

Wilhemina Göttlich, Eugeniusz Pijanowski

STRATY TIAMINY I RYBOFLAWINY W PROCESIE TOPIENIA SERA

Katedra Przemysłu Rolno-Spożywczego Szkoły Główn. Gosp. Wiejsk. w Warszawie
Kierownik: prof. dr Eugeniusz Pijanowski

WSTĘP

Od przeszło 40 lat praktykuje się na dużą skalę tzw. topienie serów, polegające na ogrzewaniu roztartej i nieco nawilżonej masy sera podpuszczkowego (niekiedy w części i twarogowego) z dodatkiem 2—3,5% topników zazwyczaj pod postacią soli sodowych dwu i więcej zasadowych, słabych kwasów mineralnych (orto, piro i metafosforany) lub hydroksykwasów (winiany, cytryniany) — w celu uzyskania bardziej jednolitej, plastycznej masy, która po zakrzepnięciu w drobnych jednostkach opakunkowych, pod nazwą sera topionego lub pasteryzowanego znajduje chętnych nabywców dzięki wygodnej do spożycia formie, a także dzięki łagodniejszym cechom smakowo-zapachowym w porównaniu z pierwotnym, wyjściowym serem. Produkcja serów topionych daje mleczarstwu także możliwość prawidłowego użytkowania serów z defektami mechanicznymi (kształt, struktura i cechy miąższu) lub serów o nietypowym dla konsumpcji wieku — przez odpowiednie zestawianie mieszanek np. z serów przejrzalnych i niedojrzałych, co łącznie świadczy o dużej gospodarczej roli w przemyśle mleczarskim tzw. topialnictwa serów.

Częściowe lub pełne sole alkali i słabych kwasów mogą mieć odczyn prawie obojętny lub lekko zasadowy i dlatego to w wyniku topienia sera notuje się przeważnie wzrost wykładnika wodorowego w produkcji, zazwyczaj z około 5—5,5 do 5,5—6,0, z czym zazwyczaj wiąże się jak gdyby rozpuszczanie i plastyfikacja miąższu sera.

Np. w stężeniu około 0,5 normalnym winian dwusodowy, dla którego stała dysocjacji II stopnia K_2 w temperaturze pokojowej wynosi $9 \cdot 10^{-5}$ i odpowiednio $-\log(9 \cdot 10^{-5}) = 4,05$, wykazuje $\text{pH} = 6,5 + 0,5 \cdot 4,05 = 8,53$; w tymże samym stężeniu dwusodowy ortofosforan wykazuje $\text{pH} = 6,5 + 0,5 \cdot (-\log K_2) = 6,5 + 0,5 \cdot (-\log 2 \cdot 10^{-7}) = 6,5 + 0,5 \cdot 6,7 = 9,85$. Analogiczne obliczenia dla trójsodowego cytrynianu dają $\text{pH} = 9,2$.

Biorąc pod uwagę ogólnie znaną wrażliwość zarówno tiaminy jak i ryboflawiny na ogrzewanie w odczynie słabo kwaśnym i zwłaszcza alkalicznym, można oczekiwać, że proces tzw. topienia sera ujemnie się odbije na zawartości tych witamin w produkcie.

W literaturze znajdujemy tylko bardzo ograniczone nawiązanie do interesującego nas tematu. Rudowska - Koprowska¹ w swych tablicach z zakresu wartości odżywczych podaje przeciętną zawartość 40 μg tiaminy i 420 μg ryboflawiny w 100 g sera topionego, podczas gdy dla normalnych podpuszczkowych serów podaje ona 80—120 μg witaminy B₁ i 420—650 μg witaminy B₂ na 100 g sera. W monografii Dawidowa, Gulko i Jermakowej² spotykamy liczby o większej rozpiętości — tiaminy od ok. 50 do 160 $\mu\text{g}\%$ oraz ryboflawiny — 200 do 600 $\mu\text{g}\%$, zależnie od typu sera i warunków jego wyrobu i przechowania. Dla sera topionego wymienieni autorzy przykładowo podają 63 $\mu\text{g}\%$ tiaminy i 460 $\mu\text{g}\%$ ryboflawiny, przy czym zarówno w krajowych jak i radzieckich źródłach nie jest wyraźniej zaznaczone, czy chodzi tu o zawartość tiaminy ogółem, czy tylko jej formy wolnej.

Nie znajdując w dostępnej literaturze wskazań co do wpływu procesu topienia sera na zawartość tiaminy i ryboflawiny w gotowym produkcie, za uzasadnione i bardzo aktualne uważaliśmy wykonanie wstępnych prób w tym kierunku, natomiast zbędne już wydawało się nam prowadzenie badań nad zachowaniem tych witamin w czasie magazynowania serów topionych ze względu na niezłe naświetlenie tych spraw we wspomnianej monografii radzieckiej² (obserwacje nad serem topionym wzbogaconym w witaminy) oraz w analogicznych badaniach Farrera³, który uwzględniał ponadto różne temperatury przechowywania serów topionych.

TECHNIKA BADAŃ

Do doświadczeń użyto 4 partie pełnotłustego, 1—2,5-miesięcznego sera typu edamskiego wyrobionego w kraju. Ser po obraniu ze skórki i roztarciu mieszano z dawką 3% topnika pod postacią cytrynianu sodowego: $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ lub dwuzasadowego ortofosforanu sodowego: $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ oraz z niewielką ilością wody w celu podniesienia zawartości wody w produkcie końcowym do ok. 50%. Topienie mieszanki odbywało się w aluminiowym naczyniu, zanurzonej do prawie wrzącej kąpieli wodnej, przy stałym mieszaniu masy. Po dojściu temperatury mieszanki do 70°C i uzyskaniu przez nią jednolitej, półszklistej konsystencji (co wymagało łącznego nagrzewania w ciągu 25—30 minut), pobierano

próbki do analizy w odstępach 5-minutowych, tj. bezpośrednio po stopieniu (= zerowy czas przetrzymywania), po 5, 10 i 15 minutach przetrzymywania masy przy 70° . Próbkę wylewano do foremek wyłożonych folią aluminiową, gdzie podlegały zestaleniu. Zatem z każdej z 4 partii sera edamskiego wykonywano dwa topienia (z cytrynianem i z fosforanem), a z każdego topienia otrzymano 4 próbki różniące się czasem przetrzymywania stopionej masy przy 70° . Analizie poddawano ser wyjściowy (4 próbki) oraz poszczególne próbki sera topionego, których uzyskano $4 \cdot 2 \cdot 4 = 32$. Z tej liczby 4 próbki stopione z fosforanem z przyczyn od nas niezależnych nie były prawidłowo zanalizowane i stąd wyników tych nie podano w pracy (puste miejsca w tab. 1).

OZNACZENIA CHEMICZNE

W serze wyjściowym oraz w próbkach sera topionego oznaczano:

1. Zawartość wody — przez suszenie z piaskiem przy $105-110^{\circ}\text{C}$.
2. Zawartość tłuszczu, związków azotowych, kwasowość miareczkową — metodami ogólnie przyjętymi, przy czym wyników tych oznaczeń, jako zbędnych w pracy, nie ujawniamy.

3. Wykładnik wodorowy (w serze wyjściowym oraz w masie stopionej po 15 min. przetrzymania) — metodą elektrometryczną, przy użyciu chinhydronu.

4. Zawartość tiaminy wolnej — metodą fluorometryczną Jansena⁴ (1936), w modyfikacji Pyke'a⁵ (1937). W naszych badaniach wyciąg wodny z sera uzyskiwano przez ogrzewanie prawie przy 100° mieszaniny 20 g roztartego sera z dopełnieniem do 100 ml 0,1 normalnym H_2SO_4 , a otrzymany filtrat wytrąsano najpierw z równą objętością alkoholu izobutyloвого w celu usunięcia ewentualnych substancji fluoryzujących, następnie wytrąsano w drobnych porcjach eksperymentalnie dobranymi dawkami ługu sodowego i żelazicyjanku potasowego (optymalne wyniki przy 0,15 ml 1% $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ i 3 ml 15% NaOH na 4 ml filtratu), po 30 sekundach wytrąsania w celu utlenienia tiaminy na tiochrom mieszaninę wytrąsano następnie z 10 ml alkoholu izobutyloвого w ciągu 2 minut, wyciąg alkoholowy sączono przez filtr z dodatkiem bezwodnego Na_2SO_4 i fluorescencję powstałego tiochromu oznaczano w fotometrze Pulfricha, przy użyciu przed lampą rtęciową filtru 5D oraz w okularze porównawczego filtru 3. Wyniki ekstynkcji przeliczano na tiaminę z krzywej wzorcowej, uzyskanej z pomocą czystej tiaminy poddawanej utlenieniu do tiochromu jak wyżej i od odczytów ekstynkcji odejmowano wartości dawane przez tzw. ślepe próby.

5. Zawartość tiaminy ogólnej oznaczano w podobny sposób⁶ z tą różnicą, że po godzinnym ogrzewaniu sera w 0,1 n H_2SO_4 , przed dopełnieniem mieszaniny do 100 ml tymże kwasem, dodawano 5 ml octanowego płynu buforowego o pH 4,8 oraz 0,3—0,45 g odpowiednio wysuszonej grzybni pleśni *Penicillium chrysogenum* jako źródła fosfatazy i następnie trzymano 3 godziny przy 50°C w celu uwolnienia tiaminy z jej formy fosforanowej. Od uzyskanej luminiscencji (jej ekstynkcji) odejmowano wartości dawane przez samą grzybnię.

6. Zawartość ryboflawiny oznaczano kolorymetrycznie (Gstirner⁷) — przez porównanie ze standardowym roztworem witaminy B_2 metanolowo-wodnego wyciągu z sera, po zniszczeniu innych substancji barwnych z pomocą KMnO_4

Tabela 1

Wpływ topienia sera na zawartość tiaminy i ryboflawiny

Seria prób	Rodzaj i wiek używanego sera (typ edamski)	Okres trzymania przy 70° po stopieniu (minuty)	Zawartość wody w serze %	pH w serze	Zawartość witaminy w suchej masie sera (bez topnika)					
					µg na 100 g			procentowo w stosunku do ilości wyjściowej		
					tiamina wolna	tiamina ogólna	rybofla- wina	tiamina wolna	tiamina ogólna	rybofla- wina
I	Wyjściowy (2, 5-mies.)	—	41,0	5,52	80	213	670	100	100	100
I	Topiony z dodatkiem 3% cytrynianu sodu	0	49,3	—	58	204	510	73	96	76
		5	47,4	—	57	169	510	71	79	76
		10	48,0	—	51	163	500	64	76	74
		15	47,0	5,75	48	149	460	60	70	68
I	Topiony z dodatkiem 3% Na ₂ HPO ₄	0	49,5	—	—	149	400	—	70	60
		5	50,0	—	—	—	350	—	—	52
		10	49,9	—	—	—	430	—	—	64
		15	49,7	5,60	55	125	350	69	59	52
II	Wyjściowy (2-mies.)	—	36,2	5,48	69	175	740	100	100	100
II	Topiony z dodatkiem 3% cytrynianu sodu	0	47,4	—	53	132	450	77	75	61
		5	47,0	—	41	121	460	59	69	62
		10	47,7	—	36	115	360	52	66	49
		15	45,5	5,90	35	112	360	51	64	49
II	Topiony z dodatkiem 3% Na ₂ HPO ₄	0	48,5	—	68	156	470	98	89	63
		5	45,8	—	22	111	450	32	63	61
		10	45,5	5,75	13	84	440	19	48	59
III	Wyjściowy (2-mies.)	—	36,3	5,55	86	214	900	100	100	100
III	Topiony z dodatkiem 3% cytrynianu sodu	0	48,6	—	75	184	710	87	86	79
		5	48,3	—	73	179	700	85	83	78
		10	49,9	—	62	171	680	72	80	76
		15	51,2	5,73	55	172	650	64	80	72
III	Topiony z dodatkiem 3% Na ₂ HPO ₄	0	49,5	—	77	169	790	89	79	88
		5	49,0	—	76	162	790	88	76	88
		10	49,2	—	65	158	620	75	74	69
		15	50,0	5,60	59	149	620	68	69	69
IV	Wyjściowy (1-mies.)	—	39,9	5,30	67	186	950	100	100	100
IV	Topiony z dodatkiem 3% cytrynianu sodu	0	49,1	—	61	172	740	91	93	78
		5	49,7	—	57	165	730	85	89	77
		10	50,8	—	56	153	720	83	82	76
		15	50,2	5,62	53	156	670	79	84	70
IV	Topiony z dodatkiem 3% Na ₂ HPO ₄	0	49,6	—	64	165	850	95	89	89
		5	51,3	—	61	159	830	91	86	87
		10	51,6	—	53	155	820	79	83	86
		15	51,9	5,44	45	151	800	67	81	84
Średnio	Wyjściowy (1—2, 5-mies.)	—	—	5,46	76	197	815	100	100	100
	Topiony z dodatkiem 3% cytrynianu sodu	0	—	—	62	164	602	82	83	74
		5	—	—	57	159	600	75	81	74
		10	—	—	51	151	565	67	77	69
		15	—	5,75	48	147	535	63	75	66
	Topiony z dodatkiem 3% Na ₂ HPO ₄	0	—	—	70	159	628	92	81	77
		5	—	—	53	144	605	70	73	74
		10	—	—	44	132	577	58	67	71
		15	—	5,60	43	128	552	57	65	68

w odczynie kwaśnym i rozłożeniu nadmiaru KMnO_4 z pomocą H_2O_2 . W wyniku prób adaptacyjnych 5 g sera rozcierano z ok. 10 ml ciepłej wody, całość splukiwano z pomocą 10 ml wody do kolbki miarowej na 50 ml, dodawano 25 ml metanolu, ogrzewano przez godzinę przy 60°C , i metanolem dopełniano do 50 ml. Do 20 ml filtratu dodawano 0,1 ml lodowatego CH_3COOH i 2 ml 4% KMnO_4 , następnie 2 ml 3% H_2O_2 i po dopełnieniu wodą do 25 ml sączono, a klarowny filtrat porównywano na drodze zwykłej kolorymetrii z roztworem zawierającym $1\ \mu\text{g}$ ryboflawiny w 1 ml. Stwierdzono, że proponowany przez Efferna⁷ roztwór K_2CrO_4 w charakterze wzorca wykazuje barwę zbyt żółtą (zamiast pomarańczowożółtą) w porównaniu z roztworem czystej ryboflawiny i stąd może być powodem znacznych błędów.

Wyniki oznaczeń tiaminy (wolnej i ogólnej) oraz ryboflawiny (ogólnej) przeliczono na suchą masę sera po odjęciu dodawanego topnika, by w ten sposób uzyskać wartości zupełnie porównywalne z serem wyjściowym.

UZYSKANE WYNIKI I ICH OMÓWIENIE

W tab. 1 zestawiono rezultaty badań 4 serii topienia sera edamskiego różnego wieku, przy użyciu cytrynianu trójsodowego lub fosforanu dwusodowego (w ilości 3%) jako topników.

W charakterze wstępnej obserwacji stwierdzamy, że użyty ser o 36—41% wody wykazywał w przeliczeniu na suchą masę średnio $76\ \mu\text{g}\%$ tiaminy wolnej, $197\ \mu\text{g}\%$ tiaminy ogólnej oraz $815\ \mu\text{g}\%$ ryboflawiny, co zgadza się z zawartościami tych witamin stwierdzanymi przez innych autorów.¹⁻³ Następnie na tle tych danych wstępnych stwierdzamy, że topienie sera powoduje znaczne straty w zawartości tiaminy i ryboflawiny (15—40%), przy czym forma wolna witaminy B_1 raczej w większym stopniu ulega inaktywacji niż forma związana z kwasem fosforowym. Dostrzegamy również, że po zakończeniu topienia w warunkach laboratoryjnych (co zajmowało 25—30 minut od momentu rozpoczęcia nagrzewania mieszanki) zawartość witaminy B_1 i B_2 obniża się średnio o około 20% w stosunku do wartości wyjściowych i przy przetrzymywaniu stopionej masy w temperaturze 70°C — spadek ten trwa dalej, dając po upływie 15 minut łączną stratę rzędu 25—45%.

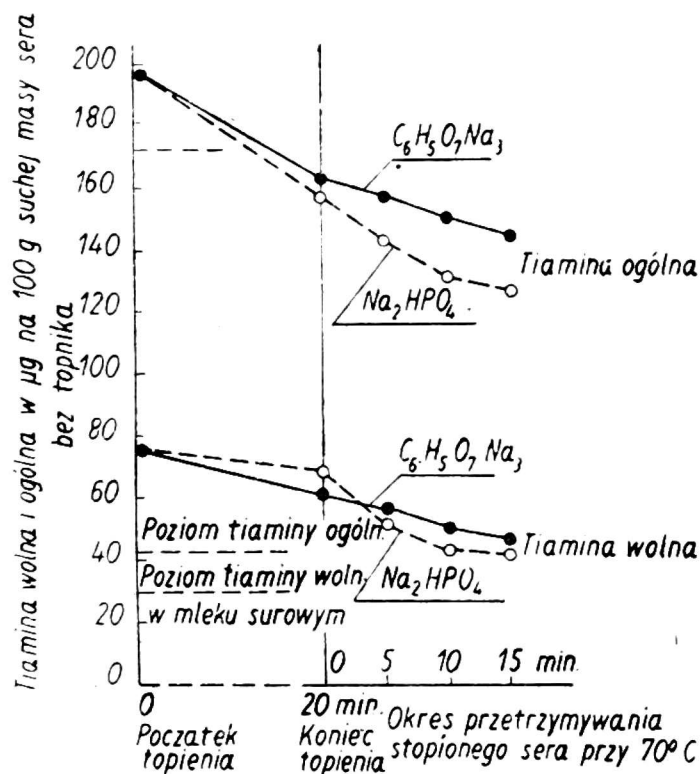
Konkretnie po 15 minutach przetrzymywania sery topione z dodatkiem 3% cytrynianu wykazały średnio 63% tiaminy wolnej, 75% tiaminy ogólnej i 66% ryboflawiny w stosunku do sera wyjściowego (zawartość witamin przyjęta tam umownie jako 100%). podczas gdy sery topione z dodatkiem 3% fosforanu — odpowiednio 57% tiaminy wolnej, 65% tiaminy ogólnej i 68% ryboflawiny w odniesieniu do 100% w serze wyjściowym.

Spadek zawartości witamin bliżej ilustruje wykres 1 i 2, gdzie daje się dostrzec jakby kontynuacja strat witaminowych w czasie przetrzy-

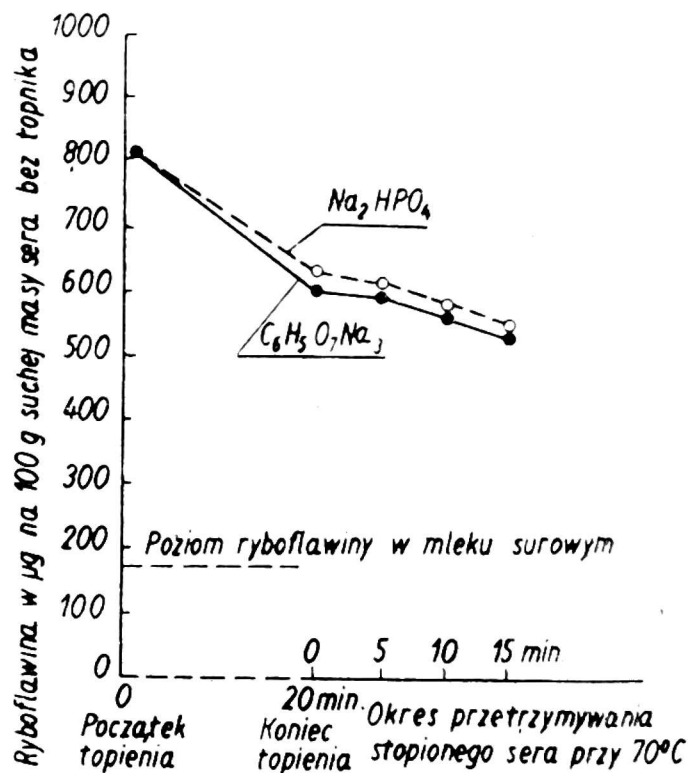
mywania przy 70° C stopionej masy, po poważnych ubytkach witamin w trakcie samego topienia.

Na wykresach odcinek osi odciętych reprezentujących okres topienia oszacowany jest na 20 minut (przy 25—30 minutach trwania procesu topienia), a to ze względu na fakt, że dopiero po kilkuminutowym nagrzewaniu mieszaniny można się liczyć z podniesieniem temperatury do poziomu bardziej szkodliwego dla tiaminy i ryboflawiny. W praktycznym wykonaniu topienia sera na skalę przemysłową można liczyć się z dłuższym od 20 minut czasem nagrzewania się masy i stąd — z większymi nawet od uzyskanych w tej pracy stratami witaminy B₁ i B₂.

Z wykresów 1 i 2 nie wynika wyraźniej jakiejś bardziej specyficzne oddziaływanie rodzaju topnika (cytrynianu lub fosforanu) na stopień zachowania witamin, albowiem krzywe odpowiadające obydwu rodzajom topników przebiegają bardzo blisko siebie. Stosunki te wypadają jednak



Wykres 1. Wpływ topienia sera na zawartość tiaminy wolnej i ogólnej



Wykres 2. Wpływ topienia sera na zawartość ryboflawiny

niedużo inaczej przy ujęciu zawartości witamin w zależności od pH stopionego sera i w związku z tym celowe jest uprzednie sprawdzenie zmian pH w serach z odnośnymi topnikami. Otóż z tab. 1 wynika, że pH w serze wyjściowym wynosiło 5,30 do 5,55, średnio 5,46 i pod wpływem dodanego cytrynianu wzrastało o 0,18—0,42, średnio o 0,29, zaś pod wpływem fosforanu podnosiło się o 0,05—0,27, średnio o 0,14. Na pierwszy rzut oka wydaje się dziwne, że bardziej alkaliczny od cytrynianu fosforan dwusodowy (por. uwagi we wstępie) spowodował mniejsze odkwaszenie miąższu sera niż mniej zasadowy topnik — cytrynian trójsodowy.

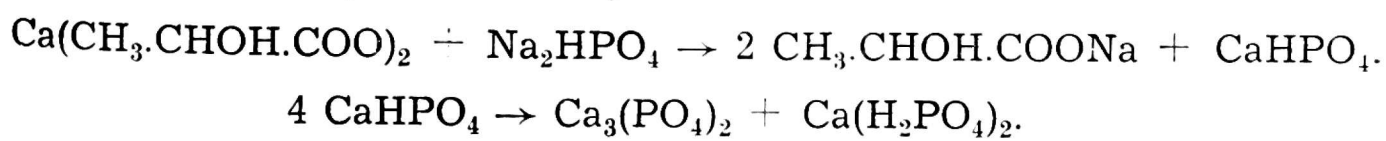
Przyczyną tego zjawiska nie może być fakt, że przy stosowaniu

dawek 3% obydwu soli pod postacią soli uwodnionych — w rzeczywistości przy dawce 3% $C_6H_5O_7Na_3 \cdot 5H_2O$ dodatek bezwodnego cytrynianu wynosił $3 \cdot \frac{258}{338} = 2,26\%$, podczas gdy w przypadku 3% $Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$ dawka

bezwodnego fosforanu wynosiła tylko $3 \cdot \frac{142}{334} = 1,27\%$, albowiem przy

prawie identycznych masach cząsteczkowych obydwu soli hydratów (odpowiednio 338 i 334) również i stężenia molowe przy tej samej dawce 3% były prawie te same. Przyczyny doszukujemy się raczej w fakcie, że cytrynian trójsodowy przy jego przekształceniu w serze do soli dwuzasadowej: $Na_2HC_6H_5O_7$ jest znacznie mniej kwaśny niż częściowo tworzący się przy topieniu fosforan jednosodowy. Mianowicie zgodnie z ustalonymi dla elektrolitów zależnościami (dla roztworów ok. 0,5 normalnych) cytrynian dwusodowy wykazuje $pH = 6,5 + 0,5 (-\log K_2) = 6,5 + 0,5 (-\log 1,8 \cdot 10^{-5}) = 6,5 + 0,5 \cdot 4,74 = 8,87$, podczas gdy jednosodowy ortofosforan ma już charakter wyraźnie kwaśny i $pH = 0,5 (-\log K_1 - \log K_2) = 0,5 (1,96 + 6,70) = 4,33$ i tym właśnie można by tłumaczyć (przynajmniej w części) zjawisko silniejszego obniżenia kwasowości czynnej w serze topionym z dodatkiem cytrynianu w porównaniu fosforanem.

Jako dodatkową jeszcze przyczynę omawianego zjawiska można by przyjąć powstawanie nierozpuszczalnego fosforanu trójwapniowego w środowisku bogatym w jony wapniowe, jakim są sery podpuszczkowe, przy czym wypadnięcie $Ca_3(PO_4)_2$ pociąga za sobą pojawienie się kwaśno reagujących fosforanów jednozasadowych:



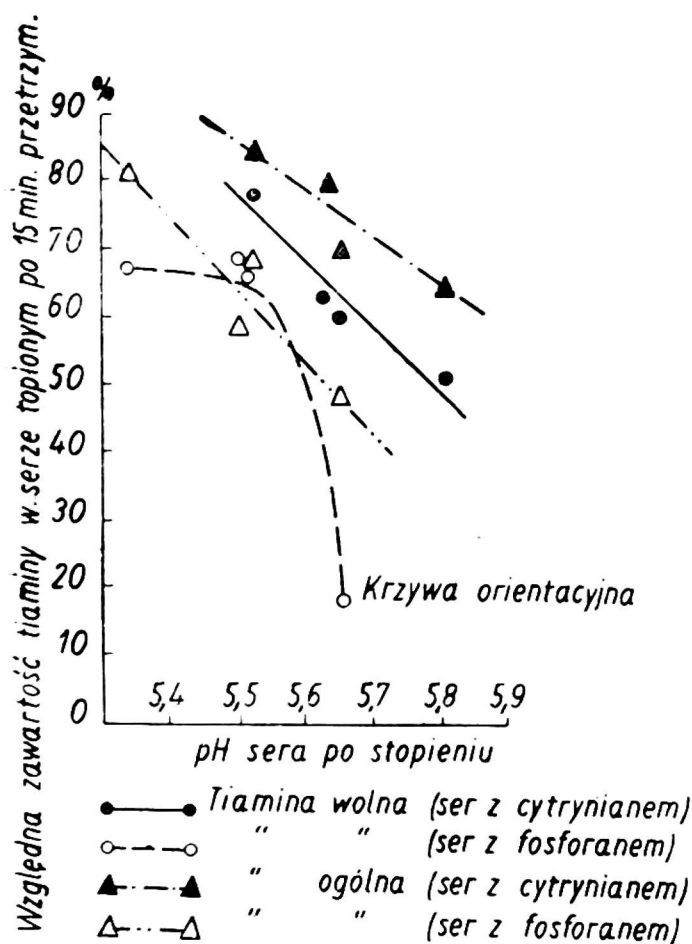
W przypadku cytrynianu sodu tego rodzaju reakcje mogą zachodzić w nieznanym stopniu ze względu na lepszą rozpuszczalność cytrynianu trójwapniowego w porównaniu z trójwapniowym fosforanem.

Na wykresie 3 ustawiliśmy względne procentowe zawartości tiaminy wolnej i ogólnej w zależności od pH sera stopionego z cytrynianem lub z fosforanem. Mimo tylko 4 serii oznaczeń rozkład punktów przedstawia się dość charakterystycznie, świadcząc o obniżaniu się tiaminy wolnej i ogólnej w miarę wzrostu wykładnika wodorowego w serze topionym. Większe odchylenia od raczej prostoliniowej zależności wykazały tylko oznaczenia tiaminy wolnej w serze topionym na fosforanie. Znacznie mniejszą regularność w układzie punktów stwierdzono również w przypadku ryboflawiny (wykres 4), jednak i tu nie można nie dostrzec tendencji w rozmieszczeniu punktów, świadczącej o obniżaniu się zawartości witaminy B_2 przy wzroście pH.

Na obydwu wykresach (3 i 4) dostrzega się jeszcze, że przy tym

samym pH ser topiony z fosforanem wykazuje mniejszą zawartość tiaminy lub ryboflawiny niż ser z dodatkiem cytrynianu. Zjawisko to nie ujawniło się na wykresach 1 i 2 i wystąpiło dopiero przy zestawieniu strat witaminowych w zależności od pH. Wobec faktu, że spadek kwasowości czynnej w serze fosforanowym był znacznie mniejszy niż w serze topionym z cytrynianem, tego samego rzędu straty witamin przy ujęciu ich w zależności od pH musiały dać obraz występujący w wykresach 3 i 4. Zjawisko to zawiera w sobie praktyczne wskazanie unikania większych dawek fosforanu dwusodowego jako topnika w celu zapobieżenia nadmiernym

stratom witaminowym w przypadku silniejszego przesunięcia się pH w stronę alkalizności, zaś specyficzniej bardziej niszczący wpływ na wita-



Wykres 3. Zależność między pH stopionego sera i rodzajem topnika a zawartością tiaminy w produkcie

Wykres 4. Zależność między pH stopionego sera i rodzajem topnika a zawartością ryboflawiny w produkcie

miny fosforanu w porównaniu z cytrynianem można by tłumaczyć przejściową silniejszą alkalizacją sera przez dwuzasadowy fosforan, zanim wytrącanie się trójwapniowego fosforanu nie spowoduje ponownego podwyższenia kwasowości. W specjalnie przeprowadzonych próbach z serem (typ tyłżycki) przekonaliśmy się, że świeży ser o $\text{pH} = 5,1$, po roztarciu z 3% $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ i drobną ilością wody bezpośrednio (bez podgrzania) wykazał $\text{pH} = 5,6$, po nagraniu mieszaniny do 70°C w ciągu 4 minut wykazał $\text{pH} = 5,3$, po 18 minutach ogrzewania przy około 75° — $\text{pH} = 4,9$ i po 32 minutach takiego ogrzewania — $\text{pH} = 4,75$, co potwierdza nasze przypuszczenie o początkowo silniejszym obniżeniu kwasowości sera

przez dwuzasadowy fosforan i następnym stopniowym wzroście kwasowości w wyniku wypadania fosforanu trójwapniowego.

Przedstawione w niniejszej pracy badania, wobec ich niedużego zakresu i szeregu wyłaniających się tu zagadnień, mają charakter raczej badań wstępnych, tym niemniej jednak ich wyniki bezsprzecznie świadczą o zachodzeniu poważnych strat tiaminy i ryboflawiny w procesie topienia sera z dodatkiem trójsodowego cytrynianu lub dwusodowego o-fosforanu oraz wskazują na celowość stosowania w przemyśle topników jak najmniej obniżających kwasowość masy serowej ze szczególnym zwróceniem uwagi na możliwość stosowania topników fosforanowych działających w odczynie wyraźnie kwaśnym (por. np. doniesienie *Draisbacha*⁸). Pod tym względem od ortofosforanu dwuzasadowego oraz soli sodowych hydroksykwasów korzystniej przedstawiają się mieszanki metafosforanowe (tzw. sól Joha), które wykazują pH około 4,5 i które dają dobre wyniki w praktyce topienia serów.

Streszczenie

Przeprowadzono próby topienia czterech partii sera edamskiego (1—2,5-miesięcznego) z dodatkiem 3% cytrynianu sodowego lub 3% fosforanu dwuzasadowego i niedużej ilości wody, przy czym zarówno w serach wyjściowych, jak w serze świeżostopionym oraz w serze stopionym po upływie 5, 10 i 15 minut trzymania masy w temperaturze topienia — oznaczano zawartość tiaminy wolnej, tiaminy ogólnej i ryboflawiny (metodami chemicznymi), wyrażając wyniki w μg na 100 g suchej masy po odjęciu dodanego topnika.

Rezultaty badań dość zgodnie wskazują na to, że proces topienia i dalszego przetrzymywania masy w stanie stopionym powoduje obniżenie o około $\frac{1}{3}$ pierwotnej zawartości tiaminy i ryboflawiny i że straty witaminowe wiążą się ze spadkiem kwasowości sera na skutek lekko alkalicznego charakteru używanych topników. Zaobserwowano specyficzne zachowanie się dwuzasadowego o-fosforanu, prawdopodobnie w związku z wytrącaniem się $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$. Podkreślono celowość stosowania soli nie obniżających wyraźnie kwasowości czynnej topionego sera.

LITERATURA CYTOWANA

1. J. Rudowska - Koprowska: Tablice wartości odżywczych produktów spożywczych. Państw. Zakł. Wyd. Lek., Warszawa, 1954, s. 25.
2. R. B. Dawidow, L. E. Gulko i M. A. Jermakowa: Osnownyje witaminy w mołoke i mołocznych produktach. Piszczepromizdat, Moskwa, 1956. S. 102 i 140.

3. K. T. H. Farrer: Australian J. Exp. Med. Sci. 1953, t. 31, s. 247; ref. Dairy Sci. Abs., 1953, t. 15, s. 906.
4. A. L. Winton, K. B. Winton: The Analysis of Foods. J. Wiley, New York, 1945. S. 237.
5. Tamze, s. 238.
6. O. S. Szerman et al.: Metody opriedielienija witaminow. Piszczepromizdat, Moskwa, 1951. S. 19.
7. A. Beythien: Laboratoriumsbuch für den Lebensmittelchemiker. Th. Steinkopf, Dresden, 1951, VI wyd., s. 122.
8. F. Draibach: Deutsche Patentanmeldung 55 c, 6/01 c 973; ref. Milchwissenschaft, 1953, t. 8, s. 141.

ПОТЕРИ ТИАМИНА И РИБОФЛАВИНА В ПРОЦЕССЕ ПЛАВЛЕНИЯ СЫРА

Резюме

Проведено испытания плавления четырех партий эдамского сыра (1—2,5 месячного) с добавлением 3% лимоннокислого натрия или 3% двухосновного фосфата и небольшого количества воды, причем так в исходных сырах, как и в свежерасплавленном сыре, а также в сыре расплавленном по истечении 5, 10 и 15 минут продержания массы в температуре плавления — обозначено содержание свободного тиамина, общего тиамина и рибофлавина (химическими методами), выражая результаты в μg на 100 г сухих веществ после изъятия добавленного плавня.

Результаты исследований согласно указывают на то, что процесс плавления и дальнейшего продержания массы в расплавленном состоянии вызывает понижение на около $\frac{1}{3}$ первичного содержания тиамина и рибофлавина и что потери витамина вяжутся со снижением активной кислотности сыра вследствие легко щелочного характера употребляемых плавней. Наблюдается специфическое поведение двуосновного о-фосфата, вероятно в связи с осаждением $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$. Подчеркивается целесообразность применения солей не понижающих ярко активной кислотности плавленого сыра.

ON THE LOSSES OF THIAMIN AND RIBOFLAVIN IN PROCESSING EDAM CHEESE

Summary

Experimental meltings of four batches of 1—2.5 months old Edam cheese were conducted with 3% additions (plus some water) of either trisodium citrate or disodium phosphate as the emulsifiers. Chemical determinations of free and total thiamin and of riboflavin were made in the processed cheese just at the moment of a complete melting and additionally after 5, 10 and 15 minutes of keeping the melted cheeses at 70° C. The results were expressed in μg per 100 grams of dry solids (minus added emulsifiers) and compared with the vitamin contents of the non-processed cheeses.

Distinct losses of about 20—40% of thiamin (both free and combined) and

riboflavin were noted, the degree of losses depending on the time of holding the processed cheese at 70° C, and to some extent, on the pH of mixture (see graphs I—IV). On reducing the vitamin contents to the same pH values, the cheeses melted with disodium phosphate seem to show greater vitamin losses than cheeses melted with citrate. Gradual shifting of pH of the cheese mass melted with phosphate was observed, this phenomenon being probably connected with the formation of insoluble $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$.

The authors emphasize the desirability of avoiding the emulsifying salts that cause shifting the reaction of mass towards the neutrality.