

Dorota Derewiaka, Mieczysław Obiedziński

CHARAKTERYSTYKA FRAKCJI STEROŁOWEJ WYBRANYCH SERÓW DOJRZEWAJĄCYCH

Zakład Oceny Jakości Żywności Wydziału Nauk o Żywności SGGW w Warszawie
Kierownik: prof. dr hab. *M. Obiedziński*

Celem pracy było oznaczenie zawartości steroli oraz ich utlenionych pochodnych w wybranych serach dojrzewających przy użyciu chromatografii gazowej sprzężonej ze spektrometrią mas (GC-MS). Stwierdzono, że frakcja sterolowa serów charakteryzowała się wysokim udziałem cholesterolu. W trzech spośród czterech badanych produktów stwierdzono obecność produktów utleniania cholesterolu, ich sumaryczna zawartość była bardzo niska i wynosiła od 0,2 do 0,7 µg/g tłuszczu.

Hasła kluczowe: sery dojrzewające, sterole, oksysterole, GC-MS.
Key words: ripened cheeses, sterols, oxysterols, GC-MS analysis.

Podczas procesu dojrzewania serów zachodzi szereg przemian m.in. przemiany fizykochemiczne (tworzenie skrzepu, syneza serwatki, dyfuzja NaCl), mikrobiologiczne (autoliza zakwasu, wzrost mikroflory wtórnej m.in. niepochodzących z zakwasu pałeczek *Lactobacillus* oraz technologicznie szkodliwej), a w konsekwencji wszystkie reakcje biochemiczne zachodzą pod wpływem enzymów rodzimych mleka, koagulujących oraz bakteryjnych (1). Na wzrost bakterii fermentacji mlekowej działają obecne w mleku wolne aminokwasy, niskocząsteczkowe peptydy, nukleotydy, glutation i witaminy. Odwrotny wpływ wywiera obecność kwasów tłuszczowych, immunoglobulin, laktopeksydaz, bakteriocyn, pozostałości środków myjąco-dezynfekujących (1).

Frakcja tłuszczowa sera zawiera w swym składzie głównie triacyloglicerole, wolne kwasy tłuszczowe, cholesterol itd. Podczas procesu dojrzewania serów w wyniku działania enzymów lipolitycznych obserwuje się powstawanie niskocząsteczkowych kwasów tłuszczowych np. kwasu kapronowego. W niektórych serach ze względu na zastosowanie pleśni i dostępu tlenu przemiany tłuszczu mają charakter hydrolityczny i oksydacyjny (2). Obecność enzymów lipolitycznych jest jednym z czynników powodujących utlenianie steroli występujących w żywności. Do pozostałych czynników przyczyniających się do tworzenia produktów utleniania steroli jest obecność tlenu, światła, podwyższona temperatura, obecności nienasyconych kwasów tłuszczowych, obecności wolnych rodników i nadtlenu, występowania jonów metali i barwników naturalnych (3, 4). Produkty utleniania cholesterolu powstające ww. procesach, wykazują negatywny wpływ na organizm ludzki, przypisuje im się m.in. działanie mutagennie, kancerogennie i aniotoksycznie (5-7).

Celem pracy było oznaczenie zawartości steroli oraz produktów utleniania steroli w wybranych serach dojrzewających.

MATERIAŁ I METODY

W pracy analizowano wybrane sery dojrzewające dostępne na rynku warszawskim w okresie od lutego do kwietnia 2007 roku. W doświadczeniu analizowano wybrane sery dojrzewające typu gouda (produkt 1, 3, 4) oraz ser typu holenderskiego (produkt 2).

Analizę zawartości tłuszczu, steroli oraz produktów utleniania steroli wykonano według metodyki *Derewiaka i Obiedziński 2009* (8).

Otrzymane wyniki poddano analizie statystycznej przy zastosowaniu programu Statistica 7.1. Ocenę istotności różnic pomiędzy wartościami średnimi sumarycznej zawartości tłuszczu, steroli i produktów utleniania cholesterolu dla poszczególnych serów, wykonano stosując test porównań wielokrotnych przy poziomie istotności $p = 0,05$.

WYNIKI I ICH OMÓWIENIE

Tabela 1. Zawartość tłuszczu [g/100 g], steroli [mg/100 g produktu] i zawartość produktów utleniania cholesterolu [$\mu\text{g/g}$ tłuszczu] w serach dojrzewających

Table 1. Content of fat [g/100 g], sterols [mg/100 g of product] and content of cholesterol oxidation products [$\mu\text{g/g}$ of fat] in ripened cheeses

Zawartość poszczególnych składników	n	Produkt			
		1	2	3	4
Tłuszcz	3	22,8±1,6 ^a	31,9±2,5 ^b	25,8±2,5 ^{ac}	26,3±1,2 ^c
Suma steroli	3	229,6±18,5 ^a	199,0±13,9 ^b	219,1±17,9 ^{ab}	213,7±8,3 ^{ab}
cholesterol	3	219,8±16,4 ^a	191,3±13,0 ^{ab}	211,0±17,1 ^{ab}	205,7±7,9 ^{ab}
brassikasterol	3	1,2±0,2 ^a	1,7±0,3 ^b	1,4±0,2 ^{ab}	1,1±0,1 ^a
kampesterol	3	3,2±0,7 ^a	0,9±0,1 ^b	0,8±0,1 ^b	0,4±0,1 ^c
stigmasterol	3	1,3±0,3	nw	0,2±0,1 ^b	nw
sitosterol	3	4,1±0,9 ^a	5,1±0,5 ^b	5,7±0,4 ^c	6,5±0,2 ^d
Suma produktów utleniania cholesterolu	3	nw	0,7±0,2 ^a	0,2±0,1 ^b	0,3±0,1 ^b
7 β -hydroksycholesterol	3	nw	0,3±0,1	nw	nw
25-hydroksycholesterol	3	nw	0,1±0,04	nw	nw
7-ketocholesterol	3	nw	0,3±0,03 ^a	0,2±0,1 ^a	0,3±0,1 ^a

^{a,b}...- jednakowe oznaczenia w wierszach – brak istotnie statystycznie różnic na poziomie $\alpha \leq 0,05$ między produktami; nw – nie wykryto; n- ilość partii badanych.

W pracy badano zawartość tłuszczu, steroli i produktów utleniania steroli w serach dojrzewających. Zawartość tłuszczu w serach żółtych wynosiła od 22,8% do 31,9%. Sery charakteryzowały się wysokim udziałem procentowym (96%) cholesterolu w sumarycznej zawartości steroli. W serach żółtych stwierdzono występowanie niskiej sumarycznej zawartości produktów utleniania cholesterolu, która wynosiła od 0,2 do 0,7 $\mu\text{g/g}$ tłuszczu. Wśród produktów utleniania cholesterolu występujących w serach

dojrzewających zidentyfikowano: 7 β -hydroksycholesterol, 25-hydroksycholesterol oraz 7-ketocholesterol (tab. I). Niska zawartość produktów utleniania cholesterolu zdaje się wskazywać na powolny przebieg procesów oksydacji cholesterolu podczas dojrzewania oraz przechowywania serów. Obserwacje te są zgodne z danymi zawartymi w literaturze, które stwierdzają występowanie produktów utleniania cholesterolu w serach żółtych, aczkolwiek w śladowych ilościach (9). Sery żółte rozdrobnione mogą zawierać wyższe ilości produktów utleniania cholesterolu, przykładowo w tartym Parmezanie stwierdzono obecność od 0,5 do 2,2 mg produktów utleniania cholesterolu w przeliczeniu na kg tłuszczu (6). Bardzo zbliżone wyniki badań osiągnęli *Nourooz-Zadeh* i *Appelqvist* (10), którzy badali zawartość produktów utleniania cholesterolu w serach dojrzewających przechowywanych przez okres od 4 do 12 miesięcy. Okazało się, że wraz z wydłużaniem się okresu przechowywania skład jakościowy produktów utleniania cholesterolu ulegał zmianie, a ich ogólna zawartość zwiększała się z poziomu 0,2 do 2,2 mg na kg tłuszczu (10). Natomiast *Penazzi* i współpr. (11) stwierdzili obecność 7-ketocholesterolu w tartym Parmezanie, która była zdecydowanie wyższa i wynosiła 1,3–2,6 mg/kg tłuszczu.

Obróbka termiczna serów może wpłynąć na tworzenie się produktów utleniania cholesterolu. Ser Raclette ogrzewany przez 5 minut w temperaturze 134°C zawierał 7 α -hydroksycholesterol, 7 β -hydroksycholesterol i 7-ketocholesterol. Te same związki zostały wykryte w serze fondue pieczonym w piekarniku z zastosowaniem promieni podczerwonych w temperaturze 134°C przez 4,5 minut (12).

WNIOSKI

Zawartość tłuszczu w analizowanych serach wynosiła od 22,8% do 31,9%. W składzie frakcji sterolowej serów dojrzewających dominował cholesterol, którego zawartość wynosiła 191,3 do 219,8 mg/100 g produktu. W większości analizowanych produktów wykryto obecność produktów utleniania cholesterolu, a ich zawartość wahała się od 0,2 do 0,7 μ g/g tłuszczu. Na podstawie przeprowadzonych analiz można stwierdzić, że proces fermentacji serów dojrzewających nie wpływa istotnie na wzrost zawartości produktów utleniania steroli występujących we frakcji tłuszczowej serów.

D. Derewiaka, M. Obiedziński

DETERMINATION OF STEROL AND OXYSTEROLS IN SELECTED RIPENED CHEESES

Summary

The aim of the study was to determine the content of sterols and sterol oxidation products in selected ripened cheeses using gas chromatography coupled with mass spectrometry (GC-MS). Sterol fraction of ripened cheeses is characterized by high content of cholesterol. In four analyzed cheeses five cholesterol oxidation products have been found, but their total content was very low and ranged from 0.2 to 0.7 μ g/g of fat.

PIŚMIENNICTWO

1. *Cichosz G.*: Jakość sera gouda w zależności od formy kultur starterowych. *Przeegl. Mlecz.*, 2005, 2, 4-8. – 2. *Śmietana Z., Bohdaniewicz K., Derengiewicz W.*: Czynniki technologiczne warunkujące cechy serów dojrzewających. *Przeegl. Mlecz.*, 2006, 4, 4-8. – 3. *Johnsson L., Rolf E., Andersson, Dutta P.C.*: Side –chain autoxidation of stigmasterol and analysis of a mixture of phytosterol oxidation products by chromatographic and spectroscopic methods. *JAOCS* 2003; 80: 777-783. – 4. *Baggio S.R., Bragagnolo N.*: The effect of heat treatment on the cholesterol oxides, cholesterol, total lipid and fatty acid contents of processed meat products. *Food Chem.* 2006; 95: 611-619. -5. *Guardiola F., Codony R., Addis P.B., Refecas M., Boatella J.*: Biological effects of oxysterols: current status. *Food Chem. Tox.* 1996; 2: 193-211. – 6. *Wilczak J., Kulasek G.*: Produkty utleniania cholesterolu w produktach pochodzenia zwierzęcego – wpływ na zdrowie zwierząt i ludzi. *Życie Wet.* 2004; 79: 1-11.- 7. *Ryan E., Chopra J., McCarthy F., Maguire A.R., O'Brien N.M.*: Qualitative and quantitative comparison of the cytotoxic and apoptotic potential of phytosterol oxidation products with their corresponding cholesterol oxidation products. *Brit. J. Nutr.* 2005; 94: 443-451.– 8. *Derewiaka D., Obiedziński M.*: Oznaczenie zawartości steroli oraz produktów utleniania steroli w wybranych jogurtach owocowych. *Bromatologia i chemia toksykologiczna*, XLII, 2009, 3, 564-568. -9. *Schmarr H.-G., Gross H.B., Shibamoto T.*: Analysis of polar cholesterol oxidation products: Evaluation of a new method involving transesterification, solid phase extraction, and gas chromatography. *J. Agric. Food Chem.*, 1996, 44, 512-517.
10. *Nourooz-Zadeh J., Appelqvist T.-Å.*: Cholesterol Oxides in Swedish Foods and Food Ingredients: Butter and Cheese. *JAOCS*, 1998, 65, 1635 – 1641. – 11. *Penazzia C., Cabonia M.F., Zunin P., Evangelisti F., Tiscornia E., Callina Toschia T., Lercker C.*: Routine High-Performance Liquid Chromatographic Determination of Free 7-Ketocholesterol in Some Foods by Two Different Analytical Methods. *JAOCS*, 1995, 72, 1523-1527. 12. *Hur S.J., Park G.B., Joo S.T.*: Formation of cholesterol oxidation products (COPs) in animal products. *Food control* 2007; 18: 939-947. – 12. *Sieber R.*: Oxidated cholesterol in milk and dairy products. *Int. Dairy J.* 2005; 15: 191-206.

Adres: 02-787 Warszawa, ul. Nowoursynowska 159c.