

Metódy identifikácie falšovania a autentifikácie potravín

4. Jedlé tuky a oleje

MILAN SUHAJ - MILAN KOVÁČ

SÚHRN. V úvode príspevku sú uvedené základné charakteristiky jednotlivých druhov rastlinných a živočíšnych tukov a olejov. Časť o metódach identifikácie falšovania a autentifikácie potravín je venovaná problematike overovania pravosti tukov a olejov na základe zloženia mastných kyselín, obsahu sterolov, tokoferolov, zloženia triacylglycerolov, prirodzených izotopov alebo niektorých iných charakteristických minoritných zložiek. Špeciálna pozornosť je venovaná možnostiam rozlíšenia rafinovaných olejov od panenských, ako aj identifikácii margarínu a emulgovaných jedlých tukov.

KLÚČOVÉ SLOVÁ: jedlé tuky; jedlé oleje; autentifikácia; falšovanie

Základná charakteristika rastlinných a živočíšnych tukov a olejov

Jedlé tuky a oleje sú zmesi zmiešaných triacylglycerolov, ktoré sa v závislosti na pomernom zastúpení mastných kyselín v triacylglycerole vyskytujú za normálnych podmienok pri teplote 21–24 °C v kvapalnom (oleje) alebo v tuhom (tuky) stave. Rastlinné jedlé tuky a oleje sa získavajú zo semien, jadier alebo plodov olejnatých rastlín. Živočíšne tuky a oleje sa získavajú z tukových tkanív jatočných zvierat, morských živočíchov a iných živočíšnych zdrojov. Tuky a oleje môžu byť emulgované s vodou, ako sú napr. maslo, margarín a i.

EÚ z hľadiska kvalitatívnych požiadaviek legislatívne ošetrila jedine olivový olej, ohľadom ostatných tukov a olejov existuje iba predpis na povolený obsah kyseliny erukovej v tukoch a olejoch pre ľudskú výživu [1]. Naproti tomu existuje celý rad Kódexových štandardov pre jedlé tuky a oleje, z ktorých niektoré sú uvedené v tab. 1 a 2. Niektoré kódexové štandardy pre jedlé tuky a oleje sa nachádzajú v štádiu ich revízie.

Ing. Milan Suhaj, CSc., Ing. Milan Kováč, CSc. Výskumný ústav potravinársky, Priemyselná 4, P. O. box 25, 824 75 Bratislava 26. E-mail: milan.suhaj@vup.sk

TAB. 1. Fyzikálne a chemické požiadavky na kvalitu rastlinných olejov podľa FAO [2].
TAB. 1. Physical and chemical quality criteria for plant oils according to FAO [2].

Rastlinný olej ¹	Hustota ² (20°/20°)	Index refrakcie ³	Číslo zmydelnenia ⁴	Jódové číslo ⁵	Nezmydeliteľný podiel ⁶ - max. [%]	Číslo kyslosti ^{7*} - max.	Peroxidové číslo ^{8**} - max.
sójový ⁹	0,919 - 0,925	1,446 - 1,470	189 - 195	120 - 143	15	0,6	10
podzemnicový ¹⁰	0,914 - 0,917	1,460 - 1,465	187 - 196	80 - 106	10	panenský 4, ost. 0,6 ^a	10
bavlníkový ¹¹	0,918 - 0,926	1,458 - 1,466	189 - 198	99 - 119	15	0,6	10
slnečnicový ¹²	0,918 - 0,923	1,467 - 1,469	188 - 194	110 - 143	15	panenský 4, ost. 0,6	10
repkový ¹³	0,910 - 0,920	1,465 - 1,469	168 - 181	94 - 120	20	panenský 4, ost. 0,6	10
kukuríčný klíčkový ¹⁴	0,917 - 0,925	1,465 - 1,468	187 - 195	103 - 128	28	panenský 4, ost. 0,6	10
sezamový ¹⁵	0,915 - 0,923	1,465 - 1,469	187 - 195	104 - 120	20	panenský 4, ost. 0,6	10
safforový ¹⁶	0,922 - 0,927	1,467 - 1,470	186 - 198	135 - 150	15	0,6	10
horčičný ¹⁷	0,910 - 0,921	1,461 - 1,469	170 - 184	92 - 125	15	panenský 4, ost. 0,6	

* - mg KOH/g oleja, ** - miliekvivalent O₂/kg oleja, a - rafinované oleje.

* - mg KOH/g oil, ** - milliequivalent O₂/kg oil, a - refined oils.

1 - plant oil, 2 - specific mass, 3 - refraction index, 4 - saponification value, 5 - iodine value, 6 - unsaponifiable matter, 7 - acid value, 8 - peroxide value, 9 - soya, 10 - peanut, 11 - cottonseed, 12 - sunflower, 13 - rapeseed, 14 - maize germ, 15 - sesame, 16 - saffor, 17 - mustard.

TAB. 2. Fyzikálne a chemické požiadavky na kvalitu živočišných tukov podľa FAO [2].
TAB. 2. Physical and chemical quality criteria for animal fats according to FAO [2].

Živočišný tuk ¹	Hustota ² (20°/20°)	Index refrakcie ³	Číslo zmydelnenia ⁴	Jódové číslo ⁵	Nezmydeliteľný podiel ⁶ - max. [%]	Číslo kyslosti ^{7*} - max.	Peroxidové číslo ^{8**} - max.
bravčová masť ⁹	0,896 - 0,904	1,448 - 1,460	192 - 203	45 - 70	10	1,3	10
raf. bravč. masť ¹⁰	0,894 - 0,906	1,448 - 1,461	192 - 203	45 - 70	12	2,5	16
hovädzí loj ¹¹	0,893 - 0,904	1,448 - 1,460	190 - 202	32 - 50	12	2,5	16
Premier jus ¹²	0,893 - 0,898	1,448 - 1,460	190 - 200	32 - 47	10	2	10

* - mg KOH/g, ** - miliekvivalent O₂/kg.

* - mg KOH/g, ** - milliequivalent O₂/kg.

1 - animal fat, 2 - specific mass, 3 - refraction index, 4 - saponification value, 5 - iodine value, 6 - unsaponifiable matter, 7 - acid value, 8 - peroxide value, 9 - lard, 10 - lard refined, 11 - tallow, 12 - premier jus.

TAB. 3. Typické fyzikálno-chemické charakteristiky niektorých nekomerčných rastlinných tukov a olejov.

TAB. 3. Typical physical-chemical parameters of some non-commercial fats and oils.

Zdroj ¹	Špecifická hmotnosť ²	Refrakčný index ³ (n _D 40 °C)	Číslo kyslosti [mg KOH/g oleja] ⁴	Nezmydeliteľný podiel ⁵ [%]	Teplota topenia ⁶ [°C]	Jódové číslo [% adovaného halogénu] ⁷
jadrá mandlí ⁸	0,910 - 0,916	1,462 - 1,466	188 - 200	0,4 - 1,0	-	94 - 101
jadrá marhulí ⁹	0,910 - 0,916	1,462 - 1,466	185 - 199	-	-	97 - 110
brazílske paraorechy ¹⁰	0,910 - 0,912	1,458 - 1,462	192 - 202	max. 1	-	97 - 106
kešu orechy ¹¹	0,911 - 0,918	1,462 - 1,464	180 - 196	0,4 - 1,5	-	79 - 89
kakaové maslo ¹²	0,973 - 0,980	1,456 - 1,458	192 - 200	0,2 - 1,0	31 - 35	32 - 40
kokosový orech ^{13a}	0,908 - 0,980	1,448 - 1,450	248 - 265	max. 1,5	23 - 26	6 - 11
kukurica ^{14a}	0,917 - 0,925	1,465 - 1,468	187 - 195	1,3	-	107 - 128
semeno hrozna ^{15a}	0,923 - 0,926	1,473 - 1,477	188 - 194	max. 2	-	130 - 138
lieskové orechy ¹⁶	0,908 - 0,915	1,456 - 1,463	188 - 197	max. 0,5	-	83 - 90
semeno ľanu ¹⁷	0,924 - 0,930	1,472 - 1,475	188 - 196	0,1 - 2,0	-	170 - 203
semeno horčice ¹⁸	0,910 - 0,921	1,461 - 1,469	170 - 184	max. 1,5	-	92 - 125
ovos ¹⁹	0,919 - 0,921	1,464 - 1,470	190 - 199	1,0 - 3,0	-	105 - 116
olivový ²⁰	0,910 - 0,916	1,468 - 1,470	184 - 196	0,7 - 2,0	-3 - 0	75 - 94
palma olejová ^{21a}	0,891 - 0,899	1,449 - 1,455	190 - 209	max. 1,3	33 - 40	50 - 55
jadrá palmy olejnej ^{22a}	0,899 - 0,914	1,452 - 1,488	230 - 254	max. 1,0	24 - 26	14 - 21
arašidy ^{23a}	0,914 - 0,917	1,460 - 1,465	187 - 196	max. 1,0	2,0	86 - 107
mak ²⁴	0,918 - 0,920	1,467 - 1,470	188 - 196	0,4 - 1,2	-	132 - 142
semeno repky ^{25a}	0,910 - 0,920	1,465 - 1,469	168 - 181	max. 2,0	-	94 - 120
semeno repky [*]	0,914 - 0,920	1,465 - 1,467	182 - 193	max. 2	-	110 - 126
semeno sezamu ^{26a}	0,915 - 0,923	1,456 - 1,469	187 - 195	max. 2	-	104 - 120
soja ^{27a}	0,919 - 0,925	1,466 - 1,470	189 - 195	max. 1,5	-	124 - 139
semeno slnečnice ^{28a}	0,918 - 0,923	1,467 - 1,469	188 - 194	max. 1,5	-	118 - 141
vlašské orechy ²⁹	0,923 - 0,925	1,469 - 1,471	189 - 197	0,5	-	138 - 162

a - štandardy Codex Alimentarius [2]. * - s nízkym obsahom kyseliny erukovej.

a - Codex Alimentarius standard [2]. * - with a low contents of erucic acid.

1 - source, 2 - specific mass, 3 - refractive index, 4 - acid value [mg KOH/g oil], 5 - unsaponifiable matter, 6 - melting point, 7 - iodine value [% of added halogen], 8 - almond kernels, 9 - apricot kernels, 10 - brazil paranuts, 11 - keshew nuts, 12 - cocoa butter, 13 - coconuts, 14 - maiz, 15 - grape seed, 16 - hazelnuts, 17 - linseed, 18 - mustard seed, 19 - oat, 20 - olives, 21 - oil palm, 22 - oil palm kernels, 23 - peanuts, 24 - poppy, 25 - rapeseed, 26 - sesame seed, 27 - soya, 28 - sunflower seed, 29 - walnuts.

Rastlinné oleje používané pre potravinárske účely pozostávajú predovšetkým z triacylglycerolov, ktoré sú esterami vyšších mastných kyselín (MK) a glycerolu. Keďže mastné kyseliny tvoria podstatnú časť triacylglycerolov, a to 94–96 % z celkovej hmotnosti, je autentifikácia olejov zameraná predovšetkým na zloženie týchto kyselín v rastlinných olejoch. Bolo zistené, že mastné kyseliny v strednej polohe glycerolu sú v prevažnej miere nenasýtené, okrem kokosového a palmojadrového oleja, ktorý obsahuje vyšší podiel nasýtených mastných kyselín.

Rastlinné oleje majú pomerne zúžený okruh zastúpených mastných kyselín oproti živočíšnym tukom, mliečnemu tuku a rybiemu oleju a zriedka obsahujú mastné kyseliny s nepárny počtom atómov uhlíka, rozvetvené MK alebo MK s počtom atómov uhlíka menším ako 16. Rastlinné oleje obsahujú niekoľko minoritných zložiek, najmä niektoré steroly, metylsteroly a tokoferoly, ktoré v podstatnej miere absentujú v živočíšnych tukoch. Rastlinné oleje obsahujú zvyčajne veľa fytosterolov, najmä β -sitosterolu a veľmi málo cholesterolu 25–100 mg.kg⁻¹ oproti živočíšnym tukom, kde jeho obsah prevyšuje 1000 mg.kg⁻¹. Rastlinné tuky a oleje sa môžu označiť ako bezcholesterolové výrobky, pokiaľ obsah cholesterolu nepresahuje 5 mg v 100 g výrobku.

Typické fyzikálno-chemické charakteristiky niektorých nekomerčných rafinovaných rastlinných olejov a tukov sú uvedené v tab. 3 (niektoré uvedené hodnoty sú štandardami komisie Codex Alimentarius [3]).

TAB. 4. Zloženie mastných kyselín niektorých dôležitých rastlinných olejov.

TAB. 4. Fatty acids content of some important plant oils.

Mastná kyselina ¹	Obsah mastných kyselín (% z celkových mastných kyselín) ²					
	sójový olej ³	snečnicový olej ⁴	podzemnicový olej ⁵	repkový tradičný olej ⁶	repkový bezerukový olej ⁷	olivový olej ⁸
myristová ⁹	0 - 0,2	0,1 - 0,3	0,3 - 0,5	0,1 - 0,3	0 - 2	0 - 0,2
palmitová ¹⁰	7 - 10	3,5 - 7,5	6 - 12	2,5 - 4,2	4 - 5,2	11 - 14
stearová ¹¹	2 - 5	2,4 - 3	2,8 - 6,3	0,2 - 1	0,9 - 1,8	2 - 3
arachová ¹²	0,2 - 1	0,5 - 0,7	1,6 - 2,8	0,2 - 0,5	0,2 - 1,2	0,1 - 0,4
palmitolejová ¹³	0 - 0,5	0,2 - 1	0,9 - 2,4	0,1 - 1,3	0,2 - 0,4	0,2 - 0,6
olejová ¹⁴	22 - 30	30 - 39	42 - 72	9,1 - 12,5	54 - 60	70 - 78
ikosenová ¹⁵	0	0	0	6,1 - 9,5	0,3 - 3,8	0,1 - 0,4
eruková ¹⁶	0	0	0	45 - 64	0,3 - 0,6	0
linolová ¹⁷	50 - 60	46 - 65	13 - 33	8,2 - 15,9	19 - 25	5 - 12
linolénová ¹⁸	5 - 9	0 - 0,8	0,5 - 5	5,1 - 11,6	8 - 11	0,2 - 0,8

1 - fatty acid, 2 - fatty acid content (% from total fatty acids), 3 - soya oil, 4 - sunflower oil, 5 - peanut oil, 6 - rapeseed oil, 7 - rapeseed low erucic oil, 8 - olive oil, 9 - myristic, 10 - palmitic, 11 - stearic, 12 - arachic, 13 - palmitoleic, 14 - oleic, 15 - icosenic, 16 - erucic, 17 - linoleic, 18 - linolenic.

Tab. 5. Zloženie mastných kyselín niektorých cereálií.

Tab. 5. Fatty acids content of some cereals.

Mastná kyselina ¹	Obsah mastných kyselín (% z celkových mastných kyselín) ²				
	pšenica ³	žito ⁴	jačmeň ⁵	ovos ⁶	ryža ⁷
palmitová ⁸	14 - 17	2 - 6	9	10	13 - 16
stearová ⁹	1 - 3	3 - 8	3	2	1 - 2
olejová ¹⁰	20 - 45	18 - 35	33	59	42 - 52
linolová ¹¹	40 - 50	48 - 61	54	31	29 - 40
linolénová ¹²	2 - 3	1 - 2	stopy	0	stopy

1 - fatty acid, 2 - fatty acid content (% from total fatty acids), 3 - wheat, 4 - rye, 5 - barley, 6 - oat, 7 - rice, 8 - palmitic, 9 - stearic, 10 - oleic, 11 - linoleic, 12 - linolenic.

Autentifikácia tukov a olejov na základe zloženia mastných kyselín

Distribúcia mastných kyselín v rastlinných olejoch sa pomerne veľmi často využíva na charakterizáciu olejov a potvrdenie ich autenticity. Zloženie mastných kyselín niektorých dôležitých rastlinných olejov, obilnín a niektorých tuhých tukov uvádza tab. 4, 5 a 6 [4]. V tab. 7 je uvedená kompozícia mastných kyselín v rôznych rastlinných tukoch a olejoch, ktoré ako štandardné hodnoty schválila Komisia Codex Alimentarius [3]. Olej zo sóje, semena repky a horčice sa líši od ostatných jedlých olejov prítomnosťou významného množstva kyseliny linolénovej (6–18 %). Olej zo semien bavlníka obsahuje 0,6–1 % kyseliny myristovej, ktorá je prítomná len v stopových množstvách v kukuričnom, repkovom, podzemnicovom, sezamovom a slnečnicovom oleji.

Identifikácia falšovania tukov a olejov na základe hodnotenia obsahu mastných kyselín je v zásade možná jedine v prípade jednoduchého pridania maximálne jedného typu tuku alebo oleja do druhého. Napríklad v slnečnicovom oleji zvýšený obsah kyseliny laurovej (12:0) naznačuje prídavok kokosového a palmojadrového tuku (pri výrobe margarínu) a zvýšený obsah kyseliny palmitovej a palmitolejovej prídavok živočíšnych tukov. Pri zvýšenom obsahu kyseliny linolénovej možno predpokladať prídavok repkového alebo sójového oleja a pri zvýšení obsahu kyseliny erukovej prídavok repkového oleja alebo stuženého rybieho oleja. V komplikovanejších prípadoch, ak sa zmiešava viac druhov oleja, sú potrebné ďalšie doplňujúce stanovenia, najmä sterolov a tokoferolu a štúdium zloženia triacylglycerolov.

Mastné kyseliny prítomné v prírodných rastlinných tukoch a olejoch sú predovšetkým v cis-konfigurácii, rafinačný proces mierne zvyšuje obsah

TAB. 6. Zloženie mastných kyselín niektorých dôležitých tukov.
TAB. 6. Fatty acids content of some important fats.

Mastná kyselina ¹	Obsah mastných kyselín (% z celkových mastných kyselín) ²								ľudský tuk ⁹	tuk materského mlieka ¹⁰
	kokosový tuk ³	bravčová masť ⁴	hovädzí loj ⁵	mliečny tuk ⁶	margarín ⁷	pokrmový tuk ⁸				
maslová ¹¹	0	0	0	2 - 4	0,1	0		0	0	0
kaprónová ¹²	0 - 0,8	0	0	1,4 - 2	0,1	0		0	0	0 - 0,1
kaprylová ¹³	5,5 - 9,5	0 - 0,2	0	0,5 - 1,5	0 - 0,1	0		0	0	0 - 0,1
kaprínová ¹⁴	4,5 - 9,5	0 - 0,2	0	1,6 - 2,7	0 - 0,1	0		0	0	0,5 - 1
laurová ¹⁵	44 - 52	0,1 - 0,6	0,1 - 0,4	1,7 - 3,7	1 - 10	0 - 1		0,3 - 0,7		3 - 4
myristová ¹⁶	13 - 19	1,4 - 2,4	2 - 3	7,9 - 12,1	1 - 8	0,2 - 3		3,1 - 4,3		6 - 8
palmitová ¹⁷	7,5 - 10,5	24 - 30	24 - 31	25 - 32	10 - 20	6 - 20		22 - 25		26 - 32
stearová ¹⁸	1 - 3	12 - 19	21 - 27	8 - 12	4 - 14	5 - 16		5,2 - 7		11 - 15
palmitolejová ¹⁹	0 - 1,3	2,3 - 3,7	1,7 - 3	1,6 - 5	2 - 6	0 - 1		4,3 - 7		2,2 - 3
olejová ²⁰	5 - 8	38 - 46	38 - 48	26 - 33	21 - 55	33 - 68		41 - 47		23 - 28
linolová ²¹	1,5 - 2,5	4,2 - 9,4	1,7 - 2	1 - 2,4	6 - 35	8 - 22		9 - 13		4 - 6
linolénová ²²	0	0,1 - 1,3	0 - 0,2	0 - 0,5	0 - 5	0 - 3		0 - 1		0,5 - 1,5
arachidónová ²³	0	0 - 1	0 - 1,1	0 - 0,8	0	0		0 - 0,5		0,4 - 1
trans-izoméry MK ²⁴	0	0 - 1	4 - 12	5 - 9	6 - 16	3 - 20		2 - 7		2 - 9
rozvetvené MK ²⁵	0	0 - 0,2	1 - 2	1 - 3	0 - 0,1	0 - 0,1		0 - 1		1 - 2

1 - fatty acid, 2 - fatty acid content (% from total fatty acids), 3 - coconut fat, 4 - lard, 5 - tallow, 6 - milk fat, 7 - margarine, 8 - edible fat, 9 - human fat, 10 - human milk fat, 11 - butyric, 12 - capronic, 13 - caprylic, 14 - caprylic, 15 - lauric, 16 - myristic, 17 - palmitic, 18 - stearic, 19 - palmitoleic, 20 - oleic, 21 - linoleic, 22 - linolenic, 23 - arachidonic, 24 - trans-isomers of fatty acids, 25 - branched fatty acids.

trans-izomérov. Overovaním obsahu trans-izomérov možno rozlíšiť panenské oleje od rafinovaných. Treba tu však mať na zreteli skutočnosť, že prirodzený výskyt trans-izomérov z celkového obsahu MK dosahuje úroveň 2–9 % [5].

Identifikácia prítomnosti cudzích tukov (hydrogenovaných, resp. interesterifikovaných) v bravčovej masť je možná na základe stanovenia Boemrovej hodnoty, ktorá charakterizuje obsah nasýtených triacylglycerolov a nasýtených mastných kyselín [4]. Bravčová masť má oproti ostatným tukom väčšie množstvo triacylglycerolov obsahujúcich nasýtené mastné kyseliny v strednej polohe glycerolu. Pomer obsahu triacylglycerolov obsahujúcich v tejto polohe nasýtené MK k triacylglycerolom s nenasýtenými MK v tejto polohe (SSU/SUS) je pre bravčovú masť charakteristický a mení sa pomerne významne prídavkami cudzích tukov a olejov. Podobne možno identifikovať prídavky bravčovej masť do iných tukových a mäsových výrobkov [6].

Autentifikácia jedlých olejov podľa sterolov, tokoferolov alebo iných minoritných zložiek

Rastlinné tuky a oleje obsahujú aj minoritné zložky, ako voľné mastné kyseliny, mono- a diglyceridy, glykolipidy, fosfolipidy, nasýtené a nenasýtené uhľovodíky, alifatické alkoholy, steroly, vosky, tokoferoly a iné antioxidanty, karotenoidy, chlorofyl a iné pigmenty a stopové prvky.

Steroly sú najdôležitejšou minoritnou zložkou tukov a olejov a tvoria podstatnú časť ich nezmydľiteľného podielu. Existujú ako voľné steroly i ako estery s mastnými kyselinami. K rastlinným sterolom patria 4-desmetylsteroly, ktoré sa jednoducho označujú ako steroly (napr. brasikasterol, kampesterol, stigmasterol a β -sitosterol), ďalej 4-monometylsteroly (napr. citrostadienol, cykloeukalenol, obtusifoliol) a 4,4-dimetylsteroly (napr. cykloartenol, α -amyrín, β -amyrín, lupeol), ktoré sú známe ako triterpénové alkoholy. Hoci sú steroly tepelne stabilné, dochádza pri vysokých teplotách rafinačných procesov k ich čiastočnej degradácii a zníženiu obsahu. Degradčné dehydratačné produkty sterolov, napríklad stigmasta-3,5-dién z β -sitosterolu, možno využiť na dokázanie prídavku rafinovaných olejov do panenských olejov. Táto metóda je aj oficiálnou metódou EÚ na dôkaz rafinácie olivového oleja [7]. Obsah sterolov v rastlinných olejoch je uvedený v tab. 8 [3].

Významnou zložkou rastlinných olejov sú tokoferoly. Tieto prírodné antioxidanty sú v olejoch prítomné ako zmes izomérov s jednou, dvomi alebo

TAB. 7. Zloženie mastných kyselín (% hm.) v rastlinných tukoch a olejoch.

TAB. 7. Composition of fatty acids (% w) of some plant fats and oils.

Zdroj ¹	6:0	8:0	10:0	12:0	14:0	16:0	16:1	18:0
mandle ²						4 - 13	0,2 - 0,6	2 - 10
marhule ³						5 - 6	1 - 2	0,5 - 1
brazílske paraorechy ⁴					0 - 5,1	14 - 16		6 - 10
kešu orechy ⁵						4 - 17	0,5 - 1	2 - 11
kakaové maslo ⁶					0,1	25 - 27	0,1 - 0,3	33 - 37
kokosový orech ⁷	0 - 0,6	4 - 9	5 - 8	45 - 50	17 - 21	7 - 10		2 - 4
kukurica ⁸				0 - 0,3	0 - 0,3	10 - 17		1,6 - 3,3
bavlník ⁹				0 - 0,2	0,6 - 1	21 - 26	0 - 1,2	2 - 4
hrozno ¹⁰				0 - 0,5	0 - 0,3	5 - 11	0 - 1	3 - 6
lieskovce ¹¹						5 - 7	0,1 - 0,3	1,5 - 2,4
ľan ¹²						7		4
horčica ¹³					0 - 1	0,5 - 4,5	0 - 0,5	0,5 - 2
ovos ¹⁴						14 - 23	0,1	1 - 3
olivy ¹⁵					0 - 0,1	7,5 - 20	0,3 - 3,5	0,5 - 5
palma olejná ¹⁶				0 - 0,2	0,7 - 1,3	40 - 46	0 - 0,3	4 - 7
jadrá palmy olejnej ¹⁷	0 - 0,8	2,1 - 4,7	2,6 - 4,5	43 - 53	15 - 17	7 - 10		1 - 3
arašidy ¹⁸				0 - 0,1	0 - 0,1	8 - 14	0 - 0,2	1,9 - 4,4
mak ¹⁹					0,1 - 0,7	7 - 11	0,8 - 1,6	1 - 4
repka ²⁰				0,1	0,2	1,5 - 6	0 - 3	0,5 - 3,1
repka*					0 - 0,2	3,3 - 6	0,1 - 0,6	1 - 2,5
sezam ²¹					0 - 0,1	8 - 10	0,1 - 0,2	5 - 6
sója ²²				0 - 0,1	0 - 0,2	9,7 - 13,3	0 - 0,2	3 - 5,4
slničnica ²³				0 - 0,1	0 - 0,2	5,6 - 7,6	0 - 0,3	2,7 - 6,5
vlašské orechy ²⁴						7 - 8	0,1 - 0,2	2
obilné klíčky ²⁵						12 - 19	0,5	0,5 - 3

tromi metylovými skupinami na fenolovom kruhu. Nenasýtené analógy - tokotrienoly, sú tiež prítomné v niektorých olejoch, najmä v palmovom oleji. α -, β -, γ - a δ -tokoferoly a tokotrienoly sa spoločne označujú ako tokoly. Obsah tokoferolov a tokotrienolov je uvedený v tab. 9 [3].

Hlavným tokolom olivového oleja je α -tokoferol, kým ostatné oleje, ktoré sa zvyknú používať na falšovanie olivového oleja (podzemnicový, kukuričný, bavlníkový a sójový) obsahujú významné množstvo γ -tokoferolu. Kukuričný, palmojadrový a palmový olej obsahujú tokotrienoly, ktoré absentujú, alebo sú v iných jedlých olejoch prítomné len v stopovom množstve. V priebehu rafinačného procesu však dochádza viac-menej k pomerne významným zmenám obsahu týchto minoritných zložiek, preto je ich využitie pre účely autentifikácie dosť problematické. Dobré výsledky sa však dosiahnu pri autentifikácii panenských olejov.

TAB. 7. pokračovanie

TAB. 7. continued

Zdroj ¹	18:1	18:2	18:3 n-3	18:3 n-6	20:0	22:0	22:1	24:0
mandle ²	43 - 60	20 - 34			0,1 - 0,5			
marhule ³	58 - 59	29 - 33	0,5 - 1					
brazílske paraorechy ⁴	30 - 48	30 - 45						
kešu orechy ⁵	61 - 80	19 - 22	0,1 - 0,3					
kakaové maslo ⁶	34 - 35	3 - 4			0,2 - 1			
kokosový orech ⁷	5 - 8	1 - 2			0 - 0,2			
kukurica ⁸	25 - 42	39 - 61	0,7 - 1,3		0,3 - 0,6			
bavlník ⁹	15 - 22	46 - 58	0 - 0,4	0,2 - 0,5				
hrozno ¹⁰	12 - 28	58 - 78	0 - 1		0 - 1	0 - 0,3		
lieskovce ¹¹	70 - 84	6 - 22	0 - 0,2					
ľan ¹²	20	17	52					
horčica ¹³	8 - 23	10 - 24	6 - 18		0 - 2	0,2 - 2,5	22 - 50	0 - 0,5
ovos ¹⁴	29 - 53	24 - 48	1 - 3		0,2			
oliv ¹⁵	55 - 83	3,5 - 21	0 - 1,5		0 - 0,8	0 - 0,2		0 - 1
palma olejná ¹⁶	36 - 41	9 - 12	0,1 - 0,4		0,1 - 0,7	0 - 0,1	0 - 0,2	0 - 0,2
jadrá palmy olejnej ¹⁷	12 - 19	1 - 3	0 - 0,7	0 - 0,3				
arašidy ¹⁸	36 - 67	14 - 43			1,1 - 1,7	2 - 5	0 - 0,3	1 - 2,2
mak ¹⁹	16 - 30	62 - 73						
repka ²⁰	8 - 60	11 - 23	5 - 13		0 - 3	0 - 2	5 - 60	0 - 2
repka*	52 - 67	16 - 25	6 - 14		0,2 - 0,8	0 - 0,5	0 - 4,7	0 - 0,2
sezam ²¹	36 - 42	41 - 48	0,3 - 0,4		0,3 - 0,6	0 - 0,3		0 - 0,3
sója ²²	17 - 25	49 - 57	5,5 - 9,5		0,1 - 0,6	0,3 - 0,7	0 - 0,3	0 - 0,4
slnečnica ²³	14 - 39	48 - 74	0 - 0,2		0,2 - 0,4	0,5 - 1,3	0 - 0,2	0,2 - 0,3
vlašské orechy ²⁴	17 - 19	56 - 60	13 - 14		0,1	0,1		
obilné klíčky ²⁵	14 - 23	52 - 56	3,5 - 7		0,3		3	1

* - s nízkym obsahom kyseliny erukovej.

* - with a low contents of erucic acid.

1 - source, 2 - almonds, 3 - apricots, 4 - brasil paranuts, 5 - keshew nuts, 6 - cocoa butter, 7 - coconuts, 8 - maize, 9 - cotton plant, 10 - grape, 11 - hazelnuts, 12 - linseeds, 13 - mustard, 14 - oat, 15 - olives, 16 - oil palm, 17 - oil palm kernels, 18 - peanuts, 19 - poppy, 20 - rapeseeds, 21 - sesame, 22 - soya, 23 - sunflower, 24 - walnuts, 25 - wheat sprouts.

Na vzájomné rozlíšenie jednotlivých druhov rastlinných olejov sa obyčajne využívali typické minoritné zložky olejov, napr. skvalén pre olivový olej. Využívaniu mnohých takýchto zložiek rastlinných olejov ako autentifikačných markerov zabráňuje ich komerčná dostupnosť ako potravinárskych aditív alebo chemikálií. Prítomnosť oleja zo semien bavlníka v iných olejoch možno zistiť na základe ružovočerveného sfarbenia, ktoré spôsobujú cyklopropénové mastné kyseliny prítomné v bavlníkovom oleji. Túto skúšku

TAB. 8. Obsah sterolov (desmetylsterolov) v rastlinných tukoch a olejoch.
TAB. 8. Contents of sterols (desmethylsterols) in some plant fats and oils.

Zdroj ¹	Steroly (desmetylsteroly) - % z celkových sterolov ²					Celkové steroly ³ [mg.kg ⁻¹]
	cholesterol	braskasterol	kampesterol	stigmasterol	β-sitosterol	
mandle ⁴			2 - 4	1 - 2	80	2660
marhule ⁵	< 1		6	1 - 2	88 - 89	
brazílske paraorechy ⁶	1		2	9	85	
kešu orechy ⁷			9	2	75	1840
kakaové maslo ⁸	1		8 - 11	24 - 31	58 - 63	
kokosový orech ⁹	0,6 - 3	0 - 0,9	7,5 - 11	11 - 16	32 - 51	470 - 1139
kukurica ¹⁰	0,2 - 0,6	0 - 0,2	18 - 24	4 - 8	54 - 67	7950 - 22150
bavlník ¹¹	0,7 - 2,3	0 - 0,9	6 - 15	2 - 7	76 - 87	2690 - 6425
hrozno ¹²	max 0,5	max 0,2	9 - 14	9 - 17	67 - 77	5826
lieskovec ¹³			5	1	93	1200
ľan ¹⁴	0 - 2		26 - 29	7 - 10	46 - 57	
horčica (čierna) ¹⁵		6	33		58	
olivý ¹⁶	max. 0,5	max. 0,1	max. 4		> 75	> 1000
palma olejná ¹⁷	2,6 - 6,7		18 - 28	8 - 14	50 - 62	376 - 1627
jadrá palmový olejnej ¹⁸	0,6 - 3,7	0 - 0,8	8 - 13	12 - 17	62 - 73	792 - 1406
arašidy ¹⁹	0 - 4	0 - 0,2	12 - 20	5 - 13	47 - 68	901 - 2854
pistácie ²⁰			5	2	77	2010
tekvice ²¹				1		5230
repka ²²		12 - 13	30 - 33	0,4 - 0,6	49 - 55	88
repka *	0,5 - 1,3	5 - 13	25 - 39	0 - 1	45 - 58	4824 - 11276
sezam ²³	0,1 - 0,2	0,1 - 0,2	10 - 20	3 - 7	57 - 62	4501 - 18957
soja ²⁴	0,6 - 1,4	0 - 0,3	15 - 24	16 - 19	52 - 58	1837 - 4089
slnečnica ²⁵	0,2 - 1,3	0 - 0,2	7 - 13	8 - 11	56 - 63	2437 - 4545
vlašské orechy ²⁶			5		89	1760
pšeničné klíčky ²⁷			19 - 29	1 - 4	60 - 67	5530

* - s nízkym obsahom kyseliny erukovej.

* - with a low contents of erucic acid .

1 - source, 2 - sterols (desmethylsterols) - % of sterols from total sterols content, 3 - sterols total, 4 - almonds, 5 - apricots, 6 - brasil paranuts, 7 - kewenuts, 8 - cocoa butter, 9 - coconuts, 10 - maize, 11 - cotton plant, 12 - grape, 13 - hazelnuts, 14 - linseeds, 15 - mustard (black), 16 - olives, 17 - oil palm, 18 - oil palm kernels, 19 - peanuts, 20 - pistachios, 21 - pumpkin, 22 - rapeseeds, 23 - sesame, 24 - soya, 25 - sunflower, 26 - walnuts, 27 - wheat sprouts.

TAB. 9. Obsah tokoferolov a tokotrienolov v rastlinných tukoch a olejoch.
TAB. 9. Tocopherols and tocotrienols content in some plant fats and oils.

Zdroj ¹	Obsah tokoferolov a tokotrienolov ² [mg.kg ⁻¹]										Celkový obsah ³ [mg.kg ⁻¹]
	α-tokoferol	β-tokoferol	γ-tokoferol	δ-tokoferol	α-tokoferol	β-tokoferol	γ-tokoferol	δ-tokoferol	α-tokoferol	β-tokoferol	
mandle ⁴	5 - 10		170 - 224	3 - 20							200 - 232
kakaové maslo ⁵	1 - 19	0 - 10	18 - 196	0 - 17							25 - 220
kokosový orech ⁶	0 - 17	0 - 11	0 - 14			0 - 44	0 - 1				0 - 44
kukurica ⁷	23 - 573	0 - 356	268 - 2468	23 - 75		0 - 239	0 - 450	0 - 20			331 - 3716
bavlník ⁸	136 - 674	0 - 29	138 - 746	0 - 21		18 - 107	115 - 205	0 - 3			389 - 1185
hrozno ⁹	16 - 38	9 - 89	0 - 73	0 - 4							240 - 405
ľan ¹⁰	5		430 - 575	4 - 8							430 - 588
horčica ¹¹	75 - 138		308 - 494	0 - 31							446 - 663
ovos ¹²	33	11				89	12	9			175
oliv ¹³	63 - 135		7 - 15								70 - 150
palma olej ¹⁴	4 - 193	0 - 234	0 - 526	0 - 123		4 - 336	14 - 710	0 - 377			141 - 1465
jadrá palmový olej ¹⁵	0 - 44	0 - 248	0 - 257				0 - 60				0 - 257
arašidy ¹⁶	49 - 373	0 - 41	88 - 389	0 - 22							176 - 1291
repka ¹⁷	116	34	737	275							1165
repka*	100 - 386	0 - 140	189 - 753	0 - 22							438 - 2680
sezam ¹⁸	0 - 3	0 - 36	521 - 983	4 - 21			0 - 20				531 - 1003
soja ¹⁹	9 - 352	0 - 45	89 - 2307	154 - 932							601 - 3363
slnečnica ²⁰	403 - 935		0 - 34	0 - 7							447 - 1514
vlašské orechy ²¹	10 - 20		263 - 400	46 - 60							309 - 455
pšeničné klíčky ²²	880 - 1800	250 - 1150	175 - 700	0 - 100		10 - 200			10 - 200		1400 - 2400

* - s nízkym obsahom kyseliny erukovej.

* - with a low contents of erucic acid.

1 - source, 2 - tocopherols and tocotrienols content, 3 - total content, 4 - almonds, 5 - cocoa butter, 6 - coconuts, 7 - maize, 8 - cotton plant, 9 - grape, 10 - linseeds, 11 - mustard, 12 - oat, 13 - olives, 14 - oil palm, 15 - oil palm kernels, 16 - peanuts, 17 - rapeseeds, 18 - sesame, 19 - soya, 20 - sunflower, 21 - wallnuts, 22 - wheat sprouts.

nemožno aplikovať na dôkaz bavlníkového oleja, ak bol hydrogenovaný alebo dezodorizovaný. V sezamovom oleji je tiež prítomný špecifický komponent, ktorý dáva tomuto oleju po pridaní testovacieho činidla (okyslený alkoholový roztok furfuralu) ružovokarmínové sfarbenie (aj po hydrogenácii tohto oleja) a podľa nej možno identifikovať až 1% prídavok sezamového oleja do iných jedlých olejov (Villavecchiov test, AOAC 893.01 [8]). Prídavok podzemnicového oleja do olivového, bavlníkového, kukuričného a sójového oleja sa identifikuje kvalitatívne na základe teploty kryštalizácie (teplota topenia 71 °C) mastných kyselín zo 70% alkoholu (Modifikovaný Bellierov test, AOAC 937.11, [8]). Prídavok oleja zo semien čaju do olivového oleja možno dokázať analogickými farebnými testami (AOAC, 936.12 [8]), napríklad tvorbou červených farebných produktov prídavkom anhydridu kyseliny octovej v prítomnosti kyseliny sírovej v chloroformovom roztoku oleja. Bellierov test bol aplikovaný na detekciu falšovania olivového oleja prídavkami sójového, palmového, bavlníkového, kukuričného a sezamového oleja a bol úspešný aj pri prídavku týchto olejov na úrovni 10 g.kg⁻¹ olivového oleja. Test sa nedá použiť na detekciu prídavku slnečnicového a ľanového oleja [9].

Identifikácia rafinovaných a panenských olejov

Minoritné fenolové látky prítomné v tukoch a olejoch vo voľnej alebo viazanej forme (hydroxyderiváty kyseliny benzoovej a škoricovej, chalkóny, dihydrochalkóny, flavonoidy a izoflavóny, lignany a ich hydroxylované deriváty) môžu byť použité na autentifikáciu panenských a rafinovaných olejov. Na základe chlorofylového a karotenoidného chromatografického profilu možno autentifikovať panenský olivový olej a na základe prítomnosti degradovaných pigmentov jeho kvalitu po rafinačnom procese [10]. Možnosti rozlíšenia podľa obsahu sterolov sú uvedené v predchádzajúcej časti. Steroly možno analyzovať ako butylestery metódou plynovej chromatografie [11]. Repkový olej v olivovom oleji sa zistí podľa brasikasterolu, ktorý sa nenachádza v olivovom oleji.

Rozlíšenie rafinovaných jedlých tukov a olejov od olejov vyrobených lisovaním za studena (panenských) je možné aj na základe zvýšeného obsahu trans-izomérov MK alebo dimérnych a oligomérnych triacylglycerolov, ktoré vznikajú v rafinačných procesoch úpravy tukov a olejov pri vyšších teplotách. Metódou HPLC možno týmto spôsobom detegovať už napríklad 0,02% prídavok rafinovaného oleja do panenského olivového oleja [12]. Pomerne efektívnym spôsobom detekcie falšovania panenského olivového oleja

prídavkami rafinovaného olivového oleja je priame spektrofotometrické meranie extinkcie 4% roztokov oleja v cyklohexáne pri 315 nm [13]. Omnoho účinnejším spôsobom detekcie prídavku rafinovaného oleja do panenského je použitie druhých derivácií spektier v oblasti spektra pri 315 nm za podobných podmienok ako v predchádzajúcom prípade. Pomocou tejto metódy je možné zistiť už 5% prídavok rafinovaného oleja do panenského olivového oleja [14]. Účinnejšou metódou, ktorá dokáže zistiť nižšie prídavky rafinovaného olivového oleja, resp. iných olejov do panenského olivového oleja je infračervená spektrofotometria, ktorá umožňuje aj analýzu nízkych koncentrácií trans-nenasýtených MK [15,16]. Pyrolýzna hmotnostná spektrometria dáva pri riešení uvedeného problému dobré výsledky pre vzájomné rozlíšenie jednotlivých druhov jedlých olejov a menej rozlíšiteľné spektrá pre zmesi rôznych druhov jedlých olejov. K uspokojivým diferenciaciam však možno dospieť v súčinnosti s chemometrickými metódami [11,17].

Rozlíšenie olivových olejov extrahovaných rozpúšťadlami od olejov vyrobených lisovaním za studena je možné na základe zistenia, že v extrahovaných olejoch je vyššia koncentrácia dvoch triterpéndialkoholov, erytrodiolu a uvaolu, ako aj niektorých voskových esterov. Terpénové alkoholy aj vosky sú odstrániteľné v ďalších procesoch rafinácie (najmä pri winterizácii), preto tieto markery možno spoľahlivo použiť iba na rozlíšenie za studena lisovaných olejov od rafinovaných [15,17]. Obsah voskových esterov v oleji extrahovanom rozpúšťadlami je až okolo 3000 mg.kg⁻¹, kým v oleji lisovanom iba 10–50 mg.kg⁻¹ [15].

Identifikácia bieliaceho procesu pri rafinácii jedlých tukov a olejov je možná na základe stanovenia disteryléterov [18]. V nebielených olejoch sa disterylétery vyskytujú iba v stopových koncentráciách, kým po bielení ich obsah je vyšší ako 0,5 mg.kg⁻¹. Konjugované triény nemôžu byť použité ako markery bieliaceho procesu.

Identifikácia olejov podľa zloženia triacylglycerolov

Zloženie triacylglycerolov sa čoraz častejšie využíva na potvrdenie autenticity, identifikáciu falšovania a definovanie zloženia zmesi tukov a olejov v potravinárskych výrobkoch. Pri týchto analýzach, ktoré sa vykonávajú modernými separačnými analýzami (GLC, HPLC), sa jedná najmä o charakterizáciu mastných kyselín v jednotlivých polohách glycerolu. Na tieto účely sa využíva špecifická hydrolýza, zvyčajne enzýmová, ktorou sa postupne z jednotlivých polôh glycerolu uvoľňujú a následne analyzujú jednotlivé

MK. Na stanovenie MK v jednotlivých polohách glycerolu existuje veľa štandardných metód AOAC a IUPAC. Polohová distribúcia mastných kyselín v rôznych rastlinných tukoch a olejoch je uvedená v tab. 10. Z uvedených údajov vyplýva, že nasýtené MK sú v molekule glycerolu prítomné najmä v krajných polohách, kým nenasýtené majú tendenciu esterifikovať sa do polohy strednej.

Autentifikácia podľa jednotlivých charakteristických triacylglycerolov je možná napríklad v prípade falšovania olivového oleja sójovým, slnečnicovým alebo repkovým olejom, pre ktoré je markerovým triacylglycerolom trilinoleín, ktorý sa nevyskytuje v čistom olivovom oleji [19]. Metódou HPLC je možné detegovať vyšší ako 5% prídavok uvedených olejov do olivového oleja. Kontrolou profilu triacylglycerolov možno identifikovať nefalšovanosť aj kakaového masla a mliečneho tuku, pričom sa výhodne dajú použiť aj moderné chemometrické metódy.

V tab. 11 je uvedené zloženie triacylglycerolov niektorých dôležitých rastlinných olejov.

TAB. 10. Polohová distribúcia mastných kyselín (mol %) v rôznych rastlinných tukoch a olejoch.

TAB. 10. Position distribution of fatty acids (mol %) in some plant fats and oils.

Zdroj ¹	Pozícia ²	16:0	18:0	18:1	18:2	18:3	20:0	20:1	22-24
kakaové maslo ³	1	34	50	12	1		1		
	2	2	2	87	9				
	3	37	53	9	0,4		2		
kukurica ⁴	1	18	3	28	50	1			
	2	2	0,2	27	70	1			
	3	14	3	31	52	1			
olivy ⁵	1	13	3	72	10	0,6			
	2	1		82	14	1			
	3	17	4	74	5	1			
arašidy ⁶	1	14	5	59	19		1	1	2
	2	2	0,3	59	39			0,3	1
	3	11	5	57	10		4	3	9
repka ⁷	1	4	2	23	11	6		16	36
	2	1		37	36	20		2	4
	3	4	3	17	4	3		17	52
sója ⁸	1	14	6	23	48	9			
	2	1	0,3	22	70	7			
	3	13	6	28	45	8			

1 - source, 2 - position, 3 - cocoa butter, 4 - maize, 5 - olives, 6 - peanuts, 7 - rapeseeds, 8 - soya.

TAB. 11. Triacylglyceroly niektorých dôležitých rastlinných tukov a olejov
(% z celkových triacylglycerolov).

TAB. 11. Triacylglycerols of some important plant fats and oils (% from total triacylglycerols).

Triacylglycerol ¹	Kakaové maslo ²	Kukurica ³	Bavlník ⁴	Olivy ⁵	Arašidy ⁶	Sója ⁷	Slničnica ⁸
PPS, PSS, PPP, SSS	6	2	8			4	1
LLO		22	10	4	8	21	23
PLL, SLL		9	27	2	2	16	21
OLO		19	3		19		
PLP, SLP, SLS	6	2	8	2	1	4	1
OOO		9	1	34	27	3	1
POO, SOO	5	5	3	28	18	4	1
LOO			3	14		9	6
POP, SOP, SOS	85	3	3	3	3	1	
LOP, LOS			8	11		12	8
LOL			3				
LLL		8	14	0,5	1	21	36
LnLnL						1	
PLO		15	8		9		
PLS		5	1				
ALO, AOS	2				2		
BLO, BOP					4		
LgOO, GOO, BOO					3		

TAG - triacylglycerol; esterifikované mastné kyseliny: P - palmitová, S - stearová, O - olejová, L - linolová, Ln - linolénová, A - arachidonová, G - gadolejová, B - behenová, Lg - lignocerová.

TAG - triacylglycerol; esterified fatty acids: P - palmitic, S - stearic, O - oleic, L - linoleic, Ln - linolenic, A - arachidonic, G - gadoleic, B - behenic, Lg - lignoceric.

Autentifikácia rastlinných olejov na základe obsahu prirodzených izotopov

Identifikácia autenticity na základe merania pomeru stabilných izotopov uhlíka (stable carbon isotope ratio analysis - SCIRA) $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ sa využíva najmä pri autentifikácii ovocných štiav a spočíva v spaľovaní vzorky na CO_2 a meraní uvedeného pomeru hmotnostným spektrometrom, ktorý je schopný stanoviť izotopy uhlíka ^{13}C a ^{12}C vo vzniknutom CO_2 . Zistené pomery izotopov uhlíka (tab. 12), vyjadrené hodnotou $\delta^{13}\text{C}$ (‰) poukazujú na to, že výraznejšie sa touto hodnotou od ostatných olejov líši len kukuričný olej, a preto sa dá využiť táto metóda najmä na autentifikáciu kukuričného oleja a prídavky iných olejov do tohto oleja vyššie ako 10 %. Hodnota $\delta^{13}\text{C}$ pre kukuričný olej je -12 až -15, kým pri ostatných jedlých olejoch sa pohy-

TAB. 12. Hodnoty pomeru izotopov uhlíka pre niektoré jedlé oleje.

TAB. 12. Values of izotop ratio for some edible oils.

Typ oleja ¹	$\delta^{13}\text{C}$ (‰) - priemerné hodnoty ²
bavlníkový ³	-27,78
podzemnicový ⁴	-27,87
kukuríčný ⁵	-14,95
palmový ⁶	-29,64
repkový ⁷	-28,56
sójový ⁸	-30,09
slnečnicový ⁹	-28,95
olivový ¹⁰	-28,3
cereálny ¹¹	-31,26
rybí ¹²	-26,66
živočišný ¹³	-30,28

1 - type of oil, 2 - average values, 3 - cottonseed, 4 - peanuts, 5 - maize, 6 - palm, 7 - rapeseed, 8 - soya, 9 - sunflower, 10 - olive, 11 - cereal, 12 - fish, 13 - animal.

buje na úrovni -27 až -30. Detekčný limit pre identifikáciu ostatných olejov v kukuričnom podľa tejto metódy je 10 % [20] a môže sa znížiť v spojitosti s GC metódou.

SNIF-NMR technika (Site-specific Natural Isotope Fractionation studied by NMR) meria izotopové pomery v rôznych častiach molekúl [20] oproti metóde IRMS (IRMS - isotope ratio mass spectrometry), ktorá vykoná celkové meranie pomeru izotopov v molekule. SNIF-NMR našla už veľa uplatnení pri autentifikácii potravín, najmä vín, ovocných štiav a ochucovadiel a v súčinnosti s technikou IRMS sa uplatnila aj pri autentifikácii olivového oleja [20]. Technika NMR (Time-Domain) [21], ktorá síce nesúvisí s analýzou pomeru izotopov, si našla uplatnenie aj na rozlíšenie olivového oleja podľa geografického pôvodu (olivový olej z Grécka, Talianska a Španielska).

Identifikácia margarínu a emulgovaných jedlých tukov

Margarín vznikol pôvodne ako náhrada mliekarského masla a z hľadiska fyzikálneho predstavuje disperzný systém (emulziu), v ktorom disperzné prostredie tvorí tuková fáza a dispergované častice vodná fáza (emulzia v/o). Stabilita systému sa zabezpečuje vhodným typom emulgátora a prudkým ochladením kvapalnej emulzie. Obsah vodnej fázy je obvykle 16–18 %, obsah tuku 80 %, pričom v niektorých nízkoenergetických emulgovaných

tukoch sa obsah znižuje až na polovicu [22], resp. i viac. Vodnú fázu tvorí voda, srvátka, upravené mlieko, resp. smotana a vo vode rozpustné prídavné látky. Tukovú fázu obvykle tvoria rastlinné mäkké a stužené oleje, niekedy aj v obmedzenom množstve živočíšne tuky a prídavné látky rozpustné v tuku.

Margarín a jemu podobné výrobky môžu byť analyzované podobne ako maslo. Na rozlíšenie emulgovaných tukov od masla možno využiť najmä identifikáciu na základe klasických analytických stanovení niektorých prídavných látok [23], ktoré sa používajú pri výrobe emulgovaných výrobkov. Sú to najmä emulgátory (parciálne acylglyceroly), z ktorých sa najčastejšie používajú mono- a diacylglyceroly kyseliny palmitovej, stearovej alebo mastných kyselín hovädzieho loja, cukroestery mastných kyselín (sorbitolstearan a -palmitan), sójový lecitín, parciálne estery polyglycerolu a estery kyseliny citrónovej. Z konzervačných látok sú to kyselina benzoová a jej sodné a draselné soli, etyl- a propylester kyseliny *p*-hydroxybenzoovej, kyselina sorbová alebo jej draselná soľ. Na autentifikáciu emulgovaných tukov možno využiť aj stanovenie antioxidantov (tokoferoly, BHT, BHA, askorbylpalmitát, resp. stearát, betaín a pod.). Na sledovanie kvality emulgovaných tukov podľa obsahu trans-nenasýtených MK a kontrolu ich obsahu v nefalšovaných jedlých tukoch a olejoch sa v súčasnosti začína využívať aj optoakustická spektrometria.

Literatúra

1. Council Directive 76/621/EEC of 20 July 1976 relating to the fixing of the maximum level of erucic acid in oils. Official Journal of the European Communities, L 202, 28.7.1978.
2. FAO Food and Nutrition Paper 14/8. Manuals of Food Quality Control, Food Analysis: quality, adulteration, and test of identity. Rome : FAO, 1986. 326 s.
3. Codex Standard 210. Codex Standard for Named Vegetable Oils. Codex - Stan. 210 - 1999. s. 1-16.
4. British Standard BS 684, Section 2.23. Methods of analysis of fats and fatty oils. Determination of Boemer value. 1989. 5 s.
5. SCHWARZ, W.: Trans unsaturated fatty acids in European nutrition. European Journal of Lipid Science and Technology, 102, 2000, s. 633-635.
6. SAEED, T - ALI, S. G. - ABDUL-RAHMAN, H. A. - SAWAYA, W. N.: Detection of pork and lard as adulterants in processed meat: liquid chromatographic analysis of derivatized triglycerides. Journal of the Association of Official Analytical Chemists, 72, 1989, č. 6, s. 921-925.
7. Council Regulation EEC No. 2568/91 of 11 July 1991 on the characteristics of olive oil and olive-residue oil and on the relevant methods of analysis. Official Journal of the European Communities, L 248, 5.9.1991.
8. HELRICH, K.: Official methods of analysis. 15. vyd. Arlington : Association of Official Chemists, Inc., 1990. 1298 s.

9. AMR, A. S. - ABU, A. L. - RUB, A. I.: Evaluation of the Bellier test in the detection of olive oil adulteration with vegetable oils. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 61, 1993, č. 4, s. 435-437.
10. ROJAS, B. G. - CEPERO, M. R. - MOSQUERA, M. I.: Monitoring the authenticity and adulteration of virgine olive oil from its chlorophyll and carotenoid content. In: *Proceedings of Euro Food Chem IX*, Vol. 2. Interlaken : Swiss Society of Food and Environmental Chemistry, 1997, s. 464-465.
11. LI-CHAN, E.: Developments in the detection of adulteration of olive oil. *Trends in Food Science and Technology*, 5, 1994, č. 1, s. 3-11.
12. GERTZ, W. CH. - KLOSTERMANN, S.: A new analytical procedure to differentiate virgin or non-refined vegetable fats and oils. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 102, 2000, č. 5, s. 329-336.
13. PASSALOGLOU-EMMANOULIDOU, S.: A comparative study of UV spectrophotometric methods for detection of olive oil adulteration by refined oils. *Zeitschrift-für-Lebensmittel Untersuchung und Forschung*, 191, 1990, č. 2, s. 132-134.
14. KAPOULAS, V. M. - ANDRIKOPOULOS, N. K.: Detection of virgin olive oil adulteration with refined oils by second derivative spectrophotometry. *Food Chemistry*, 23, 1987, č. 3, s. 183-192.
15. GROB, K.: The detection of adulterated edible oils and fats. *Lipid technology*, 5, 1993, č. 6, s. 144-147.
16. LAI, Y. W. - KEMSLEY, E. K. - WILSON, R. H.: Quantitative analysis of potential adulterants of extra virgin olive oil using infrared spectroscopy. *Food Chemistry*, 53, 1995, č. 1, s. 95-98.
17. AMELIO, M. - RIZZO, R. - VARAZINI, F.: Separation of wax esters from olive oils by high-performance liquid chromatography. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 70, 1993, č. 8, s. 793-796.
18. SCHULTE, E. - WEBER, N.: Disterylethers in bleached oils and fats - comparison with the conjugated trienes. *Fett Wissenschaft Technologie*, 93, 1991, č. 13, s. 517-518.
19. ANTONIOSI-FILHO, N. R. - CARRILHO, E. - LANCAS, F. M.: Fast quantitative analysis of soybean oil in olive oil by high-temperature capillary gas chromatography. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 70, 1993, č. 10, s. 1051-1053.
20. LEES, M.: Food authentication: a testing challenge for the analytical chemist. In: *Proceedings of Euro Food Chem IX*, Vol. 1. Interlaken : Swiss Society of Food and Environmental Chemistry, 1997, s. 217-232.
21. CHALDEÉ, M. - NICOLAS, C. - RUTLEDGE, D. N.: Discrimination of different olive oils by geographical origin using time-domain NMR. In: *Proceedings of Euro Food Chem VIII*, Vol. 3, Poster Presentations. Vienna : Austrian Chemical Society, 1995, s. 603-607.
22. SCHMIDT, Š. - SEKRETÁR, S. - HOJEROVÁ, J.: Aditívne látky v margarínoch. In: *Zborník príspevkov z VI. celoštátnej konferencie „Aditívne látky v požívatinách“*. Bratislava : Slovenská chemická spoločnosť pri SAV, 1993, s. 167-172.
23. BELAJOVÁ, E. - ORAVKINOVÁ, A. - STAROSTOVÁ, I. - SUHAJ, M. - SZOKOLAY, A. - ŠINKOVÁ, T.: Potravinárske aditívne látky. Príručka metód špecifikácie identity a čistoty medzinárodne odporúčaných a iných metód hodnotenia v potravinárskych výrobkoch. Zostav. Šinková, T. - Kováč, M. 1. vyd. Bratislava : Výskumný ústav potravinársky, 1995. 492 s.

Do redakcie došlo 17.7.2001.

Methods to detect food adulteration and authentication. 4. Edible fats and oils

SUHAJ, M. - KOVÁČ, M.: Bull. potrav. Výsk., 40, 2001, p. 249-267.

SUMMARY. The article is introduced by basic characteristics of individual types of plant and animal fats and oils. The part on methods for adulteration identification and on food authentication is devoted to problems of identification of fats and oils based upon the contents of fatty acids, sterols, tocopherols, triacylglycerols, natural isotopes or certain other characteristic minor components. Particular attention is paid to the possibilities of refined and virgin oils differentiation as well as to the identification of margarines and emulgated edible fats.

KEYWORDS: edible fats; edible oils, authentication, adulteration