

Cz. 60

AKADEMIA ROLNICZA W SZCZECINIE

Wydział Nauk o Żywności i Rybactwa

Izabela Dmytrów

**WPLYW MIESZANEK PRZYPRAWOWYCH NA PRZEMIANY
ZWIĄZKÓW AZOTOWYCH W DOJRZAŁYCH SERACH
PODPUSZCZKOWYCH W CZASIE PRZECHOWYWANIA**

CZ. 57494

**Autoreferat rozprawy doktorskiej wykonanej
w Zakładzie Technologii Mleczarskiej**

Promotor:

Dr hab. Małgorzata Jasińska

Recenzenci:

Dr hab. Grażyna Cichosz prof. nadzw.

Uniwersytet Warmińsko-Mazurski, Olsztyn

Prof. dr hab. Edward Kołakowski, prof. zw.

Akademia Rolnicza, Szczecin



1. WSTĘP

Produkcja sera jest jednym z najważniejszych kierunków światowego przetwórstwa mleka. W naszym kraju konsumpcja serów dojrzewających utrzymuje się na poziomie około 10 kg na osobę rocznie i jest znacznie niższa niż w krajach Europy Zachodniej (Rocznik Statystyczny GUS, 2001). Od kilku lat w Polsce obserwuje się jednak wzrost popytu na coraz to nowe gatunki sera oraz znaczny postęp w poprawie jakości serów dojrzewających, szczególnie typu holenderskiego jak edamski, gouda itp.

Sery bezpośrednio po wyrobie i soleniu nie mają jeszcze typowych cech organoleptycznych dojrzałego produktu. Dopiero podczas dojrzewania nabierają specyficznego smaku, właściwej struktury i konsystencji. Dojrzewanie można określić jako zespół ukierunkowanych procesów biochemicznych i mikrobiologicznych przebiegających w kontrolowanych warunkach temperatury i wilgotności, doprowadzających do specyficznych przemian węglowodanów, białek, tłuszczów i soli mineralnych z wytworzeniem substancji kształtujących cechy organoleptyczne (Rymaszewski i Śmietana, 1997). Dojrzewanie, jako jeden z głównych etapów wyrobu sera, jest procesem kosztownym ze względu na wysokie koszty przerobu surowca i przechowywania serów. Środki zainwestowane w produkcję pozostają „zamrożone” i zwracają się po dość długim czasie. Między innymi także względy ekonomiczne sprawiły, że zaczęto prowadzić badania nad możliwościami przyspieszenia dojrzewania serów. Metody te nie mogą jednak powodować zmian smaku i zapachu oraz struktury i konsystencji charakterystycznych dla poszczególnych gatunków sera (Rymaszewski i in., 1995).

Wzrastające wymagania konsumentów oraz sytuacja rynkowa sprawiają, że producenci serów dążą do poszerzenia i uatrakcyjnienia asortymentu oferowanych wyrobów. Jednym ze sposobów wzbogacenia oferty rynkowej jest produkcja serów podpuszczkowych dojrzewających z dodatkiem różnego rodzaju przypraw i mieszanek przyprawowych. Można przypuszczać, że zmodyfikowane technologie wpłyną na zmiany składu chemicznego serów podpuszczkowych oraz szybkość procesów zachodzących podczas ich dojrzewania i przechowywania.

2. CEL PRACY

Prowadzone badania miały na celu określenie wpływu mieszanek przyprawowych na przemiany związków azotowych dojrzających serów podpuszczkowych w okresie ich przydatności do spożycia (ustalonym przez producenta) przechowywanych w warunkach chłodniczych.

Założono, że mieszanki przyprawowe dodane do serów mogą:

- różnicować szybkość proteolizy frakcji kazeiny,
- przyspieszać degradację azotowych związków niebiałkowych,
- zwiększać zawartość niskocząsteczkowych związków azotowych.

3. MATERIAŁ I METODY BADAŃ

3.1. MATERIAŁ

Materiałem badawczym były sery podpuszczkowe dojrzewające bez dodatku i z dodatkiem przypraw wyprodukowane przez 4 producentów krajowych. W przypadku producenta A były to sery: **salami i śmietanowy**, producenta B — **salami**, producenta C — **ser Rarytas** i producenta D — **ser strzelecki**. Każda partia serów bez dodatku przypraw i z przyprawami została wyprodukowana z tego samego surowca. Sery wyprodukowano zgodnie z tradycyjną technologią, bezpośrednio po okresie dojrzewania zostały dostarczone do pracowni laboratoryjnej, gdzie były przechowywane w temp. $5^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$ przez okres przydatności do spożycia deklarowanej przez producenta.

Sery do badań pobrane zostały od producenta B i C jednokrotnie (I partia) natomiast od producenta A i D dwukrotnie (partia I i II). Okres między pobraniem kolejnej partii serów producenta A wynosił 18 tygodni natomiast serów producenta D - 9 tygodni.

Surowcami pomocniczymi do produkcji serów były typowe przyprawy stosowane w technologii wyrobu serów dojrzewających. **Producent A** wykorzystał **przyprawę meksykańską** w przypadku **sera salami** i **cayenne** dla **sera śmietanowego**. Sery **producenta C** zawierały dodatek „Sermixu” (Z.P.Chr. VITPOL) w skład, którego wchodzi pietruszka, papryka czerwona i czosnek. Pozostali producenci zastosowali **mieszanke przyprawową SHR** dostarczoną przez firmę Rhodia BIOLACTA-TEXEL zawierającą cebulę, paprykę czerwoną, szczypior i seler. Mieszanki przyprawowe w

ilości od 0,03% do 0,05% w stosunku do masy mleka serowarskiego dodawano do gęstwy serowej tuż przed formowaniem serów.

3.2. Metody badań

3.2.1. OCENA ORGANOLEPTYCZNA

Ocenę organoleptyczną przeprowadzono na podstawie Polskich Norm oraz Norm Zakładowych. Zastosowana metoda opisowa uwzględniała następujące wyróżniki: kształt, wygląd skórki, teksturę, konsystencję, barwę, oczkowanie a także smak i zapach serów.

3.2.2. ANALIZA CHEMICZNA

W analizowanych serach każdorazowo określono **kwasowość miareczkową** w °SH (Zmarlicki, 1981) oraz **czynną** przy użyciu pehametru (PN – 73/A – 86232). Dodatkowo w początkowym i końcowym etapie przechowywania w próbach oznaczono:

- zawartość wody wg normy (PN – 73/A – 86232),
- zawartość tłuszczu metodą Gerbera (Zmarlicki, 1981),
- zawartość chlorków metodą Volharda wg normy (PN – 73/A – 86232),
- zawartość azotu ogólnego metodą Kjeldahla (Zmarlicki, 1981).

3.2.3. OCENA PRZEMIAN BIOCHEMICZNYCH BIAŁEK W SERACH PODPUSZCZKOWYCH DOJRZEWAJĄCYCH

W badanych serach oznaczono:

- azot rozpuszczalny metodą Kjeldahla (Zmarlicki, 1981),
- azot niebiałkowy w ekstrakcie kwasu trichlorooctowego metodą Kjeldahla (Zmarlicki, 1981),
- azot aminowy w ekstrakcie kwasu trichlorooctowego metodą Pope'a i Stevens'a (Dziuba i Kostyra, 1992).

Zawartość azotu rozpuszczalnego i niebiałkowego wyrażono w procentach substancji azotowych ogółem.

3.2.4. ELEKTROFOREZA NA ŻELU POLIAKRYLAMIDOWYM (SDS-PAGE)

Próbki serów do rozdziału elektroforetycznego przygotowano zgodnie z procedurą Meyer'a i in. (1998) wykorzystując liofilizację w temperaturze –30°C przy podciśnieniu 0,370 mbar w czasie 15h. Bufor elektrodowy o pH 8,3 sporządzono wg metody Shalabi'ego i Fox'a (1987). Zasadę przygotowania żelu zaczerpnięto z publikacji autorstwa Andrews'a (1983). Stosowano żele o 4% i 12,5% stężeniu. rozdzielającego jak

i zagęszczającego oraz buforów o pH 6,8 i 8,8 Wielkość nanoszonej na żel próbki wynosiła 4μl. Elektroforezę przeprowadzono przy stałym natężeniu prądu 30 mA w ciągu 90 min. w temperaturze pokojowej. Archiwizacji danych dokonano za pomocą aparatu Gel Doc 2000 a graficzną obróbkę uzyskanych żelów przeprowadzono przy użyciu programu komputerowego *TDS Quantity One* (Bio Rad) oraz *Gimp 1.2*.

3.2.5. ANALIZA STATYSTYCZNA

Obliczenia statystyczne obejmowały:

- badanie istotności różnic w poziomach wskaźników chemicznych (*test normalności Shapiro-Wilka, test F-Snedecora, test T-Studenta, test Cochran-Coxa*),
- badanie tempa przemian biochemicznych białek (*klasyczna metoda najmniejszych kwadratów, współczynnik determinacji liniowej R^2 , parametry struktury stochastycznej, istotność współczynnika kierunkowego α_1 , test t-Studenta, analiza zmian krótkookresowych – średnie tempo zmian $\bar{T}$*).

4. WYNIKI

4.1. OCENA ORGANOLEPTYCZNA

Kształt oraz wygląd warstw zewnętrznych wszystkich badanych serów dojrzewających był zgodny z normami, a przeprowadzona ocena pozwoliła na przyporządkowanie ich do pierwszej lub drugiej klasy jakościowej. Wszyscy oceniający preferowali warianty serów bez dodatku mieszanek przyprawowych głównie ze względu na zbyt wyczuwalny smak i zapach przypraw, który tłumił pożądany bukiet smakowo-zapachowy charakterystyczny dla dojrzałego sera danego gatunku.

4.2. PODSTAWOWY SKŁAD CHEMICZNY SERÓW

Wszystkie sery doświadczalne ze względu na zawartość tłuszczu w suchej masie zostały zaliczone do serów pełnotłustych, natomiast biorąc pod uwagę zawartość wody do serów twardych lub półtwardych (tab. 1). Poniższa tabela przedstawia jednocześnie zawartość białka oraz soli kuchennej w analizowanych serach.

Tabela 1. Zawartość tłuszczu, białka, soli kuchennej i wody w badanych serach podpuszczkowych

Producent	Nazwa handlowa sera	Zawartość tłuszczu w su- chej masie (%)*	Zawartość soli kuchennej (%)*	Zawartość wody (%)*	Zawartość białka (%)*
A	salami bez przypraw (I partia)	60,00	3,79	39,72	20,96
A	salami z przyprawami (I partia)	60,00	4,65	42,70	18,94
A	salami bez przypraw (II partia)	50,00	1,65	47,73	23,65
A	salami z przyprawami (II partia)	65,00	1,77	35,48	18,41
A	śmietanowy bez przypraw	60,00	1,64	39,29	19,50
A	śmietanowy z przyprawami	60,00	2,64	44,46	18,51
B	salami bez przypraw	45,00	1,19	41,56	20,13
B	salami z przyprawami	45,00	1,50	44,52	22,19
C	Rarytas bez przypraw	50,00	2,56	38,25	19,82
C	Rarytas z przyprawami	50,00	3,72	35,45	20,66
D	strzelecki bez przypraw (I partia)	45,00	2,11	41,57	30,28
D	strzelecki z przyprawami (I partia)	45,00	3,25	37,81	20,98
D	strzelecki bez przypraw (II partia)	45,00	3,58	47,71	26,66
D	strzelecki z przyprawami (II partia)	45,00	3,64	43,95	24,95

* - wielkości podane w tabeli stanowią uśrednioną wartość wyników, nieznacznie różniących się od siebie, otrzymanych w pierwszym i ostatnim dniu cyklu badawczego.

Sery zawierające dodatek mieszanek przyprawowych charakteryzowały się większą zawartością soli kuchennej. Nie zaobserwowano związku pomiędzy obecnością przypraw a zawartością wody w serze. Zawartość białka we wszystkich analizowanych serach była typowa dla serów podpuszczkowych dojrzewających.

4.3. Kształtowanie się wskaźników chemicznych w serach podpuszczkowych dojrzewających poszczególnych producentów

4.3.1. Kwasowość miareczkowa

Uzyskane wyniki badań wykazały niejednoznaczny wpływ dodatku mieszanek przyprawowych na kształtowanie się kwasowości miareczkowej serów doświadczalnych. Przeprowadzona analiza statystyczna wykazała na ogół brak istotnego wpływu zastosowanych mieszanek przyprawowych na kwasowość potencjalną wszystkich badanych serów w czasie przechowywania. W większości przypadków zaobserwowano nieistotną tendencję wzrostową kwasowości miareczkowej. Stwierdzono również

zmniejszanie się tempa wzrostu kwasowości serów w końcowym etapie ich przechowywania.

4.3.2. pH

We wszystkich badanych serach, z wyjątkiem serów śmietanowych producenta A i I partii serów strzeleckich producenta D, wartość pH wykazała tendencję wzrostową. Jednakże w pewnych przypadkach była ona nieistotna statystycznie.

4.3.3. AZOT ROZPUSZCZALNY

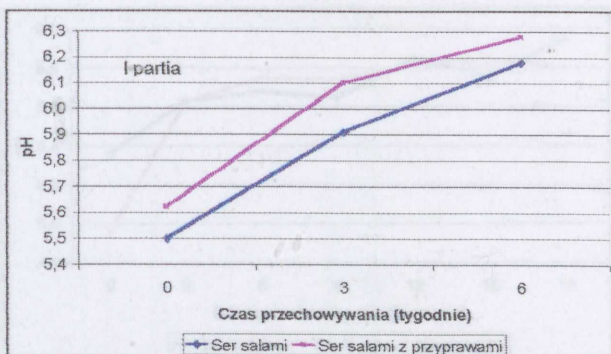
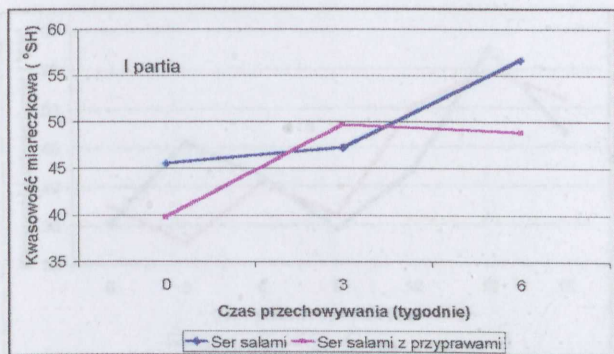
We wszystkich serach doświadczalnych (z przyprawami i bez przypraw) stwierdzono stały przyrost zawartości azotu rozpuszczalnego, a dynamika tych zmian okazała się istotna statystycznie. Właśnie w przypadku azotu rozpuszczalnego zauważono najwyraźniejszy wpływ zastosowanych mieszanek przyprawowych na jego zawartość. Na ogół większą jego ilość zawierały sery z dodatkiem przypraw, a występujące różnice w większości przypadków były istotne statystycznie.

4.3.4. AZOT NIEBIAŁKOWY

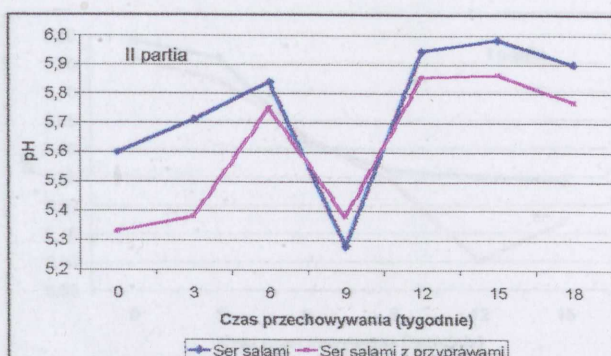
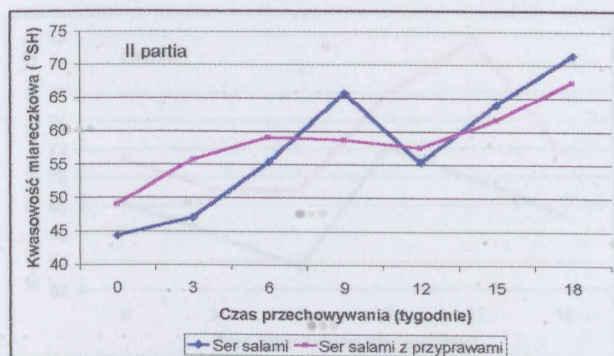
We wszystkich rodzajach sera zaobserwowano przyrost zawartości azotu niebiałkowego. W większości przypadków dynamika tych zmian była istotna statystycznie. Przeprowadzone obliczenia potwierdziły jednak brak istotnych różnic w zawartości tej formy azotu między serami z przyprawami i bez przypraw.

4.3.5. AZOT AMINOWY

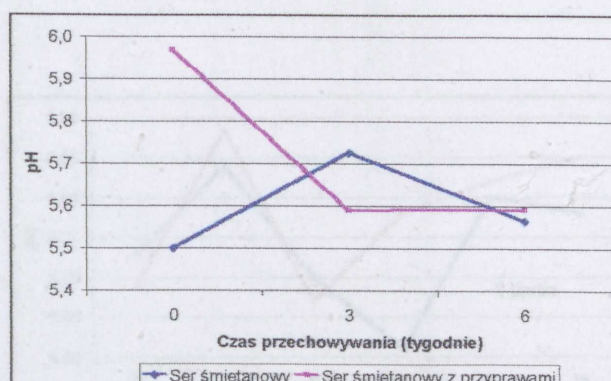
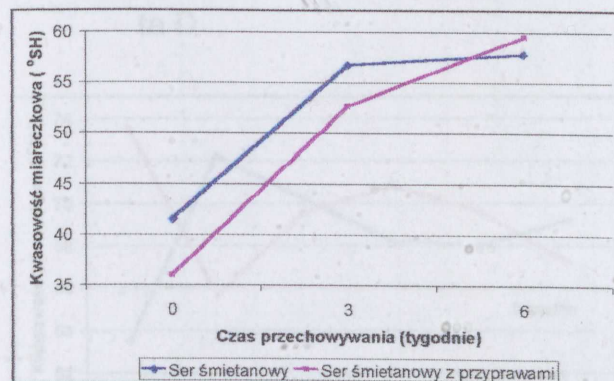
Analiza zawartości azotu aminowego w serach poszczególnych producentów wykazała niejednakowy wpływ mieszanek przyprawowych na kształtowanie się tego wskaźnika w obu wariantach serów doświadczalnych. W przeważającej liczbie przypadków zaobserwowano tendencję spadkową ilości azotu aminowego w czasie przechowywania.



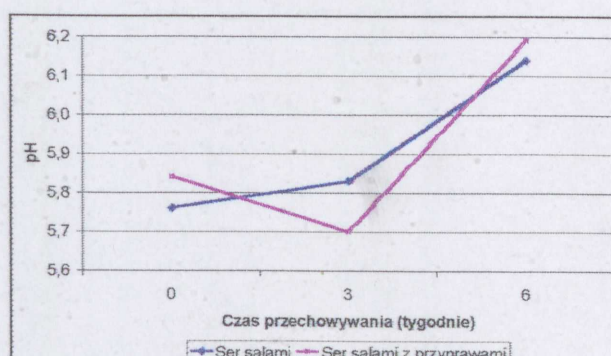
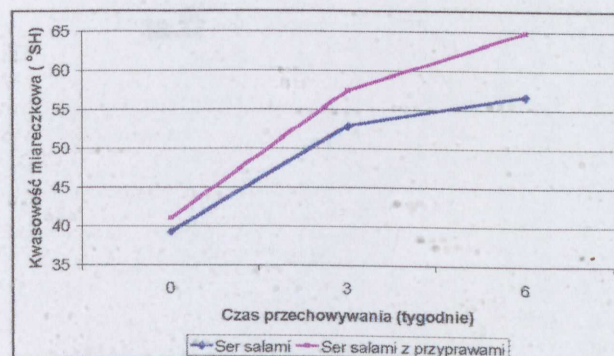
Rys. 1. Wpływ mieszanek przyprawowych na kwasowość serów salami producenta A



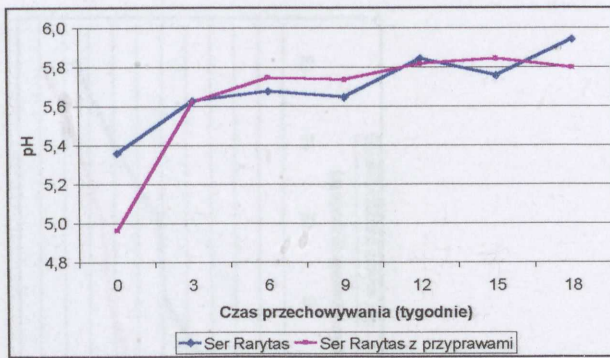
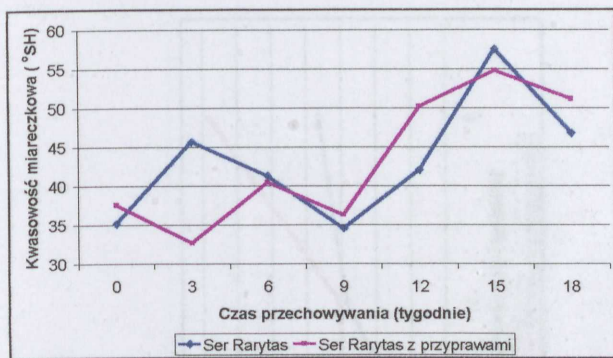
Rys. 2. Wpływ mieszanek przyprawowych na kwasowość serów salami producenta A



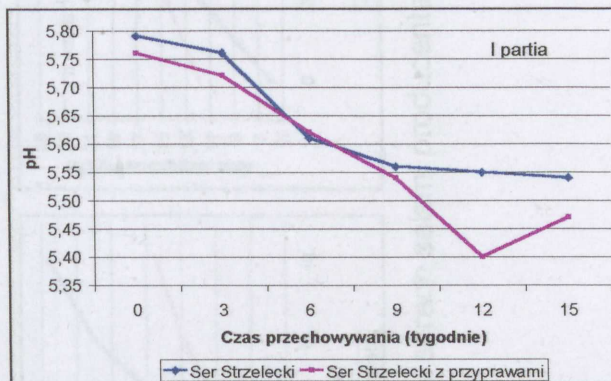
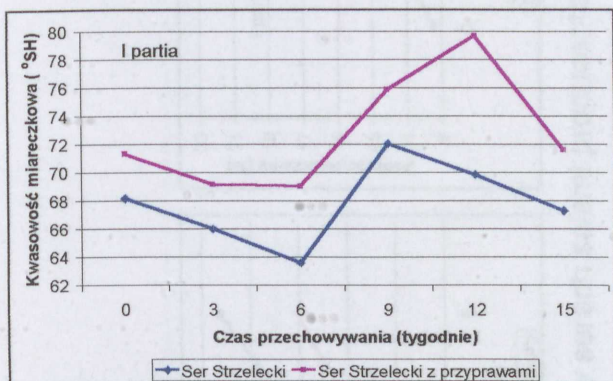
Rys. 3. Wpływ mieszanek przyprawowych na kwasowość serów śmietanowych producenta A



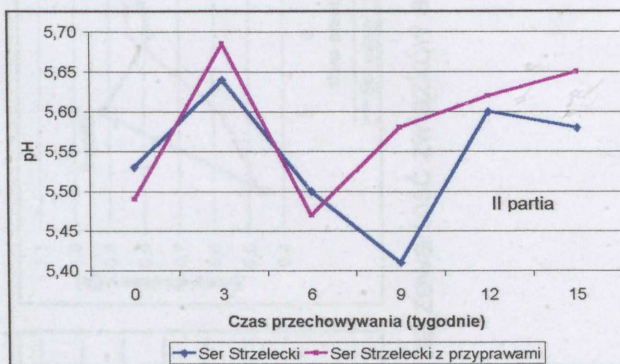
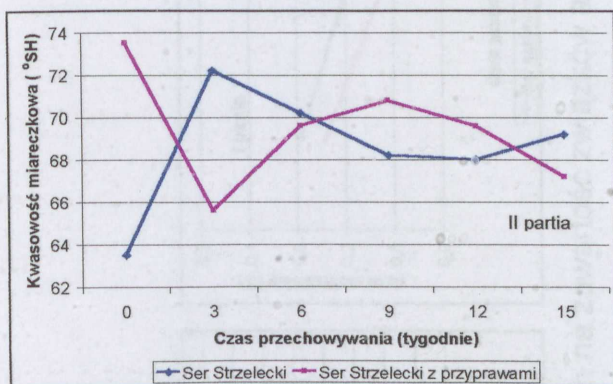
Rys. 4. Wpływ mieszanek przyprawowych na kwasowość serów salami producenta B



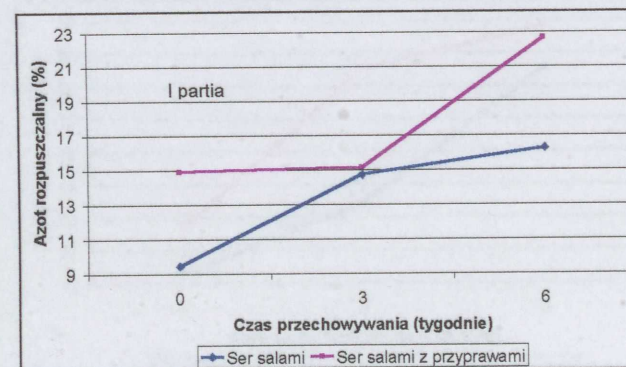
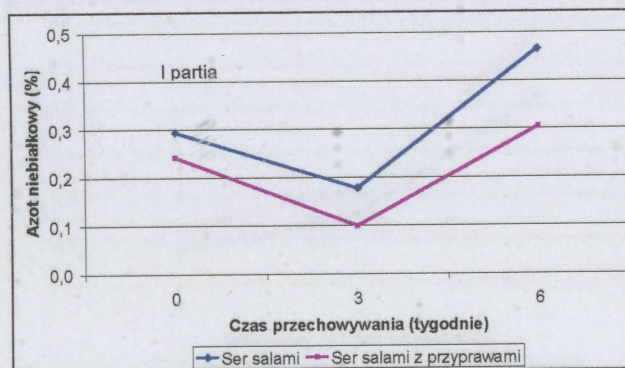
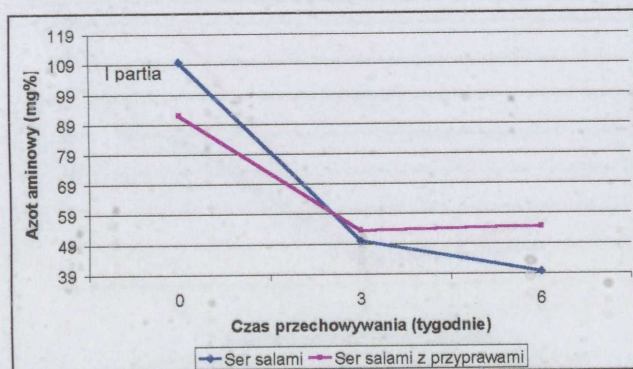
Rys. 5. Wpływ mieszanek przyprawowych na kwasowość serów Rarytas producenta C



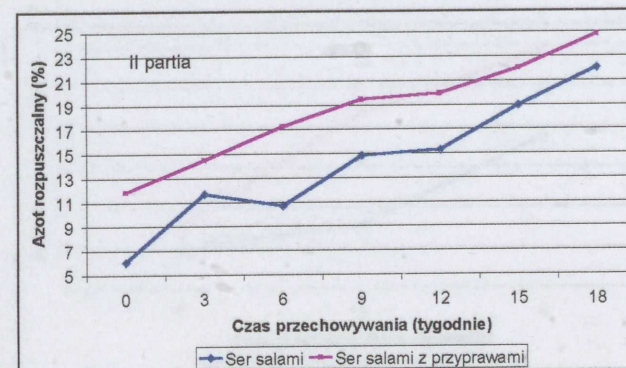
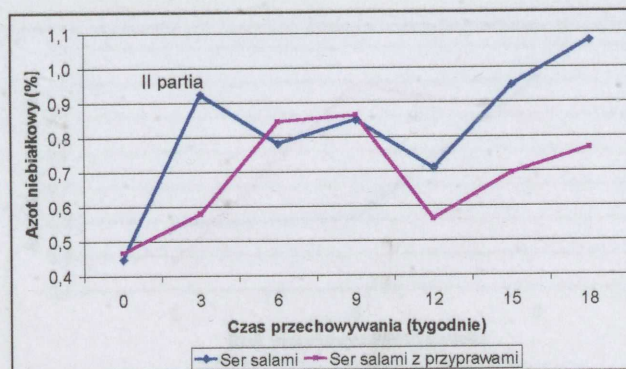
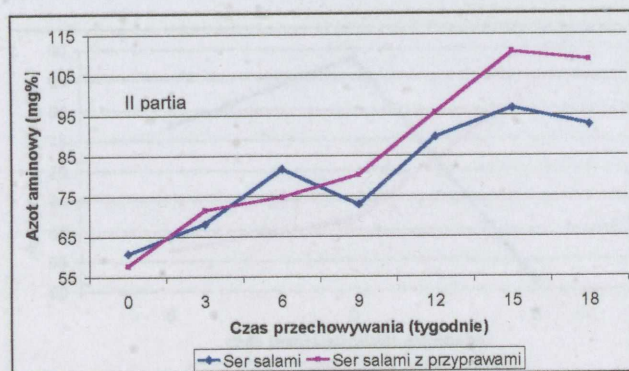
Rys. 6. Wpływ mieszanek przyprawowych na kwasowość serów strzeleckich producenta D



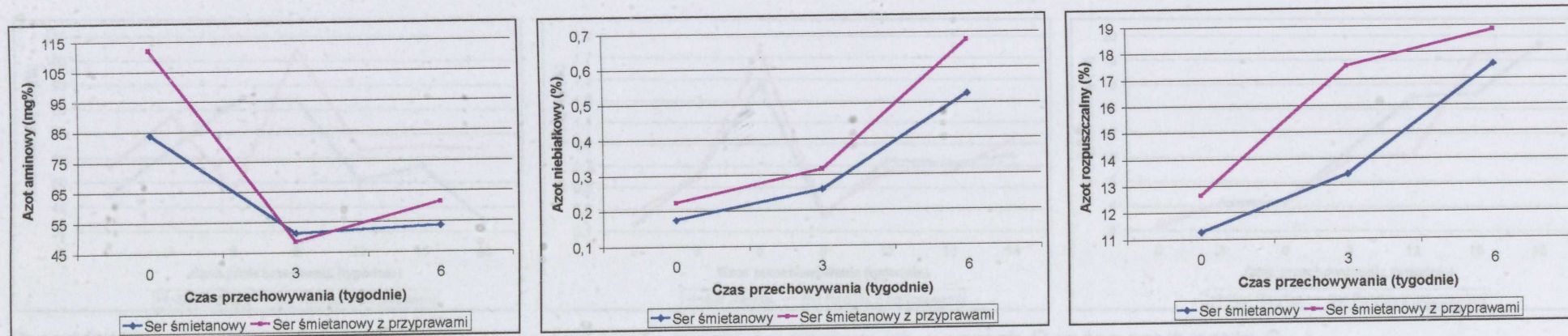
Rys. 7. Wpływ mieszanek przyprawowych na kwasowość serów strzeleckich producenta D



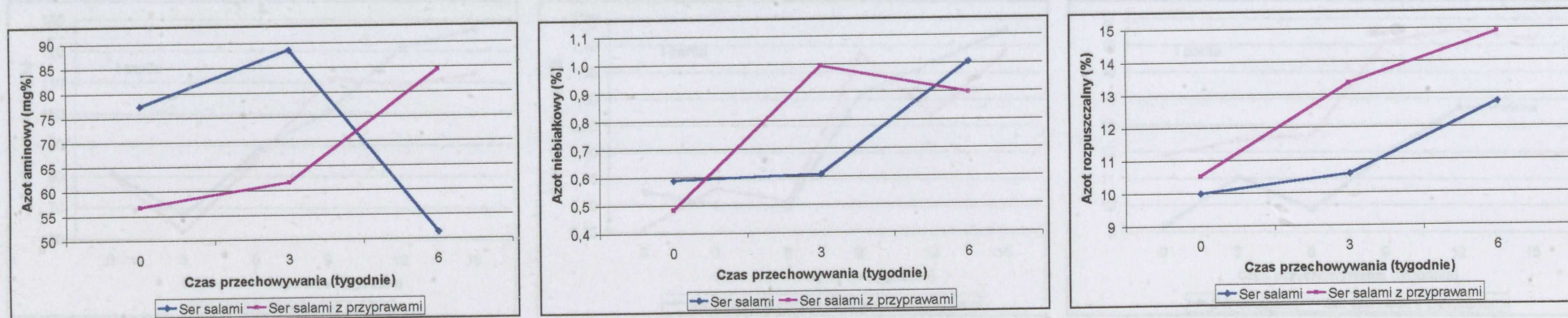
Rys. 8. Wpływ mieszanek przyprawowych na zawartość związków azotowych w serach salami producenta A



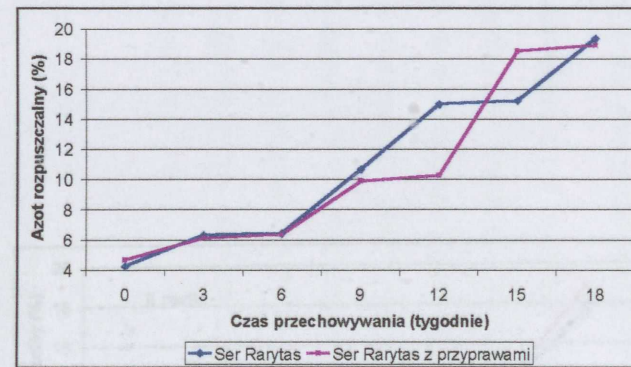
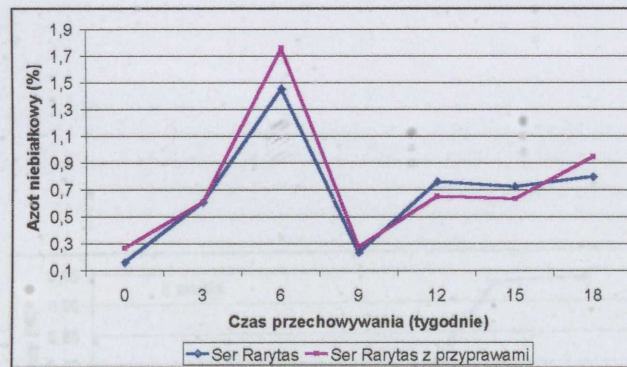
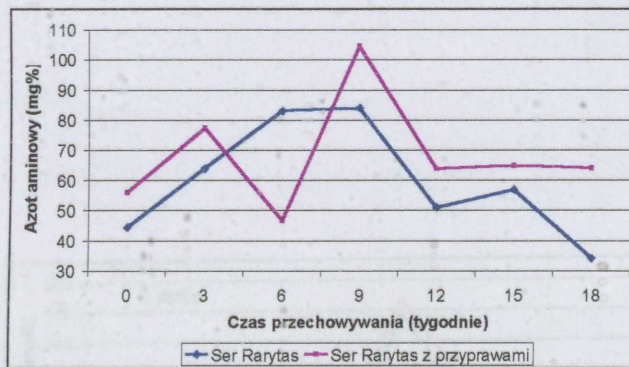
Rys. 9. Wpływ mieszanek przyprawowych na zawartość związków azotowych w serach salami producenta A



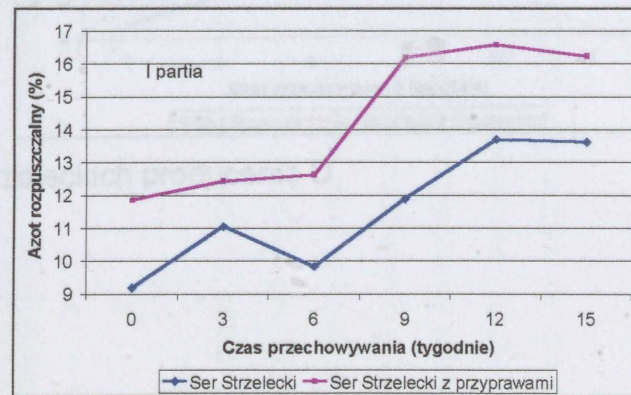
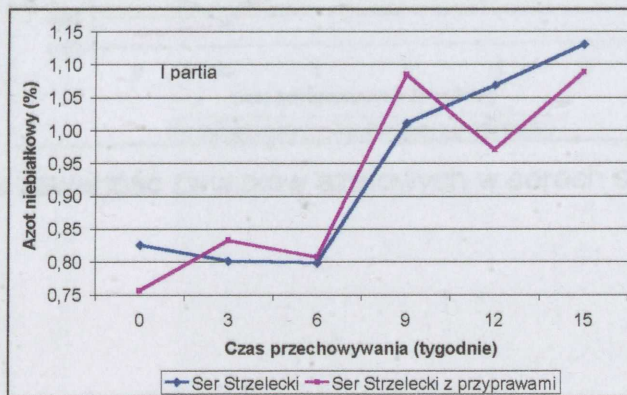
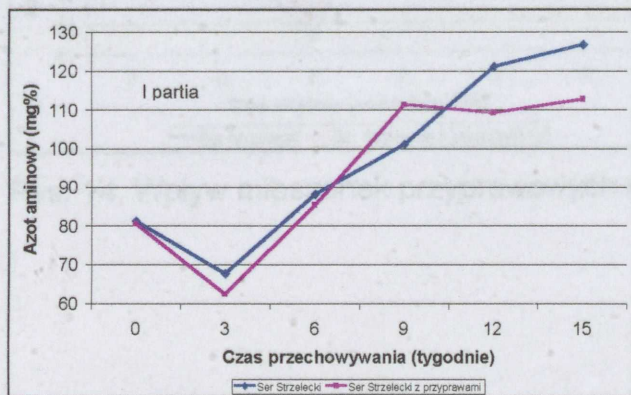
Rys. 10. Wpływ mieszanek przyprawowych na zawartość związków azotowych w serach śmietanowych producenta A



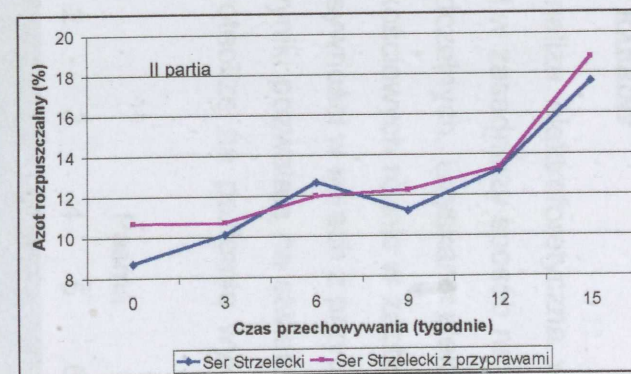
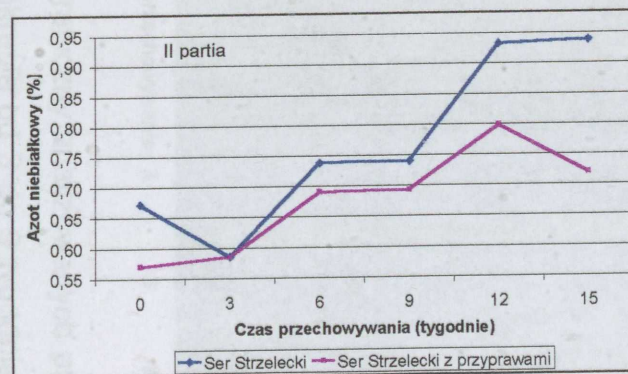
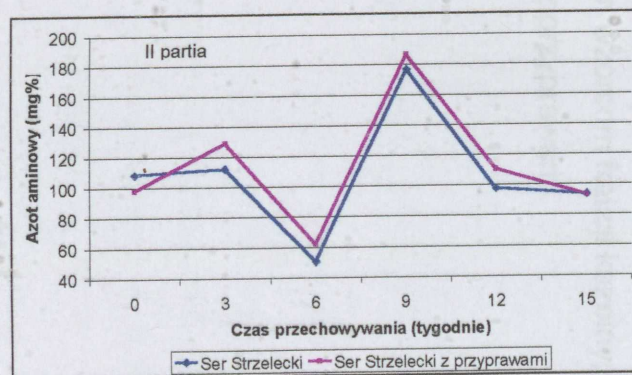
Rys. 11. Wpływ mieszanek przyprawowych na zawartość związków azotowych w serach salami producenta B



Rys. 12. Wpływ mieszanek przyprawowych na zawartość związków azotowych w serach Rarytas producenta C



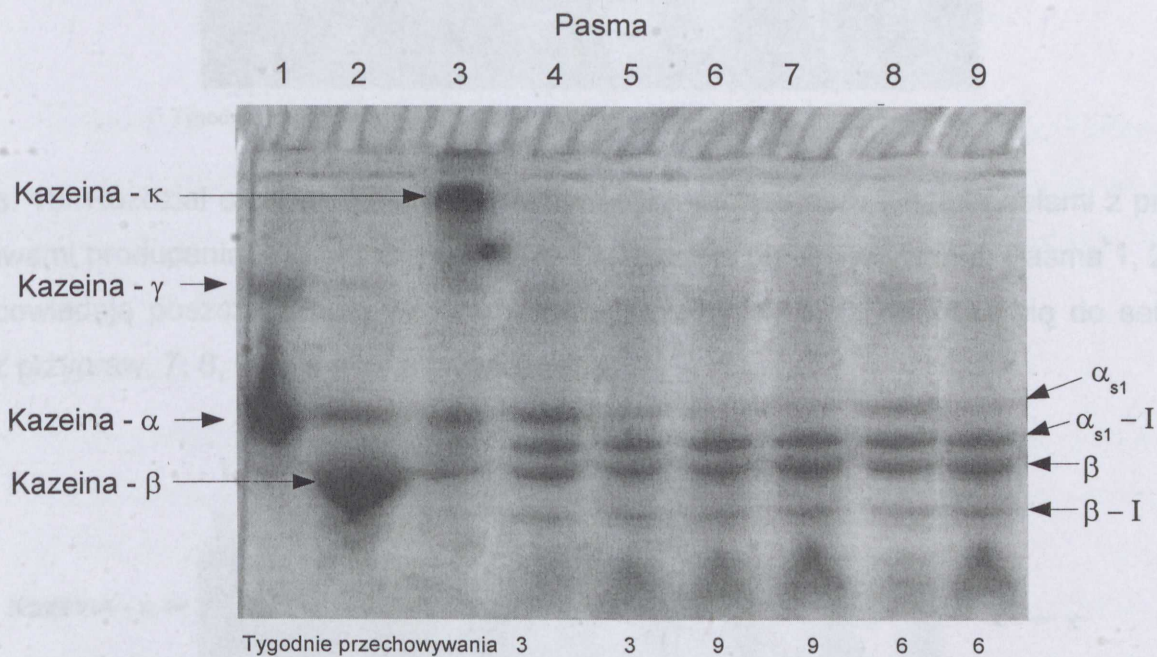
Rys. 13. Wpływ mieszanek przyprawowych na zawartość związków azotowych w serach strzeleckich producenta D



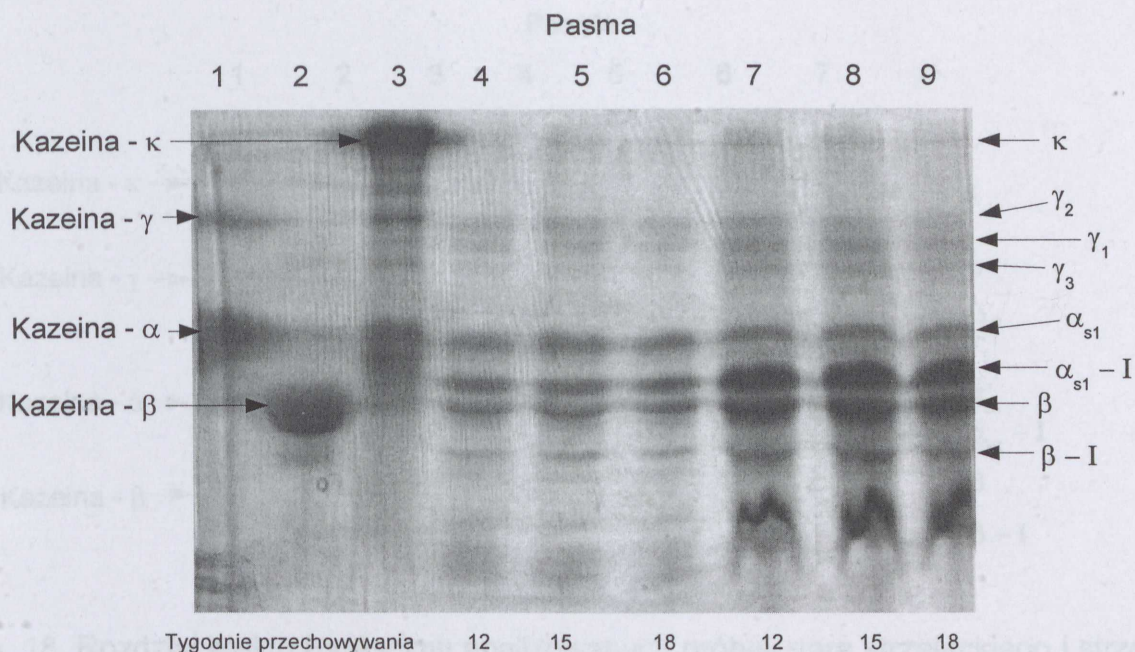
Rys. 14. Wpływ mieszanek przyprawowych na zawartość związków azotowych w serach strzeleckich producenta D

4.3.6. FRAKCJE KAZEINY

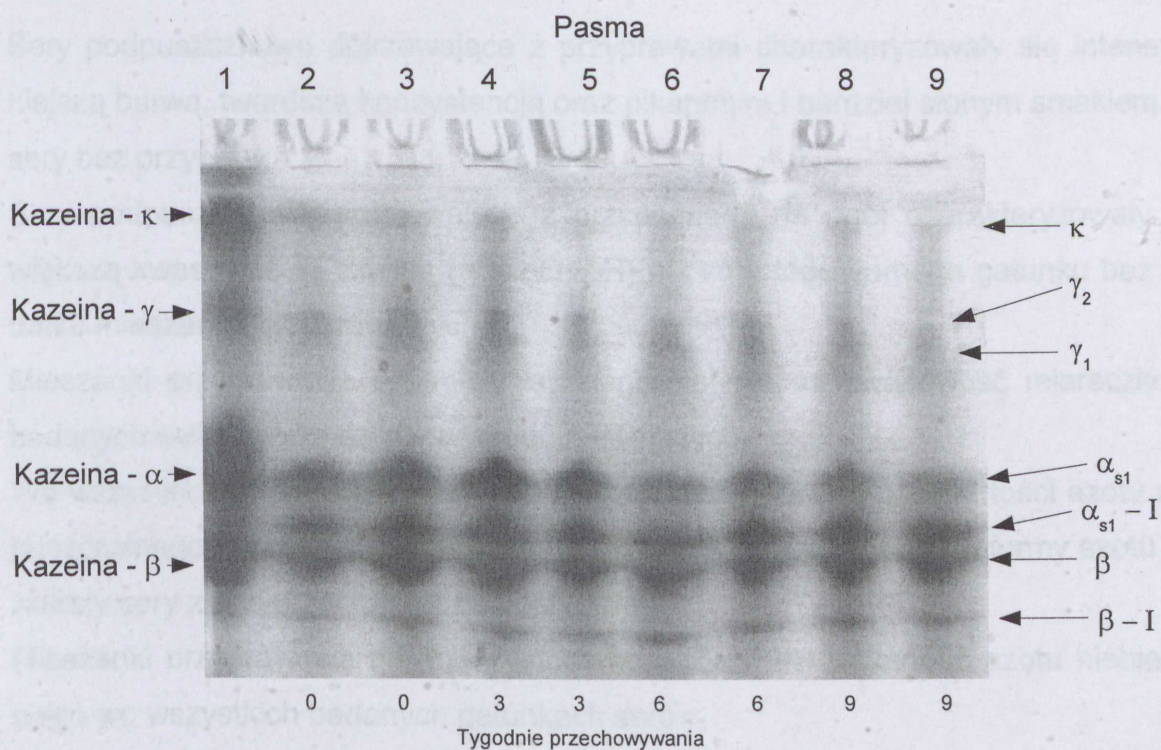
Przeprowadzona analiza elektroforetyczna wykazała, że dodatek mieszanek przyprawowych nie wpływał w zasadniczy sposób na przemiany kazeiny w czasie przechowywania serów doświadczalnych. Uzyskane elektroforegramy pozwoliły jedynie na stwierdzenie niewielkich jakościowych różnic w zaobserwowanych pasmach oraz okresowo zwiększenie ich intensywności w serach z przyprawami w kolejnych etapach cyklu badawczego. Otrzymane wyniki pozwalają na stwierdzenie, że analizowane sery przeszły raczej ograniczoną proteolizę na poziomie wykrywalnym przez elektroforezę na żelu poliakrylamidowym.



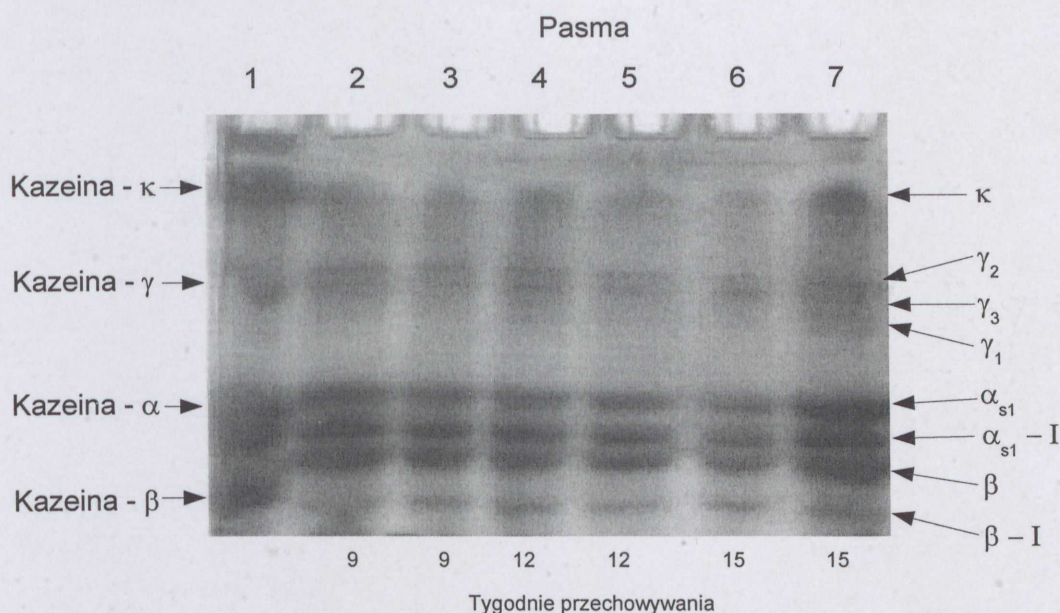
Rys. 15. Rozdział elektroforetyczny analizowanych próbek sera salami i salami z przyprawami producenta A w okresie od 3 do 9 tygodnia przechowywania. Pasma 1, 2, 3 odpowiadają poszczególnym wzorcom frakcji kazeiny; 4, 6, 8 odnoszą się do serów bez przypraw, 5, 7, 9 do serów z przyprawami.



Rys. 16. Rozdział elektroforetyczny analizowanych próbek sera salami i salami z przyprawami producenta A w okresie od 12 do 18 tygodnia przechowywania. Pasma 1, 2, 3 odpowiadają poszczególnym wzorcom frakcji kazeiny; 4, 5, 6, odnoszą się do serów bez przypraw, 7, 8, 9 do serów z przyprawami.



Rys. 17. Rozdział elektroforetyczny analizowanych próbek sera strzeleckiego i strzeleckiego z przyprawami producenta D w okresie od 0 do 9 tygodnia przechowywania. Pasma 1, odpowiada wzorcowi frakcji kazeiny; 2, 4, 6, 8 odnoszą się do serów bez przypraw, 3, 5, 7, 9 do serów z przyprawami.



Rys. 18. Rozdział elektroforetyczny analizowanych próbek sera strzeleckiego i strzeleckiego z przyprawami producenta D w okresie od 9 do 15 tygodnia przechowywania. Pasma 1, odpowiada wzorcowi frakcji kazeiny; 2, 4, 6, odnoszą się do serów bez przypraw, 3, 5, 7, do serów z przyprawami.

5. WNIOSKI

1. Sery podpuszczkowe dojrzewające z przyprawami charakteryzowały się intensywniejszą barwą, twardszą konsystencją oraz pikantnym i bardziej słonym smakiem niż sery bez przypraw,
2. Sery podpuszczkowe dojrzewające z przyprawami na ogół charakteryzowały się większą kwasowością czynną (niższym pH) niż sery tego samego gatunku bez dodatku mieszanek przyprawowych,
3. Mieszanki przyprawowe nie miały istotnego wpływu na kwasowość miareczkową badanych serów podpuszczkowych dojrzewających,
4. We wszystkich badanych serach obserwowano stały przyrost zawartości azotu rozpuszczalnego w czasie przechowywania i na ogół istotnie więcej tej formy azotu zawierały sery z przyprawami niż bez przypraw,
5. Mieszanki przyprawowe nie miały istotnego wpływu na zawartość azotu niebiałkowego we wszystkich badanych gatunkach serów,
6. Zastosowanie mieszanek przyprawowych nie wpływało jednoznacznie na zawartości azotu aminowego w badanych serach podpuszczkowych dojrzewających,
7. W serach podpuszczkowych dojrzewających w czasie przechowywania następował dalszy rozkład frakcji kazeinowych, a mieszanki przyprawowe na ogół nie miały wpływu na jego przebieg.



