

MAREK DANIEWSKI, BOHDAN JACÓRZYŃSKI, EUGENIA MIELNICZUK, JAROSŁAW  
BALAS, AGNIESZKA FILIPEK, MAŁGORZATA PAWLICKA, PIOTR DOMINA

OCENA SKŁADU KWASÓW TŁUSZCZOWYCH W MARGARYNACH  
RYNKOWYCH Z LAT 1996–2000

ASSESSMENT OF FATTY ACIDS CONTENT IN MARGARINES AVAILABLE ON  
POLISH MARKET IN THE YEARS 1996–2000

Samodzielna Pracownia Technologii Żywności i Żywnienia,  
Instytut Żywności i Żywnienia  
02–903 Warszawa, ul. Powsińska 61/63  
Kierownik: dr inż. M. Daniewski

*Określono skład kwasów tłuszczowych w margarynach występujących na rynku w latach 1996–2000. Przebadano 56 próbek margaryn niskołuszczowych, 40 margaryn pełnotłuszczowych miękkich oraz 78 próbek margaryn twardych, pochodzących od kilkunastu różnych producentów. Stwierdzono bardzo duży rozrzut zawartości poszczególnych grup kwasów tłuszczowych: nasyconych, monoenowych, polienowych i izomerów trans w badanym materiale. Zdecydowaną przewagą „pozytywnych” kwasów tłuszczowych nienasyconych nad nasyconymi oraz znikomy udział izomerów trans wykazywały margaryny niskołuszczowe miękkie.*

WSTĘP

W ostatnich latach w Polsce nastąpiły silne zmiany w strukturze spożycia tłuszczów. Obserwuje się dynamiczny wzrost produkcji i spożycia tłuszczów roślinnych, przy jednoczesnym spadku spożycia tłuszczów zwierzęcych, zwłaszcza masła [m.in. 5, 6, 25, 33]. Na rynku spotyka się szeroki asortyment tłuszczów jadalnych, brak jest jednak często oceny ich jakości żywieniowej. Pojawiające się w popularnej prasie poglądy o wartości odżywczej oraz reklama różnorodnych tłuszczów bywają często sprzeczne, w rezultacie czego wielu konsumentów czuje się zagubionych w tych informacjach. Sytuacja ta nie jest wyłączną specyfiką Polski, ale ma charakter globalny [7, 9]. Ostatnie doniesienia wskazują jednak, że zwiększonemu spożyciu tłuszczów roślinnych towarzyszą pozytywne zmiany w kierunku poprawy ich jakości. Podnosi się wartość biologiczno-żywnościową margaryn, przy jednoczesnym obniżeniu ich kaloryczności, obniża zawartość tłuszczu z 70–75% do 40–50%, „reguluje” skład kwasów tłuszczowych, modyfikuje procesy technologiczne itp [7, 11, 22, 25, 31]. Trend ten obserwuje się już od lat w wielu krajach [15, 17, 27, 32].

W Instytucie Żywności i Żywnienia od wielu lat prowadzi się badania nad ilością tłuszczu i składem kwasów tłuszczowych w różnych produktach spożywczych, w tym w tłuszczach roślinnych. Dane te stanowią bazę źródłową zawartości kwasów tłuszczowych w żywności, stanowiącej główne źródło tłuszczu w naszej diecie i pozwalają oszacować

sposób żywienia różnych grup ludności w Polsce [m.in. 6, 8, 11, 12]. Celem niniejszej publikacji jest zestawienie wyników analiz składu kwasów tłuszczowych w margarynach dostępnych na rynku w latach 1996–2000. Wyniki stanowią fragment pracy prowadzonej w Instytucie nad jakością tłuszczów spożywczych.

## MATERIAŁ i METODYKA

### Materiał do badań

Materiał do badań stanowiły margaryny niskotłuszczowe miękkie (kubkowe), pełnotłuszczowe miękkie (kubkowe) i pełnotłuszczowe twarde (kostkowe), dostępne na rynku w latach 1996–2000. Próbkę do analiz starano się pobierać w ten sposób, żeby przeanalizować głównie margaryny pojawiające się na rynku po raz pierwszy. Łącznie przebadano 56 próbek margaryn niskotłuszczowych, 40 margaryn pełnotłuszczowych miękkich oraz 78 próbek margaryn twardych. Próbkę pochodziły od kilkunastu różnych producentów.

### Metodyka oznaczania kwasów tłuszczowych

#### Aparatura

Analizę składu kwasów tłuszczowych (jakościową i ilościową) wykonano metodą chromatografii gazowej stosując chromatograf gazowy firmy Hewlett-Packard, wyposażony w dozownik typu split/splitless, połączony z urządzeniem do elektronicznej regulacji ciśnienia (EPC) oraz w detektor MSD (Mass Specific Detector) mod.HP 6890 o zakresie mas 1–800 amu.

Warunki pracy detektora MSD: potencjał jonizacji 60 eV; napięcie powielacza 1800 V; praca detektora w trybie TIC (rejestracja całkowitego prądu jonowego) w zakresie mas 1–400 amu/skan.

System przetwarzania danych: CHEMSTATION HP.

Kolumna (producent CHROMPACK/ANACHEM): długość 100 m, śr. wewn. 0,25 mm, grub. filmu fazy ciekłej 0,20  $\mu\text{m}$ , faza stacjonarna CPSil88.

#### Warunki analizy

Estry metylowe kwasów tłuszczowych przygotowano wg PN-ISO 5509. Próbkę przygotowanych estrów metylowych w ilości 1 mm<sup>3</sup> wprowadzano na kolumnę przy pomocy autosamplera.

- gaz nośny: hel, przepływ stały z szybkością 20 cm/sek.,
- temperatura dozownika 250°C,
- temperatura GC/MS interface – 250°C,
- split: 1:100,
- temperatura pieca – programowana, przy czym zastosowano program temperaturowy odpowiedni do długości łańcucha analizowanych kwasów tłuszczowych.

Metoda FAME 2, dla próbek zawierających estry metylowe KT od C8:

- temperatura początkowa 175°C przez 40 min.
- przyrost temperatury od 175°C do 220°C z szybkością 5°C/min.
- temperatura końcowa 220°C przez 15 min.

Całkowity czas analizy 64 min.

Wyniki oznaczeń były rejestrowane przy pomocy komputerowego integratora firmy Hewlett-Packard (HP Chem-Station). Urządzenie to w sposób automatycznie zaprogramowany kontroluje pracę chromatografu gazowego i spektrometru mas.

Interpretację jakościową chromatogramów przeprowadzono porównując czasy retencji i spektra mas poszczególnych estrów metylowych kwasów tłuszczowych badanej próbki z czasami retencji i spektrami mas wzorcowych estrów firmy Sigma. Analizę próbki badanej i standardu wykonywano w analogicznych warunkach w krótkim odstępie czasu.

Jako wynik ilościowy przyjmowano średnią z dwóch oznaczeń równoległych.

## WYNIKI I DYSKUSJA

W tabelach I–III zestawiono zawartość różnych grup kwasów tłuszczowych w trzech grupach margaryn, analizowanych w latach 1996–2000. Autorzy zdają sobie sprawę, że wyciąganie wartości średnich przy tak dużych rozrzutach zawartości poszczególnych grup kwasów tłuszczowych może budzić wiele wątpliwości, jednak przy stosunkowo dużej liczbie próbek ułatwia interpretację wyników.

**Margaryny nisko-tłuszczowe miękkie (kubkowe)** (tabela I) o zawartości tłuszczu 45–60%, stanowiły grupę margaryn o rosnącym udziale na rynku. Charakteryzowały się zdecydowaną przewagą nienasyconych kwasów tłuszczowych nad nasyconymi. Wśród kwasów nienasyconych duży udział stanowiły kwasy polienowe. W tej grupie margaryn producenci dążyli do znacznego ograniczenia występowania izomerów *trans*, uznawanych za żywieniowo niekorzystne, poprzez zastąpienie w ich składzie olejów utwardzanych na drodze uwodornienia – tłuszczami przeestryfikowanymi. W wielu przypadkach w margarynach nisko-tłuszczowych nie stwierdza się izomerów *trans* lub stwierdza tylko ich ślady. Pociąga to jednak za sobą nieco wyższy udział w takich margarynach kwasów nasyconych.

**Margaryny pełno-tłuszczowe miękkie (kubkowe)** (tabela II) o zawartości tłuszczu 70–80 g/100 g produktu, zawierały także dużo kwasów nienasyconych. W porównaniu z nisko-tłuszczowymi odznaczały się nieco wyższą zawartością kwasów monoenowych, a niższą – polienowych. Zawierały także z reguły wyższe ilości izomerów *trans*, choć coraz częściej występowały na rynku produkty o minimalnej zawartości tych izomerów.

**Margaryny pełno-tłuszczowe twarde (kostkowe)** (tabela III) W margarynach tych stwierdza się najwyższe zróżnicowanie zawartości poszczególnych grup kwasów tłuszczowych. Margaryny twarde cechuje z reguły wyższa zawartość nasyconych kwasów tłuszczowych oraz niska zawartość kwasów nienasyconych polienowych, a także duże ilości izomerów *trans*, dochodzące nawet do 56 g/100 g tłuszczu. Chociaż większość margaryn twardych odznacza się wysoką zawartością izomerów *trans*, to jednak trzeba podkreślić, że trafiają się wśród nich margaryny, w których były tylko ślady tych izomerów. Oznacza to, że przy istniejących technologiach i liniach produkcyjnych w Polsce, wytworzenie tłuszczów spożywczych o minimalnej zawartości izomerów *trans* jest możliwe. Margaryny twarde przeznaczone są do domowego użytku, głównie do duszenia, pieczenia czy smażenia. Nieporozumieniem jest natomiast reklama tych margaryn do smarowania pieczywa.

## PODSUMOWANIE

Margaryny są z jednej strony ważnym źródłem niezbędnych w żywieniu kwasów nienasyconych, zwłaszcza polienowych, z drugiej – niekorzystnych żywieniowo izomerów *trans*. Ciągłe zmiany jakości margaryn i ich nowe asortymenty wprowadzane na rynek w ostatnich latach wymagają stałej kontroli analitycznej tych tłuszczów. Stąd wynika potrzeba stałej aktualizacji wartości żywieniowej margaryn spożywanych w naszym kraju.

M. Daniewski, B. Jacórzyński, E. Mielniczuk, J. Balas, A. Filipek,  
M. Pawlicka, P. Domina

ASSESSMENT OF FATTY ACIDS CONTENT IN MARGARINES AVAILABLE ON  
POLISH MARKET IN THE YEARS 1996–2000

Summary

Fatty acids content in margarines from Polish market in the years 1996–2000 was investigated. 56 samples of low fat, 40 normal fat and 78 stick were examined derived from different producers. Considerable differences in amount of particular groups of fatty acids were observed during investigation period i.e. saturated, monounsaturated, polyunsaturated and trans isomers in the same type of margarines. The low fat soft type of margarines showed the most desirable from nutritional point of view fatty acids content – such as low level of saturated acids as well as absence of trans isomers

PIŚMIENNICTWO

1. Allison D.B., Egan S.K., Barraj L.M., Caughman C., Infante M., Heimbach J.T.: Estimated intakes of trans fatty and other fatty acids in the US population. *J. Am. Diet. Assoc.* 1999, 99, 166–176.
2. Alonso L., Fraga M.J., Juarez M.: Determination of *trans* fatty acids and fatty acid profiles in margarines marked in Spain. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 2000, 77, 131–136.
3. Anon: *Trans* fatty acids in foods. *Nutr. Rev.* 1984, 42, 278–279.
4. Barylko-Pikielna N., Osucha A.: Zawartość NNKT oraz izomerów *trans* w margarynach krajowych. *Przem. Spoż.* 1988, 42, 5, 147–149.
5. Barylko-Pikielna N. i inni: Charakterystyka składu kwasów tłuszczowych, tłuszczów stołowych i kuchennych, ze szczególnym uwzględnieniem izomerów *trans*. IŻŻ, Warszawa 1995, sprawozdanie przejściowe.
6. Barylko-Pikielna N. i inni: Skład kwasów tłuszczowych oraz zawartość i identyfikacja izomerów *trans* w produktach będących znaczącym ich źródłem w racji pokarmowej. IŻŻ, Warszawa 1996, sprawozdanie końcowe.
7. Barylko-Pikielna N., Mielniczuk E., Pawlicka M., Jacórzyński B.: Charakterystyka żywienia dostępnego na rynku produktów tłuszczowych. *Kw. Biul. Pol. Tow. Diet.* 1996, 4/96, 17–27.
8. Barylko-Pikielna N., Jacórzyński B., Mielniczuk E., Pawlicka M., Daniewski M., Kostyra E.: Dzielne spożycie izomerów *trans* w polskiej racji pokarmowej. *Żyw. Człow. Metabol.* 1998, 25, 28–46.
9. British Nutrition Foundation Task Force. *Trans Fatty Acids*. London, July 1995.
10. Daniewski M., Jacórzyński B., Mielniczuk E., Pawlicka M., Balas J.: Kwasy tłuszczowe w margarynach krajowych produkowanych w latach 1996 i 1997. *Przem. Spoż.* 1998, 52, 12, 57–59.
11. Daniewski M., Mielniczuk E., Jacórzyński B., Balas J., Pawlicka M., Filipek A., Cierpiowska M.: Charakterystyka składu kwasów tłuszczowych wybranych tłuszczów mieszanych. *Bromat. Chem. Toksykol.* 1999, 32, 149–154.
12. Daniewski M., Mielniczuk E., Jacórzyński B., Pawlicka M., Balas J., Filipek A., Cierpiowska M.: Oszacowanie dziennego spożycia kwasów tłuszczowych w przeciętnej polskiej racji pokarmowej. *Żyw. Człow. Metabol.* 1999, 26, 23–33.
13. De Greyt W., Radanyi O., Kellens M., Huyghebaert A.: Contribution of *trans* fatty acids from vegetable oils and margarines to the Belgian diet. *Eur. J. Med. Res.* 1995, 1, 105–108.
14. El-Khaloui M., Rahmani M., Hachimi L., Zahar M.: Physicochemical quality of margarines produced in Morocco. *OCL* 1998, 5, 318–322 (wg FSTA 1997–0393).
15. Fritsche J., Steinhart H.: Trans fatty acid content in German margarines. *Fett/Lipid* 1997, 99, 6, 214–217.

16. Gajewska R., Ledóchowska E., Ganowiak Z.: Ocena stopnia świeżości oraz skład kwasów tłuszczowych olejów jadalnych i margaryny niskokalorycznej. *Bromat. Chem. Toksykol.* 1996, 29, 329–333.
17. Henninger M., Ulberth F.: *Trans* fatty acids in margarines and shortenings marketed in Austria. *Z. Lebensm. Unters. Forsch.* 1996, 203, 210–215.
18. Hunter J.E., Applewhite T.H.: Reassessment of *trans* fatty acid availability in the US diet. *Am. J. Clin. Nutr.* 1991, 54, 363–369.
19. Jakubowski A., Piłat K.: Cechy margaryn znajdujących się na rynku krajowym I. Cechy organoleptyczne. *Tłuszcze Jadalne* 1994, 24, 1, 32–35.
20. Jakubowski A., Piłat K., Grześkiewicz S.: Cechy margaryn na rynku polskim IV kw. 1992 – II kw. 1993. Cz. II Wartość biologiczno-żywniowa. *Tłuszcze Jadalne* 1994, 24, 2, 31–40.
21. Jakubowski A., Piłat K., Grześkiewicz S.: Zagrożenia wartości biologiczno-żywniowej tłuszczów przez procesy technologiczne ich wytwarzania. *Tłuszcze Jadalne* 1994, 24, 2, 10–22.
22. Jakubowski A.: Krajowa oferta tłuszczowa na tle wymogów dietetycznych. Kierunki pożądanych zmian. Materiały z konf.nauk. „Aktualne poglądy na rolę tłuszczów w profilaktyce zawałów serca”. Warszawa, 8.05.1996.
23. Karpińska M., Kozikowski W., Cichoń R., Stołyhwo A.: Zawartość i profile składu izomerów geometrycznych (*cis/trans*) i pozycyjnych kwasów tłuszczowych w niektórych margarynach i tłuszczach naturalnych. *Mat. z konferencji „Tłuszcz mlekowy w żywieniu człowieka”*, Olsztyn, 22–23 września 1995.
24. Krygier K.: Zawartość i charakterystyka tłuszczu wybranych margaryn stołowych. *Mat. z konferencji „Tłuszcz mlekowy w żywieniu człowieka”*, Olsztyn, 22–23 września 1995.
25. Krygier K., Wasyluk K.: Aktualne tendencje w technologii i składzie margaryny. *Przem. Spoż.* 1995, 49, 8, 257–260.
26. Molkentin J., Precht D.: Determination of *trans*-octadecenoic acids in german margarines, shortenings, cooking and dietary fats by Ag-TLC/GC. *Z. Ernährungswiss.* 1995, 34, 314–317.
27. Ovesen L., Leth T., Hansen K.: Fatty Acid Composition of Danish Margarines and Shortenings, with Special Emphasis on *trans* Fatty acids. *Lipids* 1996, 31, 971–975.
28. Platzgraf A., Timm M., Steinhart H.: Gehalte von *trans*-Fettsäuren in Lebensmitteln. *Z. Ernährungswiss.* 1994, 33, 24–43.
29. Precht D., Molkentin J.: Recent trends in the fatty acid composition of German sunflower margarines, shortenings and cooking fats with emphasis on individual C16:1, C18:1, C18:2, C18:3 and C20:1 *trans* isomers. *Die Nahrung* 2000, 44, 222–228.
30. Przysławski J., Gertig H., Nowak J.: Analiza składu kwasów tłuszczowych wybranych margaryn. *Bromat. Chem. Toksykol.* 1996, 29, 109–116.
31. Ptasznik S., Jaszczuk E.: Zmiany wskaźników jakościowych w krajowych margarynach typu miękkiego w czasach przechowywania. Materiały z XXVIII Sesji nauk. Kom. Techn. Chemii Żywn., Gdańsk 1997, s. 98.
32. Ratnayake W.M.N., Pelletier G., Hollywood R., Bacler S., Leyte D.: *Trans* fatty acids in Canadian margarines: recent trends. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 1998, 75, 1587–1594.
33. Rosiak E.: Konsumpcja tłuszczów roślinnych w Polsce w latach dziewięćdziesiątych. *Przem. Spoż.* 1995, 49, 8, 255–256.
34. Tavella M., Peterson G., Espeche M., Cavallero E., Cipolla L., Perego L., Cabellero B.: *Trans* fatty acid content of a selection of foods in Argentina. *Food Chem.* 2000, 69, 209–213.
35. Tsanev R., Russeva A., Rizov T., Dontcheva I.: Content of *trans*-fatty acids in edible margarines. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 1998, 75, 143–145.
36. Wikstrom A.C.: Is the Finnish „healthy margarine” food or medicine? Addition of plant sterols can lower cholesterol levels. *Lakartidningen*, 1988, 11, 95, 5146–5148.
37. Zock P.L., Katan M.B.: Butter, margarine and serum lipoproteins. *Atherosclerosis* 1997, 131, 7–16.

Otrzymano: 2001.03.16