

BIOCHEMICZNE ZMIANY WODNEJ I TŁUSZCZOWEJ  
FAZY MASŁA W NAWIĄZANIU DO JEGO CECH  
JAKOŚCIOWYCH

J. KISZA, A. SURĄŻYŃSKI

Katedra Technologii Mleczarstwa, WSR Olsztyn. Kierownik: prof. dr T. Dziama

Jakość i trwałość masła jest wynikiem zmian chemicznych i biochemicznych zachodzących w tłuszczu i w związkach azotowych w czasie przechowywania. Badania mające na celu poznanie tych przemian w nawiązaniu do cech jakościowych masła rozpoczęto w naszej Katedrze 1959 r. (1, 2). W badaniach przez nas referowanych zwrócono szczególną uwagę na zmiany proteolityczne w maśle płukanym i niepłukanym wyprodukowanym z tej samej śmietany oraz w maśle wyprodukowanym ze śmietany o różnym stopniu ukwaszenia.

Jak było do przewidzenia świeże masło niepłukane w porównaniu z masłem płukanym zawierało więcej różnych form substancji azotowych (azot ogólny, białkowy, niebiałkowy, rozpuszczalny w wodzie, peptonowy i aminokwasowy łącznie z amoniakalnym). Częstotliwość występowania stwierdzonych 11—14 wolnych aminokwasów była też wyższa w maśle niepłukanym.

W czasie przechowywania masła obu typów w temp. 20° C przez okres 4 i 6 tygodni, stwierdzono zmiany zawartości poszczególnych form azotu, które wyraźnie zaznaczały się w maśle niepłukanym. We wszystkich wypadkach zawartość azotu niebiałkowego wyraźnie wzrastała, podczas gdy ilość azotu rozpuszczalnego w wodzie wzrastała tylko nieznacznie. Natomiast zawartość azotu peptonowego ulegała zmniejszeniu, podczas gdy ilość azotu aminokwasowego łącznie z azotem amoniakalnym znacznie wzrastała. Stwierdzenie obecności z reguły wszystkich aminokwasów w postaci wolnej plazmie przechowywanego masła płukanego a szczególnie niepłukanego przy większej częstotliwości ich występowania niż w próbach masła świeżego tłumaczy obserwowany przyrost zawartości azotu aminokwasowego. Przyrost zawartości azotu aminokwasowego przy jednoczesnym spadku azotu peptonowego nasuwa przypuszczenie, że

rozkład od peptonów do aminokwasów był stosunkowo intensywniejszy i następował szybciej aniżeli w zakresie: białko — peptony. Szczególnie w maśle nieplukanym dynamika procesów proteolitycznych była znacznie większa.

Badając masło wyprodukowane ze śmietany o różnym stopniu ukwaszenia stwierdzono, że najwyższą zawartość azotu ogólnego i białkowego zawierało masło wyprodukowane ze śmietany nisko ukwaszonej ( $20^{\circ}$  SH w plazmie), a najniższą masło ze śmietany silnie ukwaszonej ( $30^{\circ}$  SH w plazmie). Najmniej azotu niebiałkowego i aminokwasowego stwierdzono natomiast w maśle ze śmietany średnio ukwaszonej ( $25^{\circ}$  SH w plazmie). W czasie przechowywania w temp. plusowych najniższy przyrost azotu niebiałkowego stwierdzono w maśle ze śmietany nisko ukwaszonej, a w temp. minusowych w maśle ze śmietany wysoko ukwaszonej. Natomiast przyrost azotu aminowego i częściowo amoniakalnego był stosunkowo najniższy w maśle ze śmietany średnio ukwaszonej zarówno po przechowywaniu w temp. minusowych jak i plusowych. Powyższe obserwacje wykazują, że dynamika przemian związków azotowych w plazmie masła zależna jest głównie od kwasowości plazmy masła i temp. jego przechowywania, a kierunek tych przemian zależy od kwasowości plazmy masła.

Dalsze badania przy pomocy chromatografii bibułowej dotyczyły ilościowego oznaczenia wolnych aminokwasów w śmietanie i w śmietance, celem stwierdzenia ich wpływu na jakość i trwałość masła. Otrzymane masło przechowywano przez 20 dni w temp.  $25^{\circ}$  C. W śmietance świeżej i śmietanie ukwaszonej ( $35^{\circ}$  SH w plazmie) oznaczono ilościowo: lizynę, serynę, kwas glutaminowy, alaninę, tyrozynę, walinę, prolinę, fenyloalaninę, leucynę, cystynę, histydynę, tryptofan i kwas asparaginowy. Po ukwaszeniu zawartość wolnych aminokwasów uległa poważnemu wzrostowi w granicach od 94 do 282%, przy czym największy wzrost stwierdzono: cystyny, leucyny i kwasu glutaminowego. W maśle świeżym i przechowywanym oznaczono ilościowo te same wolne aminokwasy co i w śmietanie. Ilościowy wzrost poszczególnych wolnych aminokwasów w maśle po przechowywaniu nastąpił od 40 do 142% w stosunku do masła świeżego, przy czym zanotowano najwyższy wzrost leucyny, alaniny i proliny. Można zatem przyjąć, że w procesie ukwaszania śmietany i podczas przechowywania masła następuje poważny ilościowy wzrost wolnych aminokwasów, przy czym wzrost ten dla poszczególnych wolnych aminokwasów w śmietanie i maśle jest różny. Należy przypuszczać, że ilość substancji azotowych niebiałkowych, a szczególnie w postaci peptonów i wolnych aminokwasów nagromadzonych w procesie ukwaszania śmietany ma poważny wpływ na jakość i trwałość masła. Zgodne

to jest z poglądami Sjöströma (3), który proponuje dodawanie do śmietany przed zmaślaniem jako przeciwutleniacza serwatki hydrolizowanej za pomocą trypsyny.

Badając fazę tłuszczową masła w czasie przechowywania zwrócono uwagę na zawartość kwasów tłuszczowych (nienasyconych i nasyconych), nadtlenków i kwasowość tłuszczu. Liczba nadtlenkowa i kwasowość tłuszczu zarówno masła płukanego jak i niepłukanego uległy wzrostowi w czasie przechowywania. Nie stwierdzono jednak większych różnic w przyroście kwasowości i liczby nadtlenkowej masła płukanego i niepłukanego. Różnice te jednak wystąpiły w maśle wyprodukowanym ze śmietany o różnym stopniu ukwaszenia. Najwyższy przyrost kwasowości tłuszczu i liczby nadtlenkowej w czasie przechowywania w temp. 20° C wykazały próby masła ze śmietany najniżej ukwaszonej, a najniższy próby masła ze śmietany najwyżej ukwaszonej. Po przechowywaniu masła w temp. -10° C wzrost kwasowości tłuszczu i liczby nadtlenkowej był nieznaczny. Obserwacje te zdają się wskazywać na pewien związek między kwasowością plazmy masła, przemianami związków azotowych procesami hydrolizy i utleniania tłuszczu masła, gdyż np. w plusowych temp. przechowywania stwierdzono niższy przyrost azotu niebiałkowego w maśle ze śmietany nisko ukwaszonej a najwyższy przyrost kwasowości tłuszczu i nadtlenków. W temp. minusowych przy najniższym przyroście azotu niebiałkowego w maśle ze śmietany wysoko ukwaszonej stwierdzono stosunkowo wysoki wzrost kwasowości tłuszczu i liczby nadtlenkowej.

Procesy hydrolizy i utleniania tłuszczu masła świeżego i przechowywanego w temp. -18° C przez 3 miesiące oraz jego płynnej frakcji badano poprzez oznaczenie kwasowości, nadtlenków i związków karbonylowych. Próby tłuszczu masła i płynnej frakcji tłuszczu przed badaniem temperowano w 105° C przez 1, 3, 6, 9, 12, 18, 24, 48 i 72 godz. Płynna frakcja tłuszczu masła, która zawiera więcej nienasyconych kwasów tłuszczowych przeciętnie o 2,3% jest bardziej podatna na utlenianie niż tłuszcz masła. Najwyraźniej dostrzega się to w pierwszym okresie utleniania tłuszczu w warunkach przyśpieszonych (temp. 105° C), podczas gdy w tłuszczu masła trwa jeszcze okres indukcyjny, to liczba nadtlenkowa płynnej frakcji tłuszczu masła wzrasta gwałtownie. W okresie indukcyjnym dostrzegano ponadto wyraźną korelację między liczbą nadtlenkową i liczbą karbonylową. Po zakończeniu okresu indukcyjnego korelacja ta zanika. Wyniki badań nad procesami hydrolizy i utleniania tłuszczu zdają się wskazywać, że w czasie przechowywania masła w temp. minusowych najmniej trwałe jest masło otrzymane z wysoko ukwaszonej śmietany. W maśle takim uwydatniły się też wyraźnie wady smakowo-zapachowe.

Dalsza analiza wyników pozwala stwierdzić, że niezależnie od warunków przechowywania czy utleniania tłuszczu liczba nadtlenkowa może przyjąć różne wartości w tym samym czasie, jak również w tych samych warunkach może nastąpić szybszy lub powolniejszy rozpad nadtlenków.

Po przechowywaniu masła najlepszymi cechami organoleptycznymi z wszystkich badanych prób, charakteryzowało się masło płukane wyprodukowane z umiarkowanie ukwaszonej śmietany.

W oparciu o uzyskane dane stwierdzić można, że jakość i trwałość masła jest wynikiem intensywności procesów hydrolizy i utleniania tłuszczu oraz dynamiki i kierunku przemian związków azotowych.

Kwasowość śmietany, stopień i kierunek rozkładu substancji białkowych w procesie ukwaszania, kwasowość plazmy masła oraz przemiany jego związków azotowych mają wpływ na procesy hydrolityczne i oksydacyjne tłuszczu.

#### PIŚMIENNICTWO

1. Jęsiak H., Kiswa J.: XV Intern. Dairy Congr., Londyn, 2, 1036 (1959).
2. Jęsiak H., Kiswa J.: Roczniki Techn. i Chem. Żywności, 9, 123 (1962).
3. Sjöström G.: Svenska Mejeritidn. 44, 157 (1952).

#### DYSKUSJA

*Prof. dr J. Janicki, WSR, Poznań*

Czy badano cechy organoleptyczne i według jakiej metody? Na cechy organoleptyczne wpływają, jak wiadomo, przede wszystkim zmiany w fazie tłuszczowej. Czy badano ilość aminokwasów siarkowych w wodnej fazie? Aminokwasy te, jako czynniki przeciwutleniające, wpływają na trwałość tłuszczów.

*Prof. dr J. Budzawski, WSR, Olsztyn*

Niezrozumiałe dla mnie jest twierdzenie autorów, że kierunek przemian białkowych w procesie psucia się masła zależy jedynie od kwasowości plazmy masła. Czy twierdzenie to jest dostatecznie udokumentowane wynikami analiz? Jeżeli chodzi o ten rodzaj przemian, w warunkach w jakich masło było przechowywane, to jest w temperaturze 20°C, to należy stwierdzić, że występują tu przede wszystkim reakcje w fazie wodnej, a dopiero później w fazie tłuszczowej. Zatem, pozwolę sobie wtrącić się do wypowiedzi prof. Janickiego, należy się raczej liczyć z wpływem przemian białkowych na cechy organoleptyczne masła, tym bardziej, że autorzy stwierdzili w maśle obecność amoniaku.

Bardzo zainteresowała mnie sprawa stwierdzonej przez autorów zależności, jaka istnieje między liczbą nadtlenkową a zawartością związków karbonylowych. W naszych badaniach stwierdziłem już niejednokrotnie to samo, m. in. w pracy Zwolińskiej i w jeszcze wcześniejszych badaniach własnych. W czystych tłuszczach

i tam gdzie chodzi o procesy wyłącznie, lub prawie wyłącznie oksydacyjne, zjawisko to jest mniej niewytłumaczalne niż w przypadku warunków tak niejednorodnych, jakie istniały w opisanych doświadczeniach. Celowe byłoby podjęcie w tym zakresie dalszych badań.

*Dr E. Lipińska*, Instytut Przemysłu Mleczarskiego, Warszawa

Czy brany był pod uwagę układ mikroflory działającej w środowisku wodnym?

*Mgr A. Surazyński*, WSR, Olsztyn

Ocenę organoleptyczną przeprowadzano według metod stosowanych przez prof. Tilgnera, wyniki ocen podawano według norm resortowych. Z aminokwasów siarkowych oznaczano tylko cystynę.

Podczas wykonywania pracy stwierdziłem, że dynamika przemian białkowych zależy od kwasowości plazmy masła i od temperatury jego przechowywania, a kierunek tych przemian od kwasowości plazmy masła. Należałoby dodać, że odnosi się to tylko do stosowanych temperatur i czasu trwania badań, a więc do okresu 2 lub 4 tygodni. Trudno stwierdzić, jak jest w innych warunkach, jednak wyniki naszych badań przy wystarczającej ilości powtórzeń wykazały, szczególnie w zakresie peptony — aminokwasy, że przy różnych temperaturach przechowywania masła o tej samej kwasowości plazmy, jakościowy skład aminokwasów w maśle był podobny. Przyrost azotu aminowego w maśle w tych samych warunkach zależał natomiast od kwasowości plazmy masła.

Powodem podjęcia badań nad związkami karbonyłowymi przy ocenie fazy tłuszczowej masła było to, że kwasowość masła i liczba nadtlenkowa nie dają pełnego obrazu jakości masła. Prace te będą jeszcze prowadzone dalej.

Nie badano układu mikroflory w środowisku wodnym, jednakże do produkcji masła stosowano zawsze te same zakwasy.