

Aromat mleka

Antoni Szumny, Maciej Adamski

Uniwersytet Przyrodniczy we Wrocławiu

W obecnych czasach rosnąca konkurencja na rynku wymaga od producentów żywności dostarczania produktów o najwyższej jakości. Cechami wpływającymi na akceptację wyrobu jest zarówno cena, jak i jego smak, zapach, tekstura itd. W ostatnich latach odnotowuje się większe możliwości równoległego wykorzystania analizy sensorycznej i technik analitycznych. Pozwala to na jednoczesne badanie składu chemicznego aromatów i poprawianie ich jakości. Od dawna znany jest wpływ różnych czynników na skład i wydajność mleka, a także na jego aromat i smak. Hodowcy wiedzą, że poprzez odpowiednie żywienie można zmieniać walory sensoryczne mleka i mięsa. Na zapach mleka mogą wpływać skarmiane pasze, ich stan (np. świeżość, rozdrobnienie), technika żywienia, pora doju. Mleko od krów wypasanych na pastwisku ma przyjemniejszy aromat niż od krów żywionych mieszanką TMR. Rodzaj pastwiska (np. górskie, torfowiska), jego zasobność i zróżnicowanie botaniczne będą decydowały o jego urozmaiconym zapachu. Aromat mleka pozyskanego od krów korzystających w pełni z całego sezonu pastwiskowego będzie odmienny niż od zwierząt wypasanych okresowo lub tylko przez ograniczony czas w ciągu dnia. Zapach mleka ulega zmianie ze względu na różnorodność traw i ziół w runi pastwiskowej, jak i na stan ich vegetacji. Najnowsze osiągnięcia w technikach badawczych pozwalają na badania wpływu żywienia na poziom jakościowy i ilościowy aromatów mleka i jego przetworów.

STOSOWANE TECHNIKI ANALITYCZNE

Wszystkie związki chemiczne składające się na zapach mleka należą do klasy organicznych. W przeważającej części są one silnie lub dość lipofilowe (rozpuszczalne w tłuszczach), o niewielkich masach cząsteczkowych nieprzekraczających 250 U. W mleku znajdują się one w fazie tłuszczowej. Technika pozwalająca na ich jakościową analizę jest chromatografia gazowa połączona ze spektrometrią masową (GC-MS). Strukturę chemiczną badanych związków określa się w tej metodzie na podstawie:

– **rozpadu masowego** i jego porównania z dostępną biblioteką wzorców; przeważnie jest to baza NIST05, NIST08 [8] bądź MassFinder [7];

– **indeksów retencji Kovaca** pozwalającej potwierdzać bądź korygować wyniki otrzymane z bazy rozpadów;

– dostępnych **wzorców badanych substancji** wstrzykniętych uprzednio w tych samych parametrach programu.

Analiza GC-MS daje dobry obraz jakościowy (umożliwia rozpoznanie struktur związków tam obecnych), jednak nie pozwala na bardzo dokładną ilościową identyfikację składników. Komplementarną do tej metody jest analiza przy pomocy chromatografii gazowej (GC) z detektorem płomieniowym. W przypadku, kiedy są w posiadaniu wzorce wszystkich obecnych badanych substancji, udział procentowy badanych składników aromatycznych może zostać trafnie zidentyfikowany.

TECHNIKI EKSTRAKCJI AROMATÓW

Zastosowanie chromatografu gazowego z detektorem płomieniowym bądź sprzężonym ze spektrometrem masowym wymaga, aby w analizie znajdowały się tylko i wyłącznie związki lotne. Pociąga to za sobą konieczność ekstrakcji aromatów z mleka. Jedną z najstarszych i najprostszych technik jest **destylacja z parą wodną** badanego materiału. I choć procedura ta używana była i jest głównie do pozyskiwania olejków eterycznych z roślin (zawierających duże, sięgające kilku procent ilości), to coraz częściej wykorzystuje się jej modyfikacje do analizy aromatów występujących nawet w śladowych ilościach. Związki aromatyczne ekstrahowane są do rozpuszczalnika organicznego, jak dichlorometan – przy użyciu aparatu Likens-Nickersona [1], czy pentan – aparat Derynga [3]. Procedura destylacji z parą wodną, choć prosta w wykonaniu i niekosztowna, niesie za sobą konieczność ogrzewania w temperaturze wrzenia wody, co często powoduje powstawanie artefaktów zapachowych, czyli związków nieobecnych pierwotnie w próbce, a tworzących się w wyniku działania temperatury. Aby tego uniknąć, w ostatnich latach rozwinięto technikę **head-space**, gdzie lotne związki analizowane są na aparacie GC-MS bezpośrednio bądź po uprzednim zagęszczeniu na odpowiednim absorbencie [6]. Odmianą tej ostatniej metody jest użycie włókien absorbujących związki zapachowe, czyli **mikroekstrakcja do ciała stałego** (SPME). Substancje aromatyczne są zabsorbowane na włóknie w temperaturze 40-50°C, co zmniejsza możliwość powstawania artefaktów.

LOTNE SUBSTANCJE IDENTYFIKOWANE W MLEKU

Obraz lotnych substancji mleka (chromatogram) jest wyjątkowo skomplikowany. W zależności od zastosowanej techniki ekstrakcji, masy próbki badanego mleka, jakości zastosowanego aparatu GC bądź GC-MS można identyfikować od kilku do kilkudziesięciu związków. Warto nadmienić, że ilość badanego związku nie przekłada się bezpośrednio na jego aromat. Wpływ związku na udział w powstawaniu aromatu określa tzw. odor threshold (tzw. próg wyczuwalności, najwyższe stężenie w ppb, przy którym dany związek jest wyczuwalny dla człowieka). Im niższa jest jego wielkość, tym stanowi on bardziej aromatyczny komponent. Najistotniejszymi organicznymi składnikami zapachu mleka, grupując pod względem budowy chemicznej, są [4]:

- aldehydy o budowie liniowej, od C-3 do C-9;
- rozgałęzione aldehydy, jak 2-metylopropanal, 2- oraz 3-metylobutanal;
- ketony, takie jak: aceton, butanon, 3-buten-2-on, 2-pentanon, 4-metylo-2-pentanon, 2-heptanon, 2-nonanon, 2-undekanon, 2-tridekanon itd; są to głównie produkty degradacji kwasów tłuszczowych; do grupy tej zaliczyć należy także 2,3-butanodion oraz pentanodion;
- alkohole od C-2 do C-8, o różnych rzędowościach;
- estry, głównie etylowe, propylowe bądź butylowe kwasów: octowego, propionowego, masłowego i wyższych;
- węglowodory aromatyczne, jak fenol, 4-etylofenol, *p*-krezol; są to produkty rozkładu aminokwasów aromatycznych, głównie lizyny; mogą one nadawać karmelowy lub dymny aromat [10]; do grupy tej należą również benzen, toluen, *o*-, *m*- czy *p*-ksylen (tu rodzą się jednak wątpliwości, czy te ostatnie nie są

zanieczyszczeniami pochodzącymi z zewnątrz próbki);

- węglowodory alifatyczne, jak oktan, nonen, dekan;
- lotne związki siarki, jak S-metylotiooctan, disiarczek dimetylu, S-metylotiopropionian, trisiarczek dimetylu; są to związki o najniższym progu wyczuwalności;

- kwasy organiczne, jak oktanowy, heksanowy czy niższe;
- pochodne furanu, jak 2-metylo-, etylo- czy pentylofuran;
- związki pochodzące z roślin, głównie terpeny i terpenoidy.

Przyjmuje się, że markerami świadczącymi o świeżości mleka są disiarczek dimetylu, pentanal, heksanal i heptanal [9]. Natomiast grupa terpenów i terpenoidów, które występują w mleku pochodzi tylko i wyłącznie z diety krów. W zależności od rodzaju pokarmu, który zwierzęta zjadają mogą występować w dużych ilościach (nawet rzędu mg/litr), np. przy wypasie na pastwiskach bogatych w rośliny olejkowe, jak też mogą być na niewykrywalnym poziomie. Skład botaniczny zjadanej masy zielonej ma swoje odzwierciedlenie w zawartości i rodzajach terpenów w mleku. Jednocześnie nie istnieje prosta korelacja pomiędzy składem olejków eterycznych występujących w spożywanych roślinach a terpenami obecnymi w mleku [2]. Wydaje się to być efektem metabolizowania terpenów. Ze względu na zróżnicowaną budowę chemiczną w różnym stopniu ulegają one degradacji. W zależności od przeprowadzonych badań, do terpenów najczęściej występujących w mleku należą: dziesięciowęglowe α -pinen, β -pinen [12], limonen, czy piętnastowęglowe – gujuren i β -kariofilen [5]. Udowodniono, że analiza mieszaniny terpenów wykonana na aparacie GC-MS może być użyta precyzyjnie do rozpoznania rejonu, czasu i warunków produkcji mleka. Bowiem w przeciwieństwie do pozostałych składników aromatycznych, te ostatnie stanowią swoisty „żywieniowy odcisk palca”.

Chromatograficzna analiza lotnych składników mleka może zostać również użyta do potwierdzenia zmian sensorycznych

mleka poddawanego obróbce. I tak, udowodniono tworzenie się kwasu heksanowego, odpowiedzialnego za powstawanie niekorzystnego „zgniłego” zapachu podczas procesu homogenizacji pod bardzo wysokim ciśnieniem (UHPH, 300 MPa) [11]. Analiza chromatograficzna potwierdziła również wyniki otrzymane przez panel sensoryczny opisujący analizę aromatu mleka podgrzewanego metodą mikrofalową i konwencjonalną. Dowiedziono również brak wpływu mikrofal na zapach mleka, wiążąc jego zmiany z wprowadzaną temperaturą [13].

Literatura: 1. Blanch G.P., Calvo M.M., Herraiz M., Reglero G., 1995 – Zeitschrift für Lebensmitteluntersuchung und Forschung A, 202, 1431-4630. 2. Bugaud C., Buchin S., Coulon J-B., Hauwuy A., Dupont D., 2001 – Lait 81, 401-414. 3. Callin-Sanchez A., Szumny A., Figiel A., Adamski M., Carbonell-Barrachina A.A., 2010 – Effects of vacuum pressure and microwave power on rosemary volatile composition during vacuum-microwave drying. Journal of Food Engineering (w druku). 4. Cserhádi T., 2010 – Chromatography of Aroma Compounds and Fragrances. Wyd. Springer. 5. Fernandez C., Astier C., Rock E., Coulon J-B., Berdague J-L., 2003 – International Journal of Food Science & Technology 38, 445-451. 6. Hettinga K.A., van Valenberg H.J.F., van Hooijdonk A.C.M., 2008 – International Dairy Journal 18, 506-513. 7. <http://massfinder.com> 8. <http://www.sisweb.com/software/ms/nist.htm> 9. Karatapanis A.E., Badeka A.V., Riganakos K.A., Savvaidis I.N., Kontominas M.G., 2006 – International Dairy Journal 17, 750-761. 10. O'Connell J.E., Fox P.F., 2001 – International Dairy Journal 11, 103-120. 11. Pereda J., Jaramilo P., Quevedo J.M., Ferragut V., Guamis B., Trujillo A.J., 2008 – International Dairy Journal 18, 826-834. 12. Tornambé G., Cornu A., Pradel P., Kondjoyan N., Carnat A.P., Petit M., Martin B., 2006 – Journal of Dairy Science 89, 2309-2319. 13. Valero E., Sanz J., Martinez-Castro I., 1999 – Food Chemistry 66, 333-338.

Możliwości zwiększenia zawartości CLA w mięsie jagnięcym

Aurelia Radzik-Rant, Witold Rant

Szkoła Główna Gospodarstwa Wiejskiego w Warszawie

Produkty pochodzące od zwierząt przeżuwających są głównym źródłem skoniugowanego kwasu linolowego c9,t11 (CLA) w diecie człowieka [5, 15]. Od znalezienia przez Pariza i wsp. [24] w mięsie wołowym substancji hamującej rozwój nowotworu skóry u myszy minęło ponad 30 lat. Dzisiaj wiadomo, że substancją tą był skoniugowany kwas linolowy. W wielu badaniach potwierdzono, iż wywiera on pozytywny wpływ na system immunolo-

giczny, hamuje choroby nowotworowe, układu krążenia oraz osteoporozę [6, 15, 18, 22, 23, 30, 32]. Głównym izomerem kwasu linolowego o tak szerokiej aktywności jest c9,t11. Stanowi on od 80 do 90% wszystkich izomerów CLA [9].

Naturalnie występujące CLA pochodzą z bakteryjnej izomeryzacji i biohydrogenezy kwasów wielonienasyconych (PUFA) w żwaczu oraz desaturacji *trans*-kwasów w tkance zapasowej i gruczole mlekowym [11]. Izomeryzacja i biohydrogeneza PUFA w metabolizmie lipidów przez mikroorganizmy żwacza dostarcza bezpośrednio CLA, bądź ich prekursorów, do endogennej syntezy powstających w drodze do otrzymywania końcowego produktu, jakim jest kwas stearynowy (rys.). Podczas przemian kwasu linolowego poprzez izomeryzację powstaje izomer c9,t11, zwany kwasem żwaczowym i jego prekursor kwas wakenowy C 18:1 t11.

Kwasy wielonienasycone dostarczane w paszy nie są w pełni przekształcane przez mikroorganizmy żwacza do końcowego produktu, jakim jest kwas stearynowy (C 18:0). Niektóre bakterie, jak *Butyrivibrio fibrisolvens*, mają zdolność izomeryzacji po-