

Beata Paszczyk, Joanna Łuczyńska

SERY I PRODUKTY SEROPODOBNE JAKO ŹRÓDŁO SPRZĘŻONEGO KWASU LINOLOWEGO (CLA) ORAZ IZOMERÓW *TRANS* W NASZEJ DIECIE

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

Przedmiotem badań była ocena zawartości sprzężonego kwasu linolowego cis9trans11 C18:2 (CLA) oraz izomerów trans kwasu C18:1 i C18:2 w serach handlowych oraz produktach seropodobnych.

Ocenie poddano handlowe sery oraz produkty seropodobne pochodzące od różnych producentów (po 10 produktów). Oznaczenie przeprowadzono metodą GC-FID.

Przeprowadzone badania wykazały, że sery stanowią lepsze źródło sprzężonego kwasu linolowego (CLA) w naszej diecie niż produkty seropodobne. Wszystkie badane sery zawierały CLA, w ilości od 0,18 do 0,24 g/100 g produktu. Sprzężony kwas linolowy obecny był tylko w sześciu z dziesięciu badanych produktach seropodobnych. Zawartość CLA w tych produktach kształtowała się od 0,004 do 0,016 g/100 g produktu. W tłuszczu wszystkich badanych serów i produktów seropodobnych stwierdzono obecność izomerów trans kwasu C18:1 i C18:2. Sery odznaczały się wyższą niż produkty seropodobne zawartością tych izomerów.

Słowa kluczowe: sery, produkty seropodobne, CLA, izomery *trans*.
Key words: cheeses, cheese-like products, CLA, *trans* isomers.

Spośród wielonienasyconych kwasów tłuszczowych występujących w tłuszczu mlekowym, ważne z punktu widzenia zdrowia konsumenta są sprzężone dieny kwasu linolowego (C18:2). W tej grupie związków zidentyfikowano 20 izomerów, a najbardziej aktywnym biologicznie jest sprzężony kwas linolowy o konfiguracji *cis9trans11*, który w mleku i produktach mleczarskich stanowi od 80 do 90% wszystkich izomerów CLA (1, 2). Kwas ten wykazuje szereg prozdrowotnych właściwości m.in.: antynowotworowe, przeciwmiażdżycowe, przeciwcukrzycowe i immunomodulacyjne (3, 4). Tłuszcz mlekowy jest najbogatszym, naturalnym źródłem CLA w naszej diecie i zawiera przeciętnie 4,5 mg CLA/g tłuszczu (5).

Sery stanowią ważny składnik naszej diety, a ich asortyment na naszym rynku jest bardzo szeroki. Na naszym rynku jest też duży asortyment produktów seropodobnych. Produkty seropodobne pod względem składu chemicznego niewiele różnią się od oryginalnych serów dojrzewających. Z uwagi na substytucję tłuszczu mlekowego tłuszczem roślinnym różna jest ich wartość biologiczna (6). Producenci do produkcji wyrobów seropodobnych mogą używać utwardzonych tłuszczów ro-

ślinnych, które są głównym źródłem izomerów *trans* w naszej diecie. Według danych literaturowych, niektóre z tych izomerów mogą niekorzystnie wpływać na nasz organizm (7, 8).

Celem pracy była ocena zawartości sprzężonego kwasu linolowego *cis9trans11* C18:2 oraz izomerów *trans* kwasu C18:1 i C18:2 w serach handlowych oraz produktach seropodobnych.

MATERIAŁ I METODY

Ocenie poddano handlowe sery oraz handlowe produkty seropodobne pochodzące od różnych producentów (po 10 produktów). Objęte badaniem produkty zostały zakupione w sklepach na terenie Olsztyna w okresie od września do listopada 2015 r.

Zawartość tłuszczu w objętych badaniem serach i produktach seropodobnych oznaczono metodą *Schmidta-Bądzińskiego-Ratzlaffa* (9).

W celu oznaczenia zawartości sprzężonego kwasu linolowego oraz izomerów *trans* kwasu C18:1 i C18:2 tłuszcz z serów i produktów seropodobnych wydzielono metodą *Folcha* i współpr. (10).

Z wydzielonego tłuszczu przygotowywano estry metylowe kwasów tłuszczowych wg metody IDF 182:2002 (11).

Skład kwasów tłuszczowych oznaczono metodą chromatografii gazowej, wykorzystując chromatograf gazowy Hewlett Packard 6890 GC System z detektorem płomieniowo jonizacyjnym (FID), kolumną kapilarną (producent Varian, USA) o długości 100 m z fazą stacjonarną CP Sil 88. Średnica kolumny – 0,25 mm, grubość filmu – 0,20 μm . Oznaczenia przeprowadzono 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 cm^3/min . Wszystkie oznaczenia przeprowadzono w dwóch równoległych powtórzeniach.

Kontrolę dokładności metody przeprowadzono wykorzystując certyfikowany materiał odniesienia, referencyjny tłuszcz mlekowy. Granica oznaczalności zastosowanej metody wynosiła $\text{LOQ} = 0,01 \text{ mg/g}$ tłuszczu. Zawartość wszystkich oznaczonych izomerów w analizowanych próbkach serów i wyrobów seropodobnych były powyżej granicy oznaczalności.

Do identyfikacji piku kwasu *cis9trans11* C18:2 wykorzystano wzorcową mieszaninę estrów metylowych *cis* i *trans* 9,11 oraz 10,12, firmy Sigma-Aldrich. Do identyfikacji izomerów *trans* kwasu C18:1 użyto wzorców firmy Sigma-Aldrich. Identyfikacja izomerów *trans* kwasu C18:2 została przeprowadzona przez porównanie z czasami retencji mieszaniny wzorców izomerów kwasu C18:2 firmy Supelco.

Zawartość kwasu *cis9trans11* C18:2 oraz zawartość oznaczonych izomerów *trans* kwasu C18:1 i C18:2 w $\text{mg}/1 \text{ g}$ tłuszczu obliczono względem wprowadzonego standardu (estru metylowego kwasu C21:0, firmy Sigma-Aldrich).

Średnie zawartości CLA i oznaczonych izomerów *trans* kwasu C18:1 i C18:2 w tłuszczu serów i produktów seropodobnych oraz odchylenia standardowe obliczono w programie Excel.

WYNIKI I ICH OMÓWIENIE

Objęte badaniem sery i produkty seropodobne odznaczały się zróżnicowaną zawartością tłuszczu. W serach handlowych zawartości tłuszczu kształtowały się w przedziale od 22,40 do 25,30%. Większe zróżnicowanie w zawartości tłuszczu w handlowych serach stwierdzili Tokarz i współpr. (12). Według badań Rutkowskiej i współpr. (13) zawartość tłuszczu w handlowych serach dojrzewających z północno-wschodniego rejonu Polski kształtowała się od 20,30 do 28,68%. W objętych badaniem produktach seropodobnych zawartość tłuszczu kształtowała się w przedziale od 19,90 do 26,95%. Zawartość tłuszczu w wyrobach seropodobnych zakupionych w sklepach na terenie Olsztyna badanych w 2013 r. była na zbliżonym poziomie (14). Wyroby seropodobne zakupione w Finlandii, badane przez Ritvanen i współpr. (15) odznaczały się zawartością tłuszczu mieszczącą się w przedziale od 12,3 do 19,3%.

W tłuszczu wydzielonym ze wszystkich objętych badaniem serów handlowych stwierdzono zawartość kwasu linolowego o wiązaniach sprzężonych (*cis9trans11* C18:2, CLA). Zawartość CLA w mleku zależy od wielu czynników, z których istotnym jest sposób żywienia zwierząt związany z porą roku. Udział kwasu *cis9trans11* C18:2 w mleku z okresu żywienia pastwiskowego jest prawie czterokrotnie wyższy niż w mleku z okresu żywienia oborowego (16). Na zawartość CLA w produktach mleczarskich, wg danych literaturowych ma wpływ wiele czynników, do najistotniejszych należą: jakość surowca stosowanego do ich produkcji, rodzaj bakterii zastosowanych w procesie produkcyjnym, długość okresu dojrzewania i warunki oraz stosowane dodatki (17, 18, 19, 20).

Przeprowadzone badania wykazały, że zawartość izomeru *cis9trans11* C18:2 w tłuszczu wydzielonym z objętych badaniem serów handlowych kształtowała się od 7,98 do 9,65 mg/g tłuszczu (w przeliczeniu na 100 g produktu od 0,18 g do 0,24 g) (tab. I). Zawartość CLA w serach podpuszczkowych badanych przez Białek i Tokarz (19) była w przedziale od 0,50 do 6,25 mg/g tłuszczu (od 7,21 do 166,24 mg/100 g produktu). Zawartość sprzężonego kwasu linolowego w serach badanych przez Rutkowską i współpr. (13) była bardzo zróżnicowana, wahała się od 51,7 do 332,4 mg/100 g produktu. Zlatanov i współpr. (20) podają, że w serach twardych zakupionych w Grecji CLA występował w ilości od 4,91 do 19,0 mg/g tłuszczu w serach o długim czasie dojrzewania i od 5,1 do 11,0 mg/g tłuszczu w serach o krótkim czasie dojrzewania.

Nie wszystkie badane produkty seropodobne zawierały w swoim składzie sprzężony kwas linolowy. Obecność tego kwasu stwierdzono w sześciu z dziesięciu badanych produktach seropodobnych. Zawartość CLA w tłuszczu tych produktów była bardzo niska, kształtowała się w przedziale od 0,14 do 0,62 mg/g tłuszczu (w przeliczeniu na 100 g produktu wynosiła od 0,004 do 0,016 g) (tab. I). Niskie zawartości sprzężonego kwasu linolowego w badanych produktach seropodobnych mogą świadczyć o tym, że wyroby te zawierały w swoim składzie niewielki dodatek tłuszczu mlekowego. Ritvanen i współpr. (15) nie stwierdzili obecności CLA w badanych przez siebie wyrobach seropodobnych.

Łączne zawartości oznaczonych izomerów *trans* kwasu C18:1 i C18:2 w tłuszczu wydzielonym z badanych serów kształtowały się na zbliżonych poziomach (tab. I).

Table 1. Zawartość kwasu *cis9trans11* C18:2 (CLA) i izomerów *trans* kwasu C18:1 i C18:2 w tłuszczu serów i produktów seropodobnych
 Table 1. The content of *cis9trans11* C18:2 acid (CLA) and *trans* isomers of C18:1 and C18:2 acid in fat from cheeses and cheese-like products

Produkty	Sery handlowe (n = 10)			Produkty seropodobne (n = 10)		
	mg/g tłuszczu		g/100 g produktu	mg/g tłuszczu		g/100 g produktu
	min – max	$\bar{x} \pm SD$	min – max	$\bar{x} \pm SD$	min – max	$\bar{x} \pm SD$
<i>cis9trans11</i> C18:2 (CLA)	7,98 – 9,65	8,39 ± 0,50	0,18 – 0,24	0,20 ± 0,02	0,00* – 0,62	0,30 ± 0,17
Σ <i>trans</i> C18:1	36,84 – 44,37	39,18 ± 2,24	0,89 – 1,10	0,94 ± 0,07	0,36 – 23,09	9,80 ± 8,74
Σ <i>trans</i> C18:2	6,99 – 8,15	7,55 ± 0,47	0,16 – 0,20	0,18 ± 0,02	0,72 – 3,56	2,59 ± 0,83

* poniżej granicy oznaczalności (<0,01)

Zawartość tych izomerów w objętych badaniem produktach seropodobnych była bardzo zróżnicowana. Zawartości izomerów *trans* kwasu C18:1 kształtowały się w przedziale od 0,36 do 23,09 mg/g tłuszczu (w przeliczeniu na 100 g produktu wynosiły od 0,009 do 0,529 g). Zawartości izomerów *trans* kwasu C18:2 w objętych badaniem produktach seropodobnych były na poziomie od 0,72 do 3,56 mg/g tłuszczu (od 0,019 do 0,098 g/100 g produktu) (tab. I). Na tak duże zróżnicowanie w zawartości izomerów *trans* w produktach seropodobnych może wpływać rodzaj tłuszczu stosowanego do ich produkcji. Niskie zawartości tych izomerów mogą wskazywać na to, że producenci stosowali w procesie produkcyjnym oleje przeestryfikowane, a nie uwodornione. Oleje przeestryfikowane odznaczają się bardzo niską zawartością izomerów *trans*.

PODSUMOWANIE

Przeprowadzone badania wykazały, że sery stanowią lepsze źródło sprzężonego kwasu linolowego w naszej diecie niż produkty seropodobne. Wszystkie badane sery zawierały CLA w ilości od 0,18 do 0,24 g/100 g produktu. Sprzężony kwas linolowy obecny był tylko w sześciu z dziesięciu badanych produktach seropodobnych. Zawartość CLA w tych produktach kształtowała się od 0,004 do 0,016 g/100 g produktu.

W tłuszczu wszystkich badanych serów i produktów seropodobnych stwierdzono obecność izomerów *trans* kwasu C18:1 i C18:2. Sery odznaczały się wyższą niż produkty seropodobne zawartością tych izomerów. W badanych produktach seropodobnych zawartość izomerów *trans* była zróżnicowana.

B. Paszczyk, J. Łuczyńska

CHEESES AND CHEESE-LIKE PRODUCTS AS A SOURCE OF CONJUGATED LINOLEIC ACID (CLA) AND *TRANS* ISOMERS IN OUR DIET

Summary

The objective of the research study was to assess the content of conjugated linoleic acid *cis9trans11* C18:2 and *trans* isomers of C18:1 and C18:2 fatty acids in cheeses and cheese-like products available in the market.

The study evaluated commercial cheeses and cheese-like products from different manufacturers (10 products each). Analysis was performed by GC-FID.

The results show that the cheeses are a better source of conjugated linoleic acid (CLA) in our diet than cheese-like products. The contents of CLA in all tested cheeses ranged from 0.18 to 0.24 g/100g of product. Conjugated linoleic acid was present in only six out of ten studied cheese-like products. CLA content in these products ranged from 0.004 to 0.016 g/100g of product. *Trans* isomers of C18:1 and C18:2 acid were detected in the fat of all tested cheeses and cheese-like products. Cheeses were characterised by a higher content of these isomers than cheese-like products. In the tested cheese-like products, the content of *trans* isomers varied.

PIŚMIENICTWO

1. *Nalęcz-Tarwacka T., Kuczyńska B., Grodzki H., Słószarz J.*: Wpływ wybranych czynników na zawartość skoniugowanego kwasu linolowego w mleku krów. *Medycyna Wet.*, 2009; 65(5): 326-329. –
2. *Chin S.F., Liu W., Storkson J.M., Ha Y.L., Pariza M.W.*: Dietary sources of conjugated dienoic isomers of linoleic acid, a newly recognized class of anticarcinogens. *J. Food Compos. Anal.*, 1992; 5: 185-197. –
3. *Przybojewska B., Rafalski H.*: Kwasy tłuszczowe występujące w mleku a zdrowie człowieka. Sprzężony kwas linolowy (CLA), *Przegl. Mlecz.*, 2003; 5: 173-175. –
4. *Ciołkowska A., Koziol, Gustaw W.*: Sprzężony kwas linolowy (CLA) – bioaktywny składnik tłuszczu mlekowego. *Przegl. Mlecz.*, 2012; 8: 11-15. –
5. *Barłowska J., Florek, Litwińczuk Z.*: Mleko i mięso zwierząt przeżuwających jako źródło substancji biologicznie czynnych. Cz. I. Mleko. *Przegl. Hod.*, 2016; 2: 1-4. –
6. *Aljewicz M., Kowalska M., Cichosz G.*: Wartość odżywcza i biologiczna wyrobów seropodobnych i analogów serów. *Przegl. Mlecz.*, 2012; 12: 4-10. –
7. *Kochan Z., Karbowska J., Babicz-Zielińska E.*: *Trans* kwasy tłuszczowe w diecie – rola w rozwoju zespołu metabolicznego. *Postępy Hig. Med. Dośw.*, 2010; 64: 650-658. –
8. *Dhaka V., Gulia N., Singh Ahlawat K., Singh Khatkar B.*: *Trans* fat – sources, health risks and alternative approach – A review. *J. Food Sci. Technol.*, 2011; 48(5): 534-541. –
9. PN-73/A-86232 Mleko i przetwory mleczne. Sery. Metody badań. –
10. *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.
11. ISO 15884:2002 (IDF 182:2002), Milkfat: Preparation of fatty acid methyl esters. –
12. *Tokarz A., Bialek A., Krasowska M.*: Ocena zawartości kwasu *cis*-9,*trans*-11 CLA w wybranych gatunkach serów. *Bromat. Chem. Toksykol.*, 2008; 41(3): 580-584. –
13. *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. –
14. *Paszczyk B.*: Skład kwasów tłuszczowych i udział izomerów *trans* w wyrobach seropodobnych. *Postępy Techniki Przetwórstwa Spożywczego*, 2014; 1: 17-21. –
15. *Ritvanen T., Putkonen T., Peltonen.*: A comparative study of the fatty acid composition of dairy products and margarines with reduced or substituted fat content. *Food Nutr. Sci.*, 2012; 3: 1189-1196. –
16. *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. Food Nutr. Sci.*, 2006; 15/56(4): 409-414. –
17. *Jiang J., Björck L., Fondén R.*: Production of conjugated linoleic acid by dairy starter cultures. *J. Appl. Microbiol.*, 1998; 85: 98-102. –
18. *Kim, J.H., Kwon, O-J., Choi, N-J, Oh, S.J., Jeong, H-Y., Song, M-K, Jeong, I., Kim, Y.J.*: Variations in conjugated linoleic acid (CLA) content of processed cheese by lactation time, feeding regimen, and ripening. *J. Agric. Food Chem.*, 2009; 57(8): 3235-3239. –
19. *Bialek A., Tokarz A.*: Źródła pokarmowe oraz efekty prozdrowotne sprzężonych dienów kwasu linolowego (CLA), *Biul. Wydz. Farm. WUM*, 2009; 1: 1-24. –
20. *Zlatanov S., Laskaridis L., Feist Ch., Sagredos A.*: CLA content and fatty acid composition of Greek Feta and hard cheeses. *Food Chem.*, 2002; 78: 471-477.

Adres: 10-726 Olsztyn, Plac Cieszyński 1