

Beata Paszczyk, Magdalena Polak-Śliwińska, Elżbieta Tońska

KWASY TŁUSZCZOWE I IZOMERY *TRANS* W PIECZYWIE

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 nienasyconych kwasów tłuszczowych o konfiguracji trans w chlebie i bułkach dostępnych na rynku w Olsztynie. Oznaczenia przeprowadzono metodą GC na 100 m kolumnie kapilarnej z fazą CP Sil 88. Badane wyroby zawierały tłuszcz w ilości od 0,35 do 0,76% – chleb i od 1,21 do 1,40% bułki. Objęte badaniem produkty piekarskie odznaczały się też zróżnicowanym składem kwasów tłuszczowych (nasyconych, jednonienasyconych i wielonienasyconych). Wszystkie produkty zawierały izomery trans kwasu C18:1 i izomery trans kwasu C18:2.

Słowa kluczowe: chleb, bułki, kwasy tłuszczowe, izomery *trans*.

Key words: bread, rolls, fatty acids, *trans* isomers.

Tłuszcze w naszej diecie są niezbędne do prawidłowego funkcjonowania organizmu, stanowią najbardziej skoncentrowane źródło energii, kwasów tłuszczowych oraz witamin rozpuszczalnych w tłuszczach. Stanowią materiał budulcowy, z którego organizm czerpie składniki do budowy komórek, tkanek i narządów oraz do syntezy niektórych substancji biologicznie czynnych (1). Z drugiej strony, należy unikać spożywania tłuszczu o niekorzystnym zdrowotnie składzie kwasów tłuszczowych (1, 2). Szczególnie istotne, z żywieniowego punktu widzenia jest unikanie nadmiernego spożycia nasyconych kwasów tłuszczowych oraz izomerów *trans*. Według danych literaturowych (3–6), niektóre nasycone kwasy tłuszczowe (laurynowy (C12:0), mirystynowy (C14:0) oraz palmitynowy (C16:0)) są szkodliwe dla zdrowia, ponieważ zwiększają zarówno poziom cholesterolu LDL i HDL oraz przyczyniają się do zwiększenia stosunku LDL/HDL cholesterolu. Spożycie kwasów tłuszczowych *trans*, szczególnie tych, które powstają w procesie przemysłowego utwardzania tłuszczów roślinnych wiąże się ze zwiększeniem ryzyka wystąpienia chorób układu krążenia. Izomery *trans* występujące w diecie podnoszą poziom LDL cholesterolu oraz obniżają poziom HDL cholesterolu, podnoszą stężenie triacylogliceroli w surowicy krwi. Ponadto, przyczyniają się do otyłości oraz mogą zwiększać ryzyko wystąpienia cukrzycy typu 2, a wbudowywane w fosfolipidy błon komórkowych zmieniają ich właściwości, przez co przyczyniają się do rozwoju nowotworów (7–12).

Produkty piekarskie (chleb oraz bułki) mają znaczny udział w diecie Polaków. Asortyment pieczywa na rynku krajowym jest bardzo szeroki. Konsument przy wyborze produktu często kieruje się jego ceną, wyglądem lub indywidualnymi preferencjami. Coraz częściej zwraca uwagę na jakość produktu oraz jego wartość

zywieniową. Niestety wielu producentów do produkcji swoich wyrobów stosuje częściowo uwodornione oleje roślinne, które są głównym źródłem nienasyconych kwasów tłuszczowych o konfiguracji *trans* w naszej diecie (8, 10, 11, 12).

Stąd też celem niniejszej pracy było oznaczenie składu kwasów tłuszczowych, ze szczególnym uwzględnieniem nienasyconych kwasów tłuszczowych o konfiguracji *trans* w tłuszczu wybranych produktów piekarskich (chleba i bułek) pochodzących z wybranych olsztyńskich piekarni.

MATERIAŁ I METODY

Materiał do badań stanowiły chleby oraz bułki pszenne. Badane produkty pochodziły z trzech różnych olsztyńskich piekarni. Do analizy pobrano 9 próbek chleba pszennego (po trzy z każdej piekarni) oraz 9 bułek pszennych (po trzy z każdej piekarni).

Zawartość tłuszczu w objętych badaniem produktach oznaczano metodą Weibulla-Stoldta (13).

Do oznaczania składu kwasów tłuszczowych i oznaczenia zawartości izomerów *trans* tłuszcz wydzielano metodą Folcha (14).

Estry metylowe przygotowywano wg PN-ISO 5509:1996 (15).

Rozdzielanie estrów metylowych kwasów tłuszczowych wydzielonego tłuszczu przeprowadzano metodą chromatografii gazowej (GC), wykorzystując chromatograf gazowy firmy Hewlett-Packard 6890 z detektorem płomieniowo jonizacyjnym, kolumną kapilarną o dł. 100 m, średnicy 0,25 mm, z fazą stacjonarną CP Sil 88 o grubość filmu 0,20 μm .

Oznaczenia wykonywano w następujących warunkach: temp. kolumny od 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 1,5 cm^3/min , dozownik z podziałem: 100:1.

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

Udział procentowy 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 (% m/m). Wszystkie oznaczenia wykonywano w dwóch równoległych powtórzeniach.

Wartości średnie wybranych grup kwasów tłuszczowych i oznaczonych izomerów *trans* nienasyconych kwasów tłuszczowych oraz odchylenia standardowe obliczono w programie Excel.

WYNIKI I ICH OMÓWIENIE

Przeprowadzone badania wykazały, że zawartość tłuszczu w badanych produktach była zróżnicowana. W objętych badaniem próbkach chleba pszennego tłuszcz

stanowił od 0,35 do 0,76%. W bułkach pszennych udział tłuszczu był w przedziale od 1,21 do 1,40%. Pieczywo pochodzące z różnych krajów europejskich badane przez van *Erp-baarta* i współpr. (16) zawierało tłuszcz w przedziale od 1,4 (chleb pszenny z Francji) do 8,7% (pita z Grecji).

Tabela I. Zawartość poszczególnych grup kwasów tłuszczowych w badanym pieczywie (% w ogólnym składzie kwasów tłuszczowych)

Table I. Content of individual groups of fatty acids in the examined bread (% of total fatty acids)

Nazwa produktu	Piekarnia	Σ nasycone kwasy tłuszczowe $\bar{x} \pm s$	Σ jednonienasycone kwasy tłuszczowe $\bar{x} \pm s$	Σ wielonienasycone kwasy tłuszczowe $\bar{x} \pm s$
Chleb	I (n=3)	50,90 \pm 0,98	21,25 \pm 1,08	27,85 \pm 2,11
	II (n=3)	51,40 \pm 1,39	33,58 \pm 0,70	15,02 \pm 2,00
	III (n=3)	75,87 \pm 1,31	21,27 \pm 0,72	2,86 \pm 0,35
Bułki	I (n=3)	54,68 \pm 1,29	37,91 \pm 1,84	7,41 \pm 0,60
	II (n=3)	62,84 \pm 0,69	29,24 \pm 0,76	7,92 \pm 0,34
	III (n=3)	46,53 \pm 0,69	46,58 \pm 1,41	6,89 \pm 0,17

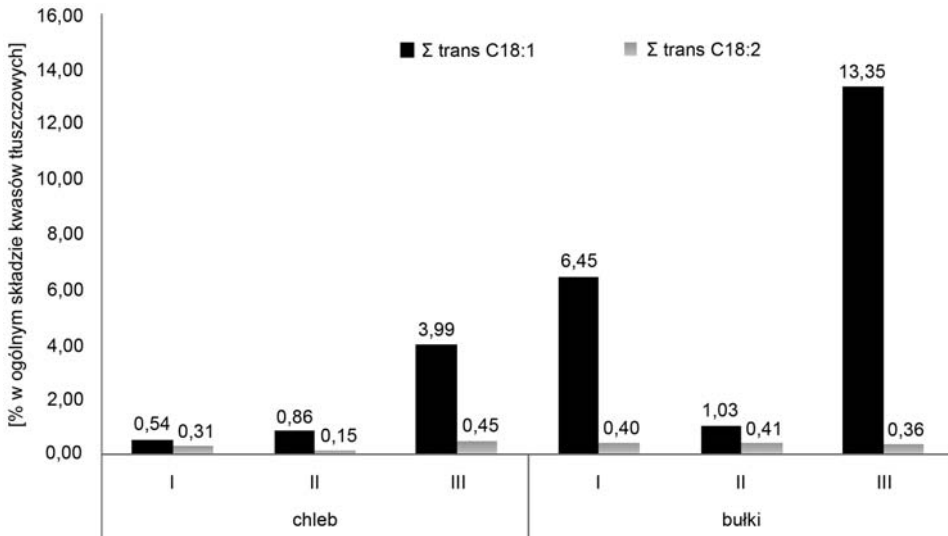
Zamieszczone w tab. I wyniki wskazują, że tłuszcz wydzielony z badanych produktów odznaczał się bardzo zróżnicowanym składem poszczególnych grup kwasów tłuszczowych (nasyconych, jednonienasyconych oraz wielonienasyconych). W tłuszczu wydzielonym ze wszystkich objętych badaniem próbek chleba w największej ilości występowały nasycone kwasy tłuszczowe. Średni udział tych kwasów w ogólnym składzie kwasów tłuszczowych kształtował się w przedziale od 50,90 (w chlebie z piekarni I) do 75,87% (w chlebie z piekarni III). W tłuszczu wydzielonym z objętych badaniem bułek pszennych średnia zawartość nasyconych kwasów tłuszczowych kształtowała się w przedziale od 46,53 (bułki z piekarni III) do 62,84% (bułki z piekarni II). Z żywieniowego punktu widzenia wysoki poziom nasyconych kwasów tłuszczowych nie jest korzystny (2). Wyniki opublikowane przez innych autorów wskazują na niższe zawartości nasyconych kwasów tłuszczowych w pieczywie. Badana przez *Daniewskiego* i współpr. (17) bułka pszenna wyborowa zawierała tylko 20,17% tych kwasów, bułka pszenna kajzerka 34,70%, a chleb baltonowski 23,75%. W pieczywie badanym przez van *Erp-baarta* i współpr. (16) pochodzącym z 14 krajów europejskich nasycone kwasy tłuszczowe stanowiły tylko od 15,41 do 34,16%. *Baryłko-Pikielna* i współpr. (18) podają, że średnia zawartość nasyconych kwasów tłuszczowych w pieczywie wynosiła 21,6%. Według *Daniewskiego* i współpr. (19) kształtowała się w przedziale od 12,4 do 36,30% ogólnego składu kwasów tłuszczowych.

Średnia zawartość kwasów jednonienasyconych, w tłuszczu wydzielonym z badanego chleba mieściła się w zakresie od 21,25 (chleb z piekarni I) do 33,58% (chleb z piekarni II). W objętych badaniem bułkach pszennych średnia zawartość jedno-

nienasyconych kwasów tłuszczowych wynosiła od 29,34 (bułki z piekarni II) do 46,58% (bułki z piekarni III) (tab. I). Bułki pszenne badane przez *Daniewskiego* i współprac. (17) zawierały odpowiednio 13,09 (bułka wyborowa) i 42,72% (bułka kajzerka) jednonienasyconych kwasów tłuszczowych. W badanym przez autorów chlebie baltonowskim kwasy te stanowiły 15,21%. *Daniewski* i współprac. w pracy opublikowanej w 1999 r. podają, że jednonienasycone kwasy tłuszczowe w pieczywie mogą kształtować się w przedziale od 13,80 do 51,90% (19).

W tłuszczu wydzielonym z badanego chleba stwierdzono bardzo duże zróżnicowanie w zawartości wielonienasyconych kwasów tłuszczowych. Udział tej grupy kwasów kształtował się w przedziale od 2,86 (chleb z piekarni III) do 27,85% (chleb z piekarni I). Zawartość wielonienasyconych kwasów tłuszczowych w chlebie badanym przez *Daniewskiego* i współprac. (17) wynosiła 58,11%. W objętych badaniem bułkach pszennych wielonienasycone kwasy tłuszczowe stanowiły średnio 6,89% (w próbkach z piekarni III) do 7,92% (w tłuszczu wydzielonym z bułek pochodzących z piekarni II) (tab. I). Znacznie wyższe zawartości wielonienasyconych kwasów tłuszczowych: 34,57% w bułce pszennej wyborowej i 48,61% w bułce pszennej kajzerce stwierdzili *Daniewski* i współprac. (17). *Daniewski* i współprac. w roku 1999 opublikowali dane w których podają, że wielonienasycone kwasy tłuszczowe w pieczywie mogą stanowić od 35,40 do 58,50% (19).

We wszystkich objętych badaniem próbkach pieczywa stwierdzono obecność izomerów *trans* nienasyconych kwasów tłuszczowych. Średnie zawartości oznaczonych izomerów *trans* kwasu C18:1 oraz izomerów *trans* kwasu C18:2 stwierdzone w tłuszczu wydzielonym z objętych badaniem produktów przedstawiono na ryc. 1.



Ryc. 1. Średnia zawartość sumy izomerów *trans* kwasu C18:1 i C18:2 w tłuszczu badanego chleba oraz bułek (% w ogólnym składzie kwasów tłuszczowych).

Fig. 1. Mean content of total C18:1 and C18:2 acid *trans* isomers in the fat of the examined bread and rolls (% of total fatty acids).

Wyniki zamieszczone na rycinie 1 wskazują, że w tłuszczu wydzielonym z próbek chleba, średni udział izomerów *trans* kwasu C18:1 kształtował się w przedziale od 0,54 (w chlebie z piekarni I) do 3,99% ogólnego składu kwasów tłuszczowych (w chlebie z piekarni III). Izomerów *trans* kwasu C18:2 od 0,15% (chleb z piekarni II) do 0,45% (chleb z piekarni III). Wyższe zawartości i większe zróżnicowanie w zawartości izomerów *trans* kwasu C18:1 stwierdzono w tłuszczu wydzielonym z objętych badaniem próbek bułek pszennych. Badane produkty odznaczały się średnią zawartością tych izomerów na poziomie 1,03% (w bułkach z piekarni II) i 13,35% w ogólnym składzie kwasów tłuszczowych (w bułkach z piekarni III). Średni udział izomerów *trans* kwasu C18:2 w badanych bułkach kształtował się w przedziale od 0,36% (w bułkach z piekarni III) do 0,41% (w bułkach z piekarni II). Tak zróżnicowana zawartość izomerów *trans* kwasu C18:1 w analizowanych wyrobach piekarskich może świadczyć o tym, że niektórzy producenci nadal w procesie produkcyjnym stosują oleje roślinne utwardzone metodą katalitycznego uwodornienia. Według badań *Zbikowskiej* i współpr. (20) udział izomerów *trans* w badanych przez autorów tłuszczach piekarskich kształtował się w przedziale od 1,0 do 56,6% ogólnego składu kwasów tłuszczowych.

Bułki pszenne wyborowe badane przez *Daniewskiego* i współpr. (17) zawierały 14,25% izomerów *trans* kwasu C18:1. Nie stwierdzono w niej obecności izomerów *trans* kwasu C18:2. W bułce pszennej kajzerce, badanej przez tych autorów nie stwierdzono obecności izomerów *trans* C18:1, a izomery *trans* C18:2 stanowiły 0,37%. W badanym przez autorów chlebie baltonowskim nie stwierdzono obecności izomerów *trans*. *Barylko-Pikielna* i współpr. (18) podają, że średnia zawartość izomerów *trans* kwasu C18:1 w pieczywie wynosiła 2,9% (max. 14,2%), a izomerów *trans* kwasu C18:2 0,2% (max. 0,4%).

Duże zróżnicowanie w zawartości izomerów *trans* w pieczywie stwierdzili też *van Erp-baart* i współpr. (16). Autorzy badając pieczywo pochodzące z 14 krajów europejskich stwierdzili, że sumaryczna zawartość izomerów *trans* w objętych badaniem produktach była w przedziale od 0,05 do 17,35%.

Daniewski i współpr. (19) podają, że izomery *trans* w pieczywie występowały w ilościach od 0 do 14,40% ogólnego składu kwasów tłuszczowych.

Według danych literaturowych opublikowanych w 2010 r. (10) spożycie *trans* kwasów tłuszczowych w Polsce szacowane było na 2,8–6,9 g dziennie. Według zaleceń żywieniowych dotyczących maksymalnej zawartości *trans* kwasów tłuszczowych w całodzienniej racji pokarmowej ich ilość spożywana nie powinna przekraczać 1% energii dzienniej racji pokarmowej, tzn. ok 2 g w diecie. Spożywane przez człowieka *trans* kwasy tłuszczowe pochodzą głównie z przemysłowo utwardzonych olejów roślinnych, wchodzących w skład tłuszczów piekarniczych, frytur oraz margaryn, głównie kostkowych. Izomery te obecne są też w innych spożywanych produktach m. in. w chipsach, ciastach, ciastkach, czekoladach, wyrobach czekoladowych, lodach, tłuszczach mieszanych, słonych przekąskach, produktach typu „fast food”. Biorąc pod uwagę niekorzystne działanie niektórych izomerów *trans* nienasyconych kwasów tłuszczowych ich zawartość w produktach spożywczych powinna być jak najniższa.

WNIOSKI

1. Przeprowadzone badania wykazały, że pieczywo dostępne na rynku w Olsztynie odznaczało się zróżnicowaną zawartością tłuszczu oraz zróżnicowanym składem kwasów tłuszczowych.

2. We wszystkich objętych badaniem próbkach chleba i bułek w największej ilości występowały nasycone kwasy tłuszczowe.

3. Izomery *trans* obecne były w tłuszczu wszystkich badanych próbkach chleba oraz bułek. Udział tych izomerów w ogólnym składzie kwasów tłuszczowych też był zróżnicowany.

4. Porównując uzyskane wyniki z danymi literaturowymi można stwierdzić, że zawartość kwasów tłuszczowych *trans* w niektórych rodzajach pieczywa pozostaje, od kilkunastu lat na niezmiennym poziomie i jest zbliżona do zawartości tych izomerów stwierdzonej w pieczywie pochodzącym z innych krajów europejskich.

B. Paszczyk, M. Polak-Śliwińska, E. Tońska

FATTY ACIDS AND *TRANS* ISOMERS IN BREAD

Summary

The aim of the study was to evaluate the fatty acids composition, including the content of *trans* unsaturated fatty acids in bread and rolls available in the Olsztyn market. Determinations were carried out by gas chromatography (GC) using a 100m capillary column with CP Sil 88 phase.

The examined products contained from 0.35% to 0.76% fat in bread and from 1.21% to 1.40% in rolls. They differed in the proportions of fatty (saturated, monounsaturated and polyunsaturated) acids. All examined products contained *trans* isomers of C18:1 and C18:2 acid.

PIŚMIENNICTWO

1. Ziemiański Ś., Budzyńska-Topolowska J.: Tłuszcze pożywienia i lipidy ustrojowe. 1991. Wydawnictwo Naukowe PWN Warszawa. – 2. Onacik-Gür S., Zbikowska A., Kowalska M.: Źródła izomerów *trans* kwasów tłuszczowych na polskim rynku. Probl. Hig. Epidemiol., 2014; 95(1): 120-124. – 3. Mensink, R.P., Katan, M.B.: Effect of dietary fatty acids on blood lipids and lipoproteins. A meta-analysis of 27 Trials. *Arteriosclerosis and Thrombosis*, 1992; 12: 911-919. – 4. Mensink, R.P., Zock, P.L., Kester, A. DM., Katan, M.B.: Effects of dietary fatty acids and carbohydrates on the ratio of serum total to HDL cholesterol and on serum lipids and apolipoproteins: a meta-analysis of 60 controlled trials. *A. J. Clin. Nutr.*, 2003; 77: 1146-1155. – 5. Zock, P.L., de Vries, J.H., Katan, M.B.: Impact of myristic acid versus palmitic acid on serum lipid and lipoprotein levels in healthy women and men. *Arteriosclerosis, Thrombosis and Vascular Biology*, 1994; 14: 567-575. – 6. Williams, Ch. M.: Dietary fatty acids and human health. *Annales de Zootechnie*, 2000; 49: 165-180. – 7. Górecka D.: Konsekwencje spożywania utwardzonych tłuszczów roślinnych. *Prz. Mlecz.*, 1996; 7: 207-209. – 8. Karbowska J., Kochan Z.: *Trans* kwasy tłuszczowe a ryzyko choroby wieńcowej. *Pol. Merk. Lek.*, 2011; 31 181: 56-59. – 9. Barylko-Pikielna N., Jacorzynski B., Mielniczuk E., Pawlicka M., Kostyra E., Świdarska K.: Izomery *trans* kwasów tłuszczowych w żywności – aktualne problemy związane z oszacowaniem ich dziennego spożycia. *Żyw. Człow.*, 1997; 24(2): 74-90. – 10. 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.

11. 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. – 12. Cichosz G., Czczot H.: Kwasy tłuszczowe izomerii *trans* w diecie człowieka. *Bromat. Chem. Toksykol.*, 2012; 45(2): 181-190. – 13. PN-A-74108:1996. Pieczywo. Metody badań. – 14. Christie W.W.: Lipid analysis. Isolation,

separation, identification and structural analysis of lipids, Pergamon Press, Oxford: 1973: 39-40. – 15. PN-ISO 5509:1996 „Oleje i tłuszcze roślinne oraz zwierzęce. Przygotowanie estrów metylowych kwasów tłuszczowych”. – 16. *van Erp-baart M-A., Couet C., Cuadrado., Kafatos A., Stanley J., van Poppel G.: Trans fatty acids in bakery products from 12 European Countries: the TRANSFAIR Study. J. Food Comp. Anal., 1998; 11: 161-169.* – 17. *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. i Met., 1998; 2: 133-150.* – 18. *Barylko-Pikielna N., Jacórzynski B., Mielniczuk E., Pawlicka M., Daniewski M., Kostyra E.: Dzielne spożycie izomerów trans w polskiej racji pokarmowej., Żyw. Człow. i Met., 1998; 25(1): 28-46.* – 19. *Daniewski M., Mielniczuk E., Jacórzynski B., Pawlicka M., Balas J., Filipek A., Cierpiowska M.: Oszacowanie dziennego spożycia kwasów tłuszczowych w przeciętnej polskiej racji pokarmowej. Żyw. Człow. Met., 1999; 24(1): 23-33.* – 20. *Żbikowska A., Rutkowska J., Krygier K.: Jakość wybranych tłuszczów piekarskich na rynku krajowym. Roczn. PZH, 2006; 57(2): 133-142.*

Adres: 10-957 Olsztyn, Plac Cieszyński 1