

*Beata Paszczyk*

## IZOMERY *TRANS* W TŁUSZCZACH DO SMAROWANIA PIECZYWA

Katedra Towaroznawstwa i Badań Żywności  
Uniwersytetu Warmińsko-Mazurskiego w Olsztynie  
Kierownik: dr hab. inż. *E. Gujska*, prof. UWM

*Przedmiotem badań była ocena składu kwasów tłuszczowych, z uwzględnieniem nienasyconych kwasów tłuszczowych o konfiguracji trans w 27 różnych tłuszczach spożywczych (masło, margaryny miękkie i tłuszcze mieszane) dostępnych na rynku w Olsztynie. Oznaczenia przeprowadzono metodą GC na 100 m kolumnie kapilarnej z fazą CP Sil 88.*

*Badane masła, margaryny miękkie oraz tłuszcze mieszane odznaczały się zróżnicowanym składem kwasów tłuszczowych nasyconych, monoenowych oraz polienowych. W tłuszczu wszystkich badanych produktów stwierdzono obecność izomerów trans kwasu C18:1 oraz cis,trans i trans,cis kwasu C18:2. We wszystkich badanych masłach oraz dwóch badanych tłuszczach mieszanych występował też kwas linolowy o wiązaniach sprzężonych (CLA).*

Hasła kluczowe: masło, margaryny miękkie, tłuszcze mieszane, kwasy tłuszczowe, izomery *trans*, CLA.

Key words: butter, soft margarines, fat blends, fatty acids, *trans* isomers, CLA.

Na rynku polskim znajduje się obecnie duży asortyment produktów do smarowania pieczywa. Oprócz masła i różnych gatunków margaryn miękkich obecne są tłuszcze mieszane (typu masło z olejami lub margarynami). Biorąc pod uwagę wysoką cenę masła jego spożycie uległo znacznemu ograniczeniu. Margaryny miękkie i tłuszcze mieszane cieszą się dużym zainteresowaniem konsumentów także ze względu na dobrą smarowność po wyjęciu z lodówki, jak i niższą ceną w porównaniu do masła. Z dotychczas przeprowadzonych badań (2, 3, 4, 5, 6, 7, 14, 15) wynika, że niektóre z tych produktów odznaczają się wysoką zawartością izomerów *trans*.

Według danych literaturowych, niektóre kwasy tłuszczowe o konfiguracji *trans* mają niekorzystny wpływ na nasze zdrowie. Wyniki badań wielu autorów wskazują, że niektóre z tych izomerów zwiększają ryzyko choroby niedokrwiennej serca, podnoszą poziom cholesterolu LDL i obniżają poziom cholesterolu HDL, wbudowywane zaś w fosfolipidy błon komórkowych zmieniają ich właściwości. Natomiast obecne w tłuszczu mlekowym i śródmięśniowym sprzężone dieny kwasu linolowego (C18:2), głównie typu *cis*-9, *trans*-11 (CLA) odznaczają się niezwykle korzystnymi właściwościami, m.in. wykazują działanie przeciwnowotworowe, przeciwmiażdżycowe, przeciwcukrzycowe, przeciwtleniające i przeciwzapalne (9, 10).

Biorąc pod uwagę fakt, że zarówno masła, jak i margaryny miękkie, czy tłuszcze mieszane są produktami często spożywanymi, wielu producentów wprowadza na

rynek coraz to nowe rodzaje tych tłuszczów, a także udoskonala ich skład. Wszystko to, uzasadnia potrzebę dokonywania badań odnośnie oceny ich jakości.

Stąd też celem pracy było oznaczenie składu kwasów tłuszczowych, ze szczególnym uwzględnieniem zawartości nienasyconych kwasów tłuszczowych o konfiguracji *trans* w: masłach, margarynach miękkich oraz tłuszczach mieszanych dostępnych na rynku w Olsztynie.

## MATERIAŁ I METODY

Badaniami objęto 27 produktów, w tym: 9 masel, 9 margaryn miękkich i 9 tłuszczów mieszanych. Badane produkty pochodziły od różnych producentów. Wszystkie zakupiono w tym samym okresie w marketach na terenie Olsztyna.

Tłuszcz z badanych masel i tłuszczów mieszanych wydzielano przez stopienie w cieplarnie w temp. 40°C, dekantowanie nad plazmy i sączenie przez twardy sączek z bezwodnym siarczanem sodu w celu całkowitego usunięcia wody. Tłuszcz z margaryn miękkich wydzielano za pomocą metody *Folcha*.

Estry metylowe kwasów tłuszczowych przygotowywano wg metody IDF, stosując metanolowy roztwór KOH (8).

Oznaczanie składu kwasów tłuszczowych i izomerów *trans* przeprowadzono metodą chromatografii gazowej (GC) wykorzystując: chromatograf gazowy firmy Hewlett-Packard 6890 z detektorem płomieniowo jonizacyjnym, kolumną kapilarną długości 100 m, śr. 0,25 mm i grubości filmu 0,20 μm, z fazą stacjonarną CP Sil 88.

Warunki oznaczenia: temp. kolumny 60°C (1 min) –180°C, Δt = 5°C/min., temp. detektora i dozownika odpowiednio: 250°C i 225°C, gaz nośny – hel, przepływ 1,5 cm<sup>3</sup>/min, split: 100 : 1.

Identyfikację pików kwasów tłuszczowych i izomerów *trans* kwasów tłuszczowych przeprowadzono przez porównanie z czasami retencji wzorców estrów metylowych kwasów tłuszczowych firmy Sigma i Supelco oraz na podstawie danych literaturowych.

Wyniki wyrażano jako procentowy udział poszczególnych kwasów tłuszczowych w stosunku do ogólnej ilości kwasów tłuszczowych (% masowy). Wszystkie oznaczenia przeprowadzono w dwóch równoległych powtórzeniach. Obliczono wartości średnie oraz odchylenie standardowe.

## WYNIKI I ICH OMÓWIENIE

Zawartość tłuszczu i udział w nim poszczególnych grup kwasów tłuszczowych w tłuszczu wydzielonym z badanych produktów, przedstawiono w tab. I. Wyniki dotyczące zawartości izomerów *trans* kwasu C18:1 i 18:2 oraz zawartość kwasu *cis*-9, *trans*-11 C18:2 (CLA) w badanych tłuszczach zamieszczono w tab. II.

Wszystkie pobrane do badań próbki masła zawierały 82% tłuszczu. W tłuszczu wydzielonym z badanych masel w największej ilości występowały nasycone kwasy tłuszczowe. Sumaryczna zawartość tej grupy kwasów tłuszczowych w ogólnym składzie kwasów tłuszczowych kształtowała się na poziomie od 62,56 do 70,98%.

Kwasy monoenowe stanowiły od 25,94 do 33,20%. W najmniejszej ilości występowały kwasy polienowe, przedział od 3,07 do 4,61% w ogólnym składzie kwasów tłuszczowych (tab. I). Badane margaryny miękkie i tłuszcze mieszane odznaczały się zróżnicowaną zawartością tłuszczu i składem poszczególnych grup kwasów tłuszczowych. Tłuszcz w badanych margarynach miękkich mieścił się w przedziale od 20 do 60%. W ośmiu, z dziewięciu badanych margarynach miękkich, w największej ilości występowały kwasy monoenowe, które stanowiły od 52,32 do 56,58%. Kwasy nasycone, w tych produktach występowały w ilości od 25,48 do 34,31%, a polienowe od 13,37 do 18,26%. Wyjątek stanowiła margaryna miękka (produkt nr 4), w której stwierdzono inne sumaryczne zawartości poszczególnych grup kwasów tłuszczowych. W tłuszczu wydzielonym z tego produktu w największej ilości występowały kwasy polienowe, które stanowiły 38,34%, kwasy monoenowe 26,20%, a nasycone 35,48% w ogólnym składzie kwasów tłuszczowych (tab. I). W tłuszczach mieszanych tłuszcz stanowił od 55 do 75%. W tej grupie produktów stwierdzono największe zróżnicowanie w składzie poszczególnych grup kwasów tłuszczowych (tab. I). Kwasy nasycone występowały w ilościach od 32,14 do 66,36%, kwasy monoenowe od 25,30 do 48,98%, a polienowe od 6,17 do 20,02% ogólnego składu kwasów tłuszczowych.

W tłuszczu wszystkich badanych produktów stwierdzono obecność izomerów *trans* kwasu C18:1 i izomerów *cis,trans* i *trans,cis* kwasu C18:2. W największej ilości w tłuszczu wszystkich badanych produktów występowały izomery *trans* kwasu C18:1. Sumaryczna zawartość tych izomerów w tłuszczu wyekstrahowanym z badanych produktów wykazywała duże zróżnicowanie (tab. II). W tłuszczu masel zawartość izomerów *trans* kwasu C18:1 wynosiła od 1,83 do 3,41%, średnia 2,56% w ogólnym składzie kwasów tłuszczowych. Według badań *Bartnikowskiej* i współpr. (1) próbki masła produkowane z mleka uzyskanego zimą (w grudniu, styczniu, lutym), zawierały średnio 1,4% izomerów *trans* C18:1, zaś próbki masła produkowanego z mleka uzyskanego w lecie (w czerwcu, lipcu, sierpniu) – 3,55% puli kwasów tłuszczowych. Masła znajdujące się na rynku latem, badane przez *Żegarską* i współpr. (15) zawierały od 4,6 do 5,6% izomerów *trans* kwasu C18:1. Według *Rutkowskiej* i *Adamskiej* (12) średnia zawartość izomerów *trans* kwasu C18:1 w masłach pochodzących z północno-wschodniego rejonu Polski kształtowała się w przedziale od 1,65 (zimą) do 3,35% (jesienią). Masła zakupione wiosną zawierały średnio 1,93% tych izomerów, a pochodzące z lata – 2,88%.

W badanych margarynach miękkich sumaryczna zawartość izomerów *trans* kwasu C18:1 kształtowała się w przedziale od 0,22 do 4,04%. Wyższe zawartości tych izomerów, w niektórych badanych margarynach miękkich stwierdzili *Daniewski* i współpr. (4), oraz *Żegarska* i współpr. (14).

Największe zróżnicowanie w zawartości izomerów *trans* kwasu C18:1 stwierdzono w badanych tłuszczach mieszanych. Sumaryczna zawartość tych izomerów w siedmiu, z dziewięciu badanych produktów, mieściła się w przedziale od 0,20 do 2,97%. W dwóch pozostałych produktach tej grupy (produkt nr 3 i nr 5) izomery *trans* kwasu C18:1 stanowiły ponad 7% (tab. II). Duże zróżnicowanie i znacznie wyższe, w niektórych badanych tłuszczach mieszanych znajdujących się na rynku w Polsce, zawartości izomerów *trans* C18:1 stwierdzili wcześniej *Daniewski* i współpr. (4) oraz *Żegarska* i współpr. (15).

Tab e l a I. Zawartość tłuszczu i udział w nim poszczególnych grup kwasów tłuszczowych w badanych tłuszczach do smarowania (% w ogólnym składzie kwasów tłuszczowych)

Table I. Fat content of the examined fat spreads and percentages of some groups of fatty acids (% of total fatty acids)

Produkty	Zawartość tłuszczu* (%)	Σ nasycone	Σ monoenowe	Σ polienowe	Σ trans
Masła					
1	82	67,90	28,59	3,50	4,20
2	82	70,76	26,17	3,27	2,77
3	82	70,79	25,94	3,07	2,99
4	82	70,98	25,95	3,08	3,05
5	82	70,28	26,41	3,31	3,21
6	82	62,56	33,20	4,29	4,79
7	82	67,83	28,70	3,48	4,51
8	82	63,75	31,65	4,61	5,03
9	82	68,71	27,95	3,34	4,56
$\bar{x} \pm s$	<b>82 ± 0,0</b>	<b>68,17 ± 2,93</b>	<b>28,28 ± 2,47</b>	<b>3,55 ± 0,51</b>	<b>3,90 ± 0,83</b>
Margaryny miękkie					
1	60	30,20	54,82	14,98	0,74
2	55	29,83	56,58	13,59	4,32
3	40	34,31	52,32	13,37	0,68
4	30	35,48	26,20	38,34	0,86
5	30	25,48	56,26	18,26	0,82
6	30	31,63	53,64	14,73	2,15
7	25	30,92	54,08	15,00	0,71
8	25	29,99	54,16	15,85	0,67
9	20	32,20	52,45	15,35	0,35
$\bar{x} \pm s$	<b>35 ± 13,12</b>	<b>31,12 ± 2,71</b>	<b>51,17 ± 8,93</b>	<b>17,72 ± 7,41</b>	<b>1,26 ± 1,18</b>
Tłuszcze mieszane					
1	75	54,53	35,94	9,52	3,27
2	68	54,41	28,73	16,86	2,78
3	65	46,95	44,97	8,08	8,29
4	65	32,14	47,84	20,02	0,38
5	55	33,84	48,98	17,18	8,19
6	65	57,05	33,09	9,86	2,11
7	66	57,80	32,52	9,70	2,51
8	64	63,46	25,30	11,27	3,21
9	65	66,36	27,48	6,17	2,70
$\bar{x} \pm s$	<b>65,33 ± 4,83</b>	<b>51,84 ± 11,34</b>	<b>35,87 ± 8,71</b>	<b>12,07 ± 4,48</b>	<b>3,72 ± 2,55</b>

\* – deklarowana na opakowaniu

Tabela II. Sumaryczna zawartość izomerów *trans* kwasu C18:1 i C18:2 oraz zawartość kwasu *cis*-9, *trans*-11 C18:2 (CLA) w badanych tłuszczach do smarowania (% w ogólnym składzie kwasów tłuszczowych)Table II. Total content of *trans* isomers of C18:1 and C18:2 and *cis*-9, *trans*-11 C18:2 acid (CLA) in the examined fat spreads (% of total fatty acids)

Produkt	$\Sigma$ <i>trans</i> C18:1	$\Sigma$ <i>trans</i> C18:2	kwas <i>cis</i> -9, <i>trans</i> -11 C18:2 (CLA)
<b>Masła</b>			
1	3,00	0,65	0,55
2	1,83	0,49	0,45
3	1,89	0,60	0,50
4	1,96	0,58	0,51
5	2,13	0,60	0,48
6	3,04	0,89	0,86
7	2,88	0,85	0,87
8	3,41	0,81	0,81
9	2,88	0,84	0,84
$\bar{x} \pm s$	<b>2,56 <math>\pm</math> 0,57</b>	<b>0,70 <math>\pm</math> 0,14</b>	<b>0,65 <math>\pm</math> 0,17</b>
<b>Margaryny miękkie</b>			
1	0,55	0,19	–
2	4,04	0,28	–
3	0,49	0,19	–
4	0,58	0,28	–
5	0,63	0,19	–
6	1,94	0,18	–
7	0,49	0,22	–
8	0,50	0,17	–
9	0,22	0,13	–
$\bar{x} \pm s$	<b>1,05 <math>\pm</math> 1,15</b>	<b>0,20 <math>\pm</math> 0,05</b>	–
<b>Tłuszcze mieszane</b>			
1	2,24	0,59	0,44
2	1,82	0,56	0,40
3	7,44	0,85	–
4	0,20	0,18	–
5	7,78	0,41	–
6	1,88	0,23	–
7	2,27	0,24	–
8	2,97	0,24	–
9	2,47	0,23	–
$\bar{x} \pm s$	<b>3,23 <math>\pm</math> 2,45</b>	<b>0,39 <math>\pm</math> 0,22</b>	–

Sumaryczna zawartość izomerów *trans* kwasu C18:2 w tłuszczu badanych masel była w przedziale od 0,49 do 0,89%, ogólnego składu kwasów tłuszczowych (tab. II). Średnia zawartość tych izomerów w badanych masłach była na poziomie 0,70%.

Niższą, w porównaniu do masła, sumaryczną zawartością izomerów *trans* kwasu C18:2 odznaczały się badane margaryny miękkie, przedział od 0,13 do 0,28% w ogólnym składzie kwasów tłuszczowych. Zbliżone zawartości tych izomerów w margarynach miękkich stwierdzili *Daniewski* i współpr. (4) oraz *Żegarska* i współpr. (14).

W badanych tłuszczach mieszanych izomery *trans* kwasu C18:2 stanowiły od 0,23 do 0,85% (tab. II). Większe wahania w zawartości izomerów *trans* kwasu C18:2 w tłuszczach mieszanych stwierdzili *Żegarska* i współpr. (15).

W tłuszczu wydzielonym z wszystkich badanych próbek masła stwierdzono obecność kwasu linolowego o wiązaniach sprzężonych *cis*-9, *trans*-11 C18:2. Kwas ten wykazuje szereg prozdrowotnych właściwości, jest charakterystycznym kwasem tłuszczowym tłuszczu mlekowego. Jego zawartość w tłuszczu mlekowym waha się w szerokich granicach, w zależności od okresu żywienia krów. W tłuszczu wydzielonym z badanych masel zawartość tego kwasu mieściła się w przedziale od 0,45 do 0,87% w ogólnym składzie kwasów tłuszczowych. Uzyskane wartości są wartościami zbliżonymi do zawartości tego izomeru w tłuszczu mlekowym pochodzącym z okresu żywienia oborowego (11, 13). Zawartość CLA stwierdzono też w dwóch, z dziewięciu badanych próbkach tłuszczów mieszanych. Udział tego kwasu wynosił odpowiednio 0,40% (produkt nr 2) i 0,44% (produkt nr 1). Obecność tego kwasu w tych produktach może wskazywać na znaczny udział w nich masła.

## WNIOSKI

Z przeprowadzonych badań wynika, że tłuszcze przeznaczone do smarowania pieczywa dostępne na naszym rynku odznaczały się zróżnicowaną zawartością tłuszczu oraz udziałem poszczególnych grup kwasów tłuszczowych. We wszystkich badanych produktach tłuszczowych obecne były izomery *trans* nienasyconych kwasów tłuszczowych. Porównując uzyskane wyniki z danymi z poprzednich lat, można stwierdzić, że zawartość izomerów *trans* w margarynach miękkich i tłuszczach mieszanych ulega obniżeniu.

B. Paszczyk

### TRANS ISOMERS IN FAT SPREADS

#### Summary

Studies were carried out to evaluate the fatty acid composition, including the content of *trans* unsaturated fatty acids, in 27 different edible fats (butters, soft margarines and fat blends) available in the Olsztyn market. Determinations were carried out with the GC method using a 100 m capillary column with CP Sil 88 phase.

Analyzed butters, soft margarines and fat blends were characterized by different contents of the individual groups of fatty acids: saturated, monounsaturated and polyunsaturated. Fat of all the examined products contained *trans* isomers of C18:1 and C18:2 (*cis,trans* and *trans,cis*) acid. Conjugated linoleic acid (CLA) was found in all examined butters and two fat blends.

## PIŚMIENNICTWO

1. *Bartnikowska E., Obiedziński M.W., Grześkiewicz S.*: Wahania sezonowe w zawartości jednonienasyconych kwasów tłuszczowych o konfiguracji *trans* i sprzężonych dienów kwasu linolowego w maśle. XXX Sesja Naukowa KTICHŻ PAN, Kraków 14-15 wrzesień, 1999: 260. – 2. *Biernat J., Grajeta H.*: Ocena składu kwasów tłuszczowych, z uwzględnieniem udziału izomerów *trans* nienasyconych kwasów tłuszczowych, w wybranych margarynach miękkich, masło-margarynach i kremach kakaowych przeznaczonych do smarowania. *Bromat. Chem. Toksykol.*, 1999; 32(2): 155-160. – 3. *Daniewski M., Jacórzyński B., Mielniczuk E., Pawlicka M., Balas J.*: Oznaczanie składu izomerów *trans* nienasyconych kwasów tłuszczowych C18:1 i C18:2 w rynkowych produktach spożywczych. *Żyw. Człow.*, 1997; 24(2): 3-12. – 4. *Daniewski M., Mielniczuk E., Jacórzyński B., Pawlicka M., Balas J.*: Skład kwasów tłuszczowych, w szczególności izomerów *trans* nienasyconych kwasów tłuszczowych, w produktach spożywczych. *Żyw. Człow.*, 1998; 24(2): 133-155. – 5. *Daniewski M., Mielniczuk E., Jacórzyński B., Balas J., Pawlicka M., Filipek A., Cierpikowska M.*: Charakterystyka składu kwasów tłuszczowych wybranych tłuszczów mieszanych. *Bromat. Chem. Toksykol.*, 1999; 32(2): 149-154. – 6. *Daniewski M., Jacórzyński B., Mielniczuk E., Filipek A., Balas J., Pawlicka M.*: Charakterystyka składu kwasów tłuszczowych wybranych tłuszczów spożywczych do smarowania pieczywa. *Bromat. Chem. Toksykol.*, 2002; 35(2): 113-119. – 7. *Filipek A., Balas J., Pawlicka M., Daniewski M., Mielniczuk E., Jacórzyński B.*: Kwasy tłuszczowe w maśle i tłuszczach masłopodobnych. *Bromat. Chem. Toksykol.*, 2003; 36(2): 115-121. – 8. IDF standard 182: Milkfat: Preparation of fatty acid methyl esters, 1999. – 9. *Kritchevsky D.*: Antimutagenic and some other effects of conjugated linoleic acid. *B. J. Nutr.*, 2000; 83: 459-465. – 10. *Parodi P.W.*: Conjugated linoleic acid and other anticarcinogenic agents of bovine milk fat. *J. Dairy Sci.*, 1999; 82: 1339-1349.
11. *Precht D., Molkentin J.*: *Trans*-geometrical and positional isomers of linoleic acid including conjugated linoleic acid (CLA) in German milk and vegetable fats. *Fett/Lipid* 1997; 99: 319-326. – 12. *Rutkowska J., Adamska A.*: Fatty acid composition of butter originated from North-Eastern region of Poland. *Pol. J. Food Nutr. Sci.* 2011; 61(3): 187-193. – 13. *Żegarska Z., Paszczyk B., Borejszo Z.*: *Trans* fatty acid in milk fat. *Pol. J. Food Nutr. Sci.* 1996; 5/46, 3: 89-97. – 14. *Żegarska Z., Borejszo Z., Paszczyk B.*: Unsaturated *trans* fatty acid in some domestic margarines. *Natur. Sc.*, 2000; 7: 233-241. – 15. *Żegarska Z., Paszczyk B., Borejszo Z.*: Content of *trans* C18:1 and *trans* C18:2 isomers and *cis*-9, *trans*-11 C18:2 (CLA) in fat blends. *J. Food Lipids*, 2005; 12: 275-285.

Adres: 10-726 Olsztyn, Pl. Cieszyński 1