

Beata Paszczyk

OCENA PROFILU KWASÓW TŁUSZCZOWYCH ORAZ IZOMERÓW *TRANS* W SERACH TWAROGOWYCH

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

Przedmiotem badań była ocena składu kwasów tłuszczowych, z uwzględnieniem nienasyconych kwasów tłuszczowych o konfiguracji trans w serach twarogowych, dostępnych na rynku w Olsztynie. Oznaczenia przeprowadzono metodą chromatografii gazowej.

Badane produkty odznaczały się zróżnicowaną zawartością tłuszczu oraz zbliżonym składem poszczególnych grup kwasów tłuszczowych: krótkołańcuchowych, nasyconych, jednonienasyconych oraz wielonienasyconych. W tłuszczu wszystkich badanych produktów stwierdzono obecność izomerów trans kwasu C18:1 i C18:2 oraz sprzężonego kwasu linolowego cis-9, trans-11 C18:2 (CLA).

Słowa kluczowe: sery twarogowe, skład kwasów tłuszczowych, izomery *trans*, CLA.

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

Tłuszcze w naszym pożywieniu to zarówno tłuszcze widoczne np. masło, smalec, margaryna czy oleje roślinne, które stanowią około 45% w przeciętnym pożywieniu naszego społeczeństwa. Około 55% stanowią tłuszcze zawarte w różnych produktach spożywczych: mięsie, rybach, mleku i wyrobach mleczarskich (tłuszcze niewidoczne) (1). Tłuszcz zawarty w mleku i jego przetworach jest jego głównym składnikiem energetycznym. Odznacza się wysoką strawnością i dużą wartością odżywczą (2). Tłuszcz mlekowy należy do najbardziej skomplikowanych tłuszczów naturalnych (3). Charakterystyczną cechą tłuszczu mlekowego jest bardzo duże zróżnicowanie składu kwasów tłuszczowych (zawiera w swoim składzie ok. 400 kwasów tłuszczowych, z czego tylko ok. 15 występuje w ilości ponad 1% (4). Tłuszcz mlekowy jest tłuszczem bogatym w kwasy nasycone oraz odznacza się wysoką zawartością krótkołańcuchowych kwasów tłuszczowych. W skład nienasyconych kwasów tłuszczowych tłuszczu mlekowego wchodzi kwas jednonienasycony i wielonienasycony, które występują głównie w formie *cis*. W mniejszych ilościach spotykane są formy *trans* tych kwasów. W składzie kwasów tłuszczowych tłuszczu mlekowego występują kwasy, którym przypisuje się działanie biologicznie korzystne dla zdrowia człowieka, m.in. kwas masłowy, kwas oleinowy, kwas wakcenowy (*trans*-11 C18:1) czy kwas linolowy o sprzężonym układzie podwójnych wiązań *cis*-9, *trans*-11 C18:2 (CLA) o wielu prozdrowotnych działaniach (5-10).

Mleko i produkty mleczarskie: sery, jogurty, kefiry, twarogi i twarożki smakowe, desery mleczne należą do produktów często spożywanym. Twarogi spożywane są zarówno bezpośrednio oraz w formie przetworzonej (np. serniki, desery czy naleśniki z twarogiem). Oferta asortymentowa twarogów jest bardzo bogata i zróżnicowana. Na rynku możemy kupić twarogi pochodzące od różnych producentów, w różnych opakowaniach, odznaczające się m.in. zróżnicowaną zawartością tłuszczu. O jakości tłuszczu mlekowego zawartego w tych produktach w znacznym stopniu decyduje ilościowy skład poszczególnych kwasów tłuszczowych wchodzących w jego skład.

Celem pracy było oznaczenie składu kwasów tłuszczowych, ze szczególnym uwzględnieniem izomerów *trans* w tłuszczu wydzielonym z serów twarogowych tłustych dostępnych na naszym rynku.

MATERIAŁ I METODY

Badaniami objęto sery twarogowe tłuste. Badane produkty pochodziły od różnych producentów zakupione zostały w marketach na terenie Olsztyna. Twarogi zakupiono w dwóch partiach. Pierwszą w grudniu 2012 r. Drugą partię takich samych produktów zakupiono w lutym 2013 r. Przebadano 14 rodzajów serów twarogowych; wszystkie produkty badano w okresie ich przydatności do spożycia.

Tłuszcz z badanych produktów wydzielano za pomocą metody *Folcha* (11). Estry metylowe kwasów tłuszczowych przygotowywano wg metody IDF (12).

Oznaczenie składu kwasów tłuszczowych przeprowadzono 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 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 0,8 cm^3/min , split: 100:1.

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

Udziały procentowe zidentyfikowanych 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 przeprowadzono w dwóch równoległych powtórzeniach. Obliczono wartości średnie i odchylenie standardowe.

WYNIKI I ICH OMÓWIENIE

Zawartość tłuszczu oraz udział w nim poszczególnych grup kwasów tłuszczowych w tłuszczu wydzielonego z badanych serów twarogowych podano w tab. I. Sumaryczną zawartość oznaczonych izomerów *trans* kwasu C18:1 i kwasu C18:2 oraz udział sprzężonego kwasu linolowego *cis*-9, *trans*-11 C18:2 (CLA) zamieszczono w tab. II.

Badane sery twarogowe tłuste odznaczały się zróżnicowaną zawartością tłuszczu. Dziewięć z czternastu badanych serów zawierało tłuszcz w ilości 8,0%. W pozostałych próbkach badanych twarogów zawartość tłuszczu była w przedziale od 8,5% (twaróg z Warmii) do 20,2% (twaróg Tesco).

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

Tab l e I. Fat content of the examined products and percentages of some groups of fatty acids (% of total fatty acids)

Numer produktu	Produkt	Zawartość tłuszczu* (%)	Σ kwasów krótkołańcuchowych (C4–C10)	Σ kwasów nasyconych	Σ kwasów jednonienasyconych	Σ kwasów wielonienasyconych
1	Piątnica	8,0	9,25 ± 0,41	62,12 ± 0,18	25,87 ± 0,59	2,76 ± 0,01
2	Milk Land	8,0	9,35 ± 0,21	62,81 ± 0,39	25,09 ± 0,11	2,76 ± 0,04
3	Mazurski Smak	8,0	8,60 ± 0,29	63,59 ± 0,03	24,91 ± 0,36	2,89 ± 0,04
4	Tesco	20,2	8,74 ± 0,77	61,13 ± 2,62	26,88 ± 2,71	3,25 ± 0,68
5	Somlek	8,0	8,26 ± 1,85	63,53 ± 1,68	25,24 ± 0,11	2,96 ± 0,05
6	Siedlce	8,0	8,21 ± 1,06	63,60 ± 0,32	25,38 ± 0,62	2,82 ± 0,13
7	Bieluch	8,0	8,13 ± 0,88	63,29 ± 1,32	25,47 ± 0,49	3,12 ± 0,06
8	Łowicki	9,2	8,53 ± 0,94	63,77 ± 1,40	24,69 ± 0,49	2,96 ± 0,10
9	Twaróg z Warmii	8,5	8,36 ± 1,09	63,54 ± 0,99	25,09 ± 0,04	2,99 ± 0,06
10	Real	10,1	7,97 ± 1,94	63,54 ± 0,41	25,68 ± 1,38	2,82 ± 0,16
11	Tip	8,0	9,19 ± 0,13	62,60 ± 0,21	25,20 ± 0,03	3,00 ± 0,06
12	Śmietankowy	12,6	8,82 ± 0,46	63,18 ± 0,33	25,54 ± 0,06	2,47 ± 0,08
13	Carrefour	8,0	9,06 ± 0,30	62,85 ± 0,19	25,30 ± 0,58	2,79 ± 0,10
14	Smakowity	8,0	9,54 ± 0,39	63,05 ± 0,34	24,73 ± 0,13	2,68 ± 0,08

* – deklarowana na opakowaniu

Zamieszczone w tab. I wyniki wskazują, że w tłuszczu badanych serów twarogowych dominowały nasycone kwasy tłuszczowe, co jest typowe dla tłuszczu mlekowego. Według danych literaturowych nasycone kwasy tłuszczowe w tłuszczu mlekowym stanowią ok. 64%, w tym głównie kwas palmitynowy, mirystynowy i stearynowy (3, 13). Udział tej grupy kwasów tłuszczowych w ogólnym składzie kwasów tłuszczowych tłuszczu badanych produktów kształtował się w przedziale od 61,13% do 63,77%. Średnia zawartość nasyconych kwasów tłuszczowych była na poziomie 63,04%. Kwasy nasycone reprezentowane były głównie przez kwas palmitynowy (C16:0), którego udział w ogólnym składzie kwasów tłuszczowych tłuszczu wydzielonego z wszystkich badanych produktów wynosił ponad 30%. W tej grupie kwasów tłuszczowych w dużych ilościach występował też kwas mirystynowy (C14:0) stanowiący od 11,32% do 12,69% oraz kwas stearynowy (C18:0), którego zawartość wahała się w przedziale od 7,97% do 9,76% ogólnego składu kwasów tłuszczowych.

Udział krótkołańcuchowych kwasów tłuszczowych (od kwasu C4 do C10) w ogólnym składzie kwasów tłuszczowych tłuszczu wydzielonego z badanych serów twarogowych kształtował się w przedziale od 7,97% do 9,54% (tab. I). W tej grupie kwasów tłuszczowych w największej ilości występował kwas masłowy (C4:0) odznaczający się właściwościami przeciwnowotworowymi (5).

Jednonienasycone kwasy tłuszczowe w tłuszczu mlekowym stanowią ok. 30%, w tym głównie kwas oleinowy, którego udział w składzie jednonienasyconych kwasów tłuszczowych tłuszczu mlekowego wynosi ok. 87%. Wielonienasycone kwasy tłuszczowe w tłuszczu mlekowym występują w ilości do ok. 5% (13). Tłuszcz wydzielony z badanych serów twarogowych odznaczał się zbliżonym udziałem jednonienasyconych kwasów tłuszczowych. Łączna zawartość tej grupy kwasów tłuszczowych w tłuszczu wydzielonym z analizowanych produktów była w przedziale od 24,69% do 26,88% (tab. I). Wśród kwasów jednonienasyconych w największej ilości występował kwas oleinowy (C18:1). Udział tego kwasu w ogólnym składzie kwasów tłuszczowych kształtował się na poziomie od 17,39% do 20,31%. Kwasy wielonienasycone w tłuszczu wydzielonym z badanych serów twarogowych kształtowały się w przedziale od 2,47% do 3,25% (tab. I). W tej grupie kwasów dominował kwas linolowy (C18:2), stanowiąc od 1,14% do 2,13% w ogólnym składzie kwasów tłuszczowych.

W tłuszczu wydzielonym z wszystkich badanych serów twarogowych stwierdzono obecność izomerów *trans* kwasu C18:1 i izomerów *trans* kwasu C18:2 oraz zawartość kwasu linolowego o wiązaniach sprzężonych (*cis*-9, *trans*-11 C18:2, CLA).

Wśród oznaczonych izomerów *trans* w tłuszczu wydzielonym z badanych twarogów największy udział miały izomery *trans* kwasu C18:1. W tej grupie izomerów zidentyfikowano izomery: *trans* 6–9, izomery *trans* 10+11, izomer *trans* 12 oraz izomer *trans* 16 C18:1. Sumaryczna zawartość tej grupy izomerów w ogólnym składzie kwasów tłuszczowych kształtowała się w przedziale od 1,66% (Śmietankowy i Smakowity) do 2,31% (Tesco) (tab. II). W największej ilości, tak jak w tłuszczu mlekowym występowały izomery *trans* 10+11, które stanowiły od 0,87% do 1,70% ogólnego składu kwasów tłuszczowych.

Uzyskane wartości są zbliżone do zawartości izomerów *trans* w tłuszczu mlekowym pochodzącym z okresu żywienia oborowego badanym przez Żegarską i współpr. (14). Według badań tych autorów łączna zawartość izomerów *trans* kwasu C18:1 w tłuszczu mlekowym pochodzącym z okresu zimy była w przedziale od 1,26% do 1,84%. Wyższe zawartości tych izomerów stwierdzono w tłuszczu mlekowym pochodzącym z lata, od 3,57% do 5,37% w ogólnym składzie kwasów tłuszczowych.

Ser twarogowy tłusty badany przez Daniewskiego i współpr. w 1998 r. (15) zawierał 3,35% izomerów *trans* kwasu C18:1, a ser twarogowy półtłusty 0,49% tych izomerów w ogólnym składzie kwasów tłuszczowych.

Łączna zawartość izomerów *trans* kwasu C18:2 w tłuszczu wydzielonym z badanych serów twarogowych kształtowała się w przedziale od 0,47% (Smakowity) do 0,68% (twaróg z Warmii) (tab. II). Ser twarogowy tłusty badany przez Daniewskiego i współpr. (15) zawierał 0,75% tych izomerów, natomiast w serze półtłustym autorzy nie stwierdzili obecności izomerów *trans* kwasu C18:2. Według badań Żegarskiej i współpr. (14) zawartość izomerów *trans* kwasu C18:2 w tłuszczu mlekowym pochodzącym z zimy kształtuje się na poziomie od 0,29% do 0,61%, w tłuszczu mlekowym pochodzącym z lata od 0,65% do 1,19% ogólnego składu kwasów tłuszczowych.

Tab e l a II. Sumaryczna zawartość izomerów *trans* kwasu C18:1 i C18:2 oraz zawartość kwasu *cis*-9, *trans*-11 C18:2 (CLA) w tłuszczu badanych produktów (% w ogólnym składzie kwasów tłuszczowych)

Tab l e II. The total content of *trans* isomers of C18: 1 and C18: 2 and *cis*-9, *trans*-11 C18:2 acid (CLA) in fat of the examined products (% of total fatty acids)

Numer produktu	Produkt	Σ <i>trans</i> C18:1	Σ <i>trans</i> C18:2	kwas <i>cis</i> 9 <i>trans</i> 11 C18:2 (CLA)
		$\bar{x} \pm SD$		
1	Piątnica	1,90 ± 0,01	0,55 ± 0,02	0,39 ± 0,01
2	Milk Land	1,92 ± 0,08	0,63 ± 0,02	0,43 ± 0,02
3	Mazurski Smak	1,95 ± 0,21	0,67 ± 0,00	0,44 ± 0,06
4	Tesco	2,31 ± 0,82	0,64 ± 0,08	0,45 ± 0,09
5	Somlek	1,99 ± 0,06	0,64 ± 0,01	0,46 ± 0,01
6	Siedlce	1,81 ± 0,25	0,56 ± 0,01	0,40 ± 0,01
7	Bieluch	2,02 ± 0,06	0,56 ± 0,03	0,43 ± 0,00
8	Łowicki	1,79 ± 0,01	0,59 ± 0,01	0,40 ± 0,04
9	Twaróg z Warmii	1,97 ± 0,04	0,68 ± 0,02	0,47 ± 0,00
10	Real	1,91 ± 0,20	0,58 ± 0,00	0,46 ± 0,02
11	Tip	1,91 ± 0,04	0,60 ± 0,00	0,45 ± 0,00
12	Śmietankowy	1,66 ± 0,01	0,49 ± 0,01	0,34 ± 0,01
13	Carrefour	1,88 ± 0,01	0,62 ± 0,01	0,42 ± 0,01
14	Smakowity	1,66 ± 0,00	0,47 ± 0,03	0,41 ± 0,10

Zawartość sprzężonego kwasu linolowego (*cis*-9, *trans*-11) C18:2 w tłuszczu wydzielonym z poddanych analizie serów twarogowych wynosiła od 0,34% (Śmietankowy) do 0,47% w ogólnym składzie kwasów tłuszczowych (twaróg z Warmii) (tab. II). Uzyskane wartości są zbliżone do zawartości CLA w tłuszczu mlekowym pochodzącym z okresu żywienia oborowego. Według Żegarskiej i współpr. (14) udział kwasu *cis*-9, *trans*-11 C18:2 w tłuszczu z zimy kształtował się w przedziale od 0,32% do 0,52% ogólnego składu kwasów tłuszczowych. Tłuszcz mlekowy pochodzący z lata zawiera od 1,06% do 1,76% tego izomeru.

WNIOSKI

1. Z przeprowadzonych badań wynika, że sery twarogowe tłuste dostępne na naszym rynku charakteryzowały się zróżnicowaną zawartością tłuszczu oraz zbliżonym składem poszczególnych grup kwasów tłuszczowych.

2. W ogólnym składzie kwasów tłuszczowych tłuszczów wszystkich badanych serów twarogowych dominowały nasycone kwasy tłuszczowe.

3. Wszystkie badane sery twarogowe zawierały izomery *trans* kwasu C18:1, izomery *trans* kwasu C18:2 oraz sprzężony kwas linolowy *cis*-9, *trans*-11 C18:2 w ilościach zbliżonych do zawartości tych izomerów w tłuszczu mlekowym pochodzącym z zimy.

B. Paszczyk

EVALUATION OF FATTY ACID PROFILE AND *TRANS* ISOMERS OF THE CURD CHEESES

Summary

Studies were carried out to evaluate the fatty acid composition, including the content of *trans* unsaturated fatty acids, in curd cheeses available in market of Olsztyn. Determinations were carried out with the GC method.

The examined products were characterized by diversified fat content and similar composition of particular groups of fatty acids: short chain fatty acids, saturated, monounsaturated and polyunsaturated. Fat from all of examined products contained *trans* isomers of C18:1 and C18:2 acid and conjugated linoleic acid *cis*-9, *trans*-11 C18:2 (CLA).

PIŚMIENNICTWO

1. Ziemiański Ś., Budzyńska-Topolowska J.: Tłuszcze pożywienia i lipidy ustrojowe. 1991. Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa. – 2. Barłowska J., Litwińczuk Z.: Właściwości odżywcze i prozdrowotne mleka. *Med. Wet.*, 2009; 65(3): 171-174. – 3. Jaworski J.: Studia porównawcze składu kwasów tłuszczowych tłuszczu mlekowego. *Zesz. Nauk. ART. Olszt. Technol. Żyw.* 1978; 13: 135-141. – 4. Jensen R.G.: The composition of bovine milk lipids. *J. Dairy Sci.*, 2002; 85: 295-350. – 5. Cichosz G.: Prozdrowotne właściwości tłuszczu mlekowego. *Prz. Mlecz.* 2007; 5: 4-8. – 6. Żebrowska A., Banczar G., Molik E.: Właściwości prozdrowotne tłuszczu mlekowego. *Wiadomości Zootechniczne, R.*, 2009; 47(2): 19-23. – 7. Przybojewska B., Rafalski H.: Kwasy tłuszczowe występujące w mleku a zdrowie człowieka. Sprzężony kwas linolowy (CLA). *Prz. Mlecz.*, 2003; 5: 173-175. – 8. Przybojewska B., Rafalski H.: Kwasy tłuszczowe występujące w mleku a zdrowie człowieka (cz. 5). Skład izomerów pozycyjnych i geometrycznych nienasyconych kwasów tłuszczowych występujących w tłuszczu mlekowym. *Prz. Mlecz.*, 2004; 1: 30-34. – 9. Pariza M.W.: CLA, a new cancer inhibitor in dairy products. *Bull. IDF.* 1991; 257: 29-30. – 10. Parodi P.W.: Cow's milk fat components as potential anticarcinogenic agents. *J. Nutr.*, 1997; 1055-1059.
11. Christie W.W.: Lipid analysis. Isolation, separation, identification and structural analysis of lipids, Pergamon Press, Oxford: 1973: 39-40. – 12. IDF standard 182:1999. Milkfat: Preparation of fatty acid methyl esters. – 13. Szulc T.: Mleko *Biologia Chemia Analiza.* 2010. Wydawnictwo Uniwersytetu Przyrodniczego we Wrocławiu. – 14. 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): 41-46. – 15. 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.

Adres: 10-957 Olsztyn, Plac Cieszyński 1