

szucznego unasienniania, wykonywanych przez miejscowego inseminatora, krowa nie zaszła w ciążę. Przynajmniej przyczyną tego stanu rzeczy był chroniczny niezbyt biony śluzowej macicy. Właściciel nie skorzystał z propozycji bezpłatnego leczenia niepłodności, powodowany obawą, że powstałe w związku z operacją nieznacznie stopnia zmniejszenie szpary sromowej może być przyczyną ciężkiego porodu oraz ze względu na wiek (14 lat).

Badanie histopatologiczne wykonał Zakład Anatomii Patologicznej Wydziału Weterynaryjnego WSR w Lublinie. Także zdjęcie mikroskopowe uzyskano dzięki uprzejmości Pana prof. dr Tadeusza Zulińskiego, za co niniejszym autor wyraża serdeczne podziękowanie.

Piśmiennictwo

1. Hetzel H.: Die Unfruchtbarkeit der Haussäugetiere, Jena 1940.
2. Joest E.: Spezielle pathologische Anatomie der Haustiere — Berlin 1925.
3. Koszarowski T., Werner H.: Elektrochirurgiczne leczenie nowotworów sromu — Nowotwory t. V, Warszawa 1955.
4. Koszarowski T.: Nowotwory sromu — w książce p.t. Zarys onkologii, (praca zbiorowa pod red. H. Kłodziejskiej, PZWL — 1955).
5. Kowalski R.: Próba operacyjnego leczenia raka sromu przechodzącego na odbyt. — Polski Tyg. Lekarski 1954, nr 4, str. 114.
6. Zakrzewski A.: Uwagi morfologiczne o samorzutnych nowotworach zwierząt hodowlanych — Med. Wet. 1954, nr 12, str. 715.

Adres autora: Tadeusz Glazer, Lublin, Głęboka 40d.

HIGIENA I TECHNOLOGIA ŚRODKÓW SPOŻYWCZYCH

ZBIGNIEW DUDA, WINCENTY PEZACKI

Dynamika fermentacji wędlin surowych III. Niższe lotne kwasy tłuszczowe¹⁾

Z Katedry Technologii Mięsa WSR w Poznaniu
Kierownik: prof. dr WINCENTY PEZACKI

Rola, kierunki i wpływ produktów przemian chemicznych węglowodanów w mięsie i w jego przetworach są przedmiotem wielu badań. Świadczą o tym publikacje zajmujące się wpływem cukrów, w pierwszym rzędzie sacharozy, na szereg wyróżników organoleptycznych przede wszystkim takich przetworów jak wędliny surowe i konserwy.

Technologicznie uzasadniona celowość dodatku cukru stosowanego w różnej postaci w czasie peklowania mięsa, określona przez różnych autorów waha się w szerokich granicach od 0,1 do 2,7% (1, 2, 3, 4, 5, 6, 11).

Tego rodzaju mało sprecyzowana wielkość tego dodatku jest związana niewątpliwie z niedostatecznym jeszcze naukowym uzasadnieniem roli cukrów w technologii mięsa. Wystarczy podkreślić np. ogólnie znany fakt, że mimo wieloletniego stosowania — przemiana sacharozy, używanej przy produkcji wędlin surowych, a przede wszystkim rola produktów jej fermentacji jest jeszcze nadal niezupełnie wyjaśniona.

Z fragmentarycznych badań na czoło wysuwają się prace podkreślające rolę węglowodanów w kształtowaniu barwy wędlin surowych oraz takich wyróżników organoleptycznych jak smak i aromat (7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16). Oddziaływanie to jest wynikiem między innymi podnieciowego działania cukrów i większości produktów ich przemian na receptory smakowe i węchowe, wzrostu zawartości kwasu mlekowego (17) i przesunięcia tym samym stężenia jonów wodorowych

(pH) na stronę kwaśną, stworzenia odpowiednich warunków dla rozwoju specyficznej mikroflory denitryfikującej, zakwaszającej i aromatyzującej, kształtowania i regulowania potencjału oksydoredukcyjnego, który w powszechnie znany sposób reguluje przebieg procesów peklowania itp. (2,14).

Brak podstaw do przypuszczenia, że przemiany chemiczne cukrów, dodanych do mięsa w trakcie jego przetwarzania, są zasadniczo różne od analogicznych przemian podobnych związków, które stanowią stały składnik chemiczny mięsa i pochodzą z okresu przed-ubojowej przemiany materii zwierząt rzeźnych.

O roli technologicznego dodatku sacharozy do wędlin surowych świadczy pogląd niektórych autorów, według którego produkcja tych przetworów jest oparta na fermentacji mlekowej celowo dodanych cukrów (18, 19).

Prowadzone są próby kierowania fermentacją kwaso-mlekową węglowodanów wędlin surowych poprzez zaszczerwanie farszu wędlinowego czystymi kulturami bakterii kwasu mlekowego (18, 20, 21, 22, 23, 24, 25).

Niezależnie od powyższego, przedmiotem dyskusji jest typ fermentacji, której ulegają dodane cukry. Z prac mikrobiologicznych można by pośrednio wnioskować, że cukry te ulegają homofermentacji (26).

Przeprowadzone ostatnio badania wskazują jednakże, że fermentacja cukrów dodawanych do farszu wędlinowego jest typową heterofermentacją kwaso-mlekową. Świadczy o tym nagromadzenie się w wędlinach surowych oprócz kwasu mlekowego takich związków jak kwas pirogronowy (17) i alkohol etylowy (27) oraz wydzielanie się dwutlenku węgla (28).

¹⁾ Cz. I. Die Fleischwirtschaft, 1962, 3, 180; cz. II. w masympisie.

Poza przytoczonymi powyżej, brak jest właściwie w literaturze danych, które w sposób systematyczny uzupełniałyby istniejące jeszcze braki w zakresie poznania typu fermentacji i pozostałych tak różnorodnych pośrednich lub końcowych produktów fermentacji cukrów (niższe lotne kwasy tłuszczowe, aldehydy ketony, wyższe alkohole, gliceryna, triozy itp.)

Celem niniejszej pracy będącej kontynuacją wcześniej rozpoczętych w naszym ośrodku²⁾ prac nad procesami fermentacji węglowodanów wędlin surowych było:

1. Dalsze poznanie charakteru fermentacji kwasu mlekowego przez przeanalizowanie występowania niższych lotnych kwasów organicznych podczas ich produkcji i poprodukcyjnego przechowywania gotowego przetworu.

Udowodnienie ich obecności potwierdziłoby przeważające ostatnio przekonanie, że fermentację węglowodanów wędlin surowych, a więc również przemiany fermentacyjne technologicznego dodatku cukru zaliczyć należy do typowych reakcji heterofermentacyjnych.

2. Potwierdzenie albo wykluczenie fermentacji propionowej i masłowej jako dalszych poza — kwasowo-mlekową — możliwości chemicznych przemian cukrów, używanych w czasie produkcji wędlin surowych.

Badania własne

a) Materiał doświadczalny.

Doświadczalne wędliny surowe typu serwolátky zostały wyprodukowane z mięsa bydlęcego i świńskiego oraz słoniny. Mięso bydlęce dobierano ze sztuk w różnym wieku. Miało to na celu wykazanie ewentualnej zależności przebiegu procesów fermentacji wędlin surowych od stanu biochemicznego surowca mięsnego (aktywności tkankowego aparatu enzymatycznego). Zgodnie z tym część wędlin doświadczalnych wyprodukowano z:

1. mięsa pochodzącego z uboju młodego bydła (wolec, 1½—2 lata).

2. mięsa pochodzącego z uboju krowy (wieloródki) w wieku 8—10 lat.

Wszystkie wędliny doświadczalne wyprodukowano z mięsa bydlęcego i świńskiego przechowywanego przez 3, 7, 9 i 10 dni w chłodni przy temp. +4 do 6°C. Według większości autorów (29, 30, 31, 32, 33, 34, 35, 36) są to okresy czasu, po których co najmniej 50—70% glikogenu mięsa bydlęcego i praktycznie 100% ilości glikogenu mięsa świńskiego ulega glikogenezie do cukrów redukujących (glukozy) i kwasu mlekowego.

Dla kontroli kierunku przebiegu fermentacji cukrów redukujących, pochodzących z przemian glikogenu tkankowego, wykonano oznaczenie lotnych niższych kwasów tłuszczowych również w surowcu wyjściowym tj. w mięsie bydlęcym i świńskim przed sporządzeniem farszu wędlinowego. Surowiec wędlinowy nie był wstępnie solony. Przygotowany farsz przechowywano w chłodni 24 godziny i następnie nadziewano w sztuczne jelita białkowe. Po okresie dojrzewania w przedchłodni (4 doby) wędzono wędliny w zimnym dymie (2 doby) i następnie przechowywano je w nieklimatyzowanym magazynie przez okres 40 dni. Analizie na obecność kwasu octowego, propionowego i masłowego poddano przygotowany do nadziewania w osłonki farsz wędlinowy, a następnie

wędliny po zakończeniu procesu dojrzewania, wędzenia oraz po 2, 5, 10, 20 i 40 dobach przechowywania gotowego przetworu.

b) Metodyka doświadczalna.

Do najnowocześniejszych metod oznaczania kwasów tłuszczowych zaliczyć należy metodę chromatografii gazowej (37, 38, 39, 40). Cena i trudności nabycia odpowiedniej aparatury nie pozwalają jednakże na razie na szerokie jej zastosowanie. Głównie z tego powodu zawartość niższych lotnych kwasów organicznych oznacza się powszechnie metodami: destylacyjnymi (41), destylacyjno-ko.orymetrycznymi (42, 43, 44), chromatograficznymi i destylacyjno-chromatograficznymi (45, 46, 47, 48, 49, 50). W przypadku stosowania chromatografii niższe lotne kwasy tłuszczowe nanosi się na bibułę jako sole sodowe lub potasowe (48, 51), amonowe (47, 52), lub jako sole etyloaminowe (53, 54).

Wymienione wyżej prace są w większości przypadków pracami metodycznymi, wykonanymi na wzorcowych mieszaninach kwasów. Nieliczne tylko odnoszą się do badań na określonym materiale. I tak np. *Hiscox i Berridge* (53) oznaczali kwasy tłuszczowe w serach, *Janicki, Niewiarowicz i Skorupski* (48) — w zakwasie chleba żytniego i w pożywkach po fermentacji bakterii kwasu propionowego, *Amano i Tamaiy* (55) w mięsie wieloryba. *Grau i Günther* oznaczali kwas mlekowy i cytrynowy w mięsie cielęcym i świńskim, w wątrobie oraz w świeżej i dojrzalej wędlinie surowej (56).

W literaturze brak jest danych o występowaniu niższych lotnych kwasów tłuszczowych tj. głównie kwasu octowego, propionowego i masłowego w wędlinach surowych podczas ich produkcji i przechowywania.

W niniejszej pracy do oznaczania kwasu octowego, mlekowego, masłowego i propionowego zastosowano jednokierunkową, spływową chromatografię b.bułową (bibułę chromatograficzną Whatman nr 1; pipetkę pozwalającą na wkropienie 0,005 ml roztworu). Wzorcami poszczególnych kwasów były 1% roztwory soli etyloaminowych kwasu mlekowego, octowego, propionowego i masłowego. Rozpuszczalnik: n-butanol (temp. wrz. 117,5°C), nasycony wodą i zalkalizowany 33% roztworem etyloaminy. Rozpuszczalnik ten przygotowywano w sposób następujący: 500 ml n-butanolu mieszano z równą objętością wody destylowanej i silnie wytrząsano. Po rozdzieleniu się faz, dolną wodną fazę użyto do wysycenia komory chromatograficznej. Następnie do 490 ml n-butanolu wysyczonego wodą dodano 10 ml. 33% roztworu wodnego etyloaminy (C₂H₅NH₂), silnie wytrząsano i pozostawiono w spokoju przez 1 godz. Powstała w wyniku rozdzielenia dolną, objętościowo małą warstwę odrzucono, górną użyto jako rozpuszczalnika. Chromatogramy rozwijano w temp. pokojowej przez 72 godz., po uprzednim ich kondycjonowaniu przez 12 godz. Ze względu na to, że już po około 20 godz. rozpuszczalnik spływał aż do dolnej krawędzi bibuły, przymocowywano do tej krawędzi dodatkowy jej walek.

Po ukończeniu rozwijania suszono chromatogramy w temp. pokojowej przez 2—2,5 godz., wprowadzając powietrze w ruch przy pomocy wentylatorów laboratoryjnych.

Do wywoływania chromatogramów używano roztwór 300 mg błękitu bromofenolowego w 100 ml 95% alkoholu etylowego. Chromatogramy wywoływano przez zanurzenie w roztworze wywoływacza w kucie fotograficznej. Natychmiast po wywołaniu plamy kwasów obrysowywano i jeszcze mokre chromatogramy fotografowano.

Opracowując metodykę chromatograficznego oznaczania wspomnianych wyżej trzech niższych lotnych kwasów tłuszczowych w wędlinach surowych napotkano trudności związane z czasokresem rozwijania chromatogramu, dużym zasoleniem wyciągu oraz dysproporcją zawartości kwasu octowego i mlekowego.

²⁾ Katedra Technologii Mięsa WSR w Poznaniu.

Czas rozwijania chromatogramów ustalono mianowicie początkowo zgodnie ze wskazówkami literatury. I tak np. Janicki i wsp. (57) stwierdzili, że już po około 24—36 godz. następuje wyraźny rozdział plam soli etyloaminowych kwasu mlekowego od soli kwasu octowego. Wielokrotne próby uzyskania prawidłowego rozdziału obu wyżej wymienionych kwasów organicznych w czasie podanym przez wspomnianych wyżej autorów nie powiodły się. Doświadczalnie udowodniono, że zadowalający rozdział plam kwasu mlekowego i octowego uzyskać można dopiero po znacznym przedłużeniu czasu rozwijania chromatogramu. Z tego też powodu wszystkie chromatogramy rozwijano zawsze w podanych warunkach przez okres 72 godzin.

Próby chromatograficznego oznaczania zawartości niższych lotnych kwasów tłuszczowych w odbiałczonych i zagęszczonych wodnych wyciągach wędlin doświadczalnych nie dały również pozytywnych wyników z uwagi na stosunkowo duże wyjściowe zasolenie (około 3% NaCl). W związku z powyższym wyciągi wodne odsalano w następujący sposób: do odbiałzonego wyciągu wodnego dodano stechiometrycznie wyliczoną ilość tlenku srebra (Ag_2O) i przez 30 minut mieszano mieszadłem elektrycznym. Osad chloru srebra odwirowano przy 6000 obr./min. przez 20 minut. Pozostały w roztworze kation Na, silnie przeszkadzający w oznaczeniach, usunięto, przepuszczając badany płyn przez kolumnę o średnicy 2 cm i wysokości 10 cm, napełnioną kationitem Amberlite (IR—120), 100—200 mesh. (58). Po zneutralizowaniu 33% roztworem etyloaminy zagęszczono eluat na wrzącej łaźni wodnej do objętości 10 ml.

Przygotowaną w ten sposób próbę użyto do chromatograficznego rozdzielania kwasów organicznych. Można w niej było jednak oznaczyć jedynie kwas mlekowy, a nie kwas octowy, którego jest znacznie mniej. Z tego też powodu oba te kwasy oddzielano od siebie przez destylację.

Po przeprowadzeniu opisanych wyżej wstępnych badań metodycznych zastosowano ostatecznie następujący sposób postępowania analitycznego przy przygotowywaniu prób do analizy chromatograficznej: 100 g twardsu wędlinowego rozdrobnionego na maszynce do mielenia mięsa przez siatkę o średnicy otworów 2 mm, homogenizowano przez 3 minuty przy 8000—12000 obr./min. z dodatkiem około 250 ml wody destylowanej. Zhomogenizowaną masę wędlinową przenoszono ilościowo do zlewki i mieszano (ekstrakcja) przez 30 minut przy pomocy mieszadła elektrycznego. Zawartość zlewki przenoszono z kolei ilościowo do 3-litrowej kolby okrągłodennej i po podłączeniu źródła pary przy jednoczesnym słabym podgrzewaniu na grzejniku elektrycznym oddestylowywano z niej 500 ml płynu. Dopływ pary regulowano przy tym w ten sposób, by destylacja trwała 60—75 minut. Destylat zobojętniano następnie 33% roztworem etyloaminy i zagęszczano na łaźni wodnej do objętości 10 ml. Z uwagi na ułatwienie się etyloaminy kontrolowano podczas zagęszczania bardzo często pH destylatu, utrzymując stale odczyn zasadowy. Z przygotowanych w ten sposób zagęszczonych destylatów nakraplano próby na bibułę chromatograficzną. Na bibułę nanoszono 5, 10, 20 i 30 μl zagęszczonego destylatu.

Omówienie wyników i dyskusja

I. Część metodyczna. Dla jasności obrazu przyjętą modyfikację postępowania analitycznego w zakresie czasu rozwijania chromatogramu omówiono już przy opisie metodyki doświadczenia. Równocześnie z tym zwrócono uwagę na konieczność odsolenia wyciągu i oznaczania kwasu octowego jedynie w destylacie z tego wyciągu. Stwierdzenia te nie dają

jednak odpowiedzi na dwa dalsze pytania odnoszące się do kolejności usuwania z wyciągu kationów Na^+ i anionów Cl^- oraz techniki sporządzania materiału nanoszonego na bibułę chromatograficzną.

Dane chromatogramu 1 wskazują, że kolejność zabiegów odsalania wyciągu przed naniesieniem na bibułę chromatograficzną nie wpływa na wyniki oznaczeń analitycznych. Chromatogram ten potwierdza zarazem, że ilościowy stosunek kwasu mlekowego i octowego w wyciągu wędlinowym nie pozwala na jednoczesne oznaczenie obu tych związków obok siebie.

Fakt ten spowodował konieczność porównania przydatności użytkowej czterech następujących sposobów przygotowania wyciągu wędlinowego:

1. Znad rozdrobnionej i zhomogenizowanej masy wędlinowej oddestylowano bezpośrednio na grzejniku elektrycznym 500 ml płynu, który z kolei zagęszczono do 10 ml. Chromatogram pokazany na rys. 2 ilustruje wynik tej próby. Wyraźne plamy kwasu octowego potwierdzają obecność tego związku w wędlinie surowej typu serwolotka, która była przechowywana 10 dni po ukończeniu wędzenia.

2. Zhomogenizowaną masę tej samej co poprzednio wędliny odwirowano przy 3000 obr./min. przez 15 minut. Wyciąg z nad osadu cząstek stałych przeniesiono do kolby destylacyjnej i przez podgrzanie na grzejniku elektrycznym oddestylowano 500 ml płynu. Stwierdzono przy tym, że nieodbiałzony wyciąg pieni się w czasie destylacji w stopniu, który może stworzyć potencjalne niebezpieczeństwo przerzucenia płynnej zawartości kolby destylacyjnej do odbieralnika. Otrzymany destylat w ilości 500 ml zagęszczono z kolei do 10 ml i następnie naniesiono odpowiednią jego ilość na bibułę chromatograficzną.

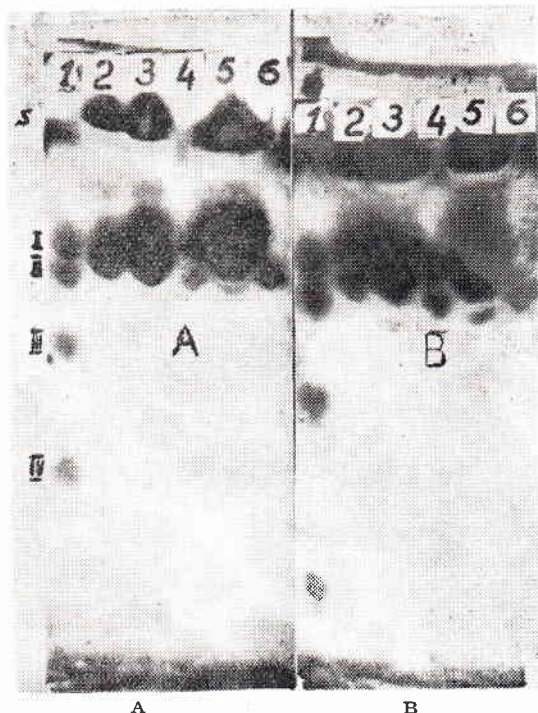
Wynik oznaczania kwasu octowego i innych lotnych niższych kwasów tłuszczowych w destylacie bezpośrednio z nad nieodbiałzonego wyciągu z wędliny surowej ilustruje rys. 3. Na chromatogramie tym obok plam lotnego z parą wodną kwasu octowego widoczne są plamy nielotnego kwasu mlekowego. Te ostatnie są wynikiem „przerzucenia” pieniającej się płynnej zawartości kolby destylacyjnej do odbieralnika. Niebezpieczeństwo ich pojawienia się wskazuje na celowość starannego odbiałczania wyciągu wodnego w przypadku jego destylacji bez pary wodnej. Niezależnie od powyższego stwierdzić można również, że plamy kwasu octowego na chromatogramie 3 różnią się swoją wielkością i intensywnością barwy od analogicznych plam na chromatogramie 2. Znacznie mniejsza powierzchnia i intensywność zabarwienia plam kwasu octowego przy tym sposobie przygotowywania próby do chromatografowania w porównaniu z próbą przygotowaną z destylatu z nad masy wędlinowej świadczy o tym, że do odbieralnika przechodzi mniejsza ilość zawartego w wędlinie kwasu octowego.

Nie biorąc pod uwagę pewnej niedokładności podczas przeprowadzania tej próby, wynikłej z zanieczyszczenia destylatu małymi ilościami nietłotnego kwasu mlekowego, uzyskany obraz chromatograficzny potwierdza ponadto bezspornie, że przy zachowaniu odpowiednich proporcji kwasu mlekowego do octowego można je z powodzeniem oznaczać obok siebie.

3. Opierając się na opisanych powyżej wynikach (p. 2) chromatograficzne oznaczanie kwasu octowego prowadzono następnie w taki sam sposób z tą różnicą, że przed destylacją wyciąg odbiałczano pod chłodnicą zwrotną przez podgrzewanie. Zagęszczony i odbiałczony przednio wyciąg z wędliny nanoszono na bibułę chromatograficzną.

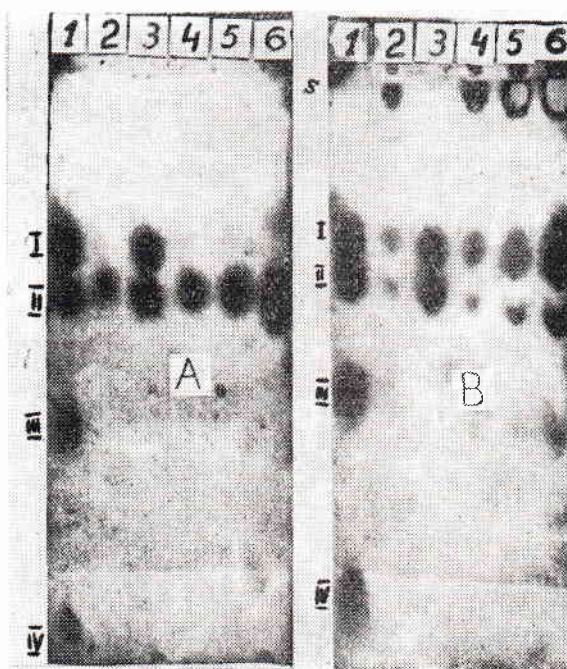
Wyniki oznaczenia zawartości kwasu octowego przy tego rodzaju postępowaniu wskazują, że jest to najmniej korzystny sposób przygotowywania próby do chromatografowania, ponieważ podczas operacji analitycznych obserwuje się duże straty lotnych kwasów organicznych.

4. W oparciu o zastrzeżenia metodyczne każdej z trzech opisanych powyżej metod przygotowania materiału analitycznego stwierdzono z kolei, że najlepsze wyniki uzyskano dopiero po zastosowaniu destylacji niższych lotnych kwasów tłuszczowych z parą wodną. W ten też sposób przygotowywano później wszystkie próby do analizy chromatograficznej.



Rys. 1. Chromatogramy zagęszczonych ekstraktów z wędliny 10 dni po ukończeniu wędzenia. A — najpierw usunięto kationy Na^+ potem aniony Cl^- B — najpierw usunięto aniony Cl^- potem kationy Na^+ .

1. — 1% mieszanina roztworów wzorcowych kwasu mlekowego, octowego, propionowego i masłowego — 5 μl . 2. — próba — 5 μl . 3 — próba — 10 μl . 4. — wzorce 1% roztworów kwasu mlekowego i octowego, po 5 μl . 5 — próba — 15 μl . 6. — wzorec 1% roztworu kwasu octowego — 5 μl . I. — kwas mlekowy, II. — kwas octowy, III. — kwas propionowy, IV. — kwas masłowy, S. — plamy chlorku sodu.



Rys. 2.

Rys. 3.

Rys. 2. Chromatogram zagęszczonego destylatu bezpośredniego z 100 g wędliny 10 dni po ukończeniu wędzenia. 1. — mieszanina 1% wzorcowych roztworów kwasu mlekowego, octowego, propionowego i masłowego — 5 μl . 2 — próba — 5 μl . 3 — wzorce 1% roztworów kwasu mlekowego i octowego, po 5 μl . 4, 5, 6. — próba — 10, 20, 30, μl . I. — kwas mlekowy, II. — kwas octowy, III. — kwas propionowy, IV. — kwas masłowy.

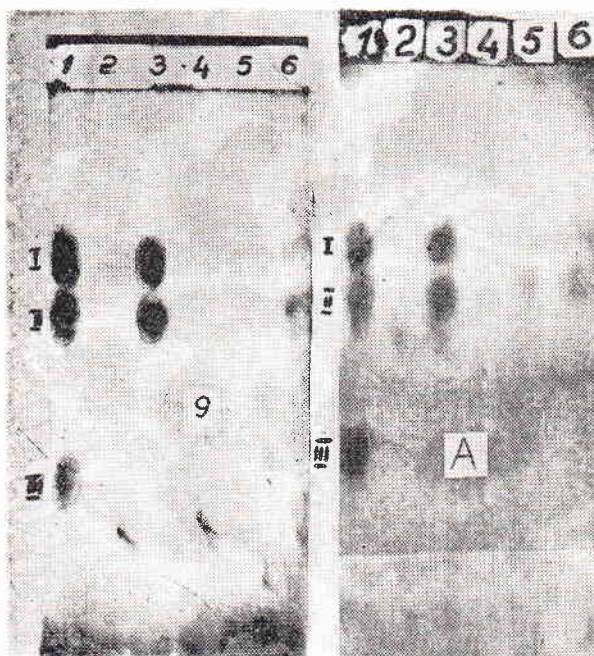
Rys. 3. Chromatogram zagęszczonego destylatu bezpośredniego z nieodbiałczonego ekstraktu ze 100 g wędliny 10 dni po ukończeniu wędzenia. Oznaczenia jak dla rys. 2.

II. Część technologiczna. Opisane powyżej prawidłowe postępowanie analityczne oznaczenia zawartości niższych lotnych kwasów tłuszczowych w wędlinach surowych o różnym stopniu zaawansowania pozwoliło na stwierdzenie, że:

1. W żadnej z analizowanych wędlin nie stwierdzono obecności kwasu propionowego i masłowego (rys. 1—7). Fakt ten pozwala wykluczyć fermentację propionową i masłową jako jedną z możliwych typów fermentacji węglowodanów i ograniczyć ją tylko do fermentacji kwasu mlekowego. Stwierdzenie powyższe obejmuje przy tym tylko fermentację połączoną z desmolizą cząsteczki heksozy i pozostawia nadal otwartą sprawę jej utlenienia do kwasów, które posiadają w swojej cząsteczce 6 atomów węgla, a więc takich jak np. kwas glukonowy, glukoronowy i cukrowy.

2. Aczkolwiek nie zawsze, można jednak w wędlinach surowych stwierdzić pewne nieduże ilości kwasu octowego. Stwierdzenie obecności tego kwasu jest jeszcze jednym dowodem, że w wędlinach surowych — przynajmniej w pewnym okresie — zachodzi heterofermentacja cukrów.

3. Analitycznie wykrywalnych ilości kwasu octowego nie stwierdza się w farszu wędlinowym ani też w wędlinie po 4 dobach dojrzewania, jak również w wędlinie po ukończeniu procesu wędzenia (rys. 4) i po pierwszych dwóch dobach przechowywania gotowego prze-



Rys. 4

Rys. 5

Rys. 4. Chromatogram zagęszczonego destylatu z parą wodną znad 100 g wędliny bezpośrednio po ukończeniu wędzenia. Wędlinę wyprodukowano z mięsa bydlęcego (wieloródka, 8-10 lat, 3 doby po uboju) świńskiego i stoniny. Dalsze jak dla rys. 2.

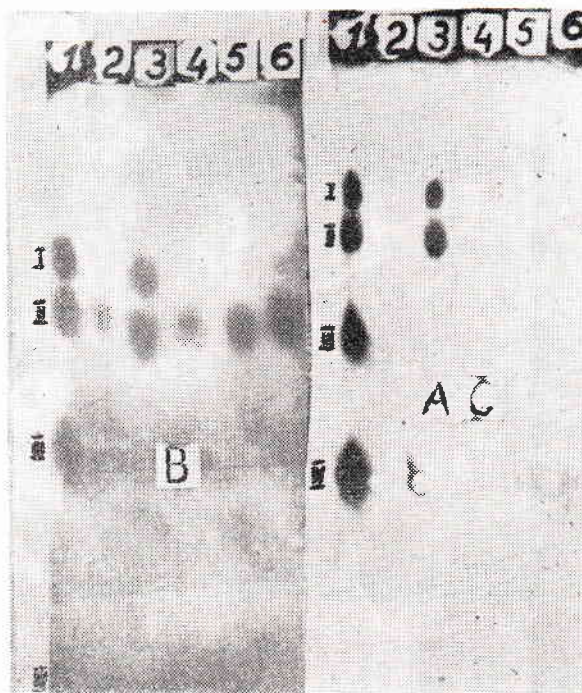
Rys. 5. Chromatogram zagęszczonego destylatu z parą wodną znad 100 g wędliny 5 dni po ukończeniu wędzenia. Oznaczenia jak na rys. 2.

tworu. W ilościach oznaczalnych wybraną metodą pojawia się kwas octowy dopiero po 5 dobach od ukończenia wędzenia i jest wykrywany po dalszych 10 i 20 dobach przechowywania wędlin doświadczalnych. (rys. 5, 2, 6). Są to okresy w których prawie wszystkie procesy biofizykochemiczne zachodzące w wędlinach surowych przebiegają z maksymalną intensywnością i osiągają szczytowy poziom (7, 17, 59, 60, 61). Po 40 dobach przechowywania wędlin doświadczalnych, w zagęszczonych destylatach z parą wodną znad 100 g próbek wędlin surowych typu serwołatka ponownie nie stwierdzono obecności kwasu octowego ani też innych poszukiwanych niższych lotnych kwasów tłuszczowych (rys. 7).

Obecność kwasu octowego po 20 dobach przechowywania gotowego przetworu i brak oznaczalnych jego ilości po upływie 40 dni od ukończenia wędzenia może być jeszcze jednym dowodem, że podczas długotrwałego poprodukcyjnego przechowywania wędlin surowych przeważać zaczynają procesy homofermentacyjne nad heterofermentacyjnymi (17, 59). Wynik ten jest zgodny z innymi opublikowanymi przez nas wcześniej obserwacjami (17). Wskazuje on ponownie na pogłębianie się warunków beztlenowych w dłużej przechowywanej wędlinie surowej. Zanik kwasu octowego w takiej wędlinie jest ponadto niewątpliwie związany z dalszą cenoanabiotyczną wymianą mikroflory przechowywanej wędliny. Wiadomo bowiem, że w miarę przechowywania wędlin

surowych rośnie w nich populacja pałeczek gramododatnich. (m.in. 59).

4. Stale powtarzający się brak kwasu octowego w farszu wędlinowym może być już uważany za dowód, że związek ten jest wykładnikiem nie tyle przyżyciowych lub poubojowych przemian zachodzących w tkance mięśniowej lub mięsie, ile tych reakcji, które są typowe dla technologicznie zmienionego środowiska w wyniku przerobu tego surowca na wędliny surowe. Pogląd ten został w pełni potwierdzony przez stwierdzenie braku kwasu octowego w mięsie bydlęcym, które pochodziło o różnych sztuk (wiek, pieć) lub też znajdowało się w różnym stadium zaawansowania autolizy poubojowej (różny okres przechowywania w chłodni). Wniosek taki uzasadnia analiza wyników oznaczeń, przykładowo przedstawionych na chromatogramie 4. Pomijając zagadnienie pochodzenia kwasu octowego z technologicznego dodatku cukrów do farszu wędlinowego bądź też z węglowodanów (glukozy) tkanki mięśniowej, jak również zastrzeżenia, wynikające z dokładności i czułości zastosowanej metody oznaczania jego obecności, stwierdzić zatem można jeszcze raz, że heterofermentacyjne przemiany cukrów są typowe dla wędlin surowych a nie dla mięsa jako surowca tych przetworów. Zakres przeanalizowanych odchylen stanu biofizykochemicznego nie daje również podstaw do stwierdzenia, że mięso, którego stan nie budzi subiektywnie uchwytanych zastrzeżeń, wpływa na przebieg tej heterofermentacji w sensie nasilenia lub



Rys. 6

Rys. 7

Rys. 6. Chromatogram zagęszczonego destylatu z parą wodną znad 100 g wędliny przechowywanej 20 dób po ukończeniu wędzenia. Oznaczenia jak na rys. 2.

Rys. 7. Chromatogram zagęszczonego destylatu z parą wodną znad 100 g wędliny przechowywanej 40 dni po ukończeniu wędzenia. Oznaczenia jak na rys. 2.

zaniżenia intensywności fermentacji kwasu octowego.

W odróżnieniu od tego pewne obserwacje wskazują na to, że na intensywność fermentacji kwasu octowego wpływać może charakter zabiegów technologicznych przerobu. Stwierdzono np. że rozdrabnianie surowca mięsnego na kustrze szybkoznającym sprzyja w pewnych okolicznościach napowietrzeniu (natlenieniu) masy wędlinowej. W takich warunkach środowiskowych nasila się fermentacja tlenowa, jaką jest fermentacja kwasu octowego. Jego powstanie może być związane z dekarboksylacją kwasu pirogronowego, którego stałą obecność stwierdzono również w wędlinach surowych. (17).

Nie ulega wątpliwości, że tego rodzaju wzmoczenie fermentacji kwasu octowego w wędlinach surowych jest technologicznie niepożądane. Zwiększona jego zawartość kształtuje przecież w sposób niekorzystny ich profil smakowy, a przede wszystkim profil zapachowy. Sądzić można jednak, że tych śladowych, wielokrotnie mniejszych niż kwasu mlekowego ilości kwasu octowego, które zdają się być stałym składnikiem wędlin o normalnym nasileniu heterofermentacji, w podobny sposób oceniać nie można.

Wnioski

1. Chromatograficzne oznaczanie zawartości niższych lotnych kwasów tłuszczowych w wędlinach surowych wymaga ich oddestylowania z parą wodną z nad homogenizatu i rozwijania chromatogramu przez 72 godz.

2. W żadnym przypadku nie stwierdzono w wędlinach surowych obecności kwasu propionowego i masłowego. Fakt ten wyklucza zatem możliwość tego rodzaju fermentacji węglowodanów, stanowiących stały składnik chemiczny tych przetworów.

3. W wędlinach surowych stwierdzono przejściowo obecność kwasu octowego. Obecność tego związku, nie wykrywanego w surowcu mięsnym, przeznaczonym na produkcję wędlin surowych, wskazuje na to, że węglowodany tych przetworów ulegają heterofermentacji kwasu mlekowego. Wynik ten jest zgodny z wynikami własnych wcześniej publikowanych prac.

4. Nasilenie heterofermentacji wydaje się zależeć nie tyle od rodzaju surowca mięsnego użytego do produkcji wędlin surowych, ile od okresu ich przechowywania. Kwasu octowego nie stwierdza się bowiem ani w okresie ich produkcji ani też w dłuższej przechowywanym gotowym przetworze. Kwas ten pojawia się w wędlinach surowych po upływie około 5 dni od wędzenia i znika ponownie po upływie około 3 tygodni ich przechowywania w magazynie nieklimatyzowanym.

5. Z uwagi na niepożądane oddziaływanie większych ilości kwasu octowego na profil smakowy i zapachowy wędlin surowych wyłania

się zagadnienie technologicznie uzasadnionej intensywności fermentacji tego kwasu i określenia potencjału oksydoredukcyjnego, regulującego natężenie fermentacji tlenowej i bez-tlenowej węglowodanów w wędlinach surowych.

Piśmiennictwo

1. Ashauer A.: Das Deutsche Wurst — und Fleischerhandwerk. München, 1960.
2. Kryłowa N., Laskowska J.: Biochimia miasa. Moskwa, 1957.
3. Benthlin E.: Fleischmeister. Berlin, 1938.
4. Planenberg C.: Handbuch für das Fleischergerberbe. Giessen, 1953.
5. Winter F.: Die neuzeitliche Fleischererei. Stuttgart, 1951.
6. Bechthold E.: Der praktische Fleischer. Stuttgart, 1951.
7. Pezacki W.: Die Fleischwirtschaft, 1961, 5, 390, 391—394.
8. Pezacki W., Jaroszewski Z.: Przemysł Spożywczy, 1961 nr 6, 21.
9. Pezacki W.: Przemysł Spożywczy, 1961, 9, 19.
10. Pezacki W., Jaroszewski Z.: Roczniki WSR w Poznaniu. W druku.
11. Pezacki W., Szostak D.: Wpływ technologicznego dodatku cukrów prostych i dwucukrów na przebarwienie wędlin surowych na przykładzie serwolatki. Maszynopis.
12. Grau R., Böhm: Deutsche Lebensmittel-Rundschau, 1957, 53, II, 254.
13. Möhler K.: Zeitschrift für Lebensmitteluntersuchung und Forschung, 1958, 108, 1, 20.
14. Pezacki W.: Biofizykochemiczne zagadnienia technologii wędlin surowych. Maszynopis.
15. Grau R.: Die Fleischwirtschaft, 1955, 4, 182.
16. Schwardt H.: Die Fleischwirtschaft, 1953, 5, 104.
17. Pezacki W., Szostak D.: Die Fleischwirtschaft, 1962, 3, 180.
18. Niwen F. C.: Quality in sausage production. Monografia 1960.
19. Coretti K.: Die Fleischwirtschaft, 1956, 5, 260.
20. Werner P.: Die Fleischwirtschaft, 1959, 6, 464.
21. Niinivaara F. P., Pohja M. S.: Die Fleischwirtschaft, 1957, 12, 789.
22. Coretti K.: Die Fleischwirtschaft, 1958, 4, 218.
23. Niinivaara F. P.: Zeitschrift für Lebensmitteluntersuchung und Forschung, 1957, 106, 187.
24. Kondratiew N., Siczkow P.: Miasnaja Industrija SSSR, 1962, 4, 54.
25. Starostin A., Kozłowa Z.: Miasnaja Industrija SSSR, 1961, 6, 15.
26. Prost E.: Die Fleischwirtschaft, 1960, 10, 813.
27. Pezacki W., Jaroszewski Z., Kołomak K.: Dynamika fermentacji wędlin surowych IV. Technologiczna rola zaszczepu czystych kultur drożdży. Maszynopis.
28. Pezacki W., Jaroszewski Z.: Dynamika fermentacji wędlin surowych II. Wymiana gazowa. Maszynopis.
29. Drozdow N., Żurawska N.: Trudy Moskiewskiego Technol. Inst. Przem. Mięsnego i Mleczarskiego, 1954, 2, 21.
30. Pawłowski P.: Biochimia, 1956, 5, 617.
31. Pezacki W.: Zmiany poubojowe surowców rzeźnych, PWPLiS W-wa, 1961.
32. Duda Z.: Przemysł Spożywczy, 1962, 5, 45.
33. Dzierżyńska-Cybulsko B.: Przemysł Spożywczy 1962.
34. Gorobiec A.: Woprosy Pitanija, 1958, 1, 93.
35. Manerberger A., i inni: Technologie Miasa i Miasoproduktow, Moskwa, 1959.
36. Gołwokin: Trudy t. 14. Leningradskij Technologiczskij Institut Chelodilnoj Promyslennos i. 1956.
37. Szczepańska H.: Tłuszcze i środki piorące, 1961, 1.
38. Szczepańska H.: Tłuszcze i środki piorące, 1962, 2.
39. Thielemann H., Behrens U., Leibnitz E.: Chem. Techn. 1961, 12, 737.
40. Thielemann H., Behrens U., Leibnitz E.: Chem. Techn. 1962, 3, 162.
41. Friedemann T. E.: J. Biol. Chem. 1938, 123, 1, 161.
42. Hutchens I. O., Kass B. M.: J. Biol. Chem. 1949, 177, 2, 571.
43. Krüger D., Tschirch E.: Ber. Chem. 1929, 62, 2776.
44. Arcybaszewa J., Faworskaja I.: Zurnał Anal. Chimii, 1961, 16, 3, 370.
45. Lugg I. W. M., Overel B. T.: Nature 1947, 160, 87.
46. Fink K., Fink R. H.: Proc. Soc. Expt. Biol. Med. 1949, 70, 654.
47. Isherwood F. A., Hanes C. S.: Biochem. J. 1953, 55, 5, 324.
48. Janicki J., Niewiarowicz A., Skorupski M.: Przemysł Chemiczny, 1954, 8, 417.
49. Hartley R. D., Lawson G. I.: J. Chromatog. 1960, 4, 410.
50. Asatianin C.: Uspechi Chimii, 1953, 22, 291.
51. Brown E.: Biochem. J. 1950, 47, 598.

52. Kennedy E. P., Barker H. A.: *Anal. Chem.* 1951, 23, 1033.
53. Hiscox E. R., Berridge N. I.: *Nature*, 1950, 166, 522.
54. Lindqvist D., Storgards F.: *Acta Chem. Scand.* 1953, 7, 87.
55. Amano K., Tamiya F.: *Bull. Japan. Soc. Sci. Fisheries*, 1950, 16, 17.
56. Grau R., Günther H.: *Fleischwirtschaft*, 1962, 3, 184.
57. Janicki i inni: Chromatograficzne oznaczanie kwasów organicznych (propionowego i octowego) produkowanych przez bakterie propionowe w zależności od źródła węgla w podłożu. *Maszynopis*.
58. Praca zbiorowa: *Chromatografia*, PWN, W-wa, 1957, 637.
59. Pezacki W., Dzierżyńska-Cybulko B., Urbaniak E., Gołębiowska S.: *Mikroflora wewnętrzna serwatki w okresie jej produkcji i przechowywania*. *Maszynopis*.
60. Pezacki W., Duda Zb.: *Die Veränderung von Rohwurst — Eiweiss während Herstellung und Aufbewahrung*, *Die Fleischwirtschaft*. W druku.
61. Pezacki W., Duda Zb., Lipiński M., Bartczak J.: *Medycyna Weterynaryjna* 1962, 9, 518.

Adres autora: dr Zbigniew Duda, Poznań, ul. Mazowiecka 48.

Дуда З., Пезацки В. ДИНАМИКА ФЕРМЕНТАЦИИ НЕСВАРЕННЫХ ВЕТЧИН III. НИЗШИЕ ЛЕТУЧИЕ ЖИРНЫЕ КИСЛОТЫ

Методом бумажной хроматографии определялись продукционные и хранилищные изменения летучих низших органических кислот в несваренных ветчинах. Исследовалось влияние процессов обработки, времени хранения готовой переработки, а также влияние биохимического состояния мяса (возраст и пол убойных животных, степень послеубойного автолиза) на углеводный обмен в экспериментальных ветчинах. Среди продуктов ферментационных процессов, происходящих в несваренных ветчинах, не определялись пропионовая и масляная кислоты. Вместо этого обнаруживали уксусную кислоту на 5–20 день хранения готового переработанного материала. В ветчинах сохраняемых долже не обнаруживали уже уксусной кислоты. Присутствие уксусной кислоты в несваренных ветчинах позволяет засчитывать ферментацию углеводов в таких мясных продуктах к молочно-кислотной гетероферментации. Углеводы эти не подвергаются пропионовой и масляной ферментации.

Duda Z., Pezacki W. — Dynamics of fermentation of raw cured pork products III. Lower volatile fatty acids.

Using the unidirectional paper chromatography method determinations were made of the production and storage changes in the lower volatile organic acids in raw cured pork products. Examinations were made on the influence of the treatment processes, storage time — duration of the completed product as well as on the influence of the biochemical state of meat (age and sex of the slaughtered animal and the degree of postslaughter autolysis) on the direction of metabolic changes of carbohydrates in cured pork products of the soft link sausage kind.

Among the products of fermentation processes in raw cured pork products the presence of propionic and butyric acids was not established. However, the presence of acetic acid was determined. Detectable amounts of acetic acid could be determined not before the lapse of 5 to 20 days of storage of the completed product. In raw cured pork products stored longer acetic acid was again undetected.

The presence in raw cured pork products of acetic acid offers ground to include the fermentation of carbohydrates of this kind in meat products to lactic acid heterofermentation. These carbohydrates, however, are subjected to propionic and butyric fermentation.

Duda Z., Pezacki W. — La dynamique de la fermentation des charcuteries crues. III. Acides gras volatiles inférieurs.

Les auteurs définissaient les changements qualitatifs des acides gras volatiles inférieurs dans la char-

cuterie crue à l'aide de la chromatographie monodirectionnelle sur papier.

On investiga l'influence des processus de façonnage, du temps de conservation du produit achevé, de même que l'influence de l'état biochimique de la viande (age et genre de l'animal abattu et degré d'autolyse de l'abat) sur la direction des transformations des hydrates de carbone dans la charcuterie expérimentale du type de servelatka.

Parmi les produits de fermentation survenant dans la charcuterie crue on ne détermina pas la présence de l'acide propionique ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$) et de l'acide butyrique. On constata l'apparition de l'acide acétique mais les quantités permettant une détection étaient définies seulement entre le 5-ème et le 20-ème jour de la conservation du produit achevé. Dans la charcuterie conservée plus longtemps l'acide acétique n'était plus constaté.

La présence de l'acide acétique dans la charcuterie crue permet de compter la fermentation des hydrates de carbone dans ces produits à la hétérofermentation de l'acide lactique.

Ces hydrates de carbone ne subissent pas de fermentation propionique et butyrique.

Duda Z., Pezacki W. — Gärungsdynamik der Rohwürste. III. Niedrigere flüchtige Fettsäuren.

Mit der Methode einer einseitigen Papierchromatographie wurden produktive und aufbewahrungsqualitative Veränderungen der niedrigeren organischen Säuren in Rohwürsten bestimmt.

So wurde der Einfluss der Bearbeitungsprozesse, Aufbewahrungsdauer eines fertigen Fabrikats sowie der Einfluss des biochemischen Fleischzustands (Alter und Geschlecht des Schlachtieres, Grad des postmortalen Fortschreitens der Autolyse) auf die Richtung des Kohlenhydratwechsels in experimentellen Selchwaren Typus Servelatwurst untersucht.

Unter den Produkten der Gärungsprozesse der rohen Selchwaren ist nicht die Propion- und Buttersäure bezeichnet worden. Dagegen wurde das Auftreten der Essigsäure festgestellt. Aufdeckbarer Inhalt an Essigsäure wurde aber erst zwischen dem 5 und 20 Tage der Aufbewahrung des fertigen Fabrikats bestimmt. In den länger aufbewahrten Selchwaren wurde die Essigsäure nicht wahrgenommen.

Anwesenheit der Essigsäure in Rohwürsten erlaubt die Gärung der Kohlenhydrate in derartigen Fleischfabrikaten der Heterogärung der Milchsäure einzurechnen.

Die genannten Kohlenhydrate unterliegen aber nicht einer Propion- und Buttergärung.

WHITNEY L. F.: Wpływ malucydyny na ciążę u psów. (The effect of malucidin on canine pregnancy). *Vet. Med.* 54:25 (1959).

Malucydyna jest częściowo oczyszczonym wyciągiem drożdży, który przy sprawdzaniu własności antybiotycznych powodował zahamowanie ciąży u myszy i suk a nie wykazał tego działania u innych zw. laboratoryjnych. Do badań użyto 7 suk. Podanie 10 ml malucydyny dożylnie suce wagi 60 f. powodowało resorpcję w ciągu 24–48 godz. zarodka w połowie ciąży. Pod wpływem malucydyny zarodki zamieniały się w czerwone galaretowate masy oraz następowało obkurczenie łożyska. Suka u której w ten sposób przerwano ciążę 4-krotnie była następnie zdolna do zapłodnienia i produkcji normalnych szceniąt. Malucydyna nie uszkadza nerek. Po pierwszej dożylniej iniekcji u sukii zjawiają się ostre objawy obniżonego ciśnienia, które przemijają w ciągu 24 godzin. Można temu zapobiec przez podanie dawki odczulającej w ilości 10% dawki pełnej na 10 min. przed podaniem malucydyny. Mechanizm działania malucydyny nie jest znany. Z. Z.