

Distribúcia aromatických látok vo frakciách z rozdielnych druhov mliečneho tuku

M. CUPÁKOVÁ

Súhrn. V práci sa študovala distribúcia aromatických látok v mliečnom tuku a jeho frakciách z rozličných druhov masiel pripravených zo sladkej a polozakysanej smotany v súčasných podmienkach výroby. Na štúdium sa použili rôzne ukazovatele ako napr. arómové číslo, číslo kyslosti, spektrofotometrické stanovenie karbonylových zlúčenín. Tieto metódy boli doplnené senzorickým hodnotením mliečnych tukov a ich frakcií, štúdiom ich zafarbenia ako i sledovaním absorpčných maxím v UV oblasti.

Pri výrobe masla zo zakysanej smotany dochádza nielen k fyzikálnemu, ale aj biologickému zreniu smotany, pri ktorom sa tvoria chuťové a vôňové látky ako i látky zamedzejúce kazeniu tuku [1]. Na aróme mliečneho tuku sa podieľa značné množstvo heterogénnych zlúčenín, ktoré sa v nej môžu uplatňovať pozitívne alebo negatívne [2]. Tieto zložky arómy sú prítomné v mliečnom tuku vo veľmi nízkych koncentráciách, majú veľmi blízke fyzikálno-chemické vlastnosti, čo často sťažuje ich izoláciu a identifikáciu. Z týchto látok sú dôležité najmä voľné masťné kyseliny, aldehydy, ketóny, laktóny, estery a alkoholy [3, 4].

Distribúciu aromatických látok do frakcií mliečneho tuku študoval vo svojich prácach Walker [5, 6]. Zistil, že slabšiu arómu mala frakcia s vyššou teplotou topenia.

Pri štúdiu distribúcie laktónov do frakcií mliečneho tuku, ktoré sa pripravili jeho frakcionáciou pri teplotách 14 °C, 2 °C a -13 °C sa zistilo, že frakcia, ktorá sa pripravila pri teplote -13 °C mala arómu 1,5—2 krát silnejšiu ako pôvodný mliečny tuk [6].

Experimentálna časť

Použitý materiál a príprava vzoriek

Materiálom pre pokusy bol mliečny resp. maslový tuk, ktorý sa získal odfiltrovaním bielkovinnej časti z masla vyrobeného zo sladkej smotany klasickým spôsobom v kovovej maselnici v Stredoslovenských mliekarniach v Žiline v zimnom období

(ďalej označovaný MT_{s_1} , MT_{s_2}) a z masla vyrobeného z polozakysanej smotany klasickým spôsobom v kovovej maselnici v Stredoslovenských mliekárňach v Žiline v zimnom období (ďalej označovaný ako MT_{p_1} , MT_{p_2}).

Pri výrobe masla zo sladkej a polozakysanej smotany sa urobili dva paralelné pokusy, pričom v každom pokuse sa vychádzalo z rovnakého druhu pôvodnej smotany. Maslo z polozakysanej smotany sa pripravilo z rovnakej smotany ako maslo zo sladkej smotany po pridaní 3%-ného kysusu. Zo všetkých druhov mliečneho tuku MT_{s_1} , MT_{s_2} , MT_{p_1} , MT_{p_2} sa pripravili ďalšie vzorky frakcie, v ktorých sa študovali senzoricky účinné látky. Tieto frakcie sa pripravili frakcionáciou roztopeného mliečneho tuku pri teplote 25 °C a 15 °C. Zo všetkých uvedených druhov masla sa frakcionáciou získal tuhý a kvapalný podiel pri 25 °C (S_{25} , L_{25}) a tuhý a kvapalný podiel pri 15 °C (S_{15} , L_{15}) v texte ďalej označované príslušnými indexami s_1 , s_2 , p_1 , p_2 .

Použité analytické metódy

Z fyzikálnych vlastností sa vo všetkých vzorkách mliečneho tuku a jeho frakciách stanovila teplota topenia [7].

Vzorky mliečneho tuku a jeho frakcií zo všetkých druhov masla sa senzoricky hodnotili podľa vône (komisionálne) poradovým testom, ktorým sa zoradili podľa klesajúcej intenzity vône [3].

Farebnosť mliečnych tukov a ich frakcií sa sledovala spektrofotometricky meraním absorpčných maxím v oblasti vlnových dĺžok 400—800 nm na spektrofotometri SF 14 ZSSR [8].

Za účelom určenia skupiny látok, ktorá sa maximálne podieľa na vône mliečneho tuku sa urobili maskovacie reakcie a senzorické hodnotenie vône destilátu, ktorý sa získal destiláciou vodnou parou za zníženého tlaku podľa Sieka a Lindsaya [9, 10]. Maskovali sa jednotlivé skupiny látok a to silné a slabé kyseliny, alkoholy a karbonylové zlúčeniny.

K celkovému štúdiu arómy sa sledovalo arómové číslo, ktoré sa stanovilo titračnou metódou [11].

Číslo kyslosti jednotlivých mliečnych tukov a ich frakcií sa stanovilo podľa ČSN [12].

Stanovenie karbonylových zlúčenín vo forme 2,4-dinitrofenylhydrazónov sa urobilo spektrofotometricky podľa Lappina a Clarka [13]. Absorpčné maximá karbonylových zlúčenín sa zistili spektrofotometricky v UV oblasti [3].

Výsledky a diskusia

Pri štúdiu aromatických látok mliečneho tuku a jeho frakcií sa vychádzalo zo súčasného stavu poznatkov o tejto problematike vo svete, pretože u nás nebola komplexnejšie rozpracovaná. Študovali sa aromatické látky, ktoré sa pripravili pri

teplotách 25 a 15 °C. Táto časť práce slúžila predovšetkým na prípravu vzoriek pre ďalšie analýzy.

Z fyzikálnych vlastností sa sledovala teplota topenia jednotlivých mliečnych tukov a ich frakcií. Hodnoty teplôt topenia mliečného tuku a jeho frakcií z rozdielnych druhov masiel sú v tabuľkách 1, 2, 3, 4.

Distribúcia aromatických látok, ktoré spôsobujú charakteristickú vôňu mliečného tuku a jeho frakcií sa sledovala senzorickým hodnotením vône poradovým testom. Na základe tohoto hodnotenia bolo možné usúdiť, do ktorej frakcie sa koncentrovali aromatické látky najviac. Podľa získaných poznatkov, ktoré boli v súlade s literatúrou [6] sa tieto zložky koncentrovali do kvapalných podielov získaných pri nižšej frakcionačnej teplote, ktoré sa vyznačovali najintenzívnejšou vôňou. Výsledky hodnotenia sú graficky znázornené na stĺpcových diagramoch, kde ako porovnávací štandard je intenzita vône 100%-ného mliečného tuku (obr. 1, 2).

Senzorické hodnotenie bolo doplnené štúdiom farby mliečného tuku a jeho frakcií z jednotlivých druhov masiel. Zistilo sa, že spolu s distribúciou aromatických látok do frakcií mení sa aj ich zafarbenie. Maximum absorpcie sa zistilo pri vlnových dĺžkach 461—466 nm. Na obr. 3 sú znázornené absorpčné maximá mliečného tuku a jeho frakcií z masla zo sladkej smotany. Toto zvýšenie absorpcie je spôsobené zvýšením obsahu karotínov v kvapalných frakciách získaných frakcionáciou pri teplote 15 °C.

Senzorickým hodnotením destilátu mliečného tuku za aplikácie maskovacích reakcií sa zistilo, že skupinou látok, ktorá maximálne ovplyvňuje vôňu mliečného tuku zo sladkej smotany sú karbonylové zlúčeniny a na vôni mliečného tuku z polozakysanej smotany sa podieľajú voľné masťné kyseliny. Za účelom zistenia koncentrovania sa i týchto zložiek arómy do rozdielnych frakcií mliečného tuku sa stanovilo číslo kyslosti. Výsledky čísel kyslosti zo vzoriek z rozdielnych druhov masiel sú v tabuľkách 1, 2, 3, 4. Čísla kyslosti mliečného tuku z masiel z polozakysanej smotany boli vyššie ako čísla kyslosti zo vzoriek zo sladkej smotany. Vo všetkých frakciách mliečného tuku bolo viditeľné koncentrovanie sa voľných masťných kyselín do kvapalnej frakcie získanej frakcionáciou mliečného tuku pri teplote 15 °C, ktorá mala najvyššie číslo kyslosti.

K celkovému stanoveniu arómy sa použilo arómové číslo (tab. 1, 2, 3, 4). V jednotlivých druhoch masla sa zistilo najvyššie arómové číslo v mliečnom tuku zo sladkej a polozakysanej smotany z pokusu č. 2 (s_2 , p_2). Najvyššie arómové číslo mali kvapalné frakcie pri 15 °C, čo potvrdilo predchádzajúce výsledky o koncentrovaní sa aromatických látok do frakcií získaných pri nižšej frakcionačnej teplote.

Štúdiom spektier karbonylových zlúčenín sa zistili absorpčné maximá pri vlnových dĺžkach 227, 232, 268 a 283 nm [3]. Vyhodnotenie absorpčných maxim v UV — oblasti karbonylových zlúčenín mliečného tuku a jeho frakcií z masla zo sladkej smotany je v tabuľke 5. Podľa údajov literatúry [14] v oblasti vlnových dĺžok 227 nm absorbujú α - β -nenasýtené aldehydy, 232 a 234 nm konjugované diény, 268 nm

Tabuľka 1. Teplota topenia, číslo kyslosti, arómové číslo, obsah karbonylových zlúčenín v g . kg⁻¹ vyjadrený ako etanal v mliečnom tuku a jeho frakciách z masla zo sladkej smotany (s₁).

Vzorka	Teplota topenia (°C)	Číslo kyslosti	Arómové číslo	Obsah karbonylových zlúčenín (g . kg ⁻¹)
MT _{s₁}	32,3	0,59	7,0	0,32
S _{25s₁}	32,2	0,58	38,0	0,31
L _{25s₁}	20,9	0,67	14,0	0,25
S _{15s₁}	18,0	0,58	22,0	0,31
L _{15s₁}	11,0	0,81	88,2	0,46

Tabuľka 2. Teplota topenia, číslo kyslosti, arómové číslo, obsah karbonylových zlúčenín v g . kg⁻¹ vyjadrený ako etanal v mliečnom tuku a jeho frakciách z masla z polozakysanej smotany (p₁).

Vzorka	Teplota topenia (°C)	Číslo kyslosti	Arómové číslo	Obsah karbonylových zlúčenín (g . kg ⁻¹)
MT _{p₁}	32,7	0,66	5,2	0,80
S _{25p₁}	35,7	0,55	31,3	0,48
L _{25p₁}	23,0	0,62	26,5	0,85
S _{15p₁}	12,8	0,54	18,9	1,00
L _{15p₁}	11,5	0,73	52,1	1,10

Tabuľka 3. Teplota topenia, číslo kyslosti, arómové číslo, obsah karbonylových zlúčenín v g . kg⁻¹ vyjadrený ako etanal v mliečnom tuku a jeho frakciách z masla zo sladkej smotany (s₂).

Vzorka	Teplota topenia (°C)	Číslo kyslosti	Arómové číslo	Obsah karbonylových zlúčenín (g . kg ⁻¹)
MT _{s₂}	30,9	0,60	15,0	0,84
S _{25s₂}	35,5	0,50	6,5	0,91
L _{25s₂}	29,1	0,61	13,0	0,98
S _{15s₂}	15,5	0,60	20,4	1,00
L _{15s₂}	11,0	0,71	40,3	1,05

Tabuľka 4. Teplota topenia, číslo kyslosti, arómové číslo, obsah karbonylových zlúčenín v g . kg⁻¹ vyjadrený ako etanal v mliečnom tuku a jeho frakciách z masla z polozakysanej smotany (p₂).

Vzorka	Teplota topenia (°C)	Číslo kyslosti	Arómové číslo	Obsah karbonylových zlúčenín (g . kg ⁻¹)
MT _{p₂}	31,7	0,67	17,0	0,43
S _{25p₂}	38,0	0,57	2,0	0,56
L _{25p₂}	24,8	0,69	11,0	0,56
S _{15p₂}	16,7	0,65	36,1	0,74
L _{15p₂}	11,0	0,78	52,1	1,25

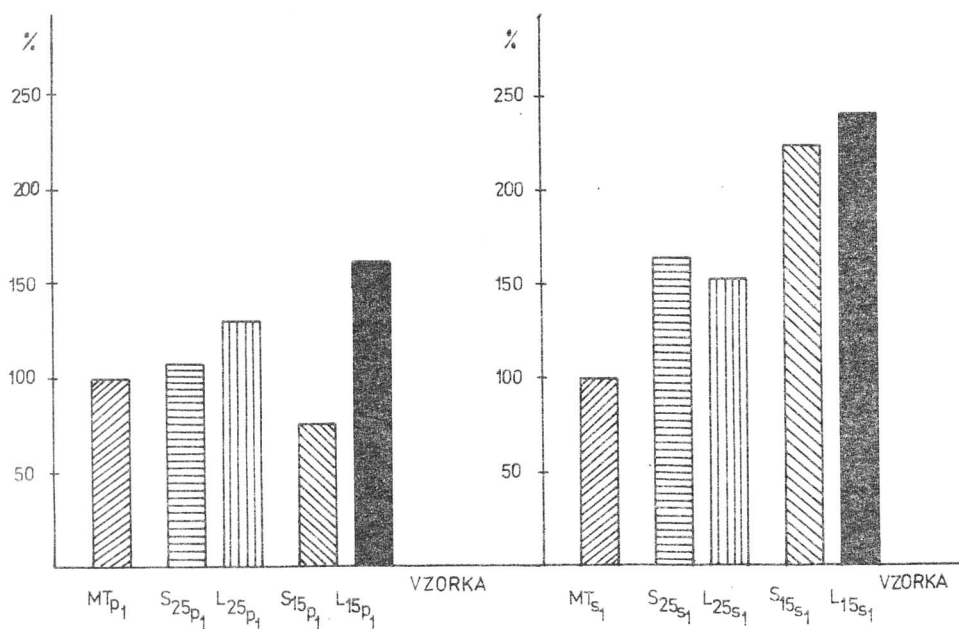
konjugované triény ako aj karbonylové deriváty, ktoré vznikli rozkladom peroxidov, 282—284 nm karbonylové skupiny aldehydov a ketónov. Získané výsledky poukázali na koncentrovanie sa karbonylových zlúčenín do kvapalnej frakcie pri 15 °C zo všetkých druhov masiel.

Stanovením karbonylových zlúčením spektrofotometrickou metódou sa sledovala distribúcia týchto zložiek arómy vo frakciách mliečneho tuku. Najvyššie množstvo karbonylových zlúčenín vykazoval kvapalný podiel pri 15 °C vo všetkých druhoch masla. Kvapalnú frakciu pri 15 °C zo vzoriek z polozakysaných masiel (pokús č. 1, 2) mali vyšší obsah karbonylových zlúčenín ako rovnaké frakcie z masiel zo sladkej smotany. Výsledky spektrofotometrického stanovenia karbonylových zlúčenín mliečneho tuku a jeho frakcií z jednotlivých druhov masiel sú uvedené v tabuľkách 1, 2, 3, 4.

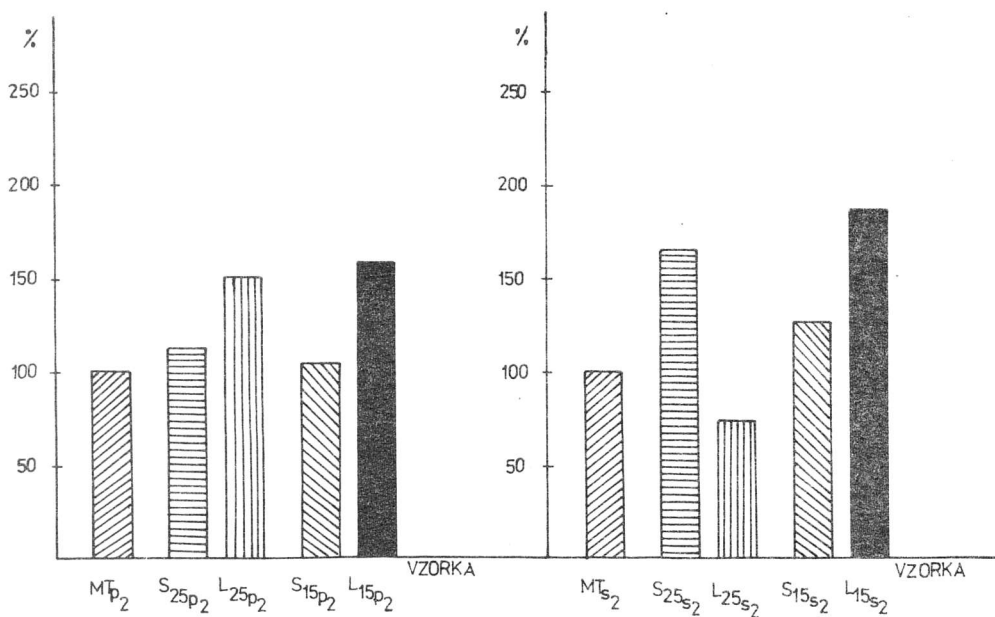
Z výsledkov štúdia distribúcie aromatických látok mliečneho tuku a jeho frakcií jednotlivých druhov masiel a to ich senzorického hodnotenia, absorpcií v UV oblasti, arómového čísla, spektrofotometrického stanovenia karbonylových zlúčenín sa zistilo ich koncentrovanie do kvapalnej frakcie získanej frakcionáciou pri nižšej frakcionačnej teplote (15 °C). Z uvedeného vyplýva, že frakcionáciou pri

T a b u l k a 5. Vyhodnotenie UV spektier — absorpčné maximá karbonylových zlúčenín mliečneho tuku a jeho frakcií zo zmrznutého masla zo sladkej smotany

Vzorka	Vlnová dĺžka (nm)	Absorbancia
MT	227	1,08
	232	0,89
	268	0,97
	283	0,96
S ₂₅	227	0,95
	232	0,80
	268	0,84
	283	0,83
L ₂₅	227	1,06
	232	0,89
	268	0,97
	283	0,97
S ₁₅	227	1,03
	232	1,08
	268	0,98
	283	0,99
L ₁₅	227	1,10
	232	1,15
	268	1,06
	283	1,07

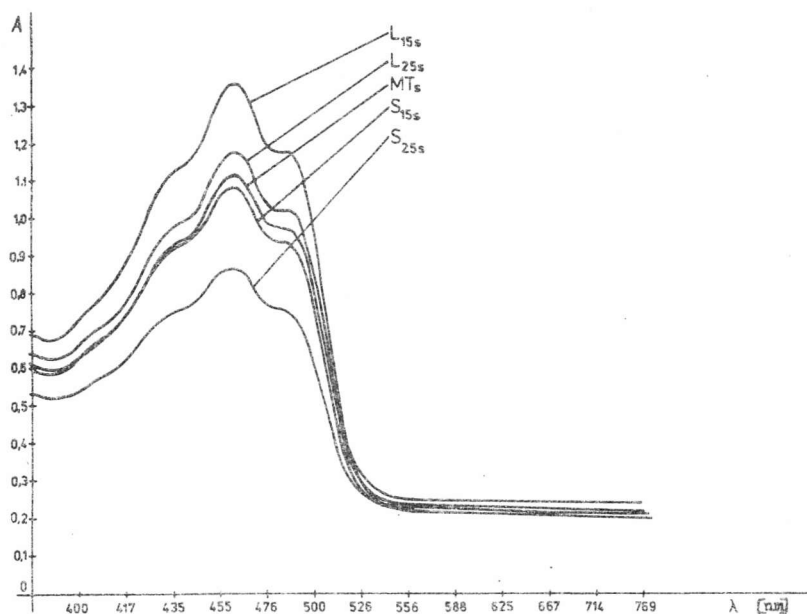


Obr. 1. Grafické znázornenie senzoričkého hodnotenia vône MT_{p1} a MT_{s1} a ich frakcií, kde ako porovnávaci štandard je intenzita vône 100% mliečného tuku.



Obr. 2. Grafické znázornenie senzoričkého hodnotenia vône MT_{p2} a MT_{s2} a ich frakcií, kde ako porovnávaci štandard je intenzita vône 100% mliečného tuku.

nižšej frakcionačnej teplote sa môže získať frakcia s vysokým obsahom aromatických látok, ktorá sa môže použiť k ďalšiemu spracovaniu.



Obr. 3. Absorpčné maximá vzoriek MT_s a ich frakcií vo viditeľnej oblasti.

Literatúra

1. PIJANOWSKI, E.: Základy chémie a technológie mliekárstva. I. Bratislava, Príroda 1978, s. 623.
2. KINSELLA, J. E. a spol.: The flavour potential of milk fat. A review of its chemical nature and biochemical origin. J. Amer. Oil Chem. Soc., 44, 1967, č. 7, s. 449—545.
3. CUPÁKOVÁ, M.: Kandidátska dizertačná práca. Bratislava, CHTF SVŠT 1980.
4. KINSELLA, J. E.: Butter flavour Food Technol., 29, 1975, č. 5, s. 82—98.
5. WALKER, N. J.: Flavour potential of fractionated milk fat. XIXth Int. Dairy Congr., 1E, 1974, s. 218.
6. WALKER, N. J. a spol.: Lactones in fractionated milk fat and spreadable butter. N.Z. J. Dairy Sci. Technol., 12, 1977, s. 94—100.
7. JAM č. 11.: Oleje a tuky surové a stužené, rafinované a pokrmové. 1966.
8. EWANS, A. A.: Colour measurements in milk fat fractionation. N.Z. J. Dairy Sci. Technol., 11, 1976, č. 2, s. 73—76.
9. SIEK, T. J., LINDSAY, R. C.: Volatile components of milk fat steam distillates identified by gas chromatography and mass spectrometry. J. Dairy Sci., 51, 1968, č. 12, s. 1888—1895.
10. HARVEY, R. J., WALKER, J. R. L.: Some volatile compounds in New Zealand Cheddar Cheese and their possible significance in flavour formation. Time of first appearance of volatile carbonyl compounds during ripening. J. Dairy Res., 27, 1972, č. 1, s. 335—340.
11. PRÍBELA, A.: Rozbory potravín I. Bratislava, SVŠT 1969, s. 150.
12. ČSN 57 0108: Metody zkoušení másla. 1966.

13. LAPPIN, R. Q., CLARK, C. C.: Colorimetric method for determination of traces of carbonyl compounds. *Anal. Chem.*, 23, 1951, č. 3, s. 541—542.
14. SALKOVÁ, Z.: Vplyv ionizujúceho žiarenia na oxidáciu tuku. Kandidátska dizertačná práca, Bratislava, VÚP, 1972.

Распределение ароматических веществ в фракциях молочного жира

Резюме

Было исследовано распределение ароматических веществ в молочном жире и его фракциях из различных сортов масла, приготовленных из сливок и полужаквашенной сметаны в современных условиях производства. Были изучены различные показатели — число аромата, кислотное число, спектрофотометрическое определение карбонильных соединений. Эти методы были дополнены сенсорной оценкой молочных жиров и их фракций, их цвета, а также исследованием абсорбционных максимумов в ультрафиолетовой области.

Distribution of aromatic substances in the fractions from different kinds of milk fat

Summary

In the work distribution of aromatic substances in milk fat and its fractions from different kinds of butter prepared from sweet and semi-ripened cream in present conditions of production has been examined methodically. For the study there were used different indices, e. g. aroma number, acid number, spectrophotometric determination of carbonyl compounds. These methods were complement with sensorial evaluation of milk fats and their fractions, with the study of their colouring and the determination of absorptive maximum in UV range.