

Oxidatívne zmeny skladovaných mrazených potravín

The oxidative changes of stored frozen Foods

A. PRUGAROVÁ, L. ŠORMAN

Abstract: Within the framework of study of degradation dynamics of stored frozen foods oxidizable compounds in dependence on used storage conditions, in two sorts of frozen fruits has followed the dynamics of oxidative degradation of L-ascorbic acid and in one sort of frozen meat semi-product the dynamics of oxidative changes of fat fraction. From the results of evaluation objective methods was followed, that from standpoint of postulated 12 months storage stability, which is necessary with regard to vegetative cycle are convenient for freezing storage the storage temperatures in the range from 248-to 243K (-25 to -30°C).

V hlavných smeroch hospodárskeho a sociálneho rozvoja ČSSR na roky 1981—1985 sa kladie dôraz na to, aby v potravinárskom priemysle boli investície orientované prioritne na rast výroby odborov skvalitňujúcich výživu, včítane rozvoja chladiarenských a mraziarenských kapacít. Rozvoj mraziarenských kapacít zahŕňa v sebe aj rozvoj výstavby mraziarenských skladov, pretože skladovanie mrazených potravín je vlastne predĺžením výrobného procesu a musí sa mu preto venovať podstatne viac pozornosti ako skladovaniu potravín, konzervovaných inak [1]. Rozvoj výstavby mraziarenských skladov si však vyžaduje rozsiahly prieskum vplyvu skladovacích podmienok na úroveň kvality skladovaných potravín z hľadiska nutričného i senzorického. Tento prieskum zahŕňa štúdium časovo-teplotnej tolerancie mrazených potravín, s nasledujúcim určovaním časovo-teplotných charakteristík zmien skúmaných potravín.

Zmrazovanie ako konzervačná metóda sa ukázalo v priebehu používania vhodným pre viaceré potravinárske výrobky, medziiným aj pre rôzne predpripravené polotovary, hotové pokrmy, hotové kompletne jedlá a iné potraviny. Dnes sa v svetovom meradle konzervujú zmrazovaním stovky produktov, pričom sa vyvíjajú stále nové a nové výrobky, aby sa v maximálnej miere uspokojil záujem spotrebiteľov. V ostatných rokoch boli vyvinuté nové zariadenia pre konzerváciu zmrazovaním, ktoré podstatne urýchľujú zmrazovací proces. Aj v našich podmienkach sa výroba mrazených potravín neustále roz-

Prof. Ing. L. Šorman, CSc., vedúci Katedry chémie a technológie sacharidov a potravín ČHTF SVŠT, Jánska 1, 801 00 Bratislava

Ing. A. Prugarová, Výskumný ústav potravinársky, Trenčianska 53, 898 16 Bratislava

širuje, pričom má vzrastajúci trend rozvoja, nielen pokiaľ ide o celkový objem výroby, ale aj o vyrábaný sortiment [2].

Rozvoj mraziarenského priemyslu prináša okrem svojich nesporných kladov zákonite aj niektoré problémy. Jedným z nich je problém nutričných strát mrazených potravín počas ich mraziarenského skladovania. Mrazené potraviny podliehajú počas svojho skladovania viacerým fyzikálnym a chemickým zmenám, ktoré majú v konečnom dôsledku negatívny vplyv na prijateľnosť skladovaného výrobku. Intenzita týchto zmien závisí od použitých skladovacích podmienok, t. j. od teploty a dĺžky času skladovania. Treba preto určiť pre mrazené potraviny také optimálne podmienky skladovania, ktorých aplikácia zabezpečí, aby sa výskyt nežiadúcich zmien skladovaných mrazených potravín obmedzil na minimum, aby sa k spotrebiteľovi dostal po mraziarenskom skladovaní produkt s vysokou výživnou hodnotou a s vyhovujúcimi senzorickými vlastnosťami.

Stupeň zmien kvality mrazených potravín počas ich mraziarenského skladovania sa môže hodnotiť viacerými metódami. Okrem subjektívneho senzorického hodnotenia kvality skladovaných mrazených potravín sa používajú objektívne metódy hodnotenia, umožňujúce kvantitatívne určenie zmeny akosti mrazených potravín. Sem patria fyzikálnochemické metódy stanovenia ľahko degradovateľných zložiek potravín, resp. produktov rozkladu týchto zložiek.

Každý druh potraviny má za daných podmienok skladovania určitý maximálny čas plnej skladovacej stability, t. j. lehotu, do ktorej vydrží v bezchybnom stave. Po jeho uplynutí sa už začnú prejavovať v skladovanej potravine určité zmeny [1]. V zahraničnej literatúre sa v príspevkoch o skladovacej stabilite mrazených potravín často vyskytuje pojem High Quality Life (HQL), čo znamená zodpovedajúci čas skladovania výrobku pri určitej teplote, kým sa neobjaví prvá badateľná zmena v skladovanom tovare. Označenie „prvá badateľná zmena“ pri senzorickom hodnotení sa nevzťahuje na špecifickú zmenu výrobku, ale závisí od človeka, ktorý túto zmenu dokázal senzorickým testom. Pre túto závislosť sa postupne prechádza k objektívnym, t. j. fyzikálnym a chemickým spôsobom hodnotenia zmien skladovaných potravín. V nijakom prípade hodnota HQL nie je totožná so skladovateľnosťou, pretože čas skladovania po prvú zistiteľnú zmenu tovaru je kratší ako celková životnosť skladovaného tovaru [3]. Na približné určenie času plnej skladovacej stability boli zostrojené grafy, ktoré konkrétne formulujú vzťahy medzi skladovacou teplotou (t_u) a časom (N), počas ktorého práve vydrží určitá správne zmrazená potravina, vyrobená z bezchybnej suroviny, v bezchybnom stave. Približne platí, že

$$\log N = k(-t_u) + \log N_0,$$

kde N je čas bezchybnej údržnosti potraviny v dňoch, t_u — skladovacia teplota, N_0 — čas údržnosti (skladovateľnosti) pri teplote 273 K (0 °C).

Pri lineárnom vzostupe skladovacej teploty sa teda čas bezchybnej skladovateľnosti mrazených potravín exponenciálne skracuje. Predošlý vzorec je konkretizovaný tzv. číarami skladovacej stability, tieto sú určované osobitne pre každý mrazený výrobok a závisia od chemického zloženia výrobku [1].

Prvým krokom k posúdeniu strát kvality počas skladovania je určenie vzťahu medzi skladovacou teplotou a stupňom strát kvality. Ďalej možno

skúmať určenie možnosti skladovania určitého druhu tovaru pri danej teplote, alebo to, pri akej teplote sa môže ten-ktorý tovar skladovať určitý čas. Tieto otázky tvoria základ pre tzv. Time-Temperature-Tolerance (TTT) komplex [4].

Hlavné zásady teórie „čas—teplota—tolerancia“ sú:

1. Pre každý mrazený potravinársky produkt existuje závislosť medzi skladovacou teplotou a časom, počas ktorého sa pri tejto teplote udržiava pri určitých zmenách kvality.

2. Zmeny pri skladovaní a distribúcii pri rozličných teplotách sú kumulatívne a ireverzibilné po celý čas skladovacieho obdobia.

Čas možného uskladnenia mrazených potravín v závislosti od skladovacej teploty je pri rozličných druhoch mrazených potravín rozličný [5].

Keďže účinok teploty sa meria ako čas potrebný na produkciu rovnakej zmeny v produkte skladovanom pri rozdielnych teplotách, čas a teplota sú rovnako dôležité pri určovaní kritéria HQL. Práve TTT výskum poukázal na to, že nemožno dokázať významný rozdiel medzi vzorkami, ktoré dosiahli koniec svojich HQL pri rozličných skladovacích teplotách. Čiže možno konštatovať, že HQL, meraná pri rozdielnych skladovacích teplotách, reprezentuje rovnaký stupeň zmeny kvality výrobku [6].

Usporiadanie pokusov

V rámci štúdia zmien kryoanabioticky konzervovaných potravín sa skúmala skladovacia stabilita vybraných mraziarenských výrobkov. Za použitia objektívnych metód hodnotenia sa ako ukazovateľ zmeny sledovala dynamika retencie ľahko degradovateľných zložiek potravín. Okrem iného sa sledovala dynamika degradácie oxilabilných zložiek v skladovaných mrazených potravinách.

Konkrétne sa študovala v mrazenom ovocí dynamika oxidatívnej degradácie kyseliny L-askorbovej v závislosti od rôzne volených podmienok jeho mraziarenského skladovania, t. j. od teploty a dĺžky času skladovania.

Oxidatívne zmeny patria medzi najdôležitejšie chemické zmeny limitujúce skladovaciu stabilitu mrazených potravín s vyšším obsahom tuku. Preto sa venovala pozornosť aj skúmaniu oxidatívnych zmien tukovej zložky mrazených potravín v závislosti od podmienok ich mraziarenského skladovania.

Z výsledkov objektívnych testov hodnotenia sa zostrojili konkrétne časovo-teplotné charakteristiky zmien skúmaných potravín, graficky spracované vo forme tzv. TTT diagramov s cieľom vyjadriť závislosť údržnosti týchto potravín od použitých, rôzne volených podmienok mraziarenského skladovania.

Na pokusy sa použili dve vzorky mrazeného ovocia, a to mrazené čierne ríbezle ÚNK 56 8152 a mrazené jahody, balené po 450 g, ÚNK 56 8154. V týchto dvoch druhoch mrazeného ovocia sa v rámci štúdia dynamiky oxidatívnej degradácie kyseliny L-askorbovej sledovala retencia tohto významného výživového faktora. Vzorky skladované pri teplotách 243, 249, 255, 262 a 268 K (—30, —24, —18, —11, —5 °C) sa analyzovali v pravidelných trojmesačných intervaloch počas 15 mesiacov. Na stanovenie kyseliny L-askorbovej sa použila chromatografická metóda na tenkej vrstve podľa ČSN 56 0050

[7]. Princípom metódy je, že kyselina L-askorbová sa chromatografiou na tenkej vrstve oddelí od ostatných rušivých látok, škvrny sa vylučujú a obsah kyseliny L-askorbovej sa stanoví v eluáte kolorimetricky.

V rámci štúdia vplyvu teploty a dĺžky času skladovania na oxidatívne zmeny tukovej frakcie mrazených potravín sa v tuku, izolovanom metódou tzv. extrakcie za studena zmesou chloroform : metanol (2 : 1) [8], z výrobku „mrazený hamburger s paprikou“ PN MP 6/74, sledovala dynamika jeho oxidatívnych zmien v závislosti od použitých skladovacích podmienok. Výrobok bol skladovaný 15 mesiacov pri teplotách 243, 255 a 262 K (—30, —18, —11 °C). V rámci aplikácie objektívnych testov skúmania zmien tukovej frakcie mrazených potravín sa v izolovanom tuku určoval podiel voľných mastných kyselín ako číslo kyslosti [9] a obsah peroxidov ako peroxidové hodnoty [10]. Okrem toho sa oxidatívne zmeny tukovej frakcie vzorky posudzovali aj na základe sledovania zmien v UV spektrách. V súvislosti s aplikáciou UV-spektroskopie treba uviesť, že pri oxidácii tukov sa vyskytujú charakteristické zmeny ich UV spektier. Tieto zmeny indikujú výskyt oxidačných produktov oxipolymérov a konjugovaných hydroperoxidov. Pri štúdiu vzniku hydroperoxidov nenasýtených mastných kyselín, najmä kyseliny linolovej a linolenovej sa totiž zistilo, že dochádza k tvorbe systémov s konjugovanými dvojnými väzbami, čo má za následok svetelnú absorpciu v oblasti absorpcie konjugovaných diénov a triénov. Na meranie UV spektier sa používajú roztoky pripravené rozpustením navázaného množstva izolovaného tuku v spektrálne čistom rozpúšťadle. V našich pokusoch sa ako rozpúšťadlo použil *n*-heptán pre spektroskopiu (Uvasol Merck, NSR). UV spektrá sa merali na registračnom spektrofotometri SPECORD UV VIS, výsledky sa uvádzajú v špecifických absorpčných koeficientoch pri príslušných vlnových dĺžkach.

Výsledky a diskusia

Z výsledkov skúmania retencie kyseliny L-askorbovej v mrazenom ovocí v závislosti od podmienok jeho mraziarenského skladovania vyplýva, že miera oxidatívnej degradácie kyseliny L-askorbovej je priamoúmerná použitej skladovacej teplote, t. j. čím vyššia bola teplota skladovania, tým väčšie boli straty kyseliny L-askorbovej za rovnaké časové obdobie. V prípade mrazených čiernych ríbezlí pri aplikácii skladovacej teploty 243 K (—30 °C) sa po 15-mesačnom skladovaní uchovalo asi 75 % z pôvodného množstva obsahu kyseliny L-askorbovej, prítomného vo vzorke na začiatku skladovania. Pri teplote 262 K (—11 °C) sa po 15-mesačnom skladovaní zistila úchova iba 25 % pôvodného obsahu kyseliny L-askorbovej, kým pri aplikácii skladovacej teploty 268 K (—5 °C) už po 50 dňoch skladovania sa zistila úchova iba 35 % z pôvodného obsahu kyseliny L-askorbovej. V prípade mrazených jahôd pri použití skladovacej teploty 243 K (—30 °C) sa po 16-mesačnom skladovaní uchovalo 64 % z pôvodného obsahu kyseliny L-askorbovej, kým pri použití teploty 258 K (—15 °C) už po 4-mesačnom skladovaní sa zistila úchova iba 25 % z pôvodného obsahu kyseliny L-askorbovej.

Dĺžka času skladovania, ktorá uplynie pri danej teplote od začiatku skladovania po okamih, keď sa zistila 25 % strata zo začiatočného (100 %) obsahu kyseliny L-askorbovej, bola označená ako čas plnej skladovacej stability (označovaná aj ako HQL = High Quality Life). Tabuľka 1 uvádza zistené

Tabuľka 1. Zistená dĺžka času plnej skladovacej stability (HQL)

Výrobok	Skladovacia teplota [K(°C)]	Dĺžka času plnej skladovacej stability [mes.]
Mrazené čierne ríbezle ÚNK 56 8152	243 (—30)	15,0
	249 (—24)	5,0
	258 (—15)	2,7
	262 (—11)	1,9
	268 (—5)	0,5
Mrazené jahody ÚNK 56 8154	243 (—30)	11,0
	249 (—24)	5,4
	255 (—18)	2,3
	258 (—15)	1,4
Mrazený hamburger s paprikou DN HP 6/74	243 (—30)	12,5
	255 (—18)	9,6
	262 (—11)	7,0

dĺžky času plnej skladovacej stability (v mes.), zodpovedajúce použitým skladovacím teplotám. Ako kritérium HQL sa použila 75 % retencia kyseliny L-askorbovej.

Tabuľka uvádza aj zistené dĺžky času plnej skladovacej stability výrobku „mrazený hamburger s paprikou“, zodpovedajúce trom použitým skladovacím teplotám. Ako kritérium na určenie HQL sa použila peroxidová hodnota 5 miliekvivalentov peroxidov/1000 g tuku, ktorá je podľa Hadorna a Jungharza [11] hranicou, od ktorej sa začína kaziť tuk. Čas plnej skladovacej stability je teda v prípade tohto výrobku definovaný ako čas, ktorý uplynie od začiatku skladovania pri danej teplote po okamih, keď sa zistí v tukovej frakcii skladovanej vzorky koncentrácia 5 miliekvivalentov peroxidov/1000 g tuku.

Z výsledkov použitých objektívnych metód hodnotenia dynamiky oxidatívnej degradácie tukovej zložky výrobku „mrazený hamburger s paprikou“ vyplynulo, že teplota skladovania je priamoúmerná výskytu oxidačných zmien tukovej frakcie výrobku. Ako je zrejmé z tabuľky 2, ktorá zhrňa výsledky týchto objektívnych testov, počas 15-mesačného skladovania výrobku sa pozoroval vzrast hodnoty čísla kyslosti, pričom tento vzrast bol priamoúmerný použitým skladovacím teplotám, T. j. čím bola skladovacia teplota vyššia, tým bola po 15-mesačnom skladovaní vyššia hodnota čísla kyslosti. Zvýšenie čísla kyslosti poukazuje na nahromadenie voľných mastných kyselín.

Počas prvých šiestich mesiacov skladovania pri teplotách 243 a 255 K (—30 a —18 °C) sa prakticky nepozoroval pri skúmanom skladovanom výrobku vznik peroxidov. Po 12-mesačnom skladovaní je však už vzrast obsahu peroxidov zrejmý, najmä pri skladovacích teplotách 262 a 255 K (—11 a —18 °C).

V rámci sledovania oxidácie tukovej zložky skúmaného výrobku pomocou UV spektroskopie z priebehu absorpčnej krivky vyplynulo, že pre tento výrobok má krivka dve charakteristické maximá — výrazné maximum pri vlnovej dĺžke 208 nm a menej výrazné maximum pri 227 nm. S predlžujúcim sa časom skladovania sa pozoroval vzrast výšky píku výrazného maxima absorpčnej

Tabuľka 2. Dynamika oxidatívnej degradácie tukovej frakcie výrobku „mrazený hamburger s paprikou“

Skladovacia teplota [K (°C)]	Dĺžka času skladovania [mes.]	Číslo kyslosti (mg KOH/g tuku)	Peroxidová hodnota (mili ekvivalenty peroxidov/1000 g tuku)	Špecifické absorpčné koeficienty	
				A 208 nm	A 227 nm
243 (—30)	0	4,72	0	13,4	5,8
	3	5,17	0	14,0	5,6
	6	5,63	0	17,0	4,3
	9	6,41	2,63	17,2	5,6
	12	7,15	4,78	18,8	6,4
	15	9,07	6,09	18,6	6,4
255 (—18)	0	4,72	0	13,4	5,8
	3	5,21	0	14,5	5,4
	6	6,09	1,17	16,6	4,0
	9	6,71	3,85	16,4	6,2
	12	7,55	10,43	19,4	6,2
	15	10,05	15,80	20,6	9,2
262 (—11)	0	4,72	0	13,4	5,8
	3	5,30	0	14,8	4,2
	6	5,70	4,28	16,0	4,0
	9	7,64	6,65	16,0	7,6
	12	9,26	23,18	18,8	7,8
	15	10,65	26,14	22,0	10,8

krivky. Po 15-mesačnom skladovaní pri teplote 243 K (—30 °C) vzrástla hodnota špecifického absorpčného koeficientu pri 208 nm o 38,8 %, pri teplote 255 K (—18 °C) o 53,7 % a pri použití skladovacej teploty 262 K (—11 °C) o 64,2 %. Vzrast hodnôt špecifických absorpčných koeficientov sa pozoroval aj v oblasti tzv. menej výrazného maxima, t. j. pri vlnovej dĺžke 227 nm. Celkove možno konštatovať, že hodnoty špecifických absorpčných koeficientov sa počas skladovania zvyšovali so stúpajúcou teplotou skladovania.

Z dosiahnutých výsledkov týchto objektívnych metód hodnotenia možno usudzovať, že z hľadiska stability tukovej zložky proti nežiadúcim oxidačným zmenám je výrobok „mrazený hamburger s paprikou“, skladovaný pri teplote 243 K (—30 °C), stabilný počas 12-mesačného skladovania, kým pri použití skladovacej teploty 255 K (—18 °C) sa už po 9 mesiacoch skladovania prejavujú nepriaznivé dôsledky oxidačných zmien tukovej frakcie. Teplota 262 K (—11 °C) nie je z hľadiska stability tukovej frakcie vhodná na dlhodobé mraziarenské skladovanie skúmaného výrobku.

Súhrn

V rámci štúdia dynamiky degradácie oxilabilných zložiek skladovaných mrazených potravín v závislosti od použitých skladovacích podmienok sa sledovala u dvoch druhov mrazeného ovocia dynamika oxidatívnej degradácie kyseliny L-askorbovej a u jedného druhu mrazeného mäsového poloto-

varu dynamika oxidatívnych zmien tukovej frakcie tohto výrobku. Z výsledkov objektívnych metód hodnotenia vyplýva, že z hľadiska požadovaného 12-mesačného času skladovacej stability, ktorý je u nás potrebný vzhľadom na vegetačný cyklus, je vhodné pre mraziarenské skladovanie použiť skladovacie teploty v rozmedzí od 248 do 243 K (od -25 do -30°C).

Literatúra

1. KYZLINK, V.: Základy konzervace potravin. 3. vyd. Praha, SNTL 1977, 367 s.
2. ŠORMAN, L.: Technológia konzervárstva II. 2. vyd. Bratislava, SVŠT 1977, 203 s.
3. LIFKA, E.: K otázkam kvality potravin. In: Riadenie kvality potravinárskych výrobkov. Košice, SVTS 1977, s. 88—94.
4. GUADAGNI, D. G.: Cold storage life of frozen fruits and vegetables as a function of time and temperature. In: Low Temperature Biology of Foodstuffs. London, Pergamon Press 1968, s. 399—413.
5. OLSSON, P. — NILSSON, B.: The Time Temperature Tolerance of Frozen Foods. SIKK Rapport. Göteborg. Svenska Institutet för Konserveringsforskning 1973, 36 s.
6. ULRICH, R.: Le froid et les qualites organoleptiques des produits alimentaires. Rev. Gen. Froid, 66, 1975, č. 12, s. 1025—1035.
7. ČSN 56 0050. Stanovenie kyseliny L-askorbovej.
8. HANAHAN, D. J. — GURD, F. J. — ZABIN, I.: Chemie lipidů. Praha, ČSAV 1964, 299 s.
9. PRÍBELA, A.: Analýza prírodných látok v požívatinách. Bratislava, Alfa 1978, 411 s.
10. Official Methods of Analysis of the Association of Official Analytical Chemists. 12. vyd. Washington DC 1975, s. 50.
11. HADORN, A., JUNG HARZ, W.: Beitrag zur Bestimmung der Peroxidzahl. Z. Lebensm.-Untersuch. -Forsch., 93, 1951, s. 277—286.

Пругарова, А., Шорман, Л.

Окислительные изменения мороженых пищевых продуктов хранящихся на складе

Выводы

В рамках исследования динамики деградации окисляемых компонентов мороженых пищевых продуктов хранящихся на складе в зависимости от примененных складовочных условий была исследована у двух сортов мороженых фруктов динамика окислительной деградации кислоты L-аскорбиновой и у одного сорта мороженого мясного полупродукта динамика окислительных изменений жирной фракции этого продукта. Результаты объективных методов оценки показали, что с точки зрения требовательной 12-месячной длины времени складовочной стабильности, которая у нас нужна ввиду вегетационного цикла, необходимо для холодильного складирования применять складовочные температуры в интервале от 248 до 243 K (-25 до -30°C).