

## A fehérje táplálkozási értékének változása hőkezelt tejporokban\*

DWORSCHÁK ERNŐ ÉS HEGEDÜS MIHÁLY

Országos Élelmezés- és Táplálkozástudományi Intézet, Budapest

Érkezett: 1972. március 15.

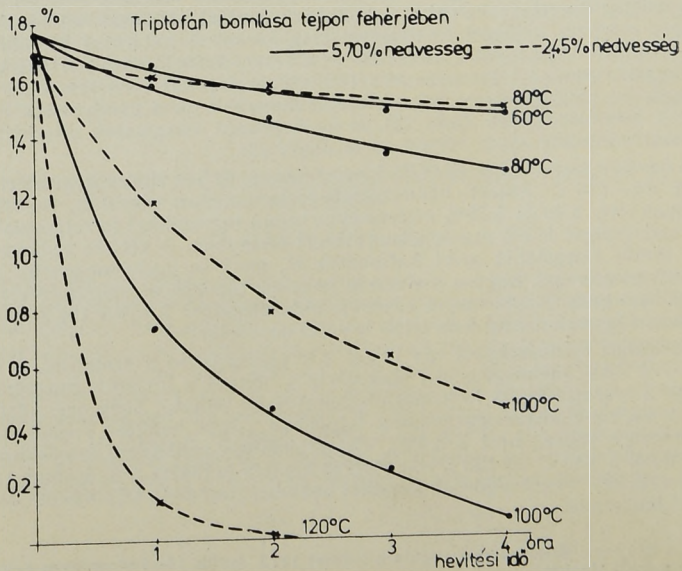
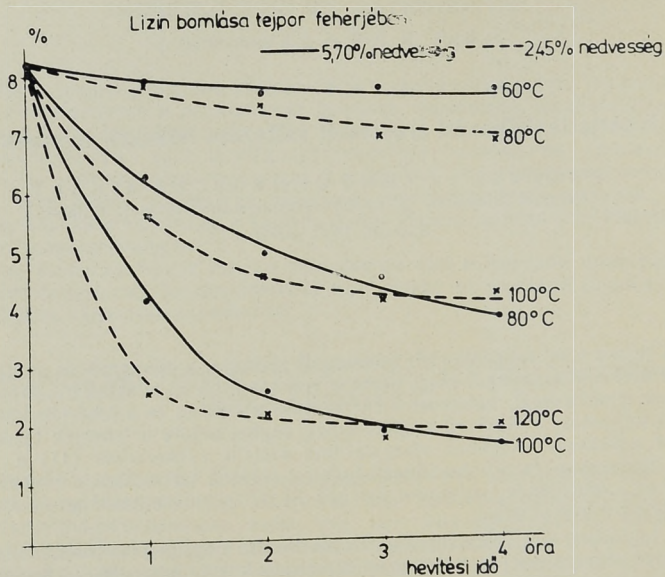
A tejpor a tej leggyakoribb konzervált formája, a csecsemő- és gyermektápszerek fontos alapanyaga. Nagy szerepe van továbbá az állattakarmányozásban. A tejpor gyártásánál, valamint a tárolásánál a cukrok és a fehérjék között egy kémiai folyamat, a Maillard-reakció megy végbe, amely a fehérjék táplálkozási értékét csökkenti. Régebbi vizsgálataink szerint (*Dworschák* (1)) a sovány tejpor nedvesség- és 5-hidroximetil-furfurol (HMF) tartalmának növekedésével csökkent a fehérjének papainnal történő in vitro emészthetősége és a felhasználható lizin mennyisége.

A tejporban lejátszódó folyamatok pontosabb megismerése érdekében modell-kísérletet végeztünk: jól definiált körülmények között hőkezeltük a tejport, mégpedig olyan mértékben, hogy nem kellett figyelembe vennünk a tejporban az addig bekövetkezett reakciókból (előállítás, tárolás) származó károsodásokat. A tejpor intenzív utólagos hevítésével meg kívántuk határozni az adott tejfehérje-laktóz rendszerben a hőkezelés és a fehérjék táplálkozási értéke közötti összefüggést, amelyből bizonyos következtetéseket próbáltunk levonni a tárolhatóságra is. Hasonló nagy hőkezelést alkalmaznak pl. a gyógyszerek lejárati idejének megállapítására *Zajta* (2), de ilyen jellegű vizsgálatok elterjedtek az élelmiszertudomány egyes területein is *Zukál* (3).

A hevítési kísérleteket KUTESZ gyártmányú, 615-ös típusú kémcsőtermosztátban, 60–120 °C közötti hőmérsékleti tartományban végeztük, Berettyóújfalun gyártott, 2,45 és 5,70% nedvességtartalmú tejporokkal (a tejporszabvány 5,0% nedvességet ír elő maximálisan) lezárt edényben. A kétféle nedvességtartalmú minta vizsgálatát azért határoztuk el, mert az irodalom szerint ugyan több helyen szerepel, hogy a nedvesség növelése fokozza az aminosav-vesztéseket *Erbersdobler* (4), és rontja a fehérje oldékonyságot *Lindner* (5), de kvantitatív összefüggéseket még nem írtak le ezzel kapcsolatban.

Vizsgálati eredményeink egy részét a következőkben ismertetjük. A fehérjében levő lizin- mennyiségének alakulását a hőkezelés idejének függvényében az 1. ábra mutatja be. A folyamat-diagramból jól látható, hogy egy adott hőfokon a nagyobb nedvességtartalmú tejporban a lizin bomlása sokkal intenzívebben megy végbe, mint a 2,45% víztartalommal rendelkező mintákban. Az utóbbiaknál a 100 °C és 120 °C-on történt hevítés hatására a 4. órában a görbe ellaposodik, egyébként a görbék mindkét nedvességtartalmú tejporoknál hasonló lefutást mutatnak.

\* A Központi Élelmiszeripari Kutató Intézet 1972. április 14-i tudományos kollokviumán elhangzott előadás.



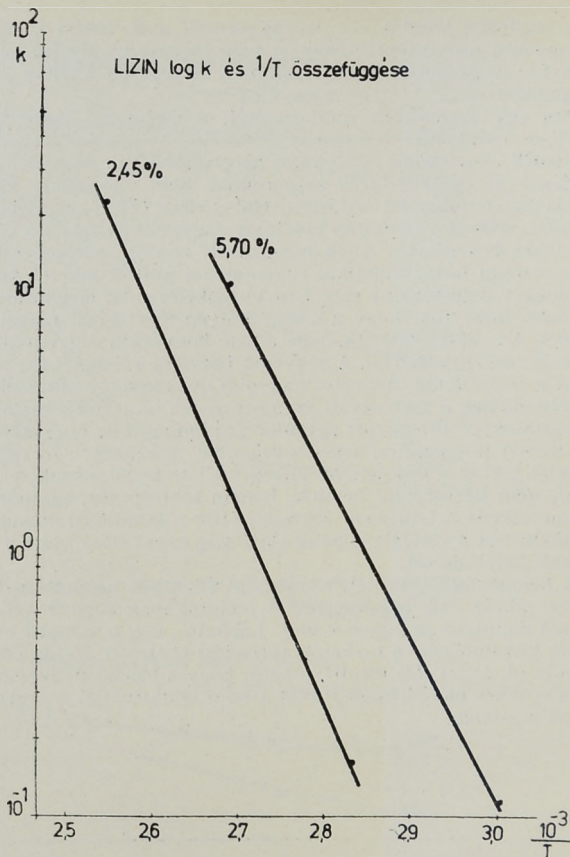
A triptofán bomlásának időfüggvényét a 2. ábrán láthatjuk. A bomlási sebességnek a nedvességtartalomtól való függése kvalitatív jelleggel itt is megfigyelhető. A görbék lefutása azonban lényegesen eltér a lizinnél tapasztaltaktól.

Még egy esszenciális aminosavnál, a metionnál figyeltünk meg kisebb, 5–20%-os csökkenést a vizsgált hőkezelési feltételek mellett. Eredményeink megfelelnek az irodalmi adatoknak *Erbersdobler* (6), azzal a különbséggel, hogy triptofánra az egyes szerzők tejporokban nem vizsgáltak, vagy nem találtak változásokat a hőkezelés hatására. Hal-*Pelroy* (7) és szójafehérje *Badenhof* (8) hevítéskor viszont a triptofán bomlását nagyobbak találták a lizinnél.

A lizin és triptofán előbb bemutatott bomlási görbéinek grafikus differenciálása alapján formálkinetikai egyenleteket állítottunk föl, ezen belül reakció-részrendeket állapítottunk meg. Bruttó-reakciórendet meghatározni nem lehetett, mert nem tudhattuk, hogy a laktóz milyen mértékben reagál az egyes aminosavakkal. A 3. ábrán látható, hogy a lizin bomlására negyedrendű, a triptofánra elsőrendű reakció jellemző. A negyedik hatvány a lizinnél azt jelenti, hogy a tejporban a triptofánnál négyszer nagyobb gyakorisággal ütközik más molekulákkal, valószínűleg a laktózával. Szerepel az ábrán a HMF képződési egyenlete is. A vizsgálatokból létrehozott egyenlet alapján mint az ún. szabad, mind az összes HMF *Keeney* (9) az idővel egyenes arányban keletkezett. Az egyenletben szereplő fehérje és laktóz a kísérleti feltételek mellett konstansnak számíthatnak, a HMF ugyanis nem közvetlenül belőlük, hanem többlépcsős, egymást követő reakciók végtermékeként keletkeznek *Reynolds* (10); a kiindulási anyagok koncentrációinak csökkenése a vizsgált időszak alatt még nem befolyásolta a reakciósor utolsó tagjának keletkezését.

A bemutatott egyenletek sebességi állandóit meghatároztuk és azok logaritmusát ábrázoltuk a hőmérséklet reciprokának függvényében. Amennyiben a kapott pontokon át egyenes volt húzható, úgy a vizsgált hőmérsékleti tartományra kiszámoltuk a reakciók aktivitási energiáit. Példa erre a lizin bomlási reakciója (4. ábra). Jól megfigyelhető, hogy a kisebb nedvességtartalmú tejporban az egyenes meredeksége, tehát a bomlás aktiválási energiája nagyobb, mint a másik mintában.

|                               |  |
|-------------------------------|--|
| LIZIN                         | $\frac{d[\text{Lys}]}{dt} = -k \cdot [\text{Lys}]^4$   |
| TRIPTOFÁN                     | $\frac{d[\text{Try}]}{dt} = -k \cdot [\text{Try}]$   |
| 5-HIDROXIMETIL-FURFUROL (HMF) | $\frac{[\text{HMF}]}{t} = k \cdot \underbrace{[\text{Laktóz}]^x \cdot [\text{Fehérje}]^y}_{\text{konst.}}$ |



Az egyes reakciók aktiválási energiái az 1. táblázatban szerepelnek. A kisebb nedvességtartalmú mintákban az energiaértékek nagyobbak, tehát a reakció beindításához nagyobb külső aktiválás szükséges. Jelzik azt is, hogy a 2,45% nedvességet tartalmazó tejporban alacsonyabb hőmérsékleten a reakció sebességek kisebbek, mint az 5,70%-osban. Hasonló jelenséget találtak változó nedvességtartalmú burgonyában *Hendel* (1). 5,70% nedvességtartalmú tejporban a HMF képződése közel azonos aktiválási energiát igényel, mint a cukrok oldatában *Örsi* (12), *Dworschák* (13). A Maillard-reakció különböző komponenseinél mért képződési folyamatok aktiválási energiái nagyjából megegyeznek a lizinre és triptofánra kapott eredményeinkkel *Song* (14), *Reynolds* (10), *Lea* (15), amely a reakciók rokonságára utal.

## Reakciók aktiválási energiái

$$\left( \frac{\text{K kal}}{\text{mol}} \right)$$

|   | Reakció jellege | 5,70%     | 2,45% |
|---|-----------------|-----------|-------|
|   |                 | nedvesség |       |
| HMF (szabad)                                  | képződés        | 34,8      | 43,6  |
| HMF (összes)                                  | képződés        | 28,8      | 38,4  |
| Telítetlen karbonil vegyületek<br>Ext. 278 nm | képződés        |           | 30,9  |
| LIZIN   | bomlás          | 28,6      | 33,2  |
| TRIPTOFÁN                                     | bomlás          |           | 28,3  |

Az aktiválási energiák egy adott hőmérsékleti tartományban való ismerete csak bizonyos feltételek mellett teszi lehetővé az ettől eltérő hőmérsékletre való extrapolálást, különösen nem szokásos ez szilárd fázisú reakcióknál. Mégis, ha a lizin bomlási sebességét megpróbáljuk a szobahőmérsékleten való tárolásra kiszámítani, akkor az irodalmi adatokkal nagyságrendileg egyező eredményekhez jutunk, amelyek lehetővé teszik a kvalitatív orientálódást a tejporok tárolási körülményeinél.

A reakció-sebességek összefüggését a nedvességtartalom változásával a kétféle minták sebességi állandóinak hányadosával jellemeztük. A 2. táblázatból láthatjuk, hogy míg a tejpor nedvessége 2,45%-ról 5,70%-ra nő, addig a lizin bomlási sebessége 6–7-szeresre, ezzel szemben a triptofáné csak 2,5-szörösére növekszik. Ez a megállapítás megint aláhúzza a lizin és triptofán bomlási reakciójának eltérő mechanizmusát.

2. táblázat

## A sebességi állandók aránya a különböző nedvességtartalmú mintákban

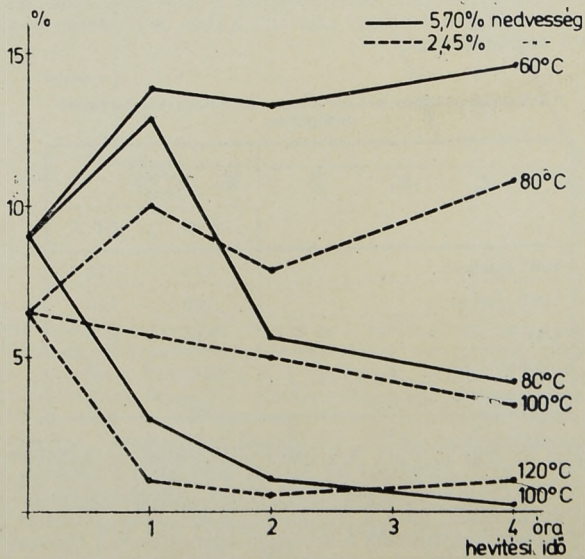
|                        | $\frac{k_{5,7\%}}{k_{2,15\%}}$ |        |
|------------------------|--------------------------------|--------|
|                        | 80 °C                          | 100 °C |
|                        | HMF (szabad)                   | 15,8   |
| HMF (összes)           | 7,80                           | 2,88   |
| LIZIN                  | 6,95                           | 6,30   |
| TRIPTOFÁN              | 2,47                           | 2,10   |
| Barnulás (Ext. 465 nm) | 1,53                           | 3,16   |

A hőkezelés hatását a lizinre és a triptofánra legjobban a bomlási reakciók felezési ideje fejezi ki (3. táblázat) (az az idő, mely alatt a kérdéses anyag fele elbomlik). 80 és 100 °C-on történt hevítésnél, 5,70% nedvességtartalmú tejporban a lizin gyorsabban bomlik, mint a triptofán, a 2,45%-osnál fordított a helyzet. Ennek a jelenségnek magyarázata a sebességi állandóknak a nedvességtől való eltérő függésében rejlik, amelyet az előzőekben már megtárgyaltunk.

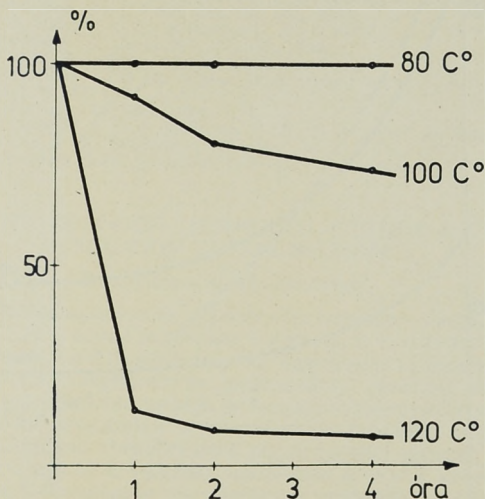
Lizin és Triptofán bomlások felezési ideje  
(perc)

|                               | 60 °C | 80 °C | 100 °C | 120 °C | 140 °C |
|-------------------------------|-------|-------|--------|--------|--------|
| LIZIN                         |       |       |        |        |        |
| tejpor<br>(5,70 % nedvesség)  | 2820  | 289   | 29     |        |        |
| tejpor<br>(2,45 % nedvesség)  |       | 2010  | 182    | 14     |        |
| tojáspor<br>(2,8 % nedvesség) |       |       |        |        | 356    |
| TRIPTOFÁN                     |       |       |        |        |        |
| tejpor<br>(5,70 % nedvesség)  | 691   | 450   | 57     |        |        |
| tejpor<br>(2,45 % nedvesség)  |       | 1110  | 118    | 18     |        |
| tojáspor<br>(2,8 % nedvesség) |       |       |        | 227    |        |

Tejpor fehérje papainos emészthetősége „in vitro”



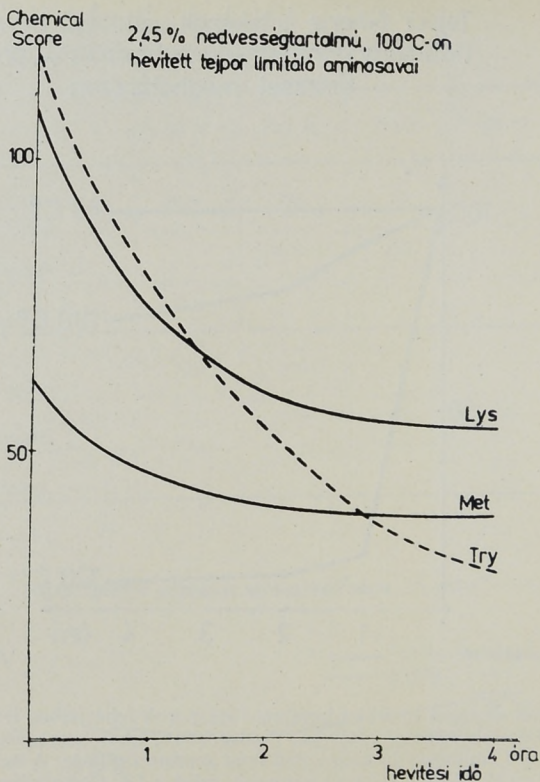
Tejpor fehérje értékének változása hevítés hatására, *Tetrahymena pyriformis* W. protozoa törzssel meghatározva



Az ábrán szerepel továbbá hevített tojásporok fehérjeiben levő lizin és triptofán bomlásának felezési ideje is. Tojásporban, ahol lényegében cukor nincs jelen, mindkét aminosav bomlása első rend szerint zajlik le. A lizin felezési ideje még 140 °C-os hevítéskor is jóval nagyobb, mint a 120 °C-on hőkezelt triptofáné. Ez a tény arra utal, hogy a lizin bomlását a cukor jelenléte sokkal jobban elősegíti, mint a triptofánét, mint ahogy erre a tejporban levő reakciók részrendjei is rámutattak.

A papainnal történő *in vitro* emészthetőség az eddigi eredményekkel analóg módon változik, beleértve a tejpor nedvességtartalmától való függést is (5. ábra). Az alacsonyabb hőfokon (60–80 °C) történő emészthetőség növekedést valószínűleg a fehérje denaturálódása okozza, összhangban egyes szerzők eredményeivel *Freimuth* (16).

A fehérje táplálkozási értékét a maga egészében a *Tetrahymena pyriformis* W protozoon törzssel mértük meg 2,45%-os nedvességtartalmú hevített tejporban (6. ábra). Míg 80 °C-on a fehérje értéke nem változott, 100 °C-on jelentős, 120 °C-on nagymértékű csökkenés következett be; az utóbbi esetben a vonaldiagram emlékeztet a triptofán és a lizin bomlási görbéire. A jelenség összefüggésbe hozható a limitáló aminosavak alakulásával hevített tejporokban. Kisebb hőkezelésnél, így 80 °C-on a metionin a limitáló aminosav, és mivel ennek a bomlása csekély, a fehérjeérték nem változik. Viszont 120 °C-os hőkezelésnél már az igen bomlékony triptofán a limitáló. A triptofán a metionintól 100 °C-on történő hevítéskor veszi át a limitáló szerepét, ezt mutatja be a 7. ábra, ahol az



ordinátán a tojásfehérjéhez százalékosan viszonyított aminosavak vannak feltüntetve (Chemical score). A Tetrahymena pyriformissal felmért hőkezelés okozta fehérjeérték változások tehát nagyjából megfelelnek a klasszikus limitáló aminosav elvnek.

Munkánkat tovább kívánjuk fejleszteni, elsősorban a tárgyalt aminosavak bomlási kinetikájának részletesebb megismerésével mind szilárd, mind folyadék fázisban. Eddigi eredményeink aláhúzták a tejporban a kevésbé vizsgált triptofán termolabilitását, bomlásának eltérő mechanizmusát a lizinétől. Végül, de nem utolsósorban eredményeink felhívják a figyelmet arra, hogy tárolásnál főleg a lizin megvédése érdekében a tejpor és a belőle készült csecsemőtápszerek nedvességtartalmát minél alacsonyabb szinten kell tartani.

Köszönetet mondunk Csendes Jánosné és Gadó Veronika szorgalmas és lelkiismeretes technikai közreműködéséért.



- (1) Dworschák, E. és Erdélyi, E.: Ernährungsf., 12, 417, 1967.
- (2) Zajta, E.: Acta Pharm. Hung., 32, 129, 1962.
- (3) Zukál, E.: A húsz miofibrilláris fehérjének változása intenzív hőkezelés hatására. Előadás a KÉKI Tudományos Kollokviumán, 1971. márc. 26.
- (4) Erbersdobler, H.: Milchwissenschaft, 25, 280, 1970.
- (5) Lindner, K.: Élelmészeti Ipar, 5, 196, 1951.
- (6) Erbersdobler, H. és Dümmer, H.: Z. Tierernähr. Futtermittelkde, 28, 224, 1971.
- (7) Pelroy, G. A. és Spinelli, J.: J. Food, Sci., 36, 144, 1971.
- (8) Badenhop, A. F. és Hackler, L. R.: J. Food Sci., 36, 1, 1971.
- (9) Keeney, M. és Basette, R.: J. Dairy Sci., 42, 945, 1959.
- (10) Reynolds, T. M.: Adv. Food Res., 14, 167, 1965.
- (11) Hendel, C. E., Silveira, V. G. és Harrington, W. O.: Food Technol., 9, 433, 1955.
- (12) Órsi, F.: Nahrung, 15, 43, 1971.
- (13) Dworschák, E.: Nahrung, 15, 263, 1971.
- (14) Pill-Soon Song, Chichester, C. O. és Stadtman, F. H.: J. Food Sci., 31, 906, 1966.
- (15) Lea C. H. és Hannan, R. S.: Biochem. et Biophys. Acta, 3, 313, 1949.
- (16) Freimuth, U.: Előadás a BME Jubileumi Tudományos Ülésszakán 1971. október 8.

## ИЗМЕНЕНИЕ ПИТАТЕЛЬНОЙ ЦЕННОСТИ БЕЛКОВ В ТЕРМООБРАБОТАННОМ СУХОМ МОЛОКЕ

Э. Дворшак и М. Хегедюш

Авторы в качестве модельных рпытов обезжиренное сухое молоко с содержанием 2,45 и 5,70% влаги нагревали в интервале температуры 60–120°C и разные продолжительности времени. На основании проведенных испытаний установили формалкинетические зависимости реакции образующихся при нагреве. На расщепление лизина в белках характерным является четвертьстепенная, а на триптофан первостепенная реакция. В связи с этим сахара более эффективно способствуют расщеплению лизина, чем триптофана. Энергия активности изучаемых процессов в сухом молоке с низким влагосодержанием (образование 5-гидроксиметилфурфуrolа, расщепление лизина, триптофана) были выше чем в сухом молоке с высшим влагосодержанием.

Расщепление лизина более всего зависит от влагосодержания сухого молока, по сравнению с триптофаном; кроме расхождения имеющих в порядке реакции этот факт тоже удостоверяет другой механизм расщепления. В сухом молоке с влагосодержанием 5,70% период полураспада характеризующее расщепление триптофана прибл. на два раза превышала величину периода полураспада лизина.

Переваримость „in vitro” с папаином, помимо термообработки чувствительно реагирует на изменение влагосодержания образцов. Изменение белковой ценности определённой штаммом *Tetrachylena pyriformis* W protozoa в основном происходит одновременно с расщеплением лимитирующим аминокислот. При более низких термообработках лимитирующая аминокислота довольно стабильная; при высших температурах триптофан выполняет лимитирующую роль и соответственно этому белковая ценность в большей степени уменьшается.

## ÄNDERUNG DES EIWEISS-NÄHRWERTES IN HITZEBEHANDELTEN MILCHPULVERN

E. Dworschák und M. Hegedüs

Die Verfasser erhitzen magere Milchpulver mit einem Feuchtigkeitsgehalt von 2,45 und 5,70% im Temperaturintervallum 60–120 C verschiedene Zeiten lang zum Modellversuch. Aufgrund der Versuche konstruierten sie für einzelne, bei der Erhitzung eintretende Reaktionen formalkinetische Zusammenhänge.

Im Eiweiss ist für die Zersetzung des Lysins eine Reaktion vierter Ordnung für diejenige des Tryptophans eine solche erster Ordnung charakteristisch. Im Zusammenhang damit fördern die Zucker die Zersetzung des Lysins mehr, als diejenige des Tryptophans.

In dem Milchpulver mit geringerem Feuchtigkeitsgehalt waren die Aktivierungsenergien der untersuchten Vorgänge (Entstehung von 5-Hydroxymethylfurfurol, Zersetzung von Lysin, Tryptophan) grösser, als in demjenigen mit mehr Feuchtigkeitsgehalt.

Die Zersetzung des Lysins hängt in höherem Masse von dem Feuchtigkeitsgehalt des Milchpulvers ab, als die des Tryptophans; Ausser dem Unterschied der Reaktionsordnung besteht auch deshalb die Wahrscheinlichkeit eines anderen Zersetzungsmechanismus. In dem Milchpulver mit Feuchtigkeitsgehalt 5,70% ist z. B. die für die Zersetzung charakteristische Halbierungszeit beim Tryptophan etwa zweimal so lang, als beim Lysin.

Die Verdaulichkeit *in vitro* mit Papain, reagiert bei der Hitzebehandlung auf die Änderung des Feuchtigkeitsgehaltes der Proben ebenfalls empfindlich.

Die Änderung der mit dem Protozoon-Stamm *Tetrahymena pyriformis* W bestimmten Eiweisswerte verläuft mit der Zersetzung der limitierenden Aminosäuren ungefähr parallel. Bei einer geringeren Hitzebehandlung ist das limitierende Methionin ziemlich stabil; bei einer höheren Temperatur übernimmt das Tryptophan die limitierende Rolle und dem entsprechend sinkt der Eiweisswert erheblich.

#### CHANGES IN THE NUTRITIONAL VALUE OF PROTEINS IN HEATTREATED POWDERED MILK

*E. Dworschák and M. Hegedüs*

As a model experiment, samples of powdered skim milk of a moisture content of 2.45 and 5.70 per cent were exposed to heat in the temperature interval 50 to 120°C for various periods. On the basis of the experimental results, certain formal kinetical correlations were established for some reactions occurring during heating. In milk protein the degradation of lysine is characterized by a reaction of fourth order as a partial reaction whereas that of tryptophane by a reaction of first order. In this relation the degradation of lysine is promoted by sugars to an extent greater than the degradation of tryptophane.

In powdered milk of lower moisture content the energies of activation of the examined processes (formation of 5-hydroxymethyl furfural, degradation of lysine and tryptophane) exceeded the values obtained with powdered milk of higher moisture content.

The degradation of lysine depends on the moisture content of powdered milk to an extent greater than that of tryptophane. Besides the difference in the orders of the reaction this points also to differences in the mechanism of decomposition. In the powdered milk of a moisture content of 5.70 per cent, the halving time characterizing the degradation was about twice as high with tryptophane than that observed with lysine.

The *in vitro* digestibility with papain under heat treatment is also very sensitive to changes in the moisture content of the samples.

Changes in the protein values established by the protozoa strain *Tetrahymena pyriformis* W proved to be approximately parallel to the degradation of the limiting aminoacids. At a milder heat treatment, the limiting methionine is rather stable whereas at a higher temperature the limiting role is taken over by tryptophane, and the protein value accordingly decreases to a great extent.