

METODY HODNOCENÍ NÁHRAD KAKAOVÉHO MÁSLA PRO VÝROBU ČOKOLÁD

JANA ČOPIKOVÁ, HANA NOVÁKOVÁ, JAN TŮMA
a ANDREJ SINICA

Ústav chemie a technologie sacharidů, Vysoká škola chemicko-technologická, Technická 5, 166 28 Praha 6
e-mail: copikovj@vscht.cz

Došlo dne 1.VIII.2000

Klíčová slova: čokoláda, kakaové máslo, náhrady kakaového másla

Obsah

1. Legislativní požadavky kladené na čokoládu
2. Definice náhrad kakaového másla
3. Kvalitativní a kvantitativní stanovení náhrad
 - 3.1. Nukleární magnetická rezonance a skanovací diferenciální kalorimetrie
 - 3.2. Rentgenová difrakce
 - 3.3. Chromatografické metody
 - 3.4. Plynová chromatografie
 - 3.5. Kapalinová chromatografie
 - 3.6. Spektrální metody
4. Příklady
 - 4.1. Příprava vzorků
 - 4.2. Stanovení obsahu mastných kyselin
 - 4.3. Analýza kakaového másla a jeho náhrad pomocí FTIR spektroskopie
 - 4.4. Vyhodnocení postupu
5. Závěr

1. Legislativní požadavky kladené na čokoládu

Kakaové máslo tvoří podstatnou část čokolády, čokoládových polev a částečně i kakaového prášku. Čokoláda je potravinářský výrobek, který má po celém světě až na malé odchylky stejné složení. Téměř neexistují národní modifikace a tudíž hořká čokoláda, mléčná čokoláda, případně hořkomléčná a smetanová, jsou termíny známé zřejmě v každém jazyce.

Když byla v 70. letech vytvářena v Evropské unii potravinářská legislativa, potom první právní směrnice č. 73/241/EHS (cit. 1) byla vypracována a schválena právě pro čokoládu. Byly stanoveny minimální hodnoty kakaových součástí a maximální hodnoty sacharosy v hořké čokoládě a stejné parametry včetně mléčných součástí v mléčné čokoládě. Kakaovými součástmi se myslí tukuprostá kakaová sušina a kakaové máslo. V této směrnici se hovořilo o tom, že není povolen do čokolád přidávek rostlinných tuků jiných než kakaové máslo. Platnost směrnice v tomto bodě byla derogována na jednotlivé státy unie. Takže v těch zemích, kde náhrady kakaového másla v čokoládě byly povoleny (např. Velká Británie), se čokoláda

vyráběla podle stávajících receptur, ale nebylo možné tyto výrobky prodávat jako čokoládu do zemí, kde náhrady povoleny nebyly (např. Německo).

Od roku 1973, kdy směrnice č. 73/241/EHS vešla v platnost, byly vedeny odborné a právní diskuse o tom, zda přidávek dalších rostlinných tuků může nebo nemůže být povolen. Pro přidávek dalších rostlinných tuků hovořila skutečnost, že tyto tuky mohou vhodně ovlivňovat reologické chování a skladovatelnost čokoládových hmot a čokoládových výrobků. Proti přidávku dalších rostlinných tuků hovořila právníkova jednoznačnost stávající definice čokolády a obava, že povolení náhrad povede k dalšímu povolování náhrad.

Teprve 15. března 2000 ukončila Evropská unie tuto téměř třicetiletou debatu a povolila 5 % přidávku rostlinných tuků do čokolád. Státy Evropské unie jsou povinny do 36 měsíců toto rozhodnutí včlenit do současné potravinářské legislativy. Nicméně výrobce může sám rozhodnout zda bude přidávat náhradu kakaového másla. Informace o přidávku se musí objevit na obalu.

Český zákon o potravinách² se ve své vyhlášce 334, oddíl 5, §22 v mnohém připomíná EU směrnici. Jako u žádné další potraviny, je v příloze č. 8 provedeno členění čokolád a čokoládových cukrovinek na druhy, skupiny a podskupiny a v příloze č. 9 jsou jednoznačně definovány minimální a maximální hodnoty složení jednotlivých typů čokolád a čokoládových polev.

V tabulce I jsou uvedeny základní analytické hodnoty vybraných typů čokolád a čokoládových polev. Čokoládami

Tabulka I

Vybrané chemické požadavky na jakost čokolád v hmotnostních % vztažených na sušinu²

Výrobek	Kakaové máslo ³ [%]	Kakaová sušina ³		Sacharosa včetně náhrad cukrů [%]
		tukuprostá ³ [%]	celková ³ [%]	
Čokoláda				
hořká	≥18	≥14	≥35	–
mléčná	–	≥2,5	≥25	≤55
bílá	≥18	≤0,5	≥18	≤55

Tabulka II

Příklad recepturního složení hořké, mléčné a bílé čokolády

Surovina	Čokoláda		
	hořká	mléčná	bílá
Kakaová hmota	46,7	11,8	–
Kakaové máslo	7,3	20,0	35
Sacharosa	45,5	43,1	40
Sušené mléko odtučněné	–	24,0	20
Lecitin	0,5	0,5	0,5

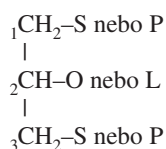
se rozumí hlavně tabulkové čokolády a čokoládovou polevou se rozumí hmota, ze které se vyrábí čokoládové cukrovinky formované (např. višně v čokoládě) a máčené (např. rumové pralinky). Složení čokolád a čokoládových polev se podstatně neliší.

V tabulce II je uvedeno recepturní složení tří typů čokolád. Z tabulky je zřejmé, že se do čokoládových hmot přidává kakaové máslo. Pražením, drcením, odstraněním rozdrčených slupek a mletím kakaové drti vzniká kakaová hmota, která neobsahuje kakaové slupky. Kakaová hmota je meziproduktem při výrobě čokolád nebo kakaového prášku a kakaového másla. Lisováním kakaové hmoty se získá kakaové máslo a kakaové pokrutiny, které se melou na kakaový prášek. Odlišované kakaové máslo se používá zejména do receptur čokolád. Poptávka po kakaovém máse je vyšší než celosvětová výroba, což je jeden z důvodů, proč se používají jeho náhrady. Náhradami, vyrobenými tzv. na míru, se dají ovlivňovat technologické vlastnosti čokolád a čokoládových polev. To znamená, že je možno ovlivňovat viskozitu hmot a odolnost vůči tukovému výkvětu. Důležitá je také otázka cen náhrad. Náhrady kakaového másla jsou obecně levnější ve srovnání s kakaovým máslem. Cena náhrady záleží na její surovině, typu náhrady a celkové hospodářské situaci ve světě.

2. Definice náhrad kakaového másla

Pokud se náhrady do čokolád a čokoládových polev přidávají, pak nastává otázka jejich stanovení. Náhrady kakaového másla je pestrá skupina tuků, která se vyrábí z různých olejnatých surovin. Společně mají náhrady to, že se musí co nejvíce blížit svým složením kakaovému máslu, aby byly zajištěny stejné fyzikální vlastnosti a tím i technologické chování.

I když se procentické zastoupení jednotlivých acylglycerolů liší podle původu kakaového másla, existuje určitá zákonitost v jeho struktuře. Pro triacylglycerolovou strukturu kakaového másla je charakteristické, že druhé postavení v triacylglycerolu je většinou obsazené nenasycenými mastnými kyselinami. Nasycené mastné kyseliny se většinou nacházejí v postavení 1 a 3. Složení triacylglycerolu je názorné z následujícího schématu



kde S je kyselina stearová, P je kyselina palmitová, O je kyselina olejová, L je kyselina linolová.

Kyseliny palmitová, stearová, olejová a linolová tvoří zhruba 95 % všech kyselin v kakaovém máse. V menším množství se vyskytují kyseliny myristová, linolenová, arachová a behenová. Průměrné složení triacylglycerolů v kakaovém máse je patrné z přehledu v tabulce III.

Kakaové máslo je polymorfní, tedy krystalizuje v mnohostěnech odlišného tvaru. V případě kakaového másla jsou jeho polymorfické vlastnosti dány polymorfickou povahou převládajících frakcí kakaového másla, tj. triacylglycerolů POP, POS a SOS. U kakaového másla je polyformismus způsoben různými možnostmi stočení a podélných uskupení řetězců mastných kyselin.

Tabulka III
Složení triacylglycerolů v kakaovém máse²¹

Počet uhlíků v triacylglycerolu	Obsah [%]	Triacylglycerol ^a
	0,3–0,5	PPP, POM
50	15,2–22,7	POP, PPS, MOS
52	45,4–47,1	POS, POO, PSS
54	28,0–38,0	SOS, SOO, POA, SSS, OOO
48	1,4–1,6	SOA, SSA
68	0,1–0,4	AOA

^aM – kyselina myristová (14:0), P – kyselina palmitová (16:0), S – kyselina stearová (18:0) A – kyselina arachidonová (20:0), O – kyselina olejová (18:1), linolová (18:2) nebo linolenová (18:3)

Tabulka IV
Přehled krystalických forem kakaového másla

Krystalická forma	Bod tání [°C]	Systematická nomenklatura	Krystalická struktura
I	17,3	β_3 (sub α)(γ)	–
II	23,3	α -2	hexagonální
III	25,5	β_2 -2	ortorombická
IV	27,5	β_1 -2	ortorombická
V	33,8	β_2 -3	triklinická
VI	36,2	β_1 -3	triklinická

Kakaové máslo krystalizuje v šesti krystalických formách, které bývají označovány římskými číslicemi I až VI nebo jako u ostatních triacylglycerolů řeckými písmeny (tab. IV). Označení řeckými písmeny se v jednotlivých publikacích mírně liší, poslední dvě formy bývají jednodušeji označovány jako β -V a β -VI. Z tabulky je patrné, že méně stabilní formy mají nižší bod tání. Nejkratší životnost má γ forma, která rychle přechází na α formu.

Proces krystalizace kakaového másla probíhá v několika stupních. Indukční perioda je následována nukleací a potom růstem krystalů a konečně dochází k vytvoření pevného stavu. Délka jednotlivých period velmi závisí na teplotě tekuté hmoty. Při temperaci čokoládových hmot, což je důležitý technologický krok při výrobě čokolády, probíhají všechny fáze postupné krystalizace kakaového másla. Právě technologicky správně vedená temperace, tj. nukleace a krystalizace kakaového másla v čokoládové hmotě, chlazení a potom skladování čokolád při teplotách kolem 18 °C zaručí dokonalý lesk čokolád. Stálá modifikace β -V vzniklá při temperaci pozvolna přechází na formu β -VI, což je dlouhodobý proces, ke kterému dochází při skladování hotového produktu. Dobře temperovaná čokoláda se pozná podle jemné, zcela homogenní struktury, podmiňující současně jemnou rozplývanou chuť, podle tvrdé konzistence, lasturovitého lomu a lesklého povrchu.

Tukový výkvět, což je šedavý povrch čokolád, je důkazem

špatné temperace, špatného skladování a případně i nevhodným mísením jiných tuků s kakaovým máslem.

Náhrady kakaového másla se rozdělují podle svých vlastností a možností použití do dvou hlavních skupin:

1) Smísením s kakaovým máslem vzniká soustava, kterou je nutné temperovat, nebo-li tuky svými chemicko-fyzikálními vlastnostmi co nejlépe kakaovému máslu (Equivalents CBE, případně Improvers CBI).

Tyto tuky lze mísit v libovolném poměru s kakaovým máslem, protože složením triacylglycerolů a mastných kyselin jsou velmi podobné kakaovému máslu a tudíž při tuhnutí poskytují stejné krystalické struktury.

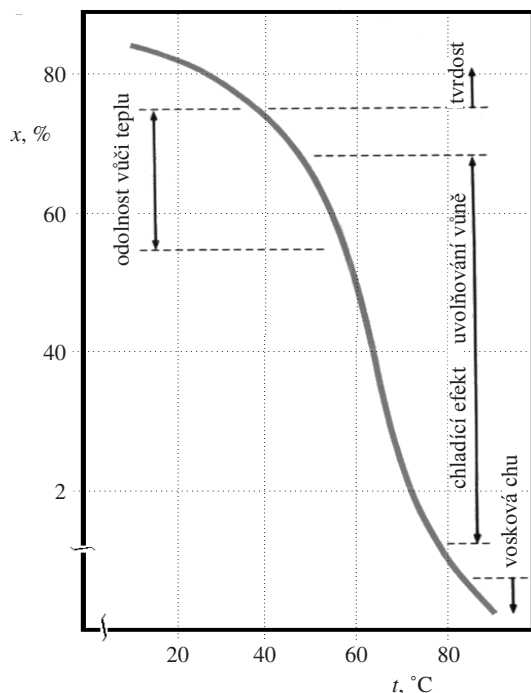
Tyto náhrady mohou tvořit 25 až 30 % tukové fáze čokoládové hmoty. Vyrábějí se nejčastěji frakcionací tuků obsahujících triacylglyceroly podobné kakaovému máslu. Jsou to rostlinné tuky z tropických rostlin, např. z ořechů Shea, Illipe a určité frakce palmového oleje.

Skupina Equivalents je na trhu uváděna jako tzv. tuky bez obsahu mastných kyselin se středně dlouhým uhlíkatým řetězcem, především kyseliny laurové (12:0).

2) Smísením s kakaovým máslem vzniká soustava, kterou není nutné temperovat, nebo-li tuky označované Replacers (CBR) a Substitutes (CBS).

Tyto tuky jsou částečně mísitelné až nemísitelné s kakaovým máslem. Ve směsi s nimi ztrácí kakaové máslo své charakteristické vlastnosti polymorfního tuku.

Skupina tuků označovaná Replacers neobsahuje kyselinu laurovou. Tyto tuky se částečně mísí s kakaovým máslem. Nevýhodou je někdy pomalejší tání v ústech vyvolávající voskovou chuť. Výrobky připravené z CBR mají dobrý lesk, lom, mechanickou odolnost a stabilitu proti oxidaci. Náhrady typu Replacer se vyrábějí hydrogenací, transesterifikací a frakcionací zejména sojového, řepkového, palmového nebo bavlníkového oleje.



Obr. 1. Křivka tuhnutí kakaového másla²⁰, x – krystalický podíl

Skupina tuků označovaná Substitutes obsahuje kyselinu laurovou a vyrábí se hydrogenací a frakcionací palmojadrového a kokosového oleje. Náhrady obsahující kyselinu laurovou se začaly používat díky dokonalé technologii při výrobě tuků, která zcela eliminuje aktivitu lipas. Přítomnost lipas totiž vede k uvolňování kyseliny laurové, což je příčina mýdlové chuti čokoládové polevy. Laurové tuky CBS mají ostrý bod tání (kolem 34 °C), rychlé tání a nízkou viskozitu v kapalném stavu. Takže jsou vhodné k výrobě čokoládových polev, např. na mražené výrobky.

Náhrady kakaového másla typu Replacers nebo Substitutes se liší svými chemicko-fyzikálními vlastnostmi od čistého kakaového másla. Liší se jejich chemické složení, UV spektra a hodnoty absorbance při 270 nm. Při technologii je třeba dbát jejich rozdílných bodů tání a tuhnutí, dilatačních, krystalizačních a reologických vlastností.

Náhrady kakaového másla, patřící do druhé skupiny, se používají zejména v recepturách čokoládových polev, které se vyrábějí z kakaového prášku. Průmyslový kakaový prášek obsahuje 10 až 12 % kakaového másla, což je hodnota obsahu kakaového másla, kdy ještě dochází k jeho mísení s náhradami Replacer a Substitute a nevznikají technologické potíže. Čokoládové polevy vyrobené z kakaového prášku jsou určeny především pro trvanlivé pečivo, cukrářské výrobky a mražené výrobky.

3. Kvalitativní a kvantitativní stanovení náhrad

U náhrad kakaového másla, jako u jiných tuků, se stanovují běžně

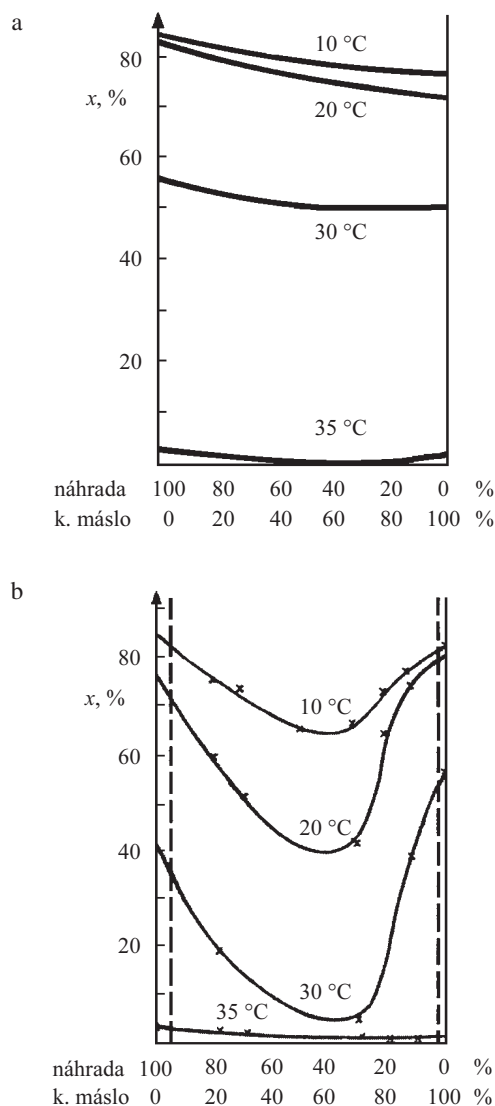
- číslo kyselosti,
- peroxidové číslo,
- jodové číslo,
- obsah volných mastných kyselin,
- křivky SFC (Solid Fat Content).

Uvedené běžné analytické hodnoty, s výjimkou křivek SFC, těžko mohou určit o jaký typ náhrady se jedná. V současné době však společnosti vyrábějící náhrady tuků vždy s průvodním listem dodávají požadovaná analytická data, ale také údaj, o jaký typ náhrady se jedná.

3.1. Nukleární magnetická rezonance a skanovací diferenciální kalorimetrie

Křivky SFC, tj. křivky tuhnutí jsou pro výrobce náhrad kakaového másla, ale především pro výrobce čokolád, velmi důležité. Křivky tuhnutí čistých tuků se většinou stanovují pomocí nukleární magnetické rezonance³ (NMR). K tomu účelu se používají širokopásmové přístroje, které měří rezonanci jader vodíkových atomů tuků v magnetickém poli a stanovují podíl vodíkových jader v tekuté a pevné fázi v závislosti na teplotě. Stejně křivky je možné určit pomocí diferenciální skanovací kalorimetrie⁴, avšak první způsob je běžnější. Na obr. 1 je typická SFC křivka kakaového másla. Náhrady kakaového másla musí mít takové chemické složení, aby se jejich křivka SFC se co nejvíce blížila křivce kakaového másla.

Dále jsou důležité křivky, které zachycují mísitelnost kakaového másla s jinými tuky, tak zvané iso-solid diagramy.



Obr. 2. Mísitelnost kakaového másla s náhradami ($x, \% =$ obsah krystalické složky); a – mísitelná náhrada, b – náhrada mísitelná jen při nízkém obsahu kakaového másla²¹

Tyto křivky znázorňují závislost obsahu pevné fáze ve směsi dvou tuků na teplotě a složení směsi (obr. 2).

Křivky SFC se používají k identifikaci kakaového másla, jeho náhrad a směsí kakaového másla s náhradami. Studují se možnosti mísení nových tuků a tudíž jejich technologické možnosti⁵⁻⁸. Tyto techniky však nebyly zatím použity k analýze tukové fáze čokoládových výrobků a tudíž k identifikaci, zda bylo nebo nebylo použito náhrady kakaového másla.

3.2. Rentgenová difrakce

Rentgenová difrakce je využívána ke studiu krystalických forem kakaového másla, náhrad a chemicky čistých triacylglycerolů⁹. Tato metoda ve spojení s metodami stanovujícími krystalický podíl má uplatnění při stanovení technologických

vlastností náhrad a jejich směsí s kakaovým máslem⁵. K identifikaci náhrad kakaového másla v čokoládách se doposud nevyužívá.

3.3. Chromatografické metody

Chromatografické metody mají při analýze kakaového másla a jeho náhrad řadu aplikací. Přehledem chromatografických a dalších metod se zabývá obsáhlý článek autorů Lippa a Anklama¹⁰. Uplatňují se jak plynová chromatografie triacylglycerolů a derivátů mastných kyselin, tak kapalinová chromatografie.

3.4. Plynová chromatografie

Velmi důležitou prací je studie Padleye a Timmse¹¹, kteří na náplňové koloně s fází 3 % OV1 separovali triacylglyceroly kakaového másla a jeho náhrad. Dokázali, že pro kakaová másla z různých pěstitelských oblastí existuje lineární závislost mezi obsahem triacylglycerolů s počtem uhlíků 50 (C_{50}) a počtem uhlíků 54 (C_{54}). Statisticky ověřili, že náhrady leží mimo interval spolehlivosti této závislosti. Podobné výsledky uveřejnily téměř o 20 let později autorky Minim a Cecchi¹², které separovaly triacylglyceroly na kapilární koloně 25 m dlouhé a smočené fází TAP-CB (Chrompack).

Další autoři, Simoneau, Hannaert a Anklam¹³, separovali triacylglyceroly na kapilární koloně 50 m dlouhé a smočené fází 5 % polymethylfenylsiloxanem. Korelovali obsah jednotlivých triacylglycerolů navzájem a získali statisticky významné závislosti pro kakaové máslo, přičemž náhrady ležely opět mimo intervaly spolehlivosti.

Problém zůstává v tom, že uvedené metody jsou ověřeny na modelových systémech. U reálných vzorků, to znamená tukové složky izolované z čokolády, je možné pouze prokázat přidavek a typ náhrady, ale není možné určit konkrétní náhradu a s dostatečnou přesností obsah náhrady.

3.5. Kapalinová chromatografie

V posledních deseti letech se kapalinová chromatografie k analýze kakaového másla a jeho náhrad téměř nevyužívá. Práce pocházející z 80. let většinou studují možnosti kapalinové chromatografie při stanovení složení jedlých tuků a nejsou přímo založeny pouze na analýze kakaového másla a jeho náhrad. Avšak v roce 1991 uveřejnil Hernández a spol.¹⁴ práci, ve které pomocí kapalinové chromatografie s mobilní fází propionitrilem stanovil obsah hlavních triacylglycerolů v kakaovém másle v kakaových bobech z různých pěstitelských oblastí ve světě. Na základě těchto výsledků bylo možné kakaové boby zařadit do skupin, které odpovídaly pěstitelských oblastem kakaovníku.

3.6. Spektrální metody

Anklam a spol.¹⁵ se pokusili rozlišit kakaová másla a další rostlinné tuky po jejich pyrolyze hmotnostní spektroskopii. Hmotnostní spektra byla vyhodnocena pomocí neuronových sítí a podařilo se odlišit kakaové máslo od ostatních rostlinných tuků. Tuto techniku není však možné použít samostatně k určení náhrady v čokoládovém výrobku. Blízká infračervená spektroskopie se spíše používá ke sledování určitých techno-

logických kroků, jako je např. temperace¹⁶. FTIR spektroskopie zase nachází uplatnění při strukturální analýze triacylglycerolů ve spojení s jejich krystalickými formami¹⁷.

Kakaové máslo má přirozeně velmi nízký obsah mastných kyselin s *trans*-vazbami, které mají svoji odezvu v infračerveném spektru. V této práci se pokusíme na základě interpretace infračervených spekter identifikovat náhrady typu ekvivalent v modelové směsi s kakaovým máslem. K tomu účelu byly připraveny modelové směsi kakaového másla izolovaného z kakaových bobů z Pobřeží slonoviny s náhradami, které se v recepturách čokolád nebo čokoládových plev používají. Z obrázků 3 a 4 je zřejmé, jak dalece se liší obsah mastných kyselin v kakaovém másle ze tří světových pěstitelských oblastí (1. Afrika, 2. Severní, Střední a Jižní Amerika, 3. Asie a Oceánie) a v jednotlivých náhradách. Vzhledem k tomu, že Pobřeží slonoviny je největším producentem kakaových bobů na světě (42,5 % světové produkce v sezóně 1997/98) (cit.²²), bylo kakaové máslo izolované z kakaových bobů z Pobřeží slonoviny použito jako standard k identifikaci náhrad kakaového másla pomocí blízké infračervené spektroskopie. K přípravě modelových směsí náhrad s kakaovým máslem z Pobřeží slonoviny byly použity tuky, které se jako ekvivalenty běžně používají.

4. Příklady

4.1. Příprava vzorků

Modelové směsi byly připraveny roztavením a homogenizací náhrad typu Equivalent a kakaového másla. Obsah náhrady ve směsi byl 5, 10, 15, 20, 25, 50, 75 a 100 %. a náhrady jsou označeny písmeny A, B, C, D a E (výrobci – Aarhus Oleiefabrik, Karlshamn a Vamo Fuji).

Ze tří komerčních vzorků zakoupených v obchodní síti s hořkou čokoládovou polevou byl tuk z polevy izolován extrakcí petroletherem¹⁸.

Vzorek: 1 – Ledové kaštiny, tyčinka Nestlé Čokoládovny a.s.
2 – Pomy, pektinové želé s chutí pomeranče máčené v hořké čokoládě, tyčinka Nestlé Čokoládovny a.s.
3 – Rumby – máčené cukrovinky s rumovou příchutí, Jacobs Suchard Figaro.

4.2. Stanovení obsahu mastných kyselin

Obsah mastných kyselin v vzorcích kakaového másla a jeho náhrad byl stanoven po hydrolýze tuku¹⁸ a methylací¹⁹ na plynovém chromatografu GC 6890, Hewlett Packard s FID za těchto podmínek:

Kapilární kolona: HP – INNOWax, HP 19091a – 213, polyethylen glykol, Hewlett Packard délka 30,0 m, vnitřní průměr 320,0 μm , tloušťka filmu 0,50 μm

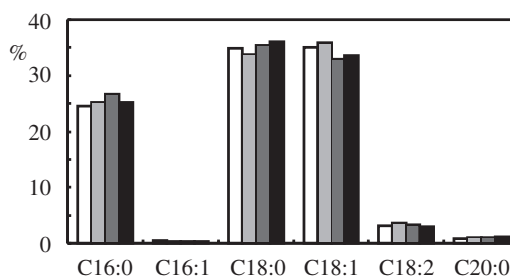
Teplotní program: počáteční teplota 120 °C, nárůst teploty 10 °C.min⁻¹, konečná teplota 240 °C

Nosný plyn: atestovaný dusík, průtok N₂ 0,7 ml.min⁻¹

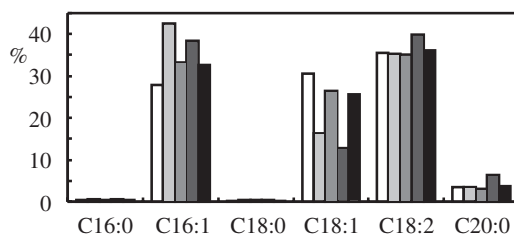
Nástřík: teplota 220 °C, split 1:30, automatický dávkovač, nástřík 1 μl

Detektor: teplota 280 °C, průtok vodíku 30,0 ml.min⁻¹, průtok vzduchu 400,0 ml.min⁻¹, makeup (dusík) 25,0 ml.min⁻¹

Obsah mastných kyselin se vyjadřuje jako poměr plochy píku dané mastné kyseliny k celkové ploše všech píků v (%).



Obr. 3. Obsah (%) vybraných mastných kyselin v kakaovém másle z různých pěstitelských zemí; □ Ghana, ▨ Ecuador, ▩ P. slonoviny, ■ Indonésie



Obr. 4. Obsah (%) mastných kyselin v náhradách (Equivalents) kakaového másla; □ náhrada A, ▨ B, ▩ C, ▩ D, ■ E

4.3. Analýza kakaového másla a jeho náhrad pomocí FTIR spektroskopie

Pro měření ve střední infračervené oblasti byly tuky a jejich směsi zahřáty nad 60 °C, aby došlo k roztavení všech triacylglycerolů, a řádně zhomogenizovány. Takto připravený vzorek se nanášel přímo na ATR krystal.

Infračervená spektra byla zaznamenána pomocí FTIR spektrometru NICOLET 740 s detektorem TGS a děličem paprsku KBr, apodizace: Happ – Genzel

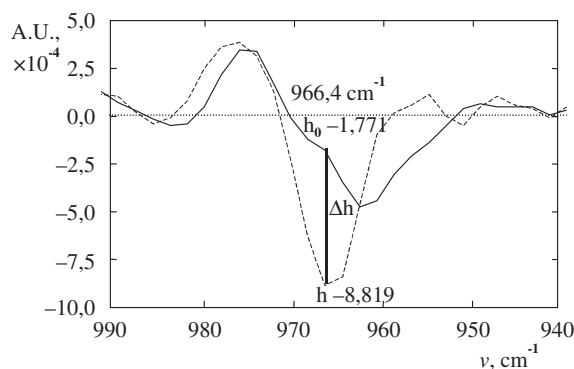
Pro směsi náhrad s kakaovým máslem byl použit nástavec pro horizontální ATR s krystalem ze ZnSe. Úhel mezi paprskem a povrchem krystalu byl 45°. Krystal spektrometru byl ofukován, aby se snížily vlivy atmosférického oxidu uhličitého a vodní páry.

Bylo měřeno absorbanční spektrum vzorku ve spektrálním rozsahu 4000 cm⁻¹–600 cm⁻¹ při rozlišení 4 cm⁻¹. Počet akumulací 256.

Spektrometr NICOLET 740 je vybaven softwarem Omnic 4,0, spektra a jejich druhé derivace však byly zpracovány programem Origin 6.

4.4. Vyhodnocení postupu

Analýzou infračervených spekter kakaového másla z Pobřeží slonoviny a všech pěti náhrad bylo zjištěno, že největší rozdíl se nachází u vlnočtu 966,4 cm⁻¹, tj. v oblasti, kde absorbují dvojné *trans*-vazby. Vyhodnocení se zakládalo na tom, že byly porovnány vzdálenosti (Δh) na tomto vlnočtu mezi spektrem kakaového másla (obr. 5) a spektrem modelových směsí. Obsah náhrady ve směsi byl 5 až 100 %, spektra směsí s nižším obsahem náhrad nemohla být v důsledku velkého šumu použita.



Obr. 5. Výřez druhé derivace spektra kakaového másla (—) a náhrady B (---)

Tabulka V
Parametry kalibračních přímk

Typ náhrady	Max Δh	Směrnice přímk k	Korelační koeficient R
A	5,14	0,054±0,004	0,993
B	7,048	0,072±0,002	0,999
C	1,988	0,021±0,004	0,967
D	2,625	0,029±0,006	0,955
E	1,106	0,024±0,008	0,935

Tabulka VI
Výpočet přírůvku náhrad typu Equivalent u tří vzorků hořkých polev

Vzorek	Δh	Obsah CBE [%]				
		A	B	C	D	E
1	8,436	–	–	–	–	–
2	1,424	26,17	19,87	67,36	48,40	58,96
3	10,029	–	–	–	–	–

Závislost mezi obsahem jednotlivé náhrady ve směsi c (%) a vzdáleností Δh (AU) na spektru byla vyhodnocena lineární regresí a vypočtené parametry kalibračních přímk jsou shrnuty v tabulce V.

$$\Delta h = k \cdot c$$

kde k je směrnice přímk.

Nejlepších statistických výsledků pro kalibraci bylo dosaženo u náhrady B (obr. 5, tabulka V.). Korelační koeficient R byl roven 0,999, což ukazuje na významnou funkční závislost Δh na obsahu náhrady kakaového másla ve směsi. Tyto statisticky významné parametry kalibrační křivky jsou dány poměrně velkou odlišností složení náhrady B od kakaového másla (viz obr. 3 a 4).

Z druhých derivací spekter tukového podílu vyextrahova-

ného z čokoládových polev tří komerčních výrobků 1, 2 a 3 byly opět v oblasti vlnočtu $966,4 \text{ cm}^{-1}$ odečteny vzdálenosti od spektra kakaového másla. Infračervená spektra byla použita k identifikaci *trans*-vazeb a zjištění Δh . Kalibrační přímk v tabulce V sloužily k výpočtu obsahu náhrady kakaového másla.

Čokoládové hmoty nebo polevy mohou obsahovat až 34 až 40 % tuku, potom náhrada typu Equivalent, která se přidává do receptury do 5 %, může tvořit 12 až 15 % tuku.

Hodnoty Δh u vzorků 1 a 3 byly mimo rozsah kalibračních hodnot a pouze u vzorku 2 a náhrady B zjištěný obsah se blíží předpokládané hodnotě (tab. VI). Tato skutečnost je zřejmě způsobena hlavně tím, že vzorky 1 a 2 obsahovaly tukovou náplň, která se vyrábí z náplňových tuků a ty mohou obsahovat více nenasycených *trans*-vazeb. Čokoládová poleva může být pak do určité míry náplňovými tuky kontaminována. Dále při výrobě čokoládových polev na vybraných vzorcích mohly být použity jiné tuky typu Equivalent než ty, které byly ověřovány. Nicméně je možné použít naměřená infračervená spektra k důkazu, že bylo použito náhrad kakaového másla.

5. Závěr

Článek byl napsán s úmyslem přispět do širší diskuse o náhradách tuků a cukrů v potravinách. Tuky a cukry jsou nahrazovány v potravinách z různých důvodů, zdravotních, energetických, ekonomických a technologických. Čokolády, jako legislativní pojem, patřily mezi výjimečné potraviny, kdy se tradičně nepoužívaly žádné náhrady. V současné době, když je povolen přírůvek náhrad kakaového másla typu Equivalent do 5 % v čokoládě, je důležité najít metodu, která by tento přírůvek identifikovala i kvantitativně stanovila. Vzhledem k tomu, že kakaovník se pěstuje v různých oblastech Země, nemá kakaové máslo stejné složení. Navíc světových výrobců náhrad typu Equivalent je také řada a náhrady se svým složením také mírně liší. Tudíž je tento analytický problém složitý a doposud se zejména chromatografickými metodami podařilo vypracovat postupy, které umožní identifikovat náhradu a zařadit ji do určité skupiny náhrad (Equivalent, Replacer a Substitute). Tyto postupy jsou doposud ověřeny především na modelových směsích a stanovit skutečný obsah náhrady se zatím nepodařilo stanovit. S tímto zjištěním jsou v souladu naše částečné výsledky, kdy se pomocí střední infračervené spektroskopie podařilo náhradu kakaového másla prokázat, avšak nepodařilo se ji kvantitativně stanovit.

LITERATURA

- 73/241/EEC: Council Directive of 24th July 1973 on the approximation of the laws of the Member States relating to cocoa and chocolate products intended for human consumption.
- Zákon č. 110/1997 Sb., o potravinách a tabákových výrobcích a prováděcí vyhlášky.
- ČSN ISO 8292: živočišné a rostlinné tuky a oleje. Stanovení obsahu tuhých podílů – metoda pulsní nukleární magnetické rezonance.
- Lambelet P.: Lebensm. Wissen. Techn. 16, 200 (1983).
- Sabariah S., Ali-ARM, Chog C. L.: Int. J. Food Sci. Nutr. 49, 211 (1998).
- Sessa D. J.: Int. Sci. Food Agri. 72, 295 (1996).

7. Cebula D. J., Smith K. W.: *J. Am. Oil Chem. Soc.* 69, 992 (1992).
8. Shukla V. K. S.: *Food Technol.* 8, 152 (1997).
9. Malssen K. van, Peschar R., Brito C., Schenk H.: *J. Am. Oil Chem. Soc.* 73, 1225 (1996).
10. Lipp A., Anklam E.: *Food Chem.* 62, 99 (1998).
11. Padley F. B., Timms R. E.: *J. Am. Oil Chem. Soc.* 60, 286 (1980).
12. Minim V. P. R., Cecchi H. M.: *J. High Resolut. Chromatogr.* 22, 305 (1999).
13. Simoneau C., Hannaert P., Anklam E.: *Food Chem.* 65, 11 (1999).
14. Hernández B., Castellote A. I., Permanyer J. J.: *Food Chem.* 41, 269 (1991).
15. Anklam E., Bassani M.-R., Eiberger T., Kriebel S., Lipp M., Matissek R.: *Fresenius' J. Anal. Chem.* 357, 981 (1997).
16. Bollinger S., Zeng Y., Windhab E. J.: *J. Am. Oil Chem. Soc.* 76, 659 (1999).
17. Yano J., Sato K.: *Food Res. Int.* 32, 249 (1999).
18. ČSN 56 0146, část 4.
19. ČSN ISO 5509.
20. Loders Crocklaan B.V. (Nizozemí, zastoupení Kuk Bohemia s.r.o. ČR): Informační materiály společnosti.
21. Karlshamns Sweden AB, Karlshamns ČR: Informační materiály společnosti.
22. <http://www.icco.org/anrep/anrep97-98english.pdf>

J. Čopíková, H. Nováková, J. Tůma, and A. Sinica
(*Department of Chemistry and Technology of Saccharides, Institute of Chemical Technology, Prague*): **Methods of Evaluation of Cocoa Butter Substitutes for Chocolate Production**

Development of legislation concerning chocolate in the European Union and Czech Republic is summarized.

The discussion concerns in particular authorization of substitution of cocoa butter in chocolate. Composition and physicochemical properties of cocoa butter and requirements for substitutes of the Equivalent type (substitutes completely miscible with cocoa butter) are described. The methods studied with the goal of determination of the cocoa butter substitute content in chocolate are characterized. For identification and determination of substitutes completely miscible with cocoa butter in chocolate icings, near-infrared absorption at 966.4 cm^{-1} (trans bonds) was used.