

# MASNOKISELINSKI SASTAV KOLOSTRUMA I MLIJEKA SANSKE I ALPSKE PASMINE KOZA

---

**Orban, Morana**

**Master's thesis / Diplomski rad**

**2022**

*Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj:* **University of Zagreb, Faculty of Veterinary Medicine / Sveučilište u Zagrebu, Veterinarski fakultet**

*Permanent link / Trajna poveznica:* <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:178:082319>

*Rights / Prava:* [In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.](#)

*Download date / Datum preuzimanja:* **2024-07-27**



*Repository / Repozitorij:*

[Repository of Faculty of Veterinary Medicine -  
Repository of PHD, master's thesis](#)



**SVEUČILIŠTE U ZAGREBU**

**VETERINARSKI FAKULTET**

Morana Orban

**MASNOKISELINSKI SASTAV KOLOSTRUMA I MLIJEKA  
SANSKE I ALPSKE PASMINE KOZA**

Diplomski rad

Zagreb, 2022.

Zavod za fiziologiju i radiobiologiju

Predstojnik Zavoda: prof. dr. sc. Marinko Vilić

Mentor: prof. dr. sc. Jasna Aladrović

prof. dr. sc. Antun Kostelić

Članovi Povjerenstva za obranu diplomskog rada:

1. prof. dr. sc. Jasna Aladrović
2. prof. dr. sc. Antun Kostelić
3. doc. dr. sc. Lana Pađen
4. dr. sc. Blanka Beer Ljubić

## **Zahvala**

Zahvaljujem mentorici prof. dr. sc. Jasni Aladrović na strpljenju, razumijevanju i pomoći u izradi ovog rada. Zahvaljujem se i prof. dr. sc. Antunu Kosteliću i doc. dr.sc. Lani Pađen koji su omogućili izradu ovog rada.

Također želim zahvaliti svim prijateljima i kolegama koji su me bodrili kroz studentske dane.

Posebna zahvala mojoj mami.

Morana

## **Popis tablica i slika**

Slika 1. Kretanje ukupnog broja uzgojno valjanih koza (HAPIH, 2020.).

Slika 2. Udio pasmina uzgojno valjanih koza u Hrvatskoj (HAPIH, 2020).

Slika 3. Sastav kolostruma i mlijeka koza (MAROUNEK i sur., 2012).

Tablica 1. Masne kiseline (mg MK 100 g<sup>-1</sup> mlijeka) u koza u usporedbi s kravljim mlijekom (POSATI i ORR, 1976.; ŽAN i sur., 2005.).

Tablica 1. Razdioba masnih kiselina u kolostrumu i mlijeku alpske i sanske koze (%).

Tablica 2. Sastav masnih kiselina u kolostrumu i mlijeku alpske i sanske koze (%).

Tablica 3. Zastupljenost masnih kiselina s obzirom na stupanj zasićenosti i omjeri masnih kiselina u kolostrumu i mlijeku sanske i alpske koze (%).

Tablica 4. Indeksi aktivnosti stearoil-CoA desaturaza u kolostrumu i mlijeku alpske i sanske koze.

## Sadržaj

1. UVOD .....	1
2. PREGLED REZULTATA DOSADAŠNJIH ISTRAŽIVANJA .....	2
2.1. Uzgoj koza u Hrvatskoj .....	2
2.2. Lipidi i masne kiseline .....	3
2.3. Sinteza mliječne masti .....	4
2.4. Masne kiseline u kolostrumu koza .....	5
2.5. Masne kiseline u mlijeku koza .....	6
2.6 Metabolizam lipida u preživača .....	8
3. MATERIJAL I METODE .....	9
3.1. Životinje .....	9
3.2. Uzimanje i priprema uzoraka za analize .....	9
3.3. Ekstrakcija ukupnih lipida .....	9
3.4. Priprema metilnih estera masnih kiselina .....	9
3.5. Plinska kromatografija (GC) .....	10
3.6. Statistička analiza rezultata .....	10
4. REZULTATI .....	11
5. RASPRAVA .....	15
6. ZAKLJUČCI .....	18
7. LITERATURA .....	19
8. SAŽETAK .....	24
9. SUMMARY .....	25
10. ŽIVOTOPIS .....	26

## 1. UVOD

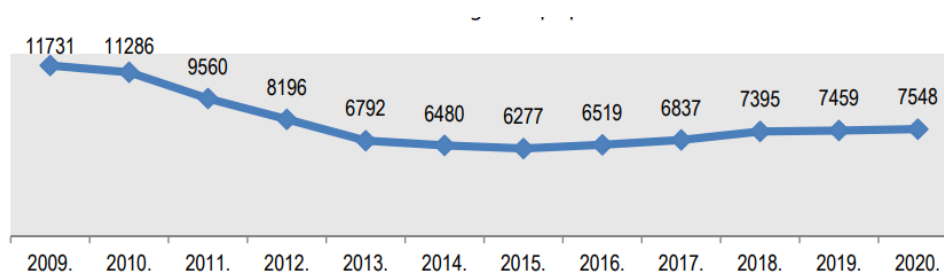
Koze od davnina žive uz čovjeka i daju proizvode kao što su mlijeko, meso i koža. Izvornim oblikom koza (*Capra hircus*) smatraju se divlje koze: *Capra prisca* (Adametz) koja je izumrla; *Capra aegagrus* (Bezoar) koja se javlja po Bliskom Istoku i Sredozemlju, a od 1996. godine je na crvenoj listi ugroženih životinja te *Capra falkoneri* (Markhor) koja porijeklo vodi iz jugozapadne Azije (ŠAKIĆ i sur., 2011.). U današnjem svijetu postoji oko 570 različitih pasmina koje su svrstane u pasminske skupine prema tipu proizvodnje (ŠAKIĆ i sur., 2011.). Pasmine sanska i alpska pasmine su koze za proizvodnju mlijeka. Sanska pasmina koza nastala je u kantonu Bern u Švicarskoj, dok alpska potječe iz Francuske, područje Pays de Loire (MIOČ i PAVIĆ, 2002.).

Sastav i količina mliječne masti jedna je od najvažnijih komponenti tehnološke i nutritivne kvalitete kozjeg mlijeka. Masne kiseline u mlijeku (kratkog i srednjeg lanca, zasićene, razgranate, jednostrukonezasićene i višestrukonezasićene, cis i trans, konjugirane) doprinose količini energije u prehrani, važni su gradivi elementi te su potencijalno uključene kao pozitivni ili negativni predisponirajući čimbenici za zdravlje ljudi. Mliječna mast kravljeg mlijeka sastoji se od 400-500 različitih masnih kiselina (BARŁOWSKA i LITWIŃCZUK, 2009.). U kozjem mlijeku nalazimo više od 64 različite masne kiseline (ALONSO i sur., 1999.). Kozje mlijeko je probavljivije je od kravljeg i sve više se otkrivaju njegova ljekovita svojstva. Karakterističan miris kozjem mlijeku daju srednjelančane masne kiseline kapronska (C6:0), kaprilna (C8:0) i kaprinska (C10:0). Sadržaj suhe tvari, masti, bjelančevina i mliječnog pepela u kolostrumu, postupno se smanjuje od poroda do 4. dana, dok se sadržaj laktoze povećava. Kolostrum se od mlijeka razlikuje znatno višim sadržajem suhe tvari: masti, kazeina, bjelančevina mliječnog seruma i mineralnih tvari (ANTUNAC i sur., 2000.; YAKAN i sur., 2021.). Kemijski sastav mlijeka je podložan promjenama i varira ovisno o pasmini, dužini laktacije, stadiju i redosljedu laktacije. Stoga je cilj ovog istraživanja bio utvrditi razlike u masnokiselinskom sastavu mlijeka i kolostruma sanske i alpske pasmine koza.

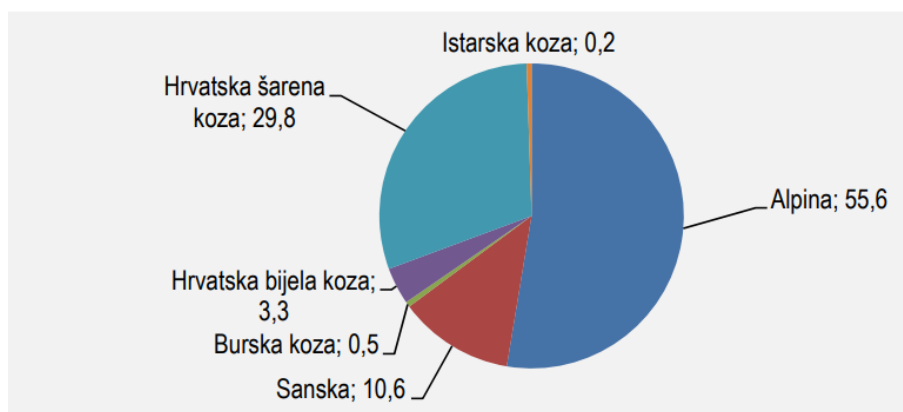
## 2. PREGLED REZULTATA DOSADAŠNJIH ISTRAŽIVANJA

### 2.1. Uzgoj koza u Hrvatskoj

Ukupan broj koza na kraju 2020. godine bio je nešto veći od 71000, od čega je uzgojno valjanih 7548 grla. U odnosu na 2019. godinu ukupan broj uzgojno valjanih koza veći je za 1,2 %, dok se unazad 10 godina smanjio za oko 30 % (Slika 1.; HAPIH, 2020.). Od ukupnog broja uzgojno valjanih koza, stranim pasminama (alpina, sanska, burska) pripada približno 2/3, a izvornim (hrvatska šarena, hrvatska bijela, istarska) 1/3 populacije.



Slika 1. Kretanje ukupnog broja uzgojno valjanih koza (HAPIH, 2020.).



Slika 2. Udio pasmina uzgojno valjanih koza u Hrvatskoj (HAPIH, 2020.).

Alpina čini 55,6 % ukupno uzgojno valjanih koza, sanska 10,6 % (Slika 2.; HAPIH, 2020.). U 2020. godini otkupljeno je 4 054 856 kg kozjeg mlijeka (HAPIH, 2020.).



## 2.2. Lipidi i masne kiseline

Svojstvo svim lipidima je netopljivost u vodi i topljivost u organskim otapalima, a podrazumijevaju spojeve koji uključuje masti, ulja, steroide, vosak i druge spojeve. Podjela lipida je na jednostavne i složene lipide (BOTHAM i MAYES, 2011.). Jednostavni lipidi čine masti i ulja, molekule sastavljene od masnih kiselina i trovalentnog alkohola glicerola, voskovi i esteri dugolančanih jednovalentnih alkohola s višim masnim kiselinama. Složeni lipidi su esteri masnih kiselina i alkohola koji sadrže dodatne skupine kao što su fosfolipidi, glikolipidi i drugi složeni lipidi, primjerice aminolipidi (BOTHAM i MAYES, 2011.).

Hidrofobna svojstva lipida proizlaze iz građevnih jedinica, masnih kiselina (BERG i sur., 2013.). Lanci ugljikovodika različitih duljina i stupnja nezasićenosti jesu masne kiseline te se na kraju lanca nalazi karboksilna skupina (BOTHAM i MAYES, 2011.; BERG i sur., 2013.). Masne kiseline imaju četiri glavne uloge u organizmu; ulogu skladištenja energije, kao strukturne jedinice fosfolipida i glikolipida izgrađuju sve biološke membrane, upućuju bjelančevine na odredišta u membrani te služe kao hormoni i unutarstanični glasnici (BERG i sur., 2013.). Masne kiseline imaju sustavno i trivijalno ime. Živi sustavi imaju paran broj ugljikovih atoma, između 14 i 24, s tim da su najzastupljenije masne kiseline od 16 i 18 ugljikovih atoma (BERG i sur., 2013.). Masne kiseline su grupirane po duljini lanaca na: kratkolančane (C2-C4), srednjelančane (C6-C10), dugolančane (C12-C18) i masne kiseline vrlo dugog lanca (C>18) (GURR i sur., 2016.). Postojanje dvostruke veze u lancu dijeli masne kiseline na zasićene (eng. SFA; saturated fatty acids) i nezasićene (eng. UFA; unsaturated fatty acids), koje mogu biti jednostrukonezasićene (eng. MUFA; monounsaturated fatty acids) i višestrukonezasićene (eng. PUFA; polyunsaturated fatty acids). Položaj dvostruke veze u ugljikovodikovom lancu označava se simbolom  $\Delta$  i brojem u superskriptu, koji odgovara rednom broj ugljikovog atoma na kojem se nalazi dvostruka veza. Postojanje dvostruke veze se može označiti i brojanjem od metilnog,  $\omega$ -ugljikova atoma (BERG i sur., 2013.). U ugljikovodičnom lancu vodikovi atomi se mogu pojaviti u *cis*-konfiguraciji, koja označava takav položaj vodikovih atoma, kod kojeg se vodikovi atomi vezani na ugljikove atome povezane dvostrukom vezom nalaze na istoj strani ugljikovodičnog lance te *trans*-konfiguraciji, koja označava položaj vodikovih atoma na suprotnim stranama lanca (BOTHAM i MAYES, 2011.). Konjugirana linolenska masna kiselina (CLA; C18:2 *cis*-9, *trans*-11 ili CLA; C18:2 *trans*-10, *cis*-12), prirodna je *trans*-masna kiselina te je karakteristika preživača zbog aktivnosti mikroflore buraga (COLLOMB i sur., 2006.).

Masne kiseline s parnim brojem ugljikovih atoma sisavci su sposobni sintetizirati te su za sintezu potrebni enzimi acetil-CoA-karboksilaza i sintaza masnih kiselina (TVRZICKA i sur., 2011.). Acetil-CoA pretvara se u malonil-CoA djelovanjem acetil-CoA-karboksilaze, potom sintaza masnih kiselina katalizira nastajanje palmitata iz jedne acetil-CoA i sedam malonil-CoA molekula (BOTHAM i MAYES, 2011.). Enzimi desaturaza i elongaza od važnosti su za biosintezu nezasićenih masnih kiselina (BOTHAM i MAYES, 2011.; BERG i sur., 2013.). Palmitoleinska (C16:1n-7), oleinska (C18:1n-9), linolna (C18:2n-6), alfa-linolenska (C18:3n-3), arahidonska (AA; C20:4n-6) i eikozapentaenska (EPA; C20:5n-3) masna kiselina fiziološki su važne za sisavce (BOTHAM i MAYES, 2011.). Sisavci sintetiziraju enzim  $\Delta 9$ -desaturazu, pa zato mogu sintetizirati palmitoleinsku i oleinsku masnu kiselinu, kao i sve masne kiseline iz  $\omega$ -9 obitelji (BOTHAM i MAYES, 2011.; TVRZICKA i sur., 2011.). Esencijalne masne kiseline se moraju unositi hranom, kao linolna (LA; 18:2n-6) iz  $\omega$ -6 obitelji i  $\alpha$ -linolenska (ALA; 18:3n-3) iz  $\omega$ -3 obitelji masnih kiselina (BOTHAM i MAYES, 2011.; BERG i sur., 2013.). Elongacijom i desaturacijom ovih masnih kiselina nastat će arahidonska (AA; 20:4n-6) iz linolne i eikozapentaenska (EPA; 20:5n-3) i dokozaheksaenska (DHA; C22:6n-3) iz  $\alpha$ -linolenske masne kiseline (TVRZICKA i sur., 2011.).

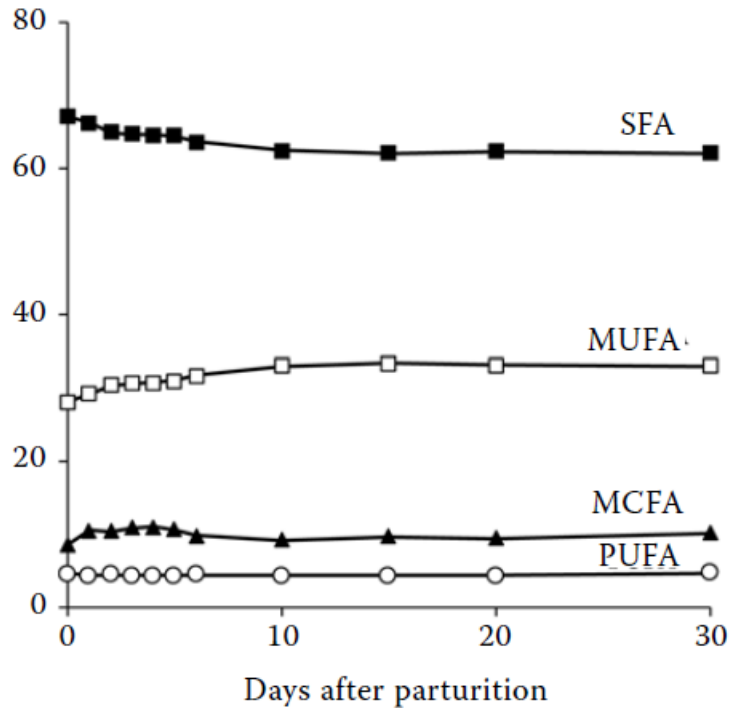
### 2.3. Sinteza mliječne masti

Jedna od prilagodbi zadovoljavanja energetske potrebe za rast i razvoj mladunčeta uključuje veliku sposobnost mliječne žlijezde u sintezi lipida tijekom laktacije (McMANAMAN, 2009.). U mliječnoj žlijezdi zabilježena je aktivnost  $\Delta 9$ -desaturaza koje konvertiraju stearinsku u oleinsku masnu kiselinu, a važne su i za nastanak konjugirane linolenske masne kiseline (CLA, C18:2 *cis*-9, *trans*-11), kao i za desaturaciju mnogih drugih masnih kiselina (BAUMAN i sur., 2011.). Koncentracija mliječne masti u kolostrumu iznosi oko 8 % (CASTRO i sur., 2006.; YAKAN i sur., 2021.) te se smanjuje tijekom prvog mjeseca laktacije na oko 4,2 % (TZAMALOUKAS i sur., 2021.). Mliječna mast se primarno sastoji od triacilglicerola (98%) te u malom postotku fosfolipida, sterola, monoacilglicerola i slobodnih masnih kiselina. Sami triacilgliceroli se sintetiziraju na vanjskoj površini glatkog endoplazmatskog retikuluma mliječnih alveolarnih stanica iz prekursorskih supstanci masnih kiselina i glicerola (KOMPAN i KOMPREJ, 2012.). Masne kiseline sintetiziraju se u epitelnim stanicama mliječne žlijezde *de novo* ili dolaze iz krvi (CHILLIARD i sur., 2003.). Dva enzima

imaju bitnu ulogu u sintezi masnih kiselina u kozjem mlijeku: acetil-CoA-karboksilaza i sintaza masnih kiselina. Prvi enzim je odgovoran za *de novo* sintezu, a drugi za elongaciju masnih kiselina (HURLEY, 2009.). Masne kiseline egzogenog podrijetla prezentirane su mamarnim epitelnim stanicama kao neesterificirane masne kiseline ili esterificirane kao acil grupa trigliceridne komponente lipoproteinskih čestica. Kod preživača kratki i srednji lanci zasićenih masnih kiselina glavni su produkti *de novo* lipogeneze. *De novo* se uglavnom sintetiziraju masne kiseline s do 16 ugljikovih atoma, uključujući i polovinu prisutnih C16 masnih kiselina, a druga polovina C16 masnih kiselina te masne kiseline s 18 i više ugljikovih atoma preuzete su iz krvi (BAUMAN i sur., 2011.; GOFF, 2015.). Acetat (C2) i beta-hidroksibutirat (C4) glavni su prekursori za sintezu masnih kiselina kod preživača, dok je kod monogastričnih životinja to glukoza (CLEGG i sur., 2001.).

#### 2.4. Masne kiseline u kolostrumu koza

Kolostrum koza bogat je somatskim stanicama, mašću, bjelančevinama, suhom tvari bez masti, laktozom i imunoglobulinima. Promjene u sastavu i svojstvima događaju se u tranziciji kolostruma u zrelo mlijeko kroz 4 do 5 dana poslije poroda (YAKAN i sur., 2021.). kako prikazuje slika 3. zasićene masne kiseline čine 67,0% od svih ukupnih masnih kiselina u kolostrumu, te 62,1% 30 dana nakon jarenja (MAROUNEK i sur., 2012.). Postotak jednostrukonezasićenih masnih kiselina (MUFA) kroz laktaciju raste, uz smanjenje zasićenih masnih kiselina (SFA), s 28,2% na 33,0% za 30 dana nakon poroda. Višestrukozasićene masne kiseline (PUFA) variraju od 4,4 do 4,8%. Srednje dugački lanci masnih kiselina (kaprilna, dekanska i laurinska) čine 8,7% masnih kiselina u kolostrumu i rastu na 11,1% četvrti dan laktacije. Glavne kiseline u kolostrumu i mlijeku su palmitinska i oleinska masna kiselina te slijede stearinska i miristinska. Kolostrum sadrži više palmitinske i miristinske kiseline, nego zrelo mlijeko, a sadržaj stearinske i oleinske je niži (MAROUNEK i sur., 2012.).



Slika 3. Sastav kolostruma i mlijeka koza (MAROUNEK i sur., 2012).

Zasićene masne kiseline (saturated fatty acids, ■ SFA), jednostruko nezasićene masne kiseline (□ MUFA), srednjelančane masne kiseline (medium-chain fatty acids, ▲ MCFA), višestrukonezasićene masne kiseline (polyunsaturated fatty acids (○ PUFA) (g/100 g fatty acids)

## 2.5. Masne kiseline u mlijeku koza

Sastav mliječne masti glavni je pokazatelj kvalitete u smislu hranidbenih karakteristika kao i kvalitete za tehnološku obradu. Dominantna komponenta od 97% su triacilgliceroli, čije su kapljice okružene membranom koja sadrži polarne lipide, fosfolipide i kolesterol koji imaju antiaterogenu ulogu (ZHANG i sur., 2020.). Kozje mlijeko ima veću koncentraciju masnih kiselina s kratkim i dugim lancima što ga čini kvalitetnijim od kravljeg mlijeka. Mliječna mast kozjeg mlijeka sastoji se od manjih kapljica u usporedbi s mlijekom krava (KOMPAN i KOMPREJ, 2012.) te je zbog toga kozje mlijeko lakše probavljivo od kravljeg (GANTNER i sur., 2015., VERRUCK i sur., 2019.).

Sama probavljivost povezana je s razlikama u zastupljenosti masnih kiselina. Kapronska, kaprilna i kaprinska masne kiseline predstavljaju oko 15-18% svih masnih kiselina u kozjem mlijeku, dok iste predstavljaju 5-9% u kravljem mlijeku (Tablica 1.; KOMPAN i KOMPREJ, 2012., VERRUCK i sur., 2019.).

Konjugirana linolenska masna kiselina (CLA, C18:2 *cis*-9, *trans*-11) i njezini izomeri *cis*-9, *trans*-11 produkti su bakterijske biohidrogenacije aktivnošću *B. fibrislovens* i *C. proteoclasticum*. Također, ako je biohidrogenacija nepotpuna u buragu, *trans*-11 C18:1 ne konvertira se u stearinsku kiselinu. Kao rezultat toga 65-75% svih CLA izomera su proizvedeni iz *trans*-11 C18:1 pomoću  $\Delta$ 9-desaturaze iz životinjskog mliječnog i masnog tkiva, a ne iz buraga (JARVIS i MOORE, 2010.).

Tablica 1. Masne kiseline (mg MK 100 g<sup>-1</sup> mlijeka) u koza u usporedbi s kravljim mlijekom (POSATI i ORR, 1976.; ŽAN i sur., 2005.).

Masne kiseline	Kozje mlijeko	Kozje mlijeko (gorska područja)	Kozje mlijeko (planinska područja)	Kravlje mlijeko
C4:0 maslačna	130	-	-	110
C6:0 kapronska	90	-	-	60
C8:0 kaprilna	100	106	85	40
C10:0 kaprinska	260	433	321	80
C12:0 laurinska	120	228	149	90
C14:0 miristinska	320	441	392	340
C16:0 palmitinska	910	984	990	880
C16:1 palmitoleinska	80	-	-	80
C18:0 stearinska	440	333	300	400
C18:1 oleinska	980	-	-	840
C18:2 linolna	110	103	76	80
C18:3 Alfa-linolenska	40	32	26	50

## 2.6. Metabolizam lipida u preživaca

Lipidi u organizmu potječu iz tri izvora; 1. iz hrane, koji se nakon probave resorbiraju i u enterocitima prevode u lipoproteine; 2. mobilizacijom lipida iz masnih skladišta organizma; 3. sintezom u jetri (STILINOVIĆ, 1993.). Lipidi nisu topivi u tjelesnim tekućinama te se moraju pretvoriti u lipoproteine (STILINOVIĆ, 1993.).

Probava lipida kod domaćih preživaca započinje buragu. Lipidi u hrani preživaca nalazimo u niskim koncentracijama (<5 %) i pojavljuju se kao dugolančane masne kiseline kao slobodne u uljonosnim sjemenkama, u obliku triacilglicerola u žitaricama i galaktolipida u travama. Lipidi u travama i sjemenkama nalaze se u membrani stanice i u obliku kapljica u citoplazmi stanice. Lipidi se razgrađuju hidrolizom lipazama mikroorganizama pri čemu se glicerol i galaktozni ostatak prevode u nižemasne kiseline, višestrukonezasićene masne kiseline bakterije hidrogeniraju u jednostrukonezasićene i zasićene masne kiseline (SJAASTAD i sur., 2016.).

Lipidi koji dospiju u tanko crijevo sastoje se od fosfolipida (10-20 %) koje su sintetizirali mikroorganizmi i iz slobodnih masnih kiselina (70 %), koje su nastale ili mikrobnom sintezom u buragu ili su podrijetlom iz hrane (STILINOVIĆ, 1993.). U masnom tkivu odlažu se masne kiseline koje do tkiva prenose lipoproteini iz plazme. Također, razgradnjom triacilglicerola u masnim stanicama mobiliziraju se masne kiseline u cirkulaciju (VERNON, 1981., GUYTON i HALL 2012.). Glavno spremište masti je masno tkivo u organizmu (VERNON, 1981., STILINOVIĆ, 1993., GUYTON i HALL, 2012.). Kada životinja ne proizvodi mlijeko masno tkivo ima važnu ulogu u *de novo* sintezi masnih kiselina kod preživaca, dok tu ulogu kod nepreživaca ima jetra (VERNON, 1981.).

### 3. MATERIJAL I METODE

#### 3.1. Životinje

Istraživanje je provedeno na 40 koza sanske pasmine držanih na farmi OPG Moravec Nove Vesi Petrijanec i 40 koza alpske pasmine držanih na OPG Gadanec iz Kotoribe. Koze su držane u intenzivnom uzgoju bez ispusta u boksovima na dubokoj stelji. Koze su u prosjeku bile u dobi od dvije do šest godina odnosno od prve do šeste laktacije. U zimskom razdoblju (i rano proljeće) koze se hrane sijenom po volji i gotovom krmnom smjesom sa 16% proteina. Krmna smjesa je životinjama davana u količini od 1-2 kg dnevno na izmuzištu u dva obroka. Od svibnja pa do zasušenja, koze se hrane svježim pokošenim talijanskim ljuljem i djetelinsko travnom smjesom po volji, a koncentrat dobivaju na izmuzištu 2 puta dnevno u količini 1-2 kg dnevno ovisno o mliječnosti. Napajanje se provodi pojilicama po volji. Prosječna mliječnost stada sanskih koza bila je oko 1000 litara, a alpske 700-800 litra u laktaciji od prosječno 300 dana. Sve su životinje bile pod zdravstvenim nadzorom i klinički zdrave u trenutku uzorkovanja.

#### 3.2. Uzimanje i priprema uzoraka za analize

Kolostrum i mlijeko je uzeto od uzgajivača, a uzorkovanje je obavio ovlaštenu veterinar. Kolostrum i mlijeko uzimani su iz obje sise u plastične, čiste posude u količini od 30-50 mL. Kolostrum je uzorkovan u prvih 36 sati po porodu, mlijeko oko 60. dana laktacije. Uzorci kolostruma i mlijeka pohranjeni su na -20 °C do analize.

#### 3.3. Ekstrakcija ukupnih lipida

Modificiranom metodom po Folchu i sur. (1957.) ekstrahirana je mliječna mast. Ukupni lipidi su ekstrahirani smjesom otapala kloroform:metanol:voda. Omjer otapala i vode iznosio je 2:2:1,8. Ukupni lipidi su dobiveni ekstrakcijom otapala pomoću uparivača UNIVAPO 100H sa hlađenjem (UNICRYO MC 2L Uniequip, Uniequip, Njemačka).

#### 3.4. Priprema metilnih estera masnih kiselina

Prema internacionalnom standardnom postupku ISO 14156-IDF 172:2001 i ISO 15884-IDF 182:2002 masne kiseline prevedene su u metilne estere trans-esterifikacijom. Dobiveni

metilni esteri masnih kiselina analizirani su plinskom kromatografijom. Za utvrđivanje udjela pojedinih masnih kiselina u smjesi korišten je interni standard metilni ester nonadekanske kiseline (C19:0).

### 3.5. Plinska kromatografija (GC)

Metilni esteri masnih kiselina analizirani su pomoću plinskog kromatografa (Agilent 8860; Agilent Technologies, Inc., Kalifornija, SAD) s plameno-ionizacijskim detektorom (FID). Temperatura u injektoru iznosi 200 °C, a u detektoru 240 °C. Na kapilarnoj koloni DB-23 (duljina 60 m, unutarnji promjer kolone 0,25 mm, debljina aktivnog sloja 0,25 µm; Agilent Technologies, Kalifornija, SAD) razdvojeni su metilni esteri masnih kiselina. Početna temperatura kolone iznosila je 150 °C tijekom 2 minute, a zatim je povećana na 230 °C zagrijavanjem 5 °C/min i na toj temperaturi održana 20 minute. Vodik je plin uz protok 1 mL/min. Rezultati su sakupljeni i obrađeni računalnim programom OpenLAB CDS ChemStation Workstation VL. Usporedbom retencijskih vremena s metilnim standardima (Sigma Aldrich Chemie, GmbH and Supelco, USA) identificirane su masne kiseline, a utvrđivanje udjela pojedinih masnih kiselina učinjeno je upotrebom metilnog estera nonadekanske kiseline (C19:0).

### 3.6. Statistička analiza rezultata

Rezultati udjela masnih kiselina u kolostrumu i mlijeku sanskih i alpskih koza obrađeni su statističkim programom STATISTICA verzija 12 (StatSoft, Tulsa, SAD) Normalnost distribucije podataka izvršena Kolmogorov-Smirnovljevim te Shapiro-Wilkovim W testom. Rezultati su prikazani kao srednja vrijednost i standardna devijacija. Značajnost razlika masnokiselinskog sastava mlijeka i kolostruma provjerena je Studentovim t-testom ukoliko se radilo o normalnoj razdiobi te Mann-Whitney U testom ako je razdioba bila različita od Gaussove. Razlike se smatraju statistički značajnima ako je  $p \leq 0,05$ .



## 4. REZULTATI

U tablici 1 naveden je postotni udio masnih kiselina u kolostrumu i mlijeku alpske i sanske koze s obzirom na prisutnost i broj dvostrukih veza.

U ovom istraživanju u kolostrumu i mlijeku sanske i alpske pasmine koza najzastupljenije su zasićene masne kiseline (SFA) s najvećim postotkom palmitinske kiseline (C16:0). Jednostrukonezasićene masne kiseline (MUFA) su na drugom mjestu po zastupljenosti, dok su višestrukonezasićene (PUFA) zastupljene s manjim postotkom u odnosu na prethodne dvije skupine. Od MUFA najzastupljenija je oleinska kiselina (C18:1c9), dok je kod PUFA najzastupljenija linolna kiselina (C18:2n-6) kod obje pasmine koza u svim proizvodnim fazama.

Tablica 1. Razdioba masnih kiselina u kolostrumu i mlijeku alpske i sanske koze (%).

	<b>A-K</b>	<b>A-M</b>	<b>S-K</b>	<b>S-M</b>
<b>SFA</b>	58,89	67,98	61,00	65,37
<b>C16:0</b>	25,04	28,94	29,92	26,27
<b>MUFA</b>	34,81	27,14	33,81	28,99
<b>C18:1c9</b>	32,95	26,02	31,82	27,93
<b>PUFA</b>	6,30	4,89	5,18	5,64
<b>C18:2n-6</b>	3,31	2,67	3,01	3,31

SFA-zasićene masne kiseline; MUFA-jednostrukonezasićene masne kiseline; PUFA-višestrukonezasićene masne kiseline; A-K- kolostrum alpske koze; A-M- mlijeko alpske koze; S-K - kolostrum sanske koze, S-M- mlijeko sanske koze

U tablici 2 prikazan je masnokiselinski sastav kolostruma i mlijeka sanske i alpske pasmine koza. Statističkom analizom kolostruma i mlijeka alpskih koza utvrđeni su značajno veći postotci C6:0, C8:0, C10:0, C11:0, C12:0, C15:0, C16:2, C20:0, C20:1 u mlijeku u odnosu na kolostrum ( $p \leq 0,05$ ). Nadalje, utvrđeni su značajno manji postoci C16:1t, C16:1c, C18:1c9, C:18:2n-6, C20:4n-6, C20:4n-3, C20:5n-3, C22:5n-3, C22:6n-3 u mlijeku u usporedbi s vrijednostima u kolostrumu ( $p \leq 0,05$ ).

Analizom kolostruma i mlijeka sanskih koza utvrđeni su značajno veći postoci C6:0, C8:0, C10:0, C11:0, C12:0, C15:0, C16:2, C18:0, C20:0 i C20:1 u mlijeku naspram kolostruma ( $p \leq 0,05$ ). Iz tablice 2 vidljivo je da su vrijednosti masnih kiselina C16:0, C16:1t, C16:1c, C18:1c9, C20:5n-3, C22:5n-3 i C22:6n-3 ( $p \leq 0,05$ ) značajno manje u mlijeku sanskih koza u usporedbi sa kolostrumom ( $p \leq 0,05$ ).

Tablica 2. Sastav masnih kiselina u kolostrumu i mlijeku alpske i sanske koze (%).

	A-K	A-M	S-K	S-M	p vrijednost			
					A-K: A-M	S-K: S-M	A-K: S-K	A-M: S-M
<b>C6:0</b>	0,07±0,05	0,20±0,10	0,12±0,06	0,23±0,14	<b>0,001</b>	<b>0,023</b>	<b>0,005</b>	0,448
<b>C8:0</b>	0,81±0,27	1,51±0,23	0,85±0,25	1,46±0,27	<b>0,001</b>	<b>0,001</b>	0,582	0,520
<b>C10:0</b>	3,82±1,38	7,24±0,99	4,07±1,53	6,35±0,79	<b>0,001</b>	<b>0,001</b>	0,614	<b>0,004</b>
<b>C11:0</b>	2,60±0,82	3,52±0,53	2,48±0,90	3,46±0,41	<b>0,001</b>	<b>0,001</b>	0,668	0,690
<b>C12:0</b>	0,74±0,18	1,02±0,42	0,72±0,32	1,34±0,56	<b>0,014</b>	<b>0,004</b>	0,413	0,051
<b>C14:0</b>	10,91±3,26	11,15±1,18	10,39±3,20	9,98±0,87	0,762	0,601	0,622	<b>0,001</b>
<b>C15:0</b>	0,69±0,13	1,06±0,14	0,59±0,11	0,99±0,26	<b>0,001</b>	<b>0,001</b>	0,007	0,536
<b>C16:0</b>	25,04±10,08	28,94±4,03	29,92±5,08	26,27±2,39	0,170	<b>0,008</b>	0,064	<b>0,017</b>
<b>C16:1t</b>	0,64±0,13	0,26±0,19	0,58±0,24	0,30±0,24	<b>0,001</b>	<b>0,023</b>	0,136	0,431
<b>C16:1c</b>	1,01±0,23	0,59±0,17	1,24±0,37	0,54±0,23	<b>0,001</b>	<b>0,001</b>	<b>0,023</b>	0,574
<b>C16:2</b>	0,58±0,09	0,65±0,07	0,51±0,13	0,60±0,10	<b>0,006</b>	<b>0,007</b>	0,096	0,076
<b>C16:3</b>	0,63±0,12	0,58±0,09	0,44±0,18	0,54±0,09	0,107	0,074	<b>0,001</b>	0,156
<b>C17:0</b>	0,94±0,41	0,78±0,11	0,69±0,33	0,47±0,27	0,098	0,077	<b>0,047</b>	<b>0,004</b>
<b>C18:0</b>	12,91±3,23	12,15±2,25	10,89±3,08	14,23±2,02	0,401	<b>0,002</b>	0,057	<b>0,001</b>
<b>C18:1c9</b>	32,94±9,80	26,02±2,77	31,82±7,23	27,93±2,07	<b>0,003</b>	<b>0,026</b>	0,380	<b>0,020</b>
<b>C18:2n-6</b>	3,31±0,56	2,67±0,51	3,01±0,49	3,31±0,39	<b>0,001</b>	0,054	0,091	<b>0,001</b>
<b>C18:3n-3</b>	0,52±0,23	0,57±0,36	0,36±0,31	0,72±0,34	0,376	0,143	0,079	0,201
<b>C20:0</b>	0,37±0,16	0,42±0,14	0,29±0,09	0,59±0,20	0,287	<b>0,001</b>	0,082	<b>0,003</b>
<b>C20:1</b>	0,22±0,09	0,27±0,10	0,16±0,05	0,22±0,11	<b>0,001</b>	<b>0,010</b>	<b>0,002</b>	0,115
<b>C20:4n-6</b>	0,12±0,08	0,06±0,06	0,09±0,05	0,12±0,09	<b>0,028</b>	0,463	0,311	<b>0,016</b>
<b>C20:4n-3</b>	0,08±0,08	0,05±0,03	0,06±0,04	0,04±0,04	<b>0,001</b>	0,600	0,169	0,509
<b>C20:5n-3</b>	0,58±0,18	0,21±0,05	0,45±0,10	0,22±0,04	<b>0,001</b>	<b>0,001</b>	<b>0,012</b>	0,299
<b>C22:5n-3</b>	0,42±0,12	0,08±0,02	0,23±0,08	0,07±0,02	<b>0,001</b>	<b>0,001</b>	<b>0,001</b>	0,340
<b>C22:6n-3</b>	0,07±0,08	0,02±0,02	0,04±0,04	0,03±0,02	<b>0,008</b>	<b>0,022</b>	0,942	0,715

Usporedbom masnih kiselina kolostruma alpskih i sanskih koza utvrđeni su veći postoci su C15:0, C16:3, C17:0, C20:1, C20:5n-3, C22:5n-3 u kolostrumu alpskih koza u odnosu na kolostrume sanskih koza ( $p \leq 0,05$ ). Kolostrumi alpskih koza imali su značajno manje vrijednosti C6:0, C16:1c u usporedbi s razinom masnih kiselina u kolostrumu sanskih koza ( $p \leq 0,05$ ).

Uspoređujući masnokiselinski sastav mlijeka alpskih i sanskih koza utvrđen je veći postotak C10:0, C14:0, C16:0 i C17:0 u mlijeku alpskih koza ( $p \leq 0,05$ ) dok su C18:0, C18:1n-7, C18:2n-6, C20:0 i C20:4n-6 zastupljene u manjem postotku u mlijeku alpskih koza ( $p \leq 0,05$ ).

Tablica 3. Zastupljenost masnih kiselina s obzirom na stupanj zasićenosti i omjeri masnih kiselina u kolostrumu i mlijeku sanske i alpske koze (%).

	A-K	A-M	S-K	S-M	p vrijednost			
					A-K: A-M	S-K: S-M	A-K: S-K	A-M: S-M
<b>SFA</b>	58,88±9,66	67,98±3,22	61,00±7,44	65,37±2,52	<b>0,002</b>	<b>0,018</b>	0,365	<b>0,008</b>
<b>MUFA</b>	34,81±9,76	27,14±2,78	33,81±7,46	28,99±2,11	<b>0,003</b>	<b>0,010</b>	0,465	<b>0,025</b>
<b>PUFA</b>	6,30±0,91	4,89±0,60	5,18±0,60	5,64±0,55	<b>0,001</b>	<b>0,021</b>	<b>0,001</b>	<b>0,001</b>
<b>UFA</b>	41,11±9,66	32,02±3,22	39±7,44	34,63±2,52	<b>0,002</b>	<b>0,018</b>	0,365	<b>0,008</b>
<b>VLn-3PUFA</b>	1,26±0,38	0,42±0,11	0,87±0,18	0,48±0,12	<b>0,001</b>	<b>0,001</b>	<b>0,001</b>	0,088
<b>n-6</b>	3,42±0,55	2,73±0,54	3,10±0,49	3,43±0,44	<b>0,001</b>	0,052	0,067	<b>0,001</b>
<b>n-3</b>	1,67±0,42	0,93±0,37	1,14±0,26	1,08±0,37	<b>0,001</b>	0,603	<b>0,001</b>	0,195
<b>UFA/SFA</b>	0,74±0,28	0,47±0,07	0,66±0,20	0,53±0,06	<b>0,002</b>	<b>0,018</b>	0,365	<b>0,009</b>
<b>PUFA/SFA</b>	0,11±0,03	0,07±0,01	0,09±0,01	0,09±0,01	<b>0,001</b>	0,736	<b>0,001</b>	<b>0,001</b>
<b>C20:4n-6/ C20:5n-3</b>	0,30±0,22	0,91±1,10	0,50±0,45	1,70±1,50	<b>0,021</b>	<b>0,002</b>	0,198	<b>0,018</b>
<b>C20:4n-6/ C22:6n-3</b>	1,39±1,2	4,16±5,30	2,77±2,15	8,71±11,10	0,116	<b>0,028</b>	0,095	0,053
<b>C20:5n-3/ C22:6n-3</b>	6,65±5,14	13,12±8,09	11,59±6,35	14,03±9,10	<b>0,021</b>	0,510	<b>0,025</b>	0,779
<b>n-6/n-3</b>	2,16±0,60	3,66±2,26	2,85±0,74	3,59±1,53	<b>0,031</b>	<b>0,040</b>	<b>0,001</b>	0,673
<b>C22:6n-3+ C20:5n-3</b>	0,48±0,18	0,10±0,03	0,27±0,09	0,10±0,03	<b>0,001</b>	<b>0,001</b>	<b>0,001</b>	0,888

SFA-zasićene masne kiseline; MUFA-jednostrukozasićene masne kiseline; PUFA-višestrukozasićene masne kiseline; UFA-ukupne nezasićene masne kiseline, VLn-3PUFA-višestrukozasićene masne kiseline jako dugog lanca, A-K- kolostrum alpske koze; A-M- mlijeko alpske koze; S-K - kolostrum sanske koze, S-M- mlijeko sanske koze

U tablici 3 prikazana je zastupljenost masnih kiselina s obzirom na stupanj zasićenosti i omjeri masnih kiselina u kolostrumu i mlijeku sanske i alpske koze. Statističkom analizom kolostruma i mlijeka alpskih koza utvrđeni su značajno veći postotci SFA, C20:4n-6/ C20:5n-3, C20:5n-3/C22:6n-3, n-6/n-3 u mlijeku u odnosu na kolostrum ( $p \leq 0,05$ ). Također, utvrđeni su značajno manji postoci MUFA, PUFA, UFA, UFA/SFA, PUFA/SFA, n-6, n-3, C22:6n-3+C20:5n-3 i VLn-3PUFA u mlijeku u usporedbi s vrijednostima u kolostrumu ( $p \leq 0,05$ ).

Analizom kolostruma i mlijeka sanskih koza utvrđeni su značajno veći udjeli SFA, PUFA, C20:4n-6/C20:5n-3, C20:4n-6/C22:6n-3 i n-6/n-3 u mlijeku naspram kolostruma ( $p \leq 0,05$ ). Iz tablice 3 vidljivo je da su vrijednosti MUFA, UFA/SFA, C22:6n-3+C20:5n-3 i VLn-3PUFA značajno manje u mlijeku sanskih koza u usporedbi s kolostrumom ( $p \leq 0,05$ ).

Usporedbom masnih kiselina kolostruma alpskih i sanskih koza utvrđeni su veći udjeli PUFA, PUFA/SFA, n-3, VLn-3PUFA i C22:6n-3+C20:5n-3 ( $p \leq 0,05$ ) u kolostrumu alpskih koza u odnosu na kolostrume sanskih koza ( $p \leq 0,05$ ). Kolostrumi alpskih koza imali su značajno manje vrijednosti omjera C20:5n-3/C22:6n-3 i n-6/n-3 u usporedbi s kolostrumom sanskih koza ( $p \leq 0,05$ ).

Uspoređujući masnokiselinski sastav mlijeka alpskih i sanskih koza utvrđen je veći udio SFA u mlijeku alpskih koza ( $p \leq 0,05$ ) dok su MUFA, PUFA, UFA, n-6, UFA/SFA, PUFA/SFA i C20:4n-6/C20:5n-3 imale manje vrijednosti u mlijeku alpskih koza u odnosu na mlijeko sanskih koza ( $p \leq 0,05$ ).

Tablica 4. Indeksi aktivnosti stearoil-CoA desaturaza u kolostrumu i mlijeku alpske i sanske koze.

	A-K	A-M	S-K	S-M	p vrijednosti			
					A-K: A-M	S-K: S-M	A-K: S-K	A-M: S-M
<b>SCDi16</b>	15,88±30,55	2,88±1,13	5,91±1,65	3,11±0,90	<b>0,001</b>	<b>0,001</b>	0,703	0,706
<b>SCDi18</b>	69,84±16,15	68,33±3,50	74,65±4,30	66,35±3,13	<b>0,004</b>	<b>0,001</b>	1,37	1,86

A-K- kolostrum alpske koze; A-M- mlijeko alpske koze; S-K - kolostrum sanske koze, S-M- mlijeko sanske koze; SCDi-indeks aktivnosti tkivnih stearoil-CoA desaturaza

U tablici 4 prikazani su indeksi aktivnosti tkivnih stearoil-CoA desaturaza (SCDi) izračunati prema masnokiselinskom profilu kolostruma i mlijeka koza alpske pasmine. Utvrđeni su značajno manji indeksi aktivnosti SCDi16 tkivne stearoil-CoA desaturaze i SCDi18 tkivne stearoil-CoA desaturaze u mlijeku u odnosu na kolostrum alpske pasmine ( $p \leq 0,05$ ). Sljedeće prikazani su indeksi aktivnosti tkivnih stearoil-CoA desaturaza (SCDi) izračunati prema masnokiselinskom profilu kolostruma i mlijeka koza sanske pasmine.

Utvrđeni su značajno manji indeksi aktivnosti SCDi16 tkivne stearoil-CoA desaturaze i SCDi18 tkivne stearoil-CoA desaturaze u mlijeku u odnosu na kolostrum sanske pasmine ( $p \leq 0,05$ ). Indeksi kolostruma alpske i sanske pasmine, te mlijeka alpske i sanske pasmine nisu statistički značajni.

## 5. RASPRAVA

U ovom istraživanju utvrđen je masnokiselinski sastav mliječne masti kolostruma i mlijeka. Izolirano je 24 masne kiseline iz kolostruma i mlijeka pri čemu je 10 masnih kiselina zastupljeno u mlijeku s više od 1 %. Najzastupljenija je bila skupina SFA s rasponom 59-68 %. Slične i nešto veće vrijednosti utvrdili su (MAROUNEK i sur., 2012.; MARKIEWICZ-KĘSZYCKA i sur. 2013.; ZHANG i sur., 2020.). Udio masnih kiselina C10:0, C14:0, C16:0, C18:0 i C18:1 u radu iznosio je više od 80% što je slično rezultatima PARK i sur.(2007.).

U ovom istraživanju najzastupljenija zasićena MK bila je palmitinska kiselina (C16:0) te je u mlijeku obje pasmine iznosila više od 25 % što je slično s rezultatima ranije objavljenih radova (MARKIEWICZ-KĘSZYCKA i sur., 2013.; ZHANG i sur., 2020; YAKAN i sur., 2021.).

U mlijeku preživača nalazimo MUFA u rasponu 20 do 35 %. U ovoj skupini najzastupljenija je oleinska kiselina (C18:1). Udio MUFA u radu u kolostrumu iznosio je 35 %, a u mlijeku 27 % s udjelom oleinske kiseline od 33% u kolostrumu i 26 % u mlijeku. Rezultati mogeg istraživanja su vrlo slični rezultatima (MAROUNEK i sur., 2012.) na bijeloj kratkodlakoj kozi. U radu (ZHANG i sur., 2020.) najveće vrijednosti MUFA su 29 %, s vrlo sličnim vrijednostima u kolostrumu i mlijeku dok su (YAKAN i sur., 2021.) zabilježili također veće vrijednosti u kolostrumu negoli u mlijeku.

Nezasićene masne kiseline koje preživači unose hranom mikroorganizmi u buragu hidrogeniraju i sintetiziraju SFA što je razlog malom udjelu PUFA u mlijeku preživača. No ukoliko se u hrani unose PUFA u većim koncentracijama to će dovesti i do porasta u mlijeku (CIESLAK i sur., 2010.; BENNATO i sur., 2020.). Višestrukonezasićene masne kiseline bile su u kolostrumu i mlijeku u ovo radu zastupljenje s 5-6 %. Najzastupljenija je bila linolna kiselina. Slične vrijednosti zabilježene su u ranije objavljenim radovima na kozama različitih pasmina (PARK i sur., 2007.; ZHANG i sur., 2020.; YAKAN i sur., 2021.) dok su (MAROUNEK i sur., 2012.) utvrdili udio PUFA između 4,4 i 4,8 %. Nizak udio PUFA uz vrlo visok udio SFA zbog biohidrogenacije nezasićenih masnih kiselina mikroorganizmima u buragu čini mlijeko koza dobrim izvorom energije za mladunčad i ljude.

Omjer n-6/n-3 masnih kiselina u prehrani većine ljudi kreće se od 15:1 do 16,7:1 (MARKIEWICZ-KESZYCKA i sur., 2013.). Međutim, preporučuje se unositi hranu s puno nižim udjelom n-6 masnih kiselina. Svjetske zdravstvena organizacija i Organizacija za hranu i poljoprivredu preporučile su omjer n-6/n-3 masnih kiselina ispod 4 jer je pri takvom omjeru primijećeno smanjenje broja smrtnih slučajeva uzrokovanih kardiovaskularnim bolestima

(SIMOPOULOS, 2008.). Omjer n-6/n-3 u mojem istraživanju kretao se u rasponu od 2,16 u kolostrumu do 3,66 u mlijeku. ZHANG i sur. (2020.) su utvrdili vrlo visok n-6/n-3 omjer MK u svom istraživanju u rasponu od 15 u kolostrumu koza do 18,9 u prijelaznom mlijeku. Manji omjeri sličniji mojim rezultatima objavljeni su u radu YAKAN i sur. (2021.) i TSIPLAKOU i sur. (2010.). Navedeni omjer n-6/n-3 čini kozje mlijeko izvrsnom namirnicom za ljudsku prehranu.

Glavne masne kiseline u kolostrumu koza obje pasmine u moje istraživanju su palmitinska (C16:0), stearinske (C18:0) i oleinske (C18:1c9) kao i u radu YAKAN i sur. (2021.), MAROUNEK i sur. (2012.), dok su kod ZHANG i sur. (2020.) palmitinska (C16:0), oleinske (C18:1c9) i miristinska (C14:0) najzastupljenije. Glavne masne kiseline u mlijeku koza obje pasmine u ovom istraživanju su palmitinska (C16:0), oleinske (C18:1c9) i miristinska (C14:0) što je slično rezultatima ZHANG i sur. (2020.), dok u mlijeku YAKAN i sur. (2021.), MAROUNEK i sur. (2012.) dominiraju palmitinska (C16:0), stearinske (C18:0) i oleinske (C18:1c9). Razlike u najzastupljenijim masnim kiselinama u kolostrumu i mlijeku nastaju vjerojatno zbog smanjene količine koncentrata u hrani koza u fazi suhostaja.

U ovom istraživanju u kolostrumu alpske koze utvrđen je veći udio C20:5n-3, C22:5n-3, PUFA, PUFA/SFA, n-3, VLn-3PUFA i C22:6n-3+C20:5n-3 i manji n-6/n-3 što ga čini kvalitetnijim u odnosu na kolostrum sanske pasmine.

Tijekom laktacije sastav masnih kiselina se mijenja. također, u ovom istraživanju kod sanske i alpske koze u mlijeku utvrđeno je povećanje C6:0 (kapronska), C8:0 (kaprilna), C10:0 (kaprinska), C11:0, C12:0, C15:0, C16:2, C20:0, C20:1 SFA. U radu YAKAN i sur. (2021). porasle su u mlijeku C8:0, C10:0 i C20:0 dok je udio C12:0 u mlijeku varirao.

Kapronska, kaprilna i kaprinska kiselina utječu na karakterističan miris kozjeg mlijeka te porast udjela ovi masnih kiselina dovodi do intenzivnijeg mirisa mlijeka u obje pasmine u odnosu na kolostrum. Sličan trend vidljiv je u radovima Park i sur. (2007.) i MAROUNEK i sur. (2012.) i ZHANG i sur. (2020.) i YAKAN i sur. (2021.).

Sastav masnih kiselina mlijeka ovisi o vrsti i pasmini životinja, stadiju laktacije, hranidbi, sezoni kao i načinu držanja. Tako organskih uzgajane koze imaju veću hranidbenu vrijednost lipida mlijeka nego konvencionalno uzgajane koze (TSIPLAKOU i sur., 2010.; TZAMALOUKAS i sur., 2021.) zbog većeg udjela PUFA i n-3 masnih kiselina.

U ovom radu uspoređivali smo masne kiseline alpske i sanske koze koje su držane u intenzivnom uzgoju, sa istog geografskog područja i sličnog sastava hrane. Utvrdili smo da pasmina utječe na sastav masnih kiselina kolostruma i mlijeka jer je zabilježen veći udio SFA,

a manji udio MUFA, PUFA, UFA, n-6, UFA/SFA, PUFA/SFA i C20:4n-6/C20:5n-3 u mlijeku alpskih koza što ga čini nutritivno manje vrijednim od mlijeka sanskih koza.

## 6. ZAKLJUČCI

Na osnovi rezultata istraživanja može se zaključiti:

- primjenjenom metodologijom izolirano je 24 masne kiseline iz kolostruma i mlijeka pri čemu je 10 masnih kiselina zastupljeno u mlijeku s više od 1 %
- najzastupljenija skupina masnih kiselina bila je SFA (59-68%), udio MUFA u kolostrumu iznosio je 35 %, a u mlijeku 27 %, a PUFA je kolostrumu i mlijeku zastupljena s 5-6% zbog hidrogenacije nezasićenih MK mikroorganizmima u buragu
- omjer n-6/n-3 masnih kiselina kretao se u rasponu od 2,16 u kolostrumu do 3,66 u mlijeku što čini kozje mlijeko izvrsnom namirnicom za ljudsku prehranu
- glavne masne kiseline u kolostrumu koza obje pasmine su palmitinska (C16:0), stearinska (C18:0) i oleinska (C18:1c9), a u mlijeku palmitinska, oleinska i miristinska vjerojatno zbog smanjene količine koncentrata u hrani koza u fazi suhostaja
- udio kapronske (C6:0), kaprilne (C8:0) i kaprinske kiselina (C10:0) je porastao u mlijeku u obje pasmine što dovodi do intenzivnijeg mirisa mlijeka
- pasmina utječe na sastav masnih kiselina kolostruma i mlijeka jer je zabilježen veći udio SFA, a manji udio MUFA, PUFA, UFA, n-6, UFA/SFA, PUFA/SFA i C20:4n-6/C20:5n-3 u mlijeku alpskih koza što ga čini nutritivno manje vrijednim od mlijeka sanskih koza



## 7. LITERATURA

1. ALONSO, L., J. FONTECHA, L. LOZADA, M. J. FRAGA, M. JUAREZ (1999.): Fatty acid composition of caprine milk: major, branched-chain, and trans fatty acids. *Int. J. Dairy Sci.* 82, 878-884.
2. ANTUNAC, N., D. SAMARDŽIJA (2000.): Proizvodnja, sastav i osobine kozjeg mlijeka *Mljekarstvo.* 50 (1), 53-66.
3. BARLOWSKA, J., Z. LITWINCZUK (2009.): Nutritional and pro-health properties of milk fat. *Medycyna Wet.* 65(3), 171-174.
4. BAUMAN, E., A. LOCK (2006.): Concepts in lipid digestion and metabolism in dairy cows. *Proc. Tri-State Dairy Nutr. Conf.*, 25-26 April. Indiana. 1-14.
5. BAUMAN, D. E., M. A. MCGUIRE, K. J. HARVATINE (2011.): Mammary gland, milk biosynthesis and secretion: Milk fat. U: *Encyclopedia of Dairy Sciences*, 2nd Edition. Ur.: Fuquay J.W., Fox P. F., Roginski H, Elsevier Inc. Amsterdam. 352-358.
6. BENNATO, F., A. IANNI, D. INNOSA, L. GROTTA, A. D'ONOFRIO, G. MARTINOL (2020.): Chemical-nutritional characteristics and aromatic profile of milk and related dairy products obtained from goats fed with extruded linseed. *Asian-Australas J Anim Sci*, 33(1), 148-156.
7. BERG, J. M., J. L. TYMOCZKO, L. STRYER (2013.): Lipidi i stanične membrane. U: *Biokemija.* Ur.: Bukan, G., Školska knjiga, Zagreb. 326-350.
8. BERG, J. M., TYMOCZKO, J. L., L. STRYER (2013.): Metabolizam masnih kiselina. U: *Biokemija.* Ur.: Bukan, G., Školska knjiga, Zagreb. 617-648.
9. BOTHAM K. M., P. A. MAYES (2011.): Fiziološki značajni lipidi. U: *Harperova ilustrirana biokemija* Ur.: J. Lovrić, J. Sertić, Medicinska naklada, Zagreb. 121-130.

10. CASTRO, N., J. CAPOTE, D. MARTIN, A. ARGUELLO (2006.): The influence of dietary conjugated linoleic acid on blood serum and colostrum immunoglobulin G concentration in female goats before and after parturition. *J Anim Physiol Anim Nutr.* 90(9-10), 429-431.
  
11. CHILLIARD, Y., A. FERLAY, J. ROUEL, G. LAMBERET (2003.): A review of nutritional and physiological factors affecting goat milk lipid synthesis and lipolysis. *J. Dairy Sci.* 86, 1751-1770.
  
12. CIESLAK, A., J. KOWALCZY, M. CZAUDERNA, A. POTKANSKI, M. SZUMACHER-STRABEL (2010.): Enhancing unsaturated fatty acids in ewe's milk by feeding rapeseed or linseed oil. *Czech J Anim Sci.* 55, 496-504.
  
13. CLEGG, R. A., M. C. BARBER, L. POOLEY, I. ERNENS, Y. LARONDELLE, M.T. TRAVERS (2001.): Milk fat synthesis and secretion: molecular and cellular aspects. *Livestock Production Science.* 70, 3-14.
  
14. COLLOMB, M., A. SCHMID, R. SIEBER, D. WECHSLER, E. L. RYHÄNEN (2006.): Conjugated linoleic acids in milk fat: Variation and physiological effects. *International Dairy Journal.* 16, 1347-1361.
  
15. GANTNER, V., P. MIJIĆ, M. BABAN, Z. ŠKRTIĆ, A. TURALIJA (2015.): The overall and fat composition of milk of various species. *Mljekarstvo.* 65(4), 223-231.
  
16. GOFF, J. P. (2015.): *Endocrinology, Reproduction and Lactation.* U: *Duke's Physiology of Domestic Animals.* Ur.: Reece, W. O. John Wiley & Sons, Inc. Iowa. 617-713.
  
17. GURR, M., J. HARWOOD, K. FRAYN, D. MURPHY, R. MICHELL (2016.): *Lipids Biochemistry, biotechnology and health.*, Wiley Blackwell, 1-123.
  
18. GUYTON, A. C., J. E. HALL (2012.): *Metabolizam lipida.* U: *Medicinska fiziologija.* Ur. Kukulja Taradi S., Andreis I., Medicinska naklada, Zagreb. 819-827.

19. HRVATSKA AGENCIJA ZA POLJOPRIVREDU I HRANU (HAPIH): Ovčarstvo, kozarstvo i male životinje- Godišnje izvješće 2020. <https://www.hapih.hr/cs/publikacije/ovcarstvo-kozarstvo-male-zivotinje/>
  
20. HURLEY, W.L. (2009.). Milk Composition and Synthesis. In: Lactation Biology Website, 22.03.2011, Available from: <http://www.vin.com/WebLink.plx?URL=http://classes.ansci.uiuc.edu/ansc438/>
  
21. JARVIS, G., E.R.B MOORE (2010.): Lipid Metabolism and the Rumen Microbial Ecosystem. U: Handbook of Hydrocarbon and Lipid Microbiology.Ur.:Timmis,K. Springer-Verlag Berlin Heidelberg .2246-2255.
  
22. KOMPAN, D., A. KOMPREJ (2012.): The effect of fatty acids in goat milk on health. Milk production – An up-to-date overview of animal nutrition, management and health. Narongsak Chaiyabutr. InTechOpen. 1-26.
  
23. MARKIEWICZ-KESZYCKA, M., G. CZYZAK-RUNOWSKA, P. LIPINSKA, J. WOJTOWSKI (2013.): Fatty acid profile of milk: a review. Bull Vet. Inst. Pulawy. 57, 135-139.
  
24. MAROUNEK, M., L. PAVLATA, L MIŠUROVA, Z. VOLEK, R. DVOŘÁK (2012.): Changes in the composition of goat colostrum and milk fatty acids during the first month of lactation. Czech J. Anim. Sci., 57,28-33.
  
25. McMANAMAN, J. (2009.): Formation of milk lipids: a molecular perspective,Clinical Lipidology, 4:3, 391-401.
  
26. MIOČ, B., V. PAVIĆ (2002.): Kozarstvo. Hrvatska mljekarska udruga, Zagreb. 23-45.
  
27. NOBLE, R. C. (1981.): Digestion, absorption and transport of lipids in ruminant animals. U: Lipid metabolism in ruminant animals. Ur.: Harfoot C.G., Pergamon Press Ltd. Oxford. 57-93.

28. PARK, Y.W., M. Juárez, M. Ramos, G. Haenlein (2007.): Physico-chemical characteristics of goat and sheep milk. *Small Rumin*, 68(1-2), 88-113.
29. POSATI, L.P. & ORR, M.L. (1976.). *Composition of Foods, Dairy and Egg Products, Agriculture Handbook No. 8-1*. USDA-ARS, Consumer and Food Economics Institute Publishers, Washington, DC, 77–109.
30. SJAASTAD, Ø. V., O. SAND, K. HOVE (2016.): Forestomach digestion. U: *Physiology of domestic animals*. Scandinavian veterinary press, 553-572.
31. SIMOPOULOS, A. (2008.): The importance of the omega-6/omega-3 fatty acid ratio in cardiovascular disease and other chronic diseases. *Exp Biol M*. 233, 674-688.
32. STILINOVIĆ, Z. (1993.): Resorpcija masti: Transport lipida tjelesnim tekućinama životinjskog organizma. U: *Fiziologija probave i resorpcije u domaćih životinja*. (S. Babić, ur.). Školska knjiga, Zagreb. 25-129.
33. ŠAKIĆ, V., V. KATICA, J. FERIZBEGOVIĆ (2011.): Uzgoj koza. *Promocult*, Sarajevo. 83-89.
34. TSIPLAKOU, E., V. KOTROTISOIS, I. HADJIGEORGIOU, G. ZERVAS (2010.): Differences in sheep and goats milk fatty acid profile between conventional and organic farming systems. *Journal of Dairy Research*, 70, 343-349.
35. TVRZICKA, E., L. S. KREMMYDA, B. STANKOVA, A. ZAK (2011.): Fatty acids as biocompounds: their role in human metabolism, health and disease - a review. Part 1: Classification, dietary sources and biological functions. *Biomed Pap Med Fac Univ Palacky Olomouc Czech Repub*. 155, 117-130.
36. TZAMALOUKAS, O., M. C. NEOFYTOU, P.E. SIMITZIS, D. MILTIADOU (2021.): Effect of Farming System (Organic vs. Conventional) and Season on Composition and Fatty Acid Profile of Bovine, Caprine and Ovine Milk and Retail Halloumi Cheese Produced in Cyprus. *Foods*, 10(5), 1016.

37. VERNON, R.G. (1981.): Lipid metabolism in the adipose tissue of ruminant animals. U: Lipid metabolism in ruminant animals. Pergamon Press Ltd. Oxford. 279-362.
38. VERRUCK, S., A. DANTAS, E. S. PRUDENCIO (2019.): Functionality of the components from goat's milk, recent advances for functional dairy products development and its implications on human health. *Journal of Functional Foods*. 52, 243-257.
39. YAKAN, A., H. OZKAN, B. CAMDEVIREN, U. KAYA, I. KARAASLAN, S. DALKIRAN (2021.): Expression patterns of major genes in fatty acid synthesis, inflammation, oxidative stress pathways from colostrum to milk in Damascus goats, *Sci Rep* 11, 9448 doi.org/10.1038/s41598-021-88976-0
40. ZHANG, Y., Z. ZHENG , C. LIU, Y. LIU (2020.): Lipid Profiling and Microstructure Characteristics of Goat Milk Fat from Different Stages of Lactation, *J. Agric. Food Chem.* 68, 7204–7213.
41. ŽAN, M., V. STIBILJ, I. ROGELJ (2005.). Milk fatty acid composition of goats grazing on alpine pasture. *Small Ruminant Research*. 64, 45-52.

## 8. SAŽETAK

Morana Orban

### **Masnokiselinski sastav kolostruma i mlijeka sanske i alpske pasmine koza**

Kolostrum i mlijeko su izvori energije, bjelančevina i masti za novorođenu jarad. Masne kiseline su produkt sinteze u mliječnoj žlijezdi kao i prijenosa iz krvi. Sastav kolostruma i mlijeka ovisi između ostaloga i o pasmini životinja. Stoga je cilj rada bio utvrditi sastav masnih kiselina kolostruma i mlijeka sanske i alpske pasmine koza. Uzorci su uzeti od klinički zdravih koza sanske (N=40) i alpske pasmine (N=40). Iz uzoraka kolostruma i mlijeka ekstrahirani su ukupni lipidi te je analiza metilnih estera masnih kiselina provedena plinskom kromatografijom. Kolostrumom i mlijekom dominiraju zasićene masne kiseline (SFA), a slijedi MUFA te PUFA kao najmanje zastupljena. Tijekom tranzicije iz kolostruma u mlijeko uočljiv je porast C11:0, C12:0, C15:0, C16:2, C20:0, C20:1, SFA i C20:4n-6/C20:5n-3, SFA, C20:4n-6/ C20:5n-3, n-6/n-3 u obje pasmine koza te PUFA samo kod sanske koze. Kapronska (C6:0), kaprilna (C8:0) i kaprinska (C10:0) masna kiselina koje daju miris kozjem mlijeku u obje pasmine su se u mlijeku povećale. U kolostrumu alpskih koza utvrđeni su veći udjeli PUFA, PUFA/SFA, n-3, VLn-3PUFA, te manje vrijednosti omjera C20:5n-3/C22:6n-3 i n-6/n-3. U mlijeku alpskih koza utvrđen je veći udio SFA dok su MUFA, PUFA, UFA, n-6, UFA/SFA, PUFA/SFA i C20:4n-6/C20:5n-3 imale manje vrijednosti u odnosu na mlijeko sanskih koza. Na osnovi rezultata istraživanja može se zaključiti da su PUFA u kolostrumu i mlijeku zastupljene u najmanjem postotku hidrogencije nezasićenih masnih kiselina mikroorganizmima u buragu; povoljan omjer n-6/n-3 masnih kiselina čini kozje mlijeko izvrsnom namirnicom za ljudsku prehranu, mlijeko sanskih koza je veće nutritivne vrijednosti zbog većeg udjela MUFA, PUFA, UFA, n-6, UFA/SFA, PUFA/SFA i C20:4n-6/C20:5n-3.

Ključne riječi: kolostrum, mlijeko, sanska koza, alpska koza, masnokiselinski sastav

## 9. SUMMARY

### **Composition of fatty acid in colostrum and milk of Saanen and Alpine goat**

Colostrum and milk are important sources of energy, carbohydrates and fat for newborn kid. Fatty acids are a product of synthesis in the mammary gland as well as transport from the blood. The composition of colostrum and milk depends, among other things, on the breed of the animal. Therefore, the main focus was to determine the fatty acid composition of colostrum and milk of Saanen and Alpine goat. Samples were taken from clinically healthy Saanen (N=40) and Alpine (N=40) goats. After the extraction of total lipids from the colostrum and milk samples, the analysis of methyl esters of fatty acids was performed using gas chromatography (GC). Prevailing in milk and colostrum are saturated fatty acids SFA followed by MUFA, then least represented is PUFA. During transition from colostrum to milk is noticeable increase in C11:0, C12:0, C15:0, C16:2, C20:0, C20:1, SFA and C20:4n-6/C20:5n-3, SFA, C20:4n-6/ C20:5n-3, n-6/n-3 and C20:4n-6/C20:5n-3, SFA, C20:4n-6/ C20:5n-3, n-6/n-3 in both breeds, and PUFA only with Saanen goat. Caproic (C6:0), caprylic (C8:0) and capric (C10:0) fatty acids, that give specific odor to goat milk in both breeds are advanced compared to colostrum. In Alpine goat colostrum higher percentages were determined in PUFA, PUFA/SFA, n-3, VLn-3PUFA, but lower ratio amounts of C20:5n-3/C22:6n-3 and n-6/n-3. Bigger share of SFA was determined in Alpine goat milk, while MUFA, PUFA, UFA, n-6, UFA/SFA, PUFA/SFA and C20:4n-6/C20:5n-3 had lower values compared to milk of Saanen goat. Based on these results, we could conclude that PUFA in colostrum and milk was represented in the lowest percentage hydrogenation of unsaturated fatty acids by microorganisms in the rumen. The favorable ratio of n-6/n-3 fatty acids makes goat's milk an excellent food for human consumption, the milk of Saanen goats has a higher nutritional value due to a higher proportion of MUFA, PUFA, UFA, n-6, UFA/SFA, PUFA/SFA and C20: 4n-6/C20:5n-3.

Keywords: colostrum, Saanen goat, milk, Alpine goat, fatty acid composition

## **10. ŽIVOTOPIS**

Rođena sam 11.07.1992 godine u Zagrebu. Nakon završetka 13. gimnazije, upisujem 2011. Veterinarski fakultet. Tijekom studiranja bila sam više godina predstavnik studenata, demonstrator na Zavodu za Kemiju i biokemiju i volonter na Klinici za zarazne bolesti. Volontirala sam u zoološkom vrtu Grada Zagreba. Sudjelovala sam na kongresima „Veterinarska znanost i struka“ 2015., 2017. i 2019. sa radovima u obliku postera.