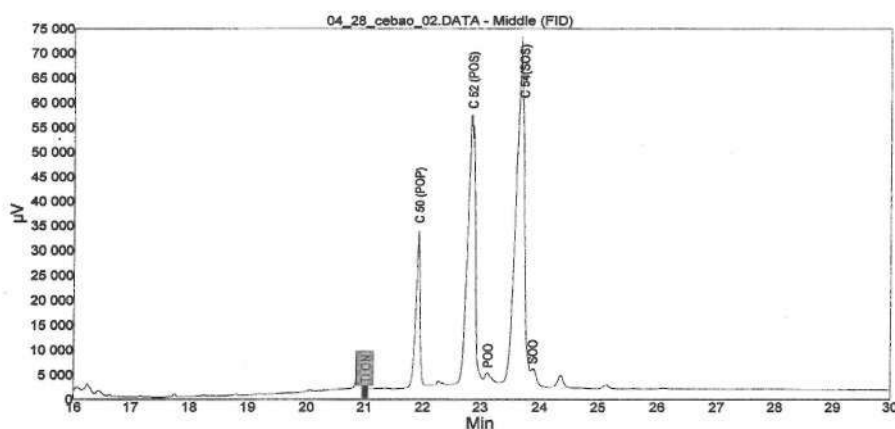


Рис. 3. Хроматограма тригліцеридного складу замітника какао-масла Cebaο 44-38

перевагу еквівалентам какао-масла, для їх визначення необхідно робити тригліцеридний аналіз, методику виконання якого дотепер в Україні ще не впроваджено. Тому специфікою розробленої методики є можливість виявлення у складі какао-масла не лише заміників, а й еквівалентів какао-масла, а також за потреби встановлення загального вмісту їх у шоколадному продукті.

Для розроблення методики аналізу тригліцеридного складу какао-масла у шоколадних продуктах використано досвід зарубіжних учених і відповідні європейські нормативні документи [2, 7, 8, 9]. Суть аналізу тригліцеридного складу какао-масла полягає у розділенні какао-масла методом капілярної газової хроматографії на п'ять основних фракцій тригліцеридів за їхньою молекулярною масою і ступенем ненасиченості: 1,3-дипальміто-2-олеат — POP; 1-пальміто-2-олео-3-стеарат — POS; 1-пальміто-2,3-діолеат — POO; 1,3-дістеаро-2-олеат — SOS; 1-стеаро-2,3-діолеат — SOO.

Методика проведення аналізу тригліцеридного складу какао-масла передбачає такі етапи: виділення жиру з шоколадних виробів; приготування проб зразків; розділення тригліцеридів за допомогою високотемпературної капілярної газової хроматографії; ідентифікація п'яти основних тригліцеридів.

Для проведення аналізу було використано високотемпературну WCOT-колонку DB 5-HT з неполярною нерухомою фазою — (5 %-феніл)-метилполісілоксаном із товщиною плівки 0,1 мкм, газ-носії — гелій, детектор — полум'яно-йонізаційний. Для цієї методики застосовано інжекторну систему введення проби *PTV* (*programmed temperature vaporizing injection*) з діленням потоку (*split injection*), відмінну від запропонованих європейськими нормативними документами. Було встановлено та експериментально підтверджено оптимальні умови проведення

аналізу: температурна програма інжекторів *PTV* (початкова температура 90 °C, кінцева — 390 °C на 26-й хв); температурна програма *split* (початковий стан — On 50/1; через 1 хв — 20/1; на 30-й хв — 50/1); режим роботи термостата колонки (початкова температура 90 °C і кінцева — 380 °C, швидкість нагрівання 20 °C/хв до 260 °C і далі 10 °C/хв); швидкість потоку газу-носія — 2,5 мл/хв; тривалість аналізу — 30 хв. У процесі розроблення методики було встановлено, що час аналізу можна скоротити, — оскільки тригліцериди є важколеткими речовинами, то початкову температуру термостата можна задавати одразу на 250 °C. Саме тому для вдосконалення методики було змінено режим роботи термостата (початкова температура 250 °C, кінцева — 380 °C, швидкість нагрівання 10 °C/хв) і температурну програму інжектора *PTV* (початкова температура 90 °C і кінцева — 390 °C на 12-й хв, швидкість нагрівання 100 °C/хв), що дало змогу скоротити тривалість аналізу з 30 до 16 хв із відтворенням ідентичних результатів, які наведено у табл. 1 (рис. 4).

Перевагами розробленої методики є: використання інжекторної системи введення проб *PTV* із видаленням розчинника, яка має функцію *split*, що гарантує отримання вузьких зон проби на вході у колонку та ефективніше розділення компонентів суміші внаслідок віддування розчинника;

можливість скорочення загального часу аналізу внаслідок використання режиму швидкого нагрівання термостата колонки (в аналізованій суміші немає летких речовин, а тригліцериди є важколеткими).

За допомогою розробленої методики було проаналізовано зразки чистого какао-масла, еквівалента і замітника какао-масла, а також шоколадні вироби вітчизняного та зарубіжного виробництва.

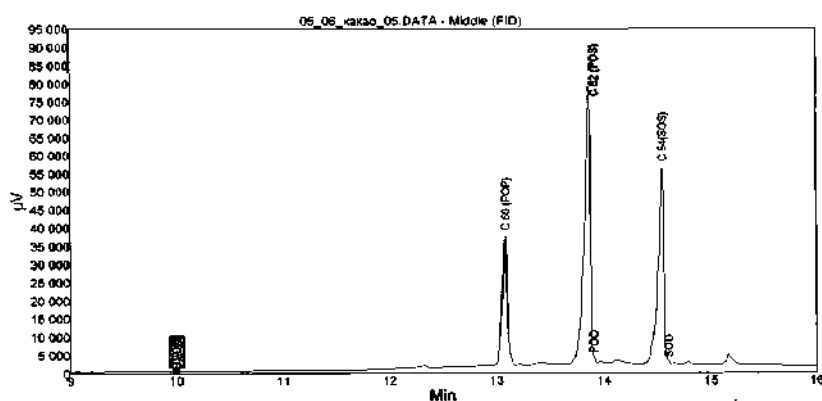


Рис. 4. Хроматограма тригліцеридного складу чистого какао-масла

На рис. 5–8 показано хроматограми тригліцеридного складу зразків чотирьох шоколадних виробів, які містять натуральне какао-масло (чорний пористий шоколад «Аеро» фірми Nestle), еквівалент какао-масла (цукерки «Millennium Classic» та французькі шоколадні цукерки «Bom-bon de Mousse») і замінник какао-масла (чорний ваговий шоколад, придбаний на ринку). Результати аналізу подано у табл. 1.

На рис. 5 зображено хроматограму шоколаду «Аеро», який містить чисте какао-масло. На рис. 6 і 8 – хроматограми аналізованих цукерок «Millennium Classic» і вагового шоколаду, на яких виявлено піки чужорідних жирів, що свідчить про невідповідність чистому какао-маслу та наявність домішок рослинних жирів. Підтвердженням є порівняння, наприклад, вмісту одного з основних тригліцеридів POP: у натуральному какао-маслі вміст POP – 19,6 %; у шоколаді «Аеро» – 20,2 %; у шоколаді ваговому – 15,4 %;

у цукерках «Millennium Classic» – 23,9 %. Отже, у цукерки «Millennium Classic» додано еквівалент какао-масла, внаслідок чого підвищився вміст POP, а у ваговий шоколад, придбаний на ринку, – замінник какао-масла, який значно знижує вміст POP.

Для ілюстрації задекларованого європейськими стандартами допустимого у какао-маслі вмісту еквівалента (до 5 %) аналізували французькі шоколадні цукерки «Bom-bon de Mousse» (рис. 7). Крім какао-масла виявили в них ще й еквівалент какао-масла (рослинний жир), як і було зазначено у рецептурі. Отже, цей продукт відповідає всім ознакам справжності, зазначеним у рецептурі, бо Франція має право використовувати у виробництві шоколадних виробів еквіваленти какао-масла. Хроматограми, отримані для французьких цукерок і цукерок «Millennium Classic», подібні, бо в складі обох виявлено еквівалент какао-масла.

Таблиця 1. Середній вміст тригліцеридів у досліджених зразках

	Вміст тригліцеридів, %				
	POP	POS	POO	SOS	SOO
Какао-масло дезодороване	19,6 ± 0,3	47,7 ± 0,4	1,0 ± 0,4	31,3 ± 0,2	0,4 ± 0,2
Еквівалент Шехоа	48,0 ± 0,4	15,9 ± 0	0,2 ± 0,0	35,3 ± 0,5	0,7 ± 0,1
Частковий замінник Себао	11,8 ± 0,2	35,3 ± 0,1	1,6 ± 0,1	49,7 ± 0,1	1,7 ± 0,0
Чорний пористий шоколад «Аеро» Nestle	20,2 ± 0,3	47,5 ± 0,2	1,4 ± 0,2	30,2 ± 0,4	0,5 ± 0,1
Шоколадні цукерки «Millennium Classic»	23,9 ± 0,3	44,8 ± 0,4	0,5 ± 0,1	30,6 ± 0,2	0,3 ± 0,1
Шоколадні цукерки «Bom-bon de Mousse»	23,3 ± 0,2	44,6 ± 0,3	0,7 ± 0,2	30,7 ± 0,2	0,7 ± 0,1
Шоколад ваговий	15,4 ± 0,1	45,0 ± 0,1	...	39,6 ± 0,2	...

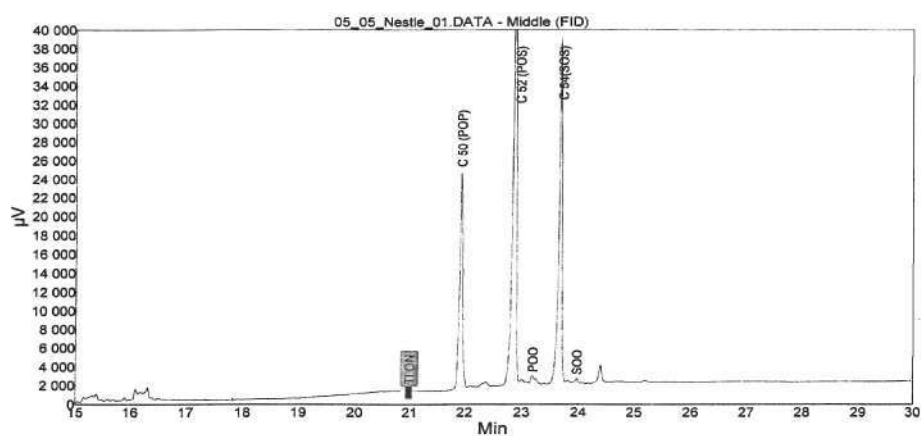


Рис. 5. Хроматограма тригліцеридного складу жиру, виділеного з шоколаду «Аеро»

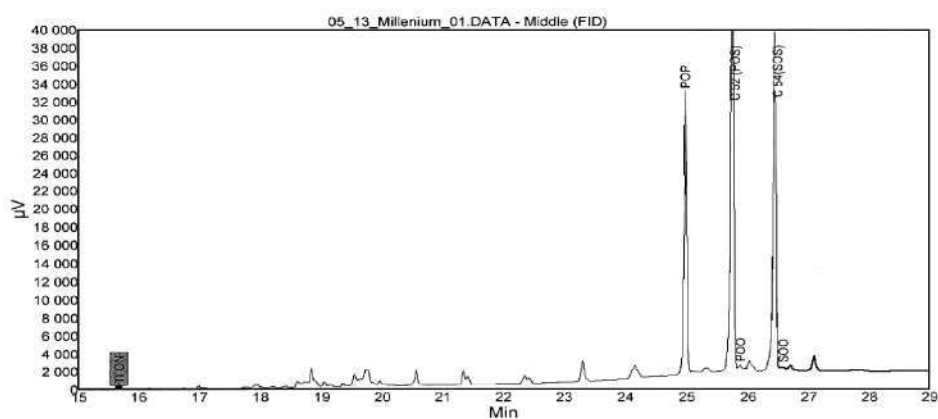


Рис. 6. Хроматограма тригліцеридного складу жиру з цукерок «Millennium Classic»

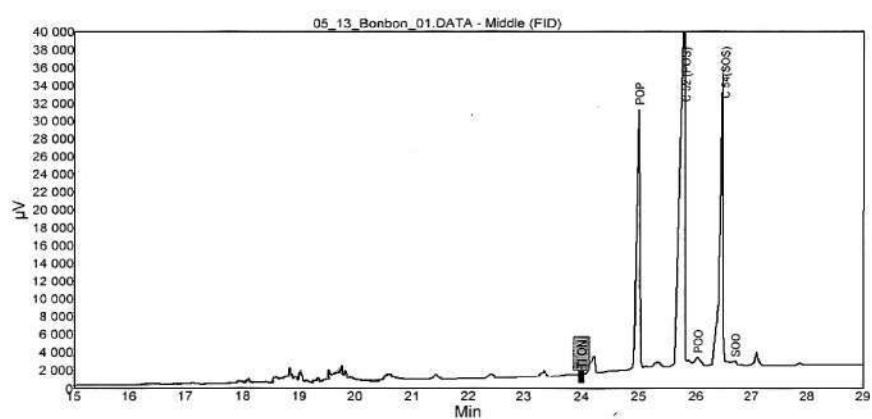


Рис. 7. Хроматограма тригліцеридного складу жиру з цукерок «Bombon de Mousse».

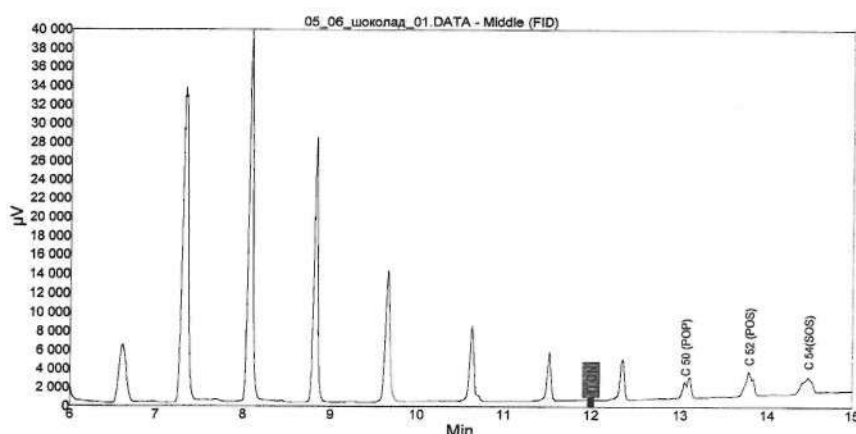


Рис. 8. Хромотограма тригліцеридного складу жиру з вагового чорного шоколаду

Із трьох зразків української продукції лише один повністю відповідає вимогам щодо якості та справжності згідно із Законом України «Про якість та безпеку харчових продуктів і продовольчої сировини».

Отже, результати досліджень свідчать, що в Україні існує гостра проблема щодо фальсифікацій шоколадної продукції. Багато виробників намагаються здешевити виробництво шоколадних виробів, замінюючи натуральне какао-масло

на економічно вигіднішу сировину — замінники какао-масла або ще не дозволені для використання у рецептурі еквіваленти какао-масла. Тож розроблену методику визначення тригліцеридного складу какао-масла для ідентифікації чужорідних жирів у шоколадних продуктах можна ефективно використовувати для визначення якості продукції і як основу для створення Державного стандарту України.

1. Шукла В. К. Шоколад — химия удовольствия // Кондитерское производство.— 2002.— № 4.— С. 20—22.
2. Koeber R. et al. The Certification of the content of five triglycerides in cocoa butter. IRRM-801. EUR 20781 EN. 2003.
3. Павлова И. В. Производство и применение термически-устойчивых заменителей масла какао // Пищевая промышленность.— 2002.— № 6.— С. 50—52.
4. Данилова Т. А., Фролова Н. Н. Альтернативы масла какао фирмы «Карлсхамнс» в современном кондитерском производстве // Пищевая промышленность.— 1999.— № 9.— С. 16—18.
5. Directive 2000/36/EC of the European Parliament and the Council of 23 June 2000 relating to cocoa and chocolate products intended for human consumption, OJ L197, 19—25.
6. Антипова Ю. В., Воронова Т. В. Новые жиры — заменители какао-масла лауринового типа // Хранение и переработка сельхозсырья.— 1996.— № 1.— С. 42—43.
7. Buchgraber M., Anklam E. Validated method of the quantification of cocoa butter equivalents in cocoa butter and plain chocolate. EUR 20831 EN. 2003.
8. Simoneau C., Lipp M., Ulberth F., Anklam E. Quantification of cocoa butter equivalents in mixtures with cocoa butter by chromatographic methods and multivariate data evaluation. Eur. Food Res. Technol. 211 (2000), p. 147—152.
9. Guyon F. et al. Alternative method for the quantification by gas chromatography triacylglycerol class analysis of cocoa butter equivalent added to chocolate bars. I. Agric. Food Chem., 2004; 52 (10), pp. 2770—5.

O. Kuprina, V. Kishenko, O. Golubec'

THE IDENTIFICATION OF FOREIGN FATS IN COCOA BUTTER BY HIGH-RESOLUTION GAS CHROMATOGRAPHY

The main point of research consists of the devising a method of triglyceride analysis of cocoa butter composition for the effective identification both equivalents and substitutes in the content of cocoa butter by high-resolution gas chromatography. And the devised method can be effectively used for determination quality of products and recommended to specialists for subsequent working with the purpose of creation of the State standard of Ukraine for food. It was arranged optimal conditions for perfect separation and identification of five major triglycerides in the composition of cocoa butter.