

Beata Paszczyk, Joanna Łuczyńska

SKŁAD KWASÓW TŁUSZCZOWYCH I IZOMERÓW *TRANS* W MARGARYNACH TWARDYCH I MIĘKKICH

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

Celem badań była ocena składu kwasów tłuszczowych, z uwzględnieniem nienasyconych kwasów tłuszczowych o konfiguracji trans w 9 margarynach twardej i 14 margarynach miękkich, dostępnych na rynku w Olsztynie. Oznaczenia przeprowadzono za pomocą chromatografii gazowej.

Badane margaryny twarde i miękkie odznaczały się zróżnicowaną zawartością tłuszczu oraz zróżnicowanym składem poszczególnych grup kwasów tłuszczowych nasyconych, monoenowych oraz polienowych.

Słowa kluczowe: margaryny twarde, margaryny miękkie, skład kwasów tłuszczowych, izomery *trans*.

Key words: hard margarines, soft margarines, fatty acids, *trans* isomers.

Margaryny stanowią bardzo szeroką i zróżnicowaną grupę produktów tłuszczowych. Do produkcji margaryn twardej wykorzystuje się oleje: sojowy, rzepakowy, palmowy i tłuszcze rybne. Margaryny często produkowane są na drodze katalitycznego uwodornienia tych olejów. W produkcji margaryn do smarowania najczęściej wykorzystuje się tłuszcze przeestryfikowane (olej słonecznikowy, sojowy i rzepakowy). Podczas produkcji margaryn powstają nienasycone kwasy tłuszczowe o konfiguracji *trans*. Tłuszcze zawierające *trans* kwasy tłuszczowe odznaczają się niekorzystnym wpływem na zdrowie człowieka. Spożycie *trans* kwasów tłuszczowych, szczególnie tych, które powstają w procesie przemysłowego utwardzania tłuszczów roślinnych wiąże się ze zwiększeniem ryzyka wystąpienia chorób układu krążenia. Ponadto, izomery *trans* podnoszą w osoczu krwi stężenie cholesterolu całkowitego oraz frakcji LDL, obniżają poziom cholesterolu HDL. Izomery *trans* występujące w diecie przyczyniają się do otyłości oraz mogą zwiększać ryzyko wystąpienia cukrzycy typu 2, a wbudowywane w fosfolipidy błon komórkowych zmieniają ich właściwości, przez co przyczyniają się do rozwoju nowotworów. Według danych literaturowych głównym źródłem izomerów *trans* w diecie mieszkańców Polski są izomery pochodzące z margaryn i tłuszczów piekarniczych (1, 2, 3).

Badania nad określeniem zawartości izomerów *trans* w różnych gatunkach margaryn prowadzone były w Polsce przez wielu autorów. Pierwsze badania wykazały, że udział tych izomerów w ogólnym składzie kwasów tłuszczowych tłuszczu niektórych margaryn jest bardzo wysoki (wyższe zawartości tych izomerów stwierdzano w margarynach twardej) (3–9). Z badań różnych autorów prowadzonych w późniejszych

latach wynika, że zawartość izomerów *trans* kwasów tłuszczowych w niektórych gatunkach margaryn uległa znacznemu obniżeniu (9–13). Asortyment margaryn dostępnych na naszym rynku jest bardzo duży. Biorąc pod uwagę fakt, że producenci, żeby zadowolić konsumentów wprowadzają na rynek nowe gatunki margaryn albo zmieniają skład istniejących, ważna jest częsta ocena jakości tych produktów.

Celem pracy było oznaczenie składu kwasów tłuszczowych w tłuszczu margaryn twardych i miękkich dostępnych na rynku w Olsztynie, ze szczególnym uwzględnieniem zawartości nienasyconych kwasów tłuszczowych o konfiguracji *trans*.

MATERIAŁ I METODY

Badaniami objęto 9 margaryn twardych (kostkowych) i 14 margaryn miękkich (kubkowych). Badane produkty pochodziły od różnych producentów. Wszystkie zakupiono w marketach na terenie Olsztyna.

Tłuszcz z margaryn miękkich wydzielano za pomocą metody *Folcha* (14). Tłuszcz z margaryn twardych wydzielano przez stopienie w cieplarce w temp. 40°C, a następnie w celu całkowitego usunięcia wody stopione próbki sączano przez bezwodny siarczan (VI) sodu.

Estry metylowe kwasów tłuszczowych przygotowano metodą z BF₃ wg PN-ISO (15).

Skład kwasów tłuszczowych oznaczono za pomocą chromatografii gazowej (GC) wykorzystując: chromatograf gazowy firmy Hewlett-Packard 6890 z detektorem płomieniowo jonizacyjnym, kolumnę kapilarną długości 100 m, śr. 0,25 mm, grubości filmu 0,20 μm, z fazą stacjonarną CP Sil 88.

W a r u n k i o z n a c z e n i a : 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 cm³/min, split: 100:1.

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

Udział procentowy kwasów tłuszczowych obliczano na podstawie integracji powierzchni pików dokonanych przez system komputerowy zestawu chromatograficznego i wyrażano, jako procentowy udział poszczególnych kwasów tłuszczowych w stosunku do ogólnej ilości kwasów tłuszczowych (% masowy). Wszystkie oznaczenia przeprowadzano w dwóch równoległych powtórzeniach. Obliczono wartości średnie i odchylenie standardowe stosując program Excel.

WYNIKI I ICH OMÓWIENIE

Zawartość tłuszczu oraz udział w nim poszczególnych grup kwasów tłuszczowych badanych margaryn twardych i miękkich podano w tab. I. Sumaryczną zawartość oznaczonych izomerów *trans* kwasu C18:1 i izomerów *cis,trans* i *trans,cis* kwasu C18:2 w badanych margarynach przedstawiono na ryc. 1.

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

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

Numer produktu	Produkt	Zawartość tłuszczu* (%)	Σ kwasów nasyconych	Σ kwasów monononowych	Σ kwasów poli-nonowych	Σ <i>trans</i>
Margaryny twarde						
1	Maryna	80	26,30	62,31	11,39	21,60
2	Palma z Kruszwicy	80	43,24	38,68	18,08	5,81
3	Palma z murzynkiem	80	46,41	42,45	11,14	26,63
4	Kasia	75	47,42	41,43	11,15	0,40
5	Tortowa	70	47,59	41,04	11,37	0,36
6	Dobrej gospodyni	70	22,36	53,18	24,46	0,28
7	Mleczna	60	47,08	41,01	11,91	0,38
8	Palma	60	47,55	41,25	11,20	0,33
9	Delma do pieczenia	60	30,66	53,80	15,54	0,27
Średnia ± SD		70,6±8,82	39,85±10,35	46,13±8,20	14,03±4,62	6,23±10,36
Margaryny miękkie						
1	Benecol	60	32,20	52,45	15,35	0,74
2	Daria	55	35,46	32,10	32,44	4,32
3	Pani domu	40	30,20	54,82	14,98	0,68
4	Rama Idea	39	25,48	56,26	18,26	0,86
5	Vita	30	29,99	54,16	15,85	0,82
6	Miss figura	30	31,63	53,64	14,73	2,15
7	Adela	25	29,83	56,58	13,59	0,71
8	Ola	25	34,31	52,32	13,37	0,67
9	Delma do kanapek	20	30,92	54,08	15,00	0,35
10	Masło roślinne	80	29,42	54,36	16,22	11,04
11	Ekstra roślinne	30	21,88	64,62	13,50	12,02
12	Wyborne 75%	75	19,61	66,49	13,90	15,46
13	Roślinne	75	33,70	52,09	14,21	0,60
14	Wyborne roślinne	75	40,59	46,45	12,96	0,33
Średnia ± SD		47,1±22,10	30,37±5,37	53,60±7,97	16,03±4,93	3,63±5,18

* – deklarowana na opakowaniu

Badane margaryny twarde zawierały od 60 do 80% tłuszczu. Margaryny miękkie odznaczały się bardzo zróżnicowaną zawartością tłuszczu, mieszczącą się w przedziale od 25% (margaryna Ola i Adela) do 80% (Masło roślinne) (tab. I).

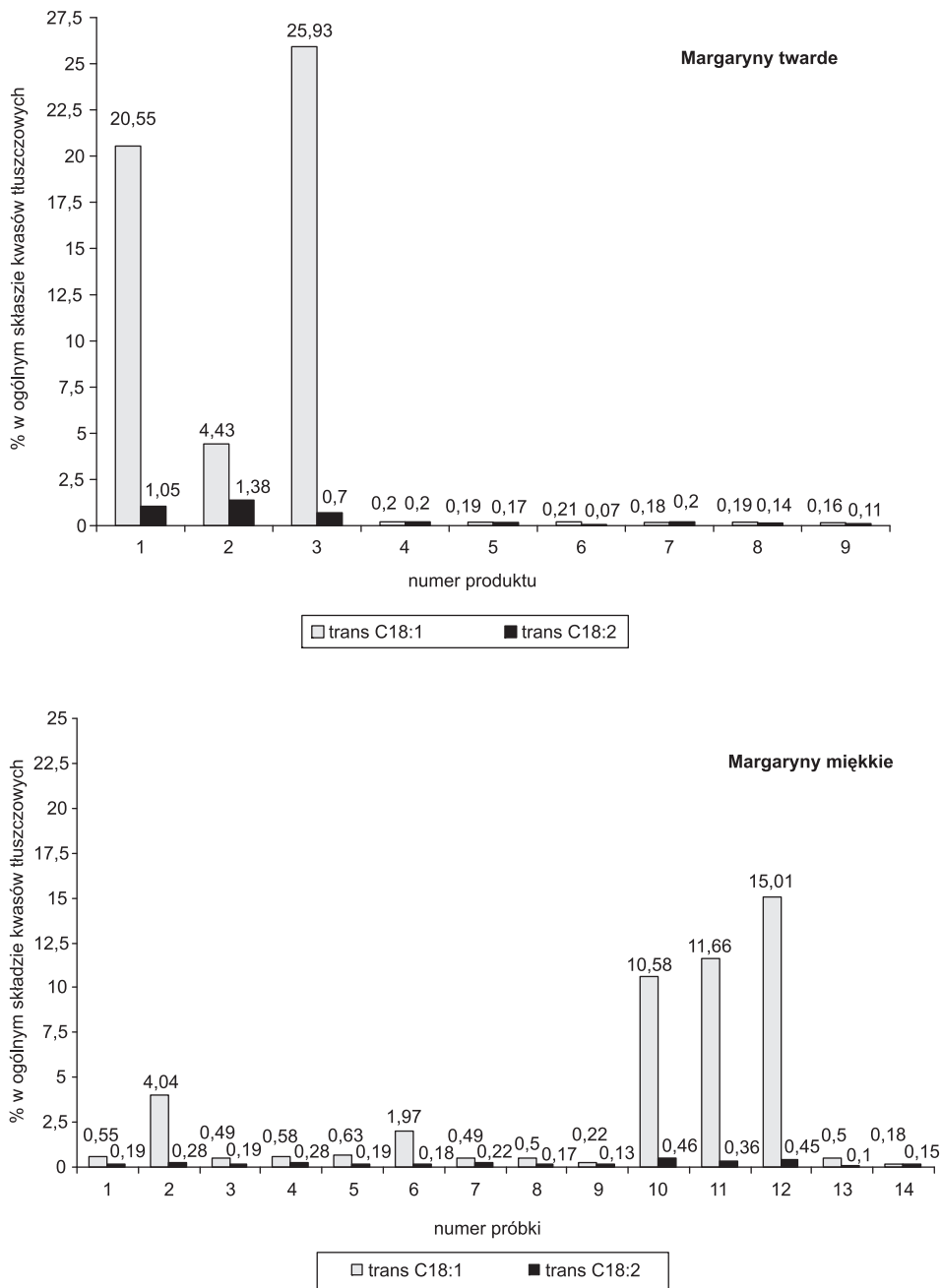
Otrzymane wyniki wskazują, że w tłuszczu badanych margaryn udział poszczególnych grup kwasów tłuszczowych (nasyconych, monoenowych i polienowych) wahał się w różnych granicach. Procentowa zawartość kwasów nasyconych w badanych margarynach twardych (kostkowych) kształtowała się od 22,36% (Dobra gospodyni) do 47,59% (margaryna Tortowa). W margarynach miękkich (kubkowych) nasycone kwasy tłuszczowe stanowiły od 19,61% (masło roślinne Wyborne 75%) do 40,59% (Wyborne roślinne). We wszystkich badanych produktach, w tej grupie kwasów tłuszczowych w największej ilości występował kwas palmitynowy (C16:0), który w margarynach miękkich stanowił od 13,17% ogólnego składu kwasów tłuszczowych (w maśle roślinnym Wybornym 75%) do 23,56% (w Wybornym roślinnym), w margarynach kostkowych udział kwasu C16:0 był w przedziale od 14,13% (Palma z murzynkiem) do 33,46% (w Palmie z Kruszwicy).

Łączny udział kwasów monoenowych w ogólnym składzie kwasów tłuszczowych tłuszczu badanych margaryn twardych wahał się w granicach od 38,68% (Palma z Kruszwicy) do 62,31% (Maryna) (tab. I). W tłuszczu margaryn miękkich od 32,10% (Daria) do 66,49% (masło roślinne Wyborne 75%). Monoenowe kwasy tłuszczowe reprezentowane były głównie przez kwas oleinowy C18:1, który w margarynach twardych był w przedziale od 24,04 do 44,70%, a w margarynach miękkich od 24,31 do 46,97% ogólnego składu kwasów tłuszczowych.

Kwasy polienowe w badanych margarynach twardych były na poziomie od 11,14% (Palma z murzynkiem) do 24,46% (w Dobrej gospodyni), zaś w margarynach miękkich od 12,96% (w Wybornym roślinnym) do 32,44% (Daria) (tab. I). W tej grupie kwasów, zarówno w margarynach twardych i miękkich, dominowały kwas linolowy C18:2 i linolenowy C18:3.

W tłuszczu wszystkich badanych produktów stwierdzono obecność izomerów *trans* kwasu C18:1 i izomerów *cis,trans* i *trans,cis* kwasu C18:2. Sumaryczna zawartość tych izomerów była bardzo zróżnicowana (ryc. 1). W grupie badanych margaryn twardych (kostkowych) sześć odznaczało się niską zawartością izomerów *trans* kwasu C18:1 kształtującą się w przedziale od 0,19 do 0,21% ogólnego składu kwasów tłuszczowych. W pozostałych trzech margarynach tej grupy zawartość tych izomerów była znacznie wyższa i wynosiła odpowiednio 4,43% (margaryna Palma z Kruszwicy, produkt nr 2), 20,55% (Maryna, produkt nr 1) i 25,93% (Palma z murzynkiem, produkt nr 3). Margaryny kostkowe znajdujące się na rynku w Olsztynie w grudniu 1996 i styczniu 1997 r. badane przez Żegarską i współpr. zawierały od 18,8% do 31,0% izomerów *trans* kwasu C18:1 (13). Duże zróżnicowanie zawartości izomerów *trans* kwasu C18:1 w margarynach twardych znajdujących na rynku w Polsce stwierdzili Daniewski i współpr. (7, 8, 9), Balas (11) oraz Mojska i współpr. (12).

W badanych margarynach miękkich (kubkowych) sumaryczna zawartość izomerów *trans* kwasu C18:1 w dziewięciu z czternastu badanych margarynach nie przekraczała 0,65% w ogólnym składzie kwasów tłuszczowych. W pozostałych badanych margarynach kubkowych zawartość nienasyconych kwasów tłuszczowych o konfiguracji *trans* była wyższa. W dwóch (Miss figura, produkt 6 i Daria,



Ryc. 1. Zawartość izomerów *trans* kwasu C18:1 i C18:2 w ogólnym składzie kwasów tłuszczowych tłuszczu badanych margaryn.

Fig. 1. The content of *trans* C18:1 and C18:2 isomers in the total fatty acids composition of fat isolated from the analysed margarines.

produkt 2) wynosiła odpowiednio 1,97% i 4,04% w ogólnym składzie kwasów tłuszczowych (ryc. 1). W pozostałych trzech (Masło roślinne, produkt 10, Ekstra roślinne, produkt 11 i Wyborne 75%, produkt 12) izomery *trans* kwasu C18:1 stanowiły ponad 10% (przedział od 10,58 do 15,01% ogólnego składu kwasów tłuszczowych). Margaryny kubkowe badane przez Żegarską i współpr. zawierały od 1,6% do 18,1% izomerów *trans* kwasu C18:1 (13). Według badań Daniewskiego i współpr. zawartość tych izomerów w margarynach kubkowych kształtowała się od 0 do ponad 19,5% w ogólnym składzie kwasów tłuszczowych (7, 8). Margaryny miękkie badane przez Biernat i Grajetę zawierały od 0,2 do 9,2% izomerów *trans* kwasu C18:1 (10).

Tak zróżnicowana zawartość izomerów *trans* kwasu C18:1 w analizowanych margarynach świadczy o tym, że niektórzy producenci nadal w procesie produkcyjnym stosują oleje roślinne utwardzone metodą katalitycznego uwodornienia.

Sumaryczna zawartość izomerów *trans* kwasu C18:2 w margarynach twardych (kostkowych) kształtowała się w przedziale od 0,07% (Dobrej gospodyni, nr 6) do 1,38% ogólnego składu kwasów tłuszczowych (Palma z Kruszwicy, produkt nr 2) (ryc. 1). W badanych margarynach miękkich (kubkowych) izomery *trans* kwasu C18:2 nie przekraczały 0,50% ogólnego składu kwasów tłuszczowych. Na zbliżonym poziomie była sumaryczna zawartość tych izomerów w margarynach kostkowych i kubkowych badanych przez Żegarską i współpr. (13) oraz Daniewskiego i współpr. (8).

WNIOSKI

1. Z przeprowadzonych badań wynika, że margaryny twarde i miękkie dostępne na naszym rynku odznaczają się zróżnicowanym składem kwasów tłuszczowych.
2. Wszystkie badane margaryny zawierały izomery *trans* kwasu C18:1 oraz izomery *cis,trans* i *trans,cis* kwasu C18:2.

B. Paszczyk, J. Łuczyńska

COMPOSITION OF FATTY ACIDS AND *TRANS* ISOMERS IN HARD AND SOFT MARGARINES

Summary

Studies were carried out to evaluate the fatty acid composition, including the content of *trans* unsaturated fatty acids, in 9 hard margarines and 14 soft margarines available on the Olsztyn market. Determinations were carried out with the GC method.

The hard and soft margarines examined were characterized differentiated fat content and composition groups of fatty acids: saturated, monounsaturated and polyunsaturated.

PIŚMIENNICTWO

1. Górecka D.: Konsekwencje spożywania utwardzonych tłuszczów roślinnych. Prz. Mlecz., 1996; 7: 207-209. – 2. Karbowska J., Kochan Z.: *Trans* kwasy tłuszczowe a ryzyko choroby wieńcowej. Pol. Merk. Lek., 2011; 31: 181: 56-59. – 3. Barylko-Pikielna N., Jacórzynski B., Mielniczuk E., Pawlicka M., Ko-

styra E., Świdwerska K.: Izomery *trans* kwasów tłuszczowych w żywności – aktualne problemy związane z oszacowaniem ich dziennego spożycia. *Żyw. Człow.*, 1997; 24(2): 74-90. – 4. Barylko-Pikielna N., Osucha A.: Zawartość NNKT oraz izomerów *trans* w margarynach krajowych. *Przem. Spoż.*, 1988; 5: 147-149. – 5. Jakubowski A., Żołnierz-Piotrowska M., Grześkiewicz S.: O zawartości kwasu C18:1-*cis* i *trans* w margarynach krajowych. *Tłusz. Jad.*, 1990; 28(4): 30-35. – 6. Jakubowski A., Piłat K., Grześkiewicz S.: Cechy margaryn na rynku polskim IV kw. 1992-II kw. 1993. Cz. II. Wartość biologiczno-żywnościowa. *Tłusz. Jad.*, 1994; 24(2): 31-40. – 7. Daniewski M., Jacórzynski 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. – 8. Daniewski M., Mielniczuk E., Jacórzynski 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. – 9. Daniewski M., Jacórzynski B., Mielniczuk E., Balas J., Filipek A., Pawlicka M., Domina P.: Ocena składu kwasów tłuszczowych w margarynach rynkowych z lat 1996-2000. *Roczn. PZH*. 2002; 52(1): 59-64. – 10. 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.

11. Balas J.: Kwasy tłuszczowe w rynkowych produktach spożywczych – oleje, margaryny, masło, tłuszcze mieszane, produkty cukiernicze, produkty typu „Fast-food”, produkty zbożowe, sólne przekąski, nasiona i orzechy, majonezy. *Żyw. Człow.*, 2004; 21(2): 181-192. – 12. Mojska H., Gielecińska I., Balas J., Pawlicka M., Szponar L.: *Trans* fatty acids in foods in Poland: monitoring study. *Żyw. Człow.*, 2006; 33(2): 107-122. – 13. Żegarska Z., Borejszo Z., Paszczyk B.: Unsaturated *trans* fatty acids in some domestic margarines. *Natur. Sci.*, 2000; 7: 233-241. – 14. Christie W.W.: Lipid analysis. Isolation, separation, identification and structural analysis of lipids, Pergamon Press, Oxford: 1973: 39-40. – 15. PN-ISO 5509:1996 „Oleje i tłuszcze roślinne oraz zwierzęce. Przygotowanie estrów metylowych kwasów tłuszczowych”.

Adres: 10-726 Olsztyn, ul. Plac Cieszyński 1