

Greta Adamczyk^{1,*}, Natalia Żurek¹, Tomasz Cebulak¹

PRODUKCJA MARGARYNY – INNOWACJE TECHNOLOGICZNE

Streszczenie: Margaryna to produkt spożywczy, który stanowi alternatywę dla masła i ma w porównaniu do niego konsystencję bardziej miękką w temperaturze pokojowej przy jednoczesnym zachowaniu kształtu produktu. Ponadto jest zdecydowanie tańszym od masła wyrobem tłuszczowym i zawiera w swym składzie chemicznym mniejsze ilości tłuszczów nasyconych. Produkcja margaryny wiąże się z procesami modyfikacji tłuszczów, przy czym dąży się do tego, aby stosować procesy, w których można wyprodukować margaryny o obniżonej zawartości tłuszczów w konfiguracji *trans* i o niskiej zawartości tłuszczów nasyconych. Niniejsza praca obejmuje charakterystykę wybranych technologii modyfikacji tłuszczów, w tym innowacji, które pozwalają na transformację technologii produkcji margaryny w celu uzyskiwaniu zdrowszych wersji tego produktu z jednoczesnym zachowaniem jego wysokiej jakości.

Wprowadzenie

Margaryna to produkt spożywczy, który został po raz pierwszy wytworzony w 1869 r. we Francji przez Hippolyte’a Mege-Mouriesia w odpowiedzi na potrzebę znalezienia tańszej alternatywy dla masła dla francuskich żołnierz i robotników podczas wojny francusko-pruskiej. Pierwszy sposób wytwarzania margaryny polegał na ubijaniu mleka i łożu bydłęcego [O’Hagan 2023].

Margaryna to emulsja tłuszczów i olejów jadalnych z wodą, w której faza wodna jest rozprowadzana w postaci kropelek w ciekłym oleju zakotwiczonych w trójwymiarowej sieci stałych kryształków tłuszczu [Silva i in. 2021]. Produkt ten jest przeznaczony do smarowania pieczywa, pieczenia czy smażenia, stąd też znalazł szerokie zastosowanie zarówno w gospodarstwach domowych, jak również w profesjonalnych zakładach produkujących półprodukty cukiernicze i wyroby ciastkarskie. Margaryna dobrej jakości powinna charakteryzować się łatwością w rozsmarowywaniu w szerokim zakresie temperatur, mieć przyjemny smak i rozpływać się w ustach. Jej cechą charakterystyczną jest również zachowywanie kształtu w temperaturze pokojowej przy jednocześnie miękkiej konsystencji, a stan ten determinuje odpowiedni stosunek wiązań chemicznych nasyconych i nienasyconych w kwasach tłuszczowych [Carr i Vaisey-Genser 2002]. Ponadto

¹ Katedra Ogólnej Technologii Żywności i Żywienia Człowieka, Wydział Technologiczno-Przyrodniczy, Uniwersytet Rzeszowski, ul. Zelwerowicza 4, 35-601 Rzeszów.

* gadamczyk@ur.edu.pl

produkt ten zawiera niskie ilości cholesterolu i tłuszczów *trans*, a dodatkowo, gdy jest wzbogacany, np. w witaminy A i D oraz fitosterole, można go uznać za żywność funkcjonalną [Morris i Vaisey-Genser 2002].

W niniejszym przeglądzie omówiono wybrane osiągnięcia technologiczne w zakresie rozwoju produkcji margaryny przy użyciu metod uwodornienia (uwodornienie plazmowe DBD na płytach równoległych, uwodornienie plazmą mikrofalową), a także interestryfikacji i oleożelowania w celu otrzymania produktów wolnych od tłuszczów *trans* i o obniżonej zawartości nasyconych kwasów tłuszczowych.

Techniki modyfikacji tłuszczów z zastosowaniem procesu uwodornienia

Konwencjonalny proces uwodornienia tłuszczów i jego wpływ na zdrowie

Proces uwodornienia oleju lub tłuszczu wymaga wprowadzenia atomów wodoru do nienasyconych kwasów tłuszczowych w celu otrzymania zwiększonej zawartości kwasów tłuszczowych z wiązaniami nasyconymi. W temperaturze pokojowej stopień uwodornienia tłuszczu skutkuje trwałym przejściem z jego stanu ciekłego do stanu półstałego lub stałego. Proces ten powoduje zmiany w temperaturze topnienia tłuszczu oraz w jego konsystencji. Ponadto zwiększa odporność tłuszczów na utlenianie, zapewnia korzyści technologiczne i funkcjonalne, a także reguluje przebieg krystalizacji. Uwodornianie tłuszczu przeprowadza się w komorze ciśnieniowej zawierającej cząsteczki wodoru, w zakresie temperatur 150–235°C i ciśnieniu do 3 atm w obecności katalizatora, np. niklu [Gunstone 2006, Gupta 2017].

Podczas procesu uwodornienia zachodzą różne reakcje chemiczne, w tym redukcja wiązań podwójnych, tworzenie izomerów *trans* i przegrupowanie wiązań podwójnych (izomeryzacja pozycyjna) [Jang i in. 2004]. Mechanizm procesu uwodornienia z użyciem katalizatora zachodzi w trzech fazach: (a) adsorpcji, (b) dysocjacji H_2 i (c) tworzenia wiązań. Adsorpcja wodoru następuje na powierzchni katalizatora w sposób odwracalny, co skutkuje powstaniem półuwodornionych produktów pośrednich. Etap dysocjacji może spowodować odłączenie atomów wodoru i powrót do stanu wyjściowego lub wznowić proces interakcji tych atomów ze sobą. Ostatnia faza uwodornienia obejmuje etap wiązania, w którym atomy wodoru wiążą się z atomami węgla substratu (kwasu tłuszczowego) [Dijkstra 2012, Gunstone 2006, Patterson 2011].

W metodzie konwencjonalnego uwodorniania tworzą się tłuszcze o konfiguracji *trans*, które wykazują negatywny wpływ na zdrowia człowieka, ponieważ zwiększają stężenie lipoprotein o niskiej gęstości (LDL), zmniejszając jednocześnie stężenie lipoprotein o wysokiej gęstości (HDL). W konsekwencji sprzyja to rozwojowi miażdżycy i choroby wieńcowej, zwiększa ryzyko raka piersi po menopauzie, a także raka jelita grubego, powoduje wzrost insulinooporności, wywołuje

cukrzycę typu II i jest przyczyną otyłości [Clarke i Lewington 2006, Dhaka i in. 2011, Hung i in. 2016, Nagpal i in. 2021, Riserus i in. 2002, Salemi i in. 2023, Salmeron i in. 2001].

Nowe techniki uwodorniania tłuszczów

Innowacyjne techniki produkcji margaryny z zastosowaniem procesu uwodornienia pozwalają na wytwarzanie produktów bez tłuszczów *trans*. Do technik tych należą m.in. uwodornienie plazmowe na płytach równoległych czy też uwodornienie plazmą mikrofalową.

Plazma odnosi się do gorącego zjonizowanego gazu, w którym znajduje się taka sama liczba jonów (dodatnio i ujemnie naładowanych). Plazma odróżnia się tym od gazu, że zjonizowane atomy przewodzą prąd elektryczny. Zjawisko jonizacji polega na odrywaniu się elektronów od atomu [Chao i in. 2008, Karkhanis i Singh 2024]. Plazmę można generować na kilka sposobów, a mianowicie poprzez podniesienie temperatury gazów do ekstremalnie wysokich poziomów lub wprowadzenie mikrofal (zwykle 2,45 GHz), częstotliwości radiowej (zwykle 13,56 MHz), wiązki elektronów lub wysokiego napięcia do gazu przy ciśnieniu znacznie niższym niż 1 atm [Puprasit i in. 2020].

a. Uwodornienie plazmowe DBD na płytach równoległych

Uwodornienie plazmowe DBD (wyładowanie barierowe dielektryczne) na płytach równoległych – w porównaniu do uwodornienia z użyciem katalizatora, które wymaga wysokich ciśnień i temperatury – to prosta technika wytwarzania pod ciśnieniem atmosferycznym i utrzymywania plazmy w temperaturze zbliżonej do pokojowej. Plazma jest wytwarzana pomiędzy parą elektrod, które są rozdzielone za pomocą dielektrycznego medium. Atomy wodoru mogą wyzwać uwodornienie, gdy wchodzi w kontakt z nienasyconymi wiązaniami kwasów tłuszczowych. Podczas procesu uwodornienia plazmowego DBD zachodzą cztery reakcje: (a) uwodornienie, (b) sprzężone wiązanie podwójne, (c) reakcja Dielsa-Aldera, (d) pękanie. Uwodornienie oleju lub tłuszczu jest ułatwione dzięki cechom plazmy niskotemperaturowej, ponieważ gaz H_2 jest pobudzany do stopnia, który umożliwia mu dysocjację na reaktywne formy wodoru, w tym H^+ , H^{3+} i $H^\bullet$, czyli inne aktywne formy niż to ma miejsce w procesach z użyciem katalizatora [Kongprawes i in. 2021]. Proces uwodornienia rozpoczyna się w momencie, kiedy wiązania podwójne cząsteczek kwasów tłuszczowych są wyzwalane przez reaktywne formy wodoru i powstające cząstki plazmy. Atomy wodoru, które są zlokalizowane blisko wiązań podwójnych, przechodzą w wolne rodniki $H^\bullet$, co powoduje niestabilność molekularną i migrację wiązań podwójnych w tym etapie. Z kolei wytworzony rodnik wodorowy ($H^\bullet$) może interkalować między wiązaniami, co prowadzi do tworzenia wiązań pojedynczych, które przyczyniają się do stabilności cząsteczki. Wolne rodniki pochodzące z łańcucha kwasu tłuszczowego wraz z rodnikami wodorowymi plazmy zostają włączone do pojedynczych wiązań

zwanych sprzężonymi wiązaniami podwójnymi [Puprasit i in. 2020]. Reakcja Dielsa-Aldera zachodzi w wyniku rozwoju sprzężonych wiązań podwójnych w łańcuchu węglowodorowym, w szczególności wiązań linolowego i linolenowego [Puprasit i in. 2022]. Natomiast w etapie reakcji pękania kwasu palmitynowego (C16:0) powstaje na skutek rozszczepienia łańcucha kwasu stearynowego (C18:0), co skutkuje powstaniem kwasu palmitynowego (C16:0) i rodników alkilowych ($-\text{CH}_2-\text{CH}\cdot$) [Hao i in. 2018].

Przykładem zastosowania nietermicznej metody uwodornienia plazmowego DBD jest uwodornienie oleju palmowego w celu wyprodukowania margaryny o niskiej zawartości tłuszczów *trans* i konsystencji zbliżonej do margaryny komercyjnej [Puprasit i in. 2020].

b. Uwodornienie plazmą mikrofalową

Technologia uwodornienia tłuszczów plazmą mikrofalową staje się coraz bardziej popularna w przemyśle spożywczym ze względu na jej zdolność do osiągnięcia stabilnej i wydajnej generacji plazmy. Plazma mikrofalowa generowana jest przez magnetron pracujący z częstotliwością 2,45 GHz i charakteryzuje się wysoką gęstością i odpowiednim rozkładem energii. Gdy źródło plazmy jest wystawione na działanie promieniowania mikrofalowego, generowane jest pole elektromagnetyczne o wysokiej częstotliwości, które powoduje gromadzenie energii przez wolne elektrony i wytwarzanie wibracji. Wolne elektrony oddziałują z cząsteczkami wodoru, przekazując im część swojej energii, co skutkuje ich interakcją z nowo powstałymi wzbudzonymi, zdysocjowanymi i zjonizowanymi formami. Powstałe formy wodoru mogą zderzać się ze sobą, wytwarzając jeszcze bardziej energetyczne wolne elektrony i reaktywne atomy. Proces ten jest złożony i zależy od wzajemnego oddziaływania promieniowania mikrofalowego, wolnych elektronów, cząsteczek wodoru i źródła plazmy [Fridman 2008, Wongjaikham i in. 2022]. Proces uwodornienia polega tu na tym, że elektron w atomowym wodorze przemieszcza się na wyższy poziom energetyczny, co sprawia, że atom jest bardziej reaktywny w reakcji z olejem. Następuje wprowadzenie wodoru atomowego do wiązania C=C kwasu tłuszczowego. Prowadzi to do powstania wolnego rodnika, który jest niesparowanym elektronem i jest wysoce reaktywny i niestabilny. Ten wolny rodnik jest następnie stabilizowany przez dodanie innego atomu wodoru, co skutkuje powstaniem stabilnego wiązania i zakończeniem reakcji uwodornienia [Yopez i Keener 2016]. W etapie pękania zachodzi proces rozszczepiania wiązań C=C długołańcuchowych kwasów tłuszczowych, np. łańcucha kwasu tłuszczowego z C18:0 na C16:0. Jest to spowodowane wysoką energią elektronu, który działa w pozycji końcowej kwasów tłuszczowych. W rezultacie powstają małe rodniki i długołańcuchowe rodniki kwasów tłuszczowych. Te ostatnie mogą oddziaływać z atomowym wodorem i tworzyć stabilny stan [Istadi i in. 2014]. Uwodornienie jest uważane za główny czynnik dużych wzrostów nasyconych kwasów tłuszczowych, co skutkuje odpowiednimi redukcjami nienasyconych kwasów tłuszczowych.

Technika plazmy mikrofalowej (2,45 GHz) została zastosowana m.in. do uwodornienia oleiny palmowej i jej późniejszego wykorzystania do produkcji margaryny o niskiej zawartości tłuszczów *trans* [Wongjaikham i in. 2022].

Interestryfikacja

Na przestrzeni ostatnich dziesięcioleci opracowano wiele metod modyfikacji oleju. Do konwencjonalnych technik należą: uwodornienie, frakcjonowanie i chemiczna interestryfikacja [Zbikowska i in. 2023]. W ostatniej wymienionej metodzie, opracowanej głównie w celu produkcji margaryny, proces interestryfikacji zapewnia produkcję jednorodnych mieszanek triacylogliceroli (TAG) poprzez włączenie nasyconych kwasów tłuszczowych (SFA) tłuszczów do oleju TAG i odwrotnie. Proces ten modyfikuje wiele parametrów produktu końcowego, jak zawartość tłuszczu stałego, temperatura topnienia i właściwości krystalizacji [Rousseau i in. 2017].

Interestryfikacja to proces, który obejmuje przegrupowanie cząsteczek poprzez przesunięcie kwasów tłuszczowych w cząsteczce triacyloglicerolu między innymi cząsteczkami TAG na drodze ich losowego rozbicia aż do momentu osiągnięcia równowagi ze wszystkimi potencjalnymi kombinacjami. W pierwszej kolejności następuje rozbicie wiązań estrowych, które łączą reszty acylowe tłuszczów z glicerolem. Następnie uwolnione kwasy tłuszczowe są wiązane albo z oryginalnym szkieletem glicerolu, albo z inną cząsteczką glicerolu w innym miejscu [Alves i in. 2024, Berry i in. 2019].

Interestryfikacja chemiczna

Chemiczna interestryfikacja to szeroko stosowany proces przemysłowy, który powoduje zmiany fizyczne i funkcjonalne właściwości olejów. Proces ten obejmuje przegrupowanie kwasów tłuszczowych w obrębie i między triacyloglicerolami poprzez losową lub ukierunkowaną wymianę kwasów tłuszczowych. W losowej chemicznej interestryfikacji rodniki kwasów tłuszczowych przemieszczają się swobodnie między cząsteczkami triacylogliceroli aż do osiągnięcia stanu równowagi. W ukierunkowanej chemicznej interestryfikacji nasycone triacyloglicerole są usuwane z ośrodka reakcji w stosunkowo niskich temperaturach [Erickson 1994, Rozendaal i Macrae 2018].

Chemiczna interestryfikacja obejmuje użycie katalizatorów alkalicznych, takich jak np. metylan sodu. Uprzednio rafinowane, wybielane i dezodoryzowane oleje są podgrzewane do około 110°C w próżni lub w warunkach niskiego ciśnienia. Katalizator ułatwia losowe przegrupowanie kwasów tłuszczowych na szkielecie glicerolowym triglicerydów. Proces ten jest bardzo wydajny, ale brakuje mu specyficzności, ponieważ losowo modyfikuje wszystkie kwasy tłuszczowe w obrębie i między cząsteczkami triglicerydów. Po zakończeniu interestryfikacji katalizator musi zostać zneutralizowany i usunięty [Erickson 1994, Gunstone 2001].

Interestryfikacja enzymatyczna

Jedną z niekonwencjonalnych metod interestryfikacji tłuszczu jest modyfikacja enzymatyczna z wykorzystaniem lipazy, która odpowiada aktualnym trendom bezpieczeństwa modyfikacji produktów tłuszczowych i spełnia obecne wymagania środowiskowe. Udowodniono, że produkcja margaryny zużywa ponad 4,5 mld kg uwodornionego oleju sojowego rocznie, a proces enzymatycznej interestryfikacji pozwoliłby zaoszczędzić 181 mln kg uwodornionego oleju sojowego i 227 mln l wody każdego roku [Sivakanthan i Madhujith 2020]. Zainteresowanie tą metodą znacznie wzrosło w ciągu ostatnich lat, co wynika z wielu jej zalet w porównaniu do chemicznej interestryfikacji. Niewątpliwym jej walorem jest szeroki zakres możliwości projektowania produktu i jego właściwości funkcjonalnych, a także korzyści ekonomiczne, w tym łagodne warunki przetwarzania, mniejsza liczba etapów oczyszczania i niższe zużycie energii [Zhang i in. 2021]. Ponadto proces interestryfikacji enzymatycznej może przyczynić się do poprawy zdrowia publicznego poprzez zmniejszenie spożycia tłuszczów *trans* w wyniku częściowego zastąpienia uwodornionych olejów roślinnych olejami interestryfikowanymi [Temkov i Mureşan 2021].

Podczas interestryfikacji enzymatycznej enzym lipaza losowo rozkłada wiązania estrowe pomiędzy glicerolem a kwasami tłuszczowymi, prowadząc do powstania wolnych kwasów tłuszczowych (FFA), które następnie ulegają ponownej estryfikacji – bądź z tym samym szkieletem glicerolowym w innym położeniu (intraestryfikacja), bądź z inną cząsteczką glicerolu (interestryfikacja) [Zhang i in. 2021]. Lipazy do tego procesu są pozyskiwane ze źródeł bakteryjnych, drożdżowych lub grzybowych, a po całym procesie odzyskiwane do kolejnego wykorzystania. Interestryfikacja obejmuje cztery podstawowe typy reakcji: (a) acydolizę, definiowaną jako reakcję pomiędzy wolnymi kwasami tłuszczowymi a TAG; (b) alkoholizę, tj. reakcję pomiędzy alkoholem a TAG; (b) glicerolizę – polegającą na reakcji glicerolu z TAG; oraz (c) transestryfikację, w której dochodzi do rozszczepienia wiązań estrowych pomiędzy kwasami tłuszczowymi a glicerolem, a następnie do ich ponownej estryfikacji w alternatywnych pozycjach sn w cząsteczce glicerolu [Nicholson i Marangoni 2021].

Ogólnie rzecz biorąc, enzymatyczna interestryfikacja stanowi efektywną metodę modyfikacji TAG, umożliwiając otrzymanie tłuszczów o zmodyfikowanym profilu strukturalnym i korzystnych właściwościach fizykochemicznych, takich jak temperatura topnienia, polimorfizm, tekstura, struktura krystaliczna, konsystencja oraz zwiększona stabilność oksydacyjna [Zhou i in. 2022]. Obecnie proces ten znajduje szerokie zastosowanie komercyjne w produkcji różnorodnych lipidów modyfikowanych, w tym margaryn pozbawionych izomerów *trans* oraz tłuszczów typu shortening, substytutów i odpowiedników masła kakaowego, strukturalnych lipidów niskokalorycznych, zamienników tłuszczu mleka kobiecego, a także jadalnych filmów i powłok o właściwościach funkcjonalnych [Sivakanthan i Madhujith 2020].

W ostatniej dekadzie opublikowano szereg badań dotyczących zastosowania enzymatycznej interestryfikacji w produkcji margaryn pozbawionych izomerów *trans*, których wyniki wskazują na wysoką efektywność tego podejścia i jego duży potencjał aplikacyjny [Zhou i in. 2022]. W jednym z badań opracowano analog łoju wołowego wytworzony w wyniku enzymatycznej interestryfikacji mieszaniny oleju sojowego i całkowicie uwodornionego oleju palmowego (w stosunku 4:3, ww.) z zastosowaniem immobilizowanej lipazy, w celu uzyskania margaryny o niskiej zawartości izomerów *trans*. Powstały produkt wykazał niższą temperaturę topnienia i wolniejszą krystalizację, co korzystanie wpłynęło na stabilizację margaryny [Li i in. 2018]. Z kolei w niedawnym badaniu Dong i in. [2023] wyprodukowano margarynę o 40% niższej zawartości SFA, wykorzystując olej z orzechów tygrysiich i stearynę palmową. Dla procesu interestryfikacji określono optymalne warunki reakcji: temperaturę 80°C, stężenie katalizatora na poziomie 0,36% (ww.) oraz czas trwania reakcji wynoszący 32 minuty. Interestryfikowany olej miał niższą zawartość trójnasyconych TAG i tłuszczu stałego [Dong i in. 2023]. Natomiast zespół Cui i in. [2022] otrzymał margarynę o niskiej zawartości izomerów *trans*, wykorzystując enzymatyczną interestryfikację mieszanin oleju owsianego i kokosowego przeprowadzoną z użyciem unieruchomionej lipazy w stężeniu 5% (ww.) w temperaturze 70°C przez 5 godzin. Zauważono, że wyprodukowana margaryna miała niższą zawartość TAG o wysokiej temperaturze topnienia i mniej woskową konsystencję. Pierwszą firmą na świecie, która wprowadziła na rynek margaryny bez izomerów *trans* zawierające enzymatycznie interestryfikowany tłuszcz była w 2012 r. firma Archer Daniels Midland [Zbikowska i in. 2023]. Do ich produkcji wykorzystano unieruchomione lipazy oraz olej sojowy, palmowy i bawełniany.

W literaturze znajduje się wiele raportów wskazujących na pożądane właściwości tłuszczów plastycznych uzyskanych w wyniku enzymatycznej interestryfikacji, co wskazuje na duży potencjał tej technologii w produkcji margaryn oraz innych tłuszczów jadalnych.

Oleozele

Przez ostatnie kilka dekad pracowano nad nowymi metodami modyfikacji lipidów w celu otrzymania zdrowszych alternatyw dla konwencjonalnych margaryn. Interesujący dla naukowców okazał się proces strukturyzacji olejów płynnych poprzez oleogelację i utworzenie oleożeli [Silva i in. 2023]. Oleozele to produkty na bazie lipidów, które stabilizują oleje płynne w matrycy żelowej. Składają się z trzech głównych komponentów: fazy olejowej, substancji strukturyzującej i opcjonalnych dodatków [Perța-Crișan i in. 2023]. Pierwszy składnik stanowi zwykle od 80 do 99% masy oleożelu. Do głównych olejów wykorzystywanych jako faza olejowa, zapewniających płynną bazę do żelowania, należą: olej słonecznikowy, sojowy, rzepakowy i oliwa z oliwek [Sun i in. 2022]. Składnikiem

tworzącym sieć żelową w oleożelach jest żelator (środek strukturyzujący). Stanowi on zwykle od 1 do 20% składu i występuje w dwóch formach, jako związki o niskiej masie cząsteczkowej (LMWO, *low-molecular-weight-oleogelator*) i związki wielkocząsteczkowe (HMWO, *high-molecular-weight-oleogelator*). LMWO są małymi cząsteczkami, które samoczynnie łączą się w struktury krystaliczne, fibrylne lub rurowe, unieruchamiając ciekłe oleje. Do typowych przedstawicieli LMWO można zaliczyć woski, alkohole, fitosterole i kwasy tłuszczowe. HMWO, takie jak białka, polisacharydy, etyloceluloza, skrobia, tworzą żele w wyniku usieciowania, splątania polimerów, mikroskopowego rozdzielenia faz lub tworzenia mezo-fazy [Mandu i in. 2020]. Wybór i stężenie środka strukturyzującego można wybrać w zależności od pożądanej tekstury, stabilności i funkcjonalności produktów spożywczych [Holey i in. 2021]. Opcjonalne dodatki, w postaci emulgatorów (lecytyna), aromatów, witamin, polifenoli, kwasów tłuszczowych z rodziny *omega*, wprowadzane są podczas produkcji oleożeli w celu poprawy tekstury, jakości sensorycznej, wydłużenia okresu przydatności do spożycia, stabilizacji i konserwacji, jak również poprawy właściwości prozdrowotnych, w tym aktywności antyoksydacyjnej i przeciwzapalnej [Pinto i in. 2021].

Oleożele z powyższych komponentów można otrzymać z wykorzystaniem metody bezpośredniej lub pośredniej. W metodzie bezpośredniej samoorganizująca się sieć oleożelu jest otrzymywana w wyniku dyspersji żelu w fazie olejowej poprzez ogrzewanie i mieszanie, a następnie chłodzenie. Z kolei w metodzie pośredniej przygotowanie oleożelu odbywa się poprzez wprowadzenie środka żelującego do emulsji wodnej utrzymanej w ciągłym mieszanii. Po uzyskaniu stabilnej struktury faza wodna jest usuwana poprzez liofilizację lub suszenie w piecu [Perța-Crișan i in. 2023].

Przygotowane w ten sposób oleożele skutecznie naśladują właściwości tłuszczów stałych. Ich wykorzystanie przez producentów margaryny umożliwia znaczną redukcję zawartości tłuszczów nasyconych przy jednoczesnym zachowaniu kluczowych cech sensorycznych, takich jak kremowa konsystencja, co pozwala lepiej odpowiadać na rosnące wymagania konsumentów. Margaryny ze zmniejszoną zawartością *trans* i SFA zostały opracowane m.in. przez zespół Abdolmaleki i in. [2021]. W przywołanej pracy zastąpienie oleju palmowego oleożelem na bazie wosku pszczelego, kazeinianu sodu, gumy guarowej i gumy ksantanowej pozwoliło na zmniejszenie SFA i kwasów tłuszczowych *trans* (TFA) odpowiednio o 28 i 80% bez negatywnego wpływu na cechy strukturalne margaryny. Także opracowanie margaryny przy użyciu oleożelu przygotowanego z wosku pszczelego, oliwy z oliwek monoacylogliceroli sprawiło, że końcowy produkt zawierał o 33% mniej SFA w porównaniu do tradycyjnego produktu i w 80% składał się z wielonienasyconych kwasów tłuszczowych (PUFA) [Alvarez i in. 2021]. Ponadto wykazano, że margaryna na bazie oleożelu jest zdrowsza niż jej tradycyjne odpowiedniki. Jej wprowadzenie do diety skutkowało poprawą profilu lipidowego surowicy krwi poprzez zmniejszenie poziomu cholesterolu LDL i zwiększenie frakcji HDL. Z jednej strony

wynikało to ze struktury oleożelu, który zapewnia stopniowe uwalnianie i wchłanianie lipidów, korzystnie wpływając na metabolizm lipidów. Z drugiej, pozytywne oddziaływanie margaryn na bazie oleożeli na zdrowie człowieka w porównaniu do ich tradycyjnych odpowiedników wynikało z niższej kaloryczności i obecności bioaktywnych dodatków [Fattore i Massa 2018]. Wykazano również, że strukturalne oleje w oleożelach wywoływały uczucie sytości, pomagając w regulacji apetytu [Werner-Carcamo i in. 2024].

Powyższe odkrycia wskazują, że margaryny przygotowane na bazie oleożeli mogą stanowić efektywne substytuty tradycyjnych tłuszczów w produktach spożywczych, oferując korzystniejszy profil żywieniowy dzięki obniżonej zawartości kwasów tłuszczowych nasyconych oraz izomerów *trans*, a tym samym odpowiadając zarówno na potrzeby zdrowotne, jak i rosnące oczekiwania konsumentów względem zdrowszych alternatyw tłuszczowych.

Podsumowanie

Techniki uwodornienia plazmowego, w porównaniu z konwencjonalnym uwodornieniem opartym na katalizatorze, wykazują korzyści technologiczne oraz żywieniowe. Procesy te są bardziej przyjazne dla środowiska, ponieważ są przeprowadzane przy ciśnieniu atmosferycznym i niskich temperaturach bez konieczności stosowania katalizatora, dzięki czemu eliminują odpady powstałe w wyniku przygotowania, użytkowania, usuwania, reaktywacji i ostatecznej utylizacji katalizatora. Jednak rozwiązania z zastosowaniem technik uwodornienia plazmowego mają również swoje wady, jak np. to, że proces uwodornienia jest powolny, koszt operacyjny wysoki, co w konsekwencji może wiązać się z wyższymi cenami produktu końcowego.

Z kolei techniki interestryfikacji wykazały znaczny potencjał w poprawie wartości odżywczej margaryny. Oleje interestryfikowane są wolne od tłuszczów *trans* i mogą być dostosowane do określonych właściwości funkcjonalnych odpowiednich do produkcji margaryny. W ten sposób można produkować margaryny o pożądanej konsystencji i stabilności przy jednoczesnym zachowaniu w składzie produktu zdrowszego profilu kwasów tłuszczowych. Natomiast wprowadzenie ustrukturyzowanych olejów roślinnych, czyli oleożeli, stanowi kolejny znaczący przełom w technologii produkcji margaryny. Oleożele umożliwiają bowiem stosowanie olejów płynnych w stałych formułach tłuszczowych bez lub z minimalnym uszczerbkiem dla tekstury i funkcjonalności. Innowacja ta przyczynia się do zwiększenia zawartości tłuszczów nienasyconych w produkcie końcowym dzięki wykorzystaniu różnych niekonwencjonalnych źródeł oleju.

Stosowanie innowacji technologicznych w produkcji margaryny pozwoli sprostać wymaganiom świadomych zdrowia konsumentów i zwolenników zrównoważonego rozwoju. Dlatego też przemysł produkcji margaryny przechodzi transformację

w podejściu do modyfikacji tłuszczów. Jednak wymaga on wciąż szeroko zakrojonych badań pilotażowych oraz inwestycji w infrastrukturę i sprzęt dostosowany do nowych technologii.

Bibliografia

- Abdolmaleki K., Alizadeh L., Nayeibzadeh K., Baranowska H.M., Kowalczewski P.L., Mousavi Khaneghah A. (2021). Potential application of hydrocolloid-based oleogel and beeswax oleogel as partial substitutes of solid fat in margarine. *Applied Sciences*, 12 (23), 12136.
- Alves V., Figueiredo Furtado G. de, Alves Macedo G. (2024). An introduction. [In:] *Chemical and enzymatic interesterification for food lipid production*. SpringerBriefs in Molecular Science. Springer, 1–15.
- Alvarez M.D., Cofrades S., Saiz A., Herranz B. (2021). Development and physico-chemical characterization of healthy puff pastry margarines made from olive-pomace oil. *Foods*, 11 (24), 4054.
- Berry S.E., Bruce J.H., Steenson S., Stanner S., Buttriss J.L., Spiro A., Gibson P.S., Bowler I., Dionisi F., Farrell L., Glass A., Lovegrove J.A., Nicholas J., Peacock E., Porter S., Mensink R.P., Hall W.L. (2019). Interesterified fats: What are they and why are they used? A briefing report from the roundtable on interesterified fats in foods. *Nutrition Bulletin*, 44(4), 363–380.
- Birania S., Attkan A.K., Kumar S., Kumar N., Singh, V.K. (2022). Cold plasma in food processing and preservation: A review. *Journal of Food Process Engineering*, 45(9), e14110.
- Carr R., Vaisey-Genser M. (2002). Margarine—Methods of manufacture. In *Encyclopedia of food sciences and nutrition* (2nd ed.). Academic Press, 3709–3714.
- Chao Y., Ching-Tsuen H., How-Ming L., Moo-Been C. (2008). Hydrogen production via partial oxidation of methane with plasma-assisted catalysis. *International Journal of Hydrogen Energy*, 33(2), 664–671.
- Clarke R., Lewington S. (2006). Trans fatty acids and coronary heart disease: Food labels should list these as well as cholesterol and saturated fat. *BMJ: British Medical Journal*, 333(7561), 214.
- Cui H., Li J., Xu X., Li J., Lu M., Song H., Wang S., Yang L., Zhu D., Liu H. (2022). Enzymatic interesterification of beef tallow/coconut oil blends to produce a superior margarine base stock. *International Journal of Food Science and Technology*, 57(2), 908–919.
- Dhaka V., Gulia N., Ahlawat K.S., Khatkar B.S. (2011). Trans fats—Sources, health risks and alternative approach—A review. *Journal of Food Science and Technology*, 48(5), 534–541.
- Dijkstra A.J. (2012). Kinetics and mechanism of the hydrogenation process—The state of the art. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 114(9), 985–998.
- Dong S., Zhou Y., Sun S., Chen X. (2023). Preparation of a novel healthy tiger nut oil-based margarine fat with low trans and saturated fatty acids. *Food Chemistry*, 427, 136731.
- Erickson M.D. (1994). Interesterification. [In:] D.R. Erickson (Ed.): *Practical handbook of soybean processing and utilization*. Academic Press and AOCS Press, 277–296.
- Fattore E., Massa E. (2018). Dietary fats and cardiovascular health: A summary of the scientific evidence and current debate. *Int J Food Sci Nutr*, 69, 916–927.
- Fridman A. (2008). *Plasma chemistry*. Cambridge University Press.
- Gunstone F.D. (Ed.). (2001). *Structured and modified lipids*. CRC Press.
- Gunstone F.D. (Ed.). (2006). *Modifying lipids for use in food*. Woodhead Publishing.
- Gupta M.K. (2017). Hydrogenation. [In:] *Practical guide to vegetable oil processing* (2nd ed.). AOCS Press, 171–215.
- Hao H., Lian P., Gong J., Gao R. (2018). Theoretical study on the hydrogenation mechanisms of model compounds of heavy oil in a plasma-driven catalytic system. *Catalysts*, 8(9), 381.

- Holey S.A., Sekhar K.P.C., Mishra S.S., Kanjilal S., Nayak R.R. (2021). Effect of oil unsaturation and wax composition on stability, properties and food applicability of oleogels. *J Am Oil Chem Soc*, 98, 1189–1203.
- Hung W., Sun Hwang L., Shahidi F., Pan M., Wang Y., Ho C. (2016). Endogenous formation of trans fatty acids: Health implications and potential dietary intervention. *Journal of Functional Foods*, 25, 14–24.
- Istadi I., Yudhistira A.D., Anggoro D.D., Buchori L. (2014). Electro-catalysis system for biodiesel synthesis from palm oil over dielectric-barrier discharge plasma reactor. *Bulletin of Chemical Reaction Engineering and Catalysis*, 9(2), 111–120.
- Jang E.S., Jung M.Y., Min D.B. (2004). Hydrogenation for low trans and high conjugated fatty acids. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, 4(1), 22–30.
- Karkhanis R.P., Singh S.P. (2024). A review: Application of cold plasma in food processing industry. *Journal of Scientific Research and Reports*, 30(3), 243–258.
- Kongprawes G., Wongsawaeng D., Ngaosuwan K., Kiatkittipong W., Assabumrungrat S. (2021). Low-temperature and atmospheric pressure plasma for palm biodiesel hydrogenation. *Scientific Reports*, 11(1), 1–14.
- Li J., Zhao X., Xie Z., Zhang N., Zhang Y. (2018). A low trans margarine fat analog to beef tallow for healthier formulations: Optimization of enzymatic interesterification using soybean oil and fully hydrogenated palm oil. *Food Chemistry*, 255, 405–413.
- Mandu C.C., Barrera-Arellano D., Santana M.H.A., Fernandes G.D. (2020). Waxes used as structuring agents for food organogels: A Review. *Grasas Aceites*, 71, 918.
- Morris D., Vaisey-Genser M. (2002). Margarine—Dietary importance. [In:] *Encyclopedia of food sciences and nutrition* (2nd ed.). Academic Press, 3719–3725.
- Nagpal T., Sahu J.K., Khare S.K., Bashir K., Jan K. (2021). Trans fatty acids in food: A review on dietary intake, health impact, regulations and alternatives. *Journal of Food Science*, 86(12), 5159–5174.
- Nicholson R.A., Marangoni A.G. (2021). Lipase-catalyzed glycerolysis extended to the conversion of a variety of edible oils into structural fats. *Curr Res Food Sci*, 4, 163–174.
- O'Hagan L.A. (2023). "Classifying" margarine: The early class-based marketing of a butter substitute in Sweden (1923–1933). *Global Food History*, 9(1), 20–46.
- Patterson H. (2011). The hydrogenation reaction. [In:] G.R. List, J.W. King (Eds.): *Hydrogenation of fats and oils* (2nd ed.). AOCS Press, 1–32.
- Perța-Crișan S., Ursachi C.-Ș., Chereji B.-D., Tolan I., Munteanu F.-D. (2023). Food-Grade Oleogels: Trends in Analysis, Characterization, and Applicability. *Gels*, 9 (5), 386.
- Pinto T.C., Martins A.J., Pastrana L., Pereira M.C., Cerqueira M.A. (2021). Oleogel-Based Systems for the Delivery of Bioactive Compounds in Foods. *Gels*, 7, 86.
- Puprasit K., Wongsawaeng D., Ngaosuwan K., Kiatkittipong W., Assabumrungrat S. (2020). Non-thermal dielectric barrier discharge plasma hydrogenation for production of margarine with low trans-fatty acid formation. *Innovative Food Science and Emerging Technologies*, 66, 102511.
- Puprasit K., Wongsawaeng D., Ngaosuwan K., Kiatkittipong W., Assabumrungrat S. (2022). Improved hydrogenation process for margarine production with no trans fatty acid formation by non-thermal plasma with needle-in-tube configuration. *Journal of Food Engineering*, 334, 111167.
- Riserus U.L.F., Arner P., Brismar K., Vessby B. (2002). Treatment with dietary trans-10 cis-12 conjugated linoleic acid causes isomer-specific insulin resistance in obese men with the metabolic syndrome. *Diabetes Care*, 25(9), 1516–1521.
- Rousseau D., Ghazani S.M., Marangoni A.G. (2017). Chemical interesterification of food lipids: Chemistry, nutrition, and biotechnology. [In:] C.C. Akoh (Ed.): *Food Lipids* (4th ed.); CRC Press: Boca Raton, FL, USA, 149–184.
- Rozendaal A., Macrae A.R. (2018). Interesterification of oils and fats. [In:] F.B. Padley (Ed.): *Lipid technologies and applications*. Routledge, Taylor and Francis, 223–263.

- Salemi F., Beigrezaei S., Arabi V., Taghipour Zahir S., Salehi-Abargouei A. (2023). Dietary trans fatty acids and risk of colorectal cancer: A systematic review and meta-analysis of observational studies. *European Journal of Nutrition*, 62(2), 563–572.
- Salmeron J., Hu F.B., Manson J.E., Stampfer M.J., Colditz G.A., Rimm E.B., Willett W.C. (2001). Dietary fat intake and risk of type 2 diabetes in women. *The American Journal of Clinical Nutrition*, 73(6), 1019–1026.
- Silva T.J., Barrera-Arellano D., Ribeiro A.P.B. (2021). Margarines: Historical approach, technological aspects, nutritional profile, and global trends. *Food Research International*, 147, 110486.
- Silva R.C., Ferdaus M.J., Foguel A., da Silva T. (2023). Oleogels as a Fat Substitute in Food: A Current Review. *Gels*, 9 (3), 180.
- Sivakanthan S., Madhujith T. (2020). Current trends in applications of enzymatic interesterification of fats and oils: A review. *LWT*, 132, 109880.
- Sun H., Xu J., Lu X.Z., Xu Y.Y., Regenstein J.M., Zhang Y., Wang F.J. (2022). Development and characterization of monoglyceride oleogels prepared with crude and refined walnut oil. *LWT*, 154, 112769.
- Temkov M., Mureşan V. (2021). Tailoring the Structure of Lipids, Oleogels and Fat Replacers by Different Approaches for Solving the *Trans*-Fat Issue—A Review. *Foods*, 10 (6), 1376.
- Werner-Carcamo E.R., Soleimani Y., Macias-Rodriguez B.A., Rubilar M., Marangoni, A.G. (2024). Mechanical properties of wax-oleogels: Assessing their potential to mimic commercial margarine functionality under small and large deformations. *Food Research International*, 189, 114579.
- Wongjaikham W., Kongprawes G., Wongsawaeng D., Ngaosuwan K., Kiatkittipong W., Hosemann P., Assabumrungrat S. (2022). Production of low trans-fat margarine by partial hydrogenation of palm oil using nature-friendly and catalyst-free microwave plasma technique. *Innovative Food Science and Emerging Technologies*, 80, 103107.
- Yopez X.V., Keener K.M. (2016). High-voltage atmospheric cold plasma (HVACP) hydrogenation of soybean oil without trans-fatty acids. *Innovative Food Science and Emerging Technologies*, 38, 169–174.
- Zbikowska A., Onacik-Gür S., Kowalska M., Zbikowska K., Feszterová M. (2023). Trends in Fat Modifications Enabling Alternative Partially Hydrogenated Fat Products Proposed for Advanced Application. *Gels*, 9 (6), 453.
- Zhang Z., Lee W.J., Wang Y. (2021). Evaluation of enzymatic interesterification in structured triacylglycerols preparation: A concise review and prospect. *Crit Rev Food Sci Nutr*, 61, 3145–3159.
- Zhou J., Lee Y.Y., Mao Y., Wang Y., Zhang Z. (2022). Future of structured lipids: Enzymatic synthesis and their new applications in food systems. *Foods*, 11, 2400.

Margarine production – technological innovations

Abstract: Margarine is a food product that is an alternative to butter. Margarine, compared to butter, has a softer consistency at room temperature, while maintaining the shape of the product. In addition, it is definitely a cheaper fat product. Butter in its chemical composition contains larger amounts of saturated fats than margarine. The production of margarine is associated with fat modification processes, and the aim is to use processes that can produce margarines with reduced *trans* fat content and low saturated fat content. This work characterizes selected fat modification technologies, including innovations that allow the transformation of margarine production technology in order to obtain healthier versions of this product while maintaining its high quality.