

Elżbieta Kondratowicz-Pietruszka

Katedra Chemii Ogólnej
Uniwersytet Ekonomiczny w Krakowie

Analiza kwasów tłuszczowych oleju z konserw sardynek

Streszczenie

W Polsce ciągle jeszcze nie docenia się wysokiej wartości odżywczej ryb. Na szczególną uwagę zasługują ryby tłuste, do których zalicza się m.in. sardynkę. Różnorodny asortyment stanowią na polskim rynku sardynki w oleju. Celem pracy było określenie profilu kwasowego oleju zawartego w konserwach sardynek metodą chromatografii gazowej. Do badań wybrano 16 konserw sardynek różnych producentów. Zawartość kwasów nasyconych wahała się od 11,64 do 30,99%. Zawartość kwasów monoenowych jest zróżnicowana. Kwas C18:1 (*cis*-9) występuje w ilości od 16,08% do 76,91%. Pozostałe kwasy występują sumarycznie w ilości do ok. 5%. W przypadku ośmiu prób wystąpiła forma trans kwasu C18:2 (*trans*-9,12). Sumaryczna zawartość kwasów z rodziny (*n*-6) wynosiła od 5,40 do 62,28%. Stosunek zawartości kwasów (*n*-6) do kwasów (*n*-3) wynosił od 2,17 do 81,52. Stosunek sumy kwasów tłuszczowych nienasyconych do nasyconych wynosił od 2,23 do 7,59.

Słowa kluczowe: olej, sardynki, kwasy tłuszczowe, izomery trans.

1. Wprowadzenie

W Polsce jeszcze ciągle nie docenia się wartości odżywczej ryb. Ich spożycie w ciągu roku wynosi zaledwie 12,01 kg/mieszkańca. Na podobnym poziomie spożycie ryb kształtuje się w Niemczech, Czechach i na Słowacji. Wyższe spożycie odnotowuje się wśród Francuzów, Hiszpanów, Litwinów (30–50 kg/mieszkańca). W Portugalii spożycie ryb wynosi powyżej 50 kg/mieszkańca/rok [Kulikowski 2011, Tkaczewska i Migdał 2013].

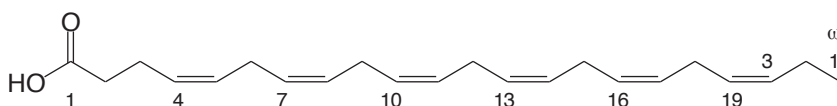
Pełnowartościowe białko o wysokiej przyswajalności około 97%, nienasycone kwasy tłuszczowe PUFA, witamina D oraz składniki mineralne, takie jak: jod, selen, fluor, fosfor, magnez czy wapń decydują o miejscu ryb w piramidzie żywienia [Carrillo-Dominguez *et al.* 2012]. Z uwagi na występowanie wyróżnia się ryby morskie i słodkowodne. Inny podział dotyczy zawartości tłuszczu. Wyróżnia się tutaj ryby chude, średniotłuste i tłuste. Ryby morskie w większości zawierają więcej tłuszczu niż słodkowodne. Ryby te zawierają również więcej kwasów omega-3, które mają znaczenie w profilaktyce miażdżycy [Marciniak-Łukasiak 2011]. Do popularnych na polskim rynku tłustych ryb morskich zalicza się między innymi: halibuty, łososie, śledzie, makrele, sardynki. W zależności od terminu odłowu zmienia się wartość odżywcza ryb, zawartość w mięsie składników mineralnych oraz zmienia się profil kwasów tłuszczowych [Grela i in. 2010]. Sardynki w zależności od sezonu charakteryzują się dużą zmiennością zawartości tłuszczu [Hultin i Kelleher 2000]. Sardynki są również znaczącym źródłem dobrze przyswajalnych witamin A i D.

Obrót towarowy rybami obejmuje: ryby świeże, mrożone, wędzone, przetwory rybne, w tym np. w postaci steków czy paluszków rybnych, konserw [Sylwiak 2008]. Sardynki świeże przechowuje się w lodzie, aby zachowały odpowiednią jakość pod względem parametrów chemicznych, mikrobiologicznych i sensorycznych [Erkan i Özden 2008]. Przetwory rybne różnią się pod względem zawartości tłuszczu i wartościowych kwasów polienowych [Bienkiewicz i in. 2010]. Szczególnie różnorodny asortyment na polskim rynku stanowią sardynki i szprotki w oleju roślinnym w konserwach [Kondratowicz-Pietruszka 2012]. Często do produkcji konserw rybnych stosuje się dodatek oleju słonecznikowego, sojowego lub oliwy z oliwek [Wroniak i Maszewska 2011]. Olej roślinny może dostarczać wielu składników bioaktywnych oprócz wartościowych kwasów tłuszczowych, takich jak długołańcuchowe polienowe kwasy tłuszczowe [Obiedzińska i Waszkiewicz-Robak 2012]. W oleju rzepakowym występuje kwas α -linolenowy z rodziny kwasów $n-3$, z którego mogą być wytworzone w organizmie kwas eikozapentaenowy (EPA) i kwas dokozaheksaenowy (DHA). Tłuszcze spełniają w organizmie człowieka wiele ważnych funkcji. Są źródłem energii, stanowią budulec błon komórkowych, dostarczają niezbędnych nienasyconych kwasów tłuszczowych (NNKT), są nośnikami witamin rozpuszczalnych w tłuszczach. Równie ważne są kwasy monoenowe, w tym kwas oleinowy (C18:1) wykazujący podobnie korzystny efekt na zdrowie człowieka. Sardynki można uznać za dobre źródło aminokwasów i kwasów tłuszczowych z rodziny kwasów polienowych $n-3$. Kwasy α -linolenowy C18:3 z rodziny kwasów $n-3$ oraz kwas linolowy C18:2 z rodziny kwasów $n-6$ nie podlegają syntezie w organizmie człowieka i dlatego muszą być dostarczone z pożywieniem [Flachs *et al.* 2009]. Żywność zawierająca te kwasy powinna być uwzględniona w diecie człowieka [Migdał i in. 2011, Selmi i in. 2010]. Niezbędne

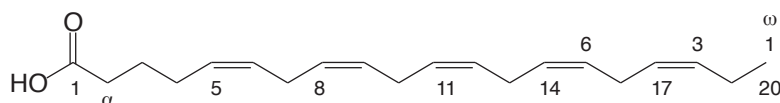
jest jednakże prowadzenie badań jakości przetworów rybnych ze względu nie tylko na określenie jakości ryb i ich frakcji lipidowej, lecz również w przypadku konserw jakości zalewy olejowej [Bienkiewicz i in. 2010, Domiszewski 2011].

Obecne w żywności wielonienasycone kwasy tłuszczowe mogą modyfikować ryzyko wystąpienia nowotworów. Właściwość ta wiązana jest z relacjami w diecie kwasów z rodziny *n*-6 i *n*-3, których stosunek powinien wynosić 4–5:1, a często w żywieniu nie odpowiada zalecanym wartościom. Ponieważ we współczesnej diecie kwasów *n*-3 dostarcza się w ograniczonej ilości, natomiast kwasów *n*-6 w nadmiarze, to między innymi powoduje, że zostaje zachwiana równowaga immunologiczna i nadmierna skłonność do stanów zapalnych organizmu. Zbyt wysoki stosunek kwasów z rodziny *n*-6 do kwasów z rodziny *n*-3 sprzyja w konsekwencji także powstawaniu nowotworów. Kwasom należącym do rodziny *n*-3 przypisuje się działanie ochronne [Jelińska 2005]. Jedynym rzeczywistym źródłem długołańcuchowych polienowych kwasów rodziny *n*-3, zwłaszcza kwasu eikozapentaenowego EPA oraz kwasu dokozaheksaenowego DHA jest tłuszcz pochodzący z ryb i zwierząt morskich [Newton 1996]. Tych kwasów tłuszczowych ryby w 100 g zawierają przykładowo: łosoś 1,8 g, sardynki 1,4 g, makrela 1,0 g, tuńczyk 0,7 g, halibut 0,4 g, dorsz 0,1 g. Regularne spożywanie ryb, a co się z tym wiąże kwasu dokozaheksaenowego (DHA), eikozapentaenowego (EPA), kwasu arachidonowego (C20:4, *n*-6) oraz kwasu linolowego (LA) zmniejsza ryzyko wystąpienia zwyrodnienia plamki żółtej związane z wiekiem, jak również zmniejsza ryzyko zachorowania na chorobę Alzheimera. Wzory strukturalne wymienionych kwasów są następujące:

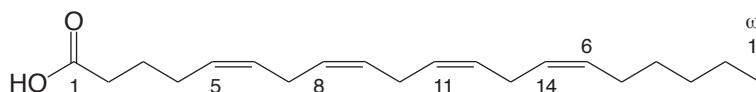
– kwas dokozaheksaenowy (DHA),



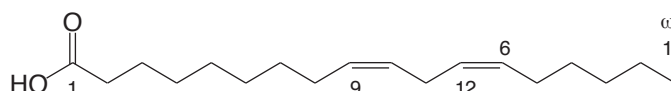
– kwas eikozapentaenowy (EPA),



– kwas arachidonowy (C20:4, *n*-6),



– kwas linolowy (LA)

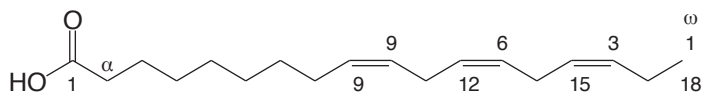


Kwasy z rodziny $n-3$ są istotne dla dobrego wyglądu skóry, włosów, paznokci, działają przeciwwzapalnie, jak również:

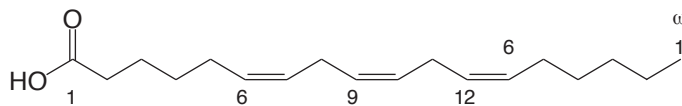
- wpływają korzystnie na układ krążenia, przemianę materii, ciśnienie krwi,
- są korzystne dla funkcjonowania mózgu, układu nerwowego, odpornościowego,
- zmniejszają ryzyko arytmii serca, chronią przed zawałem serca oraz zapobiegają zakrzepom krwi,
- sprzyjają zwiększaniu się poziomu cholesterolu HDL (*High Density Lipoprotein*). Jest to lipoproteina wysokiej gęstości, potocznie określana dobrym cholesterolem) i produkcji serotoniny,
- obniżają ryzyko nowotworów, olej rybi może zmniejszać ryzyko raka piersi.

Tłuszcze rybne i roślinne zawierają więcej kwasów nienasyconych UFA (*unsaturated fatty acids*) niż nasyconych kwasów tłuszczowych SFA (*saturated fatty acids*). Ze względów zdrowotnych należy spożywać tłuszcze mające niską zawartość nasyconych kwasów tłuszczowych oraz dużą zawartość nienasyconych kwasów tłuszczowych. Oleje rybne i roślinne są bogatym źródłem różnych kwasów tłuszczowych, w tym monoenowych MUFA (*monounsaturated fatty acids*) i polienowych PUFA (*polyunsaturated fatty acids*). Ich właściwości wynikają z profilu kwasów tłuszczowych.

Do NNKT należą między innymi długołańcuchowe kwasy tłuszczowe z grupy $n-6$ i kwasy z grupy $n-3$ posiadające co najmniej dwa wiązania podwójne. Podstawową formą NNKT szeregu $n-3$ jest kwas α -linolenowy (18:3, $n-3$) ALA:



zaś dla szeregu $n-6$ – kwas γ -linolowy (18:2, $n-6$) GLA.



Kwas α -linolenowy (18:3, $n-3$) ALA i kwas γ -linolowy (18:2, $n-6$) GLA muszą być człowiekowi dostarczane w pożywieniu. Kwas GLA (18:3 $n-6$) reguluje metabolizm kwasów tłuszczowych w organizmie. Usprawnia przepływ krwi w naczyniach krwionośnych, wspomaga profilaktykę nadciśnienia tętniczego i miażdżycy. GLA spowalnia proces starzenia się organizmu. Regularnie spożywany wspomaga pamięć oraz zdolność koncentracji.

Warunki przechowywania i obróbki termicznej wpływają na zmiany w strukturze kwasów. Konfiguracja geometryczna *cis* przekształca się w *trans*. Zmiana ta powoduje, że zmienia się kształt cząsteczki. Częste spożywanie tłuszczów *trans* ma negatywny wpływ na zdrowie. Powodują one wzrost stężenia we krwi cholesterolu LDL (lipoproteina o niskiej gęstości określana „złym” cholesterolem),

przyczynia się do wzrostu ryzyka wystąpienia wielu chorób miażdżycowych [Szczeklik 2005]. Ryzyko zachorowania na raka piersi jest prawie dwukrotnie wyższe u kobiet, które jedzą pokarmy zawierające kwasy tłuszczowe typu trans. Z tego względu w wielu krajach wprowadzono lub planuje się wprowadzenie obowiązku oznaczania na wszelkich produktach spożywczych informacji o zawartości w nich tłuszczów trans, a także ograniczeń ich maksymalnej zawartości do ilości spotykanych w produktach naturalnych [Achremowicz i Korus 2007, Cichosz i Cieczot 2012].

Celem pracy było określenie składu kwasów tłuszczowych oleju zawartego w konserwach sardynek znajdujących się w obrocie towarowym polskiego rynku.

2. Materiał i metody badań

Przedmiotem badań były oleje pochodzące z konserw sardynek. Konserwy były wyprodukowane przez różnych producentów i zakupione z obrotu towarowego na terenie Krakowa. Określenia produktu w zalewie pochodzą od producenta. W dniu 12 grudnia 2011 r. weszło w życie Rozporządzenie Parlamentu Europejskiego i Rady (UE) 1169/2011 z 25 października 2011 r. w sprawie informacji na temat żywności, zgodnie z którym wymagane jest podanie dokładnych informacji o produkcie żywnościowym. Informacje na temat żywności nie mogą wprowadzać w błąd, muszą być rzetelne, jasne i łatwe do zrozumienia dla konsumenta [Rozporządzenie... 2011].

Próby oznaczono w pracy symbolami:

- 1) sardynki w oleju roślinnym – Petropat, prod. Litwa,
- 2) sardynki w oleju roślinnym – Pescamar, prod. Hiszpania,
- 3) sardynki w oleju słonecznikowym – prod. Niemcy,
- 4) sardynki w oleju roślinnym, Madeleine Grün – Appel, prod. Niemcy,
- 5) sardynki w oliwie z oliwek, Madeleine Rot – Appel, prod. Niemcy,
- 6) sardynki w oliwie z oliwek, Toscana – Appel, prod. Niemcy,
- 7) sardynki w oliwie z oliwek – Cicero Appel, prod. Niemcy,
- 8) sardynki w oliwie z oliwek virgin – Ramirez, prod. Portugalia,
- 9) sardynki w oleju roślinnym – Ramirez, prod. Portugalia,
- 10) sardynki w oleju roślinnym – Neptun/Wilbo, prod. Portugalia,
- 11) sardynki w oleju roślinnym – Liberator, prod. Maroko,
- 12) sardynki w oleju roślinnym – Graal, prod. Maroko,
- 13) sardynki w oliwie z oliwek – Calvo, prod. Maroko,
- 14) sardynki w oleju sojowym – Brunswick, prod. Kanada,
- 15) sardynki w oleju sojowym, tabasco – Brunswick, prod. Kanada,
- 16) sardynki w oleju roślinnym – Vitae d’Oro, prod. Peru.

W przypadku sardynek oznaczonych jako próba: 1, 2, 4, 9, 10, 11, 12 oraz 16 producent nie określił rodzaju zalewy tłuszczowej. W przypadku tych konserw zalewę stanowi olej roślinny.

Z konserw rybnych odsączono frakcję tłuszczową i przeznaczono ją do analizy. W olejach oznaczono zawartości kwasów tłuszczowych metodą chromatografii gazowej zgodnie z normą PN-EN ISO 5508:1996, w postaci estrów metylowych w próbkach przygotowanych według normy PN-EN ISO 5509:1996, według wersji z zastosowaniem BF3 [Thurnhofer i Vetter 2006]. Analizę przeprowadzono na chromatografie gazowym SRI 9610C z kolumną Restek RTX-2330 długości 105 m i średnicy 0,25 mm z detektorem FID, z zastosowaniem wodoru jako gazu nośnego. Jako wzorzec ilościowy zastosowano AOCS Standard #3 firmy Restek nr kat. 35024. Jako dodatkowy wzorzec do identyfikacji składników zastosowano *Food Industry FAME Mix o nr kat. 35077 firmy Restek* będący mieszaniną estrów metylowych 37 kwasów tłuszczowych od C:4 do C:24.

3. Wyniki

W wyniku przeprowadzonych analiz chromatograficznych otrzymano profil składu kwasów tłuszczowych. Wyniki stanowią średnią z dwóch równoległych powtórzeń. Profil kwasowy frakcji tłuszczowej konserw rybnych przedstawiony został w tabelach w podziale na nasycone kwasy tłuszczowe SFA (tabela 1), mononienasycone kwasy tłuszczowe MUFA (tabela 2) i polinienasycone kwasy tłuszczowe PUFA (tabela 3) oraz graficznie na kolejnych rysunkach. W opracowaniu zastosowano następujące oznaczenia kwasów:

- SFA (Saturated Fatty Acids) – kwasy tłuszczowe nasycone,
- UFA (Unsaturated Fatty Acids) – kwasy tłuszczowe nienasycone,
- MUFA (Monounsaturated Fatty Acids) – kwasy tłuszczowe jednonienasycone,
- PUFA (Polyunsaturated Fatty Acids) – kwasy tłuszczowe wielonienasycone.

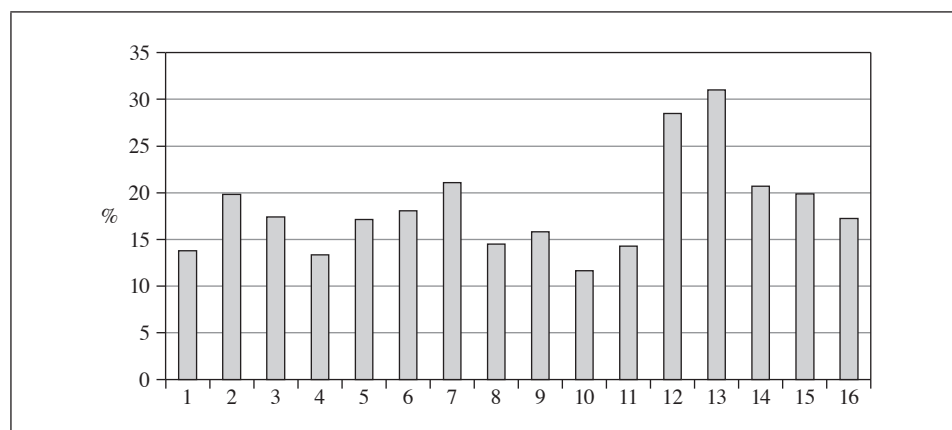
Obok profili kwasowych fazy tłuszczowej konserw sardynek, w tabelach 1–3, zamieszczono również skład kwasów tłuszczowych oleju słonecznikowego SŁ oraz oleju sojowego SO. W tabeli 1 zestawiono procentowy skład nasyconych kwasów tłuszczowych SFA badanych prób olejów z konserw sardynek. Badane oleje zawierały zróżnicowane zawartości kwasów SFA, od 11,64% do 30,99% (rys. 1). Średni błąd względny oznaczenia kwasów SFA wynosił 3,7%.

We wszystkich olejach występują kwasy C16:0 oraz C18:0. Ich sumaryczny udział w profilu kwasów wynosi od 10,33 do 22,77%. Oprócz nich występuje kwas C14:0 (z wyjątkiem dwóch prób, tj. 8 i 10).

Tabela 1. Skład nasyconych kwasów tłuszczowych SFA, % (m/m)

Olej	Nasycone kwasy tłuszczowe SFA								
	C14:0	C15:0	C16:0	C18:0	C20:0	C21:0	C22:0	C23:0	C24:0
1	2,61	–	8,62	2,11	0,44	–	–	–	–
2	3,56	–	10,56	3,80	–	0,82	0,73	–	0,37
3	2,03	–	10,75	3,90	–	–	0,71	–	–
4	0,25	–	8,25	4,02	–	–	0,60	–	0,22
5	0,51	–	13,34	3,31	–	–	–	–	–
6	1,63	–	13,45	2,99	–	–	–	–	–
7	2,31	–	15,38	3,41	–	–	–	–	–
8	–	–	10,78	3,19	–	–	–	0,52	–
9	1,64	–	8,71	3,96	–	0,46	0,74	–	0,32
10	–	–	6,42	3,91	–	–	0,88	–	0,43
11	1,87	–	7,38	3,63	–	0,56	0,83	–	–
12	5,29	0,39	16,84	3,52	–	1,68	0,32	0,43	–
13	6,55	–	19,77	3,00	–	1,67	–	–	–
14	1,97	–	15,20	2,62	–	0,48	0,42	–	–
15	2,61	–	13,62	2,76	–	0,51	0,40	–	–
16	2,35	–	9,48	4,08	–	0,29	0,66	–	0,38
SŁ	–	–	7,33	3,74	–	–	–	–	–
SO	–	–	11,18	4,59	0,36	–	–	–	–

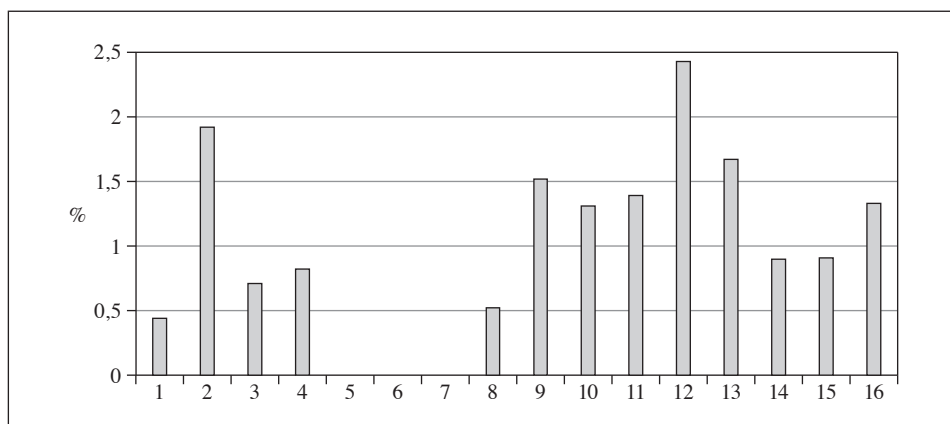
Źródło: opracowanie własne.



Rys. 1. Zawartość kwasów Σ SFA w olejach

Źródło: opracowanie własne.

Pozostałe kwasy grupy SFA zawierają długie łańcuchy węglowe powyżej C20 (rys. 2). Ich sumaryczna zawartość nie przekracza 2,5%. Średni błąd względny oznaczenia tych kwasów wynosił 1,6%.



Rys. 2. Zawartość Σ SFA powyżej C20:0 w olejach

Źródło: opracowanie własne.

W tabeli 2 zestawiono procentowy skład mononienasyconych kwasów tłuszczowych MUFA badanych prób olejów z konserw sardynek.

Tabela 2. Mononienasycone kwasy tłuszczowe MUFA, % (m/m)

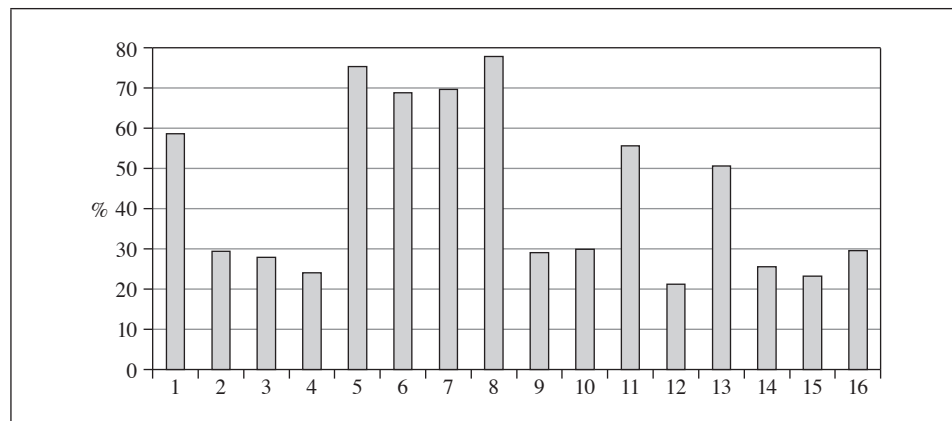
Olej	Mononienasycone kwasy tłuszczowe MUFA			
	C16:1 (<i>cis</i> -9)	C17:1 (<i>cis</i> -10)	C18:1 (<i>cis</i> -9)	C24:1 (<i>cis</i> -15)
1	2,50	0,27	55,91	–
2	4,10	0,46	24,90	–
3	2,07	–	25,82	–
4	–	–	24,12	–
5	1,28	–	74,03	–
6	1,45	–	67,40	–
7	2,92	–	66,71	–
8	0,84	–	66,71	–
9	2,05	–	27,11	–
10	–	–	29,96	–
11	1,60	–	54,02	–
12	4,02	0,54	16,08	0,53
13	6,37	–	44,24	–

cd. tabeli 2

Olej	Mononienasycone kwasy tłuszczowe MUFA			
	C16:1 (<i>cis</i> -9)	C17:1 (<i>cis</i> -10)	C18:1 (<i>cis</i> -9)	C24:1 (<i>cis</i> -15)
14	0,99	–	24,59	–
15	0,98	–	22,19	–
16	1,91	0,31	27,36	–
SŁ	21,91	–	–	–
SO	22,79	–	–	–

Źródło: opracowanie własne.

Zawartość kwasów monoenowych jest silnie zróżnicowana w zależności od rodzaju oleju. Dla wszystkich badanych olejów wspólnym kwasem w grupie MUFA jest kwas oleinowy C18:1 (*cis*-9) występujący w ilości od 16,08% do 76,91%. Pozostałe kwasy występują sumarycznie w ilości do ok. 5%. Średni błąd względny oznaczenia kwasów grupy MUFA wyniósł 0,5%. Zawartości kwasów MUFA w badanych olejach zilustrowano na rys. 3.



Rys. 3. Zawartość MUFA w badanych olejach

Źródło: opracowanie własne.

Sumaryczne ilości kwasów MUFA odpowiadają różnym poziomom ich zawartości w oznaczanej frakcji tłuszczowej. W przypadku badanych prób wyróżnić można poziom:

- niski – (21,17–29,96) – próba 2, 3, 4, 9, 10, 12, 14, 15, 16 – 9 prób,
- średni – (30–50%) – prób brak,
- podwyższony – (50,61–58,68%) – próba 1, 11, 13 – 3 próby,
- wysoki – (73,70–78,59%) – próba 5, 6, 7, 8 – 4 próby.

W tabeli 3 zestawiono procentowy skład polinienasyconych kwasów tłuszczowych PUFA badanych prób olejów z konserw sardynek. W grupie kwasów polienowych PUFA występuje duże zróżnicowanie w poziomie ich zawartości w olejach, od 7,52% w oleju 5 do 62,54% w oleju 4. W grupie tych kwasów występuje od dwóch do siedmiu rodzajów kwasów polienowych w badanych olejach. Największym zróżnicowaniem kwasów PUFA charakteryzują się próby 1, 2, 9, 12, 13. Zawartość kwasu linolenowego (C18:3), jako suma izomerów *cis*-6,9,12 i *cis*-9,12,15, w badanych próbach wynosiła od 0,26% w oleju 4 do 6,79% w oleju 1, przy średnim błędzie względny oznaczenia 1,6%. Oleje konserw: 3 (sardynki w oleju słonecznikowym, prod. Niemcy) i 6 (sardynki w oliwie z oliwek, Toscana–Appel, prod. Niemcy) nie zawierają kwasów GLA i ALA.

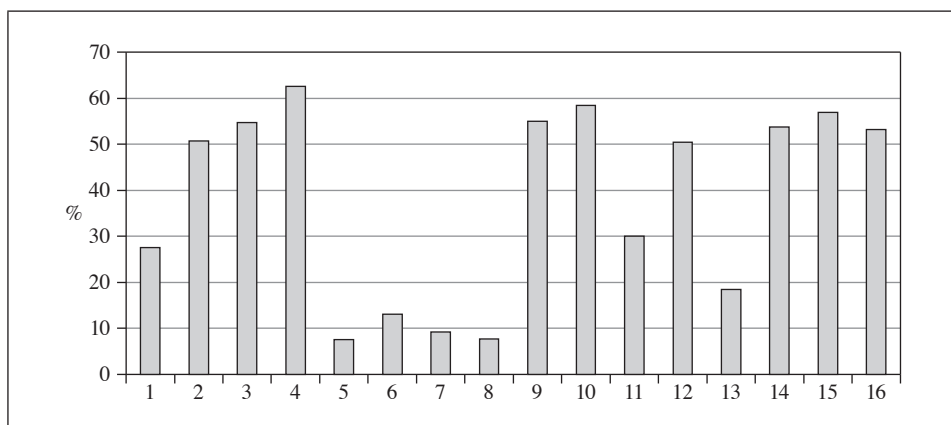
Tabela 3. Polinienasycone kwasy tłuszczowe PUFA, % (m/m)

Olej	Polinienasycone kwasy tłuszczowe PUFA							
	C18:2 <i>cis</i>	C18:2 <i>trans</i>	C18:3 GLA	C18:3 ALA	C20:3	C20:4	C22:2	C22:6
1	17,38	0,32	0,27	6,52	–	0,79	1,82	0,44
2	38,90	1,02	0,48	0,59	–	0,73	7,12	1,85
3	51,36	0,45	–	–	–	–	2,26	0,63
4	62,28	–	0,26	–	–	–	–	–
5	6,16	–	0,38	0,50	–	–	0,48	–
6	11,73	–	–	–	–	–	1,33	–
7	5,40	0,59	–	0,46	–	–	2,34	0,46
8	6,77	–	0,42	0,58	–	–	–	–
9	46,70	0,61	0,37	0,68	–	0,56	4,80	1,28
10	58,09	–	0,31	–	–	–	–	–
11	22,82	–	–	0,66	–	0,90	3,61	2,11
12	28,40	0,64	0,36	5,30	–	2,00	6,94	6,74
13	4,68	0,96	–	0,74	–	3,51	4,74	3,77
14	45,95	–	–	4,74	–	–	1,13	1,89
15	46,16	–	–	4,01	–	4,03	1,01	1,72
16	48,43	0,59	–	0,31	–	–	2,84	1,03
SŁ	66,04	–	0,37	–	0,61	–	–	–
SO	53,05	–	0,31	6,54	0,36	–	–	–

Źródło: opracowanie własne.

W tabeli 3 symbole kwasów oznaczają następujące kwasy:

- C18:2 *cis* – C18:2 (*cis*-9,12) – kwas linolowy LA (*n*-6),
- C18:2 *trans* – C18:2 (*trans*-9,12) – kwas linolowy,
- C18:3 GLA – C18:3 (*cis*-6,9,12) – kwas γ -linolenowy (*n*-6) GLA,
- C18:3 ALA – C18:3 (*cis*-9,12,15) – kwas α -linolenowy (*n*-3)ALA,
- C20:3 – C20:3 (*cis*-8,11,14) – kwas dihomo- γ -linolenowy,
- C20:4 (*cis*-5,8,11,14) – kwas arachidonowy (*n*-6),
- C22:2 – C22:2 (*cis*-13,16) – kwas dokozadienowy,
- C22:6 – C22:6 (*cis*-4,7,10,13,16,19) – kwas dokozaheksaenowy (DHA).

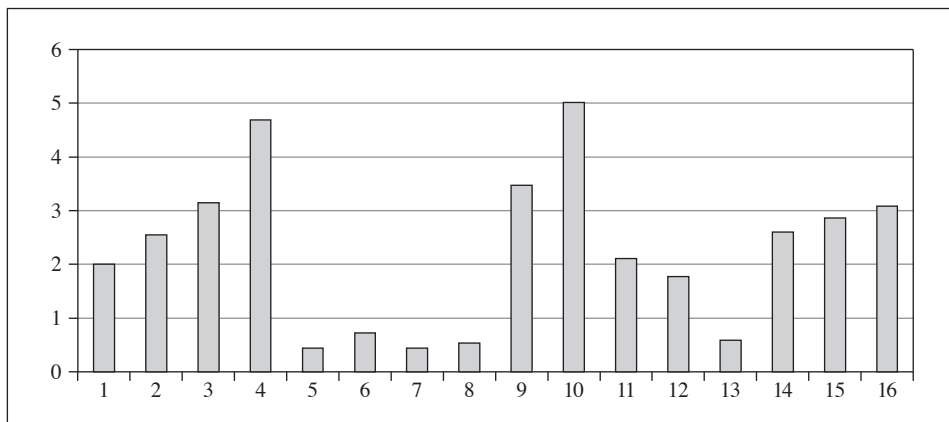


Rys. 4. Zawartość kwasów PUFA w badanych olejach

Źródło: opracowanie własne.

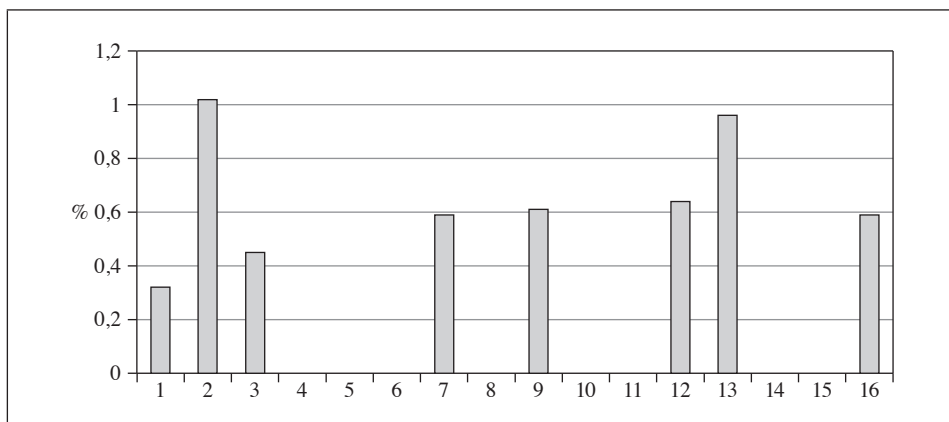
Zawartość kwasu dokozaheksaenowego (DHA) – C22:6 (*cis*-4,7,10,13,16,19) w oleju z konserw sardynek wynosi 0% w przypadku pięciu prób. Są to oleje z konserw sardynek, których producentem są: 4 – Niemcy, 5 – Niemcy, 6 – Niemcy, 8 – Portugalia, 10 – Portugalia). Wartości najwyższe uzyskano dla prób: 11, 12 i 13, czyli sardynek z Maroka. Sumaryczną zawartość kwasów PUFA poszczególnych prób przedstawiono na rys. 4. Wartości stosunku polienasyconych kwasów tłuszczowych PUFA do sumy kwasów nasyconych SFA w oleju z konserw sardynek przedstawiono na rys. 5. W pięciu próbach w większej ilości niż kwasy PUFA występują kwasy nasycone.

W przypadku 50% badanych olejów pojawiła się również forma *trans* kwasu C18:2 (*trans*-9,12), co przedstawiono graficznie na rys. 6. Izomer *trans* wystąpił niezależnie od rodzaju zalewy tłuszczowej oraz niezależnie od kraju producenta.



Rys. 5. Zawartość kwasów PUFA/SFA w badanych olejach

Źródło: opracowanie własne.

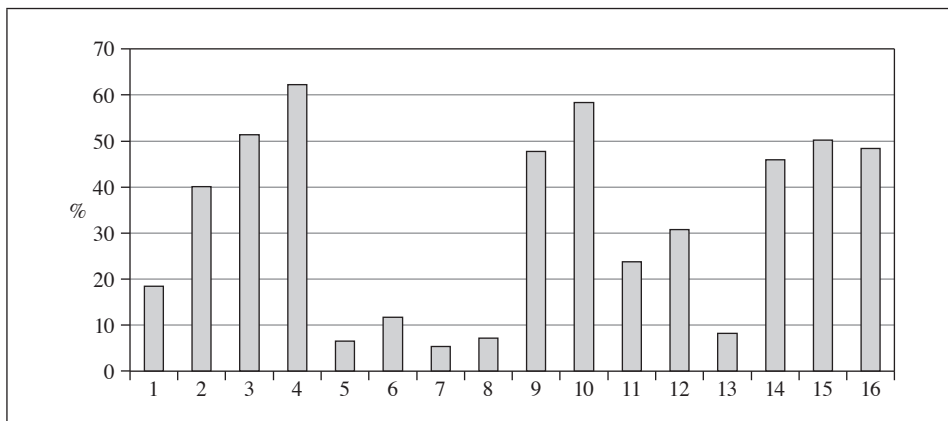


Rys. 6. Zawartość kwasu C18:2 (*trans*-9,12) w badanych olejach

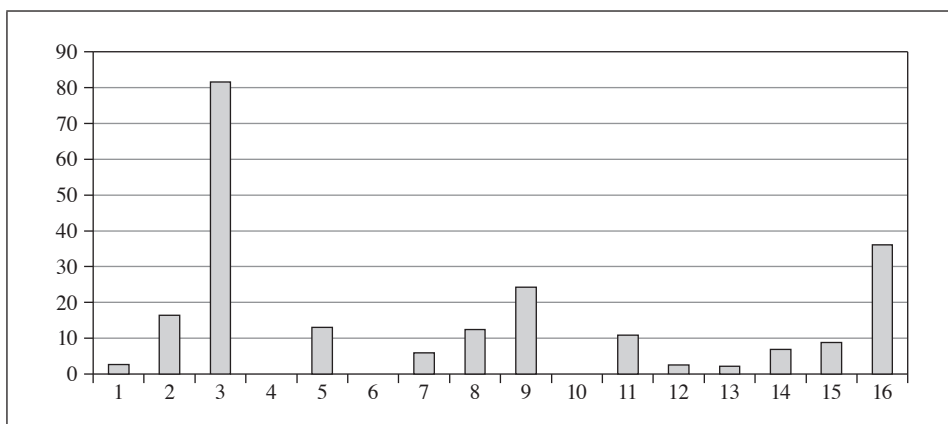
Źródło: opracowanie własne.

Wśród olejów największą zawartością kwasów z rodziny (*n*-6) charakteryzują się próby: 4 (62,28%), 10 (58,40%) oraz 3 (51,36%), 15 (50,19%), 16 (48,43%), 9(47,72%) i 14 (45,95%). Poziom zawartości kwasów rodziny (*n*-6) w badanych olejach przedstawiono na rys. 7.

Wartości stosunków Σ KT (*n*-6)/ Σ KT (*n*-3) dla olejów są również silnie zróżnicowane. Najwyższą wartość 81,52, bardzo odbiegającą od pozostałych, otrzymano dla próby 3, sardynek w oleju słonecznikowym produkcji niemieckiej, oraz wartość 36,14 dla próby 16, sardynek w oleju roślinnym z Peru (rys. 8).

Rys. 7. Zawartość Σ KT(n-6) w badanych olejach

Źródło: opracowanie własne.

Rys. 8. Stosunek Σ KT (n-6)/ Σ KT (n-3)

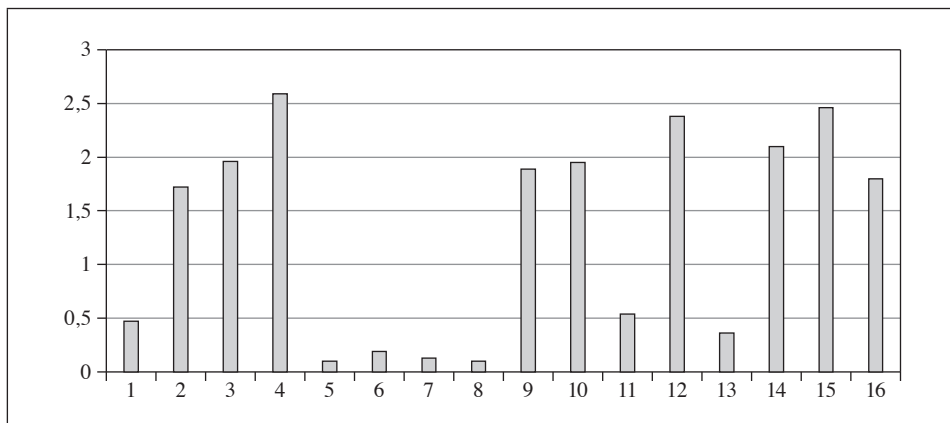
Źródło: opracowanie własne.

Dla pozostałych prób wartości tych stosunków wynoszą od 2,17 do 24,30. W przypadku trzech olejów, tj. dla prób: 4, 6 i 10, analiza chromatograficzna nie potwierdziła występowania w ich składzie tłuszczowym kwasów z rodziny $n-3$.

Stosunek Σ PUFA/ Σ MUFA w próbach olejów z konserw sardynki waha się w granicach 0,10 do 2,59. Wartości omawianych stosunków przedstawiono na rys. 9.

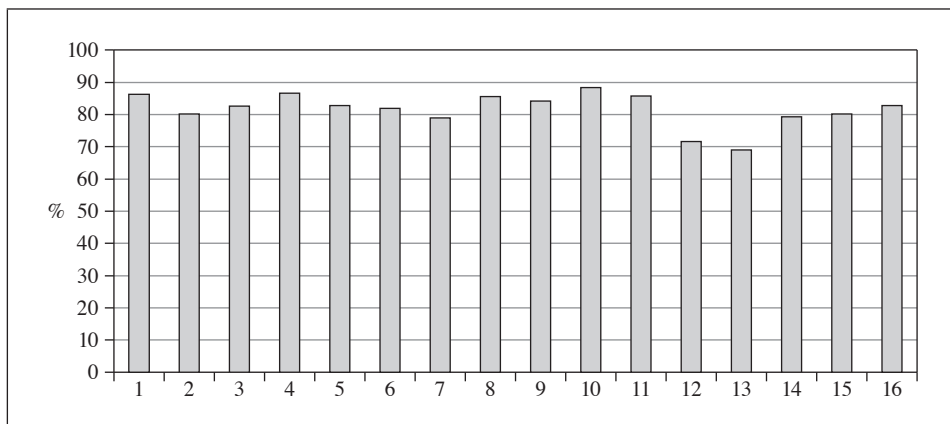
Dla wartości żywieniowej olejów ważny jest poziom zawartości nienasyconych kwasów tłuszczowych UFA ogółem. Najniższymi zawartościami UFA 69,01% i 71,55%, charakteryzują się odpowiednio próby 13 i 12, czyli konserwy produkcji marokańskiej. Zróżnicowanie zawartości kwasów UFA ogółem jest niewielkie,

o czym świadczy również rozkład wartości kwasów UFA zobrazowany na rys. 10. Najniższą zawartością nienasyconych kwasów tłuszczowych 69,01% charakteryzuje się próba 13 oraz zawartością 71,55% – próba 12. Są to konserwy z Maroka. Najwyższą zawartością 88,36% UFA charakteryzuje się olej z sardynek portugalskich – próba 10.



Rys. 9. Stosunek kwasów Σ PUFA/ Σ MUFA

Źródło: opracowanie własne.

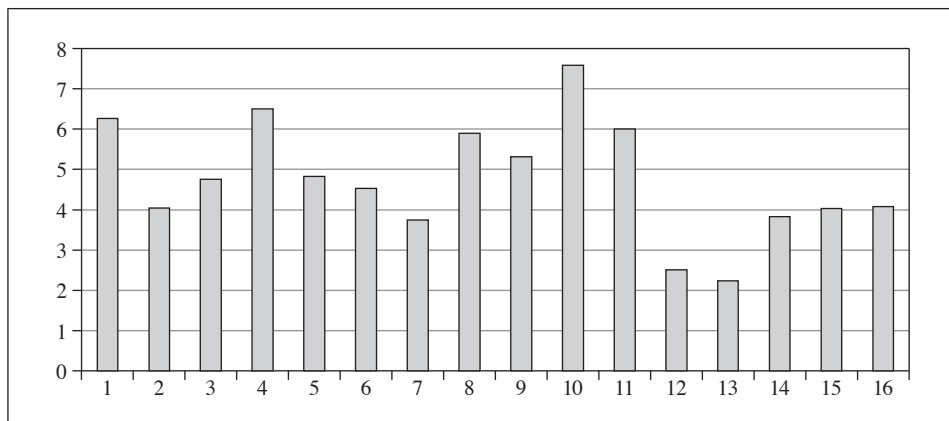


Rys. 10. Zawartość kwasów Σ UFA w badanych olejach

Źródło: opracowanie własne.

Obliczone stosunki sumy kwasów nienasyconych UFA do sumy kwasów nasyconych SFA wahają się dla poszczególnych, badanych olejów. Przybierają one wartości od 2,23 dla próby 13 do 7,59 dla próby 10. Obliczona wartość różnicy

pomiędzy najwyższą i najniższą wartością badanego stosunku dla analizowanych prób olejów wynosi 5,36 (rys. 11).



Rys. 11. Stosunek kwasu $\Sigma\text{UFA}/\Sigma\text{SFA}$

Źródło: opracowanie własne.

4. Podsumowanie

W przypadku wielu konserw sardynek w oleju producent nie określa dokładnie rodzaju zalewy tłuszczowej. W przypadku tych konserw zalewę stanowi olej roślinny. Informacje podane przez producentów na opakowaniach sardynek nie są wystarczające dla konsumentów, pomimo że Rozporządzenie Parlamentu Europejskiego i Rady (UE) nr 1169/2011 z 25 października 2011 r. określa sposób znakowania produktów spożywczych.

We wszystkich olejach występują kwasy C16:0 oraz C18:0. Ich sumaryczny udział w profilu kwasów SFA wynosi od 10,33 do 22,77%. Badane oleje zawierały zróżnicowane sumaryczne zawartości kwasów SFA, od 11,64% do 30,99%. Dla wszystkich badanych olejów wspólnym kwasem w grupie MUFA jest kwas oleinowy C18:1 (*cis*-9) występujący w ilości od 16,08% do 76,91%. Pozostałe kwasy występują sumarycznie w ilości do ok. 5%. W przypadku ośmiu prób olejów z konserw sardynek występuje forma trans kwasu C18:2 (*trans*-9,12). Izomer trans wystąpił niezależnie od rodzaju zalewy tłuszczowej oraz niezależnie od kraju producenta. Sumaryczna zawartość kwasów z rodziny *n*-6, w zależności od rodzaju próby, przyjmowała wartości w przedziale 5,40–62,28%. Wartość stosunku zawartości Σ kwasów (*n*-6)/ Σ kwasów (*n*-3) jest silnie zróżnicowana i wynosi przeciętnie od 2,17 do 24,3, co zdecydowanie przekracza zalecenia żywieniowe. Wartości najwyższe tego stosunku 81,52 obliczono dla sardynek

w oleju słonecznikowym produkcji niemieckiej oraz wartość 36,14 dla sardynek w oleju roślinnym z Peru. Stosunek sumy kwasów tłuszczowych nienasyconych do nasyconych Σ UFA/ Σ SFA w olejach wynosił od 2,23 do 7,59. W przypadku pięciu prób oleju zawartość kwasu dokozaheksaenowego (DHA) wynosiła 0%. Wartości najwyższe, na poziomie 2,11–6,74%, uzyskano dla sardynek z Maroka. Metodą chromatografii gazowej nie można zidentyfikować rodzaju oleju roślinnego dodawanego do sardynek w trakcie produkcji konserw.

Literatura

- Achremowicz B., Korus J. [2007], *Potrzeba regulacji zawartości izomerów trans kwasów tłuszczowych w żywności*, „Żywność. Nauka. Technologia. Jakość”, nr 3 (52).
- Bienkiewicz G. i in. [2010], *Zawartość długołańcuchowych polienowych kwasów tłuszczowych n-3 w paluszkach rybnych*, „Żywność. Nauka. Technologia. Jakość”, nr 1 (68).
- Carrillo-Domínguez S. et al. [2012], *Effects of Adding Vitamin E to Diets Supplemented with Sardine Oil on the Production of Laying Hens and Fatty-egg Acid Composition*, „African Journal of Food Science”, vol. 6(1).
- Cichosz G., Czeczot H. [2012], *Kwasy tłuszczowe izomerii trans w diecie człowieka*, „Bromatologia. Chemia Toksykologiczna”, XLV, 2.
- Domiszewski Z. et al. [2011], *Fat Quality of Fish Salads*, „Towaroznawcze Problemy Jakości”, vol. 2(27).
- Erkan N., Özden Ö. [2008], *Quality Assessment of Whole and Guttred Sardines (Sardina Pilchardus) Stored in Ice*, „International Journal of Food Science and Technology”, vol. 43.
- Flachs P. et al. [2009], *Cellular and Molecular Effects of n-3 Polyunsaturated Fatty Acids on Adipose Tissue Biology and Metabolism*, „Clinical Science”, vol. 116.
- Greła E. i in. [2010], *Zawartość składników odżywczych, mineralnych i profil kwasów tłuszczowych w mięsie wybranych gatunków ryb w zależności od terminu odłowu*, „Żywność. Nauka. Technologia. Jakość”, nr 4(77).
- Hultin H.O., Kelleher S.D. [2000], *Surimi Processing from Dark Muscle Fish, in Surimi and Surimi Seafood*, Marcel Decker Inc, New York, NY.
- Jelińska M. [2005], *Kwasy tłuszczowe – czynniki modyfikujące procesy nowotworowe*, „Biuletyn Wydziału Farmaceutycznego Akademii Medycznej w Warszawie”, nr 1.
- Kondratowicz-Pietruszka E. [2012], *Canned Fish as a Source of Unsaturated Fatty Acids*, „Selected Aspects of Food Quality”, Politechnika Radomska, Radom.
- Kulikowski T. [2011], *Preferencje polskich konsumentów w świetle najnowszych badań rynku rybnego*, „Magazyn Przemysłu Rybnego”, nr 3 (81).
- Marciniak-Łukasik K. [2011], *Rola i znaczenie kwasów tłuszczowych omega-3*, „Żywność. Nauka. Technologia. Jakość”, nr 6 (79).
- Migdał W. i in. [2011], *Jedz ryby nie tylko od święta*, „Aura”, maj.
- Obiedzińska A., Waszkiewicz-Robak B. [2012], *Oleje tłoczone na zimno jako żywność funkcjonalna*, „Żywność. Nauka. Technologia. Jakość”, nr 1 (80).
- PN-EN ISO 5508:1996 Oznaczanie składu kwasów tłuszczowych.
- PN-ISO 5509:1996 Analiza estrów metylowych kwasów tłuszczowych metodą chromatografii gazowej.

- Rozporządzenie Parlamentu Europejskiego i Rady (UE) nr 1169/2011 z dnia 25 października 2011 r. w sprawie przekazywania konsumentom informacji na temat żywności, zmiany rozporządzeń Parlamentu Europejskiego i Rady (WE) nr 1924/2006 i (WE) nr 1925/2006 [2011] oraz uchylenia dyrektywy Komisji 87/250/EWG, dyrektywy Rady 90/496/EWG, dyrektywy Komisji 1999/10/WE, dyrektywy 2000/13/WE Parlamentu Europejskiego i Rady, dyrektyw Komisji 2002/67/WE i 2008/5/WE oraz rozporządzenia Komisji (WE) nr 608/2004 (Dz.Urz. UE L 304 z dnia 22.11.2011 r.).
- Newton J.S. [1996], *Long Chain Fatty Acids in Health and Nutrition*, „Journal Food Lipids”, vol. 31 (3).
- Selmi S. *et al.* [2010], *Chemical Composition Changes and Fat Oxidation in Sardine Mince Following Sodium Bicarbonate and Sodium Chloride Washing*, „Journal of Food Process Engineering”, vol. 33.
- Sylwiak A. [2008], *Konserwy rybne*, „Hurt & Detal”, nr 8(30).
- Szczeklik A. [2005], *Choroby wewnętrzne*. Podręcznik multimedialny oparty na zasadach EBM, *Medycyna praktyczna*, t. 1, Kraków.
- Tkaczewska J., Migdał W. [2013], *Spożycie i preferencje nabywcze konsumentów ryb i ich przetworów w Polsce*, „Przemysł Spożywczy”, nr 5.
- Thurnhofer S., Vetter W. [2006], *A GC-MS-SIM Method with Fatty Acid Ethyl Esters as Internal Standards for the Quantification of Fatty Acids as Methyl Esters*, 4th Euro Fed Lipid Congress „Oils, Fats and Lipids for a Healthier Future”, University of Madrid, Spain.
- Wroniak M., Maszewska M. [2011], *Oliwa z oliwek w diecie śródziemnomorskiej*, „Żywność. Nauka. Technologia. Jakość”, nr 5 (78).

Analysis of Fatty Acids in the Oils in Tins of Sardines

Fish meat is an as yet underappreciated and rarely consumed food product in Poland. Fatty fish meat, such as that of sardines, is especially interesting. The Polish market offers a particularly broad assortment of tinned sardines. The aim of this study was to determine, by means of gas chromatography, the fatty acid profile of oil in tins of sardines. 16 various tins from different producers were selected for the study. It was found that the concentration of saturated acids varied from 11.64% to 30.99%. The monoenoic acid content also varied. C18:1 (*cis*-0) acid content varied from 16.08% to 76.91%, while the total concentration of other acids was app. 5%. The trans fatty acid form of C18:2 (*trans*-9,12) was found in eight tests while the total concentration of acids from the *n*-6 family of acids varied from 5.40% to 62.28%. The ratio of *n*-3 to *n*-6 acid content ranged from 0.01 to 0.35, whilst the ratio of total fatty acid content to saturated fatty acid content varied from 2.23 to 7.59.

Keywords: oil, sardines, fatty acids, transisomers.