

*Jaroslawa Rutkowska, Agata Sadowska, Małgorzata Tabaszewska¹⁾,
Andrzej Stołyhwo*

SKŁAD KWAŚÓW TŁUSZCZÓWYCH SERÓW PODPUSZCZKOWYCH POCHODZĄCYCH Z REJONÓW POLSKI: PÓŁNOCNEGO, WSCHODNIEGO I CENTRALNEGO

Zakład Analizy i Oceny Jakości Żywności Wydziału Nauk o Żywieniu Człowieka
i Konsumpcji Szkoły Głównej Gospodarstwa Wiejskiego w Warszawie
Kierownik: dr inż. *J. Rutkowska*

¹⁾ Katedra Przetwórstwa Produktów Zwierzęcych Wydziału Technologii Żywności
Uniwersytetu Rolniczego w Krakowie
Kierownik: prof. dr hab. inż. *G. Bonczar*

Hasła kluczowe: sery twarde, skład kwasów tłuszczowych, CLA.
Key words: hart chees, fatty acid composition, CLA.

Tłuszcz mleczny charakteryzuje obecność krótko- i średniołańcuchowych nasyconych KT (SFCA): C4:0 do C12:0, wśród których, w szczególności kwas masłowy uznaje się za potencjalny czynnik inhibitujący rozwój komórek nowotworowych (1, 2). Wykazano, że SFCA nie przyczyniają się do wzrostu poziomu lipidów we krwi: są szybko metabolizowane w wątrobie i nie odkładają się w tkance tłuszczowej (3). Inne cenne KT tłuszczu mlecznego to: przeciwnowotworowy kwas wakcenyowy C 18:1 11t i sprzężony kwas linolowy C18:2 9c 11t określane jako CLA charakteryzujący się niezwykłą aktywnością biologiczną (4, 5). Sery podpuszczkowe dojrzewające zależnie od gatunku mogą zawierać od 20 do 80% substancji tłuszczowej, której jedynym składnikiem jest tłuszcz mleczny. Z tego powodu skład tłuszczu jest jednym z najistotniejszych czynników decydujących o wartości odżywczej tego produktu.

Celem pracy była analiza składu KT w tym CLA serów podpuszczkowych pochodzących z rejonów Polski: północnego, wschodniego i centralnego z uwzględnieniem czynnika sezonowości.

MATERIAŁ I METODY

Materiał badawczy stanowiło 17 prób serów podpuszczkowych dojrzewających pochodzących z regionu północno-wschodniego Polski wyprodukowanych w okresach: 2007 roku (V–XII – 10 prób) oraz w 2008 roku (I–VIII – 7 prób). Próby pochodziły z różnych Zakładów Mleczarskich, ich identyfikację przedstawia tabela 1.

Ekstrakcję substancji tłuszczowej z prób serów przeprowadzono stosując metodę *Weibulla-Stoldta* (6). Analizę składu KT jako estrów metylowych w substancji tłuszczowej wyekstrahowanej z prób sera przeprowadzono wg AOAC Method

Nr 963.22 (7). Postępowanie obejmowało: transmetylację próbki tłuszczu przy użyciu mieszaniny stężonego H_2SO_4 (95%) i metanolu, a następnie bezpośrednią konwersję do estrów metylowych (FAME). Oznaczenie składu KT (jako FAME) metodą wysokosprawnej chromatografii gazowej (HR-GC) z użyciem kolumny kapilarnej 100 mb; ID 0,25mm z wysokopolarną fazą stacjonarną, czas analizy 110 min.

Table 1. Zawartość substancji tłuszczowej i CLA w próbach serów

Table 1. The content of fatty matter and CLA in samples of cheeses

Rodzaj próbki	Region produkcji	Zaw. substancji tłuszczowej (%)	Zaw. CLA w mg/100 g produktu
Próbki z roku 2007			
Ser Gouda 25.05.07	Lidzbark Warmiński woj. pomorskie	25,95	233,5
Ser Gouda 10.06.07	Wysokie Mazowieckie woj. podlaskie	28,68	86,0
Ser Gouda 25.07.07	Hajnówka woj. podlaskie	26,75	240,75
Ser Gouda 04.08.07	Nowy Dwór Gdański woj. pomorskie	25,57	332,4
Ser Radamer 22.08.07	Radzyń Podlaski woj. lubelskie	26,92	107,7
Ser Piwny 13.09.07	Suwałki woj. podlaskie	25,34	152,0
Ser Edamer 19.09.07	Kosów Lacki woj. mazowieckie	26,83	160,9
Ser Podlaski 22.09.07	Mońki woj. podlaskie	27,20	217,6
Ser Gouda 06.10.07	Piotrków Kujawski woj. kujawsko-pom.	26,75	133,8
Ser Salami 28.11.07	Susz woj. warm.-maz.	20,30	121,8
Ser Trapistów 23.12.07	Łomża woj. podlaskie	25,86	51,7
Ser Gouda 01.01.08	Łaszczów woj. lubelskie	26,33	79,0
Ser Gouda 07.02.08	Mońki woj. podlaskie	27,67	110,7
Ser Gouda 03.03.08	Giżycko woj. warm.-maz.	28,09	84,3
Ser Gouda 10.03.08	Piotrków Kujawski woj. kujawsko-pom.	28,44	85,3
Ser Morski 09.04.08	Grajewo woj. podlaskie	27,30	109,2
Ser Edam 27.08.08	Chorzele woj. mazowieckie	26,17	130,85

WYNIKI I ICH OMÓWIENIE

Zawartość substancji tłuszczowej w badanych serach wahała się od 20,30 do 28,68%, co wskazuje, że badane próby należały do kategorii sery półtłuste, w których zawartość tłuszczu mieści się od 20 do 40% w suchej masie (8) (tab. 1).

Stwierdzono zróżnicowaną zawartość KT w próbach sera w zależności od sezonu produkcji (tab. 2 i tab. 3). Charakterystyczną cechą tłuszczu mlecznego jest obecność SFCA: C4:0 do C12:0 uznanych w wielu pracach jako składniki prozdrowotne tłuszczu mlecznego (1, 2). Próby z okresu zimowego wyróżniała wysoka zawartość nasyconych SFCA: 12,2–13,1%. Ze względu na właściwości tych kwasów, w szczególności masłowego, ta cecha może być zaletą serów wyprodukowanych w tym okresie. Sery z tego okresu charakteryzowała również najwyższa zawartość długołańcuchowych KT C14:0 – C18:0 (60,0–61,6%). Zaobserwowano spadek zawartości nasyconych KT: w SFCA w próbach z okresu: wiosennego (12,6–11,%), letniego (9,9–11,9%) oraz długołańcuchowych C14:0–18:0 z okresu wiosennego: (58,6–55,4%) i letniego (54,7–53,7%), jeszcze niższe zawartości oznaczono w próbach jesiennych (52,8–54,7%).

Głównym długołańcuchowym nasyconym KT był kwas palmitynowy C16:0, którego najwyższe zawartości oznaczono w serach wyprodukowanych w okresie zimowym: 35,8–39,2%, a najniższe w serach z produkcji letniej: 29,1–31,5%. Natomiast sery z produkcji letniej i wczesnojesiennej wyróżniała wyższa zawartość kwasu stearynowego C18:0, w porównaniu do innych sezonów. Kwas mirystynowy C14:0 wykazywał również sezonowość zmian: niższe zawartości oznaczano w próbach „jesiennych”, a wyższe w „zimowych”. Próby pochodzące z produkcji letniej odznaczała również wyższa zawartość kwasu oleinowego C18:1 9c (średnio 23,3%) w porównaniu do prób „zimowych” (średnio 19,3%).

Stwierdzono także wyraźne sezonowe zmiany zawartości nienasyconych KT linolowego C18:2 i linolenowego C18:3. Niższe zawartości C18:2 oznaczono w próbach wyprodukowanych w okresie zimowym wynoszące 1,0%, a wyższe w letnim 1,4%. Wyniki te potwierdzają wcześniejsze prace, w których stwierdzono, że wyższa zawartość nienasyconych KT związana jest z okresami letnim i jesiennym, w którym dostępne są pasze zielone (9, 10).

Tuszcz mleczny przeżuwczy charakteryzuje przede wszystkim obecność kwasu wakceniowego C18:1 11t oraz CLA C18:2 9c11t, zbadanych jako składniki przeciwniażdżycowe i przeciwnowotworowe (4, 5). W badanych próbach sera najwyższe zawartości kwasu C18:1 11t oznaczono w serach z okresu letniego i jesiennego (1,5–3,2%), natomiast zdecydowanie niższe w próbach zimowych i wiosennych (0,8–1,1%). Jest to prawdopodobnie związane ze zwiększeniem spożycia przez zwierzęta świeżych traw, bardzo bogatych w okresie późnoletnim i jesiennym w kwas linolowy i α -linolenowy, substraty niezbędne do procesu biowodorowania (10, 11). Zawartość KT C18:2 9c 11t – CLA w badanych serach kształtowała się od 0,2 do 1,3%, przy czym wyższe zawartości zarejestrowano w przypadku serów wyprodukowanych w okresach letnim i jesiennym w porównaniu do prób z produkcji zimowej czy wiosennej. Stwierdzono, podobnie jak i u innych autorów, jednocześnie wysokie zawartości kwasu wakceniowego C18:1 11t i CLA w próbach z produkcji letniej i jesiennych, co jest zjawiskiem logicznym, ponieważ w procesie desaturazy Δ^9 KT C18:1 11t stanowi substrat do tworzenia CLA C18:2 9c 11t (11, 12).

Tabela II. Skład KT (%) prób serów z okresu: V–X 2007 r.

Table II. The FA content of samples of cheeses from period: V–X 2007

Symbol KT	Nazwa kwasu	Próbki od V 2007 r. do X 2007 r.									
		Ser Gouda 25.05.07	Ser Gouda 10.06.07	Ser Gouda 25.07.07	Ser Gouda 04.08.07	Ser Redamer 22.08.07	Ser Piwny 13.09.07	Ser Edamer 19.09.07	Ser Podlaski 22.09.07	Ser Gouda 06.10.07	
Nasycone krótko- i średniołańcuchowe											
C4:0	masłowy	2,1	2,8	2,8	2,0	2,9	2,8	2,5	2,6	2,6	
C6:0	kapronowy	1,9	1,9	1,8	1,8	2,0	2,1	1,7	1,8	1,8	
C8:0	kaprylowy	1,2	1,1	1,1	1,1	1,2	1,3	1,1	1,1	1,2	
C10:0	kaprynowy	2,9	2,5	2,4	2,5	2,6	3,1	2,4	2,5	2,7	
C12:0	laurynowy	3,5	2,9	2,9	2,5	3,1	3,6	2,9	3,0	3,3	
suma C4:0-C12:0		11,5	11,1	11,0	9,9	11,9	12,9	10,6	10,9	11,6	
w tym kwas masłowy (%)		17,8	24,8	25,4	20,4	24,5	21,7	23,9	23,7	22,4	
Nasycone długołańcuchowe											
C14:0	mirystynowy	11,2	10,5	10,4	10,6	11,0	11,1	10,4	10,5	11,3	
C15:0	pentadekanowy	1,3	1,2	1,3	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,3	
C16:0	palmitynowy	30,4	30,5	29,1	29,7	31,5	28,3	30,1	29,6	33,9	
C18:0	stearynowy	12,6	13,1	12,9	12,6	11,1	12,1	11,8	12,6	9,9	
suma C14:0-C18:0		55,4	55,4	53,7	54,0	54,7	52,8	53,4	54,0	56,4	
w tym kwas palmitynowy (%)		22,7	23,7	24,0	23,3	20,3	23,0	22,0	23,3	17,6	
Mononienasycone											
C14:1	tetradecenowy	0,9	0,9	0,9	0,9	1,0	0,9	1,0	1,0	1,1	
C16:1	oleopalmitynowy	1,5	1,6	1,5	1,5	1,7	1,4	1,6	1,5	1,8	
suma izomerów trans kwasów C18:1		3,3	2,0	3,4	3,9	2,4	3,6	3,2	3,6	2,5	
C18:1 11t	wakceny trans	2,5	1,5	2,4	3,2	1,5	2,8	2,4	2,9	1,7	
C18:1 9c	oleinowy	23,1	24,0	23,6	23,3	22,2	22,0	23,5	23,5	21,8	
suma kwasów mononienasyconych		31,4	30,0	31,8	32,8	28,8	30,7	31,7	32,5	29,0	
w tym kwas wakceny (%)		8,0	5,0	7,5	9,8	5,3	9,2	7,7	8,9	6,0	
Wielonienasycone											
C18:2 9c12c	linolowy LA	1,6	1,0	1,3	1,5	1,2	1,2	1,2	1,1	1,4	
C18:3 9c12c15c	linolenowy ALA	0,6	0,1	0,8	0,7	0,3	0,6	0,6	0,6	0,5	
C18:2 9c11t	CLA	0,9	0,3	0,9	1,3	0,4	0,6	0,6	0,8	0,5	
suma kwasów wielonienasyconych		3,1	1,4	3,0	3,5	1,9	2,4	2,4	2,5	2,4	
w tym CLA (%)		30,4	21,9	30,0	37,6	19,6	24,0	26,1	30,5	21,5	

Tabela III. Skład KT (%) prób serów z okresu: od XI 2007 r. do VIII 2008 r.

Table III. The FA content (%) of samples of cheeses from period: XI 2007 to VIII 2008

Symbol KT	Nazwa kwasu	Próbki od XI 2007 r. do VIII 2008 r.							
		Ser Salami 28.11.07	Ser Trapistów 23.12.07	Ser Gouda 01.01.08	Ser Gouda 07.02.08	Ser Gouda 03.03.08	Ser Gouda 10.03.08	Ser Morski 09.04.08	Ser Edam 27.08.08
Nasycone krótko- i średniołańcuchowe									
C4:0	masłowy	2,1	2,5	2,6	2,5	2,7	2,5	2,6	2,9
C6:0	kapronowy	1,9	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,1
C8:0	kaprylowy	1,2	1,3	1,3	1,3	1,2	1,3	1,2	1,3
C10:0	kaprynowy	2,8	3,1	2,9	3,6	2,7	3,0	2,9	2,6
C12:0	laurynowy	3,4	3,9	3,5	3,6	3,2	3,9	3,5	3,0
suma C4:0-C12:0		11,4	12,7	12,2	13,1	11,8	12,6	12,1	11,9
w tym kwas masłowy (%)		18,7	19,2	21,2	19,4	22,5	20,0	21,2	24,4
Nasycone długołańcuchowe									
C14:0	mirystynowy	11,6	12,8	12,5	12,6	11,6	12,2	12,0	10,7
C15:0	pentadekanowy	1,5	1,4	1,4	1,4	1,4	1,3	1,3	1,3
C16:0	palmitynowy	33,7	39,2	35,8	36,3	34,4	36,0	34,7	29,2
C18:0	stearynowy	10,0	8,3	10,3	10,4	11,1	8,8	10,6	12,1
suma C14:0-C18:0		56,8	61,6	60,0	60,6	58,6	58,3	58,5	53,3
w tym kwas palmitynowy (%)		59,4	63,6	59,7	59,8	58,8	61,8	59,4	54,8
Mononienasycone									
C14:1	tetradecenowy	1,2	1,2	1,3	1,2	1,0	1,2	1,1	0,9
C16:1	oleopalmitynowy	1,7	1,9	1,7	1,7	1,6	1,8	1,7	1,5
suma izomerów trans kwasów C18:1		2,8	1,3	1,7	1,7	1,9	1,7	1,8	3,2
C18:1 11t	wakceny trans	1,7	0,8	1,1	1,1	1,1	0,9	1,1	2,6
C18:1 9c	oleinowy	20,3	17,7	20,3	20,0	21,9	18,9	21,6	22,2
suma kwasów mononienasyconych		27,7	22,8	26,1	25,7	27,5	24,5	27,2	30,4
w tym kwas wakceny (%)		6,1	3,4	4,2	4,1	4,1	3,8	3,9	8,6
Wielonienasycone									
C18:2 9c12c	linolowy LA	1,5	1,0	1,0	1,0	0,9	1,4	1,5	1,1
C18:3 9c12c15c	linolenowy ALA	0,5	0,2	0,4	0,4	0,4	0,3	0,5	0,6
C18:2 9c11t	CLA	0,6	0,2	0,3	0,4	0,3	0,3	0,4	0,5
suma kwasów wielonienasyconych		2,5	1,4	1,6	1,9	1,6	1,9	2,4	2,2
w tym CLA (%)		23,3	12,5	18,6	22,5	15,8	13,5	15,3	22,7

Obliczona zawartość CLA na 100 g produktu była bardzo zróżnicowana i wahała się od 51,7 do aż 332,4 mg. Można zauważyć, że sery z produkcji letniej i jesiennej pojawiające się w sprzedaży w okresie jesiennym i zimowym są najbardziej wartościowymi źródłami CLA. W 7 na 9 badanych próbach z tego okresu zawartość CLA wynosiła średnio od 121,8 do 240,75 mg/100 g produktu. W serach z produkcji zimowej zawartość CLA była niższa i wynosiła od 51,7 do 110,7 mg/100 g produktu.

Porównując otrzymane zawartości CLA w serach podpuszczkowych z wcześniej opublikowanymi należy stwierdzić, że były podobne do zawartości CLA wyliczonych w porównywalnych serach twardej w Grecji (13). Natomiast porównując do badań z 2006 roku wykonanych przez *Bialek i Tokarz* (12), którzy oznaczyli zawartość CLA w serach podpuszczkowych od 7,21 do 166,24 mg należy stwierdzić, że powyższe wyniki podobne są do danych z prób okresu zimowego. Pewna rozbieżność danych może wynikać nie tylko ze zmienności w cyklu rocznym, ale również z różnic regionalnych. Można przypuszczać, że rejony północny i wschodni, charakteryzuje duża powierzchnia terenów zielonych zapewniająca wysokie spożycie zielonej paszy przez zwierzęta.

WNIOSKI

Stwierdzono, że sery podpuszczkowe pochodzące z rejonów: północnego, wschodniego i centralnego Polski mogą być cennym źródłem KT: krótko- i średniołańcuchowych (w szczególności wyprodukowane w okresie zimowym), kwasu wakcenenowego C 18:1 11t (pochodzące z produkcji w okresie letnim i jesiennym) oraz CLA 18:2 9c 11t. Sery pochodzące z produkcji letniej zawierały średnio CLA od 121,8 do 240,75 mg/100 g produktu. W serach z produkcji zimowej zawartość CLA była niższa i wynosiła od 51,7 do 110,7 mg/100 g produktu.

J. Rutkowska, A. Sadowska, M. Tabaszewska, A. Stołyhwo

FATTY ACID COMPOSITION OF HARD CHEESES FROM NORTH, EASTERN AND CENTRAL REGION OF POLAND

Summary

Fatty acid composition of 17 samples of hard cheeses produced from May-December – 2007 and January-August 2008 from north, eastern and central regions of Poland were determined.

Cheeses produced in winter contained the highest amount of short and medium chain saturated fatty acids (C 4:0 – C 12:0), whereas cheeses derived from summer and autumn production had the highest content of vacenic acid C 18:1 11t. Cheeses produced during summer contained from 121,8 to 240,75mg CLA/100g product. A lower amount CLA determined in cheeses from winter production: 51,7-110,7mg/100g product.

PIŚMIENNICTWO

1. *Watkins S.M., Carter L.C., Mak J., Tsau J., Yamamoto S., German J.B.*: Butyric acid and tributyrin induce apoptosis in human hepatic tumor cells, *J. Dairy Res.*, 1999; 66: 559-567.
2. *Lupton J.R.*: Butyrate and colonic cytogenetics: differences between *in vitro* and *in vivo* studies, *Eur. J. Cancer Prev.*, 1995, 3: 373-378.
3. *Przybojewska B., Rafalski H.*: Kwasy tłuszczowe występujące w mleku a zdro-

- wie człowieka – krótkołańcuchowe nasycone kwasy tłuszczowe, *Przeł. Mlecz.*, 2003; 4: 148-151. – 4. *Przybojewska B., Rafalski H.*: Kwasy tłuszczowe występujące w mleku a zdrowie człowieka (cz.4) kwas wakcenyowy *cis* i *trans*, *Przeł. Mlecz.*, 2003; 9: 343-346. – 5. *Hur S.J., Park G.B., Joo S.T.*: Biological activities of conjugated linoleic acid (CLA) and effects of CLA on animal products, *Livestock Sci.*, 2007; 110: 221-229. – 6. *Krauze S., Bożyk Z., Piekarski L.*, Podręcznik laboratoryjny analityka żywnościowego, PZWL Warszawa, 1962; 148-150. – 7. Official Methods of Analysis of AOAC Method Nr 963.22: Methyl esters of fatty acids in oils and fats. Gas Chromatographic Method. – 8. *Kolanowski W., Świdorski F.*: Masło i sery. W: [red.] *Świdorski F.*: Towaroznawstwo żywności przetworzonej technologia i ocena jakościowa, wyd. II, 2003, 166-190. – 9. *Ledoux M., Chardigny J.M., Darbois M., Soustre Y., Sebedio J.L., Laloux L.*: Fatty acid composition of French butters, with special emphasis on conjugated linoleic acid (CLA) isomers, *J. Food Comp. Anal.*, 2005; 18: 409-425. – 10. *Stołyhwo A., Rutkowska J.*: Tłuszcz mleczny: struktura, skład i właściwości prozdrowotne. W: [red.] *Sikorski Z.E.*, *Chemia Żywności Tom 3*, WNT Warszawa; 2007, 39-88.
11. *Jensen R.G.*: The composition of bovine milk lipids: January 1995 to December 2000, *J. Dairy Sci.*, 2002; 85: 295-302. – 12. *Białek A., Tokarz A.*: Źródła pokarmowe oraz efekty prozdrowotne sprzężonych dniów kwasu linolowego (CLA), *Biul. Wydz. Farm. WUM*, 2009, 1, 1-24. – 13. *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: 02-776 Warszawa, ul. Nowoursynowska 159 C.