

JERZY SZPENDOWSKI, EMIL SZYMAŃSKI, MONIKA BIAŁOBRZEWSKA,
AGNIESZKA KWIATKOWSKA

WPŁYW DODATKU CHLORKU WAPNIA I OGRZEWANIA MLEKA NA SKŁAD CHEMICZNY I WARTOŚĆ ODŻYWCZĄ SERA SALAMI

Streszczenie

W pracy podjęto badania nad określeniem wpływu dodatku chlorku wapnia do mleka i jego ogrzewania na przebieg procesu technologicznego produkcji sera salami, jego skład chemiczny i wartość odżywczą białka.

Badania wykazały, że zastosowanie dodatku chlorku wapnia do mleka (0,02%) i podwyższenie temperatury jego pasteryzacji od 75 do 90°C/15 s pozwoliło na podniesienie o 10% wydajności sera salami. Ser salami wyprodukowany z mleka wzbogaconego chlorkiem wapnia i podanego wysokiej pasteryzacji, w porównaniu z serem otrzymanym metodą tradycyjną, charakteryzował się statystycznie istotnie wyższą (przy poziomie istotności $\alpha = 0,05$) zawartością wody, związków mineralnych w postaci popiołu, wapnia i fosforu. Analiza zawartości związków azotowych wykazała, że w procesie dojrzewania sera doświadczalnego zachodziły intensywniejsze przemiany proteolityczne, w porównaniu z serem kontrolnym, na co wskazywała wyższa zawartość związków azotowych rozpuszczalnych przy pH 4,6 oraz związków azotowych niebiałkowych. Badania wartości odżywczej białka wykazały, że ser doświadczalny, ze względu na wyższą zawartość aminokwasów egzogennych: izoleucyny, lizyny, cysteiny-cystyny i tryptofanu, w porównaniu z serem produkowanym tradycyjnie, charakteryzował się wyższą wartością odżywcza, określoną wskaźnikiem aminokwasu ograniczającego (CS) i zintegrowanym wskaźnikiem aminokwasów egzogennych (EAAD).

Słowa kluczowe: ser salami, skład chemiczny, aminokwasy, wartość odżywcza białka

Wprowadzenie

Sery podpuszczkowe odgrywają znaczącą rolę w żywieniu ludzi jako cenne źródło białka, tłuszczu i soli mineralnych. Tradycyjna technologia serów podpuszczkowych pozwala na wykorzystanie w produkcie około 75% białek mleka w postaci parakazeinianu wapnia, natomiast białka serwatkowe po procesie koagulacji przemieszczają się do serwatki, która jest surowcem ubocznym [16]. Celem poprawy wydajności procesu oraz

Prof. dr hab. J. Szpendowski, mgr inż. E. Szymański, mgr inż. M. Białobrzewska, mgr inż. A. Kwiatkowska, Katedra Mleczarstwa i Zarządzania Jakością, Wydz. Nauki o Żywności, Uniwersytet Warmińsko-Mazurski w Olsztynie, ul. Oczapowskiego 7, 10-719 Olsztyn

wartości odżywczej serów opracowywane są technologie umożliwiające związanie w strukturze sera zarówno kazeiny, jak i białek serwatkowych. Białka serwatkowe mogą być włączone do masy serowej w formie natywnej lub zdenaturowanej. Zatrzymywanie białek serwatkowych w formie natywnej w masie serowej może odbywać się poprzez zagęszczanie mleka serowarskiego metodą ultrafiltracji, która umożliwia zwiększyć wydajność procesu o około 15% [10]. Białka serwatkowe mogą być dodawane do mleka kotłowego w formie zdenaturowanej jako białka partykułowane. Wykorzystanie białek serwatkowych w formie partykułowanej odbywa się dwustopniowo. W pierwszym etapie produkowany jest koncentrat białek partykułowanych z serwatki zagęszczanej techniką ultrafiltracji, który następnie poddawany jest działaniu wysokiej temperatury połączonej z działaniem naprężeń ścinających i chłodzeniu w urządzeniu działającym na zasadzie skrobakowego wymiennika ciepła. Pod wpływem tych czynników białka serwatkowe o wielkości 3–5 nm agregują do wielkości cząstek 1–10 μm . Koncentrat partykułowanych białek serwatkowych dodawany jest następnie do mleka serowarskiego. Agregaty partykułowanych białek serwatkowych po procesie koagulacji podpuszczkowej są mechanicznie uwięzione w skrzepie i dzięki temu mogą być wykorzystane w produkcji [12].

Jedną z metod pozwalających na pełniejsze wykorzystanie białek serwatkowych w technologii serowarskiej jest przeprowadzenie ich termicznej denaturacji w mleku, która pozwala zintegrować kazeinę z białkami serwatkowymi i przeprowadzić ich wspólną koagulację [15]. W czasie ogrzewania mleka powyżej 70°C zachodzi denaturacja białek serwatkowych, głównie β -laktoglobuliny i α -laktoalbuminy, polegająca na zniszczeniu struktury II- i III-rzędowej tych białek i rozwinięciu łańcucha polipeptydowego. Dodatek jonów wapniowych do mleka przed pasteryzacją wpływa na agregację białek serwatkowych i ich interakcję z kazeiną [2, 3, 6].

Celem pracy było określenie wpływu dodatku chlorku wapnia oraz ogrzewania mleka na przebieg procesu technologicznego, skład chemiczny i wartość odżywczą sera salami.

Material i metody badań

Materiałem badawczym był ser salami wyprodukowany w dwóch wariantach technologicznych:

- wariant I - proces technologiczny tradycyjnego sera salami przeprowadzono na podstawie instrukcji technologicznej [14].
- wariant II - proces technologiczny sera salami przeprowadzono z zastosowaniem modyfikacji etapu przygotowania surowca oraz parametrów obróbki skrzepu: surowiec wzbogacano w 0,02% chlorku wapnia i poddawano wysokiej pasteryzacji temp. 90°C/15 s.

Zasadnicze różnice technologiczne pomiędzy wariantami wykazano w tab. 1. Ser ry odpowiadały wymogom normy PN-68/A-86230 [17]. Wykonano po sześć powtó-

rzeń każdego wariantu technologicznego.

Sery po 21 dniach dojrzewania poddawano analizie chemicznej i sensorycznej. Analiza chemiczna obejmowała oznaczenie zawartości: wody, tłuszczu, białka, związków mineralnych w postaci popiołu, azotu rozpuszczalnego w środowisku o pH 4,6 wg AOAC [1], azotu niebiałkowego [19]. Analiza pierwiastków obejmowała oznaczenie zawartości: wapnia i magnezu metodą płomieniowej spektrofotometrii absorpcji atomowej (płomień acetylen-powietrze) wg Whiteside [25].

Przy oznaczaniu wapnia, w celu wyeliminowania oddziaływania fosforu, do wszystkich próbek i wzorców dodawano roztwór chlorku lantanu w ilości zapewniającej 1% stężenie La^{3+} w badanych roztworach. Stosowana aparatura: spektrofotometr absorpcji atomowej Unicam 939 Solar wyposażony w stację danych ADAX, korekcję tła oraz odpowiednie lampy katodowe. Oznaczanie zawartości fosforu wykonywano metodą molibdenianową wg Whiteside [25]. Jako wzorce stosowano odpowiednio rozcieńczone 0,1M roztworem HNO_3 (Suprapur – Merc) standardy firmy BDH o stężeniu 1 mg/cm^3 . Oznaczanie zawartości aminokwasów przeprowadzono metodą kolumnowej chromatografii jonowymiennej przy użyciu automatycznego analizatora aminokwasów High Performance Analyzer System 6300 firmy BECKMAN zaopatrzonego w kolumnę o długości 120 mm. Do rozdzielania aminokwasów stosowano roztwory buforowe wyprodukowane przez producenta analizatora [13]. Podczas przygotowania próbek do analiz przy oznaczaniu zawartości tryptofanu stosowano zasadową hydrolizę białek w 5 M NaOH. Zawartość pozostałych aminokwasów oznaczano po przygotowaniu próbek z zastosowaniem kwasowej hydrolizy białek w 6 M HCl. Przy oznaczaniu łącznej zawartości cystyny i cysteiny, próbki przed hydrolizą poddawano działaniu kwasu nadmanganowego w celu utlenienia tych aminokwasów do kwasu cysteinowego odpornego na rozpad w warunkach kwasowej hydrolizy białek. Hydrolizę białek podczas przygotowywania próbek do analiz prowadzono w temp. $110 \pm 2^\circ\text{C}$. Czas hydrolizy przy oznaczaniu zawartości Cys-Cys wynosił 22 godz., tryptofanu 36 godz. Pozostałe aminokwasy oznaczano po hydrolizie trwającej 24 i 48 godz. Hydrolizę 24-godzinną wykorzystywano tylko do wyliczenia zawartości treoniny i seryny w tak zwanym zerowym czasie hydrolizy białek. Na podstawie składu aminokwasowego obliczono wskaźnik aminokwasu ograniczającego CS (Chemical Score) [18], który określa stosunek zawartości egzogenego aminokwasu ograniczającego w testowanym białku do zawartości tego aminokwasu w białku jaja kurzego [8] i zintegrowany wskaźnik aminokwasów egzogennych EAAI (Essential Amino Acid Index) [18].

Uzyskane wyniki poddano analizie statystycznej, korzystając z pakietu Statistica v. 6.0. Obliczono wartości średnie, odchylenie standardowe, natomiast istotność różnic pomiędzy wariantami technologicznymi badano testem t-Studenta, przy poziomie istotności $\alpha = 0,05$ [9].

Wyniki i dyskusja

Celem stosowania dodatku chlorku wapnia do mleka oraz wysokiej pasteryzacji mleka w technologii serów doświadczalnych było podwyższenie wydatku sera i jego wartości odżywczej, dzięki zachodzącej w tych warunkach interakcji białek serwatkowych z kazeiną oraz ich wspólnej koagulacji.

Tabela 1

Parametry technologiczne produkcji sera salami.
Technological parameters of the salami cheese production.

Wyszczególnienie Specification	Ser kontrolny Control cheese	Ser doświadczalny Experimental cheese
Dodatek chlorku wapnia do mleka [%] Calcium chloride addition to milk [%]	-	0,02
Temperatura i czas pasteryzacji [°C/s] Temperature and time of pasteurization [°C/s]	75/ 15	90/ 15
Temperatura zaprawiania mleka Temperature of milk renneting [°C]	32	32
Dodatek chlorku wapnia po pasteryzacji [g] Calcium chloride addition after pasteurization [g]	0,005	0,02
Dodatek zakwasu DDC-260 [g] Addition of DDC-260 starter [g]	350	350
Temperatura koagulacji mleka [°C] Temperature of milk coagulation [°C]	32	34
Dodatek podpuszczki HALA-CH. HANSEN (1: 20000/ 5000l) [cm ³] Addition of HALA-CH. HANSEN rennet (1: 20000/ 5000l) [cm ³]	250	250
Czas krzepnięcia mleka [min] Time of milk coagulation [min]	30	45
Czas krojenia skrzepu [min] Time of curd cutting [min]	10	10
Czas osuszania [min] Time of drying [min]	20	30
Temperatura dogrzewania [°C] Temperature of scalding [°C]	37	39
Czas dosuszania [min] Time of re-drying [min]	20	30
Czas prasowania [godz.] Time of pressing [h]	12	12
Czas solenia [godz.] Time of brining [h]	12	12
Czas dojrzewania [dni] Time of ripening [days]	21	21
Wydatek [kg/ 1000 l] Yield (kg/ 1000 l)	88	97

Przeprowadzone badania technologiczne wykazały, że zastosowanie dodatku chlorku wapnia do mleka surowego (0,02%) oraz jego wysoka pasteryzacja (90°C/15 s) wymusiły konieczność modyfikacji niektórych parametrów technologicznych produkcji doświadczalnego sera salami (tab. 1). Mleko poddane temu zabiegowi charakteryzowało się obniżoną podatnością na krzepnięcie pod wpływem podpuszczki. Natomiast uzyskany skrzep wykazywał tendencję do silnego wiązania serwatki, co skutkowało trudnościami z jego osuszeniem i uformowaniem sera. Aby poprawić zwięzłość skrzepu podpuszczkowego zwiększono dodatek chlorku wapnia do mleka kotłowego (od 0,005 do 0,02%) oraz podwyższono temperaturę koagulacji (od 32 do 34°C). Pomimo tych zabiegów czas koagulacji mleka poddanego obróbce wapniowo-termicznej uległ wydłużeniu od 30 do 45 min, czas osuszania skrzepu od 20 do 30 min, czas dosuszania skrzepu od 20 do 30 min. Podwyższono również temperaturę dosuszania gęstwy serowej od 37 do 39°C. Pozostałe parametry technologiczne produkcji sera salami były zgodne z instrukcją technologiczną [14]. Zmiany parametrów technologicznych sera salami miały na celu zintensyfikowanie stopnia usuwania serwatki międzyziarnowej, dzięki czemu gęstwa serowa osiągała prawidłowe cechy reologiczne umożliwiające uformowanie bloku sera. Również badania Steffl i wsp. [21] wykazały, że poprawę zwięzłości skrzepu podpuszczkowego z mleka wzbogaconego dodatkiem koncentratu białek serwatkowych można uzyskać poprzez dodatek chlorku wapnia do mleka oraz zwiększenie ilości dodawanej podpuszczki. Natomiast Guinee i wsp. [10] stwierdzili, że w procesie technologicznym serów półtwardych produkowanych z mleka poddanego wysokiej pasteryzacji (100°C/120 s) konieczne było podwyższenie temperatury koagulacji podpuszczkowej, temperatury dogrzewania gęstwy serowej oraz czasu formowania skrzepu, aby otrzymać sery o pożądanym cechach jakościowych.

W efekcie zastosowanej obróbki wapniowo-termicznej mleka uzyskano zwiększenie o około 10% wydatku sera salami (od 88 do 97 kg/ 1000 l mleka). Podobny wzrost wydatku sera feta jako efekt zastosowanej obróbki wapniowo-termicznej mleka stwierdzili Śmietana i wsp. [23]. Wydatek sera uzależniony jest istotnie od stopnia denaturacji białek serwatkowych, które mogą być wbudowane w strukturę matrycy białkowej skrzepu. Według Guinee i wsp. [10] w czasie niskiej pasteryzacji mleka stosowanej w tradycyjnej technologii serowarskiej (72°C/15 s) zaledwie 5,4% białek serwatkowych ulega denaturacji, natomiast w czasie ogrzewania mleka w temp. 100°C/100 s stopień denaturacji białek serwatkowych wynosił 65%.

Na podstawie oceny sensorycznej stwierdzono, że sery doświadczalne, w porównaniu z serami kontrolnymi, charakteryzowały się bardziej intensywnym, lekko pikantnym smakiem oraz mniej elastyczną konsystencją.

Rezultaty badań podstawowego składu chemicznego serów (tab. 2) wykazały, że sery doświadczalne charakteryzowały się istotnie większą, przy poziomie istotności $\alpha = 0,05$, w porównaniu z serami kontrolnymi, zawartością wody (44,44% wobec

41,61% w serach kontrolnych) oraz związków mineralnych w postaci popiołu (6,21% wobec 5,38% w serach kontrolnych). Równocześnie stwierdzono, że sery doświadczalne zawierały istotnie mniej tłuszczu, w porównaniu z serami kontrolnymi, (23,8% wobec 24,65% w serach kontrolnych) i białka (25,51% wobec 28,36% w serach kontrolnych).

Tabela 2

Skład chemiczny sera salami.

Chemical composition of salami cheese.

Rodzaj próby Sample	Składniki / Components [%]			
	woda water	tłuszcz fat	białko protein	popiół ash
Ser kontrolny Control cheese	41,61 ^A ± 0,49	24,6 ^A ± 0,26	28,36 ^A ± 0,31	5,38 ^A ± 0,07
Ser doświadczalny Experimental cheese	44,44 ^B ± 0,52	23,8 ^B ± 0,22	25,51 ^B ± 0,28	6,21 ^B ± 0,08

Objaśnienia: / Explanatory notes:

A, B – średnie oznaczone różnymi literami w tej samej kolumnie różnią się w sposób statystycznie istotny przy $\alpha = 0,05$ / means denoted by different letters in the same columns statistically significantly differ at $\alpha = 0.05$.

Również badania Śmietany i wsp. [23] oraz Gwinee i wsp. [10] wykazały wyższą zawartość wody w serach produkowanych z udziałem zdenaturowanych białek serwatkowych. Według Chojnowskiego [4] zdenaturowane białka serwatkowe charakteryzują się 6-krotnie wyższą wodochłonnością w porównaniu z białkami natywnymi, ze względu na większą dostępność fazy wodnej do hydrofilowych grup funkcyjnych. Stąd obecność zdenaturowanych białek serwatkowych w strukturze skrzepu podpuszczkowego jest przyczyną utrudnionego osuszania skrzepu oraz w konsekwencji wyższej zawartości wody w serze. Wyższy poziom popiołu, odzwierciedlający zawartość związków mineralnych w serach doświadczalnych, w porównaniu z serami kontrolnymi, był efektem stosowanego dodatku chlorku wapnia do mleka przed pasteryzacją oraz zwiększonego dodatku chlorku wapnia do mleka kotłowego przed procesem koagulacji.

Dalsze badania miały na celu określenie wpływu dodatku chlorku wapnia do mleka na zawartość wapnia, fosforu i magnezu w serach. Wykazano, że dodatek chlorku wapnia do mleka wpływał statystycznie istotnie (przy poziomie istotności $\alpha = 0,05$) na wzrost zawartości wapnia i fosforu w serach. Zawartość wapnia w serach doświadczalnych wynosiła 931 mg/100 g, wobec 824 mg/100 g w serach kontrolnych, natomiast fosforu – 581 mg/100 g, wobec 505 mg/100 g w serach kontrolnych (tab. 3). Natomiast zawartość magnezu w serach kontrolnych i doświadczalnych była zbliżona (25–27 mg/100 g).

Tabela 3

Zawartość wybranych makroelementów w serze salami
The content of some macroelements of salami cheese

Rodzaj próby Sample	Ca [mg/ 100g]	P [mg/ 100g]	Mg [mg/ 100g]
Ser kontrolny Control cheese	824 ^A ±11	505 ^A ±9	27 ^A ±4
Ser doświadczalny Experimental cheese	931 ^B ±12	581 ^B ±9	25 ^A ±3

Objaśnienia jak w tab. 2. / Explanations as in Tab. 2.

Badania Guinee i wsp. [10] wykazały zmniejszenie zawartości zarówno wapnia, jak i fosforu w serach produkowanych z mleka poddanego wysokiej obróbce termicznej (100°C/100 s). Przy czym w doświadczeniu nie stosowano dodatku chlorku wapnia do mleka przed pasteryzacją oraz przed koagulacją enzymatyczną [10]. W czasie ogrzewania mleka następuje tworzenie się kompleksów pomiędzy β -laktoglobuliną i α -laktoalbuminą a kazeiną za pośrednictwem wiązań disiarczkowych, wodorowych oraz jonowych za pośrednictwem reszt lizyny, w których uczestniczy amorficzny fosforan wapniowy [24]. Białka serwatkowe tworzą stabilne kompleksy, głównie z frakcjami kazeiny- α_{s1} , kazeiny- β i kazeiny- κ [7]. Intensywna obróbka termiczna mleka powoduje nieodwracalną transformację amorficznego fosforanu wapniowego w formę hydroksyapatytu. Dodatek jonów wapniowych do mleka przed pasteryzacją powoduje zwiększenie powierzchni miceli kazeinowych, potęguje polimeryzację i agregację białek serwatkowych i w konsekwencji zwiększa efekt interakcji pomiędzy kazeiną a agregatami białek serwatkowych [2, 3, 6]. W czasie ogrzewania mleka zachodzi przekształcanie się rozpuszczalnego wapnia w formę koloidalną, która uczestniczy w kształtowaniu się kompleksu kazeiny z białkami serwatkowymi [15]. Poziom wapnia jonowego w mleku determinuje zawartość „koloidalnego” fosforanu wapniowego, który jest czynnikiem strukturotwórczym i wpływa na wielkość miceli kazeinowych [26]. Uważa się, że wiązania jonowe pomiędzy resztami kwasu fosforowego za pośrednictwem jonów wapniowych decydują o stabilności powstałych kompleksów pomiędzy białkami mleka [24]. Z przeprowadzonych badań wynika, że na skutek wysokiej pasteryzacji mleka wzbogaconego w jony wapniowe, może zwiększać się nie tylko zawartość wapnia, ale również i fosforu w serze. Prawdopodobnie, ze wzrostem zawartości wapnia „jonowego” w mleku wzrasta „zapotrzebowanie” na fosfor rodzimy mleka, który w formie „koloidalnego” fosforanu wapnia jest wbudowywany w strukturę skrzepu serowego.

Tabela 4

Zawartość związków azotowych w serze salami.

The content of nitrogen compounds of salami cheese.

Rodzaj próby Sample	Azot ogółem Total nitrogen [%]	Azot rozpuszczalny przy pH 4,6 [% azotu ogółem] Soluble nitrogen of pH 4,6 [% N total]	Azot niebiałkowy [% azotu ogółem] Non-protein nitrogen [% N total]
Ser kontrolny Control cheese	4,45 ^A ± 0,32	17,55 ^A ± 0,87	3,91 ^A ± 0,29
Ser doświadczalny Experimental cheese	4,00 ^B ± 0,30	23,35 ^B ± 0,79	4,61 ^B ± 0,36

Objaśnienia jak w tab. 2. / Explanations as in Tab. 2.

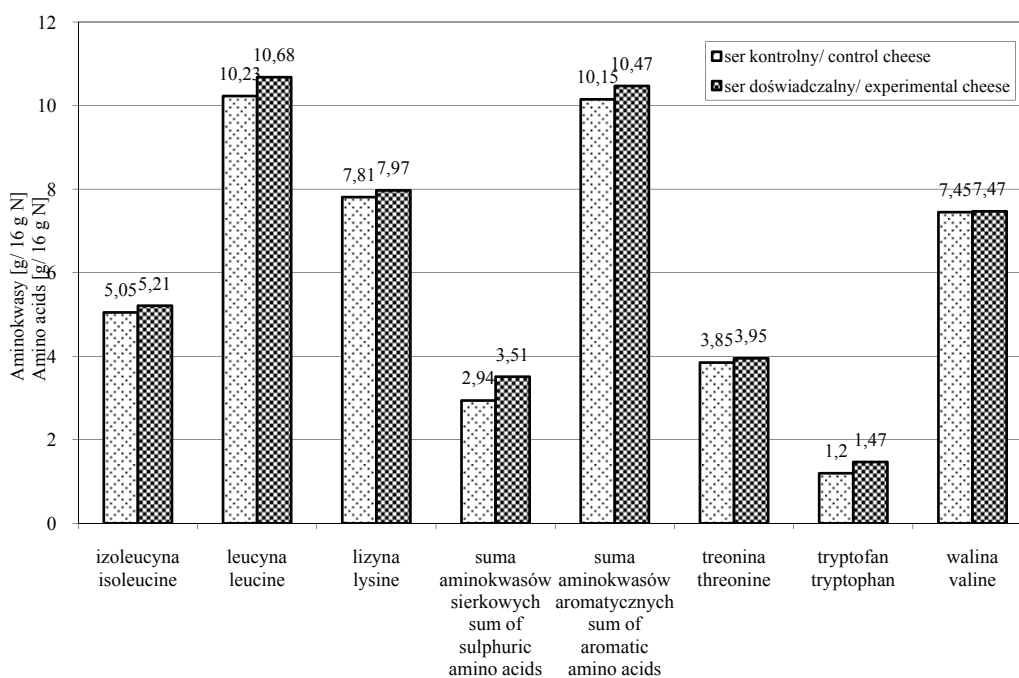
Analiza zawartości związków azotowych w serach poddanych dojrzewaniu wykazała, że sery doświadczalne charakteryzowały się statystycznie istotnie wyższą (przy poziomie istotności $\alpha = 0,05$) zawartością związków azotowych rozpuszczalnych przy pH 4,6 oraz związków azotowych niebiałkowych (tab. 4). Zawartość związków azotowych rozpuszczalnych przy pH 4,6 w serach doświadczalnych, wyrażona w % związków azotowych ogółem, wynosiła średnio 23,35%, wobec 17,55% w serach kontrolnych, natomiast związków azotowych niebiałkowych 4,61%, wobec 3,91% w serach kontrolnych. Wynika stąd, że zarówno „szerokość” proteolizy białek w serach doświadczalnych mierzona poziomem związków azotowych rozpuszczalnych przy pH 4,6, jak również „głębokość” proteolizy, mierzona zawartością związków azotowych niebiałkowych, była większa niż w serach kontrolnych.

Również wcześniejsze badania Śmietany i wsp. [23] oraz Gwinee i wsp. [10] wykazały, że sery z udziałem białek serwatkowych ulegają intensywniejszym przemianom proteolitycznym w porównaniu z serami tradycyjnymi.

Celem określenia wartości odżywczej białka serów przeprowadzono analizę zawartości aminokwasów egzogennych (rys. 1). Rezultaty badań wykazały, że sery doświadczalne zawierały istotnie więcej aminokwasów: izoleucyny, lizyny, cysteiny-cystyny i tryptofanu, w porównaniu z serami kontrolnymi. Konsekwencją występowania różnic w składzie aminokwasów serów była ich różna wartość odżywcza białka, mierzona na podstawie łącznej zawartości aminokwasów egzogennych, wskaźnika aminokwasu ograniczającego (CS) i zintegrowanego wskaźnika aminokwasów egzogennych (EAAI).

Badania wykazały, że w serze doświadczalnym zawartość aminokwasów egzogennych była wyższa niż w serze kontrolnym (50,70 g/16 g N wobec 48,85 g/16 g N w serze kontrolnym) (tab. 5). Na podstawie analizy składu aminokwasów egzogennych stwierdzono, że aminokwasami ograniczającymi wartość odżywcza białka w serach

były aminokwasy siarkowe – metionina i cysteina. Wykazano, że wyliczony wskaźnik aminokwasu ograniczającego (CS) serów doświadczalnych wynosił 78,0%, natomiast serów kontrolnych – 65,33%. Również wyższą wartość (90,1%) zintegrowanego wskaźnika aminokwasów egzogennych (EAAI) stwierdzono w przypadku sera doświadczalnego w porównaniu z serem kontrolnym (83,8%).



Rys. 1. Zawartość aminokwasów egzogennych w serze salami.

Fig. 1. The content of essential amino acids in Salami cheese.

W technologii produkcji serów metodą tradycyjną do produktu przechodzi wyłącznie kazeina, charakteryzująca się najmniejszą wartością odżywczą spośród białek mleka. Aminokwasami ograniczającymi wartość odżywczą kazeiny są aminokwasy siarkowe - metionina i cysteina, w które natomiast zasobne są białka serwatkowe [22].

Według Cichona [5] sery podpuszczkowe wykazują tym większą wartość odżywczą im więcej zawierają białek serwatkowych. Badania wykazały, że sery produkowane przy zastosowaniu termiczno-wapniowej metody koagulacji wszystkich białek mleka wykazywały o 12% wyższą wartość biologiczną (BV), o 8% wyższy wskaźnik wykorzystania białka netto (NPU) oraz o 1 jednostkę wyższy wskaźnik wydajności wzrostowej (PER), w porównaniu z serami produkowanymi metodą klasyczną [5]. Wysoka wartość biologiczna (BV) białek serwatkowych jest efektem większej, w porównaniu

z kazeiną, zawartości w nich aminokwasów: cystyny, treoniny, tryptofanu i lizyny [11].

Tabela 5

Wyróżniki chemiczne wartości odżywczej sera typu Salami.
Chemical indices of the nutritional value of Salami cheese.

Wyróżnik Indices	Ser kontrolny Control cheese	Ser doświadczalny Experimental cheese
Suma aminokwasów egzogennych [g/16 g N] Sum of egzogenic amino acids [g/16 g N]	48,85	50,70
Wskaźnik aminokwasu ograniczającego (CS) Chemical score [CS]	65,33	78,00
Aminokwas ograniczający Limiting amino acid	(met.+cyst.)	(met.+cyst.)
Zintegrowany wskaźnik aminokwasów egzogennych (EAAI) Egzogenic amino acid index [EAAI]	83,8	90,1

Wnioski

1. Zastosowanie dodatku chlorku wapnia do mleka (0,02%) i podwyższenie temperatury jego pasteryzacji od 75 do 90°C/15 s pozwoliło na podniesienie o 10% wydajności sera salami.
2. Ser salami wyprodukowany z mleka wzbogaconego chlorkiem wapnia i poddanego wysokiej pasteryzacji, w porównaniu z serem otrzymanym metodą tradycyjną, charakteryzował się statystycznie istotnie wyższą (przy poziomie istotności $\alpha = 0,05$) zawartością wody, związków mineralnych w postaci popiołu, wapnia i fosforu.
3. Analiza zawartości związków azotowych wykazała, że w procesie dojrzewania sera doświadczalnego zachodziły intensywniejsze przemiany proteolityczne, w porównaniu z serem kontrolnym, na co wskazywała wyższa zawartość związków azotowych rozpuszczalnych przy pH 4,6 oraz związków azotowych niebiałkowych.
4. Badania wartości odżywczej białka wykazały, że ser doświadczalny, ze względu na wyższą zawartość aminokwasów egzogennych: izoleucyny, lizyny, cysteiny–cystyny i tryptofanu, w porównaniu z serem produkowanym tradycyjnie, charakteryzował się wyższą wartością odżywcza, określoną wskaźnikiem aminokwasu ograniczającego (CS) i zintegrowanym wskaźnikiem aminokwasów egzogennych (EAAI).

Literatura

- [1] AOAC.: Official Methods of Analysis 15th ed. Association of Official Analytical Chemists. Washington DC. 1990.
- [2] Bealieu M., Pouliot Y., Pouliot M.: Composition and microstructure of casein: whey protein aggregates formed by heating model solutions at 95°C. *Int. Dairy J.*, 1999, **9**, 393-394.
- [3] Britten M., Giroux H.: Acid-induced gelation of whey protein polymers: effect of pH and calcium concentration during polymerization. *Food Hydrocolloids*, 2001, **15**, 609-617.
- [4] Chojnowski W.: Wpływ wybranych parametrów technologicznych na zmiany w strukturze, właściwościach fizykochemicznych oraz wartości biologicznej białek serwatkowych. *Acta Acad. Agricult. Techn. Olszt., Technologia Alimentorum*, 1985, **21**, 1- 40.
- [5] Cichon R.: Wpływ obróbki wapniowo-termicznej mleka na zmiany w składzie aminokwasowym i wartości odżywczej białka twarogów i serów. *Zesz. Nauk. ART. Olszt., Technol. Żywn.*, 1979, **14**, 73-121.
- [6] Correding M., Dalgleish D.: The mechanism of the heat-induced interaction of whey proteins with casein micelles in milk. *Int. Dairy J.*, 1999, **9**, 233-236.
- [7] Dalgleish D., Goff D., Luan B.: Exchange reactions between whey proteins and caseins in heated soya oil-in-water emulsion system – behavior of individual proteins. *Food Hydrocolloids*, 2002, **16**, 295-302.
- [8] Gawęcki J.: Białka w żywności i żywieniu. Fundacja Promocji Dobrego Żywienia, Warszawa 1998.
- [9] Gawęcki J., W. Wagner: Podstawy metodologii badań doświadczalnych w nauce o żywności. PWN, Warszawa 1985.
- [10] Guinee, T.P., Pudja P.D., Reville W. J., Harrington D., Mulholland E. O., Cotter M., Cogan T. M.: Composition, microstructure and maturation of semi-hard cheeses from high protein ultrafiltered milk retentates with different levels of denatured whey protein. *Int. Dairy J.*, 1995, **5**, 543-568.
- [11] Hambraeus L.: Importance of milk proteins in human nutrition: physiological aspects. In: *Milk proteins 84*. (Ed. Galesloot T.E., Tinbergen B.J.), Pudoc Wageningen, 1985, pp. 63-79.
- [12] Hinrichs J.: Incorporation of whey proteins in cheese. *Int. Dairy J.*, 2001, **11**, 495-503.
- [13] Hirs C.H.W., Stein H.W., Moore S.: The amino acid composition of ribonuclease, *J Biol. Chem.*, 1954, **211**, 911-950.
- [14] Instrukcja technologiczna, Nr 211/74. Ser salami. Centralny Związek Spółdzielni Mleczarskich
- [15] Oldfield D., Singh H., Taylor M.: Pearce K.: Heat-induced interactions of β -lactoglobulin and α -lactoalbumin with the casein micelle in pH-adjusted skim milk. *Int. Dairy J.*, 2000, **10**, 509-518.
- [16] Pijanowski E.: *Zarys chemii i technologii mleczarswa. T. III*, PWR i L. Warszawa 1984.
- [17] PN-68-A-86230. Mleko i przetwory mleczarskie. Sery podpuszczkowe dojrzewające.
- [18] Rutkowska U.: Wybrane metody badania składu i wartości odżywczej żywności. PZWL, Warszawa 1986.
- [19] Schlober R., Niclaus W., Christ W.: Anwendung der "Finger-Abdruck-Methode" auf die Kennzeichnung von Käsesorten durch ihre proteolytischen Inhaltsstoffe. *Milchwissenschaft*, 1961, **16**, 140-148.
- [20] Singh H., Waungana A.: Influence of heat treatment of milk on cheesemaking properties. *Int. Dairy J.*, 2001, **11**, 543-551.
- [21] Steffl A., Schreiber R., Hafenmair M., Kessler H. G.: Influence of whey protein aggregates on the renneting properties of milk. *Int. Dairy J.*, 1999, **9**, 403-404.
- [22] Szpendowski J., Kłobukowski J., Bohdziewicz K., Kujawski M.: Characteristic of the chemical compositions and the nutritive value of protein in selected curd cheeses. *Pol. J. Natural Sci.*, 2004, **2**, 143-150.

- [23] Śmietana Z., Żuraw J, Kaoka E, Poznański S.: Technologia oraz charakterystyka sera feta otrzymanego ze wszystkich białek mleka. Zeszyty Nauk. AR-T w Olsztynie, 1983, **18**, 55-65.
- [24] Visser J., Minihan A., Smith P., Tjan S.B., Heertje I.: Effects of pH and temperature on the milk salt system. *Neth. Milk Dairy J.*, 1986, **40**, 351-368.
- [25] Whiteside P.J.: *Atomic Absorption – Data Book*. Cambridge 1976.
- [26] Żuraw J., Śmietana Z., Szpendowski J., Chojnowski W.: Influence de l'addition de sels de calcium et du chauffage sur les diverses formes de calcium dans le lait. *Le Lait*, 1986, **4**, 421-429.

THE EFFECT OF CALCIUM CHLORIDE ADDITION AND HEATING THE MILK ON THE CHEMICAL COMPOSITION AND NUTRITIVE VALUE OF SALAMI CHEESE

Summary

A study was undertaken to determine the effect of milk supplementation with calcium chloride and heating the milk on the course of technological process of the Salami cheese production, as well as on its chemical composition and the nutritive value of its protein.

The investigations found that the addition of calcium chloride to milk (0.02%) and the increase in the temperature of its pasteurization from 75°C to 90°C/15 made it possible to increase the yield of Salami cheese by 10%. The Salami cheese produced from milk enriched with calcium chloride and high-pasteurized, as compared to a cheese obtained with a traditional method, was characterized by a statistically significantly higher (at a significance level of $\alpha = 0.05$) content of water, ash, calcium, and phosphorus. The analysis of the contents of nitrogen compounds showed that during the ripening process of experimental cheese, the proteolytic changes proceeded more intensively than in the control cheese, which was proved by a higher content of nitrogenous compounds soluble at pH 4.6 and of non-protein nitrogenous compounds. The analyses of nutritive value of the protein demonstrated that the experimental cheese, owing to the higher content of exogenic amino acids: isoleucine, lysine, cystein-cystine and tryptophan, was characterized by a higher nutritive value determined by means of Chemical Score (CS) and Exogenic Amino Acids index (EAAI), in comparison with the cheese produced using a traditional method.

Key words: Salami cheese, chemical composition, amino acids, nutritive value of protein 