

¹Hanna Maria Baranowska, ²Michał Piątek ²Włodzimierz Dolata, ²Elżbieta Piotrkowska, ¹Ryszard Rezler

¹Katedra Fizyki, ²Instytut Technologii Mięsa
Akademia Rolnicza im. A.Cieszkowskiego w Poznaniu

ANALIZA STANU ZWIĄZANIA WODY W FARSZACH WĘDLIN DROBNO ROZDROBNIONYCH WYPRODUKOWANYCH Z BŁONNIKIEM ŁUBUNU

Streszczenie

W pracy analizowano stan dynamiczny wody w farszach surowych oraz po obróbce termicznej, o obniżonej zawartości tłuszczu. Wymieniano 10%, 15% i 20% tłuszczu hydratowanym błonnikiem łubinu (zawiesina 20%). Technikę magnetycznego rezonansu jądrowego wykorzystano do analizy stanu związania wody w badanych układach. Stwierdzono wyraźne skrócenie czasu relaksacji spin-sieć w farszach surowych z dodatkiem błonnika co sugeruje zmiany proporcji między wodą wolną i związaną w układzie. Dodatek błonnika powoduje wzrost zawartości wody związanej. W farszach poddanych obróbce termicznej obserwuje się znaczne związanie wody w układzie bez dodatku błonnika. Interpretowano to jako skutek odstąpienia miejsc sorpcji na powierzchni zdenaturowanych białek. Nie stwierdzono istotnych różnic między wartościami czasów relaksacji spin-sieć między farszami surowymi i poddanymi obróbce termicznej co oznacza brak zmian w wzajemnych relacjach między wodą wolną i związaną w tych układach. Analiza zmian wartości czasów relaksacji spin-spin w układach farszów surowych i po obróbce termicznej ujawniła obecność dwóch frakcji protonów relaksujących z różnymi czasami relaksacji. W farszach surowych woda wolna relaksuje z tym mniejszym czasem im więcej dodano błonnika. Pozwala to na stwierdzenie, że wymiana części tłuszczu błonnikiem łubinu powoduje wzrost zawartości wody związanej w układzie już na etapie produkcji farszu. Wymiana 20% tłuszczu błonnikiem charakteryzuje się najkorzystniejszymi relacjami między wodą wolną i związaną zarówno w przypadku farszów surowych jak i po obróbce termicznej.

Słowa kluczowe: błonnik łubinu, farsz, magnetyczny rezonans jądrowy (NMR),

Wprowadzenie

Produkty mięsne stanowią około 30 % diety większości mieszkańców Europy i Ameryki [Jimenez Colmenero 2000]. W związku ze świadomością zagrożeń zdrowotnych związanych ze spożywaniem produktów wysoko tłuszczowych rynek wymusza na producentach oferowanie produktów o obniżonej zawartości tego składnika. Prowadzi się szereg badań nad produktami mięsnymi, w tym wędlin drobno rozdrobnionych, w których część tłuszczu zastępuje się różnymi preparatami [Yetim i in. 2001, Hughes i in 1998; Pietrasik 1999, Baranowska i in. 2003]. Tłuszcz w tego typu produktach jest nie tylko nośnikiem smaku i zapachu ale również spełnia rolę wiążącą poszczególne składniki. Preparaty zastępujące część tłuszczu powinny zatem gwarantować przynajmniej tak samo dobre parametry tekstury. Dodatkowo, dodatek preparatów zastępujących tłuszcz wymaga dodania do układu wody, która powinna być wykorzystana na ich hydratację. Stąd ważne jest poznanie stanu związania wody zarówno w surowych farszach jak i w produktach finalnych [Claus 1991, Wirth 1988] Techniki oparte na zjawisku magnetycznego rezonansu jądrowego pozwalają nie tylko na analizę stanu związania wody na poziomie mikroskopowym. Ich dodatkową zaletą jest fakt, że są to techniki nieniszczące. W prezentowanej pracy przeanalizowano stan

dynamiczny wody w farszach, w których 10%, 15% i 20% składu recepturowego tłuszczu wymieniono hydratowanym w stosunku 1;4 błonnikiem łubinu.

Cel pracy

Celem podjętych badań było określenie stanu związania wody w farszach surowych wędlin drobno rozdrobnionych oraz w farszach poddanych obróbce termicznej, w których część tłuszczu wymieniono uwodnionym błonnikiem łubinu.

Materiały i metody

Materiał badawczy stanowiły farsze wędlin drobno rozdrobnionych, wyprodukowanych z mięsa wieprzowego klasy III (48,71%), tłuszczu drobnego wieprzowego (20,88%), wody (27,83%) oraz dodatków (mieszanina peklująca, sól kuchenna, przyprawy i askorbinian sodu) (2,48%). Zastosowanym zamiennikiem tłuszczu był błonnik łubinu ID 84 wyprodukowany przez ID FOOD IDIRC [Mat. inform. 2000] zawierający 88% włókna pokarmowego oraz białko, tłuszcz i składniki mineralne. W farszach o obniżonej zawartości tłuszczu wymieniano odpowiednio 10%, 15% i 20% (warianty: 2, 3, 4) dodawanego tłuszczu taką samą ilością 20% zawiesiny błonnika. Wariant 1 (kontrolny) doświadczenia stanowił farsz bez dodatku błonnika.

W badanych farszach oznaczano zawartość tłuszczu metodą Soxhleta, zawartość białka metodą Kjeldahla, oraz całkowitą zawartość wody Z_w w farszach [Piątek 2003]. Metodę Volovinskiej i Kelmana [Volovinska Kelman 1961] z późniejszymi modyfikacjami wykorzystano do oznaczenia zawartości wody wolnej W_w . Zawartość wody wolnej oraz całkowita zawartość wody w farszach określane przy użyciu powyższych metod określają makroskopowo ilość wody zawartej w farszach.

Pomiary oparte na zjawisku magnetycznego rezonansu jądrowego (NMR) pozwalają na analizę stanu dynamicznego wody oraz jej związania ze składnikami farszu na podstawie wartości czasów relaksacji spin-sieć T_1 i spin-spin T_2 . Przeprowadzono badania na układach farszów surowych umieszczonych w zamkniętych próbkach pomiarowych. Po zakończeniu eksperymentu próbki ogrzewano przez 25 minut w kontrolowanej temperaturze $+72^\circ\text{C}$. Następnie układy ochładzano i przechowywano przez 24 godziny w temperaturze $+4^\circ\text{C}$. Po tym czasie ponownie wykonywano pomiary.

Czasy relaksacji spin-sieć T_1 i spin-spin T_2 mierzono przy użyciu impulsowego spektrometru MRJ pracującego przy częstotliwości 30 MHz stosując sekwencję odwrócenia i odrostu (pomiary T_1) [Fukushima, Roeder 1981] i ciąg ech spinowych CPMG (pomiary T_2) [Carr, Purcell 1954, Meiboom, Gill 1958]. Pomiary przeprowadzono w temperaturze $+20^\circ\text{C}$.

Zastosowana sekwencja impulsów pozwala na obserwację odrostu składowej podłużnej magnetyzacji M_z w czasie w funkcji odległości między radioimpulsami TI zgodnie z formułą:

$$M_z(TI) = M_0 \left(1 - 2 \exp\left(\frac{-TI}{T_1}\right) \right) \quad (1)$$

gdzie: M_0 jest równowagową wartością magnetyzacji.

Obliczenia wartości czasów relaksacji spin-sieć wykonano przy użyciu programu CracSpin [Węglarz, Harańczyk 2000]. Stwierdzono, że zarówno w przypadku farszów surowych jak i po obróbce termicznej, układy opisuje jeden czas relaksacji. Do obliczeń wartości czasów relaksacji spin-spin zastosowano formułę:

$$M_{x,y} = \sum_{i=1}^n M_i \exp\left(\frac{-TE}{T_{2i}}\right) \quad (2)$$

gdzie: TE jest odległością między echami spinowymi, M_i i T_{2i} są odpowiednio wartościami amplitud ech spinowych i czasów relaksacji poprzecznej dla i-tej frakcji protonów.

Zastosowana powyżej formuła jest powszechnie stosowana do analizy wartości czasów relaksacji spin-spin w układach biologicznych [Bertram i in 2002].

Wyniki i ich dyskusja

Wyniki analizy parametrów makroskopowych określających zawartość wody w surowych farszach oraz zawartość tłuszczu i białka w tych układach zestawiono w tabeli 1.

Tab.1. Zawartość wody, tłuszczu i białka w badanych farszach w zależności od wariantu doświadczenia

Table 1. Water, fat and protein content in investigated forcemeats depending on the variant

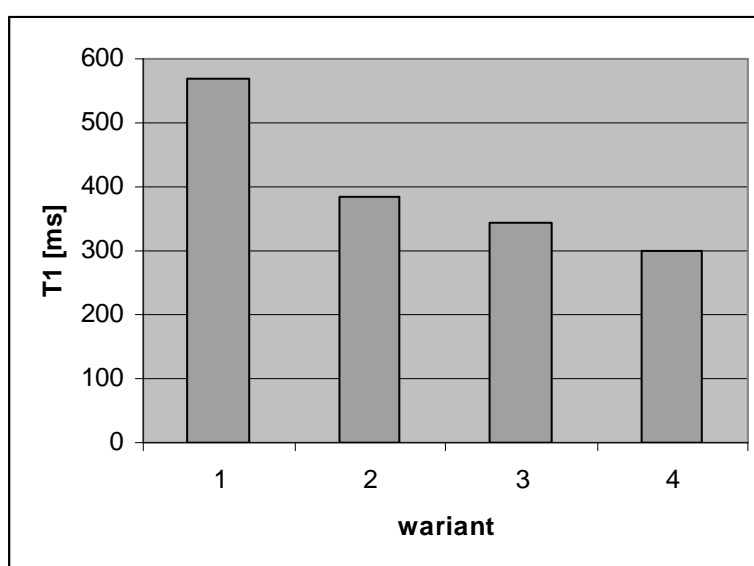
parametr	wariant			
	1	2	3	4
Całkowita zawartość wody [%]	64,87	67,11	67,89	68,71
Zawartość wody wolnej [%]	7,17	7,24	9,04	9,72
Zawartość tłuszczu [%]	20,96	20,03	18,40	17,48
Zawartość białka [%]	10,47	9,95	10,11	10,35

Wzrost zarówno całkowitej zawartości wody w farszach jak i wody wolnej wynika z tego, że do każdego z wariantów dodano określoną ilość wody potrzebnej na hydratację błonnika. W każdym z wariantów doświadczenia obniża się zawartość tłuszczu w porównaniu do wariantu kontrolnego. Maksymalnie uzyskano 16.60% obniżenie zawartości tłuszczu w farszu w porównaniu do próby kontrolnej. Zawartość białka we wszystkich wariantach doświadczenia zmienia się, jednak, zmiany te są niewielkie. Stwierdzono jedynie, że najwięcej białka

zawiera farsz bez dodatku błonnika oraz, że wraz ze wzrostem ilości dodanego zamiennika tłuszczu wzrasta ilość białka w farszu. Różnice te są statystycznie nieistotne.

Powyższe wyniki nie pozwalają w pełni prześledzić zmian organizacji wody w badanych farszach. Ilościowe i jakościowe zmiany w dynamice molekularnej wody w badanych układach można prześledzić na podstawie analizy zmian wartości czasów relaksacji spin-sieć T_1 i spin-spin T_2 .

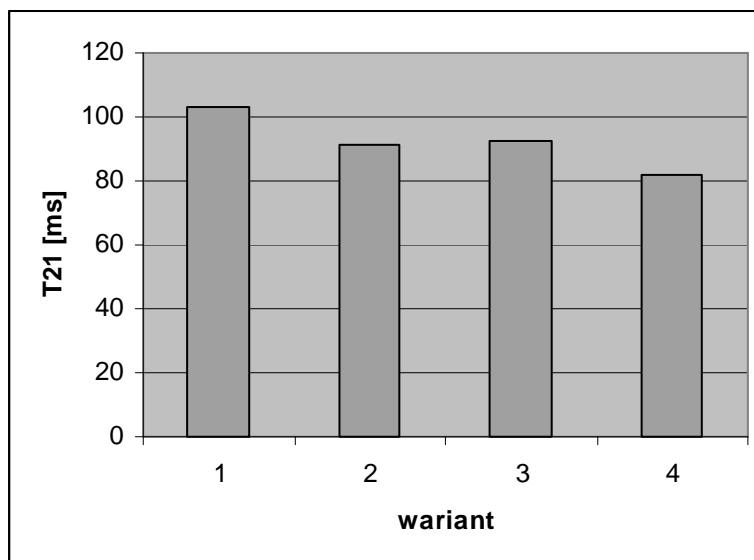
Wartości czasu relaksacji T_1 zależą od względnych proporcji między wodą wolną i związaną. Układy o większej zawartości wody wolnej (niezwiązanej) mają dłuższe czasy relaksacji. W tkankach mięśniowych badanych metodą MRJ w niskich polach odpowiadających częstościom 10 - 40 MHz czas relaksacji T_1 jest rzędu kilkuset milisekund [Dolata i in. 2000, Dolata i in. 2001, Baranowska i in. 2003]. Na rysunku 1 przedstawiono zmiany wartości czasów relaksacji spin-sieć w poszczególnych wariantach doświadczenia.



Rys. 1. Wartości T_1 dla farszów surowych w zależności od wariantu doświadczenia.
Fig.1. The values of the T_1 for raw forcemeats depending on variant

Uzyskane wyniki wskazują, że dodanie do surowego farszu hydratowanego błonnika łubinu obniża znacznie wartości czasu relaksacji spin-sieć. Zatem następuje związanie wody na skutek obecności dużych molekuł błonnika. O stanie dynamicznym wody świadczą wartości czasu relaksacji spin-spin. Przeprowadzone badania wykazały obecność dwóch frakcji protonów relaksujących z różnymi czasami relaksacji spin-spin. Dłuższe czasy relaksacji charakteryzują molekuly wody wolnej. Woda związana zarówno z hydrofilowymi fragmentami białek mięśniowych jak i tworząca emulsje typy woda w tłuszczu charakteryzuje się krótkimi

czasami relaksacji. Rysunki 2 i 3 przedstawiają zmiany wartości obu składowych czasu relaksacji T_2 .



Rys. 2. Wartości długiej składowej T_{21} czasu relaksacji spin-spin dla farszów surowych w zależności od wariantu doświadczenia

Fig. 2. The values of the long component T_{21} spin-spin relaxation time for raw forcemeats depending on variant



Rys. 3. Wartości krótkiej składowej T_{22} czasu relaksacji spin-spin dla farszów surowych w zależności od wariantu doświadczenia

Fig. 3. The values of the short component T_{22} spin-spin relaxation time for raw forcemeats depending on the variant

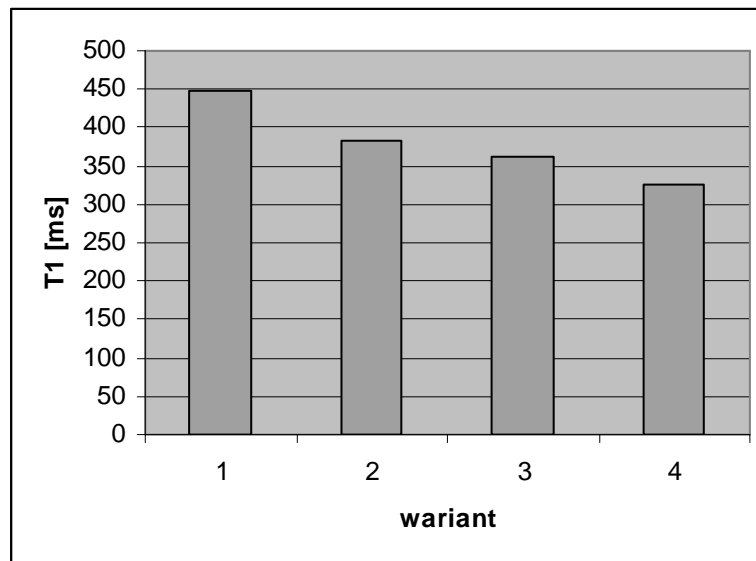
Woda wolna charakteryzuje się czasem T_2 rzędu 100 ms natomiast czasy relaksacji wody związanej wynoszą około kilkudziesięciu milisekund. Czas relaksacji spinowo-spinowej dla wody wolnej, podobnie jak czas relaksacji spinowo-sieciowej obniża się wraz ze wzrostem wymiany części tłuszczu hydratowanym błonnikiem. Świadczy to z zarówno o wzroście ilości wody związanej w stosunku do ilości wody wolnej w układzie jak i o znacznym ograniczeniu jej dynamiki molekularnej. Włókna błonnika dodane do farszu tworząc sieć ograniczają dostęp molekuł wody do miejsc sorpcyjnych na powierzchni białek. Jednocześnie woda uwieczona w sieci błonnika ma ograniczoną ruchliwość. Wartości czasów relaksacji spinowo-spinowej wody związanej osiągają wartości wyższe we wszystkich wariantach doświadczenia, w których część tłuszczu wymieniono hydratowanym błonnikiem. Prowadzi to do wniosku o jej względnie zwiększonej dynamice. Ograniczenie dostępności do powierzchni białek prowadzi do słabszego związania wody. Dopiero wariant 3 doświadczenia, w którym najwięcej tłuszczu wymieniono hydratowanym błonnikiem charakteryzuje się mniejszymi niż dla wariantu 0 wartościami tego czasu relaksacji.

Analizując wyniki uzyskane dla farszów surowych można stwierdzić, że zastosowanie błonnika łubinu jako zamiennika tłuszczu powoduje, że woda jest dobrze związana. Im więcej dodanego błonnika tym krótsze wartości czasów relaksacji. Najlepsze rezultaty zarówno ilościowe jak i jakościowe uzyskano dla wariantu 3 doświadczenia, w którym nastąpiła największa wymiana tłuszczu.

Badania oparte na technice MRJ są metodami nieinwazyjnymi i nieniszczącymi. Można zatem ten sam materiał badawczy poddać obróbce i następnie ponownie przebadac.

Farsze surowe poddane badaniom MRJ ogrzano do temperatury $+72\text{ }^{\circ}\text{C}$ - takiej jak podczas standardowej produkcji wędlin drobno rozdrobnionych. Po ostudzeniu i 24 godzinnym przechowywaniu w temperaturze $+4\text{ }^{\circ}\text{C}$ ponownie dokonano pomiarów czasów relaksacji.

Zmiany wartości czasów relaksacji spin-sieć w farszach poddanych obróbce termicznej przedstawiono na rysunku 4.

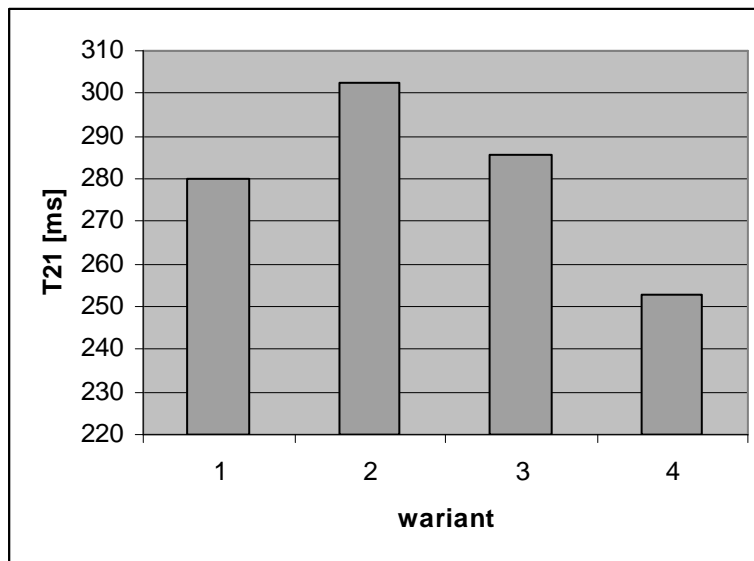


Rys. 4. Wartości T_1 dla farszów po obróbce termicznej w zależności od wariantu doświadczenia

Fig. 4. The values of the T_1 for forcemeats after thermal treatment depending on the variant

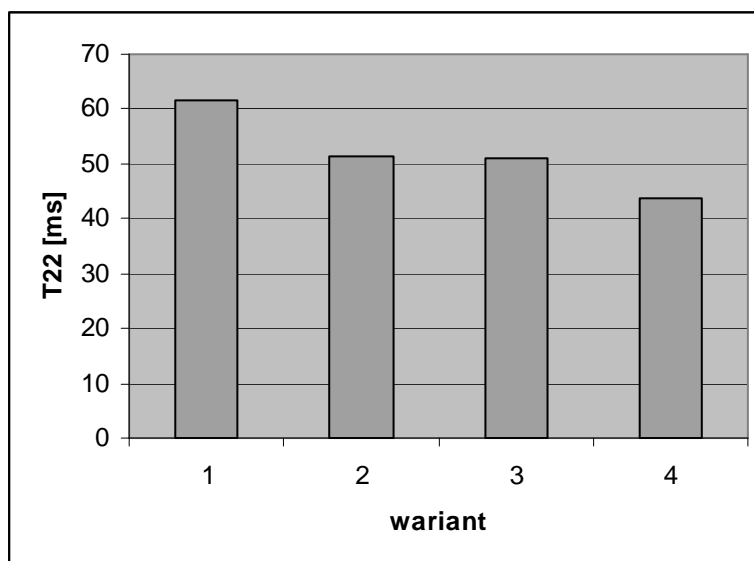
Obróbka termiczna spowodowała znaczne obniżenie wartości T_1 , od 570 ms do 449 ms, dla próbek farszu w wariantach 0 doświadczenia. Na to związek przede wszystkim z denaturacją białek oraz z efektami związanymi z przejściami fazowymi tłuszczu. Obniżenie zawartości tłuszczu i dodanie błonnika łubinu nie spowodowało tak znaczących zmian w wartościach T_1 pomiędzy farszami surowymi i po obróbce termicznej. Uzyskane wyniki dla poszczególnych wariantów doświadczenia były porównywalne. Stąd wniosek, że obróbka termiczna, w układzie farszów z dodatkiem hydratowanego błonnika nie zmienia w znaczny sposób wzajemnych relacji między wodą wolną i związaną.

Zmiany wartości czasów relaksacji spin-spin w układach farszów poddanych obróbce termicznej przedstawiono na rysunkach 5 i 6.



Rys. 5. Wartości długiej składowej T_{21} czasu relaksacji spin-spin dla farszów po obróbce termicznej w zależności od wariantu doświadczenia

Fig. 5. The values of the long component T_{21} spin-spin relaxation time for forcemeats after thermal treatment depending on the variant



Rys. 6. Wartości krótkiej składowej T_{22} czasu relaksacji spin-spin dla farszów po obróbce termicznej w zależności od wariantu doświadczenia

Fig. 6. The values of the short component T_{22} spin-spin relaxation time for forcemeats after thermal treatment depending on the variant

Porównanie wartości czasów relaksacji spinowo-spinowej z tymi jakie uzyskano dla farszów surowych wykazuje wyraźne wydłużenie obu składowych czasów relaksacji dla wszystkich wariantów doświadczenia. Jest to związane ze znacznym wzrostem ruchliwości molekuł wody. Efekt wzrostu wartości obu składowych czasów relaksacji spinowo-spinowych w układach farszów poddanych obróbce termicznej był obserwowany wcześniej [Mańczak 2004]. Ma on związek z usunięciem części wody zawartej w przestrzeniach międzytkankowych. Woda ta pozostaje we wnętrzu struktury. Molekuły wody mają jednak więcej możliwości chwilowego przyłączenia się do miejsc sorpcyjnych i szybkiego przemieszczania się na powierzchniach denaturowanego białka.

Analizując wyniki uzyskane zarówno dla farszów surowych jak i tych po obróbce termicznej można stwierdzić, że w przypadku zastąpienia części tłuszczu hydratowanym błonnikiem łubinu wymiana 20% gwarantuje korzystne, z punktu widzenia dynamiki molekularnej wody, jej związanie ze składnikami farszów.

Wykorzystanie nieinwazyjnej techniki pozwala na obserwacje zmian w organizacji wody we wnętrzu struktury materiału surowego i po obróbce termicznej.

Wnioski

1. Hydratowany błonnik łubinu jako zamiennik części tłuszczu zastosowany w doświadczeniu gwarantuje związanie wody zawartej w farszu.
2. Obróbka termiczna farszów z dodatkiem błonnika nie powoduje zmian w proporcjach między wodą wolną i wodą związaną.
3. Wyniki uzyskane przy zastosowaniu metod relaksacyjnych MRJ pozwalają na szczegółową analizę stanu związania wody i jej dynamiki molekularnej.

Bibliografia

Baranowska H.M., Dolata W., Piotrkowska E., Piątek M. 2003.: Evaluation of the effect of the substitution of fat for pea cellulose on the water binding state In sausage forcemeat. *Acta Agrophysica* 2, 293-300,

Bertram H.C., Donstrup S., Karlsson A.H., Andersen H.J. 2002.: Continuous distribution analysis of T_2 relaxation In meat - an approach In the determination of water-holding capacity. *Meat Science* 60, 279-285,

Carr H.Y., Purcell E.M. 1954.: Effects of diffusion on free precession In nuclear magnetic resonance experiments. *Phys. Rev.* 94, 630-638,

Claus J.R. 1991.: Fat Reduction In Comminuted Meat Systems. Reciprocal Meat Conf. Proc. 44, 93-99,

Dolata W., Piotrkowska E., Baranowska H.M., Chlebowska M., Krzywdzińska-Bartkowiak M. 2001.: The effect of the method and form in which wheat fiber is added to the water state of fine forcemeat. In: "Properties of Water In Food" Proc. of the 12th Seminar, Warsaw Agricultural Univ. Press (ed. P.P. Lewicki), Warszawa, 178-183,

Dolata W., Piotrkowska E., Baranowska H.M. 2000.: An attempt to determine the water state as dependent on fiber additives in chopped forcemeat. In: "Properties of Water In Food" Proc. of the 11th Seminar, Warsaw Agricultural Univ. Press (ed. P.P. Lewicki), Warszawa, 7-16,

Fukushima E., Roeder S.B.W. 1981.: Experimental Pulse NMR. Addison-Wesley Publ. Company, Inc. Massachusetts,

Hughes E., Mullen A.M., Troy D.J. 1998.: Effects of fat level, tapioca starch and whey protein on frankfurters formulated with 5% and 12% fat. Meat Science 48, 169-180,

Jimenez Colmenero F. 2000.: Relevant factors in strategies for fat reduction in meat products. Trends in Food Science and Technology 11, 56-66,

Mańczak M. 2004.: Ocena stanu związania wody w farszach drobno rozdrobnionych w zależności od sposobu i stopnia wymiany tłuszczu preparatami skrobiowymi. Praca Magisterska ITM AR

Materiały informacyjne ID FOOD IDIRC.: 2000,

Meiboom S., Gill D. 1958.: Modified spin-echo method for measuring nuclear relaxation times. Rev. Sci. Instrum. 29, 688-691,

Piątek M. 2003.: Ocena wpływu wymiany tłuszczu w zestawie surowcowym wędliny drobno rozdrobnionej różnymi dodatkami funkcjonalnymi na mikrostrukturę farszu.. Praca Magisterska ITM AR Poznań,

Pietrasik Z. 1999.: Effect of content of protein, fat and modified starch on binding textural characteristics, and colour of comminuted scalded sausages. Meat Science 51, 17-25,

Volovinska V., Kelman B. 1961.: Rozробotka metod opriedielenia wlagopoglaszczajemosti mjasa. Trudy WNIIMP 2, 128-134,

Węglarz W., Hawańczyk H. 2000.: Two-dimensional analysis of the nuclear relaxation function in the time domain: The CracSpin Programm. J.Phys.D: Appl. Phys. 33, 1909-1920,

Wirth F. 1988.: Technologies for making fat-reduced meat products. Fleischwirtschaft. 68, 1153-1156,

Yetim H., Muller W.D., Eber M. 2001.: Using fluid whey In comminuted meat products: effects on technological, chemical and sensory properties of frankfurter-type sausages. Food Research International 34, 97-101,

ANALYSIS OF WATER BINDING CONDITIONS IN FINE MINCED CURED MEAT STUFFINGS SUPPLEMENTED WITH LUPINE CELLULOSE

Summary

The study analyzed the dynamics of water in meat stuffing of lowered fat content, raw and after heat treatment. 10, 15 and 20% fat was replaced by hydrated lupine cellulose (20% suspension). Nuclear magnetic resonance was applied to analyze the water binding conditions in tested systems. Evident shortening of spin-grid relaxation time was stated in raw stuffing supplemented with cellulose what suggested the changes in free to bound water ratio. Addition of cellulose increased the bound water content. Considerable water binding was observed in the stuffing subjected to thermal treatment, without cellulose addition. That could be explained as a result of exposed sorption places on the surface of denatured proteins. No significant differences were found between spin-grid relaxation time values for raw and heat treated stuffing; that suggested a lack of changes in free to bound water relations. The analysis of changes in spin-grid relaxation time values for raw and heat treated stuffing proved the occurrence of two relaxing proton fractions characterized by different relaxation times. The larger cellulose amount was added to raw stuffing, the shorter was free water relaxation time. Thus, it could be stated that the partial replacing of fat with lupine cellulose increased the content of bound water just as the stage of stuffing preparation. Replacement of 20% fat with cellulose resulted in best relations between free and bound water both, in the case of raw and heat treated stuffing.

Key words: lupine cellulose, meat stuffing, free and bound water, nuclear magnetic resonance.

Recenzent-Zbigniew Dolatowski