

Využitie glycinu pri netradičnej metóde konzervácie. II. Vplyv kombinovanej konzervácie na sulfhydrylové skupiny

ALICA RAJNIAKOVÁ BERNADETTA HOZOVÁ MILAN DRDÁK
MÁRIA TAKÁCSOVÁ

Suhrn. Skúmali sme možnosť predĺženia skladovateľnosti modelového výrobku „Bravčový domáci guláš“, ktorý bol konzervovaný kombináciou netradičných metód konzervácie (pasterizácia — semiasseptické balenie do PP vreciek — glycin — chladiarenské skladovanie). Počas 42 dní (v 7 14-dňových intervaloch) sme sledovali zmeny celkových, nebielkovinových a bielkovinových SH skupín vo vzorkách bez prídavku glycinu, s prídavkom 1 % glycinu a 2 % glycinu skladovaných v chladiarenských podmienkach ($0 \pm 2^\circ\text{C}$) oproti kontrolným vzorkám skladovaných v mraziarenských podmienkach -18°C a vzorkám pripravených konvenčnou termosterilizáciou (60 min pri 121°C). Vplyvom použitého konzervačného zákroku došlo k poklesu celkových, bielkovinových a nebielkovinových

SH skupín, a to s intenzitou termosterilizácie aj časom skladovania. Prídavok glycinu do výrobku nemá výrazný vplyv na zmenu koncentrácie sulfhydrylových skupín, ale z hľadiska mikrobiologických zmien, oxidácie lipidov a senzorickej prijateľnosti sa dosiahli priaznivé výsledky. Nami aplikovaný technologický postup prípravy a úchovy výrobku „Bravčový domáci guláš“ predlžil jeho skladovateľnosť na 40 dní.

Sulfhydrylové skupiny nachádzajúce sa v čerstvých, ako aj v konzervovaných potravinách svojimi vlastnosťami a zmenami, ktoré nastávajú pri spracovaní potravín a počas ich skladovania, výrazne ovplyvňujú ich organoleptické a nutričné vlastnosti. Považujú sa za veľmi reaktívnu funkčnú skupinu v bielkovinách a preto sú predmetom nášho výskumu. Ľahko oxidujú na disulfidové skupiny, pričom SH/SS redox rovnováha má veľký biologický význam. Nosičmi —SH a SS skupín v bielkovinách sú aminokyseliny cystein a cystín [1].

Pri ohreve mäsa sa z aminokyselín obsahujúcich síru vytvára menšie množstvo sulfánu, ako aj heterocyklické zlúčeniny síry, ktoré sú dôležitou súčasťou arómy. Sulfán v nepatrnej koncentrácii prispieva k typickej vôni tepelne upraveného mäsa, pri vyššej koncentrácii sa prejaví nepriaznivo [2].

Ing. Alica Rajniaková, CSc., RNDr. Bernadetta Hozová, CSc., doc. Ing. Milan Drdák, DrSc., Ing. Mária Takácsová, CSc., Katedra chémie a technológie sacharidov a potravín, Chemickotechnologická fakulta STU, Radlinského 9, 812 37 Bratislava.

Pri ohreve sa vytvárajú sekundárne disulfidy, ktoré vznikajú oxidáciou sulfhydrylových skupín. Disulfidy stabilizujú štruktúru bielkovinovej molekuly. Zmenou koncentrácie —SH a —SS skupín sa mení vzťah sulfhydrylových a disulfidických skupín a tým aj redoxný potenciál, ktorý spoluurčuje trvanlivosť mäsových výrobkov [3, 4].

Sulfhydrylové skupiny pre svoje redukčné schopnosti zabráňujú oxidácii tukov, zosilňujú účinok rôznych konzervačných látok, reagujú s radom toxických látok (ťažké kovy, polycyklické uhľovodíky a mykotoxíny), ktoré sa môžu vyskytovať v mäse a mäsových výrobkoch v malom množstve [3—5].

V tomto príspevku chceme poukázať na uchovanie sulfhydrylových skupín pri kombinovanej konzervácii (termosterilizácia s nižšou intenzitou záhrevu — prídavok glycinu — semiasseptické balenie) počas 42-dňového skladovania pri $0 \pm 2^\circ\text{C}$. Práca nadväzuje na predchádzajúci príspevok [6], v ktorom sme uviedli stručný prehľad prác o využití glycinu ako konzervačného prostriedku za účelom predĺženia skladovacej stability potravín a sledovali zmeny niektorých dusíkatých látok (bielkoviny, aminokyseliny a amoniak).

Materiál a metódy

Na prípravu modelového výrobku „Bravčový domáci guláš“ sme použili bravčové mäso zo stehna v kuchynskej úprave. Po oddelení tukovej vrstvy, pokrájani mäsa na kocky s veľkosťou hrany ca 3 cm a dôkladnom premiešaní sme pridali pomocné suroviny.

Na 10 kg hotového výrobku sme použili 8 kg bravčového mäsa, 0,3 kg spojky, 0,6 kg praženej cibule, 0,09 kg NaCl, 0,20 kg bravčovej masti, 2,20 kg vývaru z kostí.

Pripravili sme 5 druhov vzoriek (A, B, C, D a E), ktoré sme najprv udusili. Po tepelnej úprave sme vzorky A, B, C a D naplnili za aseptických podmienok do PE a PP fólie na vsádzkovú hmotnosť 0,4 kg (0,230 kg mäsa + 0,170 kg vývaru). Fóliu sme zvárali elektrickou zväračkou Gorenje typ SV 103 A. Vzorka A bola konzervovaná mrazením pri -18°C . Vzorka B bola konzervovaná bez prídavku glycinu. Do vzoriek C a D sme pred plnením do fólie do kvapalnej časti pridali konzervačný prostriedok glycín v množstve 1 a 2 % na výrobok. Vzorky B, C a D sme ešte pasterizovali a skladovali v chladiarenských podmienkach. Na porovnanie sme pripravili vzorky E konvenčnou sterilizáciou v plechovkách P 1/2 (0,26 kg mäsa + 0,160 kg šťavy). Schéma 1 znázorňuje technologický postup prípravy a skladovania jednotlivých druhov vzoriek. Vo vzorkách sme stanovili celkové, nebielkovinové a bielkovinové sulfhydrylové skupiny spektrofotometricky podľa Sedláka a Lindsaya [7] za použitia Ellmanovho činidla (kyselina 5,5'-ditio-2-nitrobenzoová).

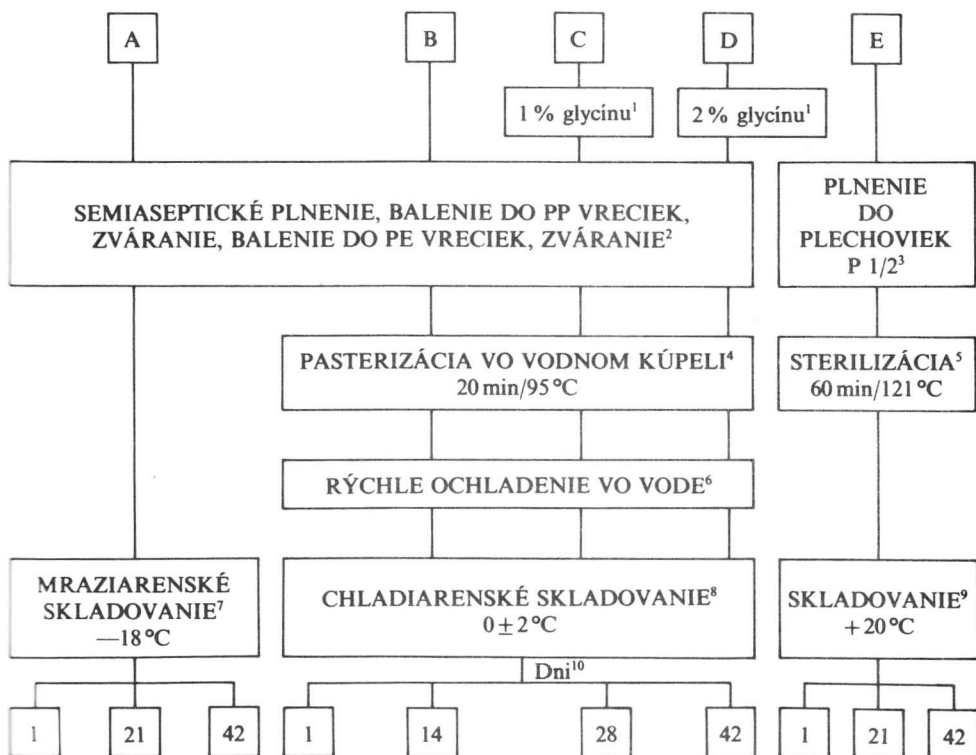


Schéma 1. Postup prípravy a skladovanie vzoriek.

Scheme 1. The way of samples preparation and samples storage. (1 — Glycine, 2 — Semiaseptic filling, packaging into PP bags, foil welding, packaging into PE bags, foil welding, 3 — Filling into cans P 1/2, 4 — Pasteurization water bath, 5 — Sterilization, 6 — Rapid cooling in water, 7 — Freezing storage, 8 — Cooling storage, 9 — Storage, 10 — Days.

Výsledky a diskusia

Na stanovenie koncentrácie sulfhydrylových skupín sme použili metódu podľa Sedláka a Lindsaya [7]. Táto metóda sa odporúča pre živočíšne materiály. Jej výhoda spočíva v tom, že popri celkových —SH skupinách sa dajú stanoviť aj nebielkovinové —SH skupiny. Z rozdielu celkových a nebielkovinových —SH skupín sa vypočítajú bielkovinové sulfhydrylové skupiny.

Výsledky zmien koncentrácie sulfhydrylových skupín analyzovaných vzoriek „Domáceho bravčového guláša“ ihneď po príprave a po 14, 21, 28 a 42 dňoch skladovania uvádzajú tabuľky 1—3.

Tabuľka 1. Koncentrácia celkových sulfhydrylových skupín v modelových vzorkách „Bravčový domáci guláš“ hneď po príprave a v priebehu skladovania ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$) ($n = 6$)
 Table 1. Concentration of total sulfhydryl groups in the model samples of "Pork goulash" immediately after cooking and during the storage ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$) ($n = 6$)

Vzorka ¹	Sklado- vanie ²	\bar{x}	R	s	s_r (%)	Retencia ³ (%)
S		442,1	45,2	15,0	3,39	100
A	1	391,3	59,5	22,0	5,62	88,5
	21	369,0	18,4	8,1	2,20	83,4
	42	312,1	29,7	9,4	3,01	70,6
B	1	364,9	32,3	10,0	2,74	82,5
	14	320,1	44,0	14,4	4,60	72,4
	28	281,1	19,9	8,8	3,13	63,5
	42	241,6	28,3	8,8	3,64	54,6
C	1	356,6	24,8	8,3	2,32	80,7
	14	319,1	47,0	19,5	5,96	72,2
	28	277,7	32,2	12,0	4,32	62,8
	42	240,2	28,5	9,3	3,88	54,3
D	1	373,3	43,8	16,1	4,32	84,4
	14	333,0	35,4	13,2	3,90	75,3
	28	269,2	46,6	14,0	5,20	60,9
	42	258,2	27,1	8,8	3,41	58,4
E	1	310,4	65,0	20,4	6,58	70,2
	21	258,2	28,7	8,9	3,45	58,4
	42	215,6	24,2	8,5	3,94	48,8

\bar{x} — priemerná hodnota; Mean value, R — variačné rozpätie; Variable range, s — smerodajná odchýlka; Standard deviation, s_r — relatívna smerodajná odchýlka; Relative standard deviation, S — surové mäso; Raw meat.

Označenie vzoriek A—E — pozri schému 1. For A—E see Scheme 1. 1 — Sample, 2 — Storage, 3 — Retention.

Priemerná koncentrácia celkových —SH skupín v surovom bravčovom mäse (S), ktoré sme použili na prípravu modelových vzoriek, bola $442 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ a koncentrácia nebielkovinových —SH skupín $34,7 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, čo je v súlade s výsledkami udávanými v odbornej literatúre [5].

Vplyvom tepelnej úpravy dusením a pasterizáciou došlo k poklesu celkových, nebielkovinových a bielkovinových —SH skupín, na čo vo svojich prácach poukazujú aj iní autori [1, 8].

Ako vidieť z tab. 1, koncentrácia celkových —SH skupín poklesla na $391,3 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, nebielkovinových na $27,4 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ a bielkovinových na $363,9 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$. Vplyvom pasterizácie (vzorky B, C a D) došlo k ďalšiemu

Tabuľka 2. Koncentrácia nebielkovinových sulfhydrylových skupín v modelových vzorkách „Bravčový domáci guláš“ hneď po príprave a v priebehu skladovania ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$) ($n = 6$)
 Table 2. Concentration of the non-proteinous sulfhydryl groups in the model samples of “Pork goulash” immediately after cooking and during the storage (mg kg^{-1}) ($n = 6$)

Vzorka ¹	Sklado- vanie ²	\bar{x}	R	s	s_r (%)	Retencia ³ (%)
S		34,7	5,5	0,8	2,31	100
A	1	27,4	2,0	0,7	2,55	79,0
	21	23,4	2,8	0,9	3,85	67,4
	42	18,1	2,6	0,9	4,97	52,2
B	1	26,9	1,8	0,7	2,60	77,6
	14	20,1	4,4	1,5	7,46	57,9
	28	15,5	2,5	0,9	5,81	44,7
	42	13,9	1,2	0,9	6,47	40,1
C	1	25,2	2,3	0,7	2,78	72,6
	14	24,3	2,6	1,0	4,11	70,1
	28	17,5	2,5	0,8	4,57	50,4
	42	13,8	2,8	0,9	6,52	39,8
D	1	26,9	3,1	0,9	3,35	70,5
	14	24,1	1,7	0,8	3,32	69,5
	28	20,1	6,4	2,4	11,90	57,9
	42	16,4	2,7	0,8	4,88	47,3
E	1	22,2	2,6	1,1	4,95	64,0
	21	15,9	2,9	0,9	5,66	45,8
	42	10,3	3,6	1,3	12,60	29,7

Vysvetlivky sú v tab. 1; For explanations see Table 1.

miernemu poklesu koncentrácie celkových, nebielkovinových a bielkovinových —SH skupín. Najväčší pokles koncentrácie —SH skupín v priebehu konzervácie sme zaznamenali vo vzorkách E pripravených konvenčným spôsobom (termosterilizácia 60 min pri 121 °C). Koncentrácia celkových —SH skupín v prvý deň skladovania bola $310,4 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, čo je o 30 % menej ako malo surové mäso a o 18 % menej v porovnaní so vzorkou A. Podobný pokles koncentrácie sme zaznamenali aj pri nebielkovinových a bielkovinových —SH skupinách v analyzovaných vzorkách.

Pri sterilizačných teplotách nad 80 °C koagulujú sarkoplazmatické a myofibrálne proteíny mäsa, tiolové skupiny aktomyozínu oxidujú na disulfidické a pri teplote 90 °C dochádza k odštiepeniu sulfánu. Okrem H_2S vznikajú aj ďalšie zlúčeniny, ktoré majú v molekule síru, a iné štiepne produkty.

Tabuľka 3. Koncentrácia bielkovinových sulfhydrylových skupín v modelových vzorkách „Bravčový damáci guláš“ hneď po príprave a v priebehu skladovania ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$) ($n = 6$)
 Table 3. Concentration of proteinous sulfhydryl groups in the model samples of “Pork goulash” immediately after cooking and during the storage ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$) ($n = 6$)

Vzorka ¹	Sklado- vanie ²	\bar{x}	R	s	s_r (%)	Retencia ³ (%)
S		407,5	44,6	15,0	3,68	100
A	1	363,9	58,9	21,0	5,77	89,3
	21	345,2	21,4	7,4	2,14	84,7
	42	294,0	27,1	9,0	3,06	72,1
B	1	338,9	32,0	9,0	2,65	83,2
	14	300,0	26,8	14,0	4,66	73,6
	28	265,6	24,5	8,3	3,12	65,2
	42	227,7	28,0	8,9	3,91	55,6
C	1	331,4	25,0	7,1	2,14	81,3
	14	294,8	44,2	18,8	6,38	72,3
	28	263,8	24,5	10,3	3,90	64,7
	42	235,5	26,6	9,0	3,82	57,8
D	1	381,0	42,1	14,9	3,91	93,5
	14	309,2	33,1	13,0	4,20	75,9
	28	249,2	44,7	14,0	5,62	61,2
	42	241,8	25,8	8,5	3,51	57,8
E	1	288,2	65,1	19,9	6,90	70,7
	21	258,2	25,8	8,0	3,10	63,4
	42	205,3	26,2	9,0	4,38	50,4

Vysvetlivky sú v tab. 1; For explanations see Table 1.

V priebehu skladovania koncentrácia —SH skupín v analyzovaných vzorkách klesala (tab. 1—3). Pokles —SH skupín v modelových vzorkách mäsa sme zaznamenali aj v predchádzajúcich prácach [8, 9]. Ak porovnávame množstvo celkových —SH skupín po 42 dňoch skladovania vo vzorkách B, C a D (pasteurizovaných) so vzorkami A a E, môžeme konštatovať, že najviac —SH skupín sa uchovalo vo vzorke A (mrazenej) — 312,1 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, retencia 54,6 %, a najmenej vo vzorke E (konvenčne sterilizovanej) — 48,8 %. Zo vzoriek B, C a D skladovaných chladniarsky pri $0 \pm 2^\circ\text{C}$ sa najviac celkových —SH skupín uchovalo vo vzorkách D — 58,4 %, pri príprave ktorých sme použili prídavok 2 % glycinu ako chemického konzervačného prostriedku.

Podobne počas skladovania došlo aj k poklesu nebielkovinových sulfhydrylových skupín. Prudký pokles nebielkovinových —SH skupín sme zaznamenali vo vzorkách B, pripravených bez prídavku glycinu, po 14 dňoch skladovania

z 26,9 na 20,1 mg.kg⁻¹, čo je pokles o 20 %, kým vo vzorkách D poklesla koncentrácia nebielkovinových —SH skupín len o 8 %. Najvyšší pokles nebielkovinových —SH skupín vo vzorkách D a C sme zaznamenali po 28 dňoch skladovania (tab. 2).

Po 42 dňoch skladovania modelových vzoriek bola najvyššia koncentrácia nebielkovinových —SH skupín v mrazenej vzorke A skladovanej pri —18 °C — 18,1 mg.kg⁻¹ a najnižšia v porovnávacej vzorke E — 10,3 mg.kg⁻¹.

Podobne počas konzervácie a skladovania poklesla koncentrácia aj bielkovinových sulfhydrylových skupín (tab. 3).

Z uvedených výsledkov vyplýva, že koncentrácia —SH skupín (celkových, nebielkovinových a bielkovinových) klesá so stúpajúcou intenzitou záhrevu a dobou skladovania. Konzervačný prostriedok glycín nemá výrazný vplyv na zmeny koncentrácie sulfhydrylových skupín v modelovom výrobku „Bravčový domáci guláš“.

Literatúra

1. HAMM, R.—HOFMANN, K., *Nature*, 207, 1965, s. 1269.
2. PEZACKI, W., *Wien. tierärztl. Mschr.*, 61, 1974, s. 51—57.
3. HOFMANN, K.—HAMM, R., *Adv. Food Res.*, 24, 1978.
4. HOFMANN, K., *Fleischwirtschaft*, 57, 1977, s. 2225—2235.
5. HOFMANN, K., *Fleischwirtschaft*, 59, 1979, s. 980—986.
6. RAJNIAKOVÁ, A.—BUCHTOVÁ, V.—ŠORMAN, L.—DRDÁK, M., *Bull. PV*, 29 (9), 1990, č. 2, s. 189—198.
7. SEDLÁK, J.—LINDSAY, R. H., *Analyt. Biochem.*, 25, 1968, s. 192—205.
8. RAJNIAKOVÁ, A.—ŠORMAN, L., *Potrav. Vědy*, 1 (19), 1983, č. 1, s. 15—20.
9. RAJNIAKOVÁ, A.—ŠORMAN, L.—HOMOLOVÁ, B., *Potrav. Vědy*, 5, 1987, č. 4, s. 287—293.
10. HOZOVÁ, B.—RAJNIAKOVÁ, A.—ŠORMAN, L., *Potrav. Vědy*, 8, 1990, č. 1, s. 93—101.
11. HOZOVÁ, B.—ŠORMAN, L.—OLEXOVÁ, B., *Potrav. Vědy*, 7, 1989, č. 2, s. 137—143.

Do redakcie došlo 6. 2. 1991

Использование глицина в нетрадиционных методах консервации.

II. Влияние комбинированной консервации на сульфидриловые группы

Резюме

Мы изучали возможность продолжения хранения модельного изделия «Домашний свиной гуляш», который был консервирован комбинированием нетрадиционных методов консервации (пастеризация — семиасептическая упаковка в полипропиленовые пакетики —

глицин — холодильниковое хранение). В течение 42 дней (в 7—14 дневных интервалах) мы исследовали изменения общих, небелковых и белковых —SH групп в пробах без добавки глицина, с добавкой 1-ого % и 2-ух % глицина, храненных в холодильниковых условиях ($0 \pm 2^\circ\text{C}$) против контрольным пробам храненных в условиях замораживания (-18°C) и пробам подготовленным классическим методам — термостерилизацией (60 мин. при 121°C). Влиянием примененных мер консервации понизились общие, небелковые и белковые —SH группы, как с интенсивностью термостерилизации, так и временем хранения. Добавка глицина в продукт не имела значительное влияние на изменение концентрации сульфгидриловых групп, но с точки зрения микробиологических изменений, окисления липидов, и сенсорической приемлемости достиглись положительные результаты. Нами примененный технологический метод подготовки и хранения изделия «Домашний свиной гуляш» продлил его удобность для хранения на 40 дней.

Utilization of glycine in the unusual conservation method.

II. The influence of the combined conservation on sulphydryl groups

Summary

The possibility of the longer shelf-life of the "Pork goulash" like a model sample has been investigated. This product was preserved using the combination of unusual conservation method (pasteurization — semiseptic packaging into PP bags — glycine — cooling storage). The changes of the total, non-proteinous —SH groups and the proteinous ones were investigated in samples without the glycine addition and with 1% or 2% of glycine additions during 42 days in 7—14 days' intervals. The samples were stored under the cooling conditions ($0 \pm 2^\circ\text{C}$) and they have been compared with the control samples which have been stored under the freezing conditions (-18°C), as well as with the samples which have been prepared by the convention thermosterilization (60 min at 121°C). The used preservation method caused the decrease of total, proteinous and non-proteinous —SH groups in dependence on an intensity of thermosterilization, as well as on the time of storage. The addition of glycine into the products has no significant effect on the concentration of sulphydryl groups, however, the favourable effects have been achieved in the lipid oxidation and microbiological changes and in the sensoric acceptableness, as well. The shelf-life of the product "Pork goulash" has been prolonged for 40 days when the above-mentioned technological method of preparation and storage had been used.