

GRZEGORZ SUWAŁA

IDENTYFIKACJA FAŁSZOWANIA FRAKCJI TŁUSZCZOWEJ WYBRANYCH CZEKOLAD

Streszczenie

Oszustwa w branży spożywczej nie są zjawiskiem nowym, jednak w opracowaniach z ostatnich lat podkreśla się skalę tego problemu i towarzyszące mu straty gospodarcze. Według danych z 2018 roku oszustwa na rynku żywności w skali świata szacuje się na ok. 129 mld złotych.

Czekolada należy do grupy wyrobów kakaowych i czekoladowych. Z uwagi na rodzaj surowca, z jakiego jest wytwarzana, musi spełniać wymagania określone w odpowiednich przepisach. Określono w nich m.in., pod jakimi warunkami prawodawca dopuszcza dodanie do omawianych produktów tłuszczu roślinnego innego niż kakaowy.

Celem pracy była identyfikacja zafałszowań czekolad z dodatkiem zamiennika tłuszczu kakaowego na podstawie udziału kwasów tłuszczowych oraz ocena wartości wskaźnika proporcji kwasu stearynowego do palmitynowego. Materiał doświadczalny stanowiło osiem czekolad różnych marek, zapakowanych w opakowania jednostkowe o masie netto 100 g, zakupionych w handlu detalicznym, pochodzących z różnych partii produkcyjnych, nabywanych w interwale rocznym w latach 2014 - 2018. Łącznie w podanym okresie przebadano 40 czekolad. Stwierdzono, że zróżnicowana jakość dostępnego na rynku tłuszczu kakaowego decyduje o jakości wytworzonych z użyciem tego surowca produktów. Zidentyfikowano dużą zmienność udziału zafałszowanych produktów w okresie realizacji badań. Wskazano istotne różnice wartości proporcji kwasów tłuszczowych – stearynowego do palmitynowego pomiędzy analizowanymi próbkami czekolad, a także ustalono, że wysokiej jakości tłuszcz kakaowy pozwala na uzyskanie odpowiednio wysokiego wskaźnika proporcji nawet z dodatkiem tańszego zamiennika tłuszczu kakaowego.

Słowa kluczowe: czekolada, autentyczność, jakość, tłuszcz kakaowy, zamienniki tłuszczu kakaowego

Wprowadzenie

Definiowanie fałszowania żywności stanowi przedmiot wielu dokumentów. Zarówno w krajowej, jak i w światowej literaturze przedmiotu znajduje się wiele definicji o zróżnicowanym stopniu złożoności. Do bardzo syntetycznych zaliczyć można defini-

cję podaną przez Polską Federację Producentów Żywności, która fałszowaniem określiła „stosowanie dodatków do żywności niezgodnie z przepisami” [6]. Przykładem rozbudowanej, o dużym stopniu uszczegółowienia zakresu działań uznanych za fałszowanie jest definicja zawarta w *Ustawie o bezpieczeństwie zdrowotnym żywności i żywienia* [26], czy w nowelizacji *Ustawy o jakości handlowej artykułów rolno-spożywczych* z roku 2008 [25]. W dokumentach wspólnotowych najczęściej powoływana jest definicja, której autorami są Spink i Moyer [21], określająca oszustwo w branży spożywczej jako: „termin złożony, który obejmuje zamierzone i umyślne zastąpienie, dodanie, manipulowanie lub wprowadzenie w błąd odnośnie do żywności, składników żywności lub opakowania żywności lub fałszywe, lub wprowadzające w błąd oświadczenia na temat produktu służące uzyskaniu korzyści gospodarczej”. Tym samym do najważniejszych elementów oszustwa w branży spożywczej należą: niezgodność z prawem żywnościowym lub wprowadzanie w błąd konsumenta, umyślność oraz chęć uzyskania korzyści finansowej [4]. Według danych z 2018 roku oszustwa na rynku żywności w skali świata szacuje się na ok. 30 mld euro (czyli ok. 129 mld złotych) [23].

Jednym z produktów, który może być fałszowany, jest czekolada. Zgodnie z Rozporządzeniem Ministra Rolnictwa i Rozwoju Wsi z 2002 roku [19] w sprawie szczegółowych wymagań w zakresie jakości handlowej wyrobów kakaowych i czekoladowych: „czekolada jest produktem otrzymanym z wyrobów kakaowych i cukrów, zawierającym nie mniej niż 35 % suchej masy kakaowej, w tym: nie mniej niż 18 % tłuszczu kakaowego oraz nie mniej niż 14 % beztłuszczowej suchej masy kakaowej”. Prawdawca dopuścił również pod pewnymi warunkami dodawanie do omawianych produktów tłuszczu roślinnego innego niż kakaowy. Zabieg ten nie może jednak zmniejszyć minimalnej zawartości tłuszczu kakaowego i minimalnej zawartości suchej masy kakaowej w wyrobie, a także nie może wynosić więcej niż 5 % całkowitej masy produktu końcowego pomniejszonej o masę dodanych składników. Dodatek takiego tłuszczu skutkuje koniecznością rozszerzenia informacji przekazywanych konsumentom. Zgodnie z Rozporządzeniem Ministra Rolnictwa i Rozwoju Wsi z dnia 23 grudnia 2014 r. [20] w sprawie znakowania poszczególnych rodzajów środków spożywczych (§ 11 punkt 5) w oznakowaniu wyrobów czekoladowych, określonych w przepisach w sprawie szczegółowych wymagań w zakresie jakości handlowej wyrobów kakaowych i czekoladowych, w których został użyty jako składnik czekolady tłuszcz roślinny inny niż tłuszcz kakaowy podaje się dodatkowo informację o tym, że wyrób „oprócz tłuszczu kakaowego zawiera tłuszcze roślinne”. Jednocześnie zgodnie z punktem 6. tego paragrafu informację, o której mowa w ust. 5., umieszcza się w pobliżu nazwy wyrobu czekoladowego, w tym samym polu widzenia co wykaz składników, w sposób wyraźnie oddzielony od wykazu składników i przy użyciu pogrubionej czcionki o przynajmniej takiej samej wielkości jak czcionka użyta w wykazie składników.

W celu uznania czekolad za wolne od zafalszowań, w aspekcie niewypełnienia wymagań w zakresie ewentualnej domieszki tłuszczów roślinnych innych niż tłuszcz kakaowy, przeprowadza się analizę profilu kwasów tłuszczowych. Kluczowym jej kryterium jest udział podstawowych kwasów tłuszczowych w maśle kakaowym, a w dalszej kolejności proporcja kwasu stearynowego do palmitynowego. W tłuszczu kakaowym zawartość kwasu palmitynowego wynosi ok. 26 %, a kwasu stearynowego – ok. 34 % [7], a zatem wartość wspomnianej proporcji wynosi ok. 1,31. Dla zamienników tłuszczu kakaowego proporcja jest odwrotna, a w przypadku samego oleju palmowego wynosi ok. 0,1 [8, 10, 13]. Powyższe informacje pozwalają na określenie proporcji kwasu stearynowego do palmitynowego, przy 5-procentowym dodatku oleju palmowego jako zamiennika tłuszczu kakaowego, na poziomie ok. 1,21. Przyjęcie takiego progu w ocenie identyfikacji zafalszowań czekolad ponadnormatywnym dodatkiem oleju palmowego mogłoby się okazać krzywdzące dla producentów deklarujących taki dodatek, gdyż jak podają Jahurul i wsp. [5] oraz Naik i wsp. [12], zawartość przedmiotowych kwasów tłuszczowych w maśle kakaowym jest zróżnicowana w zależności od jego pochodzenia i waha się w przedziale istotnym dla analizy autentyczności czekolad.

Tabela 1. Zawartość podstawowych kwasów tłuszczowych w tłuszczu kakaowym izolowanym z ziarna kakaowego z różnych rejonów świata

Table 1. Content of major fatty acids in natural cocoa butter isolated from cocoa beans from different world regions

Kraj Country	Kwasy tłuszczowe / Fatty acids							
	palmitynowy palmitic acid C16:0		stearynowy stearic acid C18:0		oleinowy oleic acid C18:1		linolowy linoleic acid C18:2	
	min.	max.	min.	max.	min.	max.	min.	max.
Wybrzeże Kości Słoniowej Ivory Coast	25,80	26,60	36,90	36,90	32,90	33,00	2,60	2,80
Ghana	25,30	25,46	36,69	37,60	32,70	32,99	2,51	2,80
Indonezja / Indonesia	24,10	25,13	36,88	37,30	33,06	34,30	2,50	2,70
Brazylia / Brazil	25,10	27,90	33,30	33,80	34,50	36,50	3,50	3,60
Ekwador / Ecuador	25,20	25,60	34,62	36,00	34,60	34,91	2,60	3,04
Malezja / Malaysia	24,90	26,00	36,00	37,40	33,50	34,00	2,60	3,00

Źródło / Source: opracowanie własne na podstawie [5] / the authors' own study based on [5]

Maksymalna spotykana zawartość kwasu stearynowego w tłuszczu kakaowym występuje w surowcu pochodzącym z Ghany i wynosi 37,6 %, natomiast najmniejsza spotykana zawartość kwasu palmitynowego – 24,1 % w surowcu pochodzącym z Indonezji. Najmniejszą zawartość kwasu stearynowego (33,3 %) odnotowano w tłuszczu

kakaowym pochodzącym z Brazylii, czemu towarzyszy również największa zawartość kwasu palmitynowego (27,9 %) – tab. 1. Wartości te posłużą w części doświadczalnej do wyliczenia możliwych do uzyskania wartości proporcji kwasu stearynowego do palmitynowego w sytuacji stosowania surowców z poszczególnych krajów.

Celem niniejszej pracy była identyfikacja zafałszowań czekolad z dodatkiem zamiennika tłuszczu kakaowego na podstawie udziału kwasów tłuszczowych oraz ocena wartości wskaźnika proporcji kwasu stearynowego do palmitynowego.

Material i metody badań

Materiał doświadczalny stanowiło 8 czekolad różnych marek, zapakowanych w opakowania jednostkowe o masie netto 100 g, zakupionych w handlu detalicznym, pochodzących z różnych partii produkcyjnych, nabywanych w interwale rocznym, w latach 2014 - 2018. W podanym okresie przebadano łącznie 40 próbek. W pierwszych dwóch latach badań na opakowaniu 4 marek znajdowała się informacja o dodatku do ich produkcji tłuszczów roślinnych. W kolejnych latach jedynie dwóch producentów deklarowało wykorzystanie tłuszczu roślinnego w swoich produktach. Próbkę zakodowano oznaczeniami: CG1, CG2, CG3, CG4, CG5, CG6, CG7, CG8. W przypadku próbek, które w danym roku były opatrzone deklaracją obecności tłuszczu roślinnego w składzie, użyto symbolu „*” do oznaczenia wyniku. Skład analizowanych czekolad według deklaracji producentów zestawiono w tab. 2.

Tabela 2. Deklarowany przez producentów skład analizowanych czekolad

Table 2. Composition of tested chocolates as declared by manufacturers

Kod Code	Deklarowany skład czekolad / Declared composition of chocolates
Lata / Years: 2014, 2015	
CG1	miazga kakaowa, cukier, kakao o obniżonej zawartości tłuszczu, tłuszcz kakaowy, emulgator, aromat. Masa kakaowa min. 64 %. Tłuszcz 31,8 g/100 g cocoa paste, sugar, reduced fat cocoa, cocoa butter, emulsifier, flavour. Cocoa solids min. 64 %. Fat 31.8 g/100 g
CG2	cukier, miazga kakaowa, tłuszcz kakaowy, tłuszcz roślinny, emulgator, aromat. Masa kakaowa min. 45 %. Oprócz tłuszczu kakaowego zawiera tłuszcze roślinne. Tłuszcz 29,6 g/100 g sugar, cocoa paste, cocoa butter, vegetable fat, emulsifier, flavour. Cocoa solids min. 45 %. In addition to cocoa butter, it contains vegetable fats. Fat 29.6 g/100 g
CG3	miazga kakaowa, cukier, kakao o obniżonej zawartości tłuszczu, tłuszcz kakaowy, emulgator, aromat. Masa kakaowa min. 70 %. Tłuszcz 38,5 g/100 g cocoa paste, sugar, reduced fat cocoa, cocoa butter, emulsifier, flavour. Cocoa solids min. 70 %. Fat 38.5 g/100 g
CG4	miazga kakaowa, cukier, kakao o obniżonej zawartości tłuszczu, tłuszcz kakaowy, serwatka słodka w proszku, emulgator, aromat. Masa kakaowa min. 65 %. Tłuszcz 35 g/100 g cocoa paste, sugar, reduced fat cocoa, cocoa butter, sweet whey powder, emulsifier, flavour. Cocoa mass min. 65 %. Fat 35 g/100 g

CG5	cukier, miazga kakaowa, tłuszcz roślinny, tłuszcz mleczny, emulgatory, aromat. Masa kakaowa min. 46 %. Oprócz tłuszczu kakaowego zawiera tłuszcze roślinne. Tłuszcz 31,5 g/100 g / sugar, cocoa paste, vegetable fat, milk fat, emulsifiers, flavour. Cocoa solids min. 46 %. In addition to cocoa butter, it contains vegetable fats. Fat 31.5 g/100 g
CG6	miazga kakaowa, cukier, kakao o obniżonej zawartości tłuszczu (11,7 %), tłuszcz kakaowy, emulgator, aromat. Masa kakaowa min. 60 %. Tłuszcz 32,2 g/100 g cocoa paste, sugar, reduced fat cocoa (11,7 %), cocoa butter, emulsifier, flavour. Cocoa solids min. 60 %. Fat 32.2 g/100 g
CG7	cukier, miazga kakaowa, tłuszcz kakaowy, tłuszcz roślinny, emulgator, aromat. Masa kakaowa min. 45 %. Oprócz tłuszczu kakaowego zawiera tłuszcze roślinne. Tłuszcz 29,2 g/100 g sugar, cocoa paste, cocoa butter, vegetable fat, emulsifier, flavour. Cocoa solids min. 45 %. In addition to cocoa butter, it contains vegetable fats. Fat 29.2 g/100 g.
CG8	cukier, miazga kakaowa, tłuszcz kakaowy, tłuszcz roślinny, emulgator, aromat. Masa kakaowa min. 43 %. Oprócz tłuszczu kakaowego zawiera tłuszcze roślinne. Tłuszcz 29,9 g/100 g sugar, cocoa paste, cocoa butter, vegetable fat, emulsifier, flavour. Cocoa solids min. 43 %. In addition to cocoa butter, it contains vegetable fats. Fat 29.9 g/100 g
Lata / Years: 2016 - 2018	
CG1	miazga kakaowa, cukier, kakao o obniżonej zawartości tłuszczu, tłuszcz kakaowy, emulgator, aromat. Masa kakaowa min. 64 %. Tłuszcz 31,8 g/100 g cocoa paste, sugar, reduced fat cocoa, cocoa butter, emulsifier, flavour. Cocoa solids min. 64 %. Fat 31.8 g/100 g
CG2	cukier, miazga kakaowa, tłuszcz roślinny, emulgator, aromat. Masa kakaowa min. 45 %. Oprócz tłuszczu kakaowego zawiera tłuszcze roślinne. Tłuszcz 29,6 g/100 g sugar, cocoa paste, vegetable fat, emulsifier, flavour. Cocoa solids min. 45 %. In addition to cocoa butter, it contains vegetable fats. Fat 29.6 g/100 g
CG3	miazga kakaowa, cukier, kakao o obniżonej zawartości tłuszczu, tłuszcz kakaowy, emulgator, aromat. Masa kakaowa min. 70 %. Tłuszcz 38,5 g/100 g cocoa paste, sugar, reduced fat cocoa, cocoa butter, emulsifier, flavour. Cocoa solids min. 70 %. Fat 38.5 g/100 g
CG4	cukier, miazga kakaowa, tłuszcz kakaowy, tłuszcz mleczny, emulgator – lecytyny z soi, naturalny aromat waniliowy. Masa kakaowa min. 60 %. Tłuszcz 31 g/100 g sugar, cocoa paste, cocoa butter, milk fat, emulsifier – soybean lecithin, natural vanilla flavour. Cocoa solids min. 60 %. Fat 31 g/100 g
CG5	miazga kakaowa, tłuszcz kakaowy, tłuszcz mleczny, emulgatory (lecytyna sojowa, E 476), aromat, odtłuszczone mleko w proszku. Masa kakaowa min. 43 %. Tłuszcz 31,5 g/100 g cocoa mass, cocoa butter, milk fat, emulsifiers (soy lecithin, E 476), flavour, skimmed milk powder. Cocoa solids min. 43 %. Fat 31.5 g/100 g
CG6	cukier, miazga kakaowa, tłuszcz kakaowy, emulgator – lecytyna słonecznikowa, naturalny aromat waniliowy. Masa kakaowa min. 65 %. Tłuszcz 31,8 g/100 g sugar, cocoa paste, cocoa butter, emulsifier – sunflower lecithin, natural vanilla flavour. Cocoa solids min. 65 %. Fat 31.8 g/100 g
CG7	cukier, miazga kakaowa, tłuszcz roślinny, emulgator, aromat. Masa kakaowa min. 45 %. Oprócz tłuszczu kakaowego zawiera tłuszcze roślinne. Tłuszcz 29,2 g/100 g sugar, cocoa paste, vegetable fat, emulsifier, flavour. Cocoa solids min. 45 %. In addition to cocoa butter, it contains vegetable fats. Fat 29.2 g/100 g
CG8	miazga kakaowa, cukier, tłuszcz kakaowy, emulgator: lecytyny z soi, aromat. Masa kakaowa min. 85 %. Tłuszcz 52,0 g/100 g / cocoa paste, sugar, cocoa butter, emulsifier: soybean lecithins, flavour. Cocoa solids min. 85 %. Fat 52.0 g/100 g

Źródło / Source: opracowanie własne / the authors' own study

Z badanych próbek czekolad ekstrahowano frakcję tłuszczową według metody AOAC 963.15 [14] przy użyciu automatycznego ekstraktora Soxhlet Büchi model B-811 (Flawil, Switzerland). Kwasy tłuszczowe analizowano w postaci estrów metylowych uzyskanych z próbek w sposób opisany w normie PN-EN ISO 12966-2:2017-05 [18] – metoda z zastosowaniem trifluorku boru (BF_3). Analizę wykonywano zgodnie z PN-EN ISO 12966-1:2015-01 [17] przy użyciu chromatografu gazowego SRI 8610C (Torrance, CA, USA) z kolumną Agilent Technologies HP-88 105 m \times 0,25 mm \times 0,2 μm , z detektorem FID z zastosowaniem wodoru jako gazu nośnego. Ciśnienie wodoru na wlocie kolumny utrzymywano na poziomie 3,8 bara, aby gaz nośny przepływał z prędkością liniową 30 m/min. Analizy prowadzono w programie temperaturowym, rozpoczynając od ogrzewania kolumny w temp. 80 °C, a następnie wzrostu o 4 °C/min do osiągnięcia 170 °C. Następnie temperaturę zwiększano z prędkością 2,5 °C/min do osiągnięcia temp. 240 °C. Czas analizy próbki wynosił 55 min. Jako wzorzec zastosowano Food Industry FAME Mix (nr kat. 35077) dla przemysłu spożywczego firmy Restek (Bellefonte, PA, USA), będący mieszaniną 37 estrów metylowych kwasów tłuszczowych. Kolejność elucji składników przyjęto za Column Selection for the Analysis of Fatty Acid Methyl Esters [3].

Średnie wyniki zawartości wybranych kwasów tłuszczowych poddano weryfikacji w kierunku określenia istotności różnic w poszczególnych seriach. Przeprowadzono analizę wariancji (ANOVA), a następnie testy post-hoc HSD Tukeya ($p < 0,001$). Analizę przeprowadzono w programie R 4.0.0.

Wyniki i dyskusja

Uzyskane wyniki analizy chromatograficznej oceniono pod względem ilości podstawowych kwasów tłuszczowych obecnych w tłuszczu kakaowym (tab. 3). Zawartość kwasu palmitynowego wahała się w przedziale od 23,28 % w próbce CG6 z V serii badań do 37,73 % w próbce CG7 z III serii badań. Oba wyniki nieznacznie wykraczają poza wartości graniczne, charakterystyczne dla tłuszczu kakaowego, nie są jednak niespotykane. Równie małą zawartość kwasu palmitynowego w tłuszczu kakaowym odnotowali Pawłowicz i Bukała [15], natomiast Parret i wsp. [16] w jednej z analizowanych próbek czekolad wykazali zawartość C16:0 na poziomie 14,7 %. Znacznie większą zawartość kwasu palmitynowego (47,70 %) od progowej próbki CG7 stwierdzili w czekoladach Aftab i wsp. [1].

Zawartość kwasu stearynowego w analizowanych czekoladach wahała się od 28,00 % w próbce CG6 z V serii badań do 36,76 % w próbce CG4 z drugiej serii badań. Charakterystyczna dla tłuszczu kakaowego zawartość C18:0 podawana w literaturze wynosi 33,30 ÷ 40,20 % [2, 12, 15]. Pomimo tego, że oznaczona w eksperymencie dolna wartość progowa była znacznie poniżej zawartości charakterystycznej dla tłuszczu kakaowego, to podobne wyniki odnotowali Parret i wsp. [16]. W badaniach wy-

mienionych autorów najmniejsza zawartość kwasu stearynowego w czekoladach wyniosła 16,30 %, a średnia zawartość C18:0 kształtowała się na poziomie 29,09 %. Należy jednak nadmienić, że duży przedział zawartości tego kwasu jest typowy dla wykorzystywanych do produkcji czekolad zamienników tłuszczu kakaowego (CBE). Z kolei Aftab i wsp. [1] wykazali zawartość kwasu stearynowego w tłuszczu wyizolowanym z czekolad w przedziale 17,87 ÷ 30,41 %.

Tabela 3. Zawartość podstawowych kwasów tłuszczowych w tłuszczu kakaowym izolowanym z badanych czekolad

Table 3. Content of major fatty acids in natural cocoa butter isolated from tested chocolates

Kwasy tłuszczowe Fatty acids	Czekolady / Chocolates							
	CG1	CG2	CG3	CG4	CG5	CG6	CG7	CG8
I (2014)								
C16	29,05 ^e	30,85 ^d	28,68 ^f	29,29 ^e	33,87 ^a	30,83 ^d	32,90 ^b	31,55 ^c
SD	0,07	0,12	0,10	0,14	0,28	0,13	0,25	0,04
C18	35,04 ^a	33,90 ^c	34,63 ^b	34,95 ^a	31,09 ^e	32,79 ^d	30,29 ^e	33,24 ^d
SD	0,06	0,1	0,03	0,12	0,4	0,28	0,35	0,2
C18:1	31,87 ^{bcdf}	31,39 ^{fgh}	32,04 ^{abcdf}	31,75 ^{def}	31,07 ^{gh}	32,13 ^{abd}	31,84 ^{abcdef}	31,65 ^{bcdefg}
SD	0,03	0,08	0,17	0,02	0,3	0,11	0,2	0,19
C18:2	3,09 ^{d fgh}	3,09 ^{b c d e f g h}	3,72 ^a	3,21 ^{b d e g}	3,23 ^{b c d e f g}	3,29 ^{b c d g}	3,34 ^{b c d e g}	2,96 ^{f g h}
SD	0,07	0,14	0,08	0,02	0,06	0,04	0,1	0,08
II (2015)								
C16	28,73 ^d	28,16 ^e	28,29 ^e	29,34 ^c	29,95 ^b	28,37 ^e	31,12 ^a	27,39 ^f
SD	0,08	0,11	0,09	0,15	0,26	0,12	0,24	0,05
C18	34,74 ^d	35,79 ^c	36,01 ^b	36,76 ^a	33,02 ^{e f g}	35,02 ^d	32,45 ^{f g}	33,27 ^{e f}
SD	0,09	0,09	0,05	0,14	0,38	0,27	0,33	0,03
C18:1	32,82 ^{b c}	29,93 ^f	26,13 ^g	32,60 ^{c d}	33,86 ^a	32,07 ^e	32,82 ^{b c d}	32,82 ^{b c d}
SD	0,04	0,07	0,16	0,04	0,29	0,12	0,19	0,17
C18:2	3,62 ^b	4,13 ^a	4,07 ^a	3,47 ^c	3,18 ^d	3,71 ^b	3,76 ^b	3,34 ^d
SD	0,06	0,12	0,1	0,03	0,08	0,06	0,11	0,07
III (2016)								
C16	28,99 ^c	29,75 ^b	28,41 ^{d e}	28,94 ^c	27,89 ^{e f g}	28,38 ^{d e g}	37,73 ^a	28,02 ^{f g}
SD	0,06	0,13	0,11	0,13	0,29	0,14	0,26	0,08
C18	36,06 ^a	34,35 ^d	35,43 ^c	35,25 ^c	35,01 ^c	35,21 ^c	30,04 ^e	35,74 ^b
SD	0,05	0,1	0,08	0,11	0,36	0,3	0,36	0,05
C18:1	31,98 ^f	32,59 ^{b c d}	32,93 ^{a b}	32,29 ^{d e}	32,88 ^{a b c d}	33,18 ^{a b}	28,97 ^g	32,41 ^{b c d e}
SD	0,02	0,05	0,19	0,05	0,27	0,14	0,22	0,21
C18:2	2,96 ^e	3,31 ^{b c d}	3,24 ^{c d}	3,51 ^{b d}	3,32 ^{c d}	3,29 ^{c d}	3,26 ^{c d}	4,43 ^a
SD	0,08	0,13	0,06	0,06	0,04	0,03	0,13	0,1

IV (2017)								
C16	26,19 ^e	29,97 ^c	24,95 ^g	30,74 ^b	28,68 ^d	25,56 ^f	29,20 ^d	32,11 ^a
SD	0,08	0,12	0,10	0,13	0,26	0,14	0,21	0,04
C18	34,21 ^{bc}	34,01 ^{bc}	35,06 ^{ab}	33,29 ^d	34,63 ^{abc}	30,08 ^f	33,87 ^{bc}	30,59 ^e
SD	0,11	0,08	0,04	0,12	0,4	0,28	0,31	0,03
C18:1	32,40 ^a	30,68 ^{cd}	32,25 ^a	30,81 ^{bd}	31,99 ^a	27,00 ^f	30,64 ^{bcd}	30,29 ^{de}
SD	0,04	0,06	0,14	0,02	0,31	0,1	0,18	0,2
C18:2	4,32 ^a	3,22 ^{cde}	2,87 ^{cef}	3,27 ^{bdef}	3,72 ^{bc}	2,44 ^g	3,66 ^{bc}	3,04 ^{edef}
SD	0,07	0,16	0,12	0,4	0,1	0,04	0,14	0,08
V (2018)								
C16	26,02 ^{cd}	26,92 ^a	25,12 ^e	26,32 ^{bd}	22,98 ^g	23,28 ^g	25,96 ^{bcd}	24,87 ^f
SD	0,06	0,14	0,08	0,11	0,28	0,16	0,22	0,05
C18	31,76 ^d	31,12 ^e	36,22 ^a	31,50 ^d	33,53 ^c	28,00 ^g	30,07 ^f	34,85 ^b
SD	0,09	0,09	0,05	0,14	0,38	0,27	0,33	0,03
C18:1	27,26 ^e	32,04 ^a	32,03 ^a	29,63 ^c	28,98 ^d	23,54 ^f	27,01 ^e	30,27 ^b
SD	0,04	0,07	0,16	0,04	0,29	0,12	0,19	0,17
C18:2	2,94 ^{ef}	3,66 ^a	2,74 ^g	3,25 ^{bc}	3,09 ^{cdef}	3,18 ^{bcd}	2,44 ^h	3,11 ^{cde}
SD	0,06	0,12	0,1	0,03	0,08	0,06	0,11	0,07

Objaśnienie / Explanatory note:

W tabeli przedstawiono wartości średnie i odchylenia standardowe / Table shows mean values and standard deviations; a - h – wartości średnie w wierszach oznaczone różnymi literami różnią się statystycznie istotnie ($p < 0,001$) / mean values in rows denoted by different letters differ statistically significantly ($p < 0,001$).

Źródło / Source: opracowanie własne / the authors' own study

Zawartość kwasu oleinowego w analizowanych próbkach wynosiła od 23,54 % w próbce CG6 z VI serii badań do 33,86 % w próbce CG5 z II serii badań. Jak podają Naik i Kumar [12] oraz Torres-Moreno i wsp. [24], zawartość C18:1 w tłuszczu kakaowym waha się w przedziale 26,30 ÷ 35,20 %, a równie dużą zawartość tego kwasu tłuszczowego w czekoladach uzyskali de Melo i wsp. [11]. Wartości znacznie poniżej dolnego progu wykazali Aftab i wsp. [1] oraz Perret i wsp. [16]. Należy nadmienić, że większość zamienników tłuszczu kakaowego stosowanych w przetwórstwie charakteryzuje się większą zawartością kwasu oleinowego. Wyjątek stanowi olej z nasion palmy (ang. *palm kernel oil*), w którym zawartość wszystkich omawianych powyżej kwasów tłuszczowych jest znacznie mniejsza niż w tłuszczu kakaowym [10].

Zawartość kwasu linolowego w tłuszczu wyizolowanym z badanych czekolad wynosiła od 2,44 % w próbkach CG6 z IV serii badań i CG7 z V serii badań do 4,43 % w próbkach CG8 z III serii badań. Naik i Kumar [12] podają, że zawartość C18:2 charakterystyczna dla tłuszczu kakaowego kształtuje się w zakresie 1,70 ÷ 3,60 %, a Aftab i wsp. [1] oraz Torres-Moreno i wsp. [24] uważają, że w czekoladach jest mniej kwasu linolowego – 1,62 ÷ 3,41 %. Zawartością kwasu linolowego powyżej górnej wartości

progowej odnoszącej się do tłuszczu kakaowego charakteryzują się jego zamienniki, takie jak np. masło Shea [12], co może stanowić przyczynę wykrycia większych ilości C18:2 w analizowanych próbkach czekolad.

Badane czekolady różniły się statystycznie istotnie od siebie pod względem profilu oznaczonych kwasów tłuszczowych ($p < 0,001$).

Z uwagi na istotne wahania zawartości kwasów stearynowego i palmitynowego, wykorzystywanych do wyliczenia proporcji służącej do interpretacji potencjalnego zafałszowania czekolad, uznano za zasadne wyznaczenie możliwego zakresu wartości wskaźnika proporcji, określającego stosunek kwasu stearynowego do palmitynowego (tab. 4).

Tabela 4. Proporcja kwasu stearynowego do palmitynowego w tłuszczu kakaowym izolowanym z ziarna kakaowego z różnych rejonów świata

Table 4. Stearic-to-palmitic acids ration in natural cocoa butter isolated from cocoa beans from different world regions

Kraj / Country	Proporcja / Ratio: C18/C16		
	min.	max.	\bar{X}
Wybrzeże Kości Słoniowej / Ivory Coast	1,43	1,39	1,41
Ghana	1,45	1,48	1,46
Indonezja / Indonesia	1,53	1,48	1,51
Brazylia / Brazil	1,33	1,21	1,27
Ekwador / Ecuador	1,37	1,41	1,39
Malezja / Malaysia	1,45	1,44	1,44

Źródło / Source: opracowanie własne na podstawie [5] / the authors' own study based on [5]

Najwyższa możliwa do uzyskania wartość proporcji kwasu stearynowego do palmitynowego dotyczy tłuszczu kakaowego pochodzącego z Indonezji – 1,53, natomiast najniższa odnosi się do tłuszczu kakaowego pochodzącego z Brazylii – 1,21 (tab. 1).

Jak podaje Ławrowski [9], przyjmuje się, że typowa wartość proporcji zawartości kwasów stearynowego do palmitynowego wynosi $1,35 \div 1,38$, co oznacza, że 5-procentowy dodatek oleju palmowego, jako zamiennika tłuszczu kakaowego (CBR – *cocoa butter replacer*), spowodowałby zmniejszenie tej wartości do poziomu ok. 1,21. Przyjmując zatem wartości średnie z danych literaturowych jako odniesienie do analizy autentyczności, można byłoby uznać czekoladę wytworzoną na bazie surowca pochodzącego z Brazylii bez dodatku tłuszczu innego niż kakaowy za produkt zafałszowany o niezadeklarowanej domieszce wspomnianego zamiennika, co byłoby krzywdzące dla producenta.

W związku z powyższym analizie poddano wartości proporcji kwasu stearynowego do palmitynowego z uwzględnieniem minimalnego progu wartości charakterystycz-

nej dla tłuszczu kakaowego, jak również deklaracji zamieszczonej na opakowaniu, dotyczącej obecności w produkcie tłuszczu roślinnego innego niż kakaowy, z uwzględnieniem jego wpływu na przedmiotową proporcję (tab. 5).

W pierwszej serii badań (2014) 6 spośród 8 próbek charakteryzowało się proporcją niższą od progu 1,21, a więc najniższej wartości tłuszczu kakaowego pochodzącego z Brazylii. Wśród tych próbek znalazły się 4 produkty z deklaracją użycia w produkcji tłuszczu roślinnego. Jeżeli przyjmie się, że producenci mogli bazować na surowcu pochodzącym z Brazylii, użycie oleju palmowego jako tańszego zamiennika tłuszczu kakaowego w dozwolonej ilości 5 % mogłoby spowodować obniżenie współczynnika proporcji do wartości 1,13. W żadnym z produktów z deklaracją proporcja ta nie została jednak osiągnięta. Zatem z 8 analizowanych próbek wymagań nie spełniły 4 produkty z deklaracją dodatku tłuszczu roślinnego (CG2, CG5, CG7, CG8), co dowodzi ponadnormatywnego jego dodatku, a także 2 produkty bez deklaracji (CG4, CG6), co z kolei świadczy o niedeklarowanym dodatku tłuszczu innego niż kakaowy. Łącznie próbki te stanowią 75 % wszystkich czekolad poddanych analizie w pierwszej serii badań.

Tabela 5. Proporcja kwasu stearynowego do palmitynowego w badanych czekoladach

Table 5. Stearic-to-palmitic acids ratio in tested chocolates

Seria badań Research series	Proporcja / Ratio: C18/C16							
	CG1	CG2	CG3	CG4	CG5	CG6	CG7	CG8
I (2014)	1,21	1,10*	1,21	1,19	0,92*	1,06	0,92*	1,05*
II (2015)	1,21	1,27*	1,27	1,25	1,10*	1,23	1,04*	1,21*
III (2016)	1,24	1,15*	1,25	1,22	1,26	1,24	0,80*	1,28
IV (2017)	1,31	1,13*	1,41	1,08	1,21	1,18	1,16*	0,95
V (2018)	1,22	1,16*	1,44	1,20	1,46	1,20	1,16*	1,40

Objaśnienie / Explanatory note:

(*) – deklaracja użycia tłuszczu roślinnego / declared to have used vegetable fat

Źródło / Source: opracowanie własne / the authors' own study

W drugiej serii badań (2015) wskaźnik proporcji 2 spośród analizowanych próbek przekroczył dolną granicę współczynnika dotyczącego tłuszczu kakaowego. Pomimo że były to próbki opatrzone przez producentów deklaracją stosowania tłuszczu roślinnego innego niż kakaowy, wskaźniki osiągnęły wartości poniżej progu wyznaczonego dla 5-procentowego jego dodatku, a więc należy uznać, że próbki o kodach: CG5 i CG7 zostały zafałszowane ponadnormatywnym dodatkiem oleju palmowego. Ogólny udział próbek budzących wątpliwości pod względem ich autentyczności w drugim badaniu wyniósł 25 %. Podobne wyniki uzyskali Kowalska i wsp. [7] w badaniach autentyczności czekolad opublikowanych w roku 2008. Dwie pozostałe próbki (CG2 i CG8) z deklaracją dodatku tłuszczu roślinnego charakteryzowały się wskaźnikami

proporcji o wartościach odpowiednio: 1,27 i 1,21, zbliżonymi do próbek bez deklaracji (tab. 5). Zatem dobry surowiec charakteryzuje się profilem kwasów tłuszczowych pozwalającym na zamaskowanie domieszki wykrywanej w ten sposób. Nieuczciwym producentom dysponującym takim surowcem mogłoby to umożliwić ukrycie niedeklarowanej domieszki do wyrobów czekoladowych. Na przykład tłuszcz kakaowy z Indonezji charakteryzuje się tak korzystnym wskaźnikiem proporcji, że 10-procentowa domieszka oleju palmowego obniża go do wartości ok. 1,29, czyli wyższej niż w przypadku czystego tłuszczu kakaowego z Brazylii.

W trzeciej serii badań (2016) niskimi współczynnikami (poniżej wartości progowej charakterystycznej dla tłuszczu kakaowego) odznaczały się jedynie próbki z deklaracją (o kodach CG2 i CG7), jednak tylko druga z nich (o współczynniku 0,80) plasowała się poniżej progu 5-procentowego dodatku tłuszczu roślinnego, zatem udział zafałszowanych próbek wyniósł 12,5 %.

W czwartej serii badań (2017) niskie współczynniki stwierdzono w 5 spośród 8 analizowanych próbek, w tym w 3 (CG4, CG6 i CG8) bez deklaracji, zatem ponownie odnotowano niedeklarowany dodatek tłuszczu roślinnego innego niż kakaowy. W tej serii badań udział produktów zafałszowanych wyniósł 37,5 % wszystkich próbek. W tym samym roku przekroczenie dopuszczalnej zawartości ekwiwalentów tłuszczu kakaowego (niezadeklarowanych na opakowaniu) wykazała Inspekcja Handlowa, która zakwestionowała 19 spośród 90 skontrolowanych wyrobów kakaowych i czekoladowych [22].

W ostatniej serii badań (2018) 2 spośród analizowanych próbek bez deklaracji cechował wskaźnik proporcji nieznacznie (0,01) poniżej wartości przyjętych dla danej grupy, natomiast próbki z deklaracją użycia tłuszczu roślinnego charakteryzowały się wartością współczynnika 1,16, czyli mieszczące się w przedziale $1,13 \div 1,21$. Świadczy to o 25-procentowym udziale produktów o wątpliwej jakości wśród analizowanych czekolad w tej serii badań.

Na podstawie przeprowadzonych pięcioletnich badań nie można wskazać tendencji zmian liczby zafałszowanych czekolad w analizowanym okresie. Zmienność udziału próbek zafałszowanych miała charakter nieregularny, co może być efektem jakości nabywanego w danym roku surowca lub świadczyć o dostosowaniu nieuczciwych praktyk do kalendarza realizowanych działań kontrolnych.

Wnioski

1. Stwierdzona zawartość podstawowych kwasów tłuszczowych w czekoladach może wskazywać na stosowanie zamienników tłuszczu kakaowego.
2. Udział zafałszowanych produktów wykazuje znaczącą zmienność w okresie realizacji badań.

3. Wartość wskaźnika proporcji kwasów tłuszczowych: stearynowego do palmitynowego wahała się istotnie pomiędzy analizowanymi próbkami czekolad.
4. Wysokiej jakości tłuszcz kakaowy pozwala na uzyskanie odpowiednio wysokiego wskaźnika proporcji nawet z dodatkiem tańszego zamiennika tłuszczu kakaowego.

Literatura

- [1] Aftab A.K., Sherazi S.T.H., Rubina S., Razia S., Ambrat, Arfa Y.: Consequence of fatty acids profile including trans fat in chocolate and pastry samples. *Int. Food Res. J.*, 2013, 20 (2), 601-605.
- [2] Çakmak Y.S., Güler G.Ö., Aktümsek A.: Trans fatty acid contents in chocolates and chocolate wafers in Turkey. *Czech J. Food Sci.*, 2010, 28, 177-184.
- [3] David F., Sandra P., Vickers A.K.: Column selection for the analysis of fatty acid methyl esters. [online]. Agilent Technologies, Inc. 2005. Dostęp w Internecie [05.09.2019]: <http://www.agilent.com/cs/library/applications/5989-3760EN.pdf>
- [4] De Lange E.: Sprawozdanie w sprawie kryzysu żywnościowego, oszustw w łańcuchu dostaw żywności i nadzoru nad nimi. Komisja Ochrony Środowiska Naturalnego, Zdrowia Publicznego i Bezpieczeństwa Żywności, 2013/2091(INI).
- [5] Jahurul M., Zaidul I., Norulaini N., Sahena F., Jinap S., Azmir J., Sharif K.M., Mohd Omar A.K.: Cocoa butter fats and possibilities of substitution in food products concerning cocoa varieties, alternative sources, extraction methods, composition, and characteristics. *J. Food Eng.*, 2013, 117 (4), 467-476.
- [6] Kowalczyk S.: Bezpieczeństwo żywności w erze globalizacji. Wyd. SGH Oficyna Wyd., Warszawa 2009, s. 63.
- [7] Kowalska J., Bzducha A., Derewiaka D., Kopańska K., Nitek A.: Ocena autentyczności wybranych czekolad. *Żywność. Nauka. Technologia. Jakość*, 2008, 4 (59), 74-79.
- [8] Kowalska M., Aljewicz M., Mroczek E., Cichosz G.: Olej palmowy – tańsza i zdrowsza alternatywa. *Bromatol. Chemia Toksykol.*, 2012, XLV (2), 171-180.
- [9] Ławrowski P.: (Nie)zastąpiony tłuszcz kakaowy. *Masy czekoladowe i czekoladopodobne. Cuk. Piekar.*, 2017, 6, 54-57.
- [10] Mancini A., Imperlini E., Nigro E., Montagnese C., Daniele A., Orrù S., Buono P.: Biological and nutritional properties of palm oil and palmitic acid: Effects on health. *Molecules*, 2015, 20, 17339-17361.
- [11] De Melo C.W.B., de Jesus Bandeira M., Maciel L.F., da Silva Bispo E., de Souza C.O., Soares S.E.: Chemical composition and fatty acids profile of chocolates produced with different cocoa (*Theobroma cacao* L.) cultivars. *Food Sci. Technol.*, 2020, 40 (2), 326-333.
- [12] Naik B., Kumar V.: Cocoa butter and its alternatives: A review. *J. Biores. Eng. Technol.*, 2014, 1, 7-17.
- [13] Norazura A.M.H., Nur Haqim I., Noor Lida H.M.D.: Enzymatic interesterification of palm fractions for the production of cocoa butter alternatives. *J. Oil Palm Res.*, 2018, 30, 537-547.
- [14] AOAC: Official Methods of Analysis. 963.15 – Fat in Cacao Products. Association of Official Analytical Chemists International 1995.
- [15] Pawłowicz R., Bakula A.: Analiza tłuszczów obecnych w surowcach stosowanych do produkcji czekolady. *Tłuszcze Jadalne*, 2009, 44 (1-2), 53-61.

- [16] Perret D., Gentili A., Marchese S., Sergi M., Caporossi L.: Determination of free fatty acids in chocolate by liquid chromatography with tandem mass spectrometry. *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, 2004, 18 (17), 1989-1994.
- [17] PN-EN ISO 12966-1:2015-01. Oleje i tłuszcze roślinne oraz zwierzęce. Chromatografia gazowa estrów metyloowych kwasów tłuszczowych. Część 1: Przewodnik do nowoczesnej chromatografii gazowej estrów metyloowych kwasów tłuszczowych
- [18] PN-EN ISO 12966-2:2017-05. Oleje i tłuszcze roślinne oraz zwierzęce. Chromatografia gazowa estrów metyloowych kwasów tłuszczowych. Część 2: Przygotowanie estrów metyloowych kwasów tłuszczowych.
- [19] Rozporządzenie Ministra Rolnictwa i Rozwoju Wsi z dnia 4 grudnia 2002 r. w sprawie szczególnych wymagań w zakresie jakości handlowej wyrobów kakaowych i czekoladowych. *Dz. U.* 2002 r. Nr 214, poz. 1813 z późn. zm.
- [20] Rozporządzenie Ministra Rolnictwa i Rozwoju Wsi z dnia 23 grudnia 2014 r. w sprawie znakowania poszczególnych rodzajów środków spożywczych. *Dz. U.* 2015 r., poz. 29 z późn. zm.
- [21] Spink J., Moyer D.C.W.: Defining the public health threat of food fraud. *J. Food Sci.*, 2011, 75 (9), 57-63.
- [22] UOKiK: Sprawozdanie z działalności Inspekcji Handlowej w 2017 r. [on line]. UOKiK, Warszawa 2018. Dostęp [24.10.2019]: https://www.uokik.gov.pl/raporty_z_kontroli_inspekcji_handlowej.php
- [23] European Commission: The EU Food Fraud Network and the System for Administrative Assistance. Food Fraud. Annual Report 2018. [on line]. Dostęp w Internecie [19.06.2019]: https://ec.europa.eu/food/sites/food/files/safety/docs/food-fraud_network_activity_report_2018.pdf
- [24] Torres-Moreno M., Torrescasana E., Salas-Salvadó J., Blanch C.: Nutritional composition and fatty acids profile in cocoa beans and chocolates with different geographical origin and processing conditions. *Food Chem.*, 2015, 166, 125-132.
- [25] Ustawa z dnia 24 października 2008 r. o zmianie ustawy o jakości handlowej artykułów rolno-spożywczych oraz niektórych innych ustaw. *Dz. U.* 2008 r. Nr 214, poz. 1346.
- [26] Ustawa z dnia 25 sierpnia 2006 r. o bezpieczeństwie żywności i żywienia. *Dz. U.* 2006 r. Nr 171, poz. 1225. Tekst jednolity z dnia 14 września 2016 r. *Dz. U.* 2016, poz. 1760.

IDENTIFICATION OF ADULTERATED FAT FRACTION IN SELECTED CHOCOLATES

S u m m a r y

Food fraud is not a new phenomenon, however in the recent studies the scale of the problem has been highlighted along with economic losses accompanying it. According to data dated 2018, the fraud in the food branch is estimated, world-wide, to be close to PLN 129 billion.

Chocolate comes within the group of cocoa and chocolate products. In view of the type of raw material it is produced from, it must meet the requirements specified in the relevant regulations. They include, among others, the conditions under which the lawgiver allows vegetable fat other than cocoa to be added to those products.

The objective of the research study was to identify adulterations of chocolate with a cocoa fat substitute added on the basis of amounts of fatty acids therein and to assess the value of stearic-acid-to-palmitic-acid ratio. The experimental material consisted of eight chocolates of various brands, packed in individual packages, each 100 g of net weight and purchased in retail shops, from different production batches and bought once a year in the years 2014 - 2018. In total 40 chocolates were tested in the given period. It was found that the varying quality of cocoa fat available in the market determined the quality of products manufactured with the use of this raw material. During the research studies, a high variability was identi-

fied of the amount of adulterated products. Significant differences were pointed out in the value of stearic-to-palmitic fatty acids ratio between the chocolate samples analysed; furthermore, it was determined that the high-quality cocoa fat made it possible to obtain a sufficiently high proportion ratio even with the addition of a cheaper cocoa butter replacer.

Key words: chocolate, authenticity, quality, cocoa butter, cocoa butter replacers ☒