

Beata Paszczyk

SKŁAD KWASÓW TŁUSZCZOWYCH, UDZIAŁ CLA ORAZ IZOMERÓW *TRANS* C18:1 I C18:2 W SERACH Z PRODUKCJI EKOLOGICZNEJ

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

*Przedmiotem badań była ocena składu kwasów tłuszczowych, ze szczególnym uwzględnieniem zawartości kwasu *cis9trans11* C18:2 (CLA) oraz izomerów *trans* C18:1 i C18:2 w serach pochodzących z produkcji ekologicznej.*

*Badane produkty odznaczały się zróżnicowaną zawartością tłuszczu oraz zróżnicowanym udziałem poszczególnych grup kwasów tłuszczowych: krótkołańcuchowych, nasyconych, jednonienasyconych oraz wielonienasyconych. Wszystkie badane produkty zawierały sprzężony kwas linolowy *cis9trans11* C18:2 (CLA) oraz izomery *trans* kwasu C18:1 i C18:2. Udział tych izomerów w ogólnym składzie kwasów tłuszczowych tłuszczu badanych serów ekologicznych był zróżnicowany.*

Słowa kluczowe: kwasy tłuszczowe, CLA, izomery *trans*, sery, produkcja ekologiczna.

Key words: fatty acids, CLA, *trans* isomers, cheeses, organic production.

Tłuszcz mlekowy pod względem składu kwasów tłuszczowych zaliczany jest do najbardziej złożonych tłuszczów jadalnych. W jego składzie stwierdzono występowanie ponad 400 kwasów tłuszczowych (1). Charakterystyczną cechą tłuszczu mlekowego jest obecność krótkołańcuchowych kwasów tłuszczowych (C4 do C10) oraz wysoka zawartość kwasów nasyconych. Tłuszcz mlekowy zawiera też związki, którym przypisuje się działanie biologicznie korzystne dla zdrowia człowieka, np. kwas wakcenyowy oraz izomery kwasu linolowego o sprzężonym układzie podwójnych wiązań. Najbardziej aktywnym biologicznie w tej grupie kwasów jest kwas *cis9trans11* C18:2 (CLA), który jest dominującym składnikiem sprzężonych dienów tłuszczu mlekowego. Jemu przypisuje się szereg prozdrowotnych właściwości (2, 3, 4). Ilościowy skład kwasów tłuszczowych tłuszczu mlekowego ulega zmianom pod wpływem różnych czynników, do których należą: sposób żywienia zwierząt, rasa krów, okres laktacji, właściwości osobnicze, warunki klimatyczne, stan zdrowia, wiek i inne. Z wymienionych czynników najistotniejszy wpływ wywiera sposób żywienia (5, 6, 7). Tłuszcz mlekowy w sezonie żywienia krów paszą zieloną zawiera znacznie więcej kwasów z grupy C18, w tym głównie kwasu C18:1 oraz znacznie mniej kwasu palmitynowego i mirystynowego niż w sezonie żywienia oborowego. Tłuszcz mlekowy z pastwiskowego okresu żywienia krów odznacza się też wyż-

szą zawartością sprzężonego kwasu linolowego *cis9trans11* C18:2 oraz izomerów *trans* kwasu C18:1 i C18:2 (7, 8, 9). Według Żegarskiej i współpr. (9) udział kwasu *cis9trans11* C18:2 w tłuszczu z zimy kształtował się w przedziale od 0,32 do 0,52% ogólnego składu kwasów tłuszczowych, w tłuszczu z lata od 1,06 do 1,76%. Lipiński i współpr. (7) podają, że zawartość CLA w tłuszczu mlekowym kształtowała się w przedziale od 0,38% w marcu do 1,68% w sierpniu. Specyficzne warunki panujące w gospodarstwach ekologicznych m.in. urozmaicona baza paszowa mogą mieć wpływ na jakość mleka oraz na poziom kwasów tłuszczowych w tym mleku (10). Badania Popović-Vranješ i współpr. (11) wykazały, że mleko ekologiczne odznaczało się niższą zawartością nasyconych i monoenowych kwasów tłuszczowych oraz wyższą zawartością polienowych kwasów tłuszczowych w porównaniu z mlekiem pozyskiwanym od krów z gospodarstw konwencjonalnych. Jahreis i współpr. (12, 13) oznaczali skład kwasów tłuszczowych tłuszczu mleka krów z gospodarstw stosujących żywienie konwencjonalne (oborowe przez cały rok – I grupa oraz ze zmianą na pastwiskowe latem – II grupa) i z gospodarstw stosujących żywienie ekologiczne (oborowe zimą i pastwiskowe latem). Autorzy wykazali, że zawartość CLA była najwyższa w mleku krów z gospodarstw ekologicznych (0,80%), a najniższa w mleku krów, przebywających przez cały rok w oborze, żywionych koncentratami i kiszonkami (0,34%). Według badań Kuczyńskiej i współpr. (5) poziom CLA w mleku ekologicznym w zależności od modelu żywienia krów kształtował się od 0,38 do 0,95% w mleku z okresu żywienia zimowego i od 0,93% do 2,05% w mleku z okresu żywienia letniego.

W Polsce mleko oraz produkty mleczarskie pochodzące z certyfikowanych gospodarstw ekologicznych cieszą się coraz większą popularnością. Stąd też celem pracy była ocena składu kwasów tłuszczowych, ze szczególnym uwzględnieniem poziomu kwasu *cis9trans11* C18:2 (CLA) oraz izomerów *trans* C18:1 i C18:2 w tłuszczu serów pochodzących z produkcji ekologicznej.

MATERIAŁ I METODY

Materiał do badań stanowiły sery dojrzewające pochodzące z produkcji ekologicznej, wyprodukowane z mleka krowiego. Objęte badaniem sery zakupiono na Festiwalu Serów Farmerskich i Tradycyjnych. Przebadano 15 rodzajów serów pochodzących z różnych gospodarstw ekologicznych. Do badań zakupiono po dwie próbki każdego rodzaju sera. Łącznie przeanalizowano 30 próbek serów.

Zawartość tłuszczu w objętych badaniem serach oznaczono metodą *Schmidta-Bądzynskiego-Ratzlaffa* (14).

Do oznaczania składu kwasów tłuszczowych tłuszcz z serów wydzielano metodą *Folcha* (15).

Z wydzielonego tłuszczu przygotowywano estry metylowe wg metody IDF (16).

Skład kwasów tłuszczowych oznaczano metodą chromatografii gazowej (GC) na 100 m kolumnie kapilarnej z fazą stacjonarną CP Sil 88. Średnica kolumny 0,25 mm, grubości filmu 0,20 μm .

Oznaczenia przeprowadzano w następujących warunkach: temp. kolumny 60°C (przez 1 min) do 180°C, $\Delta t = 5^\circ\text{C}/\text{min.}$, temp. detektora 250°C, temp. dozownika

225°C, gaz nośny hel, przepływ gazu 1,5 cm³/min, split: 50:1. Wszystkie oznaczenia przeprowadzano w dwóch równoległych powtórzeniach.

Udziały procentowe oznaczonych kwasów tłuszczowych przedstawiono w % masowych (jako procentowy udział poszczególnych kwasów tłuszczowych w stosunku do ogólnej ilości kwasów tłuszczowych). Wartości średnie wybranych grup kwasów tłuszczowych, udział CLA oraz oznaczonych izomerów *trans* nienasyconych kwasów tłuszczowych i odchylenia standardowe obliczono w programie Excel.

WYNIKI I ICH OMÓWIENIE

Zawartość tłuszczu oraz udział w nim wybranych grup kwasów tłuszczowych (krótkołańcuchowych, nasyconych, jednonienasyconych oraz wielonienasyconych) w tłuszczu wydzielonym z badanych serów podano w tab. I. Udział kwasu *cis9trans* 11 C18:2 (CLA) w ogólnym składzie kwasów tłuszczowych tłuszczu wydzielonego z serów przedstawiono na ryc. 1. Na ryc. 2 przedstawiono sumaryczną zawartość oznaczonych izomerów *trans* kwasu C18:1 i C18:2.

Objęte badaniem sery ekologiczne odznaczały się zawartością tłuszczu mieszczącą się w przedziale od 21,72% (produkt nr 12) do 45,17% (produkt nr 1) (tab. I). Tak duże zróżnicowanie w zawartości tłuszczu stwierdzili też Tokarz i współpr. w handlowych serach (17). W badanych przez autorów serach tłuszcz stanowił od 14,35% do 35,89%. Rutkowska i współpr. (18) podają, że zawartość tłuszczu w handlowych serach dojrzewających z północno-wschodniego rejonu Polski była w granicach od 20,30% do 28,68%.

Zamieszczone w tab. I wyniki wskazują, że w tłuszczu wszystkich badanych serów, tak jak w tłuszczu mlekowym, dominowały nasycone kwasy tłuszczowe. Udział tej grupy kwasów tłuszczowych w ogólnym składzie kwasów tłuszczowych tłuszczu badanych produktów kształtował się w przedziale od 56,12 do 70,59%. Średnia zawartość nasyconych kwasów tłuszczowych była na poziomie 67,92%. W tej grupie kwasów w największej ilości występował kwas palmitynowy (C16:0), którego udział w ogólnym składzie kwasów tłuszczowych tłuszczu wydzielonego z badanych serów wynosił od 25,54 do ponad 42%.

Udział krótkołańcuchowych kwasów tłuszczowych (od kwasu C4 do C10) w ogólnym składzie kwasów tłuszczowych tłuszczu wydzielonego z badanych serów kształtował się w przedziale od 8,66% (produkt nr 8) do 12,51% (produkt nr 10) (tab.I.). W tej grupie kwasów tłuszczowych w największej ilości występował kwas masłowy (C4:0), który stanowił od 2,55 do 3,57%.

Tłuszcz wydzielony z objętych badaniem serów ekologicznych odznaczał się zróżnicowanym udziałem jednonienasyconych kwasów tłuszczowych. Łączna zawartość tej grupy kwasów tłuszczowych w tłuszczu wydzielonym z analizowanych serów była w przedziale od 18,71% (produkt nr 1) do 32,37% (produkt nr 8) (tab. I.). Wśród kwasów jednonienasyconych w największej ilości występował kwas oleinowy (C18:1). Handlowe sery pochodzące z okresu zimowego badane przez Grega i współpr. (19) zawierały od 20,81 do 28,92% jednonienasyconych kwasów tłuszczowych. W serach z okresu lata badanych przez tych autorów kwasy te stanowiły od 24,93 do 30,21% w ogólnym składzie kwasów tłuszczowych.

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

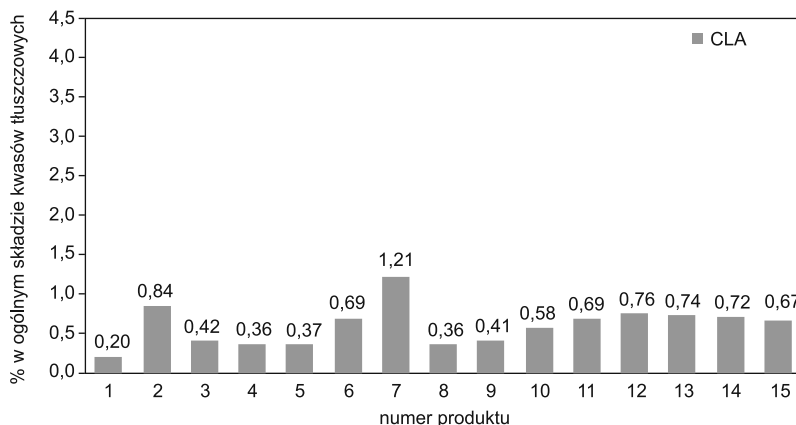
Table I. Fat content and content of some groups of fatty acids in fat of examined cheeses (% of total fatty acids)

Numer produktu	Zawartość tłuszczu (%)	Σ kwasów krótkołańcuchowych (C4-C10) $\bar{x} \pm SD$	Σ kwasów nasyconych $\bar{x} \pm SD$	Σ kwasów jednonienasyconych $\bar{x} \pm SD$	Σ kwasów wielonienasyconych $\bar{x} \pm SD$
1	45,17	8,99 \pm 0,82	70,59 \pm 0,37	18,71 \pm 0,39	1,70 \pm 0,06
2	36,17	10,84 \pm 0,09	56,12 \pm 0,38	29,58 \pm 0,25	3,48 \pm 0,06
3	43,97	9,87 \pm 0,06	66,37 \pm 0,10	21,39 \pm 0,02	2,40 \pm 0,03
4	31,07	9,53 \pm 1,20	63,34 \pm 1,21	24,69 \pm 0,04	2,45 \pm 0,02
5	40,45	10,08 \pm 0,09	62,09 \pm 0,30	25,23 \pm 0,28	2,62 \pm 0,09
6	38,64	10,40 \pm 0,66	61,22 \pm 0,47	25,64 \pm 0,14	2,74 \pm 0,05
7	26,04	10,35 \pm 0,19	58,30 \pm 0,20	27,37 \pm 0,43	4,01 \pm 0,06
8	39,72	8,66 \pm 0,19	56,63 \pm 0,18	32,37 \pm 0,01	2,36 \pm 0,02
9	32,07	9,99 \pm 0,42	61,52 \pm 0,01	25,86 \pm 0,38	2,64 \pm 0,08
10	39,75	12,51 \pm 1,11	66,27 \pm 0,69	18,82 \pm 1,56	2,43 \pm 0,26
11	23,18	10,13 \pm 0,17	60,78 \pm 0,27	25,96 \pm 0,35	3,14 \pm 0,08
12	21,72	10,00 \pm 0,09	57,82 \pm 0,05	28,80 \pm 0,14	3,38 \pm 0,01
13	40,39	9,24 \pm 0,19	61,54 \pm 0,01	26,00 \pm 0,20	3,25 \pm 0,01
14	27,41	11,84 \pm 0,40	62,73 \pm 0,52	21,72 \pm 0,08	3,72 \pm 0,04
15	32,35	9,24 \pm 0,86	63,54 \pm 0,16	24,33 \pm 0,55	2,89 \pm 0,17
$\bar{x} \pm SD$	35,54 \pm 7,48	10,11 \pm 1,03	67,92 \pm 3,90	25,10 \pm 3,78	2,88 \pm 0,61

Kwasy wielonienasycone w tłuszczu wydzielonym z badanych serów ekologicznych wynosiły od 1,70% (produkt nr 1) do 3,72% (produkt nr 14) (tab. I.). Zbliżone zawartości wielonienasyconych kwasów tłuszczowych od 2,15 do 3,65% stwierdzili Grega i współpr. (19) w handlowych serach pochodzących z okresu lata. Poziom tych kwasów tłuszczowych w handlowych serach pochodzących z okresu zimowego badanych przez tych autorów był w przedziale od 1,67 do 2,82%.

W tłuszczu wydzielonym z wszystkich objętych badaniem serów ekologicznych stwierdzono zawartość kwasu linolowego o wiązaniach sprzężonych (*cis*⁹*trans*¹¹ C18:2, CLA). Ocenia się, że w tłuszczu mleka i produktów mleczarskich izomer ten stanowi od 80 do 93% wszystkich izomerów CLA (20). Na zawartość CLA w mleku istotny wpływ wywiera sposób żywienia zwierząt związany z porą roku. Według danych literaturowych udział kwasu CLA w mleku z okresu żywienia pastwiskowego jest prawie czterokrotnie wyższy niż w mleku z okresu żywienia oborowego (7, 8, 9). Poziom kwasu *cis*⁹*trans*¹¹ C18:2 w produktach mleczarskich może być inny niż w mleku stanowiącym surowiec do ich produkcji. Wyniki niektórych badań wskazują, że np. obróbka technologiczna stosowana w przemyśle, czas dojrzewania,

stosowane dodatki mogą wpływać na udział CLA w składzie kwasów tłuszczowych produktów mleczarskich (21, 22).



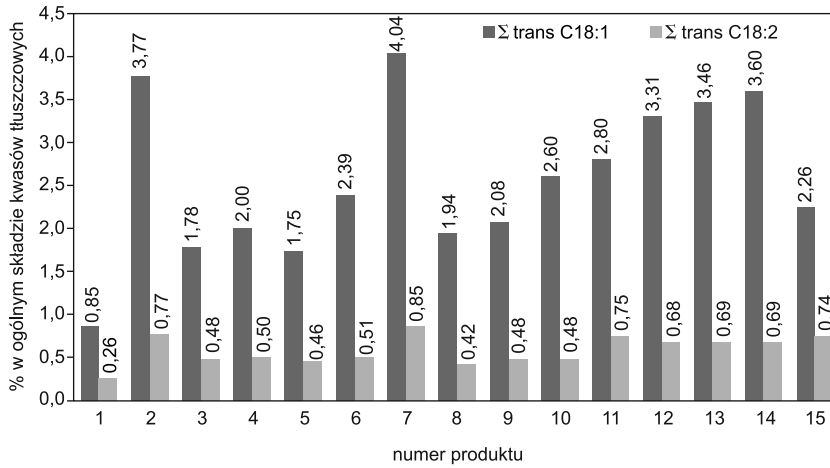
Ryc. 1. Zawartość CLA w tłuszczu badanych serów (% w ogólnym składzie kwasów tłuszczowych).

Fig. 1. Content of CLA in fat of examined cheeses (% of total fatty acids).

Przeprowadzone badania wykazały, że udział izomeru *cis9trans11* C18:2 w ogólnym składzie kwasów tłuszczowych tłuszczu wydzielonego z objętych badaniem serów był bardzo zróżnicowany, kształtował się od 0,20% (produkt nr 1) do 1,21% (produkt nr 7) (ryc. 1.). Duże zróżnicowanie w zawartości tego kwasu może być spowodowane, z jednej strony różną jakością mleka stanowiącego surowiec do ich produkcji oraz być może różnym czasem dojrzewania badanych serów. *Grega* i współpr. (19) podają, że udział CLA w różnych gatunkach handlowych serów był w przedziale od 0,20 do 0,95% zimą oraz od 0,61 do 1,57% latem. Według badań *Żegarskiej* i współpr. (23) zawartość kwasu *cis9trans11* C18:2 w handlowych serach twardych zakupionych w lutym i marcu wynosiła od 0,48 do 1,68% ogólnego składu kwasów tłuszczowych. W serach twardych zakupionych w październiku i listopadzie od 0,97 do 1,46%.

Izomery *trans* kwasu C18:1 w tłuszczu wydzielonym z objętych badaniem serów ekologicznych występowały w ilości od 0,85% (produkt nr 1) do 4,04% (produkt nr 7) (ryc. 2.). Sumaryczna zawartość tych izomerów w serach handlowych zakupionych w lutym i marcu badanych przez *Żegarską* i współpr. (23) kształtowała się w przedziale od 1,65 do 4,42% w ogólnym składzie kwasów tłuszczowych. Udział tych izomerów w serach z października i listopada wynosił od 4,14 do 4,69%.

Łączna zawartość oznaczonych izomerów *trans* kwasu C18:2 w tłuszczu wydzielonym z badanych serów kształtowała się w przedziale od 0,26% (produkt nr 1) do 0,85% (produkt nr 7) (ryc. 2.). Według badań *Żegarskiej* i współpr. (23) zawartość izomerów *trans* kwasu C18:2 w serach z lutego i marca wynosiła od 0,44% do 1,17%, a w serach z października i listopada od 0,96% do 1,11% w ogólnym składzie kwasów tłuszczowych.



Ryc. 2. Zawartość izomerów *trans* C18:1 i izomerów *trans* C18:2 w tłuszczu badanych serów (% w ogólnym składzie kwasów tłuszczowych).

Fig. 2. Content of *trans* C18:1 and *trans* C18:2 isomers in fat of examined cheeses (% of total fatty acids).

PODSUMOWANIE

Przeprowadzone badania wskazują, że badane sery ekologiczne odznaczały się zróżnicowaną zawartością tłuszczu. Procentowy udział poszczególnych grup kwasów tłuszczowych, sprzężonego kwasu linolowego *cis9trans11* C18:2 (CLA) oraz izomerów *trans* C18:1 i C18:2 w tłuszczu wydzielonym z objętych badaniem serów był zróżnicowany, co może świadczyć o różnej jakości mleka zastosowanego do ich wytworzenia wynikającej m.in. z różnic w sposobie żywienia zwierząt w poszczególnych gospodarstwach ekologicznych.

B. Paszczyk

FATTY ACID COMPOSITION, THE PROPORTION OF CLA AND *TRANS* ISOMERS OF C18:1 AND C18:2 ACIDS IN CHEESES FROM ORGANIC PRODUCTION

Summary

Studies were carried out to evaluate the fatty acid composition, with particular focus on *cis9trans11* C18:2 (CLA) acid and *trans* isomers of C18:1 and C18:2 fatty acid contents in cheeses from organic production.

The tested products were characterized by different fat content and varying proportions of the short-chain, saturated, monounsaturated and polyunsaturated fatty acids groups. All tested products contained conjugated linoleic acid *cis9trans11* C18:2 and *trans* isomers of C18:1 and C18:2 acids. The contribution of those isomers to the total fatty acids composition in the fat of the analyzed organic cheeses was different.

PIŚMIENNICTWO

1. *Jensen R.G.*: Invited review: The composition of bovine milk lipids: January 1995 to December 2000. *J. Dairy Sci.*, 2002; 85(2): 295-350. – 2. *Parodi P.W.*: Cow's milk fat components as potential anticarcinogenic agents, *J. Nutr.*, 1997: 1055-1059. – 3. *Parodi P.W.*: Symposium: a bold new look at milk fat. Conjugated linoleic acid and other anticarcinogenic agents of bovine milk fat, *J. Dairy Sci.*, 1999; 82: 1339-1349. – 4. *Przybojewska B., Rafalski H.*: Kwasy tłuszczowe występujące w mleku a zdrowie człowieka. Sprężony kwas linolowy (CLA), *Przegl. Mlecz.*, 2003; 5: 173-175. – 5. *Kuczyńska B., Nałęcz-Tarwacka T., Puppel K., Gołębiowski M., Grodzki H., Słószarz J.*: The content of bioactive components in milk depending on cow feeding model in certified ecological farms. *Journal of Research and Applications in Agricultural Engineering*, 2011; 56(4): 7-13. – 6. *Radkowska I.*: Wpływ system utrzymania i żywienia na zawartość kwasów tłuszczowych, witamin oraz makroelementów w mleku krów rasy holendersko-fryzyskiej. *Roczn. Nauk. Zoot.*, 2013; 40(2): 171-182. – 7. *Lipiński K., Stasiewicz M., Rafałowski R., Kaliniewicz J., Purwin C.*: Wpływ sezonu produkcji mleka na profil kwasów tłuszczowych tłuszczu mlekowego. *Żywność Nauka Technologia Jakość*, 2012; 1(80): 72-80. – 8. *Żegarska Z., Paszczyk B., Borejszo Z.*: *Trans* fatty acids in milk fat. *Pol. J. Food Nutr. Sci.*, 1996; 5/46,(3): 89-97. – 9. *Żegarska Z., Paszczyk B., Rafałowski R., Borejszo Z.*: Annual changes in the content of unsaturated fatty acids with 18 carbon atoms, including *cis*9,*trans*11 C18:2 (CLA) acid, in milk fat. *Pol. J. Nutr. Sci.*, 2006; 15/56,(4): 409-414. – 10. *Rembalkowska E., Zalecka A.*: Mleko ekologiczne a konwencjonalne – różnice w wartości odżywczej. *Przegl. Mlecz.*, 2012; 11: 8-9.
11. *Popović-Vranješ A., Sović M., Pejanović R., Jovanović S., Krajinović G.*: The effect of organic milk production on certain milk quality parameters. *Acta Veterinaria (Beograd)*, 2011; 61, 4: 415-421. – 12. *Jahreis G., Fritsche J., Steinhart H.*: Monthly variations of milk composition with special regard to fatty acids depending on season and farm management systems-conventional versus ecological. *Fett/Lipid*, 1996; 98(11): 356-359. – 13. *Jahreis G., Fritsche J., Steinhart H.*: Conjugated linoleic acid in milk fat: high variation depending on production system. *Nutr. Res.*, 1997; 17(9): 1479-1484. – 14. PN-73/A-86232 Mleko i przetwory mleczne. Sery. Metody badań. – 15. *Folch J., Lees M., Sloane Stanley G.H.*: A simple method for the isolation and purification of total lipides from animal tissues. *J. Biol. Chem.*, 1957; 226: 497-509. – 16. IDF standard 182:1999, Milkfat: Preparation of fatty acid methyl esters. – 17. *Tokarz A., Bialek A., Krasowska M.*: Ocena zawartości kwasu żwaczowego (*cis*-9,*trans*-11 CLA) w wybranych gatunkach serów. *Bromat. Chem. Toksykol.*, 2008; 41(3): 580-584. – 18. *Rutkowska J., Sadowska A., Tabaszewska M., Stołyhwo A.*: Skład kwasów tłuszczowych serów podpuszczkowych pochodzących z rejonu Polski: północnego, wschodniego i centralnego. *Bromat. Chem. Toksykol.*, 2009; 42(3): 263-269. – 19. *Grega T., Sady M., Najgebauer D., Domagała J., Pustkowiak H., Faber B.*: Seasonal changes in the level of conjugated linoleic acid (CLA) in ripened cheeses. *Biotechnology in Animal Husbandry*. 2005; 21 (5-6): 251-253. – 20. *Lin H., Boylston T.D., Chang M.J., Lueddecke L.D.*: Survey of the conjugated linoleic acid contents of dairy products. *J. Dairy Sci.*, 1995; 78: 2358-2365.
21. *Jiang J., Björck L., Fondén R.*: Conjugated linoleic acid in Swedish dairy products with special reference to the manufacture of hard cheeses. *Int. Dairy J.*, 1997; 7: 863-867. – 22. *Jiang J., Björck L., Fondén R.*: Production of conjugated linoleic acid by dairy starter cultures. *J. Appl. Microbiol.*, 1998; 85: 98-102. – 23. *Żegarska Z., Paszczyk B., Borejszo Z.*: Conjugated linoleic acid (CLA) and *trans* C18:1 and C18:2 isomers in fat of some commercial dairy products., *Pol. J. Natur. Sci.*, 2008; 23(1): 248-256.