

MAŁGORZATA NOGALA-KAŁUCKA, JAN PIKUL, ALEKSANDER SIGER

ZASTOSOWANIE CHROMATOGRAFI CIECZOWEJ W BADANIACH AUTENTYCZNOŚCI MASŁA

Streszczenie

Celem pracy była ocena masła, sprzedawanego na polskim rynku, pod względem ewentualnego fałszowania jego składu poprzez zastępowanie tłuszczu mlecznego olejami roślinnymi.

Stosując chromatografię cieczową, w próbkach masła oznaczono jakościowo oraz ilościowo tokoferole (-T) i tokotrienole (-T3), charakterystyczne dla tłuszczów roślinnych. W przebadanych, losowo zakupionych w handlu detalicznym, kostkach masła Ekstra, Śmietankowego i Osełkowego stwierdzono, że 33% przebadanych próbek było produkowanych z dodatkiem tłuszczu roślinnego, o czym świadczy obecność tokoferoli, a w szczególności tokotrienoli, które występują jedynie w tłuszczu palmowym lub kokosowym. Udział procentowy tych homologów w sumarycznej zawartości -T i T-3 kształtował się na poziomie od 40 do 82%. Taka ilość oznaczonych tokochromanoli świadczy o różnym dodatku tłuszczu roślinnego do tłuszczu mlecznego i wskazuje na obecność na polskim rynku nierzetelnych producentów, którzy deklarują tylko zawartość tłuszczu mlecznego (82 lub 73,5%) na opakowaniach masła.

Słowa kluczowe: masło, tokoferole, tokotrienole, HPLC

Wprowadzenie

Spośród szerokiej gamy produktów mlecznych występujących na rynku, do zalecanych w codziennej diecie zdrowego człowieka należy masło, z uwagi na najlepszą stawność i przyswajalność jego bioaktywnych składników. Cena tłuszczu mlecznego jest wielokrotnie wyższa od tłuszczu roślinnego, dlatego może być przyczyną jego zastępowania właśnie tłuszczami roślinnymi. Narusza to nie tylko skład chemiczny masła, ale wpływa znacząco na rachunek ekonomiczny nierzetelnych producentów. Z uwagi na dobro konsumenta masło powinno więc podlegać stałej, precyzyjnej kontroli jego autentyczności.

Dr hab. M. Nogala-Kałucka, prof. UP, dr inż. A. Siger, Katedra Biochemii i Analizy Żywności, ul. Mazowiecka 48, 60-623 Poznań, prof. dr hab. J. Pikul, Katedra Technologii Mleczarstwa, Wydz. Nauk o Żywności i Żywieniu, Uniwersytet Przyrodniczy w Poznaniu, ul. Wojska Polskiego 31, 60-624 Poznań

Podstawą podjęcia takich prac są pojawiające się informacje na temat jego gorszej jakości, wynikające z oceny sensorycznej dotyczącej smarowności masła, jako jednego z najważniejszych wyróżników świadczących o jego autentyczności.

Produkt zafałszowany to taki, którego skład lub inne właściwości zostały zmienione, a nabywca nie został o tym poinformowany lub wprowadzone zostały zmiany mające na celu ukrycie jego rzeczywistego składu [1]. Czterokrotnie niższa cena olejów roślinnych głównie palmowego (jego frakcji „oleinowej” lub „stearynowej”), a także rzepakowego, słonecznikowego czy sojowego jest podstawowym powodem dodawania tłuszczów roślinnych do przetworów mlecznych [2].

Do tradycyjnych fizykochemicznych metod weryfikacji autentyczności tłuszczu mlecznego należą: oznaczanie liczby jodowej, liczby Reicherta-Meisla (LRM) i Połęńskiego (LP). Z badań LRM i LP, w odniesieniu do innych stałych tłuszczowych, uzyskuje się cenne wskazówki co do rodzaju zafałszowania masła, a mogą być także pomocne w identyfikacji tłuszczu mlecznego. Natomiast odosobnione oznaczenia LRM lub LP nie świadczą o autentyczności tego produktu [3, 4]. Wśród metod analitycznych przewagę ma np. chromatografia gazowa, którą można oznaczyć całe spektrum kwasów tłuszczowych. Główną zaletą tej metody jest pomiar stosunków odpowiednich kwasów tłuszczowych [5, 6]. Dodatek do tłuszczu mlecznego olejów roślinnych, bogatych w kwas linolowy, lub tłuszczu kokosowego jest identyfikowany, gdy występuje na poziomie 2 % i wykorzystuje się do tego celu oznaczony stosunek kwasów $C_{12:0}/C_{10:0}$ i $C_{14:0}/C_{12:0}$ oraz $C_{18:2}/C_{8:0}$. Natomiast 10 % dodatek oleju palmowego i oliwy z oliwek do tłuszczu mlecznego identyfikowano z proporcji $C_{14:0}/C_{18:2}$ i $C_{18:2}/C_{8:0}$ [4]. Za pomocą chromatografii gazowej, analizując skład triacylogliceroli, można stwierdzić w tłuszczu mlecznym dodatek innego tłuszczu [7].

Analiza fitosteroli (β -sitosterolu, stigmasterolu, kampesterolu i in.) bezpośrednio wskazuje na dodatek olejów roślinnych do tłuszczu mlecznego. Należy pamiętać, że w Unii Europejskiej fitosterole dodawane są do masła jako znaczniki subsydiowania masła na cele inne niż komercyjne [16]. Istnieją dwie metody oznaczania steroli w tłuszczu mlecznym: pierwsza bazuje na różnicach temperatury topnienia octanu fitosteroli i octanu cholesterolu (IDF Standard 32:1965) [8], druga to oznaczanie ich przy zastosowaniu chromatografii gazowej (IDF Standard 54:1970) [9]. Ze względu na pracochłonne przygotowywanie próbek, alternatywną metodę, łączącą chromatografię cieczową oraz gazową, zaproponowali Kamm i wsp. [10]. W tej metodzie graniczy poziom detekcji β -sitosterolu wynosi 2 mg/kg tłuszczu.

Wprowadzany na rynek europejski produkt „tłuszcz smarowalniczy” musi stosować się do regulacji Komisji Europejskiej (Council Regulation EC No 2991/94) [4]. Jak dotąd nie opracowano oficjalnej metody pozwalającej na szybkie i jednoznaczne określanie proporcji tłuszczu mlecznego w mieszkankach tłuszczowych. Zwykle kwas masłowy ($C_{4:0}$), który wyłącznie pojawia się w tłuszczu mlecznym zwierząt przeżuwa-

jących, jest używany jako marker do oznaczania ilości tego tłuszczu w mieszankach. Wiele precyzyjnych metod określania C_{4:0} w tłuszczach smarowalniczych wykorzystuje chromatografię gazową [11, 12, 13] i cieczową [14].

Tłuszcz mleczny, z pozostałych bioaktywnych składników, charakteryzuje się obecnością tokochochromanoli. Z danych literaturowych wynika, że głównym homologiem jest α -T. Wg Chowa [15] ponad 90 % sumy tokoferoli to α -T, natomiast γ -T występuje w ilości poniżej 5 %. Stołyhwo i Rutkowska [16] podają, że α -T stanowi blisko 95 % składu wszystkich tokoferoli. Natomiast Ball [17] donosi, że oprócz α -T masło zawiera także α -T3. Dodatek tłuszczów roślinnych (np. oleju rzepakowego, sojowego i in.) powoduje wyraźny wzrost zawartości homologicznych tokoferoli. Dodatek oleju palmowego do tłuszczu mlecznego powoduje także pojawienie się na chromatogramie poszczególnych tokotrienoli (-T3).

Celem pracy była ocena masła, sprzedawanego na polskim rynku, pod względem ewentualnego fałszowania jego składu poprzez zastępowanie tłuszczu mlecznego olejami roślinnymi. Ponadto podjęto badania nad opracowaniem metody analitycznej umożliwiającej wykrywanie w maśle dodatku tłuszczów roślinnych, przeprowadzając charakterystykę jakościową i ilościową tokochochromanoli – związków charakterystycznych dla tłuszczów pochodzenia roślinnego.

Material i metody badań

Materiałem do badań było masło typu Ekstra, Śmietankowe oraz masło Osełkowe pochodzące od producentów z różnych rejonów Polski. Deklarowano na ich opakowaniach 82 % zawartość tłuszczu mlecznego (z wyjątkiem 6 prób masła Śmietankowego, które zawierało 73,5 %). Analizowano 30 kostek masła, losowo zakupionego na przełomie roku 2006/2007 w sieci detalicznej supermarketów na terenie miasta Poznania.

W badaniach do identyfikacji użyto standardów homologicznych tokoferoli i tokotrienoli o analitycznej czystości ≥ 95 % (Calbiochem).

Przygotowanie prób do oznaczenia zawartości tokochochromanoli

Zakodowane wcześniej próby masła upłynniano i poddawano wirowaniu przez 10 min przy 2000 g. Po wydzieleniu wody, z warstwy tłuszczowej pobierano 1 g próby do kolb miarowych i uzupełniano *n*-heksanem do 10 cm³. Tak przygotowane próby filtrowano, a następnie analizowano techniką HPLC.

Oznaczenia tokochochromanoli w olejach przy zastosowaniu HPLC

Rozdziału, identyfikacji jakościowej i ilościowej homologicznych tokoferoli (-T) i tokotrienoli (-T3) dokonywano, stosując HPLC (Waters-600) z kolumną LiChrosorb Si 60 (250 x 4,6 mm, 5 μ m). Fazę ruchomą stanowił *n*-heksan z 1,4-dioksanem w sto-

sunku 97:3 (v/v) o szybkości przepływu 1,5 ml/min. W układzie pracował detektor fluorymetryczny (WatersTM 474) przy wzbudzeniu $\lambda = 295$ nm i emisji $\lambda = 330$ nm oraz komputerowy system sterowania Waters Millennium 33. Zawartość tokoferoli i tokotrienoli obliczano na podstawie krzywych kalibracyjnych wykonywanych z poszczególnych standardów -T i -T3 [18].

Badania w układach modelowych (tłuszcz mleczny/rafinowany olej palmowy)

W celu wstępnego opracowania metody wykrywania zafałszowań utworzono układ modelowy, składający się z siedmiu prób, tj. masło Ekstra autentyczne (Spółdzielnia Mleczarska Gostyń) oraz sześć prób masła Ekstra z 1; 5; 10; 20; 40 i 50 % udziałem rafinowanego oleju palmowego.

Skład tokochromanoli w oleju palmowym przedstawiał się następująco:

α -T	14,7 mg/100 g	α -T3	16,1 mg/100 g
β -T	0,1 mg.100 g	β -T3	2,4 mg/100 g
γ -T	0,2 mg/100 g	γ -T3	25,4 mg/100 g
δ -T	0,1 mg/100 g	δ -T3	8,0 mg/100 g

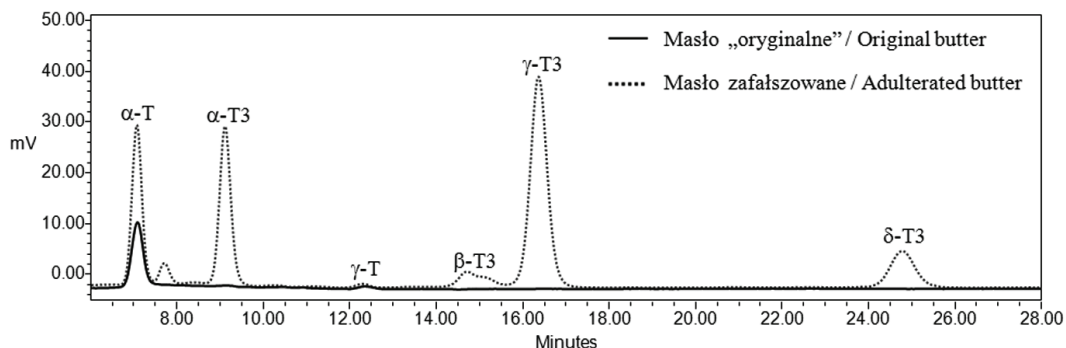
Analiza statystyczna

Otrzymane wyniki poddano analizie statystycznej stosując jednoczynnikową analizę wariancji oraz testy post-hoc Tukey'a na poziomie istotności $p < 0,05$. Obliczeń dokonano w programie Statistica 7 (StatSoft).

Wyniki i dyskusja

Badania dotyczące identyfikacji autentyczności masła przeprowadzone w pracy podzielono na dwa etapy. W pierwszym analizowano zakupione na rynku masło, pochodzące z zakładów mleczarskich z terenu całego kraju pod względem zawartości tokochromanoli. Natomiast w drugim etapie podjęto próbę opracowania metody pozwalającej na orientacyjne określenie dodatku do tłuszczu mlecznego, jako zamiennika, oleju palmowego.

Z przeprowadzonych analiz chromatograficznych wynika, że we frakcji tłuszczowej oprócz α -T, dominującego (95 % sumy tokoferoli) homologu charakterystycznego dla tłuszczu mlecznego, występowały pozostałe formy tokoferoli, a także α -, β -, γ - i δ -tokotrienole (rys. 1). Identyfikowane w próbkach masła tokotrienole są związkami występującymi w większych ilościach jedynie w oleju palmowym i kokosowym [18]. W pięciu, spośród 20 wybranych do analiz kostek masła Ekstra, w trzech z 7 kostek masła Śmietankowego oraz jednej z 3 kostek masła Osełkowego stwierdzono obecność tokochromanoli, które nie występowały w maśle produkowanym tylko na bazie tłuszczu mlecznego.



Rys. 1. Chromatogram masła „oryginalnego” i masła zafalszowanego olejem palmowym
Fig. 1. Chromatogram of the 'original' (pure) butter and the butter adulterated using palm oil

W tab. 1., 2. i 3. przedstawiono wyniki zawartości tokochochromanoli w próbkach masła: Ekstra, Śmietankowego i Osełkowego. Po analizie chromatograficznej 30 próbek stwierdzono że średnia zawartość α -T wynosiła 2,65 mg/100 g.

Przeanalizowanie składu tokochochromanoli w kostkach masła zakupionych w sieci poznańskich supermarketów pozwoliło stwierdzić obecność na rynku producentów, którzy pod nazwą „masło” sprzedają produkty typu „mix tłuszczowy”, nie deklarując tego w odpowiednim zapisie na opakowaniu. Na 20 przebadanych próbek masła Ekstra, w 5 przypadkach stwierdzono zawartość nie tylko α -T, ale także pozostałych 7 tokochochromanoli. W przypadku masła Śmietankowego na 7 przebadanych kostek, w 3 przypadkach stwierdzono zafalszowanie. Na 3 próby masła Osełkowego w jednym przypadku stwierdzono niezgodną zawartość tokochochromanoli. Uzyskane rezultaty świadczą o dodatku do tłuszczu mlecznego oleju roślinnego. Porównując przebadane trzy rodzaje masła, z dostępnych na rynku, wykazano, że niektórzy producenci fałszują w procesie produkcji zarówno masło Ekstra i Śmietankowe, jak i Osełkowe. Stwierdzono także, że dodatek prawdopodobnie oleju roślinnego, jako zamiennika tłuszczu mlecznego, do masła przez nieuczciwych producentów jest różny. Jednocześnie wykazano że ten sam producent fałszuje masło Ekstra lub Śmietankowe w podobnym stopniu (dodając podobną ilość oleju roślinnego). Świadczą o tym porównywalne zawartości tokochochromanoli. Obecność tokotrienoli pozwala przypuszczać, że producenci dodają do masła olej palmowy, w którym wysoki udział nasyconych kwasów tłuszczowych nie powoduje zmiany konsystencji masła. Wg Gertiga i Przysławskiego [20] zawartość nasyconych kwasów tłuszczowych w maśle wynosi 49,3 % w stosunku do sumy kwasów tłuszczowych. Natomiast w oleju palmowym ta wartość wynosi około 49,9 % [19]. Jednocześnie dodatek oleju palmowego do tłuszczu mlecznego powoduje także wzrost zawartości, tzw. substancji towarzyszących, obecnych jedynie w olejach roślinnych.

Tabela 1

Zawartość tokochochromanoli w próbkach masła Ekstra.
Content of tocochromanols in the samples of the 'Extra' butter

Kod* producenta Code of the Manufacturer	Zawartość tokochochromanoli / Content of tocochromanols [mg/100g]**								
	α -T	β -T	γ -T	δ -T	α -T3	β -T3	γ -T3	δ -T3	Suma Total
1	4,81 $\pm 0,05^k$	0,04 $\pm 0,00^a$	1,48 $\pm 0,03^d$	0,05 $\pm 0,01^b$	1,97 $\pm 0,06^b$	1,26 $\pm 0,03^c$	7,52 $\pm 0,26^b$	3,31 $\pm 0,08^b$	20,41 $\pm 0,01^g$
2	1,22 $\pm 0,01^a$	-	-	-	-	-	-	-	1,22 $\pm 0,01^a$
3	11,38 $\pm 0,02^m$	0,05 $\pm 0,01^b$	0,20 $\pm 0,01^b$	0,03 $\pm 0,00^a$	11,63 $\pm 0,02^d$	2,18 $\pm 0,02^d$	23,88 $\pm 0,17^d$	7,89 $\pm 0,09^d$	57,23 $\pm 0,29^i$
4	4,21 $\pm 0,02^i$	-	-	-	-	-	-	-	4,21 $\pm 0,02^c$
5	4,79 $\pm 0,02^k$	-	-	-	-	-	-	-	4,79 $\pm 0,02^e$
6	9,14 $\pm 0,09^l$	0,04 $\pm 0,00^a$	0,25 $\pm 0,02^c$	0,07 $\pm 0,01^d$	6,90 $\pm 0,18^c$	1,11 $\pm 0,02^b$	12,55 $\pm 0,04^c$	3,92 $\pm 0,22^c$	33,95 $\pm 0,56^h$
7	4,40 $\pm 0,16^j$	-	0,17 $\pm 0,01^a$	-	0,92 $\pm 0,03^a$	0,13 $\pm 0,00^a$	1,46 $\pm 0,02^a$	0,40 $\pm 0,02^a$	7,47 $\pm 0,23^f$
8	11,45 $\pm 0,03^m$	0,07 $\pm 0,00^c$	0,22 $\pm 0,01^b$	0,05 $\pm 0,00^c$	14,37 $\pm 0,07^e$	3,04 $\pm 0,03^e$	29,20 $\pm 0,45^e$	11,02 $\pm 0,64^e$	69,40 $\pm 1,13^j$
9	1,30 $\pm 0,03^{a,b}$	-	-	-	-	-	-	-	1,30 $\pm 0,03^a$
10	2,28 $\pm 0,04^d$	-	-	-	-	-	-	-	2,28 $\pm 0,04^{b,c,d}$
11	2,42 $\pm 0,07^{d,e}$	-	-	-	-	-	-	-	2,42 $\pm 0,07^{c,d}$
12	1,56 $\pm 0,02^c$	-	-	-	-	-	-	-	1,56 $\pm 0,02^{a,b,c}$
13	2,41 $\pm 0,05^{d,e}$	-	-	-	-	-	-	-	2,41 $\pm 0,05^{c,d}$
14	2,71 $\pm 0,08^g$	-	-	-	-	-	-	-	2,71 $\pm 0,08^d$
15	2,63 $\pm 0,06^{f,g}$	-	-	-	-	-	-	-	2,63 $\pm 0,06^d$
16	3,02 $\pm 0,06^h$	-	-	-	-	-	-	-	3,02 $\pm 0,06^d$
17	2,49 $\pm 0,02^{e,f}$	-	-	-	-	-	-	-	2,49 $\pm 0,02^d$
18	2,52 $\pm 0,02^{e,f}$	-	-	-	-	-	-	-	2,52 $\pm 0,02^d$
19	1,46 $\pm 0,02^{b,c}$	-	-	-	-	-	-	-	1,46 $\pm 0,02^{a,b}$
20	3,14 $\pm 0,03^h$	-	-	-	-	-	-	-	3,14 $\pm 0,03^d$

Objaśnienia: / Explanatory notes:

*kolejny numer próbki odpowiada innemu producentowi; te same numery w przypadku masła Ekstra I Śmietankowego odpowiadają tym samym producentom / a successive number of sample refers to a different manufacturer; in the case of the 'Extra' and 'Śmietankowe' butters, the same numbers refer to the same manufacturers;

** wartości oznaczone różnymi literami różnią się statystycznie istotnie przy $p \leq 0.05$ / values denoted by various letters differ statistically significant at $p \leq 0.05$

Tabela 2

Zawartość tokochochromanoli w próbkach masła Śmietankowego.
Content of tokochochromanols in the samples of the 'Śmietankowe' butter

Kod producenta* Code of the Manufacturer	Zawartość tokochochromanoli / Tokochochromanols contents [mg/100g]**								
	α -T	β -T	γ -T	δ -T	α -T3	β -T3	γ -T3	δ -T3	Suma Total
1*	5,32 $\pm 0,12^d$	0,03 $\pm 0,00^a$	1,33 $\pm 0,01^c$	0,04 $\pm 0,01^a$	2,49 $\pm 0,01^a$	1,23 $\pm 0,01^a$	9,29 $\pm 0,03^a$	3,57 $\pm 0,08^a$	23,26 $\pm 0,17^d$
2	0,99 $\pm 0,01^a$	-	-	-	-	-	-	-	0,99 $\pm 0,01^a$
3	10,34 $\pm 0,16^c$	-	0,29 $\pm 0,01^a$	-	11,65 $\pm 0,08^c$	2,22 $\pm 0,01^c$	25,09 $\pm 0,59^c$	7,67 $\pm 0,05^b$	57,24 $\pm 0,55^f$
7	3,10 $\pm 0,01^b$	-	-	-	-	-	-	-	3,10 $\pm 0,01^b$
21	4,25 $\pm 0,01^c$	-	-	-	-	-	-	-	4,25 $\pm 0,01^c$
22	13,73 $\pm 0,32^f$	0,18 $\pm 0,00^b$	0,47 $\pm 0,02^b$	0,03 $\pm 0,01^a$	7,65 $\pm 0,03^b$	1,38 $\pm 0,00^b$	15,95 $\pm 0,13^b$	5,19 $\pm 0,01^c$	44,55 $\pm 0,44^c$
23	1,08 $\pm 0,02^a$	-	-	-	-	-	-	-	1,08 $\pm 0,02^a$

Objaśnienia jak pod tab. 1. / Explanatory notes see Tab. 1.

Tabela 3

Zawartość tokochochromanoli w próbkach masła Osełkowego.
Tokochochromanols content in butter Osełkowe.

Kod producenta* Code producer	Zawartość tokochochromanoli / Tokochochromanols contents [mg/100g]**								
	α -T	β -T	γ -T	δ -T	α -T3	β -T3	γ -T3	δ -T3	Suma Total
22	17,22 $\pm 0,10^c$	0,14 $\pm 0,01$	1,17 $\pm 0,02$	0,11 $\pm 0,01$	11,20 $\pm 0,12$	0,70 $\pm 0,03$	22,29 $\pm 0,14$	7,01 $\pm 0,09$	59,85 $\pm 0,53^c$
24	2,20 $\pm 0,01^a$	-	-	-	-	-	-	-	2,20 $\pm 0,01^a$
25	3,72 $\pm 0,02^b$	-	-	-	-	-	-	-	3,72 $\pm 0,02^b$

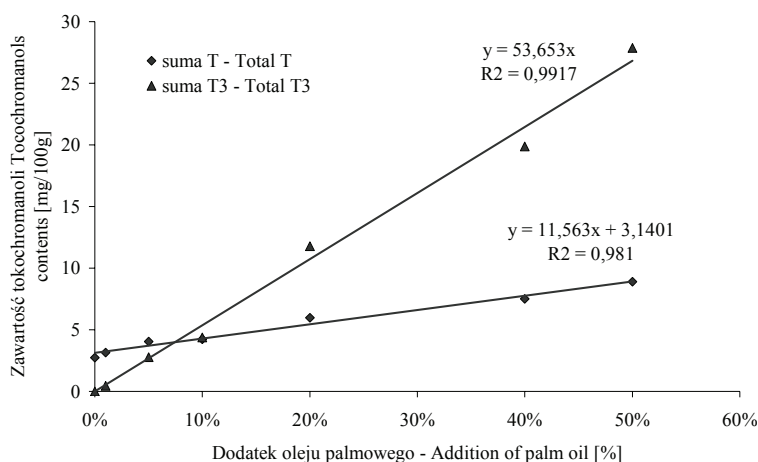
Objaśnienia jak pod tab. 1. / Explanatory notes see Tab. 1.

Dodatek oleju palmowego do masła wpływa na wzrost zawartości tokochochromanoli, homologicznych tokoferoli i tokotrienoli. W maśle „autentycznym” zawartość związków z grupy tokochochromanoli ogranicza się do obecności głównie homologu α -T (po-

nad 95 % sumy tokoferoli). Homolog ten ma najwyższą biologiczną aktywność i jako najważniejszy związek witaminy E aktywny występuje w tkankach zwierzęcych, w tym także w mleku i maśle [20, 21]. Dane literaturowe wskazują, że w maśle α -T występuje w ilości od 1 do 5 mg/100 g [16, 21]. Delgado Zamarrero i wsp. [21] przedstawiają zawartość α -T w zakresie od 2,02 do 2,18 mg/100 g. Należy także wziąć pod uwagę fakt, że skład tłuszczu mlecznego jest różny i zależy od szeregu czynników, m.in. sezonu produkcji mleka i sposobu żywienia zwierząt [17, 22].

Spośród badanych próbek masła, w których nie stwierdzono dodatku tłuszczu roślinnego, najwięcej α -T wykazano w maśle Ekstra od producenta nr 5 (4,79 mg/100 g). Natomiast najmniej homologu α -T oznaczono w maśle Ekstra od producenta nr 2. Również masło Śmietankowe nr 2 od tego samego producenta charakteryzowało się najmniejszą zawartością α -tokoferolu.

Uzyskane w pierwszej części rezultaty były podstawą do przeprowadzenia kolejnego modelowego etapu badań. W tym celu przeprowadzono doświadczenia na układach, które umożliwiłyby w przybliżeniu oszacować dodatek oleju palmowego stosowanego jako zamiennik tłuszczu mlecznego w produkcji masła. Na rys. 2. przedstawiono proste regresji zawartości tokoferoli i tokotrienoli w zależności od procentowego dodatku oleju palmowego do masła Ekstra.



Rys. 2. Proste regresji sumarycznej zawartości tokoferoli i tokotrienoli w zależności od procentowego dodatku oleju palmowego do masła.

Fig. 2. Regression lines of the total contents of tocopherols and tocotrienols depending on the percent rate of palm oil added to butter.

Na podstawie wyliczonych równań badanych układów modelowych można określić przypuszczalny, orientacyjny dodatek oleju palmowego do masła. Jednak wykorzystanie sporządzonych krzywych jest bardzo ograniczone. Warunkuje to zmienny

skład tokochochromanoli oleju palmowego stosowanego jako zamiennika tłuszczu mlecznego. Jedynie w próbkach oznaczonych nr 1 (masło Ekstra i Śmietankowe) można stwierdzić, że producent ten używał tłuszczu o bardzo podobnym składzie tokochochromanoli, jaki użyto w badaniach modelowych i wskazuje na około 30 % zamianę tłuszczu mlecznego olejem palmowym. Badania dotyczące fałszowania masła olejami roślinnymi, przeprowadzone w układzie modelowym, dowodzą, jak duży procent tłuszczu mlecznego może być zastąpiony znacznie tańszym tłuszczem roślinnym i to prawdopodobnie palmowym.

Badania przedstawione w niniejszej pracy dotyczą tylko masła i są wstępem do opracowania metody pozwalającej na oznaczanie autentyczności masła poprzez identyfikację związków, których obecności w masle nie powinno się stwierdzać.

Wnioski

1. Z przeprowadzonych badań wynika, że wielu producentów podaje nieprawdzie lub niepełne informacje na opakowaniach masła, deklarując tylko procentową zawartość tłuszczu mlecznego. Taka praktyka jest niezgodna z prawem.
2. Istnieje potrzeba ciągłego monitorowania rynku mleczarskiego w celu wykrywania fałszowanych produktów i ich nierzetelnych producentów, chroniąc tym samym dobro konsumenta.

Literatura

- [1] Gawęcki J., Mossor-Pietruszewska T. (red.): Kompendium wiedzy o żywności, żywieniu i zdrowiu. PWN, Warszawa 2004.
- [2] Stołyhwo A., Rutkowska J.: Tłuszcze obce w wyrobach mlecznych na tle prawa żywnościowego UE (i krajowego). Niezawodność nowych metod wykrywania. *Przeł. Mlecz.*, 2007, (2), 4-8.
- [3] Budślawski J. (red.): Badanie mleka i jego przetworów. PWRiL, Warszawa 1973.
- [4] Ulberth F.: Milk and dairy products. In: Food authenticity and traceability. M. Lees Eds. CRC Press, Boca Raton 2003, pp. 357-377.
- [5] Toppino P.M., Contarini G., Traversi A.L., Amelotti G., Gargano A.: Parametri gascromatografici di valutazione della genuinità del burro. *Riv. Ital. Sostanze Grasse*, 1982, 59, 592-610.
- [6] Ulberth F., Rogenhofer M.: Saisonale Variationen der Fettsäurezusammensetzung von österreichischem Butterfett. *Ernährung/Nutrition*, 1989, 13, 3-9.
- [7] Destailats F., Wispelaere M., Joffre F., Golay P-A., Hug B., Giuffrida F., Fauconnot L., Dionisi F.: Authenticity of milk fat by fast analysis of triacylglycerols application to the detection of partially hydrogenated vegetable oils. *J. Chromat. A*, 2006, 1131, 227-234.
- [8] International Standard FIL-IDF 32:1965. Detection of vegetable fat in milk fat by the phytosteryl acetate test.
- [9] International Standard FIL-IDF 54:1970. Detection of vegetable fat in milk fat by the gas-liquid chromatography.
- [10] Kamm W., Dionisi F., Hischenhuber C., Schmarr H-G., Engel K-H.: Rapid detection of vegetable oils in milk fat by on-line LC-GC analysis of β -sitosterol as marker. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 2002, 104, 756-761.

- [11] Molkentin, J., Precht, D.: Precision of milk fat quantitation in mixed fats by analysis of butyric acid. *Chromatographia*, 1998, **48**, 758-762.
- [12] Pocklington, W.D., Hautfenne, A.: Determination of butyric acid in fats containing butterfat; results of a collaborative study and the standardised method. *Pure Appl. Chem.*, 1986, **58**, 1419-1428.
- [13] Ulberth F.: Determination of butanoic acid in milk fat and fat mixtures containing milk fat: A comparison of methods. *Int. Dairy J.*, 1997, **7**, 799-803.
- [14] Christie W. W., Connor K., Noble R. C., Shand J. H., Wagstaffe P. J.: High-performance liquid chromatographic method for the determination of esterified butyric acid in fats. *J. Chrom. A*, 1987, **390**, 444-447.
- [15] Chow C.K.: Vitamin E. In: *Handbook of vitamins* – R.B. Rucker, J.W. Suttie, D.B. McCormick, L.J. Machlin Eds. Marcel Dekker, New York 2001, pp. 165-198.
- [16] Stołyhwo A., Rutkowska J.: Tłuszcz mleczny: struktura, skład i właściwości prozdrowotne. W: *Chemia żywności, odżywcze i zdrowotne właściwości składników żywności* – Red. Z.E. Sikorski. WNT, Warszawa 2007, s. 39-89.
- [17] Ball G.F.M. *Vitamins in food. Analysis, bioavailability and stability*. CRC Press, Boca Raton 2006, pp. 119-132.
- [18] Nogala-Kałucka M., Gogolewski M., Lampart-Szczapa E., Jaworek M., Siger A., Szulczewska A.: Determination of vitamin E active compounds as biological antioxidants occurring in oilseeds of the selected rape varieties. *Rośliny Oleiste*, 2003, **24**, 587-596.
- [19] Nogala-Kałucka M., Szulczewska A., Kupczyk B.: Zmiany zawartości tokotrienoli i tokoferoli w czerwonym oleju palmowym i tłuszczach roślinnych produkowanych z jego udziałem. *Brom. Chemia Toksykol.*, 2003, **36** Supl., 375-380.
- [20] Gertig H., Przysławski J. (red.): *Bromatologia. Zarys nauki o żywności i żywieniu*. PZWL, Warszawa 2006.
- [21] Delgado Zamarreno M.M., Sanchez Perez A., Bustamante Rangel M., Hernandez Mendez J.: Automated analysis for vitamin E in butter by coupling sample treatment – continuous membrane extraction – liquid chromatography with electrochemical detection. *Analytica Chimica Acta*, 1999, **386**, 99-106.
- [22] Gunstone F.D., Harwood J.L.: Occurrence and characterization of oils and fats. In: *The lipid handbook*. F.D. Gunstone, J.L. Harwood, A.J. Dijkstra Eds. CRC Press, Boca Raton 2007, pp. 37-142.

APPLYING LIQUID CHROMATOGRAPHY (HPLC) TO STUDY THE GENUINENESS OF BUTTER

S u m m a r y

The objective of the analysis was to assess butter sold at the Polish market from the point of view of its composition that could potentially be adulterated by replacing milk fat with plant oils.

Liquid chromatography (HPLC) was applied to qualitatively and quantitatively determine two organic compounds, appearing characteristic for plant oils: Tocopherol (-T) and tocotrienol (-T3) in the samples of butter. At the retail market, slabs of butter were randomly bought called Extra, Śmietankowe, and Osełkowe; those slabs of butter were analysed. It was found that 33% of all the butter samples analysed were manufactured with plant fat added because they contained tocopherols, and, in particular, tocotrienols, which occurred exclusively in palm or in coconut oils. The percent rate of these homologues in the total content of tocochromanols ranged from 40 to 82%. The quantity of tocochromanols identified proved that various amounts of plant oil have been added to milk fat; it also meant that there were unreliable manufacturers on the Polish market who showed solely the content of milk fat (82 or 73.5%) on the packages of their butter.

Key words: butter, tocopherols, tocotrienols, HPLC ☒