

PRZEMIANY CHEMICZNE I BIOCHEMICZNE W ŻYWNOCÍ MROŻONEJ

Marcin MARKOWSKI
Wydział Mechaniczny
POLITECHNIKA GDAŃSKA

Projektując układy chłodnicze przeznaczone do zamrażania żywności, oraz ustalając parametry tego procesu, należy mieć na uwadze głównie jakość produktu. Chcąc aby była ona możliwie najwyższa, należy zdawać sobie sprawę z tego, jakim zmianom podlega mrożone pożywienie.

W trakcie wymrażania tkanki zwierzęcej, gdy przekroczona zostanie temperatura krioskopowa, w głąb produktu zaczyna przesuwać się tzw. **front lodowy**. Jest to zjawisko wysoce niekorzystne dla tkanek organicznych. Nie da się go niestety uniknąć. W trakcie przesuwania się frontu lodowego, woda zawarta w komórkach i przestrzeni między nimi przechodzi przemianę fazową. Ponieważ pozostałe substancje ciekłe mają punkty eutektyczne na innych poziomach temperatury, ulegają one zagęszczeniu. Zagęszczenie substancji organicznych pogarsza ich jakość. Prowadzi to do obumierania mikroflory produktów. Powoduje wystąpienie procesów osmotycznych (w wyniku których rozpadają się błony komórkowe). Dodatkowo, w trakcie wymrażania wody zachodzi wymiana jonów między fazą płynną a strukturami komórkowymi. Posuwający się w głąb produktu front lodowy wywiera ciśnienie na tkanki. W efekcie jego wzrostu dochodzi do wyprowadzenia poza objętość mrożonki niezestalonej, zgęstniałej fazy płynnej. Są to procesy nieodwracalne, powodujące znaczne pogorszenie właściwości organoleptycznych rozmrożonych produktów. Ponadto, gdy proces mrożenia przebiega wolno, powierzchnia frontu lodowego przybiera formę kryształowych igiełek, które

uszkadzają mechanicznie komórki.

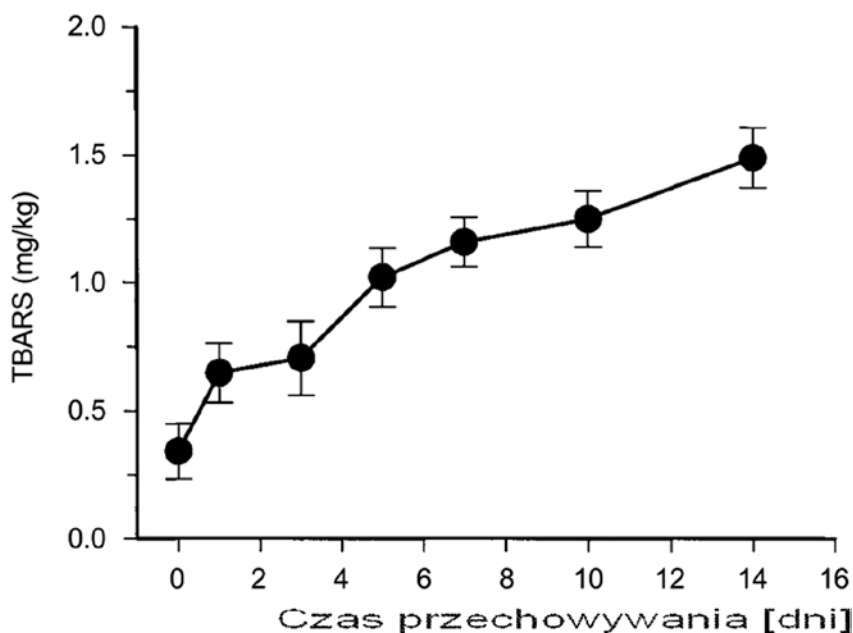
Artykuł poświęcony jest reakcjom chemicznym i biochemicznym, które mają ten sam charakter zarówno w fazie propagacji jak i zanikania. Innymi słowy w reakcjach tych wspólne są ich kierunki, produkty jak i substraty. Jedyną odróżniającą cechę stanowi sposób inicjacji (inny jest mechanizm rozpoczynający reakcję). Przemianę biochemiczną inicjują enzymy, natomiast przemiany chemiczne są wynikiem oddziaływania parametrów otoczenia (temperatura, ciśnienie, kwasowość środowiska, itp.).

1. UTLENIANIE TŁUSZCZÓW

Utlenianie tłuszczów mierzone jest jako wzrost stężenia substancji reak-

tywnych kwasów triobarbiturowych (TBARS). Wykrywa się go metodami kalorymetrycznymi. Utlenianie lipidów jest jedną z głównych reakcji chemicznych, jakie zachodzą w żywności mrożonej.

Prowadzi ono do pogorszenia smaku oraz pogorszenia właściwości mechanicznych tkanki łącznej (właściwości te są ważne z punktu widzenia konsumenta. Mowa tu m.in. o delikatności mięsa po odmrózeniu i przygotowaniu). Intensywność utleniania lipidów uzależniona jest od czasu składowania. Im dłużej produkty pozostają w zamrożeniu, tym intensywniej postępują reakcje utleniania, szczególnie w temperaturach nieznacznie poniżej 0°C. Niższe temperatury (-40°C itp.) wpływają na spowolnienie reakcji.



Rys. 1. Wzrost stężenia substancji katalitycznych oksydacji (ozn. TBARS) w produkcie mrożonym podczas przechowywania [7]

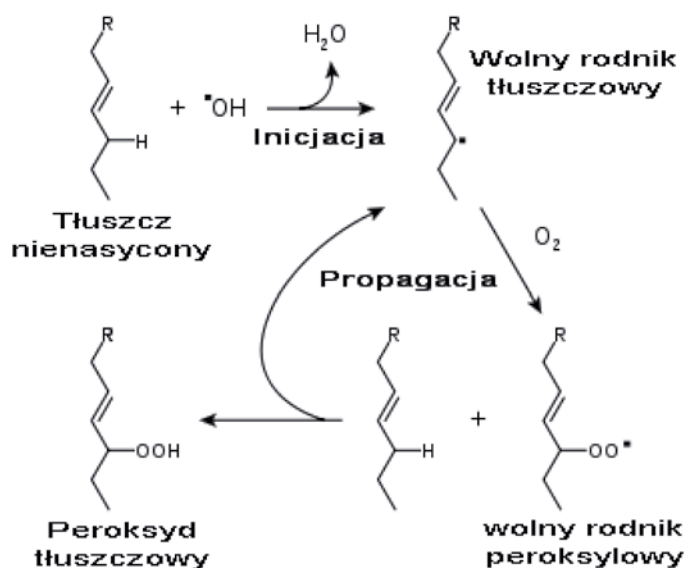
Mechanizmem utleniania tłuszczów w produktach mrożonych jest peroksydacja. Oznacza to dosłownie niszczenie lipidów na drodze utleniania. W procesie tym wolne rodniki pobierają elektrony od lipidów z których zbudowane są błony komórkowe (powodując tym samym ich rozpad i propagację materiału komórkowego do przestrzeni międzykomórkowej). Reakcja ta ma charakter łańcuchowy i kończy się w zasadzie dopiero po całkowitym utlenieniu się lipidów w komórce. Najbardziej narażone na tą formę zniszczenia są polikwasy tłuszczowe nienasycone z racji swojej budowy cząsteczkowej (występowanie wielu podwójnych wiązań pomiędzy którymi znajdują się grupy metylenowe-CH₂, które zawierają niezwykle reaktywny wodór). Inicjatorem reakcji są wolne rodniki kwasów tłuszczowych (reaktywne formy tlenu tj. OH- HO₂). Wolne rodniki łączą się z atomami wodoru tworząc wodę i kolejny wolny rodnik kwasu tłuszczowego. Reakcja postępuje w sposób lawinowy, gdyż wolne rodniki kwasów tłuszczowych są niezwykle reaktywne i łatwo łączą się z wolnym tlenem cząsteczkowym tworząc peroksydowy wolny rodnik kwasu tłuszczowego. Rodniki peroksydowe są również niezwykle reaktywne i łatwo łączą się z wolnymi kwasami tłuszczowymi tworząc kolejne wolne rodniki oraz peroksydy (lipidowe lub cykliczne). Przebieg takiej reakcji ukazany jest schematycznie na rysunku 2. Reakcja zaczyna zanikać w momencie, gdy rodniki zaczęły reagować ze sobą nawzajem (a nie z kwasami tłuszczowymi). Produktem połączenia dwóch wolnych rodników są bowiem związki nie biorące udziału w reakcji peroksydacji. żywe organizmy wytwarzają na ogół mechanizmy mające zapobiec propagacji tej reakcji. W tkance martwej proces może przebiegać aż do przereagowania wszystkich kwasów tłuszczowych i całego tlenu z tkanek. Peroksydacja uszkadza błony komórkowe. Produkty końcowe reakcji są mutagenne i kancerogenne. Są też wysoce toksyczne. Substancje zapobiegające postępowaniu peroksydacji są ogromnie ważne dla ssaków. Myszy laboratoryjne, które pozbawiono (za pomocą manipulacji genomem) enzymu GPX4 (fosforolipid hydroperoksydowy) zapobiegającego peroksydacji nie przeżyły nawet 8 dni w formie embrionalnej (nie docho- dzilo do wydania miotu).

Kolejną przemianą jaka zachodzi w mrożonkach jest **lipoliza**. Jest to proces rozkładu hydrolytycznego triacyloglicerolu (trójglicerydu) w tkance tłuszczowej. W efekcie lipolizy dochodzi do powstania długołańcuchowych kwasów tłuszczowych i glicerolu. Niektóre postaci kwasów tłuszczowych są szkodliwe dla zdrowia, bowiem doprowadzają między innymi do miażdżycy tętnic.

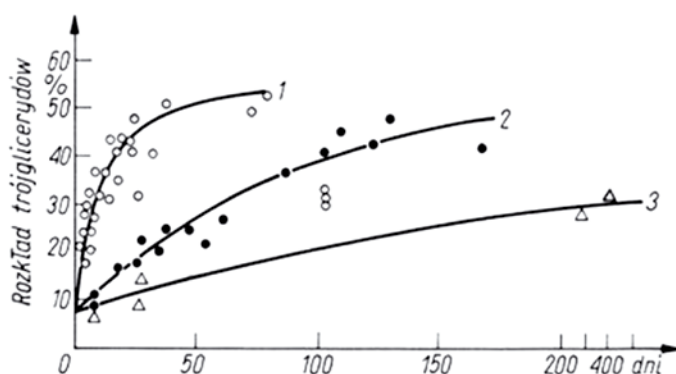
2. PRZEMIANY BIAŁEK

• Proteoliza

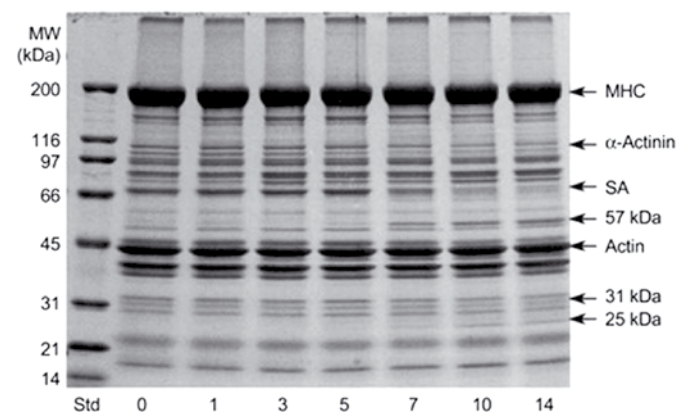
Za pomocą znacznika elektroforetycznego zaob-



Rys.2. Mechanizm utleniania tłuszczów w produktach mrożonych (peroksydacja) wg [6].



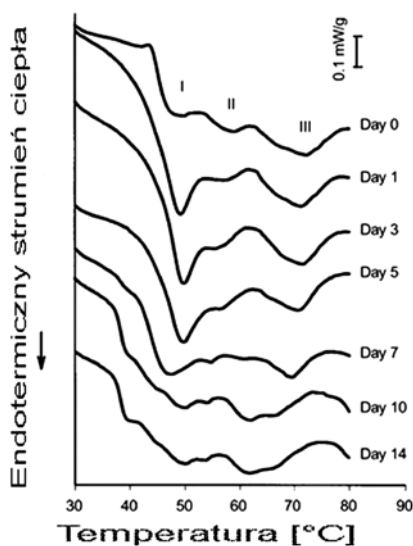
Rys.3. Rozkład glicerydów i powstawanie wolnych kwasów tłuszczowych w lipidach tkanki mrożonego dorsza [3]: 1- temp. - 14°C, 2- temp. - 22°C, 3- temp. - 29°C.)



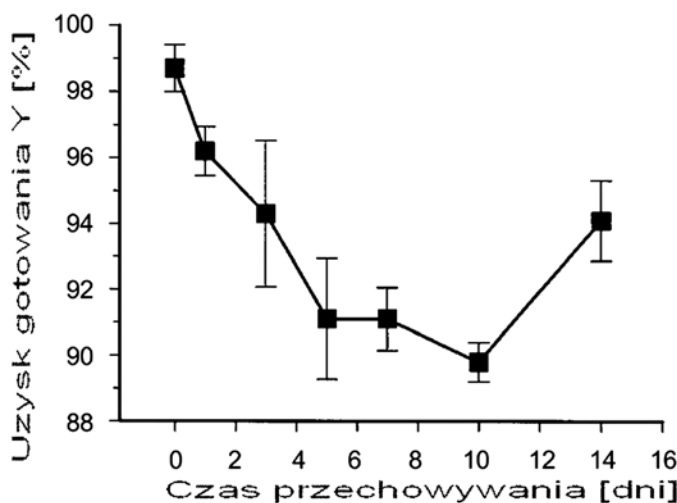
Czas przechowywania [dni]

Rys.4. Analiza elektroforetyczna mięsa australijskich raków przechowywanych w temperaturze 0°C [7], ukazuje rozpad (proteolizę) albuminy i połączeń między białkami mięśniowymi.

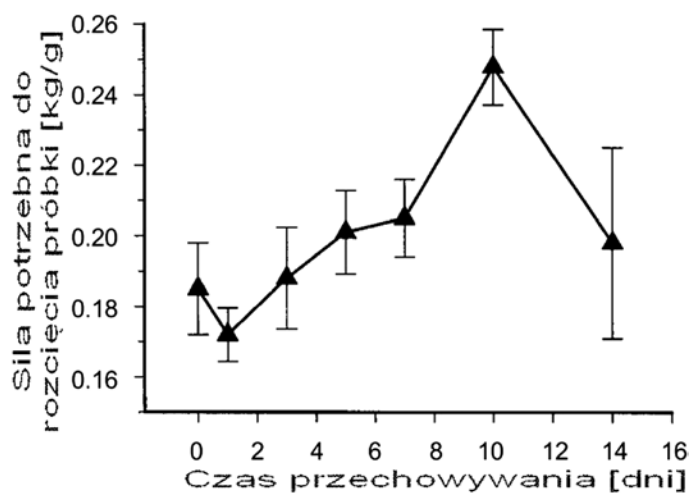
serwowano zmiany w strukturze mrożonego mięsa. Zarówno miozyna (MHC), jak i aktyna (actin) zdają się być niezwykle odporne na wpływ przechowywania w niskich temperaturach. Jednak można (rys.4) zaobserwować zanik aktyniny (actinin).



Rys.5. Wynik analizy stabilności termicznej produktu przeprowadzonej za pomocą skaningowej kalorymetrii różnicowej [7].



Rys.6. Uzysk gotowania próbek ogonów raków australijskich



Rys.7. Twardość próbek raków ogonów raków australijskich [7]

Odpowiedzialna jest ona za połączenie aktyny do z-linii w komórkach mięśniowych. Mięśnie zbudowane są niczym łańcuch stalowy, z ogniwi.

Pojedynczym takim ogniwiem są na przemian poukładane białka: miozyna i aktyna.

W trakcie, gdy mięsień się kurczy, białka te naczodzą na siebie, natomiast podczas rozluźnienia rozsuwają się. Kolejne „ogniwa” połączone są za pomocą tzw. Z-linii. Innymi słowy aktynina zapewnia stabilność strukturalną włókien mięśniowych. Tak więc mimo, że same białka mięśniowe zdają się być uodpornione na procesy mrożenia, to już połączenia między nimi nie są. Niepokojącym zjawiskiem jest pojawienie się nieznanych substancji na linii kDa25 i kDa 57. Substancje te nie zostały zidentyfikowane. Można pół żartem powiedzieć, że tkanka poddana zamrożeniu zaczyna mutować (kDa - jednostka masy atomowej - stanowi ona skalę na wskaźniku elektroforetycznym. Kolejne linie prążków mają oznaczać obecność w próbce cząstek o innej strukturze).

Zdecydowanie największym zmianom podlega białko Serum albumin (SA - albumina).

Jest ono obecne w osoczu krwi, produkowane przez wątrobę. Zapewnia zachowanie prawidłowych proporcji między ilością wody zawartą we krwi, a ilością wody w płynach tkankowych. Odpowiada także za transport i wiązanie CO₂. Jest to także środek stosowany przy kuracji oparzeń - powierzchniowo na oparzoną skórę.

• Denaturacja

Określana dzięki metodzie skaningowej kalorymetrii różnicowej, która polega na utrzymywaniu w próbkach tej samej temperatury. Następnie rejestruje się strumień ciepła niezbędny do utrzymania temperatury na zadanym poziomie. Analiza wykazuje zmiany w stabilności termicznej. W przebadanym materiale (mięsie raków) spada maksymalna temperatura przewodzenia oraz ciepło właściwe tkanek. Proteiny są jedynymi substancjami w tkance zwierzęcej, które podlegają znacznym przemianom endotermicznym (kosztem ciepła pobranego z otoczenia).

Przemiany zaznaczone na rysunku 5 cyframi rzymskimi I i III, odpowiadają denaturacji szczytu miozyny oraz aktyny, natomiast „pik” II odpowiada przemianie strukturalnej korzeniowi miozyny oraz protein sarkoplazmatycznych i tkanki łącznej. Jak widać z tego rysunku stabilność termiczna tkanek pozostaje względnie niezmienna przez pierwsze pięć dni składowania. Kształt krzywych zmienia się (zmiana strumienia ciepła odpowiada denaturacji mroźniowej, czyli przemianie strukturalnej zachodzącej w trakcie mrożenia), ale nieznacznie. Ich charakter zostaje zachowany. W 6-tym dniu zanika na wykresie „pik” I odpowiadający za termiczną przemianę głowy miozyny. Oznacza to, że jej struktura uległa zmianie, wynaturzyła się. Po 10 dniach zanika także „pik” III, a przebieg krzywych w zakresie pików II całkowicie zmienia swój charakter. Widać więc, że im dłużej składowane są tkanki, tym bardziej zmienia się ich struktura.

3. WPLYW NA WŁASNOŚCI ORGANOLEPTYCZNE

Przeprowadzono analizę [7] świeżych zaopatrzonych w pancerze ogonów raków, zamrożonych i utrzymywanych w temperaturze 0°C. Eksperyment polegał na gotowaniu próbek pobieranych w kolejnych odcinkach czasu (co dzień przez 2 tygodnie składowania).

Gotowanie trwało przez 2 min., po czym produkty natychmiast schładzano. Ustalono parametr nazwany użytkiem gotowania „Y” (cooking yield):

Dla produktu świeżego parametr Y=98,7%, a po 10 dniach jego wartość spadła do 89,9%. Stratę tą należy przypisać denaturacji protein, która zaowocowała zmniejszoną zdolnością do wiązania wody przez komórki mięśniowe. Dodatkowo zwiększyła się twardość ugotowanego produktu. Ustalono to mierząc na dokładnej maszynie pomiarowej siłę potrzebną do przekrojenia badanej próbki.

Przy analizie rysunku 6 należy wziąć pod uwagę, że denaturacja białek prowadzi w efekcie do zmniejszenia zdolności do wiązania wody przez tkankę. Podnosi tym samym twardość ugotowanych po rozmrożeniu produktów. Z kolei proteoliza działa odwrotnie, poprzez przemiany lipidów i rozpad komórek tłuszczowych prowadzi do zmiękczenia tkanek podczas gotowania po rozmrożeniu. Spadek siły potrzebnej do przekrojenia próbki (zmiękczenie) można więc przypisać nakładaniu się tych dwóch efektów. Na podstawie rysunku 7 można stwierdzić, że w pierwszych dniach przechowywania intensywniej zachodzi proces denaturacji, która zaczyna

ustawać z czasem. Proteoliza zachodzi intensywniej po upływie kilku dni od zamrożenia i zaczyna dominować nad innymi reakcjami chemicznymi i biochemicznymi po 10 dniu składowania.

UWAGI KOŃCOWE

- Zmiany wywołane w produkcji podczas jego przechowywania w niskich temperaturach zależą od temperatury, do której schłodzi się tkanki (temperatura przechowywania). Po wejściu w obszar temperatur ujemnych, szkodliwe reakcje degradacji tkanek inicjują się i przebiegają w sposób przyspieszony. Maksimum prędkości te reakcje chemiczne i biochemiczne osiągają przy -5°C, natomiast później reakcje stopniowo zwalniają i przy temperaturach rzędu -15°C niemal zanikają (oczywiście poziomy tych temperatur zależą od rodzaju produktu).
- Prędkość schładzania. Im szybciej strumień ciepła zostanie odebrany od mrożonej tkanki, tym uszkodzenia wywołane przez front lodowy będą mniejsze. W pewnych warunkach można w ogóle uniknąć uszkodzeń, gdyż cała tkanka ulegnie zestaleniu natychmiastowo (brak kriodyfuzji). Taki efekt jednak bardzo trudno uzyskać na skalę przemysłową.
- Długość okresu przechowywania. Im dłużej produkt jest schładzany, tym bardziej postępują reakcje degradacji tkanek (szczególnie denaturacja białek, która przez

pierwsze kilka dni w ogóle nie występuje).

- Denaturacja i inne przemiany materiału organicznego w trakcie procesu mrożenia zmieniają właściwości organoleptyczne pożywienia (twardość, soczystość itp.).
- Z punktu widzenia stabilności strukturalnej przechowywanego pokarmu, najkorzystniej jest zamrozić go możliwie szybko i do temperatury poniżej -20°C.
- Im krócej produkt będzie pozostawał w chłodni, tym jego jakość po rozmrożeniu będzie wyższa.

LITERATURA

- [1] Boonsumrej S., Chaiwanichsiri S.: Effects of freezing and thawing on the quality changes of tiger shrimp (*Penaeus monodon*) frozen by air-blast and cryogenic freezing
- [2] Glover S. A.: Chemistry of Hydroxylamines, Oximes and Hydroxamic Acids
- [3] Gruda Z., Postolski J.: Zamrażanie żywności, WNT, Warszawa 1999
- [4] Spooner W.F., Smith D.R., Powell V.H.: The effect of chilling freezing on meat quality
- [5] Viotto W.H., Grosso C.R.F.: Proteolysis and Functional Properties of Mozzarella Cheese as Affected by Refrigerated Storage
- [6] Tim V., after Young I.S., McEneny J.: Lipoprotein oxidation and atherosclerosis (2001).
- [7] Yen-Chang Tseng Youling L. Xiong Carl D. Webster Kenneth R. Thompson Laura A.: Quality Changes in Australian Red Claw Crayfish, *Cherax quadricarinatus*, Stored at 0°C 