

GENOWEFA BONCZAR, KAJA CHRZANOWSKA,
KRZYSZTOF MACIEJOWSKI, MARIA WALCZYCKA

ZAWARTOŚĆ CHOLESTEROLU I JEGO POCHODNYCH W MLEKU I PRODUKTACH MLECZARSKICH – UWARUNKOWANIA SUROWCOWE I TECHNOLOGICZNE

Streszczenie

Przedstawiono wyniki badań dotyczące czynników warunkujących zawartość cholesterolu i produktów jego utleniania (PUCh) w wyrobach mleczarskich. Opisano wpływ gatunku i rasy zwierząt, okresu laktacji, sposobu żywienia oraz stanu zdrowotnego wymienia na poziom cholesterolu w mleku surowym. Uwzględniono wpływ czynników technologicznych: zwłaszcza obróbki termicznej i homogenizacji mleka, dodatku kultur starterowych o zróżnicowanym składzie oraz warunków przechowywania na poziom cholesterolu w produktach mleczarskich. Scharakteryzowano czynniki decydujące o powstawaniu PUCh w wyrobach mleczarskich.

Słowa kluczowe: mleko, produkty mleczarskie, uwarunkowania surowcowe i technologiczne, cholesterol, produkty utleniania cholesterolu

Wprowadzenie

Cholesterol (5-cholesten-3 β -ol) jest alkoholem o wzorze ogólnym C₂₇H₄₅OH i charakterystycznym dla steroli 17-węglowym pierścieniu cyklopentanofenantrenowym połączonym z łańcuchem węglowodorowym przy C₁₇ dwoma grupami metylowymi przy C₁₀ i C₁₃, grupą hydroksylową przy C₃ i jednym wiązaniem podwójnym w pierścieniu β pomiędzy atomami C₅ i C₆. Cholesterol jest związkiem nierozpuszczalnym w wodzie, dlatego też w płynach ustrojowych transportowany jest jako składnik lipoprotein - globularnych cząstek w kształcie miceli, zbudowanych z hydrofobowego rdzenia, w którego skład wchodzi triacyloglicerole i estry cholesterolu, otoczony powłoką amfipatyczną, zbudowaną z białka, fosfolipidów i cholesterolu [19]. Ze względu na właściwości fizyczne i funkcjonalne, lipoproteiny dzieli się na klasy:

Prof. dr hab. G. Bonczar, mgr inż. K. Chrzanowska, mgr inż. K. Maciejowski, dr inż. M. Walczycka, Katedra Przetwórstwa Produktów Zwierzęcych, Wydz. Technologii Żywności, Uniwersytet Rolniczy w Krakowie, ul. Balicka 122, 30-149 Kraków

a) chylomikrony (największe) – transportujące egzogeny (pobrane z pokarmem) cholesterol z jelita do innych tkanek, b) lipoproteidy VLDL o bardzo małej gęstości (Very Low Density Lipoproteins), IDL o pośredniej gęstości (Intermediate Density Lipoproteins) i o małej gęstości LDL (Low Density Lipoproteins) – przenoszące cholesterol z wątroby do tkanek i do błony naczyń tętniczych, gdzie dochodzi do gromadzenia się ich w przestrzeniach międzykomórkowych, w ścianie naczyń, w wyniku czego tworzy się ogniskowe zgrubienie błony wewnętrznej, będące początkiem miażdżycy – stąd też te frakcje cholesterolu zwane są „złym cholesterol” i c) lipoproteiny o dużej gęstości HDL (High Density Lipoproteins) transportujące cholesterol z naczyń tętniczych i innych komórek do wątroby, w której jest degradowany do kwasów żółciowych, a następnie wydalanany z organizmu lub przenoszony do nadnerczy, które przekształcają cholesterol w hormony steroidowe. Ponadto frakcja ta wspomaga przemianę chylomikronów i VLDL poprzez wymianę lipidów i apoprotein; nosi potoczną nazwę „dobry cholesterol” [13].

Cholesterol jest składnikiem strukturalnym wszystkich błon komórkowych i śródkomórkowych (zawierają go 30 %), a w tkance nerwowej wchodzi w skład otoczki mielinowej. Wpływa na właściwości reologiczne tkanek, umożliwiając gwałtowne zmiany kształtu różnych narządów wewnętrznych – serca, płuc, jelit, strun głosowych. Jest to możliwe dzięki zjawisku „flip-flop”, czyli przenoszeniu się cząsteczek cholesterolu z jednej strony błony komórkowej na drugą. Cholesterol pełni ponadto istotną rolę jako prekursor wielu składników: hormonów sterydowych kory nadnerczy, hormonów gruczołów płciowych, kwasów żółciowych oraz witaminy D₃ [9, 13]. Jest zatem niezbędnym do życia związkiem, głównie pochodzenia endogenego (syntetyzowany w organizmie człowieka), ale też egzogenego dostarczanego z pokarmem, choć wykazano, że jedynie 25 % cholesterolu pokarmowego jest wchłanianego przez jelita [9].

Niemniej jednak mleko i przetwory mleczarskie są często uznawane za przykłady produktów o wysokiej i niebezpiecznej dla zdrowia człowieka zawartości tego składnika, do czego krytycznie odniosła się Cichosz [9].

Celem niniejszej pracy było przedstawienie niektórych wyników badań, dotyczących czynników warunkujących poziom tego składnika w mleku i produktach mleczarskich.

Czynniki warunkujące zawartość cholesterolu w mleku i produktach mleczarskich

Zawartość cholesterolu w mleku i produktach mleczarskich jest uwarunkowana wpływem wielu czynników, spośród których wyróżnić można czynniki wpływające na zawartość cholesterolu w samym mleku surowym (związane z organizmem zwierzęcia) i pozostałe czynniki (technologiczne, warunki przechowywania i in.).

Czynniki wpływające na zawartość cholesterolu w mleku surowym

Gatunek i rasa

Skład chemiczny mleka różnych gatunków zwierząt gospodarskich wykazuje zmienność. Dotyczy ona również zawartości tłuszczu i poziomu cholesterolu w mleku. Sankhla i Yadava [36] porównywali poziom cholesterolu w mleku krowim, bawolim, owczym i kozim. Stwierdzili, że tłuszcz mleka koziego jest najbardziej zasobny w cholesterol, natomiast najmniej zasobny jest owczy (odpowiednio 2,6 i 1,9 mg/g tłuszczu). Fernandez-San [11] podaje, że tłuszcz mleka krów trzech ras hiszpańskich zawiera znacznie więcej cholesterolu niż tłuszcz mleka bawolego. Z badań Pagliarini i wsp. [28] wynika, że mleko kłaczy zawiera około trzy razy mniej cholesterolu niż mleko krowie, a Sieber i Eyer [39] twierdzą z kolei, że mleko kobiece zawiera dwukrotnie więcej cholesterolu niż mleko krowie (odpowiednio 25 i 12 mg/100 g mleka).

Kolejnym czynnikiem wpływającym na poziom cholesterolu w mleku jest rasa zwierząt. Grega i wsp. [15] badając skład mleka krów rasy Simental stwierdzili, że poziom cholesterolu w tłuszczu mleka krów tej rasy jest niski (lato – 193,68, zima – 190,00 mg/100 g tłuszczu) w porównaniu z tłuszczem mleka krów rasy Sahival (303 - 385 mg/100g tłuszczu). Z cytowanych przez Gregę i wsp. [15] Pruthiego i Bindala wynika, że również mleko krzyżówek rasy Sahival z 75 % udziałem genów krów holsztyńsko-fryzyjskich charakteryzuje się wysokim poziomem cholesterolu nawet do 397 - 494 mg/100 g tłuszczu. Tomaszewski [41], w badaniach nad składem mleka krów rasy czarno-białej i ich krzyżówek z rasą holsztyńsko-fryzyjską, stwierdził wzrost poziomu cholesterolu nawet o ponad 16 % wraz ze wzrostem krwi holsztyńsko-fryzyjskiej. Reklewska i wsp. [31] dowiedli, że mleko krzyżówek krów rasy czarno-białej i holsztyńsko-fryzyjskiej charakteryzowało się znacznie wyższym poziomem cholesterolu niż mleko krów rasy simentalskiej (odpowiednio 0,373 i 0,306 g/100 tłuszczu).

Zmiany składu mogą występować również w mleku krów należących do różnych odmian tej samej rasy, o czym informują Bitman i wsp.[4]. Autorzy ci porównując mleko krów rasy Jersey odmiany duńskiej z odmianą pochodzącą z USA wykazali, że duńska odmiana krów tej rasy produkuje mniej mleka, ale o wyższej zawartości tłuszczu i cholesterolu.

Żywienie

Znaczący wpływ na poziom cholesterolu w mleku ma zawartość tłuszczu w paszy. Precht [30] uważa, że krowy niedożywione, w porównaniu z krowami otrzymującymi prawidłowo zbilansowaną dawkę pokarmową, mogą wytwarzać mleko z mniejszą o około 10 % zawartością cholesterolu w tłuszczu. Jednakże ograniczanie spożycia tłuszczu przez krowy mleczne wiąże się ze zmniejszoną ilością dostarczanych do orga-

nizmu NNKT oraz witamin rozpuszczalnych w tłuszczu, a następnie ich niedoborami w mleku. Z tego właśnie powodu w systemach żywienia krów poszukuje się możliwości obniżenia poziomu cholesterolu bez zmiany składu podstawowych składników mleka [6]. Okazuje się, że czynniki obniżające poziom frakcji LDL cholesterolu we krwi zwierzęcia (np. pasze o zwiększonej dawce miedzi) nie zawsze powodują spadek zawartości tego składnika w mleku, czego przyczyn należy upatrywać w redukcji od 185 - 250 mg/100 ml cholesterolu w osoczu krwi do zaledwie 13 - 16 mg/100 ml w mleku [6].

Zarówno Brzóska i wsp. [5], jak też Wrzoł i wsp. [45] nie osiągnęli w przeprowadzonych przez siebie doświadczeniach spodziewanego obniżenia poziomu cholesterolu w mleku krowim, mimo stosowania dodatku do paszy soli CaKT [5] czy też jodu i selenu [45]. Natomiast Reklewska i wsp. [32] oraz Nałęcz-Tarwacka i wsp. [27] wykazali, że dodatek nasion Inu w dawce pokarmowej dla krów powoduje istotne zmniejszenie w ich mleku poziomu cholesterolu.

Wydajność

Tomaszewski [41] wykazał zależność pomiędzy wydajnością a poziomem cholesterolu w mleku. Z cytowanych badań wynika, że poziom cholesterolu w mleku wyraźnie zwiększa się wraz z rosnącą wydajnością, zwłaszcza przy wydajności przekraczającej 6200 kg mleka i 210 kg białka. Przy wydajności do 274 kg tłuszczu w laktacji następuje wzrost poziomu cholesterolu w mleku, a powyżej tej wydajności udział cholesterolu w tłuszczu pozostaje na tym samym poziomie.

Wiek i kolejna laktacja

Kolejnym czynnikiem wpływającym na poziom cholesterolu w mleku jest wiek krowy. Mleko młodych krów charakteryzuje się wysokim poziomem tego składnika. W miarę starzenia się zwierzęcia poziom cholesterolu maleje, szczególnie w mleku krów dziewięcioletnich i starszych, co tłumaczy się spowolnieniem procesów metabolicznych [41]. Zależność pomiędzy wiekiem krowy a kształtowaniem się poziomu cholesterolu jest szczególnie zauważalna w mleku krów wysokowydajnych. Tomaszewski [41] uważa, że istnieje odwrotna zależność pomiędzy kolejną laktacją a poziomem cholesterolu w mleku. Autor ten cytuje jednak odmienne wyniki Rossato i wsp., których badania wskazują, że wraz z kolejną laktacją poziom cholesterolu w mleku krowim wzrasta.

Okres laktacji

Z badań Prechta [30] wynika, że tłuszcz siary (z pierwszych 7 dni po ocieleniu) zawiera znacznie więcej cholesterolu niż mleko z późniejszego okresu (odp. 327 i 265

mg/100 g tłuszczu). Badania prowadzone przez Gregę i wsp. [16] wykazały, że w przypadku niektórych ras krów, jak np. nizinna czarno-biała czy polska czerwona, poziom cholesterolu w mleku był wyższy w początkowym stadium laktacji, natomiast w przypadku ras holsztyńsko-fryzyjskiej i nizinej czerwono-białej stwierdzono nieznacznie wyższą koncentrację cholesterolu w mleku pod koniec laktacji. Tomaszewski i Hibner [42] zaobserwowali, że koncentracja cholesterolu w mleku krów rasy czarno-białej wzrastała wraz z upływem laktacji oraz wyraźnie stabilizowała się pomiędzy 7. a 10. miesiącem jej trwania. Wpływ stadium laktacji na poziom cholesterolu oceniano również w mleku owczym. Badania prowadzone w okresie doju owiec (między 4. a 7. miesiącem laktacji), wykazały niewielkie i nieistotne zmiany zawartości tego składnika w mleku z kolejnych miesięcy laktacji [10]. Pikul i Wójtowski [29] stwierdzili, że w mleku kłaczy zawartość cholesterolu zmniejsza się w miarę upływu okresu laktacji.

Stan zdrowotny wymienia

Zapalenie wymienia istotnie wpływa na wzrost poziomu cholesterolu w tłuszczu mleka i w mleku krowim, o czym informują Antila i Antila [3]. Misri i wsp. [26] zaobserwowali podobną tendencję w mleku kozim. Zdaniem Agarwala i Narayanana [1] wzrostowi poziomu cholesterolu w mleku krów chorych na zapalenie wymienia towarzyszy większy udział małych kuleczek tłuszczowych, zawierających więcej cholesterolu.

Czynniki wpływające na poziom cholesterolu w produktach mleczarskich

Poziom cholesterolu a zawartość tłuszczu w produktach mleczarskich

Czynniki wpływającymi na poziom cholesterolu w produktach mleczarskich są m.in.: zawartość tłuszczu, obróbka termiczna, homogenizacja mleka, rodzaj kultur starterowych i in.

W tab. 1. zestawiono niektóre dane literaturowe, dotyczące poziomu cholesterolu w mg/100 g wybranych produktów mleczarskich, który waha się od 2 mg/100 g (serwatka) do 239 mg/100 g produktu (masło). Poziom cholesterolu w mleku, jogurtach i serach twarogowych wynosi poniżej 20 mg/100 g produktu, natomiast w serach dojrzewających podpuszczkowych jest zróżnicowany od 62 do około 100 mg/100 g sera (tab. 1). Zależność między poziomem cholesterolu a zawartością tłuszczu szacowali Antila i Antila [3], uzyskując stosunkowo niską wartość współczynnika korelacji $r = 0,32$. Inni autorzy uzyskali wyższe wartości tego współczynnika: $r = 0,63$ [40] i $r = 0,98$ [24].

Tabela 1

Zawartość cholesterolu w produktach mleczarskich według różnych autorów.
Content of cholesterol in dairy products according to different authors.

Produkt / Product	Zawartość cholesterolu [mg/100 g produktu] Content of cholesterol [mg/100 g of product]	Autor / Author
Mleko pełne / Full-fat milk	12 - 16	Russel i Gray [34]
Mleko odtłuszczone / Skimmed milk	3	Sieber i Eyer [39]
Mleko odtłuszczone / Skimmed milk	3	Russel i Gray [34]
Śmietanka / Cream	109 - 133	Sieber i Eyer [39]
Śmietanka / Cream	123 - 133	Russel i Gray [34]
Jogurt / Yoghurt	11	Sieber i Eyer [39]
Ser camembert / Camembert cheese	62	Sieber i Eyer [39]
Ser brie / Brie cheese	100	Fox i wsp. [12]
Ser roquefort / Roquefort cheese	90	Fox i wsp. [12]
Ser cheddar / Cheddar cheese	100	Sieber i Eyer [39]
Ser edamski / Edam cheese	80	Fox i wsp. [12]
Ser feta / Feta cheese	70	Fox i wsp. [12]
Ser emmentaler / Emmental cheese	88	Sieber i Eyer [39]
Ser gouda / Gouda cheese	100	Fox i wsp. [12]
Ser parmesan / Parmesan cheese	68	Sieber i Eyer [39]
Ser mozzarella / Mozzarella cheese	65	Fox i wsp. [12]
Ser topiony / Processed cheese	86	Fox i wsp. [12]
Twaróg / Curd cheese	17	Sieber i Eyer [39]
Ser wiejski / Cottage cheese	13	Fox i wsp. [12]
Masło / Butter	239	Sieber i Eyer [39]
Masło / Butter	192	Russel i Gray [34]
Mleko w proszku / Powdered milk	88 - 112	Russel i Gray [34]
Serwatka / Whey	2 - 3	Russel i Gray [34]
Kazeina podpuszczkowa / Rennet casein	13 - 15	Russel i Gray [34]
Kazeina kwaśna / Acid casein	22	Russel i Gray [34]

W wielu publikacjach poziom cholesterolu w produktach mleczarskich przedstawiany jest w przeliczeniu na 1 g lub 100 g tłuszczu. W tab. 2. przedstawiono wyniki różnych autorów, dotyczące zawartości cholesterolu w produktach mleczarskich w przeliczeniu na 100 g tłuszczu.

Russel i Gray [34] podają, że poziom cholesterolu w pełnym mleku i produktach mleczarskich wysokotłuszczowych w przeliczeniu na gram tłuszczu wynosi około 3 mg, podczas gdy w produktach niskotłuszczowych waha się od 8 do 50 mg/g. Autorzy

ci podkreślają, że wyniki oznaczania poziomu tego składnika w produktach mleczarskich zależą od dokładności ekstrakcji tłuszczu z badanych próbek.

Tabela 2

Zawartość cholesterolu w tłuszczu produktów mleczarskich.
Content of cholesterol in dairy products.

Produkt / Product	Zawartość cholesterolu [mg/100 g tłuszczu] The content of cholesterol [mg/100 g of fat]	Autor / Author
Mleko surowe / Raw milk	210	Grega i wsp. [14]
Mleko surowe / Raw milk	265	Precht [30]
Mleko surowe / Raw milk	303	Antila I Antila [3]
Mleko spożywcze 2% / Pasteurized milk, 2% fat	229	Grega i wsp. [14]
Mleko spożywcze 3,2% / Pasteurized milk, 3.2% fat	242	Grega i wsp. [14]
Mleko UHT 0,5 % / UHT milk, 0.5% fat	308	Grega i wsp. [14]
Mleko UHT 2% / UHT milk, 2.0% fat	311	Grega i wsp. [14]
Mleko UHT 3,2% / UHT milk, 3.2% fat	355	Grega i wsp. [14]
Mleko zagęszcz. niesłodzone / Condensed milk without sugar	375	Grega i wsp. [14]
Mleko zagęszcz. słodzone / Condensed milk with sugar	370	Grega i wsp. [14]
Mleko w proszku pełne / Powdered, full-fat milk	367	Grega i wsp. [14]
Śmietana* / Cream	120 - 135	Talpur i wsp. [40]
Masło (kraje europejskie) / Butter (European countries)	258	Precht [30]
Masło* / Butter	152 - 200	Talpur i wsp. [40]
Ser cheddar* / Cheddar cheese	119 - 148	Talpur i wsp. [40]
Ser topiony* / Processed cheese	138 - 179	Talpur i wsp. [40]
Jogurt* / Yoghurt	114 - 136	Talpur i wsp. [40]

*produkty z mleka mieszanego (krowie z bawolim) / products from mixed milk (cow's and buffalo's milk)

Zdaniem Kovacs i wsp. [24] oraz Ceruttiego i wsp. [7] produkty mleczarskie niskotłuszczowe wykazują większy udział cholesterolu w 100 g tłuszczu, w porównaniu z produktami mleczarskimi wysokotłuszczowymi, ponieważ zawierają one głównie małe kuleczki tłuszczowe o stosunkowo dużej powierzchni, która umożliwia gromadzenie się cholesterolu. Badania obrazu kuleczek tłuszczowych wykazały, że cholesterol umiejscawia się między membraną kuleczek tłuszczowych a triacyloglicerolami [25]. Cerutti i wsp. [7] uważają, że przyczyną wzrostu poziomu cholesterolu w tłuszczu mleka chudego w porównaniu z pełnym jest wpływ procesu odtłuszczania, którego efektem jest po-

zostanie w mleku chudym małych kuleczek tłuszczowych. Odmienne wyniki uzyskali Grega i wsp. [14], którzy stwierdzili, że tłuszcz mleka spożywczego (pasteryzowanego i sterylizowanego) niskotłuszczowego (0,5 i 2 %) charakteryzuje się niższym poziomem cholesterolu w porównaniu z tłuszczem mleka wysokotłuszczowego (3,2 %).

Wpływ obróbki termicznej na poziom cholesterolu w produktach mleczarskich

Istotne różnice poziomu cholesterolu występują także w produktach o takiej samej zawartości tłuszczu, ale poddanych obróbce termicznej w różnej temperaturze. Szczególnie widoczne jest to przy porównaniu mleka spożywczego 2 i 3,2 % oraz mleka UHT o takiej samej zawartości tłuszczu [14]. Z badań Gregi i wsp. [14] wynika, że tłuszcz mleka surowego zawiera mniej cholesterolu niż tłuszcz mleka pasteryzowanego i sterylizowanego. Przy czym, tłuszcz mleka sterylizowanego jest bardziej zasobny w ten składnik w porównaniu z pasteryzowanym o takiej samej zawartości tłuszczu. Np. w mleku pasteryzowanym o zawartości 3,2 % tłuszczu poziom cholesterolu wynosi 242 mg/100 g tłuszczu, natomiast w sterylizowanym o tej samej zawartości tłuszczu – 355 mg/100 g tłuszczu. Cerutti i wsp. [7] również dowiedli, że w tłuszczu mleka UHT jest więcej cholesterolu niż w tłuszczu mleka termizowanego.

Wpływ homogenizacji na poziom cholesterolu w produktach mleczarskich

Badając wpływ procesu homogenizacji na poziom cholesterolu w mleku krowim Keenan i wsp. [20], stwierdzili, że proces ten zmienia skład kuleczek tłuszczowych, zwiększając w nich zawartość protein i zmniejszając poziom lipidów ogółem, fosfolipidów oraz cholesterolu w porównaniu z kuleczkami w mleku nie poddanym homogenizacji.

Wpływ kultur starterowych na poziom cholesterolu w produktach mleczarskich

Poziom cholesterolu w produktach mleczarskich jest uzależniony od rodzaju użytych kultur starterowych [24]. Kiswa i wsp. [21] stwierdzili, że poziom cholesterolu w maśle był mniejszy przy wyższej kwasowości plazmy oraz przy zastosowaniu w procesie biologicznego dojrzewania śmietanki ze szczepami bakterii *Lactobacillus acidophilus*. Z badań Juskiewicza i Panfil-Kunczewicz [18] wynika, że dodatek kultur zawierających: *Streptococcus thermophilus*, *Bifidobacterium bifidum* i *Lactobacillus acidophilus* powoduje znacząco mniejsze obniżenie poziomu cholesterolu w jogurcie niż dodatek kultur: *Streptococcus thermophilus* i *Lactobacillus delbrueckii* ssp. *bulgaricus*. Jednocześnie zaobserwowano większy spadek poziomu cholesterolu przy mniejszej zawartości tłuszczu w jogurtach.

Hang i Luo [17] przeprowadzili doświadczenie, którego celem była ocena możliwości redukcji cholesterolu w śmietance przez wybrane szczepy bakterii kwaszących.

Stwierdzono, że po 24-godzinnej inkubacji niektóre szczepy *Lactobacillus acidophilus* i *Lactococcus diacetilactis* powodowały redukcję poziomu cholesterolu do 45 %.

Stopień redukcji cholesterolu w mleku przez immobilizowane w alginianie sodu bakterie *Lactobacillus acidophilus* ATCC1643 oceniali Serajzadeh i Alemzadeh [37]. Stwierdzili, że immobilizowane komórki bakteryjne w znacznie większym stopniu obniżają poziom cholesterolu w mleku niż komórki wolne.

Absorpcję cholesterolu z mleka przez kultury kefirowe (o składzie paciorkowce, pałeczki mlekowe, bakterie fermentacji octowej i drożdże) po 24-godzinnej inkubacji, a następnie po 48 h przechowywania w warunkach chłodniczych oceniali Vujicic i wsp. [43]. Stwierdzili, że poziom cholesterolu w świeżych kefirach stanowił 84 %, a w przechowywanych 41 % zawartości w mleku.

Wpływ procesów technologicznych na poziom cholesterolu w serach

Kisza i wsp. [22] porównywali zmiany zawartości cholesterolu w serach dojrzewających podpuszczkowych w stosunku do surowca. Wykazali, że w serach twardych dojrzewających, zmniejszenie poziomu cholesterolu w przeliczeniu na 1 g tłuszczu w stosunku do mleka było większe niż w serach miękkich pleśniowych. W przypadku sera gouda spadek ten wynosił 35,9 %, emmentalera – 30,9 %, a camemberta 18,9 %. Zdaniem wymienionych autorów redukcja ta spowodowana była przejściem cholesterolu do serwatki z kuleczkami tłuszczowymi o małej średnicy, ale o dużej w stosunku do ich masy powierzchni otoczek, co w konsekwencji przyczyniło się do wzrostu zawartości cholesterolu w 1 g tłuszczu w serwatce. Różnice pomiędzy redukcją cholesterolu w badanych serach twardych były spowodowane zastosowaniem różnych kultur starterowych i odmiennym procesem technologicznym, m.in. dojrzewaniem [22]. W przypadku serów miękkich pleśniowych stosowany jest odmienny (łagodniejszy) proces produkcji niż w przypadku serów twardych, zatem mniejsza ilość cholesterolu przechodzi do serwatki, co skutkuje mniejszą redukcją cholesterolu w serze. Kisza i wsp. [22] stwierdzili również redukcję cholesterolu w 1 g tłuszczu w twarogach w stosunku do mleka wynoszącą około 24 %, na co, ich zdaniem, wpływa stosunkowo długi czas inkubacji i wysoka temperatura krzepnięcia.

Czynniki warunkujące poziom produktów utleniania cholesterolu (PUCh) w wyrobach mleczarskich

Cholesterol w kontakcie z powietrzem ulega autooksydacji, a stopień powstawania produktów utleniania cholesterolu (PUCh) zależy głównie od warunków przechowywania [2]. Produkty utleniania cholesterolu (PUCh) mają strukturę podobną do cząsteczki cholesterolu. Należą do substancji o wysokiej toksyczności. Są związkami charakteryzującymi się wysoką reaktywnością, są inicjatorami procesów wolnorodnikowych, których konsekwencją mogą być zmiany arterogenne i nowotworowe. Mogą

oddziaływać na metabolizm komórkowy i transport kwasów tłuszczowych, co może powodować zmiany w składzie i transporcie triacylogliceroli do komórek naczyń krwionośnych. PUCH mogą całkowicie zmienić strukturę fosfolipidów, co prowadzi do uszkodzenia błon komórkowych. Produkty utleniania cholesterolu wykazują działanie cytotoksyczne, angiotoksyczne oraz mutagenne [35, 44]. Do najbardziej bioaktywnych i cytotoksycznych PUCH należą: 25-hydroksycholesterol, cholestantriol, 7 α - i 7 β -hydroksycholesterol, 7-ketocholesterol, epoksydowe pochodne cholesterolu. W mleku pełnym znajduje się 20 – 30 mg PUCH/kg [35, 44]. Źródłem PUCH w organizmie są czynniki egzogenne (dieta) oraz endogenne. Powstają one w wyniku reakcji nieenzymatycznych, jak działanie reaktywnych form tlenu czy produktów peroksydacji lipidów oraz przy udziale enzymów.

Sieber [38] podaje, że zawartość PUCH w produktach mleczarskich jest mała, chyba, że są one podczas przechowywania narażone na silne oddziaływanie tlenu albo światła i tlenu. Rose-Sallin i wsp. [33] oceniali wpływ warunków przechowywania i wysokiej temperatury na powstawanie oksysteroli w produktach mleczarskich. Stwierdzili, że zawartość oksysteroli w świeżym serze, tłuszczu mlecznym i w mleku w proszku jest znikoma, nie zmienia się podczas przechowywania w niskiej temperaturze oraz przy braku dostępu światła i tlenu. Ogrzewanie tłuszczu w temperaturze 170 do 210 °C powoduje powstanie niewielkiej ilości oksysteroli, natomiast topienie serów nie powoduje utleniania cholesterolu. Wzrost zawartości produktów utleniania cholesterolu o 10 – 15 % stwierdzono w serach przechowywanych przez kilka miesięcy w niskiej temperaturze, w świetle fluorescencyjnym oraz w proszku mlecznym po rocznym przechowywaniu w atmosferze tlenu, w temperaturze 30 °C. Świadczy to o wysokiej stabilności cholesterolu w produktach mleczarskich. Odmienne wyniki przedstawiają Wilczak i Kulasek [44], według których przetwarzanie produktów zawierających cholesterol, a w szczególności procesy termiczne, jak suszenie rozpyłowe, znacznie zwiększa zawartość produktów utleniania cholesterolu. W klarowanym maśle (ogrzewanie w temp. ok. 150 °C, 20 - 30 min, bez utleniaczy) PUCH mogą stanowić nawet kilkadziesiąt procent ogólnej ilości cholesterolu. Finocchiaro i wsp. cytowani przez Sandera i wsp. [35] nie wykryli PUCH w świeżym bezwodnym tłuszczu, ale już po 22 dniach przechowywania w temp. 15 °C analiza wykazała obecność 7 α - i 7 β -hydroksycholesterolu, których zawartość znacznie się zwiększyła po 15 miesiącach przechowywania. Skutkiem przechowywania masła w temp.: -26, 4 i 16 °C przez 6 miesięcy była obecność PUCH, przy czym dominowały α - i β -epoksyd oraz 7 β -hydroksycholesterol [35]. Nie stwierdzono jednak zależności pomiędzy temperaturą przechowywania a zawartością PUCH. Podobnie nie wykazano wzrostu zawartości produktów utleniania cholesterolu w serach podczas przechowywania przez 7 miesięcy, natomiast niewielki wzrost zawartości tych związków wystąpił w kilkumiesięcznych rozdrobnionych serach parmezan i romano. Angulo i wsp. [2] badali zawartość

produktów utleniania cholesterolu w pełnym i odtłuszczonym proszku mlecznym, przechowywanym przez rok bez dostępu światła w temp. 32 i 55 °C w atmosferze azotu lub powietrza. Stwierdzono ścisłą zależność pomiędzy temperaturą i czasem przechowywania a ilością PUCh. Długi okres przechowywania powodował wzrost zawartości przede wszystkim 7-ketocholesterolu i 7 β -hydroksycholesterolu, będących skutkiem autooksydacji. W atmosferze azotu pojawiał się cholestantriol i α -epoksyd, co wskazuje na podwójny mechanizm oksydacji – tlenem z powietrza i poprzez wolne rodniki. W przypadku przechowywania proszku mlecznego odtłuszczonego w atmosferze azotu w temp. 55 °C, pojawienie się PUCh było powiązane z reakcją Maillarda. Również Chan i wsp. [8] badali wpływ metody produkcji mleka w proszku, pakowania i czasu przechowywania na powstawanie produktów utlenienia cholesterolu. Stwierdzili, że istnieje wysoka dodatnia korelacja między procesem utleniania tłuszczu a zawartością produktów utleniania cholesterolu w proszku mlecznym ($r = 0,89$).

Podsumowanie

Zawartość cholesterolu w produktach mleczarskich jest zróżnicowana i skorelowana z zawartością tłuszczu. Najmniej cholesterolu w 100 g produktu zawiera serwatka, mleko, napoje fermentowane i sery twarogowe. Znacznie więcej cholesterolu jest w serach podpuszczkowych, śmietanie i maśle. Poziom cholesterolu w mleku determinowany jest przez gatunek i rasę zwierzęcia, okres laktacji, wiek, żywienie i stan zdrowotny wymienia. Poziom cholesterolu w produktach mleczarskich zależy od operacji, jakim poddawane jest mleko lub produkt: standaryzacja zawartości tłuszczu, homogenizacja, pasteryzacja, dodatek kultur starterowych i in. Przy zastosowaniu typowych procesów technologicznych oraz przy przechowywaniu w normatywnym czasie w odpowiednich warunkach produkty mleczarskie nie są źródłem szkodliwych dla zdrowia produktów utleniania cholesterolu (PUCh).

Literatura

- [1] Agarwal V.K., Narayanan K.M.: Influence of mastitis on the physical-chemical status of milk lipids. III. Unsaponifiable constituents. *Indian J. Dairy Sci.* 1977, **30** (4), 343-346.
- [2] Angulo A., Romera J., Ramirez M., Gil A.: Determination of cholesterol oxides in dairy products. Effect of storage condition. *J. Agric. Food Chem.*, 1997, **45**, **11**, 4318-4323.
- [3] Antila P., Antila V.: The effect of mastitis on the riboflavin, vitamin C, and cholesterol content's of cow's milk. *Meijeritieteellinen Aikakauskrija*, 1979, **37**, 23-32.
- [4] Bitman J., Wood D., Miller R.: Comparison of lipid composition of milk from Half-Danish Jersey cows and United States Jersey Cows. *J. Dairy Sci.* 1994, **78**, **3**, 655-658.
- [5] Brzóska F., Gąsior R., Sala K., Zyzak W.: Modyfikowanie walorów dietetycznych tłuszczu mlecznego krów przy użyciu soli CaKT oleju lnianego i rybnego. *Rocz. Nauk. Zoot.*, 2000, **6** Supl., 24-28.
- [6] Brzóska F.: Możliwości obniżenia zawartości cholesterolu w mleku krów. *Post. Nauk Rol.*, 2002, **49**, 2.

- [7] Cerutti G., Machado M.A., Ribolzi L.: Distribution of cholesterol in milk dairy products. *Latte*, 1993, **18 (11)**, 1102-1108.
- [8] Chan S.H., Gray J.I., Gomaa E.A., Harte B.R., Kelly P.M., Buckley D.J.: Cholesterol oxidation in whole milk powders as influenced by processing and packaging. *Food Chemistry*. 1993, **47 (4)**, 321-328.
- [9] Cichosz G., Czczot H.: Cholesterol pokarmowy a zagrożenie miażdżycą. *Przegl. Mlecz.*, 2006, **12**, 8-12.
- [10] Ciuryk S., Molik E., Pustkowiak H.: Zmiany poziomu kwasów tłuszczowych i cholesterolu w mleku polskich owiec długowłnistych w okresie mlecznego użytkowania. *Rocz. Nauk. Zoot.*, 2001, **12 Supl.**, 147-151.
- [11] Fernandez- San J.P.M.: Variations in the cholesterol content of butter fat. *Indian J. Dairy Sci.*, 1987, **40 (1)**, 55-57.
- [12] Fox P.F., McSweeney P.L.H. Cogan T.M., Guinee T.P.: *Cheese Chemistry, Physics and Microbiology*, v. 1. General aspects. Elsevier Academic Press, 2004, pp. 572-581.
- [13] Gawęcki J., Hryniewiecki L.: *Żywnienie człowieka*. Wyd. Nauk. PWN, Warszawa 2005.
- [14] Grega T., Sady M., Pustkowiak H.: Poziom cholesterolu i kwasów tłuszczowych w różnych rodzajach mleka spożywczego. *Zesz. Nauk. AR w Krakowie, Technologia Żywności*. 2000, **12, 367**, 85-90.
- [15] Grega T., Sady M., Kraszewski J.: Przydatność technologiczna mleka krów rasy Simental. *Rocz. Nauk. Zoot. – Ann. Animal Sci.*, 2000, **27, 1**, 331-339.
- [16] Grega T., Sady M., Farot A., Pustkowiak H.: Jakość tłuszczu mleka wybranych ras krów. *Zesz. Nauk. AR w Krakowie, Technol. Żywności.*, 1998, **10, 342**, 49-59.
- [17] Hang J.C., Luo C.Y.: Cholesterol removal from foods using lactic acid bacteria. *Food Sci., China*. 1998, **19 (3)**, 20-22.
- [18] Juśkiewicz M., Panfil-Kuncewicz H.: Reduction of cholesterol content in milk with dairy thermophilic cultures application. *Milchwissenschaft*, 2003, **58 (7, 8)**, 370-373.
- [19] Kączkowski J.: *Podstawy biochemii*. WNT, Warszawa 2004.
- [20] Keenan T.W., Moon T.W., Dylewski D.P.: Lipid globules retain globule membrane material after homogenization. *J. Dairy Sci.* 1983, **66 (2)**, 196-203.
- [21] Kiszka J., Staniewski B., Juśkiewicz M., Rosiński P.: Reduction of cholesterol in butter depending cream acidity. *Pol. J. Food Nutr. Sci.*, 1996, **5/46, 4**, 19-28.
- [22] Kiszka J., Juśkiewicz M.: Changes of fat and cholesterol during the manufacture of some cheeses. *Pol. J. Food Nutri. Sci.*, 1998, **7/48, 2**, 251-258.
- [23] Koolman J., Röhm K.: *Biochemia. Ilustrowany przewodnik*. Wyd. Lek. PZWL, Warszawa 2005.
- [24] Kovacs A., Dulicsek R., Varga L., Szigeti J., Herpai Z.: Relationship between cholesterol and FAT contents of commercial dairy products. *Acta Alimentaria*. 2004, **33**, 387-395.
- [25] Martin R.W.: Electron microscopic localization of cholesterol in bovine milk fat globules. *Food Microstructure*, 1989, **8 (1)**, 3-9.
- [26] Misri J., Gupta P.P., Ahuja S.P.: Biochemical changes in milk in experimental mycoplasmal mastitis in goats. *Acta Veterinaria Brno*, 1988, **57 (1, 2)**, 19-30.
- [27] Nałęcz-Tarwacka T., Grodzki H., Kuczyńska B.: Przydatność nasion lnu do modyfikacji składników frakcji tłuszczowej mleka krów. *Med. Wet.*, 2008, **64 (1)**, 85-87
- [28] Pagliarini E., Solaroli G., Peri C.: Chemical and physical characteristics of mare's milk. *Italian J. Food Sci.*, 1993, **5 (4)**, 323-332.
- [29] Pikul L., Wójtowski J.: Fat and cholesterol content and fatty acid composition of mare's colostrums and milk during five lactation months. *Levestock Sci.*, 2008, **113 (2, 3)**, 285-290.
- [30] Precht D.: Cholesterol content in European bosine milk fats. *Nahrung* 2001, **45 (1)**, 2-8.

- [31] Reklewska B., Bernatowicz E., Reklewski Z., Kuczyńska B., Zdziarski K., Sakowski T., Słoniewski K.: Functional components of milk produced by Polish Black-and-White, Polish Red and Simmental cows. *EJPAU*, 2005, v.8, issue 3, <http://www.ejpau.media.pl/volume8/issue3/art-25.html>
- [32] Reklewska B., Oprządek A., Reklewski Z., Panicke L., Kuczyńska B., Oprządek J.: Alternative for modifying the fatty acid composition and decreasing the cholesterol level in the milk of cows. *Livestock Production Sci.*, 2002, **76**, 235-243.
- [33] Rose-Sallin C., Sieber R., Bosset J.O., Tabacchi R.: Effect of storage or heat treatment on oxysterols formation in dairy products. *Lebensmittel-Wissenschaft und Technologie*, 1997, **30** (2), 170-177.
- [34] Russel C.E., Gray I.K.: The cholesterol content of dairy products. *New Zealand J. Dairy Sci. Technol.*, 1979, **14** (3), 281-289.
- [35] Sander B., Smith D., Addis P.: Effects of processing stage and storage condition on cholesterol oxidation products in butter and Cheddar cheese. *J. Dairy Sci.* 1988, **171**, **12**, 3173-3178.
- [36] Sankhla A.K., Yadava R.K.: A comparison of unsaponifiable matter and physical-chemical constant of milk fat from various species. *Indian J. Dairy Sci.* 1981, **34** (3), 327-330.
- [37] Serajzadeh S., Alemzadeh I.: Milk cholesterol reduction using immobilized *Lactobacillus acidophilus* ATCC1643 in sodium alginate. *Int. J. Food Eng.*, 2008, 4.
- [38] Sieber R.: Oxidized cholesterol in milk and dairy products. *Int. Dairy J.*, 2005, **15** (3), 191-206.
- [39] Sieber R., Eyer H.: *Encyclopedia of Dairy Sciences*. Ed. Roginski H., Fuquay J.W., Fox P.F. 2003, pp. 1611-1617.
- [40] Talpur F.N., Bhanger M.I., Memon N.N.: Fatty acid composition with emphasis on conjugated linoleic acid (CLA) and cholesterol content of Pakistan dairy products. *Pol. J. Food Nutr. Sci.*, 2008, **58** (3), 313-320.
- [41] Tomaszewski A.: Kształowanie się zawartości cholesterolu w mleku krów rasy czarno-białej. *Zesz. Nauk. AR we Wrocławiu*, seria: Rozprawy, 2005, nr 235.
- [42] Tomaszewski A., Hibner A.: Zawartość cholesterolu w mleku krów rasy czarno-białej. *Zesz. Nauk. AR we Wrocławiu*, 2001, **429**, 155-161.
- [43] Vujicic I.F., Vuli M., Konyves T.: Assimilation of cholesterol in milk by kefir cultures. *Biotechnology Letters*. 1992, **14** (9), 847-850.
- [44] Wilczak J., Kulasek G.: Produkty utlenienia cholesterolu w produktach pochodzenia zwierzęcego – wpływ na zdrowie zwierząt i ludzi. *Życie Wet.*, 2004, **79**, **9**, 509-514.
- [45] Wrzoł J., Brzóska F., Szarek J.: Wpływ poziomu jodu i selenu w dawkach pokarmowych na wydajność krów i skład kwasów tłuszczowych mleka. *Rocz. Nauk. Zoot.*, 1999, **26**, **3**, 159-173.

CONTENT OF CHOLESTEROL AND ITS DERIVATIVES IN MILK AND DAIRY PRODUCTS – RAW MATERIAL-DEPENDING AND TECHNOLOGICAL CONDITIONS

S u m m a r y

The presented research results refer to the factors determining the content of cholesterol and its oxidation products (COP) in dairy products. The impact of the following factors is described: animal species and breed, lactation phase, feeding methods, and health condition of udder on the cholesterol level in raw milk. The effect of technological factors on the cholesterol levels in dairy products was considered, especially of thermal treatment milk and its homogenization, addition of starter cultures showing different compositions, and storage conditions. The factors determining the formation of COP in dairy products are characterized.

Key words: milk, dairy products, raw material-depending and technological conditions, cholesterol, products of cholesterol oxidation 