

*Andrzej Ochrem, Piotr Zapletal, Barbara Czerniejewska-Surma,¹
Dominika Kulaj, Joanna Pokorska*

SKŁAD CHEMICZNY I JAKOŚĆ SERÓW Z REGIONU PODHAŁA

Zakład Hodowli Bydła Instytutu Nauk o Zwierzętach
Uniwersytetu Rolniczego im. Hugona Kołłątaja w Krakowie
Kierownik: prof. dr hab. Z. Gil

¹ Zakład Towaroznawstwa i Oceny Jakości Wydziału Nauk o Żywności i Rybactwa
Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego w Szczecinie
Kierownik: dr hab. inż. B. Czerniejewska-Surma, Prof. nadzw.

Celem prowadzonych badań była ocena fizykochemiczna, aktywności przeciwutleniającej i zawartości histaminy w serach z regionu Podhala. Poziom histaminy w serach nie stanowił zagrożenia dla zdrowia konsumenta. Oscypki odznaczają się wyższą zawartością tłuszczu i białka oraz niższą zawartością wody w porównaniu do pozostałych serów. Pojemność przeciwutleniająca jest zróżnicowana w zależności od rodzaju sera, a najwyższe wartości przyjmuje dla serów wędzonych.

Słowa kluczowe: ser, pojemność przeciwutleniająca, histamina.
Key words: cheese, antioxidant capacity, histamine.

Sery są cennym produktem pochodzenia zwierzęcego. Wyrabiane są głównie z mleka krowiego i owczego. W procesie dojrzewania serów dochodzi do powstania kwasu mlekowego i proteolizy białek. Proteoliza prowadzi do powstania różnych peptydów, które wykazują znaczną aktywność biologiczną, w tym antyoksydacyjną.

Produkcja serów i twarogów wzrosła w ciągu ostatnich dziesięciu lat o blisko 200 tys. ton. Z poziomu 605 tys. ton w 2005 roku do 799,5 tys. ton w 2014 roku. Spożycie serów i twarogów na osobę w gospodarstwach domowych obniżyło się z 950 g do 820 g (obniżenie o 130 g). Niższe spożycie serów i twarogów w 2014 r. notowane jest w gospodarstwach domowych rolników 640 g/osobę/rok. Ponadto najwyższe spożycie twarogów notowane jest w gospodarstwach rodzinnych jednoosobowych (1,26 kg/miesiąc) i w miarę zwiększania liczby osób w gospodarstwie rodzinnym spożycie to obniża się i w gospodarstwach które składają się z sześciu i więcej osób 520 g/miesiąc (1).

Wciąż dużą popularnością cieszą się jednak sery produkowane tradycyjnym sposobem na terenach górskich takie jak: bundz, bryndza podhalańska, korbacze, ser gazdowski, redykołki, oscypek.

Celem prowadzonych badań była ocena fizykochemiczna, aktywności przeciwutleniającej i zawartości histaminy w serach z regionu Podhala.

MATERIAŁ I METODY

Materiał do badań stanowiły: redykołka, redykołka wędzona, redykołka karmelowa, ser kozi i bundz oraz oscypki: niewędzony (biały) i wędzony. Sery do badań zakupiono w okresie zimowym i letnim. Do badań przeznaczano po 5 sztuk serów kupionych od trzech różnych dostawców.

W serach oznaczono podstawowy skład chemiczny: wodę – metodą suszarkową, białko ogólne – metodą Kjeldahla i tłuszcz surowy – metodą butyrometryczną. Oznaczono ponadto zawartość histaminy – metodą kolorymetryczną i pojemność przeciwutleniającą – metodą TEAC z kationorodnikiem ABTS (2). Ekstrakcję przeciwutleniaczy z serów prowadzono za pomocą metanolu. Wyniki wyrażono w $\mu\text{M TE/g m.m.}$

Wyniki poddano analizie statystycznej za pomocą pakietu statystycznego Statistica 10. Do oznaczenia istotności różnic między wartościami pojemności przeciwutleniającej i składu chemicznego serów wykorzystano jednoczynnikową analizę wariancji i test post-hoc Tukey'a przy $p < 0,05$. Do oznaczenia istotności różnic między zawartością histaminy wykorzystano nieparametryczny test Kruskala-Wallisa przy $p < 0,05$. Ryciny sporządzono w arkuszu kalkulacyjnym Excel.

WYNIKI I ICH OMÓWIENIE

Najwyższą zawartością białka ogólnego odznaczał się oscypek wędzony (25,35%) i redykołka wędzona (24,65%) – między którymi nie notowano statystycznie istotnych różnic. Najniższą zawartość białka oznaczono w bundzu (15,72%), którego poziom różnił się statystycznie istotnie od wszystkich pozostałych serów.

Zawartość wody na najwyższym poziomie notowano w bundzu (52,39%), a najniższą w oscypku wędzonym (22,39%). Stwierdzono statystycznie istotną różnicę pomiędzy zawartością wody w oscypku niewędzonym i wędzonym (35,17% do 22,39%).

Najwyższą zawartość tłuszczu oznaczono w redykołce wędzonej, następnie w oscypku wędzonym. Najniższą zawartością tłuszczu odznaczały się sery: kozi (15,75%) i bundz (20,00%) (tab. I).

Zgodnie z Rozporządzeniem Rady UE (3) procentowa zawartość suchej masy w oscypku nie może być niższa niż 56%, a procentowa zawartość tłuszczu w suchej masie nie niższa niż 38%. W niniejszych badaniach oscypek wędzony zawierał nieznacznie poniżej wymaganej zawartości tłuszczu w s.m., natomiast oscypek nie wędzony spełniał ten wymóg.

Kędzińska-Matyszek i współpr. (4) oznaczyli w oscypkach 64,07% suchej masy, 29,09% białka i 47,22% tłuszczu w suchej masie. Autorzy sugerują, że skład chemiczny serów zależy w głównej mierze od sezonu produkcji oraz czasu wędzenia.

W niniejszych badaniach zanotowano zbliżony poziom białka (28,17%), ale znacznie wyższą zawartość suchej masy i niższą zawartość tłuszczu w suchej masie.

Zbliżone wyniki składu chemicznego, do przedstawionych w niniejszej publikacji wykazał *Drożdż* (5). Zawartość wody wynosiła 27,30%, białka 29,09%, a tłuszczu 22,54%.

Tabela 1. Skład chemiczny serów w %
Table 1. Chemical composition of cheese

	Woda	Białko	Tłuszcz	Tłuszcz w suchej masie
Redykołka wędzona	34,47 ± 2,65 ^A	24,65 ± 1,54 ^A	28,63 ± 0,48 ^A	43,72 ± 1,60 ^A
Kozi	39,29 ± 1,35 ^B	17,98 ± 0,68 ^C	15,75 ± 1,06 ^D	25,97 ± 2,33 ^C
Redykołka karmelowa	38,20 ± 0,99 ^{AB}	21,08 ± 0,79 ^B	22,00 ± 1,00 ^{BC}	35,62 ± 2,17 ^B
Redykołka	45,79 ± 0,88 ^D	18,41 ± 0,66 ^C	24,42 ± 1,42 ^C	45,03 ± 2,36 ^A
Bundz	52,39 ± 1,41 ^E	15,72 ± 0,22 ^D	20,00 ± 0,82 ^B	42,05 ± 2,48 ^A
Oscypek	35,17 ± 1,03 ^{AB}	22,49 ± 0,96 ^{AB}	28,33 ± 1,53 ^A	43,72 ± 2,59 ^A
Oscypek wędzony	22,39 ± 1,20 ^C	25,35 ± 1,41 ^A	28,17 ± 0,76 ^A	36,31 ± 1,43 ^B

ABC – wartości w kolumnach oznaczone różnymi literami różnią się statystycznie istotnie przy $P < 0.05$

ABC – values in the same column with different letters differ significantly ($P \leq 0.05$)

Skład chemiczny bundzu zależy może od produkcji sera z mleka surowego lub pasteryzowanego. Najwyższą zawartość suchej masy (41,70%) i tłuszczu (20,50%) otrzymuje się w wyniku produkcji bundzu z mleka niepasteryzowanego (6). Wyniki te mogą sugerować, że ser wykorzystany do badań został wytworzony z mleka nie poddanego pasteryzacji. Jest to prawdopodobnie związane z rzemieślniczą produkcją serów przez drobnych dostawców, którzy starają się ograniczać koszty produkcji.

Najwyższą pojemnością przeciwutleniającą odznaczały się sery wędzone (ryc. 1). Była to zarówno redykołka jak i oscypek. Wartości TEAC wynosiły dla nich odpowiednio $5,36 \pm 0,33 \mu\text{M TE} \cdot \text{g m.m}^{-1}$ i $4,93 \pm 0,13 \mu\text{M TE} \cdot \text{g m.m}^{-1}$. Najniższą wartością pojemności przeciwutleniającej odznaczały się: redykołka niewędzona ($3,78 \pm 1,01 \mu\text{M TE} \cdot \text{g m.m}^{-1}$) i bundz ($2,69 \pm 0,62 \mu\text{M TE} \cdot \text{g m.m}^{-1}$) (ryc. 1). Średnia wartość pojemności przeciwutleniającej była wyższa dla oscypków ($4,50 \mu\text{M TE} \cdot \text{g m.m}^{-1}$) w porównaniu z pozostałymi serami (redykołki, bundz, kozi) ($4,05 \mu\text{M TE} \cdot \text{g m.m}^{-1}$).

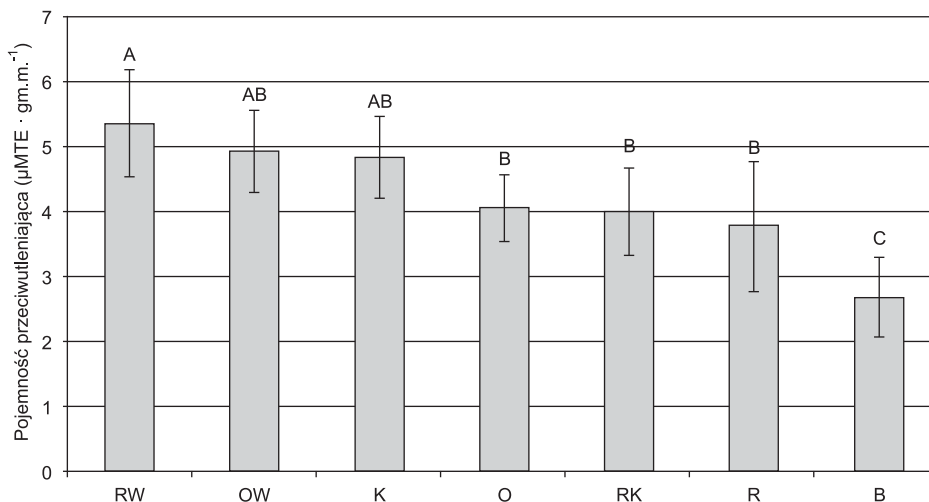
Badania prowadzone nad pojemnością przeciwutleniającą przez *Ochrem* i współpr. (7) wykazały, że wyższą pojemność przeciwutleniającą wykazują sery podpuszczkowe (od 2,51 do 6,88 $\mu\text{M TE} \cdot \text{g m.m}^{-1}$ w zależności od rodzaju sera i stosowanego do ekstrakcji rozpuszczalnika) niż twarogi (od 0,10 do 1,12 $\mu\text{M TE} \cdot \text{g m.m}^{-1}$). Wyniki niniejszych badań wskazują na zbliżone wartości pojemności przeciwutleniającej oscypków i serów górskich do serów podpuszczkowych ($2,69$ do $5,36 \mu\text{M TE} \cdot \text{g m.m}^{-1}$).

Gupta i współpr. (8) w badaniach prowadzonych na serach Cheddar wykazali wzrost aktywności przeciwutleniającej do piątego miesiąca dojrzewania. Obniżanie wartości TEAC po tym okresie świadczy wg autorów, o tym że antyoksydacyjne białka nie były odporne na dalszą proteolizę.

Zawartość histaminy w najwyższym stężeniu oznaczono w redykołce wędzonej ($16,54 \pm 6,06 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$) (ryc. 2). Najniższym poziomem tej aminy charakteryzowała się redykołka karmelowa ($8,57 \pm 2,85 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$). Pomiędzy tymi wartościami notowano statystycznie istotne różnice. Wśród oscypków, wyższą zawartością histaminy odznaczał się ser niewędzony ($12,23 \pm 3,45 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$), niż wędzony ($10,15 \pm$

2,24 mg · kg⁻¹). Jednak pomimo tych różnic wartości te nie różniły się statystycznie istotnie.

Sagun i współprac. (9) otrzymali zbliżone do niniejszych badań wyniki zawartości histaminy. Na początku procesu dojrzewania serów zielonych oznaczyli 21,9 mg histaminy · kg⁻¹ produktu, a po 90 dniach dojrzewania serów zawartość histaminy wynosiła 46,2 mg histaminy · kg⁻¹ produktu.



ABC – wartości oznaczone różnymi literami różnią się statystycznie istotnie przy $p < 0.05$

RW – redykołka wędzona, OW – oscypek wędzony, K – ser kozí, O – oscypek niewędzony, RK – redykołka karmelowa, R – redykołka niewędzona, B – bundz.

Ryc. 1. Pojemność przeciwutleniająca serów ($\mu\text{M TE} \cdot \text{g m.m.}^{-1}$).

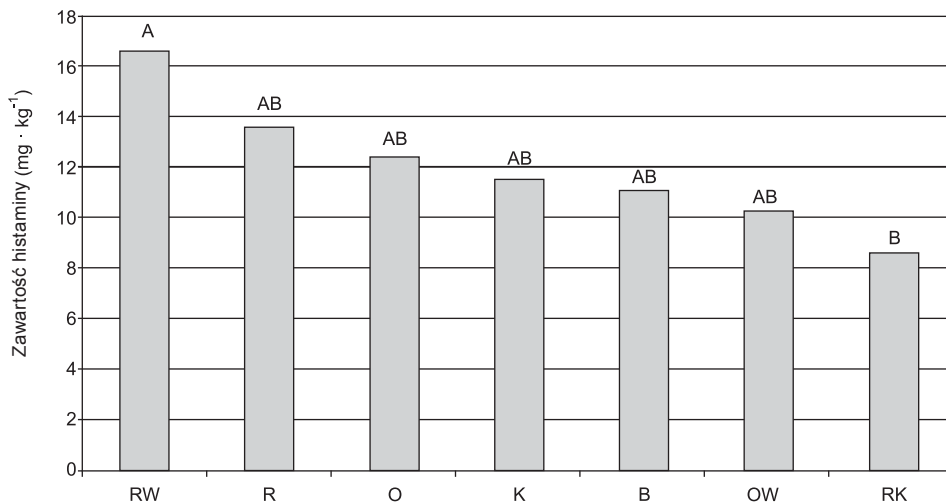
ABC – values marked with different letters differ significantly ($P \leq 0.05$)

RW – smoked redykołka, OW – smoked oscypek, K – goat cheese, O – unsmoked oscypek, R – unsmoked redykołka, O – unsmoked oscypek, RK – caramel redykołka, R – unsmoked redykołka B – bundz.

Fig. 1. Antioxidant capacity of cheeses ($\mu\text{M TE} \cdot \text{g m.m.}^{-1}$).

Duże zróżnicowanie pod względem zawartości histaminy w serach typu Akawi stwierdzili *Pachlová* i współprac. (10). Autorzy podają wartości od 2,1 mg histaminy · kg⁻¹ produktu do 65,9 mg histaminy · kg⁻¹ produktu w zależności od rodzaju sera. Potwierdzają to również doniesienia *Roig-Sagnés* i współprac. (11), którzy wykazali zawartość histaminy w tradycyjnych serach hiszpańskich od poziomu n.d. (not detected) do 477 mg histaminy · kg⁻¹ produktu dla sera Mahón.

Według *Czerniejewskiej-Surmy* (12) w produktach mleczarskich może występować więcej histaminy niż w mleku użytym do ich produkcji. Spowodowane jest to warunkami dojrzewania serów, które sprzyjają namnażaniu histaminy oraz obecności mikroflory (rodzimej, obcej lub pochodzącej z reinfekcji). Potwierdzeniem tego faktu mogą być badania *Berthold-Pluta* i współprac. (13), którzy zaznaczają, że podczas produkcji oscypków dochodzi do uchybień w zakresie higieny produkcji.



ABC – wartości oznaczone różnymi literami różnią się statystycznie istotnie przy $p < 0.05$

RW – redykołka wędzona, R – redykołka niewędzona, O – oscypek niewędzony, K – ser kozi, B – bundz, OW – oscypek wędzony, RK – redykołka karmelowa.

Ryc. 2. Zawartość histaminy w serach (mg · kg⁻¹).

ABC – values marked with different letters differ significantly ($P \leq 0.05$)

RW – smoked redykołka, R – unsmoked redykołka, O – unsmoked oscypek, K – goat cheese, B – bundz, OW – smoked oscypek, RK – caramel redykołka.

Fig. 2. Histamine content in cheese (mg · kg⁻¹).

Według badań *Czerniejewskiej-Surmy* i współpr. (14) czas i temperatura przechowywania sera mają wpływ na zawartość w nim histaminy. Wyższy wzrost tej aminy obserwowano w temp. 20°C w porównaniu z temp. 3°C. Zawartość histaminy w serach przechowywanych przez 30 dni w temperaturze pokojowej dochodziła do 96,31 mg · kg⁻¹ produktu, a w temperaturze chłodniczej do 51,29 mg · kg⁻¹ produktu.

Wyższy poziom histaminy w serze wędzonym spowodowany jest prawdopodobnie podnoszeniem temperatury podczas tego procesu, co sprzyja namnażaniu się tej aminy (12).

Duże zróżnicowanie w oznaczeniu histaminy w serach, a co za tym idzie wysokie wartości odchylenia standardowego spowodowane są zapewne różnym czasem przechowywania serów przed sprzedażą. Fakt ten potwierdzają badania *Czerniejewskiej-Surmy* (12), która wykazała wzrost zawartości histaminy w serze gouda podczas dojrzewania. Ponadto temperatura przechowywania serków na otwartych straganach, zwłaszcza w okresie letnim, również może przyczynić się do wzrostu zawartości tej aminy w serach.

Wyższa zawartość histaminy w serach dłużej dojrzewających związana może być również z większą ilością wolnych aminokwasów, które sprzyjają namnażaniu tej aminy (15).

Najniższa zawartość histaminy w serach o smaku karmelowym, może wynikać z technologii ich przygotowywania. Prawdopodobnie wydaje się, że warstwa karmelowa stanowi pewnego rodzaju barierę dla mikroorganizmów mogących rozkładać histydyne wewnątrz sera.

WNIOSKI

1. Poziom histaminy w serach nie stanowi zagrożenia dla zdrowia konsumenta, jednak jest uzależniony od rodzaju sera i prawdopodobnie od czasu jego dojrzewania.
2. Oscypki odznaczają się wyższą zawartością tłuszczu i białka oraz niższą zawartością wody w porównaniu do pozostałych serów.
3. Pojemność przeciwutleniająca jest zróżnicowana w zależności od rodzaju sera ($2,69\text{--}5,36 \mu\text{M TE} \cdot \text{g m.m.}^{-1}$), a najwyższe wartości przyjmuje dla serów wędzonych.

A. Ochrem, P. Zapleta, B. Czerniejewska-Surma, D. Kułaj, J. Pokorska
CHEMICAL COMPOSITION AND THE QUALITY OF CHEESES
FROM PODHALE REGION

Summary

The aim of this study was to evaluate the physicochemical, antioxidant capacity and histamine content in different kinds of cheese from the Podhale region. The material samples included: smoked redykołka, unsmoked redykołka, caramel redykołka, goat cheese, bundz, smoked oscypek and unsmoked oscypek.

The cheese samples were purchased for laboratory analysis in winter and summer. The study was conducted on cheese samples bought from three different suppliers. Basic chemical composition was determined using drying method for water, Kjeldahl method for total protein and Van Gulik's butyrometers for crude fat. The histamine content determination was performed using colorimetric method and antioxidant capacity determination using TEAC method with ABTS* [Re et al. 1999]. The antioxidants were extracted from cheese using methanol. Results were expressed as $\mu\text{M Trolox Equivalent} / \text{g a.m.}$

The highest protein content was determined in smoked oscypek (25.35%) and smoked redykołka (24.65%). The lowest protein content was determined in bundz (15.72%). The highest water content was determined in bundz (52.39%) and the lowest in smoked oscypek (22.39%). The highest fat content was determined in smoked redykołka and smoked oscypek and the lowest in goat cheese (17.98%) and bundz (15.72%).

Oscypek were differentiated by higher fat and protein content and lower water content.

The highest antioxidant capacity was found in smoked cheeses – redykołka and oscypek. TEAC values were $5.36 \pm 0.33 \text{ mM TE m.m} \cdot \text{g}^{-1}$ and $4.93 \pm 0.13 \text{ mM TE m.m} \cdot \text{g}^{-1}$ respectively. The lowest antioxidant capacity was found in unsmoked redykołka ($3.78 \pm 1.01 \text{ mM TE m.m} \cdot \text{g}^{-1}$) and bundz ($2.69 \pm 0.62 \text{ mM TE m.m} \cdot \text{g}^{-1}$).

On the basis of the study, it can be concluded that the antioxidant capacity varies depending on the kind of cheese ($2.69\text{--}5.36 \text{ mM TE M.} \cdot \text{g}^{-1}$), where smoked cheese shows the highest value.

The highest histamine content was determined in caramel redykołka ($16.54 \pm 6.06 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$). The lowest level of this amine was found in caramel redykołka ($8.57 \pm 2.85 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$). The histamine level in cheese did not constitute a threat for the health of humans.

PIŚMIENNICTWO

1. *Rocznik statystyczny rolnictwa*. Główny Urząd Statystyczny, 2015: 341-346. – 2. *Re R., Pellegrini N., Proteggente A., Pannala A., Yang M., Rice-Evans C.*: Antioxidant activity applying an improved ABTS radical cation decolorization assay. *FREE Radical Bio. Med.*, 1999; 26(9-10): 1231-1237. – 3. *Rozporządzenie Rady (UE) nr 510/2006* wniosek o rejestrację zgodnie z artykułem 5 i 17 (2) „osypek” nr WE: PL/00451/21.2.2005. – 4. *Kędzierska-Matyssek M., Florek M., Skalecki P., Litwińczuk A., Chruściński A.*: A comparison of the physicochemical characteristics of the regional cheese Osypek and the traditional cheese Gazdowski from the Polish Podhale. *International J. Dairy Tech.*, 2014; 67(2): 283-289. – 5. *Drożdż A.*: Quality of the Polish traditional mountain sheep cheese “osypek”. W: *Production systems and product quality in sheep and goats*, Zaragoza: CIHEAM, Options Méditerranéennes : Série A. Séminaires Méditerranéens, 2001; 46: 111-114. – 6. *Bonczar G., Maciejowski K., Domagała J., Najgebauer-Lejko D., Sady M., Walczycka M., Wszolek M.*: Wpływ pasteryzacji i homogenizacji mleka na zawartość cholesterolu w miękkich serach podpuszczkowych typu bundz. *ŻYWN.-Nauk. Technol. Ja.*, 2015; 5(102): 73-86. – 7. *Ochrem A., Zapletal P., Pustkowiak H., Żychlińska-Buczek J.*: Profil kwasów tłuszczowych i pojemność przeciwutleniająca serów podpuszczkowych i twarogowych. *Bromatol. Chem. Toksyk.*, 2015; 48(2): 188-195. – 8. *Gupta A., Mann B., Kumar R., Bhagat Sangwan R.*: Antioxidant activity of Cheddar cheeses at different stages of ripening. *Int. J. Dairy Technol.*, 2009; 62(3): 339-347. – 9. *Sagun E., Ekici K., Durmaz H.*: The formation of histamine in herby cheese during ripening. *J. Food Quality.*, 2005; 28(2): 171-178. – 10. *Pachlová V., Buňka F., Buňková L., Purkrťová S., Havlíková Š., Němečková I.*: Biogenic amines and their producers in Akawi white cheese. *Int. J. Dairy Tech.*, 2016; 69(3): 1-7.
11. *Roig-Sagués A. X., Molina A. P., Hernández-Herrero M. M.*: Histamine and tyramine – forming microorganisms in Spanish traditional cheeses. *Eur. Food Res. Technol.*, 2002; 215(2): 96-100. – 12. *Czerniejewska-Surma B.*: Wyniki i ich omówienie. W: *Wpływ wybranych czynników biologicznych i zabiegów technologicznych na zawartość histaminy w artykułach żywnościowych*. Wydawnictwo Akademii Rolniczej w Szczecinie. Szczecin, 2006: 36-55. – 13. *Berthold-Pluta A., Pluta A., Zaniecka M.*: Jakość mikrobiologiczna osycpków. *Med. Wet.*, 2011; 67(5): 335-338. – 14. *Czerniejewska-Surma B., Surma O., Pietrzyk A.*: Histamine content in firm ripened cheeses gouda type stored at room and cooling temperature. *Международная научно-практическая конференция „Анализ и прогнозирование систем управления”*, 2012: 71-77. – 15. *Antczak M., Pluta A., Garbowska M.*, 2011. Ocena zakresu zmian proteolitycznych w modelu sera z udziałem dodatkowego zakwasu. *Zesz. Probl. Post. Nauk Roln.*, 2011; 566: 225-232.

Adres: 31-120 Kraków, al. Mickiewicza 24/28